



УДК 544.344.016+536.44:544.344.013–16–14+544.344.3

Фазовые равновесия и высаливание масляной кислоты в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота



Д. Г. Черкасов, А. В. Хрыкина, В. А. Уметчиков, М. П. Смотров

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, dgcherkasov@mail.ru

Хрыкина Анна Валериевна, студент 4-го курса Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, khrykina2015@yandex.ru

Уметчиков Валерий Александрович, магистрант 1-го курса Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, valera_023.98@mail.ru

Смотров Максим Павлович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, max-chaos@yandex.ru

Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия в двойной системе вода – масляная кислота в интервале $-10 \div 0^\circ \text{C}$ и тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота в интервале $10.0 \div 60.0^\circ \text{C}$. Фазовая диаграмма двойной системы вода – масляная кислота при -9.5°C характеризуется эвтектическим равновесием, твердыми фазами которого являются лед и кристаллы масляной кислоты. На поле кристаллизации льда обнаружена метастабильная область расслоения, ограниченная бинадальной кривой с верхней критической температурой растворения при -3.7°C . Установлено, что хлорид натрия расслаивает смеси воды и масляной кислоты в широком концентрационном интервале. Определены составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Построены изотермические фазовые диаграммы тройной системы при $10.0, 25.0, 40.0, 60.0^\circ \text{C}$ и рассчитаны коэффициенты распределения масляной кислоты между жидкими фазами монотектического состояния. Показано, что эффект высаливания масляной кислоты из водных растворов хлоридом натрия уменьшается с повышением температуры. Содержание масляной кислоты в органической фазе монотектики при 20.0°C составляет 92 мас.% при значении коэффициента распределения 61.3. Установлено, что хлорид натрия является эффективным высаливателем масляной кислоты из ее водных растворов в интервале $10.0 \div 30.0^\circ \text{C}$ и может быть рекомендован для практического использования.

Ключевые слова: масляная кислота, хлорид натрия, разделение, растворимость, высаливание, фазовые равновесия, фазовая диаграмма, диаграмма вода – масляная кислота, равновесие жидкость – жидкость, равновесие жидкость – жидкость – твердое, тройная система.

Поступила в редакцию: 28.01.2020 / Принята: 10.02.2020 / Опубликовано: 01.06.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-146-156>

Масляная кислота и ее водные растворы находят широкое применение в синтезе душистых веществ для парфюмерии и ароматических добавок в пищевой промышленности, пластификаторов для лаков и эмульгаторов, в экстракционных, в том числе и нетрадиционных, системах для выделения ионов различных металлов, в частности, щелочно-земельных (кальция, стронция, бария) при очистке от них редкоземельных элементов, для обеззоливания (удаление солей кальция, например при декальцинировании кож) [1]. Соли масляной кислоты предложено использовать в качестве эффективных кормовых добавок в животноводстве и птицеводстве. Масляная кислота считается одним из возобновляемых экологически чистых видов топлива завтрашнего дня благодаря высокому содержанию энергии, которое может решить экологические проблемы, включая выбросы парниковых газов, глобальное потепление и изменение климата [2, 3]. Поэтому потребности в промышленном производстве масляной кислоты возрастают с каждым годом.

В последние годы большое внимание уделяется биохимическому методу получения масляной кислоты в результате маслянокислого брожения из-за его большей экологичности и практически неограниченной сырьевой базы. В данном методе производства можно использовать различные виды лигноцеллюлозной биомассы [2, 3]. Получаемую этим методом масляную кислоту часто называют «биомасляной». Потребители предпочитают более высокую по стоимости биомасляную кислоту, особенно использующуюся в производстве пищевых добавок или фармацевтических продуктов [2]. 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, поскольку 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 ферментационных растворов предложено использовать различные методы, включая жидкостную экстракцию, экстрактивную ферментацию, электродиализ, первапорацию и высаливание [4, 5]. Высаливание при добавлении различных солей в такие растворы относится к наиболее простым в техническом исполнении и наименее затратным методам, позволяющим концентрировать биомасляную кислоту в образующуюся отдельную жидкую фазу при температурах, близких к нормальным. Задача состоит в подборе соли, которая была бы эффективным высаливателем биомасляной кислоты из ферментационных растворов.

В немногочисленных работах [4, 5] сделаны попытки подобрать соли-высаливатели биомасляной кислоты. В работе [4] исследуется возможность выделения масляной кислоты из модельных растворов, содержащих масляную и уксусную кислоты, под действием различных солей (NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaCl_2). Авторы пришли к мнению, что наиболее эффективен в качестве высаливателя NaH_2PO_4 в сочетании с экстракцией этанолом остаточных количеств масляной кислоты. В работе [5] изучали влияние ряда хлоридов (NaCl , KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2) на разбавленные смеси воды и масляной кислоты. Установлено, что значение коэффициента распределения масляной кислоты в исследованных системах уменьшается в ряду $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{KCl}$. Коэффициент распределения масляной кислоты в тройной системе хлорид кальция – вода – масляная кислота будет немного уменьшаться с повышением температуры в интервале $15\text{--}45^{\circ}\text{C}$. При 15°C он равен 21.41, а при 45°C – 16.89. Совместное действие высаливателя K_2HPO_4 и экстрагента (этанол, изопропанол, *n*-пропанол или трет-бутанол) на водные растворы семи монокарбоновых кислот исследовано в [6]. Установлено, что с повышением температуры и pH раствора степень извлечения масляной кислоты снижается.

К сожалению, в работах [4–6] не приводятся фазовые диаграммы изученных тройных систем соль – вода – масляная кислота при каких-либо температурах. На наш взгляд, подбор оптимальных солей и условий проведения процесса концентрирования масляной кислоты из ферментаци-

онных растворов наиболее эффективно проводить путем анализа фазовых диаграмм тройных систем, включающих соль, воду и масляную кислоту. В литературе найдены три работы [7–9], в которых приводятся фазовые диаграммы систем соль – вода – масляная кислота. Авторы [7] исследуют влияние хлорида натрия на двойную жидкостную систему вода – масляная кислота. Методом изотермического титрования на диаграмме системы хлорид натрия – вода – масляная кислота при 25°C определено положение монотектического треугольника и бинадальной кривой. На поле расслоения были построены четыре ноды, расходящиеся веером в сторону двойной системы вода – соль. Однако авторы не рассчитали коэффициент распределения масляной кислоты между жидкими фазами, чтобы оценить эффект ее высаливания из водного раствора.

В работе [8] приведены изотермы фазовых состояний тройной системы хлорид калия – вода – масляная кислота при 5.0 , 25.0 , 50.0 и 80.0°C и рассчитаны коэффициенты распределения масляной кислоты между равновесными жидкими фазами монотектического состояния при указанных температурах. С повышением температуры коэффициент распределения увеличивается и при 80.0°C он имеет максимальное значение, равное 36.3. В [9] на основе анализа фазовой диаграммы показана низкая эффективность нитрата цезия для высаливания масляной кислоты.

Таким образом, в литературе предложены некоторые соли, пригодные для высаливания масляной кислоты. Очевидно, что наиболее выгодным для высаливания будет использование самых дешёвых промышленных солей, к которым, несомненно, относится хлорид натрия. К сожалению, изучение влияния данной соли на фазовое поведение системы вода – масляная кислота было проведено только при 25.0°C [7], коэффициент распределения масляной кислоты не определён. Цель нашего исследования – оценить эффективность использования хлорида натрия для получения масляной кислоты путем изучения фазовых равновесия и критических явлений в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота, построения и анализа фазовых диаграмм указанной системы при различных температурах.

Материалы и методы

Воду и масляную кислоту подготовили к работе и идентифицировали как описано в [8]. Хлорид натрия квалификации «ч.д.а» (ГОСТ 4233-77, Михайловский завод химреактивов)



тонко растирали и сушили над оксидом фосфора (V) при 100°C до постоянной массы. Отсутствие влаги в соли контролировали термогравиметрическим анализом.

Фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы вода – масляная кислота и тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота изучали визуально-политермическим методом в стеклянных ампулах при давлении паров. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости в тройной системе, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [10]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью 0.1°C . Температуру измеряли калиброванными децимальными ртутными термометрами с погрешностью 0.1°C . Равновесие жидкость–жидкость в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесие жидких и твердой фаз достигалось через 3 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия являлась воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов при подходе к ним со стороны как более низких, так и более высоких температур.

Равновесную твердую фазу в смесях компонентов тройной системы идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу NaCl. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы изложена в [11]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была $\pm 0.5\text{--}1.0\%$.

Результаты и их обсуждение

В изучаемую тройную систему $\text{NaCl}\text{--}\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ входят три двойные системы.

Двойная система вода – масляная кислота является гомогенной во всем температурном интервале своего жидкого состояния и относится к системам эвтектического типа [12]. Координаты эвтектической точки: 32.5 мол.% воды, -12.5°C . Фазовая диаграмма системы вода – масляная кислота характеризуется очень пологой и протяженной по составу (примерно 70 мол.% воды) кривой кристаллизации льда. По другим дан-

ным [13], эта система имеет метастабильную область расслаивания с верхней критической температурой растворения (ВКТР) при -3°C , отвечающей смеси с содержанием 39 мас.% масляной кислоты. Над областью расслаивания кривая кристаллизации льда имеет большой почти горизонтальный участок при -2°C . Выше этой температуры в стабильной области (гомогенные растворы) система, по мнению авторов [13], находится в скрытнорасслаивающемся состоянии, т.е. является микрогетерогенной.

Поскольку данные по растворимости компонентов двойной системы вода – масляная кислота плохо согласуются [12, 13], нами исследованы фазовые равновесия в ряде смесей компонентов в интервале $-10\div 0^{\circ}\text{C}$ (табл. 1, рис. 1). В смесях компонентов при -9.5°C происходит невариантная эвтектическая фазовая реакция:



где ℓ – жидкая фаза, S_1 – твердая фаза, представляющая лед, S_2 – твердая фаза, представляющая кристаллы масляной кислоты. Содержание масляной кислоты в смеси эвтектического состава составляет 94.2 мас.%, что отличается от приведенного в [12]. Выше невариантной температуры осуществляются состояния: насыщенные растворы $\ell + \text{S}_1$ и $\ell + \text{S}_2$, гомогенно-жидкое

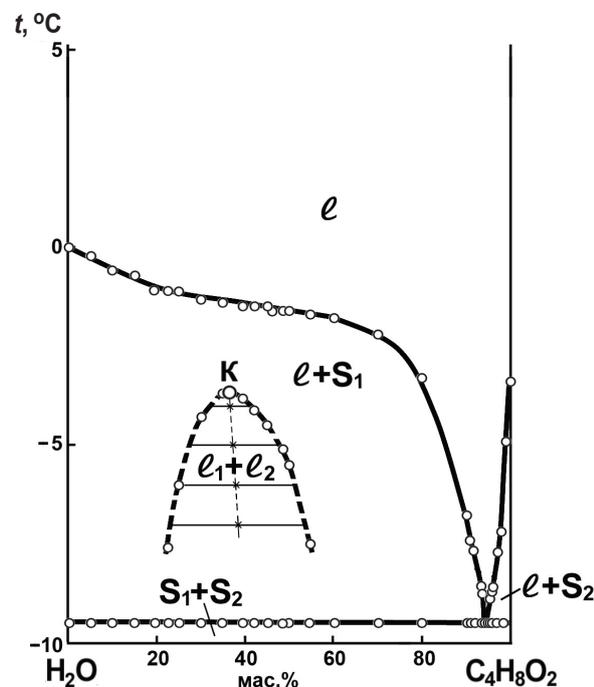


Рис. 1. Фазовая диаграмма двойной системы вода – масляная кислота в интервале $-10\div 0^{\circ}\text{C}$

Fig. 1. Phase diagram of the water – butylacetic acid binary system in the range $-10\div 0^{\circ}\text{C}$



состояние ℓ . На диаграмме на поле кристаллизации $\ell+S_1$ обнаружена метастабильная область расслоения, ограниченная бинадальной кривой (обозначена пунктирной линией) с ВКТР. На поле расслоения построили ноды, через середины

которых провели диаметр Алексева. По точке пересечения диаметра с бинадальной кривой графически определили температуру и состав смеси, отвечающей верхней критической температуре растворения: -3.7°C и $37.3\text{ мас.}\% \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

Таблица 1 / Table 1

Температуры фазовых переходов в зависимости от содержания масляной кислоты в смесях компонентов двойной системы вода–масляная кислота
Temperature of phase transitions depending on the concentration of butyric acid in mixtures of components of the water – butyric acid binary system

C ₄ H ₈ O ₂ , мас. % / wt. %	Температура фазового перехода, °C / Phase transition temperature, °C				
	$\ell_2+S_1 \rightleftharpoons \ell$	$\ell_1+S_2 \rightleftharpoons \ell$	$\ell_1+\ell_2 \rightleftharpoons \ell$	$S_1+S_2 \rightleftharpoons \ell+S_1$	$S_1+S_2 \rightleftharpoons \ell+S_2$
0.00	0.0				
5.09	-0.2			-9.5	
9.94	-0.6			-9.5	
14.96	-0.7			-9.5	
19.63	-1.1			-9.5	
22.52	-1.1		-7.6	-9.5	
25.03	-1.1		-6.0	-9.5	
30.04	-1.4		-4.3	-9.5	
34.85	-1.4		-3.8	-9.5	
37.3*	-1.4		-3.7*	-9.5	
39.50	-1.5		-3.8	-9.5	
42.14	-1.5		-4.1	-9.5	
44.93	-1.5		-4.5	-9.5	
48.57	-1.6		-5.1	-9.5	
49.83	-1.6		-5.5	-9.5	
54.61	-1.7		-7.5	-9.5	
59.99	-1.8			-9.5	
70.02	-2.2			-9.5	
79.89	-3.3			-9.5	
89.98	-6.8			-9.5	
90.97	-7.4			-9.5	
92.01	-7.5			-9.5	
93.49	-8.6			-9.5	
93.99	-8.6			-9.5	
95.04		-8.6			-9.5
95.51		-8.8			-9.5
96.00		-8.7			-9.5
97.00		-7.7			-9.5
98.00		-7.2			-9.5
99.00		-4.9			-9.5
100.00		-3.4			-9.5

Примечание. * – ВКТР и содержание масляной кислоты в критической метастабильной области расслоения двойной системы вода – масляная кислота (определены графически).

Note. * – UCSP and the butyric acid concentration in the critical solution of the metastable delamination region of the water – butyric acid binary system (graphically determined).



Диаграмма растворимости двойной системы хлорид натрия – вода изучена рядом авторов в широком интервале температур [14, 15]. Она характеризуется наличием двух трехфазных невариантных равновесий. При температуре 0.15°C в системе осуществляется трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются индивидуальная соль (NaCl) и кристаллогидрат ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При температуре -21.2°C в системе осуществляется второе трехфазное невариантное равновесие эвтектического типа, твердыми фазами которого являются лед и кристаллогидрат хлорида натрия [14]. Хлорид натрия хорошо растворим в воде и имеет небольшой положительный температурный коэффициент растворимости [14, 15].

Данных по растворимости хлорида натрия в масляной кислоте не обнаружено. Проведенное нами исследование показало, что эта соль практически нерастворима в масляной кислоте, поскольку показатель преломления её насыщенного раствора не отличался от значения показателя преломления чистого растворителя при температурах в интервале $20.0\div 60.0^{\circ}\text{C}$.

Составы смесей трех компонентов изменялись по семи сечениям концентрационного

треугольника изучаемой системы. Смеси компонентов сечений I–V характеризовались переменным содержанием хлорида натрия и постоянным соотношением масс масляной кислоты и воды: 10:90 (I), 25:75 (II), 40:60 (III), 55:45 (IV), 62:38 (V). Смеси компонентов сечения VI и VII характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс соли и воды – 12:88 (VI) и 28:72 (VII). В смесях компонентов осуществлялись следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, двухжидкофазное, монотектическое, а также равновесие жидкой фазы и кристаллов соли. Для всех сечений были построены политермы фазовых состояний системы. Политермы сечений I–V аналогичны. В качестве примера на рис. 2 представлена политерма сечений I. Две плавных кривые разделяют поля монотектики l_1+l_2+S , расслаивания l_1+l_2 и гомогенных растворов l . На политерме сечения VII две плавные кривые отделяют поля насыщенных растворов l_2+S , l_1+S и монотектики l_1+l_2+S (см. рис. 2). Следует обратить внимание, что с повышением температуры указанные кривые немного сближаются, т.е. поле монотектики сужается и растворимость двух жидких фаз возрастает.

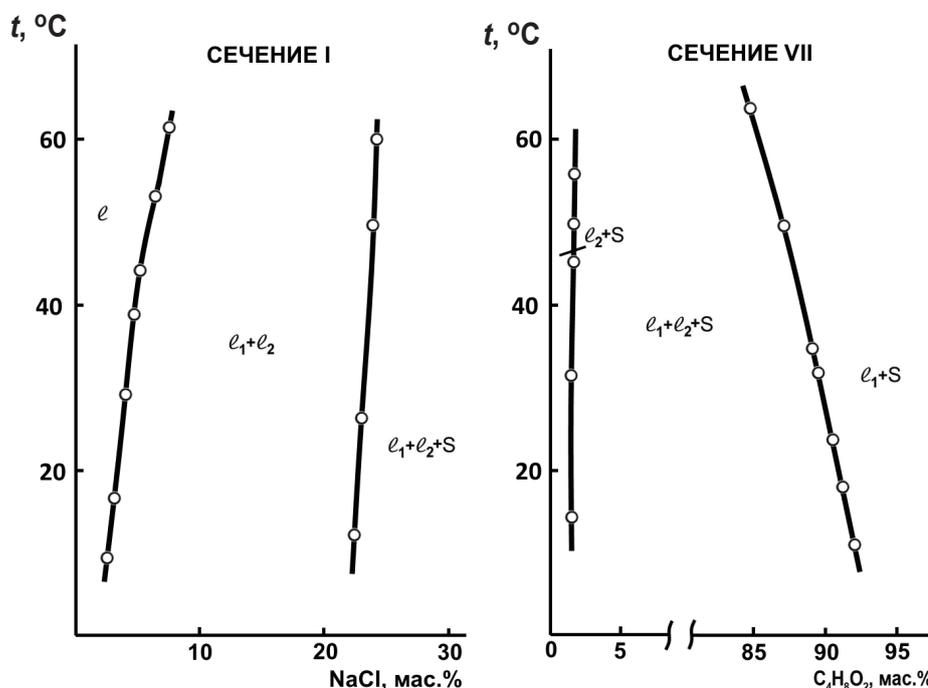


Рис. 2. Политермы фазовых состояний тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота по сечениям I и VII треугольника состава

Fig. 2. Polytherms of the phase states of the sodium chloride – water – butyric acid system on sections I and VII of the composition triangle



Найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры. С этой целью исследовали смеси компонентов четырех дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс кислоты и воды: 33.79:66.21, 33.98:66.02, 35.01:64.99, 36.89:63.11. На рис. 3 представлены зависимости содержания хлорида натрия и масляной кислоты в критических растворах от температуры. С повышением

температуры в критическом растворе содержание соли незначительно увеличивается, а кислоты – уменьшается.

Политермы фазовых состояний, критические кривые (см. рис. 1) и данные по растворимости хлорида натрия в воде [14] использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при одиннадцати температурах. Результаты определения растворимости компонентов системы приведены в табл. 2.

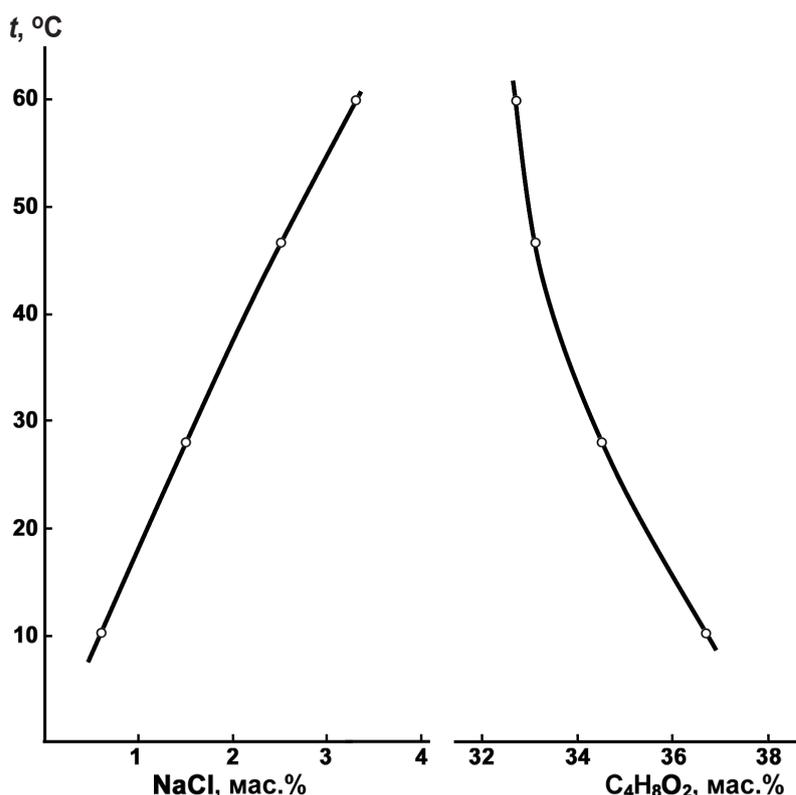


Рис. 3. Зависимости содержания NaCl и $C_4H_8O_2$ (мас.%) в критических растворах от температуры T (°C) в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота

Fig. 3. Dependences of the concentration of NaCl and $C_4H_8O_2$ (wt.%) in critical solutions on temperature T (°C) in the sodium chloride – water – butyric acid ternary system

На рис. 4 изображены изотермы фазовых состояний тройной системы при 5.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C. При всех температурах на треугольнике состава существует монотектический треугольник l_1+l_2+S с примыкающими к нему полями насыщенных растворов l_1+S и l_2+S и полем расслоения l_1+l_2 с критической точкой К, а также поле гомогенно-жидкого состояния l , примыкающее к стороне треугольника $H_2O-C_4H_8O_2$. Изменение температуры не приводит к качественным изменениям на изотермах фазовых состояний системы: размеры всех полей меняют-

ся незначительно. С понижением температуры поле расслоения с критической точкой К приближается к стороне треугольника состава, отвечающей двойной системе вода – масляная кислота. Очевидно, что эта двойная система ведет себя как система с низко расположенной в температурном отношении верхней критической точкой растворимости. Этот результат согласуется с нашим выводом о наличии в указанной двойной системе метастабильной области расслаивания с верхней критической температурой растворения (см. рис. 1). Для лучшей визуализации фазовая



Таблица 2 / Table 2

Растворимость компонентов тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота
Solubility of the components in the sodium chloride – water – butyric acid ternary system

<i>t</i> , °C	Состав насыщенного раствора, мас.% / Composition of saturated solution, wt. %					
	NaCl	H ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂	NaCl	H ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂
10.0	26.3	73.7	0.0	0.6*	62.9*	36.5*
	11.7	85.6	2.7	0.5	59.7	39.8
	2.6	87.7	9.7	0.5	44.8	54.7
	0.9	74.3	24.8	0.5	37.8	61.7
15.0	26.3	73.7	0.0	0.8*	63.3*	35.9*
	11.7	85.5	2.8	0.7	59.6	39.7
	2.9	87.4	9.7	0.6	44.7	54.7
	1.2	74.1	24.7	0.6	37.8	61.6
20.0	26.4	73.6	0.0	1.0*	63.9*	35.1*
	11.7	85.4	2.9	0.9	59.5	39.6
	3.3	87.0	9.7	0.7	44.7	54.6
	1.5	73.8	24.7	0.7	37.7	61.6
25.0	26.4	73.6	0.0	1.4*	63.9*	34.7*
	11.6	85.3	3.1	1.2	59.3	39.5
	3.7	86.7	9.6	0.8	44.6	54.6
	1.8	73.6	24.6	0.8	37.7	61.5
30.0	26.5	73.5	0.0	1.6*	64.2*	34.2*
	11.6	85.2	3.2	1.4	59.2	39.4
	4.0	86.4	9.6	0.9	44.6	54.5
	2.1	73.4	24.5	0.9	37.7	61.4
35.0	26.6	73.4	0.0	1.9*	64.2*	33.9*
	11.6	85.0	3.4	1.6	59.0	39.4
	4.4	86.0	9.6	1.0	44.5	54.5
	2.4	73.2	24.4	1.0	37.6	61.4
40.0	26.7	73.3	0.0	2.0*	64.4*	33.6*
	11.6	84.9	3.5	1.8	58.9	39.3
	4.8	85.7	9.5	1.2	44.5	54.3
	2.7	73.0	24.3	1.1	37.6	61.3
45.0	26.7	73.3	0.0	2.4*	64.4*	33.2*
	11.6	84.7	3.7	2.0	58.8	39.2
	5.3	85.2	9.5	1.3	44.4	54.3
	3.0	72.7	24.3	1.2	37.5	61.3
50.0	26.8	73.2	0.0	2.8*	64.4*	32.8*
	11.5	84.6	3.9	2.2	58.7	39.1
	5.8	84.8	9.4	1.5	44.3	54.2
	3.3	72.5	24.2	1.3	37.5	61.2
55.0	26.9	73.1	0.0	3.0*	64.3*	32.7*
	11.5	84.4	4.1	2.4	58.6	39.0
	6.5	84.1	9.4	1.6	44.3	54.1
	3.7	72.2	24.1	1.4	37.5	61.1
60.0	27.0	73.0	0.0	3.1*	64.2*	32.7*
	11.5	84.1	4.4	2.7	58.4	38.9
	7.4	83.3	9.3	1.8	44.2	54.0
	4.1	71.9	24.0	1.5	37.4	61.1

Примечание. * – критическая точка растворимости.

Note. * – Critical solubility point.

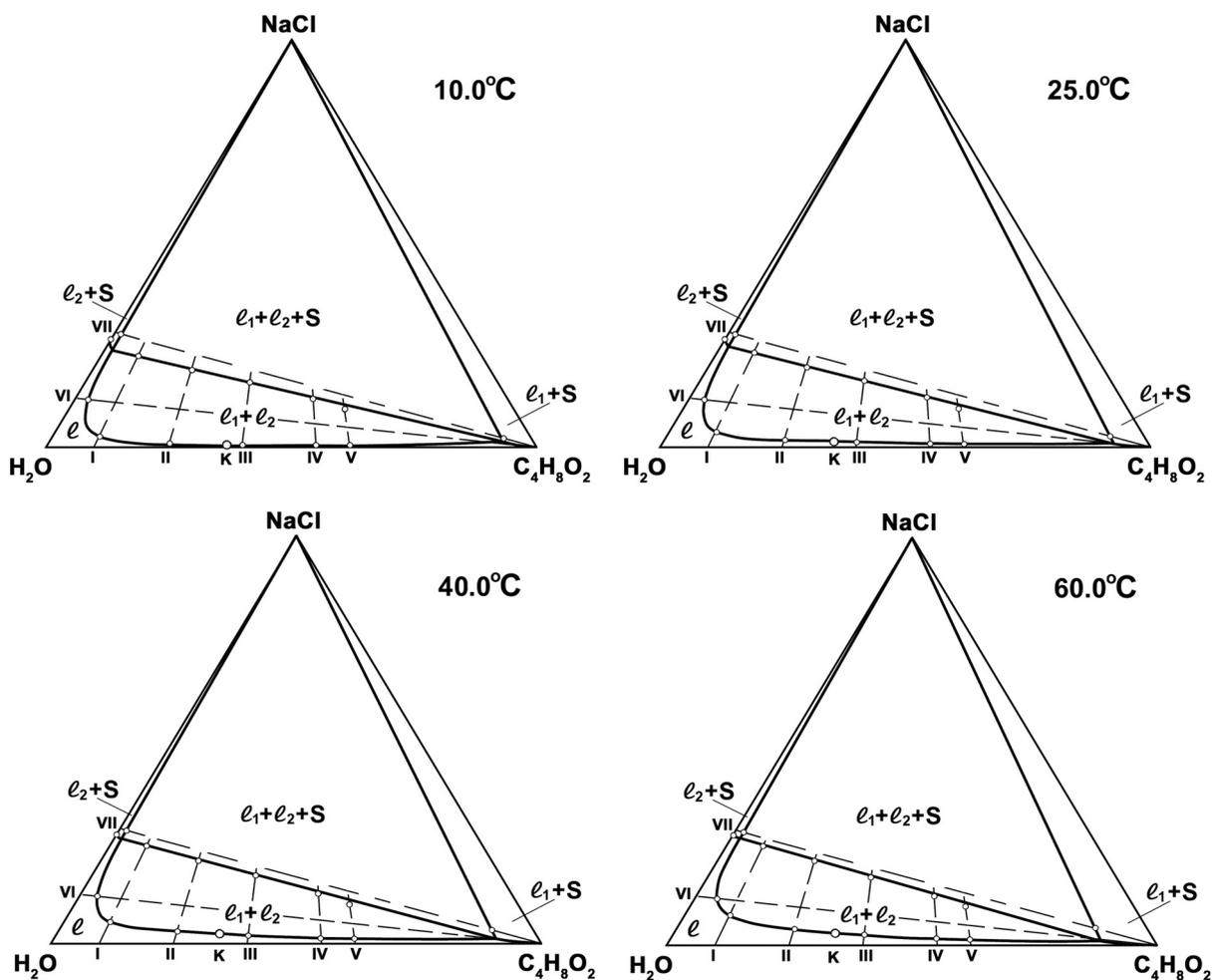


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота при 10.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C
 Fig. 4. Isotherms of the phase states (wt %) of the sodium chloride – water – butyric acid ternary system at 10.0, 25.0, 40.0 and 60.0°C

диаграмма изучаемой тройной системы также представлена в температурно-концентрационной призме (рис. 5).

Для количественной оценки эффекта высаливания масляной кислоты из ее водных растворов хлоридом натрия была найдена зависимость коэффициента распределения K_p масляной кислоты между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры. Коэффициенты распределения K_p масляной кислоты, рассчитанные как отношение концентраций кислоты в органической и водной фазах монотектического равновесия при различных температурах, приведены в табл. 3.

С повышением температуры коэффициент распределения масляной кислоты уменьшается (рис. 6). Этот факт можно объяснить конкурирующим влиянием двух эффектов. С одной стороны, повышение температуры способствует

увеличению взаимной растворимости двух жидких фаз, поскольку двойная система вода – масляная кислота находится в состоянии скрытого расслаивания и характеризуется тенденцией к образованию ВКТР. С другой стороны, повышение температуры обычно способствует усилению эффекта высаливания различными солями водно-органических систем, поскольку возрастает их растворимость в воде. В случае хлорида натрия его растворимость в воде практически не увеличивается с возрастанием температуры и поэтому его высаливающий эффект повышается незначительно. Он нивелируется первым эффектом, связанным с увеличением растворимости компонентов системы с повышением температуры. При 20.0°C коэффициент распределения равен 61.3 при содержании масляной кислоты в органической фазе около 92 мас.% (см. табл. 3). Указанные величины мало изменяются в интер-



Таблица 3 / Table 3

Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым NaCl (мас. %) и коэффициенты распределения K_p масляной кислоты в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота

Compositions of the liquid phases of the monotectic state, equilibrating with solid NaCl (wt. %), and the distribution coefficients K_p of butyric acid in the sodium chloride – water – butyric acid ternary system

$t, ^\circ\text{C}$	Водная Фаза / Water Phase			Водная Фаза / Water Phase			K_p
	NaCl	H ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂	NaCl	H ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂	
10.0	23.8	74.7	1.5	1.3	6.2	92.7	61.8
15.0	24.2	74.3	1.5	1.2	6.6	92.2	61.5
20.0	24.5	74.0	1.5	1.1	6.9	92.0	61.3
25.0	24.7	73.8	1.5	1.0	7.2	91.8	61.2
30.0	24.9	73.6	1.5	1.0	7.4	91.6	61.1
35.0	25.1	73.4	1.5	0.9	7.6	91.5	61.0
40.0	25.3	73.1	1.6	0.9	8.0	91.1	56.9
45.0	25.6	72.8	1.6	0.8	8.6	90.6	56.6
50.0	26.0	72.3	1.7	0.8	9.2	90.0	52.9
55.0	26.2	72.0	1.8	0.8	10.0	89.2	49.6
60.0	26.3	71.9	1.8	0.8	10.7	88.5	49.2

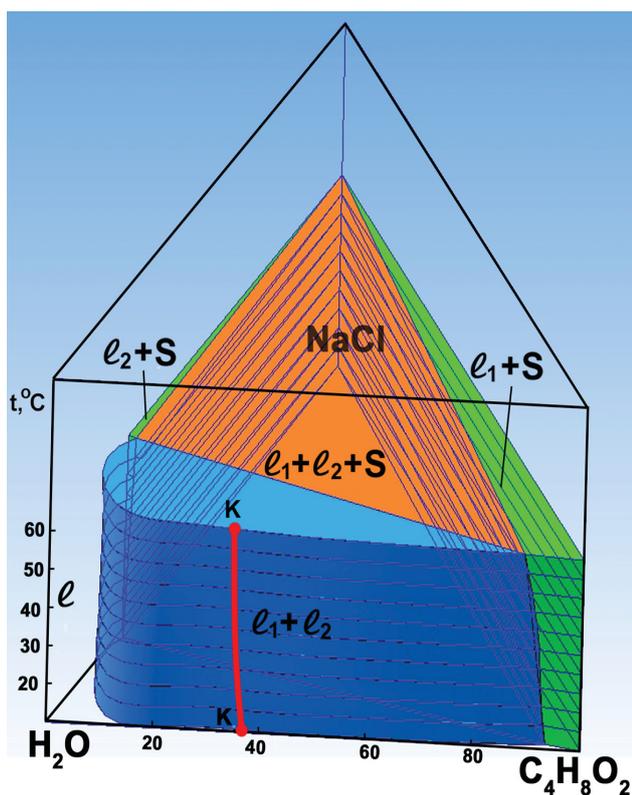


Рис. 5. Фазовая диаграмма тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота в температурно-концентрационной призме в интервале 10–60°C

Fig. 5. Phase diagram of the sodium chloride – water – butyric acid ternary system in a temperature-concentration prism in the range of 10–60°C

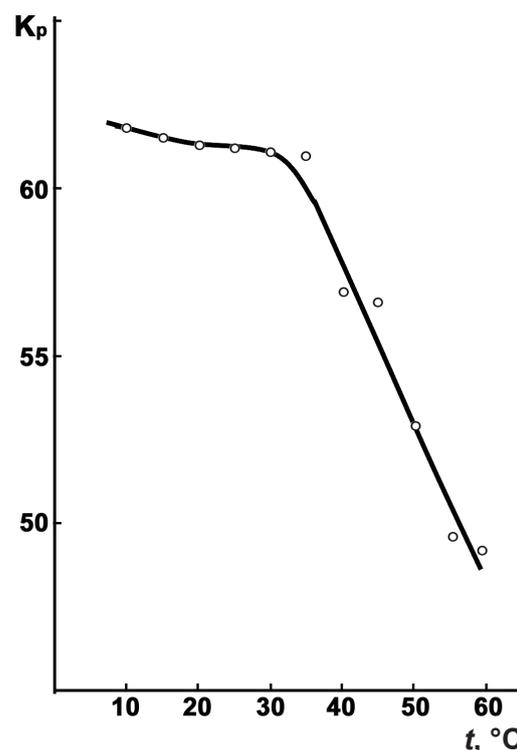


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения K_p масляной кислоты между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота Fig. 6. Temperature dependence of the distribution coefficient K_d of butyric acid between equilibrium liquid monotectic phases in the ternary system sodium chloride – water – butyric acid



вале 10.0–35.0° С. В ранее исследованных системах с хлоридом кальция [5] и хлоридом калия [8] коэффициент распределения в этом интервале температур имеет почти втрое меньшее значение. Таким образом, хлорид натрия является более эффективным высаливателем масляной кислоты из ее водных растворов по сравнению с хлоридами калия и кальция, обладает меньшей стоимостью и может быть рекомендован для практического использования.

Список литературы

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энцикл., 1988–1998.
2. Ajay Kumar Jha, Jianzheng Li, Yixing Yuan, Nawraj Baral, Binling Ai. A Review on Bio-butyric Acid Production and its Optimization // *Int. J. Agric. Biol.* 2014. Vol. 16, № 5. P. 1019–1024. DOI: 13-1259/2014/16-5-1019-1024
3. Dwidar M., Park J.-Y., Mitchell R. J., Sang B.-I. The Future of Butyric Acid in Industry // *The Scientific World J.* 2012. Vol. 2012. P. 1–10. DOI: 10.1100/2012/471417
4. Fu H., Wang X., Sun Y., Yan L., Shen, J., Wang J., Yang S.-T., Xiu Z. Effects of salting-out and salting-out extraction on the separation of butyric acid // *Separation and Purification Technol.* 2017. Vol. 180. P. 44–50. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.042>
5. Dan W., Hao C., Ling J., Jin C., Zhinan X., Peilin C. Efficient Separation of Butyric Acid by an Aqueous Two-phase System with Calcium Chloride // *Chin. J. Chem. Eng.* 2010. Vol. 18, № 4. P. 533–537. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60255-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60255-8)
6. Ling Yan, Ya-Qin Sun, Xu-Dong Wang, Hong-Xin Fu, Ying Mu, Zhi-Long Xiu. Partition behavior of monocarboxylic acids in salting-out extraction systems of monohydric alcohols and dipotassium phosphate // *Separation and Purification Technol.* 2018. Vol. 199. P. 351–358. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.006>
7. Крупаткин И. Л., Роженцова Е. П. О высаливании скрытнорасплаивающихся систем // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1971. Т. 14, № 8. С. 1196–1199.
8. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Высаливание масляной кислоты из водных растворов хлоридом калия // *Журн. прикл. химии.* 2009. Т. 82, № 5. С. 864–867. DOI: 10.1134/S1070427209050346
9. Черкасов Д. Г., Чепурина З. В., Ильин К. К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – масляная кислота в интервале температур 5–100° С // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89, № 8. С. 1258–1263. DOI: 10.1134/S0036024415080063
10. Трейбал Р. Жидкостная экстракция / пер. с англ. ; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
11. Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // *Журн. неорг. химии.* 2008. Т. 53, № 1. С. 146–152. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
12. Кузнецова И. К., Бергман А. Г. Термический анализ тройной системы мочевины – вода – масляная кислота // *Журн. общ. химии.* 1956. Т. 26, № 5. С. 1335–1340.
13. Крупаткин И. Л., Роженцова Е. П. О поведении двойных скрытнорасплаивающихся систем в тройных системах // *Журн. физ. химии.* 1970. Т. 44, № 4. С. 1036–1039.
14. Справочник по растворимости : Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961, 1962. Т. 1, кн. 1, 2. 1960 с.
15. Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде : справочник. Л. : Химия, 1972. 248 с.

Образец для цитирования:

Черкасов Д. Г., Хрыкина А. В., Уметчиков В. А., Смотров М. П. 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. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-146-156>

Phase Equilibria and Salting Out of Butyric Acid in the Sodium Chloride – Water – Butyric Acid Ternary System

D. G. Cherkasov, A. V. Hrykina,
V. A. Umetchikov, M. P. Smotrov

Dmitry G. Cherkasov, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, dgcherkasov@mail.ru

Anna V. Hrykina, <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, khryckina2015@yandex.ru

Valeriy A. Umetchikov, <https://orcid.org/0000-0001-6558-7381>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, valera_023.98@mail.ru

Maksim P. Smotrov, <https://orcid.org/0000-0003-0692-9139>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, max-chaos@yandex.ru

Phase equilibria in the water–butyric acid binary system in the range of $-10 \div 0^\circ \text{C}$ and in the sodium chloride–water–butyric acid ternary system in the range of $10.0 \div 60.0^\circ \text{C}$ were studied using the visual polythermal method. The phase diagram of the water–butyric acid binary system at -9.5°C is characterized by eutectic equilibrium, the solid phases of which being ice and butyric acid crystals. The metastable delamination range was found on the ice crystallization field, bounded by a binodal curve with an upper critical solution temperature of -3.7°C . Sodium chloride was found to delaminate mixtures of water and butyric acid in a wide concentration range. The compositions of the solutions corresponding to the critical solubility points at several temperatures were determined. The isothermal phase diagrams of the ternary system at 10.0, 25.0,



40.0, and 60.0° C were plotted, and the distribution coefficients of butyric acid between the liquid phases of monotectic state were calculated. The salting-out effect of butyric acid from its aqueous solutions by sodium chloride was shown to decrease with increasing temperature. The concentration of butyric acid in the organic phase of monotectics at 20.0° C is 92 wt.% with a distribution coefficient of 61.3. Sodium chloride was established to be an effective salting-out agent of butyric acid from its aqueous solutions in the range of 10.0–30.0° C and can be recommended for practical use.

Keywords: butyric acid, sodium chloride, separation, solubility, salting out effect, phase equilibria, phase diagram, system water – butyric acid, equilibrium liquid – liquid, equilibrium liquid – liquid – solid, ternary system.

Received: 28.01.2020 / Accepted: 10.02.2020 / Published: 01.06.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

References

1. Knunyants I. L., ed. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t.* [Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Sov. Entsiklopediya Publ., 1988–1998, vols. 1–5 (in Russian).
2. Ajay Kumar Jha, Jianzheng Li, Yixing Yuan, Nawraj Baral, Binling Ai. A Review on Bio-butyric Acid Production and its Optimization. *Int. J. Agric. Biol.*, 2014, vol. 16, no. 5, pp. 1019–1024. DOI: 13-1259/2014/16-5-1019-1024
3. Dwidar M., Park J.-Y., Mitchell R. J., and Sang, B.-I. The Future of Butyric Acid in Industry. *The Scientific World J.*, 2012, vol. 2012, pp. 1–10. DOI: 10.1100/2012/471417
4. Fu H., Wang X., Sun Y., Yan L., Shen, J., Wang J., Yang S.-T., Xiu Z. Effects of salting-out and salting-out extraction on the separation of butyric acid. *Separation and Purification Technol.*, 2017, vol. 180, pp. 44–50. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.042>
5. Dan W., Hao C., Ling J., Jin C., Zhinan X., Peilin C. Efficient Separation of Butyric Acid by an Aqueous Two-phase System with Calcium Chloride. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2010, vol. 18, no. 4, pp. 533–537. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60255-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60255-8)
6. Ling Yan, Ya-Qin Sun, Xu-Dong Wang, Hong-Xin Fu, Ying Mu, Zhi-Long Xiu. Partition behavior of monocarboxylic acids in salting-out extraction systems of monohydric alcohols and dipotassium phosphate. *Separation and Purification Technol.*, 2018, vol. 199, pp. 351–358. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.006>
7. Krupatkin I. L., Rozhentsova E. P. About salting out secretly stratified systems. *University News. Chemistry and Chem. Technology*, 1971, vol. 14, no. 8, pp. 1196–1199 (in Russian).
8. Cherkasov D. G., Il'in K. K. Salting out of butyric acid from aqueous solutions with potassium chloride. *Russ. J. of Applied Chem.*, 2009, vol. 82, no. 5, pp. 920–924 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427209050346>
9. Cherkasov D.G., Chepurina Z.V., Il'in K.K. Phase equilibria and critical phenomena in the cesium nitrate-water-butyric acid ternary system at 5–100° C. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, vol. 89, no. 8, pp. 1396–1401 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024415080063>
10. Treibal R. *Zhidkostnaya ekstraktsiya* [Liquid Extraction]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 724 p. (in Russian).
11. Cherkasov D. G., Kurskii V. F., Il'in K. K. Topological transformation of the phase diagram for the ternary system cesium nitrate-water-acetonitrile. *Russ. J. of Inorg. Chem.* 2008, vol. 53, no. 1, pp. 139–145 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
12. Kuznetsova I. K., Bergman A. G. Thermal analysis of the urea-water-butyric acid ternary system. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1956, vol. 26, no. 5, pp. 1335–1340 (in Russian).
13. Krupatkin I. L., Rozhentsova E. P. On the behavior of double covertly stratified systems in ternary systems. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1970, vol. 44, no. 4, pp. 1036–1039 (in Russian).
14. Kafarov V. V., ed. *Spravochnik po rastvorimosti. Binarnye sistemy* [Manual in Solubility: Binary Systems]. Moscow, Leningrad, Akad. Nauk SSSR, 1963, vol. 1, books 1, 2. 1960 p. (in Russian).
15. Kirgintsev A. N., Trushnikova L. N., Lavrent'eva V. G. *Rastvorimost' neorganicheskikh veschestv v vode* [Solubility of Inorganic Substances in Water]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 248 p. (in Russian).

Cite this article as:

Cherkasov D. G., Hrykina A. V., Umetchikov V. A., Smotrov M. P. Phase Equilibria and Salting Out of Butyric Acid in the Sodium Chloride – Water – Butyric Acid Ternary System. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 146–156 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-146-156>