

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ ДО ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ
 И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ЕЁ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

М.А. Поздняков, М.В. Ляпунова, Д.С. Салей

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: mks123@yandex.ru

**OPTIMIZATION OF OXIDATION OF GLYOXAL TO GLYOXYLIC ACID AND
 DETERMINATION OF ITS CRYSTALLIZATION CONDITIONS**

M.A. Pozdniakov, M.V. Lyapunova, D.S. Saley

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: mks123@yandex.ru

Abstract. *In the present study, the optimization process of glyoxal oxidation in solution to glyoxylic acid by the method of mathematical planning was studied. It is found that the obtained two-factor mathematical model allows establishing the optimal parameters of the synthesis, which promotes the achievement of the maximum yield of glyoxylic acid. Glyoxylic acid was obtained in crystalline form as a monohydrate.*

Введение. Глиоксаль (ГО) – удобный химический реагент для получения глиоксалево́й кислоты (ГК) окислением в водном растворе. Многоступенчатый процесс окисления ГО азотной кислотой до ГК в упрощённом виде можно изобразить в виде схемы (см. рис.1).

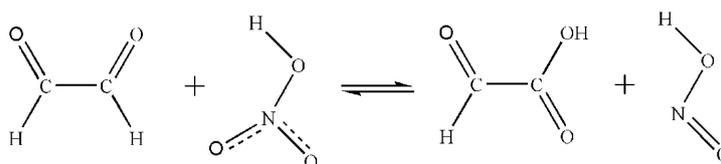


Рис. 1. Схема окисления ГО до ГК азотной кислотой в растворе

Сложные физико-химические системы, выступающие в качестве объектов исследований, плохо поддаются теоретическому изучению в сжатые сроки, поэтому существует необходимость ускорения исследований для принятия оптимальных решений. В связи с этим, целью настоящей работы является поиск оптимальных условий окисления ГО до ГК, обеспечивающих её наибольший выход, с использованием математического планирования и отработка процесса кристаллизации ГК из её водных растворов.

Материалы и методы. Ранее нами были проведены работы, направленные на разработку способа выделения ГК из продуктов окисления ГО [1]. В данной работе использованы те же методы – окисление ГО при различных условиях с последующими осаждением образующихся органических кислот в виде их кальциевых солей, которые затем анализируют для определения выхода целевой ГК. Подходы к

проведению математического планирования и весь применённый математический аппарат могут быть найдены в источниках [2, 3]. При установленных оптимальных условиях, была наработана ГК с целью получения её в твёрдом виде. Водный раствор ГК концентрировали в вакууме до 74 %, после чего к нему были добавлены кристаллы товарной кислоты (Sigma Aldrich).

Результаты. В ходе предварительных опытов по окислению ГК в реакторе было установлено, что введение в окислительную систему HCl перед добавкой HNO₃ значительно увеличивает выход целевой ГК. Количество HCl, как и температура, при которой проводится реакция окисления, оказывают существенное влияние на скорость реакции и выход ГК. Именно эти параметры (табл.1) были выбраны нами в качестве уровней варьирования факторов для установления математической модели с целью уменьшения количества опытов.

Таблица 1

Значения уровней и интервалов варьирования факторов в опытах по окислению ГО

Наименование и обозначение факторов	Уровни варьирования			Интервалы варьирования X ₁ и X ₂
	-1	0	+1	
Начальная температура процесса – X ₁ , °C	40	50	60	10
Количество HCl на 1 моль ГО – X ₂ , моль	0,8	1,0	1,2	0,2

Полученные результаты выходов ГК в зависимости от условий синтеза были обработаны согласно рекомендациям [3] и на основании их получены следующие данные (табл. 2), позволившие установить коэффициенты математической модели процесса.

Таблица 2

Значения параметров математической модели

Параметр	b ₀	b ₁	b ₂	b ₁₂	S ² _{y}	Δb _i	S ² _{адекв}	F _{расч}	F _{табл}
Значение	58,5025	3,7408	11,2275	-0,1875	1,2913	±2,4431	0,1406	0,11	6,94

Из табл. 2 видно, что значение коэффициента регрессии парных взаимодействий b₁₂ < Δb_i, поэтому конечный аналитический вид модели его не содержит: $y = 58,5025 + 3,7408X_1 + 11,2275X_2$. Предложенная модель адекватна и точно описывает изменения, происходящие в системе при варьировании факторов, поскольку выполняется условие: (F_{расч}) < (F_{табл}). С использованием метода «крутого восхождения» и уравнения математической модели были установлены теоретические условия достижения максимальных выходов ГК.

На рис. 2 представлены зависимости выхода целевой ГК от условий окисления ГО. Отмечено, что при проведении реальных экспериментов при рассчитанных условиях (рис. 2) происходит существенное отклонение реальных выходов ГК от теоретической линейной зависимости при количестве добавляемой HCl более 1,4 моль/каждый моль ГО (расхождения значений > 10 %). Таким образом, оптимальными

условиями окисления 20 % ГО являются: $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, добавление 1,4 моль HCl на каждый моль окисляемого ГО. Подобные условия позволяют достичь выхода ГК порядка 80 %.

При аккуратном перемешивании концентрированного раствора ГК наработанного при оптимальных условиях с добавленными кристаллами товарной ГК через 3 суток образовались кристаллы моногидрата ГК с температурой плавления $94,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая согласуется с литературными данными (лит. $94,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4]).

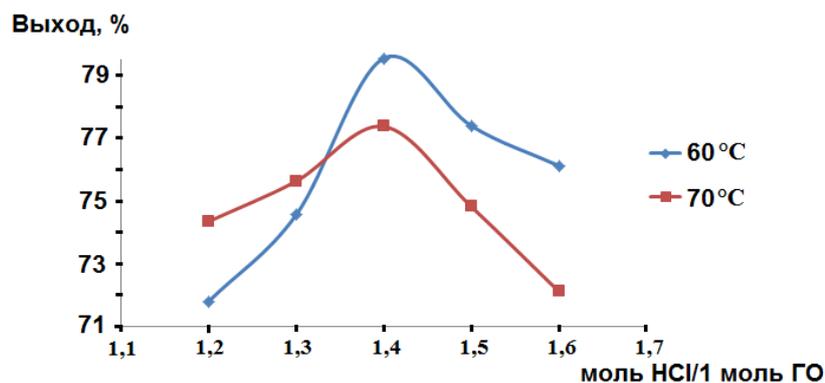


Рис. 2. Зависимость выходов ГК от условий окисления ГО

Заключение. В результате математического планирования эксперимента нами была получена математическая модель, адекватно описывающая процесс окисления ГО. Анализируя полученное уравнение математической модели можно отметить, что коэффициент при факторе X_2 в 3 раза больше коэффициента при факторе X_1 , следовательно, изменение количества HCl в системе оказывает большее влияние на выход ГК. Можно предположить, что HCl служит катализатором разложения n-меров в окисляемом ГО. При аккуратном перемешивании концентрированного раствора ГК наработанного при оптимальных условиях с добавленными кристаллами товарной ГК через 3 суток образовались кристаллы моногидрата ГК с температурой плавления $94,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует литературным данным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы" (Соглашение № 14.575.21.0170, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0170).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pozdniakov M. Exchange reactions control for selective separation of glyoxylic acid in technological mixtures of glyoxal oxidation // Separation Science and Technology. – 2017. – Vol. 52. Iss. 5. – P. 876-882.
2. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
3. Хамханов К.М. Основы планирования эксперимента [электронный ресурс] – Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/438/18438/files/Mtdukm8.pdf>. – 25.02.18.
4. Eisenbraun A. Crystalline glyoxylic acid and its sodium-calcium // Canadian Journal of Chemistry. – 1960 – Vol.38. – С. 622 – 624.