

# 食品防霉剂富马酸二甲酯的合成

孙悦, 任铁强, 乔庆东

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**以四氯化锡为催化剂, 马来酸酐和甲醇为原料, 采用“一锅法”催化合成富马酸二甲酯。考察了反应时间、醇酐摩尔比、催化剂的用量对产率的影响, 并进行了正交实验设计。结果表明: 醇酐摩尔比对产率的影响高度显著, 当甲醇与马来酸酐的摩尔比为 15:1, 四氯化锡质量分数 0.8 g, 回流反应时间 2.5 h, 产率达 88.72%。通过熔点测试和红外光谱分析, 确定合成产物即是富马酸二甲酯。

**关键词:**富马酸二甲酯; 四氯化锡; 催化合成; 防霉剂

**中图分类号:**TS 202.3 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0009(2012)07-0173-02

防霉已成为当前广泛关注的问题之一<sup>[1]</sup>。富马酸二甲酯(DMF)作为一种新型的防霉剂, 可应用于食品、饲料等多种行业的防霉。其为白色晶体, 熔点 102~105℃, 溶于乙醇、氯仿, 微溶于水, 常温下可以升华, 对光和热稳定<sup>[2]</sup>, 具有低毒、高效、作用时间长、化学稳定性好<sup>[3-4]</sup>、使用 pH 范围宽、广谱抗菌的特点, 兼有杀虫活性, 还具有触杀和熏蒸作用<sup>[5-6]</sup>。

近几年来, 四氯化锡作为一种高效的酯化催化剂受到许多研究者的关注<sup>[7]</sup>。该试验以五水四氯化锡为主催化剂, 马来酸酐、甲醇为原料, 采用“一锅法”催化合成富马酸二甲酯。

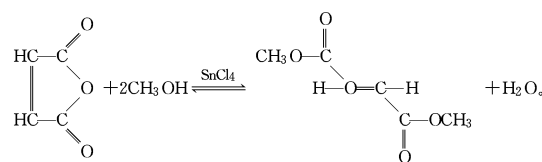
## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

马来酸酐: 分析纯, 沈阳市东兴试剂厂; 甲醇: 分析纯, 沈阳市新化试剂厂; 五水四氯化锡: 化学纯, 北京双环化学试剂厂; 浓盐酸: 化学纯, 沈阳市新化试剂厂; 浓磷酸: 分析纯, 沈阳市试剂一厂; 溴化钠: 分析纯, 沈阳市东兴试剂一厂; 硫脲: 分析纯, 潍坊晨阳化工有限公司。傅里叶变换红外光谱仪: WQF-510 型, 北京瑞利分析仪器公司; 数字熔点仪: WRS-1 型, 上海物理光学仪器厂。

### 1.2 试验方法

在装好电动搅拌器、冷凝管、温度计的四口瓶中, 加入一定量的原料与甲醇搅拌, 再依次加入五水四氯化锡、浓盐酸、硫脲, 在瓶口处悬挂装有  $\text{MgSO}_4$  粉末的绸布密封小袋后, 升温回流反应。反应结束后, 将反应液加入冷水中, 抽滤得到 DMF 粗产品, 用甲醇重结晶得到纯 DMF。在试验过程中, 考察了反应时间、醇酐摩尔比、催化剂用量对富马酸二甲酯产率的影响。试验采用反应原理为:



### 1.3 富马酸二甲酯的鉴定

利用 WRS-1 数字熔点仪测定产品熔点; 利用 WQF-510 傅里叶变换红外光谱仪进行红外谱图分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应时间对富马酸二甲酯产率的影响

由图 1 可知, 当反应时间为 3 h 时, 酯化产率达到最大值, 并在 3.5 h 后产率出现明显下降。可能是由于反应时间过长, 引起富马酸二甲酯的部分水解, 导致产率有所下降。

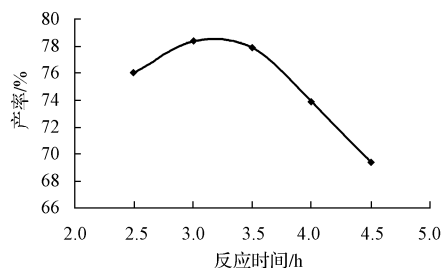


图 1 反应时间对 DMF 产率的影响

### 2.2 醇酐摩尔比对富马酸二甲酯产率的影响

由图 2 可知, 随着甲醇用量的增加, 产率上升, 当醇酐摩尔比是 15:1 时, 反应产率最大, 之后产率呈下降趋势。甲醇过量有利于反应向右进行。甲醇用量过少, 酯化不完全, 影响产率; 甲醇用量过大, 对酯化产率影响不大, 这是因为甲醇在反应体系中既是反应试剂又是溶剂, 甲醇量过多, 一方面降低催化剂浓度, 另一方面, 由于甲醇沸点较低, 降低了体系温度, 使反应速率下降, 降低产率。

### 2.3 催化剂用量对富马酸二甲酯产率的影响

由图 3 可知, 随着催化剂用量的增加, 富马酸二甲酯的产率也逐渐提高, 当催化剂用量是 1.0 g 时, 出现最

**第一作者简介:**孙悦(1981-), 女, 满族, 辽宁盘锦人, 硕士, 实验师, 现主要从事精细化工方面的研究工作。E-mail: sunyue19791980@126.com。

**收稿日期:**2012-01-10

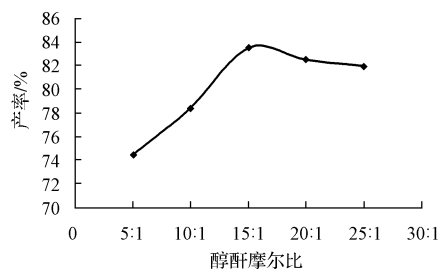


图2 醇酐比对 DMF 产率的影响

大值,产率达到 84%。当用量大于 1.0 g 时,副反应增多,产率明显下降,因此催化剂用量 1.0 g 为宜。

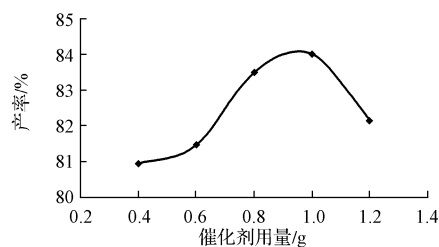


图3 催化剂用量对 DMF 产率的影响

#### 2.4 正交实验

根据正交设计原理,采用三因素三水平  $L_9(3^3)$  实验设计,对反应时间、醇酐摩尔比和催化剂用量 3 个因素进行分析,考察 3 种因素对 DMF 产率的影响,并选出最佳反应条件,正交设计见表 1。

表1 正交实验及其结果

序号	A 反应时间/h	B 醇酐摩尔比	C 催化剂用量/g	产率/%
1	2.5	10:1	0.8	76.00
2	2.5	15:1	1.0	82.82
3	2.5	20:1	1.2	82.65
4	3.0	10:1	1.0	76.52
5	3.0	15:1	1.2	82.14
6	3.0	20:1	0.8	82.48
7	3.5	10:1	1.2	73.12
8	3.5	15:1	0.8	80.78
9	3.5	20:1	1.0	79.07
$K_1$	181.47	165.64	179.26	
$K_2$	181.14	185.74	178.41	
$K_3$	172.97	184.20	177.91	
$k_1$	60.49	55.21	59.75	
$k_2$	60.38	61.91	59.47	
$k_3$	57.66	61.40	59.30	
极差 R	2.83	6.70	0.45	

由表 1 极差 R 值比较可知,  $R_B > R_A > R_C$ , 因此影响 DMF 产率的主次因素为: 醇酐摩尔比 > 反应时间 > 催

化剂用量。

由 K 值分析可知,  $A_1 B_2 C_1$  组合为反应最佳条件, 即反应时间 2.5 h, 醇酐摩尔比 15:1, 催化剂用量为 0.8 g。在最佳实验条件下进行验证实验, 富马酸二甲酯的产率为 88.72%, 产品熔程为 103.8~105.1℃。对其进行红外谱图分析(图 4), 与标准 DMF 红外谱图进行对比, 其出峰位置与标准 DMF 一致, 确定产品即为富马酸二甲酯。

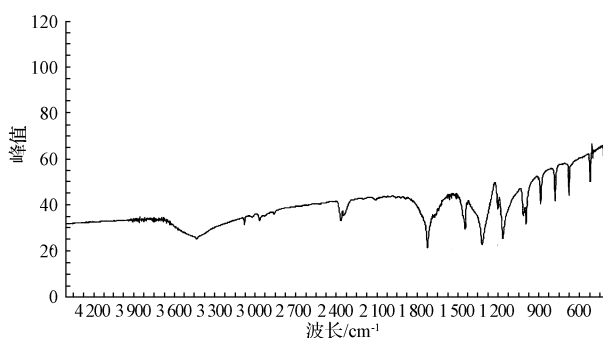


图4 最佳反应条件下的 DMF 红外谱图

#### 3 结论

该试验采用四氯化锡催化剂, 硫脲和盐酸辅助催化剂催化合成富马酸二甲酯。通过考察反应时间、醇酐摩尔比、催化剂用量对 DMF 产率的影响, 确定最佳实验条件: 反应时间 2.5 h, 醇酐摩尔比 15:1, 催化剂用量 0.8 g, 产率达到 88.72%, 产品熔程短, 并通过红外光谱分析, 确定产品为富马酸二甲酯且纯度很高。

#### 参考文献

- [1] 张兆贵, 窦建芝, 刘艳蕊. 富马酸二甲酯的催化合成[J]. 化学工程师, 2008, 10(3): 60-61.
- [2] 谭晓军, 王党生. 富马酸二甲酯的合成和应用[J]. 饲料工业, 2005, 26(8): 50-51.
- [3] 汪锦邦, 高学敏, 张文宝. 新型食品及饲料防腐剂 DMF 的研究[J]. 精细化工, 1986, 3(6): 52.
- [4] 俞善信, 丁亮中. 富马酸二甲酯合成研究进展[J]. 现代化工, 2000, 20(9): 21-24.
- [5] 梅允福. 防腐剂富马酸二甲酯的合成、应用和市场前景[J]. 云南化工, 2000, 27(4): 9-11.
- [6] 盛书玲, 张富娟. 新型防腐剂富马酸二甲酯的合成及应用[J]. 许昌学院学报, 2010, 29(5): 95-96.
- [7] 翁文, 许华丽, 李国平. 四氯化锡催化乙酸异戊酯的合成[J]. 应用化学, 2001, 18(3): 244.

### Synthesis Mould Inhibitor of Food Dimethyl Fumarate

SUN Yue, REN Tie-qiang, QIAO Qing-dong

(College of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning 113001)

**Abstract:** The dimethyl fumarate was synthesized by one-step method, by using maleic anhydride and methanol as raw material and stannic chloride as catalyst. The effect of the reaction time, the ratio of maleic anhydride to methanol and the amount of catalyst on the yield were investigated, the orthogonal design experiment was carried out. The results showed that the ratio of maleic anhydride to methanol had obvious influence on the yield. When using the 0.8 g stannic chloride, the molar ratio of methanol to maleic anhydride was 15:1 and the reaction period was 2.5 h, the product yield was 88.72%. Through testing melting point and infrared analysis, the product was dimethyl fumarate.

**Key words:** dimethyl fumarate; stannic chloride; catalyze synthesis; mould inhibitor