

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.06.002

从苯酐废料中提取马来酸并制备高纯度富马酸

肖细梅, 马昆鹏, 钟朱惠, 赵学辉, 巴慧敏

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以苯酐废料为原料, 采用升华的方法, 从中提取出马来酸, 并且将其制备成高纯度的白色透明针状晶体富马酸; 同时, 研究了反应温度和时间对高纯度富马酸产率的影响。实验结果表明, 在设定的温度与时间内, 富马酸的产率随着反应温度的升高或加热时间的延长而增大, 且当反应温度为 220 °C, 反应时间为 20 min 时, 富马酸的产率最高, 达 88.8%。此外, 采用液相色谱仪对产品的纯度进行了测定, 结果表明采用升华法得到的产品的纯度高达 99.99%; 且产品的红外光谱图中, 在 925 cm⁻¹ 位置处出现了反式烯烃的特征吸收峰, 证实了产物为富马酸。最佳实验条件的验证结果表明, 采用升华法从工业废料中生产富马酸, 不仅产率较高, 且实验重现性较好。

关键词: 富马酸; 升华法; 马来酸; 苯酐废料

中图分类号: TQ522.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)06-0006-06

On Extracting Maleic Acid from Benzene Anhydride Wastes and Preparing High-Purity Fumaric Acid

Xiao Ximei, Ma Kunpeng, Zhong Zhuhui, Zhao Xuehui, Ba Huimin

(Key Laboratory of New Packaging Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With phthalic anhydride wastes as raw material, adopts the method of sublimation to extract maleic acid and prepare high pure transparent white acicular crystal fumaric acid, and meanwhile studies the effects of the reaction temperature and time on the high-purity fumaric acid yield. The experimental results showed that: at the set temperature and time, the yield of fumaric acid increased with the reaction temperature or heating time increasing, and at the reaction temperature of 220 °C and the heating time for 20 min, obtained the highest fumaric acid yield of 88.8%. The product purity was determined by HPLC, the results show that the purity of the product is as high as 99.99%; and in the infrared spectra, the product appeared trans olefin characteristic absorption peak in the 925 cm⁻¹ location and confirmed the product of fumaric acid. The experimental results at the best experiment condition show that: the preparation of fumaric acid from industrial wastes by sublimation method not only has higher yield but also has good experimental reproducibility.

Keywords: fumaric acid; sublimation method; maleic acid; phthalic anhydride waste

收稿日期: 2013-09-23

作者简介: 肖细梅(1964-), 女, 湖南武冈人, 湖南工业大学高级实验师, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为有机合成与高分子材料, E-mail: 513439744@qq.com

通信作者: 赵学辉(1967-), 男, 湖南湘潭人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事稀土发光材料方面的教学与研究, E-mail: zhaoxuehui2005@126.com

0 引言

马来酸是工业生产萘和邻二甲苯氧化生成苯酐的废料中广泛存在的一种对环境有害的污染物。这些工业废料目前主要采用直接排放的处理方式,因而会对环境造成污染。另外,马来酸是制备富马酸的主要原料,与马来酸相比,富马酸不仅是重要的有机化工原料和精细化工原料,同时在食品、化工、医药、添加剂等方面具有广泛应用^[1-4]。

目前,工业上主要通过马来酸的异构法^[5-6]、糠醛氧化法^[7-8]、马来酸酶催化异构法^[9-10]、石蜡发酵法^[11]及生物质原料发酵法^[12-14]等方法制备富马酸。在这些生产方法中,都是选用石油基产品为原料。但石油正日益枯竭,为了充分利用石油基产品和实施绿色环保政策,从工业废料中提取马来酸,并将其转化成富马酸具有重要的现实意义。

现用从工业废料中制备富马酸的方法主要有如下几种:生物法^[15-16]、铁炭微电解法^[17-18]、微波催化氧化法^[19]、超临界水法^[20]、吸附法^[21]、络合萃取法^[22]、膜分离法^[23],这些方法普遍具有氧化能力强,处理效率高等优点。因此,近年来,有关从苯酐废料中提取马来酸并且将其转化成富马酸方面的研究报道较多^[24-25]。然而,使用升华法直接从苯酐废料中获取富马酸的研究尚未见报道。因此,本研究拟使用升华的方法,以温度和时间2个因素为考察对象,研究它们对从工业废料中提取马来酸,并转化成高纯度富马酸的影响,并且通过红外光谱仪和液相色谱仪对生产的富马酸晶体进行确认和纯度检测,以为工业化从工业废料中生产富马酸提供一定的理论参考依据。

1 实验部分

1.1 实验原理

无外界条件影响下,尽管顺丁烯二酸的2个羧基在双键的同一侧,空间位阻较大(主要是扭曲阻力较大),但其碳碳键中的 π 键需要大于263.6 kJ/mol的活化能才能断裂^[26],因此顺丁烯二酸可以稳定存在。但是,当外界提供的能量大于其活化能时,顺丁烯二酸分子碳碳键中的 π 键断裂,碳碳键开始旋转,当2个羧基旋转到对位交叉式结构时,其扭曲阻力为0,此时的分子结构最稳定,成为反丁烯二酸。故在一定条件下,丁烯二酸的顺式结构可以转化为反式结构。本实验即是利用马来酸(顺丁烯二酸)与富马酸(反丁烯二酸)间的热力学稳定性差异,在加热的条件下,使马来酸转化为富马酸,其

转化机理如图1所示。

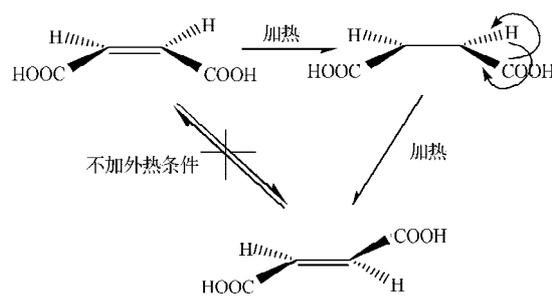


图1 马来酸转化成富马酸的原理

Fig. 1 The principle of maleic acid converting into fumaric acid

1.2 药品与实验仪器

苯酐工业废料,其中马来酸的质量分数为49%,富马酸的质量分数为16%,由山东某化工企业提供;去离子水,自制;甲醇,高效液相纯,天津市康科德科技有限公司生产;磷酸,分析纯,北京华威锐化工有限公司生产;富马酸,AR(质量分数大于99.5%),天津科密欧化学试剂有限公司生产。

傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), Nicolet 380型,美国热电集团生产;高效液相色谱仪,LC-1200型,捷伦科技有限公司生产;分析天平,JA1003型,上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产;数显智能控温磁力搅拌器,SZOL-3B型,巩义市予华仪器有限责任公司生产;整套升华装置,天津市天波玻璃仪器有限公司生产;熔点测定仪,SGWX-4型,上海恒磁电子科技有限公司生产。

1.3 实验方法

1) 富马酸的制备

取一定量的苯酐工业废料(如图2所示),先在低温条件下加热一段时间,以使其中的水分完全挥发;再升温至一定温度条件下加热升华;一段时间后,将其冷却至室温,然后取出,得到的白色针状晶体即为高纯度的富马酸(如图3所示);称量所得晶体,并计算其产率。

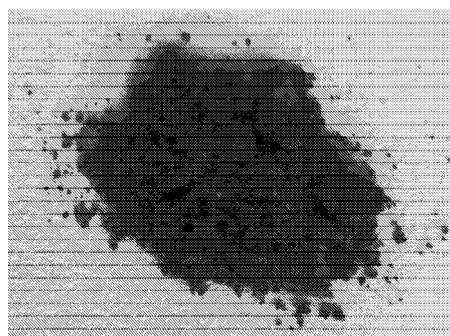


图2 工业废料图片

Fig. 2 The photo of industrial wastes

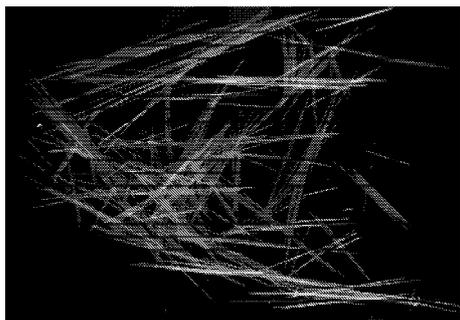


图3 高纯度富马酸晶体图片

Fig. 3 The photo of high-purity fumaric acid crystals

2) 产物的表征与检测

使用 Nicolet 380 型红外光谱仪对所得到的白色针状晶体进行表征, 以检验产物的真实性。

用高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 对产物的纯度进行检测。

2 结果与讨论

2.1 反应温度与时间对富马酸产率的影响

在苯酐废料用量和其他条件不变的情况下, 设定不同的反应时间 (分别为 5, 10, 15, 20, 25 min) 和反应温度 (分别为 160, 180, 200, 220, 240 °C) 条件, 测试所得产品的产率, 以探讨反应时间和反应温度对富马酸产率的影响。

图 4 所示是各反应时间条件下, 反应温度对富马酸产率的影响结果。

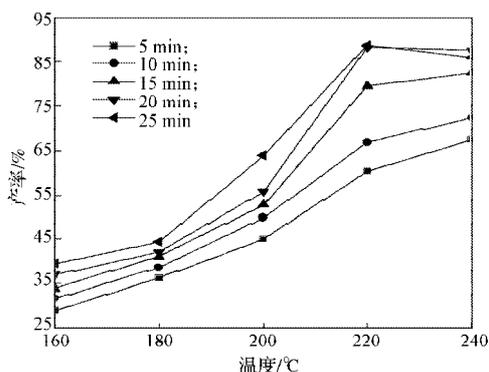


图4 温度对产率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the yield

由图 4 可知, 当反应温度在 160~220 °C 之间时, 各反应时间下均是晶体的产率随着反应温度的升高而增大; 反应温度在 220~240 °C 之间时, 各产率均达到最高点, 即达到最大值。另外, 从图 4 中还可以看出, 当反应温度达到 220 °C 以上, 反应时间超过 20 min 以后, 富马酸的产率开始下降。这主要是由于温度过高时, 实验过程中有白色烟雾从升华装置中溢出, 从而使得富马酸产率下降。当反应温度

达到 240 °C 时, 所得富马酸晶体出现发黄现象 (见图 5), 由此可以判断, 选用升华法生产富马酸的最佳反应温度为 220 °C。

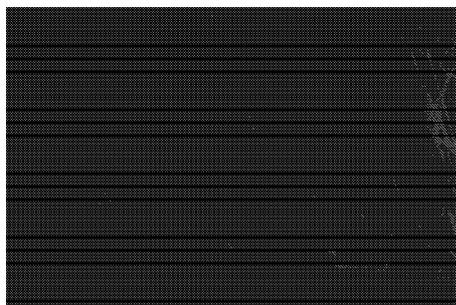


图5 发黄富马酸晶体图像

Fig. 5 The photo of yellow fumaric acid crystals

图 6 为各反应温度条件下, 反应时间对富马酸产率的影响结果。

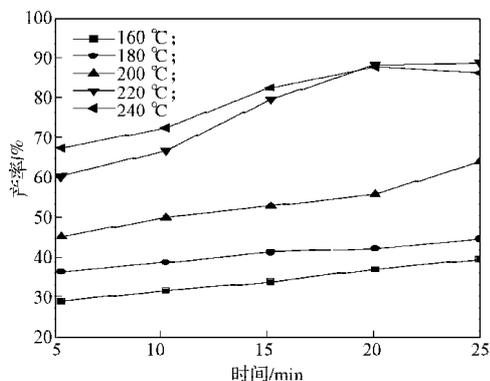


图6 时间对产率的影响

Fig. 6 Effect of time on the yield

由图 6 可知, 当反应温度为 220 °C, 反应时间为 20 min 和 25 min 时, 富马酸的产率最高, 并且可看出曲线中两点基本重合, 表明两者产率大致相同。这主要是由于实验结束后, 废料中还有部分晶体未升华出来 (如图 7 所示)。从环保节能的角度考虑, 反应时间应选择 20 min 为宜。

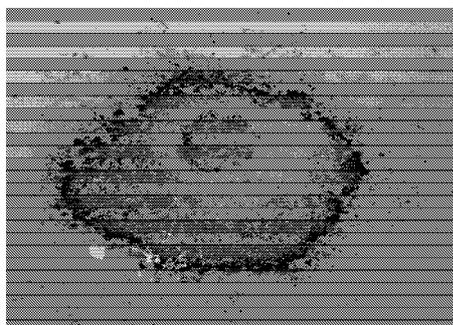


图7 升华后的废料图像

Fig. 7 The photo of wastes after distillation

2.2 产物的性能与表征

图 8 所示为产物富马酸的红外光谱图。

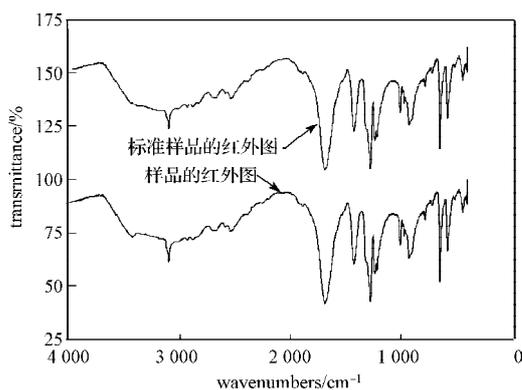


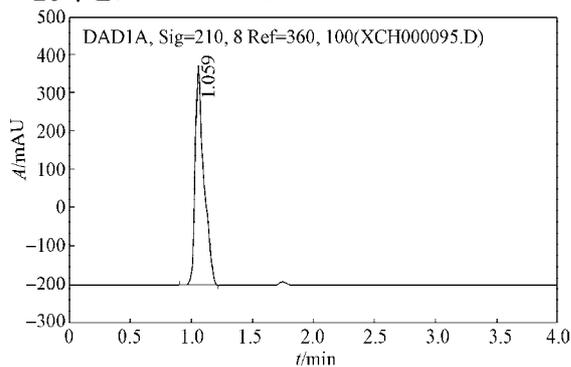
图8 产物的红外光谱图

Fig. 8 IR spectrum of the product

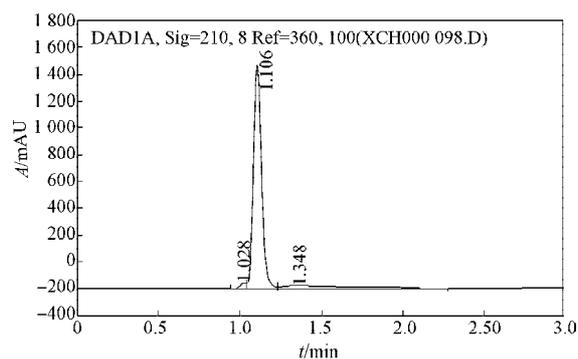
从图8所示红外光谱图中可以观察到:样品的红外光谱中,在 $3\ 100\sim 2\ 500\text{ cm}^{-1}$ 区域有一宽而散的伸缩振动特征吸收峰,这是由于固体羧酸以二缔合体状态存在的特征谱带;在 $1\ 686\text{ cm}^{-1}$ 处是羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰,这主要是由于二缔合体 $\text{C}=\text{O}$ 在氢键的影响下,吸收峰位置向低波数处移动;在 $1\ 423\text{ cm}^{-1}$ 区域内有较强而宽的羧酸 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲震动特征吸收峰,由此可以判断产物分子中羧基的存在;在 $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 附近为 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动特征吸收峰;在 970 cm^{-1} 处为 $=\text{C}-\text{H}$ 面外摇摆振动特征吸收峰。由以上分析可以判断出产物可能为顺丁烯二酸或反丁烯二酸。但是其 $900\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 区域内有一反式烯烃的特征吸收峰(约 925 cm^{-1} 处),因此可最终确定此产物为反丁烯二酸。上述红外谱图显示的产物分子中的振动特征与相关文献中报道的一致。本实验所得产物富马酸的熔点为 $286\sim 287\text{ }^\circ\text{C}$ (文献[27]中富马酸的熔点值为 $287\text{ }^\circ\text{C}$)。

2.3 结晶体的HPLC纯度检测

图9是所得产物的HPLC谱图。试验采用Zorbax Eclipse XDB-C18色谱柱($5\ \mu\text{m}$, $4.6\text{ mm}\times 150\text{ mm}$);流动相为甲醇与水的体积比等于1:4的混合液(并添加 pH 为3.00的磷酸缓冲液),流速为 1.5 mL/min ,柱温为 $30\text{ }^\circ\text{C}$,紫外检测器的吸收波长为 210 nm ;进样量为 $20\ \mu\text{L}$,用外标法定量。



a) 样品



b) 标准样品

图9 产物的HPLC谱图

Fig. 9 HPLC spectrogram of the product

通过比对样品与标准样品的谱图,可以确定所得产物富马酸的纯度高达99.99%,而标准样品的为99.11%。这一结果说明本文所提出的方法能得到更为精纯的富马酸。

2.4 最佳实验条件的验证

取 1 g 废料(含质量分数为49%的马来酸,16%的富马酸),加入升华装置中,在低温度条件下加热一段时间以使其中的水分挥发;然后升高温度至 $220\text{ }^\circ\text{C}$,加热升华 20 min ,待其冷却至室温后取出晶体;测试所得晶体的质量及残渣中富马酸的质量,并计算其产率。平行进行5次实验,所得结果见表1。

表1 最优条件下的晶体质量和产率

Table 1 The crystal quality and yield under optimum conditions

实验	理论产量 (1)/g	晶体 质量/g	残渣中富马酸 的质量(2)/g	1与2的 差值/g	产率/%
1	0.651	0.575	0.024	0.627	88.3
2	0.651	0.578	0.022	0.629	88.8
3	0.651	0.572	0.025	0.626	87.9
4	0.651	0.570	0.025	0.626	87.6
5	0.651	0.580	0.020	0.631	89.1

分析表2可以得出,5次试验的产率均在87.6%以上,平均产率为88.3%,产品的产率较高,样品的损失量较少,且实验的重现性较好。

3 结论

本文采用升华法,从工业废料中提取了马来酸,并将其转化成高纯度的白色透明针状晶体富马酸。通过实验与分析,可得到如下结论:

1) 在设定的反应温度下,各反应时间下均表现出结晶体的产率随着反应温度的升高而增大的现象;在设定的反应时间内,各反应温度下也均表现出结晶体的产率随着反应时间的延长而增大的现象。且当反应温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$,加热时间为 20 min 时,富马酸

的产率最高,达88.8%。

2) 红外光谱的数据分析结果证实了产物的分子结构,为反丁烯二酸,即富马酸。

3) 高效液相色谱分析结果表明,产物富马酸的纯度可高达99.99%。

4) 最佳试验条件的验证结果表明,采用所提方法生产富马酸,不仅产率较高,而且重现性较好。

因此,本研究为工业化生产高纯度富马酸提供了一种高效、快捷、绿色的制备方法。

参考文献:

- [1] 李学坤,张坤,高振,等.富马酸的合成与应用[J].现代化工,2005,25(增刊1):81-84.
Li Xuekun, Zhang Kun, Gao Zhen, et al. Progress in Synthesis and Application of Fumaric Acid[J]. Modern Chemical Industry, 2005, 25(S1): 81-84.
- [2] 姚军,张显,王颖明,等.手性药物富马酸比索洛尔的合成研究[J].河北科技大学学报,2010,31(4):317-320.
Yao Jun, Zhang Xian, Wang Yingming, et al. Research in Synthesis of Chiral Drug Bisoprolol Fumarate[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2010, 31(4): 317-320.
- [3] 何树华,田开江,张淑琼,等.鲁米诺-铁氰化钾化学发光体系测定富马酸酮替芬[J].分析测试学报,2005,24(2):98-99.
He Shuhua, Tian Kaijiang, Zhang Shuqiong, et al. Determination of Ketotifen Fumarate Based on the Chemiluminescence Reaction of Luminol with Ferricyanide[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2005, 24(2): 98-99.
- [4] 王玉成,郭慧元.富马酸伊布利特的合成[J].中国医药工业杂志,2003,34(5):209-211.
Wang Yucheng, Guo Huiyuan. Synthesis of Ibutilide Fumarate[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 2003, 34(5): 209-211.
- [5] 史好新,王忠义.反丁烯二酸的合成及其反应机理的研究[J].安徽师范大学学报:自然科学版,1991(1):44-47.
Shi Haoxin, Wang Zhongyi. Study on Synthesis of Trans-Butene Diacid and Its Reaction Mechanism[J]. Journal of Anhui Normal University: Natural Science, 1991(1): 44-47.
- [6] 苏秋芳,陈少华,刘炳全,等.富马酸二甲酯的合成工艺研究[J].化学工程师,1999,71(2):9-11.
Su Qiufang, Chen Shaohua, Liu Bingquan, et al. Study on Processing Condition of the Synthesis of Dimethyl Fumarate[J]. Chemical Engineer, 1999, 71(2): 9-11.
- [7] 张能芳,郭宏峰.由糠醛制备富马酸[J].化学试剂,1992,14(5):306,312.
Zhang Nengfang, Guo Hongfeng. Fumaric Acid from Furfural[J]. Chemical Reagents, 1992, 14(5): 306, 312.
- [8] 黄耀威,赖兴华.糠醛合成富马酸二甲酯[J].精细化工,2000,17(1):4-6.
Huang Yaowei, Lai Xinghua. Synthesis of Dimethyl Fumarate from Furfural[J]. Fine Chemicals, 2000, 17(1): 4-6.
- [9] Nakajima-Kambe T, Nozue T, Mukoyama M, et al. Bioconversion of Maleic Acid to Fumaric Acid by Pseudomonas Alcaligenes Strain XD-1[J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1997, 84(2): 165-168.
- [10] Goto M, Tokumaru I, Terasawa M, et al. Method for Producing Fumaric Acid: U. S., 5 677 156[P]. 1997-10-14.
- [11] 田毅红,雷照方,刘海军,等.富马酸的发酵工艺研究[J].三峡大学学报:自然科学版,2007,29(4):371-373.
Tian Yihong, Lei Zhaofang, Liu Haijun, et al. Study on Fumaric Acid Fermentation[J]. Journal of China Three Gorges University: Natural Sciences, 2007, 29(4): 371-373.
- [12] Roa Engel C A, Straathof A J J, Zijlmans T W, et al. Fumaric Acid Production by Fermentation[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 78(3): 378-389.
- [13] Fu Yongqian, Li Shuang, Chen Yao, et al. Enhancement of Fumaric Acid Production by *Rhizopus Oryzae* Using a Two Stage Dissolved Oxygen Control Strategy[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2010, 162(4): 1031-1038.
- [14] Moon S K, Wee Y J, Yun J S, et al. Production of Fumaric Acid Using Rice Bran and Subsequent Conversion to Succinic Acid Through a Two-Step Process[C]//Proceedings of the Twenty-Fifth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals Held May 4-7, 2003. Breckenridge CO: Humana Press, 2004: 843-855.
- [15] 彭绍玲,伍钦.生物接触氧化法处理富马酸废水[J].华南理工大学学报:自然科学版,2004,32(5):71-74.
Peng Shaoling, Wu Qin. Treatment of Fumaric Acid-Containing Wastewater by Bio-Contact Oxidation[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2004, 32(5): 71-74.
- [16] 刘志,刘丽,于涌.厌氧水解改善富马酸废水的可生化性研究[J].环境科学与技术,2003,32(1):14-16.
Liu Zhi, Liu Li, Yu Yong. Improving Bio-Degradability of Fumaric Acid-Producing Wastewater by Anaerobic Hydrolysis[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 32(1): 14-16.
- [17] 陈勇,李义久,唐文伟.铁炭微电解法预处理富马酸有机废水的研究[J].工业用水与废水,2009,34(6):52-54.

- Chen Yong, Li Yijiu, Tang Wenwei. A Study of Pretreatment of Fumaric Acid-Containing Organic Wastewater by Microelectrolysis of Iron and Carbon[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2009, 34(6): 52-54.
- [18] 邹 华, 张一波, 程子波. 铁炭微电解-EGSB处理富马酸生产废水的研究[J]. *工业用水与废水*, 2009, 29(8): 36-38.
- Zou Hua, Zhang Yibo, Cheng Zibo. Study on the Treatment of Fumaric Acid-Containing Wastewater by Iron-Carbon Microelectrolysis-EGSB[J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(8): 36-38.
- [19] 蒋齐光, 严莲荷, 周申范. 微波催化氧化法处理富马酸废水[J]. *化工环保*, 2005, 25(3): 217-220.
- Jiang Qiguang, Yan Lianhe, Zhou Shenfan. Treatment of Fumaric Acid Wastewater by Catalytic Microwave Oxidation Process[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2005, 25(3): 217-220.
- [20] 鞠美庭, 冯成武. 连续式超临界水氧化装置处理有机废液的应用研究[J]. *水处理技术*, 2002, 28(1): 35-37.
- Ju Meiting, Feng Chengwu. Applied Study of the Oxidation of Organic-Waste Liquid in Supercritical Water[J]. *Technology of Water Treatment*, 2002, 28(1): 35-37.
- [21] 付江海, 任怀兴, 高竹梅. 富马酸母液资源化处理工艺的研究[J]. *山东化工*, 2008, 37(8): 4-6.
- Fu Jianghai, Ren Huaixing, Gao Zhumei. Research of Fumaric Acid Mother Liquid Resource Utilized Process[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2008, 37(8): 4-6.
- [22] 邓佳卉, 崔世海, 彭盘英. 富马酸生产废水的资源化研究[J]. *环境污染与防治*, 2004, 26(2): 124-125, 132.
- Deng Jiahui, Cui Shihai, Peng Panying. Utilization of Wastewater from the Production of Fumaric Acid[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2004, 26(2): 124-125, 132.
- [23] 李盛姬, 范立海, 陈欢林, 等. 高浓废水资源化处理与水回用的膜集成新技术[J]. *现代化工*, 2007, 27(增刊2): 511-513.
- Li Shengji, Fan Lihai, Chen Huanlin, et al. Resourceful Treatment and Water Recycle of High Concentration Wastewater by New Integrated Membrane Technology[J]. *Modern Chemical Industry*, 2007, 27(S2): 511-513.
- [24] 张万轩, 刘丽琴, 王思思. 用马来酸制备富马酸和苹果酸的绿色化学方法[J]. *忻州师范学院学报*, 2010, 26(2): 28-30.
- Zhang Wanxuan, Liu Liqin, Wang Sisi. A Greener Method for the Preparation of Fumaric Acid and Malic Acid from Maleic Acid[J]. *Journal of Xinzhou Teachers University*, 2010, 26(2): 28-30.
- [25] 索陇宁, 周萃文. 顺酐酸水中马来酸异构化制富马酸[J]. *精细石油化工进展*, 2001, 2(11): 16-17.
- Suo Longning, Zhou Cuiwen. Preparation of Fumaric Acid by Isomerization of Maleic Acid[J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2001, 2(11): 16-17.
- [26] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 308-310.
- Xing Qiyi, Pei Weiwei, Xu Ruiqiu, et al. *Organic Chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010: 308-310.
- [27] 李树安, 李润莱, 张珍明, 等. 顺酐废渣回收富马酸的工艺研究[J]. *精细石油化工*, 2011, 28(5): 17-19.
- Li Shu'an, Li Runlai, Zhang Zhenming, et al. Study on Recycling Fumaric Acid by Isomerization of Maleic Anhydride Residues[J]. *Speciality Petrochemicals*, 2011, 28(5): 17-19.

(责任编辑: 廖友媛)