

河北省有机化学产品現場會議資料

(三)

稻壳、木材乾餾制造醋酸
利用玉米芯水解生產糠醛

河北省化学石油工业局 編

化学工业出版社

河北省有机化学产品现场会议资料

(三)

稻壳、木材干馏制造醋酸

利用玉米芯水解生产糠醛

河北省化学石油工业局 編

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市書刊出版業營業許可証出字第092号

化工出版社印刷厂印刷 新华書店发行

开本: 850×1168公厘1/32 1959年2月第1版

印張: 捌

1959年2月第1版第1次印刷

字数: 10千字

印数: 1—10000

定价: (9) 0.11元

書号: 15063·0455

在党的社会主义建設总路綫的光輝照耀下，1958年在工农业以及科学和文化教育事业等各方面都取得了輝煌的成績。我省化学工业在这一年中也有了飞跃的发展。由于工业的更大跃进，国民經济各部門需要化工产品日益增加。有机化学合成工业中的橡膠、医药、塑料、染料和合成纖維等产品的生产远远不能滿足需要，主要的原因是原料供应問題。因此，如何突破原料关是当前急待解决的問題。

天津市化工局贯彻执行了中央兩条腿走路办工业的方針，1958年大搞小土群。有机产品中如醋酸、丁醇、丙酮、糠醛、苯二甲酸酐、石炭酸、环氧树脂等品种，技术較成熟，生产亦較正常。这些产品的原料多系农副产品。这些产品不仅化学工业本身，亦为其他工业所必需。为了发展生产，滿足各方面需要，在天津市化工局的大力支持下，我局与河北省商业厅、教育厅决定联合召开一个現場會議，在全省範圍內推广生产經驗。特將生产以上产品的有关資料整理后分五册（利用薯干发酵生产丁醇、丙酮；酒精氧化法生产冰醋酸；稻壳、木材干餾制造醋酸、利用玉米芯水解生产糠醛；苯二甲酸酐及石炭酸的土洋結合小型生产；环氧树脂的生产）付印。各地区可結合具体情况，因地制宜地参考采用。通过实际生产，总结交流經驗，再行提高。

河北省化学石油工业局

目 录

稻皮干餾制造醋酸.....	1
工艺过程.....	1
操作方法(醋酸鹽).....	1
醋酸制法.....	2
設備与結構.....	2
經濟指标.....	2
注意事項.....	3
木材干餾制造醋酸.....	4
工艺过程.....	4
工艺流程图及主要設備結構图.....	4
設備一覽表.....	5
操作規程.....	5
技术經濟指标.....	6
土窖群的优点.....	7
目前存在問題及今后努力方向.....	7
利用玉米芯水解生产糠醛.....	9
工艺过程.....	9
工艺流程及設備結構图.....	10
設備一覽表.....	11
操作規程.....	12
技术經濟指标.....	13

稻皮干餾制造醋酸

天津市中央制藥厂

工 艺 过 程

醋石:

稻皮干餾→干餾液→分油除焦→加入石灰乳成中性→分油除
 $pH=7.7$

焦→再加入稍过剩石灰乳 $pH=9$ ↗ 蒸发浓缩→搅拌炒干→无水醋酸
↘ 加入10—30%芒硝→过滤除去石

钙(醋石)(黑色醋石)

膏沉淀→滤液蒸发浓缩→蒸发到干涸搅拌炒干→无水醋酸钠(褐色醋酸钠)

醋酸:

无水醋酸钙→加入1份盐酸→蒸馏→稀醋酸30~40%

无水醋酸钠→加入1份硫酸→蒸馏→稀醋酸50~60%

操作方法(醋酸盐)

①干餾:

取稻皮投在干餾窖內开始点火,此时不必将投料口盖严,以便窖內稻皮充分燃烧。当窖內燃烧相当旺盛时再将投料口盖严,同时开始收接干餾液。在干餾过程中,应当防止窖下口、掏灰口处通风过强造成窖內稻皮燃烧,因此必須注意断絕窖內空气进行干餾。干餾液味酸呈茶褐色,上浮木焦油,下部也沉有一部焦油。

②分油除焦:

由上述制得的干餾液静置在缸內或木桶中一天左右,大部分焦油沉在缸底,一部分焦油浮在干餾液上面。此时用虹吸办法或者由缸中間开口放出干餾液于另一缸內,再静置一天,仍按上述办法分开焦油。

③加石灰乳成中性:

上述分油除焦的干餾液,放在缸內搅拌加热到 $40^{\circ}C$ 左右,徐徐投入已消化的石灰乳,同时不断搅拌进行中和。以酸硷試紙試驗成中性 $pH=7$ 时,又有部分焦油开始析出,再按上項分油除焦办法进行分油。

④再加过量石灰：

上述中和完了之干餾液，分出焦油后再加入少量石灰乳，用試紙檢查 $\text{pH} = 9$ 時即可。如欲制得醋石時，可直接按⑥蒸发濃縮。

⑤加入芒硝：

上述含有过量石灰乳的干餾液在 100°C 左右加熱蒸发，濃縮成原液 $\frac{1}{2}$ 左右，再加入芒硝（20~30斤溶解在100斤水中），到不再有沉淀生成为止。然后放冷过滤除去黑色石膏，將滤液按下述办法蒸发濃縮。

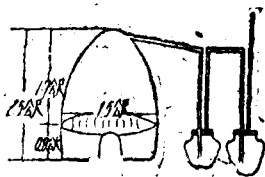
⑥蒸发濃縮及炒干：

上述滤液在大鍋中加熱蒸发濃縮，不断进行攪拌，到炒干为止。

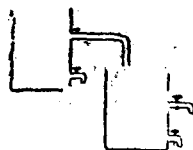
醋 酸 制 法

取上項炒干的无水醋酸鈉100斤，緩緩加入浓硫酸100斤，一併投入反应蒸餾釜中，开始加熱蒸餾（当剛加入硫酸时发热）。在 100°C 左右开始餾出醋酸，直到 130°C 左右蒸餾完毕。

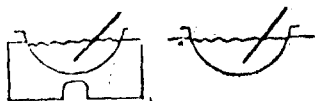
設 备 与 結 构



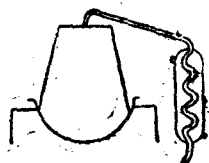
稻皮干餾釜



干餾液分油除焦設備(尺寸大小不限)



蒸发濃縮与炒干設備



制醋酸設備

經 济 指 标

1 成本：

每 100 斤稻皮可制得30~40%醋酸 3 斤左右

稻 皮	100斤	0.20元
石 灰	4斤	0.10元
硫 酸	2斤	0.30元
燃 料	2斤	0.10元
总 計		0.70元

从上述計算中求出每 1 市斤稀醋酸原材料費用0.23元。

(上述0.23元成本中不包括管理費用及工資与設備折旧費等)

2. 設備投資:

建窖費用	300元
分油設備	100元
蒸发設備	100元
蒸餾醋酸設備	250元
	750元

上述 750 元投資，可以日投 600 市斤稻皮，生产醋酸20市斤。

注 意 事 項

- ①干餾時注意隔絕空氣进行干餾，如果空氣进入窖內过多，則干餾液中醋酸量必定下降。
- ②用石灰乳中和時溫度要在40°C左右，必定要中和到中性，不可加入石灰过多。
- ③中和分油時一定要把干餾液中焦油分淨。
- ④加入芒硝時不能过多或过少，以不再出沉淀为最适宜。
- ⑤蒸发浓缩要勤加攪拌，炒干要炒透到无水为止。

木材干餾製造醋酸

天津市偉迪氏制藥廠

工 艺 过 程

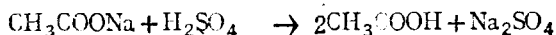
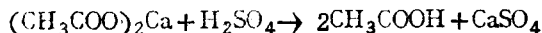
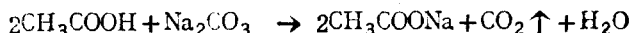
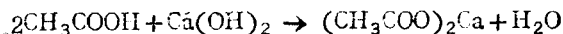
与稻壳干餾略同，将木材干餾得出干餾液，然后再由其中分离制取醋酸。

将碎木投入干餾窑中，間接加热达275—500°C时，碎木热裂甚快。此时产生大量干餾气体，将其引导通过水冷却器，即可收集冷凝的木醋液和油质物。除此之外，尚有部分不被冷凝的气体（甲烷、二氧化碳等）逸掉。

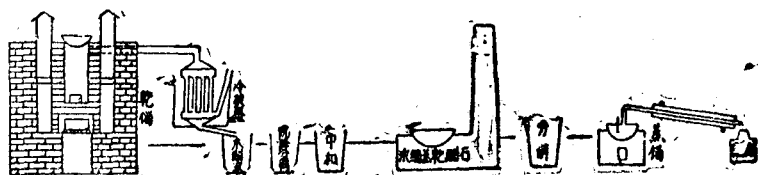
木醋液静置分层。分离上层浮油、中层木醋液和下层焦油，分别加工处理。

木醋液中約含2—5%的醋酸，将其用石灰乳中和（或用純碱中和）至pH = 7—8 而成粗制醋酸鈣（或醋酸鈉）。溶液經热浓缩至于即得醋石粉。将此物与硫酸混合，可分解成醋酸和硫酸鈣（或硫酸鈉）。最后，将此溶液蒸餾即可得含量50—70%之稀醋酸。

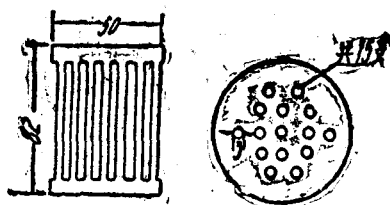
全部反应如下：



工艺流程图及主要設備結構图



工 艺 流 程 图



冷却器結構圖

設備一覽表

名 稱	材 料	規 格
干 餾 窖	紅 磚	內徑1.3公尺，高2.5公尺
鐵 鍋	生 鐵	直徑40公分
立 管 冷 却 器	白 鐵 制	見設備結構
直 管 冷 却 器	〃	直徑 1吋，長 1公尺
大 缸	陶 制	普 通
溫 度 計		150, °C

操 作 規 程

1. 干餾工序

- ①裝窖時，先由出炭口送入一部分碎木，將窖底鋪滿碎木后，再由上口投入碎木。窖滿后將鐵蓋蓋好，用蕨刀泥將上頂封好，同時將出炭口用磚泥封好，上頂及出炭口均不得漏氣。
- ②將冷凝器內充滿冷水，冷凝器內冷却水保持在30°C以下。
- ③迅速在窖底爐膛點火。初點火時火力應猛，待有餾出液出來時火力可漸緩，保持餾出液之流量、流速均勻。
- ④干餾液在缸內盛滿后，即將餾出液送去中和。
- ⑤填好裝料及餾出液記錄。

2. 中和濃縮工序

- ①將干餾液內之油質分出后，漸漸加入碳酸鈉粉末。隨加隨攪，防止作用過猛溢出缸外。中和到pH = 7—8 時為止（用pH試

紙檢查)。

②將中和完之醋酸钠溶液分批投入濃縮鍋中，進行蒸發濃縮。蒸液至干后，繼續炒成細粉或碎塊，務使水分除盡，並將部分油質炒出。

③將碎塊用粉碎機（或石碾）粉碎，過篩送去分解。

④填好產量記錄。

3. 分解蒸餾工序

①將醋酸钠稱量好，將與其相同重量的濃硫酸（66°波美）先放入分解缸內，緩緩分二次將醋酸钠粉末投入硫酸中，隨投隨攪拌，保持溫度在100°C以下，以免醋酸揮發損失。

②將分解好之混合物移入蒸餾鍋中。將鍋蓋蓋好，按裝好冷凝器及溫度計，然後細心將各有縫處（鍋口、膠塞口、鍋邊等）用泡花碱（水玻璃）與碳酸鈣（或碳酸鎂）調好之油灰封口，不可漏氣。

③封口后在鍋底緩緩加熱，至118°C將醋酸完全蒸淨為止（溫度不能再高，至118°C蒸到無餾出物流出為止）。

④蒸完醋酸后，在熱時將鍋蓋打開，取出殘余硫酸鈉等渣子（冷后不易取出）。

⑤將醋酸裝瓶送去檢驗，填好記錄。

技 術 經 濟 指 標

1. 建廠投資（16噸/年）

建廠時投資總額	50.00元
建窯及爐灶費	30.00元
流動金	20.00元
勞動力	44人

2. 原材料消耗定額

醋 酸	碎 木	純 碱	硫 酸	燃料用木
1	100	1	0.7	30

3. 勞動力的分配

干餾窯（10個）

人數 4人

中和、濃縮、粉碎	4人
蒸餾、分解	6人
共 計	14人

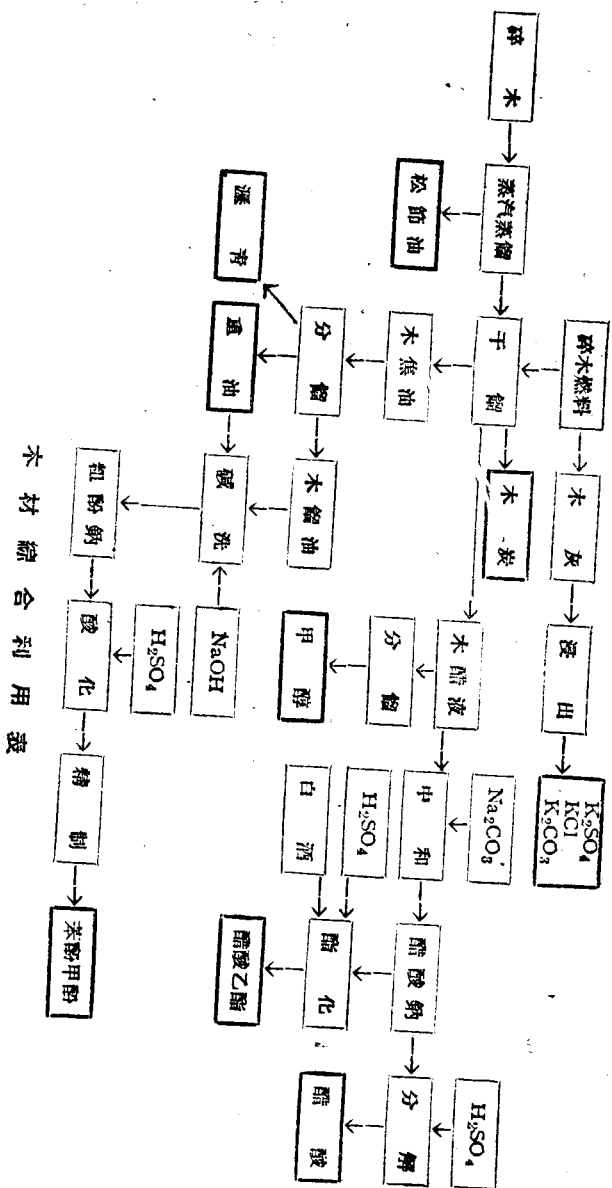
土 窖 群 的 优 点

我厂土窖共建成26座，其中容积为1500公斤者12座，併列成为一群。容积为1000公斤者14座，併列成为一群。土窖群的优点：

1. 节约大量建窖器材，特别是间壁用的红砖可以节约一半。
2. 窖腔相隣，利于保温。
3. 便于操作，可以节约人力二分之一以上。
4. 冷凝器少用二分之一。

目前存在問題及今后努力方向

木材干餾之餾出液中可得出多种产品，例如焦油、甲醇、酚类等都是不难分离得出的东西。因此，必須进一步綜合利用碎木，从碎木中得出更多的化工原料来。茲將綜合利用示意图，介紹如下供参考。



木材综合利用表

利用玉米芯水解生产糠醛

天津市油漆染料总厂共和分厂

工 艺 过 程

制造糠醛的原料非常多，只要含有多缩戊糖的农作物下脚都可以用来制造糠醛。但是各种原料的含醛量是不同的，今将主要的几种原料介绍如下：

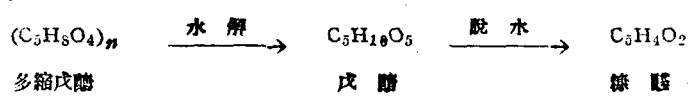
名 称	含醛量(理論)
玉米 芯	18—22%
棉 子 壳	20%
稻 皮	12%
甘 蔗 渣	17%
稻 草	13%

一般的工业生产的出醛率只能得到理論量的50%上下。

(一)原料分解为糠醛的过程

糠醛的获得，主要是靠原料中所含的多缩戊糖水解为戊糖，戊糖再脱水得到糠醛。简单反应式如下：

下：

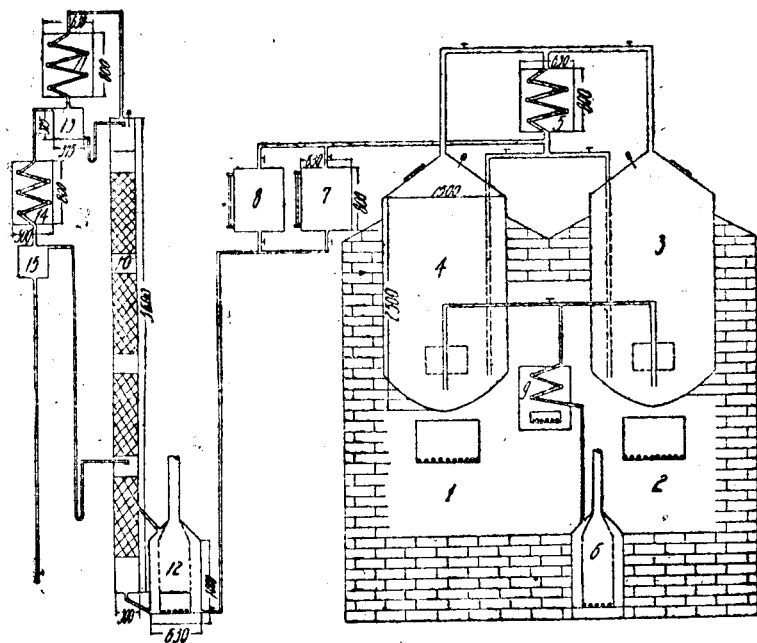


反应过程中必須加热及利用催化剂。所生成的是糠醛稀溶液，經分餾后即可得到成品糠醛。

(二)成品規格

分子式	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$
分子量	96
外 观	純糠醛为无色的液体，放置久后其颜色由淡黄逐渐变为深褐色
比 重	1.161
沸 点	161.7°C
熔 点	-37°C

工艺流程及设备结构图



- | | |
|-----------|-----------|
| 1, 2—爐; | 10—分餾塔; |
| 3, 4—蒸煮鍋; | 11—冷却器; |
| 5—冷凝器; | 12—鍋; |
| 6—蒸汽發生器; | 13—桶; |
| 7, 8—儲桶; | 14—冷却器; |
| 9—蒸汽过热器; | 15—油水分离器。 |

設備一覽表

名	款	規	格	單位	數	量	名	稱	規	格	單位	數	量
鐵	管	1寸		米	25		外	絲	1寸		個	30	
〃	〃	1½寸		米	14		〃	〃	¾寸		〃	20	
〃	〃	2寸		米	6		〃	〃	¾寸		〃	12	
〃	〃	¾寸		米	15		〃	任	2寸		〃	1	
〃	〃	¾寸		米	10		〃	〃	1½寸		〃	3	
〃	〃	2寸		米	2		〃	〃	1寸		〃	12	
〃	門	1½寸		個	8		〃	〃	¾寸		〃	10	
〃	〃	1寸		〃	25		〃	〃	¾寸		〃	4	
〃	〃	¾寸		〃	18		〃	大生鐵鍋	直徑1.3米×深0.6米		〃	2	
〃	〃	¾寸		〃	6		〃	皮桶	#20左右		平方米	25	
三	通	2寸		〃	1		〃	鐵	53加侖		個	7	
〃	〃	1½寸		〃	4		〃	紅			塊	7500	
〃	〃	1寸		〃	8		〃	白			公斤	2000	
〃	〃	¾寸		〃	3		〃	砂			立方米	2	
灣	頭	2寸		〃	2		〃	壓			個	5	
〃	〃	1½寸		〃	12		〃	鐵	力	0—8大氣壓	個	45	
〃	〃	1寸		〃	16		〃	爐		直徑30公分高40公分	〃	6	
〃	〃	¾寸		〃	20		〃	水		大小不等	套	3	
〃	〃	¾寸		〃	4		〃	溫		高1米直徑0.3米	〃	10	
〃	〃	2寸		〃	4		〃	〃		0—100°C	支	4	
〃	〃	1½寸		〃	20		〃	〃		0—200°C	〃	4	
〃	〃			〃			〃	〃		0—150°C	〃	3	

操 作 規 程

(一) 配 方

玉米芯	300公斤	(干的)
硫 酸	18公斤	(工业品, 含量98%)
鹽	45公斤	(食用粗鹽)
水	750公斤	

(二) 原料处理

先将水倒入2号缸内, 然后缓缓倒入硫酸。搅均匀后, 将预先破碎到1立方公分左右的玉米芯倒入缸内, 浸2小时后, 即可取出装到3号或4号锅内。将缸内剩下的酸水一同加入。

(三) 蒸 煮

为了充分利用过热蒸汽, 因而设两支蒸煮锅; 一个蒸煮, 另一个出料或装料。

将以上浸好的玉米芯等装完后, 把进料口封好, 即可点火加热。同时使9号的过热蒸汽通入锅内。约2—3小时, 锅内温度达 100°C 后, 将蒸出的气体冷凝(在5号冷凝器中)后, 经回流管流回锅底。

回流4小时后, 将回流管节门关闭, 停止回流。使在5号冷凝器冷凝后的液体, 流入7号或8号储桶内。这些液体为毛糠醛液, 含糖醛3%左右。随着蒸出气体的增加, 锅内水份越来越来也越少, 同时温度逐渐升高, 由 100°C 升到 120°C 左右。约15小时左右即可蒸完。

(四) 分 餾

将上面蒸出储存在7号或8号中的毛糠醛, 用3%的碳酸钠溶液中和, 使呈中性。然后加到12号锅中。加到锅的容积的80%为止, 即可点火加热, 约40—60分钟升到 100°C 。蒸气由锅内进入分馏塔下部, 再经过10—20分钟左右, 蒸气由塔底逐渐升到塔顶。当塔顶温度升到 98°C 时, 塔顶的蒸气通过11号冷却器部份变成液体, 通过13号桶使液体流回塔内, 使另一部分蒸气进入14号冷凝器, 冷凝后流到15号油水分离器中分层。下层为糠醛成品, 上层为含6%左右的糠醛液体。流回塔的底部, 下层的糠醛即为成品。将成品收集到玻璃瓶中或罐中即可。当塔顶的温度由 98°C 逐渐升到 100°C 没有糠醛馏出时, 即可停止分馏。将12号的液体放出, 分馏即告完成。

技術經濟指标

产量 (年产)	糠醛	30吨
	活性炭 (渣子加工制造而得)	100吨
产值	糠醛每吨	2500元
	活性炭每吨	1000元
設備投資	8500元	(其中活性炭部分6500元, 糠醛部分2000元)
成 本	玉米芯	500吨, 每吨 60元, 計 30000元
	硫 酸	30吨, 每吨420元, 計 12600元
	煤	300吨, 每吨 21元, 計 6300元
	純碱	3吨, 每吨250元, 計 750元
	自来水	2000立方米 500元
	工 人	18人 9000元
	其他管理費	10000元
	合 計	69150元
产值	175000元 - 成本69150元 = 利潤105850元	