

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый заместитель генерального
директора – технический директор
ООО «ВНИИОС-наука»

Ковешников А.В.

«28» октября 2022 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации ООО «ВНИИОС-наука»

на диссертационную работу Фролковой Анастасии Валериевны на тему «Теоретические основы разработки схем разделения многокомпонентных смесей органических продуктов с использованием структурно-системного анализа фазовых диаграмм», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Актуальность темы диссертационной работы

Возрастающий спрос на отдельные продукты основного органического синтеза, в том числе в рамках политики импортозамещения, приводит к необходимости наращивания производственной мощности, совершенствования работы действующих установок, создания новых альтернативных технологий получения органических продуктов. Данные направления затрагивают все составляющие химико-технологического процесса, оптимальные технологические параметры которого могут быть получены только при комплексном рассмотрении реакционных процессов и процессов разделения. Причем наиболее энергоемким в технологиях органических веществ является блок ректификационного разделения смесей.

Диссертация Фролковой А.В. посвящена разработке схем ректификации многокомпонентных жидких смесей на основе новых подходов и методик исследования структур фазовых диаграмм сложных азеотропных систем. Проблематика исследования является актуальной с точки зрения снижения энергозатрат на каждом этапе создания технологии разделения: от структурно-системного анализа фазовой диаграммы и альтернативных схем ректификации смеси конкретного состава до выбора

энергоэффективных режимов функционирования схемы в целом и разработки практических рекомендаций, которые могут быть полезны, в том числе, при организации работы реакционного блока.

Автором рассматриваются технологии разделения смесей, которые представляют или могут представлять интерес для отечественной химической промышленности. Следует отметить, что актуальность представленной работы также обусловлена выбором сложных объектов, изучение которых подразумевает развитие и совершенствование методов теоретического исследования, математического моделирования, получения новых экспериментальных данных о свойствах компонентов и их смесей.

Основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа представлена на 255 страницах машинописного текста, содержит 98 таблиц, 97 рисунков, 273 ссылки на литературные источники.

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, представлены цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, сведения об апробации и публикации результатов в научных изданиях.

В литературном обзоре (**глава 1**) проведен анализ научно-технической информации и сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Главы 2 и 3 представляют собой теоретическое исследование, направленное на совершенствование методов изучения диаграмм фазового равновесия. Автором предложены и исследованы новые топологические инварианты диаграмм равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость. С использованием первого инварианта показано, что тройные системы не обладают всеми характеристиками многокомпонентных систем. Последнее позволило уточнить само понятие «многокомпонентности». С использованием второго инварианта разработана классификация диаграмм расслаивания.

В указанных главах предложены новые методики исследования структуры фазовых диаграмм, в основу которых положен алгоритм,

базирующийся на переходе от анализа граничного к внутреннему пространству через исследование специфических свойств (особенности изменения температуры кипения в окрестности азеотропов, составов равновесных жидких слоев) посредством выбора сопряженных составов, а также использования экспресс-методики или метода экстраполяции. Работоспособность методик подтверждена на примере большого числа систем, в том числе имеющих практическое значение, отличающихся разнообразием фазового поведения (наличие азеотропов разного типа, внутренних сепаратрических поверхностей, областей с тремя жидкими фазами). Проиллюстрирована предсказательная способность (определение наличия внутреннего азеотропа, составов равновесных жидких слоев) с использованием математического моделирования. Некоторые случаи подтверждены натурным экспериментом: наличие четырехкомпонентного азеотропа в системе этанол – циклогексан – хлороформ – вода, двух тройных в системе бензол – перфторбензол – вода, области трехфазного расслаивания в системе вода – ацетонитрил – циклогексен, для последней системы также экспериментально установлены температуры кипения некоторых гетероазеотропов.

Автором предложен новый критерий проверки адекватности моделирования равновесия жидкость-жидкость-пар четырехкомпонентных систем. Критерий носит качественный характер и базируется на определении структуры бинодальной поверхности. Проиллюстрирован на примере 12 систем (из 29 структур атласа бинодальных поверхностей экспериментальное подтверждение нашли только 6).

Результаты **четвертой главы** представляют практический интерес, поскольку содержат методику, направленную на совершенствование процедуры расчета материального баланса принципиальных схем разделения, основанных на сочетании ректификации и расслаивания. Задача заключается в определении числа свободных переменных, входящих в число степеней свободы схем, задание которых должно приводить к однозначному определению количеств и составов всех материальных потоков. Проблема поливариантности решения балансовой задачи возникает при положительном

(ненулевом) значении числа свободных переменных. Автором рассмотрены различные варианты задания переменных, проведена дикриминация некоторых из них (решение не имеет физического смысла), исследовано влияние различных наборов на конечные результаты расчета ректификации: параметры работы колонн и энергетическую нагрузку (тепловая нагрузка на кипятильники колонн). Суммарные энергозатраты схемы для разных вариантов решения балансовой задачи могут различаться от 1-2% до 30%. Таким образом, сформулированные рекомендации по расчету материального баланса схем с рециклами имеют самостоятельное практическое значение, поскольку позволяют значительно сократить процедуру поиска оптимального решения.

На примере некоторых смесей и схем их разделения автором проиллюстрирована разная степень влияния величины флегмового числа и соотношения потоков дистиллята и куба колонн на энергозатраты, что должно учитываться при оптимизации показателей работы схемы в целом.

В пятой главе приведены результаты разработки новых и усовершенствования действующих схем разделения промышленных смесей. Рассмотрены следующие технологии основного органического синтеза и смежных отраслей: получение циклогексанона, метилизобутилкетона, капролактама, производство кремнийорганических эмалей, лекарственных препаратов, витаминов.

Получение капролактама (Российская Федерация, ОАО «Куйбышевазот», ОАО «Азот», ОАО «Щекиноазот») и метилизобутилкетона (производство в Российской Федерации нет, США, Китай) следует отнести к действующим производствам. Циклогексанон в промышленных масштабах получают из циклогексана, однако, данный процесс обладает рядом недостатков, в частности: высокие температуры и давление в реакторе, трудность отделения кетона из-за наличия побочных продуктов (производство получения циклогексанона, как правило, локализуется на территории предприятий получения капролактама). Рассматриваемая в диссертации циклогексаноновая смесь образуется в результате прямого окисления циклогексена. Данная технология является перспективной,

поскольку обладает рядом преимуществ по сравнению с действующей, несмотря на то, что сырье является менее доступным и более дорогим по сравнению с циклогексаном.

Остальные объекты, имеющие практическое значение, представляют собой смеси растворителей, используемые в производстве продуктов смежных отраслей. Здесь стоит задача регенерации растворителей с целью их возвращения на разные стадии производства, а также замены неэкологичных способов их утилизации (термическая деструкция).

Третья группа объектов – модельные смеси. Схемы их разделения на данный момент практического значения не имеют, однако они интересны с точки зрения разделения смесей, отличающихся сложной структурой диаграммы фазового равновесия.

Структуры всех схем разделения теоретически обоснованы, построены на основе структурно-системного анализа диаграмм фазового равновесия, предложенного в диссертации. Работоспособность схем подтверждена расчетом процесса ректификации, параметры и условия работы колонн являются технологически приемлемыми. Концентрация выделенных целевых компонентов с учетом примесей отвечает требованиям ГОСТ. В диссертации приведено сравнение предложенных вариантов разделения с известными схемами, показаны преимущества новых решений.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты диссертационной работы могут быть использованы научно-исследовательскими и проектными организациями, занимающимися разработкой и совершенствованием производств органических продуктов: ООО «ВНИИОС-наука», ООО «ГСИ-Гипрокаучук», ФГУП «ГосНИИОХТ», ООО «Научно-производственная фирма ЭИТЭК», ООО «Парафарм»; промышленными предприятиями: АО «Каустик», ОАО «Куйбышевазот», ОАО «Азот», ОАО «Щекиноазот»; высшими учебными заведениями, осуществляющими подготовку специалистов химико-технологического профиля: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет), ФГБОУ ВО «Казанский национальный

исследовательский технологический университет», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет».

Замечания по работе:

1) Автор ограничился рассмотрением одного варианта разделения каждой из приведенных смесей (за исключением смеси получения циклогексанона). Возможны ли альтернативные варианты разделения, в том числе основанные на других массообменных процессах?

2) Вопрос относится к предложенной методике определения числа степеней свободы схем разделения. Часть уравнений, в частности, связанных с характеристиками исходной смеси или определяемых равновесием жидкость-пар, жидкость-жидкость, автор называет «уравнениями функциональной связи». Как правило, такое понятие определяет функциональную зависимость величин потоков от заданных технологических параметров, т.е. речь идет о некоторой функции, описывающей такую взаимосвязь. Возможно, стоило заменить данное название.

Существуют ли ограничения по использованию обсуждаемой методики применительно к схемам, основанным на других приемах разделения?

3) На основе анализа разделительной составляющей технологии получения ряда органических продуктов, фармацевтических препаратов автор формулирует рекомендации по замене растворителей, которые используются на реакционной стадии, однако, в диссертации не приводится информация о том, как при этом изменятся показатели химического превращения. Возможно, реакция в принципе будет неосуществима.

4) В таблицах параметров работы колонн и составов потоков дистиллята и куба схем с сепараторами кроме соотношения величин потоков, покидающих сепаратор, следовало бы указать и их составы, что позволит полную получить информацию о материальном балансе схемы.

5) В качестве рекомендации стоит отметить следующее: расчет процесса ректификации для промышленных смесей следует проводить с использованием не теоретических, а реальных тарелок, что позволит получить некоторое представление и о конструкционных параметрах аппарата.

Указанные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Достоверность результатов работы

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, поскольку все полученные автором выводы, практические рекомендации, технологические решения являются теоретически обоснованными. Предложенные методики апробированы с использованием достаточно большого числа смесей разной физико-химической природы. Результаты вычислительного эксперимента подтверждаются хорошим воспроизведением свойств компонентов и их смесей (справочных или полученных в натурном эксперименте, проведенном диссертантом).

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Результаты работы представлены в 61 научной публикации, из которых 27 опубликованы в журналах из международной системы цитирования Web of Science, Scopus, 15 – в журналах, рекомендованных ВАК, 14 тезисов докладов на Международных и Российских научных конференциях; 2 – патента на изобретение; 3 – учебных пособия.

Заключение о соответствии диссертации критериям,

установленным Положением о присуждении ученых степеней

Диссертационная работа отвечает требованиям п.п. 10, 11, 13 и 14 Положения «О присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г №842 в редакции 01.10.2018 г. с изменениями от 26.05.2020 г.).

Диссертационная работа Фролковой А.В. отвечает требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к докторским диссертациям, поскольку в ней предложены новые

технологические решения по разделению промышленных смесей и усовершенствованы известные схемы выделения (очистки) органических продуктов, обладающие преимуществами по сравнению с известными аналогами. Данные результаты получены на основе предложенного подхода к исследованию физико-химических свойств, фазового равновесия сложных многокомпонентных смесей, представляющего собой научное достижение в указанной области.

Автор представленной работы Фролова А.В. заслуживает присуждения степени доктора технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Отзыв составил

Главный эксперт,

к.т.н., ст.н.с.



Зеленцова Н.И.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании НТС ООО «ВНИИОС-наука»
Протокол № 10-1 от «28» октября 2022 г.

На заседании присутствовали: к.т.н., первый зам. ген. директора – тех. директор Ковешников А.В., к.т.н., гл. эксперт Зеленцова Н.И., к.т.н., руководитель техн. отдела Михайлов М.В., инженер по внедрению новой техники и технологии Рубцов Д.В.

Секретарь: н.с. Илларионова Е.В.

Почтовый адрес: 105005, г. Москва, ул. Радио, д.14, стр. 1

Электронная почта: info@vniios-n.ru

Телефон: +74992657034

Подпись главного эксперта ООО «ВНИИОС-наука» заверяю:

Первый заместитель генерального
директора – технический директор
ООО «ВНИИОС-наука»



А.В. Ковешников