

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Поволжский государственный
технологический университет»
(ФГБОУ ВПО «ПГТУ»)
пл. Ленина, д.3, г.Йошкар-Ола,
Республика Марий Эл, 424000
Телефон (8362) 68-68-70, факс (8362) 41-08-72
E-mail: info@volgatech.net,
http://www.volgatech.net/
ИИН/КПП 1215021281/121501001,
21.12.2015 № 01-3947
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

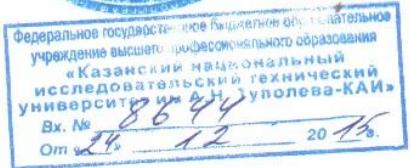
Первый проректор ФГБОУ ВПО

«Поволжский государственный
технологический университет»

к.т.н., профессор

Шебалев В.Е. Шебалев

21 декабря 2015 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Поволжский государственный технологический университет» на диссертационную работу **Габитовой Асии Радифовны** «Динамическая и кинематическая вязкость рабочих сред в рамках процесса получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 01.04.14 - «Теплофизика и теоретическая теплотехника», 02.00.15 - «Кинетика и катализ»

1. Актуальность работы

На данный момент в мире актуальны исследования, направленные на обеспечение экономии топлива и частичной или полной замены традиционных ископаемых углеводородных источников энергии, ресурсы которых в обозримом будущем могут быть исчерпаны. Повышение цен на нефть, локальное и мировое загрязнение планеты отходами от ее добычи и переработки привлекают существенный интерес к производству биодизеля – экологически чистого вида топлива на основе возобновляемых биоресурсов.

В развитых странах давно оценили преимущества производства и использования биодизельного топлива. В первую очередь его экологические

преимущества: при сгорании в двигателях биодизельное топливо практически не образует серы, выбросы СО и СН снижаются на 15 – 20 % в сравнении с традиционным минеральным дизельным топливом. Благодаря природному происхождению, биодизельное топливо являются менее токсичным. При попадании на почву достаточно легко и быстро разлагается.

Свойства биодизельного топлива еще не достаточно изучены, стандарты на него ограничиваются их предельными значениями. Предельные значения на эти показатели выступают в качестве компромисса между требованиями двигателестроителей на топливо без примесей и желанием производителей биодизельного топлива внедрять простые и недорогие технологии производства. Одним из важнейших свойств биодизеля является его вязкость. Вязкость эфиров жирных кислот (биодизеля) ниже вязкости растительных масел, что позволяет применять первые для существующих ДВС, в тоже время она выше вязкости нефтяного дизельного топлива, что обеспечивает лучшую смазывающую способность. По международным стандартам качества коэффициент кинематической вязкости биодизеля при 313 К должен быть равен 3,5-5,0 $\text{мм}^2/\text{с}$ в соответствии со стандартом EN 14214 и 1,9-6,0 $\text{мм}^2/\text{с}$ в соответствии со стандартом ASTM D-6751. Существенное влияние на качество биодизельного топлива также оказывает его состав, а для изучения зависимости качества биодизеля от его состава и установления жестких стандартов необходимы серьезные дорогостоящие испытания. Это обуславливает актуальность данной диссертационной работы, в которой использованы наиболее простые, быстрые и мало затратные методы исследования теплофизических свойств, а именно коэффициентов динамической и кинематической вязкости, и определения состава биодизельного топлива, позволяющие оценивать качество данного вида топлива.

2. Личный вклад

Личный вклад Габитовой А.Р. заключается в изучении и анализе существующих методов получения биодизельного топлива, методов исследования его теплофизических свойств и анализа его качества, проведении квантово-химического исследования элементарных актов реакции трансэтерификации, исследовании коэффициентов динамической и кинематической вязкости исходных веществ и продуктов реакции, а также модернизации установок для исследования динамической вязкости и получения биодизельного топлива, с целью распространения возможностей последней на задачу разделения продукта реакции.

3. Научная новизна

Научная новизна данной диссертационной работы заключается в том, что:

- 1) Получены новые экспериментальные данные по коэффициенту динамической вязкости рапсового масла в широкой области изменения параметров состояния ($P=0,098\text{-}29,4$ МПа; $T=313\text{-}473$ К), включая условия, реализуемые на отдельных этапах процесса получения биодизельного топлива.
- 2) Получены новые экспериментальные данные по коэффициенту кинематической вязкости образцов биодизельного топлива, полученных в СКФ-условиях для реакционной смеси, подвергнутой ультразвуковому эмульгированию, без использования катализатора или с использованием оксида алюминия активного;
- 3) «Вязкостная корреляция» и ее характеристики для продукта реакции трансэтерификации, осуществленной в сверхкритических флюидных условиях, получены впервые;
- 4) Получены новые экспериментальные данные по влиянию величины мольного соотношения «спирт/масло» на содержание ЭЭЖК в продукте реакции трансэтерификации, осуществленной в условиях начала термического разложения ЭЭЖК и глицерина ($T=653$ К, $P=30,0$ МПа) для исходной реакционной смеси, предварительно подвергнутой ультразвуковому воздействию в целях ее эмульгирования.

4. Теоретическая и практическая значимость полученных результатов

Полученные Габитовой А.Р. экспериментальные данные по коэффициентам динамической и кинематической вязкости расширяют базы данных по теплофизическим свойствам веществ и материалов, которые важны на этапах моделирования процессов подготовки исходного сырья и непосредственного производства биодизельного топлива, и масштабирования с дальнейшим переходом к промышленной реализации процесса. Полученный экспресс-метод определения содержания эфиров жирных кислот в зависимости от изменения значения коэффициента кинематической вязкости продукта реакции трансэтерификации, осуществляющей в сверхкритических флюидных условиях, имеет большую практическую значимость, т.к. позволяет производить анализ на любом этапе производства биодизеля, быстро, эффективно и малозатратно.

5. Достоверность результатов исследования

подтверждается соблюдением фундаментальных законов термодинамики, тепло- и массообмена, использованием общепринятых методов экспериментальных исследований, согласованностью полученных экспериментальных значений с литературными данными и расчетом погрешностей результатов измерений.

6. Апробация работы

Результаты диссертационной работы опубликованы в 20 статьях, из них 16 - в журналах из перечня ВАК Минобрнауки России, 3 - в других изданиях, 1 статья в высокорейтинговом зарубежном журнале, входящем в списки Scopus и Web of Science. Результаты работы докладывались на 7 международных и всероссийских конференциях.

7. Структура, объем и основное содержание работы

Диссертационная работа Габитовой А.Р. состоит из введения, 4 глав с выводами, заключения, списка литературы, включающего 226 наименований, и приложения. В работе содержится 65 рисунков, 15 таблиц.

Во введении говорится об актуальности работы, представлены цели и задачи исследования, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, личный вклад автора.

В первой главе приведен анализ существующих способов получения биодизельного топлива, а именно традиционный и сверхкритический флюидный, в том числе в присутствии катализаторов и методы оценки его качества. Наиболее перспективным и малозатратным, по мнению автора работы, является метод вискозиметрии.

Во второй главе говорится о применимости квантово-химического моделирования к исследованию механизма элементарных актов реакции трансэтерификации и его методах. Наиболее предпочтительным является метод DFT.

В третьей главе описаны экспериментальные установки для исследования коэффициентов динамической и кинематической вязкости веществ; периодическая и непрерывная установки для получения биодизельного топлива; установки для проведения ИК-Фурье и ГХ-анализа.

В четвертой главе представлены результаты исследований коэффициентов динамической и кинематической вязкости, результаты проанализированы и выведены аналитические зависимости. Приведены результаты исследования влияния мольного соотношения исходных реагентов этанол/рапсовое масло и применения гетерогенного катализатора Al_2O_3 на выход целевого продукта – этиловых эфиров жирных кислот. Исследован экспресс метод определения содержания этиловых эфиров жирных кислот в образце в зависимости от значения его коэффициента кинематической вязкости и его применимость для образцов биодизеля, полученных в сверхкритических флюидных условиях. Приведены результаты квантово-химического моделирования элементарных актов реакции трансэтерификации.

В заключении коротко приведены основные выводы по проделанной работе.

8. Соответствие тематики и содержания диссертации выбранным специальностям 01.04.14. - Термофизика и теоретическая теплотехника, а именно пунктам:

п.1 «Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния»;

п.2 «Аналитические и численные исследования теплофизических свойств веществ в различных агрегатных состояниях»;

п.6 «Экспериментальные исследования, физическое и численное моделирование процессов переноса массы, импульса и энергии в многофазных системах и при фазовых превращениях»;

п.7 «Экспериментальные и теоретические исследования процессов совместного переноса тепла и массы в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси».

и 02.00.15. - Кинетика и катализ, а именно пунктам:

п.1 «Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений. Квантово-химические исследования элементарного акта химических превращений»;

п.4. «Исследование катализических превращений в условиях физических воздействий (электрокатализ, фотокатализ, катализ под действием СВЧ-излучения, кавитации, звукового поля, механохимии и проч.)»;

п.6 «Разработка новых и усовершенствование существующих катализических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация катализических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения».

9. Замечания по диссертации

1) Несколько расширен раздел 1.1. первой главы диссертации, описывающий традиционные способы получения биодизельного топлива.

Экспериментальная работа автора заключается в реализации сверхкритического флюидного способа получения биодизельного топлива, а традиционные способы стоило бы привести только для сравнения.

- 2) В обзорной части много говорится о качестве биодизельного топлива. Возможно, было бы целесообразным привести таблицу, расшифровывающую стандарты качества ASTM D-6751 и EN 14214 по всем показателям, однако эти показатели встречаются по всему тексту диссертации, что создает некую хаотичность.
- 3) В разделе 1.3.4. главы 1 автор пишет о том, что сырое растительное масло не может быть использовано в качестве топлива для ДВС вследствие высокой вязкости, однако не раскрывает почему? И что именно происходит с ДВС при применении растительных масел?
- 4) Не обосновано, почему для измерения кинематической вязкости рапсового масла и образцов биодизельного топлива выбраны именно вискозиметры ВПЖ-2? И почему именно с такими диаметрами капилляров?
- 5) На рис.56 происходит резкое снижение значения коэффициента кинематической вязкости для образца биодизельного топлива, полученного при температуре 623 К и мольном соотношении этанол/рапсовое масло 8:1, в работе не говорится с чем это связано.
- 6) В данной диссертационной работе представлены результаты исследования влияния температуры процесса и мольного соотношения исходных реагентов на величину конверсии триглицеридов жирных кислот в соответствующие эфиры, но не представлены данные о влиянии на нее давления.

Отмеченные выше замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Работа выполнена на высоком научно-техническом уровне. Основное содержание работы полностью отражено в автореферате диссертации и публикациях автора.

10. Заключение

Диссертационная работа «Динамическая и кинематическая вязкость рабочих сред в рамках процесса получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях» является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, она соответствует требованиям, предъявляемым п.9 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. (№ 842), а соискатель Габитова Асия Радифовна заслуживает присуждения ей степени кандидата технических наук по специальностям 01.04.14. - Теплофизика и теоретическая теплотехника и 02.00.15. - Кинетика и катализ.

Отзыв рассмотрен на заседании кафедры физики ФГБОУ ВПО «ПГТУ», протокол № 4 от 9 декабря 2015 г.

д.х.н., профессор кафедры физики
ФГБОУ ВПО «ПГТУ»

Ю. Б. Грунин

Секретарь

Н.В. Панюшкина

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Поволжский государственный технологический университет»

424000, Республика Марий Эл,
г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д.3
Раб. тел. +7 (8362) 68-68-64

E-mail: Gruninyb@volgatech.net
Сайт: <http://www.volgatech.net>



СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Габитовой Асии Радифовны «Динамическая и кинематическая вязкость рабочих сред в рамках процесса получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 01.04.14 - «Теплофизика и теоретическая теплотехника», 02.00.15 - «Кинетика и катализ»

№	Полное наименование организации, почтовый адрес (индекс, город, улица, дом), телефон, адрес электронной почты	Фамилия, Имя, Отчество, учёная степень, ученое звание авторов отзыва, должность с указанием структурного подразделения	Список основных публикаций работников (авторов отзыва) ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (но не более 15 публикаций)
1	2	3	4
1	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Поволжский государственный технологический университет» (ФГБОУ ВПО «ПГТУ») 424000, Россия, Республика Марий Эл, г.Йошкар-Ола, пл. Ленина, д.3, (8362) 68-68-70, info@volgatech.net	Грунин Юрий Борисович, д.х.н., профессор кафедры физики ФГБОУ ВПО «ПГТУ»	1. Grunin, Y.B. Supramolecular reorganizations in cellulose during hydration / Y.B. Grunin, L.Y. Grunin, V.I. Talantsev, D.S. Masas, E.A. Nikolskaya // Biophysics. - 2015. - Т. 60. - № 1. - С. 43-52. 2. Гогелашвили, Г.Ш. Исследование влияния температуры на состояние активной поверхности микропористых активных углей импульсным методом ямр / Г.Ш. Гогелашвили, Д.В. Лалычук, Ю.Б. Грунин, М.Е. Гордеев, Х.С. Абзальдинов // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 13. - С. 30-33. 3. Grunin, L.Y. Features of the structural organization and

- sorption properties of cellulose / L.Y. Grunin, **Y.B. Grunin**, V.I. Talantsev, D.S. Masas, E.A. Nikolskaya // Polymer Science. Series A. - 2015. - T. 57. - № 1. - С. 43-51.
4. Грунин Л.Ю. Особенности структурной организации и сорбционных свойств целлюлозы / Л.Ю. Грунин, **Ю.Б. Грунин**, В.И. Таланцев, Е.А. Никольская, Д.С. Масас // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2015. - Т. 57. - № 1. - С. 46.
 5. Levitin, S.V. Supramolecular structure of chitosan acid-hydrolysis products / S.V. Levitin, L.S. Gal'braitkh, **Y.B. Grunin**, D.S. Masas // Fibre Chemistry. - 2014. - Т. 46. - № 3. - С. 147-150.
 6. Грунин Ю.Б. Структура и сорбционные свойства целлюлозы / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, В.И. Таланцев, Д.С. Масас, Е.А. Никольская // Бутлеровские сообщения. - 2014. - Т. 38. - № 5. - С. 23-38.
 7. Грачев А.Н. Исследование состава и свойств продуктов переработки древесной пометно - подстилочной массы термохимическим методом / А.Н. Грачев, Р.А. Халитов, А.З. Халитов, **Ю.Б. Грунин** // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - № 3. - С. 104-105.
 8. Хисматов, Р.Г. Моделирование процесса

термического разложения
древесины при
кондуктивном подводе тепла
/ Р.Г. Хисматов, И.Н.
Ковернинский, Р.А.
Халитов, Ю.Б. Грунин, С.Б.
Якимович // Вестник
Казанского
технологического
университета. - 2012. - Т. 15.
- № 5. - С. 54-56.

9. Смотрина Т.В. Изучение
кинетики изотопного обмена
в полисахаридных сорбентах
/ Т.В. Смотрина, Ю.Б.
Грунин, И.А. Николаев //
Бутлеровские сообщения. -
2011. - Т. 28. - № 20. - С. 68-
71.



(Ю.Б.Грунин)

ЗАВЕРЯЮ:
Начальник управления кадров
и документооборота
Поволжского государственного
технологического университета

имени И.Ф. Бутикова
М.Г. Грунин

