

牛磺酸的合成新工艺

何晓强, 杨成雄, 李安梅(荆楚理工学院化工与药学院, 湖北 荆门 448000)

摘要: 目的 研究牛磺酸的合成新工艺。方法 以乙醇胺(MEA)为原料, 在改性 HZSM-5 分子筛催化剂作用下, 经分子内脱水和与亚硫酸氢胺开环加成两步反应制备牛磺酸。结果 分子内脱水的适宜工艺条件是: 反应温度为 425 °C、反应压力为常压、反应器空速为 2 300 h⁻¹、反应原料配比为 N₂/MEA=10。在该条件下, 乙醇胺的转化率 93.2%, 选择性 84.6%, 牛磺酸的总收率为 73%(以乙醇胺计)。结论 新工艺优于乙醇胺酯化法(>50%)和环氧乙烷法(>60%), 具有很好的工业化前景。
关键词: 牛磺酸; 乙醇胺; 乙撑亚胺; 合成

中图分类号: R916.42

文献标志码: A

文章编号: 1007-7693(2012)01-0043-03

A New Synthesis Technology of Taurine

HE Xiaoqiang, YANG Chengxiong, LI Anmei(College of Chemical Engineering and pharmacy, Jingchu University of Technology, Jingmen 448000, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To improve the new synthetic route of taurine. **METHODS** Taurine was prepared from monoethanolamine (MEA) by intramolecular dehydration in the presence of HZSM-5 molecular sieve and ring-opening addition with sodium hydrogen sulfite. **RESULTS** The optimum reaction conditions were as follows: the reaction temperature was 425°C, the reaction pressure was atmospheric pressure, space velocity was 2 300 h⁻¹, the ratio of volume of N₂ to MEA was 10. By using the above conditions, the monoethanolamine conversion amounts to 93.2%, the selectivity is 84.6%, the total yield of taurine is 73% (ethanolamine). **CONCLUSION** This method is superior to that of esterification of monoethanolamine(>50%) and ethylene oxide(>60%) and it is suitable to the industrial production.

KEY WORDS: taurine; monoethanolamine; ethylenimine; synthesis

牛磺酸(taurine)的化学名称是 2-氨基乙磺酸, 是一种非蛋白质氨基酸, 是人体内重要的氨基酸之一, 具有特殊的生理作用^[1]。近几年在药用和食品添加剂方面运用越来越广泛, 并且每年有大量的出口。牛磺酸的合成路线有十几条之多, 但由于各种因素, 国内用于工业上生产的只有两种方法: ①以乙醇胺为原料, 经硫酸酯化, 亚硫酸钠还原得牛磺酸, 但存在酯化不完全, 硫酸钠分离困难, 影响产品收率和质量等缺点; ②以环氧乙烷为原料, 先与亚硫酸钠开环加成, 然后在加热加压条件下与氨反应合成牛磺酸, 但氨化反应需要高温高压, 导致设备投资大, 且氨化的收率也低, 需多次循环氨化, 增大了成本。本文探讨了以乙醇胺(MEA)为原料, 在改性催化剂的作用下, 经分子内脱水环合生成乙撑亚胺(EI), 再与亚硫酸氢胺开环加成两步反应制得牛磺酸。实验结果表明, 本文合成路线的工艺特点是投资少, 成本低, 不需要分离副产物, 工艺简单, 反应条件也温和。

合成路线见图 1。

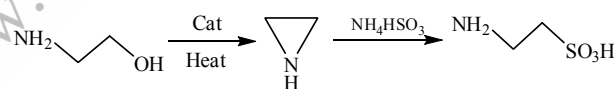


图 1 牛磺酸的合成路线

Fig 1 Synthetic route of taurine

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: MEA(分析纯, 西安化学试剂厂); 亚硫酸氢铵(分析纯, 天津市化学试剂二厂)。

仪器: 固定床管式反应器(自制), Φ20 mm×550 mm, 外带精密控温加热装置; 2J-W 型微型高压往复计量泵(杭州之江科学仪器厂); 4S9-33/MT 气体质量流量计(北京汇博隆仪器有限公司); Hewlett-Packard 5890 色谱仪[内配 HP-1 毛细管柱(60 m×0.32 mm×1.0 μm), 氢火焰检测器(FID)]; 安捷伦 Agilent 6890N/5973I 气质联用仪

作者简介: 何晓强, 男, 硕士, 讲师 Tel: 13797972337 E-mail: hxqzhm@163.com

(GC-MS); X-4 型数显熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); 岛津 IRAffinity-1 傅立叶变换红外光谱仪; Varian 公司核磁共振波谱仪(Mercury400, 内标 TMS)。

1.2 合成方法

1.2.1 催化剂的制备 催化剂参考文献[2-5], 采用浸渍法在 HZSM-5 分子筛(原粉硅铝比为 100)负载了化学计量的 H_3PO_4 及 $CsNO_3$, 经干燥、焙烧后, 得到改性催化剂(其中磷、铯氧化物的重量比分别为 2.65% 和 3.95%), 并在固定床反应器中经水蒸气活化。

1.2.2 EI 的合成 实验流程: 实验装置见图 2, 为自制的固定床管式反应器, 分为气化器和反应器两部分, 气化器和反应器均由电加热套加热, 用精密温度控制仪控制加热温度, 控温精度为 $0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。液相原料由往复式计量泵进样, 与经气体质量流量计计量的 N_2 混合、预热器预热、气化器气化, 再进入填充有催化剂的固定床反应器进行反应, 反应气经水阱($<5\text{ }^\circ\text{C}$)冷却后, 进入气液分离器分离, 顶部气体经尾气吸收装置处理后放空, 底部收集液态的乙撑亚胺。反应稳定后, 取样分析计算, 乙醇胺的转化率 93.2%, 选择率 84.6%。

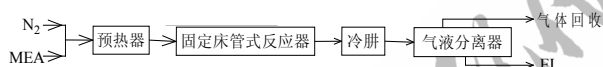


图 2 乙撑亚胺合成的实验装置简图

Fig 2 The synthetic devices for ethylenimine

1.2.3 牛磺酸的合成 在带有电动搅拌器、温度计、滴液漏斗、氨气回收装置的 250 mL 四口烧瓶中加入预先配制的 40% 亚硫酸氢铵溶液 100 mL (0.66 mol), 再将 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 的乙撑亚胺液体 34 mL (0.65 mol) 滴入到常温的烧瓶中, 控制滴入的速度, 保持反应温度不要超过 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h 后停止反应, 再将上述溶液蒸馏脱水去氨浓缩, 降温后加入工业乙醇, 冷却至 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 析出晶体, 过滤, 无水乙醇洗涤, 得牛磺酸粗品, 再将牛磺酸粗品以离子水溶解, 活性炭脱色, 趁热过滤, 滤液冷却结晶, 过滤、干燥得牛磺酸白色晶状固体 72.9 g (0.58 mol), 收率 86.3%, 含量 98.6%。(熔点 $316.1\text{ }^\circ\text{C}$) FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3 209, 3 047, 2 933, 2 856, 1 303, 1 249, 1 213, 1 182, 1 112, 1 103, 1 037, 960, 742, 597. $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz) δ ppm: 4.321(2H,

dd, $J=5.2\text{ Hz}$), 3.829-3.272(1H, m, $J=5.2\text{ Hz}$), 3.379(2H, dd, $J=4.8\text{ Hz}$), 3.166(1H, s)。元素测定(%)计算值(实测值): C: 19.20(18.96), H: 5.60(5.68), N: 11.20(10.88), S: 25.60(25.22)。

2 结果与讨论

在催化剂制备条件和用量不变的情况下, 参考专利^[6-7], 分别对反应温度在 $375\sim 475\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 $0.6\sim 1.4\text{ MPa}$ 、反应总空速在 $1\ 800\sim 3\ 800\text{ h}^{-1}$ 、原料配比在 2~18 倍的条件, 考察了这 4 个因素对乙醇胺脱水反应的影响(本文检测所取样品均为进样 2 h 后的出料)。

2.1 温度对反应的影响

在压力为常压, $N_2/\text{MEA}=10$, 空速为 $2\ 300\text{ h}^{-1}$ 的条件下考察了在不同温度的反应情况, 结果见表 1。

表 1 温度对反应的影响

Tab 1 Effect of reaction temperature

温度/ $^\circ\text{C}$	MEA 转化率/mol%	EI 选择率/mol%	EI 收率/mol%
375	27	90	24.3
400	55	86	47.3
425	88	84	73.9
450	94	67	63
475	100	58	58

结果表明, 随着反应温度的增加, 单乙醇胺转化率逐渐增加, 乙撑亚胺选择性逐渐降低。这是由于生成乙撑亚胺的分子内脱水反应为吸热反应, 在加上高温有利于反应原料单乙醇胺在催化剂孔内扩散, 故高温有利于单乙醇胺发生分子内脱水生成乙撑亚胺, 所以乙醇胺转化率增加, 但同时, 高温也有利于产品乙撑亚胺及副产乙醛在孔道内扩散, 提高了二者反应概率, 则使得乙撑亚胺选择性明显降低。故反应温度选择在 $425\text{ }^\circ\text{C}$ 进行。

2.2 压力对反应的影响

在温度为 $425\text{ }^\circ\text{C}$, $N_2/\text{MEA}=10$, 空速为 $2\ 300\text{ h}^{-1}$ 的条件下考察了在不同压力下的反应情况, 结果见表 2。

表 2 压力对反应的影响

Tab 2 Effect of reaction pressure

反应压力/MPa	MEA 转化率/mol%	EI 选择率/mol%	EI 收率/mol%
0.6	34	86	29.2
0.8	45	75	33.8
1.0	57	67	38.2
1.2	60	55	33
1.4	62	45	27.9

结果表明,随着反应压力的增加,单乙醇胺转化率逐渐增加,乙撑亚胺选择性明显降低。这是由于压力越高越有利于反应原料单乙醇胺在催化剂孔内扩散及在活性位上的吸附,而脱附速度变慢,便使得单乙醇胺转化率增加,同时压力的增加也有利于产品乙撑亚胺及乙醛在孔道内扩散及在活性位上的吸附,而脱附速度变慢,故二者反应概率也被提高,且压力越高越有利于分子间脱水甚至脱氢反应的发生,则使得乙撑亚胺选择性降低。故反应选择在常压下进行。

2.3 反应器空速对反应的影响

在温度为 425 °C, N₂/MEA=10, 压力为常压的条件下考察了在不同空速下的反应情况, 结果见表 3。

表 3 空速对反应的影响

Tab 3 Effect of reaction gas space velocity

反应总空速/h ⁻¹	MEA 转化率/mol% EI	选择率/mol% EI	收率/mol%
1 800	84	76	63.8
2 300	78	84	65.5
2 800	68	87	59.1
3 300	64	88	56.3
3 800	60	88	52.8

结果表明,随着反应器空速的增加,单乙醇胺转化率逐渐降低,乙撑亚胺选择性逐渐增加,这是由于反应空速越大,反应的接触时间越短,降低了单乙醇胺与反应活性位的接触概率,故而单乙醇胺转化率有所下降;同时反应空速的增加也有利于产品乙撑亚胺在活性位上的脱附,使得脱附速度增加,故乙撑亚胺同副产物乙醛发生反应的概率降低,使得副产物选择性下降,同时产品乙撑亚胺选择性增加。所以选择总反应气体空速在 2 300 h⁻¹ 左右进行。

2.4 原料配比对反应的影响

在温度为 425 °C, 空速为 2 300 h⁻¹, 压力为常压的条件下考察了在不同原料配比下的反应情况, 结果见表 4。

表 4 原料比对反应的影响

Tab 4 Effect of reaction gas volume ratio

原料体积比(N ₂ /MEA)	MEA 转化率/ mol%	EI 选择率/ mol%	EI 收率/ mol%
2	86	59	50.7
6	85	70	59.5
10	84	82	68.9
14	74	83	61.4
18	65	81	52.7

结果表明,随着反应总气体中惰性气体氮气比例的增加,单乙醇胺转化率逐渐降低,乙撑亚胺选择性逐渐增加。这是由于反应惰性气体比例越大,反应原料单乙醇胺的接触时间越短,降低了单乙醇胺与反应活性位的接触概率,故单乙醇胺转化率有所下降;但同时反应惰性气体比例的增加也有利于产品乙撑亚胺在活性位上的脱附,使得脱附速度增加,故乙撑亚胺同副产物乙醛发生反应的概率降低,使得副产物选择性下降,同时产品乙撑亚胺选择性增加。故选择反应在 N₂/MEA(V/V)=10 左右进行。

3 讨论

在改性的 HZSM-5 分子筛催化剂的催化下,乙醇胺脱水环化的最佳的工艺条件是: 反应温度为 425 °C、反应压力为常压、反应器空速为 2 300 h⁻¹、反应原料配比为 N₂/MEA=10。在该条件下,乙醇胺的转化率 93.2%, 选择性 84.6%; 乙撑亚胺的开环加成反应的工艺条件是: n(乙撑亚胺):n(亚硫酸氢铵)=1:1.01, 反应温度、反应压力为常温常压, 收率为 86.3%。以乙醇胺计算, 牛磺酸的总收率为 73%。均高于硫酸酯化法和环氧乙烷法, 不失为一条很好的工业合成路线。

乙撑亚胺与亚硫酸氢铵(略过量)在常温常压下基本上可以达到定量反应, 收率很高, 但牛磺酸在精制时有较大的损失, 因此精制的母液要留用, 可代替去离子水溶解亚硫酸氢铵, 可提高牛磺酸的收率 5% 左右。

REFERENCES

- [1] SCHAFFER S, TAKAHASHI K, AZUMA J. Role of osmoregulation in the actions of taurine [J]. *Amino Acids*, 2000, 19(3): 527-546.
- [2] HUA Y M, HU W M. Synthesis of ethylenediamines over ZSM-5 zeolite [J]. *Chemical World*, 2001, 42(9): 481-482.
- [3] UUI S, MICHIO U, HIDEAKI T, et al. Process for producing cyclic amines: US 4841061 [P]. 1989-06-20.
- [4] HIDEAKI T, KIMIO A, ATUSI M, et al. Method for regeneration of catalyst for producing of aziridine compounds: US 4977118 [P]. 1990-12-11.
- [5] YUUI S, HIDEAKI T, YOUICHI H, et al. Catalyst for vaporphase intramolecular dehydration reaction of alkanolamines: US 4833248 [P]. 1989-05-23.
- [6] TSUNEKI H. Acid-base catalysis: on the example of ethylenimine production [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 221(1): 209-217.
- [7] TERUO K, YUUI S, HIDEAKI T, et al. Process for producing aziridines: US 4966980 [P]. 1990-10-30.

收稿日期: 2011-03-15