

А. С. Антипов (асп., инж.)^{1,2}, В. А. Низов (к.т.н., доц.)²**СИНТЕЗ МЕНАДИОНА (2-МЕТИЛ-1,4-НАФТОХИНОНА)
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ Cr⁶⁺**¹ ООО «Новохром»

462353, Оренбургская область, г. Новотроицк, ул. Промышленная 51, e-mail: lexrus91@bk.ru

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,

кафедра технологии неорганических веществ

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: nizow.vas@yandex.ru

A. S. Antipov, V. A. Nizov

**SYNTHESIS OF MENADIONE
(2-METHYL-1,4-NAPHTHOQUINONE)
USING COMPOUNDS Cr⁶⁺**¹ LLC «Novochrom»

51, Promyshlennaya Str., 462353, Novotroitsk, Russia, e-mail: lexrus91@bk.ru

² Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin

19, Mira Str., 620002, Ekaterinburg, Russia, e-mail: nizow.vas@yandex.ru

Представлены результаты исследований процесса окисления 2-метилнафталина шестивалентным хромом и поиска технических решений, направленных на минимизацию остаточного содержания хрома в менадионе. Установлено, что выход менадиона в зависимости от расхода окислителя имеет максимум при молярном отношении CrO₃ к 2-метилнафталину, равном 3.86. При этом содержание хрома в менадионе после перехода максимума коррелирует с уменьшением выхода менадиона. Снижение выхода менадиона пропорционально его дальнейшему окислению, сопровождающемуся выделением углекислого газа, однако практические объемы газа не превышают 30% от теоретических, что вероятно связано с образованием побочных продуктов в водной фазе.

Ключевые слова: бихромат натрия; Витамин К₃; менадион; менадиона натрия бисульфит; менадиона никотинамида бисульфит; 2-метилнафталин; 2-метил-1,4-нафтохинон; регламент ЕС №1831/2003; фракционирование хрома.

Витамины серии К₃, к которым относятся в первую очередь 2-метил-1,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидро-2-нафталинсульфонат натрия (менадиона натрия бисульфит, MSB), 2-метил-1,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-сульфокислоты-3-пиридкарбоксамид (менадиона никотинамида бисульфит, MNB) играют

The research results of 2-methylnaphthalene oxidation process with hexavalent chromium and the results of technical solutions search aimed to minimizing the residual chromium content in the menadione are presented. It is determined that the output of menadione has maximum value depending on oxidant flow rate with molar quotient of CrO₃ to 2-methylnaphthalene equal to 3.86. At the same time chromium content in menadione after the max output is correlated with menadione output reduction. Menadione output reduction is proportional to its further oxidation accompanied by carbon dioxide emission, but practical gas volumes don't exceed 30% from theoretical, ones what is probably linked to formation of by products in water phase.

Key words: chromium fractionation; menadione; menadione nicotinamide bisulfite; menadione sodium bisulfite; 2-methylnaphthalene; 2-methyl-1,4-naphthoquinone; regulation EU No.1831/2003; sodium dichromate; vitamin K₃.

важную роль в животноводстве и птицеводстве, предотвращая гибель поголовья за счет усиления свертываемости крови, участвуют в регуляции работы некоторых органов и тканей. Эти соединения являются производными 2-метил-1,4-нафтохинона (менадиона), синтез которого является головной стадией производства.

Несмотря на большое разнообразие способов получения менадиона, на сегодняшний

Дата поступления 06.12.18

день коммерческий промышленный метод заключается в окислении 2-метилнафталинсодержащего сырья соединениями шестивалентного хрома в кислой среде при нагревании ^{1,2}.

Применение высокотоксичных соединений шестивалентного хрома в производстве кормовых добавок, накладывает строгие ограничения на содержание хрома в конечных потребительских продуктах. Регламент ЕС №1831/2003 ограничивает остаточное содержание хрома на уровне 45 мг/кг для MSB и 142 мг/кг для MNB. Очевидно, что обеспечение столь жестких ограничений требует понимания закономерности фракционирования хрома на различных стадиях технологического процесса. Ранее ³ диапазон содержания хрома в менадионе был представлен по архивным данным действующего производства. Диапазон концентраций составил от 2000 до 10000 мг/кг. Целью настоящей работы было исследование процесса окисления 2-метилнафталина шестивалентным хромом и поиск технических решений, направленных на минимизацию остаточного содержания хрома в менадионе.

Из доступных источников информации известно, что при окислении 2-метилнафталина независимо от применяемого окислителя наряду с образованием целевого продукта протекает ряд побочных процессов ^{4–9}. Общим является образование в процессе синтеза изомера менадиона – 6-метил-1,4-нафтохинона. Известны и другие побочные продукты окис-

ления 2-метилнафталина (1) помимо 2-метил-1,4-нафтохинона (2) и его изомера 6-метил-1,4-нафтохинона (3) – продукты окисления метильной группы нафталин-2-карбинол (4), нафталин-2-карбальдегид (5), нафталин-2-карбоновая кислота (6), динафтохинон (7), эпоксихинон (8) и др. (схема 1) ¹⁰.

Исходя из вышеизложенного, следует ожидать влияния на конечные результаты синтеза определяющих параметров: расхода окислителя, порядка подачи реагентов, скорости дозирования и температурного режима.

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). Проверка этого предположения представлена серией экспериментов для исследования влияния технологических параметров на процесс синтеза менадиона по эмиссии газа из реакционного объема.

Исследования влияния расхода окислителя на выход менадиона и содержание в нем хрома

Навеску 2-метилнафталина репульпировали в двукратном количестве воды, добавляли расчетное количество раствора дихромата натрия. Молярное отношение дихромата натрия (в пересчете на CrO₃) к 2-метилнафтали-

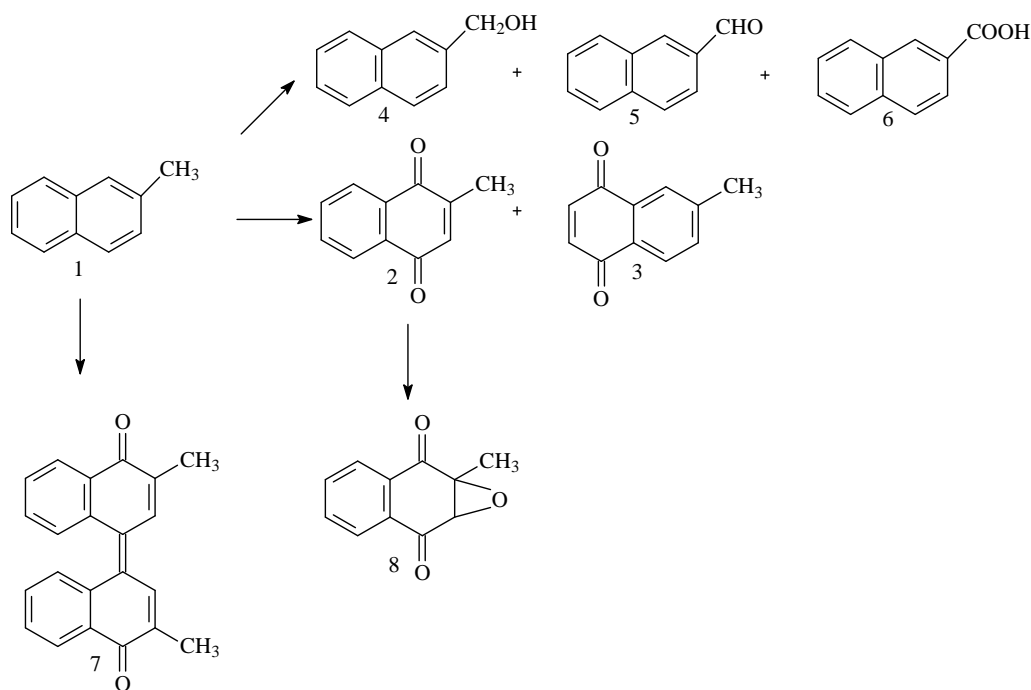


Схема 1. Различные пути окисления 2-метилнафталина

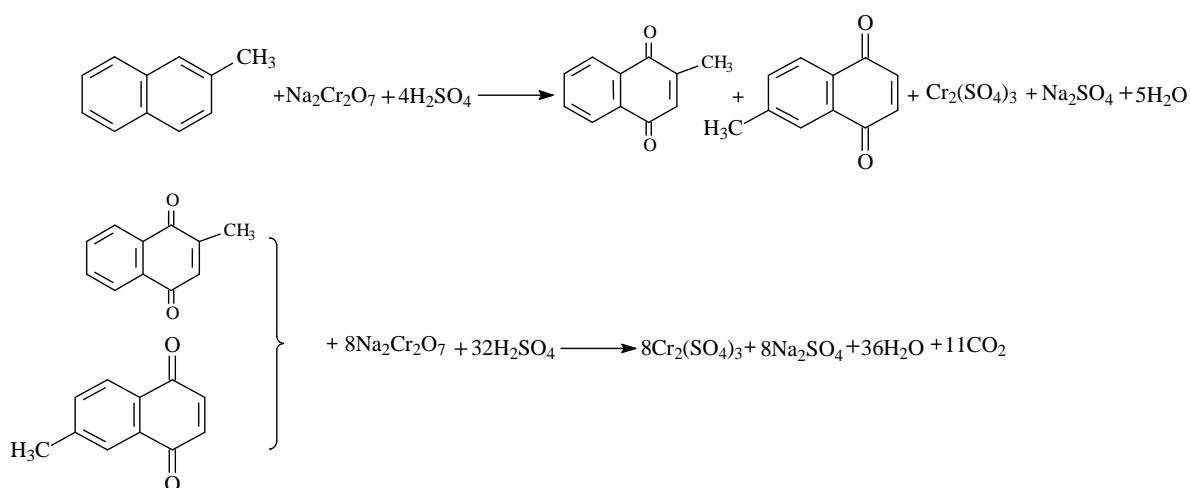


Схема 2. Вероятная схема дальнейшего окисления менадиона

ну варьировалось в диапазоне 3.61–6.25. Молярное соотношение дихромата натрия в пересчете на CrO_3 к серной кислоте во всех экспериментах составляло 1:2. Полученную смесь нагревали до 48–55 °С. Серную кислоту задавали медленно, по каплям, в течение 2.5–3 ч, выдерживая интервал температуры реакционного объема в пределах 48–55 °С. Концентрация дихромата натрия выдерживалась в интервале 750–800 г/л CrO_3 . Конечная концентрация серной кислоты составляла 63–67 % мас. После прекращения подачи кислоты реакционная смесь выдерживалась в течение 30 мин при той же температуре, затем разбавлялась 100 мл воды, осадок отфильтровывался, промывался 3 л воды, сушился в вакуумном шкафу при 40 °С в течение 24 ч, и анализировался. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1,2.

Содержание хрома в полученных пробах менадиона определялось на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 2000, содержание

непрореагировавшего 2-метилнафталина и менадиона методом газовой хроматографии на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2, оснащенном детектором ионизации пламени. Стационарная фаза SE-30 (5%), температура колонки 135 °С, газ носитель азот, общая длина 1 м, внутренний диаметр 3 мм.

Исследование влияния технологических параметров на процесс синтеза менадиона по эмиссии газа из реакционного объема. Схема установки представлена на рис. 3.

2-метилнафталин (20 г) репульпировали в 500 мл раствора дихромата натрия (800 г/л CrO_3) и нагревали до 48–55 °С. Поддерживая температурный интервал с помощью воздушного охлаждения, в реактор при интенсивном перемешивании медленно подавали из капельной воронки 784 мл серной кислоты (65% мас.) в течение 5 ч, с последующей выдержкой при постоянном перемешивании без внешнего обогрева 20 ч.

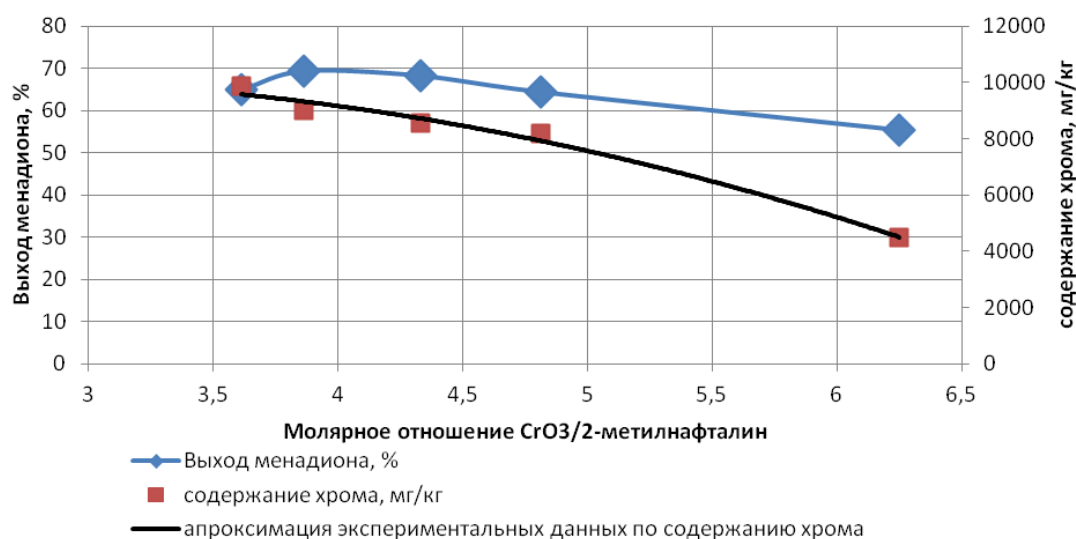


Рис. 2. Влияние расхода окислителя на содержание хрома в менадионе и выход менадиона.

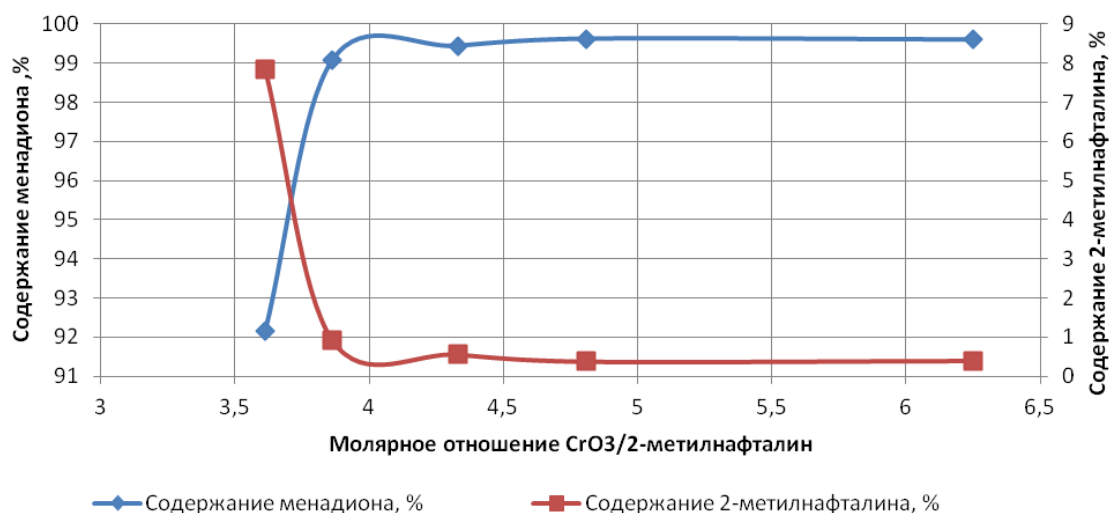


Рис. 3. Влияние расхода окислителя на содержание менадиона и 2-метилнафталина в продукте окисления.

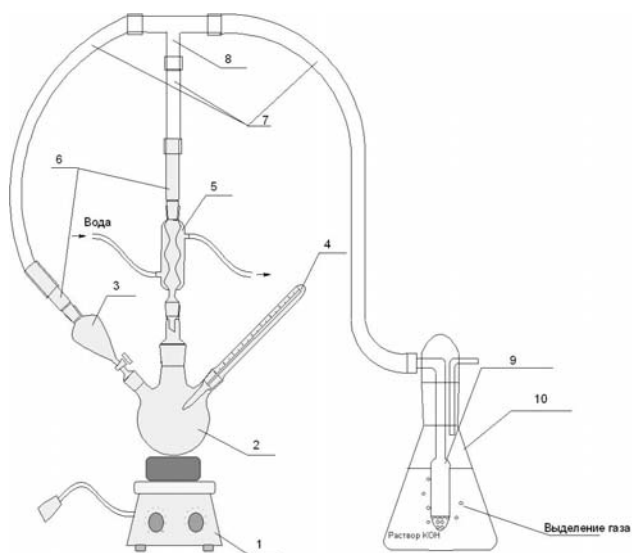


Рис. 3. Схема установки для определения эмиссии углекислого газа: 1 – эл.плитка; 2 – трехгорлая колба; 3 – капельная воронка; 4 – термометр; 5 – холодильник; 6 – переходник; 7 – соединительная трубка; 8 – стеклянный тройник; 9 – колба типа Кн-1-500-14/23 ТС ГОСТ 25336-82; 10 – склянка СН-1-25 ГОСТ 25336-82.

Молярное отношение бихромата натрия (в пересчете на CrO₃) к 2-метилнафталину составило 28.4. Выделяющийся газ, проходя через холодильник, поступал в абсорбционную систему, состоящую из пяти колб типа Кн-1-500-14/23 ТС ГОСТ 25336-82 (на рисунке показана одна), снабженных склянками СН-1-25 ГОСТ 25336-82. Колбы были заполнены 2235 мл раствора гидроксида калия (KOH = 315.9 г/л (25.3% мас.) и K₂CO₃ = 0.35 г/л). Определение содержания гидроксида и карбоната калия в начальном и конечном поглотительном

растворе проводилось в соответствии с ГОСТ 24363-80.

В режиме дозирования 2-метилнафталина, то есть, при обратном порядке смешения реагентов проводилась серия параллельных экспериментов. В серии дозирования кислоты в реакционный объем молярное отношение дихромата натрия в пересчете на CrO₃ к 2-метилнафталину варьировалось от 4.34 до 8.65, при дозировании 2-метилнафталина 4.34.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Обсуждение результатов

Из представленных данных следует, что наибольший выход менадиона достигается при молярном отношении CrO₃ к 2-метилнафталину, равном 3.86. При меньшем расходе окислителя, 2-метилнафталин остается неизрасходованным в значимых количествах. Снижение выхода менадиона при превышении молярного отношения CrO₃/2-метилнафталин свыше 3.86 обусловлено разрушением менадиона. Ранее ¹¹, при изучении окисления 2-метилнафталина хромовым ангидридом в присутствии серной кислоты при 80 °С, было рекомендовано массовое отношение CrO₃ к 2-метилнафталину на уровне 3.6, что соответствует молярному отношению CrO₃ к 2-метилнафталину 5.15. Прогресс реакции контролировался кинетическими кривыми, однако с течением времени выход падал за счет дальнейшего разрушения менадиона. В промышленных масштабах сразу остановить реакцию не представляется возможным. Поэтому было необходимо установить точку эквивалентности между 2-метилнафталином и окислителем, при которой даль-

**Содержание хрома и 2-метилнафталина
в менадионе в зависимости от количества окислителя**

Молярное отношение CrO ₃ к 2-метилнафталину	Выход менадиона, %	Содержание 2-метилнафталина, %	Хром, мг/кг	Содержание менадиона в продукте, %
6.25	55.3	0.2	4470	99.8
4.81	64.5	0.38	8176	99.62
4.33	68.4	0.56	8558	99.44
3.86	69.5	0.931	9000	99.069
3.61	64.98	7.834	9865	92.166

Таблица 2

**Результаты исследования режимов окисления при варьировании
порядка дозирования реагентов в реакционный объем**

Молярное отношение CrO ₃ к 2-метилнафталину	выход менадиона, %	хром, мг/кг	содержание 2-метилнафталина, %	содержание менадиона, %	масса менадиона, г	объем выделившегося газа, % от теории**
28.4	0	-	-	-	-	22.1
4.33	69.94	14352.5	0.379	99.488	42.38	21.5
8.65	48.63	3602.6	0.343	99.657	29.47	30.9
4.33*	54.1	-	21.875	78.021	32.8	21.5

* – режим дозирования 2-метилнафталина в реакционную смесь

** – объем выделяющегося газа в % от теоретического рассчитывался по схеме реакций 2, с учетом практического выхода менадиона и остаточного 2-метилнафталина.

нейшее окисление было бы невозможным, с учетом технологических временных интервалов. Вид представленных зависимостей в целом согласуется с этими данными.

Содержание хрома в менадионе проявляет некоторую тенденцию к его снижению с увеличением молярного отношения CrO₃/2-метилнафталин свыше 3.86. Вполне естественно, что эта тенденция не может быть использована для реализации в технологии, так как при этом наблюдается значимое снижение выхода менадиона. Повышенный расход окислителя изменяет соотношение компонентов в контактирующих фазах системы (водной и органической), что и создает, по-видимому, условия иного распределения хрома между водной и органической фазами. В настоящее время этот эффект нашел подтверждение и является предметом заявки на изобретение¹².

Объяснить разложение менадиона с образованием в продуктах реакции только воды и углекислого газа не представляется возможным. Даже при полном разрушении менадиона большим избытком окислителя объем выделившегося диоксида углерода составил 22.1% от теоретического. Наиболее вероятное объяснение наблюдаемому эффекту – образование промежуточных или побочных продуктов находящихся в водной фазе. Образование в газовой фазе помимо диоксида углерода других соединений, например монооксида углерода,

исключено, так как последний практически не растворяется и не реагирует с растворами щелочей при комнатной температуре и атмосферном давлении, а наблюдения за процессом поглощения газа показало полное поглощение в первых двух колбах абсорбционной системы, прохождение газа в оставшихся колбах абсорбционной системы не наблюдалось.

В режиме дозирования 2-метилнафталина, то есть, при обратном порядке смешения реагентов, в присутствии такого же избытка окислителя остается почти 22% непрореагировавшего 2-метилнафталина, а выход менадиона снижается до 54.1%. При подаче первых небольших порций 2-метилнафталина в окислительную смесь, температура реакционной среды резко повышалась. В избытке окислителя менадион образовывался практически мгновенно, и тут же разрушался, реакционный объем снова становился гомогенным. Из этого следует: режим дозирования 2-метилнафталина в реакционный объем не может быть использован для реализации в практических целях.

Таким образом, максимальный выход менадиона достигается в режиме дозирования серной кислоты в реакционный объем при молярном отношении CrO₃ к 2-метилнафталину на уровне 3.86. Увеличение избытка окислителя приводит к разрушению целевого соединения, и, несмотря на некоторое снижение в нем содержания хрома не может быть рекомендовано для реализации.

Литература

1. Hisataka Taguchi, Shunbun Kita, Motoo Kobayashi & Yoshiki Tan. Selective Oxidation of 2-Methylnaphthalene to 2-Methyl-1-naphthol by *Rhodococcus* sp. M192 // *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*.— 1996.— V.60, №5.— Pp.769-772.
2. Tingfeng Yan, Guomin Xiao and Lei Niu. Sulfuric acid as Effective Catalyst for the Oxidation of 2-Methyl Naphthalene by hydrogen peroxide// *International journal of syntheses and characterization*.— 2011.— V.4, №2.— Pp.101-104.
3. Антипов А.С., Низов В.А.. Анализ возможностей получения менадиона с наименьшим содержанием примесей хрома // *Баш. хим. ж.*— 2018.— Т.25, №1.— С.27-32.
4. Song R., Sorokin A., Bernadou J., Meunier B. Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of 2-Methylnaphthalene to Vitamin K₃ and 6-Methyl-1,4-naphthoquinone by Potassium Monopersulfate in Aqueous Solution// *J. Org. Chem.*— 1997.— V.62.— Pp.673-678.
5. Bohle A., Schubert A., Yu Sun, Werner R. Thiel. New Metal-Free Access to Vitamin K₃ // *Adv. Synth. Catal.*— 2006.— №348.— Pp.1011-1015.
6. Sankarasubbier Narayanan, K.V.V.S.B.S.R. Murthy, K. Madhusudan Reddy, N. Premchander. A novel and environmentally benign selective route for Vitamin K₃ synthesis// *Applied Catalysis A: General*.— 2002.— №228.— Pp.161-165.
7. Waldemar Adam, Wolfgang A. Herrmann, Jianhua Lin, Chantu R. Saha-Moller, Richard W. Fischer, and Joao D. G. Correia. Homogeneous Catalytic Oxidation of Arenes and a New Synthesis of Vitamin K₃ // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*— 1994.— №33.— Pp.2475-2477.
8. Патент №5329026 США. Process for preparation of 2-substituted 1,4-naphthoquinone / Sugishima; Noboru Ikeda; Noriaki Fujii; Yasushi Aoki; Ryuji Hatta; Yumi // United States patent and trademark office, 1994.
9. Eremin D. V., Petrov L. A. Preparation of Vitamin K₃ by Oxidation of the Methylnaphthalene Fraction // *Russian Journal of Applied Chemistry*.— 2011.— V.84, №6.— Pp.988-922.
10. Заломаяева О. В., Иванчикова И. Д., Холдеева О. А., Сорокин А. Б. Экологически чистые методы получения витаминов и функционализированных хинонов // *Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*.— 2008.— Т.52, №1.— С.57-66.
11. Eremin D. V., Petrov L. A. Optimization of Conditions for Preparing Vitamin K₃ by Oxidation of 2-Methylnaphthalene with Chromium Trioxide in Acid Solutions // *Russian Journal of Applied Chemistry*.— 2009.— V.85, №5.— Pp.866-870.
12. Заявка на патент № 2017125708 РФ. Способ получения менадиона натрия бисульфита / Антипов А.С., Низов В.А., Гвоздев А.В., Ветлугина А.Ю. // *Федеральный институт промышленной собственности*, 2017.

References

1. Hisataka Taguchi, Shunbun Kita, Motoo Kobayashi, Yoshiki Tan. [Selective Oxidation of 2-Methyl-naphthalene to 2-Methyl-1-naphthol by *Rhodococcus* sp. M192]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 1996, vol.60, no.5, pp.769-772.
2. Tingfeng Yan, Guomin Xiao, Lei Niu. [Sulfuric acid as Effective Catalyst for the Oxidation of 2-Methyl Naphthalene by hydrogen peroxide]. *International journal of syntheses and characterization*, 2011, vol.4, no.2, pp.101-104.
3. Antipov A.S., Nizov V.A. *Analiz vozmozhnostey polucheniya menadiona s naimen'shim soderzhaniyem primesey khroma* [Analysis of the possibilities of obtaining menadione with the lowest content of chromium impurities]. *Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.1, pp.27-32.
4. Song R., Sorokin A., Bernadou J., Meunier B. [Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of 2-Methylnaphthalene to Vitamin K₃ and 6-Methyl-1,4-naphthoquinone by Potassium Monopersulfate in Aqueous Solution]. *J. Org. Chem.*, 1997, vol.62, pp.673-678.
5. Bohle A., Schubert A., Yu Sun, Werner R. Thiel. [New Metal-Free Access to Vitamin K₃]. *Adv. Synth. Catal.*, 2006, no.348, pp.1011-1015.
6. Sankarasubbier Narayanan, K.V.V.S.B.S.R. Murthy, K. Madhusudan Reddy, N. Premchander. [A novel and environmentally benign selective route for Vitamin K₃ synthesis]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, no.228, pp.161-165.
7. Waldemar Adam, Wolfgang A. Herrmann, Jianhua Lin, Chantu R. Saha-Moller, Richard W. Fischer, and Joao D. G. Correia. [Homogeneous Catalytic Oxidation of Arenes and a New Synthesis of Vitamin K₃]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, no.33, pp.2475-2477.
8. Sugishima; Noboru Ikeda; Noriaki Fujii; Yasushi Aoki; Ryuji Hatta; Yumi [Process for preparation of 2-substituted 1,4-naphthoquinone]. Patent USA no.5329026, 1994.
9. Eremin D. V., Petrov L. A. [Preparation of Vitamin K₃ by Oxidation of the Methylnaphthalene Fraction]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol.84, no.6, pp.988-922.
10. Zalomayeva O. V., Ivanchikova I. D., Kholdeyeva O. A., Sorokin A. B. *Ekologicheski chistyye metody polucheniya vitaminov i funktsionalizirovannykh khinonov* [Environmentally Clean Methods for the Production of Vitamins and Functionalized Quinones] *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal (Zh. Ros. khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva)* [Russian Chemical Journal (J. Ros. Chem. Press. D. I. Mendeleev)], 2008, vol.52, no.1, pp.57-66.
11. Eremin D. V., Petrov L. A. [Optimization of Conditions for Preparing Vitamin K₃ by Oxidation of 2-Methylnaphthalene with Chromium Trioxide in Acid Solutions]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol.85, no.5, pp.866-870.
12. Antipov A.S., Nizov V.A., Gvozdev A.V., Vetlugina A.Yu. *Zayavka na patent RF №2017125708. Sposob polucheniya menadiona natriya bisul'fita* [The method of obtaining sodium bisulfite menadione]. Application for patent RF no.2017125708, 2017.