«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научной
работе и инновациям
ФГБОУ ВО «КНИТУ», д.т.н.
Гильмутдинов И. М.
«__» ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 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

Диссертационная работа Киселя А.В. посвящена разработке физико-химических основ нового метода разделения промышленной смеси перфторированных циклоалканов, позволяющего разделять смесь на отдельные компоненты чистотой не менее 99,5 % мас. В ходе выполнения работы получен большой объем спектральных, теплофизических и физико-химических данных для индивидуальных компонентов системы и их смесей. Предложена последовательность операций разделения смеси на отдельные компоненты, отдельные этапы последовательности реализованы на типовом оборудовании.

Актуальность темы исследования

В настоящее время отмечается значительны рост востребованности перфторциклоалканов в медицине и химической технологии благодаря их уникальным свойствам — инертности, способности растворять и переносить газы, гидро- и липофобности. Существующие методы разделения промышленных смесей этих веществ неэффективны, так как позволяют выделять лишь один компонент с низким выходом и недостаточной чистотой. Кроме того, разработка новых методов затруднена из-за отсутствия в литературе надёжных физико-химических данных для данных соединений и их смесей. Исходя из вышеизложенного, **актуальность** диссертационной работы Киселя А.В. становится очевидной.

Основное содержание работы

Диссертация изложена на 140 страницах, состоит из введения, четырех глав, заключения. Работа содержит 42 рисунка и 52 таблицы. Списка литературы содержит 245 наименований.

Введение отражает актуальность диссертационной работы. Продемонстрированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, представлены выносимые на защиту положения.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме исследования. Описаны методs получения перфторциклоалканов. Показано, что промышленное фторирование углеводородных прекурсоров приводит к образованию сложных многокомпонентных смесей близкокипящих изомеров. Существующие методы разделения не позволяют эффективно выделять все целевые компоненты с требуемой чистотой и направлены на извлечение только одного продукта. Отмечена нехватка экспериментальных данных по физико-химическим свойствам перфторциклоалканов и их смесей, что затрудняет разработку новых технологий разделения. Обзор областей применения подтвердил растущую потребность в высокочистых перфторциклоалканов для медицины и химической технологии.

Вторая глава посвящена идентификации и исследованию физико-химических свойств основных перфторциклоалканов содержащихся в промышленной смеси продуктов фторирования нафталина. Представлены ЯМР, ГХМС и ИКФС-спектры перфтор(бутилциклогексана) (БЦГ), перфтор(метилбициклононана) (МБЦН) и цис и транс- изомеров перфтордекалина (ПФД), Определены давления насыщенных паров, плотность, вязкость, показатели преломления индивидуальных веществ и их бинарных и тройных смесей в широком температурном диапазоне. Изучены фазовые переходы жидкость-твердое и выявлены характеристики эвтектик бинарных систем.

Третья глава содержит экспериментальное исследование выделения ПФД, БЦГ и МБЦН из промышленной смеси продуктов фторирования нафталина. Продемонстрировано, что ректификация позволяет выделить МБЦН, но имеет термодинамическое ограничение при достижении концентрации 97,5 % мас., которое преодолевается использованием ацетона в качестве гетероазеотропообразующего агента.

Для системы БЦГ-ПФД доказана эффективность гетероазеотропной ректификации с водой, позволяющей получать целевые компоненты чистотой 99,5 % мас., в то время как кристаллизационное разделение этой системы эффективно только как финальная стадия очистки ПФД от БЦГ. Впервые предложен и реализован метод разделения изомеров цис-транс-ПФД комбинированием объемной кристаллизации и ректификации с получением продуктов чистотой 99,6-99,8 % мас.

Четвертая глава представляет собой описание разработанного метода разделения промышленной смеси перфторциклоалканов. Предложенный метод основан на комбинировании методов гетероазеотропной ректификации и объемной кристаллизации. Отдельные этапы метода реализованы на типовом оборудовании. Продемонстрирована эффективность метода для разделения смеси на отдельные компоненты и получения МБЦН, БЦГ, цис-ПФД и транс-ПФД чистотой более 99,5 % мас. с высоким выходом продуктов.

Научная новизна работы заключается в разработке нового комбинированного метода разделения промышленной смеси перфторированных циклоалканов, впервые позволяющего выделять все целевые компоненты с высокой чистотой, включая ранее не разделяемые цис- и транс- изомеры перфтордекалина, с использованием эффективных разделяющих агентов, а также в получении массива новых экспериментальных данных о свойствах исследуемых веществ и их смесей.

Теоретическая значимость работы:

1 Исследовано влияние ряда разделяющих агентов на фазовое равновесие жидкость-пар смесей перфторированных циклоалканов. Найдены эффективные гетероазеотропообразующие агенты (вода, ацетон), позволяющие интенсифицировать ректификационное разделение исследуемых систем;

2 Изучены диаграммы жидкость-твердое тело бинарных систем цис-ПФД – транс-ПФД, цис-ПФД – БЦГ и транс-ПФД – БЦГ. Установлены температуры и состав эвтектик накладывающих термодинамические ограничения на кристаллизационное разделение. Предложен способ обхода данных ограничений;

3 Получен комплекс новых экспериментальных данных о физико-химических свойствах (давление паров, плотность, вязкость, показатели преломления,

фазовые переходы) для индивидуальных перфторированных циклоалканов и их смесей.

Практическая значимость работы:

Новый метод разделения, позволяющий разделять промышленные смеси близкокипящих перфторированных циклоалканов на отдельные компоненты и получать перфтордекалин перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) и перфтор(бутилциклогексан) чистотой более 99,5 % мас. а также разделять перфтордекалин на отдельные цис- и транс-изомеры. Предложенный метод позволяет значительно увеличить выход продуктов, что было продемонстрировано на типовом оборудовании.

Таким образом, **подтверждается значимость полученных автором диссертации результатов для науки и практики в области химической технологии**.

Рекомендации по практическому использованию результатов исследования

Результаты, полученные в диссертационной работе, имеют высокий потенциал для внедрения в технологических цепочках получения перфторированных циклоалканов. Полученные физико-химические данные могут быть использованы для проектирования и оптимизации разделительного оборудования.

По диссертационной работе есть следующие замечания и вопросы:

1. В работе предлагается использовать метод азеотропной ректификации, при этом этот выбор не обсуждается, например в сравнении с экстрактивной ректификацией, которая так же может эффективно решать подобные задачи.
2. Давления насыщенных паров перфторциклоалканов (ПФЦА) были определены при давления ниже атмосферного. Почему? Температуры кипения не высокие, 140-150 градусов. Поэтому можно было бы расширить интервал давления, тем более что процесс ректификации исследуется при атмосферном давлении.
3. Интервалы температур, в которых определены свойства ПФЦА ограничены 60С. С чем это связано, если температура в кубе колонны при атмосферном давлении оказывается существенно выше? Например, это очень существенно для вязкости, так как ее значение сильно меняется с температурой.
4. Увеличение коэффициента относительной летучести при использовании воды в

качестве гетероазеотропообразователя при разделении системы цис-ПФД – БЦГ составляет всего несколько процентов (ри.3.8), что так же подтверждается данными из таблицы 3.8 по составам гетероазеотропа. Поэтому утверждать, что при добавлении воды происходит «существенная интенсификация процесса» разделения смеси не корректно.

5. Результаты проведенных исследований носят эмпирический характер, что затрудняет их использование в алгоритмах проектирования, масштабирования и оптимизации предлагаемых методов разделения смесей перфторированных циклоалканов. Поэтому в результатах работы хотелось бы видеть модели для расчета условий равновесия пар-жидкость, которые лежат в основе методов расчета процесса ректификации.
6. Есть вопросы к используемой автором терминологии, например под интенсификацией процесса обычно понимают воздействие на его кинетику. Добавление же третьего компонента в систему меняет условие фазового равновесия, т.е. термодинамику системы. В русскоязычной литературе при сравнении летучестей компонентов обычно используют термины не высоколетучий, а легколетучий, и не низколетучий, а труднолетучий. Первые являются буквальным переводом с английского языка.

Приведенные замечания не снижают научной ценности и практической значимости рассматриваемой диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы.

Общее заключение

Рассмотренная диссертация Киселя А. В. «Новые методы разделения близкокипящих смесей перфторированных циклоалканов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится новое научное решение задачи разработки физико-химических основ нового метода разделения промышленной смеси близкокипящих перфторциклоалканов, позволяющего выделить из смеси отдельные компоненты чистотой не менее 99 % мас. и увеличить выход продукта. Результаты исследования могут быть использованы для развития химической технологии.

Таким образом, диссертация Киселя Алексея Владимировича «Новые методы разделения близкокипящих смесей перфторированных циклоалканов» 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. По тематике, предмету и методам исследования **диссертация соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, а ее автор, Кисель А.В., заслуживает присуждения степени кандидата химических наук.**

Отзыв подготовлен кандидатом технических наук, доцентом, старшим научным сотрудником Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Анашкиным Иваном Петровичем.

Отзыв был заслушан, обсужден и одобрен на заседании кафедры «Процессы и аппараты химической технологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (протокол №3 от 11.11.2025).

Доцент кафедры «Процессы и аппараты химической технологии»
к.т.н., доцент
Анашкин Иван Петрович
т. +7(843)231-40-46
AnashkinIP@corp.knrtu.ru

Подпись Анашкина И.П.
удостоверяю.
Начальник управления организационного и кадрового развития ФГБОУ ВО «КНИТУ»
И.Ш. Харисов
«14» 11 2025 г.

Подпись И.П. Анашкина заверяю:
Ученый секретарь
Ученого совета ФГБОУ ВО «КНИТУ» И.А. Загидуллина

Сведения о ведущей организации:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Почтовый адрес: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 68;
e-mail: http://www.kstu.ru; office@kstu.ru; Контактные телефоны: +7(843)231-42-16

Сведения о ведущей организации
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

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Сокращенное название организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68
Веб-сайт	www.kstu.ru
Телефон	+7 (843) 231-42-16
Факс	+7 (843) 238-56-94
Адрес электронной почты	office@kstu.ru

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Клинов, А. В. Влияние глубоко эвтектических растворителей с глицерином на относительную летучесть компонентов смеси этанол-вода / А. В. Клинов, А. Р. Хайруллина, А. Ф. Габидуллин // Вестник Технологического университета. – 2025. – Т. 28, № 6. – С. 81-85.
2. Клинов, А. В. Использование глубоко эвтектического растворителя при разделении смеси изопропанол-вода методом экстрактивной ректификации / А. В. Клинов, А. Р. Хайруллина, А. Ф. Габидуллин // Научно-технический вестник Поволжья. – 2025. – № 5. – С. 41-44.
3. Малыгин, А.В. Влияние экстрактивных агентов на плотность и вязкость жидкой фазы при ректификации смеси изопропанол-вода / А. В. Малыгин, А. В. Клинов, А. Р. Хайруллина, А. Р. Сафина // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 1. – С. 30-35.
4. Клинов, А. В. Влияние глубоко эвтектического растворителя глюкоза-лимонная кислота на парожидкостное равновесие водного раствора этанола / А. В. Клинов, А. Р. Хайруллина // Тонкие химические технологии. – 2024. – Т. 19, № 1. – С. 17-27.

5. Anashkin, I. P. Force Field for Calculation of the Vapor-Liquid Phase Equilibrium of trans-Decalin / I. P. Anashkin, A. V. Klinov // ChemEngineering. – 2024. – Vol. 8, No. 1. – P. 6.
6. Клинов, А. В. Моделирование условий парожидкостного равновесия бинарной и трехкомпонентной смеси этилацетат - этанол - вода в присутствии АЭБК методом UNIFAC / А. В. Клинов, А. Р. Хайруллина, А. В. Малыгин // Математические методы в технологиях и технике. – 2024. – № 8. – С. 36-39.
7. Анашкин, И. П. Молекулярное моделирование парожидкостного равновесия смеси трансдекалин - CO2 / И. П. Анашкин, А. В. Клинов // Математические методы в технологиях и технике. – 2024. – № 11. – С. 98-101.
8. Клинов, А. В. Моделирование условий парожидкостного равновесия бинарной и трехкомпонентной смеси этилацетат - этанол - вода в присутствии АЭБК методом UNIFAC / А. В. Клинов, А. Р. Хайруллина, А. В. Малыгин // Математические методы в технологиях и технике. – 2024. – № 8. – С. 36-39.
9. Klinov A. V. Extractive Distillation of an Ethyl Acetate–Ethanol–Water Azeotropic Mixture in the Presence of Boric Acid Amino Ester / A. V. Klinov, A. R. Khairullina, A. V. Malygin, I. M. Davletbaeva // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 57, No: 6. – P. 1328-1337.
10. Клинов, А. В. Экстрактивная ректификация смеси этанол-вода с использованием этиленгликоля / А. В. Клинов, А. Р. Фазлыев, А. Р. Хайруллина [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 1. – С. 44-47.
11. Клинов, А. В. Экстрактивная ректификация смеси этанол-вода с использованием глубоко эвтектического растворителя / А. В. Клинов, А. Р. Хайруллина, Л. Р. Минибаева // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 10. – С. 146-150.
12. Алексеев, К.А. Экстрактивная ректификация смеси изопропанол-вода с использованием этиленгликоля / К. А. Алексеев, С. М. Кириченко, А. Р. Фазлыев [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 9. – С. 66-70.
13. Davletbaeva I. M. Vapor–Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Azeotropic Solutions Acetonitrile-Ethanol-Water with the Addition of Amino Esters of Boric Acid / I. M. Davletbaeva, A. V. Klinov, A. R. Khairullina [et al.] // Processes. – 2022. – Vol. 10, No. 10. – P. 2125.

Проректор
по научной работе и инновациям И.М. Гильмутдинов

«20» 10 2025 г.