

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Голиковой Александры Дмитриевны на тему: «Тепловые эффекты фазовых и химических процессов в многокомпонентной системе с химическим взаимодействием», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Голиковой А.Д. посвящена исследованию фазовых равновесий и термохимических характеристик промышленно важной системы получения этилацетата. Выбор в качестве объекта достаточно сложной системы с химическим взаимодействием, характеризующейся наличием азеотропов и области двухфазного расслаивания, позволил автору убедительно продемонстрировать возможности научно-обоснованных методик и современной приборной базы, а также свои компетенции исследователя. В работе при конкретных температурах получены массивы экспериментальных данных по теплотам смешения, растворимости и критическим состояниям, избыточной энталпии, теплоте реакции этерификации в четырехкомпонентной системе уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода и ее бинарных и тройных составляющих, которые могут быть включены в существующие базы данных. Новизной обладают и результаты анализа тепловых эффектов смешения и реакции, одновременно проявляющихся в исследованной системе. Можно отметить важные в теоретическом и практическом отношении новые экспериментальные данные об энталпии реакции образования этилацетата.

Помимо указанных элементов фундаментальной **новизны** диссертации А.Д. Голиковой, следует отметить аспекты работы, имеющие **практическую значимость** и отражающие ее **актуальность**. Выявленные особенности структур диаграмм термохимических и фазовых характеристик системы, взаимного расположения бинодального многообразия и многообразия химического равновесия, над жидкость-жидкость и критического многообразия не только имеют теоретическое значение, но и могут быть использованы для решения практических задач, связанных с организацией совмещенного реакционно-ректификационного процесса или ректификационного разделения четырехкомпонентной смеси в схемах с флорентийскими сосудами. Для этих целей полезны данные парожидкостного равновесия, полученные расчетным путем, анализ которых доказывает отсутствие в системе четырехкомпонентных азеотропов.

При изложении материала диссертант корректно использует фундаментальные термодинамические соотношения. **Достоверность** полученных результатов и обоснованность выводов не вызывают сомнений. Работу характеризуют системность, тщательность и обстоятельство проведения экспериментов, адекватный анализ. Диссертант успешно преодолела известную проблему разделения тепловых эффектов химической реакции и смешения, причем в сложном случае этерификации (малых значений указанных величин для реакции образования этилацетата). **Надежность** результатов обеспечивает и использование высокотехнологичного современного оборудования Научного Парка СПбГУ. В частности, можно отметить новые данные, полученные с помощью калориметра титрования Nano ITC 2G (правда, прямые данные о дифференциальных теплотах растворения этилацетата определялись только для одной бинарной системы). Несомненно, диссертация выполнена в лучших университетских традициях научного коллектива кафедры, руководимой профессором Тойкка А.М.

33-06-99 от 26.03.2021г.

По работе имеются следующие замечания:

1. На странице 30 в пояснении к рисунку 10 ошибочно секущие плоскости называются сечениями. В первом предложении абзаца более корректно следовало написать «...для построения бинодальных кривых в секущих плоскостях и...».

2. С какой целью на рис. 11 и далее до рис. 33 в гомогенной части тройных составляющих выделены сечения с концентрацией одного или суммарной концентрацией двух (УК+ЭС) компонентов 0.2, 0.3, 0.8, 0.9?

3. Почему при определении данных по растворимости в четырехкомпонентной системе при температурах 313.15, 323.15, 333.15 К (табл. 7, 10, 13) выбраны разные соотношения мольных долей уксусной кислоты и спирта?

4. В чем состояла необходимость использования двух методов – ГХ и ЯМР (табл. 16, 17) для определения химически равновесных составов?

5. Обоснование преимуществ использования модели UNIFAC для моделирования фазовых равновесий в сложной многокомпонентной системе представляется спорным. Возможности данной модели ограничены при описании систем с сильными отклонениями от идеальности, например, при наличии внутреннего азеотропа (Фролкова А.В. и др., TOXT. 2020. Т. 54. № 3. С. 286-298) или области трехфазного расслаивания (Frolkova, Anastasia, et al. Fluid Phase Equilibria, 2016. V. 408. P.10-14).

В целом, высказанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации. Содержание и результаты работы ясно и корректно представлены, выводы аргументированы, в полной мере отражают итоги исследования.

Результаты работы нашли отражение в 7 статьях, опубликованных в высоко рейтинговых журналах, представлены в виде 13 устных докладов на международных и российских конференциях.

Диссертация Голиковой Александры Дмитриевны на тему: «Тепловые эффекты фазовых и химических процессов в многокомпонентной системе с химическим взаимодействием» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Голикова Александра Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии и технологии
основного органического синтеза
МИРЭА - Российского технологического университета

Фролкова А.К.

10 марта 2021 г.

Подпись Фролковой А.К. заверена

Начальник отдела
Управления кадров

