

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук  
аттестационное дело № 13/22  
решение диссертационного совета  
от 17 июня 2022 года, протокол № 3

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Джабарову Георгию Викторовичу, представившему диссертационную работу на тему «Научные основы переработки твердых отходов полиэфиров» по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Принята к защите «11» мая 2022 г., протокол № 2 диссертационным советом РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 18 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 534А от «30» декабря 2021 г.

Соискатель Джабаров Георгий Викторович, «16» февраля 1995 года рождения, в 2018 году окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» диплом серия 107731 номер 0177543.

В настоящее время заканчивает обучение по программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: профессор, доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Сапунов Валентин Николаевич.

Официальные оппоненты:  
профессор, доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Бухаркина Татьяна Владимировна

профессор, доктор химических наук, профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» Зотов Юрий Львович  
дали **положительные** отзывы.

Ведущая организация:  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»  
дала **положительный** отзыв.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 12 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 2 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных.

Все работы общим объемом 20 страниц опубликованы в соавторстве. Личный вклад соискателя составляет не менее 70 % и состоит в формулировании задач, анализе литературы, выборе методов и планировании исследования, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций.

Материалы диссертации апробированы в виде 9 докладов на международных конференциях, получен 1 патент на изобретение Российской Федерации. Монографий и

депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Dzhabarov G.V., Sapunov V.N., Shadrina V.V., Voronov M.S., Tran Diem Nhi, Staroverov D.V. A kinetic study on the depolymerization of polyethylene terephthalate waste with crude glycerol // Chemical papers. 2021. V. 75. pp. 6035–6046.
2. Dzhabarov G., Sapunov V., Kozlovskiy R., Makarova E., Kha P.D., Voronov M., Shadrina V., Nhi T.D., Kurneshova T. A method of polyethylene terephthalate depolymerization by biodiesel wastes // Petroleum and Coal. 2020. V. 62. N. 1. pp. 19-26.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представленная работа выполнена с применением современных методов исследования, характеризуется высоким научным и техническим уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

1. Отзыв кандидата технических наук, главного технолога АО «Промкатализ» **Юдаева Сергея Александровича**.

Автор отзыва отмечает важность квалифицированной переработки полимерных отходов в востребованное химическое сырьё, а также переработки глицерина-сырца, которая позволит повысить экономическую перспективность данного направления зелёной химии. Решению этих проблем посвящена работа Джабарова Г.В. В работе представлен комплексный анализ основных закономерностей процесса омыления ПЭТ как в глицерине-сырце, так и в различных полиолах (этиленгликоле и глицерине). Автор отмечает, что оценка состава и строения образующихся продуктов проведена с помощью самостоятельно разработанных методик. На основании полученных данных было составлено математическое описание процессов, которое доказывает эффективность применения глицерина-сырца в качестве деполимеризующего агента. Таким образом, работа несомненно обладает научной новизной и практической значимостью.

Отзыв содержит **2 замечания**:

- 1) Почему при описании изменения молекулярных масс полученных продуктов на рисунке 2 приведены данные для процессов в этиленгликоле и глицерине-сырце, но нет данных про молекулярные массы продуктов в чистом глицерине?
- 2) В работе присутствует незначительное количество грамматических ошибок.

2. Отзыв кандидата химических наук, руководителя направления моделирования подготовки ООО «Газпромнефть-Заполярье» **Коноплева Игоря Алексеевича**.

Автор обращает внимание на актуальность вопроса накопления бытовых полимерных отходов. Диссертационная работа Джабарова Г.В. посвящена разработке способа использования глицерина сырца в качестве агента, деполимеризующего отходы ПЭТ, что является актуальной задачей в связи с использованием двух видов отходов в качестве сырья для получения востребованных продуктов. В работе доказана высокая эффективность глицерина-сырца для деполимеризации ПЭТ. Изучено влияние условий процесса на состав и строение образующихся веществ. На основании проведённых исследований была предложена математическая модель процесса, учитывающая особенности строения пластика (возможное образование интеркалатов). Таким образом, работа несомненно обладает научной новизной и практической значимостью.

Отзыв содержит **1 замечание**:

- 1) При изучении основных закономерностей омыления ПЭТ гидроксидом калия в различных полиолах (рисунок 1) для глицерина и глицерина-сырца исследования проводились для четырех различных соотношений ПЭТ/КОН, а в случае этиленгликоля для трёх. Было бы

логично выполнить изучение всех процессов для равного числа варьируемых параметров.

3. Отзыв PhD (University of Helsinki, Finland), главного эксперта службы развития продуктов и технологий Центр «Эластомеры», АО «Воронежсинтезкаучук», ПАО Сибур Холдинг **Аксенова Кирилла Владимировича**.

Автор отмечает, что полиэтилентерефталат входит в пятерку наиболее распространенных полимерных материалов, отмечается увеличение спроса на ПЭТ-тару для напитков. Поскольку скорость разложения ПЭТ в природе достаточно низкая, вопрос его эффективной утилизации требует пристального внимания. Диссертационная работа Джабарова Г.В. посвящена исследованию механизма и закономерностей протекания процессов деполимеризации отходов ПЭТ в полиолах в присутствии соединений калия. Наряду с классическими полиолами, такими как чистые этиленгликоль и глицерин, в качестве реакционной среды также исследовался сопутствующий продукт производства метиловых эфиров жирных кислот (биодизеля) – глицерин-сырец, содержащий стеарат или гидроксид калия. Таким образом, в своей диссертационной работе автор решает актуальную задачу математического описания процессов деполимеризации ПЭТ в полиолах и разработки методов эффективной утилизации накапливающихся отходов как потребления пластика, так и производства биодизеля. Проведено комплексное исследование процессов деполимеризации ПЭТ в полиолах, включая не описанное до этого применение в качестве деполимеризующего агента глицерина-сырца, предложено математическое описание процесса, учитывающее последовательный распад полиэфирных цепей до низкомолекулярных продуктов. В рамках данной работы были разработаны и опробированы аналитические методики, позволяющие контролировать показатели процесса (степень превращения ПЭТ и соединений калия, а также состав образующихся продуктов). Отмечается практическая значимость работы, заключающаяся в комплексном изучении закономерностей протекания процесса на строение образующихся продуктов, определение оптимальных условий получения ценных продуктов, которые могут быть использованы в качестве сырья в рамках концепции производства ПЭТ замкнутого цикла. С учетом нечувствительности процесса к присутствию посторонних примесей показана возможность совместной утилизации как полимерных отходов ПЭТ, так и глицерина-сырца.

Отзыв содержит **3 замечания**:

- 1) В диссертационной работе недостаточно полно учтен вклад в деполимеризацию ПЭТ процессов сольволиза калиевых соединений в полиолах, а именно обратимые реакции обмена катиона  $K^+$  между стеаратом/гидроксидом калия и полиолами с появлением в реакционной среде равновесных концентраций этиленгликолята/глицерата калия и стеариновой кислоты/воды. С учетом высокой активности полиалкоголятов калия в направлении реакции алкоголиза сложных эфиров, можно предложить постоянный расход такого интермедиата в процессе деполимеризации ПЭТ и, следовательно, сдвиг равновесия реакции сольволиза стеарата/гидроксида калия в полиолах в сторону образования таких реакционноспособных интермедиатов.
- 2) В схеме деполимеризации ПЭТ в глицерине в присутствии стеарата калия (путь Б, рисунок 3 автореферата) предлагается указать, что основным процессом является образование интермедиатов Oligo2 и Oligo 3, в то время как появление олигомеров Oligo1 с большей степенью вероятности может быть объяснено возможным присутствием в реакционной среде примеси КОН, чем реакцией ПЭТ со стеаратом калия.
- 3) В качестве возможной дальнейшей проработки перспективных технологических подходов деполимеризации ПЭТ с использованием глицерина-сырца в присутствии калиевых соединений можно предложить исследовать влияние различных добавок, способных образовывать прочные комплексы с  $K^+$ , а именно краун-эфиров и тп, на эффективность процесса деполимеризации ПЭТ в таких условиях.

4. Отзыв кандидата технических наук, главного эксперта центра «Эластомеры», АО «Воронежсинтезкаучук» **Корыстиной Людмилы Андреевны**.

Автор отмечает, что работа посвящена поиску научных основ твёрдых отходов

полиэфиров полиолами с получением олигомеров регулируемого строения. Исследование актуально, т.к. работа посвящена решению важной экологической проблемы – переработке отходов ПЭТ в среде трудно регенерируемого вторичного продукта – глицерина-сырца. Использование для деполимеризации ПЭТ солей жирных кислот, присутствующих в глицерине сырца, позволило создать эффективный процесс переработки полимерных отходов в продукты, имеющие применение в смазочных составах и др. Практическая значимость работы заключается в установлении условий деполимеризации ПЭТ в присутствии омыляющего агента, обеспечивающие 100% конверсию ПЭТ. Полученные в работе результаты могут стать основой для создания технологии получения новых полимерных материалов. Автор также отмечает, что положительный практический результат исследования отражён в РИД – двух патентах РФ №2631112 «Способ получения пластичной кальциевой смазки», № 275497 «Способ переработки отходов полиэтилентерефталата». Научная новизна заключается в разработке способа утилизации отходов ПЭТ глицерином, а также аналитических методик, позволяющих регулировать глубину превращения пластиковых отходов, строение и молекулярную массу образующихся олигомеров, кроме того, впервые предложена математическое описание физико-химических закономерностей деполимеризации ПЭТ с учётом образования калиевых интеркалатов между внутренними слоями полиэфира. Совокупность научных результатов позволяет квалифицировать как новое решение задач, имеющих существенное значение для развития важного направления комплексной переработки не только отходов ПЭТ, но и трудно регенерируемых отходов производства метиловых эфиров жирных кислот. Работа проведена с использованием современных физико-химических методов анализа и математического моделирования процесса.

Отзыв содержит **1 замечание:**

1) Можно отметить наличие небольших грамматических опечаток в автореферате.

5. Отзыв доктора технических наук, профессора, профессора кафедры технологии синтетического каучука федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» **Ахмедьяновой Раисы Ахтямовны**.

В диссертационной работе Джабарова Г.В. рассматриваются особенности химической переработки отходов полиэтилентерефталата путем гликолиза многоатомными спиртами в присутствии доступных катализаторов основного характера. Автор отмечает, что проблема утилизации отходов этого многотоннажного полимера до сих пор не решена в полной мере, чем и определяется актуальность темы рассматриваемой диссертации. Особенностью работы является превращение отходов ПЭТ в ценные химические продукты с использованием побочного продукта производства биодизеля – глицерина-сырца. Это позволяет говорить о том, что работа имеет значение с точки зрения экологии и создания ресурсо-, энергосберегающих технологий. Научная новизна заключается в разработке способа получения олигомеров и мономеров с концевыми гидроксильными группами путем гликолиза макромолекул ПЭТ, показано, что общие закономерности омыления в среде многоатомных спиртов, обусловлены поверхностным характером протекания процесса. Теоретическая значимость определяется тем, что предложена схема деструкции отработанного ПЭТ и установлен состав и строение образующихся низкомолекулярных продуктов. Дано математическое описание физико-химических закономерностей деструкции ПЭТ многоатомными спиртами в присутствии щелочных агентов. Практическое значение работы заключается в установлении оптимальных условий деструкции ПЭТ, обеспечивающих достижение 100% степени деполимеризации макромолекул, а также возможности использования в качестве деструктирующего агента побочного продукта производства биодизеля глицерина-сырца.

Отзыв принципиальных замечаний **не имеет**. В качестве *несущественных* отмечаются отсутствие в автореферате рис. 5, на который есть ссылка, некоторые описки.

6. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории

комплексных исследований углеводородных систем ООО «Газпром ВНИИГАЗ» **Наренкова Романа Юрьевича.**

Автор отмечает, что ввиду повсеместного использования полимерной продукции, остро стоят вопросы переработки одного из самых крупнотоннажных полимеров – полиэтилентерефталата (ПЭТ). В связи с этим весьма актуальны исследования, направленные на химическую переработку отходов, которая позволяет получить продукты, пригодные для дальнейшего использования в промышленности. Практическая значимость работы показана возможностью совместной переработки двух трудноперерабатываемых веществ – ПЭТ и глицерина (побочного продукта производства биотоплива). Научная новизна заключается в использовании в качестве деполимеризующего агента глицерина-сырца, а также в предложении автором кинетической модели, учитывающей образование калиевых интеркалатов между внутренними слоями полимера. Автором установлены основные закономерности протекания процесса деполимеризации ПЭТ в среде различных полиолов, определен состав и строение образующихся низкомолекулярных продуктов, предложена схема процесса и ее математическое описание.

Отзыв содержит **3 замечания:**

- 1) Приведенная на рисунке 3 схема является не последовательной, а последовательно-параллельной.
- 2) На странице 4 автор говорит, что в глицерине-сырце содержится большое количество калиевых солей растительных жирных кислот. Далее на страницах 8 и 10 утверждается, что «глицерин-сырец за счет содержания в своем составе большого количества различных химических веществ является эффективным деполимеризующим агентом». Однако из текста автореферата неясно, учитывалось ли содержание «большого количества» солей калия для глицерина-сырца в приведенных соотношениях ПЭТ/К+ и насколько корректно в таком случае сравнивать полученные экспериментальные данные с чистым глицерином и делать заключение о большей эффективности глицерина-сырца.
- 3) В тексте автореферата имеются пунктуационные и грамматические ошибки, повторы слов и опечатки.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью в области технологии органических веществ, исследования физико-химических закономерностей органических реакций и математического моделирования химико-технологических процессов, которая подтверждена значительным количеством публикаций и патентов в области экспериментального исследования и практической реализации процессов промышленной органической химии и дает возможность квалифицированно оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**впервые установлено**, что процесс деполимеризации ПЭТ в олигомеры и мономеры (дикалиевые соли терефталевой кислоты) различными соединениями калия происходит последовательно через образование высокомолекулярных (твердых) и низкомолекулярных (жидких) олигомеров; установлена взаимосвязь между степенью превращения твердых флексов ПЭТ, типом омыляющего агента и условиями проведения деполимеризации полиэфира, состоящая в том, что на начальном этапе деполимеризации происходит внедрение щелочи в слоистую структуру пластика с образованием интеркалатов, которое приводит к увеличению поверхности контакта фаз и ускорению процесса в целом. Скорость образования интеркалатов увеличивается при переходе от стеарата к гидроксиду калия, используемых в качестве омыляющих агентов.

**впервые разработана** химическая схема деструкции отработанного ПЭТ глицерином-сырцом, позволяющая охарактеризовать состав и строение образующихся низкомолекулярных продуктов; разработанные химические методы позволяют регулировать глубину превращения пластиковых отходов, а также строение и молекулярную массу образующихся олигомерных продуктов в процессе деполимеризации ПЭТ омыляющими

агентами;

**впервые предложено** математическое описание основных физико-химических закономерностей деполимеризации ПЭТ щелочными омыляющими агентами в среде полиолов различного строения, учитывающее образование калиевых интеркалатов между внутренними слоями полиэфира.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

**впервые установлена и обоснована** реакционная схема деструкции отхода ПЭТ-пластика глицерином-сырцом и охарактеризован функциональный состав и строение образующихся низкомолекулярных продуктов. Установлено, что при повышении мольного соотношения эквивалентов повторяющихся звеньев ПЭТ к эквивалентам калия наблюдается увеличение средней молекулярной массы олигомеров с концевыми гидроксильными группами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

**разработана** математическая модель процесса деполимеризации ПЭТ щелочными омыляющими агентами в среде полиолов различного строения;

**показано**, что процесс деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом является нечувствительным к наличию в полиэфирном сырье посторонних примесей, благодаря чему данный метод может использоваться для сортировки и совместной переработки отходов ПЭТ-пластиков, в том числе с другими полимерными отходами;

**предложен** способ совместной утилизации двух типов отходов – ПЭТ и глицерина-сырца – с получением ценных продуктов органического синтеза.

Подтверждением практической значимости работы является получение патента Российской Федерации на изобретение № 2754972 «Способ переработки отходов полиэтилентерефталата».

Установленные закономерности между условиями проведения деполимеризации ПЭТ и составом получаемых низкомолекулярных олигомеров могут стать основой для **создания технологий** получения новых полимерных материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании, с использованием современных физико-химических методов исследования, апробированных методик анализа, регистрации и обработки данных;
- для обработки экспериментальных данных обоснованно и грамотно использованы современные прикладные компьютерные программы;
- выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения и согласуются с опубликованными экспериментальными данными и современными представлениями о механизмах и кинетике реакций гликолиза сложных полиэфиров полиолами.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.10 «Технология органических веществ» в части направления исследований: п. 1 «Разработка технологий производств всей номенклатуры органических веществ и продуктовых фракций из различных, в том числе возобновляемых природных сырьевых источников», п. 2 «Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности», п. 4 «Разработка технологий получения мономеров и иных органических полупродуктов для получения полимерных продуктов», п. 6 «Математическое моделирование и оптимизация процессов химической технологии органических веществ, протекающих в отдельных аппаратах, технологических подсистемах и технологии в целом».

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования; разработке основных экспериментальных методов, математических моделей; проведении экспериментов и обработке их результатов; систематизации и обобщении результатов исследования; их апробации; подготовке публикаций.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева «17» июня 2022 года, протокол № 3, принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Джабарову Георгию Викторовичу.

Присутствовало на заседании 17 членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5 человек, в том числе в режиме видеоконференции 2 человека.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

**«за» – 17,**

**«против» – нет,**

**«воздержались» – нет.**

**Д.т.н. Гартман Т.Н. и д.т.н. Красных Е.Л. присутствовали в режиме видеоконференции.**

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор Р.А. Козловский

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. М.С. Воронов

Дата «17» июня 2022 г.

