

糠醛的土法生产

中国科学院应用化学研究所 著
糠 醛 小 组

科学出版社

內 容 提 要

这本小册子是中国科学院应用化学研究所关于常压制备糠醛若干研究结果的一个简略总结，提出了几种简易的、在农村切实可行的生产方案，并且对土法糠醛工厂的设计和操作作了较详细的叙述。

糠 醛 的 土 法 生 产

著 作 者：中国科学院应用化学研究所
糠 醛 小 组

出 版 者：科 学 出 版 社

北京东皇城根甲 42 号

北京市书刊出版业营业许可证字第 061 号

印 刷 者：吉 林 大 学 印 刷 厂

总 经 售：新 华 书 店

1958年12月第一版 书号：1550 印张：9.32

1958年12月第一次印刷 开本：787×1092 1/32

(长) 0.005—5.000 字数：10,000

定 价：0.10 元

糠醛的土法生产

糠醛是基本有机合成和高分子工业的重要原料，可以从非食用农副产物中获得。农副产物的体积大，重量轻，集中起来大规模地生产糠醛要消耗很多运输力量，很不经济。为了使我国糠醛产量迅速提高以适应国家建设的需要，就必须遵照党所提出的“全民办工业，使工业下乡”的方针。因之，寻求一种简易的土法生产方案，其规模适宜于每个农业生产队或自然村就地取材以生产糠醛，就具有非常重大的意义。

(一) 经典常压法的改进

糠醛的制备目前主要有两种方法，一种是工业制造方法，将原料与稀酸在高压下蒸煮，用高压或过热蒸气驱出反应产物，经分馏后得糠醛。另一种是经典的实验室制备方法，即将农副产物与食盐及稀硫酸共煮蒸馏。将工业方法加以缩小以适应农村的条件，虽然生产成本较低，但是仍然需要较多的设备，技术要求也较高，在短期内建设大量工厂还是存在一定的困难。经典的实验室方法却很简便，在常压下反应而且馏液可直接分相得到较高收率的糠醛，但是由于需要使用大量的食盐，生产成本就要高得多。经典方法如能改进，使生产成本大量降低，那末稍加扩大即适宜于在农村推广。

我們首先在實驗室重復經典方法*，用苞米芯作原料所得直接分相的糠醛的收率并不十分理想，經過一系列比較實驗后發現，如改變配方，略降低食鹽和硫酸的用量，糠醛的收率反而可以提高，如表 1 所示。用新的配方收率虽有所提

表 1 制备糠醛的食鹽硫酸配方

	經典 配 方*	改 良 配 方
苞米芯 (公斤)	1.5	2.0
食 鹽 (公斤)	2.0	2.5
硫 酸	10%，5 公升	7%，6 公升
收 率 (%)	8.5—9.5	10—14.5

高，但食鹽的用量还是很大，生产成本还不能作較大幅度的降低。如果再减少食鹽的用量，能直接分相的糠醛就很少，或者仅能得不能分相的稀糠醛溶液，在实际生产中采用这种方案，就必须增加分餾的工序，設備的投資和建設需要花費很多力量，而且在操作上要麻煩得多。为了要达到既能减少輔助原料的耗量以降低生产成本又可避免分餾工序的要求，就势必另找出路。

考虑到在理論上硫酸和食鹽并不直接参与化学反应，应可重復使用。实验証明將母液与殘渣压榨分离，在母液中补充少量酸和鹽，連續使用仍然可以得到較高收率的糠醛，在图 1 里表示了一个实验例子的結果。在實驗室里曾經連續使用母液至十多次，如果以連續使用五次計，粗約估計所耗硫酸和

*按 R. Adams and V. Voorhees, *Organic Synthesis*,
1, 49 (1921)

食鹽的量要比單程操作制备同量糠醛所耗酸鹽量降低50%以上。

由于食鹽是一种比較价昂的工业原料，因之工作的另一方向是寻找其他鹽类以代替食鹽。在我国沿海和鹽湖地区出产大量芒硝和滷块，价格要比食鹽便宜得多，如果能够用来制备糠醛，則將使生产成本更加降低。实验显示，单独用芒硝代替食鹽，糠醛的产率极低，馏出液不能分相。滷块的效应要比食鹽剧烈，用等量滷块代替食鹽时，所得糠醛迅速轉变成深紅色，收率也并不理想。將滷块的用量降低到食鹽用量的

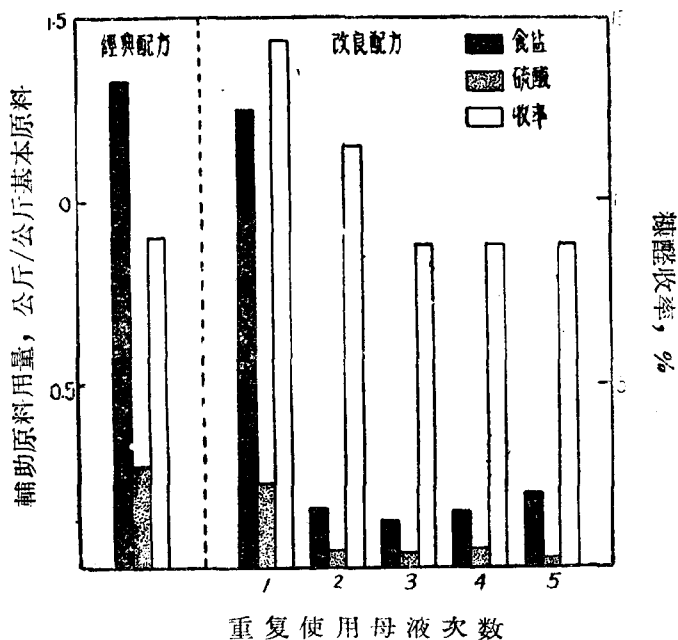


图1 用食鹽配方制备糠醛的实验結果

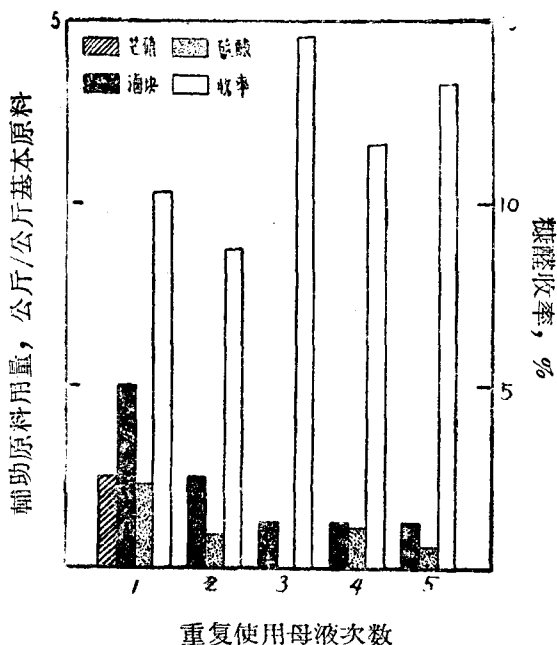


图2 用滴块芒硝配方制备糠醛的一个实验结果

1/5-1/2的范围里,糠醛的产生就很正常,均能直接分相,但转化的速率则随滴块用量的降低而减慢。实验结果说明,滴块是食鹽的优良代用品,用量既少糠醛的收率也高。如果在使用滴块时再加入适量的芒硝,可以缓冲滴块的作用而使反应平稳进行;在工作的后期发现,以极少量食鹽与滴块合用,除了可以提高糠醛的转化速率外,还可以使糠醛的收率维持在很高的水平。

从这许多实验结果而选择的几个制备糠醛的配方比例如表2,实际使用都很满意。单程反应完毕后母液同样可以

重复利用，一个例子如图 2。重复使用母液时需要补充少量辅助原料，从母液的分析结果和比较实验的收率得知，母液中只要补充滴块和硫酸，而补充量则以原用量的1/4较为适宜(如残渣的压榨和洗涤比较彻底，补充量还可减少)。用这样的方式在实验室里重复使用母液至十多次，糠醛的收率每次都在10%以上，毫无下降的趋势，似乎可以无限止地使用下去。如果糠醛的收率每次都以10%计，生产定量糠醛的酸

表 2 几种制备糠醛的配方

反 应 液	滴块(公斤)	0.8-1.2	1.0	1.0
	芒硝(公斤)	—	0.5	—
	食盐(公斤)	—	—	0.1
	90%硫酸(公斤)	0.46	0.46	0.46
	水	加至反应液总体积为 5 公升		
液	比重	1.114-1.146	1.160	1.140
	沸点(°C)	104-107	108	105
苞米芯(公斤)		2	2	2
收率(%)		11-13	10-13	14

量计算耗量逐次降低，到 7 至 10 次左右耗量逐渐趋近于一极限值。辅助原料用量最多的滴块芒硝配方的计算结果如图 3 所示，从极限耗量估计糠醛的生产成本，已可满足实际生产的要求。

(二) 两步法制备糠醛

利用残渣以制取其他副产物是增加产值的重要途径，在上节所述的方法中，由于反应较剧烈，残渣已部份焦化，而且经压榨后其中仍含有少量盐类，可能的用途就受到了限

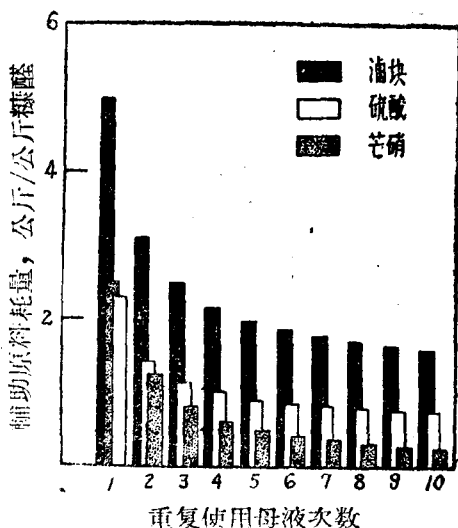


图3 每制备一公斤糠醛辅助原料的耗量

制。另一方面，重复連續使用母液的生产方案，由于每次都需补充鹽液等輔助原料，糠醛的生产成本还高于仅需稀酸的大規模生产，因之进一步减少輔助原料的耗量以降低成本就具有现实的意义。

考虑到多縮戊糖在較溫和的条件下几可迅速全部水解成戊糖，原料中所含其他物質很少破坏，如果先使戊糖溶液与殘渣分离，戊糖溶液达到一定濃度后再使之轉化为糠醛，这样，殘渣的用途既可扩展，輔助原料的耗量亦可降低。用两步法制备糠醛虽然在少数專利文献里曾經提到过，但由于糠醛的轉化仍需在高温高压下进行，收率又不能提高，因此在大規模生产中还没有广泛采用。

根据前人的研究，用4-5%的稀硫酸作水解液，与原料

共煮1-2小时，戊糖的轉化率可达到90%以上。我們的实验結果說明，硫酸的濃度降低至0.5N (2.5%)，水解液与苞米芯的液比为8:1，在100°C共煮2小时，也可以得到滿意的結果。濃度較大的戊糖溶液的获得并无多大困难，例如可采用逆流水解提取，或者更簡單些，当一次水解完毕，將殘渣取出压榨后，再在水解液中加入新料，如此連續进行水解，可使糖液逐次加濃。由于每次水解所需時間不長，整个过程可在較短時間內完成。

目前的主要問題是如何使戊糖轉化为糠醛，为适应农村的条件，所得糠醛应能直接分相，而且反应必須在常压下进行。嘗試的許多反应方式之一，在糖液中按表1或表2的比例加入鹽类和硫酸，用同样的实验裝置共煮蒸餾，可使所产生的糠醛直接分相，但产量只有預期值的60-80%。这种与鹽类共煮蒸餾的反应方式也有它的实用性，因为得到糖液后可以設法使糠醛的轉化連續进行，而且不必再补充輔助原料，但在連續操作中由于餾液不可回流至反应器中，分餾工序无法避免。

当糖液与鹽类共煮蒸餾时，如果在糖液中加入未經預水解处理的苞米芯，糠醛的收率就可以达到一般的水平。这种方式相当于上节所述的常压共煮蒸餾，所不同的是用糖液代替了水，而可以使糠醛的單程产量作成倍的增加。为观察糖液濃度对糠醛轉化的影响和探求重复加料水解的最适次数，曾經作了一系列的实验，首先水解得到糖液再共煮蒸餾，所得結果如表3。从表3的結果可知，糠醛的單程产量随加料水解次数的增加（相当于糖液濃度的增加）而增加，但是以所用苞米芯为基数的糠醛收率則逐次降低。这是容易理解

的，因为糖液濃度增大时，滯留在殘渣中的戊糖將更多，另

表 3 苞米芯的水解和糠醛的轉化

水解液硫酸濃度: 0.5N (2.5%)

液比, 稀硫酸体积(升): 苞米芯重量(公斤) 8:1

水解条件: 每次加热($\sim 100^{\circ}\text{C}$)回流2小时,
压榨分离后再加入同量新料。

重复加料水解次数		2	4	6	8	10
每 100 毫升戊糖溶液中苞米芯当量(克)		28	74	118	105	130
配 料	苞米芯(克)	200	200	200	200	200
	戊糖溶液(毫升)	400	480	600	800	1000
	滿块(克)	100	150	160	200	240
	芒硝(克)	50	75	80	100	120
	90%硫酸(克)	46	55	73	92	110
反应混合物中苞米芯总当量(克)		312	555	908	1040	1500
反应時間(小时)		10	19	27	30	29
糠醛产量(克)		33.8	53.2	66.2	74.0	67.5
糠醛收率(%)		10.8	9.6	7.3	7.1	4.5

一方面多縮戊糖的水解并不能絕對完全，而且戊糖長时留在热酸里也会有所破坏。

由表 3 的結果，从实际产量計算制备定量糠醛所需輔助原料的耗量，要减少一半以上。显然这是非常有利的，因此在实际生产中，部份基本原料宜于首先水解成戊糖溶液，然后再使之轉化成糠醛。

(三) 土法生產試驗

前述糠醛生产方案，操作技术和所需設備既可簡單，生产成本又可大量降低，应能适用于农村。为进一步考核方案的实用性起見，建造了一个实验性工厂，試生产的結果說明，提出的方案是切实可行的，能滿足目前的要求。

(1) 工艺流程

連續重复使用母液、常压反应一次蒸餾是基本的生产方案，所设计的流程如图4。

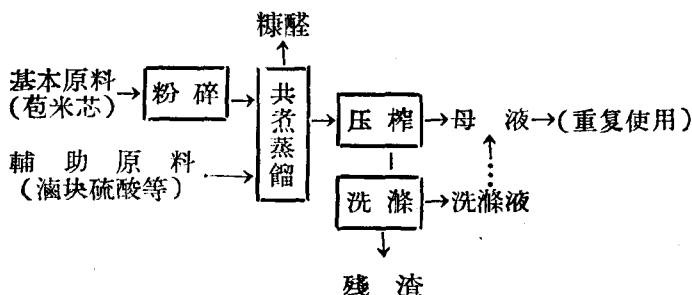


图4： 常压一次蒸餾法制备糠醛的流程示意

为了增加糠醛的單程产量，减少輔助原料的耗量以降低生产成本，可以用預先制备的戊糖溶液代替配料时所用的水。戊糖溶液的制备流程如图5所示。

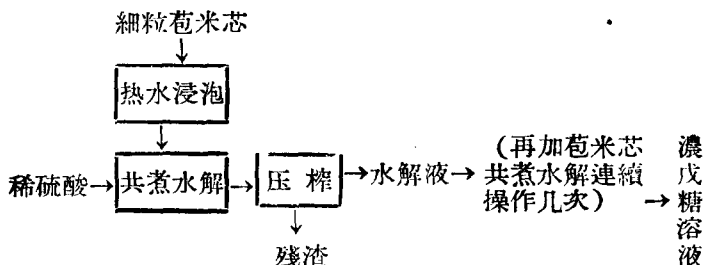


图5： 制备戊糖溶液的流程示意

(2) 工艺設備

工艺流程中的主要工序是原料的粉碎，共煮蒸餾和殘渣的压榨。粉碎和压榨所需設備在农村較易解决，例如可以用畜力碾子和人力压榨机。需要特別設計的是共煮反应和蒸餾的設備。設計的原則是：不用鋼鉄，材料易得，建造所需的時間要短，投資要省。目前的設計已基本滿足这些要求，一座具有三个共煮反应鍋的蒸餾炉在三天內即建造成功，造价仅一百元左右。

在共煮蒸餾設備的設計中，關鍵的問題有两个，一个是共煮反应鍋的材料問題，一个是气密問題。反应鍋須能耐酸耐燒，特制耐酸陶瓷反应 器虽較理想，但目前供应 还有困难。試用普通的民用陶制水缸得到了滿意的結果，但由于水缸在驟冷驟热 下易于破裂，須用沙浴及烟道气逐漸間接加热。为節約燃料尽量利用余热起見，同一灶內可以同时安置几个缸。灶的結構如图6，建造时先砌一磚拱，拱上平鋪一层沙，沙层上再放置一排缸，燃料在拱下灶口燃热，間接加热

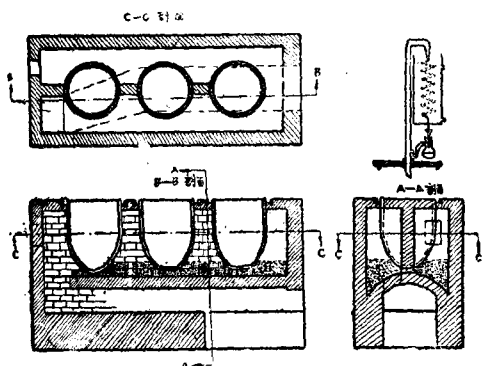


图6 灶的結構和蒸餾裝置图

缸底，烟道气上升加热缸边，繞缸一圈而出，如图7所示。加热量除了用燃料的多寡来調节外，

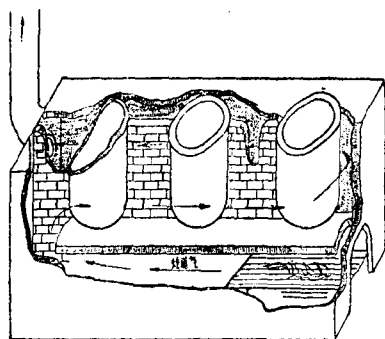


图7 灶的解剖图

在目前所用的陶缸缸口直徑約为40厘米，高70厘米左右，如再适当放大应无多大困难。陶缸的口徑較大，缸沿很不平整，鍋盖与缸沿間的气密問題，需特別設法解决。目前的設計相当理想，只要在灶台上鑲砌一木圈，圈面与缸沿齐平，木圈与缸边間留一凹槽，槽內填以用水調和的黃泥，在木制的鍋盖上有一凸出的边緣，刚好塞在凹槽里，压紧后黃泥填满空隙，蒸气就不能外漏，如图8所示。盖上鍋盖时最好連盖两次，先在黃泥里压出鍋盖凸边的模槽，然后加以修补，括去缸口里面的黃泥，再盖上压紧，在正常的情况下就

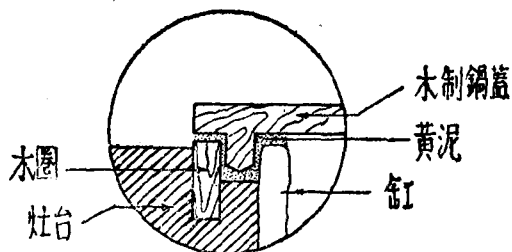


图8 反应缸的密封装置

能完全气密。当然，如果在木盖和木圈間再用纜絲吃紧，气密应更能保証。

木制鍋盖上鑽有两个出孔，一个接蒸餾柱，另一个用以插入溫度計。蒸餾柱是用玻管制成的，直徑5-8厘米，高約150厘米，下端用軟木塞或橡皮塞接在鍋盖上，上端弯成倒U形，向下接一冷凝器。蒸餾柱內不加任何填充物，在靠近底部处接出一小支管，小支管弯成U形，內部积水以免蒸气由此逸出。餾出液的接受器也有一支管，水平位置应稍高于蒸餾柱的小U形支管，二者間用一段橡皮管連接起来，以便餾出液中的水相自动回流到蒸餾柱內，如图6右上角所示。接受器內放一漏斗，下端伸入接受器的底部，以防糠醛小滴浮于液面而回流。限于手边的現成材料，目前的蒸餾裝置全部是玻璃的，但是也不难用其他材料如陶管竹管等代替。

除了上述的主要设备以外，还需要一些容器、量器和工具，如水缸，成品瓶，量筒，磅称或大称，漏斗、木勺、漏勺等，这些都是可以因地制宜找到合适的用具或代用品的。

(3) 操作手續

1. 原料的粉碎——用苞米芯作原料，必須先經粉碎成小块。顆粒大小以0.5-1立方厘米左右較为适宜，太小粉碎費事，过大时液比需增加并且將使反应時間延長。

2. 配料——首先按照表2的比例配制反应液，先將硫酸加入适量的水中，然后加入滴块等，攪动以加速溶解，再加入水使反应液的总体积至配方的比例值。如无滴块时，可用食鹽按表1的改良配方配制反应液。第二步將配好的反应液倒入鍋內，加入苞米芯并且攪拌均匀。苞米芯的顆粒較小

时，反应液体积与苞米芯重量間的液比可按表 2 的比例，即 5 公升：2 公斤；如苞米芯的顆粒較大，液比需稍提高，例如 7：2，以使反应液能浸泡全部原料。

3. 共煮蒸餾——配料完毕后，即可开始生火同时裝設蒸餾設備。反应液煮开后即有餾出液滴出，开始时为糠醛的稀溶液，約 1—2 小时后，糠醛成滴狀分相而出，沉于接受器的底部，而水相則自动回流至反应鍋內。繼續共煮蒸餾，直至不再或者很少有糠醛析出时为止。加热时須注意火焰的大小，不宜过猛以防过热，尤其是当煮开后只要用文火使溜出液逐滴滴出，此时蒸餾鍋內气相的溫度可維持在 100°C 左右。

4. 压榨和洗滌——反应完毕待稍冷却即可开始卸料。將殘渣用压榨机压干，保留母液，再用少量热水浸泡殘渣数小时，压出洗滌液，与母液合并，以备下次使用。殘渣須再經一次洗滌，洗滌液可和下一次反应的母液合并，或者用来洗滌下一次反应的殘渣。重复使用母液时，需补充少量滴块和硫酸，再加水至指定的体积。为方便起见，补充量可固定为原用量的 1/4，硫酸有时还可少补充些，但硫酸的濃度如过稀时，將降低糠醛的生成速率。

5. 戊糖溶液的制备——为增加糠醛的單程产量，可以用戊糖溶液代替配制反应液时用的水。制备戊糖溶液时，首先將經粉碎的苞米芯在热水中浸泡 1—2 小时，然后用漏勺捞出，放进已在陶缸中預热的 2.5% 稀硫酸里，盖上鍋盖，加热沸騰 2 小时后，再將苞米芯捞出压乾，將母液倒回鍋中，然后又把热水浸泡过的苞米芯放进鍋內，如此反复进行可得濃度較大的戊糖溶液。由于热水浸泡的苞米芯未經压乾；稀

硫酸与苞米芯的液比可适量减小，例如减至6:1。为减少戊糖的损失起见，残渣可用热水洗涤，再以压出的洗涤液逐次洗涤其他的残渣，然后用所得的洗涤液配制稀硫酸作下一次的连续水解用。

(4) 中间试验结果

一个用满块芒硝配方，重复使用母液生产糠醛的中间试验结果如表4。在中间试验里，反应时间比实验室要长得多，糠醛的收率比实验室的结果虽稍低，但仍能维持在10%左右。

表4 重复使用母液制备糠醛的中间试验数据

重复使用母液次序		1	2	3	4	5	6
配 料	苞米芯 (公斤)	8	8	8	8	8	8
	满块 (公斤)	5.6	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	芒硝 (公斤)	2.8	-	-	-	-	-
	90%硫酸 (公斤)	2.58	-	-	1.67	-	0.7
	水 (公升)	22	-	-	-	-	-
	母液及洗涤液 (公升)	-	24	23	24.5	27	22.5
反应时间 (小时)		34	30	35	29	41	27
糠醛产量 (公斤)		0.58	0.84	0.68	0.79	0.79	0.92
收率 (%)		7.3	10.5	8.5	9.9	9.9	11.5

从戊糖溶液制备糠醛的中间试验结果如表5。与稀硫酸共煮水解时每次用5公斤苞米芯，最后所得的戊糖溶液经蒸发浓缩至一定的体积。从表5的数据来看，中间试验的结果与实验室的结果也是相当接近的。

表 5 从戊糖溶液制备糠醛的中间试验数据

重复加料水解次数		3	6
配 料	戊糖溶液 (公升)	22	22
	苞米芯 (公斤)	8	8
	滴 块 (公斤)	5.6	5.6
	芒 硝 (公斤)	2.8	2.8
	90%硫酸 (公斤)	1.9	1.5
反应时间 (小时)		40	51
糠醛产量 (公斤)		1.71	1.96
苞米芯总用量 (公斤)		23	38
糠醛收率 (%)		7.4	5.2

(5) 成本核算

重复使用母液常压反应一次蒸馏的生产方案, 如采用辅

表 6 糠醛的生产成本核算

原 料	每公斤单价(元)	耗 量 (公斤/公斤糠醛)	价 格 (元)
苞米芯	0.01	10	0.10
滴 块	0.10	1.60	0.16
芒 硝	0.20	0.25	0.05
硫 酸	0.40	0.75	0.30
煤	0.02	15	0.30
共 计			0.91