



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«МИРЭА – Российский технологический университет»
РТУ МИРЭА

просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454
тел.: (499) 215 65 65 доб. 1140, факс: (495) 434 92 87
e-mail: mirea@mirea.ru, http://www.mirea.ru



УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор
«МИРЭА – Российский
технологический университет»,
Прокопов Н.И.

«03» апреля

2021г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (далее РТУ МИРЭА) по диссертационной работе Сычевой Оксаны Игоревны на тему «Разработка реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – «Технология органических веществ».

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.

В 2016 г. Сычева О.И. окончила Московский технологический университет по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология» с получением степени магистра техники и технологии.

С 30.09.2016 по 29.09.2020 являлась очным аспирантом кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2021 г. РТУ МИРЭА.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Писаренко Юрий Андрианович является профессором кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА.

Выписка из протокола № 8 заседания кафедры химии и технологии
основного органического синтеза от 02.04.2021 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. Писаренко Ю.А., к.т.н., доц. Анохина
Е.А., к.т.н., доц. Назанский С.Л., к.т.н., доц. Жучков В.И., к.т.н., доц. Раева
В.М., к.т.н., доц. Рудаков Д.Г., к.х.н., доц. Ошанина И.В., к.т.н., доц.
Семенов И.П., асс. Клаузнер П.С.

Всего присутствовало 12 человек, из них с правом решающего голоса – 12,
из них докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации – 4.

Председатель заседания: Фролкова Алла Константиновна.

Секретарь заседания: Клаузнер Павел Сергеевич

Слушали: доклад по диссертационной работе Сычевой Оксаны Игоревны на
тему «Разработка реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата
дегидрированием этанола».

Сычева О.И. изложила основные результаты работы. По докладу были заданы
следующие вопросы:

д.т.н., проф. Челюскина Т.В.: В автореферате диссертации представлен кри-
терий – работа разделения, который Вами был разработан. А во время доклада Вы
сообщили, что выражение (11) известно в литературе. Вы разработали этот кри-
терий или взяли уже существующий?

Сычева О.И.: В литературе известно выражение работы разделения для ча-
стного случая, нами был разработан критерий для общего случая, при неравенстве
затрат теплоты в кубе и дефлегматоре ректификационной колонны. При проведе-
нии оптимизации в диссертации использовалось разработанное выражение.

д.т.н., проф. Фролкова А.К.: Что конкретно Вы добавили в существующее
частное выражение для работы разделения?

Сычева О.И.: В общей формуле присутствуют слагаемые, учитывающие не-
равенство теплот, подводимых к ректификационной колонне и отводимых от нее.

д.т.н., проф. Тимошенко А.В. Вопрос 1: Известно, что использование крите-
рия «работа разделения» приводит к тем же результатам, что и число затрат тепло-
ты в кубе ректификационной колонны. В чем необходимость этого критерия?

Сычева О.И.: Не для всех случаев минимум работы разделения и минимум
затрат теплоты в кубе колонны совпадают. В работе отмечено, что при подборе
оптимальной температуры питания в К-2, затраты теплоты и работы разделения

показали разный результат.

Вопрос 2: В Вашей диссертации сказано, что минимумы критериев совпадают, а сейчас Вы говорите, что это не так, поясните?

Сычева О.И.: В диссертации проведено исследование для разделения бинарных смесей в ректификационной колонне при проектной постановке задачи, где минимум критериев совпадает. В случае использования подогревателя перед колонной, необходима проверка, которая была проведена.

Вопрос 3: Необходимо подробное описание хода исследования в этой части.

Сычева О.И.: Будет добавлено подробное описание в текст диссертации.

Вопрос 4: Вы используете формулировку «рабочий параметр колонны», что под этим подразумевается?

Сычева О.И.: Количество тарелок в колонне, положение тарелки питания.

д.т.н., проф. Тимошенко А.В.: Тогда необходимо говорить «рабочие параметры колонны».

к.т.н., доц. Жучков В.И. Вопрос 1: Производится ли этилацетат в России и каким способом?

Сычева О.И.: В России этилацетат производится этерификацией уксусной кислоты этанолом.

Вопрос 2: Вы не сравнивали свой метод с этерификацией? Какова себестоимость получения этилацетата Вашим способом и методом этерификации?

Сычева О.И.: Расчетное сравнение не проводилось. Согласно литературным источникам этилацетат, полученный этерификацией, будет дороже, чем полученный в совмещённом процессе, в связи с использованием при этерификации уксусной кислоты, которая в несколько раз дороже сырья – этанола.

Вопрос 3: В процессе этерификации образуется реакционная смесь, она состоит из такого же количества компонентов?

Сычева О.И.: Реакционная смесь, полученная этерификацией, не рассматривалась в рамках работы.

к.т.н., доц. Раева В.М. Вопрос 1: В автореферате указано, что анализировались энталпийные диаграммы систем с разным типом отклонения от идеальности. Какие энталпинные диаграммы имеются в виду?

Сычева О.И.: Диаграммы зависимости энталпии паровой и жидкой фаз бинарных систем, по оси x – откладывалась концентрация, по оси у – энталпия.

Вопрос 2: Как выбраны системы с разным отклонением от идеального поведения?

Сычева О.И.: В работе исследованы системы с разным отклонением от идеальности: бензол-толуол, гексан-этанол, этанол-вода и т.д.

к.т.н., доц. Жучков В.И. В.: Вы рассматриваете совмещенный реакционно-ректификационный процесс. Катализатор здесь выполняет функцию одновременно и массообменного элемента? О каком совмещении идет речь?

Сычева О.И.: Разработанный процесс является традиционный непрерывным совмещенным реакционно-ректификационным. Колонна состоит из двух частей: в верхней части расположен катализатор для протекания реакции дегидрирования, а нижняя часть – тарельчатая, таким образом осуществляется совмещение. В реакционной зоне осуществляется контакт между жидкостью и паром.

д.т.н., проф. Тимошенко А.В.: У Вас две зависимости критерия – работы разделения для К-2: от температуры потока питания и от положения тарелки питания при фиксированной температуре. Это два разных параметра? Тогда нужно было рассматривать параметрическую поверхность.

Сычева О.И.: Параметры разные и по ним проводилась оптимизация. На первом этапе найдена оптимальная тарелка питания без применения рекуператора, т.е. температуре потока на вход в колонну соответствовала температуре куба К-1. Далее определена оптимальная с точки зрения критерия температура питания в К-2, и возможность применения рекуперации. И третьем этапе уточнена оптимальная тарелка питания при новом значении температуры.

к.т.н., доц. Назанский С.Л. Вопрос 1: Как Вы определяли степень превращения в рециркуляционной системе и в НСРРП?

Сычева О.И.: Для рециркуляционной схемы степень превращения определена в реакторе дегидрирования за проход, а для НСРРП в реакционно-ректификационной колонне.

Вопрос 2: Какую массу катализатора вы использовали при моделировании НСРРП?

Сычева О.И.: Масса катализатора составила 100 кг.

Вопрос 3: Для моделирования рециркуляционного процесса использовано то же количество катализатора?

Сычева О.И.: Нет, в рециркуляционной схеме необходимо большее количество катализатора. В совмещенном процессе концентрация этанола выше.

к.т.н., доц. Анохина Е.А. Вопрос 1: Для проведения анализа статики Вы использовали специальное программное обеспечение? Ранее на кафедре было представлено для целей анализа статики авторское программное обеспечение на базе Math Lab.

Сычева О.И.: Часть расчетов проведена в программном комплексе Aspen Plus, часть вручную. Специальным программным обеспечением не пользовалась.

Вопрос 2: Вы определяли число тарелок в колонне используя NQ-анализ в программном комплексе Aspen Plus, при этом положение тарелки питания определяли с помощью предложенного Вами термодинамического критерия, Вы критерий интегрировали в программный комплекс?

Сычева О.И.: Да, в программном комплексе Aspen Plus на языке Fortran записано выражение для работы разделения, с помощью которого проводился подбор оптимальной тарелки питания в K-2.

Вопрос 3: Для реакционно-ректификационной колонны число тарелок Вами определено по концентрационному профилю. Возможно ли использование NQ-анализа в программном комплексе Aspen Plus для этих целей?

Сычева О.И.: Да, возможно.

Вопрос 4: Чем обоснован выбор давления 20 атмосфер?

Сычева О.И.: Выбор конкретного значения давления сделан на основе исследования влияния давления на количество и состав азеотропных точек, а также наличием экспериментальных данных по кинетике при этом давлении.

д.т.н., проф. Фролкова А.К. Вопрос 1: Поясните как параметры кинетической модели преобразованы для использования в программном комплексе?

Сычева О.И.: Вводя поправочный коэффициент для перевода кинетических выражений модели Ленгмюра-Хиншельвуда к виду закона действующих масс, рассчитывали значения скорости образования/убыли основных компонентов в зоне протекания реакции.

Вопрос 2: В чьей форме использовали правило азеотропии?

Сычева О.И.: Правило азеотропии в форме Жарова В.Т.

Вопрос 3: Актуальной ли была задача определения индексов особых точек? Если да, то каким образом определяли?

Сычева О.И.: Да, для определения типов всех особых точек и корректного заполнения структурной матрицы.

Вопрос 4: Вы уверены, что азеотропов большей компетентности, чем 3, в реакционной смеси нет?

Сычева О.И.: Да, проведенное исследование парожидкостного равновесия смеси доказывает это.

Вопрос 5: Какая конечная цель использования матрицы смежности вместо диаграммы дистилляции?

Сычева О.И.: Выделение областей дистилляции.

Вопрос 6: Вы говорили об использовании при проведении пилотных испытаний двух составов сырья: этанола и смеси этанола и этилацетата. С какой целью?

Сычева О.И.: Для рециркуляционного процесса в исходной смеси присутствует этилацетат. Он добавлен к исходной смеси в ходе испытаний катализатора, для приближения условий в рециркуляционной схеме к реальным.

Свое мнение о работе высказали:

Научный руководитель д.т.н., проф. Писаренко Ю.А. дал положительную характеристику соискателя.

к.т.н., доц. Семенов И.П. дал высокую оценку работе в целом и подтвердил актуальность выбранной темы.

д.т.н., проф. Фролкова А.К. дала положительную оценку исследованию, а также общие рекомендации по оформлению работы.

д.т.н., проф. Тимошенко А.В. дал положительную оценку исследованию и рекомендации по структуре доклада.

При обсуждении диссертацию признали соответствующей требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук.

По итогам обсуждения диссертации Сычевой О.И. «Разработка реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола» принято следующее заключение:

Представленная диссертационная работа является самостоятельно выполненной, законченной научно-исследовательской работой, посвященной разработке реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие в постановке задач исследования и выборе методов их решения. Им проведены экспериментальные исследования работы катализатора дегидрирования этанола в длительном непрерывном режиме, проведено моделирование фазового равновесия реакционной семикомпонентной смеси, при разработке совмещенного реакционно-ректификационного процесса выполнен анализ статики, выделены предельные стационарные состояния, отвечающие продуктовым потокам. Определены

параметры кинетической модели процесса, разработан оптимизационный критерий на основе минимума работы разделения. Проведено сравнение показателей разработанного процесса с традиционным рециркуляционным, показана энергоэффективность реакционно-ректификационного процесса.

Степень достоверности результатов проведенных исследований не вызывает сомнений, поскольку они получены с использованием фундаментальных положений теории ректификации, с применением программного комплекса Aspen Plus, использующего строгие алгоритмы процесса ректификации и актуальные базы данных. При разработке основных положений использованы фундаментальные основы термодинамики, ректификации и химической кинетики.

Научная новизна и практическая значимость

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

1. На основе анализа статики НСРРП выделено предельное стационарное состояние, характеризующееся максимальным выходом этилацетата, установлен способ организации совмещенного процесса и предложена принципиальная технологическая схема.

2. Экспериментально установлены побочные продукты процесса дегидрирования этанола в этилацетат на катализаторе НТК-4. Предложены химические реакции, приводящие к их образованию.

3. Определены параметры кинетической модели для обратных реакций процесса и для реакций образования побочных продуктов.

4. С использованием метода ориентированных графов построена структурная матрица диаграммы дистилляции семикомпонентной реакционной смеси, определены взаимосвязи между особыми точками, установлена структура сепараторических многообразий, накладывающих ограничения на процесс ректификации.

5. Предложено выражение для расчета работы разделения, на основании которого определены оптимальные статические параметры НСРРП получения этилацетата.

Практическая значимость

1. Проведены испытания промышленного катализатора дегидрирования этанола в этилацетат на длительность в непрерывном режиме на пилотной установке, показана стабильная работа катализатора в различных режимах в течение 1250 часов. Катализатор может быть применен на промышленной установке, в том числе при организации НСРРП.

2. Разработан реакционно-ректификационный процесс получения этилацетата дегидрированием этанола, обеспечивающий конверсию сырья 99,15% и выход

продукта 93,19%. Показано, что в сравнении с традиционной схемой НСРРП характеризуется меньшим количеством единиц оборудования и снижением общих энергозатрат в 5,2 раза.

Ценность научных работ соискателя

состоит в разработке энергоэффективного реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата на основе возобновляемого органического сырья.

Соответствие диссертации требованиям, установленным п. 14.

«Положения о присуждении ученых степеней»

Диссертационная работа и автореферат Сычевой О.И. прошли проверку на наличие неправомерных заимствований в системе «Руконтекст», в результате которой выявлено, что в диссертации содержится 97% оригинального теста, в автореферате – 94% оригинального текста.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа Сычевой О.И. соответствует специальности 05.17.04 – Технология органических веществ, а именно: следующим разделам области исследования паспорта данной специальности: п.1 разработка технологий производств всей номенклатуры органических продуктов из разных сырьевых источников; п.5 математическое моделирование процессов химической технологии, протекающих в реакторах, разделительных и других аппаратах; п.8 разработка однородных и разнородных технологических схем выделения целевых продуктов высокой степени чистоты и различных фракций; п.9 разработка методов выбора оптимальных технологических схем производства целевых продуктов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты работы опубликованы в 7 печатных работах: 4 научные статьи в рецензируемых журналах, включённых в перечень ВАК, в том числе 3 научные статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Web of Science и Scopus («Теоретические основы химической технологии», «Катализ в промышленности», «Известия Высших Уч. Заведений. Серия: Химия и Химическая технология»); 3 работы в виде материалов научных конференций.

Основные работы по теме диссертации:

Статьи:

1. Сычева О.И., Писаренко Ю.А. Критерии оценки термодинамической эффективности процесса ректификации // Теор. осн. хим. техн. – 2019. – Т. 53. – № 3. – С. 309-314.
2. Семенов И. П., Меньщиков В.А., Сычева О.И. Пилотные испытания катализатора получения этилацетата из этанола // Каталит в промышленности. – 2020. – Т. 20. – № 2. – С. 110 – 115.
3. Захаров М.К., Писаренко Ю. А., Сычева О. И. Сравнение способов энергосбережения при ректификации жидких смесей // Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технология. – 2021. – Т. 64. – № 1. – С. 85–92.
4. Сычева О. И., Писаренко Ю. А., Семенов И. П. Разработка и моделирование реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола// Известия СПбГТИ (ТУ). – 2021. – Т. 56 (82). – С. 101-107.

Материалы конференций:

5. Sycheva O.I., Pisarenko Yu.A. Development of methods for evaluating the thermodynamic efficiency of the rectification process // Тез. Докл. XVI Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2016» (тез. докл. на англ. яз.): М.: МТУ (МИРЭА), 2016. – С. 61.
6. Непронов Д.В., Сычева О.И., Термодинамическая оценка целесообразности предварительного подогрева исходной смеси в процессе ректификации // XIX Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2018 г.): тез. докл. / Томский политехн. ун-т., 2018. С. 215-216.
7. Сычева О. И., Писаренко Ю. А. Моделирование фазового равновесия смеси получения этилацетата дегидрированием этанола. Анализ статики // Международная научно-практическая конференция «Современные научные исследования и разработки» (г. Прага, Чехия, 2021 г.): докл. / НИЦ «Мир науки», 2021. С. 9-14

ПОСТАНОВИЛИ:

1. Диссертационная работа Сычевой О.И. отвечает требованиям пп. 9 – 14 Положения ВАК РФ «О присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, так как является квалификационной научной работой, в которой автором решена актуальная научно-техническая задача, связанная с разработкой реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола, имеющая существенное значение в химической и смежных отраслях промышленности.
2. Диссертация «Разработка реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола» Сычевой Оксаны Игоревны

рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ в диссертационном совете Д 212.131.08.

Заключение принято на заседании кафедры химии и технологии основного органического синтеза. Присутствовало на заседании 12 чел. Результаты голосования: «за» - 12 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 8 от 02.04.2021 г.



Фролкова Алла Константиновна
доктор технических наук, профессор
заведующий кафедрой ХТООС



Секретарь заседания,
Клаузнер Павел Сергеевич
ассистент кафедры ХТООС