

ОТЗЫВ

официального оппонента Красных Евгения Леонидовича
на диссертационную работу Сычевой Оксаны Игоревны
«Разработка реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата
дегидрированием этанола», представленной на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Актуальность диссертационной работы

Одна из современных тенденций развития органического синтеза – создание производств ценных органических продуктов на базе возобновляемого сырья. Получение этилацетата дегидрированием этанола – пример такого производства. Этилацетат является широко используемым растворителем с непрерывным темпом роста мирового производства, а также с увеличением объема импорта, что доказывает необходимость создания новых и наращивания мощности существующих производств этого продукта.

В диссертационной работе Сычевой О.И. предложен непрерывный совмещенный реакционно-ректификационный процесс получения этилацетата с использованием биоэтанола, который характеризуется меньшим энергопотреблением, по сравнению с классическим рециркуляционным процессом, а также большим выходом целевого продукта.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, списка литературы из 120 наименований, приложений. Работа изложена на 139 страницах, содержит 48 рисунков, 50 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность работы, описан предмет исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен обзор научной литературы по теме диссертации. Приведены аналитические данные по производству этилацетата, описаны все существующие способы его промышленного получения, отмечены их преимущества и недостатки. Представлена характеристика совмещенных процессов, отмечены современные тенденции их реализации в промышленность. Рассмотрены подходы к термодинамической оценке процессов разделения. Сформулированы задачи исследования.

Вторая глава посвящена пилотным испытаниям промышленного медьцинкового катализатора НТК-4. Доказана стабильная работа катализатора в различных режимах, определены побочные продукты процесса.

В третьей главе проведена подготовка исходных данных для моделирования процесса дегидрирования в виде совмещенного реакционно-ректификационного и традиционного рециркуляционного. Подготовка включала сбор и обработку физико-химической информации об исследуемой смеси, преобразование кинетической модели для использования ее в программного комплексе. Также автором проводился анализ структуры диаграммы дистилляции с помощью теории орграфов и анализ статики, который позволил определить возможность реализации процесса дегидрирования этанола в виде совмещенного и выявить структуру технологической схемы.

В четвертой главе проведено моделирование традиционного и совмещенного процессов с помощью современного программного комплекса Aspen Plus. Определены оптимальные параметры работы технологических схем, в том числе с помощью термодинамического критерия – работа разделения. Выполнено сравнение основных показателей каждого из процессов, а также энергетических затрат и капитальных затрат. Доказано, что реакционно-ректификационный процесс характеризуется высоким уровнем энергосбережения.

В заключении диссертационной работы приводятся выводы проведенных исследований.

Научная новизна диссертационной работы

Автор диссертационной работы на основе анализа статики НСРРП выделил предельное стационарное состояние, характеризующееся максимальным выходом этилацетата, а также установил способ организации совмещенного процесса, предложил принципиальную технологическую схему.

В рамках исследования экспериментально установлены побочные продукты процесса дегидрирования этанола в этилацетат на катализаторе НТК-4. Обоснованы химические реакции, приводящие к их образованию. Определены параметры кинетической модели для обратных реакций процесса и для реакций образования побочных продуктов.

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

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

Практическая значимость диссертационной работы

Данная диссертационная работа имеет практическую значимость. Автором проведены пилотные испытания промышленного катализатора на длительность

работы. Разработан реакционно-ректификационный процесс получения этилацетата дегидрированием этанола, характеризующийся высоким уровнем энергосбережения: НСРРП характеризуется меньшим количеством единиц оборудования и снижением общих энергозатрат в 5,2 раза, при этом конверсия сырья составляет 99,15% и выход продукта 93,19%.

Степень достоверности полученных результатов

В своей работе автор применил современные методы моделирования в программном комплексе Aspen Plus. Достоверность результатов работы подтверждается применением методов математического моделирования технологических схем ректификации с использованием уравнения NRTL РК, адекватно описывающего экспериментальные данные по парожидкостному равновесию в рассматриваемой смеси.

Сычевой О.И. проведена оценка адекватности выбранной для расчетов кинетической модели путем сравнения данных, полученных в расчетном эксперименте, с данными экспериментальными согласно литературным источникам.

Публикация основных результатов работы в научных изданиях

По теме диссертации опубликованы: 4 научные статьи в рецензируемых журналах, включённых в перечень ВАК, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Web of Science и Scopus, а также 3 работы в виде материалов научных конференций.

Замечания по диссертационной работе:

1. Нет ясного объяснения зачем в задачи включен пункт о пилотных испытаниях промышленного катализатора НТК-4. Раз он промышленный, значит уже испытан. Тем более испытанный пробег в 1250 часов для промышленного катализатора незначителен.

2. Из текста диссертации не совсем ясно из каких экспериментальных данных и как были получены значения энергий активации и предэкспоненциальные множители. В какой фазе компоненты находились при этом (табл. 3.6 диссертации, и заключение).

3. Табл. 3.6. Представлены странно низкие значения энергий активации для реакций 18-20, но нет пояснений почему они такие; зачем столько значащих цифр, если порядок -6. Неясен источник размерности предэкспоненты, на основании чего она была получена.

4. Табл. 3.5 и рис.3.1-3.2 диссертации. Не представлена информация каким образом на основе данных по равновесию были рассчитаны константы скорости обратных реакций.

5. В работе много фраз, явно лишних для диссертации. Например «реакция эндотермическая и с увеличением температуры константа равновесия увеличивается; энергия активации находилась графическим методом как тангенс угла наклона...».

6. В чем смысл поправочных коэффициентов K_1 и K_2 (уравнения 55-56 диссертации). Если они вводятся, то значит кинетика процесса была определена не корректно или должно быть дано логическое объяснение.

7. В заключении сказано, что выполнена проверка адекватности кинетической модели. Однако в тексте диссертации об этом четко нигде не сказано. Можно было представить график концентрационных зависимостей от времени для экспериментальных и расчетных данных, из которых было бы все видно.

8. Насколько капитальные и эксплуатационные расходы (таблица 4.22 диссертации), полученные при помощи инструмента Aspen соответствуют российским реалиям.

Сделанные замечания ни в коей мере не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне.

Заключение

Диссертация Сычевой О.И. на тему: «Разработка реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола» представляет собой законченное научное исследование.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертации. Количество публикаций и их качество отвечает требованиям ВАК.

Работа отвечает паспорту специальности 05.17.04 – «Технология органических веществ» в 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.

Диссертация Сычевой О.И. на тему «Разработка реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола» соответствует требованиям пп. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» с изменениями,

утвержденными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Автор работы, Сычева Оксана Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – «Технология органических веществ».

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО СамГТУ,
доктор химических наук, доцент



Евгений Леонидович Красных

«28» Май 2021 г.

Почтовый адрес: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

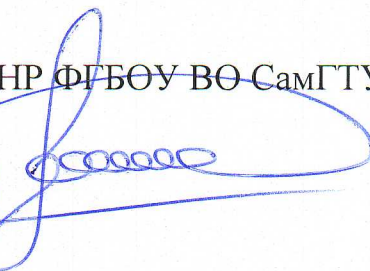
Электронная почта: ekras73@mail.ru

Телефон: 8 (917) 110-92-90

Подпись заведующего кафедрой технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ «Самарский государственный технический университет» заверяю:

Первый проректор / проректор по НР ФГБОУ ВО СамГТУ,

д.т.н.



М.В. Ненашев