

2-磷酸丁烷-1, 2, 4-三羧酸的 合成及性能研究

杨亚玲, 刘谋盛, 张 健

(昆明理工大学生物与化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 用亚磷酸二乙酯, 反 烯二酸二乙酯和丙烯酸乙酯在催化剂作用下经三步反应得到 2-磷酸 烷-1, 2, 4(PBTCA), 产品收率为 95%, 用红外光谱及质谱确定了合成产品, 并对产品进行了缓蚀阻垢性能测定.

关键词: 2-磷酸 烷-1, 2, 4-三羧酸; 合成; 性能测定

中图分类号: TB14 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2001)03-012-04

0 引言

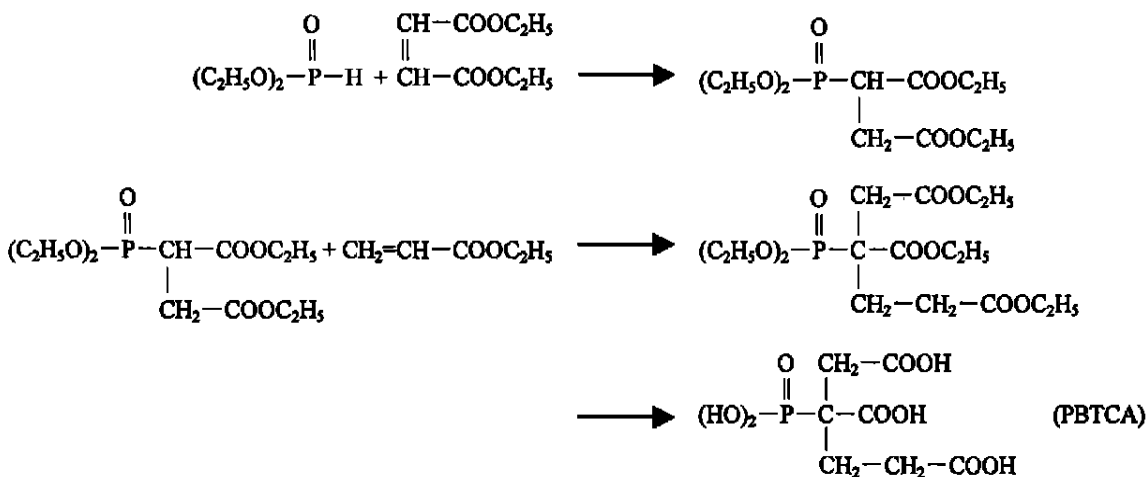
有机磷酸是目前使用最广的一类水处理剂^[1-4], 它对许多金属离子, 如钙、镁、铁和锌等具有优异的螯合能力, 对这些金属的无机盐垢, 特别是碳酸盐的阻垢能力很强^[5]. PBTCA 由于分子中同时引入了 -PO₃H₂ 基团和 -CO₂H 基团, 磷酸基和羧基排列紧密, 使 PBTCA 具有独特的缓蚀阻垢性能成为国内外循环冷却水研究和开发的热点. 1970 年由德国 Hass Ceffers Cologue 研制合成. 我国于 1988 年由华东化工学院试验研究取得成功^[6]. 本实验对 PBTCA 的合成及性能进行了研究, 在该工艺条件下合成的产品, 具有优异的缓蚀阻垢性能.

1 实验部分

1.1 试剂

亚磷酸二乙酯, 顺丁烯二酸二乙酯, 丙烯酸乙酯, 催化剂 A、B、C、D, 盐酸.

1.2 工艺路线



1.3 合成方法

1.3.1 磷酸二乙酯基丁二酸二乙酯的合成

收稿日期: 2001-01-19;

第一作者简介: 杨亚玲(1964.12~), 女, 硕士, 副教授; 主要研究方向: 微量元素方法研究及磷化工产品开发.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

将 55 g(0.5 mol)亚磷酸二乙酯, 72 g(0.5 mol)顺丁烯二酸二乙酯置于 250 ml 三颈瓶中, 搅拌下加入 1.5g 催化剂 C, 在 100~150℃ 搅拌 35 min 后, 减压蒸馏, 收集 130~135℃ 的馏份, 得无色透明液体。

1.3.2 2-磷酸二乙酯基丁二酸二乙酯 - 三羧酸乙酯的合成

将 12.7 g(0.5 mol)磷酸二乙酯基丁二酸二乙酯, 43 g(0.5 mol)丙烯酸乙酯和 2.5 g 催化剂 C, 置于 250 ml 三颈瓶中, 室温搅拌 10 h, 减压蒸馏, 收集 174~178℃ 的馏份, 得无色透明液体。

1.3.3 PBTCA 的合成

将 85 g(0.25 mol)2-磷酸二乙酯基-1,2,4 三羧酸乙酯与 100 ml 浓盐酸混合, 回流 4 h 后蒸馏除去付产物及过量盐酸, 真空浓缩得棕黄色粘稠状液体即为 PBTCA。加入 70 g 水将其配成(50 ± 1)% 的水溶液, 外观为淡棕色透明液体, 用碱滴定法测定 PBTCA 的含量和磷酸含量, 从而计算转化率, 其值 > 95%。

1.4 产品分析和性能评价方法

1.4.1 产品分析方法

PBTCA 含量测定: 将 2 g PBTCA 溶液配成 0.1 mol/L 的溶液, 用 1mol/L 氢氧化钠滴定至 pH=8.5 ± 0.5 后测定 PBTCA 含量。

$$A\% = \frac{V \times (1 + 0.02) \times 270 \times 100}{W \times 4 \times 1000} = \frac{V}{W} \times 6.885$$

1.4.2 产品性能评价

1) 缓蚀率的测定: 采用实验室静态浸泡挂片法。挂片是化工部化工机械研究所生产的 A₃ 钢冷却水化学处理标准腐蚀试片, 测试溶液的体积为 100 ml/ 每个试片, 介质为滇池水, 介质温度 40 ± 1℃, 悬挂时间 72 h。

2) 阻垢率的测定: 采用 EDTA 滴定剩余硬度法 - 静态法, 阻垢率用下式计算:

$$\text{阻垢率} = \frac{\text{加阻垢剂后Ca}^{2+}\text{含量} - \text{未加阻垢剂Ca}^{2+}\text{含量}}{\text{加入Ca}^{2+}\text{总量} - \text{未加阻垢剂Ca}^{2+}\text{含量}} \times 100\%$$

实验室温度 40 ± 1℃, 恒温时间 24 h。

2 结果与讨论

2.1 PBTCA 的红外光谱(IR)、质谱

在 PBTCA 的红外光谱的谱图 (图 1) 中, 3 450~3 300 cm⁻¹ 表明有 ν_{O-H} 吸收; 1 720 cm⁻¹ 表明有羧基结构的(C=O)吸收峰; 1 430 cm⁻¹ 处有羧基结构的(-OH)吸收峰; 1 300 cm⁻¹ 处有 C-P 键吸收峰; 在 1 180~1 240 cm⁻¹ 处有(P=O)吸收峰; 1 020 cm⁻¹ 和 940 cm⁻¹ 处有(-PO₃H₂)中的 P-O 键吸收峰。由此证明, PBTCA 分子结构中, 既有一定量的羧基(-COOH)又含有一定量的(-PO₃H₂)。

PBTCA 经质谱分析, 从图谱中(见图 2), 可以大致了解到产物的分子量分布范围主要在 75~270 之间。就相对丰度而言, 其中 151~270 占大多数, 包含反应第一步产物及水解产物和所需第三步产物即 PBTCA。

2.2 缓蚀作用

对 PBTCA 的缓蚀性能做了两方面的工作, 一是用旋转挂片失重法测定 PBTCA 对标准 A₃ 钢片的缓蚀性能; 二是研究了 PBTCA 与 Zn²⁺ 的协同作用。PBTCA 的缓蚀效果见图 3。从图中可看出, PBTCA 在低剂量时几乎没有缓蚀效果, 随着 PBTCA 浓度的增大,

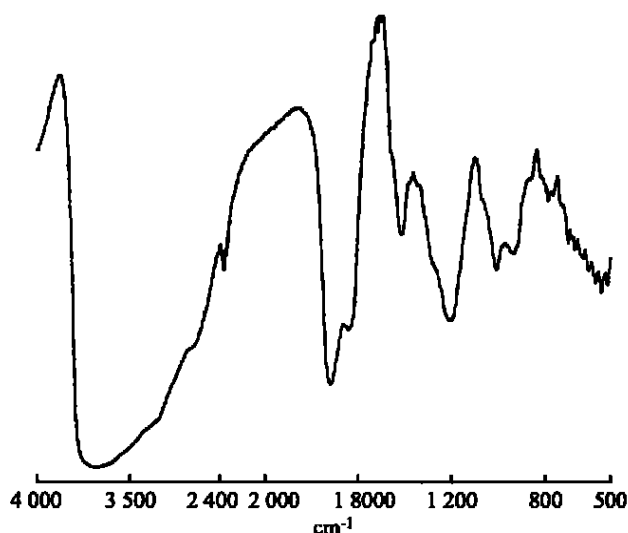


图 1 PBTCA 的红外光谱图

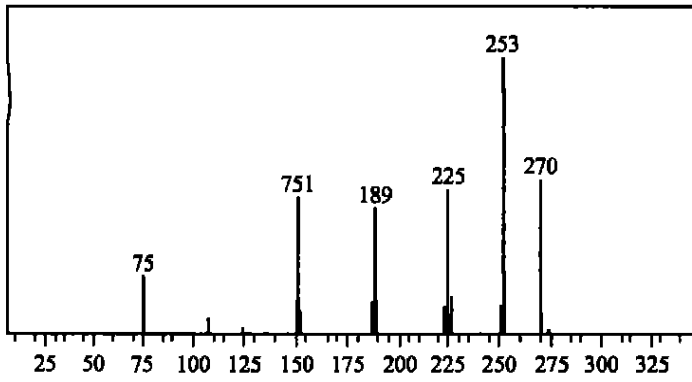


图2 PBTCA的质谱图

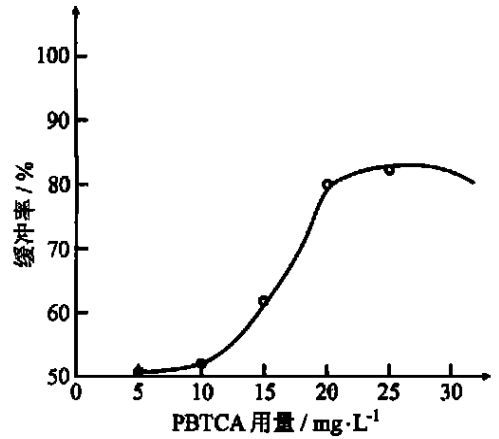


图3 PBTCA用量的对缓蚀率的影响

缓蚀率增大,当增加到一定浓度后,缓蚀率基本保持不变.

为了减少投入PBTCA剂量以降低操作费用,可以采用设备预膜处理,即先将设备在较高缓蚀剂浓度下运行,使金属表面形成一层较稳定的保护膜,然后转入低浓度缓蚀剂条件下运行的处理方法.本实验用100 mg/L的PBTCA先对挂片预膜处理24 h,然后切换成浓度小于10 mg/L浸泡48 h,其结果如表1所示.

表1 预膜和预膜处理缓蚀效果比较

	未预膜处理		预膜处理	
	腐蚀率 / g·m ⁻² ·h ⁻¹	缓蚀率 / %	腐蚀率 / g·m ⁻² ·h ⁻¹	缓蚀率 / %
4	2.690	0	0.455	82.6
6	2.690	0	0.431	83.7
8	2.586	4.8	0.403	84.9
10	2.571	6.0	0.372	86.8

表1结果表明,预膜后两种缓蚀剂的缓蚀效果相对于未预膜时有明显提高,这是因为预膜后,试片表面形成了牢固的保护膜,预膜后通过加入10 mg/L的缓蚀剂对运转过程中保护膜进行及时修补,以达到稳定的效果,这是一种节省缓蚀剂用量的有效措施.

表2 PBTCA与Zn²⁺复配后的缓蚀效果

PBTCA用量 / mg·L ⁻¹	PBTCA预膜浓度 / mg·L ⁻¹	Zn ²⁺ 用量 / mg·L ⁻¹	腐蚀率 / g·m ⁻² ·h ⁻¹	缓蚀率 / %
4	100	4	0.128	95.0
6	100	4	0.125	95.1
8	100	4	0.123	95.2
10	100	4	0.122	95.4

表2列出了PBTCA与Zn²⁺的复配后的缓蚀效果,PBTCA与Zn²⁺具有较好的协同效应,当PBTCA与Zn²⁺按1:1比例复配使用,可获得较好的缓蚀效果,缓蚀率可达90%以上.

当PBTCA与Zn²⁺按1:1比例复配使用,可获得较好的缓蚀效果,缓蚀率可达90%以上.

2.3 阻垢作用

用静态阻垢法测定了PBTCA对碳酸钙和磷酸钙的阻垢率.在一定水质状况下,存在一定的Ca²⁺硬度,水中初始的钙度减去因结垢沉积失去的硬度,便为剩余的钙硬度.如果剩余的钙硬度越大,就表示由于结垢而失去的钙度越少,结垢的状况不严重;相反地,如果剩余硬度很少,表示结垢很严重.

表3 PBTCA对碳酸钙阻垢率与浓度的关系

PBTCA浓度 / mg·L ⁻¹	1	2	4	6	8	10	15
除垢率 / %	35.2	68.41	85.32	87.05	91.47	95.31	97.60

实验条件: Ca²⁺:200 mg/L CO₃²⁻:50 mg/L HCO₃⁻:500 mg/L pH=9.0 T=80℃ t=24h

表4 PBTCA对磷酸钙阻垢率与浓度的关系

PBTCA浓度 / mg·L ⁻¹	2	4	6	8	10	12	15
除垢率 / %	0	5.10	10.22	65.40	95.30	98.47	99.25

实验条件: Ca²⁺:250 mg/L PO₄³⁻:20 mg/L pH=9.5 T=80℃ t=24 h

表3,表4分别列出了PBTCA对碳酸钙和磷酸钙的阻垢率.

从表3、表4可看出,PBTCA对碳酸钙及磷酸钙均具有优良的阻垢性能.

参考文献:

- [1] 李爱山. 马来酸酐、甲基丙烯酸羟乙酯共聚物防垢剂的合成及评价[J]. 精细化工, 1996, (13): 13~ 16.
[2] 郑承超. 水为溶剂合成的马-丙共聚物的阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 1994, 14(5): 17~ 19.
[3] 龙荷云. 循环冷却水处理(修订本)[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1991: 123.
[4] 作者. *Drew Principles of Water Treatment*. New Jersey: Drew Chemical Corporation, 1979: 72.
[5] 张春梅. 循环冷却水缓蚀阻垢剂的新发展[J]. 广州化工, 1998, 26(3): 35~ 38.
[6] 汪祖模, 蔡兰坤. 有机磷酸羧酸型水质稳定剂的研究[J]. 华东化工学院学报, 1989, 15(6): 699~ 705.

Study of the Structure and Properties of 2-Phosphonobutane 1, 2, 4 tricarboxylic Acid

YANG Ya Ling, LIU Mou shen, ZHANG Jian

(The Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: The mechanisms of addition reaction between phosphonobutandioic acid tetraalkyl esters and alkyl acrylate have been discussed. The synthesis path of 2-phosphonobutane 1, 2, 4 tricarboxylic acid will give a high yield in practice. The spectroscopy was used to demonstrate the synthesized product. The corrosion and Scale Inhibition properties of PBTCA have also been studied.

Key Words: 2-Phosphonobutane 1, 2, 4 tricarboxylic acid; synthesis; property

(上接第 11 页)

Analysis of Fatigue-life of Hydro-concrete Under Constant Amplitude Cycle Loading

ZHAO Zao-dong, ZHANG Li-Xiang, WANG Shi-yue

(The Faculty of Electric Power Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

Abstract: In this paper, a large amount of fatigue-life data is obtained by fatigue experiment of hydro-concrete subjected to constant amplitude axial compressive cyclic stress and the distribution law of fatigue-life is analyzed. The results show that in engineering practices fatigue-life is in accordance with three-parameter Weibull distribution and Log-normal distribution, but the former is more suitable. Moreover, the S-N curve equations under different probabilities of survival are given.

Key words: hydro-concrete; fatigue-life; three-parameter weibull; S-N curve