

УДК 66.048.623

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ ДЕКАЛИНА ИЛИ НАФТАЛИНА. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПЕРФТОР(7-МЕТИЛБИЦИКЛО[4.3.0]НОНАНА) ОТ БЛИЗКОКИПЯЩИХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ГЕТЕРОАЭОТРОПНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

© 2023 г. А. В. Полковниченко^а *, Е. В. Лупачев^а **, А. В. Кисель^а, С. Я. Квашнин^а, Н. Н. Кулов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: anzakhlevniy@rambler.ru

**e-mail: egorlu91@gmail.com

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 20.07.2023 г.

Принята к публикации 23.07.2023 г.

В работе рассмотрен процесс выделения перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана) (МБЦН) из промышленной смеси продуктов фторирования декалина или нафталина. Согласно экспериментальным данным, ректификационное разделение позволяет концентрировать МБЦН до фракции с содержанием основного компонента более 0.950 масс. д., после чего эффективность процесса начинает быстро снижаться; при достижении концентрации 0.975 масс. д. разделения уже практически не наблюдается (величина коэффициента разделения $K_{\text{сеп}} \rightarrow 1$). В настоящей работе предложен и на полупромышленной ректификационной колонне периодического действия реализован процесс очистки МБЦН методом гетероаэотропной ректификации с применением ацетона (Ац) как разделяющего агента. Данный метод позволяет существенно интенсифицировать финальную стадию очистки и повысить содержание МБЦН с 0.950 до более чем 0.998 масс. д., массовая доля отбора обогащенной фракции составляет более 0.85 от загрузки, выход по продукту более 88%. В работе приведены значения коэффициентов разделения между дистиллятом и кубовым продуктом и коэффициентов обогащения для целевого и примесных компонентов; для бинарной системы МБЦН–Ац определены данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость и характеристики гетероаэотропа.

Ключевые слова: перфторциклоалканы, перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан), перфтордекалин, разделение изомеров, гетероаэотропная ректификация, расслаивание, равновесие жидкость–жидкость

DOI: 10.31857/S0040357123050172, EDN: MGWERC

1. ВВЕДЕНИЕ

Основным методом промышленного производства перфтордекалина (ПФД) является процесс электрохимического фторирования декалина или нафталина. В промышленности его осуществляют в две стадии [1]. Первая стадия – фторирование в “мягких” условиях, что позволяет защитить углеродную цепь. На второй стадии, чтобы избавиться от частично фторированных молекул, содержание которых строго регламентируется, реакционную смесь обрабатывают молекулярным фтором. Это приводит к побочным реакциям разрушения углеродной цепи части молекул и как следствие к образованию примесей.

В рамках исследования процесса получения и очистки ПФД был опубликован ряд работ о структуре побочных продуктов электрохимиче-

ского фторирования декалина или нафталина [2–4], а также рассмотрены свойства основных составляющих продуктовой смеси [5–8]. Однако, механизмы реакций образования побочных продуктов и вид этих продуктов все еще недостаточно изучены, так как идентификация последних требует спектрального анализа образцов, многие из которых так и не были получены в чистом виде. То есть, эталонные образцы на практике как правило недоступны, а данные о спектральных и физико-химических свойствах отсутствуют в литературе, что делает крайне проблематичным направленный поиск методов интенсификации процесса выделения этих соединений.

Перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) (МБЦН) является одним из идентифицированных примесных компонентов промышленной смеси близкокипящих пространственных и структур-

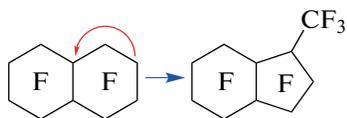


Рис. 1. Механизм побочной реакции разрыва углеродной цепи перфтордекалина с последующей частичной радикальной реакцией замыкания цикла и образованием перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана).

ных изомерных продуктов реакции электрохимического фторирования декалина или нафталина [9]. МБЦН образуется при разрушении углеродной цепи ПФД с последующей частичной радикальной реакцией замыкания цикла (рис. 1). МБЦН также является побочным продуктом фторирования бутилбензола [10], где в качестве продуктов реакции по аналогии с процессом фторирования декалина или нафталина образуются *цис*-ПФД, *транс*-ПФД и перфтор(бутилциклогексан).

Следует отметить, что ряд перфторированных алициклических веществ, которые являются побочными продуктами процесса электрохимического фторирования декалина или нафталина, имеют свою собственную коммерческую ценность. Они используются: в качестве мономеров при производстве лиофобной полимерной пленки; как индикаторы для оценки утечки в результате улавливания CO_2 в источенном нефтяном резервуаре; в оптических элементах, включая линзы, фокусным расстоянием которых можно управлять с помощью электрического поля [11–15]. Сам МБЦН потенциально применим в медицине: как компонент кровезаменителя [16–19]; компонент нано эмульсий для маркировки и визуализации клеток при магнитно-резонансной и оптической томографии [20, 21]; для обеспечения тепловой визуализации и мониторинга теплового физиологического состояния живого организма (термография с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР)) [22]; для неинвазивного создания газовой карты животного *in vivo* [23].

Целью настоящей работы является разработка финальной стадии технологии очистки перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана) – компонента промышленной смеси изомерных продуктов реакции электрохимического фторирования декалина или нафталина.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования в настоящей работе рассмотрена фракция МБЦН (CAS No. 75262-86-1) с содержанием целевого компонента ($X_{\text{МБЦН}}$) в диапазоне от 0.950 до 0.975 масс. д. Сама фракция [0.950; 0.975] масс. д. была получена ректификацией промышленных образцов смеси с

исходным содержанием основного компонента около 0.80 масс. д.

Примесные компоненты в исследуемых образцах с содержанием основного компонента от 0.950 до 0.975 масс. д. можно разбить на следующие группы:

1. Идентифицированные: ПФД, от 0.004 до 0.025 масс. д.;

2. Неидентифицированные:

2.1. Основная примесь (main imp.), от 0.012 до 0.028 масс. д.;

2.2. Суммарные прочие примеси (Σ other imp.), от 0.0001 до 0.008 масс. д. (до 10 соединений).

Следует отметить, что идентификация указанных выше примесей на настоящем этапе исследований невозможна ввиду недостатка справочной информации и отсутствия концентрированных образцов этих примесей для спектрального анализа.

Для интенсификации процесса очистки МБЦН использовали метод гетероазеотропной ректификации. В качестве потенциальных гетероазеотропообразующих разделяющих агентов (РА) были рассмотрены ацетон (Ац) (CAS No. 67-64-1, ≥ 0.995 масс. д.) и диметилформамид (ДМФА) (CAS No. 68-12-2, ≥ 0.990 масс. д.). Эксперименты проводили при атмосферном давлении (P) на полупромышленной ректификационной колонне периодического действия с эффективностью в 85 теоретических ступеней разделения. Описание ректификационной колонны и ее схема приведены в работе [24]. В ходе эксперимента в куб колонны загружали от 7 до 9 кг разделяемой смеси; в случае гетероазеотропной ректификации в куб колонны дополнительно загружали 1 л РА. В течение эксперимента каждые два часа отбирали порядка 60–70 мл дистиллята (в случае гетероазеотропной дистилляции осуществляется отбор нижней, фторорганической фазы дистиллята); каждые 8 отборов объединялись и образовывали фракцию дистиллята (Fr). Анализировали исходную смесь (F), фракции дистиллята (Fr), сумму всех Fr (ΣD) и конечный кубовый продукт (W). Для определения качественного и количественного состава образцов использовали газовую хроматографию (Agilent 6890N, капиллярная колонка Restek RTX-1701 RK12054) и ЯМР-спектроскопию (Bruker AVANCE-300 radiospectrometer). В случае гетероазеотропной дистилляции растворенный в образцах РА предварительно удалялся экстрагированием водой.

Фазовое равновесие жидкость–жидкость определяли методом “точки помутнения” (cloud point method). Массы навесок определяли на Mass Comparator MC-1000 с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ г.

Характеристики гетероазеотропа определяли на ректификационной колонне, описанной вы-

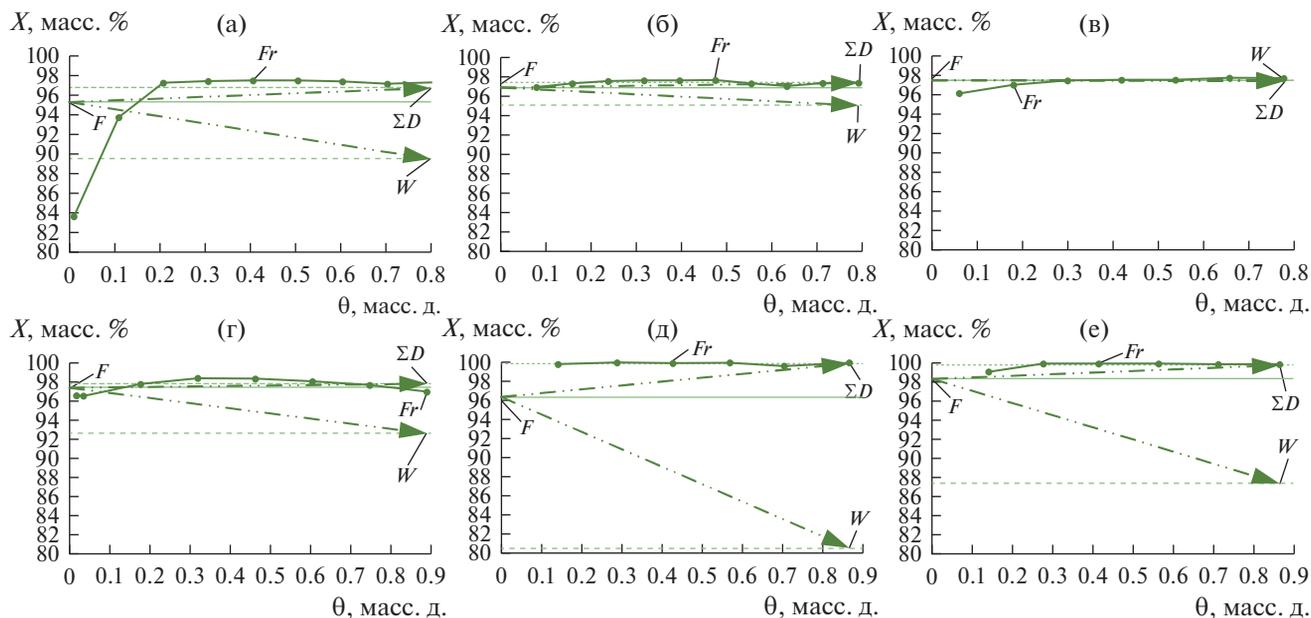


Рис. 2. Зависимость содержания МБЦН (X , масс. %) в продуктовых потоках от доли отбора θ согласно данным Табл. 1 и Табл. 2: (а) – Эксперимент No. 1; (б) – Эксперимент No. 2; (в) – Эксперимент No. 3; (г) – Эксперимент No. 4; (д) – Эксперимент No. 5; (е) – Эксперимент No. 6.

ше. Для эксперимента использовали МБЦН с содержанием основного компонента ≥ 0.998 масс. д. В качестве исходной брали бинарную смесь МБЦН–Ац по составу предположительно отвечающему составу гетероазеотропа. В ходе эксперимента колонну выводили в стационарный режим в течении 40 мин, после чего начинали отбор дистиллята при флегмовом числе равном 0. Поток дистиллята собирался в приемной емкости. Объем дистиллята, полученный в первые 5 мин после начала отбора, удаляли. Далее каждые 3 мин фракции дистиллята отбирали для определения состава. Дистиллят представлял собой двухфазную систему; верхняя фаза – ацетоновая, нижняя фаза – МБЦН. Собранные таким образом образцы термостатировали в делительной воронке в течении 12 ч, после чего фазы разделялись и взвешивались. Состав фаз определялся на основании данных о фазовом равновесии жидкость–жидкость. Полученные данные были использованы для расчета состава гетероазеотропа.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные данные по ректификационному разделению фракций МБЦН с исходным содержанием основного компонента более 0.950 масс. д. представлены в табл. 1 и табл. 2. Зависимости состава фракций дистиллята (Fr), суммарных отобранных дистиллятов (ΣD) и итоговых

кубовых продуктов (W) от доли отбора (θ) (уравнение (1)) приведены на рис. 2–5.

$$\theta = \sum m_{Fr} / m_F, \tag{1}$$

где m_F – масса загрузки, г; $\sum m_{Fr}$ – масса отобранных фракций дистиллята, г.

По данным табл. 2 были рассчитаны значения коэффициентов разделения K_{sep} (уравнение (2)) и обогащения K_{enr} (уравнение (3)). Зависимости величин K_{sep} и K_{enr} от содержания целевого компонента в исходной смеси приведены в Табл. 3 и показаны на рис. 6 и 7, соответственно.

$$K_{sep} = \frac{(X_{\Sigma D}^i / (1 - X_{\Sigma D}^i))}{(X_W^i / (1 - X_W^i))}, \tag{2}$$

$$K_{enr}^{\Sigma D/F} = \frac{(X_{\Sigma D}^i / (1 - X_{\Sigma D}^i))}{(X_F^i / (1 - X_F^i))} \text{ от} \tag{3}$$

$$K_{enr}^{W/F} = \frac{(X_W^i / (1 - X_W^i))}{(X_F^i / (1 - X_F^i))},$$

где X^i – содержание компонента i в фракции, масс. %; F – исходная смесь; W – кубовый продукт; ΣD – суммарный отобранный дистиллят.

Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе МБЦН–Ац в диапазоне температур от 25 до 50°C приведены в табл. 4; характеристики гетероазеотропа при атмосферном давлении для системы МБЦН–Ац

Таблица 1. Экспериментальные данные по очистке МБЦН на полупромышленной ректификационной колонне при атмосферном давлении. Составы фракций дистиллята

<i>W</i>		<i>D</i>		X_{Fr}^i , масс. %				Доля отбора, масс. д.
				Идентифицированные		Неидентифицированные		
<i>T</i> , °C	<i>P</i> , кПа	<i>T</i> , °C	<i>P</i> , кПа	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	
Эксперимент No. 1. Ректификация без РА								
<i>F</i>				95.359	2.493	1.305	0.843	–
136.1	100.4	132.2	100.4	83.706	1.821	0.952	13.521	0.01
136.6	100.8	134.1	100.3	93.788	1.537	1.187	3.488	0.11
137.1	100.5	135.3	100.4	97.298	1.233	1.230	0.239	0.21
136.8	100.7	135.0	100.4	97.475	1.072	1.290	0.163	0.31
136.7	100.5	135.1	100.4	97.561	0.939	1.346	0.154	0.41
137.1	100.5	135.6	100.4	97.547	0.854	1.442	0.157	0.51
136.7	100.5	135.5	100.4	97.458	0.824	1.540	0.178	0.60
138.1	100.5	135.6	100.4	97.226	0.992	1.535	0.247	0.70
143.0	100.5	136.4	100.5	97.335	0.876	1.476	0.313	0.80
Эксперимент No. 2. Ректификация без РА								
<i>F</i>				96.925	1.058	1.659	0.358	–
137.7	103.1	134.8	99.9	96.967	0.879	1.368	0.786	0.08
139.5	100.7	136.7	100.0	97.344	1.038	1.213	0.405	0.16
137.2	100.4	135.7	99.9	97.590	0.913	1.306	0.191	0.24
137.4	100.5	135.9	100.0	97.658	0.734	1.460	0.148	0.32
137.5	100.6	136.1	100.0	97.644	0.641	1.581	0.134	0.40
137.5	100.5	136.1	100.1	97.703	0.523	1.614	0.160	0.48
137.5	100.3	136.2	100.3	97.358	0.505	1.674	0.463	0.55
137.6	100.4	136.5	100.3	97.070	0.385	2.052	0.493	0.63
137.9	100.3	136.6	100.2	97.373	0.367	2.111	0.149	0.71
141.6	100.2	136.8	100.1	97.407	0.323	2.069	0.201	0.79
Эксперимент No. 3. Ректификация без РА								
<i>F</i>				97.512	0.990	1.311	0.187	–
135.9	100.7	133.9	100.7	96.154	2.130	0.987	0.729	0.06
136.5	100.5	134.9	100.5	97.034	1.614	1.065	0.287	0.18
136.9	100.6	135.4	100.5	97.465	1.261	1.088	0.186	0.30
136.6	100.9	135.1	100.9	97.546	1.169	1.125	0.160	0.42
136.3	100.9	134.7	100.8	97.543	1.103	1.215	0.139	0.54
136.1	100.8	134.8	100.8	97.771	0.802	1.311	0.116	0.66
138.8	100.8	135.3	100.7	97.734	0.656	1.567	0.043	0.78
Эксперимент No. 4. Гетероазеотропная ректификация в присутствии ДМФА								
<i>F</i>				97.410	0.894	1.505	0.191	–
122.0	100.4	119.1	100.4	96.592	0.622	1.011	1.775	0.02
121.7	100.5	118.8	100.5	96.558	0.692	0.876	1.874	0.04
119.7	100.4	118.9	100.4	97.794	0.547	0.904	0.755	0.18
120.9	100.5	118.1	100.2	98.418	0.525	0.884	0.173	0.32
120.9	100.8	118.2	100.8	98.341	0.528	1.013	0.118	0.46
121.2	100.6	119.3	100.6	98.063	0.583	1.198	0.156	0.60
121.5	100.6	119.3	100.5	97.705	0.637	1.517	0.141	0.75
130.5	100.3	119.9	100.3	97.002	0.660	2.053	0.285	0.89

Таблица 1. Окончание

<i>W</i>		<i>D</i>		X_{Fr}^i , масс. %				Доля отбора, масс. д.
				Идентифицированные		Неидентифицированные		
<i>T</i> , °C	<i>P</i> , кПа	<i>T</i> , °C	<i>P</i> , кПа	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	
Эксперимент No. 5. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац								
<i>F</i>				96.400	0.689	2.845	0.066	–
58.1	101.3	54.5	99.2	99.855	0	0	0.145	0.14
58.7	101.9	54.2	99.9	99.999(5)	0	0	0.000(5)	0.29
59.9	102.1	54.2	100.2	99.931	0	0	0.069	0.43
60.2	102.1	54.3	100.1	100	0	0	0	0.57
56.3	101.9	54.3	100.0	99.658	0	0	0.342	0.71
59.5	102.0	54.3	99.9	100	0	0	0	0.87
Эксперимент No. 6. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац								
<i>F</i>				98.379	0.399	1.206	0.016	–
58.7	102.1	54.5	99.7	99.139	0	0	0.861	0.14
59.3	102.1	54.3	99.4	99.999	0	0	0.001	0.28
60.2	102.1	53.9	99.4	100	0	0	0	0.41
60.5	102.1	53.7	99.5	100	0	0	0	0.56
59.9	102.0	53.8	99.5	99.921	0	0	0.079	0.71
70.3	101.8	53.9	99.4	99.928	0	0	0.072	0.87

$u(T) = \pm 1.5^\circ\text{C}$; $u(P) = \pm 1.25$ кПа; $u(X) = 0.05$ масс. %

приведены в табл. 5; Вид фазовой диаграммы жидкость–жидкость–пар изображен на рис. 8.

Представленные результаты были частично доложены и обсуждены на ЕСР 2023 [25].

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные, приведенные в табл. 1 и табл. 2 наиболее полно отражают термодинамические ограничения на процесс ректификационного разделе-

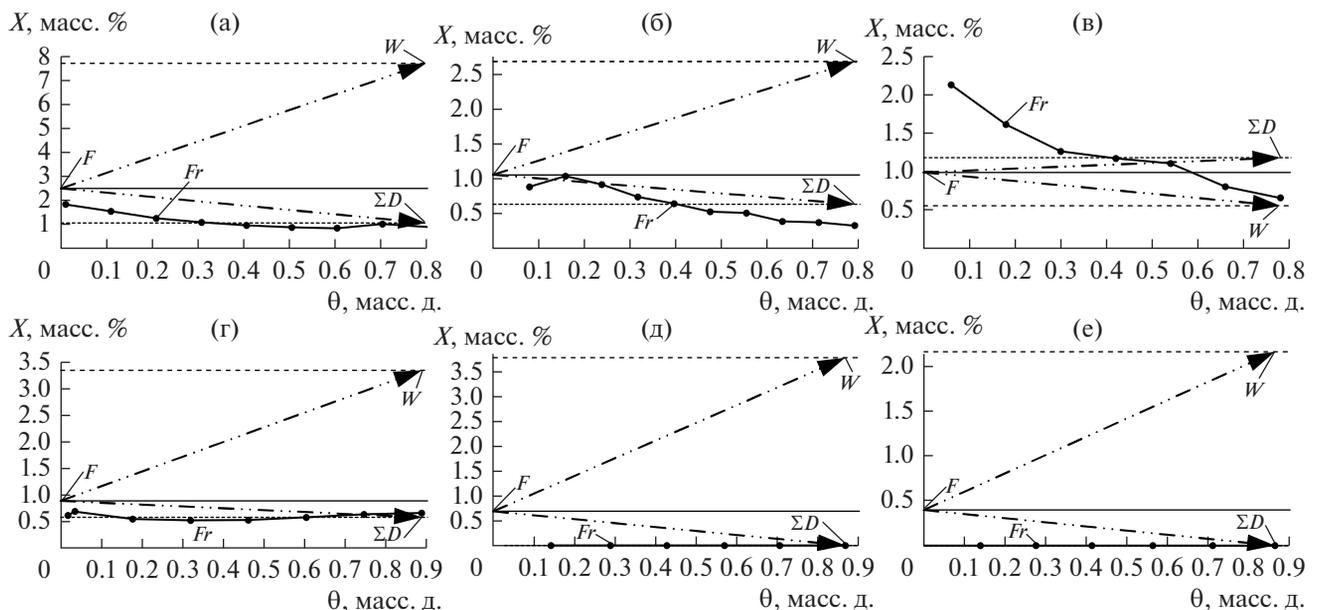


Рис. 3. Зависимость содержания ПФД (X , масс. %) в продуктовых потоках от доли отбора θ согласно данным Табл. 1 и Табл. 2: (а) – Эксперимент No. 1; (б) – Эксперимент No. 2; (в) – Эксперимент No. 3; (г) – Эксперимент No. 4; (д) – Эксперимент No. 5; (е) – Эксперимент No. 6.

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

Поток	X, масс. %				Доля отбора, масс. д.
	Идентифицированные		Неидентифицированные		
	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	
Эксперимент No. 1. Ректификация без РА					
ΣD	96.791	1.051	1.375	0.783	0.80
F	95.359	2.493	1.305	0.843	
W	89.557	7.720	1.114	1.609	
Эксперимент No. 2. Ректификация без РА					
ΣD	97.412	0.631	1.645	0.312	0.79
F	96.925	1.058	1.659	0.358	
W	95.066	2.690	1.712	0.532	
Эксперимент No. 3. Ректификация без РА					
ΣD	97.411	1.180	1.210	0.199	0.78
F	97.512	0.990	1.311	0.187	
W	97.516	0.555	1.739	0.190	
Эксперимент No. 4. Гетероазеотропная ректификация в присутствии ДМФА					
ΣD	97.835	0.583	1.249	0.333	0.89
F	97.410	0.894	1.505	0.191	
W	92.616	3.353	3.306	0.725	
Эксперимент No. 5. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац					
ΣD	99.912	0	0	0.088	0.87
F	96.400	0.689	2.845	0.066	
W	80.537	3.782	15.681	0	
Эксперимент No. 6. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац					
ΣD	99.835	0	0	0.165	0.87
F	98.379	0.399	1.206	0.016	
W	87.344	2.167	10.489	0	

$u(X) = 0.05$ масс. %

ния. Наибольшую сложность вызывает отделение ПФД и так называемой “основной неидентифицированной примеси” (main imp.). Из данных табл. 2 и рис. 2а–2в следует, что при содержании МБЦН в исходной смеси ($X_F^{\text{МБЦН}} \approx 0.950$ масс. д.) метод обычной ректификации еще позволяет концентрировать целевой компонент в дистилляте. Однако, согласно данным табл. 3, когда содержание МБЦН в исходной смеси приближается к $X_F^{\text{МБЦН}} \approx 0.975$ масс. д., метод обычной ректификации становится неэффективным ($K_{\text{sep}}^{\text{МБЦН}} \rightarrow 1$ рис. 6а; $K_{\text{enr}}^{\text{МБЦН}} \rightarrow 1$ рис. 7а). Примесные ПФД (рис. 3а–3в) и main imp. (рис. 4а–4в) все еще частично перераспределяются между кубовым продуктом и дистиллятом; при этом происходит инверсия величин K_{sep} (рис. 6б, 6в) и K_{enr} (рис. 7б, 7в).

Для Σ other imp. (рис. 5а–5в) $K_{\text{sep}} \rightarrow 1$ (рис. 6г) и $K_{\text{enr}} \rightarrow 1$ (рис. 7г).

Добавление ДМФА несущественно, но все же интенсифицирует процесс разделения (рис. 2г) фракции МБЦН с содержанием целевого компонента $X_F^{\text{МБЦН}} \approx 0.975$ масс. д. ($K_{\text{sep}}^{\text{МБЦН}} \rightarrow 3.6$ (рис. 6а); $K_{\text{enr}}^{\text{МБЦН}_{W/F}} \rightarrow 0.33$ и $K_{\text{enr}}^{\text{МБЦН}_{\Sigma D/F}} \rightarrow 1.2$ (рис. 7а)). ПФД (рис. 3г) и main imp. (рис. 4г) концентрируются в кубе колонны ($K_{\text{sep}} < 1$ рис. 6б, 6в), обогащение также происходит по кубовому продукту ($K_{\text{enr}}^{W/F} > 1$ и $K_{\text{enr}}^{\Sigma D/F} < 1$ рис. 7б, 7в). В случае Σ other imp. (табл. 2, табл. 3 и рис. 5г) наблюдается расхождение материального баланса; дать качественную оценку рассчитанных величин K_{sep} и K_{enr} для Σ other imp. не представляется возможным.

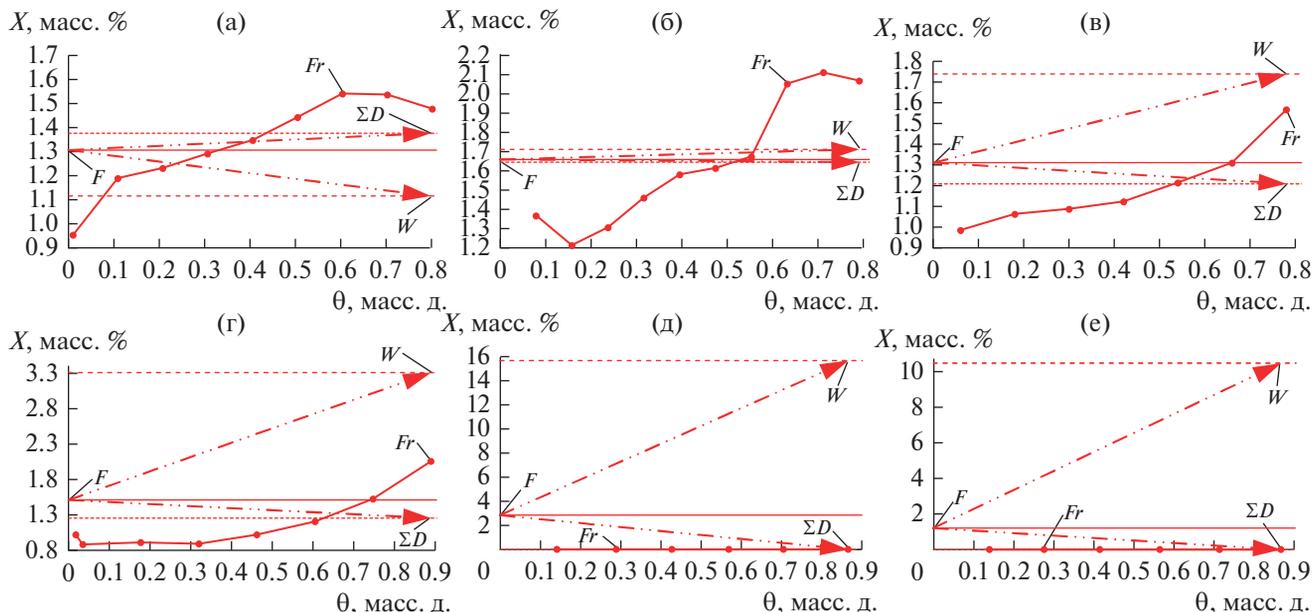


Рис. 4. Зависимость содержания основной неидентифицированной примеси (main imp.) (X , масс. %) в продуктовых потоках от доли отбора θ согласно данным табл. 1 и табл. 2: (а) – Эксперимент No. 1; (б) – Эксперимент No. 2; (в) – Эксперимент No. 3; (г) – Эксперимент No. 4; (д) – Эксперимент No. 5; (е) – Эксперимент No. 6.

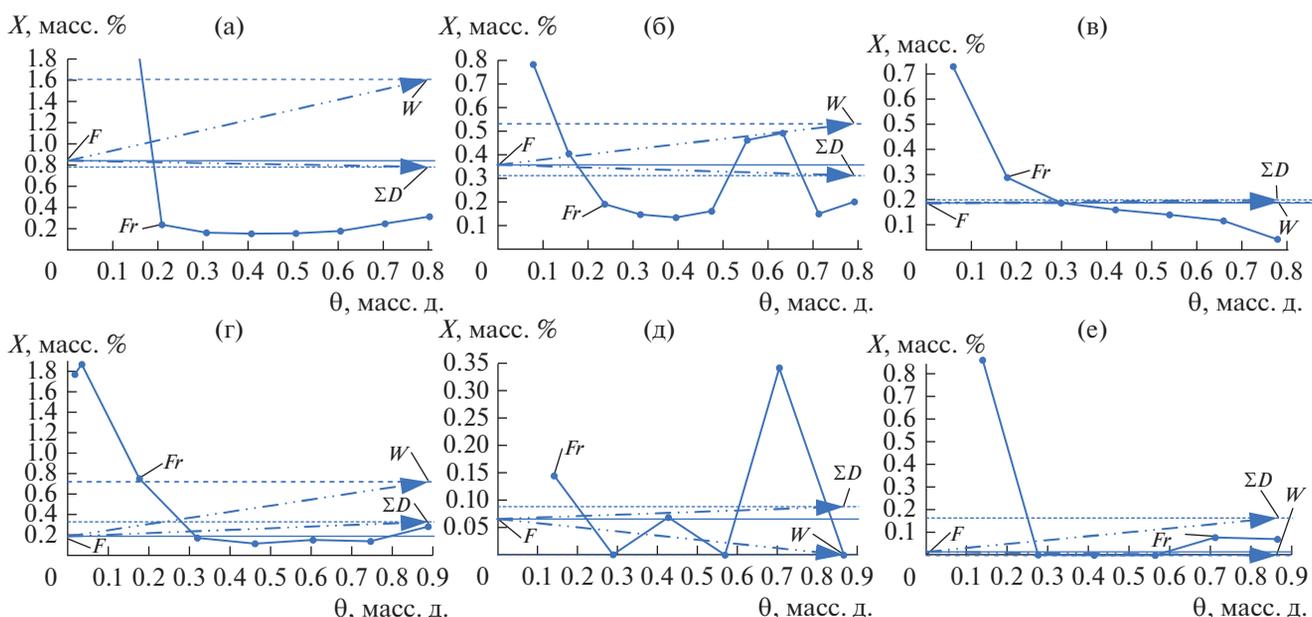


Рис. 5. Зависимость содержания суммы прочих неидентифицированных примесей (Σ other imp.) (X , масс. %) в продуктовых потоках от доли отбора θ согласно данным табл. 1 и табл. 2: (а) – Эксперимент No. 1; (б) – Эксперимент No. 2; (в) – Эксперимент No. 3; (г) – Эксперимент No. 4; (д) – Эксперимент No. 5; (е) – Эксперимент No. 6.

Согласно экспериментальным данным процесс гетероазеотропной ректификации в присутствии Ац оказался более эффективным по сравнению с ДМФА (рис. 2г и рис. 2д). Для фракций с $X_F^{МБЦН} = [0.964; 0.984]$ мол. д. интенсификация процесса разделения происходит на порядок:

- для МБЦН $K_{sep} = [273.46; 87.55]$ (рис. 6а), $K_{enr}^{W/F} = [0.15; 0.11]$ и $K_{enr}^{\Sigma D/F} = [42.26; 9.96]$ (рис. 7а);
- ПФД (рис. 3д, 3е) и main imp. (рис. 4д, 4е) фактически отсутствуют в дистилляте и полностью концентрируются в кубе колонны $K_{sep} \rightarrow 0$

Таблица 3. Значения коэффициентов разделения (K_{sep}) и коэффициентов обогащения (K_{enr}) рассчитанные по данным табл. 2

No. эксп.	Эксперимент No. 1. Ректификация без РА				Эксперимент No. 2. Ректификация без РА				Эксперимент No. 3. Ректификация без РА			
	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.
X_F^i	95.359	2.493	1.305	0.843	96.925	1.058	1.659	0.358	97.512	0.990	1.311	0.187
$\frac{\Sigma D}{K_{\text{enr}}^F}$	1.47	0.59	0.99	0.87	1.19	0.42	1.05	0.93	0.96	1.19	0.92	1.07
$\frac{W}{K_{\text{enr}}^F}$	0.42	2.58	1.03	1.49	0.61	3.27	0.85	1.92	1.00	0.56	1.33	1.02
K_{sep}	3.52	0.23	0.96	0.59	1.95	0.13	1.24	0.48	0.96	2.14	0.69	1.05
No. Эксп.	Эксперимент No. 4. Гетероазеотропная ректификация в присутствии ДМФА				Эксперимент No. 5. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац				Эксперимент No. 6. Гетероазеотропная ректификация в присутствии Ац			
	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.	МБЦН	ПФД	main imp.	Σ other imp.
X_F^i	97.410	0.894	1.505	0.191	96.400	0.689	2.845	0.066	98.379	0.399	1.206	0.016
$\frac{\Sigma D}{K_{\text{enr}}^F}$	1.20	0.65	0.83	1.74	42.26	0	0	1.34	9.96	0	0	10.49
$\frac{W}{K_{\text{enr}}^F}$	0.33	3.85	2.24	3.82	0.15	5.67	6.35	0	0.11	5.54	9.59	0
K_{sep}	3.60	0.17	0.37	0.46	273.46	0	0	∞	87.55	0	0	∞

Таблица 4. Данные о фазовом равновесии жидкость-жидкость для системы МБЦН–Ац при атмосферном давлении 100.0 кПа

$T, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{Ац}}, \text{ масс. д.}$	Фаза МБЦН $x_{\text{Ац}}, \text{ мол. д.}$	$\Delta \text{ мол. д.}$	$X_{\text{Ац}}, \text{ масс. д.}$	Фаза Ац $x_{\text{Ац}}, \text{ мол. д.}$	$\Delta \text{ мол. д.}$
26.2 ± 0.1	0.0105	0.0778	± 0.0028	–	–	–
28.0 ± 0.1	–	–	–	0.9659	0.9956	± 0.0002
30.0 ± 0.1	0.0116	0.0852	± 0.0008	–	–	–
35.0 ± 0.1	0.0129	0.0939	± 0.0013	0.9419	0.9923	± 0.0002
40.0 ± 0.1	0.0138	0.1004	± 0.0006	0.9309	0.9908	± 0.0002
45.0 ± 0.1	0.0150	0.1081	± 0.0008	0.9193	0.9891	± 0.0001
50.0 ± 0.1	0.0166	0.1183	± 0.0006	0.9090	0.9876	± 0.0002

Таблица 5. Характеристики гетероазеотропа в системе МБЦН–Ац

$P, \text{ кПа}$	Но. эксперимента	$T, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{Ац}}, \text{ масс. д.}$ Ац	$x_{\text{Ац}}, \text{ мол. д.}$ Ац
99.7	1	54.1	0.7098	0.9511
	2	54.3	0.7073	0.9506
	3	54.2	0.7084	0.9508
	Среднее	54.2	0.7085	0.9508

$u(P) = \pm 0.3 \text{ кПа}; u(T) = 0.5^\circ\text{C}; u(x) = \pm 0.0003 \text{ мол. д.}$

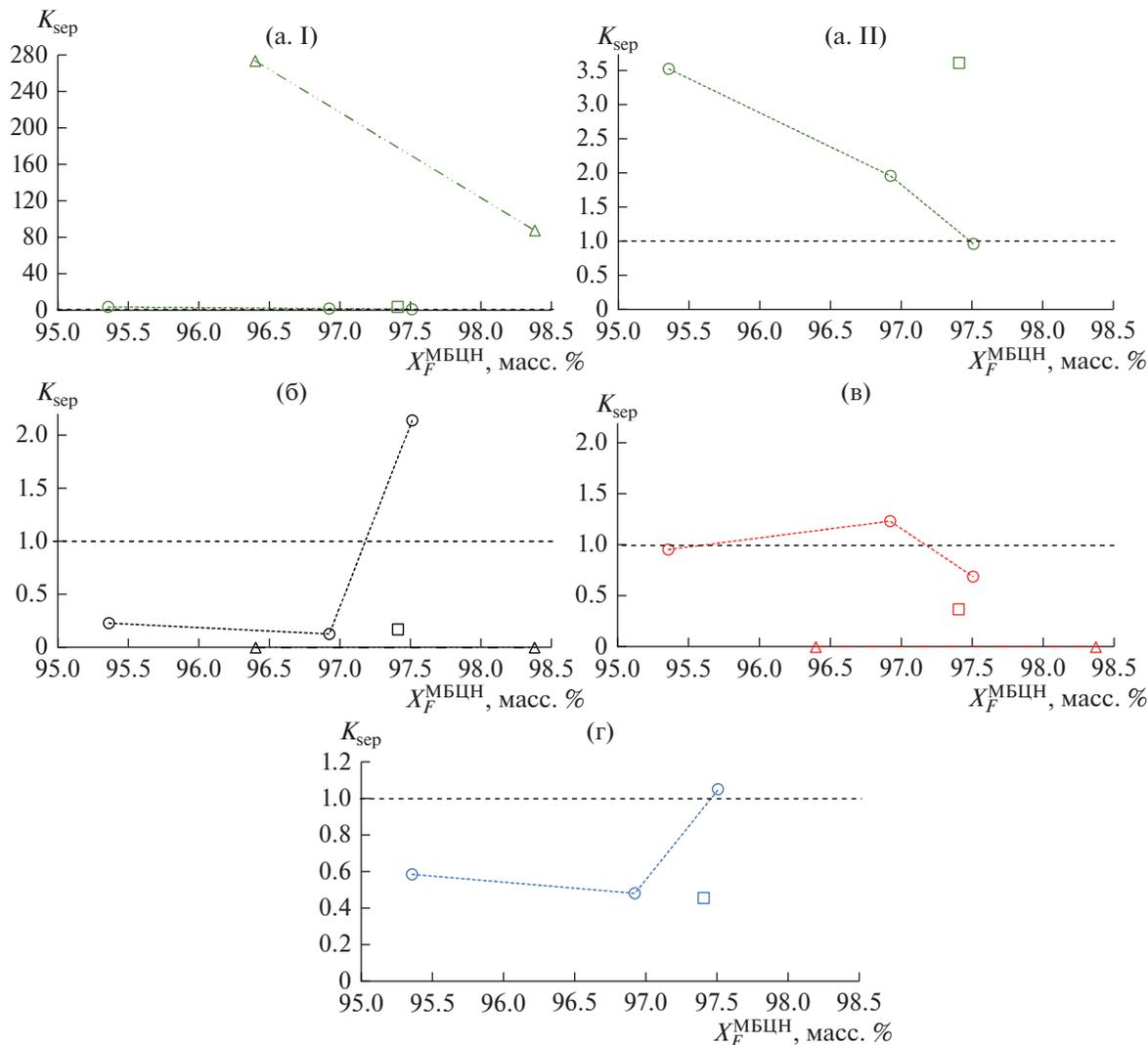


Рис. 6. Зависимость величины коэффициента разделения (K_{sep}) от содержания целевого компонента в исходной смеси согласно данным Табл. 3. (а) МБЦН; (б) ПФД; (в) main imp.; (г) Σ other imp. (I) Весь диапазон; (II) область малых значений K_{sep} . \circ – без разделяющего агента; \square – в присутствии ДМФА; \triangle – в присутствии ацетона.

(рис. 6б, 6в), $K_{eng}^{ПФД_{W/F}} \approx 5.5$, $K_{eng}^{main\ imp_{W/F}} \approx 10.0$ и $K_{eng}^{\Sigma D/F} \rightarrow 0$ (рис. 7б, 7в).

• Σ other imp. в основном концентрируются в потоке дистиллята в начале гетероазеотропной ректификации ($\theta < 0.2$ рис. 5д, 5е); они могут быть удалены из разделяемой смеси с первыми фракциями дистиллята. Для процесса в целом анализ по Σ other imp. (рис. 5д, 5е) показывает их полное отсутствие в кубе колонны $K_{sep} \rightarrow \infty$ (табл. 3), $K_{eng}^{W/F} \rightarrow 0$ и $K_{eng}^{\Sigma D/F} \approx [1.34; 10.49]$ (рис. 7г).

Таким образом, добавление Ац позволяет повысить концентрацию МБЦН с $X_F^{MBЦH} \approx 0.964$ масс. д. до $X_{\Sigma D}^{MBЦH} > 0.998$ масс. д.; доля отбора данной фракции превышает 0.85 масс. д.

от загрузки, выход по продукту составляет бо-

$$\text{лее } \eta = \frac{m_{\Sigma D} X_{\Sigma D}^{MBЦH}}{m_F X_F^{MBЦH}} > 88\%.$$

В рамках настоящей работы для системы МБЦН–Ац были также получены данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в диапазоне температур от 25 до 50°C (табл. 4) и определены характеристика гетероазеотропа (табл. 5). Растворимости Ац в МБЦН ($x_{Ac} = 0.0778 \rightarrow 0.1183$ мол. д.) и МБЦН в Ац ($x_{MB} = 0.9956 \rightarrow 0.9876$ мол. д.) растут с увеличением температуры; состав гетероазеотропа при атмосферном давлении существенно смещен в сторону Ац. Полученные данные (рис. 8) могут позволить оценить потери Ац в процессе отбора целевого компонента и рассчитать количество гетероазеотропообразующего

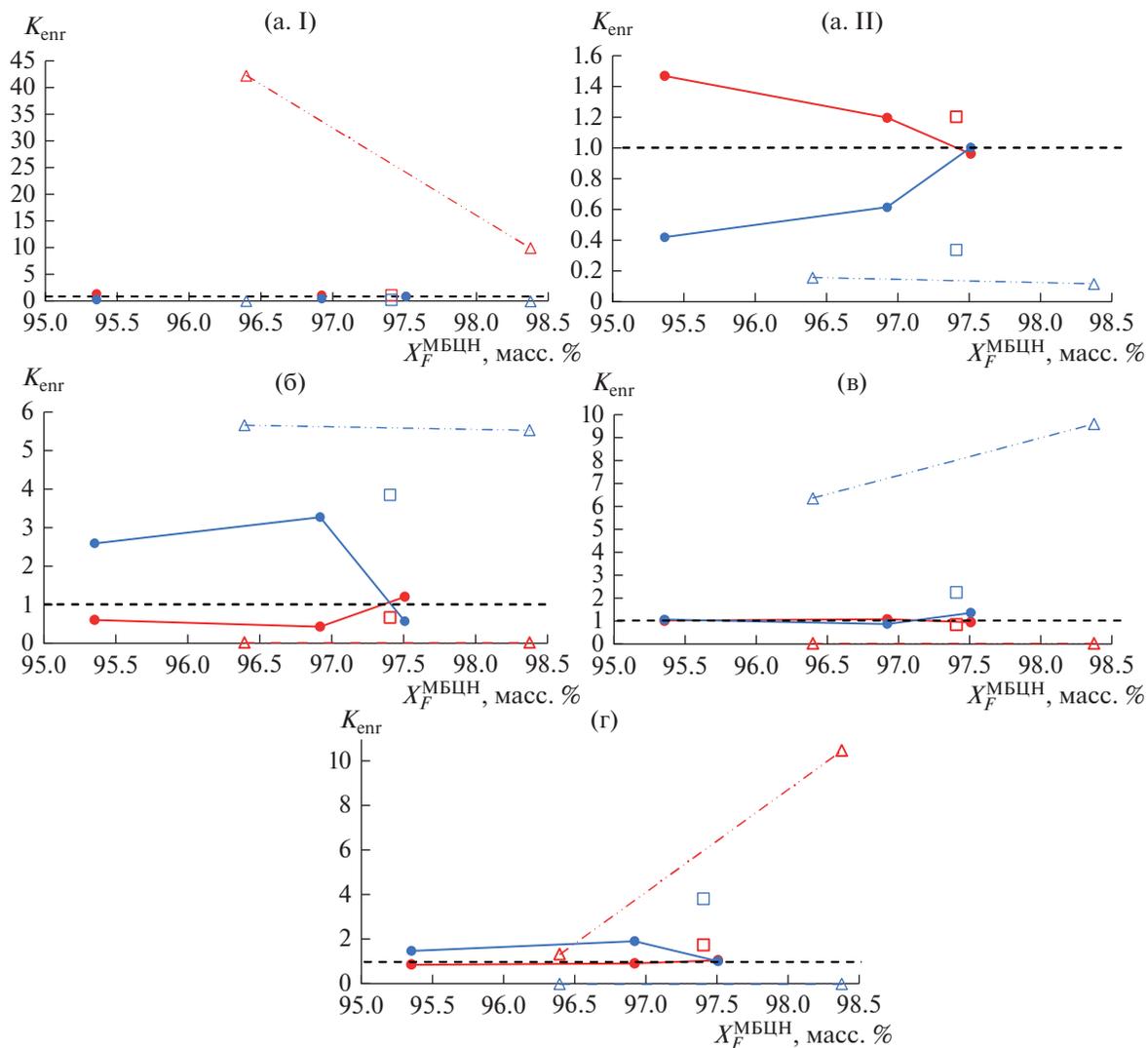


Рис. 7. Зависимость величины коэффициента обогащения (K_{eng}) от содержания целевого компонента в исходной смеси согласно данным Табл. 3. (а) МБЦН; (б) ПФД; (в) main imp.; (г) Σ other imp. (I) Весь диапазон; (II) область малых значений K_{eng} . Синий – $K_{\text{eng}}^{W/F}$; красный – $K_{\text{eng}}^{\Sigma D/F}$. \circ – без разделяющего агента; \square – в присутствии ДМФА; \triangle – в присутствии ацетона.

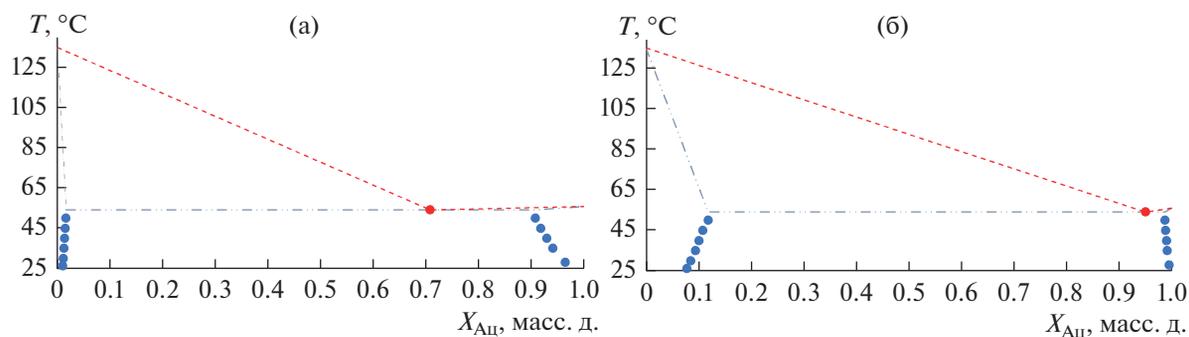


Рис. 8. Данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость–пар в системе МБЦН–Ац при атмосферном давлении. Точки – экспериментальные данные; синий – граница области расслаивания (табл. 4); красный – состав гетероазетропа (табл. 5). (а) – массовые доли; (б) – мольные доли.

агента, требуемого для организации компенсационного потока РА, что необходимо для разработки технологической схемы.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной сложностью при разработке процессов разделения промышленной смеси изомерных продуктов реакции электрохимического фторирования декалина или нафталина является недостаток в научной литературе данных, прежде всего по составу реакционной смеси, свойствам ее составляющих и топологии фазовой диаграммы. Ввиду отсутствия таких данных поиск методов разделения происходит эмпирически и опирается на самые общие теоретические предположения. Тем не менее, несмотря на отсутствие полной номенклатуры примесей, в настоящей работе удалось предложить эффективный метод очистки МБЦН. Эффект был достигнут за счет добавления гетероазетропообразующего агента Ац. Для бинарной смеси МБЦН–Ац также были получены экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость и определены характеристики гетероазетропа при атмосферном давлении.

Экспериментальные результаты настоящей работы представляют собой технологическое решение в рамках процесса очистки перфторированных циклоалканов и включают в себя ряд справочных данных, необходимых для его реализации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00791, <https://rscf.ru/project/22-29-00791/>.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ац	ацетон
ДМФА	диметилформамид
МБЦН	перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан)
ПФД	перфтордекалин
РА	разделяющий агент
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
<i>F</i>	исходная смесь
<i>Fr</i>	фракция дистиллята
$K_{\text{енг}}$	коэффициент обогащения
K_{sep}	коэффициент разделения
<i>m</i>	масса, г
main imp.	основная неидентифицированная примесь
<i>P</i>	давление, кПа
<i>T</i>	температура, °С
<i>u</i>	стандартная неопределенность

<i>W</i>	кубовый продукт
<i>X</i>	состав, масс. д. (масс. %)
<i>x</i>	состав, мол. д.
ΣD	суммарный отобранный дистиллят
Σ other imp.	сумма прочих неидентифицированных примесей
η	выход по продукту
θ	доля отбора, масс. д.

ИНДЕКСЫ

<i>i</i>	компонент
----------	-----------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aleshinskii V.V., Novikova M.D., Shabalin D.A.* Method of Producing Perfluorocycloalkanes // Patent No. RU 2451006 C1. 20 May 2012. <https://patents.google.com/patent/RU2451006C1>
2. *Gervits L.L., Snegirov V.F., Makarov K.N., Galakhov M.V., Mukhin V.Yu.* Non-Chair Conformation of Cis Isomers of 1,4-Disubstituted Perfluorocyclohexanes // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1987. V. 36. P. 2664–2665. <https://doi.org/10.1007/BF00957267>
3. *Gervits L.L.* Perfluorocarbon-Based Blood Substitutes Russian Experience // Fluor. Med. 21st Century. 1994. Paper 22. P. 1–9. https://www.researchgate.net/publication/350153316_Perfluorocarbon-Based_Blood_Substitutes_Russian_Experience
4. *Kambur P.S., Pashkevich D.S., Alekseev Yu.I., Yampolskii Yu.P., Alentev A.Yu.* Interaction of Perfluorinated Fluids with Fluorine in Gas-Liquid Reactor // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 5. P. 661–666. <https://doi.org/10.1134/S1070427219050124>
5. *Moshnyag A.V., Khoroshilov A.V., Selivanova D.I., Akse-nova D.M.* Thermodynamics of Dissolved Nitrogen, Nitrous Oxide, and Ammonia in Perfluorodecalin // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 11. P. 2117–2120. <https://doi.org/10.1134/S0036024417100260>
6. *Moshnyaga A.V., Khoroshilov A.V., Semyashkin M.P., Mel'nikov V.V.* Density of N₂O Solutions in Perfluorodecalin As a Function of Concentration // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 4. P. 719–723. <https://doi.org/10.1134/S0036024418040222>
7. *Hassanalizadeh R., Nelson W.M., Naidoo P., Ramjugernath D.* Measurement and Modeling of the Solubility of Tetrafluoromethane in Either Perfluoroheptane or Perfluorodecalin // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. № 10. P. 4862–4868. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00461>
8. *Deepika D., Pandey S.* Density and Dynamic Viscosity of Perfluorodecalin-Added n-Hexane Mixtures: Deciphering the Role of Fluorous Liquids // Liquids. 2023. V. 3. № 1. P. 48–56. <https://doi.org/10.3390/liquids3010005>
9. *Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kisel' A.V., Kvashnin S.Ya., Kulov N.N.* Perfluoro(7-Methylbicyclo[4.3.0]Nonane) and Perfluoro(Butylcyclohexane): Physicochemical, Thermophysical, and Spectral Data // J.

- Chem. Eng. Data. 2023. V. 68. № 3. P. 499–517.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00588>
10. *Wen-Zheng G., Wen-Juan C., Yu-Qing H., Wei-Yuan H.* Study on the Vapour Phase Fluorination of Butyl Benzene with Cobalt Trifluoride // *Acta Chimica Sinica*. 1987. V. 45. № 7. P. 720–723.
http://sioc-journal.cn/Jwk_hxxb/EN/Y1987/V45/I7/720
 11. *Hynes A.M., Shenton M.J., Badyal J.P.S.* Plasma Polymerization of Trifluoromethyl-Substituted Perfluorocyclohexane Monomers // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 1. P. 18–21.
<https://doi.org/10.1021/ma950647h>
 12. *Wells A.W., Diehl J.R., Bromhal G., Strazisar B.R., Wilson T.H., White C.M.* The Use of Tracers to Assess Leakage from the Sequestration of CO₂ in a Depleted Oil Reservoir, New Mexico, USA // *Applied Geochemistry* 2007. V. 22. №. 5. P. 996–1016.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.01.002>
 13. *Tuffin R., Paari O.L., Baker P., Brown C., Sage I.C.* Material Combination // Patent No. EP3334801A1. 20 June 2018.
<https://patents.google.com/patent/EP3334801A1>
 14. *Dionisio K.L., Phillips K., Price P.S., Grulke C.M., Williams A., Biryol D., Hong T., Isaacs K.K.* The Chemical and Products Database, a Resource for Exposure-Relevant Data on Chemicals in Consumer Products // *Scientific Data*. 2018. 5. Article number: 180125.
<https://doi.org/10.1038/sdata.2018.125>
 15. *Tuffin R., Paari O.L., Baker P., Brown C., Sage I.C.* Material Combination // Patent No. EP3334801B1. 27 May 2020.
<https://patents.google.com/patent/EP3334801B1>
 16. *Moore R.E., Clark L.C. Jr., Miller M.L.* Synthesis and Biological Activity of Perfluoroadamantane and Some Closely Related Compounds // *International Congress Series*. 1979. 486 (Proc. Int. Symp. Perfluorochem. Blood Substitutes). P. 69–79.
<https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/reference/64b11cf93459c50ab262f7cc/referenceDetails>
 17. *Clark L.C. Jr., Moore R.E.* Selecting Perfluorocarbon Compounds for Synthetic Blood // Patent No. US4289499 A. 15 September 1981.
<https://patents.google.com/patent/US4289499A>
 18. *Rirando C.K.J., Robaato E.M.* Determination of Critical Solution Temperatures of Perfluorocarbons // Patent No. JP55095868 A. 21 July 1980.
<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/025491089/publication/JPS5595868A?q=JPS5595868A>
 19. *Moore R.E., Clark L.C. Jr.* Synthesis and Physical Properties of Perfluorocompounds Useful as Synthetic Blood Candidates // *Oxygen Carrying Colloidal Blood Substitutes*. 1982. (Int. Symp. Perfluorochem. Blood Substitutes, 5th). P. 50–60.
<https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/reference/64b1334c3459c50ab2644c98/referenceDetails>
 20. *Chung B.H., Lim, Y.T.* Cell Labeling and Imaging Using Multifunctional Perfluorocarbon Nanoemulsion // Patent No. WO2009128610 A2. 22 October 2009.
<https://patents.google.com/patent/WO2009128610A2>
 21. *Cacheris W.P., Richard T.J., Grabiak R.C., Lee A.C.* Paramagnetic Complexes of N-Alkyl-N-Hydroxylamides of Organic Acids and Emulsions Containing Same for Magnetic Resonance Imaging (MRI) // Patent No. US5614170A. 25 March 1997.
<https://patents.google.com/patent/US5614170A>
 22. *Ackerman J.L., Clark L.C. Jr., Thomas S.R.* Methods for Detecting and Imaging a Temperature of an Object by Nuclear Magnetic Resonance // Patent No. US4558279A. 10 December 1985.
<https://patents.google.com/patent/US4558279A>
 23. *Clark L.C. Jr.* NMR Compositions for Indirectly Detecting a Dissolved Gas in an Animal // Patent No. US4775522A. 10 April 1988.
<https://patents.google.com/patent/US4775522A>
 24. *Kulov N.N., Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Rastunova I.L., Magomedbekov E.P.* Fractionation of D/H and ¹⁸O/¹⁶O Water Isotopes in a Packed Distillation Column // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. P. 389–396.
<https://doi.org/10.1134/S0040579520030094>
 25. *Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kisel' A.V., Kvashnin S.Y., Kulov N.N.* Perfluoro(7-methylbicyclo[4.3.0]nonane) Purification from Close-Boiling Impurities by Heteroazeotropic Distillation Method. *Eng. Proc.* 2023, 37, 72.
<https://doi.org/10.3390/ECP2023-14621>