

В І Д Г У К

офіційного опонента про дисертаційну роботу
Рібун Вікторії Степанівни
за темою **«Розроблення технологічних процесів отримання оксигенвмісних
додатків до складу моторних палив»**,
що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 05.17.07 - хімічна технологія палива і паливно-мастильних
матеріалів

Сталий розвиток транспортної інфраструктури та невідпинне збільшення кількості транспортних засобів постійно висуває нові вимоги до якості моторних палив. Відомо, що одним зі способів підвищення якості палив, зокрема, їх експлуатаційних та екологічних властивостей є застосування функціональних додатків та присадок різного походження, у тому числі оксигенвмісних.

Вивчення рукопису та автореферату дозволили дійти висновку, що дисертаційна робота Рібун В.С. присвячена вирішенню **актуального науково-прикладного завдання** удосконалення існуючих і розроблення нових технологій отримання ефективних вітчизняних оксигенвмісних додатків до автомобільних моторних палив.

Аналіз науково-технічної, патентної літератури та сучасних тенденцій та уявлень про передові технології одержання традиційних та альтернативних моторних палив у світі, а також вивчення способів їх модифікації, зокрема через уведення оксигенвмісних додатків, що дозволяють поліпшувати комплекс їх експлуатаційних властивостей, дозволили автору фахово визначити мету, основні завдання, об'єкт і предмет наукового дослідження, а також напрями та методи дослідної роботи.

Поставлені у дисертації завдання досліджень доведені до кінцевого логічного вирішення, а сама дисертація є завершеною науково-дослідною працею та відповідає чинним встановленим вимогам.

Структура дисертації Рібун В.С. складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (**247** найменувань на **23** сторінках) і додатків. Загальний обсяг роботи складає **161** сторінку, обсяг основного тексту - **126** сторінок, містить **33** таблиці, **54** рисунки і **2** додатки.

Достовірність наукових положень та висновків дисертаційної роботи підтверджується даними апробації, упровадженнями у навчальний процес Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника для підготовки фахівців з хімії і виробництво (випробувано якість дослідної партії біодизельного палива, одержаного за запропонованою у роботі технологією).

Положення наукової новизни, практичне значення та висновки дисертації логічно побудовані у контексті мети та поставлених завдань та є теоретично обґрунтованими.

Про **корисність, новизну результатів досліджень, їх практичну значимість та особистий внесок** здобувана свідчать **21** наукова праця у провідних фахових виданнях, з яких - 1 розділ у колективній монографії, 11 статей у наукових фахових виданнях, з яких 9 статей у фахових виданнях і 2-статті у виданнях, що входять до міжнародних науково-метричних баз даних Scopus та Web of Science, а також 9 тез доповідей на конференціях різного рівня.

Опубліковані праці повністю відображають основний зміст дисертаційної роботи та переважний вклад дисертанта.

Оцінка обґрунтованості наукових положень в дисертації, їх достовірності і новизни. Наукові положення, висновки, рекомендації, що сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані, а їх достовірність підтверджується результатами експериментальних, порівняльних досліджень, що мають теоретичне підґрунтя. Усі висновки базуються на великому масиві матеріалів, одержаних з використанням сучасних стандартних і науково обґрунтованих евристичних методів досліджень.

Результати експериментальних досліджень автор обробляла із застосуванням стандартних, загальноприйнятих у нафтохімічній галузі методів, а також спеціальних фізичних, фізико-хімічних, статистичних, математичних та інших методів. Зокрема, авторок застосовано методи мас-спектрометрії, газової та газорідної хроматографії, інфрачервоної спектроскопії, якісного та кількісного хімічних аналізів, фотокolorиметри' тощо.

Тема дисертаційної роботи Рібун В. С. пов'язана з пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки України згідно з п. 3 «Енергетика та енергоефективність» і п. 6 «Нові речовини і матеріали» статті 3 Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» (редакція від 20.02.2021 р.), а також знаходиться у контексті положень Енергетичної стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність» та Закону України «Про альтернативні види палива» (редакція від 16.10.2020 р.).

Поставлені завдання у контексті сформульованої мети досягнуто та доведено до логічного завершення, що дозволило автору одержати **шість** наукових результатів, що характеризують їх **новизну**. Автором задекларовано й трактуються наукові положення у такий спосіб:

1. дістало подальшого розвитку знання про закономірності впливу оксигенвмісних додатків на фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики бензинів і дизельних палив;

2. розвинуто теоретичне уявлення про процеси модифікації складу дизельного палива переестерифікованими формами рослинних олій та виявлено позитивний екологічний ефект модифікованих палив;

3. вперше встановлено, що, завдяки спорідненості молекул етеру до етанолу та до вуглеводнів бензину, вони проявляють стабілізуючий та гомогенізуючий ефект на емульсію бензину та етилового спирту, що, в свою чергу, запобігає розшаруванню композиційних етанольних моторних палив;

4. вперше виявлено синергійний вплив абсолютизованого етилового спирту та діетилового етеру на антидетонаційні властивості композиційних бензинів з додатками етервмісного абсолютизованого етанолу;

5. встановлено вплив етерів багатоатомних спиртів на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості композиційних дизельних палив;

6. розроблено математичну модель залежності ОЧ бензинів від вмісту етервмісного абсолютизованого етанолу. Адекватність отриманої моделі оцінювали за допомогою критерію Фішера, а значимість розрахованих коефіцієнтів - за критерієм Стьюдента.

Практичне значення результатів теоретичних і експериментальних досліджень полягає у задекларованих **шести** положеннях:

- удосконалено технологічну схему переестерифікації ріпакової олії зі збільшенням виходу біодизельного палива на 10-15 % та зменшенням кількості побічних продуктів і відходів та зростанням ЦЧ біодизельного палива на 8-10 од.;

- удосконалено технологію абсолютизації етилового спирту, що підвищує ОЧ бензину ефективніше (на 5-8 од.), аніж промислові зразки абсолютного етанолу, оскільки новий абсолютизований спирт, у своєму складі містить діетиловий етер (на 2-5 %);

- розроблено технологічну схему абсолютизації етилового спирту з повторними використанням водовіднімаючого реагента, що створює можливість отримувати в абсолютизованому етанолі домішку діетилового етеру;

- отримано композиції високооктанового бензину та дизельного палива із використанням оксигенатів із вітчизняної сировини з підвищеними експлуатаційними та екологічними властивостями (10-50 %). Це дозволило підвищити ОЧ бензину на 5 од. та ЦЧ дизельного палива на 6 од. (за концентрації біокомпоненту 10 %);

- розроблено спосіб збирання та перероблення шламових відходів, що створює умови для перероблення кубового залишку у гранульований матеріал, що може бути використаний як технологічна добавка у будівельній та нафтовій галузях;

- доведено, що позитивний вплив нових зразків оксигенвмісних додатків на екологічні характеристики композиційних палив відбувається через зменшення кількості випускних газів, зокрема, діоксидів вуглецю та сірки.

Загальна характеристика роботи.

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету дисертаційної роботи та завдання досліджень, вказано наукову новизну та практичну цінність роботи. Наведено відомості щодо апробації роботи та публікацій, а також відзначено особистий внесок автора. Викладені основні положення дисертації, що виноситься на захист.

У **першому** розділі автором проведено аналіз наукової літератури та патентної бази щодо сучасного стану проблематики досліджень. Розглянуто сучасний стан ринку моторних палив в Україні, сформульовано основні напрями розвитку технологій підвищення їх якості. Ґрунтовно описано взаємозв'язок фізико-хімічних, експлуатаційних та екологічних властивостей автомобільних бензинів та дизельних палив.

На основі літературного огляду автором визначено, що одним з перспективних напрямів підвищення експлуатаційних властивостей автомобільних моторних палив, зокрема характеристик горіння, є їх модифікування кисневмісними додатками різного походження. Проаналізовано технологічні процеси одержання спирту для модифікування бензинів, а також естерів жирних кислот для модифікування дизельних палив. Окрім того, розглянуто перспективні методи підвищення октанового числа (ОЧ) бензинів та цетанового числа (ЦЧ) дизельних палив у процесах їх виробництва.

У **другому розділі** визначено загальну схему та методологію проведення наукових досліджень, зазначено стандартизовані методи дослідження, наведено характеристику основних реагентів та матеріалів, що використовувалися для проведення досліджень. '

Базовими зразками палив для поведення експериментальних досліджень було обрано бензин марки А-92-Євро-5 (за ДСТУ 7687:2015 Бензини автомобільні. Євро), дизельне паливо літнє, марки ДП-3-Євро 5-ВО, класу F, (за ДСТУ 7688:2015).

Наведено методику абсолютизації спирту, за якою автором одержано зразки біоетанолу, що використано для модифікування бензину. Наведено методику за якою автором проведено депарафінізацію бензину та деізопарафінізації дизельного палива та подальше насичення дизельного палива н-парафінами, а бензину ізопарафінами. Наведено методику переестерифікації тригліцеридів ріпакової олії, що використано для модифікування дизельного палива.

Описано методи, що використовували для аналізу фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей палив та оксигенвмісних додатків. Описано методи та обладнання, які використовували для дослідження складу палив та кисневмісних додатків, зокрема: хроматографічний аналіз, що проводили на газовому хромато графі «Кристал 2000» та мас-спектрометричний аналіз на приладі Auto flex II RF 20 Bruker Daltonics, мас-спектрометрі MX - 7304 A, АО. SELMI.

Під час математичного моделювання залежності октанового числа бензинів від вмісту етервмісного абсолютизовано етанолу адекватність отриманої моделі оцінювали за допомогою критерію Фішера, а значимість розрахованих коефіцієнтів - за критерієм Стьюдента.

У **третьому розділі** автор представила результати досліджень щодо підвищення ОЧ бензинів та ЦЧ дизельних палив методом депарафінізації та деізопарафінізації. Крім того, наведено результати досліджень щодо модифікування бензину

абсолютизованим етервмісним етанолом, одержаним за запропонованим автором методом.

Для підвищення характеристик горіння бензинів та дизельних палив проведено їх спільну депарафінізацію та деізопарафінізацію. Показано, що депарафінізація бензину карбамідом дозволяє вилучити з нього до 0,6 % парафінів з подальшим збагаченням ними дизельного палива, а деізопарафінізація дизельного палива тіокарбамідом дозволяє виділити до 2 % ізопарафінів з можливістю подальшого збагаченням ними бензину. Деізопарафінізація дизельного палива дозволила підвищити його ЦЧ на ~6 од., а подальше введення парафінів вилучених з бензину додатково підвищити ЦЧ на ~2 од. У свою чергу депарафінізація бензину дозволила підвищити його ОЧ на ~2 од., а подальше введення ізопарафінів вилучених з дизельного палива додатково підвищити ОЧ ще на ~2 од.

Для підвищення ОЧ бензинів автором проведено дослідження впливу оксигенвмісних додатків різної природи (спиртів, альдегідів та пероксидів) на вказаний показник. За показниками густини та часу згорання визначено, що використання етилового спирту є найбільш доцільним для модифікування бензину. При цьому, автором показано, що промисловий спирт з масовою часткою етанолу 92-93 % має низку недоліків під час змішування з бензином, тому необхідно застосовувати абсолютний спирт (99,9 %). Подальші дослідження автора присвячено удосконаленню методу абсолютизації етилового спирту.

Для абсолютизації спирту автором використано різні осушувачі - тетрабутоксититан, тетраетоксититан та оксид кальцію. Використання ТЦОСгШД та ІХОСгШД дозволило абсолютизувати етиловий спирт з вихідною масовою часткою спирту 92,5 % лише до рівня 96 % (мас.). У той же час використання прожареного СаО дозволило досягти достатнього високого ступеню абсолютизації - 99,5 % (мас.). Крім того, СаО може бути використаний повторно після прожарювання.

Проведені автором хроматографічний та спектральний аналіз складу абсолютизованого спирту дозволили підтвердити чистоту та ступінь абсолютизації етанолу. Результати досліджень підтвердили зменшення кількості води в досліджених зразках з 4-5 % у вихідному не абсолютизованому етанолі до 0,1-0,05 % в етанолі, абсолютизованому кальцій оксидом. Крім того, за результатами хроматографічного та мас-спектрометричного аналізів встановлено вміст діетилового етеру (ДЕЕ) в етанолі у кількості 2,34 %, що утворюється у процесі його осушування. Отже, автором показано, що абсолютизація етанолу, введенням 20 % кальцію оксиду дозволяє отримати абсолютизований (99,95 %) етиловий спирт, що містить домішки ДЕЕ (2,34 %).

Надалі автором проведено дослідження впливу ступеню абсолютизації спирту на стабільність та властивості бензиново-етанольних сумішей. Автором визначено, що молекули спирту володіють спорідненістю до бензину через алкільний радикал та до води через наявність полярних -ОН груп виконують стабілізуючу роль. Але, якщо концентрація етанольних молекул низька, то вони не можуть забезпечити емульгування. Автору вдалося показати, що бензиново-етанольні суміші з низьким

вмістом етанолу (до 10 % об.) не повинні містити домішок води, що призводить до розшарування суміші, помутніння та втрати своїх властивостей.

Автором досліджено та проаналізовано вплив абсолютизованого етанолу з вмістом 2,343 % ДДЕ на фізико-хімічні властивості бензинів та їх ОЧ. Показано, що ДДЕ є близьким до бензину за температурою кипіння, молекулярною масою та густиною. Автором проведено комплекс експериментальних досліджень з визначення ОЧ бензиново-етанольних сумішей без вмісту ДДЕ, з вмістом ДДЕ та чистого ДДЕ. Встановлено, що етервмісний етанол дозволяє підвищити ОЧ бензиново-етанольних сумішей. Вже за вмісту 20-40 % такого етанолу ОЧ бензину марки А-80 підвищувалося до 91-95 од., а за вмісту абсолютизованого етанолу 80- 90 % ОЧ досягало 97-97,5 од. На основі результатів досліджень автором запропоновано математична модель, що описує залежність ОЧ бензиново- етанольних сумішей з вмістом ДДЕ.

Автором встановлено позитивний вплив ДДЕ у бензиново-етанольних сумішах на їх стабільність. За результатами досліджень показано, що модифікування бензину додатком ДДЕ з етанолом у рівному співвідношенні (1,5% ДДЕ + 1,5% етанолу) дозволяє підвищити його ОЧ його до 6 од.

Четвертий розділ присвячено вивченню властивостей етерів та естерів як оксигенвмісних додатків, а також властивості композиційних моторних палив на їх основі.

Першочергово автором досліджено властивості дизельного палива з додатками 15 видів доступних рослинних олій, зокрема соняшникової, лляної, ріпакової, рицинової, соєвої, пальмової, та ін. проаналізовано жирнокислотний склад олій та вплив складу на властивості олій та їх сумішей з дизельним паливом. Встановлено, що додавання олій істотно впливає на властивості дизельних палив. За показником в'язкості використання олій обмежується кількістю 6 %. Крім того, олії істотно підвищують температуру застигання палив.

На основі одержаних результатів автором у подальшому проведено переестерифікацію ріпакової олії (як найбільш доцільної) для одержання оксигенвмісних додатків до складу дизельного палива. Для досягнення високого ступеня змішування ріпакової олії з абсолютизованим етиловим спиртом та іншими компонентами реакційної суміші використано емульгатор нейногенного типу. Визначено ЦД та фізико-хімічні параметри синтезованого біодизельного палива. Виконано фракціонування біодизельного палива та визначено його густину. Визначено, що на відміну від дизельного палива, біодизельне паливо складається з двох фракцій, причому фракція, що википає у межах температур 320-340 °С, міститься у біодизельному паливі у найбільшій кількості - 90 % об. Загалом, характеристики синтезованого біодизельного палива є досить подібними до характеристик товарного традиційного дизельного палива, що визначає його придатність для використання як додатку.

Надалі автором проведено ґрунтовний аналіз хімічного складу синтезованого біодизельного палива з застосування методів газової хроматографії та мас-спектрометрії. Виявлено, що вміст етилових естерів олеїнової кислоти в біодизельному паливі на 10,85 % менше, ніж у вихідній ріпаковій олії. У той же час, виявлено нову речовину (10,7 %, $i_{\text{кип.}} = 135-158$ °C). Припущено, що у синтезованому біодизелі містяться прості етери етанолу та гліцеролу (моно-, ди- та триетилати гліцеролу) з температурами кипіння нижче 250 °C.

Основний склад фракцій біодизельного палива (89,6 %) знаходиться в діапазоні складних естерів з довжиною ланцюга C15-O19 з молекулярною масою C15- C19=265-340, що подібно до нафтового дизельного палива. Крім того, виявлено, що синтезоване біодизельне паливо містить низькомолекулярну фракцію (10 %) з довжиною вуглецевого ланцюга C5-C9 простих моно- ди- і триетилатів гліцерину з молекулярною масою C5-C9 =135-159, що відрізняє його від нафтового дизельного палива, де вміст цих фракцій вдвічі менший (5 %). При цьому високомолекулярні фракції C21-C31 в біодизельному паливі майже відсутні (0,32 %). Загалом, показано, що синтезоване біодизельне паливо є більш монодисперсним у порівнянні з дизельним паливом.

Надалі автором досліджено суміші біодизельного палива з нафтовим дизельним паливом та визначено їх ЦЧ: біодизельне паливо, сумішеве дизельне паливо з вмістом біодизельного кількості 25 % та 50 %, а також суміш дизельного палива з ріпаковою олією у кількості 5%. Встановлено, що додавання 5 % ріпакової олії підвищує ЦЧ дизельного палива до 50,5 одиниць. Уведення біодизельного палива до нафтового у кількості 25 % підвищує ЦЧ до 55,9 од., а у кількості 50 % - до 60,1. ЦЧ 100 % біодизельного палива становить 62 од..

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячено технологічним та екологічним аспектам виробництва та використання оксигенвмісних додатків до моторних палив. Автором запропоновано удосконалення технологічної схеми безвідходного синтезу біодизельного палива. Кокім стадії синтезу, за технологічним процесом передбачається вилучення нерозчинного в ріпаковій олії та біодизельному паливі сульфату натрію та промивання біодизельної фази від непрореагованих етанолу, кислоти та емульгатора. Центрифугування біодизельної фази забезпечує вилучення залишків промивальної води та отримання чистого цільового продукту. Запропоновано принципову технологічну схему одержання біодизельного палива та проведено розрахунок матеріального балансу.

Надалі автором проведено розрахунок кількості викидів відпрацьованих газів за використання запропонованих паливних композицій. Як етанольне композиційне паливо було обрано композицію, яка складається з 75 % бензину та 25 % абсолютизованого етанолу з вмістом 2,34 % ДНЕ. Як сумішеве дизельне паливо досліджено композицію з вмістом 75 % нафтового дизельного та 25 % біодизельного палива. Показано, що застосування паливних композицій з вмістом оксигенвмісних додатків дозволяє істотно знизити викиди CO_g та H_gO, що у подальшому підтверджено результатами лабораторних вимірювань.

Крім того, автором розроблено та запропоновано технологію очищення стічних вод, що утворюються у результаті виробництва біодизельного палива. Також запропоновано технологічну схему збору та утилізації відходів, що утворюються у процесі виробництва біодизельного палива, зокрема сульфату натрію. Застосування розробленої схеми дозволяє підвищити екологічність процесу виробництва палива, та знизити його собівартість.

У той же час під час вивчення дисертації й автореферату у опонента виникли наступні дискусійні запитання та рекомендації:

1. Розділи 1 перевантажені загальновідомими літературними даними. Доцільно було б зробити посилання на відповідні літературні джерела широко відомої інформації. Наприклад у розділі 1, наведено дані щодо класифікації моторних палив. Раціонально було б послатись на відповідні джерела інформації і зосередитись на вужчих питаннях, що стосуються теми дисертаційної роботи.

2. У другому пункті наукової новизни зазначено, що виявлено позитивний екологічний ефект модифікованих палив. Проте, зміст автореферату не підтверджує даного формулювання, а результати досліджень екологічних властивостей модифікованих палив не наведено.

3. У роботі представлені великий обсяг експериментальних даних та графічного матеріалу, що їх відображає. Проте, подекуди, відсутній їх ґрунтовний аналіз, пояснення та відповідні висновки. Деякий графічний матеріал видається зайвим, або таким, що не є вагомим для досягнення поставлених завдань (наприклад, дослідження стабільності бензиново-етанольних сумішей за показниками коефіцієнту світлопропускання, оптичної густини та показника заломлення; можна було обмежитися одним або двома з перелічених показників).

4. До зауважень слід також віднести низьку інформативність або важкість для сприйняття деякого графічного матеріалу. Так, наприклад, результати вимірювань певних показників представлено у вигляді стовпчастих діаграм (рис. 3.4-3.9, 4.2,4.4, 4.7, 4.8). Проте, конкретні числові значення вимірювань не наведено ні на графіках, ні у описах до них. Це певним чином ускладнює розуміння та сприйняття матеріалу. Крім того, доцільно було б виконати апроксимацію залежностей наведених на графіках. У майбутньому, під час подальшої науково-дослідної роботи варто використовувати спеціальне програмне забезпечення для математичної обробки даних.

5. На мою думку експериментальні дослідження 15 видів рослинних олій у 4-му розділі є зайвими. Ці дані є досить відомі. Доцільно було б провести ґрунтовний аналіз та систематизувати наявні теоретичні дані.

6. Ознайомившись з 5-м розділом праці не зрозуміло, чи проводилися техніко-економічні розрахунки запропонованих технологічних схем та установок (технологічна схема переестерифікації ріпакової олії, технологія переробки шламу- осаду). Яким чином можна оцінити ефективність, екологічний, або економічний ефект їх упровадження?

7. У тексті дисертації й автореферату зустрічаються технічні, редакційні, стилістичні та термінологічні помилки. Так, наприклад, автором вживаються терміни «біодизель» та «біодизельне паливо», «відпрацьовані гази» «викидні гази», тощо. Подекуди автором пропущено використання скорочень замість повних виразів.

Однак, виявлені невідповідності не знижують науково-практичної цінності дисертаційної роботи. Наукова новизна, практичне значення результатів та їх апробація аргументовані, кількість публікацій цілком достатня.

ЗАГАЛЬНИЙ ВИСНОВОК

На підставі вивчення змісту дисертаційної роботи й автореферату *Рібун В.С.* можна стверджувати, що дисертація *«Розроблення технологічних процесів отримання оксигенвмісних додатків до складу моторних палив»* є завершеною кваліфікаційною працею, в якій автором виконано прикладне та наукове дослідження, спрямоване на підвищення експлуатаційних властивостей нових композиційних (альтернативних) моторних палив і розроблення ефективних додатків до них. Мета дисертації спрямована на вирішення актуального **актуального науково-прикладного завдання** удосконалення існуючих і розроблення нових технологій отримання ефективних вітчизняних оксигенвмісних додатків до автомобільних моторних палив. Результати роботи містять наукову новизну та мають практичне значення. Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 05.17.07 - хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Вирішення завдань дисертаційного дослідження та отримані нові науково-теоретичні й практичні результати у сукупності є важливими для розвитку теорії та практики розроблення технологій виробництва моторних палив та додатків до них, методів підвищення їх експлуатаційних та екологічних властивостей. Дисертаційна робота має логічну структуру. Зміст автореферату та дисертації є ідентичним і адекватно відображають основні положення дисертації. Усі розділи дисертації публікаційно захищені та адекватно відображають зміст дисертації.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дана дисертація відповідає вимогам ДАК України, зокрема пп. 9, 11, 12, 13 та 14 Порядку присудження наукових ступенів (затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 зі змінами згідно Постанов Кабінету Міністрів України від 19.08.2015 № 656 і від 30.12.2015 № 1159), а її автор **Рібун Вікторія Степанівна** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 - хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Провідний науковий співробітник
науково-дослідної частини
Національного авіаційного університету,
кандидат технічних наук

ету,

А.В. Яковлева

Національний авіаційний університет