

十二烷基聚氧乙烯醚磷酸酯的水解稳定性

王业飞* 赵福麟

(石油大学采油化学研究室 东营 257062)

关键词 十二烷基聚氧乙烯醚磷酸酯, 水解, 动力学

烷基聚氧乙烯醚磷酸酯(AEP)和烷基聚氧乙烯醚硫酸酯(AES)由于其优良的表面活性和耐盐能力已经被应用于众多领域. 在很多石油回收过程中, 也在考虑这两种表面活性剂的使用可能性^[1~3]. 由于它们均属酯盐型表面活性剂, 在应用时还须考虑它们的水解稳定性. AES的水解稳定性已有详细研究, 并已建立水解动力学模型以便预测这种表面活性剂的使用寿命^[4]. 但对AEP进行的工作较少, 至今还未得到相关因素对水解规律的影响程度及变化规律, 因此无法提出这种表面活性剂使用时的限制条件.

AEP的水解方程式可写为:



即 1 mol AEP 水解生成 1 mol 烷基醇醚、1 mol 磷酸根和 1 mol 氢离子. 本文通过分析体系中磷酸根的浓度变化研究 AEP 的水解稳定性.

AEP 水解动力学方程可写为 $-\text{d}c/\text{d}t = \text{d}c_p/\text{d}t = k[c]^p[\text{H}_2\text{O}]^q$, 这里 c 指 AEP 的浓度, c_p 是磷酸根浓度, p 和 q 分别是水解反应对 AEP 和水的反应级数. 由于在稀溶液中, $[\text{H}_2\text{O}]$ 可认为是常数, 因此上式可写为 $\text{d}c_p/\text{d}t = k[c]^p$. 其中 $c = c_0 - (c_p - c_{p_0})$, c_0 指水解前 AEP 的浓度, c_{p_0} 指水解前磷酸根的浓度.

若假设 $p = 1$, 则上式简化为 $\text{d}c_p/\text{d}t = k[c]$. 积分得 $-\ln\{[c_0 - (c_p - c_{p_0})]/c_0\} = kt$.

若令 $(c_p - c_{p_0})/c_0 = (c_p - c_{p_0})/(c_{p_\infty} - c_{p_0}) = D$, 则 $-\ln(1 - D) = kt$. c_{p_∞} 指 AEP 完全水解后体系中磷酸根的浓度. D 的物理意义是水解反应进行的程度. 合成 AEP 中总存在一部分无机磷酸根离子, 因此 $c_{p_0} \neq 0$. 由于 AEP 水解完全的时间可能很长, 为了得到 c_{p_∞} , 将 AEP 进行高温氧化使有机磷全部转化为无机磷酸根. 氧化以硫酸为介质, 过硫酸钾为氧化剂, 在 250 °C 处理 10 h. 通过分析磷酸根浓度求得 D . 如果 $-\ln(1 - D) \sim t$ 存在直线关系, 则斜率就是速度常数 k , 且假设成立, 该反应是一级反应. 还可按 $t_{1/2} = 0.693/k$ 求出 AEP 水解反应的半衰期.

十二烷基聚氧乙烯($\text{EO} = 3$)醚磷酸酯自行合成, 纯度大于 97% (质量分数), 配制成 0.002 (质量分数) 的试验溶液. 水解液的 pH 值用缓冲溶液使之保持恒定. 缓冲剂分别用邻苯二甲酸氢钾(pH= 4.0)、乙酸铵(pH= 7.0)、硼酸钠(pH= 9.3)、氢氧化钠(pH= 12.0).

磷酸根浓度采用磷钼酸铵分光光度法确定^[5], 溶液吸光度和磷酸根浓度存在很好的线性关系, 因此 D 值可按 $D = (A_p - A_0)/(A_{p_\infty} - A_0)$ 求得. 其中 A_0, A_p, A_{p_∞} 分别为水解前($t = 0$), 水解至 t 时及完全水解后的吸光度. 将试验溶液封入安瓿放入盛有蒸馏水的高压罐内加热, 每隔一定时间取出一个安瓿, 分析磷酸根的浓度.

结果与讨论

AEP 在不同 pH= 4.0、7.0、9.3 和温度为 90、105、120、135、150 °C 时的水解动力学数据表

明, $-\ln(1-D)$ 与 t 均有很好的线性关系. 使用计算机线性回归出的斜率 k 和相关系数 r 分别是 0.243, 0.9968 ($\text{pH} = 9.3, T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$); 0.145, 0.9896 ($\text{pH} = 7.0, T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$); 0.0332, 0.9977 ($\text{pH} = 7.0, T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$); 0.0071, 0.9893 ($\text{pH} = 4.0, T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$). 温度增加, 水解速度明显加快. 可按阿仑尼乌斯公式求出水解反应的活化能(E_a).

图 1 是不同 pH 值下水解反应温度与速度常数关系图. 可以看出, $\text{pH} = 4.0, 7.0$ 和 9.3 时, $\ln k \sim 1/T$ 存在很好的线性关系, 使用计算机线性回归出相关系数 r 分别为 0.9879、0.9927 和 0.9994. 从斜率计算出的活化能均不很高, 为 $1.16 \times 10^5\text{ J/mol}$ 、 $1.21 \times 10^5\text{ J/mol}$ 和 $1.40 \times 10^5\text{ J/mol}$. 由于 $E_a(\text{pH} = 9.3) > E_a(\text{pH} = 7.0) > E_a(\text{pH} = 4.0)$, 且 $\text{pH} = 4.0$ 和 7.0 的 E_a 相差不大. 因此可以认为, pH 为 $4.0, 7.0$ 和 9.3 情况下的水解机理或水解经过的过渡态有所变化, 弱酸性和中性条件下活化能较低, 有利于反应的进行.

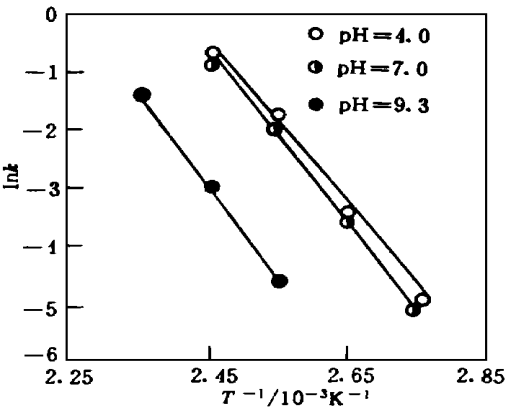
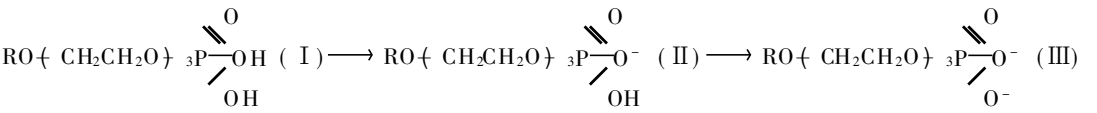


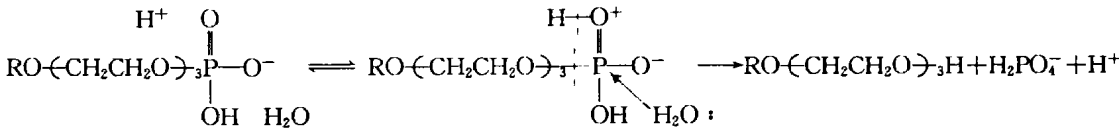
图 1 水解反应速度常数与温度的关系

从实验得出的速度常数可以看到, 弱酸性条件下水解速度最快, 弱酸性和中性情况下的水解速度相差不大, 但碱性条件下水解速度明显降低. 如在 $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4.0, 7.0, 9.3$ 条件下, 求出的速度常数 k 分别是 $0.178, 0.145, 0.01\text{ h}^{-1}$.

AEP 属二元弱酸, 当溶液从强酸性变化为强碱性的过程中, AEP 从 $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III}$:



当 $\text{pH} = 4.0$ 和 7.0 时, AEP 主要以 II 形式存在, 磷原子被电负性较高的 4 个氧包围. 亲核试剂水分子从外部进攻电负性较弱的磷原子, 磷氧键断裂同时生成水解产物. 弱酸性条件下, 在水分子进攻磷的同时, H^+ 还可以从另一面靠近 $\text{P}=\text{O}$ 基团, 使其质子化, 有利于亲核试剂水分子进攻磷原子, 促进水解反应的进行, 因此 $\text{pH} = 4.0$ 的反应速度比 $\text{pH} = 7.0$ 的略高.



在碱性条件下($\text{pH} = 9.3$), AEP 主要以 III 形式存在. 由于邻近两个氧所带负电荷的离域作用, 使磷原子的亲电性明显减弱, 亲核试剂水分子的进攻受到阻碍, 水解速度下降.

由于发生上述变化, 因此 $\text{pH} = 4.0$ 的反应活化能最低, $\text{pH} = 4.0$ 和 7.0 的反应活化能相差不大, $\text{pH} = 9.3$ 时最大, 体现出不同 pH 值条件下的水解速度呈现上述变化趋势.

按照上述理论, 若 $\text{pH} < 4.0$ 呈强酸性, 则 AEP 主要以 I 形式存在, 水解反应更易进行. 若 $\text{pH} > 9.3$ 呈强碱性, 则 AEP 仍主要以 III 形式存在, 水解反应速度应该与上述 $\text{pH} = 9.3$ 时相符. $\text{pH} = 12.0$ 的水解实验结果证实上述假设是成立的. 当 $\text{pH} = 12.0, T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 速度常数 $k = 0.229$, 与同温度条件下、 $\text{pH} = 9.3$ 时的速度常数 $k = 0.243$ 非常接近. $\text{pH} < 3.5$ 时 AEP 已不溶于水, 因此无法求得水解反应速度.

综上所述, 中低温、碱性条件对 AEP 的稳定是有利的, 而高温、酸性或中性条件对 AEP 的

稳定是不利的。如 $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH} = 9.3$ 时, AEP 水解反应的半衰期为 69.3 h。而同温度条件下, $\text{pH} = 4.0$ 的半衰期仅为 3.89 h。按图 1 预测, $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH} = 9.3$, AEP 的半衰期可达 1986 h, 而相同温度条件下, $\text{pH} = 7.0$ 、 4.0 的半衰期只有 103 h 和 93 h, 而 $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH} = 4.0$ 条件下, 预测的半衰期仅为 0.33 h。

若不使用缓冲溶液, 将水解溶液的初始 pH 值调至 10.35 后进行水解, 分析水解程度和溶液 pH 值随水解时间的变化, 结果见图 2。可以看到, 由于水解过程中有 H^+ 生成, 溶液的 pH 值不断下降, 其中还出现两个较小的平台, 此时溶液的 pH 值基本不随 AEP 的水解而变化。这是因为溶液中形成了缓冲离子对如 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}_3^{2-} / \text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}_3\text{H}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-} / \text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 等。由于这些离子对浓度很低, 缓冲容量有限, 因此 pH 值在经过较小的平台后很快下降。

水解程度在初始碱性条件下增加缓慢, 随着水解不断进行, pH 降低, 水解速度加快。当溶液呈酸性以后, 水解速度明显增加。这与上述在缓冲条件下的水解结果是相符的。

AEP 这种表面活性剂特别适合高盐含量条件下使用, 以氯化钠为例, $\text{pH} = 4$ 时, 氯化钠降低反应速度常数。 $\text{pH} = 7$ 时只略微有些抑制作用。这是因为在酸性条件下由于 H^+ 的催化作用, 水解反应属阳离子-阴离子-中性荷电反应类型; 而中性条件下无过剩的 H^+ , 因此属阴离子-中性荷电反应类型。显然, 氯化钠对前一种荷电环境的水解反应的影响要大一些。

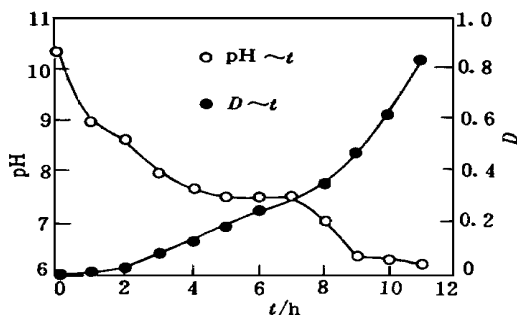


图 2 溶液 pH、D 值与水解时间的变化曲线

参 考 文 献

- 1 Gale W W, Puerto M C, Aschcraft T L. USP 4293428, 1981
- 2 Schievelbein V H. USP 4307782, 1981
- 3 赵福麟. 采油化学. 东营: 石油大学出版社, 1994: 40
- 4 Talley L D. *SPE Reservoir Eng*, 1988, 3: 235
- 5 潘春燕, 潘教麦. 化学试剂, 1986, 8: 367

Hydrolytic Stability of Lauryl Polyoxyethylene Phosphate

Wang Yefei*, Zhao Fulin

(Oil Production Chemistry Laboratory, University of Petroleum, Dongying 257062)

Abstract The hydrolytic stability of lauryl polyoxyethylene phosphate in aqueous solution has been studied by using the kinetic model. The results showed that the hydrolysis reaction followed first order with respect to phosphate concentration. The activation energy increased with the pH value of the buffered solution, but the rate constant decreased as pH increased. Addition of NaCl weakly suppressed the hydrolysis.

Keywords lauryl polyoxyethylene phosphate, hydrolysis, kinetics