

УДК: 547.481

DOI: 10.17223/24135542/7/7

М.А. Поздняков, А.С. Саликов, В.В. Ботвин, А.Г. Филимошкин

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Некоторые особенности выделения глиоксалевого кислоты из продуктов окисления глиоксала

Глиоксалева кислота выделена в виде её малорастворимой кальциевой соли путём осаждения из сырых технологических смесей, полученных в результате окисления водных растворов глиоксала. Установлено, что выделение осложнено необходимостью точного контроля величины pH, поэтому нами разработан простой способ определения оптимального количества осадителя. В дальнейшем кальциевая соль легко переводится в самую глиоксалевою кислоту или в её натриевую соль с количественными выходами.

Ключевые слова: глиоксаль; глиоксалева кислота; щавелева кислота; осаждение; окисление; селективное выделение.

Введение

Глиоксалева кислота (ГК), являясь одноосновной оксокислотой, находит широкое применение, как и некоторые её соли, в органическом синтезе важнейших соединений, таких как аллантоин, атенолол, фтивазид, ванилин и др. [1, 2]. Еще в XIX–XX вв. разработано несколько методов синтеза ГК, среди которых в промышленности нашли применение электрохимический, гидролиз [3], озонлиз [4] и окисление разных исходных веществ [5]. Все эти методы включают весьма обременительные этапы выделения ГК из технологических смесей, так как последние всегда, наряду с самой ГК, содержат целый ряд побочных продуктов и непрореагировавших исходных веществ. При окислении глиоксала (ГО), например, основным побочным продуктом является щавелева кислота (ЩК), получение которой избежать невозможно из кинетических и термодинамических соображений процесса окисления. Сильные минеральные кислоты и ЩК проявляют коррозионную активность, а их удаление является сложным и затратным процессом, требующим специфического оборудования и приёмов [6].

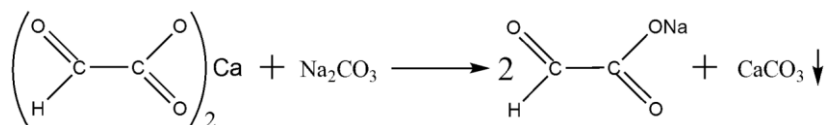
Нами разработан новый способ эффективного выделения ГК из смеси продуктов окисления ГО, основанный на совместном осаждении кальциевых солей ГК и ЩК из раствора с последующим определением содержания глиоксалата кальция (CaГК) и его переводом в твёрдый глиоксалат натрия (NaГК) или в водный раствор ГК, завершающим, таким образом, стадию выделения ГК [7].

Экспериментальная часть

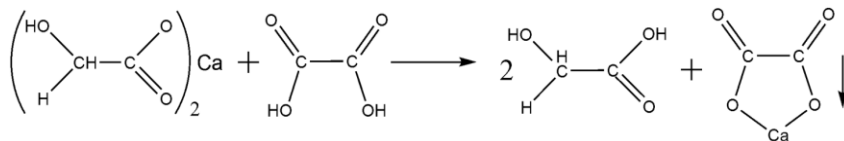
Все реагенты получены от промышленных поставщиков и использованы без дополнительной очистки. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA), с использованием НПВО-приставки Smart Orbit (разрешение 5 см^{-1}) в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Массовую долю Na^+ в NaГК определяли методом АЭС на приборе Agilent 4100 MP-AES. Количество кристаллизационной воды в NaГК определяли титрованием по Карлу-Фишеру с использованием автоматического титратора Metrohm, 870 KF Titrino Plus, а также Hydranal®-Composite 5 Fluka Analytical в качестве аналитической среды. Определение массовой доли ГК в растворе и его состав проводили методом ВЭЖХ на приборе Agilent 1260 с аналитической колонкой Agilent Hi-PLUX H USP ($150 \times 7,7 \text{ mm}$, $8 \text{ }\mu\text{m}$). Элюент – водный раствор H_2SO_4 ($2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$). Скорость подачи элюента – $0,6 \text{ мл/мин}$, температура колонки 30°C . Регистрацию продуктов из колонки проводили методом электронной спектроскопии при $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$.

Синтез ГК окислением ГО. Реактор заполняют не более половины его объёма. В реактор объёмом 1 л с обогреваемой водяной рубашкой вносят 129,8 мл 38,5%-ного раствора ГО плотностью 1,242 г/мл (1,07 моль), 149,5 мл дистиллированной воды для получения 20%-ного раствора и перемешивают в течение 10 мин. К раствору добавляют 122,7 мл (1,39 моль) HCl ($C = 11,36 \text{ моль/л}$), устанавливают обратный холодильник и нагревают смесь до 70°C (осторожно!). Температуру реакционной смеси контролируют с помощью погруженного в раствор термометра. После достижения заданной температуры вносят одной порцией 57,8 мл HNO_3 (14,82 моль/л, 0,86 моль). Признаки реакции при 70°C проявляются сразу после смешения: прозрачная реакционная смесь изменяет цвет на зеленовато-бурый, происходит разогревание, сопровождающееся интенсивным выделением NO_2 . Реакционную смесь охлаждают, понижая температуру теплоносителя в рубашке реактора. Газообразный NO_2 удаляют из реактора сильным током воздуха, дополнительно охлаждая реакционную смесь и не позволяя температуре подниматься более чем на $10\text{--}15^\circ\text{C}$. По окончании реакции смесь быстро становится бесцветной.

Выделение ГК и её натриевой соли из смесей CaЩК и CaГК. Для получения твёрдой NaГК смесь CaЩК и CaГК известного состава обрабатывали Na_2CO_3 . Величины произведений растворимостей CaЩК и CaCO_3 при 25°C равны $K_s \cdot 10^9 = 2,3$ и $3,8$ соответственно [8]. Произведение растворимости CaГК при $T=25^\circ\text{C}$ оценивали экспериментально: $K_s \cdot 10^4 \approx 5,4$; Na_2CO_3 в выбранных условиях не реагирует с CaЩК, но легко вступает в обменную реакцию с CaГК:



Добавление 10%-ного раствора Na_2CO_3 к водной суспензии кальциевых солей проводят по каплям при перемешивании. Таким образом, малорастворимый СаГК постепенно растворяется и переходит в растворимый НаГК. CaCO_3 вместе с непрореагировавшим СаЩК отделяют фильтрованием, а фильтрат упаривают. Для получения водного раствора ГК использовали товарную ЩК для проведения реакции обмена со смесью СаЩК и СаГК. Добавление 10%-ного раствора ЩК к водной взвеси кальциевой соли ГК также проводят по каплям. Реакция протекает по схеме

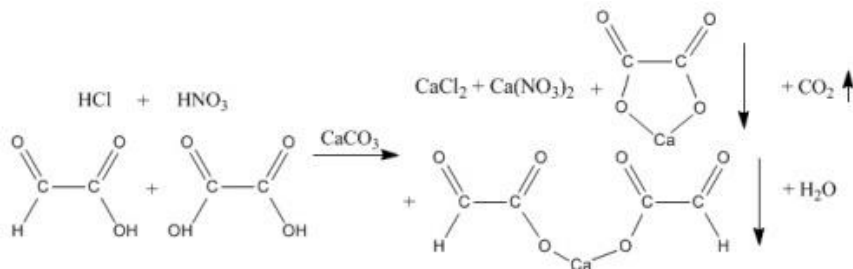


Образовавшийся нерастворимый СаЩК отфильтровывают, промывают водой, а фильтрат, содержащий ГК, концентрируют при пониженном давлении на роторном испарителе. Кислота образуется с количественным выходом; не имеющий запаха её 50%-ный прозрачный водный раствор имеет слегка желтоватый цвет.

Результаты и их обсуждение

Обработка CaCO_3 технологической смеси продуктов окисления ГО. Смесь, полученная после окисления при 60°C 20%-ного раствора товарного ГО, содержит ГК и ЩК, а также остатки HCl и HNO_3 вместе с небольшим количеством исходного ГО, конверсия которого составляет 85–90%. Начальные соотношения исходных веществ – ГО : HNO_3 : HCl = 1,0 : 0,8 : 1,3 [7].

Для выяснения роли каждого из участвующих в обменных реакциях компонентов технологической смеси мы приготовили и исследовали модельный (эталонный) ряд растворов, составленных из товарных HCl , ЩК и ГК, количество которых для каждого члена модельного ряда оценивали по результатам специальных опытов окисления ГО [Там же]. Многократные опыты показали, что эффективным и экономичным способом выделения и разделения ГК и ЩК является осаждение их в виде смеси малорастворимых кальциевых солей по схеме



В работе [9], например, для наиболее полного выделения СаГК высаживание сопровождается оперативным контролем рН в каждой системе. В то же время точное измерение рН затруднительно, поскольку на установление равновесия многочисленных обменных реакций с CaCO_3 в сложных смесях, состоящих из HNO_3 , HCl , ГК и ЩК, требуется значительное время. Избыток CaCO_3 может привести к потерям целевой ГК, а его недостаток – как к потерям ГК, так и к появлению кислого оксалата кальция.

Таким образом, экспериментальная оценка оптимального количества CaCO_3 является необходимым предварительным этапом в методе выделения ГК из сложных технологических смесей, что представляет, несомненно, большой интерес для масштабирования метода. Для оценки количества CaCO_3 мы добавляли разные навески к одинаковым по объёму специально подготовленным модельным системам (по 30 мл каждая) (рис. 1).

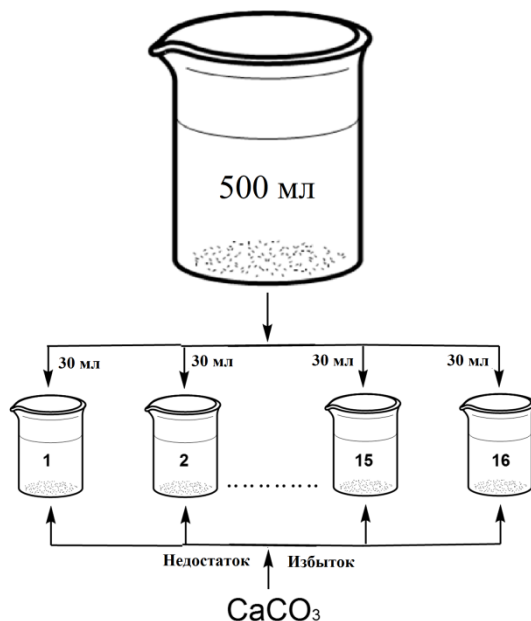


Рис. 1. Схема добавления CaCO_3 к образцам модельных смесей (1–16) и реальным продуктам окисления ГО (1–16)

Аналогично проводили обработку реальных смесей продуктов окисления ГО. После добавления каждой порции CaCO_3 образующиеся во всех случаях осадки различного состава 1–16 перемешивали в течение суток, центрифугировали и определяли рН фильтратов. Осадки тщательно промывали дистиллированной водой, отделяли и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Затем концентрацию титруемых ионов кальция в водных вытяжках (рис. 2) всех образцов, схематически представленных на рис. 1, проводили по модифицированной нами методике [10].

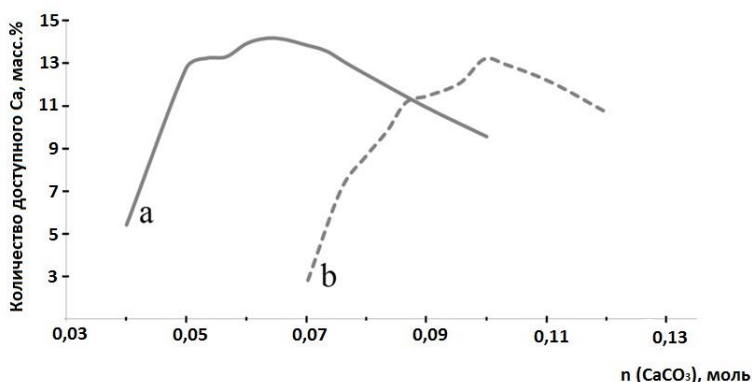
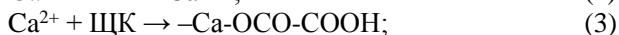
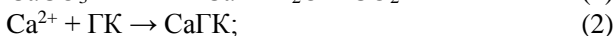
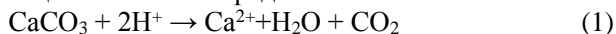


Рис. 2. Зависимость концентрации доступных для титрования ионов Ca^{2+} из осадков, выделенных как после обработки технологических смесей окисления ГО (a), так и модельных смесей товарных кислот (b)

Кривые *a* и *b* (рис. 2) имеют идентичный профиль, однако кривая *b* расположена правее кривой *a*, несмотря на то что мы старались точно воспроизвести состав продуктов окисления ГО с помощью товарных реактивов в модельных смесях. Видимо, в процессе окисления происходит частичный вынос неорганических кислот из реактора парами воды. Разность координат точек этих двух кривых позволяет приблизительно оценить количество недостающей в модельной смеси HCl , которое составляет 0,55–0,65 моль на 500 мл смеси. Вместе с тем кривая *b* располагается немного ниже кривой *a*, что свидетельствует о том, что в ходе окисления ГО образуется менее 20% ЩК, а ГК – больше 80%, так как модельные растворы готовили исходя из оценки состава реальных продуктов окисления ГО [7].

Для полного описания системы обменных реакций, влияющих на эффективность выделения и разделения целевых продуктов, мы провели оценку соотношения продуктов ступенчатой диссоциации ГК и ЩК, участвующих в этих реакциях по известным из литературы данным. Состав и соотношение продуктов ступенчатой диссоциации ГК и ЩК позволяют количественно рассчитать содержание тех или иных ионов в зависимости от pH обрабатываемых посредством CaCO_3 смесей. Так, при выделении ЩК из раствора с помощью карбоната кальция при $\text{pH} = 0\text{--}2,5$ образуется ещё и кислый оксалат кальция, наличие которого объясняет появление первого перегиба на кривых (рис. 2, *a*, *b*). Последующее увеличение количества CaCO_3 с одновременным повышением pH в системе приводит к образованию осадка малорастворимой СаГК с одновременным превращением малорастворимого кислого оксалата кальция в нерастворимый СаЩК. Концентрация титруемых катионов кальция в водных вытяжках, полученных из осадков (рис. 1, образцы 1–16) увеличивается с количеством добавленного CaCO_3 до определённой величины, затем постепенно снижается (рис. 2). На обеих кривых (рис. 2, *a*, *b*) имеются два максимума, соответствующие таким количествам CaCO_3 , которые участвуют как ми-

нимум в двух обменных процессах, приводящих к образованию малорастворимых солей, различающихся на пять порядков по величинам ПР:



Экспериментальное определение количества осадителя (CaCO_3) по кривым a и b (см. рис. 2) представляется весьма трудоёмким. Определение для этих целей оптимального количества CaCO_3 можно провести методом обычного кислотно-основного титрования смеси 1–16 (см. рис. 1) стандартным раствором NaOH . Количество NaOH , пошедшего на титрование аликвот этих смесей, соответствует половине количества CaCO_3 в реакции (1) в точке максимального содержания CaГК в смеси. Потенциометрическое титрование как технологических, так и модельных смесей продуктов окисления ГО является простым решением проблемы контроля реакций осаждения.

Таким образом, для полного выделения ГК достаточно знать объём технологической смеси, полученной при вполне определённых условиях. Измерив концентрацию протонов в смеси (рН), к ней следует добавить 0,5 моль CaCO_3 на каждый моль протонов этой смеси. Для определения оптимального количества CaCO_3 методом титрования 1 мл продуктов окисления ГО переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Аликвоту раствора (10 мл) титруют стандартным раствором NaOH , расчёт проводят по формуле:

$$m(\text{CaCO}_3) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot V(\text{смеси}) \cdot 10000}{2}$$

Идентификация. ГК: ИК-спектроскопия: 2571,5 см^{-1} ; 1735,8 см^{-1} ; 1637,6 см^{-1} ; 1406,2 см^{-1} ; 1241,7 см^{-1} ; 1099,3 см^{-1} ; 1051,5 см^{-1} ; 589,2 см^{-1} .

ВЭЖХ: $t_{\text{удержания}}$ (ГК) = 6,406 мин; $t_{\text{удержания}}$ остатков (ЩК) = 3,178 мин.

NaГК: ИК-спектроскопия: 3215,8 см^{-1} ; 3063,8 см^{-1} ; 2944,4 см^{-1} ; 2789,0 см^{-1} ; 2680,4 см^{-1} ; 2547,2 см^{-1} ; 1605,6 см^{-1} ; 1394,5 см^{-1} ; 1306,6 см^{-1} ; 1076,5 см^{-1} ; 923,6 см^{-1} ; 823,9 см^{-1} ; 615,6 см^{-1} ; АЭС: Na^+ = 19,8±0,2 масс. %. Титрование по Карлу–Фишеру: H_2O = 15,6±0,1 масс. %.

Заключение

В статье описан метод получения глиоксалево́й кислоты и метод её выделения из смесей, содержащих продукты окисления товарного глиоксаля, которые отличаются от известных последовательностью простых технологических операций, одной из которых является разделение глиоксалево́й и щавелево́й кислот в виде кальциевых солей, а также использованием общедоступных и недорогих реагентов. Предложенный метод может быть легко масштабирован, что позволит получать с меньшими затратами важные и недорогие компоненты для синтеза ряда медицинских препаратов.

Литература

1. Georges Mattioda, Yani Christidis. Glyoxylic Acid // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2002. Vol. 56. P. 89–92.
2. Michelet D. Process for the preparation of glyoxylic acid. US3779876 A, August 20. 1971.
3. Harry Szmant. Organic building blocks of the chemical industry // New York : John Wiley & Sons, Inc. 1989. P. 253–255.
4. Black W., Cook G. Production of Glyoxylic Acid // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1966. Vol. 5, № 4. P. 350–351.
5. Gandon L. Method for the preparation of stable and pure glyoxylic acid. US3281460 A, March 31. 1962.
6. Olivier S. Process Of Separation Of Glyoxylic Acid From An Aqueous Reaction Medium Containing Glyoxylic Acid And Hydrochloric Acid. US20100312011 A1, December 9. 2010.
7. Pozdnjakov M., Rubtsov K., Filimoshkin A., Mal'kov V. Method of obtaining glyoxylic acid sodium salt from products of glyoxal oxidation. RU 2554514 C1, April 24. 2014.
8. Solubility product constants [online site] : EniG. Periodic Table of the Elements. URL: [http://www.periodni.com/solubility product constants.html](http://www.periodni.com/solubility_product_constants.html) (date of the application: 10.03.2017).
9. William M.H., Cheng F.L., John F.W. Selectively separating oxalic, tartaric, glyoxylic and erythronic acids from aqueous solutions containing the same. US3998878 A, December 21. 1976.
10. Pozdniakov M., Rubtsov K., Rasskazova L., Filimoshkin A. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1085. P. 74–78.

Авторский коллектив:

Поздняков Максим Александрович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: mks123@yandex.ru

Саликов Алексей Сергеевич, студент кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kanvas15@gmail.com

Ботвин Владимир Викторович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Филимошкин Анатолий Георгиевич, д-р хим. наук, проф. кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: filag05@rambler.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 71–79. DOI: 10.17223/24135542/7/7

M.A. Pozdniakov, A.S. Salikov, V.V. Botvin, A.G. Filimoshkin

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian)

**Some features of the isolation of glyoxalic acid
from glyoxal oxidation products**

Glyoxylic acid (GA), being a monobasic oxoacid, like some of its salts finds wide application in the organic synthesis of a number of important compounds. In the 19th and 20th centuries, several methods of synthesizing GA have been developed, but all of them include very burdensome stages of separating GA from the process mixtures.

Oxalic acid (OA) is the main by-product in the process of glyoxal (GO) oxidation. Strong mineral acids and OA show corrosive activity, and their removal is a complex and costly process.

Multiple experiments have shown that an efficient and economical way of isolating and separating GA and OA is precipitation as a mixture of slightly soluble calcium salts. At the same time, it is difficult to precisely control the pH in parallel, because it takes considerable time to reach the states of equilibrium of numerous exchange reactions with CaCO_3 in the complex mixtures consisting of HNO_3 , HCl , GA, and OA. Excess of CaCO_3 can lead to loss of the target GA, and its lack to both GA loss and to formation of acidic calcium oxalate. Thus, an experimental estimate of the optimum amount of CaCO_3 is a necessary preliminary step in the method of GA isolation from complex process mixtures, one which is undoubtedly of great interest for scaling the method.

It is known that acidic calcium oxalate is formed when OA is isolated by CaCO_3 from the solution at $\text{pH} = 0\text{--}2.5$. The subsequent increase in CaCO_3 is accompanied by a simultaneous increase in pH. It results in formation of slightly soluble calcium glyoxylate (CaGA) with simultaneous conversion of acidic calcium oxalate to insoluble calcium oxalate (CaOA). Determination of the optimum amount of CaCO_3 for these purposes can be done by the usual acid–base titration of the mixture of GO oxidation products by a standard solution of NaOH . The amounts of NaOH spent for titrating aliquots of these mixtures corresponds to half the amount of CaCO_3 at the point of maximum content of CaGA in the mixture. Potentiometric titration of both the model and the technological mixtures of the products of GO oxidation confirms this finding.

Thus, in order to isolate GA fully it is sufficient to know the volume of the technological mixture obtained under quite definite conditions. The proposed method of isolation can be easily scaled up. It provides an opportunity to obtain important and inexpensive components for the synthesis of a number of medications at low cost.

Keywords: glyoxal, glyoxylic acid, oxalic acid, precipitation, oxidation, selective separation.

References

1. Mattioda G., Christidis Ya. Glyoxylic Acid. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2002;56:89–92.
2. Michelet D. Process for the preparation of glyoxylic acid. US3779876 A, August 20. 1971.
3. Szmant H. Organic building blocks of the chemical industry. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1989. P. 253-255.
4. Black W., Cook G. Production of Glyoxylic Acid. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1966;5(4):350–351.
5. Gandon L. Method for the preparation of stable and pure glyoxylic acid. US3281460 A, March 31. 1962.
6. Olivier S. Process of separation of glyoxylic acid from an aqueous reaction medium containing glyoxylic acid and hydrochloric acid. US20100312011 A1, December 9. 2010.
7. Pozdnjakov M., Rubtsov K., Filimoshkin A., Mal'kov V. Method of obtaining glyoxylic acid sodium salt from products of glyoxal oxidation. RU 2554514 C1, April 24. 2014.
8. Solubility product constants [online site]: EniG. Periodic Table of the Elements. URL: http://www.periodni.com/solubility_product_constants.html (date of the application: 10.03.2017).
9. William M.H., Cheng F.L., John F.W. Selectively separating oxalic, tartaric, glyoxylic and erythronic acids from aqueous solutions containing the same. US3998878 A, December 21. 1976.

10. Pozdniakov M., Rubtsov K., Rasskazova L., Filimoshkin A. Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt. *Advanced Materials Research*. 2015;1085:74–78.

Information about authors:

Botvin Vladimir V., 2nd year PhD-student, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Pozdniakov Maxim A., 3rd year PhD-student, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: mks123@yandex.ru

Salikov Alexey S., 3rd year student, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: canvas15@gmail.com

Filimoshkin Anatoly G., Dr. of Sc., Professor, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian). E-mail: filag05@rambler.ru