

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский  
технологический университет»

Прокопов Н.И.



2022 г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» по диссертационной работе Полковниченко Андрея Владимировича на тему «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.

Диссертационная работа выполнена на кафедре химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Научный руководитель - доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Челюскина Татьяна Владимировна.

В 2015 г. Полковниченко А.В. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова с присвоением квалификации инженера по направлению подготовки «Химическая технология органических веществ».

В 2019 г. Полковниченко А.В. окончил аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь» по направлению подготовки «Химическая технология».

Выписка из протокола №4 заседания кафедры химии и технологии основного органического синтеза от 28.10.2022 г.

Присутствовали: д.т.н., проф. Фролкова А.К., д.т.н., проф. Тимошенко А.В., д.т.н., проф. Челюскина Т.В., д.т.н., проф. Анохина Е.А., д.т.н., доц. Назанский С.Л., к.х.н., доц. Ошанина И.В., к.т.н., доц. Раева В.М., к.т.н., доц. Рудаков Д.Г., к.т.н., доц. Жучков В.И., к.т.н., доц. Семенов И.П., к.т.н., ст.пр. Рытова Е.В., к.т.н., асс. Клаузнер П.С., асс. Руснак И.Н.

Всего присутствовало 13 человек.

Председатель заседания: Фролкова Алла Константиновна.

Секретарь заседания: Рытова Елена Вячеславовна

### **СЛУШАЛИ:**

Доклад по диссертационной работе Полковниченко Андрея Владимировича на тему «Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как основа повышения эффективности процесса ректификационного разделения».

Полковниченко А.В. изложил основные результаты работы.

По докладу были заданы следующие вопросы:

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** Уважаемые коллеги, хочу отметить, что презентация адекватно отражает существо работы и соискатель работает с презентацией достаточно уверенно. Это большой плюс доклада. У меня есть ряд вопросов. Первый вопрос: имеет ли значение порядок преобразования диаграммы? По презентации на 4 слайде преобразования идут через ВТА, а на 6 слайд через ГТА. Это принципиально?

**Полковниченко А.В.:** Это не принципиально. На первом этапе исследования рассматривали внутреннюю тангенциальную азеотропию, на втором этапе - граничную тангенциальную азеотропию, после чего рассматривали системы, в которых биазеотропия последовательно реализуется на нескольких элементах концентрационного симплекса.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** На 7 слайде Вы говорите о сложных узлах и седлах. Это что за сложные особые точки? Поясните, пожалуйста.

**Полковниченко А.В.:** Это непосредственно тип особой точки тангенциального азеотропа. Если тангенциальный азеотроп является сложным узлом, это не приводит к изменению количества областей дистилляции. Если же тангенциальный азеотроп является сложным седлом, появляется либо исчезает одна из областей дистилляции, смотря в каком направлении мы двигаемся.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** Понятно, особая точка у Вас связана с варьированием параметра, в отличии от склеивания границ концентрационного треугольника. И здесь не может быть других, либо сложное седло, либо сложный узел? Седло-узел здесь быть не может?

**Полковниченко А.В.:** В граничном тангенциальном азеотропе нет.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** Вопрос по 14 слайду. Вы говорите, что у Вас 5 диаграмм единичных К-линий, они приведены. А для 31 диаграммы единичных  $\alpha$ -линий мы видим только один механизм преобразований. Чем вызвано такое число диаграмм - 31? Чем они отличаются?



**Полковниченко А.В.:** Диаграммы отличаются ходом единичных  $\alpha$ -линий. Все они приведены в приложении диссертационной работы. В докладе мы рассматриваем именно тот вариант преобразований, который соответствует реальной системе и смоделирован в работе.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** То есть Вы привели пример, который был важен для дальнейшего представления результатов расчетов процесса. Следующий слайд 15. Вы здесь как-то оценивали энергозатраты или нет? В этом случае происходит инверсия летучестей компонентов смеси и концентрируются разные продукты. Есть какая-то информация об энергозатратах, или Вы ее не представили?

**Полковниченко А.В.:** Здесь мы не оценивали энергозатраты. Было важным показать именно инверсию летучестей компонентов и то, что составы продуктовых потоков обогащаются тем или иным компонентом в зависимости от внешних условий.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** 17 слайд касается использования сульфолана в качестве разделяющего агента. Вы какую-то предварительную работу проводили для выбора этого разделяющего агента или как-то случайно по наитию его выбрали?

**Полковниченко А.В.:** Конечно, мы проводили предварительную работу. Был поставлен вычислительный эксперимент. Использовали модель группового взаимодействия UNIFAC, получили псевдоэкспериментальные данные и провели расчеты относительной летучести. После чего был поставлен натуральный эксперимент.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** А какие еще Вы рассматривали разделяющие агенты помимо сульфолана?

**Полковниченко А.В.:** N-метил-пирролидон.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** Применение сульфолана дало лучшие результаты?

**Полковниченко А.В.:** Да.

**д.т.н., доц. Назанский С.Л.:** У меня по 15 слайду вопрос. У Вас давление в колонне 142 мм рт. ст. Это принципиальное значение? Или можно было взять 140 или 100 мм рт. ст.?

**Полковниченко А.В.:** Именно при значениях давления 142 и 700 мм рт. ст. были получены экспериментальные данные о характеристиках положительного и отрицательного азеотропов. Соответственно, для оценки параметров модели использовали этот набор экспериментальных данных и моделирование процесса проводили, соответственно, при этих значениях давления.

**д.т.н., доц. Назанский С.Л.:** Если мы поменяем давление, можно с этими же параметрами считать?

**Полковниченко А.В.:** Да. Параметры применимы в определенном диапазоне давлений.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** В каком? Будет 140 или 138, как изменится результат?

**Полковниченко А.В.:** Результат принципиально не изменится.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** Вы делали эксперимент при 142 мм, с какой точностью Вы поддерживали параметры?

**Полковниченко А.В.:** Натурный эксперимент в данной части работы мы не проводили. Это литературные данные при 142 и 700 мм рт. ст., которые мы использовали для оценки параметров модели. Мы проводили расчеты и при 140, и при 144 мм рт. ст. Принципиально результат не меняется.

**к.т.н., асс. Клаузнер П.С.:** В автореферате упоминалась экспериментальная составляющая, натуральный эксперимент. Что там было получено?



**Полковниченко А.В.:** Были получены экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в бинарных составляющих изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан.

**к.т.н., асс. Клаузнер П.С.:** Кратко, каким образом эксперимент проводили?

**Полковниченко А.В.:** Натурный эксперимент проводили на эбулиометре Свентославского при пониженном давлении 200 мм рт. ст.

**к.т.н., асс. Клаузнер П.С.:** И как я понимаю, дальше были получены регрессией параметры модели?

**Полковниченко А.В.:** Да, совершенно верно.

**к.т.н., доц. Раева В.М.:** На 5 слайде количество диаграмм с биазеотропной бинарной составляющей 24, на 7 слайде их 19. В сумме должно быть 43. А на слайде 8 указано 34 структуры. Это верно?

**Полковниченко А.В.:** Все верно. Здесь вступают в силу установленные нами закономерности появления бинарной биазеотропии. Она может появиться через стадию возникновения как внутреннего, так и граничного тангенциального азеотропа. Таким образом, некоторые структуры повторяются.

**к.т.н., доц. Раева В.М.:** По 9 слайду вопрос. На рисунке приведены примеры структур диаграмм, в которых биазеотропия может возникнуть только через стадию внутреннего тангенциального азеотропа, или эти диаграммы переходят друг в друга?

**Полковниченко А.В.:** Это именно примеры структур диаграмм фазового равновесия, в которых биазеотропия может возникнуть только через стадию образования внутреннего тангенциального азеотропа.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** Понятия внутреннего тангенциального азеотропа и граничного тангенциального азеотропа кем и когда были введены?

**Полковниченко А.В.:** Понятия и граничного тангенциального азеотропа, и внутреннего тангенциального азеотропа были введены впервые Л.А. Серафимовым в его статьях в начале 70-х годов прошлого века и отражены в монографии Жарова, Серафимова 1975 года.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** Мы исследуем парожидкостное равновесие в традиционных азеотропных системах. Доказываем наличие азеотропа экспериментально с той или иной точностью. Возникновение, исчезновение, наличие внутреннего тангенциального азеотропа и граничного тангенциального азеотропа, как оно может быть определено и с какой точностью? Каким образом Вы это экспериментально подтверждаете?

**Полковниченко А.В.:** С помощью математического моделирования, а также с применением положений теории тангенциальной азеотропии.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** Нет, именно экспериментально? У всякого определения парожидкостного равновесия есть погрешность. Вы ее как-то оцениваете?

**Полковниченко А.В.:** Тангенциальный азеотроп это сложная особая точка, которая существует при единственном наборе внешних параметров, давления и температуре. Экспериментально эту точку не определяли.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** Можно в продолжение вопроса Валерия Ивановича я уточню. Анализ хода К-линий может дать какую-то информацию, что произошла трансформация и Вы приблизились к этой особой точке, граничному или внутреннему тангенциальному азеотропу?

**Полковниченко А.В.:** Да, конечно, мы проводили такую работу. Как раз следующий слайд это иллюстрирует.



**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** В ответ на вопрос Валерия Ивановича можно было сказать, что экспериментально Вы не могли эту точку определить, это очень филигранный эксперимент и вряд ли он имеет значение и его удастся поставить.

**д.т.н., проф. Тимошенко А.В.:** Если она существует при единственном наборе параметров, ее невозможно снять экспериментально.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** Если Вы построили  $K$ -зависимости и увидели, что здесь наблюдается равенство  $K=1$ , то это и есть очень четкое указание на тангенциальный азеотроп. Вопрос вполне правомерный, потому что люди привыкли к тому, что любое необычное явление желательно подтвердить экспериментально. В Вашем случае очень сложно поставить натуральный эксперимент.

**к.т.н., доц. Семенов И.П.:** Обратимся к 18 слайду, связанному с энергосбережением. Получается, что в первой колонне в первом варианте давление атмосферное, во втором – пониженное. Во второй колонне в обоих вариантах пониженное давление. За счет чего происходит энергосбережение? Поясните, пожалуйста.

**Полковниченко А.В.:** Энергосбережение происходит за счет того, что относительная летучесть компонентов разделяемой смеси выше при пониженном давлении. Это приводит к тому, что в первой колонне флегмовое число меньше. Соответственно, это и приводит к энергосбережению.

**к.т.н., доц. Семенов И.П.:** Понятно. Флегма меньше, дальше уже очевидно. А почему тогда во второй колонне в первом варианте 1.25, а во втором варианте 1.67, т.е. увеличилось флегмовое число? И расходы здесь вроде бы остались те же. А энергозатраты при этом сократились.

**Полковниченко А.В.:** Дело в том, что при пониженном давлении кубовый поток колонны экстрактивной ректификации мы подаем непосредственно в колонну регенерации разделяющего агента при той температуре, при которой поток выходит из первой колонны. В другой схеме стоит теплообменник, мы понижаем температуру, и температурные режимы не одинаковы.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** Вы используете модель NRTL-НОС. Чем определен выбор этой модели? Все-таки смесь у Вас гомогенная. Можно было бы рассматривать и уравнение Wilson. Почему Вы остановились именно на этой модели?

**Полковниченко А.В.:** Модель NRTL-НОС была рекомендована для описания биазеотропии в данной системе в литературе. Мы также проводили оценку параметров уравнения Wilson, и с их использованием описывали биазеотропию. В данном случае важным является описание характеристик азеотропов. Лучшее описание дало уравнение NRTL. Соответственно, если мы используем для базовой системы модель NRTL-НОС, ее же необходимо использовать и для трехкомпонентной системы в целом.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** В научной новизне работы в одном из пунктов позиционируется, что перераспределение полей коэффициентов относительной летучести необходимо учитывать при синтезе схем. Могли бы Вы еще раз четко сформулировать этот пункт. Что Вы вкладываете в понятие "перераспределение полей коэффициентов относительной летучести"?

**Полковниченко А.В.:** Меняется величина коэффициентов относительной летучести компонентов разделяемой смеси. В первом случае коэффициент больше единицы, во втором случае меньше единицы. За счет этого получается разный состав продуктового потока.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** И Вы связываете это с изменением давления при одном закреплённом разделяющем агенте в процессе экстрактивной ректификации?



**Полковниченко А.В.:** Да.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** Раньше мы рассматривали принцип перераспределения полей концентраций за счет химической реакции, за счет варьирования внешних условий в процессе обычной ректификации. Сейчас Вы рассматриваете за счет инверсии летучестей в присутствии одного и того же разделяющего агента при изменении давления.

**Полковниченко А.В.:** Да, за счет трансформации диаграмм единичных  $\alpha$ -линий.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** Конечно, еще рано делать какие-то обобщения, но вот насколько распространенным Вы можете считать это явление?

**Полковниченко А.В.:** В рамках настоящей работы уже было найдено две системы. Думаю, при дальнейших исследованиях обязательно будут найдены и другие.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** Вы используете в качестве экстрактивного агента сульфолан какого качества? И как качество сульфолана влияет на результаты процесса? Это первое. Второе – есть ли в России производство сульфолана?

**Полковниченко А.В.:** При постановке натурального эксперимента мы использовали сульфолан зарубежного производства, чистотой 99.8 % масс. А при расчете экстрактивной ректификации сульфолан был принят за чистый компонент.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** Если Вы предлагаете сульфолан, то должны быть уверены, что в существующих политических реалиях процесс сможете реализовать. Покажите 16 слайд, пожалуйста. Здесь Вы говорите о том, что исходная биазеотропная система становится зеотропной. Докажите, что Ваш расчет адекватен.

**Полковниченко А.В.:** Все расчеты проводили в специализированном программном комплексе Aspen Plus. Параметры уравнений математических моделей были оценены из экспериментальных данных. Расчет процесса и режимов работы проводился по известной методике.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** Вы хотите сказать, что для всех этих систем есть параметры? Параметры каких моделей использованы при моделировании изменения диаграммы?

**Полковниченко А.В.:** Модели NRTL-НОС.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** Для системы изобутилацетат – изоамилацетат у Вас были экспериментальные данные?

**Полковниченко А.В.:** Да, мы их взяли из литературы. В списке литературы соответствующие ссылки приведены.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** То есть, для всех бинарных составляющих системы изобутилацетат - уксусная кислота - изоамилацетат у Вас были экспериментальные данные?

**Полковниченко А.В.:** Да, верно.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** В начальной части своего доклада Вы приводите значительное количество диаграмм. Это количество, конечно же, оставляет положительное впечатление. Сколько всего Вы получили диаграмм?

**Полковниченко А.В.:** 116.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.:** А экспериментально сколько представлено?

**Полковниченко А.В.:** Из 116 диаграмм около 20 получены на основе натурального эксперимента в бинарных составляющих, а парожидкостное равновесие в тройных системах смоделировано.

**д.т.н., проф. Фролкова А.К.:** Здесь, конечно, натуральный эксперимент касался другого – получения параметров модели. Это нормальная составляющая, которая по-



зволяет повысить адекватность моделирования.

Свое мнение о работе высказали:

**д.т.н., проф. Челюскина Т.В.** дала свое заключение по выполненной работе и привела характеристику Полковниченко А.В. как диссертанта и соискателя ученой степени кандидата химических наук. Отметила его положительные качества и высокий уровень диссертационного исследования.

**к.т.н., доц. Жучков В.И.** дал положительную оценку работе. Отметил достоинства диссертационного исследования, вклад научного руководителя в работу и количество публикаций соискателя по заявленной теме.

**д.т.н., проф. Тимошенко А.В.** дал положительную оценку работе. Отметил, что диссертационная работа, ввиду ее квалификации и направленности, может быть высоко оценена диссертационным советом; указал на должный уровень изложения материала и представления доклада соискателем, вклад научного руководителя и соответствие заявленной тематике научной специальности Процессы и аппараты химических технологий, отрасли знаний химические науки.

**д.т.н., проф. Фролова А.К.** подвела итог обсуждению, дала положительную оценку работе, отметила высокий уровень доложенных научных результатов и их убедительность, приверженность научной школе д.т.н., проф. Леонида Антоновича Серафимова и охарактеризовала работу как ее достойное продолжение. Подчеркнула, что работа представляется на соискание ученой степени кандидата химических наук с учетом того, что большая часть работы представлена исследованием преобразований фазовых диаграмм биазеотропных систем при изменении давления. Это полноценный раздел физической химии. Он выступает как фундаментальные основы процессов, в частности ректификации. Работа соответствует Паспорту специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, химические науки.

При обсуждении диссертация признана соответствующей требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

По итогам обсуждения диссертации Полковниченко Андрея Владимировича на тему «Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как основа повышения эффективности процесса ректификационного разделения» принято следующее заключение:

**Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации**

Полковниченко А.В. непосредственно участвовал в планировании и проведении всех этапов исследования (теоретический анализ, экспериментальные исследования, вычислительный эксперимент), интерпретации полученных результатов, форму-

лировке выводов и практических рекомендаций. Им установлены закономерности преобразований фазовых диаграмм трехкомпонентных систем, полученных путем образования бинарных внутренних и граничных тангенциальных азеотропов. Получены все термодинамически возможные структуры диаграмм фазового равновесия биазеотропных трехкомпонентных систем, включающих бинарную биазеотропную составляющую и не содержащих тройных азеотропов. Создан атлас структур диаграмм фазового равновесия таких систем, насчитывающий 116 диаграмм, в том числе 91 новую. Выявлены особенности эволюции диаграмм единичных  $\alpha$ -линий в рамках одного и того же класса структур диаграмм фазового равновесия биазеотропных трехкомпонентных систем при изменении давления. На примере расчета экстрактивной ректификации смеси бутилбутират – масляная кислота в присутствии  $\gamma$ -бутиролактона подтверждена принципиальная возможность направленного изменения диаграммы единичных  $\alpha$ -линий для управления составами продуктов процесса экстрактивной ректификации. Предложена новая схема разделения промышленной смеси изобутил-ацетат - уксусная кислота - изоамилацетат на основе анализа диаграмм фазового равновесия. Автор принимал участие в подготовке публикаций по теме диссертации, выступал с докладами на научных конференциях.

### **Степень достоверности результатов проведенных исследований**

Основные положения диссертационной работы получены с использованием фундаментальных положений теории тангенциальной азеотропии и термодинамико-топологического анализа, а также с применением математических моделей, адекватно описывающих данные по равновесию жидкость – пар в исследуемых системах, и строгих алгоритмов расчета процесса ректификации, имеющихся в лицензионном программном комплексе ASPEN Plus.

### **Научная новизна и практическая значимость**

Научная новизна результатов, представленных в диссертационном исследовании, состоит в следующем:

1. Установлены пути преобразований структур диаграмм фазового равновесия зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадии образования бинарных внутренних и граничных тангенциальных азеотропов.
2. Получены 116 подтипов СДФР биазеотропных трехкомпонентных систем, в том числе 91 неизвестный ранее. Все структуры отвечают правилу азеотропии.
3. Выявлены особенности преобразований диаграмм единичных  $\alpha$ -линий при варьировании давления (в рамках одного и того же класса СДФР исследуемых систем), связанные с перераспределением полей коэффициентов относительной летучести, что необходимо учитывать при разработке стратегии разделения сложных смесей.



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

5. На примере систем бутилбутират – масляная кислота – нитробензол и бутилбутират – масляная кислота –  $\gamma$ -бутиролактон показана возможность управления составами продуктовых потоков в процессе экстрактивной ректификации за счет инверсии относительной летучести компонентов при варьировании давления.

#### Практическая значимость

1. Создан атлас подтипов СДФР исследуемых биазеотропных трехкомпонентных систем, которым могут быть поставлены в соответствие как ранее обнаруженные, так и вновь найденные реальные системы.

2. Получены параметры модели NRTL-НОС для систем изобутилацетат - сульфолан и уксусная кислота - сульфолан, необходимые для расчета процессов разделения бинарных и многокомпонентных смесей.

3. 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). Определены параметры работы колонн.

4. 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 %.

#### **Ценность научных работ соискателя**

В диссертации на основании проведенных исследований преобразований структур диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем выявлены новые закономерности появления бинарной биазеотропии в трехкомпонентных системах. Синтезированы новые и обобщены уже представленные в литературе структуры диаграмм исследуемых трехкомпонентных биазеотропных систем, расширена их классификация. На основе анализа преобразований фазовых диаграмм зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, а также хода единичных  $K$ - и  $\alpha$ -многообразий установлены пути направленного изменения диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем для повышения эффективности процессов ректификационного разделения. Совокупность полученных результатов обладает прогностическими возможностями и вносит вклад в теоретические основы процессов ректификационного разделения биазеотропных смесей.



Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-03-01224-а.

**Соответствие диссертации требованиям, установленным п. 14. «Положения о присуждении ученых степеней»**

Диссертационная работа и автореферат диссертации Полковниченко А.В. прошли проверку на наличие неправомерных заимствований в системе «РукоContext», в результате которой выявлено, что в диссертации содержится 82 % оригинального текста, в автореферате – 83 % оригинального текста.

**Специальность, которой соответствует диссертация**

Тематика диссертации и полученные результаты отвечают предметной области научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (пункты 2. Теория подобия, моделирование и масштабирование химико-технологических процессов и аппаратов, машин и агрегатов. 9. Методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы. 10. Методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов, газовых выбросов и сточных вод, в том числе разработка химико-технологических процессов переработки отходов).

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем**

По результатам диссертации опубликованы 13 печатных работ: 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.

**Основные работы по теме диссертации:**

Статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Web of Science и Scopus

1. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Якушев Р.А. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. – 2018. Т. 52. № 6. С. 636-648.



2. Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Модурова Д.Д. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных граничных тангенциальных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. – 2020. Т. 54. № 4. С. 431-439.
3. Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Модурова Д.Д. Расширение классификации трехкомпонентных систем, содержащих бинарные биазеотропные составляющие и не имеющих тройных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. – 2020. Т. 54. № 6. С. 738-746.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

4. Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Взаимные преобразования диаграмм единичных  $\alpha$ -линий систем бутилбутират – масляная кислота – разделяющий агент // Химия и технология органических веществ. – 2021. Т. 17. № 1. С. 21-27.

Статьи, опубликованные в материалах научных конференций

5. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Якушев Р.А., Захлевный А.В. (Полковниченко А.В.) Взаимные переходы множеств диаграмм зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через образование бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // Материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием: Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей. – Барнаул: изд-во «Европринт», 2016. – С. 13-16.

Статьи, опубликованные в сборниках трудов

6. Челюскина Т.В., Полковниченко А.В. Синтез энергосберегающих технологических схем ректификации биазеотропных смесей // Наука РТУ МИРЭА- вызовы будущему: сборник трудов по основным направлениям научной деятельности РТУ МИРЭА, посвященный 75-летию РТУ МИРЭА. — М.: РТУ МИРЭА, 2022, – С. 303-307.

Тезисы докладов на научных конференциях

7. Chelyuskina T., Zakhlevniy A. (Полковниченко А.В.), Modurova D. Mutual transformation of diagrams of  $k=1$  and  $\alpha=1$  lines of three-component systems containing a binary biazotropic constituent // Proceedings 45th International Conference of the SSCHE. – Slovakia. – 2018. – P. 139.
8. Полковниченко А.В., Лобанов К.А., Челюскина Т.В. Исследование равновесия жидкость - пар в системе уксусная кислота – сульфолан // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН – М.: 2019. – С. 278-279.
9. Chelyuskina T.V., Polkovnichenko A.V., Modurova D.D. Definition of subtypes of three component system diagrams, containing binary biazotropic constituents and not



- having a ternary azeotropes // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019. – St. Petersburg. – Russia. – 2019. – P. 311.
10. Polkovnichenko A.V., Chelyuskina T.V. Mutual transformations of  $\alpha=1$  lines diagrams of butylbutyrate – butyric acid –  $\gamma$ -butyrolactone system // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019. – St. Petersburg. – Russia. – 2019. – P. 312.
  11. Лобанов К.А., Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Исследование фазового равновесия жидкость - пар в системе изобутилацетат – сульфолан // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН – М.: 2021. – С. 305.
  12. Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Ректификационное разделение смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат при разных давлениях // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН – М.: 2022. – С. 234.
  13. Chelyuskina T., Polkovnichenko A. The transformations of the structures of an equilibrium phase diagrams of three component biazeotropic systems under external conditions change // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2022. – Kazan. – Russia. – 2022. – P. 332.

#### **ПОСТАНОВИЛИ:**

1. Диссертационная работа Полковниченко А.В. отвечает требованиям п.п. 9–14 Положения ВАК РФ «О присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям и п.п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук». Она является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-технологическая задача – разработаны научные основы влияния направленного изменения диаграмм фазового равновесия жидкость – пар биазеотропных систем на повышение эффективности процессов ректификационного разделения сложных смесей.

2. Диссертация «Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как основа повышения эффективности процесса ректификационного разделения» Полковниченко Андрея Владимировича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий в диссертационном совете 02.6.013.95 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.



Заключение принято на заседании кафедры химии и технологии основного органического синтеза. Присутствовало на заседании 13 чел. Голосовали - 13 чел. Результаты голосования: «за» - 13 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 4 от 28.10.2022 г.

Заведующая кафедрой ХТООС  
доктор технических наук, профессор  
Фролова Алла Константиновна



---

Секретарь заседания,  
кандидат технических наук,  
старший преподаватель  
Рытова Елена Вячеславовна



---





## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как основа повышения эффективности процесса ректификационного разделения» выполнена на кафедре химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (РТУ МИРЭА). Научный руководитель – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Челюскина Татьяна Владимировна.

В период подготовки диссертации в 2015-2022 гг. соискатель Полковниченко Андрей Владимирович обучался в аспирантуре (2015-2019 гг.) РТУ МИРЭА, работал Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием с 2017 года, и в должности младшего научного сотрудника с 2019 года.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

### **Оценка выполненной работы соискателем.**

В рамках диссертационной работы Полковниченко Андрея Владимировича установлены закономерности преобразований фазовых диаграмм трехкомпонентных систем, полученных путем образования бинарных внутренних и граничных тангенциальных азеотропов. Получены все термодинамически возможные структуры диаграмм фазового равновесия биазеотропных трехкомпонентных систем, включающих бинарную биазеотропную составляющую и не содержащих тройных азеотропов. Создан



атлас структур диаграмм фазового равновесия таких систем, насчитывающий 116 диаграмм, в том числе 91 новую. Выявлены особенности эволюции диаграмм единичных  $\alpha$ -линий в рамках одного и того же класса структур диаграмм фазового равновесия биазеотропных трехкомпонентных систем при изменении давления. На примере расчета экстрактивной ректификации смеси бутилбутират – масляная кислота в присутствии  $\gamma$ -бутиролактона подтверждена принципиальная возможность направленного изменения диаграммы единичных  $\alpha$ -линий для управления составами продуктов процесса экстрактивной ректификации. Предложена новая схема разделения промышленной смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат на основе анализа диаграмм фазового равновесия.

**Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.**

Полковниченко А.В. непосредственно участвовал в планировании и проведении всех этапов исследования (теоретический анализ, экспериментальные исследования, вычислительный эксперимент), интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и практических рекомендаций. Автор принимал участие в подготовке публикаций по теме диссертации, выступал с докладами на конференциях

**Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность исследования обеспечена тем, что результаты диссертационной работы получены с использованием фундаментальных положений теории тангенциальной азеотропии и термодинамико-топологического анализа, а также с применением математических моделей, адекватно описывающих данные по равновесию жидкость – пар в исследуемых системах, и строгих алгоритмов расчета процесса ректификации, имеющихся в лицензионном программном комплексе ASPEN Plus. Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых научно-технических журналах и материалах конференций в области химической технологии.

**Научная новизна результатов проведенных исследований.**

Установлены пути преобразований структур диаграмм фазового равновесия зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадии образования бинарных внутренних и граничных тангенциальных азеотропов. Получены 116 подтипов СДФР биазеотропных трехкомпонентных систем, в том числе 91 неизвестный ранее. Все структуры отвечают правилу азеотропии. Выявлены особенности преобразований



диаграмм единичных  $\alpha$ -линий при варьировании давления (в рамках одного и того же класса СДФР исследуемых систем), связанные с перераспределением полей коэффициентов относительной летучести, что необходимо учитывать при разработке стратегии разделения сложных смесей. Получены новые экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в системах изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан. На примере систем бутилбутират – масляная кислота – нитробензол и бутилбутират – масляная кислота –  $\gamma$ -бутиролактон показана возможность управления составами продуктовых потоков в процессе экстрактивной ректификации за счет инверсии относительной летучести компонентов при варьировании давления.

### **Практическая значимость результатов проведенных исследований.**

Создан атлас подтипов СДФР исследуемых биазеотропных трехкомпонентных систем, которым могут быть поставлены в соответствие как ранее обнаруженные, так и вновь найденные реальные системы. Получены параметры модели NRTL-НОС для систем изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан, необходимые для расчета процессов разделения бинарных и многокомпонентных смесей. 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). Определены параметры работы колонн. 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 %.

### **Ценность научных работ соискателя.**

В диссертации на основании проведенных исследований преобразований структур диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем выявлены новые закономерности появления бинарной биазеотропии в трехкомпонентных системах. Синтезированы новые и обобщены уже представленные в литературе структуры диаграмм исследуемых трехкомпонентных биазеотропных систем, расширена их классификация. На основе анализа преобразований фазовых диаграмм зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, а также хода единичных К- и  $\alpha$ -многообразий установлены пути направленного изменения диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем для

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

**Специальность которой соответствует диссертация.**

Диссертационная работа Полковниченко Андрея Владимировича соответствует специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий в части: теория подобия, моделирование и масштабирование химико-технологических процессов и аппаратов, машин и агрегатов; методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы; методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов, газовых выбросов и сточных вод, в том числе разработка химико-технологических процессов переработки отходов.

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

Основные материалы диссертации опубликованы 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 по основным направлениям научной деятельности РГУ МИРЭА; тезисы 7 докладов на российских и международных научных конференциях. Таким образом, по теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи, входящие в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, на соискание ученой степени доктора химических наук, присуждаемых диссертационными советами Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

**Публикации в ведущих периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауке РФ:**

1. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Якушев Р.А. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем



- образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. – 2018. Т. 52. № 6. С. 636-648.
2. Челюскина Т.В., **Полковниченко А.В.**, Модурова Д.Д. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных граничных тангенциальных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. – 2020. Т. 54. № 4. С. 431-439.
  3. Челюскина Т.В., **Полковниченко А.В.**, Модурова Д.Д. Расширение классификации трехкомпонентных систем, содержащих бинарные биазеотропные составляющие и не имеющих тройных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. – 2020. Т. 54. № 6. С. 738-746.
  4. **Полковниченко А.В.**, Челюскина Т.В. Взаимные преобразования диаграмм единичных  $\alpha$ -линий систем бутилбутират – масляная кислота – разделяющий агент // Химия и технология органических веществ. – 2021. Т. 17. № 1. С. 21-27.
- Публикации по результатам Российских и международных конференций:**
5. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Якушев Р.А., Захлевный А.В. (**Полковниченко А.В.**) Взаимные переходы множеств диаграмм зетропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через образование бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // Материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием: Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей. – Барнаул: изд-во «Европринт», 2016. – С. 13-16.
  6. Челюскина Т.В., **Полковниченко А.В.** Синтез энергосберегающих технологических схем ректификации биазеотропных смесей // Наука РТУ МИРЭА – вызовы будущему: сборник трудов по основным направлениям научной деятельности РТУ МИРЭА, посвященный 75-летию РТУ МИРЭА. — М.: РТУ МИРЭА, 2022, – С. 303-307.
  7. Chelyuskina T., Zakhlevniy A. (**Полковниченко А.В.**), Modurova D. Mutual transformation of diagrams of  $k=1$  and  $\alpha=1$  lines of three-component systems containing a binary biazetropic constituent // Proceedings 45th International Conference of the SSCHE. – Slovakia. – 2018. – P. 139.
  8. **Полковниченко А.В.**, Лобанов К.А., Челюскина Т.В. Исследование равновесия жидкость – пар в системе уксусная кислота – сульфолан // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН – М.: 2019. – С. 278-279.
  9. Chelyuskina T.V., **Polkovnichenko A.V.**, Modurova D.D. Definition of subtypes of three component system diagrams, containing binary biazetropic constituents and not having a

ternary azeotropes // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019. – St. Petersburg. – Russia. – 2019. – P. 311.

10. **Polkovnichenko A.V.**, Chelyuskina T.V. Mutual transformations of  $\alpha=1$  lines diagrams of butylbutyrate – butyric acid –  $\gamma$ -butyrolactone system // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019. – St. Petersburg. – Russia. – 2019. – P. 312.
11. Лобанов К.А., **Полковниченко А.В.**, Челюскина Т.В. Исследование фазового равновесия жидкость – пар в системе изобутилацетат – сульфолан // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН – М.: 2021. – С. 305.
12. **Полковниченко А.В.**, Челюскина Т.В. Ректификационное разделение смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат при разных давлениях // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН – М.: 2022. – С. 234.
13. Chelyuskina T., **Polkovnichenko A.** The transformations of the structures of an equilibrium phase diagrams of three component biazeotropic systems under external conditions change // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2022. – Kazan. – Russia. – 2022. – P. 332.

Работа выполнена в рамках проекта № 18-03-01224-а Российского фонда фундаментальных исследований.

Таким образом, диссертация Полковниченко Андрея Владимировича является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача химической технологии – разработаны научные основы влияния направленного изменения диаграмм фазового равновесия жидкость – пар биазеотропных систем на повышение эффективности процессов ректификационного разделения сложных смесей.

Диссертационная работа Полковниченко А.В. 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 бюджетном учреждении науки Института 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.

Диссертационная работа «Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как основа повышения эффективности процесса ректификационного



разделения» Полковниченко Андрея Владимировича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Заключение принято на заседании секции «Химическая технология» Ученого совета ИОНХ РАН от 08 ноября 2022 года. Всего присутствовало на заседании членов секции – 15 человек, из них докторов наук – 9, кандидатов наук – 6.

Результаты голосования: «за» – 15 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.

Протокол № 91 от 08 ноября 2022 г.

Председательствующий,  
Заместитель председателя секции  
«Химическая технология»  
Ученого совета ИОНХ РАН, чл.-корр. РАН



А.А. Вошкин

Секретарь секции  
«Химическая технология»  
Ученого совета ИОНХ РАН, к.х.н.



Ю.А. Заходяева