

## ОТЗЫВ

официального оппонента Расулова Сулеймана Марасиловича на диссертационную работу Хазипова Марата Рифовича «Термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической флюидной регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника и 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Представленная на отзыв работа состоит из введения, четырех глав текста, заключения и списка использованной литературы. Диссертация изложена на 136 страницах компьютерного текста, включая 56 рисунков и 21 таблицу. Настоящий отзыв составлен на основе ознакомления с диссертацией, авторефератом и работами соискателя, опубликованными в научной печати по теме диссертации.

**Актуальность.** Многостадийная окислительная регенерация, применяемая на промышленных предприятиях на основе контролируемого выжига кокса при высоких температурах, требует значительных энергетических и трудовых затрат, не приемлема для ионообменных катализаторов на основе полимеров. Перспективным методом регенерации катализаторов является процесс СКФЭ с применением в качестве экстрагента диоксида углерода в сверхкритическом флюидном состоянии. Эффективность указанного процесса существенным образом определяется растворимостью дезактивирующих катализатор соединений в выбранном растворителе/экстрагенте,

В связи с выше сказанным можно сделать вывод об актуальности представленного исследования термодинамических свойств бинарной системы «растворяемое-растворитель», что также подтверждается тем обстоятельством, что работа выполнена в рамках грантов Российского научного фонда (РНФ) (контракт № 14-19-007 49) и РФФИ (№18-29-06041).

**Научная новизна основных выводов и результатов диссертационной работы.** Наиболее важными достижениями является то, что:

- Созданная (усовершенствованная) экспериментальная установка обладает патентной новизной.

- Данные по растворимости антрацена в чистом СК-СО<sub>2</sub> при давлениях от 9 до 22 МПа на изотермах 423, 435, 448 К получены экспериментальным путем в значительной степени впервые.

- Наиболее эффективные соразтворители к СО<sub>2</sub> и их концентрации в ряду: хлороформ, ацетон, этанол и гексан установлены впервые.

- Экспериментальные данные по растворимости антрацена в СК-СО<sub>2</sub> с включением этанола (2% масс.) и гексана (2% масс.), на изотерме 435 К при давлениях от 9 до 20 МПа получены впервые.

- Температурная зависимость параметров бинарного взаимодействия в рамках алгоритма описания растворимости антрацена в СК-СО<sub>2</sub> с применением уравнения состояния Пенга-Робинсона в диапазоне температур от 310 до 450 К получена впервые.

- Экспериментальные данные по фазовому равновесию (бинодаль) бинарной системы «фенол-пропан/бутан» на изотерме 413К получены впервые.

- Регенерация катализаторов КУ-2ФПП и LD-145 с использованием СКФЭ метода и СК-СО<sub>2</sub>, СК-пропан/бутана в качестве экстрагента осуществлена впервые. Установлены предпочтительные условия осуществления процессов.

- Программный комплекс для численного моделирования кинетики СКФ экстракционной регенерации гетерогенного катализатора обладает патентной новизной.

**Достоверность и обоснованность полученных результатов** подтверждается применением термодинамических законов фундаментального характера, отработанных методологий экспериментальных исследований и измерительного комплекса с высоким классом точности, соответствием

данных, представленных в литературных источниках, результатам настоящих исследований и оценкой параметров, характеризующих неопределенность результатов измерений

**Теоретическая и практическая значимость полученных результатов** состоит в том, что:

- В соответствии с формулой специальности 01.04.14 - Теплофизика и теоретическая теплотехника результаты исследования термодинамических свойств систем, участвующих в процессе сверхкритической флюидной экстракционной регенерации гетерогенных катализаторов, обогащают теорию и пополняют базу данных по свойствам, необходимую на этапах моделирования и масштабирования лабораторных результатов на коммерческий уровень. Результаты исследования термодинамических свойств бинарных систем («фенол-пропан/бутан», «антрацен-диоксид углерода»), имеющих фазовое поведение I и VI типов, соответственно, крайне важны в рамках обсуждения проблемного до настоящего времени вопроса о применимости в тех или иных случаях такого понятия, как растворимость веществ в СКФ растворителях.

- В соответствии с формулой специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий разработана оригинальная установка для экспериментального измерения растворимости веществ в СК-СО<sub>2</sub> и реализации СК-СО<sub>2</sub> экстракционного процесса регенерации, обладающая патентной новизной. Результаты исследования термодинамических характеристик систем и технологических закономерностей процесса СКФЭ регенерации катализаторов КУ-2ФПП и LD-145 включены в реестр АО «ТАНЕКО», ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг» и ОАО «ТАИФ-НК» на предмет изучения перспектив промышленного внедрения обсуждаемой технологии.

**Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научной печати.** По теме диссертации автором опубликовано 22 научные работы, в том числе 10 статей опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК. Основные результаты диссертационной работы докладывались и

обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях. По теме выполненной работы получены 2 патента РФ на полезную модель и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

**Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и теме.**

Соответствие содержания диссертационной работы специальностям 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника в части области исследования: «Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния» и 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий в части области исследования: «Способы, приемы и методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, перемещения сыпучих материалов, исследование тепловых процессов в технологических аппаратах и технологических схемах, исследования массообменных процессов и аппаратов», по которым она представляется к защите по теме «Термодинамические характеристики систем процесса сверхкритической флюидной регенерации ионообменного и никель-молибденового катализаторов», подтверждается ее апробацией, научной новизной, теоретической и практической значимостью. Диссертация представляет собой самостоятельно выполненное автором научное исследование, результаты которого обеспечивают решение важных задач в области регенерации катализаторов.

**Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации.** Автореферат выдержан по форме и объему и отражает основные положения диссертационной работы.

В то же время при анализе представленного материала возникли следующие замечания:

1. На стр. 112 написано «Отсутствие учета параметра  $p_0$  приводит к росту неопределенности...». Проводилась ли оценка неопределенности без учета этого параметра?

2. Следовало сопоставить результаты расчетов по растворимости с результатами, полученными на основе иных уравнений состояния для описания растворимости антрацена.

3. Для устройства (рис. 3.1) приведен график сравнения растворимости антрацена с эталонным (рис. 4.1), однако нет информации о сходимости данных.

4. Не достаточно убедительно в диссертации обоснован выбор уравнения состояния Пенга – Робинсона.

Представляется, что указанные замечания не влияют на общую положительную оценку представленной работы.

**Общая оценка содержания диссертации.** Считаю, что диссертационная работа Хазипова М.Р. является законченной научно-квалификационной работой. Проведенные исследования отвечают высокому современному уровню, выполнены на сложной современной аппаратуре, потребовали значительных затрат высококвалифицированного труда. Полученные результаты представляют существенный научный интерес. Практическое значение связано, в первую очередь, с возможностью продления срока службы катализаторов за счет многократного использования после регенерации методом СКФЭ. Основные положения работы достаточно аргументированы и вносят вклад, как в теорию, так и в практику реализации новой энергосберегающей технологии.

Диссертация содержит новые решения в области исследований процесса сверхкритической экстракционной регенерации катализаторов и растворимости веществ в сверхкритических флюидах.

Считаю, что диссертация отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям, соответствует специальностям 01.4.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника и 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий, а ее автор – Хазипов Марат Рифович безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент  
Кандидат физико-математических  
наук, заведующий лабораторией  
термодинамики жидкостей и  
критических явлений ФГБУН  
«Институт физики им. Х.И. Амирханова»  
ДНЦ РАН

С.М. Расулов

Россия, Республика Дагестан, 367015, г. Махачкала, ул. М.Ярагского, 94,  
<http://www.dagphys.ru>, тел. +7-928-054-7159, e-mail: [suleimanr1@rambler.ru](mailto:suleimanr1@rambler.ru)

Подпись кандидата физико-математических наук Расулова С.М. заверяю:

И.о. директора ФГБУН

«Институт физики им.

Х.И. Амирханова» ДНЦ РАН



16.05.2019

(Дата, подпись)

К. Ш. Хизриев

Россия, Республика Дагестан, 367015, г. Махачкала, ул. М.Ярагского, 94,  
тел. +7(8722)51-80-24, <http://www.dagphys.ru/>, e-mail: [kamal71@mail.ru](mailto:kamal71@mail.ru)