

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



АНТИПОВ Алексей Сергеевич

**Синтез витаминов серии К₃ на основе окисления
2-метилнафталина хроматами**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент,
НИЗОВ Василий Александрович

Официальные оппоненты: **АНДРЕЙКОВ Евгений Иосифович**,
доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, ведущий научный сотрудник лаборатории органических материалов;

БУРЫНДИН Виктор Гаврилович,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров;

ШАФРАН Юрий Маркович, кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент-исследователь кафедры технологии органического синтеза Химико-технологического института.

Защита состоится «21»_апреля 2021 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 02.02.20 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2027>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Поспелова Татьяна
Александровна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Витамины серии K_3 широко применяются в птицеводстве и животноводстве для профилактики кровотечений, улучшения усвояемости витаминов и минералов сельскохозяйственных животных, а также выполняют ряд других функций. К витаминам K_3 относятся 2-метил-1,4-нафтохинон (менадион), менадиона натрия бисульфит (MSB), менадиона никотинамида бисульфит (MNB). На настоящий момент единственное производство в России витаминов K_3 организовано в городе Новотроицке Оренбургской области на предприятии ООО «Новохром». Синтез менадиона является головной стадией технологического процесса получения витаминов K_3 . Среди известных способов синтеза менадиона на сегодняшний день наиболее простым и экономически эффективным для промышленного применения является метод, основанный на окислении 2-метилнафталинсодержащего сырья соединениями шестивалентного хрома в кислой среде при нагревании. К одной из ключевых проблем технологии относится использование токсичных хромовых солей на первой стадии и строгое ограничение содержания хрома в конечных потребительских продуктах MSB и MNB. Из-за токсичности хромовых солей регламент ЕС № 1831/2003 ограничивает содержание соединений хрома в менадионе натрия бисульфите на уровне 45 мг/кг, в менадионе никотинамида бисульфите 142 мг/кг. Кроме того, на этапе синтеза менадиона помимо хромовых солей в процесс вовлечены другие токсичные для живых существ соединения, такие как 2-метилнафталин, 1-метилнафталин, индол и другие, присутствие которых в товарных продуктах также не допускается. До недавнего времени, невозможность выполнения столь жёстких требований приводила к накоплению некондиционной продукции. Данный подход приводил к неизбежному увеличению затрат сырья и общему снижению эффективности производства. В связи с этим тематика данной работы, направленная на разработку более экономически эффективных и экологически безопасных промышленных методов синтеза MSB и MNB, является **актуальной**.

Цель работы: совершенствование технологии промышленного производства витаминов серии K_3 по пути достижения минимальных остаточных концентраций хрома и других регламентированных примесей в товарных продуктах. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Детально исследовать характер температурной зависимости растворимости MSB в воде, и на основании этого исследовать закономерности фракционирования соединений хрома при изогидрической кристаллизации MSB.
2. Исследовать механизм захвата хрома и органических примесей в процессе синтеза менадиона. Оценить влияние расхода окислителя (соединений шестивалентного хрома), а также порядка взаимодействия реагентов на выход менадиона и содержание примесных компонентов.
3. Разработать методы снижения в менадионе содержания хрома и органических примесей, приходящих с 2-метилнафталином и образующихся в процессе синтеза.

4. Исследовать механизм захвата примесных компонентов в процессе осаждения MNB. Разработать методы снижения содержания хрома и органических примесей в растворе, направляемом на кристаллизацию MSB и осаждение MNB.

5. Разработать способ переработки некондиционного MNB с высоким содержанием хрома.

6. Разработать и внедрить в технологическую схему производства витаминов серии K₃ технические решения, обеспечивающие стабильно воспроизводимый процесс производства конечных товарных продуктов высокого качества.

Научная новизна работы и теоретическая значимость

1. Впервые экспериментально исследована зависимость растворимости MSB от температуры в воде.

2. Впервые разработана и предложена номограмма для оценки эффектов фракционирования хрома в системе MSB-вода.

3. Впервые детально исследованы и систематизированы данные по остаточному содержанию соединений хрома в составе товарных продуктов, MSB и MNB. Установлена возможность существования в технологическом процессе неорганической и органической форм хрома.

4. Впервые детально исследовано влияние расхода окислителя, порядка слива реагентов на выход менадиона, содержание примесных компонентов.

5. Обоснована целесообразность комбинирования различных технологических приемов для минимизации примесных компонентов на стадиях технологического процесса, включая синтез менадиона, кристаллизацию MSB и осаждение MNB.

Практическая значимость

1. Для стадии получения менадиона экспериментально установлен оптимальный расход окислителя 2-метилнафталина для получения наибольшего выхода продукта и установлено оптимальное молярное соотношение 2-метилнафталина, CrO₃ и серной кислоты.

2. Разработаны реагентные методы очистки менадиона, позволяющие снизить содержание хрома в менадионе до уровня 30-60 мг/кг, полностью удалить примеси, привнесенные с 2-метилнафталином, а также снизить содержание 2-метилнафталина в более чем 3 раза в сравнении с исходным менадионом.

3. Разработан реагентный способ очистки раствора от соединений хрома, направляемого на кристаллизацию MSB или осаждение MNB за счёт обработки раствора водорастворимыми солями алюминия – полиоксихлоридом алюминия (ПОХА), сульфатом алюминия, позволяющий снизить содержание хрома в MSB с 40-60 мг/кг до 9-20 мг/кг, в MNB с 100-160 до 19-40 мг/кг.

4. Разработан экстракционный способ очистки от хроморганических соединений и органических примесей растворов MSB, направляемых на осаждение MNB, позволяющий снизить содержание хрома в MNB с 1000-2500 мг/кг до 100-160 мг/кг и полностью удалить другие органические примеси.

5. Разработан оптимальный режим промывки MSB.

6. Разработан способ переработки некондиционного MNB с высоким содержанием хрома и органических примесей путем перевода MNB в щелочной раствор с удалением хромсодержащих примесей из раствора водорастворимыми солями алюминия и создания необходимой кислотности среды, снижением pH раствора серной кислотой до 2,0, позволяющий получить MNB с содержанием хрома 40-100 мг/кг и полным отсутствием органических примесей.

7. Предложенные технические решения внедрены в действующее производство и обеспечили стабильность технологии производства витаминов серии К₃. Действующее производство выведено на качественно новый уровень, соответствующий требованиям регламента ЕС № 1831/2003. Реализация заявленных технических решений определила перспективы развития производства.

Методология и методы исследования. В работе был использован комплекс современных методов тонкого органического синтеза. Чистота полученных соединений доказана с применением современных физико-химических методов исследования (ГХ, атомно-эмиссионная спектроскопия, УФ-спектрофотометрия).

Степень достоверности результатов. В работе были применены современные методы синтеза и анализа органических соединений. Анализ чистоты полученных соединений осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах по аттестованным методикам ООО «Новохром».

В работе защищаются следующие положения:

1. Выбор алгоритма исследований для обеспечения качественных показателей в сложной химико-технологической схеме.

2. Температурная зависимость растворимости MSB в водных растворах и закономерности фракционирования хрома в процессе кристаллизации MSB.

3. Методы синтеза менадиона с заданными качественными показателями по примесям органических веществ и хрому.

4. Методы очистки растворов, направляемых на кристаллизацию MSB и осаждение MNB.

5. Способ переработки MNB.

Личный вклад соискателя состоит в сборе, систематизации и анализе литературных данных, постановке практических задач, планировании и проведении синтетических работ. Автор принимал непосредственное участие в обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций, представлении результатов на научных конференциях.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, включая 2 статьи в издании, индексируемом в международной базе Scopus; 4 патента РФ на способ получения витаминов.

Структура и объём работы. Работа состоит из введения, семи глав, заключения, библиографического списка, включающего 94 наименования цитируемой литературы. Материал изложен на 141 страницах машинописного текста. Работа содержит 49 таблиц, 51 рисунок.

Основное содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности рассматриваемой проблемы, сформулированы цели и задачи работы. **В первой главе** работы представлены свойства и эффективность витаминов К₃, известные способы их получения. Обосновано преимущество использование хромовых соединений в технологии синтеза витаминов серии К₃. Так как первым по ходу технологического процесса товарным продуктом является MSB, то выяснение эффектов фракционирования хрома на стадии изогидрической кристаллизации признано ключевым направлением исследований для достижения высоких показателей по остаточному содержанию хрома в конечных продуктах. Этому вопросу посвящена **глава 2**. Понимание закономерностей фракционирования хрома в процессе кристаллизации MSB позволило определить граничные условия по содержанию хрома в исходном менадионе. Для оценки показателей предложена номограмма по определению практических коэффициентов фракционирования в режиме изогидрической кристаллизации из водных растворов. **В главе 3** представлены результаты исследований влияния расхода окислителя на содержание хрома и примесных органических веществ в менадионе, выход менадиона, предложены реагентные способы снижения хрома и примесных органических соединений в менадионе. **Глава 4** посвящена исследованиям, направленным на снижение до требуемых кондиций содержания хрома в растворе, направляемом на кристаллизацию MSB и осаждение MNB, за счёт обработки раствора водорастворимыми солями алюминия. Представлены исследования процесса жидкостной экстракции органических форм хрома и других примесей из растворов, направляемых на осаждение MNB. **Пятая глава** посвящена способу переработки MNB с высоким содержанием хрома и органических примесей за счёт расщепления последнего щелочными реагентами до исходных соединений, удаления примесей из получаемого раствора, с последующим его подкислением и осаждением MNB. **В главе 6** приводятся реагентные и хроматографические исследования органической формы хрома. **В седьмой главе** представлена динамика развития производства витаминов серии К₃ в ООО «Новохром» по годам, описаны имевшиеся проблемы, перспективы развития производства.

Результаты работы и их обсуждение

Глава 2. Исследование закономерностей фракционирования хрома в процессе изогидрической кристаллизации MSB

На начальной стадии исследований, с использованием статистических данных действующего производства, было показано, что значимая корреляция между содержанием хрома в менадионе – исходном продукте синтеза и в

конечных продуктах технологической схемы отсутствует. Этот факт не может быть объяснен содержанием хрома в единственной форме. В то же время его крайне низкая концентрация в исследуемых продуктах не оставляла возможности прямой идентификации форм соединений имеющимися в распоряжении аналитическими методами. Основной упор в исследованиях был сделан на определении эффектов фракционирования на стадиях технологии и лабораторном моделировании.

На Рис.1 представлена номограмма для оценки эффектов фракционирования хрома в режиме изогидрической кристаллизации MSB в системе MSB-вода.

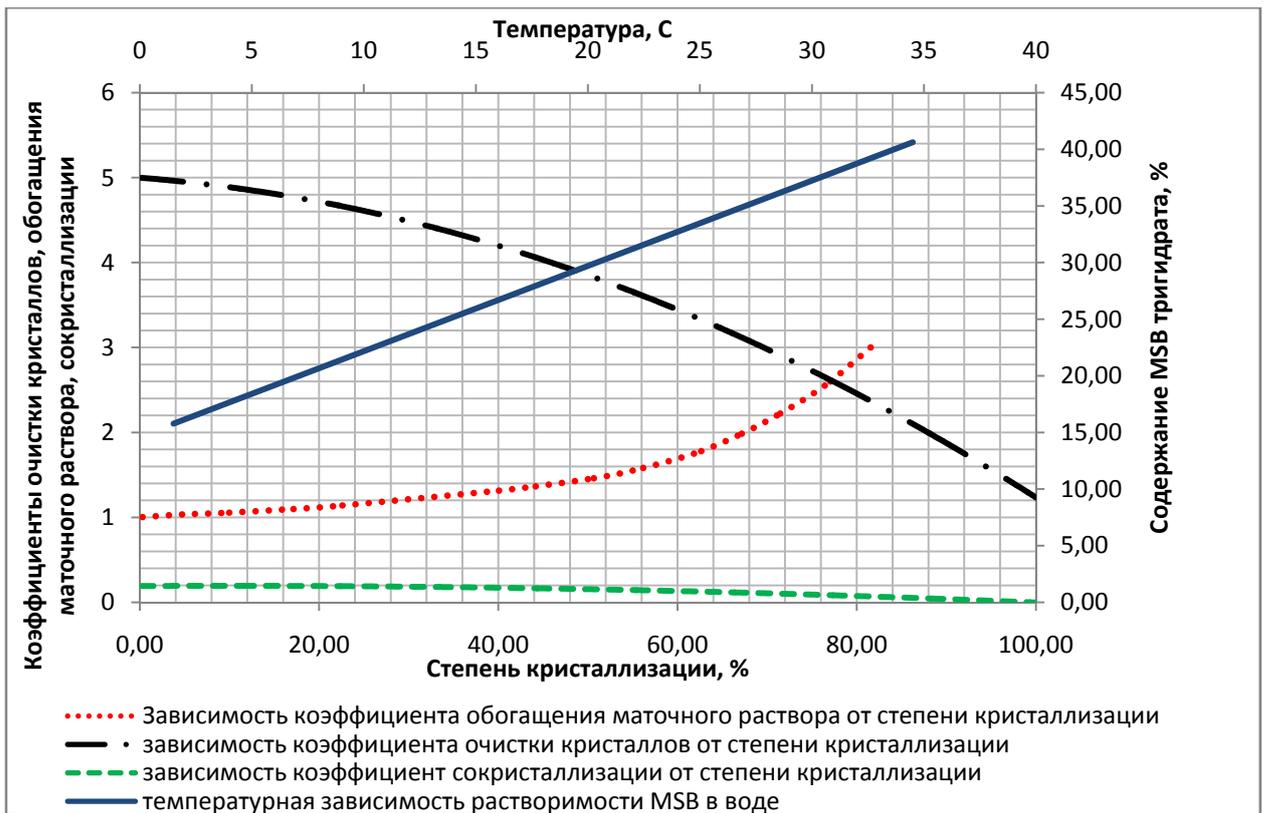


Рисунок 1 - Номограмма для определения эффектов кристаллизации MSB в системе MSB-вода

На Рис.2 представлен график зависимостей коэффициентов очистки кристаллов, обогащения маточного раствора в зависимости от степени кристаллизации MSB из технологических растворов.

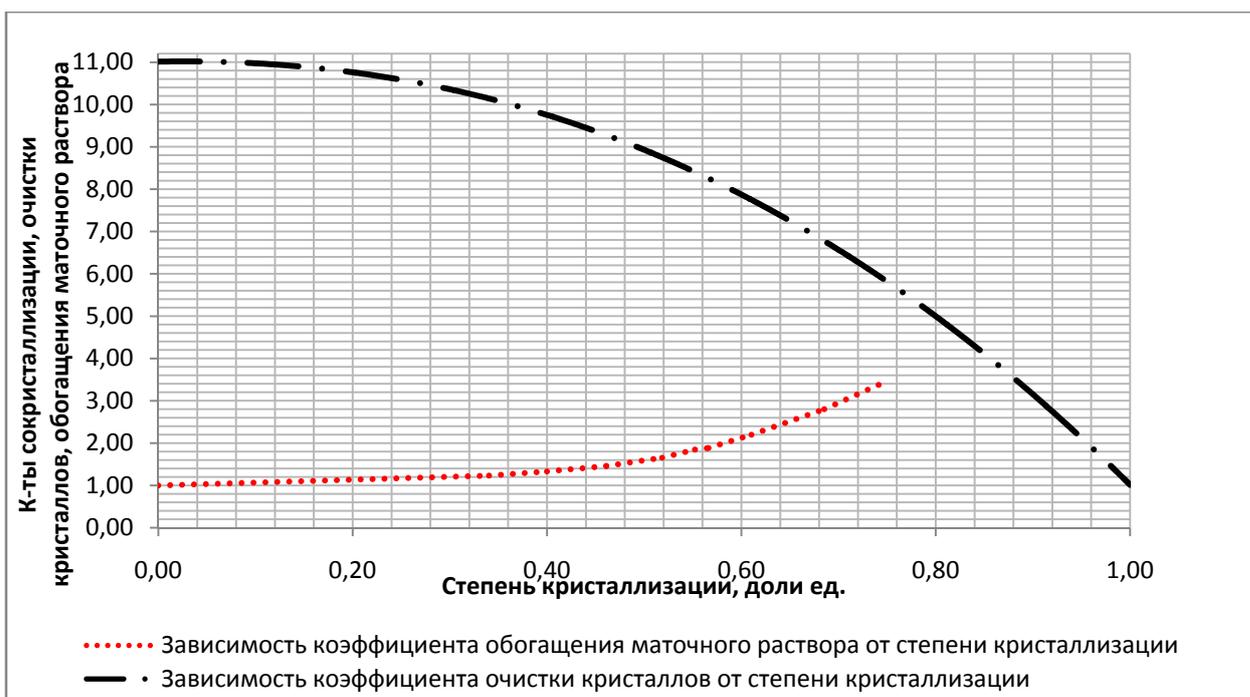


Рисунок 2 - График зависимостей коэффициентов очистки кристаллов, сокристаллизации, обогащения маточного раствора в зависимости от степени кристаллизации MSB из технологических растворов

Коэффициент сокристаллизации хрома при кристаллизации MSB из технологических растворов оказался очень мал, его зависимость от степени кристаллизации MSB представлена на Рис.3.

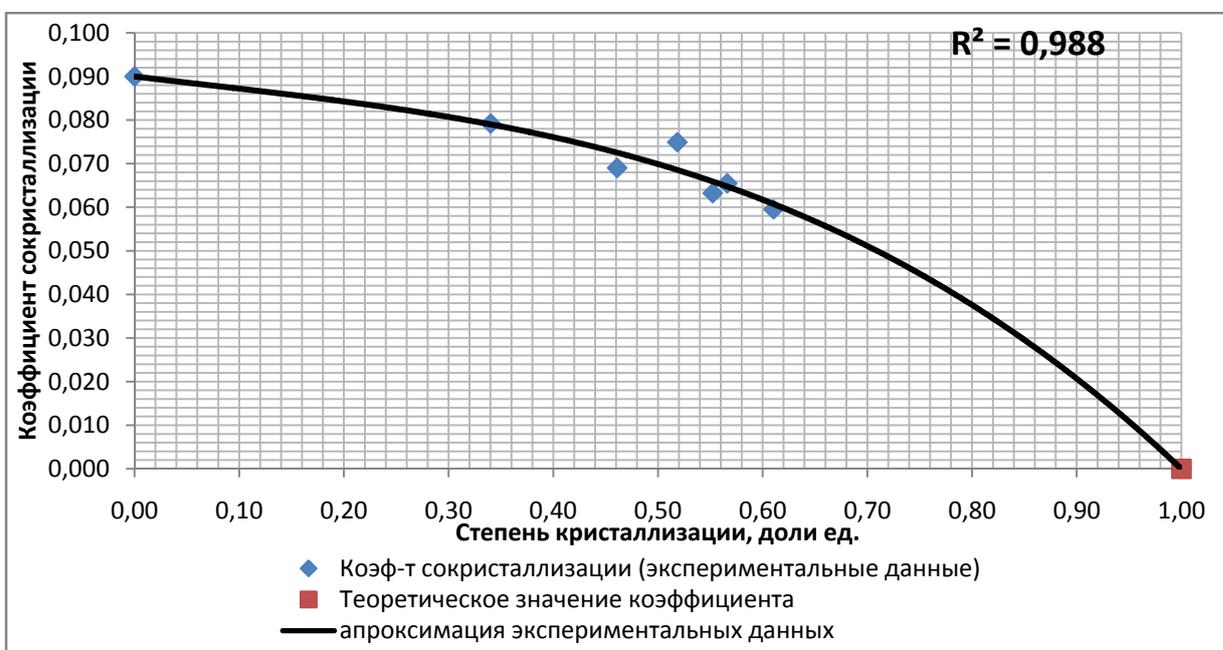


Рисунок 3 - Зависимость коэффициента сокристаллизации от степени кристаллизации MSB из технологических растворов

Представленные зависимости однотипны, однако в режиме кристаллизации MSB из технологических растворов эффекты очистки кристаллов ока-

зались несколько выше. Не исключено, что этот факт может быть объяснен присутствием в системе хрома в двух формах – неорганической и органической. Неорганическая форма хрома представлена водорастворимыми солями – сульфатами и нерастворимым гидроксидом хрома (III). Вероятно, ключевую роль в загрязнении MSB хромом вносят как раз его неорганические соединения. Низкие значения коэффициента сокристаллизации свидетельствуют о малом вкладе изоморфного захвата. Неполнота отмывки маточного раствора, по-видимому, ключевой фактор загрязнения MSB хромом. Представленная номограмма в системе MSB-вода позволяет оценить максимально возможные концентрации хрома в менадионе для получения MSB с содержанием хрома в пределах 45 мг/кг. Исходя из 50 % степени кристаллизации менадион с влажностью около 55 % должен иметь содержание хрома менее 1500 мг/кг, что соответствует содержанию хрома в растворе на уровне 500-600 мг/кг. На практике содержание хрома в растворе MSB составляет более 1000 мг/кг.

В ходе работы исследовалось влияние pH среды на фракционирование хрома в процессе кристаллизации MSB, а также режимов промывки бутанолом. Выяснилось, что низкий pH среды подавляет гидролиз водорастворимых солей хрома в процессе кристаллизации MSB, что выражается в снижении содержания хрома. В свою очередь, на фракционирование хрома большое влияние оказывает режим промывки MSB. Установлено, что предварительная осушка продукта приводит к снижению содержания хрома. Водорастворимые неорганические соли хрома нерастворимы в бутаноле, поэтому при контакте с ним выпадают в осадок в толще кристаллов. Результаты исследований влияния pH раствора и режима отмывки на содержание хрома в MSB представлены в Табл. 1, 2, соответственно.

Таблица 1 – Влияние pH среды на фракционирование хрома в процессе изогидрической кристаллизации MSB

рН раствора перед кристаллизацией	Содержание хрома в MSB, мг/кг
4,52	375,4
2,00	171,2

Таблица 2 – Результаты исследования влияния режима промывки на содержание хрома в MSB

Время просушки перед промывкой, мин	Содержание хрома, мг/кг
-	1634,0
-*	1620,0
0,5	761,4
3,0	612,0

*- опыт с двойной промывкой бутанолом

Глава 3. Синтез 2-метил-1,4-нафтохинона на основе окисления 2-метилнафталина дихроматом натрия, особенности фракционирования примесей

Процесс получения менадиона принято описывать уравнением реакции, изображённым на схеме 1.

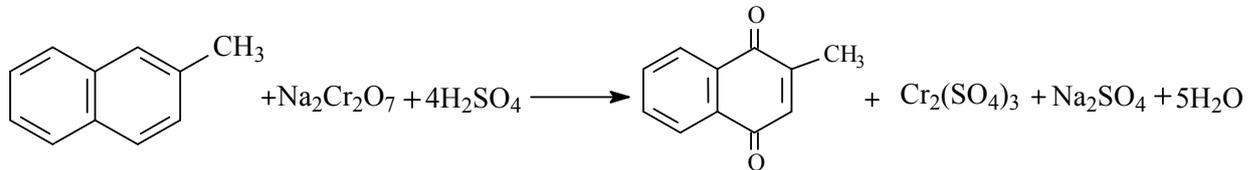


Схема 1 – Процесс окисления 2-метилнафталина дихроматом натрия

Исходя из минимальных требований к качеству менадиона, в работе было исследовано влияние расхода окислителя на содержание хрома в менадионе и его выход. Установлено, что максимальный выход менадиона (около 70 %) соответствует молярному соотношению 2-метилнафталина: $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3,86:7,69$. Снижение молярного соотношения между 2-метилнафталином и окислителем приводит к резкому росту содержания 2-метилнафталина и примеси, приходящей с 2-метилнафталином. С увеличением количества окислителя наблюдается тенденция к снижению содержания хрома в менадионе. Однако, изменяя расход окислителя, не удаётся получить менадион с требуемым минимальным содержанием хрома. Загрязнение менадиона хромом происходит из-за неполноты отмывки сульфата хрома. Кроме того, органические хромсодержащие соединения обволакивают зёрна менадиона, придавая ему зеленоватый оттенок. Результаты исследований влияния расхода окислителя на выход менадиона и содержание в нём хрома, а также содержание 2-метилнафталина в менадионе представлены на Рис. 4, 5, соответственно.

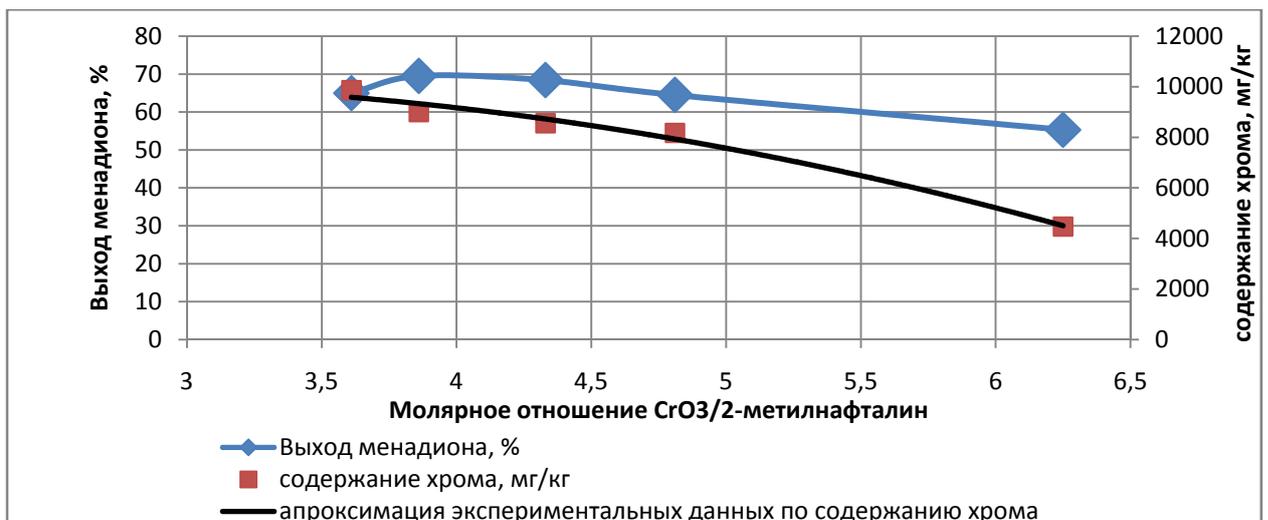


Рисунок 4 - Содержание хрома и выход менадиона в зависимости от расхода окислителя

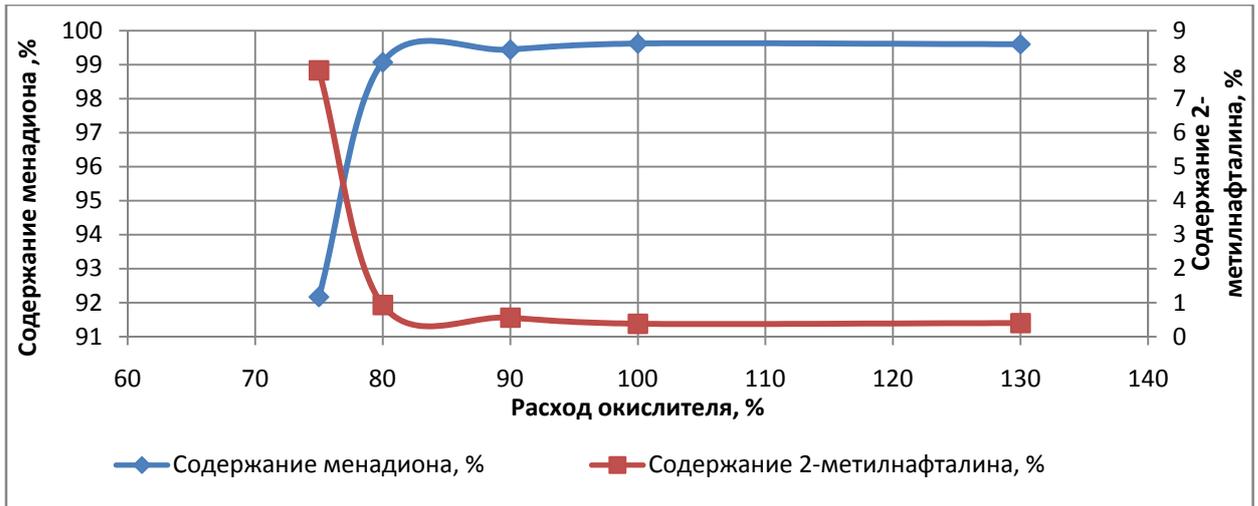


Рисунок 5 - Содержание менадиона и 2-метилнафталина в зависимости от расхода окислителя

Наблюдение за процессом окисления 2-метилнафталина солями шестивалентного хрома показало постоянное выделение газа. Одним из возможных неблагоприятных исходов, связанных с потерей целевого компонента синтеза, может быть дальнейшее окисление менадиона с образованием воды и углекислого газа (схема 2). Для проверки этого предположения проведена серия экспериментов для исследования влияния технологических параметров процесса синтеза менадиона на эмиссию газа из реакционного объема.

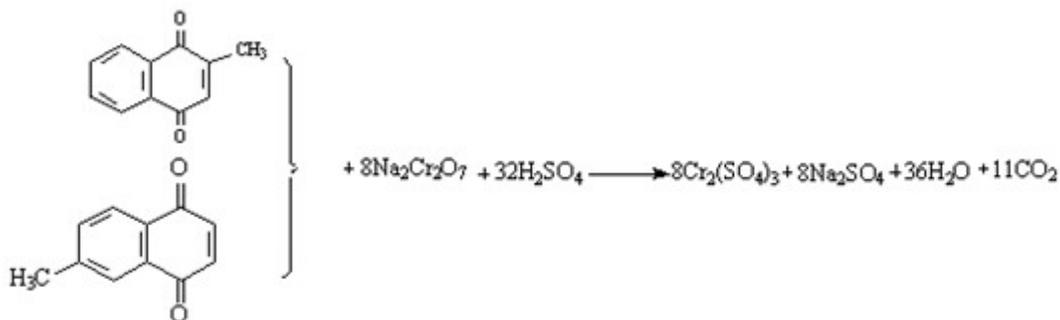


Схема 2 - Возможное направление синтеза, связанное с дальнейшим окислением менадиона

В ходе работы было установлено, что, чем выше расход окислителя, тем больше объём выделяющегося газа. Однако практические количества газа в несколько раз ниже теоретических, что можно объяснить тем, что полной деструкции органических соединений не происходит. Точный механизм окисления 2-метилнафталина хроматами требует более детальных исследований. Изменение порядка смешения реагентов, а именно, дозирование 2-метилнафталина в окисляющую смесь, приводит к резкому снижению выхода менадиона и росту остаточного 2-метилнафталина. Этот факт говорит о разрушающем действии избытка окислителя на менадион. При молярном отношении 2-метилнафталина к CrO_3 равном 1:28,4 твердая фаза полностью от-

существовала, а практический объём газа не превышал 23 % от теоретического. В Табл. 3 представлены результаты исследований влияния расхода окислителя в процессе синтеза менадиона на эмиссию газа из реакционного объёма.

Таблица 3 – Результаты исследований зависимости выхода менадиона и объёма выделившихся газов от расхода окислителя

Молярное отношение CrO ₃ к 2-метилнафталину	Выход менадиона, %	Содержание хрома, мг/кг	Содержание 2-метилнафталина, %	Содержание менадиона, %	Содержание примеси 2-метилнафталина	Масса менадиона, г	Объём выделившегося газа, % от теории**
28,4	0	-	-	-	-	-	22,10
4,33	69,94	14352,5	0,379	99,488	0,132	42,38	21,50
8,65	48,63	3602,6	0,343	99,657	0	29,47	30,90
4,33*	54,10	19235,0	21,875	78,021	0,103	32,8	21,50

* - режим дозирования 2-метилнафталина в реакционную смесь (обратный)

**-объём выделяющегося газа в % от теоретического рассчитывался по схемам реакций 1,2, с учётом практического выхода менадиона и остаточного количества 2-метилнафталина.

Таким образом, изменяя технологические параметры синтеза менадиона, не удаётся достичь минимально допустимого содержания хрома. Поэтому в работе были разработаны способы реагентной очистки менадиона. Использовались растворы гипохлорита натрия и кальцинированной соды. Механизм очистки основан на поверхностном характере загрязнения менадиона хромсодержащими органическими веществами и их растворении под действием реагентов. На Рис. 6, 7 представлены результаты испытаний реагентной обработки менадиона.

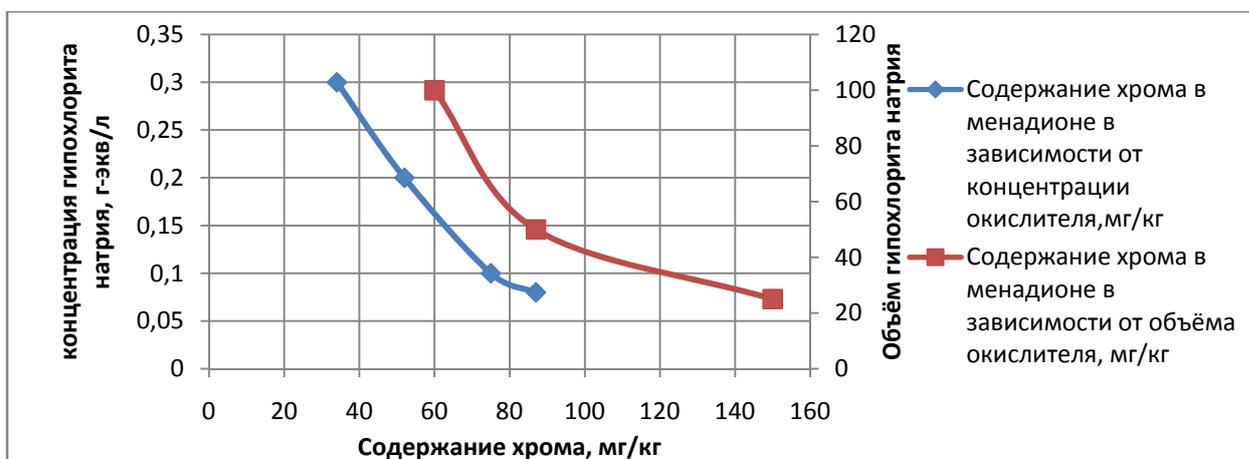


Рисунок 6 – Содержание хрома в менадионе в зависимости от концентрации и объёма гипохлорита натрия

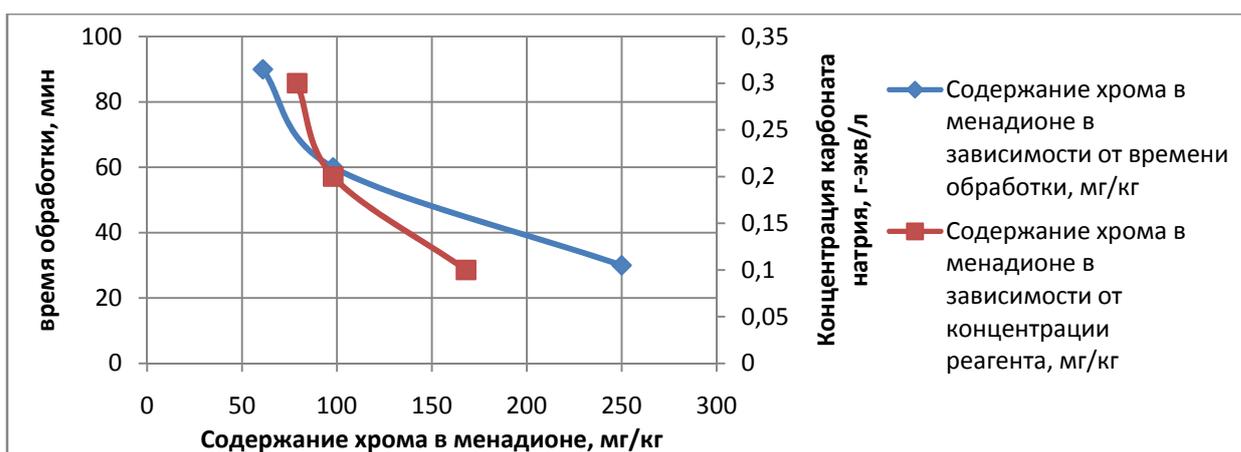


Рисунок 7 - Содержание хрома в менадионе в зависимости от концентрации карбоната натрия и времени обработки

Представленные технические решения позволяют получить менадион с содержанием хрома в несколько раз ниже допустимых норм, однако требуют очень тщательной отмывки сульфата хрома.

Глава 4. Методы минимизации остаточного содержания хрома в MSB и MNB

Из-за недостатков, присущих реагентным методам очистки менадиона, в ходе работы был разработан способ реагентной очистки раствора от неорганических соединений хрома свежесажённым гидроксидом алюминия. В качестве солей алюминия были использованы сульфат, полиоксихлорид алюминия. Суть метода заключается в обработке раствора MSB солями алюминия, с последующим поднятием pH до 5,2-5,5 кальцинированной содой и фильтрацией полученного гидроксида алюминия.

В Табл. 4 представлены результаты обработки раствора сульфатом алюминия, направляемого на кристаллизацию MSB.

Таблица 4 – Результаты обработки раствора MSB сульфатом алюминия

Кол-во заданного сульфата алюминия, г	Содержание хрома в растворе перед кристаллизацией, мг/кг	Содержание хрома в MSB, мг/кг	Содержание хрома в MNB, мг/кг	Масса хрома в осадке гидроксида алюминия, г
0	1053,4	72,5	672,6	-
5,25	964,6	29,4	614,8	0,13
10,50	871,1	11,1	542,6	0,19
21,00	853,3	9,7	523,3	0,20
31,50	829,1	9,3	504,7	0,24

Установлено, что в результате очистки растворов свежесажённым гидроксидом алюминия удаётся получить MSB с содержанием хрома в несколько раз ниже допустимых норм. Существенное снижение содержания хрома наблюдается и для MNB, однако оно в несколько раз превышает норму. Таким образом, ключевую роль в загрязнение MNB играют органические

соединения хрома, в то время как неорганические остаются за счёт неполного удаления маточного раствора. Поэтому в ходе работы был разработан метод экстракционной очистки раствора, направляемого на осаждение MNB.

Суть метода заключается в подкислении раствора MSB до pH 2,0-2,2 с последующим расслоением и разделением фаз бутанола и воды. При подкислении хромсодержащие органические вещества и другие примесные компоненты переходят в фазу бутанола. Водная фаза используется для осаждения MNB, бутанольная на регенерацию бутанола. Результаты представлены в Табл. 5.

Таблица 5 – Исходные данные и результаты экстракционной очистки растворов MSB, направляемых на осаждение MNB

Содержание менадиона в р-ре, %	Содержание хрома в водной фазе, мг/кг	Содержание хрома в бутаноле, мг/кг	К-т распределения	Общее кол-во бутанола, мл	Отношение $V_{\text{бут}}/M_{\text{мен}}$	Содержание хрома в MNB, мг/кг
11,50*	792,4	-	-	16,4	0,57	-
10,41**	-	-	-	-	2,15	21,4
11,45***	792,4	-	-	16,4	-	689,5
10,65	303,1	8878,6	29,29	41,4	1,45	173,4
10,75	212,0	3740,5	17,64	61,4	2,15	130,2
10,67	167,6	2578,2	15,38	81,4	2,85	102,4
10,42	157,6	1923,9	12,21	101,4	3,55	87,5
10,59	130,3	1536,7	11,79	121,4	4,24	84,7
10,62	119,8	1344,0	11,22	141,4	4,94	81,9
10,85	106,0	1129,3	10,65	161,4	5,64	80,6

*- исходный раствор

** - эксперимент с предварительной обработкой раствора сульфатом алюминия.

*** - эксперимент без экстракционной очистки раствора, направляемого на осаждение MNB.

Увеличение до определённого предела расхода бутанола приводит к снижению содержания хрома в растворе и MNB. Дальнейшее увеличение расхода бутанола малоэффективно, коэффициент распределения остаётся практически постоянным, за счёт неэкстрагирующихся неорганических соединений хрома. На Рис.8 представлена изотерма экстракции.

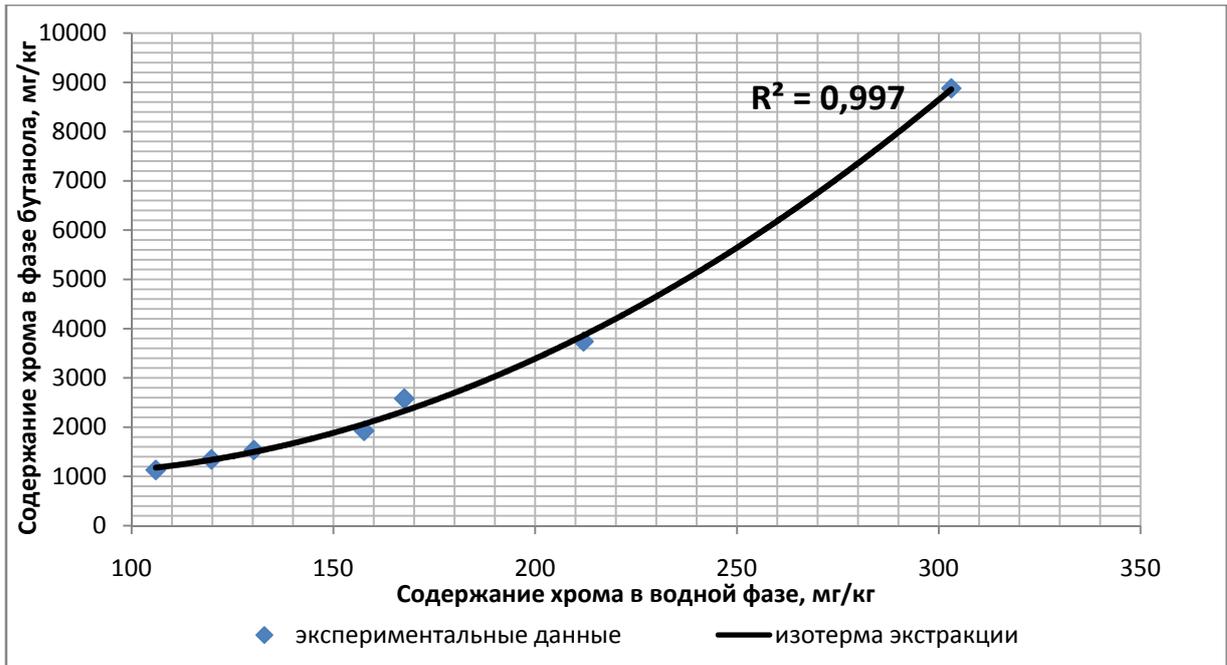


Рисунок 8 - Изотерма экстракции

В ходе работы исследовалось распределение органических примесей в процессе осаждения MNB. Установлено, что без применения экстракционной очистки в MNB содержится 2-метилнафталин, его примесь и ряд других примесей переходят в фазу бутанола. В получаемом MNB обнаруживается только фаза менадиона. На Рис. 9, 10 представлены хроматограммы MNB, полученного без экстракционной очистки и с её применением, соответственно.

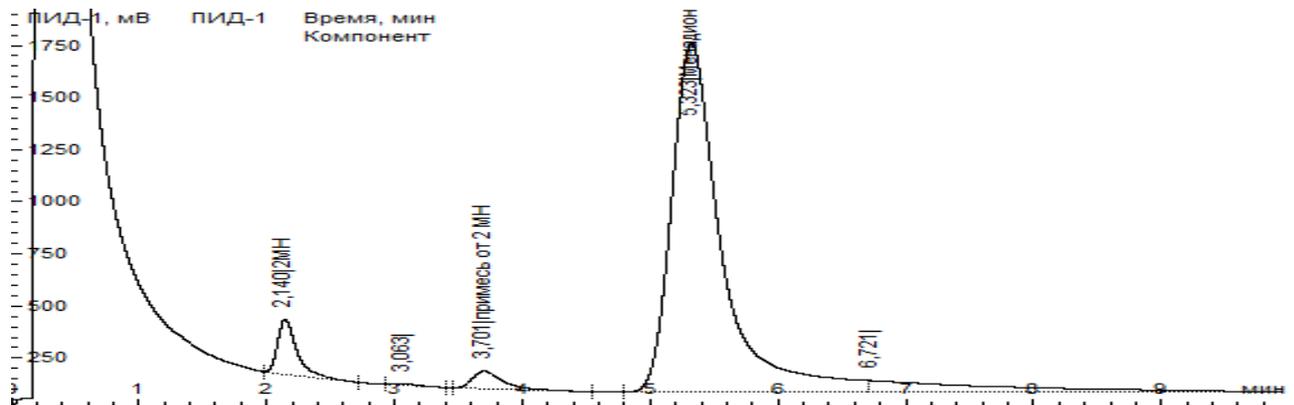


Рисунок 9 - Хроматограмма пробы MNB промышленного получения без применения экстракционной очистки

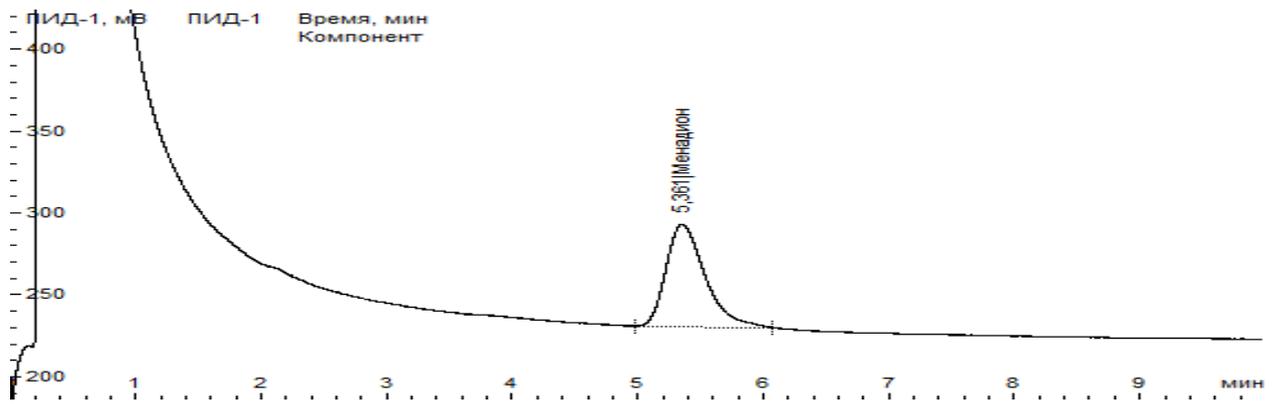


Рисунок 10 - Хроматограмма пробы МНВ с $V_{\text{бут}}/V_{\text{мен}} = 2,85$ с применением экстракционной очистки

Глава 5. Способ переработки менадиона никотинамида бисульфита

Ввиду низкой растворимости МНВ в воде, переработать производственный брак по аналогии с MSB методом перекристаллизации не представляется возможным. Поэтому в ходе работы был разработан метод переработки МНВ. Суть метода заключается: 1. В расщеплении МНВ под действием щелочных реагентов на исходные компоненты – MSB и никотинамид (Схема 3). 2. Добавление водорастворимых солей алюминия. 3. Выведение pH раствора до 4,5. 4. Поднятие pH до 5,2-5,5 с отделением осадка гидроксида алюминия. 5. Подкисление раствора до pH 2,0-2,2 с осаждением (Схема 4) и фильтрацией МНВ. С целью полного извлечения менадиона маточный раствор обрабатывают щелочными реагентами до pH более 10 (Схема 5), с последующим возвратом менадиона на стадию синтеза MSB (Схема 6). В Табл. 6 представлены результаты исследования цикла переработки МНВ.

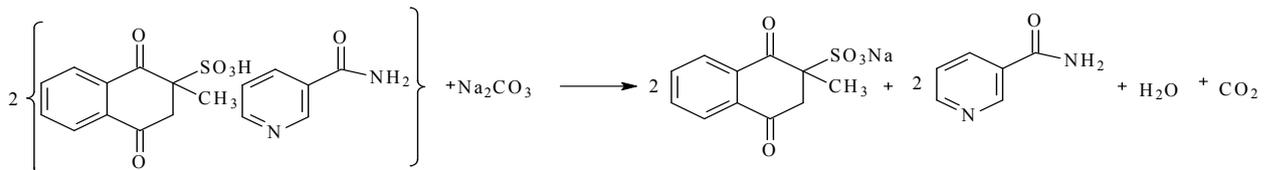


Схема 3 – Разложение МНВ на исходные реагенты

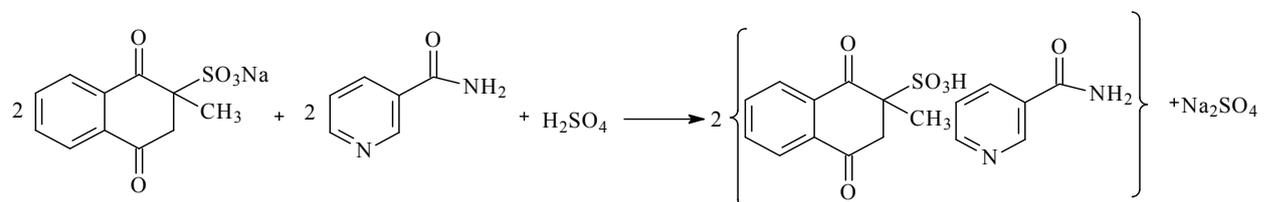


Схема 4 – Синтез МНВ

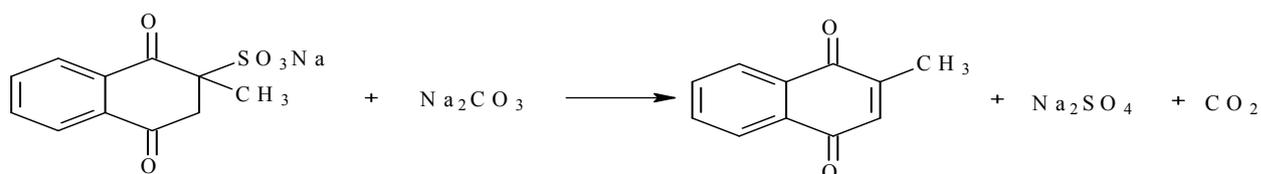


Схема 5 – Разложение MSB до менадиона под действием карбоната натрия

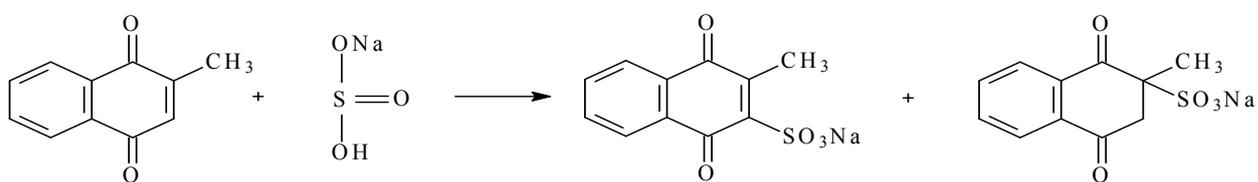


Схема 6 – Синтез MSB

Таблица 6 – Результаты исследования цикла переработки MNB

Номер цикла	Содержание хрома в готовом MNB, мг/кг	Выход MNB, в % от заданного	Суммарная масса менадиона, г	Выход по менадиону, %
1	26,01	72,18	4,98	86,2
2	661,90	85,32		
3	616,00	77,88		
Средний выход по MNB, %		78,46		

Установлено, что при добавлении к суспензии исходного MNB щелочных реагентов, в частности кальцинированной соды, гидрокарбоната натрия до pH среды 5,5-5,7 весь MNB разлагается на исходные реагенты. При подкислении раствора серной кислотой, начиная с pH менее 5,0, наблюдается выделение мелкодисперсного осадка. Осаждение MNB начинается при pH раствора менее 4,2. Исследования с сильным разбавлением раствора, для предотвращения осаждения MNB, показали, что выделение примесей продолжается вплоть до снижения pH раствора в интервале 2,9-3,0. При дальнейшем подкислении выпадение осадка не наблюдается. Получить MNB с низким содержанием хрома, используя фильтрат от предыдущей стадии, не удаётся. Получаемый в результате такой переработки MNB не содержит органических примесей.

На Рис. 11 представлена хроматограмма переработанного MNB.

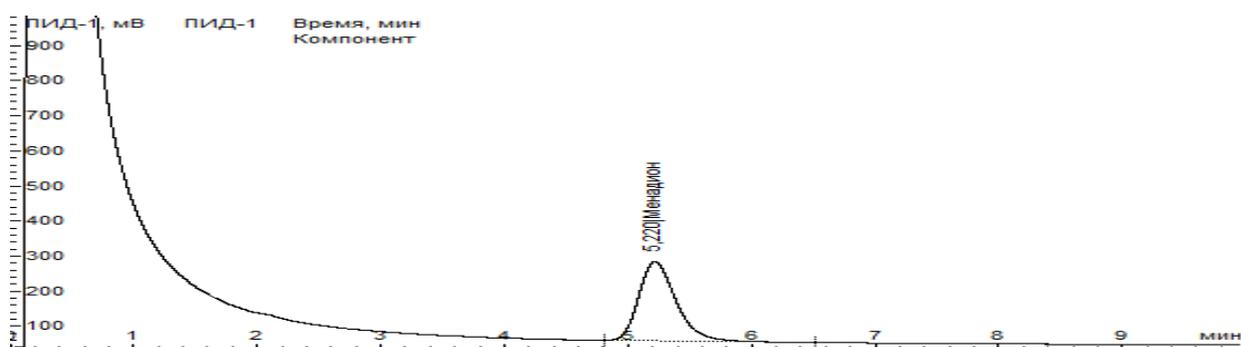


Рисунок 11 – Хроматограмма переработанного MNB

Глава 6. Исследование свойств хромосодержащих веществ

В ходе работы были проведены исследования свойств хромосодержащих органических веществ, предприняты попытки их выделения в чистом виде. Установлено, что под действием щелочных агентов соединения растворяются, а при подкислении образуют мелкодисперсные осадки. Выделение хромосодержащих органических веществ из менадиона проводилось с помощью кальцинированной соды и гипохлорита натрия. Осаждение хромосодержащих веществ из фазы бутанола после экстракции проводилось за счёт растворения бутанола в воде. Получаемые осадки исследовались на хроматографе Хроматэк-кристалл 5000.2, анализировалось содержание хрома и потери массы при прокаливании.

В Табл. 7-8, на Рис. 12 представлены результаты хроматографических исследований проб хромосодержащих веществ, полученных с использованием содового раствора.

Таблица 7 - Результаты исследований содержания хрома и потерь при прокаливании пробы хромосодержащих веществ, полученной с использованием содового раствора

Потери при прокаливании при 100 °С, %	Потери при прокаливании при 900 °С, %	Содержание хрома в исходном образце, %
1,53	85,6	10,32

Таблица 8 - Результаты хроматографического анализа пробы хромосодержащих веществ, полученной с использованием содового раствора

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация, %
2,088	2МН	5237,617	396,301	23,430
2,965		228,221	13,264	1,021
3,603	примесь из 2 МН	5750,414	245,270	25,724
5,151	Менадион	11138,122	482,354	49,825

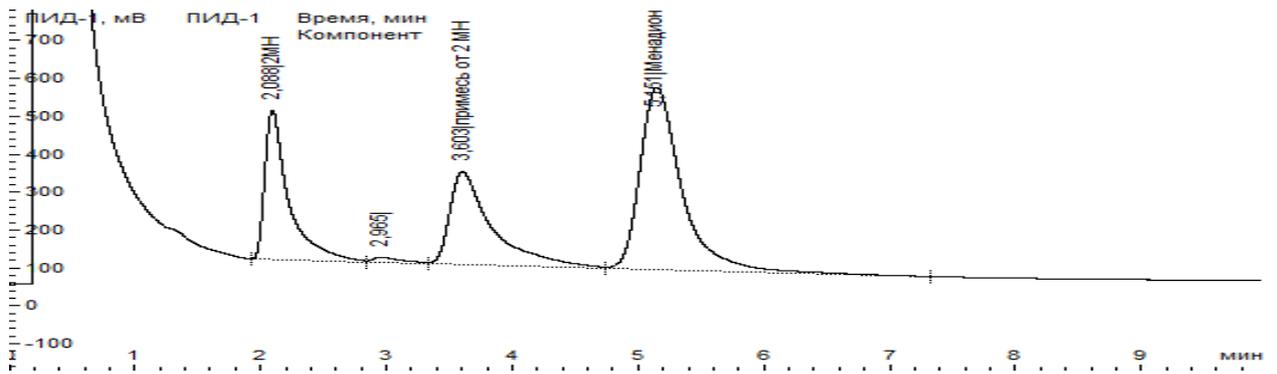


Рисунок 12 - Хроматограмма проб хромсодержащих веществ, полученных с использованием содового раствора

В Табл. 9-10, на Рис. 13 представлены результаты хроматографических исследований проб хромсодержащих веществ, полученных с использованием раствора гипохлорита натрия.

Таблица 9 - Результаты исследований содержания хрома и потерь при прокаливании пробы хромсодержащих веществ, полученной с использованием раствора гипохлорита натрия

Потери при прокаливании при 100 °С, %	Потери при прокаливании при 900 °С, %	Содержание хрома в исходном образце, %
1,87	84,8	9,39

Таблица 10 - Результаты хроматографического анализа пробы хромсодержащих веществ, полученной с использованием раствора гипохлорита натрия

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация, %
2,080	2МН	3206,882	262,106	28,660
2,978		136,893	9,788	1,223
3,608	примесь из 2 МН	2886,077	133,883	25,793
5,192	Менадион	970,405	64,382	8,673
5,548		3039,058	126,793	27,160
8,497		406,646	28,986	3,634
8,510		543,305	29,010	4,856

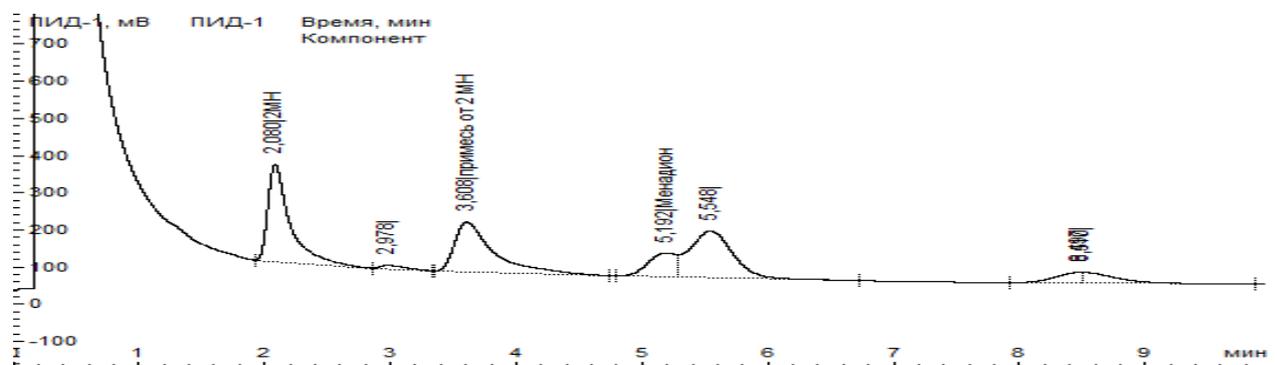


Рисунок 13 - Хроматограмма проб хромсодержащих веществ, полученных с использованием раствора гипохлорита натрия

В Табл. 11-12, на Рис.14 представлены результаты хроматографических исследований проб хромосодержащих веществ экстрагируемых бутанолом.

Таблица 11 – Результаты исследований содержания хрома и потерь при прокаливании экстрагируемых хромосодержащих веществ

Потери при прокаливании при 100 °С, %	Потери при прокаливании при 900 °С, %	Содержание хрома в исх. образце АЭС, %	Содержание натрия АЭС, %	Содержание хрома в исх. образце, % (по титрованию)
6,89	87,6	10,02	0,08	9,36

Таблица 12 – Результаты хроматографического анализа экстрагируемых хромосодержащих веществ

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация, %
1,359	-	90,559	16,246	0,593
2,138	2-метилнафталин	5058,480	551,779	33,124
2,861	-	204,287	14,760	1,338
3,116	-	16,794	5,698	0,110
3,384	Примесь из 2-метилнафталина	445,855	28,799	2,920
3,724	-	2344,145	95,249	15,350
5,305	Менадион	6642,139	278,705	43,494
6,726	-	468,984	11,168	3,071

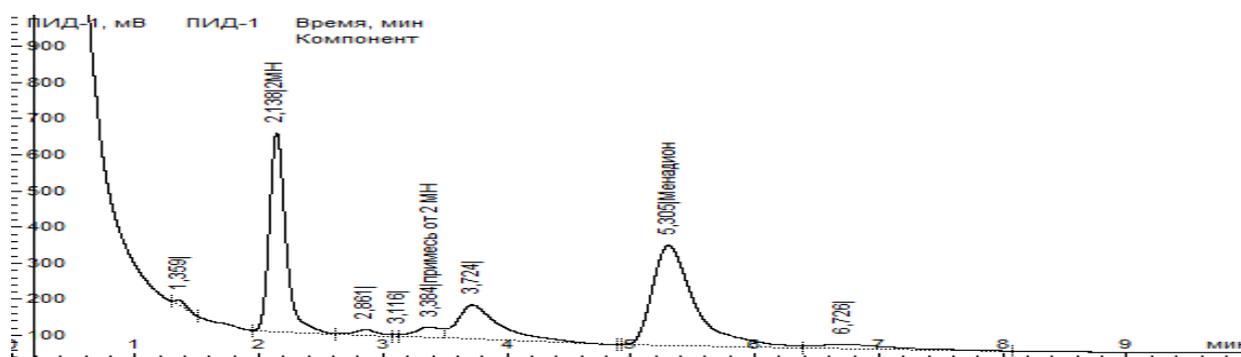


Рисунок 14 - Хроматограмма экстрагируемых хромосодержащих веществ

В Табл. 13-14, на Рис. 15 представлены результаты исследования хромосодержащих веществ выделенных из MNB, полученного без экстракционной очистки.

Таблица 13 - Результаты исследований содержания хрома и потерь при прокаливании пробы хромосодержащих веществ, полученной из MNB без экстракционной очистки

Потери при прокаливании при 900 °С, %	Содержание хрома в исходном образце, %
82,86	10,97

Таблица 14 - Результаты хроматографического анализа пробы хромсодержащих веществ, полученной из MNB без экстракционной очистки

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация, %
2,266	2МН	150,691	17,873	2,651
3,882	примесь из 2 МН	399,661	24,447	7,032
5,630	Менадион	5133,263	221,499	90,317

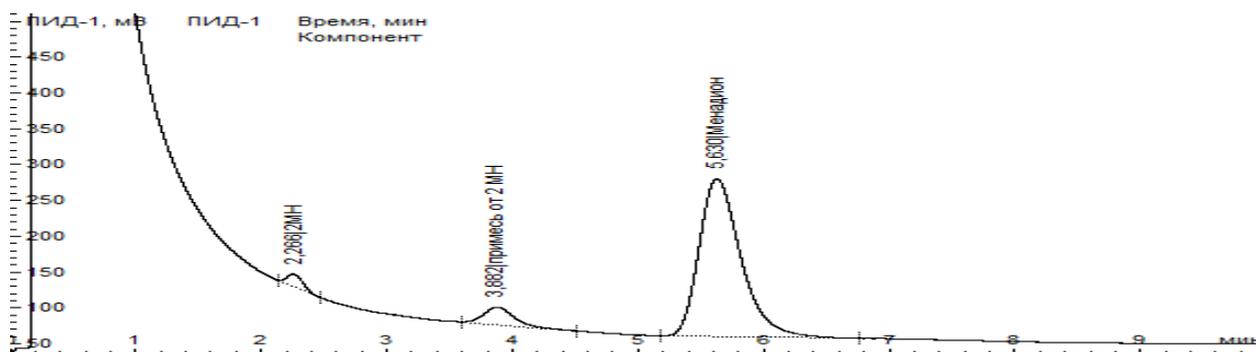


Рисунок 15 - Хроматограмма пробы хромсодержащих веществ, полученной из MNB без экстракционной очистки

В Табл. 15, на Рис. 16 представлены результаты исследования хромсодержащих веществ выделенных из MNB, полученного без экстракционной очистки, с дополнительной отмывкой ацетоном.

Таблица 6.12 - Результаты исследований содержания хрома и потерь массы при прокаливании пробы хромсодержащих веществ, полученной из MNB без экстракционной очистки, с дополнительной отмывкой ацетоном

Потери при прокаливании при 900 °С, %	Содержание хрома, %
83,3	11,15



Рисунок 16 –Хроматограмма пробы хромсодержащих веществ, полученной из MNB без экстракционной очистки, с дополнительной отмывкой ацетоном

Выделить в чистом виде хромсодержащие вещества не удалось. Однако, дополнительная отмывка ацетоном осадка, выделенного из MNB, позволила получить хроматографически чистый продукт. Представленные результаты косвенно подтверждают вывод об органической природе хромсодержащих веществ. Известны хроморганические соединения сэндвичевого типа, в том числе такие соединения как бис(q6-нафталин)хром(0), а также комплекс хрома с индолом, 2-метилнафталином и 1-метилнафталином. Возможно образование комплексов Cr^{3+} с продуктами окисления метилнафталина, в том числе и дальнейшего окисления хинонов с разрушением хиноидного кольца, оксикислотами и кислотами.

Для установления структуры этих соединений требуется проведение более детальных аналитических исследований.

Заключение

1. Исследована температурная зависимость растворимости MSB в воде. На её основе изучены закономерности фракционирования хрома в процессе изогидрической кристаллизации MSB. Обосновано, что исходный менадион должен содержать менее 1500 мг/кг хрома для получения MSB с содержанием хрома менее 45 мг/кг.

2. Установлено существование в системе соединений хрома в двух формах - неорганической и органической. Неорганическая форма хрома вносит ключевой вклад в загрязнение MSB, в то время как органическая в загрязнение MNB.

3. Показано, что кристаллизация MSB из кислых растворов позволяет снизить содержание хрома в конечном продукте за счёт подавления гидролиза неорганических солей хрома.

4. Определен оптимальный расход окислителя в процессе окисления 2-метилнафталина с наибольшим выходом менадиона дихроматом натрия при молярном соотношении 2-метилнафталина: $CrO_3:H_2SO_4=1:3,86:7,69$. Избыток окислителя приводит к разрушению менадиона.

5. Установлена зависимость содержания хрома в менадионе от расхода окислителя. Чем больше расход окислителя, тем ниже содержание хрома в менадионе.

6. Впервые предложены реагентные методы очистки менадиона от хрома и примесных соединений растворами кальцинированной соды с концентрацией менее 0,3 г-экв/л и гипохлорита натрия с концентрацией менее 0,3 г-экв/л, позволяющие снизить содержание хрома в менадионе до уровня 30-60 мг/кг, полностью удалить примесь, приходящую с 2-метилнафталином, снизить содержание 2-метилнафталина в более чем три раза.

7. Разработан способ очистки раствора MSB от неорганических соединений хрома водорастворимыми солями алюминия.

8. Разработан экстракционный способ очистки растворов MSB от органических соединений хрома и органических примесей.

9. На основании проведенных исследований в технологическую схему действующего производства внедрены технические решения, обеспечившие получение конечных продуктов, соответствующих требованиям технологического регламента Нх-04-17 и регламента ЕС № 1831/2003. Достигнуты качественно новые технико-экономические показатели производства в целом.

Перспективы исследования Подтвержденный экономический эффект от внедрения запатентованных технических решений за 2019 г составил около 40 миллионов рублей. На сегодняшний день переработано более 30 т некондиционного MNB, возвращены в оборот предприятия затраченные финансовые ресурсы. Несмотря на инфляционные процессы, себестоимость витаминов за первое полугодие 2019 года от себестоимости 2016 года составила: для MSB – 73 %, для MNB – 92 %. Перспективы развития тематики исследований в данной области автор видит в аналитических исследованиях хромсодержащих соединений и интермедиатов, вовлеченных в промышленный процесс с целью подтверждения их природы и детального установления структуры.

Основные результаты исследования изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Антипов А.С.** Анализ возможностей получения менадиона с наименьшим содержанием примесей хрома / **А.С. Антипов**, В.А. Низов // Башкирский химический журнал. - 2018. - Т. 25. - № 1. - С. 27-32. (0,38 п.л. / 0,35 п.л.).

2. **Антипов А.С.** Фракционирование хрома в процессе изогидрической кристаллизации менадиона натрия бисульфита (2-метил-1,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидро-2-нафталинсульфонат натрия) / **А.С. Антипов**, В.А. Низов // Башкирский химический журнал. - 2018. - Т. 25. - № 4. - С.11-15. (0,31 п.л. / 0,25 п.л.).

3. **Антипов А.С.** Синтез менадиона (2-метил-1,4-нафтохинона) с использованием соединений Cr^{6+} / **А.С. Антипов**, В.А. Низов // Башкирский химический журнал. - 2019. - Т. 26. - № 2. - С. 100-105. (0,38 п.л./ 0,35 п.л.).

4. **ANTIPOV A.S.** Technology for the industrial production of K₃ series vitamins based on menadione / **A.S. ANTIPOV**, V.A NIZOV, A.Y ANTIPOVA // **Chimica Techno Acta**. – 2020. – Vol. 7. - N 2. - P. 81-86. (0,38 п.л./0,25 п.л.) (Scopus).

5. **Antipov A.S.** Optimization of the menadione-based technol for the production of vitamins K₃ series / **A. S. Antipov**, V. A. Nizov, G. V. Zyryanov, A.

Yu. Antipova and O.N. Chupakhin. // AIP conference proceedings. 2020. Vol. 2280. Article 0018800 (0,31 п.л./ 0,25 п.л.) (Scopus).

Патенты:

6. **Антипов А.С.** Способ получения витаминов серии К₃ / **Антипов А.С.**, Низов В.А., Гвоздев А.В., Ветлугина А.Ю. // Патент РФ № 2681847. Россия Федеральное агентство по интеллектуальной собственности. - 2017.

7. **Антипов А.С.** Способ получения витаминов серии К₃ / **Антипов А.С.**, Низов В.А., Гвоздев А.В., Антипова А.Ю. // Патент РФ № 2696776 2696776. Россия Федеральное агентство по интеллектуальной собственности. - 2018.

8. **Антипов А.С.** Способ получения витаминов серии К₃/ **Антипов А.С.**, Низов В.А., Гвоздев А.В., Антипова А.Ю. // Патент РФ № 2696493. Россия. Федеральное агентство по интеллектуальной собственности. - 2018.

9. **Антипов А.С.** Способ получения витаминов серии К₃/ Измалкина Е.В., Банников А.Г., **Антипов А.С.**, Низов В.А., Антипова А.Ю., Зырянов Г.В. // Патент РФ № 2711641 Россия. Федеральное агентство по интеллектуальной собственности. - 2019.

Другие публикации:

10. **Антипов А.С.**, Низов В.А., Катышев С.Ф. Энергоэффективность производства монохромата натрия // Сб. материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции с международным участием и выставки работ студентов, аспирантов и молодых учёных. 18-21 декабря 2012 г. Екатеринбург: УрФУ, 2012. С. 229-230. (0,13 п.л./0,07 п.л.).

11. **Антипов А.С.**, Низов В.А. Рецикл хроматных шламов в производство хромовых соединений // Сб. материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции с международным участием и выставки работ студентов, аспирантов и молодых учёных. 17-20 декабря 2013 г. Екатеринбург: УрФУ, 2013. С. 249-251. (0,19 п.л./0,1 п.л.).

12. **Антипов А.С.**, Низов В.А. Способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона (менадиона) с низким содержанием хрома // Сб. докладов Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых. 18-19 октября 2018 г. Махачкала: ДГУ, 2018. – С. 62-63. (0,13 п.л./ 0,1 п.л.).

13. **Антипов А.С.**, Низов В.А., Зырянов Г.В., Антипова А.Ю., Чупахин О.Н. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВИТАМИНОВ СЕРИИ К₃ НА ОСНОВЕ МЕНАДИОНА // Сб. тезисов III международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM2019). 13-16 ноября 2019 г. Екатеринбург: ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 2019. С. 239. (0,06/0,05).