

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора химических наук, профессора Кольцова Николая Ивановича
на диссертацию Мифтахова Эльдара Наилевича на тему
«Исследование физико-химических закономерностей процессов синтеза полимеров методами компьютерного и имитационного моделирования», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности
1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования

Разработка высокоэффективных перспективных технологий для инновационного развития нефтехимической промышленности России невозможна без использования новых методов, позволяющих проектировать энерго- и ресурсосберегающие химико-технологические процессы и системы. В промышленной практике при проведении экспериментов большую актуальность приобретает подход, базирующийся на модельном описании процессов, и позволяющий оценить основные физико-химические свойства продукта для различных внешних исходных данных. Нелинейный характер протекания таких процессов и достаточно сложная структура образуемого продукта определяют необходимость обработки большого потока физико-химических данных и хранения результатов всех натуральных/вычислительных экспериментов. В связи с этим, все большую актуальность приобретают инновационные математические подходы и вычислительных методы, позволяющие проводить исследование сложных физико-химических систем с применением цифровых технологий и уникальных алгоритмов. Очевидно, что разработка расширенных математических моделей, подходов и вычислительных методов представляет собой **актуальную задачу** в области физической химии, которую ставит перед собой соискатель в данном диссертационном исследовании. Решение такой задачи позволит не только проводить комплексное исследование процессов, лежащих в основе образования полимерных продуктов, но и выявлять методами компьютерного моделирования влияние различных факторов на динамические свойства и структуру получаемого продукта.

Апробация создаваемого комплексного подхода при этом осуществляется на процессах синтеза полимерной продукции, которые являются наиболее ярким представителем сложных физико-химических систем. Необходимость изучения физико-химических механизмов, лежащих в основе непрерывного промышленного производства, еще более усложняет процесс модельного описания и определяет необходимость в интеграции нетривиальных схем ведения расчетов, способных решать подобные масштабные задачи.

Оценка структуры и содержания работы

Диссертация Э.Н. Мифтахова состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 320 страниц, включая 26 таблиц и 74 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 339 наименований.

В первой главе рассмотрены основные математические подходы, которые позволяют проводить комплексное исследование процессов синтеза полимеров методами модельного описания систем. Рассмотрены основные подходы при решении обратных задач физической химии с выделением кинетических и статистических подходов.

Вторая глава посвящена решению обратных задач физической химии, направленных на восстановление кинетического механизма элементарных реакций и нахождение неизвестных кинетических параметров на основании первичной физико-химической информации. Рассмотрены достоинства и недостатки классического подхода к решению обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения, основанного на методе регуляризации

А.Н. Тихонова. С целью повышения эффективности ведения расчетов разработаны новые методы. Первый метод ориентирован на решение обратной задачи в условиях интервального представления исходной физико-химической информации. В основе второго метода лежит метод статистических испытаний, позволяющий путем организации серии вычислительных экспериментов для различных сценариев протекания элементарных реакций идентифицировать не только характер кинетической неоднородности катализатора, но и определять значения неизвестных кинетических параметров, характерных для каждого найденного активного центра.

В ходе вычислительных испытаний для процесса получения полиизопрена с использованием каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния с составом ТИБА/ $GdCl_3 \cdot nPrOH \cdot kH_2O$ /ПП = 20 моль/1 моль/2.5 моль было идентифицировано наличие не менее 3 типов активных центров, инициирующих процесс полимеризации: тип $A_{Gd} - \ln M = 11.2$, доля – 0.14; тип $B_{Gd} - \ln M = 12.9$, доля – 0.44; тип $C_{Gd} - \ln M = 14.2$, доля – 0.42 и продемонстрирована эффективность нового имитационного подхода к решению обратных задач.

В данной главе также представлена методология идентификации неизвестных кинетических параметров для процессов гомолимеризации в условиях моно- и полицентровой природы катализатора, а также для процессов сополимеризации. В частности, для процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в рамках реализации предложенных этапов для проведения исследования была решена обратная задача химической кинетики с целью идентификации неизвестных кинетических параметров, характеризующих скорости реакций рекомбинации и диспропорционирования. Анализ полученных данных показал, что для процесса непрерывной сополимеризации бутадиена со стиролом доминирующую роль в ограничении молекулярной массы играет трет-додецилмеркаптан, многоточечная подача которого позволяет планировать значение молекулярного веса продукта.

Третья глава посвящена оценке физико-химических свойств продуктов синтеза полимеров в периодическом режиме. Задача организации комплексного исследования процессов синтеза полимеров решается путем использования комбинированного подхода к решению прямых задач, основанного на использовании методов кинетического и статистического моделирования. При этом соискатель ориентируется на оценку как усредненных молекулярных характеристик, так и молекулярно-массового распределения образуемого продукта. В частности, проведенный анализ в рамках реализации комплексного подхода для процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимовой каталитической системы для мольного состава $NdCl_3 \cdot nИПС - ТИБА - Pip = 1/13/2.6$, показал, что игнорировать роль триизобутилалюминия в механизме ограничения роста полимерных цепей нельзя, несмотря на наличие в системе диизобутилалюминийгидрида.

В данной главе большая роль при оценке физико-химических свойств отведена методологии организации имитационного подхода, позволяющего в результате серии статистических испытаний идентифицировать характер неоднородности образуемых полимерных продуктов по молекулярной массе, размер-составу и композиционному составу. Приведены подробные схемы и алгоритмы, апробация которых на примере процессов, протекающих в присутствии катализаторов типа Циглера-Натта, показала, что отклонение рассчитанной кривой молекулярно-массового распределения от экспериментальной не превышает 10%.

Представленный в данной главе каждый вычислительный эксперимент демонстрирует убедительное сравнение результатов расчетов в рамках реализации как кинетического, так и статистического подхода к решению задач. Здесь также представлены основные методологические аспекты комбинированного кинетико-статистического подхода к решению

прямых задач, приведены основные критерии выбора и определены основные функциональные возможности каждого подхода.

Четвертая глава посвящена оценке влияния непрерывного режима на физико-химические свойства продукта синтеза полимеров, для реализации которого разработана методология исследования сложных процессов с возможностью учета распределения макромолекул по времени пребывания в каждом из моделируемых реакторов каскада. В модернизированном виде методология позволяет проводить исследование процессов в масштабе крупнотоннажного производства. В данной главе представлены алгоритмы, позволяющие методом статистических испытаний проводить анализ неоднородности сложной структуры полимеров. С использованием расширенного комплексного подхода был проведен ряд вычислительных экспериментов, которые позволили:

- в рамках использования расширенной методологии оценить влияние технологии подачи регулирующих примесей путем сравнения формируемого молекулярно-массового распределения образуемого продукта для условий 2-х и 3-х точечного регулирования молекулярной массы продукта сополимеризации бутадиена со стиролом. Анализ полученных кривых показал, что добавление третьей точки подачи регулятора способствует снижению среднемассовой молекулярной массы сополимера, при этом распределение характеризуется увеличением доли низкомолекулярных фракций и уменьшением доли высокомолекулярных фракций полимера. Итоговое молекулярно-массовое распределение при этом формируется в результате суперпозиции распределений, образующихся в каждом реакторе;

- для процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимового катализатора $\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ /пиперилен оценить эффективность гидродинамического воздействия, оказываемого условиями непрерывного производства и выделить его в ряд факторов управления промышленными процессами полимеризации в условиях, когда иные возможности регулирования процессом ограничены;

- для процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом (бутадиен/стирол/вода/гидроперекись пинана=70/30/220/0.053 мас.ч.) построить кривые размер-состав распределения, анализ которых показал, что при конверсии мономеров 70-72% в сополимере преобладают макромолекулы с характерным составом по массе 76-78% (по бутадиену). Кривая композиционного распределения при этом характеризует аналогичное соотношение мономеров, а динамика изменения кривой с ростом конверсии позволяет получить числовую оценку роста композиционной неоднородности образуемого продукта, характеризующую ключевую проблему физической химии полимеров, наблюдаемую при высоких степенях конверсии.

Приведенная методология для проведения комплексного исследования, построенная на базе комбинирования кинетического и имитационного моделирования, представлена в виде масштабной информационной системы, описание которой представлено в **пятой главе**. Данная информационная система является распределенной и позволяет проводить постановку и успешное решение задач различного типа с применением интегрированных технологий облачных вычислений. Представленная система включает в себя реляционную базу данных, что, несомненно, способствует развитию теории хранения вычислительных и лабораторных экспериментов и дальнейшему формированию ценного источника данных для глобального развития теории исследования процессов, протекающих по принципу полимеризации.

У соискателя имеется 9 патентов на собственные программные продукты и вычислительные библиотеки, которые составляют расчетное ядро данной системы. Кроме того, система изначально поддерживает расширяемость, поскольку на этапе реализации соискатель заложил принцип интеграции новых расчетных модулей, в том числе и для сторонних разработчиков. Сегодня данный программный комплекс развернут в

информационном пространстве лаборатории предприятия ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак, Республика Башкортостан) и применяется для исследования процессов промышленного синтеза полимеров в масштабах локального производства.

В **Заключении** приводятся основные результаты и выводы по проделанной работе.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, является высокой, поскольку соискатель использует в своем исследовании научно-обоснованные и признанные методы для решения задач и на каждом этапе проводит сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных. Достаточно глубокий анализ представленных в первой главе литературных источников также позволяет лишний раз убедиться в обоснованности сформулированных соискателем основных положений и выводов.

Достоверность и новизна полученных результатов.

Содержание автореферата и статей, опубликованных соискателем по теме диссертационного исследования, полностью отражают содержание диссертации. Изложенные в ней положения и результаты достоверны, поскольку соискатель представлял их на многочисленных конференциях различного уровня. По теме диссертации опубликовано 96 работ, из них 33 научные работы в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ, а также в изданиях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus.

Научная новизна работы

К наиболее важным, обладающим научной новизной результатам, можно отнести следующие:

1. Разработана методология исследования механизмов сложных процессов на основе программно-организованного комбинирования кинетического и статистического подходов, использующих итерационную последовательность решения прямых и обратных задач химической кинетики. Использование созданного комплексного подхода способствует более глубокому пониманию кинетических процессов, реакционных механизмов и динамики молекулярных взаимодействий во время образования полимерных цепей.
2. Впервые разработаны методы и алгоритмы, позволяющие путем организации серии статистических испытаний проводить исследования неоднородности продуктов по молекулярной массе, размер-составу и композиционному составу полимеров.
3. Впервые разработана методика адаптации модельного описания для непрерывного режима ведения процесса, позволяющая воспроизвести сложное распределение продукта по молекулярной массе/размер-составу в каскаде реакторов путем суперпозиции распределений, которые формируются в каждом реакторе за счет изменения кинетических параметров элементарных стадий.
4. Для ограниченной физико-химической информации в виде данных по скорости полимеризации и молекулярно-массовому распределению получаемого продукта разработана методология решения обратных задач, которая позволяет путем статистических испытаний решать комплексную задачу по определению характера кинетической неоднородности и идентификации неизвестных кинетических параметров.
5. Разработана информационная система исследования процессов промышленного синтеза полимеров, включающая в себя базу данных натуральных и вычислительных экспериментов, а также алгоритмы решения прямых и обратных задач с использованием технологий облачных вычислений.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Соискателем разработана методология, которая позволяет для сложных процессов (на примере полимеризационных процессов), протекающих по различным механизмам

элементарных реакций, решать общие физико-химические задачи и учитывать влияние различных факторов на динамические свойства и структуру получаемого продукта. Предлагаемый подход способствует более глубокому пониманию кинетических процессов, реакционных механизмов и динамики молекулярных взаимодействий во время образования полимерных цепей. Такое исследование способствует разработке более эффективных и устойчивых процессов синтеза полимеров, что имеет важное значение для развития современных технологий в области материаловедения, химии и промышленности.

Практическая значимость полученных в диссертации результатов ярко выражена тем, что разработана информационная система, направленная на комплексное исследование процессов промышленного синтеза полимеров. Для обеспечения ее функционирования разработана и реализована база данных, которая позволяет развить теорию хранения вычислительных и лабораторных экспериментов в едином информационном пространстве, а также способствует формированию ценного источника данных для глобального развития теории исследования процессов, протекающих по принципу полимеризации.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. Для кинетических параметров, характеризующих скорость основных элементарных реакций процесса получения полиизопрена в присутствии неодимового катализатора, неправильно указана размерность: вместо л/(моль·сек) указано л/(моль·мин) (в частности, на стр. 173, 224 и 278).
2. В результатах вычислительного эксперимента на стр. 204 автор отмечает, что «... 30 часов имитации модельного времени позволяют получить качественные расчетные результаты». Чем обусловлен именно такой временной период и не даст ли проведение вычислений до 40 или 50 часов более качественные результаты?
3. Чем руководствовался соискатель при решении обратных задач с целью идентификации кинетических параметров, задавалась ли область поиска и что определяло ее выбор, чтобы избежать проблем с единственностью решения обратной задачи? На мой взгляд, это требует дополнительного пояснения.
4. Не совсем ясно, чем объясняется отличие молекулярно-массового распределения двух образцов полимера на рис.2.8? Было бы логичнее представить исходные данные по молекулярно-массовому распределению в табличном виде для каждого из образцов полимера.
5. Имеются более мелкие замечания: нет единого стандарта при описании условий организации лабораторных экспериментов, что ухудшает чтение и восприятие работы; присутствие в тексте диссертации терминов, характерных только для технологии производства (шихта, каскад, полимеризатор, мешалка, стоппер, сырье и т.д.).

Приведенные замечания не являются принципиальными и не отражаются на общей положительной оценке представленной работы.

Заключение

В целом диссертационная работа заслуживает высокой оценки, а полученные результаты имеют теоретическую и практическую значимость. Результаты достоверны, выводы обоснованы. Диссертационная работа имеет фундаментальное значение, поскольку представляет собой разработку общей методологии решения сложных задач методами моделирования с использованием различных алгоритмических подходов, никак не связанных с конкретным механизмом сложного физико-химического процесса.

Структура диссертации выстроена логично, а ее содержание соответствует поставленной цели и задачам исследования. Автореферат, публикации и выводы диссертационной работы полностью отражают ее содержание.

Таким образом, диссертационная работа «Исследование физико-химических закономерностей процессов синтеза полимеров методами компьютерного и имитационного моделирования» Мифтахова Эльдара Наилевича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической химии и
высокомолекулярных соединений
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Чувашский государственный
университет имени И.Н. Ульянова»



 Кольцов Николай Иванович

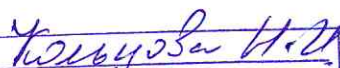
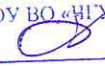
Докторская диссертация защищена
по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Даю согласие на обработку персональных данных

Адрес места основной работы: 428015, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский пр-т,
д. 15

Рабочий телефон: +7 (8352) 452468,

Адрес электронной почты: koltsovni@mail.ru

Подпись руки 
заверяю
Начальник отдела делопроизводства
ФГБОУ ВО «ЧГУ» им. И.Н. Ульянова
 И.А. Гордеева
18 09 20 23 г.