

ОТЗЫВ

официального оппонента Фролковой Аллы Константиновны
на диссертационную работу Перервы Олега Валентиновича
«Разработка технологии получения сырца метилхлорсиланов на основе
компьютерного моделирования динамических режимов ректификации»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.04. -Технология органических веществ.

Получение ценных кремнийорганических продуктов требует разработки технологии первичного разделения смесей, образующихся при прямом синтезе метилхлорсиланов. Разделение многокомпонентной реакционной смеси при достаточно жестких требованиях к качеству продуктов представляет нетривиальную задачу, поскольку в результате химического превращения образуется смесь переменного состава и количества. Кроме того возникает необходимость выделения и возврата в реактор непрореагировавшего хлористого метила, что ставит задачу эффективного управления разделительным комплексом с рециклом. Дополнительным осложняющим обстоятельством является отсутствие экспериментальных данных по ряду теплофизических свойств индивидуальных компонентов реакционной смеси, что сокращает физико-химическую базу для создания адекватной математической модели, расчета конструктивных параметров технологического оборудования и оценки энергоемкости процессов.

В России в настоящее время не существует ни одного производства метилхлорсиланов методом прямого синтеза из кремния и хлористого метила, в то же время вопросы экономической целесообразности и импортозамещения настоятельно требуют разработки конкурентоспособных технологий. Таким образом, диссертационная работа Перервы О.В., посвящённая созданию отечественного научно обоснованного процесса разделения продуктов синтеза метилхлорсиланов, является **актуальной**.

Научная новизна диссертационной работы Перервы О.В. состоит в разработке ряда элементов, которые вносят вклад в развитие теоретических основ процессов разделения, а именно:

автором предложен новый методологический подход к прогнозированию значений теплофизических свойств и их температурных зависимостей для высококипя-

щих кремнийорганических соединений;

разработана динамическая модель схемы первичного разделения реакционной смеси прямого синтеза метилхлорсиланов, на основе которой определены режимы, характеризующиеся стабильным качеством продуктов при переменном составе и количестве исходной смеси;

в качестве структурных элементов схемы предложены разнородные комплексы, построенные на сочетании абсорбции, дробной конденсации, ректификации, что заметно повышает эффективность разделения.

Практическая значимость диссертации заключается в создании технологии ректификационного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, обеспечивающей динамическую устойчивость функционирования технологического оборудования при различных режимах работы реактора синтеза метилхлорсиланов. Полученные результаты включены в Исходные данные на проектирование производства метилхлорсиланов мощностью 40 тыс. тонн в год ОАО «КЗСК-Силикон» (г.Казань).

Также прикладное значение имеют рассчитанные по предложенным автором методикам и правилам ранее неизвестные значения 16 теплофизических свойств для шестнадцати кремнийорганических соединений.

Диссертационная работа Перервы О.В. состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и четырёх приложений. Список использованной литературы включает 89 источников. Работа изложена на 205 страницах печатного текста, содержит 30 рисунков и 31 таблицу.

В первой главе диссертантом рассмотрены существующие технологии разделения продуктов синтеза кремнийорганических соединений. Затронуты вопросы значимости точных данных по свойствам индивидуальных компонентов смеси. Проанализированы современные методы определения параметров системы регулирования технологического процесса, использование которых необходимо при моделировании динамических режимов ректификации. На основании обзора научно-технической литературы диссертант сформулировал задачи, которые необходимо было решить в ходе собственных исследований.

Во второй главе диссертант систематизировал известные экспериментальные данные по свойствам кремнийорганических мономеров и проанализировал известные методы прогнозирования теплофизических свойств. Применение этих методов для

щих кремнийорганических соединений;

разработана динамическая модель схемы первичного разделения реакционной смеси прямого синтеза метилхлорсиланов, на основе которой определены режимы, характеризующиеся стабильным качеством продуктов при переменном составе и количестве исходной смеси;

в качестве структурных элементов схемы предложены разнородные комплексы, построенные на сочетании абсорбции, дробной конденсации, ректификации, что заметно повышает эффективность разделения.

Практическая значимость диссертации заключается в создании технологии ректификационного разделения продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов, обеспечивающей динамическую устойчивость функционирования технологического оборудования при различных режимах работы реактора синтеза метилхлорсиланов. Полученные результаты включены в Исходные данные на проектирование производства метилхлорсиланов мощностью 40 тыс. тонн в год ОАО «КЗСК-Силикон» (г.Казань).

Также прикладное значение имеют рассчитанные по предложенным автором методикам и правилам ранее неизвестные значения 16 теплофизических свойств для шестнадцати кремнийорганических соединений.

Диссертационная работа Перервы О.В. состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и четырёх приложений. Список использованной литературы включает 89 источников. Работа изложена на 205 страницах печатного текста, содержит 30 рисунков и 31 таблицу.

В первой главе диссертантом рассмотрены существующие технологии разделения продуктов синтеза кремнийорганических соединений. Затронуты вопросы значимости точных данных по свойствам индивидуальных компонентов смеси. Проанализированы современные методы определения параметров системы регулирования технологического процесса, использование которых необходимо при моделировании динамических режимов ректификации. На основании обзора научно-технической литературы диссертант сформулировал задачи, которые необходимо было решить в ходе собственных исследований.

Во второй главе диссертант систематизировал известные экспериментальные данные по свойствам кремнийорганических мономеров и проанализировал известные методы прогнозирования теплофизических свойств. Применение этих методов для

расчёта свойств кремнийорганических соединений требует ряда уточнений, которые предложил автор. В частности, им уточнены аддитивные вклады и некоторые эмпирические уравнения для соединений кремния, определен порядок расчёта свойств, что позволило на основе единственного экспериментального значения температуры кипения при точно заданном давлении рассчитать необходимые теплофизические свойства вещества с удовлетворительной точностью. Разработанный диссертантом подход подтвержден расчётом свойств высококипящих метилхлорсиланов, экспериментальные данные для которых отсутствуют.

Третья глава посвящена анализу разных вариантов схем первичного разделения реакционной смеси и математическому моделированию статических режимов работы колонн. Несомненным достоинством этой части работы является моделирование статического режима работы существующей одноколонной схемы с несколькими тарелками питания. Сравнение результатов моделирования и данных производства убедительно подтверждает адекватность математической модели и возможность ее использования для исследования схем другой структуры.

На основе подробного анализа влияния различных факторов на составы получаемых продуктов, абгазов, рециклового потока автором разработана схема, включающая дробную конденсацию реакционной смеси с отдельным сбором конденсата, дальнейшее его разделение на двух ректификационных колоннах без промежуточной полной конденсации паров дистиллята первой колонны. Сравнение предложенной схемы с одноколонным вариантом показало, что суммарный объем колонн в двухколонной схеме в три раза меньше, однако при этом энергозатраты возрастают на 5-12%. На взгляд оппонента, более логично было бы провести сравнение разных вариантов по приведенным затратам, учитывающим не только капитальные, но и эксплуатационные затраты.

В целом, автором рассмотрены разнородные разделительные комплексы, построенные на различном сочетании конденсации, абсорбции, ректификации, что отражает современные тенденции развития технологических принципов разделения многокомпонентных смесей.

В четвёртой главе достаточно подробно рассмотрены вопросы управления процессами разделения и представлены собственные данные по моделированию динамических режимов ректификации. Показана доминирующая роль абсорбционной

колонны и колонны выделения метилхлорсиланов в эффективном управлении параметрами предложенной схемы. Результаты динамического моделирования показали, что для обеих колонн наиболее оптимальной является многоуровневая каскадная схема регулирования: в первом случае подачи орошения, во втором – подачи греющего пара в кипятильник колонны. Созданная система управления при различных режимах изменения входных параметров обеспечивает соблюдение технологических норм. В развитие известных методов диссертантом разработан новый метод определения параметров ПИД-регуляторов, который может использоваться в существующих моделирующих программах. Диссертантом показано, что разработанная им технология обеспечивает устойчивое получение продуктов заданного качества при переменных параметрах входных потоков.

Выводы по диссертационной работе обоснованны и корректно отражают полученные результаты, достоверность которых не вызывает сомнения. Приложения к диссертации содержат полезную информацию для дальнейших исследований и практических расчетов.

По результатам работы опубликованы 10 статей, в том числе 3 - в журналах, рекомендованных ВАК, 1 доклад на конференции, получены 2 патента Российской Федерации, разработаны Исходные данные на проектирование.

Текст автореферата и публикации в достаточной степени отражают содержание диссертации.

В целом анализ диссертации Перервы О.В. как квалификационной работы показывает, что в ней поставлена и решена с использованием компьютерного моделирования динамических режимов ректификации актуальная и важная задача – создание промышленной технологии получения сырца метилхлорсиланов.

В то же время по диссертационной работе следует высказать ряд замечаний:

1. В работе не затронуты вопросы определения свойств смесей и их концентрационных зависимостей. Последние, как правило, характеризуются существенной нелинейностью, что необходимо учитывать при оценке параметров модели фазового равновесия и расчете энергозатрат на разделение.

2. Бинарная смесь четырёххлористый кремний – триметилхлорсилан является азеотропной, однако этот факт не упоминается в работе. Не ясно, оказывает ли наличие азеотропа влияние на процесс ректификационного разделения реакционной сме-

си.

3. В ряде случаев диссертант утверждает, что разработанные динамическая модель схемы разделения и схема автоматического регулирования процесса позволяют обеспечивать заданное качество продуктов при *любых* изменениях параметров входного потока. Данное утверждение некорректно. Следовало бы говорить не о *любых* колебаниях, а о колебаниях, обусловленных технологическими режимами работы реактора синтеза метилхлорсиланов. И конкретно указать границы изменения состава и количества смеси, поступающей на стадию разделения.

4. Поскольку анализ зон активного отклика ректификационной колонны является существенным для перехода от моделей статического режима к моделям динамического режима, хотелось бы видеть более подробное изложение данной части диссертационной работы.

5. Ряд замечаний относятся к тексту и некоторым формулировкам диссертации и автореферата. Неудачны, на взгляд оппонента, выражения: «расчет разделения» на стр. 110; «рассчитана работа схемы» на стр. 113; «подготовлена схема расчета...свойства» на стр. 5 автореферата; «подготовлены...компьютерные модели», стр.10 автореферата и др. Затруднено восприятие текста при одновременном упоминании в предложениях слова «схема» (схема разделения, схема расчета свойств, схема управления (автоматического регулирования)).

6. Пункты 3, 4 «Научной новизны» почти дословно совпадают с пунктами 2, 3 «Практической значимости».

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертационная работа отвечает пунктам 2, 5, 8 паспорта специальности 05.17.04 - Технология органических веществ и является завершённой научно-квалификационной работой, полностью соответствующей требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842). В ней разработана технологическая схема первичного разделения реакционной смеси прямого синтеза метилхлорсиланов, внедрение которой вносит заметный вклад в решение проблемы восстановления сырьевой безопасности страны в области производства кремнийорганических продуктов.

Автор диссертационной работы Перерва Олег Валентинович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ.

Доктор технических наук, профессор
заведующий кафедрой Химии и технологии
основного органического синтеза
Института тонких химических технологий
федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский технологический университет»
119571, Москва, проспект Вернадского 86
Телефон: 8(916)1365780
E-mail: frolova@mitht.ru

Фролкова Алла Константиновна

04.03.2016.

Подпись профессора Фролковой А.К.

Заверяю:

Первый проректор
федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский технологический университет»



Прокопов Н.И.