

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Алиева Аслана Мурадалиевича на тему «Термодинамические аспекты процесса экстракции растительного сырья с использованием сверхкритических флюидов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

**Актуальность темы диссертационной работы.** Несмотря на многолетнее активное исследование технологии сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) мировым научным сообществом, широкое промышленное внедрение СФЭ в настоящий момент не реализовано. Среди основных факторов, препятствующих масштабному внедрению, наряду с высокой стоимостью оборудования и сложностью масштабирования процессов, существенную роль играет недостаточная изученность термодинамического поведения систем «сверхкритический флюид + вещество растительного происхождения» (ВРП). Колоссальное разнообразие растительных метаболитов делает экспериментальное определение растворимости каждого из них в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  практически невозможным. В этой связи разработка расчётных методов прогнозирования термодинамических и структурных характеристик таких систем является актуальной задачей физической химии.

Диссертационная работа Алиева А.М. направлена на решение данной проблемы и сочетает экспериментальное исследование процессов СКФ-экстракции с расчётно-теоретическим анализом бинарных систем  $\text{CO}_2$  + ВРП. Актуальность исследования не вызывает сомнений, однако следует отметить, что обоснование актуальности в диссертации сосредоточено преимущественно на фундаментальных аспектах и в меньшей степени затрагивает конкретные технологические барьеры, препятствующие промышленному внедрению СКФ-экстракции.

**Основное содержание работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (275 источников), изложена на 168 страницах, содержит 20 таблиц и 60 рисунков.

Введение содержит все необходимые структурные элементы: актуальность, степень разработанности, цели и задачи, научную новизну,

положения, выносимые на защиту, а также информацию об апробации результатов.

*Первая глава* представляет собой литературный обзор, охватывающий технологию СКФ-экстракции, научное применение сверхкритических флюидов, термодинамические основы процесса, роль соразтворителей и поведение термодинамических свойств в околокритической области. Обзор выполнен достаточно полно.

*Вторая глава* посвящена описанию экспериментальных установок и методик. Описание экспериментальной установки для СКФ-экстракции и оптической ячейки высокого давления выполнено с достаточной детализацией. Описание программной платформы Symmetry (Schlumberger), использованной для термодинамического моделирования, представлено кратко, без раскрытия конкретных алгоритмов и параметров расчёта.

*Третья глава* содержит результаты экспериментальных исследований СКФ-экстракции из шишкоягод можжевельника продолговатого, надземной части чабра садового (*Satureja hortensis* L.), моркови дикой (*Daucus carota*) и микроводорослей (*Nannochloropsis salina*). Показано влияние давления на выход и молекулярно-массовый состав экстрактов: повышение давления приводит к увеличению доли высокомолекулярных компонентов. Исследовано влияние соразтворителей (этанол, ацетон) на состав экстрактов микроводорослей. Проведены визуальные наблюдения фазового поведения экстракта в оптической ячейке высокого давления. Экспериментальные результаты получены корректно. Важно отметить, что эксперименты по экстракции выполнены в широком интервале изменения давления, однако преимущественно при температуре 40°C.

*Четвёртая глава* составляет ядро диссертации. На примере шести модельных веществ растительного происхождения ( $\alpha$ -пинен, камфора, пулегон, терпинеол, линалоол, тимохинон) с одинаковым числом атомов углерода ( $n = 10$ ), но различающихся по химической структуре, определены фазовые равновесия, критические линии в  $P_c$ - $x$ ,  $T_c$ - $x$  и  $P_c$ - $T_c$  проекциях, зависимость изобарной теплоёмкости  $C_p$  от параметров состояния (для системы  $\text{CO}_2$  + тимохинон), рассчитан параметр Кричевского и парциальные мольные объёмы. Установлено, что исследуемые системы разделяются на две группы: с отрицательным ( $\text{CO}_2$  +  $\alpha$ -пинен, тимохинон, камфора, пулегон) и положительным ( $\text{CO}_2$  + линалоол, терпинеол) значением параметра Кричевского. Это интерпретируется соответственно как притяжение и

отталкивание молекул разных веществ в растворе. Расчёты выполнены с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона на платформе Symmetry.

*Пятая глава* посвящена исследованию структурных свойств бинарных систем  $\text{CO}_2 + \text{ВРП}$ . На основе теории Киркууда–Баффа рассчитаны прямые ( $C_{12}$ ) и полные ( $H_{12}$ ) корреляционные интегралы, а также размеры кластеров  $N_{exc}^\infty$ . Показана зависимость этих характеристик от природы растворённого вещества, температуры и давления.

**Научная новизна полученных результатов.** Научная новизна работы заключается в систематическом определении фазового поведения, термодинамических и структурных характеристик ряда бинарных систем  $\text{CO}_2 + \text{ВРП}$ . Применение параметра Кричевского в качестве критерия выбора сверхкритического экстрагента для веществ растительного происхождения является методически новым подходом. Установление корреляций между знаком параметра Кричевского, парциальными мольными объёмами, корреляционными интегралами и размерами кластеров формирует целостную картину межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах.

Вместе с тем следует разграничить новизну метода и новизну объектов. Сам по себе параметр Кричевского, теория Киркууда–Баффа, корреляционные интегралы и расчёты по уравнению Пенга–Робинсона являются хорошо известными инструментами. Новизна заключается в их комбинировании и применении к конкретному набору веществ растительного происхождения. Это расширяет базу данных для систем  $\text{CO}_2 + \text{терпеноиды}$ .

**Достоверность полученных результатов.** Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается применением сертифицированного оборудования, воспроизводимостью измерений и стандартной методикой хромато-масс-спектрометрии. Достоверность расчётных результатов подтверждена верификацией программы Symmetry для системы  $\text{CO}_2 + \text{камфора}$  путём сравнения с литературными экспериментальными данными с расхождением 3,7–5,6%.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость работы состоит в выявлении закономерностей фазового поведения бинарных систем  $\text{CO}_2 + \text{ВРП}$ , определении параметра Кричевского и установлении его связи с микроструктурными характеристиками растворов. Практическая значимость связана с возможностью использования полученных

данных для прогнозирования эффективности экстракции и подбора оптимальных условий процесса.

**Апробация работы.** Результаты диссертации опубликованы в 11 статьях в рецензируемых изданиях (2 – Q1, 2 – Q2), 12 материалах конференций, получено 2 патента РФ и опубликована 1 монография. Публикационная активность соискателя значительно превышает требования к кандидатским диссертациям. Основные результаты докладывались на международных и всероссийских конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

**Рекомендации по использованию результатов диссертации.** Полученные результаты могут быть использованы для формирования баз данных термодинамических параметров систем CO<sub>2</sub> + ВРП, а также в качестве основы для разработки систем подбора оптимальных условий сверхкритической экстракции. Расчётные методы, предложенные в работе, могут найти применение при проектировании экстракционного оборудования и оптимизации технологических параметров.

**Соответствие паспорту специальности.** Диссертационная работа соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчёт термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов» и п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия» направлений исследований паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Замечания и вопросы по диссертационной работе.** При общей положительной оценке диссертации считаю необходимым высказать следующие замечания и вопросы.

Замечания существенного характера:

1. Термодинамические расчёты глав 4–5 выполнены в программе Symmetry с использованием коэффициентов бинарного взаимодействия  $k_{ij}$ , взятых «по умолчанию из программы». Автор не раскрывает конкретные значения  $k_{ij}$ , не обсуждает их применимость к системам CO<sub>2</sub> + терпеноиды и не приводит анализ чувствительности результатов к вариациям этих параметров. Это существенно ограничивает воспроизводимость расчётов и вызывает

вопрос: как изменятся знак и величина параметра Кричевского при варьировании  $k_{ij}$  в пределах литературного разброса?

2. Выбор уравнения состояния Пенга–Робинсона не подкреплён систематическим сравнением с альтернативными моделями. Для сверхкритических систем вблизи критической точки кубические уравнения состояния имеют известные ограничения: неспособность воспроизвести правильные критические индексы и корректное асимптотическое поведение термодинамических свойств. Во введении автор упоминает «неклассическую (скейлинговую) теорию критических явлений», однако сведения о применении ее в расчетах в тексте диссертации отсутствуют. Следует пояснить, какие преимущества уравнение Пенга–Робинсона предоставляет по сравнению с уравнениями типа SAFT, CPA или кроссоверными моделями для описания систем вблизи критической точки.

3. Верификация расчётов программы Symmetry выполнена только для одной из шести исследуемых систем ( $\text{CO}_2$  + камфора) на основании одного литературного источника. При этом заявленное расхождение 3.7–5.6 % в околоскритической области представляется значительным для работы, ядром которой является именно околоскритическое поведение. Отсутствие верификации для остальных пяти систем ( $\alpha$ -пинен, пулегон, терпинеол, линалоол, тимохинон) снижает обоснованность распространения выводов на весь набор исследованных веществ.

4. Между экспериментальной (глава 3) и расчётно-теоретической (главы 4–5) частями работы существует методологический разрыв. Глава 3 работает с реальными многокомпонентными экстрактами, главы 4–5 анализируют бинарные системы  $\text{CO}_2$  + индивидуальное модельное вещество. Автор не демонстрирует, каким образом результаты для бинарных систем могут быть перенесены на реальные многокомпонентные экстракты, содержащие десятки компонентов с различными физико-химическими свойствами.

Замечания частного характера:

5. Для систем  $\text{CO}_2$  + линалоол и  $\text{CO}_2$  + терпинеол получены положительные значения параметра Кричевского, на основании чего делается вывод о том, что «сверхкритический  $\text{CO}_2$  не является подходящим растворителем» для этих компонентов. Между тем, растворимость линалоола и терпинеола в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  достаточно хорошо документирована в литературе. Автору следует обсудить данное противоречие и определить

границы применимости параметра Кричевского как критерия оценки пригодности растворителя.

6. Для ключевых расчётных величин – параметра Кричевского, парциальных мольных объёмов, корреляционных интегралов, размеров кластеров – не приведена оценка неопределённости. Параметр Кричевского рассчитывается через производные аппроксимирующих полиномов, что делает результат чувствительным к выбору точек и порядка аппроксимации.

7. В разделах, посвящённых экспериментальному исследованию экстракции, температура приводится в градусах Цельсия, тогда как в расчётных разделах – в Кельвинах. Целесообразно использовать единую шкалу температуры для обеспечения единообразия и удобства сопоставления результатов.

#### Вопросы к соискателю:

1. Проводился ли анализ чувствительности параметра Кричевского к значениям коэффициентов бинарного взаимодействия  $k_{ij}$ ? Как изменится классификация систем на «притягивающие» и «отталкивающие» при варьировании  $k_{ij}$  в пределах литературного разброса?

2. Каким образом результаты, полученные для бинарных систем с шестью модельными терпеноидами, могут быть практически использованы для прогнозирования экстракции реальных многокомпонентных растительных экстрактов?

**Заключение.** Выказанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Диссертационная работа Алиева А.М. на тему «Термодинамические аспекты процесса экстракции растительного сырья с использованием сверхкритических флюидов» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему. Полученные результаты обеспечивают решение важных задач, связанных с установлением закономерностей термодинамических и структурных характеристик систем «СК-СО<sub>2</sub> + вещества растительного происхождения», и могут быть использованы для разработки методов прогнозирования и оптимизации процессов СК флюидной экстракции, а также для внедрения эффективных и экологически безопасных технологий переработки растительного сырья.

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Алиев Аслан Мурадалиевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Я, Саламатин Артур Андреевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Алиева Аслана Мурадалиевича, и их дальнейшую обработку и размещение моего отзыва на диссертацию на сайте ФГБОУ ВО «КНИТУ» и ФИС ГНА.

Старший научный сотрудник  
лаборатории механики сплошной среды  
ИММ – структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН  
кандидат физико-математических наук,  
01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы, доцент

Почтовый адрес:

Институт механики и машиностроения – структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный  
исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии  
наук» (ИММ – структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН)

420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31

Тел.: +7(917)225-6613

e-mail: arthur.salamatin2@gmail.com

*Сал*

Саламатин Артур Андреевич

09 июня 2026 г.



7

Вход. № 05-9045  
« 15 » 06 2026 г.  
подпись *Сал*