

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 БЛИЗКОКИПАЩИХ СМЕСЕЙ
ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.т.н., чл.-корр. РАН Вошкин Андрей Алексеевич

к.х.н. Лупачев Егор Владимирович

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Промышленные методы получения перфторированных циклоалканов ..	12
1.2. Методы разделения и очистки перфторированных циклоалканов	17
1.3. Области применения перфторированных циклоалканов	22
1.4. Выводы	27
ГЛАВА 2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ	29
2.1. Идентификация основных компонентов смеси перфторированных циклоалканов, получаемой при промышленном фторировании нафталина трифторидом кобальта	29
2.2. Исследование физико-химических и термофизических свойств исследуемых веществ	35
2.2.1. Индивидуальные компоненты	35
2.2.2. Бинарные смеси	47
2.2.3. Трехкомпонентные смеси	67
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ НА ОТДЕЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ	72
3.1. Выделение МБЦН	72
3.2. Разделение системы БЦГ – ПФД	80
3.2.1. Ректификационное разделение БЦГ – ПФД	80
3.2.2. Кристаллизационное разделение БЦГ – ПФД	93
3.3. Разделение системы цис-ПФД – транс-ПФД	100
3.3.1. Кристаллизационное разделение цис-ПФД – транс-ПФД	100

ГЛАВА 4. НОВЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ НАФТАЛИНА НА ОТДЕЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	112
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	138

ВВЕДЕНИЕ

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 сырья 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 близкикипающих 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 близкиокпящих 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 близкикипящие 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 близкикипящих 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 C₁₀: 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. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Цель работы

Разработать физико-химические основы нового метода разделения промышленной смеси близкикипящих 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 близкикипящих 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, термодинамические и спектральные свойства компонентов смеси и их систем, а также их зависимости от различных параметров.

Объект исследования

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

Научная новизна

Разработаны физико-химические основы нового метода разделения, позволяющего выделять из промышленных смесей продуктов фторирования нафталина близкипящие 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, термодинамические 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 гетероазетропообразующих агентов на фазовое равновесие жидкость – пар смесей цис-перфтордекалина, транс-перфтордекалина, перфтор(бутилциклогексана) и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана). Найдены эффективные гетероазетропообразующие

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 близкикипающих компонентов смеси продуктов фторирования нафталина. Полученные данные имеют особую актуальность ввиду ограничений на теоретическое исследования свойств фторированных соединений, накладываемых невозможностью применения.

Практическая значимость работы

Предложен и реализован на типовом оборудовании новый метод разделения промышленной смеси близкикипающих 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 близкикипающих 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 близкикипящих 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 5 тезисах докладов отечественных и международных научных конференций.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, 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.

Благодарности

Автор отдает дань уважения доктору технических наук, профессору, заслуженному деятелю науки и техники Российской Федерации Кулову Николаю Николаевичу – выдающемуся специалисту в области химической технологии, и выражает глубокую благодарность и признательность за помощь и консультации на различных этапах выполнения диссертации.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Промышленные методы получения перфторированных циклоалканов

Химия и технология фторорганических соединений активно развивается в последние десятилетия. В частности, углеводороды, в которых все атомы водорода заменены на фтор, являются объектом повышенного интереса со стороны медицины и промышленности. Количество научных публикаций по данной тематике также возрастает (рис. 1.1). Причиной подобного интереса являются уникальные свойства этих веществ, такие как химическая и биологическая инертность [1 – 5], гидро- и липофобность [1, 2, 6 – 8], а также способность к растворению и переносу газов [9 – 13].

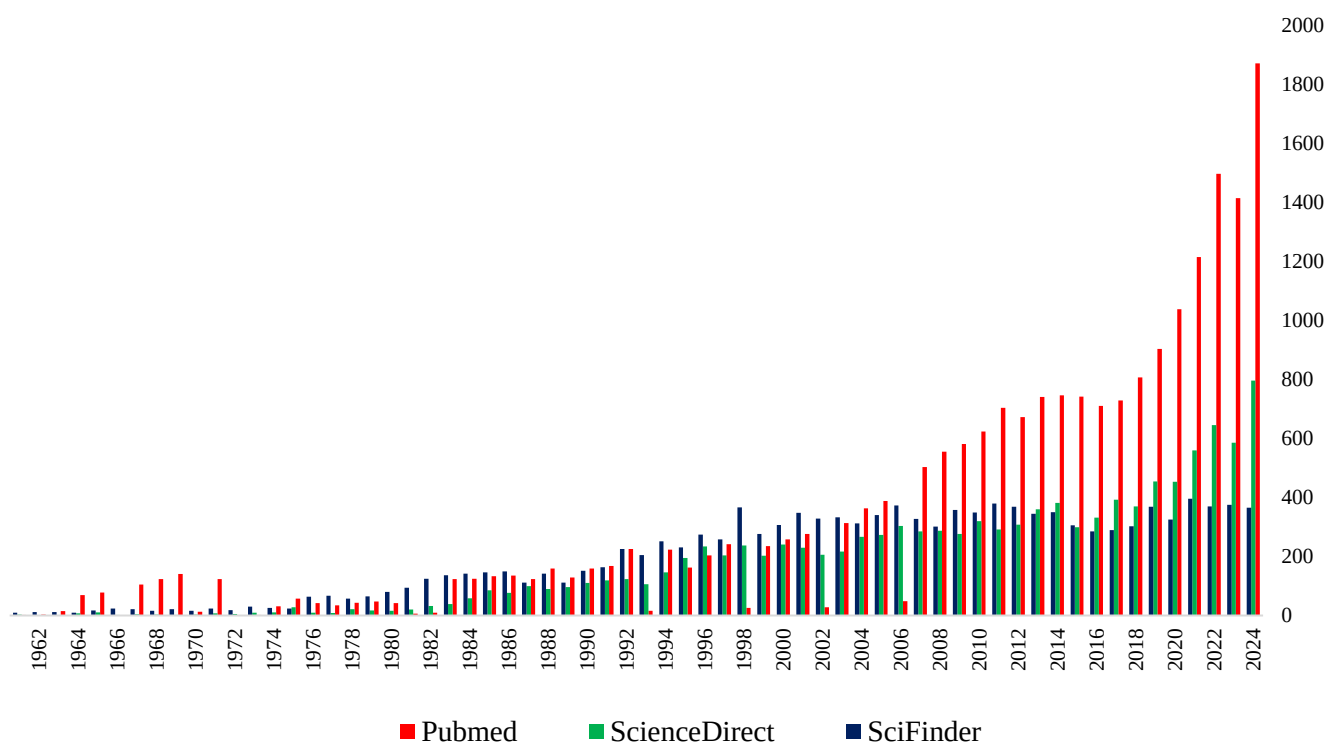


Рисунок 1.1. Количество публикаций по запросу «perfluorocarbons» в различных базах данных по годам.

Открытие новых областей применения перфторуглеводородов привело к значительному росту числа научных публикаций, касающихся данных веществ, увеличивающегося с каждым годом. Увеличение востребованности перфторуглеводородов сподвигает к развитию исследований, направленных на разработку новых методов их синтеза и разделения.

Наиболее востребованными среди перфторуглеводородов являются перфторциклоалканы (ПФЦА) с суммарным числом атомов углерода в молекуле равным 10 (C_{10}) [14]. Синтез данных веществ в большинстве случаев основан на фторировании их углеводородных прекурсоров [14 – 18]. В качестве прекурсоров выступают такие вещества как нафталин [19], тетралин [20], декалин, бутилбензол [21], бутилциклогексан [18] и диэтилциклогексан [14].

Большинство промышленных методов синтеза ПФЦА основано на обработке их прекурсоров соответствующими фторирующими агентами, таким как молекулярный фтор, фториды металлов, либо электрохимической реакцией с фторводородом [14, 22].

Реакция циклоалканов с молекулярным фтором происходит бурно и с выделением большого количества теплоты. Замена водорода фтором характеризуется более высокими энергиями образующихся связей $C - F$ ($452 \div 531$ кДж/моль) по сравнению со слабой связью $F - F$ (157,7 кДж/моль). В связи с этим, реакция углеводородов с молекулярным фтором рассматривается как свободнорадикальный процесс [23]. По мере образования новых связей $C - F$, отщепление водорода электрофильными атомами фтора становится всё более затруднительным в процессе протекания реакции перфторирования [24]. При этом, жесткие условия протекания процесса, а также большое количество образующейся теплоты могут приводить к разрыву связей $C - C$ и, соответственно, частичной деструкции и перестройке углеродной цепи фторируемого прекурсора [14].

Одним из описанных в литературе примеров обработки молекулярным фтором является фторирование бутилциклогексана. Данный процесс приводит к образованию сложной смеси продуктов, включающих разветвленные перфторалкилциклогесаны

(27,6 ÷ 41,4 %), такие как перфтор(бутилциклогексан) (БЦГ), и большое количество частично фторированных примесей (7,35 ÷ 17,1 %) [18]. Прямая реакция декалина с молекулярным фтором при 350 °С в микротрубчатом реакторе позволила получать на выходе перфтордекалин (ПФД) с концентрацией 15 % [17]. Фторирование таким же образом бутилбензола приводило к образованию перфторбутилциклогексана с концентрацией 10 %.

Способ обработки циклоалканов фторидами металлов подразумевает контактирование потока пара прекурсора со слоем фторирующего агента, например, трифторидом кобальта (процесс Фаулера) [19, 25]. Получаемые перфторалканы конденсируются и отбираются как продукт, в то время как образующийся дифторид кобальта может быть регенерирован в трифторид нагреванием с газообразным фтором. При проведении реакции с трифторидом кобальта выделяется меньше теплоты, чем при обработке элементарным фтором, ввиду высокой энергии кристаллической решетки трифторида кобальта по сравнению со слабой связью F – F. По причине этого для процесса Фаулера требуются более высокие температуры, по сравнению с использованием молекулярного фтора. Механизм реакции фторирования прекурсоров в данном случае включает в себя перенос электрона и промежуточных карбокатионов, которые образуются и перегруппировываются на ранних этапах последовательности реакций [26]. Это может приводить к раскрытию цикла и образованию дополнительных примесных продуктов [27].

Фторирование данным методом декалина или нафталина приводит к образованию ПФД, БЦГ, перфтор(диэтилциклогексана) и перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана) (МБЦН), а также большого количества непредельных и частично фторированных примесей (всего более 25 компонентов) [16, 28 – 31]. Следует отметить, что данный метод является наиболее широко используемым в промышленности для получения перфтордекалина. Фторирование данным методом бутилбензола позволило получить БЦГ, МБЦН, а также ПФД концентрациями соответственно 14, 8,1 и 5,3 % [21].

В случае фторирования тетралина тетрафторокобальтатом калия сообщалось о получении перфтортетралина и еще более 9 продуктов с таким же углеродным скелетом, однако с наличием неопределенных связей и непрореагировавшими атомами водорода в молекулах, но не позволяло получать ПФД [32]. Использование в качестве фторирующего агента трифторида кобальта и добавление в исходную смесь молекулярного хлора позволило получать в продуктовой смеси ПФД с концентрацией 11 % [20].

Интересным является метод синтеза, комбинирующего описанные выше два способа [19, 25]. На первом этапе прекурсор подвергают фторированию трифторидом кобальта. Полученные на данном этапе фракции конденсируют и обрабатывают 5 % раствором гидроксида натрия для удаления частично фторированных примесей. Далее, полученную смесь направляют на фторирование молекулярным фтором с использованием катализатора с формулой фторид металла/ Al_2O_3 . Полученный сырец повторно подвергают обработке 5 % раствором гидроксида натрия. Данный метод характеризуется довольно высокими выходом продукта и концентрацией целевого компонента. Так, фторирование данным методом нафталина позволяет получать перфтордекалин чистотой 88 % при выходе 59 % от массы реагентов. Однако, данный способ характеризуется невысокой производительностью порядка 100 г/ч.

Электрохимическое фторирование, также называемое реакцией Саймонса, представляет собой электролиз прекурсора, растворенного в безводном фтороводороде на никелевом аноде при температуре 0 °C [22]. Несмотря на то, что данный метод имеет широкое применение, точный механизм все еще является предметом обсуждения. Существует две альтернативные точки зрения на данный процесс [33]. Первый механизм предполагает образование карбокатионов, с последующим их захватом образующимся фторид-ионом. Второй механизм предусматривает радикальный механизм, включающий генерацию фторид-ионов с последующим фторированием прекурсора посредством свободнорадикального цепного процесса. В процессе электрохимического фторирования также происходят структурные перегруппировки, что приводит к образованию сложных смесей,

состоящих из большого количества продуктов [14]. При этом, селективность процесса резко снижается с увеличением числа атомов углерода в цепи.

Электрохимическое фторирование циклоалканов в настоящее время применяется редко, так как наблюдается значительная потеря интенсивности реакции при каждом последующем замещении водорода на фтор [34]. Причиной этого является ориентация реакции замещения, которая будет определяться распределением положительного заряда по углеродной цепи. Так, при электрохимическом анодном фторировании нафталина будут образовываться 1-фторнафталин и 1,4-дифторнафталин [35]. Дальнейшее фторирование будет приводить к образованию 1,1,4,4-тетрафтордигидронафталина, то есть, замещение будет происходить по 1 и 4 положениям, в то время как положения 2 и 3 будут иметь недостаточный заряд, вследствие чего полное перфторирование данным методом практически невозможно. Ввиду этого, электрохимическое фторирование требует комбинирования с другими методами для получения перфторированных продуктов [36].

Предложен также метод фторирования, основанный на прямом взаимодействии фтора и углерода [37]. Метод подразумевает обработку фтором псевдоожигенного слоя графита с последующей термообработкой полученного монофторида углерода в среде инертного газа. Однако, данный метод также характеризуется снижением селективности с увеличением числа атомов углерода в цепи. Так, даже при селективном синтезе данным методом перфтордиметилциклогексана концентрация целевого компонента в продуктах реакции составляла не более 6,9 %.

Таким образом, процессы промышленного фторирования циклоалканов сопряжены с деструкцией углеродной цепи, перестройкой углеродного скелета и неполным замещением атомов водорода фтором. Это приводит к образованию помимо целевого продукта, большого количества дополнительных компонентов, которые представляют из себя нецелевые ПФЦА, другие перфторированные алканы, а также частично фторированные и ненасыщенные соединения.

Реакция фторирования циклоалканов C_{10} в общем виде представлена на рис. 1.2.

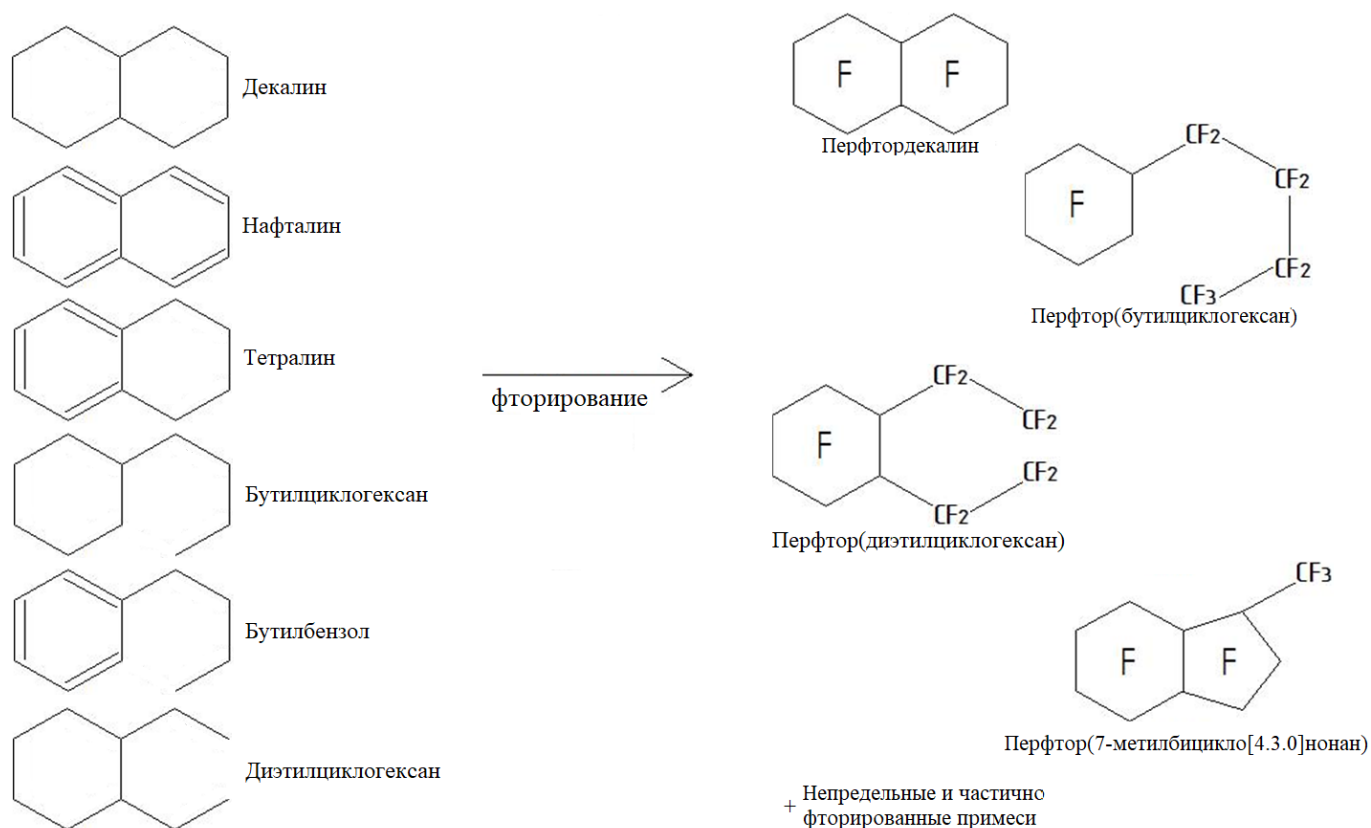


Рисунок 1.2. Схема реакции фторирования циклоалканов C_{10} .

1.2. Методы разделения и очистки перфторированных циклоалканов

Большинство опубликованных работ по разделению и очистке ПФЦА в основном направлены на удаление из смеси непредельных или частично фторированных (водородсодержащих) соединений. Используемые методы очистки ПФЦА от примесей, в основном, можно разделить на три группы: обработка смеси молекулярным фтором или фторидами металлов; обработка водными либо спиртовыми растворами щелочей, щелочных металлов, вторичных аминов и т.д.; адсорбционная очистка смеси на различных твердых сорбентах [38]. В большинстве случаев указанные методы комбинируют для достижения большей степени очистки.

Одним из самых популярных методов очистки ПФЦА от частично фторированных и непредельных примесей является обработка продуктов

фторирования водным раствором гидроксида натрия при повышенных температурах [39]. В качестве способа интенсификации, при обработке могут добавляться четвертичные соли аммония [40], соли фосфония [41], полиэтиленгликоль [42]. Для интенсификации процесса может также использоваться активированный уголь, который, после обработки, удаляется методом фильтрации [43]. Кроме того, вместо гидроксида может быть использован бикарбонат натрия [20].

В качестве возможного варианта, может быть использована обработка смеси растворами щелочей в присутствии ионов Ca^{2+} или Ba^{2+} и алколюлят-ионов вместе со вторичными аминами при температурах $150 \div 170$ °C [44]. Согласно заявлениям авторов, в полученной после очистки смеси не было обнаружено частично фторированных и неперелых соединений, однако недостатком метода является необходимость удаления из очищенной перфторированной жидкости следов воды и спирта, ввиду чего требуется применение дополнительной стадии очистки [45].

В работе [46] для очистки продуктов фторирования предлагается использовать комбинирование методов. Разделяемую смесь подвергают очистке водно-спиртовым раствором щелочи для удаления водородсодержащих примесей с последующей ректификацией. Далее, полученную смесь обрабатывают молекулярным фтором с последующей нейтрализацией и фильтрацией силикагелем и активированным углем. Предложенная схема многостадийна, и для снижения количества операций предложено направлять полученную после ректификации смесь на сорбцию кизельгуром [47]. Однако, предложенные методы подразумевают предварительное удаления частично фторированных примесей, что требует введения дополнительных стадий.

В промышленности одним из наиболее широко применяемых является метод, совмещающий как процессы фторирования циклоалканов, так и процессы очистки продуктов от примесных компонентов [19]. Циклоалканы подвергаются обработке трифторидом кобальта. Полученная на данном этапе смесь подвергается обработке 5 % раствором гидроксида натрия для удаления водородсодержащих соединений. Далее, смесь направляется на контактирование с молекулярным фтором. Полученный

продукт повторно обрабатывают 5 % раствором гидроксида натрия и дополнительно очищают методом ректификации. Содержание непредельных и водородсодержащих примесей в полученных таким способом фракциях ПФЦА не превышает 1 %.

Адсорбционная очистка ПФЦА от непредельных примесей предусматривает использование различных твердых сорбентов, включая соли, оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, окиси кремния и др. а также их смесей [48]. Недостатком данного способа является невозможность очистки от продуктов неполного фторирования, ввиду чего требуется комбинирование данного метода с другими. В качестве сорбента может также применяться глинозем, насыщенный гидроксидом щелочного металла [49]. Также, предложен метод, который заключается том, что ПФЦА приводят в контакт с гранулированным гидроксидом калия при температуре от 165 до 250 °С, после чего продукты разделяют путем добавления воды и последующей декантацией. Далее, ПФЦА дополнительно обрабатывают ацетоном, после чего образующиеся продукты промывают смесью уксусной кислоты и метанола [50].

Другой вариант исполнения данного метода заключается во взаимодействии жидкого ПФЦА с окислителем на твердом адсорбенте [38]. В качестве твердого адсорбента предлагается использовать смесь гидроксида кальция и гидроксида натрия. Окислитель может быть твердым (перманганат или бихромат калия, пероксид бария, гидропирит или их смеси) или газообразным (молекулярный кислород, озон и др. или их смеси). Дополнительно может быть применен углеродный сорбент.

Интересным также представляется метод удаления частично фторированных примесей, предусматривающий их экстракцию используя для этого алифатические алканы и спирты [51]. Использование данных экстрагентов основано на том, что они нерастворимы в перфторорганических соединениях, однако позволяют растворять гидрофторорганические соединения. В качестве экстрагента может также выступать ацетон [51]. Отдельно также следует упомянуть метод, предлагающий восстановление водородом при прямом контактировании смеси при 200 — 350 °С на катализаторах из никеля, платины или иридия [52].

Рассмотренные выше методы позволяют удалять из смесей продуктов фторирования непредельные и водородсодержащие примеси, получая при этом очищенные фракции ПФЦА. Однако, разделение непосредственно ПФЦА практически не рассматривается, в результате чего концентрация целевого продукта в промышленных смесях может быть достаточно низкой. Характерным примером этого является ПФД, который нашел наибольшее промышленное применение среди ПФЦА C_{10} , и на непосредственное выделение и очистку которого направлено подавляющее большинство работ в данной области [17, 19, 28, 38, 44, 47, 50].

На данный момент, чистота промышленно выпускаемого ПФД, получаемого по методу [19], в основном составляет всего 93,0 % мас. Данный показатель соответствует ТУ 95-1233-92 [28]. Однако, в связи с применением ПФЦА в медицине и аналитике, требования к их качеству возросли, и на данный момент существует необходимость получать фракции отдельных ПФЦА с концентрацией не ниже 99 % мас. При этом, количество работ, направленных на получение и очистку ПФЦА указанной чистоты, весьма ограничено.

В работе [17] описан комплексный процесс синтеза и очистки ПФЦА. Прекурсор обрабатывают молекулярным фтором в микротрубчатом реакторе. Продукты фторирования подвергаются последовательной обработке щелочью, водой, замораживанию, адсорбции и ректификации. Авторы заявляют, что таким образом удавалось очистить фракции получаемого перфтордекалина с 15 до 99,9993 %. В этой же работе, аналогичным образом удавалось получать перфторбутилциклогексан и очищать его с 10 до 99,999 %. Следует отметить, что авторы заявляют о крайне высокой степени чистоты получаемых продуктов, однако, в работе не указан выход полученного продукта. Также, авторы не указывают параметры процессов разделения, такие как температура и концентрация щелочи, температура кристаллизационного разделения, тип адсорбента и характеристики процесса ректификации.

Эксперименты по ректификационному отделению ПФД от его изомеров, содержащихся в промышленных фракциях, представленные в работе [28] показали

низкую эффективность данного процесса. Причиной этого являются близкие температуры кипения компонентов смеси и их склонность к образованию азеотропов. Использование ректификационной колонны эффективностью в 40 теоретических тарелок позволило повысить концентрацию ПФД с 94,6 % мас. всего до 96,5 % мас. при выходе 10 %.

В качестве альтернативного метода очистки промышленных фракций ПФД от его изомеров также рассмотрена кристаллизация [28, 31]. Исходную смесь охлаждают до температуры $-18 \div -20$ °С, после чего фильтруют для удаления жидкой фазы, обогащенной примесными компонентами. Далее, кристаллическую фазу подвергают просушке азотом, плавлению и повторному циклу кристаллизации и фильтрации при -15 °С. Полученный в кристаллической фазе ПФД имеет концентрацию 99,2 % мас, при выходе примерно 50 % [28]. Для интенсификации процесса могут быть использованы дилуенты. Добавление 1,2,2-трихлор-1,1,2-трифторэтана (температура плавления $-36,6$ °С) позволило получать в данном процессе фракции ПФД чистотой 99,93 % мас. при выходе 59 %. Таким образом данный метод позволяет получать ПФД требуемой чистоты, однако характеризуется такими недостатками как трубномасштабируемость и низкая производительность.

Следует подчеркнуть, что в исследованиях, посвященных очистке ПФД, обычно ставится задача получения смеси цис-ПФД и транс-ПФД эквимолярного состава, однако вопросы разделения цис- и транс- изомеров практически не изучались.

Важно отметить, что вышеперечисленные методы разделения предусматривают выделение из смеси только одного из компонентов. Фракции других ПФЦА, образующиеся в результате очистки и которые также могут содержать достаточно высокое количество целевого компонента, рассматриваются в качестве отходов [28], несмотря на то, что содержащиеся в данных фракция ПФЦА имеют свою коммерческую ценность. При этом, ввиду влияния ПФЦА на окружающую среду, данные смеси требуют специальной утилизации [53], что приводит к дополнительным затратам и, соответственно, к увеличению себестоимости готового продукта.

Основные сложности, возникающие при создании новых методов разделения промышленных смесей близкикипящих ПФЦА, связаны с тем, что физико-химические, термофизические и аналитические данные для индивидуальных веществ и их смесей практически отсутствуют в литературе. Ограниченное количество данных представлено только для ПФД: давление насыщенных паров (от 15 до 60 °С) [54]; плотность (от 15 до 60 °С) [54 – 56]; динамическая вязкость (от 20 до 60 °С) [55, 57]; поверхностное натяжение (от 15 до 55 °С) [58]; ЯМР-спектры [59]. Также представлены отдельные ЯМР и ИК-спектры цис-ПФД и транс-ПФД [53, 60]. Для представленных физико-химических данных температурный диапазон весьма ограничен и не достаточен для возможности его применения при расчётах процессов разделения. При этом, применение методов математического моделирования, для теоретического определения характеристик ПФЦА ограничено невозможностью применения теории функционала плотности, ввиду несовпадения данных, полученных модельным приближением взаимодействия электронов, и реальной матрицы плотности электронов, а также наличия релятивистских эффектов [61, 62].

1.3. Области применения перфторированных циклоалканов

Углубленный обзор научной литературы за последние 10 лет показывает возрастающее число исследований, направленных на применение ПФЦА C_{10} в различных областях медицины и химической технологии.

Наиболее широкое промышленное применение среди исследуемых веществ имеет ПФД. Причиной этому являются свойства данного препарата: химическая и биологическая инертность, неагрессивность, высокая способность к растворению кислорода, нетоксичность, гидрофобность, липофобность и относительно быстрое выведение вещества из организма (не более двух суток). Первые упоминания о применении данного вещества относятся к его использованию в качестве компонента перфузионных жидкостей и кровезаменителей [63 – 67].

На данный момент ПФД является компонентом препарата «Перфторан»/«Fluosol», также называемого «голубая кровь», который является наиболее распространенным кровезаменителем подобного рода. Среди достоинств кровезаменителей на основе ПФД, по сравнению с другими методами восполнения объема крови, выделяют стерильность, совместимость с любой группой крови при переливании, большую скорость переноса кислорода к тканям и относительную простоту хранения и транспонировки. Последние особенно важны в случаях, когда хранение либо доставка биологического материала невозможны (катаклизмы, военные конфликты и т.д.) [68 – 72].

Аналогично, ПФД используется в качестве компонента кровеподобных систем. Данное вещество применяют для приготовления растворов и нано- и микроэмульсий лекарственных препаратов [73 – 77], позволяющих, в том числе, преодолевать гематоэнцефалический барьер [78 – 80]. Кроме того, подобная среда является благоприятной для хранения и транспортировки органов, а также подготовке их к операциям [71, 81 – 84]. Отдельно следует отметить применение ПФД для проведения экстренных и жизненно важных методов лечения. Одним из таких случаев является использование ПФД как жидкости для бронхоальвеолярного лаважа [85 – 89]. В данном случае легкие человека или животного заполняются ПФД. Это позволяет проводить некоторые медицинские исследования, обеспечить доставку кислорода в легкие при некоторых видах терапии, а также обеспечивать экстракорпоральное жизнеобеспечение [86, 87, 90 – 92].

Отдельно следует выделить широкое использование ПФД при хирургии и терапии различных тканей [93 – 97], обусловленное его высокой плотностью, низким поверхностным натяжением, стерильности и способности к переносу кислорода и/или компонентов медицинских препаратов. Например, в офтальмологии [98 – 102], ПФД применяется при терапии и хирургии глаза в качестве механического средства (витреопресса), способствующего расправлению и фиксации внутренних оболочек глазного яблока. В стоматологии ПФД нашел применение в качестве компонента различных пленок. Переноса кислород, а также лекарственные препараты к тканям

зуба и обеспечивая высокую адгезию, ПФД позволяет проводить антибактериальную терапию, а также отбеливание эмали зубов [103 – 106]. В дерматологии ПФД нашел применение в качестве компонента специальных пластырей, применяемых при лазерном удалении татуировок [107 – 111]. ПФД, нанесенный на силиконовый пластырь для предотвращения испарения, уменьшает оптическое рассеяние лучей лазера и их отражение от поверхности кожи, снижает термическое повреждение кожи, и увеличивает проницаемость тканей излучением в диапазоне от ультрафиолетового до дальнего инфракрасного, а также защищает от попадания микроорганизмов в оперируемый участок. Это уменьшает депигментацию кожи во время операции, позволяя проводить несколько сеансов за один раз, что значительно ускоряет удаление татуировок.

Важно отметить применение ПФД при лечении таких тяжелых заболеваний как рак и опухоли. Одним из примеров является криохирургия [112 – 114], при которой пораженные ткани подвергаются охлаждению до низких температур, при которых происходит формирование кристаллов льда внутри клетки и дальнейшее ее разрушение. Проблемой данного метода является возможность переохлаждения и разрушение здоровых тканей. Использование эмульсий ПФД, обладающих низкой теплопроводностью, усиливает разрушение пораженных опухолью клеток, а также снижает повреждение здоровых тканей. Другим примером является использование данного вещества в качестве способа доставки кислорода для фотодинамической терапии и при гипоксии, возникающей при раке легких [115 – 119].

Среди других заболеваний, при лечении которых на данный момент ПФД активно используется, можно выделить, эпилепсию [120 – 124], гипоксию [125, 126], грибковые поражения [127, 128], ожоги и травмы различного генеза [95, 96, 129 – 132] и т.д.

Особенный интерес вызывают исследования по применению ПФД для создания искусственных плацент [87, 91, 92, 133, 134]. Использование данного вещества позволило значительно увеличить время выживания недоношенного плода, при этом, было обнаружено, что в отличие от других используемых жидкостей предотвращает

повреждение легких и способствует их нормальному развитию по сравнению с другими аналогами амниотической жидкости. Также, предложено использование ПФД в качестве рабочей жидкости для систем внелегочного дыхания [126, 135]. Данный метод направлен на обеспечение газового обмена напрямую с кровотоком. Это позволяет обеспечивать продление жизни пациентов в случае отказа легких, а также проводить хирургические операции по их замене.

Ввиду широко спектра применения ПФД в медицине, данный ПФЦА также используется в качестве компонента косметических композиций. На данный момент, среди косметических средств, содержащих фторциклические соединения, ПФД представлен примерно в 22 % [136, 137]. Данное вещество в основном используется в качестве компонента средств для ухода за кожей, выполняющих следующие функции: увлажнение [137 – 139] замедление старения [140 – 142], восстановление [143, 144].

Благодаря инертности, биосовместимости и способности к переносу кислорода ПФД нашел широкое применение при культивировании клеток и микроорганизмов [145 – 149]. Так, например, ПФД может выступать в качестве индуктора вторичного метаболизма для клеток *Taxus media* (Тис средний) и *Vitis vinifera* (Виноград культурный) [150]. В ряде случаев использование питательной среды на основе ПФД позволяет интенсифицировать получение различных продуктов, синтезируемых клетками и бактериями. Так, применение данной среды позволило увеличить эффективность гетерологичного производства гиалуроновой кислоты [151] и липазы [152] *Bacillus subtilis* (Сенная палочка), таксана [153, 154] и паклитаксела [155] клетками *Taxus x media* var. *Hicksii* (Тис средний). Также, ПФД активно используется для инкапсуляции различных клеток и бактерий для их защиты от воздействия вредоносных факторов [149, 156, 157], в том числе при их трансплантации [158 – 162]. Отдельно следует отметить ряд работ, связанных с применением ПФД для маркировки и сканирования клеток [163 – 166].

Благодаря своим свойствам, ПФД широко используется в химической технологии в качестве растворителя и среды для проведения реакций [167 – 169]. В

частности, такая среда является подходящей для проведения реакций фторирования органических соединений [170 – 172]. Также, ПФД может выступать в качестве электролита, входящего в состав аккумуляторов [173 – 176] и даже компонента специальных электродов [177 – 179], в том числе для использования *in vivo* [180]. В качестве инертного растворителя ПФД используется при получении различных полимеров [181 – 185], и специализированных мембран.

Другой областью применения ПФД являются различные эмульсии. Его использование позволяет значительно увеличить их стабильность [186 – 190]. ПФД является компонентом специальных покрытий и позволяет значительно повысить поверхностную активность материалов [191, 192], в том числе катализаторов [193]. Использование ПФД в качестве компонента лубрикантов позволяет увеличить долговечность материалов [194 – 196].

Особые свойства ПФД позволяют использовать его в качестве катализатора [197 – 199], в том числе получать специальные системы для фотокаталитических реакций [168, 200]. Мезо- и макромезопористые материалы, содержащие ПФД, проявляют повышенную сорбционную активность в отношении различных газов [201 – 205].

Отдельное внимание следует уделить применению ПФД в области различных методов анализа. Данное вещество является популярным растворителем для проведения ЯМР-анализа [206 – 209]. Также, его используют в качестве проявителя для магнитно-резонансной томографии [60] и позитронно-эмиссионной томографии [210]. ПФД применяют в масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением [211] и радиочастотной акустической молекулярной визуализации [212] и др.

МБЦН, также применяется в качестве компонента различных кровезаменителей [213 – 216]. Также, данное вещество нашло свое применение в аналитике в качестве компонента наноэмульсий для маркировки и визуализации клеток при оптической и магнитно-резонансной томографии [217, 218], ЯМР-термографии [219] и в качестве подвижной среды для неинвазивного создания газовой карты *in vivo* [220].

БЦГ применяется при изготовлении линз, фокусное расстояние которых может изменяться с помощью электрического поля [221, 222] и устройств для определения

поглощения углекислого газа в легких [223]. В медицине БЦГ нашел применение в качестве компонента препаратов для лечения ожогов [224], гемодилюции [225] и восстанавливающей косметики [226]. Также, данное вещество используется в качестве компонента кровезаменителей [215, 227] и газопереносящих сред [18], растворителя для приготовления лекарственных средств [228, 229], проявителя для магнитно-резонансной томографии [230].

1.4. Выводы

Таким образом, приведенный обзор показывает активное применение ПФЦА в различных медицинских, биохимических и технических областях. Наибольшую востребованность данные вещества находят в медицине благодаря их уникальным свойствам.

Проведенный анализ показывает, что основным промышленным способом получения ПФЦА является фторирование их прекурсоров трифторидом кобальта и молекулярным фтором. Данные методы характеризуются расщеплением и перегруппировкой углеродного скелета исходного соединения, что приводит образованию значительного количества непредельных и водородсодержащих соединений, а также различных изомеров.

Основными методами разделения и очистки продуктов реакции фторирования являются обработка водно-спиртовыми растворами щелочей и адсорбция. Данные методы позволяют удалять из смеси непредельные и водородсодержащие компоненты, однако не позволяют разделять изомеры ПФЦА. Ввиду этого, промышленно выпускаемые фракции данных веществ характеризуются недостаточно высокой концентрацией целевого компонента.

Основные сложности, возникающие при создании новых методов разделения промышленных смесей ПФЦА связаны с отсутствием физико-химических данных для исследуемых веществ и их смесей. При этом, количество исследований,

направленных на разделение и синтез ПФЦ, значительно меньше, чем посвященных их применению.

Существующие на данный момент методы разделения изомеров ПФЦА характеризуются низкой эффективностью. Кроме того, они направлены на выделение из смеси только одного из изомеров, в то время как фракции других ПФЦА, имеющих собственную коммерческую значимость, удаляются в качестве отходов вместе с частью целевого компонента. Ввиду этого, существующие методы разделения ПФЦА разработаны недостаточно и требуют интенсификации. На решение данных проблем и направлена настоящая работа.

ГЛАВА 2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

2.1. Идентификация основных компонентов смеси перфторированных циклоалканов, получаемой при промышленном фторировании нафталина трифторидом кобальта

Был исследован состав фракций промышленных смесей продуктов фторирования нафталина, прошедших предварительную очистку от частично фторированных примесей. Образцы фракций были получены непосредственно с производства (ЗАО НПО "ПиМ-Инвест»).

Из полученных смесей выделены основные компоненты, которые далее были идентифицированы как цис-ПФД, транс-ПФД, БЦГ и МБЦН) Структуры данных соединений и реакция их получения изображены на рис. 2.1.

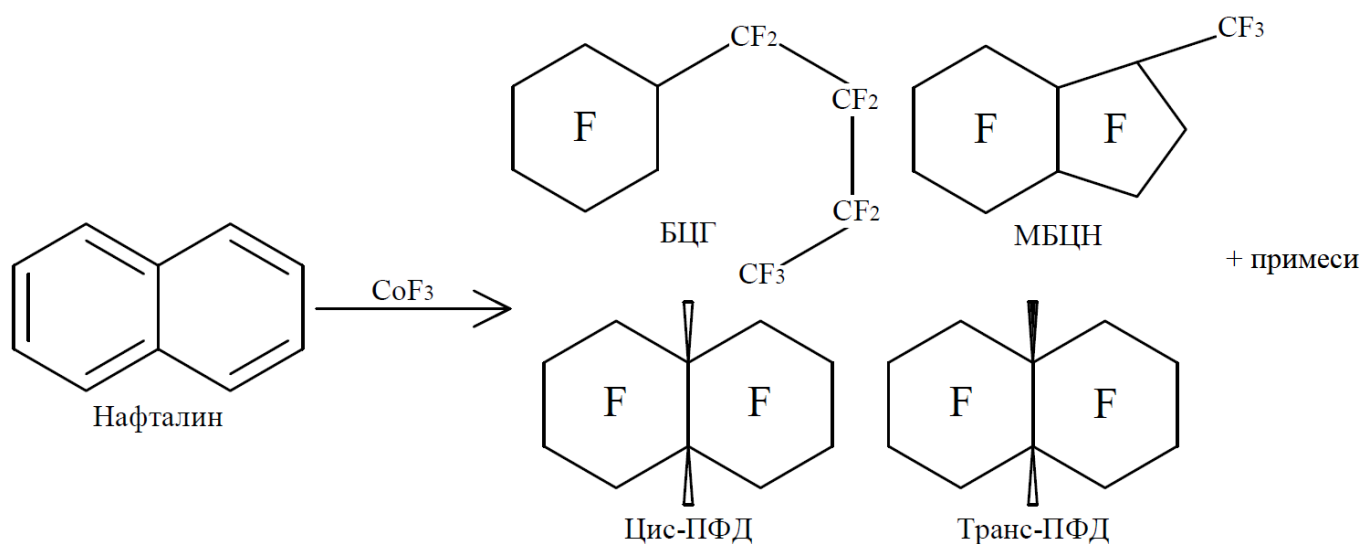


Рисунок 2.1. Схема реакции фторирования нафталина.

Также был обнаружен ряд примесей (до шести компонентов), идентификация которых затруднена ввиду недостатка справочной информации и сложностью их

концентрирования для получения чистых образцов. Для пяти из шести неидентифицированных примесей методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) удалось определить их молекулярные формулы. Согласно полученным данным, эти компоненты представляют собой перфторированные циклоалканы $C_{10}F_{18}$ и $C_{10}F_{20}$.

Далее, с производства были получены отдельные промышленные фракции МБЦН, БЦГ, цис-ПФД и транс-ПФД, обогащенные по целевому компоненту, которые далее были очищены, после чего для указанных веществ были получены ЯМР, ИКФС и ГХМС-спектры, которые позволили подтвердить их структуру и молекулярную массу.

Молекулярные массы M и чистота исследуемых веществ до и после очистки указаны в табл. 2.1. Чистоту полученных после очистки фракций определяли на газовом хроматографе Agilent 6890N, оснащенном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Restek RTX-1701 RK12054.

ГХМС-спектры МБЦН и БЦГ получали на хроматографе TRACE GC ULTRA с квадрупольным масс-анализатором DSQ II (капиллярная колонка 260F142P, газ-носитель – гелий 1,2 мл/мин, температура испарителя – 280 °С, начальная температура колонки – 40 °С (2 мин), конечная температура колонки – 280 °С (10 мин), скорость повышения температуры – 15 °С/мин, энергия ионизации – 70 эВ).

ГХМС-спектры цис-ПФД и транс-ПФД получали на хроматографе Maestro-MS с квадрупольным масс-спектрометром (капиллярная колонка SCI-5MS-025-025-30, UVISON, газ-носитель – гелий 1 мл/мин, температура испарителя (температура инъекционного порта) – 200 °С, начальная колонки – 40 °С (3 мин), энергия ионизации – 70 эВ, детектор: режим сканирования (m/z 50 – 550); температура интерфейса 250 °С; температура источника ионов 230 °С).

Результаты ГХМС-спектроскопии исследуемых веществ представлены на рис. 2.2 и 2.3.

Таблица 2.1. Сведения об используемых веществах.

Вещество	CAS №	M , г/моль	Изначальная чистота фракции, мас. д.	Метод очистки	Чистота фракции после очистки, мас. д.
МБЦН	75262-86-1	462,08	0,80 – 0,90	Гетероазеотропная ректификация и экстракция	$\geq 0,997$
БЦГ	374-60-7	500,07	0,80 – 0,90	Гетероазеотропная ректификация и кристаллизация	$\geq 0,997$
Цис-ПФД	60433-11-6	462,08	0,70 – 0,80	Гетероазеотропная ректификация и кристаллизация	$\geq 0,998$
Транс- ПФД	60433-12-7	462,09	0,80 – 0,90	Гетероазеотропная ректификация и кристаллизация	$\geq 0,995$

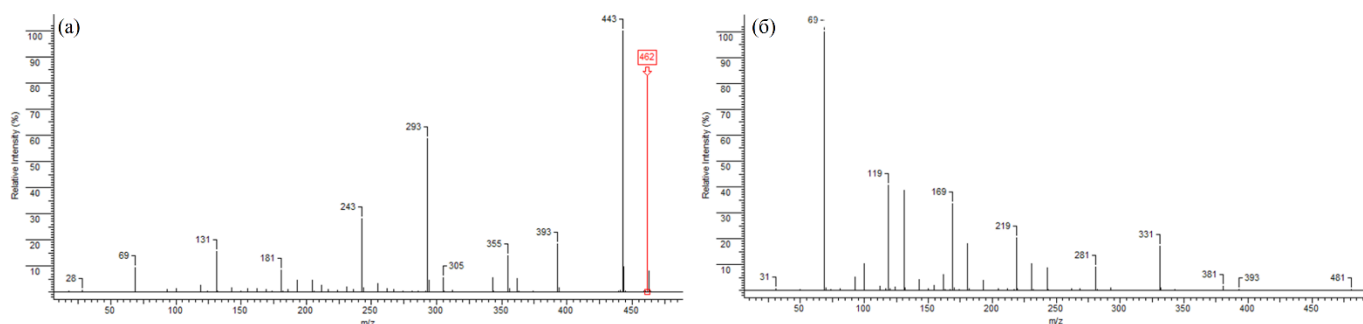


Рисунок 2.2. ГХМС -спектры: а) МБЦН, б) БЦГ.

На основании анализа ГХМС-спектров исследуемых веществ следует, что молекулярная масса МБЦН транс-ПФД и цис-ПФД составляет 462 г/моль, а БЦГ 500 г/моль. Паттерны фрагментации молекул включают следующие пики: 69 – $[\text{CF}_3]$, 131 – $[\text{C}_3\text{F}_5]$, 181 – $[\text{C}_4\text{F}_7]$, 243 – $[\text{C}_6\text{F}_9]$, 293 – $[\text{C}_7\text{F}_{11}]$, 305 – $[\text{C}_8\text{F}_{11}]$, 355 – $[\text{C}_9\text{F}_{13}]$, 393 – $[\text{C}_9\text{F}_{15}]$, 443 – $[\text{C}_{10}\text{F}_{17}]$, 462 — $[\text{C}_{10}\text{F}_{18}]$ для МБЦН; 31 – $[\text{CF}]$, 69 – $[\text{CF}_3]$, 119 – $[\text{C}_2\text{F}_5]$, 169 – $[\text{C}_3\text{F}_7]$, 219 – $[\text{C}_4\text{F}_9]$, 281 – $[\text{C}_6\text{F}_{11}]$, 331 – $[\text{C}_7\text{F}_{13}]$, 381 – $[\text{C}_8\text{F}_{15}]$, 393 –

[C₉F₁₅], 481 – [C₁₀F₁₉] для БЦГ; 93 — [C₃F₃], 131 – [C₃F₅], 243 – [C₆F₉], 293 – [C₇F₁₁], 305 – [C₈F₁₁], 355 – [C₉F₁₃], 393 – [C₉F₁₅], 443 – [C₁₀F₁₇], 462 — [C₁₀F₁₈] для цис-ПФД и транс-ПФД. Следует отметить, что интенсивность полученных паттернов несколько отличается от представленных в литературе [231].

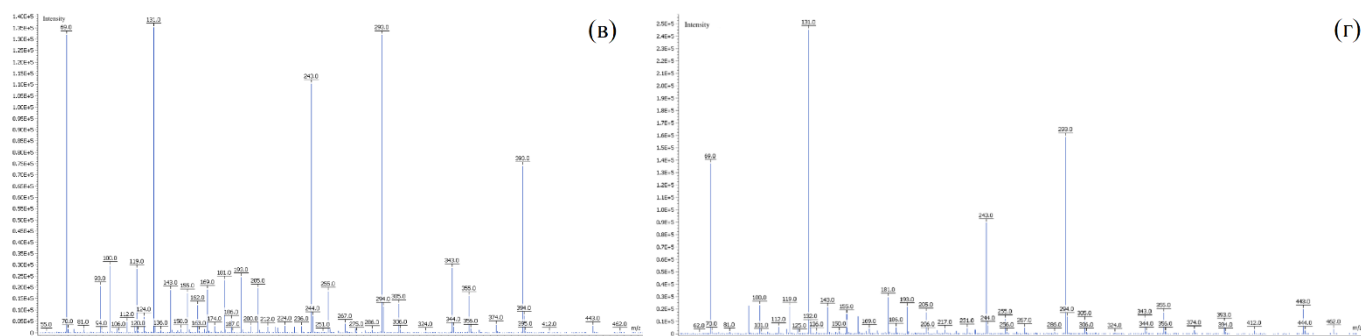


Рисунок 2.3. ГХМС -спектры: в) цис-ПФД, г) транс-ПФД.

ЯМР-спектры исследуемых веществ по фтору-19 (¹⁹F) и углероду-13 (¹³C) получали на радиоспектрометре Bruker AVANCE-300.

Результаты ЯМР-спектроскопии исследуемых веществ представлены на рис 2.2 и 2.3. Данные ЯМР-спектроскопии транс-ПФД и цис-ПФД по ¹⁹F спектру соответствуют опубликованным ранее данным [60]. Следует отметить, что в случае транс-ПФД на спектре четко видны четыре отдельных дублета CF₂-групп и единичный пик CF-группы. В случае цис-ПФД можно также отметить наличие единичного CF-пики, имеющего несколько отличающуюся частоту от транс-изомера, однако пики CF₂-групп сливаются, образуя единый сигнал в широком диапазоне частот. Это может быть связано с наличием у цис-изомера конформационных переходов, в результате которых происходит непрерывный обмен между ядрами фтора CF₂-групп, что приводит к перекрытию сигналов [232]. При этом, ¹³C ЯМР-спектры данных соединений являются схожими между собой.

В случае ¹⁹F-спектров МБЦН и БЦГ, можно идентифицировать характерные для данных соединений химические сдвиги CF₃-групп. Отдельно следует отметить

большое количество пиков на ^{19}F -спектре МБЦН. Данное явление может быть обусловлено цис/транс-изомерией, конформационной изомерией и образованием R/S-конфигураций (энантиомеров). В связи с отсутствием образцов сравнения идентификация индивидуальных диастереомеров на основе имеющихся аналитических данных не представляется возможной.

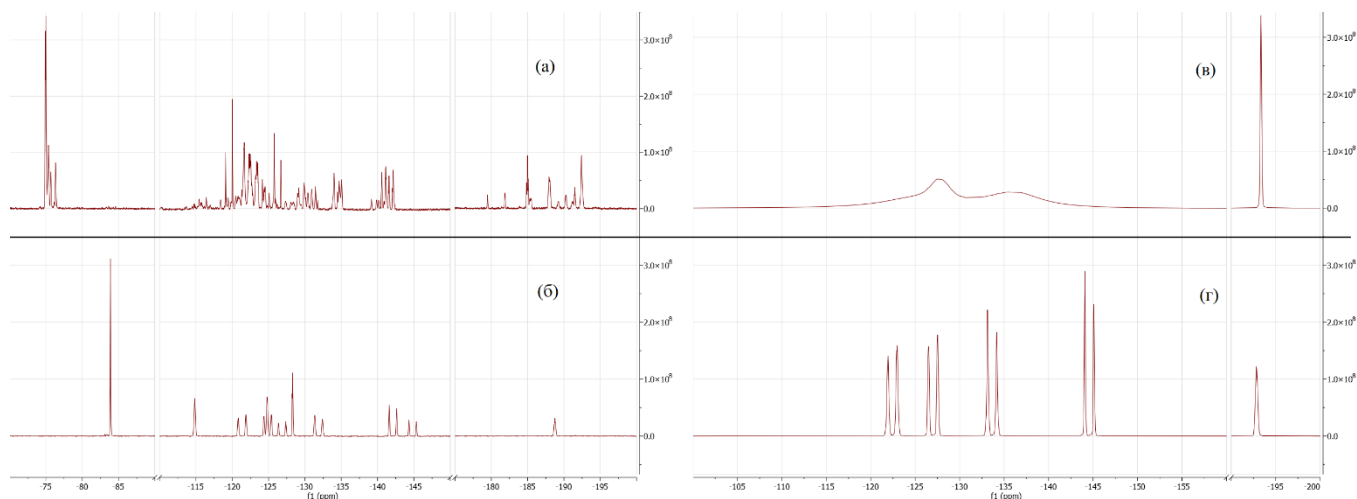


Рисунок 2.4. ^{19}F ЯМР-спектры: а) МБЦН, б) БЦГ, в) цис-ПФД, г) транс-ПФД.

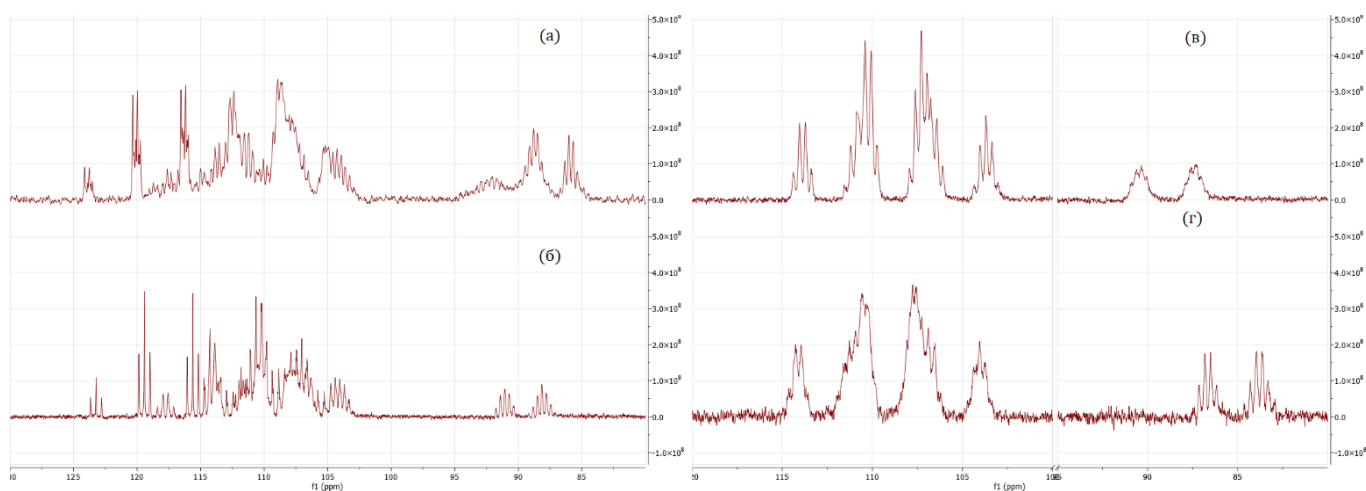


Рисунок 2.5. ^{13}C ЯМР-спектры: а) МБЦН, б) БЦГ, в) цис-ПФД, г) транс-ПФД.

Таким образом, благодаря наличию характерных отдельных характерных пиков представляется возможным проводить качественный анализ смесей исследуемых веществ методом ЯМР по ^{19}F -спектру.

ИКФС-спектры исследуемых веществ были получены на инфракрасном спектрофотометре с преобразованием Фурье IRTracer-100.

ИКФС -спектры исследуемых веществ представлены на рис. 2.6. ИКФС-спектры транс-ПФД и цис-ПФД имеют высокую схожесть. Характерные пики в целом соответствуют представленным в литературе, хотя их относительная интенсивность не согласуется с литературными данными [53]. ИКФС-спектры МБЦН и БЦГ, в свою очередь имеют три характерных пика с совпадающими волновыми числами: 1143,79, 1041,56 и 914,26 см^{-1} .

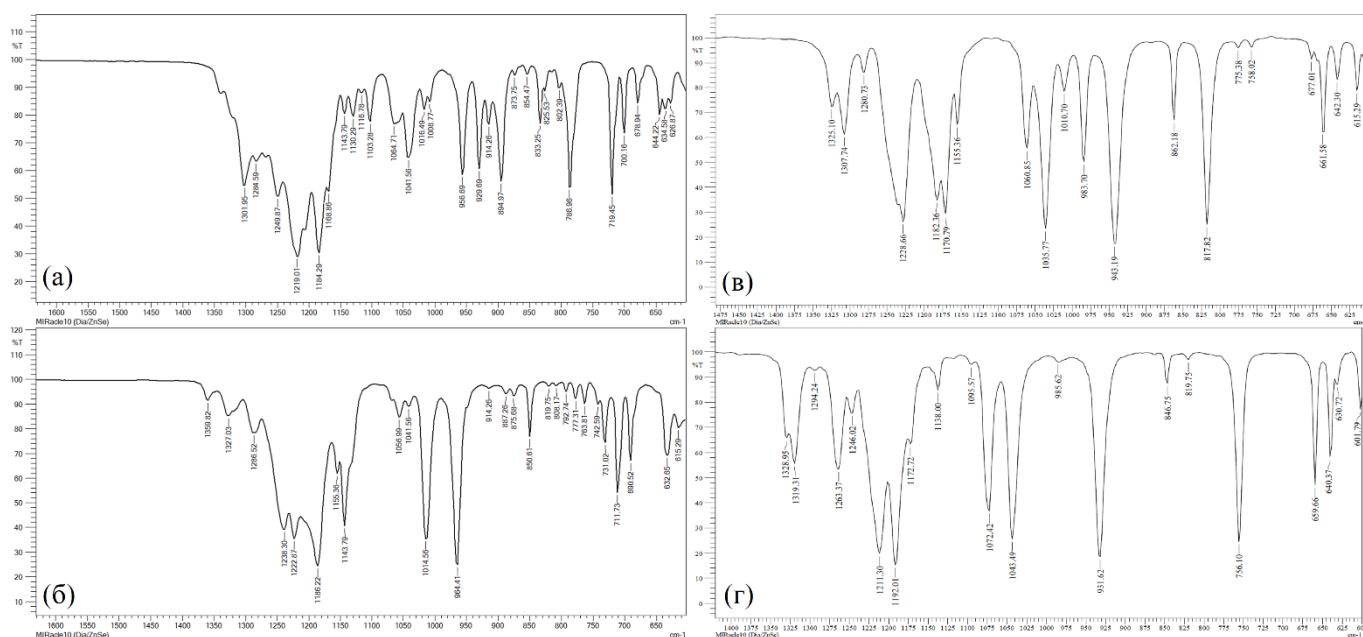


Рисунок 2.6. ИКФС -спектры: а) МБЦН, б) БЦГ, в) цис-ПФД, г) транс-ПФД.

2.2. Исследование физико-химических и термофизических свойств исследуемых веществ

2.2.1. Индивидуальные компоненты

На данном этапе работы, для указанных веществ были получены данные о зависимостях насыщенных паров исследуемых веществ от температуры. Данные получали на установке, изображенной на рис. 2.7. по следующей методике.

Образец исследуемого вещества загружается в куб 1, после чего при помощи насоса устанавливается постоянное давление. После этого образец доводится до кипения при постоянном перемешивании. Паровая фаза, образующаяся в кубе 1, конденсируется в обратном конденсаторе 2 и возвращается обратно в куб 1. Температуры жидкой и паровой фаз измеряются с помощью термометров 3 и 4 соответственно. Эксперимент проводится до тех пор, пока значения давления и температуры не станут постоянными в течение 30 мин. Каждый эксперимент повторялся три раза. Давление P измерялось вакуумметром VACUU VIE extended со стандартным отклонением $u(P) = 0,3$ кПа. Температура T измерялась ртутным термометром «Мерепо ргі ропору» (шкала от 0 до 350 °C) со стандартным отклонением $u(T) = 0,5$ °C. Для нагрева использовался колбонагреватель UT 4100S с магнитной мешалкой от XIELI INTERNATIONAL TRADING CO., LTD. Зависимости давлений насыщенных паров исследуемых веществ от температуры представлены в табл. 2.2.

На основании полученных данных, для исследуемых веществ были определены коэффициенты уравнения Антуана (2.1):

$$\ln P_i = A_i^P + \frac{B_i^P}{T + C_i^P}, \quad (2.1)$$

где P — давление, кПа; T — температура, °C; i — вещество; A_i^P, B_i^P, C_i^P — коэффициенты уравнения Антуана.

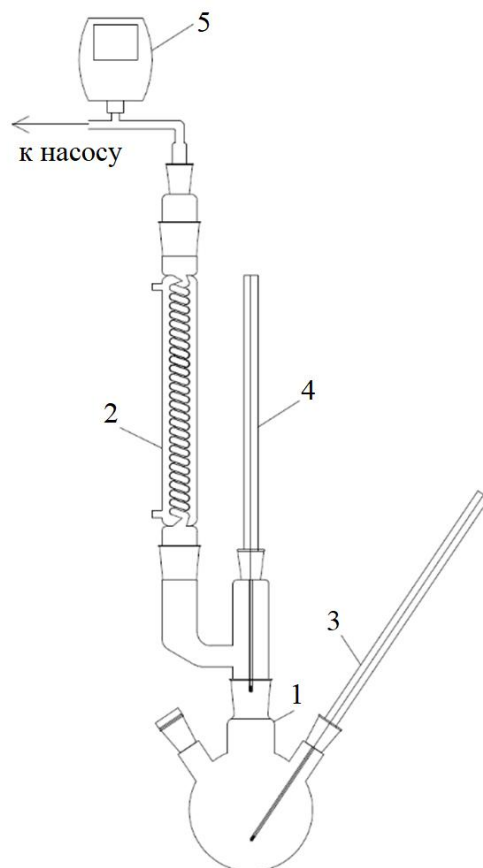


Рисунок 2.7. Аппарат для определения давления насыщенных паров: 1 – куб, 2 – обратный холодильник, 3,4 – термометры, 5 – манометр.

Вычисленные значения коэффициентов Антуана представлен в табл. 2.3. График зависимостей давлений насыщенных паров от температуры, вычисленных по уравнению Антуана изображен на рис. 2.8. Следует отметить, что значения давления насыщенных паров для БЦГ цис-ПФД и транс-ПФД близки, что может объяснить сложность разделения данных соединений методом ректификации.

Цис-ПФД		Транс-ПФД		БЦГ		МБЦН	
T , °C	P , кПа	T , °C	P , кПа	T , °C	P , кПа	T , °C	P , кПа
78,3	10,1	66,0	6,3	84,9	13,6	78,4	15,2
80,0	11,1	74,1	9,2	85,4	14,0	81,1	16,7
90,9	17,2	83,1	13,6	87,6	15,3	83,4	17,9
93,2	19,5	86,6	15,6	90,0	16,9	84,5	19,1
96,0	21,1	89,9	17,7	91,9	18,0	86,8	20,7
98,6	23,4	92,2	19,5	93,9	19,6	87,9	21,7
100,5	25,0	94,1	21,0	94,6	20,1	89,4	23,1
103,0	27,3	96,0	22,5	96,5	21,6	91,4	24,5
104,8	29,2	97,5	23,9	96,9	22,0	92,9	26,3
105,0	29,6	99,0	25,3	98,8	23,6	94,6	28,0
105,7	30,2	102,0	28,2	100,1	24,7	96,2	29,5
106,4	31,2	105,0	31,2	101,9	26,3	97,4	30,8
106,8	31,4	107,3	33,8	103,8	28,1	98,6	32,1
107,2	32,1	109,4	36,1	105,0	29,5	99,6	33,3
108,0	33,2	112,1	39,6	106,9	31,5	100,9	34,7
110,0	35,2	114,2	42,4	110,4	35,5	101,9	36,0
112,1	38,1	114,7	42,8	111,6	37,1	103,4	38,0
114,4	41,0	116,2	45,2	113,4	39,5	104,9	40,0
116,1	43,4	118,0	47,6	115,1	41,6	106,6	42,1
117,0	45,1	118,9	48,9	115,4	42,1	107,9	44,0
118,0	45,5	120,4	51,6	116,9	44,0	109,9	46,7
119,0	47,6	122,1	54,4	117,9	45,6	111,4	49,3
119,7	48,5	123,9	57,3	119,2	47,9	113,4	52,0
120,7	49,9	125,2	59,8	120,4	50,0	114,9	54,7
122,6	53,3	126,6	62,1	121,9	52,1	116,4	57,3
124,6	56,6	128,2	65,3	123,0	54,3	117,9	60,0
127,0	60,9	129,9	68,4	124,4	56,7	119,4	62,7
129,9	66,1	131,0	71,0	125,9	58,8	120,4	65,3
131,9	70,0	132,5	73,9	126,9	60,9	122,6	69,6
135,2	77,6	133,1	75,4	128,6	64,1	124,4	73,6
137,0	81,3	134,3	77,7	129,4	65,7	126,2	77,6
138,9	85,8	136,0	81,7	130,9	69,1	127,9	81,6
140,0	88,8	137,7	85,2	132,4	71,9	129,0	84,3
141,1	91,9	139,2	89,1	133,8	75,3	130,9	88,8
142,0	94,2	140,9	93,2	135,4	78,9	133,0	94,1
142,7	95,7	142,1	96,3	136,4	81,5	134,4	97,6
143,0	96,4	143,5	100,1	137,9	85,5	135,1	99,6

$u(P) = 0,3 \text{ кПа}; u(T) = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}.$

Таблица 2.3. Коэффициенты уравнения Антуана исследуемых веществ.

Вещество	A_i^P	B_i^P	C_i^P	$T_{мин}, ^\circ\text{C}$	$T_{макс}, ^\circ\text{C}$
МБЦН	13,5734	-2916,7343	190	75	145
БЦГ	13,5630	-2900,7119	180	80	145
Цис-ПФД	12,3477	-2248,9361	146	78	144
Транс-ПФД	12,4765	-2350,0059	155	66	145

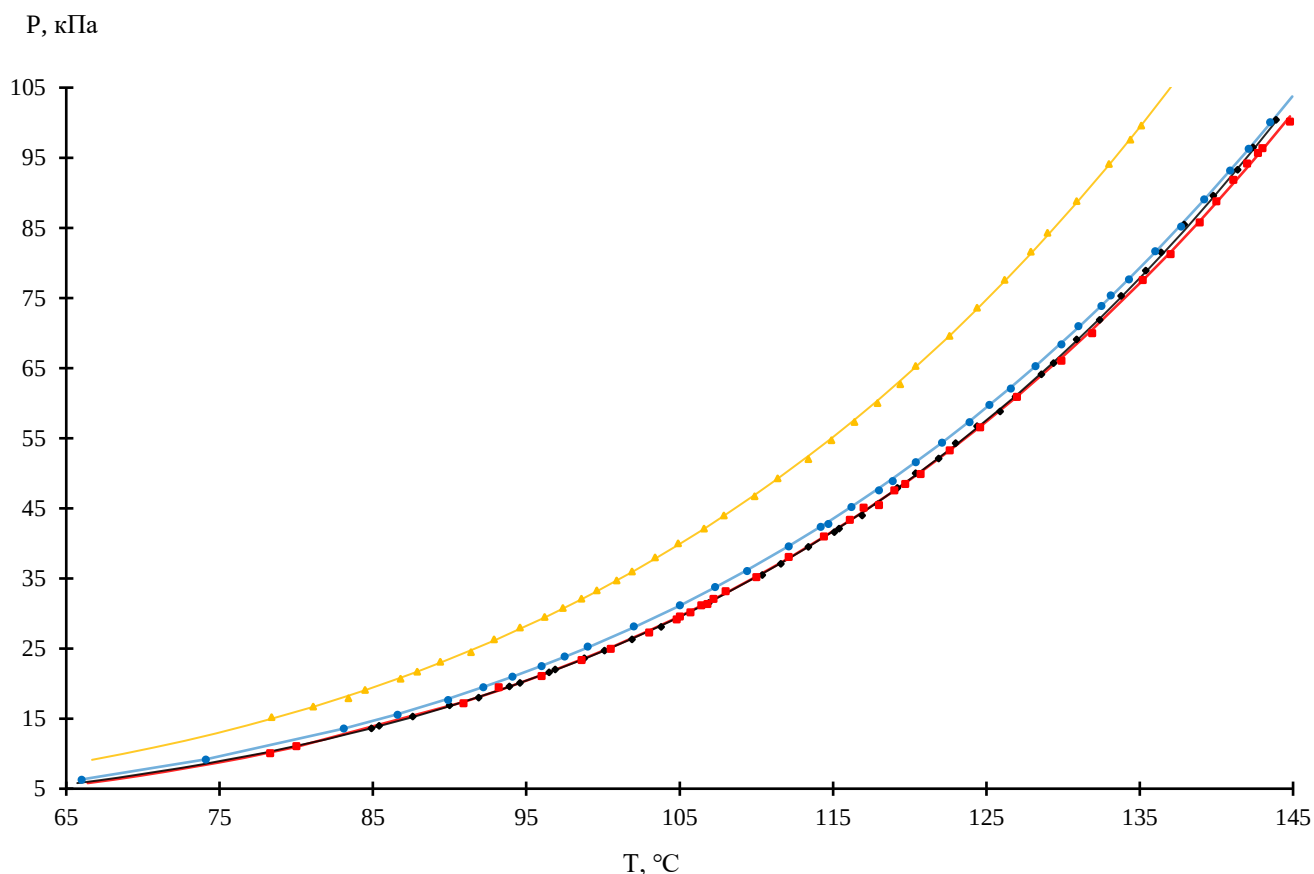


Рисунок 2.8. Зависимости давлений насыщенных паров от температуры, вычисленных по уравнению Антуана: синий – транс-ПФД, красный – цис-ПФД, черный – БЦГ, желтый – МБЦН; точки – экспериментальные данные, линии – данные, рассчитанные по уравнению Антуана.

Далее, в рамках исследования, для МБЦН, БЦГ, цис-ПФД и транс-ПФД были получены зависимости плотности, динамической вязкости и показателя преломления от температуры. В случае транс-ПФД, указанные зависимости исследовались при

температурах 25 °С и выше т. к. данное вещество имеет температуру плавления 23,55 °С, что будет рассмотрено ниже.

Показатель преломления n_D измерялся с помощью прибора Anton Paar Refractometer Abbemat 3200 (n_D = от 1,300 до 1,720, диапазон температур от 15 до 60 °С, калибровка по воде) со стандартным отклонением $u(n_D) = 0,0001$ и $u(T) = 0,05$ °С. Следует отметить, что рефрактометр позволяет измерять показатель преломления до 1,2950 [n_D]. Экспериментально полученные зависимости показателя преломления исследуемых веществ от температуры представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Зависимости показателя преломления исследуемых веществ от температуры.

[illegible]

Зависимость показателя преломления от температуры описывается уравнением (2.2):

$$n_{D_i}^T = A_i^{n_D} + B_i^{n_D} \cdot T \quad (2.2)$$

где $A_i^{n_D}$, $B_i^{n_D}$, — коэффициенты уравнения (2.2), представленные в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Коэффициенты уравнения (2.2) исследуемых веществ.

Вещество	$A_i^{n_D}$	$B_i^{n_D}$	$T_{мин}, ^\circ\text{C}$	$T_{макс}, ^\circ\text{C}$
МБЦН	1,3163	$-3,86 \cdot 10^{-4}$	15	60
БЦГ	1,3023	$-3,54 \cdot 10^{-4}$	15	20
Цис-ПФД	1,3250	$-3,85 \cdot 10^{-4}$	15	60
Транс-ПФД	1,3213	$-3,80 \cdot 10^{-4}$	25	60

Плотность ρ измерялась денситометром Anton Paar DMA 1001 (ρ = от 0 до 3 г/см, диапазон температур от 15 до 60 $^\circ\text{C}$, калибровка по воздуху) со стандартным отклонением $u(\rho) = 0,0001$ г/см³ и $u(T) = 0,05$ $^\circ\text{C}$. Экспериментально полученные зависимости плотности исследуемых веществ от температуры представлены в табл. 2.6.

Зависимость плотности от температуры описывается уравнением (2.3):

$$\rho_i = A_i^\rho + B_i^\rho \cdot T \quad (2.3)$$

где A_i^ρ , B_i^ρ — коэффициенты уравнения (2.3), представленные в табл. 2.7.

На основании данных о плотности исследуемых веществ, были также рассчитаны зависимости мольного объема V^M от температуры по ур. 2.4.

$$V^M = \frac{M_i}{\rho_i} \quad (2.4)$$

Таблица 2.6. Зависимости плотности исследуемых веществ от температуры.

Вещество	Цис-ПФД	Транс-ПФД	БЦГ	МБЦН	Вещество	Цис-ПФД	Транс-ПФД	БЦГ	МБЦН
$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$				$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$			
15	1,96878	-	1,88829	1,91525	38	1,91656	1,89411	1,83592	1,86247
16	1,96653	-	1,88604	1,91298	39	1,91427	1,89186	1,83361	1,86015
17	1,96427	-	1,88379	1,91070	40	1,91198	1,88960	1,83130	1,85784
18	1,96201	-	1,88152	1,90842	41	1,90968	1,88734	1,82897	1,85552
19	1,95973	-	1,87924	1,90613	42	1,90738	1,88507	1,82665	1,85320
20	1,95746	-	1,87697	1,90383	43	1,90509	1,88280	1,82443	1,85087
21	1,95520	-	1,87469	1,90155	44	1,90278	1,88053	1,82205	1,84854
22	1,95293	-	1,87242	1,89925	45	1,90064	1,87826	1,81969	1,84621
23	1,95066	-	1,87015	1,89697	46	1,89829	1,87599	1,81734	1,84387
24	1,94840	-	1,86789	1,89468	47	1,89598	1,87371	1,81498	1,84153
25	1,94613	1,92344	1,86563	1,89239	48	1,89354	1,87143	1,81265	1,83919
26	1,94387	1,92116	1,86337	1,89009	49	1,89133	1,86915	1,81030	1,83685
27	1,94160	1,91890	1,86110	1,88780	50	1,88908	1,86687	1,80795	1,83450
28	1,93933	1,91663	1,85884	1,88551	51	1,88674	1,86458	1,80560	1,83216
29	1,93707	1,91438	1,85657	1,88322	52	1,88442	1,86230	1,80325	1,82981
30	1,93480	1,91213	1,85429	1,88092	53	1,88209	1,86002	1,80089	1,82747
31	1,93225	1,90987	1,85201	1,87862	54	1,87975	1,85771	1,79854	1,82512
32	1,93025	1,90763	1,84972	1,87632	55	1,87743	1,85542	1,79625	1,82276
33	1,92797	1,90537	1,84743	1,87402	56	1,87510	1,85312	1,79389	1,82040
34	1,92569	1,90312	1,84513	1,87171	57	1,87276	1,85083	1,79153	1,81804
35	1,92341	1,90087	1,84283	1,86940	58	1,87043	1,84850	1,78912	1,81567
36	1,92113	1,89862	1,84053	1,86710	59	1,86810	1,84620	1,78675	1,81330
37	1,91885	1,89637	1,83823	1,86479	60	1,86576	1,84389	1,78436	1,81093
$u(\rho) = 0,0001 \text{ г/см}^3; u(T) = 0,05 ^\circ\text{C}.$									

Таблица 2.7. Коэффициенты уравнения (2.3) исследуемых веществ.

Вещество	A_i^ρ	B_i^ρ	$T_{\min}, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$
МБЦН	1,95031	-0,00232	15	60
БЦГ	1,92334	-0,00231	15	20
Цис-ПФД	2,0033	-0,00229	15	60
Транс-ПФД	1,98029	-0,00227	25	60

Зависимости мольного объема исследуемых веществ от температуры представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8. Зависимости мольного объема исследуемых веществ от температуры.

Вещество	Цис-ПФД	Транс-ПФД	БЦГ	МБЦН	Вещество	Цис-ПФД	Транс-ПФД	БЦГ	МБЦН
$T, ^\circ\text{C}$	$V^M, \text{см}^3/\text{моль}$				$T, ^\circ\text{C}$	$V^M, \text{см}^3/\text{моль}$			
15	234,704	-	264,827	241,264	38	241,099	243,956	272,381	248,101
16	234,972	-	265,143	241,550	39	241,387	244,246	272,724	248,410
17	235,243	-	265,460	241,838	40	241,676	244,539	273,068	248,719
18	235,514	-	265,780	242,127	41	241,967	244,831	273,416	249,030
19	235,788	-	266,102	242,418	42	242,259	245,126	273,763	249,342
20	236,061	-	266,424	242,711	43	242,550	245,422	274,097	249,656
21	236,334	-	266,748	243,002	44	242,845	245,718	274,455	249,970
22	236,609	-	267,071	243,296	45	243,118	246,015	274,811	250,286
23	236,884	-	267,396	243,588	46	243,419	246,313	275,166	250,603
24	237,159	-	267,719	243,883	47	243,716	246,612	275,524	250,922
25	237,435	240,236	268,044	244,178	48	244,030	246,913	275,878	251,241
26	237,711	240,521	268,369	244,475	49	244,315	247,214	276,236	251,561
27	237,989	240,805	268,696	244,772	50	244,606	247,516	276,595	251,883
28	238,268	241,090	269,023	245,069	51	244,909	247,820	276,955	252,205
29	238,546	241,373	269,352	245,367	52	245,211	248,123	277,316	252,529
30	238,826	241,657	269,683	245,667	53	245,514	248,427	277,679	252,852
31	239,141	241,943	270,015	245,968	54	245,820	248,736	278,042	253,178
32	239,389	242,227	270,349	246,269	55	246,124	249,043	278,397	253,506
33	239,672	242,515	270,684	246,572	56	246,430	249,352	278,763	253,834
34	239,956	242,801	271,022	246,876	57	246,737	249,661	279,130	254,164
35	240,240	243,089	271,360	247,181	58	247,045	249,976	279,506	254,496
36	240,525	243,377	271,699	247,485	59	247,353	250,287	279,877	254,828
37	240,811	243,666	272,039	247,792	60	247,663	250,601	280,252	255,162
$u(V^M) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}; u(T) = 0,05 ^\circ\text{C}.$									

Реологические свойства были изучены методом ротационной реометрии. Динамическая вязкость η была измерена с помощью реометра Anton Paar Physica MCR301. Рабочий узел — конус-плоскость с диаметром конуса 50 мм (угол между образующей конуса и плоскостью составлял 1°). Испытания проводились в условиях стационарного течения в режиме контролируемой скорости сдвига в диапазоне температур от 5 до $80 ^\circ\text{C}$. Калибровка проводилась по эталонным образцам U0100 и U3600. Экспериментально полученные зависимости динамической вязкости исследуемых веществ от температуры представлены в табл. 2.9.

Таблица 2.9. Зависимости динамической вязкости исследуемых веществ от температуры.

Вещество	Цис-ПФД	Транс-ПФД	БЦГ	МБЦН
$T, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}\cdot 10^{-4}$			
5	141,3	-	46,1	63,5
10	118,3	-	38,8	52,9
15	96,0	-	33,8	45,2
20	-	-	29,9	-
25	69,3	49,4	26,8	34,1
35	52,7	38,2	20,4	26,6
45	38,2	31,2	16,3	20,7
55	28,5	25,3	12,8	15,9
$u(\eta) = 0,02; u(T) = 0,05 ^\circ\text{C}.$				

Зависимость динамической вязкости от температуры описывается уравнением Аррениуса (2.5):

$$\lg(\eta) = \lg(\eta_0) - \frac{E_a}{2.3 \cdot RT} \quad (2.5)$$

где η_0 — постоянный параметр, $\text{Па}\cdot\text{с}$; E_a — кажущаяся энергия активации вязкого течения, Дж/моль . Значения указанных величин представлены в табл. 2.10.

Данные о зависимостях плотности, динамической вязкости и показателя преломления индивидуальных веществ от температуры изображены на рис. 2.9.

Таблица 2.10. Коэффициенты уравнения Аррениуса исследуемых веществ.

Вещество	$\eta_0, \text{Па}\cdot\text{с}\cdot 10^{-6}$	$E_a, \text{Дж/моль}$	$T_{\min}, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$
МБЦН	0,842	-20,586	5	80
БЦГ	1,180	-18,081	5	55
Цис-ПФД	0,426	-24,036	5	55
Транс-ПФД	3,489	-17,944	5	55

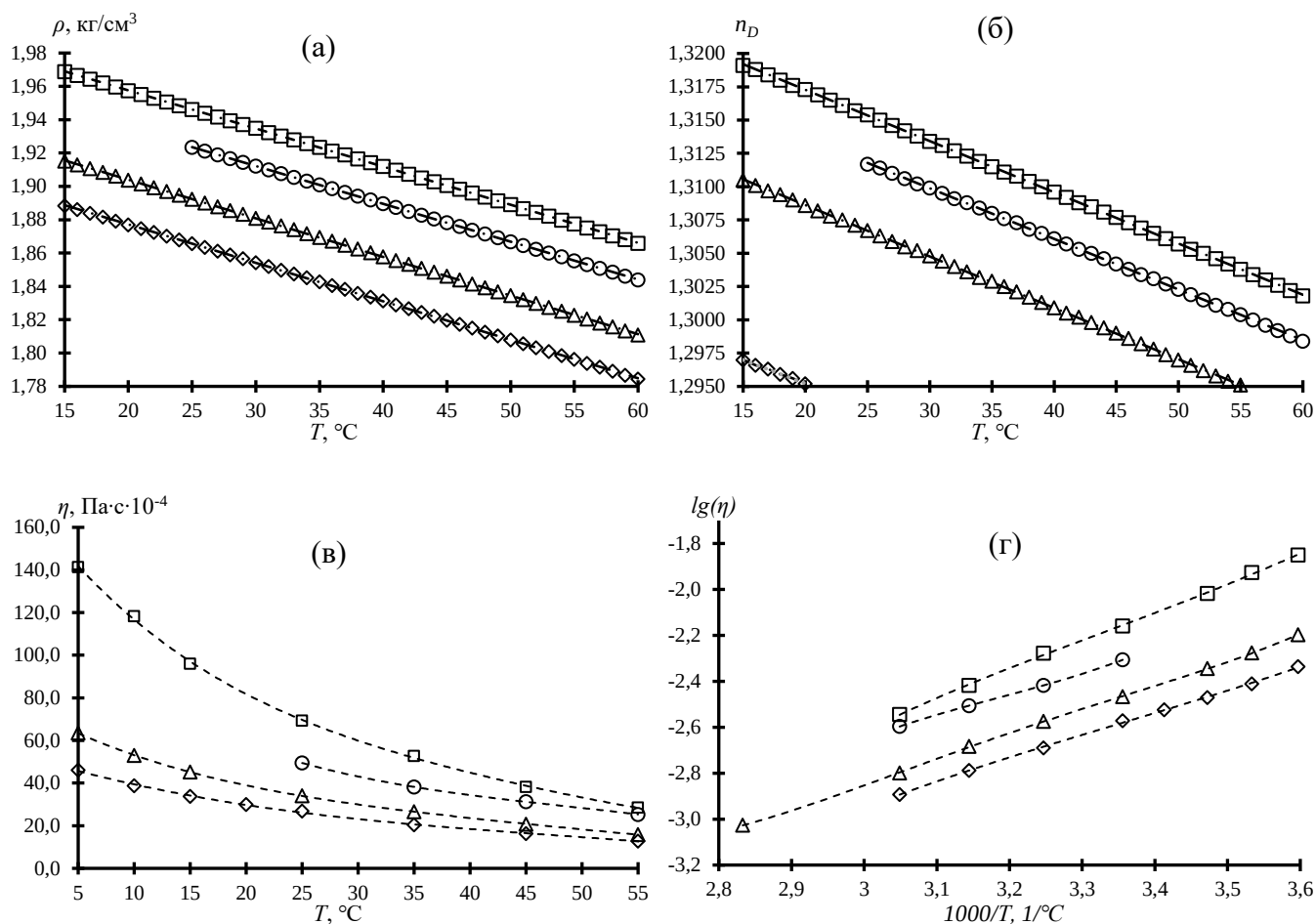


Рисунок 2.9. Зависимости плотности (а), показателя преломления (б) и динамической вязкости (в) и (г) индивидуальных веществ от температуры: круг – транс-ПФД, квадрат – цис-ПФД, ромб – БЦГ, треугольник – МБЦН; точки – экспериментальные данные, линия – расчетные данные.

Дополнительно, был проведен анализ тепловых переходов исследуемых соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием METTLER TOLEDO DSC 3+. Скорость нагрева/охлаждения составляет 10 °C/мин., диапазон температур от –150 до 20 °C, тигли из алюминия объемом 40 мкл., продувочный газ — N₂, расход газа — 50 мл./мин. Экспериментально полученные данные тепловых переходов исследуемых соединений представлены в табл. 2.11 и на рис. 2.10.

Таблица 2.11. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии исследуемых веществ.

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
$u(T) = 0,25\text{ }^{\circ}\text{C}.$					

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).

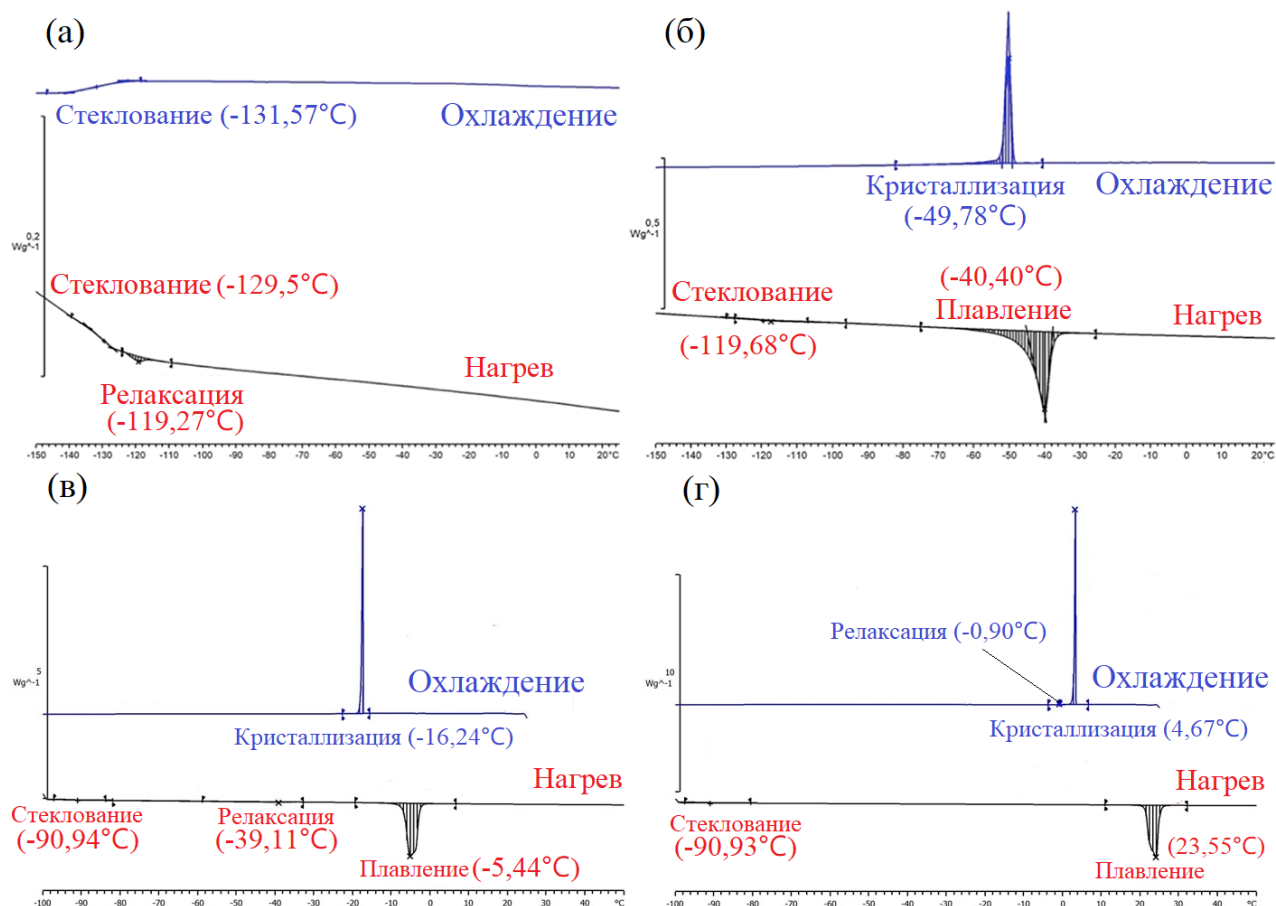


Рисунок 2.10. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии исследуемых веществ: а) МБЦН, б) БЦГ, в) цис-ПФД, г) транс-ПФД.

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).

2.2.2. Бинарные смеси

Для приготовления образцов бинарных и тройных смесей во всех экспериментах использовали компаратор массы AND MC-1000 с величиной стандартного отклонения $u(m) = 0,0005$ г.

Для бинарных систем транс-ПФД – цис-ПФД, транс-ПФД – БЦГ и цис-ПФД – БЦГ методом визуально-политермического анализа (ВПА) были получены зависимости температуры плавления от состава. Данные получали на установке, изображенной на рис. 2.11.

Значения температур плавления бинарных смесей получали по следующей методике. Образец А заливают во внутреннюю пробирку 2 с термометром 1, которую помещают в пробирку 3 большего диаметра, наполненного хладоносителем Б. Обе пробирки вместе опускают в сосуд Дьюара 4 с хладагентом В (сухой лед или жидкий азот) и охлаждают. После полной кристаллизации раствор постепенно нагревают при перемешивании. Контроль скорости нагревания образца А осуществляется путем изменения глубины погружения пробирки 2 в пробирку 3. Температура исчезновения последних кристаллов принимается за температуру плавления образца. Фиксация момента исчезновения последнего кристалла осуществляется визуально. В качестве хладоносителя использовался этанол. В качестве хладагентов использовали кристаллический CO_2 и жидкий N_2 . Для определения температуры использовали спиртовой термометр Labortherm-N ($-89 \div +35$ °С, цена деления 1 °С) с величиной стандартного отклонения $u(T) = \pm 1$ °С.

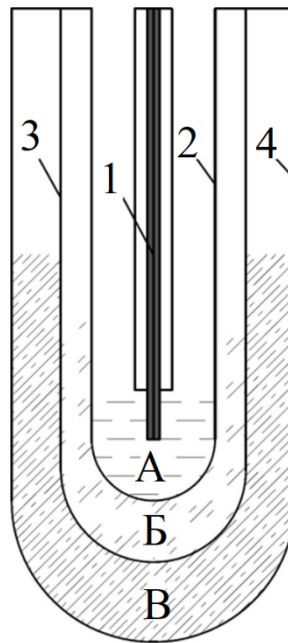


Рис. 2.11. Установка для определения температуры плавления жидкостей методом визуально-политермического анализа: 1 – термометр, 2 – внутренняя пробирка, 3 – внешняя пробирка, 4 – сосуд Дьюара, А – исследуемый образец, Б – хладоноситель, В – хладагент.

Экспериментально полученные данные о зависимостях температур плавления бинарных систем от состава представлены в табл. 2.12 и на рис. 2.12. Согласно полученным результатам, системы транс-ПФД – цис-ПФД, транс-ПФД – БЦГ и цис-ПФД – БЦГ характеризуются наличием точек эвтектики. Составы и температуры эвтектик для бинарных систем представлены в табл. 2.13.

Для систем, обладающих точкой эвтектики, линия ликвидуса может быть описана уравнением (2.6).

$$\ln x_i^l \gamma_i^l = -\frac{\Delta h_{пл,i}}{R(T_{пл}+273.15)} \left(1 - \frac{(T_{пл}+273.15)}{(T_{пл,i}+273.15)} \right) \quad (2.6)$$

где x_i^l – мольная доля компонента i в жидкости; γ_i^l – коэффициент активности компонента i в жидкости; $\Delta h_{пл,i}$ – энтальпия плавления компонента i , Дж/моль; $T_{пл,i}$ – температура плавления чистого компонента i , °C; $T_{пл}$ – температура плавления смеси

состава x_i^l , °С. При расчете линии ликвидуса использовали значения $\Delta h_{пл,i}$ и $T_{пл,i}$ полученные методом ДСК (табл. 6); значения коэффициента активности приняты = 1.

Таблица 2.12. Зависимости температур плавления бинарных систем от состава.

Транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2)		Транс-ПФД (1) – БЦГ (2)		Цис-ПФД (1) – БЦГ (2)	
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	x_1 , мол. д	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	x_1 , мол. д,	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	x_1 , мол. д
-5,7	0	-39,5	0	-39,5	0
-6,5	0,0965	-42,2	0,0500	-49,3	0,0998
-8,5	0,1989	-47,8	0,1000	-52,0	0,1472
-9,0	0,2543	-48,0	0,0973	-56,5	0,1999
-8,0	0,3438	-40,7	0,1494	-64,0	0,2986
-7,0	0,3928	-31,8	0,2000	-75,0	0,3496
-7,0	0,3998	-20,2	0,3008	-61,0	0,3933
-5,5	0,4759	-10,0	0,4001	-54,0	0,3998
-2,4	0,5313	-3,1	0,5001	-46,5	0,4499
-1,5	0,5313	3,5	0,5990	-42,5	0,4835
1,5	0,5867	8,7	0,7001	-41,0	0,4908
3,5	0,6000	14,5	0,8001	-31,3	0,6103
7,0	0,6421	18,0	0,9001	-23,0	0,7037
14,1	0,7806	20,0	0,9008	-17,0	0,8022
18,5	0,8914	20,5	0,9501	-12,0	0,9009
23,3	1	23,3	1	-5,7	1
$u(x) = 0,0005$ мол. д.; $u(T) = 1,0$ °С.					

Таблица 2.13. Составы и температуры плавления точек эвтектики.

Система	транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2)	транс-ПФД (1) – БЦГ (2)	цис-ПФД (1) – БЦГ (2)
x_1 , мол. д.	0,2543	0,0973	0,3496
$T_{эвт}, ^\circ\text{C}$	-9,0	-48,0	-75,0
$u(x) = 0,0005$ мол. д.; $u(T) = 1,0$ °С.			

Из рис. 2.12. видно, 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.

При исследовании бинарной системы цис-ПФД – БЦГ кроме отклонения экспериментальных данных от теоретических также наблюдалось повышение вязкости с образованием гелеобразной структуры при охлаждении смеси ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне концентраций $0 < x_{\text{цис-ПФД}} < 0,5$. (рис. 2.13). Кристаллизация образца наблюдалась только при существенном переохлаждении (разница температур плавления и кристаллизации достигала 25°C). При нагреве кристаллизованных образцов, система снова образовывала гелеобразную структуру с вкраплениями кристаллов постепенно переходя в жидкую при повышении температуры. Причиной такого поведения системы может быть наличие фазового перехода твердое – твердое у цис-ПФД [233].

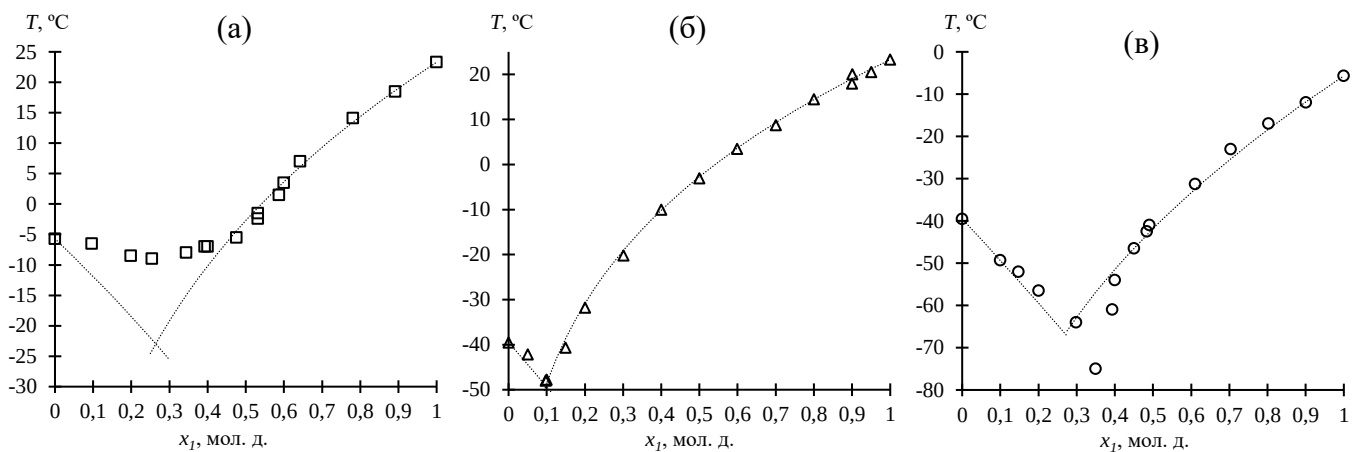


Рисунок 2.12. Зависимость температуры плавления бинарных смесей от состава: а) транс- ПФД (1) – цис-ПФД (2), б) транс-ПФД (1) – БЦГ (2), в) цис-ПФД (1) – БЦГ (2); точки – экспериментальные данные; линия – данные, рассчитанные по уравнению линии ликвидуса для идеальных систем.

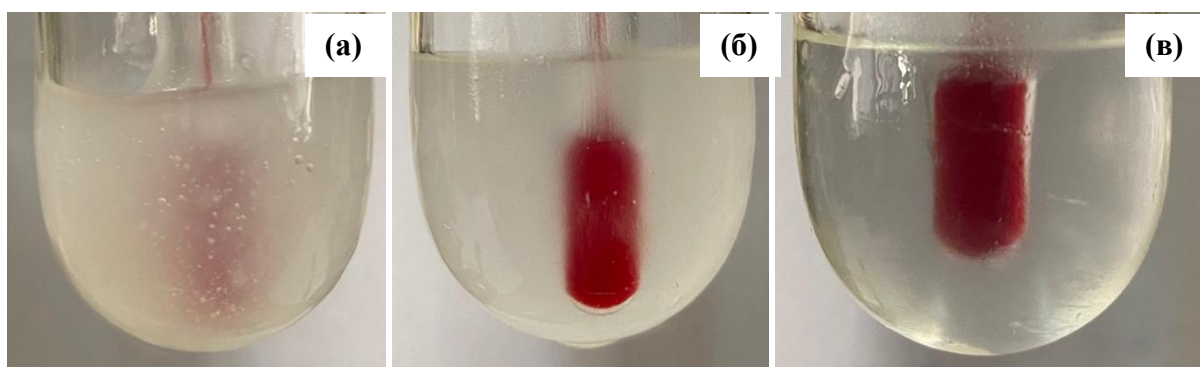


Рисунок 2.13. Процесс плавления смеси цис-ПФД – БЦГ при составе $x_{\text{цис-ПФД}} = 0,1999$ мол. д.: а) $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$, в) $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Отдельно следует отметить, что полученные методом ВПА значения температур плавления чистых веществ практически соответствуют температурам пиков теплового эффекта плавления, полученных методом ДСК (табл. 2.14). Незначительная разница может быть обусловлена различиями методов.

Таблица 2.14. Сравнение температур плавления чистых веществ, полученных методом ДСК и ВПА.

Вещество		Транс-ПФД	Цис-ПФД	БЦГ
$T_{пл},\text{ }^{\circ}\text{C}$	ДСК	23,55	-5,44	-40,40
	ВПА	23,3	-5,7	-39,5

Также, для систем транс-ПФД – цис-ПФД, транс-ПФД – БЦГ, цис-ПФД – БЦГ и МБЦН – БЦГ были получены зависимости показателя преломления и плотности.

Экспериментально полученные зависимости показателя преломления бинарных смесей исследуемых веществ от состава представлены в табл. 2.14. и на рис. 2.15.

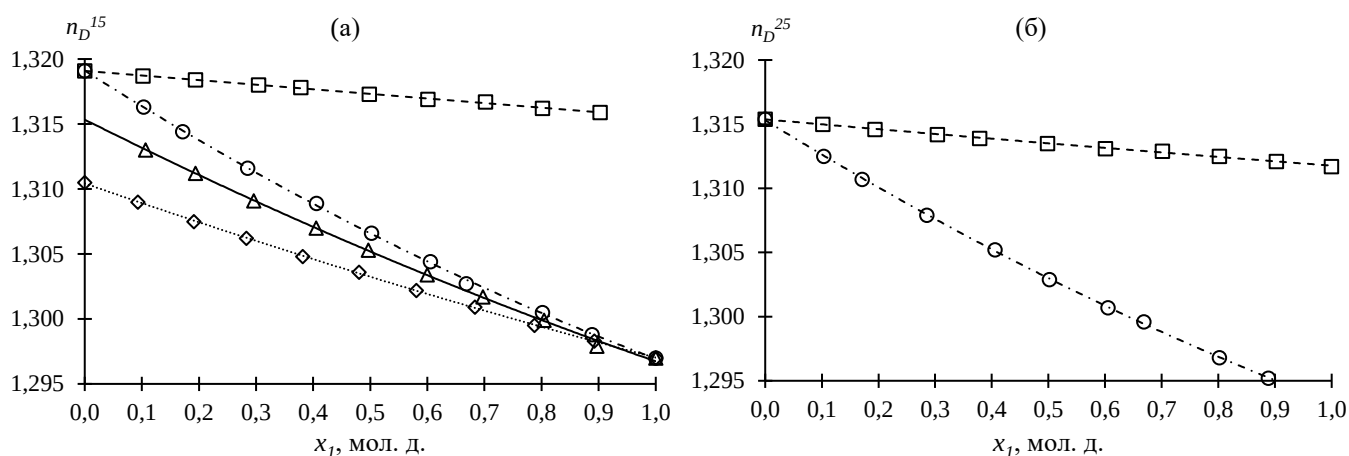


Рисунок 2.14. Зависимость показателя преломления бинарных смесей от состава при (а) 15 °С, (б) 25 °С: Квадрат – транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2), треугольник – БЦГ (1) – транс-ПФД (2), круг – БЦГ (1) – цис-ПФД (2), ромб – БЦГ (1) – МБЦН (2).

Таблица 2.14. Зависимости показателя преломления бинарных смесей исследуемых веществ от состава.

БЦГ (1) – МБЦН (2)		Транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2)			БЦГ (1) – транс-ПФД (1)		БЦГ (1) – цис-ПФД (2)		
x_1 , мол. д.	n_D^{15}	x_1 , мол. д.	n_D^{15}	n_D^{25}	x_1 , мол. д.	n_D^{15}	x_1 , мол. д.	n_D^{15}	n_D^{25}
0	1,2970	0	1,3191	1,3154	0	-	0	1,3191	1,3154
0,1074	1,2983	0,1020	1,3187	1,3150	0,1069	1,3130	0,1034	1,3163	1,3125
0,2123	1,2995	0,1941	1,3184	1,3146	0,1942	1,3112	0,1716	1,3144	1,3107
0,3168	1,3009	0,3044	1,3180	1,3142	0,2961	1,3091	0,2854	1,3116	1,3079
0,4191	1,3022	0,3786	1,3178	1,3139	0,4052	1,3070	0,4062	1,3089	1,3052
0,5197	1,3036	0,4985	1,3173	1,3135	0,4970	1,3053	0,5022	1,3066	1,3029
0,6180	1,3048	0,6009	1,3169	1,3131	0,5999	1,3034	0,6055	1,3044	1,3007
0,7169	1,3062	0,7017	1,3167	1,3129	0,6976	1,3017	0,6684	1,3027	1,2996
0,8089	1,3075	0,8020	1,3162	1,3125	0,8047	1,2999	0,8020	1,3005	1,2968
0,9070	1,3090	0,9027	1,3159	1,3121	0,8971	1,2979	0,8886	1,2988	1,2952
1	1,3105	1	-	1,3117	1	1,2970	1	1,2970	-
$u(n_D) = 0,0001$; $u(T) = 0,05$ °С; $u(x) = 0,0001$ мол. д.									

Зависимость показателя преломления бинарных смесей от состава описывается уравнением (2.7).

$$n_D = a_0^{n_D} + a_1^{n_D} \cdot x_1 + a_2^{n_D} \cdot x_1^2 \quad (2.7)$$

где $a_0^{n_D}, a_1^{n_D}, a_2^{n_D}$, — коэффициенты уравнения (2.7), представленные в табл. 2.16.

Таблица 2.16. Коэффициенты уравнения (2.7) для бинарных систем исследуемых веществ при температуре T .

Система	БЦГ (1) – МБЦН (2)	Транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2)		БЦГ (1) – транс-ПФД (1)	БЦГ (1) – цис-ПФД (2)	
$T, ^\circ\text{C}$	15	15	25	15	15	25
$a_0^{n_D}$	1,3104	1,3191	1,3153	1,3153	1,3191	1,3153
$a_1^{n_D}$	0,0153	-0,004	-0,004	-0,022	-0,028	-0,027
$a_2^{n_D}$	0,0019	0	0	0,0034	0,0057	0,0052

Экспериментально полученные зависимости плотности бинарных смесей исследуемых веществ от состава представлены в табл. 2.17. – 2.20. и на рис. 2.15.

Таблица 2.17. Зависимости плотности системы БЦГ (1) – цис-ПФД (2) от состава при различных температурах.

X_2 , мол. д	$T, ^\circ\text{C}$									
	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$\rho, \text{г/см}^3$										
0	1,96878	1,95746	1,94613	1,93480	1,92341	1,91198	1,90048	1,88908	1,87743	1,86576
0,1034	1,95773	1,94661	1,93538	1,92409	1,91274	1,90134	1,88990	1,87837	1,86681	1,85514
0,1716	1,95040	1,93938	1,92823	1,91699	1,90568	1,89431	1,88287	1,87133	1,85977	1,84813
0,2854	1,93986	1,92883	1,91769	1,90648	1,89518	1,88382	1,87239	1,86088	1,84931	1,83769
0,3174	1,93729	1,92620	1,91502	1,90376	1,89245	1,88103	1,86963	1,85817	1,84662	1,83500
0,3583	1,93361	1,92262	1,91148	1,90026	1,88896	1,87761	1,86616	1,85466	1,84311	1,83149
0,3793	1,93190	1,92084	1,90966	1,89842	1,88711	1,87577	1,86434	1,85285	1,84132	1,82971
0,3992	1,92998	1,91897	1,90783	1,89661	1,88532	1,87394	1,86252	1,85100	1,83945	1,82783
0,4402	1,92669	1,91568	1,90455	1,89334	1,88204	1,87067	1,85925	1,84772	1,83616	1,82452
0,5022	1,92200	1,91097	1,89981	1,88859	1,87728	1,86590	1,85445	1,84290	1,83134	1,81967

0,6055	1,91379	1,90281	1,89167	1,88044	1,86912	1,85772	1,84626	1,83471	1,82309	1,81141
0,6935	1,90737	1,89625	1,88502	1,87373	1,86236	1,85095	1,83944	1,82786	1,81625	1,80453
0,8020	1,89986	1,88879	1,87760	1,86631	1,85493	1,84345	1,83192	1,82027	1,80859	1,79682
0,8886	1,89420	1,88309	1,87186	1,86052	1,84911	1,83760	1,82603	1,81436	1,80264	1,79081
1	1,88829	1,87697	1,86563	1,85429	1,84283	1,83130	1,81969	1,80795	1,79625	1,78436
$u(\rho) = 0,0001 \text{ г/см}^3; u(T) = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}; u(x) = 0,005 \text{ мол. д.}$										

Таблица 2.18. Зависимости плотности системы БЦГ (1) – транс-ПФД (2) от состава при различных температурах.

x_1 , мол. д	$T, ^\circ\text{C}$							
	25	30	35	40	45	50	55	60
$\rho, \text{ г/см}^3$								
0	1,92344	1,91213	1,90087	1,88960	1,87826	1,86687	1,85542	1,84389
0,1069	1,91545	1,90436	1,89319	1,88195	1,87063	1,85923	1,84778	1,83623
0,1942	1,90908	1,89804	1,88689	1,87565	1,86434	1,85294	1,84149	1,82996
0,2961	1,90250	1,89142	1,88025	1,86900	1,85767	1,84624	1,83478	1,82322
0,4052	1,89601	1,88487	1,87363	1,86233	1,85096	1,83953	1,82801	1,81643
0,4970	1,89052	1,87939	1,86815	1,85684	1,84545	1,83396	1,82240	1,81078
0,5999	1,88470	1,87354	1,86227	1,85091	1,83947	1,82794	1,81635	1,80468
0,6976	1,87961	1,86836	1,85703	1,84562	1,83415	1,82258	1,81093	1,79920
0,8047	1,87398	1,86272	1,85135	1,83990	1,82837	1,81675	1,80507	1,79330
0,8971	1,86994	1,85859	1,84715	1,83560	1,82404	1,81237	1,80064	1,78882
1	1,86563	1,85429	1,84283	1,83130	1,81969	1,80795	1,79625	1,78436
$u(\rho) = 0,0001 \text{ г/см}^3; u(T) = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$								

Таблица 2.19. Зависимости плотности системы транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2) от состава при различных температурах.

x_1 , мол. д	$T, ^\circ\text{C}$							
	25	30	35	40	45	50	55	60
$\rho, \text{ г/см}^3$								
0	1,94613	1,93480	1,92341	1,91198	1,90079	1,88908	1,87743	1,86576
0,1020	1,94389	1,93263	1,92128	1,90985	1,89839	1,88684	1,87527	1,86360
0,1941	1,94178	1,93058	1,91926	1,90787	1,89640	1,88487	1,87330	1,86165
0,3044	1,93933	1,92811	1,91681	1,90544	1,89397	1,88244	1,87085	1,85919
0,4142	1,93671	1,92547	1,91416	1,90279	1,89136	1,87988	1,86832	1,85670
0,4985	1,93455	1,92338	1,91210	1,90076	1,88933	1,87785	1,86631	1,85470
0,6009	1,93220	1,92104	1,90978	1,89845	1,88704	1,87557	1,86404	1,85246
0,7017	1,92985	1,91870	1,90745	1,89617	1,88479	1,87335	1,86184	1,85029
0,8054	1,92740	1,91631	1,90510	1,89382	1,88247	1,87106	1,85956	1,84799

0,9027	1,92528	1,91420	1,90300	1,89173	1,88039	1,86895	1,85746	1,84592
1	1,92344	1,91213	1,90087	1,88960	1,87826	1,86687	1,85542	1,84389
$u(\rho) = 0,0001 \text{ г/см}^3; u(T) = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}; u(x) = 0,005 \text{ мол. д.}$								

Таблица 2.20. Зависимости плотности системы БЦГ (1) – МБЦН (2). от состава при температуре 20 °С.

x_1 , мол. д	0	0,0930	0,1911	0,2831	0,3820	0,4803
ρ , г/см ³	1,90383	1,90021	1,89697	1,89423	1,89140	1,88872
x_1 , мол. д	0,5809	0,6832	0,7877	0,8926	1	-
ρ , г/см ³	1,88623	1,88382	1,88150	1,87914	1,87697	-
$u(\rho) = 0,0001 \text{ г/см}^3; u(T) = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$						

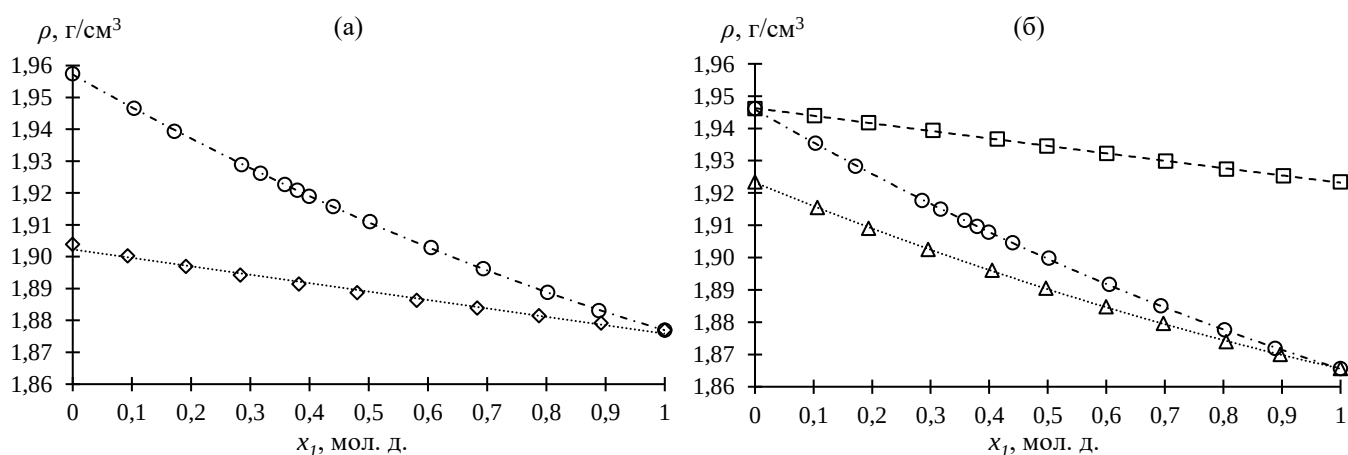


Рисунок 2.15. Зависимость плотности бинарных смесей от состава при (а) 20 °С, (б) 25 °С: квадрат – транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2), треугольник – БЦГ (1) – транс-ПФД (2), круг – БЦГ (1) – цис-ПФД (2), ромб БЦГ (1) – МБЦН (2).

На основании данных о плотности бинарных смесей, были также рассчитаны зависимости молярного объема V^M от состава по ур. (2.8).

$$V^M = \frac{x_i M_i + x_j M_j}{\rho_{mixture}} \quad (2.8)$$

где $\rho_{mixture}$ – плотность бинарной смеси; j – второй компонент.

Рассчитанные зависимости мольного объема бинарных смесей исследуемых веществ от состава представлены в табл. 2.21. – 2.24.

Таблица 2.21. Зависимости мольного объема системы БЦГ (1) – цис-ПФД (2) от состава при различных температурах.

x_1 , мол. д	$T, ^\circ\text{C}$									
	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$V^M, \text{см}^3/\text{моль}$										
0	234,704	236,061	237,435	238,826	240,240	241,676	243,139	244,606	246,124	247,663
0,1034	238,036	239,395	240,784	242,197	243,634	245,095	246,579	248,092	249,629	251,199
0,1716	240,259	241,624	243,021	244,446	245,897	247,373	248,876	250,410	251,967	253,554
0,2854	243,792	245,186	246,610	248,060	249,539	251,044	252,576	254,139	255,729	257,346
0,3174	244,744	246,153	247,590	249,054	250,543	252,064	253,601	255,165	256,761	258,387
0,3583	246,012	247,418	248,860	250,329	251,827	253,349	254,903	256,484	258,091	259,729
0,3793	246,644	248,064	249,516	250,993	252,498	254,024	255,581	257,166	258,777	260,419
0,3992	247,280	248,699	250,151	251,631	253,138	254,675	256,236	257,831	259,450	261,099
0,4402	248,511	249,939	251,400	252,889	254,407	255,953	257,525	259,132	260,764	262,427
0,5022	250,343	251,788	253,267	254,772	256,307	257,870	259,462	261,089	262,737	264,422
0,6055	253,467	254,929	256,430	257,962	259,524	261,117	262,738	264,392	266,077	267,792
0,6935	256,073	257,575	259,109	260,670	262,262	263,879	265,530	267,212	268,920	270,667
0,8020	259,255	260,775	262,329	263,916	265,535	267,189	268,870	270,591	272,339	274,122
0,8886	261,766	263,311	264,890	266,505	268,149	269,829	271,539	273,285	275,062	276,879
1	264,827	266,424	268,044	269,683	271,360	273,068	274,811	276,595	278,397	280,252
$u(V^M) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}; u(T) = 0,05 ^\circ\text{C}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$										

Таблица 2.22. Зависимости мольного объема системы БЦГ (1) – транс-ПФД (2) от состава при различных температурах.

x_1 , мол. д	$T, ^\circ\text{C}$							
	25	30	35	40	45	50	55	60
$V^M, \text{см}^3/\text{моль}$								
0	240,236	241,657	243,089	244,539	246,015	247,516	249,043	250,601
0,1069	243,358	244,775	246,220	247,690	249,189	250,717	252,270	253,857
0,1942	245,908	247,338	248,799	250,290	251,809	253,358	254,933	256,540
0,2961	248,794	250,251	251,738	253,253	254,798	256,375	257,977	259,612
0,4052	251,830	253,318	254,838	256,384	257,959	259,562	261,198	262,863
0,4970	254,406	255,913	257,453	259,021	260,620	262,252	263,916	265,609
0,5999	257,267	258,800	260,366	261,964	263,593	265,256	266,948	268,674
0,6976	259,938	261,504	263,099	264,726	266,381	268,072	269,797	271,556

0,8047	262,890	264,479	266,104	267,760	269,448	271,172	272,926	274,718
0,8971	265,336	266,956	268,609	270,299	272,012	273,764	275,547	277,368
1	268,044	269,683	271,360	273,068	274,811	276,595	278,397	280,252
$u(V^M) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}; u(T) = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}; u(x) = 0,005 \text{ мол. д.}$								

Таблица 2.23. Зависимости мольного объема системы транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2) от состава при различных температурах.

x_1 , мол. д	$T, ^\circ\text{C}$							
	25	30	35	40	45	50	55	60
$V^M, \text{ см}^3/\text{моль}$								
0	237,435	238,826	240,240	241,676	243,099	244,606	246,124	247,663
0,1020	237,709	239,094	240,506	241,946	243,406	244,896	246,407	247,950
0,1941	237,967	239,348	240,759	242,197	243,662	245,152	246,666	248,210
0,3044	238,268	239,654	241,067	242,506	243,974	245,469	246,989	248,538
0,4142	238,590	239,983	241,401	242,843	244,311	245,803	247,324	248,872
0,4985	238,857	240,244	241,661	243,103	244,573	246,069	247,590	249,140
0,6009	239,147	240,536	241,955	243,399	244,870	246,368	247,892	249,441
0,7017	239,438	240,830	242,250	243,691	245,163	246,660	248,185	249,734
0,8054	239,743	241,130	242,549	243,994	245,465	246,962	248,489	250,045
0,9027	240,007	241,396	242,817	244,263	245,736	247,240	248,770	250,325
1	240,236	241,657	243,089	244,539	246,015	247,516	249,043	250,601
$u(V^M) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}; u(T) = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$								

Таблица 2.24. Зависимости мольного объема системы БЦГ (1) – МБЦН (2) от состава при температуре 20 $^\circ\text{C}$.

x_1 , мол. д	0	0,0930	0,1911	0,2831	0,3820	0,4803
V^M , $\text{см}^3/\text{моль}$	242,711	245,032	247,416	249,619	251,979	254,313
x_1 , мол. д	0,5809	0,6832	0,7877	0,8926	1	-
V^M , $\text{см}^3/\text{моль}$	256,675	259,067	261,496	263,945	266,424	-
$u(V^M) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}; u(T) = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$						

На основании данных о плотности бинарных смесей, были также рассчитаны зависимости избыточного мольного объема V^E от состава по ур. (2.9).

$$V^E = \frac{x_i M_i + x_j M_j}{\rho_{mixture}} - \left(x_i \frac{M_i}{\rho_i} + x_j \frac{M_j}{\rho_j} \right) \quad (2.9)$$

Рассчитанные зависимости избыточного мольного объема бинарных смесей исследуемых веществ от состава представлены в табл. 2.25. – 2.28

Таблица 2.25. Зависимости избыточного мольного объема системы БЦГ (1) – цис-ПФД (2) от состава при различных температурах.

x_1 , мол. д	T, °C									
	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
V^E , см ³ /моль										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1034	0,216	0,194	0,183	0,179	0,175	0,172	0,164	0,177	0,167	0,165
0,1716	0,385	0,351	0,332	0,324	0,316	0,309	0,301	0,313	0,304	0,297
0,2854	0,491	0,460	0,440	0,428	0,418	0,409	0,398	0,404	0,395	0,383
0,3174	0,478	0,454	0,438	0,433	0,424	0,423	0,408	0,404	0,392	0,379
0,3583	0,516	0,479	0,459	0,448	0,438	0,427	0,417	0,418	0,405	0,391
0,3793	0,513	0,485	0,470	0,462	0,453	0,440	0,428	0,426	0,411	0,394
0,3992	0,551	0,517	0,497	0,487	0,475	0,468	0,454	0,455	0,443	0,427
0,4402	0,546	0,512	0,490	0,479	0,467	0,458	0,443	0,444	0,433	0,418
0,5022	0,510	0,477	0,459	0,448	0,437	0,428	0,416	0,417	0,404	0,392
0,6055	0,524	0,484	0,462	0,453	0,442	0,434	0,423	0,418	0,413	0,397
0,6935	0,479	0,457	0,447	0,445	0,440	0,433	0,426	0,422	0,415	0,404
0,8020	0,392	0,362	0,345	0,342	0,336	0,336	0,329	0,329	0,331	0,322
0,8886	0,295	0,269	0,256	0,259	0,256	0,258	0,256	0,254	0,260	0,257
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$u(V^E) = 0,025$ см ³ /моль; $u(T) = 0,05$ °C; $u(x) = 0,0001$ мол. д.										

Для математического описания зависимости избыточного мольного объема V^E от состава было использовано уравнение Редлиха-Кистера (2.10).

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^i a_i^{RK} (x_1 - x_2)^i \quad (2.10)$$

где a_i^{RK} – параметр уравнения Редлиха-Кистера.

Таблица 2.26. Зависимости избыточного мольного объема системы БЦГ (1) – транс-ПФД (2) от состава при различных температурах.

x_1 , мол. д	$T, ^\circ\text{C}$							
	25	30	35	40	45	50	55	60
$V^E, \text{см}^3/\text{моль}$								
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1069	0,150	0,123	0,109	0,102	0,096	0,093	0,090	0,087
0,1942	0,272	0,239	0,220	0,211	0,202	0,195	0,190	0,181
0,2961	0,323	0,294	0,277	0,265	0,255	0,248	0,241	0,230
0,4052	0,327	0,306	0,295	0,286	0,277	0,264	0,262	0,249
0,4970	0,350	0,328	0,314	0,304	0,294	0,284	0,285	0,272
0,5999	0,348	0,329	0,316	0,310	0,302	0,295	0,295	0,284
0,6976	0,302	0,295	0,287	0,284	0,277	0,270	0,276	0,270
0,8047	0,277	0,269	0,265	0,263	0,261	0,256	0,262	0,257
0,8971	0,153	0,156	0,158	0,166	0,164	0,161	0,170	0,166
1	0	0	0	0	0	0	0	0
$u(V^E) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}; u(T) = 0,05 ^\circ\text{C}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$								

Таблица 2.27. Зависимости избыточного мольного объема системы транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2) от состава при различных температурах.

x_1 , мол. д	$T, ^\circ\text{C}$							
	25	30	35	40	45	50	55	60
$V^E, \text{см}^3/\text{моль}$								
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1020	-0,012	-0,021	-0,025	-0,022	0,010	-0,007	-0,015	-0,013
0,1941	-0,012	-0,028	-0,034	-0,035	-0,003	-0,019	-0,025	-0,023
0,3044	-0,020	-0,034	-0,040	-0,041	-0,013	-0,023	-0,024	-0,019
0,4142	-0,005	-0,016	-0,019	-0,019	0,004	-0,008	-0,009	-0,008
0,4985	0,026	0,007	0,001	0	0,020	0,012	0,011	0,012
0,6009	0,029	0,009	0,003	0,003	0,019	0,014	0,014	0,013
0,7017	0,037	0,017	0,011	0,006	0,018	0,012	0,013	0,009
0,8054	0,052	0,024	0,014	0,012	0,017	0,012	0,014	0,016
0,9027	0,043	0,014	0,005	0,002	0,005	0,007	0,011	0,010
1	0	0	0	0	0	0	0	0
$u(V^E) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}; u(T) = 0,05 ^\circ\text{C}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$								

Значения параметра a_i^{RK} для бинарных систем МБЦН – БЦГ, цис-ПФД – БЦГ, БЦГ – транс-ПФД и цис-ПФД – транс-ПФД представлены в табл. 2.29. – 2.32.

Таблица 2.28. Зависимости избыточного мольного объема системы БЦГ (1) – МБЦН (2) от состава при температуре 20 °С.

x_1 , мол. д	0	0,0930	0,1911	0,2831	0,3820	0,4803
V^E , см ³ /моль	0	0,116	0,173	0,195	0,209	0,213
x_1 , мол. д	0,5809	0,6832	0,7877	0,8926	1	-
V^E , см ³ /моль	0,189	0,155	0,106	0,068	0	-
$u(V^E) = 0,025$ см ³ /моль; $u(T) = 0,05$ °С; $u(x) = 0,0001$ мол. д.						

Таблица 2.29. Коэффициенты уравнения (2.10) для системы БЦГ (1) – цис-ПФД (2) при различных температурах.

T , °С	a_3	a_2	a_1	a_0
15	1,104964	0,978578	-0,344386	2,129725
20	1,062583	0,771174	-0,326034	2,008629
25	1,006494	0,675298	-0,295903	1,938418
30	1,054220	0,720329	-0,277812	1,898207
35	1,042090	0,725251	-0,260297	1,856007
40	1,097235	0,774554	-0,255016	1,817599
45	1,136660	0,774213	-0,243640	1,767653
50	0,985911	0,886383	-0,249339	1,755389
55	1,124080	0,934376	-0,232019	1,709023
60	1,098612	0,985980	-0,221599	1,644507

Таблица 2.30. Коэффициенты уравнения (2.10) для системы БЦГ (1) – транс-ПФД (2) при различных температурах.

T , °С	a_4	a_3	a_2	a_1	a_0
25	-1,954153	0,190090	1,674633	-0,058943	1,343112
30	-1,845871	0,425479	1,529335	-0,003537	1,264095
35	-1,727888	0,544906	1,430764	0,021673	1,215389
40	-1,492634	0,699904	1,345204	0,020418	1,183338
45	-1,502029	0,689572	1,344187	0,056314	1,146885
50	-1,512829	0,657437	1,354771	0,072389	1,106092
55	-1,334099	0,710743	1,304439	0,124689	1,104640
60	-1,295411	0,631341	1,298648	0,165574	1,060024

Таблица 2.31. Коэффициенты уравнения (2.10) для системы Ред лиха транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2) при различных температурах.

$T, ^\circ\text{C}$	a_1	a_0
25	0,363697	0,099868
30	0,259612	-0,019726
35	0,232529	-0,060487
40	0,205715	-0,066386
45	0,093063	0,034057
50	0,135899	-0,002282
55	0,194350	-0,010696
60	0,175727	-0,005742

Таблица 2.32. Коэффициенты уравнения (2.10) для системы БЦГ (1) – МБЦН (2) при температуре 20 °С.

a_4	a_3	a_2	a_1	a_0
0,7793	0,15759	-0,18101	0,30497	0,83224

Дополнительно, была проведена корреляция параметра Редлиха-Кистера от температуры по ур. (2.11).

$$a_i^{RK} = \sum_{j=0}^j b_j^{RK} T^j \quad (2.11)$$

где b_j^{RK} — температурнозависимый параметр.

Значения параметра b_j^{RK} для бинарных систем МБЦН – БЦГ, цис-ПФД – БЦГ, БЦГ – транс-ПФД и цис-ПФД – транс-ПФД представлены в табл. 2.33 – 2.35.

Таблица 2.33. Коэффициенты уравнения (2.11) для системы БЦГ (1) – цис-ПФД (2).

a_i	b_j		
	b_2	b_1	b_0
a_3	0,000072	-0,004674	1,131143
a_2	0,000478	-0,032840	1,283535
a_1	-0,000052	0,006427	-0,428262
a_0	0,000105	-0,017362	2,333832

Зависимости избыточного мольного объема бинарных смесей исследуемых веществ от состава, определенные по ур. (2.9. – 2.11) представлены на рис. 2.16. – 2.19.

Таблица 2.34. Коэффициенты уравнения (2.11) для системы
БЦГ (1) – транс-ПФД (2).

a_i	b_j		
	b_2	b_1	b_0
a_4	-0,000293	0,043508	-2,864105
a_3	-0,000873	0,085766	-1,384216
a_2	0,000439	-0,046791	2,548607
a_1	0,000048	0,001634	-0,112666
a_0	0,000137	-0,019123	1,725379

Таблица 2.35. Коэффициенты уравнения (2.11) для системы
транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2).

a_i	b_j		
	b_2	b_1	b_0
a_1	0,000388	-0,037870	1,064833
a_0	0,000233	-0,020799	0,428681

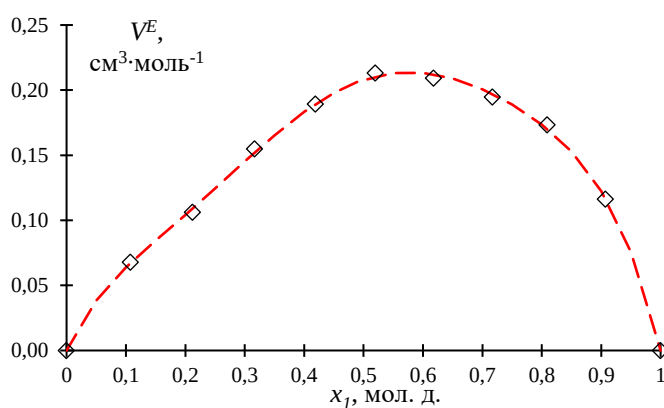
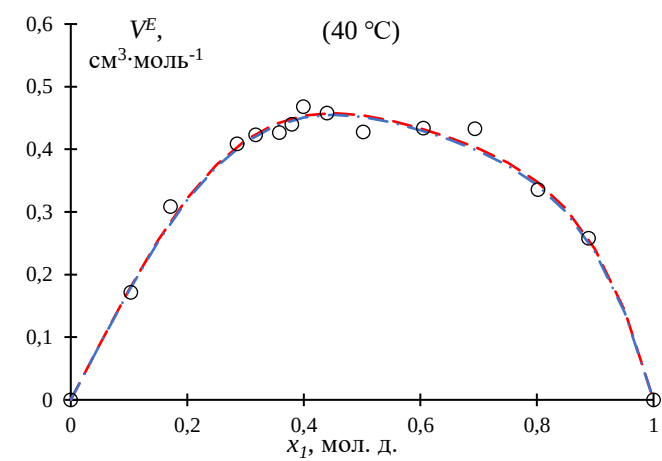
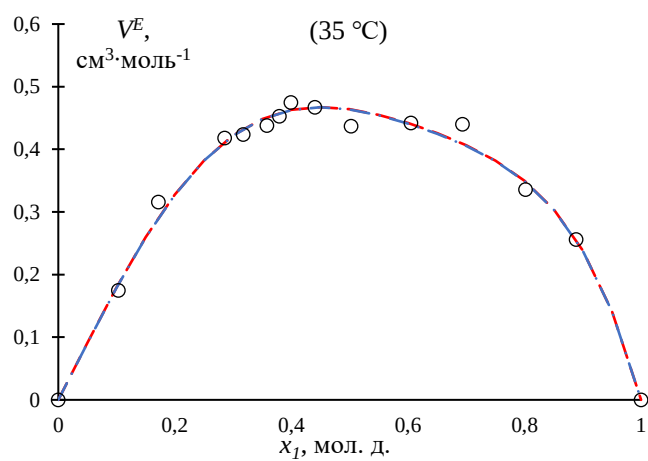
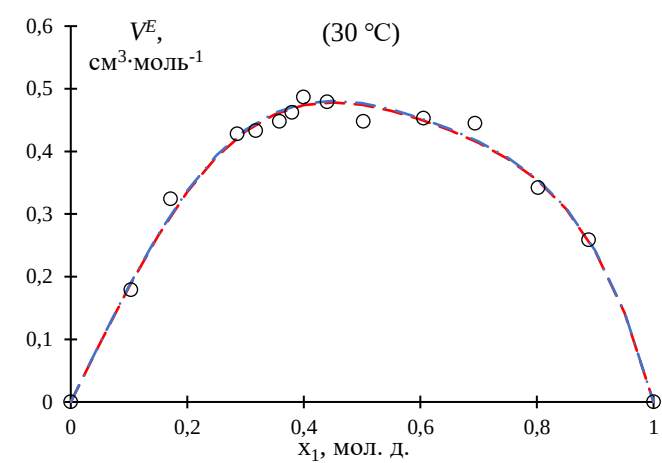
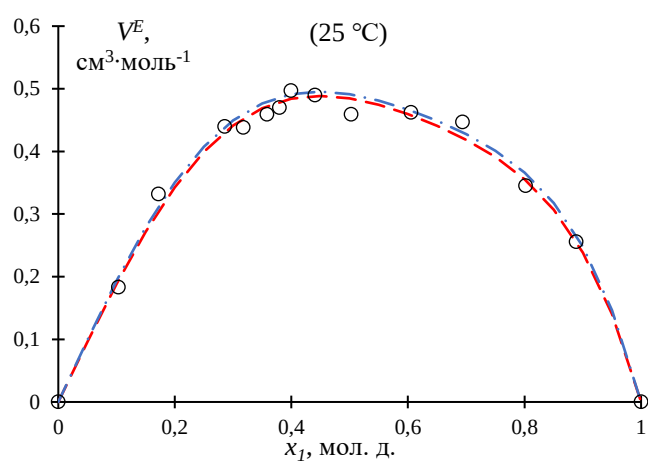
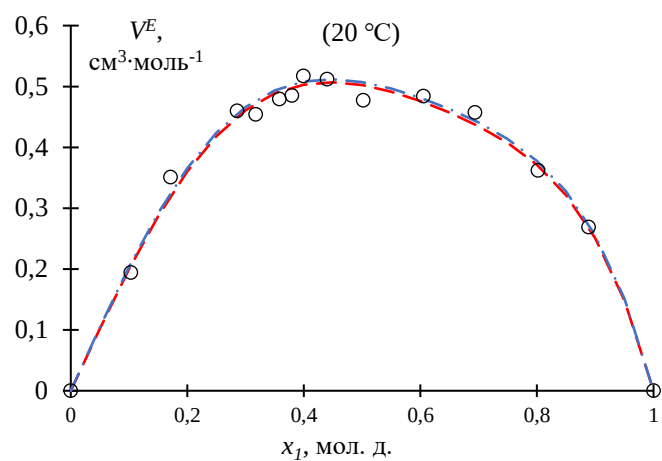
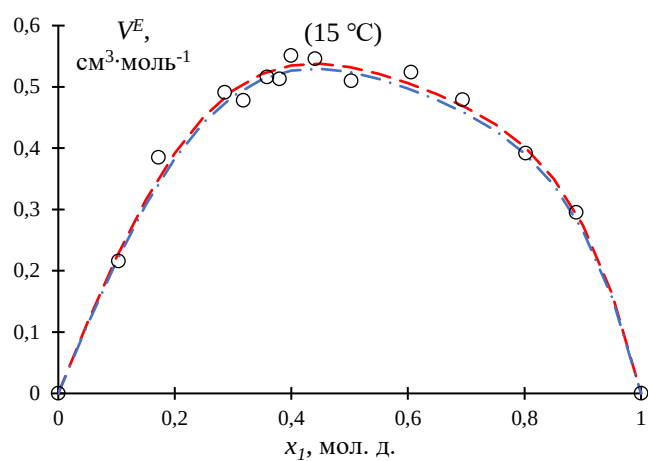


Рисунок 2.16. Зависимость избыточного объема системы МБЦН (1) – БЦГ (2) от состава при температуре 20 °С: точки – экспериментальные данные, линия – данные, рассчитанные по уравнению Редлиха-Кистера для избыточного мольного объема без использования температурно-зависимых параметров.



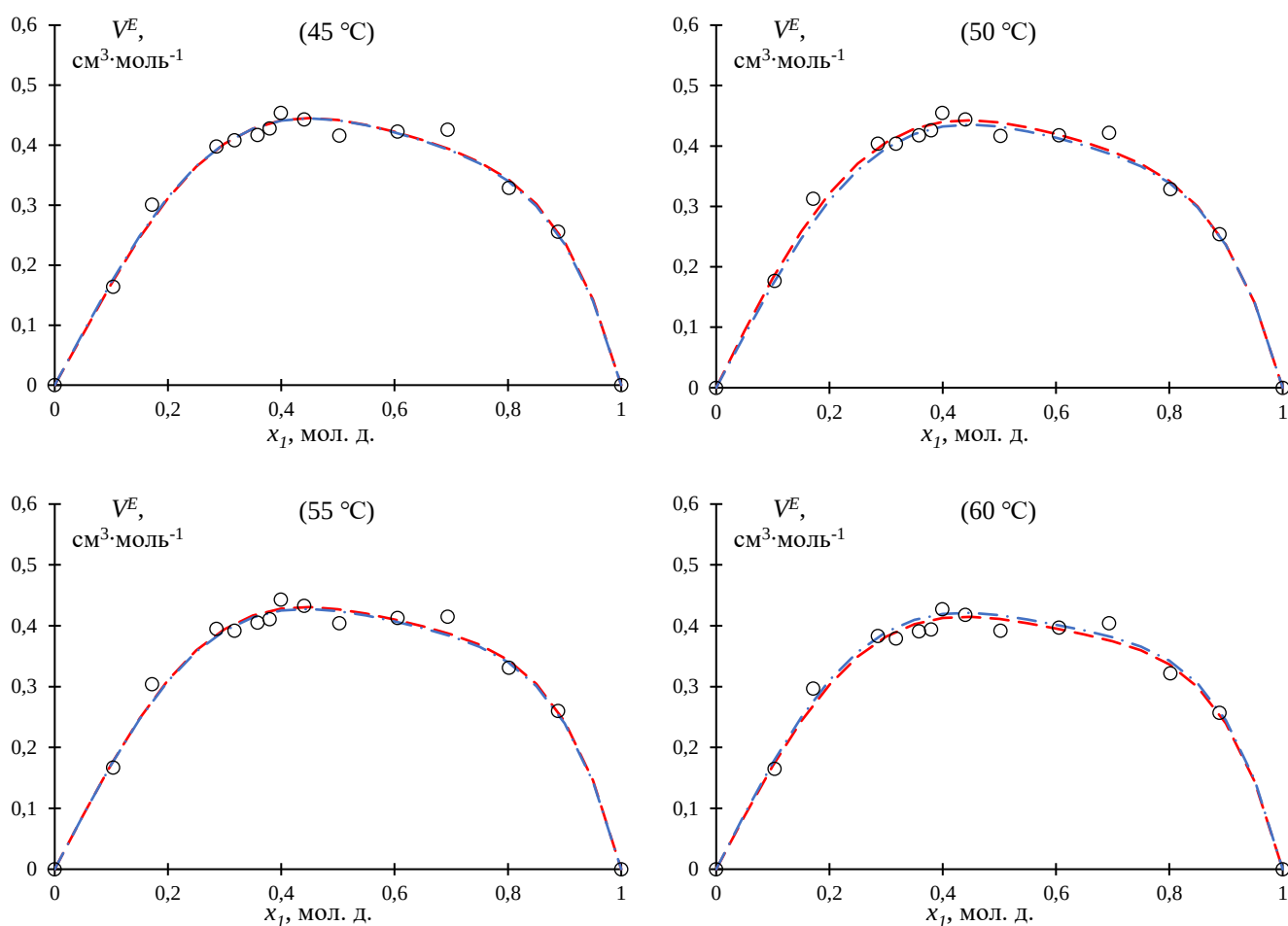
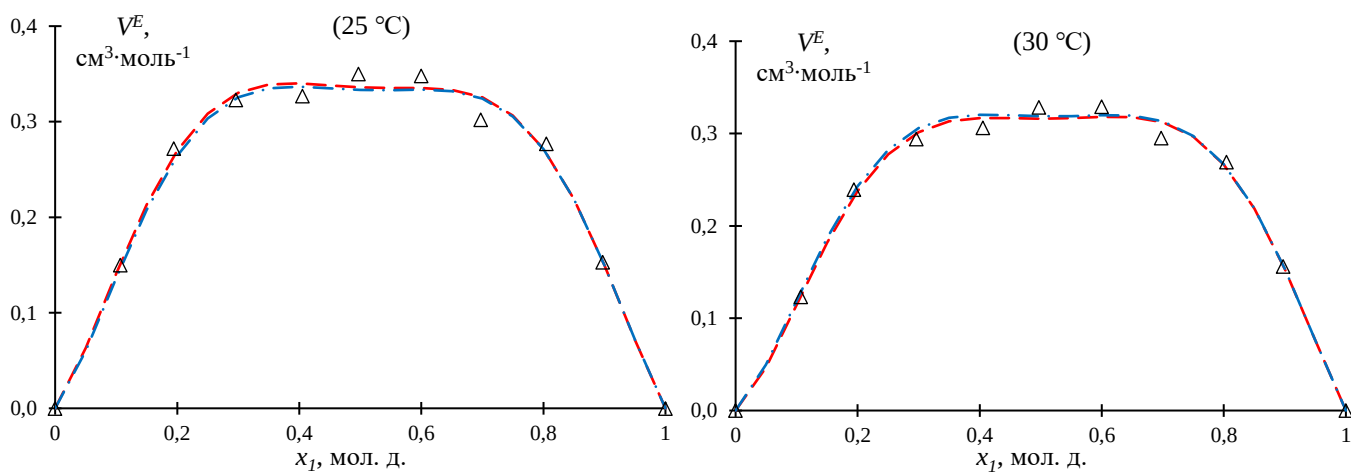


Рисунок 2.17. Зависимость избыточного объема системы цис-ПФД (1) – БЦГ (2) от состава при различных температурах: точки – экспериментальные данные, линия – данные, рассчитанные по уравнению Редлиха-Кистера для избыточного мольного объема; красный – без использования температурно-зависимых параметров, синий – с использованием температурно-зависимых параметров.



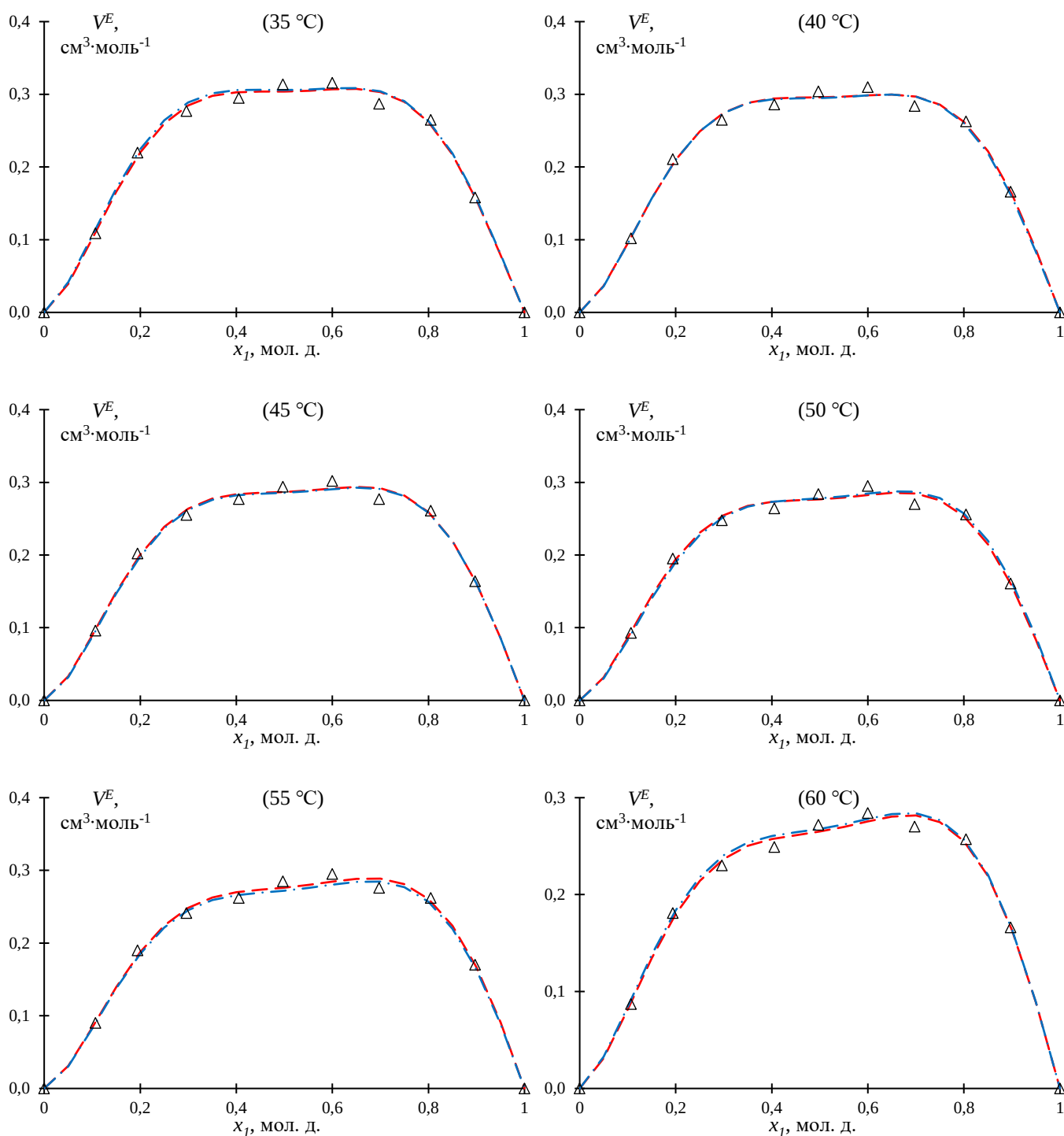
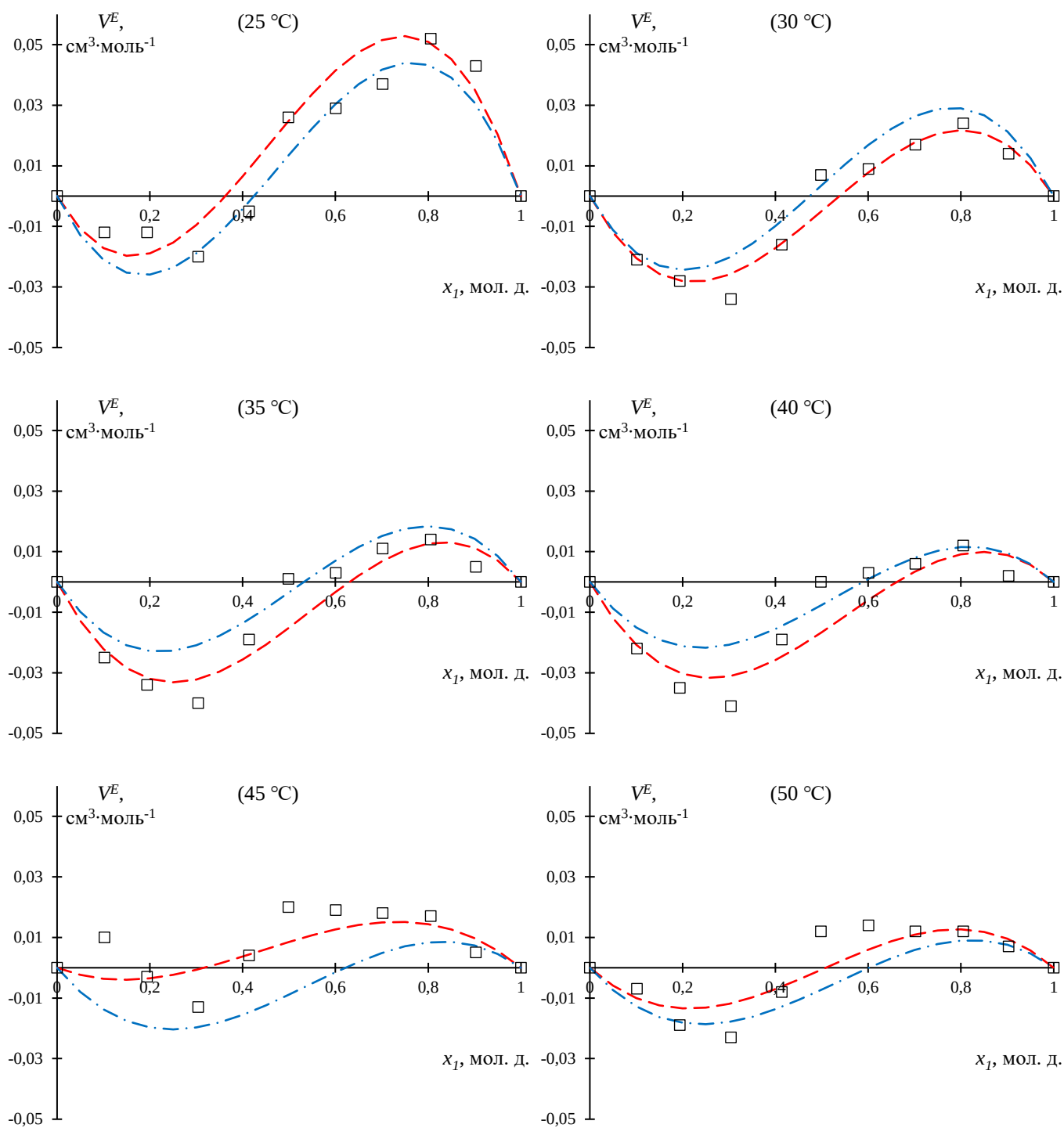


Рисунок 2.18. Зависимость избыточного объема системы транс-ПФД (1) – БЦГ (2) от состава при различных температурах: точки – экспериментальные данные, линия – данные, рассчитанные по уравнению Редлиха-Кистера для избыточного мольного объема; красный – без использования температурно-зависимых параметров, синий – с использованием температурно-зависимых параметров.



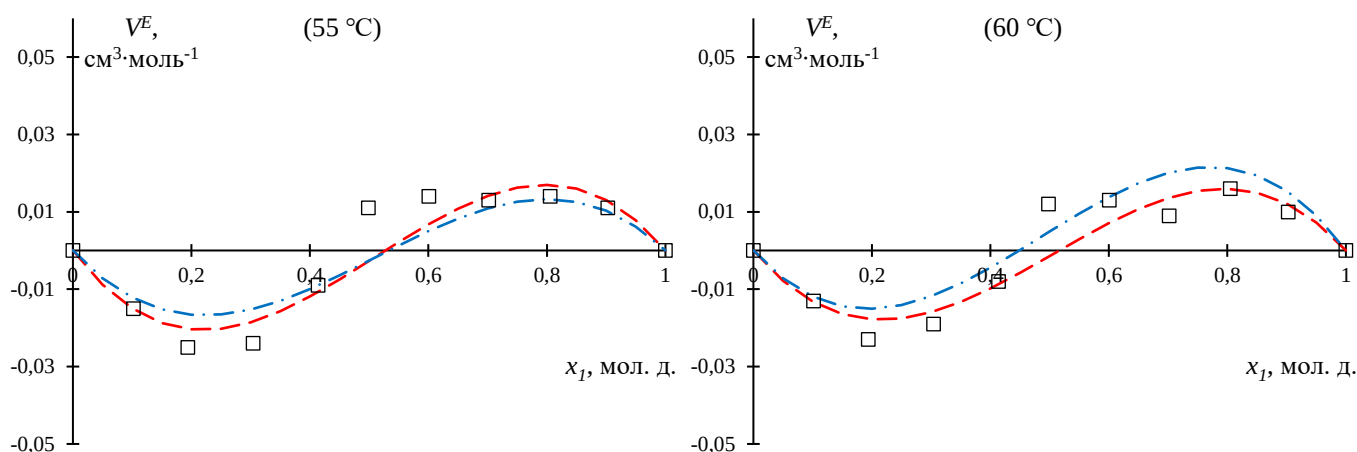


Рисунок 2.19. Зависимость избыточного объема системы транс-ПФД (1) – цис-ПФД (2) от состава при различных температурах: точки – экспериментальные данные, линия – данные, рассчитанные по уравнению Редлиха-Кистера для избыточного мольного объема; красный – без использования температурно-зависимых параметров, синий – с использованием температурно-зависимых параметров.

2.2.3. Трехкомпонентные смеси

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

Экспериментально полученные зависимости показателя преломления системы БЦГ – транс-ПФД – цис-ПФД от состава представлены в табл. 2.36. и на рис 2.20 (а).

Экспериментально полученные зависимости плотности системы БЦГ – транс-ПФД – цис-ПФД от состава при различных температурах представлены в табл. 2.37.

Рассчитанные зависимости мольного объема системы БЦГ – транс-ПФД – цис-ПФД от состава при различных температурах представлены в табл. 2.38.

Рассчитанные зависимости избыточного мольного объема системы БЦГ – транс-ПФД – цис-ПФД от состава при различных температурах представлены в табл. 2.39. и на рис 2.20 (б).

Таблица 2.36. Зависимости показателя преломления системы БЦГ (1) – транс-ПФД (2) – цис-ПФД (3) от состава.

x_1	x_2	x_3	n_D^{15}	n_D^{25}
0,5740	0,2199	0,2061	1,3046	1,3003
0,1794	0,6324	0,1882	1,3121	1,3085
0,1748	0,1952	0,6300	1,3137	1,3099
0,1887	0,3986	0,4127	1,3128	1,3091
0,3789	0,2226	0,3986	1,3087	1,3050
0,3697	0,4088	0,2215	1,3083	1,3046
$u(n_D) = 0,0001$; $u(T) = 0,05$ °C; $u(x) = 0,0001$ мол. д.				

Таблица 2.37. Зависимости плотности системы БЦГ (1) – транс-ПФД (2) – цис-ПФД (3) от состава при различных температурах.

x_1	x_2	x_3	$T, ^\circ\text{C}$							
			25	30	35	40	45	50	55	60
			$\rho, \text{г/см}^3$							
0,5740	0,2199	0,2061	1,8901	1,8789	1,8676	1,8562	1,8448	1,8333	1,8218	1,8101
0,1748	0,1952	0,6300	1,9238	1,9127	1,9014	1,8901	1,8787	1,8672	1,8557	1,8441
0,1794	0,6324	0,1882	1,9140	1,9029	1,8917	1,8804	1,8691	1,8577	1,8462	1,8347
0,1887	0,3986	0,4127	1,9179	1,9067	1,8955	1,8842	1,8729	1,8614	1,8500	1,8384
0,3697	0,4088	0,2215	1,9021	1,8910	1,8798	1,8685	1,8572	1,8457	1,8342	1,8226
0,3789	0,2226	0,3986	1,9050	1,8939	1,8826	1,8713	1,8599	1,8485	1,8369	1,8253
$u(\rho) = 0,0001 \text{ г/см}^3$; $u(T) = 0,05$ °C; $u(x) = 0,0001$ мол. д.										

Таблица 2.38. Зависимости мольного объема системы БЦГ (1) – транс-ПФД (2) – цис-ПФД (3) от состава при различных температурах.

x_1	x_2	x_3	$T, ^\circ\text{C}$							
			25	30	35	40	45	50	55	60
			$V^M, \text{см}^3/\text{моль}$							
0,5740	0,2199	0,2061	256,007	257,536	259,094	260,683	262,296	263,942	265,617	267,329
0,1748	0,1952	0,6300	243,640	245,063	246,515	247,991	249,496	251,028	252,585	254,176

0,1794	0,6324	0,1882	244,988	246,416	247,875	249,356	250,868	252,410	253,979	255,578
0,1887	0,3986	0,4127	244,669	246,099	247,554	249,036	250,548	252,087	253,650	255,243
0,3697	0,4088	0,2215	250,314	251,784	253,284	254,813	256,375	257,964	259,584	261,233
0,3789	0,2226	0,3986	250,121	251,589	253,091	254,622	256,180	257,767	259,388	261,035
$u(V^M) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}; u(T) = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}; u(x) = 0,005 \text{ мол. д.}$										

Таблица 2.39. Зависимости избыточного мольного объема системы БЦГ (1) – транс-ПФД (2) – цис-ПФД (3) от состава при различных температурах.

x_1	x_2	x_3	$T, ^\circ\text{C}$							
			25	30	35	40	45	50	55	60
			$V^E, \text{см}^3/\text{моль}$							
0,5740	0,2199	0,2061	0,386	0,375	0,364	0,358	0,353	0,334	0,326	0,313
0,1748	0,1952	0,6300	0,308	0,291	0,279	0,269	0,285	0,263	0,250	0,243
0,1794	0,6324	0,1882	0,289	0,262	0,248	0,236	0,234	0,223	0,217	0,209
0,1887	0,3986	0,4127	0,344	0,324	0,308	0,297	0,305	0,287	0,275	0,262
0,3697	0,4088	0,2215	0,417	0,392	0,373	0,360	0,359	0,341	0,334	0,320
0,3789	0,2226	0,3986	0,466	0,443	0,427	0,416	0,418	0,394	0,388	0,372
$u(V^E) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}; u(T) = 0,05 \text{ }^\circ\text{C}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$										

Для полученных значений зависимости избыточного мольного объема тройной системы от состава была проведена корреляция по ур. Кохлера (2.12).

$$V^E = \sum_{i \neq j, i,j=1}^{l,j} (x_i + x_j)^2 V_{ij}^E \quad (2.12)$$

где

$$V_{ij}^E = x_i' x_j' \sum_{l=0}^l a_l^{RK} (x_i' - x_j')^l;$$

$$x_i' = x_i / (x_i + x_j)$$

$$x_j' = x_j / (x_i + x_j)$$

$$a_l^{RK} = \sum_{j=0}^j b_j^{RK} T^j$$

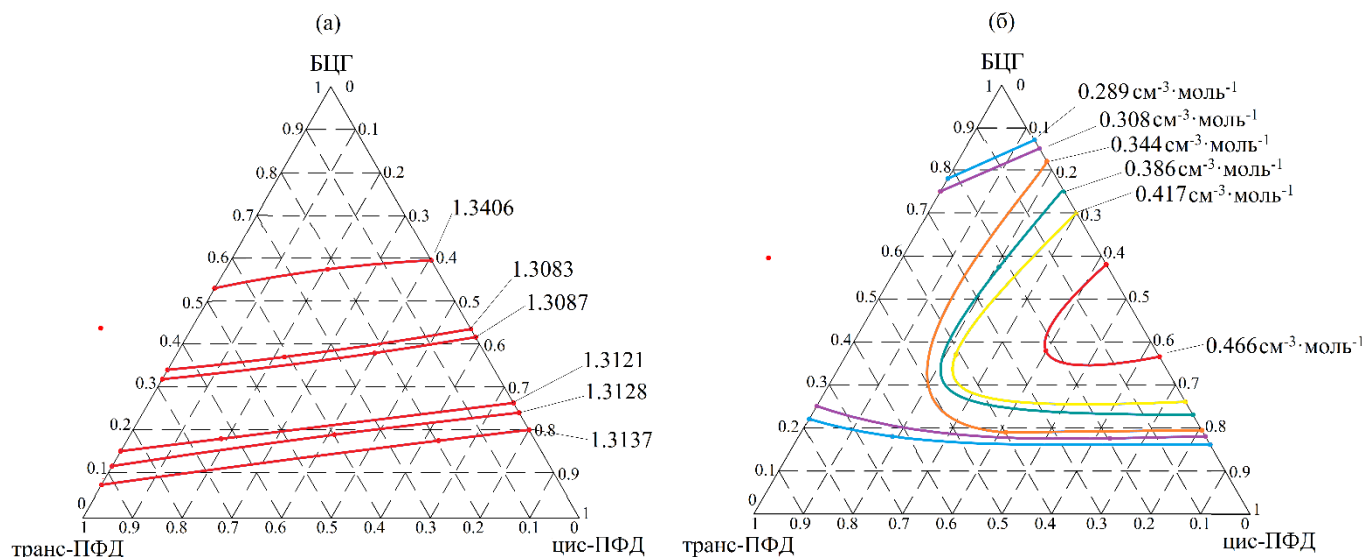


Рисунок 2.20. Зависимости показателя преломления (а) и избыточного мольного объема (б) для системы цис-ПФД – транс-ПФД – БЦГ от состава при температурах 15 °С и 25 °С соответственно.

Значения зависимости избыточного мольного объема системы цис-ПФД – транс-ПФД – БЦГ от состава при различных температурах рассчитанные по ур. (2.12.) представлены в табл. 2.40.

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, накладывающие

термодинамическое ограничение на кристаллизационный метод разделения. Следует отметить, что полученные экспериментальные данные о свойствах перфторциклоалканов имеют высокую актуальность ввиду того, что теоретические исследования свойств фторированных соединений ограничены невозможностью применения теории функционала плотности.

Таблица 2.40. Зависимости избыточного мольного объема системы БЦГ (1) – транс-ПФД (2) – цис-ПФД (3) от состава при различных температурах рассчитанные по ур. Кохлера.

x_1	x_2	x_3	$T, ^\circ\text{C}$							
			25	30	35	40	45	50	55	60
			$V^E, \text{см}^3/\text{моль}$							
0,5740	0,2199	0,2061	0,452	0,437	0,425	0,415	0,409	0,405	0,403	0,405
0,1748	0,1952	0,6300	0,270	0,260	0,251	0,245	0,241	0,238	0,238	0,239
0,1794	0,6324	0,1882	0,283	0,257	0,235	0,219	0,208	0,201	0,199	0,203
0,1887	0,3986	0,4127	0,288	0,270	0,255	0,243	0,235	0,231	0,229	0,231
0,3697	0,4088	0,2215	0,377	0,358	0,341	0,328	0,318	0,311	0,308	0,307
0,3789	0,2226	0,3986	0,414	0,399	0,386	0,375	0,366	0,360	0,355	0,352
$u(V^E) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}; u(T) = 0,05 ^\circ\text{C}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$										

Исследования, представленные в данной главе, проводились совместно с Лупачевым Е.В., Полковниченко А.В., Куловым Н.Н., Вошкиным А.А. Заходяевой Ю.А. и Квашниным С. Я. Основные результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в работах [234, 241, 245].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ НА ОТДЕЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

3.1. Выделение МБЦН

Одним из промышленных методов разделения перфторированных циклоалканов является ректификация [17 – 19, 28, 46]. Для проведения экспериментов по ректификационному разделению исследуемых смесей использовалась полупромышленная ректификационная колонна эффективностью 85 теоретических ступеней разделения, изображенная на рис. 3.1. Характеристики установки представлены в табл. 3.1.

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. разделяющего агента (РА). Далее на обмотку электрообогрева 2 подавалась нагрузка. После появления флегмы и начала процесса ректификации, колонну выдерживали в режиме полной флегмы не менее 16 часов. Далее, в течении эксперимента каждые два часа отбирали порядка $60 \div 70$ мл. дистиллята (в случае гетероазеотропной дистилляции осуществляется отбор нижней, фторорганической фазы); каждые 8 отборов объединялись во фракцию дистиллята D . Анализу подвергали исходную смесь F , фракции дистиллята D , сумму всех $\sum D$ и итоговый кубовый продукт W . Фракции предварительно взвешивали. Долю отбора дистиллята θ определяли по уравнению (3.1).

$$\theta = \frac{\sum D}{F} \quad (3.1)$$

В случае гетероазеотропной дистилляции растворенный в образцах РА предварительно удалялся экстрагированием водой. Все эксперименты по ректификации проводили при атмосферном давлении.

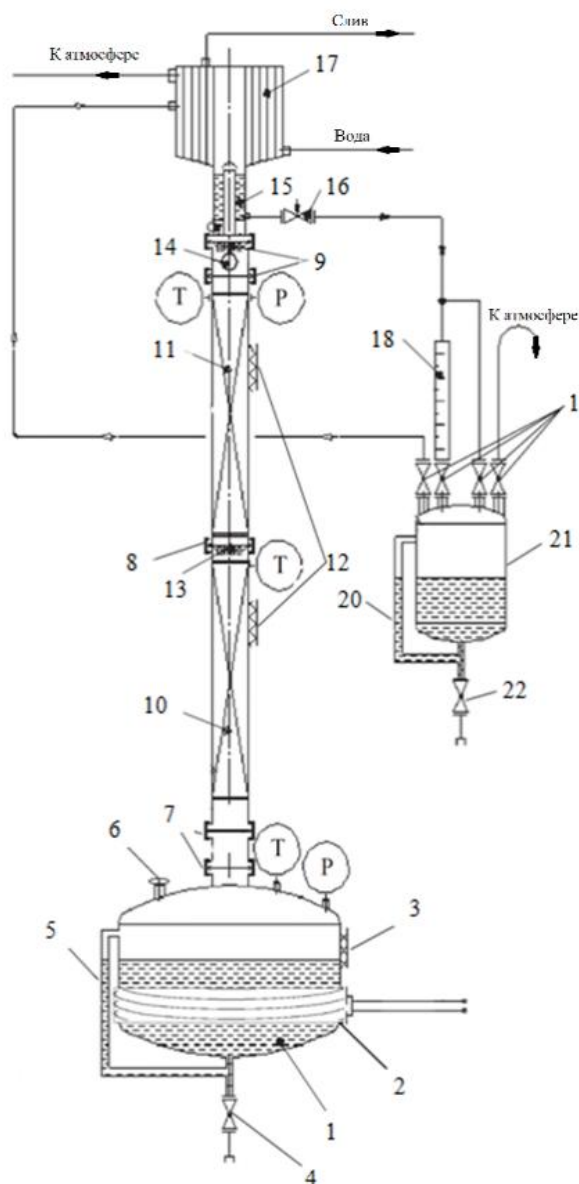


Рисунок 3.1. Типовая ректификационная колонна периодического действия: 1 – куб, 2 – обмотка электрообогрева, 3 – теплоизоляция куба, 4 – вентиль для слива кубовой жидкости, 5 – трубка для определения уровня жидкости в кубе, 6 – штуцер, 7,8,9 – CLAMP соединения, 10, 11 – насадочный слой, 12 – теплоизоляция насадочного слоя колонны, 13 – распределитель жидкости, 14 – смотровое окно, 15 – задержка жидкости в дефлегматоре, 16 – вентиль для отбора дистиллята, 17 – дефлегматор, 18 – градуированная трубка для замера расхода флегмы, 19 – вентили, 20 – трубка для определения уровня жидкости в приемнике дистиллята, 21 – приемник дистиллята, 22 – вентиль для слива дистиллята; Т и Р – точки измерения температуры и давления.

Дефлегматор сконструирован таким образом, что верхняя фаза, представляющая собой РА, полностью возвращается в колонну с потоком флегмы, а в приемнике находится только нижняя, перфторуглеродная фаза. Такой режим работы, при котором фаза РА не выводится из системы, а полностью возвращается в колонну, является одним из наиболее эффективных при организации процесса в периодическом режиме.

Таблица 3.1. Характеристики типовой ректификационной колонны периодического действия.

Характеристика	Значение
Количество теоретических ступеней разделения	85,0±9,9
Внутренний диаметр колонны, 10 ⁻³ м	48
Высота насадочного слоя, м	2,04
Поверхность теплообмена дефлегматора, м ²	0,25
Объем кубовой емкости, 10 ⁻³ м ³	5
Объем емкости накопления дистиллята, 10 ⁻³ м ³	3
Объем емкости головных фракций, 10 ⁻³ м ³	0,1
Способ измерения температуры	Термопара ТХК(L), $u(T) = \pm 1,5$ °C
Способ измерения давления	Датчик давления ДДМ-03-160ДА, $u(P) = \pm 1,25$ кПа

Эксперименты по разделению отдельных фракций промышленной смеси фторирования нафталина методом ректификации на полупромышленной колонне показали, что на первом этапе, из смеси преимущественно выделяются фракция, содержащие в основном МБЦН (примерно 80 % мас.). При этом, из исходной смеси вместе с МБЦН в дистиллят также переходит большая часть непредельных и частично фторированных примеси, а также незначительное количество ПФД и БЦГ, что

согласуется с экспериментальными данными о давлениях насыщенных паров компонентов смеси.

Для исследования дальнейшего очистки МБЦН от примесей методом ректификации с производства были получены промышленные образцы смеси с исходным содержанием МБЦН около 0,80 мас. д. Далее, методом ректификации из указанных образцов были получены фракции МБЦН чистотой от 0,950 до 0,975 мас. д. Полученные фракции, кроме основного компонента содержали ПФД (от 0,004 до 0,025 мас. д.), а также неидентифицированные примеси от 0,012 до 0,036 мас. д. в сумме.

Результаты экспериментов по ректификационной очистке полученных таким образом фракций МБЦН показали, наличие термодинамического ограничения на данный процесс разделения (рис. 3.2). Так, при содержании МБЦН в исходной смеси $\approx 0,950$ мас. д. метод обычной ректификации позволяет концентрировать целевой компонент в дистилляте. Далее, с повышением концентрации МБЦН разделение ухудшается и практически останавливается при концентрации 0,975 мас. д. При этом, при концентрациях МБЦН 0,950 мас. д. происходит частичная концентрация как ПФД, так и примесей (рис. 3.3). При концентрации МБЦН 0,975 мас. д., ПФД и примесные компоненты продолжают частично перераспределяться между кубовым продуктом и дистиллятом, хотя дальнейшее концентрирование МБЦН в дистилляте фактически не происходит. Ввиду этого, для получения МБЦН более высокой концентрации требуется интенсификация процесса ректификации.

При рассмотрении методов интенсификации процессов разделения и очистки ПФЦА следует учитывать, что рассматриваемые компоненты имеют близкие температуры кипения и, судя по результатам экспериментов, имеют термодинамические ограничения на процесс ректификационного разделения. В качестве методов разделения таких смесей могут быть использованы специальные методы ректификации, основанные на принципе перераспределения концентрационных полей, которые предполагают преобразование фазовой диаграммы разделяемой смеси [235].

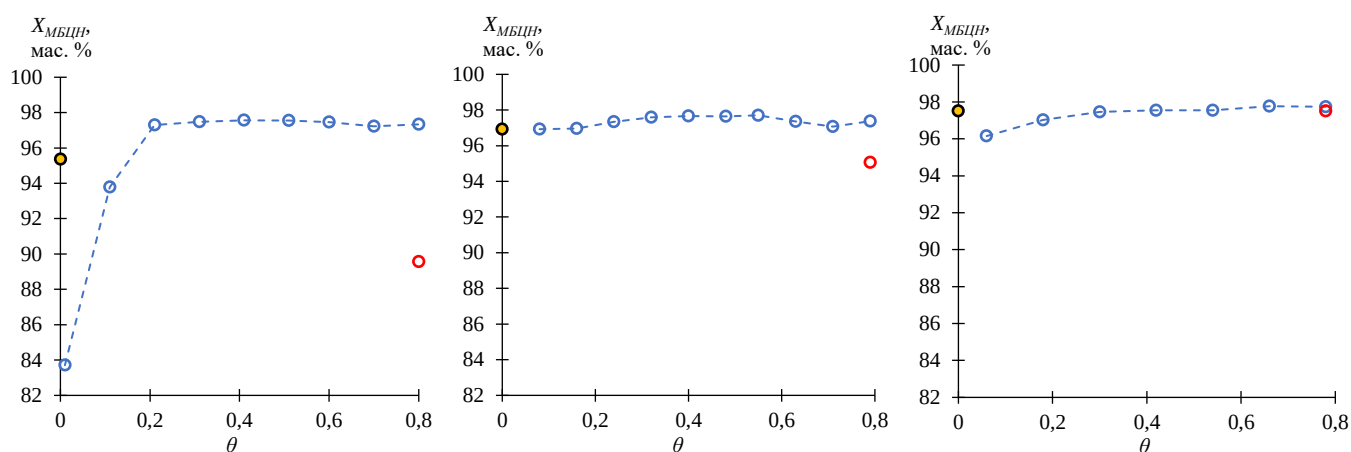


Рисунок 3.2. Зависимость содержания МБЦН в продуктовых потоках от доли отбора θ , при ректификации без РА: желтый – исходная смесь, синий – дистиллят, красный – кубовый остаток.

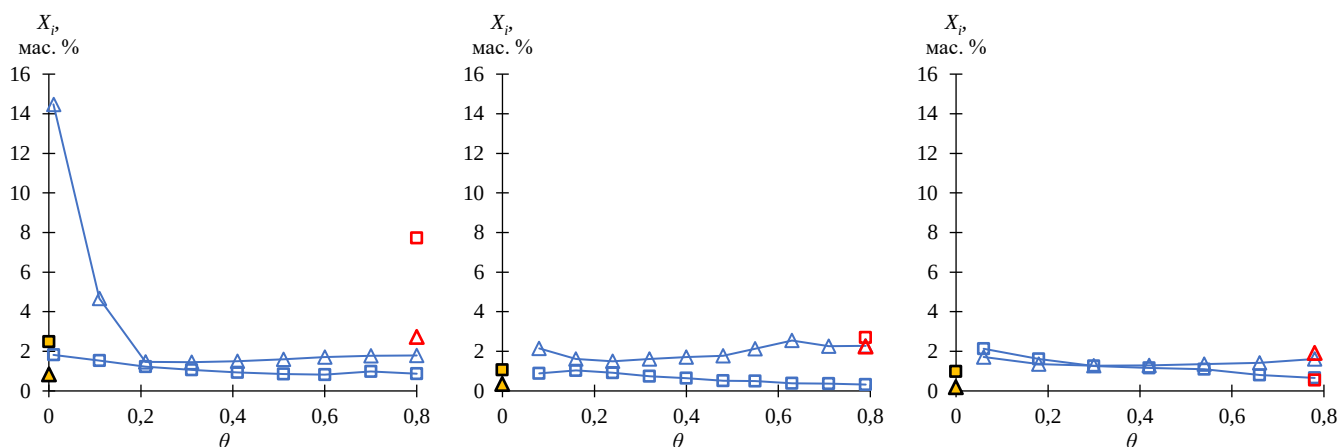


Рисунок 3.3. Зависимость содержания ПФД (квадрат) и примесей (треугольник) в продуктовых потоках от доли отбора θ , при ректификации без РА: желтый – исходная смесь, синий – дистиллят, красный – кубовый остаток.

Одним из методов такого преобразования является введение в систему разделяющих агентов (РА). При выборе потенциальных РА, к ним применяются следующие требования: отсутствие химического взаимодействия с компонентами

разделяемой смеси, эффективность, доступность, дешевизна, по мере возможности экологичность и нетоксичность и др. Важным критерием при подборе разделяющих агентов также является возможность его дальнейшего отделения от продукта. Стратегия выбора потенциальных РА обычно основана на анализе экспериментальных данных о свойствах чистых веществ и фазовом равновесии компонентов разделяемой смеси с потенциальными растворителями или моделировании таких систем математическими предсказательными моделями (UNIFAC) для прогнозирования неэлектролитной активности в неидеальных смесях [236].

Следует отметить, что для рассматриваемых смесей перфторциклоалканов экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-пар или жидкость-жидкость-пар фактически отсутствуют. При этом, как было указано ранее, методы математического моделирования не позволяют прогнозировать фазовые равновесия в системах с фторсодержащими компонентами ввиду невозможности применения теории функционала плотности. Таким образом, подбор РА для таких систем может быть осуществлен только на данных о свойствах чистых компонентов и экспериментальной проверке выдвинутых предположений.

Рассматриваемые в настоящем исследовании перфторциклоалканы характеризуются высокой плотностью и являются неполярными. В результате этого при смешении разделяемых систем с потенциальными РА в большинстве случаев образуется жидкая гетерогенная система. На основании этого, наиболее подходящим методом разделения таких систем является гетероазеотропная ректификация.

Для интенсификации процесса очистки МБЦН от примесей, в качестве гетероазеотропообразующих разделяющих агентов были опробованы диметилсульфоксид, диметилформамид (ДМФА), вода, бензол, гексан, и ацетон, однако повышение эффективности ректификационной очистки продемонстрировали только ДМФА и ацетон. Результаты экспериментов по очистке МБЦН от примесей методом ректификации, в том числе с использованием гетероазеотропообразующих агентов изображены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Экспериментальные данные по очистке МБЦН на полупромышленной ректификационной колонне при атмосферном давлении.

№	Без разделяющего агента					
	1		2		3	
Фракция	X_i , % мас.	Массовая доля фракции	X_i , % мас	Массовая доля фракции	X_i , % 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	X_i , % мас	Массовая доля фракции	X_i , % мас	Массовая доля фракции	X_i , % 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

Использование ДМФА позволяет незначительно увеличить чистоту продукта и получать в дистилляте фракции чистотой 98,4 % мас. (рис. 3.4). В тоже время использование ацетона позволяет значительно интенсифицировать процесс ректификационной очистки МБЦН от примесей и получать фракции чистотой. 99,8-99,9 % мас.

При этом, доля отбора превышает 0,85 мас. д. от загрузки, а выход по продукту ϕ составляет соответственно:

$$\phi = \frac{m_{\Sigma D} \cdot X_{\Sigma D}^{\text{МБЦН}}}{m_F \cdot X_F^{\text{МБЦН}}} > 88 \% \quad (3.2)$$

В свою очередь, ПФД и примесные компоненты фактически отсутствуют в дистилляте и полностью концентрируются в кубе колонны.

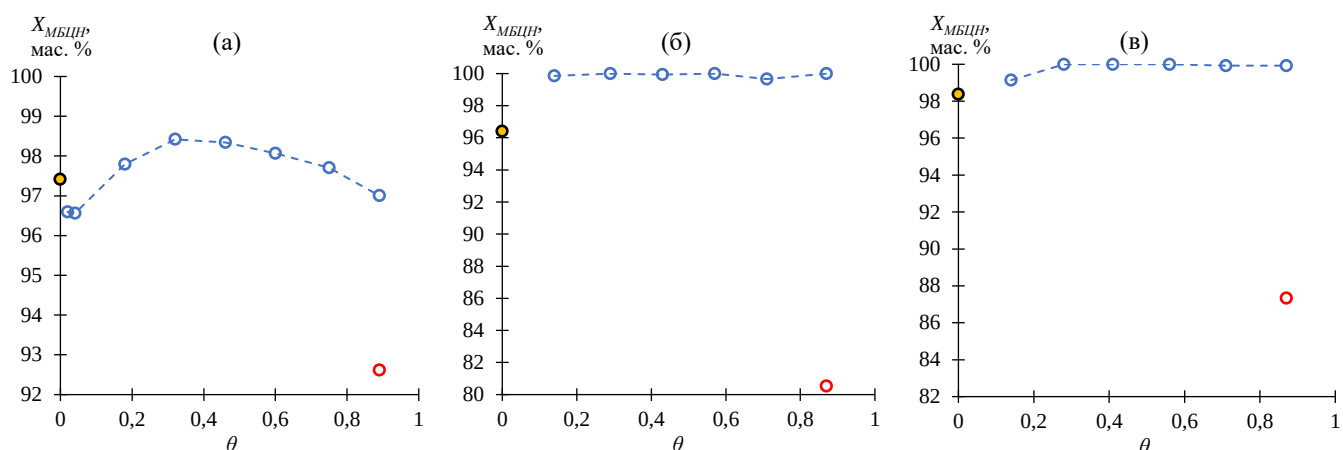


Рисунок 3.4. Зависимость содержания МБЦН в продуктовых потоках от доли отбора θ , при ректификации с ДМФА (а) и ацетоном (б) и (в): желтый – исходная смесь, синий – дистиллят, красный – кубовый остаток.

Для оценки расхода ацетона в процессе отбора фракций дистиллята были исследованы характеристики гетероазеотропной системы МБЦН – ацетон. Для эксперимента использовали бинарную смесь МБЦН – ацетон с составом, предположительно отвечающим составу гетероазеотропа.

В ходе эксперимента типовую ректификационную колонну выводили в стационарный режим бесконечной флегмы и выдерживали в нем не менее 40 мин. Далее начинали отбор дистиллята при флегмовом числе равном 0. Поток дистиллята собирался в приемной емкости. Дистиллят, полученный в течении первых 5 минут после начала отбора, удаляли. После этого, каждые 3 минуты фракции дистиллята, накопленные в приемнике, отбирали для определения состава. Дистиллят представлял собой систему, состоящую из двух фаз – ацетона и МБЦН. Полученные фракции термостатировали в делительной воронке в течении 12 ч., после чего фазы разделялись декантированием и взвешивались. Состав фаз определялся на основании данных о фазовом равновесии жидкость – жидкость, полученных методом точки помутнения.

На основе полученных результатов были определены характеристики гетероазеотропа МБЦН – ацетон. Состав гетероазеотропа рассчитывался на основе

соотношения компонентов в фазах как среднего из значений серии из трех экспериментов.

Характеристики гетероазеотропа МБЦН – ацетон представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Массовый и мольный состав гетероазеотропа в системе МБЦН – ацетон при температуре T и атмосферном давлении.

Система	X_{Ac} , мас. д.	x_{Ac} , мол. д.	T , °C
МБЦН – ацетон	0,7085	0,9508	54,2
$u(T) = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$			

Таким образом, 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.

3.2. Разделение системы БЦГ – ПФД

3.2.1. Ректификационное разделение БЦГ – ПФД

Далее был изучен процесс ректификационного разделения смеси БЦГ – цис-ПФД – транс-ПФД, полученной после извлечения МБЦН и неидентифицированных примесей. Промышленные образцы смеси разделяли на типовой ректификационной колонне (рис. 3.1) согласно методике, описанной выше.

Было определено, что на начальном этапе ректификации, при наличии в системе транс-ПФД (эксперимент 1, рис. 3.5), наблюдается разделение между цис-ПФД и БЦГ.

Следует отметить, что в данном случае транс-ПФД выступает в качестве высоколетучего компонента, БЦГ – среднелетучего, а цис-ПФД – низколетучего. Таким образом, в присутствии транс-ПФД, БЦГ является высоколетучим компонентом относительно цис-ПФД.

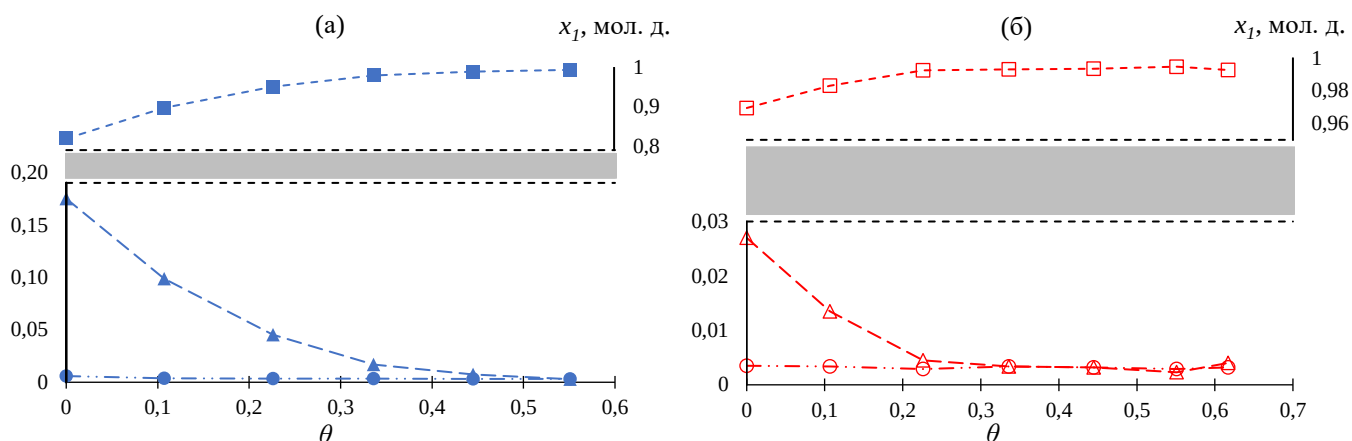


Рисунок 3.5. Изменение составов дистиллята (а) и кубовой жидкости (б) от доли отбора θ при ректификации смеси БЦГ – ПФД в присутствии транс-ПФД (эксперимент 1): квадрат – цис-ПФД, треугольник – транс-ПФД, круг – БЦГ.

Далее по мере истощения транс-ПФД эффективность разделения между цис-ПФД и БЦГ падает. В отсутствие транс-ПФД дальнейшее разделение цис-ПФД – БЦГ практически не наблюдается. Состав исходных фракций, направленных на ректификационное разделение представлен в табл. 3.5.

Для сравнения эффективности ректификационного разделения системы цис-ПФД-БЦГ в отсутствие транс-ПФД были проведены эксперименты с разными соотношениями компонентов в исходной фракции.

Эксперименты по разделению бинарной смеси цис-ПФД – БЦГ, проведенные на типовой ректификационной колонне, демонстрируют отсутствие видимого перераспределения компонентов между кубовым остатком и дистиллятом (рис 3.6).

Таблица 3.5. Состав исходных фракций для экспериментов 1 – 3 по ректификационному разделению системы ПФД – БЦГ.

№ Эксперимента		1	2	3
$m_{ПФДА}$, Г.		7980	7990	6650
x_i , мол. д.	Транс-ПФД	0,0285	0	0
	Цис-ПФД	0,9683	0,1361	0,3408
	БЦГ	0,0032	0,8639	0,6592
$u(x) = 0,0001$ мол. д.; $u(m) = 10$ г.				

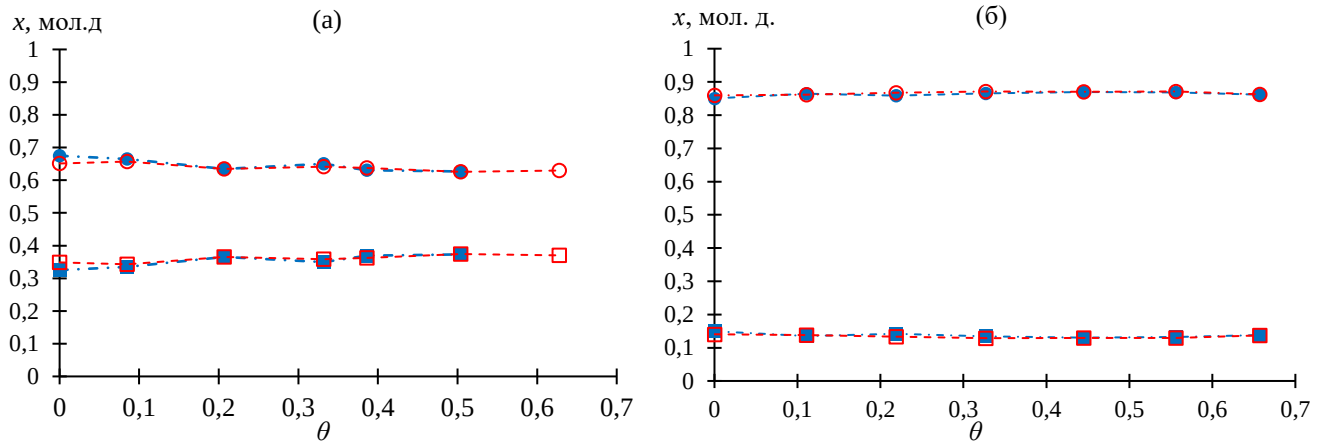


Рисунок 3.6. Изменение составов дистиллята (синий) и кубовой жидкости (красный) от доли отбора θ при ректификации смеси БЦГ – ПФД в отсутствие транс-ПФД: а – эксперимент 2, б – эксперимент 3; квадрат – цис-ПФД, круг – БЦГ.

Эффективность разделения определялась значением коэффициента разделения α , полученного по уравнению (3.3).

$$\alpha_{ij} = \sqrt[n]{K_{ij}} \quad (3.3)$$

где n – количество ступеней разделения; K_{ij} – степень разделения, определяемая по уравнению (3.4).

$$K_{ij} = \left(\frac{x_i^D}{x_i^W} \right) / \left(\frac{x_j^D}{x_j^W} \right) \quad (3.4)$$

Рассчитанные значения коэффициента разделения бинарной системы цис-ПФД – БЦГ на типовой ректификационной колонне представлены в табл. 3.6.

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.

Цис-ПФД и БЦГ имеют близкие температуры кипения и согласно экспериментальным данным бинарная система имеет термодинамические ограничения на процесс ректификационного разделения. Ввиду этого для разделения данной системы, аналогично ректификационной очистке МБЦН было предложено добавление РА.

Таблица 3.6. Показатели степени разделения ($K_{\text{цис-ПФД/БЦГ}}$) и среднего коэффициента разделения ($\alpha_{\text{ср.}}^{85}$) между цис-ПФД и БЦГ при ректификации на полупромышленной установке по данным экспериментов 2 и 3.

Эксперимент 2							
θ	0	0,111	0,219	0,327	0,445	0,556	0,657
$K_{\text{цис-ПФД/БЦГ}}$	1,0762	0,9741	1,0771	1,0484	1,0062	1,0259	1,0085
$\alpha_{\text{ср.}}^{85}$	1,0009	0,9997	1,0009	1,0006	1,0001	1,0003	1,0001
Эксперимент 3							
θ	0	0,085	0,207	0,332	0,386	0,504	
$K_{\text{цис-ПФД/БЦГ}}$	0,9009	0,9649	0,9996	0,9614	1,0311	0,9953	
$\alpha_{\text{ср.}}^{85}$	0,9988	0,9996	1,0000	0,9995	1,0004	0,9999	

Эксперименты показали, что компоненты системы цис-ПФД – БЦГ практически нацело расслаиваются с водой. Это делает воду перспективной для применения в качестве РА для данной системы. Для сравнения эффективности ректификационного разделения системы цис-ПФД – БЦГ без и в присутствии воды были проведены модельные эксперименты на лабораторной ректификационной колонне периодического действия (рис. 3.7). Характеристики колонны представлены в табл. 3.7.

В ходе эксперимента в куб колонны загружали примерно 250 см^3 разделяемой смеси. Далее, при помощи колбонагревателя 16 разделяемая смесь нагревалась. После появления флегмы и начала процесса ректификации, установка работала в режиме полной флегмы не менее 6 часов, после чего фиксировались температуры кубовой жидкости T^W и дистиллята T^D с использованием термометров 7 и 8, соответственно, а также рабочее давление P^D и перепад давления ΔP по колонне при помощи U-образного манометра. Затем отбирались пробы кубовой жидкости x^W и дистиллята x^D через пробоотборник 9 и кран 14 соответственно.

Образцы анализировались методом ЯМР по спектру ^{19}F . В случае экспериментов с водой в куб дополнительно загружалось около 100 см^3 воды. При отборе проб анализировалась только фторорганическая фаза.

Экспериментально полученные значения коэффициента разделения системы цис-ПФД – БЦГ без РА и в присутствии воды представлены на рис. 3.8.

Исследования по ректификационному разделению системы цис-ПФД – БЦГ без воды, проведенные на лабораторной колонке в широком диапазоне концентраций, подтверждают, отсутствие разделения. Значения коэффициента разделения α , определенные по данным экспериментов, колеблются около 1 во всем диапазоне составов бинарной смеси цис-ПФД – БЦГ. Ввиду этого, разделение смеси цис-ПФД – БЦГ ректификацией при давлениях, близких к атмосферному, не представляется возможным.

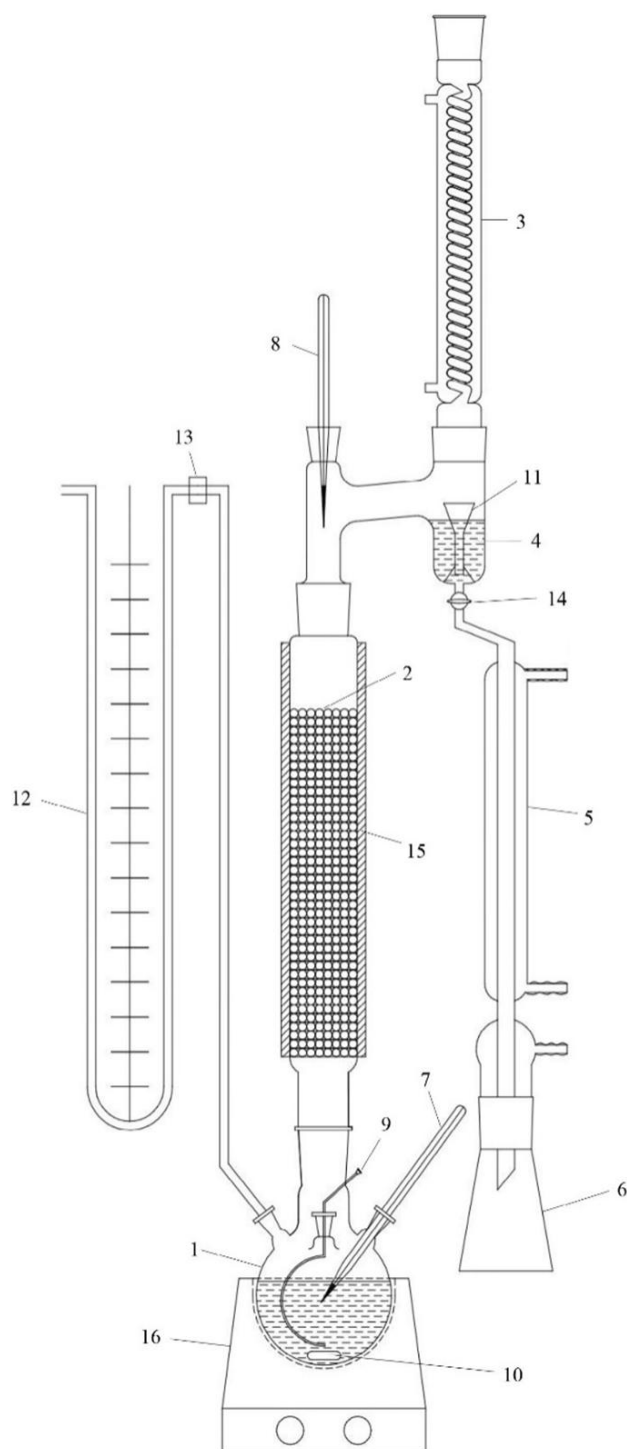


Рисунок 13. Лабораторная ректификационная колонна периодического действия: 1 – куб; 2 – насадочный слой; 3 – обратный холодильник; 4 – дефлегматор; 5 – холодильник дистиллята; 6 – накопитель дистиллята; 7, 8 – ртутные термометры; 9 – пробоотборник; 10 – мешалка; 11 – воронка; 12 – U-образный манометр; 13 – кран; 14 – кран отбора дистиллята; 15 – слой термоизоляции; 16 – колбонагреватель.

Таблица 14. Характеристики лабораторной ректификационной колонны периодического действия.

Характеристика	Значение
Количество теоретических ступеней разделения	15,7±1,6
Внутренний диаметр колонны × 10 ³ , м	25
Высота насадочного слоя, м	0,4
Объем кубовой емкости × 10 ³ , м ³	0,35
Объем дистиллятной емкости × 10 ³ , м ³	3
Объем емкости головных фракций × 10 ³ , м ³	0,02
Способ измерения температуры	Ртутный термометр $u(T) = \pm 1$ °C
Способ измерения давления	Вакуумметр VACUU VIE extended, $u(P) = \pm 0,3$ кПа

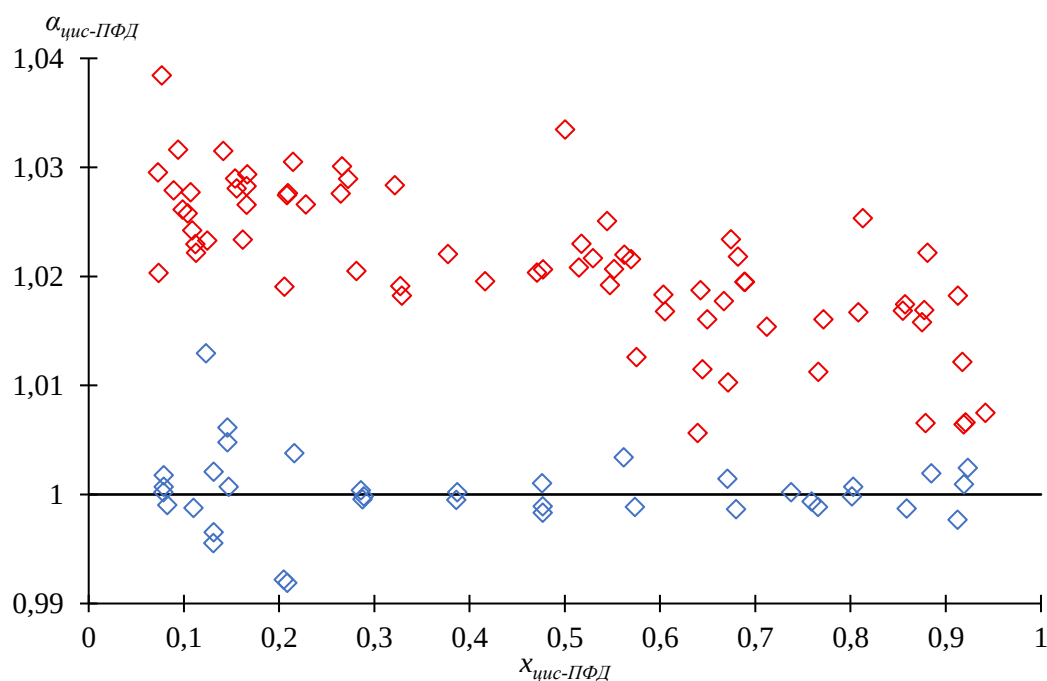


Рисунок 3.8. Зависимость коэффициента разделения α от состава системы цис-ПФД – БЦГ: синий – без воды, красный – в присутствии воды.

В свою очередь, добавление воды в разделяемую систему значительно интенсифицирует процесс разделения смеси цис-ПФД – БЦГ. Результаты экспериментов показывают, что в присутствии воды цис-ПФД становится легколетучим компонентом во всем исследованном диапазоне концентраций.

Помимо интенсификации процесса разделения, преимуществами воды как гетероазетропообразователя 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 смесь декантацией и, таким образом, устраняет необходимость в дорогостоящем блоке регенерации разделяющего агента [237]. Кроме того, вода является безопасной, нетоксичной примесью, что важно, поскольку рассматриваемые перфторциклоалканы широко используются в медицине.

Было определено, что вода образует бинарные гетероазетропные системы со всеми тремя перфторциклоалканами, присутствующими в разделяемых смесях. Характеристики гетероазетропов транс-ПФД – вода, цис-ПФД – вода и БЦГ – вода определялись методом аналогичным описанному выше. Экспериментально определенные характеристики гетероазетропов приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8. Массовый и мольный состав гетероазетропов в системах транс-ПФД – вода, цис-ПФД – вода и БЦГ – вода при температуре T и атмосферном давлении.

Система	$X_{\text{ВОДА}}$, мас. д.	$x_{\text{ВОДА}}$, мол. д.	T , °C
транс-ПФД – вода	0,1012	0,7429	92,2
цис-ПФД – вода	0,1111	0,7622	92,5
БЦГ – вода	0,1230	0,7956	93,8
$u(T) = 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}$			

Эксперименты по ректификационному разделению смесей БЦГ – цис-ПФД различного состава (эксперименты 4 – 7, табл. 3.9) на типовой ректификационной

колонне в присутствии воды подтверждают, что при добавлении воды происходит существенная интенсификация процесса разделения смеси (рис. 3.9).

Как видно из результатов экспериментов, в присутствии воды, цис-ПФД постепенно удаляется из системы с потоком дистиллята, в то время как БЦГ концентрируется в кубе.

Таблица 3.9. Состав исходных фракций для экспериментов 4 – 7 по ректификационному разделению системы цис-ПФД – БЦГ в присутствии воды.

№ Эксперимента		4	5	6	7
$m_{ПФДА}$, г.		5910	6370	6710	6390
x_i , мол. д.	Транс-ПФД	0	0	0	0,0003
	Цис-ПФД	0,0443	0,2824	0,3251	0,4523
	БЦГ	0,9557	0,7176	0,6749	0,5474
$u(x) = 0,0001$ мол. д.; $u(m) = 10$ г.					

Также были проведены эксперименты по разделению методом гетероазеотропной ректификации смесей БЦГ – цис-ПФД с примесью транс-ПФД (эксперименты 8 – 11, табл. 3.10). Результаты экспериментов (рис. 3.10) показывают, что транс-ПФД является легколетучим компонентом и достаточно легко отделяется от смеси БЦГ – цис-ПФД. Далее, по мере истощения транс-ПФД, в дистиллят начинает переходить цис-ПФД.

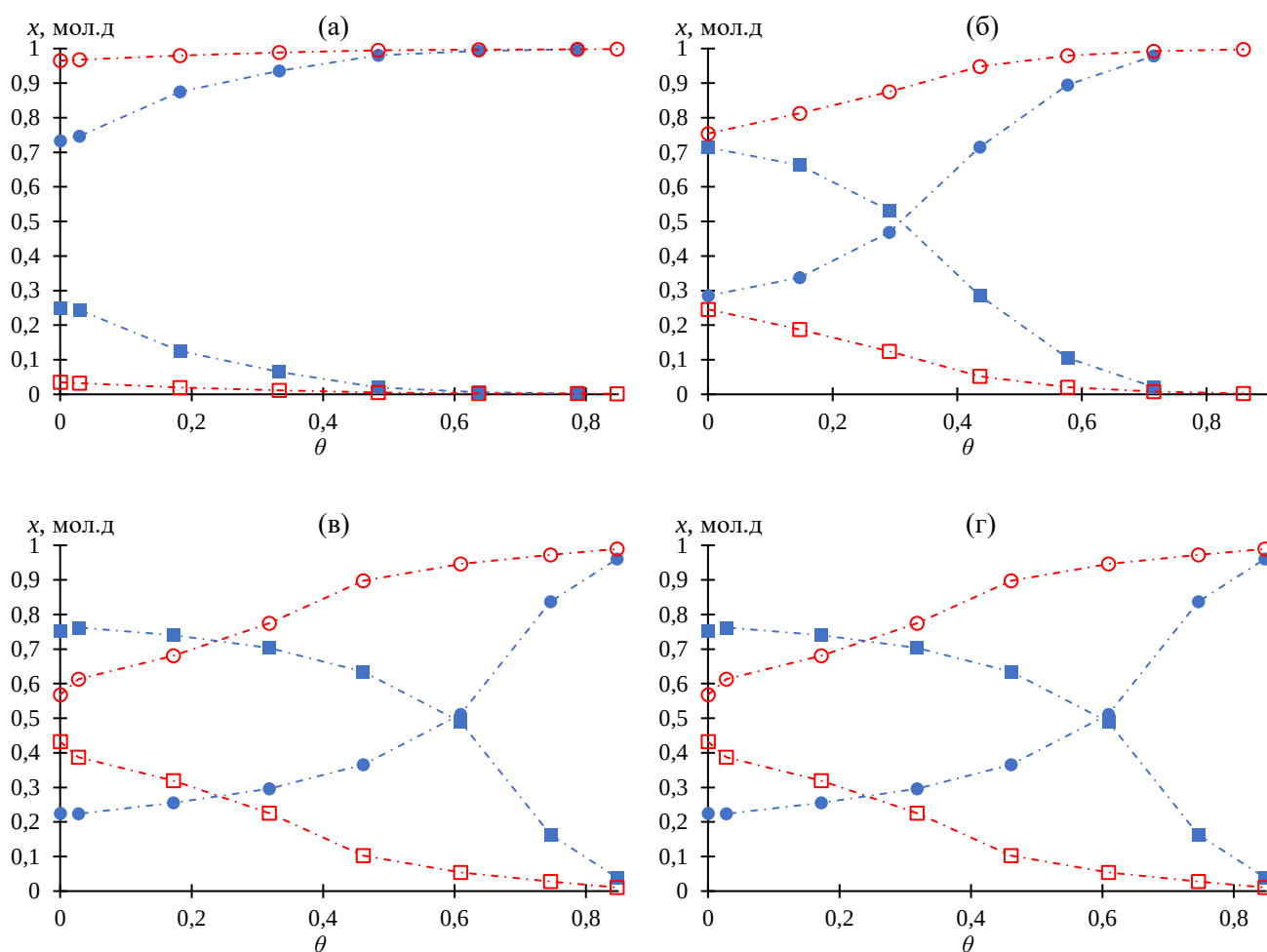


Рисунок 3.9. Изменение составов дистиллята (синий) и кубовой жидкости (красный) от доли отбора θ при ректификации смеси цис-ПФД – БЦГ в присутствии воды: а – эксперимент 4, б – эксперимент 5, в – эксперимент 6, г – эксперимент 7; квадрат – цис-ПФД, круг – БЦГ.

Таблица 3.10. Состав исходных фракций для экспериментов 8 и 9 по ректификационному разделению системы ПФД – БЦГ в присутствии воды.

№ Эксперимента		8	9	10	11
$m_{\text{ПФД}}$, г.		6690	6800	7190	7390
x_i , мол. д.	Транс-ПФД	0,0313	0,0286	0,0346	0,0248
	Цис-ПФД	0,5601	0,9683	0,7692	0,7839
	БЦГ	0,4086	0,0031	0,1962	0,1912
$u(x) = 0,0001$ мол. д.; $u(m) = 10$ г.					

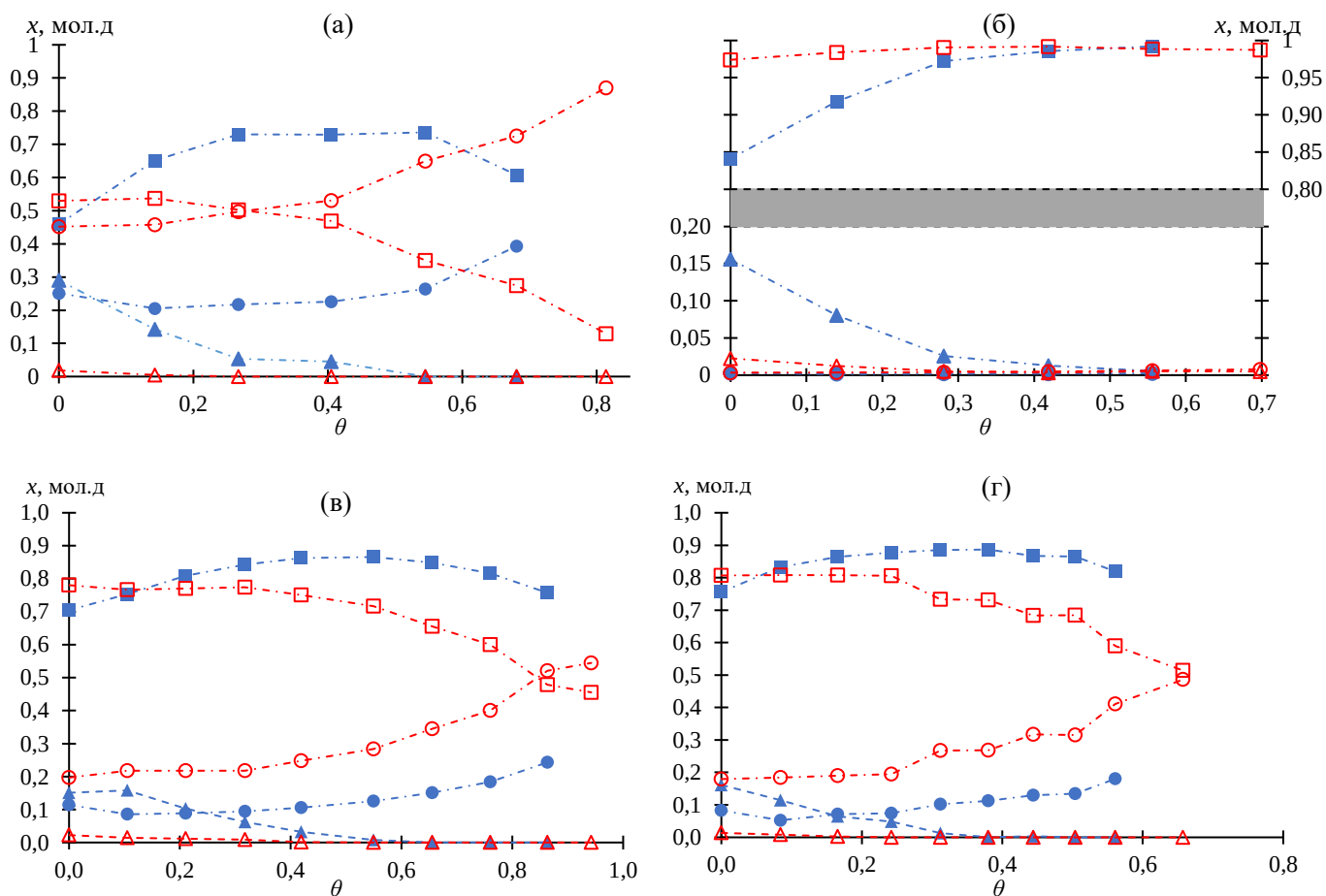


Рисунок 3.10. Изменение составов дистиллята (синий) и кубовой жидкости (красный) от доли отбора θ при ректификации смеси ПФД- БЦГ в присутствии воды , а – эксперимент 8, б – эксперимент 9. Квадрат – цис-ПФД, треугольник – транс-ПФД, круг – БЦГ.

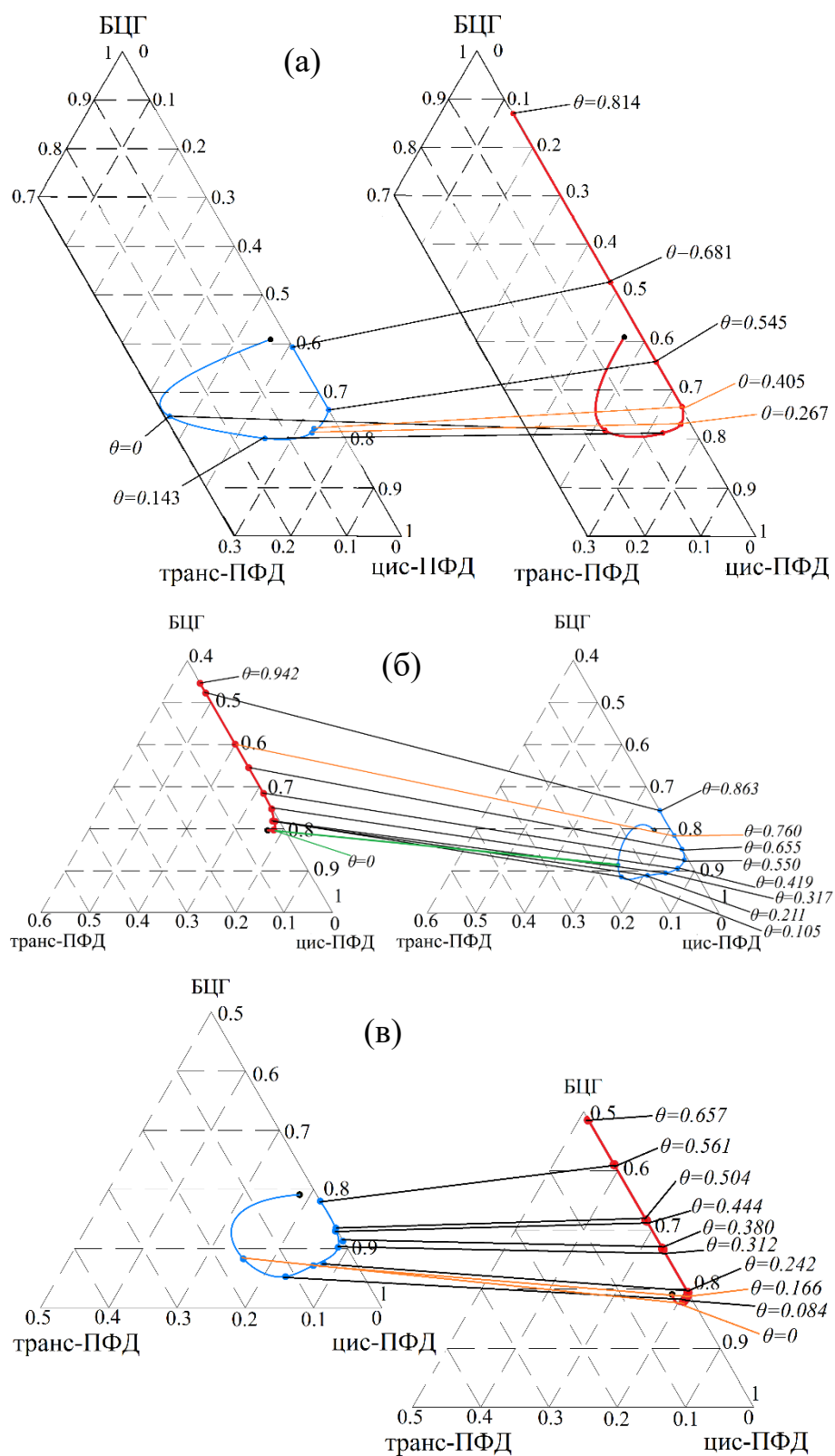


Рисунок 3.11. Рабочие линии процесса ректификации системы БЦГ – транс-ПФД – цис-ПФД в присутствии воды по данным экспериментов №8 (а), №10 (б) и №11 (в) при различных значениях θ : синий – дистиллят, красный – кубовая жидкость, черный – исходный состав.

Важно отметить, что в присутствии воды БЦГ продолжает концентрироваться в кубе даже при его концентрациях ниже 0,01 мол. д. Таким образом, ректификация в присутствии воды может быть использована для получения как БЦГ, так и цис-ПФД с чистотой более 0,99 мол. д.

В процессе разделения смеси перфторциклоалканов методом гетероазеотропной ректификации на типовой колонне было отмечено изменение перепада давления по насадке по сравнению с ректификацией без РА. Зависимость перепада давления по насадке ΔP от тепловой нагрузки Q была исследована экспериментально. Для повышения точности определения к кубу колонны был подключен U-образный водяной манометр. Колонну выдерживали в режиме бесконечной флегмы не менее 2 ч, после чего начиналась регистрация ΔP . Результаты экспериментов по определению зависимости перепада давления по насадке ΔP от тепловой нагрузки Q на типовой колонне представлены на рис. 3.12.

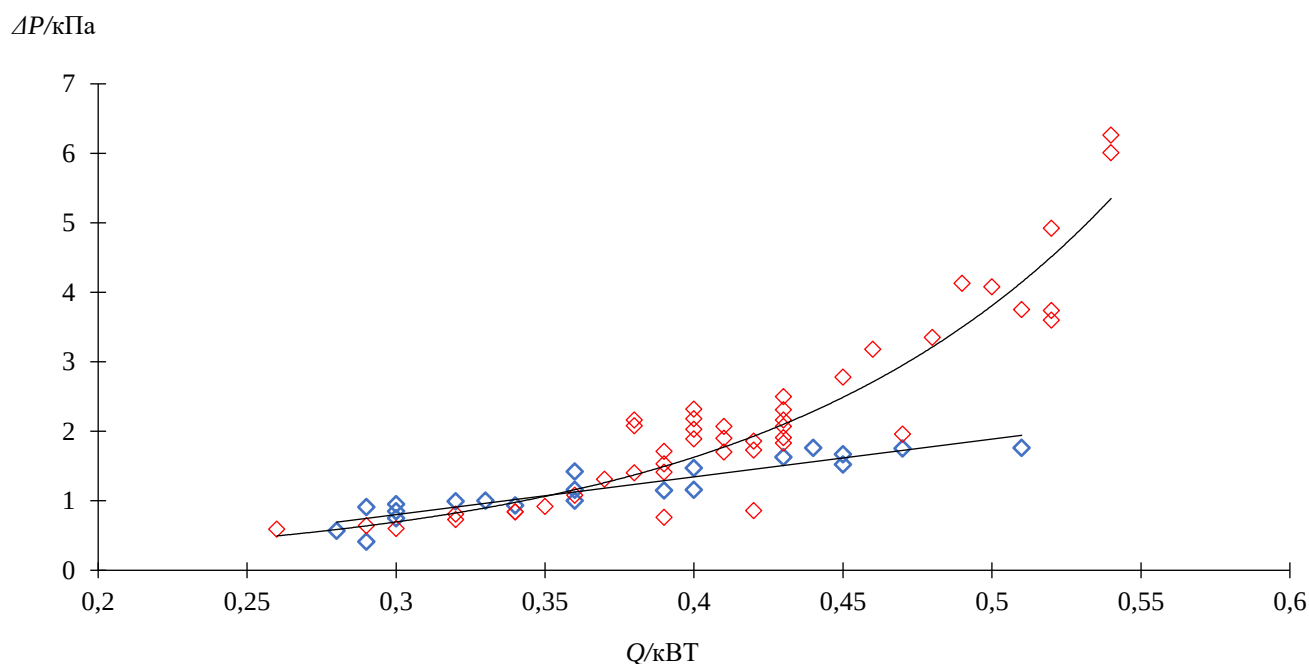


Рисунок 3.12. Зависимость перепада давления по насадке ΔP от тепловой нагрузки Q при ректификации смеси цис-ПФД – БЦГ: синий– без РА, красный– в присутствии воды.

Эксперименты, проведенные на типовой колонне, показывают, что при использовании воды в качестве РА в процессе ректификации системы цис-ПФД – БЦГ с увеличением тепловой нагрузки на куб Q свыше 0,4 кВт происходит значительное повышение перепада давления по насадке по сравнению с ректификацией без воды. Это может быть обусловлено высоким поверхностным натяжением воды по сравнению с разделяемыми перфторциклоалканами, и, как следствие, худшей смачиваемостью массообменного устройства водой. Последнее приводит к задержке капель воды между элементами насадки и созданию дополнительного гидродинамического сопротивления. Это затрудняет движение пара и увеличивает перепад давления по насадке.

Таким образом метод гетероазеотропной ректификации с использованием воды как РА позволяет эффективно разделять смесь ПФД – БЦГ, на отдельные компоненты чистотой более 0,99 мол. д. Важными достоинствами воды как РА является ее крайне низкая взаимная растворимость с разделяемыми перфторциклоалканами, что позволяет удалять ее методом декантации, низкая стоимость, безопасность и нетоксичность, что особенно важно в связи с применением ПФД в медицине. При этом, использование воды в качестве РА создает дополнительное гидравлическое сопротивление, что важно учитывать при расчете ректификационного разделения системы.

3.2.2. Кристаллизационное разделение БЦГ – ПФД

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. Следует отметить, что ранее кристаллизация как метод разделения непосредственно смеси БЦГ – ПФД не рассматривалась.

Согласно данным рис. 14 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 кристаллизационный метод разделения. При этом, для ряда составов температуры фазового перехода являются весьма низкими, что также затрудняет реализацию данного метода. Однако, объемная кристаллизация может быть эффективной при разделении смесей с составом, отличающимся от эвтектического.

Для экспериментального исследования кристаллизационного разделения перфторциклоалканов, непосредственно с производства был получен ряд промышленных фракций ПФД – БЦГ. Анализ составов, полученных фракций методом газовой хроматографии, показал содержание цис- и транс-ПФД (не менее 70 % мас.), БЦГ (до 3 % мас.), а также неидентифицированных примесей (до 10 % мас.).

Эксперименты по кристаллизационному разделению промышленных фракций ПФД – БЦГ проводились по следующей методике. Фракции с известными массой (F) и составом (x_i^F) помещали в морозильную камеру и выдерживали при постоянной температуре ($T_{кр}$) не менее 24 ч. В результате образовывалась гетерофазная система жидкость-твердое. Далее, для разделения жидкой (L) и кристаллической (S) фракций, на горлышко сосуда с образцом помещался вверх дном стакан для жидкой фазы. После этого сосуд со стаканом на нём переворачивались, в результате чего жидкая фаза начинала стекать из сосуда в стакан, а кристаллическая оставалась в сосуде. Жидкую и кристаллическую фазу разделяли таким образом при той же температуре ($T_{кр}$) в течение не менее 3 ч. Полученные фракции взвешивали и определяли их состав. Для аналитического определения фазовых составов использовали газовую хроматографию. Кристаллизацию и разделение жидкой и твердой фаз проводили в морозильном лапе Vestfrost HF 396.

Коэффициент кристаллизации (разделения) компонента между твердой и жидкой фазами $\beta^{S/L}$ определялся по уравнению (3.5).

$$\beta_i^{S/L} = \left(\frac{x_i^S / (1 - x_i^S)}{x_i^L / (1 - x_i^L)} \right) \quad (3.5)$$

Зависимости коэффициента кристаллизации от соотношения компонентов в исходной фракции приведены на рис. 3.13.

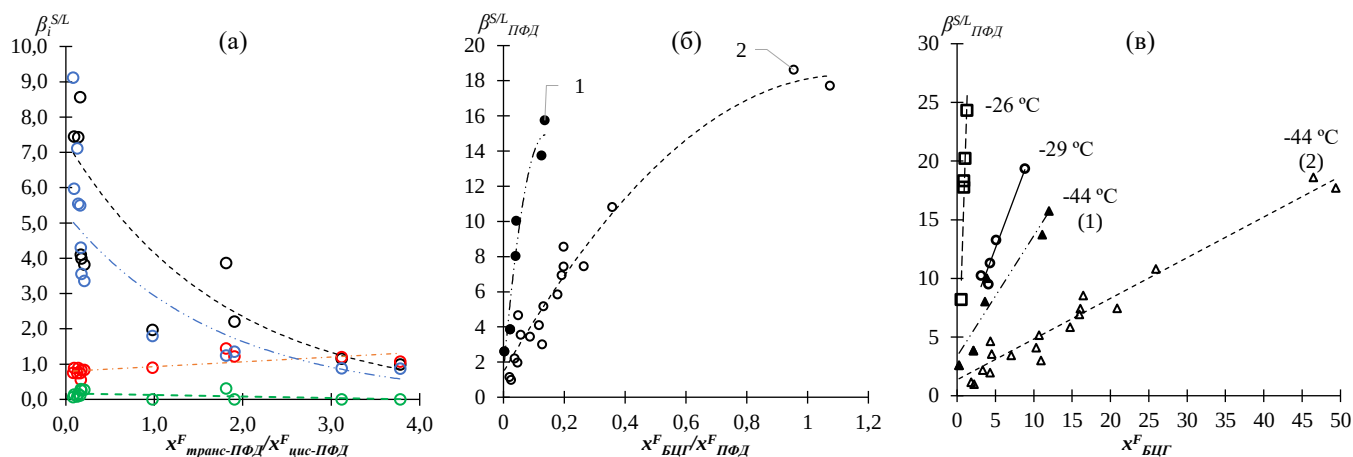


Рисунок 3.13. Зависимость коэффициента кристаллизации: (а) – компонентов смеси при $T_{\text{кр}} = -44^\circ\text{C}$ от соотношения транс-ПФД/цис-ПФД в исходной фракции, (б) – ПФД от соотношения БЦГ/ПФД в исходной фракции при $T_{\text{кр}} = -44^\circ\text{C}$, (в) – ПФД от концентрации БЦГ в исходной фракции при различных $T_{\text{кр}}$; красный — транс-ПФД, синий — цис-ПФД, черный — ПФД, зеленый — БЦГ; 1 – $X_{\text{примесей}}^F = 0 \div 2\% \text{ мас.}$, 2 – $X_{\text{примесей}}^F = 2 \div 10\% \text{ мас.}$

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. Последнее вызывает особый интерес, учитывая, что температура плавления цис-ПФД ниже, чем у транс-ПФД. В то же время, с ростом температуры проведения процесса объемной кристаллизации происходит значительная интенсификация очистки ПФД от БЦГ.

Коэффициент извлечения компонента в твердую фазу σ_i^S определялся по уравнению (3.6).

$$\sigma_i^S = \left(\frac{S \cdot x_i^S}{F \cdot x_i^F} \right) \quad (3.6)$$

Зависимость коэффициента извлечения ПФД от отношения концентраций транс-ПФД/цис-ПФД в исходной фракции при различных значениях отношений масс жидкой фазы к твердой приведена на рис. 3.14. Из рисунка следует, что $\sigma_{\text{ПФД}}^S$ незначительно уменьшается с ростом отношения $x_{\text{транс-ПФД}}^F / x_{\text{цис-ПФД}}^F$ при всех значениях L/S . Кроме того, при $x_{\text{транс-ПФД}}^F / x_{\text{цис-ПФД}}^F = \text{const}$ увеличение доли жидкой фазы по отношению к кристаллической приводило к уменьшению значения $\sigma_{\text{ПФД}}^S$.

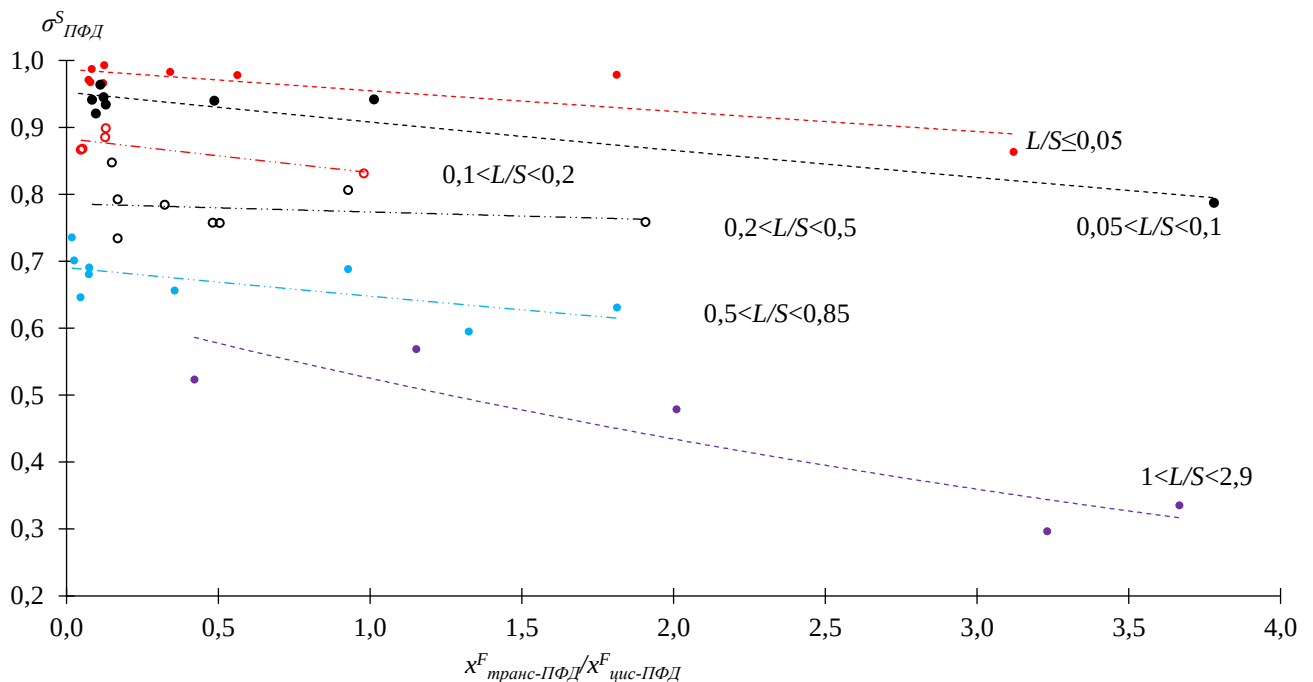


Рисунок 3.14. Зависимость коэффициента извлечения ПФД от отношения концентраций транс-ПФД/цис-ПФД в исходной фракции.

Фактор разделения компонента по твердой фазе Π_i^S определялся по уравнению (3.7).

$$\Pi_i^S = \left(\frac{1-x_i^S}{1-x_i^F} \right) \quad (3.7)$$

Зависимость фактора разделения цис-ПФД от соотношения концентраций БЦГ и ПФД в исходной фракции при различных температурах процесса кристаллизации $T_{кр}$ приведена на рис. 3.15. Из рисунка следует, что увеличение концентрации БЦГ в исходной фракции приводит к снижению значения $\Pi_{\text{цис-ПФД}}^S$ при всех $T_{кр}$. Влияние отношения $x_{\text{БЦГ}}^F/x_{\text{ПФД}}^F$ на значение $\Pi_{\text{цис-ПФД}}^S$ существенно возрастает с ростом $T_{кр}$. Следует отметить, что при $T_{кр} = -44^\circ\text{C}$, что близко к температуре кристаллизации БЦГ, значение $\Pi_{\text{цис-ПФД}}^S$ было близко к 1.

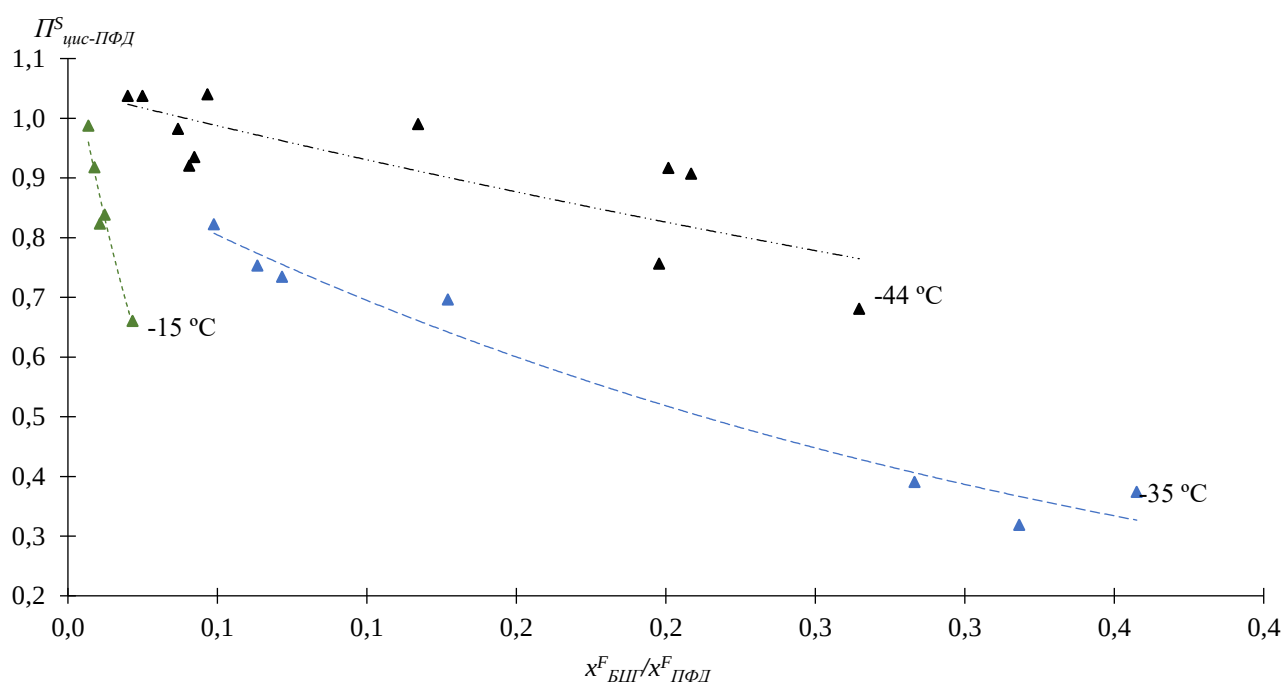


Рисунок 3.15. Зависимость фактора разделения цис-ПФД от соотношения концентраций БЦГ и ПФД в исходной фракции.

Таким образом, при малых концентрациях БЦГ обогащение твердой фазы цис-ПФД практически не происходит при данной температуре. Однако, при этом происходит концентрирование низкоплавких примесей и БЦГ в жидкой фазе.

Ввиду того, что при ректификации смеси цис-ПФД – транс-ПФД – БЦГ образуется система цис-ПФД – БЦГ, которая далее не может быть разделена методом ректификации без РА были проведены эксперименты по кристаллизационному разделению данной системы. Методика экспериментов соответствует описанной выше. Получаемую кристаллическую фазу, после взвешивания и анализа подвергали кристаллизационному разделению при более высокой температуре. Было проведено две серии экспериментов, включавших три ступени кристаллизации при -41, -18 и -14 °С соответственно.

Результаты экспериментов по кристаллизационному разделению бинарной системы цис-ПФД – БЦГ представлены в табл. 3.11 и рис. 3.16.

Таблица 3.11. Состав и массы исходной, кристаллической и жидкой фракции полученных при объемной кристаллизации смеси цис-ПФД – БЦГ.

№ образца		1			2		
Ступень		I	II	III	I	II	III
$m, \text{ г}$	F	937,6808	415,6284	178,8020	902,2457	257,2539	127,1754
	S	419,5862	182,3990	94,1850	264,6432	130,2236	46,6252
	L	515,6422	230,6872	84,1200	636,1401	127,5417	79,60201
$X_{\text{чис-ПФД}},$ мол, д,	x^F	0,7252	0,8999	0,9770	0,6452	0,9124	0,9643
	x^S	0,8999	0,9770	0,9932	0,9124	0,9643	0,9939
	x^L	0,5107	0,8551	0,9560	0,5368	0,8370	0,9483
$T, \text{ }^\circ\text{C}$		-41	-18	-14	-41	-18	-14
$\beta_i^{S/L}$		8,61	7,20	6,72	8,99	5,26	8,88
$u(m) = 0,0005 \text{ г}; u(x) = 0,0001 \text{ мол. д.}; u(T) = 1 \text{ }^\circ\text{C}.$							

Было определено, что несмотря на наличие эвтектики в системе цис-ПФД – БЦГ, объемная кристаллизация эффективна 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 фракции цис-ПФД чистотой более 0,99 мол. д. Следует отметить, что в образующейся жидкой фазе концентрация легкоплавкого компонента ниже, чем соответствующая данной температуре плавления определенной методом ВПА. Причиной этого может быть частичный захват жидкости твердой фазой при кристаллизации и попадание мелких кристаллов в жидкость при разделении фаз.

С другой стороны, при концентрациях цис ПФД ниже 0,6 мол. д. температуры кристаллизации являются весьма низкими, что затрудняет реализацию процесса. Снижение температуры процесса, как было указано выше, значительно снижает эффективность процесса. Кроме того, в качестве дополнительного препятствия при кристаллизационном разделении данной системы может выступать образование гелеобразных структур при концентрациях цис ПФД от 0 до 0,5 мол. д.

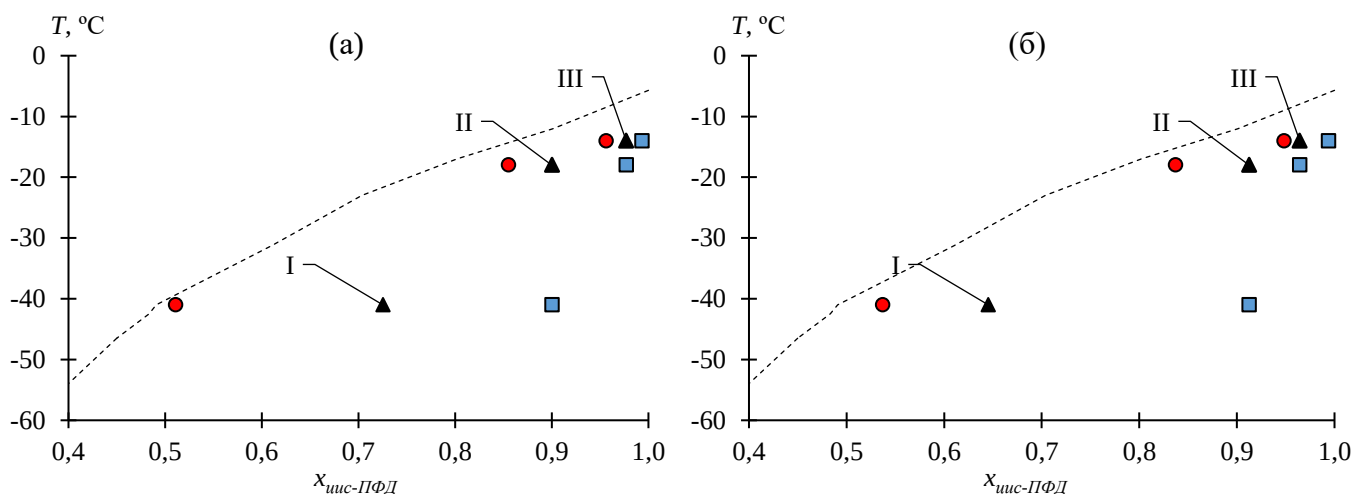


Рисунок 3.16. Результаты экспериментов по кристаллизационному разделению бинарной системы цис-ПФД – БЦГ: а – эксперимент 1, б – эксперимент 2; квадрат – состав кристаллической фазы, круг – состав жидкой фазы, треугольник – состав исходной смеси.

Таким образом, 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.

3.3. Разделение системы цис-ПФД – транс-ПФД

3.3.1. Кристаллизационное разделение цис-ПФД – транс-ПФД

Полученные на предыдущих стадиях фракции ПФД имеют чистоту выше 99,5 % мас. и представляют собой готовый коммерческий продукт. Однако, существует ряд специфических задач, которые предусматривают применение только одного из геометрических изомеров ПФД [238, 239]. При этом, вопросы разделения ПФД на отдельные изомеры ранее не рассматривалась.

Для системы транс-ПФД – цис-ПФД точка эвтектики соответствует температуре -9,0 °С при $x_{\text{цис-ПФД}} = 0,2543$ мол. д. (табл. 2.13). Данный минимум температур плавления разбивает концентрационный диапазон системы на две области. В диапазоне концентраций $0 < x_{\text{транс-ПФД}} < 0,25 \div 0,3$ мол. д., цис-ПФД является тугоплавким и концентрируется в твердой фазе. В области концентраций транс-изомера более 0,3 мол. д. цис-ПФД является легкоплавким компонентом.

Для оценки эффективности процесса были проведены эксперименты по разделению системы цис-ПФД – транс-ПФД методом объемной кристаллизации по описанной выше методике. Показатели коэффициента кристаллизации, извлечения и фактора разделения представлены в табл. 3.12 на рис. 3.17.

Результаты экспериментов по разделению системы цис-ПФД – транс-ПФД методом объемной кристаллизации показывают, что данный метод характеризуется в целом высокими показателями коэффициента разделения, который, однако снижается

при увеличении отношения образующейся жидкой фазы к кристаллической. Следует отметить, что с повышением концентрации транс-ПФД в исходной смеси происходит заметный рост фактора разделения.

Таблица 3.12. Состав исходной и кристаллической фазы и показатели процесса объемной кристаллизации смеси цис-ПФД – транс-ПФД при температуре 2,5 °С.

$x_{\text{транс-ПФД}}^f$	$x_{\text{транс-ПФД}}^s$	$\beta^{s/l}$	L/S	$\sigma_{\text{транс-ПФД}}^s$	$\Pi_{\text{транс-ПФД}}^s$
0,6584	0,8121	2,7656	2,1170	0,3946	0,5500
0,6676	0,7735	2,5537	0,5741	0,7288	0,6815
0,6950	0,8861	3,6252	2,0280	0,4188	0,3736
0,7009	0,8750	6,4575	3,1694	0,2958	0,4180
0,7066	0,7670	4,4575	3,3914	0,2416	0,7940
0,7222	0,8366	10,4575	0,7865	0,6484	0,5882
0,7281	0,8364	13,4575	0,9586	0,5766	0,6018
0,7304	0,8020	5,4575	3,0017	0,2682	0,7345
0,7364	0,8580	3,4575	5,5079	0,1737	0,5389
0,7365	0,7882	8,4575	1,9273	0,3458	0,8037
0,7381	0,8860	3,4076	1,7653	0,3953	0,4353
0,7416	0,8081	14,4575	1,0134	0,5331	0,7428
0,7416	0,8459	2,0361	1,9723	0,3906	0,5962
0,7494	0,8412	2,6523	1,0974	0,5271	0,6338
0,7497	0,9143	4,4720	1,6351	0,4568	0,3424
0,7519	0,9631	7,4575	1,6568	0,4736	0,1488
0,7565	0,8909	2,4575	0,6659	0,4101	0,4479
0,7727	0,9301	6,0053	2,1990	0,3707	0,3077
0,7810	0,8433	11,4575	0,8434	0,5750	0,7156
0,7842	0,8713	2,4785	2,4164	0,3205	0,5965
0,7867	0,7990	2,1671	1,0962	0,4845	0,9425
0,7972	0,7826	1,3915	2,7404	0,2329	1,0718
0,8112	0,8432	12,4575	1,6078	0,3947	0,8301
0,8265	0,8507	2,8342	1,9914	0,3441	0,8605
0,8280	0,9459	9,4575	2,5119	0,3161	0,3146

В свою очередь значения коэффициента извлечения повышаются при увеличении отношения кристаллической фазы к жидкой. При этом, при одинаковых значениях отношения массы кристалла к массе жидкой фазы, коэффициент

извлечения снижается при увеличении концентрации транс-ПФД в исходном растворе. Метод объемной кристаллизации позволяет получать фракции транс-ПФД чистотой 99,8 % мас. Таким образом, указанный метод является эффективным при разделении смесей цис- и транс ПФД отличных по составу от эвтектики.

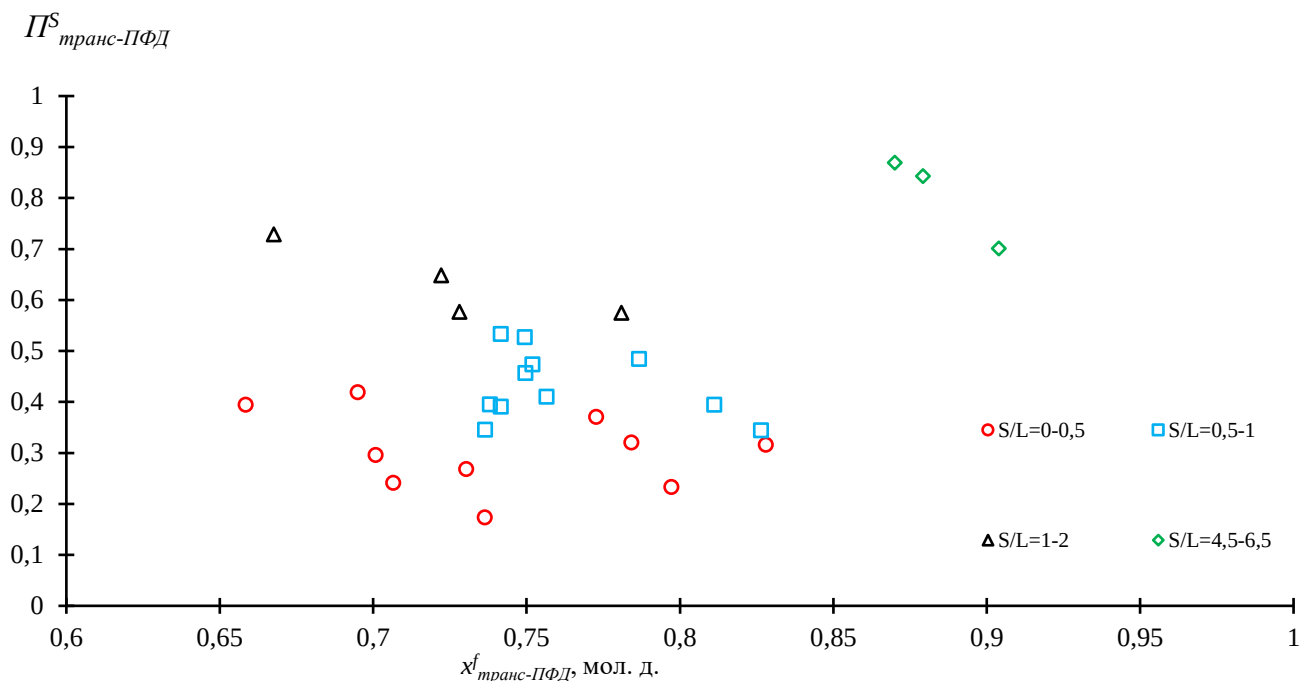


Рисунок 3.17. Зависимость фактора разделения транс-ПФД от состава системы цис-ПФД – транс-ПФД при температуре 2,5 °С.

В качестве способа преодоления эвтектики было рассмотрено ректификационное разделение. Эксперименты по ректификации системы цис-ПФД – транс-ПФД в широком диапазоне концентраций были проведены на лабораторной ректификационной колонне по описанной выше методике. Экспериментально полученные значения коэффициента разделения системы цис-ПФД – транс-ПФД представлены на рис. 3.18.

Результаты экспериментов показывают, что система характеризуется довольно низкими значениями коэффициента разделения. При этом, данная величина практически не зависит от соотношения изомеров. Среднее значение коэффициента разделения составляет $\alpha_{cp} = 1,0273$.

Ввиду этого, хотя метод ректификации и позволяет разделять смесь на чистые компоненты, он требует интенсификации либо использования высокоэффективных колонн. При этом, добавление разделяющих агентов практически не влияет на разделение цис-ПФД – транс-ПФД. Тем не менее, данный метод применим для преодоления эвтектики и разделения в области между чистым цис-ПФД и эвтектикой. Ректификационное разделение позволяет получать фракции цис-ПФД 99,6 % мас. и фракции, обогащенные транс-ПФД, которые далее могут быть направлены на кристаллизацию.

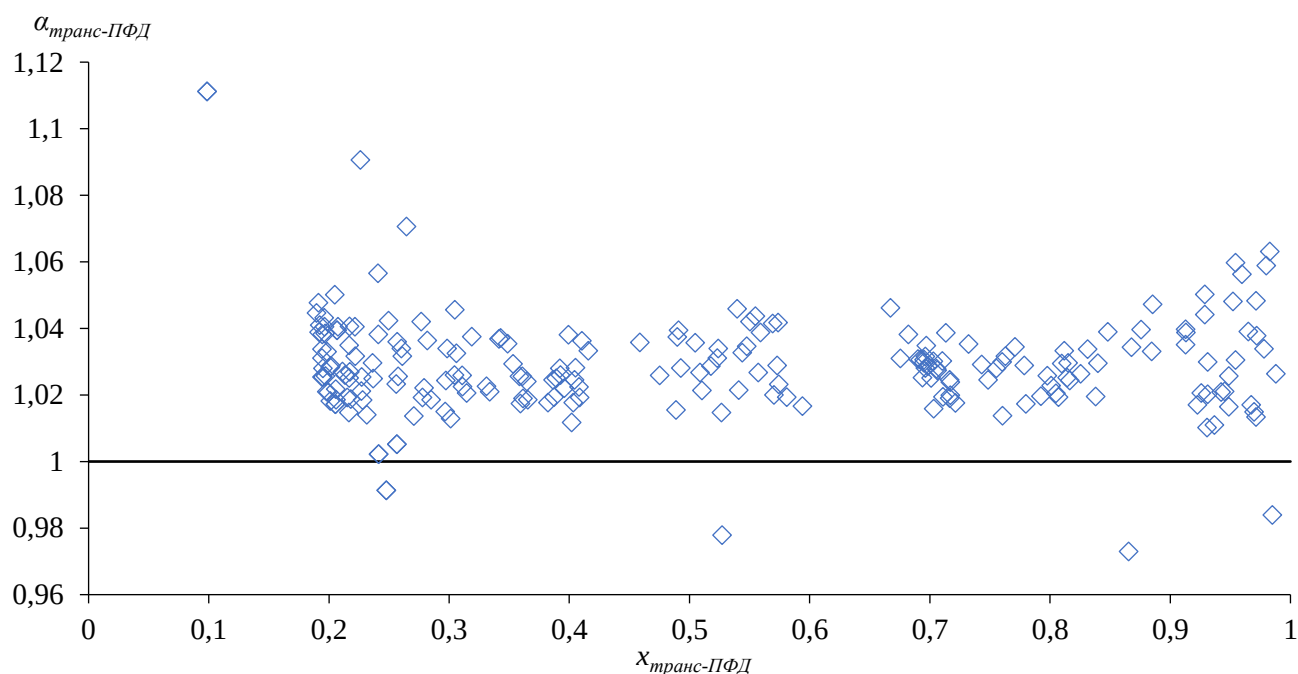


Рисунок 3.18. Зависимость коэффициента разделения α от состава системы цис-ПФД – транс-ПФД.

На основании результатов экспериментов по разделения системы цис-ПФД – транс-ПФД нами был предложен комбинированный метод кристаллизации и ректификации (рис. 3.19). Он подразумевает применение объемной кристаллизации в области 1, и ректификации в области 2. В области 3 могут быть использованы как объемная кристаллизация, так и ректификация. Предлагаемый комбинированный

метод позволяет получать цис-ПФД и транс-ПФД чистотой 99,6 % мас. и 99,8 % мас. соответственно.

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

Исследования, представленные в данной главе, проводились совместно с Лупачевым Е.В., Полковниченко А.В., Куловым Н.Н., Вошкиным А.А. Заходяевой Ю.А., Квашниным С.Я., Курицыным Н.Н. Ксенофоонтовой Т.Д. и Привалолвым В.И. Основные результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в работах [240 – 244].

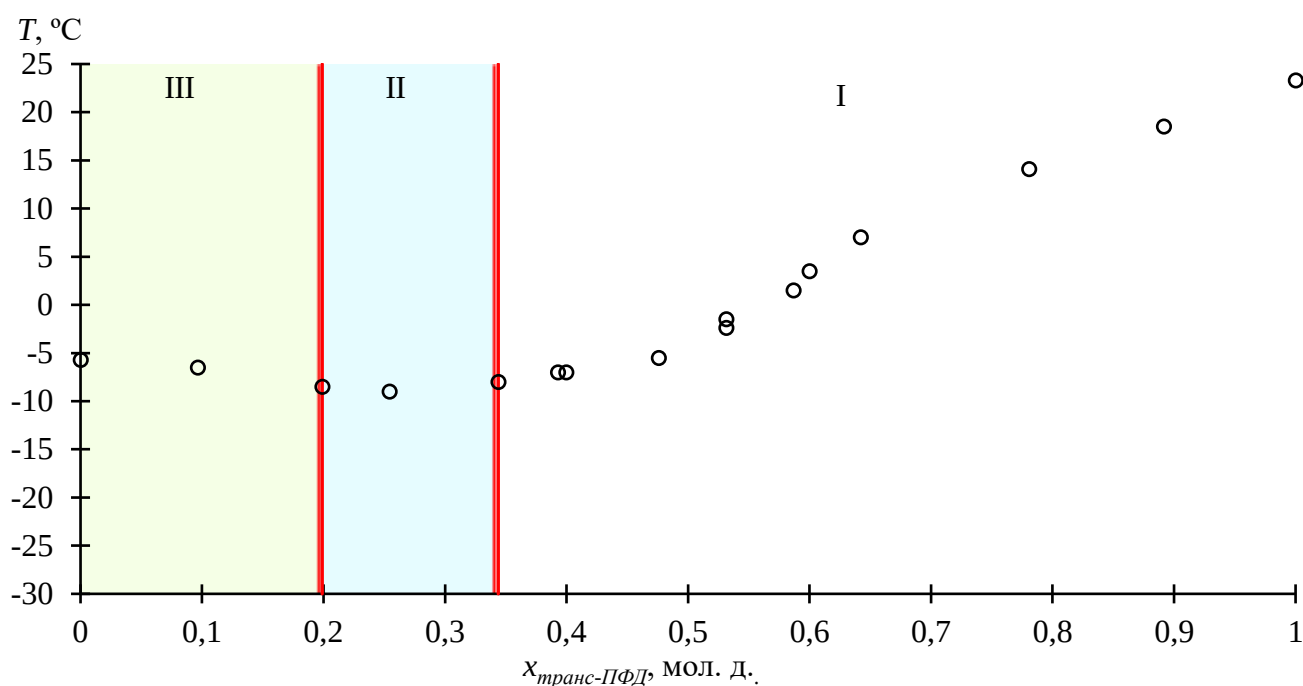


Рисунок 3.19. Комбинированный метод разделения системы цис-ПФД – транс-ПФД: I – кристаллизация, II – ректификация, III – кристаллизация либо ректификация.

ГЛАВА 4. НОВЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ НАФТАЛИНА НА ОТДЕЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

В предыдущих главах были разработаны теоретические основы процессов выделения из промышленной смеси фторирования нафталина МБЦН, БЦГ и ПФД, а также разделения цис-ПФД и транс-ПФД. На основании полученных результатов, был предложен объединенный метод разделения смеси ПФЦА C_{10} на отдельные компоненты, представленный на рис. 4.1. Для исследования эффективности предлагаемого метода разделения смеси на отдельные компоненты, отдельные узлы последовательности разделения были реализованы на типовом оборудовании.

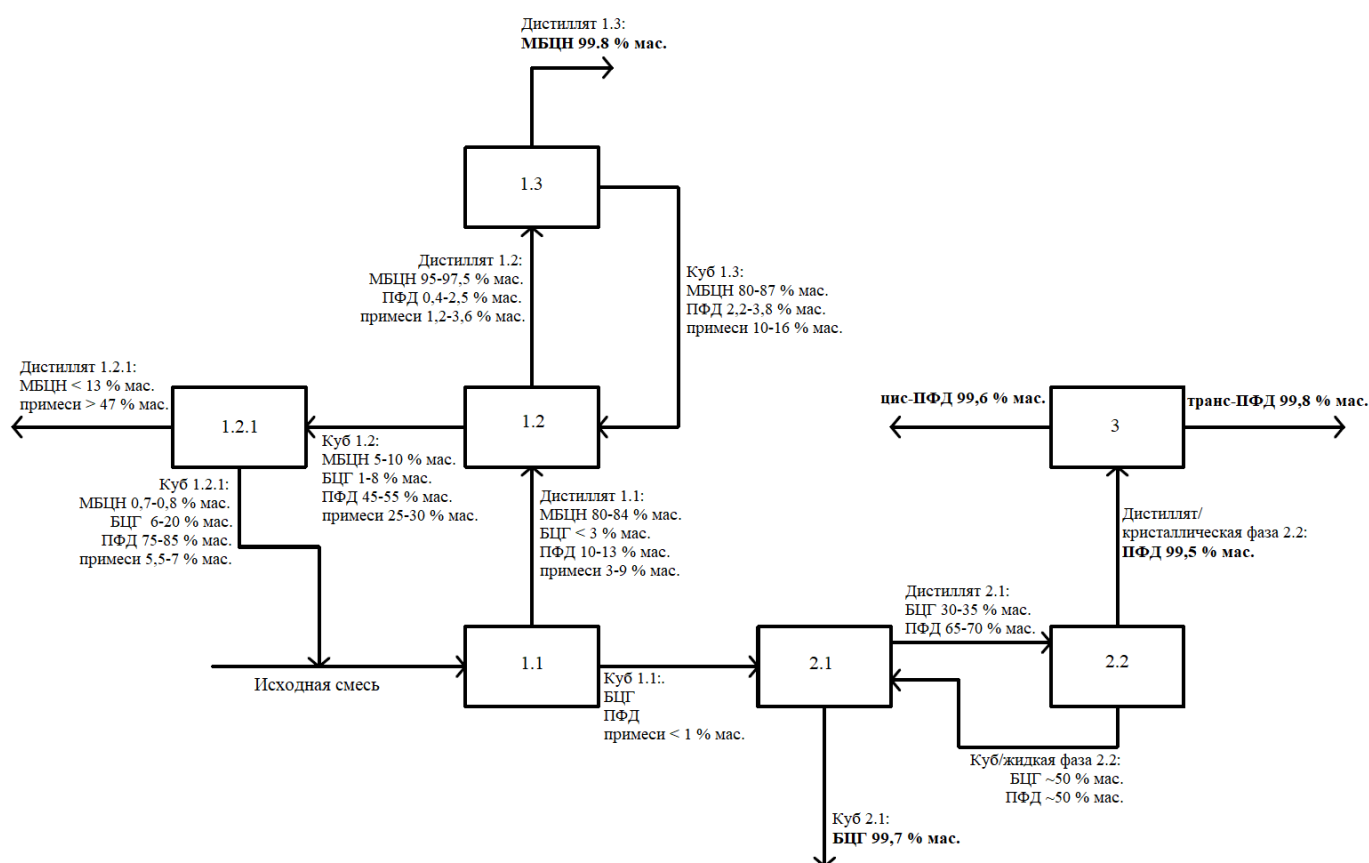


Рисунок 4.1. Метод разделения промышленной смеси МБЦН – БЦГ – цис-ПФД – транс-ПФД: 1.1, 1.2 и 1.2.1 – ректификация, 1.3 – гетероазеотропная ректификация с ацетоном, 2.1 – гетероазеотропная ректификация с водой, 2.2 кристаллизация или ректификация и 3 – комбинирование кристаллизации и ректификации.

Исходная смесь разделяемых ПФЦА направляется на ректификационное разделение (стадия 1.1). Образующийся дистиллят обогащен по МБЦН (до 85% мас.) и обогащенным примесям (до 9 % мас.). Данная фракция направляется на дальнейшую очистку от примесных компонентов методом ректификации (стадия 1.2). Куб, образующийся на данной стадии, состоит преимущественно из БЦГ и ПФД и направляется на дальнейшее разделение данных компонентов.

Куб, получаемый на этапе 1.2 в целом обеднен по МБЦН, однако, данная фракция также может быть подвергнута ректификационному разделению (стадия 1.2.1). Эксперименты показали, что при ректификации данных смесей, фракции дистиллята обогащаются МБЦН (до 13,5 % мас.) и большей частью примесей (до 47 % мас.). На данном этапе разделение МБЦН и примесей становится труднореализуемым ввиду того, что точные номенклатура и состав последних неизвестны и могут сильно варьироваться в разных реакционных смесях, получаемых при фторировании циклоалканов. По этой причине, данные фракции рассматриваются в качестве отходов. Следует отметить, что в настоящем исследовании данные фракции являются единственными, рассматриваемыми в качестве отходов. При этом, данные фракции будут составлять примерно 10 % мас. от получаемых на стадии 1.1. Указанный объем отходов является незначительным ввиду того, что в большей степени он состоит из примесных компонентов, содержание которых во фракциях ПФЦА, прошедших стадию предварительной очистки, обычно не превышает 1 % мас. Кубовый остаток в свою очередь имеет следующий состав: МБЦН – $0,7 \div 0,8$ % мас., ПФД – $75 \div 85$ % мас. БЦГ – $6 \div 20$ % мас и неидентифицированные примеси – $5,5 \div 7$ % мас. Данные фракции, в зависимости от состава, могут быть направлены на одну из последующих стадий разделения либо на стадию 1.1 для повторного извлечения МБЦН и примесей.

Получаемый на стадии 1.2 дистиллят далее направляется на очистку от примесей методом гетероазеотропной ректификации в присутствии ацетона (стадия 1.3). Дистиллят, полученный на данной стадии, содержал МБЦН – $99,8 \div 99,9$ % мас. Кубовый остаток содержал МБЦН – $80 \div 87$ % мас., ПФД – $2,2 \div 3,8$ % мас. и

неидентифицированные примеси – $10 \div 16$ % мас. Можно увидеть, что куб, получаемый на стадии 1.3, содержит достаточно высокое количество МБЦН и может быть обращен в рецикл и направлен на стадию 1.2.

Следующим этапом (стадия 2.1) является ректификационное разделение кубовых фракций, образующихся на стадии 1.1. Как упоминалось выше, данные фракции состоят преимущественно из ПФД и БЦГ, соотношение которых зависит от состава исходной смеси. Данные фракции подвергаются ректификационному разделению с использованием воды в качестве гетероазеотропообразующего агента. Данный процесс является достаточно эффективным вне зависимости от соотношения ПФД и БЦГ в смеси, поступающей на разделение. Так, например, использование ректификации в присутствии воды на типовой ректификационной колонне (рис. 20) всего за один технологический цикл позволило концентрировать БЦГ в виде кубового продукта – с 40,82 % мас. до 80,85 % мас. В аналогичном эксперименте из фракций, содержащих 30,41 % мас. цис-ПФД удалось получить дистиллят с содержанием данного ПФЦА 74,11 % мас.

Для финишной очистки ПФД от БЦГ могут быть использованы как гетероазеотропная ректификация, так и кристаллизация (стадия 2.2). Выбор конкретного процесса зависит от концентрации БЦГ, потока разделяемых ПФЦА, и технико-экономических показателей, определяемых отдельно в конкретных производственных цепочках. Указанные процессы позволяют выделять фракции ПФД чистотой 99,5 % мас. и фракции обогащенные БЦГ (до 50 % мас.), которые могут быть направлены на стадию 2.1 для разделения.

Полученный ПФД имеет высокую чистоту и соответствует требованиям, заявляемым для использования данного вещества в медицине и различных методах анализа. При этом, ПФД, получаемый промышленными методами, обычно имеет близкое к эквимолярному соотношение цис- и транс- изомеров. Однако, ввиду наличия случаев, предусматривающих использование конкретного геометрического изомера ПФД, данные фракции могут быть направлены на дальнейшее разделение.

В рамках настоящего метода, для получения отдельных геометрических изомеров, фракции ПФД, полученные на стадии 2.2 направляются на разделение комбинированным методом ректификации и кристаллизации (стадия 3). Фракции, содержащие более 35 % мас. транс-ПФД разделяются методом кристаллизации, в то время как для фракций, обогащенных цис-ПФД более чем 65 % мас., используется ректификация. Комбинированный метод предполагает, что образующаяся в результате кристаллизационного разделения жидкая фаза направляется на ректификацию, для концентрирования цис-ПФД, в то время как получаемый при ректификации дистиллят направляется на кристаллизацию. В результате разделения образуются фракции цис-ПФД и транс-ПФД чистотой более 99,6 и 99,8 % мас. соответственно.

Таким образом, предлагаемый метод позволяет разделять промышленные смеси ПФЦА C_{10} на отдельные компоненты и получать следующие фракции:

1. МБЦН чистотой 99,8 % мас.;
2. БЦГ чистотой 99,7 % мас.;
3. цис-ПФД чистотой 99,6 % мас.;
4. транс-ПФД чистотой 99,8 % мас.

Данный метод позволяет значительно увеличить конверсию исходной смеси. Объем фракций компонентов, удаляемых в качестве отходов, не превышает 3 % мас. от исходного. При этом, удаляемые фракции в основном состоят из примесей, представляющих собой сложные смеси непредельных, водородсодержащих и алифатических фторированных соединений, номенклатура и содержание которых отличается в разных фракциях, ввиду чего их разделение, в настоящий момент является нецелесообразным. Предлагаемый метод может быть использован для разделения промышленных смесей как продуктов фторирования нафталина, так и других реакционных смесей, образующихся в результате получения ПФЦА C_{10} и содержащих МБЦН, БЦГ и ПФД.

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 гетероазетропообразующие 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БЦГ	– перфтор(бутилциклогексан);
ВПА	– визуально-политермический анализ (ВПА);
ГХМС	– газовая хромато-масс-спектрометрия;
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия;
ДМФА	– N,N-диметилформамид;
ИКФС	– инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
МБЦН	– перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан);
ПФД	– перфтордекалин;
ПФЦА	– перфторциклоалкан;
РА	– разделяющий агент;
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс;
$A, B, C, a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, b_0, b_1, b_2$	– коэффициенты уравнений;
D	– дистиллят;
E_a	– кажущаяся энергия активации;
F	– исходная смесь;
K	– степень разделения;
L	– жидкая фракция;
M	– молярная масса;
m	– масса;
n_D	– показатель преломления;
$\dot{n}$	– количество ступеней разделения;
P	– давление;
R	– универсальная газовая постоянная;
Q	– тепловая нагрузка;
S	– кристаллическая фракция;
T	– температура;
u	– погрешность;

V^M	– мольный объем;
V^E	– избыточный мольный объем;
W	– кубовый продукт;
x	– мольная доля;
α	– коэффициент разделения;
β	– коэффициент кристаллизации;
γ	– коэффициент активности;
$\Delta h_{пл}$	– энтальпия плавления;
η	– динамическая вязкость;
Π	– фактор разделения;
ρ	– плотность;
σ	– коэффициент извлечения;
θ	– доля отбора дистиллята.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jägers J. Perfluorocarbon-based oxygen carriers: from physics to physiology / Jägers J., Wrobeln A., Ferenz K.B. // *Pflügers Archiv - European Journal of Physiology*. – 2021. – Vol. 473. – P. 139–150.
2. Riess J.G. Understanding the fundamentals of perfluorocarbons and perfluorocarbon emulsions relevant to in vivo oxygen delivery / Riess J.G. // *Artificial Cells, Blood Substitutes, and Immobilization Biotechnology*. – 2005. – Vol. 33, № 1. – P. 47–63.
3. Kakaei N. Perfluorocarbons: A perspective of theranostic applications and challenges / Kakaei N., Amirian R., Azadi M., [et. al] // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2023. – Vol. 11. – Art. 1115254.
4. Wu L. Perfluorocarbons-based¹⁹F magnetic resonance imaging in biomedicine / Wu L., Liu F., Liu S. [et. al]. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2020. – Vol. 15. – P. 7377–7395.
5. Gross U. Perfluorocarbons: chemically inert but biologically active? / Gross U., Riidlger S., Reichelt H. // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 1991. – Vol. 53, № 2. – P. 155–161.
6. Miller M.A., Perfluorocarbons in Chemical Biology / Miller M.A., Sletten E.M. // *ChemBioChem*. – 2020. – Vol. 21, № 24. – P. 3451–3462.
7. Krafft M.P. Perfluorocarbons: Life sciences and biomedical uses dedicated to the memory of Professor Guy Ourisson, a true RENAISSANCE man / Krafft M.P., Riess J.G. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2007. – Vol. 45, № 7. – P. 1185–1198.
8. Hoogendijk E. Continuous-Flow Production of Perfluorocarbon-Loaded Polymeric Nanoparticles: From the Bench to Clinic / Hoogendijk E., Swider E., Staal A. [et. al] // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2020. – Vol. 12, № 44. – P. 49335–49345.
9. Spiess B.D. Perfluorocarbon gas transport: An overview of medical history with yet unrealized potentials / Spiess B.D. // *Shock*. – 2019. – Vol. 52, № 1S. – P. 7–12.

10. McKellar S.C. Perfluorocarbon liquid under pressure: A medium for gas delivery / McKellar S., Sotelo J., Mowat J. [et. al] // *CrystEngComm*. – 2016. – Vol. 18, № 8. – P. 1273–1276.
11. Cabrales P. Perfluorocarbons as gas transporters for O₂, NO, CO and volatile anesthetics / Cabrales P. Vázquez B. Negrete A. [et. al] // *Transfusion Alternatives in Transfusion Medicine*. – 2007. – Vol. 9, № 4. – P. 294–303.
12. Senko O. Impact of Perfluorocarbons with Gas Transport Function on Growth of Phototrophic Microorganisms in a Free and Immobilized State and in Consortia with Bacteria / Senko O. Maslova O. Aslanli A. [et. al] // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13, № 3. – Art. 1868.
13. Cabrales P. Transporte de gases por medio de perfluorocarbonos / Cabrales P. // *Revista Médica del Instituto Mexicano del Seguro Social*. – 2006. – Vol. 44, № 2. – P. 119–122.
14. Sandford G. Perfluoroalkanes / Sandford G. // *Tetrahedron*. – 2003. – Vol. 59. – P. 437–454.
15. Ostrovskaya T.P. Reaction of hexadecafluorobicyclo[4.4.0]dec-1(6)-ene with diethylamine / Ostrovskaya T.P., Trukshin I.G. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2007. – Vol. 80, № 3. – P. 419–423.
16. Gervits L.L. Perfluorocarbon-Based Blood Substitutes Russian Experience. / Gervits L.L. // *Proceedings of the Fluorine in Medicine in the 21st Century*. – 1994. – P. 1–9.
17. Bo T., Wenxing C., Zhunan Zh., Yu D. Method for preparing fluorine hydride from acidic mixture of inorganic fluoride and sulphuric acid. Пат. CN111484389A. заявл. 14.03.2008. опубл. 28.01.2009.
18. Lin W.-H. The synthesis of highly fluorinated alkylcyclohexanes for use as oxygen carriers and the 1g and 13c nmr spectra of alkylcyclohexanes / Lin W.-H., Lagow R.J. // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 1990. – Vol. 50. – P. 345–358.
19. Алешинский В.В., Новикова М.Д., Шабалин Д.А. Способ получения перфторциклоалканов. Пат. RU2451006C1. заявл. 05.05.2011. опубл. 20.05.2012.

20. Fuss R.W., Radeck W., Ruediger S. Process for fluorinating functional organic compounds by means of cobalt trifluoride under mild conditions. Пат. DE4337712A1. заявл. 05.11.1993. опубл. 11.05.1995.
21. Ge W.-Z., Study on the vapour phase fluorination of butyl benzene with cobalt trifluoride / Ge W.-Z., Oao W.-J., He Y.-Q. [et. al] // *Acta Chimica Sjnica*. – 1987. – Vol. 47. – P. 720-723.
22. Siegemund G. Fluorine Compounds, Organic / Siegemund G., Schwertfeger W., Feiring A., [et. al] // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. – Weinheim: Wiley-VCH, 2016. – 56 p.
23. Sandford G. Elemental fluorine in organic chemistry (1997-2006) / Sandford G. // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2007. – Vol. 128, № 2. – P. 90–104.
24. Adcock J.L, Aerosol Direct Fluorination Syntheses / Adcock J.L, Evans W. D., Heller-Grossman L. // *Journal of Organic Chemistry*. – 1983. – Vol. 48., № 25. – P. 4957-4962.
25. Nishimura M., Okada N., Murata Ya., Hirai Ya. Process for preparation of perfluoro organic compounds. Пат. EP0271272A2. заявл. 01.12.1987. опубл. 15.06.1988.
26. Burdon J. Skeletal Rearrangements during the Fluorination of C₃-Hydrocarbons over Cobalt(III) Trifluoride / Burdon J., Creasey J., Proctor L. [et. al] // *Perkin Transactions 2*. – 1991. – № 3. – P. 445-447.
27. Leclerc M.C. Perfluoroalkyl Cobalt(III) Fluoride and Bis(perfluoroalkyl) Complexes: Catalytic Fluorination and Selective Difluorocarbene Formation / Leclerc M., Bayne J., Lee G. [et. al] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137, № 51. – P. 16064–16073.
28. Биспен Т.А., Кочнев А.Д., Молдавский Д.Д., Сергеева А.А. Способ очистки перфтордекалина. Пат. RU2544849C1. заявл. 09.01.2014. опубл. 20.03.2015.
29. Gervits L.L. Non-chair conformation of cis isomers of 1,4-disubstituted perfluorocyclohexanes. / Gervits L.L., Snegirov V.F, Makarov K.N. [et. al] // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1987. – Vol. 36. – P. 2664–2665.

30. Kambur P.S. Interaction of Perfluorinated Fluids with Fluorine in Gas-Liquid Reactor / Kambur P., Pashkevich D., Alekseev Y., [et. al] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – Vol. 92, № 5. – P. 661–666.
31. Gorelenko S. Preparation of the high purity perfluorodecalin / Gorelenko S. // Fluorine notes. – 2016. – Vol. 5, № 108. – P. 2-5.
32. Coe P.L., Polyfluorobicyclo 4, 4, 0 decanes. Part ii. The fluorination of tetralin by potassium tetrafluorocobaltate(III). // Coe P.L., Hu C.M., Tatlow J.C. // Journal of Fluorine Chemistry. – 1990. – Vol. 47. – P. 35-44.
33. Mattsson S. Combining Theory and Experiment to Characterize the Voltammetric Behavior of Nickel Anodes in the Simons Process / Mattsson S., Senges G., Riedel S. [et. al] // Chemistry - A European Journal. – 2020. – Vol. 26, № 47. – P. 10781–10786.
34. Meurs J.H.H., Ellenberg W. Oxidative fluorination in amine-HF mixtures / Meurs J.H.H., Ellenberg W. // Tetrahedron. – 1991. – Vol. 47, № 4/5. – P. 705-714.
35. Rozhkov I.N. Radical-cation Mechanism of the Anodic Fluorination of Organic Compounds / Rozhkov I.N. // Russian Chemical Reviews. – 1976. – Vol. 45. – P. 1222–1250.
36. Sander M., Bloechl W. Process for the preparation of perfluorocycloalkanes. Пат. DE1119262В. заявл. 07.03.1959. опубл. 12.14.1961.
37. Пашкевич Д.С., Мухортов Д.А., Алексеев Ю.И., Петров В.Б., Способ получения фторуглеродов. Пат. RU2163221С2. заявл. 06.04.1999. опубл. 20.02.2001.
38. Каурова Г.И., Маталин В.А., Мухортов Д.А., Пашкевич Д.С., Камбур М.П., Лантратова О.В., Петров В.Б., Камбур П.С. Способ очистки перфторированных органических жидкостей. Пат. RU2412928С2. заявл. 26.03.2009. опубл. 10.10.2010.
39. Okada N., Hirai Y., Yoshinaga M., Shirai M. Method for purifying fluorine-based inert liquid. Пат. JPH07278022А. заявл. 01.04.1994. опубл. 24.10.1995.
40. Yoshinaga M., Shirai M. Purification method of fluorinated inert liquid. Пат. JPH09291047А. заявл. 25.04.1996. опубл. 11.11.1997.
41. Yoshinaga M., Tanaka Y. Purification method of fluorinated inert liquid. Пат. JPH11130703А. заявл. 24.10.1997. опубл. 05.18.1999.

42. Yoshinaga M., Shirai M., Okada N. Purification method of fluorinated inert liquid. Пат. JPH10101595A. заявл. 30.09.1996 опубл. 21.04.1998.
43. Okada N., Yoshinaga M., Tanaka Y. Purification method of fluorinated inert liquid. Пат. JP3402736B2. заявл. 31.03.1994 опубл. 17.10.1995.
44. Meinert H. Method for cleaning perfluor carbon and use of cleaned perfluor carbon. Пат. DE4205341A1. заявл. 21.02.1992 опубл. 26.08.1993.
45. Meinert H. Method of purifying perfluorocarbons, and use of the perfluorocarbons thus purified. Пат. US5563306A. заявл. 21.01.1993 опубл. 08.10.1996.
46. Bispen T. A., Purification of perfluorinated organic compounds / Bispen T.A., Mikhailova T.V., Moldavskii D.D. [et. al] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 1996. – Vol. 69, № 1. – P. 96–102.
47. Максимов Б.Н, Рябинин Н.А., Корнилов В.В., Ирисова Е.В., Мельниченко Б.А., Косарева Л.Н., Софронов Г.А., Даниличев В.Ф., Шишкин М.М., Куликова А.Н. Способ очистки перфторированных органических соединений. Пат. RU2135452C1. заявл. 29.07.1997. опубл. 27.08.1999.
48. Hagen D.F., Fletcher R.B., Behr F.E. Method of purifying saturated fluoroperhalocarbon liquids. Пат. US5300714A. заявл. 15.04.1991. опубл. 18.01.1994.
49. Weeks R.H. Process for purification of fluoroperhalocarbons. Пат. US3696156A. заявл. 03.04.1970. опубл. 03.10.1972.
50. Barre T.D. Purification of fluorocarbons. Пат. JPS60112724A. заявл. 29.10.1984. опубл. 19.06.1985.
51. Hirasawa T., Matsuhisa H. Method of separation for fluorine based mixed solvent composition. Пат. JP2003300942A. заявл. 04.04.2002. опубл. 21.10.2003.
52. Sievert A.C, Rao V.N.R. Process for perfluorocycloalkane purification. Пат. US6147267A. заявл. 29.10.1999. опубл. 25.02.2000.
53. Le Bris K. Cis- and trans-perfluorodecalin: Infrared spectra, radiative efficiency and global warming potential / Le Bris K., DeZeeuw J., Godin P. [et. al] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2017. – Vol. 203. – P. 538–541.

54. Dias A.M.A. Densities and vapor pressures of highly fluorinated compounds / Dias A., Gonçalves C., Caço A. [et. al] // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2005. – Vol. 50, № 4. – P. 1328–1333.
55. Deepika. Density and Dynamic Viscosity of Perfluorodecalin-Added n-Hexane Mixtures: Deciphering the Role of Fluorous Liquids / Deepika, Pandey S. // Liquids. – 2023. – Vol. 3, № 1. – P. 48–56.
56. Moshnyaga A. V. Density of N₂O Solutions in Perfluorodecalin As a Function of Concentration / Moshnyaga A., Khoroshilov A., Semyashkin M., [et. al] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 92, № 4. – P. 719–723.
57. Freire M.G. Viscosities of liquid fluorocompounds / Freire M., Ferreira A., Fonseca I. [et. al] // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2008. – Vol. 53, № 2. – P. 538–542.
58. Freire M.G. Surface tension of liquid fluorocompounds / Freire M., Carvalho P., Queimada A. [et. al] // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2006. – Vol. 51, № 5. – P. 1820–1824.
59. Fung B.M. Selective Detection of Multiplets via Double Quantum Coherence: a ¹⁹F NMR Study of Perfluorodecalin / Fung B.M. // Organic magnetic resonance. – 1983. – Vol. 21, № 6. – P. 397–398.
60. Gulyaev M. V. Realization of ¹⁹F MRI oximetry method using perfluorodecalin / Gulyaev M., Kuznetsova A., Silachev D. // Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine. – 2019. – Vol. 32, № 3. – P. 307–315.
61. Mattsson S. The Crystal Structure of α -F₂: Solving a 50 Year Old Puzzle Computationally / Mattsson S., Paulus B., Redeker F. [et. al] // Chemistry - A European Journal. – 2019. – Vol. 25, № 13. – P. 3318–3324.
62. Tantardini C., Crystal Structure Evolution of Fluorine under High Pressure / Tantardini C., Jalolov F.N., Kvashnin A.G. // Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – Vol. 126, № 27. – P. 11358–11364.
63. Clark L.C. Intravenous Infusion of Cis-Trans Perfluorodecalin Emulsions in the Rhesus Monkey / Clark L. Wesseler E. Kaplan S // Biochemistry Involving Carbon-Fluorine Bonds. – 1976. – P. 135–170.

64. Clark L.C. Perfluorocarbons Having a Short Dwell Time in the Liver / Clark L.C. // *Science*. – 1973. – Vol. 181. – P. 680–682.
65. Clark L.C. Recent Advances In The Preparation And Use Of Perfluorodecalin Emulsions For Tissue Perfusion / Clark L., Kaplan S., Becattini F. [et. al] // *The pharmacology of improving oxygen transport to tissue*. – 1973. –P. 687–692.
66. Пат. JPS4826912A. заявл. 18.08.1971. опубл. 09.04.1973.
67. Clark L.C. NMR compositions for indirectly detecting a dissolved gas in an animal. Пат. US4775522A. заявл. 04.03.1983. опубл. 16.12.1985.
68. Feng H. Cross-linked Triblock Peptide Capsules as Potential Oxygen Carriers / Feng H., Linders J., Cantore M. [et. al] // *ChemistryOpen*. – 2024. – Vol. 13, № 4. – Art. e202300282.
69. Higgins T., Jones A.K., Walker W.F., Brumgard E. Extracorporeal oxygenation device. Пат. WO2024050123A1. заявл. 01.09.2023. опубл. 07.03.2024.
70. Zhao M., Perfluorocarbon-based oxygen carriers: What is new in 2024? / Zhao M., Liu H., Jahr J.S. // *Journal of Anesthesia and Translational Medicine*. – 2024. – Vol. 3, № 1. –P. 10–13.
71. Park H.S. Long-term efficacy of encapsulated xenogeneic islet transplantation: Impact of encapsulation techniques and donor genetic traits / Park H., Lee E., You Y. [et. al] // *Journal of Diabetes Investigation*. – 2024. – Vol. 15, № 6. –P. 693-703.
72. De A. Why Perfluorocarbon nanoparticles encounter bottlenecks in clinical translation despite promising oxygen carriers? / De A., Jee J.-P., Park Y.-J. // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2024. – Vol. 199. –P. 114292.
73. Park D., Park J., Kim G., W., Kim C. Method for producing ultrasound-sensitive drug carrier for delivering hydrophobic drug, and ultrasound-sensitive drug carrier using same. Пат. WO2024014704A1. заявл. 26.05.2023. опубл. 18.01.2024.
74. Noh. S., Gajeong R., Yuseong G., Choi M. Glutathione and ultrasound-sensitive drug delivery system for cancer tracking and treatment and preparation method. Пат. KR20230090147. заявл. 01.10.2021. опубл. 14.12.2021.

75. Park D., Park J., Kim G., Won J., Kim C. Method for producing ultrasound-responsive drug carrier for drug delivery and ultrasound-responsive drug carrier using same. Пат. WO2023249211A1. заявл. 30.03.2023. опубл. 28.12.2023.
76. Bhargawa B. Lysozyme microspheres incorporated with anisotropic gold nanorods for ultrasound activated drug delivery / Bhargawa B., Sharma V., Ganesh M. [et. al] // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2022. – Vol. 86. – Art. 106016.
77. Primavessy D. Perfluorodecalin allows resuspension and prevents sediment solidification of extended-release drug formulations in primary packaging / Primavessy D., Büttner S., Saaler-Reinhardt S. // *Drug Delivery and Translational Research*. – 2025. – Vol. 15. – P. 1–6.
78. Urbach W., Desgranges S., Ramesh R., Taulier N., Escoffre J., Contino-Pepin C. Emulsion for non-invasive blood-brain barrier transient opening and controlled drug release into the brain. Пат. WO2023170231A1. заявл. 09.03.2023. опубл. 14.09.2023.
79. Meng L. Targeted Regulation of Blood-Brain Barrier for Enhanced Therapeutic Efficiency of Hypoxia-Modifier Nanoparticles and Immune Checkpoint Blockade Antibodies for Glioblastoma / Meng L., Wang C., Lu Y. [et. al] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2021. – Vol. 13, № 10. – P. 11657–11671.
80. Zhou Z. Perfluorocarbon Nanoparticles Mediated Platelet Blocking Disrupt Vascular Barriers to Improve the Efficacy of Oxygen-Sensitive Antitumor Drugs / Zhou Z., Zhang B., Wang S. [et. al] // *Small*. – 2018. – Vol. 14, № 45. – Art. 1801694.
81. Qin T., Enhancing longevity of immunoisolated pancreatic islet grafts by modifying both the intracapsular and extracapsular environment / Qin T., Smink A.M., de Vos P. // *Acta Biomaterialia*. – 2023. – Vol. 167. – P. 38–53.
82. Lee S.H. Improvement of islet function and survival by integration of perfluorodecalin into microcapsules in vivo and in vitro / Lee S., Park H., Yang Y. [et. al] // *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. – 2018. – Vol. 12, № 4. – P. e2110–e2122.

83. Jeyagaran A. Type 1 diabetes and engineering enhanced islet transplantation / Jeyagaran A., Lu C., Zbinden A. // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2022. – Vol. 189. – Art. 114481.
84. Schaschkow A. Impact of an autologous oxygenating matrix culture system on rat islet transplantation outcome / Schaschkow A., Mura C., Bietiger W. [et. al] // *Biomaterials*. – 2015. – Vol. 52, № 1. – P. 180–188.
85. Caridi-Scheible M.E., Use of Perfluorodecalin for Bronchoalveolar Lavage in Case of Severe Pulmonary Hemorrhage and Extracorporeal Membrane Oxygenation: A Case Report and Review of the Literature / Caridi-Scheible M.E., Blum J.M. // *A & A case reports*. – 2016. – Vol. 7, № 10. – P. 215–218.
86. Horvat C.M. Liquid fluorocarbon lavage to clear thrombus from the distal airways after severe pulmonary hemorrhage requiring extracorporeal life support (ECLS) / Horvat C.M., Carcillo J.A., Dezfulian C. // *Respiratory Medicine Case Reports*. – 2015. – Vol. 15. – P. 7–8.
87. Church J.T. Perfluorocarbons Prevent Lung Injury and Promote Development during Artificial Placenta Support in Extremely Premature Lambs / Church J., Perkins E., Coughlin M. [et. al] // *Neonatology*. – 2018. – Vol. 113, № 4. – P. 313–321.
88. Henrichsen T. Perfluorodecalin lavage of a longstanding lung atelectasis in a child with spinal muscle atrophy / Henrichsen T., Lindenskov P., Shaffer T. [et. al] // *Pediatric Pulmonology*. – 2012. – Vol. 47, № 4. – P. 415–419.
89. Nie F. Early high volume lung lavage for acute severe smoke inhalation injury in dogs / Nie F., Su D., Shi Y. [et. al] // *Molecular Medicine Reports*. – 2014. – Vol. 9, № 3. – P. 863–871.
90. Roberts T.R. Tethered-liquid omniphobic surface coating reduces surface thrombogenicity, delays clot formation and decreases clot strength ex vivo / Roberts T., Leslie D., Cap A. [et. al] // *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*. – 2020. – Vol. 108, № 2. – P. 496–502.

91. McLeod J.S. Splenic development and injury in premature lambs supported by the artificial placenta / McLeod J., Church J., Coughlin M. [et. al] // *Journal of Pediatric Surgery*. – 2019. – Vol. 54, № 6. – P. 1147–1152.
92. McLeod J.S. Gastrointestinal mucosal development and injury in premature lambs supported by the artificial placenta / McLeod J., Church J., Yerramilli P. [et. al] // *Journal of Pediatric Surgery*. – 2018. – Vol. 53, № 6. – P. 1240–1245.
93. Suvarnapathaki S. Generation of cell-laden hydrogel microspheres using 3D printing-enabled microfluidics / Suvarnapathaki S., Ramos R., Sawyer S. [et. al] // *Journal of Materials Research*. – 2018. – Vol. 33, № 14. – P. 2012–2018.
94. Elg D.T., Perfluorodecalin to enhance reactive species delivery in plasma-biomaterial interactions / Elg D.T., Graves D.B. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2019. – Vol. 52, № 35.
95. Wang X. Collagen hydrogel with multiple antimicrobial mechanisms as anti-bacterial wound dressing / Wang X., Zhao D., Li Y. [et. al] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – Vol. 232. – Art. 123413.
96. Al Mamun A. Oxygen releasing patches based on carbohydrate polymer and protein hydrogels for diabetic wound healing: A review / Al Mamun A., Ullah A., Chowdhury M. [et. al] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – Vol. 250. – Art. 126174.
97. Zhu Z. Microfluidic strategies for engineering oxygen-releasing biomaterials / Zhu Z., Chen T., Wu Y. [et. al] // *Acta Biomaterialia*. – 2024. – Vol. 179. – P. 61-82.
98. Zanzottera E.C. Intraocular perfluorodecalin and silicone oil tamponade (double filling) in the management of complicated retinal detachment: functional and anatomical outcomes using small-gauge surgery / Zanzottera E., Marchese A., Bandello F. [et. al] // *Graefe's Archive for Clinical and Experimental Ophthalmology*. – 2022. – Vol. 260, № 4. – P. 1105–1112.
99. Stanislao R., Perfluorodecalin as Medium-Term Tamponade in the Case of Retinal Detachment Recurrence With an Inferior Retinal Break, Which Lies Posteriorly to an

- Encircling Band / Stanislao R., Ruggero T., Lucia F. [et. al] // Surgical Technique. – 2022. – Vol. 42, № 6. – P. 1203-1210.
100. Bellucci C. Contamination Profile of Different Formulations of Silicone Oil Tamponade Before and After Intraocular Permanence for Rhegmatogenous Retinal Detachment / Bellucci C., Riboni N., Ricciotti G. [et. al] // Translational Vision Science and Technology. – 2024. – Vol. 13, № 3.
101. Chehade L.K. Medium-term tamponade with vitrectomy and perfluorodecalin for the management of complex retinal detachments / Chehade L., Guo B., Chan W. [et. al] // European Journal of Ophthalmology. – 2021. – Vol. 31, № 5. – P. 2625–2630.
102. Keller J. Comparison of Perfluorodecalin and Silicone Oil as Initial Tamponade for Giant Retinal Tear-Associated Retinal Detachment / Keller J., Govetto A., Ramasamy P // Ophthalmologica. S. – 2021. – Vol. 244, № 3. – P. 218–222.
103. Park M., Ji J., Pi B., Kim H., Roh D., Park W., Jung H. Nanoemulsion composition for tooth whitening and preparation method thereof. Пат. CN115517985A. заявл. 15.12.2021. опублик. 16.06.2022.
104. Rossi M., Basso L., Galliera L. Curable composition for dental impression. Пат. WO2021099462A1. заявл. 19.11.2020. опублик. 27.05.2021.
105. Swetha B. Evaluation of rise in pH and oxygen release at the site of simulated external root resorption cavities using different oxygen-releasing biomaterials: An in vitro study / Swetha B., Malini D., Mohan T. [et. al] // Journal of Conservative Dentistry and Endodontics. – 2024. – Vol. 27, № 3. – P. 337–341.
106. Yuyang L. Production method of tooth surface self-cleaning anti-adhesion coating. Пат. CN106361579A. заявл. 10.11.2016. опублик. 01.02.2017.
107. Danysz W. The effect of the perfluorodecalin patch on particle emission and skin temperature during laser-induced tattoo removal / Danysz W., Becker B., Begnier M. [et. al] // Journal of Cosmetic and Laser Therapy. – 2020. – Vol. 22, № 3. – P. 150–158.
108. Feng H., Geronemus Safety of a Perfluorodecalin-Infused Silicone Patch in Picosecond Laser-Assisted Tattoo Removal: A Retrospective Review / Feng H., Geronemus R.G., Brauer J.A., // Dermatol Surg. – 2018. – Vol. 0. – P. 1–3.

109. Moustafa F. Successful Treatment of Cosmetic Eyebrow Tattoos in Fitzpatrick III-IV With Picosecond (1,064, 532-nm) Neodymium-Doped Yttrium Aluminum Garnet Laser With a Perfluorodecalin-Infused Patch: A Pilot Study / Moustafa F., Suggs A., Hamill S. // *Lasers in Surgery and Medicine*. – 2020. – Vol. 52, № 7. – P. 586–589.
110. Hardy C.L. Comparative Evaluation of 15 Laser and Perfluorodecalin Combinations for Tattoo Removal / Hardy C., Kollipara R., Hoss E. // *Lasers in Surgery and Medicine*. – 2020. – Vol. 52, № 7. – P. 583–585.
111. Gurnani P. Comparing the efficacy and safety of laser treatments in tattoo removal: A systematic review / Gurnani P., Williams N., Al-Hetheli G. [et. al] // *Journal of the American Academy of Dermatology*. – 2022. – Vol. 87, № 1. – P. 103–109.
112. Ramajayam K.K. A study on improving the outcome of cryosurgery using low thermal conductivity emulsions / Ramajayam K., Kumar A., Sarangi S. // *Heat and Mass Transfer*. – 2018. – Vol. 54, № 12. – P. 3727–3738.
113. Ramajayam K.K. A novel approach to improve the efficacy of tumour ablation during cryosurgery / Ramajayam K.K., Kumar A. // *Cryobiology*. – 2013. – Vol. 67, № 2. – P. 201–213.
114. Kumar K. An Approach to Improving Efficacy of Cryosurgery: Numerical and Experimental (Using Gel Phantoms) Studies. PhD thesis. Опубли. 09.10.2017.
115. Zhou H. Liposome-based nanomedicine for immune checkpoint blocking therapy and combinatory cancer therapy / Zhou H., Yu C.Y., Wei H. // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2024. – Vol. 652. – Art. 123818.
116. Chen G. Development of fluorinated polyplex nanoemulsions for improved small interfering RNA delivery and cancer therapy / Chen G., Wang K., Wu P. [et. al] // *Nano Research*. Tsinghua University Press. – 2018. – Vol. 11, № 7. – P. 3746–3761.
117. Nguyen M. Perfluorocarbon Nanoemulsions with Fluorous Chlorin-Type Photosensitizers for Antitumor Photodynamic Therapy in Hypoxia / Nguyen M., Guseva E., Ataeva A. [et. al] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 24, № 9. – Art. 7995.

118. Gamal-Eldeen A.M. Effect of Combined Perftoran and Indocyanine Green-Photodynamic Therapy on HypoxamiRs and OncomiRs in Lung Cancer Cells / Gamal-Eldeen A., Alrehaili A., Alharthi A. [et. al] // *Frontiers in Pharmacology*. – 2022. – Vol. 13. – Art. 844104
119. Gamal-Eldeen A. Perftoran® Inhibits Hypoxia-Associated Resistance in Lung Cancer Cells to Carboplatin / Gamal-Eldeen A., Alrehaili A., Alharthi A. [et. al] // *Frontiers in Pharmacology*. – 2022. – Vol. 13. – Art. 860898.
120. Natchimuthu V. Improved performance of antiepileptic drugs by oxygen enrichment through perfluorodecalin in nanoscales / Natchimuthu V., Thomas S., Ramalingam M. [et. al] // *Advanced Science Letters*. – 2016. – Vol. 22, № 4. – P. 745–751.
121. Verma S. Simultaneous Determination Of Carbamazepine, Benzodiazepine In Perfluorodecalin By HPLC And GC-MS Techniques / Verma S., Singh A., Singh P. [et. al] // *Natural Volatiles & Essential Oils*. – 2021. – Vol. 8, № 4. – P. 16558–16571.
122. Natchimuthu V. Characterizing the molecular interaction of perfluorocarbons with carbamazepine and benzodiazepine using photo-acoustic studies / Natchimuthu V., Jayalatha K.A., Ravi S // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – Vol. 218. – P. 120–127.
123. Natchimuthu V. Improved Performance of Carbamazepine and Benzodiazepine by Oxygen Enrichment through Perfluorodecalin for Lennox-Gastaut Type of Seizures / Natchimuthu V., Ravi S., Amoros J. // *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2021. – Vol. 848. – P. 848–855.
124. Natchimuthu V. Influence of perfluorocarbons on Carbamazepine and Benzodiazepine for a neuro-lung protective strategy / Natchimuthu V., Thomas S., Ramalingam M. // *Journal of Clinical Neuroscience*. – 2017. – Vol. 43. – P. 82–88.
125. Schmid-Schonbein G.W., Chang M., Cabrales P. Oxygenation of the mucosal barrier by enteral artificial blood to prevent hypoxic breakdown of the mucosal barrier. Пат. US20150010644A1. заявл. 14.12.2012. опубли. 08.01.2015.
126. Fujii T. Enteral liquid ventilation oxygenates a hypoxic pig model / Fujii T., Yoneyama Y., Kinebuchi A // *iScience*. – 2023. – Vol. 26, № 3. – Art. 106142,.

127. Roe J.N. Grammer T.C., O'Neill M.P. Onychomycosis treatment apparatus and method. Пат. WO2016094497A1. заявл. 09.12.2015. опубл. 16.06.2016.
128. Roe J.N., Grammer T.C., Barrera-Barraza R.I., Tridas E. Onychomycosis treatment system and method. Пат. WO2018175327A1. заявл. 21.03.2017. опубл. 19.03.2018.
129. Li S. Perfluorodecalin-based oxygenated emulsion as a topical treatment for chemical burn to the eye / Li S., Pang K., Zhu S [et. al] // Nature Communications. – 2022. – Vol. 13, № 1. – Art. 7371
130. Mchugh M.A., Mallepally R.R. Ward K.R., Huvard G. Impregnation of oxygen carrier compounds into carrier materials providing compositions and methods for the treatment of wounds and burns. Пат. WO2015047991A1. заявл. 23.09.2014. опубл. 02.04.2015.
131. Carter A.J., Patt B.E., Scarborough N.L., Bone derived fibers and oxygenated wound treatments. Пат. WO2018013595A1. заявл. 11.07.2017. опубл. 18.01.2018.
132. Prabhakar A. System and Method for Personalized Implantable Scaffolds for Wound Healing. Пат. US20220296424A1. заявл. 16.03.2022. опубл. 22.09.2022.
133. Church J.T. Perfluorocarbons Prevent Lung Injury and Promote Development during Artificial Placenta Support in Extremely Premature Lambs / Church J. Perkins E. Coughlin M. [et. al] // Neonatology. S. – 2018. – Vol. 113, № 4. – P. 313–321.
134. Spencer B.L. The role of fetal hemoglobin in the artificial placenta: A premature ovine model / Spencer B., Fallon B., McLeod J. [et. al] // Perfusion. – 2024 – Vol. 2. – P. 460–465.
135. Okabe R. Mammalian enteral ventilation ameliorates respiratory failure / Okabe R., Chen-Yoshikawa T., Yoneyama Y. [et. al] // Med. – 2021 – Vol. 2, № 6. – P. 773-783.
136. Céline C. Per- and polyfluoroalkyls used as cosmetic ingredients - Qualitative study of 765 cosmetic products / Céline C., Catherine B., Romane C. // Food and Chemical Toxicology. – 2024. – Vol. 187. – Art. 114625.
137. Tao W., Aixing W. Five-layer transparent refreshing cosmetic and preparation method thereof. Пат. CN117679331A. заявл. 05.09.2022. опубл. 12.03.2024.
138. Tao W., Aixing W. Fluorine-containing refreshing essence and film making method thereof. Пат. CN117323242A. заявл. 25.06.2022. опубл. 02.01.2024.

139. Jeong S., Kim J., Yoon S. Lip cosmetic composition with improved longevity and dryness. Пат. WO2020235789A1. заявл. 09.03.2020. опубл. 26.11.2020.
140. Woo J., Chae H. Cosmetic composition comprising microspheres containing high concentration of oxygen and method for preparing same. Пат. WO2021010604A1. заявл. 18.06.2020. опубл. 21.01.2021.
141. Dong Y., Zhao S., Chen H. Self-foaming cosmetic composition and preparation method thereof. Пат. CN104688621A. заявл. 02.03.2015. опубл. 10.06.2015.
142. Patt B.E., Carter A.J., Hussain A. Therapeutic gas infused cosmetic and methods of infusion. Пат. WO2019032756A1. заявл. 08.08.2018. опубл. 14.02.2019.
143. Yiwei D., Shizhi Z., Hu C. Self-foaming cosmetic composition and method for preparing same. Пат. CN104688621A. заявл. 02.03.2015. опубл. 10.06.2015.
144. Erez Z. Cosmetic topical skin and hair treatment formulation. Пат. WO2016108233A1. заявл. 29.12.2015. опубл. 07.07.2016.
145. Miyajima H. New fluoruous gelators for perfluorodecalin / Miyajima H., Kasuya M.C.Z., Hatanaka K. // Journal of Fluorine Chemistry. – 2019. – Vol. 222. – P. 24–30.
146. Sutoh A., Cellular glycosylation of amphiphilic saccharide primer in liquid/liquid interface culture system employing fluoruous solvents / Sutoh A., Kasuya M.C.Z., Hatanaka K // Journal of Fluorine Chemistry. – 2016. – Vol. 188. – P. 76–79.
147. Pilarek M. Modelling of a hybrid culture system with a stationary layer of liquid perfluorochemical applied as oxygen carrier1 / Pilarek M., Dąbkowska K. // Chemical and Process Engineering. – 2016. – Vol. 37, № 1. – P. 149–158.
148. Mulvey H. RHO GTPase of plants regulates polarized cell growth and cell division orientation during morphogenesis / Mulvey H., Dolan L // Current Biology. – 2023. – Vol. 33, № 14. – P. 2897-2911.
149. Nyitray C., Wei G. Methods and devices for pre-vascularization of implantation sites and or cell encapsulation devices. Пат. WO2023107698A1. заявл. 09.12.2022. опубл. 15.06.2023.

150. Vidal-Limon H.R. Perfluorodecalins and hexenol as inducers of secondary metabolism in *taxus media* and *vitis vinifera* cell cultures / Vidal-Limon H., Almagro L., Moyano E. [et. al] // *Frontiers in Plant Science Biology*. – 2018. – Vol. 9. – Art. 335.
151. Westbrook A.W. Application of hydrocarbon and perfluorocarbon oxygen vectors to enhance heterologous production of hyaluronic acid in engineered *Bacillus subtilis* / Westbrook A., Ren X., Moo-Young M. // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2018. – Vol. 115, № 5. – P. 1239–1252.
152. Vieira E.S. New strategy to apply perfluorodecalin as an oxygen carrier in lipase production: Minimisation and reuse / Vieira E., De Oliveira F.T., Pereira M. [et. al] // *Bioprocess and Biosystems Engineering*. – 2015. – Vol. 38, № 4. – P. 721–728.
153. Sykłowska-Baranek K. Perfluorodecalin-supported system enhances taxane production in hairy root cultures of *Taxus x media* var. *Hicksii* carrying a taxadiene synthase transgene / Sykłowska-Baranek K., Pilarek M., Bonfill M. [et. al] // *Plant Cell, Tissue and Organ Culture*. – 2015. – Vol. 120, № 3. – P. 1051–1059.
154. Sykłowska-Baranek K. Comparison of elicitor-based effects on metabolic responses of *Taxus × media* hairy roots in perfluorodecalin-supported two-phase culture system / Sykłowska-Baranek K., Rymaszewski W., Gaweł M. [et. al] // *Plant Cell Reports*. – 2019. – Vol. 38, № 1. – P. 85–99.
155. Sykłowska-Baranek K. A cellulase-supported two-phase in situ system for enhanced biosynthesis of paclitaxel in *Taxus × media* hairy roots / Sykłowska-Baranek K., Szala K., Pilarek M. [et. al] // *Acta Physiologiae Plantarum*. – 2018. – Vol. 40, № 11.
156. Rodriguez-Brotons A. Comparison of Perfluorodecalin and HEMOXCell as Oxygen Carriers for Islet Oxygenation in an in Vitro Model of Encapsulation / Rodriguez-Brotons A., Bietiger W., Peronet C. [et. al] // *Tissue Engineering - Part A*. – 2016. – Vol. 22, № 23–24. – P. 1327–1336.
157. Blaha C., Roy S., Pujita M. Superporous gel matrix for encapsulation of cells. Пат. WO2022251643A1. заявл. 03.08.2016. опубл. 09.02.2017.
158. Jonatha R.T., Michael A., Rahul K., Cell transplantation device. Пат. WO2017024076A1. заявл. 27.05.2022. опубл. 01.12.2022.

159. Nerve cell-like protection of the preparations from ophiocordyceps sinensis submerged culture and production process thereof. Пат. TW1631952B. опубл. 12.12.2013.
160. Jia X. Modulation of Mesenchymal Stem Cells Mechanosensing at Fluid Interfaces by Tailored Self-Assembled Protein Monolayers / Jia X., Minami K., Uto K // Small. – 2019. – Vol. 15, № 5. – Art. 1804640
161. Zhu J. Platelet and White Cell Reactivity to Top-Load Intravenous Perfluorocarbon Infusion in Healthy Sheep / Jia X., Minami K., Uto K. [et. al] /// Journal of Surgical Research. – 2021. – Vol. 267. – P. 342–349.
162. Happle A. Dynamic subcellular distribution of begomoviral nuclear shuttle and movement proteins / Happle A., Jeske H., Kleinow T. // Virology. – 2021. – Vol. 562. – P. 158–175.
163. Chen C.Y., Targeted and Oxygen-Enriched Nanoplatfrom for Enhanced Photodynamic Therapy: In Vitro 2D Cell and 3D Spheroid Model Evaluation / Chen C.Y., Chen C.Y. // Macromolecular Bioscience. – 2023. – Vol. 23, №12.
164. Harline K. An optimized pipeline for live imaging whole Arabidopsis leaves at cellular resolution / Harline K., Roeder A.H.K. // Plant Methods. – 2023. – Vol. 19, № 1.
165. Hipp K. Translation, modification and cellular distribution of two AC4 variants of African cassava mosaic virus in yeast and their pathogenic potential in plants / Hipp K., Rau P., Schäfer B. [et. al] // Virology. – 2016. – Vol. 498. – P. 136–148.
166. Lemke K. A modular segmented-flow platform for 3D cell cultivation / Lemke K., Förster T., Römer R. [et. al] // Journal of Biotechnology. – 2015. – Vol. 205. – P. 59–69.
167. Belov N.A. Hydrophobic–Hydrophilic Properties and Characterization of PIM-1 Films Treated by Elemental Fluorine in Liquid Perfluorodecalin / Belov N., Alentiev A., Pashkevich D. [et. al] // Polymers. – 2022. – Vol. 14, № 23.
168. Zhang Y., Sun M., Photocatalytic system and application thereof. Пат. CN113620255A. заявл. 18.08.2021. опубл. 09.11.2021.
169. Charles L.F., Coffman C.S., Dadon D.B., Sudrik C. Peptide particles and methods of formation. Пат. WO2021158959A2. заявл. 05.02.2021. опубл. 12.08.2021

170. Blinov I.A. Direct fluorination of poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide in perfluorinated liquid medium / Blinov I., Mukhortov D., Yampolskii Y. // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2020. – Vol. 234.
171. Blinov I.A. Fluorination of polystyrene by elemental fluorine in liquid media / Blinov I., Belov N., Suvorov A. [et. al] // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2021. – Vol. 246.
172. Kambur P.S. Gas-Liquid Fluorination of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane and Methane with Elemental Fluorine in a Perfluorinated Liquid / Kambur P., Pashkevich D., Petrov V. [et. al] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2019. – Vol. 92, № 7. – P. 958–963.
173. Chavillon B., Deilhes C. Electrolyte liquide pour batterie métal/oxygène. Пат. EP 4 106 072 A1. заявл. 17.06.2021. опубл. 17.06.2022.
174. Hiroaki M., Toshihiko M., Toshinori Y., Solid electrolyte composition, solid electrolyte containing sheet and all solid secondary battery, solid electrolyte containing sheet and method for manufacturing all solid secondary battery. Пат. WO2018016544A1. заявл. 19.07.2017. опубл. 25.01.2018.
175. Wang S. Electron transport layer ink and light emitting device. Пат. CN114058206A. заявл. 04.11.2020. опубл. 18.02.2022
176. Schürmann A. Diffusivity and Solubility of Oxygen in Solvents for Metal/Oxygen Batteries: A Combined Theoretical and Experimental Study / Schürmann A., Haas R., Murat M. [et. al] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – Vol. 165, № 13. – P. A3095–A3099.
177. Balaish M. Meso-pores carbon nano-tubes (CNTs) tissues-perfluorocarbons (PFCs) hybrid air-electrodes for Li-2 battery / Balaish M., Ein-Eli Y. // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Vol. 379. – P. 219–227.
178. Balaish M., The Role of Air-Electrode Structure on the Incorporation of Immiscible PFCs in Nonaqueous Li-O₂ Battery / Balaish M., Ein-Eli Y. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2017. – Vol. 9, № 11. – P. 9726–9737.
179. Bain B., Afonina I., Backlund T., Brookes P.C. Passivation layers for organic electronic devices. Пат. US20150280128A1. заявл. 22.08.2013. опубл. 01.10.2015

180. Seo J., Lee Y., Cho I., Shin H. In vivo insertable electrode and method of manufacturing the same. Пат. US20220330871A1. заявл. 15.04.2022. опубл. 20.10.2022
181. Li S. Rapid removal of nitrobenzene in a three-phase ozone loaded system with gas–liquid–liquid / Li S., Zhu J., Wang G. [et. al] // Chemical Engineering Communications. – 2015. – Vol. 202, № 6. – P. 799–805.
182. Song B. Oxygen as a Crucial Comonomer in Alkyne-Based Polymerization toward Functional Poly(tetrasubstituted furan)s / Song B., Hu K., Qin A. // Macromolecules. – 2018. – Vol. 51, № 18. – P. 7013–7018.
183. Sokolov V.I. Synthesis and study of optical properties of copolymers of perfluoro2,2,2dimethyl1,3,3dioxole and perfluoro(propyl vinyl ether) / Sokolov V., Boyko V., Goriachuk I. [et. al] // Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya. – 2017. – Vol. 66, № 7. – P. 1284–1289.
184. Moed D.E. Mesoscale Polymer Arrays: High Aspect Ratio Surface Structures and Their Digital Reconstruction / Moed D., Dimitriyev M., Greenvall B. [et. al] // Soft Matter. – 2024. – Vol. 20. – P. 8023-8035
185. Kiselev V.M. Singlet oxygen generation under optical excitation of polytetrafluoroethylene / Kiselev V., Kislyakov I., Bagrov I. [et. al] // Reactive and Functional Polymers. – 2023. – Vol. 193.
186. Boerkamp V.J.P. Influence of emulsifier on lipid oxidation in spray-dried microencapsulated O/W emulsions / Boerkamp V., Boras S., Vincken J. [et. al] // Food Research International. – 2024. – Vol. 187. – P. 114412.
187. Syed U.T. Greening perfluorocarbon based nanoemulsions by direct membrane emulsification: Comparative studies with ultrasound emulsification / Syed U., Dias A., de Sousa H. [et. al] // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 357.
188. Xiao Y.P. Fluorinated polymer emulsion systems: Construction and application in delivering genes and proteins / Xiao Y., Zhang J., Liu Y. [et. al] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2020. – Vol. 207.

189. Barres A.R. Droplet Core Intermolecular Interactions and Block Copolymer Composition Heavily Influence Oil-In-Water Nanoemulsion Stability / Barres A., Molugu S., Stewart P. // *Langmuir*. – 2019. – Vol. 35, № 39. – P. 12765–12772.
190. Fernandez N., Fradet E., Dangla R. Emulsions with improved stability. Пат. WO2019077114A1. заявл. 19.01.2021. опубл. 16.09.2021
191. Rosano H. Preparation of a single-surfactant microemulsion. Пат. US20210283071A1. заявл. 19.10.2018. опубл. 25.04.2025
192. Lee S. Surfactant-free, spray-assisted water droplet templating for efficient fabrication of ultraviolet-curable polydimethylsiloxane sponge as a reusable oil cleanup sorbent / Lee S., Lee G., Ryu J. // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 488.
193. Jochyms Q. A fluorosurfactant and photoreducible CuII-tren click catalyst: surfactant and catalytic properties at liquid/liquid interfaces / Jochyms Q., Guillot P., Mignard E. // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44, № 45. – P. 19700–19707.
194. Badv M. An omniphobic lubricant-infused coating produced by chemical vapor deposition of hydrophobic organosilanes attenuates clotting on catheter surfaces / Badv M., Jaffer I., Weitz J. // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7, № 1.
195. Yang C. Injectable Slippery Lubricant-Coated Spiky Microparticles with Persistent and Exceptional Biofouling-Resistance / Yang C., He G., Zhang A. [et. al] // *ACS Central Science*. – 2019. – Vol. 5, № 2. – P. 250–258.
196. Emelyanenko K.A. Disjoining pressure analysis of the lubricant nanofilm stability of liquid-infused surface upon lubricant depletion / Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – Vol. 618. – P. 121–128.
197. Hensberg J.C., Recyclable fluorous gold nanoparticles as catalysts in the biphasic oxidation of 1-octene / Hensberg J.C., le Roux W.H., Malgas-Enus R. // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2022. – Vol. 982.
198. Wang Y., Jiang T., Yang X. Ethylene oligomerization catalyst system containing fluorine modifier and application thereof. Пат. CN117065803A. заявл. 27.06.2023. опубл. 17.11.2023

199. Koshizuka M. Organoboron catalysis for direct amide/peptide bond formation / Koshizuka M., Takahashi N., Shimada N. // *Chemical Communications*. – 2024. – Vol. 60. – P. 1202–11222.
200. Ahmad I. Review on CdS-derived photocatalysts for solar photocatalytic applications – Advances and challenges / Ahmad I., Ahmed S., Shabir M. [et. al] // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2024. – Vol. 130. – P. 105–124.
201. Lee A. Investigation of the Post-Synthetic Confinement of Fluorous Liquids Inside Mesoporous Silica Nanoparticles / Lee A., Lee S., Nguyen H [et. al] // *Langmuir*. – 2021. – Vol. 37, № 17. – P. 5222–5231.
202. May-Masnou A. Hierarchical Meso-Mesoporous and Macro-Mesoporous Silica Templated by Mixtures of Polyoxyethylene Fluoroalkyl Ether and Triblock Copolymer / May-Masnou A., Stébé M.J., Blin J.L. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2016. – Vol. 2016, № 13–14 – P. 1998–2005.
203. Nano A. Subscriber access provided by CORNELL UNIVERSITY LIBRARY Oxygen Sensing with Perfluorocarbon-Loaded Ultraporous Mesostructured Silica Nanoparticles / Nano A., Lee A., Gee C. [et. al] // *ACS Nano*. – 2017.
204. Bourkaib M. APTES modified SBA15 and meso-macro silica materials for the immobilization of aminoacylases from *Streptomyces ambofaciens* / Bourkaib M., Gaudin P., Vibert F. [et. al] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – Vol. 323.
205. Barber D. Programmed Wrapping and Assembly of Droplets with Mesoscale Polymers / Barber D. Yang Z. Prévost L. [et. al] // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol. 30, № 36.
206. Anisimov N. V. Multinuclear Applications on 0.5 T Magnetic Resonance Scanner / Anisimov N., Pavlova O., Agafonnikova A. [et. al] // *Applied Magnetic Resonance*. – 2019. – Vol. 50, № 1–3. – P. 17–27.
207. Pirogov Y.A. Multinuclear Magnetic Resonance Imaging and NMR Spectroscopy in Biomedical Investigations / Pirogov Y.A. // *Physics Procedia*. – 2016. – Vol. 82. – P. 3–7.

208. Anisimov N. и др. Multinuclear magnetic resonance imaging in biomedical experiments / Anisimov N., Gulyaev M., Pavlova O. // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 886, № 1.
209. Einstein S.A. Noninvasive assessment of tissue-engineered graft viability by oxygen-17 magnetic resonance spectroscopy / Einstein S., Weegman B., Kitzmann J. [et. al] // Biotechnology and Bioengineering. – 2017. – Vol. 114. – P. 1118–1121.
210. Li W., Yao Z., Zhu J. Multifunctional nano probe for PET imaging ultrasonic imaging photosensitive therapy and preparation method thereof. Пат. CN112402633A. заявл. 24.11.2020. опублик. 26.02.2021
211. Sun S. A label-free Sirtuin 1 assay based on droplet-electrospray ionization mass spectrometry / Sun S., Buer B., Marsh E. [et. al] // Analytical Methods. – 2016. – Vol. 8, № 17. – P. 3458–3465.
212. Chen Y. Ultra-high-frequency radio-frequency acoustic molecular imaging with saline nanodroplets in living subjects / Chen Y., Zhao Y., Beinat C. [et. al] // Nature Nanotechnology. – 2021. – Vol. 16, № 6. – P. 717–724.
213. Moore R. Synthesis and biological activity of perfluoroadamantane and some closely related compounds. / Moore R., Clark L., Miller M., // International Congress Series. – 1979. – Vol. 486. – P. 69-79
214. Chiyaarusu K., Emori M. Determination of critical melting temperature of perfluorocarbon. Пат. JPS5595868A. заявл. 12.10.1979. опублик. 21.07.1980
215. Clark L., Moore R. Selecting perfluorocarbon compounds for synthetic blood. Пат. US4289499. заявл. 22.09.1980. опублик. 15.09.1981
216. Moore R. Synthesis and physical properties of perfluorocompounds useful as synthetic blood candidates / Moore R., Clark L., Miller M. // International Congress Series. – 1979. – Vol. 486. – P. 69-79
217. Jeong B., Im Y. Cell labeling and imaging using multifunctional perfluorocarbon nanoemulsion. Пат. WO2009128610A2. заявл. 24.03.2009. опублик. 22.10.2009.

218. Cacheris W., Richard T., Grabiak R., Lee A. Paramagnetic complexes of N-alkyl-N-hydroxylamides of organic acids and emulsions containing same for magnetic resonance imaging (MRI). Пат. US005614170А заявл. 30.11.1994. опубл. 25.03.1997.
219. Ackerman J., Clark L., Thomas S. Methods for detecting and imaging a temperature of an object by nuclear magnetic resonance. Пат. US4558279А. заявл. 07.03.1983. опубл. 10.12.1985.
220. Clark L.C. Artificial blood and method for supporting oxygen transport in animals. Пат. US3911138А. заявл. 26.02.1973. опубл. 07.10.1975.
221. Tuffin R., Paari O., Baker P., Brown C., Sage I. Material combination. Пат. EP3334801A1. заявл. 14.07.2016. опубл. 20.06.2018.
222. Seyrat E., Hayes R. Amorphous fluoropolymers as insulators for reversible low-voltage electrowetting / Seyrat E., Hayes R. // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 90, № 3. – P. 1383–1386.
223. Jockenhövel S., Ramakers R., Siebert S., Cornelissen C., Kniebs C. Device for the enteral absorption of CO₂, and corresponding set. Пат. WO2025093759A1. заявл. 04.11.2024. опубл. 08.05.2025.
224. Clauson G., Stern C., Kiral R. Deep immersion flotation therapy for burn victims. Пат. WO2010033187A1. заявл. 16.09.2009. опубл. 25.03.2010.
225. Cabrales P. Oxygen delivery and consumption in the microcirculation after extreme hemodilution with perfluorocarbons / Cabrales P., Tsai A., Frangos J., Briceñ J., Intaglietta M. // American Journal of Physiology Heart and Circulatory Physiology. – 2004. – Vol. 287. – P. 320–330.
226. Grossman A., Kiral R., Klein G., Stern C., Clauson G. Perfluoro(n-butylcyclohexane) compositions and uses thereof. Пат. WO2012112796A2. заявл. 16.02.2012. опубл. 23.08.2012.
227. Clark L., Hoffmann R. Selected C₁₀ perfluorinated hydrocarbons for liquid ventilation and artificial blood. Пат. WO1999026604A2. заявл. 18.11.1998. опубл. 03.06.1999.

228. Meadows D. Drug delivery vehicles suspended in nonaqueous perfluorinated carrier. Пат. WO1992005770A1. заявл. 10.09.1981. опубл. 16.04.1992.
229. Walt J. Cyclosporin a compositions. Пат. US20070219127A1. заявл. 28.02.2007. опубл. 20.09.2007.
230. Chung B., Lim Y. Multimodal imaging method using nano-emulsion comprising optical nano-particles and perfluorocarbons Пат. WO2009154425A2. заявл. 19.06.2009. опубл. 23.12.2009.
231. URL:<https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?Str3View=C60433116&Type=JSmol> (дата обращения: 06.09.2025).
232. Jacoby C. Probing different perfluorocarbons for in vivo inflammation imaging by ^{19}F MRI: Image reconstruction, biological half-lives and sensitivity / Jacoby C., Temme S., Mayenfels F. [et. al] // NMR in Biomedicine. – 2014. – Vol. 27, № 3. – P. 261–271.
233. Domalski E.S. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1990. – Vol. 13. – P. 881–1047.
234. Polkovnichenko A. Perfluoro(7-methylbicyclo[4.3.0]nonane) and Perfluoro(butylcyclohexane): Physicochemical, Thermophysical, and Spectral Data / Polkovnichenko A., Lupachev E., Kisel' A. [et. al] // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2023. – Vol. 68, № 3. – P. 499–517.
235. Gaganov I. Development of Flowsheet of Separation of a Phenol Production Mixture Based on the Analysis of Phase Equilibrium Diagrams / Gaganov I., Belim S., Frolkova A. [et. al] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2023. – Vol., № 1. – P. 35–44.
236. Bedretdinov, F. Research of various iso-manifolds in four component systems containing biazetropic binary constituents / Bedretdinov F., Chelyuskina T. // Fine Chemical Technologies. – 2018. – Vol. 13 № 1. – P. 45–54.
237. Frolkova A. V. Comparison of Extractive and Heteroazeotropic Distillation of High-Boiling Aqueous Mixtures / Frolkova A. V., Frolkova A.K., Gaganov I.S. [et. al] // ChemEngineering. – 2022. – Vol. 6, № 5. – Art. 83.

238. Xu H. A pseudo-cubic metal–organic cage with conformationally switchable faces for dynamically adaptive guest encapsulation / Xu H., Ronson T., Heard A. [et. al] // *Nature Chemistry*. – 2025. – Vol. 17, № 2. – P. 289–296.
239. Kim S., Kim K., Kim H., Lee G., Lee S., Jang Y., Han K. Method for screening solvent for extracting polyvinyl chloride, method for recycling waste, recycled polyvinyl chloride, and composition. Пат. WO2023033605A1. заявл. 03.09.2021. опубл. 01.09.2022.
240. Polkovnichenko A. 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 / Polkovnichenko A., Lupachev E., Kisel' A. [et. al] // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 57, № 5. – P. 779–790.
241. Polkovnichenko A. 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 / Polkovnichenko A., Kulov N., Kisel' A. [et. al] // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 57, № 6. – P. 1268–1275.
242. Polkovnichenko A. Perfluoro(7-methylbicyclo[4.3.0]nonane) Purification from Close-Boiling Impurities by Heteroazeotropic Distillation Method / Polkovnichenko A., Lupachev E., Kisel' A. [et. al] // *Eng. Proc.* – 2023. – Art. 72.
243. Kisel A. The Process of Isolation, Using Crystallization of Cis- and Trans-Isomers, of Perfluorodecalines from an Industrial Mixture of Electrochemical Fluorination of Naphthaline / Kisel A. Polkovnichenko A. Lupachev E. [et. al] // *Eng. Proc.* – 2023. – Art. 85.
244. Lupachev E. Perfluoro(butylcyclohexane)–Cis-Perfluorodecalin Mixture Separation by Heteroazeotropic Distillation / Lupachev E., Kisel A., Kvashnin S. [et. al] // *Chemical Engineering and Technology*. – 2025. – Vol. 48, № 7. – Art. e70068.
245. 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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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 Naphthalene // 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.