

А.Н. Синельников, П.С. Щербаков, А.В. Беренда, В.С. Мальков

ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЙ СИНТЕЗ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 16.522.12.2006).

Представлены закономерности электромембранной конверсии гликолята натрия в гликолевую кислоту, являющуюся сырьем для производства хирургических шовных материалов. Определены оптимальные условия конверсии натриевой соли в кислоту: плотность тока и исходная концентрация соли. Установлено, что наибольшим выходом кислоты по току до 75% в системе гетерогенная катионообменная / гомогенная биполярная мембрана FBM FuMA-Tech GmbH обладают отечественные катионообменные мембраны марки МК-40.

Ключевые слова: гликолевая кислота; электродиализ; биполярные мембраны; электромембранная конверсия; электромембранное концентрирование.

Введение

Гликолевая (гидроксиуксусная) кислота, имеющая формулу HOCH_2COOH , является родоначальником гомологического ряда α -гидроксикарбоновых кислот. Благодаря своим химическим свойствам она находит широкое применение не только в препаративных синтезах различных веществ, как высокореакционное соединение, но и в различных отраслях промышленности: пищевой, кожевенной, нефтегазовой, обрабатывающей, текстильной, строительной и т.д. Гликолевая кислота обладает рядом важных свойств, обуславливающих ее широкое практическое применение в медицине: она используется в качестве мономера для получения биоразлагаемых гомополимеров и сополимеров с заданными свойствами, используемых, главным образом, в медицине в качестве саморассасывающихся имплантантов. Полимеры на основе гликолевой кислоты могут применяться в качестве барьерных материалов, препятствующих проникновению кислорода в упаковку, например тетрапаков. Благодаря малым размерам молекулы данное органическое соединение обладает высокой проникающей способностью. Это свойство стало одной из основных причин ее использования в косметологической практике для нормализации процессов обмена и кожной микроциркуляции, что позволяет эффективно бороться с гиперкератозом, себореей, ихтиозом, фотостарением и повышенной сухостью кожи. Кроме того, гликолевая кислота низкоотоксична, поэтому она заменяет гораздо более вредные средства на основе щавелевой кислоты при производстве промышленных чистящих и дезинфекционных средств.

Товарным продуктом является 70%-ный водный раствор или кристаллическая кислота с содержанием основного вещества не менее 99% мас. Технический 70% мас. водный раствор гликолевой кислоты является в высшей степени многофункциональным продуктом, применяемым в домашнем хозяйстве, промышленности, в производстве чистящих средств для электронной промышленности, в качестве присадок для автомобильных смазочных масел, при реабилитации нефтяных и водозаборных скважин; для контроля pH используется

в производстве химических полупродуктов. Чистый 70% мас. водный раствор гликолевой кислоты является основным компонентом для производства косметических средств по уходу за кожей. Его широко применяют в тонком органическом синтезе. Кристаллическая форма очищенной гликолевой кислоты используется там, где необходимо избежать присутствия воды.

Известны различные промышленные способы получения гликолевой кислоты:

1. Карбонилирование формальдегида [1]. Данный способ получения кислоты основан на взаимодействии угарного газа с формальдегидом (или его полимерами – параформальдегидом, триоксаном или их смесью) и водой при высоких давлениях и температуре в присутствии катализаторов. Выход гликолевой кислоты составляет 20–60% мас. Наряду с целевым продуктом получаемый раствор содержит примеси формальдегида, муравьиной кислоты и уксусной кислот, простые и сложные эфиры гликолевой кислоты. Остро стоит вопрос с удалением катализатора – кислоты.

2. Омыление хлоруксусной кислоты [2]. В данном способе нейтрализацию хлоруксусной кислоты проводят двукратным избытком щелочи NaOH или KOH при температуре от 100 до 160°C и избыточном давлении до 10 атм., затем при завершении реакции проводят фильтрацию раствора для отделения хлорида щелочного металла. Омыление осуществляется с избытком гидроксида щелочного металла от 2 до 8% мас., что позволяет провести более глубокую очистку методом классического электродиализа. Однако такая очистка приводит не только к удалению хлорида щелочного металла, но и к потерям целевого продукта и его разбавлению из-за процессов диффузии воды из камер концентрирования в камеры с очищаемым раствором.

3. Гидролиз циангидрина. Циангидрин получают реакцией формальдегида с синильной кислотой согласно [3]. В качестве катализатора используются соединения щелочных металлов – гидроксиды, галогениды, сульфиты, кислые сульфиты, сульфаты, формиаты и др. Процесс проводится при температуре от 45 до 60°C, и давлении от 0,1 до 0,8 МПа. После получения циангидрин

сразу подвергают гидролизу, что связано с быстрой его деструкцией. Хранить циангидрин необходимо при температуре не выше 10°C.

4. Окисление этиленгликоля кислородом в смеси с азотом на неорганических гетерогенных катализаторах, содержащих соединения платины или палладия с висмутом. Однако эти процессы сопряжены с неполной конверсией этиленгликоля, что дает сложную смесь продуктов, содержащую, кроме гликолевой кислоты, еще и примеси альдегидов, эфиров и исходного сырья.

5. Каталитическая этерификация этиленгликоля. В процессе реакции этерификации образуется не только метилгликолят, но и эфиры щавелевой кислоты, имеющие близкую температуру кипения. Температура кипения метилгликолята составляет 151°C, а диметилосалата – 164°C, поэтому они не могут быть разделены простой перегонкой.

Известны способы получения гликолевой кислоты по способу Канницаро, путем внутримолекулярного диспропорционирования. Процесс проводят в двух вариантах:

1. Способ получения гликолевой кислоты путём внутримолекулярного диспропорционирования глиоксала в присутствии неорганических катализаторов, таких как хлорид, нитрат, сульфат или гидроксид алюминия [4]. Процесс проводят в инертной атмосфере, с использованием 15%-ного раствора глиоксала, при повышенном давлении и температуре порядка 165°C, при этом достигается практически полная конверсия исходного сырья. Количество катализатора, необходимое для протекания процесса, составляет до 1 мол. %. К недостаткам процесса относится трудность отделения катализатора.

2. Способ получения гликолевой кислоты путём внутримолекулярного диспропорционирования глиоксала в концентрированных водных или водно-спиртовых растворах щелочи. В результате данной реакции образуется гликолят натрия (соответствующего щелочного или щелочно-земельного металла). Реакцию проводят при охлаждении, чтобы уменьшить выход побочных продуктов реакции (продукты побочных реакций конденсации и осмоления), обуславливающих цветность раствора. Катализаторами данной реакции являются различные металлы (например, Ag, Ni, Co, Cu) и их оксиды. Наличие примесей в глиоксале, таких как гликолевый альдегид, формальдегид и т.д., имеющих атомы водорода в α -положении, приводит к протеканию преимущественно реакций альдольной конденсации, а не реакции Канницаро. В работе [5] предлагается проводить реакцию Канницаро между альдегидами, не имеющими атомы водорода в α -положении, в частности глиоксалем, при комнатной температуре в 50%-ном водно-спиртовом растворе щелочи с выходом не превышающим 60%. В патенте [6] и работе [7] отмечается, что реакция Канницаро является реакцией диспропорционирования, и поэтому ее протекание сопряжено с образованием большого количества побочных продуктов, затрудняющих получение чистой гликолевой кислоты.

Целью данной работы является создание более эффективного способа получения гликолевой кислоты

по реакции Канницаро из глиоксала, используя метод электродиализа с биполярными мембранами.

Экспериментальная часть

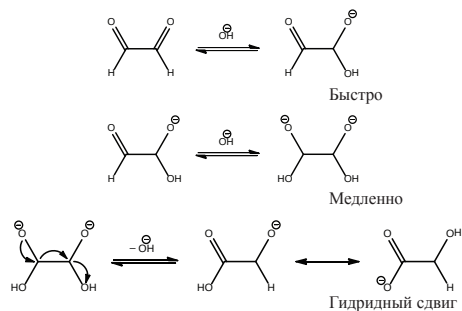
Синтез гликолята натрия проводили в лабораторном реакторе Büchi Glass Uster объёмом 10 л, снабжённом внешней рубашкой, подключённой к термостату Julabo, и верхнеприводной мешалкой лопастного типа. Для обеспечения высокой чистоты продукта в процессе синтеза использовалась деионизованная вода с удельным сопротивлением, составляющим 12–15 МОм · см. Все реактивы (гидроксид натрия, спирт этиловый) были марки х.ч. Использовался водный раствор глиоксала 40% мас., ТУ 2633-003-67017122-2011, производства ООО «Новохим» (г. Томск).

Для проведения электромембранной конверсии гликолята натрия в гликолевую кислоту использовался лабораторный электродиализатор-синтезатор (далее ЭДС) собственного изготовления.

Результаты и обсуждение

Для достижения поставленной цели по получению гликолевой кислоты целесообразно проводить реакцию Канницаро в водной среде при минимальных концентрациях щелочи от 0,5 до 6,5 моль/л, чтобы свести к минимуму выход побочных продуктов реакции. Отличительным признаком данного способа является то, что уменьшению выхода побочных продуктов реакции внутри молекулярного диспропорционирования глиоксала способствуют охлаждение реакционной смеси до температуры от 0 до 10°C и ее постоянное перемешивание при незначительном избытке щелочи (мольное отношение глиоксаль : щелочь = 1 : 1,05–1,1). Данный избыток способствует полному превращению глиоксала в гликолят натрия и обеспечивает меньшее омическое сопротивление в ЭДС при конверсии гликолята натрия в гликолевую кислоту, что уменьшает тепловыделение и избавляет от необходимости использования охлаждения электродного, кислотного-солевого и щелочного растворов. Отсутствие необходимости использовать теплообменники при конверсии гликолята натрия в гликолевую кислоту методом электродиализа с биполярными мембранами упрощает технологический процесс и уменьшает стоимость целевого продукта.

Реакция внутримолекулярного диспропорционирования глиоксала проводится в водном растворе щелочи при концентрациях 0,5–0,65 моль/л, чтобы уменьшить выход побочных реакций осмоления глиоксала:



Процесс получения гликолята натрия связан с постепенным прикапыванием 40% мас. водного раствора глиоксаля в 0,5–0,65 моль/л водный раствор щелочи при непрерывном перемешивании реакционной массы. Температура, при которой проводится реакция, не должна превышать 0–10°C. При таких условиях теоретический выход соли составляет 100%. Для обеспечения высокой чистоты продукта целесообразно использовать в процессе синтеза деионизованную воду с удельным сопротивлением, составляющим 12–15 МОм·см.

Перед проведением конверсии гликолята натрия в гликолевую кислоту методом электродиализа с биполярными мембранами необходимо удалить продукты осмоления сорбцией на активированном угле марки ОУ-А, который добавляют из расчета 1–5% мас. в пересчете на получаемый гликолят натрия. Раствор гликолята натрия пропускают через колонку, заполненную активированным углем, 3–5 раз со скоростью 2–4 м/с. Для увеличения эффективности очистки гликолята натрия диаметр колонки должен быть меньше её высоты не менее чем в 100 раз. При вымывании частичек активированного угля необходимо отфильтровать раствор соли.

Свежеприготовленный раствор гликолята натрия, предварительно очищенный с использованием гранулированного активированного угля, подвергается безреагентной конверсии в гликолевую кислоту методом электродиализа с использованием биполярных мембран.

ЭДС, принципиальная схема которого приведена на рис. 1, изготовлен с использованием щелоче-кислотостойких материалов: капралона, полиэтилена, платинированного титана, нержавеющей стали. ЭДС был собран по классической параллельной гидравлической схеме [8].

Электродиализный модуль состоял из 11 чередующихся гетерогенных катионообменных мембран марки МК-40 (производства ОАО «ЩЕКИНОАЗОТ») и 10 гомогенных биполярных мембран FuMA-Tech GmbH (Vaihingen, Germany), которые образовывали щелочные и кислотные солевые камеры аппарата. Возможно также использовать любые коммерчески доступные биполярные мембраны, выпускаемые такими фирмами, как Astom Corp. (Tokyo, Japan), Neosepta membranes, Tokuyama Co., Ltd. (Tokyo, Japan), Ameridia (Somerset, NJ, USA), Eurodia Industrie S. A. (Wissous, France),

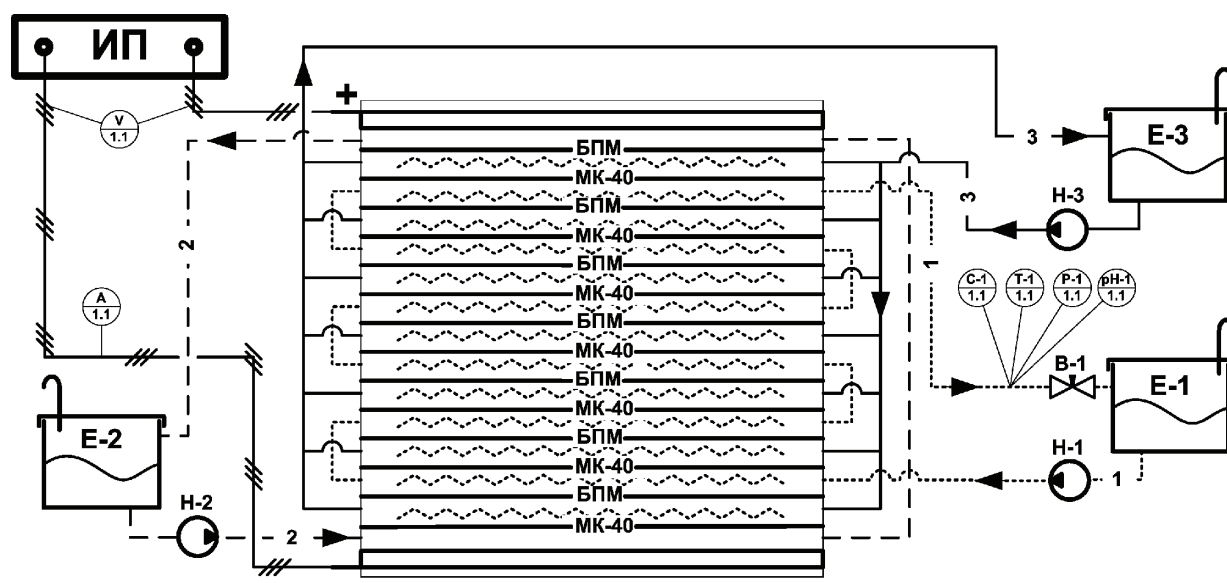


Рис. 1. Принципиальная блок-схема ЭДС: 1, 2 и 3 – тракты кислотно-солевого, электродного и щелочного растворов соответственно; Н-1, Н-2 и Н-3 – насосы подачи кислотно-солевого, электродного и щелочного растворов соответственно; Е-1, Е-2 и Е-3 – емкости кислотно-солевого, электродного и щелочного растворов соответственно; Р-1 – манометр, измеряющий давление на выходе из ЭДС в тракте кислотно-солевого раствора; В-1 – вентиль регулировки давления на выходе из ЭДС в тракте кислотно-солевого раствора; pH-1 – проточная ячейка для измерения pH кислотно-солевого раствора; Т-1 – термометр, С-1 – проточная ячейка для измерения электропроводности кислотно-солевого раствора; ИП – источник постоянного напряжения Mastech HY10010E; А – амперметр M2018; V – вольтметр B7-16A

CelTech, Inc. (Fayetteville, NC, USA), Eden Purification Systems (North Haven, CT, USA), Ion Power, Inc. (Bear, DE, USA), Minntech Corporation (Minneapolis, MN, USA) и GE Water & Process Technologies (Trevose, PA, USA). Таким образом, ЭДС включал в себя пять элементарных двухкамерных ячеек с рабочей площадью каждой мембраны 1 дм² и общей полезной площадью мембран 1 м². Предпочтение двухкамерной элементарной ячейке ЭДС было отдано по причине образования слабой гликоле-

вой кислоты ($pK_a = 3,83$) в процессе конверсии гликолята натрия. Использование трехкамерной элементарной ячейки, образованной чередующимися биполярной, катионо- и анионообменной мембраной, не оправдано, так как при уменьшении концентрации гликолята натрия в солевой камере и увеличении концентрации гликолевой кислоты в кислотной камере аппарата будет уменьшаться проводимость соответствующих растворов и, как следствие, расти сопротивление. Рост сопро-

тивления приведет к увеличению выделения джоулева тепла и, как следствие, к уменьшению выхода по току кислоты.

Расстояние между мембранами фиксировалось с помощью полиэтиленовых прокладок рамочного типа толщиной 1 мм. Даная толщина полиэтиленовых прокладок была выбрана после предварительных исследований гидродинамических режимов работы ЭДС, которые показали, что в условиях невысокой вязкости исходного раствора, имеющего плотность $\rho = 1,025\text{--}1,037 \text{ г/см}^3$, для обеспечения минимального перепада давления между кислотно-солевой и щелочной камерами необходимо создание наименьшего межмембранного расстояния. Мембраны были отделены друг от друга изготовленной из ПВХ гофрированной перфорированной сеткой толщиной 9 мм – турбулизатором потока. Анод и катод ЭДС были изготовлены из платинированного титана и имели эффективную площадь 1 дм². Электродные плиты были выполнены из капролона, прижимные плиты и стягивающие их шпильки – из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. ЭДС был подключен к регулируемому источнику постоянного тока Mastech HY10010E (Тайвань), позволяющему осуществлять контроль силы тока и напряжения. Для омывки электродов использовался 4% мас. водный раствор щелочи. Электродные камеры гидродинамически были соединены последовательно. Объем раствора гликолята натрия равнялся 1 л и был равен объему 0,01 М раствора щелочи, циркулирующей в щелочном тракте. Объем электродного раствора равнялся 1 л. Скорость циркуляции в трактах была выбрана таким образом, чтобы степень конверсии соли в кислоту за один проход через кислотно-солевую камеру была незначительна. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме.

С помощью проточной кондуктометрической ячейки, подключенной к кондуктометру марки АНИОН-7020 («НПП «Инфраспек-Аналит», Россия), осуществлялся контроль степени конверсии гликолята натрия в гликолевую кислоту. Изменение pH раствора контролируется с использованием проточной ячейки. В процессе электролиза через определенные промежутки времени производился отбор проб из кислотно-солевого и

щелочного трактов для определения состава растворов. Количественное определение гликолевой кислоты проводилось как методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Agilent 1200 (колонка Zorbax SB-C18) с диодноматричным детектором, так и с помощью потенциометрического титрования. Концентрация щелочи определялась потенциометрическим титрованием. Отсутствие примесей формальдегида и гликолевого альдегида подтверждалось данными ВЭЖХ.

Конверсия гликолята натрия в гликолевую кислоту методом электролиза с биполярными мембранами. Первоначально для определения оптимальных вольт-амперных характеристик проведения процесса конверсии гликолята натрия в гликолевую кислоту методом электролиза с биполярными мембранами, а также оптимальной концентрации гликолята натрия были проведены шесть экспериментов, в которых в качестве катионообменных мембран использовались гетерогенные мембраны марки МК-40, а в качестве биполярных – гетерогенные мембраны марки МБ-3 (производства ОАО «ЩЕКИНОАЗОТ») и биполярные мембраны (БПМ), полученные на основе катионо- и анионообменных мембран марки RALEX® AM(H)-PES и RALEX® CM(H)-PES (производство АО «МЕГА», Чехия) в ИП «Мембранная технология». Число элементарных ячеек в ЭДС равнялось пяти в экспериментах 1–4 и трем – в экспериментах 5 и 6, как можно видеть из табл. 1. В экспериментах 1–5 использовался гликолят натрия фирмы «Merck», а в эксперименте 6 – синтезированный вышеописанным способом.

Для определения оптимальных вольт-амперных характеристик в эксперименте 1–3 варьировалась величина плотности тока, приходящаяся на 1 см² эффективной поверхности электродов в гальваностатическом токовом режиме. Результаты экспериментов 1–3, представленные в табл. 1, показывают, что оптимальной плотностью тока является $j = 200 \text{ мА/см}^2$. При данной плотности тока в эксперименте 2 наблюдается один из самых больших выходов по току для гликолевой кислоты $\eta(\text{НГл}) = 70,6\%$ и отсутствует перенос гликолят аниона через БПМ из кислотно-солевой в щелочную камеру.

Таблица 1
Параметры процесса электромембранной конверсии гликолята натрия в гликолевую кислоту с использованием гетерогенных катионообменных мембран МК-40 и биполярных мембран МБ-3 и биполярных мембран, полученных на основе катионо- и анионообменных мембран марки RALEX® AM(H)-PES и RALEX® CM(H)-PES

Эксперимент №	$n_{\text{эл.яч.}}$	t	j , мА/см ²	$C_0(\text{NaГл})$, моль/л	$C(\text{НГл})$, моль/л	$C_0(\text{NaOH})$, моль/л	$\eta(\text{НГл})$, %	$\eta(\text{NaOH})$, %	$W(\text{НГл})$, ВтЧ	$W(\text{NaOH})$, ВтЧ	$P(\text{НГл})$, моль/м ² Ч	$P(\text{NaOH})$, моль/м ² Ч
1	5	180	100	0,5	0,440	0,384	70,8	59,4	84,6	101	2,64	2,22
2	5	90	200	0,5	0,445	0,467	70,6	77,5	158,14	146,03	5,34	5,78
3	5	60	300	0,5	0,419	0,396	67,4	60,9	255,90	282,91	7,54	6,82
4	5	170	200	1,0	0,894	0,624	67,7	62,2	194,12	211,06	5,05	4,64
5	3	135	200	0,5	0,459	0,566	82,0	92,3	103,92	116,38	6,12	6,88
6	3	145	200	0,5	0,419	0,504	75,1	79,1	156,85	148,91	5,61	5,91

Большой выход по току по гликолевой кислоте достигается только в эксперименте 1 $\eta(\text{НГл}) = 70,8\%$, однако производительность (P) за 1 ч по гликолевой кислоте в пересчете на 1 м² эффективной поверхности мембран в данном эксперименте в два раза меньше, чем в экспери-

менте 2, и приблизительно в три раза меньше, чем в эксперименте 3. В эксперименте 3 наблюдается значительный перенос гликолят аниона через БПМ из-за высокой плотности тока, что проявляется в снижении выходов по току для гликолевой кислоты $\eta(\text{НГл}) = 67,4\%$ и умень-

шении концентрации получаемой гликолевой кислоты до 0,419 М по сравнению с таковой концентрацией в эксперименте № 2 – 0,445 М. Потенциометрическое титрование раствора щелочи из щелочного тракта показало, что действительно наблюдается перенос гликолят анионов через гетерогенную биполярную мембрану МБ-3 в щелочные камеры ЭДС. Об этом свидетельствовало наличие второго максимума на дифференциальной кривой потенциометрического титрования.

Проведение экспериментов по определению оптимальной концентрации гликолята натрия для получения гликолевой кислоты методом электродиализа с БПМ показало, что оптимальной концентрацией является 0,5 моль/л. При увеличении начальной концентрации гликолята натрия до 1 М в эксперименте 4 происходит как уменьшение выхода по току для гликолевой кислоты до $\eta(\text{НГл}) = 67,7\%$, так и падение производительности до $P(\text{НГл}) = 5,05 \text{ моль/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Потенциометрическое титрование гидроксида натрия из щелочных камер, полученного после проведения эксперимента 4, показало наличие значительного количества гликолят анионов в щелочном растворе. Подобная картина наблюдается при титровании гидроксида натрия из щелочных камер в эксперименте 3. Потеря гликолят анионов в экспериментах 3 и 4 из-за переноса через БПМ обусловлена падением селективности биполярных мембран марки МБ-3 при высоких значениях плотности тока $j = 300 \text{ мА/см}^2$ и высокой концентрации исходного раствора гликолята натрия.

В эксперименте 5 были исследованы модифицированные гетерогенные биполярные мембраны производства ИП «Мембранная технология» на основе катионо- и анионообменных мембран марки RALEX® (АО «МЕГА», Чехия). При оптимальных значениях плотности тока $j = 200 \text{ мА/см}^2$ и концентрации исходного раствора гликолята натрия 0,5 моль/л данные мембраны дают больший выход по току $\eta(\text{НГл}) = 82,0\%$, обладают наибольшими числами переноса коионов, что обуславливает высокое значение концентрации получаемой гликолевой кислоты = 0,459 моль/л и высокую производительность $P(\text{НГл}) = 6,12 \text{ моль/м}^2 \cdot \text{ч}$. Данные БПМ обладают меньшим омическим сопротивлением по сравнению с МБ-3, что обуславливает меньшие потери электроэнергии на нагрев электродного, кислотного-щелочного растворов, а также меньшие энергозатраты на получение 1 М кислоты $W(\text{НГл}) = 103,92 \text{ Вт} \cdot \text{ч/моль}$. В эксперименте 2 затраты электроэнергии на получение 1 М кислоты при аналогичных значениях величин плотности тока и концентрации исходного раствора гликолята натрия составили $W(\text{НГл}) = 158,14 \text{ Вт} \cdot \text{ч/моль}$.

В эксперименте 6 был исследован процесс получения гликолевой кислоты из гликолята натрия, полученного по вышеописанному методу. Условия эксперимента были аналогичны таковым в эксперименте 5. Динамика (характер изменения) контролируемых параметров процесса: проводимость раствора в кислотном-щелочном тракте (κ , мСм/см), pH, температура растворов (T , °C), напряжение на электродах ЭДС,

была схожа с динамикой уменьшения проводимости раствора в кислотном-щелочном тракте и уменьшением pH, а также увеличением температуры растворов и напряжения в экспериментах 1–5. Выход по току и производительность процесса по гликолевой кислоте в эксперименте 6 составили $\eta(\text{НГл}) = 75,1\%$ и $P(\text{НГл}) = 5,61 \text{ моль/м}^2 \cdot \text{ч}$ соответственно, что на 8,4% меньше, чем аналогичные показатели в эксперименте 5. Энергозатраты на получение 1 М кислоты при этом увеличились на 33,7%. Такое уменьшение выхода по току гликолевой кислоты может быть обусловлено меньшей степенью чистоты гликолята натрия (здесь понимается наличие непрореагировавшей щелочи, т.е. примеси являются устраняемыми), полученного по реакции Канниццаро из глиоксали и использовавшегося в последнем эксперименте, по сравнению с чистой товарной гликолята натрия.

Обобщая результаты экспериментов 1–6, можно сделать следующие выводы:

1. Оптимальной концентрацией раствора гликолята натрия, используемого в процессе получения гликолевой кислоты методом электродиализа с БПМ, является концентрация 0,5 моль/л.
2. Оптимальной плотностью тока в процессе получения кислоты на ЭДС является $j = 200 \text{ мА/см}^2$.
3. Наиболее высокий выход по току для гликолевой кислоты достигается при использовании модифицированных гетерогенных БПМ производства ИП «Мембранная технология». Данные мембраны обладают меньшим омическим сопротивлением по сравнению с БПМ марки МБ-3 (ОАО «ЩЕКИНОАЗОТ») и наибольшими числами переноса коионов, а также имеются в свободной рыночной продаже.

Далее были проведены исследования процесса конверсии гликолята натрия, полученного по методу, описанному выше, в гликолевую кислоту методом электродиализа с использованием гомогенных биполярных мембран FuMA-Tech GmbH (Vaihingen, Germany) и различных гетерогенных катионообменных мембран марок MC («Шанхайский химический комбинат», Китай), RALEX® CM(H)-PES и МК-40, результаты которого приведены в табл. 2. Для сокращения времени проведения экспериментов объемы растворов гликолята натрия, циркулирующего в кислотном-щелочном тракте, и щелочи, циркулирующей в электродном и щелочном трактах, были уменьшены до 0,5 л, а число пар элементарных ячеек увеличено до 10.

Анализируя данные табл. 2, можно отметить, что в системах с MC и RALEX® CM(H)-PES в экспериментах 7–11 наблюдаются схожие производительность и энергозатраты при получении 1 М кислоты. Аналогичное замечание можно сделать по поводу выхода кислоты по току: $\eta(\text{НГл})$ в обеих системах больше 60%. Наилучшим образом себя показали отечественные мембраны МК-40. В экспериментах 12–14 наблюдались самые высокие выходы кислоты по току $\eta(\text{НГл}) \approx 75\%$ для данной серии экспериментов, а также самые низкие энергозатраты. Анализируя данные табл. 1 и 2, можно сказать, что энер-

Параметры процесса электромембранной конверсии гликолята натрия в гликолевую кислоту с использованием гетерогенных катионообменных мембран MC, CM(H)-PES, МК-40 и гомогенных биполярных мембран FBM FuMA-Tech GmbH

Эксперимент №	t	$C_0(\text{NaГл})$, моль/л	$C(\text{НГл})$, моль/л	$\eta(\text{НГл})$, %	$\eta(\text{NaOH})$, %	$W(\text{НГл})$, Вт/ч	$P(\text{НГл})$, моль/м ² ч	pH _н	pH _к	Тип гетерогенных МК/ FBM FuMA-Tech GmbH
7	0,51	0,44	68,72	70,40	28,60	2,74	4,62	1,94	80	MC
8	0,765	0,68	65,90	67,04	33,82	2,72	4,95	1,89	120	
9	0,51	0,42	62,81	61,11	26,46	2,34	4,81	2,01	50	
10	0,663	0,405	52,24	54,61	39,00	1,95	4,78	1,96	53	CM(H)-PES
11	0,765	0,60	64,80	62,40	20,27	2,41	4,90	1,94	67	
12	0,5	0,457	68,79	73,97	24,55	2,57	4,68	1,94	50	МК-40
13	0,65	0,647	75,23	74,32	23,51	2,81	4,55	1,93	65	
14	0,75	0,722	71,98	73,61	19,36	2,69	4,54	1,92	75	

Примечание. Плотность тока в экспериментах 7–14 поддерживалась постоянной 100 мА/см².

гозатраты на получение 1 М кислоты в системе МК-40/ FBM FuMA-Tech GmbH приблизительно в шесть раз меньше, чем аналогичные затраты на получение того же количества кислоты в системе мембран МК-40/БПМ производства ИП «Мембранная технология» на основе катионо- и анионообменных мембран марки RALEX. Низкое омическое сопротивление FBM FuMA-Tech GmbH, обусловленное меньшей толщиной отдельных мембран, приводит к уменьшению выделения джоулева тепла и, как следствие, к увеличению выхода по току кислоты.

Обобщая результаты экспериментов 1–14, можно сделать следующие выводы:

1. Оптимальной концентрацией раствора гликолята натрия, используемого в процессе получения гликолевой кислоты методом электродиализа с БПМ в системах МК-40/МБ-3; МК-40/ БПМ производства ИП «Мембранная технология» на основе катионо- и анионообменных мембран марки RALEX и МК-40/ FBM FuMA-Tech GmbH, является концентрация 0,5–0,65 моль/л. При таких концентрациях соли наблюдается незначительное (до 10% по объему) уменьшение объема раство-

ра, циркулирующего в кислотно-солевых камерах ЭДС, которое, вероятно, обусловлено электроосмотическим переносом молекул растворителя в щелочные камеры. Небольшой радиус катиона натрия обуславливает наличие крепко связанной с ним сольватной оболочки. Частично уменьшить перенос растворителя из кислотно-солевых камер можно, создав избыточное давление в щелочных камерах ЭДС, чтобы были такие условия, при которых осмотический перенос через мембрану компенсировал бы электроосмотический. Разность давления между трактами должна составлять 10–60 кПа.

2. Оптимальной плотностью тока в процессе получения кислоты на ЭДС является $j = 100\text{--}200$ мА/см².

3. Наиболее высокий выход по току для гликолевой кислоты достигается при использовании систем на базе МК-40, гомогенных БПМ FBM FuMA-Tech GmbH и модифицированных гетерогенных БПМ производства ИП «Мембранная технология». Данные мембраны обладают меньшим омическим сопротивлением по сравнению с БПМ марки МБ-3 (ОАО «ЩЕКИНОАЗОТ») и наибольшими числами переноса коионов, а также имеются в свободной рыночной продаже.

ЛИТЕРАТУРА

1. Loder D.J. Process for manufacture of glycolic acid. Патент США № 2152852. Заявл. 31.12.1936. Оpubл. 04.04.1939.
2. Ebmeyer F., Haberlein H., Haberlein H.H. et al. Process for preparing a particularly pure glycolic acid. Патент США № 5723662. Заявл. 09.01.1997. Оpubл. 03.03.1998.
3. Lanon A.T. Process for the preparation of glycolic acid. Патент США № 2153064. Заявл. 03.11.1937. Оpubл. 04.04.1939.
4. Takashi O., Yoshihiro Y., Usaji T. et al. Theoretical study of Al(III)-catalyzed conversion of glyoxal to glycolic acid: dual activated 1,2-hydride shift mechanism by protonated Al(OH)₃ species // Chem. Commun. 2009. Vol. 45, is. 19. P. 2688–2690.
5. Geissman T.A. The Cannizzaro Reaction // Org. React. 1944. Vol. 2. P. 94–113.
6. Aoki T., Hinago H., Nagahara H. Method for producing glycolic acid. Патент США № 8106238 B2. Заявл. 25.05.2006. Оpubл. 31.01.2012.
7. Salomaa P. The kinetics of the Cannizzaro Reaction of Glyoxal // Acta Chem. Scand. 1951. Vol. 10, № 2. P. 311–319.
8. Деминерализация методом электродиализа / под ред. Б.Н. Ласкорина, Ф.В. Раузен. М.: Госатомиздат. 1963. 351 с.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 5 декабря 2013 г.

GLYCOLIC ACID ELECTRO-MEMBRANE SYNTHESIS

Tomsk State University Journal. No. 380 (2014), 230–236. DOI: 10.17223/15617793/380/37

Sinelnikov Aleksandr N., Shcherbakov Pyotr S., Berenda Andrey V., Malkov Viktor S. Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sinelnikovxfts@mail.ru / petruxa_in_the_net@mail.ru / bav_andrei@mail.ru / malkov.vics@gmail.com

Keywords: glycolic acid; electrodialysis; bipolar membranes; electro-membrane conversion; electro-membrane concentration.

The regularities of glycolic acid from sodium glycolate by means of electro-membrane synthesis are represented in the article. Glycolic acid is a raw material to produce surgical suture materials. Optimal conditions of sodium glycolate conversion to glycolic acid such as current density and salt concentration are determined. The maximum current yield (75%) in the bipolar membrane FBM FuMA-Tech GmbH is observed for cation-exchange membrane МК-40. Glycolic (hydroxyacetic) acid (HO–CH₂–COOH) is the first member of

α -hydroxycarboxylic acids homologous series. Due to its properties glycolic acid is widely used in industry: food, oil and gas, textile, tanning, and other industries. It is used in medicine to produce biodegradable polymers and co-polymers (with lactic acid) for surgical fibers and bioresorbable prostheses. Polymers based on glycolic acid can be used as barrier materials which impede the oxygen permeation into the pack. The glycolic acid molecule has a low radius thus it has high penetration power. This property caused the glycolic acid use for cosmetology to normalize the processes of skin microcirculation and regeneration. Besides glycolic acid has low toxicity so it can be used as the oxalic acid substitute in cleanser and disinfectant industry. Glycolic acid can be obtained due to the Cannizzaro reaction from glyoxal, i.e. by means of intermolecular disproportionation in the presence of alkali. The process has several steps: first of all, a glyoxal solution undergoes alkali treatment (with low alkali excess to achieve the molar ratio of 1:1.05) under 10°C. At this step sodium glycolate is produced. The sodium glycolate solution undergoes electro-membrane conversion to obtain glycolic acid. This process is realized by means of electrodialysis with bipolar homo- and heterogeneous membranes the filter-press-type electrodialyzer. The laboratory electrodialyzer was used to investigate this process. Glycolic acid, glyoxal and other substances were analyzed chromatographically. It is showed that sodium glycolate yield increases in the low excess of alkali (molar ratio 1:1.05) and constant stirring of the reaction mixture chilled to 0-10°C. The excess of alkali leads to 100% glyoxal conversion and provides lesser ohmic resistance in the electrodialyzer. The decreasing of ohmic resistance in the electrodialyzer leads to heat release decreasing. Thus, the technological process is simplified and the cost of glycolic acid decreases. Besides the optimal concentration of sodium glycolate was determined. When bipolar membranes (MK-40/MB-3; MK-40 based on cationic and anionic resins RALEX and MK-40/FBM FuMA-Tech GmbH) are used the C₂H₃O₃Na concentration is 0.5-0.65 mol/l. The optimal current density is 100-200 mA/cm². All the parameters of sodium glycolate conversion to glycolic acid over the electrodialyzer are linearly scalable. The maximum yield of glycolic acid is achieved when MK-40 and homogeneous bipolar FBM FuMA-Tech GmbH membranes are used. These membranes have low ohmic resistance and largest transfer numbers.

REFERENCES

1. Loder D.J. Process for manufacture of glycolic acid. Patent SShA No. 2152852. Zayavl. 31.12.1936. Opubl. 04.04.1939.
2. Ebmeyer F., Haberlein H., Haberlein H.H. et al. Process for preparing a particularly pure glycolic acid. Patent SShA No. 5723662. Zayavl. 09.01.1997. Opubl. 03.03.1998.
3. Lanon A.T. Process for the preparation of glycolic acid. Patent SShA No. 2153064. Zayavl. 03.11.1937. Opubl. 04.04.1939.
4. Takashi O., Yoshihiro Y., Usaji T. et al. Theoretical study of Al(III)-catalyzed conversion of glyoxal to glycolic acid: dual activated 1,2-hydride shift mechanism by protonated Al(OH)₃ species. *Chem. Commun.* 2009. Vol. 45, is. 19. P. 2688-2690.
5. Geissman T.A. The Cannizzaro Reaction. *Org. React.* 1944. Vol. 2. P. 94-113.
6. Aoki T., Hinago H., Nagahara H. Method for producing glycolic acid. Patent SShA No. 8106238 B2. Zayavl. 25.05.2006. Opubl. 31.01.2012.
7. Salomaa P. The kinetics of the Cannizzaro Reaction of Glyoxal. *Acta Chem. Scand.* 1951. Vol. 10, no. 2. P. 311-319.
8. Demineralizatsiya metodom elektrodializa. Pod red. B.N. Laskorina, F.V. Rauzen. M. : Gosatomizdat. 1963. 351 p.