

# 氨气法合成聚天冬氨酸的合成工艺研究

陈焕新<sup>1</sup>, 韩艳瑞<sup>2</sup>, 童东绅<sup>1,2\*</sup>

(1. 浙江江山化工股份有限公司, 浙江 江山 324100; 2. 浙江工业大学, 浙江 杭州 310032)

**摘要:**以液氨和马来酸酐为原料合成聚天冬氨酸,研究了马来酸酐与液氨的摩尔比、顺丁烯二酸铵盐合成温度和时间、聚合反应温度和时间以及水解 pH 等对聚丁二酰亚胺产率和聚天冬氨酸分子质量的影响。并用 FTIR 对合成的聚天冬氨酸的结构进行表征。结果表明,较佳的反应条件为: $n(\text{顺酐}):n(\text{液氨})=1:1.2$ ,顺丁烯二酸铵盐合成温度为 85℃,反应时间为 2 h,聚合反应温度为 210℃,聚合反应时间为 4 h,水解 pH 为 9.0。在无催化剂条件下,聚丁二酰亚胺产率可高达 95% 以上,聚天冬氨酸重均分子质量高于 7 500。

**关键词:**马来酸酐;液氨;聚合;聚丁二酰亚胺;聚天冬氨酸

中图分类号:O621.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0123-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.05.029

## Study on the synthesis process of polyaspartic acid by ammonia method

CHEN Huan-xin<sup>1</sup>, HAN Yan-rui<sup>2</sup>, TONG Dong-shen<sup>1,2\*</sup>

(1. Zhejiang Jiangshan Chemical Co., Ltd., Jiangshan 324100, China;

2. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** Polyaspartic acid is synthesized by using liquid ammonia and maleic anhydride as raw materials. The effects of the molar ratio between maleic anhydride and liquid ammonia, synthetic temperature and time for ammonium salt of maleic acid, polymerization temperature and time, and hydrolysis pH on the yield of polysuccinimide (PSI) and average molecular weight of polyaspartic acid (PASP) are studied. The obtained PASP is characterized by FTIR. The results show that the optimal reaction conditions include: molar ratio of maleic anhydride and liquid ammonia being 1:1.2, synthetic temperature and time of ammonium salt of maleic acid being 85℃ and 2 h, polymerization temperature and time being 210℃ and 4 h, and hydrolysis of PSI under pH=9. Under appropriate conditions without catalyst, the yield of PSI can exceed 95% and the average molecular weight ( $M_w$ ) is higher than 7 500.

**Key words:** maleic anhydride; liquid ammonia; polymerization; polysuccinimide; polyaspartic acid

聚天冬氨酸(PASP)作为无磷无毒、绿色环保的新型水处理缓蚀阻垢剂,已成为当今水处理剂领域研究的热点之一<sup>[1-3]</sup>。聚天冬氨酸具有类似蛋白质的分子结构,通常由天冬氨酸单体的氨基与羧基脱水缩合得到,因此,在微生物的作用下,聚天冬氨酸

可以稳定地分解为氨基酸小分子,并最终降解为水、二氧化碳等对环境无害的物质。目前,聚天冬氨酸合成的主要工艺有天冬氨酸路线和马来酸酐路线,马来酸酐路线如图 1 所示<sup>[4-11]</sup>。

综合比较 2 条合成路线可知,2 条路线在工艺条件上有些类似,但酸酐路线具有更好的经济效益。马来酸酐路线通常分 3 步进行:第 1 步是马来酸酐、马来酸、富马酸及其衍生物与能释放  $\text{NH}_3$  的含氮化合物反应,生成马来酸铵盐和马来酰胺酸等的混合物;第 2 步是该混合物在一定条件下聚合得聚丁二酰亚胺(PSI);第 3 步是聚丁二酰亚胺水解得到聚天冬氨酸。因此,为了缩短反应过程,降低生产成本,笔者以氨气为原料合成 PASP,并考察了工艺条件对 PSI 产率及 PASP 分子质量的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

顺丁烯二酸酐,工业级,浙江江山化工股份有限

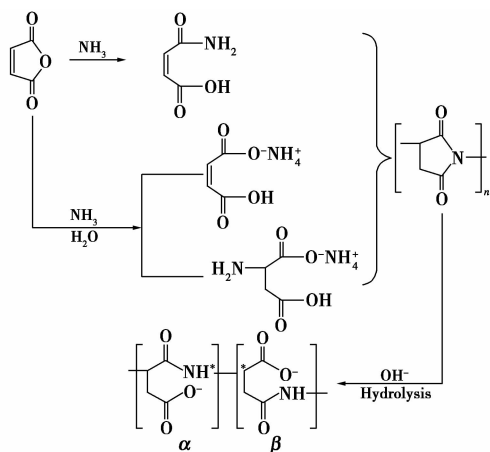


图 1 马来酸酐路线合成 PASP

收稿日期:2016-11-28

作者简介:陈焕新(1981-),男,硕士研究生,副总工程师,研究方向为化学工程与工艺, chxroma@163.com;童东绅(1980-),男,博士,副教授,主要从事绿色化学合成技术和工艺方面的研究,通讯联系人, tds@zjut.edu.cn。

公司生产;液氨,工业级,浙江江山化工股份有限公司生产;氢氧化钠,分析纯,广东光华科技股份有限公司生产;盐酸,分析纯,西陇化工股份有限公司生产;无水乙醇,分析纯,安徽安特食品股份有限公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺,色谱纯,华东医药有限公司生产。

## 1.2 合成工艺

### 1.2.1 聚琥珀酰亚胺的合成

取 9.8 g 马来酸酐于 250 mL 三口烧瓶中并加 10 mL 蒸馏水,在 75℃ 加热溶解,冷却后在冰水浴下通入氨气反应一定时间后,加热到 85℃ 并反应 2 h。结束后蒸掉大部分水,随后转移到马弗炉中于 220℃ 下反应 3 h,得到聚琥珀酰亚胺 (PSI)。

### 1.2.2 聚天冬氨酸的合成

在室温下,将 PSI 的水溶液水解,以 2 mol/L NaOH 溶液调节体系的 pH,反应 2 h 得到聚天冬氨酸钠盐溶液,水解后的溶液用 0.5 mol/L HCl 调节至中性得到产物聚天冬氨酸,然后用无水乙醇萃取分离,在 100℃ 烘干,研磨即得到聚天冬氨酸产品。

## 1.3 结构表征及产物分析

### 1.3.1 红外光谱分析

利用 Bruker 公司生产的 Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析,分辨率为 0.2  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描范围为 4 000 ~ 399  $\text{cm}^{-1}$ 。待测样品和少量 KBr 混合研磨,在 110℃ 温度下烘干,然后通过压片法对 PASP 的结构进行表征。

### 1.3.2 凝胶色谱分析

PSI 以 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶解。分子量测试在 Waters 510 凝胶色谱仪上进行:采用示差折光检测器, M 2010 色谱工作站,标准样品为聚苯乙烯,色谱柱为 Plgel MIXED-B 300 mm × 7.5 mm, 10  $\mu\text{m}$ ,温度为 35℃,洗脱液流速为 0.8 mL/min,以 DMF 为流动相。

利用英国 PL 公司生产的 GPC 测定 PASP 的分子量及分子量分布,采用示差折光检测器,标准样品为聚苯乙烯,温度为 35℃,以 0.1 mol/L  $\text{NaNO}_3$  为流动相,洗脱液流速为 0.8 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PASP 的 IR 表征

自制的 PASP 的红外光谱如图 2 所示。

由图 2 可知,在 3 370  $\text{cm}^{-1}$  处出现的 1 个宽峰为游离—NH 键的伸缩振动峰,而 1 656、1 508  $\text{cm}^{-1}$  和 1 200  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰分别为—CONH 中 C=O、

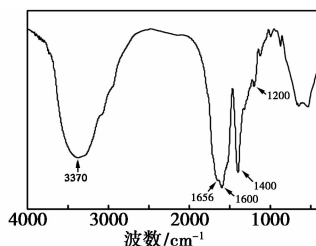


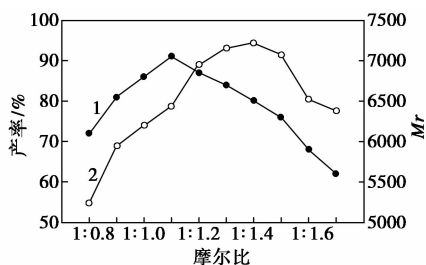
图 2 PASP 的红外光谱结果

N—H 和 C—N 的弯曲和伸缩振动吸收峰,说明 PASP 的结构中有酰胺键结构,且为仲胺。PASP 的红外谱图在 1 600  $\text{cm}^{-1}$  和 1 400  $\text{cm}^{-1}$  两处也出现了 2 个较强的吸收峰,分别为羧酸根中 C=O 键的非对称和对称伸缩振动吸收峰,1 200 ~ 800  $\text{cm}^{-1}$  之间的振动峰为—COOH 的指纹区,说明 PASP 结构中有游离的羧基存在,特征峰所对应的官能团与文献报道的一致<sup>[12]</sup>,表明实验合成的产物即为 PASP。

## 2.2 PASP 合成工艺优化

### 2.2.1 顺酐与液氨摩尔比对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响

物料摩尔比对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响如图 3 所示。



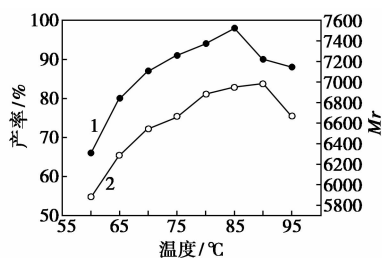
1—PSI 产率;2—PASP 分子质量

图 3 物料摩尔比对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响

从图 3 可以看出,物料摩尔比对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响都较大,这是因为顺丁烯二酸和液氨反应得到顺丁烯二酸的铵盐混合液,此过程比较复杂,不同的反应温度、反应时间和物料摩尔比,所得到的顺丁烯二酸的铵盐混合液的成分不同,当物料摩尔比较小时,反应不充分,原料有剩余,使 PSI 产率较低,从而 PASP 的分子质量较小;而在物料摩尔比大于 1:1.5 时,液氨过量,大量的液氨会生成顺丁烯二酸的二铵盐、顺丁烯二酰胺和其他副产物,使 PSI 产率降低,不利于得到高分子质量的 PASP,故从实际生产成本考虑,顺酐和液氨的最佳摩尔比为 1:1.2。

### 2.2.2 顺丁烯二酸铵盐的合成温度对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响

顺丁烯二酸铵盐合成温度对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响如图 4 所示。



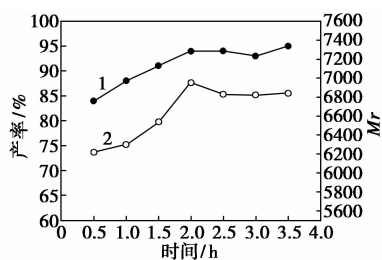
1—PSI 产率;2—PASP 分子质量

图 4 顺丁烯二酸铵盐合成温度对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响

由图 4 可以看出,PSI 的产率和 PASP 的分子质量均随顺丁烯二酸铵盐合成温度的升高而增大,当反应温度为 85°C 时,PSI 的产率达到最大值,PASP 的分子质量为 6 950;当反应温度高于 85°C 时,随着反应温度的升高,PSI 的产率略有下降,原因是温度较高有副产物生成,故综合考虑,铵盐的最佳反应温度为 85°C。

### 2.2.3 顺丁烯二酸铵盐的反应时间对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响

顺丁烯二酸铵盐反应时间对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响如图 5 所示。



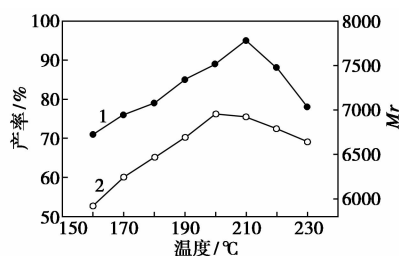
1—PSI 产率;2—PASP 分子质量

图 5 顺丁烯二酸铵盐反应时间对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响

从图 5 可以看出,PSI 产率和 PASP 分子质量均随反应时间的增长而增大。当反应时间为 2.0 h 时,PSI 的产率为 94%,PASP 的分子质量最高;当反应时间少于 2.0 h 时,随着反应时间的增长,PSI 产率和 PASP 分子质量增加比较明显,这是由于聚天冬氨酸的聚合反应属于加聚反应,反应初期,浓度较高,容易发生加聚反应,使分子质量增加;之后,反应活性基团的浓度降低,增加缓慢,因此,铵盐反应时间应控制在 2.0 h 较佳。

### 2.2.4 聚合反应温度对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响

聚合温度对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响如图 6 所示。



1—PSI 产率;2—PASP 分子质量

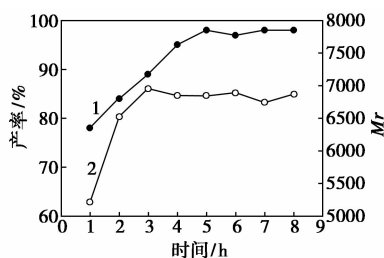
图 6 聚合温度对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响

反应温度是影响反应的一个重要因素,温度过高或过低均对产物的性能产生影响,在 PASP 合成过程中,聚合温度太低,大部分反应物未达到热缩聚反应时所需的活化能,只能在局部热缩聚成小分子质量的聚合物,分子质量和产率较低;聚合温度过高,使反应剧烈,难以控制,容易发生碳化等副反应,使 PASP 分子链断裂,分子质量降低,产率降低,因此,在反应过程中,控制合适的反应温度对化学反应至关重要。从图 6 可以看出,随着聚合温度的升高,PSI 产率和 PASP 分子质量都呈先增大后减小的趋势。聚合温度小于 210°C 时,温度偏低,部分反应物不能达到反应发生所需要的活化能,反应不完全,造成产率和分子质量较低,故聚合温度升高,有利于聚合反应的进行;当聚合温度大于 210°C 时,温度过高,马来酸铵盐中的双键会被氧化,部分产物会被碳化,从而导致有副产物的生成,PSI 产率和 PASP 分子质量都减小,所以最佳的聚合温度为 210°C。

### 2.2.5 聚合反应时间对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响

聚合反应时间对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响如图 7 所示。

聚合反应时间的长短对 PSI 产率和 PASP 分子质量均有很大影响,聚合时间太短使聚合反应不充分,生成小分子质量的 PASP,产率较低;聚合时间太长,对产物的产率和分子质量影响并不大,故选择合适的聚合时间有利于降低企业生产成本,得到性能优异的 PASP。由图 7 可知,PASP 的热缩聚合反应是一个逐步聚合的过程,先得到低分子质量的 PASP,然后逐步聚合得到高分子质量的 PASP,聚合反应初期,反应物逐渐形成黏稠体,随着聚合反应的



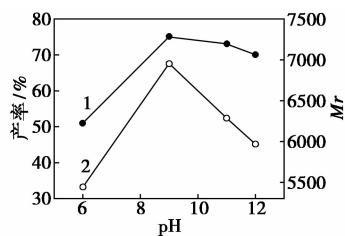
1—PSI 产率;2—PASP 分子质量

图 7 聚合时间对 PSI 产率和 PASP 分子质量的影响

发生,反应物逐渐变黏稠,水分子逐渐脱出,开始膨胀,此时体系的流动性较好,聚合速度较快。后期,黏稠物逐渐固化,流动性较差,聚合反应缓慢,故随着反应时间的延长,PSI 的产率和 PASP 分子质量都呈先增大后趋于平缓的趋势,从经济角度考虑,合适的聚合时间为 4 h。

### 2.2.6 PSI 水解体系 pH 对产物 PASP 产率和分子质量的影响

PSI 水解过程中,pH 的大小直接影响 PASP 的产率和分子质量,水解 pH 太小,只能水解部分 PSI,使 PSI 水解不完全,PASP 产率较低,水解 pH 过高会使 PASP 中肽键断裂,生成小分子质量的 PASP,因此,选择合适的水解 pH 有利于得到性价比较高的 PASP。固定顺丁烯二酸铵盐的摩尔比为 1:1.2,反应温度为 85℃,反应时间为 2 h,聚合反应温度为 200℃,聚合反应时间为 2 h,水解反应温度为 40℃,水解反应时间为 40 min,优化水解 NaOH 用量对 PASP 产率和分子质量的影响,结果如图 8 所示。



1—PSI 产率;2—PASP 分子质量

图 8 PSI 水解体系 pH 对 PASP 产率和分子质量的影响

由图 8 可以看出,水解 pH 对 PASP 产率和分子质量均有较大影响,当水解 pH 为 9.0 时,不能完全打开 PSI 中的环,使水解不完全;当水解 pH 较大时,过量的 NaOH 会使 PASP 中的酰胺键水解而断裂,从而使 PASP 的分子质量降低,因此,最佳的水解

pH 为 9.0。

## 3 结论

以液氨为氮源,与马来酸酐聚合合成聚天冬氨酸。红外表征结果表明,实验合成了 PASP。通过对 PASP 的合成工艺研究可知,较佳的合成条件为:物料摩尔比为 1:1.2,顺丁烯二酸铵盐反应温度为 85℃,反应时间为 2 h,聚合反应温度为 210℃,聚合反应时间为 4 h,水解 pH 为 9.0。在不使用催化剂条件下,得到的聚天冬氨酸分子质量超过 7500。该合成工艺简单,易操作,生产成本低,基本无环境污染,适宜于工业化生产。

## 参考文献

- [1] 张丹,李三喜,余海军. 聚天冬氨酸的制备及阻垢性能研究[J]. 沈阳化工学院学报,2008,22(2):145-148,165.
- [2] 韶晖,周胤,王雅,等. 聚天冬氨酸对 CaCO<sub>3</sub> 的阻垢作用及其分子动力学模拟[J]. 石油学报(石油加工),2015,(5):1203-1210.
- [3] Qian B, Wang J, Zheng M, *et al.* Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [J]. Corrosion Science,2013,75(7):184-192.
- [4] Kroner M D, Schormick G D, Feindt H J D, *et al.* A process for the preparation of polyaspartic acid; DE, DE4428639A1 [P]. 1996.
- [5] Harada K, Shimoyama A, Mizumoto H. Method of manufacturing polyamino acid with microwaves, US, US4696981 [P]. 1987-09-29.
- [6] Mazo G Y, Batzel D A, Kneller J F, *et al.* Production of polysuccinimide in cyclic carbonate solvent; US, US5756595A [P]. 1998-05-26.
- [7] Schubart R. Process of preparation of biodegradable polymers having recurring succinyl units; EP, EP0992525A1 [P]. 2000-12-04.
- [8] 杨士林,黄君礼,张玉玲,等. 聚天冬氨酸制造工艺研究进展[J]. 环境工程学报,2002,3(9):38-41.
- [9] Koskan L P, Meah A R Y. Production of high molecular weight polysuccinimide and high molecular weight polyaspartic acid from maleic anhydride and ammonia; US, US5219952 [P]. 1993-06-15.
- [10] 胡海云. 以马来酸酐与氨水为原料热缩聚法合成聚天冬氨酸[J]. 中国科技博览,2009,(1):103-104.
- [11] 王朝阳,任碧野,童真. 可生物降解材料聚天冬氨酸的研究进展[J]. 高分子通报,2002,(5):29-34.
- [12] 许迎春,吴一弦,孔祥瑞,等. 微波辅助合成聚天冬氨酸[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2009,36(3):41-45. ■