

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Алкил- арилизоцианаты, особенно диизоцианаты, являются одними из жизненно необходимых для развитого государства компонентов химической независимости. Особенно трудно представить себе жизнь современного общества без полиуретанов, присутствующих в столь широком аспекте и в столь различных областях как медицина и ЖКХ и многих других. Для Советского Союза и Российской Федерации вопрос производства мономеров для синтеза полиуретанов стоял всегда чрезвычайно остро, но так и не был решён. Существующие производства в Дзержинске и Сумгаите не удовлетворяли выросшие многократно потребности. Последняя попытка была сделана в конце 80-х годов прошлого столетия. Были приняты решения Правительства СССР о строительстве крупных заводов по синтезу изоцианатов и полиуретанов, например, в Казани. Но начавшаяся Перестройка развала государства вызвала к жизни волну экологического протестного движения, которое похоронило эти важные проекты. Основной причиной «похорон» было наличие фосгена в промышленном цикле, который (фосген) выдавался населению в качестве боевого отравляющего вещества. А в качестве дрожжей использовалась трагедия на заводе в Индии.

И вот спустя 30 лет мы возвращаемся к этой проблеме, но уже на новом химико-идеологическом уровне. Приятно осознавать, что наконец-то мы вернулись в РХТУ к этой проблеме, и вспомнили работы наших предшественников - известных химиков-технологов Ю.А. Стрепихеева, А.Л. Чимишкяна. Именно под их руководством в 60-80-х годах совместно с Государственным институтом азотной промышленности были разработаны и внедрены непрерывные технологии получения ароматических и алифатических изоцианатов, а именно: 4,4-метилендифенилдиизоцианата и гексаметилендиизоцианата. Необходимо отметить, что в конце 80-х годов кафедрой совместно с ВНИИ ХСЗР проводились разработки бесфосгенных методов получения карбаматов и мочевины. Часть разработок была внедрена в 80-х годах на опытном производстве агрохимических препаратов.

Возрождение карбаматной бесфосгенной методики началось уже в новом веке в работах А.А. Орловой и С.Н. Мантрова, который является научным руководителем уже второй диссертации на эту тему. Сказанное выше в полной мере подтверждает актуальность выбранной темы и решения проблемы производства как многотоннажных, так и малотоннажных продуктов, в т.ч. полиуретанов. **Актуальность темы** также достаточно полно и убедительно обоснована и диссертантом, который среди прочего указал что данная диссертационная работа выполнялась в рамках федеральной целевой программы по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России (проект

№ 2019-05-579-0001 «Разработка импортозамещающей технологии получения метилендифенилдиизоцианата (МДИ)». Включение темы в программу ФЦП автоматически, безусловно, **официально подтверждает актуальность тематики данной квалификационной работы, как и её практическую значимость**, поэтому эти вопросы можно более не обсуждать, а перейти к тому, что же было сделано в работе и оценить научную новизну, которая для такой работы не несет определяющей значимости, тем не менее, это в отзыве будет сделано.

**Объем и структура диссертации.** Представленная диссертация построена по классической схеме и включает Введение, где четко обозначены актуальность, цели работы, научная новизна, практическая значимость, сформулирован личный вклад соискателя и ряд других данных, дающих полное представление об области и конкретных направлениях последующих исследований Дашкина Р.Р. Далее следуют материалы литературного обзора, определения условий эксперимента, описания установки термоллиза, экспериментальной части, обсуждения и интерпретации результатов, технологической части, заключения и списка литературы. Работа изложена на 212 страницах, содержит 65 таблиц и 102 рисунка. Список цитируемой литературы включает 134 источника. В целом для экспериментальных работ, выполненных в области технологии и органической химии, такую структуру диссертации можно считать оптимальной.

Обычно оппонент перечисляет сделанное диссертантом со своей оценкой, и это не влечёт затрат времени, так как, как правило, вместо выводов в диссертации в соответствующем разделе приводится перечень сделанного в виде констатации фактов. В данном случае оппоненту не повезло. Выводы написаны удовлетворительно, к ним нет традиционных замечаний и придинок, поэтому приходится делать эту работу самостоятельно.

И так, перечислим кратко, что же было сделано диссертантом.

Начать необходимо с того, что создана очень хорошая, я бы сказал, современная лабораторная исследовательская установка термического разложения карбаматов в непрерывном реакторе вытеснения в неизотермических условиях, которую официальный оппонент видел, и на которой на примере термоллиза О-метил-N-бутилкарбамата, О-метил-N-циклогексилкарбамата и О-метил-N-бензилкарбамата с получением соответствующих изоцианатов показана перспектива синтеза алифатических изоцианатов по бесфосгенной технологии в промышленных условиях. Данная установка позволяет получать изоцианаты с выходом выше 90%.

Для аналитического обеспечения исследований диссертантом были разработаны аналитические методики для идентификации состава получаемых продуктов процесса термического разложения О-метил-N-бутилкарбамата, О-метил-N-циклогексилкарбамата и О-метил-N-бензилкарбамата, что подтверждает широту подхода и, я бы сказал, многогранность диссертанта.

Изучено термическое разложение О-метил-N-бутилкарбамата, О-метил-N-циклогексилкарбамата и О-метил-N-бензилкарбамата с образованием соответствующих изоцианатов в газовой фазе и описаны его закономерности, которые позволили разработать аналитическую модель термического разложения карбаматов в непрерывном реакторе вытеснения в неизотермических условиях, включающую необходимые параметры, а именно:

- кинетику процесса,

- зависимость температуры по длине реактора и
- зависимость плотности потока от температуры.

Необходимо отразить и теоретическую составляющую работы. Полученная модель позволяет рассчитывать энергию активации и предэкспоненциальный множитель для различных карбаматов с последующим установлением адекватности. Так же разработана математическая модель процесса в трубчатом реакторе в информационной среде COMSOL Multiphysics, отражающая процесс термического разложения О-метил-N-алкилкарбаматов до алкилизотиоцианатов в реакторе вытеснения в неизотермических условиях, которая может быть использована для расчёта промышленного реакторного оборудования и при написании опытно-промышленного регламента.

Диссертантом показана принципиальная возможность проведения аминолита диметилкарбоната различными алкиламинами в периодическом режиме. Можно полагать, что этот метод может быть рекомендован к промышленному применению для синтеза широкого набора О-метил-N-алкилкарбаматов.

Диссертационная работа носит комплексный характер и как каждая хорошая работа она завершается разработкой принципиальной технологической схемы и расчётом технико-экономических показателей процесса. Все это было удачно продемонстрировано примером получения бенонила трехстадийным синтезом из Карбендазима, н-бутиламина и диметилкарбоната мощностью 1500 т/год.

Задача оппонента – выявление как сильных, так и слабых сторон диссертации и диссертанта. О последнем как-то забывают, сосредоточившись на работе, хотя специализированный совет принимает решение не только по диссертации, что она соответствует требованиям ВАК, а в данном случае требованиям совета РХТУ, но и по диссертанту, - что он достоин звания, а, следовательно, обладает целым набором компетенций и практических навыков. О сильных сторонах диссертации уже было выше высказано достаточно, и не только мной, так что можно перейти к обсуждению слабых сторон.

Следует начать с названия диссертации, а именно с названия: «Разработка основ технологии некаталитического бесфосгенного метода синтеза изоцианатов термическим разложением карбаматов». И сразу же встаёт принципиальный вопрос: «А технологию чего создаёт автор?» Из названия однозначно следует, что автор должен создавать технологию некаталитического бесфосгенного метода, а создаёт, на самом деле, как это следует из цели работы, технологию изоцианатов на основе некаталитического метода термического разложения карбаматов, исключая фосген в производственном цикле. Здесь же уместен вопрос: «А автору известен фосгенный метод разложения карбаматов до изоцианатов?»

Оппонент был предварительным рецензентом диссертации на предзащите и сделал достаточно много замечаний, которые были учтены. Этим объясняется малое количество замечаний на официальной стадии.

Диссертация, её написание, оформление, защита, включая ответы на вопросы и их уровень, – это всё этапы обучения. И если защита проходит чрезвычайно гладко, и диссертант из процесса не выносит ничего нового и полезного для себя, следовательно, заключительный этап защиты прошел неэффективно.

И так, выполняя требования нормативных документов, в частности, требований ВАК, переходим к оценке диссертанта. Я могу взять на себя всю полноту ответственности

за характеристику диссертанта как человека, как сложившегося специалиста, как полноценного кандидата технических наук. С техникой Ратмир Ринатович на «ты» с юных лет. Любовь к технике ему была привита отцом, насколько мне известно. Я наблюдаю уже результаты этого общения несколько лет. Результаты положительные. А знаю я его со студенческих лет, читал лекции курсу, и Ратмир Ринатович сдавал мне экзамены. Всегда на «отлично». И его аспирантские годы, работа на кафедре, на созданном им и П.А. Нефёдовым предприятии, руководство Инжиниринговым центром – это всё происходило и происходит на моих глазах. Человек растёт и развивается многопланово.

Обладает от природы прекрасной памятью, но это не заменяет ему мозги. В каждое дело он пытается привнести что-то своё.

В целом работа выполнена на самом **высоком экспериментальном уровне** с привлечением современных инструментальных методов исследования, например, различных вариантов спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ; расчётные и проектные работы выполнены с применением современных САПР-программ: MathCAD, COMSOL Multiphysics, ChemCAD.

**О степени достоверности результатов.** Достоверность полученных в диссертационной работе результатов исследования обеспечивается применением точных и современных методов химического анализа ( $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия, ВЭЖХ с УФ и рефрактометрией) при изучении состава реакционных смесей в ходе экспериментов и корректным использованием математического аппарата при построении кинетической модели.

**О публикациях.** Количество публикаций достаточное. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 3 статьи в журналах из списка ВАК, 1 статья в журнале, индексируемом в международной базе данных Scopus, опубликовано 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Получено 5 патентов. Опубликованные материалы адекватно и достаточно полно отражают результаты, приведенные в диссертационной работе.

**Выводы** логично вытекают из представленных результатов работы, а **автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Достоверность и новизна выдвинутых научных положений, выводов и рекомендаций не вызывают сомнений.**

Общий вывод по работе ясен. Проведенное исследование на тему «Разработка основ технологии некаталитического бесфосгенного метода синтеза изоцианатов термическим разложением карбаматов» представляет собой **завершенную научно-квалификационную работу**, в которой проведено систематическое исследование разложения ряда производных карбаматов и обнаружены существенные особенности их термического поведения. Найденны практические пути реализации полученных результатов.

**Все работы по созданию лабораторной установки и исследования выполнены лично автором или при его непосредственном участии.** Представленная работа на тему «Разработка основ технологии некаталитического бесфосгенного метода синтеза изоцианатов термическим разложением карбаматов» по тематике, методам исследования и предложенным новым научным положениям соответствует паспорту специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Диссертационное исследование по актуальности, новизне и практической значимости **полностью отвечает требованиям пп. 9 - 14** «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842),

предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук.

а его автор, Дашкин Ратмир Ринатович, безусловно **заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук** по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры ХТБМП  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

 

Офицеров Е.Н.

Подпись Е.Н. Офицера заверяю.

Должность



