

PDA-851磷肥消泡剂的研究

刘岳峰 王福海

(化工系)

一、前言

在磷肥生产过程中,用硫酸或硝酸等分解磷矿粉时,常常产生许多泡沫,使生产受到严重影响。因此,常采用诸如机械破泡、热学去泡和化学消泡等方法来消除泡沫^[1,2,3]。其中化学消泡为多见。据报道国外用于磷肥生产的消泡剂有:烷基(或烯基)醇醚磷酸酯类;烷基磷酸酯和聚磷酸酯类;磺基琥珀酸酯类等10多个门类,消泡剂品种繁多^[4,5,6,7,8]。国内虽有消泡剂生产,但用于复合磷肥生产的消泡剂研究不多。

为了配合工业化大生产需要,我们对磺基琥珀酸酯类作为磷肥生产用消泡剂进行了研究。

二、材料和方法

1. 材料及规格

1) 顺丁烯二酸酐(化学纯)

分子量: 98.06

凝固点: 52.8

纯度: 99.0%

比重: 1.480

2) 2-乙基己醇(化学纯)

分子量: 130.23

纯度: 99.0%

比重: 0.828—0.834

酸价: ≤ 0.5

馏程: 183~185

3) 亚硫酸氢钠(化学纯)

分子量: 104.06

纯度(以 SO_2 计) 58.5~67.4%

4) 酸性催化剂(从略)

5) 助表面活性剂及助溶剂(从略)

2. 装置及方法

本文1987年9月15日收到

1) 装置。

①酯化反应装置。如图 1

②加成反应装置。如图 2

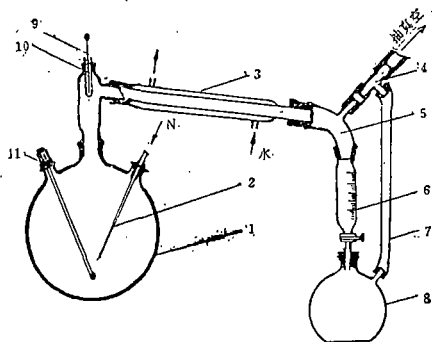


图 1 酯化反应装置示意图

1—三口烧瓶；2—充氮毛细管；3—冷凝器；
4—三通；5—牛角接头；6—计量管；
7—橡皮管；8—接受器；9—温度计；
10—温度计套管；11—控温仪测温头。

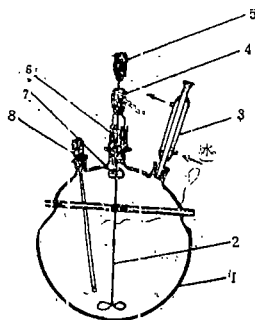


图 2 加成反应装置示意图

1—加成反应器；2—搅拌棒；
3—冷凝器；4—汞封橡皮套；
5—变速电动机；6—汞封器；
7—亚硫酸氢钠滴加口；
8—控温仪测温头。

2) 方法

①琥珀酸酯的合成^[8,9,10] 按反应式计算选定不同的摩尔投料比，正确称取 2-乙基己醇和顺丁烯二酸酐以及酸性催化剂。并依次投入酯化反应器。同时，开动真空泵和冷却水，控制系统绝对压力为 80~100mmHg，随即升温加热，进行酯化反应。记下出水前至开始出水的时间及温度，并恒定此温度。待出水完毕时停止反应。降温并取出琥珀酸酯供加成反应之用。

②磺基琥珀酸酯的制备^[8,9,10] 按反应式计算加成反应所需的酯和亚硫酸氢钠，正确称取酯(以琥珀酸双酯计)和亚硫酸氢钠。然后将酯投入加成反应釜内，同时，开动搅拌器和冷却水，并开始加热升温。当釜内温度升至 100~110℃时开始缓缓滴加已配制好的亚硫酸氢钠饱和水溶液。待反应完毕。

③PDA-851 磷肥消泡剂的配制 根据磷肥生产过程中消泡要求，按照配伍的基本原理，采用优化配方技术，严格选用具有一定单、双比例的磺基琥珀酸酯作主剂，添加若干表面活性剂和助溶剂复合成符合磷肥生产用消泡剂。配伍技术与配方实例另文介绍。

三、结果与讨论

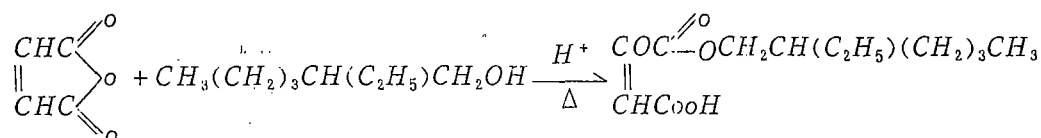
1. 不同投料比下单酯与双酯的生成关系

表1 不同投料比下的酯化反应

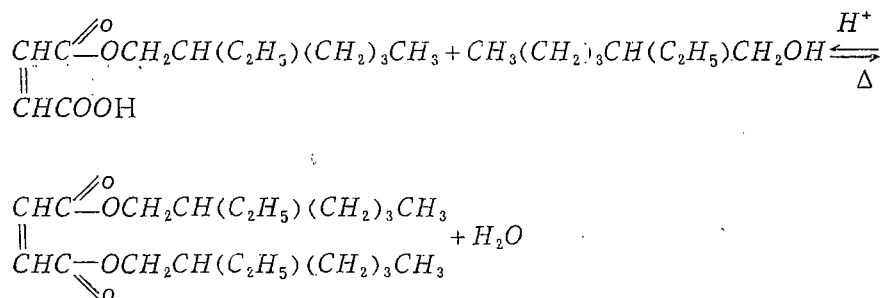
编 号	投料比	酸 价 (KOH mg/g)	酸 价* (KOH mg/g)	折光 n_D^{20}	出水率(%)	单酯/双酯(%)
1	2.0	5.95	2.33	1.4510	70.4	0.92
2	2.1	4.22	1.56	1.4525	89.7	0.67
3	2.3	3.30	1.53	1.4528	89.8	0.66
4	2.5	3.29	1.50	1.4530	90.3	0.60

*除去酸酐、催化剂、过量醇后的酸价

表1表明:投料比不同,所得酯的酸价、折光、出水率均不同,双酯与单酯比例亦不同。其中编号1的酸价最高、折光最低、出水率最低,双酯生成最少。而编号4的酸价最低、折光最高,出水率也最高,双酯生成亦最多。顺丁烯二酐与2-乙基己醇在酸性催化剂作用下的酯化反应是二步反应,首先是第一步反应:



生成琥珀酸单酯,这一步是快反应,反应很容易进行,以没有生成水为特征。接着琥珀酸单酯再继续与2-乙基己醇作用,进行第二步反应:



生成一分子双酯和一分子水。这一步是慢反应。亦是决定最终生成琥珀酸双酯的反应。由此可知,如按反应式醇、酐投料比为1时,显然琥珀酸双酯是很少生成的。只有当醇、酐投料比大于2时,并不断地移走所生成的水,才有可能生成较多的琥珀酸双酯。

2. 同一投料比下酯化过程中单酯与双酯的生成关系

由图3、4、5、6可知,在同一投料比下,酸价随着时间的增加而降低,且在1~2.5小时内下降速度特别快,然后逐渐缓慢,渐趋恒定,相反,折光则随着时间的增加而增加,同样在1~2.5小时内上升速度特别快,之后逐渐缓慢,渐趋恒定。而出水量亦随着时间的增加而增加,最后渐趋恒定。而单酯逐渐减少,双酯逐渐增多。

3. 常压下加成反应的变化规律

由酯化反应得到的琥珀酸酯双键上的加成反应为Michael加成反应:

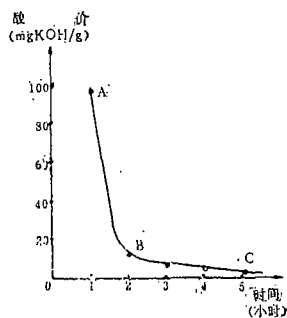


图 3 酸价—时间动力学曲线

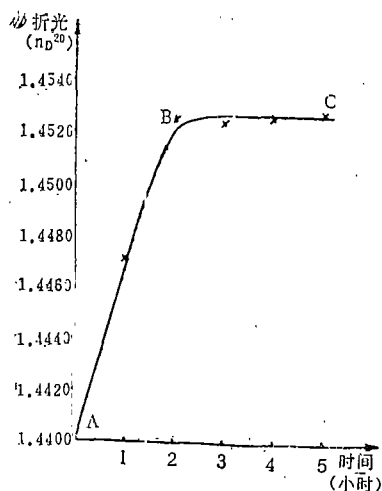


图 4 折光—时间动力学曲线

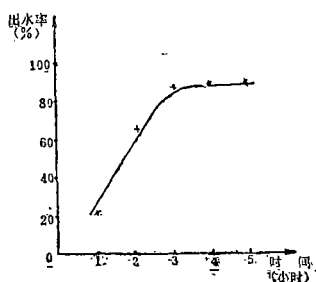


图 5 出水率—时间动力学曲线

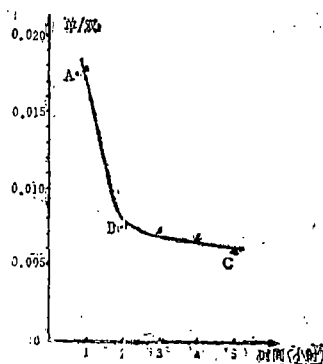
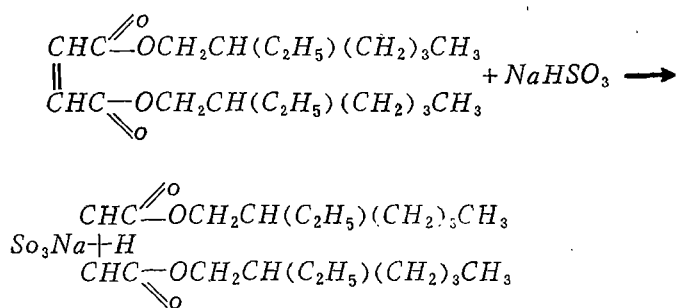


图 6 单/双酯—时间关系曲线



对于烯类引入吸电子基团趋于使亲电体引发的加成受到抑制,而使亲核体引发的加成得到促进。由于琥珀酸双酯碳链上的双键两边有 COOR,就有利于亲核体的接近,使生成的碳离子中间体上的负电荷得以离域化,而使反应极为容易进行^[10]。

由图 7、8 可知,加成过程中加成生成物随时间的增加其酸价先是上升然后逐渐下降;比重则逐渐增加,最后渐趋平稳。

7. PDA-851 的性能及其消泡效果

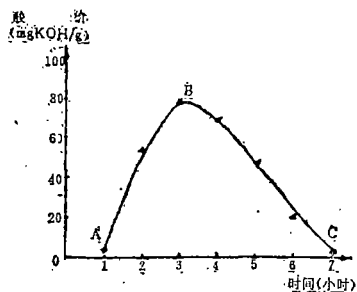


图7 酸价—时间关系曲线

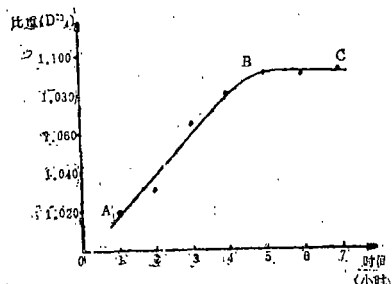


图8 比重—时间关系曲线

由合成的磺基琥珀酸酯为主剂，辅以若干种助表面活性剂和助溶剂而成的PDA-851磷肥消泡剂其性能见表2，消泡效果见图9

表2 PDA-851磷肥消泡剂主要理化性能

名称	外观	比重 D_4^{20}	pH值	酸价 (KOHmg/g)	倾点(°C)	粘度 $\mu 20\text{CPS}$
PDA-851	微黄透明液体	1.05~1.06	6.5~7.5	<3	<0	44~45

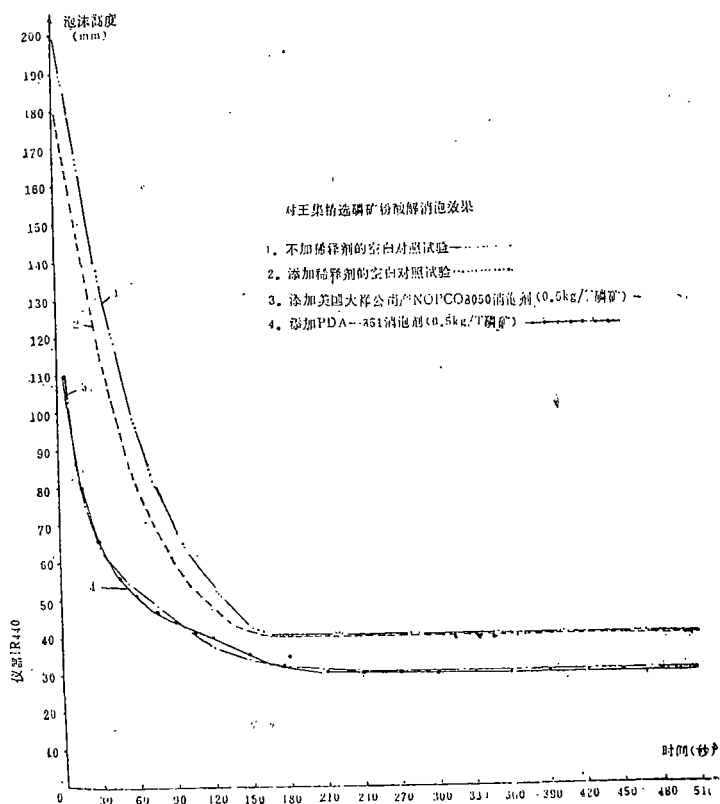


图9 PDA-851消泡剂消泡效果

四、结 论

1) 表1表明不同投料比(当投料比大于2时)对最终生成的单双酯比相差不大。图3、图4、图6表明AB阶段以生成单酯为主,BC阶段则以生成双酯为主,B点前后则是单酯与双酯变化明显的阶段。因此,在酯化过程中只要严格控制酸价和折光就可以得到具有一定单双比的琥珀酸酯。

2) 图7、8表明AB阶段为亚硫酸氢钠滴加过程,酸价、比重同时开始上升。到B点时亚硫酸氢钠滴加完毕,酸价开始下降,比重继续增加。BC阶段加成继续进行,并且渐趋平稳直至结束,酸价继续下降,比重趋于平稳。因此,在加成过程中只要认真控制酸价和比重就可以得到符合配制PDA—851磷肥消泡剂的磺基琥珀酸酯。

3) 所合成的磺基琥珀酸酯,辅以若干数量的助表面活性剂和助溶剂,可以得到满意的磷肥消泡剂,其消泡效果几乎和美国的NOPCO8050一样。

参 考 文 献

- [1] Linfield W M. *Anionic Surtactants, Part II* (1976)
- [2] stipel H, *Textil—Rrndschau*, 255—267 (1951)
- [3] (日本)油化学, Vol 28 NO.4 (1979)
- [4] 翁星华、张万福译,非离子表面活性剂的应用,轻工业出版社,(1983)
- [5] Brit, Pat, 105, 579 (1964)
- [6] U S, Pat, 3, 653, 827 (1972)
- [7] U, S, Pat, 3, 423, 761 (1973)
- [8] 夏纪鼎等编译,洗涤剂制造,轻工业出版社,1986
- [9] 王董仁著,有机合成反应,(上.下册),科学出版社,1987
- [10] 邢其毅等编,基础有机化学,人民教育出版社,1980