

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Известно, что алифатические амины широко используются в качестве растворителей в производстве четвертичных аммонийных оснований, гербицидов, эмульгаторов, ингибиторов коррозии металлов. Относительно новой областью применения низкомолекулярных аминов является их использование в качестве антирастворителя в процессах экстрактивной кристаллизации солей из их водных растворов. Этот метод является экономически более выгодным по сравнению с традиционным методом, поскольку исключается энергозатратная стадия упариванием раствора соли. Одним из необходимых условий успешного применения амина в экстрактивной кристаллизации является его эффективное высаливание под действием соли, поскольку органическую фазу можно использовать повторно.

Дипропиламин является хорошим антирастворителем, поскольку он характеризуется низкой растворимостью в воде и значительно снижает растворимость солей. В ранее проведенных в нашей лаборатории исследованиях он показал себя эффективным антирастворителем для формиата калия.

В промышленности существует потребность в кристаллическом формиате натрия. Он широко используется как противоморозная добавка в получения железобетона, в кожевенной промышленности, в качестве компонента в противогололедных составах, а также в нефтегазодобывающей промышленности и производстве муравьиной кислоты. Безводная соль существует выше 27.9°C , которую, очевидно, выгоднее и удобнее хранить в кристаллическом безводном состоянии.

Для эффективного выделения формиата натрия из его водно-солевого раствора, его отчистки и синтеза кристаллов определенного размера, необходимо подобрать определенные условия реализации процесса экстрактивной кристаллизации. Для этого необходимо получить полную информацию о фазовом поведении смесей компонентов тройной системы

соль – вода – органический растворитель, которую даёт анализ изо- и политермических данных в широком интервале температур.

Цель исследования: нахождение оптимальных условий экстрактивной кристаллизации формиата натрия на основе изучения фазовых равновесий в тройной системе формиат натрия – вода – дипропиламин, а также выяснение возможности применения этой соли для высаливания дипропиламина из его водных растворов.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Изучить фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы формиат натрия – вода – дипропиламин в широком интервале температур;
2. Определить эффект высаливания дипропиламина из водных растворов под действием формиата натрия при различных температурах;
3. Оценить изменение растворимости формиата натрия в воде под действием дипропиламина в процессе экстрактивной кристаллизации.

Объекты исследования. Формиат натрия квалификации «ч.д.а.» (Завод химических реактивов «Красный химик» 99.9 мас.%). Препарат дипропиламина (Merck KGaA 64271 Darmstadt, Germany, содержание основного вещества $\geq 99.0\%$).

Объем и структура работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, правил техники безопасности и списка литературы. Работа изложена на 41 странице, содержит 13 иллюстраций и 2 таблицы.

Основное содержание работы

Суть процесса экстрактивной кристаллизации состоит в том, что в водные растворы солей добавляют органический растворитель (его часто называют антирастворителем), который хорошо растворим в воде при относительно низких температурах, в то время как при повышенных температурах его растворимость в воде должна быть минимальной. Введение органического растворителя, с одной стороны, приводит к резкому уменьшению растворимости соли, и большая её часть выпадает в осадок, а с другой стороны – наблюдается расслаивание раствора на две жидкие фазы.

Нами проведём обзор литературы по экстрактивной кристаллизации различных солей. Авторы всех работ отмечают, что этот процесс является экологически более чистым и экономически выгодным по сравнению с традиционным методом выпаривания растворов. Кроме того, указывается, что данный метод можно использовать для получения высокочистых образцов солей.

Одной из задач в процессе экстрактивной кристаллизации является выбор подходящего антирастворителя. В литературе приводятся данные по растворимости разных аминов в воде и обсуждается возможность применения этих соединений в процессах экстрактивной кристаллизации. Было установлено, что наиболее подходящие свойства для данного способа получения солей имеют вторичные и третичные амины, так как они характеризуются НКТР при достаточно низких температурах. Отмечено, что на растворимость аминов влияют такие факторы как константа основности и положение алкильных групп около атома азота. Выдвинуто предположение, что чем больше основность амина, тем выше его растворимость в воде. Влияние алкильных групп связано с основностью амина и имеет двойственный характер. С одной стороны, алкильные группы стерически затрудняют доступ к атому азота, тем самым, уменьшая его основность. С

другой стороны, большое количество алкильных групп повышает отрицательный заряд на атоме азота, именно поэтому происходит значительное понижение растворимости при более высоких температурах и повышение растворимости при более низких. Были сделаны выводы о том, что наиболее подходящими антирастворителями для процесса опреснения воды являются третичные и сильно разветвленные вторичные амины, которые имеют в составе 5 и 6 атомов углерода.

В данную трехкомпонентную систему кроме двойной системы вода – дипропиламин, входят двойные системы формиат натрия – вода и формиат натрия – дипропиламин. Данных по растворимости формиата натрия в дипропиламин не обнаружено. Мы установили, что эта соль практически нерастворима в дипропиламин, поскольку показатель преломления её насыщенного раствора не отличался от значения показателя преломления чистого растворителя в исследуемом температурном интервале ($30.0 \div 60.0^\circ\text{C}$).

Визуально-политермическим методом впервые нами изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по девяти сечениям треугольника состава тройной системы формиат натрия – вода – дипропиламин.

Смеси компонентов по сечениям I–VI характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды. Смеси компонентов по сечениям VII и VIII характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс соли и воды. Они исследовались в узком концентрационном интервале с целью установления границ поля расслоения на треугольнике состава при различных температурах. Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечению IX треугольника состава, которые характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс формиата натрия и воды.

Политермы фазовых состояний по сечениям I–VI аналогичны. Каждая

их них состоит из одной кривой, отделяющей друг от друга два поля фазовых состояний: расслоения $\ell_1 + \ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза) и монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$

Политермы фазовых состояний по сечениям VII и VIII аналогичны. Каждая их них состоит из двух кривых, отделяющих друг от друга поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ и поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$.

Политерма фазовых состояний по сечению IX состоит из двух кривых, разделяющей поля фазовых состояний: насыщенных растворов ($\ell_1 + S$ или $\ell_2 + S$) и монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$.

На основе политермических данных нами были построены изотермы фазовых состояний изучаемой тройной системы при четырех температурах. При всех температурах фазовая диаграмма системы отвечает высаливанию двойной жидкостной гетерогенной системы вода – дипропиламин. На всех изотермах присутствует большой треугольник монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающим к нему полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ и небольшими полями насыщенных растворов $\ell_2 + S$ и $\ell_1 + S$. С повышением температуры фазовые диаграммы отличаются лишь незначительными качественными изменениями: площадь монотектического треугольника уменьшается, а поле расслоения – увеличивается. Такое фазовое поведение изучаемой системы можно объяснить небольшим температурным коэффициентом растворимости соли в воде и водно-органических растворах.

Для количественной оценки эффекта высаливания дипропиламина из его водных растворов формиатом натрия на основе полученных политермических данных нами построены треугольники монотектического состояния при четырех температурах и графически определены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния.

Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения K_r , характеризующий распределение органического растворителя между жидкими фазами монотектического равновесия при различных

температурах. При каждой температуре коэффициент распределения рассчитывали, как отношение концентраций дипропиламина в органической и водной фазах монотектики:

$$K_p = \frac{C((n-C_3H_7)_2NH)(орг. фаза)}{C((n-C_3H_7)_2NH)(водн. фаза)}$$

Анализ полученных данных показывает, что во всем температурном интервале исследования органическая фаза значительно обогащена амином, в то время как в водной фазе его содержание незначительно.

Высокие значения коэффициента распределения дипропиламина во всем температурном интервале свидетельствуют о том, что соль является эффективным высаливателем данного амина.

Для оценки эффективности применения дипропиламина в экстрактивной кристаллизации в тройной системе формиат натрия – вода – дипропиламин нами проведен расчет массы фазы соли с использованием правила центра тяжести треугольника при помощи разработанного нами рабочего документа программы MathCad 15.0. Нами была использована программа «WOLFRAM MATHEMATICA», которая позволила установить зависимость выхода соли от содержания введенного амина и температуры. Такие закономерности позволили определить оптимальные условия для проведения процесса экстрактивной кристаллизации в изученных тройных системах.

Для расчета массы выпавшей в осадок соли под действием амина были выбраны насыщенные водно-солевые растворы, содержащие постоянное количество соли. Анализ полученных данных показывает, что для любой концентрации водно-солевого раствора наибольший выход наблюдается определенной температуре.

Заключение

1. Визуально-политермическим методом впервые нами были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по девяти сечениям треугольника состава тройных систем формиат – вода – дипропиламин в интервале. Установлено, что в смесях компонентов обеих систем осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, насыщенный раствор – твердая фаза, двухфазное жидкое и монотектическое. Построены изотермы фазовых состояний при четырех температурах.
2. Определены составы жидких фаз монотектического состояния при температурах. Рассчитаны коэффициенты распределения дипропиламина между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах. Коэффициент распределения незначительно возрастает с повышением температуры, что объясняется небольшим температурным коэффициентом растворимости соли. Высокие значения коэффициента распределения дипропиламина во всем температурном интервале свидетельствуют о том, что формиат натрия является весьма эффективным высаливателем данного амина.
3. Выявлены оптимальные условия для проведения экстрактивной кристаллизации соли и регенерации амина. Для оценки эффективности применения дипропиламина в экстрактивной кристаллизации солей использовали рабочий документ в компьютерной программе «MATHCAD», а также программный пакет «WOLFRAM MATHEMATICA», с помощью которых установлены зависимости выхода соли от концентрации введенного амина и температуры.
4. Установлена возможность получения кристаллической соли при экстрактивной кристаллизации. Следует подчеркнуть, что оценку эффективности высаливания амина и экстрактивной кристаллизации соли нам удалось осуществить только с использованием методов физико-

химического анализа, т.е. без применения аналитических методов, трудоемкого отбора и химического анализа фаз.