

УДК 66.92

Юрченко Иван Владимирович,
магистр химической технологии,
e-mail: ivan.yurchenko@list.ru
Фомина Лариса Валерьевна,
к.х.н., доцент кафедры «Химия»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»
тел.: 83955676486, e-mail: flvbaan@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ХОЛИНХЛОРИДА

Yurchenko I.V., Fomina L.V.

PRODUCTION CHOLINE CHLORIDE

Аннотация. В статье рассмотрены свойства, способы получения, условия получения холинхлорида. Предложена функциональная схема получения кристаллического холинхлорида.

Ключевые слова: кормовые добавки, холинхлорид, холин, триметиламин, этиленоксид, этиленхлоргидрин, синтез, технология.

Abstract. The article discusses the properties, methods of production, conditions for producing choline chloride. A functional scheme for the preparation of crystalline choline chloride is proposed.

Keywords: feed additives, choline chloride, choline, trimethylamine, ethylene oxide, ethylene chlorohydrin, synthesis, technology.

Введение. Мировая индустрия производства продуктов питания (свинина, мясо крупного рогатого скота, птицы, молочные продукты), разведение пушных зверей, получение медикаментозных препаратов нацелены на результат – лучшая цена и высокое качество всего ассортимента товаров. Реализовать достижение этих показателей, в особенности для продуктов питания, можно с помощью введения в корма животных (табл. 1 [1]) высокоэффективной добавки – холинхлорида (ХХ). По данным Национального института сельскохозяйственных исследований Франции (INRA) доказан экономический эффект от применения холинхлорида в животноводстве [2]. С добавлением ХХ в концентрации 800 мг/кг на 1000 кг прироста массы животного необходимо 1660 кг корма, без него – 1710 кг корма. Таким образом, добавление холинхлорида экономит 50 кг корма на 1 т прироста живой массы [2]. Созданная авторами [3] новая форма кормовой добавки с ХХ способствует увеличению живой массы цыплят-бройлеров на 6,2 %, снижению затрат корма на один кормодень на 4,2 %.

Холинхлорид выпускается в виде водного раствора с концентрацией 70-75 % масс. или в виде твердого вещества [4, 5]. Основное производство холинхлорида сосредоточено в США, Японии, Китае, Германии [6]. Крупнейшим производителем жидкого ХХ в

мире является фирма «Таминко» (Бельгия), в Европе – химический концерн «БАСФ» [7]. В начале 21 века холинхлорид в России выпускали на Кемеровском ОАО «Химпром» [5, 8]. На сегодняшний день ХХ в нашей стране не производится [9].

Таблица 1 – Рекомендуемые нормы ввода ХХ в корм сельскохозяйственных животных [1]

Вид животного	Расход ХХ, г/т комбикорма
Телята в возрасте от 10 до 115 дней	343
Цыплята от 1 до 7 дней, молодняк кур, бройлеры	857
Промышленные куры-несушки	343-686
Поросята в возрасте от 9 до 104 дней	557
Холостые и супоросные свиноматки, хряки, ремонтные свинки	343-514

Импорт ХХ составляет по разным источникам от 10000 до 18800 тонн в год [6]. Анализ российского рынка показал, что 98 % ХХ для кормовых добавок импортируется из Китая (в 2016 году около 18800 тонн). По итогам января – июля 2017 г. объём импорта холинхлорида для кормов увеличился на 50 % по сравнению с аналогичным периодом 2016 г.

Исходными реагентами для синтеза ХХ являются: триметиламин (ТМА), хлороводород (ХВ), этиленоксид (ЭО). В АО «Ангарская нефтехимическая компания» осуществляется синтез аммиака, метанола, моно-, ди- и триметиламинов. Последний самостоятельного применения не находит [10]. Организация производства ХХ в Ангарске позволит реализовать незадействованные мощности триметиламина, освободить пар и электроэнергию, идущие на синтез моно- и диметиламинов из триметиламина. С экологической точки зрения больше отходов нефтехимии и углехимии пойдёт на производство метанола, снизятся загрязняющие атмосферу выбросы. Новое производство даст толчок целому сектору органической химии. На Российском рынке появится отечественный, более дешёвый, конкурентно способный продукт, который позволит снизить импорт мяса, сухого молока, увеличит обеспеченность животноводства дешёвыми комбикормами.

Способы синтеза холинхлорида. Холинхлорид (β-оксиэтилтриметиламмоний хлорид или хлорид триметил (2-гидроксиэтил) аммония) – четырёхзамещённая соль аммония, биологически активное вещество, высокоэффективная кормовая добавка, необходимая для животноводства и птицеводства. Добавление холинхлорида в корм позволяет экономить значительные средства на питании и профилактике заболеваемости животных [1, 2, 11, 12]. Как лекарственный препарат выпускается в виде порошка и 20 %-ного водного раствора, применяется для лечения печени, при атеросклерозе [13, 14]. Некоторые свойства холинхлорида представлены в таблице 2.

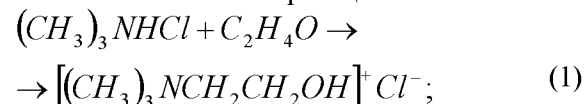
Холин (от греческого *chole* – желчь) впервые получен из желчи. Холин (гидроксид триметил-β-оксиэтиламмония или триметил (2-гидроксиэтил) аммония гидроксид) присутствует в тканях растений, животных, микроорганизмах [11, 12], высоко его содержание в нервной ткани [17]. Холин не является витамином (хотя обычно его относят к витаминам группы В), так как используется в качестве пластического материала при построении структур живой ткани и может синтезироваться в организме из серина [12]. Синтез холина у животных и человека ограничен, поэтому он должен поступать с пищей (мясо, рыба, яичный желток, соевая мука). Холин входит в состав фосфолипидов

(лицитина, сфингомиелина), служит источником метильных групп в синтезе метионина. Из холина в организме животных синтезируется ацетилхолин – один из важнейших химических передатчиков нервных импульсов. Холин является так называемым липотропным веществом – предотвращает тяжёлые заболевания печени, возникающие при её жировом перерождении. В живом организме участвует в белковом обмене, процессах окисления, кроветворения.

Таблица 2 – Свойства холина и холинхлорида [11-16]

Холин	Холинхлорид
Химическая формула	
$[(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH]OH^-$	$[(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH]Cl^-$
Молекулярный вес, г/моль	
121,19	139,64
Температура плавления, °С	
180	105-107,5
Сильное основание	Соль
Гигроскопичны, кристаллы расплываются на воздухе	
Растворители	
Вода, метанол, этанол	Вода, этанол
Суточная потребность человека, г	
0,25-4,0	0,5-1,5

Известно несколько способов синтеза ХХ [5, 18]: 1) алкилирование триметиламина этиленхлоргидрином; 2) оксиэтирование триметиламина с последующей нейтрализацией образующегося холина соляной кислотой; 3) взаимодействие дихлорэтана и триметиламина с последующим омылением щёлочью образовавшегося хлорхолинхлорида; 4) прямой синтез из гидроклорида триметиламина и оксида этилена в водной среде. Последний является наиболее простым и эффективным. Из литературных данных [5, 19] известно, что при получении ХХ протекают основная и побочные реакции:



Гомогенными катализаторами выступают триметиламин или щёлочь. Концентрация этиленгликоля (ЭГ) уменьшается с рос-

том концентрации катализатора в интервале 0,01-0,03 моль/л [5]. Это происходит потому, что скорость расходования оксида этилена на целевой продукт растет быстрее, чем скорость гидратации оксида до ЭГ. Увеличение избытка оксида этилена и повышение температуры реакции приводит к повышению концентрации токсичной примеси – этиленхлоргидрина (ЭХГ). Превышение температуры в реакторе более 80 °С приводит к ухудшению товарных свойств продукта (цвет, запах), и к образованию ядовитой примеси – нейрина $[(CH_3)_3N^+CH=CH_2]Cl^-$ [5].

Технологическое оформление процесса синтеза холинхлорида. Согласно литературным данным [5, 20], синтез холинхлорида по реакции гидрохлорида триметиламина (ГХТМА) с оксидом этилена проводят в каскаде реакторов (табл. 3) при избытке оксида этилена от стехиометрии, при повышенном или атмосферном давлении. Продолжительность основного периода синтеза 0,5-3,5 ч, температурный интервал – 30-100 °С.

Таблица 3 – Условия синтеза ХХ

Параметр	Величина		
	РИВ, кожухотрубный; РИС-Н +РИВ	РИС-Н + РИВ	РИВ, кожухотрубный; РИС-П
Тип реактора			
Количество реакторов	2	2	4; 1
Давление, атм	5-20	1-3	1
Температура, °С	–	30-100; 50-70	40-80
pH	–	11-12	8,5-11
Избыток ЭО, %	0,1-10	2-18	–
Время, ч	< 2,5	0,5-3,5	< 1,5
Литература	[5]	[20]	[5]

По данным [5] концентрация ЭХГ после первого реактора 1-3 %, после второго не более 0,02 %. Повышенное давление в реакторе предотвращает образование газовой фазы. Продукт получается с концентрацией ХХ до 79 % и требует стадии упаривания. Продуктовая смесь по данным [20], содержащая 0,1-0,5 % ЭХГ, 1-2 % ЭО, направляется в на-

садочную колонну для удаления примесей. Конечный продукт содержит ЭО, ЭХГ и триметиламина в сумме не более 0,02 %.

Авторы [20] ведут реакцию получения холинхлорида при практически атмосферном давлении, в закрытом сосуде с мешалкой, которая постоянно направляет часть жидкости, присутствующей в реакционном сосуде, или только что введенный раствор хлорида триметиламина на свободные стенки реакционного сосуда, включая крышку, через каждые 10 секунд. Смачивание поверхности реакционного сосуда над поверхностью жидкой фазы позволяет предотвратить образование на стенках реактора конденсата, изменяющего цвет реакционной смеси. Исходным раствором является водный раствор гидрохлорида триметиламина с массовой концентрацией предпочтительно 68-72 %. Чистота исходных реагентов (ЭО, ТМА) 99-99,8 %. Оптимальное время синтеза определяется размерами сосуда, а также парциальным давлением окиси этилена. Парциальное давление ЭО составляет 0,5-2 атм. При определении подходящего времени пребывания реакционной смеси в реакторе следует учитывать, что степень конверсии должна составлять порядка 99 %. Величина степени превращения в пределах от 10 до 90 % соответствует pH 7-8,8. Превышение степени превращения 90 % характеризуется возрастанием pH, который достигает значения около 12 при степени превращения примерно 100 % (рис. 1). Реакцию удобно проводить таким образом, чтобы pH в реакционной камере составлял от 11 до 12, а степень превращения поддерживалась от 99 до 100 %.

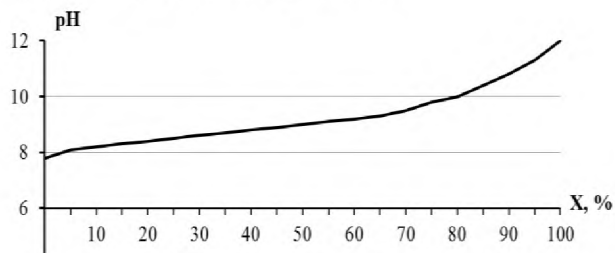


Рисунок 1 – Зависимость pH реакционной смеси от степени превращения реагентов [20].

На рисунке 2 представлена схема производства холинхлорида в водном растворе при давлении, близком к атмосферному, в закрытом сосуде с мешалкой [20]. Выше уровня жидкой реакционной смеси имеется газовое пространство. Процесс ведут в три

этапа. На первом этапе используют реактор 1, мешалка 2 которого имеет не только элемент 2a для перемешивания жидкости, но также второй перемешивающий элемент 2b, который расположен на поверхности жидкости или вблизи нее и предназначен для выплескивания жидкости на стенки газового пространства в реакционном сосуде. Для смачивания поверхности, образующей газовое пространство сосуда 1 вместо мешалки с двумя перемешивающими лопастями предложено использовать распылительное устройство [20], расположенное в газовом пространстве.

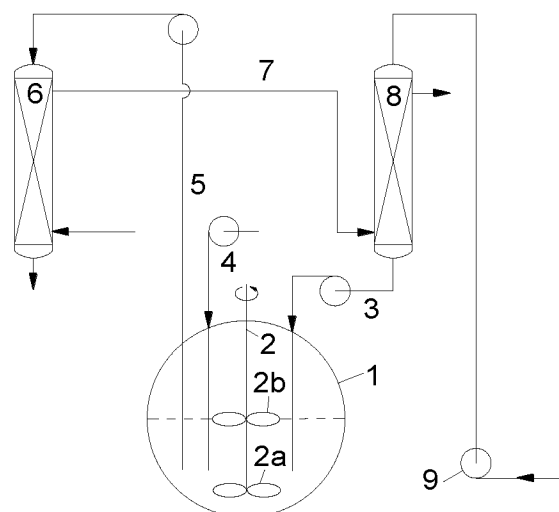


Рисунок 2 – Схема производства холинхлорида [20]: 1 – сферический реактор; 2 – вал мешалки; 2a – перемешивающий элемент на дне реактора; 2b – перемешивающий (разбрызгивающий) элемент для смачивания поверхностей; 3, 4 – насосы подачи триметиламмоний хлорида и оксида этилена в реактор; 5 – линия отбора реакционной смеси; 6 – колонна с падающей плёнкой; 7 – отгоночный газ; 8 – абсорбционная колонна; 9 – дозирующий насос триметиламмоний хлорида.

Раствор хлорида триметиламмония, содержащий определенное количество этиленоксида после абсорбционной колонны 8, подают по линии 3 в реактор 1, где поддерживается температура от 30 до 100 °С. Окись этилена подается через линию 4, непосредственно в жидкость, находящуюся в реакционной камере 1, с такой скоростью, что присутствует стехиометрический избыток этиленоксида от 2 до 18 %. Этот избыток представляет собой оксид этилена, физически растворенный в реакционном растворе. Для указанного избытка ЭО автоматически полу-

чается соответствующее парциальное давление этиленоксида 0,8-1,5 атм. Время синтеза составляет от 60 до 210 минут. Продуктовую смесь отбирают по линии 5 с той же скоростью, с которой подаются в сосуд реагенты. Отводимый реакционный раствор поддерживают при температуре от 40 до 90 °С и направляют в колонну 6, составляющую второй этап процесса и вторую ступень синтеза. Реакционная смесь проходит сверху вниз по колонне. Противотоком к ней проходит химически инертный газ – азот, вытесняющий непрореагировавший ЭО. На втором этапе применяют химический реактор колонного типа с ниспадающей пленкой.

Реакционная смесь, выходящая из реактора смешения, обычно не содержит хлорида триметиламмония в обнаруживаемых количествах, но содержит от 0,1-2 масс. % ТМА, от 1 до 2 масс. % ЭО и от 0,1 до 0,5 масс. % ЭХГ. Содержание этиленгликоля менее 0,1 масс. %. Раствор полностью освобождается от первых трех из этих примесей в колонне 6 за одну операцию благодаря двойной функции колонны. Тот факт, что колонна действует как реактор, означает, что этиленхлоргидрин полностью реагирует с триметиламмониом, превращаясь в ХХ. Извлечение оксида этилена, уходящего с азотом из колонны 6, осуществляется на третьем этапе в абсорбционном устройстве 8 (которое может, например, также быть колонной с ниспадающей пленкой) свежим раствором хлорида триметиламмония, подаваемого в колонну 8 насосом 9. В процессе абсорбции ЭО раствором ГХТМА из азота извлекают около 40-80 % этиленоксида от теоретически приемлемого количества. Раствор холинхлорида, выходящий из реактора 6 второй ступени синтеза при рН от 11 до 12, может быть дополнительно сконцентрирован или разбавлен, или обработан до твердого ХХ (рис. 3).

Для комбикормовой промышленности ХХ производят в виде водных растворов, преимущественно 70 % концентрации [5]. Однако изготовление премиксов предусматривает использование компонентов в виде порошкообразных или твердых продуктов. Применение жидкого холинхлорида усложняет технологическую схему и снижает качество премикса. Существует необходимость перевода производств премиксов и комбикормов на порошкообразный холинхлорид.

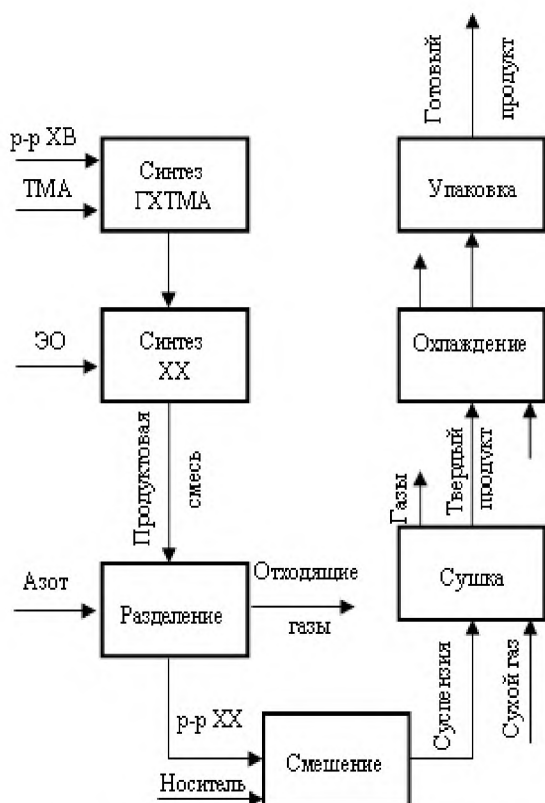


Рисунок 3 – Функциональная схема получения твёрдого холинхлорида.

Известны различные способы получения порошкообразных продуктов холинхлорида сыпучей формы [3, 21, 22], например, добавление к раствору XX различных адсор-

бентов (неорганических, растительных) с последующей сушкой и охлаждением.

На рисунке 3 приведена функциональная схема получения твёрдого холинхлорида, основанного на синтезе из триметиламина, окиси этилена и водного раствора хлористого водорода с последующим выделением готового продукта, его сушкой, охлаждением и упаковыванием в герметичную тару.

В узел смешения (рис. 3) поступает триметиламин (ТМА) и водный раствор хлороводорода (ХВ), где происходит синтез гидрохлорида триметиламина (ГХТМ). Далее по технологической цепочке ГХТМ смешивается с этиленоксидом (ЭО), образуется раствор холинхлорида (XX). Для отделения нежелательных примесей от готового продукта в следующем узле предусмотрена стадия их отдувки азотом. Затем раствор XX поступает на стадию смешения с носителем, а образовавшаяся суспензия подвергается сушке потоком горячего газа. Далее следует стадия охлаждения твёрдого XX и готовый продукт после упаковочного узла направляется потребителю.

Предварительный расчёт затрат на производство 10 тыс. тонн холинхлорида в год показал эффективность организации данного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холин хлорид компании «Росагрокорм». Инт-т ресурс: <http://www.korma.biz/node/141> (дата обращ. 5.09.2018).
2. Функции холина в живом организме. Инт-т ресурс: <https://vetmarket.kz/p54841769-holin-hlorid.html> (дата обращ. 5.09.2018).
3. Шенцова Е.С. Получение, хранение и эффективное использование холинхлорида в качестве биологически активной добавки // Вестник ВГУИТ, 2012. – № 2. – С. 88-96. Инт-т ресурс: https://cyberleninka.ru/viewer_images/14391841/f/1.png (дата обращ. 25.10.18).
4. Холина хлорид. Инт-т ресурс: <http://www.feedadditivechina.ru/1-choline-chloride.html> (дата обращ. 25.10.18).
5. Козловский Р.А. Теоретические основы управления селективностью в промышленных каталитических процессах оксиэтилирования. Диссертация д.х.н. – М.: РХТУ, 2011. – 306 с.
6. Фаина Ю. Обзор рынка холин хлорида. Инт-т ресурс: <https://albionchem.ru/news/18215/> (дата обращ. 6.09.2018).
7. Холина хлорид. Описание. Инт-т ресурс: <http://www.abioteh.ru/catalog/6/177> (дата обращ. 6.09.2018).
8. Петрова Т.Я., Ванин В.В. Сыпучая форма холинхлорида. Материалы научно-практической конференции. – Кемерово: ОАО "Химпром", 2000. Инт-т ресурс: https://extream.ru/Materia-li_nauchnoprakticheskoy_konferentsii_2000_god_Publikatsii_619.htm (дата обращ. 25.10.18).
9. Каталог продукции ООО «Химпром», г. Кемерово. Инт-т ресурс: https://extream.ru/PRO-DUKTSIYA_4.htm (дата обращ. 25.10.18).
10. Регламент производства аминов. Цех 135/136. – Ангарск: АО «АНХК», 2015.

11. Большая советская энциклопедия. Третье издание. – М.: Советская энциклопедия, 1978. – Т. 28. – 616 с.
12. Биология: Энциклопедия / Под ред. М.С. Гиларова. – М.: Большая Российская энциклопедия, 2003. – 864 с.
13. Лекарственные средства: свойства, применение, противопоказания. Справочник / Под ред. М.А. Клюева. – Красноярск: редакционно-издательский центр «Гротеск», 1993. – 576 с.
14. Холина хлорид – инструкция по применению. Инт-т ресурс: <https://www.webapteka.ru/drugbase/name7297.html> (дата обрац. 26.10.18).
15. Химия: Энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнуныц. – М.: Больш. Росс. энциклопедия, 2003. – 972с.
16. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
17. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 751 с.
18. Алексеев Н.Ф., Егоров А.М., Ливен А.В. и др. Способ получения холинхлорида. Изобретение № 938386/23-4. – 1965. – Бюллетень № 23.
19. Козловский Р.А., Швец В.Ф., Макаров М.Г. Кинетика взаимодействия оксида этилена с гидрохлоридом триметиламина. // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – № 3. – С. 351-359.
20. Horst Bosche, Uwe Soenksen. Continuous manufacture of an aqueous choline chloride solution. – Germany. US3872170A, 1975.
21. Клинк В., Эрет Ю., Штоккбургер Д. и др. способ получения холинхлорида. Изобретение № 476747. – 1975. – Бюллетень № 25.
22. Долинский А.А., Терещенко Г.Ф., Малецкая К.Д. и др. способ получения сыпучей формы порошкообразного холинхлорида из его водного раствора. Изобретение № 727628. – 1980. – Бюллетень № 14.