

ОТЗЫВ

официального оппонента Флида Марка Рафаиловича на диссертационную работу Дашкина Ратмира Ринатовича «Разработка основ технологии некаталитического бесфосгенного метода синтеза изоцианатов термическим разложением карбаматов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 «Технология органических веществ»

Изоцианаты являются важнейшими мономерами, широко используемыми в производстве полиуретанов посредством их сополимеризации с полиолами. Объем мирового производства различных видов изоцианатов составляет более 10 миллионов тонн в год. Наиболее распространенными являются ароматические моно- и диизоцианаты, которые получают путем фосгенирования соответствующих аминов. Алифатические же изоцианаты синтезируют, как правило, путем термического разложения карбаматов. Этот метод не предполагает использования фосгена в качестве одного из реагентов, что является существенным фактором при обеспечении промышленной безопасности химических производств. Объемы производства алифатических изоцианатов существенно ниже по сравнению с ароматическими; они могут быть использованы в производстве эффективных, экологически безопасных инсектицидов.

В настоящее время промышленное производство как ароматических, так и алифатических изоцианатов в России отсутствует. Создание новых, экологически безопасных производств этих продуктов является одной из важнейших стратегических задач, стоящих перед российской химической промышленностью.

С учетом изложенного, диссертационная работа Р.Р.Дашкина, в которой разработаны основы технологии бесфосгенного синтеза изоцианатов термическим разложением карбаматов, является достаточно **актуальной**.

Экспериментальной и технологической частям работы предшествует литературный обзор, в котором достаточно подробно рассмотрены и проанализированы химические и технологические закономерности процессов жидкофазного и газофазного термолиза N-алкил-О-карбаматов с получением изоцианатов.

Применительно к газофазным процессам высказано предположение о том, что наиболее вероятным первичным актом термолиза является отрыв протона от карбамата с его переносом на эфирный атом кислорода, причем

процесс может протекать как в присутствии катализаторов, например, кислот Льюиса, так и в их отсутствие. Показано, что определенные сложности в осуществлении процесса могут возникать вследствие обратимости реакции термолита.

Более подробно в диссертации рассмотрены основные закономерности процессов жидкофазного термолита карбаматов. Показано, что процесс может быть проведен при более мягких условиях по сравнению с газофазным; при этом в качестве растворителей могут быть использованы различные органические соединения при условии их химической инертности по отношению к реагентам и продуктам реакции.

В качестве объекта исследований автором выбран газофазный метод, что является по-своему логичным, хотя хотелось бы видеть более четкое обоснование данного выбора. Это можно было бы сделать путем сопоставления имеющихся в литературе данных по термодинамическим характеристикам процессов, константам скорости, селективности образования целевых продуктов. Это автором, однако, не сделано. Приведен лишь набор общих характеристик жидко- и газофазных процессов без их количественной оценки. Это, безусловно, следует отнести к недостаткам работы.

Экспериментальные исследования, проведенные диссертантом, имеют в своей основе тщательно проработанную методическую и аналитическую часть работы. Методическая часть диссертации является одной из ключевых в представленной на отзыв работе в силу того, что автор весьма скрупулезно подошел к выбору растворителя, схеме лабораторной установки, включая автоматическую систему управления, определению условий, при которых целевые продукты не претерпевают вторичных превращений. Использование методов ЯМР, жидкостной хроматографии, современных аналитических методик и программного обеспечения позволяет считать полученные диссертантом результаты **достоверными и надежными**.

Автором проведена серия экспериментов по определению кинетических параметров процессов термолита О-метил—N-бензилкарбамата, О-метил-N-циклогексилкарбамата, О-метил-N-(н-бутил)карбамата в интервале температур 250-600°C. Данные, представленные в таблицах 36-38, указывают на рост степени превращения исходных карбаматов с повышением температуры, а также времени нахождения реакционной смеси в реакторе. Набор этих данных позволяет вполне адекватно предположить вид кинетического уравнения и рассчитать значения

энергий активации и наблюдаемых констант скорости. Некоторое сомнение вызывает корректность использования кинетических данных, полученных при больших степенях превращения (более 0,7) исходных карбаматов. В этих условиях существенно увеличивается относительная ошибка при расчете значений констант скорости.

Важным элементом **научной новизны** диссертационной работы является впервые полученная информация о кинетических параметрах процессов термического разложения карбаматов. Показано, что при приблизительно одинаковых значениях энергии активации константа скорости реакции получения бензилизоцианата выше констант скорости реакций получения бутилизоцианата и циклогексилизоцианата примерно на полтора порядка. Автор выдвигает предположение о том, что этот эффект связан с силой связи между атомом азота и его протоном в карбаматной группе. На основе сравнения показателей кислотности различных аминов сделан вывод о зависимости значения кинетических параметров от структуры заместителя у атома азота в карбаматной группе. Такой подход представляется нам вполне разумным и позволяющим с достаточной точностью прогнозировать кинетические закономерности процессов термолиза и других карбаматов.

Автором проведены расчеты тепловых эффектов реакций термолиза различных карбаматов. Данные, представленные в таблице 47, вполне логично подтверждают эндотермичность процессов образования бутилизоцианата и циклогексилизоцианата – приведенные значения стандартных теплот образования этих продуктов предполагают реализацию этих процессов при температурах не ниже 400°C. Что же касается бензилизоцианата, то практически нулевой тепловой эффект реакции его образования предполагает проведение процесса при существенно более низких температурах и совершенно иного аппаратного оформления процесса. Данный эффект автором работы никак не комментируется.

Вопросы также вызывают низкие значения энергий активации исследованных процессов, составляющие 50-60 кДж/моль, причем не приведена относительная ошибка при определении этих показателей. Обычно для подобного рода процессов, тем более протекающих в отсутствие катализатора, эти величины значительно выше. Автор констатирует этот факт, однако не дает ему никакого объяснения, указывая лишь, что полученные данные являются применимыми для расчета эффективных констант скорости. С таким подходом трудно согласиться по той причине,

что отсутствие разумной трактовки этого явления может поставить под сомнение корректность дальнейших расчетов укрупненных реакторных узлов процессов термолита. Полученные данные, однако, хотя и носят сугубо феноменологический характер, являются достаточно важными с **практической** точки зрения, так как позволяют определить направление дальнейших разработок процесса.

Существенным вкладом автора в решение поставленной проблемы является разработка им аналитической модели реактора. В ходе этой разработки принято допущение о первом порядке реакции. Аргументация, приводимая автором в пользу этого допущения, представляется нам достаточно разумной, однако более надежным было бы экспериментальное определение этого показателя. С помощью аналитической модели, и разработанной на ее основе математической модели реактора вытеснения в неизотермических условиях, автором предложен алгоритм определения профилей температур, скоростей потока, распределения концентраций компонентов по объему реактора. Эти расчеты определяют, в первую очередь, **практическую значимость** работы, так как закладывают основы для разработки в дальнейшем промышленного реактора с оптимальными характеристиками.

Дополнительно к замечаниям, приведенным выше, необходимо отметить следующее:

1. Автором вообще не рассмотрен вопрос селективности процессов термолита карбаматов. Указано лишь, что селективность равна 100% вне зависимости от температуры и других условий проведения процессов. Это утверждение вызывает определенные сомнения – 100%-й селективности не бывает в принципе, а уж при температурах 400-600 °С тем более. Без учета фактора селективности ценность дальнейших технологических проработок существенно снижается.
2. В технологической части диссертации приведена принципиальная схема процесса синтеза бенонила, включающая, в том числе, узел термолита О-метил-N-(н-бутил) карбамата. Описаны основные принципы расчета реакторного узла термолита, однако, не приведены сами расчеты этого узла. При этом, рассчитанная теплота реакции, равная 78,1 кДж/моль, никак не соотносится с тепловыми расчетами реактора, где это значение равно 471 кДж/моль. При таком эндотермическом эффекте организация подвода

соответствующего количества тепла, предложенная автором, выглядит малореальной. Не приведен также расчет времени контакта. Принятое для расчетов реактора значение, равное 21 сек., никак не соотносится с временем контакта в кинетических экспериментах и равном 0,5-3,0 сек. По этим причинам достаточно затруднительно судить о том, насколько предложенный для промышленной реализации реактор адекватен модели, разработанной в расчетной части диссертации.


3. Узлы получения карбамата и целевого продукта – бенонила – никак не соотносятся с задачами и целью диссертации - и выглядят инородным телом в представляемой к защите работе.
4. Декларируемая автором перспективность бесфосгенной технологии получения изоцианатов вызывает определенные сомнения. В первую очередь, это связано со значительным количеством отходов производства. Согласно приведенным данным количество отходов превышает 1 т на тонну целевого продукта. С такими нормами образования отходов, утилизация которых достаточно затратна, сложно говорить о конкурентоспособности процесса с точки зрения соответствия экологическим требованиям.
5. При рассмотрении работы складывается впечатление о том, что основной ее целью являлась разработка методик экспериментов и анализа, а также методик расчета полученных результатов. Это сделано, с нашей точки зрения, в ущерб анализу данных и их дальнейшей применимости. Методическая часть при всей ее важности должна играть вспомогательную роль в работе.

Указанные в отзыве недостатки являются, скорее, пожеланиями на будущее и не снижают позитивного впечатления о работе в целом. Полученные автором результаты являются достоверными, обладают научной новизной и практической значимостью. Содержание автореферата соответствует основным положениям, изложенным в диссертации.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые


научные результаты, закладывающие основы для разработки промышленных процессов синтеза алифатических изоцианатов и способствующие решению актуальной проблемы, связанной с производством экологически безопасных фунгицидов. Автор диссертации – Дашкин Ратмир Ринатович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – технология органических веществ.

Официальный оппонент,
генеральный директор
научно-исследовательского инженерного
центра «Синтез»,
доктор технических наук


М.Р. Флид

Подпись М.Р. Флида удостоверяю.

Директор по технологиям ООО НИИЦ «Синтез»


П.П. Цекин

Дата: 25 ноября 2020 г.

Почтовый адрес: Москва, 119571, а.я. 33

