

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО



«Тамбовский государственный
технический университет»
д.т.н., профессор М.Н. Краснянский

« 3 » сентября 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Латыпова Дамира Рашитовича

**«ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРНЫМИ
ПЕРВАПОРАЦИОННЫМИ МЕМБРАНАМИ С СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ ИЗ
ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ ОРТОФОСФОРНОЙ И
БОРНОЙ КИСЛОТ»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность диссертационной работы. Спирты с высокой степенью чистоты востребованы во многих отраслях промышленности. Часто спирты выделяются из водных растворов, которые для многих спиртов являются азеотропными. Наиболее распространёнными процессами разделения азеотропных, близко кипящих и термически нестабильных гомогенных смесей являются специальные виды перегонки, к ним относят экстрактивную или азеотропную ректификацию, ректификацию под вакуумом и др. Все перечисленные процессы требуют использования дополнительного оборудования, которое увеличивает капитальные и энергетические затраты на производство. В связи с этим развитие технологий по разделению азеотропных смесей является актуальным. Одной из альтернатив или дополнением к традиционным процессам разделения является первапорация. Первапорация – это мембранный процесс разделения жидких смесей, движущей силой которого является градиент химического потенциала через непористую мембрану. Проведение процесса позволяет существенно снизить затраты энергии, так как разделение происходит при более низких температурах в сравнении со специальными видами перегонки. Высокая селективность первапорационной мембраны позволяет получить продукт высокой степени чистоты. Развитие мембранной технологии связано с

синтезом новых материалов для селективного слоя мембраны и получением информации о их разделительной способности.

Диссертация Латыпова Д.Р. направлена на совершенствование процессов разделения азеотропных водно-спиртовых смесей на основе использования первапорации как основного процесса, так и вспомогательного с процессами ректификации с использованием новых полимерных материалов на основе полиуретанов из аминоэфиров ортофосфорной и борной кислот. Необходимой в данном случае является информация о зависимостях коэффициентов разделения и потоков пермеата от параметров проведения процесса, а также данные по сорбционной способности используемых полимеров. Такие данные позволяют создать математическую модель процесса первапорационного разделения на исследуемых мембранных материалах, на основе которой проводят надежные расчеты необходимой мембранной поверхности и технологических параметров проведения процесса разделения. Таким образом, **актуальность** диссертационной работы Латыпова Д.Р., не вызывает сомнений.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель, задачи научного исследования, научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, который посвящен информации о сферах применения абсолютированных спиртов и традиционных способах их получения. Рассмотрены недостатки получения высокочистых спиртов методами экстрактивной, азеотропной и вакуумной ректификации, все они сведены к высоким капитальным затратам из-за наличия дополнительного оборудования и как следствие высоким энергетическим затратам при проведении процессов разделения. В качестве дополнения или полной альтернативы предложен процесс первапорации и представлена подробная информация о принципах разделения смесей данным способом. Приведен краткий экскурс об истории возникновения процесса, информация о современном состоянии и перспективах развития первапорации. Подробно описана классификация материалов, используемых в качестве первапорационных мембран, указаны их преимущества и недостатки. Отмечено, что развитие процесса первапорации связано с синтезом новых мембранных материалов. Отдельно рассмотрен раздел, посвященный моделированию процесса первапорации. Намечены возможные пути развития процесса при использовании совмещенных схем разделения. Определена перспектива использования полимеров в качестве селективного слоя первапорационных мембран за счет возможности изменения разделительных характеристик при синтезе, при помощи добавления модифицирующих добавок и сшивке полимеров.

Во второй главе изложена информация о методиках проведения экспериментальных исследований, использованных материалах и оборудовании, способах изготовления первапорационных мембран и полимерных пленок, а также методах обработки полученных данных. Полимерные мембраны состояли из опорного слоя, в качестве которого выступала ультрафильтрационная мембрана и селективного слоя, состоящего из полимера на основе полиуретана. В работе использовались полиуретаны на основе аминоэфиров ортофосфорной и борной кислот, изучалось влияние модифицирующих добавок в их составе на разделительные характеристики мембраны при проведении первапорационного обезвоживания изопропилового и этилового спиртов в диапазоне концентраций от 50 до 99 % масс. спирта в исходном сырье. Так же в диссертационной работе проводились экспериментальные исследования по определению сорбционной способности исследуемых полимеров. Пленки полимера изготавливались из материалов, аналогичных селективному слою первапорационных мембран. Эксперименты проводились с целью определения механизма транспорта молекул через полимер и влияния набухания на процесс первапорации. Сорбционная способность полимеров определялась для воды, изопропилового и этилового спиртов, а также смесей изопропанол-вода и этанол-вода в диапазоне концентраций от 0 до 99 % масс. спирта в смеси.

В третьей главе представлены результаты поисковых исследований для смеси изопропанол-вода с концентрацией 85 % масс. спирта. В экспериментах определено влияние полиэтиленгликоля (ПЭГ) и полипропиленгликоля (ППГ), а также молей ортофосфорной кислоты в составе на разделительные характеристики иономера аминоэфира ортофосфорной кислоты (АЭФК). Для иономера аминоэфира борной кислоты (АЭБК) определено влияние объемных аддуктов (АО) диглицидилового эфира дифенилолпропана и хлорида меди, при аналогичных экспериментах. По результатам экспериментов определено, что наилучшими разделительными характеристиками среди мембран АЭФК обладает мембрана с составом на основе ПЭГ с 5 молями ортофосфорной кислоты, а среди мембран АЭБК состав с применением АО диглицидилового эфира дифенилолпропана и хлорида меди. Сопоставление полученных результатов с данными других авторов при разделении подобной смеси показало, что мембраны с селективным слоем на основе АЭФК-5-ПЭГ, имеют поток пермеата в 2,3 раза выше.

При проведении следующего этапа исследований использовались мембраны с лучшими разделительными характеристиками, полученные при проведении поисковых исследований. На втором этапе для разделения в качестве исходного сырья использовались смеси изопропанол-вода и этанол-вода. Получены температурные и

концентрационные зависимости для коэффициента разделения и потока пермеата через мембрану. Для мембраны АЭФК-5-ПЭГ увеличение температуры процесса на 20 °С повышает поток пермеата в 3 раза, но снижает коэффициент разделения более чем в 4 раза. При обезвоживании изопропанола поток пермеата для обоих типов мембран был выше, чем при обезвоживании этанола, данное утверждение справедливо и для коэффициента разделения.

В четвертой главе представлена математическая модель процесса первапорации на полимерных полиуретановых мембранах. Математическая модель построена в рамках концепции «растворение-диффузия», гидродинамическая структура потока фазы ретанта описывалась одномерной моделью идеального вытеснения. Можно отметить, что для описания химического потенциала низкомолекулярного компонента внутри полимера использовалась теория Флори-Хаггинса. Неизвестные величины в математической модели определялись из экспериментов по набуханию пленок полимера в чистых компонентах (вода, изопропиловый и этиловый спирты), а также водно-спиртовых смесях. По результатам экспериментов были определены коэффициенты диффузии компонентов в полимере и неизвестные параметры в выражениях для активности Флори-Хаггинса. Рассчитанные по математической модели коэффициенты разделения и величины потоков пермеата удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по первапорационному разделению исследуемых водно-спиртовых смесей, тем самым подтверждая адекватность данной модели и возможность её использования при проведении поверочных и проектных расчётов для первапорационных модулей с полимерными мембранами при обезвоживании изопропилового и этилового спиртов.

В пятой главе диссертации приведен анализ технико-экономических показателей процессов обезвоживания водно-спиртовых смесей. В качестве сравнения использовался процесс экстрактивной ректификации с последующей регенерацией экстрагента (в качестве экстрагента выступал этиленгликоль) и совмещенная схема процесса ректификации и первапорации, где на стадии ректификации получали водно-спиртовую смесь с концентрацией близкой к азеотропной точке, а на стадии первапорации производили разделение до заданных параметров.

Расчет затрат для процесса первапорации проводился для двух типов мембран (АЭФК и АЭБК) и двух температурах процесса (40 и 60°С). Исходя из текста диссертации самые низкие показатели энергозатрат на проведение процесса обезвоживания изопропилового и этилового спиртов до заданной концентрации показали мембраны АЭФК-5-ПЭГ при температуре процесса 60°С. Проведение процесса при данной температуре позволяет уменьшить площадь мембранной поверхности необходимой для

разделения. Представленные расчеты демонстрируют снижение энергетических затрат при использовании совмещенной схемы в сравнении с экстрактивной ректификацией при обезвоживании изопропилового спирта в 4,6 раза, а при обезвоживании этилового спирта ~20 раз. При проведении процесса первапорации рассчитаны потери спирта с пермеатом, при обезвоживании смеси изопропанол-вода с расходом 1 т/ч они составили ~14,6 % от массы ретанта, а при обезвоживании смеси этанол-вода с расходом 1 т/ч они составили ~4,6-4,7 % от массы ретанта. На основе полученных данных можно сделать выводы о возможном сокращении затрат энергии при обезвоживании изопропилового и этилового спиртов при использовании совмещенной схемы разделения в сравнении с экстрактивной ректификации.

Результаты диссертационной работы Латыпова Д.Р. для расчёта и проектирования мембранных первапорационных аппаратов имеют практическое применение на ряде предприятий (ООО «АБК» и ООО «ИХТЦ»).

В заключении диссертации сформулированы основные выводы и обобщающие результаты выполненного исследования.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях:

- Получены и систематизированы теоретические и экспериментальные данные потоков компонентов и коэффициентов разделения при обезвоживании изопропилового и этилового спиртов полимерными мембранами с селективным слоем из полиуретана на основе АЭФК и АЭБК.

- На основе собственных экспериментов по динамике набухания полимерных пленок определены коэффициенты диффузии чистых компонентов в исследуемых полимерах и идентифицированы параметры модели Флори-Хаггинса для расчёта коэффициентов активности низкомолекулярных компонентов (вода, изопропиловый и этиловый спирты) в полимере.

- Разработана математическая модель первапорационного разделения на исследуемых полимерных мембранах построенная в рамках концепции «растворение-диффузия». Адекватность модели показана на основе сравнения рассчитываемых и экспериментальных данных по обезвоживанию смесей изопропанол-вода и этанол-вода в концентрационной области от 50 до 99% масс. спирта при температурах 40 и 60°C и вакууме 20 мм рт. ст. в пермеатной части.

- Предложена совмещённая технологическая схема на основе процесса ректификации и первапорации для обезвоживания спиртов, которая может обеспечить снижение энергетических затрат на проведение процесса, в сравнении со схемой экстрактивной ректификации.

Практическая и теоретическая значимость результатов диссертационных исследований автора для науки и производства. Разработана методика изготовления растворов полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК для изготовления селективных слоев; изготовлен мембранный модуль для плоских полимерных мембран для проведения экспериментальных исследований по первапорационному разделению жидких смесей; получены экспериментальные данные сепарационных характеристик полимерных полиуретановых мембран на основе АЭФК и АЭБК; разработана математическая модель процесса первапорационного разделения водно-спиртовых смесей, идентифицированы её параметры. Модель позволяет проводить проектные и проверочные расчеты процесса первапорационного разделения на полимерных мембранах с селективным слоем из АЭФК и АЭБК; предложена совмещенная схема процесса ректификации и первапорации для обезвоживания водно-спиртовых смесей; проведён сравнительный технико-экономический анализ энергетических затрат на проведение процесса обезвоживания.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты исследований имеют высокую значимость и рекомендуются к использованию на предприятиях для передачи в проектные институты, занимающиеся разработкой и проектированием первапорационных установок: ООО «ПриволжскНИПИнефть», ПИ «Союзхимпромпроект» ФГБОУ ВО «КНИТУ», ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр» и др.

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается тем, что экспериментальные данные имеют воспроизводимость, при их проведении использовались стандартные методы физико-химических испытаний, а разработанная математическая модель базируется на законах сохранения, термодинамики и теории массопереноса. Рассчитанные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными, что подтверждает надежность математической модели.

Основное содержание диссертационной работы отражено в 16 научных работах, из них 9 публикаций входит в перечень рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ.

В результате проведенного анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Латышова Д.Р. можно заявить, что поставленные задачи выполнены, а цель работы достигнута. Представленные в работе **научные положения и выводы**, сформулированные в диссертации, являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Автор в первой главе диссертации привел обширный критический литературный обзор, где процитировал 91 зарубежных и отечественных источников, однако в конце главы не привел раздел «Формулировка проблемы, цель и задачи исследования».

2. Во второй главе автор описал ряд методик экспериментальных исследований первапорационного разделения водно-спиртовых смесей, но почему-то не привел методику исследования диффузионного процесса разделения, рассмотрев при этом в четвертой главе, посвященной математическому моделированию, концепцию «Растворение-диффузия».

3. Чем обоснован выбор в качестве подложки полисульфонамидной мембраны УПМ? Почему не рассматривались и другие марки ультрафильтрационных мембран, например, изготовленные из фторопласта, ацетатцеллюлозы и этилцеллюлозы?

4. Промежуточные выводы по главам 1, 2, 3 и 5 в большинстве случаев чрезмерно лаконичны и занимают не более одного предложения. Часть из них следовало бы объединить для получения более обстоятельного вывода.

5. При подготовке диссертационных работ есть общепринятое правило соотносить количество поставленных задач с количеством конечных выводов. В данной работе есть не соответствия, так как автор в заключении привел больше выводов, чем изначально было поставлено задач.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер, и не влияют на общую положительную оценку работы, выполненной на высоком научном уровне. В связи с этим диссертационная работа Латыпова Дамира Рашитовича, посвященная совершенствованию процессов разделения азеотропных водно-спиртовых смесей на основе использования первапорации как основного процесса, так и в совмещенных схемах с процессами ректификации, является актуальной, имеет теоретическую и практическую значимость.

Заключение

Диссертационная работа Латыпова Дамира Рашитовича «Обезвоживание водно-спиртовых смесей полимерными первапорационными мембранами с селективным слоем из полиуретанов на основе аминоэфиров ортофосфорной и борной кислот» является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором получены новые научно обоснованные технические, технологические решения, направленные на совершенствования процессов разделения азеотропных водно-спиртовых смесей с использованием процесса первапорации, имеющие существенное значение для развития химического и нефтехимического комплекса страны. По объему, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям пп. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 25.01.2024), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук. Автор диссертации, Латыпов Д.Р., достоин присуждения степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Отзыв на диссертацию и автореферат рассмотрен и обсужден на совместном заседании кафедр «Технологии и оборудование пищевых и химических производств» и «Механика и инженерная графика» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», протокол заседания № 10 от 3 сентября 2024 г.

Зав. каф. «Технологии и оборудование
пищевых и химических производств»
д.т.н., профессор


30.09.24

Дворецкий Дмитрий
Станиславович

e-mail: bio-topt@yandex.ru

тел.: +7(4752) 63-94-42

Зав. каф. «Механика и инженерная графика»
д.т.н., профессор



Лазарев Сергей
Иванович

e-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru

тел.: +7(4752) 63-03-70

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тамбовский государственный технический университет" (ФГБОУ ВО ТГТУ)

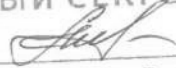
Почтовый адрес: 392000, Российская Федерация, Тамбовская область, г. Тамбов, ул. Советская, д.106/5, помещение 2.

E-mail: tstu@admin.tstu.ru

Тел.: +7(4752) 63-10-19.

Сайт: www.tstu.ru



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
УЧЕБНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ТГТУ
 Г.В. Мозгова
03 » сентября 20 24 г.

Вход. № 05-8125
« 16 » 09 20 24 г.
подпись 