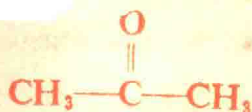


农副产品化学加工丛书

发酵法丙酮和丁醇生产技术

陈驹声 主编

陆祖祺 编写



化学工业出版社

农副产品化学加工丛书

发酵法丙酮和丁醇生产技术

陈驹声 主编

陆祖祺 编写

化学工业出版社

内 容 简 介

本书是《农副产品化学加工丛书》的一种。全面和系统地介绍了用发酵法生产丙酮、丁醇的基本知识。全书共分六章。主要阐述了丙酮、丁醇菌的特性和培育方法、蒸点、发酵和蒸馏三个工序的工艺流程及其生产方法。其次还介绍了生产过程中使用的控制、操作、化验、管理以及新工艺和节能技术等知识。

本书既可供从事农副产品加工生产溶剂的工人、技术人员和管理干部学习使用，也可供有关的大专院校教师、学生

农副产品化学加工丛书 发酵法丙酮和丁醇生产技术

陈驹声 主编

陆祖祺 编写

责任编辑：徐力生

封面设计：许立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

通县电子外文印刷厂印刷装订

新华书店北京发行所经销

开本787×1092 1/32 印张11 7/8 插页1 字数27.2千字

1991年3月第1版 1991年3月北京第1次印刷

印 数 1-2,480

ISBN 7-5025-0611-X TQ·361

定 价 8.10元

出版者的话

中国的振兴，仅仅依靠城市的工业化是远远不够的，只有人口占绝大多数的农村真正振兴了，才能兴旺。

农村的振兴，关键在于科技。为此，国家制定了旨在用现代化技术逐步武装地方经济特别是农村经济的“星火计划”，并将其列为我国科技发展的三个方面内容之一。进入农村的先进技术的“星星之火”必将逐步形成农业现代化的“燎原之势”。

中国地大物博，农村有着丰富的物产资源。就农副产品而言种类繁多，包括粮、油、果、菜、林、鱼、禽、畜产品等，除直接食用外，经过物理、化学或生化加工可制成价值更高的各种有用产品。例如玉米可加工成玉米油、蛋白质、淀粉，淀粉又可进一步制成各种变性淀粉和各种发酵产品（如味精、各种氨基酸、核酸、有机酸、醇、酮等），玉米芯、稻壳、麦杆还可加工成许多半纤维素化学品等；植物油经加工可制成各种人造黄油等，蔬菜可加工成各种腌菜、酱菜等；林产品经加工可制成纤维素产品、松香、栲胶及各种衍生产品等，鱼类可加工成鱼干、鱼露等；猪肉可加工成为火腿、香肠等等，不胜枚举。

为适应地方及农村迅速发展的形势，配合“星火计划”的实施，向广大读者传播科技知识，本社特请陈驹声教授主编了《农副产品化学加工》丛书。本丛书就农副产品的加工产品为课题，有系统地分册、分期、分批出版，提供用物理化学或生化方法，将动植物原料加工成为工农业和人民生活所需的各类

食品和化学品的基础知识和具体生产技术知识，以促进我国食品工业和化学工业的发展。

本丛书各册的编写人员大都是我国食品工业和化学工业较发达的地区——上海等各行业的权威人士，或是农副产品化学加工第一线有丰富实践经验的科技人员。丛书总结了国内从农副产品制取食品和化学产品的生产经验，从实用出发，主要叙述实用生产操作技术，同时也根据生产技术所需适当阐述原理并介绍世界上先进技术，指出今后发展趋势，促进新技术的开发。

本丛书的读者对象为食品工业和化学工业的技术人员和工人，特别是乡镇企业人员；也可供有关科研人员及高等院校师生参考之用。

一九八九年七月

前 言

我国生产丙酮、丁醇已有30多年的历史。全国拥有工厂数十家，生产规模不一，绝大多数厂用玉米或山芋为原料，采用发酵法，而国外60年代后普遍用石油化工的合成法生产丙酮和丁醇，停止使用发酵法。但由于石油短缺或价格波动，近年来又重新在考虑采用发酵法。我国一直是以发酵法为主，但现在合成法也开始发展。由于我国农副产品资源丰富，溶剂需要量大，预计发酵法的丙酮、丁醇仍将是生产溶剂的主要来源。

我国的丙酮、丁醇发酵生产，经过从事这一生产的职工和科技人员的共同努力，生产工艺都实现了连续化，大中型工厂还应用仪表化和自动化操作。产品质量达世界先进水平，粮耗、能耗下降显著，工艺先进，各项技术经济指标均能在国际上占领先地位。尤其在选育优良菌株、抗噬菌体菌种、连续发酵工艺、节能新技术等方面均取得了可喜成果。

著者自1954年就开始投身于丙酮、丁醇发酵工业，工作至今已历时33年，但总感到国内丙酮、丁醇发酵的技术资料稀少，出版专门书籍更是微乎其微，为填补此空白，在发酵前辈陈驹声教授和高级工程师毛廷襄的鼓励下编写此书，抛砖引玉。由于笔者水平有限，知识浅薄，愿与读者共同研讨。

书中错误或不妥之处，恳切期望读者给予批评和指正。

陆祖祺 1987年于上海

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 发酵法生产丙酮、丁醇的发展史	(1)
第二节 我国丙酮、丁醇工业的概况	(4)
第三节 丙酮、丁醇的性质和用途	(5)
第二章 丙酮、丁醇菌	(17)
第一节 丙酮、丁醇菌的特性	(17)
第二节 丙酮、丁醇菌培育中有关的基本知识	(20)
第三节 丙酮、丁醇发酵的化学机理	(27)
第四节 丙酮、丁醇菌的生长和培育	(31)
第五节 丙酮、丁醇菌的分离和纯化	(36)
第六节 杂菌感染	(46)
第七节 抗噬菌体菌种	(53)
第八节 培菌室工作	(79)
第三章 原料及蒸煮	(104)
第一节 淀粉质原料	(104)
第二节 糖蜜	(110)
第三节 蒸煮原理	(114)
第四节 连续蒸煮工艺流程	(119)
第五节 蒸煮的控制与操作	(126)
第六节 蒸煮设备和仪表	(132)
第七节 蒸煮工段的中间控制	(151)
第八节 蒸煮与节能技术	(154)
第九节 以糖蜜为原料的制造方法	(157)
第十节 原料分析方法	(165)
第四章 发酵	(169)
第一节 丙酮、丁醇发酵过程	(170)

第二节	连续发酵	(181)
第三节	种母培养	(194)
第四节	发酵条件的控制	(197)
第五节	发酵的无菌操作	(199)
第六节	异常发酵的原因和防治方法	(202)
第七节	发酵工段的中间控制	(206)
第八节	种母罐与发酵罐	(219)
第九节	无菌空气	(226)
第十节	发酵废气的回收和利用	(233)
第十一节	丙酮、丁醇发酵生产新技术	(238)
第五章	蒸馏	(261)
第一节	丙酮、丁醇蒸馏的特点和方法	(261)
第二节	醪液的组成和醪塔	(267)
第三节	溶剂的蒸馏精制	(274)
第四节	蒸馏工艺流程介绍	(289)
第五节	物料衡算与热量衡算例述	(301)
第六节	蒸馏的控制和操作	(326)
第七节	蒸馏工段的中间控制	(333)
第八节	成品质量标准 and 检验方法	(336)
第九节	总溶剂蒸馏的仪表化和自动化	(341)
第十节	总溶剂蒸馏节能新技术	(348)
第六章	溶剂生产有关的管理制度	(356)
附录		(366)

第一章 绪 论

第一节 发酵法生产丙酮、丁醇的发展史

丙酮、丁醇发酵工业的发展是与能产生丙酮、丁醇的微生物发现、产品用途的开发及原料的选用有关。同时也受到发展着的政治、军事和经济的影响。

早在1852年，浮兹（Wurtz）首先发现丁醇是杂醇油的一种常见成分。1861年，巴斯德（Pasteur）观察到由乳酸及乳酸钙作丁酸发酵时，丁醇以副产物出现。1905年锡汀轧（Schardinger）从老马铃薯中分得一种好氧性菌，叫 *Bacillus Macerans*，发酵淀粉可生成丙酮和乙醇等。

1911年，菲恩培赫（Fernbach）教授受英国 Strang & Graham公司的委托，在研究合成橡胶的丙酮原料时，分离获得斐兹（Fitz）型菌。该菌除能生成丁醇外，还能生成丙酮。但是此菌只适用于马铃薯淀粉，其他谷物原料均不适用，应用范围受原料限制，故后被淘汰。

1914年，著名的威斯曼（Weizmann）博士成功地分离得到一种丙酮、丁醇菌，属于拜埃（By）型菌。它能发酵各种谷物原料，而且丙酮含量比斐兹型菌提高了4倍。该菌初名为食果胶颗粒芽孢杆菌 *Bacillus granulobacter pectinovorum*，后来叫醋酪酸梭菌·威斯曼 *Clostridium acetobutylicum* Weizmann。此菌的发现为丙酮、丁醇发酵的工业化奠定了基础。溶剂生成比例是：丁醇：丙酮：乙醇 = 6：3：1（即B：

A : E = 6 : 3 : 1)。CO₂ : H₂ = 60 : 40 (容积比)。1915年获得英国专利 Brit 4845。因此, 威斯曼对丙酮、丁醇发酵工业的贡献是卓越的。

20世纪初, 汽车工业高度发展, 天然橡胶供应不足, 于是促进了合成橡胶的研究。当时英国发明用丙酮为原料, 经异戊二烯再重合可制得橡胶。用正丁醇为原料, 经 1, 3 丁二烯也可获得人造橡胶。人造橡胶由杂醇油为原料从异醇出发也可制得, 但杂醇油的数量有限。用木材乾馏法制造丙酮已满足不了需要。特别是1914年8月爆发了第一次世界大战, 丙酮需用激增, 英国为了制造海军用线状炸药 (Cordite) 对发酵法生产丙酮非常重视。1914年在英国的金斯郎姆 (King's Lgmn) 建起了第一座丙酮发酵工厂。由于使用了威斯曼方法, 生产获得成功。英国当时由于粮食紧缺, 1916年将工厂迁移到玉米丰产的加拿大生产。如在多伦多 (Toronto) 市成立了英国丙酮公司。又在美国印第安纳州的特尔豪 (Terre Haute) 市将酒厂改建成丙酮发酵工厂。大战期间, 因供制军火需要发酵丙酮, 因此当时将此叫做丙酮发酵工业。但是与此同时得到了两倍丙酮数量的丁醇, 当时因未发现利用价值而积储起来。大战结束后, 杜邦 (Du Pont) 公司, 司蒂文 (Steven) 首先发现: 由丁醇可制得乙酸丁酯, 可以用作硝基纤维喷漆的优良溶剂。于是丁醇由积压的废物一跃而成为宝贵的溶剂, 因此又改称为丁醇发酵工业, 丙酮为副产物。

1919年同盟国在特尔豪市组成溶剂工业公司, 1920年世界商业不振停工9个月, 1923年又遇到过噬菌体侵袭, 几经改良才趋正常。1940年总溶剂产量达 9×10^4 t。

1941年12月又爆发了第二次世界大战, 日本的丁醇被封锁。但是丁醇很重要, 它不仅是飞机翼涂料的溶剂, 而且又可用作

高辛烷值的航空燃料的原料。所以日本也积极研究丁醇自给，由馬場爲二教授分离得到糖蜜用菌种，在台湾用糖蜜为原料生产总溶剂，一时先后改装或新建工厂，年产量达 2.5×10^4 t。

美国在1945年也改用糖蜜为原料进行生产。与此同时，丁醇的用途除了做乙酸丁酯外，又开发了在抗菌素、增塑剂、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）方面的应用。同时，为丙酮又开发了在醋酸纤维素、维生素C及有机玻璃等方面的应用。

由于糖-醋丁基梭菌（*Clostridium Saccharoacetobutylicum*）和糖-丁基-丙酮梭菌（*Clostridium saccharo-butyl acetonicum-liquefaciens*）的获得和比玉米价廉的糖蜜两个条件的具备。美国在1936年威斯曼专利法定期满后，先后在特尔豪、费城、马里来、波多里及日本等地兴建了许多丙酮、丁醇发酵工厂。发酵罐容量有50000~500000加仑，即190~1900 m³规模之大。

合成丁醇30年代末期已告成功，但发酵法仍占主要地位。到1949年美国的丙酮产量为28892 t，其中39%是发酵法，而合成法占61%，这主要是合成法成本低。而日本1955年丙酮产量4800 t，其中97.5%还是发酵法所得。丁醇产量10000 t，其中91.8%也是发酵法所得。

到60年代美国、日本等工业发展的国家对丙酮、丁醇这些溶剂都可以廉价地从石油合成，因此发酵法被淘汰。但近年来由于石油危机，石油价格波动，这些发达国家又开始重新重视起发酵法生产丙酮、丁醇工业了。

人们必须清楚地看到，发酵法的原料资源丰富而广阔，取之不尽。而石油资源却日益减少。如果发酵法不仅可用粮食或糖蜜，今后还可以利用野生植物、乳清、甚至纤维素为原料的话，加上工艺改进，发酵法生产丙酮、丁醇可成为人类变废为

宝的能量转化的有效方法。只有在这种情况下,发酵生产丙酮、丁醇将具有新的生命力。

当今应用发酵法生产丙酮、丁醇,自1936年来一直没有中断过生产的国家只有我国、苏联等,但合成方法也同时并举。近代石油化学工业发展迅速,丙酮的合成法大都采用异丙苯法;由丙烯和苯制成异丙苯,然后进行氧化反应同时生成丙酮和苯酚。也有采用异丙醇脱氢制造丙酮。而正丁醇的合成法有:乙醛法(Aldol法)、雷珀法(Reppe法)和OXO法三种。即由乙醛或丙烯出发生成正丁醇、异丁醇和辛醇的工艺路线。

第二节 我国丙酮、丁醇工业的概况

丙酮、丁醇是重要的有机溶剂和化工原料。解放以前我国没有此项工业。从1954年底开始,我国依靠自己的力量首先在上海市把原中国酒精厂的旧址改建成上海溶剂厂。在1955年仅用一年时间就建成了我国第一个用发酵法生产丙酮、丁醇的工厂。1956年就正式生产,1958年后,我国各省市也纷纷新建了很多发酵法生产总溶剂的工厂。绝大多数厂都是采用玉米和山芋干为原料。少数工厂也曾用过糖蜜、大米等其它含淀粉原料。

我国的丙酮、丁醇的产品质量已达到国际先进水平,有的厂还出口到海外。原料和能源的消耗也相当低,达世界第一流水平。生产工艺普遍实现了连续化和仪表化。蒸煮、发酵、蒸馏三大工序都是连续生产和仪表控制。菌种方面采用我国自己选育的优良菌种,发酵速度快、得率高、还具有各种抗噬菌体特性。技术方面,我国完全有能力自己设计、制造、安装调试、生产等全套本领。生产工艺中的节能技术、连续发酵,仪表自动化控制等方面均具有世界先进水平。33年来,我国已造就了

一大批这方面的技术人才，全国各溶剂厂均具各种丰富的生产经验和技术成就，有关的科研院所和大学也有新的科研成果。

第三节 丙酮、丁醇的性质和用途

丙酮、丁醇是优良的有机溶剂。广泛地用于有机合成、塑料、树脂、油漆、医药和国防工业。通常所说的总溶剂指丙酮、正丁醇和乙醇三种的联产品。主要产品是正丁醇和丙酮。现将其性质和用途分别叙述于下：

一、物理性质

(一) 丙酮

丙酮又称醋酮或二甲基酮。分子式为 C_3H_6O 。是无色透明的液体，具有特异的气味。与水、乙醇及许多有机溶剂能任意混溶，是优良的有机溶剂。有毒、易挥发、易燃，属于一级易燃危险品，爆炸范围为2.1~13%（容积）。

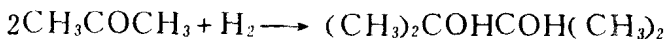
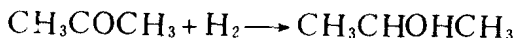
(二) 正丁醇

正丁醇又称1-丁醇，习惯上简称丁醇，分子式为 $C_4H_{10}O$ 。无色透明液体，具有强烈的气味，稍溶于水，能溶解很多有机化合物，有毒、易燃，属二级易燃危险品，爆炸范围为1.4~11.3%。

二、化学性质

(一) 丙酮

1. 还原：丙酮还原因催化剂及温度而异，在水中经金属钠的还原，可生成异丙醇或二甲基丁二醇。



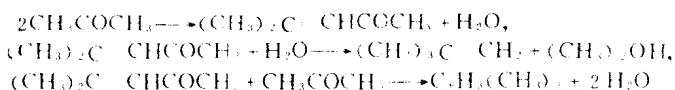
但在空气中，与金属钠相作用，或在氨液中，以钠胺处理，均可得丙酮钠 $CH_2=CCH_3ONa$ 。无水丙酮在常温下，经金

属钙的作用,或在低温下,用盐酸气饱和后,在水内静置30min,均可生成异亚丙基丙酮(异丙叉丙酮) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$,再氢化则生成甲基异丁基(甲)酮MIBK $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$ 。

在室温经铂催化或用锌汞齐与盐酸作用,可生成丙烷。



升温到100℃,得到异丙醇。或在180~300℃下,经镍作用也得到异丙醇。在高温400~450℃,经酸性白土接触,可生成少量的异丙叉丙酮、异丁烯和醋酸等,及大量的苯(1,3,5-三甲苯基):

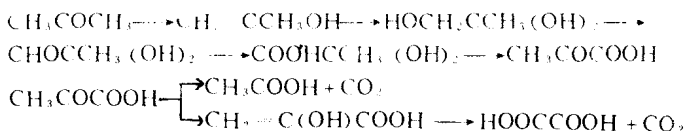


在170~260℃下,得异丁烯及乙酸。

如与镁汞齐作用,二分子丙酮和一原子镁相化合,生成丙酮镁 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{Mg}$,热水水解,可得二甲基丁二醇晶体物,在250~300℃下,乾馏36h,可分解得水、丙酮、异丙醇、异丙叉丙酮及大量的频哪酮 $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ 。

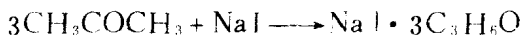
2. 氧化:丙酮在碱液中,与氯、溴、碘作用,可生成氯仿、溴仿和碘仿等,与高锰酸钾冷时无作用,但加热时生成草酸、乙酸及二氧化碳等。若增高温度、提高氢氧化钾浓度,可生成较多的二氧化碳和草酸而乙酸减少,如增高到160℃时,则全部变成二氧化碳。

依照威兹曼(Witzemann)反应如下所示:

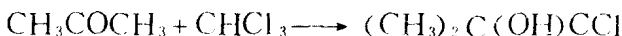


在高温下，如用过碘酸 HIO_4 氧化，则生成乙酸和甲醛，不生成甲醇。

3. 缩合：丙酮与碘化钠在 -3°C 时，可结合成晶体物。



在碱性溶液中，与氯仿结合，生成丙酮氯仿：

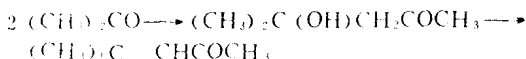


丙酮氯仿是白色晶体，有樟脑气味，熔点 97°C ，沸点 167°C ，易挥发，难溶于水，易溶于热水中。

在碱液中，与乙醚、碳化钙等起缩合反应，先生成 $\text{KC}\equiv\text{CCaOH}$ 中间物，此中间物再与1~2分子丙酮相化合，水解后可得到甲羟基丁炔（3-Methyl-3-hydroxy-1-butyne）及二甲羟基乙炔（2,5-Dimethyl-2,5-hydroxy-3-hexyne）。

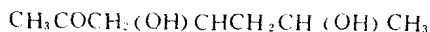
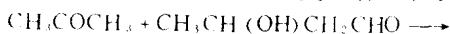
含水量低于0.04%的丙酮在无水氨及乙炔钠 $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ 中，与乾乙炔 C_2H_2 相缩合，可得到86~93%的二甲乙炔基甲醇。

4. 脱水：2分子丙酮与脱水剂如重晶石共热，经过95~120 h 缩合，生成二丙酮醇（DAA） $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ，得率57%。DAA与石灰或碘共同蒸馏，可得到异丙叉丙酮和佛尔酮。

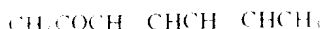
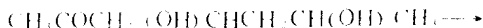


与盐酸共振荡，或与浓硫酸共蒸馏，可得到三甲基苯 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ，四甲基苯 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ 等，与氯化锌作用，生成蒾烯 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 等物。

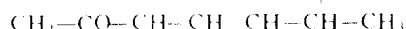
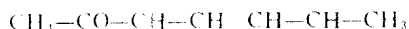
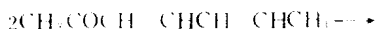
1分子丙酮与1分子醛类相作用，先行加成反应：



然后再加热，脱水而生成不饱和烯烃，是一种粘性液体。



再加热，2分子产物相聚合生成固体树脂



5. 热解：丙酮蒸气，经过红热铜管，能得少量含有萘的焦油样物，及大量气体，其组成约为一氧化碳，甲烷，氢气和乙烯等。

在铂管中，将丙酮加热到1100℃时，能得到乙烯酮 $\text{H}_2\text{C}=\text{CO}$ 及甲烷，一氧化碳，乙烯等，其中乙烯酮有25~75%，因温度和催化剂不同而异，其反应适温为700℃，适用的催化剂为钒V，钍Th，或铬Cr等的氧化物，或者是碳化铝与浮石的混合剂。

当无催化剂和空气时，丙酮加热到625℃，得到乙酸，乙酰乙烯酮 $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CO}$ ，去水乙酸 $\text{CH}_3\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}$ ，乙烯，二氧化碳，一氧化碳等。

在有镁Mg或氧化镁存在时，丙酮加热到340℃，生成异丙叉丙酮，异佛尔酮 $\text{COCHC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ ，甲烷，一氧化碳，氢气等。

在压力下，加热到300℃，可得到大量的二异丁烯 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ，经铂还原生成丙烷，经铁、铂还原，生成异丙醇。

6. 衍生物

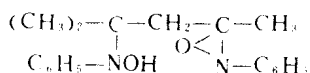
(1) 氨：与氨作用，可生成各种胺类物，如：二丙酮胺 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ ，三丙酮胺 $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$ ，三丙酮二胺 $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ ，

脱氢三丙酮胺 $C_9H_{15}N$ 。与羟基胺 $R \cdot NH_2OH$ 作用，生成丙酮肟 $(CH_3)_2CNOH$ 。与二硝基苯肼作用，生成甲酮硝基苯腙。

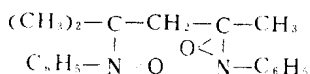
(2) 卤化物：与 F 、 Cl 、 Br 等作用，可生成各种置换化合物。如氟丙酮、三氟丙酮、氯丙酮和溴丙酮等。

(3) 氰氢酸：与无水氰氢酸相作用，在 $30 \sim 40^\circ C$ ，经 15% 碱接触可得 96% 纯的氰醇丙酮 $(CH_3)_2C(OH)CN$ ，如与 25% 氰氢酸液相反应，可得氰醇二丙酮晶体 $C_{17}H_{11}NO_2$ 。

(4) 胺：丙酮与苯羟基胺 C_6H_5NHOH 在常温下慢慢作用，生成较复杂的苯丙因化合物。



此物在常温下，用氨性氧化银，或高锰酸钾液氧化，生成亮红色晶体物，含有 4 价氮，其结构式：



(5) 有机酸：在碱液中，丙酮与苯丙酮酮酸 $C_6H_5CH_2COCOCH_3$ 缩合可生成晶体物 $C_6H_5CH_2C(CH_2COCH_3)(OH)COOH$ ，在乙酸中，可用盐酸脱水生成乙烯酮酸

$C_6H_5CH=C(CH_2COCH_3)COOH$ ，在用 $NaOCl$ 、 $NaOBr$ 等氧化可生成苯基丁烯二酸即苯基马来酸。

(6) 单糖：在少量硫酸中，与综合异构葡萄糖——艾杜糖 $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ 共振荡，可得 1, 2, 5, 6-二丙酮-右-艾杜-呋喃糖，与 70% 乙酸共热到 $50^\circ C$ ，经过 2 h 可得到单丙酮-右艾杜糖。

与古罗糖 $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$ 相作用，可生成 2, 3, 5, 6-二丙酮-右古罗糖，氧化后生成二丙酮-右