



САМАРСКИЙ
ПОЛИТЕХ
Опорный университет

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,
гл. корпус, г. Самара, 443100
Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00
E-mail: rector@samgtu.ru
ОКПО 02068396, ОГРН 1026301167683,
ИНН 6315800040, КПП 631601001

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор-проректор по
научной работе Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Самарский
государственный технический
университет»
д.т.н., профессор

Ненашев М.В.

2019 г.

07.05.19 № 04.12.25/1517

На № _____ от _____

Отзыв ведущей организации

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» на диссертационную работу Пермяковой Ирины Александровны, выполненную на тему «Разработка научных основ технологии переработки жиросодержащих отходов с повышенным содержанием свободных жирных кислот», и представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – «Технология органических веществ».

Актуальность диссертационной работы

В последнее время возрастают масштабы потребления природных ресурсов и соответственно увеличиваются накопления неиспользуемых отходов в окружающей среде. Отходы рассматриваются в качестве вторичных материальных ресурсов, и во многих странах проводятся интенсивные исследования в области разработки и освоения методов химической ремедиации органических отходов, которые позволяют получать технически востребованные продукты с высокой добавленной стоимостью. Особые трудности при переработке вызывают сложные многокомпонентные отходы; к такой категории относятся жиросодержащие отходы, характеризующиеся высоким содержанием примесей и разнообразием составов триглицеридов - основного компонента отработанных растительных масел.

Жиросодержащие отходы, содержащие в своём составе свободные жирные кислоты, не удается перерабатывать по традиционной технологии, основанной на щелочно-катализируемой переэтерификации триглицеридов. Другие известные технологии, отличающиеся низкими конверсиями исходного сырья и малыми скоростями, не нашли промышленного применения. В то же время поиск путей переработки многотоннажных жиросодержащих отходов как вторичного возобновляемого сырья с получением новых коммерческих продуктов - сложных эфиров жирных кислот, низкомолекулярных спиртов (C1-C4) и концентратов свободных жирных кислот является задачей актуальной и практически значимой. Решению этой задачи посвящена диссертационная работа И.А. Пермяковой.

Из сказанного следует, что тема диссертационной работы Пермяковой И.А. актуальна, а результаты ее представляют интерес для развития предприятий по переработке жиросодержащих отходов с получением эфиров жирных кислот и низкомолекулярных спиртов.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа содержит 199 стр., 69 таблиц, 26 рисунков, состоит из пяти глав, заключения, списка литературных источников (121 наименование), приложений, включающих пояснения к некоторым разделам диссертации, а также копии полученного патента и акта апробации результатов работы.

В первой главе диссертационной работы приведен литературный обзор существующих методов переработки растительных масел и жиросодержащих отходов. Выполнен анализ способов переработки отходов, показаны достоинства и недостатки существующих методов, возможности их применения к переработке отходов переменного состава, содержащих свободные жирные кислоты. Показана необходимость регулирования фазового состава реакционных систем и трудности, связанные с определением фазового состояния систем высокомолекулярных неэлектролитов. Приведен обзор основных методов моделирования фазовых равновесий, необходимых для определения технологических параметров основных операций процесса переработки отходов.

Во второй главе диссертации приведены методы исследования, используемые в работе, перечень и характеристики, используемых в работе.

В третьей главе приведены результаты моделирования фазовых равновесий в системах, на базе которых проведена разработка научных основ технологии переработки жиросодержащих отходов. Сформированы подходы, предлагаемые автором для переработки жиросодержащих отходов, выделены основные технологические операции. Аргументирован алгоритм модифицированного метода математического моделирования фазовых равновесий

на основе модели UNIFAC, учитывающий при расчете особенности состава объектов исследования. Модификация алгоритма позволила значительно повысить точность расчетов по сравнению с использованием немодифицированного варианта расчета. Такой вывод подтверждается соответствием в сопоставимых условиях расчетных и экспериментальных данных по фазовым равновесиям, в системах, включающих триглицериды, спирты, жирные кислоты. Приведены экспериментальные данные по фазовым равновесиям в системах, содержащих продукты реакции (сложные эфиры жирных кислот), а также в системах, включающих кислотный катализатор. Показаны области применения полученных данных для выбора условий проведения процессов (в частности, выбора фазового состояния), для возможности регулирования фазового состояния системы за счет изменения состава реакционных сред и для расчета массообменных процессов некоторых технологических операций.

В главе 3 также описаны физико-химические параметры и определены оптимальные условия для проведения основных технологических операций, позволяющие достичь высокой конверсии сырья (до 95% и выше) за минимальное реакционное время, а также определены оптимальные условия проведения некоторых физико-химических процессов (например, экстракции), позволяющих значительно сократить время проведения этих процессов по сравнению с аналогичными, описанными в литературе.

Для решения задачи переработки жиросодержащих отходов с примесью свободных жирных кислот предложено два принципиально отличающихся подхода. Один подход основан на экстракции жирных кислот из отходов спиртами (метанолом или этанолом), которые являются реагентами в последующих технологических операциях. Другой подход основан на применении кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации, проводимых одновременно в гомогенизированной системе; при этом гомогенизаторами являются продукты этих же реакций. Разработка оптимальных условий проведения основных технологических процессов продемонстрирована на примере использования для реакций переэтерификации спиртов C1-C4, варьировались также составы растительных масел и остаточное содержание жирных кислот, что необходимо для разработки научных основ технологии переработки отходов переменного состава.

В главе 4 приведены результаты разработки модификаций технологической схемы переработки жиросодержащих отходов с использованием принципа комбинаций реакторных блоков. Указанный принцип позволяет изменять последовательность проведения технологических операций или исключать некоторые из них из технологического цикла, выбирая каждый раз тот вариант

сочетания технологических операций, который наиболее эффективен для переработки конкретного типа сырья или для получения заданного конечного продукта.

В главе 5 приводятся результаты испытаний опытных партий жиросодержащих отходов, полученных на основе рапсового и подсолнечного масел. Исходные партии отходов содержат 3,3 и 9,4% мас. жирных кислот соответственно. Отходы переработаны в соответствии с рекомендациями, сформулированными в 3 и 4 главах диссертации. Показано, что в результате испытаний при использовании реальных жиросодержащих отходов достигнута высокая конверсия сырья с получением продукта требуемого качества. Выполнен ориентировочный экономический расчет себестоимости производства эфиров.

В выводах и заключении подводятся основные итоги выполненной диссертационной работы.

Научная новизна и практическая значимость работы

Впервые при переработке жиросодержащих отходов реализован принцип регулирования фазового состояния реакционных систем для повышения эффективности проводимых процессов.

Впервые предложен основанный на учете доминирующих межмолекулярных взаимодействий метод модифицирования алгоритма расчета фазового равновесия с использованием модели UNIFAC

С помощью усовершенствованной операции экстракции решена задача очистки жиросодержащих отходов от свободных жирных кислот.

Предложен способ проведения совмещенных каталитических реакций этерификации и переэтерификации жиросодержащих отходов при сохранении единой реакторной базы.

Практическая значимость работы заключается в разработке оригинального технологического подхода к переработке жиросодержащих отходов разного состава. Приведенные результаты могут быть использованы в качестве рекомендаций для развития предприятий по переработке жиросодержащих отходов.

Разработка модифицированного алгоритма расчета на основе модели UNIFAC может быть использована при расчетах фазового равновесия в системах, включающих триглицериды растительных масел, свободные жирные кислоты и низкомолекулярные спирты (C1-C4) для ряда научных и прикладных целей.

Степень достоверности полученных данных

Достоверность полученных результатов обусловлена надежностью использованных экспериментальных методов исследования: газожидкостная хроматография, титриметрия; воспроизводимостью и взаимной согласованностью полученных экспериментальных данных; корректной статистической обработкой результатов.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

Каталитические реакции этерификации и переэтерификации в гомогенных и гетерогенных условиях с участием алифатических спиртов низко и высокомолекулярных, линейного и изостроения и различных кислот, в том числе жирных, изучены детально на модельных объектах и описаны в различных источниках. Автору следовало бы, используя имеющиеся литературные данные, адаптировать их к сложным многокомпонентным составам, показать и объяснить полученные разногласия с известными теоретическими положениями.

1. Почему не соблюдаются зависимости реакционной способности спиртов в изученных реакциях от их строения в соответствии с теорией Тафта; данные получены в аналогичных условиях или являются результатом случайного компаудирования?
2. Как влияет кислотный состав на выбор условий и скорость процесса?
3. Чем объясняется различие на девять порядков в значениях предэкспоненциального множителя в уравнениях Аррениуса (стр. 137)?
4. Почему не приведены кинетические модели изученных реакций? Одного уравнения Аррениуса не достаточно для описания процесса. Даже если порядки по реагентам были приняты из литературных данных, уравнения следовало привести обязательно.
5. В работе указано, что идентификацию метиловых эфиров жирных кислот проводили по чистым препаратам соответствующих эфиров. Однако, в тексте диссертации отсутствуют какие-либо калибровочные данные для хроматографического анализа относительно них.
6. На странице 109 при описании роли воды в реакции переэтерификации автор утверждает следующее: «Поскольку избыток спирта в системе понижает концентрацию воды, что вызывает сдвиг равновесия реакции переэтерификации в сторону образования продуктов, то наблюдается увеличение выхода эфиров с 62,0 до 71,6%» Однако, вода не участвует в реакции переэтерификации и говорить о смещении равновесия тут некорректно. Кроме того, воды в этиловом спирте заведомо больше, чем в масле, соответственно повышая избыток спирта мы увеличиваем концентрацию воды.

Заключение

Автореферат и диссертация Пермяковой И.А. достаточно полно отражают заявленную тему, связанную с разработкой научных основ технологии переработки жиросодержащих отходов, содержащих примеси свободных жирных кислот. Основные результаты работы отражены в публикациях, включая 5 статей, опубликованных в журналах перечня ВАК; 2 статьи, входящие в международные базы цитирования; по результатам работы получен 1 патент РФ; результаты апробированы на международных и всероссийских конференциях.

В диссертации предложено решение задачи переработки жиросодержащих отходов с примесью свободных жирных кислот в количестве от 3,3 % до 9,4% масс. с получением эфиров жирных кислот и низкомолекулярных спиртов C₁-C₄, которые могут быть востребованы в качестве биодизельных топлив и компонентов пластифицирующих композиций. Указанные разработки могут быть использованы предприятиями и организациями по переработке отходов, а также предприятиями, заинтересованными в получении эфиров жирных кислот как продукта.

Выполненная работа соответствует пунктам 1 и 2 паспорта специальности 05.17.04 – технология органических веществ.

Диссертационная работа Пермяковой И.А. отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Пермякова Ирина Александровна заслуживает ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – «Технология органических веществ».

Диссертация Пермяковой И.А. и отзыв обсуждены и одобрены на заседании кафедры 19 апреля 2019 года, протокол №8.

Отзыв составлен:

Профессор кафедры «Технология органического
и нефтехимического синтеза» ФГБОУВО «СамГТУ»

доктор химических наук, профессор,

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Тел. +79033358303

E-mail: kinterm@mail.ru

Доктор химических наук

по специальности 02.00.04 – Физическая химия



С.В. Леванова

