

Рецензія

на дисертаційну роботу Троценко Олександра Володимировича
**«ТЕХНОЛОГІЯ МОТОРНИХ ПАЛИВ З ПОЛІПШЕНИМИ
ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ»**

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.

Підвищення якості моторних палив, відноситься до ряду першочергових завдань, на вирішення якого спрямовані зусилля передових нафтопереробних підприємств України.

Певну складність у вирішенні цього завдання вносить відсутність власної якісної вуглеводневої сировини, застарілість технологій виробництва палива, які сьогодні впроваджені на підприємствах нафтопереробної галузі України, а також значна енергоємність цих технологій.

Означені фактори призвели до тієї ситуації, коли відбувається щорічне збільшення долі палива у загальному обігу нафтопродуктів, імпортованого з країн ЄС. Що, в свою чергу, суперечить основним напрямкам (енергетичної незалежності та імпортозаміщенню), прийнятої «Енергетичної стратегії України на період до 2035 року». Отже, роботи що пов'язані з отриманням моторних палив з поліпшеними експлуатаційними властивостями з залученням наявної вуглеводневої сировини в умовах діючих нафтопереробних заводів, відрізняються своєю актуальністю та своєчасністю.

Найбільш раціональним та ефективним для умов які склалися в Україні, напрямком щодо поліпшення властивостей моторних палив є використання в їх складі присадок. Використання присадок дозволяє знизити вміст в складі моторних палив компонентів, що отримані риформінгом, каталітичним крекінгом та гідрокрекінгом на більш дешеві прямогонні фракції, без втрати їх властивостей.

Причому, на відміну від тих пакетів, що сьогодні широко використовуються в складі товарних моторних палив та представлені сукупністю певних присадок, дуже перспективним є поліфункціональні присадки, які здатні одночасно поліпшувати декілька властивостей моторних палив. Такий підхід дозволяє значно спростити рецептуру моторних палив, знизити їх собівартість та запобігти дезактивації присадок, що може виникати в наслідок їх хімічної взаємодії.

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

Дисертаційну роботу відповідає науковим напрямкам (синтез присадок; дослідження і технологія виготовлення товарних нафтопродуктів; розроблення нових сортів нафтопродуктів та уніфікація) кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «ХП» і виконано у відповідності до тематичного плану

ініціативного договору «Інтенсифікація масообмінних процесів переробки нафти і отримання очищених нафтових дистилатів» № 0118U003968 у якому здобувач був виконавцем.

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 моторних палив з поліпшеними експлуатаційними властивостями.

Об'єкт дослідження – процес отримання моторних палив з поліпшеними експлуатаційними властивостями.

Предмет дослідження – вплив поліфункціональної присадки, що міститься в моторних паливах на їх фізико-хімічні, екологічні і експлуатаційні показники якості.

В дисертаційній роботі вирішено важливе науково-практичне завдання, яке характеризується науковою новизною і має практичне значення, а саме – виробництво моторних палив з поліпшеними експлуатаційними властивостями з наявної доступної вуглеводневої сировини, в умовах діючих підприємств нафтопереробної галузі України.

В вступі наведено актуальність обраної теми дослідження, наведено 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; представлено особистий внесок здобувача, апробація результатів роботи, публікації, структура та обсяг дисертаційної роботи.

В першому розділі дисертаційної роботи визначено та проаналізовано основні напрямки підвищення якості моторних палив, які сьогодні виробляються на нафтопереробних підприємствах України. Обґрунтовано перспективність використання в складі моторних палив для поліпшення їх властивостей, присадок, зокрема поліфункціональних. З огляду на позитивні властивості (розчинність, помірну вартість, клас небезпеки тощо), запропоновано використовувати в складі моторних палив речовину, яка відноситься до класу органічних діазосполук – 1,3-дифенілтріазен.

В другому розділі представлено характеристику матеріалів, реактивів та модельних середовищ, які використовувались під час проведення дослідження. Наведено програму досліджень, яка складається з послідовних стадій та включає в себе: попередню підготовку сировини (очищення від домішок, термічний крекінг, поділ на фракції); синтез 1,3-дифенілтріазену; розчинення 1,3-дифенілтріазену у фракціях або паливах (створення модельних середовищ); дослідження властивостей отриманого палива (з використанням методів ASTM, ISO та ДСТУ, а також авторських (не стандартизованих) методик); визначення раціональної концентрації 1,3-

дифенілтріазену в складі паливних композицій (з використанням методів математичної статистики, реалізованих в системі STATISTICA 10); розробку промислової технології виробництва (присадки та палив).

В третьому розділі, з огляду на структуру та властивості 1,3-дифенілтріазену, сформульовано гіпотезу щодо його позитивного впливу на паливні композиції.

Розглянуто наступні механізми: антидетонаційної дії (за рахунок реакцій взаємодії продуктів розпаду присадки – радикалів фенілу та аніліну з найменш стійкими гідропероксидами, що утворюються з паливно-повітряної суміші та зниженні швидкості небажаних окисних процесів); промотування процесу займання (радикал феніл, який характеризується підвищеною реакційною здатністю, прискорює окиснювальні реакції вуглеводів дизельного палива); поліпшення екологічності палив (зниження токсичності вихлопних газів за рахунок зниження в їх складі твердого вуглецю, вуглеводнів, оксиду вуглецю); антикорозійних властивостей (атом азоту молекули 1,3-дифенілтріазену за рахунок своєї неподіленої пари електронів може вступати в хемосорбційну взаємодію з кристалічною структурою металу, створювати на поверхні металу суцільний захисний шар); антиокиснювальних властивостей (рухливий атом водню в структурі молекули 1,3-дифенілтріазену, здатен відщеплюватися в вигляді атомарного водню та миттєво реагувати з кисеньвмісними радикалами вуглеводнів палива, утворюючи структури, здатні до диспропорціювання або до зворотнього утворення димерів хіноїдної структури).

Також, запропоновано алгоритм підбору пакету присадок до моторних палив, який дозволяє врахувати пов'язані з цим виробничі витрати та ілюструє економічну доцільність використання в товарних моторних паливах замість пакету, який складається з присадок різного функціонального призначення, єдиної поліфункціональної присадки.

В четвертому розділі експериментально підтверджено гіпотезу щодо поліпшення властивостей паливних композицій, які містять 1,3-дифенілтріазен, в порівнянні з вихідними композиціями.

Так, паливні композиції з вмістом 1,3-дифенілтріазену в концентрації до 1,0 %, зберігають високу (100 %) фізичну стабільність, не залежно від обраної вуглеводневої основи (фракції або палива). Але, при збільшенні концентрації понад 1 % мас. відбувається погіршення фізичної стабільності (при $w=1,5$ % мас., для бензинової фракції $X_{ст}=90$ %; для А-95 Євро5 $X_{ст}=96$ %; для дизельної фракції та ДП-Л-Євро5-В0 $X_{ст}=78$ %) та фарбування емкостей де зберігалася паливна композиція.

Вміст присадки 1,3-дифенілтріазену в паливній композиції на рівні 1% мас. збільшує величину ОЧ бензинової фракції на 12 пунктів, а додавання 1,3-дифенілтріазену до бензинової фракції, яка містить 15 % МТБЕ, викликає певний синергетизм в підвищенні її ОЧ (на 3 пункти вище ніж розрахункове значення). Присадка 1,3-дифенілтріазену в складі паливних композицій характеризується повною сумісністю з основними оксигенатами (МТБЕ та

етанолом). Додавання до паливної композиції 1,3-дифенілтріазену, не чинить ніякого впливу на тиск насичених парів паливної композиції, показники її випаровуваності та індекс парової пробки.

Дослідження антикорозійних властивостей показали, що 1,3-дифенілтріазен в складі паливної композиції, здатен на поверхні металу (мідь, сталь 3) створювати захисну плівку, яка запобігає їх корозійному руйнуванню навіть при нагріванні до 40-50 °С, аерації 1-1,5 дм³/хв., швидкості перемішування 500-600 об/хв., присутності корозійних агентів (водних розчинів СН₃СООН та NaCl). Про утворення захисної плівки на поверхні металів свідчило зміна кольору пластин та незначне підвищення їх маси (0,0002÷0,0003 г).

Встановлено, що паливні композиції з вмістом 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену характеризуються значно більшою антиокиснювальною стабільністю ніж вихідні фракції, яка оцінювалася за показником (П, %), визначеним методом ГХ/МС та величиною фактичних смол і коксівності 10 % залишку. Так, для бензинової фракції, в залежності від умов випродування, величина показника П знизилася 6-9 %, величина фактичних смол знизилася на 19-25 мг/100 см³, величина коксівності зменшилася на 0,07 % ; для дизельної фракції величина показника П знизилася 4-6 %, величина фактичних смол знизилася на 18-23 мг/100 см³, величина коксівності зменшилася на 0,02 %.

Про підвищення екологічності бензинових та дизельних паливних композицій з вмістом 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену, свідчили дані, які були отримані нами на реальних об'єктах (двигунах внутрішнього згоряння 1,8 TSI (індекс CJSA) та 1,9 TDI (індекс ASV) автомобілів Skoda). Так, використовуючи газоаналізатор, було зафіксовано зменшення в складі вихлопних газів С (на 25% та 28,5 %), СО (на 24 % та 21%), СН (на 17 % та 19 %) та збільшення N₂ (на 5,3 % та 7,7 %), відповідно.

Проведені експериментальні дослідження дали змогу визначити рекомендований середній раціональний діапазон концентрацій 1,3-дифенілтріазену, в складі паливних композицій. Цей діапазон склав: для бензинової та дизельної фракції – 0,5-0,7 % мас.; для товарного бензину та дизельного палива – 0,1-0,5 % мас.; для неякісної сировини та некондиційного палива 0,7-1,0 %.

В п'ятому розділі представлено технологічну схему, перелік основних компонентів та загальна характеристика установки з синтезу поліфункціональної присадки до моторних палив – 1,3-дифенілтріазену. Реалізація технологічного процесу за даною схемою дозволяє отримати практичний вихід кінцевого продукту на рівні 82-85 %.

Зазначено рівень небезпеки 1,3-дифенілтріазену, його вплив на організм людини, засоби захисту персоналу при роботі з цією речовиною та правила його утилізації.

Запропонована схема компаундування, потужністю 35 000 кг/год., яка використовує прямогонні бензинові та дизельні фракції, товарні та

некондиційні палива, а також присадку 1,3-дифенілтріазену, дозволяє отримувати моторні палива, що відповідають вимогам нормативної документації, прийнятої в Україні та ЄС.

Розраховано очікуваний економічний ефект від заміни процедури підбору пакету присадок до моторних палив на використання лише 1,3-дифенілтріазену, який складає: 0,47 млн. грн./рік (для бензинових композицій) та 1,06 млн. грн./рік (для дизельних композицій).

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:

- запропоновано в складі моторних палив для поліпшення їх експлуатаційних властивостей використовувати поліфункціональну присадку – 1,3-дифенілтріазен;

- розроблено алгоритм підбору пакету присадок до моторних палив, який враховує пов'язані з цим основні виробничі витрати та ілюструє економічну доцільність використання в складі товарних моторних паливах 1,3-дифенілтріазен;

- теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено гіпотезу щодо позитивного впливу 1,3-дифенілтріазену на властивості паливних композицій на базі прямогоних бензинової (п.к.-180 °С) та дизельної (240-350 °С) фракцій, а також товарних палив (бензину А-95 Євро5 та дизельного палива ДП-Л-Євро5-В0);

- встановлено діапазони концентрацій 1,3-дифенілтріазену в складі паливних композицій, який складає: для бензинової та дизельної фракції – 0,5-0,7 % мас.; для товарного бензину та дизельного палива – 0,1-0,5 % мас.; для неякісної сировини та некондиційного палива 0,7-1,0 %.

Набуло подальшого розвитку:

- технологія отримання з вітчизняної сировини (газового конденсату) моторних палив, які за своїми показниками якості відповідають стандарту екологічної безпеки Євро-5.

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.

1) Розроблено науково-технологічні засади використання у складі моторних палив, поліфункціональних присадок, представлених рядом діазосполук: 1,3-дифенілтріазен; 1-феніл-3-(4'-нітро-феніл)-тріазен-1; 1-феніл-3-п-толіл-тріазен-1; 1-феніл-3-п-метоксіфеніл-тріазен-1.

2) Для оцінки антиокиснювальних властивостей паливних композицій методом (ГХ / МС) запропоновано показник (П, %), що характеризуватиме сумарне зменшення в їх складі олефінів за рахунок окиснення та утворення кисеньвмісних сполук.

3) Розраховано очікуваний економічний ефект від заміни процедури підбору пакету присадок до моторних палив на використання лише 1,3-дифенілтріазену, який складає: 0,47 млн. грн./рік (для бензинових композицій) та 1,06 млн. грн./рік (для дизельних композицій).

4) Результати дисертаційної роботи впроваджені на підприємствах ТОВ «Хімконсалтинг трейд», ТОВ «Гамма Хімпром» та в навчальному процесі на кафедрі технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХП» у матеріалах дисциплін «Автомобільні експлуатаційні матеріали», «Фізика і хімія палив, олив, мастил» за спеціалізацією 161-05 «Технології переробки нафти, газу та твердого палив».

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 16 друкованих працях, у тому числі 1 стаття, що внесена до науково-метричної бази Scopus, 5 статтях у фахових вітчизняних наукових журналах та у 10 матеріалах

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. В розділі 1 варто було б навести характеристики готових пакетів присадок які сьогодні досить широко використовуються при виробництві моторних палив.

2. В дисертаційній роботі, при формуванні першого розділу, варто було приділити більше уваги розробкам вітчизняних науковців.

3. З тексту дисертаційної роботи не зовсім зрозуміло, чи має речовина 1,3-дифенілтріазен якесь промислове застосування? Її наявність або виробництво здатне забезпечити потрібні обсяги виробництва моторних палив?

4. В розділі 2 відсутня характеристика обладнання та схема лабораторної установки яка застосовувалася здобувачем для синтезу 1,3-дифенілтріазен.

5. В експериментальній частині дисертації варто розрахувати та навести похибки з якими отримані рівняння регресії описують отримані результати.

6. Чому для дослідження антикорозійних властивостей 1,3-дифенілтріазен в складі паливних композицій, було обрано саме CH_3COOH та NaCl ? З якою метою було проведено визначення антикорозійних властивостей 1,3-дифенілтріазен в складі паливних композицій в динамічних умовах ?

7. В роботі присутні стилістичні помилки.

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 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 Троценко Олександра Володимировича «ТЕХНОЛОГІЯ МОТОРНИХ ПАЛИВ З ПОЛІПШЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ» 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 12.01.22р. № 44 та «Вимогам до оформлення дисертацій», затвердженими наказом МОН України від 12.01.17р. № 40, а її автор, Троценко Олександр Володимирович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

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

Ірина СІНКЕВИЧ

Підпис доц. Ірина Сінкевич
ЗАСВІДЧУЮ:
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
НАЦІОНАЛЬНОГО-ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

ЗАЙЦЕВ Ю.І.