

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

Кафедра общей и неорганической химии

**Топологическая трансформация фазовой диаграммы разреза тетраэдра
состава четверной системы сульфат аммония – вода – этанол – масляная
кислота**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Рыбаковой Дарьи Игоревны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.х.н., доцент

М.П. Смотров

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

И.Ю. Горячева

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время основная масса масляной кислоты производится из нефтехимических продуктов с помощью каталитического окислительного процесса. Альтернативным экологически чистым 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. Получение биомасляной кислоты осложнено её низким содержанием в бродильных растворах (до 100 г/л), что требует поиска эффективных методов ее концентрирования и выделения.

С развитием «зеленых» технологий все большее значение имеют экстракционные системы с высаливанием. В таких системах в качестве экстрагентов выступают малотоксичные вещества, например, алифатические спирты. Напрямую использовать низкомолекулярные спирты для экстракции из водных растворов нельзя, т.к. они смешиваются с водой в любых соотношениях. Однако, если в смесь воды и спирта добавить соль-высаливатель, это приведет к расслоению, что позволит использовать данную систему в качестве экстракционной.

Цель работы. Цель настоящей магистерской работы – установление фазовых равновесий в смесях компонентов четверной системы сульфат аммония–вода–этанол–масляная кислота для выявления топологической трансформации фазовых диаграмм с изменением температуры.

Объем и структура работы

Магистерская работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, правил техники безопасности и списка используемых источников. Работа изложена на 52 страницах, содержит 17 иллюстраций и не содержит таблиц.

Основное содержание работы

1. Политермическое исследование фазовых равновесий в тройной системе сульфат аммония–вода–этиловый спирт

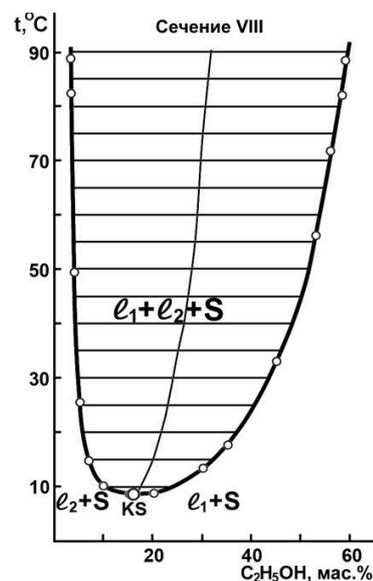
В тройной системе сульфат аммония – вода – этиловый спирт визуально-политермическим методом изучены смеси компонентов по восьми сечениям треугольника состава в интервале температур 5.0 – 90.0°C.

Политермы сечений I, VII представляют собой линию растворения соли в гомогенных смесях воды и этилового спирта. Из политерм также видно, что добавление этилового спирта резко снижает растворимость данной соли. Особенно это заметно на последней политерме, где при содержании спирта порядка 70% – растворимость соли становится меньше 0,2% даже при высоких температурах.

Политермы сечений II–VI аналогичны друг другу. Эти политермы состоят из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга поля следующих фазовых состояний: насыщенных растворов $l+S$, монотектического равновесия l_1+l_2+S , гомогенных растворов l и поля двух жидких фаз l_1+l_2 .

Политерма фазовых состояний (рисунок 1) VIII сечения имеет вид несимметричной параболы. Кривая, разделяющая поля насыщенных растворов l_1+S и l_2+S от поля монотектики l_1+l_2+S , состоит из двух ветвей, соединенных в критической точке KS .

Политермы фазовых состояний были использованы для построения изотермических фазовых диаграмм при семи температурах (рисунки 2,3). В интервале 5.0–8.5°C в системе наблюдается простое растворение соли в водно-этанольных смесях. При 8.5°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода



моноктектического состояния, т.е. в тройной системе возникает расслоение. С повышением температуры происходит распад критического раствора, и критическая нода трансформируется в моноктектический треугольник с примыкающими к нему полями двух жидких фаз и насыщенных растворов. С повышением температуры размеры полей насыщенных растворов уменьшаются, а площадь моноктектического треугольника и поля расслоения – увеличивается.

Рисунок 1 – Политерма фазовых состояний системы сульфат аммония–вода–этиловый спирт по сечению VIII треугольника состава.

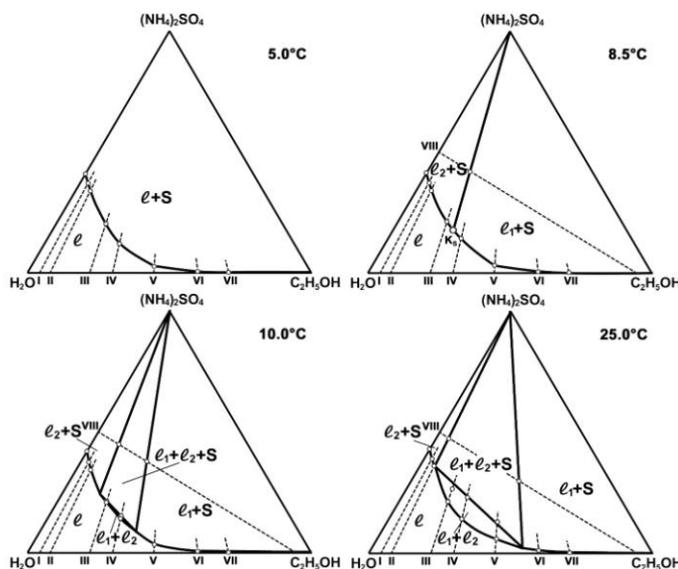


Рисунок 2 – Изотермические фазовые диаграммы тройной системы сульфат аммония–вода–этанол при 5.0, 8.5, 10.0 и 25.0°C

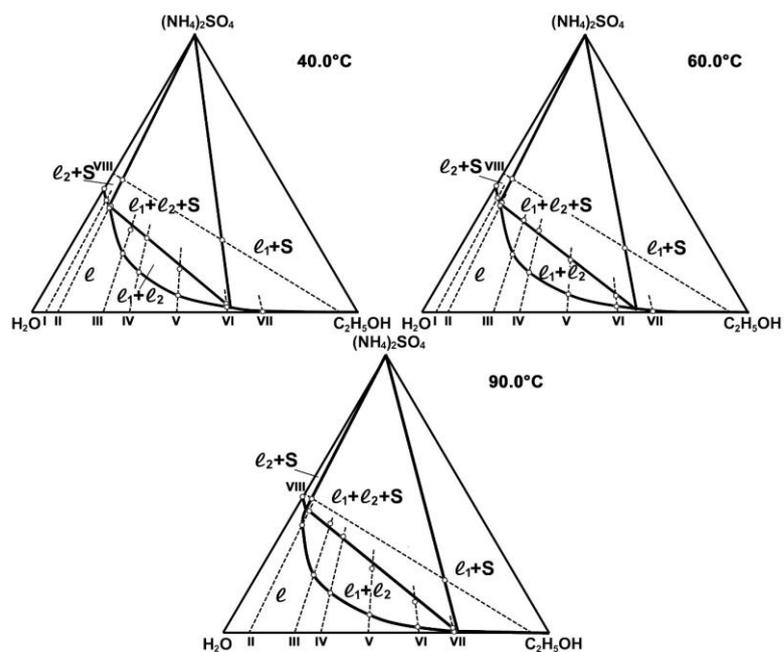


Рисунок 3 – Изотермические фазовые диаграммы тройной системы сульфат аммония–вода–этанол при 40.0, 60.0 и 90.0°C

Коэффициенты распределения K_p этилового спирта, рассчитанные как отношение концентраций этанола в органической и водной фазах монотектического состояния при различных температурах. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры (рисунок 4) свидетельствует об усилении эффекта высаливания этилового спирта из водных растворов сульфатом аммония с повышением температуры.

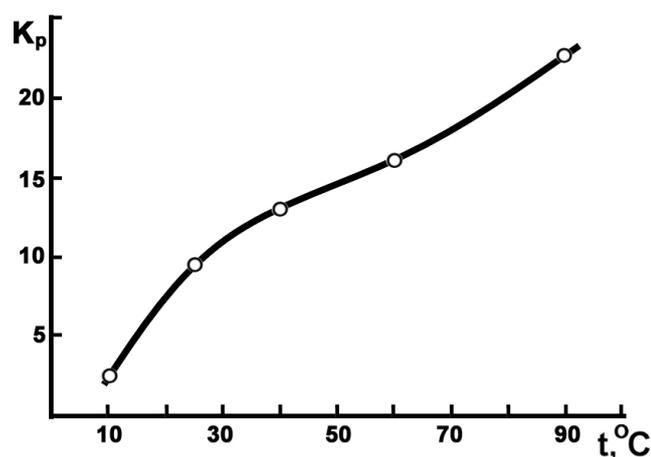


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента распределения K_p этилового спирта между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры

Из полученных данных видно, что данную тройную систему можно использовать для экстракции относительно гидрофильных веществ из водных растворов.

2. Политермическое исследование фазовых равновесий в разрезе тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – этанол – масляная кислота

Визуально-политермическим методом были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов одного разреза тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – этанол – масляная кислота в интервале 10-60°C. Разрез был проведен через ребро тетраэдра состава сульфат аммония – этиловый спирт, и точку ребра вода – масляная кислота, соответствующую 2 мас.% масляной кислоты (рисунок 5).

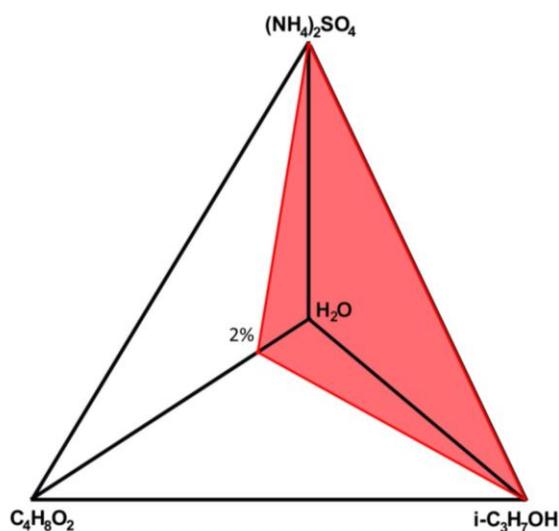


Рисунок 5 – Схематическое положение разреза в объеме тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – этанол – масляная кислота

Были исследованы фазовые равновесия в смесях компонентов, составы которых изменялись по семи сечениям треугольника разреза.

На политерме сечения I две плавные кривые отделяют поля монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$, расслаивания $\ell_1 + \ell_2$ и гомогенных растворов ℓ (рисунок 6). Политермы сечений II-IV аналогичны. Каждая из них состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке и разделяющих поля четырех фазовых состояний: гомогенно-жидкого ℓ , двухфазного жидкого $\ell_1 + \ell_2$, монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$ и насыщенных растворов $\ell + S$ (рисунок 6).

Политерма сечения V представляет собой плавную кривую, разделяющую поля насыщенных растворов $l+S$ и гомогенно-жидкого l . Из политермы также видно, что добавление этилового спирта резко снижает растворимость данной соли, при содержании 70% спирта – растворимость соли становится меньше 0.15% даже при высоких температурах (рисунок 6).

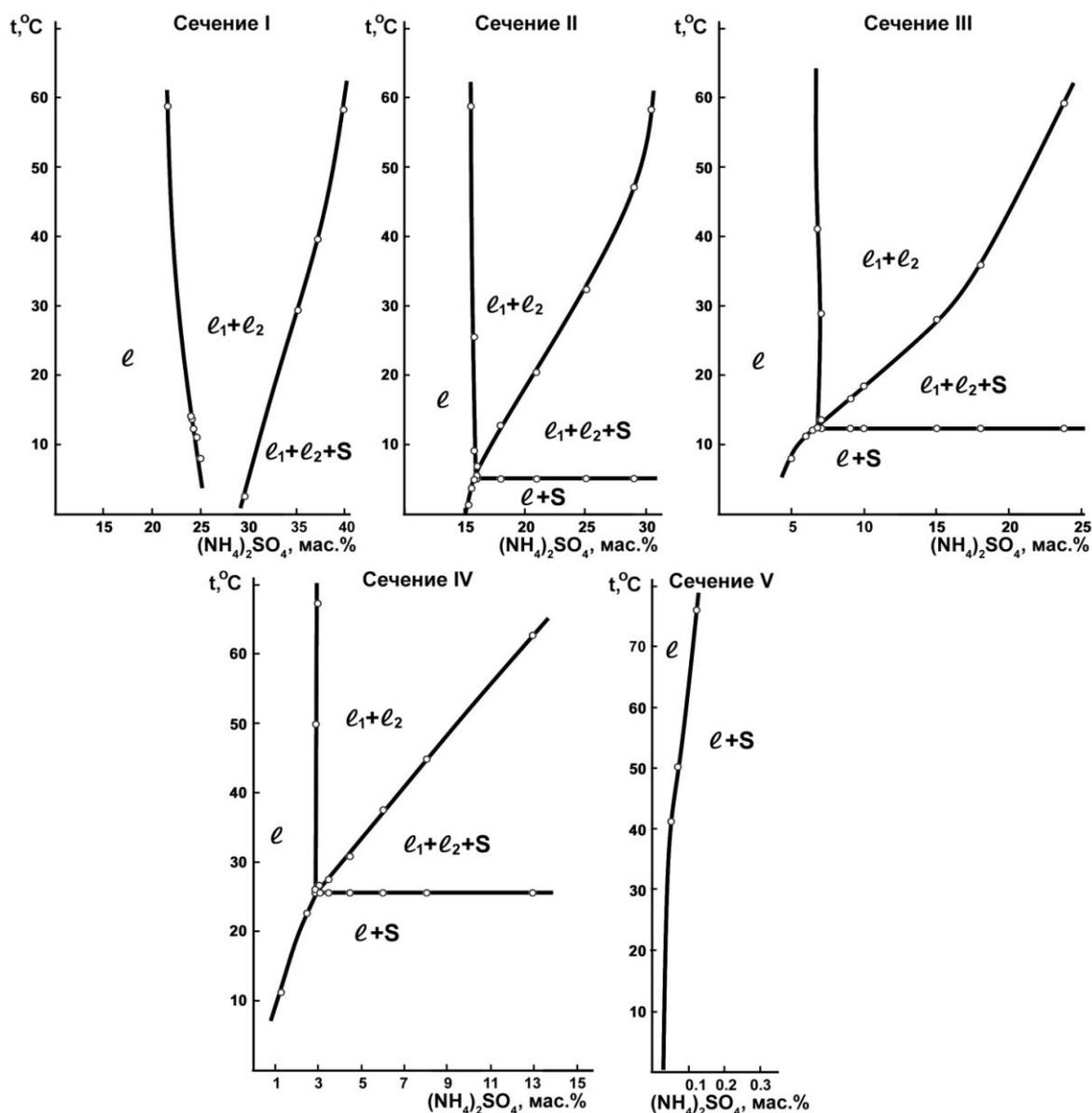


Рисунок 6 – Политермы фазовых состояний по сечениям I-V разреза тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – этанол – масляная кислота

Фазовые равновесия в смесях компонентов по сечению VI были исследованы в узком концентрационном интервале с целью уточнения границ области расслоения. Политерма данного сечения представляет собой плавную кривую, разделяющую поля гомогенно-жидкого l и двухфазного жидкого состояния l_1+l_2 (рисунок 7).

На политерме сечения VII две плавные кривые отделяют поле монотектики l_1+l_2+S от полей насыщенных растворов l_2+S и l_1+S (рисунок 7).

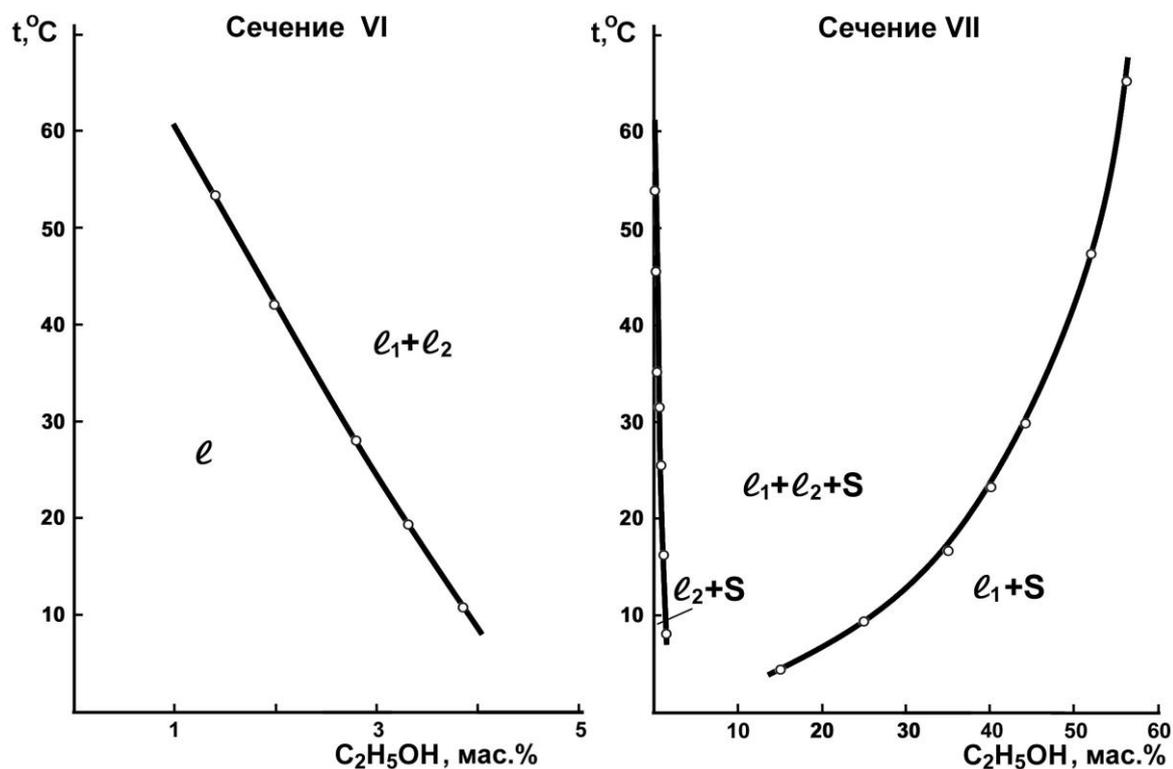


Рисунок 7 – Политермы фазовых состояний по сечениям VI и VII разреза тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – этанол – масляная кислота

На рисунке 8 изображены изотермы фазовых состояний при температурах 10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 и 60.0°C. При всех температурах на треугольнике состава существует монотектический треугольник с примыкающими к нему полями насыщенных растворов и полем расслоения, а также поле гомогенно-жидкого состояния.

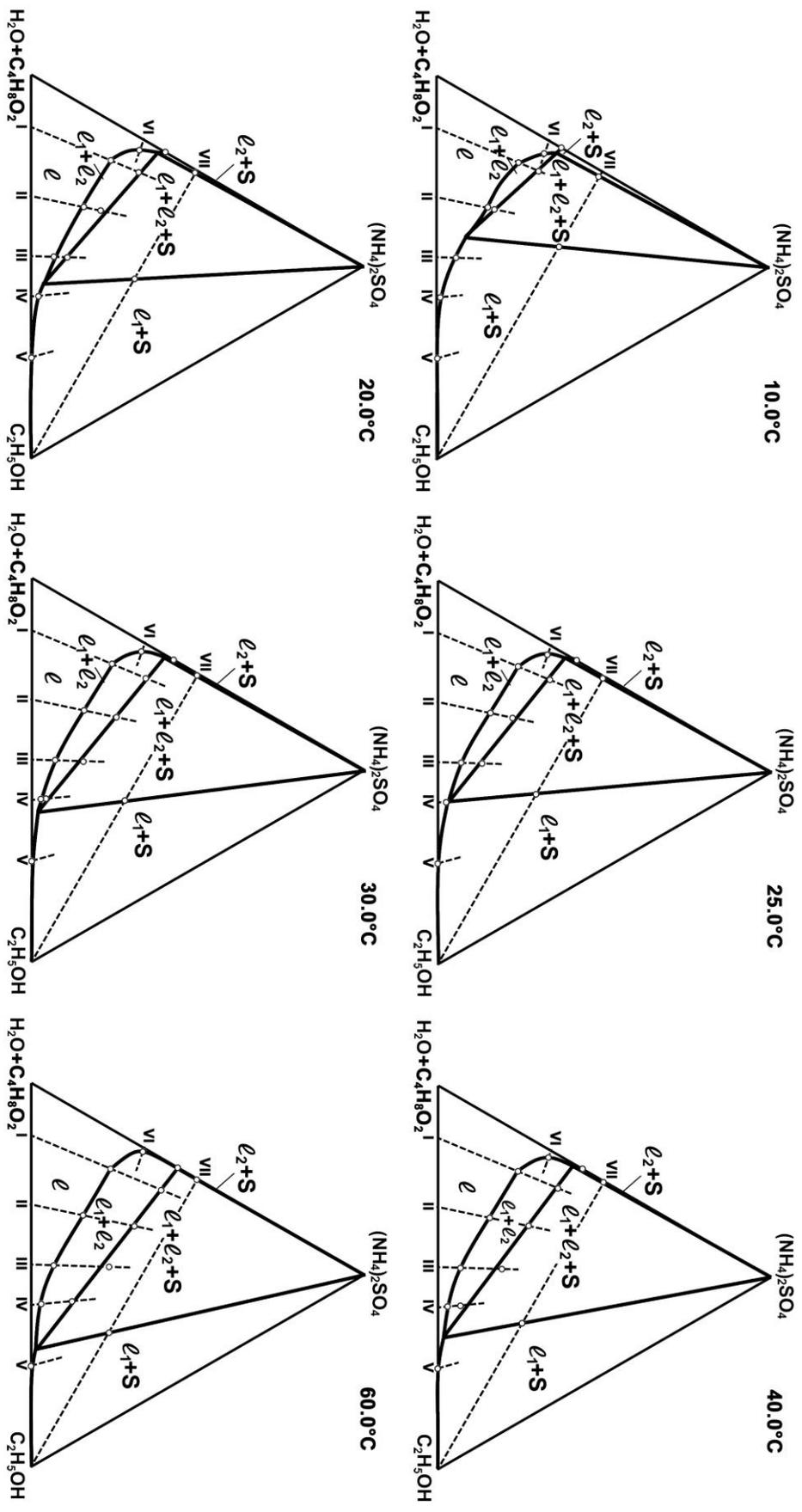


Рисунок 8 – Изотермы фазовых состояний разреза тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – этанол – масляная кислота при 10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 и 60.0°C

Для количественной оценки эффекта высаливания сульфатом аммония спирта рассчитали его коэффициенты распределения между жидкими фазами монотектики. График зависимости коэффициента распределения от температуры представляет собой плавную линию (рисунок 9), с ростом температуры значение K_p увеличивается. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания этанола из водных растворов сульфатом аммония.

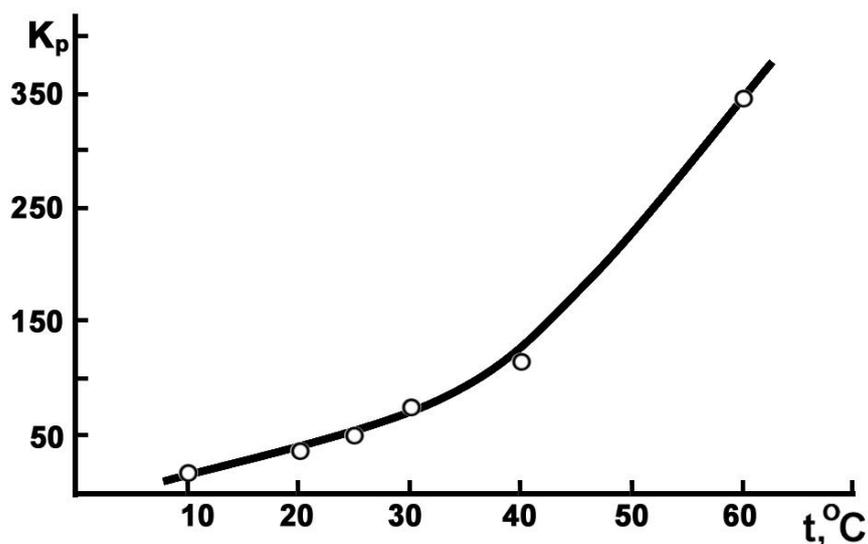


Рисунок 9 – Зависимость коэффициента распределения K_p этилового спирта от температуры

Масляная кислота обладает небольшой гидрофильностью и должна преимущественно распределяться в спиртовую фазу. Косвенно об этом свидетельствуют намного более высокие значения коэффициента распределения в исследованных смесях (около 350) по сравнению с таковыми для тройной системы сульфат аммония – вода – этиловый спирт (15.7). Это позволяет предположить, что этиловый спирт при высаливающем действии сульфата аммония будет эффективным экстрагентом масляной кислоты даже из разбавленных растворов. При этом, исходя из полученных политерм и изотерм разреза тетраэдра четверной системы сульфат аммония – вода – этанол – масляная кислота видно, что спирт очень сильно уменьшает растворимость соли в данной системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены фазовые равновесия в смесях компонентов разреза тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – этанол – масляная кислота в интервале 10-60°C по семи сечениям данного разреза. Установлено, что в смесях компонентов осуществляются следующие фазовые состояния: монотектика, расслаивание, насыщенные и гомогенные растворы.

2. Построены изотермы фазовых состояний изучаемого разреза тетраэдра четверной системы при 10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 и 60.0°C. Найдено, что с повышением температуры размеры полей монотектики и расслоения увеличиваются.

3. Графически определены составы жидких фаз монотектического состояния и рассчитаны коэффициенты распределения этанола между этими фазами при шести температурах. Установлено, что коэффициент распределения этанола между жидкими фазами монотектического состояния значительно увеличивается с повышением температуры.

4. Четверная система сульфат аммония – вода – этанол – масляная кислота может быть использована в качестве экстракционной для извлечения масляной кислоты из разбавленных растворов