

ОТЗЫВ

официального оппонента Писаренко Юрия Андриановича на диссертационную работу Коноплева Игоря Алексеевича «Исследование закономерностей и моделирование процесса олигомеризации бутиллактата», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертационная работа Коноплева Игоря Алексеевича относится к области зеленой химии: к процессам переработки растительного сырья в ценные продукты органического синтеза. Одним из таких продуктов является лактид – мономер для синтеза наиболее перспективных, в настоящее время, биоразлагаемых полимеров. Крупнотоннажное производство этого мономера на сегодняшний день организовано лишь одной компанией «NatureWorks» по двухстадийной технологии синтеза лактида из молочной кислоты через ее олигомер. Основным недостатком указанного производства обусловлен промышленным способом выделения молочной кислоты из ферментационной массы, что приводит к образованию значительного количества отходов. Поэтому задача поиска альтернативных технологий синтеза лактида, обеспечивающих снижение отходов производства, является актуальной. В этом направлении проводились исследования автором диссертации. Работа посвящена изучению физико-химических закономерностей процесса олигомеризации бутиллактата и построению математической модели, адекватно описывающей полученные экспериментальные кинетические данные. Процесс олигомеризации бутиллактата является первой стадией двухстадийной перспективной технологии синтеза лактида, позволяющей отказаться от стадии выделения молочной кислоты через лактат кальция и, соответственно, исключить образование значительного количества отходов гипса.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Кинетические закономерности процесса олигомеризации бутиллактата при катализе тетрахлоридом олова в закрытых условиях и в условиях отвода бутанола из зоны реакции;
2. Кинетическая схема и обобщенная математическая модель процесса олигомеризации бутиллактата при катализе тетрахлоридом олова.

Положения, перечисленные выше, всесторонне отражены в диссертационной работе, изложенной на 226 страницах машинописного текста, и включающей введение, четыре главы, список сокращений, список цитируемой литературы, содержащий 96 источников, а также четыре приложения, включающих весь массив данных для 25 экспериментов и результаты математического моделирования.

Диссертация Коноплева И.А. хорошо структурирована, последовательность изложения материала целиком и полностью отвечает логике работы, цели и задачам сформулированным автором. Работа оформлена в соответствие с межгосударственными и национальными стандартами.

Первая глава диссертационной работы свидетельствует о глубокой теоретической подготовке автора, его умении систематизировать значительный объем литературных данных. Проведенный маркетинговый обзор мирового рынка полимолочной кислоты показал привлекательность этого сегмента: количество производимого полилактида с каждым годом растет и по прогнозам многих консалтинговых компаний темпы роста будут лишь усиливаться (к сожалению, в настоящее время отсутствуют отечественные промышленные установки в этой области). Анализ возможных путей синтеза полилактида показал недостатки существующих технологий и потенциальные возможности альтернативных способов. Таким образом, автором была подчеркнута актуальность темы исследования, которая не вызывает никаких сомнений. В результате анализа современного состояния исследований по тематике работы был сделан вывод о

целесообразности проведения кинетических экспериментов для процесса олигомеризации бутиллактата и последующего моделирования, так как на сегодняшний день такие данные отсутствуют – в литературе представлены лишь отрывочные сведения о кинетических закономерностях и моделировании процесса олигомеризации молочной кислоты. Таким образом, анализ информации, полученной Коноплевым И.А. из литературных источников, позволил ему сформулировать цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** приведены подробные сведения о материально-технической базе, используемой для проведения экспериментальных исследований. Описание характеристик используемых реактивов, получаемых продуктов, лабораторной установки и методик проведения синтезов, аналитического оборудования и методик проведения анализов, позволяет в любой момент воспроизвести экспериментальную часть, что подтверждает высокую степень достоверности полученных результатов.

В **третьей главе** содержатся результаты экспериментального исследования объекта для каждой серии экспериментов по варьированию основных параметров процесса. Стоит отметить, что с целью оценки надежности и достоверности получаемых результатов, автором предварительно были проведены дополнительные эксперименты для исключения вероятности катализа процесса примесями, присутствующих в исходном сырье, и для подтверждения воспроизводимости результатов. Показано, что реакция без катализатора не идет, а низкие отклонения основных параметров от среднего в параллельных опытах подтверждает надежность полученных данных и методик проведения синтезов и анализов.

Четвертая глава посвящена обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных. Был проведен анализ кинетических кривых как для закрытой, так и для открытой систем, что позволило определить обобщенные кинетические закономерности процесса как в условиях закрытой системы, так и в условиях отвода бутанола из зоны реакции.

Важно, что автором было уделено большое внимание материальным и мольным балансам каждого эксперимента (разбалансы между приходом и расходом находились в допустимых пределах), что подтверждает достоверность полученных результатов. Стоит отметить, что для анализа кинетических кривых был применен малоизвестный, но, как показали результаты работы, эффективный метод трансформации. Полученные результаты первичной обработки экспериментальных данных позволили предложить кинетические схемы для закрытой и открытой систем и вывести соответствующие кинетические схемы процесса. Некоторые определенные параметры, например, константы равновесия, далее были использованы как начальные условия при решении обратной кинетической задачи. В результате удалось составить адекватную математическую модель процесса олигомеризации бутиллактата при катализе тетрахлоридом олова, которая учитывает кинетику процесса, массоперенос и динамику изменения массы жидкой фазы. Для каждого эксперимента решением обратной кинетической задачи были определены параметры модели, обеспечивающие адекватное описание процесса.

Полученные в ходе выполнения работы результаты, выводы и рекомендации представляются обоснованными, обладают научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Научная новизна. Представленная диссертационная работа Коноплева И.А. содержит совокупность результатов, характеризующихся несомненной научной новизной и оригинальностью. В частности, впервые подробно и всесторонне исследован процесс олигомеризации бутиллактата при катализе тетрахлоридом олова, что позволило установить кинетические закономерности процесса. Впервые предложена кинетическая схема процесса и создана математическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные. Важно отметить, что разработанный автором подход может быть полезен при исследовании и описании схожих процессов, таких как олигомеризация молочной кислоты.

Теоретическая и практическая значимость. На примере олигомеризации бутиллактата впервые сформулирован подход к кинетическому описанию и математическому моделированию процессов поликонденсации сложных эфиров. Разработанная математическая модель процесса, адекватно описывающая экспериментальные данные, пригодна для получения исходных данных, необходимых при проектировании пилотной установки.

Достоверность научных результатов диссертационной работы Коноплева И.А. не вызывает сомнений. Выводы автора подтверждены глубокой теоретической проработкой поставленных им вопросов, а также использованием современных физико-химических методов анализа. Высокая степень достоверности научных результатов, полученных автором работы, подтверждена большим объемом экспериментальных исследований, полученные при этом данные представлены в виде рисунков и таблиц. Для математической обработки массивов данных было использовано современное программное обеспечение.

Основные результаты работы, отраженные в автореферате, соответствуют содержанию диссертационной работы.

По диссертационной работе следует сделать следующие замечания и рекомендации:

1. В ряде случаев Игорь Алексеевич применяет неудачную терминологию. Так на стр. 11 и стр. 62 диссертации он использует выражение «кинетические закономерности процесса олигомеризации бутиллактата в равновесных условиях». Известно, что в равновесных условиях движущая сила процессов, протекающих в системе, стремится к нулю и, в этом случае, ни о каких кинетических закономерностях речи быть не может.
2. Неоднократно (см. стр. 126, стр. 131) в диссертационной работе Игорь Алексеевич пишет, что «добавление бутанола в реакционную смесь смещает равновесие». Но химическое равновесие

определяется величиной константы равновесия, которая зависит только от температуры и давления. Поэтому добавление или отвод бутанола из реакционной смеси смещает ее состав по отношению к равновесному, имеющему вполне определенное значение при фиксированном давлении и температуре.

3. При описании методики проведения экспериментов автор использует термин открытая система. Однако в данном случае система является лишь частично открытой, поскольку образовавшиеся олигомеры в процессе проведения эксперимента из нее не удаляются.
4. В работе некоторые графические зависимости воспроизведены некорректно: так кривые на рис. 57–85, а также некоторых других рисунках проведены через все экспериментальные точки, это приводит к тому, что на графиках появляется множество фиктивных экстремумов, смотри, например, рис. 71, рис. 77, рис. 78 и др.
5. В столбцах табл. 9 сумма концентраций веществ отличается от 100%
6. Часть формул, или системы уравнений, автор работы обозначает как рисунки (см. рис. 116–118, рис. 120), что приводит к некоторой путанице.
7. В автореферате отсутствует нумерация страниц и некоторых формул.
8. Для подтверждения гипотезы диссертанта о наличии в процессе димерной формы катализатора следовало бы, помимо косвенных доказательств, основанных на анализе кинетических данных, провести прямое исследование с помощью физико-химических методов анализа.

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы Коноплева И.А и ни в коей мере не снижают научной новизны и практической значимости выполненной работы.

Полученные результаты соответствуют паспорту специальности 05.17.04 – Технология органических веществ по пунктам:

п.2 Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности;

п.5 Математическое моделирование процессов химической технологии, протекающих в реакторах, разделительных и других аппаратах.

Диссертация прошла требуемое апробацию, основное содержание диссертационной работы Коноплева И.А. достаточно полно отражено в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных научных результатов диссертации. Помимо этого, автором получено 2 патента РФ на изобретение по результатам проделанной работы.

Сказанное выше позволяет охарактеризовать диссертацию Коноплева Игоря Алексеевича как законченную научно-квалификационную работу, соответствующую требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым Высшей Аттестационной комиссией Министерства образования и науки РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, в которой решена задача математического моделирования процесса олигомеризации бутиллактата, имеющая большое научное и практическое значение для разработки технологии получения биоразлагаемого пластика – полилактида.

Считаю, что автор диссертационной работы Коноплев И.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

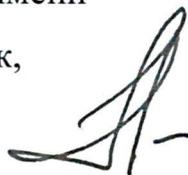
Официальный оппонент

профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

(Институт тонкой химической технологии имени

М.В. Ломоносова), доктор технических наук,

профессор



Ю.А. Писаренко

119571, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86

Тел.: +7 (495) 936-89-06

E-mail: pisarenko@mitht.ru

Подпись профессора кафедры

химии и технологии основного органического

синтеза Писаренко Ю.А. заверяю

Начальник
Управления кадров

Писаренко Л.Г.

