



陈 任 之 著

糖 精 的 制 造

中 国 工 业 出 版 社

序 言

解放以来，我国的糖精工业的发展也和其它工业一样，从无到有，从小到大。它不仅在数量上有了很大的增长，质量上有了显著的提高，在生产技术上也取得了不少成就。但是介绍有关糖精生产技术的资料尚不多见，这是很多同志都深以为憾的。

为此，著者利用了部份现有资料，并结合一些个人的看法，在有关同志的帮助下，整理成这本小册子，权作引玉之砖。但因水平所限，错误遗漏之处恐所难免，希望同志们多加批评指正。

陈任之

目 录

序言

一、緒論.....	(1)
二、糖精的性质.....	(4)
三、几种不同的生产途径.....	(7)
四、甲苯氯磺化法.....	(13)
(一) 反应方程式	(13)
(二) 生产流程图	(14)
(三) 工艺操作过程	(17)
1.邻甲苯磺酰氯的制备(17); 2.邻甲苯磺酰胺的制备与分离 (34); 3.邻苯甲酰磺酰亚胺的制备与酸析(44); 4.邻苯甲酰 磺酰亚胺钠盐(糖精钠)的制备(62).	
(四) 成品质量标准及检验方法	(68)
(五) 副产品的综合利用	(68)
五、邻甲苯胺法.....	(75)
六、邻苯二甲酸酐(亚磺酸)法.....	(85)
七、邻苯二甲酸酐(二硫化物)法.....	(98)
八、甲苯氯化法.....	(105)
参考文献.....	(114)

一、緒 論

不少人都很喜欢“甜”，甚至把它当作幸福与美好的象征。远在两千多年以前，我国就出现了用甘蔗和淀粉制造食糖和饴糖。但是，生产食糖需要用大量的甘蔗、甜菜等农作物作为原料，这就不能不使食糖的增产受到自然条件、耕地面积、生产周期等条件的限制。所以，能否用化学合成的方法来生产出新的甜味剂，就成为一个新的课题，出现在人们面前。

近代有机化学的飞跃发展，为实现这一愿望提供了巨大的可能性。现在已经知道很多有机化合物都具有不同程度的甜味。

有人曾经对部份有机化合物的甜度作过一些比较，现列举如下（见下页）。

当然，这些数字不一定很准确，但已可见一般。

但是，并不是所有具有甜味的物质都可以作为供食用的甜味剂，而必须同时具备下列这些条件：

1. 有足够的甜度，美味适口。
2. 没有毒性，即使长期服用也不致引起任何有害健康的不良后果。

3. 有良好的稳定性，不会因受光、热等影响而分解破坏，故其应用范围较广。

4. 原料来源丰富，生产简便，成本低廉，也就是说必须具备能够作为商品进行工业生产的基本条件。

因此，在下面所列的这些具有甜味的物质中，尽管有几

名 称	化 学 式	甜 度 (蔗糖=1)
蔗 糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1
乳 糖	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	0.27
甜 醇	$C_6H_8(OH)_6$	0.41
甘 油	$C_3H_8(OH)_3$	0.48
乙二醇	CH_2OHCH_2OH	0.49
葡萄糖	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	0.5—0.6
麦芽糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0.6
转化糖		0.8—0.9
果 糖	$C_6H_{12}O_6$	1.0—1.5
对-苯甲醚脲	$CH_3OC_6H_4NHCONH_2$	18
环己胺磺酸钠	$C_6H_{11}NHOSO_3Na$	30—50
氯 仿	$CHCl_3$	40
5-甲基糖精	$CH_3C_6H_3CONHSO_2$	200
对-苯乙醚脲(甘精)	$C_2H_5OC_6H_4NHCONH_2$	70—350
6-氯糖精	$ClC_6H_3CONHSO_2$	100—350
正-己基氨基缩苹果酸二 酰胺	$n-C_6H_{13}CCl(CONH_2)_2$	300
糖精钠	$C_6H_4CONNaSO_2$	200—700
5-硝基-2-乙氧基苯胺	$NH_2C_6H_3(OC_2H_5)NO_2$	950
反-紫苏醛脞	$CH_2=C(CH_3)C_6H_8CH=NOH$	2000
5-硝基-2-丙氧基苯胺	$NH_2C_6H_3(OC_3H_7)NO_2$	4100

种化合物甜度很高(如:反-紫苏醛脞、5-硝基-2-丙氧基苯胺等),但或是受原料限制,或是因毒性较大,都不能作为理想的食用甜味剂。

对-苯乙醚脲(甘精)虽然已经在某些国家中生产了好几十年,但目前仍有不少国家因其具有一定的毒性而不准作为甜味剂来普遍使用。

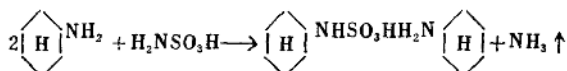
近年来,国外已经大量生产和出售环己胺磺酸钠。它的

甜度虽然不及糖精钠，只有蔗糖的 30—50 倍，但是甜味较糖精鲜美，因而受到人们的普遍欢迎。同时，环己胺磺酸钠的生产过程也比较简单，即：首先将尿素磺化成氨基磺酸，



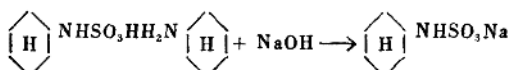
尿素 氨基磺酸 硫酸 氨基磺酸 氯化氢 二氧化碳

然后与环己胺缩合成环己胺磺酸环己胺盐，

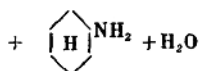


环己胺 氨基磺酸 环己胺磺酸环己胺盐 氨

最后用氢氧化钠水解即成环己胺磺酸钠。



环己胺磺酸环己胺盐 液碱 环己胺磺酸钠



环己胺 水

目前，国内由于尿素和环己胺的供应还比较紧张，价格也较贵，暂时还不能大量生产，不过从今后来，这个产品是有一定发展前途的。

在已经知道的具有甜味的物质中，糖精虽然由于没有营养价值且甜味不纯，故不能作为最理想的甜味剂来代替食糖使用，但是它已经基本上符合了前面所说的一些条件，所以直到今天它仍然是世界上应用得最广泛的、主要的甜味剂。

根据苏联 Н. А. 瓦利亚什科 (Валяшко) 教授的报告，糖精是在 1879 年为俄侨法利德别尔格 (Фальдберг) 在美国巴尔的摩大学的实验室中系统研究芳香族磺酸化合物时无意中发现的，糖精的异乎寻常的甜度引起了他的注意，于是就

进行了长时期的工业生产技术的研究，而且取得了关于糖精的专利权。1886年法利德别尔格迁居德国，并且在德国设立了工厂，开始了糖精的商品生产。

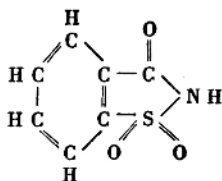
我国虽于1951年才开始生产糖精，历史不长，但是由于广大职工和技术人员的共同努力，因此无论在数量上、质量上、生产技术上都已达到了一定的水平，特别是在适应国内原材料供应情况，采用多种工艺路线生产方面取得了较为显著的成绩。

二、糖精的性质

糖精 (Saccharinum)

化学名称为邻苯甲酰磺酰亚胺 (Benzoyl Sulphonic imide 或 Benzosulfimidum)。

结构式



化学式 $C_6H_4COSO_2NH$

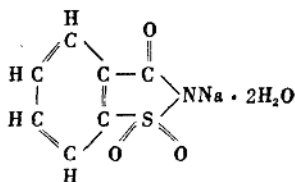
分子量 183.191

为白色无臭具有甜味的结晶状粉末。纯品熔点为 $228.5^{\circ}C$ ，一般工业品的熔点约在 $226-230^{\circ}C$ 左右（糖精产品质量标准可按1953年版中华人民共和国药典的规定，熔点为 $226-230^{\circ}C$ ）。每1克糖精能溶于31毫升酒精、12毫升丙

酮、50 毫升甘油、25 毫升沸水或 290 毫升 25°C 之冷水中。因为它較难溶于冷水，所以又称为不溶性糖精。此外，糖精还易溶于氨、苛性碱、碳酸鈉、碳酸氢鈉等溶液中；易溶于硝酸；微溶于硫酸；几乎不溶于盐酸。

不溶性糖精的水溶液呈酸性，能使石蕊試液显紅色；味道特殊，且有类似金属的不快的感觉，不适宜于食用。因此市售的商品糖精实际都是邻苯甲酰磺酰亚胺的鈉盐，简称糖精鈉 (Saccharinum Natrium)。

结构式



化学式 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COSO}_2\text{NNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

分子量 241.206

糖精鈉 1 克能溶于 1.5 毫升的冷水中，所以又被相对地称为可溶性糖精。

由水结晶所得之糖精鈉为白色透明的菱形晶体，通常含有两个结晶水，但风化后即失去部份或全部结晶水而成为无水糖精鈉。

糖精鈉的甜度约为蔗糖的 450—550 倍，故其十万分之一稀溶液仍能有甜味。但是当糖精鈉的浓度达到一定程度以后，其甜度就不再随浓度的增加而增加，相反，还会出现一些苦味。此外，如果在糖精鈉的溶液中存在其他鈉离子时，则它的甜度将会受到影响而降低。

据苏联 O. Ю. 馬基德松 (Магидсон) 和 С. В. 戈尔巴契夫

(Горбачев) 二氏的研究証实：使糖精具有甜度的并不是糖精的整个分子，而是苯磺酰亚氮离子。这是在研究糖精（及其衍生物）的电离度和它的甜度之間的并行关系中所証实的。

糖精究竟有没有毒？多吃了糖精会不会给人体健康带来不良影响？这是人们普遍关心的问题，许多科学家对此做了长期的观察和研究工作。

一般认为，糖精在人体内能很快的被吸收，但在体内代谢过程中其结构并不改变，亦即不发生变化。大约半小时后就开始由尿中排出体外，廿四小时内即可全部排完（其中75—90%由尿中排出，其余的随粪便排出）。所以通常认为糖精是一种惰性物质，除了在味觉上引起甜的感觉外，对人体既无营养价值，亦无甚毒害。正因为如此，糖精只能作为一种甜味剂，而不能作为食糖的代用品。

有人曾以0.1—1%的剂量加入食物中，对白鼠进行了连续两代的动物试验，没有发现中毒现象，但将剂量增加到5—10%时，则白鼠的生长稍显迟缓。

据文献记载，曾经有人对糖尿病患者进行了每天服用糖精钠0.4—0.5克（甜度约相当于蔗糖200—250克）的临床试验，连续达廿四年之久，没有发现任何中毒现象，内脏也没有任何特殊变化。但是当另外使一个人一次服用糖精钠20克（甜度约相当于蔗糖10公斤）的时候，却引起了肠胃的激烈骚动而造成腹泻。

因此食用较多的糖精时，有时会引起一些副作用，例如影响肠胃消化酶的正常分泌，降低小肠的吸收能力，使食欲减退。但是在正常情况下，作为一种甜味剂来适量的加以使用，却是安全无害的。

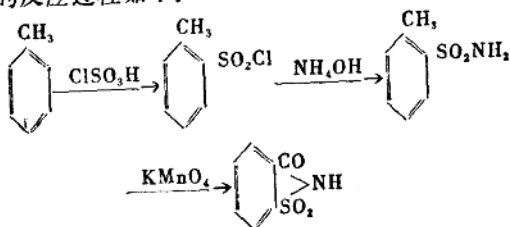
在 1953 年版中华人民共和国药典中允許的糖精鈉常用量为一次 0.03—0.1 克，一日 0.09—0.3 克。0.3 克糖精鈉的甜度大約相当于 150 克蔗糖。因此，这一数量对于一般人來說已經是足够的了。但对于汽水等食品中的糖精使用限量，卫生部門另有專門的規定。

糖精除了在食品、藥品和牙膏等日用品中被广泛用作甜味剂外，还特別适宜于忌碳水化合物之肥胖病和糖尿病患者食用。在內科临床診斷中，也有用糖精鈉水溶液作靜脉注射来測定血液循环時間的。此外，不溶性糖精（邻苯甲酰磺酰亚胺）还可以用作制造酚紅、邻氯酚紅、邻甲酚紅、溴酚藍、溴甲酚紫、間甲酚紫、溴甲酚綠等一系列指示剂的中間体。

三、几种不同的生产途径

制造糖精的途径很多，最早的方法是用浓硫酸将甲苯磺化成甲苯磺酸（邻位与对位的混合物），先用鉀盐法分去过剩的硫酸，再用純碱使轉化成鈉盐。然后烘干，加入三氯化磷和氯气，加热后便成为甲苯磺酰氯，用减压蒸餾或冷冻法使邻甲苯磺酰氯与对甲苯磺酰氯分离。将邻甲苯磺酰氯用碳酸銨氨化成邻甲苯磺酰胺，最后在中性溶液中用高錳酸鉀氧化便成了不溶性糖精。后来經過改进，采用过量的氯磺酸与甲苯作用，就直接生成甲苯磺酰氯，这就是我們現在所說的“甲苯氯磺化法”。这一方法經過了几十年的实践和不断的改进，已經成为目前制造糖精最簡便、最成熟的工艺路綫之一，至今仍为国内外所普遍采用。

它的反应过程如下：

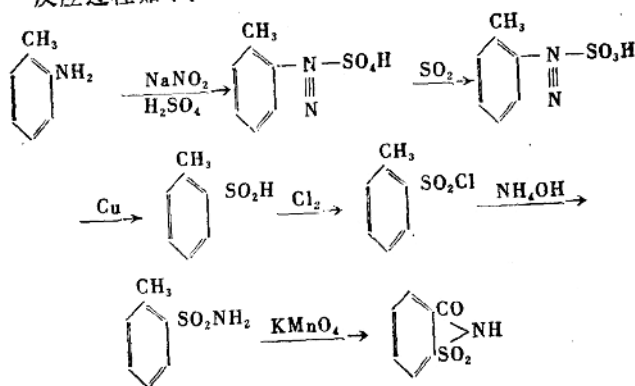


除甲苯氯磺化法以外，已经用于大量生产的工艺路线还有下述几个方法。

(一) 邻甲苯胺法

这个方法实际是甲苯氯磺化法的变通路线，在甲苯或氯磺酸供应困难的特定情况下，改用邻甲苯胺为原料，经过重氮、置换、氯化等反应而制成邻甲苯磺酰氯，再经氨化、氧化而得不溶性糖精。

反应过程如下：

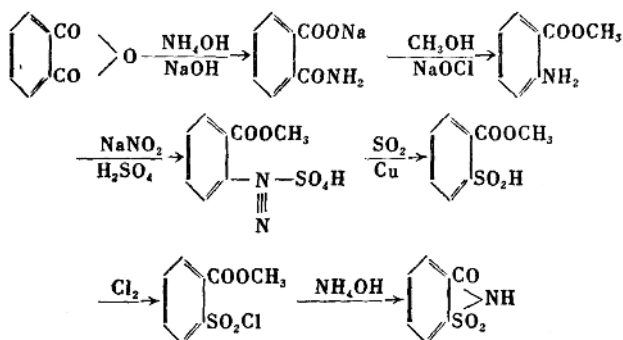


(二) 邻苯二甲酸酐（亚磺酸）法

此法原来工序很繁，需先将邻苯二甲酸酐经 300°C 高温

氨焙，然后再經水解、降解、酯化等反应始成为邻氨基苯甲酸甲酯；再經過重氮、置换、氯化、氨化等反应后才制得不溶性糖精。后来經過改进，把氨焙改为酰胺化，并且和降解、酯化等反应合併起来，一步直接合成邻氨基苯甲酸甲酯；然后經重氮、置换成邻亚磺酸苯甲酸甲酯，最后經氯化、氨化即得不溶性糖精。通过这一系列的改进，不仅使工艺过程大大簡化，而且显著的降低了糖精的成本。現在这一方法已經和甲苯氯磺化法一样，成为生产糖精的主要方法之一。

反应过程如下：



在上述三种方法中，邻甲苯胺法原来就是作为在甲苯或氯磺酸供应困难的特定情况下的一种变通路綫，工序較繁，所需原材料的品种数量都較多，成本較高，近来已有逐渐被淘汰的趋势。在甲苯氯磺化法和邻苯二甲酸酐（亚磺酸）法二者中如果仅从糖精生产本身来看，則邻苯二甲酸酐（亚磺酸）法比甲苯氯磺化法优越得多，主要表现在收得率高，原料成本低，对比如下表。

既然如此，那为什么有的厂至今仍用甲苯氯磺化法来生产糖精呢？只要看一下整个生产过程就可以发现，甲苯氯磺化

項目名称	甲 苯 氯 磺 化 法	邻苯二甲酸酐(亚磺酸)法
总收得率	27.8% (按糖精鈉对甲苯計 算的理論收得率)	66.7% (按糖精鈉对邻苯二甲 酸酐計算的理論收得率)
分步收得率	氯磺化反应 48% (扣除对位副反应物計算) 氯化反应 98% 分离 80% 氧化反应 82% 成盐反应 90%	酰氯化、酯化反应 85% 重氮、置换、氯化反应 88% 氯化反应 96% 成盐反应 93%

法的收得率之所以低，主要原因在于每生产 1 公斤糖精鈉几乎可以同时得到 1 公斤的对甲苯磺酰氯、对甲苯磺酰胺和对羧基苯磺酰胺等副产品。副产品多本来是一件坏事，但是通过对这些副产品的綜合利用，生产出許許多多別的产品来，却又可以变坏事为好事。此外，从甲苯氯磺化法的原料成本分析中可以发现：仅氧化剂高錳酸鉀一項就占了整个原料成本的 58% 左右。因此只要能找到一个新的廉价的氧化剂来代替高錳酸鉀或减少它的耗用量，就可以大大的降低成本，这一点已經由于最近电解氧化法的試驗成功，而正在逐步成为现实。

因此，可以从原材料供应的具体情况，来决定采用哪条路綫来生产糖精。

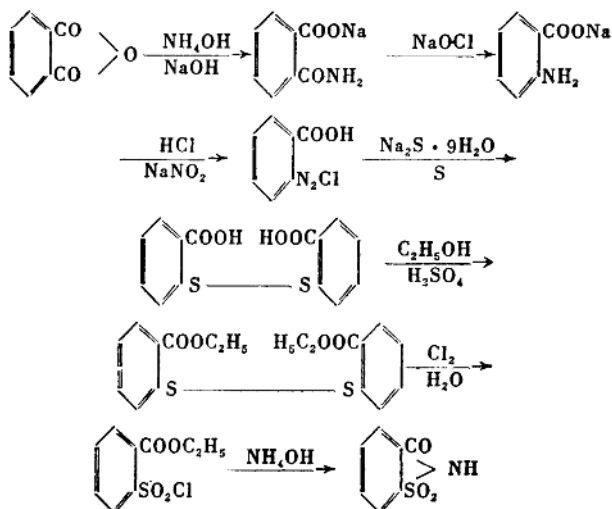
除了上面所說的三条工艺路綫以外，还試驗成功了以下一些方法。

(一) 邻苯二甲酸酐(二硫化物)法

此法系将邻苯二甲酸酐經酰胺化和分解反应，使成为邻

氨基苯甲酸，再經重氮、置換成邻二硫二苯甲酸（邻二硫代水楊酸），最后經酯化、氯化、氨化而得到不溶性糖精。

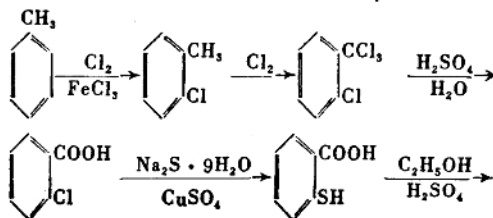
反应过程如下：

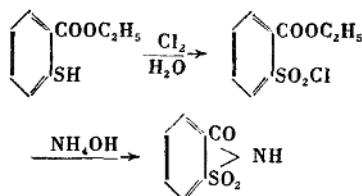


（二）甲苯氯化法

甲苯經氯化、水解成为邻氯苯甲酸，然后再經碱熔、酯化、氯化得到邻磺酰氯苯甲酸乙酯，最后氨化成不溶性糖精。

反应过程如下：





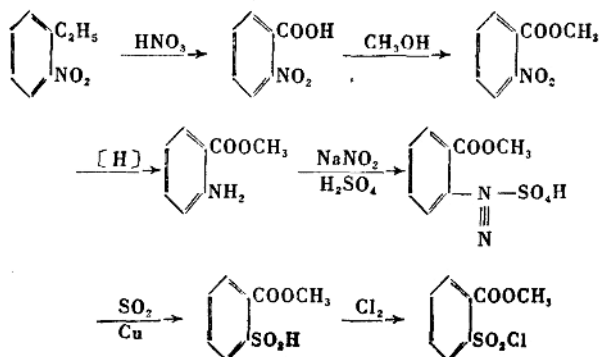
以上两种方法亦将在以后几章中作一概要的介绍。

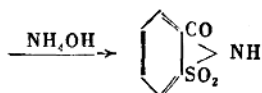
这两种方法，特别是甲苯氯化法，是很有发展前途的。

因为它可以不用目前供应还比较紧张、价格也比较贵的氯磺酸、高锰酸钾、邻苯二甲酸酐等原料，而改用了来源比较丰富、价格比较低廉的氯气等作为主要原料，所以其原料问题较易解决，成本也低。

此外，还可以利用制造合霉素过程中的副产品邻硝基甲苯为原料，先经硝酸氧化成邻硝基苯甲酸，再经酯化、还原得到邻氨基苯甲酸甲酯，最后经重氮、置换、氯化、氨化等反应即得不溶性糖精。

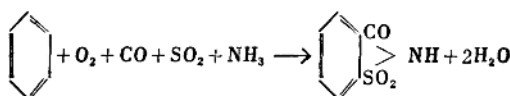
反应过程如下：





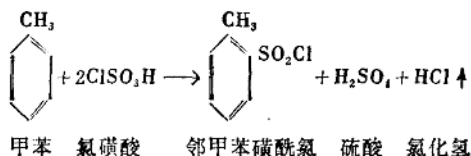
这对邻硝基乙苯的综合利用来讲，无疑是一个很好的出路。

此外，还有不少关于糖精的新的合成途径正在国外积极研究中。例如，日本专利中报导了一种糖精的气相合成法：将苯蒸气与氧气的混合物加热至 300°C，通过铂金石棉进行反应，并将反应物与一氧化碳、二氧化硫气体在浮石载氧化铁的触媒上于 700°C 高温、42—43 大气压下反应 24 小时，然后通入氨与氧的混合气体，在铂金石棉上反应，即得不溶性糖精。



四、甲苯氯磺化法

(一) 反应方程式



(二) 生产流程图

