

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2017.07.022

化学试剂, 2017, 39(7), 773~775

微通道反应器内合成高纯度碘化钾

凌芳*, 宋忠哲, 薛循育, 刘清龙

(国药集团化学试剂有限公司, 上海 200002)

摘要:利用微通道反应器,研究了氢碘酸、甲酸溶液及氢氧化钾合成碘化钾的反应,考察了反应温度、原料配比、停留时间对碘化钾产率的影响。获得了较优的反应工艺条件,反应温度为 85 °C、停留时间为 30 s、 $m(\text{氢碘酸}):m(\text{甲酸})=54\%$ 、 $m(\text{氢氧化钾}):m(\text{水})=31\%$ 。在该优化工艺条件下,碘化钾的产率为 97%,产品纯度达到 99%。实验结果表明,该方法具有反应时间短、产品收率高、绿色环保等优点。

关键词:碘化钾;微通道反应器;氢氧化钾

中图分类号:TQ124.6 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2017)07-0773-03

Synthesis of Potassium Iodide in Micro-channel Reactor LING Fang*, SONG Zhong-zhe, XUE Xun-yu, LIU Qing-long (Sino-pharm Chemical Reagent Co., Ltd., Shanghai 200002, China), Huaxue Shiji, 2017, 39(7), 773~775

Abstract: The synthesis reaction of potassium iodide was carried out in micro-channel reactor with hydroiodic acid, formic acid and potassium hydroxide. The reaction temperature, material ratio and residence time were investigated on the yield of potassium iodide. The optimum reaction conditions: the reaction temperature is 85 °C, residence time of 30 s, $m(\text{hydriodide}):m(\text{formic acid})=54\%$, $m(\text{KOH}):m(\text{water})=31\%$. In the optimum conditions, the yield of potassium iodide is 97% and the product purity is 99%. This method has advantages of short reaction time, high product yield and green environment.

Key words: potassium iodate; micro-channel reactor; potassium hydroxide

碘化钾为白色立方结晶或粉末,在潮湿空气中具有轻微的吸湿性,久置后因析出游离碘而变成黄色,并能形成微量碘酸盐,相对密度为 3.12, m. p. 680 °C, b. p. 1330 °C。

碘化钾常用作钢铁酸洗缓蚀剂或者其他缓蚀剂的增效剂,也是制备碘化物和染料的原料。另外,碘化钾还用作照相感光乳化剂、食品添加剂,并且在医药领域用作祛痰剂、利尿剂、甲状腺肿防治和甲状腺机能亢进手术前用药物等,具有广泛的用途^[1]。

常用的碘化钾制备方法包括以下几种:

还原法:首先由碘与氢氧化钾通过歧化反应生成碘化钾、碘酸钾和水,然后用还原铁粉、甲酸、水合肼等还原性物质还原碘酸钾并用硫化氢、甲酸钡等处理而得。但是,采用还原铁粉作为还原剂时,会产生大量的工业废渣,不符合绿色化学的要求;采用甲酸作为还原剂时,来源有限,并且在生产过程中会残留甲酸盐;采用硫化氢作为处理剂时,需要在反应过程中避免硫化氢的逸出,同时还要考虑产物中硫化物和硫酸钾的去除^[2]。

铁屑法:首先由铁屑与碘反应,然后加入碳酸钾生成碘化钾、四氧化三铁沉淀和二氧化碳气体,

过滤除去四氧化三铁后蒸发结晶而得。但是,铁屑中通常含有铜、铅等杂质,提纯工序较为复杂,收率偏低;另外,生成的四氧化三铁有时呈胶体状态,不易滤净,进而会影响碘化钾的品质^[3]。

中和法:由氢碘酸与碳酸钾在氢气气流中反应而得。但是,该方法需要使用氢气,危险性较高且操作要求较严格。

硫化物法:首先由硫酸钾与硫化钡反应生成硫化钾,再由硫化钾与碘反应生成碘化钾和硫磺,除去硫磺后浓缩、干燥,即得成品。但是,该方法会残留微量的硫化物或硫磺,需要进行后续的纯化步骤,导致工艺复杂;另外,由于碘化钾产品中含有硫磺成分,因此限制了其在食品医药领域中的应用^[4]。

本文采用国际上较前沿的微通道反应器技术合成碘化钾。针对现有的碘化钾制备工艺中存在的生产条件严苛、成本高、产生三废多、产品适用

收稿日期:2016-02-27;修回日期:2017-04-07

基金项目:国家科技支撑项目(2015BAK44B01)。

作者简介:凌芳(1984-),女,上海人,学士,专利工程师,主要从事精细化学品、化学试剂的研发、合成和纯化,E-mail: lingfang@sinopharm.com。

领域狭窄等问题,提供了一种全新的生产条件温和、成本低廉、绿色环保并且产品适用领域广泛的高纯度碘化钾制备方法^[5]。

康宁公司的 G1 增强传质“心形”结构微通道反应器是一个框架结构反应器,它由多个玻璃材质反应模块和配套连接组件组合而成。反应模块由 4 层玻璃经特殊加工而成,形成 3 层空腔,外侧两层空腔构成换热通道,中间层空腔构成物料反应通道^[6,7]。微通道反应器的特性使其能最大程度地强化化学反应过程、提高反应效率,从而使得化学反应速率接近其反应动力学极限。此外,利用微通道反应器技术进行工业化生产时,小试研究所确定的适宜工艺条件几乎不需做任何改变就可以直接应用于工业化生产,不存在间歇反应器的放大效应问题^[8]。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

G1 型微通道反应器、HC-G1-A 型制冷加热温控温系统(美国 Corning 公司);2PB-10003 型平流泵(上海亚荣生化仪器厂);JJ3000 型天平(美国双杰公司)。

甲酸、氢氧化钾、氢碘酸(AR,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 制备溶液 A

称取氢碘酸和甲酸混合均匀,得到溶液 A。

1.2.2 制备溶液 B

称取氢氧化钾加入到水中并混合均匀,得到氢氧化钾溶液,即为溶液 B。

1.2.3 两种溶液在微通道反应器中反应

利用平流泵将溶液 A 和溶液 B 分别泵入液相微通道反应器的第一反应物贮存模块和第二反应物贮存模块中,通过控制溶液 A 和溶液 B 各自的流速,连续不断地使二者在液液相微通道反应器的反应模块中充分混合,并在反应模块中保持 25~35 s 的停留反应时间,反应结束后收集反应液。

1.2.4 后处理

得到的反应液在室温条件下过滤,然后将滤液加热浓缩至液面产生结晶为止并趁热过滤,最后采用氢碘酸或 B 溶液将热滤液的 pH 值调至中性,经过冷却析晶、离心分离和干燥,得到碘化钾成品^[9],根据 GB/T 1272—2007 分析碘化钾。

氢碘酸和甲酸溶液+氢氧化钾溶液→微通道反应器→过滤→加热浓缩→趁热过滤→调节 pH→冷却析晶→离心→干燥→产品
碘化钾的微通道反应器制备工艺

Synthesis of potassium iodate in micro-channel reactor

2 结果与讨论

2.1 原料比对碘化钾产率的影响

在反应温度 85 ℃、停留时间 30 s 条件下,考察了不同质量比对反应的影响,结果见表 1。随着氢氧化钾用量的增加,产物产率先上升后又转为下降。

表 1 原料比对碘化钾产率的影响

Tab.1 Effect of the ratio on the yield of potassium iodide

	实测值 1	实测值 2	实测值 3	实测值 4	实测值 5
$m(\text{氢碘酸}):m(\text{甲酸})/\%$	55	54	53	52	51
$m(\text{氢氧化钾}):m(\text{水})/\%$	30	31	32	33	34
碘化钾产率/%	96	97	96	96	95

2.2 反应温度对碘化钾产率的影响

在 70~95 ℃ 范围内考察了反应温度对合成碘化钾的影响,实验结果见表 2。由表 2 可知,当温度 <85 ℃ 时,随反应温度的升高,碘化钾产率增加;而当反应温度从 85 ℃ 升至 95 ℃ 时,碘化钾产率反而略有下降。

表 2 反应温度对碘化钾产率的影响

Tab.2 Effect of the reaction temperature on the yield of potassium iodide

	实测值 1	实测值 2	实测值 3	实测值 4	实测值 5
温度/℃	70	80	85	90	95
碘化钾产率/%	91	93	97	96	95

2.3 反应时间对碘化钾产率的影响

采用控制物料流速的方法来调节反应时间,考察不同反应时间对碘化钾产率的影响,结果见表 3。由表 3 可以知,当反应时间 <30 s 时,随反应时间的延长,碘化钾的产率增加;而当反应时间 >30 s 时,随反应时间的延长,碘化钾产率减少。由上述结果可知,当反应时间为 30 s 时,能得到较高的碘化钾产率。

表 3 反应时间对碘化钾产率的影响

Tab.3 Effect of the reaction time on the yield of potassium iodide

	实测值 1	实测值 2	实测值 3	实测值 4	实测值 5
反应时间/s	25	28	30	32	35
碘化钾产率/%	95	96	97	96	95

2.4 样品分析检测结果

由表 4 的结果可知,制得的碘化钾成品的各

指标都满足国家标准 GB/T 1272—2007 中分析纯等级的要求^[9]。

表 4 碘化钾分析结果

Tab.4 Analysis results of potassium iodide

质检项目	化学纯 指标值	分析纯 指标值	实测 值 1	实测 值 2
水不溶物/%	≤0.02	≤0.01	<0.01	<0.01
重金属(以 Pb 计)/%	≤0.001	≤0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
钠(Na)/%	—	≤0.1	0.04	0.03
铁(Fe)/%	≤0.000 5	≤0.000 3	<0.000 3	<0.000 3
澄清度试验/号	≤5	≤3	<3	<3
pH 值(50 g/L, 25 ℃)	6.0~8.0	6.0~8.0	6.0	6.0
含量/%	≥98.5	≥99.0	99.2	99.1
总氮量(N)/%	≤0.002	≤0.002	<0.002	<0.002
硫酸盐(SO ₄)/%	≤0.01	≤0.005	<0.005	<0.005
碘酸盐及碘/%	≤0.005	≤0.002	<0.002	<0.002
氯化物及溴化物 (以 Cl 计)/%	≤0.05	≤0.02	<0.02	<0.02
磷酸盐(PO ₄)/%	—	≤0.002	<0.002	<0.002
镁(Mg)/%	≤0.005	≤0.002	0.000 5	0.000 4
钙(Ca)/%	≤0.005	≤0.002	<0.002	<0.002
钡(Ba)/%	≤0.004	≤0.002	<0.002	<0.002
砷(As)/%	—	≤0.000 02	<0.000 02	<0.000 02
还原性物质	—	合格	合格	合格

3 结论

本文利用微通道反应器,研究了氢碘酸、甲酸溶液、氢氧化钾合成碘化钾的反应,考察了反应温度、原料配比、停留时间对碘化钾产率的影响。获得了较优反应工艺条件,反应温度为 85 ℃、停留

时间为 30 s、 $m(\text{氢碘酸}):m(\text{甲酸})=54\%$ 、 $m(\text{氢氧化钾}):m(\text{水})=31\%$ 。在该优化工艺条件下,碘化钾的产率为 97%,制得的碘化钾成品各指标都满足国家标准 GB/T 1272—2007 中分析纯等级的要求,纯度达到 99%。实验结果表明,该方法具有反应时间短、产品产率高、安全环保等优点。

参考文献:

- [1] 曹素忱.碘化钾和碘酸钾制备方法的选用[J].试剂与精细化学,2006,(6):6-7.
- [2] 庄朝晖.碘化钾的制备方法:中国专利,102 101 683 [P].2011-06-22.
- [3] 陈新华,陈思顺,张东军,等.一种碘化钾试剂的反应提取方法:中国专利,104 925 833[P].2015-06-12.
- [4] 王保金,李帅,刘红梅,等.一种碘化钾的纯化方法及其应用:中国专利,102 275 954[P].2011-12-14.
- [5] 何伟,方正,陈克涛,等.微反应器在合成化学中的应用[J].应用化学,2013,30(12):1 375-1 380.
- [6] 穆金霞,殷学锋.微通道反应器在合成反应中的应用[J].化学进展,2008,20(1):60-75.
- [7] 牛柏林,贾少明,李亚芳,等.微通道反应器中快速合成疏基乙酸甲酯[J].南京工业大学校报,2013,35(2):36-40.
- [8] 张跃,郭欣桐,严生虎,等.微通道反应器内叔丁醇溴化反应工艺研究[J].精细石油化工,2013,30(1):58-61.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会.GB/T 1272—2007 化学试剂碘化钾[S].北京,2007-10-25.

(上接第 772 页)

- [11] ALBRECHT L, DICKMEISS G, JORGENSEN K, et al. Dienamine-mediated inverse-electron-demand hetero-Diels-Alder reaction by using an enantioselective H-bond-directing strategy[J].*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51(52):13 109-13 113.
- [12] CUI Hai-lei, TANAKA F. Catalytic enantioselective formal hetero-Diels-Alder reactions of enones with isatins to give spirooxindole tetrahydropyranones[J].*Chem. Eur. J.*, 2013, 19(20):6 213-6 216.
- [13] XIE He-xin, ZHANG Yi-nan, WANG Wei, et al. Bifunctional cinchona alkaloid thiourea catalyzed highly efficient, enantioselective aza-Henry reaction of cyclic trif-

luoromethyl ketimines[J].*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(49):11 773-11 776.

- [14] GAO Jian-rong, WU Hao, JIA Yi-xia, et al. Highly enantioselective construction of trifluoromethylated all carbon quaternary stereocenters via Nickel-catalyzed Friedel-Crafts alkylation reaction[J].*J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(8):2 983-2 986.
- [15] ZHENG Chang-wu, LI Ya-wen, ZHAO Gang, et al. Highly efficient asymmetric epoxidation of electron-deficient α, β -enones and related applications to organic synthesis[J].*Adv. Synth. Catal.*, 2009, 351(10):1 685-1 691.