Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук

(ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Кисель Алексей Владимирович

НОВЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ БЛИЗКОКИПЯЩИХ СМЕСЕЙ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в лаборатории теоретических основ химической технологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Научные руководители: **Вошкин Андрей Алексеевич,** доктор технических наук, член-корреспондент РАН

Лупачев Егор Владимирович, кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Тойкка Мария Александровна,** доктор химических наук, доцент кафедры химической термодинамики и кинетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Анохина Елена Анатольевна, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза кинетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита состоится «04» декабря 2025 года в 16:00 на заседании диссертационного совета 02.6.013.95 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31. Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан «28» октября 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук И.В. Зиновьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В последние десятилетия перфторированные циклоалканы находят все большее применение в качестве компонентов медицинских препаратов, инертных растворителей и сред для газопереноса. Причиной этому являются уникальные свойства этих веществ, такие как инертность и способность к растворению и переносу газов, а также гидро- и липофобность. В связи с ростом спроса и расширением областей применения перфторированных циклоалканов становится актуальным поиск новых методов синтеза и очистки данных веществ. Следует отметить, что количество работ в области технологии разделения перфторциклоалканов значительно меньше количества исследований, посвященных их синтезу и применению.

В промышленности наиболее широко используются перфторциклоалканы с общим числом атомов углерода, равным 10 (C_{10}). Данные вещества в основном получают фторированием их углеводородных прекурсоров, таких как нафталин, тетралин, декалин, бутилбензол, бутилциклогексан и диэтилциклогексан. Процессы промышленного фторирования характеризуются частичной деструкцией углеродной цепи и образованием большого количества непредельных и частично фторированных веществ, которые являются токсичными. Обработка полученного сырца различными методами позволяет удалять из него большую часть токсичных примесей, снижая их содержание до допустимого ($1 \cdot 10^{-5}$ мол. д.) для использования полученных фракций в медицинских целях. Полученные после очистки фракции представляют собой смеси близкокипящих перфторциклоалканов C_{10}, содержащие в основном перфтордекалин, перфтор(бутилциклогексан), перфтор(диэтилциклогексан) и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан). Соотношение компонентов зависит от метода фторирования и исходного сырья.

Указанные перфторциклоалканы нашли широкое применение в различных областях медицины и химической технологии. Перфтордекалин востребован в качестве компонента кровезаменителей и систем переноса кислорода, а также в качестве инертного растворителя и других областях медицины и химической технологии. Здесь следует отметить, что в настоящее время чистота промышленно выпускаемого перфтордекалина по ТУ 95-1233-92 составляет 93 % мас., однако в связи с возросшими требованиями к качеству, обусловленными применением в медицине и аналитике, существует необходимость получать данное вещество чистотой 99 % мас. Перфтор(бутилциклогексан) используется в качестве мономера для производства лиофобных полимерных пленок и оптических элементов, и др. Перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) является компонентом кровезаменителей и наноэмульсий для маркировки и визуализации клеток при магнитно-резонансной и оптической томографии.

Описанное в литературе ректификационное разделение смесей близкокипящих перфторциклоалканов позволяет повысить концентрацию перфтордекалина с 94,6 до 96,5 % мас. при выходе 10 %. Таким образом, данный метод не позволяет достигать требуемой чистоты перфтордекалина и обладает низким выходом. В литературе также предложено использование кристаллизационного разделения компонентов смеси. Данный метод позволяет концентрировать перфтордекалин с 93,2 до 99 % мас. при выходе ~50 % от исходного, однако трубномасштабируем и требует многостадийности. Кроме того, была предложена последовательность операций синтеза в жестких условиях перфтордекалина и его последующей многостадийной очистки, включающей промывку щелочью, водой, перекристаллизацию, адсорбцию и ректификацию с получением продукта, чистотой 99,9993 % мас.. Однако, в данном случае не был указан выход полученного продукта, а также параметры процессов разделения.

В литературе также предложена последовательность операций синтеза в жестких условиях перфтор(бутилциклогексана) и его последующей многостадийной очистки, включающей промывку щелочью, водой, перекристаллизацию, адсорбцию и ректификацию с получением продукта, чистотой 99,999 % мас. В данном случае также отсутствует информация о выходе продукта и параметрах процессов разделения.

Таким образом, описанные в литературе методы предполагают выделение из реакционной смеси только одного из компонентов. Остальные близкокипящие перфторированные циклоалканы в данных методах, рассматриваются в качестве примесей и удаляются из системы вместе с частью целевого компонента в качестве отходов, которые требуют специальной утилизации.

Ввиду этого, представляется актуальной разработка нового ресурсосберегающего метода разделения промышленных смесей близкокипящих перфторциклоалканов, который позволит выделять из смеси все основные компоненты с высокой чистотой и выходом, а также снизить количество отходов. В данной работе исследования проводились на примере смеси перфторциклоалканов C_{10}: перфтордекалина, перфтор(бутилциклогексана) и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта Российского научного фонда № 22-29-00791.

Цель работы

Разработать физико-химические основы нового метода разделения промышленной смеси близкокипящих перфторциклоалканов, позволяющего выделить из смеси отдельные компоненты чистотой не менее 99 % мас. и увеличить выход продукта.

Задачи исследования:

1. Разработать теоретические основы новой технологии разделения промышленной смеси близкокипящих перфторциклоалканов. Реализовать последовательность процессов разделения на типовом оборудовании;
2. Разработать физико-химические основы процессов выделения из смеси компонентов чистотой не менее 99 % мас;
3. Получить в чистом виде и идентифицировать основные перфторированные компоненты смеси продуктов реакции фторирования нафталина;
4. Исследовать физико-химические, термофизические и спектральные свойства компонентов смеси и их систем, а также их зависимости от различных параметров.

Объекты исследования

Объектом исследования в настоящей работе является процесс разделения промышленной смеси близкокипящих перфторированных циклоалканов C_{10} получаемых при фторировании нафталина.

Научная новизна работы

Разработаны физико-химические основы нового метода разделения, позволяющего выделять из промышленных смесей продуктов фторирования нафталина близкокипящие перфторированные циклоалканы в товарном виде. Данный метод впервые позволяет разделять смесь на отдельные компоненты и получать цис-перфтордекалин, транс-перфтордекалин, перфтор(бутилциклогексан) и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) чистотой 99,6 %, 99,8 %, 99,7 % и 99,8 % мас. соответственно. Получены новые физико-химические, термофизические и спектральные данные о цис- и транс изомерах перфтордекалина, перфтор(бутилциклогексане) и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонане) и их смесях. Последние имеют особую актуальность ввиду ограничений на теоретические исследования свойств фторированных соединений, накладываемых невозможностью применения теории функционала плотности.

Теоретическая значимость работы:

1. Исследовано влияние ряда разделяющих гетероазеотропообразующих агентов на фазовое равновесие жидкость–пар смесей цис-перфтордекалина, транс-перфтордекалина, перфтор(бутилциклогексана) и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана). Найдены эффективные гетероазеотропообразующие агенты, которые позволяют значительно интенсифицировать ректификационное разделение исследуемых систем;

2. Исследовано фазовое равновесие жидкость – твердое систем цис-перфтордекалин – транс-перфтордекалин, цис-перфтордекалин – перфтор(бутилциклогексан), и транс-перфтордекалин – перфтор(бутилциклогексан). Показано, что данные системы характеризуются

наличием эвтектик, которые накладывают термодинамическое ограничение на разделение кристаллизацией. Сочетанием метода кристаллизации и ректификации предложен способ обхода данных ограничений;

3. Получены новые физико-химические, термофизические и спектральные данные для перфторированных близкокипящих компонентов смеси продуктов фторирования нафталина. Полученные данные имеют особую актуальность ввиду ограничений на теоретическое исследования свойств фторированных соединений, накладываемых невозможностью применения теории функционала плотности.

Практическая значимость работы

Предложен и реализован на типовом оборудовании новый метод разделения промышленной смеси близкокипящих перфторированных циклоалканов ряда C_{10} на примере промышленной смеси продуктов фторирования нафталина, позволяющий значительно увеличить выход продукта и получать перфтордекалин перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) и перфтор(бутилциклогексан) чистотой 99,5 %, 99,8 % и 99,7 % мас. соответственно, а также для специфических целей разделять цис-перфтордекалин и транс-перфтордекалин, получая фракции чистотой 99,6 % и 99,8 % мас. соответственно.

Методология и методы исследования

Методологической основой работы стали экспериментальные исследования фазовых равновесий близкокипящих перфторированных циклоалканов, а также их кристаллизационного и ректификационного разделения и методов интенсификации последнего. Для определения качественного и количественного состава смесей использовали методы рефрактометрии, денсиметрии, газовой хроматографии, а также ЯМР- и ИК-спектроскопии. Для описания зависимостей показателей процессов от различных параметров использовались методы математического моделирования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические основы нового ресурсосберегающего метода разделения промышленной смеси близкокипящих перфторированных циклоалканов на чистые компоненты на основе гетероазеотропной ректификации и кристаллизации, позволяющего получать перфтордекалин, перфтор(бутилциклогексан), и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) чистотой 99,5 %, 99,8 % и 99,7 % мас. соответственно, и значительно увеличить выход продуктов и снизить количество отходов;

2. Физико-химические основы нового метода разделения, позволяющего разделять смесь цис-перфтордекалина и транс-перфтордекалина на чистые компоненты (99,6 % и 99,8 % мас. соответственно) для специфических задач;

3. Новые физико-химические, термохимические и спектральные данные для исследуемых перфторированных циклоалканов и их смесей.

Степень достоверности

Достоверность результатов обеспечивается использованием высокоточных аналитических методов, соблюдением материальных балансов, согласованием экспериментальных и расчётных данных с литературными, а также воспроизводимостью результатов экспериментов.

Личный вклад соискателя заключался в постановке задач, обработке литературных источников, планировании и проведении экспериментов, анализе, систематизации полученных результатов, а также в подготовке научных статей, опубликованных в соавторстве, и докладов на конференциях. Совместно с научным руководителем осуществлено обобщение результатов и сформулированы выводы по работе.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, а именно включает в себя:

1. Фундаментальные исследования явлений переноса энергии, массы и импульса в химико-технологических процессах и аппаратах. Разработка физико-химических основ химико-технологических процессов;
2. Теория подобия, моделирование и масштабирование химико-технологических процессов и аппаратов, машин и агрегатов;
8. Интеграция и оптимизация химико-технологических процессов и систем;
9. Методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы;
10. Методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов, газовых выбросов и сточных вод, в том числе разработка химико-технологических процессов переработки отходов;
11. Принципы и методы синтеза и совершенствования ресурсосберегающих химико-технологических систем и производств.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: XIV и XV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2024 и 2025 г.); III Всероссийской конференции им. академика В.И. Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты», (Москва, 2023 г.), Международном научно-техническом симпозиуме (МНТС) «Повышение

энергоресурсоэффективности, экологической и технологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности» (2023 г., Москва), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2024 г., Федеральная территория «Сириус»).

Научные публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (Web of Science и Scopus) и входящих в перечень изданий ВАК РФ, 5 тезисах докладов отечественных и международных научных конференций.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и списка работ, опубликованных по теме диссертации. Работа изложена на 140 страницах, содержит 42 рисунка и 52 таблицы. Список цитируемой литературы включает 245 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный применению перфторированных циклоалканов, а также методам их получения и очистки.

Рассмотрены основные области применения перфторциклоалканов. Проведено сравнение основных промышленных методов фторирования прекурсоров перфторциклоалканов ряда C_{10}. Рассмотрен состав реакционной смеси фторирования указанных прекурсоров. Рассмотрены области применения основных C_{10} перфторциклоалканов, присутствующих в реакционных смесях.

Описаны существующие методы выделения перфторциклоалканов C_{10} из их промышленных смесей и указаны основные преимущества и недостатки этих методов. Основные сложности, возникающие при создании новых методов разделения промышленных смесей близкокипящих перфторированных циклоалканов, связаны с отсутствием физико-химических данных для исследуемых веществ и их смесей.

Приведенный обзор показывает, что количество исследований, направленных на разделение перфторированных циклоалканов, значительно меньше, чем посвященных их синтезу и применению. Существующие методы разделения перфторированных циклоалканов разработаны недостаточно и требуют интенсификации.

Во второй главе представлено исследование основных компонентов смеси перфторированных циклоалканов, получаемой при промышленном фторировании нафталина трифторидом кобальта. Из смеси выделены основные C_{10} перфторциклоалканы, которые были идентифицированы как цис-перфтордекалин (ПФД), транс-ПФД, перфтор(бутилциклогексан) (БЦГ) и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) (МБЦН), а также ряд примесей, идентификация которых невозможна ввиду недостатка справочной информации и отсутствия концентрированных образцов этих примесей для спектрального анализа. Структуры цис-ПФД, транс ПФД, БЦГ и МБЦН, и реакция их получения изображены на рис. 1.

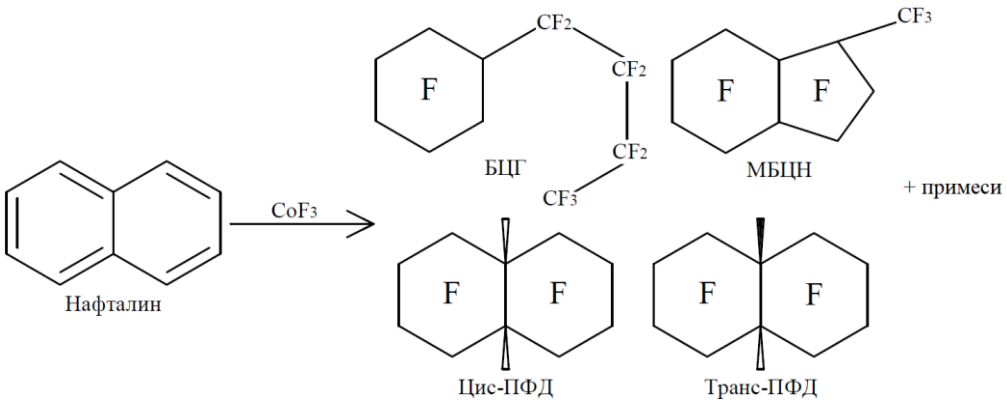

Рисунок 1. Схема реакции фторирования нафталина.

Далее, для МБЦН, БЦГ, цис-ПФД и транс-ПФД были получены ЯМР, ИК и ГХМС – спектры, которые также позволили подтвердить структуру данных веществ.

На следующем этапе работы для указанных веществ были получены данные о зависимостях температуры кипения от давления. На основании полученных данных были определены коэффициенты уравнения Антуана. График зависимостей давлений насыщенных паров от температуры, вычисленных по уравнению Антуана изображен на рис. 2. Следует отметить, что значения давления насыщенных паров для БЦГ цис-ПФД и транс-ПФД близки, что может объяснить сложность разделения данных соединений методом ректификации.

В рамках исследования для МБЦН, БЦГ, цис-ПФД и транс-ПФД были получены зависимости плотности, динамической вязкости и показателя преломления от температуры. Результаты изображены на рис. 3.

Дополнительно, был проведен анализ исследуемых соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии и определены температуры их фазовых переходов (табл. 1 и рис. 4). Было обнаружено, что все исследуемые вещества проявляют склонность к стеклованию (−131,57°C для МБЦН, −119,68°C для БЦГ, −90,94°C для цис-ПФД и −90,93°C для транс-ПФД).

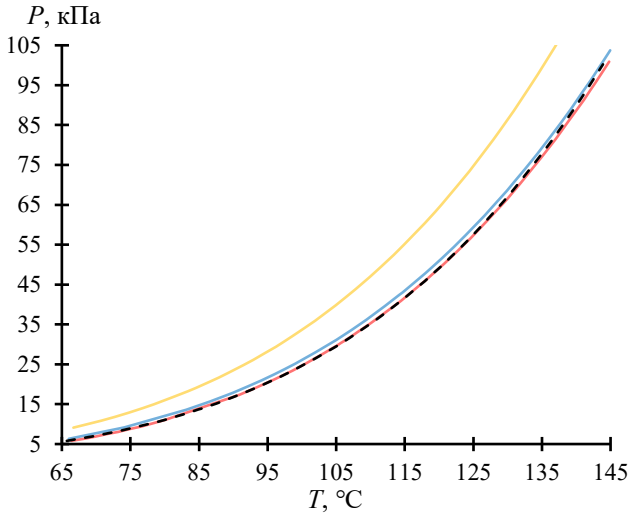

Рисунок 2. Зависимости давлений насыщенных паров от температуры, вычисленных по уравнению Антуана: синий – транс-ПФД, красный – цис-ПФД, черный – БЦГ, желтый – МБЦН.

Также, во всех случаях наблюдается отличие между температурами плавления и кристаллизации. Это может быть объяснено низкой теплопроводностью веществ и трудностью формирования центров кристаллизации, что приводит к переохлаждению.

Отмечено отличие температур кристаллизации для цис-ПФД (−6,99°C) и транс-ПФД (21,22°C), а также весьма низкие температуры фазового перехода для БЦГ (−45,31°C). В свою очередь охлаждение МБЦН не приводило к образованию кристаллов. Кроме того, были отмечены эффекты релаксации для МБЦН (−119,27°C) и транс-ПФД (−0,74°C) и переход твердое-твердое для цис-ПФД (−39,11°C).

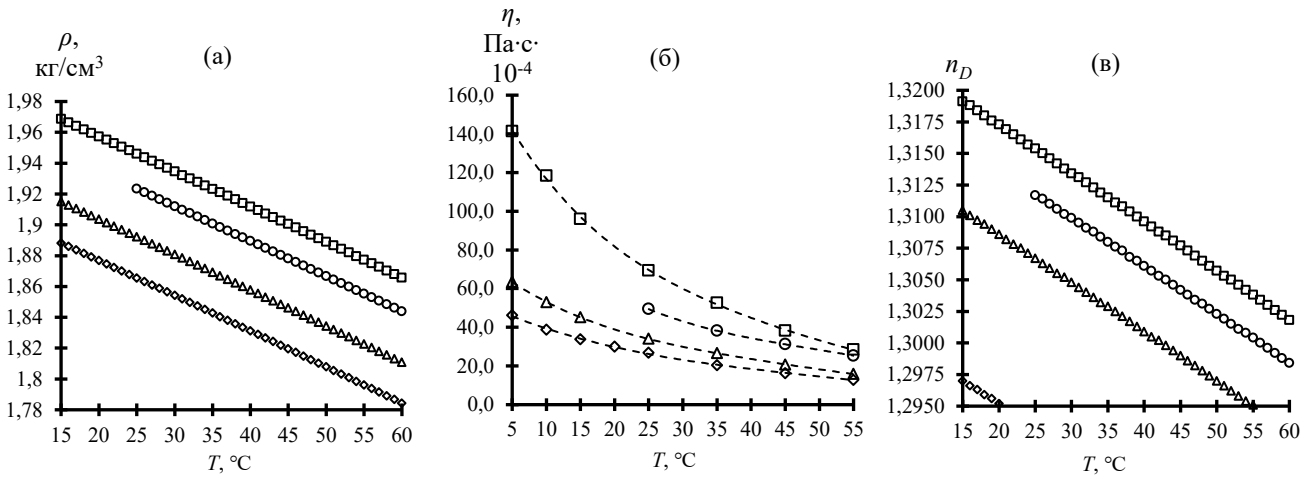

Рисунок 3. Зависимости (а) плотности, (б) динамической вязкости и (в) показателя преломления индивидуальных веществ от температуры: круг – транс-ПФД, квадрат – цис-ПФД, ромб – БЦГ, треугольник – МБЦН.

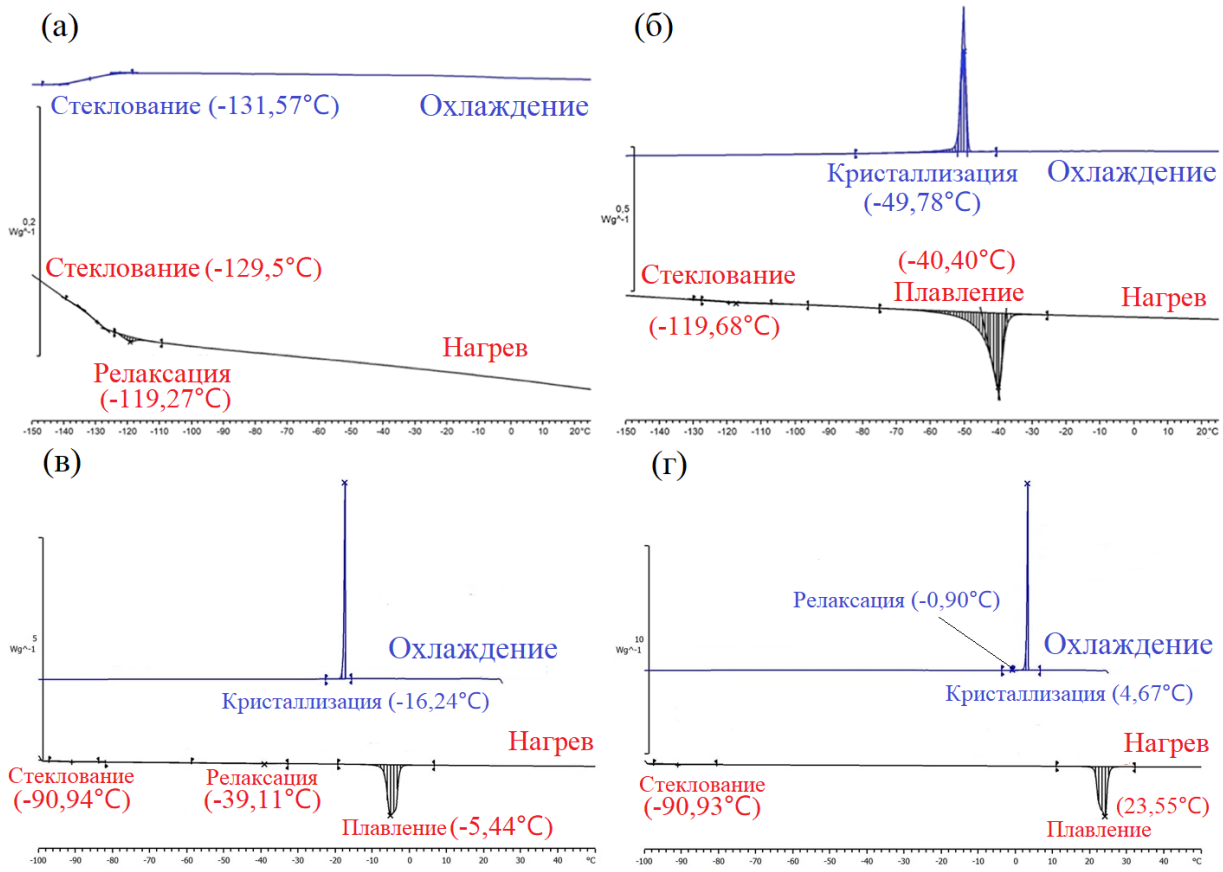

Рисунок 4. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии исследуемых веществ: а) МБЦН, б) БЦГ, в) цис-ПФД, г) транс-ПФД.

Таблица 1. Данные о фазовых переходах исследуемых веществ полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Вещество	Тип	Начало, °C	Средняя точка/пик, °C	Окончание, °C	Эффект
МБЦН	Охлаждение	−123,75	−131,57	−139,82	Стеклование
	Нагрев	−134,51	−129,58	−126,81	Стеклование
		–	−119,27	–	Релаксация
БЦГ	Охлаждение	−48,92	−49,78	−51,90	Кристаллизация
	Нагрев	−121,41	−119,68	−118,57	Стеклование
		−45,31	−40,40	−37,95	Плавление
Цис-ПФД	Охлаждение	−17,20	−16,24	−17,65	Кристаллизация
	Нагрев	−95,69	−90,94	−87,60	Стеклование

		–	−39,11	–	Переход твердое-твердое
		−6,99	−5,44	−2,88	Плавление
Транс-ПФД	Охлаждение	3,48	4,67	3,13	Кристаллизация
		−0,74	−0,90	−1,26	Релаксация
	Нагрев	−96,57	−90,93	−85,87	Стеклование
		21,22	23,55	24,95	Плавление

Бинарные смеси

Для бинарных систем транс-ПФД – цис-ПФД, транс-ПФД – БЦГ и цис-ПФД – БЦГ визуально-политермического анализа были получены зависимости температуры плавления от состава (рис. 5). Было обнаружено, что экспериментально полученные линии ликвидуса для систем транс-ПФД – цис-ПФД и цис-ПФД – БЦГ лежат соответственно выше и ниже, чем рассчитанные по уравнению линии ликвидуса для идеальных систем.

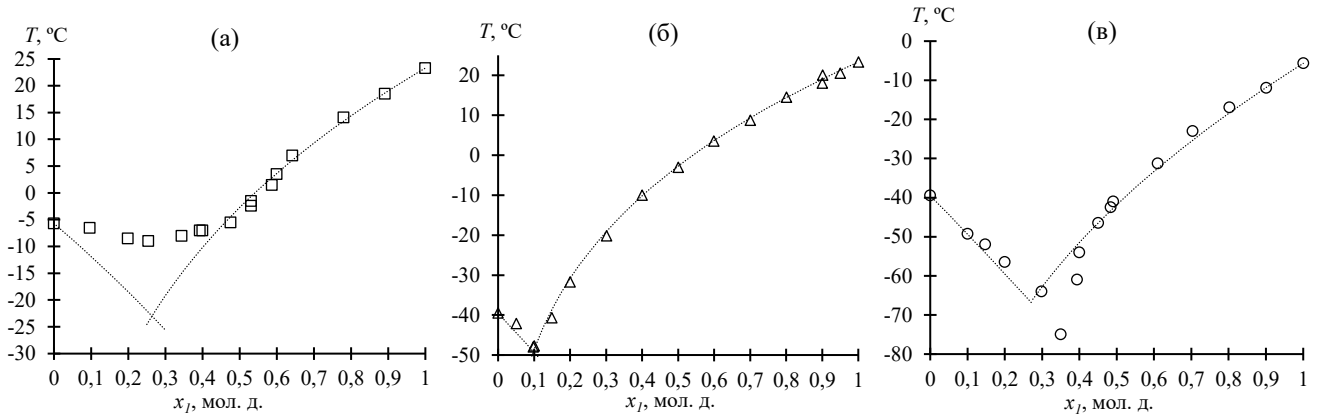

Рисунок 5. Зависимость температуры плавления от состава бинарных систем: а) транс- ПФД (1) – цис-ПФД (2), б) транс-ПФД (1) – БЦГ (2), в) цис-ПФД (1) – БЦГ (2); точки – экспериментальные данные, линия – данные, рассчитанные по уравнению линии ликвидуса для идеальных систем.

Кроме того, для систем транс-ПФД – цис-ПФД, транс-ПФД – БЦГ, цис-ПФД – БЦГ и МБЦН – БЦГ были получены зависимости показателя преломления, плотности и избыточного мольного объема от состава. Результаты изображены на рис 6-8.

Трехкомпонентные смеси

Для системы цис-ПФД – транс-ПФД – БЦГ были получены данные о зависимости показателя преломления, плотности, и избыточного мольного объема (рис. 9) от состава при различных температурах.

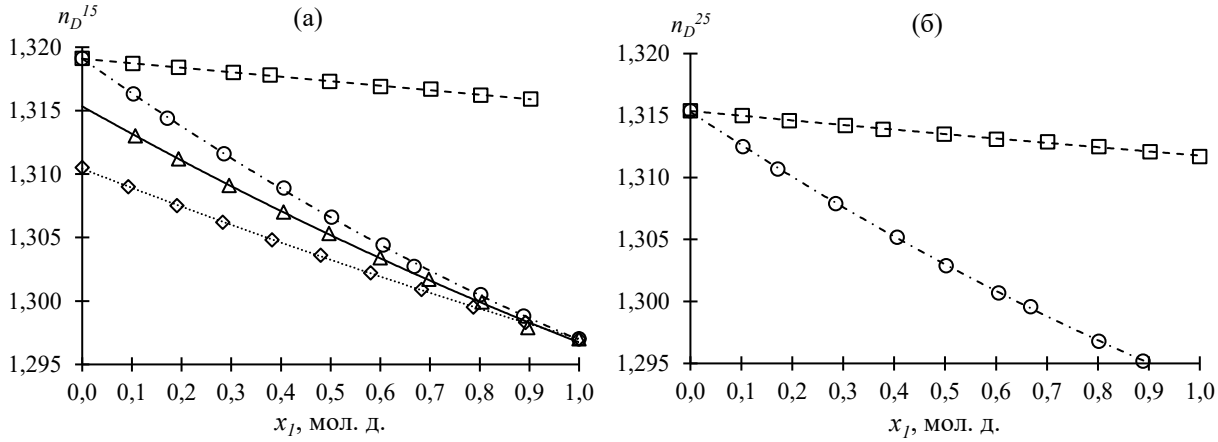

Рисунок 6. Зависимость показателя преломления бинарных смесей от состава при а) 15°С, б) 25°С: квадрат – транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2), треугольник – БЦГ (1) – транс-ПФД (2), круг – БЦГ (1) – цис-ПФД (2), ромб – БЦГ (1) – МБЦН (2).

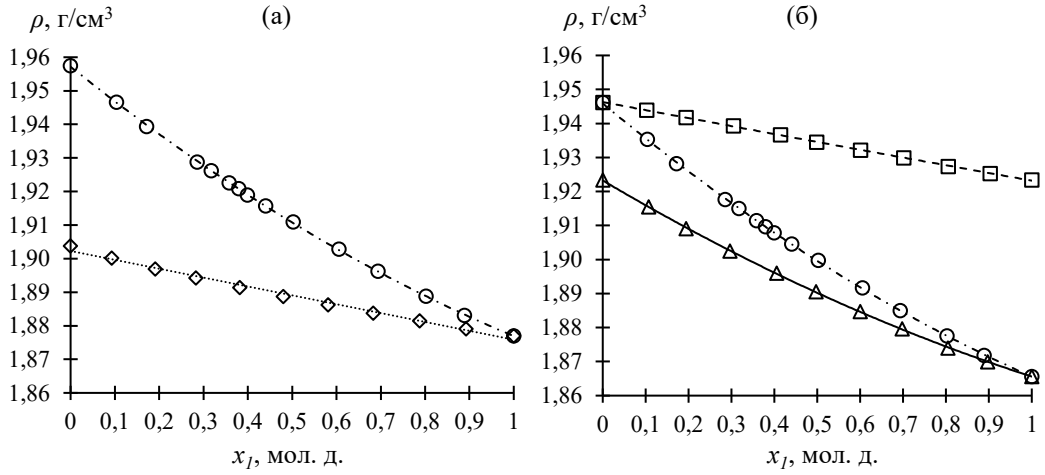

Рисунок 7. Зависимость плотности бинарных смесей от состава при а) 20°С и б) 25°С: квадрат – транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2), треугольник – БЦГ (1) – транс-ПФД (2), круг – БЦГ (1) – цис-ПФД (2), ромб БЦГ (1) – МБЦН (2).

Таким образом, были выделены в чистом виде и идентифицированы основные C_{10} перфторированные циклоалканы, входящие в состав промышленной смеси фторирования нафталина и определены их физико-химические, термофизические и спектральные свойства.

Полученные ЯМР-спектры и зависимости показателя преломления от состава могут быть использованы для количественного анализа исследуемых смесей. Полученные данные о вязкости и плотности смесей применимы при расчетах разделительного оборудования. Были определены точки эвтектик для систем цис-ПФД – транс-ПФД, транс-ПФД – БЦГ, цис-ПФД – БЦГ. Наличие эвтектик накладывает термодинамическое ограничение на кристаллизационный метод разделения данных бинарных систем.

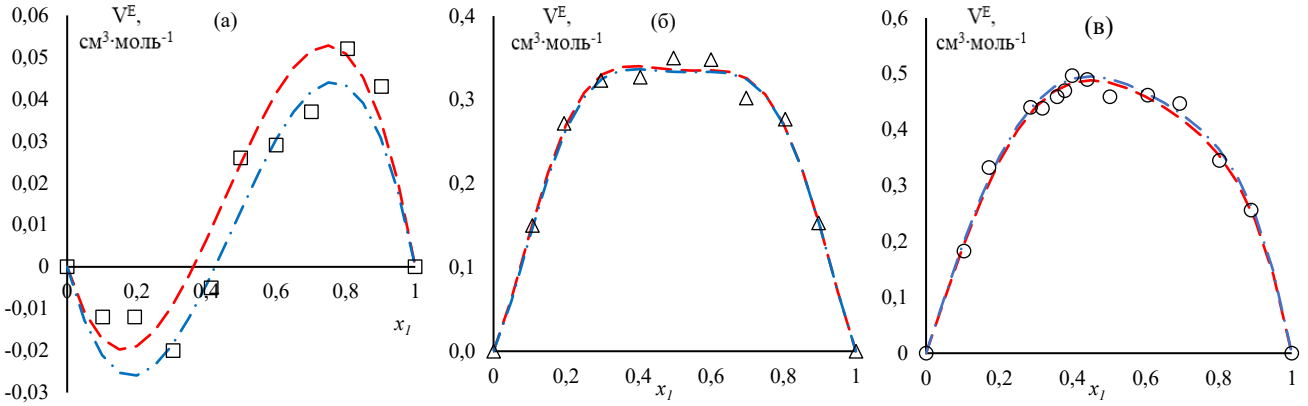

Рисунок 8. Зависимость избыточного объема бинарных смесей от состава при температуре 25°С: а) транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2), б) транс-ПФД (1) – БЦГ (2), в) цис-ПФД (1) – БЦГ (2); точки – экспериментальные данные, линия – данные, рассчитанные по уравнению Редлиха-Кистера для избыточного мольного объема; красный - без использования температурно-зависимых параметров, синий - с использованием температурно-зависимых параметров.

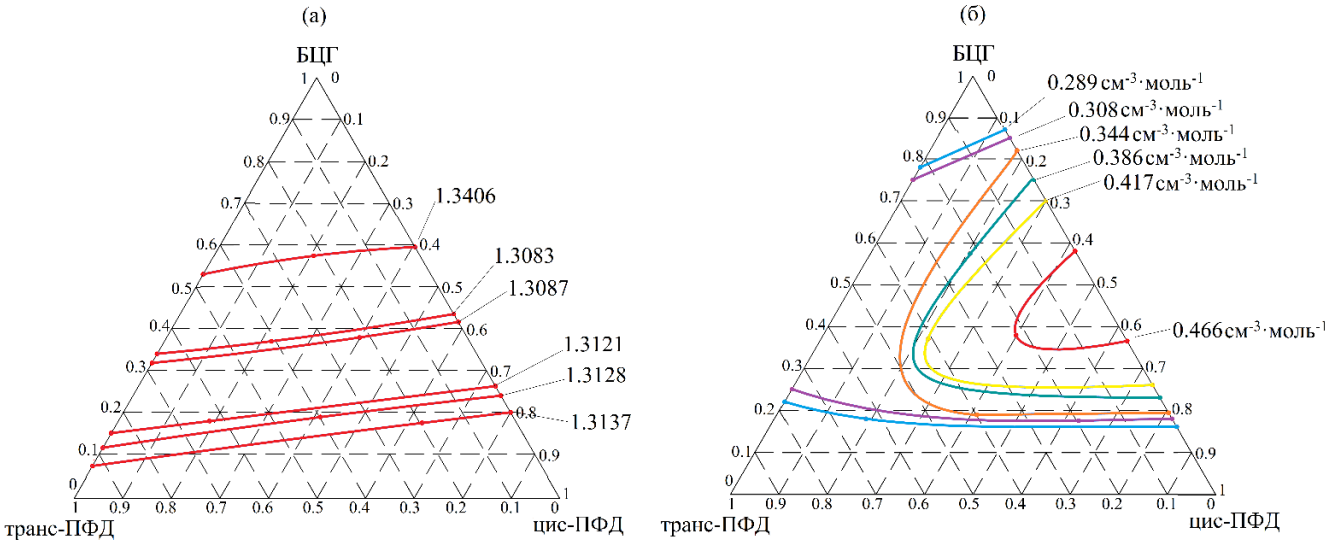

Рисунок 9. Зависимости показателя преломления (а) и избыточного мольного объема (б) для системы цис-ПФД – транс-ПФД – БЦГ от состава при температурах 15°С и 25°С соответственно.

Третья глава посвящена исследованию методов разделения смеси цис-перфтордекалин, транс-перфтордекалин, перфтор(бутилциклогексан), и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) на отдельные компоненты.

Одним из промышленных методов разделения перфторированных циклоалканов является ректификация. Для проведения экспериментов по ректификационному разделению исследуемых смесей использовалась полупромышленная ректификационная колонна эффективностью 85 теоретических ступеней разделения, изображенная на рис. 10.

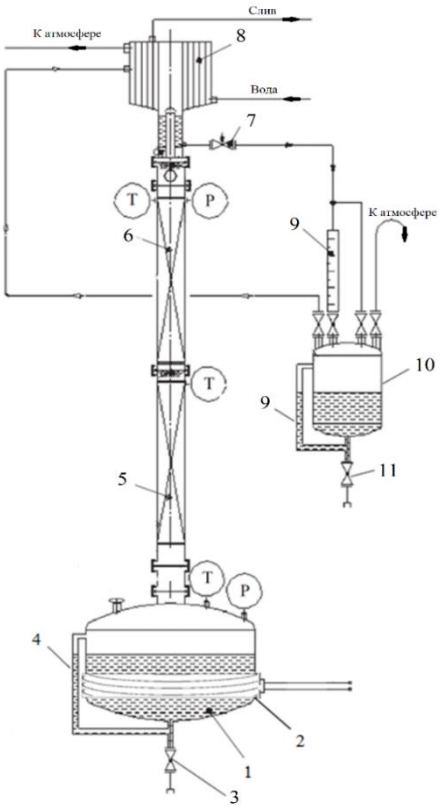

Рисунок 10. Типовая ректификационная колонна периодического действия: 1 – куб, 2 – нагреватель, 3 – вентиль кубовой жидкости, 4 – трубка для определения уровня жидкости в кубе, 5, 6 – насадочный слой, 7 – вентиль отбора дистиллята, 8 – дефлегматор, 9 – градуированная трубка для замера расхода флегмы, 10 – трубка для определения уровня жидкости в приемнике дистиллята, 11 – приемник дистиллята, 12 – вентиль дистиллята, Т и Р – точки измерения температуры и давления.

Эксперименты по разделению промышленной смеси фторирования нафталина методом ректификации на полупромышленной колонне показали, что на первом этапе, из смеси в качестве дистиллята выделяется фракция, содержащая в основном МБЦН (примерно 80 % мас.), незначительное количество ПФД и БЦГ, а также непредельные и частично фторированные примеси, что согласуется с экспериментальными данными о давлениях насыщенных паров компонентов смеси. Дальнейшая очистка МБЦН от примесей методом ректификации позволяет получать фракции чистотой около 95-97 % мас. Далее, с повышением концентрации МБЦН разделение ухудшается и практически останавливается при концентрации 97,5 % и не позволяет получать продукт чистотой более 98 % мас.

Для интенсификации процесса очистки МБЦН от примесей было предложено использовать метод гетероазеотропной ректификации. Следует отметить, что ранее данный метод при разделении перфторциклоалканов C_{10} не применялся. В качестве гетероазеотропообразующих разделяющих агентов были выбраны ацетон и диметилформамид (ДМФА). Результаты экспериментов по ректификационной очистке МБЦН от примесей без и с использованием разделяющих агентов изображены в табл. 2.

Использование ДМФА позволяет незначительно увеличить чистоту продукта. В тоже время использование ацетона позволяет значительно интенсифицировать процесс ректификационной очистки МБЦН от примесей и получать фракции чистотой. 99,8-99,9 % мас.

Исходя из этого, ректификационный метод разделения смеси МБЦН – БЦГ – ПФД эффективен для извлечения из смеси МБЦН, а последующая ректификация полученных фракций МБЦН методом гетроазеотропной ректификации с использованием ацетона в качестве разделяющего агента позволят выделять МБЦН высокой чистоты.

Далее был изучен процесс ректификационного разделения полученной после извлечения МБЦН и неидентифицированных примесей смеси БЦГ – цис-ПФД – транс-ПФД.

Таблица 2. Экспериментальные данные по очистке МБЦН на полупромышленной ректификационной колонне при атмосферном давлении.

№	Без разделяющего агента					
	1		2		3	
Фракция	*Xi*, % мас.	Массовая доля фракции	*Xi*, % мас.	Массовая доля фракции	*Xi*, % мас.	Массовая доля фракции
Дистиллят	96,79	0,80	97,41	0,79	97,41	0,78
Исходная смесь	95,36	-	96,93	-	97,51	-
Куб	89,56	0,20	95,07	0,21	97,52	0,22
№	С ДМФА		С ацетоном			
	4		5		6	
Фракция	*Xi*, % мас.	Массовая доля фракции	*Xi*, % мас.	Массовая доля фракции	*Xi*, % мас.	Массовая доля фракции
Дистиллят	97,84	0,89	99,91	0,87	99,84	0,87
Исходная смесь	97,41	-	96,40	-	98,38	-
Куб	92,62	0,11	80,54	0,13	87,34	0,13

Было определено, что на начальном этапе ректификации, при наличии в системе значительного количества транс-ПФД, наблюдается разделение между цис-ПФД и БЦГ (рис.11). Следует отметить, что в данном случае транс-ПФД выступает в качестве высоколетучего компонента, БЦГ – среднелетучего, а цис-ПФД – низколетучего.

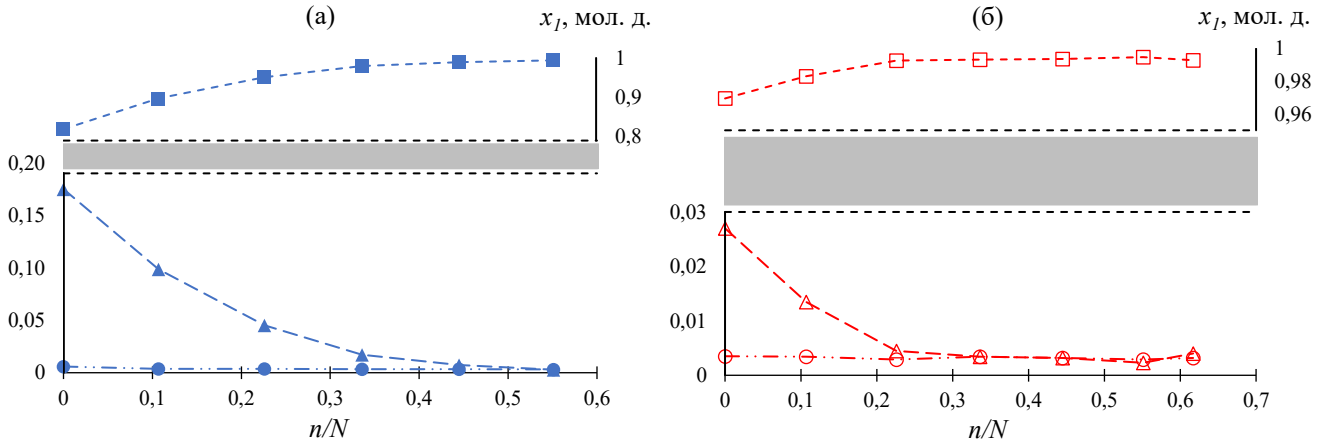

Рисунок 11. Изменение составов дистиллята (а) и кубовой жидкости (б) от степени отбора n/N при ректификации смеси БЦГ – ПФД в присутствии транс-ПФД: квадрат – цис-ПФД, треугольник – транс-ПФД, круг – БЦГ.

Таким образом, в присутствии транс-ПФД БЦГ является высоколетучим компонентом относительно цис-ПФД. Далее по мере истощения транс-ПФД эффективность разделения падает. В отсутствие транс-ПФД разделение цис-ПФД – БЦГ практически отсутствует (рис. 12 и табл. 3). Таким образом, метод ректификации не позволяет эффективно выделять из смеси БЦГ, однако позволяет разделить смесь БЦГ – цис-ПФД – транс-ПФД на следующие фракции: 1) ПФД, обогащенный транс-изомером с примесью БЦГ; 2) смесь цис-ПФД – БЦГ с примесью транс-ПФД.

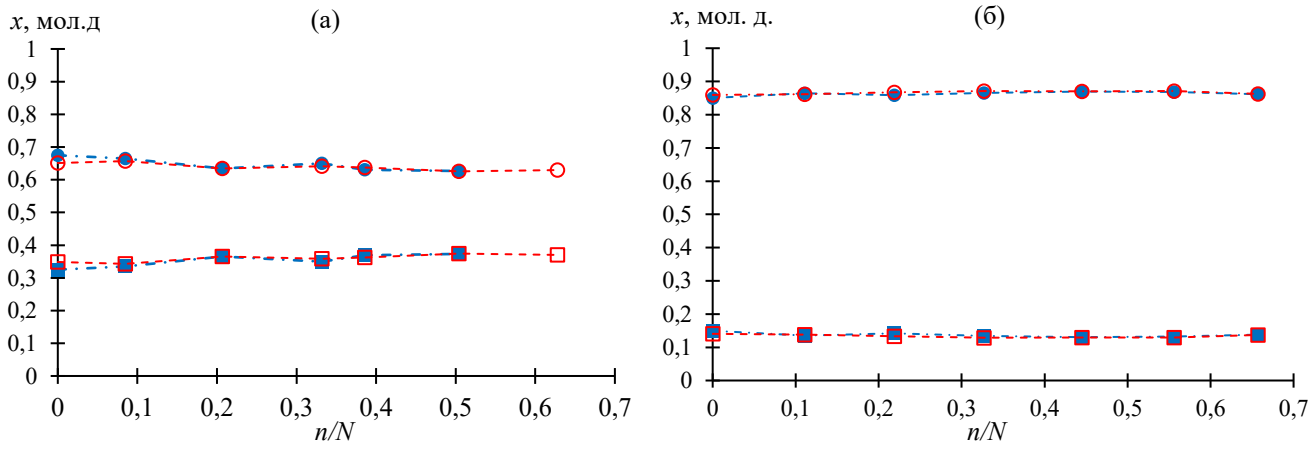

Рисунок 12. Изменение составов дистиллята (синий) и кубовой жидкости (красный) от степени отбора n/N при ректификации смеси БЦГ-ПФД в отсутствие транс-ПФД: а) эксперимент 1, б) эксперимент 2; квадрат – цис-ПФД, треугольник –транс-ПФД, круг – БЦГ.

Таблица 3. Показатели степени разделения ($K_{Цис}$) и среднего коэффициента разделения ($\alpha_{ср.}^{85}$) цис-ПФД при ректификации на полупромышленной установке по данным экспериментов 1 и 2.

Эксперимент 1							
n/N	0	0,111	0,219	0,327	0,445	0,556	0,657
$K_{Цис}$	1,0762	0,9741	1,0771	1,0484	1,0062	1,0259	1,0085
$\alpha_{ср.}^{85}$	1,0009	0,9997	1,0009	1,0006	1,0001	1,0003	1,0001
Эксперимент 2							
n/N	0	0,085	0,207	0,332	0,386	0,504	
$K_{Цис}$	0,9009	0,9649	0,9996	0,9614	1,0311	0,9953	
$\alpha_{ср.}^{85}$	0,9988	0,9996	1,0000	0,9995	1,0004	0,9999	

Далее была рассмотрена интенсификация процесса ректификации. Для интенсификации был подобран эффективный гетероазеотропообразующий агент – вода. Было определено, что вода образует гетероазеотропы со всеми тремя перфторциклоалканами, присутствующими в

разделяемых смесях. Экспериментально определенные характеристики гетероазеотропов приведены в табл. 4.

Помимо интенсификации процесса разделения, преимуществами воды как гетероазеотропообразователя являются ее крайне низкая взаимная растворимость с компонентами разделяемой смеси; растворимость воды с рассматриваемыми перфторциклоалканами составляет около 15 ppm. Это является существенным преимуществом, поскольку позволяет разделять воду декантацией и, таким образом, устраняет необходимость в дорогостоящем блоке регенерации разделяющего агента. Кроме того, вода является безопасной, нетоксичной примесью, что важно, поскольку рассматриваемые перфторциклоалканы широко используются в медицине.

Таблица 4. Массовый и мольный состав гетероазеотропов в системах транс-ПФД – вода, цис-ПФД – вода и БЦГ – вода при температуре *T* и атмосферном давлении.

Система	$X_{ВОДА}$, мас. д.	$x_{ВОДА}$, мол. д.	T, °C
транс-ПФД – вода	0,1012±0,0050	0,7429±0,0095	92,2
цис-ПФД – вода	0,1111±0,0014	0,7622±0,0023	92,5
БЦГ – вода	0,1230±0,0024	0,7956±0,0032	93,8

Эксперименты по ректификационному разделению промышленных образцов смесей БЦГ – цис-ПФД в присутствии воды (рис. 13) показали, что при добавлении воды происходит существенная интенсификация процесса разделения смеси по сравнению с ректификацией без добавления разделяющих агентов (рис. 12). Как видно из результатов экспериментов, в присутствии воды цис-ПФД становится легколетучим компонентом во всем исследованном диапазоне концентраций. При этом, БЦГ продолжает концентрироваться в кубе даже при его концентрациях ниже 0,01 мол. д. В свою очередь, транс-ПФД во всех опытах являлся легколетучим компонентом и достаточно легко отделяется от смеси БЦГ – цис-ПФД. Так, например, всего за один технологический цикл метод гетероазеотропной ректификации с использованием воды позволил концентрировать: в виде кубового продукта – БЦГ с 40,82 % мас. до 80,85 % мас.; в дистилляте – цис-ПФД с 30,41 % мас. до 74,11 % мас. Использование метода гетероазеотропной ректификации смеси цис-ПФД – БЦГ с водой позволяет получить в кубе фракции БЦГ чистотой более 99,7 % мас. а в дистилляте цис-ПФД с чистотой более 99,5 % мас.

Таким образом метод гетероазеотропной ректификации с использованием воды как разделяющего агента позволяет эффективно разделять смесь ПФД-БЦГ на чистые компоненты.

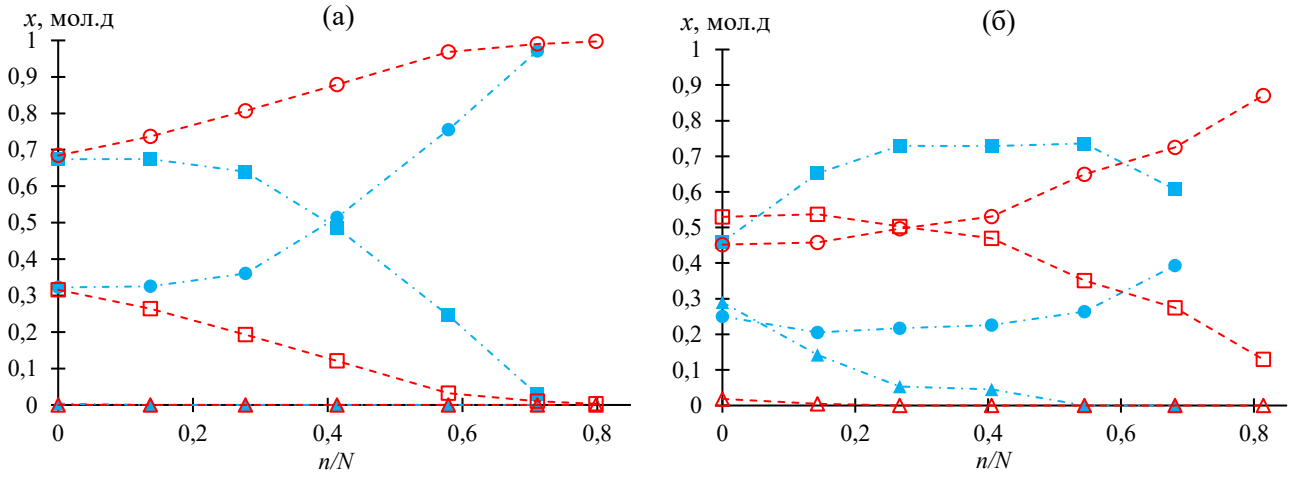

Рисунок 13. Зависимость составов дистиллята (синий) и кубовой жидкости (красный) от степени отбора n/N при гетероазеотропной ректификации смеси БЦГ-ПФД с водой: (а) без транс-ПФД, (б) в присутствии транс-ПФД; квадрат – цис-ПФД, треугольник – транс-ПФД, круг – БЦГ.

Ввиду невысоких показателей разделения для смеси ПФД-БЦГ методом ректификации без разделяющего агента, нами также был рассмотрен другой промышленный метод очистки ПФД от примесей - кристаллизация. Согласно данным рис. 5 линия ликвидуса во всех трех исследуемых системах (транс-ПФД – цис-ПФД, транс-ПФД – БЦГ и цис-ПФД – БЦГ) имеет минимум температуры плавления, что накладывает термодинамические ограничения на этот метод разделения. Следует отметить, что ранее кристаллизация как метод разделения непосредственно смеси БЦГ-ПФД не рассматривалась.

Были проведены эксперименты по разделению промышленной смеси цис-ПФД – транс-ПФД – БЦГ методом объемной кристаллизации. Было определено, что разделение в данной смеси существенно зависит от соотношения транс-ПФД/цис-ПФД в исходном растворе. Так, с ростом соотношения транс-ПФД/цис-ПФД концентрация БЦГ в кристаллической фазе уменьшается, однако уменьшается и концентрирование цис-ПФД в твёрдой фазе, а также общее обогащение твердой фазы ПФД, вследствие чего кристаллизационное разделение фракций с высоким содержанием транс-ПФД менее эффективно, чем с высоким содержанием цис-ПФД. В то же время, с ростом температуры проведения процесса объемной кристаллизации происходит значительная интенсификация очистки ПФД от БЦГ.

Далее были проведены эксперименты по кристаллизационному разделению системы цис-ПФД – БЦГ. Было определено, что жидкая фаза, полученная в процессе объемной кристаллизации, содержит меньше легкоплавкого компонента, чем составы, определенные методом визуально-политермического анализа при тех же температурах. Это может быть обусловлено частичным захватом маточного раствора при кристаллизации и попаданием мелких кристаллов в жидкость при разделении фаз.

Стоит отметить, что, несмотря на термодинамическое ограничение, которым является наличие эвтектики в системе цис-ПФД – БЦГ, объемная кристаллизация может быть эффективной при разделении смесей с составом, отличающимся от эвтектического. Так из смесей цис-ПФД – БЦГ с исходным содержанием цис-ПФД = 0.7348 и 0.6447 мол. д. за 3 цикла удалось выделить цис-ПФД чистотой более 0.99 мол. д. Однако, для концентраций цис ПФД ниже 0.6 мол.д. температуры фазового перехода являются весьма низкими, что затрудняет реализацию процесса. Снижение температуры процесса в свою очередь значительно снижает эффективность процесса. Кроме того, данный метод трудномасштабируем и требует многостадийности.

С учетом указанного, кристаллизация может быть использована в качестве финальной стадии очистки цис-ПФД от БЦГ, однако не позволяет эффективно разделять смесь указанных веществ на чистые компоненты и требует комбинирования с другими методами.

Полученный на предыдущих стадиях ПФД представляет собой готовый коммерческий продукт, который для специфических задач может быть далее разделен на отдельные изомеры.

Наличие эвтектики системе цис-ПФД – транс-ПФД накладывает термодинамическое ограничение на получение данным методом чистых веществ. Однако, эксперименты по разделению системы цис-ПФД – транс-ПФД методом объемной кристаллизации показали, что благодаря значительной разнице температур плавления транс-ПФД и точки эвтектики (рис. 5) данный метод эффективен при разделении смесей цис-ПФД – транс-ПФД в области соотношений изомеров между чистым транс-ПФД и его концентрацией, соответствующей точке эвтектики, позволяя выделять транс-ПФД чистотой 99,8 % мас.

Исходя из этого, кристаллизационный метод разделения может быть использован для выделения транс-ПФД из смеси цис-ПФД – транс-ПФД, однако ограничен точкой эвтектики.

Далее было исследовано ректификационное разделение системы цис-ПФД – транс-ПФД, которое показало, что ввиду близких температур кипения данных веществ и низких коэффициентов разделения данный метод требует большого количества ступеней разделения. С другой стороны, ректификация показала достаточную эффективность для преодоления точки эвтектики и разделения в области между точкой эвтектики и чистым цис-ПФД.

Исходя из вышесказанного, комбинирование кристаллизации в области между чистым транс-ПФД и точкой эвтектики и ректификации в области между точкой эвтектики и чистым цис-ПФД позволяет получать фракции цис-ПФД и транс-ПФД чистотой более 99,6 и 99,8 мас. %, соответственно.

Четвертая глава посвящена разработке нового метода разделения смеси цис-перфтордекалин, транс-перфтордекалин, перфтор(бутилциклогексан), и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) на отдельные компоненты и реализации отдельных узлов на полупромышленном оборудовании.

На основании описанных выше результатов предложен и реализован в полупромышленном масштабе новый метод разделения промышленной смеси МБЦН – БЦГ – цис-ПФД – транс-ПФД на отдельные компоненты. Основные стадии метода изображены на рис.14.

Последовательность операций включает в себя ректификационное выделение МБЦН (стадия 1.1) с последующей очисткой методом ректификации (стадия 1.2) и доочисткой методом гетероазеотропной ректификации в присутствии ацетона (стадия 1.3) с получением фракций МБЦН чистотой 99,8 % мас. Далее, полученная в кубе смесь БЦГ – ПФД разделяется методом гетероазеотропной ректификации в присутствии воды с получением фракций БЦГ (99,7 % мас.) в кубе и ПФД (97 % мас.) в дистилляте (стадия 2.1). Фракции ПФД далее проходят дополнительную очистку от примесей БЦГ методом кристаллизации или ректификации (стадия 2.2). Полученный ПФД (99,5 % мас.) может быть далее разделен комбинированием кристаллизации и ректификации на отдельные изомеры: транс-ПФД (99,8 % мас.) и цис-ПФД (99,6 % мас.) (стадия 3).

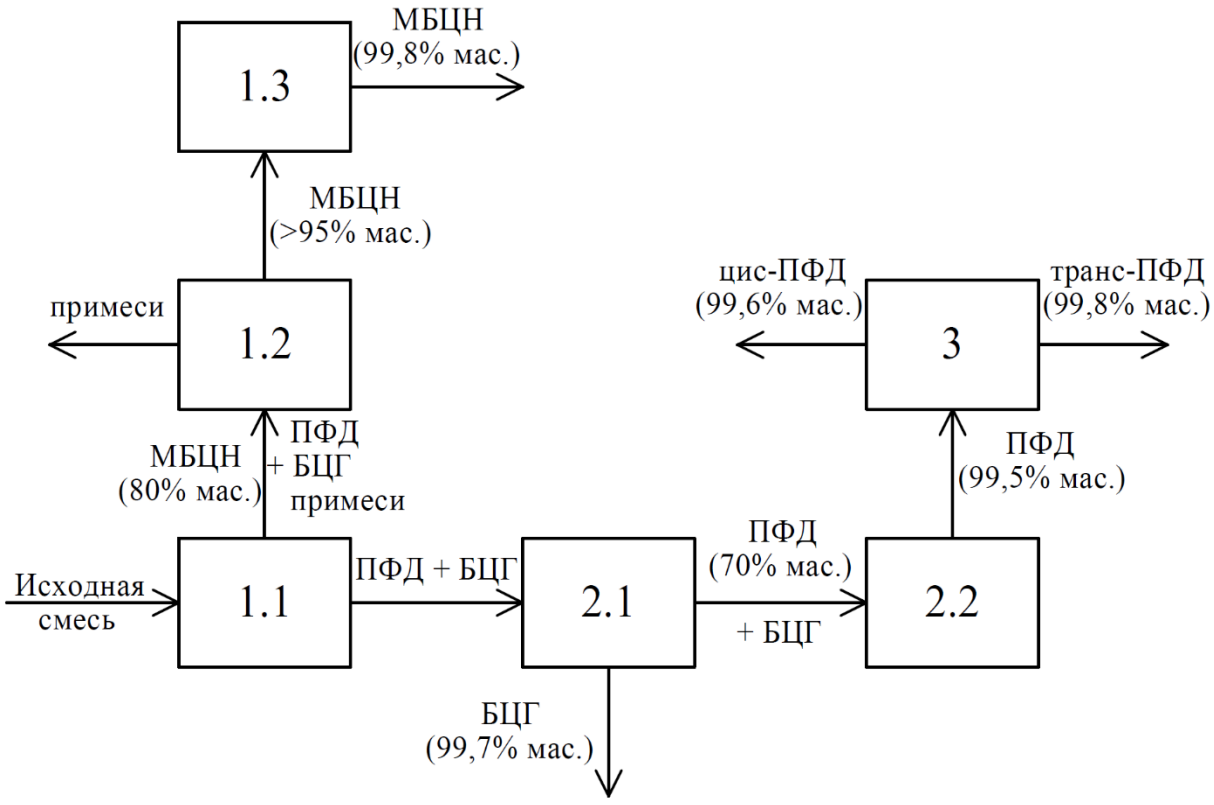

Рисунок 14. Метод разделения промышленной смеси МБЦН – БЦГ – цис-ПФД – транс-ПФД: 1.1 и 1.2 – ректификация, 1.3 – гетероазеотропная ректификация с ацетоном, 2.1 – гетероазеотропная ректификация с водой, 2.2 – кристаллизация или ректификация и 3 – комбинирование кристаллизации и ректификации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны теоретические основы новой технологии разделения промышленной смеси перфторированных циклоалканов. Отдельные этапы технологии реализованы на типовом оборудовании;

2. Разработаны процессы разделения смеси перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) – перфтор(бутилциклогексан) – цис-перфтордекалин – транс-перфтордекалин на чистые компоненты и исследованы физико-химические основы данных процессов;

3. Предложены эффективные гетероазеотропообразующие агенты для интенсификации процесса ректификационного выделения перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана) и перфтор(бутилциклогексана) чистотой 99,8 % мас. и 99,7 % мас. соответственно;

4. Предложен метод, основанный на кристаллизации и ректификации, для получения перфтордекалина чистотой 99,5 % мас. и его последующего разделения на отдельные цис- и транс-изомеры чистотой 99,6 % мас. и 99,8 % мас. соответственно;

5. Идентифицированы основные C_{10} перфторированные циклоалканы, входящие в состав промышленной смеси фторирования нафталина, и определены их физико-химические, термофизические и спектральные свойства.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

1. Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., **Kisel' A.V.**, Kvashnin, S.Y., Kulov, N.N. Perfluoro(7-Methylbicyclo [4.3.0]Nonane) and Perfluoro(Butylcyclohexane): Physicochemical, Thermophysical, and Spectral Data // Journal of Chemical & Engineering Data. 2023. Vol. 68. P 499–517. DOI: 10.1021/acs.jced.2c00588

2. Polkovnichenko A.V., Lupachev, E.V., **Kisel', A.V**., Kvashnin, S.Y., Kulov, N.N. Separation of an Industrial Mixture of Decalin or Naphthalene Fluorination Products. Purification of Perfluoro(7-Methylbicyclo[4.3.0]Nonane) from Close-Boiling Impurities by Heteroazeotropic Distillation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2023. Vol. 57. № 5. P 779–790. DOI: 10.1134/S0040579523050500

3. Polkovnichenko, A.V.; Kulov, N.N.; **Kisel', A.V.**; Kuritsyn, N.N.; Kvashnin, S.Y.; Lupachev, E.V. Separation of an Industrial Mixture of Decalin or Naphthalene Fluorination Products. Physicochemical Foundations of Crystallization of Binary Mixtures of Cis- and Trans-Perfluorodecalin and Perfluorobutylcyclohexane // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2023. Vol. 57. № 6. P. 1268–1275. DOI: 10.1134/S0040579523060179

4. Lupachev E.V., Voshkin A.A., **Kisel' A.V.**, Kulov N.N., Zakhodyaeva Yu.A., Polkovnichenko A.A. Separation of an Industrial Mixture of Decalin or Naphthalene Fluorination Products: Cis-

Perfluorodecalin, Trans-Perfluorodecalin and Perfluoro(butylcyclohexane): Physicochemical, Thermophysical, and Spectral Data // Processes. 2023.Vol. 11. №11. DOI: 10.3390/pr11113208

5. Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., **Kisel' A.V.**, Kvashnin S.Ya., Kulov N.N. Perfluoro(7-methylbicyclo[4.3.0]nonane) Purification from Close-Boiling Impurities by Heteroazeotropic Distillation Method // Engineering Proceedings. 2023. Vol. 37. № 1. 72. DOI: 10.3390/ECP2023-14621

6. **Kisel A.V.,** Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kuritsyn N.N., Kvashnin S.Ya., Kulov, N.N. The Process of Isolation, Using Crystallization of Cis- and Trans-Isomers, of Perfluorodecalines from an Industrial Mixture of Electrochemical Fluorination of Napthaline // Engineering Proceedings. 2023. Vol. 37, № 1, 85. DOI: 10.3390/ECP2023-14621

7. Lupachev E.V., **Kisel A.V.**, Kvashnin S.Ya., Privalov V.I., Ksenofontova T.D., Polkovnichenko A.V. Perfluoro(butylcyclohexane)–Cis-Perfluorodecalin Mixture Separation by Heteroazeotropic Distillation // Chemical Engineering & Technology. 2025. Vol. 48. № 7. e70068. DOI: 10.1002/ceat.70068

8. **Кисель А.В.**, Лупачев Е.В., Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Разделение промышленной смеси продуктов электрохимического фторирования декалина или нафталина // III Всероссийская конференция им. Академика В.И. Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты», 2023 г. Институт органической химии им. Н. Д.Зелинского РАН. г. Москва с. 47.

9. **Кисель А.В.,** Лупачев Е.В., Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Разделение промышленной смеси продуктов фторирования декалина или нафталина. Технологическая последовательность выделения перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана), перфтор(бутилциклогексана),цис-перфтордекалина и транс-перфтордекалина // Международный научно-технический симпозиум (МНТС) «Повышение энергоресурсоэффективности, экологической и технологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности». 2023 г. РГУ Косыгина. Москва.

10. **Кисель А.В.**, Лупачев Е.В., Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Вошкин А.А. Новая ресурсосберегающая технология разделения и очистки перфторированных циклоалканов // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2024.

11. **Кисель А.В.**, Лупачев Е.В., Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Вошкин А.А. Разделение промышленной смеси продуктов фторирования декалина или нафталина. Перфтордекалин – перфторбутилциклогексан // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус». Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 2.

12. **Кисель А.В.**, Лупачев Е.В., Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Вошкин А.А. Новая ресурсосберегающая технология разделения и очистки перфторированных циклоалканов // XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2025.

Кисель Алексей Владимирович

НОВЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ БЛИЗКОКИПЯЩИХ СМЕСЕЙ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Подписано в печать 28.10.2025
Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная.
Объём: усл. печ. л. 1,0
Тираж 100 экз. Заказ № 5294
Типография «Постер-М»
192296 Москва, ул. Молодежная, 3
www.poster-m.su