В диссертационный совет 02.6.013.95
при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
«Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук»

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Киселя Алексея Владимировича
«НОВЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ БЛИЗКОКИПЯЩИХ СМЕСЕЙ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность темы исследования. Перфторциклоалканы находят широкое применение в качестве компонентов медицинских препаратов, в особенности кровезаменителей, инертных растворителей и газопереносящих сред. Синтез данных веществ характеризуется образованием целого спектра сопутствующих продуктов, часть из которых имеет собственную ценность, а часть является токсичными примесями. Используемые в настоящее время методы разделения смесей перфторциклоалканов не обеспечивают необходимую чистоту продукции, которая, для новых областей применения должна составлять не менее 99 % мас., и позволяют выделять лишь один компонент из реакционной смеси, что приводит к значительным потерям ценных веществ и образованию большого количества отходов. Таким образом, тема диссертационной работы Киселя А.В., безусловно, **актуальна** и исследования в данной области имеют большое значение для разработки новых высокоэффективных технологий разделения перфторированных циклоалканов.

Содержание работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 245 наименований, и списка публикаций автора по теме диссертационного исследования. Работа изложена на 140 страницах, содержит 42 рисунка и 52 таблицы.

Во введении отражена и обоснована актуальность работы, указаны ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора.

В первой главе проведен критический анализ современной литературы по теме исследования. Систематизированы промышленные методы получения перфторциклоалканов, которые основаны на фторировании их углеводородных прекурсоров. Описаны основные механизмы реакций фторирования циклоалканов и проблемы, возникающие при их практической реализации, одна из которых – образование многокомпонентной смеси, включающей перфторциклоалканы различного строения, непредельные и частично фторированные примеси, являющиеся токсичными. Проведен обзор используемых в промышленности методов очистки и разделения продуктов фторирования, который показал их низкую эффективность для выделения индивидуальных компонентов высокой степени чистоты и ориентацию на получение одного целевого продукта (перфтордекалина). Отдельный раздел данной главы посвящен анализу востребованности перфторированных циклоалканов в различных областях медицины и химической технологии.

Во второй главе представлены результаты выполненных автором экспериментальных исследований по идентификации и изучению свойств основных компонентов промышленной смеси перфторированных циклоалканов. Методами ЯМР, ГХМС и ИК-спектроскопии определена молекулярная структура основных компонентов, которые далее были идентифицированы как цис- и транс-изомеры перфтордекалина (ПФД), перфтор(бутилциклогексан) (БЦГ) и перфтор(метилбициклононан) (МБЦН). Проведено систематическое изучение физико-химических и термофизических свойств чистых компонентов и их смесей, включая давление паров, плотность, вязкость и показатели преломления. Исследованы фазовые равновесия жидкость-твердое в бинарных системах, установлены составы и температуры эвтектик.

В третьей главе представлено экспериментальное исследование методов разделения многокомпонентной смеси перфторциклоалканов, направленных на выделение индивидуальных компонентов. Продемонстрирована эффективность метода гетероазеотропной ректификации с ацетоном в качестве разделяющего агента для выделения МБЦН чистотой 99,8 % мас. Для выделения БЦГ чистотой 99,7% мас. предложено использование гетероазеотропной ректификации с водой. Впервые предложен эффективный метод разделения смеси геометрических изомеров ПФД, который основан на комбинировании ректификации и объемной кристаллизации и позволяет выделять цис- и транс-изомеры ПФД с чистотой 99,6% мас. и 99,8% мас., соответственно.

В четвертой главе представлена блок-схема комбинированного метода разделения промышленной смеси перфторциклоалканов, основанного на сочетании нескольких массообменных процессов: обычной ректификации, гетероазеотропной ректификации и кристаллизации. Представленный метод позволяет выделять из смеси индивидуальные компоненты с чистотой не менее 99,5% мас., обеспечивая при этом высокий выход продуктов.

Новизна полученных результатов и выводов:

1. Впервые разработан метод, позволяющий разделять смеси перфторированных циклоалканов на индивидуальные компоненты (ПФД, БЦГ, МБЦН) с чистотой не менее 99,5 % мас.;
2. Впервые разработан метод, позволяющий разделять смесь цис-ПФД и транс-ПФД на чистые компоненты (99,6 % и 99,8 % мас. соответственно);
3. Получены новые физико-химические данные по свойствам исследуемых перфторированных циклоалканов и их смесей.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается согласованием экспериментальных и расчётных данных, воспроизводимостью результатов экспериментов и применением комплекса высокоточных методов анализа.

Основное содержание диссертационной работы отражено в 7 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (Web of Science и Scopus) и входящих в перечень ВАК, а также в тезисах 5 докладов на отечественных и международных научных конференциях.

Исходя из анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Киселя А.В., можно заключить, что **поставленные задачи полностью решены, а цель исследования достигнута. Представленные в диссертации научные положения и сформулированные выводы обоснованы, поскольку базируются на обобщении результатов экспериментального исследования свойств компонентов и их смесей, а также процессов кристаллизации и ректификации, полученных с применением современных физико-химических методов анализа**. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Работа по своему содержанию соответствует паспорту научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

По диссертационной работе есть ряд вопросов и замечаний:

1. В разд. 2.2.1 на стр. 35 указано, что при исследовании зависимости P(T) эксперимент повторяли 3 раза для каждой точки. А проводились ли параллельные опыты при измерении плотности и показателя преломления? Если да, то в каком количестве?
2. Для бинарных систем БЦГ–цис-ПФД, БЦГ–транс-ПФД, транс-ПФД– цис-ПФД автором исследована зависимость плотности от состава и температуры смесей (табл. 2.17–2.19), а для системы БЦГ–МБЦН исследована зависимость плотности только от состава при постоянной температуре 20 °C (табл. 2.20). С чем это связано?
3. Как указано на стр. 47, при измерении температуры плавления смесей был использован спиртовой термометр с ценой деления 1 °C и с величиной стандартного отклонения ±1 °C. При этом значения температуры в табл. 2.12 приведены с точностью до десятых долей градуса, что является не-

корректным.

4. В разд. 3.2.1 на стр. 87 указано, что «добавление воды в разделяемую систему значительно интенсифицирует процесс разделения смеси цис-ПФД–БЦГ». При этом, как показано на рис. 3.8, максимальное значение коэффициента разделения указанной смеси в присутствии воды составляет всего 1,04. В чем тогда проявляется «значительная интенсификация»?
5. В главе 4 на рис. 4.1 представлена блок-схема технологии разделения продуктов фторирования нафталина. На схеме приведены составы всех потоков кроме состава потока исходной смеси. Автору следовало бы привести таблицу с материальным балансом, которая давала бы информацию о составе и количестве всех потоков, в том числе о расходах гетероазеотропных агентов (ацетона и воды), применяемых на разных стадиях разделения.

Представленные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы, выполненной на высоком уровне.

Заключение

Диссертационная работа Киселя Алексея Владимировича «Новые методы разделения близкокипящих смесей перфторированных циклоалканов» является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена задача разработки физико-химических основ нового метода разделения промышленных смесей перфторированных циклоалканов на индивидуальные компоненты, что имеет существенное значение для химико-фармацевтической промышленности России.

По объему, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в актуальной редакции) и пп. 2.1-2.5 Положения о

присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г. (в актуальной редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Автор диссертационной работы, Кисель А.В., достоин присуждения степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Официальный оппонент,
профессор кафедры химии и
технологии основного органического
синтеза РТУ МИРЭА,
доктор технических наук Анохина Елена Анатольевна

14 ноября 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»
119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78
Телефон: +7 (499) 600-80-80
E-mail: anohina@mirea.ru

Подпись Е.А. Анохиной заверяю.
Заместитель Первого проректора РТУ МИРЭА Ю.А. Ефимова

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Киселя Алексея Владимировича
«Новые методы разделения близкокипящих смесей перфторированных циклоалканов»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности
2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Фамилия, Имя, Отчество оппонента	Анохина Елена Анатольевна
Шифр и наименование специальности, по которой защищается диссертация	2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
Учёная степень и отрасль наук	Доктор технических наук, (05.17.04. Технология органических веществ)
Учёное звание	Доцент
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет»
Подразделение	Кафедра химии и технологии основного органического синтеза
Занимаемая должность	Профессор
Почтовый индекс, адрес	119454 г. Москва, просп. Вернадского, д. 78
Телефон	+7-964-795-30-15
Адрес электронной почты	anokhina.ea@mail.ru

Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):

1. Рудаков Д. Г. Экстрактивная ректификация смеси тетрагидрофуран-этилацетат-вода в схемах, включающих колонны с боковыми секциями и отборами / Д. Г. Рудаков, С. М. Харламов, П. С. Клаузнер [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2025. – Т. 20, № 2. – С. 95-106.
2. Рамочников Д. А. Оценка энергоэффективности применения сложных колонн с боковой секцией и боковым отбором в экстрактивной ректификации смеси винилбутиловый эфир - бутанол-1 с различными разделяющими агентами / Д. А. Рамочников, Е. А. Анохина, Н. Д. Конопкина, А. В. Тимошенко // Химия и технология органических веществ. – 2025. – Т. 33, № 1. – С. 30-42.
3. Анохина, Е. А. Сопоставительный анализ схем экстрактивной ректификации с различным фазовым состоянием бокового отбора из экстрактивной колонны / Е. А. Анохина Д. А. Рамочников, А. В. Тимошенко // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58, № 5. – С. 655-666.
4. Рамочников Д. А. Применение сложных колонн с боковой секцией и боковым отбором в экстрактивной ректификации смеси метилацетат-хлороформ различного состава / Д. А. Рамочников, Е. А. Анохина, А. В. Саунина, А. В. Тимошенко // Химическая технология. – 2024. – Т. 25, № 10. – С. 393-400.
5. Бурачук А. С. Зависимость эффективности применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол от состава питания / А. С. Бурачук, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Теоретические основы химической технологии. – 2023. – Т. 57, № 1. – С. 22-37.
6. Анохина Е. А. Влияние количества и уровня бокового отбора на расход экстрактивного агента в комплексах экстрактивной ректификации с частично связанными тепловыми

и материальными потоками / Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Теоретические основы химической технологии. – 2023. – Т. 57, № 2. – С. 177-187.
7. Рудаков Д. Г. Эффективность применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации смеси аллиловый спирт-аллилацетат в зависимости от состава питания. Часть 2. Применение тепловых насосов в комплексах колонн с частично связанными тепловыми и материальными потоками / Д. Г. Рудаков, П. С. Клаузнер, Д. А. Рамочников [и др.] // Химическая технология. – 2023. – Т. 24, № 3. – С. 110-120.
8. Клаузнер П. С. Оценка энергетической эффективности схем неадиабатической ректификации смеси ацетон-толуол-н-бутанол с использованием экстрактивного агента в первой колонне / П. С. Клаузнер, Д. Г. Рудаков, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Тонкие химические технологии. – 2023. – Т. 18, № 1. – С. 7-20.
9. Клаузнер П. С. Применение схем неадиабатической экстрактивной ректификации с предварительным отделением азеотропообразующих компонентов для разделения смеси ацетон-толуол-н-бутанол / П. С. Клаузнер, Д. Г. Рудаков, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Тонкие химические технологии. – 2023. – Т. 18, № 2. – С. 83-97.
10. Бурачук А. С. Исследование динамических режимов работы схем экстрактивной ректификации смеси бензол–циклогексан–толуол / А. С. Бурачук, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т. 56, № 1. – С. 34-47.
11. Клаузнер П. С. Закономерности применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации / П. С. Клаузнер, Д. Г. Рудаков, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т. 56, № 3. – С. 313-325.
12. Рудаков Д. Г. Неадиабатические схемы экстрактивной ректификации смеси ацетон–хлороформ–н-бутанол / Д. Г. Рудаков, П. С. Клаузнер, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т. 56, № 5. – С. 607-614
13. Рудаков Д. Г. Эффективность применения тепловых насосов в экстрактивной ректификации смеси аллиловый спирт-аллилацетат в зависимости от состава питания. Часть 1. Применение тепловых насосов в схемах из двухотборных колонн / Д. Г. Рудаков, П. С. Клаузнер, Д. А. Рамочников [и др.] // Химическая технология. – 2022. – Т. 23, № 6. – С. 280-288.
14. Бурачук А. С. Исследование динамических режимов работы схем экстрактивной ректификации изопропанола-сырца / А. С. Бурачук, Е. А. Анохина, А. В. Тимошенко // Химия и технология органических веществ. – 2022 – Т. 23, № 6. – С. 36-52.

Официальный оппонент Е.А. Анохина

17.10.2025 г.

Подпись Е.А. Анохиной заверяю

Проректор по учебной работе РТУ МИРЭА А.В. Тимошенко