

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Зиновьева Инна Владимировна

**ЭКСТРАКЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И
АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ДВУХФАЗНОЙ
ВОДНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ 1500 И СУЛЬФАТА НАТРИЯ**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной
степени кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории теоретических основ химической технологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Научные руководители: доктор технических наук
Вошкин Андрей Алексеевич
кандидат химических наук
Заходяева Юлия Алексеевна

**Официальные
оппоненты:** **Белова Вера Васильевна**, ведущий научный сотрудник
лаборатории аналитической химии и методов
разделения Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук, доктор химических наук
Кизим Николай Федорович, заведующий кафедрой
«Фундаментальная химия» Новомосковского института
(филиала) федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
"Российского химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева", доктор химических наук,
профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр Российской академии наук»

Защита состоится 3 марта 2022 года в 13 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета 02.6.013.95 при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
(ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: Москва,
Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан « 28 » января 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



О.И. Покровский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Одним из направлений развития экологически безопасных химико-технологических процессов является производство органических кислот биохимическим методом. В последние десятилетия активно разрабатываются способы получения алифатических и ароматических кислот анаэробной ферментацией^{1,2}. Ключевым вопросом здесь является выбор эффективного процесса выделения и очистки органических кислот из полученных растворов ферментации³. Одним из наиболее эффективных и доступных методов извлечения органических веществ является жидкостная экстракция, обеспечивающая эффективное выделение целевого компонента, простоту аппаратного оформления и полную автоматизацию. Несмотря на преимущества перед такими методами разделения как адсорбция, электродиализ, ректификация, мембранные методы и др., все же основным недостатком жидкостной экстракции в классических системах является применение пожароопасных и токсичных растворителей.

В настоящее время одним из наиболее актуальных направлений развития современной химической технологии является внедрение принципов «зеленой» химии, заключающихся в разработке химико-технологических процессов, обеспечивающих экологическую безопасность, ресурсо- и энергосбережение. В основе этого направления лежит замена органических растворителей на экологически безопасные, в частности водорастворимые полимеры. Двухфазные водные системы являются отличной альтернативой экстракционным системам на основе органических растворителей^{4,5}. Они обладают целым рядом преимуществ: легкость применения и утилизации, доступность и высокая емкость полимера, отсутствие токсичности по отношению к микроорганизмам. Весьма перспективным представляется применение таких экстракционных систем для решения задач, связанных с выделением органических кислот из природных и техногенных продуктов. Преимущество использования двухфазных водных систем для экстракции карбоновых кислот заключается не только в достижении высокой степени извлечения, но и сохранении микроорганизмов, участвующих в процессе ферментации. Также актуальным вопросом на сегодня является очистка сточных вод химических и фармацевтических

¹ Volatile fatty acids production by mesophilic fermentation of mechanically-sorted urban organic wastes in a plug-flow reactor / C. Sans., J. Mata-Alvarez, F. Cecchi et al. // *Bioresour. Technol.* – 1995. – Vol.51. – P. 89–96.

² Acidogenic fermentation of food waste for volatile fatty acid production with co-generation of biohydrogen / S. Dahiya., O. Sarkar, Y.V. Swamy, S. Venkata Mohan // *Bioresour. Technol.* – 2015. – Vol.182. – P. 103–113.

³ Camilo, S. Recovery of carboxylic acids produced by fermentation / S. Camilo, A. López-Garzón, J.J. Straathof // *Biotechnology Advances.* – 2014. – Vol.32. – P. 873–904.

⁴ Partitioning in aqueous two-phase systems: recent results / H. Walter, G. Johansson, D.E. Brooks // *Analytical Biochemistry.* – 1991. – Vol.197. – №1. – P. 1–18.

⁵ Aqueous two-phase affinity partitioning systems: Current applications and trends / F. Ruiz-Ruiz, J. Benavides, O. Aguilar, M. Rito-Palomares // *J. Chromatography A.* – 2012. – Vol.1244. – P.1–13.

предприятий, содержащих значительные количества ароматических, гидроксикарбоновых кислот и др.

Цель работы

Разработка научных основ экологически безопасных экстракционных процессов извлечения алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия.

Объекты исследования

Карбоновые кислоты служат исходным сырьем для производства широкого круга продуктов в химической, фармацевтической и пищевой промышленности, поэтому для исследования был выбран ряд алифатических (муравьиная, уксусная, пропионовая, молочная, масляная, валериановая и капроновая) и ароматических (бензойная, салициловая и сульфосалициловая) кислот.

Задачи

1. Экспериментальное и теоретическое исследование межфазного распределения алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия;
2. Установление влияния параметров процесса (исходной концентрации кислоты, значений рН среды, температуры, содержания полимера и соли, молекулярной массы полимера и др.) на количественные характеристики экстракционного извлечения органических кислот;
3. Разработка физико-химических основ процесса экстракции органических кислот в системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия;
4. Определение возможности практического применения предложенных экстракционных систем для извлечения карбоновых кислот.

Научная новизна работы

Впервые проведены систематические исследования экстракции монокарбоновых и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия. Получены зависимости количественных характеристик экстракции исследуемых кислот от параметров проведения процесса. Разработаны физико-химические основы процесса экстракции карбоновых кислот в системе с полиэтиленгликолем 1500 и сульфатом натрия.

Практическая значимость работы

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты по межфазному распределению органических кислот в экстракционной системе с полиэтиленгликолем 1500 и сульфатом натрия могут быть использованы для разработки новых экологически безопасных экстракционных методов извлечения, разделения и очистки карбоновых кислот из разбавленных водных растворов. Показана возможность практического применения предложенных экстракционных систем для решения

актуальной задачи выделения молочной кислоты из раствора ферментации. Показана возможность интенсификации процесса экстракции сульфосалициловой кислоты в двухфазной водной системе с использованием ультразвука.

Диссертационная работа **соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий**, а именно включает в себя:

- Фундаментальные исследования явлений переноса энергии, массы и импульса в химико-технологических процессах и аппаратах;
- Методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы;
- Методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов, газовых выбросов и сточных вод, в том числе разработка химико-технологических процессов переработки отходов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследования экстракции органических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия;
2. Зависимости эффективности экстракции алифатических и ароматических кислот от ключевых факторов, влияющих на их межфазное распределение;
3. Физико-химические основы экстракции карбоновых кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия.

Личный вклад соискателя заключался в постановке и проведении экспериментов, анализе, систематизации полученных результатов, а также в подготовке научных статей, опубликованных в соавторстве, и докладов на конференциях. Совместно с научными руководителями осуществлено обобщение результатов и сформулированы выводы по работе.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов физико-химического анализа, высокой воспроизводимостью и статистической оценкой погрешности экспериментальных данных. Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах и материалах конференций в области химической технологии.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на международных и российских конференциях: XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Международной научно-технической конференции, посвящённой 105-летию со дня рождения А.Н. Плановского «Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях

промышленности» (Москва, 2016); VI-VIII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии в ИОНХ РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при поддержке грантов РФФИ (№ 16-03-00521 и 18-29-06070).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, 5 из которых в журналах, индексируемых в международных базах данных (Web of Science и Scopus), и 7 тезисах докладов отечественных и международных научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемой литературы (199 источников). Объем диссертации составляет 119 страниц и содержит 26 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования. Изложены научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены методы получения, выделения и очистки органических кислот. Проведен анализ и обобщение литературных данных по экстракционному извлечению алифатических и ароматических кислот с использованием нейтральных кислород- и фосфорсодержащих органических соединений, аминов и солей четвертичных аммониевых оснований, обсуждаются известные к настоящему времени сведения о применении двухфазных водных систем для выделения органических кислот из водных растворов. В заключении к литературному обзору приводится обоснование цели и задач диссертационной работы.

Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе приведены использованные в работе реактивы, оборудование и методы анализа, описана методика проведения экстракционного эксперимента. Из литературных источников⁶ известно о ряде неорганических солей, способных образовывать с полиэтиленгликолем 1500 (ПЭГ 1500) две несмешивающиеся водные фазы. Выбор сульфата натрия в качестве фазообразующей соли обусловлен его хорошей растворимостью в воде, что позволяет работать в широком диапазоне

⁶ Reschke T. Modeling aqueous two-phase systems: I. Polyethylene glycol and inorganic salts as ATPS former / T. Reschke, C. Brandenbusch, G. Sadowski // Fluid Phase Equilib. – 2014. – Vol. 368. – P. 91-103.

концентраций; необходимостью небольшого количества реагентов для приготовления двухфазной системы; стабильностью системы при ее использовании. На основании данных фазовой диаграммы⁷ для экстракции органических кислот была выбрана система состава ПЭГ 1500 (15 мас. %) – Na₂SO₄ (9 мас. %) – H₂O с соотношением полимерной и солевой фаз ~1.

Глава 3. Обсуждение результатов

В главе приведены основные результаты работы. Проведен цикл экспериментальных и теоретических исследований межфазного распределения ряда монокарбоновых и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия. Исследовано влияние параметров процесса, таких как температура, значение рН среды, содержание полимера и соли, молекулярная масса полимера и др. на количественные характеристики экстракции исследуемых кислот. Проведена оценка возможности практического применения предложенной экстракционной системы на основе ПЭГ 1500 и сульфата натрия для извлечения молочной кислоты из раствора ферментации. Исследовано влияние ультразвука на кинетику экстракции сульфосалициловой кислоты в системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄ – H₂O.

В разделе 3.1 представлены результаты исследования межфазного распределения ряда алифатических и ароматических кислот в системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия (таблица 1).

⁷ Liquid–liquid equilibrium data and thermodynamic modeling for aqueous two-phase system PEG 1500 + sodium sulfate + water at different temperatures / R. Barreto, C. L. de Sousa Castro, S. Cardozo de Souza Júnior, et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2019. – Vol. 64. – P. 810-816.

Таблица 1. Количественные характеристики экстракции исследуемых кислот в системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄– H₂O: [HA]_{исх.} = 0,01 моль/л

| Наименование кислоты | D | E, % |
|----------------------|-------------|--------------|
| муравьиная | 1,03 ± 0,06 | 48,85 ± 1,47 |
| уксусная | 1,21 ± 0,07 | 53,00 ± 1,25 |
| молочная | 1,26 ± 0,13 | 54,00 ± 2,68 |
| пропионовая | 2,11 ± 0,14 | 65,62 ± 1,59 |
| масляная | 2,35 ± 0,21 | 68,42 ± 2,77 |
| валериановая | 2,88 ± 0,14 | 70,62 ± 1,31 |
| капроновая | 3,15 ± 0,54 | 74,01 ± 3,42 |
| бензойная | 8,80 ± 1,10 | 89,90 ± 1,25 |
| салициловая | 12,9 ± 1,96 | 92,33 ± 0,33 |
| сульфосалициловая | 8,70 ± 0,77 | 88,00 ± 0,73 |

На основании полученных данных (таблица 1) составлены ряды экстрагируемости исследуемых кислот. В случае монокарбоновых кислот эффективность экстракции увеличивается в следующем порядке: муравьиная < уксусная < молочная < пропионовая < масляная < валериановая < капроновая, что коррелирует с литературными данными по экстракции кислот нейтральными экстрагентами. Данная последовательность экстракции кислот также коррелирует с повышением гидрофобности молекул кислоты при увеличении длины углеводородной цепи кислот. Для ароматических кислот ряд имеет вид: сульфосалициловая ≈ бензойная < салициловая, который коррелирует с константами кислотной диссоциации органических кислот. Кроме того, экстракция сульфосалициловой кислоты, имеющая карбоксильную и сульфогруппы, в полимерную фазу может быть затруднена в связи со стерическими препятствиями. Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что в экстракционной системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄ – H₂O наблюдается эффективная экстракция карбоновых кислот.

Проведён сравнительный анализ характеристик экстракции исследуемых кислот, полученных в системе полиэтиленгликоль 1500 – сульфат натрия – вода с литературными данными по их извлечению в классических экстракционных системах. Для сравнения были использованы данные по экстракции нейтральными кислород-, азот- и фосфорсодержащими органическими соединениями, аминами и солями четвертичных аммониевых оснований (таблицы 2 и 3). Показано, что по эффективности экстракции кислот предложенная экстракционная система в большинстве случаев не уступает классическим экстрагентам.

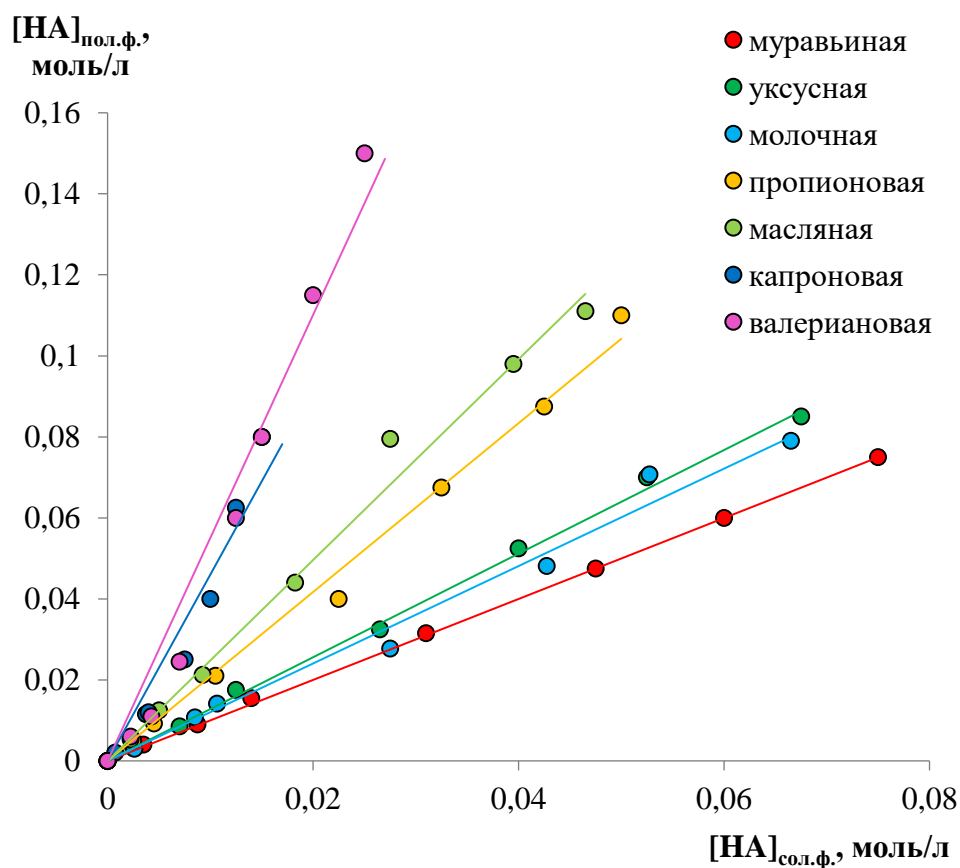
Таблица 2. Сравнение экстрагируемости алифатических кислот в разных экстракционных системах (приведены значения коэффициентов распределения). C_x – количество атомов углерода в молекуле кислоты

| Экстракционная система | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | C_5 | C_6 |
|------------------------------|-----------|-------|---------|-------|-------|-------|
| бензол-вода | 0,002 | 0,01 | 0,04 | 0,2 | 0,8 | 4 |
| гексан-вода | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,18 | - | 6,39 |
| октан-вода | 0,04 | 0,003 | 0,08 | 0,24 | - | - |
| этиловый эфир-вода | 0,35-0,42 | 0,48 | 1,5-1,7 | 4,8 | 5,0 | 5,5 |
| высшие спирты-вода | 0,2 | 0,48 | 1,8 | - | 16,59 | 71 |
| ТБФ/додекан-вода | - | 0,36 | 1,11 | 4,96 | - | - |
| триоктиламин/додекан-вода | - | 0,02 | 0,44 | 2,38 | - | - |
| Aliquat 336/толуол-вода | 0,35 | 0,27 | 1,19 | 4,34 | - | 13,6 |
| Alamine 336/1-октанол-вода | 1,08 | 1,09 | 1,66 | - | 47,57 | - |
| ПЭГ 1500 – $Na_2SO_4 - H_2O$ | 1,03 | 1,21 | 2,11 | 2,35 | 2,88 | 3,15 |

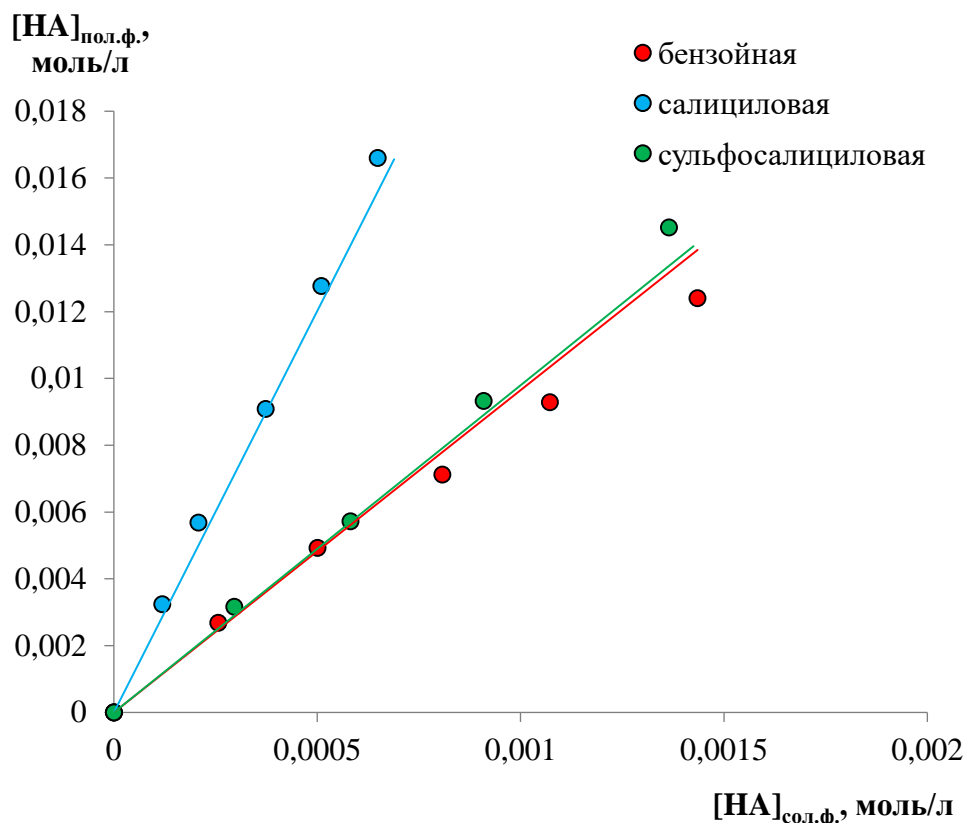
Таблица 3. Сравнение экстрагируемости ароматических кислот в разных экстракционных системах (приведены значения коэффициентов распределения)

| Экстракционная система | Бензойная кислота | Салициловая кислота | Сульфосалициловая кислота |
|------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------------|
| бензол-вода | 2,4-4,5 | 2,9-4,3 | 0,34 |
| толуол-вода | 1,5 | 1,7-4,5 | 0,26 |
| ксилол-вода | 0,4-2,0 | 1,77 | 0,23 |
| гексан-вода | 0,55 | 0,10 | 0 |
| диэтиловый эфир-вода | 35,4 | 43,8 | 0 |
| этилацетат-вода | 32,5 | 45 | 0 |
| 1-гексанол-вода | 29,2 | 24 | 0 |
| ПЭГ 1500-сульфат натрия-вода | 8,8 | 12,9 | 8,7 |

Для установления физико-химических закономерностей экстракции в **разделе 3.2** изучено влияние исходной концентрации карбоновой кислоты на эффективность ее извлечения в предложенной системе. На рисунке 1 приведены экспериментальные изотермы экстракции алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄ – H₂O. Как видно, почти во всех случаях наблюдается прямолинейный характер зависимости, как и в случае экстракции кислот нейтральными экстрагентами. В этом случае коэффициенты распределения кислот не зависят от исходной концентрации извлекаемой кислоты. Изотермы экстракции валериановой и капроновой кислот имеют экспоненциальный характер ввиду образования в полимерной фазе их ассоциатов (степень ассоциации >1). При этом коэффициент распределения возрастает с увеличением исходной концентрации кислоты.



(a)



(б)

Рисунок 1. Экспериментальные (○) и расчетные (—) изотермы экстракции алифатических (а) и ароматических (б) кислот в системе ПЭГ 1500 (15 мас. %) – Na₂SO₄ (9 мас. %) – H₂O.

Предложен механизм экстракции карбоновых кислот в системе с полиэтиленгликолем 1500 и сульфатом натрия. Экстракция осуществляется за счёт образования водородных связей между молекулой кислоты НА, обладающей протонодонорными свойствами и атомами кислорода молекулы полимера, имеющими частично отрицательный заряд.

Экстракцию органической кислоты, присутствующей в водном растворе преимущественно в виде недиссоциированной формы, можно представить в общем виде следующим уравнением:



с концентрационной константой равновесия:

$$K_{HA} = \frac{[HA]_{пол.ф.}}{[HA]_{сол.ф.} [ПЭГ]_{пол.ф.}}, \quad (2)$$

где [НА]_{пол.ф.} – равновесная концентрация экстрагируемой кислоты в полимерной фазе,

$[HA]_{\text{сол.ф.}}$ – равновесная концентрация органической кислоты в солевой фазе, $[ПЭГ]_{\text{пол.ф.}}$ – равновесная концентрация полимера в полимерной фазе.

Изотерма экстракции органической кислоты при постоянной равновесной концентрации полимера прямолинейна и имеет вид:

$$[HA]_{\text{пол.ф.}} = K_{HA} \cdot [ПЭГ]_{\text{пол.ф.}} \cdot [HA]_{\text{сол.ф.}} \quad (3)$$

Одной из задач термодинамического описания экстракции является количественный расчет констант экстракции веществ. На основании данных изотерм экстракции (рисунок 1) были рассчитаны концентрационные константы экстракции исследуемых карбоновых кислот в системе на основе ПЭГ 1500 и сульфата натрия при условии образования прочной Н-связи согласно уравнению (1). Значения рассчитанных констант экстракции карбоновых кислот представлены в таблице 4.

Таблица 4. Значения констант экстракции алифатических и ароматических кислот в системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄ – H₂O

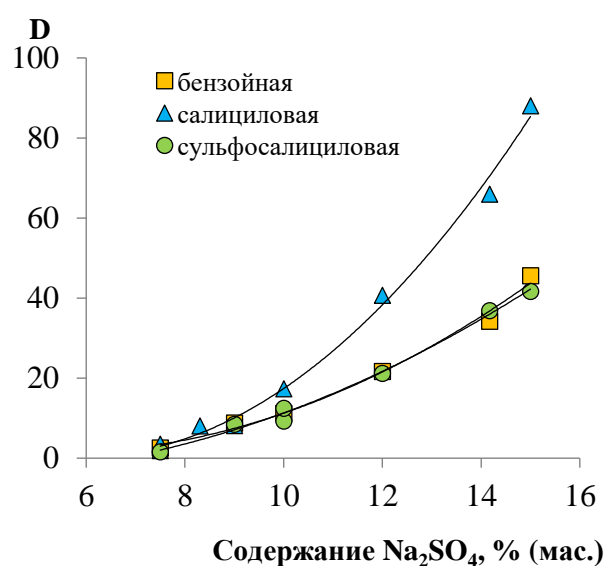
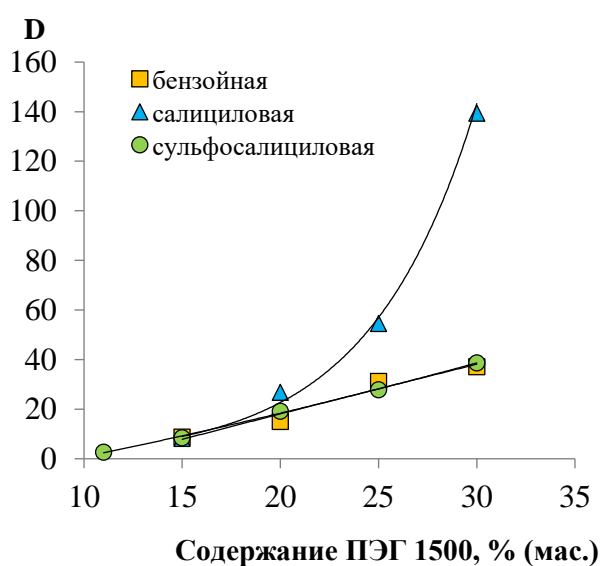
| Кислота | lgK _{HA} |
|-------------------|-------------------|
| муравьиная | 0,71 ± 0,08 |
| уксусная | 0,82 ± 0,06 |
| молочная | 0,79 ± 0,01 |
| пропионовая | 1,03 ± 0,12 |
| масляная | 1,10 ± 0,05 |
| капроновая | 1,38 ± 0,05 |
| валериановая | 1,46 ± 0,14 |
| бензойная | 1,73 ± 0,27 |
| салициловая | 1,80 ± 0,21 |
| сульфосалициловая | 1,73 ± 0,25 |

С использованием данных таблицы 4 была построена расчетная изотерма на примере экстракции уксусной кислоты в системе в системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄ – H₂O (см. рисунок 1). Из рисунка 1 видно, что предложенный механизм экстракции карбоновых кислот достаточно хорошо описывает экстракцию уксусной кислоты в двухфазной водной системе на основе ПЭГ 1500 и сульфата натрия в области низких исходных концентраций кислоты. Для подтверждения составов экстрагируемых соединений были изучены ИК-спектры полимерной фазы после экстракции алифатических и ароматических кислот. В ИК-спектре полимерной фазы после экстракции уксусной кислоты данная полоса сдвигается в сторону более высокого

волнового числа – 1722 см^{-1} , что подтверждает участие атома кислорода в образовании водородной связи. При этом отсутствуют максимумы поглощения, которые могли бы свидетельствовать о наличии карбоксилат-аниона. Поглощение в области $2500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, соответствующее валентным колебаниям связанных групп ОН карбоксила, указывает на наличие водородной связи между молекулами кислоты. При этом в спектре полимерной фазы после экстракции данное поглощение отсутствует ввиду образования водородной связи посредством взаимодействия ОН группы карбоксила. Аналогичные изменения наблюдались также и в ИК-спектрах полимерной фазы после экстракции ароматических кислот.

Для определения параметров процесса экстракции и состава экстракционной системы, которые будут обеспечивать максимальную степень извлечения кислот из водных растворов, был проведен цикл экспериментальных исследований влияния концентрации ПЭГ 1500 и сульфата натрия, молекулярной массы полимера, температуры и значений рН среды на эффективность экстракции исследуемых карбоновых кислот. Варьирование концентрации полимера и соли в двухфазной водной системе влияет на экстракцию органических кислот ввиду изменения состава и соотношения объемов фаз.

В разделе 3.3 изучено влияние состава экстракционной системы на межфазное распределение исследуемых кислот. Были проведены исследования с постоянным содержанием ПЭГ 1500 (15 мас. %), при варьировании содержания неорганической соли в системе, и наоборот, при варьировании содержания ПЭГ 1500 при постоянном содержании соли (9 мас. %). На рисунках 2 и 3 приведены зависимости коэффициента распределения и степени извлечения карбоновых кислот от содержания полимера и соли в системе.



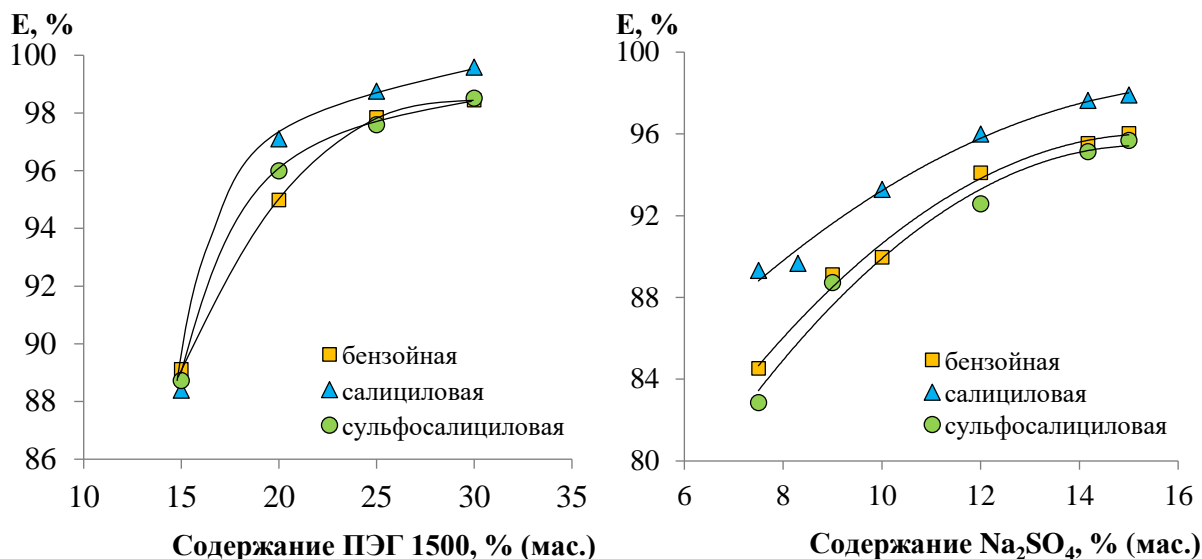


Рисунок 2. Зависимости коэффициента распределения и степени извлечения ароматических кислот от содержания компонентов системы ПЭГ 1500 – Na_2SO_4 – H_2O : $[\text{HA}]_{\text{исх.}} = 0,01$ моль/л.

Из рисунка 2 видно, что коэффициенты распределения ароматических кислот заметно возрастают с увеличением содержания как полимера, так и соли, что позволяет концентрировать их в полимерной фазе.

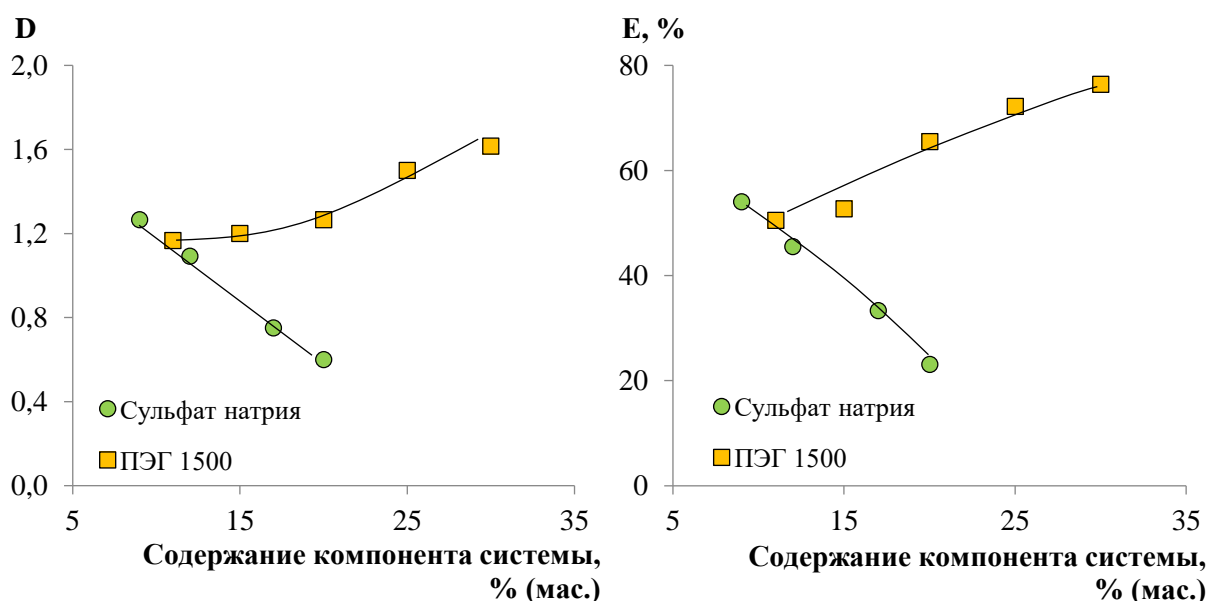


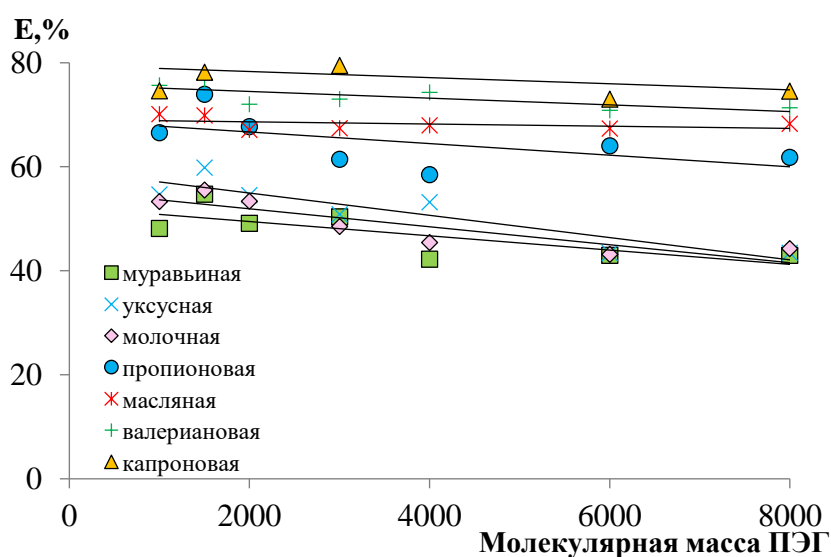
Рисунок 3. Зависимости коэффициента распределения и степени извлечения молочной кислоты от содержания компонентов системы ПЭГ 1500 – Na_2SO_4 – H_2O : $[\text{HA}]_{\text{исх.}} = 0,01$ моль/л.

Из рисунка 3 видно, что при увеличении содержания полимера значение коэффициента распределения молочной кислоты возрастает. В этом случае степень извлечения возрастает вследствие увеличения объема полимерной фазы. Рост концентрации соли в системе повышает содержание воды и увеличивает объем солевой

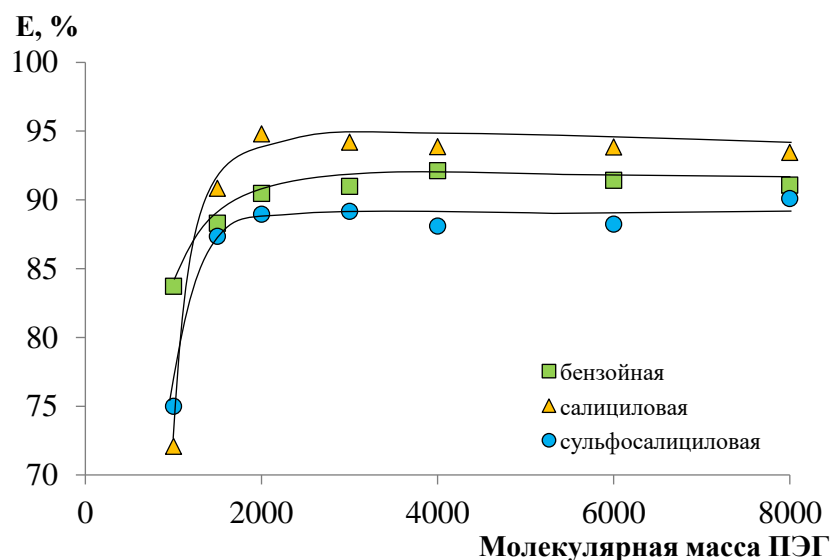
фазы, что приводит к распределению полимера предпочтительно в нижнюю фазу. Соответственно, извлечение кислоты затрудняется, что подтверждается убывающей кривой на графике.

Полученные результаты позволили установить состав двухфазных водных систем, благодаря которым можно достичь максимальных количественных характеристик экстракции исследуемых кислот.

В разделе 3.4 изучено влияние молекулярной массы полимера на распределение монокарбоновых кислот в исследуемой системе. Для алифатических и ароматических кислот получена зависимость степени извлечения от молекулярной массы ПЭГ (рисунок 4).



(а)



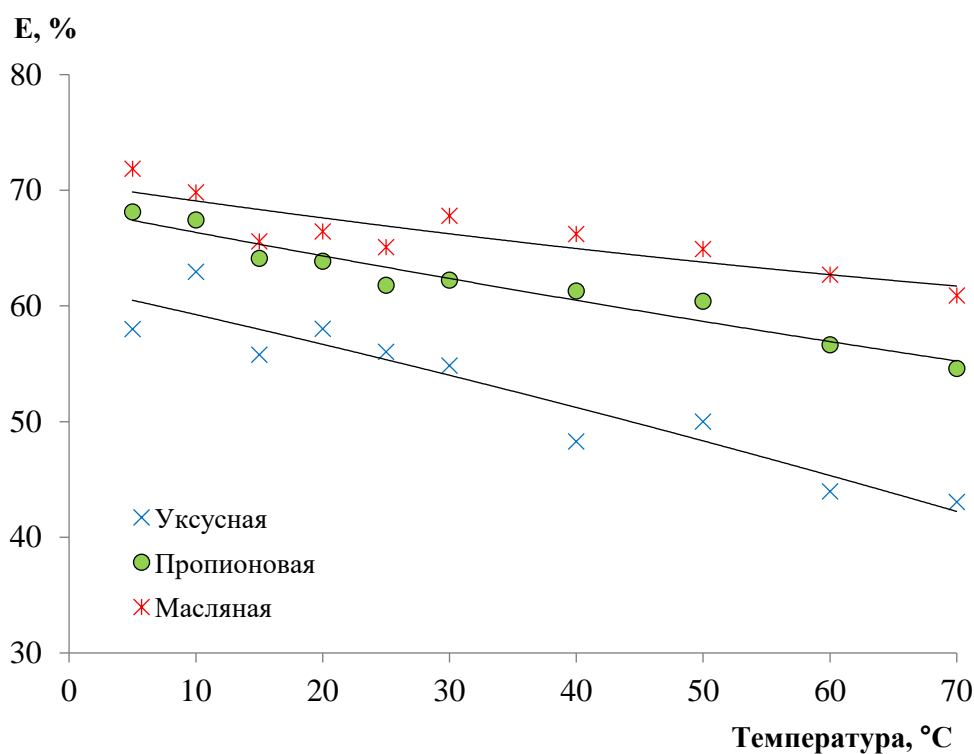
(б)

Рисунок 4. Зависимости степени извлечения алифатических (а) и ароматических (б) кислот от молекулярной массы полимера в системе ПЭГ (15 мас. %) – Na_2SO_4 (9 мас. %) – H_2O : $[HA]_{исх.} = 0,01$ моль/л.

Полученные экспериментальные данные показывают, что рост молекулярной массы полимера приводит к некоторому возрастанию коэффициентов распределения ароматических кислот на начальном участке зависимости, что связано с увеличением числа экстракционных центров⁸ в полимерной фазе. Увеличение молекулярной массы ПЭГ более 2000 практически не оказывает влияния на экстракцию кислот ввиду проявления стерических факторов.

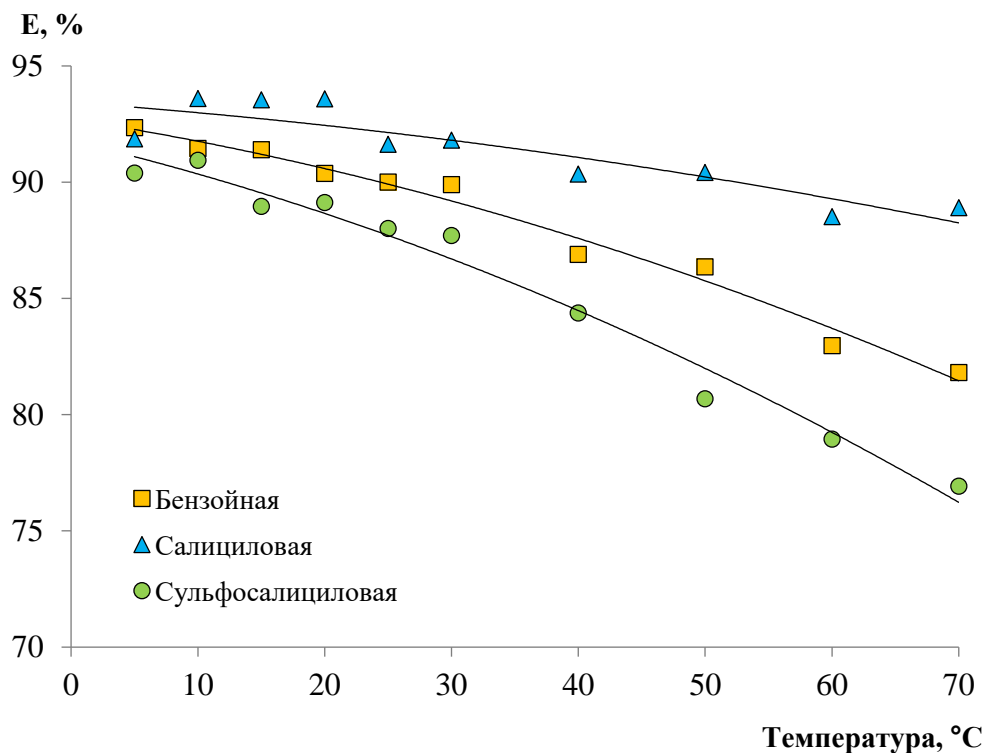
Важной характеристикой технологического процесса, которая влияет на межфазное распределение веществ, является температура. Изменение температуры влияет на взаимную растворимость полимерной и солевой фаз, что сказывается на соотношении объемов фаз. Кроме того, с изменением температуры изменяется растворимость экстрагируемого вещества в каждой фазе.

В разделе 3.5 представлены результаты исследования влияния температуры на степень извлечения алифатических и ароматических кислот в исследуемой двухфазной водной системе. Данные представлены на рисунке 5.



(a)

⁸ Экстракционные центры – атомы кислорода в молекуле ПЭГ, которые способны образовывать водородные связи с кислотой НА.



(б)

Рисунок 5. Зависимости степени извлечения алифатических (а) и ароматических (б) кислот от температуры в системе ПЭГ 1500 (15 мас. %) – Na_2SO_4 (9 мас. %) – H_2O : $[\text{HA}]_{\text{исх.}} = 0,01$ моль/л.

Из рисунка видно, что увеличение температуры приводит к снижению степени извлечения карбоновых кислот в полимерную фазу. По мере увеличения температуры полимер переходит в солевую фазу, вследствие чего уменьшается объем полимерной фазы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее эффективно исследуемые кислоты извлекаются при условиях, не требующих дополнительных затрат энергии.

Кислотность среды является важным параметром, который влияет на форму нахождения кислоты в растворе. Зависимость эффективности экстракции от кислотности солевой фазы показывает влияние протона на извлечение кислоты и ее возможную реэкстракцию из полимерной фазы.

В разделе 3.6 изучено влияние значений рН в диапазоне от 0 до 14 на степень извлечения органических кислот в системе на основе ПЭГ 1500 и сульфата натрия. На рисунке 6 приведены зависимости коэффициента распределения от равновесных значений рН на примере уксусной и салициловой кислот. Аналогичные зависимости были получены для всех исследуемых кислот. Следует отметить, что значения рН солевой и полимерной фаз одинаковы.

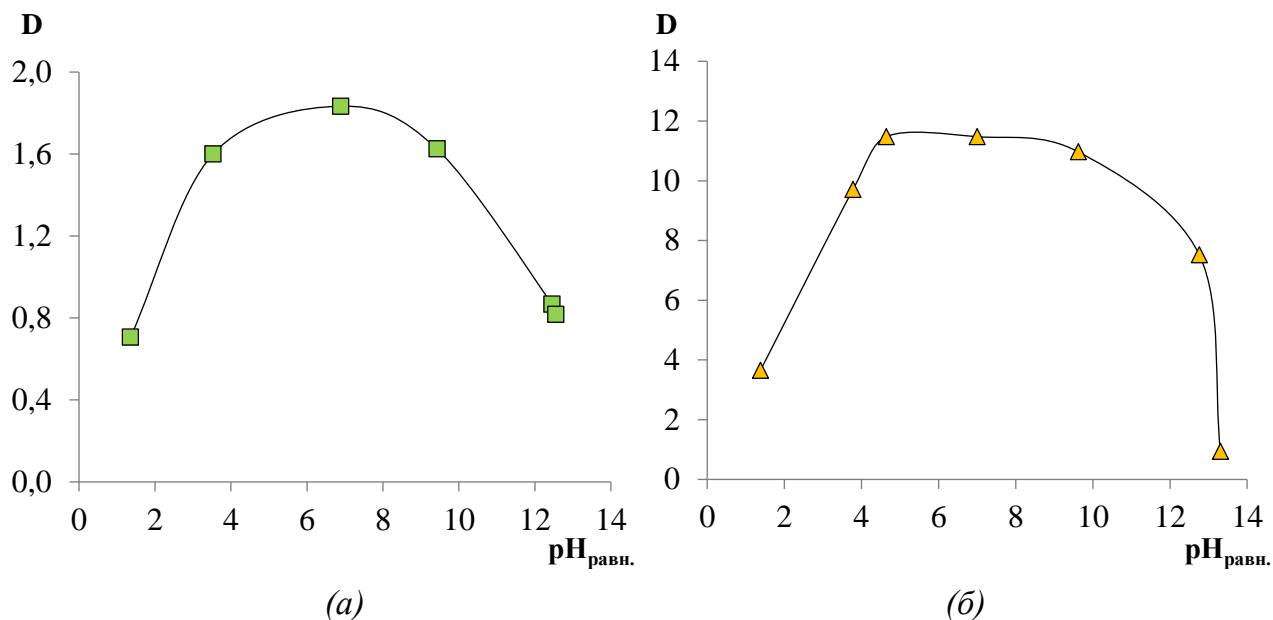


Рисунок 6. Зависимость коэффициента распределения уксусной (а) и салициловой (б) кислот от равновесных значений pH в системе ПЭГ 1500 (15 мас. %) – Na_2SO_4 (9 мас. %) – H_2O : $[HA]_{исх.} = 0,01$ моль/л.

Зависимости коэффициентов распределения алифатических и ароматических кислот от значений pH имеют схожий характер. При значениях pH 3 и ниже диссоциация карбоновой кислоты подавляется, в связи с этим в солевой фазе преобладает ее недиссоциированная форма – HA . Однако в этом случае извлечение кислот затрудняется ввиду конкурирующей экстракции минеральной кислоты.

При экстракции в интервале pH 4-8 коэффициенты распределения и степени извлечения исследуемых кислот практически не изменяются. Для алифатических кислот максимальное извлечение достигается в нейтральной среде. По характеру зависимости коэффициента распределения кислот от равновесных значений pH солевой фазы видно, что в полимерную фазу экстрагируется недиссоциированная форма кислоты. В ИК-спектрах полимерной фазы наблюдаются максимумы поглощения при $1650-1720\text{ см}^{-1}$, соответствующие карбоксильной группе кислот. При этом отсутствуют полосы при 1610 и 1450 см^{-1} , относящиеся к карбоксилат-анионам, что подтверждает образование в полимерной фазе экстрагируемого соединения ПЭГ· HA .

Из полученных результатов следует, что наиболее эффективно органические кислоты извлекаются из слабокислых и нейтральных растворов, что еще раз подтверждает ранее установленный механизм экстракции. В щелочной области происходит практически полная диссоциация карбоновых кислот, что приводит к снижению их экстрагируемости, что может быть использовано для их эффективной реэкстракции из полимерной фазы.

Выбранная двухфазная водная система на основе ПЭГ 1500 и сульфата натрия

была апробирована на процессе извлечения молочной кислоты из водного раствора ферментации, образующегося при биохимическом способе ее получения.

В разделе 3.7 представлены результаты экспериментальных исследований по выделению молочной кислоты из раствора ферментации. Процесс ферментации проводили по ранее описанной методике⁹. Для приготовления раствора ферментации использовали питательную среду *MRS broth* и лактобактерии *Lactobacillus delbrueckii*. Процесс вели в течение 2 суток при температуре 40°C. В результате ферментации была получена молочная кислота с концентрацией 0,1 моль/л. Изучено извлечение молочной кислоты из раствора ферментации с использованием экстракционной системы ПЭГ 1500 (15 мас. %) – Na₂SO₄ (9 мас. %) – H₂O. Степень извлечения молочной кислоты в полимерную фазу за одну ступень экстракции составляет 50%, что соответствует ранее полученным данным на модельных растворах. При проведении 7 ступеней экстракции степень извлечения составляет более 99%. Следует отметить, что в отличие от органических экстрагентов и растворителей, которые в большинстве случаев токсичны по отношению к микроорганизмам, продуцирующим органические кислоты, водорастворимые полимеры не оказывают на них токсического действия.

Изучена реэкстракция молочной кислоты из полимерной фазы в системе ПЭГ 1500 (15 мас. %) – NaOH (15 мас. %) – H₂O. Установлено, что предложенная система позволяет за 1 ступень количественно выделять молочную кислоту из полимерной фазы.

На основании полученных данных предложена принципиальная схема (рисунок 7) выделения молочной кислоты из раствора ферментации, которая включает в себя ряд последовательных стадий экстракции и реэкстракции с получением целевого продукта.

⁹ Djlali B., Bouziane A., Ahmed H., et al. Study of the behavior of *Lactobacillus Delbrueckii* Subsp. *Bulgaricus* in date syrup in batch fermentation with controlled pH // J. Biotechnol. Biomaterial. 2012. V.2. Is.2. P.1–5.

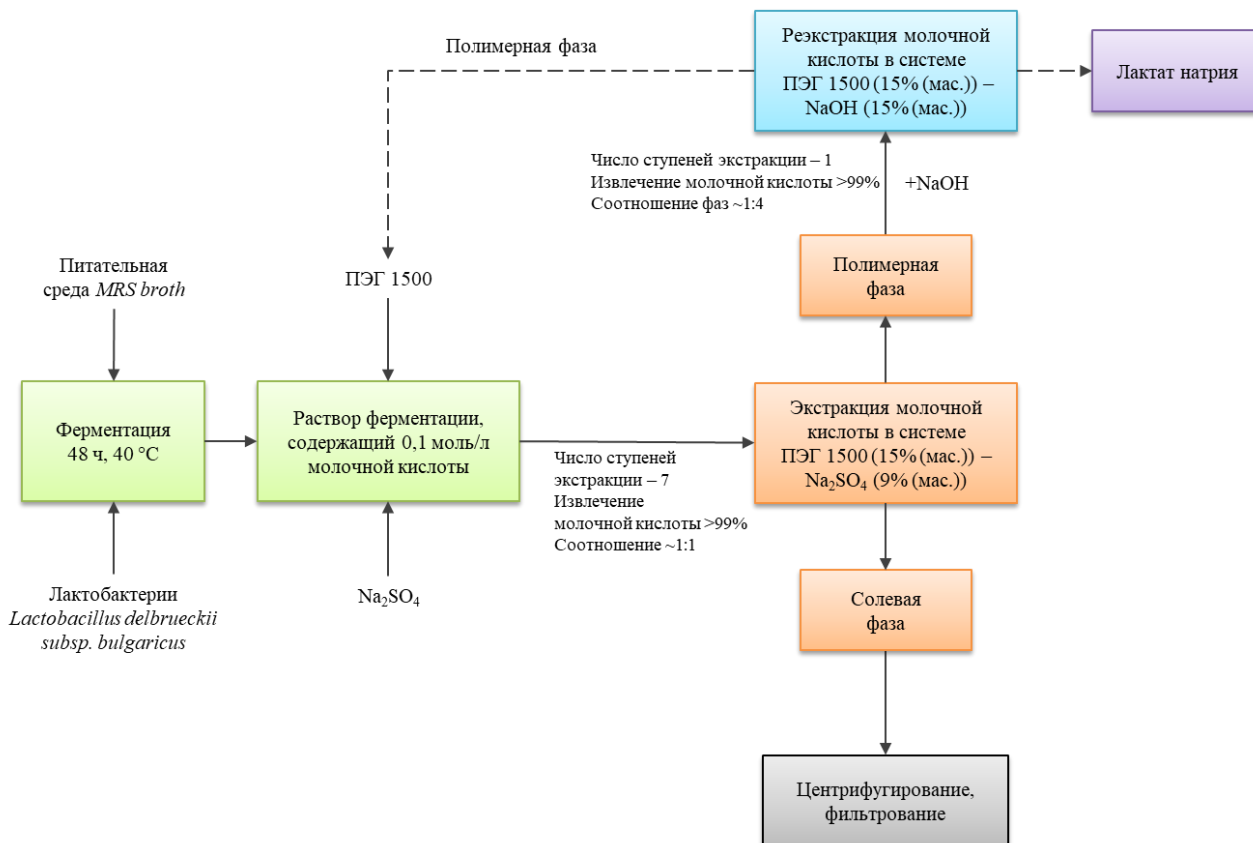


Рисунок 7. Технологическая схема выделения молочной кислоты из раствора ферментации с использованием двухфазных водных систем на основе ПЭГ 1500.

Предложенная принципиальная схема подразумевает использование экологически безопасной экстракционной системы на основе полиэтиленгликоля 1500 без введения дополнительных экстрагентов, обеспечивает замкнутость технологической схемы по используемым реагентам, исключает выделения соединений в окружающую среду, возможно использование стандартного экстракционного оборудования, дешевых и доступных реагентов, что обеспечивает низкие текущие затраты производства.

Комбинирование жидкостной экстракции с методом ультразвукового воздействия позволяет обеспечить интенсификацию экстракционного процесса. Проведение исследования кинетических зависимостей межфазного распределения органических кислот, экстрагируемых в отсутствие и под воздействием ультразвука, может позволить определить возможные пути практического использования ультразвукового воздействия для интенсификации экстракционного процесса.

На примере сульфосалициловой кислоты, которая присутствует в водных стоках фармацевтических предприятий в значительных концентрациях, была исследована возможность интенсификации процесса экстракции в двухфазной водной системе с применением ультразвука.

В разделе 3.8 представлены данные исследования влияния ультразвукового

воздействия на скорость экстракции кислот на примере сульфосалициловой кислоты в двухфазной водной системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄ – H₂O (рисунок 8).

Эксперименты по экстракции кислоты проводили в стеклянном цилиндре (с постоянным значением межфазной площади 5,31 см²) при смешении равных объемов (15 мл) солевой и полимерной фаз. Извлекаемую кислоту заданной концентрации ([НА]_{исх.}=0,003 моль/л) готовили в солевой фазе. Эксперименты проводили при температуре 25°C. Для обеспечения равномерного распределения извлекаемого компонента по объему проводили перемешивание обеих фаз с помощью мешалки с верхним приводом со скоростью 100 об/мин. Детектирование кислоты в экспериментах без ультразвукового воздействия осуществляли в цилиндре при помощи волоконно-оптического зонда с длиной оптического пути 10 мм каждые 10 с. В экспериментах с ультразвуком измерение оптической плотности проводили каждую минуту на начальном участке зависимости до установления постоянных значений оптической плотности, далее частота измерений сократилась до 5 мин.

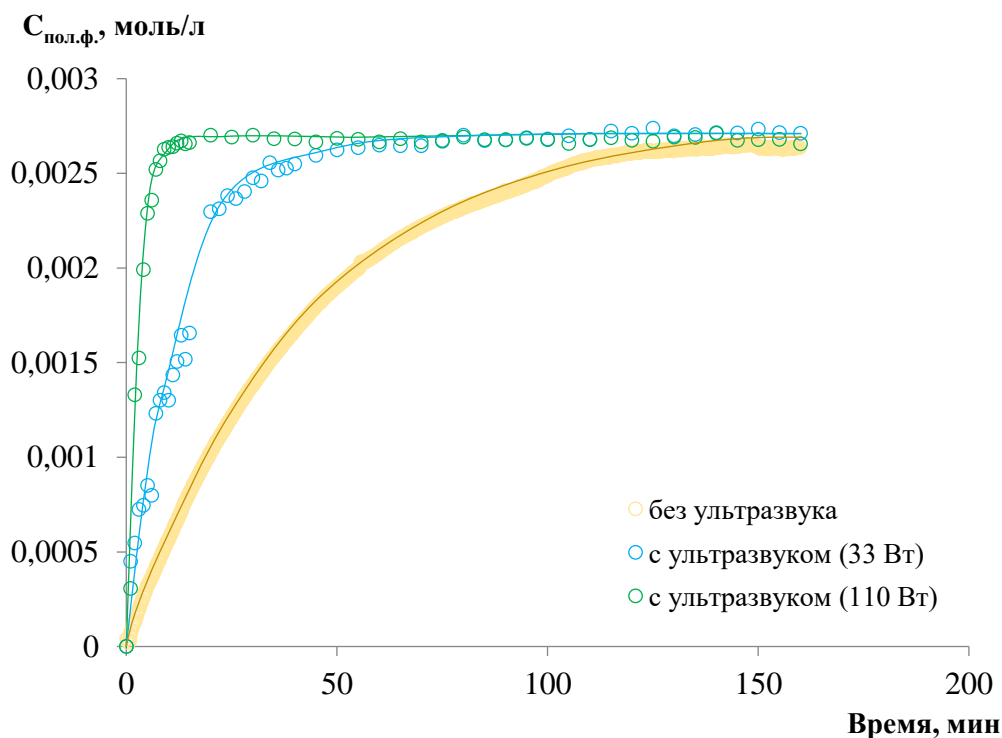


Рисунок 8. Концентрационный профиль сульфосалициловой кислоты в полимерной фазе от времени экстракции в системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄ – H₂O.

Как видно из рисунка, в случае воздействия ультразвука время, необходимое для достижения экстракционного равновесия, меньше, чем при отсутствии ультразвукового воздействия. К тому же тенденция уменьшения этого времени наблюдается при увеличении мощности ультразвука. Это связано с тем, что радиус капли колеблется, и это время сокращается не только за счет уменьшения расстояния до границы раздела фаз, но также из-за возникающих движений внутри нее. Таким

образом, проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют об эффективности ультразвукового воздействия для интенсификации процесса экстракции органических кислот в двухфазных водных системах.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы экологически безопасного процесса экстракции ароматических и алифатических кислот в двухфазных водных системах на основе ПЭГ 1500 и сульфата натрия.

2. Изучено межфазное распределение органических кислот в двухфазных водных системах на основе ПЭГ с различной молекулярной массой. Установлен ряд экстрагируемости алифатических и ароматических кислот в системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄ – H₂O. Получены изотермы экстракции карбоновых кислот, характер которых свидетельствует о постоянстве коэффициента распределения. Предложен механизм экстракции органических кислот, основанный на образовании водородных связей между недиссоциированной формой кислоты и молекулой полимера – ПЭГ·НА. Установлены зависимости количественных характеристик экстракции кислот от состава системы, кислотности среды, температуры, молекулярной массы полимера.

3. Получены результаты экспериментальных исследований по выделению молочной кислоты из раствора ферментации. Молочная кислота в системе ПЭГ 1500 (15 мас. %) – Na₂SO₄ (9 мас. %) – H₂O количественно извлекается в полимерную фазу за 7 ступеней экстракции. Реэкстракция молочной кислоты осуществляется с использованием экстракционной системы ПЭГ 1500 – NaOH – H₂O с образованием лактата натрия со степенью извлечения 99,96%, что позволяет регенерировать полимер и возвращать его на стадию экстракции.

4. Установлено влияние ультразвукового воздействия на скорость экстракции сульфосалициловой кислоты в исследуемой системе. Применение ультразвука позволяет на порядок уменьшить скорость достижения равновесия сульфосалициловой кислоты в двухфазной водной системе.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

1. **Зиновьева И.В.**, Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Экстракционные системы на основе полимеров для выделения органических кислот из водных сред // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 14. С. 681-683.

2. Voshkin A.A., Zakhodyaeva Y.A., **Zinov'eva I.V.**, Shkinev V.M. Interphase distribution of aromatic acids in the polyethylene glycol–sodium sulfate–water system // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. V. 52. № 5. P. 890-893.

3. **Zinov'eva I.V.**, Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Extraction of monocarboxylic acids from diluted solutions with polyethylene glycol // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. V. 53. № 5. P. 871-874.

4. **Zinov'eva I.V.**, Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Data on the extraction of benzoic, salicylic and sulfosalicylic acids from dilute solutions using PEG-based aqueous two-phase systems // *Data in Brief*. 2020. V. 28, Article 105033.
5. **Зиновьева И.В.**, Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Экстракции молочной кислоты с использованием системы полиэтиленгликоль–сульфат натрия–вода // *Теор. основы хим. технологии*. 2021. Т. 55. № 1. С. 1-6.
6. Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., **Zinov'eva I.V.**, Voshkin A.A. Ultrasonic intensification of mass transfer in organic acid extraction // *Processes*. 2021. V. 9. № 1. С. 1-12.
7. Шашкова Ю.И., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А. Межфазное распределение низкомолекулярных карбоновых кислот в системе полиэтиленоксид 1500 – Na₂SO₄ – вода // VI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: матер. конф. – Москва, 2016. – С. 239–240.
8. Заходяева Ю.А., Шашкова Ю.И., Зиновьева И.В., Шкинев В.М., Вошкин А.А. Межфазное распределение салициловой кислоты в системе полиэтиленоксид-1500 – сульфат натрия – вода // Международная научно-техническая конференция, посвящённая 105-летию со дня рождения А.Н. Плановского «Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности»: Сборник научных трудов. Т.1. 2016. С. 337–339.
9. Заходяева Ю.А., Шашкова Ю.И., Зиновьева И.В., Изюмова К.В., Шкинев В.М., Вошкин А.А. Экстракция кофеина в системе на основе полиэтиленоксида: В книге: V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16 сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2016. С. 280–281.
10. Заходяева Ю.А., Шашкова Ю.И., Зиновьева И.В., Шкинев В.М., Мясников С.К., Вошкин А.А. Межфазное распределение бензойной кислоты в системе полиэтиленоксид 1500 – Na₂SO₄ – H₂O: В книге: V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16 сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2016. С. 282–283.
11. Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Экстракционные системы ПЭО-1500 – сульфат натрия – сульфосалициловая кислота // VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: матер. конф. – Москва, 2017. – С. 75–76.
12. Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Изюмова К.В., Шкинев В.М., Вошкин А.А. Извлечение ароматических кислот из водных растворов в системах на основе полиэтиленоксида // Третий съезд аналитиков России: сборник тезисов докладов. – Москва, 2017. – 174 с.
13. Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Межфазное распределение ряда водорастворимых органических кислот в системе ПЭО-1500 – соль – вода // VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: матер. конф. – Москва, 2018. – С. 42–43.

Зиновьева Инна Владимировна

Экстракция алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Формат 60×90/16. Объем 1,0 п.л. Тираж 100 экз.
Подписано в печать 27.01.2022 г. Заказ № 4817/17

Типография «Постер-МГУ», Тел. +7 (495) 774-16-23, print@poster-m.su
119296, Москва, ул. Молодежная, 3