

В диссертационный совет 02.6.013.95
при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

**на диссертационную работу Лупачева Егора Владимировича
«Хеморектификационные процессы получения и очистки фторорганических эфиров,
спиртов и кислот в аппаратах периодического действия»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий**

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Лупачева Е.В. посвящена актуальному направлению современной химической технологии – разработке новых совмещенных процессов реакционной дистилляции (хеморектификации) и экстрактивной дистилляции. В представленной работе эти процессы положены в основу технологий получения и очистки ряда фторорганических соединений. Получен большой объем физико-химических данных для рассматриваемых систем фторорганических соединений, в том числе данные по кинетике химических реакций и фазовому равновесию жидкость – пар. В лабораторном масштабе реализованы предложенные технологии получения бромдифторуксусной кислоты, метилового и этилового эфиров трифторуксусной кислоты и очистки 2,2,2-трифторэтанола. В целом, работа является исследованием, основанном на значительном объеме экспериментальных данных и современных методах математического моделирования.

Актуальность работы определяется потребностью в создании новых ресурсосберегающих технологий получения и очистки фторорганических соединений. При создании новых и модернизации существующих химических производств все большее внимание уделяется задачам повышения глубины переработки сырья, обеспечения минимизации отходов и сокращения капитальных затрат. Одним из способов решения этих задач может стать использование совмещенных процессов. Совмещенные процессы обеспечивают проведение двух и более технологических операций одновременно в одном аппарате. Такой подход позволяет снижать энергозатраты за счет использования тепла химических реакций, снимать термодинамические ограничения при

разделении смеси за счет ликвидации азеотропов, увеличивать селективность и выход по целевому продукту, а также снижать металлоемкость оборудования. Все это позволяет добиваться большей эффективности процессов разделения, глубины конверсии сырья. В то же время, применение совмещенных процессов в области технологии фторорганических веществ на сегодняшний день ограничено, во многом ввиду недостатка физико-химических данных, необходимых для организации таких процессов. Таким образом, актуальность диссертационной работы Лупачева Е.В. становится очевидной. В ней решены задачи получения необходимых физико-химических данных и показана принципиальная возможность применения процессов хеморектификации и экстрактивной дистилляции для получения и очистки бромдифторуксусной кислоты, метилового и этилового эфиров трифторуксусной кислоты и 2,2,2-трифторэтанола. В результате получен большой объем оригинальных результатов, подтверждающих новизну диссертационного исследования.

Основное содержание работы

Диссертационная работа Лупачева Е.В. состоит из введения, 4-х глав, основных результатов и выводов, списка используемых источников и списка работ, опубликованных по теме диссертации. Диссертация изложена на 157 страницах, проиллюстрирована 46 рисунками. Список используемых источников включает 252 пункта.

Во введении обосновывается актуальность темы, указывается научная новизна и практическая значимость, формулируются цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор (Глава 1) состоит из четырех частей. Первая посвящена реакционной дистилляции. Подробно рассмотрены основные принципы разработки и организации подобных процессов, а также их преимущества. Приведен обзор современной области применения процессов реакционной дистилляции. Во второй дан обзор промышленным методам получения и области применения фторорганических соединений (ФОС) в целом и рассматриваемым в диссертационной работе в частности. Намечены возможные пути совершенствования существующих методов получения ФОС основанные на внедрении реакционно-дистилляционных процессов. Третья часть посвящена проблеме выбора твердофазного катализатора для процесса получения бромдифторуксусной кислоты. В четвертой – рассмотрены области возможного применения эфиров трифторуксусной кислоты, дополнительных продуктов процесса получения бромдифторуксусной кислоты по предложенному методу, а именно

использование их как сырья для производства 2,2,2-трифторэтанола. Рассмотрены возможные пути интенсификации процесса очистки 2,2,2-трифторэтанола.

Во второй главе изложены результаты экспериментальных исследований химической кинетики реакций переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой. Исследования проводились для случаев гомогенного и гетерогенного катализа. В первом случае в качестве катализатора использовали серную кислоту во втором – твердофазный катализатор Amberlyst 35. Рассматриваемые реакции изучены в широком диапазоне температур и концентраций катализатора. Получено математическое описание кинетики реакций, определены основные параметры реакций – константы химического равновесия и константы скоростей.

Третья глава состоит из трех частей. Первая посвящена изучению фазового равновесия жидкость – пар в четырехкомпонентных реакционных системах, образующихся при переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой. В этой части приведен большой массив экспериментальных данных по фазовому равновесию бинарных составляющих рассматриваемых четырехкомпонентных систем и результаты их математического описания с использованием моделей локальных составов. С помощью полученных моделей и данных о химическом равновесии реакций построены концентрационные симплексы четырехкомпонентных реакционных систем. Проведен их анализ, выявлены ограничения на реакционно-ректификационный процесс переэтерификации этилового эфира бромдифторуксусной кислоты, обусловленные предельным составом продуктовых потоков в одной из областей дистилляции. Во второй части изложены результаты изучения фазового равновесия жидкость – пар в системах типа 2,2,2-трифторэтанол – нефторированный спирт – вода. В результате экспериментальных исследований и моделирования были получены концентрационные симплексы трех систем, в которых нефторированным спиртом являлись метанол, этанол и изопропанол. Проведен анализ полученных диаграмм и предложены потенциально перспективные методы выделения 2,2,2-трифторэтанола из этих систем. В третьей части приведено исследования влияния ряда разделяющих агентов на относительную летучесть в азеотропной системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. Подобран потенциально перспективный разделяющий агент для процесса разделения смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол методом экстрактивной дистилляции.

Четвертая глава состоит из двух частей. Первая часть посвящена изучению реакционно-ректификационного процесса получения бромдифторуксусной кислоты и реализации этого процесса на установке периодического действия в лабораторном масштабе. Результаты экспериментов показывают принципиальную возможность получения бромдифторуксусной кислоты предложенным методом и демонстрируют значительные преимущества совмещенного процесса по сравнению с традиционным. Так, удалось добиться повышения выхода по продукту в 1,5 раза и сократить число аппаратов технологической схемы с 4 до 1. Во второй части представлены результаты экспериментальной реализации процесса разделения азеотропной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол методом экстрактивной дистилляции с использованием N-метилпирролидона в качестве разделяющего агента на колонне экстрактивной дистилляции периодического действия. Показана возможность получения 2,2,2-трифторэтанола и изопропанола чистотой более 0.99 мол.д.

Научная новизна диссертации

1. Экспериментально показана возможность получения бромдифторуксусной кислоты из ее метилового и этилового эфиров в условиях совмещенного процесса хеморектификации (реакционной ректификации).
2. Изучены температурные зависимости констант скорости реакций переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой в присутствии жидкого катализатора – серной кислоты, а также твердофазного катализатора – Амберлист 35 WET. Установлено, что полученные зависимости хорошо описываются уравнением Аррениуса. Показано, что кинетика химического превращения соответствует реакциям второго порядка, как в случае использования жидкого, так и твердофазного катализатора.
3. Получены изобарические данные о фазовом равновесии систем, образующихся в ректификационной колонне при синтезе бромдифторуксусной кислоты, метилового и этилового эфиров трифторуксусной кислоты, а также при очистке 2,2,2-трифторэтанола. На основании полученных данных с помощью уравнений NRTL и Wilson построены модели концентрационных симплексов парожидкостного равновесия исследуемых систем: метиловый эфир бромдифторуксусной кислоты ($\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$) – трифторуксусная кислота (CF_3COOH) – метиловый эфир трифторуксусной кислоты ($\text{CF}_3\text{COOCH}_3$) – бромдифторуксусная кислота (BrCF_2COOH); этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты ($\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) – трифторуксусная кислота (CF_3COOH) – этиловый эфир трифторуксусной кислоты ($\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) – бромдифторуксусная кислота

(BrCF₂COOH); метанол (CH₃OH) – 2,2,2-трифторэтанол (CF₃CH₂OH) – вода (H₂O); 2,2,2-трифторэтанол (CF₃CH₂OH) – этанол (CH₃CH₂OH) – вода (H₂O); 2,2,2-трифторэтанол (CF₃CH₂OH) – изопропанол (CH₃CHOHCH₃) – вода (H₂O).

4. Исследовано влияние ряда разделяющих агентов (сульфолана, диметилсульфоксида, N-метилпирролидона) на фазовое равновесие жидкость-пар в азеотропной системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. Показано, что использование рассмотренных разделяющих агентов позволяет снять термодинамическое ограничение, накладываемое азеотропом на разделение смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. С помощью уравнений NRTL и Wilson построены модели парожидкостного равновесия, описывающие влияние разделяющих агентов на относительную летучесть компонентов разделяемой смеси.

Практическая значимость полученных автором результатов

1. Разработана технологическая схема получения бромдифторуксусной кислоты из ее эфиров, основанная на процессе хеморектификации. Использование этой схемы позволило достичь выхода бромдифторуксусной кислоты 87,6% по кубовому продукту с чистотой не менее 97,0 мол. %, что в 1,5 раза превышает выход по традиционной технологии. Сокращено количество стадий процесса с 5 до 1, а число аппаратов технологической схемы – с 4 до 1. Уменьшено количество вспомогательных реагентов и получен дополнительный товарный продукт в виде эфиров трифторуксусной кислоты заданной чистоты (99,0 мол. % и более).

2. Предложена технологическая схема разделения азеотропной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол на основе процесса экстрактивной дистилляции с использованием N-метилпирролидона в качестве разделяющего агента. Такая схема позволяет получить изопропанол и 2,2,2-трифторэтанол чистотой 99,9 мол % в одну стадию на одном аппарате без химических превращений и агрессивных вспомогательных реагентов.

Замечания и рекомендации

1) С. 55-56 – методика определения давления насыщенных паров. По тексту диссертации не понятно, почему для эфиров бромдифторуксусной кислоты методика отличается от методики для бромдифторуксусной кислоты, и как задавали температуру для эфиров.

2) С. 43. Не указана оценка погрешности экспериментальных значений предэкспоненциального множителя и энергии активации в уравнении (2.6) (формула (6) в автореферате). То же касается значений параметров для уравнений (2.7), (3.3), (3.8), (3.9), (3.10).

3) Часть данных, приведенных в таблицах в главе 2, и использованных для получения параметров уравнения (2.6), следовало бы представить в форме графиков, с оценкой степени достоверности полученной аппроксимации.

- 4) В главе 4 было бы уместным наряду с представлением результатов проведенных исследований процесса каталитической дистилляции при получении бромдифторуксусной кислоты переэтерификацией ее эфиров, дать сопоставительную оценку кинетических характеристик процессов - массообменных и реакционных, не ограничиваясь констатацией на с. 114 того, что массообмен является лимитирующей стадией. Здесь же представляет интерес значение критерия Дамкёлера, которое обсуждалось во введении.
- 5) В диссертации выполнено сравнение предложенных совмещенных процессов с традиционными по следующим параметрам: конверсия реагентов, выход бромдифторуксусной кислоты, а также чистота дополнительного товарного продукта – этилового эфира трифторуксусной кислоты. С практической точки зрения было бы целесообразно сравнить энергию, потребляемую в традиционном и предлагаемом процессах, а также выполнить хотя бы приближенную технико-экономическую оценку двух технологий – традиционной и предлагаемой в диссертации.
- 6) Редакционные замечания. Подписи к рисункам 3.3 и 3.4 перенесены на следующую за рисунком страницу. Короткие таблицы 3.4, 3.19, 3.31, 3.40 растянулись на две страницы, что затрудняет восприятие информации в них. В табл. 2.1 не указана концентрация катализатора – серной кислоты.
- 7) В работе встречаются немногочисленные опечатки, синтаксические и стилистические неточности, но они не имеют тотального характера. В предложении на с. 50 «Если катализатор загружается ...» пропущена запятая после слова «кислоты», в результате чего смысл предложения изменился. На с. 6 автореферата при описании достоверности полученных результатов имелась в виду, вероятно, не воспроизводимость, а повторяемость. На с. 25 диссертации слово «кипучесть», отражающее температуру кипения, является, по-видимому, жаргоном.

Заключение

Таким образом, диссертация Лупачева Е.В. на тему: «Хеморектификационные процессы получения и очистки фторорганических эфиров, спиртов и кислот в аппаратах периодического действия» обладает научной новизной, практической значимостью, является самостоятельной и завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача разработки физико-химических основ процессов получения и очистки фторорганических эфиров, спиртов и кислот, основанных на методах хеморектификации и экстрактивной дистилляции.

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы. В целом можно сделать вывод о том, что в диссертации Лупачева Е.В. разработаны основы ресурсосберегающих технологий получения и очистки фторорганических эфиров, спиртов и кислот, и в лабораторном масштабе реализованы

процессы получения бромдифторуксусной кислоты и эфиров трифторуксусной кислоты, основанные на процессе реакционной дистилляции, а также процесс очистки 2,2,2-трифторэтанола, основанный на процессе экстрактивной дистилляции.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах, включенных в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus, и представлены в докладах на всероссийских и международных конференциях. Автореферат диссертации достоверно отражает основное содержание работы. В целом, по актуальности, научной новизне, объему материала, достоверности результатов и качеству их обсуждения представленная работа полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (ред. от 11.09.2021 г.) и п.п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор диссертации, Лупачев Егор Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.13. «Процессы и аппараты химических технологий».

Официальный оппонент

11.02.2022

Р.Ш. Абиев

Р.Ш. Абиев

Абиев Руфат Шовкетович доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Адрес: Российская Федерация, 190013,

г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26

Телефон: +7 (812) 494-92-76

E-mail: abiev.rufat@gmail.com

Подпись *Абиев Р. Ш.*
Начальник отдела кадров *Т. Ю. Прохорова*



Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Лупачева Егора Владимировича на тему:
«Хеморектификационные процессы получения и очистки фторорганических
эфиров, спиртов и кислот в аппаратах периодического действия»
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Фамилия Имя Отчество оппонента	Абиев Руфат Шовкетович
Шифр и наименование специальности, по которой защищается диссертация	2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
Ученая степень и отрасль наук	Доктор технических наук
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
Подразделение	кафедра оптимизации химической и биотехнологической аппаратуры
Занимаемая должность	заведующий кафедрой
Почтовый индекс, адрес	190013, Санкт-Петербург Московский просп., 26
Телефон	+7(812)494-92-76, +7(981) 131 22 78
Адрес электронной почты	abiev.rufat@gmail.com
<i>Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):</i>	<p>1. Mass transfer intensification of 2-methyl-5-nitrotetrazole synthesis in two-phase liquid–liquid Taylor flow in microreactor / R. S. Abiev, S. D. Svetlov, Y. N. Pavlyukova [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2019. – Vol. 144. – P. 444-458. – DOI 10.1016/j.cherd.2019.01.033.</p> <p>2. Mass transfer characteristics and concentration field evolution for gas-liquid Taylor flow in milli channels / R. S. Abiev, C. Butler, E. Cid [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2019. – Vol. 207. – P. 1331-1340. – DOI 10.1016/j.ces.2019.07.046.</p> <p>3. Интенсификация процессов массопереноса при проведении химической реакции в многофазных системах с использованием метода резонансного пульсационного перемешивания / Р. Ш.</p>

Абиев, М. З. Вдовец, Н. Д. Ромащенко, А. В. Масликов // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – № 10. – С. 1309-1319. – DOI 10.1134/S0044461819100104.

4. Simultaneous Detection of Hydrodynamics, Mass Transfer and Reaction Rates in a Three-Phase Microreactor / S. Haase, T. Bauer, G. Hilpmann [et al.] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Vol. 54. No 1. P. 48-63. – DOI 10.1134/S0040579520010091.

5. Gas-liquid and gas-liquid-solid mass transfer model for Taylor flow in micro (milli) channels: A theoretical approach and experimental proof / R.Sh. Abiev // Chemical Engineering Journal Advances 4. 2020

6. Abiev, R. S. Process intensification in chemical engineering: General trends and Russian contribution / R. S. Abiev // Reviews in Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 37. – No 1. – P. 69-97. – DOI 10.1515/revce-2018-0040.

Заведующий кафедрой оптимизации
химической и биотехнологической
аппаратуры СПбГТИ (ТУ),
доктор технических наук, профессор

Р.Ш. Абиев

Подпись Р. Ш.

Начальник Т. Ю. Крохово.