

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

**Высаливание изомасляной кислоты из водных растворов сульфатом
аммония и хлоридом натрия**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 – «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Капустиной Дарьи Викторовны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
профессор, д.х.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

18.06.19 Ильин
дата, подпись

К.К. Ильин
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:
д.х.н., доцент
должность, уч. степень, уч. звание

18.06.19 Черкасов
дата, подпись

Д.Г. Черкасов
инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

Введение. Изомасляная кислота находит широкое применение в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности, при производстве пластификаторов для лаков на основе эфиров целлюлозы, для экстракции солей щелочноземельных металлов, для получения душистых веществ в парфюмерии и ароматизирующих веществ в пищевой промышленности. Однако, в литературе очень мало научных работ, посвященных исследованию различных свойств изомасляной кислоты. Недостаточно изучена растворимость изомасляной кислоты в индивидуальных и смешанных растворителях. Практически не исследовано высаливающее – высаливающее действие солей на двойную систему вода – изомасляная кислота.

Актуальной задачей является выделение изомасляной кислоты из водных растворов путем высаливания под действием различных неорганических солей. В литературе найдено только две работы, связанные с высаливающим действием солей на смеси воды и изомасляной кислоты. Однако, в этих работах не изучались фазовые диаграммы исследуемых систем. Поэтому исследования фазовых равновесий и критических явлений в тройных системах соль – вода – изомасляная кислота в широком интервале температур являются новыми.

Целью настоящей работы являлось выявление высаливающего действия сульфата аммония и хлорида натрия на двойную систему вода – изомасляная кислота в интервале температур 10.0 – 60.0°C.

Задачи исследования:

- 1) изучить фазовые равновесия и критические явления в двух тройных системах: сульфат аммония (хлорид натрия) – вода – изомасляная кислота в интервале температур 10.0 – 60.0°C;
- 2) проанализировать топологическую структуру исследованных политерм и построенных изотерм фазовых состояний этих тройных систем;
- 3) рассчитать коэффициенты распределения изомасляной кислоты между жидкими фазами монотектического состояния при различных

температурах в каждой тройной системе и выяснить зависимость эффекта ее высаливания из водных растворов под действием сульфата аммония и хлорида натрия.

Основное содержание работы. Фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы сульфат аммония – вода – изомасляная кислота изучали по двенадцати сечениям концентрационного треугольника в интервале температур 10.0 – 60.0°C. В системе с хлоридом натрия исследованы смеси компонентов по одиннадцати аналогичным сечениям. В смесях компонентов каждой тройной системы осуществлялись следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, твердая фаза – насыщенный раствор, двухфазное жидкое и монотектическое. Твердая фаза насыщенных растворов при всех температурах отвечала индивидуальной соли. Для всех сечений обеих систем построили политермы фазовых состояний, которые аналогичны.

Для определения зависимости состава критической точки растворимости равновесия жидкость – жидкость от температуры в тройных системах исследовали смеси компонентов дополнительных сечений. Составы критических растворов определяли методом отношения объемов жидких фаз. Критические кривые, представляющие собой зависимости содержания сульфата аммония (хлорида натрия) и изомасляной кислоты в критических растворах от температуры, начинаются при 25.8°C в точке, отвечающей составу критического раствора двойной системы вода – изомасляная кислота. Введение сульфата аммония или хлорида натрия в смесь критического состава приводит к повышению верхней критической температуры растворения (ВКТР) этой двойной системы. Известно, что сульфат аммония и хлорид натрия в водно-органических смесях подвергается гомоселективной сольватации, т.е. катион и анион соли гидратируются. Наши результаты подтвердили вывод работы Мулела и Шнайдера о том, что соли, подвергающиеся в бинарном растворителе гомоселективной сольватации, обладают высаливающим действием и повышают ВКТР двойных жидкостных систем.

Политермы фазовых состояний и критические кривые использовали для построения изотермических фазовых диаграмм каждой тройной системы

при пяти температурах, которые позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы с понижением температуры. Топологическая трансформация фазовых диаграмм исследованных тройных систем с изменением температуры аналогична. Например, на изотермах при 60.0 и 40.0°C к монотектическому треугольнику $\ell_1 + \ell_2 + S$ примыкают поля насыщенных растворов $\ell_1 + S$ и $\ell_2 + S$ (ℓ_1 -органическая фаза, ℓ_2 -водная фаза, S-сульфат аммония или хлорид натрия). К третьей стороне примыкает поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$, имеющее критическую точку К. С понижением температуры от 60.0 до 25.8°C поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника $H_2O - i-C_4H_8O_2$ и при 25.8°C своей критической точкой К касается этой стороны в точке, отвечающей составу критической точки растворимости двойной системы вода – изомасляная кислота. Изотермы при 20.0 и 10.0°C отвечают высаливанию гетерогенной системы. Таким образом, полученные результаты полностью подтвердили фрагмент варианта обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – вода – органический растворитель с высаливанием при изменении температуры, когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с ВКТР.

Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения, характеризующий распределение органического растворителя между равновесными жидкими фазами монотектического состояния при данной температуре. Коэффициент распределения K_p изомасляной кислоты в каждой тройной системе рассчитывали как отношение ее концентраций в органической и водной фазах монотектики. Составы жидких фаз монотектического состояния находили графически из изотерм фазовых состояний систем при указанных температурах. С повышением температуры коэффициент распределения K_p возрастает как в системе с сульфатом аммония, так и в системе с хлоридом натрия. Это свидетельствует об

усилении эффекта высаливания изомасляной кислоты из водных растворов указанными солями. Очевидно, возрастание K_p с повышением температуры связано с увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния каждой тройной системы.

В обеих системах при каждой температуре коэффициенты распределения имеют достаточно большие значения. Однако, в системе с сульфатом аммония коэффициент распределения при одинаковых температурах примерно в два раза больше, чем в системе с хлоридом натрия. По-видимому, больший высаливающий эффект сульфата аммония можно объяснить большей степенью гидратации двухзарядного сульфат-иона ($r=2.95\text{\AA}$), чем однозарядного хлорид-иона ($r=1.81\text{\AA}$), несмотря на меньшее значение его радиуса. Степени гидратации катионов NH_4^+ ($r=1.43\text{\AA}$) и Na^+ ($r=0.95\text{\AA}$) различаются не столь существенно вследствие близких значений их радиусов. В скобках приведены справочные значения кристаллографических радиусов ионов.

На основании полученных результатов можно для каждой температуры в исследованном интервале температур определить количество вводимой соли, необходимое для эффективного высаливания изомасляной кислоты в зависимости от ее содержания в водном растворе. Например, при 20.0°C количество вводимой соли ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NaCl) уменьшается с увеличением содержания изомасляной кислоты в водном растворе. Однако, при любых концентрациях кислоты для ее эффективного высаливания сульфата аммония требуется больше, чем хлорида натрия. Например, для высаливания изомасляной кислоты из ее 10%-ного водного раствора требуется 39.3 мас.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или 23.2 мас.% NaCl . Несмотря на это, сульфат аммония оказывает более сильное высаливающее действие на водные растворы изомасляной кислоты, чем хлорид натрия, поскольку при 20.0°C коэффициент ее распределения в тройной системе с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ равен

119.3, а в системе с NaCl – 60.6. Поэтому сульфат аммония можно рекомендовать в качестве эффективного высаливателя изомасляной кислоты из водных растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен обзор литературы по высаливанию органических растворителей из водных растворов под действием солей, фазовым равновесиям и критическим явлениям в двойной системе вода – изомасляная кислота и тройных системах, содержащих изомасляную кислоту. Обнаружено, что влияние природы солей и температуры на равновесие жидкость – жидкость в тройных системах соль – вода – изомасляная кислота практически не изучено.

2. Визуально-политермическим методом в интервале 10.0 – 60.0°C изучены фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов по сечениям треугольников состава тройных систем сульфат аммония (хлорид натрия) – вода – изомасляная кислота. Установлено, что в смесях компонентов обеих систем осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, насыщенный раствор – твердая фаза, двухфазное жидкое и монотектическое.

3. Определена зависимость состава растворов, отвечающих критическим точкам растворимости равновесия жидкость – жидкость каждой тройной системы, от температуры в интервалах: 25.8 – 62.1°C для системы с сульфатом аммония и 25.8 – 61.0°C для системы с хлоридом натрия. Подтверждено, что введение сульфата аммония или хлорида натрия, подвергающихся гомоселективной сольватации в водно-органических смесях, в раствор критического состава двойной системы вода – изомасляная кислота приводит к повышению верхней критической температуры растворения этой системы.

4. Построенные изотермы фазовых состояний систем сульфат аммония (хлорид натрия) – вода – изомасляная кислота при 60.0, 40.0, 25.8, 20.0 и 10.0°C полностью подтвердили фрагмент обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль – бинарный растворитель с высаливанием при

изменении температуры, в которых составляющая двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с ВКТР.

5. В каждой тройной системе найдена зависимость составов жидких фаз монотектического состояния от температуры в интервале 10.0 – 60.0°C. Рассчитаны коэффициенты распределения изомасляной кислоты между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах. В обеих системах коэффициент распределения возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания изомасляной кислоты из водных растворов сульфатом аммония или хлоридом натрия.

При каждой температуре коэффициенты распределения в этих системах имеют достаточно большие значения, однако в системе с сульфатом аммония коэффициент распределения при одинаковых температурах примерно в два раза больше, чем в системе с хлоридом натрия. Поэтому сульфат аммония можно рекомендовать в качестве эффективного высаливателя изомасляной кислоты из водных растворов.

6. На основании полученных результатов можно для каждой температуры в исследованном интервале температур определить количество вводимой соли (сульфат аммония или хлорид натрия), необходимое для эффективного высаливания изомасляной кислоты в зависимости от ее содержания в водном растворе.

7. Таким образом, цель исследования достигнута и поставленные задачи выполнены полностью.