

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

**Высаливающее действие дигидрофосфата натрия (сульфата магния) на  
смеси воды и масляной кислоты**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Уметчикова Валерия Александровича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

дата, подпись

М.П. Смотров

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2021

## Введение

**Актуальность работы.** Истощение ископаемых ресурсов и загрязнение окружающей среды – это два фактора, которые с каждым годом играют все большую и большую роль. В связи с этим растет запрос на использование технологий «зеленой химия». «Зеленая химия» в современном понимании – это получение нужного вещества таким путем, который не вредит окружающей среде ни на одной стадии производства.

Масляная кислота находит важное применение на рынке растворителей, полимеров, а также пищевых, косметических и фармацевтических предприятий. В настоящее время основная масса кислоты производится из нефтехимических продуктов с помощью каталитического окислительного процесса. Альтернативным («зеленым») способом получения масляной кислоты является получение из ферментационных растворов путем брожения. Такая кислота называется биомасляной и находит широкое применение в косметической, фармацевтической и пищевой промышленности, так как она не содержит побочных продуктов органического синтеза, которые вредны для организма. Кроме того, существует большой интерес к каталитическому восстановлению масляной кислоты до её производных, таких как бутанол-1 и бутилбутират, которые имеют большой потенциал в качестве топлива.

Получение биомасляной кислоты осложнено её низким содержанием в бродильных растворах (до 100 г/л), что требует поиска эффективных методов ее концентрирования и выделения. Использование ректификации для выделения масляной кислоты из-за низкой концентрации и высоких температур кипения является энергозатратным и экономически невыгодным. Довольно простым и дешевым способом концентрирования является высаливание масляной кислоты с помощью неорганических солей. А совмещение высаливания с экстракцией приводит к повышению эффективности извлечения масляной кислоты. Такой способ извлечения веществ из растворов называют высаливающей экстракцией (SOE –salting out

extraction). С каждым годом растёт интерес к данному методу, т.к. он позволяет извлекать гидрофильные продукты из водных растворов с помощью нетоксичных реагентов. Высаливающая экстракция обладает многими достоинствами, такими как низкая стоимость, возможность повторного использования фазообразующих компонентов (неорганическая соль и растворитель), короткое время разделения фаз, легкое масштабирование и непрерывная работа. При правильном подборе компонентов, метод широко используется при выделении веществ, полученных биохимическим путем, веществ из биологических объектов, белков и ферментов.

Для оптимизации процесса высаливания необходимо иметь детальную информацию о фазовых состояниях, возникающих в смесях воды и масляной кислоты под действием солей при различных температурах. Анализ таких данных позволяет дать рекомендации об условиях проведения концентрирования и выделения для достижения максимальной эффективности этих процессов.

**Научная новизна.** Впервые было изучено влияние дигидрофосфата натрия и сульфата магния в качестве высаливателей масляной кислоты из её водных растворов широком температурном интервале.

**Цель работы.** Выявление фазового поведения смесей воды и масляной кислоты от температуры под действием в качестве высаливателя дигидрофосфата натрия (сульфата магния) в тройных системах дигидрофосфат натрия (сульфат магния)–вода–масляная кислота в интервале 10-40°C.

**Описание структуры работы.** Представленная работа состоит из введения, трёх частей (обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальной части), выводов, инструктажа по технике безопасности и списка использованных источников. В тексте работы присутствуют рисунки и таблицы. Общий объем работы 57 страницы, включая 22 рисунков и 1 таблицы. Проанализировано 73 литературных источников.

## Основное содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы работы, изложена новизна, сформулированы цель и задачи работы.

Первая глава – литературный обзор, в котором рассматриваются методы получения биомасляной кислоты, фазовая диаграмма двойной системы вода–масляная кислота, а также влияние различных солей, на данную двойную систему.

Вторая глава содержит описание методов и методик исследования, характеристику двойных систем соль–вода, входящих в тройную систему дигидрофосфат натрия(сульфат магния)–вода–масляная кислота, а также политермически исследованы фазовые равновесия в смесях данных тройных систем соль–вода–масляная кислота.

Нами визуально-политермическим методом в интервале температур от 10 до 40°C изучены фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы дигидрофосфат натрия–вода–масляная кислота, составы которых изменялись по восьми сечениям концентрационного треугольника. Сечения I-V характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс масляной кислоты и воды 7.00:93.00 (I), 30.00:70.00 (II), 50.00:50.00 (III), 68.00:32.00 (IV), 81.50:18.50 (V). Смеси компонентов по сечениям VI и VII характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс дигидрофосфата натрия и воды 32.00:68.00 (VI) 60.00:40.00 (VII). Смеси компонентов по сечению VIII характеризовались постоянным содержанием соли относительно переменного состава вода-масляная кислота 9.00:91.00 (VIII).

Политермы фазовых состояний по сечениям I–V аналогичны. Каждая из них состоит из одной кривой, отделяющих друг от друга два поля фазовых состояний: расслоения  $l_1+l_2$  ( $l_1$  – органическая фаза,  $l_2$  – водная фаза) и монотектики  $l_1+l_2+S_1$  ( $S_1$  –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Политермы фазовых состояний сечений VI-VII представляет собой плавную кривую, разделяющую поле монотектики  $l_1+l_2+S_1$  от поля насыщенных растворов  $l_2+S_1$ . Политерма

фазовых состояний сечения VIII представляет собой плавную кривую, разделяющую поле монотектики  $I_1+I_2+S_1$  от поля насыщенных растворов  $I_1+S_1$ .

Для определения зависимости состава критической точки растворимости области расслоения от температуры были исследованы смеси компонентов шести дополнительных сечений. Смеси характеризовались переменным содержанием дигидрофосфата натрия и постоянным для каждого сечения соотношением масс воды и масляной кислоты: (67.50:32.50); (67.26:32.74); (67.04:32.96); (66.58:33.42); (65.42:34.58); (64.49:35.51). Критические линии представляют собой две плавные кривые.

С повышением температуры содержание дигидрофосфата натрия в критических точках растворимости возрастает, а содержание масляной кислоты – уменьшается. Зависимости содержания дигидрофосфата натрия и масляной кислоты в критических растворах от температуры представлены на рисунке 1.

Политермы фазовых состояний системы, критические кривые, а также данные по растворимости двойной системы вода–дигидрофосфат натрия, использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах.

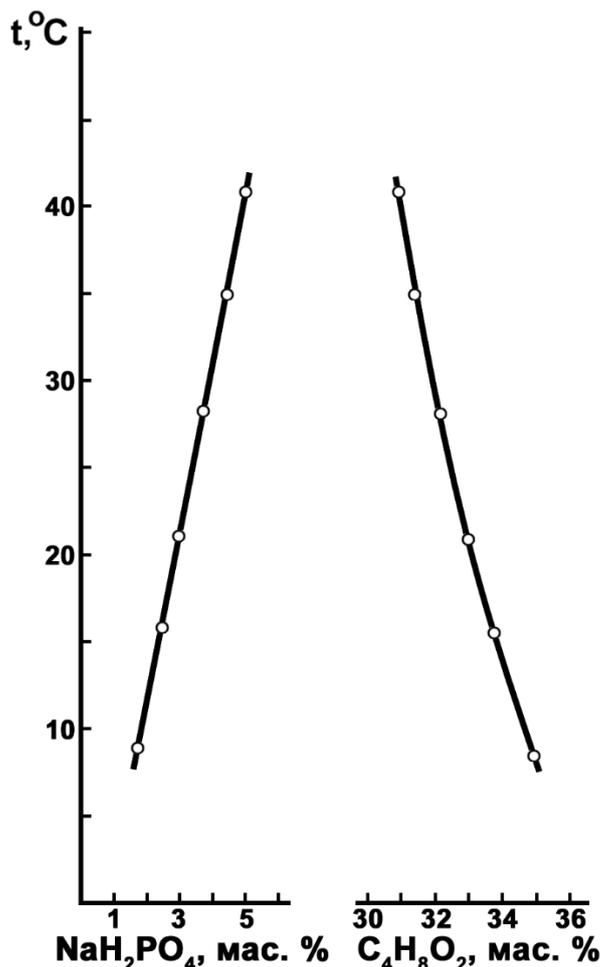
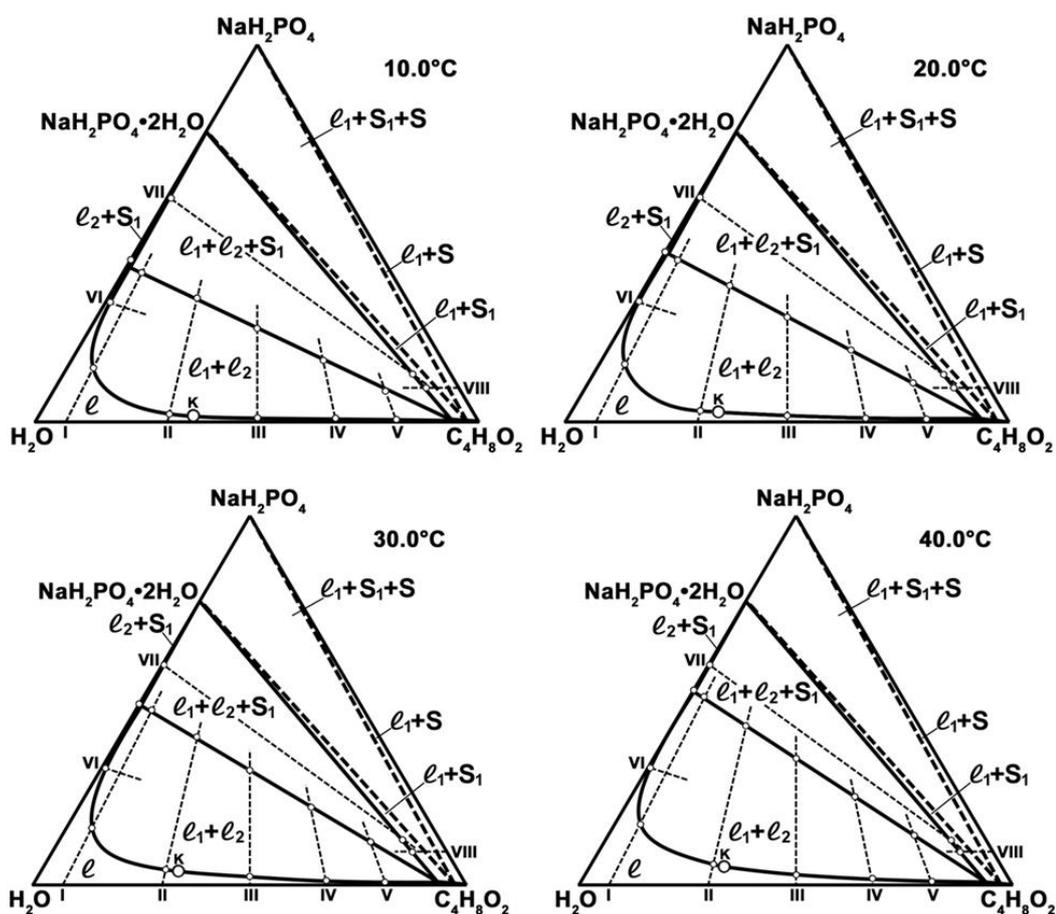


Рис. 1. Зависимости содержания дигидрофосфата натрия и масляной кислоты в критических растворах от температуры.

На рисунке 2 изображены изотермы фазовых состояний при четырёх температурах 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 °С.

В интервале 10.0–40.0°С фазовая диаграмма характеризуется наличием монотектического треугольника  $\ell_1+\ell_2+S_1$  с примыкающим к нему полем расслоения  $\ell_1+\ell_2$  и полями насыщенных растворов  $\ell_1+S_1$  и  $\ell_2+S_1$ . В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы. С повышением температуры фазовые диаграммы отличаются лишь качественными изменениями: площадь монотектический треугольника уменьшается, а поле расслоения – увеличивается.

Нами визуально-политермическим методом в интервале температур от 10°С до 40°С изучены фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы сульфат магния–вода–масляная кислота, составы которых изменялись по семи сечениям концентрационного треугольника. Сечения I–IV характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс масляной кислоты и воды 14.00:86.00 (I), 30.00:70.00 (II), 45.10:54.90 (III), 68.00:32.00 (IV). Смесей компонентов по сечениям IV и VII характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс дигидрофосфата натрия и воды 31.50:68.50 (V), 40.00:60.00 (VI), 50.00:50.00 (VII).



**Рис. 2.** Изотермические фазовые диаграммы тройной системы дигидрофосфат натрия–вода–масляная кислота при 10, 20, 30 и 40°C.

Также были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы Сульфат магния–вода–масляная кислота, составы которых изменялись по семи сечениям концентрационного треугольника. Для примера представлены политермы сечения 1 с переменным содержанием соли и постоянным соотношением вода–масляная кислота, также сечения 6 и 7 с переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением соль–вода. Политермы аналогичны системе с дигидрофосфатом натрия (рис.3).

Политермы фазовых состояний системы, а также данные по растворимости двойной системы вода–сульфат магния, использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. На рисунке 4 изображены изотермы фазовых состояний при четырёх температурах 10.0, 20.0, 30.0,

40.0°C использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах.

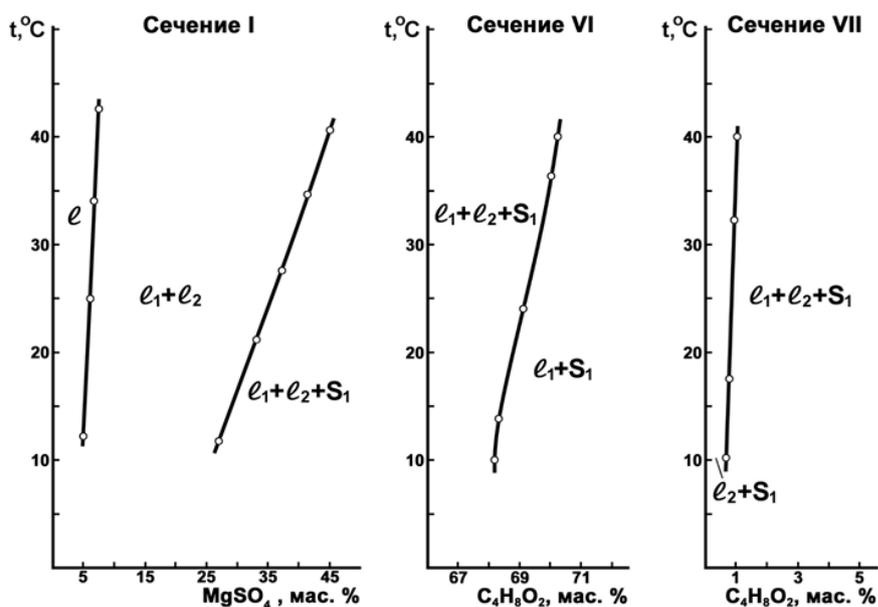


Рис. 3. - Политермы фазового состояния тройной системы сульфат магния–вода–масляная кислота по сечениям I, VI, VII треугольника состава.

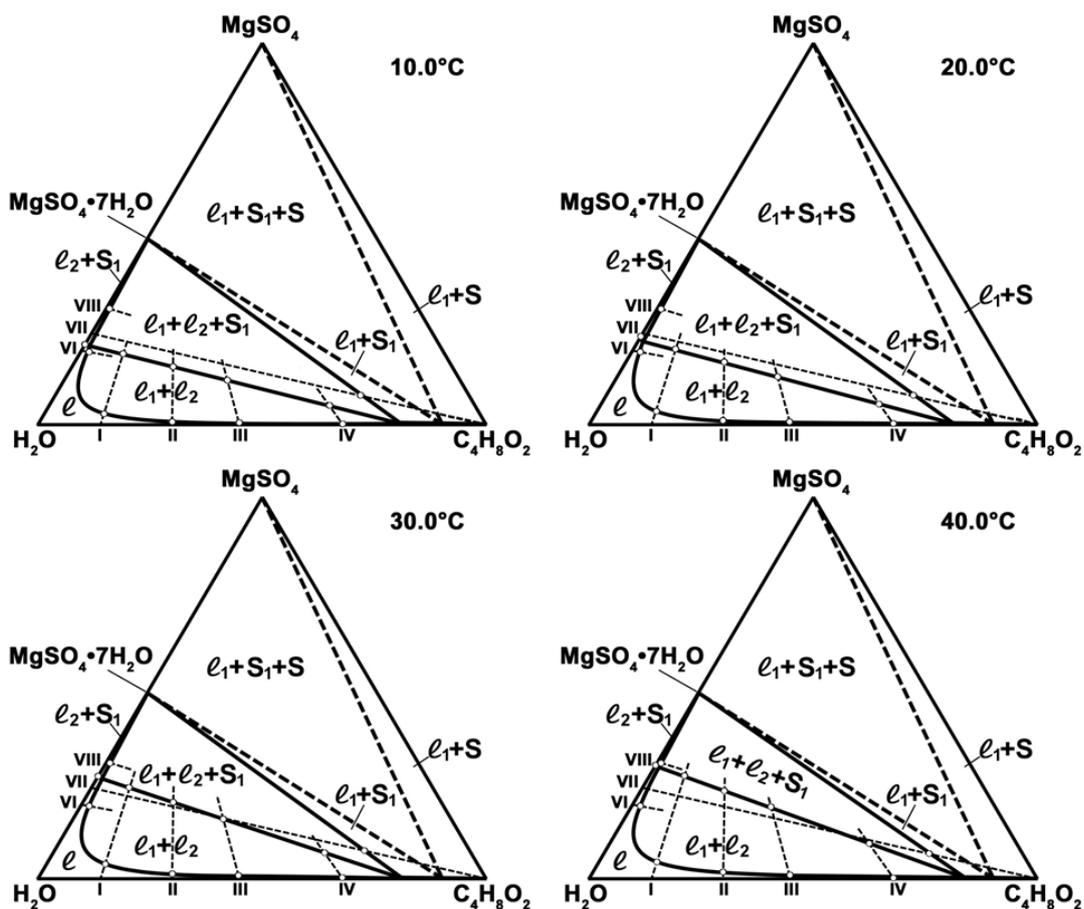
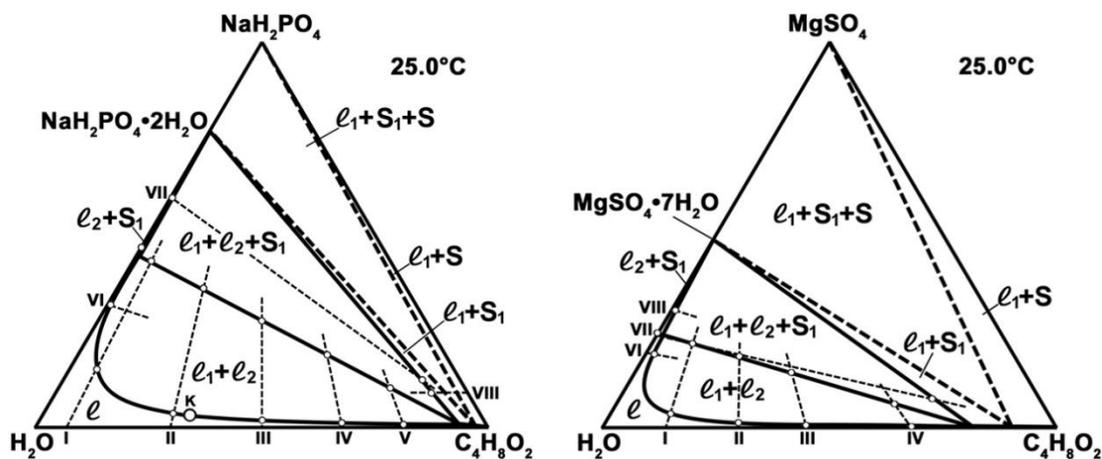


Рис. 4. Изотермические фазовые диаграммы тройной системы сульфат магния–вода–масляная кислота при 10, 20, 30 и 40°C.

В интервале 10.0–40.0°C фазовая диаграмма характеризуется наличием монотектического треугольника  $l_1+l_2+S_1$  с примыкающим к нему полем расслоения  $l_1+l_2$  и полями насыщенных растворов  $l_1+S_1$  и  $l_2+S_1$ . В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы. С повышением температуры фазовые диаграммы отличаются лишь качественными изменениями: площадь монотектический треугольник уменьшается, а поле расслоения – увеличивается.

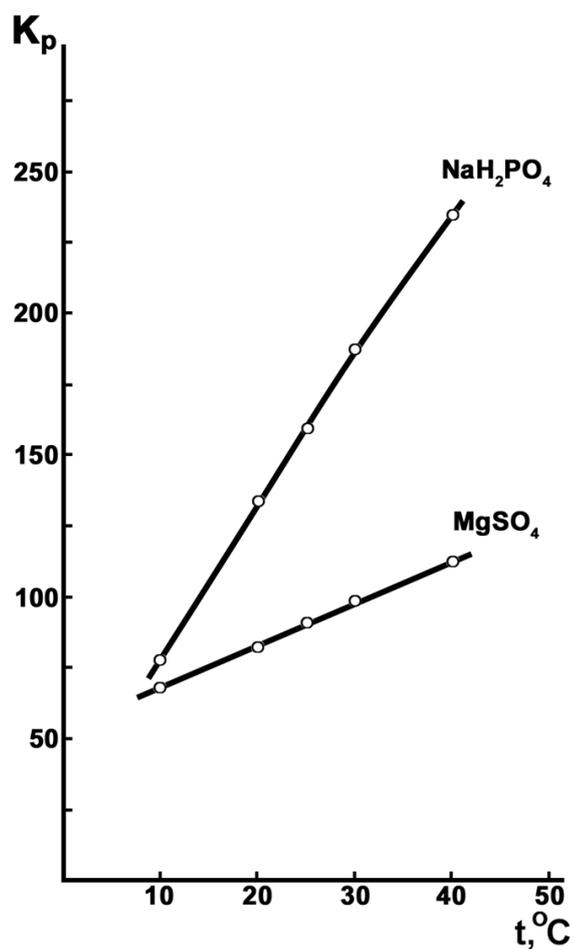
На рисунке 5 приведены изотермы фазовых состояний тройных систем дигидрофосфата натрия–вода–масляная кислота и сульфат магния–вода–масляная кислота при 25°C. Видно, что в системе с  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  область расслоения и монотектический треугольник больше, чем в системе с  $\text{MgSO}_4$ . Исходя из этого видно, что дигидрофосфат натрия является более эффективным высаливателем масляной кислоты, чем сульфат магния.



**Рис. 5.** Изотермические фазовые диаграммы тройных систем дигидрофосфат натрия–вода–масляная кислота и сульфат магния–вода–масляная кислота при 25°C

Для количественной оценки эффекта высаливания масляной кислоты дигидрофосфатом натрия и сульфатом магния сравним их коэффициенты распределения. Видно, что коэффициенты распределения в этих системах возрастают с повышением температуры. Очевидно, происходит ослабление взаимодействий компонентов в двойной системе вода–масляная кислота за счет разрушения водородных связей, а также увеличивается концентрация

этих солей в водной фазе монотектического состояния. Совместное действие этих двух факторов приводит к увеличению эффекта высаливания, который достигает максимальной величины при 40.0°C.



**Рис. 6.** Зависимости коэффициента распределения масляной кислоты от температуры в системах дигидрофосфат натрия–вода–масляная кислота и сульфат магния–вода–масляная.

**Заключение.** Определены фазовые равновесия в тройных системах дигидрофосфат натрия(сульфат магния)–вода–масляная кислота. Установлено, что дигидрофосфат натрия и сульфат магния являются эффективными высаливателями масляной кислоты из ее водных растворов.

Рассчитаны коэффициенты распределения масляной кислоты между водной и органической фазами монотектического равновесия при различных температурах в исследованных тройных системах соль–бинарный растворитель. Обнаружено, что эффект высаливания масляной кислоты из водных растворов дигидрофосфатом натрия(сульфатом магния) увеличивается с повышением температуры.

Установлено, что при 10°C эффект высаливания дигидрофосфатом натрия и сульфатом магния практически совпадает, а при 40°C градусах эффект высаливания масляной кислоты дигидрофосфатом натрия намного сильнее, чем сульфатом магния. Видимо, это связано с большим изменением растворимости дигидрофосфата натрия при изменении температуры по сравнению с растворимостью сульфата магния.

Определено, что при 25°C степень извлечения масляной кислоты из 7% водного раствора дигидрофосфатом натрия составила 98.2%, а сульфатом магния 97%

#### **Публикации автора**

1. М.П. Смотров, В.А. Уметчиков, В.В. Данилина, Д.Г. Черкасов ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА–ДИПРОПИЛАМИН // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.. 2018. №Т. 18, вып. 4. С. 378-382.

2. В.А.Уметчиков, В.В. Данилина, М.П. Смотров ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–ДИПРОПИЛАМИН В ИНТЕРВАЛЕ –20-90°C // ДОСТИЖЕНИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ: ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ . УФА: РИЦ БашГУ, 2018. С. 410-411.

3. ЧЕРКАСОВ ДМИТРИЙ ГЕННАДИЕВИЧ, ХРЫКИНА АННА ВАЛЕРИЕВНА, УМЕТЧИКОВ ВАЛЕРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ, СМОТРОВ

МАКСИМ ПАВЛОВИЧ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ВЫСАЛИВАНИЕ  
МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ХЛОРИД НАТРИЯ -  
ВОДА - МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия.  
Биология. Экология. – 2020. – №Т. 20, – вып. 2. – С. 146-156.

4. Атнагулова Д.Р., Уметчиков В.А., Смотров М.П. Извлечение  
масляной кислоты из водных растворов при высаливании сульфатом  
аммония // Сборник тезисов докладов V Всероссийской молодежной  
конференции "Достижения молодых ученых: химические науки" 2020, Уфа,  
21-22 мая 2020. С 227-229.

5. V.A. Umetchikov, V.V. Danilina, M.P. Smotrov, and D.G. Cherkasov  
A polythermal study of phase equilibria in the ternary system water–  
dipropylamine–diisopropylamine in a wide temperature range. XVI  
INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMAL ANALYSIS AND  
CALORIMETRY IN RUSSIA RTAC-2020. Moscow: Lomonosov Moscow State  
University Chemistry Department, 2020, July 6. P. 209.

6. M.P. Smotrov, V.A. Umetchikov, D.G. Cherkasov Salting Out of  
butyric acid from aqueous solutions by potassium nitrate in the temperature range  
5.0-100.0°C. XVI INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMAL  
ANALYSIS AND CALORIMETRY IN RUSSIA RTAC-2020. Moscow:  
Lomonosov Moscow State University Chemistry Department, 2020, July 6. P. 198.