

食品与饲料用化学品

二甲酸钾的绿色合成*

林文爽,李清彪*,孙道华,王惠璇,王远鹏,杨坤,何宁

(厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系 化学生物学福建省重点实验室,福建 厦门 361005)

摘要:以甲酸和氢氧化钾为原料,不外加任何溶剂一步合成二甲酸钾。通过单因素实验,考察了原料配比、反应温度和反应时间对产品质量与收率的影响。采用正交实验进一步优化了合成工艺,确定了最佳工艺条件: $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH})=2.2$ 、反应温度 70 °C、反应时间 30 min,在该条件下,二甲酸钾产品收率达 98%以上。所得产品经红外光谱分析及熔点测定,其结果与文献报道一致。反应过程绿色化,有很好的原子经济性。

关键词:二甲酸钾;无溶剂;绿色化学;食品与饲料用化学品

中图分类号: O627.11; S816.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2008)07-0672-04

Green Synthesis of Potassium Diformate

L N Wen-shuang, L I Qing-biao*, SUN Dao-hua, WANG Hui-xuan, WANG Yuan-peng, YANG Kun, HE Ning

(Key Lab for Chemical Biology of Fujian Province, Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Potassium diformate was synthesized without solvent, using formic acid and potassium hydroxide as raw materials. The optimal conditions for the reaction were: molar ratio of HCOOH to KOH 2.2:1, reaction temperature 70 °C and reaction time 30 min. Yield of the process was over 98% under the optimal conditions. The infrared spectrum and melting range of the product were in good agreement with those reported in literature. The technology developed in this study could be an environmentally benign synthesis route with efficient atom economy.

Key words: potassium diformate; solvent-free; green chemistry; food and feedstuff chemicals

二甲酸钾(KDF)是甲酸钾与甲酸分子的络合物,是2001年欧盟批准使用的第一种用于替代抗生素促生长剂的绿色饲料添加剂。研究表明,二甲酸钾能够有效抑制动物体内的有害细菌,提高营养物质消化率,提高饲料适口性、饲料转化率及动物日增重,减少疾病。它本身具有很好的安全性^[1~4]。中国农业部于2005年批准二甲酸钾在饲料中使用,2006年1月欧盟全面禁止在饲料中使用抗生素促生长剂,二甲酸钾作为替代抗生素促生长剂的新型绿色饲料添加剂有着巨大的潜在市场。

目前二甲酸钾的合成方法主要有:甲酸-甲酸钾法、甲酸-氧化钾法、甲酸-碳酸钾/氢氧化钾法

以及甲酸甲酯-碳酸钾/氢氧化钾法。甲酸-甲酸钾法与甲酸-氧化钾法虽工艺简单^[5,6],但使用的原料甲酸钾或氧化钾价格较高。美国专利公开了一种由甲酸甲酯、水与碳酸钾/氢氧化钾反应制备二甲酸钾的工艺^[7],实现了二甲酸钾的较大规模生产,但该过程反应时间长,工艺复杂,设备投资与能耗较大。梁平等采用甲酸与碳酸钾为原料合成二甲酸钾,所得产品纯度较高,收率为48.1%^[8]。钟国清等也采用了甲酸-碳酸钾/氢氧化钾法,通过改进,二甲酸钾产品收率提高到83%^[9]。中国专利CN 1704394公开了一种由甲酸水溶液与碳酸钾或氢氧化钾水溶液反应制备二甲酸钾的工艺,母液循环利

* 收稿日期:2008-01-30;定用日期:2008-03-13

作者简介:林文爽(1982-),男,福建厦门人,厦门大学硕士研究生,师从李清彪教授,从事精细化学工程研究, E-mail: linws0337@xmu.edu.cn

联系人:李清彪(1963-),男,教授,博士生导师,电话:0592-2189595, E-mail: kelqb@xmu.edu.cn

用,获得较高的产品总收率^[10],但该方法大量溶剂水的引入与分离,一定程度上增大了过程能耗及生产成本。

作者从清洁生产角度出发,系统研究了在不外加溶剂的条件下,以甲酸和氢氧化钾为原料一步合成二甲酸钾的工艺。反应具有很好的原子经济性,合成过程不外加任何溶剂,省去了浓缩分离步骤,使二甲酸钾产品收率大为提高,能降低设备投资与能耗,基本无“三废”排放,是一条符合绿色化学原理的合成路线^[11]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

恒温油浴装置、JBZ-14 磁力搅拌器、AB104-N 电子天平、HWB-2 电热恒温培养干燥箱、SX2-2.510 马弗炉、Nicolet Avatar 360 傅里叶变换红外光谱仪。

甲酸(质量分数 88.0%),氢氧化钾(质量分数 82.0%),氢氧化钠和邻苯二甲酸氢钾均为 AR,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 合成方法

将 10.0 mL 甲酸加入到配有温度计与冷凝回流装置的 50 mL 三口圆底烧瓶中,室温、磁力搅拌条件下,缓慢加入固体片状氢氧化钾 7.78 g。控制加料速度使反应混合物的温度保持在 (60 ± 1) 。加料结束后,将烧瓶置于 60 恒温油浴中,继续搅拌反应一段时间。反应产物在室温 $(20 \sim 25)$ 冷却、结晶,在 60 电热恒温干燥箱中干燥,最后经磨细得到二甲酸钾产品。

1.3 分析方法

产品的分子结构由红外光谱法检测。产品熔点按 GB/T617—2006 化学试剂熔点范围测定通用方法测定^[12]。产品中甲酸质量分数的测定参考 GB/T2093—1993 中甲酸含量的测定方法,取 0.3 g 二甲酸钾样品溶解于 50 mL 去离子水中,用 $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 的标准水溶液滴定,酚酞作指示剂^[13]。产品中水分的质量分数用重量法测定,即取 0.5 g 二甲酸钾样品于瓷坩埚中,置于 250 的马弗炉中灼烧 2 h,样品中的水分及因灼烧分解生成的甲酸均挥发,而后称重、分析,可得二者的质量分数之和,该值与样品中甲酸质量分数的差值即为水分的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 反应温度的影响

合成反应首先经过甲酸与氢氧化钾的中和反应,其过程放热强烈,因此通过控制加料速度来控制反应放热强度。加料结束后,反应物温度逐渐降低,需通过外加热保持所需的反应温度。在原料配比 $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH}) = 2$,反应时间 2 h 的条件下,考察了不同反应温度对二甲酸钾产品收率的影响,结果如图 1 所示。

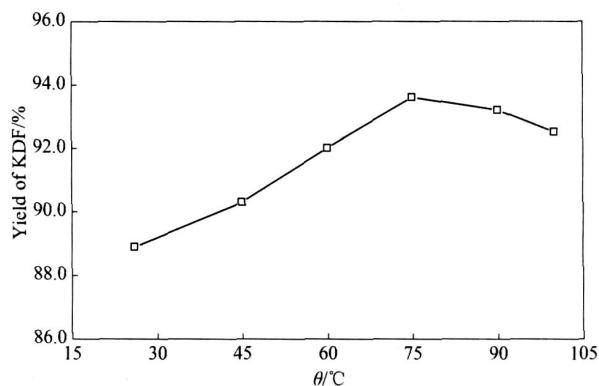


图 1 反应温度对二甲酸钾产品收率的影响

Fig 1 Effect of reaction temperature on the yield of KDF

可以看出,反应温度对二甲酸钾产品收率有较大影响,产品收率随反应温度的升高而增大;当反应温度高于 75 后,收率反而下降。这是由于较低的反应温度易使反应混合物析出晶体,不利于反应的充分进行,并且升温可以提高反应速率。由于甲酸的沸点为 100.8 ,当温度高于 75 ,甲酸挥发加快,产品收率反而下降。因此,反应温度控制在 75 为宜。

2.1.2 反应时间的影响

在原料配比 $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH}) = 2$,反应温度 60 的条件下,考察不同反应时间对二甲酸钾产品收率的影响,结果如图 2 所示。

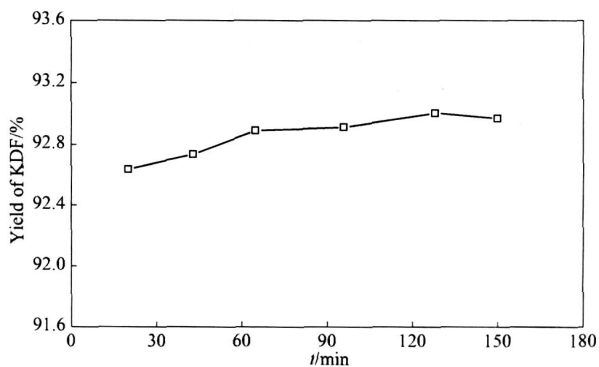


图 2 反应时间对二甲酸钾产品收率的影响

Fig 2 Effect of reaction time on the yield of KDF

可以看出,反应时间对二甲酸钾产品收率的影响较小,产品收率随反应时间的延长略有增大,但 1 h 之后收率增大的趋势已不明显。这是由于甲酸与

氢氧化钾中和反应很快,而后甲酸钾与甲酸分子间缔合需要一定的时间,1 h之后反应已基本稳定。考虑到生产效率及过程能耗,反应时间控制在 1 h 以内为佳。

2.1.3 原料配比的影响

在反应温度 60,反应时间 2 h 的条件下,固定氢氧化钾的使用量,改变甲酸加入量,考察不同原料配比对二甲酸钾产品收率的影响,结果见图 3。

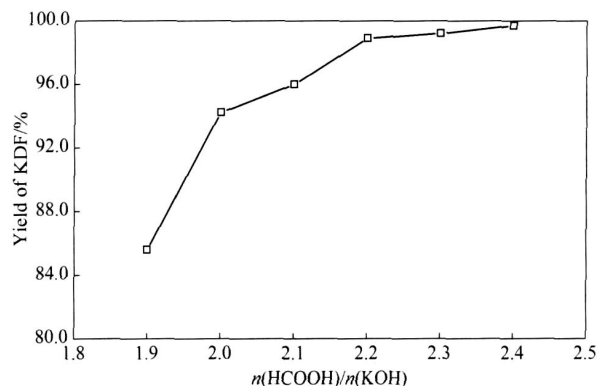


图 3 原料配比对二甲酸钾产品收率的影响

Fig 3 Effect of material molar ratio on the yield of KDF

可以看出,原料配比对二甲酸钾产品收率有很大影响,产品收率随甲酸与氢氧化钾摩尔比的增大而增大。当 $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH}) < 2$ 时,甲酸不足,所得产品不符合质量标准;随着甲酸过量,产品收率明显增大,这是由于甲酸易挥发,甲酸过量有利于产品收率的提高;当 $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH}) > 2.2$ 后,产品收率增加幅度明显变小。考虑到甲酸过量太多会使原料成本大幅增加,因此甲酸与氢氧化钾适宜的摩尔比值为 2.2。

2.2 正交实验

通过对单因素实验结果的分析,初步确定了各工艺参数的适宜范围。以原料配比、反应温度及反应时间为考察对象,采用 $L_9(3^4)$ 正交表设计正交实验,以进一步确定合成反应的最佳工艺条件。正交实验因素水平的选择见表 1;正交实验方案及数据处理结果见表 2;正交实验方差分析见表 3。表 1 中因素水平的排列与表 2 中实验进行的次序均随机安排,以减小系统误差。

表 1 正交实验因素水平选择表

Table 1 Factors and levels of orthogonal design

水平	因素		
	A 原料配比 $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH})$	B 反应温度 /	C 反应时间 /min
1	2	70	60
2	2.2	60	90
3	2.1	50	30

表 2 正交实验方案及结果

Table 2 Layout and result of orthogonal experiment

实验号	A	B	空列	C	收率/%
1	1	1	1	1	92.6
2	1	2	2	2	89.4
3	1	3	3	3	88.9
4	2	1	2	3	98.4
5	2	2	3	1	96.5
6	2	3	1	2	96.5
7	3	1	3	2	94.0
8	3	2	1	3	94.8
9	3	3	2	1	91.8
k_1	90.3	95.0	94.6	93.6	
k_2	97.1	93.6	93.2	93.3	
k_3	93.6	92.4	93.1	94.0	
R	6.8	2.6	1.5	0.7	

表 3 正交实验方差分析表

Table 3 Analysis of variance of orthogonal experiment

变差来源	离差平方和	自由度	方差	F 值	临界值
A	70.3	2	35.2	27.0 *	$F_{0.05}(2,2) = 19$
B	10.0	2	5.0	3.8	
C	0.8	2	0.4	0.3	
e	4.4	4	1.3		
总和	85.5	10			

由表 2 与表 3 可知,原料配比 A 对二甲酸钾产品收率影响最大;反应温度 B 的影响次之;反应时间 C 的影响最小。此合成反应的最佳工艺条件为 $A_2B_1C_3$,即 $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH}) = 2.2$,反应温度为 70、反应时间为 30 min。在此最佳工艺条件下进行重复实验,结果见表 4。表 4 结果证明正交实验所优选的工艺条件是可靠的。

表 4 重复实验的结果

Table 4 Result of repeated experiments

实验号	$n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH})$	反应温度 /	反应时间 /min	收率 /%
1	2.2	70	30	98.5
2	2.2	70	30	97.8
3	2.2	70	30	99.0

2.3 产品检测

2.3.1 红外光谱分析

最佳工艺条件下所得样品的红外光谱见图 4。3 417.46 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰证明存在缔合的—OH 基团,这也可以从指纹区 763.07 cm^{-1} 与 695.78 cm^{-1} 处的吸收峰得到证实;2 805.92 cm^{-1} 与 2 719.04 cm^{-1} 处的两个吸收峰为醛基上 C—H 的伸缩振动所致;1 596.38 cm^{-1} 与 1 628.82 cm^{-1} 处的两个吸收峰证明样品中含有两个 C=O 基团;在 1 383.61 cm^{-1}

与 $1\,349.07\text{ cm}^{-1}$ 处有两个吸收峰,说明样品中含有两个羧酸根基团。产品的红外特征吸收峰与二甲酸钾的分子结构符合,亦与文献 [14] 报道一致。

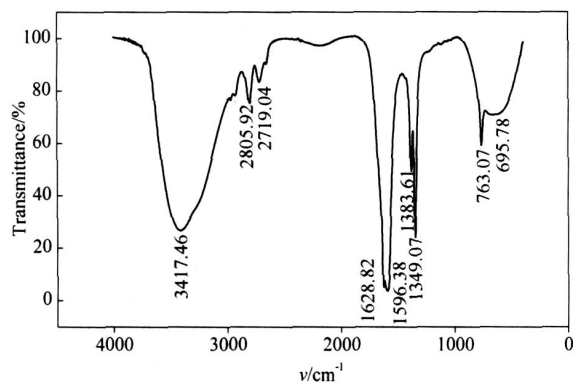


图 4 二甲酸钾产品的红外光谱图

Fig 4 IR spectrum of the KDF sample

2.3.2 产品的熔点范围

采用前述熔点范围测定通用方法,测得最佳工艺条件下所得样品的熔点范围为 $106 \sim 109$,与文献 [15] 报道较为一致。

2.3.3 产品中甲酸与水分的质量分数

采用前述的甲酸测定方法,测得最佳工艺条件下所得样品中甲酸的质量分数为 32.7% ;将二甲酸钾分子中与钾离子结合的甲酸根(相当于质量分数为 35.4% 的甲酸)考虑在内,可得甲酸当量(即折合的总甲酸的质量分数)为 68.1% 。采用前述重量法,测得最佳工艺条件下所得样品中水分的质量分数为 0.21% 。二者均符合该产品开发商 Norsk Hydro公司的质量标准^[16]。

3 结论

(1)以甲酸和氢氧化钾为原料,无需外加溶剂一步合成二甲酸钾的最佳工艺条件为: $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH})=2.2$,反应温度 70 、反应时间 30 min 。所得二甲酸钾产品符合该产品开发商 Norsk Hydro公司的质量标准,收率可达 98% 以上。

(2)与文献 [8,9] 报道相比,反应时间由 2 h 缩短为 0.5 h ,二甲酸钾产品收率由 48.1% 或 85.3% 提高到 98% 以上,反应的原子经济性较使用碳酸钾

为原料的路线好,并且无“三废”排放,是一条绿色合成路线。

参考文献:

- [1] Roth F X, Kirchgessner M. Organic acids as feed additives for young pigs: nutritional and gastrointestinal effects [J]. J Anim Feed Sci, 1998, 7: 25 - 33.
- [2] Øverland M, Granli T, Kjos N P, et al. Effect of dietary formates on growth performance, carcass traits, sensory quality, intestinal microflora, and stomach alterations in growing-finishing pigs [J]. J Anim Sci, 2000, 78: 1875 - 1884.
- [3] Canibe N, Steien S H, Øverland M, et al. Effect of K-difomate in starter diets on acidity, microbiota, and the amount of organic acids in the digestive tract of piglets, and on gastric alterations [J]. J Anim Sci, 2001, 79: 2123 - 2133.
- [4] Knarreborg A, Miquel N, Granli T, et al. Establishment and application of an *in vitro* methodology to study the effects of organic acids on coliform and lactic acid bacteria in the proximal part of the gastrointestinal tract of piglets [J]. Anim Feed Sci Technol, 2002, 99: 131 - 140.
- [5] Leif Hjømevik. Method for manufacture of products containing disalts of formic acid [P]. US: 6 137 005, 2000 - 10 - 24.
- [6] 邹宗加, 刘世普, 雷耀辉, 等. 生产二甲酸钾的方法 [P]. CN: 1 844 074, 2006 - 10 - 11.
- [7] Michael S, Martin S, Jom K, et al. Preparation for production of formic acid formates [P]. US: 2005 0 010 067, 2005 - 01 - 13.
- [8] 梁平, 石波. 二甲酸钾的合成 [J]. 中国畜牧兽医, 2004, 31 (2): 16 - 17.
- [9] 钟国清, 陈明剑, 蒋琪英. 新型饲料添加剂二甲酸钾的合成和应用 [J]. 饲料工业, 2006, 27 (12): 51 - 53.
- [10] 石波, 徐俊宝, 高秀华, 等. 一种生产二甲酸钾的方法 [P]. CN: 1 704 394, 2005 - 12 - 07.
- [11] Anastas P T, Warner J C. 绿色化学: 理论与应用 [M]. 李朝军, 王东, 译. 北京: 科学出版社, 2002: 30 - 59.
- [12] GB/T 617—2006 化学试剂 熔点范围测定通用方法 [S].
- [13] GB/T 2093—1993. 工业甲酸 [S].
- [14] 石波, 梁平, 赵炳超, 等. 二甲酸钾的化学结构分析及含量测定 [J]. 中国饲料, 2004, 21: 25 - 26.
- [15] Kendall J, Adler H. Compound formation and solubility in systems of the type, formic acid: metal formate [J]. J Am Chem Soc, 1921, 43 (7): 1470 - 1481.
- [16] Hydro Formates of Norsk Hydro ASA. Fomi[®] product data [EB/OL]. <http://www.bioform.com/downloads/prospekty/fomi%20Product%20Data.pdf>, 2001 - 10 - 24.

冯长根谈中国科技论文存在的 6 个问题

冯长根指出,科技论文的引用问题是一个小问题,但也是一个核心问题。而影响论文引用的首先是论文的质量。中国科技论文存在 6 个问题:(1)引言笼统含糊,对研究背景、前沿、难点把握不够,对选题的内容、意义缺乏实质性描述;(2)缺乏对同行工作、同类研究的介绍,不开展横向比较及讨论;(3)参考文献量少且分量不足,未进行系统调研;(4)缺乏研究过程重要环节的完整信息,对所得结果缺乏深度解析和讨论;(5)缺少第一手研究结果;(6)结果、讨论、结论含混且残缺,缺少对工作重要性、创新性、先进性的讨论。这 6 个令人揪心的问题实际是浮躁风气在论文质量上的真切反应,这些问题严重影响着论文的引用及被引。

——摘自《科技导报》,2008,26(5):96