

缓蚀阻垢剂 (HEDP) 的制备工艺研究

黄良取, 张宏波, 毕亚凡*

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430073)

摘要: 羟基乙叉二膦酸(HEDP)是一种常用的水质稳定剂,具有优良的阻垢和缓蚀作用,广泛用于工业循环冷却水系统中。以三氯化磷、冰醋酸和乙酸酐为原料,经焦亚磷酸的制备、焦亚磷酸的乙酰化以及二乙酰焦亚磷酸的水解三步合成羟基乙叉二膦酸,分析了3个合成步骤的影响因素。试验结果显示,在三氯化磷、冰醋酸和乙酸酐的摩尔比为1.24:3:0.62,焦亚磷酸制备的反应温度控制在35~40℃,焦亚磷酸乙酰化的保温温度为120℃,保温时间为2h,充分水解后得到目标产物,其红外光谱表征表明合成的目标产物为羟基乙叉二膦酸,其收率大于90%,正磷质量分数低于1%,亚磷质量分数低于1%,活性组分大于50%,螯合值大于450 mg/g。

关键词: 水处理剂;HEDP;合成

中图分类号: 0613.62

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0108-04

Preparation technology for corrosion inhibitor (HEDP)

HUANG Liang-qu, ZHANG Hong-bo, BI Ya-fan*

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: 1-Hydroxy ethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) is a frequently-used agent of water quality stabilizer, which is widely used in industrial circulating cooling water system and has good scale and corrosion inhibition effect. With phosphorus trichloride, glacial acetic acid and acetic anhydride as raw materials, HEDP is synthesized by three-step reaction including pyrophosphorous acid preparation, pyrophosphorous acid acetylation and hydrolysis. The influence factors are analyzed in the three synthetic steps. The result indicates that the targeted product can be obtained under the following conditions: 1.24 : 3 : 0.62 molar ratio of phosphorus trichloride, glacial acetic acid and acetic anhydride, the reaction temperature for pyrophosphorous acid preparation controlled at 35 - 40℃, pyrophosphorous acid acetylation at 120℃ and preservation for 2 hours. IR spectra show that the synthesized product is HEDP with the yield more than 90%. The phosphorus content of HEDP is less than 1%, phosphorous is lower than 1%, the active component is greater than or equal to 50% and chelating value greater than or equal to 450 mg/g.

Key words: water treatment agent; HEDP; synthesis

羟基乙叉二膦酸(HEDP)作为一种缓释阻垢剂,广泛用于工业循环冷却水中,与其他缓释阻垢剂配合使用具有协同药效。HEDP是水处理剂的主要品种之一,加之性能价格占有优势,同时属于低磷药剂,减缓了对环境的影响^[1-2]。HEDP的合成工艺路线主要有5种,即以亚磷酸和酸酐为原料的合成工艺;以亚磷酸和乙酰氯为原料的合成工艺;以乙酰氯和亚磷酸三乙酯为原料的合成工艺;以三氯化磷和冰醋酸为原料的合成工艺;以三氯化磷以及乙酸酐为原料的合成工艺等^[3-10]。前3种生产成本较高,使用有机溶剂等,不宜工业化生产;后2种主要是产生的废酸较多,增加了处理成本并且生产周期长,能耗较大。目前,国内工业化主要采用三氯化磷/冰醋酸/水的生产方法。笔者通过对国内工业化生产工艺的分析,结合其他方法收率高、废酸少等优点,探索采用三氯化磷、冰醋酸以及乙酸酐为原料合成HEDP的工艺路线。

1 实验部分

1.1 主要材料和仪器

试验药品:冰乙酸(AR)、乙酸酐(AR),国药集团化学试剂有限公司生产;三氯化磷(AR),湖北某化工有限公司生产。

试验仪器:500 mL四口反应瓶、玻璃温度计、蛇形冷凝管、尾气吸收装置。DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(油浴),上海安亭科学仪器厂生产;JJ-1型机械搅拌器,武汉金保华科技股份有限公司生产。

分析仪器:722E可见分光光度计,上海仪电科学仪器有限公司生产;Impact 420傅里叶红外光谱仪,美国尼高力公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 低温乙酰氯

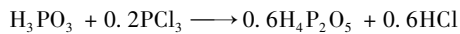
将173.2 mL冰乙酸加入到500 mL四口烧瓶

收稿日期:2013-12-11

基金项目:武汉工程大学研究生创新基金(CX2013112)

作者简介:黄良取(1988-),男,硕士生,主要从事清洁生产,hlq1127@foxmail.com;毕亚凡(1963-),硕士,教授,主要从事清洁生产以及工业水处理,通讯联系人,biyafan@qq.com。

中,由恒压滴液漏斗缓慢滴加 108.2 mL PCl_3 ,滴加完毕后保温反应 60 min,保温温度分别在 20 ~ 25、25 ~ 30、30 ~ 35、35 ~ 40、40 ~ 45℃,对乙酰氯的收率进行分析,并对收集的废酸进行计量。主要的化学反应式为:



1.2.2 二乙酰亚磷酸的制备

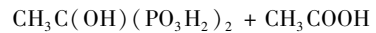
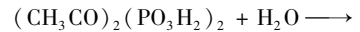
将冰乙酸和三氯化磷反应生成焦亚磷酸,升温至 100℃,用恒压滴液漏斗以一次性滴加、分批次滴加 2 种方式向反应体系中滴加 63.30 mL 乙酸酐。一次性滴加 63.30 mL 乙酸酐完毕后,升温至 120℃,设置保温时间分别为 1、2、3、4、5 h,分析各项指标以及 $(\text{CH}_3\text{CO})_2(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ 产率。分批次滴加时,先于 100℃ 下缓慢滴加 31.65 mL 乙酸酐,升温至 120℃ 后继续缓慢滴加 31.65 mL,并在此温度下保温反应,设置保温时间分别为 1、2、3、4、5 h,分析各项指标以及计算 $(\text{CH}_3\text{CO})_2(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ 产率;并在最佳保温反应时间下,设置不同的 R (R 为乙酸酐与三氯化磷物质的量之比),计算产率以及分析各项指标。一次性滴加与分批次滴加的滴加时间均保持一致。反应过程化学反应式为:



1.2.3 水解阶段

反应结束后,冷却至 110℃,从恒压滴液漏斗滴加 268.18 mL 蒸馏水,水解 3 h,将多余的水分蒸出反应体系,得到 HEDP 溶液(HEDP 质量分数以 50%

计)。反应过程化学反应式为:



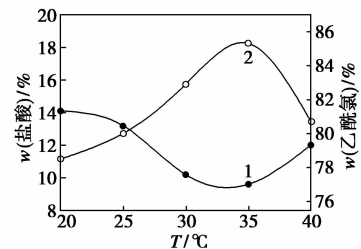
1.2.4 分析方法

采用哈德逊标准(HG/T 3537—1999)对合成产品的活性组分、正磷、亚磷、钙螯合值等各项指标进行分析。合成的产品采用傅里叶红外光谱进行定性分析。

2 结果与讨论

2.1 乙酰氯的制备

在搅拌速度为 60 r/min,滴加时间为 1 h 的条件下,用 200 mL 蒸馏水作为尾气吸收液,设定不同的保温反应温度,反应时间为 60 min,对乙酰氯的收率以及产生的废酸进行分析,结果见图 1。



1—盐酸;2—乙酰氯

图 1 乙酰氯、盐酸收率与温度的关系

通过对乙酰氯及废盐酸收集的情况分析得出:温度过低时,反应的活性较低,得到的亚磷酸与焦亚磷酸较少;温度过高,容易致使乙酰氯随着 HCl 离

(上接第 107 页)

- [5] Vijay R, Sundaresan R, Maiya M P. Application of Mg. x wt% MmNi_5 ($x=10.70$) nanostructured composites in a hydrogen storage device[J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32: 2390-2399.
- [6] 杨阳,朱云峰,卫灵君,等.多壁碳纳米管载镍对镁基合金储氢性能影响[J].稀有金属材料与工程, 2013, 42(7): 1459-1463.
- [7] Zhou S H, Zhang Q Q, Ran W X. Evolution of magnesium during reactive milling under hydrogen atmosphere with crystallitic carbon as milling aid[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581: 472-47.
- [8] Zhou S X, Chen H P, Ding C, et al. Effectiveness of crystallitic carbon from coal as milling aid and for hydrogen storage during milling with magnesium[J]. Fuel, 2013, 109: 68-75.
- [9] Lototsky M, Sibanyon J M, Denys R V, et al. Magnesium-carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen[J]. Carbon, 2013, 57: 146-160.
- [10] Abdellatif M, Campostrini R, Leoni M, et al. Effects of SnO_2 on hydrogen desorption of MgH_2 [J]. Hydrogen Energy, 2013, 38:

4664-4669.

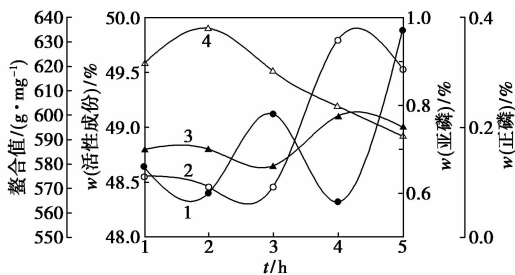
- [11] Cermak J, Kral L. Ageing of Mg-Ni-H hydrogen storage alloys[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37: 14257-14254.
- [12] 曹鑫鑫,杨福胜,吴震,等.机械合金化 Mg_2Ni 储氢材料的吸氢动力学实验研究[J].西安交通大学学报, 2013, 47(5): 1-7.
- [13] Jurczyk M, Nowak M, Szajek A. Hydrogen storage by Mg-based nanocomposites[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37: 3652-3658.
- [14] 周仕学,谭璋,马怀营.储氢材料 $67\text{Mg}29\text{C}3\text{Ni}1\text{Al}$ 的放氢动力学研究[J].功能材料, 2009, 40(3): 410-412.
- [15] Ham B, Jankaew A, Arroyave R. Hydrogen sorption in orthorhombic Mg hydride at ultra-low temperature[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38: 8328-8341.
- [16] 薛丽,易林,等. Al 掺杂对合金 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x$ 及其氢化物稳定性的影响[J].物理学报, 2013, 62(13): 1138801-1138804.
- [17] 卢国俭,周仕学. TiO_2 对镁碳复合纳米材料吸放氢性能的影响研究[J].化工新型材料, 2013, 41(5): 82-84.
- [18] 张同环,周仕学.烟煤粘结纳米镁基储氢材料的制备及吸放氢性能[J].功能材料, 2013, 44(20): 1-4. ■

开反应体系(体系为负压)。在此阶段,需控制搅拌速度为 60 r/min,负压状态(吸收盐酸形成的负压状态),不仅有利于后续反应的顺利进行,而且可以获得纯度较高的乙酰氯副产物(粗测纯度 90% 以上)^[11-12]。综合考虑,选定反应温度为 35~40℃。

2.2 二乙酰焦亚磷酸的制备

2.2.1 一次性滴加

亚磷质量分数可反映出游离在 HEDP 溶液中的亚磷酸根的量,最终对 HEDP 的收率有较大的影响;正磷质量分数为 0.1%~0.2%,试验体系中无强氧化剂将亚磷转化为正磷,所测正磷质量分数主要为原材料以及亚磷缓慢氧化而成;依据投加到体系中的磷守恒, $P_1(\text{HEDP}) + P_2(\text{亚磷}) + P_3(\text{正磷}) = P$,正磷与亚磷质量分数越少,表明 HEDP 中的磷质量分数越高,即活性组分越高,螯合值亦越大。实验表明,控制反应温度在 115~120℃,反应保温时间为 2 h,搅拌速度为 60 r/min,所得 HEDP 溶液符合 HEDP 一等品的要求,具体结果见图 2。

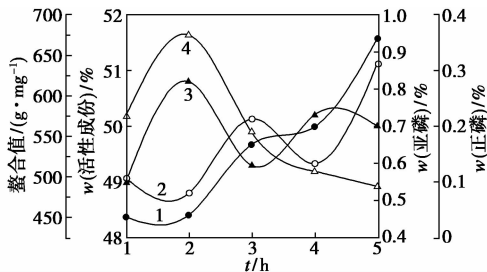


1—亚磷;2—螯合物;3—正磷;4—活性组分

图 2 一次性滴加乙酸酐反应时间与正磷、亚磷、活性组分以及螯合值之间的关系

2.2.2 分批次滴加

将乙酸酐分 2 次滴加,先滴加 50%,后再滴加 50%,保温时间 2 h,结果见图 3。



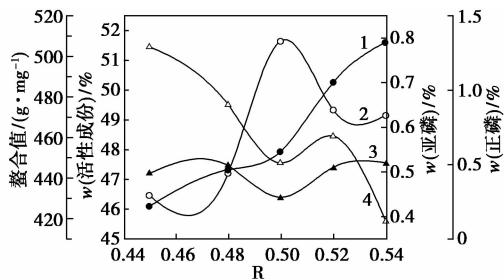
1—螯合物;2—亚磷;3—正磷;4—活性组分

图 3 分批次滴加乙酸酐反应时间与正磷、亚磷、活性组分以及螯合值之间的关系

由图 3 可以看出,分批次滴加时,游离在体系中

的磷较少,反应 2 h,其活性组分达 50% 以上。反应时间小于 2 h,亚磷并未反应充分;反应时间大于 2 h,亚磷质量分数较高,表明部分已合成的磷化物解离。随着反应时间的延长,螯合值逐步增大,色度逐渐加深,表明所合成的大部分产物不为 HEDP,因此,分批次滴加应控制保温反应 2 h。

取 $R = 0.54, 0.52, 0.50, 0.48, 0.45$ 进行反应,正磷的质量分数与乙酸酐的投加量无明显的关系,正磷质量分数总体低于 1%;随着乙酸酐量的增加,亚磷的质量分数逐渐减少,活性组分有所增加,表明游离在体系外的亚磷与酸酐反应,可进一步转化为 HEDP,当 $R < 0.5$ (理论比)时,活性组分较低,螯合值也较低,结果见图 4。



1—螯合物;2—活性组分;3—正磷;4—亚磷

图 4 分批次滴加 R 与正磷、亚磷、活性组分以及螯合值之间的关系

在投加理论配比合成的 HEDP 溶液(以 50% 计)中,分批次滴加更有利于反应的有效进行,提高了原材料的利用率,减少了副反应的发生,各项指标均符合一等品的要求。

2.2.3 对比总结

一次性滴加 PCl_3 转化率基本达到 99%,表明 PCl_3 基本上反应完全,在保温反应 1 h 时,转化率以及 HEDP 的收率已经较好。实际上,在滴加的 1 h 中,由于乙酸酐和焦亚磷酸或亚磷酸裸露的电子云区较大,因此反应比较迅速。在 3 h 后,HEDP 的收率基本持平,并且长时间的搅拌反应致使 HEDP 重新参加反应,同时增加了能耗,不宜工业化生产;分批次滴加乙酸酐,可得到外观无色的 HEDP 溶液,并且 PCl_3 转化率达 98% 以上,HEDP 的收率达 90% 以上,各项指标均达到一等品的要求。分批次滴加可使反应阶梯式地进行,焦亚磷酸充分与乙酸酐反应,得到一等品的 HEDP。因此,此阶段应分批次滴加乙酸酐,并控制保温反应温度为 115~120℃,反应时间为 2 h。

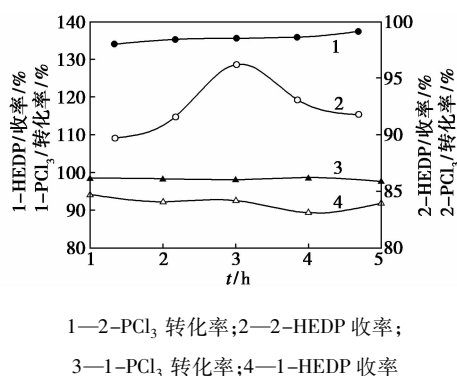


图5 HEDP收率、 PCl_3 转化率与反应时间的关系

2.3 水解工段

水解时间主要考虑能耗问题,加入 268.2 mL 蒸馏水于四口烧瓶中(水量为理论消耗水量的 2 倍^[9]),保持回流,水解时间为 3 h,使水一直处于系统中,以保证初级产物水解产物充分水解,HEDP 的质量分数以 50% 计,水解时间结束后,稍带负压蒸出多余的水量 134.4 mL。在实际生产中,一般采用冲蒸的方式进行,将醋酸带出体系。

3 红外光谱(FT-IR)分析

红外光谱分析表明,3 402 cm^{-1} 处的峰为 α 羟基 O—H 键的伸缩振动吸收峰;1 639 cm^{-1} 处 O—H 键的弯曲振动受氢键影响也为宽峰。在磷酸类化合物的红外光谱中,由于 P=O 和 P—O 为极性共价键,伸缩振动引起较大的偶极矩变化,有较强的红外吸收信号,伸缩振动通常为最强峰;在 1 176 ~ 1 057 cm^{-1} 区域的吸收峰归属于 P=O 的伸缩振动;此外,1 444 cm^{-1} 处为甲基的吸收峰。以上分析表明,合成的产物为目标产物羟基乙叉二膦酸。

4 结论

(1) 对于第 1 阶段即低温乙酰氯阶段,搅拌速度为 60 r/min,温度为 35 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$,可以获得较好的乙酰氯的收率,达 85%。三氯化磷与冰乙酸的反应属于吸热反应,滴加速度应先快后慢,当蒸汽的温度在 51 $^{\circ}\text{C}$ 时突然上升,表明乙酰氯已基本已蒸出体系,所得亚磷酸与焦亚磷酸的质量为 82.0 ~ 7.6 g。

(2) 第 2 阶段乙酰化是合成实验中最关键的一步,一次性滴加与分批次滴加各有优劣,一次性滴加可以获得更好的螯合值,在保温反应时间较短的前提下,如 1、2 h,副反应少,外观浅黄,得到的 HEDP 收率也较高,达到 94%,螯合值大于 500 mg/g;分批

次滴加乙酰酐即先滴加乙酰酐量的 50%,再滴加余下的 50%,所得到产品的外观基本无色,在 $R=0.5$ 时,保温时间为 2 h,温度在 115 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$,保持搅拌速度为 60 r/min,可以得到较好的 HEDP,其收率为 96%;在此阶段,除了要控制温度条件外,不要停止搅拌,实验中观察,反应物颜色先变成浅黄,黏度加大,搅拌困难,加水水解后的产品符合一等品的要求。

(3) 在第 3 阶段的水解阶段中,在 2 倍于理论水量的条件下,水解 3 h 可得到较好的收率,同时保证水解充分,故采取水解时间为 3 h,不计滴加水量的 0.5 h。实验中,外界温度为 120 $^{\circ}\text{C}$,水解实际的温度为 108 $^{\circ}\text{C}$,由于醋酸和水混合着不断蒸发回流,故体系温度维持在 108 $^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 通过对合成的产物进行红外光谱分析表明,所合成的产物为 HEDP。

参考文献

- [1] 范洪波. 新型缓蚀剂的合成与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:1-10.
- [2] 贾丰春,李自托,董全玉. 工业循环冷却水阻垢剂研究现状和发展[J]. 工业水处理,2006,4:12-14.
- [3] 李裕芳. HEDP 制造技术的研究和发展[J]. 工业水处理,2001,21(9):6-8.
- [4] 丁小兵,曾立. 羟基乙叉二膦酸的制备[J]. 精细化工石油进展,2002,(9):45-46,51.
- [5] 陈茹玉,李玉桂. 有机磷化学[M]. 北京:高等教育出版社,1987:137-138.
- [6] 汪树清,曾庆来,廖荣南. 羟基乙叉二膦酸的制备[J]. 茂名学院学报,2006,16(1):5-7.
- [7] 刘安华,吴壁耀,陈全明. 高温法合成羟基乙叉二膦酸[J]. 武汉化工学院学报,1996,18(1):20-23.
- [8] 王霞,思玉璇,白媛丽. 缓释阻垢剂 HEDP 的制备及性能分析[J]. 应用化工,2012,41(1):33-36.
- [9] Csikos Rezsoe, Repasy Otto, Kerényi Ervin, et al. Process for the production of 1-hydroxy-ethane-1,1-diphosphonic acid by recycling by-products; HU,36481[P]. 1985-09-30.
- [10] Henkel, Cie GmbH. A process for preparing phosphonic acids or salts and products corresponding line with those obtained by the present process or similar process; FR,1412865[P]. 1965-10-01.
- [11] 徐志勇,王光华. 高纯乙酰氯生产工艺的改进[J]. 精细化工中间体,2006,36(1):57-59.
- [12] 贾文平,蒋华江,李芳. 酯化分光光度法间接测定乙酰氯[J]. 台州学院学报,2006,28(3):55-56. ■