

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 54.058

**ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИОКСАЛЯ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ
КИСЛОТ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА**

© 2011 г. В. С. Мальков, Д. А. Кокова, А. С. Князев, Т. И. Изаак,
Д. В. Непомнящих, Л. Н. Курина

Томский государственный университет

E-mail: malkov_vs@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.

Описан способ очистки от карбоновых кислот водных растворов глиоксаля, полученного парциальным окислением этиленгликоля. Обнаружено, что с применением слабоосновных анионитов ЭДЭ-10П и АН-31 возможно удаление из раствора одно- и двухосновных органических кислот без существенных потерь глиоксаля. На основании ИК-спектров, полученных при исследовании анионообменной смолы АН-31, предложен механизм адсорбции карбоновых кислот на смолах слабой силы. Установлено, что применение данного метода очистки также позволяет удалять из раствора продукты конденсации глиоксаля.

Ключевые слова: водные растворы, глиоксаль, карбоновые кислоты, ИК-спектроскопия, анионообменные смолы, адсорбция.

Синтез бифункциональных карбонильных соединений путем парциального окисления диолов является удобным способом получения таких ценных веществ, как глиоксаль, метилглиоксаль, а также гликолевой, глиоксалевого кислот и др. Одной из основных проблем этого способа получения, является большое количество побочных реакций, что обуславливает необходимость выделения целевого продукта из сложной смеси соединений, относящихся к различным классам. Например, при синтезе глиоксаля парофазным окислением этиленгликоля [1], помимо глиоксаля смесь продуктов содержит гликолевый альдегид, гликолевую, глиоксальную и шавелевую кислоты, различные продукты конденсации глиоксаля и др.

Очистка водного раствора глиоксаля от примесей кислот дистилляцией, осаждением, экстракцией и другими способами малоэффективны или экономически и экологически не выгодны. В настоящей работе исследован процесс очистки водных растворов глиоксаля от карбоновых кислот и продуктов конденсации методом ионного обмена. Данный метод широко применяется в процессах водоподготовки [2], а так же для препаративного получения и очистки некоторых веществ, используемых в медицине [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован водный раствор глиоксаля концентрации 22 мас. % с содержанием примеси органических кислот 0.2604 мас. %, полученный парциальным окислением этиленглико-

ля, согласно [4]. Количество целевого продукта контролировалось методом газовой хроматографии [5]. Качественный состав смеси продуктов парциального окисления этиленгликоля устанавливали методом хромато-масс-спектрометрии на хромато-масс-спектрометре Trace Finnigan DSQ.

Очистка глиоксаля от карбоновых кислот проводилась с применением анионитов слабой силы в основной форме произведенных ОАО “Уральская химическая компания” (Нижний Тагил): АН-31, ЭДЭ-10П – аниониты на основе полиэтиленполиамида и эпихлоргидрина. Свойства ионитов представлены в таблице.

Подготовка ионитов заключалась в переводе в гидроксильную форму и приведении к состоянию предельного набухания: сухую смолу замачивали на 10 ч в растворе гидроксида натрия с концентрацией 25 мас. % из расчета 1 часть ионита к 2.5 частям раствора NaOH. После набухания смолу промывали от избытка щелочи и включали в рабочий цикл.

Характеристики используемых ионообменных смол

Ионит	l , мм	m , %	V_H , см ³ /г	σ
АН-31	0.4–2.0	1.6	3.2	1355
ЭДЭ-10П	0.4–2.0	1.4	3.4	1000

Обозначения: l – гранулометрический состав, m – массовая доля влаги, V_H – удельный объем в Н-форме, σ – динамическая обменная емкость.

Изучение процесса вели в динамических условиях в нисходящем потоке раствора с последующей регенерацией. Регенерацию осуществляли раствором NaOH с концентрацией 10 мас. %. Процесс очистки водного раствора глиоксаля с последующей регенерацией анионита проводили трижды. Концентрацию кислот в пересчете на щавелевую кислоту определяли титриметрически по расходу титранта на аликвотную часть фильтрата к его общему объему.

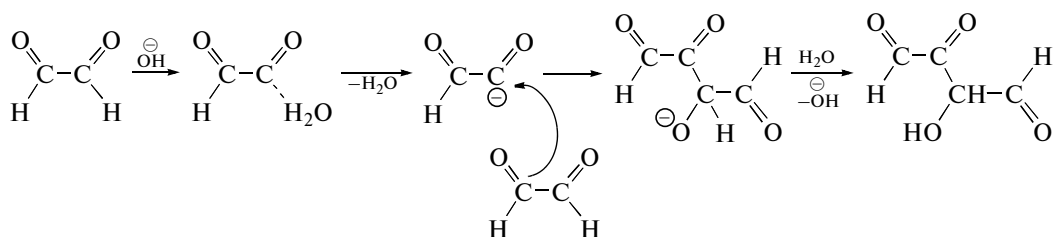
Основные характеристики используемой ионообменной колонки: диаметр колонки – 10 мм, высота колонки – 500 мм, высота слоя ионита – 150 мм, объем ионита – 12 см³, скорость подачи раствора – 5.5 мл/мин.

Исследование механизма ионного обмена проводили методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-спектрометре Nicolet 6700. Для изучения механизма ионного обмена, методом ИК-спектроскопии исследованы четыре образца ионообменной смолы АН-31: 1 – в сухом виде; 2 – набухшая смола; 3 – ионит, полученный после обработки раствором глиоксаля; 4 – регенерированный ионит.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам, полученным методом хромато-масс-спектрометрии, смесь продуктов процесса парциального окисления этиленгликоля состоит из следующих компонентов: глиоксаль, этиленгликоль, формальдегид, щавелевая кислота, гликолевая, глиоксальная кислоты, гликолевый альдегид, 1,4-диоксан и другие продукты конденсации. Значение рН исходного раствора составило 1.85.

Изотермы адсорбции органических кислот на анионообменной смоле АН-31 представлены на рис. 1. Анализируя зависимость концентрации кислот, присутствующих в растворе, от пропущенного объема раствора через ионит АН-31 (рис. 1, кривая 1), можно сделать вывод об энергетически однородной поверхности ионообменной смолы, так как изотерма описывается классическим уравнением Лэнгмюра. Однако полностью регенерацию смолы провести невозможно, вследствие этого, во втором и третьем циклах очистки снижается обменная емкость. Одновременно, в процессе очистки в исследуемом растворе наблюдается уменьшение концентрации глиоксаля на 3%. Возможно, эти потери обусловлены протекающими в системе процессами конденсации, которые легко проходят в щелочной среде



Также изменение концентрации глиоксаля можно объяснить происходящим необменным поглощением молекул глиоксаля, которые необратимо сорбируются на активных центрах смолы за счет химического взаимодействия.

Второй и третий цикл очистки, характеризуются сложным механизмом ионного обмена (рис. 1, кривые 2, 3). В области до 150 мл пропущенного объема раствора, сорбция имеет экспоненциальный характер, свойственный лэнгмюровской адсорбции, но с увеличением пропущенного объема раствора наблюдается сложная зависимость. Теоретически, можно предположить протекание колебательного характера изменения размера гранулы. Ионит АН-31 является полимером со средней шивкой, которая позволяет сжиматься или растягиваться полимерной сетке зерна смолы, вследствие чего можно наблюдать изменение концентрации кислот в объеме гранулы, за счет изме-

нения внутренней диффузии, и как следствие, нелинейности ионного обмена.

Адсорбция органических кислот ионитом ЭДЭ-10П имеет иной характер (рис. 2). Изотермы адсорбции органических кислот, присутствующих в растворе глиоксаля при проведении первого и второго цикла очистки, имеют линейный вид (рис. 2, кривые 1, 2). Третья кривая ионного обмена позволяет говорить о наличии двух типов активных центров, различных по силе, которые заполняются последовательно.

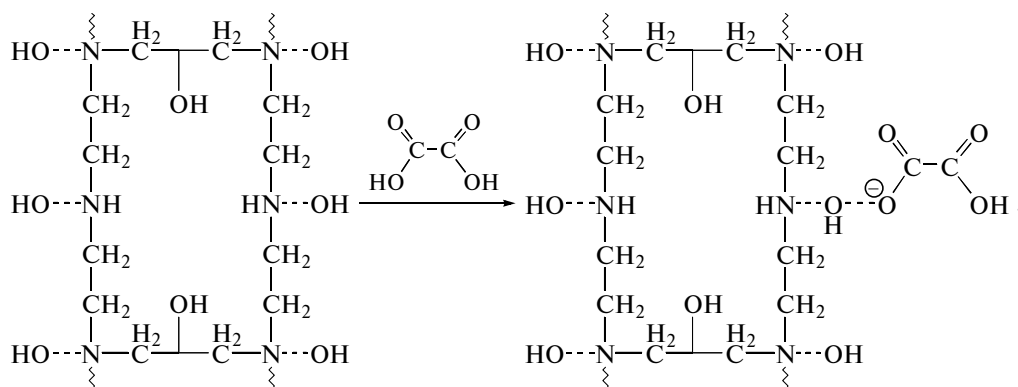
Из представленных данных видно, что адсорбция на анионите ЭД-10П сопоставима с сорбцией на АН-31, так как эти иониты близки по свойствам: они имеют матрицу из полиэтиленполиамида и эпихлоргидрина и имеют практически одинаковые емкости (таблица). Следовательно, необходимо рассматривать действие на необменную сорбцию силы функциональных групп сорбен-

та и количества воды в фазе ионита. В ЭДЭ-10П присутствует ~20% сильноионизированных функциональных групп [6], что должно приводить к худшей сорбции кислот по сравнению с АН-31. Однако, количество воды в фазе АН-31 несколько больше (таблица). В результате это приводит к близкой по значению адсорбции органических кислот этими анионитами. Следовательно, фактор содержания воды и фактор наличия сильных групп в сорбенте противоположно направлены и стремятся компенсировать друг друга. Однако следует отметить, что сорбционная ёмкость анионита ЭДЭ-10П резко снижается после проведения одного цикла очистки и в дальнейшем не восстанавливается. Невозможность регенерации ЭДЭ-10П в процессе очистки растворов глиоксаля от примесей

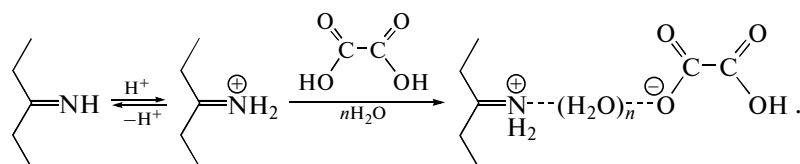
кислот является главным недостатком данной смолы.

При очистке водных растворов глиоксаля от примесей органических кислот происходит их обесцвечивание. Цветность растворов обусловлена наличием в них продуктов конденсации глиоксаля, которые представляют собой крупные органические молекулы. Задерживаясь в структуре полимера, который работает как молекулярные сита, образованные в процессе конденсации макромолекулы удаляются из раствора, что приводит к обесцвечиванию растворов.

Адсорбцию на полимере АН-31 можно представить себе, как ван-дер-ваальсовы взаимодействия “ионит–кислота”, но данный вид протекания процесса характерен в основном для ионообменных смол высокой основности:



Так как иониты АН-31 и ЭДЭ-10П являются слабыми анионообменными смолами, то возможно протекание гидраторазделенной адсорбции, в которой принимают участие молекулы воды:



Для подтверждения предложенных механизмов использован метод ИК-спектроскопии.

Для всех исследованных образцов ионита АН-31 наблюдаются полосы поглощения (п.п.) вторичной аминогруппы в области 3260–3230 см⁻¹, характерные для валентных колебаний, а также п.п. в области 1650–1610 см⁻¹, характерные для деформационных колебаний (рис. 3, спектры 1–4) [7]. Смещение этих п.п. в области 1650–1610 см⁻¹ (рис. 3, спектры 2–4) и исчезновение п.п. 1565 см⁻¹ (рис. 3, спектр 3) связано с изменением гибридизации атома азота вследствие приобретения частичного положительного заряда при адсорбции кислот.

Кроме того, для гидроксильной формы смолы (после активации щелочью) наблюдаются п.п. гидроксильной группы, связанной с азотом в диапазоне 2930–2820 см⁻¹ и в области 1310–1290 см⁻¹, интенсивность которой снижается при адсорбции кислот (рис. 3, спектры 2–4). Снижение интенсивности п.п., соответствующих валентным и деформационным колебаниям аминогруппы связано с тем, что адсорбция имеет частично необратимый характер, что подтверждается незначительным снижением обменной емкости анионита АН-31. Валентные колебания в области 1030–1020 см⁻¹ соответствуют поглощению ковалентной связи С–ОН (рис. 3, спектры 2–4) [8]. Интенсивность

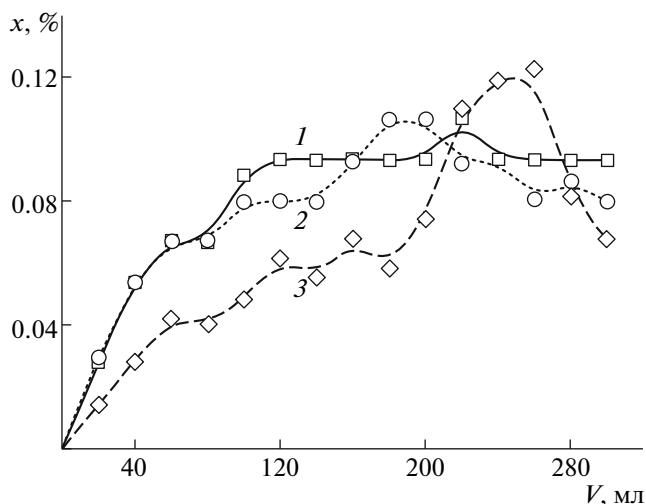


Рис. 1. Изотермы адсорбции органических кислот на анионообменной смоле АН-31: 1–3 – первый – третий циклы очистки соответственно; x – массовая доля кислот, V – объем глиоксалия.

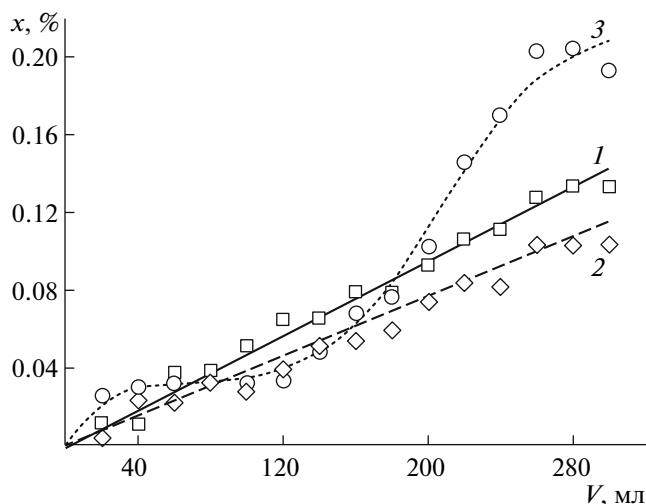
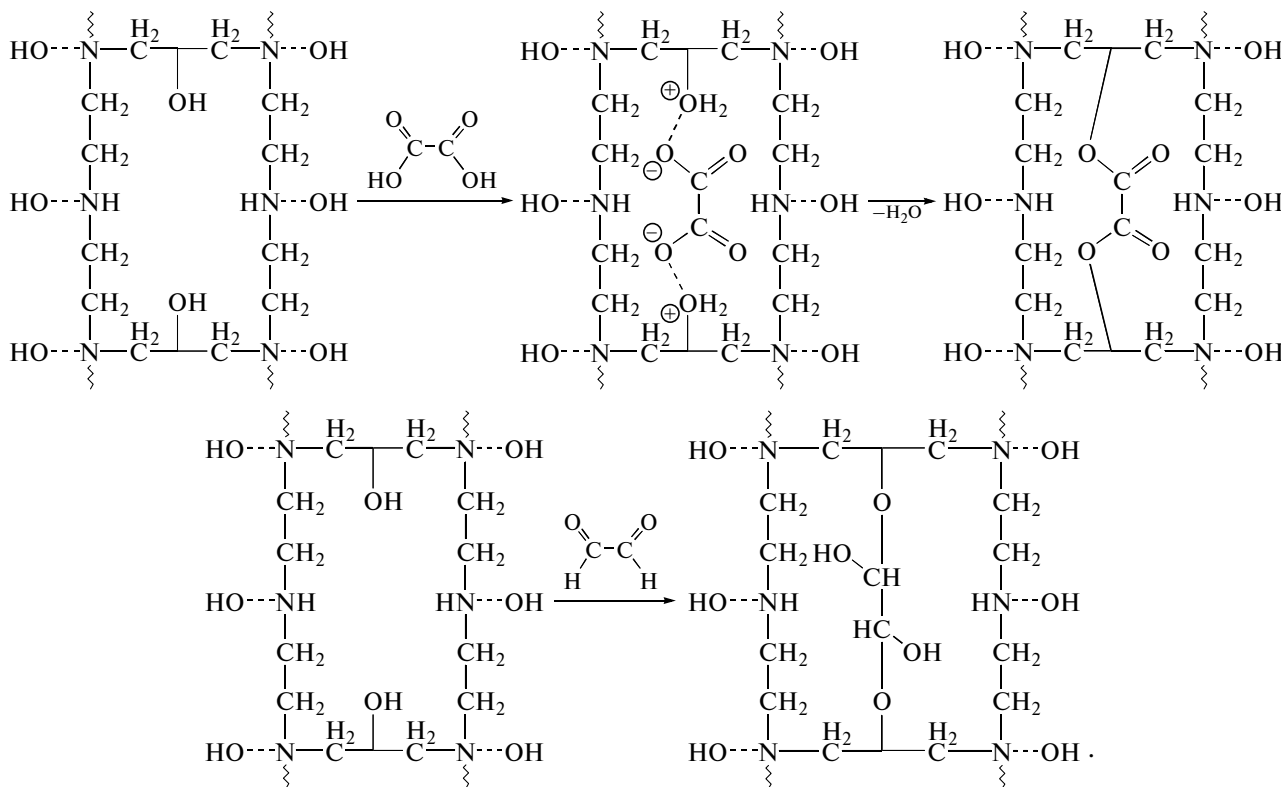


Рис. 2. Изотермы адсорбции органических кислот на анионообменной смоле ЭДЭ-10П. Обозначения. см. рис. 1.

данных п.п. также снижается, что, вероятно, связано с необратимой адсорбцией кислот и глиок-

салия на центрах ионита с образованием эфиров и ацеталей:



Основной проблемой очистки органических соединений методом ионного обмена является невозможность удаления органических молекул, которые адсорбируются необратимо. В данной работе была рассмотрена возможность удаления

карбоновых кислот на слабоосновных анионитах – АН-31 и ЭДЭ-10П.

В ходе исследования анионообменных смол АН-31 и ЭДЭ-10П выяснено, что наиболее подходящей ионообменной смолой для процесса

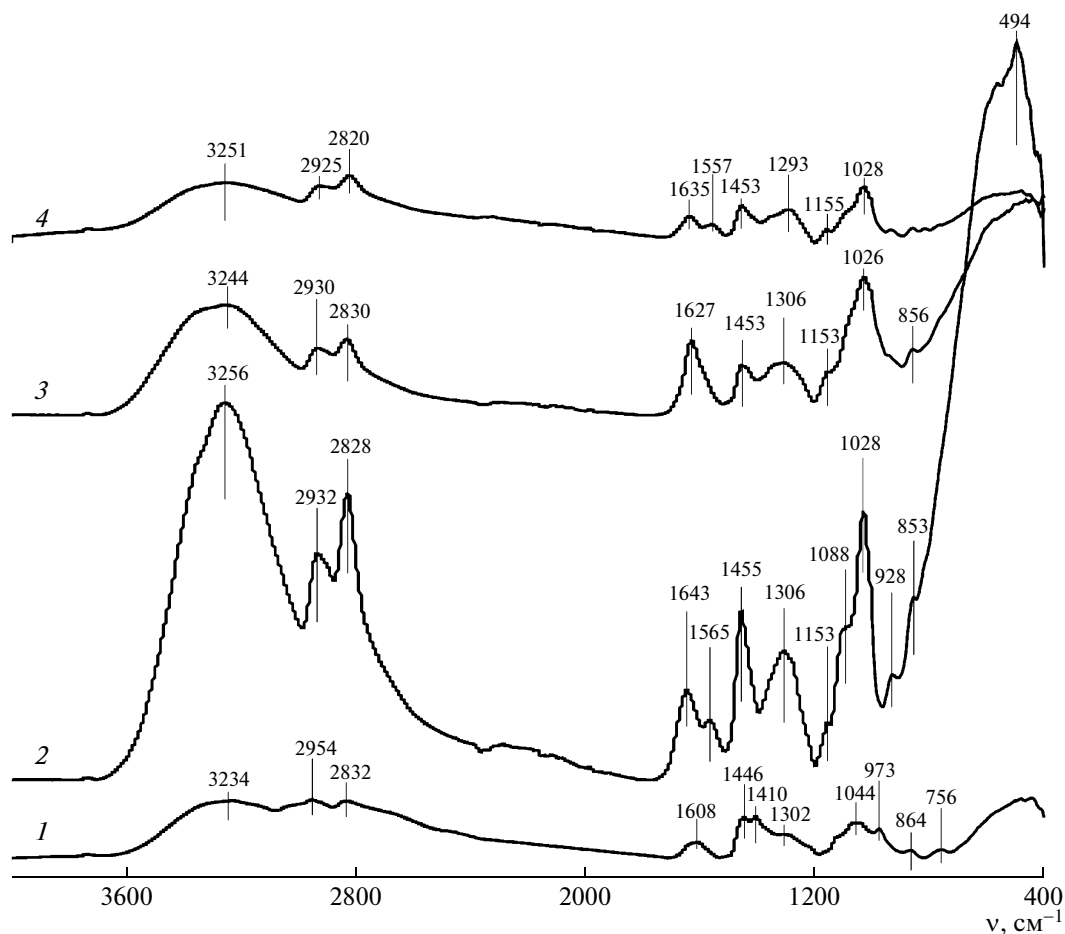


Рис. 3. ИК-спектры анионообменной смолы АН-31 до и после очистки водных растворов глиоксаля: 1 – сухая смола, 2 – смола после набухания, 3 – смола после очистки водного раствора глиоксаля, 4 – регенерированная смола.

очистки глиоксаля от примесей карбоновых кислот можно считать АН-31, так как она обладает высокой емкостью и селективностью к адсорбируемым веществам и, кроме того, возможностью регенерации. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что полная регенерация невозможна, вследствие частично протекающей необратимой адсорбции кислот. Кроме того, возможна конкурирующая адсорбция глиоксаля вследствие его высокой химической активности.

Работа поддержана Грантом ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 годы» (ГК № 02.523.12.3023) и Грантом Министерства образования и науки Российской Федерации (Постановление правительства Российской Федерации № 218 от 9.04.2010), договор № 13.G36.31.0001 от 07.09.2010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев А.С., Глиоксаль. М.: Академия, 2007. 248 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
3. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Бадичка О.Н. // Журн. физ. химии. 2007. № 11. Т. 81. С. 2067.
4. Князев А.С., Сушкова Е.В., Водянкина О.В. и др. // Нефтехимия. 2003. № 6. Т. 43. С. 454.
5. Водянкина О.В., Галанов С.И. // Журн. заводская лаборатория. 1995. № 8. С. 12.
6. Иониты. Каталог. Черкассы: НИИТЭХим, 1980. 36 с.
7. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980. 96 с.
8. Холмогоров А.Г., Ильичев С.Н., Пилипчук Ю.С. Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1976. С. 34.