

Сведения о ходе выполнения проекта

«Разработка методов синтеза глиоксалевой кислоты и ванилина на её основе как основных компонентов для производства ряда фармацевтических препаратов и ценных химических продуктов»

Руководители проекта: д-р хим. наук Полещук О.Х.,
канд. хим. наук Мальков В.С.

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от 26 сентября 2017 г. № 14.575.21.0170 с Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» на этапе № 3 в период с 01.01.2019 г. по 31.12.2019 г. выполнены следующие работы:

1. Разработана методика выделения и получения чистого кристаллического ванилина из смеси продуктов окисления.
2. Проведены эксперименты по выделению и получению чистого кристаллического ванилина из смеси продуктов.
3. Разработана методика окисления ванилилминдальной кислоты в присутствии минимального количества окислителя.
4. Получен ванилин окислением ванилилминдальной кислоты в присутствии минимального количества окислителя.
5. Разработана методика окисления ванилилминдальной кислоты в условиях микроволнового воздействия.
6. Выполнен синтез ванилина окислением ванилилминдальной кислоты в условиях микроволнового воздействия.
7. Разработан лабораторный регламент получения концентрированного водного раствора глиоксалевой кислоты.
8. Разработка лабораторного регламента получения кристаллической глиоксалевой кислоты.
9. Разработана маршрутная карта синтеза концентрированного водного раствора глиоксалевой кислоты.
10. Разработана маршрутная карта синтеза кристаллической глиоксалевой кислоты.
11. Разработана программа проведения исследований лабораторных образцов кристаллического ванилина.
12. Исследованы лабораторные образцы кристаллического ванилина, полученного по разработанной методике синтеза.
13. Выполнен синтез опытных образцов концентрированного раствора глиоксалевой кислоты по разработанной методике.
14. Выполнен синтез опытных образцов кристаллической глиоксалевой кислоты по разработанной методике.
15. Разработана лабораторная методика получения кристаллического ванилина из глиоксаля через образование глиоксалевой кислоты или её натриевой соли.
16. Проведены эксперименты по получению кристаллического ванилина из глиоксаля

через образование глиоксалевой кислоты или её натриевой соли.

17. Разработана методика экспрессного анализа характеристик полупродуктов и основных веществ при синтезе глиоксалевой кислоты и ванилина.
18. Апробирована методика экспрессного анализа характеристик полупродуктов и основных веществ, полученных в процессе синтеза глиоксалевой кислоты и ванилина.
19. Разработана методика высушивания кристаллического ванилина.
20. Выполнено высушивание экспериментальных образцов кристаллического ванилина и оценка полноты высушивания.
21. Разработан лабораторный регламент получения кристаллического ванилина.
22. Разработана маршрутная карта синтеза кристаллического ванилина.
23. Проведена оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.
24. Разработаны рекомендации по совершенствованию процесса синтеза экспериментальных образцов кристаллического ванилина.
25. Выполнен синтез опытных образцов кристаллического ванилина по разработанной методике.
26. Нарботана опытная партия концентрированного раствора глиоксалевой кислоты для ее тестирования в качестве полупродукта при получении ценных органических веществ на территории заинтересованных предприятий.
27. Нарботана опытная партия кристаллического ванилина для ее тестирования в качестве полупродукта при получении ценных органических веществ на территории заинтересованных предприятий.
28. Разработан проект технических условий (ТУ) на 50 % водный раствор глиоксалевой кислоты.
29. Разработан проект технических условий (ТУ) на кристаллическую глиоксалеую кислоту.
30. Разработаны рекомендации по подбору оборудования для производства раствора и кристаллической глиоксалевой кислоты в промышленных условиях.
31. Разработан проект технических условий (ТУ) на кристаллический ванилин.
32. Разработаны рекомендации по подбору оборудования для производства кристаллического ванилина в промышленных условиях.
33. Разработан проект технического задания на проведение ОТР по теме “Разработка технологии получения глиоксалевой кислоты”.
34. Разработан проект технического задания на проведение ОТР по теме “Разработка технологии получения ванилина”.
35. Обобщены теоретические и экспериментальные данные, полученные в рамках выполнения ПНИ.

Основные результаты проекта:

Разработаны методики получения глиоксалевой кислоты в виде водного раствора и кристаллического моногидрата. Разработаны методика получения ванилилминдальной кислоты конденсацией гваякола и глиоксалевой кислоты в

щелочной среде и методике её окислительного декарбоксилирования в ванилин. Подобраны принципиальные технологические схемы, проведена технико-экономическая оценка (ТЭО) процессов синтеза глиоксалевого кислоты и ванилина.

Разработана лабораторная методика синтеза глиоксалевого кислоты, включающая эффективный способ выделения кислоты из продуктов окисления глиоксаля в виде магниевой соли, её перевод в кальциевую соль, которую затем обрабатывают раствором плавиковой кислоты и концентрируют для получения 50 %-ного водного раствора целевого продукта. Кроме того, процесс окисления глиоксаля был исследован квантово-химическим методом и в условиях реальных экспериментов (УФ-спектроскопия). Были рассчитаны кинетические параметры реакции при различных соотношениях исходных реагентов. В совокупности, проведенные исследования позволили получить глиоксальевую кислоту с выходом около 80 % и чистотой не менее 98 %. Также были подобраны условия кристаллизации глиоксалевого кислоты, что позволило получить ещё одну товарную форму кислоты – её кристаллический моногидрат.

Разработана методика получения ванилилминдальной кислоты конденсацией гваякола и глиоксалевого кислоты в щелочной среде. С использованием экспериментальных образцов ванилилминдальной кислоты разработана методика её окислительного декарбоксилирования с целью получения ванилина.

Для всех стадий синтезов глиоксалевого кислоты и ванилина разработаны методики аналитического контроля целевых и побочных продуктов, в том числе совместно с индустриальным партнером.

В рамках работ индустриального партнера разработаны варианты принципиальных технологических схем промышленно реализуемых процессов синтеза глиоксалевого кислоты и ванилина. Проведена предварительная ТЭО процесса синтеза глиоксалевого кислоты и ванилина. Проведен выбор технологического решения по синтезу глиоксалевого кислоты и ванилина с положительной экономической составляющей процесса. Выполнена детализация принципиальной технологической схемы. Подготовлены рекомендации по совершенствованию технологических аспектов процессов получения водного раствора и кристаллической глиоксалевого кислоты.

Разработаны лабораторные технологические регламенты на производство 50 % раствора глиоксалевого кислоты, кристаллической глиоксалевого кислоты и ванилина; маршрутные карты синтеза 50 % раствора глиоксалевого кислоты, кристаллической глиоксалевого кислоты и ванилина.

Разработана методика экспрессного анализа характеристик полупродуктов и основных веществ при синтезе глиоксалевого кислоты и ванилина. Показано, что с помощью разработанной методики возможно одновременное определение в конечной смеси неконвертированных реагентов, полупродуктов и продуктов.

Разработаны методики выделения и получения чистого кристаллического ванилина из смеси продуктов окисления, методика окисления ванилилминдальной кислоты в

присутствии минимального количества окислителя, методика окисления ВМК в условиях микроволнового воздействия, методика высушивания кристаллического ванилина.

Предложен эффективный способ получения глиоксалевой кислоты из её кальциевой соли через обменное взаимодействие с раствором HF. Показано, что при 20 °С глиоксалевая кислота может быть получена с высокими выходом и чистотой не менее 94 %, тогда как увеличение температуры обменной реакции приводит к увеличению содержания гликолевой кислоты в растворе вследствие протекания побочной реакции диспропорционирования глиоксалевой кислоты на начальном этапе процесса.

Показано, что в условиях традиционного метода синтеза выход промежуточного продукта - ванилилминдальной кислоты около 70 % может быть достигнут только через 10 часов, в то время как в условиях микроволновой активации время синтеза сокращается до 30 минут, то есть время синтеза в условиях микроволновой активации сокращается в 20 раз. Результат обладает научной новизной, т.к. подобных подходов в литературных источниках не обнаружено.

Установлено, что процесс кристаллизации моногидрата глиоксалевой кислоты более эффективно протекает при температуре 10-15 °С. Такие температуры способствуют тому, что растущие кристаллы вытесняют окружающий их слой, тем самым, не захватывая более 1 молекулы воды. Кроме того, с уменьшением температуры возникает большее количество ядер кристаллизации, а, значит, более интенсивно идет процесс кристаллизации.

Внедрение результатов проекта позволит создать на территории России современное конкурентноспособное производство глиоксалевой кислоты и продуктов на ее основе, включая, один из самых востребованных ароматизаторов – ванилин.

Работы, предусмотренные Техническим заданием и План-графиком выполнены в полном объёме.