

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Антипова Алексея Сергеевича «Синтез витаминов серии К₃ на основе окисления 2-метилнафталина хроматами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Актуальность темы диссертационной работы. Актуальность исследования определяется необходимостью разработки технологических приемов, обеспечивающих современные требования по содержанию хрома в производных менадиона (витаминах К₃) на предприятии ООО «Новохром», на котором используется окисление 2-метилнафталина соединениями шестивалентного хрома.

Целью диссертационной работы являлось совершенствование технологии действующего производства витаминов серии К₃ с достижением минимальных остаточных концентраций хрома и других регламентированных примесей в товарных продуктах.

Формальные признаки диссертации. 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.

Новизна исследования и полученных результатов диссертации определяются определением ключевых технологических стадий технологии производства витаминов серии К₃ окислением 2-метилнафталина хромовыми соединениями, определяющих степень загрязнения конечных продуктов, менадиона натрия бисульфита (MSB) и менадиона никотинамида бисульфита (MNB), хромом, и разработкой технологических приемов, позволяющих снизить остаточное содержание хрома и примесей органических соединений в конечных продуктах до требований регламента ЕС № 1831/2003.

Практическая значимость. Разработанные технические решения внедрены в действующее производство и обеспечили стабильность технологии производства витаминов серии К₃.

Содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору. Рассмотрены свойства и направления использования витаминов К₃, способы их получения. Несмотря на разработку новых способов получения менадиона, основанных на использовании несодержащих хрома окислителей и реакций диенового синтеза, использование хромовых соединений в технологии синтеза витаминов серии К₃, если имеется возможность эффективно использовать соединения трехвалентного хрома, является предпочтительным

Также в этой главе дано описание используемых в работе аналитических методик определения массовой доли менадиона в MSB и MNB, никотинамида в MNB, определения чистоты менадиона методом газовой хроматографии, хрома в различных пробах и массовой доли MSB в растворах.

Во второй главе изучены процессы, обуславливающие загрязнение MSB соединениями хрома при кристаллизации его из рабочих растворов. Показано, что основной причиной загрязнения MSB соединениями хрома является неполнота отмывки маточного раствора, а низкие значения коэффициента сокристаллизации свидетельствуют о малом вкладе в загрязнение изоморфного захвата.

В третьей главе показано, что варьирование технологических параметров стадии синтеза менадиона не позволяет существенно снизить содержание хрома в продуктах синтеза. Поэтому в работе были разработаны способы реагентной очистки менадиона. Механизм очистки основан на поверхностном характере загрязнения менадиона соединениями хрома и их растворении под действием реагентов. Обработка менадиона водными растворами гипохлорита натрия и кальцинированной соды позволила снизить содержание хрома в продукте до значений ниже допустимых норм.

В четвертой главе рассмотрены методы снижения содержания хрома в растворах MSB, направляемых на кристаллизацию. Подробно исследован реагентный метод, удаление хрома обработкой солями алюминия. Показано, что осаждение гидроксида алюминия из растворов MSB значительно снижает содержание хрома в MNB после кристаллизации, однако не позволяет получить

MNB требуемой чистоты. Сделано предположение, что на загрязнение MNB влияют содержащиеся в растворе соединения хрома, которые не осаждаются вместе с гидроксидом алюминия. Для их удаления предложена экстракционная очистка растворов MSB бутанолом. Показано, что при подкислении растворов MSB основная часть соединений хрома, вместе с органическими примесями, переходит из водного раствора в бутанольную фазу, что позволяет получить MNB с низким содержанием хрома и органических примесей.

Систематическое исследование процессов осаждения и очистки MSB и MNB, позволило разработать представленный **в пятой главе** способ переработки некондиционного менадиона никотинамида бисульфита .

В главе 6 исследовались осадки, полученные подкислением водных растворов кальцинированной соды и гипохлорита натрия после обработки промышленных образцов менадиона, а также осаждением экстрагируемых веществ из бутанола после экстракции растворов MSB. Определялось содержание хрома, потери при прокаливании. Показано, что осадки содержат хром в пределах 9,4-11,1%, выход остатка после прокаливании соответствует переходу хрома в трехокись хрома. В растворимой в ацетоне части осадков определялось методом ГЖХ содержание менадиона и 2-метилнафталина, также зафиксированы пеки неидентифицированных соединений. Сделан вывод о недостаточности полученной информации для установления структуры хромсодержащих соединений.

В главе 7 приведены технико-экономические показатели производства витаминов серии К₃ на предприятии ООО «Новохром», показано их существенное улучшение после реализации разработанных в диссертационной работе технических решений.

Достоверность результатов и выводов, сделанных на их основе, подтверждена самым надежным критерием, внедрением в практику действующего производства с отличным результатом.

Рассмотрение содержания диссертации показывает, что **обоснованность основных положений, выводов и рекомендаций**, представленных в диссертации, не вызывает сомнений.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертации внедрены на предприятии ООО «Новохром», а также могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и предприятиях, занимающихся вопросами использования соединений хрома в качестве окислителей в органическом синтезе, в учебных программах ВУЗов соответствующих специальностей.

Замечания по диссертации:

1. В литературном обзоре следовало рассмотреть существующие методы очистки водных растворов от соединений хрома, фактически использованные в экспериментальной части диссертации, что позволило бы обсудить выбор реагентов для обработки растворов MSB.

2. В методической части следовало привести ссылки на используемые аналитические методики; если они используются на производстве - дать ссылки на нормативные документы. Нечетко дано описание подготовки пробы и проведения хроматографического анализа различных проб, во всех случаях хроматографируется часть пробы растворимая в ацетоне, а не проба MNB или хромсодержащих веществ, как приводится в тексте диссертации.

3. С ошибкой приведены формула и название изомера менадиона натрия бисульфита, стр. 40 и 90 в диссертации (правильно - менадиол-3-сульфонат), и схема 6 в автореферате.

4. На многих хроматограммах присутствует пик вещества, которое определено как примесь от 2-метилнафталина. Наверное, идентификация его не является очень сложной задачей.

5. В тексте диссертации встречаются небольшие неточности, например, рисунок 2.3 ошибочно подписан как 3.2, содержание некоторых таблиц больше, чем дано в их названии (таблицы 3.3, 3.4)

Данные замечания не относятся к основным положениям диссертации и не снижают ее высокой оценки.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. По тематике исследования, методам, предложенным новым научным положениям

диссертация соответствует паспорту специальности научных работников «05.17.04- Технология органических веществ». Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Заключение.

Диссертация Антипова Алексея Сергеевича «Синтез витаминов серии К₃ на основе окисления 2-метилнафталина хроматами» представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой разработаны научно обоснованные технологические приемы, обеспечивающие современные требования по содержанию хрома в производных менадиона (витаминах К₃), полученных окислением 2-метилнафталина соединениями шестивалентного хрома.

По поставленным задачам, новизне исследования и полученных результатов диссертация на тему «Синтез витаминов серии К₃ на основе окисления 2-метилнафталина хроматами» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и отвечает критериям, изложенным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, и Антипов Алексей Сергеевич заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ.

Ведущий научный сотрудник лаборатории органических материалов
ФГБУН Института органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук,

доктор химических наук, профессор  Андрейков Евгений Иосифович

дата: 05.04. 2021

Подпись д.х.н., профессора Е.И. Андрейкова заверяю

Учёный секретарь ИОС УрО РАН, к.т.н.  О.В. Красникова

гербовая печать  д.д.а: 05.04. 2021

Почтовый адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральское отделение
Российской академии наук (ИОС УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург,
ул. С. Ковалевской/Академическая. 22/20,

E-mail: cc@ios.uran.ru; тел.: 8(343)362-35-35.