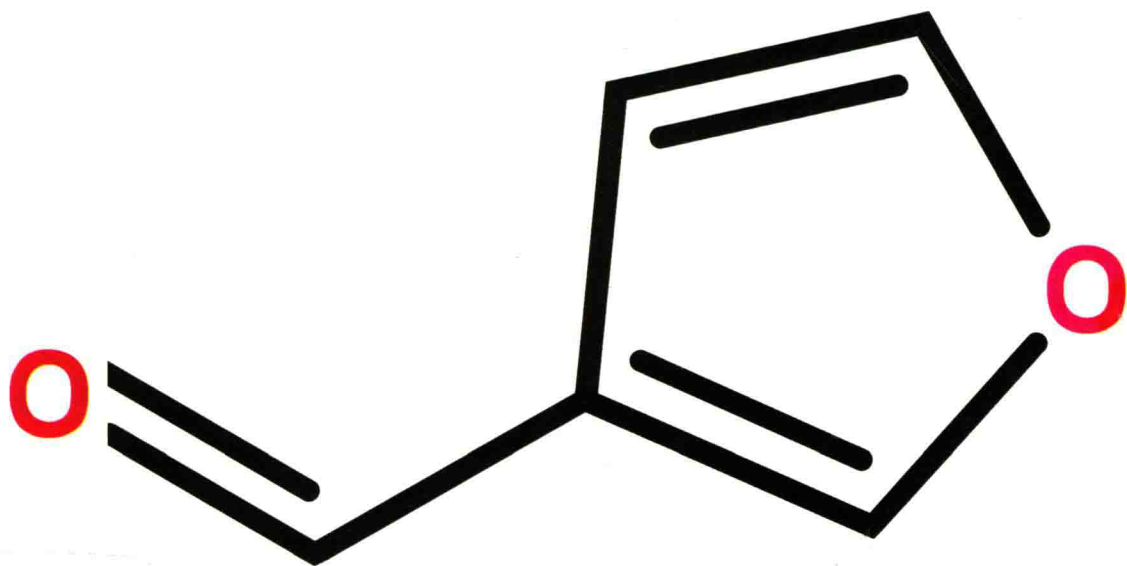


糠醛及其 基础呋喃衍生物

Kangquan jiqi Jichu Funanyanshengwu



李学文 编著



山东大学出版社

糠醛及其基础呋喃衍生物

李学文 编著

山东大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

糠醛及其基础呋喃衍生物/李学文编著. —济南:
山东大学出版社, 2015. 2

ISBN 978-7-5607-5231-0

I. ①糠… II. ①李… III. ①呋喃甲醛—基础知识
IV. ①0626. 11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 031620 号



责任编辑:耿 斐

封面设计:张 荔

出版发行:山东大学出版社

社 址 山东省济南市山大南路 20 号

邮 编 250100

电 话 市场部(0531)88364466

经 销:山东省新华书店

印 刷:山东和平商务有限公司

规 格:787 毫米×1092 毫米 1/16

17.5 印张 359 千字

版 次:2015 年 2 月第 1 版

印 次:2015 年 2 月第 1 次印刷

定 价:36.00 元

版权所有,盗印必究

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社营销部负责调换

前 言

本书对糠醛(α -呋喃甲醛)及其8种副产物和衍生物的名称、结构、性质、用途、生产原理、工艺流程、工艺条件、操作要点、生产经验以及工艺设备等,作了较为全面、系统的介绍。可供从事有关工作的管理人员、科技人员和生产人员参考,也可作为专业学校的课外参考书。书中的理论部分是从前辈那里学来的,生产工艺部分多为本人的经历、经验(或教训)和体会,也融入了很多人——前人和同道——的心血。如果由于该书的出版而让后来的同行有所收益,便圆了我的梦。

承蒙南京林业大学教授丁振森老师指导,齐鲁师范学院何明溪教授审阅和济南轻工化学总厂王在岭、李建尧师傅帮助,在此一并致谢!在撰写过程中参阅了一批专著和论文,因此处条件有限,难以全部列出,谨向诸作者致谢致歉。

由于水平和能力限制,书中内容的片面和错误难以避免,恳请批评指正,不胜感谢!

作 者

2014年春于济南

目 录

第一章 糠醛的来历、性质和用途	(1)
第一节 糠醛的来历	(1)
第二节 糠醛的物理性质	(2)
第三节 糠醛的化学性质及其主要衍生物	(12)
第四节 糠醛的用途	(34)
第二章 糠醛的生产	(72)
第一节 糠醛生产方法的沿革	(72)
第二节 我国的生产方法与工艺流程	(73)
第三节 糠醛生产的原料、辅助材料与水、电、气	(74)
第四节 糠醛的质量标准与包装	(81)
第五节 备料工序	(82)
第六节 水解工序	(92)
第七节 蒸馏工序	(129)
第八节 国外糠醛生产的若干方法与工艺流程	(168)
第九节 糠醛生产技术探索	(178)
第十节 糠醛生产中的安全卫生与防护工作	(184)
第三章 糠醛气体中醋酸的回收(结晶醋酸钠生产)	(185)
第一节 醋酸钠的性质、用途和产品标准	(185)
第二节 原材料和水、电、气	(187)
第三节 生产机理与工艺流程	(189)
第四节 气相中和工序(中和液的制取)	(191)
第五节 蒸发工序	(201)
第六节 脱色工序	(207)
第七节 结晶与包装工序	(210)
第八节 稀醋酸的制备	(216)
第九节 醋酸钠生产中的其他问题	(217)
第四章 糠醛的基础呋喃衍生物	(220)
第一节 糠醇	(220)
第二节 糠烷	(238)

第三节	四氢糠醇·····	(240)
第四节	呋喃·····	(244)
第五节	四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃 ·····	(253)
第六节	糠酸·····	(261)
第七节	催化加氢生产中的安全预防工作·····	(267)
参考文献	·····	(272)

第一章 糠醛的来历、性质和用途

第一节 糠醛的来历

1821 年,德国化学家待比雷尔用硫酸作用于糠和二氧化锰的混合物制取甲酸时,在蒸馏过程中发现了一种黄色的油状物,称其为“人造甲酸油”。^① 后来,在其他的实验中也曾得到了这种油。1840 年,斯坦格乌斯由木片、玉米芯等制得一种油,当时测得其沸点为 168℃,密度为 1.1006g/cm³,化学式相当于 C₅H₄O₂。1845 年,芳司从谷糠中分离出了同样的产物,并称为“糠醛”。此后,其又从富含戊聚糠的一些植物,如向日葵壳、玉米芯、草基和某些木材中,获得了更多的糠醛。

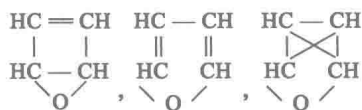
糠醛的结构式是通过许多人反复实验才确定下来的。林别利赫特于 1870 年前后提

出了第一种结构式: $\text{HO}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ 。格·赛夫观察到糠醛类似二烯的羰基化合物

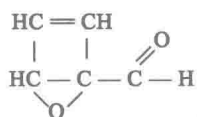
或不饱和醛的 2-氧化物,故认为其应具有如下的结构: $\text{O}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{O}$,



1877 年,阿·贝尔提出了其中呋喃环的三种可能结构:



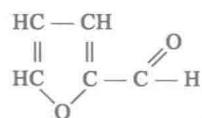
他自己认为可能性最大的结构是第一种,即糠醛结构为



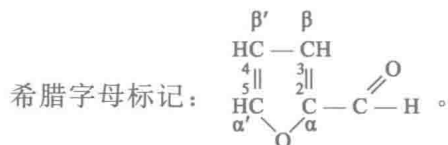
。但这是不正确的,因为在糠醛的分子中存在两个双键已为当时较多的人

^① 不少资料提及糠醛的首次发现时间为 1832 年,但根据待比雷尔本人和斯坦格乌斯的资料,首次发现的时间应为 1821 年。

所承认。后来,马尔克瓦尔德提出了符合阿·贝尔第二种结构的糠醛分子结构:



。又通过大量实验,该结构式得到了当时研究糠醛的化学家们公认,成为直到现在通用的糠醛分子的结构式。这种结构式能最大限度地符合糠醛的已知性质,并为后来的资料所证实。在这个结构式中,呋喃环中碳原子和氧原子通常用阿拉伯数字或



后来,在研究糠醛的光学性质时,有人根据其在酸和碱介质中的光谱特性推测,糠醛可能是以 α, β 两种同分异构形式存在。

第二节 糠醛的物理性质

新制取的纯糠醛是无色透明的液体,具有类似苦杏仁的气味。在空气中放置后,它便逐渐带有了颜色,先是变黄,经过棕色,最后变为黑褐色,甚至成为黏稠的树脂状,如果其中含酸,这种变化速度将加快。这种颜色的变化,是它自动氧化的结果,在其氧化物中,已发现的有甲酸、 β -甲酰丙烯酸和 α -呋喃羧酸。

糠醛的气相密度为 $4.27\text{kg}/\text{cm}^3$,液体的密度随温度的升高而降低, 0°C 时为 $1.1811\text{g}/\text{cm}^3$, 20°C 时为 $1.1598\text{g}/\text{cm}^3$,达到沸点(161.7°C)时接近 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$,具体如图 1-1 所示,并可以用下式计算:

$$\rho = 1.1811(1.0 - 0.000895t)$$

式中: ρ 为密度(g/cm^3), t 为温度($^\circ\text{C}$)。但在十分接近糠醛沸点时,以该通式计算出的密度值却明显高于实验值。

糠醛的凝固点是一 36.5°C 。其沸点在常压下为 161.7°C ,并随压力的降低而降低,压力越低,沸点降低的速度越快,如表 1-1 和图 1-2 所示。当糠醛和水混合时,能随水蒸气挥发。

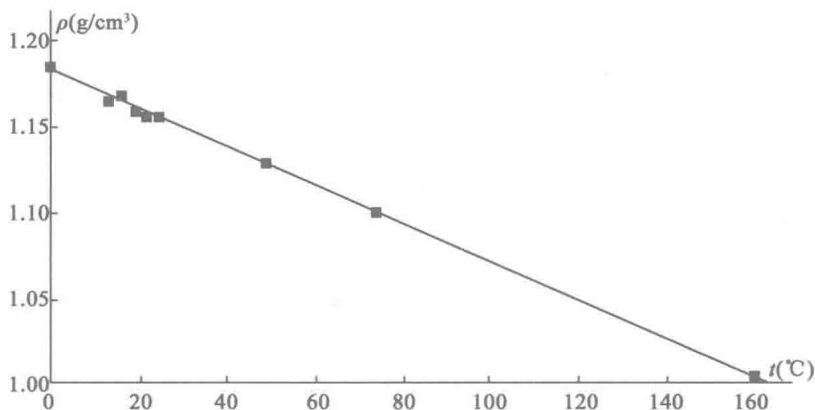


图 1-1 糠醛密度随温度变化曲线

表 1-1

糠醛的沸点与压力的关系

压力 (mmHg)	8	25	65	69	214	310	625	707	744	760	812	966
温度 (°C)	39.9	72.0	90.0	92.3	120.3	131.6	154.4	159.0	160.9	161.7	163.8	170.6

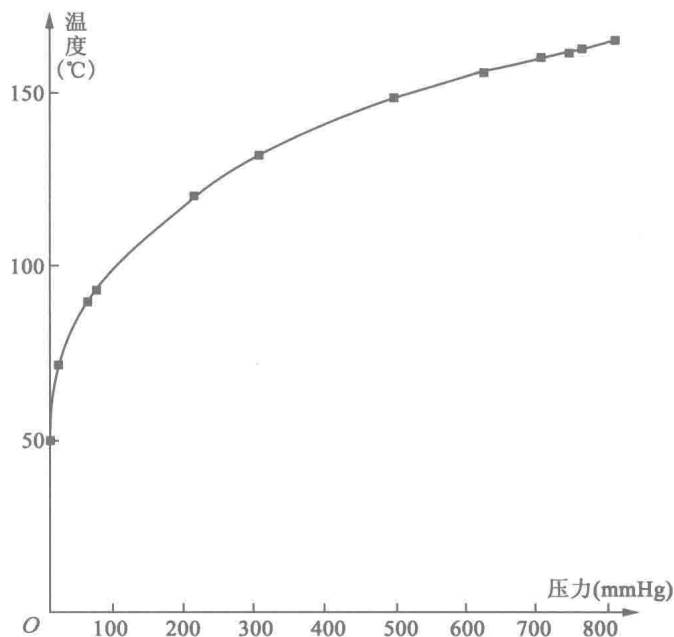


图 1-2 糠醛的沸点与压力的关系曲线

糠醛易溶于乙醇和醚,是很多有机物的良好溶剂。它很难溶解饱和烃类,而能很好地溶解不饱和的烃类物质(如芳烃、烯烃),所以它可以作为选择性溶剂,用于润滑油和天然油脂的精制、维生素 A 和维生素 T 的浓缩以及制造硝酸纤维素炸药等。糠醛和许多有机物,包括高分子物质能完全混合,例如:

(1)和含甲、乙、丙、丁、戊基的醇及其同分异构体,丙酮,乙二醇,牻牛儿醇,正辛醇和萘松醇完全混合。

(2)和含甲、乙、丙、丁基的酸、油酸、乳酸、石油酸和松香酸完全混合。

(3)和苯、甲苯、二甲苯、硝基苯、氮杂苯(吡啶)和喹啉完全混合。

(4)和乙醚、醋酸脂及其同系列的其他脂、乙酸冰片酯、脂肪、硫化碳和四氯化碳完全混合。

(5)和三氯甲烷、二氯乙烷、二噁烷(二氧己环)等完全混合。

糠醛能溶于热的十氢化萘。糠醛溶解某些有机酸时,其溶解度如表 1-2 所示。能溶于糠醛的无机物仅有列于表 1-3 中的几种,微溶于糠醛的无机物则列于表 1-4 中,其余皆不溶。由此可知,对于无机盐类,糠醛几乎没有溶解能力。

表 1-2 有机酸在糠醛中的溶解度

酸的名称	在糠醛中的溶解度(W%)		
	0℃	25℃	40℃
柠檬酸	0.3	3.3	9.9
肉桂酸	0.6	4.1	10.9
癸二酸	0.7	0.8	2.5
酒石酸	1.2	10.9	—
安息香酸	1.2	14.8	34.3
水杨酸	1.5	11.0	28.8
丁二酸	2.0	3.0	7.0
草酸	3.2	4.8	9.1
顺丁烯二酸	5.1	化学反应	化学反应
苯二甲酸	6.2	17.6	—
松香酸(工业)	3.21	9.4	16.6
环己烷甲酸	无限	无限	无限
草酸(无水)	1.6	3.6	7.8
棕榈酸(工业)	1.1	1.6	10.2
硬脂酸	0.3	2.1	13.1

表 1-3 能溶于糠醛的无机物

无机物的名称	溶解度(W%, 25℃)
二氧化锌	20.6
FeCl ₃ · 6H ₂ O	20.0
碘化钠	9.6
Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	9.0
NH ₄ NO ₃	0.4
(NH ₄) ₂ MoO ₄	0.4
溴化钠	0.06~0.09
Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3H ₂ O	0.05
CaCO ₃	0.04
氯化钠	0.01~0.05
Na ₂ CO ₃	0.02

表 1-4 微溶于糠醛的无机物

无机物的名称	溶解度(W%, 25℃)
BaCl ₂	<0.01
Ba(OH) ₂	<0.01
Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	<0.01
Ba(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O	<0.01
Ca(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O	<0.01
AlCl ₃	<0.01
Co(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	<0.01

糠醛和水是部分互溶的,而且具有最高临界温度(这种关系很像苯胺和水)。如果将二者混合,达到一定浓度时,便开始分成两层,下层是水在糠醛中的溶液,上层是糠醛在水中的溶液,二者相互溶解的程度随温度的升高而增加(见表 1-5)。不同的研究者所得到的数据基本一致(见表 1-6 和图 1-3)。在生产应用中,建议采用图 1-3 中校正了的梅氏实验值。当二者的溶解温度上升到某一数值后,它们便能以任何比例互相混合而不再分层,这个温度极限值称为“临界温度”(极限温度),对糠醛来说,此值为 120.9℃。此时糠醛的浓度为 50.3%(或 50.7%),称为“临界浓度”。糠醛和水充分混合后的浓度曲线如图 1-4 所示,它与表 1-5 是一致的。其中曲线 AB 表示糠醛在水层中的溶解度,曲线 A₁B 表示水在糠醛层中的溶解度,二者相互溶解度随温度变化而改变,最后趋于一点 B,到达 B 点以上的温度时,二者能以任何比例互溶而成为一相,在曲线 ABA₁A 所包围的范围内,两层溶液并存。

表 1-5 糠醛和水的相互溶解度

温度(℃)	糠醛含量(W%)	
	在水层中	在糠醛层中
10	7.9	96.1
20	8.3	95.2
30	8.8	94.2
40	9.5	93.2
50	10.4	92.4
60	11.7	91.4
70	13.2	90.3
80	14.4	88.7
90	16.6	86.5
97.9	18.4	84.1
121.1	50.3	50.3

表 1-6 糠醛和水的相互溶解度与温度的关系

温度(℃)	糠醛在水中的溶解度 (对溶剂的比例,W%)		水在糠醛中的溶解度 (对溶剂的比例,W%)	
	安氏值	梅氏值	安氏值	梅氏值
0	—	—	2.5	—
5	—	—	3.5	—
10	—	7.9	3.4	3.9
15	—	—	4.3	—
20	5.9	8.3	4.5	4.8
25	6.1	—	5.1	—

续表

温度(℃)	糠醛在水中的溶解度 (对溶剂的比例,W%)		水在糠醛中的溶解度 (对溶剂的比例,W%)	
	安氏值	梅氏值	安氏值	梅氏值
30	6.3	8.8	5.6	5.8
35	6.3	—	6.1	—
40	6.8	9.5	6.4	6.7
45	6.8	—	6.6	—
50	7.3	10.4	6.9	7.6
60	8.2 [*]	11.7	8.0	8.6
70	9.4	13.2	9.2	9.7
80	11.0	14.8	11.1	11.3
90	11.9	16.6	14.3	13.5
97.5	12.9	18.4	14.3	15.9
121.0	—	50.3	—	49.7

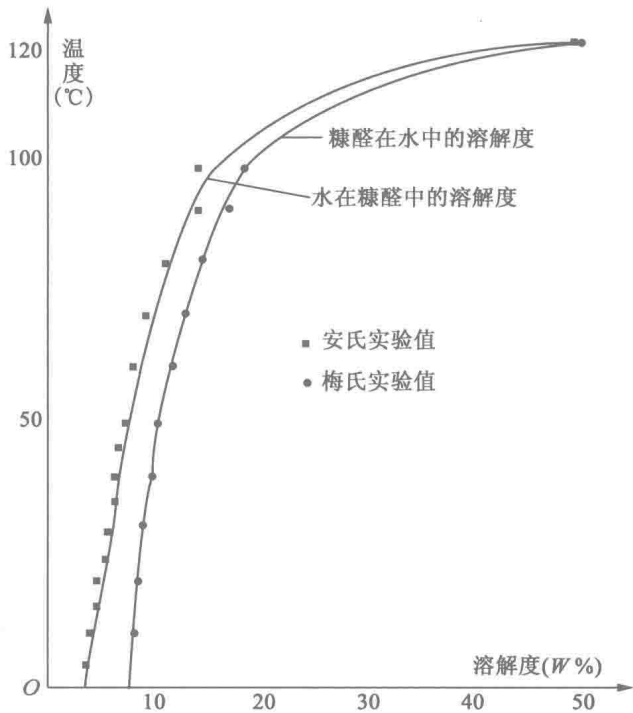


图 1-3 糠醛和水的相互溶解度与温度的关系

在生产糠醛时所获得的原液里,除含有水和糠醛外,还含有大量的醋酸,另外还有甲醇、丙酮和少许甲基糠醛和 ω -羟甲基糠醛等。糠醛在水中的溶解度便不再完全服从上面的数据,而是增大了。这一现象,在糠醛蒸馏的设计中尤其重要。

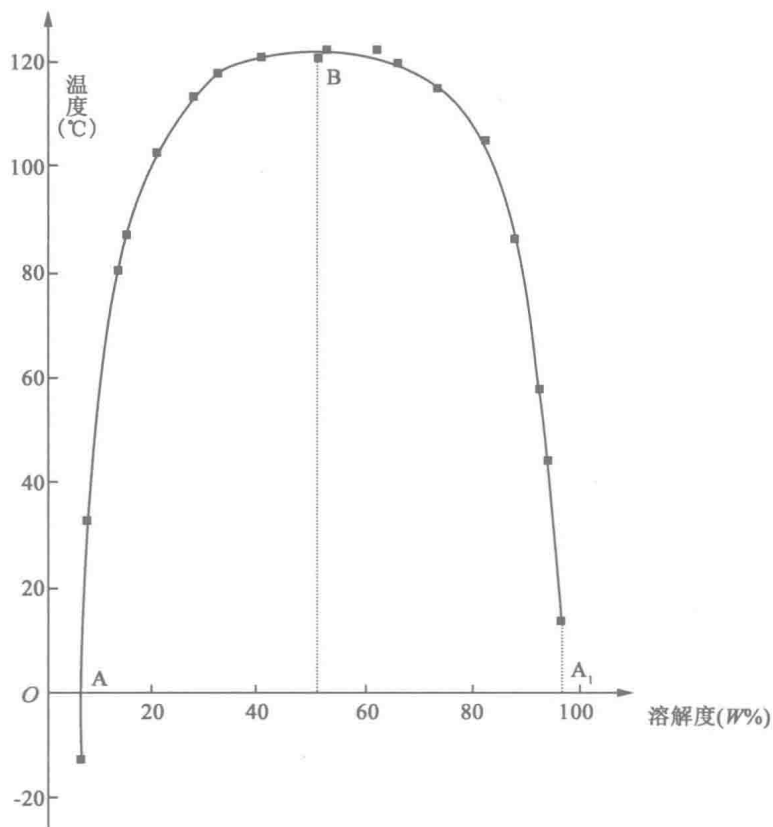


图 1-4 糠醛在水中的溶解度曲线

糠醛和水的混合液的沸点,随着它们含量的不同而改变,详见表 1-7(以糠醛原液蒸馏时为例)。

糠醛与水混合液的沸点					
糠醛的浓度(W%)		原液的沸点 (°C)	糠醛的浓度(W%)		原液的沸点(°C)
在原液中	在蒸馏液中		在原液中	在蒸馏液中	
0.2	1.5	99.90	0.4	3.0	99.82
0.6	4.4	99.74	0.8	5.8	99.64
1.0	7.0	99.60	1.5	10.0	99.72
2.0	12.7	98.25	2.5	15.0	99.11
3.0	17.1	98.99	3.5	19.0	98.87
4.0	20.7	98.76	4.5	22.2	98.66
5.0	23.6	98.58	5.5	24.8	98.58
6.5	26.8	98.37	7.5	28.5	98.26
8.0	29.1	98.21	8.3	29.6	98.19

续表

糠醛的浓度(W%)		原液的沸点 (℃)	糠醛的浓度(W%)		原液的沸点(℃)
在原液中	在蒸馏液中		在原液中	在蒸馏液中	
8.5	29.9	98.17	9.0	30.5	98.13
10.0	31.7	98.07	11.0	32.6	98.02
12.0	33.3	97.98	13.0	33.9	97.95
14.0	34.4	97.93	15.0	34.7	97.92
16.0	34.8	97.91	17.0	34.9	97.91
18.0	35.0	97.90	18.4	35.0	97.90

糠醛的黏度随温度而变化,如表 1-8 和图 1-5 所示。可以看出,液体糠醛的黏度与温度的关系是一条曲线,蒸气时是一条直线。温度越低,黏度的变化速率越快。

表 1-8 糠醛的黏度—温度关系

温度(℃)	黏度($10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$)
0	2.474
10	1.494
37.8	1.350
50.5	1.090
99.0	0.680
120.0	0.700
160.0	0.560

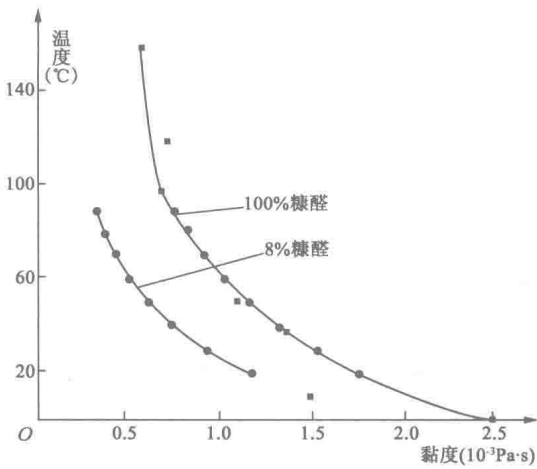


图 1-5 糠醛黏度与温度的关系

糠醛的闪点虽然高于 45℃,在开启的容器内为 68.3℃,在封闭的容器内为 60℃,但一般皆视其为易燃物质。它的着火点是 393.0℃,在 120℃和 740mmHg 压力下的爆炸危险浓度的下限是 2.1%(体积分数)。

糠醛的主要热力学性质如表 1-9 所示。糠醛的热稳定性较强,在一般情况下,仅仅因为受热而引起的变化不大。在没有氧气和催化剂的影响时,糠醛被加热到 565℃才开始分解。但在长时间储存时,为了最大限度地保护其少受损失,还是应当把它置于通风凉爽的环境里,要求其周围温度不高于 25℃。

表 1-9

糠醛的主要热力学性质

项目名称	数值
燃烧热($\Delta H_{298.16}$)	-2345kJ/mol
熔化热($\Delta H_{235.1}$)	-14.36kJ/mol
汽化潜热($\Delta H_{433.8}$)	42.78kJ/mol
比热(液体):0℃	1536.2J/(kg·K)
14~100℃	1678.5~1741.3J/(kg·K)
摩尔比热(液体) 14~100℃	161.2~167.0J/(mol·K)
溶解熵($\Delta S_{235.1}$)	61.1J/(kg·K)
汽化熵($\Delta S_{433.8}$)	89.0J/(kg·K)
生成自由能(液体)($\Delta F_{298.0}$)	-133.9J/mol
传热系数	0.95kJ/(m ² ·h·K)
导热系数	1.064 α ×10 ³ m ² /h
热膨胀系数	0.00110(1/K)

糠醛的蒸气压随着温度的增高而增大,详见表 1-10 及图 1-6。其蒸气压比水的蒸气压低得多(水的蒸气压,在 0℃ 时为 4.58mmHg,40℃ 时为 55.32mmHg,84℃ 时为 416.8mmHg,131℃ 时为 2087mmHg),当糠醛的蒸气压在 100~6000mmHg 范围内时,可用公式计算:

$$\lg p = 7.959 - \frac{2209}{T} \text{①}$$

或
$$\lg p = a - b \lg T - \frac{c}{T}$$

式中: T 为绝对温度; $a=29.3265$; $b=6.9418$; $c=3530.52$ 。

当使用这两个公式时,应注意:

(1)用公式算得的两个压力值稍有差别(温度越高差别越大),二者分别居于实验值两侧。

(2)两公式应用的前提为压力 $p=100\sim 6000\text{mmHg}$,相当于该压力范围的温度为 100~255℃,但在 0~100℃ 时,依此求得的 p 值依然与实验值相差甚微。

糠醛的表面张力 ν_t 随温度的增加而减小(见图 1-7),并可由下式计算:

$$\nu_t = 44.34 - 0.1221t$$

式中: t 为温度(℃)。

① 有的书籍中将公式中的 2209 写为 2.209,估计为印刷错误。

表 1-10 糠醛的蒸气压(p)对温度(t)的依赖关系

$t(^{\circ}\text{C})$	$p(\text{mmHg})$	$t(^{\circ}\text{C})$	$p(\text{mmHg})$
39.90	8.00	146.80	517.80
83.90	51.00	151.69	579.40
97.70	88.00	155.09	641.00
107.26	137.20	159.00	707.00
116.24	185.50	160.74	764.20
124.74	256.10	163.80	812.00
131.66	310.00	170.60	966.00
135.94	367.10	223.80	3357.00
140.00	411.00	239.80	4551.00
143.79	462.30	253.80	5777.00

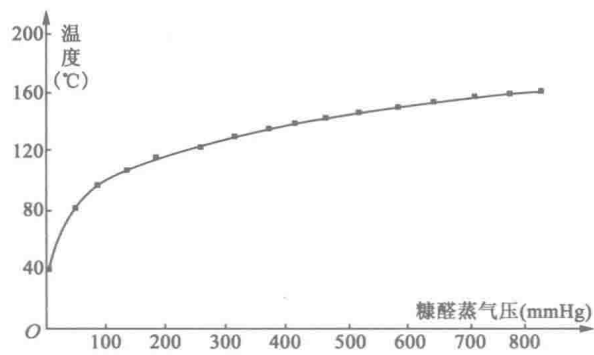


图 1-6 糠醛的蒸气压与温度的关系曲线

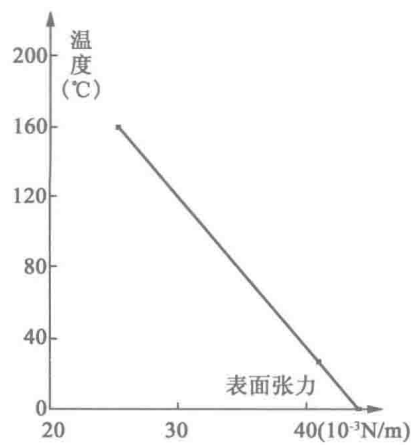


图 1-7 糠醛的表面张力与温度的关系图

糠醛的相对介电常数也随温度的变化而变化,并且与表面张力的变化规律相似,也是一条随温度升高而降低的直线(见图 1-8)。其他电学性质列于表 1-11 中。

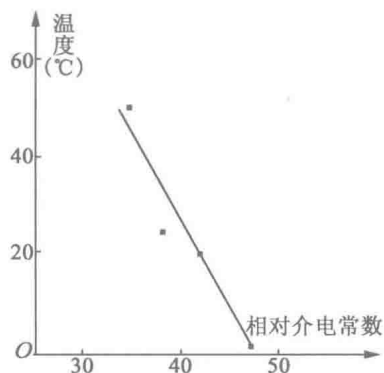


图 1-8 糠醛的介电常数与温度的关系

糠醛的折光性很强,折光率随温度和波长的变化而变化,在 20℃ 时为 1.5261,25℃ 时为 1.5235。糠醛吸收作用的最大值处在光谱紫外线部分的 $\lambda=272\text{nm}$ 处,这与 2,4-己烯相同。

为便于查阅,把糠醛的其他物理性质一并列于表 1-11 中。

表 1-11 糠醛的常用物理常数

性质名称	数值
分子缔合度	1.11
蒸气扩散系数(cm^2/s)	
17℃	0.076
25℃	0.087
50℃	0.107
临界压力(Pa)	54.4~56.2
临界温度(℃)	397
蒸气密度(1atm,20℃, g/m^3)	4.0
蒸气对空气密度的比值(1atm,20℃条件下空气密度为 $1.2047\text{g}/\text{m}^3$)	3.31
电吸收指数	0.02
电导率(20℃, Ω/cm)	1.1×10^{-6}
比电导率:最低	0.26×10^{-5}
最高	0.37×10^{-5}
导热系数($\alpha \times 10^{-3}/\text{m}^2$)	1.064
摩尔体积(mL/mol ,20℃.)	83.14