

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Артемьева Артема Ильича

«Сверхкритическая экстракция биологически активных веществ из аралии, женьшеня и мультифитоадаптогена», представленную к защите на соискание учёной степени кандидата технических наук по научной специальности

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность

В настоящее время большое внимание уделяется развитию малотоннажной химии, производству реактивов и уникальных химических соединений. Получение новых инновационных фармацевтических препаратов из растительного сырья – одно из востребованных и насущных направлений малотоннажной химии. При этом важно вести разработку и внедрение новых высокоинтенсивных технологий, процессов, предлагать новые конструктивные решения. Методы сверхкритической экстракции в последнее время особенно привлекают к себе внимание ученых сообществ благодаря ряду преимуществ, среди которых энерго- и ресурсосбережение, а также экологическая безопасность. В совокупности указанные преимущества делают эту технологию весьма привлекательной для промышленного производства биологически-активных веществ широкого спектра на основе растительного сырья.

Диссертационная работа Артемьева Артема Ильича посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям процесса сверхкритической экстракции растительного сырья, интенсификации процесса с использованием различных аппаратурно-конструктивных решений. В работе автор охватывает как вопросы исследования закономерностей массопереноса в зависимости от различных условий и влияния внешних воздействий, так и масштабирования разработанной технологии, грамотно решая, таким образом, задачи получения новых биологических активных соединений и создания нового оборудования для процесса сверхкритической экстракции.

Результаты исследований, полученных в ходе диссертационной работы Артемьева А.И. имеют несомненную актуальность с точки зрения науки и развития наукоемкой промышленности.

Основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 134 наименований. Общий объем составляет 123 страницы печатного текста, включая 19 таблиц и 66 рисунков.

Во Введении отражена и обоснована актуальность представленной работы, показана ее новизна и практическая значимость. Сформулированы цель и задачи исследования, отмечен личный вклад автора, указаны сведения об апробации работы

В первой главе автором проведен анализ научно-технической литературы. Рассмотрены различные методы экстракции в том числе, подробно описаны процессы получения биологически активных веществ из тканей растений в сверхкритических условиях. Последовательно приводятся базовые технологические схемы сверхкритической экстракции, виды оборудования, конструктивные элементы, установки для ультразвукового воздействия. Кроме этого, автор достаточное внимание уделяет анализу физико-химических основ процесса: уравнениям состояния и равновесия, построению фазовой диаграммы трехкомпонентной системы. На основании обзора опубликованных данных сформулированы задачи диссертационной работы и представлена стратегия решения поставленных задач.

Вторая глава представленной диссертационной работы посвящена методам анализа выбранных и обоснованных объектов экстракции (корня аралии маньчжурской – *Aralia mandshurica*, корня женьшеня обыкновенного – *Panax Ginseng*, и смеси из 40 трав (мультифитоадаптоген)) и разработке лабораторных установок для исследования процесса сверхкритической экстракции.

Для анализа и идентификации целевых компонентов полученных экстрактов предложено использовать методы инфракрасной спектроскопии и высокоэффективной хроматографии с тандемной масс-спектрометрией.

Приведены схемы и описаны созданные 2 лабораторные установки на базе экстракторов высокого давления объемом 250 мл и 22мл, позволяющие комплексно исследовать процесс сверхкритической экстракции растительного сырья в отсутствие наложения внешнего воздействия (на базе реактора 250 мл) и с применением ультразвукового поля для интенсификации процессов массопереноса (на базе реактора 22 мл). Данные лабораторные установки позволяют проводить экспериментальные исследования в диапазоне давлений до 20 Мпа и температуре до 323,2К при расходе диоксида углерода до 2000 кг/ч.

В качестве контрольного варианта для анализа эффективности экстрагирования в работе использован метод жидкостной вакуумной экстракции, схема лабораторной установки для проведения которого также приведена.

В третьей главе приведены результаты 3-х серий экспериментальных исследований процессов сверхкритической экстракции выбранных объектов

растительного сырья, включающих изучение состава трехкомпонентной системы «этанол – вода – диоксид углерода» на выход и содержание активных компонентов; технологических параметров – давления и температуры; применение ультразвукового поля. В ходе работы автором была предложена общая технологическая схема с учетом снижения энергозатрат и сокращения времени технологического цикла, приведено описание принципиальной технологической схемы сверхкритической экстракции с применением ультразвукового излучателя.

Изучалось влияние состава трехкомпонентной системы «этанол-вода-диоксид углерода» при давлении 12МПа и температуре 323,2К на содержание активных компонентов в экстрактах исследуемых образцов растительного сырья. В наилучшем значении расхода раствора этилового спирта массовый выход аралозидов из тканей аралии маньчжурской увеличился 1,45 раза по сравнению с контрольным вариантом жидкостной экстракции, гинзенозидов из корня женьшеня – в 1,19 раз, совокупности целевых компонентов из мультифитоалаптогена – в 1,16 раз.

В данном разделе автором приведены также результаты следующего этапа исследования - влияния основных технологических параметров (давления и температуры) на кинетику экстракции целевых компонентов на примере аралозидов из аралии маньчжурской. Обоснованы оптимальные параметры процесса: давление – 20Мпа и температура – 323,2К.

Исследование эффекта наложения ультразвукового поля выявило наличие дополнительного увеличения выхода целевых компонентов из матрицы растительного сырья (аралия маньчжурская и корень женьшеня) и расширение спектра биологически-активных компонентов в полученных экстрактах (корень женьшеня).

Четвертая глава представленной диссертационной работы содержит материалы, посвященные математическому моделированию технологической схемы процесса сверхкритической экстракции гинзенозидов из корня женьшеня и масштабированию производительности на 25л с применением программного пакета ChemCad.

Для этого автором предложена логико-вычислительная процедура компьютерного моделирования. В данном разделе приведено описание процессных модулей, применяемых при моделировании сложной химико-технологической системы.

С помощью пакета программ ChemCad проведено моделирование диаграммы фазового равновесия трехкомпонентной системы «этанол-вода-диоксид углерода», изменение состава азеотропа. На основании разработанной модели в пакете ChemCad предложена технологическая схема

установки сверхкритической сушки с производительной 25л/ 1 цикл загрузки, предусматривающая операцию рецикла и рекуперацию отработанного диоксида углерода с использованием адсорбции в аппарате колонного типа. Схема включает узел подачи диоксида углерода, морозильную камеру, насос для повышения давления диоксида углерода, теплообменник для нагрева, экстрактор, узел сепарации потока экстрагента после экстрактора. Согласно приведенной схеме, очищенный диоксид углерода через компрессор поступает обратно в реактор сверхкритической экстракции через смеситель в поток. Между сепаратором и адсорбционной колонной предусмотрена установка перераспределительного клапана для обеспечения непрерывной работы.

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы и выводы, которые достаточно полно отражают её содержание.

К **научной новизне** можно отнести следующие результаты, полученные в диссертационной работе:

Изучено влияние состава трехкомпонентной системы «этанол – вода – диоксид углерода» на процесс сверхкритической экстракции активных компонентов из растительного сырья. Исследованы особенности сверхкритической экстракции ряда ценных активных компонентов из 3-х видов растительного сырья: аралозидов из аралии маньчжурской, гинзенозидов из корня женьшеня и биологически-активного комплекса веществ из мультифитоадаптогена. Показан высокий выход целевых компонентов для всех исследуемых видов растительного сырья по сравнению с жидкостной экстракцией.

Исследовано влияние основных технологических параметров – давления и температуры на кинетику процесса сверхкритической экстракции, а также наложение внешнего поля ультразвуковых колебаний. Установлены оптимальные значения технологических параметров и положительный дополнительный эффект на выход целевых компонентов.

Разработана технологическая схема лабораторной установки для проведения процесса сверхкритической экстракции с помощью программного продукта ChemCad. Для разработанной технологической схемы проведены расчеты материальных и тепловых потоков на примере получения гинзенозидов из корня женьшеня.

Проведено масштабирование процесса сверхкритической экстракции, на примере получения гинзенозидов из корня женьшеня с помощью пакета программ ChemCad. На основе модели была предложена технологическая схема пилотной установки для проведения процесса сверхкритической экстракции с рекуперацией и рециклом диоксида углерода.

Практическая ценность диссертации состоит в следующем:

Проведен комплекс из 3- серий экспериментальных исследований по извлечению биологически активных веществ из растительного сырья с использованием сверхкритической экстракции. Полученные результаты позволяют утверждать, что применение сверхкритических технологий для извлечения биологически-активных веществ из растительного сырья, в частности аралозидов из аралии маньчжурской представляет практический интерес.

Доказана возможность повышения эффективности экстракции целевых компонентов за счет наложения внешнего поля ультразвуковых колебаний

Разработана аналитическая методика определения состава полученных экстрактов с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемной масс-спектрометрией. Проведено сравнение процессов сверхкритической и жидкостной экстракции. С помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемной масс-спектрометрией было установлено, что гинзенозиды в экстракте женьшеня и аралозиды в экстракте аралии, полученные в процессе сверхкритической экстракции, содержатся в большем количестве, чем в экстрактах, полученных в процессе жидкостной экстракции.

Проведены расчеты материальных и тепловых потоков для процесса сверхкритической экстракции биологически активных веществ с помощью программного пакета ChemCad, на примере извлечения гинзенозидов из корня женьшеня. Результаты были использованы для расчета технологической схемы и подбора аппаратурного оформления.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат диссертации в полном объеме соответствует содержанию диссертационной работы.

Публикации, отражающие основное содержание работы

Основное содержание диссертации с достаточной полнотой отражено в 10 печатных работах, из них 2 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

Замечания по работе

Основные положения работы достаточно аргументированы и вносят положительный вклад в теорию и практику реализации новой технологии. В то же время при анализе представленной работы возникли следующие замечания:

1. Во второй главе автору стоило представить более детальный и аргументированный материал, касающийся выбора объектов

сверхкритической экстракции, обоснования необходимости исследования образцов именно этих растений и приведения, в том числе характеристик полученного растительного сырья (какие части растений, структурно-морфологические свойства, физико-химические и т.д.), привести фото образцов.

2. При изложении материала и результатов проведенных экспериментов в главе 3 отсутствуют пояснения выбора значения ряда технологических параметров для различных исследуемых материалов. Так, например, эксперименты по сверхкритической экстракции аралозидов из аралии маньчжурской велись при расходе диоксида углерода 500 г/ч, а гинзенозидов из корня женьшеня и совокупности целевых компонентов из мультифитоалаптогена – 200г/ч. Чем обоснована разница расхода реагента? Для экспериментов с по сверхкритической экстракции гинзенозидов из корня женьшеня и целевых компонентов МФА указано начальное содержание этанола в смеси – 33%, для эксперимента с аралией маньчжурской – нет.

3. Не совсем понятно почему в случае сверхкритической экстракции аралозидов из аралией маньчжурской были проведены исследования влияния расхода экстрагента на выход биологически-активных веществ, а в случае двух остальных объектов экстракции исследования проводились при одном выбранном постоянном значении и чем объясняется выбор этого значения с точки зрения эффективности процесса.

4. Принимая во внимание, что одной из главных задач исследования была интенсификация процесса сверхкритической экстракции, автору следовало изучить процесс при более высоких значениях давления, особенно учитывая то, что эксперименты показали больший выход целевых продуктов при более высоких значениях технологических параметров.

5. В экспериментальных исследованиях использовался аппарат, который – по информации из диссертации – позволяет проводить процесс при давлении до 20 МПа. Следует привести обоснование, почему выбран экстрактор с таким относительно небольшим рабочим давлением, так как многие процессы сверхкритической экстракции проводятся под давлением до 1000 бар.

6. В главе 4 недостаточно развернуто описание моделирования массообменных процессов сверхкритической экстракции, которое ограничено основными балансовыми уравнениями. Автору следовало уделить этому больше внимания и привести соотношения, характеризующие особенности массо- и теплопереноса исследуемого процесса и биологически-активных веществ.

7. Было бы логичным при моделировании процесса сверхкритической экстракции рассмотреть также соотношения, учитывающие наложение

ультразвуковых колебаний, так как ранее в предыдущей части работы приведены результаты, демонстрирующие положительный эффект.

Соответствие диссертации предъявляемым требованиям

Работа соответствует паспорту специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий по своей теме, содержанию и методам исследования. **По направлению исследований:** «Теория подобия, моделирование и масштабирование химико-технологических процессов и аппаратов, машин и агрегатов»; «Способы, приемы, методология исследования химических, тепловых, массообменных и совмещенных процессов, совершенствование их аппаратного оформления»; «Развитие теории и практики создания процессов, аппаратов, технологий, обеспечивающих создание автоматизированных цифровых производств».

Заключение

Диссертационная работа Артемьева А.И. на тему «Сверхкритическая экстракция биологически активных веществ из аралии, женьшеня и мультифитоадаптогена» полностью соответствует пунктам «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Диссертация является законченной научно-квалифицированной работой, в которой подробно изложены тематика и методы исследований, содержит оригинальные и достоверные результаты.

Автор работы Артемьев Артем Ильич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Официальный оппонент

кандидат технических наук, заместитель начальника лаборатории заказного органического синтеза ФГБУ «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Никулина Елена Аркадьевна

Почтовый адрес: 107076, г. Москва, ул. Богородский вал, д.3

Телефон: +7(495)-963-72-95

E-mail: nikulina@irea.org.ru

*Подпись Никулиной Е.А.
Начальник отдела кадров 14.11.2022
Институт Курчатовский институт
ИРЭА*

Е.А. Никулина