

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и инновациям
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
д.т.н., чл.-кор. АН РТ


А.Ю. Копылов
15 апреля 2022



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 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.

Диссертационная работа Лупачева Е.В. посвящена разработке новых совмещенных процессов реакционной и экстрактивной дистилляции для получения и очистки ряда фторорганических соединений. В ходе выполнения работы получен большой объем физико-химических данных по кинетике химических реакций и фазовому равновесию жидкость – пар. В лабораторном масштабе реализован процесс получения бромдифторуксусной кислоты, метилового и этилового эфиров трифторуксусной кислоты методом хеморектификации и очистки 2,2,2-трифторэтанол методом экстрактивной дистилляции.

Актуальность работы

Высокая стоимость фторорганических соединений и растущий спрос вызывают потребность в совершенствовании существующих и создании новых ресурсоэффективных технологий их получения и очистки. Существенного повышения эффективности химических производств зачастую удается добиться путем внедрения совмещенных процессов. Такие процессы позволяют снижать энергозатраты, снимать термодинамические и кинетические ограничения на разделение и глубину протекания реакций, увеличивать селективность и выход по целевому продукту, а также уменьшать число технологических аппаратов и стадий. Однако организация совмещенных процессов требует обширной физико-химической информации об участвующих в процессе

веществах и их системах. Исходя из выше изложенного, актуальность диссертационной работы Лупачева Е.В. становится очевидной. В ней решены задачи получения необходимых физико-химических данных и реализованы в лабораторном масштабе процессы хеморектификации экстрактивной дистилляции для получения и очистки бромдифторуксусной кислоты, метилового и этилового эфиров трифторуксусной кислоты и 2,2,2-трифторэтанола. Получен большой объем оригинальных результатов, подтверждающих новизну диссертационного исследования.

Цель работы состоит в создании новой энерго- и ресурсосберегающей технологии фторорганических эфиров, спиртов и кислот, основанной на использовании каталитической и экстрактивной дистилляции в установках периодического действия.

В качестве **задач исследования** предложены:

1. Изучить равновесие и кинетику химических реакций, протекающих в аппарате.
2. Изучить фазовое равновесие систем, включающих фторорганические эфиры, спирты и кислоты.
3. Исследовать кинетику процесса каталитической дистилляции в колонне периодического действия.
4. На основе полученных физико-химических данных построить модель процесса, описывающую одновременное протекание химической реакции и разделения путем ректификации.
5. Разработать технологические схемы получения и очистки фторорганических эфиров, спиртов и кислот основанные на процессах каталитической и экстрактивной дистилляции.

Научная новизна и теоретическая значимость.

1. Экспериментально показана возможность получения бромдифторуксусной кислоты из ее метилового и этилового эфиров в условиях совмещенного процесса хеморектификации.
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.

4. Исследовано влияние ряда разделяющих агентов (РА) (сульфолана, диметилсульфоксида, N-метилпирролидона) на фазовое равновесие жидкость-пар в азеотропной системе 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол. Показано, что использование рассмотренных РА 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 РА на относительную летучесть компонентов разделяемой смеси.

Практическая значимость работы.

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. Было сокращено количество стадий процесса с 5 до 1 и 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.

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

В литературном обзоре (Глава 1) Рассмотрены основные принципы разработки и организации хеморектификационных процессов, их преимущества и недостатки. Дан обзор современной области применения процессов реакционной дистилляции. Рассмотрены промышленные методы получения и области применения фторорганических соединений (ФОС) и бромдифторуксусной кислоты в частности. Предложены потенциально перспективные пути совершенствования методов получения и очистки рассматриваемых в работе ФОС, основанные на процессах реакционной и экстрактивной дистилляции. Обозначена проблема выбора твердофазного катализатора для процесса получения бромдифторуксусной кислоты. Найден потенциально перспективный катализатор Амберлист 35. Рассмотрена возможность применения эфиров трифторуксусной кислоты – дополнительных продуктов процесса переэтерификации бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой, как сырья для производства 2,2,2-трифторэтанола. Рассмотрены возможные пути интенсификации процесса очистки 2,2,2-трифторэтанола.

Вторая глава посвящена экспериментальным исследованиям химической кинетики реакций переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой. Изучены температурные зависимости скорости реакций, влияние катализаторов: гомогенного – серной кислоты, и гетерогенного – Амберлист 35. Предложено математическое описание кинетики реакций, определены основные параметры реакций: константы химического равновесия и константы скоростей.

Третья глава посвящена изучению фазового равновесия жидкость – пар в четырехкомпонентных реакционных системах: 1. образующихся при переэтерификации эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой; 2. в системах типа 2,2,2-трифторэтанол – нефторированный спирт – вода; 3. в системах 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол – разделяющий агент (РА). В этой части приведен большой массив экспериментальных данных по фазовому равновесию систем и результаты их математического описания с использованием моделей локальных составов. С помощью полученных моделей и данных о химическом равновесии реакций построены концентрационные симплексы исследуемых систем, проведен их анализ, выявлены ограничения на процессы получения и разделения целевых компонентов. Подобран

потенциально перспективный РА для процесса разделения смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол методом экстрактивной дистилляции.

Четвертая глава посвящена реализации процессов получения бромдифторуксусной кислоты методом хеморектификации и очистки 2,2,2-трифторэтанола методом экстрактивной дистилляции на установках периодического действия. Результаты экспериментов показывают принципиальную возможность получения бромдифторуксусной кислоты предложенным методом и демонстрируют значительные преимущества процесса хеморектификации по сравнению с традиционной технологией. Выход по продукту удалось увеличить в 1,5 раза, а число аппаратов и сократить с 4 до 1. Результаты экспериментальной реализации процесса разделения азеотропной смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол методом экстрактивной дистилляции с использованием N-метилпирролидона в качестве показали возможность получения 2,2,2-трифторэтанола и изопропанола чистотой более 0.99 мол.д.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты, полученные в диссертационной работе, имеют высокий потенциал для дальнейшего использования в организациях, занимающихся изучением, расчетом и проектированием процессов специальных видов процессов ректификации (совмещенных, экстрактивных. Сюда относятся как вузы химико-технологического профиля (РХТУ им. Д.И. Менделеева, МПУ, МИРЭА – Российский технологический университет, СПбГТИ(ТУ), КНИТУ и др.), так и научно-исследовательские, проектные организации.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

По теме диссертации опубликовано 17 статей и материалов конференций, из них 5 статей в журналах, индексируемых в Web of Science. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. При изучении кинетики реакций на твердофазном катализаторе Amberlyst 35 не представлен анализ влияния массопереноса на протекание химической реакции. Для того что бы полученные значения скоростей химических реакций были истинными необходимо что бы процесс химического превращения протекал в кинетической области
2. В работе отсутствует оценка точности получаемых экспериментальных данных по условиям равновесия пар-жидкость в одно и многокомпонентных системах. Эту

оценку можно было бы получить, сравнивая результаты измерений на установках рис. 3.1, 3.2 с известными проверенными данными. А так остается непонятным как как определялось, что система находится в равновесии? Чем руководствовались при выборе времени выдерживания системы в течении 30 мин?

3. Для представления результатов в работе используются разные концентрации, где то мольные, где то массовые, что затрудняет сопоставление результатов.
4. Было бы желательно сравнить экспериментальные данные, полученные на экспериментальных установках, хеморектификации и экстрактивной ректификации с результатами моделирования этих процессов. Это позволило бы объективно оценить адекватность полученных данных по кинетике химических реакций и условиям паро-жидкостного равновесия.
5. В работе достаточно скудно представлены результаты моделирования непрерывной двух колонной схемы разделения смеси 2,2,2-трифторэтанол – изопропанол.

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. В лабораторном масштабе реализованы процессы получения бромдифторуксусной кислоты и эфиров трифторуксусной кислоты основанные на процессе реакционной дистилляции и процесс очистки 2,2,2-трифторэтанола основанный на процессе экстрактивной дистилляции.

Общее 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. По тематике, предмету и методам исследования диссертация соответствует специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (отрасль наук – химические).

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.

Диссертация и автореферат Лупачева Е.В. на тему: «Хеморектификационные процессы получения и очистки фторорганических эфиров, спиртов и кислот в аппаратах периодического действия» обсуждены; отзыв рассмотрен и одобрен на совместном заседании кафедр «Процессы и аппараты химической технологии» и «Машин и аппаратов химических производств» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 1 февраля 2022 года, протокол № 7.

Профессор кафедры «Процессы и аппараты химической технологии», доцент, доктор технических наук по специальности 05.17.08

«Процессы и аппараты химических технологий»

А.Г. Мухаметзянова

ФГБОУ ВО «Казанский научно-исследовательский технологический университет»

420029, Республика Татарстан, г. Казань, улица Сибирский тракт, д. 12

E-mail: asia@kstu.ru

Тел. +7(917) 262-82-71



Подпись: *И.Ш. Харисов*

Удостоверяю.
Начальник управления кадрового и документационного обеспечения
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
И.Ш. Харисов
« 15 » 02 20 22 г.

Заведующий кафедрой «Машин и аппаратов химических производств», профессор, доктор технических наук по специальности 05.17.08

«Процессы и аппараты химической технологии»

С.И. Поникуров

ФГБОУ ВО «Казанский научно-исследовательский технологический университет»

420029, Республика Татарстан, г. Казань, улица С. Маркса, д. 68

E-mail: mahp_kstu@mail.ru

Тел. +7(917) 293-33-71



Подпись: *С.И. Поникуров*

Удостоверяю.
Начальник управления кадрового и документационного обеспечения
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
И.Ш. Харисов
« 15 » 02 20 22 г.

Сведения о ведущей организации
 по диссертационной работе Лулачева Егора Владимировича
 «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 (химические науки)

Полное название организации в соответствии с уставом и сокращенное название	Название структурного подразделения, составляющего отзыв	ФИО (полностью), ученые степени, ученые звания, должности лиц, подписывающих отзыв; Контактная информация (сайт, почтовый адрес и e-mail)	Список основных публикаций работников ведущей организации, подписывающих отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)	Кафедра «Процессы и аппараты химической технологии» Кафедра «Машины и аппараты химических производств»	Казаков Юрий Михайлович, доктор технических наук, доцент, врио ректора Сайт: http://www.kstu.ru Адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К.Маркса, 68 Тел.: +7 (843)231-42-02, E-mail: office@kstu.ru kazakov@kstu.ru	1. Klinov AV., Malygin A.V., Khairullina A.R., Dulmaev S.E., Davletbaeva I.M. Alcohol Dehydration by Extractive Distillation with Use of Aminoethers of Boric Acid / Processes. 2020. V. 8. № 11. P.1-21. 2. Davletbaeva I.M., Klinov AV., Khairullina, Malygin A.V., Dulmaev S.E., Davletbaeva A.R., Mukhametzyanov T.A. Organoboron Ionic Liquids as Extractants for Distillation Process of Binary Ethanol / Processes. 2020. V. 8. № 5. P.628. 3. Клинов А.В., Мальгин А.В., Давлетбаева И.М., Дулмаев С.Э., Хайруллина А.Р. Моделирование условий фазовых равновесий пар-жидкость водно-спиртовых растворов в присутствии азбк методом групповых составляющих UNIFAC / Математические методы в технике и технологиях – ММТТ. 2020. Т. 12-2. С.48-51. 4. Klinov A.V., Akberov R.R., Fazlyev A.R., Farakhov M.I. Experimental investigation and modeling through using the solution-diffusion concept of pervaporation dehydration of

- ethanol and isopropanol by ceramic membranes HYBSI / J. Membr. Sci. – 2017. – V. 524. – P.321-333.
5. С.И. Поникаров, А.С. Поникаров Массоперенос в каналах дифференциально-контактного центрбежного экстрактора / Химическая промышленность сегодня. – 2019. - №6. – С.42-45.
6. A.A. Nazarov, S.I. Ponikarov Testing a mathematical model of the radiative heat transfer of polyatomic gases in vacuum hydrocarbon dehydrogenation plants / Theoretical Foundation of Chemical Engineering. 2020, V. 54. №4. P. 610-623.
7. Osipov E., Telyakov E., Ponikarov S. Coupled Simulation of a Vacuum Creation System and a Rectification Column Block / Processes. 2020. V.8. №(статья) 1333.
8. Назаров А.А., Поникаров С.И. Газодинамические и теплообменные процессы в установке вакуумного дегидрирования углеводородов / ТОХТ 2019, Т53, №4, С. 416-430.
9. N.N. Ziyatdinov, I.I. Emel'yanov, Q. Chen, I.E. Grossmann< Optimal Heat Exchanger Network Synthesis by Sequential Splitting of Process Streams / Computers and Chemical Engineering. 2020. V. 142. №(статья) 107042.
10. Ryzhova A., Emelyanov I., Ziyatdinov N., Khalirakhmanov Z., Optimal Heat Integration of Large-Scale Cyber-Physical Oil Refining Systems / Studies in Systems, Decision and Control.
11. Рыжова А.А., Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И. Декомпозиционные методы оптимизации установки первичной переработки нефти / Магематические методы в технике и технологиях – ММТТ. 2019, Т. 5, С. 30-36.
12. Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriev I.S., Farakhov M.I., Salikhov I.Z., Polishuk I., Abdulgatov I.M. Measurements and modeling of the VLE properties of n-hexadecane in supercritical binary propane plus n-butane solvent / Fluid Phase Equilibria 2020, V. 510, №(статья) 112502.

13. Сагдеев А.А., Галимова А.Г., Хазипов М.Р., Гумеров Ф.М., Саримов Н.Н. математическое моделирование кинетики сверхкритической флюидной экстракционной регенерации гетерогенного катализатора / ТОХТ, 2018, Т. 52, №1, С. 45-52.

Проректор по научной работе и инновациям
ФГБОУ ВО «КНИТУ»




А.А. Сагдеев