

# 绿色缓蚀阻垢剂聚环氧琥珀酸的中试生产研究

王毅<sup>1,2</sup>, 冯辉霞<sup>1,2</sup>, 张婷<sup>1</sup>, 方卫东<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050;

2. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃兰州 730050)

**摘要:**在复合型催化剂存在下,以马来酸酐为原料,通过一步法对聚环氧琥珀酸进行了中试试验,经红外光谱表征测试证明产物与聚环氧琥珀酸含有相同的基团。经多次工业试验,收率可达 90% 以上,聚环氧琥珀酸质量含量为 30%。

**关键词:**绿色缓蚀阻垢剂;聚环氧琥珀酸;中试

中图分类号:TQ316.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)10-0060-02

## Pilot test of producing polyepoxysuccinic acid, a green scale inhibitor

WANG Yi<sup>1,2</sup>, FENG Hui-xia<sup>1,2</sup>, ZHANG Ting<sup>1</sup>, FANG Wei-dong<sup>1</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Polyepoxysuccinic acid, a green scale corrosion inhibitor, is produced in the pilot test with anhydride as raw materials in the presence of composite catalyst through one-step process. The product was characterized by IR, and the results indicated it has the same functional group with polyepoxysuccinic acid. The production rate was able to be 90% and polyepoxysuccinic acid concentration was 30% according to many times of pilot test.

**Key words:** green scale corrosion inhibitor; polyepoxysuccinic acid; pilot-test

膦系阻垢剂和含羧基、磺酸基的二元或多元共聚物阻垢剂是目前工业水处理中广泛使用的阻垢剂<sup>[1]</sup>,这些阻垢剂阻垢性能良好,但其降解性能差、排放后易造成水体污染等。开发可生物降解的“环境友好”型水处理化学品已越来越引起人们的重视,成为 21 世纪水处理领域的一个重要发展方向<sup>[2-3]</sup>。

近年来国内外研究表明:聚环氧琥珀酸(PESA)是一种兼有缓蚀、阻垢功能,且生物降解性好的水溶性聚合物<sup>[4-8]</sup>。20 世纪 90 年代初美国 Betz 实验室首先开发了这种药剂,随后日本及其他发达国家也相继对 PESA 及其衍生物进行了研究<sup>[9]</sup>。我国一些研究者<sup>[4,9-12]</sup>对它的开发进行了探讨,但都处于实验室阶段,合成条件尚未成熟,难于工业化生产<sup>[13]</sup>。针对以上情况,考虑到两步法合成中存在单体提纯的这一中间过程,增加了生产成本。本文通过采用复合催化剂,在实验室试验的基础上,利用一步法进行中试生产,成功合成了该产品,并对其结构进行了

表征。

## 1 试验方法

### 1.1 主要原料与生产设备

马来酸酐、氢氧化钠、双氧水(质量分数为 30%)、钨酸钠、氢氧化钙、Cat A、Cat B 均为工业产品;100 L 四口搪瓷反应釜,冷凝器、流量计、高位槽、红外光谱仪(KBr 压片, DMS 作内标)。

### 1.2 生产工艺流程

聚环氧琥珀酸中试生产工艺流程简图如图 1 所示,中试生产装置如图 2。

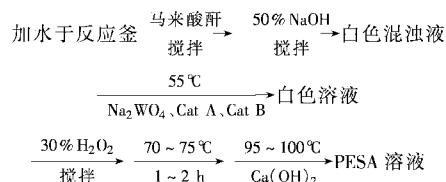
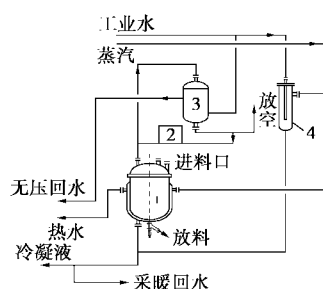


图 1 聚环氧琥珀酸的中试生产工艺流程简图

收稿日期:2005-06-02

基金项目:甘肃省自然科学基金资助项目(7S021-A25-028-C)

作者简介:王毅(1977-),男,硕士生,从事高分子水处理剂的研究;冯辉霞(1966-),女,副教授,主要从事功能高分子的研究,通讯联系人, fenghx@lut.cn.



1—反应釜;2—汽-水混合物器;3—冷凝器;4—混合器

图2 聚环氧琥珀酸的中试生产装置

### 1.3 中试生产过程

称取一定量马来酸酐至图2所示的反应釜中,加水、搅拌使其完全溶解。向反应釜中分两批加入质量分数为50%的NaOH溶液。此时反应强烈放热,温度上升较快,控制NaOH溶液的加入速度,保证溶液温度不超过55℃,20~30 min内滴加完NaOH溶液。然后,控制加热器保持溶液温度在55℃,调节pH值在5~6,向反应釜中加入适量的复合催化剂(质量比 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ :Cat A:Cat B=3:1:1);同时,向反应釜溶液中缓慢滴加 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液,注意控制滴加速度,防止溶液沸腾;在滴加 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液的同时,滴加NaOH溶液,调节pH值维持在7左右。加热溶液升温至70℃,在此温度下恒速搅拌1.5~2.0 h。再升温至100℃,分批加入固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,反应一定时间,直至溶液黏度变大,颜色变为淡黄色为止。停止反应,得淡黄色聚环氧琥珀酸液体。

## 2 产品结构表征及其质量指标

合成产物中经提纯、真空干燥后采用KBr压片法进行红外光谱分析。红外光谱图证明实验室内合成的环氧琥珀酸单体(ESA)中有三元环的 $3\ 235\ \text{cm}^{-1}$  C—H键伸缩振动峰和C—O—C(闭环)振动的特征峰 $1\ 271\ \text{cm}^{-1}$ ,而合成产物的红外光谱图 $1\ 214\ \text{cm}^{-1}$ 出现开环后醚键的C—O—C特征吸收峰,由此判断产物为聚环氧琥珀酸。

(上接第59页)

而达到机械消泡的效果。

由于2#消泡构件采用光滑的弧线形弯曲,并且它的高度(100 mm)比1#消泡构件的高度(70 mm)高,因而2#消泡构件的消泡效果明显优于1#消泡构件。

特制的新型机械消泡构件适应性强,能用于普通常规塔板,并达到很好的消泡效果。

选其3次中试生产的产品测定其质量指标,具体数据见表1。

表1 产品的质量指标

| 颜色 | 聚合物溶液<br>pH值 | 固含量/% | 产品的相对<br>分子质量 | 相对密度 |
|----|--------------|-------|---------------|------|
| 淡黄 | 6.5          | 25.1  | 521           | 1.28 |
| 淡黄 | 6.6          | 23.5  | 450           | 1.28 |
| 淡黄 | 6.1          | 20.0  | 460           | 1.28 |

## 3 经济效益分析

### 3.1 产率

采用氯化氢加成法测定游离环氧琥珀酸的含量,测得聚环氧琥珀酸3次中试生产的平均收率为95%、聚环氧琥珀酸质量分数为30%。

### 3.2 经济效益分析

表2列出了聚环氧琥珀酸的中试生产的原料成本和生产成本(不包括水电费)。

表2 中试生产的原料成本和生产成本

| 项目名称   | 单价/元·kg <sup>-1</sup> | 吨产品耗量/kg | 单耗成本/元·t <sup>-1</sup> |
|--------|-----------------------|----------|------------------------|
| 工业马来酸酐 | 13.7                  | 147      | 2013.9                 |
| 氢氧化钠   | 2.3                   | 240      | 552                    |
| 30%双氧水 | 1.3                   | 198      | 257.4                  |
| 氢氧化钙   | 1.2                   | 11       | 13.2                   |
| 钨酸钠    | 120                   | 3.1      | 372                    |
| Cat A  | 280                   | 1.0      | 280                    |
| Cat B  | 100                   | 1.0      | 100                    |
| 合计     |                       |          | 3588.5                 |

表2所列原料及其吨产品耗量是指生产1 t成品所需的原料及其用量,其中助剂Cat A、Cat B是本课题组复配的催化剂。从表2可以看出采用本研究的工艺条件生产1 t聚环氧琥珀酸的原辅料成本价大约为3 588.5元(不包括水、电费等),而目前,市场上出售的一般复配型缓蚀阻垢水处理剂的价格约为9 000~18 000元/t,其营利空间可观。(下转第63页)

## 参考文献

- [1] Resetarits M R, Navarre J L, Monkelbaan D R. [J]. Hydrocarbon Processing, 1992, 53(3): 61-64.
- [2] 吴俊生, 邵惠鹤. 精馏设计、操作和控制[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997. 120-121.
- [3] 兰州石油机械研究所. 现代塔器技术[M]. 北京: 烃加工出版社, 1990. 12-13.
- [4] 张剑波. [J]. 现代化工, 1998, 18(4): 18-20.
- [5] 周焱, 朱菊香, 俞晓梅. [J]. 化肥工业, 2002, 29(2): 18-21. ■

外,90%以上用于生产有机硅的基础单体(甲基氯硅烷)。“九五”、“十五”期间有机硅工业的高速发展带动了一氯甲烷的发展,有机硅生产厂家基本上自建一氯甲烷生产装置。一氯甲烷生产装置利用有机硅生产中副产盐酸与甲醇反应而制得,做到了资源综合利用。

根据国内甲基氯硅烷单体生产能力和其他行业消费预测,2005年一氯甲烷总需求将达到255 kt,其中有机硅单体需245 kt/a,其他用途需10 kt/a。

### 1.2 二氯甲烷

二氯甲烷主要用作电影胶片溶剂、医药、农药、脱漆剂、替代CFC11(一氟三氯甲烷)用作聚氨酯发泡剂,替代苯、二甲苯用作粘结剂溶剂,同时也用于金属清洗和电子清洗行业,近年来又开拓了新的用途——作为HFC32(HFC为氢氟烃类化合物)的原料。随着二氯甲烷用途的拓展,国内消费量增长很快,2004年国内表观消费量为190 kt(见表2),预计2005年国内总需求量将达到200 k~210 kt。

表2 2000—2004年我国二氯甲烷供求情况 kt

| 年份   | 生产量   | 进口量  | 出口量 | 表观消费量 |
|------|-------|------|-----|-------|
| 2000 | 21.6  | 86.3 | 0.1 | 107.8 |
| 2001 | 36.9  | 63.8 | 0.1 | 100.6 |
| 2002 | 49.8  | 38.2 | 1.7 | 86.3  |
| 2003 | 98.0  | 65.4 | 2.8 | 160.6 |
| 2004 | 130.0 | 60.0 | —   | 190.0 |

### 1.3 三氯甲烷

三氯甲烷主要用作HCFC22(HCFC为氢氟氯烃类化合物)的生产原料,同时用于医药、农药、化工生产领域,HCFC22随着空调、工业制冷设备和氟塑料

PTFE的增长而得到快速增长,三氯甲烷作为HCFC22的原料用量也得到快速增长,2004年国内表观消费量为400 kt(见表3),预计2005年总需求量达到400 k~430 kt。

表3 2000—2004年我国三氯甲烷供求情况 kt

| 年份   | 生产量   | 进口量   | 出口量 | 表观消费量 |
|------|-------|-------|-----|-------|
| 2000 | 37.1  | 103.3 | —   | 140.4 |
| 2001 | 58.9  | 132.4 | —   | 191.3 |
| 2002 | 59.3  | 141.8 | 1.4 | 199.7 |
| 2003 | 112.4 | 212.6 | 0.1 | 324.9 |
| 2004 | 160.0 | 240.0 | —   | 400.0 |

### 1.4 四氯化碳

我国四氯化碳主要用作CFC11、CFC12(二氟二氯甲烷)的原料,同时也作为化工生产溶剂和清洗剂,近几年国内开发了一些新用途,如浙江化工研究院将其用作HFC<sub>245fa</sub>、HFC<sub>246fa</sub>的原料。2004年我国四氯化碳的消费量为46.2 kt(见表4),国内从2003年开始逐步削减和关停单产四氯化碳生产装置,与此同时,国家对四氯化碳的生产、销售和使用实行配额制度,由国家环保总局协调四氯化碳生产厂家并派员进行督察。预计2005年四氯化碳总需求量为40 kt,到2006年四氯化碳配额将降到20 kt/a。

表4 2000—2004年我国四氯化碳供求情况 kt

| 年份   | 生产量  | 进口量  | 表观消费量 |
|------|------|------|-------|
| 2000 | 48.2 | 26.1 | 74.3  |
| 2001 | 57.6 | —    | 57.6  |
| 2002 | 69.4 | —    | 69.4  |
| 2003 | 57.1 | —    | 57.1  |
| 2004 | 46.2 | —    | 46.2  |

(上接第61页)

## 4 结论

(1)通过不经过中间物的提纯处理的一步法中试生产了聚环氧琥珀酸,收率可达95%,经红外光谱验证该产物为聚环氧琥珀酸。

(2)验证了在生产中间体环氧琥珀酸时,用复合催化代替文献中的钨酸钠,对后续聚合过程无影响,该工艺切实可行。

### 参考文献

- [1] 杨莹琴,段香芝,平坤.[J].信阳师范学院学报,2004,17(2):221-223.
- [2] 胡兴刚,靳晓霞,孙继,等.[J].工业水处理,2003,23(11):30-34.
- [3] 冯辉霞,王毅.生态化学与人类文明[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [4] 吕志芳,董伟,夏明珠,等.[J].工业水处理,2001,21(3):23-25.
- [5] Robert J R, Kim C L.[J].Materials Performance,1997,(2):35-37.
- [6] 魏刚,许业男,熊蓉春,等.[J].北京化工大学学报,2001,28(1):35-37.
- [7] Kao Corp. Water treating agent[P].JP 04166298,1990-10-30.
- [8] Betz Laboratories Inc. Method of inhibiting corrosion in aqueous systems[P].US 5256332,1993-10-26.
- [9] 吕志芳,董伟,夏明珠,等.[J].工业水处理,2001,21(3):23-25.
- [10] 白华萍,赵志仁,雷武,等.[J].工业水处理,2002,22(12):24-26.
- [11] Betz Laboratories Inc. Methods of controlling scale formation in aqueous systems[P].US 5062962,1991-11-5.
- [12] 熊蓉春,魏刚,周娣.[J].工业水处理,1999,19(3):11-13.
- [13] 王风云,吕志芳,董伟,等.[J].应用化学,2001,18(9):746-748.