

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБОУ ВО Дзержинский
политехнический институт (филиал)
Нижегородского государственного
технического университета
им. Р.Е. Алексеева

_____ Ка _____ О.А. Казанцев
« 25 » _____ 2019 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» на диссертационную работу **Коноплева Игоря Алексеевича** на тему «**Исследование закономерностей и моделирование процесса олигомеризации бутиллактата**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Актуальность темы исследования

Одной из важнейших проблем, с которой в настоящее время столкнулась мировая цивилизация, является проблема загрязнения окружающей среды отходами полимерных материалов. Основными методами утилизации таких отходов является их складирование на полигонах или сжигание. Однако, ни тот и ни другой метод не решают проблему загрязнения окружающей среды, так как в первом случае для большинства полимерных материалов не существует микроорганизмов, способных превращать их в безопасные для окружающей среды вещества, а во втором случае, при сжигании, образуется значительное количество газообразных и твердых отходов, которые, в свою очередь, также необходимо утилизировать. Одним из наиболее эффективных решений обозначенной проблемы является переход на производство биополимеров, которые, попадая в окружающую среду претерпевают биологические и физико-химические превращения с

образованием углекислого газа, воды и других естественных природных соединений. В рамках этого направления по поиску рациональных путей синтеза биоразлагаемых полимеров и проводились исследования в диссертационной работе Коноплева И.А.

Актуальность выбранного автором направления исследования подтверждается и ориентированностью на один из наиболее востребованных биополимеров в настоящее время – полимолочную кислоту. Основное количество этого продукта расходуется на производство экологической упаковки, одноразовой посуды, пакетов, тары различного назначения и, конечно, для изготовления медицинских изделий. Важно отметить, что исходным сырьем для синтеза полимолочной кислоты являются возобновляемые биологические ресурсы – еще один актуальный вектор исследований по замещению нефтяной продукции экологически чистыми аналогами растительного происхождения для производства базовых химических продуктов. Кроме того, использование биологических ресурсов позволит внести существенный вклад в уменьшение «парникового эффекта», так как выращиваемое для их производства растительное сырье поглощает углекислый газ.

В настоящее время синтез исходного мономера (лактид) для производства полимолочной кислоты (полилактид) осуществляют различными способами. Наиболее распространённым и промышленно-реализованным является синтез лактида из молочной кислоты через олигомер. Однако, данный способ сопровождается следующими проблемами: длительность отдельных стадий (например, концентрирование), энерго- и ресурсоемкие технологии очистки лактида от воды и микропримесей молочной кислоты, по которым имеются жесткие критерии чистоты с целью получения качественного высокомолекулярного полимера, а также огромное количество отходов гипса, обусловленное способом выделения молочной кислоты из ферментационной массы.

Поэтому значительный интерес представляет исследование перспективных технологий, характеризующихся более эффективным производством, такие как синтез лактида из бутилового эфира молочной кислоты через его олигомер, что позволяет решить большинство проблем, в частности, исключение стадии выделения молочной кислоты через лактат кальция и образование отходов гипса. Этой актуальной теме и посвящена диссертационная работа Коноплева И.А., в которой изучаются кинетические закономерности и моделируется первая стадия двухстадийной технологии получения лактида – олигомеризация бутиллактата при катализе тетрахлоридом олова.

Наиболее важные и существенные достижения диссертанта, отражающие научную новизну работы и теоретическое, и практическое значение исследования, заключаются с следующим.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Коноплева И.А. построена традиционно и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, включающего 96 библиографических ссылок, и 4 приложений, где отражены экспериментальные данные и результаты моделирования для всех 25 поставленных опытов. Работа изложена на 226 страницах машинописного текста, где основной текст содержит 130 рисунков и 28 таблиц, приложения – 66 рисунков и 25 таблиц.

Во **введении** в полном объеме сформулирована актуальность, теоретическая и практическая значимость исследования, а также обоснована научная новизна.

В **первой главе** подробно описываются и анализируются возможные пути синтеза полимолочной кислоты, приводится современное состояние исследований по изучению и моделированию процессов. Показано, что несмотря на активное изучение процессов получения лактида из молочной

кислоты и ее эфиров, исследования, направленные на изучение кинетических закономерностей и построение математических моделей, малочисленны. Кроме того, все имеющиеся работы были направлены на изучение процесса получения лактида из молочной кислоты. Полноценных исследований кинетических закономерностей получения из эфиров молочной кислоты нет.

Во **второй главе** приведены характеристики используемых веществ. Подробно описаны методики проведенных экспериментов как для закрытой, так и для открытой систем, а также методики анализа реакционных масс.

В **третьей главе**, состоящей из двух разделов, рассмотрена сводная информация по полученным кинетическим кривым процесса олигомеризации бутиллактата в закрытой и открытой системах, что позволяет качественно проанализировать полученные результаты.

В **четвертой главе**, в первом разделе, представлены результаты первичной обработки экспериментальных данных с целью определения обобщенных кинетических закономерностей. Был проведен анализ каждой серии по варьированию основных параметров процессов. Стоит отметить, что особое внимание было уделено анализу материальных и мольных балансов. Полученные результаты первичной обработки экспериментальных данных позволили определить вид кинетического уравнения для рассматриваемого процесса и найти начальные условия для последующего моделирования.

Во втором разделе представлены результаты моделирования процесса олигомеризации бутиллактата при катализе тетрахлоридом олова. Показано, что разработанная математическая модель процесса с учетом изменения объема жидкой фазы адекватно описывает экспериментальные данные.

Научная новизна результатов работы

В диссертационной работе Коноплева И.А. впервые проведено многофакторное исследование олигомеризации бутилового эфира молочной кислоты при катализе тетрахлоридом олова, что позволило установить

обобщенные кинетические закономерности процесса. Показано, что в закрытой системе (в равновесных условиях) образуется преимущественно димер и тример бутиллактата, а для получения высокомолекулярных олигомеров требуется проводить синтез в открытых условиях (с отводом бутанола из зоны реакции).

Установлен сложный характер катализа процесса тетрахлоридом олова и выдвинута гипотеза на основе расчетной обработки экспериментальных данных о том, что в катализе участвует димерная форма тетрахлорида олова, которая находится в равновесии с мономерной.

В работе впервые предложена кинетическая схема процесса олигомеризации бутиллактата для закрытой и открытой систем, а также разработана кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные. Для открытой системы предложена математическая модель процесса, которая включает три основных составляющих: кинетику процесса, массоперенос и динамику изменения массы жидкой фазы. Решением обратнo-кинетической задачи определены параметры модели, обеспечивающие адекватное описание процесса.

Теоретическая значимость работы

На примере олигомеризации бутиллактата впервые сформулирован подход к кинетическому описанию и математическому моделированию процессов олигоконденсации сложных эфиров в закрытых и открытых системах. Предложенный подход может быть полезен при исследовании и описании схожих процессов, таких как олигомеризация МК или поликонденсация дигликольтерефталата.

Практическая значимость работы

В результате проведенных исследований разработана математическая модель процесса олигомеризации бутиллактата, адекватно описывающая экспериментальные данные и пригодная для расчетов при разработке исходных данных на проектирование пилотной установки. Практическая

значимость результатов работы подтверждается получением двух патентов на изобретение РФ.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Научные положения и выводы работы являются обоснованными, так как базируются на обширном и тщательно проработанном в лабораторных условиях экспериментальном материале. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования и мощных инструментов для математической обработки.

Подтверждение основных результатов диссертации в публикациях

Основное содержание диссертационной работы Коноплева И.А. достаточно полно отражено в 3 статьях в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатских и докторских диссертаций. Работа прошла апробацию на двух международных конференциях.

Соответствие содержания автореферата и содержанию диссертации

Автореферат по объему, содержанию и оформлению соответствует требованиям ВАК РФ. Основные материалы, результаты и выводы диссертации достаточно полно и точно отражены в автореферате.

Замечания по содержанию и оформлению диссертации и автореферата

1. В литературном обзоре упоминаются различные катализаторы олигомеризации алкиллактатов (стр. 32), включая бинарные системы (тетрахлорид олова – толуолсульфокислота, стр. 48). Автор использует в качестве катализатора безводный тетрахлорид олова, однако обоснования такого выбора не приводит.

2. Одним из ключевых результатов работы автор считает гипотезу о существовании димерной формы катализатора, определяющей степень активности катализатора в целом. Однако существование этой димерной

формы, как и значение константы равновесия ее образования, не подтверждены ничем, кроме результатов обработки кинетических данных.

3. В тексте диссертации не обоснован выбор рабочего диапазона температуры процесса олигомеризации бутиллактата 170–210 °С.

4. Из вывода 7 по результатам работы можно заключить, что автор считает технологически наиболее перспективным вариантом проведение процесса олигомеризации бутиллактата в открытой системе с максимально возможной скоростью отвода бутанола из зоны реакции. В то же время из таблицы 18 (стр. 130) видно, что вместе с бутанолом из реакционной зоны уносится значительное количество бутиллактата. В связи с этим возникает вопрос, какая технологическая схема реакторного узла предлагается для промышленной реализации? Еще лучше, если бы в работе была представлена технологическая схема для процесса олигомеризации бутиллактата в целом.

6. Из представленных результатов неясно, насколько корректно оценивать параметры массообмена в открытой системе олигомеризации бутиллактата совместно с кинетическими параметрами и константами равновесия в рамках решения обратно-кинетической задачи (разд. 4.2.2 диссертации). Можно ли эти значения использовать при масштабировании реакторного узла?

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Коноплева И. А. и не снижают научной новизны и практической ценности полученных результатов.

Заключение

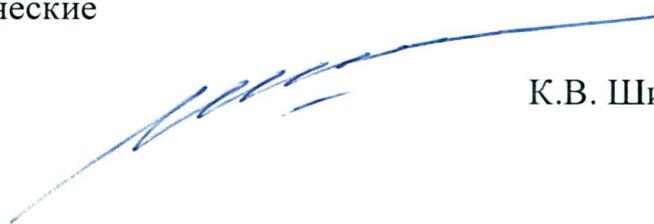
Диссертация Коноплева И.А. является законченной научно-квалификационной работой. Задачи исследования и математического моделирования процесса олигомеризации бутиллактата при катализе тетрахлоридом олова, стоявшие перед автором, полностью выполнены. Получены результаты, имеющие как научное, так и практическое значение для разработки технологии полимолочной кислоты на основе

возобновляемого сырья. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация Коноплева И.А. соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.04 – Технология органических веществ в части области исследования: по п. 2 «Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности»; по п. 5 «Математическое моделирование процессов химической технологии, протекающих в реакторах, разделительных и других аппаратах». Работа по новизне, научной и практической значимости полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9-14 «Положения о присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842).

Автор диссертационной работы, Коноплев Игорь Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры «Химические и пищевые технологии» ДПИ (филиал) НГТУ (протокол № 10 от 19.04.2019).

Профессор кафедры «Химические
и пищевые технологии»
ДПИ (филиал) НГТУ, д.х.н.



К.В. Ширшин

РФ, 606026, г. Дзержинск Нижегородской области, ул. Гайдара, 49.
Тел./факс: (8313) 34-47-30.
Сайт: <https://dpi.nntu.ru/>. Электронная почта: sekretar@dpingtu.ru.