

重刊办化学工业参考資料

化 工 生 产 土 办 法

第 五 輯

(有机化学工业)

化学工业出版社图书編輯部 編

化学工业出版社

全民办化学工业参考資料

化 工 生 产 土 办 法

第 五 輯

(有机化学工业)

化学工业出版社图书編輯部 編

化学工业出版社

化工生产土办法 这套资料汇编性质的书，在第四辑以前原名“化工生产土法汇编”从本辑起改成现在的书名。

这一辑中汇集了有机化学工业方面的土法生产经验共 15 篇，主要是化工部各省工作组从地方厂矿搜集来的土法化工生产经验。其中有一些已在“化学工业”半月刊中刊登过了，考虑到汇编推广的必要性以及资料的系统性，我们仍予以转载。

这类土办法搞化学工业的经验，我们将继续搜集并编辑出版，使这些经验能及时地在全国或一定地区推广，使化学工业在人民群众中扎根开花。

全民办化学工业参考资料

化工生产土办法

第五辑

(有机化学工业)

化学工业出版社图书编辑部编

化学工业出版社(北京安定门外和平北路)出版

北京市书刊出版业营业许可登记证出字第 0 9 2 号

五三五一厂印刷

新华书店发行

开本：787×1092 $\frac{1}{32}$

印张：2 $\frac{4}{32}$

字数：48 千字

定价：(9) 0.24 元

1959年10月第1版

1959年10月第1次印刷

印数：1—50,000

书号：18005·0317

目 录

甲酸和草酸的生产	(3)
一氯醋酸的制取	(6)
由醋石制淡醋酸	(7)
苯乙酸的土法生产	(11)
合成洗涤剂——硬脂酸苯磺酸钠	(13)
糠醛制糠氨酸(二氢醛基内烯酸)	(17)
由糠醛制味喃西林	(20)
食用色素桑子红(偶氮色素)的制造	(24)
苯乙烯与二乙烯苯	(29)
碎布酚醛塑料	(43)
氨基塑料生产方法的革命	(49)
土法生产氨基塑料	(53)
羧甲基纤维素	(54)
土法抽丝	(62)
自制黄油	(67)

化工生产土办法 这套资料汇编性质的书，在第四辑以前原名“化工生产土法汇编”从本辑起改成现在的书名。

这一辑中汇集了有机化学工业方面的土法生产经验共 15 篇，主要是化工部各省工作组从地方厂矿搜集来的土法化工生产经验。其中有一些已在“化学工业”半月刊中刊登过了，考虑到汇编推广的必要性以及资料的系统性，我们仍予以转载。

这类土办法搞化学工业的经验，我们将继续搜集并编辑出版，使这些经验能及时地在全国或一定地区推广，使化学工业在人民群众中扎根开花。

全民办化学工业参考资料

化工生产土办法

第五辑

(有机化学工业)

化学工业出版社图书编辑部编

化学工业出版社（北京安定门外和平北路）出版

北京市书刊出版业营业许可出字第 002 号

五三五一厂印刷

新华书店发行

开本：787×1092 $\frac{1}{32}$

印张：2 $\frac{4}{32}$

字数：48 千字

定价：(8) 0.24 元

1958 年 10 月第 1 版

1958 年 10 月第 1 次印刷

印数：1—50,000

书号：16005·(3)17

目 录

甲酸和草酸的生产	(3)
一氯醋酸的制取	(6)
由醋石制淡醋酸	(7)
苯乙酸的法生产	(11)
合成洗涤剂——硬脂酸苯磺酸钠	(13)
糠醛制糠氨酸(二氢醛基内烯酸)	(17)
由糠醛制味喃西林	(20)
食用色素桑子红(偶氮色素)的制造	(24)
苯乙烯与二乙烯苯	(29)
碎布酚醛塑料	(43)
氨基塑料生产方法的革命	(49)
土法生产氨基塑料	(53)
羧甲基纤维素	(54)
土法抽丝	(62)
自制黄油	(67)

有机化学工业

甲酸和草酸的生产

化工部河北省工作组 范迪璜

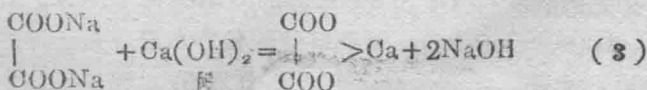
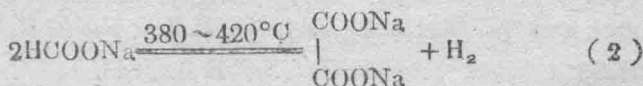
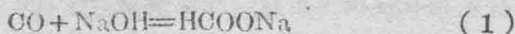
草酸 (分子式为 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$) 是白色透明针状的结晶体, 易溶于水。

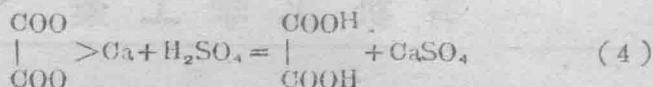
工业草酸的含量在98%左右。

草酸是有机合成、有色金属冶炼及制药等工业的原料。草酸生产过程中的中间产品甲酸, 是纺织工业、制革工业及医药工业的原料。在整个工业大跃进的形势下, 草酸及甲酸的需要量与日俱增 (特别是有色冶金及制药工业部门), 仰赖于进口的局面必须迅速改变。

本文拟简述天津有机合成厂草酸试制情况。由于试制时的设备简单, 经过若干修改并进一步简化后, 可以作为小型生产甲酸或草酸的方法来推广。

试制草酸是从煤气中的一氧化碳与烧碱在压力下反应成甲酸钠, 而后将甲酸钠熔融脱氢制得草酸钠, 草酸钠经石灰乳苛化使之成为草酸钙沉淀, 再用硫酸处理, 就制得草酸。其反应方程式如下:





若要制甲酸，則可將制得的甲酸钠用硫酸处理获得。

草酸的制造过程如下：

1. 一氧化碳的制备 甲酸钠生产所需的 CO 是由煤气发生爐中制取的。煤气发生爐的内徑为 400 毫米，外徑为 800 毫米，内襯以普通耐火磚，高約三公尺，上下直徑一致，用空气直接鼓风。焦炭层的高度与爐直徑之比为 2.5:1。氧化层温度为 1200°C ，还原层温度为 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，二层之比为 1:1。煤气中的 CO 含量可保持在 30~31% 左右。焦炭层之所以这样厚主要是使氧化层所生成的 CO_2 有足够的还原反应时间。气体中除 CO 外， CO_2 約 2%， H_2S 气体含量不多，其余为 N_2 。

在同样的設備中还进行了氢气制 CO 的試驗。氢气压力为 1~1.4 大气压(气瓶压力)，出口气体中 CO 含量达 90% 左右，并有可能达到 95% 以上。

試驗过程中还用过門头溝硬煤与山西大矸混合使用造气(硬煤 163 公斤，大矸 189 公斤)，出口气体中 CO 含量在 26~29.8% 之間。試驗时，还原层温度为 $660\sim 850^{\circ}\text{C}$ 之間。若还原温度提高至 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 时，CO 含量还可能提高到与焦炭造气一致。

2. 煤气的精制 煤气精制分除尘、水洗、碱洗及干燥等四个工序，均在常压下进行。除尘器是一个 50 加侖的汽油桶改裝的。水洗是两个汽油桶焊接起来的設備，上部用自来水噴洒。水洗一方面是冷却煤气，同时除去一部分 CO_2 及为量不多的 H_2S (試驗中，含 H_2S 8.4% 的煤气經精制后 H_2S 含量几乎沒有)。 CO_2 是对合成反应不利的成分， CO_2 用 8~10% 的 NaOH 液来除去。洗滌后气体中 CO_2 由 2% 降至 0.2%。碱洗塔的設備和水洗塔是一样的。煤气經過除尘、水洗和碱洗后，气体中含有水份。为了不使水份帶入壓縮

机中，因此設有干燥設備。設備是一个空的立式鉄桶，內舖以棕枳（或氯化鈣）。

CO与NaOH合成成甲酸鈉必須在压力下进行才有利，因此將气压縮至 15 气压。合成罐是一个旧設備改裝的臥式設備，直徑 1000 毫米，長 1400 毫米，厚 20 毫米，容积为 1 立方米，內設有轉速为 40~50 轉/分的勺形攪拌器。合成是斷續进行的，先在合成罐中加入 25% NaOH 300 升，用蒸汽保持反应溫度 160~180°C，斷續通 CO 气 40~50 次，反应共約 10 小时。开始时廢气中 CO 含量为 0.2~0.3%，到最后几次反应时，虽然煤气在合成罐中停留 12 分鐘以上，廢气中 CO 含量仍在 20% 以上，損失很多。合成后的 HCOONa 中，NaOH 应保持不超过 2~3%，否則在以后加工过程中將會生成 Na_2CO_3 影响成品質量和产量。

使甲酸鈉变成草酸鈉的脫氢过程是在大鍋中用直接火进行的，溫度保持在 380~420°C，轉化率达到 85~91%。按一般情况，制一吨草酸需 1.3 吨甲酸鈉，但試制中約需 2 吨。

草酸鈉的苛化是用石灰乳进行的。石灰乳濃度为 15~20 波美，草酸鈣的产率在 86% 以上。草酸鈣再用过量 15% 的硫酸处理，硫酸鈣与草酸分离，草酸蒸濃后即有結晶析出。若質量不高，可以溶解后再結晶一次。

該厂生产厂房完全是木結構，几乎没有什么仪表，仅高压設備配有压力計等簡單仪表。由于材料、設備均系拼湊而成，不可能計算出投資額。設備及生产过程均較簡單，經修改并改变一些設備的材料，可以作为小型生产草酸或甲酸的方法。例如煤气发生爐可改用耐火磚砌体。除尘器、水洗塔、碱洗塔及干燥器等，完全可以采用普通磚砌体或木桶来代替，以节省鋼材和投資。

該厂的設備是拼湊而成的，未經平衡計算，有些設備未能充分发挥作用。例如合成压力为 11~12 气压，而选用的压縮机能力可达 28 气压，这是必須注意修改的。合成罐是斷續操作的，在最后几次的

廢氣中 CO 的含量很高，影響消耗定額。現在有機合成廠設計有連續法合成罐（年產 200 噸草酸的設備）。目前生產草酸及甲酸所消耗的甲酸鈉量是較大的，若改變一些操作條件，甲酸鈉脫氫轉化率及草酸鈣的產率，均有可能提高。

（轉載自“化學工業”，1958年，第8期）

一 氯 醋 酸 的 制 取

化工部上海工作組

上海約友化學工業社生產一氯醋酸。該廠現有生產工人28人，技術人員1人，年產一氯醋酸144噸（三班制），產值86萬元，完全是手工操作。目前該廠正在建設一個年產1200噸一氯醋酸的車間，產值可達720萬元，設備投資5萬元，生產工人將減至12人。

生產中所用原料為冰醋酸、氯氣和赤磷。反應在15升的玻璃燒瓶中进行，燒瓶上裝有豎立的玻璃制回流冷凝器。瓶塞上另有一孔以便插入玻璃管通氯。全廠共有這樣的反應設備40套。反應時燒瓶置水浴中用煤火灶加熱。蒸餾亦用同樣的玻璃燒瓶，瓶口接一玻璃制的冷凝器。全廠共有這樣的蒸餾設備10套。蒸餾時燒瓶置砂浴中，用煤火灶加熱。接口處均用橡皮塞。

生產方法如下：將冰醋酸及赤磷（接觸劑）置玻璃燒瓶中，通入氯氣進行反應，反應時用沸騰水浴加熱，反應時間20—24小時。氯氣系由鋼瓶中來，先經過一緩沖瓶，經硫酸干燥後，再經過一個緩沖瓶，最後，通入燒瓶中。反應時副產物氯乙酐與氯化氫以及未作用的氯氣經由燒瓶上的回流冷凝器通入氯乙酐收集瓶，部分氯乙酐冷凝下來（若用 -20°C 的鹽水冷卻，則可將氯乙酐全部回收，它可再加入冰醋酸中用于氯化），其餘部分的氯乙酐與氯化氫及氯氣通入幾個盛水的玻璃瓶中吸收。未被吸收的氯氣則逸入空氣中（最好用鹼液吸收，使成次亞氯酸鈉）。

反应完成后，將反应生成物拿去蒸餾，收集 $170-190^{\circ}\text{C}$ 的餾份，用陶瓷罐接受，即为一氯醋酸（純度为97%），冷却后系无色結晶体。 170°C 以下的餾份系未起作用的醋酸，可重新使用。

成品須檢驗醋酸根及氯含量。

蒸餾时許多醋酸都沒有冷凝下来而成为气体逸出，故室内酸气很重，这是因为冷凝器过長，一氯醋酸凝結堵塞冷凝管（一氯醋酸的凝固点为 $61-62^{\circ}\text{C}$ ）。因此較好的办法是利用醋酸与一氯醋酸凝固点的差别（前者为 16.6°C ，后者为 $61-62^{\circ}\text{C}$ ），用分段冷却結晶方法把二者分离开来。

每生产一吨一氯醋酸成品时，消耗定額如下：

冰醋酸..... 0.8 吨；

氯..... 1.5 吨；

赤磷..... 0.04 吨。

产品用于制造农葯2,4-D、2,4,5-T与 α -萘乙酸，制造 Indigo 染料和人造树脂（羧甲基纖維素）也使用一氯醋酸。

（轉載自“化学工业”，1953年，第11期）

由 醋 石 制 淡 醋 酸

化工部上海工作組

醋酸的用途很廣，是有机化学工业的基本原料之一。上海市利生化工厂由醋石制造淡醋酸（40%的醋酸），生产能力为960吨/年；职工人数为54人，其中技术人員3人。这个厂的設備簡單；还可以进一步簡化。如果規模更小，有些設備更可以省去。本文介紹这个厂的实际生产情况，并說明可以簡化的設備和操用方法。

一、原 料

1. 醋石——醋石是制木炭时所得的副产品。凡是木炭窑，都

可以从干餾木炭所产生的廢气中回收醋石。办法是使廢气通过若干竹管借空气冷凝，然后在所得之木醋液中加石灰中和（据說，每 10 吨木炭大約可得含酸量 50% 的醋石 1 吨）。生产淡醋酸所用的醋石，主要成份为醋酸鈣，醋酸含量不小于 50%。

2. 鹽酸。

3. 高錳酸鉀，二氧化錳。

二、主要設備

1. 分解桶——木制，內外涂中国漆，分解醋石用。其外徑为 7 呎，高 5 呎。木桶壁厚 3 吋，底厚 4 吋。桶上設木盖可以开启，內設“中”字形攪拌器一个，并裝有木制排气管。分解桶可設置于地下水泥圓池中，桶盖在地平面上。分解桶附有螺旋式泵一个，用三馬力的馬达帶动（此馬达与攪拌器合用）。如为小規模生产，可采用人工攪拌及人工輸送，不必附設泵及馬达。

2. 初餾鍋——木制，內外涂中国漆，底部为圓錐形（系鉄制），內襯一分厚紫銅板，可开启取出殘渣。底部設一列管式銅制加热器，中有 27 根加热管，并于底部設有兩根直接加热蒸汽管。

在鍋頂接有兩根玻璃导管，外徑 2 吋，各与一組（17 根）冷凝器相連。

冷凝器由外徑为 2 吋的玻璃管組成，共有兩組，每組为 17 根串联，前 15 根为玻璃管，后 2 根为銅管，如无銅管，用玻璃管亦可（根数視冷却效率而定，冷却不够，可增加玻璃管）。每根玻璃管約長 2.4 米，外有鉄皮作冷却水套。

木制貯桶 2—3 个，內外涂中国漆，用以盛初餾鍋蒸出的淡醋酸用。

3. 氧化桶——木制，內外涂中国漆（或用陶磁罐），貯存及氧化用。体积 2.5 吨兩個，1.5 吨三个。

附 2 匹馬力压縮泵一个，用于氧化液吸濾及送入复餾鍋中。如

小規模生产，可用人工輸送。

4. 复餾鍋——木制，內外涂中国漆，共兩只，直徑4呎，長5.5呎，內設紫銅加热管6—8根。紫銅管外徑1.5吋，長2.5呎，水平排列（食用醋酸的加热管用99.9%純鋁制成）。复餾鍋臥立，与复餾塔相接。

复餾塔为木制，內外涂中国漆，高10.0呎，外徑17吋，厚2吋。其下部有兩根玻璃管与鍋相接，一为进气管，一为迴流管。上面設有篩板，板上放有孔陶質球（或以小段玻管、碎磁片及陶瓷圈代之），填充高度为塔高70%（即为7呎）。塔頂有兩根玻璃导管，各与一組（13根）冷凝器相連，附有冷凝器，和初餾鍋冷凝器基本相同，共兩組，每組13根串联，前11根为玻璃管，后2根为銀管（因导热好，而且蒸食用醋酸时不能用銅管，故用銀管），但若无銀管，用玻璃管亦可。

磁罐5—6个，盛醋酸成品用。

5. 鍋爐——臥式，一个，蒸汽压力为4公斤/平方毫米。

三、生产方法

1. 分解——醋石2.55吨，28%鹽酸3吨及10%淡醋酸0.7吨左右，在分解桶中充分混和，攪拌4—5小时（小規模用畜力拉，或用手工間歇攪拌），反应时发热，溫度为45—50°C（冬季加蛇形管用間接蒸汽加热），于4—5小时后，除去浮于表面的木焦油。然后用泵（小規模用人工輸送）打入初餾鍋中。

2. 初餾——分解液打入初餾鍋后，通蒸汽間接加热（蒸汽为4公斤/平方毫米）。兩小时后开始蒸出45%醋酸（流入氧化桶中）。蒸出2.2吨后，用直接蒸汽加热，又蒸出25%醋酸約0.8吨，流入另一氧化桶中（25%、45%濃度的醋酸是用比重計測定的），直蒸至醋酸濃度为10%左右，則流入10%淡醋酸的貯桶中（打入分解桶分解时用）。最后將10%以下含有氯化鈣的淡醋酸棄去（可用于噴洒

道路，減少灰塵，噴一次可保持 5—6 天）。

3. 氧化——初餾所得 45% 及 25% 的醋酸分別流入兩個氧化桶中，各加 1%（重量計算）二氧化錳，分別進行氧化，攪拌，經過濾袋進行吸濾（濾袋為一尺余見方的帶孔竹架，用布包住，置氧化桶中，吸濾時用）。濾液分別打入另外兩個氧化桶內，各加 0.15% 高錳酸鉀又分別進行氧化，以除去雜質。2 小時后用泵分別打入復餾鍋內進行蒸餾。

4. 復餾——經氧化劑處理後的 25% 及 45% 的初餾醋酸分別打入復餾鍋後分別進行蒸餾（分別蒸餾的目的是使所蒸出的 25% 及 45% 精餾品能任意調配成一定濃度的醋酸出售），蒸餾時以間接蒸汽加熱，12 時蒸畢。開頭蒸出的初餾液約 100 公斤，色黃，含醋酸 30%，再加 0.15% 高錳酸鉀以氧化雜質，并另行重新蒸餾。隨後蒸出的蒸餾液為 40% 醋酸，約 2.7 噸，即為工業用的成品。最後殘留在復餾鍋內的渣子約 100 公斤，留待下批加入分解桶中用。

5. 制食用醋酸——以工業用淡醋酸 1.5 噸加 0.15% 高錳酸鉀以氧化雜質後，打入裝純鋁加熱管之復餾鍋中，以間接蒸汽加熱。初餾液 100 公斤（30%）另放復餾，渣子 200 公斤另放進行回收，蒸得 40% 食用醋酸約 1.2 噸，包裝出售。

四、消耗定額

每噸 40% 醋酸需用原料量如下：

醋石 (50%)	0.86 噸；
二氧化錳	10 公斤；
鹽酸	1.05 噸；
高錳酸鉀	1.5 公斤。

（轉載自“化學工業”，1958 年，第 11 期）

萘乙酸的土法生产

化工部河北省工作组 陆蓓华

农民称之为“救命水”的萘乙酸，是一种植物生长刺激素。它有促进植物生长、生根、开花、提高发芽率使农作物早熟多产等功能，又能防止落花、落果、落叶，促使果树多结果和果实早熟，防止棉花落蕾、落铃。适用的作物也相当广泛，可用于水稻、麦、玉米、棉花、大白菜、马铃薯、花生、菠菜、苹果、菠薐、柑桔。

此种农药的效果很好，所用的原料也较易取得。据天津市公私合营崑崙制药厂的生产方法看来，操作易于掌握，设备简单，适于在各省、专区或县进行生产。现在根据该厂的生产情况加以叙述，以供各地参考。

一、萘乙酸钠所需的主要原料为一氯醋酸、精萘、铝粉（接触剂）、烧碱及盐酸。

二、制造方法如下：

将一氯醋酸4斤、精萘6斤加到2000升的大烧瓶中，然后加入99.8%的铝粉60克（相当于一两二钱）作为接触剂。烧瓶口加塞，并插一长玻璃管使萘回流，并放出氯化氢。将装好料的烧瓶放在砂池中加温，砂子的温度保持在 250°C 。生成的氯化氢顺着玻璃管逸出，可用水吸收而得副产盐酸。反应时，瓶中呈沸腾状态。约反应9小时，反应物已全部变为溶液状态，停火冷却，把瓶从砂池中取出。因温度降低，烧瓶中之反应物有凝固现象，加入液体烧碱借反应热使其溶化，倒在大缸中。若瓶中仍有不溶物，可以通入蒸汽使之溶化后倒出。

在大缸中继续加烧碱，达到酸碱度为pH10时为止。加水稀释后，通蒸汽搅拌。用布及棉花过滤，以除去未反应的萘和杂质。滤液中加入盐酸中和，得萘乙酸结晶，加酸到不出沉淀为止。所得结

晶为萘乙酸粗制品。將結晶濾出，加水，加熱至 100°C ，萘乙酸全部溶解于热水中。用布過濾去掉不純物質，溶液中加入洗淨的冰，使溫度降低到 -20°C ，萘乙酸精制品就可以結晶出來。因为萘乙酸不溶于冷水，使用不便，故于萘乙酸中加入燒鹼液，加熱并攪拌，即制得萘乙酸钠結晶。用活性炭脫色，經蒸发脫水后即得成品。

目前崑崙制葯厂的产品收率經過改进，已由 $1\% - 12\%$ 提高到 33% (按精萘計算)，該厂仍在繼續研究，以使收率能进一步提高。

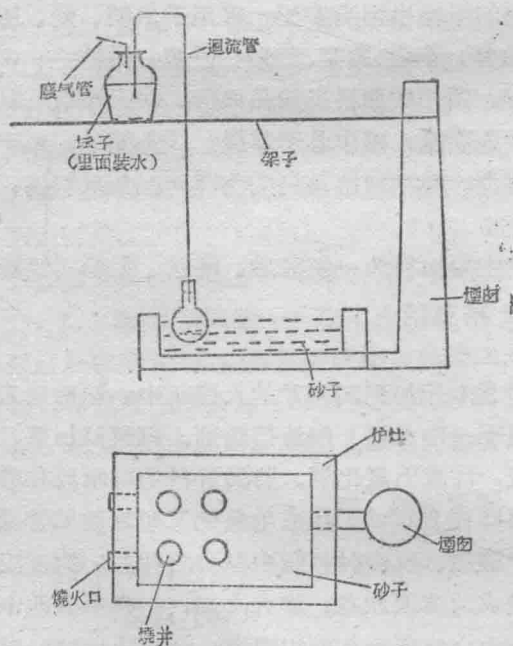


图 1. 萘乙酸生产設備

三、主要設備有以下几种：

1. 磚砌加溫用爐灶一个，灶中加砂。可根据产量多少决定爐灶的尺寸大小。爐灶的形式見图 1。火焰在爐灶中所經過的路綫見图 2。

使用时先把萘乙酸钠以 500 倍的溫水溶解后，再按需要濃度加入一定量的水，并加强力攪拌使其均匀，以便使用。此种生長刺激素的特点是在使用上，对牲畜无毒，并且在低濃度时（含萘乙酸钠量一般在五千万分之一左右）对植物有刺激生長的作用，而在高濃度（約为一百二十五万分之一以上）則对作物生長有抑制作用。在使用时可以采取浸种、噴撒、涂抹及浸漬等方法。

2. 燒瓶每个容积2000升，硬質玻璃制成。根据产量确定燒瓶的个数。

3. 制取萘乙酸鈉結晶及其脫色、脫水，可用搪瓷盆在煤球火上直接加热。

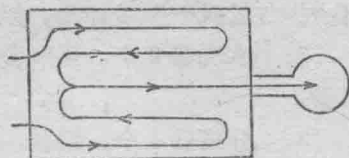


图 2. 火焰方向

(轉載自“化学工业”，1958年，第11期)

合成洗滌剂——硬脂酸苯磺酸鈉

化工部上海工作組

合成洗滌剂的种类很多，硬脂酸苯磺鈉是其中的一种。中华油脂厂于1957年6月份起开始生产，目前生产能力每月可达100吨。該厂共有职工60人，其中技术人員4人，除生产这种洗滌剂外，还生产硬脂酸（年产290吨）及油酸（年产250吨）；此外，正在建設一个年产量約160吨的合成脂肪酸（石蜡氧化）的車間，10月份可投入生产。硬脂酸苯磺酸鈉的生产方法与設備都比較簡單，茲介紹如下：

一、原料

1. 油酸：	碘 价	80—90	凝固点	8°C以下
	酸 值	198—202	皂化值	199—203

2. 苯：

工业用純苯，沸点 79—81°C

3. 硫酸：

1份97%硫酸与1份20%发烟硫酸混合而得。

4. 燒碱。

二、主要設備

1. 反应鍋2个，鉄制，直径約0.8米，高一米；帶木盖，并裝