

植物纤维水解生产

燃料化学工业出版社



内 容 提 要

本书结合我国当前植物纤维水解生产实际情况,介绍了水解生产操作与设备、原料与产品分析及其综合利用的方向。着重叙述了国内糠醛生产的经验,水解锅和耐酸衬里的搪砌,二次水解制取酒精、乙酰丙酸、双酚酸、木素及其衍生物的过程及应用。

可供从事于水解生产的工人、技术人员、干部以及有关工业部门阅读。

植物纤维水解生产

(只限国内发行)

原江苏省轻化工业厅纤维水解研究所编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃化出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $10^{3/4}$

字数232千字 印数1—6,000

1974年5月第1版 1974年8月第1次印刷

* * *

书号15063·内565(化-139) 定价0.74元

毛主席语录

领导我们事业的核心力量是中国共产党。

指导我们思想的理论基础是马克思列宁主义。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

前 言

在毛主席无产阶级革命路线指引下，全国的革命和生产形势一派大好。从事植物纤维水解生产的广大职工，遵循毛主席关于“综合利用大有文章可做”的教导，坚持独立自主，自力更生，使生产日益发展，产品的品种和产量不断增长。目前我国已成为世界上糠醛生产的主要国家之一。

植物纤维是有机化工原料之一，它主要来自农林副产，我国有着极为丰富的资源，为水解生产的发展提供了雄厚的物质基础。象玉米芯、棉籽壳、林业废材、木屑、甘蔗渣、稻壳和油茶壳等，其主要成分为多缩戊糖、纤维素和木质素。经水解可得木糖或糠醛，进一步水解制得酒精或乙酰丙酸，综合利用还可获得醋酸钠、焦木素、活性炭、植物激素等。由糠醛出发可制得合成树脂、涂料、农药和医药等所需要的多种化工原料。因此，植物纤维的综合利用应予以重视和发展。这样，我国的广大农村，不但为国家生产了粮食和棉花，还提供了大量可节粮代粮的化工原料，更大地支援社会主义建设事业。

为配合我国植物纤维水解工业发展的需要，我们根据我所近年来与有关兄弟单位科研协作和在科研、生产实践中的经验体会，并收集了国内外有关技术资料，结合水解生产中的实际情况，在我所过去总结的材料基础上，经过杨根园、丁指南等同志整理修改及许多同志积极协助下编写了此书。书中着重叙述了糠醛生产、二次水解综合利用及其衍生物的

应用方面的工艺、操作、设备和分析等方面的经验。其中稀酸加压水解棉籽壳糠醛残渣制酒精，是与原轻工业部发酵工业科学研究所苏州油脂化工厂共同协作取得成功的；关于水解锅搪砌方面的有关资料，是由原一轻部秦皇岛搪砌队提供资料的；双酚酸是与原天津化工研究院协作研制成功的。关于二次水解及其产品综合利用方面，由于积累的经验不够，有些工艺和产品应用如邻醌植物激素等，尚处于试验阶段，不够成熟，只供读者参考。

由于我们水平和能力的限制，在编写中不免会有缺点和错误的地方，请读者批评指正。

编者

于江苏射阳合德镇 1972 年 10 月

目 录

前 言

一、糠醛生产	1
(一) 糠醛的物理化学性质	1
(二) 糠醛生产的基本原理	5
1. 关于原料问题	5
2. 关于水解过程	8
3. 关于节汽问题	15
4. 关于糠醛蒸馏问题	16
5. 关于糠醛精制问题	19
(三) 糠醛生产的工艺流程	22
(四) 糠醛生产操作方法	24
1. 一般安全注意事项	24
2. 酸的输送与配制	26
3. 原料输送和混酸	26
4. 水解蒸煮	27
5. 气相中和	29
6. 糠醛蒸馏	30
7. 糠醛精制	31
(五) 糠醛生产主要经验	33
(六) 糠醛的质量指标和原材料消耗定额	34
(七) 关于糠醛生产改进问题	36
1. 关于糠醛生产工艺改革的实验	36
2. 关于糠醛生产改进的建议	44

(八) 糠醛的主要用途	46
1. 农药	46
2. 医药和兽药	53
3. 有机化工原料	65
4. 呋喃树脂的生产和应用	81
5. 糠醛在溶剂方面的应用	94
6. 糠醛在其他方面的应用	97
二、糠醛气相中和回收醋酸钠	98
(一) 生产原理	98
(二) 生产工艺和设备	100
(三) 生产操作方法	102
(四) 回收醋酸钠的经济效果	105
(五) 醋酸钠的应用途径	105
三、稀酸加压水解植物纤维生产酒精	110
(一) 植物纤维水解生产酒精的基本原理	110
(二) 植物纤维水解生产酒精的 工艺流程和操作方法	114
1. 工艺流程示意图	114
2. 水解工段	114
3. 水解液中和与澄清	124
4. 酒精发酵工段	129
5. 酒精蒸馏工段	136
(三) 水解酒精的质量指标及其消耗定额	139
1. 质量指标	139
2. 消耗定额	139
四、水解生产设备	140
(一) 水解锅及其辅助设备	140
1. 水解锅	140

2. 酸水混合器	152
3. 水解液闪蒸器	153
4. 热交换器	155
5. 水加热器	157
6. 快开阀	158
7. 青铜阀门	160
(二) 热交换设备	161
1. 热交换器结构的设计	161
2. 醒汽冷凝器	163
3. 二次蒸汽发生器	165
(三) 中和与澄清设备	166
1. 中和桶	166
2. 澄清器	169
(四) 发酵罐	171
(五) 塔设备	173
1. 糠醛蒸馏塔	173
2. 醪液蒸馏塔	174
3. 酒精精馏塔	174
(六) 糠醛精制锅	175
五、水解锅衬里的搪砌与维护保养	176
(一) 准备工作	176
1. 搪砌材料的准备和质量要求	176
2. 工地的布置和工具的准备	179
3. 水解锅的锅体鉴定和处理	179
(二) 搪砌操作	180
1. 搪砌的技术条件	181
2. 搪砌操作	181
3. 勾缝操作	184
(三) 水解锅搪砌后的维护保养	185

1. 酸处理与煮锅	185
2. 维护与保养	186
六、乙酰丙酸的生产和应用	189
(一) 乙酰丙酸的物理化学性质	189
(二) 乙酰丙酸生产的基本原理	192
(三) 乙酰丙酸生产工艺和设备	209
(四) 乙酰丙酸的生产操作	216
(五) 乙酰丙酸生产的主要经验	224
(六) 乙酰丙酸的应用	226
1. 双酚酸	226
2. 果糖酸钙	234
3. 乙酰丙酸的其他用途	244
七、水解残渣木素制邻醌植物激素	249
(一) 邻醌植物激素的性能	249
(二) 木素原料的选择	250
(三) 邻醌植物激素的生产	251
(四) 邻醌植物激素的施用方法和初步效果	252
八、分析检验方法	257
(一) 原材料的分析	257
1. 植物纤维原料	257
(1) 取样	257
(2) 分析程序	257
(3) 水份及挥发物的测定	257
(4) 灰份的测定	257
(5) 灰份中的磷、钾测定	258
(6) 苯醇抽出物的测定	260
(7) 热水抽出物的测定	261
(8) 易水解多糖的测定	261

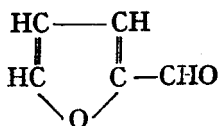
(9) 难水解多糖的测定	262
(10) 多缩戊糖的测定	262
(11) 纤维素的测定	267
(12) 木质素的测定	269
(13) 含氮物质的测定	271
2. 辅助原材料的分析	272
(1) 硫酸	272
(2) 纯碱	272
(3) 生石灰中有效氧化钙的测定	273
(4) 仲辛醇中辛酮含量的测定	274
(5) 巯基乙烷的测定	275
(6) 盐酸	275
(7) 活性炭	275
(二) 糠醛生产分析	276
1. 糠醛原液的分析	276
(1) 含醛量的测定	276
(2) 有机酸含量的测定	278
2. 醛气相中和后原液的分析	278
3. 塔底废液的分析	279
4. 糠醛成品的分析	279
5. 糠醛残渣纤维木素的分析	285
(三) 醋酸钠生产分析	286
1. 气相中和液中醋酸钠含量的测定	286
2. 醋酸钠成品的分析	286
(四) 水解酒精生产中的分析	290
1. 水解液的分析	290
(1) 总还原糖的测定	290
(2) 总酸和无机酸的测定	292
(3) 可发酵糖的测定	293

(4) 游离糠醛及戊糖的测定	294
(5) 甲酸含量的测定	295
2. 中和液和澄清糖液的分析	297
3. 发酵醪的分析	298
4. 成品酒精的分析	300
(五) 乙酰丙酸及双酚酸生产中的分析	306
1. 乙酰丙酸水解液的分析	306
(1) 乙酰丙酸的测定	306
(2) 甲酸和乙酸的测定	308
(3) 硫酸含量的测定	309
2. 萃取液的分析	309
(1) 正萃取液的分析	309
(2) 反萃取液的分析	310
3. 乙酰丙酸浓缩液的分析	310
4. 乙酰丙酸成品分析	310
5. 双酚酸的生产分析	311
(1) 原料分析	312
(2) 双酚酸的成品分析	312
(六) 水解锅衬里搪砌耐酸材料的分析和测定	315
1. 耐酸砖的测定	315
2. 耐酸灰的分析	321
3. 水玻璃的分析及其硅率的调配方法	321
4. 水玻璃硅率的调配方法	325
(七) 常用指示剂和标准溶液的配制	329

一、糠 醛 生 产

(一) 糠醛的物理化学性质

糠醛又名呋喃甲醛,其分子式为 $C_5H_4O_2$,分子量为96.08,结构式为:



糠醛的物理常数如下:

沸点 (760毫米汞柱)	161.7℃
比重 (d_4^{20})	1.1598
折光指数 (n_D^{20})	1.5261
凝固点	-36.5℃
自燃温度 (着火点)	393℃
临界温度	397℃
闪点: 开杯	68.3℃
闭杯	56℃
临界压力	56.2公斤/厘米 ²
液体比热 (卡/克℃)	0℃ 0.367
	14~18℃ 0.401
	20~100℃ 0.416
克分子比热	
(卡/克分子℃)	14~18℃ 38.5

	20~200℃	39.9
气化潜热 (千卡/公斤)		107.5
克分子气化潜热 (千卡/克分子)		9.22
熔化热 (千卡/克分子)		3.43
生成热 (千卡/克分子)		49.2
燃烧热 (千卡/克分子)		560.3
传热系数 (千卡/米 ² ·小时·℃)		0.227
导温系数 ($\alpha \times 10^3$ 米 ² /小时)		1.064
粘度 (厘泊)	0℃	2.745
	25℃	1.494
	37.8℃	1.35
	54.5℃	1.09
	99℃	0.68
表面张力 (达因/厘米)	20℃	43.5
	30℃	41.09
	161.7℃	25.30
介电常数	20℃	41.7
	25℃	38
	50℃	34.9
在空气中爆炸浓度		2.1%
蒸汽密度 (与空气比)		3.31
760毫米汞柱时每公升蒸汽重量		4克

在20℃和25℃时糠醛浓度与密度及温度的关系，分别列于表1和表2。

糠醛具有类似杏仁油的气味，是一种淡黄色油状液体，在接触空气存放时，特别在呈酸性的情况下，会自行氧化而变色，由淡黄而逐渐变至暗棕色。但在密闭的条件下贮放在

阴凉避光场所，氧化速度缓慢。为了防止糠醛的氧化，一般在装有糠醛成品的铁桶内，可以用抽真空、通氮气或加入微量抗氧化剂（如叔胺、 β 萘酚、对苯二酚等）的方法，就能抑制糠醛的自氧化，延长糠醛贮存时间。

在20℃时糠醛中不同水份含量时的密度和折光指数的关

表 1 糠醛浓度与密度关系表

糠 醛 浓 度 (%)	水 溶 液 密 度 (克/厘米 ³)	
	20℃	25℃
1	1.0010	0.9989
2	1.0020	1.0007
3	1.0038	1.0025
4	1.0044	1.0044
5	1.0075	1.0062
6	1.0084	1.0088
7	1.0113	1.0098
8	1.0131	1.0116

表 2 糠醛浓度、密度与温度的关系表

糠 醛 浓 度 (%)	密 度 (克/厘米 ³)							
	20℃	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃
0	0.998	0.996	0.992	0.988	0.983	0.978	0.972	0.965
2	1.002	0.997	0.994	0.990	0.985	0.980	0.975	0.969
6	1.008	1.005	1.002	0.997	0.991	0.981	0.978	0.971
8	1.013	1.008	1.004	0.999	0.993	0.987	0.980	0.973
12	—	—	—	—	—	0.994	0.988	0.978
15.2	—	—	—	—	—	—	—	0.984
96	1.152	1.141	1.130	1.119	1.109	1.098	1.087	1.076
98	1.153	1.143	1.132	1.121	1.111	1.100	1.090	1.079
99.5	1.155	1.145	1.134	1.123	1.113	1.102	1.092	1.081
100	1.159	1.149	1.138	1.127	1.116	1.106	1.095	1.083

系列于表 3。

在室温下 (20℃) 糠醛在水中的溶解度为 8.3%，水在糠醛中的溶解度为 4.8%。在临界溶解温度 122.7℃ 以上，糠

表 3 在 20℃ 时糠醛中不同水份含量时的密度和折光指数的关系表

糠醛中水份含量 (%)	密 度 (克/厘米 ³)	折 光 指 数 (n_D^{20})
0.0	1.1600	1.5260
0.2	1.1598	1.5256
0.4	1.1595	1.5252
0.6	1.1593	1.5250
0.8	1.1590	1.5246
1.0	1.1588	1.5244
1.2	1.1585	1.5238
1.4	1.1583	1.5234
1.6	1.1580	1.5230
1.8	1.1578	1.5227
2.0	1.1576	1.5224
2.2	1.1574	1.5220
2.4	1.1572	1.5217
2.6	1.1569	1.5213
2.8	1.1567	1.5210
3.0	1.1565	1.5207
3.2	1.1563	1.5204
3.4	1.1560	1.5201
3.6	1.1558	1.5198
3.8	1.1556	1.5194
4.0	1.1554	1.5191
4.2	1.1552	1.5188
4.4	1.1550	1.5184
4.6	1.1549	1.5181
4.8	1.1548	1.5176
5.0	1.1547	1.5171
5.2	1.1546	1.5167
5.4	1.1545	1.5163
5.6	1.1544	1.5160
5.8	1.1543	1.5157
6.0	1.1542	1.5154

醛可溶解于任何比例的水中。糠醛能溶于很多有机溶剂，例如在室温下能与酒精、丙酮、乙醚、醋酸、苯、四氯化碳等混溶，芳烃和烯烃在糠醛中极易溶解，而脂肪族饱和烃则在糠醛中的溶解度很小，为此，糠醛常作为选择性溶剂，用于润滑油、丁二烯、松香、牛油、石油等精制方面。

糠醛有一个呋喃环和一个醛基，其化学性质比较活泼，可以通过氧化、氢化、缩合等反应以制取大量衍生物。例如：糠醛通过氧化可以制取顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、糠酸等；通过氢化可以制取糠醇、四氢糠醇、甲基呋喃、甲基四氢呋喃等产品；糠醛脱羧可制呋喃，氢化后得四氢呋喃；糠醛在强碱作用下起康尼查罗反应，生成糠醇和糠酸钠。呋喃环也可起置换反应，例如用醋酐和硝酸作用于糠醛，可得5-硝基糠醛，由此可合成大量硝基呋喃药物。呋喃环上的双键可起加合作用，例如和四氰胍起加合反应，可制取火箭发射药。糠醛和其他醛类一样，可与酚类缩合生成热固性树脂，还可与尿素、三聚氰胺缩合，制成塑料，其抗水性高于一般氨基塑料。糠醛还可和丙酮缩合制取糠酮树脂，它是很好的化工耐腐蚀材料。综上所述，糠醛是一种重要的基本有机化工原料。

(二) 糠醛生产的基本原理

1. 关于原料问题 植物纤维原料中的主要成分是多缩戊糖、纤维素和木质素，还有少量的灰分。糠醛生产主要是利用植物纤维原料中的多缩戊糖。所以，除多缩戊糖含量过少以及收集困难的植物纤维以外，凡富含多缩戊糖的植物纤维原料，都适用于糠醛生产，如玉米芯、棉籽壳、油茶壳、稻壳、甘蔗渣等。现将我国常见的植物纤维原料的名称及其

表 4 我国常见植物纤维原料的名称及其主要成分表

编 号	原 料 名 称	多缩戊糖 (%)	纤 维 素 (%)	木 质 素 (%)	灰 份 (%)
1	玉 米 芯	38~47	32~36	17~20	1.2~1.8
2	棉 籽 壳	22~25	37~48	29~32	2.0~3.5
3	甘 蔗 髓	29.07	48.05	19.07	8~10
4	甘 蔗 渣	25.6~29.1	48.2~55.6	18~20	2~4
5	稻 壳	16~22	35.5~45	21~26	11.4~22
6	油 茶 壳	24~27	—	—	2~5
7	向 日 葵 壳	26~28	30~40	27~29	1.8~2
8	玉 蜀 黍 杆	24.6	37.7	18.4	4.6
9	蓖 麻 杆	17.4~19.6	40.1~53.4	21.1~22.8	3.7~4.7
10	稻 草	19~24	38~43	16~21	12~14
11	小 麦 杆	25.56	40.40	22.34	6.04
12	芦 苇	18~25	43~58	21~24	3~6
13	高 梁 杆	22.03	48.83	20.12	7.65
14	荻	21.79	48.52	18.88	2.75
15	棉 杆	20.76	41.42	23.16	9.47
16	粟 杆	17.08	44.51	22.37	5.83
17	狼 尾 草	25.3	45.0	17.8	6.1
18	大 豆 杆	17.9	60.0	18.0	2.6
19	向 日 葵 杆	21.58	53.67	16.91	4.89
20	乌 拉 草	15.04	36.55	15.25	3.58
21	芡 芡 草	25.98	49.15	16.52	2.95
22	龙 须 草	20.0~21.3	56~57	13.3~14.6	4.4~6.6
23	芮 草	24.3~28.1	44	16.1~18.3	6.6~6.9
24	棉 杆 芯	23.51	56.49	21.57	4.45
25	棉 杆 皮	17.24	62.76	22.78	5.64
26	亚 麻 杆	—	52.31	19.42	2.07
27	大 麻	4.91	69.51	4.03	2.85
28	黄 麻	18.79	61~67.8	11.78~ 15.42	0.68~1.26
29	毛 竹	21.12	45.50	30.67	1.10
30	淡 竹	18~19	50~51	33	1~1.5
31	青 皮 竹	18.87	58.48	20.19	2.24