

МЕТОДИЧЕСКАЯ СТАТЬЯ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ АСПАРАГИНАТА ХРОМА (III)**

**DEVELOPMENT OF CHROMIUM (III)
ASPARTATE PRODUCTION PROCESS**

Л.Н. Жаринова, В.В. Судаков, И.З. Ахметов,
Р.В. Краснова, Д. В. Ильин*

L.N. Zharinova, W. Sudakov, I.Z. Akhmetov,
R.V. Krasnova, D.V. Il'in*

ОАО «ГосНИИ «Кристалл» г. Дзержинск, Россия

OJSC «GosNII «Kristall», Dzerzhinsk, Russia

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: аспарагиновая кислота, ацетат хрома, микронутриенты, аминокислота, структурная формула, биологические добавки, скорость дозировки, компонент.

KEYWORDS: aspartic acid, chromium acetate, micronutrients, amino acid, structural formula, bioadditives, rate of dosage, component.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены способы получения комплексной соли трехвалентного хрома с аспарагиновой кислотой с использованием различного исходного сырья. Разработан технологический процесс получения указанной соли из ацетата хрома. Отработаны оптимальные режимы проведения процессов синтеза аспарагината хрома (III), выделения целевого продукта из реакционной массы и сушки. Установлена структурная формула реализованного в процессе синтеза продукта. Приведена технологическая схема установки получения аспарагината хрома (III).

ABSTRACT. Methods for obtaining the complex salt of trivalent chromium with aspartic acid using different feedstock are examined. A developed technological process for preparing this salt from chromium acetate is described. The optimal modes for synthesis of chromium (III) aspartate, isolation of the desired product from the reaction mass and drying are determined. The structural formula of the obtained product is specified. The technological scheme of the plant for obtaining chromium (III) aspartate is presented.

ВВЕДЕНИЕ

Химические элементы в свободном состоянии и в виде множества химических соединений вхо-

дят в состав всех клеток и тканей человеческого организма. Около 96% массы человеческого тела приходится на 4 элемента-органогена (О, С, Н, N), 4% - на макроэлементы, которые формируют состав и структуру тканей и органов человека, 0,05% - на микроэлементы. Как макро-, так и микроэлементы (микронутриенты) являются важнейшими катализаторами различных биохимических реакций, непреходящими и незаменимыми участниками процессов обмена веществ, роста и развития организма, адаптации к условиям окружающей среды. Их определенные дозы помогают поддерживать биологический баланс при обмене веществ, обеспечивают физическую и химическую целостность клеток и тканей организма (Оберлис, 2003; Скальный и др., 2003; Скальный и др., 2004).

Применение микронутриентов в виде биологически активных добавок к пище (БАД) позволяет ликвидировать дефицит недостающих микроэлементов, причем использование БАД эффективно как в профилактических, так и в лечебных целях. Усваиваемость микроэлементов организмом человека во многом зависит от формы, в которой они поступают. При этом неорганические соли (хлориды, сульфаты, карбонаты) усваиваются в значительно меньшей степени, чем соли с органическими кислотами. В этом плане на первое место можно поставить комплексные соли металлов с аминокислотами, которые являются сами по себе биологически активными веществами (Пилат и др., 2002; Оберлис и др., 2008).

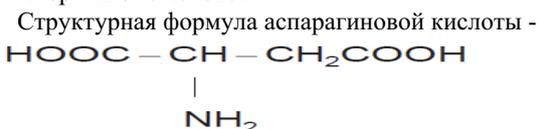
* Адрес для переписки:

Жаринова Л.Н.

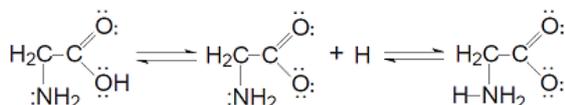
E-mail: kristall@niikristall.ru

Поэтому целью проведенного исследования стала разработка технологии получения хрома (III) в легко усваиваемой форме, т.е. в виде комплексной соли с аминокислотой.

Хром (III) был выбран не случайно, так как это незаменимый для человека микроэлемент, который участвует в регуляции фактора толерантности организма к глюкозе и усиливает эффект инсулина, предупреждает возникновение сахарного диабета и атеросклероза (Дебски и др., 2001). В качестве аминокислоты была выбрана аспарагиновая (аминоянтарная) кислота, которая сама участвует в биохимических процессах, происходящих в организме человека.



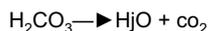
Это дикарбоновая моноаминокислота, кристаллическое вещество, молекулярная масса которого 133, температура плавления 270 °С, плохо растворимо в воде, не растворимо в спирте и эфире; в водном растворе образует биполярные ионы:



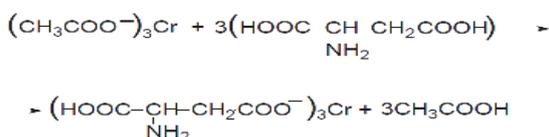
В водной среде ведет себя как одноосновная кислота, вторая карбоксильная группа с аминогруппой образует внутримолекулярную связь.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При выборе исходного соединения - хрома (III) - учитывалась необходимость выведения из реакционной зоны побочных продуктов реакции либо локализации их в маточном растворе для отделения от целевого продукта. Наиболее оптимальными в этом плане являются оксиды, гидроксиды и карбонаты металлов, так как в этом случае побочные продукты реакции - это вода или угольная кислота (при использовании карбонатов), которая разлагается на воду и углекислый газ. Последний легко выводится из зоны реакции:



Попытки провести реакцию с использованием указанных соединений хрома (III) не привели к положительному результату при проведении реакции в водной среде. Поэтому попробовали провести реакцию с использованием хорошо растворимого ацетата хрома (III):



Процесс получения аспарагината хрома (III) отрабатывали на лабораторной установке, состоящей из реактора с мешалкой из хромоникелевой стали. В процессе обработки варьировались следующие параметры:

- соотношение компонентов;
- способы и скорость дозирования;
- температура проведения процесса;
- скорость перемешивания;
- время проведения отдельных стадий процесса.

В реактор заливалось расчетное количество дистиллированной воды и загружалось расчетное количество аспарагиновой кислоты. Суспензия при перемешивании нагревалась до заданной температуры и выдерживалась до установления динамического равновесия. При этом происходило частичное растворение аспарагиновой кислоты. Затем в раствор небольшими порциями дозируется ацетат трехвалентного хрома. Далее, для увеличения скорости реакции, суспензия нагревалась до кипения. Реакция начиналась в гетерогенной среде, и в течение часа цвет реакционной массы изменялся от зеленого до темно-фиолетового, что свидетельствовало о реакции превращения ацетата хрома (III) в аспарагинат. После 2-3-часовой выдержки при заданной температуре происходила гомогенизация реакционной массы, что указывало на окончание реакции.

Попытки выделения целевого продукта осаждением или частичным упариванием реакционной массы не привели к желаемому результату. Поэтому были опробованы способы прямого и обратного осаждения нейтральным осадителем, хорошо смешивающимся с водой и не растворяющим целевой продукт. Прямое осаждение (осадитель в раствор) приводило к получению сиропобразной массы, выделить из которой твердую фазу было практически невозможно, по крайней мере, в приемлемые для технологии сроки. При обратном порядке слива раствора в осадитель с порционной дозировкой при интенсивном перемешивании в течение 10-45 мин происходило осаждение целевого продукта в виде кристаллов. При этом была выявлена зависимость времени появления твердой фазы, а также качества и выхода целевого продукта от концентрации раствора.

В качестве осадителя были опробованы растворители, неограниченно смешивающиеся с водой (спирты, кетоны). Наилучшие результаты были получены при использовании этилового и изопропилового спиртов.

В результате было установлено оптимальное соотношение исходных компонентов, а также величина температурных и временных параметров проведения процесса.

После выделения твердой фазы проводились фильтрование суспензии на вакуум-воронке, заправленной бумажным или тканевым фильтром средней пористости, и промывка на воронке чистым этиловым спиртом. После 20-минутной подсушки на вакуум-воронке твердая фаза выгружа-

лась на поддоны из хромоникелевой стали, выстланные фильтровальной бумагой, разравнивалась слоем толщиной 1-2 см и передавалась на сушку.

В литературе отсутствуют сведения о кристаллогидратах солей хрома (III) с аспарагиновой кислотой. В то же время известно, что его соли с другими органическими кислотами способны существовать в виде кристаллогидратов самого различного состава. С целью установления структуры полученного соединения оно исследовалось с использованием методов ИК-спектроскопии, рентгенофазового и химического анализов. Определение хрома (III) проводилось по разработанной методике йодометрическим методом, определение общей влаги - методом Фишера, определение поверхностной влаги - весовым методом - по потере массы навески продукта в процессе сушки. На рис. 1 представлена расчетная зависимость процентного содержания воды и хрома (III) от количества молекул воды на 1 молекулу хрома (III) и экспериментальные точки, полученные указанными методами.

Из рис. 1 следует, что аспарагинат хрома (III) реализуется в виде моногидрата однозамещенной соли аспарагиновой кислоты и отвечает структурной формуле $\text{CrAsp}_3\text{H}_2\text{O}$.

Наличие поверхностной и кристаллизационной влаги обусловило необходимость исследования влияния параметров процесса его сушки на химический состав конечного продукта, поскольку при сушке может происходить частичное разрушение кристаллогидрата с потерей кристаллизационной воды. Это может оказывать существенное влияние на постоянство химического состава высушенного продукта. С целью выбора режима сушки было исследовано поведение аспарагината хрома (III) в условиях изотермической выдержки при температуре 100 °С. Потеря влаги оценивалась весовым методом.

Было показано, что наиболее интенсивная потеря влаги бывает в первые 3,0-3,5 ч. По-

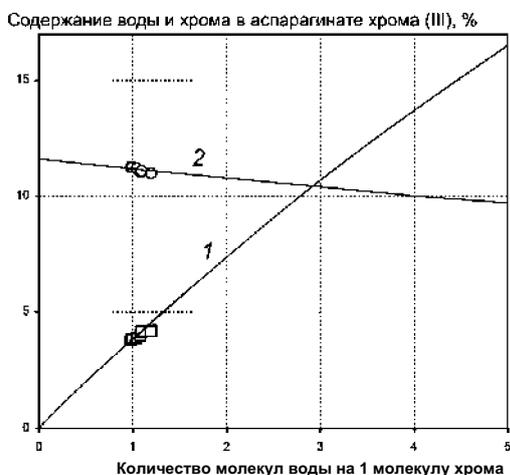


Рис. 1. Зависимость процентного содержания воды (1) и хрома (III) (2) от количества молекул воды на 1 молекулу хрома (III)

видимому, за данный период происходит потеря поверхностной влаги, а дальнейшее снижение массы обусловлено частичным разрушением кристаллогидрата и испарением кристаллизационной воды. Это было подтверждено и результатами дифференциально-термического анализа.

В оптимальном варианте целевой продукт после фильтрации, промывки и выгрузки на поддон тонким (1-2 см) слоем подсушивался в вытяжном шкафу при комнатной температуре в течение 15-18 ч (в течение первых 30-40 мин при периодическом перелопачивании). Подсушенный продукт растирался в фарфоровых ступках, вновь помещался на поддоны толщиной слоя не более 2 см и сушился при температуре 100-110 °С в течение 4,0-4,5 ч.

Готовый аспарагинат хрома (III) анализировался по всем показателям ТУ. Массовая доля хрома (III) в полученном аспарагинате составляла 10,9-11,4%.

После отработки процесса в лабораторных условиях оптимальные режимы были проверены на пилотной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 2.

Ниже приводится последовательность проведения процесса получения аспарагината хрома (III) на указанной установке.

В реактор (поз. 1) из мерника (поз. 7/1) дозируется необходимое количество дистиллированной воды, поступающей из дистиллятора (поз. 6). Содержимое реактора нагревается до температуры 95—100 °С подачей в рубашку аппарата острога пара ($t = 120$ °С). При достижении температуры в реакторе 80-85 °С в реактор загружается расчетное количество аспарагиновой кислоты. Газовая фаза из реактора (поз. 1), состоящая в основном из паров воды, поступает в обратный холодильник (поз. 5/1). Сконденсировавшаяся вода возвращается в реактор, а газовый поток выводится через ловушку в атмосферу.

После нагрева до температуры 95-100 °С в реактор порционно в течение 15-20 мин дозируется расчетное количество ацетата хрома (III) и дается выдержка при постоянной температуре в течение 1 ч. После выдержки слив конденсата из обратного холодильника в реактор перекрывается и открывается слив в вакуум-приемник (поз. 4). Дается выдержка для упаривания примерно 3/4 объема реакционной массы. После выдержки содержимое реактора охлаждается до температуры 20-30 °С подачей холодной воды в рубашку аппарата.

Далее в реактор (поз. 2) через мерник (поз. 7/2) из передвижной емкости (поз. 9) сливается расчетное количество этилового спирта. Охлажденная реакционная масса из реактора (поз. 1) через линию передвигания с фильтром и кольцевой диафрагмой (поз. 8) дозируется в реактор (поз. 2) в течение 40-45 мин. Заданная скорость дозировки обеспечивается подбором диаметра отверстия в диафрагме. Дается выдержка суспензии при интенсивном перемешивании (~400 об/мин) в течение 3 ч.

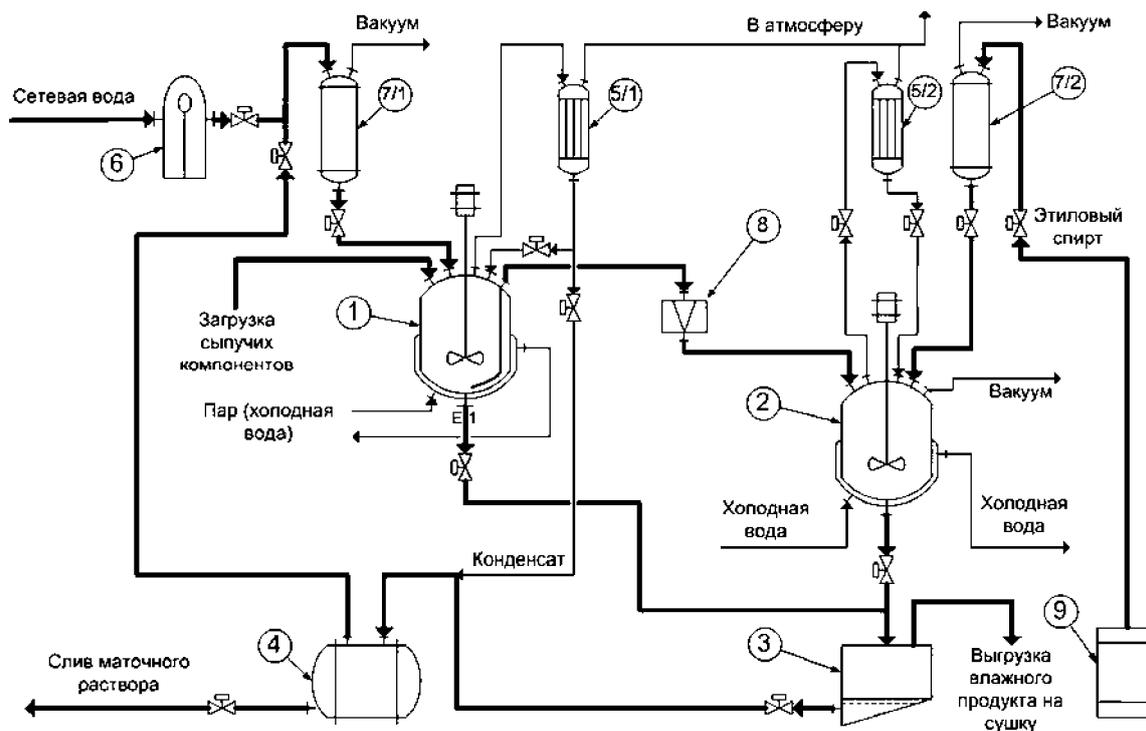


Рис. 2. Принципиальная схема установки получения аспарагината хрома (III)

Затем суспензия, состоящая из аспарагината хрома (III) и водно-спиртового раствора, из реактора (поз. 2) сливается на вакуум-воронку (поз. 3), маточный раствор отжимается в вакуум-приемник (поз. 4). Твердая фаза, предварительно подсушенная на вакуум-воронке (поз. 3), выгружается и отправляется на окончательную сушку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований был разработан технологический процесс получения комплексной соли трехвалентного хрома с D,L-аспарагиновой кислотой. Аспарагинат хрома (III) реализуется в виде моногидрата однозамещенной соли аспарагиновой кислоты, и при оптимальных режимах сушки готовый продукт имеет постоянный химический состав с массовой долей хрома (III) 10,9-11,4%.

На готовую продукцию разработаны технические условия, получено санитарно-эпидемиологическое заключение и свидетельство о государственной регистрации, дающее право на изготовление, ввоз и оборот на территории РФ.

Аспарагинат хрома (III) рекомендуется для использования в качестве компонента биологически активных добавок к пище.

ЛИТЕРАТУРА

Дебски Б., Гралак М. Хром в питании человека // Микроэлементы в медицине. 200L Т. 2. Вып. 4. С. 12-16.

Оберлис Д. Новый подход к проблеме дефицита микроэлементов // Микроэлементы в медицине. 2003. Т. 3. Вып. 1.С.2-7.

Оберлис Д., Харланб Б., Скальный А. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. СПб.: Наука, 2008. 332 с.

Пилат Т.М., Иванов. А.А. Биологически активные добавки к пище (теория, производство, применение). М.: Авваллон, 2002. 161 с.

Скальный А.В., Быков А.Т. Эколого-физиологические аспекты применения макро- и микроэлементов в восстановительной медицине. Оренбург: РЖ ГОУ ОГУ, 2003. 198 с.

Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. М.: Издательский дом «Оникс-21 век»: Мир, 2004. 272 с.