

ОТЗЫВ

официального оппонента Величкиной Людмилы Михайловны 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

Актуальность темы исследования. На протяжении последних лет в России спрос на высокооктановый бензин с октановым числом 95 и выше стал превышать объемы его производства. Этот тренд усилился с переходом страны на Евростандарты, что привело к ужесточению требований к качеству топлива. Производители автомобильных бензинов столкнулись с необходимостью инвестировать в технологии и модернизировать процессы производства высокооктановых компонентов бензина вторичного происхождения, что капиталло- и энергозатратно. Традиционно используемые оксигенаты, хотя и способствуют повышению октанового числа, все же оказываются недостаточно эффективными и не всегда соответствуют современным экологическим требованиям. Ограничения в поставках импортных присадок к автомобильным бензинам внесли дополнительные сложности в процесс производства высокооктановых моторных топлив на отечественных нефтеперерабатывающих предприятиях. Таким образом, сложившаяся ситуация требует от нефтеперерабатывающей отрасли поиска инновационных решений, чтобы обеспечить соответствие требованиям современного рынка и сохранить высокие стандарты качества.

Одним из наиболее перспективных процессов в этом направлении является разработка компонентов и присадок многофункционального действия к автомобильным бензинам. Внедрение компонентов и присадок многофункционального действия в промышленное производство позволит вовлекать в переработку дополнительные виды углеводородного сырья и увеличить не только детонационную стойкость, но и максимально улучшить весь перечень эксплуатационных и экологических характеристик высокооктановых автомобильных бензинов.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке новых компонентов и присадок широкого спектра действия для расширения сырьевой базы производства и улучшения эксплуатационных свойств автомобильных бензинов.

Для достижения поставленной цели автору необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Комплексно исследовать углеводородный состав и физико-химические характеристики низкокипящих и высокооктановых компонентов автомобильных бензинов вторичного происхождения, их комплементарность с оксигенатами и разработать на базе полученных данных композиционные составы, являющиеся новыми многофункциональными компонентами, обеспечивающими улучшение эксплуатационных и экологических свойств моторных топлив.

2. Синтезировать новые классы многофункциональных присадок к моторным топливам и их компонентам, улучшающие одновременно несколько эксплуатационных характеристик автомобильных бензинов.

3. Получить высокооктановый компонент автомобильных бензинов на основе расчетов, экспериментальных исследований и оптимизации процесса каталитического риформинга, обоснованного предложенной и аналитически подтвержденной формализованной схемой трансформации углеводородов.

4. Изучить трансформацию антиокислительных присадок и топливнодисперсной системы в процессе совместного хранения.

На защиту выносятся следующие положения диссертации:

1. Закономерности формирования многофункциональных компонентов и присадок к высокооктановым автомобильным бензинам в зависимости от состава, физико-химических свойств и термодинамических характеристик углеводородных составляющих топливных композиций.

2. Представления о внутри- и межмолекулярном синергизме по показателю детонационной стойкости в моно- и поликомпонентных композициях октанповышающих компонентов и присадок к моторным топливам.

3. Комплекс фундаментально-прикладных и технологических способов и решений по расширению сырьевой базы и оптимизации состава автомобильных бензинов на основе низкокипящих компонентов и нефтепродуктов вторичного происхождения.

Научная новизна работы заключается в том, что диссертантом впервые:

1. Обнаружен синергетический эффект по октановому числу и найдена зависимость коэффициента распределения детонационной стойкости при совместном введении в автомобильные бензины смеси метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и изобутилового спирта (ИБС) в широком диапазоне их соотношений (от 20 ÷ 80 до 80 ÷ 20 мас. %), что позволило разработать новый многофункциональный компонент для производства моторных топлив.

2. Установлено, что синтезированные 4-ацетилимидазолы являются новым классом октанповышающих соединений, антидетонационная активность и энергоэффективность которых превышает эти показатели для известных оксигенатов и N-гетероциклов, что объясняется внутримолекулярным синергетическим эффектом оксигенатного и азотсодержащего структурных фрагментов в молекуле 4-ацетилимидазолов.

3. На основе найденной зависимости качественных показателей фракций катализата риформинга от соотношения их отбора и температуры на входе в реакторы предложена оптимизация технологии риформинга и получен многофункциональный компонент для производства бензина АИ-100-К5.

4. На основании предложенного подхода к определению октановых чисел смешения низкокипящих компонентов автомобильных бензинов установлена зависимость этого показателя от углеводородного состава базовых топлив - максимальное октановое число смешения низкокипящих компонентов обеспечивает высокое содержание изоалканов.

5. Зафиксировано образование межмолекулярных водородных связей между углеводородами топлива и антиокислительной присадкой фенольного типа, объясняющих ее действие как ингибитора радикальных процессов и детектируемых в ИК-спектрах компаундов при хранении как появление новых полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям гидроксильной группы и отсутствующих в исходных продуктах и их смесях в момент приготовления.

Достоверность полученных результатов подтверждается систематическим характером исследований, выполнением анализов современными физико-химическими методами на поверенном сертифицированном оборудовании, проведением параллельных серий экспериментов и воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности, а также обсуждением полученных данных на научных мероприятиях различного уровня и их публикацией в рецензируемых журналах из перечня рекомендованных ВАК РФ, двумя патентами на изобретение.

Научная и практическая значимость полученных автором результатов.

Применение разработанных Ковалевой Е.Б. multifunctional компонентов и присадок при производстве автомобильных бензинов и предложенный способ определения октанового числа смешения низкокипящих компонентов позволит расширить сырьевые возможности отечественной нефтеперерабатывающей отрасли и повысить качество получаемых топлив. Практическая значимость диссертационной работы подтверждается имеющимися у соискателя патентами РФ на изобретение: «Способ определения октановых чисел смешения газообразных компонентов автобензинов» (№ 2793147) и «Высокооктановый кислородсодержащий компонент к автомобильному бензину» (№ 2801868), а также актом внедрения результатов диссертационного исследования в процесс производства высокооктанового бензина в АО «Ангарская нефтехимическая компания».

Материалы диссертации представляют интерес для широко круга специалистов, работающих в области нефтепереработки и технологии топлив. Высокую научную и практическую значимость диссертационной работы подтверждает поддержка ее результатов именными стипендиями Российского и областного уровня, грантом Ученого совета ИРНТУ, НИОКР с ООО «ИНК». Результаты настоящей работы вошли в проект, победивший на XXIV Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке».

Личный вклад автора состоит в выборе и обосновании актуальности научной темы исследования, проведении расчетов и экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов исследования, формулировке основных положений и выводов диссертационной работы. Все представленные в работе результаты исследований являются оригинальными и получены соискателем лично или при его непосредственном участии.

Общая оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа написана на 151 странице машинописного текста, включает в себя введение, три главы, содержащие 38 таблиц и 22 рисунка, выводы, список сокращений, список литературы из 218 наименований и 5 приложений.

Во введении автором обоснована актуальность выбранной темы, цель, задачи и научная новизна исследования, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе приведен обзор отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертации. Соискателем рассмотрены теоретические основы производства автомобильных бензинов, а также существующие способы улучшения их эксплуатационных и экологических характеристик, современные технологии получения высокооктановых компонентов бензина на базе вторичных процессов, достоинства и недостатки октаноповышающих добавок при компаундировании моторных топлив, современные достижения в области производства

композиционных смесей, являющихся присадками к автомобильным бензинам. Автором дано детальное обоснование необходимости создания новых многофункциональных компонентов и присадок – соединений, композиционных смесей и высокооктановых компонентов, определяющим требованием разработки которых является способность улучшать сразу несколько эксплуатационных и экологических характеристик автомобильных бензинов.

Во второй главе приведены экспериментальные методы определения физических и химических свойств и способов получения объектов исследования: нефтепродуктов вторичного происхождения, промышленно доступных оксигенатов отечественного производства, низкокипящих компонентов моторных топлив, антиокислительной присадки Агидол-1, синтезированных 4-ацетилимидазолов, а также различных марок высокооктанового бензина экологического класса 5. Представлены стандартизованные методики анализа исходного сырья и полученных продуктов, многофункциональных компонентов и присадок, современные физико-химические методы их исследования, приведено описание приборной базы.

В третьей главе диссертационной работы Ковалевой Е.Б. представлены результаты исследования и их обсуждение. Основными результатами диссертационной работы являются:

- разработка нового многофункционального компонента к автомобильным бензинам на основе смеси МТБЭ и ИБС, обнаружение синергетического эффекта по октановому числу и улучшение эксплуатационных характеристик моторных топлив, содержащих этот компонент;

- создание на основе смеси оксигенатов и алканов изостроения композиционного состава, обеспечивающего равномерное распределение детонационной стойкости по фракциям и способствующего повышению энергоэффективности моторного топлива за счет увеличения удельной теплоты сгорания;

- синтез и использование в качестве присадок к автомобильным бензинам 4-ацетилимидазолов – новых октанповышающих соединений, обладающих высокими октановыми числами смешения и высокой удельной теплотой сгорания, обусловленных внутримолекулярным синергетическим эффектом кислород- и азотсодержащих структурных фрагментов;

- оптимизация технологических параметров процесса риформинга повышением температуры на входе в реакторы и увеличением отбора бензолсодержащей фракции, наработка по оптимизированной схеме с вовлечением тяжелого риформата опытно-промышленной партии бензина, полностью отвечающего нормативным требованиям и нормам, установленным для эксплуатационных свойств бензина АИ-100-К5;

- предложение нового способа определения октановых чисел смешения низкокипящих компонентов моторных топлив, позволившего получить оптимальные рецептуры автомобильных бензинов, повысить точность прогнозирования их состава, улучшить экономические показатели производства;

- обнаружение образования между гидроксильной группой присадки и углеводородами нефтепродукта межмолекулярных водородных связей, объясняющих действие присадки как ингибитора радикальных процессов.

Выводы, сформулированные в диссертационной работе на основании полученных результатов, соответствуют цели работы и поставленным задачам, являются обоснованными и достоверными, поскольку базируются на проведенном

автором большим комплексе системных исследований, данные которых хорошо согласуются с предложенной научной концепцией и с общими научными представлениями в изучаемой области.

Автореферат отражает основное содержание и полученные результаты диссертационного исследования.

Публикации. По материалам диссертации автором опубликовано 20 работ, в том числе 6 статей в изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК РФ, из которых 4 статьи опубликованы в журналах, входящих в международные базы Scopus и/или Web of Science, а также материалы и тезисы 8 докладов на научных конференциях Международного и Всероссийского уровня. Автором получено 2 патента РФ на изобретение.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. Несмотря на наличие в диссертационной работе Главы 1 (Обзор литературы) и Главы 2 (Экспериментальная часть), все 6 пунктов Главы 3 (Обсуждение результатов) вновь начинаются с краткого литературного обзора и описания объектов исследования, частично повторяя уже написанный ранее текст.

2. В качестве присадок к автомобильным бензинам автором предлагаются азотсодержащие соединения. Какова вероятность возможного повышения в выхлопных газах автомобилей, работающих на таком топливе, содержания оксидов азота, ограничиваемых действующими нормативами?

3. Согласно данным, приведенным в таблице 3.2, с. 46, максимальный прирост октанового числа дает композиция ИБС:МТБЭ=70:30. Почему далее в работе используется композиция ИБС:МТБЭ=50:50?

4. Чем обусловлен синергетический эффект при смешении ИБС и МТБЭ?

5. Почему в исходных данных для расчета показателей качества двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ указаны содержание общей серы, объемные доли ароматических углеводородов и бензола (с. 48)? Каким образом эти компоненты могли появиться в смеси ИБС и МТБЭ?

6. На с. 52 присутствует ошибка в названии документа: вместо «Технический регламент» написано «Технологический регламент».

7. Какое влияние оказало повышение температуры от 480 до 500°C в реакторах риформинга на выход газообразных продуктов реакции и работу катализатора? Какие меры могут быть предложены для преодоления негативных последствий подъема температуры, связанных с интенсификацией реакций крекинга углеводородного сырья и дезактивацией катализатора?

8. Приведенная диссертантом на с. 87 формализованная схема превращений углеводородов сырья риформинга при повышении температуры процесса отличается от общепринятой?

9. Почему суммарное содержание углеводородов, определенное хроматографическим методом, представленное в таблицах на с. 97, 99, 100 и 103, отличается от 100%, причем величина отклонения достигает почти 3% (таблица 3.25, с. 97)?

10. Почему для определения влияния антиокислительной присадки Агидол-1 на изменение структурно-группового углеводородного состава бензина в процессе хранения не был параллельно выполнен опыт с бензином без присадки?

11. Ссылка [184] в Списке литературы не соответствует правилам оформления.

12. Текст диссертационной работы написан довольно грамотно, но есть пунктуационные ошибки, опечатки и несогласованные фразы, например, «изучение трансформация антиокислительных присадок» (с. 6), «серистых соединения» (с. 13), «повысить глубину переработке» (с. 23), «исследования направлено» (с. 26), «определением широко разнообразия» (с. 27), «используют кислородсодержащих добавок» (с. 29), «свойства обоих фракций» (с. 29), «в бензельном кольце» (с. 30), «окислений бензин» (с. 30), «рад недостатков» (с. 33), «на регенирацию» (с. 33), «при адсорбционных процессов» (с. 33), «метисилоксановой» (с. 37), «оснащенным лампом» (с. 38), «данные по бензина» (с. 69), «базово топливо» (с. 76), «чем для с индивидуальных оксигенатов» (с. 155) и др.

Приведенные замечания не носят принципиального характера, не ставят под сомнение результаты и выводы диссертации и не влияют на положительную оценку выполненной работы.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней. В работе получен и проанализирован большой объем экспериментального материала. Тема диссертационной работы актуальна и имеет большую научную и практическую значимость. Цель, поставленная автором работы, достигнута. Выводы диссертационного исследования обоснованы, достоверны и являются новыми. Диссертационная работа посвящена решению важной научно-технической задачи – разработке и изучению свойств новых многофункциональных компонентов и присадок для расширения сырьевой базы производства и улучшения эксплуатационных характеристик высокооктановых бензинов. Полученные результаты не только углубляют фундаментальные знания о строении и механизмах действия компонентов и присадок, входящих в состав автомобильных бензинов, но и имеют большое практическое значение для отечественной нефтеперерабатывающей промышленности.

Диссертация «Многофункциональные компоненты и присадки к высокооктановым автомобильным бензинам» является законченной научно-квалификационной работой, которая может иметь продолжение, обусловленное постоянно возрастающей потребностью в высококачественных автомобильных бензинах. По своей актуальности, новизне, степени обоснованности научных положений, выводов и практических рекомендаций, методическому и научному уровню диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842.

Автор диссертационной работы, Ковалева Екатерина Борисовна, по важности решенных научных задач и по уровню проведения исследований достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.12 – Нефтехимия.

Я, Величкина Людмила Михайловна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент: _____

Величкина Людмила Михайловна

Величкина Людмила Михайловна
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4
тел. раб. (3822)491-335,
e-mail: mps@ipc.tsc.ru
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии нефти
СО РАН (ИХН СО РАН)
Заведующая лабораторией каталитической
переработки легких углеводородов
Кандидат химических наук
(специальность 02.00.13 – Нефтехимия)
Доцент
(специальность 02.00.13 – Нефтехимия)

Дата составления отзыва 29 апреля 2025 г.

Подпись Величкиной Л.М. заверяю
Ученый секретарь ИХН СО РАН
кандидат химических наук

Степанов А.А.

