

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

**Изучение фазовых равновесий, растворимости и критических явлений в
тройной экстракционной системе вода – масляная кислота –
дипропиламин в интервале 10-90°С**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Балабан Софьи Николаевны

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

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2024

ВВЕДЕНИЕ

Масляная кислота, ее эфиры и соли находят широкое применение в химической и пищевой промышленности, парфюмерии и фармацевтике. Кроме традиционного химического способа получения, в последнее время большое внимание уделяется биохимическому методу получения масляной кислоты (называемой биомасляной) в результате маслянокислого брожения из-за его большей экологичности и практически неограниченной сырьевой базы. Несмотря на очевидные преимущества, этот метод получения остается малорентабельным и неконкурентоспособным. Основная причина состоит в низких концентрациях масляной кислоты (обычно до 8 мас.%) в ферментационных растворах. Ее концентрирование и выделение традиционными методами, например, дистилляцией не является эффективным ввиду высокой температуры кипения кислоты (163°C). Поэтому внимание исследователей обращено к методам, позволяющим решить указанную задачу. Для выделения масляной кислоты из разбавленных растворов предложено использовать различные методы, включая жидкостную экстракцию и высаливание. Алифатические амины находят применение как промышленные экстрагенты.

Цель работы: выявление политермического фазового поведения смесей компонентов тройной экстракционной системы вода – масляная кислота (МК) – дипропиламин(ДПА).

Задачи исследования:

1. Изучить фазовые равновесия в смесях компонентов тройной жидкостной системы вода – МК – ДПА в широком интервале температур.
2. Выявить зависимость изменения состава критического раствора от температуры.
3. Построить изотермические фазовые диаграммы изучаемой системы при различных температурах и провести их анализ.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, заключения, правил техники безопасности и списка используемых источников. В работу входят две главы (обзор литературы, экспериментальная часть и обсуждение результатов).

В первой главе были рассмотрены характеристика бинарных систем, входящих в изученную тройную экстракционную систему, использование спиртов и аминов в качестве экстрагентов карбоновых кислот, производство биомасляной кислоты, способы извлечения и изучение свойств масляной кислоты и применение масляной кислоты и ее производных. Во второй главе: характеристика используемых веществ, их очистка и идентификация, визуально-политермический метод, политермическое исследование фазовых равновесий в изученной системе. Работа изложена на 80 страницах, содержит 15 иллюстраций и 5 таблиц.

Основное содержание работы

Объекты исследования. Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке и идентификации. В работе использовались три вещества: вода, дипропиламин и масляная кислота.

Воду получали на бидистилляторе DEM-20 “MERA-POLNA”, ее показатель преломления ($n_D^{20}=1.3333$) хорошо согласуется со справочными данными [1].

Препарат МК квалификации «ч.» («Вектон», ОКП 2634110251, ТУ 6-09-530-75) дополнительной очистке не подвергался, поскольку показатель преломления, измеренный нами ($n_D^{20}=1.3978$), хорошо согласуется со справочными данными ($n_D^{20}=1.3977$) [1]. Показатели преломления растворителей измеряли на рефрактометре ИРФ-22 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Препарат ДПА (ACROSS ORGANICS, содержание основного вещества ≥ 99.0 %) дополнительной очистке не подвергался, ввиду того что, его физико-химические константы совпали с литературными данными [1] ($t_{кип}=110,7^\circ\text{C}$, $n_D^{20}=1.4050$).

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий тройной системы использовали визуально-политермический метод [2], основы которого были заложены Алексеевым [3] и Шредером [4].

Суть метода состоит в определении температуры перехода из одного фазового состояния в другое при нагревании и охлаждении смесей компонентов.

К преимуществам метода относятся:

1. высокая точность определения температуры фазового перехода;
2. возможность его применения к системам из веществ, для которых аналитический метод является сложным или вообще не разработан;
3. возможность использования небольших количеств исследуемых веществ;

4. определение растворимости при температурах выше температур кипения индивидуальных веществ.

Недостатками метода являются:

1. метод непригоден для определения составов равновесных фаз;
2. метод неприменим для исследования непрозрачных или сильно окрашенных веществ;
3. возможны субъективные ошибки, вносимые экспериментатором при визуальном наблюдении.

Не смотря на указанные недостатки визуально-политермический метод, благодаря его информативности, широко применяется.

Методика эксперимента была следующей. Смеси трех компонентов готовили взвешиванием на электронных аналитических весах «Невские весы» ВСЛ – 60/0.1 А с абсолютной точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ 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 тройной системы. 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 $\pm 0.1^\circ\text{C}$. 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.

По результатам исследований для каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного компонента в смесях всех компонентов системы. Используя полученные политермы фазовых состояний, методом графической интерполяции определяли составы точек, отвечающих фазовым переходам при выбранных температурах, и строили изотермические фазовые диаграммы тройной системы. Относительная погрешность определения составов точек фазовых переходов составила $\pm 0.5-1.0\%$.

Отметим, что избыточное давление паров растворителей, создающееся в запаянных ампулах при исследовании смесей компонентов визуально-политермическим методом, не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на равновесия конденсированных фаз [5].

Составы критических растворов находили подбором смесей, характеризующихся критической опалесценцией и равенством объемов жидких фаз вблизи ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) температур фазовых переходов. Этот метод иногда называют методом отношения объемов жидких фаз [6]. Составы смесей, отвечающие критическим точкам критической ноды KS монотектического состояния определяли также подбором смесей компонентов, в которых две жидкие фазы (ℓ_1 и ℓ_2) образовывали критическую фазу (обозначена буквой К) и имели равные объемы вблизи ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) температуры фазового перехода, находясь в равновесии с твердой фазой S. Состав критического раствора К ноды KS (критической конечной точки) определяли графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости, построенной при температуре образования критической ноды монотектического равновесия. Смеси с критическими явлениями исследовали в градуированных ампулах; погрешность измерения объемов фаз составляла около 5%.

Визуально-политермическим методом были изучены фазовые равновесия в смесях, составы которых изменялись по девяти сечениям треугольника состава изученной системы в интервале 10-90°C.

Смеси компонентов сечений I–VII характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс дипропиламина и воды.

Смеси компонентов сечений VIII и IX характеризовались переменным содержанием ДПА и постоянным соотношением масс МК и воды.

Политермы всех сечений аналогичны. Они представляют собой кривые, отделяющие поле расслоения $\ell_1+\ell_2$ от поля гомогенного состояния ℓ . С повышением температуры растворимость компонентов возрастает.

Критическая точка является важным элементом фазовой диаграммы, отражающим взаимодействия компонентом системы. Используя метод отношения объемов жидких фаз, определены зависимости состава критического раствора от температуры. С температурой содержание МК немного возрастает, а ДПА увеличивается весьма значительно.

На основе полученных политермических данных определена растворимость компонентов изученной тройной системы и построены изотермические фазовые диаграммы при пяти температурах. Изотермы при всех температурах представляют собой плавные бинодальные кривые, отделяющие поле расслоения $\ell_1+\ell_2$ от поля гомогенного состояния ℓ . С повышением температуры от 10 до 90°C площадь поля расслоения существенно увеличивается вследствие уменьшения растворимости компонентов двойной системы вода – ДПА и ослабления межмолекулярных взаимодействий в двух других составляющих системах. Положение критической точки существенно меняется с повышением температуры: при 10°C она находится почти в вершине бинодальной кривой, в то время как при 90°C уже располагается против стороны двойной системы дипропиламин –

масляная кислота. Согласно концепции о преобладающем взаимодействии компонентов Р.В. Мерцлина это указывает на значительное ослабление кислотно-основных взаимодействий между молекулами дипропиламина и масляной кислоты с температурой. Можно предположить, что двойная системы ДПА – МК кислота имеет тенденцию к образованию высоко расположенной в температурном отношении НКТ. Очевидно, с повышением температуры происходит перераспределение МК из органической фазы в водную, что ухудшает процесс экстракции МК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены фазовые равновесия в смесях компонентов тройной жидкостной системы вода – МК – ДПА в интервале 10-90 °С.
2. Определена зависимость состава критического раствора от температуры. Установлено, что содержание ДПА с повышением температуры существенно возрастает в критических растворах.
3. Построены изотермические фазовые диаграммы изучаемой системы при различных температурах, проведен их анализ.
4. Установлено, что изученная тройная система является перспективной для проведения экстракции МК при относительно невысоких температурах.

Список использованных источников

1. Химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. Энциклопедия, 1988-1998. - Т. 1-5.
2. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. - 504 с.
3. Алексеев, В.Ф. О взаимной растворимости жидкостей / В.Ф. Алексеев // Горн. журн. - 1879. - Т.4, № 10. - С.83-114.
4. 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.
5. Трейбал, Р. Жидкостная экстракция / Р. Трейбал ; пер. с англ. / под ред. С.З.Кагана. - М.: Химия, 1966. - 724 с.
6. Топология фазовых диаграмм тройных систем соль — два растворителя с всаливанием — высаливанием / К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов. — Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2020. — 212 с.