

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002217

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 13-06-2024

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Журавський Євгеній Вікторович

2. Yevhenii Zhuravskiy

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-1595-0864

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 161

Назва наукової спеціальності: Хімічні технології та інженерія

Галузь / галузі знань: хімічна та біоінженерія

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: 161 Хімічні технології та інженерія

Дата захисту: 27-06-2024

Спеціальність за освітою: Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

### **III. Відомості про організацію, де відбувся захист**

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** ID 5563

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071010

**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

### **IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02021010

**Місцезнаходження:** , Львів, 79013, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:** Українська

**Коди тематичних рубрик:** 31.25.19, 31.25.19.05, 31.29.01

**Тема дисертації:**

1. Одержання вуглеводневих смол суспензійною олігомеризацією фракції C9 у присутності амінопероксидів
2. Hydrocarbon resins obtaining by suspension oligomerisation of C9 fraction in the presence of aminoperoxides

**Реферат:**

1. У дисертаційній роботі наведені результати дослідження закономірностей суспензійної олігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракції C9 рідких побічних продуктів нафтопереробки ініційованої N-заміщеними амінопероксидами. Проаналізована науково-технічна література, щодо отримання вуглеводневих смол реакцією олігомеризації вуглеводнів. Продукти суспензійної олігомеризації фракції C9 з амінопероксидними ініціаторами представляють собою коолігомери стирену та його похідних. Вихід продукту зростає із підвищенням інтенсивності перемішування. Значне збільшення виходу олігомеру спостерігається в турбулентній області. Однак, при підвищенні інтенсивності перемішування з  $Re = 10120$  до  $Re = 13450$  вихід смоли не зростає. Подальше підвищення інтенсивності перемішування не впливає на вихід продукту. Це може бути пов'язано із зниженням однорідності концентрації реакційних компонентів в області реакції та надмірним збільшенням розподілу частинок. Зменшення частки фракції C9, і відповідно, збільшення частки дисперсійного середовища (води) сприяє підвищенню стабільності суспензії олігомеризації. З технологічної точки зору важливо використовувати менше дисперсійного середовища з

огляду на зменшення обсягу стічних вод. Підвищення температури реакції сприяє збільшенню виходу вуглеводневої смоли. У досліджених інтервалах, концентрація ініціатора не має визначального впливу на перебіг суспензійної олігомеризації. У всіх випадках температура розм'якшення знаходиться у межах 347–353 К. Відносно низьку середню молекулярну масу (500–535) отриманих продуктів можна пояснити тим, що амінопероксиди беруть участь у передачі ланцюга. Показник кольору продуктів суспензійної олігомеризації у досліджуваних інтервалах змінюється в діапазоні 20–40 мг I<sub>2</sub>/100 мл. Одержання саме світлих вуглеводневих смол пояснюється застосуванням суспензійної олігомеризації за низьких температур і впродовж короткого часу реакції. Це запобігає розвитку небажаних побічних реакцій окиснення, що призводять до потемніння продукту. Визначено кореляції параметрів суспензійної олігомеризації та виходу і властивостей вуглеводневих смол. Досліджено закономірності олігомеризації фракції C<sub>9</sub> в розчині з використанням амінопероксиду 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатної кислоти. Використання суспензійної олігомеризації дозволяє знизити температуру реакції та скоротити час реакції. Так, при концентрації амінопероксиду 0,096 моль/л у випадку суспензійної олігомеризації вихід 20,2 % досягається за температури 353 К і тривалості 180 хв. У випадку олігомеризації у розчині фракції C<sub>9</sub> олігомер з виходом 20,8 % одержується при температурі 433 К та при вдвічі тривалішій олігомеризації (360 хв). Для досягнення високого ступеня перетворення вуглеводневої сировини проведено високотемпературну додаткову олігомеризацію незаполімеризованих вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> РПП дизельного палива в розчині. Отримані після олігомеризації вуглеводневі смоли є переважно циклопентадієн-інденовими коолігомерами. За фізико-хімічними властивостями олігомери, отримані на стадії додаткової олігомеризації, характеризуються нижчим показником ненасиченості (16,0–18,4 г Br<sub>2</sub>/100 г), високою температурою розм'якшення (354–358 К) і значно вищим показником кольору (60–80 мг I<sub>2</sub>/100 мл). Зменшення бромного числа олігомеризату вказує на витрату >C=C< зв'язків у реакційній масі. Відносно невисоку молекулярну масу одержаних продуктів можна пояснити тим, що амінопероксиди приймають участь у стадії передачі ланцюга. Така властивість амінопероксидів пов'язана з будовою і реакційною здатністю самих молекул, а також реакційною здатністю полімерних радикалів. Передача ланцюга відбувається через відщеплення атома водню метиленового мосту. Колір олігомерів, одержаної з використанням амінопероксидних ініціаторів, практично не змінюється з підвищенням температури та часу проведення олігомеризації. Колір і температура розм'якшення, суттєво залежить від умов дистиляції олігомеризату. Із збільшенням температури та тривалості дистиляції зростає температура розм'якшення та відбувається потемніння смоли. Використання суспензійної олігомеризації дозволяє при низьких значеннях температури (333 К) і тривалості реакції (180 хв) одержувати світлі продукти із невисоким показником кольору (20–30 мг I<sub>2</sub>/100мл) та співставимими виходами і властивостями із смолами отриманими олігомеризацією у розчині. На відміну від олігомеризації фракції C<sub>9</sub> у розчині з використанням амінопероксидів, де одержуються продукти із показником кольору 60–80 мг I<sub>2</sub>/100мл, цей результат (світлий колір) дозволяє розширити застосування даних олігомерів як плівкоутворювачів у різноманітних лак

2. This thesis presents the results of the study of the regularities of suspension oligomerization of a mixture of unsaturated hydrocarbons of the C<sub>9</sub> fraction of liquid by-products of oil refining initiated by aminoperoxide initiators. The scientific and technical literature on the production of hydrocarbon resins by the reaction of hydrocarbon oligomerization was analyzed. The products of suspension oligomerization of C<sub>9</sub> fraction oligomerization with aminoperoxide initiators are cooligomers of styrene and its derivatives. Product yield increases with increasing mixing intensity. A significant increase in oligomer yield is observed in the turbulent region. However, the resin yield does not increase when the mixing intensity is increased from Re = 10120 to Re = 13450. Further increases in mixing intensity do not affect the product yield. This may be due to a decrease in the concentration of the reaction components in the reaction region and an excessive increase in the particle distribution. A reduction in the proportion of C<sub>9</sub> fraction and a corresponding increase in the proportion of dispersion medium (water) facilitates the suspension oligomerization process. From a technological point of view, it is important to use less dispersion medium in order to reduce the volume of waste water. The yield of hydrocarbon resin increases by increasing the reaction temperature. In the studied interval, the concentration of

the initiator does not have a decisive influence on the course of the suspension oligomerization. In all cases, the softening point is in the range of 347-353 K. The relatively low average molecular weight (500-535) of the obtained products can be explained by the fact that aminoperoxides are involved in chain transfer. The color index of suspension oligomerization products in the studied intervals varies in the range of 20-40 mg I<sub>2</sub>/100 ml. Light hydrocarbon resins are obtained due to the use of suspension oligomerization at low temperatures and within a short reaction time. This prevents the development of undesirable oxidation side reactions that lead to darkening of the product. Relationships between suspension oligomerization parameters and hydrocarbon resin properties were established. The oligomerization of the C<sub>9</sub> fraction in solution using amine peroxide was investigated. The use of suspension oligomerization allows to reduce the reaction temperature and shorten the reaction time. For example, at a concentration of amino peroxide of 0.096 mol/L, in the case of suspension oligomerization, a yield of 20.2 % is achieved at a temperature of 353 K and a duration of 180 min. In the case of oligomerization in the solution of the C<sub>9</sub> fraction, an oligomer with a yield of 20.8 % is obtained at a temperature of 433 K and with twice as long oligomerization (360 min). To achieve low waste and maximum conversion of hydrocarbon feedstocks, high-temperature additional oligomerization of unpolymerized hydrocarbons of the C<sub>9</sub> fraction of diesel fuel was carried out. The hydrocarbon resins obtained after the additional polymerization are predominantly cyclopentadiene-indene cooligomers. In terms of physicochemical properties, the oligomers obtained at the postoligomerization stage are characterized by a lower unsaturation index (16.0-18.4 g Br<sub>2</sub>/100 g), a high softening point (354-358 K) and a significantly higher color index (60-80 mg I<sub>2</sub>/100 ml). The decrease in the bromine number of the oligomerate indicates the consumption of >C=C< bonds in the reaction mass. The relatively low molecular weight of the obtained products can be explained by the fact that amino peroxides participate in the chain transfer stage. This property of amino peroxides is associated with the structure and reactivity of the molecules themselves, as well as the reactivity of polymer radicals. The chain transfer occurs through the cleavage of the hydrogen atom of the methylene bridge. The color of the oligomers obtained using amino peroxide initiators practically does not change with increasing temperature and oligomerization time. The color and softening point significantly depend on the distillation conditions of the oligomerate. With increasing temperature and duration of distillation, the softening point increases and the resin darkens. The use of suspension oligomerization allows to obtain light products with a low color index (20-30 mg I<sub>2</sub>/100 ml) and comparable yields and properties at low temperatures (333 K) and reaction times (180 min). In contrast to the oligomerization of the C<sub>9</sub> fraction in solution using amino peroxides, where products with

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Нові речовини і матеріали

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:** Широке застосування технологій більш чистого виробництва та охорони навколишнього природного середовища

**Підсумки дослідження:** Нове вирішення актуального наукового завдання

**Публікації:**

- Subtelnyy, R., Zhuravskiy, Y., Kichura, D., & Dzinyak, B. (2022). Oligomerization of C<sub>9</sub> hydrocarbon fraction initiated by amino peroxides with cyclic substitute. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(6-117), 23-31. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.259892> (Scopus)
- Subtelnyy, R. O., Zhuravskiy, Y. V., & Dzinyak, B. O. (2023). Suspension oligomerization of C<sub>9</sub> hydrocarbon fraction initiated by aliphatic N-substituted aminoperoxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 105-112. [doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-105-112](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-105-112) (Scopus)
- Subtelnyy, R., Zhuravskiy, Y., Dzinyak, B. (2023). Preparation of hydrocarbon resins by suspension oligomerisation of the C<sub>9</sub> fraction of gasoline pyrolysis initiated by aminoperoxides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (6 (126)), 23-30. [doi.org/10.15587/1729-4061.2023.292527](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.292527)

- Subtelnyi, R. O., Zhuravskiy, Y. V., Orobchuk, O. M., & Dzinyak, B. O. (2023). C9 fraction oligomerization with the use 2-(tert-butylperoxymethylamino)acetic acid. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 6(1), 54–59. doi.org/10.23939/ctas2023.01.054
- Журавський Є. В., Субтельний Р. О., Рипка Г. М., Качмар-кос Н. Я. Суспензійна олігомеризація фракції C9 ініційована 2-(трет-бутилпероксиметиламіно)ацетатною кислотою // *Технологія-2023 : матеріали XXVI Міжнародної науково-технічної конференції*, 26 травня 2023 р., м. Київ. – 2023. – С. 76–77.
- Yevhenii Zhuravskiy, Roman Subtelnyi, Dariia Kichura, Bohdan Dzinyak. Suspension Oligomerization of the Hydrocarbon Fraction C9 Initiated by 2-[4- (Tert-Butylperoxymethyl)Piperazinomethylperoxy]-2-Methylpropane // 4-та Міжнародна наукова конференція "Хімічна технологія та інженерія" (м. Львів, 26–29 червня 2023 р.). – 2023. – С. 149–150.
- Журавський Є. В., Субтельний Р. О., Дзіняк Б. О. Суспензійна олігомеризація вуглеводневої фракції C9 ініційована трет-бутил піперидинометил пероксидом // *Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво: збірник наукових праць VI Міжнародної науково-практичної конференції*, м. Шостка, 23–25 листопада 2022 року. – 2022. – С. 135–138.

**Наукова (науково-технічна) продукція:** технології; матеріали; методи, теорії, гіпотези

**Соціально-економічна спрямованість:** поліпшення стану навколишнього середовища; економія енергоресурсів

**Охоронні документи на ОПВ:**

Винаходи, корисні моделі, промислові зразки

Патент України на корисну модель № 155691, МПК C10G 50/00, C08F 2/00, C08F 4/34. Спосіб одержання нафтополімерної смоли/ Є. В. Журавський, Р. О. Субтельний, Б. О. Дзіняк; заявник Національний університет „Львівська політехніка”. – №u202304980; заявл. 23.10.2023; опубл. 27.03.2024, Бюл. № 13, 2024.

**Впровадження результатів дисертації:** Впроваджено

**Зв'язок з науковими темами:**

## VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Дзіняк Богдан Остапович
2. Bohdan O. Dzinyak

**Кваліфікація:** д.т.н., професор, 05.17.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-1824-2871

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071010

**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

## VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

### Офіційні опоненти

#### Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сінкевич Ірина Валеріївна
2. Iryna V. Sinkevych

**Кваліфікація:** к.т.н., доц., 05.17.03

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-6089-0266

#### Додаткова інформація:

**Повне найменування юридичної особи:** Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071180

**Місцезнаходження:** вул. Кирпичова, буд. 2, Харків, Харківський р-н., 61002, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

#### Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Шевченко Олена Борисівна
2. Olena B. Shevchenko

**Кваліфікація:** к.т.н., доц., 05.17.07

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0003-2933-8251

**Додаткова інформація:** <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57288760400>

**Повне найменування юридичної особи:** Український державний університет науки і технологій

**Код за ЄДРПОУ:** 44165850

**Місцезнаходження:** вул. Лазаряна, буд. 2, Дніпро, Дніпровський р-н., 49010, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

### Рецензенти

#### Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Червінський Тарас Ігорович
2. Taras I. Chervinskyu

**Кваліфікація:** к.х.н., доц., 02.00.06

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-0193-1507

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071010

**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Хлібишин Юрій Ярославович

2. Yuriy J. Khlibyshyn

**Кваліфікація:** к.т.н., доц., 05.17.07

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0003-2322-9185

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний університет "Львівська політехніка"

**Код за ЄДРПОУ:** 02071010

**Місцезнаходження:** вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:**

**VIII. Заключні відомості**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Гринишин Олег Богданович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
головуючого на засіданні**

Гринишин Олег Богданович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

Гнатів З.Я.

**Реєстратор**

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна