

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.079.02 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. ТУПОЛЕВА –
КАИ» ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 25 сентября 2019 г., протокол № 13.

О присуждении Билалову Тимур Ренатовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора технических наук.

Диссертация «Термодинамические и теплофизические свойства систем экстракционных и импрегнационных процессов с растворителями в сверхкритическом флюидном состоянии» по специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» принята к защите 19 июня 2019 г., протокол № 7, диссертационным советом Д 212.079.02 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский научный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ» 420111, Казань, ул. К. Маркса, д. 10, созданного приказом Минобрнауки России №774/нк от 5 ноября 2013 г.

Соискатель, Билалов Тимур Ренатович, 1984 года рождения. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук «Термодинамические основы процессов производства и регенерации палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода» защитил в 2008 году в диссертационном совете Д 212.079.02 на базе Казанского государственного технологического университета им. А.Н. Туполева, работает ведущим научным сотрудником в Федеральном казенном предприятии «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов», а также доцентом кафедры Теоретических основ теплотехники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Диссертация выполнена на кафедре Теоретических основ теплотехники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный консультант – доктор технических наук, профессор Гумеров Фарид Мухамедович, заведующий кафедрой теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Официальные оппоненты:

1. **Сухих Андрей Анатольевич**, доктор технических наук, профессор, Национальный исследовательский университет «МЭИ», профессор кафедры Теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича;

2. **Скрипов Павел Владимирович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов и физики кипения;

3. **Григорьев Евгений Борисович**, доктор технических наук, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», заместитель директора Корпоративного центра исследования пластовых систем (керна и флюиды).

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Институт проблем геотермии Дагестанского Научного Центра Российской Академии Наук, г. Махачкала в своем положительном заключении, составленным д.т.н., г.н.с. лаборатории теплофизики геотермальных систем ИПГ ДНЦ РАН, подписанном заместителем директора по науке ИПГ ДНЦ РАН, к.х.н. О.М. Рамазановым и ученым секретарем ИПГ ДНЦ РАН, к.ф.-м.-н. С.А. Ниналовым, и утвержденным ВРИО директора ИПГ ДНЦ РАН Д.К. Джавдатовым, указала, что диссертация Билалова Тимура Ренатовича на соискание ученой степени доктора технических наук является самостоятельно выполненной завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования, и направленных на решение научной проблемы, имеющей важное хозяйственное значение. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Билалову Т.Р., они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.11 «Теплофизика и теоретическая теплотехника».

Соискатель имеет 88 работ по теме диссертации: 5 монографий (1 в США, 2 в Германии, 2 в России); 49 статей в российских и международных журналах, в том числе 11 статей в журналах, входящий в список Scopus, 44 статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, из которых 12 статей по защищаемой специальности; получено 4 патента РФ, а также 30 тезисов в трудах всероссийских и международных научных конференций.

Научные статьи, опубликованные в российских рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и входящих в Scopus по защищаемой специальности:

1. Билалов Т.Р. Перспективы использования суб- и сверхкритических флюидных сред при получении биодизельного топлива. / Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Т.Р. Билалов, Р.А. Газизов, Р.С. Яруллин // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2006, Т 1, № 1. С. 66-76 (40%).

2. Билалов Т.Р. Определение параметров фазовых равновесий с участием компонентов биодизельного топлива и сверхкритического диоксида углерода. / Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Т.Р. Билалов, Р.А. Газизов, Р.С. Яруллин // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2006, Т 1, № 1. С. 89-100 (60%).

3. Билалов Т.Р. Синтез и регенерация палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода. / Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Т.Р. Билалов, И.Р. Шарафутдинов, Е.В. Тяпкин, Х.Э. Харлампиди, Г.И. Федоров // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2009, Т 4, №. 2, С. 34-52 (70%).

4. Билалов Т.Р. Растворимость пальмитата аммония в сверхкритическом диоксиде углерода. / А.А. Захаров, Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2015, Т 10, № 2. С. 60-70 (75%).

5. Билалов Т.Р. Некоторые термодинамические свойства смеси «антрацен – диоксид углерода» в сверхкритической флюидной области состояния. / Jaddoa A.A., Захаров А.А., Билалов Т.Р., Накипов Р.Р., Габитов И.Р., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М. // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2015, Т. 10, № 4, С. 18-35. (40%).

6. Билалов Т.Р. Нанесение водоотталкивающего покрытия на ткани в среде сверхкритического диоксида углерода. / А.А. Захаров, Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2016, Т 11, № 2. С. 39-52 (50%).

7. Билалов Т.Р. Растворимости тротила и его экстракционное извлечение из жестких сгорающих картузов с использованием чистого и модифицированного сверхкритического CO₂. / Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров, Р.Ф. Гатина // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2016, Т 11, № 4. С. 17-29 (80%).

8. Билалов Т.Р. Экстракция спирто-эфирной смеси из охотничьих порохов с использованием сверхкритического CO₂ на примере пороха «Сунар 308WIN». / Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров, Р.Ф. Гатина. // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2018, Т 13, № 1. С. 40-50 (80%).

9. Билалов Т.Р. Синтез биметаллического катализатора с использованием статического CO₂-импрегнационного процесса. / Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2018, Т 13, № 2. С. 40-49 (80%).

10. Билалов Т.Р. Проблемы уноса активного металла в процессе СК CO₂ экстракционной регенерации катализатора гидроочистки. / Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров // "Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика", 2018, Т 13, № 4. С. 36-40 (80%).

11. Билалов Т.Р. Экстракция энергонасыщенных компонентов из сгорающих материалов в среде чистого и модифицированного сверхкритического CO₂ / Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров // "Известия вузов. Проблемы энергетики", 2017, № 5-6, С. 132-143. (80%).

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

12. Билалов Т.Р. Суб- и сверхкритические флюиды в задачах производства и регенерации палладиевого катализатора с использованием сверхкритического диоксида углерода. / Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Х.Э. Харлампиدي // "Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева", 2008, №3. С. 80-83. (70%).

13. Билалов Т.Р. Сверхкритическая флюидная CO₂-экстракционная регенерация никель-молибденового катализатора гидроочистки. / Jaddoa A.A., Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Яруллин Р.С., Пимерзин А.А., Никульшин П.А. // "Катализ в промышленности". 2016, Т.16, №5, С.43-50 (40%).

14. Билалов Т.Р. Суб и сверхкритические флюидные среды в некоторых задачах извлечения наполнителей из твердых матриц. / Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Т.Р. Билалов, Р.Ф. Галлямов, А.А. Сагдеев // "Вести газовой науки", 2012. Т. 3, №11, С. 326-345 (50%).

15. Билалов Т.Р. Расчет растворимости ароматических углеводородов в сверхкритических средах на основе энтропийного метода теории подобия / Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров // "Теоретические основы химической технологии", 2019, том 53, № 4, с. 387-401 (80%).

16. Билалов Т.Р. Перспективы использования сверхкритического диоксида углерода в процессах производства и регенерации палладиевого катализатора. / Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Т.Р. Билалов, И.Р. Шарафутдинов, Е.В. Тяпкин, Х.Э. Харлампиدي, Г.И. Федоров // "Бутлеровские сообщения" 2007, Т.12, №4, С. 1-8 (40%).

17. Билалов Т.Р. Гидрофобизация тканей с использованием сверхкритического флюидного CO₂-импрегнационного процесса. / Jaddoa A.A., Захаров А.А., Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. // "Бутлеровские сообщения" 2016, Т.48, №10, С. 1-13 (50%).

18. Билалов Т.Р. Определение давления насыщенных паров ароматических соединений на основе экспериментальных данных по их растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода. / Ф.М. Гумеров, Т.Р. Билалов // "Бутлеровские сообщения" 2018, Т.53, №1, С. 18-32. (80%).

Статьи в международных журналах, входящих в Scopus:

19. Bilalov T.R. Treatment of different types of cotton fabrics by ammonium palmitate in a supercritical CO₂ environment / T.R. Bilalov, A.A. Zakharov, A.A.Jaddoa, F.M. Gumerov, B. Le Neindre // Journal of Supercritical Fluids. 2017. Vol.130, P. 47-55 (70%).

20. Bilalov T.R. Measurements of the Thermal Conductivity of n-Hexane in the Supercritical Region. / В. Le Neindre G. Lombardi, P. Desmarest, M. Kayser, F. M. Gumerov, T.R. Bilalov, Y. Garrabos. // Fluid phase equilibria. 2019. Vol. 481, February, P. 66-102 (15%).

Патенты на изобретения:

21. Билалов Т.Р., Патент № 2299761 RU «Способ регенерации древесного активного угля и устройство для его осуществления», 2007 г. (30%).

22. Билалов Т.Р., Патент № 2348447 RU «Способ очистки пористой матрицы от жидких и твердых отложений и устройство для его осуществления», 2009 г. (45%).

23. Билалов Т.Р., Патент № 2394645 RU «Способ приготовления палладиевого катализатора гидрирования ацетилена», 2010 г. (70%).

24. Билалов Т.Р., Патент № 2367609 «Способ извлечения молибдена из продуктов каталитического эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами», 2009 г. (40%).

Монографии:

25. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. Процессы производства и регенерации катализаторов. Изд. Ламберт Академик паблишинг (LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co., Германия. 2011, 153 С. (80%).

26. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампики Х.Э., Федоров Г.И., Яруллин Р.С., Якушев И.А. «Регенерация палладиевого катализатора G-58E процесса гидрирования этан-этиленовой фракции и его синтез с использованием сверхкритических флюидных сред» // В: «Катализаторы: регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса». изд. «Бриг», Казань, 2015, Глава 1, С. 6–31. (60%).

27. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампики Х.Э. Ameer Abed Jaddoa, Бурганов Б.Т. «Регенерация никель-молибденовых катализаторов гидроочистки керосина DN-3531 и Criterion 514 с использованием СК CO₂ – экстракционного процесса» // В: «Катализаторы: регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса». изд. «Бриг», Казань, 2015, Глава 5, С. 136–155.(40%).

28. Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Kharlampidi Kh.E., Federov G.I., Yarullin R.S., Yakushev I.A. «Regeneration of palladium catalyst G-58E used in the hydrogenation process of ethane-ethylene fraction by supercritical carbon dioxide» // In: Regeneration of spent catalyst and impregnation of catalyst by supercritical fluid. Nova Science Publisher, Inc., New York, 2016, Chapter 1, p. 1-21. (60%).

29. Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Kharlampidi Kh.E., Ameer Abed Jaddoa, Burganov B.T. «Regeneration of DN-3531 and Criterion 514 Nickel-Molybdenum catalyst used in kerosene and gas oil hydrotreating by supercritical carbon dioxide extraction» // In: Regeneration of spent catalyst and impregnation of catalyst by supercritical fluid. Nova Science Publisher, Inc., New York, 2016, Chapter 5, p. 109-139. (40%).

30. Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Kharlampidi Kh.E., Zakharov A.A., Burganov B.T. «Synthesis of palladium catalyst by supercritical CO₂ impregnation method performed in static and dynamic modes» // In: Regeneration of spent catalyst and impregnation of catalyst by supercritical fluid. Nova Science Publisher, Inc., New York, 2016, Chapter 6, p. 141-156. (50%).

31. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Усманов Р.А., Мазанов С.В., Габитова А.Р., Мифтахова Л.Х., Габитов Р.Р., Бикташ Ш.А., Газизов Р.А., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Курдюков А.И., Абдулагатов И.М., Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Габитов И.Р., Шамсетдинов Ф.Н., Никитин В.Г., Каралин Э.А., Мингулов И.Г., Шаповалов Ю.А., Биодизельное топливо. Переэтерификация в сверхкритических флюидных условиях / Академии наук РТ. 2017, с. 360 (10%).

32. Bilalov T.R., Gumerov F.M., Le Neindre B. Description and generalization of solubility in supercritical fluids. Изд. Ламберт Академик паблишинг (LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co., Германия. 2018, 113 Р. (80%).

Статьи в прочих международных журналах:

33. Bilalov T.R. Synthesis of the Palladium Catalyst with the Supercritical CO₂-Impregnation Method Realized in the Static Mode. / Zakharov A., Jaddoa A., Bilalov T. and Gumerov F. // International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography, 2014, Vol. 2, No. 4, P. 113-122 (60%).

34. Bilalov T.R. Regeneration of Nickel-Molybdenum Catalysts DN-3531 and Criterion 514 Used in Kerosene and Gas Oil Hydrotreating by Supercritical Carbon Dioxide Extraction. / Jaddoa A., Bilalov T., Gumerov F., Gabitov F. and Neindre B. // International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography, 2015. Vol. 3, No. 3, P. 37-46 (50%).

35. Bilalov T.R. Regeneration of Spent Catalyst and Impregnation of Catalyst by Supercritical Fluid. / Gumerov F., Neindre B., Bilalov T. and Sagdeev A. // International Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography, 2016. Vol.4, No. 4, P. 51-65 (50%).

На диссертацию и автореферат **поступили отзывы:**

Ведущей организации – Институт проблем геотермии Дагестанского Научного Центра Российской Академии Наук, г. Махачкала. Отзыв положительный. Замечания:

1. Из работы не вполне ясно, почему именно антрацен выбран в качестве модели коксовых отложений.

2. В работе не указана концентрация антрацена в системе «СК CO₂ – антрацен» при исследовании её теплофизических свойств.

3. В работе не представлены данные по стабильности полученных органометаллических комплексов, поскольку именно этот факт является определяющим для дальнейшего промышленного применения последних в рамках предлагаемой технологии.

4. Из диссертации не ясно, какова стойкость нанесенного на ткань водоотталкивающего покрытия.

5. Следовало бы проанализировать возможности иных уравнений состояния (к примеру Соавва-Редлиха-Квонга) для описания растворимости исследованных в работе веществ.

6. Из диссертации не вполне ясно, как определялись критические параметры веществ, данные по которым использовались при описании растворимости и определении давления насыщенных паров, а также при разработке модели обобщения растворимости.

Официального оппонента, доктора технических наук, профессора кафедры Теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича Национального исследовательского университета «МЭИ», г. Москва, Сухих Андрея Анатольевича. Отзыв положительный. Замечания:

1. В тексте имеются некоторые смысловые неточности и опечатки. Например:

- «Объект исследования: Растворимость...». (С.18). Растворимость – это характеристика объекта. Объект - это система, комплекс, вещество и т.д.

- «Цель работы: исследование...»(С.18). Исследование – это процесс, комплекс определенных мероприятий. Цель работы должна заключаться в получении новых знаний, результатов, технологий....

- На с. 72 у формул коэффициентов изобарного расширения и изохорной упругости общепринято писать + , а не -

- Нумерация позиций в тексте с. 120-121 не соответствует схеме на рис. 3.1.

2. Время прокачки СФ через ячейку установки №1 было выбрано 40 с. Почему такое время? Почему не исследовалась концентрация при других расходах? Если было несколько точек, можно было бы определить равновесную концентрацию экстраполяцией! Можно также высказать пожелание диссертанту в будущем оценивать достижение равновесной концентрации не только посредством выявления плато на зависимости концентрации от расхода растворителя в динамическом методе исследования, но и оценкой растворимости статическим методом при нулевом расходе.

3. В описании методики проведения эксперимента на установке №2 не сказано, почему не вакуумировалась предварительно ячейка (3). Не дана важная информация: каким образом меняется давление CO_2 в процессе протекания через ячейку (4) хотя бы в точках «старт» - «финиш».

4. Отклонения результатов тестовых испытаний от данных литературных представлены графически на рис. 3.8 и 3.9. Важной численной информации не дано.

5. В разработанной схеме установки на основе промышленной ИТ-С-400 важным новым элементом является разделитель (2), рис. 3.10. Однако в тексте отсутствует описание его конструкции и принципа работы. Каким образом фиксировался уровень раздела сред, учитывалась ли гидравлическая поправка?

6. Не обоснован выбор величины концентрации (п.4.2.2) ацетона в качестве соразработителя для реализации процесса регенерации катализатора G-58E. Не проведено исследование эффективности процесса от состава растворителя, что было бы важно для разработки практических рекомендаций.

7. На рис. 4.29 результаты измерения C_p системы СКФ-антрацен представлены графически в зависимости от P и T , а концентрация антрацена не указана. Отсутствуют также представление численных результатов. При малой концентрации антрацена, а она на самом деле ничтожна, эффект от его присутствия гораздо меньше точности непосредственного измерения C_p . Полученные данные по теплоемкости соответствуют чистому CO_2 .

8. Отсутствует информация по анализу чистоты исходного состава CO_2 , используемого в эксперименте. Для опытов в диапазоне малых концентраций растворимых веществ его влияние может быть существенным.

9. В диссертации отсутствует обсуждение случаев забивания трубки, выходящей в сепаратор, растворенным в СКФ экстрагенте веществом, которое часто имеет место в подобных исследованиях и тем самым искажает результаты исследований. Хотелось бы знать, какие методические мероприятия были предприняты диссертантом, чтобы исключить влияние подобных эффектов.

Официального оппонента, доктора физико-математических наук, профессора, ведущего научного сотрудника Лаборатории быстропротекающих процессов и физики кипения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт теплофизики» Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Скрипова Павла Владимировича. Отзыв положительный. Замечания:

1. В пятой главе представлены и обсуждены данные по растворимости синтезированных автором органо-металлических комплексов хлорида палладия в СК двуокиси углерода. При описании растворимости автор приравнял критические параметры комплексов к критическим параметрам чистого палладия, полагая, что именно он внесет наибольший вклад в эти величины. Однако автор не дал пояснений этому решению, а также не привел альтернативные методы определения критических параметров, которые, возможно, позволили бы уточнить значения искомых параметров.

2. В восьмом положении, выносимом на защиту, представлена «...методология описания теплопроводности чистых веществ в асимптотической близости к критической точке». Описание исходит из предположения о неподвижности среды (гексана) в измерительном объеме экспериментальной установки. За рамками описания оставлена альтернативная гипотеза о неустранимости конвекции в окрестности критической точки, основанная на данных профессора В.И. Полежаева и развиваемая его учениками (Е.Б. Соболевой, ИПМ им. А.Ю. Ишлинского РАН). Наличие пика коэффициента теплопроводности ставилось под сомнение результатами Х.И. Амирханова и Л.П. Филиппова (применительно к критической области фазового разделения по механизму жидкость-жидкость), а также С.Б. Рютин и автора отзыва.

3. Блок замечаний к оформлению работы:

- переменные принято обозначать курсивом;

- размер подписей на осях и врезках при принятом масштабировании рисунков стал нечитаемым;
- опечатки по тексту, включая его ключевые места (название параграфа – раздел 3.5, положения, выносимые на защиту – с. 24, выводы к главе – с. 293);
- на с. 273 неверно дана ссылка на уравнение (6.35).

Официального оппонента, доктора технических наук, заместителя директора Корпоративного центра исследования пластовых систем (керн и флюиды) ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Григорьева Евгения Борисовича. Отзыв положительный. Замечания:

1. Одной из важнейших задач, решаемых автором работы, является исследование кинетики процесса удаления коксовых отложений с поверхности различных катализаторов с использованием чистого и модифицированного сверхкритического диоксида углерода. При описании этого процесса в качестве максимальной степени очистки катализаторов была принята величина, полученная в рамках одного из экспериментов. При этом степень удаления во всех случаях оценивалась как отношение массы обработанного образца к его исходной массе. На мой взгляд, корректнее было бы оценивать степень удаления коксовых отложений относительно нового катализатора, как это сделано автором при исследовании кинетики удаления тротила и спирта.

2. При исследовании теплоемкости и теплоты растворения объектом исследования в работе явилась бинарная система «сверхкритический диоксид углерода – антрацен», однако не менее важными являются эти же свойства для тройных систем «сверхкритический диоксид углерода – антрацен – соразтворитель», которые применялись автором при исследовании кинетики регенерации катализаторов.

3. Из диссертации не вполне понятно, почему именно пальмитат аммония был выбран в качестве гидрофобизирующего агента, тогда как фторполимеры являются более перспективными кандидатами на эту роль, о чем говорится в вводной части параграфа 5.4 диссертации, посвященного процессу пропитки тканей с использованием сверхкритического флюидного импрегнационного процесса.

4. При исследовании влияния давления насыщенных паров на точность описания растворимости автором был проведен анализ большого числа уравнений для определения этой величины. Однако в этот перечень не вошло достаточно популярное и простое по своей структуре уравнение Антуана, в связи с чем, непонятно, как бы оно повлияло на точность описания.

5. При описании растворимости автор использует только одну комбинацию уравнения состояния и закона смешивания, хотя во второй главе представлены альтернативные подходы. Интересно было бы посмотреть, насколько изменится точность описания растворимости и определения давления насыщенных паров, при смене используемого в расчетах уравнения состояния и (или) закона смешивания.

6. Имеет место излишняя детализация рассмотрения задач, решаемых в диссертации. Главы 1-3 носят обзорный характер, не все положения, изложенные в них, используются при дальнейшем анализе собственных экспериментальных данных, некоторые разделы можно было бы исключить.

7. Оценка достоверности исследуемых величин (растворимости, теплофизических характеристик) в отдельных случаях сделаны поверхностно (см. гл. 3).

8. По тексту диссертации имеются опечатки (стр. 9, 20).

Отзывы на автореферат диссертации:

ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова», подписанный к.х.н., с.н.с. А.Д. Ивахновым. Отзыв положительный. Замечание: «Возникает вопрос об устойчивости металлоорганических комплексов на основе палладия, растворимость которых была исследована. Инертны ли они в условиях опыта или претерпевают какие-либо превращения?»

ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», подписанный генеральным директором В.Е. Рыбиным. Отзыв положительный. Замечания:

1. Из автореферата не ясно, как был предотвращен унос материала пропитки из ячейки при проведении импрегнационных процессов.

2. В автореферате не представлены данные расчета стоимости перехода от лабораторного оборудования к промышленному для исследованных в работе процессов.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, подписал д.ф.-м.н., с.н.с., заведующий лабораторией В.Г. Мартынец. Отзыв положительный. Замечания:

1. Из автореферата не вполне ясно, какова методика определения подгоночных параметров (коэффициента бинарного взаимодействия и давления насыщенных паров) при описании растворимости.

2. В автореферате не указано, почему при расчете давления насыщенных паров не использовался достаточно распространенный метод Антуана.

АО «ГосНИИ «КРИСТАЛЛ», подписанный директором по науке, д.т.н., Ю.Г. Печенеговым, к.т.н., начальником отдела И.З. Ахметовым и в.н.с., к.т.н. В.В. Судаковым, утвержденный исполнительным директором, к.т.н. А.А. Меркиным. Отзыв положительный. Замечания:

1. Из автореферата не ясно, в каком виде образцы жестких сгорающих картузов помещались в экстрактор.

2. Также из текста не ясно, на сколько усложнятся исследованные процессы при переходе от лабораторных стендов к промышленно значимым объемам.

ООО «Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым полезным ископаемым», подписанный д.х.н., руководителем департамента технологий добычи и переработки полезных ископаемых Т.А. Марютиной и к.х.н., руководителем проектов А.З. Поповой. Отзыв положительный. Замечания:

1. Из автореферата не вполне ясно, насколько разработанная автором модель обобщения растворимости на основе энтропийного метода теории подобия позволяет предсказывать растворимость веществ, не вошедших в начальную подборку, на основе которой был получен обобщающий полином.

«Одесская национальная академия пищевых технологий», г. Одесса, Украина, подписанный и.о. проректора по научной работе, к.е.н., О.Б. Каламан, д.т.н., проф. кафедры теплофизики и прикладной экологии В.П. Железным и к.т.н., доцентом кафедры теплофизики и прикладной экологии О.Я. Хлиевой. Отзыв положительный. Замечания:

1. Из информации, приведенной на рисунке 35 следует, что раствор этилкарбитол – CO_2 имеет азеотроп. Однако динамика изменения состава азеотропа от параметров состояния осталась не рассмотренной.

2. В автореферате несколько раз автор использует термин «определение оптимальных параметров». По мнению рецензентов в данном случае это не совсем корректно, так как для определения оптимальных параметров необходимо формировать целевую функцию и исследовать её на экстремум. Вероятно, корректнее использовать термин «рекомендуемые параметры экстракции».

3. Автор в своей диссертации рассматривает давление насыщенных паров экстрагируемых веществ в качестве подгоночных параметров в используемом уравнении состояния. Данная величина имеет достаточно высокую погрешность измерения. В автореферате не приведена аргументация принятого решения об использовании в качестве подгоночных параметров давления насыщенных паров экстрагируемых веществ. В качестве альтернативы такому подходу можно было бы рассмотреть псевдокритические параметры растворов, что могло бы обеспечить высокие экстраполяционные возможности полученных уравнений состояния.

РГП «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», подписанный д.т.н., проф. биофизики и биомедицины Ю.А. Шаповаловым. Отзыв положительный. Замечания:

1. Чем объясняется выбор дибензотиофена и нафталина в качестве модели процесса гидрообессеривания?

2. В таблице 16 автореферата «Среднее значение среднеквадратичных отклонений описания растворимости и определения давления насыщенных паров обсуждаемыми методами», какая именно функция понимается под средним значением? Понятие "среднее значение" – это некоторая числовая характеристика выборки, какой смысл вы в него вкладываете?

ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет», подписанный д.т.н., профессором кафедры теплогазоснабжения и вентиляции А.А. Герасимовым. Отзыв положительный. Замечания:

1. Последний пункт диссертации, посвященный описанию теплопроводности н-гексана в критической области, не в полной мере соответствует теме исследования, а его описание дано в автореферате поверхностно и трудно оценить новизну полученных результатов.

2. Все-таки, в формуле (1) P_p^i это подгоночный параметр или давление насыщенных паров? Для ряда веществ, представленных в таблице 15, имеются экспериментальные данные о давлении насыщенных паров в исследуемом диапазоне температур и сравнение следовало бы проводить именно с экспериментальными данными, а не с расчетными значениями, полученными по отобранным автором диссертации формулам, так как эти формулы априори плохо работают при невысоких температурах, где величина давления насыщения мала.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием у них научных трудов и работ, которые соответствуют профилю диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **получены** экспериментальные данные по растворимости большого количества неисследованных ранее веществ в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода в широком диапазоне изменения термодинамических параметров растворителя.

- **реализован** метод описания растворимости, использующий в дополнение к коэффициенту бинарного взаимодействия в качестве подгоночного параметра давление насыщенных паров растворяемого вещества. Показано, что этот метод позволяет получить описание растворимости, неопределенность которого сопоставима с неопределенностью прямыми измерениями растворимости.

- **разработан** косвенный метод определения давления насыщенных паров веществ на основе их растворимости в сверхкритическом диоксиде углерода. Показано, что точность определения давления насыщенных паров этим методом более чем в 4 раза выше точности расчетных методов определения давления насыщенных паров, основанных на корреляции критических параметров вещества и его температуры кипения.

- **предложена** модификация разработанного ранее метода обобщения экспериментальных данных по растворимости с использованием энтропийного метода теории подобия. На примере растворимости ароматических углеводородов в сверхкритическом диоксиде углерода показано, что модифицированная формула позволяет эффективно обобщать абсолютные значения растворимости, отличающиеся по величине до 5 порядков и более, а также рассчитывать значения растворимости обобщенных веществ с точностью, сопоставимой с неопределенностью прямых измерений растворимости.

- **определены** экспериментальные данные по влиянию термодинамических параметров и состава сверхкритического флюидного растворителя на процесс регенерации катализаторов. Показано, что в зависимости от природы дезактивирующих катализатор соединений наиболее эффективные условия осуществления процесса

характеризуются температурами от 383 К и выше и давлениями в диапазоне (30 – 40) МПа.

- **установлено**, что оптимальные условия удаления различных пластификаторов из наполненных пластифицированных масс при применении сверхкритического флюидного состояния в спец. химии характеризуются температурой 323 К и диапазоном давлений от 7 до 12 МПа, при удалении тротила – диапазонами температур (323 – 333) К и давлений (20 – 30) МПа.

- **показана** перспективность сверхкритического флюидного импрегнационного процесса на примере синтеза катализаторов и нанесения водоотталкивающего покрытия на хлопковую ткань (гидрофобизация). Определены оптимальные термодинамические условия осуществления этих процессов, которые характеризуются в случае синтеза катализаторов диапазонами температур (318 – 328) К и давлений (18 – 23) МПа, а в случае нанесения водоотталкивающего покрытия на ткань – температурой 323 К и давлением в интервале (20 – 25) МПа.

Теоретическая и практическая значимость работы обоснована тем, что соискателем разработаны технологические основы и реализованы процессы регенерации катализаторов, утилизации тротил-содержащих изделий и удаления пластификатора из наполненных пластифицированных масс с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса, а также процессы синтеза катализатора и нанесения водоотталкивающего покрытия с использованием сверхкритического импрегнационного процесса. Полученные данные по моделированию этих процессов позволяют масштабировать полученные результаты на полупромышленный и промышленный объемы.

Разработанные модели описания и обобщения экспериментальных данных по растворимости позволяют построить аналогичные корреляции для других классов веществ, а их последующая интеграция в рамках компьютерной программы, включающей данные об энтропии и химическом потенциале диоксида углерода, параметрах бинарного взаимодействия «диоксид углерода-растворяемое вещество», а также давлении насыщенных паров этих веществ в широком диапазоне изменения параметров состояния, значительно упростит определение растворимости при заданных температуре и давлении.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждается соблюдением фундаментальных законов термодинамики, тепло- и массообмена, использованием общепринятых методов экспериментальных исследований, согласованностью полученных экспериментальных данных с литературными и расчетом неопределенности результатов измерений.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач, выборе методов и разработке алгоритмов их решения, в непосредственном проведении экспериментальных и расчетно-теоретических исследований, обработке и анализе полученных результатов, установлении основных закономерностей и формулировке основных выводов диссертационной работы.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием: последовательного плана исследования, концептуальности и взаимосвязи выводов.

Диссертационная работа Билалова Т.Р. на соискание ученой степени доктора технических наук соответствует паспорту специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» по следующим пунктам:

- по 1. – экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния;
- по 2. – аналитические и численные исследования теплофизических свойств веществ в различных агрегатных состояниях;

