

Отзыв

официального оппонента 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» и 02.00.15 - «Кинетика и катализ»

Актуальность работы

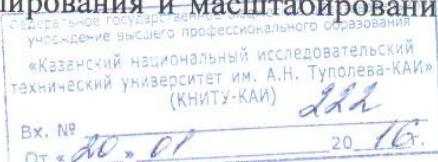
Научной проблемой, имеющей важное хозяйственное значение, является разработка и практическое освоение технологических процессов в сверхкритических флюидных условиях. Такие условия представляются особенно предпочтительными для технологических процессов, реагентами в которых являются несмешивающиеся при обычных условиях органические жидкости, их взаимодействие лимитируется низкой скоростью межфазного массопереноса реагентов. В сверхкритических условиях исчезают поверхности раздела фаз, в значительной мере снимаются диффузионные ограничения, как правило, улучшаются свойства флюидов как растворителей и все это приводит к резкому повышению скорости химических реакций.

В полной мере преимущества технологий в сверхкритических флюидных условиях распространяются на производство биодизеля, основанного на проведении реакции трансэтерификации при взаимодействии смесей растительного масла и низкомолекулярных спиртов. В качестве суперкритических флюидов для производства биодизеля в мировой практике рассматриваются метанол, этанол, а также диоксид углерода, как растворитель.

В настоящее время исследования в области технологий биодизеля в сверхкритических флюидных условиях находятся на стадии научных разработок и опытно-конструкторских работ. Диссертация А.Р. Габитовой хорошо вписывается в мировые тенденции по развитию технологии биодизельного топлива и отражает состояние исследований в этой области в данный период времени.

Актуальность диссертационной работы А.Р. Габитовой не вызывает сомнений, т.к. достигнутое при ее выполнении знание механизма реакции, позволяет управлять ходом процесса трансэтерификации, т.е. создавать условия для увеличения ее скорости и повышения выхода целевого продукта (в данном случае этиловых эфиров жирных кислот), что в свою очередь приводит к экономии сырья и сокращению капитальных вложений и, как следствие, к уменьшению себестоимости продукции. Также если известен тип реакции и ее механизм, может быть предсказано влияние заместителей на скорость реакции.

Изучение теплофизических свойств позволяет в дальнейшем применять полученные данные для моделирования и масштабирования процес-



сов, и в итоге - выхода на промышленный уровень производства биодизельного топлива.

Личный вклад соискателя состоит в:

- проведении экспериментальных исследований теплофизических свойств веществ, а именно, коэффициентов динамической и кинематической вязкости исходных веществ и продуктов реакции и выведении функциональных зависимостей;
- квантово-химическом моделировании элементарных актов реакции трансэтерификации триглицеридов жирных кислот, в том числе вычисление констант скорости реакции;
- разработке экспресс-метода оценки содержания эфиров жирных кислот в продукте реакции трансэтерификации по экспериментально полученному значению его коэффициента кинематической вязкости.

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 ($P = 0,098\text{--}29,4 \text{ МПа}$; $T = 313\text{--}473 \text{ К}$), включая условия, реализуемые на отдельных этапах процесса получения биодизельного топлива.
2. Получены новые экспериментальные данные по коэффициенту кинематической вязкости образцов биодизельного топлива, измеренных в СКФ-условиях для реакционной смеси, подвергнутой ультразвуковому эмульгированию, без использования катализатора или с использованием в качестве катализатора 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 ($T = 653 \text{ К}$, $P = 30,0 \text{ МПа}$) для исходной реакционной смеси, предварительно подвергнутой ультразвуковому воздействию в целях ее эмульгирования.

Теоретическая значимость полученных результатов

В ходе выполнения работы накоплен опыт квантово-химического моделирования элементарных актов реакции трансэтерификации триглицеридов жирных кислот в традиционных и сверхкритических флюидных условиях ($T = 623 \text{ К}$, $P = 30 \text{ МПа}$), причем в сверхкритических условиях такие исследования проведены впервые. При выполнении этой работы были широко использованы литературные данные, характеризующие кинетику и

термодинамику прямой и обратной реакций, что позволило получить убедительные доказательства адекватности квантово-химических расчетов. В то же время, более широкие возможности методов квантово-химических расчетов по сравнению с экспериментальными методами позволили получить обширный по объему массив новой информации. Это сделало возможным развить представления о механизме реакции в присутствии кислотных и основных катализаторов, рассмотреть влияние растворителей, включая примеси в них воды, и возможность образования ассоциатов, на прохождение реакций трансэтерификации и гидролиза. Итоговые представления о механизме реакции трансэтерификации в разных условиях являются очень ценными для дальнейших научных и прикладных исследований в этой области.

На развитие базы данных теплофизических свойств направлены исследования, включающие совершенствование методик измерения и накопление фактического материала по коэффициентам динамической и кинематической вязкости исходных реагентов, прежде всего рапсового масла и продукта реакции трансэтерификации в разных условиях. Выбор и модификация установок и условий для измерения вязкости хорошо обоснованы. Формулы для расчетов искомых величин и методики расчета погрешности измерения тщательно проверены. Полученные значения динамической и кинематической вязкости и прежде всего для сверхкритических условий, расширяют базы данных по теплофизическим свойствам веществ и материалов.

Практическая значимость полученных результатов

Результаты квантово-химических расчетов позволили развить знания механизма трансэтерификации триглицеридов при их взаимодействии с метанолом, что имеет практическое значение при изучении кинетики соответствующих реакций, а это, в свою очередь, важно для получения системы кинетических уравнений как базы для проведения моделирования оборудования, необходимого при производстве биодизельного топлива.

Экспериментальные данные по коэффициентам динамической и кинематической вязкости, расширяющие базы данных по теплофизическим свойствам веществ и материалов, имеют важное практическое значение для проведения моделирования процессов подготовки исходного сырья и непосредственного производства биодизельного топлива, и масштабирования оборудования при переходе к промышленной реализации процесса. В технологии биодизеля в сверхкритических флюидных условиях значения коэффициента кинематической вязкости продукта реакции трансэтерификации приобретают особую значимость как показатель, отражающий качество биодизеля и позволяющей создать достаточно быстрый и дешевый способ экспресс-контроля процесса его производства.

Результаты диссертационной работы Габитовой А.Р. переданы для использования в ОАО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ – ХОЛДИНГ», что имеет документальное подтверждение. Рекомендую дополнительно пере-

дать результаты диссертационной работы в Ростех и Российскую Национальную Биотопливную Ассоциацию (info@biotoplivo.ru).

Достоверность результатов исследования

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

Апробация работы

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

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.

Соответствие тематики и содержания диссертации выбранным специальностям

Дано обоснование и осуществлена проверка возможности интенсификации массообмена в сверхкритических флюидных условиях реакции трансэтерификации. Установлена связь между компонентным составом продукта реакции трансэтерификации и такими их феноменологическими свойствами, как динамическая и кинематическая вязкость, что расширяет базу данных по теплофизическим свойствам веществ и материалов. Этим определяется соответствие тематики и содержания диссертации специальности 01.04.14 - «Теплофизика и теоретическая теплотехника».

В диссертации детально проведено квантово-химическое исследование механизма кислотного и щелочного катализа для реакции трансэтерификации в сверхкритических флюидных условиях, что позволило наметить пути управления с позиций кинетики соотношением скоростей прямой и обратной реакций с целью повышения выхода целевого продукта. Результаты этой части исследования соответствуют специальности 02.00.15 - «Кинетика и катализ».

Замечания

1. Цель работы не предусматривает разработку технологии биодизеля в сверхкритических флюидных условиях. Вместе с тем, проведение экспериментов и получение образцов биодизеля осуществлено на специально созданных установках периодического и проточного действия, работаю-

щих при температурах до 800 К и давлениях до 60 МПа. Получены новые экспериментальные данные, отражающие оптимальный режим осуществления реакций трансэтерификации. Поэтому было бы весьма полезным представить в качестве итога оценку сделанного шага на пути практического освоения технологии биодизеля в сверхкритических условиях.

2. Применение биодизеля как моторного топлива предусматривает в настоящее время введение его в качестве добавки в традиционное дизельное топливо. Небольшие добавки биодизеля (например, 5 % по массе) не выдвигают дополнительных требований к конструкции дизельных двигателей и к инфраструктуре топливозаправочных станций. Однако смешиваемые компоненты существенно различаются по ряду характеристик. Так, вязкость дизельного топлива составляет $3\text{-}6 \text{ mm}^2/\text{c}$, а вязкость биодизеля выше, обычно в диапазоне $6,5\text{-}8,0 \text{ mm}^2/\text{c}$. Возникает вопрос, каким образом «вязкостную корреляцию» можно применить для оценки качества смешанных видов биодизельного топлива?

3. В выводах по 2 главе (стр. 79-80) утверждается, что необходимо дополнительное знание механизма реакции трансэтерификации, но уместно было бы указать в обобщенной форме, что именно в механизме гомогенного и гетерогенного катализа применительно к реакции трансэтерификации остается неизученным.

4. В главе 3 проводится описание непрерывной проточной установки получения биодизельного топлива (стр. 83-84), но не сообщаются данные об ее объеме реакционного пространства и производительности, что затрудняет оценку возможностей такой установки после масштабирования.

5. В выводах по 4 главе, п. 2, сообщается, что кинематическая вязкость снижается за счет увеличения скорости и выхода этиловых эфиров жирных кислот. Но разве это не очевидный факт, если кинематическая вязкость рапсового масла $74,2 \text{ mm}^2/\text{c}$, а биодизеля $6,5\text{-}8,0 \text{ mm}^2/\text{c}$. К тому же не очень ясна необходимость искать корреляцию между скоростью реакции (наряду с выходом) и вязкостью.

6. В диссертации было бы целесообразно привести таблицу, расшифровывающую стандарты качества биодизельного топлива ASTM D-6751 и EN 14214, что сделало бы более удобным проводить оценку результатов исследования на разных этапах.

7. При выборе вискозиметра ВПЖ-2 для измерения кинематической вязкости лучше было бы сослаться на ГОСТ 33-2003, вместо ГОСТ 33-2000 (с. 102).

8. Зависимости коэффициента кинематической вязкости образцов продукта реакции трансэтерификации от температуры при разных мольных соотношениях этанол/рапсовое масло свидетельствуют о резком снижении вязкости при переходе от соотношения 6:1 к 8:1. В диссертации не поясняется связано ли это с изменением фазового состояния системы или другими причинами (с. 137).

Вышесказанные замечания не снижают достоинств представленной диссертационной работы, общая оценка положительная.

Работа выполнена на высоком научно-техническом уровне, является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему.

Основное содержание работы полностью отражено в автореферате диссертации и публикациях автора.

Заключение

Диссертационная работа «Динамическая и кинематическая вязкость рабочих сред в рамках процесса получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях» 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».

Официальный оппонент

профессор кафедры «Химия и биотехнология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,

д.х.н., проф.

Вольхин Владимир Васильевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,

614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29,

Тел. +7(342) 239-15-11,

e-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru



Вольхина В.В.
ЗАВЕРЯЮ
Б.И. Макаревич

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе 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» и 02.00.15 - «Кинетика и катализ»

п/п	Фамилия, имя, отчество	Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация), учное звание	Сведения о работе		Список основных публикаций по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет
			Полное наименование организации, почтовый адрес (с указанием индекса, города, улицы, дома), телефон, адрес электронной почты	Должность с указанием структурного подразделения	
			3	5	6
1	Вольхин Владимир Васильевич	доктор химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия), профессор	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, Тел. +7 (342) 239-15-11, e-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru	профессор кафедры «Химия и биотехнология»	<p>1. Permyakova I.A., Vol'khin V.V., Kazakov D.A., Kaczmarski K., Kudryashova O.S. Phase equilibria in triacylglycerols-ethanol-oleic acid-ethyl oleate quasi-quaternary system // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2014. V. 16, No. 4.</p> <p>2. Вольхин В.В. Моделирование фазового равновесия жидкость-жидкость в системе триглицериды – жирная кислота – этанол /И.А. Пермякова, Д.А. Казаков, В.В. Вольхин, Н.С. Воронина, И.Ю.Зоричев // Бутлеровские сообщения. – 2015. Т. 43. - № 8. – С.75-83.</p> <p>3. Vol'khin, V.V. Kinetics of oxygen absorption by aqueous electrolyte solutions in the presence of microencapsulated quartz particles activating the mass transfer in the liquid phase / D.A. Kazakov, V.V. Vol'khin, I.S. Borovkova, N.P. Popova // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2014. - T. 87. - № 1. - C. 88-94.</p> <p>4. Вольхин, В.В. Повышение скорости биодеградации фенола в условиях усиления массопереноса / Д.А. Казаков, В.В. Вольхин, И.С. Боровкова, Н.П. Попова // Экология и промышленность России. - 2014. -</p>

				<p>№ 9. - С. 32-35.</p> <p>5. Вольхин, В.В. Влияние стеариновой кислоты на фазовое равновесие в системе триацилглицериды – этанол – стеариновая кислота / И.А. Пермякова, В.В. Вольхин, Е.А. Сухоплечева, И.Ю. Зоричев, Н.С. Воронина, Д.А. Казаков // Бутлеровские сообщения. - 2013. - Т. 36. - № 10. - С. 90-97.</p> <p>6. Вольхин, В.В. Карбоновые кислоты как сорасторовители смеси подсолнечного масла и этанола / В.В. Вольхин, Е.А. Сухоплечева, И.А. Пермякова, Д.А. Казаков // Международный научно-исследовательский журнал. - 2013. - № 9. - С. 42-45.</p> <p>7. Вольхин, В.В. Интенсификация биокаталитического окисления метана в системе газ-жидкость при усилении межфазного массопереноса / Д.А. Казаков, В.В. Вольхин, И.С. Боровкова, И.А. Пермякова // Экология и промышленность России. - 2012. - № 12. - С. 33-37.</p> <p>8. Вольхин, В.В. Влияние ионного состава водного раствора на скорость гетерогенной реакции, лимитируемой массопереносом в системе газ-жидкость, в присутствии активаторов межфазного транспорта / Д.А. Казаков, В.В. Вольхин, И.С. Боровкова / Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2012. - Т. 55. - № 11. - С. 60-64.</p> <p>9. Вольхин, В.В. Физико-химическое исследование реакций этерификации и переэтерификации в системе триацилглицерины - олеиновая кислота - этанол в условиях кислотного катализа / И.А. Пермякова, В.В. Вольхин, Д.А. Казаков // Бутлеровские сообщения. - 2012. - Т. 29. - № 2. - С. 50-61.</p>
--	--	--	--	--

д.х.н, профессор

В.В. Вольхин



Вольхин В.В.

ЗАВЕРЯЮ:

Б.И. Макаревич

25 12 2015 г.