

# 甲酸甲酯-氢氧化钾法制备二甲酸钾

詹国武<sup>1</sup> 林文爽<sup>1,2</sup> 林晓峰<sup>1</sup> 花丹<sup>1</sup> 郑俊明<sup>1</sup> 黄景文<sup>1</sup> 李清彪<sup>1,2</sup>

1.厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系

2.化学生物学福建省重点实验室, 福建 厦门 361005

**摘要:** 本研究采用甲酸甲酯、氢氧化钾、甲酸为原料, 一步反应制备二甲酸钾。系统地考察了影响产品收率的主要因素, 优化了工艺条件, 结果表明, 当  $n(\text{MF})/n(\text{KOH})=1.20$ ,  $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH})=1.44$ , 反应时间为 30min, 反应温度为 55 时, 二甲酸钾产品收率可达 98.8%。产品经红外光谱分析及成分测定, 符合质量标准。

**关键词:** 二甲酸钾; 甲酸甲酯; 合成; 饲料添加剂

中图分类号: S816.7

文献标识码:

文章编号:

## Preparation of potassium diformate by methyl formate and potassium hydroxide

ZHAN Guowu<sup>1</sup> LIN Wenshuang<sup>1,2</sup> LIN Xiaofeng<sup>1</sup> HUA Dan<sup>1</sup>  
ZHENG Junming<sup>1</sup> HUANG Jingwen<sup>1</sup> LI Qingbiao<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, <sup>2</sup>Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

**Abstract:** In this study, methyl formate, potassium hydroxide and formic acid were used as raw materials for one-step synthesis of potassium diformate. The main factors affecting the quality and yield of product were investigated. The optimal conditions for reaction were: molar ratio of MF to KOH 1.20:1, molar ratio of HCOOH to KOH 1.44:1, reaction time 30 min and reaction temperature 55 . The product met the quality standard of potassium diformate after infrared spectrum analysis and composition determination.

**Key Words:** potassium diformate; methyl formate; synthesis; feed additive

## 引言

抗生素自 19 世纪 40 年代应用于畜牧业以来, 对该行业的快速发展起到了巨大的推动作用。但是随之由抗生素带来的药物残留和耐药性问题越来越受到人们的关注, 现在多数国

---

2008-9-15 收到初稿

联系人: 李清彪. 第一作者: 詹国武 (1986—), 男, 学士.

基金项目: 厦门大学创新性实验计划资助项目.

家开始对抗生素在饲料中的使用进行重新评价。欧盟已于 2006 年 1 月全面禁止在饲料中使用抗生素类促生长剂。由于二甲酸钾(KDF)具有优良的抑菌性能及促生长性能,且具有很好的安全性<sup>[1]</sup>,因此二甲酸钾在抗生素被禁用后必然成为一种理想的替代抗生素类促生长剂的新型饲料添加剂。

近年来二甲酸钾在全球的产量和销量飙升,随着一些新专利<sup>[2-3]</sup>应用于二甲酸钾工业生产后,二甲酸钾的生产成本也随之降低。我国农业部于 2005 年批准二甲酸钾作为一种饲料添加剂,当时国内二甲酸钾的市场价格是 2.5 万元/吨左右,但是目前二甲酸钾的市场价格已经降低到 1.5 万元/吨左右,不到 3 年时间价格整整降低了 1.0 万元。可是依目前情势,二甲酸钾的价格仍过高,对于畜牧业业主而言使用二甲酸钾引起的成本增加仍是一个重大负担。这就是目前二甲酸钾未能完全替代抗生素类促生长剂的主要原因之一。因此寻找一种能够有效地降低二甲酸钾生产成本的新方法有望更大地推广二甲酸钾的应用。

目前二甲酸钾的生产方法<sup>[4]</sup>主要有甲酸-甲酸钾法、甲酸-碳酸钾/氢氧化钾法、甲酸-氧化钾法,其中甲酸-碳酸钾/氢氧化钾法<sup>[5]</sup>应用较广。但是这些方法无一例外地使用甲酸作为主要生产原料,这是导致二甲酸钾价格居高不下的主要原因之一。因此若使用甲酸的上游原料甲酸甲酯(MF)来直接制备二甲酸钾,将甲酸工业与二甲酸钾工业整合在一起,势必会有效地降低二甲酸钾的生产成本。工业上甲酸的主要生产方法有甲酸钠法、甲酰胺法、丁烷液相氧化法和甲酸甲酯水解法 4 种工艺路线<sup>[6]</sup>。德国 BASF 公司认为其中甲酸甲酯水解法是生产甲酸的最佳方法,1982 年以来全世界新建甲酸厂几乎都采用这一工艺。同时国内也对上述几种甲酸制备工艺路线进行了大量研究,结果也表明甲酸甲酯水解法是制备甲酸最经济的方法<sup>[7]</sup>。因此利用甲酸甲酯替代甲酸来制备二甲酸钾将是一种行之有效的方法。该方法中利用甲酸甲酯与氢氧化钾反应,生成二甲酸钾和甲醇,二甲酸钾经干燥可得到产品,甲醇经分离、羰基化可生成甲酸甲酯<sup>[8]</sup>,继而可循环参与反应。

本研究初步探索了甲酸甲酯-氢氧化钾法制备二甲酸钾的工艺条件,分析了影响二甲酸钾产品收率的可能因素,并通过单因素实验考察了各因素对产品收率的影响。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器和试剂

仪器: AB104-N 电子天平、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器、DZF-6020 真空干燥箱、SHB-A 循环水式多用真空泵、SX2-2.510 马弗炉、Nicolet IR200 傅立叶变换红外光谱议。

试剂: 甲酸(AR, 含量 88%)、甲酸甲酯(CP, 含量 98%)、氢氧化钾(AR, 含量 82%)、氢氧化钠(AR, 含量 96%), 以上试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产。

---

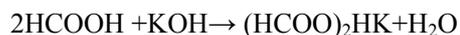
Received date: 2008-9-15.

Corresponding author: Prof. LI Qingbiao. E-mail: kelqb@xmu.edu.cn

Foundation item: supported by the Innovative Experiment Plan of Xiamen University.

## 1.2 实验原理

甲酸甲酯在碱性条件下水解为甲酸和甲醇,水解产物甲酸即与氢氧化钾反应生成二甲酸钾,反应中可另外加入适量甲酸以调节产品中的甲酸含量,使得产品符合质量标准<sup>[9]</sup>。反应式如下:



## 1.3 实验方法

将 5.42g 的氢氧化钾加入到配有冷凝回流装置的 50mL 二口圆底烧瓶中,加入 2ml 去离子水溶解,将此二口圆底烧瓶置于恒温油浴中,用分液漏斗缓慢加入适量甲酸甲酯,待甲酸甲酯加入完毕后再用另一分液漏斗迅速加入适量甲酸。加料完毕后,继续恒温一段时间。甲醇经蒸馏离开反应体系,将反应产物置于 62 真空干燥箱中干燥 48h,产物经干燥后磨细,得到二甲酸钾产品。

## 1.4 分析方法

产品的分子结构由红外光谱法检测。甲酸含量测定参照 GB/T2093-93 中的测定方法,取 0.60g 左右的二甲酸钾样品溶解于 10mL 去离子水中,用 0.20mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定,酚酞作指示剂。含水量采用重量法测定,即取 0.50g 左右的二甲酸钾样品于控温 250 的马弗炉中灼烧 2h,而后称重,所得差重即为甲酸含量与水含量之和。

# 2 结果与讨论

## 2.1 主要因素对产品收率的影响

### 2.1.1 反应温度对产品收率的影响

甲酸与甲酸钾缔合生成二甲酸钾是氢键生成的过程,反应温度对此过程的进行有重要影响。在固定:氢氧化钾 5.42g、甲酸甲酯 6.00ml、甲酸 5.00ml、反应时间 30min 这些条件不变的情况下,考察反应温度对产品收率的影响。结果如图 1 所示:

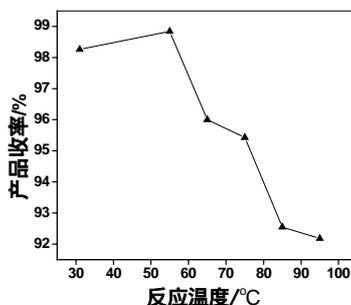


图 1 反应温度对 KDF 收率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the yield of KDF

由图 1 可见，二甲酸钾产品收率随着反应温度的上升，刚开始略有增加，但是随着反应温度的进一步上升，产品收率开始骤然下降，其间有一最优反应温度使得产品收率达最大值。这可能是由于二甲酸钾缔合氢键的生成是个吸热过程，反应温度若过低不利于甲酸钾和甲酸缔合的进行；另外由于反应原料甲酸甲酯易挥发，反应温度若过高将导致原料损失增多，因此也不利于产品收率的提高。从图 1 中看出反应温度为 55 时二甲酸钾产品收率达到最大值，但是这并不意味着工业上生产应采用此最优温度，因为从图中我们还可以看出在室温( 31 ) 条件下的产品收率也可高达 98%，此时的收率与最优值收率相差不大，因此可以考虑在室温条件下进行反应，这样可以有效节省能耗。

### 2.1.2 反应时间对产品收率的影响

在固定：氢氧化钾 5.42g、甲酸甲酯 7.00ml、甲酸 5.00ml、反应温度 70 这些因素不变的情况下，考察反应时间对产品收率的影响。结果如图 2 所示：

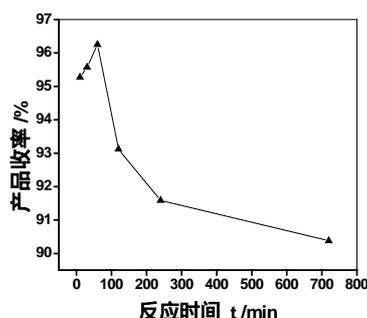


图 2 反应时间对 KDF 收率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the yield of KDF

由图 2 可见，二甲酸钾产品收率随着反应时间的增加，先上升后降低，在 60min 左右可达最高收率。反应时间若太短，则不能保证甲酸与甲酸钾完全缔合，未被缔合的甲酸会在干燥过程中挥发损失。由于二甲酸钾的缔合过程可能是个可逆过程，当二甲酸钾缔合完全后，若进一步延长反应时间，二甲酸钾可能会重新转化为甲酸和甲酸钾，所以反应时间过长也不利于提高产品收率。另一方面延长反应时间意味着生产周期与能耗的增加，因此适宜的反应时间可为 60min。

### 2.1.3 甲酸甲酯与氢氧化钾配比对产品收率的影响

在固定：氢氧化钾 5.42g、甲酸 4.00ml、反应温度 70 、反应时间 30min 这些因素不变的情况下，考察原料甲酸甲酯与氢氧化钾配比对产品收率的影响。结果如图 3 所示：

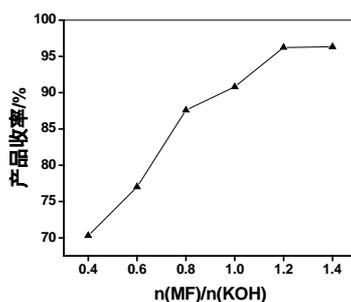


图 3 MF 与 KOH 摩尔比对 KDF 收率的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of MF to KOH on the yield of KDF

由图 3 可见，随着 MF 加入量的增加，二甲酸钾产品收率随之增加。若 MF 的量不足，即  $n(\text{MF})/n(\text{KOH})=0.4$  时，产品收率仅为 70% 左右，此时产品中酸含量偏低，产品收率显然也降低；当然增加 MF 的加入量可以很明显地提高产品收率。另外从图 3 中可以看出当  $n(\text{MF})/n(\text{KOH})$  增加至 1.2 以上时，产品收率增加不多。同时考虑到成本问题，适宜的  $n(\text{MF})/n(\text{KOH})$  配比为 1.2。

#### 2.1.4 甲酸与氢氧化钾配比对产品收率的影响

在固定：氢氧化钾 5.42g、甲酸甲酯 5.00ml、反应温度 70、反应时间 60min 这些因素不变的情况下，考察甲酸与氢氧化钾配比对产品收率的影响。结果如图 4 所示：

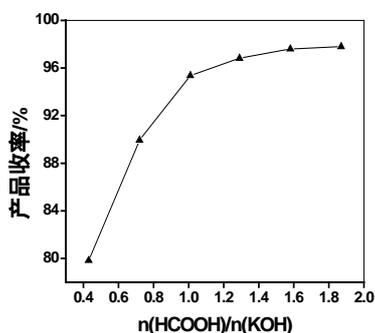


图 4 HCOOH 与 KOH 摩尔比对 KDF 收率的影响

Fig. 4 Effect of molar ratio of HCOOH to KOH on the yield of KDF

由图 4 可见，二甲酸钾产品的收率随着甲酸加入量的增加而增加。当  $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH})$  仅为 0.43 时，产品收率不足 80%；当  $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH})$  为 1.00 时，产品收率就可达 95.36%；当进一步提高  $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH})$  时，从图 4 中可知产品收率增加不多。另外从实验过程中发现适当增加甲酸的加入量能提高二甲酸钾产品的干燥速率，因此适宜的  $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH})$  配比为 1.40。

## 2.2 产品表征

### 2.2.1 红外光谱分析

最佳工艺条件下所得样品的红外光谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出，本样品最强的吸收峰在  $1629.72\text{cm}^{-1}$  说明了样品是羰基化合物；在  $1596.96\text{cm}^{-1}$  处存在次强吸收峰，说明了样品

中含有两个羰基；1383.39 $\text{cm}^{-1}$ 和1349.12 $\text{cm}^{-1}$ 处的两个吸收峰为 $\text{sp}^2\text{C-O}$ 键伸缩振荡所致，这说明了样品的两个羰基为羧酸根基团中的羰基；3406.97 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰证明了样品中存在羟基，且从指纹区的760.74 $\text{cm}^{-1}$ 和631.42 $\text{cm}^{-1}$ 两处吸收峰说明了样品中的羟基在分子间存在缔合。因此产品的红外特征吸收峰与二甲酸钾的分子结构（如图6所示）相符合，亦与文献报道的二甲酸钾红外谱图<sup>[10]</sup>一致。

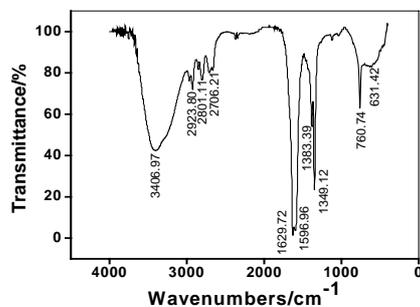


图5 KDF产品的红外谱图

Fig. 5 IR spectrum of the KDF sample

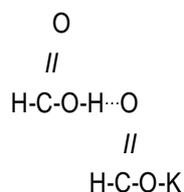


图6 KDF分子结构

Fig. 6 The molecule structure of KDF

### 2.2.2 产品成分分析

采用前述方法测得最佳工艺条件下所得样品中的甲酸含量为34.33%。将二甲酸钾分子中的甲酸根折算为当量甲酸考虑在内，可以算得二甲酸钾产品的甲酸当量为69.87%，符合挪威Norsk Hydro ASA公司制定的质量标准<sup>[9]</sup>。采用前述方法，测得最佳工艺条件下所得样品的含水量为0.70%。

## 3 结论

(1) 以甲酸甲酯、氢氧化钾、甲酸为原料，一步合成二甲酸钾的最佳工艺条件为： $n(\text{MF})/n(\text{KOH})=1.20$ 、 $n(\text{HCOOH})/n(\text{KOH})=1.44$ 、反应时间30min、反应温度55 $^{\circ}\text{C}$ 。所得二甲酸钾产品收率可达98%以上。

(2) 甲酸甲酯-氢氧化钾法制备二甲酸钾结合了成熟的甲酸工业生产方法，将甲酸工业和二甲酸钾工业联合，可有效地降低二甲酸钾的生产成本。

## References

- [1] LIN Bo(林波). Review of the new feed additive potassium diformate. *Feed and Husbandry* (饲料与畜牧), 2007, 8: 45-47.

- [2] ZOU Zongjia(邹宗加), LIU Shipu(刘世普), LEI Yaohui(雷耀辉), MA Xingqun(马兴群). Method for manufacture of potassium diformate:CN, 1844074.2006-04-26.
- [3] LI Qingbiao(李清彪), LIN Wenshuang(林文爽), SUN Daohua(孙道华), WANG Huixuan(王惠璇), HUANG Jiale(黄加乐), HONG Jinqing(洪金庆), YE Meiling(叶美玲), CHEN Cuixue(陈翠雪), ZHENG Jinbao(郑进宝), WANG Yuanpeng(王远鹏). A solvent-free and heating-free method for manufacture of potassium diformate:CN,101125809. 2007-07-31.
- [4] ZHAN Guowu(詹国武), LIN Wenshuang(林文爽), SUN Daohua(孙道华). Progress on research of feed additive potassium diformate. *Feed and Husbandry* (饲料与畜牧), 2008,7:27-30.
- [5] LIN Wenshuang(林文爽), LI Qingbiao(李清彪), SUN Daohua(孙道华), WANG Huixuan(王惠璇), WANG Yuanpeng(王远鹏), YANG Kun(杨坤), HE Ning(何宁). Green synthetic process of potassium diformate. *Fine Chemicals* (精细化工), 2008,25(7):672-675.
- [6] LU Zhencheng(卢振成), WU Xin(吴昕). Economy and market analysis of formic acid production process. *Yunnan Chemical Technology*(云南化工), 2007,34(5):30-33.
- [7] LIU Yuxiu(刘玉秀). Techno-economic review of formic acid production. *Modern Chemical Industry*(现代化工), 1995,9: 37-41.
- [8] Lü Feng(吕锋), YIN Yusheng(殷玉圣). Review of synthetic processes for methyl formate. *Journal of Chemical Industry & Engineering*(化学工业与工程技术), 2000,21(2):31-34.
- [9] Hydro Formates of Norsk Hydro ASA. Formi Product data. [EB/OL].<http://www.bioferm.com/downloads/prospekty/formi%20Product%20Data.pdf>, 2001-10-24.
- [10] SHI Bo(石波), LIANG Ping(梁平), ZHAO Bingchao(赵炳超), LI Xiubo(李秀波), LIU Yifeng(刘一峰), LI Jingmei(李竟梅). Chemical structure analysis and content determination of potassium diformate. *China Feed*(中国饲料), 2004, 21: 25-26.

作者: 詹国武, 林文爽, 林晓峰, 花丹, 郑俊明, 黄景文, 李清彪

作者单位: 詹国武, 林晓峰, 花丹, 郑俊明, 黄景文 (厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系), 林文爽, 李清彪 (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)

## 相似文献(1条)

### 1. 学位论文 [由丽娜 甲酸行业循环经济模式研究与应用](#) 2007

甲酸行业属于化学工业的一类, 甲酸作为重要的基本有机化工原料之一, 被广泛应用于化工、轻工、医药和皮革等领域, 具有广阔的市场前景。甲酸生产需要大量一氧化碳原料气和蒸汽, 因此煤炭成为甲酸生产的最主要能源。由于煤炭资源有限, 而且在转化过程中有废物产生或有对环境有害物质排出, 因此, 结合国家当前提出的“建设资源节约型社会、发展循环经济”的方针, 研究并建立甲酸行业循环经济模式对合理利用煤炭资源, 形成甲酸行业物质、水资源和能源良性循环, 实现甲酸行业废水“零排放”具有一定的理论价值和现实意义。

论文在综合分析国内外有关化工行业循环经济模式研究现状的基础上, 系统地研究并建立了以甲酸厂为主, 化肥厂和煤气化燃气蒸汽联合循环发电 (IGCC) 动力站为辅的理想循环经济模式; 在参考国外先进甲酸生产企业指标的基础上, 构建了我国甲酸行业循环经济指标体系, 并在指标的选取上体现了循环经济的理念; 对甲酸行业物质集成、水资源集成和能量集成进行了分析, 建立了甲酸行业需水量预测模型和能源需求量预测模型; 建立了甲酸行业经济、环境效益分析模型, 综合评价了甲酸行业循环经济模式的经济效益、环境效益和社会效益。

论文以亚洲最大的甲酸生产企业——山东阿斯德化工有限公司为例, 调查了公司循环经济发展现状, 分析了公司发展循环经济的优势与劣势, 利用层次分析法综合评价了循环经济发展水平。建立了八条工业产品链: 第一条用煤造气生产甲醇、合成氨、尿素; 第二条从煤气中提取一氧化碳和甲醇生产甲酸甲酯, 再由甲酸甲酯水解生成甲酸; 第三条用甲酸生产甲酸钙、甲酸钾、甲酸铵、甲酸钠和二甲酸钾等甲酸系列衍生物; 第四条用甲醇和合成氨生产甲胺; 第五条用甲胺与甲酸甲酯生产二甲基酰胺; 第六条尿素、甲醇直接合成碳酸二甲酯和氨基甲酸甲酯; 第七条用合成氨和甲酸甲酯生产甲酰胺; 第八条用氨水吸收电厂脱硫设备中的SO<sub>2</sub>, 生成亚硫酸铵, 经氧化制得硫酸铵。利用“工业用水增长系数法”对工业生产总需水量进行了预测。在水资源利用规划中, 研究并应用了造气废水、含油废水和尿素解吸废水等处理技术, 采用减量化、再利用和再循环的方式对水资源进行优化配置, 最终使水资源达到供需平衡, 废水达到“零排放”的目标。利用“弹性系数法”对工业生产总需水量进行了预测。通过对造气技术的改造、IGCC动力站技术应用、新能源的开发利用和废蒸汽的回收利用, 大大降低了万元GDP能耗, 使能源利用趋近合理化。在甲酸行业循环经济模式建立的基础上, 分析了通过甲酸行业循环经济模式的实践所能实现的环境效益、经济效益和社会效益。

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Conference\\_7160113.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Conference_7160113.aspx)

授权使用: 深圳大学图书馆 (szdxt), 授权号: 2848054e-6a4e-4189-a0e6-9eb201742357

下载时间: 2011年3月26日