

新型防霉剂双乙酸钠的制备

宋成盈 赵建宏 王留成

王爱明

(郑州工业大学化工系)

(河南省化工设计院, 郑州, 450052)

摘 要 考察了原料配比、反应时间、溶剂用量等因素对双乙酸钠质量和收率的影响, 找到了最佳工艺条件。实验证明用三水乙酸钠替代无水乙酸钠制备双乙酸钠具有原料廉价易得、工艺简单、生产成本低、无三废排放等优点。

关键词 双乙酸钠; 乙酸; 乙酸钠; 防霉剂

中图分类号 TQ225.241

双乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{xH}_2\text{O}$)是乙酸和乙酸钠的分子复合物, 它是一种优良的防腐、防霉保鲜剂, 具有高效、广谱抗菌等优点, 且原料易得、价格便宜。另外, 该产品毒性很小, 可用于肉类、面包等的防霉保鲜^[1]。美国、瑞典、日本、意大利等国以及联合国粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)均已批准其作为粮食和饲料添加剂。其质量指标为^[2]:

游离乙酸含量	39.0~41.0%
乙酸钠含量	58.0~60.0%
水份	≤2.0%
pH(10%水溶液)	4.5~5.0
砷(以 As 计)	≤3.0mg/kg
重金属(以 Pb 计)	≤10.0mg/kg

双乙酸钠的合成方法主要有: ①乙酸和乙酸钠气相反应法; ②乙酸和乙酸钠液相反应法; ③乙酸和碳酸钠液相反应法等^[3]。上述方法中, 气相法因能耗高、反应条件苛刻, 不适于在国内推广应用。乙酸和乙酸钠在溶剂存在下反应制备双乙酸钠的方法, 具有工艺简单、操作方便、无三废排放等优点。其工艺流程见图 1。

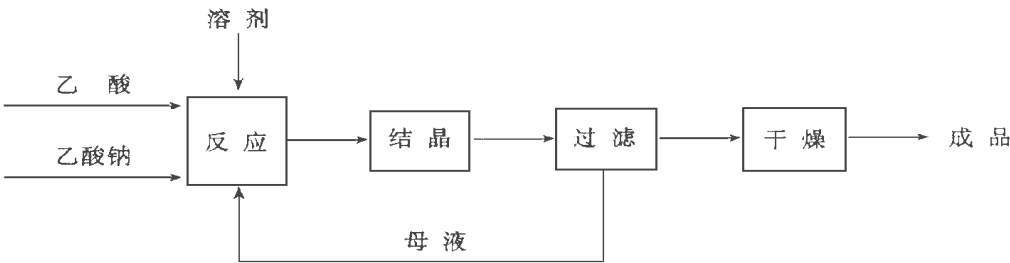


图 1 双乙酸钠合成流程图

1 实验

1.1 原料规格及参考价格

1 [#] 溶剂	含量 45%	自制	2000 元/吨
2 [#] 溶剂	含量 30%	自制	1500 元/吨
3 [#] 溶剂	含量 15%	自制	1000 元/吨
4 [#] 溶剂			50 元/吨
乙酸	工业一级	含量≥98%	6000 元/吨
无水乙酸钠	工业一级	含量≥98%	5000 元/吨
三水乙酸钠	工业一级	含量≥58—60%	2000 元/吨
碳酸钠	工业一级	含量≥98%	2000 元/吨

1.2 实验方案

实验最终目的是确定最佳工艺条件,选用最廉价易得的原料,使整个工艺过程最优,生产成本最低,为实现工业化生产创造良好的条件。为此,我们将从以下几个方面进行考察。

①以无水乙酸钠和乙酸为原料,重点考察乙酸钠和乙酸的摩尔比、1[#]溶剂的用量、冷却结晶速度等因素对产品质量和收率的影响,寻找最佳工艺条件。

②考察不同溶剂、不同原料对产品质量和收率的影响,降低生产成本,提高经济效益。

1.3 实验方法

在一个装有回流冷凝器的 250ml 三口烧瓶中,按配比加入一定量的溶剂、乙酸和乙酸钠,加热搅拌,回流一段时间后,冷却结晶(结晶终点温度为 25℃),过滤、干燥,即得双乙酸钠成品。母液回收后循环使用。

2 结果与讨论

2.1 乙酸和乙酸钠的摩尔比

该条件是双乙酸钠制备过程中最主要的影响因素之一。控制不当,会影响产品的质量和收率。在 1[#]溶剂用量为 40g,回流时间为 2h 的条件下,改变原料摩尔比,结果见表 1。

表 1 原料摩尔比对产品质量和收率的影响

乙酸钠和乙酸的摩尔比	产品中各组份的含量(%)			收率(%)	备注
	乙酸钠	乙酸	水		
1:1.000	56.4	40.6	3.0	57.3	不合格
1:1.005	58.8	40.0	1.2	62.0	合格
1:1.035	58.5	39.6	1.9	60.3	合格
1:1.050	57.0	36.8	6.2	50.5	不合格

从表 1 看出,控制乙酸钠和乙酸的摩尔比为 1:1.005~1.035 比较适宜。

2.2 1[#]溶剂的用量

在原料摩尔比为 1:1.005,回流时间为 2h 的条件下,改变 1[#]溶剂的用量,结果见表 2。

表 2 1[#]溶剂用量对产品质量和收率的影响

乙酸钠和 溶剂的重量比	产品中各组份的含量(%)			收率 (%)	备注
	乙酸钠	乙酸	水		
1:1.25	60.6	31.6	7.8	51.2	不合格
1:1.1	58.9	40.1	1.0	60.2	合格
1:0.75	59.5	39.7	0.8	82.0	合格
1:0.5	不能使反应物全部溶解				不合格

从表 2 可以看出,乙酸钠和 1[#]溶剂的重量比为 1:0.75 较为适宜。

2.3 回流时间

在原料摩尔比及 1[#]溶剂用量等条件一定的情况下,改变回流时间,结果见表 3。

表 3 回流时间对产品质量和收率的影响

回流时间 (h)	产品中各组份的含量(%)			收率 (%)	备注
	乙酸钠	乙酸	水		
0.5	54.9	40.8	4.3	59.7	不合格
1	59.2	40.0	0.8	79.3	合格
1.5	58.7	39.3	2.0	82.8	合格
2	59.5	39.7	0.8	82.0	合格

从表 3 可以看出,回流时间太短,会影响产品的质量 and 收率,达到一定时间后,继续增加回流时间,对产品的质量 and 收率无显著影响。综合考虑,控制回流时间为 1.5h 较为适宜。

2.4 冷却结晶速度

该因素对产品质量的影响见表 4。

表 4 冷却结晶速度对产品质量的影响

冷却结晶速度 (℃/min)	产品中各组份的含量(%)			备注
	乙酸钠	乙酸	水	
0.5	58.3	40.1	1.6	合格
1.0	58.1	39.9	2.0	合格
2.0	58.5	39.5	2.0	合格
4.0	56.3	41.2	2.5	不合格

为缩短生产周期,提高设备生产能力,在保证产品质量的前提下,冷却结晶速度以 1~2℃/min 为宜。

由此,我们可以得出在 1[#]溶剂存在下生产双乙酸钠的最佳工艺条件是:乙酸钠和乙酸的摩尔比为 1:1.005~1.035;乙酸钠与溶剂的重量比为 1:0.75;回流时间为 1.5h;冷却结晶速度为 1~2℃/min。

为验证上述结论,我们将反应器体积扩大四倍,做了一组放大实验,结果见表 5。

表 5 放大实验结果

序 号	产品中各组份的含量(%)			收率 (%)	备注
	乙酸钠	乙酸	水		
1	58.8	40.0	1.2	82.6	合格
2	58.4	39.6	2.0	81.5	合格
3	58.9	39.3	1.8	83.8	合格

可以看出,单程收率稳定在 81%以上,产品质量合格率为 100%,说明小试确定的工艺条件是可信的。

2.5 溶剂对产品质量和收率的影响

在上述所确定的工艺条件的基础上,分别采用 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 溶剂及回收母液,重点考察了溶剂对产品质量和收率的影响,结果见表 6。

从表 6 可以看出:①选用最经济的 4[#] 溶剂,以降低生产成本;②母液循环使用可使产品收率达到 95%左右,既降低了生产成本,又避免了因大量排放废液造成对环境的污染,其经济和社会效益比较显著。

表 6 溶剂对产品质量和收率的影响

溶剂类别	溶剂量 (g)	乙酸钠量 (g)	产品中各组份的含量(%)			收率 (%)	备注
			乙酸钠	乙酸	水		
1 [#]	61.5	82	59.2	39.4	1.4	82.9	合格
2 [#]	61.5	82	58.8	40.0	1.2	82.1	合格
3 [#]	61.5	82	58.5	40.7	0.8	84.6	合格
4 [#]	61.5	82	59.7	40.0	0.3	80.3	合格
循环母液Ⅰ	100+(20)	82	59.0	39.2	1.8	94.9	合格
循环母液Ⅱ	100+(20)	82	60.0	39.2	0.8	95.7	合格
循环母液Ⅲ	100+(20)	82	58.9	40.0	1.1	95.3	合格
循环母液Ⅳ	100+(20)	82	58.2	40.7	1.1	96.1	合格

表 7 原料对产品质量和收率的影响

原料名称	原料量	产品中各组份的含量(%)			收率 (%)	备注
		乙酸钠	乙酸	水		
乙酸钠	40	58.5	40.6	0.9	81.7	合格
(无水)	60	59.5	40.0	0.6	80.5	合格
乙酸钠	70	58.0	40.8	1.2	79.3	合格
(三水)	100	58.8	40.2	1.0	82.1	合格
碳酸钠	30	60.1	39.0	0.9	81.2	合格
	50	57.5	40.3	2.0	77.4	合格

说明:①Ⅰ-1[#]溶剂 Ⅱ-2[#]溶剂 Ⅲ-3[#]溶剂 Ⅳ-4[#]溶剂
②括号内为补充同类新鲜溶剂量

2.6 原料对产品质量和收率的影响

相对于无水乙酸钠,三水乙酸钠和碳酸钠是廉价易得的原料,为了综合考察其经济指标,我们分别做了三组六个实验,结果见表 7、表 8。

表 8 经济指标对比(单程收率按 80%计)

无水乙酸钠			三水乙酸钠			碳酸钠		
原料名称	单耗(t/t)	金额(元)	原料名称	单耗(t/t)	金额(元)	原料名称	单耗(t/t)	金额(元)
乙酸钠	0.73	3650	乙酸钠	1.2	2400	碳酸钠	0.48	960
乙酸	0.54	3240	乙酸	0.54	3240	乙酸	1.10	6600
合计		6890	合计		5640	合计		7560

综合表 7、表 8 可以看出,用三水乙酸钠代替无水乙酸钠制备双乙酸钠具有原料廉价易得、生成成本低、无三废排放等优点,有利于实现工业化生产。

参考文献

1 唐霭淑.双乙酸钠的制备研究.精细化工.1993.10(5).42~45
2 吴新坚.新型食品饲料添加剂双乙酸钠的合成及应用.宁夏化工.1992.2.20~21
3 钟国清.食品饲料添加剂双乙酸钠合成新工艺.四川师范大学学报.1994.17(5).94~97

Preparation of New Type Antiseptic
Germicide Sodium Diacetate

Song Chengying Zhao Jianhong Wang Liucheng
(Zhengzhou University of Technology)
Wang Aiming
(Henan Institute of Chemical Engineering Design)

Abstract The effects of the ratio of components, reaction time and consumed quantity of solvent on the product yield and quality have been discussed and the optimum technical conditions have been found. The results proved that the method of replacing sodium acetate by sodium acetate trihydrate to produce sodium diacetate has advantages of low cost, easily available raw materials, simple technique and less pollution.

Keywords sodium diacetate; acetate; sodium acetate; antiseptic germicide