В диссертационный совет 02.6.013.95
при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте 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»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность диссертационной работы.

Разработка новых методов разделения близкокипящих смесей перфторированных циклоалканов актуальна из-за необходимости оптимизации промышленного процесса получения целевых продуктов. Описанные в литературе методы предполагают выделение из смеси только одного из компонентов, остальные близкокипящие перфторированные циклоалканы рассматриваются в качестве примесей и удаляются из системы вместе с частью целевого компонента в качестве отходов.

Актуальность исследования связана с тем, что перфторированные циклоалканы находят всё большее применение в качестве компонентов медицинских препаратов, инертных растворителей и сред для газопереноса. Жёсткие требования к чистоте полученных соединений обуславливают необходимость разработки новых методов. Существующие методы разделения данных веществ, такие как ректификация и кристаллизация, характеризуются низкой эффективностью, образованием большого количества отходов и позволяют выделять лишь один целевой компонент, что приводит к значительным потерям ценных продуктов и необходимости утилизации остальных фракций. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы Киселя А.В., направленной на разработку теоретических основ нового метода, позволяющего разделять промышленную смесь перфторциклоалканов на отдельные компоненты чистотой не менее 99,5 % мас., не вызывает сомнений.

Содержание работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка обозначений, списка литературы и списка работ, опубликованных по теме диссертации. Работа изложена на 140 страницах, содержит 42 рисунка и 52 таблицы. Список

использованной литературы включает 245 наименований.

Во введении четко обоснована актуальность работы, поставлены цель и необходимые для ее достижения задачи, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе представлен литературный обзор источников по теме диссертации. Рассмотрены промышленные методы синтеза перфторциклоалканов, основанные на фторировании их углеводородных прекурсоров, которые сопровождаются образованием сложных смесей близкокипящих изомеров и примесей. Проанализированы существующие методы очистки, показана их низкая эффективность для выделения индивидуальных перфторциклоалканов и направленность на выделение лишь одного целевого компонента. Подробно описаны многочисленные и значимые области применения этих веществ в медицине и химической технологии. На основании анализа сделан вывод о необходимости разработки нового ресурсосберегающего метода, позволяющего выделять из промышленной смеси все основные компоненты с высокой чистотой.

Во второй главе из промышленной смеси продуктов фторирования нафталина были выделены основные перфторциклоалканы, которые были далее идентифицированы методами ЯМР, ГХМС и ИК-спектроскопии как цис- и транс-изомеры перфтордекалина (ПФД), перфтор(бутилциклогексан) (БЦГ) и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) (МБЦН). Исследованы их физико-химические и термофизические свойства. Исследованы физико-химические свойства их бинарных и тройных систем, выявлены эвтектики, накладывающие термодинамические ограничения на кристаллизационное разделение. Полученный массив экспериментальных данных обладает высокой ценностью ввиду невозможности теоретического прогнозирования их свойств методом функционала плотности.

В третьей главе проведено экспериментальное исследование методов разделения промышленной смеси перфторированных циклоалканов на индивидуальные компоненты. Показано, что для выделения МБЦН высокой чистоты эффективна гетероазеотропная ректификация с ацетоном в качестве разделяющего агента. Разделение близкокипящей системы цис-ПФД – БЦГ удалось интенсифицировать с помощью гетероазеотропной ректификации с водой. В качестве финишной очистки цис-ПФД от БЦГ, а также для разделения изомеров цис-/транс-ПФД предложен метод многостадийной объемной кристаллизации. Таким образом, комбинирование гетероазеотропной ректификации и кристаллизации позволяет получать все основные целевые продукты чистотой более 99,5 % мас.

В четвертой главе представлен новый ресурсосберегающий метод разделения промышленной смеси продуктов фторирования нафталина, интегрирующий

последовательность процессов гетероазеотропной ректификации и кристаллизации. Данный метод позволяет выделять из исходной смеси все основные целевые компоненты — цис-ПФД, транс-ПФД, БЦГ и МБЦН — чистотой не менее 99,5% мас. Реализация метода на типовом оборудовании подтвердила его эффективность, и значительное увеличение выхода продуктов по сравнению с известными аналогами.

Новизна полученных результатов и выводов заключается в физико-химических основах нового метода разделения промышленной смеси продуктов фторирования нафталина, который впервые позволяет разделять указанную смесь на отдельные компоненты и получать цис-ПФД, транс-ПФД, БЦГ и МБЦН чистотой не менее 99,5% мас.

Достоверность полученных результатов и выводов обоснована применением комплекса высокоточных аналитических методов, воспроизводимостью результатов экспериментов и соблюдением материальных балансов.

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, и 5 тезисах докладов отечественных и международных научных конференций. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Киселя А.В. можно заключить, что Алексей Владимирович полностью **выполнил поставленные задачи и достиг цели исследования**. **Представленные в диссертации научные положения и сформулированные выводы являются обоснованными**. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Работа по своему содержанию соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

В ходе ознакомления с диссертацией и авторефератом возникли следующие вопросы, замечания и рекомендации:

1. Каким образом получали результаты динамической вязкости для МБЦН, БЦГ, цис-ПФД и транс-ПФД?
2. Есть ли предположения, с чем связано расположение экспериментальных линий ликвидуса для систем транс-ПФД – цис-ПФД и цис-ПФД – БЦГ, которые лежат соответственно выше и ниже, чем рассчитанные по уравнению линии ликвидуса для идеальных систем?
3. Поясните, каким образом проводили расчёт теоретических ступеней (тарелок) разделения в полупромышленной ректификационной колонне, а также подсчёт флегмового числа?
4. В текстах автореферата и диссертации встречаются обозначения масс. % и мол. дол. Возможно единообразие внесло бы большую ясность в понимании информации, но это

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

замечание носит только рекомендательный характер.

5. Почему в качестве минимальной для всех образцов температуры (кроме транс-ПФД (25 °С)) была взята температура 15°С?

6. Для приготовления образцов бинарных и тройных смесей во всех экспериментах использовали компаратор массы AND MC-1000 с величиной стандартного отклонения $u(m)$ = 0,0005 г. При этом в таблицах в качестве стандартного отклонения встречается значение для мольной доли 0,0001. Поясните, пожалуйста, чем обусловлено значение последней?

7. Учитывались ли флуктуации атмосферного давления при проведении гетероазеотропной дистилляции?

8. В тексте автореферата и диссертационной работе присутствует ряд опечаток, что не повлияло на общее положительное впечатление от работы.

Заключение

Диссертационная работа Киселя Алексея Владимировича «Новые методы разделения близкокипящих смесей перфторированных циклоалканов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение задачи, имеющей значение для развития химической технологии и материаловедения.

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 диссертации, Кисель А.В., заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.**

Официальный оппонент 11.11.2025 М.А. Тойкка

Тойкка Мария Александровна

Доктор химических наук (1.4.4 – Физическая химия), доцент кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПБГУ). 198504, г. Санкт-Петербург, Петергоф Университетский проспект, д. 26, Институт химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», тел/факс: +7 (812) 428-94-02; e-mail: m.toikka@spbu.ru

Подпись М.А. Тойкка заверяю

Текст документа
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
http://spbu.ru/science/expert.html

И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова

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	Тойкка Мария Александровна
Шифр и наименование специальности, по которой защищается диссертация	2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
Учёная степень и отрасль наук	Доктор химических наук, (1.4.4. Физическая химия)
Учёное звание	
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Подразделение	Институт химии, Кафедра химической термодинамики и кинетики
Занимаемая должность	Доцент
Почтовый индекс, адрес	198504, г. Санкт-Петербург, Университетский просп., д. 26
Телефон	+7-812-428-94-02
Адрес электронной почты	m.toikka@spbu.ru

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

1. Smirnov A. Efficiency of Glycerol Extraction from Biodiesel in Its Production Process by Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride / A. A. Smirnov, P. Kuzmenko, A. A. Samarov, M. Toikka // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2025. – Vol. 70, No. 1. – P. 512-517.
2. Golikova A. Excess Enthalpies Analysis of Biofuel Components: Sunflower Oil–Alcohols Systems / A. Golikova, A. Shasherina, Yu. Anufrikov [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Vol. 25, No. 6. – P. 3244. – DOI 10.3390/ijms25063244.
3. Golikova A. New Experimental Results and Comparative Analysis of the Efficiency of Separation of Propyl Propionate and Propyl Formate from Propanol Using Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride / A. Golikova, A. Smirnov, A. Toikka [et al.] // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2024. – Vol. 69, No. 4. – P. 1699-1708.
4. Smirnov, A. Effect of Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride as Extractants on the Separation of the 1-Butanol–1-Butyl Formate System: Experimental Study and Comparative Analysis / A. Smirnov, M. Toikka // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2024. – Vol. 69, No. 5. – P. 1917-1927.
5. Toikka, A. Some Remarks on the Boundary of Thermodynamic Stability / A. Toikka, G. Misikov, M. Toikka // Entropy. – 2023. – Vol. 25, No. 7. – P. 969.
6. Smirnov A. Study of the Liquid–Liquid Equilibrium and Extraction Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride for the Separation of the Ethanol–Ethyl Formate

System for Potential Use in Biofuel Production / A. Smirnov, A. Golikova, A. Toikka [et al.] // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62, No. 1. – P. 586-597.
7. Смирнов, А. А. Эффективность разделения смесей спирт - сложный эфир с помощью глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина / А. А. Смирнов, А. Д. Голикова, М. А. Тойкка // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14, № 1. – С. 218-222.
8. Misikov G. Phase equilibria liquid-liquid for ternary systems n-amyl alcohol – water – (acetic acid, n-amyl acetate), n-amyl acetate – water – acetic acid at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K / G. Misikov, M. Toikka, A. Samarov, A. Toikka // Fluid Phase Equilibria. – 2022. – Vol. 552. – P. 113265.
9. Toikka M. Phase behavior of the oleic acid – methanol – methyl oleate – water mixture as a promising model system for biodiesel production: Brief data review and new results at 303.15 K and atmospheric pressure / M. Toikka, P. Kuzmenko, A. Samarov, M. Trofimova // Fuel. – 2022. – Vol. 319. – P. 123730.
10. Samarov A. Liquid–Liquid Equilibrium of Alcohol–Ester Systems with Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Alkanediols (Ethylene Glycol or Propylene Glycol).
11. Physico-chemical study of systems involving ethanol, promising for use as a biofuel / A. Senina, V. Margin, A. Golikova [et al.] // Fuel. – 2021. – Vol. 284. – P. 119099.
12. Toikka, M. Liquid-liquid equilibria, solubility and critical states in the system propionic acid – 1-propanol – n-propyl propionate – water at 303.15 K / M. Toikka, K. Podryadova, A. Kudryashova // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2021. – Vol. 152. – P. 106265.
13. Trofimova M. Solubility in the system acetic acid – n-amyl alcohol – n-amyl acetate – Water at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K and atmospheric pressure / M. Trofimova, G. Misikov, A. Samarov [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2021. – Vol. 161. – P. 106515.
14. Самаров, А. А. Фазовые равновесия в системах спирт–эфир с глубокими эвтектическими растворителями на основе хлорида холина при 293.15 и 313.15 K / А. А. Самаров, М. А. Тойкка, А. М. Тойкка // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55, № 2. – С. 224-234.
15. Toikka, M. Liquid-liquid equilibrium, solubility, and critical states in an acetic acid-n-butyl alcohol-n-butyl acetate-water system at 328.15 k and 101.3 kpa: Topology of phase diagrams and nrtl modeling / M. Toikka, A. Smirnov, A. Samarov // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2021. – Vol. 66, No. 3. – P. 1466-1474.

Официальный оппонент М.А. Тойкка

20.10.2025

Подпись М.А. Тойкка заверяю

И.о. начальника отдела кадров № 3 И.И. Константинова

20.10.2025