

ОТЗЫВ

официального оппонента Дмитриева Георгия Сергеевича
на диссертацию Коноплева Игоря Алексеевича

"Исследование закономерностей и моделирование процесса олигомеризации
бутиллактата» на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ

Одним из важных аспектов современной жизни является борьба за экологическую чистоту окружающей среды. В этом направлении очень важное значение приобрели биоразлагаемые полимеры, основным направлением использования которых является изготовление бутылок и различных упаковочных материалов. Одним из наиболее востребованных биополимеров является полимолочная кислота (полилактид), которую получают полимеризацией лактида. Полилактид также активно используется в медицине, например, для изготовления биоразлагаемых хирургических нитей.

Существующая промышленная технология получения лактида и полимолочной кислоты характеризуется образованием большого количества (более 1 тонны на тонну) отхода производства - сульфата кальция, которому трудно найти квалифицированное применение из-за низкой чистоты. В связи с этим затраты на выделение, очистку молочной кислоты и утилизацию отходов достигают примерно 50% от общей себестоимости продукта.

В РХТУ им. Д.И.Менделеева при участии диссертанта Коноплева И.А. разработана альтернативная технология получения L-лактида. Отличительной особенностью технологии является замещение стадий выделения молочной кислоты из продуктов ферментации углеводов на стадии синтеза бутилового эфира молочной кислоты, что исключает образование отходов сульфата кальция. Диссертационная работа Коноплева И.Л. посвящена стадии олигомеризации бутиллактата комплексной технологии синтеза L-лактида. Таким образом, диссертационная работа Коноплева И.А., без сомнения весьма актуальна и полезна.

Целью работы диссертанта являлась разработка математического описания процесса олигомеризации буталлактата при катализе безводным тетрахлоридом олова.

Для достижения поставленной цели Коноплевым Игорем Алексеевичем были сформулированы и решены следующие задачи:

- изучен текущий уровень исследований по тематике работы и в смежных областях;

- разработана и смонтирована лабораторная исследовательская установка для проведения кинетических экспериментов;
- установлены кинетические закономерности процесса;
- предложена кинетическая схема и разработано математическое описание процесса.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и четырех приложений. Диссертация изложена на 226 страницах машинописного текста, основной текст содержит 130 рисунков и 28 таблиц, приложения – 66 рисунков и 25 таблиц.

Во введении соискатель раскрывает объект исследования, приводит информацию об особенностях синтеза лактида и полимолочной кислоты по промышленной технологии и по процессу, разработанному в РХТУ им. Д.И.Менделеева, обосновывает актуальность поставленной цели и решаемых в работе задач. Приведены сведения о научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов. Выделен личный вклад автора в диссертационную работу, приведены сведения о публикациях и апробации результатов.

В первой главе проведен анализ современного состояния исследований. Описан мировой рынок биополимеров и доля в нем полимолочной кислоты. Подробно описан промышленный способ производства полимолочной кислоты, его основные особенности и недостатки. Прямой синтез полимолочной кислоты из молочной кислоты протекает с невысоким выходом, что вызывает сложности выделения целевого продукта. Поэтому полимолочную кислоту получают полимеризацией лактида – циклического димера молочной кислоты. Димеризация молочной кислоты с образованием лактида приводит к образованию лактида низкого качества, поэтому лактид получают деполимеризацией олигомеров молочной кислоты (промышленный способ) или олигомеров сложных эфиров молочной кислоты. Применительно к работе диссертанта, в качестве промежуточного соединения выбран бутиллактат, так как его использование позволяет снизить материальные и энергетические затраты на стадии этерификации молочной кислоты спиртом (за счет образования гетерогенного азеотропа бутанола с водой), а также температура кипения бутиллактата позволяет проводить процесс олигомеризации при атмосферном давлении. В первой главе приведены предполагаемые механизмы процессов олигомеризации молочной кислоты или ее сложных эфиров, а также литературные данные по изучению кинетики

олигомеризации молочной кислоты, ее этилового эфира и подобных соединений (дигликольтерефталата). Анализ литературных данных показал практически отсутствие информации по изучению кинетики олигомеризации сложных эфиров молочной кислоты, в том числе бутиллактата.

На основе анализа литературных данных сделаны выводы, обоснована актуальность и поставлена цель научного исследования, а также задач, решаемых в работе.

В главе 2, посвященной методикам проведения экспериментов и анализов, Коноплев И.А. приводит характеристики исходных веществ и катализатора, методики проведения экспериментов в закрытой системе и в открытой (с отгонкой бутанола), а также методики анализов на газовом и жидкостном хроматографах.

В главе 3 диссертационной работы (экспериментальная часть) приводятся сравнительные зависимости отдельных серий экспериментов. Для закрытой системы: серии по влиянию начальной концентрации катализатора, по варьированию температуры процесса, по варьированию начальной концентрации бутиллактата, по варьированию начальной концентрации бутанола. Для открытой системы: по варьированию скорости перемешивания, по варьированию расхода азота и по достижению полной конверсии бутиллактата. Сами экспериментальные данные вынесены в приложения А и В, в которых представлены в виде таблиц и графиков.

В главе 4 (интерпретация результатов) представлен анализ экспериментальных данных. Показано, что скорость олигомеризации бутиллактата пропорциональна концентрации катализатора (SnCl_4) в степени 1,7. Коноплевым И.А. сделано предположение, что причиной этого является образование димерной формы катализатора Sn_2Cl_8 , концентрация которой в реакционной смеси преобладает над содержанием мономерной формы. Эксперименты в закрытой системе показали, реакции олигомеризации являются обратимыми, и позволили определить константы равновесия реакций образования димера и тримера бутиллактата. В закрытой системе по причине высокой концентрации бутанола практически не образуются олигомеры с длиной цепи более трех. Увеличению молекулярной массы способствует отгонка бутанола из реакционной смеси. Эксперименты, проведенные в открытой системе показали, что вместе с бутанолом из реакционной смеси уносится еще и бутиллактат. Увеличению уноса наиболее легкокипящих компонентов способствует барботаж азота и повышение

скорости вращения мешалки. При этом масса реакционной смеси в ходе процесса уменьшается более чем в два раза.

Расчеты, проведенные Коноплевым И.А., показали, что принцип Флори для изученной системы не работает. Для упрощения расчетов диссертантом было принято допущение, что реакционная способность олигомеров одинакова, но отличается от таковой для мономера – бутиллактата. Разработана система дифференциальных уравнений для закрытой системы и открытой с учетом образования лактида, уноса реагентов и изменения массы реакционной смеси. Подобраны константы скоростей прямых и обратных реакций для разработанной системы уравнений, определена температурная зависимость констант скоростей реакций.

Таким образом, в диссертации получены следующие научные результаты:

- впервые проведено многофакторное исследование олигомеризации бутиллактата при катализе безводным тетрахлоридом олова в закрытой и открытой реакционных системах и установлены обобщенные кинетические закономерности процесса;

- показано, что в закрытых условиях образуется преимущественно димер и тример бутиллактата, а для получения высокомолекулярных олигомеров требуется проводить синтез в открытых условиях;

- установлен сложный характер катализа процесса тетрахлоридом олова, выдвинута гипотеза, что в катализе участвует димерная форма тетрахлорида олова, которая находится в равновесии с мономерной;

- впервые предложена кинетическая схема процесса для закрытой и открытой систем, а также разработана кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные;

- впервые предложена математическая модель процесса для открытой системы, которая включает три основных составляющих: кинетику процесса, массоперенос и динамику изменения массы жидкой фазы. Определены параметры модели, обеспечивающие адекватное описание процесса.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- на примере реакции 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 молочной кислоты или поликонденсация дигликольтерефталата;

- разработана математическая модель процесса, адекватно описывающая экспериментальные данные и пригодная для расчетов при разработке исходных данных на проектирование пилотной установки.

Основные результаты диссертации опубликованы в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и обсуждались на 2 международных конференциях. Кроме того получено два патента РФ.

Вместе с тем возник ряд замечаний по диссертационной работе.

1. Из материалов диссертации непонятно, почему образование лактида в работе считается побочной реакцией, в то время как он является целевым продуктом технологии. Также в работе нет пояснений, какой из изомеров лактида получают и используют в мире, и почему в технологии, разработанной в РХТУ им. Д.И.Менделеева, синтезируют именно L-изомер.
2. В литературном обзоре не раскрыто, почему лактид (циклический димер молочной кислоты) получают из олигомеров молочной кислоты или олигомеров ее сложных эфиров, а не напрямую из молочной кислоты.
3. Для закрытой системы не дано обоснования перехода концентраций от [моль/л] к [моль/кг] при их использовании в кинетических уравнениях. Насколько справедлив этот переход?
4. В уравнении (67) у слагаемого $C_{Bu,t=0}$ (концентрация бутанола в начальный момент времени), судя по всему, должен стоять знак «-».
5. Из материалов диссертации непонятно, почему в уравнениях (69) и (70), а также на рисунках 86-89 селективность образования продуктов реакций принимается за постоянную величину, в то время как образование ди- и тримера бутиллактата - это обратимые последовательные реакции, и селективности их образования меняются во времени.
6. Неясно, что диссертанту дал анализ серии экспериментов по варьированию концентрации бутиллактата (рисунок 105), и какой наблюдается порядок по бутиллактату.
7. В таблицах 19-22 приведены подобранные значения констант скоростей для всех экспериментов в закрытой системе. Отсутствуют объяснения, почему в каждой серии экспериментов константы скоростей не являются константами.
8. В таблице 26 представлены погрешности математического расчета констант отдельно взятого эксперимента, но так нигде и не приведены усредненные значения констант с доверительными интервалами, которые диссертант считает необходимым использовать в своей кинетической модели.

9. В материалах диссертации не указано, для какого кинетического уравнения были рассчитаны суммарные энергия активации и предэкспоненциальный множитель, представленные в уравнениях (83) и (84). Почему в уравнениях (83) и (84) даны доверительные интервалы для энергии активации и предэкспоненциального множителя, а в уравнениях (139)-(143) – нет. Неверно определена погрешность энергии активации (уравнение 83): при температуре 180°C константа скорости меняется в $\pm 1,9$ раз.
10. В материалах диссертации отсутствует информация о необходимой степени олигомеризации бутиллактата.
11. В уравнении (130) в его левой части масса смеси ($m_{см}$) должна быть под знаком дифференциала.
12. В выводах диссертационной работы сказано, что «на основании полученных закономерностей сформулированы практические рекомендации для достижения требуемых степеней олигомеризации бутиллактата», но в самой диссертации практические рекомендации нигде не сформулированы.
13. В приложениях А и В необоснованное дублирование данных в таблицах и на рисунках.

Учитывая сложность объекта исследования и необходимость принятия различных допущений, что и послужило причиной для ряда указанных выше замечаний, необходимо отметить, что разработанная в итоге Коноплевым И.А. математическая модель очень хорошо описывает экспериментальные данные процесса олигомеризации бутиллактата, что подтверждает ее практическую ценность.

Заключение

Диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены научные результаты и технологические разработки, позволяющие квалифицировать их как имеющие существенное значение для современной химической науки в области технологии органических веществ.

Работа базируется на достаточном количестве экспериментальных данных и расчетов. Она написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. Результаты диссертационной работы могут представлять интерес для предприятий полимерной промышленности, а также могут быть включены в учебные курсы лекций и практических занятий химико-технологических Вузов.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертация Коноплева И.А. является законченной научно-квалификационной работой. 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), и соответствует паспорту специальности 05.17.04 в области математического моделирования процессов химической технологии.

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

Старший научный сотрудник сектора 8 лаборатории №2
«Химии нефти и нефтехимического синтеза»
кандидат химических наук

08.05.2019

Г.С.Дмитриев

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева
Российской академии наук
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
e-mail: dmitriev.gs@mail.ru
тел. 8 (495) 647-59-27 (доб. 133)

Подпись канд. хим. наук Г.С. Дмитриева заверяю
ученый секретарь ИИХС РАН
канд. хим. наук, доцент



Ю.В. Костина