

糠醛生產操作基本知識

天津油脂化学厂 編

輕工业出版社

1958年·北京

糠醛生產操作基本知識

天津油脂化学厂 編

輕工业出版社

1958年·北京

內 容 提 要

利用农林廢料（如葦末、木屑、稻壳、稻草、蔗髓、玉米芯、棉子壳、花生壳、麸皮、麥稻等等）制成糠醛，以便合成橡胶、树脂（塑料）、人造纖維等，是农業原料利用的主要方向。各地人民公社都将發展这种生产，需要使更多的人掌握糠醛生产的技術，这本书就是为这个目的編写的。

这本小册子对利用农林廢料进行硫酸水解提取糠醛的生产操作技術和安全技術，設備檢修等作了比較詳細的敘述，对于糠醛生产过程中副产物的利用，也作了介紹。可供糠醛工厂工人的學習、新工人的培訓等用作教本，也可供一般技術人員閱讀或參考。

糠醛生产操作基本知識 天津油脂化學厂 編

輕工業出版社出版
(北京廣安門內白廣路)
北京市書刊出版業營業許可証出字第099号
輕工業出版社印刷厂印刷
新华書店發行

787×1092公厘1/32·2印張·42,000字
1968年12月第1版
1968年12月第1次印刷
印數：1—6,000 定價：(10)0.80 元
統一書号：16042·809

目 录

写在前面	4
一、糠醛及其用途	4
I、什么是糠醛	4
II、糠醛的用途	8
二、制造糠醛的原料	10
三、糠醛的生产方法	13
I、几种生产方法的介绍	13
I、用硫酸水解制取糠醛的生产流程	14
II、用硫酸水解制取糠醛的生产操作	15
III、技术经济指标	35
四、安全技术及设备修理	36
I、处理糠醛的安全技术	36
II、处理硫酸的安全技术	37
III、事故的紧急处理	38
IV、糠醛蒸煮锅的检查	39
(附) 糠醛生产的安全操作规程	41
五、设备的检修	44
六、糠醛生产过程中副产物的利用	46
I、副产物利用的途径	46
II、副产品醋酸钠和电池活性炭的生产	47
附錄 糠醛生产的檢驗方法	51
(一) 成品的檢驗	51
(二) 棉籽壳中糠醛含量的測定	62

写在前面

糠醛是有机合成化学工业的主要原料之一，它的用途很广，可制造合成橡胶、塑料、合成纤维等等。而它的原料又都是农社废料，在我国广大农村中遍地皆是，取之不尽，用之不竭。因此，糠醛工业的发展有着广阔的前途。

党中央提出“星罗棋布，遍地开花，工业下乡，依靠六亿人民办工业”的号召后，各地工业都以飞跃的姿态兴建起来，在这里面，糠醛工厂的筹建数量也是很大的。

我们厂生产糠醛虽已有几年的历史，因技术力量不足生产工作缺乏系统地总结，以致没有成熟的经验。但不管怎样，为了帮助糠醛生产者学习操作技术和培训新工人，我们就根据我们厂的实际生产情况，并收集了一些有关资料，编写了这本书。

这本书是以我们厂的糠醛生产设备和用硫酸水解棉籽壳提取糠醛的生产方法为主要内容的着重生产操作的具体介绍。在理论上和有关问题上只作一般的简单的介绍。

由于我们水平限制，编写的这本书，肯定是有缺点的，错误的地方也一定不少。因此，我们衷心地期待着读者的批评和指正。

一、糠醛及其用途

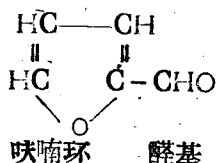
1、什么是糠醛

120多年前，一位科学家在化验室里以农产物和硫酸在

一起，進行蒸餾實驗時，發現有幾滴黃色液體，這就是糠醛。但把糠醛用作化學工業原料，還是在20多年前才開始的。自
此以來，由於有機合成工業的發展，糠醛工業發展很快。

糠醛的學名為呋喃甲醛。它的分子式是 $C_5H_4O_2$

它的分子結構如下：



杏仁油的气味

糠醛具有類似杏仁油的气味，是一種琥珀至棕色的液體。在放置中和空氣接觸時，由於自然氧化，顏色會逐漸變暗。但在一般貯存條件下，氧化程度微小，影響不大。添加微量的鹼性物質，如第三胺，就可抑止糠醛的自然氧化。在裝有糠醛的鐵桶中，抽成真空、通入氮氣、密封，存放6個月後，和沒有通氮氣的糠醛對比。其結果如表1。

表 1 在氮氣下保存糠醛的結果

項 目	樣 品 別	通 氮 樣	空 白 樣
		98.9%	98.2%
純 度		淺 棕 色	棕 色
顏 色			

此外，糠醛對於高溫也很安定，在230℃下保持幾小時除了顏色以外，其他物理性質變化很小。

糠醛在許多有機溶劑中很容易溶解，例如在25℃下可以與酒精、乙醚、丙酮、醋酸、苯和四氯化碳以任何比例混合。在常溫下僅能溶解一部分水，在25℃下糠醛約可溶解

7%于水中，水約可溶解6%于糠醛中，在临界溶解温度120°C以上，糠醛可以溶解于任何比例的水中。

糠醛对芳香族的碳氢化合物很易溶解，对脂肪族的較难溶解，所以利用糠醛，可以将上述两类碳氢化合物分离。

氧化糠醛可以得到复杂的最后产物，在醛族的选择氧化下，可以以較高的收得率得到羧酸、呋喃甲酸。在正常气相下利用触媒氧化，使环开裂，可以得到失水苹果酸。将糠醛还原，也可得到很多的产物，最主要的是糠醇和四氢化糠醇。使糠醛蒸气和水蒸汽通过适当的触媒，糠醛就可以轉化为呋喃。在强碱的作用下，可以引起甘氏反应，生成糠醇及糠酸钠。經稀酸水解，可得到羧酸和黑色树脂物质，但这个反应进行得很慢。

糠醛和其它醛类一样，可以与酚类縮合生成热可塑性树脂，其中一部分在工业应用上很重要。糠醛还可以和硝基石腊，羧脂、醛类、酮类及腈类等有机化合物縮合。

糠醛环置换衍生物很容易制得，但是一般必須在置换反应进行以前保护住醛基，例如5-硝基糠醛是先将糠醛用乙酰处理，生成二醋酸糠醛，然后硝化制得。

糠醛的主要物理常数如下

1. 沸点161.7°C
2. 粘度 (25°C) 1.49厘泊
3. 比重 $d_{20}^{20}=1.162$
4. 折光指数 $n_d^{20} 1.524\sim 1.527$
5. 蒸餾 在定温下蒸出物不低于98%
6. 閃点，56°C

糠醛的物理性質主要是上述几方面。这些性質对产品的质量有着重大的意义。現在簡略地将比重、蒸餾、閃点的意义分別加以补充說明：

比重 通常所謂比重是指某物質和同体积 4°C 时水的重量的比值。物質的比重大于1时，說明这种物質比水重；比重小于1时，說明比水輕。比重的大小和溫度的变化有很大关系，当溫度上升时，由于物質的体积增大，比重就会变小。物質的比重既然要受溫度的不同而发生变化，因此，就規定以 20° 时的比重做为标准。

粘度 粘度的大小是說明流体的粘滯性。如果粘度大，就不容易流动。粘度的大小对于糠醛的利用，有很大关系。如果粘度大，和其它化合物溶解困难，那就必須加热溶解才能利用。粘度的大小和糠醛的成分有关，芳香烃的含量多，則粘度小，相反的話，粘度就要大，另外粘度和溫度的大小，也有关系，溫度高时粘度就变小，溫度降低时，粘度要大一些。

蒸餾 含糠醛 5~95% (容量) 的溶液，可以在 $161.5\sim 162.5^{\circ}\text{C}$ (760毫米) 下把糠醛蒸餾出来，但是过热对糠醛有特殊的影响，由于蒸餾速度的不同，将表現为各种不同的餾分范围。这种餾出溫度和餾出体积的关系，我們习惯称之为餾程。餾程的范围决定着糠醛的輕重，也說明糠醛化学純度的好坏。

閃点 可燃液体加热到一定溫度时，它的表面的蒸气和空气混合达一定比例，如果与火接触就发生閃火現象，这时的溫度叫做这种物質的閃点。糠醛的閃点很低 (53°C)，在铁路和海运上均列为可燃性貨品。

糠醛的質量标准一般如表2

表 2 糠 醛 的 質 量 标 准

檢 驗、項 目	指 标
1. 外觀	澄清，黃色液体，在空气中和光綫暴露下，顏色逐漸变深、微有苦杏仁油的特殊气味。
2. 比重(20°C)	1,159~1,160
3. 折光指数(20°C)	1,526

表 2

檢 驗 項 目	指 标
4. 灰份	0.001%以下
5. 灰份	0.4%以下
6. 恩氏蒸馏:	
分馏試驗: 138~150°C	馏出物 10%以下
150~158°C	馏出物 20%以下
158~164°C	馏出物 94%以上
164~168°C	馏出物 2.6%以下
残渣及損失	馏出物 0.4%以下

II、糠醛的用途

糠醛的用途很广。在有机合成化学的领域里，有着极为重要的位置。目前，应用糠醛最多的是石油工业和化学工业。在石油工业中主要是做选择性溶剂。在化学工业中可做化学中间物，树脂溶剂以及其它化工原料。现在举例如下：

1. 合成橡胶 合成橡胶品种很多，可由各种不同的原料制造。用糠醛制成丁二烯和2-乙炔基呋喃，然后进行共聚，可以得到具有特殊性能的橡胶，这种橡胶的耐寒和耐磨性能很高。

2. 合成纤维 糠醛经脱羰而制成呋喃再加氢制成四氢呋喃，然后开环，用氰化钾或氧化钠做成己二腈和己二酸，聚合而成尼龙盐。经过抽丝，即可制成尼龙66。这是合成纤维中的一种，广泛用于纺织衣料及其它制品，强度很高，这胜于天然棉花。利用糠醛做成合成纤维，对解决我国人民穿衣，提高生活水平有着很大的实际意义。

其次，聚氯乙烯纖維也以糠醛代替丙酮或苯做溶剂。

3. 合成树脂 最普遍的是电木粉，电木粉原由石炭酸和甲醛聚合而成，自从利用糠醛代替甲醛（福尔馬林）以后，糠醛的利用就有了更广阔的途径。

糠醇树脂 这是在1940年以后发展起来的新品种，性能很好，耐酸、耐碱、耐热，发展前途很大。可以精密鑄造的壳模，可以做木材粘合剂。

此外，还可以利用糠醛代替苯来制造失水苹果酸酐树脂。这种树脂对金属和玻璃的粘結力很强，可用于玻璃纖維，增强塑料。这种塑料，可以用于汽車、飞机結構上，做为建筑材料、电机材料、高級絕緣漆以及制成漆包綫等。

4. 溶剂 糠醛可做为工业溶剂，用以提炼或精炼石油和潤滑油、精制松香等。

5. 农药和医药 糠醛水溶液本身可以杀菌，可以抑制小麦的黑穗菌。它还可以作除莠剂和防腐剂。我們曾進行过以下几种試驗：

① 以每1000立方尺，1磅用量的糠醛、甲醛、水三种对照、熏蒸接有黑穗菌的麦种。熏蒸36小时后，将孢子用减菌水洗下，放在一定溫度下发芽，然后观察杀菌效果。結果見表3。

表 3

处	理	腥黑穗病菌孢子发芽率
糠	醛	熏 蒸
甲	醛	" "
水		" "
		0.2%
		0.4%
		6.6%

② 以一定量的糠醛、甲醛、水，分別浸泡棉苗标本，浸泡一个時間后，水浸者逐漸軟腐，而糠醛和甲醛浸者都沒有軟腐。

从上述試驗中，可以看出糠醛熏蒸杀菌效果良好，对于植物有防腐作用。

此外，糠醛还是多种葯物和葯物中間体的重要原料。可以制成治疗和血管有关的疾病、各高血压和鎮定剂等葯品，还可以制成磺胺吡啶。

6. 合成染料 糠醛同芳香族化合物作用的結果，可制成一系列的染料，可以制成三芳基甲烷系染料孔雀石綠的类似体。这种染料，牢固度很高。此外与其它的作用可以得到有价值的染料，如超等阴丹士林亮綠3B。

归納起来，糠醛的用途很广，发展前途很大。随着我国社会主义工业化的发展，糠醛在我国国民經济中的作用，也将日益显著。

二、制造糠醛的原料

在大自然界里，几乎所有的植物都含有多縮戊糖，其中谷物的外壳、稻草以及树木里含量更多。凡含有多縮戊糖的物料，都可以作为制造糠醛的原料。多縮戊糖水解后生成戊糖，戊糖在酸存在的情况下加热脫水就得到糠醛。

在谷物的外壳中糠醛的产量如表4所示。

表 4

谷物外壳含糖醛率

原 料 名 称			理 論 出 醛 率 (%)
燕	麦	壳	20
玉	米	芯	19
棉	籽	皮	17.5
稻		壳	12
苧	麻	皮	12
花	生	壳	11
薔	麦	壳	15
玉	米	稈	16.5
甘	蔗	渣	15
麦		稈	15.66

在树木中多缩戊醛的含量和糠醛的产量如下表 5。

表 5

树木中含糠醛率

原 料 名 称		多缩戊醛的含量 (%)	糠醛产量 (%)
蘆	葦	22.7	13.84
機	树	14.3	7.49
松	树	13.2	7.04
白	楊	24.5	13.64
山	毛 櫟	25.9	14.9

从上述两表可以看出，提取糠醛的原料都是一些价廉的农林产品，是到处都可以找到的。

糠醛原料既然是多属草木植物，比重轻，体积大，集中不易，原料运输比较困难，所以在靠近原料产地生产糠醛是

最好的方法。同时，在农产品加工工厂，木材加工厂搞糠醛生产，综合利用原料，是最主要的发展方向。

几种原料生产一吨糠醛的消耗量大约如下：

1. 玉米芯 10吨；
2. 棉籽壳 14.3吨；
3. 稻壳 20吨。

制造糠醛的辅助原料有硫酸和碳酸钠。

硫酸 制糠醛用的硫酸，要求不含铁和硝酸。硫酸中如果含有铁和硝酸对于原料的出醛量有一定的影响，而且硝酸对制醛设备的腐蚀比较大。工业用硫酸 66°Be 和 50°Be 的，制糠醛以用 50°Be 的硫酸比较经济。处理原料制成一吨糠醛耗用硫酸约 $0.25\sim 0.35$ 吨。

碳酸钠 (Na_2CO_3) 在精制时用来中和酸液，用量很少。

除了上述的原料和辅助原料外，制造糠醛的生产过程中，还需要蒸汽、电力和水的供应，现在简单的叙述如下：

蒸汽 制造糠醛的生产过程中，蒸汽的消耗量是很大的，一吨糠醛约需蒸汽25吨~40吨。一般都使用过热蒸汽，这对于在蒸煮锅内的水解反应是有利的，可以提高收得率。蒸汽量的消耗大小要看工艺设备设计是否先进，操作是否合理，原料是否好来决定。

水 制造糠醛需用水量多少，要看工艺的技术条件来决定。工艺过程中，如果采取蒸煮锅出来的蒸汽直接进入蒸馏塔的方法，用水量就要少一些。要是蒸煮锅出来的蒸汽，先经过冷凝，成为糠醛原液，以原液再进入蒸馏塔，用水消耗量就要增大。这样，一吨糠醛消耗用水约50吨到120吨左右。季节、水温对于用水量有很大关系，夏季用水多，冬季用水

少，根据测定估计，两者要相差20~40吨

水主要在冷凝，其次是用在配酸方面，在冷凝设备按装空气冷却装置，就可以使水循环使用。用过的水用泵输送到较高的位置，用喷淋的方法，通过空气冷却下来，一般可降低温度2~7℃左右，循环使用，可以节约用水量。

电 在糠醛的生产中，用电量不多，只用来开动输送设备和泵，生产一吨糠醛消耗电力只有几百度。

以上原材料的消耗量，只不过是些经验上的大约数字，提供读者参考而已，由于生产条件的不同，是有很大的变动的。而且由于技术的不断进步，还会大大降低的。

三、糠醛的生产方法

1、几种生产方法的介绍

从植物中制取糠醛，有以下几种方法：

①用木材水解制取酒精时，用已糖水解物自动蒸发的蒸汽来制取糠醛。此种操作方法和设备都很简单，但是收得率比较低，一般在4~6%左右。

②将含有多缩戊糖的原料，进行水解，然后将生成的戊糖进行脱水制取糠醛，收得率约在10%以上。最近，苏联科学家A. A. 金尔巴科夫等指出，在水解的原料里加入三氯甲烷，可以使糠醛产量增加到25%左右。

③在植物原料的综合利用时，由多缩戊糖水解物来制取糠醛。

④用木材制取纤维时，在用硫酸盐法蒸煮之前，往往要进行预水解，所得的多缩戊糖水解物，可用来生产糠醛。

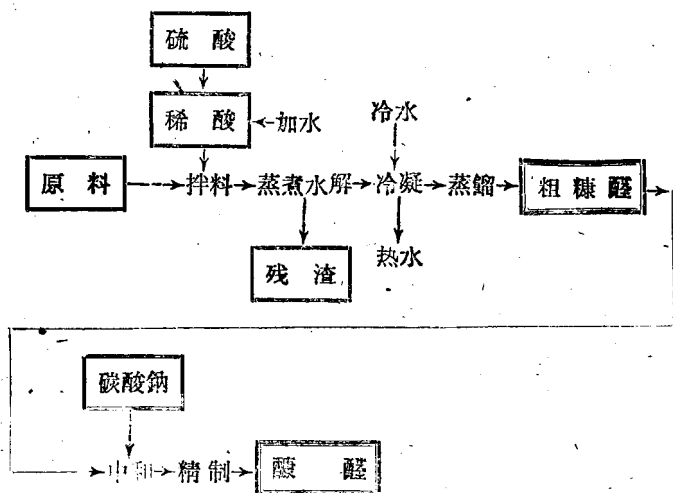
⑤生产糠醛采用酸水解方法，是目前采取较普遍的方法。

法。将原料加入蒸煮鍋（或称水解釜），加稀硫酸，通入蒸气处理。将水解后出来的蒸气，经过冷却后将原液送入蒸馏塔中蒸馏。或不经过冷却将蒸汽直接送入蒸馏塔中蒸馏。将蒸馏液冷凝、分离，分成两层液体。上层为水，其中约含糠醛8~9%。回流到蒸馏塔中继续蒸馏；下层为糠醛，其中含糠醛约90~92%，这便是成品。如经过继续提纯处理，糠醛纯度还可以提高。

以下将较详细地叙述用这种方法生产糠醛的生产过程和方法。

II、用硫酸水解制取糠醛的生产流程

图1 以棉籽壳或稻壳为原料的生产流程



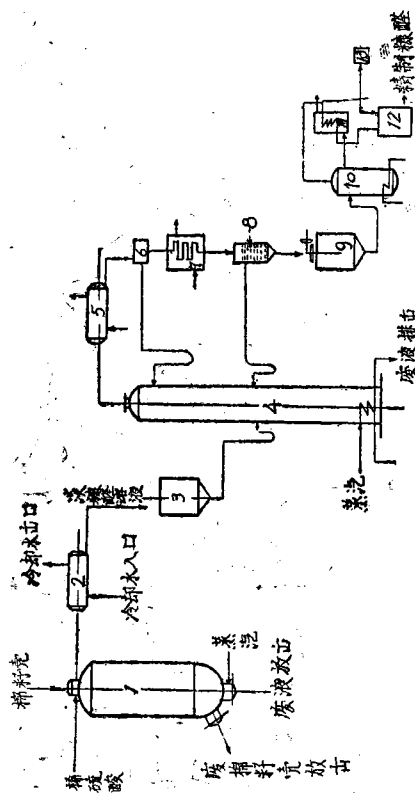


图 2 糠醛生产设备示意

1. 蒸煮鍋 2. 原液冷凝器 3. 稀液暫存槽 4. 蒸餾塔 5. 溜出物冷凝器 6. 收集器及回流器 7. 冷卻器 8. 分離槽 9. 中和鍋 10. 真空蒸發鍋 11. 冷凝器 12. 精糖貯存槽 13. 真空泵

Ⅲ、用硫酸水解制取糠醛的生产操作

1. 开工前的准备工作 开工前必須和鍋爐間供汽电部門取得密切的联系，以保証能按时得到生产中需用的蒸汽、电力的供应。

原料（棉籽壳或稻壳）存量以足够供应一次蒸煮量为最

低存量，以免生产中断。原料的规格应该符合要求。一般棉籽壳的标准是水份10~12%，含醛量（干基）14~16%。稻壳是水份10~13%含醛量（干基）11~12%；辅助原料硫酸（工业用）50°Bé。

要先配好生产用的稀硫酸。即把66度或50度的工业用硫酸用热水配成5%左右浓度的稀硫酸。配酸要用清洁的水。先在配酸容器放入热水①（温度约80°C左右）。热水的用量，最好预先估算好。然后将硫酸以细流沿器壁倒入，同时進行攪拌，待硫酸达到所要求的浓度（用棉籽壳为原料酸液浓度以5.1%左右为宜）时，繼續使其混合均匀。使用前也要攪拌1~2分鐘。

此外在开工前还要進行机器和设备的檢查。檢查蒸煮鍋的安全閥，各个結門等的安装是否完好和严密。

原料輸送器和攪拌机要進行試驗運轉，以檢查它們的運轉系統有无缺陷。其它設備也都應進行系統檢查。

开工前必須進行設備环境的清扫和整理工作，防止发生人身事故和火災。

2. 生产操作

(1) 装鍋

蒸煮鍋的构造 蒸煮鍋一般为直立固定圓柱形(图3)，頂上部有装料口、蒸汽引出管，下面側部有出口口作为排除蒸煮后的殘渣用。鍋底部引進蒸煮用的蒸汽管，引入鍋底蒸汽室，上沒有鍋桥(图4)防止装進料全部堆滿鍋底。更重要的是蒸煮时用的直接蒸汽進入蒸汽室时，通过鍋桥，使蒸

①要先放酸再放水，这样会因酸水急剧作用，引起急剧“沸騰”，容易發生事故。加酸时必须以細流沿器壁加入，也是这个道理。