

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Целіщева Олексія Борисовича** «Наукові основи способів перетворення *n*-алканів у високооктанові компоненти для моторних палив», подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Актуальність теми дисертаційної роботи. В Україні з 2016 року діє стандарт Євро 5. Відповідно до нового стандарту ДСТУ 7687:2015 автомобільний бензин марок А-95 та А-98 може містити до 3% метанолу та до 15% етерів, які можуть бути отримані з метанолу. Потреба в цих компонентах моторних палив сьогодні в Україні дуже значна і задовольняється шляхом імпортування їх з Росії, Білорусі, Литви, Румунії та інших країн. З цього можна заключити, що метанол є не тільки компонентом сучасних моторних палив, а й основною сировиною для отримання кисеньвмісних органічних добавок до моторних палив, що найбільш широко застосовуються в світі. Отже розробка альтернативних способів модифікації низькооктанових бензинів, що дозволяють виключити стадію поділу на фракції та подальші енерговитратні деструктивні процеси, з метою збільшення їх октанового числа, мають комерційну привабливість і є важливою задачею для нафтохімічної промисловості України. Тому тема дисертаційної роботи Целіщева О. Б., присвячена вирішенню **актуальної науково-прикладної проблеми** розробки, удосконалення та розвитку технологій отримання високооктанових компонентів моторних палив через перетворення *n*-алканів у ізоалкани, оксигенати та ароматичні вуглеводні. безумовно є **актуальною**.

На підставі аналізу науково-технічної, патентної літератури та сучасних технологічних методів переробки *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив дозволили дисертанту фахово визначити мету, основні

Ш37/51.02
14.02.2019р.

наукові завдання, об'єкт і предмет дослідження, а також напрями та методи дослідної роботи.

Поставлені в роботі завдання досліджень доведені до кінцевого логічного вирішення, а сама дисертація є завершеною науково-дослідною роботою та відповідає встановленим на сьогодні вимогам до докторських дисертацій.

Структура дисертації Целіщева О. Б. складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку літератури (302 джерела), 15 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 361 сторінку друкованого тексту, містить 78 рисунків і 38 таблиць.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що її автор – Целіщева О. Б. – розробив науково-обґрунтований комплексний підхід до процесів отримання високооктанових компонентів моторних палив через перетворення *n*-алканів у ізоалкани, оксигенати та ароматичні вуглеводні.

Автором вперше отримані такі наукові результати:

– обґрунтовано, що ОН- радикал є ефективним активатором перетворення *n*-алканів у метильний радикал з подальшим синтезом високооктанових компонентів моторних палив (КМП) за радикальним механізмом. Доведено, що процес відбувається зі зниженим значенням енергії активації ($E_a = 8$ кДж/моль), що дозволяє характеризувати його як енергоефективний порівняно з активацією атомарним воднем ($E_a = 40$ кДж/моль) або киснем ($E_a = 240$ кДж/моль);

– доведено можливість застосування та перспективу для промислової реалізації способів створення генератора ОН- радикалів: фотодисоціація ОН- вмісних сполук у ультрафіолетовому (УФ) діапазоні, близькому 250–400 нм, та у видимому діапазоні; термічне розкладання H_2O_2 ($T \geq 573$ К); динамічна кавітація H_2O_2 ;

– вперше досліджено вплив енергетичних параметрів процесу кавітації водного розчину на ефективність утворення ОН- радикалів. Визначено оптимальні значення параметрів процесу, за яких досягається максимальна

ефективність кавітаційного реактора. Визначено залежність тиску після форсунки від швидкості потоку та складено математичну модель;

– вперше обґрунтовано технологію кавітаційної конверсії *n*-алканів в ізоалкани, ароматичні вуглеводні та оксигенати, як високооктанові КМП, із застосуванням ефективного генератора ОН- радикалів процесу динамічної кавітації перекису водню;

– встановлено, що без перекису водню відбувається кавітаційна конверсія *n*-алканів низькооктанових бензинів в ізоалкани та ароматичні вуглеводні, а при додаванні в систему перекису водню – в ізоалкани, ароматичні вуглеводні та оксигенати;

– встановлено оптимальні значення параметрів процесу кавітаційної переробки газоподібних *n*-алканів та низькооктанових бензинів у високооктанові КМП, що дозволило збільшити ступінь конверсії *n*-алканів в метанол до ~ 10 %, а під час переробки низькооктанових бензинів збільшити октанове число (ОЧ) вихідного бензину на ~ 10–12 од.;

– розвинено уявлення про метод фотохімічної конверсії алканів в метанол у паровій фазі (Огура-Катаоке) через додавання в систему «алкан – водяна пара» пари нітратної кислоти (діоксиду нітрогену), що дозволило удосконалити та здійснювати процес у «м'яких» умовах в УФ-діапазоні (у видимому світлі), а також збільшити ступінь конверсії до 3 % та зменшити енерговитрати;

– запропоновано механізм фотохімічної конверсії. Показано, що процес відбувається в чотири стадії, причому, лімітуючу стадію процесу – взаємодію метильного радикалу з молекулою води – можна суттєво пришвидшити введенням у систему діоксиду нітрогену. Це визначило роль, склало підставу та дозволило класифікувати даний процес як фотокаталітичний. Це також зумовило формулювання обґрунтованого висновку про те, що продуктами фотокаталітичної конверсії також можуть бути метанол і нітратна кислота;

– дістали подальшого розвитку процесу фіксації атмосферного азоту за

механізмом Нагієва (окиснення у парах H_2O_2 до N_2O) та Караваєва (окиснення в парах нітратної кислоти до NO_2) їх об'єднанням. Це сприяло розвиненню знань та запропонуванню нового способу отримання нітратної кислоти як каталізатора в умовах фотоавтокаталітичної конверсії *n*-алканів у високооктанові КМП та відмовленню від аміаку та природного газу під час отримання нітратної кислоти.

Визначним аспектом дисертації, на думку опонента, є запропоновані автором комплексні практичні заходи й рекомендації щодо переробки *n*-алканів у високооктанові компоненти моторних палив.

Практична значимість дисертаційної роботи не викликає сумніву, оскільки в результаті її виконання автором запропоновані основні технологічні принципи одержання високооктанових КМП. Важливим є те, що автором роботи розроблені конструкції реакційних апаратів та технологічні схеми, що реалізують запропоновані кавітаційну та фотоавтокаталітичну технології перетворення *n*-алканів в високооктанові КМП.

Екологічна цінність роботи полягає в тому, що запропоновані технології дозволяють переробляти шахтний метан, попутний нафтовий газ, відходи нафтопереробки у метанол, мінімізувавши при цьому викиди парникових та токсичних газів у навколишнє середовище.

Економічний ефект роботи полягає в тому, що запропоновані технології за рахунок відносно низьких температур та тиску процесу дозволили зменшити собівартість продуктів майже в два рази у порівнянні з традиційними виробництвами.

На підставі проведених наукових досліджень вперше запропоновані: фотоавтокаталітичний спосіб отримання метанолу з вуглеводневої сировини; кавітаційний спосіб переробки вуглеводневої сировини; спосіб отримання нітратної кислоти з атмосферного азоту, а також реакційні апарати та технологічні схеми, що реалізують запропоновані способи, що захищено патентами України на корисну модель №59190А, №4102, №17630, №56683, №104811, №104812, №81946, №93478, №105427, №121413 та закордонним

патентом на винахід №2265585

Матеріали дисертації **використовуються** у навчальному процесі на кафедрі хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля при підготовки фахівців за освітніми ступенями «Бакалавр» і «Магістр» за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія – під час викладання дисциплін: «Основи технології переробки горючих копалин», «Перспективні технології та устаткування виробництв переробки горючих копалин», а також у виробничі процеси НВП «ІНТЕКО» (м. Сєверодонецьк) і ТОВ «Хімтехнологія» (м. Сєверодонецьк).

Результати теоретичних досліджень і лабораторних експериментів дозволили автору в умовах НВП «ІНТЕКО» (м. Сєверодонецьк) і ТОВ «Хімтехнологія» (м. Сєверодонецьк) провести промислові випробування фотоавтокаталітичної та кавітаційної технологій переробки n-алканів у високооктанові компоненти моторних палив.

Оцінка обґрунтованості наукових положень в дисертації, їх достовірності і новизна. Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані, а їх достовірність підтверджується результатами експериментальних, промислових і теоретичних досліджень. Всі висновки базуються на масиві матеріалів, одержаних з використанням сучасних стандартизованих і науково обґрунтованих методів досліджень.

Поставлені завдання досягнуто та доведено до логічного завершення, що дозволило автору одержати дев'ять наукових результатів, що захищаються й характеризують **новизну** наукових положень.

Аналіз змісту і структура дисертаційної роботи.

У **вступі** описано стан проблеми та її актуальність, сформульовано мету та задачі досліджень, предмет та об'єкт досліджень, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, вказано зв'язок роботи з науковими програмами та темами, визначено особистий внесок здобувача, наведено інформацію про апробацію роботи, публікації здобувача та

структуру роботи.

У **першому розділі** виконано ґрунтовний аналіз літературних джерел стосовно тематики отримання, властивостей, складу та застосування високооктанових компонентів моторних палив. У цьому розділі автор також детально описує стан ринку за останні роки, що переконує в необхідності вдосконалення технології виробництва високооктанових компонентів моторних палив, зокрема в Україні. Показано, що саме активація молекули алкану вимагає високих енергетичних витрат у традиційному виробництві оксигенатів. Проведено аналіз способів активації молекули алкану на прикладі метану та показано, що ефективним активатором алканів є саме гідроксильний радикал. Проведено аналіз щодо реалізації в промислових умовах способів реалізації ефективного генератора гідроксильних радикалів. Зроблено висновок, що для промислової реалізації генератора гідроксильних радикалів найбільш доцільно використати динамічну кавітацію перекису водню, фотодисоціацію пари нітратної кислоти та термічне розкладення перекису водню. На підставі цього запропоновано кавітаційну та фотоавтокаталітичну технології переробки n-алканів у високооктанові компоненти моторних палив.

У **другому розділі** описано методики експериментів і аналізів, що використовувалися в роботі, наведено конструкції реакційних апаратів та описано технологічні схеми, що реалізують запропоновані кавітаційну та фотоавтокаталітичну технології, запропоновано методику визначення інтенсивності ультрафіолетового випромінювання в ближньому УФ-діпазоні та методику визначення коефіцієнта поглинання УФ- випромінювання реакційною сумішшю.

Третій розділ присвячено теоретичному дослідженню запропонованих у роботі кавітаційної та фотоавтокаталітичної конверсії n-алканів у високооктанові компоненти моторних палив, у тому числі у метанол.

За допомогою квантово-хімічного моделювання реакцій активації метану різними активаторами доведено ефективність активації алканів саме

гідроксильним радикалом. Оцінено енергію активації метану гідроксильним радикалом. Вона складає величину всього $\bar{E}_a = 8$ кДж/моль.

За допомогою квантово-хімічного моделювання надано обґрунтування процесу фотохімічної конверсії метану в метанол (автори Огура і Катаоке), який фактично став передумовою до цієї роботи. Визначено, що в процесі Огура-Катаоке двічі реалізується «розщеплення» молекули води: на першому етапі – фотолітичне за допомогою УФ- опромінення, а на другому – хімічне через взаємодію з метильним радикалом. Встановлено, що саме реакція утворення метанолу в цьому процесі є лімітуючою стадією. Аналіз способів пришвидшення цієї реакції дозволив запропонувати введення в систему діоксиду нітрогену в якості ефективного акцептора водню. Саме це відрізняє запропоновану в роботі фотоавтокаталітичну конверсію алканів в метанол від фотохімічної конверсії і дозволяє кваліфікувати цей процес як новий.

У роботі надано теоретичне обґрунтування фотоавтокаталітичної конверсії алканів у метанол. Показано, що процес відбувається в чотири етапи. Гідроксильний радикал отримується шляхом фотолізу пари нітратної кислоти в ближньому УФ-діапазоні. Вказано на його можливий автокаталітичний характер. Як розвиток цієї ідеї, в роботі запропоновано для генерування гідроксильного радикала використати процес фотолізу суміші діоксиду нітрогену з водною парою. Надано обґрунтування цього процесу. Відмінною рисою цього процесу є те, що він відбувається при ініціюючій дії видимого світла.

Досліджено механізми фіксації атмосферного азоту за методом Караваєва (окислення нітратною кислотою до оксиду та діоксиду нітрогену) та Нагієва (окислення перекисом водню до закису нітрогену). Запропоновано об'єднати ці два способи введенням в процес Караваєва перекису водню. Це дозволило запропонувати новий спосіб отримання нітратної кислоти, як каталізатора для процесу фотоавтокаталітичної конверсії. Обґрунтовано метод Караваєва – Нагієва.

Запропоновано та обґрунтовано механізм кавітаційної конверсії

н-алканів у високооктанові компоненти моторних палив.

Розроблені математичні моделі процесів утворення гідроксильного радикалу та метанолу

У **четвертому розділі** описано результати експериментальних досліджень кавітаційної технології перетворення н-алканів у високооктанові компоненти моторних палив. Для процесу генерування гідроксильного радикала шляхом динамічної кавітації водного розчину перекису водню експериментально встановлено оптимальні параметри: тиск перед форсункою 19 МПа, відстань між форсункою та конусоподібною перегородкою 4 мм, концентрація перекису водню у розчині 5 – 10 %. Це дозволило при перетворенні природного газу та пропан-бутанового газу в метанол досягти ~ 10 % ступеня конверсії. Запропонований спосіб є нечутливим до зміни складу вихідного газу і може бути використаний для перероблення шахтного метану, попутного нафтового газу, біогазу та ін.

Встановлено, що при переробці низькооктанового бензину кавітаційним способом без перекису водню відбуваються процеси перетворення н-алканів в ізоалкани та ароматичні вуглеводні, а при переробці з перекисом водню утворюються ще й оксигенати, переважно метанол. Це підтверджує розроблене у розділі 3 теоретичне обґрунтування цього процесу.

П'ятий розділ присвячено експериментальному дослідженню запропонованої у роботі фотоавтокаталітичної конверсії алканів у високооктанові компоненти моторних палив, а саме в метанол. Експериментально доведена ефективність генератора гідроксильних радикалів на основі процесу фотолізу пари нітратної кислоти. Адже ступінь перетворення метану та пропан-бутанового газу в метанол збільшився на порядок (у порівнянні з процесом Огура-Катаоке) і склала 2–3 %. Встановлено оптимальні значення запропонованого процесу: концентрація нітратної кислоти у розчині, що подається на випаровування, 5 %, потужність джерела УФ- випромінювання 100 Вт, співвідношення «пара – газ» – 1:1.

Експериментально досліджена фотокаталітична конверсія алканів у

метанол при ініціюючій дії видимого світла (420 нм). Встановлено оптимальні для лабораторної установки параметри процесу: концентрація діоксиду нітрогену в газі, що подається на конверсію, – 5 %, співвідношення «пара – газ» – 1:1, потужність джерела випромінювання 20 Вт.

Отже запропоновану у роботі фотоавтокаталітичну конверсію алканів у метанол також можна розглядати як спосіб переробки шахтного метану, попутного нафтового газу в метанол. Враховуючі малу кількість апаратів, достатню простоту процесу, спосіб можна реалізувати безпосередньо в місцях видобутку вуглеводнів, що є безумовною його перевагою.

У шостому розділі наведено розрахунки економічного ефекту від впровадження запропонованих технологічних рішень. Вказано, що при впровадженні запропонованої кавітаційної установки очікуваний економічний ефект складе 254 тис. дол. США/рік, а фотоавтокаталітичної – 106 тис. дол. США/рік.

Публікації та апробація результатів роботи. Усі основні положення дисертаційної роботи висвітлені в наукових публікаціях. За темою дисертації опубліковано 59 наукових праць, з них 10 входять до міжнародних наукометричних баз, 6 написано у моноавторстві, 10 патентів України на корисну модель, 1 міжнародний патент на винахід та 16 матеріалів науково-технічних конференцій різних рівнів. Аналіз опублікованих праць Целіщева О. Б. свідчить про його вагомий вклад, виражений, в основному, в узагальненні результатів досліджень, аналізі та обробці експериментальних даних, участі у виконанні досліджень, формулюванні висновків. Вклад автора у вирішення питань, які виносяться на захист, є основним. В докторській дисертації Целіщева О.Б. не використовувалися матеріали і висновки його кандидатської дисертації.

Зауваження та дискусійні положення.

1. Автореферат та дисертаційна робота здобувача декілька мають відмітну структуру «ВСТУПУ». Але відповідно до постанови № 567 від 24 липня 2013 р. «ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ДИСЕРТАЦІЙ ТА

АВТОРЕФЕРАТИВ ДИСЕРТАЦІЙ», пункт 3 «ВИМОГИ ДО СТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ», п.п. 3.4 «Основна частина», у вступі подається загальна характеристика дисертації в такій послідовності: «актуальність теми; зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами; мета і задачі дослідження; методи дослідження; наукова новизна одержаних результатів; практичне значення одержаних результатів; особистий внесок здобувача; апробація результатів дисертації; публікації». Висвітлити будь ласка, з яких міркувань, так було зроблено і для чого?

2. За змістом «ВСТУП» дисертаційної роботи та автореферату здобувача Целіщева О. Б. істотно розрізняються за актуальністю теми. Так, на стор. 33 дисертації починається перший абзац: «Світова автомобільна індустрія.....», а в авторефераті «На сьогодні актуальною проблемою.....»

3. Навіщо вносити у «ВСТУП» дисертаційної роботи (стор. 42 дугий абзац) п.п. «ОСОБИСТИЙ ВНЕСОК ЗДОБУВАЧА» всіх співавторів опублікованих друкованих праць.

4. В дисертаційній роботі, сторінка 44, розділ 1, присутній великий простір між назвою та першим абзацем і крім того, розділ 1 має некоректну назву «АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД». Розділ 1 взагалі повинен стисло, критично висвітлювати роботи попередників, здобувачів, окреслювати основні етапи розвитку наукової думки за обраною проблемою. Тому здобувач повинен вирізнити ті питання, що залишились невирішеними, та визначити своє місце досліджень у розв'язанні обраної проблематики, а сам розділ бажано називати саме «КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД».

5. В дисертаційній роботі, розділ 1, сторінка 69, наведена таблиця 1.5 «Вихід продуктів реакції», але посилання на джерело відсутнє. При оформленні таблиць треба обов'язково позначати посилання на початкові літературні джерела.

6. Сторінка 96 дисертації складається з тексту, який займає на листі А4 менше ніж абзац.

7. В дисертаційній роботі, розділ 2, сторінка 103, наведений рисунок 2.1

«Зовнішній вигляд ...», але насправді це фото і було б краще назвати «Загальне фото октанометру ...», або зробити тільки посилання на марку, назву, ТУ та інше.

8. Розділ 2, сторінка 116 (дисертація) – рисунок 2.7 не зовсім вірно зорієнтований. Крім цього, на погляд опонента, він не потрібен і достатньо було б тільки посилання на використане літературне джерело.

9. Розділ 3 дисертаційної роботи – на рисунку 3.18 приведені узагальнені криві «Зміни концентрації пари нітратної кислоти в об'ємі, що фотометрується, уздовж вісі розповсюдження світла». Для чого рисунок 3.18 приводити, якщо це відомі стандартні криві?

10. Дисертація, рисунок 3.19 та 3.20 (сторінка 187), рисунок 3.21 (сторінка 188), рисунок 3.22 (сторінка 189) – вісь абсцис та ординат не відомі.

11. Дисертація, розділ 4, сторінка 207, рисунок 4.3 «Залежність ступеня конверсії ПГ у метанол від концентрації перекису водню у водному розчині» – зображено п'ять точок, які з'єднані між собою кривою. Чому автор спроектував криву таким чином, що перегиб відбувається безпосередньо в 5% $\text{C}_\text{H}_2\text{O}_2$, а точка при цьому відсутня. На залежності точки зображені в концентрації $\text{C}_\text{H}_2\text{O}_2$ 4,7% та 5,2%. Чи відповідають вірогідності отримані дані та крива?

12. Дисертація, сторінка 212 розділ 4, рисунок 4.6 «Фотографія установки для кавітаційної переробки моторних палив» – відповідно до вимог постанови № 567 від 24 липня 2013 р. до дисертаційних робіт, всі методи та методика повинно приводити у розділі 2. З якою метою здобувач приводить фотографію у розділі 4?

13. Розділ 5 дисертації, п.п.5.1.2 (стор. 239), п.п. 5.1.3 (стор. 245), п.п. 5.2.1 (стор. 249), п.п 5.2.2 (стор. 253), п.п 5.3.2 (стор. 265) – абзац, що поділяє назву підрозділу та загального тексту відсутній.

14. Розділ 6 дисертації «АНАЛІЗ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ...». На погляд опонента, цей розділ було б краще наводити у

додатках, як технологічне завдання або рекомендації для проектної організації при реконструкції шахт або для удосконалення процесів використання шахтного метану.

15. У розділі 6 при виборі сировинної бази здобувач чомусь спрямовує всі розрахунки на шахти, які знаходяться в зоні антитерористичної операції. На мій погляд, було б краще об'єктом досліджень обрати Львівсько-Волинський басейн.

16. В дисертаційній роботі **Целіщева Олексія Борисовича** розроблено та запропоновано фундаментальні основи, які дійсно мають науково-практичну цінність, але актів-довідок щодо їх практичного використання у навчальному процесі ВНЗ України приводиться тільки один Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля.

17. Автореферат дисертаційної роботи, сторінка 26, рисунок 13а «Продукти перероблення» – відсутня крива під номером 2.

Проте, зазначені зауваження 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 дисертаційної роботи й автореферату Целіщева Олексія Борисовича можна стверджувати, що дана дисертація є завершеною кваліфікаційною працею, в якій автором виконано прикладне дослідження щодо покращення якості моторних палив, а саме автомобільних бензинів. Мета дисертації спрямована на вирішення актуальної науково-прикладної проблеми – розробка, удосконалення і розвиток технологій отримання високооктанових компонентів моторних палив через перетворення n-алканів у ізоалкани, ароматичні вуглеводні та оксигенати.

Результати роботи містять наукову новизну та мають практичне

значення. Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дана дисертаційна робота відповідає вимогам ДАК України, зокрема пп. 9, 10, 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 сам автор, **Целіщев Олексій Борисович**, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Професор кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України, доктор технічних наук, доцент



Є. І. Малий

Підпис д.т.н. **Малого Є. І.** засвідчую:

Вчений секретар
Національної металургійної
академії України, професор



О.Ю. Потап