

用菠萝加工废料制取草酸

刘晓庚

(南京财经大学应用化学系, 江苏省粮油副产品深度利用重点实验室, 江苏南京 210003)

摘要:以菠萝加工废料——果皮渣为原料,探讨了用微波辅助的复合水解-氧化-水解新工艺的氧化法制备高纯度草酸的实验室工艺条件,并对产品进行了理化鉴定与检测。实验结果得到最佳的工艺条件为:水解是先在室温下用复合酶酶解,然后以质量分数为25%~40%的硫酸、温度40±5℃下水解5~8h;氧化在4#复合催化剂下以混酸(硝酸:硫酸:水=28~32:42~38:30)料液质量比为1:1.2~1.6、温度60±5℃下氧化60~90min,结晶纯化后可制得二水草酸,其得率和纯度分别为62.8%~63.2%、99.5%以上,制得的草酸经检验各项指标与市售标准品完全一致。该工艺的综合利用效益和环境效益均佳。

关键词:菠萝,废料,草酸,制备,氧化法,复合水解-氧化-水解

Abstract:The preparation method of oxalic acid from the waste from pineapple processing as the raw material by composite hydrolysis-oxidation-hydrolysis was investigated. The experimental results showed that the optimum conditions were the enzymolysis combined with 25%~40% sulfuric acid hydrolysis, vanadium compound catalyst 50%~60% nitric acid oxidation, material to liquid ratio=1:1.2~1.6, temperature 60±5℃, time 60~90min. The yield of oxalic acid was 62.8%~63.2%, and purity was over 99.5%. The various quality index of the oxalic acid product was completely consistent with the oxalic acid standard.

Key words:pineapple; waste; oxalic acid; preparation; oxidation; composite hydrolysis-oxidation-hydrolysis

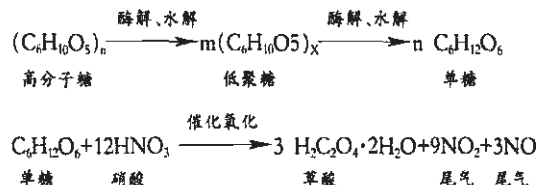
中图分类号:TS255.1 文献标识码:A
文章编号:1002-0306(2005)12-0153-04

我国是草酸生产大国,年产量8~10万t,其中30%~40%供出口。草酸广泛应用于陶瓷、染料、皮革、制药、食品、冶金及有机合成等行业,随着其用途的不断拓展,特别是稀土提炼、皮革和制药等迅速发展,草酸需求量大增。草酸生产方法较多,目前主要有甲酸钠法^[1],以糖或淀粉经酸^[2]处理后用硝酸氧化法,还有使用纤维物质经酸^[3]或碱^[4]制取草酸的报道。在我国仍以碳水化合物氧化法^[5,6]为主,而该法要以

淀粉、葡萄糖为原料,这必然耗用大量粮食,与我国国情不符。我国是水果生产大国,菠萝产量约200万t,菠萝果实加工副产物——果皮渣,占全果重的50%~60%,若不加以利用,既浪费资源,又严重污染环境。有报道^[7,8]菠萝果皮渣中的水分、柠檬酸和总糖等成分含量与果肉相差无几,并富含纤维素。菠萝果皮渣的利用研究文献已有不少,但它来制取草酸尚未见报道。本研究就此作了初步探究,找到一条实验结果较满意的工艺方法。

1 实验原理

物料中的糖分、木质和纤维素先在复合酶(纤维素酶+淀粉酶)的作用下部分降解为单糖,然后用一定浓度硫酸,使难酶解的碳水化合物进一步水解为低聚糖和少量单糖混合物,然后在复合催化剂下,用硝酸将当中的单糖氧化成草酸。由于氧化使体系中单糖减少,导致原体系中水解平衡遭到破坏,所以随着氧化反应的进行,会使水解成单糖的反应更彻底,而单糖的生成又会促使氧化。所以,该方法制备草酸的效率极高。其反应过程如下:



但该工艺方法需进一步处理三废。为提高综合利用效益,作者设计一套适用的高效利用方案。即将尾气和废酸液进行回收利用,又根据残渣含有木质素、硫酸、硝酸和钼等特点,用氨水中和后制成多元肥料或用石灰中和后制成建筑装饰材料等。

2 材料与方法

2.1 材料与设备

硝酸、硫酸、氢氧化钠、碳酸钠、五氧化二钒、偏钒酸铵、钼酸盐、氯化钾、铁盐、铜盐、石灰 市售; KMnO_4 标准溶液 用草酸标定; 纤维素酶 活力 \geq

收稿日期:2005-04-25

作者简介:刘晓庚(1962-),男,教授,系主任,主要从事农林产品化学利用的科研和化学教学工作。

基金项目:江苏省教育厅自然科学基金项目(03KJB550048);南京财经大学预研项目(0301)。

82GCU/g, 广东裕立宝公司; 淀粉酶 活力 6000U/g, 无锡星达生物工程有限公司; 复合催化剂 自制; 鲜菠萝果皮果渣 取自水果市场和某菠萝加工厂, 经切碎或捣碎(粒径 $\leq 3\text{mm}$)后备用。

反应装置(自行设计, 温度计未校正), TG382A 分析天平, WZZ-2A 自动旋光仪, 津岛 360FT-IR 红外光谱仪, 津岛 UV-2401PC 紫外分光光度计, X4 显微熔点仪, 糖量计, 马弗炉, 捣碎机。

2.2 实验方法

2.2.1 制备方法 称取 100g 经切碎或捣碎的试样, 加适量水湿润, 再拌入适量已活化的复合酶, 置于 $40\pm 5^\circ\text{C}$ 的恒温箱中, 酶解一段时间; 然后定量地加入一定浓度硫酸浸泡一定时间, 再定量加入复合催化剂, 装好反应装置, 升温一定温度时, 缓慢计量地滴加一定浓度的硝酸, 滴完后, 升温至一定温度, 并在保温下反应一定时间, 反应放出的气体回收利用, 停止反应, 并趁热抽滤, 滤渣加入一定量的氨水中和后制成肥料或石灰中和后用于制作建筑装饰材料; 滤液减压蒸馏浓缩至无硝酸蒸出, 静置冷却, 析出结晶、抽滤、洗涤即得粗品, 粗品经重结晶得纯品, 再称重计算产率; 蒸出和过滤的母液都可直接用作下批实验中的酸稀释剂循环利用, 也可进一步处理后再循环利用。

2.2.2 产品质量测定方法 产品定性鉴定^[9]: 取少量制得的产品与少量的二苯胺一起放入洁净的小试管中, 加热熔化, 冷却至室温后滴加少许酒精, 混合物变为蓝色; 另取少量制得的产品, 用适量水溶解后, 分置于两个试管, 一个先滴加几滴稀硫酸, 再滴加 KMnO_4 溶液, 紫色褪去, 并有 CO_2 气体产生, 另一

个滴加 CaCl_2 溶液出现白色沉淀, 据此可以鉴定产品中含有草酸; 产品纯度: 用 KMnO_4 标准溶液滴定法测定^[9]; 铁盐(Fe^{3+}): 用邻二氮菲分光光度法测定^[9]; 硫酸盐(SO_4^{2-}): 用 EDTA 标准溶液滴定法测定^[9]; 灼烧残渣(850°C): 用马弗炉直接测定; 熔点: 用 X4 显微熔点仪测定; 外观: 感官分析法; 紫外、红外图谱: 分别用 UV-2401 PC 紫外分光光度计、360FT-IR 红外光谱仪测定。

3 结果与讨论

3.1 菠萝果皮渣的组成分析

为准确设计草酸制备方案, 作者采用常规测定方法对菠萝果皮渣的组成进行了初步测定, 其测定结果见表 1。从表 1 可见, 菠萝果皮渣中碳水化合物的含量十分丰富, 是制备草酸的较好原料。

3.2 酶解的优点及条件

由于制备草酸的关键之一是需要氧化前的原料中单糖含量高, 因此想方设法提高氧化前原料中单糖含量。而用酶解能有效地使菠萝果皮果渣中的纤维素、半纤维素、果胶、淀粉等聚合物分解为单糖, 经用单一酶水解、复合酶水解和无酶水解 3 种情况下制备草酸的比较实验得到, 有酶水解能明显提高原料转化成氧化前体物(单糖), 而且用复合酶(纤维素酶+淀粉酶)酶解比用单一酶酶解更彻底, 单糖的得率可提高 8% 以上。但仅用酶水解不能较彻底地分解上述聚合物, 特别是木质素, 因此必须与酸水解结合, 这样最后的残渣量有明显减少。酶解产生令人愉快的芳香气味, 不产生有污染的毒害物; 另外, 意外地发现酶解后的后续操作不会产生十分难处理的液泛现象(当硝酸在反应釜中积累到一定程度时则立

表 1 菠萝果皮渣的组成

项目	固形物(%)	糖分(%)	胶质物(%)	灰分(%)	pH
菠萝果皮渣	83.4	30.5	9.3	12.3	5.1
分析方法	折光法	旋光法	乙醇凝聚法	硫酸灰重量法	酸度计法

表 2 $L_9(3^4)$ 正交实验结果及分析

实验号	混酸比(%)	反应时间	温度($^\circ\text{C}$)	料液比***	得率(%)
1	30:40:30	3h+30min	40+60	1:2.0	62.9
2	30:40:30	8h+90min	40+40	1:1.0	52.6
3	30:40:30	5h+60min	60+90	1:1.5	41.0
4	25:35:40	8h+90min	60+90	1:2.0	23.6
5	25:35:40	5h+60min	40+60	1:1.0	58.2
6	25:35:40	3h+30min	40+40	1:1.5	48.7
7	35:20:45	5h+60min	40+40	1:2.0	50.3
8	35:20:45	3h+30min	60+90	1:1.0	15.7
9	35:20:45	8h+90min	40+60	1:1.5	56.6
K_1	52.2	42.3	59.2	45.6	$\bar{Y}_{\text{总}}=409.6$ $\bar{Y}=45.5$
K_2	43.5	44.3	50.5	42.2	
K_3	40.9	49.8	26.8	48.8	
R	11.3	7.5	32.4	6.6	

注: 混酸比=硝酸:硫酸:水的质量分数之比; 温度=水解温度+氧化温度; 料液比= $m_{\text{原料(菠萝皮废弃物)}}/m_{\text{混酸液}}$ 。

即产生爆发性的反应,大量泡沫向釜外带出很多液体的现象)。酶水解条件温和,经正交实验得到其最佳工艺条件是:温度 $40\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、试样水分不低于 35%、 $\text{pH}5\sim 7$ 、酶用量 0.005%~0.015%条件下,用复合酶酶解 8~12h。

3.3 酸水解氧化条件的优化

酸水解氧化是本法制备草酸的最关键步骤,曾有不少研究^[1-5]。作者开创了酶解后酸水解氧化制草酸新工艺,并对工艺条件进行研究。经初步实验确定后,再用正交实验来考察影响酸解氧化过程的主要因素及条件,正交实验结果见表 2。

从表 1 可见 4 个因素的影响程度是:温度>混酸比>反应时间>料液比,其最佳条件是:在复合催化剂下,温度 $40^{\circ}\text{C}+60^{\circ}\text{C}$,料液比 1:1.5,混酸比为 $w_{\text{硝酸}}:w_{\text{硫酸}}:w_{\text{水}}=30:40:30$,反应时间为 6~8h(其中酸水解 4~6h),进一步用单因素法实验得到适宜的工艺条件为:在复合催化剂下,以混酸比 28~32:42~38:30、料液质量比=1:1.2~1.6、温度 $(40\pm 5)^{\circ}\text{C}+(60\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 、氧化时间 60~90min。

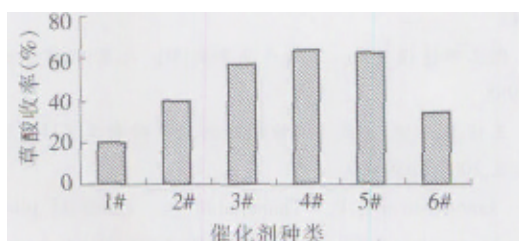


图1 催化剂种类对草酸得率的影响

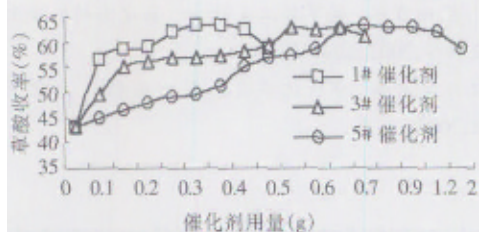


图2 催化剂用量对草酸得率的影响

3.4 催化剂及其用量的影响

为寻找高效而且环境友好的催化剂,实验了 6 种含有钒或钼的复合催化剂(1#-钒盐,2#-钼盐,3#-钒复合催化剂,4#-钒钼复合催化剂,5#-钼复合催化剂,6#- V_2O_5)对硝酸氧化单糖反应的影响,结果见图 1。图 1 表明 3 种复合催化剂的催化效果显著,以钒钼复合催化剂最高。如果反应后残渣是制备肥料,则以含钼催化剂为好;如果反应后催化剂回收再利用,

则以含钒催化剂易回收些,3 种催化剂的回得率为 65%~92%。

在得到了 3 种高效催化剂后,再考察了催化剂用量对草酸得率的影响,结果如图 2。由图 2 可见,3#、4#、5# 催化剂适宜的用量分别为 0.5~0.8、0.25~0.4、0.8~1.4g。本文选用 4# 复合催化剂进行实验。

3.5 其它因素的影响

除上述讨论到的因素外,还有硝酸的浓度、加料方式、原料粒度等影响因子。实验结果表明,硝酸的浓度以 50%~60%为宜,浓度过高会使副反应严重,且浪费酸,过稀又导致反应不完全,造成产率低。考察了 3 种加料方式,其结果是:在硫酸溶液中先加入全部硝酸,混均匀后再分批加入酶解后的含糖物料。这种加料方式不需要预加热,反应平稳,操作易于控制,但硝酸耗量较多,产率不高;如果是在硫酸中先一次加入全部酶解后物料,待物料升温至反应温度时,再慢慢滴加硝酸。这种加料方式消耗硝酸少,草酸产率较高,产生的 NO 、 NO_2 等气体相对较少,但是反应不平稳,易产生溢料或物料爆喷,产率低;若是在硫酸中先加入所需硝酸总量的 20%~40%,升温至反应温度,再分批加入酶解后物料,待料加毕后,再滴入余下的硝酸,直到反应结束。这种加料方式硝酸耗量少,反应平稳,产率高。原料粒度以 20 目为宜,粒度太大会使反应时间过长,但粒度过小又会使后续的过滤等分离操作变得困难。

3.6 产品分析测定

经过测定本法生产工艺所生产的草酸成品的质量情况见表 3。由表中的实测数据表明,该工艺所生产草酸的各项质量指标均达到并优于标准品指标。

用紫外分光光谱仪测得的 UV 谱见图 3;经与 KBr 压片,用红外分光光度计测其 IR 谱如图 4 所示,IR 各特征峰的归属 $\nu_{\text{-OH}}$ 3230cm^{-1} 左右 $\nu_{\text{C=O}}$ 1730cm^{-1} 左右 $\nu_{\text{C-O}}$ 1250cm^{-1} 左右 $\nu_{\text{-C-C-}}$ 720cm^{-1} 左右,与标准品的 UV 和 IR 谱图的特征吸收峰及图谱形状

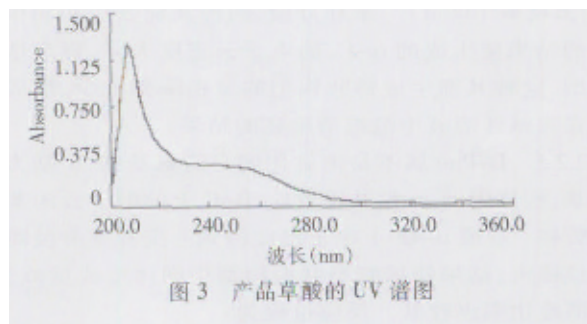


图3 产品草酸的UV谱图

表3 草酸质量测定结果

项目	外观	熔点($^{\circ}\text{C}$)	纯度($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (%)	铁盐 (%)	850 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧残渣 (%)	硫酸盐 (%)
标准品	白色透明结晶,无异气味	101.5 ± 0.2	≥ 99.5	≤ 0.002	0.06~0.09	≤ 0.05
本产品	白色透明结晶,无异气味	101.5 ± 0.2	99.5~99.6	0.002	0.05~0.09	0.04

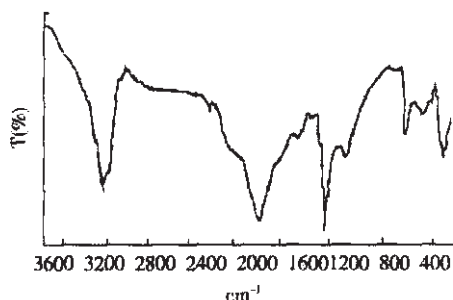


图4 产品草酸的IR谱图

完全一致,加上熔点、定性和外观等实验的结果,因此综合分析可以确定产物草酸。

4 结束语

4.1 本工艺采用了复合水解新方法,复合水解条件温和,均在常温常压下进行,而且避免了直接酸解时由于酸的浓度高、水解不很彻底、条件不易控制可能出现液泛和产生一些难闻的有害气体等使生产环境恶化等缺点;另外,还能使原料水解更彻底,使原料利用率提高。

4.2 在综合利用上,本工艺一方面对母液采用了重复使用的方法,对反应过程中产生的尾气采取空气氧化后通入氧化反应釜的办法,这样既减少了原材料的消耗,提高了草酸产率,同时还减少了废液处理和排放,有效地防止了污染。另外对反应后的残渣采用先用氨中和,然后制成含有硝态和铵态氮、微量元素钼等多农作物营养素的多元复合肥料,既可增加经济效益,又增加环境效益。

4.3 用菠萝加工废弃物作原料,采用复合水解-氧化-水解新工艺制取草酸是可行的。其最佳工艺条件是:复合水解是先在温度 $40\pm 5^\circ\text{C}$ 、试样水分不低于35%、 $\text{pH}5\sim 7$ 、酶用量 $0.005\%\sim 0.015\%$ 条件下用复合酶酶解 $8\sim 12\text{h}$,然后以质量分数为 $25\%\sim 40\%$ 的硫酸、

温度 $40\pm 5^\circ\text{C}$ 下水解 $4\sim 6\text{h}$,氧化在4#复合催化剂用量为 $0.25\sim 0.4\text{g}$ 下以混酸(硝酸:硫酸:水= $28\sim 32:42\sim 38:30$)料液质量比为 $1:1.0\sim 1.4$ 、温度 $60\pm 5^\circ\text{C}$ 下氧化 $60\sim 90\text{min}$,结晶纯化后可制得二水合草酸,其得率和纯度分别为 $62.8\%\sim 63.2\%$ 、 99.5% 以上,制得的草酸经检验各项指标均与市售分析纯标准品相一致。

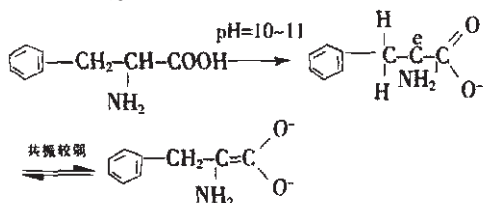
4.4 本工艺方法简单,操作平稳安全,反应条件温和,原料易得,经济效益可观和环境效益高;但本工艺方法是否适用于其它果蔬废料和农作物的秸秆等副产物,还有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] 季清荣. 碳水化合物催化氧化制草酸[J]. 化学世界,1988(11):491~493.
- [2] 陈建初. 从葡萄糖母液中制草酸研究[J]. 化学世界,1990(3):128~130.
- [3] 陈永,曹红霞,张明. 用淀粉和稀硝酸制取草酸的新方法[J]. 开封大学学报,1996(2):39~40.
- [4] 郭学阳. 玉米秆制取草酸的研究[J]. 天然气化工,1990(4):38~43.
- [5] 化工部情报所编. 化工产品手册[M]. 北京:化学工业出版社,1985.
- [6] 王俏,闫宗光,董武. 植物纤维制取草酸新工艺[J]. 日用化学工业,2001(6):59~60.
- [7] sanchaisurinya P, Thammabut B. Effect of pineapple waste in growing-finishing pig diets[J]. Kaen Kaset Agriculture Journal, 1994,2(4):193~197.
- [8] 杨礼富,谢贵水. 菠萝加工废料——果皮渣的综合利用[J]. 热带农业科学,2002,22(4):67~71.
- [9] 武汉大学主编. 分析化学实验(第四版)[M]. 北京:高等教育出版社,2002.

(上接第152页) 苯环分散,两种共轭效应共同作用的结果使生成的 $\alpha\text{-C}_6$ 的电子云密度大降,稳定性大增,这种共轭生成烯胺构型的量也降到最少,形成了在强碱性溶液中最难消旋化的结果。

2.2.5 L-Phe 属不易消旋化的必需氨基酸,R基为苄基,同样因 $\sigma\text{-}\pi$ 超共轭效应 $\beta\text{-C}$ 上的电子云向苯环转移。造成 $\alpha\text{-C}^\beta$ 上电子密度得到一定程度分散而更趋稳定,结果使烯胺型共振构型中间体形成量减少,消旋化率也较低。反应过程为:



参考文献:

- [1] 曾昭琼主编. 有机化学(第三版)[M]. 北京:高等教育出版社,2004. 611~617.
- [2] Masters Patricia M J. Racemization of Aa in alkali-treated food protein[J]. Agric Food Chem,1979,27(3):507~511.
- [3] Liardon Remy, Hurrell Richard F. Aa racemization in heated and alkali-treated proteins[J]. Agric Food Chem, 1983, 31(2):432~437.
- [4] Jenkins. Nutritional characteristics of alkali-treated zein[J]. J Agric Food Chem, 1984, 32(5):1035~1041.
- [5] 刘至皋主编. 食品营养学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1991.130~131.