

ВІДГУК

офіційного опонента Шевченко Олени Борисівни
на дисертаційну роботу Журавського Євгенія Вікторовича
«Одержання вуглеводневих смол суспензійною олігомеризацією фракції С9 у
присутності амінопероксидів»,
представлену на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми

Основна кількість етилену виробляється шляхом піролізу вуглеводневої сировини. Крім етилену та інших цільових газоподібних продуктів, утворюються побічні рідкі продукти піролізу, вихід яких, залежно від умов процесу, складає від 20 до 45 % при піролізі бензину або дизельного палива. У першу чергу з них отримують нафтополімерні смоли – вуглеводневі олігомери синтезовані радикальною або катіонною коолігомеризаціями ненасичених вуглеводнів, що містяться у рідких фракціях піролізу. Основні тенденції розвитку виробництва олігомерів методами катіонної й радикальної олігомеризації показують, що класичний метод радикальної олігомеризації сьогодні невтрив актуальності. Один з напрямків досліджень радикальної олігомеризації – вдосконалення існуючих технологічних процесів за рахунок використання високоефективних ініціаторів.

Тому дисертаційна робота Журавського Є.В. спрямована на вирішення науково-практичної задачі – розроблення технології одержання вуглеводневих смол суспензійним методом в присутності органічних амінопероксидів на основі ненасичених вуглеводнів фракцій С9 рідких побічних продуктів піролізу виробництв етилену, є актуальною.

Тема роботи відповідає науковому напрямку «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів» кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка».

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

Положення та висновки, наведені в дисертаційній роботі Журавського Є.В. «Одержання вуглеводневих смол суспензійною олігомеризацією фракції С₉ у присутності амінопероксидів», достатньою мірою обґрунтовані як з наукового, так і з технічного поглядів. Обґрунтованість отриманих у роботі наукових положень, висновків і рекомендацій базується на використанні математичного апарату. Результати перевірені шляхом проведення практичних експериментів, що підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів теоретичних досліджень підтверджується результатами відповідних експериментальних досліджень, що виконано на сучасному обладнанні.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

- вперше одержано вуглеводневі смоли олігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції С₉ піролізу бензину та дизельного палива (побічних продуктів виробництва етилену), в суспензії у присутності N-заміщених амінопероксидних ініціаторів. Отримані вуглеводневі смоли характеризуються покращеними фізико-хімічними характеристиками, зокрема, низьким показником кольору, у порівнянні із продуктами ініційованої олігомеризації у розчині;
- визначено основні закономірності суспензійної олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С₉ ініційованих N-заміщеними амінопероксидними ініціаторами. Показано залежність виходу та властивостей смоли від температури і тривалості реакції, концентрації ініціатора, співвідношення [фракція С₉]: [вода] та інтенсивності перемішування.
- за результатами експериментальних досліджень побудовано рівняння регресії та визначено оптимальні технологічні параметри процесу суспензійної олігомеризації фракції С₉ ініційованої N-заміщеними амінопероксидами.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Практична цінність полягає у використанні результатів досліджень:

- Розроблено метод одержання вуглеводневих смол низькотемпературною суспензійною олігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції C9 рідких побічних продуктів піролізу виробництва етилену ініційованою N-заміщеними амінопероксидами.
- Запропоновано принципову технологічну схему процесу та визначено витратні коефіцієнти.

За отриманими результатами дослідження одержано Патенту України №155691 на корисну модель «Спосіб одержання нафтополімерної смоли».

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Основні матеріали дисертаційної роботи представлені у 8 друкованих працях, в тому числі: 4 статтях, 3 з них, в журналах, що включені до наукометричної бази SCOPUS (у періодичних наукових закордонних виданнях та виданнях України, що індексовані в міжнародних науко метричних базах даних), 1 - у наукових фахових виданнях України, 1 патенті України на корисну модель та у 3 матеріалах міжнародних та всеукраїнських конференцій. Участь здобувача в роботах, що опубліковані у співавторстві, зазначена у дисертаційній роботі.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 8 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.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота. складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку

використаних джерел, 2 додатків. Дисертаційну роботу викладено на 124 сторінках, які містять 27 рисунків і 24 таблиці; список використаних літературних джерел 111 найменувань; 2 додатки на 4 сторінках.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, показана її наукова і практична цінність, сформульовані мета і задачі дослідження, які необхідно вирішити для її досягнення, описано зв'язок дисертації з науковими планами й темами, наведена апробація дисертаційної роботи і публікації.

В першому розділі дисертаційної роботи здійснено критичний аналіз існуючої в світовій технічній літературі інформації щодо вуглеводневих смол, методів їх синтезу, наведено теоретичні основи суспензійної олігомеризації, характеристика амінопероксидних ініціаторів. Проведений критичний аналіз дозволив визначити та обґрунтувати актуальність, сформулювати мету та відповідно до цієї мети основні завдання дисертаційного дослідження.

В другому розділі наведено характеристики вихідних речовин, методика суспензійної олігомеризації вуглеводневих фракцій C9 та методи аналізу олігомеризату.

У третьому розділі наведені дані щодо впливу інтенсивності перемішування і співвідношення [дисперсна фаза]:[дисперсійне середовище], температури і концентрації амінопероксидів та тривалості реакції на перебіг суспензійної олігомеризації фракції C9 продуктів піролізу дизельного палива. Визначено що за оптимальних значень інтенсивності перемішування ($Re=10120$) та об'ємного співвідношення [фракція C9]:[вода] = [1:3] визначальним чинником, що впливає на вихід олігомеру є тривалість реакції. Вплив температури реакції та концентрації амінопероксидних ініціаторів є незначним синтез світлих вуглеводневих смол із низьким показником кольору (20–30 мг $I_2/100\text{мл}$) досягається в результаті використання низькотемпературної (313–353 К) суспензійної олігомеризації. Низька температура олігомеризації запобігає активному перебігу побічних небажаних реакцій окиснення. На світлий колір вуглеводневих смол крім температури впливає також і коротший час реакції (180 хв), у порівнянні з промисловими методами ініційованої олігомеризації – 360–480 хв.

В четвертому розділі наведено результати визначення впливу параметрів

процесу на перебіг суспензійної олігомеризації фракції С9 продуктів піролізу бензину. Встановлено, що умови олігомеризації фракції С9 РПП бензину та характеристики вуглеводневих смол, що відповідають максимальним одержаним значенням виходу продукту: співвідношення [фракція С9]:[вода]=[1:3], температура розм'якшення знаходиться у межах 347–353 К, показник кольору вуглеводневих смол у досліджуваних інтервалах змінюється в діапазоні 20–40 мг I₂/100 мл. Низькі температура і тривалість реакції дозволять знизити собівартість продукту.

Відносно низька середня молекулярна маса (500–535) отриманих продуктів пояснюється тим, що амінопероксиди беруть участь у передачі ланцюга. Передача кінетичного ланцюга відбувається за рахунок відщеплення атома гідрогену від метиленового мосту.

На основі проведених експериментальних досліджень розраховано кореляцію умов суспензійної олігомеризації фракції С9 РПП бензину з виходом і фізико-хімічними характеристиками вуглеводневих смол.

В п'ятому розділі розглянуті технологічні аспекти процесу одержання вуглеводневих смол олігомеризацією у розчині та в розчині незаполімеризованих вуглеводнів. Обрано оптимальні умови олігомеризації фракції С9 РПП бензину. Наведено розрахунок витратних коефіцієнтів для різних фракцій піролізу. Виробництво вуглеводневих смол суспензійною олігомеризацією фракції С9 запропоновано реалізувати на технологічному обладнанні цеху синтетичних нафтополімерних смол ТОВ „Карпатнафтохім” шляхом дообладнання його додатковим вузлом для проведення олігомеризації в суспензії.

Висновки до розділів і за результатами роботи сформульовані чітко та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел із 111 найменувань досить повний і включає вітчизняні та зарубіжні публікації.

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 висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

Усі результати, які винесено автором на захист, отримані самостійно і містяться в опублікованих роботах. У роботах, опублікованих у співавторстві, використані тільки ті ідеї, положення та розрахунки, які є результатом особистих наукових пошуків.

За дисертаційною роботою можна зробити наступні зауваження та рекомендації:

1. У роботі не пояснено, яка відмінність впливу на перебіг олігомеризації амінопероксидів з аліфатичними і циклічними замісниками.
2. Враховуючи особливості сировини, вуглеводневої фракції С9, яка містить значну кількість вуглеводнів, що не полімеризуються, доречним було б розраховувати вихід продукту на ненасичені сполуки.
3. Доречно було б навести результати економічних розрахунків запропонованого методу, що є важливим для промислового впровадження отриманих результатів.
4. Було б корисно більш розширено надати опис щодо використання одержаних продуктів.
5. Не досліджено вплив концентрації і природи стабілізатора на перебіг суспензійної полімеризації.

Існують незначні недоліки оформлення матеріалу дисертаційної роботи за текстом зустрічаються друкарські помилки.

Вказані недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. Дисертація є актуальною і має високу наукову цінність і практичну значущість.

Висновок

Дисертаційна робота Журавського Є.В. «Одержання вуглеводневих смол суспензійною олігомеризацією фракції С9 у присутності амінопероксидів» за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна та біоінженерія). Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв’язує важливу науково-практичну задачу – розроблення технології одержання вуглеводневих смол суспензійним методом в присутності органічних амінопероксидів на основі ненасичених вуглеводнів фракцій С9 рідких побічних продуктів піролізу виробництв етилену.

Подана дисертаційна робота Журавського Є.В. «Одержання вуглеводневих смол суспензійною олігомеризацією фракції С9 у присутності амінопероксидів» відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна та біоінженерія), відповідає вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії, а саме: вимогам пунктів 6, 7, 8 і 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 Журавський Євгеній Вікторович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

Доцент кафедри технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів Українського державного університету науки і технологій, к.т.н., доцент

Підпис к.т.н Шевченко О. Б. засвідчую:

Вчений секретар Українського Державного університету науки та технологій, канд.філол.наук, доцент

