

На правах рукописи



Поздняков Максим Александрович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И ВЫДЕЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЕВОЙ
КИСЛОТЫ ИЗ СМЕСЕЙ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» на кафедре Высокомолекулярных соединений и Нефтехимии.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Филимошкин Анатолий Георгиевич

Официальные оппоненты:

Красных Евгений Леонидович, доктор химических наук, заведующий кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»;

Таран Оксана Павловна, доктор химических наук, Директор Института Химии и Химической Технологии, Сибирское Отделение Российской Академии Наук.

Защита состоится «23» сентября 2021 г. в 15 ч. 00 мин. в зале заседаний Учёного Совета на заседании Диссертационного Совета ДС.ТПУ.30, созданного на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 43а, ауд. 211.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке и на сайте Томского политехнического университета <https://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан

«___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета ДС.ТПУ.30,
Кандидат физико-математических
наук, доцент



подпись

Губарев Федор Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В 2012 году на территории Российской Федерации было запущено производство глиоксаля (ГО), что позволило расширить его использование в качестве исходного компонента при получении целого ряда ценных продуктов, в частности, ванилина, а также таких гетероциклических соединений, как имидазолы, хиноксалины, пиразоны, производных гексаазановорцитана и др. Заслуживающим особым вниманием продуктом переработки ГО является глиоксалева кислота (ГК), промышленное производство которой на территории Российской Федерации пока не начато. Наряду с существующими способами синтеза ГК, окисление ГО в водном растворе также является перспективным, однако выделение чистой ГК из продуктов окисления, содержащих побочную щавелевую кислоту (ЩК) является весьма трудоёмким и затратным процессом. Бифункциональные молекулы мономерного глиоксаля (МГО), несмотря на простоту химической формулы (простейший диальдегид), в водных растворах существуют в виде сложных ассоциатов, гидратов, их димеров и тримеров (т.н. n-меров), что создаёт дополнительные сложности при проведении химических реакций с участием диальдегида в мономерной форме. Несмотря на использование комплексных подходов к исследованию структуры водных растворов ГО, в некоторых из этих немногочисленных работ приведены неоднозначные толкования структур и их взаимопревращений [1-3].

Степень разработанности темы исследования. Анализ современного состояния исследований по синтезу ГК (Глава 1) показывает, что в настоящее время публикуются работы, преимущественно использующие в качестве исходного сырья различные соединения. Синтез ГК в настоящее время является доступной технологией, лицензируемой компанией Solvay, однако основными компонентами этого процесса являются малеиновый ангидрид/малеиновая кислота и озон. Кроме того, большую популярность имеют бактериальные/ферментативные способы синтеза ГК, а также каталитические способы с использованием благородных металлов. Достаточно удобным реагентом считается ГО, однако синтез ГК в таком случае сопряжён со сложностями в разделении ряда побочных продуктов, описание решений которых приведено в соответствующем разделе (Глава 1, п. 5). Стоит отметить, что существующие решения характеризуются достаточной сложностью.

Последние десятилетия большое внимание уделяется специфическому поведению ГО в растворах, которое преимущественно изучают учёные-экологи (D. De Naan, S. Nizkorodov, F. Keutsch). Авторы воспроизводят условия антропогенного образования вторичных органических аэрозолей, однако экспериментальные условия использования ГО могут быть гораздо шире. Так, например, в литературе не встречается упоминания о поведении ГО в сильноокислых средах, которые характерны для процесса его окисления до ГК, но, в то же время, достаточно тщательно описано поведение в щелочной среде. Для производных ГК, которые так же полезны, как и сама ГК, практически невозможно найти физико-химические свойства, что затрудняет работу экспериментатора. Таким образом, актуальными представляются исследования позволяющие установить процессы, протекающие в достаточно жёстких условиях в водных растворах ГО. Использование ГО в качестве сырья синтеза ГК оправдывает поиск доступных способов, которые можно было бы применить в промышленном масштабе для выделения и разделения ГК и ЩК.

Данная работа посвящена разработке принципов выделения и увеличению выхода ГК в реакции окисления ГО, результаты которой предполагается использовать для масштабирования процесса синтеза. Предложены простые способы выделения ГК и ЩК из продуктов окисления ГО и, кроме того, с целью увеличения выхода ГК были изучены особенности поведения ГО в его водных растворах с добавлением HCl.

Целью работы является исследование механизма окисления ГО азотной кислотой в водных растворах при различных условиях для получения ГК, и разработка методов её выделения на основе ряда обменных реакций, в т.ч. в виде солей.

Задачи диссертационной работы:

1. Оценить динамику разрушения п-меров в водных растворах ГО при условиях, схожих с теми, при которых выполняется окисление ГО до ГК;
2. Установить влияние температуры и количества добавленной HCl на величину индукционного периода (τ_{ind}) реакции окисления ГО до ГК;
3. Определить условия синтеза ГК окислением ГО с использованием подхода по планированию эксперимента, позволяющие достигать максимальных выходов ГК;
4. Определить оптимальные количества осадителя (CaCO_3 , MgO), необходимые для полного выделения целевой ГК из реальных и модельных смесей, посредством изучения влияния pH на конечные составы смесей кальциевых солей ГК и ЩК, с использованием классических диаграмм ступенчатой диссоциации ГК и ЩК.

Научная новизна:

1. Обнаружено образование и накопление структур с альдегидными группами в растворах ГО содержащих HCl (увеличение интенсивности полос поглощения в диапазоне 190-400 нм), которое связано с разрушением п-меров ГО. Установлено, что кинетика разрушения п-меров в системах ГО:HCl подчиняется уравнению первого порядка. Также, методом ВЭЖХ обнаружено существенное накопление гликолевой кислоты;

2. Установлено, что количество добавляемой HCl к водным растворам ГО существенно влияет как на выход ГК, так и на величину τ_{ind} начала реакции окисления под действием HNO_3 . Установленные величины τ_{ind} были использованы при оценке $E_{\text{акт}}$ сложной реакции окисления ГО;

3. Впервые для процесса окисления ГО азотной кислотой в растворе была установлена модель, предсказываемые выходы ГК от условий реакции которой достаточно хорошо согласуются с результатами проверочных экспериментов (влияние температуры и количества HCl на выход ГК);

4. С помощью диаграмм ступенчатой диссоциации ГК и ЩК предложен подход к выделению ГК из продуктов окисления ГО с помощью реагентов-осадителей (CaCO_3 , MgO/ CaCl_2);

5. Установлены отсутствующие в литературе значения растворимости, термической стабильности и составы кристаллогидратов кальциевой и натриевой солей глиоксалевого кислоты, что позволило скорректировать условия их синтезов и переработки при составлении лабораторных регламентов получения целевых ГК и её натриевой соли.

Теоретическая значимость заключается в том, что результаты дополняют научные знания о влиянии условий проведения экспериментов на поведение ГО как альдегида в его водных растворах и способствуют развитию подходов к контролю форм в растворах ГО для его специфического синтетического применения. Полученные результаты по окислению ГО хорошо согласуются с существующими представлениями об окислении альдегидов азотной кислотой. Кроме того, для ряда

солей ГК установлены некоторые физико-химические параметры и отмечена высокая стойкость к окислению на воздухе, ожидать которую достаточно неожиданно от соединений с альдегидными группами в составе.

Практическое значение работы:

1. Впервые разработан эффективный способ выделения ГК (в том числе в виде её натриевой соли) из сложной смеси продуктов окисления ГО не требующий использования дорогих/опасных реагентов;

2. На базе предложенной модели установлены оптимальные параметры процесса окисления ГО, обеспечивающие выход ГК до 80 %, и составлен лабораторный регламент процесса, позволяющий провести масштабирование до уровня опытной пилотной установки;

3. Предложен экспресс-метод определения оптимального количества реагента-осадителя, позволяющий выделять целевую ГК из любых объёмов смеси продуктов окисления ГО;

4. Разработанные подходы к выделению и разделению ГК и ЩК были успешно адаптированы и использованы при синтезе гликолевой кислоты.

Методология и методы диссертационного исследования. В ходе выполнения работ было задействовано промышленно-изготовленное лабораторное оборудование. Любые описанные модификации химических установок выполнялись с использованием коммерчески-доступных материалов и компонентов и могут быть с лёгкостью воспроизведены. В рамках диссертационной работы выполнен системный анализ современных способов синтеза и выделения ГК. Реализован комплексный анализ систем «ГО:НCl», а также продуктов и полупродуктов синтеза ГК с применением УФ-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии, Высокоэффективной Жидкостной Хроматографии, Газовой Хроматографии, рН-метрии, кислотно-основного и трилонометрического титрования. Результаты экспериментов, в т.ч. для составления модели процесса окисления ГО, обработаны с применением стандартного математического аппарата. С целью описания параметров процесса окисления раствора ГО было адаптировано уравнение, описывающее процессы адиабатических тепловых взрывов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новые представления о механизме взаимодействия n-меров ГО, МГО и воды в растворах при добавлении соляной кислоты. Роль HCl как компонента реакций при синтезе ГК;

2. Условия окисления ГО позволяющие получать ГК с наибольшими выходами, установленные по результатам составления модели процесса окисления;

3. Факторы, препятствующие установлению состава смесей кальциевых солей ГК при их выделении из продуктов окисления ГО. Условия образования кислой кальциевой соли ЩК при выделении кислот;

4. Обоснование подходов по селективному выделению ГК из технологических смесей окисления ГО посредством ряда обменных реакций.

Степень достоверности результатов обеспечивается воспроизводимостью синтезов с сохранением выявленных закономерностей для одинаковых объектов исследования, интерпретацией полученных экспериментальных результатов с помощью теоретических подходов и сравнение их с литературными данными, использованием современных методов исследования и оборудования с учётом ошибок методов, качественной оценкой экспертов и специалистов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на: Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2013, 2015, 2019); Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2014, 2015, 2018), 55-й Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2017); Третьем междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые Материалы» (Москва, 2017); 6-й Всероссийской молодёжной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск-Шерегеш, 2018), V Всероссийской конференции с международным участием по органической химии (Владикавказ, 2018).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в рамках выполнения НИОКР по теме: «Разработка новой технологии получения синтетического ванилина» 5098ГУ1/2014 от 26.12.2014 и 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).

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, самостоятельном проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных, оформлении ряда научных трудов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 работ, из них статей в изданиях, индексируемых РИНЦ – 1, Scopus и WoS – 3 и 5 патентов РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части, описывающей методики исследования (Глава 2), результатов и их обсуждения (Главы 3-5), выводов, списка литературы (141 наименование) и пяти приложений. Материалы диссертации изложены на 122 страницах и содержат 41 рисунок, 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассмотрены свойства и особенности поведения альдегидов и их гидратов в водных растворах (в т.ч. ГО). В отдельных разделах приводится информация о существующих способах синтеза и свойствах ГК. Способам выделения ГК посвящается отдельный раздел главы.

Вторая глава содержит информацию об используемых в работе реактивах и оборудовании (в т.ч. аналитическом). Данный раздел также содержит подробную информацию о выполняемых экспериментах – приведены рассчитанные количества реактивов, условия проведения процессов и схемы задействованных при выполнении работ установок.

Третья глава содержит как результаты исследования процессов разрушения п-меров в растворах ГО, так и результаты изучения индукционных периодов их окисления азотной кислотой при различных условиях. Известно, что концентрированные водные растворы ГО содержат преимущественно п-меры (димеры и/или тримеры со структурой диоксана) которые, однако, при особых

условиях могут быть превращены в структуры с одной или двумя альдегидными группировками (САГ). Поскольку окисление ГО до ГК азотной кислотой в растворе с высокими выходами протекает только в присутствии значительных количеств HCl, нами было сделано предположение, что в растворах ГО содержащих HCl будут накапливаться САГ (III-V) в результате разрушения п-меров (I) (рисунок 1).

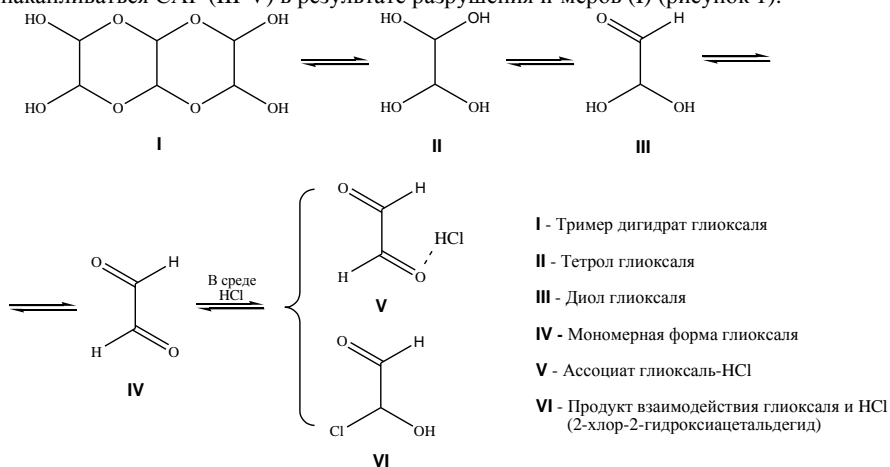


Рисунок 1 – Схема разрушения п-меров ГО в водных растворах и накопление новых Форм II-VI

Выбор точного и экспрессного метода определения САГ в каждый момент времени, однако, затруднителен. Метод ультрафиолетовой спектроскопии обладает всеми требуемыми свойствами и позволяет определить общую концентрацию САГ в растворах по изменению величины поглощению полосы с λ_{\max} 270-290 нм (n- π^* переход в карбонильных группах). С помощью квантово-химического пакета Gaussian 09 были рассчитаны УФ спектры поглощения форм II-V (рисунок 2). Геометрическая оптимизация (критерий оптимизации – минимум потенциальной энергии) и расчёты выполнены при помощи функционала DFT B3LYP с использованием базиса 6-311+G(d,p) с учётом сольватации (среда – вода, модель сольватации – CPCM). Расчёт УФ спектров проведён с использованием time-dependent density functional также с использованием базиса 6-311+G(d,p).

В качестве объектов исследования последовательным разбавлением были приготовлены как водные растворы ГО:HCl = 1:1 трёх концентраций: 3.0; 1.5 и 0.5 моль/л, так и серия водных растворов ГО, не содержащих HCl. Растворы термостатируют при 30, 50 и 60 °С. Поглощение растворов определяют через заданные промежутки времени в кварцевых кюветках толщиной 1 см.

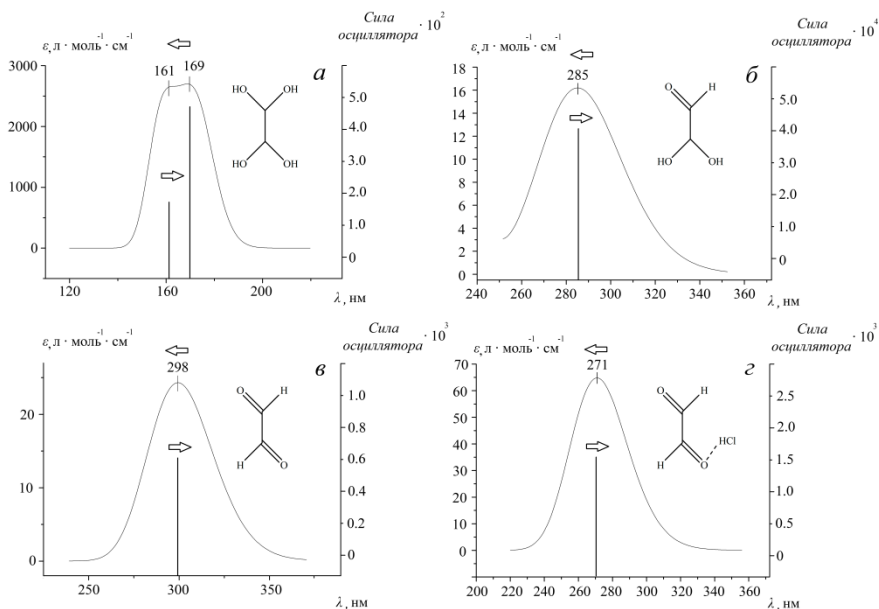


Рисунок 2 – Рассчитанные УФ-спектры поглощения, соответствующие значения ϵ и значения силы осциллятора перехода для тетрала МГО (а) и САГ форм: диола МГО (б), МГО (в) и ассоциата МГО...HCl (г)

Образцы экспериментальных спектров водных растворов ГО без / и с HCl (ГО/H₂O, 0.5 моль/л (а), ГО/H₂O/HCl, 0.5 моль/л (б)) представлены на рисунке 3.

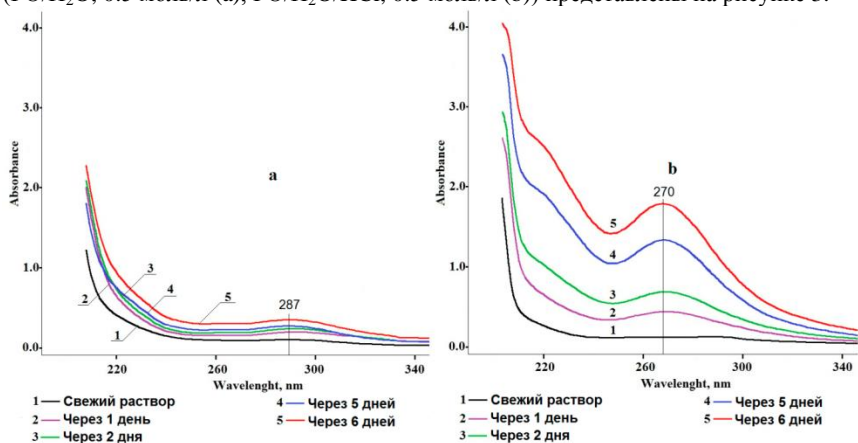


Рисунок 3 – УФ-спектры поглощения водных растворов ГО без и с добавлением HCl (а и б соответственно) при 60 °С

Поскольку экспериментальные УФ спектры системы ГО:НCl содержат только полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 270$ нм, считаем, что в растворах среди форм САГ происходит преимущественное накопление ассоциатов МГО...НCl (форма V, рисунок 1 и рисунок 2 *d*) с $\varepsilon_{\text{расч}} = 65 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Интересно отметить, что УФ спектры свежеприготовленных растворов ГО имеют полосу поглощения с $\lambda_{\max} = 287$ нм с очень низкой интенсивностью, которая в течение недели в системах без добавления НCl практически не растёт. Таким образом, добавление НCl к растворам ГО приводит к разрушению его *n*-меров и возникновению гипсохромного сдвига из-за преимущественного накопления среди САГ ассоциата МГО...НCl (формирование вследствие образования водородной связи с неподелённой электронной парой атома кислорода, в результате чего энергия *n*-состояния снижается, а энергия π^* -состояния не изменяется).

Для расчёта концентраций форм V использовали закон Бугера-Ламберта-Бера (1), а экспериментальные данные ограничили величиной $A \leq 1$:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (1)$$

где A – поглощение полосы с $\lambda_{\max} = 270$ нм, ε – коэффициент экстинкции, $65 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (установлен в результате квантовых расчётов); c – концентрация вещества в растворе, моль/л; $l = 1$ см. Количество формы V в каждый момент времени (рисунок 4 *a*, *b* и *в*) определяли по уравнению (2):

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \quad (2)$$

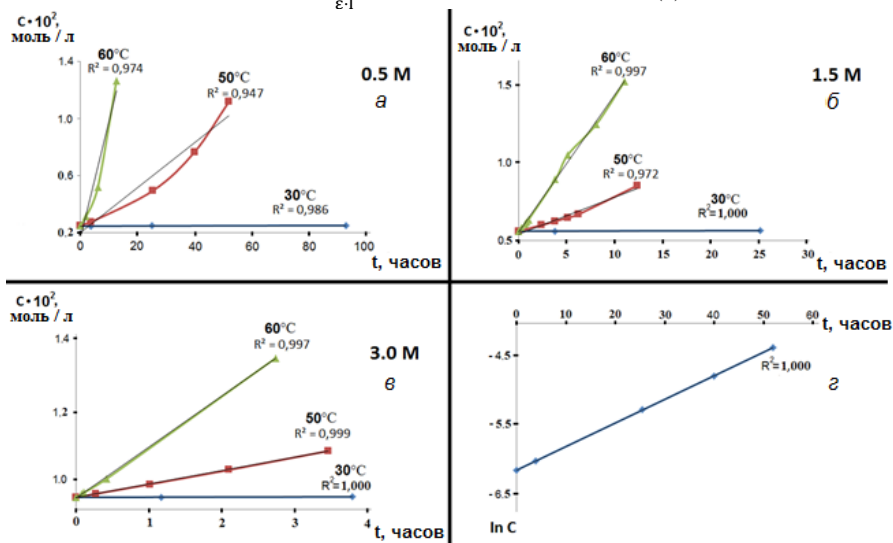


Рисунок 4 – Зависимости концентрации формы V в растворах ГО разной концентрации от времени (*a*, *b*, *в*) и кривая графического определения порядка реакции (*z*)

Даже по прошествии значительного времени зависимости сохраняют линейный характер, а коэффициенты корреляции близки к 1. Установлено, что реакция разрушения *n*-меров в ГО является реакцией 1 порядка – прямая в координатах $\ln(c) =$

$f(\tau)$ (рисунок 4 *з*). Константы скорости (k) и энергии активации (E_a) реакций разрушения *n*-меров рассчитаны по уравнению Аррениуса (Таблица 1).

Таблица 1 – Величины k и E_a реакции разрушения *n*-меров в зависимости от температуры и начальной концентрации ГО

Начальная концентрация ГО, моль/л	$k \cdot 10^4, \text{ч}^{-1}$			$E_a, \text{кДж/моль}$
	30 °С	50 °С	60 °С	
3.0	2.6	355.2	1210.5	176
1.5	2.5	312.7	1337.0	178
0.5	2.8	345.1	1520.7	179

Столь высокие значения E_a можно объяснить тем, что разрушение *n*-меров в ГО оценивается путём определения количеств формы V, которая образуется в результате ряда сложных превращений из форм II-IV. Таким образом, нами определена величина *кажущейся* E_a .

На вторые сутки наблюдения, в экспериментальных спектрах поглощения систем ГО:НCl (рисунок 3 *б*) с ростом полосы с $\lambda_{\text{max}} = 270$ нм начинает проявляться дополнительное плечо в диапазоне 210-230 нм. Методом ВЭЖХ с использованием колонки Rezex ROA Organic Acid H+ (Phenomenex Inc.) был установлен факт увеличения количеств органических кислот при старении растворов ГО, содержащих HCl. В таблице 2 приведены количества кислот для раствора с концентрацией 1.5 М, выдержанного при 50°С в течение разного количества времени. Именно увеличением количества гликолевой кислоты можно объяснить возникновение дополнительного плеча в УФ-спектрах поглощения подкислённых растворов ГО. Отсутствие подобного плеча в УФ-спектрах систем, не содержащих HCl (рисунок 3 *а*), хорошо согласуется с результатами ВЭЖХ-анализа.

Таблица 2 – Количества органических кислот обнаруженных в растворах ГО для раствора с концентрацией 1.5М выдержанного при 50°С в течение 6 суток

Время от момента приготовления, суток	Количество органических кислот в системе с добавлением HCl, масс.%			Количество органических кислот в системе без добавления HCl, масс.%		
	Гликолевая	ГК	ЩК	Гликолевая	ГК	ЩК
0	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
2	2.5	0.6	0.2	0.2	0.1	0.1
6	7.8	1.1	0.5	0.3	0.2	0.1

В то же время известно, что альдегиды способны присоединять слабые нуклеофилы по С=О связи, особенно при её дополнительной активации (кислая реакционная среда). Тем не менее, слабая нуклеофильность хлорид-аниона и значительная электроотрицательность атома хлора приводят к тому, что реакция с образованием 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида является в большой степени обратной. Таким образом, содержание 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида как продукта реакции в смеси незначительно, но может быть достаточно для обнаружения методом УФ-спектроскопии.

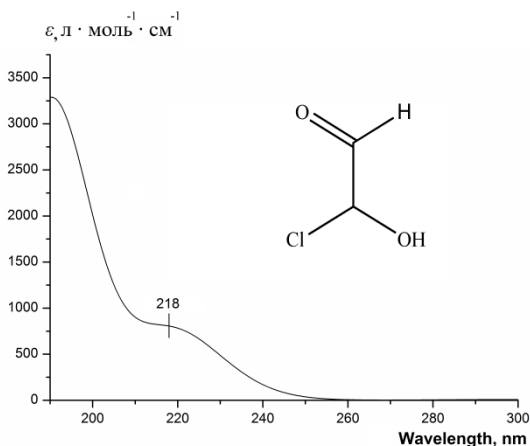


Рисунок 5 – Электронный спектр поглощения и соответствующее значение ϵ , рассчитанные с помощью Gaussian для молекулы 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида

исключено.

Оценка индукционного периода реакции окисления растворов коммерческого глиоксала

Ранее, в ходе работ по окислению ГО было обнаружено, что экзотермическая реакция характеризуется ярко выраженным индукционным периодом ($\tau_{\text{инд}}$), при этом величина $\tau_{\text{инд}}$ и выход целевой ГК существенно зависят от условий проведения эксперимента. Таким образом, варьируя ряд параметров процесса, можно управлять скоростью разрушения п-меров в растворе ГО и, как следствие, контролировать выходы ГК и $\tau_{\text{инд}}$. Для оценки влияния параметров процесса на величину $\tau_{\text{инд}}$ мы использовали саму HNO_3 как особый «химический зонд», при этом варьируемыми параметрами процесса окисления ГО выступали:

- Температура процесса (30-60 °С);
- Мольное соотношение ГО:НCl (1:1 и 1:2);
- Время контакта ГО и НCl при заданной температуре до внесения HNO_3 (30 и 90 мин).

С целью точной регистрации происходящих в реакционных средах температурных изменений, нами была модернизирована установка получения ГК: добавлены управляемые микроконтроллером Arduino температурный датчик типа TD18S20 в закрытом исполнении и модуль чтения/записи SD-карт для хранения зарегистрированных данных. Предложенная установка позволяет регистрировать температуру реакционной среды около одного раза в секунду с точностью ± 0.1 °С.

В результате, были установлены временные зависимости температуры реакционных сред (рисунок 6, *a*), а дифференциальная кривая (рисунок 6, *b*) позволяет установить время начала протекания экзотермической реакции окисления –

С помощью квантово-химических расчётов показано (рисунок 5), что возникновение дополнительного плеча в экспериментальных спектрах в диапазоне 210-230 нм может быть также объяснено π - σ^* переходом в C–Cl группе молекулы 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида (рисунок 1, форма VI). Таким образом, основной причиной возникновения дополнительной полосы поглощения является образование и накопление гликолевой кислоты, однако формирование в смеси 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида не может быть полностью

считаем, что $\tau_{\text{инд}}$ завершается и начинают развиваться признаки реакции в случае, когда величина $dT/dt > 0.15 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$.

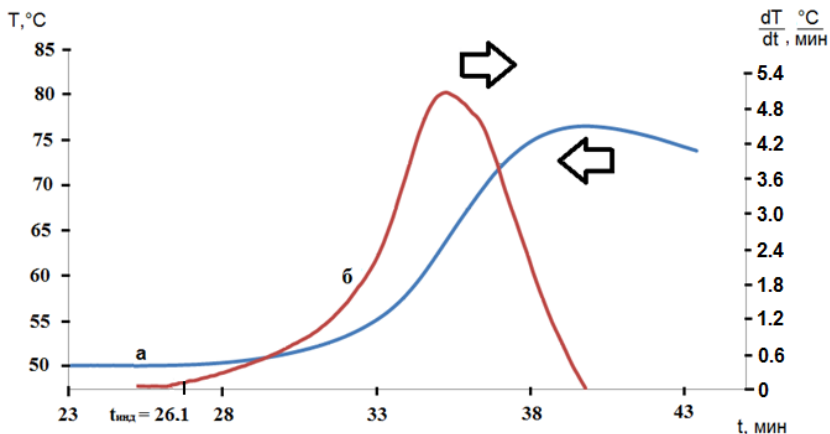


Рисунок 6 – Пример интегральной (а) и дифференциальной (б) кривых временной зависимости изменения температуры реакционной смеси

С помощью этой методики были установлены величины $\tau_{\text{инд}}$ окисления ГО при разных условиях (рисунок 7).

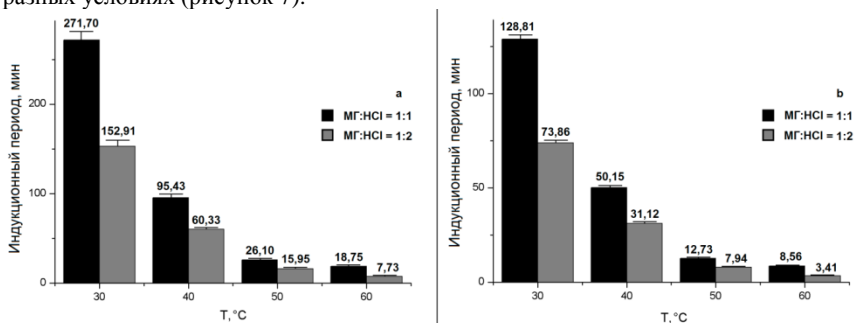


Рисунок 7 – Значения $\tau_{\text{инд}}$ для разных условий при 30 (а) и 90 (б) минутах контакта ГО и HCl до внесения HNO_3

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что при добавлении HCl к реакционной смеси увеличение температуры приводит к экспоненциальному снижению величин $\tau_{\text{инд}}$. Удвоение количества HCl в системе снижает величину $\tau_{\text{инд}}$ в 1.5-2.5 раза, а увеличение в 3 раза времени выдерживания смеси ГО/HCl до внесения окислителя снижает величину $\tau_{\text{инд}}$ в 2.0-2.3 раза. Таким образом, варьирование параметров процесса позволяет контролировать образование САГ, которые и вступают в реакцию окисления.

Многокомпонентный состав изучаемых смесей (n-меры, полиолы, органические карбоновые кислоты и т.д.) не позволяет с большой точностью судить о пути протекания экзотермической реакции окисления, а принципиальное отсутствие подобных исследований дополнительно затрудняет интерпретацию результатов. С целью упрощения подходов к исследованию процесса, было решено использовать

уравнение (3), описывающее процессы адиабатических тепловых взрывов, протекающих как в жидких, так и в газообразных средах.

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{RT^2}{E_{\text{акт}}\lambda} \times \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right), \text{ причём } \lambda = -A[C_1]^n[C_2]^mQ / \rho C_v \quad (3),$$

где Q – тепловой эффект реакции при синтезе 1 моль продукта, ρ – плотность реакционной смеси, C_v – удельная теплоёмкость при постоянном объёме.

Основную сложность при изучении подобных систем составляет точное определение величин Q, ρ и C_v. Кроме того, ранее упомянутые комплексность протекающих процессов и их слабая изученность не позволяют однозначно оценить величину произведения A[C₁]ⁿ[C₂]^m. В то же время известно, что предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса (A) имеет слабую зависимость от температуры и его изменением можно пренебречь (считать A - const). Величина C_v в значительной степени зависит от температуры, однако при практическом решении теплотехнических задач пользуются понятием «средняя удельная теплоёмкость в выбранном тепловом диапазоне». По аналогии, в расчётах может быть использована средняя величина ρ для выбранного диапазона температур или же изменением плотности смеси можно пренебречь. Тепловой эффект реакции (Q) при синтезе 1 моль продукта – важный параметр реакции, величина которого не зависит от изменения внешних условий и определяется набором реакций, протекающих в растворе. Таким образом, величина λ₁ при T₁ окажется численно равной λ₂ при T₂. Решая систему уравнений (4) можно определить E_{акт} реакции экзотермического процесса окисления ГО, которая составит 41 кДж/моль.

$$\begin{cases} E_{\text{акт}} \lambda_1 = \frac{RT_1^2}{\tau_{\text{инд}1}} \times \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT_1}\right) \\ E_{\text{акт}} \lambda_2 = \frac{RT_2^2}{\tau_{\text{инд}2}} \times \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT_2}\right) \\ E_{\text{акт}} \lambda_3 = \frac{RT_3^2}{\tau_{\text{инд}3}} \times \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT_3}\right) \end{cases} \quad (4)$$

Стоит помнить, что в реакцию окисления азотной кислотой могут вступать как все САГ, так и накапливающиеся в системе органические кислоты (формирование которых показано ранее), поэтому необходимо уточнить, что с использованием данного подхода и именно для конкретной системы установлена величина *кажущейся* энергии активации.

Четвёртая глава содержит результаты экспериментов, выполненных для составления модели процесса окисления ГО азотной кислотой. С использованием данных о влиянии ряда параметров на τ_{инд}, была выполнена серия экспериментов по установлению модели связывающей параметры процесса (факторы оптимизации) и выход ГК (параметр оптимизации), таблица 3. С целью точного контроля за температурой экзотермического процесса окисления производится дробное добавление эквивалентных окисляемому ГО количеств HNO₃.

Таблица 3 – Наименование факторов и интервалы их варьирования для построения модели процесса

Наименование и обозначение факторов	Уровни варьирования			Интервалы варьирования X_1 и X_2
	-1	0	+1	
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

Таким образом, после соответствующей математической обработки данные серии из 4 типов экспериментов позволили, установить формулу математической зависимости:

$$y = 58.50 + 3.74X_1 + 11.23X_2 \quad (5)$$

Коэффициент двойного взаимодействия оказался незначим и был исключён из формулы модели. Полученная модель (5) проходит проверку по критерию Фишера и адекватно описывает систему ($F_{расч} < F_{табл}$). Используя уравнение модели, методом крутого восхождения осуществили поиск оптимального значения выхода ГК, увеличивая значения факторов оптимизации. Кроме того, для выбранных значений факторов оптимизации был выполнен ряд дополнительных синтезов ГК, который позволил сравнить рассчитанные и экспериментальные значения её выхода (рисунок 8).

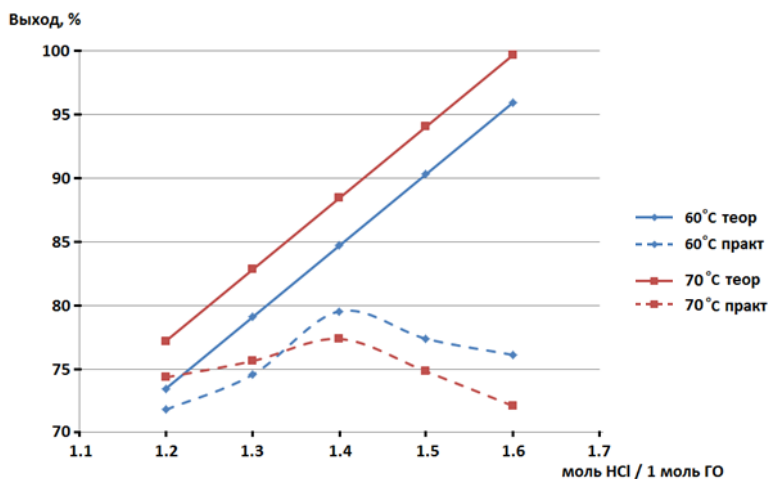


Рисунок 8 – Рассчитанные и экспериментальные зависимости выхода ГК при разных условиях синтеза

С использованием уравнения (5) полученной модели было установлено, что в определённом диапазоне (до 1,4 моль HCl / 1 моль МГО) экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с расчётными, однако в дальнейшем расхождение достигает 10% и более, причём из-за особенностей аппаратного оформления подобное отклонение выше для процесса, проводимого при 70 °C (рисунок 8). Тем не менее, нами установлены оптимальные условия проведения низкоселективной реакции окисления, позволяющие достигать выходов целевой ГК до 80 %.

Стоит отметить, что изначальный подход к эксперименту предполагал одновременное варьирование и таких параметров как «концентрация ГО» и «мольное

соотношение $\text{HNO}_3/\text{ГО}$ », однако выполнение экспериментов с *четырьмя* (и даже с *тремя*) факторами варьирования не позволило получить результаты, которые бы прошли проверку по *t*-критерию (значительное и бессистемное расхождение результатов экспериментов из-за неустранимых сложностей при контроле параметров процесса).

Пятая глава посвящена этапам выделения и разделения ГК и ЩК, а также изучению свойств некоторых солей ГК. Растворимость кальциевой и натриевой солей ГК (СаГК и NaГК) была установлена по изотермическому методу для веществ, полученных из образца товарной кислоты (таблица 4). Кроме того, установлено, что состав кристаллогидратов солей не изменяется при увеличении температуры. Показано, что СаГК существует в виде дигидрата (тогда как литературные данные сообщают о существовании полугидрата кальциевой соли ГК).

Таблица 4 – Термическая зависимость растворимости СаГК и NaГК

	Температура, °С					
	30	40	50	60	70	80
Растворимость СаГК, г/л	5.01 ±0.08	10.41 ±0.08	13.23 ±0.11	15.77 ±0.13	19.97 ±0.16	25.22 ±0.16
Растворимость NaГК, г/л	138.07 ±1.10	140.87 ±1.13	145.37 ±1.16	157.51 ±1.14	160.67 ±1.21	175.53 ±1.25

Содержащая карбонильную группу ГК, как и её соли, при хранении и высушивании на воздухе могут подвергаться окислению. В то же время, приготовление больших количеств веществ может быть затруднительно, при этом в литературе не встречаются упоминания о поведении ГК и её производных при хранении. После 24 часового воздействия 100 °С установлено, что изменений в химическом составе СаГК и NaГК не происходит, а в ИК-спектрах веществ не происходит возникновения новых полос поглощения и они полностью накладываются друг на друга во всех диапазонах волновых чисел. Таким образом, высушивание больших количеств СаГК и NaГК в окислительной атмосфере не приведёт к значимым потерям веществ.

Ранее нами был предложен способ выделения ГК и ЩК из продуктов окисления ГО их осаждением в виде малорастворимых Са-солей, однако установление точного количества осадителя оставалось трудной задачей. Нами выполнен эксперимент по анализу состава продуктов осаждения, полученных добавлением к реакционным (продукты окисления ГО (*a*) и модельным смесям из товарных ГК, ЩК и HCl (*b*)) разного количества осадителя. В результате обменной реакции формируется доступный для анализа СаГК. Со временем, общая масса осадка начинает увеличиваться уже за счёт накопления непрореагировавшего осадителя, а количество СаГК в смеси уменьшается (рисунок 9).

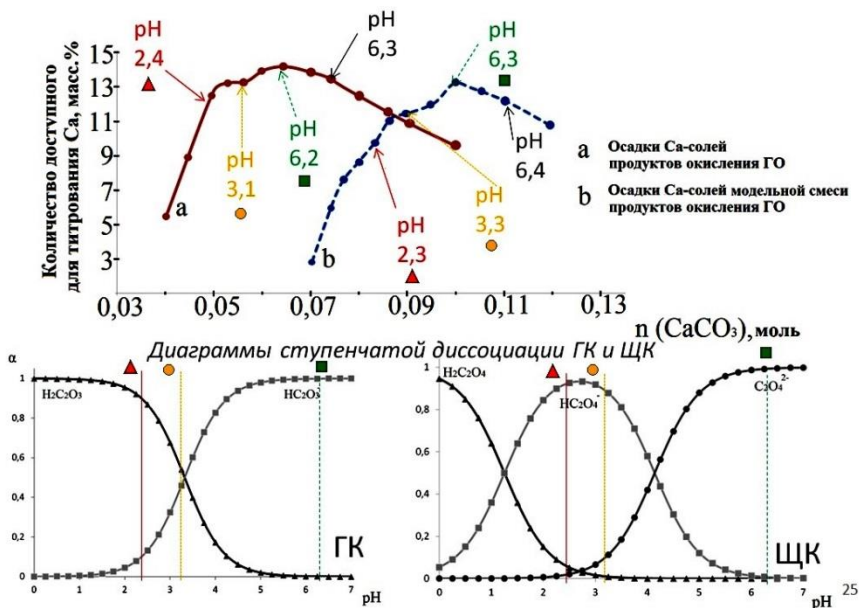


Рисунок 9 – Количество доступных для титрования Ca^{2+} в зависимости от количества добавленного осадителя в реальную (*a*) и модельную (*b*) смеси продуктов окисления ГО и диаграммы ступенчатой диссоциации *ГК* и *ЩК*

Ярко выраженный максимум на кривых *a* и *b* (рисунок 9) – оптимальное количество осадителя, однако предложенный способ не пригоден для его определения, т.к. является затратным по времени. Плечо на кривых *a* и *b* может быть объяснено с использованием диаграмм ступенчатой диссоциации *ГК* и *ЩК* (рисунок 10, *ГК* и *ЩК*). Образование осадка CaГК возможно только с началом диссоциации самой *ГК* (3-5 % при pH 1.8-2.0), тогда как при этих условия около 60-80% *ЩК* уже находится в доступной форме и взаимодействует с добавляемым осадителем. В этих условия *ЩК*, реагируя с CaCO_3 , образует кислый оксалат кальция, который, однако, обладает большей растворимостью чем основной оксалат кальция и поэтому в области pH 2.3-2.4 обнаруженные в растворе катионы Ca^{2+} будут принадлежать преимущественно кислому оксалату кальция. При последующем добавлении CaCO_3 (pH 3.1-3.3) будет происходить увеличение pH , кислый оксалат кальция превращается в основной и в растворе начинается заметная диссоциация *ГК* с осаждением CaГК . Таким образом, осадитель, вступая в реакцию с кислотами, нейтрализует их, генерируя катионы Ca^{2+} для осаждения *ГК* и *ЩК* (рисунок 10).

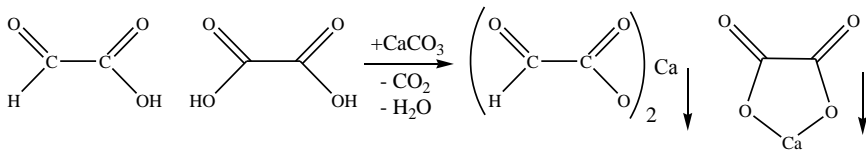


Рисунок 10 – Схема процесса осаждения *ГК* и *ЩК* в виде их нерастворимых кальциевых солей

Оптимальное количество осадителя, как бы это не показалось странным на первый взгляд, может быть установлено обычным кислотно-основным титрованием NaOH смеси продуктов окисления ГО. Таким образом, для наиболее полного выделения ГК из продуктов окисления ГО нужно знать их точный объём и добавить при интенсивном перемешивании оптимальное количество CaCO₃ (0.5 моль на каждый моль обнаруженных H⁺) и отделить образовавшийся осадок. Оптимальное количество CaCO₃ может быть установлено по формуле (4):

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot Mr(\text{CaCO}_3) \cdot V(f) \cdot V}{2 \cdot V(\text{aliqu}) \cdot V(m)} \quad (4),$$

где C(NaOH) и V(NaOH) – концентрация (моль/л) и объём (л) стандартного титранта; Mr(CaCO₃) – молярная масса осадителя (г/моль); V(f), V, V(aliqu) и V(m) – объёмы используемой мерной колбы, объёма продуктов окисления ГО, аликвоты отобранной на анализ из мерной колбы и продуктов окисления ГО отобранных для анализа (для добавления в мерной колбе) соответственно, (л).

Тем не менее, предложенный способ так же обладает рядом недостатков: необходимо *оперативно* выполнять анализ смеси продуктов окисления ГО для добавления *эквивалентных* количеств осадителя. В противном случае осадитель может загрязнять смеси кальциевых солей органических кислот, что негативно сказывается на последующих этапах получения целевого продукта. Нами был предложен модифицированный путём замены осадителя способ разделения ГК и ЩК. Использование MgO позволяет исключить стадию анализа смеси продуктов окисления ГО – предполагается, что в случае добавления избытка осадителя произойдёт его удаление из смеси вместе с осадком оксалата магния, тогда как растворимый глиоксалат магния останется в фильтрате (рисунок 11, процесс 1). Для последующей переработки глиоксалат магния может быть введён во взаимодействие с раствором CaCl₂ для формирования отделяемого CaГК (рисунок 11, процесс 2).

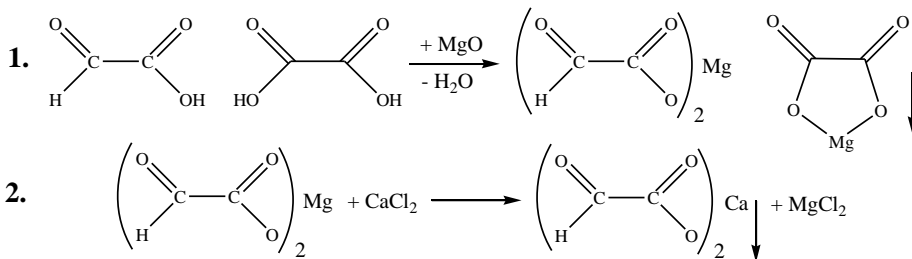


Рисунок 11 – Схемы двухступенчатого процесса разделения ГК и ЩК, где 1 – процесс отделения ЩК; 2 – процесс выделения ГК в виде нерастворимого продукта

С помощью товарных реактивов установлено, что предлагаемые методики позволяют выделять ГК с одинаковой эффективностью (таблица 5).

Таблица 5 – Полнота выделения ГК из модельных растворов с использованием разных методик

	Методика с использованием MgO	Методика с использованием CaCO ₃
Полнота выделения ГК, %	83.3 ± 1.3	85.9 ± 1.3

Стоит отметить, что у методики с использованием MgO сохраняется большой запас улучшений и пунктов подлежащих оптимизации (варьирование концентраций раствора CaCl₂, объёмов жидкости при промывании осадков и т.д.), которые, в

увеличении температуры синтеза происходит значительное увеличение содержания ЩК и гликолевой кислоты в растворе, что связано с протекающей при реакции диспропорционирования ГК как за счет создания слабощелочной среды вследствие увеличения растворимости СаГК при увеличении температуры – рН суспензии СаГК как соли слабой кислоты и сильного основания на начальном этапе обменной реакции с HF в зависимости от температуры находится в интервале 8.4-9 единиц. В итоге, вся ГК, которая образуется на начальном этапе процесса превращается в гликолевую и щавелевую кислоты, при этом целевая ГК в системе начинает накапливаться лишь со снижением рН.

Выводы

1. Показано, что добавление HCl к водному раствору ГО и увеличение температуры способствуют разрушению п-меров ГО и накоплению САГ (в растворах с добавлением HCl происходит преимущественное накопление формы V), причём кинетика разрушению п-меров ГО в подобных системах подчиняется уравнению первого порядка, а величина кажущейся Еакт составляет около 180 кДж/моль;

2. Показано, что в растворах систем ГО:HCl при их старении происходит самопроизвольное увеличение количеств органических кислот (особенно – гликолевой), что также является дополнительным свидетельством разрушения п-меров ГО. Подобные изменения состава окисляемой смеси вносят трудности в изучение протекающих процессов и однозначную интерпретацию результатов;

3. Впервые для экзотермической реакции окисления ГО показано наличие и установлены значения индукционных эффектов, величина которых зависит от состава окисляемой смеси (соотношение ГО:HCl), температуры и особенностей проведения процесса (время контакта ГО и HCl до внесения окислителя). На основании экспериментальных данных определена Еакт реакции окисления ГО, которая составляет 41 кДж/моль;

4. Установлена адекватная модель процесса окисления ГО, позволившая определить оптимальные параметры, количества и соотношения компонентов низкоселективного процесса окисления ГО до ГК;

5. Впервые на основе различий в растворимости кальциевых или магниевых солей ГК и ЩК предложены несколько способов их выделения и разделения из смеси продуктов окисления ГО. Установлены параметры процесса выделения, позволяющие избежать накопления кислых солей ЩК, которые способны мешать анализу и затруднять дальнейшую переработку солей ГК. Предложенные подходы позволяют работать с любыми объёмами продуктов окисления ГО, что, несомненно, полезно при масштабировании синтезов;

6. Предложены способы получения чистых ГК и её натриевой соли из полупродуктов разделения ГК и ЩК. Использование предложенных обменных реакций позволяет достигать высоких выходов целевых продуктов за счёт смещения положения равновесия. Показано влияние температуры реакционной среды на состав органических кислот, а предлагаемые подходы позволили составить принципиальную технологическую схему синтеза ГК.

Список цитируемой литературы:

1. Koehler C. Formation of Secondary Organic Aerosol by Reactive Condensation of Furanones, Aldehydes, and Water Vapor onto Inorganic Aerosol Seed Particles / C. Koehler, J. Fillo, K. Ries, J. Sanchez and D. De Haan // Environmental science and technology. – Vol. 38, Iss. 19. – 2004. – P. 5064-5072.

2. Peltier R. No evidence for acid-catalyzed secondary organic aerosol formation in power plant plumes over metropolitan Atlanta, Georgia / R.Peltier, A.Sullivan, R.Weber, A.Wollny, J.Holloway, C.Brock, J.deGouw and E.Atlas // Geophysical Research Letters. – Vol. 34. – 2007. – L06801.

3. Malik M. Temperature dependent near-UV molar absorptivities of glyoxal and glutaraldehyde in aqueous solution / M. Malik, J. Joens // Spectrochimica Acta Part A. – Vol. 56. – 2000. – P. 2653-2658.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук:

1. **Pozdniakov M.A.** Exchange Reactions Control for Selective Separation of Glyoxylic Acid in Technological Mixtures of Glyoxal Oxidation / M.A. Pozdnyakov, K.V. Rubtsov, A.A. Sorvanov, A.S. Knyazev, A.G. Filimoshkin // Separation Science and Technology. – 2017. – Vol. 52, Issue 5. – P. 876-882. – DOI: 10.1080/01496395.2016.1269129. – 0.55 а.л. / 0.25 а.л. (Web of Science);

2. **Поздняков М.А.** Особенности гомогенного окисления глиоксаля до глиоксалевой кислоты / М.А. Поздняков, А.С. Саликов, В.В. Ботвин, О.Х. Полещук, А.Г. Филимошкин // Известия Академии Наук. Серия химическая – 2019. – №4. – С. 802-809. ПЕРЕВОДНАЯ ВЕРСИЯ: **Pozdniakov M.A.** Features of homogeneous oxidation of glyoxal to glyoxylic acid / M.A. Pozdnyakov, A.S. Salikov, V.V. Botvin, O.Kh. Poleshchuk, A.G. Filimoshkin // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2019. – Vol. 68, Issue. 4. – P. 802-808. – DOI: 10.1007/s11172-019-2488-1. – 0.55 а.л. / 0.21 а.л. (Scopus);

3. **Поздняков М.А.** Глиоксалевая кислота. Способы её получения, выделения и кристаллизации / М.А. Поздняков, И.В. Жук, М.В. Ляпунова, А.С. Саликов, В.В. Ботвин, А.Г. Филимошкин // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2019. – №3. – С. 472-480. ПЕРЕВОДНАЯ ВЕРСИЯ: **Pozdniakov M.A.** Glyoxylic acid: synthesis, isolation, and crystallization / M.A. Pozdnyakov, I.V. Zhuk, M.V. Lyapunova, A.S. Salikov, V.V. Botvin, and A.G. Filimoshkin // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2019. – Vol. 68, Issue. 3. – P. 472-479. – DOI: 10.1007/s11172-019-2442-2. – 0.81 а.л. / 0.12 а.л. (Scopus);

Статьи в журналах, включённых в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ):

4. **Поздняков М.А.** Некоторые особенности выделения глиоксалевой кислоты из продуктов окисления глиоксаля / М.А. Поздняков, А.С. Саликов, В.В. Ботвин, А.Г. Филимошкин // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2017. – № 7. – С. 71-79. – DOI: 10.17223/24135542/77. – 0.51 а.л. / 0.20 а.л.;

Статьи в журналах, прочее:

5. **Pozdnyakov M.** Glyoxylic Acid Separation from Products of Glyoxal Oxidation in the Form of its Calcium Salt / M. Pozdnyakov, K. Rubtsov, L. Rasskazova, A. Filimoshkin // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol.1085. – P. 74-78. – DOI: – 0.30 а.л. / 0.15 а.л.;

Публикации в сборниках материалов конференций:

6. **Поздняков М.А.** Синтез глиоксалевой кислоты из глиоксаля, её выделение и идентификация / М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, В.В. Ботвин, Е.Г. Шаповалова // *Материалы Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии»*. Томск, 21-23 ноября 2013 г. – Томск, Издательский Дом Томского государственного университета, 2013. – С.111-112. – 0.05 а.л. / 0.01 а.л;

7. **Поздняков М.А.** Синтез глиоксалевой кислоты из глиоксаля, её выделение и идентификация / М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, Е.Г. Шаповалова // *Материалы XI международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук»*. Томск, 22–25 апреля 2014 г. – Томск, 2014. – С. 456-458. – 0.17 а.л. / 0.06 а.л;

8. **Поздняков М.А.** Выделение глиоксалевой кислоты из продуктов окисления глиоксаля / М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, А.А. Сорванов, А.Г. Филимошкин // *Материалы международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии»*. Томск, 21–22 мая 2015 г. – Томск, Издательский Дом Томского государственного университета, 2015. –Т 2. – С. 185-188. – 0.20 а.л. / 0.06 а.л;

9. **Поздняков М.А.** Получение глиоксилата натрия из продуктов окисления глиоксаля / М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, А.А. Сорванов, А.Г. Филимошкин // *Материалы XII международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук»*. Томск, 21–24 апреля 2015 г. – Томск, Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – С. 493-495. – 0.17 а.л. / 0.10 а.л;

10. Саликов А.С. Влияние HCl и T°C на индукционный период окисления глиоксаля / А.С. Саликов, **М.А. Поздняков**, А.Г. Филимошкин // *Материалы 55-й Международной научной студенческой конференции. Секция «Химия»*. – Новосибирск, 16-20 апреля 2017 г. – Новосибирск: ИПН НГУ, 2017. – С. 19. – 0.03 а.л. / 0.01 а.л;

11. Саликов А.С. Исследование индукционного периода реакции окисления глиоксаля до глиоксалевой кислоты и некоторые параметры, влияющие на него / А.С. Саликов, **М.А. Поздняков**, В.В. Ботвин, А.Г. Филимошкин // *Третий междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые Материалы"*. – Москва, 21-24 ноября 2017 г. – М: ООО «Буки Веди», 2017. – С. 857-860. – 0.16 а.л. / 0.10 а.л;

12. Саликов А.С. Новое представление о механизме взаимодействия глиоксаля и воды в присутствии HCl / А.С. Саликов, **М.А. Поздняков**, В.В. Ботвин, А.Г. Филимошкин // *Материалы шестой Всероссийской молодёжной научной школы-конференции “Актуальные проблемы органической химии”*. – Новосибирск-Шерегеш, Кемеровская обл., 09-16 марта 2018 г. – С. 167. – 0.03 а.л. / 0.01 а.л;

13. Полещук О.Х. Исследование равновесий форм глиоксаля в водных растворах квантово-химическим методом / О.Х. Полещук, **М.А. Поздняков**, В.В. Ботвин, А.Г. Филимошкин // *V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии*. – Владикавказ, 10-14 сентября 2018 г. – Владикавказ, 2018. С.431. – 0.04 а.л. / 0.01 а.л;

14. **Поздняков М.А.** Оптимизация процесса окисления глиоксаля до глиоксалевой кислоты и определение условий её кристаллизации / М.А. Поздняков, М.В. Ляпунова, Д.С. Салей, А.Г. Филимошкин // *Материалы XV международной конференции*

студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 24–27 апреля 2018 г. – Томск, 2018. – Т.2: Химия. – С.261–263. – 0.16 а.л. / 0.10 а.л.;

15. Саликов А.С. Особенности получения глиоксалевой кислоты окислением глиоксаля азотной кислотой в присутствии галогенводородных кислот / А.С. Саликов, **М.А. Поздняков**, И.В. Жук, В.В. Ботвин // Материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Т.2. – Томск, 22-25 мая 2019 г. – Томск, 2019. – С.74-75. – 0.12 а.л. / 0.03 а.л.;

Патенты, оформленные по результатам исследования:

16. Пат. 2554514 Российская Федерация, МПК7: C07C 59/153; C07C 51/41; C07C 51/43 / **М.А. Поздняков**, К.В. Рубцов, А.Г. Филимошкин, В.С. Мальков. Способ получения натриевой соли глиоксалевой кислоты из продуктов окисления глиоксаля; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет" – № 2014116396/04; заявл. 24.04.2014; опубл. 27.06.2015. – Бюл. №18. – 9 с. – 0.41 а.л. / 0.25 а.л.;

17. Пат. 2573839 Российская Федерация, МПК7: C07C 59/153; C07C 51/41; C07C 51/43; C07C 51/42 / **М.А. Поздняков**, К.В. Рубцов, А.Г. Филимошкин, А.С. Князев. Способ выделения глиоксалевой кислоты из продуктов окисления глиоксаля; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет" – № 2015113022/04; заявл. 09.04.2015; опубл. 27.01.2016. – Бюл. №3. – 6 с. – 0.41 а.л. / 0.20 а.л.;

18. Пат. 2610257 Российская Федерация, МПК7: C07C 59/06; C07C 51/02; C07C 51/487 / **М.А. Поздняков**, К.В. Рубцов, А.Г. Филимошкин, А.С. Князев. Способ выделения гликолевой кислоты из смеси продуктов диспропорционирования глиоксаля; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет" – № 2015149659; заявл. 19.11.2015; опубл. 08.02.2017. – Бюл. №4. – 8 с. – 0.46 а.л. / 0.30 а.л.;

19. Пат. 2679916 Российская Федерация, МПК7: C07C 59/153; C07C 51/02; C07C 51/41; C07C 51/42; C07C 51/43 / В.В. Ботвин, И.В. Жук, А.Д. Латыпов, **М.А. Поздняков**, А.Г. Филимошкин. Способ разделения глиоксалевой и щавелевой кислот как продуктов окисления глиоксаля; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет" – №2018125317; заявл. 11.07.2018; опубл. 14.02.2019. – Бюл. №5. – 6 с. – 0.37 а.л. / 0.10 а.л.;

20. Пат. 2679918 Российская Федерация, МПК7: C07C 59/153; C07C 51/41; C07C 51/02 / В.В. Ботвин, И.В. Жук, А.Д. Латыпов, **М.А. Поздняков**, А.С. Саликов. Способ получения концентрированных водных растворов глиоксалевой кислоты; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет" – № 2018140786; заявл. 20.11.2018; опубл. 14.02.2019. – Бюл. №5. – 6 с. – 0.37 а.л. / 0.06 а.л.