

脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯 生产工艺条件的选择^{*}

魏少华^{1,2}, 田丰涛²

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京; 2. 上海交通大学化学化工学院, 200240, 上海)

[摘要] 建立了在水存在下的脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO₃)与五氧化二磷酯化再用水蒸汽进行水解合成高单酯含量磷酸酯的生产工艺. 确定了最佳酯化和水解条件: 酯化时 AEO₃、水及五氧化二磷的摩尔比为 2:1:1, 温度为 70℃, 时间 2.5h; 水解通汽速度 30 kg/h⁻¹, 温度 95℃, 时间 50~60 min. 在该条件下, 可得酯化率大于 93%, 单酯含量大于 89% 的无色、无味产品, 质量稳定.

[关键词] 脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯, 单烷基磷酸酯, 合成, 表面活性剂

[中图分类号] TQ423.11⁺ 6; [文献标识码] A; [文章编号] 1672-1292(2002)01-0067-04

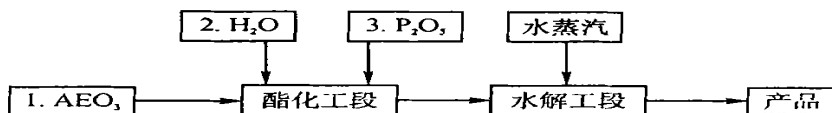
0 引言

脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯是一类较为重要的阴离子表面活性剂, 与脂肪醇磷酸酯相比, 它具有阴离子和非离子表面活性剂的特性, 而广泛应用于纺织、皮革、塑料、造纸、日用化学品等工业领域. 其被广泛应用的原因除了具有各种优异特性外, 更重要的是单脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯(MAEP)对皮肤的刺激性较小, 毒性低, 而被用来配制多用途的日用化学品^[1~3]. 与之相反, 双脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯(DAEP)这些性能则较差. 目前磷酸酯产品中 MAEP 与 DAEP 百分含量比一般在 70:30 左右, 主要用作纺织助剂. 因此, 为了拓宽磷酸酯表面活性剂应用领域, 研制、开发高 MAEP 含量的脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯具有重要意义.

1 实验

1.1 主要原料

脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO₃), 进口, 平均碳链长为 13.4, EO 链节为 3; 95% 乙醇, 五氧化二磷为化学纯; 氯化钙, 为分析纯.



1.2 制备工艺路线

1.3 分析方法

产品中 MAEP、DAEP 及游离磷酸(AP)的含量分析用电位滴定法^[4].

* 收稿日期: 2002-03-08.

作者简介: 魏少华, 1964-, 南京师范大学化学与环境科学学院, 上海交通大学化学化工学院在读博士. 从事精细化工的教学及科研工作.

2 结果与讨论

2.1 反应过程

目前生产磷酸酯系表面活性剂,通常是在无水条件下用五氧化二磷来合成,采取 AEO(脂肪醇聚氧乙烯醚类产品)与五氧化二磷摩尔比在 2~ 4: 1 之间的生产工艺,其产物中 MAEP 约为 70%~ 45%, DAEP 约为 30%~ 55%,还有少量未反应 AEO 和 AP 等.理论上由 3 mol AEO 与 1 mol 五氧化二磷可得 MAEP、DAEP 各 1 mol 的制品,但由于部分五氧化二磷吸水变成偏磷酸或焦磷酸,而偏、焦磷酸与 AEO 反应主要生成单酯,所以实际上 MAEP 生成量大于 DAEP.由于五氧化二磷的结构一般认为是 P_4O_{10} ,为四面体结构,有 6 个 P- O- P 键.AEO 与五氧化二磷作用时,逐步分解其酐键,所以即使 2 mol AEO 与 1 mol 五氧化二磷反应,制品中仍含有大量的 DAEP(或二聚、多聚磷酸酯)^[1, 5].若采取传统工艺生产,由于 DAEP 含量偏高,极大地限制了磷酸酯表面活性剂在日用化工领域的应用.作者采用水存在下的磷酸酯化与水蒸汽水解体系,得到了 MAEP 含量大于 89% 的磷酸酯制品,其反应机理简述如下:

根据上述分析,理论上制备高 MAEP 含量的磷酸酯,反应过程分为二步:一是水存在下,AEO、五氧化二磷与水三者摩尔比为 2: 1: 1 时的酯化反应;二是焦磷酸酯水解为 MAEP 的水解反应.

2.2 酯化反应

2.2.1 水投加方式 表 1 是在 AEO₃ 与五氧化二磷

摩尔比为 2: 1,酯化温度 70℃,时间 2.5 h 条件下,分别考察无水条件下 AEO₃ 与五氧化二磷酯化(未加水)、水存在下(其与 AEO₃ 摩尔比为 1: 1)的 AEO₃ 和五氧化二磷酯化(水先加)及 AEO₃ 先和五氧化二磷酯化后再加水(水后加)三种酯化方式对产物组成的影响结果.从中可以看出,由于加水方式的不同,即使其它反应条件都相同,产物组成也有很大变化.对于合成高单酯含量的磷酸酯,宜采用水先加法,不但 MAEP 生成量大,且酯化率也高.

2.2.2 加水量 在 AEO₃ 与五氧化二磷摩尔比为 2: 1,酯化温度 70℃,时间 2.5 h(自反应体系成均相起)条件下,考察加水量(水先加法)对产物组成的影响,结果见图 1.结果表明,加水量对产物组成有一定的影响,加水量太低不利于 MAEP 的生成,加水量太高,MAEP 含量和酯化率有所降低,根据实验及理论结果,酯化时物料配比应选择 AEO₃、水及五氧化二磷摩尔比为 2: 1: 1 的反应体系.

2.2.3 反应时间及温度 在投料比为 AEO₃、水及五氧化二磷摩尔比为 2: 1: 1,反应时间 2.5 h 条件下,考察反应温度对产物组成的影响,结果见图 2.结果表明,反应温度对产物组成影响不大,但对酯化率及产品色泽有一定的影响.反应温度太低不利于反应;若太高,产品色泽加深,酯化率降低,为此选用 70℃ 为最佳酯化温度.

由于五氧化二磷是固体,从包括五氧化二磷溶解过程的反应初期分析是极困难的,在研究反应时间对反应结果影响时,是从反应液成均相开始的,结果见表 2.结果表明,自反应液成均相后,反应时间对酯化率及反应体系中游离 PA 的含量影响较小,但随着反应时间的增大,MAEP 含量增大,而 DAEP 含量降低,根据实验结果,选择 2.5 h 为最佳酯化时间.根据以上理论分析和实验结果,最佳酯化条件为:投料

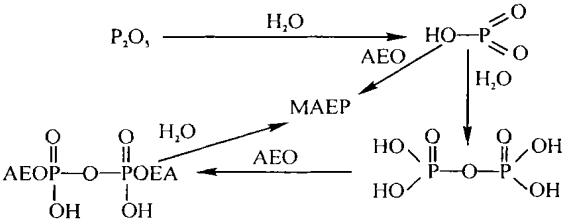


表 1 加水方式对酯化产物组成的影响

加水方式	$W_{MAEP}/\%$	$W_{DAEP}/\%$	酯化率/ $\%$
未加水	50.5	35.7	86.2
水先加法	66.2	28.3	94.5
水后加法	61.1	27.3	88.4

表 2 反应时间对酯化反应的影响

反应时间/h	1.0	1.5	2.5	3.0	3.5
$W_{MAEP}/\%$	51.6	62.3	66.2	67.1	67.0
$W_{DAEP}/\%$	41.6	31.7	28.3	27.2	26.7
PA/ $\%$	4.3	3.8	3.2	3.1	3.5
酯化率/ $\%$	93.2	94.0	94.5	94.3	93.7

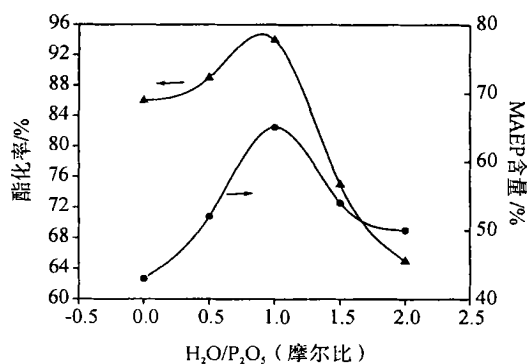


图1 加水量对酯化反应的影响

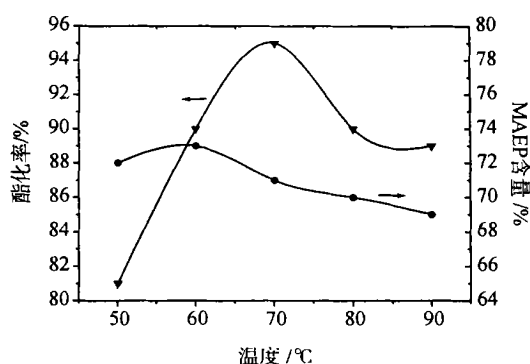


图2 温度对酯化反应的影响

比为 AEO₃、水及五氧化二磷摩尔比为 2: 1: 1(水先加), 温度 70 °C, 反应时间 2.5 h.

2.3 水解反应

2.3.1 水解温度 在最佳酯化条件下酯化后, 按每 50 kg AEO₃ 以 30 kg/h(指每小时水蒸汽产生装置中水的蒸发量)的速度向反应体系中通入水蒸汽 50 min, 考察水解温度对水解结果的影响, 见图 3. 从图中可以看出, 升温有利于 MAEP 的生成, 但酯化率逐渐降低, 综合实验结果, 选择 95 °C 为最佳水解温度.

2.3.2 通汽量及水解时间 最佳酯化条件下合成的磷酸酯在水解温度为 95 °C, 水解时间为 50 min 条件下, 考察通汽速度对水解结果的影响, 见图 4. 从图中可以看出, MAEP 含量随通汽量增大, 出现极大值, 而酯化率逐渐降低, 故选择 30 kg/h 为水解时的最佳通汽量.

在水解温度为 95 °C、通汽量为 30 kg/h 条件下, 考察水解时间对反应结果的影响, 结果从图 5 中可以看出, MAEP 含量随水解时间增大出现极大值, 而酯化率在初期变化不大, 当达 60 min 后, 却显著降低, 故选择 50~60 min 为最佳水解时间. 在最佳酯化及水解条件下, 经 50 L 反应釜放大生产 8 次, 平均酯化率大于 93.1%, MAEP 含量大于 89%, 产品无色、无味、质量稳定.

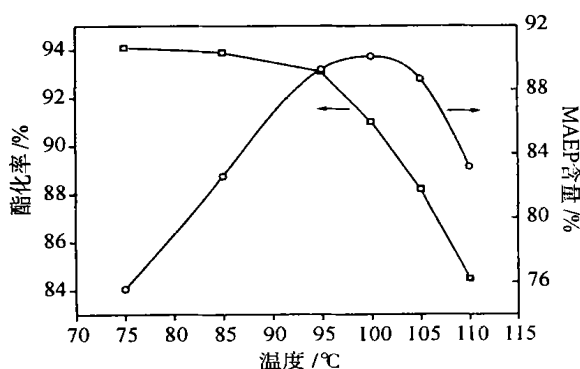


图3 温度对水解反应的影响

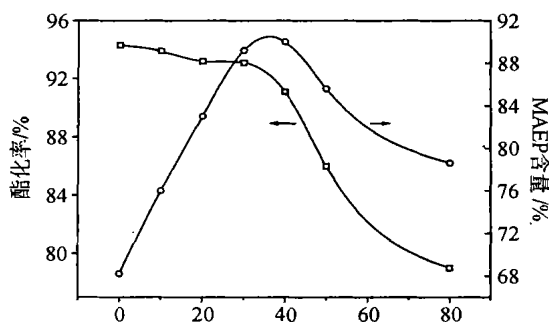


图4 蒸汽速度对水解反应的影响

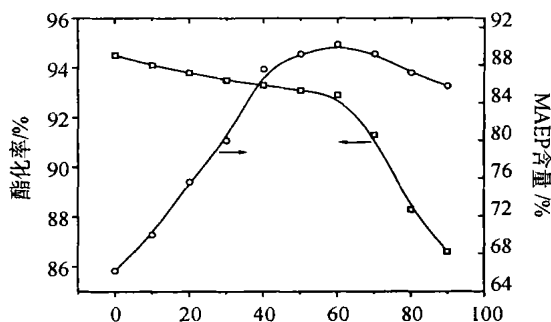


图5 通蒸汽时间对水解反应的影响

3 结论

通过条件及放大实验, 确定了在水存在下的 AEO₃ 与五氧化二磷酯化再用水蒸汽水解生产高

MAEP 含量磷酸酯表面活性剂的最佳工艺条件. 酯化反应: 在体系中加入 AEO_3 和水, 升温至 50°C , 加入五氧化二磷, 在 70°C 下反应 2.5 h; AEO_3 、水及五氧化二磷的摩尔比为 2: 1: 1. 水解反应: 通蒸汽速度为 30kg/h (每 50kg AEO_3), 水解温度 95°C , 水解时间 50~ 60 min. 本工艺操作简单, 重复性好, 制品酯化率大于 93%, MAEP 含量大于 89%, 制品无色、无味、质量稳定, 可应用于实际生产.

[参考文献]

- [1] 蒋平平. 国内外磷酸酯表面活性剂合成与应用研究现状及发展趋势[J]. 日用化学工业, 1997, (3): 32.
- [2] 贡长生. 磷酸酯表面活性剂的合成和应用[J]. 现代化工, 1996, (9): 22.
- [3] 杨俊玲, 陈文谨, 郭素敏. 磷酸酯型表面活性剂的物化特性研究[J]. 染整技术, 1996, 18: 35.
- [4] 陈科, 张真. 磷酸酯的电位滴定分析[J]. 精细石油化工, 1999, (5): 63.
- [5] 王清成, 张欢, 杨定明等. 多聚磷酸法烷基磷酸酯的合成研究[J]. 精细化工, 1998, 15: 46.

Technological Conditions for Producing Alcohol Ethoxylate Phosphate

Wei Shaohua^{1,2}, Tian Fengtao²

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC;

2. School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, 200240, Shanghai, PRC)

Abstract: A new process is studied for the synthesis of alcohol ethoxylate phosphate prepared by esterifying alcohol ethoxylate (AEO_3) with phosphorus pentoxide in the presence of water and hydrolyzing with steam. The optimum conditions for the esterifying is that the molar ratio of the reactants, or $\text{AEO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2 : 1 : 1$, temperature is 70°C and time is 2.5 h. The product of the esterifying is hydrolyzed by steam bubbling (30kg/h) at 95°C for 50~ 60 min. The esterification rate is above 93%, while the monophosphate (MAEP) content is above 89% and the product is odorless and colorless.

Key words: alcohol ethoxylate phosphate, monophosphate, synthesis, surfactants

[责任编辑: 孙德泉]