

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.

Совмещенные процессы в целом и хеморектификация (реакционная дистилляция) как их частный случай хорошо зарекомендовали себя за последние три десятилетия своего активного внедрения в промышленность. Их применение позволяет снижать энергозатраты за счет использования тепла химических реакций, снимать термодинамические ограничения при разделении смеси за счет ликвидации азеотропов, увеличивать селективность и выход целевого продукта, а также снижать металлоемкость оборудования и т.д. На реальных промышленных примерах не раз демонстрировалось кратное снижение затрат на производство при замене традиционных технологических схем на схемы использующие совмещенные процессы. Однако организация совмещенного процесса требует обширных физико-химических сведений об участвующих в процессе веществах и их системах.

Следовательно, актуальность диссертационной работы Лупачева Е.В., посвященной разработке основанных на процессах хеморектификации и экстрактивной дистилляции технологий получения дорогостоящих фторорганических соединений, становится очевидной. В рамках работы получены необходимые физико-химические данные 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, а также их преимущества по сравнению с традиционными технологиями.

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 работы, определены объекты исследования, сформулирована цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор (Глава 1) включает в себя рассмотрение основных принципов разработки и организации процессов реакционной дистилляции на ряде практических примеров при производстве метилтретбутилового эфира из метанола и изобутилена, производстве метилацетилена, альдольной конденсации ацетона и др. Проведен обзор современного положения реакционной дистилляции в науке и промышленности. Показано преимущество использования реакционной дистилляции по сравнению с традиционными технологиями процессов. Рассмотрены промышленные методы получения и области применения фторорганических соединений (ФОС) в целом и рассматриваемых в диссертационной работе эфиров, спиртов и кислот в частности. Намечены возможные пути совершенствования методов получения бромдифторуксусной кислоты, основанные на внедрении реакционно-дистилляционных процессов и очистки 2,2,2-трифторэтанола методом экстрактивной дистилляции. Определена проблема выбора твердофазного кислотного катализатора для процесса получения бромдифторуксусной кислоты.

Во второй главе приведены результаты экспериментальных исследований химического равновесия и кинетики реакций переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой. Эксперименты проводились в диапазоне температур 50-80 °С в реакторе с мешалкой, объемом 1 л при использовании гомогенного катализатора (серная кислота) и объемом загрузки 100 см³ при использовании твердофазного кислотного катализатора (Амберлист 35). Показано, что скорость реакции описывается кинетическим уравнением второго порядка при первом порядке для каждого компонента реакции. Оценены по экспериментальным данным константы химического равновесия и константы скоростей реакций. Получены зависимости констант скоростей реакций от температуры при проведении процесса в присутствии жидкого катализатора – серной кислоты и гетерогенного катализатора Амберлист 35. Показано, что при температурах 50 °С более эффективным катализатором является серная кислота, а при более высоких температурах разница в эффективности уменьшается и может быть использован гетерогенный катализатор Амберлист 35 WET.

Третья глава посвящена изучению фазового равновесия жидкость – пар в системах, образующихся при переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой, получении и очистке 2,2,2-трифторэтанола. В этой части приведен большой массив экспериментальных данных по фазовому равновесию рассматриваемых систем и результаты их математического описания с использованием моделей локальных составов. Приведены полученные концентрационные симплексы систем, образующихся при переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой и получении и очистке 2,2,2-трифторэтанола. Выявлены

ограничения на реакционно-ректификационный процесс перэтерификации этилового эфира бромдифторуксусной кислоты, обусловленные предельным составом продуктовых потоков в одной из областей дистилляции, предложены потенциально перспективные методы выделения 2,2,2-трифторэтанола из этих систем, приведено исследование влияния ряда разделяющих агентов (РА) на относительную летучесть в азеотропной системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. Подобран потенциально перспективный РА для процесса разделения смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол методом экстрактивной дистилляции.

Четвертая глава посвящена изучению реакционно-ректификационного процесса получения бромдифторуксусной кислоты и процесса очистки 2,2,2-трифторэтанола методом экстрактивной дистилляции, а также реализации этих процессов на лабораторных установках. Результаты экспериментов показали:

1. Принципиальную возможность получения бромдифторуксусной кислоты предложенным методом, преимущества совмещенного процесса по сравнению с традиционным, а именно повышение выхода продукта (бромдифторуксусной кислоты) в 1,5 раза при сокращении числа аппаратов технологической схемы с 4 до 1 и сокращении количества стадий процесса с 5 до 1.

2. Принципиальную возможность реализации процесса разделения азеотропной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол методом экстрактивной дистилляции с использованием N-метилпирролидона в качестве РА на колонне экстрактивной дистилляции; возможность получения 2,2,2-трифторэтанола и изопропанола чистотой более 0.99 мол.д.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах включенных в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus и представлены в 12 докладах на всероссийских и международных конференциях. Автореферат диссертации достоверно отражает основное содержание работы.

Диссертационная работа Лупачева Егора Владимировича оценивается как научно-квалификационная работа, в которой содержатся научно обоснованные результаты, вносящие заметный вклад в развитие химической технологии. По тематике, предмету и методам исследования диссертация соответствует специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (отрасль наук – химические).

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 создания физико-химических основ процессов получения и очистки фторорганических эфиров, спиртов и кислот, основанных на методах хеморектификации и экстрактивной дистилляции.

По диссертационной работе можно сделать ряд замечаний:

- 1) Из текста диссертации неясно проводились ли исследования дезактивации катализатора Amberlyst 35.
- 2) Не приведены данные по точности проводимых экспериментов при использовании гомогенного и гетерогенного катализаторов в реакциях переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой.
- 3) Диссертационная работа содержит незначительное количество опечаток (на стр.7 и стр. 24)

Сделанные замечания не носят принципиального характера и служат пожеланием автору для дальнейшего успешного продолжения данной работы. В целом диссертационная работа выполнена на высоком теоретическом и практическом уровне и характеризуется важными научно-техническими результатами, которые могут быть использованы при промышленной реализации предложенных технологий процессов.

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 законченной научной работой и полностью соответствует требованиям пп. 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 пп. 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.

Официальный оппонент

д.т.н.

7.02.22

Е.В. Писаренко

Подпись Е. В. Писаренко заверяю

Ученый Секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева

Н. К. Калинина

Писаренко Елена Витальевна, доктор технических наук, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева

125047, Москва, Миусская пл. 9

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	Писаренко Елена Витальевна
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	доцент
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
Подразделение	Кафедра кибернетики химико-технологических процессов
Занимаемая должность	профессор
Почтовый индекс, адрес	125047, Москва, Миусская пл. 9
Телефон	8(926)615-53-65
Адрес электронной почты	episar@muctr.ru
<i>Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):</i>	<p>1. Писаренко, Е. В. Оптимизация процесса очистки этилена в этан-этиленовой фракции пирогаза / Е. В. Писаренко, А. А. Мазуренко, В. Н. Писаренко // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 4(173). – С. 80-81.</p> <p>2. Писаренко Е.В. Моделирование каталитического процесса изомеризации циклогексана в метилциклогексан / Е.В. Писаренко, В.Н. Писаренко, А.Б. Пономарев // Теоретические основы химической технологии – 2017. – Т.51. - №2. – С. 189-198. – DOI 10.7868/S0040357117020075</p> <p>3. Писаренко Е.В. Исследование реакции циклогексана в метилциклогексан / Е.В. Писаренко, А.Б. Пономарев, А.Ф. Абрамов // Успехи химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. - №1(182). – С.54-55.</p> <p>4. Писаренко, Е. В. Анализ и моделирование процесса гидроизомеризации н-гексана / Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, В. Н. Писаренко // Теоретические основы</p>

химической технологии. – 2018. – Т. 52. – № 1. – С. 26-37. – DOI 10.7868/S0040357118010037.

5. Кинетическая модель реакции неокислительного дегидрирования пропана на цеолитах типа ZSM-5 / Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, В. Е. Вахмистров, А. А. Домбровский // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 1(197). – С. 18-19.

6. Писаренко, Е. В. Разработка кинетической модели реакции гидроизомеризации н-пентана в 2-метилбутан на Pd -содержащих цеолитах типа MOR / Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, Н. А. Левчук // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 1(197). – С. 29-30.

7. Писаренко, Е. В. Исследование кинетики реакции гидроизомеризации н-гексана на цеолитах / Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, В. А. Черемисин // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 1(197). – С. 57-58.

8. Писаренко, Е. В. Моделирование процесса гидроизомеризации н-пентана в 2-метилбутан на палладийсодержащем морденитном катализаторе / Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, В. Н. Писаренко // Теоретические основы химической технологии. – 2018. – Т. 52. – № 4. – С. 442-451. – DOI 10.1134/S004035711804005X.

9. Писаренко, Е. В. Моделирование процесса гидроизомеризации н-пентана на палладийсодержащем цеолитном катализаторе типа ЦВМ / Е. В. Писаренко, В. Н. Писаренко // Теоретические основы химической технологии. – 2019. – Т. 53. – № 5. – С. 500-509. – DOI 10.1134/S0040357119050099.

10. Писаренко Е.В. Процесс получения пропилена на высокоэффективных нанокатализаторах на основе модифицированных цеолитов типа MFI / Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, М. В. Шостаковский, А. А. Шевченко // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 3(226). – С. 89-91.

11. Писаренко, Е. В. Исследование реакции

селективного гидрирования
метилацетилена в метилацетилен-
пропиленовых смесях на
модифицированных палладий-оксидных
нанокатализаторах / Е. В. Писаренко, А. Б.
Пономарев, В. Н. Писаренко //
Теоретические основы химической
технологии. – 2021. – Т. 55. – № 3. – С. 309-
318. – DOI 10.31857/S0040357121030179.

12. Писаренко Е.В. Моделирование
процесса дегидрирования пропана в
пропилен в зерне модифицированного
цеолитсодержащего катализатора / Е. В.
Писаренко, А. Б. Пономарев, М. В.
Шостаковский, А. А. Шевченко // Успехи в
химии и химической технологии. – 2021. –
Т. 35. – № 3(238). – С. 62-64.

13. Modeling of highly selective process of
ethylene production from ethane-ethylene
fractions of pyrolysis gasses / E. V. Pisarenko,
A. A. Ilinova, N. A. Mamchenkov [et al.] //
23rd International Congress of Chemical and
Process Engineering, CHISA 2018 and 21st
Conference on Process Integration, Modelling
and Optimisation for Energy Saving and
Pollution Reduction, PRES 2018 : 23, Prague,
25–29 августа 2018 года. – Prague, 2018. – P.
85-86.

14. The development of high precision kinetic
model of n-pentane hydroisomerization
reaction / E. V. Pisarenko, V. A. Cheremisin,
N. A. Mamchenkov, A. B. Ponomarev // 23rd
International Congress of Chemical and
Process Engineering, CHISA 2018 and 21st
Conference on Process Integration, Modelling
and Optimisation for Energy Saving and
Pollution Reduction, PRES 2018 : 23, Prague,
25–29 августа 2018 года. – Prague, 2018. – P.
92-93.

Профессор кафедры кибернетики
химико-технологических процессов
РХТУ им. Д.И. Менделеева
доктор технических наук

Подпись Е. В. Писаренко заверяю

Ученый Секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



Е.В. Писаренко

Н. К. Калинина