

1959年甘蔗綜合利用四川省內江現場會議資料

蔗 髓 制 糠 醛

輕工業出版社 編輯

輕工業出版社



1959年甘蔗綜合利用四川省內江現場會議資料

蔗 髓 制 糠 醛

輕工业出版社編

輕工业出版社

1959年·北京

內 容 介 紹

糖醛在現代化學工業中，尤其是在有機合成工業方面是重要的基本原料。可以做人造橡膠、塑料、人造纖維、醫藥、染料和香料等，并且是一種很好的溶劑。

利用甘蔗糖廠的蔗渣髓制糖醛，為糖醛工業提供了豐富的原料，也為甘蔗糖廠付產品利用指出了新的方向。

蔗髓制糖醛已在各地試驗成功，并有四川、廣東等地部分糖廠利用土法投入了生產。對糖醛生產中的工藝條件如硫酸用量、液比、蒸餾時間、蒸餾溫度及蒸出流量等及設備選擇、裝掛等方面都換出了一些經驗。

這本小冊子共彙編了四川、廣東、雲南等地的經驗四篇。可供甘蔗制糖廠綜合利用蔗髓制糖醛的工作人員或設計人員參考。

1959年甘蔗綜合利用四川省內江現場會議資料

蔗 髓 制 糖 醛

輕工業出版社彙編

*

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版營業許可證出字 第 099 号

輕工業出版社印刷 印刷

新華書店發行

*

787×1092 公厘 1/32·1¹⁰₃₂ 印張·28,000字

1959年6月第1版

1959年6月北京第1次印刷

印數:1—3,500 定價:(10) 0.21元

統一書号:15043-715

目 录

蔗髓制糠醛生产試驗总结·····	四川資中糖厂 (4)
日产50公斤糠醛中間工場資料介紹·····	四川資中糖厂 (17)
蔗髓制取糠醛試驗及建厂情况报告·····	广东順德糖厂 (24)
糠醛的試制經過 ·····	云南省輕工业科学研究所 (35)

蔗髓制糠醛生產試驗總結

四川資中糖廠

以农作物制糠醛，在国内外都設有工厂生产，唯其多以燕麦壳及棉子壳为原料，以蔗髓为原料尚不多，重庆塑料厂曾以蔗髓为原料，試制成功，其他关于蔗髓制糠醛的报导不多。

虽然农作物系制糠醛之原料，但其性質却各有不同。原料不同其生产的工艺条件亦有异。最初，由於毫无生产糠醛之經驗，試图借助於燕麦壳以及棉子壳等制糠醛所得出的工艺条件，用於以蔗髓为原料的生产中，但立即发现蔗髓有其特殊的性質，因而工艺条件亦与其他原料有区别。我們在初步获得試制成功之后，为了扩大生产，提高效率，以及为建新厂提供設計数据，我厂与化工研究所，成都工学院，内江糖厂等单位共同進行了蒸煮条件的試驗，摸索出了蔗渣制糠醛工艺条件，为以后的生产与建厂打下了有利的基础。

一、糠醛的一般特性及生产流程

糠醛系将蔗渣中所含的多缩戊醛水解环化而成，其分子式为 C_4H_3CHO 比重为 1.1598。沸点 $161.7^{\circ}C$ （76厘米汞柱压力下），引火点摄氏 $55\sim 57$ 度。一般为淡黄色，部分与水相互溶解，在空气中顏色逐渐加深。其制造的生产流程如下：



二、 蒸煮工艺条件

蒸煮的制造糠醛的主要工序，其作用是将蔗髓中之多缩戊糖水解成糠醛，试验的设备装置如下（图1）

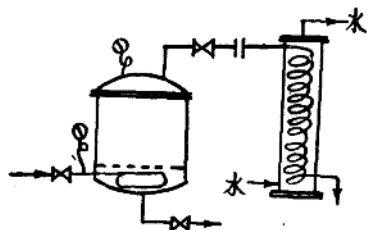


图1 试验设备示意图

蒸煮锅为一固定的圆柱形容器，锅底有一根通蒸汽的盘管，盘管上面有一假底，锅底和锅顶都装有压力表，以便观察两端的压力差。冷凝器为一蛇管式冷凝器。

按照试验需用量，先把蔗髓和硫酸准备好。然后把硫酸均匀地洒在蔗髓上，拌和均匀后加入蒸煮锅内。旋紧锅盖，开蒸汽先排除锅内之空气，随即在密闭的情况下，使锅内压力逐渐升高，达到所需的压力为止，此段时间称为起磅阶段。自压力达到时起，维持此压力到开始蒸出，称为预煮阶段。预煮完成后打开出气阀，控制一定流速，并维持锅内压力，直到停止蒸出，称为蒸出阶段。在蒸出过程中，每半小时取蒸出液，用称重瓶取样分析糠醛的平均含量，以了解蒸出液的浓度变化。

（一）液比的决定

蔗髓系疏松而吸水性强的原料，液比小了则不易混合均匀，致使蔗髓水解不完全；液比太大则又冲淡了酸液的浓度，因此以蔗髓为原料时适宜的液比是蒸煮工艺条件中重要的因素之一。

表 1

試 驗 記 录

液 比		起碼后蒸出液的濃度情况				蒸出液量		理論產率		備注
對干基	對濕基	第1小時平均濃度%	第2小時平均濃度%	第3小時平均濃度%	鍋平均濃度%	理論蒸餾產率(公斤)	蒸出液總產量(公斤)	對干基%	對濕基%	
1:1.5	1:0.01	2.91	1.26	0.814	1.624	25.6	0.416	4.81	2.7	蔗糖水分39% 蔗糖水分33%
1:1.25	1:0.372	4.42	2.33	0.824	2.485	26.29	0.64	7.00	4.27	
1:1.25	1:0.48	3.29	4.28	1.79	2.9	28.16	0.819	8.22	5.26	
1:1	1:0.22									

从表上可以看出,液比(对干基)为1:1.5时显然过大了一点,若液比为1:1时则又太小而无法混匀,因而未進行蒸餾。液比为1:1.25时,試驗結果較為滿意,而且在試驗中也可看出,蔗糖水分愈小,对一定量之蔗糖來說产醪率有增高的趋向。

(二) 硫酸用量的決定

在糠醛制造中,蔗糖中的多縮戊糖需要用酸加壓水解成糠醛。在一定範圍內若酸量大,即产醪量增加(当然不是直綫增加),但酸量大了对設備的腐蝕加劇,而且成本亦相应地提高,因此必須摸索出适宜的硫酸用量。

1. 初查用酸量

固定条件 (1)蔗糖(湿基)用量5公斤。(2)蒸餾鍋內蒸氣压力 4.0 ± 0.30 公斤/厘米²。(3)液比(对干基)为1:1.25。(4)進汽20分鐘后达到 4.0 公斤/厘米²,并在此压力下預煮1小时。(5)放汽時間为5~6小时,蒸餾液含醪量为0.25%左右为止(每半小时称蒸出液重,并分析其濃度)。

試驗条件 硫酸用量为蔗糖(干基)的2~6%(实际硫酸純度为95%,取量时折合为百分之百称重)。

表 2

初查試驗記錄数据

純硫酸用量		稀酸濃度	理論產酸率%		蒸發縮小體積%	備 注
對 干 基	對 濕 基		對 干 基	對 濕 基		
2	1.33	4.06	9.23	2.15		
3	1.87	4.85	4.42	2.76	49.04	
4	2.50	6.18	4.25	2.65		微漏汽
5	3.12	7.72	5.50	3.43	57.14	
6	3.74	9.35	3.47	2.17	60.95	漏汽較大

从上表可看出，硫酸用量為蔗髓（干基）5%時，產醛量較高，但6%的酸量，因漏汽影響到其結果之準確性，因此對硫酸用量為4%、5%、6%進行了復查試驗。

2. 復查用酸量

固定條件（1）蔗髓（濕基）用量為15公斤。（2）蒸煮壓力為 4.0 ± 0.30 公斤/厘米²。（3）固液比（對干基為1:1.25）。（4）進汽二十分鐘左右到 4.0 ± 0.30 公斤/厘米²，並在此壓力下預煮半小時。（5）放汽時間為3小時（6）蒸出液量每半小時為 4 ± 0.3 公斤（每小時蒸出液量稱重，並半小時分析其平均濃度）。

表 3

復 查 試 驗 記 錄

純硫酸用量% (對干基)	稀酸濃度%	銅平均濃度%	理論產酸率%		蒸發縮小體積%
			對干基	對濕基	
4	6.55	1.115	4.86	2.97	
5	8.20	2.06	5.99	3.65	51.82
6	9.82	2.435	7.00	4.27	53.23
8	11.48	3.13	8.39	5.40	55.55
9	10.76	2.206	6.34	4.21	
10	13.44	2.52	6.34	4.21	67.16

經過復查試驗說明

用酸量超過6%後，其產量不穩定，變動大，平均產醛量

也增加不多，而6%的用酸量在以后的几次試驗中，其产醛率均較稳定。在7%左右时，因用酸量大腐蝕程度加剧，在工业生产中酸量不宜过分。故用酸量以蔗糖重（对干基）6%为适宜。

（三）預煮時間的确定

以硫酸用量为蔗糖重（对干基）6%，我們采用了复查用酸量試驗中的固定条件，对不同預煮時間進行了試驗。

試驗結果如下表：

表 4

預 煮 時 間	鍋平均濃度%	蒸 煮 液 共 重 (公斤)	理 論 糠 醛 產 量 (公斤)	產 率	
				對干基	對濕基
3 小 時	1.406	25.18	0.354	3.87	2.36
2 小 時	1.671	24.70	0.418	4.51	2.75
1 小 時	2.39	25.46	0.545	5.95	3.63
0.5 小 時	2.435	26.29	0.6402	7.00	4.27
0.5 小 時	2.545	25.99	0.661	7.22	4.11

从試驗結果可以看出預煮時間愈长，产醛率愈低。其原因估計为，在密閉鍋內煮时，生产之糠醛未能及时吹出，在高溫及酸的作用之下，变成高分子化合物及与木質素聚合。又因产糠醛量大部分集中在前三小时左右，故預煮時間愈长則其产醛量愈低，因此，应縮短預煮時間在三十分鐘以下。

（四）蒸汽压力的試驗

蒸汽压力（或蒸煮溫度）对糠醛产量有很大的影响。据一般文献，压力愈高产醛量愈大。但压力大制造設備的材料及制造技术要求高，为了确定适宜的蒸汽压力，我們基本上采用了預煮試驗的固定条件，同时固定預煮为半小时，進行不同蒸汽压力影响产醛量的試驗。

表 5

記 录 数 据

蒸发压力 公斤/厘米 ²	平均濃度 %	蒸出液總量 (公斤)	理論產率%		蒸发后縮小體積 %	備 注
			對干基	對濕基		
3.16	1.7	26.54	4.67	3.01	48.18	未預煮
4.22	2.435	25.29	7.0	4.27	53.23	
5.27	2.339	25.49	6.51	3.97	53.16	
6.33	1.98	26.5	5.73	3.50	52.67	帶漏氣

試驗結果与一般文献介紹有出入，即蒸汽压过小，（小於4.0公斤/厘米²）或过大（大於5.27公斤/厘米²）产醛量均低。前者可能是由於溫度太低戊醛水解不完全，而后者則可能因蔗糖組織疏松溫度过高，戊醛水解过速，生成之糠醛不能及时吹出，以致变成高分子化合物之故。而压力以4.0~5.27公斤/厘米²为最佳。

（五） 蒸出速度及蒸出時間对产醛率影响的試驗

在了解了液比、硫酸用量、預煮時間、蒸汽压力等因素对产醛率影响情况后，对工业生产來說还有一个很重要的項目，即蒸出時間与蒸出速度，它們对生产成本有很大的影响。蒸出速度的大小影响着生产周期及蒸餾冷凝設備的平衡。蒸出時間的长短关系着产醛率，蒸出液濃度及蒸汽消耗量。为了提供比較接近於生产可能的数据，并为了試驗操作比較容易一些，我們采取了以下条件進行試驗。

固定条件 （1）配料 蔗糖15公斤（湿基），液比1:1.25（对干基）；

（2） 不預煮；

（3） 起磅20分鐘，蒸汽压力4.0公斤/厘米²；

（4） 糠醛：蒸汽=1:35及产醛率4.5%（湿基）計算，每鍋应蒸出液量为21公斤左右（不包括鍋內凝結蒸汽量）。

表6

試驗条件

時 間 流 速	8 小時	6 小時	4 小時	3 小時	2 小時
公斤/時間	3	4	6	8	12
蒸出液總量公斤	24	24	24	24	24

表7

試驗結果及記錄

蒸出速度 公斤/小時	總蒸出流量	總平均濃度	理論產醪率	
			對干基%	對濕基%
3	25.370公斤	2.11%	5.56%	3.57%
6	26.76	1.89	5.24	3.37
8	26.99	2.545	7.22	4.41
12	25.11	2.548	6.63	4.27

由此可見，在蒸出液重量不改變情況下，蒸出速度愈慢，則產醪率愈低，但是流速过大亦有同樣情況出現，蒸出速度以每小時8公斤為宜。

糠醛的吹出隨時間的變化情況以流速為12公斤/小時鍋大為例，如下圖2所示：

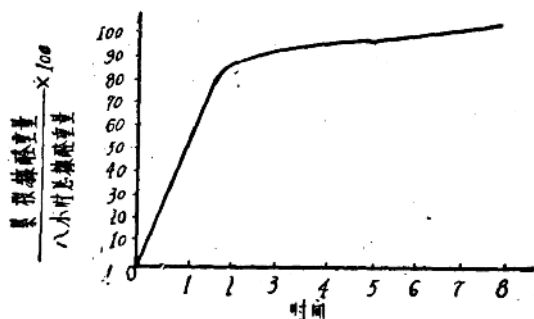


圖2 糠醛吹出與時間的關係

从試驗結果表明糠壁产量并不随蒸出時間成比例增加，大部分的糠壁都是在2~3小时内吹出，以后延長時間产糠量增加甚緩。随着蒸煮時間的增长，蒸煮器內的冷凝積水逐漸增多，到最后（八小时）已淹沒蔗髓，我們認為这可能是影响糠壁吹出主要原因。

（六） 蒸煮縮小的体積百分数随蒸煮時間的变化关系

試驗条件 硫酸量6%（对于基）蒸汽压力4.22公斤/厘米²。
起磅耗用的20分鐘未算在蒸煮時間內。

表8 試驗結果

變 化 蒸 煮 時 間	蒸 煮 25 分 鐘	蒸 煮 3 小 時	蒸 煮 3 時 30 分	蒸 煮 6 小 時	蒸 煮 8 小 時
蒸 煮 縮 小 的 體 積 %	54.84%	55.90%	57.4%	57.9%	66.10%

从上表可見，蔗髓体積縮小，是在蒸煮开始不久，就达較高之程度，以后变化甚微。酸量越高，体積縮小愈大（見酸的用量数据表）。

（七） 根据以上各項因素对产糠率影响的試驗，可以基本上决定生产糠壁的最适宜条件了。为了稳定可靠，便又作了适宜条件的复核試驗。

試驗所采用的条件是 蔗渣15公斤，硫酸用量为6%（对于基），液比1:1.25，蒸汽压力4.22公斤/厘米²，起磅時間20分鐘，蒸出速度8公斤/小时。結果如表9、10、11。

表9 試驗結果

時 間 項 目	蒸 出 液 重 量	平 均 濃 度 %	理 論 產 糠 率	
			干 基	濕 基
3 小 時	28.16公斤	2.909	8.22	5.48
5 時30分	49.85	1.95	9.47	6.31
8	69.27	1.43	10.07	7.27

表10

蒸 煮 廢 液

廢 液 重 量	含 水 分 %	廢液: 蔗髓 (濕)
40 公 斤	81.66	2.67

表11

蒸 煮 廢 液

廢 液 重 量	含 糖 醣 %	廢液: 蔗髓 (濕)
59 公 斤	0.2	3.935:1

(八) 全蔗渣与蔗髓产率比較試驗

为了了解未篩出蔗髓部分的全蔗渣产率情况，曾采用上面各項試驗所探討出的并認為适宜全蔗渣進行試驗的条件進行了試驗。

固定条件 全蔗渣重15公斤，硫酸用量6% (干基)，起磅20分鐘后即放汽蒸煮5点30分鐘，流速 (餾液) 8 公斤/小时，液比1:1.25。

表12

其結果与相同条件下蔗髓比較如表12。

原料類別	配 料		產 量				理 論 產 醣 率				煮后縮小 體積%
	絕干 蔗髓 重 (公 斤)	稀酸 濃度 %	三 小 時		五 小 時		三 小 時		五 小 時		
			鍋平均 濃度%	總蒸出 液量	鍋平均 濃度	總蒸出 液量	干基%	濕基%	干基%	濕基%	
蔗髓	9.96	8.06	2.49	25.59	1.52	45.84	6.4	4.257	7.0	4.65	66.1%
蔗渣	10.96	8.72	3.75	27.51	1.202	57.59	5.59	5.57	6.57	4.77	62.28%

从試驗結果中可看出蔗髓产糖量較高，而蔗髓正是蔗渣造紙工业中所不要之物，因之在原料問題上不 与 造紙 发生矛盾，而符合綜合利用的要求。

上述各項适宜条件皆应用到小型生产中，五个月以来的生

产实践証明，上述各項工艺条件，基本上是符合於生产的。此項試驗設備用於生产，其产率率，可稳定地达到 9 %（对干基）。

三、蒸煮設備及防腐材料

（一）蒸 煮 設 备

最好是使用旋轉球形，可使蔗髓水解作用均匀，而生成之醛汽又易於即時吹出，对提高产率率，有一定的功用。但其制造技术及設備材料要求均高，不易解决。我厂采用固定式圓柱形的蒸煮鍋，虽对产率略有影响，而設備較易解决。在材料选用上，既可用銅，也可用鑄鉄，还可考虑使用陶器代用品。不論圓柱形或旋轉球形，均为間歇作业。大規模生产中常以数个并聯輸流操作，保持醛汽流量、濃度稳定，便於使蒸餾操作連續進行，同时增加蒸煮設備个数，适当的縮小容積，对設備强度的要求上更易於解决。

（二）蒸煮鍋防腐材料的选择

在蔗髓加酸加压水解过程中，对設備之腐蝕很利害，这是关系着能否投入生产的关键性的問題之一。为此，我們曾以銅、鉛、白鉄管各一圈放入蒸煮鍋底，進行試驗，放入总共時間为六天，用酸量皆为 6 %。

其結果如下：

金屬物	六天腐蝕百分率%
白鉄圈	- 33.762%
銅 圈	+ 0.013%，系新車表面，六天后表面是显暗黑色重量增加了
鉛 圓	- 0.256%

从上表可以看出，銅的耐腐情况較好，但是銅系国家比較

稀少的物質，供应比較困难，因而，我厂采用耐酸水泥来作衬里材料。在生产實踐中，經過了几个月的考驗，未防腐的蒸汽管道已腐蝕更換了二次，而用耐酸水泥作衬里的鍋体部分至今未有腐蝕現象出現，足以証明耐酸水泥衬里材料是适宜的。

(三) 耐酸水泥之配料

水泥灰 1 公斤 氟硅化鈉 60 克 水玻璃 300 毫升(比重 1.40)

此配方系在實踐中所摸索出較為适宜的配方。其特点是硬化快，粘着性强。由於其硬化快，虽可縮短施工時間，但每次用量不宜配制过多。在室溫情況下大約 15~20 分鐘后即开始硬化，冬季氣溫低时可延长至 30 分鐘以上，因此每次配制够 15 分鐘內之塗抹量。塗抹时尚須压紧抹平，塗抹完毕后約在室溫下放置二天（提高溫度可縮短時間），若出現裂紋則在裂紋处补塗耐酸水泥至无裂紋露出为止，即可投入生产。

四、蒸餾工艺条件及設備

由蒸煮鍋排出的气体可直接引入蒸餾塔，或先經冷凝再行引入蒸餾塔。但考虑到减少蒸餾塔及冷凝器設備容量以及节省蒸汽两个方面，因此采用直接引蒸汽入蒸餾塔之工艺流程。

糠醛与水混合体的沸点与組成之关系如图 3。

因糠醛与水混合体系有恒沸点現象，於糠醛衡分子率为 0.092 时其沸点为 97.9°C ，而当糠醛水溶液的衡分子率小於 9.2% 时，則气相所含糠醛量当大於液相之含量；反之若液相內糠醛含量大於 9.2%，則与此液相平衡的气相所含水量将大於液相所含之量。

按上述原理，用蒸餾塔提純糠醛时欲使其餾出液达到最高

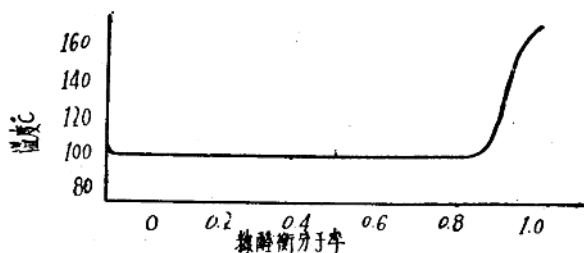


图3 糠醛与水的組成与沸点的关系

糠醛含量,此时之平衡分子率为9.2%,其相应之温度为97.9°C,故我们在操作中控制塔顶的馏出温度为97.9°C或98°C。进塔汽体流量的大小都以控制到塔顶温度98°C为依据,来开关蒸煮锅排气阀。

蒸馏塔的塔板数,在理论计算上只需六层,进料口上有四层,而一般考虑塔板效率低(约为百分之二十左右),实际多采用30~40层塔板。我厂无此完善之设备来生产糠醛,仅有一节五层泡帽式塔板的旧塔,我们便采用塔底进料,使进料口上有五层塔板,同时增加回流比,这样便使蒸馏出来的糠醛达到85~90%的纯度。我们又采用单个蒸煮锅进汽,依靠单个蒸煮锅,排出末期糠醛浓度降低的醛汽,尽量收回塔底废液当中的糠醛。由于蒸馏塔塔板的限制,对产量及废液中糠醛的损失(为1%左右)都是不利的。目前为了扩大生产能力,正在加高蒸馏塔,增加填料,提高蒸馏的能力。

醛气对塔同样有腐蚀作用,但不及蒸煮锅腐蚀的利害。一般是采用铸铁制的塔(就防蚀而言铜塔更好),因蒸馏塔内压力不大,可以用陶瓷塔代替。

从糠醛平衡分子率中亦可看出,如再要提高糠醛的纯度用一

个蒸馏塔是不行的。可以采用一般的蒸发设备，連一个冷凝器。首先蒸出的是低沸物，放回塔内蒸馏，而收集其沸点为 $161\sim 162^{\circ}\text{C}$ 时之蒸出液，其纯度可达到99%以上。

我厂所用冷凝设备为蛇管式冷凝器，糠醛液分层情况良好，以往曾采用过排管式的冷凝器。在同样的蒸煮与蒸馏情况之下，其馏出糠醛却不能分层，开始以为是冷凝器漏水，经过几次检修不漏了，仍不能分层，其原因未明。

五、目前尚待解决的问题

(一) 设备平衡的问题

在最初试制时利用旧东西，设备本身就不平衡。我们采取了前述措施，使产率可稳定达到9%(对干基)左右。目前为扩大生产能力先将蒸煮锅加大了一倍多，又出现了新的不平衡，糠醛产率没有达到原来的水平，现正在增高蒸馏塔，增加填料层，以及增设陶瓷塔，逐步平衡设备，好让蒸煮锅增大后生成的蒸汽能及时吹出。但填料层之高度及陶瓷塔之运用等经验不足，尚需摸索。

(二) 蒸煮锅腐蚀情况的测定问题

虽用了耐酸水泥作衬里可大大地减缓了酸的腐蚀作用，但耐酸水泥的耐酸度未测定过，也无法测知设备的腐蚀情况，故设备的使用寿命不能确定。在4.22公斤/厘米²压力下操作的设备，对腐蚀不会很大。

(三) 残渣的综合利用问题

制糠醛后的残渣数量几乎与蔗髓量相等，而且易自燃，必须进行利用和处理。目前我们正在将残渣继续水解作水解酒精及木质素塑料等之试制工作，这些试制项目投入生产后，既解决了残渣的处理，同时也可降低糠醛之成本。