

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 Полковниченко Андрея Владимировича
**«НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ
БИАЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМ КАК ОСНОВА ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной
специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность диссертационной работы. Процессы ректификации широко используются в различных промышленных технологиях основного органического и нефтехимического синтеза для разделения жидких смесей. Наличие азеотропов различной компонентности, а тем более наличие биазеотропии, в технологических смесях затрудняет их ректификационное разделение и приводит к сложным и энергозатратным схемам выделения целевых продуктов. Необходимой в данном случае является информация о возможных структурах диаграмм фазового равновесия и вариантах их преобразования при варьировании внешних условий, либо знание путей их направленного формирования за счет введения разделяющего агента. Такие данные позволяют определить ход разделяющих многообразий, число областей ректификации, установить предельные продуктовые составы и предложить возможные варианты повышения эффективности процесса ректификации. Таким образом, **актуальность** диссертационной работы Полковниченко А.В., посвященной исследованию закономерностей изменения топологической структуры диаграмм фазового равновесия с целью определения условий проведения процесса ректификационного разделения, обеспечивающих увеличение относительной летучести компонентов, и, как следствие, снижение энергозатрат, не вызывает сомнений.

В первой главе представлен литературный обзор, который в целом посвящен современному состоянию исследований в части анализа фазовых портретов смесей сложной физико-химической природы и организации процесса их ректификационного

разделения. Рассмотрены методы исследования фазового равновесия жидкость – пар, среди которых наибольшее внимание уделено вычислительному эксперименту с применением математических моделей, для коэффициентов активности, учитывающих неидеальное поведения жидкой и паровой фаз. Обзор включает разделы, посвященные термодинамико-топологическому анализу структур диаграмм фазового равновесия (СДФР) и теории тангенциальной азеотропии. В нем описаны имеющиеся классификации систем, содержащих биазеотропию в различных вариантах, и приведен краткий анализ литературных данных по биазеотропным смесям. Рассмотрены механизмы преобразования фазовых диаграмм, включая стадию возникновения тангенциальной азеотропии, и трансформации диаграмм различных изомногообразий. Проанализированы основные способы ректификационного разделения смесей сложной физико-химической природы, в том числе биазеотропных. Намечены возможные пути продолжения исследований в данной области. Показана необходимость расширения классификации структур диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем, а также установления закономерностей изменения их топологической структуры.

Во второй главе проведен анализ преобразования структур диаграмм фазового равновесия с образованием различных типов диаграмм биазеотропных систем через возникновение бинарных внутренних тангенциальных азеотропов. Были рассмотрены трехкомпонентные системы с потенциально возможными бинарными внутренними тангенциальными азеотропами. Всего было получено 24 термодинамически разрешенных СДФР биазеотропных трехкомпонентных систем. Установлены закономерности трансформации СДФР зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадию возникновения бинарного внутреннего тангенциального азеотропа, что позволяет определить количество областей дистилляции, установить предельные продуктовые составы в процессе ректификации смесей конкретного состава при различных значениях давления и указать необходимое направление изменения технологических параметров процесса для преобразования СДФР с целью создания наиболее благоприятных условий ректификационного разделения. Отмечается, что все проанализированные варианты преобразований СДФР жидкость–пар характеризуются тем, что структуры диаграмм зеотропных и моноазеотропных трехкомпонентных систем, принадлежащие одному классу и типу, порождают структуры диаграмм биазеотропных трехкомпонентных систем, также принадлежащие одному классу и типу.

В третьей главе для трехкомпонентных систем, не имеющих тройных азеотропов и содержащих моноазеотропные и биазеотропные бинарные составляющие проведен анализ преобразований структур диаграмм фазового равновесия путем возникновения

бинарных граничных тангенциальных азеотропов. Показано, что в рассмотренных вариантах преобразования СДФР через стадию образования бинарного граничного тангенциального азеотропа характеризуются тем, что структуры диаграмм моноазеотропных трехкомпонентных систем, принадлежащие одному классу и типу, могут трансформироваться в структуры диаграмм биазеотропных трехкомпонентных систем, принадлежащие одному классу, но различным типам; в отличие от случаев преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарного внутреннего тангенциального азеотропа. Кроме того, структуры диаграмм биазеотропных трехкомпонентных систем, принадлежащие одному и тому же классу, типу и подтипу, могут быть образованы из структур диаграмм моноазеотропных трехкомпонентных систем, принадлежащих одному классу, но различным типам. Показано, что преобразование диаграмм трехкомпонентных систем через стадию образования бинарного граничного тангенциального азеотропа типа сложный узел N_1 не приводит к изменению количества областей дистилляции, оно остается неизменным, если же происходит образование бинарного граничного тангенциального азеотропа типа сложное седло C_1 , это приводит к появлению (исчезновению) области дистилляции.

В четвертой главе определены все возможные подтипы структур диаграмм фазового равновесия исследуемых трехкомпонентных систем, в которых биазеотропия последовательно реализуется на нескольких элементах концентрационного симплекса. По результатам, изложенным в этой главе, создан атлас подтипов СДФР исследуемых биазеотропных трехкомпонентных систем, которым могут быть поставлены в соответствие как ранее обнаруженные, так и вновь найденные реальные системы. Атлас представлен в приложении.

В пятой главе представлены результаты использования направленного изменения диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем для создания принципиальных технологических схем разделения на основе ректификационных процессов. Объектами исследования были: бутилбутират – масляная кислота – нитробензол, бутилбутират – масляная кислота – γ -бутиролактон, изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат, изобутилацетат – уксусная кислота – сульфолан. Показано определяющее влияние направленного изменения диаграмм фазового равновесия жидкость – пар биазеотропных систем на повышение эффективности процессов ректификационного разделения сложных смесей.

Научная новизна работы состоит в получении и систематизации теоретических и экспериментальных данных, характеризующих преобразования фазовых диаграмм зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, в том числе диаграмм

многообразий единичных К- и α -линий в рамках одного класса структур диаграмм фазового равновесия при варьировании давления. На примере систем бутилбутират – масляная кислота – нитробензол и бутилбутират – масляная кислота – γ -бутиролактон впервые показана принципиальная возможность управления составами продуктовых потоков процесса экстрактивной ректификации за счет инверсии относительной летучести компонентов разделяемой смеси при варьировании давления. Получены новые экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в системах изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан.

К числу **наиболее значимых результатов** выполненного исследования следует отнести:

1. Новые закономерности появления бинарной биазеотропии в трехкомпонентных системах.

2. Расширение классификации структур диаграмм фазового равновесия биазеотропных трехкомпонентных систем.

3. Комплексный анализ преобразований структур диаграмм фазового равновесия, а также диаграмм единичных К- и α -линий при изменении давления. Это позволило выявить новые пути эволюции, когда трансформация диаграмм не ограничивается появлением (исчезновением) особых точек, а дополнительно включает возможные переходы диаграмм единичных К- и α -линий в рамках одной и той же структуры диаграммы фазового равновесия. Особенно данный вопрос актуален для систем, характеризующихся наличием биазеотропии, поскольку количество подтипов, в частности обусловленных разным ходом единичных К-линий, по сравнению с моноазеотропными системами резко возрастает.

4. Повышение эффективности процессов ректификации и экстрактивной ректификации за счет направленного изменения диаграмм фазового равновесия жидкость – пар биазеотропных систем.

Совокупность полученных результатов обладает прогностическими возможностями и вносит вклад в теоретические основы процессов ректификационного разделения биазеотропных смесей.

Практическую значимость имеет созданный атлас подтипов структур диаграмм фазового равновесия исследуемых в работе биазеотропных трехкомпонентных систем, которым могут быть поставлены в соответствие как ранее обнаруженные, так и вновь найденные реальные системы. Убедительно показано практическое применение теоретических результатов для решения актуальной задачи повышения эффективности процессов разделения промышленных смесей. А именно, предложена принципиальная

технологическая схема полного разделения смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат, являющейся продуктом переработки многотоннажного отхода спиртовой промышленности, включающая колонну обычной ректификации (выделение изоамилацетата) и комплекс экстрактивной ректификации с применением сульфолана (выделение изобутилацетата). Показано, что направленное изменение диаграмм фазового равновесия позволяет существенно снизить энергозатраты на выделение: изоамилацетата на 10%, изобутилацетата на 19%; на полное разделение смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат на 14.5 %.

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается тем, что они получены с использованием термодинамико-топологического анализа и фундаментальных положений теории тангенциальной азеотропии, а также с применением адекватных математических моделей для описания фазового равновесия жидкость – пар и расчета процесса ректификации.

Основное содержание диссертационной работы отражено в 13 печатных работах, в том числе: 3 статьи в журнале, входящем в международные системы цитирования Web of Science и Scopus; статья в журнале, рекомендованном ВАК для опубликования основных научных результатов диссертаций; статья в материалах научной конференции; статья в сборнике трудов; тезисы 7 докладов на российских и международных научных конференциях.

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Полковниченко А.В. можно заявить, что поставленные **задачи** выполнены, а **цель работы** достигнута. Представленные в работе **научные положения и выводы**, сформулированные в диссертации, являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Для моделирования условий фазового равновесия пар-жидкость был использован вариант 6-и параметрической модели NRTL, хотя во многих практических расчетах обычно используется 3-х параметрический вариант. Выбор более сложного варианта модели в работе не обосновывается.
2. Вопросы вызывает последовательность изложения материала, например:
 - задача определения параметров модели NRTL впервые решается в главе 2 для смеси изобутилацетат – уксусная кислота – сульфолан, однако здесь не указываются используемые метод, целевая функция, а также нет данных по

ошибкам концентраций, температур, давлений, кроме координат азеотропных точек. Однако, в главе 5 эта информация приводится;

- в главе 2 в отсутствии данных по парожидкостному равновесию для изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан параметры NRTL определены по UNIFAC расчетам. Далее в главе 5 проводится собственный эксперимент для этих смесей, по которому также определяются параметры модели NRTL. В результате в табл. 2.5 и 5.11 представлены два разных набора параметров для одних и тех же смесей;

- число компонентов в таб. 5.12, 5.13 (четыре) не соответствует описанию процесса в тексте, и на схеме 5.15 где присутствуют только три компонента. Так же в результатах, представленных в табл. 5.12, 5.13 компоненты имеют названия на разных языках (русский, английский).

3. Не обсуждается выбор метода получения недостающих данных по парожидкостному равновесию. Например, для смесей с сульфоланом это собственный эксперимент и UNIFAC расчет, для смесей с нитробензолом и γ -бутиролактоном только UNIFAC расчет.
4. Представленные в приложениях данные расчётов условий равновесия пар-жидкость по моделям NRTL и UNIFAC для трехкомпонентных смесей для различных давлений являются избыточными, и не имеют практической ценности. Учитывая современные вычислительные возможности достаточно и удобнее в практическом использовании иметь математическую модель с адекватными параметрами.
5. Не понятно обоснование выбора соотношения количества разделяющего агента к исходному питанию, например, как по рис. 5.13, где коэффициент относительной летучести существенно зависит от состава трехкомпонентной смеси, определялось соотношение 2:1 или почему при разделении бутилбутират – масляная кислота (таблица 5.2) соотношение выбиралось как 9:1 или 1:9?
6. Сравнение затрат на процессы ректификации, которые проводятся при разных давлениях только по количеству тепла в кубе не совсем корректно, так как на создание вакуума требуются дополнительные энергетические и капитальные затраты и иногда не малые.

Высказанные замечания не носят принципиального характера, и не влияют на общую положительную оценку работы, выполненной на высоком научном уровне. В связи с этим диссертационная работа Полковниченко Андрея Владимировича,

посвященная установлению закономерностей направленного изменения диаграмм фазового равновесия жидкость – пар биазеотропных систем для повышения эффективности процессов ректификационного разделения сложных смесей, безусловно, является актуальной, имеет теоретическую и практическую значимость.

Заключение

Диссертационная работа Полковниченко Андрея Владимировича «Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как основа повышения эффективности процесса ректификационного разделения» является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена задача повышения эффективности процессов ректификационного разделения азеотропных смесей и смесей близкипящих компонентов путем направленного изменения термодинамических условий в аппаратах. По объему, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа 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 Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», утвержденного Приказом директора ИОНХ РАН от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор диссертации, Полковниченко А.В., достоин присуждения степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Официальный оппонент, Клинов Александр Вячеславович, доктор технических наук, по специальностям 05.17.08– процессы и аппараты химических технологий и 01.04.14-теплофизика и теоретическая теплотехника, профессор, заведующий кафедрой «Процессы и аппараты химической технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, К. Маркса, 68 А.Р. Уразаев
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Тел.: +7 (843) 231-42-16. E-mail: office@kstu.ru. Сайт: www.kstu.ru



Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Полковниченко Андрея Владимировича
«Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как
основа повышения эффективности процесса ректификационного разделения»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Фамилия Имя Отчество оппонента	Клинов Александр Вячеславович
Шифр и наименование специальности, по которой защищается диссертация	2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
Ученая степень и отрасль наук	Доктор технических наук (05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий и 01.04.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника)
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Подразделение	Кафедра процессов и аппаратов химической технологии
Занимаемая должность	Заведующий кафедрой
Почтовый индекс, адрес	420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68
Телефон	+7 (843) 231 – 40 – 46 (Е-201)
Адрес электронной почты	alklin@kstu.ru ; KlinovAV@corp.knrtu.ru

Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):

1. Алексеев К.А., Кириченко С.М., Фазлыев А.Р., Хайруллина А.Р., Клинов А.В., Разинов А.И. Экстрактивная ректификация смеси изопропанол-вода с использованием этиленгликоля // Вестник Технологического университета. 2022. Т. 25. № 9. С. 66-70.
2. Dulmaev S.E., Davletbaeva A.R., Klinov A.V., Malygin A.V., Davletbaeva I.M. Ethanol dehydration by extractive distillation with aminoethers of boric acid // В книге: MENDELEEV 2021. Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. Saint Petersburg, 2021. С. 711.
3. Klinov A.V., Anashkin I.P., Davletbaeva I.M. Transferable potential for phase equilibrium of trialkyl borates // Journal of Molecular Liquids. 2021. Т. 339. С. 116740.
4. Клинов А.В., Малыгин А.В., Анашкин И.П., Хайруллина А.Р., Мадаминов Н.В. Экстрактивная ректификация водного раствора этанола с помощью аминоэфира борной

- кислоты // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 9. С. 61-64.
5. Klinov A.V., 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. Т. 8. № 11. С. 1-21.
 6. Klinov A.V., Malygin A.V., Khairullina A.R., Anashkin I.P., Davletbaeva A.R., Sazonov O.O., Davletbaeva I.M. Amino ethers of ortho-phosphoric acid as extragents for ethanol dehydration // ChemEngineering. 2021. Т. 5. № 4.
 7. Клинов А.В., Малыгин 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.
 8. Давлетбаева И.М., Дулмаев С.Э., Давлетбаева А.Р., Сазонов О.О., Хайруллина А.Р., Малыгин А.В., Клинов А.В. Борорганические ионные жидкости в экстрактивной дистилляции // В книге: АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ. сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, 2020. С. 171.
 9. Клинов А.В., Малыгин А.В., Хайруллина А.Р. Процессы разделения водно-спиртовых смесей с помощью экстрактивных агентов ионных жидкостей // В сборнике: Передовые инновационные разработки. Перспективы и опыт использования, проблемы внедрения в производство. Сборник научных статей по итогам восьмой международной научной конференции. 2019. С. 89-91.
 10. Аль-Хасани Б.А., Клинов А.В., Малыгин А.В. Получение товарного глицерина из отходов производства биодизеля (адсорбционная очистка) // Вестник Технологического университета. 2018. Т. 21. № 3. С. 113-117.

Официальный оппонент

«15» ноября 20



А.В. Клинов

Подпись А.В. Клинова заверяю

