

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Костиковой Натальи Алексеевны «Химия и технология малотоннажных производств функциональных добавок для резинотехнических изделий», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.10 Технология органических веществ.

В результате распада Советского союза была нарушена единая система, включающая взаимосвязанные отрасли народного хозяйства. Это касается и химической промышленности, созданной в СССР в результате химизации народного хозяйства и обеспеченной в период активного функционирования сырьем, производственными мощностями, трудовыми ресурсами, хозяйственными связями между предприятиями, которые организовывали и координировали Главки в структуре Министерства химической промышленности. Разнообразные малотоннажные продукты органической технологии находились в ведении «Союзанилпрома», отвечавшего за выпуск сотен наименований целевых продуктов, к которым относится и очень важная группа функциональных добавок для производства резинотехнических изделий (РТИ), что обеспечивало экономическую независимость страны в этой сфере. При этом следует обязательно отметить, что технологии подобных добавок, реализованные ранее и ушедшие из ассортимента Минпромторга РФ по различным причинам, отличались высокими показателями материального индекса (что характерно для большого объема отходов на 1 т готового продукта) и явно не соответствовали современным требованиям экологической безопасности.

Основной задачей диссертации Н.А. Костиковой является создание производств востребованных промышленным комплексом функциональных добавок для изготовления резинотехнических изделий – тетраметилтиурамдисульфида (Тиурам Д, ультраускоритель вулканизации каучука, повышает сопротивляемость резин старению), N-циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамида (Сульфенамид Ц, замедлитель подвулканизации

каучука, увеличивает устойчивость вулканизатов к деформации), диизопропилксантогендисульфида (Дипроксид, ускоритель вулканизации и регулятор полимеризации, увеличивает пластичность) и N-фенил-2-нафтиламина (Неозон Д, противостаритель резин, антиоксидант). Их комплексное применение обеспечивает получение резиновых смесей и резин с улучшенными техническими характеристиками и необходимыми эксплуатационными свойствами. В соответствии со «Стратегией развития химического и нефтехимического комплекса до 2030 года» и с «Дорожной картой по развитию малотоннажной химии в РФ на период до 2030 года» актуальность и востребованность представленной диссертационной работы очевидна. Работа выполнялась по четырем государственным контрактам ФГУП «ГосНИИОХТ» с Министерством промышленности и торговли РФ.

Первоначально диссертантом был проведен анализ научно-технической и патентной литературы о способах получения всех четырех объектов исследования и определены перспективные для промышленной реализации способы, которые могут отвечать современным требованиям по технологическому оформлению, выбору доступного сырья, экологическим критериям охраны окружающей среды. Для первых трех продуктов, Тиурама Д, Сульфенамида Ц и Дипроксида, важным является выбор окислителя, определяющего полноту протекания химических превращений, соотношение исходных реагентов, количество и состав отходов. Для каждого целевого продукта сначала подробно рассмотрена своя группа окислителей: Тиурам Д (диметиламин + сероуглерод) – оксиды азота, перекись водорода, кислород в автоклаве, молекулярный хлор, электрохимическое окисление. Сульфенамид Ц (циклогексиламин + 2-меркаптобензотиазол) – гипохлорит натрия, перекись водорода, кислород воздуха в автоклаве, молекулярный хлор. Дипроксид (окисление изопропилксантогенатов калия или натрия) – персульфат калия или натрия, перекись водорода, хлорит и гипохлорит натрия, хлор или йод, бромциан, нитрит натрия, тетрабромэтан. Диссертантом рассмотрены все

способы окисления при получении каждого целевого продукта, выявлены недостатки способа (необходимость улавливания отходящих газов, токсичность реагентов, интермедиатов, сопутствующих веществ, сильное корродирующее действие, повышенное давление, дополнительные жидкие отходы после отделения продукта и т.д.) и сделан обоснованный вывод о целесообразности использования в качестве окислителя для получения Тиурама Д, Сульфенамида Ц и Дипроксидов раствора перекиси водорода, что и было использовано при разработке их технологий. Особое место в исследовании занимает Неозон Д, при анализе методов синтеза которого автором сделан выбор в пользу взаимодействия 2-нафтола и анилина при кислотном катализе, но с обязательным устранением недостатков, связанных с избытком анилина, кислотной коррозией оборудования и жидкими (водными) отходами после нейтрализации кислоты при выделении Неозона Д.

Вышеизложенные результаты выбора методов производства целевых продуктов были использованы автором при разработке ХТП и их аппаратного оформления с учетом современных требований по экономической и экологической эффективности. Было учтено, что ХТП продуктов тонкого органического синтеза являются в большинстве случаев многостадийными и часто технологические стадии, не связанные с химическими превращениями, определяют качество продукта и экологические показатели процесса в целом.

Диссертант для каждой исследуемой функциональной добавки проанализировал и экспериментально проверил влияние условий (температура и тепловой эффект процесса - выбор теплоносителей и хладагентов, поверхности теплообмена; среда - выбор растворителя, возможность его регенерации, корродирующее действие на материал оборудования; состояние реакционной массы - выбор условий перемешивания, конструкция мешалок; скорость процесса - последовательность прибавления компонентов, необходимых для

химического превращения, их соотношение) на результаты всех технологических стадий, что очень важно при периодической организации ХТП. Для всех четырех многостадийных процессов подобрано стандартное (доступное) технологическое оборудование и составлены аппаратурно-технологические схемы, предназначенные для наработки опытных партий.

Для производства тетраметилтиурамдисульфида реакция между диметиламином и сероуглеродом при эквимольном соотношении проведена с образованием диметилтиокарбаминовой кислоты и последующим ее окислением перекисью водорода в водно-метанольном растворе. При этом метанол выбран из доступных спиртов с учетом условий реализации последующих стадий ХТП (выделение, фильтрование, сушка), как обеспечивающий максимальный выход. Получен целевой продукт необходимого качества, не требующий очистки, проведена регенерации растворителя для его повторного использования. Альтернативной технологией данного продукта является окисление натриевой соли диметилтиокарбаминовой кислоты перекисью водорода в среде серной кислоты.

Для производства N-циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамида использовано окисление перекисью водорода соли, предварительно получаемой при взаимодействии 2-меркаптобензотиазола и двухкратного избытка циклогексиламина в водном растворе. Вода, как растворитель, ее количество играет здесь большое значение для проведения стадии фильтрации и последующей сушки продукта. При выбранных условиях из фильтрата практически количественно регенерируются при перегонке циклогексиламин и вода. Альтернативной технологией данного продукта является взаимодействие натриевой соли 2-меркаптобензотиазола и циклогексиламина в присутствии гипохлорита натрия.

Для производства диизопропилесантогендисульфида использовано окисление предварительно полученного при взаимодействии изопропанола,

сероуглерода и едкого кали изопропилксантогената калия (ИКК) перекисью водорода в водной ортофосфорной кислоте. Установлено, что при использовании изопропилксантогената натрия усложняются условия полного выделения целевого продукта после стадии окисления. При выбранном методе производства промывные воды стадии фильтрования целевого продукта использованы на стадии окисления, а также осуществлена двухступенчатая регенерация изопропанола с целью его абсолютирования (присутствие воды в изопропанолe влияет на стабильность ИКК при хранении), что потребовало дополнительных затрат, но сократило объем жидких отходов. Особое внимание уделено температурному режиму синтеза и сушки этого термически лабильного продукта, так как минимальное количество воды в нем является необходимым показателем качества в данном случае. Альтернативной технологией данного продукта является окисление изопропилксантогената калия нитритом натрия в концентрированной ортофосфорной кислоте.

Использование в качестве окислителя перекиси водорода в рассмотренных выше ХТП, где получают целевые серосодержащие продукты, во многом определяет общие технологические характеристические признаки этих процессов, приводящие к сходству аппаратурно-технологического оформления соответствующих ХТС, и создающие предпосылки для разработки совмещенной мобильной схемы при промышленной реализации трех разных процессов.

Четвертая функциональная добавка для РТИ, Неозон Д, - пример из другого химического класса с совершенно новыми технологическими признаками. В основе соответствующего ХТП лежит высокотемпературное каталитическое взаимодействие 2-нафтола и анилина, особенности которого, а также способы выделения и очистки целевого продукта, и определяют как экономические, так и экологические показатели данного ХТП. При изучении и разработке этого процесса Н.А. Костикова установила и предложила новые технологические решения по сравнению с альтернативным методом

производства (араминирование 2-нафтола анилином при мольном соотношении 1:1,5 в присутствии бензолсульфокислоты, регенерация анилина, ректификация Неозона Д с последующим его чешуированием). Реализованы новые условия взаимодействия 2-нафтола и анилина (соотношение 1: 1,065) в присутствии каталитических количеств фосфорной кислоты, очистка целевого продукта кристаллизацией из смеси изобутанол-ксилол с последующей регенерацией растворителей из фильтрата.

На основании результатов экспериментальных исследований, необходимых расчетов стадий процессов были разработаны новые принципиальные аппаратурно-технологические схемы, для технологических узлов выбрано доступное оборудование, определены связи между узлами для каждой схемы.

Поскольку разработанные технологии выбранных и изученных в диссертации функциональных добавок для изготовления РТИ должны отвечать современному уровню законодательных требований к химическим технологиям и требованиям потребителей к качеству продукции диссертантом **разработана стратегия** создания высокоэффективных, отвечающих современным требованиям экологической безопасности технологий малотоннажных материалов надлежащего качества и научно-методическая база для оценки (цифровой) эффективности технологий и их соответствия требованиям по охране окружающей среды. На основе этой стратегии предложены конкретные критерии, позволившие получить оценки каждой разработанной новой технологии по сравнению с альтернативной технологией, которую первая призвана и может заменить.

Автором введены, обоснованы и рассмотрены численные показатели-коэффициенты: коэффициент сравнительной экономической эффективности – **Ксэс** ; для оценки экологической эффективности рассмотрены **достигнутый уровень** минимизации негативного воздействия технологии на окружающую среду (он должен быть низкий) и **эффективность затрат**, обеспечивающих

получение данного экологического результата (показатель должен быть высокий). По представленным показателям новые технологии отвечают предъявляемым современным требованиям. Для оценки соответствия новых технологий законодательным критериям охраны окружающей среды разработана «Методика количественной оценки новых технологий в соответствии с принципами наилучших доступных технологий». Итоговый показатель сравнения $I = K_1 + K_2$, где коэффициенты оценивают влияние на эффективность решений основных и дополнительных технологических показателей, использован диссертантом для количественной оценки разработанных технологий по сравнению с альтернативными. Соответствующие расчеты для четырех продуктов, являющихся объектами исследования, показали очень высокую эффективность в целом для трех продуктов и сравнимую эффективность с альтернативной технологией для диизопропилксантогендисульфида. На опытных производствах, созданных по разработанным технологиям в филиале ФГУП «ГосНИОХТ», в условиях малотоннажного производства изготовлены опытные партии функциональных добавок, которые проверены при изготовлении серийных партий резиновых смесей у заказчиков-потребителей. Полученные изделия не уступают по эксплуатационным свойствам серийным РТИ, выпускаемым с использованием сырьевых компонентов импортного сырья. Таким образом, в ходе большого комплексного исследования, выполненного Натальей Алексеевной Костиковой, на основе доступного сырья с использованием стандартного оборудования разработаны и реализованы отвечающие современным экономическим и экологическим требованиям технологии малотоннажных добавок для производства РТИ.

Найденные научно-технические решения, положенные в основу современных высокоэффективных технологий тетраметилтиурамдисульфида, N-циклогексил-2-бензотазолилсульфенамида, диизопропилксантогендисульфида, N-фенил-2-нафтиламина, обеспечившие

соответствие разработок принципам наилучших доступных технологий (НТД), обоснованная и разработанная стратегия создания высокоэффективных технологий малотоннажных производств материалов надлежащего качества в соответствии с критериями охраны окружающей среды, предложенный способ комплексной оценки технологических решений по критериям экономической и экологической эффективности для определения перспективного для реализации метода и варианта организации производства определяют **научную новизну** представленной диссертационной работы. **Практическая значимость** исследования и его результатов очевидна. Разработаны современные технологии Тиурама Д, Сульфенамида Ц, Дипроксиды, Неозона Д, отвечающие экономическим и экологическим критериям, созданы соответствующие опытно-промышленные установки, на которых наработаны функциональные добавки для РТИ необходимого качества. Предложенная и проверенная стратегия создания эффективных технологий малотоннажных производств может быть использована при создании новых многостадийных технологий тонкого органического синтеза. **Достоверность результатов** и выводов представленной диссертации сомнений не вызывает.

Высоко оценивая работу А.Н. Костиковой, вместе с тем считаю необходимым высказать следующие замечания:

1. В литературном обзоре диссертации некоторые реакции представляются неоднозначными: взаимодействие нитрита натрия и соляной кислоты, стр.46, взаимодействие диалкиламина и сероуглерода, только половина которого реагирует, стр. 24; окисление изопропилксантогената калия рассмотрено как двух-стадийный процесс, хотя ИКК, имея ионизированную сульфидную серу может окисляться до превращения в тиокислоту. В схеме взаимодействия 2-нафтола и анилина при катализе фосфорной кислотой представленные реакционные комплексы требуют, по-видимому, кинетических

подтверждений, но для диссертации по техническим наукам это не обязательно.

2. Автор отмечает, исходный 2-МБТ мало растворим в воде, ЦГА смешивается с водой, что обеспечивает возможность образования растворимой в воде соли при их взаимодействии, стр.17 автореферата. Непонятно почему?
3. При разработке каждого ХТП говорится о математическом моделировании, каковы его суть и содержание в диссертации не рассмотрено.
4. Аппаратурно-технологические схемы желательно дополнить конкретными теплоносителями и хладагентами для всех технологических узлов.
5. Вызывает вопросы коэффициент сравнительной экологической эффективности, почему это произведение сомножителей? Смысл каждого сомножителя понятен, а в их произведении по мнению оппонента теряется смысл получаемого численного результата.

Высказанные замечания не затрагивают существа и выводов рецензируемой работы, которая выполнена на высоком научном и техническом уровне и решает важную комплексную проблему разработки, создания и реализации технологий функциональных добавок для производства резинотехнических изделий в соответствии с современными требованиями экологической безопасности с реальной перспективой реализации малотоннажного промышленного производства Тиурама Д, Сульфенамида Ц, изопропилксантогената калия и Дипроксиды на совмещенной многоассортиментной технологической схеме.

Автореферат и публикации вполне отражают содержание диссертации, которая соответствует пп. 2, 4 и 10 паспорта специальности 2.6.10 – Технология органических веществ. В целом, диссертационное исследование «Химия и технология малотоннажных производств функциональных добавок

для резинотехнических изделий» является законченным исследованием и по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также по числу и качеству выпущенных диссертантом публикаций полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а её автор, Костикова Наталья Алексеевна, несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.10 – Технология органических веществ.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой технологии тонкого органического синтеза и химии красителей ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", профессор, доктор химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия.



Перевалов Валерий Павлович

26 сентября 2025 г.

Контактные данные: Тел. 8-916-499-57-48; e-mail: pvp@muctr.ru

Адрес места работы: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Подпись руки д.х.н., проф. В.П. Перевалова заверяю:

