

富马酸二甲酯的合成研究及 规 模 生 产 总 结*

王留成 宋成盈 赵建宏 徐海升

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文研究了顺酐与甲醇一步合成富马酸二甲酯的工艺路线,考察了原料配比、反应温度、催化剂用量及反应时间对产物收率的影响,找到了最佳工艺条件。研究表明:该工艺具有流程短、收率高、产品质量稳定等优点。通过工业生产证明了工艺条件的可靠性。

关键词: 富马酸二甲酯, 合成, 工业生产

中图分类号: TS202: TQ225

霉菌是人类乃至整个生物界生命的大敌,微生物引起的食品、饲料的腐败变质,不仅造成严重的经济损失,而且严重危害人们的健康及生命,导致畜禽的中毒,用化学防腐剂是防止食品及饲料变质的一类有效而又简单的方法。目前国内使用的防腐剂主要有苯甲酸(钠),山梨酸(钾),丙酸钙等。苯甲酸及其钠盐因对人体有害,美国及其它发达国家已提出“禁用”问题。丙酸钙和山梨酸及其盐使用,在酸性条件下效果较好,使用范围受到了局限,且具有抗菌谱窄,应用成本高等缺点,不能满足市场的需要,因此开发新型、高效防腐剂十分必要。

富马酸二甲酯(DMF)是八十年代发展起来的一种优良的防腐、防霉保鲜剂,具有高效、低毒、广谱抗菌的特点,抗菌活性不受PH值的影响,且成本较低,为新一代性能优异的防霉剂^{[1][2]},在美国及西方发达国家已得到广泛应用。1987年我国农牧部批准DMF作为饲料添加剂^[3],并颁布了质量标准,近几年发展很快,并已引起国内外食品饲料行业的高度重视。

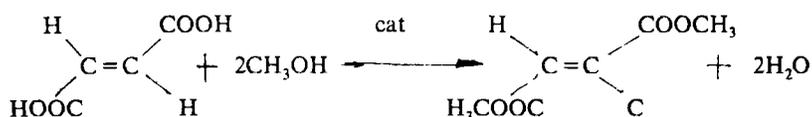
随着我国食品、饲料工业的高速发展,防腐剂的需求与日俱增,因此,开发安全、高效、经济的食品、饲料防腐剂势在必行,为此,我院催化研究室1991年开始对富马酸二甲酯进行了开发研究,小试通过了省轻工厅组织的鉴定,并在唐河县精细化工厂和郑州育达防腐保鲜公司进行了中试(200t/a)和规模生产(500t/a),也先后通过了省科委和省计经委组织的鉴定,取得了预期的结果。研究表明,该合成工艺具有流程短,投资少,收率高、产品质量稳定,生产条件温和等特点。该产品的研制成功和推广应用,填补了我省食品、饲料防腐剂的一项空白。

* 收稿日期: 1994-01-03

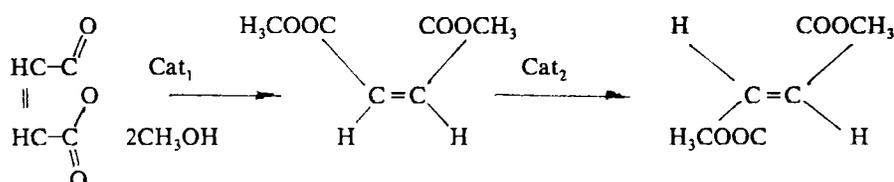
1 基本原理

目前 DMF 的合成工艺主要有以下两种:

① 以富马酸为原料的直接酯化法。



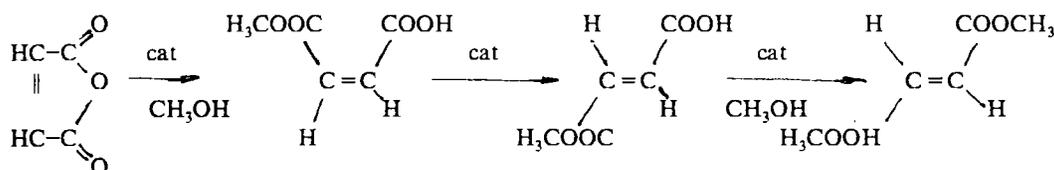
② 以顺酐为原料的两步法, 即顺酐首先在酯化催化剂作用下和甲醇反应生成马来酸二甲酯, 然后再在异构化剂作用下, 转位生成富马酸二甲酯。



这两种工艺路线存在着成本高, 工艺过程长, 投资大, 收率低, 反应时间长等缺点。

我们在参考国内外有关文献的基础上⁽⁴⁾⁽⁵⁾, 采用价廉易得的顺酐为原料, 选配高效催化剂, 开发了一步法合成新工艺, 使酯化和转位在同一反应器中进行, 这样即避免了中途补加催化剂的不便, 又大大减少了设备投资, 降低了原料成本, 利于工业化生产。

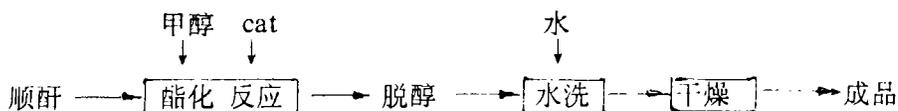
其主要原理是, 顺酐和甲醇在催化剂作用下, 首先生成马来酸-甲酯, 再经转位生成富马酸-甲酯, 然后进一步酯化成富马酸二甲酯。反应方程为:



这主要是考虑到马来酸二甲酯的转位要比马来酸-甲酯的转位困难得多, 且必须精制(不纯的马来酸二甲酯不易转位), 这样可省去马来酸二甲酯的中和, 水洗、蒸馏等精制过程, 使工艺过程大大缩短。

2 小试实验总结

小试反应在带有搅拌的三口烧瓶(250ml)中进行, 回流加热。为了使顺酐尽可能转化完全, 使甲醇配比过量, 过量的甲醇经回收重新利用。反应产物经脱醇、水洗、干燥即得成品, 其工艺过程可简单表示为



2.1 反应条件的确定

整个工艺过程, 反应是关键的一步, 反应的好坏直接影响到产品的质量和收率。而影响反应的主要因素有: (A) 催化剂用量, (B) 原料配比, (C) 反应温度, (D) 反应时间四个因素。为考察各因素对产物收率的影响, 我们初步进行了正交试验, 通过实验发现, 上述四因素影响收率的顺序为: $B > A > C > D$ 。

原料配比和催化剂用量是影响收率的最主要因素, 加入量过多或都少都对反应不利, 这主要是因为反应的初期阶段, 即存在酯化反应, 又存在异构化反应, 二者相互影响。如果甲醇加入过多, 会有较多的顺酐直接酯化成马来酸二甲酯, 而马来酸二甲酯的转位要比马来酸-甲酯困难得多, 使得富马酸二甲酯的收率降低。若甲醇加入量过少, 又会使顺酐的转化率降低, 也影响产品收率。催化剂用量对收率的影响是同样道理。所以, 只有找到其最佳工艺点, 才能保证较高的产品收率。

在一定范围内, 反应温度对收率影响不大, 反应温度越高, 收率也将随之增加, 但受反应物-甲醇沸点 (64.7°C) 的制约, 反应温度只能控制在 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$, 该因素在以后的实验中不再考察, 一般控制在 $75^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 之间。

反应时间长对提高收率有利, 但随着反应的进行, 特别是反应后期, 收率的增加微乎其微, 因此, 从综合效益的观点出发, 反应时间过长或过短, 对生产都是不利的, 因此, 必须通过实验确定较理想的反应时间。

我们实验的目的是: 适宜的催化剂用量、原料配比和反应温度、在较短的反应时间内获得较高的收率。为此, 在初步实验的基础上, 对各因素进行了单独考察, 结果见表 1。

表 1 单因素考察结果

因素	实验序号	1	2	3	其它条件
D	反应时间 h	4	5	6	顺酐: 甲醇(mol) = 1: 6 催化剂(重) = 5%
	收率%	82.1	84.8	85.0	
B	顺酐: 甲醇(mol)	1: 5	1: 6	1: 7	催化剂(重) = 5% 反应时间 = 5h
	收率%	78.0	84.8	81.5	
A	催化剂(重)%	3	5	7	顺酐: 甲醇(mol) = 1: 6 反应时间 = 5h
	收率%	79.7	84.8	82.8	

由此可得到最佳工艺条件为: ①催化剂重量配比 5%, ②原料摩尔比 1: 6, ③反应时间 5h, ④反应温度 $75^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 原料对反应收率的影响

由于反应过程中甲醇大大过量, 过量部分必须回收利用, 否则将大大提高产品成本, 并给环境保护带来困难, 为考察回收甲醇对反应收率的影响, 在上述工艺条件下, 安排了一组实验, 见表 2。

表 2 回收甲醇和工业甲醇对比实验

实验序号	1	2	3
甲醇级别	工业品	回收品	回收品
收率%	85.3	85.1	86.6

可以看出回收甲醇对酯化反应没不良影响,这说明,工业化生产后,回收的甲醇可得到充分的利用。

3 年产500吨生产总结

利用评选的最佳工艺条件,我们于1993年10月和郑州育达防腐保鲜公司联合进行了年产500吨的规模生产(反应釜体积 2m^3),并连续考察了8批物料的生产情况,结果见表3。

表3 年产500吨生产考察

序号	顺酐加料量	产量 kg	原料单耗 kg/T		收率 %	产品质量	
	kg		顺酐	甲醇		酯含量%	熔点 $^{\circ}\text{C}$
1	250	300	833	716	81.7	99.6	102.7
2	300	370	811	701	83.9	99.1	103.0
3	375	470	798	652	85.3	99.4	102.3
4	450	570	789	643	86.2	99.3	102.5
5	450	580	776	668	87.7	99.6	102.5
6	450	580	776	645	87.7	99.5	102.5
7	450	580	776	672	87.7	99.6	101.2
8	450	570	789	658	86.2	99.2	102.0

由表中可知,每釜产量可稳定在 $570\text{kg}\sim 580\text{kg}$,这样年产量可达513吨 \sim 522吨(每日三釜,每年按300天计算),达设计要求,原料单耗和产品质量基本稳定,并达农牧部颁发的质量标准^[3]。收率可稳定在 $86.2\%\sim 87.7\%$ 。说明小试确定的工艺条件是可靠的。

4 结 论

4.1 由顺酐和甲醇一步法合成富马酸二甲酯的最佳工艺条件为:①催化剂重量配比5%,
②原料摩尔配比(顺酐:甲醇)1:6,③反应时间5h,④反应温度 $75^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。

4.2 开发的一步法合成新工艺具有流程短、收率高,产品质量稳定,操作条件温和等优点。实践证明,优选的工艺条件可靠,可以指导工业化生产。

参 考 文 献

- 1 卢秀清.广西化工.(1)14-15,1990
- 2 刘锡英.湖南化工.(3)12-13,1990

- 3 富马酸二甲酯质量标准, 农牧渔业部(1987)农(牧饲)字第450号
- 4 王元祥. 广西化工,(3)16-18, 1990
- 5 Mis. N.Islain. Journal of Food Science, (47) 1710-1712(1982)

Study on the synthesis and Industrialized

Production of Dimethyl Fumarate

Wang Liucheng Song Chengying Zhao Jianhong Xu Haishen
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The technology of dimethyl fumarate synthesized from maleic anhydride and methyl alcohol by one-step reaction has been researched in this paper. The effects of the ratio of reactants, reaction temperature, using quantity of catalyst and reaction time on the product yield have been investigated and the optimum reaction conditions have been found. The experiment results show that the technology has some advantages of shorter technology process, higher product yield and steadier product quality. The reliability of reaction conditions have been testified by industrialized production.

Keywords: dimethyl fumarate, synthesis, industrialized production

(上接第 101 页)

参 考 文 献

- 1 F. Rondelez and H. Arnould, C.R. Acad. Sci. 273B 549(1971).
- 2 W. Helfrich; Appl. phys. Lett., 17, 531(1970).
- 3 W. Helfrich, J. Chem. Phys., 55, 839(1971).
- 4 J.P. Hurault, J. Chem. Phys., 59, 2068(1973).
- 5 P.G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals (clarendon, Oxford, 1974) P.245, P292.

Thickness Dependence of Threshold Electric

Field for Instabilities in Cholesterics

Yu Tianchi Guo Qingshan
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: An instability of the cholesteric planar texture is investigated under superposed dilatation and external field. The oscillatory behaviour of the threshold field versus thickness is explained.

Keywords: cholesteric Lique crystals, threshold, Grandjean line.