

表面活性剂

邻苯二甲酸单醇酯钠盐的合成及性能研究

周雅文, 周威*, 韩富, 徐宝财

(北京工商大学 化学与环境工程学院, 北京 100048)

摘要: 分别用十二醇、十四醇、十六醇和十八醇与邻苯二甲酸酐反应合成邻苯二甲酸单醇酯, 再用氢氧化钠中和得钠盐。研究了催化剂、醇、原料配比、酯化温度及溶剂等对单酯酯化率的影响, 用红外光谱和核磁共振波谱对产物结构进行了表征, 测定其泡沫性能和界面性能。确定了最佳酯化条件为: 以自制催化剂 BN-1 作催化剂, 二甲苯为溶剂, $n(\text{醇})/n(\text{酸酐})=1.6$, 酯化温度 100 °C, 酯化时间 5 h。随着醇碳链增加, 邻苯二甲酸单醇酯钠盐泡沫能力降低, 但界面活性增强。

关键词: 邻苯二甲酸单醇酯钠; 十二醇; 十八醇; 邻苯二甲酸酐; 表面活性剂

中图分类号: TQ423.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2010)05-0429-04

Synthesis and Properties of Sodium Mono-fatty Alcohol Phthalate

ZHOU Ya-wen, ZHOU Wei*, HAN Fu, XU Bao-cai

(School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Sodium mono-fatty alcohol phthalate was synthesized with phthalic anhydride and different fatty alcohols, and then was neutralized with sodium hydroxide. The influence of catalyst, alcohol, ratio of raw materials, esterification temperature and solvent on the esterification rate were investigated. The structure, foam capacity and interfacial tension were also investigated in this work. The optimum reaction conditions of esterification condition was self-made BN-1 as a catalyst, xylene as solvent, $n(\text{alcohol})/n(\text{phthalic anhydride})=1.6$, 100 °C, and 5 h of esterification time. With the increase of the carbon chain of alcohol, the product of a single phthalate ester sodium salt foam capacity decreased, but the ultra-low interfacial tension increased gradually.

Key words: sodium mono-fatty alcohol phthalate; dodecanol; stearyl alcohol; phthalic anhydride; surfactants

Foundation item: The Research Program of Beijing Municipal Commission of Education (KM201010011003)

邻苯二甲酸单醇酯钠盐是一种水溶性阴离子表面活性剂, 具有表面张力低、发泡力强、脱脂力低、泡沫稳定性好、乳化能力强、增溶性等优点, 随着三次采油的深入研究, 邻苯二甲酸单醇酯钠盐在泡沫驱油方面越来越受到重视^[1-3]。近些年, 国外^[4-8]在邻苯二甲酸酯合成方面的研究主要集中于催化剂

的选择和双酯合成, 对单酯性能研究很少。国内葛虹^[9-11]对邻苯二甲酸单癸醇酯钠盐和邻苯二甲酸单月桂醇酯钠盐进行合成及润湿、表面活性、去污脱脂和泡沫等性能研究, 后来的研究^[12-17]也集中于邻苯二甲酸单十二醇酯钠盐和邻苯二甲酸单十四醇酯钠盐的合成, 溶剂都采用环己烷, 而对于长链醇、其

收稿日期: 2009-12-18; 定用日期: 2010-02-26

基金项目: 北京市教委科研计划项目 (KM201010011003)

作者简介: 周雅文 (1973-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事表面活性剂等精细化学品的教学与科研工作, 电话: 010-68985382, E-mail: zhouyw@th.btbu.edu.cn

联系人: 周威 (1976-), 男, 讲师, 博士, 主要从事物理化学教学与科研工作, 电话: 010-68985573, E-mail: zhouy@th.btbu.edu.cn

他溶剂合成邻苯二甲酸单醇酯钠盐的影响研究较少,而且将邻苯二甲酸单酯盐用于泡沫驱油不仅强调其发泡性,更重要的是要与原油形成超低界面张力,但在此方面研究还鲜见报道。

作者对催化剂、醇、原料配比、溶剂、酯化温度等合成此类高泡表面活性剂的影响因素进行了探讨,并对产物进行了泡沫和界面张力研究,希望能对这类表面活性剂的进一步研究和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十二醇、无水硫酸钠、无水乙醇、*N*-溴代十六烷基吡啶、三氯甲烷、十二烷基硫酸钠,以上试剂均为 AR(北京化学试剂公司)。环己烷,AR;柠檬酸,CP;邻苯二甲酸酐,CP;浓硫酸 [$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\%$];硼酸,AR(北京化工厂)。氢氧化钠,AR(北京化学试剂二厂)。 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固体酸催化剂 BN-1(自制)。

SVT20 视频旋转滴界面张力仪(德国 Dataphysics 公司); Avater370 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),溴化钾压片; Bruker-300 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); 501 型超级恒温器(上海实验仪器厂有限公司); CS501-SP 超级恒温水浴(重庆四达实验仪器厂); 罗氏泡沫仪(北京中西玻璃仪器公司); 101A-1 型干燥箱(上海市实验仪器总厂); JB-3 型定时恒温磁力搅拌器(上海雷磁新泾仪器有限公司)。

1.2 合成

1.2.1 邻苯二甲酸单醇酯的合成

在装有回流冷凝器、温度计的三口烧瓶中加入醇及溶剂(加量为醇和邻苯二甲酸酐质量的 1.1 倍),稍加热,待醇溶解后,再加入邻苯二甲酸酐和催化剂。在磁力搅拌器上搅拌,回流反应数小时后,停止搅拌,趁热过滤,除去未反应的邻苯二甲酸酐。分离单酯和醇时,以环己烷作为溶剂,两者在环己烷中的溶解度不同,其中单酯在低温(4~11℃)下首先析出,过滤得到纯品。

1.2.2 邻苯二甲酸单醇酯钠盐的制备

邻苯二甲酸单醇酯加热至熔,然后在搅拌下滴入 $c(\text{NaOH}) = 0.2 \text{ mol/L}$ 的水溶液,得白色膏状流体。

1.3 测定

R 谱分析采用溴化钾压片法。¹H NMR 谱分析溶剂: D_2O 。

泡沫性能测定采用国际通用的 Ross-Miles 法,其中 0 min 的泡沫高度表示其起泡性能,5 min 的泡

沫高度代表其稳泡性能。

界面张力测定:配成 $w(\text{邻苯二甲酸单醇酯钠盐}) = 0.3\%$ 的水溶液,水为(矿物质) = 5 g/L 的矿化水,油相为大庆采油四厂开采的原油。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响

固定 $n(\text{醇})/n(\text{邻苯二甲酸酐}) = 1.6$, 反应温度 100℃, 考察催化剂(硫酸、柠檬酸、硼酸、BN-1)对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响, 催化剂用量为反应物总质量的 0.1%, 结果见图 1。可以看出, 不同催化剂对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响有差别。4 种催化剂下单醇酯酯化率大小顺序为: 催化剂 BN-1 > 硼酸 > 柠檬酸 > 硫酸。

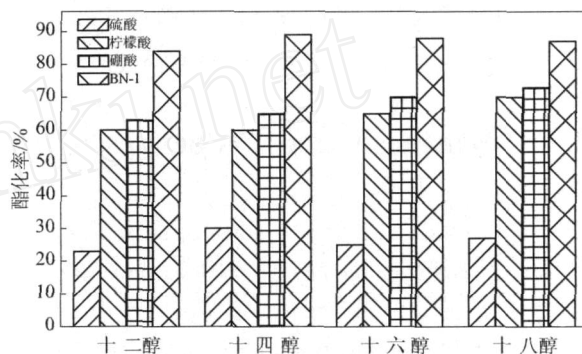


图 1 催化剂对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响

Fig 1 Influence of catalyst on the rate of esterification

2.2 溶剂对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响

固定 $n(\text{十六醇})/n(\text{邻苯二甲酸酐}) = 1.6$, BN-1 作催化剂, 分别在环己烷作溶剂, 反应温度为 80℃(环己烷的沸点 81℃)及甲苯和二甲苯作溶剂, 反应温度 100℃ 的条件下, 考察溶剂对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响, 结果见图 2。

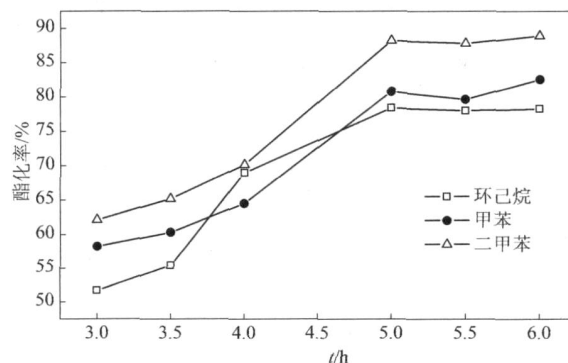


图 2 溶剂对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响

Fig 2 Influence of solvent on the rate of esterification

由图 2 可以看出, 随着反应时间的延长, 酯化率逐渐上升, 但反应 5 h 后, 酯化率则变化不大。环己

烷为溶剂时酯化率最高为 78.3%,甲苯为溶剂时酯化率最高为 82.54%,二甲苯为溶剂时酯化率最高达到 88.9%。此结果表明,溶剂对酯化率有一定影响,二甲苯作溶剂最好。

2.3 酯化温度对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响

酯化温度是影响邻苯二甲酸单醇酯酯化率的重要影响因素之一。固定 $n(\text{醇})/n(\text{邻苯二甲酸酐}) = 1.6$, BN-1 作催化剂,反应时间 5 h,二甲苯作溶剂,考察温度对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响,结果见图 3。

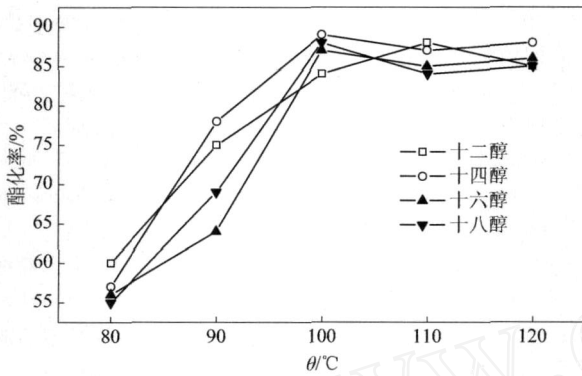


图 3 温度对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响

Fig 3 Influence of temperature on the rate of esterification

由图 3 可看出,随着反应温度的升高,不同醇作反应物酯化率呈上升状态,但当反应温度超过 100 后,酯化率变化不大,且生成的有色副产物也随之增多。因此,适宜的反应温度为 100。

2.4 投料比对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响

以 BN-1 作催化剂,反应时间 5 h,反应温度 100,二甲苯作溶剂,考察反应物投料比对酯化率的影响,结果见图 4。

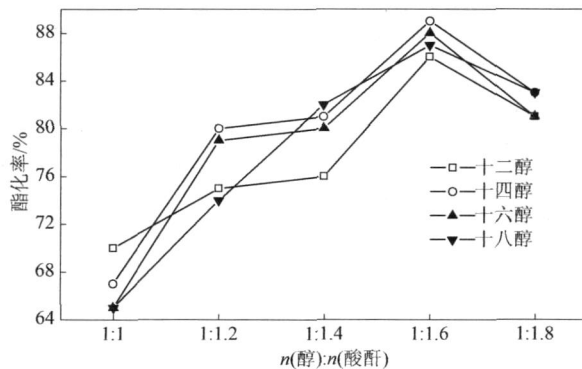


图 4 投料比对邻苯二甲酸单醇酯酯化率的影响

Fig 4 Rate of esterification influence of rate of material to mono-fatty alcohol phthalate esters

由图 4 可看出,随邻苯二甲酸酐过量,酯化率逐渐增加,在 $n(\text{醇})/n(\text{邻苯二甲酸酐}) = 1.6$ 时,酯化率达到最高值,但邻苯二甲酸酐过量太多,酯化率

反而下降。不同碳链醇对酯化率也有影响, $n(\text{醇})/n(\text{邻苯二甲酸酐}) = 1.6$ 时,酯化率高低顺序为十四醇 > 十六醇 > 十八醇 > 十二醇。

2.5 邻苯二甲酸单醇酯钠盐的结构及性能

2.5.1 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析

图 5 为邻苯二甲酸单十二醇酯钠盐的红外光谱图,分析如下: 1592.56 cm^{-1} 和 1469.76 cm^{-1} 为苯环的骨架振动峰; 1719.58 cm^{-1} 为脂肪酸的 C=O 伸缩振动峰; 1078.02 cm^{-1} 和 1143.10 cm^{-1} 为醚的 C-O-C 不对称伸缩振动峰; 2852.73 cm^{-1} 和 2923.02 cm^{-1} 分别是酯基上 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 基的吸收峰。

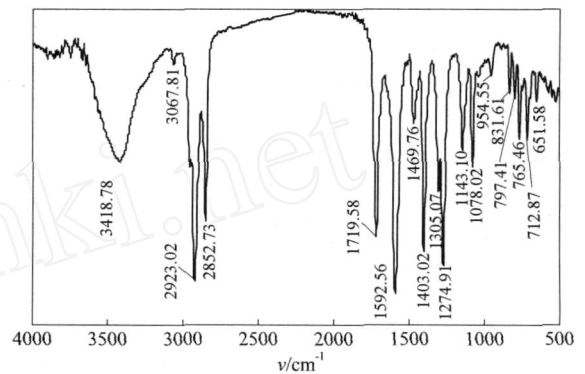


图 5 邻苯二甲酸单十二醇酯钠盐的 FTIR 谱图

Fig 5 FTIR spectrum of sodium mono-fatty dodecanol phthalate

2.5.2 ^1H NMR 谱分析

目标产物 ^1H NMR 谱 (以邻苯二甲酸单十二醇酯钠盐为例) 如图 6 所示。 ^1H NMR 谱数据如下 (溶剂为 D_2O): 0.88 (t, 3H), 1.10 ~ 1.55 (m, 20H), 4.01 (t, 2H), 7.02 (t, 1H), 7.25 (t, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.43 (d, 1H)。根据其谱峰的积分面积和化学位移进行了 H 的归属解析, ^1H NMR 图谱中质子的化学位移和积分比均和目标产物一致,除氘代水试剂峰外,未发现其他杂质峰。

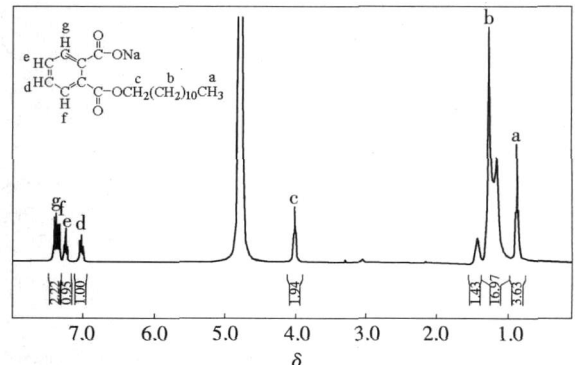


图 6 邻苯二甲酸单十二醇酯钠盐的 ^1H NMR 谱图

Fig 6 ^1H NMR spectrum of sodium mono-fatty alcohol phthalate

2.5.3 泡沫、界面张力性能

在 45 对 $w(\text{邻苯二甲酸单醇酯钠盐}) = 0.3\%$ 的水溶液进行泡沫性能测定和超低界面张力油水界面张力测定,结果见表 1。

表 1 邻苯二甲酸单醇酯钠盐的泡沫、界面张力性能

Table 1 The foam and interfacial tension properties of sodium mono-fatty alcohol phthalate

表面活性剂	界面张力 (mN/m)	泡沫高度/mm	
		0 s	5 min
邻苯二甲酸单十二醇酯钠盐	3.3×10^{-2}	188	186
邻苯二甲酸单十四醇酯钠盐	1.3×10^{-2}	175	172
邻苯二甲酸单十六醇酯钠盐	5.6×10^{-3}	165	160
邻苯二甲酸单十八醇酯钠盐	2.1×10^{-3}	159	155

由表 1 可以看出,邻苯二甲酸单醇酯钠盐发泡能力较好,尤其是邻苯二甲酸单十二醇酯钠盐,为目前常用表面活性剂起泡能力的较高水平,但随着醇碳链增加,邻苯二甲酸单醇酯钠盐起泡能力逐渐下降。邻苯二甲酸单醇酯钠盐界面张力都能达到超低界面张力,而且随着醇碳链增加,界面能力越来越强,邻苯二甲酸单十六醇酯钠盐和邻苯二甲酸单十八醇酯钠盐的界面张力能达到 10^{-3} mN/m。

3 结论

(1)合成邻苯二甲酸单醇酯酯化率较高的反应条件为: $n(\text{醇})/n(\text{邻苯二甲酸酐}) = 1.6$,反应温度 100,自制催化剂 BN-1 作催化剂,二甲苯作溶剂,反应时间 5 h。

(2)随着醇碳链增加,得到的邻苯二甲酸单醇酯钠盐泡沫能力降低,但界面活性增强。

参考文献:

- [1] 赵化廷. 新型抗盐抗温泡沫复合体系的研究与性能评价 [D]. 南充:西南石油学院, 2005.
- [2] 杨燕,刘永兵,徐立清,等. 新型起泡剂 pas 的合成与性能测试 [J]. 特种油气藏, 2005, 12(2): 88 - 90.
- [3] 刘永兵,蒲万芬,杨燕,等. 新型 pas-12 高效起泡剂及泡沫液体体系的研究 [J]. 钻井液与完井液, 2005, 22(1): 53 - 56.
- [4] Ishiguro, Hitoshi Composition containing phthalic acid monoester with good stability and flowability [P]. WO: 2001007395, 2001 - 02 - 01.
- [5] Tapnikar, Sanjay Madhusudan Selective catalytic esterification of phthalic anhydride to monoesters [P]. N: 178729, 1997 - 06 - 14.
- [6] Joshi Rikesh, Patel Heemanshu Synthesis of monoesters and diesters using eco-friendly solid acid catalysts M() tungstates and phosphates [J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2008, 15(3): 238 - 243.
- [7] Skrzypek Jerzy, Lachowska Maria Synthesis of bis(2-ethylhexyl) phthalate over methane sulfonic acid catalyst Kinetic investigations [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2008, 93(2): 281 - 286.
- [8] Jayakumar R, Rajkumar M. Synthesis, characterization and antibacterial activity of divalent metal salts of mono (hydroxyethoxyethyl) phthalate [J]. Oriental Journal of Chemistry, 2000, 16(2): 243 - 248.
- [9] 葛虹. 邻苯二甲酸单月桂醇酯钠盐泡沫性能研究 [J]. 精细石油化工, 1997(2): 16 - 18.
- [10] 葛虹,李和平,戚俊清. 邻苯二甲酸单月桂醇酯钠盐的合成及性能研究 [J]. 表面活性剂工业, 1996(1): 27 - 30.
- [11] 葛虹,李和平. 邻苯二甲酸单癸醇酯钠盐的合成 [J]. 河南化工, 1995(3): 24 - 26.
- [12] 杜巧云,申义阳,赵邦屯. 邻苯二甲酸单十四醇酯及钠盐的制备 [J]. 精细石油化工, 1998(5): 24 - 26.
- [13] 孙定光,胡佩. 邻苯二甲酸单月桂醇酯钠盐的合成 [J]. 西南民族大学学报:自然科学版, 2006, 32(1): 93 - 95.
- [14] 樊友,陈红,黄亚杰,等. 十二醇聚氧乙烯(9)醚邻苯二甲酸单酯钠盐的合成研究 [J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(9): 38 - 41.
- [15] 杨关雨,魏云吉. 醇醚型表面活性剂聚乙二醇邻苯二甲酸单酯的制备方法 [P]. CN: 101104139, 2008 - 01 - 16.
- [16] 池青松. 邻苯二甲酸酯类酯化生产工艺 [P]. CN: 10085456, 2006 - 12 - 27.
- [17] 姜伟,张荷丽. $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 催化合成邻苯二甲酸单月桂醇酯 [J]. 精细石油化工进展, 2007, 8(6): 22 - 23, 27.

(上接第 424 页)

- [3] Dudukovic M P. Trends in catalytic reaction engineering [J]. Catalysis Today, 1999, 48(1/2/3/4): 5.
- [4] 李酏,汪信,陆路德,等. A 型分子筛生长的理论模型 [J]. 功能材料, 2002, 33(3): 288 - 290, 293.
- [5] Xu Xiaochun, Yang Weishen Synthesis of NaA zeolite membrane on a ceramic hollow fiber [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 229: 81 - 85.
- [6] 董强. NaA 型沸石分子筛膜的合成及渗透性能的研究 [D]. 南京:南京工业大学, 2001.
- [7] Ge Q, Wang Z, Yan Y. High-performance zeolite NaA membranes on polymer-zeolite composite hollow fiber supported [J]. J AM Chem Soc, 2009, 131: 17056 - 17057.
- [8] 叶振华. 化工吸附分离过程 [M]. 北京:中国石化出版社, 1992.
- [9] 柯学斌,曾昌凤,张利雄,等. 二次生长法制备 NaA 型沸石膜及其在渗透汽化中的应用 [J]. 南京工业大学学报, 2004, 26(2): 48 - 52.
- [10] 董强,徐南平,时钧. A 型沸石分子筛膜微波合成及汽化性能 [J]. 化工学报, 2001, 52(8): 749 - 752.
- [11] 黄爱生,李砚硕,刘杰,等. 抽空涂晶法合成 A 型分子筛膜及渗透汽化性能研究 [J]. 膜科学与技术, 2005, 25(2): 5 - 10.
- [12] Kondo M, Komori M, Kita H, et al Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 133: 133 - 141.
- [13] 黄爱生,杨维慎. 添加 TMAOH 合成 A 型分子筛膜及其渗透汽化性能 [J]. 同济大学学报:自然科学版, 2008, 36(8): 1111 - 1114.