

ОТЗЫВ

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

Актуальность выбранной темы. Диссертация А. Д. Голиковой посвящена комплексному исследованию тепловых эффектов в многокомпонентной системе уксусная кислота—этанол—этилацетат—вода с химическим взаимодействием. Актуальность работы связана с практической значимостью выбранной системы; комплекс полученных физико-химических данных имеет значение для дизайна оптимальных энерго- и ресурсосберегающих схем технологических процессов синтеза сложных эфиров карбоновых кислот. Помимо этого, диссертационная работа имеет фундаментальную значимость, связанную с пополнением баз данных о термохимических свойствах многокомпонентных систем с химическими реакциями.

Тематика диссертации отвечает приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в РФ «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», а также соответствует направлению «Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и использования энергии» из Перечня критических технологий Российской Федерации.

Степень обоснованности научных положений и выводов. Диссертация А. Д. Голиковой представляется цельным, стройным исследованием. Выносимые на защиту положения и выводы, в целом, вполне логично вытекают из проведённого исследования. В тексте диссертации подробно описаны подходы, которые А. Д. Голикова использовала для получения экспериментальных данных о растворимости, химическом равновесии, критических состояниях, теплотах смешения, тепловых эффектах химической реакции этерификации. Подробно описаны результаты анализа топологических особенностей структуры диаграмм химического равновесия и растворимости с одновременными фазовым и химическим равновесиями, критическими многообразиями. В диссертационной работе представлен большой объём экспериментального материала, который подробно описан и проанализирован. Также автор детально представил возможности применения групповой модели UNIFAC для прогнозирования равновесий жидкость—пар в системе уксусная кислота—этанол—этилацетат—вода.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы основывается на большом количестве выполненных экспериментов, их воспроизводимости и

согласованности, а также на использовании целого ряда современных взаимодополняющих методов исследования физико-химических свойств.

Научная новизна и значимость диссертационной работы связаны с тем, что впервые проведено комплексное физико-химическое изучение многокомпонентной системы уксусная кислота–этанол–этилацетат–вода, а также соответствующих подсистем. Таким образом, получены экспериментальные данные об избыточных энталпиях в бинарных системах уксусная кислота–этанол, этанол–вода, уксусная кислота–этилацетат, уксусная кислота–вода; данные о теплотах смешения в четверной системе уксусная кислота–этанол–этилацетат–вода; данные о химическом равновесии и тепловом эффекте в системе с химической реакцией получения этилацетата; данные о растворимости в системе уксусная кислота–этанол–этилацетат–вода и её бинарных и тройных подсистемах; установлен ход критических кривых в концентрационном тетраэдре четверной системы; проведён анализ особенностей структур диаграмм для полученных термохимических и фазовых характеристик (многообразия химического равновесия, избыточных энталпий, растворимости и критических состояний, результаты модельных расчётов с использованием групповой модели UNIFAC).

Практическая значимость работы заключается в том, что комплекс полученных данных о термохимических свойствах, равновесии жидких фаз, критических состояниях многокомпонентной системы уксусная кислота–этанол–этилацетат–вода с химической реакцией внесёт вклад в пополнение баз данных о термохимических свойствах многокомпонентных систем с химическими реакциями. В свою очередь, результаты термодинамического моделирования могут быть использованы для предсказательных расчётов и практической корреляции термохимических данных.

Оценка содержания диссертации, её завершённости, подтверждение публикаций автора. Диссертация А. Д. Голиковой написана на актуальную тему хорошим научным языком. Методическую и экспериментальную части предваряет подробный литературный обзор, в котором достаточно полно рассмотрено современное состояние проблемы, что, в свою очередь, позволяет автору грамотно поставить цель и задачи исследования. В целом, рассматриваемая диссертация является завершённым исследованием, отличающимся новизной, имеющим научную и практическую значимость. Результаты диссертации достоверны, а выводы научно обоснованы. Материалы диссертации хорошо апробированы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях. Полученные результаты опубликованы в семи научных статьях в рецензируемых международных журналах первого и второго квартилей, индексируемых базами данных Scopus и Web of

Science, и 28 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. Кроме того, представленное научное исследование было поддержано пятью грантами РФФИ, в которых диссертант выступал в качестве исполнителя, а также входило в тематический план научно-исследовательской работы СПбГУ.

По существу диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. Почему автор не вынес наименование системы в название диссертационной работы?
2. В диссертационной работе недостаточно обозначена проблематика, которая обусловила выбор объектов исследования.
3. В целях и задачах работы указано следующее: «экспериментальные данные должны иметь значение для дизайна оптимальных энерго- и ресурсосберегающих схем технологических процессов синтеза сложных эфиров карбоновых кислот», однако в тексте диссертации отсутствует информация, каким образом массив полученных физико-химических данных может применяться для оптимизации соответствующих технологических процессов. Что подразумевается под оптимизацией реакционно-массообменных процессов?
4. Как известно, этилацетат в промышленности получают при повышенных температурах. Чем обусловлен выбор температурного диапазона для проведения физико-химических исследований?
5. Почему в случае калориметрических исследований реакцию этерификации/гидролиза проводили в условиях гетерогенного катализа? Каким образом осуществлялась подготовка кационита?
6. В работе отсутствуют примеры результатов хроматографического анализа многокомпонентной смеси.
7. Диссертационная работа содержит стилистические неточности и небрежности. Также вызывает удивление тот факт, что в диссертационной работе отсутствует ссылка на диссертацию М. А. Трофимовой «Химическое равновесие, равновесие жидкость-жидкость и критические явления в системе уксусная кислота-этанол-этилацетат-вода при полигермических условиях» несмотря на то, что предлагаемая диссертация является продолжением данной научной работы.

Перечисленные выше вопросы и замечания существенно не влияют на основные выводы и положения диссертации А. Д. Голиковой.

Заключение. 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 учёных степеней в Санкт-Петербургском

государственном университете», соискатель Голикова Александра Дмитриевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета
д. х. н., профессор кафедры химии твёрдого тела
Института химии СПбГУ

К. Н. Семёнов

22.03.2021

