

*Отримано експериментальні дані щодо розчинності суміші низьких дикарбонових кислот в ацетоні, етилацетаті і гексані. Проведена статистична обробка даних та запропоновано напівемпіричне рівняння залежності розчинності від температури. Розраховано коефіцієнти рівняння. Запропоновано використання ацетону для очистки суміші низьких дикарбонових кислот від сполук ванадію та міді*

*Ключові слова: очистка, ванадій, мідь, адипінова, глутарова, буриштинова, розчинність, ацетон, гексан, етилацетат*

*Получены экспериментальные данные по растворимости смеси низких дикарбоновых кислот в ацетоне, этилацетате и гексане. Проведена статистическая обработка данных и предложено полуэмпирическое уравнение зависимости растворимости от температуры. Рассчитаны коэффициенты уравнения. Предложено использовать ацетон для очистки смеси низких дикарбоновых кислот от соединений ванадия и меди*

*Ключевые слова: очистка, ванадий, медь, адипиновая, глутаровая, янтарная, растворимость, ацетон, гексан, этилацетат*

# ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ СМЕСИ НИЗКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

**А. В. Присяжный**

Старший преподаватель\*

E-mail: prisjaga@ukr.net

**П. А. Козуб**

Кандидат технических наук, доцент\*

E-mail: pkozub@pkozub.com

**Л. А. Катковникова**

Кандидат технических наук, доцент\*

**С. Н. Козуб**

Кандидат технических наук, старший преподаватель

Кафедра медицинской и биорганической химии

Харьковский национальный медицинский университет

пр. Ленина, 4, г. Харьков, Украина, 63002

E-mail: s.kozub@inbox.ru

\*Кафедра охраны труда и окружающей среды

Украинская государственная

академия железнодорожного транспорта

пл. Фейербаха, 7, г. Харьков, Украина, 63000

## 1. Введение

Процесс производства адипиновой кислоты является одним из крупнотоннажных процессов органической химии [1], в котором наряду с основным продуктом образуется до 10 % побочных продуктов в виде смеси глутаровой, янтарной и адипиновой кислот (смесь низких дикарбоновых кислот, НДК, AGS, DBA mixture) [2].

Начиная с времени запуска технологии постоянно предпринимались попытки разделения смеси на чистые продукты, однако до сих пор наиболее экономически выгодным является их использование в виде смеси кислот в качестве сырья для производства пластических масс, пластификаторов в строительной индустрии, в качестве кормовых добавок [2, 3].

При этом основной технологической проблемой является очистка низких дикарбоновых кислот от соединений меди и ванадия, которые используются в качестве катализатора в производстве адипиновой кислоты. Их высокая растворимость в водных растворах не позволяет выделять их кристаллизацией, а осаждение с помощью химических реагентов приводит к дополнительному загрязнению конечного продукта

новыми химическими веществами. Поэтому наиболее распространенным методом очистки от тяжелых металлов смеси НДК является ионообменная очистка.

Однако она требует большого расхода воды и энергии и в конечном итоге все равно приводит к образованию больших количеств сточных вод, содержащих соединения меди и ванадия в относительно небольших концентрациях, неудобных для последующего их возврата в технологический цикл.

Альтернативой существующей технологии может быть перекристаллизация в органических растворителях [4]. Данный способ может быть реализован, как для много тоннажных производств непосредственно в технологическом цикле получения адипиновой кислоты, так и для очистки неочищенной сухой смеси низких дикарбоновых кислот в качестве самостоятельного вида сырья. Размеры аппаратов для такой технологии должны быть меньше также как и расходы энергии.

При этом сложность поставленной проблемы заключается в том, что эффективность технологии выделения соединений ванадия из сухой смеси НДК будет определяться очень многими факторами, о влиянии которых на данный момент практически ничего не

известно. Разница в растворимости органических веществ и соединений ванадия будет определять эффективность очистки продукта, а разница концентраций при верхней и нижней температурах будут определять производительность технологического процесса. Температура кипения растворителя, склонность к образованию пересыщенных растворов, реологические свойствами растворов будут влиять на выбор конструктивных особенностей основного и вспомогательного оборудования.

---

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

---

Анализ литературных источников, показал, что на данный момент количественные данные по растворимости чистых дикарбоновых кислот в различных органических растворителях практически отсутствуют. В большинстве случаев их растворимость дается в качественном виде (хорошо растворим, слабо растворим и т. д.) для комнатной температуры или без ее указания, что не позволяет провести даже оценочную эффективность применения того или иного растворителя в качестве среды для очистки от неорганических соединений [5].

Редкие несистемные исследования по отдельным кислотам и достаточно экзотическим для крупной технологии растворителям не изменяют общую картину. Так для глутаровой кислоты даются данные по растворимости в дилогексаноле и циклогексаноне и уксусной кислоте [6]. В работе [7] имеются данные для адипиновой кислоты в метаноле, этаноле, пропаноле и диоксане, а в работе [8] в ацетоне, хлороформе и толуоле. Наконец в [9] приведены данные по растворимости янтарной кислоты в ацетоне, этаноле, пропаноле и уксусной кислоте, а в работе [10] смеси этанола и воды. Данных по растворимости в сложных эфирах (этил-ацетат и его гомологи) найти не удалось.

С другой стороны, анализ свойств наиболее распространенных растворителей позволяет выделить четыре наиболее важных класса веществ – углеводороды (с наименьшей растворимостью в них неорганических веществ), сложные эфиры, кетоны и спирты. Их физические, реологические и химические свойства, а также требования по токсичности удовлетворяют технологическим и экономическим требованиям [11].

Следует также отметить, что отдельные публикации отмечают очень сильное взаимное влияние на растворимость отдельных компонентов, например рост растворимости адипиновой или янтарной кислоты при добавлении к органическому растворителю глутаровой кислоты [12]. Именно поэтому для разработки технологии очистки НДК особенно важны данные по растворимости именно смеси НДК, как единого целого, а не отдельные данные по каждой из кислот.

---

## 3. Цель и задачи исследования

---

Таким образом, основной целью данной работы является получение экспериментальных данных по растворимости низких дикарбоновых кислот в органических растворителях, представляющих основные

группы органических веществ таких как кетоны, сложные эфиры и углеводороды.

Для достижения поставленных целей были поставлены следующие задачи:

- определить максимальную растворимость в этилацетате, ацетоне и гексане при минимальной и максимальной температурах, допустимых в производстве;
- получить математическую модель, достаточную для расчета технологического процесса;
- дать рекомендации об использовании органических растворителей в производстве.

---

## 4. Организация экспериментальных исследований и их статистической обработки

---

Методика эксперимента была основана на растворении тщательно измельченной навески сухой смеси НДК в определенном количестве растворителя при фиксированной температуре и времени. В качестве растворителей брались наиболее важные для технологии органические растворители различной степени полярности. Время растворения составляло не менее 40 мин при постоянном перемешивании. Количество растворителя бралось таким образом, чтобы количество осадка составляло не более 2-х процентов от исходной навески смеси НДК.

Образовавшаяся суспензия отфильтровывалась при температуре равной температуре растворения, объем фильтрата замерялся и выпаривался при температуре не более 60 °С до постоянной массы. Масса полученных кристаллов взвешивалась. Исходя из веса полученных кристаллов и объема отфильтрованного раствора рассчитывалась растворимость сухой смеси НДК в растворителе.

При определении растворимости сухой смеси НДК в различных растворителях в первую очередь исследовалась растворимость при наиболее важных с точки зрения технологии температурах – температуре близкой к температуре кипения и средней температуре в помещении.

Для определения вида зависимости, пригодной для создания математической модели значения растворимостей замерялись также при 2-х промежуточных температурах. Определение растворимости для каждой температуры повторялось 3 раза.

Для получения зависимости растворимости от температуры и оценки ее точности, а также оценки ошибки экспериментальных данных производился регрессионный и дисперсионный анализ исходных данных.

---

## 5. Влияние на растворимость температуры и свойств растворителя

---

Результаты экспериментальных для четырех растворителей, представляющих основные группы органических соединений, приведены в табл. 1.

Анализ условий проведения эксперимента (количество повторных замеров, точность взвешивания, возможность испарения растворителя и др. факторов) указывает на среднюю ошибку 2.5 % отн., что достаточно для большинства технологических расчетов по технологии.

Таблица 1

Экспериментальные данные по растворимости смеси низких дикарбоновых кислот в органических растворителях

Гексан				
Температура, °С	20	40	50	60
Концентрация, г/100 г растворителя	0.73	1.01	1.4	1.96
Этилацетат				
Температура, °С	20	40	50	75
Концентрация, г/100 г растворителя	2.03	4.63	6.2	14.5
Ацетон				
Температура, °С	30	40	50	60
Концентрация, г/100 г растворителя	14.6	17.1	26.3	60.7
Этанол				
Температура, °С	30	40	50	60
Концентрация, г/100 г растворителя	46.8	72.8	91.1	153.1

Величина экспериментальной ошибки подтверждается статистической обработкой данных с целью получения математической модели процесса, которая показала, что температурная зависимость для всех растворителей достаточно хорошо подчиняется полуэмпирической зависимости, удобной для проведения технологических расчетов и отображающей основные параметры процесса растворения.

$$C = C_0 \cdot e^{k_t \cdot t}, \quad (1)$$

где  $C$  – растворимость НДК г/100 мл растворителя,  $C_0$  – растворимость НДК при 0 °С, г/100 мл.,  $k_t$  – температурный коэффициент, 1/град.

Такой вид математической модели при использовании коэффициентов из табл. 2. позволяет производить расчет растворимости смеси НДК в изученных растворителях с ошибкой, не превышающей ошибку эксперимента (2.5 % отн.).

Значения коэффициентов уравнения (1) для различных растворителей и их свойств

Растворитель	$C_0$	$k_t$	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	Дипольный момент, $\mu, D$	Донорное число	Акцепторное число
Гексан	0.2749	0.03279	1.9	0	0	0
Этилацетат	1.0737	0.03480	6.0	1.85	17.1	9.3
Ацетон	6.1047	0.03759	20.7	2.7	17.0	12.5
Этанол	15.384	0.03769	24.3	1.7	19.6	37.9

Более того, регрессионный анализ таблицы указывает, что коэффициенты  $C_0$  и  $k_t$  статистически значимо зависят от диэлектрической отрицательности растворителя ( $R^2$  зависимостей составляют 0.96 и 0.98 соответственно)

$$C_0 = 0.1613 \cdot e^{0.2717\epsilon}, \quad (2)$$

$$k_t = 0.0314 + 0.00198 \cdot \ln(\epsilon). \quad (3)$$

Более детальный регрессионный анализ указывает на возможное влияние донорного числа на темпера-

турный коэффициент, однако вследствие того, величина такого влияния значительно ниже величины влияния диэлектрической проницаемости, а количество точек для зависимости невелико (4 растворителя) этот параметр был исключен из конечной зависимости.

## 6. Особенности математической модели и рекомендации по выбору растворителя

Прежде всего, следует отметить принципиальное отличие вида уравнения (1) от традиционно используемых NRLT, UNIQUAC, UNIFAC моделей, уравнения Вильсона и других [13], заключающееся в экспоненциальной зависимости растворимости от температуры. Это четко отражается тем экспериментальным фактом, что при увеличении температуры для большинства высокомолекулярных органических растворителей концентрация не имеет граничного значения, образуя растворы с неограниченной растворимостью.

Еще одной особенностью установленных зависимостей является логическая связь с физико-химическими свойствами растворов – концентрацией при фиксированной температуре (в данном уравнении 273.15 К выбрана как удобная для технологических расчетов) и собственно величиной влияния температуры на растворимость. При этом установлено, что наибольшее влияние на оба эти параметра оказывает диэлектрическая проницаемость растворителя, причем характер такого влияния (уравнения (2) и (3)) различен.

Следует отметить возможное влияние донорного числа на растворимость, однако надежное определение степени его влияния возможно только при проведении дополнительных экспериментальных исследований за счет расширения круга растворителей, что на данный момент представляет больше теоретический интерес.

Из полученных данных также можно сделать вывод, что для растворителей всех четырех типов температурный коэффициент  $k_t$  различается в пределах 5–7 %, в то время как растворимость при фиксированной температуре для неполярного гексана и полярного этанола отличаются более чем на порядок, поэтому для оценочных расчетов по другим растворителям (например гомологи исследованных соединений) можно использовать среднее значение 0.035 1/град.

В результате, полученные зависимости позволили провести предварительные расчеты технологии очистки смеси НДК перекристаллизацией, позволяющие выбрать вид растворителя и сделать некоторые рекомендации по технологии очистки НДК.

Так, использование неполярных растворителей будет приводить к большим объемам аппаратов в результате низкой растворимости компонентов НДК. В то же время использование спиртов, несмотря на наибольшую растворимость в них смеси НДК, также технологически проблематично вследствие образования вязких пересыщенных растворов, тяжело поддающихся фильтрации.

Исходя из экспериментальных данных, применение ацетона в качестве растворителя позволяет растворять большее количество сухой смеси НДК,

при благоприятных реологических характеристиках и низких энергетических затратах по сравнению с этилацетатом. Это ведет к уменьшению размера аппаратов почти в 2 раза. Кроме того, разность растворимости НДК в ацетоне (или других низкомолекулярных кетонах) для технологически приемлемых температур (от 30 до 60 °С), позволяет вести технологический процесс без использования процесса выпаривания-конденсации.

Использование для перекристаллизации этилацетата также возможно, но рабочие температуры для них будут несколько выше (до 80 °С), что потребует дополнительных затрат энергии, при приблизительно в 3 раза меньшей производительности.

Именно поэтому использование в качестве растворителя ацетона, или более высокомолекулярных кетонов, является с нашей точки зрения оптимальным технологическим решением и позволит осуществить выделение соединений ванадия и меди из сырья с минимальными энергетическими затратами при минимальных размерах аппаратов. Согласно полученным данным, при использовании в качестве растворителя НДК ацетона организация технологического процесса не потребует проведения выпаривания и конденсации растворов, что уменьшит энергетические затраты и снизит потери растворителя.

## 7. Выводы

В результате проведенных экспериментов были получены данные, позволяющие сделать предварительные заключения относительно технологической стадии растворения сухой смеси НДК:

1. Получены отсутствующие в литературе экспериментальные данные и предложена полуэмпирическая модель растворимости смеси НДК в гексане, этилацетате, ацетоне и этаноле, учитывающая физико-химические особенности взаимодействия смеси НДК с растворителем.

2. Установлено, что основным параметром растворителя, влияющим на процесс растворения является диэлектрическая проницаемость растворителя, увеличение которой приводит к монотонному повышению растворимости смеси НДК при равных температурах растворения.

3. Установлено, что растворимость сухой смеси НДК в ацетоне в пределах от 20 до 55 °С меняется от 12 до 33 г/100 мл растворителя, что является оптимальным с точки зрения технологии значением. Использование ацетона (низших кетонов), позволяет обеспечить минимальные затраты энергии на технологический процесс, максимально уменьшить габариты оборудования и повысить его безопасность.

## Литература

1. Chen, Y. S. Market status and development trend of adipic acid [Text] / Y. S. Chen, Y. M. Zhou, X. Wang // *Leather Chemicals*. – 2005. – Vol. 22, Issue 5. – P. 18–20.
2. Musser, M. T. Adipic Acid [Text] / M. T. Musser. – *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000. doi: 10.1002/14356007.a01\_269
3. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов [Текст] / Справочное пособие под ред. Гольдберга. – М.: Химия, 1978. – 474 с.
4. Пат. США № US4105856 [Текст] / C07C 69/34, Опубл. 08.08.1978
5. Stephen, H. Solubility of Inorganic and Organic Compounds [Text] / H. Stephen, T. Stephen. – Pergamon Press, 1979. – P. 451.
6. Weiwei, S. Solubility of Glutaric Acid in Cyclohexanone, Cyclohexanol, Their Five Mixtures and Acetic Acid [Text] / S. Weiwei, M. Peisheng, F. Lihua, X. Zhengle // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2007. – Vol. 15, Issue 2. – P. 228–232. doi: 10.1016/s1004-9541(07)60063-9
7. Gaivoronskii, A. N. Solubility of Adipic Acid in Organic Solvents and Water [Text] / A. N. Gaivoronskii, V. A. Granzhan. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2005. – Vol. 78, Issue 3. – P. 404–408. doi: 10.1007/s11167-005-0305-0
8. Dongwei, W. Solubility of Adipic Acid in Acetone, Chloroform, and Toluene [Text] / W. Dongwei, C. Wenjiang. // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2009. – Vol. 54, Issue 1. – P. 152–153. doi: 10.1021/je8006887
9. Qiushuo, Yu Solubility of Butanedioic Acid in Different Solvents at Temperatures between 283 K and 333 K [Text] / Yu, Qiushuo, B. Simon, W. Hongyuan // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2009. – Vol. 54, Issue 7. – P. 2123–2125. doi: 10.1021/je900021g
10. Hu, Y.-H. Solubility of Succinic Acid in Ethanol Plus Water Systems from 278.15 K to 333.15 K [Text] / Y.-H. Hu, Z.-G. Chen, W.-G. Yang, Y. Shi, H.-L. Sun, Y.-L. Li // *Journal of Solution Chemistry*. – 2013. – Vol. 42, Issue 1. – P. 102–110. doi: 10.1007/s10953-012-9951-z
11. Вайсберг, А. Органические растворители. Физические свойства и методы очищения [Текст] / А. Вайсберг. – М.: изд-во справочной литературы, 1950. – 518 с.
12. Yanyan, L. Solubilities of Adipic Acid and Succinic Acid in a Glutaric Acid and Acetone or n-Butanol Mixture [Text] / L. Yanyan, W. Yatao, N. Zhuoyuan, C. Jianfang, W. Qiaoye, W. Xunqiu // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2014. – Vol. 59, Issue 12. – P. 4062–4069. doi: 10.1021/je500682v
13. Zhu, J. Q. Application of  $\lambda h$  equation in mixed solvents [Text] / J. Q. Zhu, Y. S. Yu, C. H. He // *J. Chem. Eng. Chinese Univ.* – 1998. – Vol. 12, Issue 4. – P. 319–324.