

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

Кафедра общей и неорганической химии

**Фазовые равновесия, экстракция масляной кислоты и экстрактивная
кристаллизация соли в четверных системах сульфат аммония – вода –
масляная кислота – дипропиламин (изопропиловый спирт)**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Хрыкиной Анны Валериевны

Научный руководитель
профессор, д.х.н., доц.

Д.Г. Черкасов

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

И.Ю. Горячева

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния третьего компонента на взаимную растворимость двухфазных жидких систем посвящено большое число работ. Большинство авторов исследуют поведение двойных гомогенных жидких смесей при введении твердого компонента, который чаще всего является органической или неорганической солью. Исследования влияния природы компонентов бинарного расслаивающего растворителя, добавляемой соли, её концентрации и температуры на эффект высаливания посвящено значительно меньшее число работ. Указанные тройные системы, в которых двойная система вода – органический растворитель подвергается расслаиванию, очень часто находят применение в промышленной и лабораторной практике при проведении процессов экстракции, солевой ректификации и экстрактивной кристаллизации. С другой стороны построение и анализ фазовых диаграмм имеет большое значение для решения вопросов теории всаливания–высаливания в сложных многокомпонентных растворах. С целью эффективного проведения указанных процессов необходимо подобрать условия их реализации. Для этого необходимо получить полную информацию о фазовом поведении смесей компонентов тройной системы соль – вода – органический растворитель, либо четверной соль – вода – органический растворитель-1 – органический растворитель-2, которую даёт анализ изо- и политермических данных в широком интервале температур.

Цель настоящей работы – оптимизация способа извлечения масляной кислоты из водных растворов путем совместного действия экстрагентов (изопропиловый спирт или дипропиламин) и высаливателя (сульфата аммония).

Задачи исследования:

1. Изучить фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов двух разрезов тетраэдра состава четверных систем: сульфат аммония – вода – изопропиловый спирт – масляная кислота (система 1) и сульфат аммония – вода – дипропиламин – масляная кислота (система 2) в широком интервале

температур; построить и проанализировать изотермические фазовые диаграммы изучаемых разрезов.

2. Определить составы равновесных жидких фаз монотектического состояния, а также зависимость коэффициента распределения изопропилового спирта и дипропиламина между жидкими фазами монотектики от температуры.

3. Оценить возможности и условия извлечения масляной кислоты в результате экстракции изопропиловым спиртом и дипропиламином, а также полноту осаждения кристаллов сульфата аммония из водно-органического раствора в процессе экстрактивной кристаллизации.

Актуальность темы нашего исследования определяется тем, что масляная кислота, ее соли и эфиры широко используются для получения фармацевтической продукции, душистых веществ, в экстракционных процессах и животноводстве.

Научная новизна данной работы заключается в том, что впервые для извлечения масляной кислоты из водных растворов были одновременно задействованы высаливатель и экстрагент.

Структура: выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух глав, заключения, списка использованных источников, приложения А и

Б.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Характеристика бинарных систем, входящих в изучаемые разрезы тетраэдров состава четверных систем сульфат аммония – вода – изопропиловый спирт – масляная кислота и сульфат аммония – вода – дипропиламин – масляная кислота

В изучаемые нами четверные системы сульфат аммония – вода – изопропиловый спирт – масляная кислота и сульфат аммония – вода – дипропиламин – масляная кислота входят девять двойных систем. Кратко их охарактеризуем.

Двойная система вода – масляная кислота

По литературным данным двойная система вода – масляная кислота относится к системам эвтектического типа [1]. В этой работе авторы приводят данные по температурам плавления 15 смесей воды и масляной кислоты. Ими определены координаты эвтектической точки в системе вода – масляная кислота: 32.5 мол. % воды, температура – 12.5°C.

По другим данным [2] эта система имеет метастабильную область расслаивания с верхней критической температурой растворения (-3°C), отвечающей смеси с содержанием 39 мас. % масляной кислоты.

Двойная система вода – изопропиловый спирт

Двойная система вода – изопропиловый спирт является гомогенной во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Она характеризуется наличием водородных связей, что подтверждается несколькими методами – кондуктометрическим, калориметрическим, спектральными и др. [3-5]. Исследования показывают [4] существование трех зон структурного состояния бинарного растворителя в зависимости от соотношения содержания компонентов в смеси. Найдена концентрация спирта, оказывающая значительное стабилизирующее действие на структуру воды [3-5]. При увеличении температуры вследствие теплового движения

молекул бинарного растворителя наблюдается ослабление, а затем и полное разрушение водородных связей.

Изопропиловый спирт с водой образуют азеотропную смесь ($t_{\text{кип}}=80.2^{\circ}\text{C}$; 87.7 мас.% спирта). Этот факт важен для понимания взаимодействий в данной системе.

Двойная система вода – дипропиламин

Фазовые равновесия в двойной системе вода – дипропиламин изучены рядом авторов [6-8]. Авторы работы [6] исследовали растворимость компонентов в данной двойной системе в интервале $-4.8-74.8^{\circ}\text{C}$. Они впервые установили, что указанная жидкостная система характеризуется нижней критической температурой растворения (НКТР) при -4.8°C .

Двойные системы изопропиловый спирт – масляная кислота, дипропиламин – масляная кислота

Эти двойные системы являются гомогенными во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Можно предположить, что между их компонентами осуществляются относительно сильные межмолекулярные взаимодействия – водородные связи и кислотно-основные взаимодействия.

Двойные системы сульфат аммония – дипропиламин, сульфат аммония – изопропиловый спирт, сульфат аммония – масляная кислота

Сульфат аммония практически не растворяется в дипропилаmine, изопропиловом спирте и масляной кислоте, поскольку показатель преломления её насыщенного раствора в этих растворителях не отличался от значения показателя преломления чистого растворителя в интервале $25.0\div 40.0^{\circ}\text{C}$.

Двойная система сульфат аммония – вода

Диаграмма растворимости двойной системы сульфат аммония – вода изучена рядом авторов в широком интервале температур [9]. Она характеризуется эвтектическим равновесием при -19°C с концентрацией 39.5 мас.% соли и твердыми фазами которого являются лед и

индивидуальный сульфат аммония [9]. Температура кипения насыщенного раствора 108.9°C (51 мас.%).

1.2. Влияние солей на растворимость компонентов двойной системы вода – масляная кислота

Наиболее подробно исследовано влияние хлорида калия на растворимость двойной системы вода – масляная кислота в работе [10]. Эта работа посвящена изучению фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе хлорид калия – вода – масляная кислота в интервале 5-80°C с целью выявления ее фазового поведения и зависимости эффекта высаливания от температуры. Определение растворимости компонентов системы авторы проводили визуально-политермическим методом в смесях компонентов по восьми сечениям концентрационного треугольника системы, а составы смесей, соответствующих критическим точкам растворимости, находили методом отношения объемов фаз. Установлено, что в смесях компонентов тройной системы осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, двухжидкофазное, монотектическое, а также равновесие жидкой фазы и кристаллов соли. Найдена зависимость состава критического раствора области расслоения от температуры.

В работе [11] исследовано влияние нитратов калия и цезия на растворимость компонентов и фазовые равновесия двойной системы вода – масляная кислота. Было установлено, что в системе с нитратом калия температура начала расслаивания составляет 18.0°C, а в системе с нитратом цезия – 96.2°C.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в разрезе тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – масляная кислота – изопропиловый спирт

Визуально-политермическим методом были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов одного разреза тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – масляная кислота – изопропиловый спирт в интервале 10-60°C. Разрез был проведен через ребро тетраэдра состава сульфат аммония – изопропиловый спирт, и точку ребра вода – масляная кислота.

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

Четырехкомпонентные смеси по сечениям I-VII характеризовались переменным содержанием сульфата аммония и постоянным соотношением масс изопропилового спирта и смеси воды с масляной кислотой. Смеси компонентов по сечениям VIII и IX характеризовались переменным содержанием изопропилового спирта и постоянным соотношением масс сульфата аммония и смеси воды с масляной кислотой.

Политермы сечений I-VI аналогичны. Каждая из них состоит из двух плавных кривых, которые разделяют поля монотектики $\ell_1+\ell_2+S$, расслаивания $\ell_1+\ell_2$ и гомогенных растворов ℓ . Политерма сечения VII 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 $\ell+S$. Фазовые равновесия в смесях компонентов по сечению VIII были исследованы в узком температурно-концентрационном интервале с целью уточнения границ некоторых полей фазовых состояний на изотермических диаграммах. Политерма сечения VIII состоит из одной плавной кривой, разделяющей поле насыщенного раствора ℓ_2+S и поле монотектики $\ell_1+\ell_2+S$. На политерме

сечения IX две плавные кривые отделяют поля насыщенных растворов ℓ_2+S , ℓ_1+S и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

Так же была найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые использовали для определения растворимости компонентов изучаемой системы и графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных нами температурах и построения изотермических фазовых диаграмм при этих температурах.

При всех температурах фазовая диаграмма разреза отвечает высаливанию гомогенных смесей тройной жидкостной системы. На треугольнике разреза существует монотектический треугольник с примыкающими к нему полями насыщенных растворов и полем расслоения с критической точкой К, а также поле гомогенно-жидкого состояния. С повышением температуры размеры всех полей фазовых состояний изменяются незначительно вследствие небольшого увеличения растворимости соли в воде.

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

Как и в предыдущем разрезе, фазовые равновесия в смесях компонентов одного разреза тетраэдра состава четверной системы сульфат аммония – вода – масляная кислота – дипропиламин были изучены визуально-политермическим методом в интервале 10-90°C. Разрез был проведен аналогично системе сульфат аммония – вода – изопропиловый спирт – масляная кислота.

Четырехкомпонентные смеси по сечениям I-VII характеризовались переменным содержанием сульфата аммония и постоянным соотношением масс дипропиламина и смеси воды с масляной кислотой. Смеси компонентов по сечениям VIII-XI характеризовались переменным содержанием

дипропиламина и постоянным соотношением масс сульфата аммония и смеси воды с масляной кислотой.

Политерма сечения I состоит из двух кривых, которые разделяют поля монотектики $\ell_1+\ell_2+S$, расслаивания $\ell_1+\ell_2$ и гомогенных растворов ℓ . Политермы сечений II-VII аналогичны. Каждая из них состоит из одной плавной кривой, разделяющей поля монотектики $\ell_1+\ell_2+S$ и расслаивания $\ell_1+\ell_2$. Политермы сечений VIII-X аналогичны и состоят из одной плавной кривой, разделяющей поля расслаивания $\ell_1+\ell_2$ и гомогенных растворов ℓ . На политерме сечения XI две плавные кривые отделяют поля насыщенных растворов ℓ_2+S , ℓ_1+S и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

Политермы фазовых состояний системы использовали для определения растворимости компонентов изучаемой системы и графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных нами температурах и построения изотермических фазовых диаграмм при этих температурах.

При всех температурах фазовая диаграмма отвечает высаливанию гетерогенных трехкомпонентных смесей. На треугольнике состава существует монотектический треугольник с примыкающими к нему полями насыщенных растворов и полем расслоения, а также полями гомогенно-жидкого состояния.

2.3. Сравнительная характеристика коэффициентов распределения изопропилового спирта и дипропиламина в изучаемых системах

Для количественной оценки эффекта высаливания сульфатом аммония спирта и амина рассчитали их коэффициенты распределения между жидкими фазами монотектики с изменением температуры.

Для оценки эффективности экстрактивной кристаллизации сульфата аммония под действием изопропилового спирта в изучаемом разрезе четверной системы нами проведен расчет массы твердой фазы сульфата аммония, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами монотектики. Расчет проводили при помощи рабочего документа программы «Mathcad» для ненасыщенного раствора. Установлено, что при любой температуре

увеличение концентрации спирта, вводимого в водно-солевые растворы, приводит к увеличению выхода кристаллов соли.

Найденные нами условия являются наилучшими для извлечения масляной кислоты изопропиловым спиртом из водного раствора. При этом спирт ведет себя в системе не только как хороший экстрагент, но и как мощный антирастворитель для сульфата аммония, вызывая практически полное его осаждение из раствора в твердую фазу. Предлагаемая нами двухстадийная схема извлечения биомасляной кислоты является эффективной, поскольку удастся практически полностью извлекать масляную кислоту из водной фазы и в значительной степени регенерировать высаливатель экстрактивной кристаллизацией для повторного использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены фазовые равновесия в смесях компонентов разреза тетраэдра состава четверных системы сульфат аммония – вода – масляная кислота дипропиламин (изопропиловый спирт). Разрез характеризовался постоянным соотношением масс масляной кислоты и воды. Установлено, что в смесях компонентов осуществляются следующие фазовые состояния: монотектика, расслаивание, насыщенные и гомогенные растворы.
2. Построены изотермы фазовых состояний разреза тетраэдра четверной системы сульфат аммония – вода – масляная кислота – изопропиловый спирт. Найдено, что при всех температурах фазовая диаграмма разреза отвечает высаливанию гомогенных смесей тройной жидкостной системы.
3. Построены изотермы фазовых состояний изучаемого разреза тетраэдра четверной системы сульфат аммония – вода – масляная кислота – дипропиламин. Найдено, что при всех температурах фазовая диаграмма разреза отвечает высаливанию гетерогенных смесей тройной жидкостной системы. С повышением температуры размеры полей фазовых состояний для изученных систем меняются незначительно.
4. Графически определены составы жидких фаз монотектического состояния и рассчитаны коэффициенты распределения изопропилового спирта и диизопропиламина между этими фазами в широком интервале температур.
5. Установлено, что использование изопропилового спирта в качестве экстрагента намного эффективнее, чем дипропиламина в аналогичном разрезе тетраэдра четверной системы. Масляная кислота преимущественно распределяется в органическую (спиртовую) фазу, ее остаточное содержание в водной фазе составляет 0.1 мас.%
6. Установлено, что изопропиловый спирт ведет себя в системе не только как хороший экстрагент, но и как мощный антирастворитель для сульфата аммония, вызывая его осаждение из раствора в твердую фазу.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кузнецова, И.К. Термический анализ тройной системы мочевины-вода-масляная кислота / И.К. Кузнецова, А.Г. Бергман // Журн. общ. химии. - 1956. - Т.26, №5. - С.1335-1340.
2. Крупаткин, И.Л. О поведении двойных скрытно расслаивающихся систем в тройных системах / И.Л. Крупаткин, Е.П. Роженцова // Журн. Физ. Химии. - 1970. - Т. 44, №4. - С.1036-1039.
3. Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов // Л.: Химия, 1984. - С.272.
4. Белогородецкая, Н.М. Некоторые термодинамические смешанного растворителя вода - изопропиловый спирт / Н.М. Белогородецкая, С.В. Шадский, Г.М. Полторацкий // 5-я респ. конф. мол. ученых-химиков. Таллин, - 1983. - С. 205.
5. Молохов, А.А. Исследование ассоциированных растворов, состоящих из нивелирующих жидкостей методом кондуктометрических измерений / А.А. Молохов, Ю.И. Юсова // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1980 - С.4-7.
6. Справочник по растворимости. Бинарные системы // Под.ред. В.В. Кафарова. М.- Л.: АН СССР. 1963. Т.1. Кн. 1,2. 1960 с.
7. Hobson, R.W. A Solubility Study of Di-n-propylamine / R.W. Hobson, R.J. Hartman, E.W. Kanning // J. Am. Chem. Soc.– 1941. –V. 63. P. 2094-2095.
8. Уметчиков, В.А. Фазовая диаграмма двойной системы вода – дипропиламин в интервале $-20-90^{\circ}\text{C}$ / В.А. Уметчиков, В.В. Данилина, М.П. Смотров // III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки». Уфа, 2018: Тезисы докладов - Уфа: Изд-во «РИЦ БашГУ». 2018. С.410-411.
9. Киргинцев, А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.

10. 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.
11. Черкасов, Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – масляная кислота в интервале температур 5-100оС / Д.Г. Черкасов, З.В. Чепурина, К.К. Ильин // Журн. физ. химии. - 2015. - Т.89, № 8. - С.1258–1263.