

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи

Поздняков Максим Александрович

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И ВЫДЕЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЕВОЙ
КИСЛОТЫ ИЗ СМЕСЕЙ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Филимошкин Анатолий Георгиевич

Томск – 2021

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1 Некоторые свойства глиоксаля.....	12
1.2 Характеристика поведения ряда альдегидов в растворах.....	13
1.3 Некоторые свойства глиоксалевой кислоты.....	18
1.4 Способы синтеза глиоксалевой кислоты.....	20
1.4.1 Каталитические способы получения глиоксалевой кислоты.....	21
1.4.2 Ферментативные способы получения глиоксалевой кислоты.....	22
1.4.3 Электрохимические способы получения глиоксалевой кислоты.....	23
1.4.4 Химические способы получения глиоксалевой кислоты.....	24
1.5 Способы выделения глиоксалевой кислоты.....	25
1.6 Природа процесса окисления.....	26
1.6.1 Классификация процессов окисления.....	26
1.6.2 Особенности протекания реакций окисления.....	29
1.6.2.1 Окисление протекающее с адиабатическим взрывом.....	30
1.6.2.2 Автокаталитическое окисление.....	31
1.6.3 Окисление альдегидов.....	35
Глава 2. Методики исследования.....	43
2.1 Исходные реактивы.....	43
2.2 Основные приборы и оборудование.....	43
2.2.1 Используемые для синтезов глиоксалевой кислоты окислением глиоксаля.....	43
2.2.2 Аналитическое оборудование.....	44
2.2.3 Прочее оборудование.....	44
2.3 Методика определения количества мономерной формы глиоксаля в водных растворах.....	45
2.4 Методика получения продуктов окисления глиоксаля.....	46
2.5 Методика определения индукционного периода окисления глиоксаля в глиоксалевою кислоту.....	46

2.6 Методика определения состава смеси кальциевых солей глиоксалевой и щавелевой кислот.....	47
2.7 Методика окисления глиоксаля в глиоксалевую кислоту с использованием результатов моделирования эксперимента.....	48
2.8 Методика выделения чистой натриевой соли глиоксалевой кислоты из смеси кальциевых солей.....	49
2.9 Методика выделения чистой глиоксалевой кислоты из смеси кальциевых солей.....	49
2.10 Методика приготовления модельной смеси кислот, повторяющую реальную смесь продуктов окисления глиоксаля.....	50
2.11 Методика определения растворимости кальциевой и натриевой солей глиоксалевой кислоты.....	50
2.12 Методика выполнения расчётов с использованием пакета Gaussian 09.....	51
2.13 Методика определения термической стабильности натриевой и кальциевой солей глиоксалевой кислоты при повышенной температуре.....	53
Глава 3. Изучение механизма окисления глиоксаля.....	54
3.1 Определение количества мономерной формы глиоксаля в водных растворах.....	54
3.2 Определение индукционного периода реакции окисления глиоксаля в глиоксалевую кислоту с использованием HNO_3 в качестве «химического зонда».....	62
Глава 4. Определение оптимальных условий окисления глиоксаля до глиоксалевой кислоты методом планирования эксперимента.....	67
Глава 5. Выделение чистой глиоксалевой кислоты из смеси продуктов окисления глиоксаля.....	74
5.1 Определение растворимости, термической стабильности и состава кристаллогидратов кальциевой и натриевой солей глиоксалевой кислоты.....	75
5.1.1 Определение растворимости и состава кристаллогидратов солей.....	75
5.1.2 Определение термической стабильности солей.....	76
5.2. Осаждение глиоксалевой и щавелевой кислот карбонатом кальция в контролируемых диапазонах pH.....	78

5.3 Разработка метода определения оптимального количества осадителя глиоксалевой и щавелевой кислот из продуктов окисления глиоксаля.....	83
5.4 Модификация метода выделения и разделения глиоксалевой и щавелевой кислот из продуктов окисления глиоксаля.....	87
5.5 Выделение чистых глиоксалевой кислоты и её натриевой соли из смеси продуктов осаждения.....	88
Заключение.....	94
Условные обозначения и сокращения.....	96
Список литературы.....	97
Приложение А Принципиальная схема подключения компонентов установки регистрации температуры реакционной среды на основе микроконтроллера Arduino.....	114
Приложение Б Текст прошивки установки регистрации температуры на основе ArduinoUno (// с комментариями блоков).....	115
Приложение В ИК-спектры кальциевой и натриевой солей глиоксалевой кислоты без и с термической обработкой.....	120
Приложение Г Термогравиграммы разложения кальциевой и натриевой солей глиоксалевой кислоты в инертной атмосфере.....	121
Приложение Д Принципиальная технологическая схема синтеза глиоксалевой кислоты.....	122

Введение

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 гексаазаизовюрцитана и др. Заслуживающим особого внимания 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.

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 Haan, 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.

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 исследования:

1. Оценить динамику разрушения n-меров в водных растворах ГО при условиях, схожих с теми, при которых выполняется окисление ГО до ГК;
2. Установить влияние температуры и количеств 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 n-меров ГО. Установлено, что кинетика разрушения n-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.

Практическая значимость:

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:НСI», 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.

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).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 работ, из них статей в изданиях, индексируемых РИНЦ – 1; Scopus и WoS – 3; 10 материалов докладов и 5 патентов РФ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы из 141 наименования. Работа содержит: 41 рисунок, 15 таблиц, 5 приложений.

Личный вклад автора состоит в планировании, организации и проведении синтезов и физико-химических исследований, в обработке результатов экспериментов, их обсуждении с научным руководителем и курсовиками, а также в представлении результатов в виде докладов, тезисов, статей, как на русском, так и на английском языках, в оформлении заявок на патенты, лабораторных регламентов и в переписке с рецензентами статей.

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.

Работа выполнена в Томском государственном университете на кафедре Высокомолекулярных соединений и нефтехимии под руководством д.х.н., профессора Филимошкина А.Г.

Автор выражает искреннюю **благодарность:**

- научному руководителю д.х.н., профессору Филимошкину А.Г. за терпение, неоценимую помощь при планировании работ, консультациям по их результатам, а также за вьедливое обсуждение и тщательную корректировку публикуемых материалов;

- к.х.н. Изаак Т.И. за предоставленный свободный доступ к аналитическому оборудованию;

- д.х.н., профессору Полещуку О.Х. за помощь в выполнении квантово-химических расчётов и дополнительные консультации по интерпретации результатов;

- Рубцову К.В. за помощь в составлении и оформлении ряда патентов, регламентов и статей;

- Лыткиной Д.Н. и Симоненко Л.А. за огромную моральную поддержку во время написания данной работы.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Некоторые свойства глиоксаля

Глиоксаль – простейшее α -дикарбонильное соединение, однако, как химическая частица (молекула) реализует себя в виде множества химических форм, строение и количество которых зависит от физических и химических параметров, что можно использовать для демонстрации сложной химической формы движения материи. Свежесинтезированный МГО, находясь в безводной среде, представляет собой жёлто-зелёную жидкость ($\rho = 1.14 \text{ г/см}^3$), которая при контакте с влагой затвердевает и обесцвечивается [1]. Известно [2,3], что безводный МГО (СНО–СНО) имеет плоскую структуру, а его молекулы существуют в *транс*-конфигурации (выигрыш в энергии перед *цис*-формой достигает почти 20 кДж, а для перехода *транс*-формы в *цис*-форму необходим избыток энергии в 4.6 ккал/моль [1]), при этом его карбонильные группы химически идентичны.

Как альдегид, МГО также подвергается гидратации, и в водных растворах он существует в виде набора олигомеров (n-меров) различного состава (рисунок 1.1). Опубликован ряд научных работ, посвящённых изучению состава водных растворов ГО [4-6], и каждый коллектив авторов стремится подтвердить заявленную ими структуру. Разбавленные растворы ГО содержат преимущественно гидраты МГО, в то время как в его концентрированных растворах преимущественно содержатся n-меры [7]. В 40% водном растворе ГО способен образовываться *тример*-дигидрат, который при продолжительном хранении ГО способен медленно кристаллизоваться из раствора [8,9]. *Тример*-дигидрат также является самостоятельным товарным продуктом, который является удобным источником для получения растворов ГО. Физические, химические, биологические и прочие свойства глиоксаля подробно описаны [10,11]. Концентрация ГО может быть установлена методом газовой

хроматографии его орто-фенилендиаминного производного [12], образующегося при реакции ГО с избытком о-фенилендиамина в кислой среде.

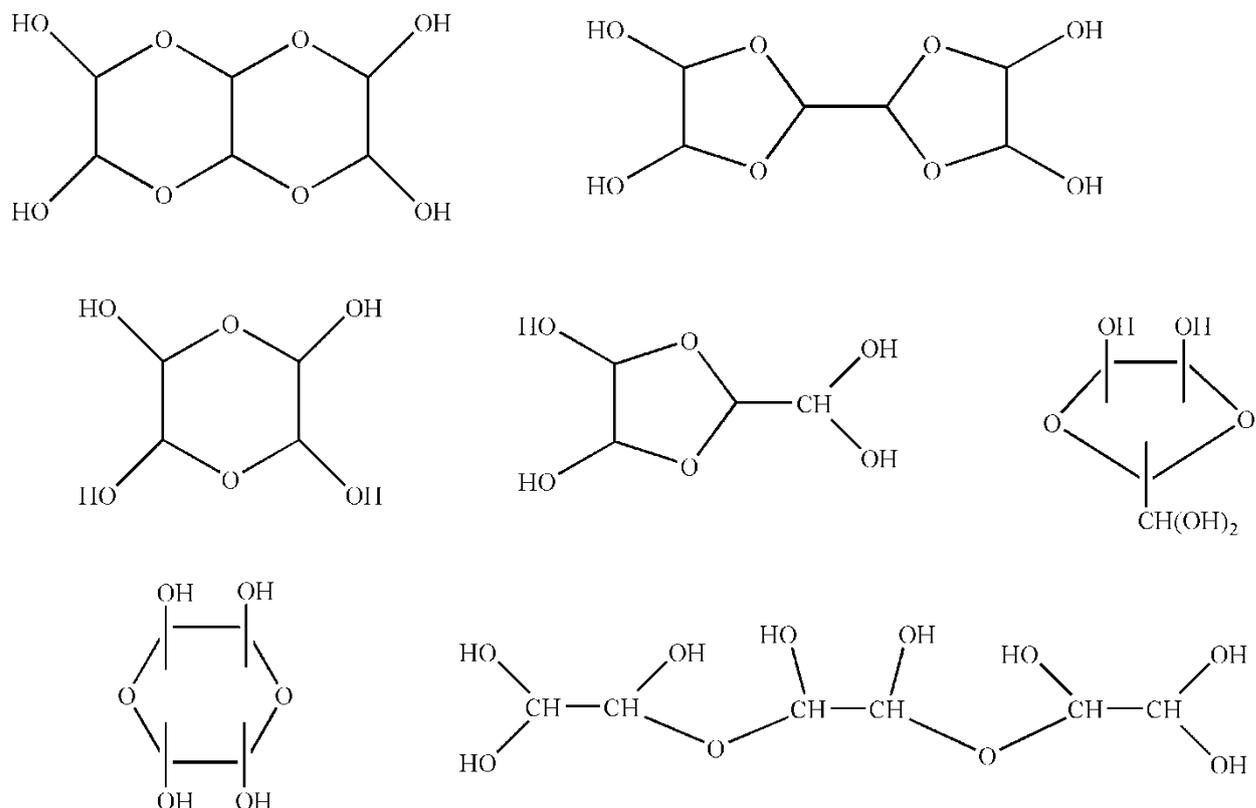


Рисунок 1.1 – Предполагаемые структуры n-меров, содержащиеся в водных растворах ГО

1.2 Характеристика поведения ряда альдегидов в растворах

Большинство альдегидов в водных растворах существует в виде соответствующих продуктов гидратации [13]. Короткие молекулы α -дикарбониллов не способны образовывать внутримолекулярные ацетали, поэтому в растворе они образуют структуры типа 1,4-диоксана в результате конденсации двух и более молекул. Так, гликольальдегид [14], D,L-глицеральдегид [14,15,16], 2-гидроксипропиональдегид [17] и 1,3-дигидроксиацетон [14] выделены в виде кристаллических продуктов конденсации двух молекул. Для гликольальдегида [14], D,L-глицеральдегида [14], 2-гидроксипропиональдегида [17] и 1,3-дигидроксиацетона [14] были выделены их димерные продукты конденсации для

доказана структура 1,4-диоксана. Тем не менее, структуры типа 1,3-диоксана также образуются, но кристаллизуются из водного раствора гораздо хуже [17].

Продуктами гидратации альдегидов являются *гем*-диолы [18,19], однако при наличии в α -положении электроотрицательных групп большинство диолов становятся устойчивыми, при этом МГО также способен образовывать устойчивые тетролы [13]. Устойчивость гидратов в значительной мере зависит от строения альдегида – заместители оказывают электронное и пространственное влияние на устойчивость гидратов. Электроноакцепторные группировки смещают равновесие в сторону образования диолов. Так, например, формальдегид в виде гидрата существует только в водном растворе, тогда как хлоральгидрат – устойчивое соединение, способное к перегонке без разложения [20,21].

Реакции карбонильной группы с нуклеофилами катализируются кислотами. В результате присоединения протона кислоты к карбонильному кислороду полярность связи C=O возрастает и, как следствие, увеличивается сродство кислорода к нуклеофильным веществам. Катализ кислотами может осуществляться двумя путями (рисунок 1.2).

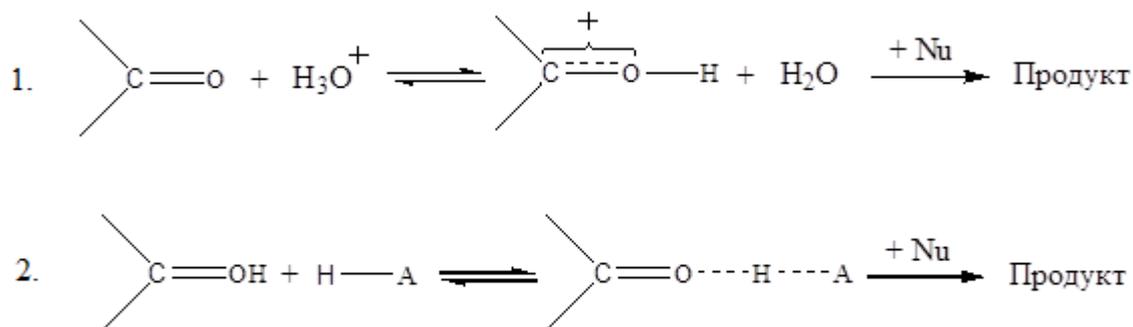


Рисунок 1.2 – Схемы присоединения протонов к молекулам альдегида, где 1 – механизм специфического кислотного катализа, 2 – механизм общего кислотного катализа

В первом случае реакция ускоряется ионами H^+ (специфический кислотный катализ) и скорость реакции изменяется с изменением pH среды. Во втором случае каталитически действует кислота в целом. В этом случае говорят об *общем кислотном катализе*. Стоит отметить, что при *специфическом катализе* протон быстро присоединяется к карбонильной группе, тогда как при *общем кислотном* –

медленно. Роль катализатора – активация карбонильной группы с образованием карбоксониевого катиона, который способен медленно присоединять нуклеофильный агент. В ходе такого присоединения возникает катион нового строения, который быстро отдаёт протон аниону кислоты или растворителю. Таким образом, «приём» и «отдача» электронов происходят с разными скоростями, и реакция осуществляется не через переходное состояние, а через ряд промежуточных стадий. Скорость реакции определяется скоростью присоединения основания к активированной группе и, часто, подобный процесс представляет собой реакцию второго порядка (1):

$$-\frac{d[R_2C=O]}{dt} = k_2 [H-B] [R_2C=O] \quad (1)$$

Известно, что ацетальдегид в присутствии *следов* серной кислоты превращается в тримерный циклический паральдегид, либо в соответствующий тетрамер. Формальдегид аналогичным образом образует тримерный триоксан, при этом, карбонильный кислород одной молекулы реагирует с карбонильным углеродом другой молекулы за счёт смещения электронов в карбонильной группе. Подобное присоединение всегда является равновесной реакцией и, поэтому, образовавшиеся соединения могут расщепляться на исходные компоненты, причём механизм обратной реакции идентичен механизму прямой реакции (принцип микроскопической обратимости). Таким образом, продукты полимеризации альдегидов могут разлагаться на исходные соединения, причём кислоты выступают катализаторами подобных процессов [22].

Соединением, демонстрирующим подобное поведение, является ацетальдегид [19], который в присутствии любых кислот гидратируется по схеме (рисунок 1.3):

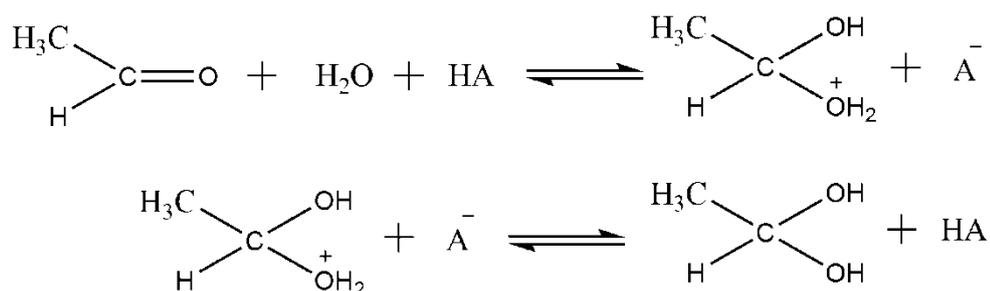


Рисунок 1.3 – Механизм кислотной гидратации ацетальдегида в водном растворе

Кроме того, в присутствии *следов* кислот-нуклеофилов ацетальдегид при 20 °С тримеризуется в паральдегид, а при 0 °С образует тетрамер – метальдегид. Мономерный ацетальдегид может быть регенерирован из олигомеров при кипячении в кислой среде [21,23]. Можно предположить, что нагреванием водных растворов низших альдегидов и ГО *возможно* добиться разрушения их олигомеров и гидратов, а также *частично* регенерировать их мономерные формы [18,24] (рисунок 1.4):

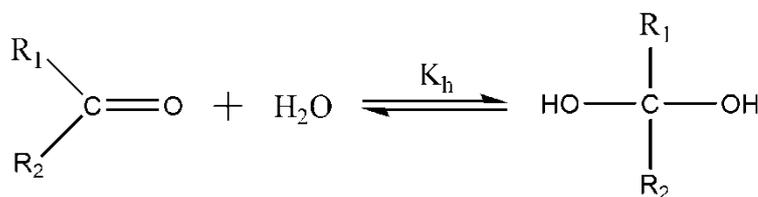


Рисунок 1.4 – Схема процесса обратимой гидратации молекулы альдегида

Как типичный альдегид, МГО очень реакционноспособен в водных растворах. Одной из типичных реакций карбонильных соединений является реакция енолизации, через которую большая часть альдегидов вступает в реакции изомеризации и окисления [22], но, ввиду уникальности строения молекулы МГО, эта реакция для него не характерна [25]. В кислой среде МГО также образует неустойчивые *гем*-диолы, димеры, тримеры, а в более концентрированных растворах – олигомеры самого разного строения. В этих условиях константа гидратации K_h очень похожа на обыкновенную константу равновесия и $K_h = [\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{OH})_2] / [\text{R}_1\text{R}_2\text{CO}]$. Подобная реакция гидратации, возможно, представляет собой простейший тип равновесных реакций присоединения. Изучение реакций гидратирования альдегидов ряда карбонильных соединений начато в 1966 году [26]. В таблице 1 приведены величины K_h ацетальдегида и трихлоацеталя (K_h диоксида углерода для сравнения), величины которых различаются в 20000 раз.

Таблица 1 – Величины константы гидратации некоторых веществ, содержащих карбонильную группу

Вещество	K_h	Источник
Трихлорацетальдегид	28000	[27]
Ацетальдегид	1.4	[26]
Диоксид углерода	$2.6 \cdot 10^{-4}$	[28]

Существует достаточное количество экспериментальных данных подтверждающих, что обе карбонильные группы молекул МГО в его водных

растворах полностью гидратированы. Так, например, электронный спектр поглощения водного раствора ГО содержит очень слабую характерную полосу с $\lambda_{\max} = 270-280$ нм [24], а в ^1H ЯМР-спектре отсутствуют сигналы, характерные для протонов альдегида [5]. В то же время, другие α -дикарбонилы его гомологического ряда существуют в виде моногидрата и могут считаться кетокарбонилами. Яркий пример – метилглиоксаль [29,30].

Механизм кислотной гидратации МГО с использованием квантово-химического расчёта (базис STO-3G) был изучен ранее в работе [29], в которой авторы делают вывод, что моно- и дигидрат МГО образуются весьма охотно. Кроме того, в этой же работе было отмечено образование слабой водородной связи между соседними гидроксильными группами. В пользу кислотной гидратации говорит и тот факт, что при взаимодействии подкислённого раствора ГО и спирта образуется смесь эфиров (выход до 30%) [6] (рисунок 1.5).

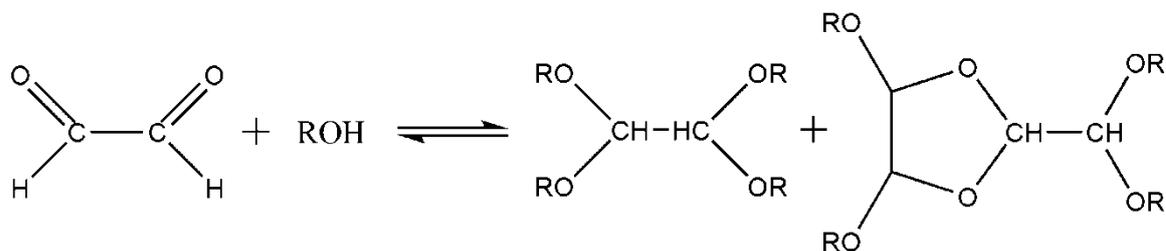


Рисунок 1.5 – Схема процесса образования ряда эфирных соединений в кислых растворах ГО

Установлено также образование ряда линейных n-меров МГО и метилглиоксаля в их кислых растворах [31], однако другие группы исследователей [32,33] не смогли воспроизвести часть данных результатов. В пользу сложности протекающих процессов и существующих равновесий

свидетельствует целый ряд фактов: так, например, в работах [34,35] установлен и исследован процесс разрушения гидратов гликольальдегида и D,L-лактальдегида в кислых средах с накоплением мономерных форм. В то же время, в работе [36] методом ЯМР была показана деполимеризация гликольальдегида в ряде растворителей (метанол, ДМСО, ацетон). Авторы отмечают, что деполимеризация 1,4-диоксановой структуры протекает через образование и разрушение 1,3-диоксановой структуры, а в ходе анализа не было обнаружено свидетельства образования линейных олигомеров.

Таким образом, в литературе до сих пор нет чёткого и однозначного представления о свойствах и поведении альдегидов и, особенно, МГО в их подкислённых водных растворах, а значит необходимо дополнительное исследование состава водных растворов ГО с целью тщательного контроля синтеза и увеличения выхода целевой ГК.

1.3 Некоторые свойства глиоксалевой кислоты

Являясь важным химическим соединением, ГК широко встречается в природе и является компонентом метаболизма живых организмов [37,38]. В свободном виде ГК – бесцветные прозрачные кристаллы моногидрата ($T_{пл.} = 50-52\text{ }^{\circ}\text{C}$), в состав которого входит ровно одна молекула воды и при этом её удаление невозможно как при пониженном давлении, так и при использовании осушающих реагентов. Кристаллы ГК очень гигроскопичны, неограниченно растворимы в воде, спиртах, полярных растворителях, но нерастворимы в эфирах и большинстве органических растворителей. pK_a водного раствора кислоты при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 3.18. Плотность 50 % раствора ГК составляет $1.30-1.35\text{ г/см}^3$. Формула кислоты была определена Дебусом в 1856 году, а позже, в 1868 году Перкин определил её структуру [39], а в 2015 году было изучено её специфическое поведение при низких температурах. Установлено, что при низких температурах возможно существование ряда структур [40], среди которых самой распространённой является изображённая на рисунке 1.6.

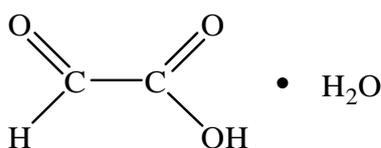


Рисунок 1.6 – Структурная формула моногидрата ГК, основного компонента существующего в водных растворах ГК

Данная кислота содержит две функциональные группы и именно благодаря большому разнообразию химических реакций, в которые она может вступать, её применение возможно во многих областях. Как компонент синтеза, ГК находит широкое применение в парфюмерной, агрохимической, фармакологической отраслях (синтез *аллантина* (анестетик местного действия); *фтивазида* (антибиотик с высокой активностью по отношению к микобактерий туберкулеза); *ванилина* (широко распространённый ароматизатор) [41]. Помимо этого, ГК используется в синтезе ряда органических соединений применяемых при получении жизненно важных фармацевтических препаратов, таких как *атенолол* (антигипертензионный препарат), полусинтетических антибиотических препаратов ряда пенициллина (компонент синтеза промежуточного компонента *n*-гидроксифенилглицина, используемого при производстве антибиотических препаратов *синциллин* и *цефалоспорин*) [42].

Производство косметических и фармацевтических средств является основным потребителем ГК (более 30 % общего потребления кислоты в 2017 году), тогда как агрохимикаты потребляют лишь гораздо меньше ГК из-за постоянного появления на рынке альтернативных продуктов. Согласно прогнозам, среднегодовой темп роста с учётом сложного процента составит 5.27 % в течение 2017–2023 годов. Рост рынка объясняется различными рыночными факторами, влияющими на общее потребление ГК в 2017–2023 годах. Эти факторы связаны с увеличением производства аллантина, ростом спроса на ванилин в пищевой промышленности. Аналитики ожидают рост объемов производства аллантина, который связывают с ростом спроса на кератолитические ингредиенты в средствах по уходу за кожей. Ожидается, что мировой рынок ГК достигнет 849.1 млн. долларов к концу 2023 года по

сравнению с 76.7 млн. долларов в 2016 году. С географической точки зрения, рынок ГК сосредоточен в Северной Америке, Европе, Азиатско-Тихоокеанском регионе, Латинской Америке, на Ближнем Востоке и Африке. По оценкам, Азиатско-Тихоокеанский регион является крупнейшим регионом с точки зрения потребления и производства ГК. Рост рынка Азиатско-Тихоокеанского региона объясняется увеличением потребления ГК на рынке Китая. Основное производство и потребление ГК сосредоточено в Китае из-за агрегирования отраслей конечного потребления в регионе. Китай, согласно оценкам, производит до 45% мирового объема ГК и, как ожидается, сохранит свое доминирование в период до 2023 гг. По данным исследований годовая потребность российских компаний в ГК и ванилине оценивается примерно на общую сумму 850 миллионов рублей [43].

1.4 Способы синтеза глиоксалевой кислоты

За десятилетия производства накоплен огромный опыт по промышленному синтезу ГК. Среди известных и популярных способов получения выделяют реакции ГО с разными по природе окислителями:

- Воздухом или чистым кислородом в присутствии катализатора на основе металлов или их оксидов;
- Ферментами;
- HNO_3 разной концентрации;
- H_2O_2 в присутствии сульфата железа (II);
- С использованием электрохимических методов окисления ГО/этиленгликоля или восстановления ЩК.

Помимо использования методов окисления ГО, ГК может быть получена из ряда органических кислот (гликолевой, винной, малеиновой) их окислением, а также окислением этилового спирта и из дигалогенацетатов серебра.

1.4.1 Каталитические способы получения глиоксалевой кислоты

Одним из распространённых препаративных методов синтеза ГК является окисление ГО или этиленгликоля. Для этих целей используют различные окислительные системы и катализаторы. В настоящее время ассортимент таких реагентов представлен достаточно широко, что позволяет подобрать оптимальные условия для протекания процесса получения ГК с хорошей селективностью и конверсией. Однако не всегда использование дорогостоящих реагентов и катализаторов оправдывает себя, особенно если речь идёт о производстве ГК в промышленных объёмах.

В 90-е годы учёными разных стран было отмечено, что при каталитическом окислении водных растворов ГО кислородом воздуха в присутствии платиновых катализаторов [44] при невысокой температуре и в нейтральной среде, в растворе происходит образование ГК. Авторами были достигнуты 85.5% конверсия ГО при 70% выходах ГК и установлено, что в дальнейшем ГК количественно окисляется до ЩК. По утверждению авторов, данный процесс интересен исключительно с научной точки зрения и для промышленного применения он не рассматривался. В то же время, этой же группой авторов описан синтез ГК из ГО с использованием нанесённых на углеродную подложку платиновых катализаторов, а основные продукты реакции – ГК, ЩК, а также гликолевая и муравьиная кислоты в небольших количествах [45]. Из-за обилия побочных продуктов и сложности аппаратного оформления, этот метод синтеза также признан неудобным для применения в промышленности.

Последующим этапом каталитического окисления ГО стало использование *селективных* катализаторов на основе благородных металлов, способствующих преимущественному окислению до ГК. В настоящее время наиболее изученным является механизм реакции проводимой с использованием монометаллических катализаторов, содержащих Ru, Rh, Pd и Ir [46]. Установлено, что биметаллические катализаторы показывают большую селективность при окислении ГО по сравнению с триметаллическими системами, содержащими Pt

наряду с Pd и Bi. Подобные катализаторы на основе смеси Pd и Bi, либо Pb, нанесенные на углеродную подложку [47], проявляют активность в процессе окисления, при этом установлена зависимость их активности от способа получения, а также были проведены кинетические расчеты и определены константы скорости каждой стадии процесса. Помимо окисления ГО до ГК, авторами изучалась и последующая стадия – стадия получения ЦК. Установлено, что нанесённые биметаллические катализаторы, а особенно Pd-Au, проявляют высокую активность в процессе селективного окисления в водной фазе [48-51]. Стоит отметить, что приготовление нанесённых катализаторов подобного рода является достаточной трудоёмкой процедурой, однако подобные биметаллические катализаторы обладают более высокой эффективностью по сравнению с соответствующими монометаллическими аналогами. В случае применения благородных металлов авторами было сделано заключение об экономической невыгодности использования подобных систем в промышленных масштабах – группа учёных, изучавших катализаторы синтеза ГК на основе нанесённых наночастиц Au, полученных путём фотохимического восстановления [52] определила высокую каталитическую активность, которая значительно снижается через 14 циклов работы. Экспериментальные данные, свидетельствующие о возможности использования таких катализаторов, представлены в работах [53-55]. Кроме представленных катализаторов на основе благородных металлов, возможно также использование каталитических систем на основе V_2O_5 [56-58]. Использование разных подходов и способов приготовления катализаторов позволило достичь 19 % конверсии ГО при 78 % селективности окисления до ГК. В то же время, сложность отделения катализатора после синтеза затрудняет применение описанного метода синтеза в промышленности.

1.4.2 Ферментативные способы получения глиоксалевого кислоты

Процесс окисления ГО может катализироваться также и рядом ферментов, например гликолятоксидазы – ферментом, катализирующим окисление

гидроксикислот. Так, в работах [59,60] авторами получена ГК окислением ГО с использованием гликолят-оксидазы выделяемой культурами *Aspergillus nidulans*, *Hansenula*, *Pichia pastoris* или *Escherichia coli*. Процесс протекает под давлением при постоянном перемешивании в присутствии кислорода и этилендиамина. В работе [61] детально описаны условия культивирования микроорганизмов и их влияние на выход ГК. Выход ГК достигает 47 % за 16 ч [59] и 89 % за 24 ч [60]. Недостаток – наличие побочных продуктов (ЩК и муравьиной кислоты).

В работах [62,63] для получения ГК используют гликолятоксидазу, полученную из шпината, при этом окисляемым субстратом является гликолевая кислота, синтезируемая из ГО в присутствии гидроксида натрия и последующем ферментативном окислении гликолятоксидазой и каталазой при pH = 8 в течение 90 минут. Выход ГК в подобном процессе невысок (20 % от теор.количества). Выход целевого продукта и многостадийность синтеза – главные недостатки способа. В случае использования чистой гликолевой кислоты в качестве исходного компонента в ферментативном процессе с гликолятоксидазой, выход целевой ГК может достигать 99% [64,65]. Ферментативный способ синтеза ГК является сложным для воспроизведения в промышленных масштабах, т.к. требует сложного аппаратного оформления, особых и постоянных условий культивации микроорганизмов участвующих в окислении, что в целом является сложным и затратным процессом.

1.4.3 Электрохимические способы получения глиоксалевого кислоты

Реакция окисления ГО или этиленгликоля на металлическом аноде может быть использована в качестве способа синтеза ГК. В работе [66] в качестве материала металлического электрода авторы использовали Pt. Также описан процесс электрохимического окисления ГО с добавлением солей Ag, Sn, Bi, Tl или Au, для увеличения выхода ГК [67].

Одним из первых промышленных методов синтеза ГК являлся способ электрохимического восстановления ЩК. Экспериментальные результаты ряда

научных групп показывают, что подобное проведение синтеза ГК возможно с использованием катодов на основе Ti и Pt [68], графита, Pb, Pb/Tl-сплава [69], TiO₂ [70,71], Pb (при добавлении солей Pb²⁺ к раствору [72]). Установлено, что помимо материалов электродов на процесс значительное влияние оказывает температура и напряжение на катоде [73]. В статье [74] авторами предложен удобный способ синтеза ГК путём одновременного анодного окисления ГО и катодного восстановления ЩК в одном аппарате. Стоит, однако, отметить, что в настоящее время данный метод утратил промышленного значение из-за ряда нерешённых сложностей и возникновения более удобных методов синтеза.

1.4.4 Химические способы получения глиоксалевой кислоты

Стоит отметить, что именно среди химических методов синтеза ГК наблюдается наибольшее разнообразие, как по окисляемым субстратам, так и по применяемым окислителям. Гликолевая кислота может быть исходным веществом не только в ферментативном процессе, но и в ряде других процессов. Так, в работе [75] описан способ получения ГК нитрованием гликолевой кислоты, а в работе [76] для окисления ГО до ГК предложено использование реагента Фентона. Помимо гликолевой кислоты исходным сырьём могут также служить винная [77] или уксусная [78] кислоты (окисление солями хрома (VI)/марганца (II) или пероксидом водорода соответственно). В ряде работ описывается возможность получения ГК при нагревании дибромацетата [79] или дихлорацетата [80] серебра с водой, а также из смеси дихлорацетата и ацетата калия [81].

Малеиновая кислота или её ангидрид могут выступать в качестве удобных исходных реагентов в реакции получения ГК [82-84] озонолизом с чистотой выше 97% и высоким выходом. Существенным недостатком данного метода является использование озона – токсичного, негативно воздействующего на органы дыхания газа, поэтому для проведения процесса необходимо использование герметичного оборудования, работающего под высоким давлением, что

осложняет и удорожает конечную установку, но, в настоящее время, данный способ наиболее широко используется в промышленности. Получение ГК окислением водного раствора ГО азотной кислотой является распространённым и одним из используемых в промышленности методов [85-88]. Основным побочным продуктом является ЩК, при этом основными сложностями при синтезе ГК данным методом являются необходимость точного контроля температуры экзотермической реакции и последующее разделение смеси кислот. Для отделения ЩК от продуктов реакции используют методы низкотемпературной кристаллизации или электродиализ [39]. Возможно также проведение процесса окисления ГО в присутствии перекиси водорода с выходами до 70 % [89].

1.5 Способы выделения глиоксалевой кислоты

Выделение ГК из продуктов её синтеза – часто сложный процесс, использующий разнообразные технологические приёмы и решения, которые в немалой степени зависят от способа синтеза кислоты. Сложность выделения обуславливается одновременным наличием в водном растворе ряда веществ обладающих схожими химическими свойствами. Среди методов выделения можно отметить: отделение примесей с паром [88], экстракцию целевой ГК рядом (линейных или разветвлённых) аминов [90] или спиртов (алифатических или циклоалифатических с количеством атомов углерода C_4-C_8) [91]. Из полученной органической фазы ГК может быть выделена повторной водной экстракцией при более высокой температуре (70-80 °C). Экстракция позволяет выделять ГК из растворов с исходной концентрацией ГК 5-50 масс. %.

Использование катионо- или анионообменных смол при повышенных температурах также возможно в качестве способа извлечения [92]. Данный метод используют для извлечения чистой ГК или её натриевой соли из регенерирующего раствора. Существует также способ извлечения ГК из смеси, полученной в результате взаимодействия малеиновой кислоты с озоном, который включает обработку раствора диоксидом серы при температуре ниже 30 °C с

образованием триоксида серы, осаждение которого проводят агентом, не реагирующим с ГК (оксид или карбонат металла II-группы) с последующим отделением ГК от осадка [93]. Российскими исследователями предложен способ разделения ГК и ЩК [94-100], в котором водные растворы продуктов окисления ГО обрабатывают осадителем (источники ионов Ca^{2+}) для образования смеси малорастворимых осадков кальциевых солей ГК и ЩК, после чего осуществляют добавление смеси к раствору ЩК при 20-80°C и перемешивании. В результате обменной реакции образуется нерастворимый оксалат кальция (CaЩК), который отделяют фильтрованием, а ГК остаётся в фильтрате, который дополнительно концентрируют. Кроме того, синтезированную ГК можно вводить в последующее взаимодействие и без непосредственного выделения [87].

Стоит отметить, что предлагаемые способы используют или достаточно огнеопасные растворители, или специфическое аппаратное оформление и не являются универсальными - для каждого конкретного способа синтеза рекомендуется использовать наиболее подходящий способ выделения. В ходе работ, нами было уделено особое внимание к подходам по выделению ГК и были оформлены 2 патента РФ, в которых приводятся методы выделения и разделения ГК и ЩК [94,101], а ряд информационных источников представлен в виде обзорной статьи по синтезу и выделению ГК [102].

1.6 Природа процесса окисления

1.6.1 Классификация процессов окисления

Можно сказать, что изучение процессов окисления, по существу, заключается в рассмотрении путей, по которым электроны могут быть удалены из органического соединения. Итак, органические соединения являются в основном ковалентными и их электроны соединены попарно. Кроме того, основой для построения их структуры является углеродный скелет, окружённый атомами водорода, и поэтому в органических соединениях мало поверхностных

электронов, доступных для прямой атаки воздействующих агентов. Разрыв ковалентной связи является основной особенностью органических реакций и может осуществляться двумя различными путями: путём *гомолитических реакций* при которых электронные пары разрываются симметрично, и путём *гетеролитических реакций* при которых электронные пары переходят от одной частицы к другой как единое целое. Удаление электронов этими двумя путями имеет чётко различные характеристики. При *гомолитическом* окислении электроны удаляются активными атомами, например, хлором или активными свободными радикалами из органических молекул поодиночке. Хотя этим путём могут окисляться и молекулы, содержащие не поделённые электроны, обычно гомолитическое окисление состоит в отрыве от органической молекулы одного электрона вместе с ядром водорода по схеме (рисунок 1.7).

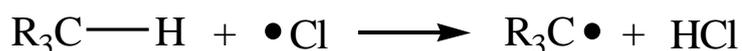


Рисунок 1.7 – Схема процесса гомолитического окисления, сопровождающегося отрывом протона

Начальный органический компонент реакции обязательно имеет неспаренный электрон и поэтому должен по необходимости претерпевать или реакцию подобного же типа (рисунок 1.8):



Рисунок 1.8 – Схема процесса гомолитического окисления, сопровождающегося образованием вторичного радикала

Таким образом, цепные реакции, димеризация или диспропорционирование являются типичными реакциями гомолитического окисления в результате соединения свободных радикалов друг с другом с образованием устойчивых частиц (рисунок 1.9).



Рисунок 1.9 – Схема процесса гомолитического окисления, сопровождающегося димеризацией радикалов родственного типа

Упомянутые процессы переноса электрона обладают гораздо меньшей энергией активации, чем необходимо для непосредственного разрыва ковалентной связи. Следовательно, начавшись, гомолитическое окисление протекает очень быстро. Небольшое количество свободных радикалов, нужное для инициирования гомолитического окисления, может образовываться при термической диссоциации молекул, имеющих слабые ковалентные связи, при распаде молекул под действием α - или β -частиц или просто переносом электронов от ионов переходных элементов которые могут иметь незаполненные внутренние электронные d-уровни.

Гетеролитическое окисление заключается в атаке органических соединений электрофильными агентами, которые могут простым способом приобретать контроль над ещё одной электронной парой. Гетеролитические окислители атакуют легко доступны электронные пары таких атомов как кислород, азот или сера, или свободно расположенные π -электроны олефинов, а не труднодоступные электронные пары связей C-H, O-H или N-H. Гетеролитические реакции приводят к образованию устойчивых молекулярных и ионных веществ в одну, или в большинстве случаев, в две стадии и очень редко протекают как цепные реакции. С другой стороны, подобные реакции характеризуются большей $E_{\text{акт}}$ чем гомолитические реакции и поэтому являются более медленными процессами. Для протекания таких реакций не всегда обязательно присутствие катализаторов, но даже если они необходимы, то они будут совершенно отличаться от катализаторов, используемых в гомолитических реакциях. Стереохимия оказывает большее влияние при гетеролитических чем при гомолитических реакциях. Окислитель, при гетеролитическом процессе, подходит к той части органической молекулы где к валентным электронам имеется наибольшее доступ: в крайних случаях продукты электрофильного присоединения по связям C=C или C=O, являются специфическими, а не смесью изомеров. Кроме того, гетеролитическое окисление часто включает последовательные реакции,

заканчивающиеся отступлением от органического комплекса окислителя вместе с добавочным протоном (рисунок 1.10).



Рисунок 1.10 – Схема процесса гетеролитического окисления, сопровождаемого отрывом протона от окисляемого субстрата

В ходе подобной реакции происходит перемещение электрона одновременно по связям С-Н, С-О и О-Сl, потому что в ином случае должны были бы образовываться промежуточные ионы высокой энергии, например $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$. При таком согласованном процессе, валентные электроны всех связи гибридизуются с образованием активированного состояния, имеющего минимум энергии, и поскольку все связи, соединяющие углеродные атомы, до некоторой степени имеет пространственную составляющую, то оптимальным является такое активированное состояние, в котором все затрагиваемые связи копланарны. Во многих случаях линейный переход электронов промотируется присутствием кислотных или основных катализаторов, в некоторых случаях имеет место циклический переход электронов без промежуточного образования реакционного комплекса [103].

1.6.2 Особенности протекания реакций окисления

Каждая химическая реакция характеризуется определённой величиной теплового эффекта, который определяется следующим образом: сначала записывается уравнение химической реакции, например, в случае полного окисления обобщённого топлива, состоящего из атомов С, Н, О и S в стехиометрической или бедной по топливу смеси с кислородом, уравнение химической реакции можно представить в виде, представленном на рисунке 1.11.

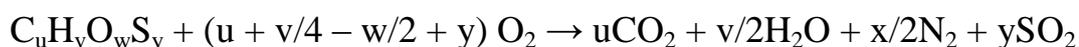


Рисунок 1.11 – Уравнение для описания реакции окисления соединения, содержащего в себе ряд гетероатомов

В этом случае тепловой эффект реакции, называемый также «теплотой сгорания» (ΔH_c), определяется как энтальпия которую нужно сообщить системе, чтобы обобщённое топливо в реакции с кислородом при некоторых начальных давлении и температуре прореагировало полностью с образованием двуокиси углерода, воды, азота и двуокиси серы при тех же начальных давлениях и температуре. Индексы в этом уравнении либо описывают эмпирическую формулу чистого топлива, либо определяется путём его химического анализа и соответствуют числу атомов каждого элемента в одном килограмме топлива. В случае произвольных химических реакций, тепловой эффект указывают непосредственно за стехиометрическим уравнением. Тепловые эффекты реакций обладают свойством аддитивности – это означает, что не обязательно иметь табличные значения тепловых эффектов всех возможных химических реакций и на практике достаточно знать тепловые эффекты лишь ограниченного количества химических реакций, с помощью которых можно рассчитать тепловые эффекты всех остальных.

1.6.2.1 Окисление, протекающее с адиабатическим взрывом

Протекание гомогенной экзотермической химической реакции в любой изолированной химической системе должно привести к взрыву. В таких изолированных системах могут происходить взрывы двух типов – чисто тепловой взрыв и цепной взрыв. Реальные взрывы в газовых средах, как правило, являются цепными. Во всех реальных случаях на стадии индукционного разогрева реакционноспособной смеси, предшествующей взрыву, имеют место потери тепла. При рассмотрении предельных случаев чисто теплового взрыва считают, что тепловых потери отсутствуют. Рассмотрим теплоизолированную гетерогенную или гомогенную систему, в которой протекает экзотермическая химическая реакция. Предположим, что скорость образования продукта реакции описывается кинетическим уравнением (2):

$$d[P]/dt = A[C_1]^n[C_2]^m \exp(-E_{\text{акт}}/RT) \quad (2)$$

где $[P]$, $[C_1]$ и $[C_2]$ – концентрации продукта и реагентов, A – предэкспоненциальный множитель и E – энергия активации. Пусть Q – тепловой эффект реакции образования 1 моль продукта и, т.к. система считается теплоизолированной и занимает постоянный объём, то скорость изменения температуры с течением времени описывается уравнением (3):

$$\rho C_v dT/d\tau = -Qd[P]/d\tau \quad (3)$$

где C_v – удельная теплоёмкость при постоянном объёме, ρ – плотность смеси. Считают, что величина Q намного больше начальной энергии $C_v T_0$ (условие многих экзотермических реакций). В таком случае, протекание реакции в изолированной системе будет приводить к существенному повышению температуры даже при малых степенях конверсии исходных реагентов, что позволит пренебречь изменением концентраций в индукционном периоде. Таким образом, скорость изменения температуры:

$$dT/d\tau = \lambda \exp(-E_{\text{акт}}/RT), \text{ где } \lambda = -A[C_1]^n[C_2]^m Q/\rho C_v$$

Интегрируя последнее уравнение с учётом граничных условий, получают уравнение (4):

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{RT^2}{E_{\text{акт}}\lambda} \times \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right) \quad (4)$$

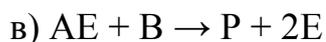
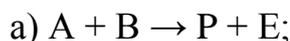
Стоит отметить, что данная теория применима лишь для незначительных степеней конверсии реагентов. Таким образом, период индукции теплового взрыва является экспоненциальной функцией температуры и степенной функцией начальных концентраций реагентов [104].

1.6.2.2 Автокаталитическое окисление

Когда в системе одновременно протекают две или более реакции и протекания одной не влияет на протекание другой, мы имеем дело с *параллельными* реакциями. Обычно – это простые реакции, но в случае сложных в которых образуются промежуточные продукты часто наблюдается явление *химическое индукции* заключающееся в том, что одна реакция вызывает

(индуцирует) другую реакцию, которая без первой в этих условиях не протекает или протекает очень медленно. Такие две реакции из которых одна вызывает или ускоряет другую называются *сопряженными*, примерами которых может служить одновременное окисления молекулярным кислородом сульфит- и арсенит-ионов в водном растворе. Вещество, которое реагирует с двумя другими реагентами называется *актором*. Реагент, который реагирует с актором и вызывает реакцию другого агента называется *индуктором*. Причиной химической индукции является возникновение в процессе реакции активных частиц, которые реагируют как с индуктором, так и с акцептором. Такими активами промежуточными продуктами в одной системы является радикалы, а в других – активные ионы, а в третьих - лабильные комплексы и молекулы. К сопряженным реакциям относятся также *самосопряженные реакции* где индуктором является конечный продукт [105]. *Автокаталитическим* процессом называют химические реакции, продуктом которых является катализатор этих самых реакций. Существуют 2 вида автокаталитических реакций:

Реакции первого типа, в которых катализатор образуется как в каталитической (*в*), так и не в каталитической (*а*) реакциях:



Реакции второго типа, в которых катализатор образуется только в каталитической реакции (*б*):



Реакции второго типа в отсутствие катализатора не протекают, т.к. необходима ничтожная затравка для инициирования реакции. Подобным катализатором способны выступать ионы водорода в реакциях, представленных на рисунке 1.12.

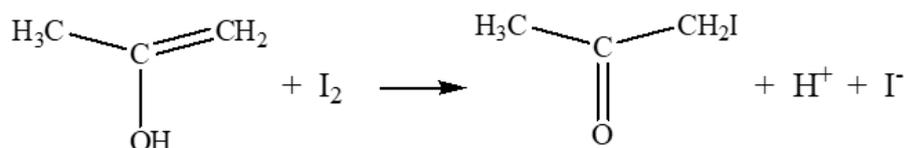
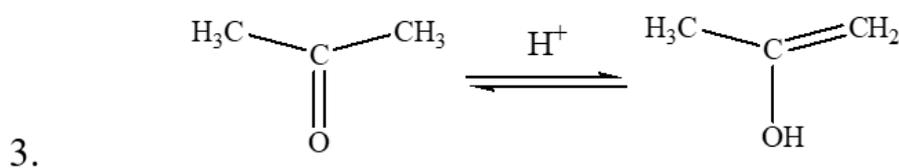
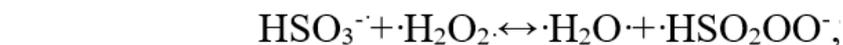
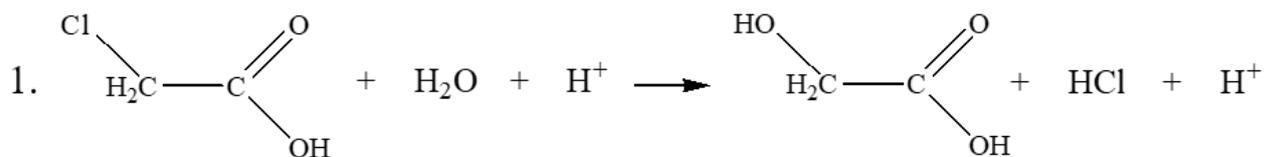
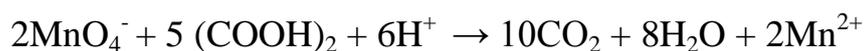


Рисунок 1.12 – Схемы ряда реакций, требующих присутствие протонов в реакционной среде, где 1 – реакция гидролиза галогенкарбоновых кислот, 2 – реакция окисления сульфит-ионов пероксидом водорода, 3 – реакция галогидирования кетонов

Приведённые примеры – реакции первого типа, т.к. катализатор содержался в реакционной среде с самого начала процесса. Примером реакции второго типа будет являться окислительно-восстановительное превращение щавелевой кислоты под действием перманганат аниона, описываемое полуреакцией:



Обязательное условие протекания реакции – присутствие катализатора в виде ионов Mn^{2+} , которые накапливаются в ходе реакции. Кинетическое уравнение для автокаталитической реакции можно записать как:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(x_0 + x)^n ([A]_0 - x)^m,$$

где x – концентрация продукта-катализатора.

Пусть $\alpha = x / [A]_0$, $\tau = k[A]_0 t$, $\alpha_0 = x_0 / [A]_0$ и тогда уравнение можно переписать в виде:

$$d\alpha/d\tau = (\alpha_0 + \alpha)^n (1 - \alpha)^m$$

В случае, когда $n=m=1$: $d\alpha/d\tau = (\alpha_0 + \alpha)(1 - \alpha)$ и тогда:

$$\alpha = \alpha_0(\exp((1 + \alpha_0)\tau) - 1) / (1 + \alpha_0 \exp((1 + \alpha_0)\tau))$$

При малых величинах α_0 и/или при малых степенях конверсии, рост величины α будет близок к экспоненциальному:

$$\alpha = \alpha_0(\exp((1 + \alpha_0)\tau) - 1)$$

Если величина α_0 будет существенно меньше 1, то реакция будет характеризоваться значительным временем индукции (рисунок 1.13, левая пологая часть S-образной кривой):

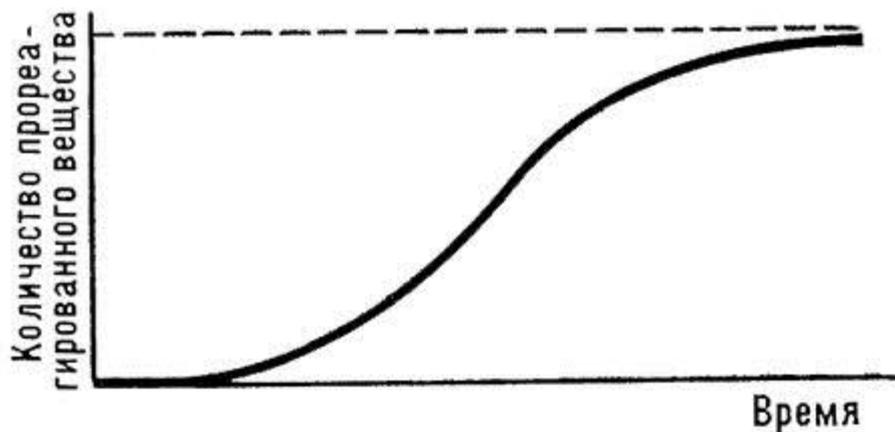


Рисунок 1.13 – Кинетическая кривая расходования реагента при протекании автокаталитической реакции

Продолжительность периода индукции можно определить из, учитывая, что α_0 значительно меньше 1 и что в период индукции соотношение $\alpha/\alpha_0 \ll 1$. В таком случае:

$$\tau = \ln(1 + \alpha/\alpha_0) \approx \alpha/\alpha_0 = x/x_0. \text{ Так как } \tau = k[A]_0 t, \text{ то } t_{\text{инд}} = x/x_0 [A]_0 k.$$

Скорость реакции достигает максимума и затем снижается за счёт израсходования в реакции одного из компонентов. Точку перегиба на кинетической кривой автокаталитической реакции определяют исходя из условия: $d^2\alpha/dt^2 = 0$, при этом в ранее рассмотренном случае ($n=m=1$) максимум скорости будет достигаться при $\alpha = 0.5$, тогда как случаи ($n=1, m=2$) и ($n=2, m=1$) характеризуются смещением положения точки перегиба – на 33% и 66% соответственно для каждого из случаев. Положение максимума скорости сложной реакции на глубоких степенях превращения отличает автокаталитические реакции от вырожденно-разветвлённых и служит *косвенным* свидетельством её автокаталитического характера. Стоит отметить, что автокаталитическими могут быть как экзо-, так и эндотермические процессы, при этом нестационарный, ускоряющийся на начальных стадиях превращения режим реакции *может быть не связан* с энергетикой процесса [106].

1.6.3 Окисление альдегидов

В ионизирующих растворителях альдегиды могут быть окислены по *гетеролитическому* механизму (солями Ce, Mn, Cr) причём часто их реакции протекают настолько быстро, что постепенным добавлением окислителя можно проводить селективное окисление, например, альдегидной группы восстановленного сахара. Показано, что окисление альдегидов хромовой кислотой и перманганатом калия заключается в согласованном элиминировании (рисунок 1.14).

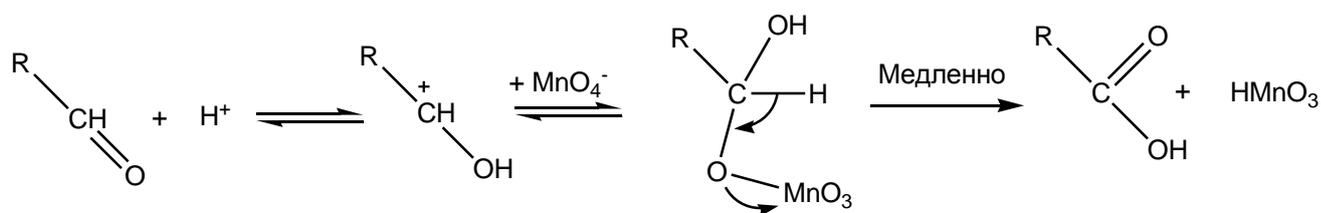


Рисунок 1.14 – Схема реакции окисления альдегидов перманганатом калия в кислой среде

Замещённый альдегид с электронно-акцепторными группами окисляется медленнее (например, $\text{NO}_2\text{-R-COH}$). Этого и следует ожидать, поскольку такой заместитель снижает лёгкость при соединении протона к карбонильной группе, что снижает константу равновесия первой быстрой стадии реакции. Стоит отметить, что при окислении альдегидов, перманганат-анион (MnO_4^-) может присоединяться к электрофильному углеродному атому, так что после этого CH связь может разорваться с отщеплением протона. Гидридный переход, вероятно, требует больше энергии активации, чем отщепление протона, так как перманганатное окисление альдегидов проходит гораздо легче чем перманганатное окисление спиртов. В случае хромовой кислоты, где в обоих случаях действует подобные механизмы, спирты и альдегиды окисляются со сравнимыми скоростями, и часто может происходить частичное окисление $\text{R-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{R-CH=O}$. Наиболее надёжным путём предохранения от дальнейшего окисления является работа в растворах уксусного ангидрида, в которых альдегид стабилизирован в виде $\text{R-CH-(OCOCH}_3)_2$.

Окисление альдегидов бромной водой и гипобромитом можно представить подобным же образом, но эти реакции не следует особенно рекомендовать для практического окисления ароматических альдегидов, поскольку при их проведении происходит также конкурирующие замещения бромом, особенно в кислом растворе (рисунок 1.15).

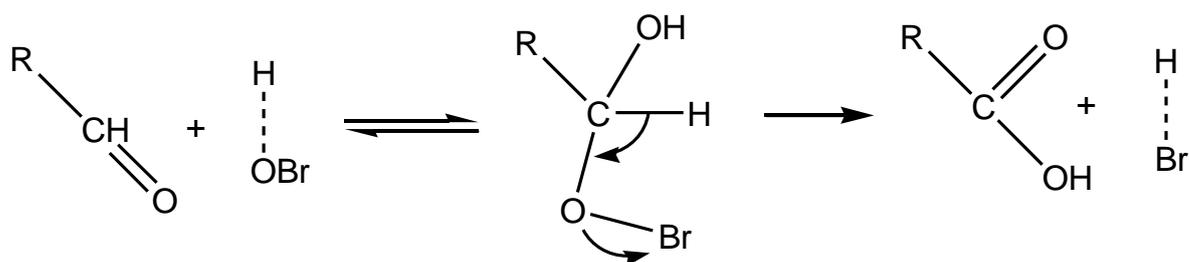


Рисунок 1.15 – Схема реакции окисления альдегидов бромом в кислой среде

Ярким примером окислительного элиминирования альдегидов является расщепление альдоксимов уксусным ангидридом, которое часто является наиболее удобным путём для проведения селективной реакции в молекулах, содержащих другие способные окисляться группы (рисунок 1.16).

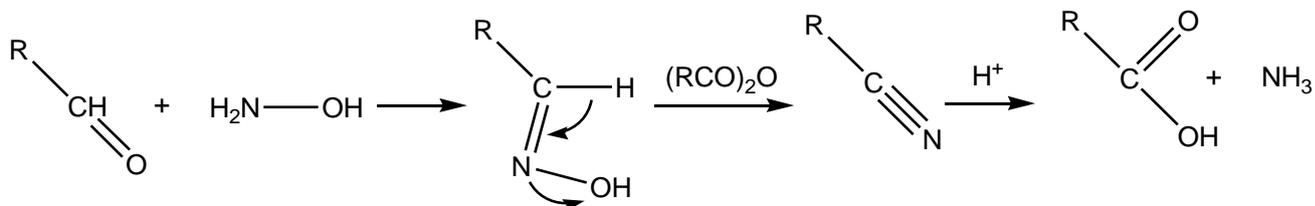


Рисунок 1.16 – Схема реакции мягкого окисления альдегидов гидроксиламином с последующим разложением полупродукта в кислой среде

Вышеупомянутые реакции включают окисление путём отщепления протона, тогда как реакция Канниццаро может быть представлена как хороший пример окисления с помощью гидридного перехода. Её проводят обработкой альдегидов сильной щелочью, при этом значительную препаративную ценность представляет *перекрёстная* реакция Канниццаро, в которой восстанавливающим агентом является формальдегид (рисунок 1.17, 1). В случае МГО возможно протекание *внутримолекулярной* реакции Канниццаро с образованием молекулы гликолевой кислоты (рисунок 1.17, 2).

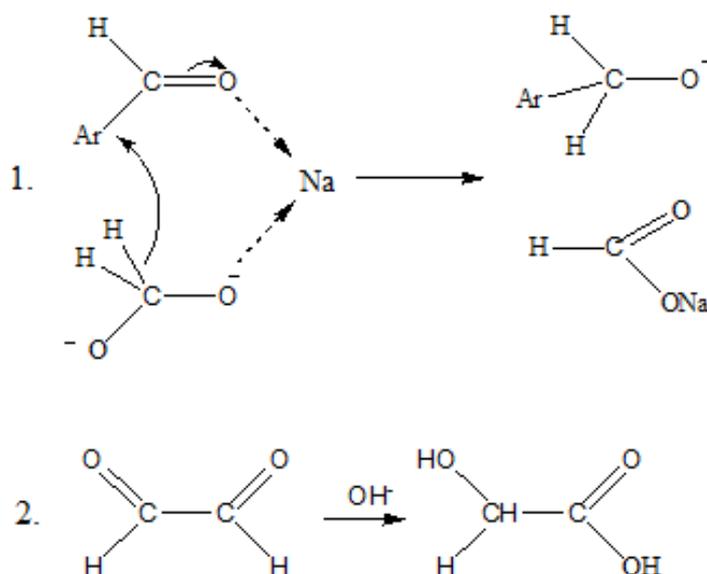


Рисунок 1.17 – Схемы реакции Канницарро, где 1 – пример перекрёстной реакции, 2 – пример внутримолекулярной реакции

Ряд альдегидов достаточно легко автоокисляется, причём начальным продуктом процесса является надкислота, которая может реагировать с избытком альдегида по катализируемой кислотой *гетеролитической* реакции, рисунок 1.18.

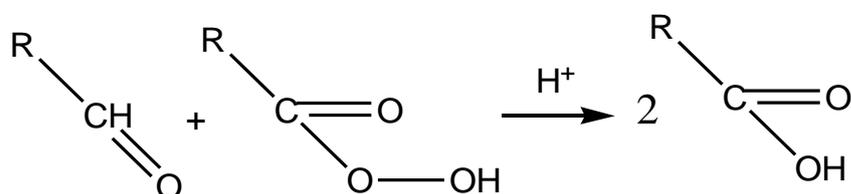


Рисунок 1.18 – Схема реакции окисления альдегида надкислотой, которая образовалась при длительном его хранении

При температурах выше 100 °С автоокисление алифатических альдегидов может осложняться образованием окиси углерода по цепным реакциям, которые имеет значение во время горения органических веществ при ограниченном доступе воздуха. Подобное разложение можно ускорить добавлением тиолов как агентов-переносчиков цепи. Стоит помнить, что ароматические радикалы слишком резонансно стабилизированы, чтобы отщеплять СО при низких температурах. В водных растворах алифатические альдегиды легко окисляются целой группой отщепляющих электрон реагентов: Cu^{2+} (в виде растворов

Феллинга/Бенедикта), Ag^+ (в виде $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$), Fe^{3+} (в виде $\text{Fe}(\text{CN})_6$), комплексных ионов Mn^{3+} , Ce^{4+} и V^{5+} . И хотя некоторые из этих реагентов имеют значение для качественного определения карбонильной группы, ни один из них не имеет практического применения для превращения альдегидов в соответствующую карбоновую кислоту, при этом они достаточно слабо воздействуют на формальдегид, бензальдегид или хлоральгидрат. Все эти реакции катализируются кислотами или основаниями, при этом, окисление в щелочной среде осложняется альдололизацией (рисунок 1.19, 2), которая является контролирующим скорость реакции этапом, что приводит к образованию мезомерного радикала, дальнейшее окисление которого привело бы к образованию α -оксиальдегида (рисунок 1.19, 4)

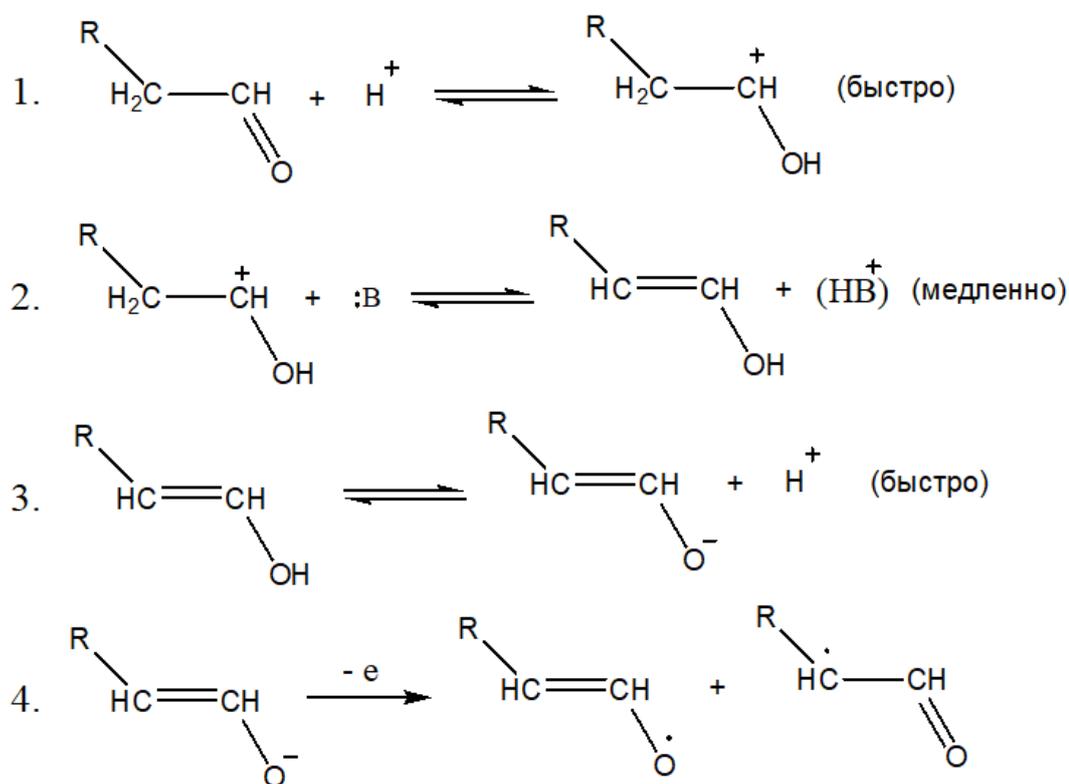


Рисунок 1.19 – Схема процесса поведения альдегидов в кислых средах, где 1 – процесс первичного протонирования альдегида, 2 – образование альдоля из-за отрыва протона, 3 – формирование кето-енольного производного, 4 – образование мезомерных радикалов

Акролеин и кротоновый альдегид не образуют енолов нормального типа и поэтому очень легко окисляются в кислых растворах. Формальдегид в водных растворах способен к автоокислению, но кинетические эксперименты

показывают, что он в растворах полностью гидратирован до формы $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ [103].

Сильным окислителем альдегидов до соответствующих карбоновых кислот является азотная кислота или жидкий N_2O_4 . Стоит отметить, что селективность окисления азотной кислотой существенно ниже: при окислении ацетальдегида в схожих условиях образуется множество побочных продуктов, рисунок 1.20.

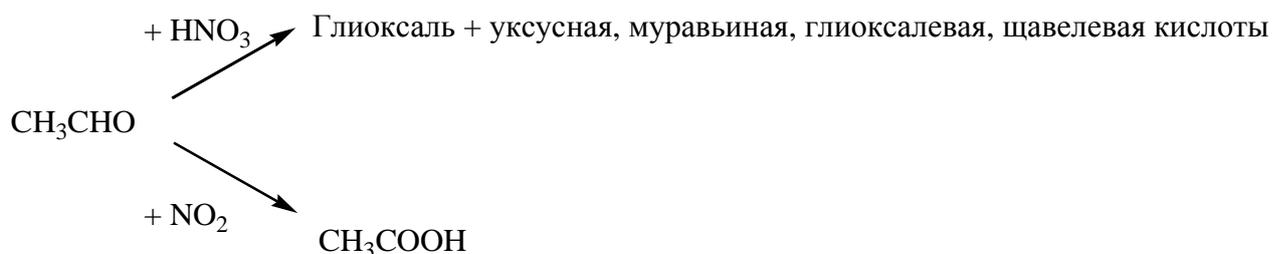


Рисунок 1.20 – Схема протекания реакции окисления ацетальдегида в зависимости от используемого окислителя

Ароматические альдегиды окисляются с меньшей скоростью, при этом реакция протекает при больших температурах и содержаниях вспомогательной кислоты. Реакция окисления характеризуется индукционным периодом, который может быть снижен введением HNO_2 или увеличен введением мочевины (связывание HNO_2). Окисление альдегидов протекает только для их гидратированных форм (рисунок 1.21).

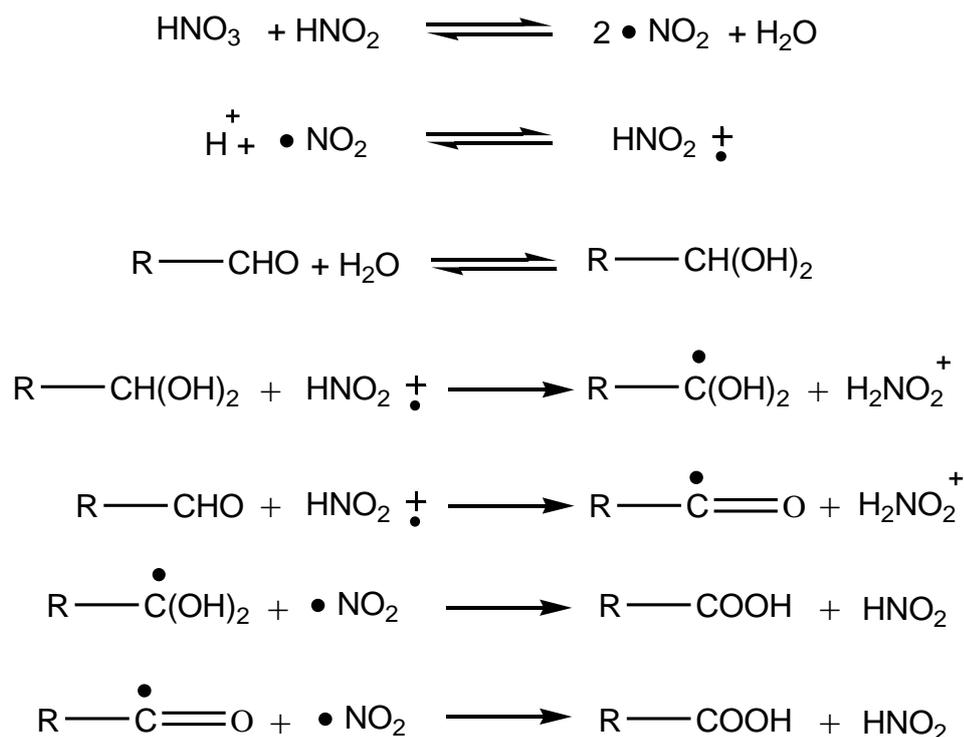


Рисунок 1.21 – Уравнения протекающих реакций в водных растворах альдегидов при окислении их азотной кислотой. Образование активных частиц и их реакция с окисляемыми субстратами

В случае если азотная кислота достаточно чистая и не содержит примесей азотистой кислоты, процесс окисления будет характеризоваться длительным индукционным периодом. Реакция является *автокаталитической* и протекает бурно, поскольку при её протекании образуется инициатор – NO_2 . В то же время, растворимость NO_2 ограничена, поэтому окисление в открытом реакторе может быть управляемым. Стоит отметить, что ингибиторы радикалов, такие как гидрохинон, сами могут быть использованы в качестве инициаторов таких реакций, поскольку они легко окисляются азотной кислотой с образованием NO_2 или HNO_2 , в то время как обычные радикальные инициаторы, такие как пероксид бензоила или азобисизобутиронитрил, оказывают незначительное влияние на величину индукционного периода. Окисление азотной кислотой катализируются минеральными кислотами. Сама азотная кислота является сильной, поэтому

увеличение её концентрации ускоряет реакцию, одновременно увеличивая концентрации реагента и катализатора [107].

Глава 2. Методики исследования

2.1 Исходные реактивы

- Водный раствор ГО, (38.65%; $\rho = 1.22$ г/мл) – Sigma Aldrich;
- Водный раствор соляной кислоты (HCl), (10.10 M) – Вектон;
- Водный раствор фтороводорода (HF), (28.64 M) – Вектон;
- Водный раствор азотной кислоты (HNO₃), (12.47 M) – Вектон;
- Водный раствор ГК, (49.55%, $\rho = 1.33$ г/мл) – Sigma Aldrich;
- Твёрдый карбонат кальция, хч – Вектон;
- Твёрдый карбонат натрия, хч – Вектон;
- Твёрдый дигидрат ЩК, хч – Вектон.

Исходные реактивы использовались без дополнительной очистки. Концентрации растворов ГК, HCl и HNO₃ устанавливали титрованием стандартным 0.1 M раствором NaOH с индикатором (Метиловый оранжевый в случае минеральных кислот) или в присутствии рН-метра (для органических и минеральных кислот).

2.2 Основные приборы и оборудование

2.2.1 Используемые для синтезов глиоксалевой кислоты окислением глиоксаля

- Реакторная система Globe Syrris с возможностью монтажа реакторов разного объёма (от 100 до 3000 мл) и верхнеприводной мешалкой;
- Стеклоянные реакторы с рубашкой обогреваемой теплоносителем, объёмами 250, 500 и 1000 мл;
- Жидкостный термостат Termex КРИО-ВТ-12-1;
- Обратный холодильник Девиса (охлаждаемые внутренние стенки и спираль), шлифы 14/23 (верх - муфта) и 29/32 (низ - керн), длина 25 см;

- Вакуум-сушильный шкаф Binder VD-23, объем внутренней камеры 23 л;
- Шкаф сухожаровый ТС-20, объем внутренней камеры 20 литров;
- Ртутный термометр (0-100 °С) с длинной выносной части 15 см.

2.2.2 Аналитическое оборудование

- УФ-спектрофотометр Thermo Scientific Evolution 600, кюветы-10 мм, кварц;
- ЯМР спектрометр Bruker Avance III 400 MHz;
- ИК-спектрометр Thermo Scientific Nicolet 6700 с НПВО-приставкой Smart Orbit (алмаз);
- ВЭЖХ-хроматограф Agilent 1260, колонка Agilent Hi-PLUX H USP (150×7.7 mm, 8 μm). Элюент – водный раствор серной кислоты (2.5×10^{-3} моль/л), скорость потока элюента – 0.6 мл/мин, вносимый в колонку объем пробы – 3 мкл, температура колонки – 30 °С;
- Атомно-эмиссионный спектрофотометр (АЭС) Agilent 4100 MP-AES;
- Автоматический титратор (определение воды по Карлу-Фишеру) Metrohm 870 KF Titrino Plus;
- рН-метр Mettler Toledo FiveEasy F20 со стеклянным электродом (водородная функция).

2.2.3 Прочее оборудование

- Плата Arduino UNO на базе микроконтроллера ATmega328;
- Температурный датчик DS18B20;
- Макетная плата;
- Провода с коннекторами типа DuPont;
- LCD-дисплей с I2C модулем подключения (разрешение – 16 символов * 2 строки);

- Модуль чтения/записи SD-карт;
- Термоусадочная ПВХ трубка для защиты температурного датчика, внутренний диаметр = 8 мм.

2.3 Методика определения количества мономерной формы глиоксаля в водных растворах

Для приготовления смеси водных растворов ГО:НСI = 1:1 (концентрации 3.0 М) в 250 мл мерную колбу вносят 92 мл раствора ГО, 80 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают. К смеси добавляют 74.3 мл раствора концентрированной соляной кислоты, повторно перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор 1.5 М готовят последовательным разбавлением: 125 мл 3.0 М раствора переносят во вторую 250 мл мерную колбу, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Приготовление 0.5 М раствора ГО: 83.3 мл раствора концентрации 1.5 М переносят в третью 250 мл колбу, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Серию водных растворов ГО, без добавления НСI также готовят последовательным разбавлением по предложенной Методике.

Интенсивности поглощения свежеприготовленных растворов регистрируют на УФ-спектрофотометре, переносят растворы в пластиковые пробирки и помещают в сухожаровые шкафы, нагретые до температур 30 °С, 50 °С и 60 °С. Интенсивности поглощения растворов повторно определяют через известный диапазон времени в кварцевых кюветах, предварительно нагретых до температуры исследуемого раствора.

2.4 Методика получения продуктов окисления глиоксаля



Рисунок 2.1 – Общий вид реакторной системы Globe Syrris

В 500 мл стеклянный реактор с обогреваемой рубашкой реакторной системы Globe Syrris (рисунок 2.1) при перемешивании вносят 76.6 мл водного раствора ГО, 87.2 мл дистиллированной воды, 86.2 мл раствора концентрированной соляной кислоты. Суммарная загрузка реактора не должна превышать 60% (300 мл). В рубашку реактора подают теплоноситель с температурой 60 °С, а нагрев смеси контролируют с помощью термометра погруженного в жидкость. Через 30 минут

после нагрева до заданной температуры в смесь одной порцией вносят 50.0 мл концентрированной азотной кислоты, устанавливают обратный холодильник Девиса и проводят реакцию окисления в течение 1 часа.

2.5 Методика определения индукционного периода окисления глиоксаля в глиоксальевую кислоту

Для точной регистрации происходящих в реакции температурных изменений используют установку, состоящую из платы Arduino, температурного датчика TD18S20 в закрытом исполнении, цифрового экрана и модуля чтения/записи SD-карт для хранения зарегистрированных данных (схему подключения компонентов см. в *Приложении 1*, а код управляющей прошивки с комментариями в *Приложении 2*). Стальную капсулу температурного датчика защищают от воздействия сильных кислот термоусадочной ПВХ-плёнкой, усадка которой выполняется кратковременным погружением в кипящую воду. Защищённый таким способом температурный датчик помещают в 250 мл стеклянный реактор с

обогреваемой рубашкой реакторной системы Globe Syrris, в который при перемешивании вносят предварительно подогретые в сухожаровом шкафу до требуемой температуры 27.9 (22,7) мл раствора ГО; 31.5 (25.7) мл дистиллированной воды; 22.4 (36.6) мл раствора концентрированной соляной кислоты. Величины реагентов в скобках приведены для соотношения ГО:HCl = 1:2. Реакцию окисления ГО выполняли при 30°C, 40°C, 50°C и 60°C.

Через 30 или 90 минут к смеси в реакторе **одной порцией** добавляют 18,2 (14,9) мл концентрированной HNO₃ нагретой до температуры реакции и одновременно с этим запускают установку регистрации температуры смеси. Регистрацию температуры прекращают в зависимости от показаний (до 5 часов работы установки) и по полученным данным строят временную зависимость температуры реакционной среды. Величину индукционного периода ($\tau_{\text{инд}}$) определяют по левой колоколообразной части дифференциальной кривой по достижению величиной dT/dt значения > 0.15 °C/мин.

2.6 Методика определения состава смеси кальциевых солей глиоксалевой и щавелевой кислот

В случае применения метода трилонометрического титрования. Осадки смеси кальциевых солей взвешивают, тщательно измельчают в агатовой ступке. С использованием метода квартования отбирают аналитическую пробу с точно известной массой (около 0.2000 г) которую переносят в пробирку Falcon, добавляют 50 мл дистиллированной воды и перемешивают на магнитной мешалке в течение 45 минут. Смесь центрифугируют при 6000 об/мин в течение 10 мин, а аликвоту центрифугата (10 мл) титруют 0.05М раствором трилона Б в присутствии мурексида с добавлением 1 М раствора NaOH (создание щелочной среды). Считают, что все катионы Ca²⁺ перешедшие в раствор и обнаруженные титрованием принадлежат кальциевой соли глиоксалевой кислоты (CaГК – компонент смеси солей с наибольшей растворимостью).

В случае применения АЭС-метода. Осадки смеси кальциевых солей взвешивают, тщательно измельчают в агатовой ступке. С использованием метода квартования отбирают аналитическую пробу с точно известной массой (около 0.2000 г) которую переносят в мерную колбу на 100 мл и при встряхивании добавляют до метки 0.05 М водный раствор серной кислоты. Смесь центрифугируют, а жидкость над осадком содержащую кислоты анализируют на ВЭЖХ-хроматографе с колонкой Agilent Hi-PLUX H USP.

2.7 Методика окисления глиоксаля в глиоксальевую кислоту с использованием результатов моделирования эксперимента

Процесс окисления проводят в реакторной системе Globe Syrris ($V_{\text{реактора}} = 250$ мл) в стеклянном реакторе с обогреваемой рубашкой при интенсивном перемешивании в которую вносят требуемые объёмы раствора ГО, дистиллированной воды и HCl. Температуру процесса задают с помощью жидкостного термостата Termex BT-5 и контролируют с помощью ртутного термометра (0-100 °C). Вследствие бурного протекания реакции и с целью точного контроля за температурой протекающей реакции, HNO_3 в реактор **подают по каплям** из стеклянной капельной воронки. По окончании добавления HNO_3 , реакционную смесь дополнительно перемешивают 60 минут и анализируют количество протонов кислот методом стандартного кислотно-основного титрования с электродом рН-метра (водородная функция). К анализируемой смеси известного объёма при интенсивном перемешивании добавляют рассчитанное количество CaCO_3 (осадитель) и фильтруют осадки кальциевых солей ГК и ЩК. Осадки промывают на фильтре двумя порциями холодной дистиллированной воды и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре 40 °C и остаточном давлении в 10-20 мм.рт.ст. в течение 12 часов. Количество СаГК в осадках определяют методом, описанном в пункте 2.6.

2.8 Методика выделения чистой натриевой соли глиоксалевой кислоты из смеси кальциевых солей

Раствор Na_2CO_3 20% готовят из сухого реактива и обязательно устанавливают концентрацию активного вещества кислотно-основным титрованием стандартным раствором соляной кислоты (0.1 М) с рН-метром. Водную взвесь смеси кальциевых солей ГК и ЩК готовят из расчёта 10 мл дистиллированной воды/1 грамм смеси известного состава. Рассчитанный эквивалентный объём раствора Na_2CO_3 добавляют к взвеси солей по каплям (скорость добавления: около 10 мл/1 мин) при интенсивном перемешивании. Дополнительное перемешивание раствора проводят в течение 30 минут с последующей фильтрацией, промыванием осадка на фильтре и упариванием фильтрата досуха. Полученные кристаллы – чистый моногидрат натриевой соли ГК (NaГК) собирают и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре 40 °С и остаточном давлении в 10-20 мм.рт.ст. в течение 12 часов.

2.9 Методика выделения чистой глиоксалевой кислоты из смеси кальциевых солей

В случае применения ЩК. 10% раствор ЩК готовят из сухого товарного реактива и обязательно устанавливают концентрацию активного вещества кислотно-основным титрованием стандартным раствором NaOH с рН-метром. Водную взвесь смеси кальциевых солей ГК и ЩК готовят из расчёта 10 мл дистиллированной воды/1 грамм смеси известного состава. Рассчитанный эквивалентный объём раствора товарной ЩК медленно добавляют к взвеси солей по каплям (скорость добавления: около 10 мл/1 мин) при интенсивном перемешивании. Дополнительное перемешивание раствора проводят в течение 30 минут с последующей фильтрацией, промыванием осадка на фильтре и концентрированием фильтрата на роторном испарителе при 15 мм.рт.ст и 60 °С до прекращения удаления воды для получения 50-60% раствора ГК.

В случае применения HF. Водную взвесь смеси кальциевых солей ГК и ЩК готовят из расчёта 10 мл дистиллированной воды/1 грамм смеси известного состава. Рассчитанный эквивалентный объём раствора товарной HF медленно добавляют к взвеси солей по каплям. Возможность использования концентрированного раствора HF позволит, в конечном итоге, получать растворы ГК с достаточно высокой концентрацией, что снижает затраты на последующее их концентрирование. Дополнительное перемешивание раствора проводят в течение 30 минут с последующей фильтрацией, промыванием осадка на фильтре и концентрированием фильтрата на роторном испарителе при 15 мм.рт.ст и 60 °С до прекращения удаления воды для получения 50-60% раствора ГК.

2.10 Методика приготовления модельной смеси кислот, повторяющую реальную смесь продуктов окисления глиоксаля

На основании данных о выходах ГК и ЩК (75% выход целевой ГК при 98.5% конверсии ГО) в синтезе при 60 °С и мольном соотношении $\text{ГО}:\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1.0:1.4:1.0$, была приготовлена модельная смесь на основе товарных реактивов. Для этого к 88.1 мл дистиллированной воды добавляют 35 мл раствора ГК, добавляют 13.8 г дигидрата ЩК и 57.5 мл раствора концентрированной соляной кислоты. Смесь перемешивают до полного растворения кристаллов дигидрата ЩК, при необходимости слегка подогревают. Полученная смесь по своему составу соответствует составу продуктов окисления ГО.

2.11 Методика определения растворимости кальциевой и натриевой солей глиоксалевого кислоты

Навеску тщательно высушенной CaГК или NaГК (10 г или 40 г соответственно) вносят в реактор системы Globe Syrris с обогреваемой рубашкой, добавляют 200 мл дистиллированной воды, перемешивают и при контроле

погружным термометром доводят температуру системы до требуемого значения (30-80 °С). После достижения заданной температуры, смесь дополнительно перемешивают 10 минут, затем перемешивание останавливают и в течение 30 минут дают взвеси соли осесть. Нагрев/охлаждение смеси не прекращают. Дозатором с наконечником, предварительно нагретым до температуры смеси (предотвращение кристаллизации соли на стенках наконечника) отбирают по 3 мл жидкости над осадком и переносят в 100 мл мерные колбы, доводят дистиллированной водой до метки и анализируют методом АЭС с последующим определением средней растворимости солей.

Помимо этого, 3 мл жидкости над осадком дополнительно переносят на взвешенное часовое стекло и сушат досуха в сушильном шкафу при 60 °С. После 3 часов высушивания в сушильном шкафу переносят в вакуумный эксикатор и сушат в вакууме над пятиокисью фосфора в течение ночи. Высушенные осадки используются для параллельного контроля растворимости солей, а также применяются при определении количеств кристаллизационной воды по методу Карла-Фишера (Титрант HYDRANAL-Composite 5 К и рабочая среда HYDANAL-Working Medium K).

2.12 Методика выполнения расчётов с использованием пакета Gaussian 09

Для выполнения расчётов молекул, в графическом интерфейсе программы GaussView выполняют построение заданной молекулы, комбинируя атомы (тип переключается самой нижней кнопкой из меню «Element Fragment») и изменяя типы ковалентных связей (переключение в меню «Modify Bond»). Придание молекуле правильной формы достигается нажатием на кнопку «Clean» на панели меню программы. После построения и придания молекуле правильной формы, задаются расчётные параметры процесса в пункте «Calculate» – «Gaussian Calculation Setup». Для проведения геометрической оптимизации (минимум потенциальной энергии) на вкладке Job Type из выпадающего списка выбирают раздел Opt+Freq. На вкладке Method из выпадающих списков выбирают метод

«Ground State, параметр DFT», Тип «Restricted B3LYP». Для строки «Basis Set» устанавливают следующие параметры: 6-311G + (d,p). Так как расчёты проводят для молекул в воде, на вкладке «Solvation» указывают модель «CPCM», а растворитель - water. После нажатия кнопки «Submit» файл будет отправлен на расчёт. Результат расчёта – текстовый файл, содержащий информацию о параметрах молекулы и её колебательных спектрах. После выполнения оптимизации геометрии молекул проводят расчёт спектра поглощения: на вкладке Job Type из выпадающего списка выбрать раздел «Energy». На вкладке Method из выпадающих списков выбрать метод «TD-SCF (time-dependent self-consistent-field)», параметр «DFT», Тип «Restricted B3LYP». Для строки Basis Set устанавливают следующие параметры: 6-311G + (d,p). Так как расчёты проводят для молекул в воде, на вкладке «Solvation» указывают модель «CPCM», а растворитель - water. После нажатия кнопки «Submit» файл будет отправлен на расчёт. Результат расчёта – текстовый файл, содержащий данные о её спектрах поглощения (максимумы поглощения и коэффициенты экстинкции).

Достаточная точность подобных расчётов может быть подтверждена на примере сравнения параметров оптимизированной молекулы МГО (углы и длины связей), в сравнении с параметрами молекулы МГО, рассчитанными ранее в работе [108] (таблица 2).

Таблица 2 – Параметры молекулы МГО

	Длина С-С, А	Длина С-О, А	Длина С-Н, А	Валентный угол (С-С-О), °	Валентный угол (С-С-Н), °	Валентный угол (О-С-Н), °
Рассчитанные параметры МГО	1.524	1.206	1.117	121.3	115.1	126.1
Параметры МГО из работы [108]	1.525	1.207	1.116	121.2	115.3	126.6

2.13 Методика определения термической стабильности натриевой и кальциевой солей глиоксалевой кислоты при повышенной температуре

С целью определения устойчивости альдегидной группы в составе молекулы NaГК или CaГК к окислению при высушивании на воздухе, в сушильном шкафу нагретый до 100 °С вносили навески модельных солей ($m=10$ г) и выдерживали в течение 24 часов. Через 24 часа навески вынимали из сушильного шкафа и переносили для охлаждения в эксикатор наполненный P_2O_5 . Через 3 часа анализировали образцы с целью оценки состава (АЭС и титрование по Карлу Фишеру) и произошедших изменений в молекулах (ИК-спектроскопия). Результаты анализов образцов сравнивают с результатами исходных модельных солей не подвергавшихся температурной обработке.

Глава 3. Изучение механизма окисления глиоксаля

3.1 Определение количества мономерной формы глиоксаля в водных растворах

Растворы для определения количеств МГО готовили по Методике 2.3, а составы растворов определяли методом электронной спектроскопии, обладающей высокой чувствительностью анализа. Молекула МГО достаточно проста и в водном растворе имеет единственный максимум поглощения в ближней УФ области ($\lambda_{\max} = 270\text{-}290$ нм, $n \rightarrow \pi^*$ переход) [109,110]. Среди всех предложенных структур (Рисунок 3.1, I-VI) в исследуемой области (190-400 нм) способны поглощать только формы III-VI, которые существуют в растворах ГО в незначительных количествах и в структурах которых присутствует карбонильная группа C=O (т.н. структуры с альдегидными группами – САГ). Форма III – промежуточный продукт разрушения гидратов МГО, который начинает накапливаться, в том числе уже и при небольшом нагреве его растворов [24]. Форма IV, однако, не содержится в растворе непосредственно – большой избыток HCl приведёт к протонированию одной из карбонильных групп с образованием Формы V. Ввиду стерического и электронного эффектов, вызванных противоионом Cl⁻, протонирование второй альдегидной группы не происходит [111].

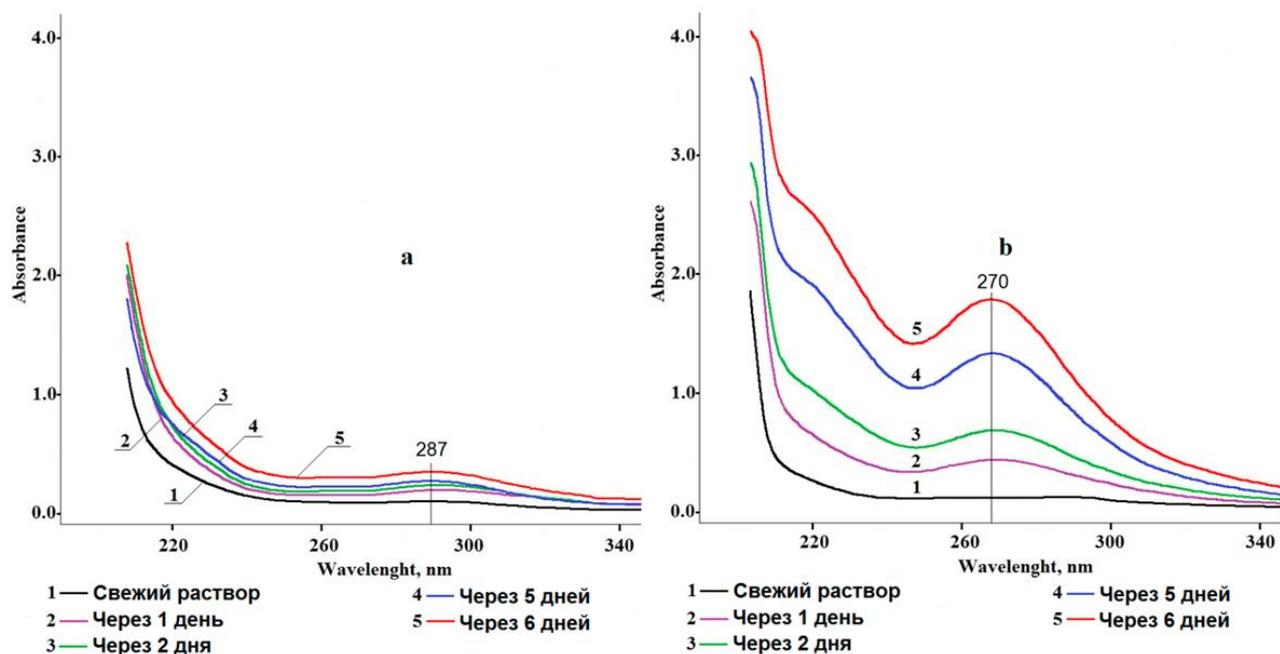


Рисунок 3.2 – Экспериментальные УФ-спектры поглощения водных растворов ГО без (a) и с добавлением (b) HCl ($C(\text{ГО}) = 0.5$ моль/л, $50\text{ }^\circ\text{C}$)

Стоит отметить, что изменение интенсивности полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 287$ нм незначительно для всех водных растворов ГО не содержащих HCl, тогда как в системах с добавлением HCl происходит смещение полосы поглощения до $\lambda_{\text{max}} = 270$ нм при одновременном росте оптической плотности.

С использованием квантово-химического пакета Gaussian 09W по Методике 2.12 были рассчитаны УФ-спектры поглощения форм II-V (рисунок 3.3 a, б, в и г соответственно) для интерпретации изменений в экспериментальных спектрах. Установлено, что только часть из рассчитываемых соединений содержат интенсивные полосы поглощения в интересующей нас области 210-350 нм ($n \rightarrow \pi^*$ переходы с $\lambda_{\text{max}} = 285$ нм (форма III) и 298 нм (форма IV) и 271 нм (форма V)). Таким образом, из-за наибольшей схожести расчётных и экспериментальных УФ-спектров можно предположить, что в растворе ГО при добавлении HCl происходит преимущественное накопление формы V ($\epsilon_{\text{расч}} = 65$ л/моль·см).

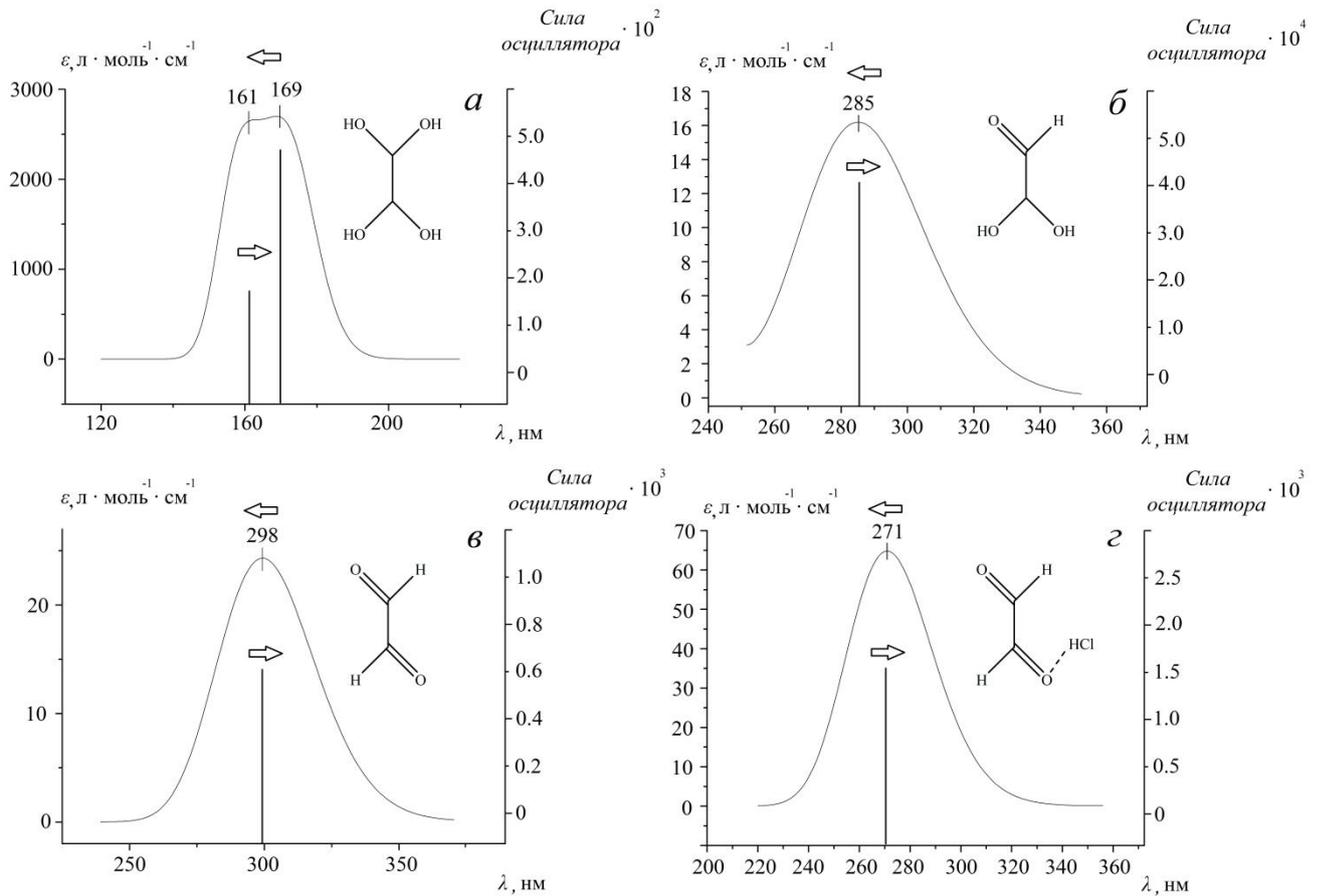


Рисунок 3.3 – Электронные спектры поглощения, соответствующие значения ϵ и значения силы осциллятора перехода для тетрола МГО (а) и САГ-форм: диола ГО (б), МГО (в) и ассоциата МГО...HCl (г) рассчитанные с помощью пакета Gaussian

Для расчёта величины концентрации Формы V использовали закон Бугера-Ламберта-Бера (4), и выбирали такие экспериментальные данные, чтобы величины поглощения не превышали единицу ($A \leq 1$):

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l, \quad (4)$$

где A – поглощение полосы с $\lambda_{\max} = 270$ нм, ϵ – коэффициент экстинкции, 65 л/моль·см; c – концентрация вещества в растворе, моль/л; l – длина кюветы = 1 см. Суммарную концентрацию формы V можно достаточно легко определять в каждый заданный момент времени по уравнению (5):

$$c = \frac{A}{\epsilon \cdot l} = \frac{A}{65} \quad (5)$$

Кинетические зависимости величин C от τ для всех изученных систем содержащих HCl, приведены на рисунок 3.4 (а-в).

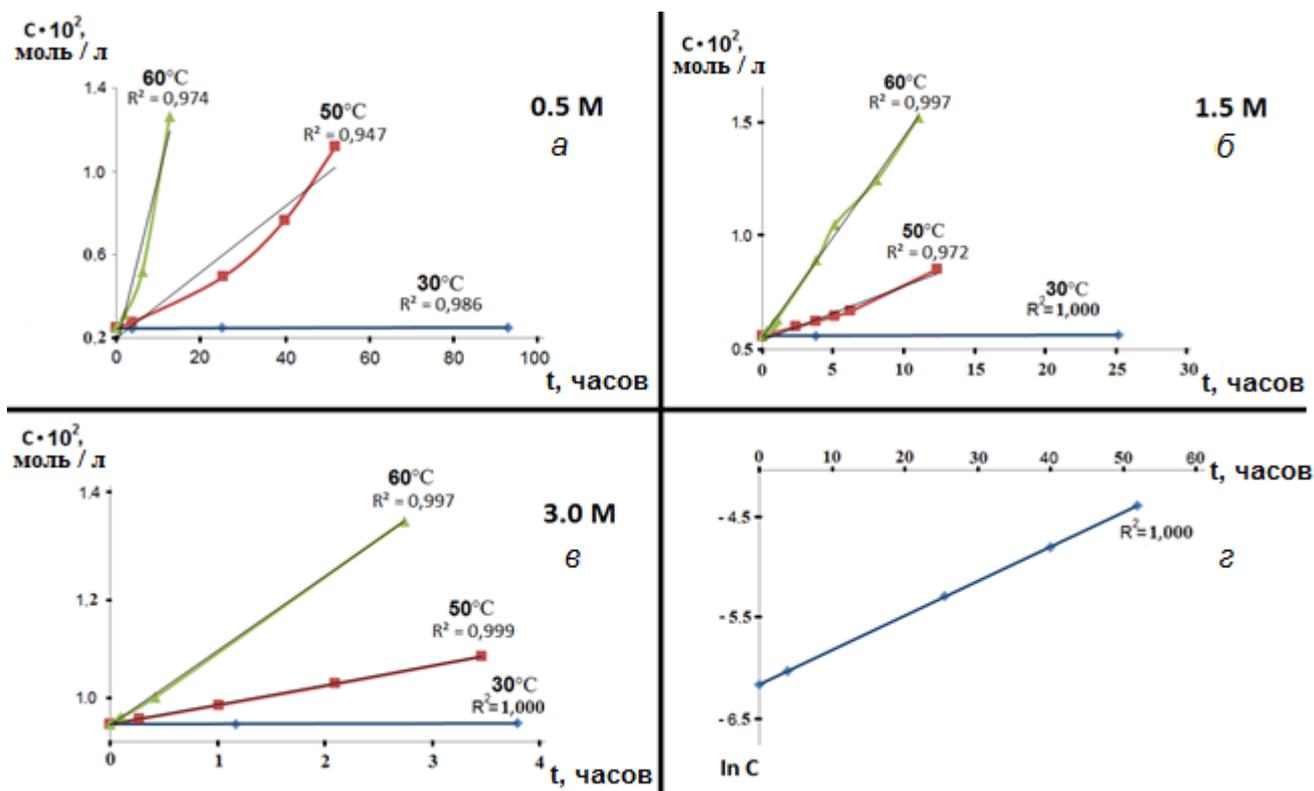


Рисунок 3.4 – Зависимости концентрации формы V в растворах ГО разной концентрации от времени (а, б, в) и кривая графического определения порядка реакции (з)

Даже по прошествии значительного времени зависимости сохраняют линейный характер с коэффициентами корреляции близкими к 1. В растворах ГО при добавлении HCl происходит разрушение п-меров и накопление САГ (преимущественно в виде формы V), которые в дальнейшем и окисляются азотной кислотой с образованием ГК, поэтому расчёт энергии активации (E_a) процесса накопления САГ является крайне важным. В первую очередь, порядок реакции был установлен графически: на основании опытных данных, графики, построенные в координатах $\ln C = f(t)$ являлись прямыми (рисунок 3.4, з), а значит реакция накопления САГ – реакция 1 порядка.

Расчёт констант скорости процесса накопления формы V и определение E_a процесса разрушения п-меров ГО (таблица 3) проводили по формулам 6 и 7:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (6)$$

$$k = A e^{-E_a/RT}, \quad (7)$$

где k – константа скорости процесса; τ – время от начала эксперимента, ч;
 C_0 – концентрация формы V в свежеприготовленной системе ГО:НСI, моль/л; C – концентрация формы V через известное время, моль/л, A – коэффициент Аррениуса, T – температура, К.

Таблица 3 – Величины k и E_a реакции разрушения п-меров в зависимости от температуры и начальной концентрации ГО

Начальная концентрация ГО, моль/л	$k \cdot 10^4, \text{ч}^{-1}$			$E_a,$ 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

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

Интересно отметить, что в УФ-спектрах систем ГО:НСI наряду с ростом полосы с $\lambda_{\max} = 270$ возникает новая полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 220$ нм (рисунок 3.2 б), интенсивность поглощения которой также увеличивается. Составы систем ГО (1.5 М) с добавлением НСI и без, выдержанных при 50 °С были дополнительно изучены методом ВЭЖХ. Установлено, что в системах с добавлением НСI со временем происходит накопление органических кислот (гликолевой, ГК и ЩК). Показано, что в таких системах происходит преимущественное образование гликолевой кислоты (до 8 масс.% на 6 сутки исследования, таблица 4).

Таблица 4 – Количества органических кислот в растворах ГО (1.5М), выдержанных при 50 °С в течение 6 суток

Время от момента приготовления, суток	Количество органических кислот в системе <i>с</i> добавлением HCl, масс.%			Количество органических кислот в системе <i>без</i> 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

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 3.2 *а*) хорошо согласуется с результатами ВЭЖХ-анализа.

В то же время известно, что альдегиды способны присоединять слабые нуклеофилы по карбонильной связи, особенно при её дополнительной активации. Тем не менее, слабая нуклеофильность хлорид-аниона и значительная электроотрицательность атома хлора приводят к тому, что данная реакция (рисунок 3.5) является равновесной и в большой степени обратимой. Поэтому содержание 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида как продукта реакции в смеси незначительно [23], но может быть достаточно для обнаружения методом электронной спектроскопии.

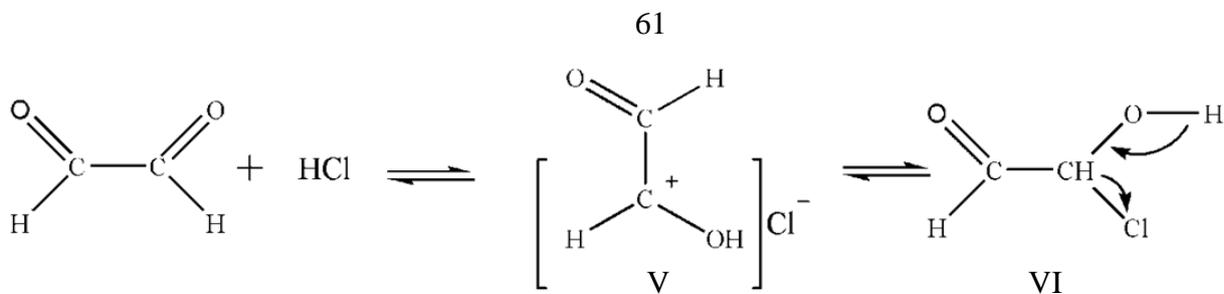


Рисунок 3.5 – Схема присоединения молекулы HCl к молекуле МГО с образованием молекулы 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида (Форма VI) через образование Формы V

Ввиду малого содержания и невысокой стабильности 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида круг инструментальных методов его обнаружения весьма ограничен. Однако с использованием квантово-химического пакета Gaussian 09W [112] был рассчитан УФ-спектр поглощения предполагаемого продукта по Методике 2.12. Оказалось, что расчётный спектр 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида содержит полосы поглощения с λ_{max} , нм = 218; 220 и 301, причём самая длинноволновая полоса характеризуется очень слабой силой осциллятора ($f = 0.0002$) и не может проявляться в экспериментальных спектрах. Полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 220$ нм соответствует $n \rightarrow \sigma^*$ переходам в группе C-Cl молекулы 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида, значения $\epsilon_{\text{расч}}$ которого равны 800 л/моль·см (Рисунок 3.6).

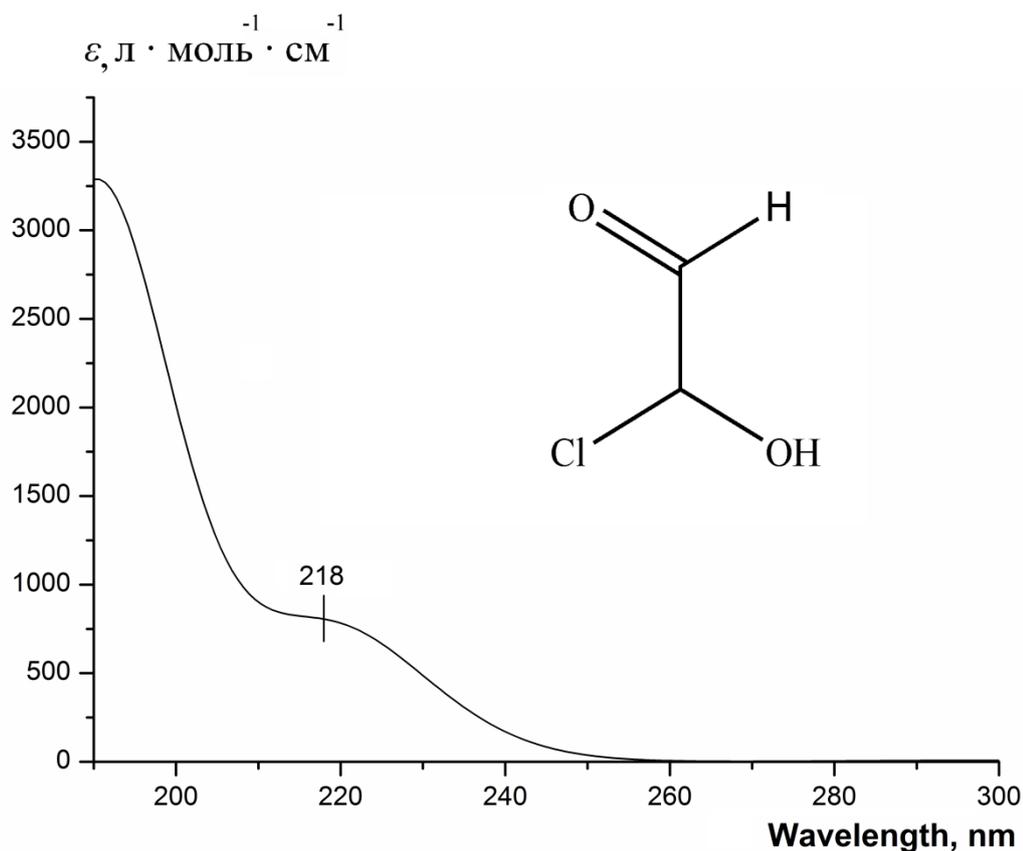


Рисунок 3.6 – Электронный спектр поглощения и соответствующее значение ϵ рассчитанные с помощью Gaussian для молекулы 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида

3.2 Определение индукционного периода реакции окисления глиоксаля в глиоксальевую кислоту с использованием HNO_3 в качестве «химического зонда»

В ходе выполнения экспериментов по окислению ГО было обнаружено, что экзотермическая реакция характеризуется ярко выраженным индукционным периодом ($\tau_{\text{инд}}$). 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 $\tau_{\text{инд}}$. В конечном счёте, величина $\tau_{\text{инд}}$ зависит от скорости генерирования САГ в растворе, которые в результате взаимодействия с HNO_3 и превращаются в ГК. Для оценки влияния ряда 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:НСl (1:1 и 1:2);
- Время контакта ГО и НСl при заданной температуре до внесения HNO_3 (30 и 90 мин), при этом эксперименты проводили по Методике 2.5.

Для точной регистрации происходящих в реакции температурных изменений мы дополнили установку, используемую при окислении ГО (рисунок 2.1) модулем регистрации температурных изменений (принципиальная схема подключения компонентов и код управляющей прошивки см. в *Приложении 1* и *Приложении 2* соответственно). С использованием полученных данных строят интегральную зависимости температуры реакционной среды от времени (рисунок 3.7, а). Дифференциальная кривая (рисунок 3.7, б) позволяет установить время начала протекания экзотермической реакции окисления – считаем, что $\tau_{\text{инд}}$ завершается и начинают развиваться признаки реакции в случае, когда величина $dT/d\tau > 0.15$ °С/мин.

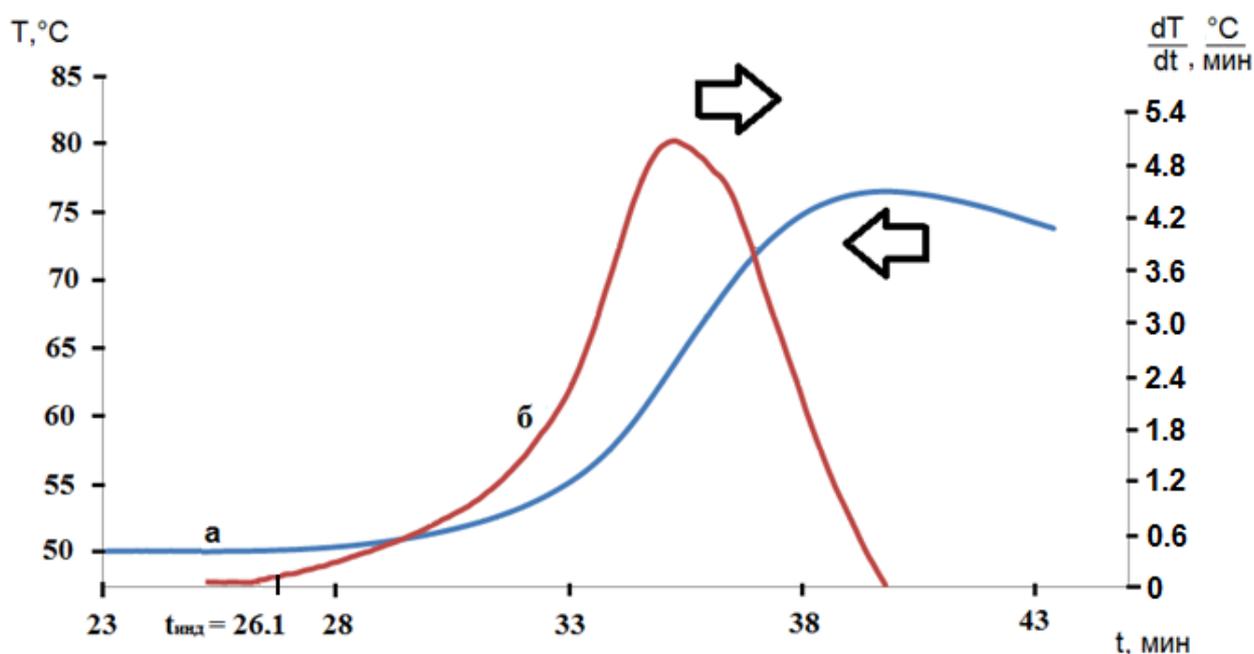


Рисунок 3.7 – Пример интегральной (а) и дифференциальной (б) кривых зависимости изменения температуры реакционной смеси от времени

На рисунке 3.8 приведены экспериментальные величины $\tau_{\text{инд}}$ для ряда систем и условий.

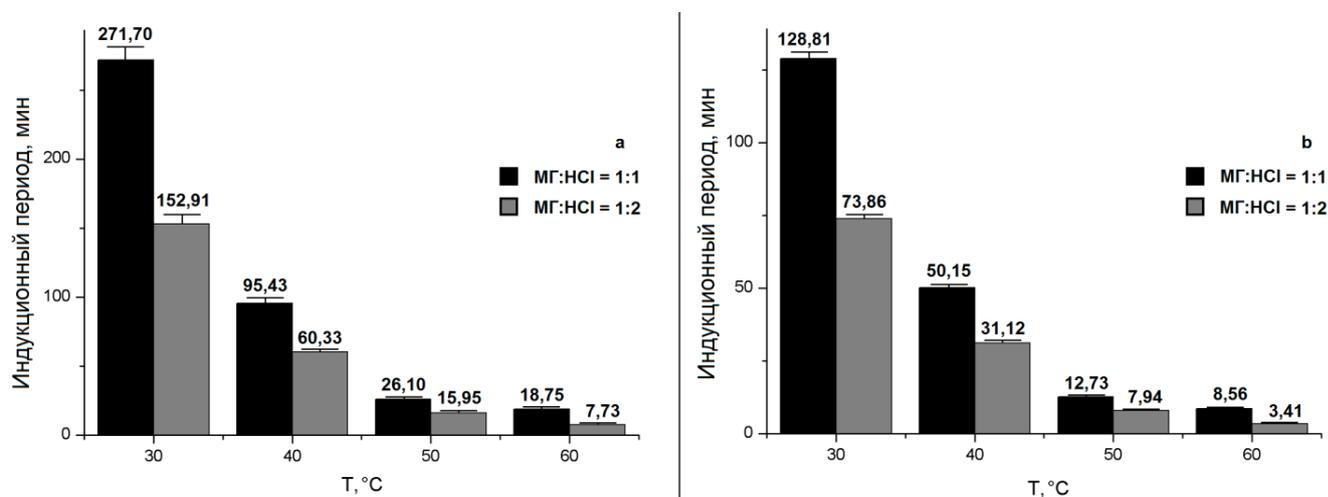


Рисунок 3.8 – Значения $\tau_{\text{инд}}$ для разных условий при 30 (а) и 90 (б) минутах контакта ГО и HCl до внесения HNO_3

Таким образом, при наличии в реакционной смеси HCl увеличение температуры приводит к резкому, экспоненциальному снижению величин $\tau_{\text{инд}}$. Увеличение количества HCl в системе вдвое снижает величину $\tau_{\text{инд}}$ в 1.5-2.5 раза, а увеличение времени выдерживания смеси ГО/HCl до внесения окислителя в 3 раза снижает величину $\tau_{\text{инд}}$ в 2.0-2.3 раза. Варьирование параметров процесса позволяет контролировать образование САГ, которые и вступают в реакцию окисления [113-116].

Многокомпонентный состав изучаемых смесей (n-меры, полиолы, ряд органических карбоновых кислот 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 адаптировать уравнение (4), описывающее процессы адиабатических тепловых взрывов [104], протекающих как в жидких, так и в газообразных средах. 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 $A[C_1]^n[C_2]^m$. В то же время известно, что предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса (A) имеет слабую зависимость от температуры [117,118] 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» [119]. По аналогии, в расчётах может быть использована средняя величина ρ для выбранного диапазона температур или же изменением плотности смеси при изменении температуры на 10 °С можно пренебречь. Тепловой эффект реакции (Q) при синтезе 1 моль продукта – важный параметр реакции, величина которого не зависит от изменения внешних условий и определяется последовательностью реакций, протекающих в растворе. С учётом вышеизложенных рассуждений и допущения, величина λ_1 при T_1 окажется численно равной λ_2 при T_2 . В результате окажется, что, решая систему уравнений (8) можно определить $E_{\text{акт}}$ реакции экзотермического процесса окисления ГО, которая составит 41 кДж/моль.

$$\begin{cases} E_{\text{акт}} \lambda_1 = \frac{RT_1^2}{\tau_{\text{инд1}}} \times \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT_1}\right) \\ E_{\text{акт}} \lambda_2 = \frac{RT_2^2}{\tau_{\text{инд2}}} \times \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT_2}\right) \\ E_{\text{акт}} \lambda_3 = \frac{RT_3^2}{\tau_{\text{инд3}}} \times \exp\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT_3}\right) \end{cases} \quad (8)$$

Таким образом, с использованием предложенного подхода установлены не только влияние условий проведения реакции окисления ГО на важный технологический параметр процесса ($\tau_{\text{инд}}$), но и определён кинетический параметр реакции ($E_{\text{акт}}$). 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. Разрушение n-меров в растворах ГО – сложный процесс, протекающий со значительной скоростью только после добавления HCl. В результате подобного разрушения формируются САГ,

количество которых может быть зарегистрировано методом УФ-спектроскопии, при этом, со временем, в растворах также начинают накапливаться органические кислоты (преимущественно – гликолевая кислота). Особенности химического взаимодействия внутри ассоциата МГО...НСІ допускают образование 2-хлор-2-гидроксиацетальдегида (рисунок 3.1, Формы V и VI соответственно) которое, однако, не может быть полностью исключено. Сложность изучаемых систем приводит к тому, что для процессов разрушения n-меров и последующего окисления САГ можно установить только *кажущиеся* энергии активации, которые могут не иметь простого физического смысла (избыток энергии молекул для вступления в химическую реакцию) [120] и пригодны лишь для аппроксимации кинетического уравнения в некоторой ограниченной области, т.к. они могут меняться в зависимости от параметров реакции [121]. Таким образом, процессы разрушения n-меров ГО с последующим окислением азотной кислотой всё ещё нуждаются в более детальном изучении, т.к. нами предприняты попытки описания поведения систем в областях параметров (температура, концентрации компонентов, их соотношения) представляющих практический интерес с точки зрения синтеза ГК. Именно поэтому впервые установленные величины $\tau_{\text{инд}}$ и $E_{\text{акт}}$ будут особенно полезны при последующем расчёте ряда технологических параметров, например, реактора окисления ГО.

Глава 4. Определение оптимальных условий окисления глиоксаля до глиоксалевой кислоты методом планирования эксперимента

Экспериментальный поиск условий синтеза, позволяющий достигать лучших результатов основан на варьировании значительного количества частных переменных (факторов) в различных сочетаниях и требует больших затрат времени и средств на их реализацию. Улучшение качеств материалов, определение условий проведения процессов, расчёт конструкций оборудования – всё это примеры многофакторного планирования экспериментов [122,123]. Сложные физико-химические системы, выступающие в качестве объектов исследований, часто не поддаются теоретическому изучению в короткие сроки, поэтому существует необходимость ускорения исследований, чтобы принять оптимальные решения. Наша задача, с учётом ранее полученных данных об особенностях разрушения n-меров в ГО, заключалась в установлении условий синтеза ГК методом планирования эксперимента.

Реакции окисления ГО с помощью HNO_3 протекают с сильным экзотермическим эффектом, поэтому с целью успешного контроля параметров окисления ГО, его коммерческий 40 % раствор разбавляют до 20 %, а сам процесс выполняют по Методике 2.7 для более точного контроля температуры реакции. Предварительные опыты показали, что при использовании 10% раствора ГО признаки реакции проявляются через довольно большой промежуток времени и резко, что приводит к увеличению продолжительности эксперимента и существенно затрудняет последующий контроль температуры. Многоступенчатый процесс окисления ГО азотной кислотой до ГК в водном растворе представлен на рисунке 4.1.

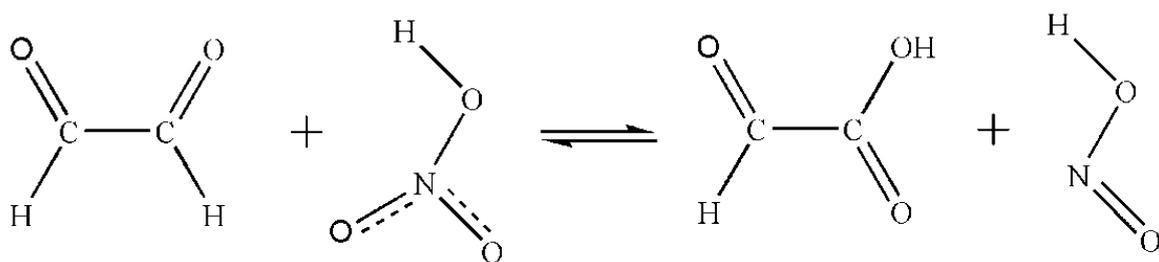


Рисунок 4.1 – Схема окисления ГО азотной кислотой в растворе

В ходе предварительных и предыдущих экспериментов было установлено, что введение в окислительную систему различных количеств HCl и варьирование температуры реакции приводит к изменению, как скорости накопления САГ, так и существенно влияет на ряд других параметров процесса окисления ($\tau_{\text{инд}}$ и выход ГК). Таким образом, управлять процессом окисления ГО можно путём подобного варьирования условий процесса что в конечном итоге позволит добиться максимального выхода ГК. Именно «температура» и «мольное соотношение» HCl/ГО (таблица 5) были выбраны нами в качестве так называемых *уровней варьирования факторов полного факторного эксперимента* для формирования модели процесса.

Таблица 5 – 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	
Стартовая температура процесса – X_1 , °C	40	50	60	10
Мольное соотношение «HCl/ГО» – X_2	0.8	1.0	1.2	0.2

С целью снижения объёма экспериментов без ущерба для оптимизации, было решено варьировать температуру процесса с шагом в 10 °C, тогда как мольное соотношение «HCl/ГО» изменяли с шагом в 0.2. В результате, для формирования модели необходимо провести 4 типа экспериментов при следующих уровнях варьирования X_1 и X_2 : [-1;-1], [-1;+1], [+1;-1] и [+1;+1].

Многokратное повторение экспериментов – основное условие при составлении модели подобным методом. В результате выполнения экспериментов, был получены следующие данные выходов ГК в зависимости от параметров процесса (таблица 6).

Таблица 6 – Выход суммы Са солей ГК и ЩК и чистой ГК в серии опытов с дубля

№ опыта	Общая масса осадка Са-солей, г	Масса СаГК в осадке Са-солей, г	Масса ГК, г	Выход, %	Среднее значение выхода, %
1	53.1999	15.9143	12.663	42.21	43.35
	52.9914	16.4685	13.104	43.68	
	52.9247	16.6457	13.245	44.15	
2	52.0832	18.8815	15.024	50.08	51.20
	51.8931	19.3867	15.426	51.42	
	51.7952	19.6469	15.633	52.11	
3	49.9705	24.4954	19.491	64.97	66.18
	49.7917	24.9705	19.869	66.23	
	49.6356	25.3852	20.199	67.33	
4	48.9999	27.0743	21.543	71.81	73.28
	48.7190	27.8208	22.137	73.79	
	48.6537	27.9943	22.275	74.25	

По результатам трёх параллельных опытов крайние значения выходов ГК оценены на наличие ошибок с использованием t-критерия по формуле (9):

$$t_{\text{расч}} = \frac{y_i - y_{\text{сред}}}{S_i}, \text{ где } S_i = \sqrt{\frac{\sum_1^n (y_i - y_{\text{сред}})^2}{n-1}} \quad (9)$$

Установлено, что ни одно из значений выхода реакции не содержит ошибок и может быть использовано при определении среднего значения выхода ГК. По формулам 10-13 [122] рассчитаны и оценены коэффициенты регрессии (в т.ч. парных взаимодействий, Таблица 7).

$$b_i = \frac{\sum_1^N x_{iu}y_u}{\sum_1^N x_{iu}^2} = \frac{\sum_1^N x_{iu}y_u}{N} \quad (10);$$

$$b_{ij} = \frac{\sum_1^N x_{iu}x_{ju}y_u}{\sum_1^N x_{iu}^2} = \frac{\sum_1^N x_{iu}x_{ju}y_u}{N} \quad (11);$$

$$S_{\{y\}}^2 = \frac{\sum_1^N \sum_1^n (y_i - y_{\text{сред}})^2}{N(n-1)} = \frac{\sum_1^N S_i^2}{N} \quad (12);$$

$$\Delta b_i = \pm \frac{t^* S_{\{y\}}}{\sqrt{N}} \quad (13).$$

Таблица 7 – Расчётные значения параметров модели

Параметр	Значение
b_0	58.5025
b_1	3.7408
b_2	11.2275
b_{12}	-0.1875
$S_{\{y\}}^2$	1.2913
Δb_i	± 2.4431
$S_{\text{ад}}^2$	0.1406
$F_{\text{расч}}$	0.11
$F_{\text{табл}}$	6.94

Значение коэффициента регрессии парных взаимодействий $b_{12} < \Delta b_i$ (таблица 7), поэтому уравнение модели процесса его не содержит (14):

$$y = 58.50 + 3.74X_1 + 11.23X_2 \quad (14).$$

По формулам (15 и 16) проведена оценка адекватности полученной модели с использованием критерия Фишера.

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_1^N (y_{\text{сред}} - y_{\text{теор.расч}})^2}{f} = \frac{\sum_1^N 4y_i^2}{f} \quad (15),$$

где $y_{\text{теор.расч}}$ – рассчитанное по уравнению модели значение параметра оптимизации, $f = N - (k+1)$ – число степеней свободы.

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\{y\}}^2} \quad (16)$$

Предложенная модель процесса окисления может быть признана адекватной и точно описывающей изменения, происходящие в системе при варьировании факторов, поскольку выполняется условие: $(F_{\text{расч}}) < (F_{\text{табл}})$.

Используя уравнение модели (14) методом крутого восхождения [123] 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 (таблица 8).

Таблица 8 – Выход ГК в зависимости от условий процесса окисления ГО

№ эксп-та	T, °C	Мольное соотношение «НСI/ГО»	Выход теоретический, %	Выход практический, %	Δ, %
1	60	1.2	73.47	71.81	1.66
2	60	1.3	79.08	74.56	4.52
3	60	1.4	84.70	79.54	5.16
4	60	1.5	90.31	77.39	12.92
5	60	1.6	95.93	76.12	19.81
6	70	1.2	77.21	74.35	2.86
7	70	1.3	82.83	75.63	7.20
8	70	1.4	88.44	77.37	11.07
9	70	1.5	94.05	74.82	19.23
10	70	1.6	99.67	72.12	27.55

Следует отметить тот факт, что в интервале (1.2–1.4) мольных соотношений НСI/ГО экспериментальные данные наиболее близки к расчётным. Считаем, что это связано с точностью контроля температуры процесса, поскольку рост количества НСI в системе приводит к быстрому увеличению количеств САГ, доступных для окисления и, кроме того, окисление альдегидов – процесс, катализируемый кислотами. Именно следствием объективной невозможности более точного контроля температуры реакционной среды мы объясняем определённое расхождение экспериментальных и расчётных данных при мольном соотношении «НСI/ГО» больше 1.4. Точнее регулировать объём подаваемой HNO_3 в используемый реактор также затруднительно, поскольку дозатор, видимо, формирует капли довольно большого объёма, поэтому при их контакте с окисляемой смесью происходит кратковременное увеличение температуры смеси на 3-5 °C. Ещё большее повышение температуры происходит при проведении

реакции при стартовых 70 °С и, как следствие, приходится вынужденно увеличивать время проведения реакции до нескольких часов из-за снижения скорости добавления HNO_3 . Все эти особенности оказывают влияние в конечном счёте и на выход: на рисунке 4.2 видно, что выход ГК, полученной при 60 выше, чем при 70 °С (80 и 77%, соответственно).

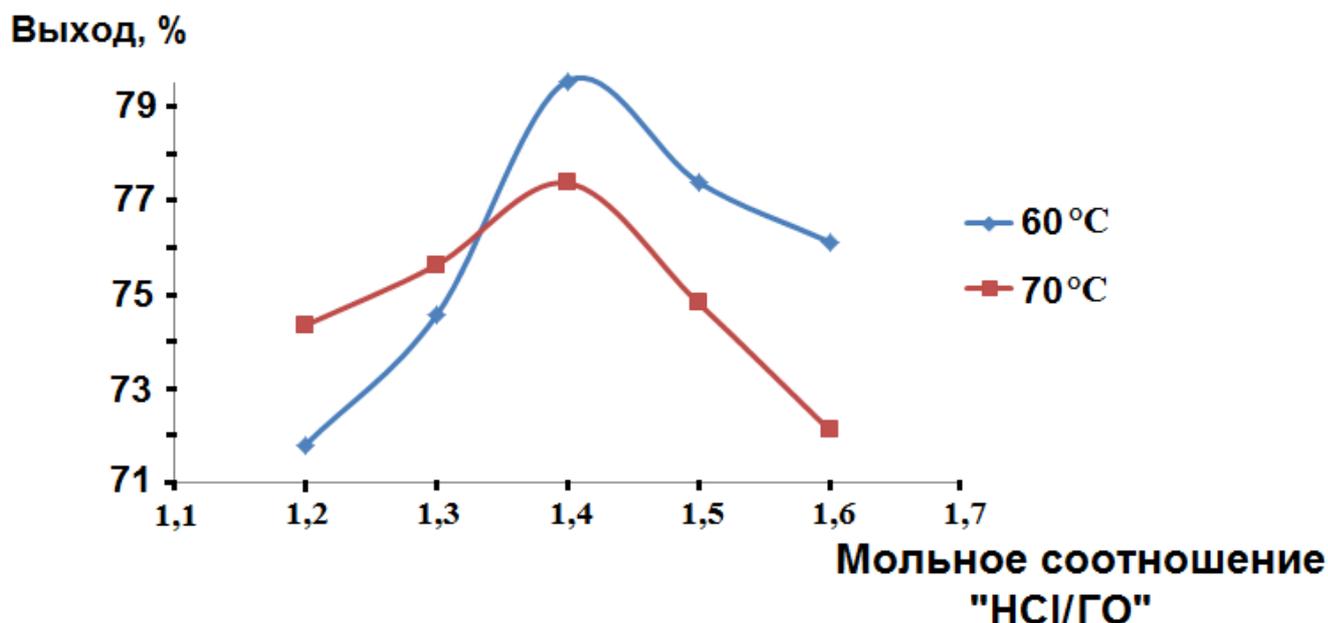


Рисунок 4.2 – Зависимость выхода ГК от величины мольного соотношения «HCl/ГО» при 60 и 70 °С

Таким образом, эксперимент по поиску параметров окисления ГО азотной кислотой до ГК с наибольшими выходами позволил составить модель процесса, с помощью которой удалось установить оптимальные условия проведения реакции. Стоит отметить, однако, что текущее аппаратное оформление процесса не позволяет точно контролировать температуру процесса. Тем не менее, для низкоселективной реакции окисления были установлены условия проведения, позволяющие достигать выходов целевой ГК до 80 % при конверсии исходного ГО до 95 % [124,125].

Стоит отметить, что изначальный подход к эксперименту также 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 позволяло получить результаты, которые бы проходили проверку по t -критерию (значительное и

бессистемное расхождение результатов экспериментов из-за неустранимых сложностей при контроле параметров процесса).

Глава 5. Выделение чистой глиоксалевой кислоты из смеси продуктов окисления глиоксала

Множество методов выделения ГК из продуктов сложного строения подробно рассмотрены в разделе 1.5. Стоит отметить, что часто в них задействованы комплексные подходы или использованы нестандартные реагенты. Если для успешного управления процессом окисления ГО до ГК потребовалось изучить ряд кинетических особенностей, то для выделения ГК и отделения ЩК был разработан новый метод управления их разделением посредством ряда реакций ионного обмена, протекающих непосредственно в водных технологических смесях [95]. Нами были разработаны и запатентованы несколько простых способов выделения ГК [94,101]. Стоит отметить, что подобный подход был успешно адаптирован и для выделения гликолевой кислоты [126].

Подходом к решению этой задачи стало совместное выделение ГК и ЩК в виде соответствующих осадков малорастворимых солей некоторых щелочноземельных металлов. Для эффективного осаждения было предложено выделять ГК и ЩК в виде их кальциевых солей, обязательным условием формирования осадков которых является увеличение pH систем, именно поэтому перспективным осадителем был выбран CaCO_3 .

Известно также, что CaЩК – *гравиметрическая* форма ЩК, тогда как растворимость CaГК составляет всего около 7 г/л [127]. Неизбежность соосаждения ГК и ЩК в виде их кальциевых солей ($\text{pK}_{a1}(\text{ЩК}) = 1.23$, $\text{pK}_{a2}(\text{ЩК}) = 4.19$; $\text{pK}_{a1}(\text{ГК}) = 3.18$) [128] предполагает проведение научной разработки подходов к их разделению для получения чистых веществ.

5.1 Определение растворимости, термической стабильности и состава кристаллогидратов кальциевой и натриевой солей глиоксалевой кислоты

Несмотря на своё широкое применение, сама ГК и ряд её производных являются малоизученными веществами, что, несомненно, затрудняет работу экспериментатора. Информация о составе и растворимости СаГК в воде практически не встречается в литературе или же является противоречивой [127,129]. Тем не менее, подобные данные являются важными при выделении кислот в виде их кальциевых солей. Данные о растворимости важны и при последующей переработке смесей СаГК и СаЩК в кислоту или её натриевую соль, т.к. важно точно дозировать реактивы и не допускать загрязнения готового продукта избытком компонента реакции. По своей природе, СаГК и NaГК – соли оксокислоты и содержат в составе карбонильную группу, которая может легко окисляться на воздухе при термическом воздействии (высушивание, хранение). Знание подобных свойств позволит также отработать температурные режимы их получения.

5.1.1 Определение растворимости и состава кристаллогидратов солей

Определение растворимостей модельных СаГК и NaГК, *полученных из товарной ГК*, проводили по изотермическому методу определения растворимости (Методика 2.11) [130]. В ходе подобных экспериментов могут происходить изменения состава кристаллогидратов солей, что в свою очередь может влиять на их растворимость [131]. Состав кристаллогидратов СаГК и NaГК определён их титрованием по Карлу Фишеру, и установлено, что количество кристаллизационной воды в составе солей не изменяется при увеличении температуры растворов (таблица 9). Кроме того, подобный эксперимент позволил уточнить составы кристаллогидратов: показано, что СаГК существует в виде *дигидрата* ($\text{СаГК} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), тогда как редкие литературные источники сообщают о существовании СаГК в виде *полугидрата* ($\text{СаГК} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) [132].

Таблица 9 – Термическая зависимость растворимости и составов кристаллогидратов СаГК и NaГК

Т, °С	Растворимость СаГК, г/л	Растворимость NaГК, г/л	Количество кристаллизационной воды в СаГК, %	Количество кристаллизационной воды в NaГК, %
30	5.01±0.08	138.07±1.10	16.18±0.02 (дигидрат)	15.69±0.03 (моногидрат)
40	10.41±0.08	140.87±1.13	16.17±0.02 (дигидрат)	15.70±0.04 (моногидрат)
50	13.23±0.11	145.37±1.16	16.18±0.02 (дигидрат)	15.70±0.03 (моногидрат)
60	15.77±0.13	157.51±1.14	16.18±0.02 (дигидрат)	15.70±0.03 (моногидрат)
70	19.97±0.16	160.67±1.21	16.18±0.02 (дигидрат)	15.70±0.03 (моногидрат)
80	25.22±0.16	175.53±1.25	16.17±0.02 (дигидрат)	15.70±0.03 (моногидрат)

5.1.2 Определение термической стабильности солей

Высушивание больших количеств СаГК и NaГК при их синтезе в лаборатории занимает много времени, поэтому для ускорения процесса зачастую используются более доступные, обычные сушильные шкафы большой вместительности. В то же время, СаГК и NaГК в своей структуре имеют карбонильную группу (C=O), характер поведения которой на воздухе при высоких температурах предсказать затруднительно, поэтому по Методике 2.13, был проведён эксперимент с целью выяснения поведения C=O группы. По результатам анализов (таблица 10) можно сделать вывод о том, что под действием высокой температуры в течение длительного времени значительных изменений в

химическом составе солей 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, карбонильная группа С=О в СаГК и NaГК не вступает в химическое взаимодействие с кислородом воздуха при температурах до 100 °С, а значит, подобный способ высушивания больших количеств веществ в окислительной атмосфере не приведёт к изменению состава и значимым потерям солей.

Таблица 10 – Свойства СаГК и NaГК в зависимости от термического воздействия

Свойство	СаГК без термической обработки	СаГК, обработанная 100 °С в течение 24 ч	NaГК без термической обработки	NaГК, обработанная 100 °С в течение 24 ч
ω (Ca ²⁺), %	17.95±0.03	17.98±0.03	–	–
ω (Na ⁺), %	–	–	20.11±0.05	20.10±0.05
ω (H ₂ O), %	16.14±0.02 (дигидрат)	16.13±0.02 (дигидрат)	15.69±0.03 (моногидрат)	15.65±0.03 (моногидрат)
ИК-спектры	Приложение 3, спектр <i>b</i>	Приложение 3, спектр <i>a</i>	Приложение 3, спектр <i>d</i>	Приложение 3, спектр <i>c</i>

Разложение СаГК и NaГК также было изучено методом ТГА/ДСК (инертная среда – аргон, изменение температуры: 10 °С/мин), которое в заменой степени начинает протекать при 177 °С или 155 °С (Приложение 4, кривые *a* и *b* соответственно). Стоит отметить, что разложение протекает по сложному механизму, определение которого не входило в цели исследования, однако можно предположить, что он схож с механизмом разложения оксалатов. Газообразными продуктами разложения являются H₂O, СО и СО₂ (состав определён параллельным масс-спектроскопическим анализом), тогда как твёрдыми продуктами, по всей вероятности, являются СаСО₃ (в случае СаГК) или Na₂СО₃ (в случае NaГК).

5.2 Осаждение глиоксальной и щавелевой кислот карбонатом кальция в контролируемых диапазонах pH

Ранее было упомянуто, что ГК и ЩК различаются по своим кислотным свойствам. Предложенный осадитель (CaCO_3) вступает в целый ряд обменных реакций с присутствующими в технологической смеси продуктами окисления ГО, ГК, ЩК и исходными реагентами HNO_3 и HCl с образованием, по крайней мере, пяти солей (рисунок 5.1).

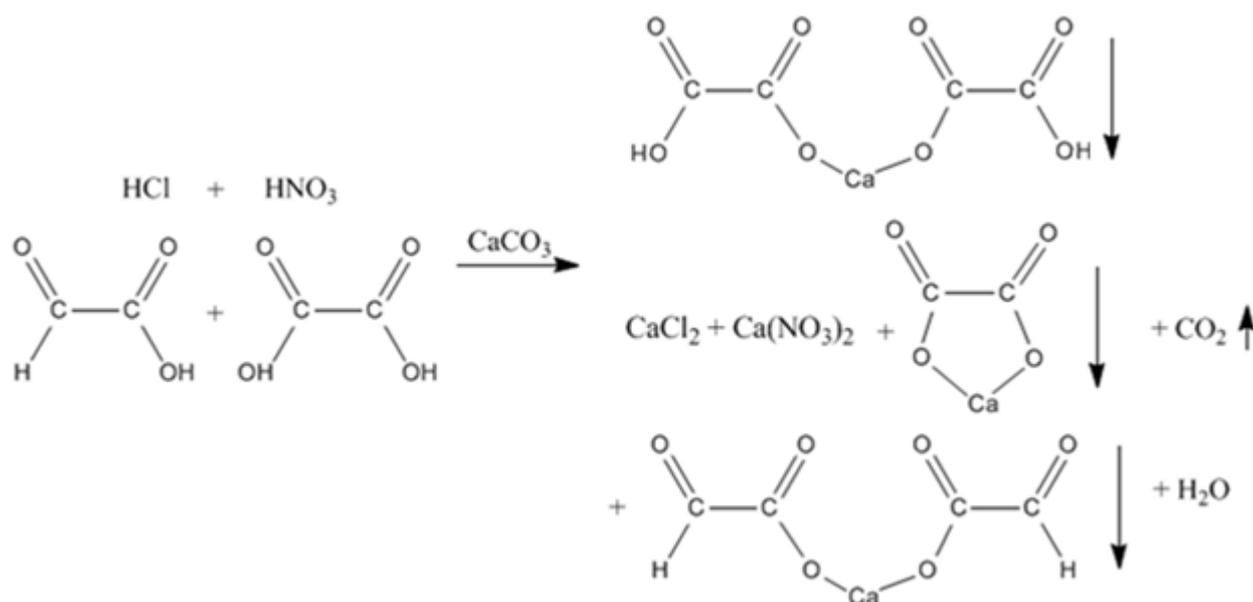


Рисунок 5.1 – Схема реакции карбоната кальция с компонентами продукта окисления ГО

Для полного представления картины обменных реакций, влияющих на эффективность выделения и разделения целевых и побочных продуктов, необходимо провести оценку соотношения продуктов ступенчатой диссоциации ГК и ЩК, участвующих в подобных реакциях.

Для этого, по известным формулам (17-19) [133] были установлены зависимости между pH раствора и количеством диссоциированной (недиссоциированной) форм кислот (рисунок 5.2).

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (17)$$

$$\alpha_{HA^-} = \frac{K_{a1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (18)$$

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (19)$$

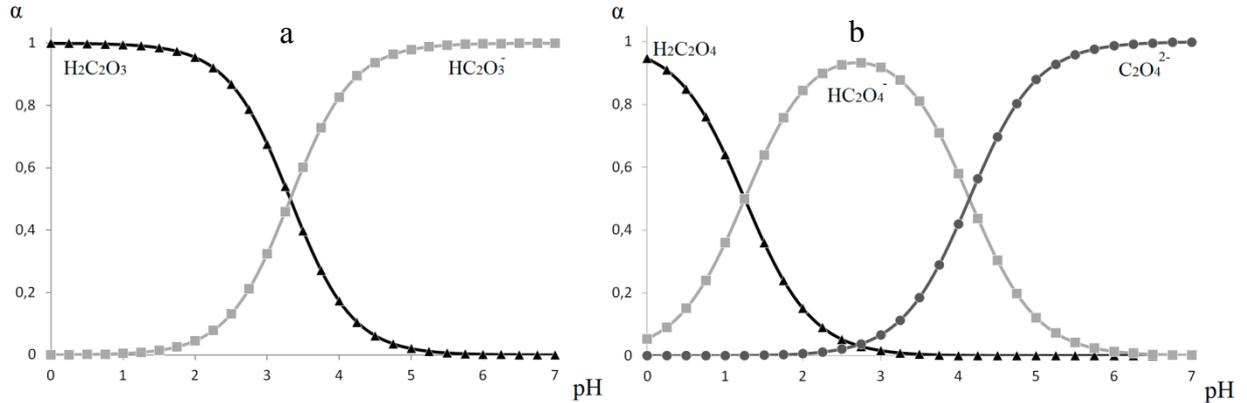


Рисунок 5.2 – Диаграммы ступенчатой диссоциации ГК (а) и ЩК (b)

Образование осадка СаГК возможно только с началом диссоциации самой ГК (при рН 1.8-2.0 доступно 3-5 %), тогда как при этих же условиях около 60-80% ЩК уже находится в доступной форме и способны взаимодействовать с добавляемым осадителем (рисунок 5.1). Таким образом, ЩК, реагируя с $CaCO_3$, вначале образует кислый оксалат кальция ($HCaЩК$), который должен иметь большую растворимость по сравнению с основным оксалатом, но большую часть которого всё ещё можно отделить фильтрованием. В результате такого контролируемого осаждения получается свободный от ЩК фильтрат, содержащий как целевую ГК, небольшое количество непрореагировавших ГО, сильных кислот, так и хорошо растворимые $Ca(NO_3)_2$ и $CaCl_2$. При добавлении последующих порций $CaCO_3$ будет уже происходить только осаждение СаГК.

С целью определения диапазона рН, в котором из продуктов окисления ГО происходит максимальное выделение СаЩК, выделение последнего провели в 3 диапазонах рН:

- 1) рН = 0.4-1.0; (осадок I);
- 2) рН = 1.0-1.6; (осадок II);
- 3) рН = 1.6-5.0; (осадок III).

Границы рН выбраны исходя из того факта, что при рН = 1 диссоциированная форма ГК в растворе содержится в количестве менее 0.5 % и, по нашему предположению, ЩК будет отделена практически полностью в составе осадка I. Осадок II должен будет содержать как остатки ЩК, так и незначительное количество ГК (её диссоциация менее 5 %), тогда как осадок III будет представлять собой чистую СаГК.

Для проверки нашего предположения к модельному раствору продуктов окисления ГО, полученного по Методике 2.10, порциями добавляли СаСО₃ при интенсивном перемешивании и точной регистрации рН смеси. В качестве образцов сравнения из товарных ГК и ЩК добавлением эквивалентных количеств осадителя были синтезированы образцы модельных СаГК (МСаГК) и СаЩК (МСаЩК). Для определения состава осадков I, II и III использовали метод ИК-спектроскопии и метод определения состава совместного присутствия СаГК и СаЩК (Методика 2.6). Спектры *a* и *b* близки по положению полос, однако спектр *b* содержит дополнительные полосы поглощения, характерные для альдегидной группы в СаГК: (2800 см⁻¹ (ν C-H), 1120-1080 см⁻¹ (δ H-C-O)). В то же время, спектры *c* и *d* практически полностью совпадают со спектром *e* и не содержат новых полос (рисунок 5.3).

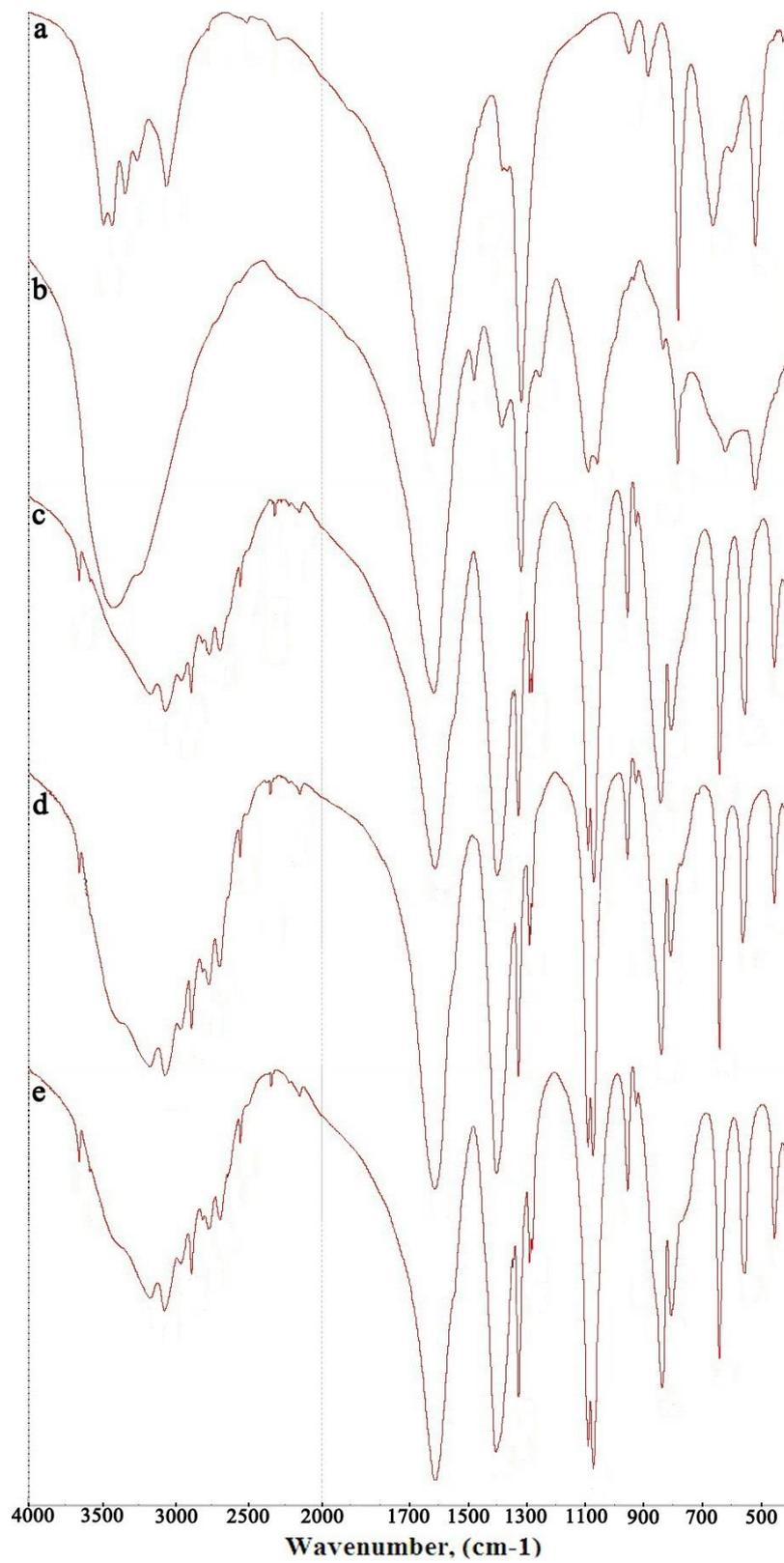


Рисунок 5.3 – ИК-спектры осадков кальциевых солей: *a* – МСаЩК и *e* – МСаГК; *b* - осадок I (pH = 0.4 – 1.0); *c* - осадок II (pH = 1.0 – 1.6); *d* - осадок III (pH = 1.6 – 5.0).

Таким образом, осадок I представляет собой смесь СаЩК и СаГК, тогда как осадки II и III уже можно считать чистой СаГК. Методом ВЭЖХ (Методика 2.6) установили количество ГК и ЩК в каждом из осадков (таблица 11).

Таблица 11 – Количество органических кислот, выделенное в разных диапазонах рН

Осадок	Масса осадка, г	Количество выделенной ГК, % от введённого кол-ва	Количество выделенной ЩК, % от введённого кол-ва
Осадок I	13.25	4.9	94.8
Осадок II	7.47	20.8	3.1
Осадок III	14.65	42.1	1.9

Очевидно, что осадки II и III содержат лишь небольшое количество примесей. Осадок I – это смесь СаГК и НСаЩК. Появление в осадке I СаГК можно объяснить физическим состоянием осадителя: тонко измельчённый порошок CaCO_3 в течение короткого времени бурно реагирует с кислотами в исследуемых технологических продуктах окисления ГО. Несмотря на интенсивное перемешивание, твердые частицы осадителя CaCO_3 и их агрегаты не образуют идеальную суспензию во всем объёму смеси. Скорее всего, каждая новая добавленная порция осадителя в неких микрообъемах, окружающих твёрдые зёрна, способна кратковременно формировать локальные области с высокими значениями рН среды. Именно из этих микрообъёмов происходит захват ГК ионами Ca^{2+} и её осаждение в виде СаГК. В то же время нельзя полностью исключать и образование смешанного продукта, рисунок 5.4.

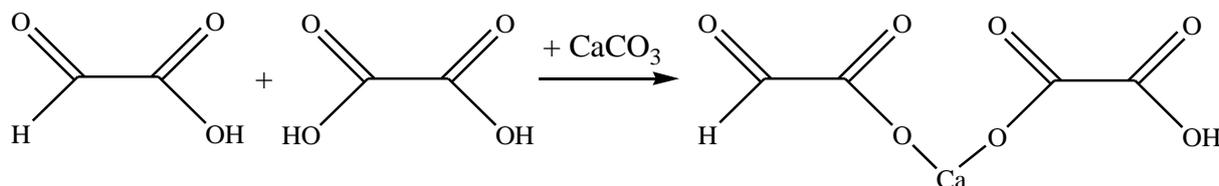


Рисунок 5.4 – Схема образования смешанной кальциевой соли ГК и ЩК

В любом случае, уже при достижении рН = 1.0 наблюдается практически полное отделение образовавшейся ЩК. Осадок, выделяемый в диапазоне рН 1.0-5.0 –СаГК с минимальным количеством примесей.

5.3 Разработка метода определения оптимального количества осадителя глиоксалевой и щавелевой кислот из продуктов окисления глиоксаля

Предложенный выше метод удаления ЩК в виде её кальциевой соли позволяет довольно эффективно разделять ГК и ЩК. Тем не менее, сложность точного контроля pH суспензионной среды из-за длительности протекания реакций на поверхности частиц осадителя с кислотами, приводит к известной трудности управления осаждением и, как следствие, к загрязнению разделяемых солей друг другом и к потере части целевой СаГК. Данный метод включает несколько последовательных операций осаждения/фильтрации, что требует довольно много времени и особенно трудозатрано при переработке больших объёмов продуктов окисления ГО, например, в условиях стендовых испытаний или на реальном производстве.

Мы предложили второй способ выделения ГК и ЩК, заключающийся в их одновременном количественном соосаждении путём добавления *оптимальных* количеств CaCO_3 , при этом, как избыток, так и недостаток осадителя вызовут потери целевой ГК. Поэтому теоретическое установление и экспериментальное подтверждение оптимального количества осадителя являются приоритетной задачей для практического упрощения способов выделения и разделения кислот. С этой целью равные объёмы продуктов окисления ГО и их модельной смеси, полученных по Методикам 2.4 и 2.10 соответственно, обрабатывали разным количеством осадителя, как его большим недостатком, так и большим избытком по схеме (рисунок 5.5).

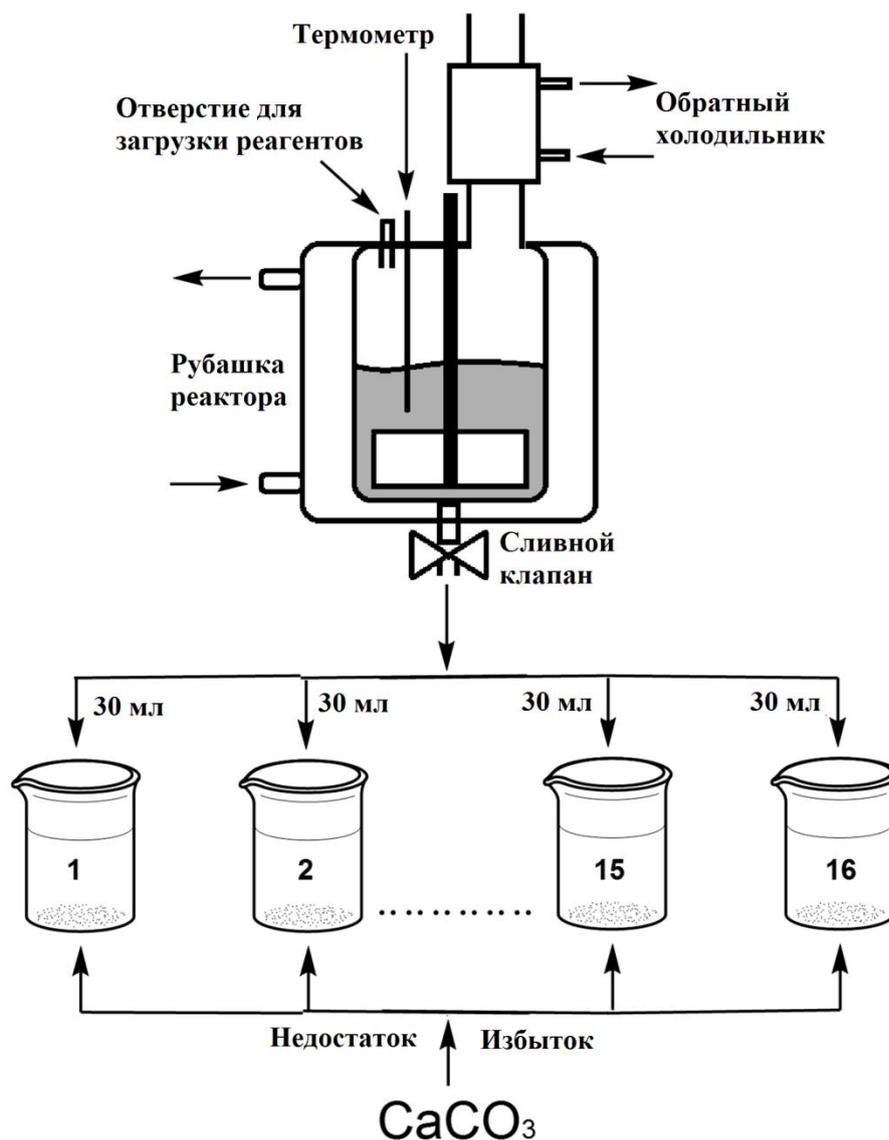


Рисунок 5.5 – Схема экспериментального «сканирования» модельной смеси и реальных продуктов окисления ГО для определения оптимального количества осадителя

После добавления порции CaCO_3 формируются осадки, содержащие разные количества СаЩК, СаГК и, в ряде случаев, остатки непрореагировавшего осадителя. Осадки фильтровали, тщательно высушивали до постоянной массы и анализировали на содержание ионов Ca^{2+} по Методике 2.6 (методом трилонометрического титрования) (рисунок 5.6).

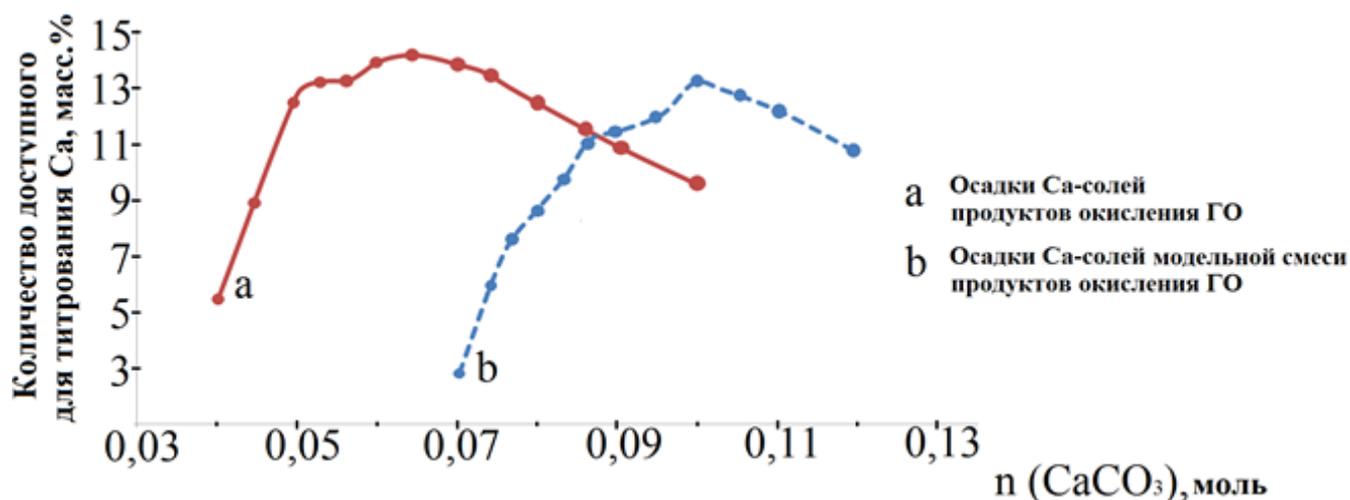


Рисунок 5.6 – Количество ионов Ca^{2+} в зависимости от количества добавленного осадителя в реальную (*a*) и модельную (*b*) смеси продуктов окисления ГО

Кривые *a* и *b* (рисунок 5.6) имеют идентичный профиль, однако кривая *b* расположена на оси абсцисс несколько правее, несмотря на тот факт, что по составу модельная смесь была приготовлена максимально близко к продуктам окисления ГО. В случае реальной смеси соответствующее количество CaCO_3 не расходуется на нейтрализацию неорганических кислот, как это происходит в модельной смеси. Это наблюдение позволяет сделать вывод о частичном уносе HCl из реактора в ходе процесса окисления ГО в т.ч. из-за сильно разогрева смеси, несмотря на использование эффективного обратного холодильника. По разнице значений между самыми верхними точками кривых *a* и *b* (рисунок 5.6), количество HCl удалённого из реактора, составило 0.55-0.65 моль/500 мл, что стоит учитывать при составлении материального баланса процесса и технологического регламента.

Чтобы показать всю картину обменных реакций в системах 1-16, которая оказывает влияние на эффективность разделения продуктов, необходимо также использовать диаграммы ступенчатой диссоциации ГК и ЩК в зависимости от значений pH (рисунок 5.1, кривые *a* и *b*). Таким образом, обработка водных смесей неэквивалентным количеством CaCO_3 на определённом этапе будет сопровождаться образованием частично растворимого HCaЩК , растворимость которого достаточна, чтобы мешать определению количеств ионов Ca^{2+} (рисунок

5.6, «плечи» на кривых *a* и *b*). Увеличение количеств добавляемого CaCO_3 неизбежно приводит к росту значения pH, что, в свою очередь, приводит к взаимодействию осадителя со слаборастворимым HCaЩК и последующим образованием нерастворимого CaЩК при $\text{pH} \approx 5.5-6.5$.

Концентрация титруемых катионов Ca^{2+} в водных вытяжках осадков повышается с увеличением количества добавленного CaCO_3 до определённого оптимального уровня (максимумы на кривых *a* и *b*, рисунок 5.6), а затем начинает снижаться. Определение требуемых количеств осадителя подобным экспериментом для каждой новой системы весьма долго и трудоёмко. Как бы это не показалось странным на первый взгляд, оптимальное количество CaCO_3 , может быть установлено обычным кислотно-основным титрованием NaOH смеси продуктов окисления ГО. В таком случае, количество CaCO_3 может быть рассчитано как половина количества NaOH , потраченного при титровании образца продуктов окисления ГО.

Таким образом, для полного выделения ГК нужно:

- знать *точный объём* жидких продуктов окисления ГО;
- методом потенциометрического кислотно-основного титрования *установить концентрацию* протонов кислот в продуктах окисления ГО;
- при интенсивном перемешивании *добавить оптимальное количество* CaCO_3 из расчёта 0,5 моль на каждый моль обнаруженных протонов кислот и отделить образовавшийся осадок, который будет представлять собой смесь CaГК и CaЩК . Оптимальное количество CaCO_3 может быть установлено по предложенной формуле (20):

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot Mr(\text{CaCO}_3) \cdot V(f) \cdot V}{2 \cdot V(\text{aliqu}) \cdot V(m)} \quad (20)$$

где $c(\text{NaOH})$ и $V(\text{NaOH})$ – точная концентрация (моль/л) и объём (л) стандартного титранта; $Mr(\text{CaCO}_3)$ – молярная масса осадителя (г/моль); $V(f)$, V , $V(\text{aliqu})$ 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 разбавления в мерной колбе) соответственно, (л).

5.4 Модификация метода выделения и разделения глиоксалевой и щавелевой кислот из продуктов окисления глиоксаля

Несмотря на то, что предложенный в Пункте 5.3 способ уже позволяет достаточно быстро и просто осаждать ГК и ЩК из продуктов окисления ГО, он всё ещё имеет ряд особенностей и недостатков:

- необходимо знать объём продуктов окисления ГО для точного расчёта количеств осадителя, что просто в лабораторном масштабе, но затруднительно при работе с промышленными или полупромышленными объёмами;
- необходимо выполнять отбор пробы жидких продуктов и выполнять её анализ с целью установления количеств H^+ кислот, при этом с момента отбора пробы и до момента полной нейтрализации должно проходить как можно меньше времени.

Всё это способствовало разработке подхода, позволившего бы адаптировать его к любому количеству реакционной смеси и без необходимости предварительной детализации её состава.

Предложенным способом стало использование магниевых солей ГК и ЩК ($MgГК$ и $MgЩК$) для их выделения и разделения. Известно, что растворимости дигидратов $MgЩК$ и $MgГК$ существенно различаются (0.4 г/л и 800 г/л соответственно при $T=25$ °С) [127,134]. Как и в предыдущем способе, необходимым условием формирования осадка $MgГК$ и $MgЩК$ является обменная реакция, протекающая с повышением рН системы до уровня 6-7. Добавление сухого MgO , позволяет обойтись без этапа предварительного контроля состава смеси продуктов окисления ГО – на первом этапе выполняется отделение ЩК в виде нерастворимой $MgЩК$, тогда как сильно растворимая $MgГК$ остаётся в фильтрате (рисунок 5.7, 1). В данном методе может выполняться «грубый» контроль рН среды (рН метром в ускоренном режиме или даже индикаторной бумагой), а добавленный избыток MgO будет отделён фильтрацией вместе с

MgЩК и не окажет влияния на последующие процессы. После фильтрации к фильтрату при перемешивании добавляют избыток раствор CaCl_2 для формирования нерастворимого CaГК (рисунок 5.7, 2).

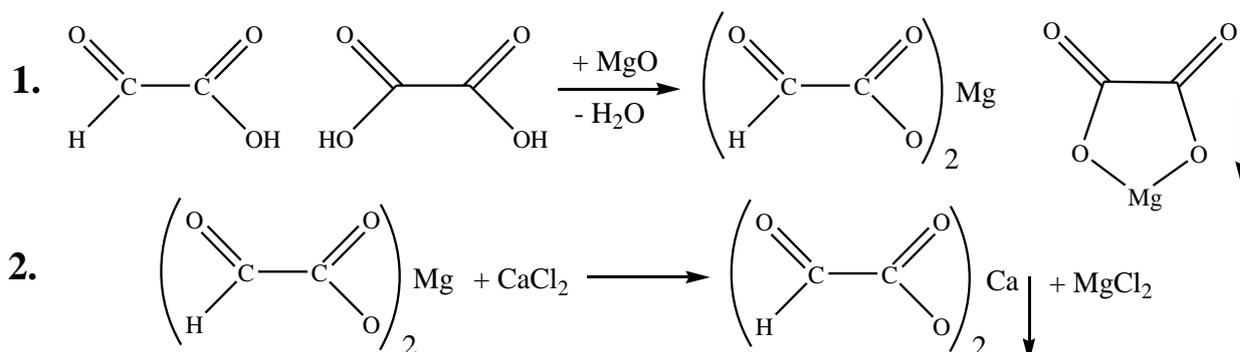


Рисунок 5.7 – Схемы двухступенчатого процесса разделения ГК и ЩК, где 1 – процесс отделения ЩК; 2 – процесс выделения ГК в виде нерастворимой CaГК

Полнота выделения ГК предложенным способом была сравнена со способом совместного осаждения ГК и ЩК с помощью CaCO_3 . Оказалось, что ГК может быть с одинаковой эффективностью извлечена (таблица 12) из модельного раствора продуктов окисления ГО, приготовленных по Методике 2.10.

Таблица 12 – 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 CaCl_2 , объёмов жидкости при промывании осадков и т.д.), которые, в перспективе, позволят добиваться большей полноты отделения ГК из её сложных смесей. По нашему мнению, именно подобный способ может быть рекомендован для применения с целью наработки ГК, как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

5.5 Выделение чистых глиоксалевой кислоты и её натриевой соли из смеси продуктов осаждения

В результате отделения ГК и ЩК добавлением оптимальных количеств CaCO_3 по первому способу образуются механическая смесь осадков их кальциевых солей. Использование второго способа выделения путём обработки продуктов окисления ГО MgO/CaCl_2 приводит к образованию чистой СаГК. Сама СаГК малоприспособна в органическом синтезе – в литературе встречается упоминание использования лишь в качестве сшивающего агента меламиновых и фенольных смол. В то же время, её дальнейшая переработка в ГК без непосредственного отделения возможна путём проведения обменной реакции с H_2SO_4 [135]. Метод характеризуется достаточно большим количеством побочного продукта (гипс), последующая утилизация которого достаточно затруднительна. Таким образом, приоритетной задачей будет являться поиск альтернативных реагентов для переработки СаГК непосредственно в ГК или иные используемые в органическом синтезе полезные соединения, синтез которых не сопровождался бы накоплением сложных или дорогих в утилизации побочных веществ.

Среди многообразия возможных решений, нами было предложены обменные взаимодействия с товарной ЩК, концентрированным раствором HF (для получения ГК) или водным раствором Na_2CO_3 (для получения NaГК) [136]. Чистота ГК и NaГК будут определяться точностью определения состава, перерабатываемой СаГК, и, как следствие, добавлением эквивалентных количеств необходимых реагентов.

Получение NaГК. С целью получения NaГК, широко используемой в синтезе ванилина [137], к водной суспензии чистого СаГК или его смеси с СаЩК при перемешивании дробно добавляют раствор Na_2CO_3 , в результате чего протекает реакция, рисунок 5.8.

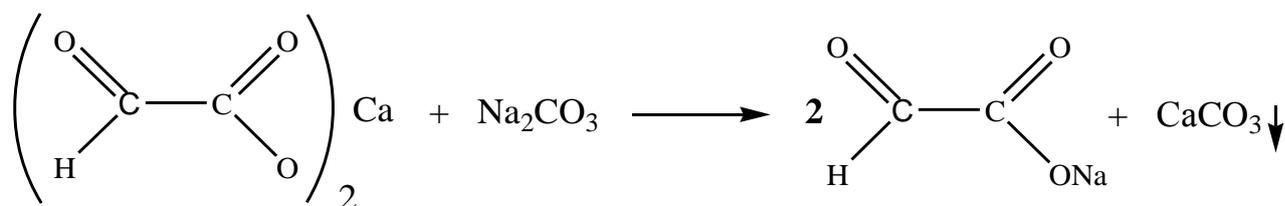


Рисунок 5.8 – Схема взаимодействия СаГК и карбоната натрия с образованием NaГК

После отделения CaCO_3 фильтрат упаривают досуха. Образующиеся кристаллы – чистый моногидрат NaГК. Несмотря на кажущуюся простоту метод был признан оригинальным [138]

Получение ГК. С целью получения ГК ($\text{pK}_a=3.18$), к водной суспензии чистого СаГК или его смеси с СаЩК при перемешивании дробно добавляют раствор товарной ЩК ($\text{pK}_{a1}=1.25$; $\text{pK}_{a2}=4.14$) или HF ($\text{pK}_a=3.17$), в результате чего протекают реакции 1 или 2, рисунок 5.9. Такой способ получения так же был признан оригинальным [139]

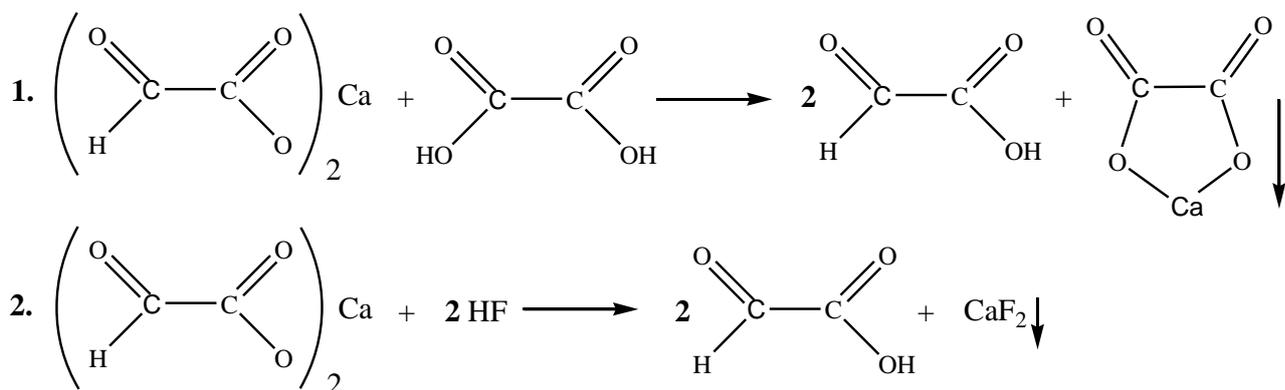


Рисунок 5.9 – Схемы реакций обмена, протекающих с образованием ГК, где 1 – реакция с товарной ЩК, 2 – реакция с товарной фтороводородной кислотой

После отделения осадков фильтрат концентрируют под вакуумом (60°C и разряжение до 15 мм.рт.ст) до получения раствора ГК требуемой концентрации (чаще – 50 масс.%).

Равновесие в подобных обменных реакциях сильно сдвинуто вправо (в сторону образования продуктов) из-за образования в результате взаимодействия менее растворимых веществ (таблица 13 [140]). В случае переработки смеси СаГК/СаЩК из-за своей большей растворимости (7 г/л) для взаимодействия

доступна именно СаГК, которая при *дробном* добавлении Na_2CO_3 или ЩК/НФ образует NaГК или ГК соответственно.

Таблица 13 – Величины ПР ряда продуктов реакций обмена синтеза ГК и NaГК

	СаЩК	CaCO_3	CaF_2
ПР • 10^{11}	230.0	380.0	4.0

Стоит отметить, что завершающий этап концентрирования ГК также носит немаловажное значение и именно поэтому, на наш взгляд, именно НФ является предпочтительным веществом для введения в обменное взаимодействие с кальциевыми солями с целью наработки ГК – при 20 °С растворимость ЩК составляет всего 9.5 % [141]. Без дополнительного нагрева растворы с высоким начальным содержанием ЩК не могут быть получены, что в свою очередь приводит к получению растворов ГК невысокой начальной концентрации и существенно увеличит затраты на их концентрирование. Синтезированные с использованием Методик 2.8 и 2.9 образцы концентрированного водного раствора ГК и твёрдой NaГК анализировали рядом методов (Таблица 14).

Таблица 14 – Результаты анализа ряда синтезированных образцов ГК и NaГК

	Водный раствор ГК	Твёрдая NaГК
ИК-спектроскопия	2571.5 см ⁻¹ , 1735.8 см ⁻¹ , 1637.6 см ⁻¹ , 1406.2 см ⁻¹ , 1241.7 см ⁻¹ , 1099.3 см ⁻¹ , 1051.5 см ⁻¹ , 589.2 см ⁻¹	3215.8 см ⁻¹ , 3063.8 см ⁻¹ , 2944.4 см ⁻¹ , 2789.0 см ⁻¹ , 2680.4 см ⁻¹ , 2547.2 см ⁻¹ , 1605.6 см ⁻¹ , 1394.5 см ⁻¹ , 1306.6 см ⁻¹ , 1076.5 см ⁻¹ , 923.6 см ⁻¹ , 823.9 см ⁻¹ , 615.6 см ⁻¹
ВЭЖХ	$\tau_{\text{удержания}}(\text{ЩК}) = 8.4 \text{ мин}, \omega(\text{ЩК}) = 0.8 \text{ \%};$ $\tau_{\text{удержания}}(\text{ГК}) = 12.5 \text{ мин}, \omega(\text{ГК}) = 45.8 \text{ \%};$ $\tau_{\text{удержания}}(\text{Гликолевой кислоты}) = 15.4 \text{ мин}, \omega(\text{ГК}) = 1.1 \text{ \%}.$	–
АЭС	w (Ca) = 0.05 %	w (Na) = 15.58±0.04 %.
ЯМР	¹ H ЯМР (400 МГц, D ₂ O) δ : 5.1 ppm (с, СН-группа) ¹³ C ЯМР (75 МГц, D ₂ O) δ : 85.9 ppm (СН-группа), 172.9 ppm (СООН-группа)	–

С целью снижения объёмов воды, используемой в синтезах ГК, и, как следствие, ускорения концентрирования растворов, были выполнены синтезы ГК добавлением HF к суспензии CaГК, предварительно нагретой до при 25, 40 и 70°C. Растворы ГК концентрировали до объёма в 150 мл и методом ВЭЖХ анализировали состав (Таблица 15).

Таблица 15 – Содержание кислот в растворах, полученных при различных температурах

$T_{\text{реакции}}, ^\circ\text{C}$	ГК, масс.%	ЩК, масс.%	Гликолевой кислоты, масс.%
25	45.8±1.6	0.8±0.1	1.1±0.1
40	42.2±1.2	1.9±0.3	2.3±0.5
70	40.3±1.5	1.6±0.4	5.7±0.8

Из данных ВЭЖХ-анализа видно, что наибольшее содержание ГК в растворе наблюдается при проведении обменной реакции при 25 °С. Стоит отметить, что при 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 8.4-9.0 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.

Заключение

По результатам проведенных исследований сделаны следующие **выводы**:

1. Показано, что добавление HCl к водному раствору ГО и увеличение температуры способствуют разрушению n-меров ГО и накоплению САГ (в растворах с добавлением HCl происходит преимущественное накопление формы V), причём кинетика разрушению n-меров ГО в подобных системах подчиняется уравнению первого порядка, а величина *кажущейся* $E_{\text{акт}}$ 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 n-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 $E_{\text{акт}}$ 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 (Приложение 5).

Перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшие исследования могут быть направлены на уточнение модели, описывающей процесс окисления ГО азотной кислотой – переосмысление лабораторной установки для тонкого контроля процесса позволит установить влияние ранее исключённых из модели параметров («концентрация ГО» и «мольное соотношение $\text{HNO}_3/\text{ГО}$ »). Изучение состава смесей ГО:НСI методом MALDI-TOF позволит сделать вывод о превращениях, протекающих в растворах и **точно** идентифицировать присутствующие соединения. Кроме того, поиск возможности контроля состава смесей ГО:НСI позволит использовать обычные кинетические уравнения для расчёта параметров процесса, без использования специфических моделей и допущений.

Условные обозначения и сокращения

ГО – глиоксаль;

МГО – мономерный глиоксаль;

САГ – структуры с альдегидными группами;

ГК – глиоксалева́я кислота́;

ЩК – щавелева́я кислота́;

NaГК – натрия́вая соль глиоксалево́й кислоты́;

CaГК – кальцие́вая соль глиоксалево́й кислоты́;

MgГК – магни́евая соль глиоксалево́й кислоты́;

CaЩК – кальцие́вая соль щавелево́й кислоты́;

MgЩК – магни́евая соль щавелево́й кислоты́;

HCaЩК – гидрооксала́т кальция́;

MSaГК – моде́льная кальцие́вая соль глиоксалево́й кислоты́;

MSaЩК – моде́льная кальцие́вая соль щавелево́й кислоты́.

Список литературы

1. Водянкина, О.В. Глиоксаль / О.В. Водянкина, Л.Н. Курина, Л.А. Петров, А.С. Князев. – М.:Academia, 2007. – 256 с.
2. LuValle, J.E. The Molecular Structures of Glyoxal and Dimethylglyoxal by the Electron Diffraction Method / J.E. LuValle, V. Schomaker // Journal American Chemical Society. – 1939. – Vol. 61, Iss. 12 – P. 3520–3525.
3. Langenberg, J. H. Optimization of both resonance structures of the glyoxal radical cation by means of the Valence Bond Self-Consistent Field method / J. H. Langenberg, P. J. A. Ruttink // Theoretica Chimica Acta. – 1993. – Vol. 85 – P. 285–303.
4. Raudnitz, H. Dibenzylidene- and Diisopropylidene-glyoxal / H. Raudnitz // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1948. – P. 763–764.
5. Whipple, E. B. Structure of glyoxal in water / E.B. Whipple // Journal of the American Chemical Society. – 1970. – Vol. 92, Iss. 24 – P. 7183–7186.
6. Kliegman, J. M. Glyoxal derivatives. 2-Dimethoxymethyl-4,5-dimethoxy-1,3-dioxolane and 2,2'-bis(4,5-dimethoxy-1,3-dioxolane) / J. M. Kliegman, E. B. Whipple, M. Ruta, R. K. Barnes // The Journal of Organic Chemistry – 1972. – Vol. 37, Iss. 8 – P. 1276–1279.
7. Solimannejad, M. Glyoxal Oligomers: A Computational Study / M. Solimannejad, S. Massahi, I. Alkorta // International Journal of Quantum Chemistry. – 2011. – Vol. 111 – P. 3057–3069.
8. Anikanova, L. Influence of crystallized glyoxal on properties of gypsum construction mixes / L. Anikanova, A. Kudyakov, O. Nikitina, D. Tolstov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 71 – P. 1–6.
9. Пат. 4835320 США, МПК7: B01J31/00 / A. Blanc, F. Hamedi-Sangsari, F. Chastrette. Process for the preparation of glyoxal monoacetals; заявитель и патентообладатель: Hoechst France – № 19870601; заявл. 01.06.1987 ; опубл. 30.05.1989.

10. Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations [Электронный ресурс] / Glyoxal – UN EP Publications – URL: <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/107222.pdf> (дата обращения: 23.06.2017).

11. Glyoxal [Электронный ресурс] : MAK Value Documentation / The MAK Collection for Occupational Health and Safety – Wiley, 2002. – URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb10722e2813/full> (дата обращения: 23.06.2017).

12. Пат. 2470291 Российская Федерация, МПК7 G01N30/00 / О.В. Водянкина, Н.Ю. Золотухина, А.С. Князев, Д.А. Кокова, А.А. Крейкер, В.С. Мальков, А.С. Жарков, Б.В. Певченко. Способ определения массовой доли основного вещества в кристаллическом глиоксале; заявитель и патентообладатель: ОАО "Федеральный научно-производственный центр "Алтай", ФГБОУ ВПО "Национальный исследовательский Томский государственный университет" – № 20110129124; заявл. 13.07.2011; опубл. 20.12.2012, Бюл. № 35 – 8 с.

13. Митчел, Дж. Акваметрия / Дж. Митчел, Д. Смит. – М.:Издательство Иностранной Литературы, 1952. – 466 с.

14. Gardiner, D. The dimeric forms of some α -hydroxycarbonyl compounds / D. Gardiner // Carbohydrate Research. – 1966. – Vol. 2, Iss. 3 – P. 234-239.

15. Senma, M. Glyceraldehyde. An X-ray study of DL-glyceraldehyde dimer / M. Senma, Z. Taira, K. Osaki, T. Taga // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1976. – Vol. 22 – P. 880.

16. Bystrický, S. Study of D-glyceraldehyde by circular dichroism and ultraviolet spectroscopy / S. Bystrický, T. Sticzay, M. Poláková, M. Fedoroňko // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1981. – Vol. 46, Iss. 1 – P. 240-245.

17. Zioudrou, C. On the mechanism of isomerization of α -hydroxypropionaldehyde to hydroxyacetone / C. Zioudrou, C. Stassinopoulou, S. Loukas // Bioorganic Chemistry. – 1980. – Vol. 9, Iss. 2 – P. 163-175.

18. Травень, В. Органическая химия, Том 2. / В. Травень. – М.: ИКЦ «Академнига», 2004. – 582 с.
19. Гаммет, Л. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакции / Л. Гаммет. – М.: «МИР», 1972. – 534 с.
20. Ким, А. Органическая химия: Учеб. пособие. – 3-е изд., испр. и доп. / А. Ким. – Новосибирск: Сиб. Универ. Изд-во, 2002. – 571 с.
21. Терней, А. Современная органическая химия. Том 2 / А. Терней. – М.: «МИР», 1981. – 651 с.
22. Беккер, Г. Введение в электронную теорию органических реакций / Г. Беккер. – М.: «МИР», 1965. – 575 с.
23. Шабаров, Ю. Органическая химия. Часть 1 Нециклические соединения / Ю. Шабаров. – М.: «Химия», 1994. – 848 с.
24. Malik, M. Temperature dependent near-UV molar absorptivities of glyoxal and gluteraldehyde in aqueous solution / M. Malik, J. Joens // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2000. – Vol. 56. – P. 2653–2658.
25. Konigstein, J. Deuteration of simple α -dicarbonyl compounds and their quinoxaline derivatives / J. Konigstein, M. Fedoronko and J. Alfoldi // *Chemicke Zvesti*. – 1979. – Vol. 33, Iss. 4. – P. 515-520.
26. Bell, R. The reversible hydration of carbonyl compounds / R. Bell // *Advances in Physical Organic Chemistry*. – 1966. – Vol. 4. – P. 1-29.
27. Gruen, L. Hydration equilibria of aliphatic aldehydes in H_2O and D_2O / L.C. Gruen and P.T. McTigue // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1963. – Iss. 0. – P. 5217-5223.
28. Wissbrun, K. The True Ionization Constant of Carbonic Acid in Aqueous Solution from 5 to 45 °C / K.F. Wissbrun, D.M. French, and A. Patterson Jr. // *The Journal of Physical Chemistry (pre-1997)*. – 1954. – Vol. 58, Iss. 9. – P. 693-695.
29. Lavery, R. A Preliminary Theoretical Study of the Acid Catalyzed Hydration of Glyoxal, Methylglyoxal, and Other Simple Aldehydes / R. Lavery, M. De Oliveira, B. Pullman // *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Biology Symposium*. – 1979. – Vol. 6. – P. 459-466.

30. Wren, S. Hydration, Orientation, and Conformation of Methylglyoxal at the Air–Water Interface / S. Wren, B. Gordon, N. Valley, L. McWilliams, G. Richmond // *The Journal of Physical Chemistry, Part A.* – 2015. – Vol. 119, Iss. 24. – P. 6391-6403.
31. Shapiro, E. Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics / E. Shapiro, J. Szprengiel, N. Sareen, C. Jen, M. Giordano and V. McNeill // *Atmospheric Chemistry and Physics.* – 2009. – Vol. 9. – P. 2289-2300.
32. Kroll, J. Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds / J. Kroll, L. Ng., S. Murphy, V. Varutbangkul, R. Flagan and J. Seinfeld // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres.* – 2005. – Vol. 110. – D23207.
33. 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.* – 2007. – Vol. 34. – L06801.
34. Sørensen, P. The Reversible Addition of Water to Glycolaldehyde in Aqueous Solution / P. Sørensen // *Acta Chemica Scandinavica.* – 1972. – Vol. 26. – P. 3357-3365.
35. Nielsen, H. Kinetics and Equilibria for the Solvolysis of Lactaldehyde in Aqueous Solution / H. Nielsen, P. Sørensen // *Acta Chemica Scandinavica A.* – 1977. – Vol. 31A. – P. 739-742.
36. Stassinopoulou, C. A study of the dimeric structures of glycolaldehyde solutions by NMR / C. Stassinopoulou, C. Zioudrou // *Tetrahedron.* – 1972. – Vol. 28, Iss. 5– P. 1257-1263.
37. Holms, W.H. Control of flux through the citric acid cycle and the glyoxylate bypass in *Escherichia coli* / W. Holms // *Biochemical Society Symposium.* – 1987. – Vol. 54. – P. 17-31.
38. Escher, C. Lipid mobilization and gluconeogenesis in plants: do glyoxylate cycle enzyme activities constitute a real cycle / C. Escher, F. Widmer // *Journal of Biological Chemistry.* – 1997. – Vol. 378, Iss.8. – P. 803-813.

39. Mattioda, G. Glyoxylic acid / G. Mattioda, Y. Christidis // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2012. – Vol. 17. – P.89-92.
40. Lundell, J. Isolated glyoxylic acid–water 1:1 complexes in low temperature argon matrices / J. Lundell, A. Olbert-Majkut // Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular. – 2015. – Vol. 136, Part A. – P. 113-121.
41. Fatiadi, A. An Improved Procedure for Synthesis of DL-4-Hydroxy-3-methoxymandelic Acid (DL-"Vanillyl"-mandelic Acid, VMA) / A. Fatiadi, R. Schaffer // Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry. – 1974. – Vol. 78A, Iss. 3. – P. 411-412.
42. Takasugi, H. Effect on antibacterial activity of the oxime o-substituents with various functional groups in the 7β -[(z)-2-(2-amino-4-thiazolyl)-2-oxyminoacetamido]cephalosporins / H. Takasugi, H. Kochi, T. Masugi, H. Nakano, T. Takaya // The Journal of Antibiotics. – 1983. – Vol. 36, Iss. 7. – P. 846-854.
43. Glyoxylic Acid Market Research Report - Forecast to 2023 // Market Research Future. – 2017. – P.124.
44. Galleozot, P. Catalytic Oxidation of Glyoxal to Glyoxylic Acid on Platinum Metals / P. Galleozot, R. de Mesanstourne, Y. Christid, G. Mattioda, A. Schouteeten // Journal of Catalysis. – 1992. – Vol. 133. – P. 479-485.
45. Galleozot, P. Liquid phase oxidation of glyoxal to glyoxylic acid by air on platinum catalysts / P. Galleozot, F. Fache, R. de Mesanstourne, Y. Christidis, G. Mattioda, A. Schouteeten // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1993. – Vol. 75. – P. 195-204.
46. Alardin, F. Bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid / F. Alardi., P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 215. – P. 125-136.
47. Alardin, F. Mechanistic and kinetic studies on glyoxal oxidation with Bi- and Pb-promoted Pd/C catalysts / F. Alardin, H. Wullens, S. Hermans, M. Devillers // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Vol. 22. – P. 79-89.

48. Hermans, S. Gold as a promoter for the activity of palladium in carbon-supported catalysts for the liquid phase oxidation of glyoxal to glyoxalic acid / S. Hermans, M. Devillers // *Catalysis Letters*. – 2005. – Vol. 99. – P. 1-2.

49. Deffernez, A. Bimetallic Bi–Pt, Ru–Pt and Ru–Pd and trimetallic catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid in aqueous phase / A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 282. – P. 303-313.

50. Hermans, S. Molybdenum Oxoanions as Dispersing Agents in the Preparation of Pd/C Catalysts for the Selective Oxidation of Glyoxal / S. Hermans, F. Thiltges, A. Deffernez, M. Devillers // *Catalysis Letters*. – 2012. – Vol. 142. – P. 521-530.

51. Hermans, S. Au–Pd/C catalysts for glyoxal and glucose selective oxidations / S. Hermans, A. Deffernez, M. Devillers // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 395. – P. 19-27.

52. Li, Z. Oxidation of Glyoxal to Glyoxalic Acid by Prepared Nano-Au/C Catalysts / Z. Li, D. Huang, X. Ruimin, W. Liu, C. Xu, Y. Jiang, L. Sun // *Current Nanoscience*. – 2012. – Vol. 8. – P. 26-28.

53. Li, Z. Nano-Au/C catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid / Z. Li, D. Huang, W. Liu, Y. Min, R. Xiao, Y. Jiang, L. Sun // *Materials Science Forum*. – 2011. – Vol. 694. – P. 288-292.

54. Jia, M. Catalytic Oxidation of Glyoxal to Glyoxalic Acid over Au–Pd Alloy Nanoparticles on Hydrotalcite / M. Jia, C. Liu, J. Wang, S. Bao and Z. Bao. // *Kinetics and Catalysis*. – 2014. – Vol. 55, Iss. 5. – P. 671-675.

55. Wang, X. The Comparison of Au/C Catalyst and Au-Pd/C Catalyst for the Oxidation of Glyoxal to Glyoxylic Acid by oxygen / X. Wang, S. Bao, M. Jia // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 960, Iss. 5. – P. 225-228.

56. Niu, Y. Oxidation of glyoxal to glyoxylic acid by oxygen over V_2O_5/C catalyst / Y. Niu, Z. Xu, M. Li, R. Feng // *Chinese Chemical Letters*. – 2008. – Vol. 19. – P. 245-248.

57. Niu, Y. V₂O₅/C catalyst for liquid phase oxidation of glyoxal to glyoxylic acid / Y. Niu, R. Feng // Science in China Series B-Chemistry. – 2009. – Vol. 52, Iss. 7. – P. 1057-1062.

58. Niu, Y. V₂O₅/ SBA-15 catalyst for liquid phase oxidation of glyoxal to glyoxylic acid / Y. Niu, L. Zhai // Monatch Chemistry. – 2014. – Vol. 145, Iss. 1. – P. 201-207.

59. Gavagan, J. Glyoxylic Acid Production Using Microbial Transformant Catalysts / J. Gavagan, K. Fager, J. Seip, M. Payne, L. David, R. Cosimo // The Journal of Organic. Chemistry. – 1995. – Vol. 60. – P. 3957-3963.

60. Jin, J. The Expression of Spinach Glycolate Oxidase (GO) in *E. coli* and the Application of GO in the Production of Glyoxylic Acid / J. Jin, T. Tan, H. Wang, G. Su // Molecular biotechnology. – 2003. – Vol. 25. – P. 207-214.

61. Isobe, K. A method for glyoxylic acid production using cells of *Alcaligenes* sp. GOX373 / K. Isobe, H. Nishise // Journal of Biotechnology. – 1999. – Vol. 75. – P. 265-271.

62. Yadav, G. Synthesis of glyoxalic acid from glyoxal / G. Yadav, V. Gupta // Process Biochemistry. – 2000. – Vol. 36. – P. 73-78.

63. Hong, Z. Immobilization of glycolate oxidase from *Medicago falcata* on magnetic nanoparticles for application in biosynthesis of glyoxylic acid / Z. Hong, P. Jiang, H. Bin, H-L. Yu, J-H. Xu // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. – 2009. – Vol. 61. – P. 174-179.

64. Seip, J. Glyoxylic Acid Production Using Immobilized Glycolate Oxidase and Catalase / J. Seip, S. Fager, J. Gavagan, D. Anton, R. Cosimo // Bioorganic Medicinal Chemistry. – 1994. – Vol. 2, Iss. 6. – P. 311-318.

65. Seip, J. Biocatalytic Production of Glyoxylic Acid / J. Seip, S. Fager, J. Gavagan, L. Gosser, D. Anton, R. DiCosimo // The Journal of Organic Chemistry. – 1993. – Vol. 58. – P. 2253-2259.

66. Grierre, G. The oxidation of glyoxal and ethylene glycol on platinum in aqueous acid mediums containing some metal salts / G. Grierre, A. Ziade, M. Kordi // Electrochimica Acta. – 1981. – Vol. 32, Iss. 4. – P. 601-606.

67. Pierre, G. Electrochemical synthesis of glyoxalic acid from glyoxal. Influence of the adatoms on the yields of the reaction on platinum and vitreous carbon electrodes / G. Pierre, M. Kordi, G. Cauquis // *Electrochimica Acta*. – 1985. – Vol. 30, Iss. 9. – P. 1227-1230.

68. Scott, K. A study of glyoxylic acid synthesis in an undivided cell / K. Scott, A. Colboutne, S. Perry // *Electrochimica Acta*. – 1990. – Vol. 35, Iss. 3. – P. 621-623.

69. Goodridge, F. Scale-up studies of the electrolytic reduction of oxalic to glyoxylic acid / F. Goodridge, K. Lister, R. Plimley // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1980. – Vol. 10, Iss. 1. – P. 55-60.

70. Zhao, F. Roughened TiO₂ film electrodes for electrocatalytic reduction of oxalic acid to glyoxylic acid / F. Zhao, F. Yan, Y. Qian, Y. Xu, C. Ma // *Journal of Electro analytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 698. – P. 31-38.

71. Yang, Q. Electrocatalytic Hydrogenation Of Oxalic Acid To Glyoxylic Acid On A Self-Organized TiO₂ Nanotube Electrode / Q. Yang, F. Zhao, Q. Qiu, C. Ma // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 936. – P. 965-969.

72. Ochoa, J. Electrosynthesis of glyoxylic acid using a continuously electrogenerated lead cathode / J. Ochoa, A. Diego, J. Santa-Olalla // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1993. – Vol. 23, Iss. 9. – P. 905-909.

73. Pickett, D. A study of the production of glyoxylic acid by the electrochemical reduction of oxalic acid solutions / D. Pickett, K. Yap // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1974. – Vol. 4. – P. 17-23.

74. Scott, K. A preliminary investigation of the simultaneous anodic and cathodic production of glyoxylic acid / K. Scott // *Electrochimica Acta*. – 1991. – Vol. 36, Iss. 9. – P. 1447-1452.

75. Kochergin, P. Syntheses of organic compounds and intermediates based on nitro ester / P. Kochergin, R. Titkova, A. Tsyganova // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 1967. – Vol. 1. – P. 259-261.

76. Zhu, S. The mechanism and kinetics for the selective oxidation of glyoxal to produce glyoxalic acid by Fenton's reagent / S. Zhu, N. Zhang, X. Chen, G. Cao, W. Yuan // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2010. – Vol. 99. – P. 325-333.

77. Din, K. One-step three-electron oxidation of tartaric and glyoxylic acids by chromium (VI) in the absence and presence of manganese (II) / K. Din, K. Hartani, Z. Khan // *Transition Metal Chemistry*. – 2002. – Vol. 27. – P. 617-624.

78. Schwach, G. Oxidation of acetic acid by the mixture of H_2O_2/HIO_4 / G. Schwach // *Journal of the Organic Chemistry*. – 1996. – Vol. 26. – P. 121-127.

79. Perkin, W. On the constitution of glyoxylic acid / W. Perkin, B. Duppa // *Journal of the Chemical Society*. – 1868. – Vol. 21. – P. 197-210.

80. Berckurts, H. Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ beim Erhitzen mit Wasser und für sich / H. Berckurts, R. Otto // *Chemische Berichte*. – 1881. – Vol. 14. – P. 576-591.

81. Doebner, O. Zur Kenntniss der Glyoxylsäure / O. Doebner, G. Glass // *Liebigs Annalen der Chemie*. – 1901. – Vol. 317 – P. 147-156.

82. Zhang, S. Study on Synthesis Technology of Glyoxylic Acid Fine Chemicals / S. Zhang // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 573. – P. 145-149.

83. Black, W. Production of glyoxylic acid / W. Black, G. Cook // *Industrial engineering chemistry product research and development*. – 1966. – Vol. 5, Iss. 4. – P. 350-351.

84. Sun, Z. Oxidation of Glyoxal with Hydroperoxide Compounds Prepared from Maleic Acid by Ozonation To Produce Glyoxylic Acid / Z. Sun, W. Eli, T. Xu, Y. Zhang // *Industrial engineering chemistry product*. – 2006. – Vol. 45. – P. 1849-1852.

85. Пат. 8754255 Франция, МПК7: C07C51/27 / F. Bleger, O. Simon, A. Schouteeten. Process of preparation of glyoxylic acid aqueous solution; заявитель и патентообладатель: Clariant Specialty Fine Chem – № 20090864394; заявл. 25.01.2008; опубл. 17.06.2014.

86. Пат. 1326605 Франция, МПК7: B01J41/04, C07C51/27 / L. Gandon. Method for the preparation of stable and pure glyoxylic acid; заявитель и

патентообладатель: Nobel Vozel – № 19620892964; заявл. 31.03.1962; опубл. 10.05.1963.

87. Пат. 854929 СССР МКИ4: C07D233/76, A61K31/415 / Р. Оме, И. Шимке, Й. Руше (ГДР). Способ получения аллантаина; заявитель и патентообладатель: Феб Штикштоффверк Пистеритц – № 19551776; заявл. 29.10.76; опубл. 15.08.81, Бюл. № 30. – 3 с.

88. Пат. 8481783 Франция, МПК7: C07C51/445 / О. Simon. Process of separation of glyoxylic acid from an aqueous reaction medium containing glyoxylic acid and hydrochloric acid; заявитель и патентообладатель: Clariant Specialty Fine Chem – № 20090864412; заявл. 25.01.2008; опубл. 09.07.2013.

89. Wang, Q. Synthesis of glyoxylic acid by oxidation of glyoxal with H_2O_2 / Q. Wang, Z. Hu, C. Yan, C. Wang // Chemistry and bioengineering. – 2007. - Vol. 3. – P. 70-71.

90. Пат. 4902828 Германия, МПК7: C07C51/48, C07C59/153 / G. Wickenhaeuser, B. Heida, F. Graf, L. Hupfer. Recovery of aqueous glyoxylic acid solutions; заявитель и патентообладатель: BASF AG – № 19840662182; заявл. 27.09.1983; опубл. 20.02.1990.

91. Пат. 4026929 Германия, МПК7: C07C45/80, C07C51/48 / K. Bauer, R. Molleken, A. Krempel. Selective extraction of glyoxylic acid from aqueous mixture with glyoxal; заявитель и патентообладатель: Haarmann & Reimer, GMBH – № 19750645112; заявл. 17.01.1975; опубл. 31.05.1977.

92. Пат. 3872166 Германия, МПК7: C07C51/42, C07C59/153 / H. Spaenig, T. Dockner, H. Karn. Improvement in the recovery of glyoxylic acid; заявитель и патентообладатель: H. Spaenig, T. Dockner, H. Karn – № 19722232352; заявл. 01.07.1972; опубл. 18.03.1975.

93. Пат. 3644508 США, МПК7: C07C51/34 / R. Callighan, P. Masciantonio. Process for the recovery of glyoxylic acid; заявитель и патентообладатель: United States Steel Corp. – № 19690844160; заявл. 23.07.1969; опубл. 22.02.1972.

94. Пат. 2573839 Российская Федерация, МПК7: C07C51/41; C07C51/42; C07C51/43; C07C59/153 / М. Поздняков, К. Рубцов, А. Филимошкин, А. 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; заявл. 09.04.2015; опубл. 27.01.2016. – Бюл. № 3. – 6 с.

95. Pozdniakov, M. Exchange Reactions Control for Selective Separation of Glyoxylic Acid in Technological Mixtures of Glyoxal Oxidation / M. Pozdniakov, K. Rubtsov, V. Botvin, A. Sorvanov, A. Knyazev, A. Filimoshkin // Separation Science and Technology. – 2017. – Vol. 52, Iss.5. – P. 876-882.

96. 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.

97. 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.

98. 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.

99. 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.

100. 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.

101. Пат. 2679916 Российская Федерация, МПК7: C07C51/02; C07C51/41; C07C51/42; C07C51/43; C07C59/153 / В. Ботвин, И. Жук, А. Латыпов, М. Поздняков, А. 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.

102. 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. Pozdniakov, 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.

103. Уотерс, У. Механизм окисления органических соединений. / У. Уотерс. – М.: «Мир», 1966. – 175 с.

104. Бейкер, У. Взрывные явления. Оценка и последствия / У. Бейкер, П. Кокс, П. Уэстайн, Дж. Кулеш, Р. Стрелу. – М.: «Мир», 1986. – 319 с.

105. Денисов Е.Т.. Химическая кинетика / Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. – М.: «Химия», 2000. – 568 с.

106. Пурмаль А.П. Простая кинетика сложных реакций [Электронный ресурс] / А.П. Пурмаль. – Москва, 2011. – 109 с. – Режим доступа: <https://qps.ru/SBN2w> (дата обращения: 14.04.2019).

107. Ogata Y. Oxidation in Organic Chemistry, Part C. Oxidations with Nitric Acid or Nitrogen Oxides / Y.Ogata. – New-York: Academic Press, 1978. – 381 с. – Режим доступа: [https:// bit.ly/2P8hcGf](https://bit.ly/2P8hcGf) (дата обращения: 14.04.2019).

108. Allinger N. Force field calculations (MM3) on glyoxal, quinones, and related compounds / N. Allinger and Y.Fan // *Journal of Computational Chemistry*. – 1994. – Vol. 15. – P. 251-268.

109. Казицына, Л. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии / Л. Казицына, Н. Куплетская. – М.: «Изд-во Моск. ун-та», 1979. – 240 с.

110. Свердлова, О. Электронные спектры в органической химии / О. Свердлова. – Л.: «Химия», 1985. – 248 с.

111. 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.

112. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M., Johnson B.G., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andress J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defress D.J., Baker J., Stewart, Head-Gordon J.P., Gonzales C., Pople J.A. Gaussian, Inc: Pittsburg. PA. 2003.

113. 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. Pozdniakov, 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.

114. 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.

115. 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.

116. 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.

117. Афанасьев, В. В мире катализа / В. Афанасьев, Г. Заиков. – М.: «Наука», 1977. – 106 с.

118. Штиллер, В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика / В. Штиллер. – М.: «Мир», 2000 – 176 с.

119. Егорушкин, В. Основы гидравлики и теплотехники / В. Егорушкин, Б. Цеплович. – М.: «Машиностроение», 1981. – 268 с.

120. Вольтер, Б. Устойчивость работы химических реакторов / Б. Вольтер, И. Сальников. – М.: «Химия», 1972. – 192 с.

121. Иоффе, И. Инженерная химия гетерогенного катализа / И. Иоффе, Л. Письмен. – Л.: «Химия», 1972. – 464 с.

122. Хамханов, К. Основы планирования эксперимента. Методическое пособие [Электронный ресурс] / К. Хамханов. – Улан-Уде, 2001. – 49 с. – Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/438/18438/files/Mtdukm8.pdf> _____ (дата обращения: 14.04.2019).

123. Прохоров, В. Оптимизационные методы для решения технологических задач: Монография [Электронный ресурс] / В. Прохоров, И. Мальцев. – Шахты:

ЮРГУЭС, 2004. – 441 с. – Режим доступа: https://bitly.su/9SV6dx_ (дата обращения: 14.04.2019).

124. 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.

125. 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.

126. Пат. 2610257 Российская Федерация, МПК7: C07C51/02; C07C51/487; C07C59/06 / М. Поздняков, К. Рубцов, А. Филимошкин, А. 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.

127. Пат. 8426632 США, МПК7: C09J129/04, C08K5/098, C08K5/10 / S. Tanaka, H. Kageyama, H. Ono, A. Kuruma. Crosslinking agent, crosslinked polymer, and uses thereof; заявитель и патентообладатель: Nippon Synthetic Chemical Industry Co Ltd – № 20100209723; заявл. 19.08.2010; опубл. 23.04.2013.

128. Dissociation Constants Of Organic Acids And Bases [Электронный ресурс] // Lists the acid-base dissociation constants, 2019. URL: <http://zirchrom.com/organic.htm> (Дата обращения: 26.03.2019).

129. Пат. 4016207 США, МПК7: C07C51/00 / W. Hearon, J. Witte, C. Lo. Hydrolyzing di- and tricarboxy celluloses with sulfurous acid; заявитель и

патентообладатель: Boise Cascade Corp – № 19750628887; заявл. 05.11.1975; опубл. 05.04.1977.

130. Копылев, Б.А. Руководство к практическим занятиям по общей химической технологии / Б.А. Копылев, Д.Г. Трабер, М.М. Сычев, В.А. Григор. – Л.:«Госхимиздат», 1957. – 315 с.

131. Zharkov, V. Methods of Removing Limescale of Compound Composition from the Surface of Heat-Exchange Appliances. Use of Descaling Liquids / V.V. Zharkov, A.D. Yagshimuradov // European researcher. – 2012. Vol. 1, Iss. 16. – P. 26-29.

132. Пат. 3998878 США, МПК7: C07C51/487 / W. Hearon, C. Lo, J. Witte. Selectively separating oxalic, tartaric, glyoxylic and erythronic acids from aqueous solutions containing the same; заявитель и патентообладатель: Boise Cascade Corp – № 19750628888; заявл. 05.11.1975; опубл. 21.12.1976.

133. Tissue, B. Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria / B.M. Tissue. – NJ.: John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, 2013. – P 236-238.

134. Haynes, W. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition / W.M. Haynes. – Boca Raton, FL.: CRC Press/Taylor and Francis, 2016. – P. 3020.

135. Eisenbraun, A. Crystalline glyoxylic acid and its sodium-calcium salt / A.A. Eisenbraun, C.B. Purves // Canadian Journal of Chemistry. – 1960. – Vol. 38. – P. 622-624.

136. 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.

137. Ramachandra, R. Vanilla flavour: production by conventional and biotechnological routes / S. Ramachandra Rao, G.A.J. Ravishankar // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2000. – Vol. 80. – P. 289-304.

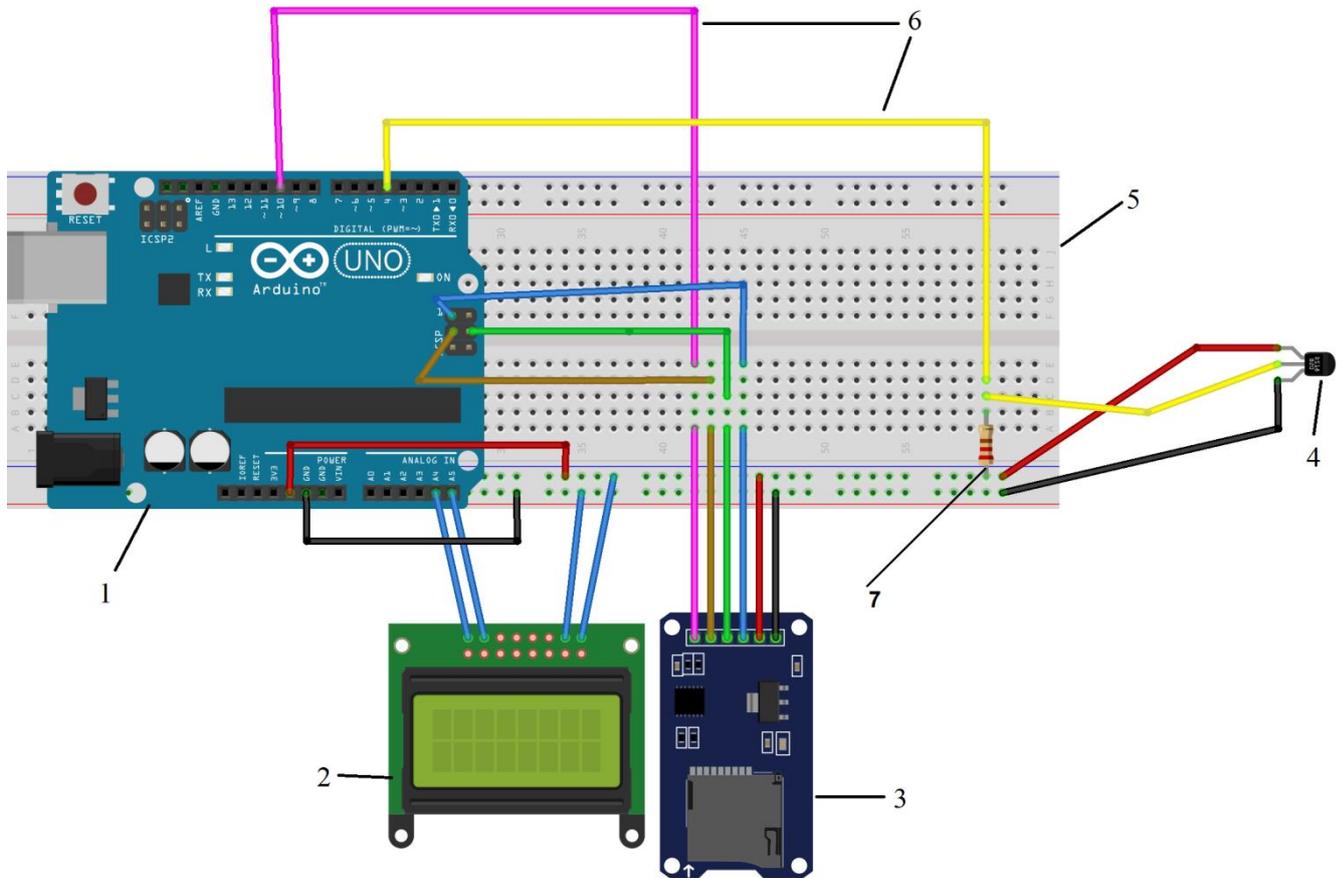
138. Пат. 2554514 Российская Федерация, МПК7: C07C 59/153; C07C 51/41; C07C 51/43 / М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, А.Г. Филимошкин, В.С. Мальков. Способ получения натриевой соли глиоксалевой кислоты из продуктов окисления глиоксаля; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное автономное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

139. 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.

140. Лурье, Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.:«Химия», 1971. – 456 с.

141. Srinivasakannan, C. A Study on Crystallization of Oxalic Acid in Batch Cooling Crystallizer / C. Srinivasakannan, R. Vasanthakumar, K. Iyappan and P. G. Rao // Chemical and Biochemical Engineering Quarterly. – 2002. Vol. 16, Iss. 3. – P. 125-129.

Принципиальная схема подключения компонентов установки регистрации температуры реакционной среды на основе микроконтроллера Arduino



Где: 1 – плата микроконтроллера с разъёмами для подключения внешних устройств, 2 – двусторонний LCD-экран для отображения правильности работы установки, 3 – модуль чтения-записи SD-карт для хранения зарегистрированных данных, 4 – температурный датчик TD18S20 в защитном исполнении, погружаемый в изучаемую реакционную систему, 5 – монтажная плата для быстрого монтажа компонентов, 6 – монтажные провода с разъёмами DuPont, 7 – резистор на 100 кОм.

Приложение Б

Текст прошивки установки регистрации температуры на основе ArduinoUno (// с комментариями блоков)

```
#include <OneWire.h> // задействовать библиотеку датчика по протоколу OneWire

#include <Wire.h> // задействовать библиотеку упрощенного подключения дисплея

#include <LiquidCrystal_I2C.h> // задействовать библиотеку LCD дисплея с интерфейсом I2C

LiquidCrystal_I2C lcd(0x27,16,2); // ЖК-монитор подключен по адресу 0x27, 16 символов в 2 строки

#define ONE_WIRE_BUS 10 // номер пина (10) к которому подключен CS-разъём модуля SD-карты

#include <SPI.h> // задействовать библиотеку Serial Peripheral Interface (SPI) для подключения SD-карт

#include <SD.h> // подключить библиотеку SD карты

File myFile; // создать текстовый файл

unsigned long time; // отсчитывать переменную time, мсек с начала работы программы

OneWire ds(4); // Data-кабель температурного датчика подключен на 4 пин через 10кОм резистор

void setup() {

  Serial.begin(9600); // работа через серийный порт со скоростью 9600 бод

  lcd.init(); // инициализация дисплея

  lcd.backlight(); // запуск подсветки дисплея

  Serial.print("SD-card initialization..."); // отправка в серийный порт фразы о инициализации SD-карты

  pinMode(10, OUTPUT); // CS SD карты подключен к 10 пину

  if (!SD.begin(10)) { // если это не так, то...

    Serial.println("Fail!"); // отправить фразу «Fail» в серийный порт...

    return; // и ничего не делать. СТОП ПРОГРАММЫ

  }

  Serial.println("Ok"); // иначе - отправить фразу «Ok» в серийный порт и программа работает дальше

  SD.remove("LOG.txt"); // удаляем старый лог-файл при его наличии

  Serial.println("LOG Removed"); // отправка в серийный порт фразы «LOG Removed» при удалении

}
```

```
void loop() {  
  
  byte i;  
  
  byte present = 0;  
  
  byte type_s;  
  
  byte data[12];  
  
  byte addr[8];  
  
  float celsius;  
  
  if ( !ds.search(addr) ) {  
  
    Serial.println("No more addresses.");  
  
    Serial.println();  
  
    ds.reset_search();  
  
    delay(250);  
  
    return;  
  
  }  
  
  Serial.print("ROM =");  
  
  for( i = 0; i < 8; i++) {  
  
    Serial.write(' ');  
  
    Serial.print(addr[i], HEX);  
  
  }  
  
  if (OneWire::crc8(addr, 7) != addr[7]) {  
  
    Serial.println("CRC is not valid!");  
  
    return;  
  
    // диагностика подключения датчика  
  
  }  
  
  Serial.println();  
  
  switch (addr[0]) {
```

```
case 0x10:

Serial.println("Chip = DS18S20"); // or old DS1820

type_s = 1;

break;

case 0x28:

Serial.println("Chip = DS18B20");

type_s = 0;

break;

case 0x22:

Serial.println("Chip = DS1822");

type_s = 0;

break;

default:

Serial.println("Device is not a DS18x20 family device.");

return;

// Отправка в порт сообщения о типе чипа в температурном датчике

}

ds.reset();

ds.select(addr);

ds.write(0x44, 1); // опрос датчика в режиме без паразитного питания...

delay(1000); // в течение 1 секунды

present = ds.reset();

ds.select(addr);

ds.write(0xBE);

Serial.print(" Data = ");

Serial.print(present, HEX);

Serial.print(" ");
```

```

for ( i = 0; i < 9; i++) { // обработка полученных данных в шестнадцатеричном виде, фильтрация первых 9 байт

data[i] = ds.read();

Serial.print(data[i], HEX);

Serial.print(" ");

}

Serial.print("CRC=");

Serial.print(OneWire::crc8(data, 8), HEX);

Serial.println();

// перевод данных в «сырое» значение температуры

int16_t raw = (data[1] << 8) | data[0];

if (type_s) {

raw = raw << 3; // 9 bit resolution default

if (data[7] == 0x10) {

raw = (raw & 0xFFF0) + 12 - data[6];

}

} else {

byte cfg = (data[4] & 0x60);

// можно отдельно регулировать ширину значимых байт (больше точность, но дольше время регистрации данных с датчика)

if (cfg == 0x00) raw = raw & ~7; // 9 bit resolution, 93.75 ms

else if (cfg == 0x20) raw = raw & ~3; // 10 bit res, 187.5 ms

else if (cfg == 0x40) raw = raw & ~1; // 11 bit res, 375 ms

}

celsius = (float)raw / 16.0; // пересчёт «сырого» значения температуры в градусы Цельсия

time = millis (); // определение текущего значения времени с начала работы в миллисекундах

myFile = SD.open("LOG.txt", FILE_WRITE); // открываем файл "LOG.txt" для записи данных

if (myFile){ // если открыли успешно, то...

```

```
myFile.print(time); // пишем значение времени в мсек в файл...

myFile.print(","); // записываем разделитель (,) для удобства извлечения данных в Excel.

myFile.println(celsius); // записываем значение в градусах Цельсия в файл и переносим каретку в файле на новую
строку.

Serial.println("done.");

Serial.print(time); // выводим значение времени в мсек в серийный порт

Serial.print(","); // выводим (,) для разделения значений «время, температура»

Serial.println(celsius); // выводим значение в градусах Цельсия в мсек в серийный порт

myFile.close(); // сохраняем изменения в файле и закрываем его

delay(1000); // задержка выполнения программы - 2 секунды: 1 сейчас и 1 во время опроса датчика

lcd.setCursor(0, 0);

lcd.print ("Time");

lcd.setCursor(5, 0);

lcd.print((time/1000));

// на LCD-экране в первой строке записываем слово «Time» и через пробел – время с начала работы установки в
сек

lcd.setCursor(0, 1);

lcd.print((celsius));

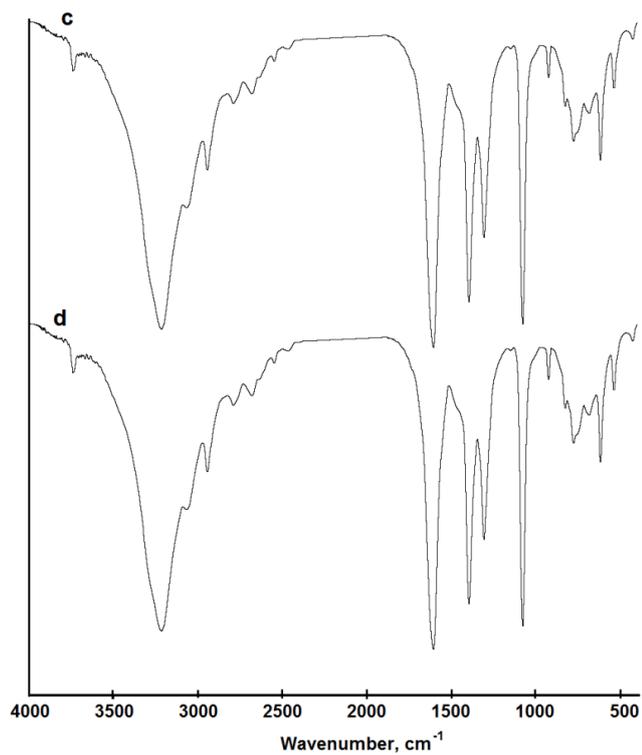
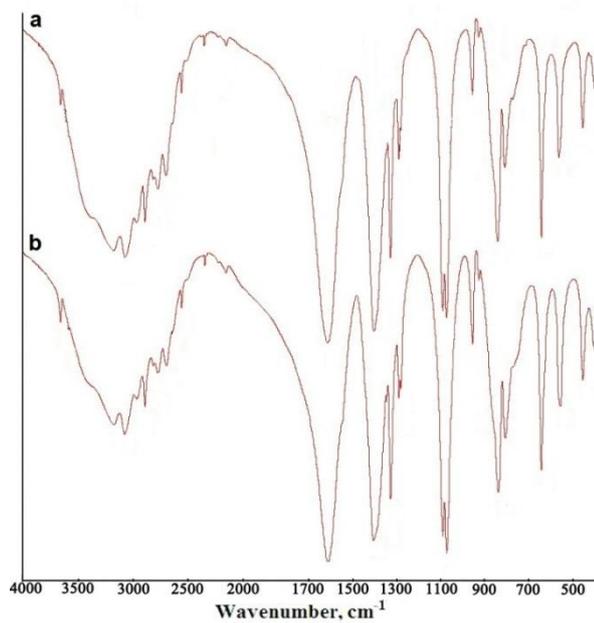
// на LCD-экране во второй строке записываем значение текущей температуры реакционной среды в установке

}

}

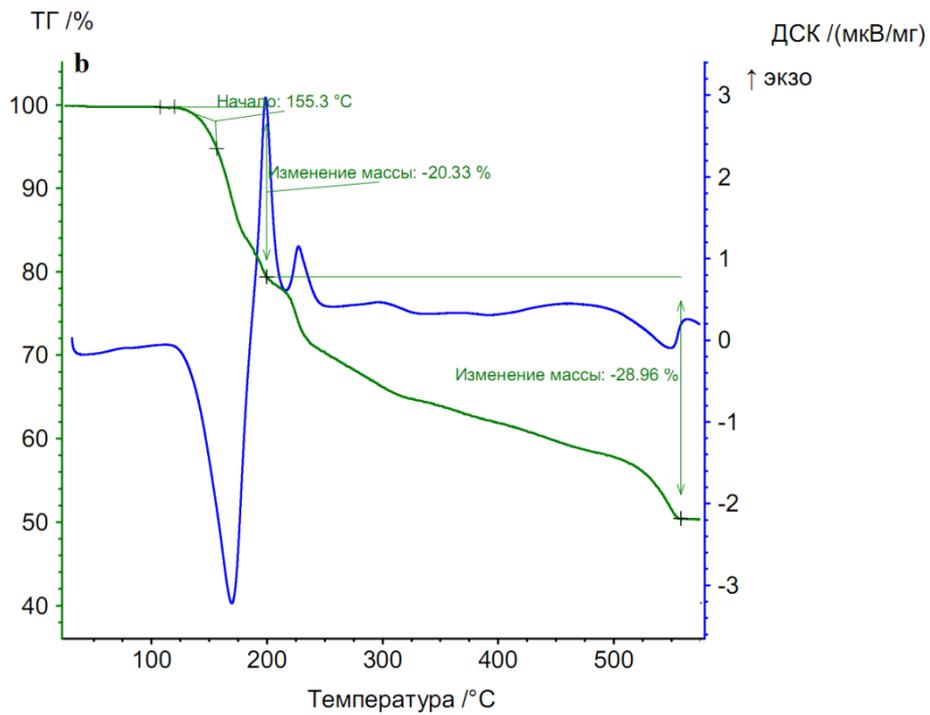
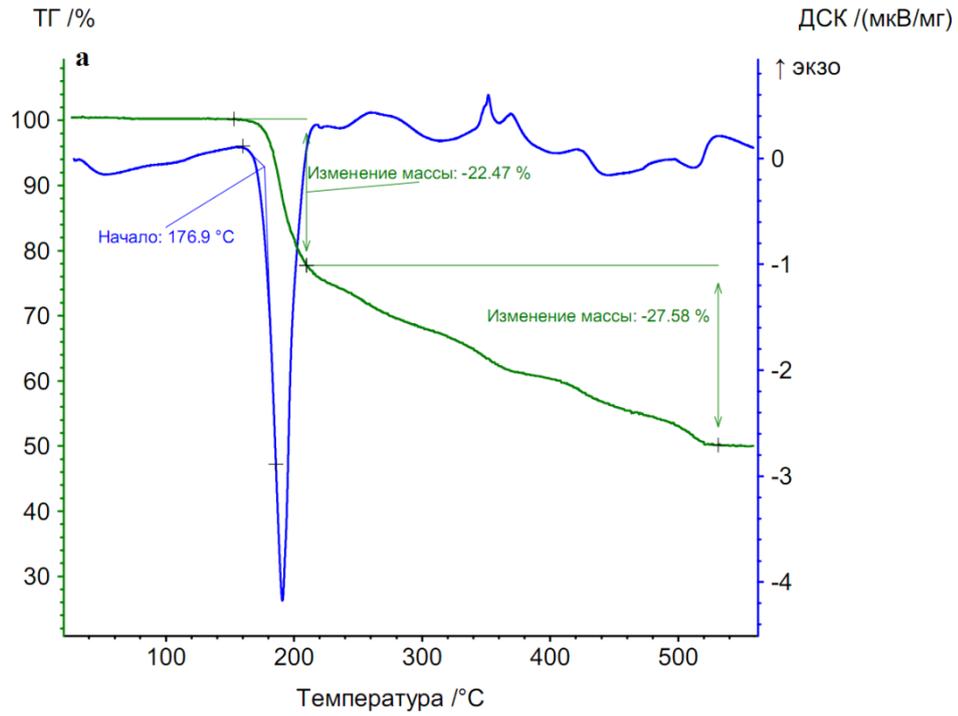
// Конец программы, многократное повторение всего цикла Void Loop ()
```

ИК-спектры кальциевой и натриевой солей глиоксалевого кислоты без и с термической обработкой



где *b* и *d* образцы исходных СаГК и NaГК, соответственно; *a* и *c* - образцы СаГК и NaГК подвергнутых температурной обработке (100 °С в течение 24 часов), соответственно

Термогравиметрические кривые разложения кальциевой и натриевой солей глиоксалевого кислоты в инертной атмосфере



Кривые разрушения СаГК (a) и NaГК (b) с нанесёнными значениями потерь массы и температурами начала процессов деструкции

Принципиальная технологическая схема синтеза глиоксалевой кислоты

