

泥煤氧化制草酸的研究

周建伟

王守伟

(平原大学化工系, 新乡, 453003)

(郑州工业大学研究生处)

摘 要 研究了用硝酸氧化泥煤制草酸的方法, 探讨了硫酸浓度、硝酸用量对草酸产量的影响, 为开发利用当地自然资源提供了一条新途径。

关键词 泥煤; 草酸; 氧化

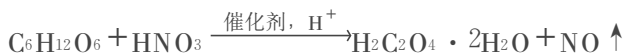
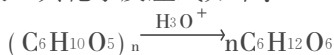
中图分类号 TQ216

草酸是一种重要的基本有机化工原料, 草酸的合成, 目前国内大多采用碱溶纤维法, 甲酸钠脱氢法和淀粉硝酸氧化法。前两种方法大量耗用烧碱, 后者耗粮。本文以泥煤为原料, 用氧化法制取草酸。泥煤 (俗名泥炭) 中含有丰富的单糖化物, 是由沼泽植物残骸在空气不足和大量水分存在的条件下不完全分解而成, 还含有一定比例的腐植酸、粗蛋白、半纤维、木质素和氮、磷、钾等。用此原料合成草酸的研究, 国内资料少见报道, 因此, 开发利用该自然资源有着重要的意义和经济价值。

1 实验部分

1. 1 反应原理

以灰藓和苔草属泥煤为原料, 用硝酸在硫酸和钒催化剂存在下, 氧化泥煤单糖化物制草酸, 其化学反应式如下:



氧化过程中产生的 NO, 在空气中氧化为 NO₂ 用冷水吸收即成稀硝酸, 最后尾气碱性液吸收后放空。

1. 2 材料与仪器

材料: 干燥的泥煤、硝酸、硫酸均为化学纯, 催化剂为偏钒酸铵。

仪器: 500 mL 三口圆底烧瓶、温度计、恒温水浴、电动搅拌器等。

1. 3 实验方法

取 50g 干燥泥煤放入烧瓶中, 加入少量的水, 再加入 40% 硫酸 35mL, 偏钒酸铵 0.40g 混合均匀, 在 318~333K 温度下加热搅拌, 滴加 65% 的硝酸 110mL 左右, 恒温搅拌 6~7h, 当反应瓶中看不到 NO₂ 颜色时, 将反应液冷却, 过滤、脱色、精制、干燥得草酸产品。

收稿日期: 1997-01-06

第一作者: 男 1968 年生 讲师

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

2 结果与讨论

2. 1 硫酸浓度影响

在硝酸氧化泥煤制草酸的过程中,硫酸主要作为反应介质使用,它对硝酸的氧化能力影响较大,同时它还起着稀释硝酸的作用。硫酸浓度过低,则反应速度慢,反应不充分,产率低;硫酸浓度过高,则反应体系的酸度过高,硝酸的氧化能力增强,副反应多,草酸分解量大,严重影响产率。因此,控制最佳的硫酸用量对草酸的生产有利。在固定其它反应条件不变的情况下,实验得出硫酸浓度以 35~45% 为宜。

表 1 硫酸浓度对草酸产量的影响

H ₂ SO ₄ (%)	H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O 产量/g
20.0	13.3
25.5	14.2
31.5	15.4
37.0	16.1
42.0	16.8
47.0	16.6
52.0	15.1

2. 2 硝酸用量

硝酸的用量对草酸的产率影响较大。硝酸用量过少,物料不能充分氧化,硝酸用量过大,在有催化剂存在的酸性介质中,硝酸会与产物发生氧化反应。这样都会导致产率下降。从表 2 可以看出,在其它条件不变情况下,硝酸用量以 110mL 为宜。

表 2 硝酸 (65~68%) 用量与 H₂C₂O₄ · 2H₂O 产量关系

HNO ₃ (mL)	120	110	100	95	80
H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O 产量 (g)	13.7	14.2	13.9	13.5	12.4

注: 1mL 65~68% 的 HNO₃ 中含纯硝酸约 0.9588g。

2. 3 反应时间和反应温度对产率的影响

反应温度太低,则反应时间加长,草酸在反应介质中分解的越多,使产率下降。反应温度过高,反应进行的激烈,不易控制,同时草酸分解加剧,也会使产率降低。而氧化过程中钒催化剂的加入,反应时间都明显缩短。

2. 4 产品质量

实验制得产品用 IR 分析其纯度,用化学分析法检验其它杂质含量,其结果见表 3。由表中数据可知,产品各项指标均达到化工部部颁标准 (二级品)。

2. 5 效益分析

以淀粉合成草酸,工业上生产 1 吨草酸 (H₂C₂O₄ · 2H₂O) 的定额基本上为:葡萄糖 (100% 计) 720 至 780kg; 硝酸 (98%) 600kg; 硫酸 (98%) 800kg。而以泥煤为原料生产草酸优点是:原料来源丰富,廉价,在催化剂作用下,耗酸量降低,产品收率较高,可节约大量淀粉,生产成本大大降低,经济效益明显,有很大开发价值,适合乡镇企业生产。

表 3 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量情况表

组 成	化工部部颁标准	产 品 %
	(二级品) HG 2-169-78 %	
草酸 (以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计)	≥ 99.00	99.06
氯化物 (Cl^-)	≤ 0.01	0.007
硫酸盐 (SO_4^{2-})	≤ 0.20	0.20
灼烧残渣 (850°C)	≤ 0.20	0.17
重金属 (以 Pb 计)	≤ 0.02	0.004
铁盐 (以 Fe^{3+})	≤ 0.01	0.01
外观	白色结晶	白色结晶

3 结论

- (1) 通过上述实验得出泥煤氧化制草酸工艺条件是：泥煤 50g，加 40%左右硫酸 35ml，65~68%硝酸 110mL，催化剂偏钒酸铵 0.40g，反应温度 60℃，反应时间为 6~7h。
- (2) 利用泥煤制草酸，原料来源丰富，价廉，工艺简单，成本低，很有开发前景。
- (3) 本文所列实验数据，没有计算回收硝酸，若实现工业化，硝酸经回收可循环利用。

参 考 文 献

1 申东升，黄存礼，赵先菊．化学世界．12.541 (1989)

2 吴渝．四川化工．3.41 (1990)

3 商业部五金交电化工管理办公室，化工原料商品手册．北京：中国商业出版社．1992．390

4 唐春然，曾云龙．化学世界 2，73 (1995)

Study on Preparation of Oxalic Acid from Slurry Coal

Zhou Jianwei

(Department of Chemistry , Pingyuan University , 453003)

Wang Shouwei

(Zhengzhou University of Technology)

Abstract In this paper, the preparation process of oxalic acid from slurry coal oxidized by nitric acid is studied , and the influence of the quantic of nitic acid and sulfuric acid on the output of oxalic acid is also discussed , The process provides a new way for the application of natural resorces in chemical industry .

Keywords slurry coal; oxalic acid; oxidation