

Рецензія

на дисертаційну роботу **Чернявського Андрія Володимировича**
«ТЕРМОКАТАЛІТИЧНА ПЕРЕРОБКА ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ
СИРОВИНИ В ПАЛИВО ДЛЯ СУДНОПЛАВСТВА»

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161-Хімічні технології та інженерія

1. Актуальність теми та зв'язок з науковими планами і програмами.

Україна відноситься до числа морських держав, де транспортування товарів різних секторів промисловості морським шляхом має дуже важливе значення. При цьому, сталий розвиток цього напрямку економіки не можливий без вирішення ряду питань, основним з яких є проблема, пов'язана із виробництвом та застосуванням якісного палива для судноплавства – marine gasoil (MGO).

Вирішення цієї проблеми знаходиться у площині розширення сировинної бази для виробництва морських палив за рахунок альтернативних джерел вуглеводнів – вторинної сировини, представленою відходами споживання.

Вироби з поліетилену високої густини (HDPE) та поліпропілену (PP), є тим сировинним ресурсом, використовуючи який можна значно знизити потребу в імпортуванні як вуглеводневої сировини, так і товарних морських палив, споживання яких в Україні суттєво збільшилося за останнє десятиріччя.

Основним технологічним процесом, який дозволить переробляти означену полімерну сировину в морське паливо, виступає каталітичний піроліз, який за рахунок підбору каталізаторів та варіювання технологічних параметрів процесу (температури та тиску) надасть змогу отримувати палива високої якості, що відповідають вимогам стандарту ISO 8217:2017 «Petroleum products. Fuels (class F). Specifications of marine fuels».

Таким чином, теоретичні та експериментальні дослідження, пов'язані з технологічною переробкою вторинної полімерної сировини в палива для судноплавства, що відповідають вимогам діючих нормативно-технічних документів є актуальними та визначили напрям дисертаційного дослідження.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «ХПІ» відповідно до завдань ініціативного договору «Дослідження процесів переробки промислових та побутових відходів у будівельні та мастильні матеріали» (№ ДР 0120U100597, замовник МОН України) у якому здобувач був виконавцем окремих етапів роботи.

3. Аналіз змісту дисертації. Ступень обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації.

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка містить анотацію, зміст, перелік позначень та символів, перелік скорочень, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел та додатки.

Дисертаційна робота спрямована на розробку технології отримання морських палив з високим рівнем фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей із вторинної полімерної сировини.

Об'єкт дослідження – процес отримання морських палив шляхом каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини.

Предмет дослідження – вплив хімічного складу сировини, технологічних режимів та каталізаторів процесу на вихід та властивості морських палив.

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-практична задача, щодо виробництва морських палив, які за рівнем фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей відповідають вимогам стандарту ISO 8217:2017, шляхом каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини.

Теоретичне обґрунтування вибору схеми, технологічних режимів та каталізаторів процесу піролізу, здійснювалося з використанням методу системного аналізу та гіпотезо-творчого методу. Проведення експериментальних досліджень здійснювалося в лабораторних умовах як за показниками, наведеними в ISO 8217:2017, так і тими, що прийнято визначати у лабораторній практиці, згідно методів ДСТУ, ASTM та ISO. Груповий і індивідуальний хімічний склад рідких продуктів піролізу визначався з використанням методу газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ/МС) на капілярному газовому хроматографі GC 2010 Plus, фірми Shimadzu, який сьогодні досить широко використовується при ідентифікації хімічних речовин. Визначення вмісту Al+Si проводилось з використанням оптико-емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою Agilent 5900 ICP-OES. Для статистичної обробки отриманих здобувачем експериментальних даних, використовувався пакет STATISTICA 10.

В вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційного дослідження; представлено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри; сформульовані мета та основні завдання дослідження; наведено характеристику методів дослідження; визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів; визначено особистий внесок здобувача; представлено: апробацію результатів дисертаційної роботи, публікації, структуру та обсяг дисертації.

В першому розділі дисертаційної роботи визначено склад та існуючу класифікацію морських палив, наведено перелік та проаналізовано основні показники якості, які згідно з ISO 8217:2017, характеризують фізико-хімічні та експлуатаційні властивості морських палив. Розглянуті основні джерела вуглеводневої сировини та технології їх переробки, які сьогодні можна використовувати для виробництва морських палив в Україні. Обґрунтовано перспективність отримання морського палива (MGO) шляхом каталітичного

піролізу вторинної полімерної сировини, представленою поліетиленом високої густини (HDPE) та поліпропіленом (PP).

В другому розділі представлено матеріали та реактиви, які використовуються в дисертаційному дослідженні. Запропоновано програму досліджень, яка охоплюють усі стадії виконання дисертаційної роботи та представлена: критичним аналізом джерел; формулюванням мети та завдань; визначенням сировини та технології; формулюванням гіпотези дослідження; підготовкою обраної сировини; отриманням каталізатору піролізу; переробкою обраної сировини; поділенням отриманих продуктів; дослідженням отриманих продуктів; обробкою отриманих даних; оцінюванням відповідності стандарту; проектуванням технології виробництва. Наведено методика синтезування цеолітвмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5, Fe-H-ZSM-5 та Ni-H-ZSM-5, які в подальшому, використовувались при проведенні каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини на лабораторній двоуреакторній (I реактор: $t=450-470$ °C, $P=0,8-1,0$ МПа, каталізатор – суміш (1:1) Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5; II реактор: $t=300-320$ °C, $P=0,3-0,5$ МПа, каталізатор – Ni-H-ZSM-5) установці. Для оцінки відповідності стандарту, отриманих рідких продуктів піролізу полімерної сировини та їх віднесення до певної марки дистильного морського палива, використовувались показники, наведені у ISO 8217:2017, а також гігроскопічність, співвідношення Н:С, робоча теплота згорання. Обробку отриманих експериментальних даних запропоновано здійснювати пакетом STATISTICA 10.

В третьому розділі, розглянуто та проаналізовано процес піролізу поліолефінової сировини. При цьому визначено, що до первинних реакцій піролізу відносяться розрив полімерних ланцюгів та утворення алканів, олефінів, вільних радикалів, до вторинних – реакції взаємодії продуктів, утворених під час первинних реакцій. Спираючись на це, здобувачем було висунуто гіпотезу про можливість отримання морського палива шляхом двоетапного каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини. При цьому, необхідно здійснювати керування, за рахунок температури процесу та каталізаторів, реакціями розпаду полімерних структур, синтезу отриманих проміжних продуктів, поліконденсації та ущільнення, деалкілування та гідрування ненасичених і ароматичних сполук. Задля підбору матеріалів (металів) для каталізатору піролізу, який сприятиме зниженню температури процесу, збільшенню виходу рідких продуктів піролізу (фракції з межами кипіння $180-360(380)$ °C), підвищенню в них співвідношення Н:С та зниженню вмісту ароматичних сполук, запропоновано певний алгоритм. Використовуючи цей алгоритм для проведення каталітичного піролізу полімерної сировини було запропоновано двоетапну технологію, яка базується на використанні, на першій стадії процесу, суміш (1:1) цеолітвмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5, на другій стадії – каталізатор Ni-H-ZSM-5. Причому, в запропонованих каталізаторах міститься 3,0 % ZnO, 2,0 % Fe₂O₃ та 4,0 % Ni.

В четвертому розділі наведено, результати проведених експериментальних досліджень, які повністю підтверджують раніше висунуту здобувачем гіпотезу про можливість отримання морського палива шляхом каталітичного піролізу полімерної сировини. Так, в лабораторних умовах при реалізації двохстадійного каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини (HDPE та PP), було отримано 68,5 та 70,0 % фракції 180-360(380) °C. Виконаний аналіз групового та індивідуального хімічного складу цієї фракції показав, що незалежно від полімерної сировини, після першого реактора (каталізатор Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5) основну частку (37-39 %) вуглеводнів складають олефіни, що свідчить про інтенсивне протікання реакцій розпаду (молекулярна маса ідентифікованих вуглеводнів складає 118-180 од.) вуглецевого ланцюга полімерної сировини. Наявність в продуктах піролізу 9-13 % нафтенів та 18-19 % ароматичних вуглеводнів є слідством протікання реакцій Дільса-Альдера (наприклад, утворення 4-бутил-циклогексану та 4-циклогексил-циклогексану), диспропорціювання водню та алкілювання ароматичних ядер алкенами (наприклад, утворення н-метилстиролу, 1-аліл-4-метил-бензолу та 1,4-діізопропіл-бензолу). Після другого реактору (каталізатор Ni-H-ZSM-5) основу цієї фракції складають бі- та трициклічні голоядерні сполуки ароматичного та нафтенно-ароматичного ряду. Всі сполуки мають більш високу молекулярну масу (142-192 од.). В продуктах піролізу практично відсутні (< 1 %) олефінові вуглеводні в наслідок протікання реакцій гідрування. Також практично відсутні вуглеводні ароматичної будови з довгими аліфатичними радикалами, в наслідок протікання реакції деалкілювання. В другому реакторі, відбувається гідрування ароматичних вуглеводнів (ідентифіковано 9,10-дигідроантрацен, 1,2,3,4-тетра-гідроантрацен, пергідрофлуорен, пергідрофенантрен та пергідроантрацен), що впливає на зниження їх загального вмісту на 4 %. Визначенні фізико-хімічні та експлуатаційні показники якості фракцій 180-360(380) °C, згідно з ISO 8217:2017, дозволили їх віднести до марок дистильованих морських палив DMA, DFA, DMZ, DFZ. Також встановлено, що фракції 180-360(380) °C, характеризуються досить високим співвідношенням Н:С (для HDPE – 1,68; для PP – 1,69) та робочою теплотою згоряння (для HDPE – 44,0 МДж/кг; для PP – 44,3 МДж/кг), що дає змогу з них виробляти морське паливо, яке відповідає сучасним екологічним тенденціям (наприклад, декарбонізації промисловості), прийнятим в країнах Європейського Союзу.

В п'ятому розділі на підставі проведених здобувачем теоретичних та експериментальних досліджень, запропоновано технологічну схему виробництва морського палива (MGO), з вторинної полімерної сировини (HDPE та PP) потужністю 200-500 кг/год. за сировиною. Дана схема складається з трьох основних, взаємопов'язаних ділянок: попередньої підготовки полімерної сировини; технологічної переробки полімерної сировини; зберігання та компаундування товарного продукту. Експлуатація даної схеми не потребує використання зовнішнього джерела водню, а

процеси гідрування відбуваються лише за рахунок водню, який утворюється при каталітичному піролізі полімерної сировини. Наведено перелік та технічні характеристики основного технологічного обладнання, визначені небезпечні виробничі фактори (небезпечність за NFPA 704 становить 1-2) та джерела їх виникнення. При практичній реалізації запропонованої здобувачем технологічної схеми в умовах реального виробництва, можна отримати: 64-75 % фракції з межами википання 180-360(380) °C; 10-14 % фракції з межами википання п.к.-180 °C; 7-11 % вуглеводневих газів і водню; 7-10 % твердого залишку. Фракція 180-360(380) °C – цільовий продукт виробництва, який використовується при виробництві моторного палива: морського або автомобільного; фракція п.к.-180 °C використовується як сировина для органічного синтезу або компонент для виробництва автомобільних бензинів; суміш вуглеводневих газів і водню використовується на виробництві як паливо (отримання теплової енергії для реалізації процесу піролізу); твердий залишок – це компонент для виробництва твердих паливних брикетів (якщо зольність твердого залишку перевищує 20 % він використовується як наповнювач при дорожньому будівництві). Розрахунок показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини шляхом двохстадійного каталітичного піролізу дозволив встановити, що собівартість виробництва 1 т палива складає 21 916,99 грн., рентабельність виробництва знаходиться на рівні 16,0 %, очікуваний економічний ефект дорівнює 2 268,51 грн/т.

Висновки сформульовано чітко, вони повністю висвітлюють отримані результати та відповідають поставленим завданням дослідження. За своїм рівнем висновки повністю відповідають вимогам, які висуваються до результатів дисертації на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Список використаних джерел достатньо повно охоплює предметну галузь та відображає опрацювання автором значної кількості сучасних вітчизняних та закордонних джерел.

Додатки до роботи містять матеріали досліджень, що не увійшли в основну частину.

4. Наукова новизна отриманих результатів.

В дисертаційній роботі вперше:

- досліджено можливість отримання морського палива (MGO) з межами википання 180-360(380) °C та низьким вмістом сірки ($S < 0,1$ %) шляхом двохстадійного каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини, який поєднує в себе власне процес каталітичного піролізу ($t=450-470$ °C, $P=0,8-1,0$ МПа) та гідрування ($t=300-320$ °C, $P=0,3-0,5$ МПа) отриманих продуктів;

- представлено алгоритм підбору металів, який дозволяє отримати нові поліфункціональні цеолітовмісні каталізатори з структурою Me-H-ZSM-5, що використовуються у вторинних термо-каталітичних процесах переробки вуглеводневої сировини;

- запропоновано при реалізації процесу виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини, на стадії каталітичного піролізу використовувати суміш (1:1) синтезованих цеолітовмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 (з вмістом ZnO – 3,0 %; Fe₂O₃ – 2,0 %), а на стадії гідрування продуктів піролізу – каталізатор Ni-H-ZSM-5 (з вмістом Ni – 4,0 %);

- доведено, що керування реакціями розпаду полімерного ланцюга сировини, синтезу продуктів розпаду, диспропорціювання водню, алкілування та гідрування, які протікають при каталітичному піролізу вторинної полімерної сировини, за обраних умов процесу, дозволило отримати збільшений вихід (68-70 %) частково декарбанізованого (Н:С=1,68-1,69) та деароматизованого (вміст ароматичних сполук в межах 12-13 %) морського палива.

Набуло подальшого розвитку:

- технологія переробки вторинної полімерної сировини в палива для судноплавства, що відповідають вимогам діючих нормативно-технічних документів.

5. Достовірність отриманих результатів та висновків.

Достовірність отриманих результатів забезпечується коректною постановкою задачі, мети та завдань дисертаційного дослідження, які розв'язуються послідовно та аргументовано. Достовірність наукових положень базується на основних принципах хімії та хімічної технології та підтверджується багатьма експериментальними дослідженнями, проведеними з використанням сучасного лабораторного обладнання та стандартизованих методів визначення властивостей паливних композицій (згідно ASTM, ISO, ДСТУ).

Обробка експериментальних даних, проводилася за рахунок використання системи статистичного аналізу даних, що включає широкий набір аналітичних процедур та методів – STATISTICA 10 від StatSoft.

6. Практична цінність отриманих результатів та рекомендації щодо їх подальшого використання.

- розроблено методіку експериментального синтезування цеолітовмісних каталізаторів Zn-H-ZSM-5, Fe-H-ZSM-5, Ni-H-ZSM-5, які дозволяють проводити термо-каталітичну переробку вуглеводневої сировини при порівняно низьких температурах (450-470 °С);

- запропоновано технологічну схему виробництва морського палива (MGO), з вторинної полімерної сировини (HDPE та PP), потужністю 200-500 кг/год. за сировиною, яка складається з трьох основних, взаємопов'язаних ділянок: попередньої підготовки полімерної сировини; технологічної переробки полімерної сировини; зберігання та компаундування товарного продукту. Експлуатація даної схеми не потребує використання зовнішнього джерела водню, а процеси гідрування відбуваються лише за рахунок водню, який утворюється при каталітичному піролізі полімерної сировини;

- розрахунок показників техніко-економічної оцінки ефективності виробництва морського палива з вторинної полімерної сировини на базі нормативних документів дозволив встановити, що собівартість виробництва 1 т палива складає 21 916,99 грн., рентабельність виробництва знаходиться на рівні 16,00 %, очікуваний економічний ефект дорівнює 2 268,51 грн/т;

- результати дисертаційної роботи впроваджені на підприємствах ТОВ «СТІНМАШ» (м. Харків), ТОВ «Укрчем» (м. Харків), а також в навчальному процесі на кафедрі технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХП» у матеріалах навчальних дисциплін «Альтернативні види палива», «Рециклінг та енергозбереження в галузі» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» (Додаток Г).

7. Оформлення дисертації, дотримання вимог академічної доброчесності та повнота викладення наукових положень і результатів в опублікованих працях.

Дисертаційна робота має логічну структуру. Основні висновки повністю відповідають поставленим завданням дослідження та логічне витікають з отриманих результатів дослідження.

Проведено перевірку дисертації на наявність академічного плагіату, отримані результати свідчать про високу індивідуальність дисертаційної роботи. Використання результатів, отриманих іншими науковцями супроводжується відповідними посиланнями на відповідні джерела.

Всі основні положення та найбільш важливі наукові результати дисертації, опубліковані в необхідному обсязі у фахових наукових виданнях України та закордонних періодичних виданнях, пройшли відповідну апробацію на міжнародних та всеукраїнських науково-практичних конференціях.

Основні матеріали дисертаційної роботи представлені у 15 друкованих працях, в тому числі: 4 статті у наукових фахових видань України та у 11 матеріалах міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Усі публікації містять результати роботи автора на окремих етапах виконання дисертаційної роботи та відображають основні її положення і висновки.

8. Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1) При проведенні експериментальних досліджень, для встановлення структури каталізатору, доцільно б було, разом з іншими методами дослідження, використовувати мікроскопічні дослідження.

2) В дисертаційній роботі відсутні данні щодо сумісності отриманого морського палива з паливами на вуглеводневій сировині нафтового походження.

3) Бажано провести дослідження щодо зміни показників якості морського палива, отриманого з вторинної полімерної сировини при його тривалому зберіганні в резервуарах, а надто в паливних баках судів морського флоту.

4) Чи має сумісність отримане морське паливо з присадками які сьогодні дуже часто використовуються для підвищення експлуатаційних характеристик моторних палив.

5) В дисертаційній роботі відсутні данні щодо дослідження концентрації шкідливих викидів в навколишнє середовище при згорянні отриманого морського палива.

6) Бажано б було підтвердити результати проведеного дисертаційного дослідження охоронними документами: патентами України на корисну модель або винахід.

7) В тексті дисертації присутні граматичні помилки та стилістичні недосконалості.

Слід відмітити, що зазначені вище недоліки та зауваження не є принциповими, істотно не впливають на зміст дисертаційної роботи та не знижують її наукової і практичної цінності.

9. Висновки.

Представлена дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка містить нові науково-обґрунтовані результати. У дисертації розв'язано актуальну науково-прикладну задачу, яка має важливе значення для галузі знань 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія». Тема і зміст дисертації відповідають спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

З огляду на актуальність теми дисертації, обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх новизну та практичну цінність, повноту викладення матеріалу в наукових публікаціях, відсутністю порушення академічної доброчесності, вважаю, що дисертація здобувача Чернявського Андрія Володимировича «ТЕРМОКАТАЛІТИЧНА ПЕРЕРОБКА ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ В ПАЛИВО ДЛЯ СУДНОПЛАВСТВА» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», повністю відповідає вимогам пп. 6, 7, 8, 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», від 12.01.2022 р. № 44 та вимогам до оформлення дисертації МОН України від 12.01.2017 № 40, а сам автор, Чернявський Андрій Володимирович, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Рецензент – професор кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», д.т.н., доцент



Михайло ФИК

Підпис *Михайло Фик*
 ЗАСВІДЧУЮ:
 ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
 НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
 «ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
 "24" 11 2023 р.

ЗАПЦЕВ Ю. І.