

文章编号: 1008-1542(2008)04-0317-03

双乙酸钠的醋酸钠-醋酸法合成研究

尚会建, 张 雷, 马建兵, 郑学明

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘 要:以醋酸和三水醋酸钠为原料, 在无溶剂的条件下制备双乙酸钠, 系统地研究了原料配比、反应时间和水含量等因素对产品质量及收率的影响; 得到的优化工艺条件如下: $n(\text{醋酸}) : n(\text{醋酸钠}) = 1.1 : 1$, 反应时间为 30 min, 水的质量分数为 10%, 产物收率为 96% 以上, 产品质量达到美国食品级标准。

关键词:双乙酸钠; 三水醋酸钠; 防腐剂; 合成

中图分类号: TQ225.21 文献标识码: A

Study on synthesis of sodium diacetate from acetic acid and sodium acetate

SHANG Hui-jian, ZHANG Lei, MA Jian-bing, ZHENG Xue-ming

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Sodium diacetate was synthesized from sodium acetate trihydrate and acetic acid without any solvent. The effects of the component ratio, reaction temperature, time and water content on the product yield and quality have been discussed and the optimum technological conditions have been obtained. The optimum conditions by orthogonal design were determined as follows: the ratio of acetic acid to sodium acetate trihydrate 1.1 : 1 (molar), reaction time 30 min, water content 10%. The product quality was up to FAO standard and the yield over 96%.

Key words: sodium diacetate; sodium acetate trihydrate; preservative; synthesis

双乙酸钠(sodium diacetate)简称 SDA, 在日本被称为“固体醋酸”, 分子式为 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 是醋酸和醋酸钠的分子复合化合物, 由短氢键相螯合, 白色吸湿性晶体, 略带醋酸气味, 主要用作饲料防腐剂、粮食防腐剂、食品保鲜防腐剂、酸味剂、兽药、缓冲剂、有机合成中间体、电镀添加剂、媒染剂等^[1]。

目前, 双乙酸钠的生产方法主要有醋酸与醋酸钠反应法、醋酸与碳酸钠反应法、醋酸与氢氧化钠反应法、醋酸-醋酐与碳酸钠反应法和醋酐与氢氧化钠反应法。其中以醋酸和醋酸钠为原料的合成技术分为气相法和液相法。气相法最早由德国开发成功, 以 N_2 或 CH_4 为流动介质, 在 170 °C 流化床中进行反应。气相法生产能力大, 但设备投资也大, 工艺条件苛刻, 对大气污染严重, 必须回收废气中的酸, 中国目前尚未见有厂家生产的报道^[2]。液相反应法由印度开发成功。在中国, 唐蔼淑等研究成功了以乙醇为介质, 用醋酸和醋酸钠为原料合成双乙酸钠的方法^[3]。笔者以醋酸和三水醋酸钠为原料制备双乙酸钠, 其工艺简单, 生产成本低, 无“三废”排放, 具有较大的开发价值。

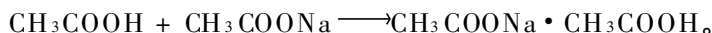
收稿日期: 2008-07-02; 修回日期: 2008-09-08; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 尚会建(1972-), 男, 河北辛集人, 副教授, 硕士, 主要从事传质与分离方面的研究。

1 实验部分

1.1 反应原理

醋酸钠与醋酸在高温下缔合生成双乙酸钠, 反应式为



1.2 实验仪器和原料

1 000 mL 四口烧瓶, 0~150 °C 玻璃温度计, 电动搅拌器, 回流冷凝器, 恒温水浴, 旋转蒸发器, 离心机, 真空泵。

醋酸, 分析纯; 三水醋酸钠, 自制, 以下简称为醋酸钠。

1.3 实验过程

向四口烧瓶中加入醋酸钠, 用恒温水浴加热至其溶解为液体后通过真空泵抽真空脱出一定量的水, 然后按比例加入醋酸, 开动搅拌并向冷凝器中通入冷却水, 冷凝回流上部水蒸气。持续加热至反应物完全溶解后, 维持此温度反应一段时间。反应结束后, 降低搅拌速度, 冷却降温, 待结晶完成后, 送入离心机过滤, 再将滤饼装入旋转蒸发器干燥, 得到白色晶体双乙酸钠。

1.4 产品分析方法

1.4.1 醋酸含量的测定

采用 GB 1903—1996 中所示的方法。

1.4.2 醋酸钠含量的测定

采用灼烧法进行称重分析, 将产品倒入坩埚中进行高温灼烧(温度为 250 °C 左右), 2 h 后取出产品, 产品呈粉末状, 无醋酸味。水在 100 °C 左右蒸发, 冰醋酸在 118 °C 蒸发, 而醋酸钠不蒸发(熔点为 324 °C)^[4]。

1.5 影响反应的因素分析

1) 反应液冷却结晶终点温度控制为 20~30 °C。在此范围内, 产品结晶量多且稳定。当料液流动性较差时, 可加入适量双乙酸钠的饱和溶液, 使料液具有流动性。

2) 结晶冷却速度控制在 2 °C/min, 搅拌速度控制在 60 r/min。

将影响较大的因素作为系统实验的可变因素, 实验的因素及水平见表 1。

1.6 合成工艺条件的选择

为了确定影响合成 SDA 产率的主次因素, 笔者先进行了一些初步性的探索实验, 确定了 3 个主要影响因素(物质的量比、含水量和时间)及各因素的范围, 并采用正交试验设计的方法对 3 个因素进行优选, 进一步确定了最佳工艺条件, 见表 2。醋酸和醋酸钠质量分数的极差分析见表 3 和表 4。

1.7 稳定性实验

由表 2—表 4 可以看出, 3 个因素对双乙酸钠产品中醋酸含量(质量分数, 下同)的影响顺序为 A > B > C, 而对醋酸钠含量的影响顺序为 B > A > C。优化选择的工艺条件如下: 对醋酸含量是 A₃B₁C₂; 而对醋酸钠含量则是 A₂B₁C₃。综合两者优化条件, 确定 A₂B₁C₂ 为制备双乙酸钠的最佳工艺选择条件, 并按其进行了验证实验和母液循环实验, 结果见表 5。

表 1 实验的因素及水平

Tab. 1 Factors and levels of the experiment

水平	因素 A	因素 B	因素 C
	n(醋酸): n(醋酸钠)	w(水)/%	时间/min
水平 1	1.0: 1	10	15
水平 2	1.1: 1	15	30
水平 3	1.2: 1	20	45

表 2 正交试验因素水平设置表

Tab. 2 Level of orthogonal experimental factors

实验号	A	B	C	w(醋酸)/%	w(醋酸钠)/%
1	1	1	1	39.21	58.04
2	1	2	2	39.25	58.18
3	1	3	3	38.87	57.75
4	2	1	2	39.92	58.80
5	2	2	3	39.87	58.53
6	2	3	1	39.06	58.21
7	3	1	3	40.13	58.67
8	3	2	1	40.01	58.29
9	3	3	2	40.06	57.89

表3 醋酸含量的极差分析

Tab. 3 Range analysis of acetic acid content

项目	A	B	C
I	39.110	39.753	39.427
II	39.617	39.710	39.743
III	40.067	39.330	39.623
R	0.957	0.423	0.316

表4 醋酸钠含量的极差分析

Tab. 4 Range analysis of sodium acetate content

项目	A	B	C
I	57.990	58.503	58.180
II	58.513	58.333	58.290
III	58.283	57.950	58.317
R	0.523	0.553	0.137

由表5可知,在此工艺条件下制备双乙酸钠,既可获得较高收率,又能使产品达到合格的质量指标。

表5 验证实验和母液循环实验结果

Tab. 5 Verification experiment and results of recirculated mother liquor

编号	w(醋酸)/%	w(醋酸钠)/%	收率/%
验证实验1	39.87	58.79	83.9
循环实验1	40.03	58.85	96.1
验证实验2	39.80	58.64	83.8
循环实验2	40.09	58.72	96.0

2 结果与讨论

2.1 原料配比的影响

虽然在反应式中醋酸与醋酸钠的物质的量比为1:1,但从表2中可以看出,增加醋酸与醋酸钠的物质的量比,可提高反应产物中醋酸的含量。原因是醋酸少量过量可减少醋酸钠的生成量,从而提高双乙酸钠的纯度;但如果醋酸过多,则会使反应液过于黏稠,不利于结晶,使醋酸钠含量下降,从而影响产物质量。因此二者物质的量比控制在1.1:1为宜。

因此二者物质的量比控制在1.1:1为宜。

2.2 反应时间的影响

当醋酸钠完全溶解后,需要维持一段时间使之与醋酸缔合生成双乙酸钠。从表4中可以分析出双乙酸钠中醋酸钠的含量随着时间的延长而增大,但从表3中可以分析出在30 min时产物中醋酸含量较大,时间过长不但会使醋酸部分挥发,还会增加能源消耗,影响生产能力。因此反应时间控制在30 min为宜。

2.3 水含量的影响

在醋酸钠与醋酸反应物系中,水的作用一是将醋酸钠溶解,使之与醋酸呈液相反应;另一作用是维持产物具有流动性,便于正常生产。当水含量在10%以上时,反应产物纯度较大。如果继续降低水含量至10%以下,则会使料液的流动性差,搅拌受阻,操作困难。此时如果提高反应温度,会加速醋酸蒸发,并发生副反应使料液呈黄色,影响产物质量。

3 结语

以醋酸钠和醋酸为原料,以水代替乙醇为溶剂,采用一步法合成双乙酸钠新工艺的特点是原料易得、工艺简单、母液循环使用、无废水污染环境。

通过实验,确定适宜的反应条件如下:醋酸与醋酸钠的物质的量比为1.1:1、反应过程中的水含量控制在10%、反应时间为30 min。经母液循环,收率可达96%以上。在此工艺条件下合成的双乙酸钠质量稳定,纯度较高。

参考文献:

- [1] 黄平. 防霉剂双乙酸钠的性质用途与制备[J]. 广西化工, 2001, 30(3): 37-38.
- [2] 唐正姣, 欧阳贻德. 双乙酸钠的应用与制备研究[J]. 现代化工, 2001, 21(3): 24-26.
- [3] 唐霏淑, 沈德隆, 刘伟斌, 等. 双乙酸钠的制备研究[J]. 精细化工, 1993, 10(5): 42-45.
- [4] 贾卫斌, 胡波, 张志诚, 等. 银量法测定双乙酸钠中乙酸钠的含量[J]. 中国饲料, 1998, (16): 22-23.