

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и инновационной работе
ФГБОУ ВО «УГНТУ»
кандидат технических наук, доцент



Р.У. Рабаев
2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» на диссертационную работу Жаворонкова Дмитрия Александровича «Физико-химические закономерности полимеризации изопрена непрерывным способом в присутствии каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках», представленную на соискание учёной степени кандидата химических по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

1. Актуальность темы выполненной работы.

Эластомерные материалы играют огромную роль в технике, практически во всех отраслях промышленности и повседневной жизни человека. Основу эластомеров составляют каучуки – натуральный и синтетические. Производство синтетических каучуков в нашей стране – это стратегически важная отрасль промышленности. Синтетический изопреновый каучук по своей структуре и свойствам является близким аналогом натурального каучука. Основная доля производимого в мире синтетического полиизопрена является продуктом растворной полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных титановых и неодимовых каталитических систем типа Циглера-Натта, характеризующихся высокой стереоспецифичностью (до 98 % 1,4-цис-звеньев). Ввиду микрогетерогенности указанных катализаторов имеет место кинетическая неоднородность каталитических систем, так называемая полицентровость, которая определяет молекулярные характеристики получаемого полимера. Существует возможность воздействовать на поверхностную структуру катализатора за счет изменения гидродинамического режима в зоне реакции до начала полимеризации, тем самым изменить кинетическую неоднородность каталитических систем. Такое воздействие повлияет на характер протекания полимеризации и молекулярные характеристики получаемого продукта, значит, на его технические и технологические свойства.

Оценить вклад, вносимый каждым типом активных центров на молекулярные характеристики синтезируемого полиизопрена, помогают средства математического моделирования. Методы математического моделирования позволяют ответить на вопрос о значимости каждого типа активного центра и

позволяют устранить неопределенности значений кинетических параметров, характерных для каждого типа активных центров.

Таким образом, диссертационная работа, посвященная исследованию процесса полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем Циглера-Натта на основе триизобутилалюминия (ТИБА) с тетрахлоридом титана и спиртового сольвата хлорида неодима с ТИБА, модифицированных в турбулентных потоках, является своевременной и актуальной задачей.

2. Значимость для науки результатов диссертационных исследований, полученных автором.

Научная новизна работы заключается в установлении методом математического моделирования кинетических закономерностей процесса полимеризации изопрена на титановом и неодимовом катализаторах Циглера-Натта, модифицированных в турбулентных потоках в технологическом процессе крупнотоннажного производства синтетического изопренового каучука непрерывным способом, определении динамики изменения полицентровости активных центров катализатора, брутто-молекулярных параметров полимера и полимера, образующихся на активных центрах определенного типа.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов диссертационной работы подтверждается достаточным объемом взаимосвязанных теоретических и экспериментальных данных.

Первый вывод содержит утверждение автора о том, что создана математическая модель непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии полицентровой каталитической системы Циглера-Натта в условиях модификации в турбулентных потоках, а также на ее основе установлено, что при переходе от периодического к непрерывному режиму процесса, ширина молекулярно-массового распределения образующегося полиизопрена, выражаемая значением полидисперсности, не претерпевает значительных изменений, что может косвенно подтвердить отсутствие изменений в характере полицентровости. Из представленных материалов исследований вывод можно считать достоверным.

Второй вывод заключает, что, несмотря на различную реакционную способность связи $Ti(Nd)-C$ из-за различной природы атома переходного металла и композиционный состав многокомпонентного катализатора, полимеризация изопрена преимущественно протекает на активных центрах одного типа. Этот тип центров для титановых и неодимовых катализаторов имеет одинаковую вероятность ограничения роста цепей, несмотря на существенные различия в рабочих концентрациях катализатора и мольном соотношении катализатор/сокатализатор. Воздействовать на кинетическую неоднородность каталитических систем можно гидродинамическим воздействием как на предварительно полученный микрогетерогенный катализатор ($TiCl_4$ -ТИБА), так и на исходный микрогетерогенный компонент каталитической системы ($NdCl_3 \cdot nИПС$). Вывод вполне обоснован, так как в работе представлены данные лабораторных и промышленных испытаний с динамикой изменения активных центров по кинетической неоднородности.

Третий вывод сделан на основании исследования условий формирования высокоактивного моноцентрового неодимового катализатора для синтеза узкодисперсного цис-1,4-полиизопрена. Показано, что важнейшим условием является использование суспензии сольвата хлорида неодима с размерами частиц около 100 нм и содержанием изопропилового спирта до 3 моль/моль NdCl_3 . Это определяет необходимость модификации суспензии сольвата хлорида неодима в турбулентных потоках на подготовительном этапе синтеза каталитического комплекса путем взаимодействия с алюминийорганической компонентой. Использование трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции для многократного гидродинамического воздействия на суспензию хлорида неодима обеспечивает формирование основных фрагментов будущего активного центра в условиях близких к гомогенным. Вывод является в целом обоснованным, в работе имеется достаточный объем экспериментальных и расчетных данных.

Четвертый вывод сделан автором работы на основании изучения использования малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата для модификации титанового катализатора в производстве синтетического изопренового каучука. Показано, что использование такого аппарата приводит к снижению дозировки катализатора в расчете на изопрен с 0,27 до 0,23 % мас. с одновременным увеличением выхода полимера с 59,3% до 68,5%. Гидродинамическое воздействие на катализатор, обеспечивает стабильные технологические показатели производства и качество полимера в условиях периодического способа приготовления различных партий каталитической системы. Достоверность вывода подтверждается большим количеством качественного иллюстративного материала.

Пятый вывод посвящен исследованию процесса полимеризации изопрена на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС-ТИБА-ПП}$ средствами математического моделирования. Установлено, что триизобутилалюминий, присутствующий в составе каталитического комплекса, также оказывает влияние на обрыв растущей полимерной цепи. Данное влияние происходит, несмотря на присутствие в системе диизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ), специально используемого в качестве регулятора роста молекулярной массы. Следовательно, при описании кинетического механизма рекомендуется учитывать возможные переносы полимерной цепи как на молекулы ТИБА, так и на ДИБАГ. Приведен большой объем лабораторных и расчетных исследований. Вывод достоверный и является логическим завершением проведенных исследований автора диссертации.

Основные положения и результаты проведенных исследований опубликованы в 5 научных публикациях, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также доложены и обсуждены на 6 научно-практических конференциях всероссийского и международного уровня. Имеются 3 патента Российской Федерации на изобретения.

Структура и объем диссертации включает введение, литературный обзор, три главы с экспериментальными и вычислительными результатами, выводы и

результаты, библиографический список из 122 наименований. Работа изложена на 120 страницах, содержит 48 рисунков и 7 таблиц.

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе (литературный обзор) приведен анализ работ, посвященных изучению титансодержащих и лантаноидных каталитических систем в стереорегулярной полимеризации изопрена, вопросам полицентровости каталитических систем, способам модификации каталитических систем в турбулентных потоках. Показаны основные тенденции развития производства синтетического изопренового каучука, а также возможности его модификации с использованием в технологической схеме трубчатого турбулентного аппарата. Глава завершается формулировкой цели и задач исследования.

Во второй главе особое внимание уделено вопросу исследования процесса полимеризации изопрена периодическим и непрерывным способом в присутствии титансодержащих и лантаноидных каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках. С этой целью в главе подробно описан кинетический механизм процесса стереорегулярной полимеризации изопрена, проведено исследование кинетической неоднородности титановых и неодимовых катализаторов. В главе приведены описания лабораторных экспериментов в промышленных условиях по определению кинетической неоднородности используемых катализаторов, проведено исследование по модификации каталитических систем в турбулентных потоках с использованием трубчатого турбулентного аппарата.

Третья глава посвящена установлению физико-химических закономерностей методом математического моделирования процесса полимеризации изопрена периодическим и непрерывным способом в присутствии каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках, и решению прямой задачи. При построении математической модели использован кинетический подход, заключающийся в составлении и численном решении кинетических уравнений для концентраций всех типов частиц, участвующих в процессе. Уравнения составлены из условий материального баланса по каждому компоненту реакции и на основе кинетической схемы процесса. Построена математическая модель процесса полимеризации изопрена на титансодержащей каталитической системе. По результатам эксперимента и решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения полиизопрена получено, что на каталитической системе $TiCl_4$ -nИПС-ТИБА-ПП возможно существование двух типов активных центров. Аналогичные исследования были проведены для процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе.

Построена математическая модель полимеризации изопрена в присутствии модифицированной каталитической системы. Ранее проведенные исследования показали, что гидродинамическое воздействие на реакционную смесь путем изменения технологической схемы ведения процесса с использованием

малогобаритного трубчатого турбулентного аппарата приводит к формированию моноцентрового катализатора. С целью проверки адекватности построенной математической модели и корректности описанного кинетического механизма проводились вычислительные эксперименты для процессов полимеризации изопрена в присутствии двух различных каталитических систем с предварительным гидродинамическим воздействием в турбулентных потоках.

Разработано математическое описание процесса полимеризации изопрена в каскаде реакторов. Поскольку в реальном действующем производстве используется непрерывный режим ведения процесса, то построенная математическая модель была усовершенствована на случай описания процесса в каскаде полимеризаторов. Поэтому кинетическое описание процесса было дополнено макрокинетическим модулем.

Описан используемый в работе программный комплекс для моделирования процесса полимеризации изопрена непрерывным способом в присутствии различных каталитических систем.

3. Значимость для производства результатов диссертационных исследований, полученных автором.

Практическое значение результатов работы определяется возможностью их применения для прогнозирования режимов и молекулярных характеристик процесса полимеризации изопрена в присутствии каталитических систем Циглера-Натта непрерывным способом в каскаде реакторов в промышленных условиях. Полученные результаты также показывают степень влияния модификации каталитических систем в турбулентных потоках на закономерности полимеризации и характеристики полиизопрена с использованием трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции на разных стадиях приготовления титановых и неодимовых каталитических систем. Основные результаты диссертационной работы внедрены в технологический процесс производства изопренового каучука на Стерлитамакском ОАО "Синтез-Каучук".

4. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационного исследования представляют интерес для организаций, связанных с исследованиями в области физико-химии полимеров, разработки химической технологии, математического моделирования и могут быть рекомендованы к использованию в академических, отраслевых научно-исследовательских институтах и на производстве.

5. Замечания по диссертации

По работе имеются следующие замечания.

- 1) В кинетической схеме полимеризационного процесса не заложено описание кинетических закономерностей реакции инициирования на титановых и неодимовых каталитических системах.

2) Известно, что даже разбавленные растворы полимеров существенно повышают вязкость реакционной смеси, в то же время автором при составлении математической модели полимеризационного процесса не учтены диффузионные ограничения для протекания химических процессов (рост, ограничения роста цепей).

3) Из описанных алгоритмов построения математических моделей периодического и непрерывного процессов полимеризации не ясно, на каком этапе происходит сравнение расчетных значений с экспериментальными данными и какая при этом используется невязка? Какое численное значение соответствия расчета и эксперимента?

4) Для вычислительных экспериментов по моделированию периодического процесса указано время расчета, что не сделано для вычислительных экспериментов по моделированию непрерывного процесса полимеризации, который также представляет практический интерес. С чем это связано?

Перечисленные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Д.А. Жаворонкова. Диссертационная работа Жаворонкова Дмитрия Александровича является законченным научным исследованием с ярко выраженной практической направленностью и, в то же время, выполненным на достаточно высоком научном уровне в области физической химии. Полученные результаты вносят заметный вклад в развитие научно-исследовательских работ в области разработки технологий полимеризации изопрена в присутствии титан- и неодимсодержащих каталитических систем, находящих применение в нефтехимической промышленности.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

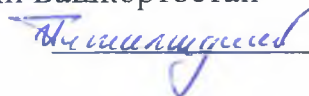
Рецензируемая диссертационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия. В ней изложены новые научно обоснованные химико-технологические разработки, имеющие существенное значение для развития страны.

Диссертационная работа Жаворонкова Дмитрия Александровича и отзыв на диссертацию обсуждены на расширенном заседании кафедры физики ФГБОУ ВО «УГНТУ», протокол № 9 от 13.03.2020.

Заведующий кафедрой физики,

Член-корр. Академии Наук Республики Башкортостан

д.ф.-м.н., профессор

 И.К. Гималтдинов

Доцент кафедры «Комплексный инжиниринг и

компьютерная графика»,

к.ф.-м.н.

 Ф.Т. Зиганшина

Контактные данные:

Гималтдинов Ильяс Кадирович, Член-корр. АН РБ, доктор физико-математических наук (01.02.05 - механика жидкости, газа и плазмы), профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ), 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,
Тел. +7(347) 242-07-18, 242-16-55
E-mail: iljas_g@mail.ru

Зиганшина Файруза Тахваловна, кандидат физико-математических наук (02.00.04—физическая химия), доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ), 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,
Тел. +7(347) 243-11-56
E-mail: ikafedraig@mail.ru

Подписи д.ф.-м.н., проф. И.К. Гималтдинова
и к.ф.-м.н. Ф.Т. Зиганшиной заверяю.
Начальник ОРП

