

利用己内酰胺制取氨基己酸

崔焕茹

(石家庄炼油厂化纤股份公司技术处,河北 石家庄 050032)

[摘 要]己内酰胺水解制得氨基己酸的盐酸溶液,用阳离子交换树脂吸附,用氨水脱附,水淋洗树脂,收集洗涤液,减压浓缩,用无水乙醇析出氨基己酸结晶。此工艺路线实验室已完成,制取出了纯度98%以上的合格氨基己酸产品,氨基己酸对己内酰胺的总收率达到74.3%,经济效益相当可观。

[关键词]己内酰胺;氨基己酸;水解;阳离子交换树脂;吸附;止血药

[中图分类号] TQ 225.26+1 [文献标识码] B [文章编号] 1003-5095(2003)04-0024-02

石家庄炼油厂化纤股份有限公司有5万t/a的己内酰胺生产装置,生产的己内酰胺一部分作为产品卖出,一部分用于聚合制尼龙-6,用途较少。为了扩大己内酰胺的用途,提高化纤的经济效益,我们利用己内酰胺制取氨基己酸。

氨基己酸主要应用在医学上,是医药领域的一种止血药。它对因纤维蛋白溶解活性增高引起的某种严重出血有明显的疗效。适用于多种外科手术时的溶血或局部出血等,还可以用于人造纤维的合成。氨基己酸为医药品,此课题的开展既可拓宽了己内酰胺的用途,增加化纤产品的附加值,又可为我厂化纤产品向医药领域发展打下技术基础。

1 实验部分

1.1 实验设备

84-1型磁力加热搅拌电热套 山东菏泽地区电控温技术研究所;2 XZ-05型旋片式真空泵 浙江黄岩医疗器械厂;CS 101电热鼓风干燥箱 重庆试验设备厂;JPT-5型架盘药物天平 北京医用天平厂;离子交换柱 天津玻璃仪器厂;玻璃反应器、冷凝器、抽滤瓶、烧杯等 天津玻璃仪器厂。

1.2 原料及性能

己内酰胺石家庄化纤股份公司生产;强酸性阳离子交换树脂北京化工七厂生产;浓HCl、氨水、无水乙醇、活性炭、NaOH、甲醛市售。

1.3 实验步骤

称取10 g己内酰胺、9 mL浓盐酸和30 mL水放入500 mL的四口烧杯内。上面带有冷凝柱;加热搅拌,升温至沸腾,控制反应1—2 h;将反应产物稀释,通过阳离子交换树脂吸附,静置过夜;放掉液体,用

水洗树脂,待流出液中无Cl⁻为止;将3.5%的氨水通过阳离子交换树脂,流完后关阀,静置过夜;用水淋洗树脂,收集洗涤液;洗涤液减压浓缩近干,趁热加入500 mL无水乙醇,剧烈搅拌析出结晶,冷却后抽滤得粗品氨基己酸;将粗品溶于水,加10 g活性炭60 ℃脱色1 h,过滤;滤液减压浓缩近干,趁热加入乙醇,析出结晶,抽滤;结晶用乙醇洗涤,干燥,得精品氨基己酸产品。

1.4 强酸性阳离子交换树脂的再生

1.4.1 再生剂的配制

再生阳离子交换树脂用5%盐酸(三级品),用量为树脂体积的两倍。配制再生剂时量取1体积的盐酸(35%)加入到6体积的水中。

1.4.2 再生过程

去离子水从交换柱的底部通入,将被压紧的树脂松动,排除树脂层内的气泡,以利于树脂和再生液接触。从交换柱的底部放水至液面高于树脂层表面1 cm处;将再生剂从树脂柱顶部加入,控制流速,约30—45 min加完。加完后从底部放掉;将去离子水从顶部通入,废水从下部流出,控制流速为加酸的2倍,测流出液pH=3—4时,结束。

1.5 氨基己酸的标准

表1 氨基己酸的企标	
项目	指标
纯度	98
杂质最高含量	
水不溶物/% ≤	0.02
灼烧残渣/% ≤	0.05
氯化物/% ≤	0.005
硫酸盐/% ≤	0.02
铁/% ≤	0.003

2 产品分析

2.1 纯度测定

利用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液滴定氨基己酸。称取 0.2 g 干燥的氨基己酸样品,加入 5 mL 甲醛溶液,搅拌溶解,加入 20 mL 乙醇溶液,滴入2滴酚酞,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液滴定至粉红。(空白样没有 0.2 g 氨基己酸样品,其余步骤如上)

2.2 溶点测定

利用双浴式熔点测定法测定氨基己酸的熔点。取少量干燥研细的氨基己酸样品放入清洁干燥的毛细管中,将毛细管中的样品紧缩至 $2\text{—}3\text{ mm}$ 高。装入样品后将毛细管开口的一端熔封。溶液为甘油,开始以较快的速度加热,当温度上升至 $194\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,将装有氨基己酸样品的毛细管放入溶液中,使样品层面与温度计水银球的中部在同一高度。然后以每分钟上升 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的速度加热测定。

3 实验结果及讨论

3.1 己内酰胺制取氨基己酸的工艺原理

3.1.1 己内酰胺水解

己内酰胺在酸和水存在下,开环生成氨基己酸的盐酸盐。反应方程式如下:

3.1.2 氨水中和

氨水中和氨基己酸的盐酸盐,还原为氨基己酸。
$$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl} \xrightarrow{\text{氨水}} \text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$$

氨基己酸溶于水,不溶于乙醇,通过减压脱水,在乙醇溶液中结晶出产品。

3.2 反应时间对氨基己酸收率的影响(表2)

表2 反应时间与氨基己酸总收率

反应时间/h	产品总收率/%
1	73.2
1.7	70.1
2	74.3

从表2看出,己内酰胺水解比较容易,反应 1 h ,水解就基本完成,随反应时间的延长氨基己酸总收率几乎不变。

3.3 减压脱水残余液量对氨基己酸收率的影响

表3 残余液量与氨基己酸对己内酰胺的总收率

残余液量/mL	对己内酰胺的总收率/%
100	/
50	23
20	45
近干	74.3

减压脱水是氨基己酸结晶的关键一步,残余液量对氨基己酸收率有很大的影响。残余液量多,加入乙醇析出结晶时损失就大。当残余液量太多时,加入乙醇后形成互溶液,无结晶析出。相反,残余液量越少,含水量越少,损失就越小。因此,为减少氨基己酸的损失,减压脱水时,尽量脱水近干。

表4 试验结果

编号	氨基己酸的纯度/%	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	对己内酰胺的总收率/%
1	98.41	204—205	
2	98.65		30.2
3	98.65		54.3
4	98.45		74.3
5	98.21		70.1
6	98.98		73.2

从表4看出,产品氨基己酸的纯度符合药品纯度的要求。由于未曾接触医药领域,药品杂质含量分析还没有建立,故产品的杂质含量未进行分析,打算外委分析。

4 经济效益

原料己内酰胺的价格仅为 $1.2\text{万—}1.3\text{万元/t}$,而纯度 98.5% 的药品氨基己酸 5万元/t ,此项目投资费用很低。可见用己内酰胺生产氨基己酸,经济效益可观。

5 结 论

5.1 用己内酰胺制取氨基己酸工艺可行,操作简单,方法实用,投资少,效益好。

5.2 制得的精品氨基己酸熔点 $204\text{—}205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、纯度在 98% 以上。

5.3 此工艺路线为化纤产品向医药领域发展打下良好的技术基础。

Amino Caproic Acid Preparation from Caprolactam

CUI Huan-ru

(Hebei Shijiazhuang Refinery Chemical Fiber Co., Ltd, Shijiazhuang 050032, China)

Abstract: Amino caproic acid preparation from caprolactam in laboratory is reviewed. Firstly caprolactam is hydrolyzed to product hydrochloric acid solution of amino caproic acid. Then the solution is adsorption with positive ion-exchange resin. Furthermore the resin is resolved with aqueous ammonia. Finally collected solution is concentrated under vacuum and is crystaled to amino caproic acid in dehydrated ethanol. Above 98% amino caproic acid product is collected, and total recovery is 74.3% . Amino caproic acid preparation from caprolactam can bring large commercial profit.

Key words: caprolactam; amino caproic acid; hydrolyzation; positive ion-exchange resin; adsorption; hemostatic drugs
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>