

⑬

509-510

玉米芯制取草酸的研究

TQ 225.12

阎宗光¹⁾ 王 俏²⁾

(1)西北大学化工系,710069,西安;(2)延安大学化学系,726000,延安;第一作者60岁,男,副教授)

A 摘要 研究了以玉米芯为原料,用氧化-水解法制草酸的工艺方法。确定了最佳工艺条件。草酸二水合物收率达82%。

关键词 草酸制造;氧化-水解;玉米芯

分类号 O621.263

制备, 工艺, 氧化-水解法

草酸广泛应用于医药、纺织、冶金、化工等领域。草酸生产方法较多^[1-4],如甲酸盐法、碳水化合物硝酸氧化法、乙二醇氧化法、丙烯氧化法及一氧化碳偶合法等。但大规模工业化的主要方法仍是甲酸盐法及碳水化合物氧化法两种。碳水化合物氧化法多以淀粉、蔗糖或糖蜜为原料,经济上极不合理。个别以纤维质为原料的方法收率过低,难于工业化。为此我们开展了以农副产品如玉米芯、玉米杆、稻草等为原料合成草酸的工艺研究,经采用本文独创的氧化-水解技术取得成功。

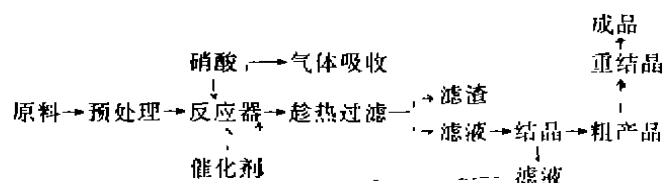
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

65%硝酸(化学纯),98%硫酸(化学纯),五氧化二钒(化学纯),三氯化铁(化学纯),玉米芯(≤5 mm,干)

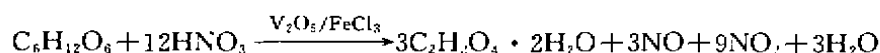
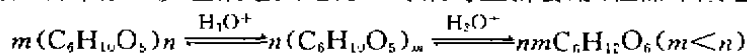
1 000 mL 4口烧瓶,搅拌器,电热水浴,抽滤装置等。

1.2 工艺流程示意图



1.3 反应原理及操作方法

玉米芯经预处理后,加入定量的 $V_2O_5-FeCl_3$ 催化剂,移入反应器。将65%硝酸缓慢滴入反应器进行氧化。在反应器中同时进行氧化-水解反应。以水解维持氧化,以氧化促进水解,循环往复,最终得到目的产物草酸。反应液趁热过滤。母液可重新套用,粗品草酸经重结晶得成品。反应原理如下:



2 结果和讨论

2.1 硝酸用量对草酸产率的影响

硝酸用量与草酸收率关系如表1。

反应条件:玉米芯 50 g, $V_2O_5/FeCl_3$ 0.1 g

反应温度 $60 \pm 5^\circ C$,

反应时间 4~6 h

从表 1 可以看出,硝酸用量对二水草酸的产率有很大影响,最佳值为 90 mL。当硝酸用量低于此值时,可能由于氧化反应不完全而导致草酸收率降低。当硝酸用量过大时,又可能使草酸进一步被氧化而导致草酸收率下降。

2.2 氧化—水解反应时间对草酸收率的影响

氧化—水解反应时间与草酸收率关系如表 2 所示。反应条件:硝酸用量 90 mL,除反应时间外其他条件同表 1。

表 1 草酸收率与硝酸用量关系

Tab. 1 Oxalic Acid Yields vs Nitric acid Consumption

实验编号	硝酸用量/mL	草酸收率/%
1-1	65	40
1-2	70	50
1-4	80	68
1-5	85	80
1-6	90	82
1-8	95	80

表 2 反应时间与二水草酸收率的关系

Tab. 2 Reaction Times vs Dihydrate Oxalic acid Yields

实验编号	反应时间/h	草酸收率/%
2-1	2	70
2-2	3	77
2-3	4	79
2-4	5	81
2-5	6	81
2-6	8	78
2-7	9	76

从表 2 可见,氧化—水解反应时间也有一最佳范围,即 5~6 h。若时间短,反应未进行完全,草酸产率自然不高,但反应时间过长,很可能因草酸进一步被氧化而降低收率。

总之,通过实验可以得出以下结论:

(1)以玉米芯为原料,采用氧化—水解技术,用硝酸氧化合成草酸,其收率高,二水合草酸收率可达 80%~82%。

(2)以玉米芯代替淀粉合成工业草酸,无疑会有显著的经济效益。仅原料玉米芯和淀粉一项每吨即相差 2 000 余元。

(3)经研究该工艺同样适用于其他富含纤维素的物料,如玉米秆,稻壳,棉籽壳等。

参 考 文 献

- 1 板谷 博. 草酸制造技术的变迁. 有机合成化学协会志(日), 1985, 43(9): 891~896
- 2 王建华. 红著藤制取草酸生产工艺研究. 化学世界, 1994(10): 515~518
- 3 陈智芳. 草酸生产技术及进展. 广州化工, 1988(2): 65~68
- 4 陈维善. 木屑制草酸. 宁夏化工, 1988(1): 47~49

责任编辑 时亚丽

Preparation of Oxalic Acid by Oxidation and Hydrolysis of the Corncob

Yan Zongguang Wang Qiao

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract The preparation method of oxalic acid from oxidation-hydrolysis of corncob was investigated and optimum conditions were determined. The yield of oxalic acid dihydrate was 82%.

Key words oxalic acid; oxidation-hydrolysis; corncob