

天冬氨酸制备亚氨基二琥珀酸的研究

冯媛^{1*}, 蒋文伟¹, 罗琴², 杨琴²

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065;

2. 成都惠恩精细化工有限责任公司, 四川 成都 610065)

摘要:用顺丁烯二酸酐、天冬氨酸、氢氧化钠在常压水溶液中合成亚氨基二琥珀酸, 以产品的钙螯合能力为考察指标, 探讨了中和度、保温时间、用水量对产品钙螯合能力的影响。结果表明, 在原料 $n(\text{顺丁烯二酸酐}) : n(\text{天冬氨酸}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{水}) = 1 : 1 : 4 : 11$, 反应温度为 $105 \sim 110^\circ\text{C}$, 反应时间为 12 h 条件下得到的产品性能较好。同时, 将反应结束后产品中的杂质用溶剂洗去, 产品的性能得到明显改善, 为进一步提纯亚氨基二琥珀酸提供了思路。

关键词:亚氨基二琥珀酸; 钙螯合能力; 杂质

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0152-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.035

Synthesis of iminodisuccinic acid from aspartic acid

FENG Yuan^{1*}, JIANG Wen-wei¹, LUO Qin², YANG Qin²

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Chengdu Huifen Fine Chemical Co., Ltd., Chengdu 610065, China)

Abstract: Iminodisuccinic acid is synthesized from maleic anhydride, aspartic acid and NaOH in the aqueous medium at atmospheric pressure. The effects of neutralization degree, reaction time and water consumption on product's chelating ability to calcium are studied. It is found that the proper conditions are as follows: $n(\text{maleic anhydride}) : n(\text{aspartic acid}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 4 : 11$, reaction temperature is at $105 \sim 110^\circ\text{C}$ and the reaction lasts for 12 h. At the same time, the performance of prepared iminodisuccinic acid can be improved by removing impurities by solvent, which provides a reference way to purify iminodisuccinic acid further.

Key words: iminodisuccinic acid; chelating ability to calcium; impurity

氨基多羧酸类螯合剂是一种广泛运用的螯合剂, 能够与金属离子或原子生成环状结构络合物, 亚氨基二琥珀酸就是其中一种。亚氨基二琥珀酸可以用于洗涤剂、纺织工业、微肥、土壤治理等, 相比于广泛使用的乙二胺四乙酸 (EDTA)、次氨基三乙酸 (NTA) 等, 亚氨基二琥珀酸具有更优良的生物降解性, 不会在环境中积累造成环境污染^[1-5]。

自 1998 年德国拜耳公司将亚氨基二琥珀酸商业化后, 引起了国内外学者的广泛关注。有学者^[6-9]通过顺酐、碱金属氢氧化物及氨为原料, 于高温、高压条件下在水溶液中进行合成, 得到亚氨基二琥珀酸四钠盐 (IDS), 并对合成机理和性能进行了研究。而对于从天冬氨酸出发合成亚氨基二琥珀酸四钠盐工艺条件的系统研究以及对反应结束时产品混合物中杂质的分离报道还不多。

笔者从天冬氨酸出发合成亚氨基二琥珀酸, 探讨了中和度、保温时间以及用水量对所得产品性能的影响。并探讨了杂质对产品性能的影响。

1 实验

1.1 主要试剂及仪器

顺丁烯二酸酐、氢氧化钠、无水乙醇、盐酸、醋酸钙、氨水、氯化铵、氯化钾、萘酚绿 B, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; L-天冬氨酸, 质量分数为 99%, 成都贝斯特试剂有限公司生产; 酸性铬蓝 K, 分析纯, 北京化工厂生产。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器、SHZ-D (III) 循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科技有限责任公司生产。

1.2 方法

1.2.1 亚氨基二琥珀酸四钠的制备^[10]

在氮气保护下, 将顺丁烯二酸酐水解为马来酸溶液。往其中加入天冬氨酸。在不超过 60°C 的条件下, 加入 NaOH 溶液调节中和度。减压蒸去部分水, 调节体系中的水含量。减小氮气量, 在冷凝回流

条件下,升温至 105~110℃,保温反应一段时间后,根据中和度补加碱液,将剩余羧基中和,即可得到主要含亚氨基二琥珀酸四钠盐的白色浆状混合物。反应过程如图 1 所示。

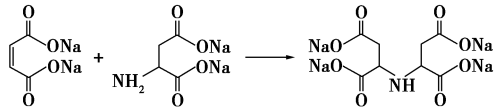


图 1 亚氨基二琥珀酸反应过程

1.2.2 亚氨基二琥珀酸的精制

亚氨基二琥珀酸四钠盐浆状混合物→调节 pH 至 2→过滤→无水乙醇洗涤滤饼→过滤→干燥→5%稀盐酸重结晶→干燥。

1.2.3 钙螯合能力测试

亚氨基二琥珀酸是一个五齿配体,与金属离子以 1:1 的形式螯合,该过程是一个含水络合过程,亚氨基二琥珀酸分子中 4 个羧基上的 O、N 的孤对电子以及水分子中 O 提供的第 6 对孤对电子会和金属离子形成一个八面体结构,但亚氨基二琥珀酸与碱土金属的结合不稳定^[11]。

钙螯合能力测试方法^[12]:根据固含量 w ,称取相当于 1.00 g(精确至 0.1 mg)IDS 固体的样品于锥形瓶中,加入去离子水 90 mL,再加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液调节 pH 至 10~11,加入约 0.03 g 钙指示剂(酸性铬蓝 K+萘酚绿 B+氯化钾,质量比为 1:2:40),混合均匀后立即用 0.25 mol/L 醋酸钙标准溶液滴定,至溶液由亮蓝色变为紫红色,即达到终点,记录所消耗的钙标准溶液的体积。钙螯合能力以每克样品螯合 Ca^{2+} 的量(以 CaCO_3 计)表示,单位为 mg/g,计算式为:

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{[c(\text{钙标液}) \times V(\text{钙标液}) \times 100.1] / [m(\text{样品}) \times w]}{100}$$

2 结果与讨论

2.1 中和度对产品钙螯合能力的影响

在原料摩尔比为 n (顺丁烯二酸酐): n (天冬氨酸): n (水)=1:1:11,反应时间为 12 h 的条件下,通过控制加入碱液的量调节中和度,研究对产品钙螯合能力的影响。其中中和度的计算式为:

$$\text{中和度} = \frac{\text{碱金属的氢氧化物所含氢氧根的总物质的量}}{\text{马来酸和天冬氨酸所含羧基的总物质的量}}$$

研究发现,当中和度为 1.0 时,IDS 的钙螯合能力最好(179.36 mg/g)。当中和度低于 1.0 时,反应得到的产品钙螯合能力明显降低,因为在中和度不足的情况下,反应会生成其他副产物,使得产品液成橙黄色,钙螯合能力也较差。但是当中和度高于 1.0 时,亚氨基二琥珀酸的 4 个羧基已经完全中和,而反应结束后的产品中还有过剩的 NaOH,影响产品的纯度,使得性能下降。并且使用时还将大量的碱带入其中,影响使用效果,还会增加对环境危害。因此,最适宜的反应中和度为 1.0。中和度对钙螯合能力的影响如表 1 所示。

表 1 中和度对钙螯合能力的影响

中和度	钙螯合能力/(mg·g ⁻¹)	产品外观
0.5	131.12	橙黄色透明溶液
0.75	156.40	白色浆液
1.0	179.36	白色浆液

2.2 保温时间对产品钙螯合能力的影响

在原料摩尔比为 n (顺丁烯二酸酐): n (天冬氨酸): n (NaOH): n (水)=1:1:4:11,即中和度为 1.0 的条件下,考察了保温时间对产品的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着保温时间的增加,

(上接第 151 页)

[18] Dolbear G E, Skov E R. Selective oxidation as a route to petroleum desulfurization[J]. Preprints-American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, 2000, 45(2):375-378.

[19] 赵地顺,刘翠微,马四国. FCC 汽油光催化氧化脱硫的实验室研究[J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(1):31-34.

[20] 李英,赵德智,袁秋菊. 在超声条件下过氧化氢-三氟乙酸对柴油氧化脱硫性能的研究[J]. 炼油技术与工程, 2005, (4):36-39.

[21] Dai Y, Qi Y, Zhao D, et al. An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89

(10):927-932.

[22] 熊杰明,齐云霞,任晓光,等. α -甲基萘的脱硫精制[J]. 石油化工, 2007, 36(6):614-617.

[23] 于凤丽,王睿. 有机-无机型杂多酸相转移催化氧化脱硫性能研究[J]. 化学学报, 2013, 72(1):105-113.

[24] Dai B, Wu P, Zhu W, et al. Heterogenization of homogenous oxidative desulfurization reaction on graphene-like boron nitride with a peroxomolybdate ionic liquid[J]. RSC Advances, 2016, 6(1):140-147.

[25] Levent M, Kaya Ö, Kocakerim M, et al. Optimization of desulfurization of Artvin-Yusufeli lignite with acidic hydrogen peroxide solutions[J]. Fuel, 2007, 86(7):983-992. ■

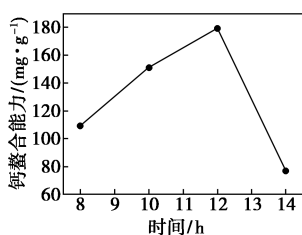


图 2 保温时间对钙螯合能力的影响

产品钙螯合能力先增加,但超过 12 h 后开始下降。这是由于碱与高温并存,对产品亚氨基二琥珀酸钠的稳定性有一定的影响。在温度达到反应温度 110℃时,原料开始生成产品时,产品同时开始发生变化。开始阶段产品的量小,原料的量,因此生成速度大于转化速度,总的表现就是产品的螯合能力增加;当反应达到一定程度时,产品的量大,原料的量小,转化速度大于生成速度,总的表现就是产品的螯合能力下降。

2.3 水量对产品钙螯合能力的影响

在原料摩尔比为 $n(\text{顺丁烯二酸酐}) : n(\text{天冬氨酸}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 1 : 4$, 反应时间为 12 h 的条件下,考察了用水量对产品的影响,结果如图 3 所示。水在该反应的开始阶段是与顺酐反应得到顺丁烯二酸,之后不参与反应。由图 3 可以看出,当加入的水量与顺酐的摩尔比超过 11 时,水量越多,产品性能下降,这是由于原料浓度降低使得反应速度下降,以及产品大量溶解在体系中造成的。而当加入的水与顺酐的摩尔比小于 11 时,由于水量太少体系黏度大,搅拌和传热受影响,导致产品性能下降。

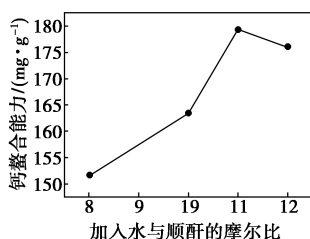


图 3 水量对钙螯合能力的影响

2.4 杂质对钙螯合能力的影响

将反应结束后的产品混合物浆液酸化、醇洗、重结晶、烘干得到的产品,测试其钙螯合能力发现,相较于反应结束时的产品性能,分离杂质后的产品性能明显上升。因为反应结束时,产品主要成分为亚氨基二琥珀酸钠,但同时还有马来酸钠、天冬氨酸钠、富马酸钠、苹果酸钠等杂质,除天冬氨酸有微弱的螯合能力外,其余杂质均无。酸化后,用乙醇洗去马来酸、富马酸,在重结晶时让天冬氨酸溶于稀盐

酸,苹果酸溶于水。除杂之后的产品中,亚氨基二琥珀酸的含量上升,钙螯合能力也就相应地增加,如表 2 所示。

表 2 去杂质处理前后钙螯合能力的变化

初始钙螯合能力/(mg·g ⁻¹)	106.5	114.0	144.4
去杂质后螯合能力/(mg·g ⁻¹)	160.3	257.8	275.7

3 结论

从天冬氨酸和顺丁烯二酸酐出发,合成亚氨基二琥珀酸的较好条件是:原料摩尔比为 $n(\text{顺丁烯二酸酐}) : n(\text{天冬氨酸}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{水}) = 1 : 1 : 4 : 11$, 反应温度为 105~110℃,反应时间为 12 h。在此条件下,产品的钙螯合能力较好。相较于顺丁烯二酸酐和氨、氢氧化钠合成亚氨基二琥珀酸,该路径的合成条件更加温和,能在常压下进行合成,而且设备要求较低。反应结束后可以直接使用,不需要后续处理步骤。

通过除杂精制将产品中的非目标产物分离后,纯度增加,钙螯合能力增强,同时可以适当的回收副产物,有循环利用原料的可能性。

参考文献

- [1] 郭俊华.亚氨基二琥珀酸钠盐在皂基洗衣粉中的研究与应用[J].中国洗涤用品工业,2017,(6):34-38.
- [2] 石莹莹.绿色螯合剂亚氨基二琥珀酸的性能及应用研究进展[J].河南化工,2015,(6):7-10.
- [3] 唐量,焦永康,李文曦,等.环保型螯合剂亚氨基二琥珀酸锌盐对小麦的施用效果[J].农业科技通讯,2016,(10):105-108.
- [4] Juan José L, José Antonio S, María V, et al. IDHA chelates as micro-nutrient source for green bean and tomato in fertigation and hydroponics[J]. Agronomy Journal, 2008, 100:813-818.
- [5] 吴青.生物可降解螯合剂 IDS 与 GLDA 去除工业污泥中重金属的研究[D].新乡:河南师范大学,2015.
- [6] 宿霞菲,张玲玲,王海龙.亚氨基二琥珀酸的合成及其性能研究[J].印染助剂,2011,(7):17-20.
- [7] 张奇鹏,张玲玲,周秋宝,等.绿色螯合剂亚氨基二琥珀酸的合成及性能测试[J].浙江理工大学学报,2009,(3):310-315.
- [8] 吴长或,王亚权,李静.绿色螯合剂亚氨基二琥珀酸的合成及螯合性能[J].化学工业与工程,2007,(2):121-124.
- [9] 李静,王亚权.亚氨基二琥珀酸对金属离子的稳定作用[J].应用化学,2003,(3):275-277.
- [10] 李文曦,邢振平.一种亚氨基二琥珀酸盐螯合剂的制备方法:中国, CN104447370A[P].2015-03-25.
- [11] Dorota K. Iminodisuccinic acid as a new complexing agent for removal of heavy metal ions from industrial effluents[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152:277-288.
- [12] GB/T 21884—2008. 纺织印染助剂螯合剂螯合能力的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008-08-01. ■