

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

ЧЕРНЯВСЬКОГО Андрія Володимировича

«ТЕРМОКАТАЛІТИЧНА ПЕРЕРОБКА ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ В ПАЛИВО ДЛЯ СУДНОПЛАВСТВА»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми.

Постійне зростання споживання сучасними економіками товарів та сировини призводить до постійного зростання обсягів перевезень у світі. Найбільш оптимальним видом транспорту, який дозволяє достатньо недорого та безпечно перевозити величезні обсяги різноманітних вантажів залишається морський та річковий транспорт. Екологічні норми та стандарти, які висуваються до сучасного транспорту та моторних палив, стосуються і морського транспорту. Останнім часом, на перший план виходять норми щодо вмісту сірки в морському паливі.

Україна – це країна, яка має два моря, розгалужену систему річного судноплавства. Наявність свого великого торгового флоту та велика кількість закордонних суден, які заходять в українські порти, вимагає розгалуженої системи заправних терміналів, виробництва моторних палив, в тому числі й морських, та сировинної бази. Враховуючи обмежену сировинну базу України щодо роботи класичних НПЗ, велика увага науковців, інженерів-конструкторів, технологів, винахідників прикута до пошуку альтернативних джерел отримання моторних палив. Відомо про велику кількість робіт, спрямованих на переробку пластикового сміття в паливо, в тому числі й моторне, або в його компоненти. Основними напрямками досліджень є переробка поліетилену та поліпропілену шляхом піролізу з доступом кисню та без нього, термокаталітичний піроліз, пошук ефективних каталізаторів тощо. Отже робота Чернявського А.В. «Термокаталітична переробка вторинної полімерної сировини в паливо для судноплавства» є актуальною.

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.

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.

Тема пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «ХПІ», а саме у відповідності до тематичного плану 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..

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Положення та висновки, неведені в дисертаційній роботі Андрія Чернявського в достатній мірі обґрунтовані як з наукового та і з технічного погляду. Обґрунтованість отриманих у роботі наукових положень, висновків і рекомендацій базується на методах критичного та системного аналізу, обробка експериментальних даних проводилася з використанням STATISTICA 10 від StatSoft. Проведення експериментальних досліджень для визначення фізико-хімічних та експлуатаційних показників якості морського палива проходило згідно з ASTM, ISO, ДСТУ.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність отриманих теоретичних результатів підтверджується результатами проведених експериментальних досліджень. Нові наукові результати застосовані при розробки рекомендацій щодо виробництва моторних палив зі зменшеним вмістом сірки для судноплавства.

До основних наукових результатів дисертації слід віднести:

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість застосування вторинної полімерної сировини, зокрема поліетилену високої густини (HDPE) та поліпропілену (PP) в технології виробництва моторних палив, з високим рівнем фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей.

В дисертаційній роботі вперше:

- досліджено можливість отримання морського палива (MGO) з межами википання 180-360(380) °C та занижким вмістом сірки ($S < 0,1 \%$) шляхом двохстадійного каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини, який поєднує в себе власне процес каталітичного піролізу ($t=450-470 \text{ °C}$, $P=0,8-1,0 \text{ МПа}$) та гідрування ($t=300-320 \text{ °C}$, $P=0,3-0,5 \text{ МПа}$) 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 (H:C=1,68-1,69) та деароматизованого (вміст ароматичних сполук в межах 12-13 %) морського палива.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання для технології палива полягає в наступному:

- розроблено методику 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 «ХПІ» у матеріалах навчальних дисциплін «Альтернативні види палива», «Рециклінг та енергозбереження в галузі» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Повнота викладення результатів в опублікованих працях.

Основні матеріали дисертаційної роботи представлені у 15 друкованих працях, у тому числі 4 статті у фахових вітчизняних наукових журналах та у 11 матеріалах конференцій. Усі публікації містять результати роботи автора на окремих етапах виконання дисертаційної роботи та відображають основні її положення і висновки.

Участь здобувача у роботах, що опубліковано у співавторстві, зазначена у дисертаційній роботі.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають пункту 8 Порядку присудження ступеня доктора філософії.

Оцінка вмісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота складається із анотації двома мовами, переліку умовних позначень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації складає 187 сторінок, з них: 45 рисунків по тексту; 1 рисунок на 1 окремії сторінці; 16 таблиць по тексту; 6 таблиць на 6 окремих сторінках; список використаних джерел зі 192 найменування на 22 сторінках; 5 додатків на 11 сторінках.

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та основні задачі роботи, визначено об'єкт та предмет дослідження. Описано зв'язок роботи з планами та тематичним планом кафедри. Наведено результати апробації роботи та надана інформація про основні публікації, в яких висвітлено основні результати дослідження.

В першому розділі надано проведено детальний аналіз класичних способів отримання морського палива. Наведено всі основні характеристики якості морського палива відповідно з ISO 8217:2017. Проаналізовано типи добавок та присадок до морського палива. Визначені основні сировинні джерела для отримання морського палива. Обґрунтовано перспективність отримання морського палива (MGO) шляхом каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини, представленою поліетиленом високої густини (HDPE) та поліпропіленом (PP).

В другому розділі проаналізовано вихідні матеріали для дослідження. Визначені модельні середовища та реактиви. Сформульована програма досліджень. Наведено методику синтезу цеолітвмісних каталізаторів для процесу низкотемпературного піролізу полімерної сировини в компоненти морського палива. Визначено, що для здійснення запропонованого процесі слід використовувати каталізатори Zn-H-ZSM-5, Fe-H-ZSM-5 та Ni-H-ZSM-5. 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 згоряння. Обробку отриманих експериментальних даних запропоновано здійснювати пакетом STATISTICA 10.

В третьому розділі проаналізовано процес піролізу поліоліфінової сировини. Визначено характер первинних та вторинних процесів. На підставі цих припущень здобувачем сформульовано гіпотезу про можливість отримання морського палива з вторинних полімерів: поліетилену високої густини (HDPE) та поліпропілену (PP). З метою збільшення виходу компонентів морського палива в процесі піролізу запропоновано цей процес проводити в дві стадії. Для кожній з них обрано свій каталізатор: Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 (співвідношення 1:1), 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 експериментальних досліджень можливості отримання компонентів морського палива з поліоліфінової сировини в умовах низкотемпературного каталітичного двохстадійного піролізу. Встановлено, що 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 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 n-метилстиролу, 1-аліл-4-метил-бензолу та 1,4-диізопропіл-бензолу). Після другого реактору (каталізатор Ni-H-ZSM-5) основу цієї фракції складають бі- та трициклічні голоядерні сполуки ароматичного та нафтенароматичного ряду. 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) °С, згідно з ISO 8217:2017, дозволили їх віднести до марок дистильованих морських палив DMA, DFA, DMZ, DFZ. Також встановлено, що фракції 180-360(380) °С, 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 вимогам та тенденціям.

П'ятий розділ присвячено розробці технології виробництва морського палива та його компонентів з вторинної полімерної сировини (HDPE та PP) потужністю 200-500 кг/год. за сировиною. Запропоновано технологічну схему виробництва, схему компоновки обладнання, розроблено план ліквідації аварійних ситуацій. Запропонована технологічна схема не потребує використання зовнішнього джерела водню, бо всі процеси гідрування відбуваються за рахунок водню, який отримується безпосередньо в запропонованому процесі. Визначено клас небезпечності виробництва. Він становить 1-2 за NFPA. При практичній реалізації запропонованої схеми очікується отримання до 75% фракції з межами википання 180-360(380) °С; до 14 % фракції з межами википання п.к.-180 °С; до 11 % вуглеводневих газів і водню; до 10 % твердого залишку. Фракція 180-360(380) °С – цільовий продукт виробництва, який використовується при виробництві моторного палива: морського або автомобільного; фракція п.к.-180 °С 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). Крім того, надано техніко-економічне обґрунтування процесу. Встановлено, 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 до розділів та до роботи сформульовано чітко та відповідають поставленим меті та задачам, а також змісту розділів та дисертації.

Список використаних джерел, якій складається з 163 найменувань, є достатньо повним та включає в себе вітчизняні та закордонні видання.

Анотація відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

Академічна доброчесність.

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлено основні наукові результати роботи, не виявлено.

Усі результати, що виносяться автором на захист, отримано самостійно та відображено в опублікованих роботах. У роботах, що опубліковано у співавторстві, Олександр Троценко належать тільки ті ідеї, положення та розрахунки, що отримано їм самостійно.

Зауваження до роботи.

1. Мету роботи сформульовано незрозуміло. На мій погляд, не може бути метою технічної роботи «...вирішення важливої науково-практичної задачі, щодо виробництва моторних палив...». Має бути «... підвищити вихід компонентів морських палив в процесі термокаталітичного піролізу вторинного поліетилену/поліпропілену шляхом використання цеолітного каталізатору ... та визначення параметрів процесу, що дозволить зменшити вміст сірки в морському паливі ...»

2. Що таке метод критичного аналізу? Як Ви його використали?

3. Відсутні патенти на корисну модель або патенти. Проте здобувач пише «... запропонована мною технологія ...»

5. В розділі 1 розглянуто всі види морського палива та присадок до них, проаналізовано основні вимоги до морських палив тощо. Проте не проаналізовано рішення, які дозволяють отримувати морське паливо з альтернативних джерел, наприклад, шляхом переробки полімерних відходів.

6. В роботі не проаналізовано вплив вмісту вологи в сировині на якість морського палива, яке отримується. Відомо, що вторинні полімерні матеріали, насамперед плівки, здатні утримувати на своїй поверхні вологу (воду) до 30% від своєї маси. Тому сушка (температура 70 °C протягом 4 годин) навряд чи забезпечить повну осушку сировини.

7. В роботі, в розділі 3, здобувач наводить рівняння хімічних перетворень проміжних продуктів піролізу в компоненти морського палива. Але жодних доказів, що при вказаних умовах при використанні запропонованого каталізатору утворюються такі речовини в роботі не наведено. Механізми реакцій не доведено нічим окрім результатів хроматографічного аналізу. Крім того, ці механізми запропоновано іншими дослідниками, тому вважаю, що краще було б їх навести в розділі 1, якій по своїй суті є літературним оглядом.

6. Здобувач в роботі використав каталізатори Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5 – на першій стадії та каталізатор Ni-H-ZSM-5 - на другій стадії процесу піролізу. З роботи не зрозуміло чи є цей каталізатор найліпшим. Хотілось би побачити порівняння з процесами переробки тієї ж самої сировини в тих самих умовах на інших каталізаторах. Не зрозуміло, чому в обраних каталізаторах обрано саме такий кількісний склад (3,0 % ZnO, 2,0 % Fe₂O₃ та 4,0 % Ni).

7. При виборі каталізатора (розділ 3) основним критерієм є його вартість. З цим я не погоджуюсь. Вважаю, що основним критерієм має бути ефективність каталізатора. Після того, як обрали найефективніші, вже доцільно порівняти їх по вартості і прийняти рішення.

8. В розробленій в Розділі 5 технологічній схемі передбачено підготовку сировини: мийка та сушка тощо. Не зрозуміло, що далі Ви робите з цією водою? Як Ви її очищуєте від мікропластику? Як відомо засмічення мікропластиком навколишнього середовища - це одна з найважливіших проблем сьогодення. Тож чи не станеться так, що розв'язуючи одну проблему, Ви будете створювати іншу?

9. Розділ 5 називається «ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА МОРСЬКОГО ПАЛИВА НА ОСНОВІ ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ». Проте технологічним питанням з 25 сторінок присвячено всього 8 сторінок. Решта –

техніко-економічні розрахунки. Вважаю, що розробки технології було б доцільно присвятити більше уваги.

10. В розділі 4 описано установку піролізу з двома реакторами. Не зрозуміло, чи є ця установка авторською? Якщо є, то де патенти? Якщо ні, то чому цей матеріал не в розділі 1?

11. Яким чином вимірювалося цетанове число? Яка похибка вимірювання?

12. При розрахунках техніко-економічних показників не враховано мийку та сушку сировини для піролізу. Крім того, не враховано вартість очищення води, яка використовується на стадії підготовки сировини.

13. Не зрозуміло, що відбудеться з каталізаторами та продуктами процесу у випадку, якщо в сировині з'являться галогенвмісні полімери, наприклад, ПВХ? Виключати таку ситуацію неможна, бо жодний постачальник вторинної сировини не дасть гарантію. Чи буде каталізатор зіпсовано? Чи можна буде його відновити? Який очікуваний пробіг обраних каталізаторів?

14. В розробленій у роботі технологічній схемі відсутні засоби контролю та регулювання. Вважаю, що в цій роботі було б дуже умисним розробити комп'ютерно-інтегровану систему управління. Це дозволить не тільки полегшити роботу технологічного персоналу, а й проводити технологічний процес в умовах, близьких до оптимальних.

15. В розділі 4 при аналізі експериментальних даних незрозуміло яким був об'єм виборки. Чи є вона репрезентативною? Як побудовано залежності, що наведено на рис. 4.1. – 4.21? Де експериментальні точки? Чи отримано якісь залежності у вигляді математичних рівнянь?

16. Скільки пального було виготовлено? Як проводилися експлуатаційні випробування? Як це сказалося на стінках циліндрів, поршнях, каталізаторах тощо. Як фіксували зміни або їх відсутність?

Загальні зауваження.

На рисунках до Розділу 4, що відображають різноманітні залежності, не вказано напрям вісей, розмірності величин вказані не за стандартом. Деякі рисунки, наприклад, 4.9, 4.10, 4.11 є неінформативними.

Мають місце граматичні помилки, «русізми» та неточності.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота ЧЕРНЯВСЬКОГО Андрія Володимировича «Термокаталітична переробка вторинної полімерної сировини в паливо для судноплавства» за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-практичну задачу – отримання морського палива зі зменшеним вмістом сірки.

Подана дисертаційна робота «Термокаталітична переробка вторинної полімерної сировини в паливо для судноплавства» Чернявського А.В. відповідає спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія, відповідає вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а саме вимогам пунктів 6 – 9 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. №44, а здобувач ЧЕРНЯВСЬКИЙ Андрій Володимирович заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

Проректор з наукової роботи

Східноукраїнського національного
університету імені Володимира Даля

доктор техн. наук, професор



Олексій ЦЕЛІЩЕВ