



Государственный научный центр Российской Федерации  
Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологий»  
(ФГУП «ГосНИИОХТ»)

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертацию Дашкина Ратмира Ринатовича  
«Разработка основ технологии некаталитического бесфосгенного метода синтеза  
изоцианатов термическим разложением карбаматов», представленной на  
соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности  
05.17.04 – технология органических веществ

### **1. Актуальность темы диссертации**

Диссертационная работа Дашкина Ратмира Ринатовича посвящена разработке методов синтеза и технологии получения алифатических изоцианатов на основе изучения количественных закономерностей процесса термического разложения карбаматов. Необходимость изучения бесфосгенного способа получения изоцианатов термическим разложением карбаматов связана с тем, что при «классической» технологии получения изоцианатов требуется использование высокотоксичного и коррозионно-активного фосгена, включенного в Список 3А Приложения к «Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении». Кроме того, промышленное производство фосгена на территории Российской Федерации в настоящее время отсутствует.

Представленная работа направлена на практическую реализацию конкурентоспособной отечественной технологии получения изоцианатов и соответствует приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России, которые утверждены постановлением Правительства Российской Федерации от 21 мая 2013 г. № 426 в составе соответствующей федеральной целевой программы. Учитывая широкую область применения изоцианатов в различных отраслях промышленности гражданского назначения и в оборонно-промышленном комплексе, представленная квалификационная работа является весьма актуальной, направленной в целом на решение научной задачи, имеющей значение для развития отечественных технологий органических веществ.

### **2. Краткая характеристика диссертации**

Диссертация состоит из введения, 6-и глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 226 страниц (204 страницы без приложений), включает 102 рис., 69 табл., список литературы из 117 наименований.

Во введении (с. 5-10) обоснована актуальность проблемы, сформулированы основная цель и задачи исследования, охарактеризованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе (с. 9-45) обобщены литературные данные о газофазных и жидкофазных методах получения изоцианатов разложением N-алкил-О-

алкилкарбаматов, кинетике и механизме данных процессов, а также программных продуктах, используемых для моделирования химико-технологических процессов.

Обзор литературы показывает, что бесфосгенная технология получения алифатических изоцианатов может быть реализована как с помощью газофазных, так и жидкофазных процессов термолиза, при этом применение жидкофазных методов позволяет значительно уменьшить образование побочных продуктов, а газофазный термолиз требует более сложного аппаратного оформления. Выявлена сложность в разделении продуктов термолиза для обоих вариантов, что требует изыскание вариантов применения бесфосгенного метода синтеза изоцианатов без выделения целевых изоцианатов в чистом виде.

Во второй главе (с. 46-58) автором проведен выбор условий проведения экспериментов. В качестве объектов исследования выбраны О-метил-N-(*n*-бутил)карбамат, О-метил-N-циклогексилкарбамат, О-метил-N-бензилкарбамат, являющиеся исходными продуктами для синтеза промышленно значимых алифатических изоцианатов, таких как *n*-бутилизоцианат, циклогексизоцианат и бензилизоцианат. Кроме того, во второй главе автором обоснована стратегия по определению конструкции установки термического разложения и сформулированы требования к разрабатываемым аналитическим методикам.

Третья глава (с. 59-71) посвящена описанию разработанной установки термического разложения карбаматов, включающей узел подачи исходных реагентов, систему преднагрева, реакторный узел термического разложения, узел сорбции продуктов реакции и систему управления.

В четвертой главе (с. 72-93) приводятся методы получения и очистки исходных реагентов и стандартных образцов, описывается процедура разработки и проверки методик анализа основных и побочных продуктов реакции.

Основой экспериментальной части является методика проведения кинетических экспериментов в реакторе вытеснения в газовой фазе с получением экспериментальных данных в широком интервале температур и времён пребывания для различных карбаматов – О-метил-N-бензилкарбамата, О-метил-N-(*n*-бутил)карбамата и О-метил-N-циклогексилкарбамата, позволяющих рассчитать кинетические параметры данного процесса.

Пятая глава, обсуждение и интерпретация результатов, состоит из шести разделов. Первый раздел посвящен разработке методов синтеза карбаматов в различных условиях, второй – анализу состава и закономерностей получаемых продуктов термолиза, третий – описанию результатов химического анализа реакционных масс и разработке кинетической модели процесса в реакторе вытеснения в неизотермических условиях, четвертый – описанию аналитической модели реактора вытеснения, пятый – описанию разработанной математической модели процесса в трубчатом реакторе, шестой – сравнительному анализу полученных экспериментальных результатов с результатами математического моделирования.

В шестой главе диссертации описаны технико-экономические расчеты технологии получения фунгицидного препарата «беномил» в непрерывном режиме мощностью 1500 тонн в год.

Кроме того, представленная диссертационная работа содержит 4 приложения (приложение А – технологическая схема производства «беномила», приложение Б

– спецификация основного оборудования, приложение В – расчёт параметров теплопередачи производства «беномила», приложение Г – общий вид реактора вытеснения и приложение Д – эскиз и габариты реакторов смешения).

**3. Основные научные результаты. Степень их новизны, значимость для науки. Обоснованность и достоверность**

Диссертационная работа Дашкина Ратмира Ринатовича направлена на изучение количественных закономерностей процесса термического разложения карбаматов, расширение методов синтетической органической химии, созданию новых подходов к практическому получению алифатических изоцианатов и, как следствие, обоснованию и разработке бесфосгенной экономически обоснованной технологии получения изоцианатов и N-[1H-бензимидазол-2-ил]-N-(бутилкарбомоил)-O-метилкарбамата.

В работе получены следующие научные результаты:

– разработана аналитическая модель зависимости степени превращения от профиля температур, скорости потока и длины реактора разложения O-метил-N-алкилкарбаматов и математическая модель этого процесса в 3 трубчатом реакторе. Модели разработаны на основе полученных экспериментальных результатов исследований физико-химических особенностей ведения процесса, что впервые позволяет определять эксплуатационные параметры в каждой точке;

– разработанная аналитическая модель позволила впервые получить кинетические параметры – энергию активации и предэкспоненциальный множитель – для реакции термического разложения O-метил-N-(н-бутил)карбамата, O-метил-N-циклогексилкарбамата и O-метил-N-бензилкарбамата.

Диссертационная работа в целом выполнена на высоком научном уровне. Выводы по диссертационной работе обоснованы.

Достоверность полученных результатов не подлежит сомнению, определяется их воспроизводимостью и результатами физико-химических методов исследований и отвечает критериям п. 9, 10 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Стиль работы соответствует уровню, предъявляемому к научным работам.

Основные результаты научных исследований по теме диссертации содержатся в 12 публикациях, в их числе 3 статьи в изданиях перечня Высшей аттестационной комиссии. Результаты диссертационной работы докладывались на 6-ти международных научных конференциях.

Содержание работы соответствует заявленной специальности 05.17.04 – технология органических веществ.

Автореферат отражает содержание диссертационной работы и полученные автором результаты.

Диссертационная работа соответствует поставленным задачам и является завершённым научным исследованием, оформлена в соответствии с требованиями Высшей аттестационной комиссии.

**4. Практическая значимость работы**

Практическая значимость работы по существу определена автором в названии диссертации и определяется разработанным бесфосгенным способом

получения изоцианатов некаталитическим термическим разложением карбаматов в трубчатом реакторе в газовой фазе в неизотермическом режиме. Выполненные технико-экономические расчёты процесса могут быть применены в реализации разработанной трехстадийной технологии производства известного фунгицидного препарата «беномил» мощностью 1500 т/год.

### 5. Замечания по диссертационной работе

К принципиальным замечаниям по диссертационной работе стоит отнести следующее. Название работы «Разработка основ технологии некаталитического бесфосгенного метода синтеза изоцианатов термическим разложением карбаматов» не отражает основное ее содержание. Основная часть работы, в отличие от литературного обзора (посвященного методам получения изоцианатов разложением карбаматов), посвящена физико-химическим исследованиям термолиза карбаматов, моделированию процесса, аналитической химии и дальнейшим превращениям целевых изоцианатов без их выделения, что автор практически и реализует в технологической части работы (глава 6), где приводит исходные данные для проектирования производства «беномила». На мой взгляд, работа посвящена глубокому изучению процесса термолиза карбаматов и на основе получаемых *in-situ* изоцианатов получению целевых продуктов (например, замещенных мочевины), а не синтезу изоцианатов, как указано в названии.

Кроме того, следует отметить некоторые другие недостатки, замечания и предложения:

- обращают на себя внимание неточности в структуре автореферата и диссертации. Например, на стр. 7-8 автореферата указано, что пятая глава состоит из пяти разделов, приведено их краткое содержание, тогда как пятая глава работы на самом деле содержит 6 разделов. С учетом приложений работа содержит 226 стр., без приложений 204 стр., однако о приложениях в автореферате автор не упоминает. Также не совпадает приведенное количество рисунков. В автореферате автор упоминает, что литературный обзор содержит сведения о программных продуктах, используемых для моделирования химико-технологических процессов, однако в главе 1 диссертации такой раздел отсутствует;

- нумерация соединений, приведенная в таблицах 8-13, не приводится на схемах синтеза. Целесообразнее под схемами реакций указывать номера соединений и информацию о том, какие радикалы имеет ввиду автор под обозначением R;

- по моему мнению, работа перегружена лишним информационным материалом. Например, излишне приводить шифры экспериментов (табл. 24-27), описывать принцип двусторонней связи ПК оператора с программируемым логическим контроллером лабораторной установки (стр. 67), возможности программного комплекса LabVIEW (стр. 69-71), объяснять смысл критерия Рейнолдса (стр. 118) и существующие режимы движения потоков (стр. 120) или приводить физико-химические характеристики используемых растворителей и реагентов (стр. 72-73). Кроме того, в тексте диссертации есть незначительные орфографические погрешности, некоторые предложения чрезвычайно перегружены, используются жаргонные термины («предсказанные» вместо «рассчитанные», табл. 31 стр. 97) и т.п.

- большое внимание автор справедливо уделил разработке и проверке методик анализа основных и побочных продуктов реакции, однако в экспериментальной части (глава 4, стр. 72) не приведен состав получаемых реакционных смесей, а приводятся только характеристики уже очищенных индивидуальных продуктов. Данное замечание характерно и для материального баланса, приведенного в главе 6 (стр. 166-173), из которого не следует какой все-таки чистоты получается «беномил», сколько и каких примесей он содержит, не приведены значения в процентах. Например, из таблицы 52 (стр. 173) следует, что кубовый остаток выпарки легколетучих компонентов состоит из 100 % «беномила» как и очищенный О-метил-N-(н-бутил)карбамат (табл. 52, стр. 167) содержит 100 % последнего. В разделе 5.3 работы (стр. 109) «Анализ результатов количественного определения продуктов термолиза» приведены площади пиков хроматограмм, количественные зависимости процесса от времени, результаты кинетических измерений и т.п., а собственно количественные характеристики продуктов термолиза не приводятся;

- автор при сравнении результатов моделирования процесса в реакторе с помощью программных пакетов MathCAD и COMSOL с экспериментальными данными делает вывод об отсутствии оснований для отклонения гипотезы о равенстве дисперсий выборок, полученных экспериментальным и расчетным путем, т.е. считает модели адекватными, несмотря на уровень отклонений. Данные утверждения было бы целесообразно автору дополнительно обосновать и прокомментировать;

- в технологической части работы автор рекомендует жидкие и твердые отходы производства «беномила» подвергать термическому обезвреживанию (сжиганию, стр. 174), тогда как при расчете технико-экономических показателей не учитывает затраты на их обезвреживание (стр. 183-185). Аргументация автора «Инсинераторная установка, относящаяся к объектам общезаводского хозяйства, в данном проекте не рассматривается» (стр. 175) была бы приемлема, если бы, особенно с учетом количества образующихся отходов, сжигание не вносило существенный вклад в себестоимость «беномила», тогда как общезаводские расходы в расчетах автора не превышают 9 %. Дополнительно следует отметить, что одна из задач, которую поставил автор «Проведение технико-экономических расчетов технологии получения н-бутилизоцианата на примере фунгицидного препарата «беномил» (стр. 7) решена не полностью. Из расчетов не ясно, какой именно вклад получение н-бутилизоцианата по предложенной автором технологии вносит в производство «беномила».

Указанные замечания и предложения в целом носят незначительный характер, не снижают научной и практической значимости выполненной автором работы и не влияют на общую высокую оценку диссертации в целом.

## **6. Общее заключение по работе**

По своей актуальности, объему выполненных исследований, полученным результатам и публикациям диссертационная работа Дашкина Ратмира Ринатовича «Разработка основ технологии некаталитического бесфосгенного метода синтеза изоцианатов термическим разложением карбаматов» заслуживает высокой оценки, содержит решение научной задачи, имеющей значение для развития современных технологий органических веществ и соответствует специальности 05.17.04 –

технология органических веществ, критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п. 9-11,13-14 раздела 2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Учитывая изложенное, считаю, что Дашкин Ратмир Ринатович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

**Официальный оппонент**

Заместитель генерального директора  
по инновационному развитию  
Государственного научного центра  
Российской Федерации федерального  
государственного унитарного предприятия  
«Государственный научно-исследовательский  
институт органической химии и технологии»,  
доктор химических наук, доцент

ФИО: Куткин Александр Валерьевич

Почтовый адрес: 111024, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 23.

E-mail: kutkin@gosniiookht.ru, тел. 8 (495) 673 78 36

Handwritten signature and initials of A.V. Kutkin.

А.В.Куткин

Подпись заместителя генерального директора  
по инновационному развитию ФГУП «ГосНИИОХТ»  
А.В.Куткина **ЗАВЕРЯЮ**

ВрИО ученого секретаря  
Государственного научного центра  
Российской Федерации федерального  
государственного унитарного предприятия  
«Государственный научно-исследовательский  
институт органической химии и технологии»  
кандидат фармацевтических наук



У.А.Мурашова