



Минпромторг России
Федеральное государственное
унитарное предприятие
«Государственный научно-исследовательский
институт органической химии и технологии»
(ФГУП «ГосНИИОХТ»)

шоссе Энтузиастов, д. 23, Москва, 111024
Телефон (495) 673 75 30 Факс (495) 673 22 18
E-mail: dir@gosniiocht.ru
ОКПО 04872702, ОГРН 1027700284457
ИНН/КПП 7720074697/772001001

01.12.2022 № 2875
На № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ФГУП «ГосНИИОХТ»,
доктор технических наук

В.Б.Кондратьев

» ноября 2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного унитарного предприятия «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ») на диссертацию Полковниченко Андрея Владимировича «Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как основа повышения эффективности процесса ректификационного разделения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Анализ диссертационной работы

Актуальность работы определяется в соответствии с приоритетами научно-технологического развития Российской Федерации необходимостью создания энергосберегающих технологий, что в химических производствах может быть обеспечено разработкой и внедрением современных энергоэффективных процессов ректификации.

Известно, что ректификация является одним из основных и наиболее энергозатратных процессов химической технологии, а разделение смесей, включающих компоненты с близкой летучестью или образующих азеотропы, – сложная многоуровневая задача. Первым этапом при проектировании ректификационных процессов является термодинамико-топологический анализ (ТТА) структур диаграмм фазового равновесия (СДФР). Топологические и геометрические особенности СДФР определяют область протекания процесса и достижимость тех или иных

конечных составов продуктов ректификационного разделения, т.е. затраты на создание производства и энергоэффективность процесса.

В настоящее время при классификации СДФР выделяют 74 типа биазеотропных трехкомпонентных систем, а подтипы и преобразования диаграмм рассмотрены, как правило, на примере конкретных смесей. Таким образом, диссертация Полковниченко А.В., посвященная систематизации подтипов СДФР биазеотропных систем и исследованию закономерностей изменения их топологической структуры для выбора условий ректификационного разделения, является актуальной работой, имеющей теоретическую и практическую ценность.

Цель работы: установление закономерностей направленного изменения диаграмм фазового равновесия жидкость – пар биазеотропных систем при варьировании давления для повышения эффективности процесса ректификационного разделения. Для достижения цели автором последовательно решаются поставленные задачи:

- 1) с использованием положений теории тангенциальной азеотропии выявить пути трансформаций СДФР при варьировании давления;
- 2) получить все термодинамически возможные подтипы СДФР и представить их в виде атласа;
- 3) для структур диаграмм фазового равновесия одного и того же класса биазеотропных систем построить диаграммы единичных K - и α -многообразий и установить пути их преобразований;
- 4) провести математическое моделирование фазового равновесия и расчет процессов ректификационного разделения исследуемых смесей;
- 5) установить связь между преобразованиями диаграмм фазового равновесия и условиями режимов процесса ректификации, приводящими к энергосбережению, на примере реальных смесей.

Диссертация изложена на 179 страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (174 наименования) и приложений. Работа содержит 65 рисунков и 27 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая

значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, дано обоснование достоверности полученных результатов, представлена информация об апробации материалов диссертации.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены методы исследования парожидкостного равновесия (ПЖР), изложены основы ТГА диаграмм фазового равновесия жидкость-пар и описан механизм их преобразования, кратко рассмотрены преимущества и недостатки основных методов ректификационного разделения многокомпонентных смесей, обоснованы цель и задачи исследования.

Во второй главе изложена методика и проведен анализ преобразований СДФР трехкомпонентных систем путем образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов (ВТА). Рассмотрены системы, в которых биазеотропия реализуется только на одном элементе концентрационного симплекса. В этом случае ВТА может появиться только в зеотропной бинарной составляющей систем классов 3.0.0, 3.1.0 и 3.2.0 по классификации Л.А. Серафимова. Установлены закономерности трансформации СДФР зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадию возникновения бинарного ВТА, что позволяет определить количество и вид областей дистилляции, установить предельные составы продуктов в ректификации заданных смесей при различных давлениях и указать направление изменения технологических параметров процесса для создания наиболее благоприятных условий разделения.

В третьей главе проведен анализ преобразований СДФР трехкомпонентных систем путем возникновения бинарных граничных тангенциальных азеотропов (ГТА). Рассмотрены системы, в которых биазеотропия реализуется только на одном элементе концентрационного симплекса. В этом случае появление бинарной биазеотропии может происходить только в моноазеотропной бинарной составляющей систем класса 3.1.0, 3.2.0 и 3.3.0 по классификации Л.А.Серафимова. Рассмотрены варианты преобразований СДФР через стадию возникновения бинарного ГТА, которые характеризуются тем, что структуры диаграмм моноазеотропных систем, принадлежащие одному классу и типу, могут трансформироваться в СДФР биазеотропных систем, принадлежащие одному классу, но различным

типам. Показано, что СДФР биазеотропных систем, принадлежащие одному и тому же классу, типу и подтипу, могут быть образованы из структур диаграмм моноазеотропных систем, принадлежащих одному классу, но различным типам. Установлены закономерности появления бинарной биазеотропии в исследуемых трехкомпонентных системах и трансформаций СДФР моно- и биазеотропных систем через стадию возникновения ГТА, что играет важную роль при выборе условий проведения ректификационного разделения смесей конкретного состава.

В четвертой главе двумя независимыми способами определены все возможные подтипы структур диаграмм ПЖР исследуемых трехкомпонентных систем, в которых биазеотропия последовательно реализуется на нескольких элементах концентрационного симплекса.

Использование первого способа основано на построении и анализе преобразований СДФР при изменении внешних условий. Установлено, что подтипы диаграмм трехкомпонентных систем по механизму возникновения бинарной биазеотропии могут быть разбиты на три группы. К первой относятся подтипы, полученные только через стадию образования бинарного ВТА. Вторая группа состоит из подтипов диаграмм, которые могут быть получены только через стадию образования бинарного ГТА. К третьей относятся подтипы, в которых на бинарных составляющих биазеотропия может возникнуть как через стадию образования ВТА, так и через стадию образования ГТА.

Второй способ базируется на алгоритме, предложенном Л.А.Серафимовым для синтеза СДФР моноазеотропных систем: строятся возможные варианты расположения зависимостей $K_i = f(x_i)$ на развертке призмы, в основании которой лежит треугольник Гиббса. На основе взаимного расположения K -зависимостей всех компонентов определяются типы граничных и внутренних особых точек. Полученные данные сопоставляются с характерным для данного класса и типа набором особых точек, и определяется ход дистилляционных линий в системе.

Комплексный подход, основанный на двух независимых способах, позволил выявить все возможные фазовые диаграммы (116) и сформировать атлас СДФР таких систем.

В пятой главе проведен анализ направленного изменения диаграмм фазового равновесия и соответствующих им принципиальных технологических схем разделения биазеотропных систем бутилбутират – масляная кислота – нитробензол, бутилбутират – масляная кислота – γ -бутиролактон, изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат, изобутилацетат – уксусная кислота – сульфолан. На примерах показано, что взаимное преобразование фазовых диаграмм открывает перспективы для контроля составов продуктовых потоков в процессе экстрактивной ректификации в зависимости от поставленной технологической задачи, что играет определяющую роль при разработке возможной стратегии разделения подобных смесей.

В заключении изложены итоги выполненного исследования, приведены рекомендации по их использованию и раскрыты перспективы дальнейшей разработки темы.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Научную новизну представляют следующие результаты проведенных исследований:

– установленные пути преобразований структур диаграмм фазового равновесия зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадии образования бинарных внутренних и граничных тангенциальных азеотропов;

– обоснованные автором 116 подтипов СДФР биазеотропных трехкомпонентных систем, в том числе 91 подтип, неизвестный ранее;

– выявленные особенности преобразований диаграмм единичных α -линий при варьировании, связанные с перераспределением полей коэффициентов относительной летучести, что необходимо учитывать при разработке стратегии разделения сложных смесей.

– новые экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в системах изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан.

Практическое значение имеют:

– созданный атлас подтипов СДФР исследуемых биазеотропных трехкомпонентных систем, которым могут быть поставлены в соответствие как ранее обнаруженные, так и вновь найденные реальные системы;

– полученные авторами параметры модели NRTL-НОС для систем изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан, необходимые для расчета процессов разделения бинарных и многокомпонентных смесей;

– разработанная принципиальная технологическая схема 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), и параметры работы этих колонн.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что автором выявлены новые закономерности появления бинарной биазеотропии в трехкомпонентных системах, синтезированы новые и обобщены уже представленные в литературе СДФР исследуемых трехкомпонентных биазеотропных систем, расширена их классификация; на основе анализа преобразований СДФР зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, а также хода единичных К- и α -многообразий установлены пути направленного изменения диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем для повышения эффективности процессов ректификационного разделения.

К числу наиболее значимых результатов работы диссертанта можно отнести:

1. Установленные диссертантом закономерности преобразований структур диаграмм фазового равновесия зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадии образования бинарных внутренних и граничных тангенциальных азеотропов.

2. Атлас подтипов СДФР исследуемых биазеотропных трехкомпонентных систем.

3. Принципиальные технологические схемы процессов, обеспечивающие выделение изоамилацетата и изобутилацетата требуемого качества из промышленных смесей.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, подтверждается использованием автором фундаментальных

положений теории термодинамико-топологического анализа, корректным применением математических моделей фазовых равновесий, совпадением ряда полученных результатов с известными из литературы данными, а также использованием строгих алгоритмов расчета процесса ректификации, имеющихся в лицензионном программном комплексе Aspen Plus.

Апробация работы достаточна: основные результаты диссертации изложены в трех статьях, опубликованных в журнале, индексируемом в международных цитатно-аналитических базах данных Web of Science и Scopus, в статье в журнале, рекомендованном ВАК при Минобрнауки России, в двух статьях в материалах научных конференций, а также в виде тезисов семи докладов на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационная работа Полковниченко А.В. удовлетворяет критериям новизны и практической значимости. Интерпретация результатов, полученных автором, и сформулированные им выводы не противоречат друг другу и соответствуют основным положениям теории ректификации. Диссертация выполнена на высоком научном уровне, соискатель умело сочетает методы термодинамико-топологического анализа, математического моделирования и экспериментальных исследований. Части диссертации логически связаны между собой и образуют единое целое. Выводы являются научно-обоснованными, они четко сформулированы и отражают содержание диссертации. Цель работы достигнута, поставленные задачи решены. При использовании в диссертации результатов работ, выполненных в соавторстве, диссертант отмечает это обстоятельство.

Содержание диссертации соответствует научной специальности

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. На стр. 48 автор называет уравнение (2.2), включающее шесть констант, сначала "расширенным уравнением Антуана", а затем трижды, в том числе в названии Таблицы 2.3, просто "уравнением Антуана", что является некорректным. Как известно, классическое уравнение Антуана (1888 г.) включает три константы. "Расширенное уравнение Антуана", представленное формулой (2.2), фигурирует

только в программном комплексе Aspen Plus. Соответственно далее тоже речь должна идти о "расширенном уравнении Антуана" в форме (2.2), поскольку в зарубежной справочной литературе (Poling В.Е., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The Properties of Gases and Liquids. The fifth edition. The McGraw-Hill Companies, Inc., 2001, p. 7.7) представлено иное "расширенное уравнение Антуана" (Extended Antoine Equation, предложено специалистами The Thermodynamics Research Center at Texas A&M), где давление измеряется в барах, температура – в градусах Кельвина, а для расчета давления пара требуется знание критической температуры.

2. В Таблице 5.6 на стр. 88 указаны критические параметры изобутилацетата, уксусной кислоты и сульфолана, а в Таблице 2.3 на стр. 48 приведены коэффициенты уравнения (2.2) для этих соединений и диапазоны температур, в пределах которых можно использовать это уравнение. Сравнивая данные Таблиц 2.3 и 5.6, становится непонятным, как были получены константы уравнения (2.2) (не включающего критические параметры), которые, судя по указанному в Таблице 2.3 диапазону, позволяют использовать это уравнение вплоть до критической температуры.

3. Судя по данным таблиц на стр. 95 и 96, автор оценивал энергозатраты схем разделения на основании тепловой нагрузки в кубах ректификационных колонн, между тем энергия необходима и для создания и поддержания вакуума. Насколько могут увеличиться энергозатраты для колонн, работающих при пониженном давлении, за счет создания и поддержания вакуума?

4. В Таблицах 5.12 и 5.13 для ректификационных колонн автор указывает значения температур потоков с точностью до сотых после запятой. На практике обеспечить такую точность не представляется возможным.

Приведенные замечания не снижают научной ценности и практической значимости рассматриваемой диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы в лекционных курсах вузов химико-технологического профиля (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургский технологический институт, Казанский

национальный исследовательский технологический университет), в научно-исследовательских институтах и проектных организациях, разрабатывающих процессы химической технологии, таких как Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФГУП «ГосНИИОХТ». ООО «ВНИИОС–наука», НИИЦ «Синтез», ООО «ГСИ–Гипрокаучук».

Общее заключение

Рассмотренная диссертация Полковниченко А.В. «Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как основа повышения эффективности процесса ректификационного разделения» является научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение научной задачи по установлению закономерностей направленного изменения диаграмм фазового равновесия жидкость – пар биазеотропных систем при варьировании давления, имеющей значение для развития теории процессов ректификации и внедрения в промышленность страны современных энергоэффективных производств.

Таким образом, диссертация Полковниченко Андрея Владимировича полностью соответствует критериям 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 (ИОНХ РАН)», утвержденного приказом директора ИОНХ РАН от 11 мая 2022 г. , предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню, объему и практической значимости проведенных исследований Полковниченко А.В. достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, доцентом, начальником научно-исследовательского отделения инновационных исследований и разработок ФГУП «ГосНИИОХТ» Голиковым Алексеем Геннадьевичем и кандидатом

технических наук, начальником отдела ФГУП «ГосНИИОХТ» Елеевым Юрием Александровичем.

Отзыв был заслушан, обсужден и одобрен на заседании секции № 1 Ученого совета ФГУП «ГосНИИОХТ» на базе научно-исследовательского отделения инновационных исследований и разработок (протокол № 5 от 29 ноября 2022 г.).

Сведения о ведущей организации: федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»).

Адрес: шоссе Энтузиастов, д. 23, Москва, 111024, тел.: (495) 673-75-30, электронная почта: dir@gosniiocht.ru, сайт: <http://gosniiocht.ru>.

Начальник научно-исследовательского отделения инновационных исследований и разработок ФГУП «ГосНИИОХТ», доктор химических наук, доцент

Голиков Алексей Геннадьевич

Начальник отдела ФГУП «ГосНИИОХТ», кандидат технических наук, доцент

Елеев Юрий Александрович

Подписи начальника научно-исследовательского отделения инновационных исследований и разработок ФГУП «ГосНИИОХТ», доктора химических наук, доцента Голикова А.Г. и начальника отдела ФГУП «ГосНИИОХТ», кандидата технических наук, доцента Елеева Ю.А. ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь ФГУП «ГосНИИОХТ», кандидат фармацевтических наук

Ульяна Андреевна Мурашова

« 30 » ноября 2022 г.



Сведения о ведущей организации
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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГУП «ГосНИИОХТ»
Ведомственная принадлежность	Министерство промышленности и торговли Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	шоссе Энтузиастов, д. 23, г. Москва, 111024
Веб-сайт	https://gosniiocht.ru
Телефон	+7 (495) 673-75-30
Факс	+7 (495) 673-22-18
Адрес электронной почты	dir@gosniiocht.ru

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Патент RU 2655608. Композиция эфиров метоксиметилфосфоновой кислоты на основе этиленгликоля и способ ее получения / Кондратьев В.Б., Корольков М.В., Казаков П.В., Глухан Е.Н., Костикова Н.А.; патентообладатель Минпромторг России. Заявка № 2017116673 от 12.05.2017; опубл. 29.05.2018.
2. Торубаров А.И., Епифанова О.А., Глухан Е.Н., Семин А.В. Разработка способа очистки технического метилаля // Химия и технология органических веществ. – 2018. – № 4 (8). – С. 14–31.
3. Семин А.В., Казаков П.В., Гореленко С.В., Мирзабекова Н.С. Оптимизация процесса получения изобутилата натрия // Химическая промышленность сегодня. – 2018. – № 1. – С. 29-32.
4. Андреев И.Е., Приходько В.В., Щекина М.П., Костикова Н.А. Перспективный для реализации в условиях малотоннажного производства способ получения 4,4'-бис(малеинимидодифенил)метана // Химия и технология органических веществ. – 2018. – № 2 (6). – С. 26-35.
5. Turygin V.V., Sokhadze L.A., Golubeva Y.Y. et al. New approach to obtain neutral ester of phosphoric acid: tris(2-chloroisopropyl) phosphate // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 52. – № 4. – P. 643-647.

6. Голубева Ю.Ю., Сохадзе Л.А., Турыгин В.В. и др. Получение арилдиизоцианатов // Химическая промышленность сегодня. – 2019. – № 2. – С. 22-25.
7. Климов Д.И., Антонова М.М., Костикова Н.А., Голиков А.Г. Высокоэффективная ресурсосберегающая технология получения неозона Д. В книге: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сборник тезисов. Т. 6. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 246.
8. Абрамов Д.О., Швецова-Шиловская Т.Н., Иванов Д.Е. Математическое моделирование сопряженной естественной конвекции в замкнутой области // Химическая промышленность сегодня. – 2020. – № 5. – С. 68-71.
9. Klimov D.I., Antonova M.M., Kazarezova E.V. et al. Modelling of technological unit of low-tonnage multi-product scheme for production of N-phenyl- β -naphthylamine and 4,4'-bismalenimidodiphenylmethane. В книге: V International Conference "Actual SCIENTIFIC & Technical Issues of Chemical Safety" (ASTICS-2020). Book of Abstracts. – Екатеринбург, 2020. – С. 262-263.
10. Антонова М.М., Кондратенко С.М., Костикова Н.А. и др. Разработка способа получения изопропилового ксантогената калия, перспективного для промышленной реализации // Химия и технология органических веществ. – 2021. – № 3 (19). – С. 14-26.
11. Костикова Н.А. Стратегия разработки новых ресурсосберегающих малотоннажных технологий производства продукции надлежащего качества. В сборнике: Инновационная экономика и менеджмент: методы и технологии. Сборник статей участников VI Международной научно-практической конференции. Москва, МГУ, 2021. – С. 146-152.
12. Антонова М.М., Кондратенко С.М., Костикова Н.А. и др. Новый способ получения диизопропилксантогендисульфида с использованием перекиси водорода в качестве окислителя // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 1. – С. 26-35.

Ученый секретарь ФГУП «ГосНИИОХТ»
кандидат фармацевтических наук

15 ноября 2022 г.



У.А. Мурашова