

# 顺酐为原料合成聚天门冬氨酸及其阻垢性能的测定

曹辉 尚飞 谭天伟\*

(北京化工大学生物加工过程北京市重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 研究了以顺酐为主要原料合成聚天门冬氨酸(PASP), 最佳合成条件为顺酐与氨水及催化剂的摩尔比 20:1, 240 °C 条件下常压反应 1 h。该条件下的聚琥珀酰亚胺(PSI)的产率可以达到 90%, 纯度为 98.7%, 聚天门冬氨酸钠盐的相对分子质量达到 3 000。当  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  离子质量浓度为 500 mg/L (以  $\text{CaCO}_3$  计), 阻垢率为 95.3%。

**关键词:** 马来酸酐; 合成; 聚天门冬氨酸; 阻垢率

**中图分类号:** TQ085

## 引言

聚天门冬氨酸(PASP)主要采用化学方法合成, 原料一般为马来酸酐(顺酐)、富马酸、天门冬氨酸, 合成过程分为三个步骤, 第一步是由原料制取中间体聚琥珀酰亚胺(PSI); 第二步是 PSI 水解制取 PASP 盐及酸化制取 PASP; 第三步是 PASP 及其盐的分离纯化。其中第一步是决定目的产物 PASP 相对分子质量及其使用特性的关键步骤。

国外对聚天门冬氨酸的研究起步较早, 已有工业化装置投产, 国内对聚天门冬氨酸合成工艺的研究尚处于起步阶段。国外, Michael Schwanborn 报道了应用美国腐蚀工程师协会(National Association of Corrosion Engineers, 简称 NACE)方法 0374-90 进行阻垢实验, 当 PASP 投加量为 10 mg/L 时, 阻垢率达 90% 以上<sup>[1]</sup>。Tang Jiansheng 等人应用 NACE 方法 0374-90, 当 PASP 的投加量为 15 mg/L, 阻垢率接近 100%<sup>[2]</sup>。国内, 韶晖等人以 L-天门冬氨酸(L-ASP)合成 PASP, 应用静态阻垢评定实验法(中国石化总公司, 冷却水分析和实验方法)测定阻垢率, PASP 投加量为 0.005% 时, 阻垢率达到 95%<sup>[3]</sup>。

本文研究了以顺酐为原料合成 PASP 的合成工艺, 确定了合成的最佳工艺条件, 并对阻垢效果进行了考察。

## 1 实验材料

主要试剂为顺酐及氨水, 分析纯。

## 2 实验

### 2.1 聚天门冬氨酸的合成

**2.1.1 中间产物 PSI 的制备** 称取顺酐 19.612 g (0.2 mol), 加 30 mL 水 40~80 °C 溶解。冷却到室温, 按顺酐与含铵类物质摩尔比为 1:1~1:1.2 加入含铵类物质和催化剂, 顺酐与催化剂的摩尔比 20:1, 搅拌混合均匀。倒入浅盘中, 置于鼓风干燥箱中在 100~120 °C 的条件下常压烘干 1~2 h, 得顺丁烯二酸铵盐的混合物。然后升温至 180~240 °C 保温 1~2 h, 制得棕黄或棕红色聚琥珀酰亚胺(PSI)粉末水洗至中性, 在 60~80 °C 下干燥至恒质量。

**2.1.2 聚天门冬氨酸盐(PASP-Na)的制备** 取 PSI 2.000 g, 加入 0.860 g 的 NaOH 和 10 mL 水, 在冰浴条件下, 搅拌水解 30~60 min 至液体澄清, 得到 pH 10~12 的水溶液。工艺流程见图 1。

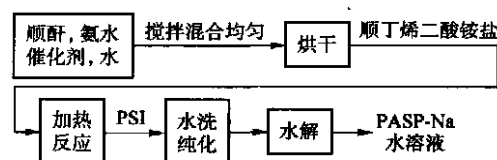


图1 工艺流程图

Fig. 1 Flow chart

### 2.2 合成过程中重要参数的测定

**2.2.1 PSI 纯度的计算<sup>[4]</sup>** 由于 PSI 溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 而原料不溶, 因此, 称取 1 g PSI, 加入 10 mL DMF 中, 在 40 °C 的水浴中溶解

收稿日期: 2004-02-12

基金项目: 国家“十五”攻关项目(2002BA313B02)

第一作者: 男, 1977 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: buctccc@sina.com

24 h,未反应的原料形成沉淀,过滤,干燥,称取滤饼质量,用下式计算 PSI 的纯度。

$$P_r = \frac{A_0 - B}{A_0} \times 100\%$$

式中,  $A_0$  为 PSI 取样质量(g);  $B$  为滤饼质量(g);  $P_r$  为 PSI 纯度(%)。

2.2.2 PSI 产率的计算 合成反应结束后,将 PSI 水洗至中性,干燥至恒质量,用下式计算产率

$$Y_{\text{psi}} = \frac{A \times P_r}{W} \times 100\%$$

式中,  $A$  为 PSI 产品总质量(g);  $W$  为顺酐质量(g);  $Y_{\text{psi}}$  为 PSI 产率(%)。

2.2.3 PASP-Na 相对分子质量的测定<sup>[5-7]</sup> 相对分子质量的测定用凝胶色谱法(GPC),凝胶柱为 superose12(Pharmacia Biotech),流动相为 0.02 mol/L 磷酸钠缓冲溶液,流速为 0.4 mL/min,以葡聚糖,聚乙二醇为标准品。采用紫外检测器检测,波长为 206 nm。

### 2.3 阻垢率的测定

本文采用中国石油化工总公司颁布的《冷却水分析和试验方法》。在 1L 的烧杯中分别配制钙离子和碳酸氢根浓度均为 250 mg/L (以  $\text{CaCO}_3$  计)的配制水,加入 8 mg 的 PASP,定容为 1 L。恒温水浴中 75℃ 保温 8 h,使试液蒸发浓缩至 500 mL,吸取上层澄清液测定钙离子的浓度。阻垢液的阻垢率用下式计算

$$R = \frac{[\text{Ca}_1^{2+}] - [\text{Ca}_2^{2+}]}{[\text{Ca}_0^{2+}] - [\text{Ca}_2^{2+}]} \times 100\%$$

$R$  为阻垢率;  $[\text{Ca}_0^{2+}]$  为溶液试验前的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度乘以浓缩倍数而得到的理论  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度(mg/L);  $[\text{Ca}_1^{2+}]$  为加阻垢剂的溶液,试验后的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度(mg/L);  $[\text{Ca}_2^{2+}]$  为不加阻垢剂溶液(空白)在相同试验条件下的  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度(mg/L)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同含铵类物质对合成的影响

由表 1 看出,氨水和乙酸铵的效果最好,这是因为氨水( $\text{NH}_3$ )和乙酸铵( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )分子式中仅含有一个可产生氨气的基团,而其它铵盐分子中分别含有两个和三个可产生氨气的基团。当这些铵盐受热分解时,产生的  $\text{NH}_4^+$  离子是顺酐的 2~3 倍(物质的量),使两个羧基都结合上氨,生成顺丁烯二酸二铵盐。这样就使得羧基反应活性降低。氯化铵

表 1 不同含铵类物质对合成的影响  
(反应温度 220℃, 反应 2 h)

Table 1 Influence of different ammonium on the reaction  
(temperature 220℃, time 2 h)

| 原料摩尔比                                      | PSI 产率/% | PSI 纯度/% | PASP-Na 相对分子质量 |
|--|----------|----------|----------------|
| $n(\text{顺酐}) : n(\text{尿素}) = 1 : 1.2$    | 27.8     | 91.7     | 2050           |
| $n(\text{顺酐}) : n(\text{碳酸铵}) = 1 : 1.2$   | 42.9     | 97.7     | 2620           |
| $n(\text{顺酐}) : n(\text{草酸铵}) = 1 : 1.2$   | 71.8     | 86.8     | 2430           |
| $n(\text{顺酐}) : n(\text{乙酸铵}) = 1 : 1.2$   | 87.6     | 97.5     | 3030           |
| $n(\text{顺酐}) : n(\text{磷酸二氢铵}) = 1 : 1.2$ | 39.7     | 98.0     | 2350           |
| $n(\text{顺酐}) : n(\text{氨水}) = 1 : 1.2$    | 88.8     | 98.2     | 2960           |
| $n(\text{顺酐}) : n(\text{氯化铵}) = 1 : 1.2$   | 29.3     | 64.7     | 2490           |

由于受热分解产生大量的氯化氢气体,使得反应在聚合时氨基被氯化氢保护,所以 PSI 的纯度和产率均低。由于氨水价格低,工业上易得,以下实验均使用氨水。

### 3.2 氨水投入量对合成的影响

由图 2 可看出,当顺酐和氨水摩尔比为 1:1 时,PSI 的产率最高,达到 93.2%,增加或减少氨水的投入量,PSI 产率都有不同程度的下降,尤其当氨水投入量高于 1.5:1 时,中间体产率下降到 50% 以下。这是因为当氨水和顺酐摩尔比为 1:1 时,反应刚好形成顺丁烯二酸单铵盐,可以进一步共聚为 PSI,当氨水的用量增加或减少时,反应体系中的顺丁烯二酸单铵盐含量减少,从而降低了 PSI 的产率。不同氨水用量对 PSI 纯度和 PASP-Na 的相对分子质量没有太大的影响,PSI 纯度均为 97% 以上, PASP-Na 的相对分子质量稳定在 3000 左右。

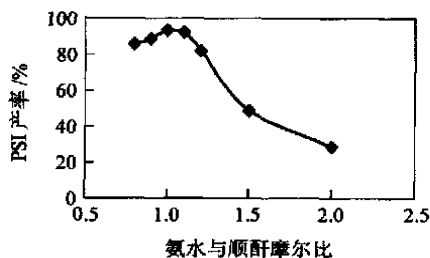


图 2 氨水投入量对 PSI 产率的影响(反应温度 220℃, 反应 2 h)

Fig. 2 Influence of ammonia's amount on the yield of PSI  
(temperature 220℃, time 2 h)

### 3.3 反应时间对合成的影响

由图 3 可看出,随着反应时间的延长,PSI 的产率明显增加。体系在 15~40 min 的时间范围内,逐

步聚合,特别是在 15~25 min 内,反应速度加快,原料迅速聚合成 PSI,产率显著提高。在 40 min 后 PSI 产率已经接近 90%,反应从 1 h 以后,反应物已经无明显变化,产率保持在 90% 以上。

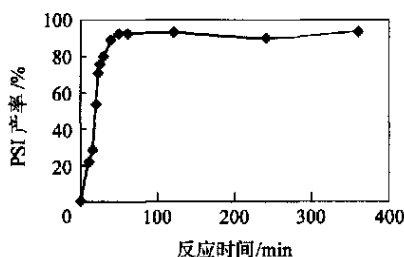


图 3 220 反应时间对 PSI 产率的影响

Fig. 3 Influence of reaction time on the yield of PSI

由图 4 可以看出,在相同的时间间隔内,220 条件下 PSI 产率增加的趋势要比 200 时快,在 220 反应 25 min 时中间体产率与 200 反应 50 min 时的中间体产率基本一致。可见反应温度的提高可以加快反应速度,使反应在较短的时间内达到较高的产率。

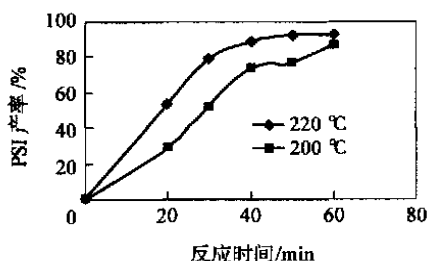


图 4 不同温度反应时间对 PSI 产率的影响

Fig. 4 Influence of reaction time on the yield of PSI in different temperatures

### 3.4 反应温度对合成的影响

图 5 表明,反应低于 200, PSI 产率低于 90%,温度超过 200 后,PSI 产率大于 92%,在此

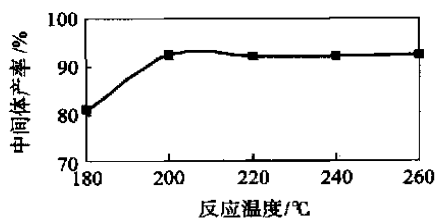


图 5 反应温度对合成的影响 ( $n(\text{顺酐})$   
 $n(\text{氨水}) = 1:1$ , 反应 2 h)

Fig. 5 Influence of different temperatures on the reaction (maleicanhydride ammonia = 1:1 (molar ratio), time 2 h)

基础上继续升高反应温度对 PSI 产率影响不大。

综上所述,以顺酐为原料合成聚天门冬氨酸适宜的合成条件为,氨水和顺酐摩尔比为 1:1,反应温度为 180~260,反应时间为 50 min~2 h,提高反应温度可缩短反应时间,此条件下合成的聚天门冬氨酸产率为 80% 以上,纯度为 97% 以上,相对分子质量在 3000 左右变化不大。

### 3.5 合成条件对阻垢性能的考察

3.5.1 反应温度对阻垢率的影响 静态阻垢实验条件:  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$  质量浓度  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 75, 8 h, 浓缩两倍。

以顺酐为原料合成聚天门冬氨酸,无法得到高相对分子质量的产物,且改变反应条件对产物相对分子质量影响不大,将反应温度从 180 提高 260,相对分子质量仅从 3120 变化到 3380,对收率和转化率均无太大影响。但对阻垢性能有影响。结果如图 6 所示。

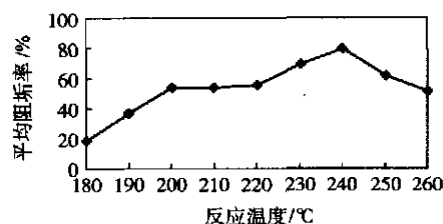


图 6 反应温度对阻垢性能的影响 (反应时间 2 h)

Fig. 6 Influence of temperature on inhibition rate (time 2 h)

由图 6 可以看出,反应温度为 240 时,由顺酐为原料合成的 PASP 阻垢性能最好,低于或高于此温度,阻垢效果均有所下降。由于温度不同对聚天门冬氨酸结构的影响所致。

3.5.2 催化剂加入量对阻垢率的影响 加入适量的催化剂可降低反应的活化能,提高产品的降解性能,改善结构,但催化剂加入过多将阻碍反应前体物顺酐单胺盐的生成,对反应起到抑制作用。结果见表 2。

由表 2 可看出,最佳的催化剂加入量为顺酐与催化剂摩尔比 20:1,此条件下合成的聚天门冬氨酸阻垢效果最好,单剂阻垢率可达 90% 以上。

3.5.3 反应时间对阻垢性能的影响 由表 3 可以看出,反应 2 h 后,继续增加反应时间对阻垢性能影响不大,长时间反应产物阻垢率反而有所下降,这是由于反应 2 h,反应物已反应完全,继续保持在高温条件下,聚天门冬氨酸分子链断裂,生成小分子含胺

表 2 催化剂加入量对阻垢率的影响  
(反应温度 240 ,反应时间 2 h)

Table 2 Influence of catalyst content on inhibition rate  
(temperature 240 ,time 2 h)

| 顺酐与催化剂<br>摩尔比 | 纯度/ % | 投加量<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 相对分<br>子质量 | 平均阻垢率<br>/ % |
|---------------|-------|----------------------------|------------|--------------|
| 无             | 98.2  | 8                          | 3 152      | 81.3         |
| 40 1          | 98.5  | 8                          | 3 240      | 86.4         |
| 20 1          | 97.4  | 8                          | 3 048      | 95.3         |
| 10 1          | 96.3  | 8                          | 2 986      | 70.3         |
| 5 1           | 98.2  | 8                          | 2 878      | 56.2         |

表 3 反应时间对阻垢性能的影响(反应温度 240 )

Table 3 Influence of reaction time on inhibition rate  
(temperature 240 )

| 反应时间<br>/ h | 纯度<br>/ % | 投加量<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 相对分<br>子质量 | 平均阻垢率<br>/ % |
|-------------|-----------|----------------------------|------------|--------------|
| 2           | 99.2      | 8                          | 3 260      | 89.5         |
| 4           | 98.4      | 8                          | 3 248      | 87.4         |
| 6.5         | 98.3      | 8                          | 3 159      | 88.7         |
| 8           | 97.9      | 8                          | 3 204      | 73.4         |
| 10          | 98.2      | 8                          | 3 270      | 75.2         |

类物质逃逸。因此最佳的反应时间为 1 ~ 2 h。

## 4 结论

由于顺酐为原料合成的聚天门冬氨酸相对分子

质量变化很小,对阻垢率的影响主要取决于反应温度、反应时间、催化剂投加量等方面。

在高温时合成的 PASP-Na 阻垢效果较好。当反应温度为 240 时,在钙离子质量浓度达到 500 mg/L,仍有接近 90 %的阻垢率。而反应温度继续升高,由于副产物增多,阻垢率有所下降。

## 参 考 文 献

- [1] Michael Schwaborn. Chemical synthesis of polyaspartics: a biodegradable alternative to currently used polycarboxylate homo- and copolymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59: 39 - 45
- [2] Tang Jiansheng, Fu Shi-Liang, Emmons Daniel H. Biodegradable modified polyaspartic polymers for corrosion and scale control[P]. USA, 6022401. 2000-02-08
- [3] 韶 晖,冷一欣. 聚天冬氨酸阻垢性能的研究[J]. 油田化学,2001,18(2):181 - 183
- [4] Koskan Larry P,Low Kim C,Meah Abdul R Y,*et al.* Manufacture of polyaspartic [P]. USA,5221733. 1993-06-22
- [5] Wood Louis L. Preparation of polyaspartic acid by high temperature reaction[P]. USA,5367047. 1994-1-22
- [6] Wood Louis L, Calton Gary J. Polymers of maleic acid with amines[P]. USA, 5442038. 1995-08-15
- [7] Wood Louis L. Preparation of salt of polyaspartic acid by high temperature reaction [P]. USA, 5288783. 1994-02-22

# Synthesis of polyaspartic acid with maleic anhydride and determination of its inhibition rate

Cao Hui Shang Fei Tan Tian-wei

(Beijing Key Laboratory of Bioprocess, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The synthesis process of polyaspartic acid with maleic anhydride was discussed. The optimal conditions for synthesis are the molar ratio of maleic anhydride, ammonia maleic anhydride and catalyst 20 20 1, reaction time 1 h at 240 , and under these conditions the yield of the PSI can reach 90 %, its purity is 98.7 % and the molecular weight of PASP-Na reaches 18 200. The scale inhibition behavior of polyaspartic acid was evaluated. When the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  is 500 mg/L, the inhibition rate is up to 95.3 %.

**Key words:** maleic anhydride; synthesis; polyaspartic acid; inhibition rate

(责任编辑 云志学)