

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

**Фазовые равновесия и эффективное высаливание масляной кислоты в  
тройной системе сульфат аммония – вода – масляная кислота**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Атнагуловой Дианы Равилевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель:

Д.Х.Н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

Д.Х.Н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2020

## ВВЕДЕНИЕ

Влияние третьего компонента на взаимную растворимость двухфазных жидких систем рассмотрено в большом числе работ. Однако явления, связанные с расслаиванием гомогенно-жидких смесей при введении в них твердого компонента (соли), исследованы недостаточно. Очень часто в промышленности и лабораторной практике при проведении процессов селективной экстракции, ректификации, высаливании органических веществ из водных растворов, используют добавки веществ – высаливателей, способствующих лучшему разделению компонентов бинарных смесей. Для оптимизации указанных промышленных процессов необходимо иметь детальную информацию о фазовых состояниях многокомпонентных смесей при различных температурах. Анализ полученных данных позволяет сделать выводы об изменении эффекта высаливания с температурой. Отметим, что работ, посвященных этому вопросу, насчитывается немного.

В течение многих лет в лаборатории физико-химического анализа кафедры общей и неорганической химии Саратовского государственного университета проводятся исследования влияния природы солей и температуры на равновесие жидкость-жидкость в тройных системах соль – бинарный растворитель в связи с проблемами всаливания – высаливания неэлектролитов. Такие исследования позволяют определить зависимость эффекта высаливания от температуры.

Целью настоящей дипломной работы являлся поиск высаливающего действия сульфата аммония в двойной системе вода – масляная кислота в интервале температур 10.0 – 60.0 °С.

Задачи исследования :

- 1) Изучить фазовые равновесия и критические явления в тройной системе сульфат аммония – вода – масляная кислота в интервале температур 10.0 – 60.0 °С;

- 2) Рассчитать коэффициенты распределения масляной кислоты между жидкими фазами монотектического состояния при различных температурах.
- 3) Рассчитать выход чистой кислоты из 1 кг 8% бродильного раствора.

### **Объем и структура работы**

В выпускную квалификационную работу входят две главы (обзор литературы и экспериментальная часть). В первой главе были рассмотрены: характеристика бинарной системы вода –масляная кислота и высаливающее действие сульфата аммония. Во второй главе: подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования; характеристика двойных систем, входящих в изученные тройные системы соль – бинарный растворитель; политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе сульфат аммония – вода – масляная кислота; расчет коэффициента распределения и выхода масляной кислоты на 1 килограмм 8% -ного бродильного раствора.

Работа изложена на 41 странице, содержит 14 иллюстраций.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Под термином «высаливание» понимают в физической химии растворов явления - уменьшение растворимости в воде газов и некоторых жидких или твердых неполярных неэлектролитов под действием растворенных в ней электролитов и склонных к гидратации неэлектролитов.

Строгая термодинамическая теория высаливания неэлектролитов пока еще не разработана. Систематическое изучение действия солей на растворимость неэлектролитов в воде выявило ряд закономерностей:

- 1) в подавляющем большинстве случаев электролиты понижают растворимость неэлектролитов в воде;
- 2) как правило, чем меньше размеры иона при данном заряде, тем большим высаливающим действием он обладает;
- 3) увеличение радиуса иона (катиона или аниона) приводит к уменьшению высаливания и переходу во всаливание.

Установлено, что для каждой системы существует температурный предел, ниже или выше которого наблюдается простая растворимость соли в бинарном растворителе без появления области расслаивания. Если при данной температуре в системе обнаружено расслоение, то далеко не все смеси бинарного растворителя будут расслаиваться при введении соли, а только некоторые в определенном концентрационном интервале. При достаточно высоких концентрациях соли в системе образуется трехфазное равновесие двух жидких фаз, насыщенных в отношении одной твердой фазы, которое называют монотектическим.

Масляная кислота находит применение в различных видах промышленности. Отдельно стоит отметить, что масляная кислота и её водные растворы так же находят широкое применение в качестве экстрагента ионов щелочно-земельных металлов (кальция, стронция, магния, бария) при очистке от них редкоземельных элементов, для обеззоливания (удаление солей кальция, например при декальцинировании кож), в синтезе душистых

веществ для парфюмерии и ароматических добавок в пищевой промышленности, пластификаторов для лаков и эмульгаторов. Поэтому потребность промышленности в масляной кислоте возрастает с каждым годом. Одним из перспективных и экологически чистых способов получения масляной кислоты является ее выделение из ферментационных растворов, полученных при маслянокислом брожении. Поскольку эти растворы содержат небольшое количество масляной кислоты (до 8 мас.%), традиционный способ ее выделения с помощью перегонки не является эффективным. Поэтому наиболее перспективным методом извлечения масляной кислоты из разбавленных растворов является её высаливание с помощью солей. Из литературы известно, что хорошим высаливателем органических веществ из их водных растворов является сульфат аммония. Эта соль хорошо растворима в воде, является относительно не токсичным и дешевым веществом.

Методика была следующей: смеси трех компонентов готовили взвешиванием на аналитических весах ZAKTADY MECHANIKI PRECYZYJNEJ (POLAND) с абсолютной погрешностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г в стандартных ампулах ПВШ-6 из термостойкого стекла объемом 6 мл.

Эти смеси составляли таким образом, чтобы их составы изменялись по выбранным сечениям концентрационного треугольника в тройной системе. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в термостатируемый химический стакан объемом 1 л. В качестве теплоносителя применяли воду. Вблизи температуры фазового перехода нагревание и охлаждение теплоносителя проводили с малой скоростью.

Температуру фазового перехода в случае жидкофазных равновесий определяли путем последовательного нагревания и охлаждения каждой смеси при периодическом встряхивании ампулы, отмечая визуально образование или исчезновение жидкой фазы. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений, которые характеризовались погрешностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Температура

фазового перехода с образованием или растворением твердой фазы определяли только путем медленного нагревания при интенсивном перемешивании ампул, отмечая растворение последнего кристалла. Затем ампулу охлаждали до выпадения кристаллов, и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Признаком установления равновесия в двухфазных жидких смесях была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода при подходе к ней как со стороны более низких, так и более высоких температур.

В тройной системе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  политермически изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов I – IX сечений характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс масляной кислоты и воды: 8.00:92.00 (I), 18.00:82.00 (II), 29.00:71.00 (III), 34.00:66.00 (IV), 40.00:60.00 (V), 55.00:45.00 (VI), 66.00:34.00 (VII), 77.00:23.00 (VIII), 85.00:15.00 (IX). Смеси компонентов по сечениям X и XI характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс сульфата аммония и воды: 20.00:80.00 (X), 50.00:50.00 (XI).

В смесях компонентов тройной системы были выявлены поля : гомогенно-жидкого состояния, однонасыщенных растворов в отношении соли S, представляющая собой сульфат аммония во всем температурном интервале, расслаивания и монотектики.

Нами визуально-политермическим методом в интервале температур от 10 до  $60^\circ\text{C}$  изучены фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы сульфат аммония – вода – масляная кислота, составы которых изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника. Сечения с I – IX характеризовались постоянным соотношением масс воды и кислоты и переменным содержанием соли. Две плавных кривые разделяют поля монотектики  $\ell_1 + \ell_2 + S$ , расслаивания  $\ell_1 + \ell_2$  и гомогенных растворов  $\ell$ .

Смеси компонентов по сечению X и XI характеризовались постоянным соотношением масс воды и сульфата аммония и переменным содержанием масляной кислоты. На политерме этого сечения также две плавные кривые отделяют поля насыщенных растворов  $\ell_2+S$  и  $\ell_1+S$  от поля монотектики  $\ell_1+\ell_2+S$ . Смеси компонентов по этим сечениям были исследованы для определения границы поля монотектического состояния ( $\ell_2+S \rightleftharpoons \ell_1+\ell_2+S$ ) при высоких температурах.

Построили зависимости содержания сульфата аммония и масляной кислоты в критических растворах от температуры. Выяснили, что с повышением температуры содержание сульфата аммония в критических точках увеличивается. Из литературы известно, что многие неорганические соли подвергаются гомоселективной сольватации. Введение сульфата аммония в смесь критического состава двойной системы вода – масляная кислота приводит к повышению ВКТР этой системы. Наши результаты подтвердили вывод Мулера и Шнайдера о том, что соли, подвергающиеся гомоселективной сольватации, обладают высаливающим действием и повышают ВКТР двойных жидкостных систем.

Для количественной оценки эффекта высаливания масляной кислоты сульфатом аммония из ее водных растворов графически нами определены составы жидких фаз монотектического состояния при шести температурах: 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0 и 60.0 °C и рассчитаны коэффициенты распределения.

Коэффициент распределения масляной кислоты при каждой температуре рассчитывали как отношение ее концентраций в органической и водной фазах монотектического состояния по формуле:

$$K_p = \frac{C_{C_4H_8O_2}(\ell_1)}{C_{C_4H_8O_2}(\ell_2)}$$

Коэффициент распределения возрастает с повышением температуры. Это свидетельствует о том, что эффект высаливания масляной кислоты из

водных растворов сульфатом аммония с повышением температуры увеличивается.

Мы построили зависимость коэффициента распределения масляной кислоты от температуры в изучаемой нами системе, а так же привели зависимости для ранее изученных систем с хлоридом калия и нитратом калия для сравнения. Видно, что с увеличением температуры коэффициент распределения увеличивается в каждой системе, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания указанными солями. Эти закономерности позволяют легко оценить эффект высаливания при любых температурах. Хорошо заметно, что даже при относительно низких температурах, таких как 20-40 градусов сульфат аммония обладает значительно лучшим высаливающим действием по сравнению с солями калия и коэффициент распределения достигает значений 100 и выше. С увеличением температуры ослабевают взаимодействия компонентов в двойной системе воды- масляная кислота за счет разрушения водородных связей и увеличения концентрации соли в водной фазе монотектического состояния. Совместное действие этих двух факторов приводит к увеличению эффекта высаливания, который достигает максимальной величины, равной 186,2 при 60 градусах. Наилучший высаливающий эффект в системе с сульфатом аммония по сравнению с системами с солями калия можно объяснить большей гидратацией двухзарядного сульфат-аниона ( $r=2.95\text{Å}$ ) по сравнению с однозарядными катионами и анионами нитрата и хлорида ( $r=1.81\text{Å}$ ) калия. Степени гидратации катионов ( $r=1.43\text{Å}$ ), Na ( $r=0.95\text{Å}$ ), K ( $r=0.236\text{Å}$ ) различаются существенно. В скобках приведены справочные значения кристаллографических радиусов ионов.

На основе анализа фазовой диаграммы при 20.0°C был проведен расчет количества масляной кислоты, которое можно получить при использовании 1 килограмма 8%-ного бродильного раствора (содержит 80 грамм масляной кислоты). Эта концентрация кислоты в растворе является предельной при получении биомасляной кислоты. Для получения

насыщенного в отношении сульфата аммония двухжидкофазного раствора нам потребуется 506,3 грамм соли. При этом образующая органическая фаза будет содержать 92,2 мас.% масляной кислоты, т.е в растворе содержится примерно 68 грамм чистой кислоты (табл.5 приложения А). Таким образом, легко посчитать , что выход масляной кислоты от ее общего количества в исходном растворе (80 грамм) составляет 78,4% при 20.0°C. Получение таким способом масляной кислоты позволяет без дополнительных энергетических затрат, нагревании раствора, получить продукт, содержащий 92,2 мас.% масляной кислоты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен обзор литературы по явлению высаливания органических растворителей из водных растворов под действием солей, фазовым равновесиям и критическим явлениям в двойной системе вода – масляная кислота.
2. Изучены фазовые равновесия в смесях компонентов в тройной системе сульфат аммония – вода – масляная кислота в интервале 10-60 °С по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника. Установлено, что в смеси компонентов осуществляются следующие фазовые состояния : монотектика, расслаивание, насыщенные и гомогенные растворы.
3. Определена зависимость состава растворов, отвечающим критическим точкам растворимости равновесия жидкость – жидкость каждой тройной системы в интервале температур 10.0 - 60.0 °С. Подтверждено, что введение сульфата аммония будут подвергнуты гомоселективной сольватации и приводит к повышению верхней критической температуре растворения этой системы.
4. При шести температурах были построены треугольники монотектического состояния на треугольнике состава. Графически определены составы жидких фаз монотектического состояния, рассчитаны коэффициенты распределения масляной кислоты между водной и органической фазами при шести температурах. Установлено, что коэффициент распределения значительно возрастает с увеличением температуры, достигая значения 186 при 60 °С. Сульфат аммония может быть использован для эффективного концентрирования и выделения кислоты из её разбавленных водных растворов с помощью высаливания.
5. На основании полученных результатов рассчитан выход кислоты на 1 кг 8%-ого бродильного раствора масляной кислоты.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сергеева, В.Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов / В.Ф. Сергеева // Усп. Химии. - 1939. - Т.34, №4. - С. 717.
2. Кузнецова, И.К. Термический анализ тройной системы мочевина-вода-масляная кислота / И.К. Кузнецова, А.Г. Бергман // Журн. общ. химии. - 1956. - Т. 26, № 5. - С. 1335-1340.
3. Крупаткин, И.Л. О поведении двойных скрытнорасслаивающихся систем в тройных системах / И.Л. Крупаткин, Е.П. Роженцова // Журн. Физ. Химии. - 1970. - Т. 44, №4. - С. 1036-1039.
4. Крупаткин, И.Л. О высаливании скрытнорасслаивающихся систем / И.Л. Крупаткин, Е.П. Роженцова // Изд. вузов. Химия и хим. Технология, 1971. - Т.14, №.8. - С. 1196-1199.
5. Беридзе, Д.К. Рассеяние света в растворах, имеющих критическую точку расслаивания / Д.К. Беридзе, М.И. Шапаронов // Сб. Критические явления и флуктуация в растворах. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 21 -26 с.
6. Вукс, М.Ф. Межмолекулярное взаимодействие и рассеяние света в растворах пиридина и  $\alpha$ -пиколина в воде / М.Ф. Вукс, Л.И Лиснянский // Сб. Критические явления и флуктуация в растворах. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 27-31 с.
7. Кричевский, И.Р. Диффузия в двойной жидкой системе в кристаллической области / И.Р. Кричевский, Н.Е. Хазанов, Л.Р. Линиц // Докл. Изд-во АН СССР, 1954. - Т.99, №1. - 113-116 с.
8. Бажулин, П.А. Поглощение ультразвуковых волн в смеси ацетон – вода / П.А. Бажулин, Ю.М. Меерсон // Докл. Изд-во АН СССР, 1939. - Т.24, №7. - 689-690 с.

9. Городецкий, А.Ф. Рассеяние ультразвука вблизи критической точки смешения двух жидкостей / А.Ф. Городецкий // Журн. эксп. и теор. физ. - 1960. - Т.10, №.6. - С. 694-699.
10. Вревский, М.С. Работы по теории растворов / М.С. Вревский. – Л.: Изд-во АН СССР, 1953. - 335 с.
11. Каблуков, И.А. Об упругости пара водно-спиртовых растворов солей / И.А. Каблуков // Журн. Русск. Физ-хим. Об-ва. - 1891. - Т.23 - С. 388-391.
12. Коновалов, Д.П. Об упругости паров растворов / Д.П. Коновалов. – Л.: Изд-во АН СССР, 1928. - 67 с.
13. Ван-дер-Ваальс, И.Д. Курс термостатики / И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм : Пер. с нем. / Под ред. А.В. Раковского. – М.: ОНТИ, 1936. - Т.1, 2. - 891 с.
14. Бокрис, Дж. Новые проблемы современной электрохимии. / Дж. Бокрис. – М.: Изд. иност. лит, 1962. - 462 с.
15. Мерцлин, Р.В. Равновесия в системах с высаливанием / Р.В. Мерцлин // Журн. общ. химии. - 1939. - Т. 9, № 14. - С. 1303-1309.
16. Ильин, К.К. Политермическое исследование высаливания изопропилового спирта из водных растворов хлоридом и бромидом калия / К.К. Ильин, Д.Г. Черкасов, С.Я. Якушев // Журн. Общ. Химии. - 1998. - Т.68, №2. - С. 250-256.
17. Черкасов, Д.Г. Высаливание масляной кислоты из водных растворов хлоридом калия / Д.Г. Черкасов, К.К. Ильин // Журн. прикл. химии. - 2009. - Т.82, №5. - С. 864-867.
18. Wu Dan. Efficient Separation of Butyric Acid by an Aqueous Two-phase System with Calcium Chloride / Chen Hao, Jiang Ling, Cai Jin, Xu Zhinan, Cen Peilin // Chin. J. Chem. Eng. - 2010. Vol. 18. - №4. - P. 533-537.
19. Черкасов, Д.Г. Фазовые равновесия и высаливание масляной кислоты в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота / Д.Г. Черкасов, А.В. Хрыкина, В.А. Уметчиков, М.П. Смотров // Изв. Сарат.

- Ун-та. Нов. Сер. Химия. Биология. Экология. - 2020. - Т. 20, № 2. - С. 146-156.
20. Химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. Энциклопедия, 1988-1998. - Т. 1-5.
  21. Справочник по растворимости: Бинарные системы / под ред. В.В. Кафарова. – М.: Л.: АН СССР, 1961,1962. - Т.1, кн.1,2. - 1960 с.
  22. Киргинцев, А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. - 248 с.
  23. Позин, М.Е. Химическая технология неорганических веществ. / М.Е. Позин. - 1 изд. – Л.: Химия, 1985. - 384 с.
  24. Воскресенский, П.И. Техника лабораторных работ / П.И. Воскресенский. – М.: Химия, 1973. - 717 с.
  25. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа. / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. - 504 с.
  26. Алексеев, В.Ф. О взаимной растворимости жидкостей / В.Ф. Алексеев // Горн. журн. - 1879. - Т. № 4, № 10. - С. 83-114.
  27. Шредер, И.Ф. О зависимости между температурами плавления твердых тел и их растворимостью в жидкостях / И.Ф. Шредер // Горный журн. - 1890. - Т.4, №11. - С.272-327.
  28. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей. / Под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. – Л.: Химия, 1977. - Т.3. Неорганические и элементарорганические соединения. - 608 с.
  29. Moollel, M. Phase separation phenomena in ternary systems and selective solvation / M. Moollel, H. Schneider // Z. Phys. Chem. (Frankfurt / Main). - 1971. - Bd.74, № 3 -6. - S. 237-247.

