

Д. В. Ильин, И. З. Ахметов, В. В. Судаков,
В. П. Ильин, Р. З. Гильманов

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ АСПАРАГИНАТА МАРГАНЦА

Ключевые слова: микронутриенты, микроэлементы, марганец, аспарагиновая кислота, аспарагинат, технологический процесс, оптимальные условия.

Разработан технологический процесс получения аспарагината марганца. Проведены исследования по установлению оптимальных параметров процесса.

Key words: micronutrients, minerals, manganese, aspartic acid, aspartate, process, optimal conditions.

A process for producing manganese aspartate. The study on the establishment of optimum process parameters.

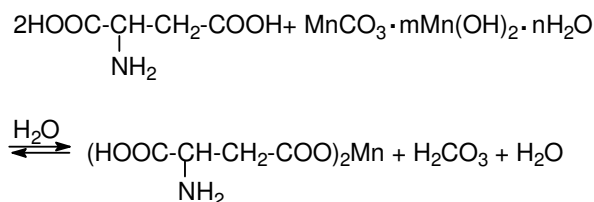
Соли некоторых металлов в последнее время успешно используются в качестве микронутриентов (биологически активных добавок или БАДов, нутрификантов). Содержащиеся в них микроэлементы известны давно, но лишь в последнее десятилетие они получили признание как необходимые для жизни вещества. Микроэлементы - это строительный материал, из которого состоит организм человека, это химические регуляторы биохимических процессов, происходящих в организме. Определённые дозы каждого микроэлемента помогают поддерживать баланс в обмене веществ, физическую и химическую целостность клеток и тканей, отвечают за активность ферментных процессов. Недостаток микроэлементов или их избыток в организме незамедлительно сказывается на здоровье человека. Необходимый баланс микроэлементов обеспечивает нормальную жизнедеятельность организма и является определяющим фактором физического и нравственного состояния человека [1,2].

Марганец является эссенциальным элементом для человека и животных. Марганец присутствует главным образом в митохондриях клеток ("силовых станциях" клетки, в которых вырабатывается энергия). Он укрепляет нервную, эндокринную и кроветворную системы человека, используется при лечении заболеваний опорно-двигательного аппарата, повышает иммунитет организма.

Основная проблема в том, в каком виде микроэлементы могут быть наиболее полно усвоены организмом. До последнего времени широкое распространение имели витаминные препараты с добавками микроэлементов в виде минеральных солей. Однако, как показала практика последних лет, микроэлементы в виде неорганических соединений очень слабо усваиваются организмом человека. Значительно лучше организм человека усваивает микроэлементы в виде солей с органическими кислотами, желательно с аминокислотами, которые по строению близки к компонентам живой клетки, биологически активны и не токсичны [3,4].

Аспарагиновая (аминоянтарная) кислота (АК) является наиболее доступной из выпускаемых промышленностью аминокислот. В исследованиях использовалась DL - аспарагиновая кислота по ТУ 6-09-5406-88 марки "чда" (массовая доля основного вещества не менее 99,5 %) или по ТУ 6-09-1133-78 марки "ч" (массовая доля основного веще-

ства не менее 99,0 %). Из марганцевых солей наиболее подходящим и доступным оказался марганец (II) углекислый основной водный по ГОСТ 7205-77 марок "ч" и "чда" (массовая доля марганца 42 ÷ 45 %). Вид реакции получения аспарагината марганца из вышеуказанных компонентов приведён ниже:



$M_{\text{АК}} = 0,133$ кг/моль; $M_{\text{Мп.}} = 0,055$ кг/моль;
 $M_{\text{Асп-Т Мп}} = 0,319$ кг/моль; $M_{\text{уг.к.}} = 0,062$ кг/моль;
 $M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,018$ кг/моль.

Реакция является экзотермической, протекает с уменьшением объёма, поэтому, с точки зрения химического равновесия, понижение температуры и повышение давления будет способствовать протеканию реакции. В то же время, вследствие плохой растворимости АК в воде при нормальных условиях, наоборот следует увеличивать температуру реакционной смеси, что с одной стороны, будет смещать равновесие реакции в сторону исходных компонентов, а с другой стороны - увеличивать растворимость АК, тем самым увеличивая скорость и полноту протекания реакции.

Стехиометрическое соотношение компонентов АК: углекислый марганец (II) равно ~ 2:1. Теоретический (максимально возможный) выход аспарагината марганца составляет 0,480 кг, что соответствует 1,2 массовой части целевого продукта на 1 массовую часть исходной АК.

Исследования по установлению оптимальных параметров процесса получения аспарагината марганца из углекислого марганца (II) проводили на лабораторной установке (рис.1), состоящей из реактора ёмкостью 3 л из нержавеющей металла с мешалкой. Обогрев обеспечивался водяной баней. Для установления оптимальных условий процесса проводили эксперименты в интервале температур 55 ÷ 95 °С с различным временем выдержки реакционной массы в интервале 0,5 ÷ 2,0 ч. Подбор оптимальной

температуры реакции и времени выдержки реакционной смеси проводили, используя навески углекислого марганца (II) 0,184 кг, 0,190 кг и 0,200 кг при фиксированном количестве АК 0,400 кг.

Порядок проведения реакции. В реактор заливали расчётное количество (2,0 л) дистиллированной воды. В неё же дозировали расчётное количество АК (0,400 кг). Содержимое реактора нагревалось на водяной бане до заданной температуры ($55 \div 95^\circ\text{C}$) и выдерживалось при перемешивании $25 \div 30$ мин. В течение этого времени происходило растворение АК. После выдержки в суспензию дозировалось небольшими порциями расчётное количество марганца (II) углекислого основного водного. После окончания дозировки при той же температуре и перемешивании задавалась выдержка реакционной массы ($0,5 \div 2,0$ ч). Процесс контролировался по показателю pH маточного раствора, который должен быть в пределах от 5 до 7, что свидетельствует о полноте протекания реакции. После окончания реакции проводилось горячее фильтрование суспензии на вакуум-воронке в колбе Бунзена. Отфильтрованный маточный раствор охлаждался при перемешивании до температуры $20 \div 25^\circ\text{C}$ и выдерживался $2 \div 3$ ч. За это время происходила кристаллизация твёрдой фазы. Далее суспензия фильтровалась на вакуум-воронке, заправленной бумажным фильтром средней пористости. Твёрдая фаза промывалась этанолом, выгружалась из воронки и подсушивалась в тонком слое ($1 \div 2$ см) в вытяжном шкафу при комнатной температуре в течение 24 ч при периодическом перемешивании. Затем подсушенный продукт помещался на металлические поддоны (толщина слоя не более 2-х см) и сушился в сушильном шкафу при температуре $90 \div 95^\circ\text{C}$ в течение 6 ч при периодическом перемешивании.

Результаты экспериментов, усреднённые из 5 параллельных опытов, представлены на рис. 2 ÷ 4.

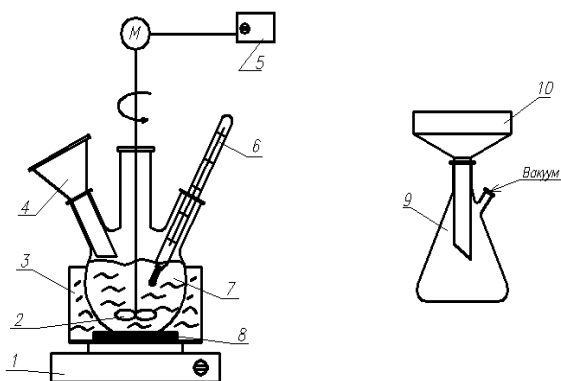


Рис. 1 – Схема лабораторной установки (реактор 3 л): 1 – электроплитка; 2 – мешалка; 3 – водяная баня; 4 – воронка; 5 – ЛАТР; 6 – термометр; 7 – трёхгорлая колба; 8 – прокладка; 9 – колба Бунзена; 10 – вакуум-воронка Бюхнера

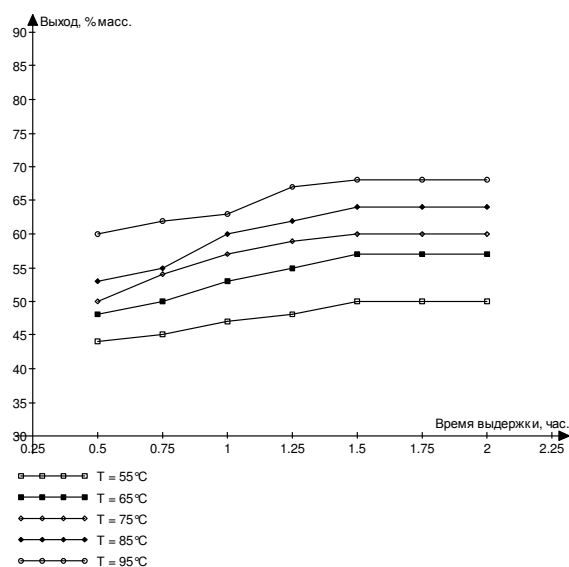


Рис. 2 – Зависимость выхода аспарагината марганца от температуры и времени выдержки при навеске углекислого марганца 0,184 кг

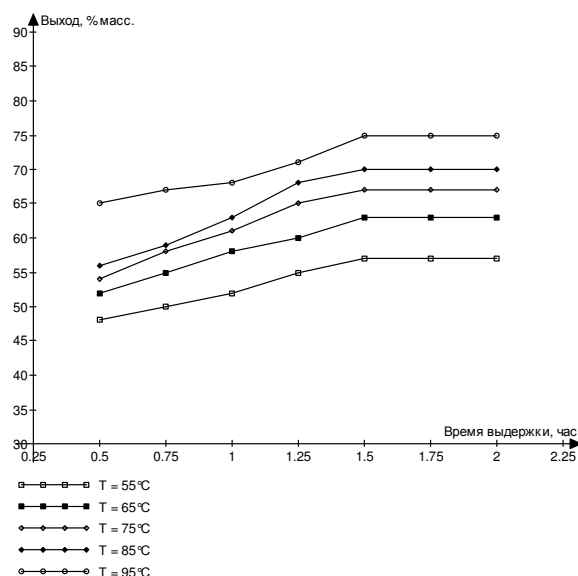


Рис. 3 – Зависимость выхода аспарагината марганца от температуры и времени выдержки при навеске углекислого марганца 0,190 кг

Анализируя вышеприведённые зависимости, можно сказать, что оптимальными условиями для протекания процесса являются температура $T = 95^\circ\text{C}$ и время выдержки $\tau = 1,5$ ч, так как при этих значениях параметров во всех случаях наблюдается выход целевого продукта $\sim 80\%$ по массе. Подбор количества углекислого марганца (II), соответствующего максимальному выходу аспарагината марганца при вышеопределённых оптимальных температурно-временных параметрах ($T = 95^\circ\text{C}$ и $\tau = 1,5$ ч) и при фиксированном количестве АК 0,400 кг показал, что данная цель достигается при его навеске в количестве $0,225 \div 0,235$ кг. Выход целевого продукта соответствует величине $87 \div 88\%$ по массе.

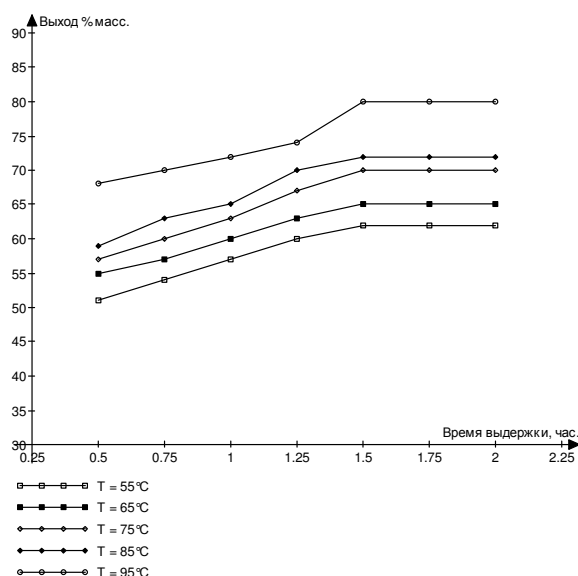


Рис. 4 - Зависимость выхода аспарагината марганца от температуры и времени выдержки при навеске углекислого марганца 0,200 кг

Для характеристики оптимальности подбора навесок исходных компонентов предлагается оперировать значением коэффициента K , который в данном случае будет определяться соотношением масс взятых для реакции углекислого марганца (II) и АК. Исходя из сказанного оптимальное значение данного коэффициента $K_{\text{опт.}} = (0,225 / 0,400) \div (0,235 / 0,400) = 0,57 \div 0,58$

Результаты и их обсуждение

Анализируя все вышеизложенное можно сказать, что оптимальными условиями для проведения процесса получения аспарагината марганца с использованием углекислого марганца (II) являются:

- температура реакции $T = 95^{\circ}\text{C}$;
- время выдержки реакционной массы $\tau = 1,5$ ч;
- массовое соотношение компонентов углекислый марганец (II) / АК в диапазоне $0,57 \div 0,58$.

Именно при соблюдении таких условий проведения процесса достигается максимальный выход аспарагината марганца $\sim 88\%$ по массе от теоретически возможного.

Литература

- 1 Авицын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. *Микроэлементозы человека*. М.: Медицина, 1991. - 496с.
- 2 Скальный А.В. *Химические элементы и ваше здоровье*. М.: ЦБММ, 2002.
- 3 Азизов М.А. *О комплексных соединениях некоторых микроэлементов с биоактивными веществами*. - Ташкент: Медицина, 1969. - 199с.
- 4 Азизов М.А., Исханова М.И. *О соединениях двухвалентного марганца с некоторыми α – аминокислотами* // Вопросы фармации и фармакологии. 1973. № 8. 334с.- (Ташкент).

© Д. В. Ильин – нач. лаб. физико-химических исследований ОАО «ГосНИИ «Кристалл», kristall@niikristall.ru; И. З. Ахметов – канд. техн. наук, нач. отдела физико-химических исследований ОАО «ГосНИИ «Кристалл»; В. В. Судаков – канд. техн. наук, советник ген. дир. ОАО «ГосНИИ «Кристалл»; В. П. Ильин – д-р техн. наук, ген. дир. ОАО «ГосНИИ «Кристалл»; Р. З. Гильманов – д-р хим. наук, проф., зав. каф. ХТОСА КНИТУ.