

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук, профессора Доломатова Михаила Юрьевича
на диссертационную работу Ковалевой Екатерины Борисовны
**«Многофункциональные компоненты и присадки к высокооктановым
автомобильным бензинам»**, представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности 1.4.12 Нефтехимия

1. Актуальность темы исследования

В соответствии с изменением структуры автомобильного парка страны, а также ужесточением требований к экологической безопасности топлива, изменяется и ассортимент вырабатываемых автомобильных бензинов - наблюдается тенденция увеличения доли бензинов с октановым числом 95 и выше. Возможности отечественных нефтеперерабатывающих предприятий по обеспечению выработки высокооктанового бензина ограничены: необходима серьезная модернизация устаревших технологий вторичных процессов получения высокооктановых компонентов на многих нефтеперерабатывающих заводах, или производство моторного топлива с высоким октановым числом без использования специальных добавок недостижимо. Запрет на использование в качестве антидетонационных присадок в 2008 г. марганец-, свинец- и железосодержащих присадок, а в 2016 г. монометиланилина, компенсированы вовлечением в состав бензинов других высокооктановых компонентов – оксигенатов, продуктов вторичных процессов нефтепереработки. Использование оксигенатов имеет как преимущества, так и недостатки, которые необходимо учитывать при разработке и применении топливных смесей. Вместе с тем, объёмы собственного производства оксигенатов не способны удовлетворить потребности внутреннего рынка. В последние годы особый интерес исследователей привлекают многофункциональные компоненты и присадки к автомобильным бензинам, представляющие собой моно- либо поликомпонентные системы, способные при вовлечении в топлива улучшать несколько эксплуатационных показателей одновременно.

Объектами исследования в диссертационной работе Ковалевой Е.Б. являлись автомобильные бензины, нефтепродукты вторичного происхождения, низкокипящие побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии, промышленно доступные оксигенаты отечественного производства, которые являются компонентами производства высокооктанового бензина и обладают своими уникальными свойствами различного функционального назначения, что вызывает интерес к исследованию их свойств при смешении, а также к поиску дополнительных методов улучшения их качества. В этом плане актуальность работы Ковалевой Е.Б. по выявлению влияния физико-химических и термодинамических характеристик композиционных смесей на эксплуатационные характеристики моторных топлив, созданию новых химических соединений с заданными свойствами, совершенствованию производственных технологий, с целью получения новых многофункциональных компонентов и присадок широкого спектра действия, обеспечивающих расширение сырьевой базы производства и выработку высокооктановых автомобильных бензинов с улучшенными характеристиками не вызывает сомнений.

2. Научная новизна полученных результатов, выводов

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- Определена закономерность формирования углеводородных составляющих композиционных смесей на основании зависимости их состава, физико-химических и термодинамических характеристик от коэффициента распределения детонационной стойкости и энергоэффективности топлива;
- Впервые обнаружен синергетический эффект по детонационной стойкости смеси изобутилового спирта и метил-трет-бутилового эфира в широком диапазоне их соотношения (от 20 ÷ 80 % масс. до 80 ÷ 20 % масс.);
- Установлено, что синтезированные 4-ацетилимидазолы обладают антидетонационной активностью, высокими октановыми смешения (251-361 ед.) и удельной теплотой сгорания (5957-67793 кДж/кг) за счет впервые обнаруженного внутримолекулярного синергизма активных функциональных групп внутри молекулы;
- На основании найденной зависимости отборов продуктов блока риформинга и их качественных показателей от температуры на входе в реакторы и от изменения отбора бензольной фракции, установлено, что увеличение отбора бензолсодержащей фракции с 9 до 12 % масс. позволяет повысить октановое число основного компонента высокооктановых бензинов - тяжелого риформата (ИОЧ / МОЧ = 99.5 / 89.5 ед.) при одновременном снижении в нем массовой доли бензола до 1.5 % об.;
- Выявлена зависимость октанового числа смешения низкокипящих компонентов моторных топлив от углеводородного состава автобензинов, полученные значения которых, значительно отличаются от этого показателя, рассчитанного с помощью известного метода – по углеводородному составу низкокипящих компонентов;
- Методом ИК-спектроскопии впервые доказано образование межмолекулярных водородных связей между гидроксильной группой антиокислительной присадки фенольного типа и углеводородами нефтепродукта в процессе их совместного хранения.

3. Обоснованность научных положений и достоверность результатов

Представленные в работе результаты исследований получены дополняющими друг друга различными современными физико-химическими методами исследований на поверенном сертифицированном оборудовании с применением государственных стандартов. Обоснованность научных положений, выносимых на защиту, достоверность экспериментальных данных и, сделанных на их основании выводов, не вызывает сомнений. Основные положения диссертационной работы обсуждены на всероссийских и международных научно-практических конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

4. Практическая значимость работы

В результате комбинации углеводородных компонентов моторных топлив с различными физико-химическими свойствами; синергетического эффекта смеси алифатических спиртов и эфиров; синтеза химических веществ с заданными свойствами; улучшения технологии вторичных процессов получения высокооктановых компонентов, а также оптимизации рецептур автобензинов - автором разработаны новые многофункциональные компоненты и присадки, использование которых, позволяет решить задачу производства высокооктанового автомобильного бензина различных марок с улучшенными эксплуатационными

свойствами. Полученные решения имеют общий подход и могут быть реализуемы на всех нефтеперерабатывающих заводах.

Практическая значимость результатов работы подтверждается патентами на изобретение № 2801868 от 7.08.2023 «Высокооктановый кислородсодержащий компонент к автомобильному бензину», № 2793147 от 29.03.2023 «Способ определения октановых чисел смешения газообразных компонентов автобензинов»; актом внедрения.

5. Оценка содержания диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и списка литературы. Текст диссертации изложен на 151 странице, содержит 22 рисунка и 38 таблиц. Список литературы включает 218 источников.

Введение содержит обоснование актуальности темы диссертации, изложение цели и задач данного исследования, приведена научная новизна и практическая значимость, а также представлены защищаемые положения и отражены основные результаты исследований.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор отечественных и зарубежных научных работ по выбранной тематике в области развития производства высокооктановых автомобильных бензинов. В этой главе рассмотрены современные требования, предъявляемые к моторным топливам, описано текущее состояние его производства, проведена оценка эффективности применяемых в производстве бензинов кислородсодержащих соединений (оксигенатов), а также изучены способы улучшения свойств моторных топлив. Представленный литературный обзор логичен и последователен. По результатам проведенного обзора сделаны заключения, определившие направления дальнейших исследований.

Вторая глава содержит описание объектов и методов исследования. Представлены основные физико-химические свойства объектов исследования: нефтепродуктов вторичного происхождения (бензин каталитического крекинга, тяжелая фракция процесса каталитического крекинга, изомеризат, тяжелый риформат, алкилат), оксигенатов (метил-трет-бутиловый эфир, изобутиловый спирт) и низкокипящих компонентов автобензинов (фракция рафината углеводородов C₄, пентан-амиленовая фракция). Для качественного и количественного анализа применялись современные физико-химические методы исследования: газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, ИК-, ЯМР-(¹H и ¹³C) спектроскопия, спектрофотометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, элементный анализ. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечивается применением современных приборных комплексов и аналитических методик. В работе нормативные документы на методы исследования определяемых показателей сведены в одну таблицу, что делает информацию более доступной и удобной для использования.

Третья глава содержит основную часть научных результатов исследования и их обсуждения. Глава включает в себя шесть разделов и представлена на 71 странице. В главе представлены результаты комплексного исследования комплементарности, физико-химических и термодинамических характеристик смесей оксигенатов, а также их композиций с высокооктановыми компонентами автобензинов вторичного происхождения. Выявлены закономерности влияния параметров композиций на

эксплуатационные характеристики топлив. Разработаны рецептуры новых компонентов и присадок к автомобильным бензинам широкого спектра действия.

Раздел 3.1. посвящен разработке нового многофункционального компонента к автомобильным бензинам на основании обнаруженного синергетического эффекта по октановому числу и найденной зависимости КРДС от термодинамических характеристик индивидуальных компонентов смеси ИБС и МТБЭ в интервале соотношений (от $80 \div 20$ % масс. до $20 \div 80$ % масс.), вовлечение которого в топлива обеспечивает улучшение целого ряда эксплуатационных и экологических свойств.

В разделе 3.2. на основании обнаруженного синергетического эффекта по детонационной стойкости и учитывая термодинамические характеристики смеси ИБС+МТБЭ (раздела 3.1), а также физико-химические свойства высокооктанового компонента бензинов – алкилата, предложен состав композиционной смеси (алкилат – $50 \div 70$ % масс., МТБЭ – $15 \div 25$ % масс., ИБС – $15 \div 25$ % масс.), приводящий к оптимизации КРДС топливной системы и повышению энергоэффективности топлива (на 19 % увеличена удельной теплоты сгорания по сравнению с индивидуальными компонентами).

Раздел 3.3. отведен исследованию влияния синтезированных гетероциклов на эксплуатационные характеристики автомобильных бензинов и их компонентов. Впервые показано, что 4-ацетилимидазолы являются новым классом октанповышающих соединений, обеспечивают при 1-2 % масс. вовлечении в бензины и 0.15 % масс. в компонент - тяжелый риформат, высокий прирост октанового числа до 2.7 ед. и 1.5 ед, соответственно, что вызвано внутримолекулярным синергетическим эффектом карбонильной и N-содержащими функциями в молекулах исследуемых соединений.

Раздел 3.4. направлен на получение высокооктанового компонента для производства автомобильного бензина марки АИ-100-К5 с помощью оптимизации технологии риформинга. Предложено увеличить температуру на входе в реакторы риформинга до 483°C и увеличить отбор бензольной фракции до 12 %, что позволило получить тяжелый риформат требуемого качества по показателю октановое число (ИОЧ / МОЧ = $99.5 / 89.5$). Показано, что вовлечение данного тяжелого риформата в бензины АИ-100 обеспечивает снижение образования отложений на впускных клапанах и нагар в камере сгорания двигателя, оптимизирует распределение детонационной стойкости по фракциям, снижает содержание серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов.

В разделе 3.5. разработан новый подход к определению октанового числа смешения низкокипящих компонентов автомобильных бензинов, сущность которого заключается в дополнительной пробоподготовке низкокипящих компонентов методом барботирования в базовые компоненты бензинов или базовое топливо, с последующим определением октанового числа последних инструментальными методами и на основании полученных данных в формульном расчете октанового числа смешения низкокипящих компонентов. Разработанный метод позволил получить моторное октановое число смешения, определение которого для низкокипящих компонентов ранее было невозможным. Применение метода позволило повысить точность прогнозирования рецептур товарных бензинов различных марок и снизить запас по качеству при вовлечении низкокипящих компонентов в автобензины.

Раздел 3.6. отведен исследованию трансформации антиокислительной присадки фенольного типа (Агидол-1) и нефтепродукта вторичного происхождения (бензина каталитического крекинга) в процессе совместного хранения. В результате которого, методом ИК-спектроскопии доказано образование межмолекулярных водородных связей между углеводородами топлива и присадкой, детектируемых в ИК-спектрах смеси, как появление новых полос поглощения ОН-группы при 3625 и 3550 см⁻¹.

Стоит отметить, каждый раздел третьей главы снабжен заключением, что облегчает восприятие информации и способствует более глубокому пониманию и усвоению материала. В конце, отдельным разделом, представлены **выводы**, которые полностью отражают полученные результаты диссертационной работы. Содержание **автореферата** соответствует содержанию диссертационной работы и достаточно полно отражает основные научные достижения автора.

6. Замечания

- Раздел 3.6 главы 3 посвящен анализу изменения состава топливно-дисперсной системы: бензина каталитического крекинга и антиокислительной присадки фенольного типа (Агидол-1) в процессе совместного хранения, но при этом в литературном обзоре не приведена информация о значимости данной присадки, ее преимуществах и недостатках, механизме действия при введении в автобензины.

- В работе используется термин «термодинамические характеристики», например, стр. 6 «...исследование углеводородного состава, физико-химических и термодинамических характеристик и комплементарности оксигенатов...»; стр. 7 «...найденa зависимость коэффициента распределения детонационной стойкости от термодинамических характеристик компонентов»; стр. 9 «...на основе анализа физико-химических и термодинамических характеристик в комплексе с оптимизацией комбинаторного вовлечения углеводородных составляющих...» и др. Однако, в материалах диссертации не встречаются термодинамические характеристики к ним относящиеся, такие как энтальпия, энтропия, свободные энергии, константы равновесия. Поэтому термин «термодинамические характеристики» лучше заменить или дать пояснение, что Вы относите к термодинамическим характеристикам у себя в работе.

- В главе 3 диссертационной работы (обсуждение собственных результатов) часть полученных результатов исследования визуализируется с помощью графиков, однако данные графики имеют низкую обработку данных. При составлении прогноза необходимо производить статистическую обработку данных, например, уравнение регрессии.

- В диссертации указано, что выполнено математическое моделирование процессов подготовки топлив, которого по существу в работе нет. Расчет не следует путать с математическим моделированием.

- Имеются отдельные опечатки в тексте диссертации.

Вместе с тем отмечу, что сделанные замечания не являются критичными и не снижают уровень выполненной диссертационной работы, которая имеет завершённый характер, и не ставят под сомнение основные положения и выводы диссертации.

7. Заключение

Анализ представленного диссертационного материала показал, что в работе изложен и проанализирован большой объем экспериментального материала. Тема

диссертации актуальна, выводы обоснованы и являются новыми. Работа выполнена на высоком научном уровне, поставленная цель достаточно изучена и успешно решены научные задачи. Полученные результаты имеют важное научное и практическое значение, а также могут быть применимы в нефтеперерабатывающей промышленности. По результатам исследований опубликовано 18 научных статей: 6 статей в российских журналах, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования, из них 4 статьи, входящие в базу научного цитирования Scopus и / или Web of Science, 4 статьи в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах данных. Кроме того, опубликовано 2 патента на изобретение РФ и 8 материалов докладов в трудах международных и российских конференций.

Диссертационная работа Ковалевой Е.Б. «Многофункциональные компоненты и присадки к высокооктановым автомобильным бензинам» отвечает требованиям п.9 действующего «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, предъявляемым к кандидатским диссертациям. В ней проведены фундаментальные исследования в соответствии с паспортом специальности 1.4.12 Нефтехимия пункты 1,2. Так, выявлены закономерности формирования композиционных составов, представляющих собой многофункциональные компоненты и присадки к высокооктановым автобензинам активные по нескольким показателям, на основании комплексного исследования влияния углеводородного состава, физико-химических свойств и термодинамических характеристик углеводородных составляющих смеси на эксплуатационные характеристики топливных композиций, а ее автор, Ковалева Екатерина Борисовна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.12 Нефтехимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (02.00.06
Высокомолекулярные соединения),
профессор, профессор кафедры «Технологии
нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический
университет»

Адрес: 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

Email: mdolomatov@bk.ru

 /М.Ю. Доломатов/

Подпись д-ра хим. наук, профессора М.Ю. Доломатова заверяю

Начальник отдела по работе с персоналом
ФГБОУ ВО «УГНТУ»,

« 16 » 06 2025 г.



 / О.А. Дадаян /