

糠醛的串联生產法

王基罗 著
周承信

輕工業出版社

糠醛的串联生產法

王基罗 著
周承信

輕工业出版社

1960年·北京

內 容 介 紹

串联法提制糠醛是我国大跃进以来涌现的一项新技术。用这种方法不仅可以大大地提高设备利用率、降低蒸汽等的消耗、简化生产设备及其操作手续、降低劳动强度和节约劳动力，而且将为糠醛生产实现机械化和自动化打下良好的基础。

为了向各地的专业技术人员和工人介绍这种新工艺，特编写了这本小册子。

本书主要内容为糠醛生产的工艺特征、糠醛串联法生产工艺、串联法操作中浓度曲线的应用与工艺的选择、串联法生产的经济效益、对串联法工艺操作规程的建议等。

糠醛的串联生产法

王基罗 周承信著

轻工业出版社出版

(北京市广安门内白广路)

北京市书刊出版业营业许可出字第 099 号

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行

各地新华书店经销

787×1092毫米1/32·1 $\frac{24}{32}$ 印张·1插页·35,000字

1960年4月第1版

1960年4月北京第1次印刷

印数：1—4,000 定价：(10)0.28元

统一书号：15042·1064

目 录

一、緒言.....	(4)
(一) 糠醛生产在国民經济中的意义.....	(4)
(二) 国内的生产情况.....	(8)
二、糠醛生产工艺的特征.....	(8)
(一) 糠醛的水解浓度曲綫与反应条件的关系.....	(8)
(二) 糠醛生产中使用的設备及对設备的要求.....	(13)
三、糠醛串联法生产工艺.....	(16)
(一) 間歇法生产的特征与存在的問題.....	(16)
(二) 串联法生产的特点与优越性.....	(18)
四、串联法操作中浓度曲綫的应用与工艺的选择.....	(21)
(一) 串联法中浓度曲綫的应用.....	(21)
(二) 串联法操作中双鍋串联的特点与优越性.....	(22)
(三) 水解鍋数的选定与鍋次流程的安排.....	(28)
五、串联法生产的經济效果.....	(35)
(一) 間歇法与串联法的技术經济定額.....	(35)
(二) 間歇法与串联法經济效果的比較.....	(39)
六、对串联法工艺操作规程的建議.....	(45)
(一) 前言.....	(45)
(二) 開車的操作步驟与開車規程.....	(47)
(三) 生产运轉操作规程.....	(54)
(四) 停車的操作步驟与停車規程.....	(54)
(五) 事故发生后調整生产节奏的建議.....	(55)

一、緒 言

(一) 糠醛生产在国民經济中的意义

糠醛生产在化学工业中占着极其重要的地位，因糠醛是化工工业中极重要的有机合成原料之一。用糠醛作主要原料，可以制成无数种重要的工业产品，从飞机、汽車等的許多零件到某些日用品，都要用糠醛作主要原料。糠醛的主要用途的分类举例可参看表1，正由于糠醛的用途是如此的重要和广泛，所以大力发展糠醛工业，有其极为重要的政治意义和經济意义。

糠醛生产除了在化学工业中占着重要的地位外，在农业副产品废料綜合利用上也有很大的意义。因为，制造糠醛的原料，如：棉籽壳、稻壳、玉米芯、玉米稈、花生壳、燕麦壳、甘蔗渣、废甜菜絲(糖厂榨过糖的废料)、麻稈等等，过去多作为燃料烧掉，极为可惜。为了使这些农业副产品得到充分的利用，变废料为宝物，普遍发展糠醛生产是一条良好的途径。这样既发展了化学工业，又促进了农产品綜合利用，对整个国民經济的发展有着一定的贡献。

从以上这两大方面来看，糠醛在发展国民經济中的意义是重大的。在中国共产党第八次代表大会上，关于发展国民經济第二个五年計划的建議中曾指出，要特別注重建立有机合成化学工业。作为有机合成化学工业主要原料之一的糠醛，将随有机合成工业的飞跃发展而需要日增。因此，如何加速糠醛生产的发展和提高糠醛工业的技术水平，以适应国

表 1

糠醛的用途	农 药	—HM促进剂
		—甲基馬拉松
		—糖厂盐酸洗垢的阻蚀剂
	合 成 染 料	—偶氮染料
		—杂环多甲炔染料
	药 剂	—呋喃西林
		—吡 啶
		—杀菌剂
	塑料及人造纖維	—耐綸 7
		—耐綸 6
		—耐綸66
		—糠醛丙酮树脂
		—聚酯树脂
		—糠醛苯酚树脂
	—糠醇树脂	
工 业 溶 剂	—分离丁烯与丁二烯	
	—分选植物油	
	—精制松香	
	—精炼润滑油	

民经济发展的需要，就是从事糠醛生产的工作人员的重要政治任务。

(二) 國內的生产情况

糠醛生产是一門新兴的工业。对外國來說，仅有几十年的历史；对我國來說，則更为短暫。稍具規模投入正常生产的糠醛車間，是在1953年才建立的天津油脂化学厂糠醛車間。当时的年产量約为600吨，用棉籽壳为原料。工艺方法是每个水解鍋单独进行水解，各不相关，用人工出渣，液相入塔蒸餾濃縮，粗糠醛經碳酸鈉（純碱）中和，最后用間歇的真空蒸发鍋进行精制。采用的主要設備为：鋼板衬銅皮里的水解鍋、鑄銅蒸餾塔、銅管子的列管式冷凝器等，耗用銅材很多。当时的各項技术經濟指标也較差，水解鍋出来的壓汽平均浓度仅2%左右，每鍋的周轉時間需要20小时。几年来在全厂职工的努力下，一再改进操作，在原有設備的基础上，縮短了水解鍋操作的周轉時間，使年产量提高到1,500吨。同时壓汽的平均浓度也提高到4%左右。在单鍋水解的情况下这样的指标是比較先进的，从而使所有的技术經濟指标有普遍的提高。以目前的情况来看，天津油脂化学厂的糠醛車間，虽然是比較落后了（目前該厂已决定改建），但是他們这几年来为糠醛事业所作出了一定的貢獻；他們不但积累了一整套极为有用的經驗和資料，同时，在培养从事糠醛工业的操作工人方面，也起着一定的作用。

自1954年天津厂建成第一个糠醛車間后，一直到1958年，才有新的糠醛車間出現，而且发展非常迅速。随着我国工农业大跃进，各地的糠醛車間象雨后春笋一般紛紛投入生产或在积极的建設中，几乎所有城市均建立了小型或土法的糠醛工厂，数量之多，无法計算。大中型的糠醛車間，如济南的前进化工厂、江苏的唐閘油脂化学厂和鎮江油脂化学厂

等的糠醛車間，都紛紛在1958年投入了生产。

一批采用較新的工艺方法进行生产的糠醛車間，也在1959年紛紛建成。如保定油脂化学厂、郑州油脂化学厂、石家庄油脂化学厂、浙江宁波油厂、以及北京南苑油厂等都建立了糠醛車間，它們大都采用了串联水解法，有的还采用了汽相入塔蒸餾。在設備方面，水解鍋衬里除宁波仍用銅皮外，南苑油厂采用了塗灰綠岩耐酸衬里，郑州油脂化学厂等采用了耐酸砖衬里。它們采用的原料大都是棉籽壳，有的还会短期采用过玉米芯和稻壳等作原料。这些車間建成都不久，所以在操作上还未摸索出一套成熟的經驗，相信不久即可达到熟练的水平，并进而把糠醛生产的技术更提高一步。

此外，在阜新市有一个用木屑作原料的糠醛車間，在安庆有一个小型稻壳作原料的糠醛車間，他們正在摸索試驗醛汽热的利用問題。在揚州建立了一个不用硫酸，而用明矾作接触剂的試驗車間，它的特点是用机械攪拌出料，采用汽相中和后再入塔蒸餾等新的工艺方法作試生产。

以上这些仅是国内目前生产糠醛車間的一个大概情况，可能还有一些在生产或筹备中。由于作者的水平有限，不一定了解全貌，但总的来看我国的糠醛工业，随着工农业的大跃进，已普遍地发展起来了。

二、糠醛生产工艺的特征

(一) 糠醛的水解浓度曲线与反应条件的关系

糠醛的生产，是利用含有多量半纤维素的工农业纤维废料，通过水解方式，获得以糠醛为主要产品的一种生产工艺。

糠醛的生产，不仅原料中半纤维素的含量直接影响产醛率，而且半纤维素性质的不同，往往会使生产工艺也有显著的不同。

各种农业纤维原料在同样的生产条件下，所表现出的情况不同。有的容易水解，如玉米芯水解的时间可以短些；棉子壳水解比较难一些，水解的时间比玉米芯要长一些；稻壳水解特别快，它只要棉籽壳的一半时间就足够了。所以在设计一个生产工艺，或者制订一套车间生产操作规程时，就不能不对不同的原料作出不同的工艺设计；也不能不根据原料的不同作出不同的锅次周期。否则不是时间不够，影响产量，就是时间过长蒸汽消耗量大大增加影响成本。如何选择合理的工艺呢？首先是要了解糠醛生成过程中的浓度变化，也就是说水解的情况是怎样的。

水解过程中，一般可以分成四个阶段（见图1）。

1. **增浓阶段** 指加料后升压到反应条件的压力开始蒸煮起，到高峰浓度的一段时间。这段时间内浓度上升很快，几乎呈直线状上升。若是棉籽壳水解的话，这一般是在开始蒸煮到一小时的一个阶段。

2. **高峯阶段** 在增浓阶段后，有一个比较长的时间，蒸汽里的浓度开始时慢慢上升，维持一个短时间的最

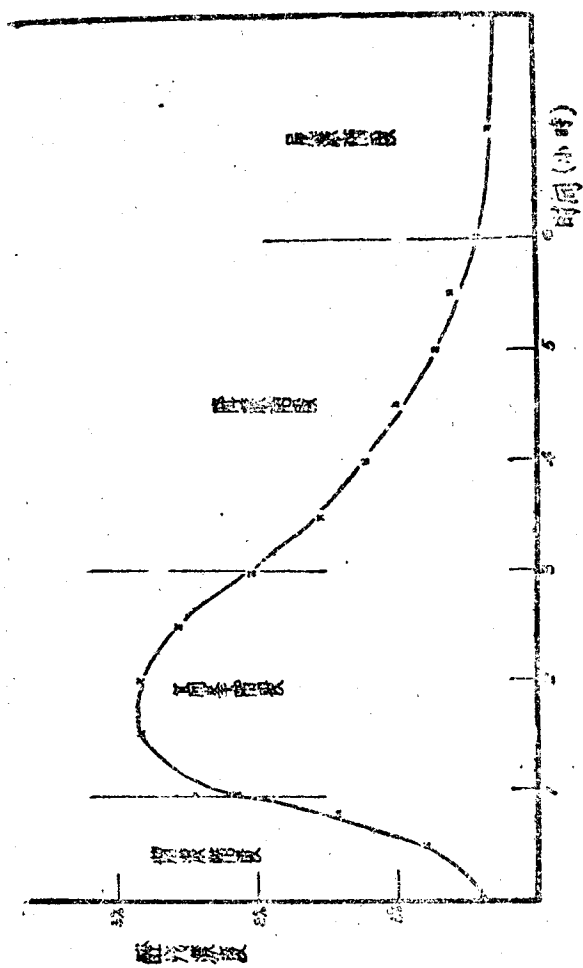


圖1 温度变化曲线

高浓度，然后慢慢下降，这一个阶段一直保持着較大的糠醛含量。若是棉籽壳水解，一般在二小时左右，即蒸煮后1~3小时。

3. 降浓阶段 在这个阶段蒸汽中含醛量，逐步下降，下降速度比較緩慢，呈曲綫形下降，直到含醛下降至0.5%左右。这阶段在棉籽壳水解一般有3小时左右。即蒸煮后3~6小时。

4. 尾浓阶段 在水解的后一阶段，蒸汽中含醛量很少，一般在0.5%以下。維持一个很长的时间，浓度下降十分緩慢，几乎很少下降。

在上述四个阶段，在工厂里一般把增浓与降浓二个阶段称之为低峰；尾浓阶段一般在生产上是不进行蒸煮的，到降浓阶段結束或者即将結束时就开始停止蒸煮，进行排渣出料。

从这个曲綫上可以看出，蒸煮时间需要多少，首先要决定的是用什么原料，在所采用的水解条件下，他的浓度曲綫是怎样的，在什么时间进入尾浓阶段，我們就可以在这时间停止蒸煮。这样是最合理的确定蒸煮时间的方法，如果停止得过早，就是說还有糠醛沒有蒸出来，那么产率就低；反过来，停止得晚尾浓部分的出醛很低，蒸汽中浓度低，不单經濟上不合算，而且周轉慢，产量也会降低。究竟在什么时间停止蒸煮最合理，那就要看浓度曲綫的变化，通过經濟比較来确定。各种原料的曲綫不同，因此就不能一概而論的根据經驗来确定。例如：棉籽壳水解制糠醛一般蒸煮期都采用6小时，高峰在第2小时开始，至第3小时末为止，低峰为3小时，共計6小时。若是使用5小时蒸煮期，产率稍低，而周轉期縮短1小时，产量可以增加一些，

也是可以考慮的。稻殼的水解却完全不同，根據安慶化工廠的測定，增濃階段只有20分鐘，高峰階段為1小時左右，而2小時半已經接近尾液階段。所以對稻殼水解看，一般蒸煮時間為2~3小時就已經差不多了。顯然如果對稻殼也採用棉籽殼的工藝，蒸煮6小時，不就是在後3小時中浪費蒸汽嗎？所以如何確定蒸煮時間，是一件十分重要的事情，也只有掌握了水解情況，再從水解情況來肯定蒸煮時間，這才能設計出產率最高、產量最多而成本最低的生產業務。

糠醛的生產業務同反應條件有很大關係，因此反應條件不同，水解曲線也不相同，所以設計工藝也跟着不同。他們的關係是：

反應壓力愈高，溫度相應的提高，反應速度也加快，高峰階段就出現得早，水解時間就可以縮短。例如，意大利塔西法水解製造糠醛就採用10~11公斤/平方厘米（表壓）的反應壓力，蒸汽過熱到220~240°C水解時間就縮到1小時內完成。也就是說曲線的幅度變狹得多。

接觸劑的多少與水解情況也有很大的關係，接觸劑濃度高，也可以使高峰提前出現，高峰濃度也較高；反過來，接觸劑濃度低，高峰向後移，濃度也低，時間顯然是要長一些。

反應壓力、接觸劑濃度和時間這三個因素，是互相影響的，互相聯系的。所以若是時間不變，壓力高，接觸劑濃度可以低些。反過來接觸劑濃度高了，壓力就可降低。土法水解制糠醛，就利用這個原理，在較濃的硫酸下，常壓也可以生產糠醛，目前土法用的酸液還是較低，因此土法水解時間還比較長。我們究竟選定什麼壓力、濃度和時間最為合理，這就得根據具體情況才能確定。一般是壓力高、鋼材消

耗多，須要高压的鍋炉与設備，但是他的好处是反应快，設備利用率高，产量大，成本低等等。目前国内为了节约鋼材一般仍然是采用較低的压力，在 $5 \sim 6$ 公斤/平方厘米(表压)左右。所以時間仍旧是保持在 6 小时，估計在我国优先发展重工业的方針下，不久的将来一定能提供大量的鋼材，向高压方向发展，蒸煮時間可以大大縮短，生产工艺也就將随着变化。其他在近代的糠醛工业中，除掉硫酸作水解接触剂外，尚有采用盐酸、明矾、鉀、硫酸鎂以及过磷酸鈣等作为接触剂来进行水解。不同的接触剂，工艺也有显著的不同，因此必須根据接触剂的情况，工艺条件等来确定。有的比較接近如用鋁盐(明矾)作水解剂就与硫酸水解相近，工艺可以相似，設備也可以通用。而采用过磷酸鈣的工艺就完全不同。盐酸水解經常采用常压，也与硫酸水解完全沒有相同之处。

国内的具体情况，特别是油脂化学厂附属的糠醛車間，采用的接触剂一般都是硫酸，鋁盐(明矾)的采用仅在試驗阶段，投入生产的厂只有揚州油脂化学厂一个車間，并且还在試产中。硫酸浓度为 $5 \sim 6\%$ ，液比为 $1:0.5 \sim 1:0.8$ 之間，反应压力 $4 \sim 6$ 公斤/平方厘米(表压)，基本上已經是定型了。硫酸水解棉籽壳的反应曲綫如图 1 所示。这种曲綫是在試驗室里小型水解鍋上所求得的结果，在实际生产中蒸汽量可以降低一半多。为了說明問題，在以后的評述中均采用这种曲綫，他的条件为硫酸浓度 6% ，液比 $1:0.4$ ，反应压力 4 公斤/平方厘米(表压)，蒸汽流量为 10 公斤/分·吨，蒸煮時間 6 小时等。如上所述，我們可以看到有高峰与低峰的阶段，为了节省蒸汽，在生产上往往采用在高峰時間开大蒸汽閥門，使产生的較浓糠醛迅速带出蒸煮鍋，

可以减少破坏，避免糠醛损失，对产率是有好处的。低峰时降低进气量，关小蒸汽阀门，一方面可以提高蒸汽中含醛浓度，一方面也能降低蒸汽耗用量，降低成本。这样的操作，在间歇法生产糠醛时是广泛采用的。

(二) 糠醛生产中使用的设备及对设备的要求

在糠醛生产中，最简单的工艺流程如图2所示。从图中可以看到，糠醛从水解锅中蒸出来后，需要经过中和、冷凝、蒸馏，才能把糠醛从蒸汽中分离出来。需要经过中和、冷凝、蒸馏、分离、精制等工序，才能得到商品糠醛，即精醛。这五个工序有的在设计中连续性较强，也有比较差些。不论怎样设计，都有着共同的要求，就是要求流量稳定、浓度稳定，也就是糠醛设计中特别要注意的特征。

中和工序 采用塔式中和器，用来回收蒸汽中在生成糠醛时所生成的醋酸，一般采用气相中和，所以蒸汽流量稳定与否，有很大的关系。若是流量稳定，操纵则十分简单。否则，空塔流速变化过大，致使中和剂的添加和塔板效率很难掌握，影响中和作用及醋酸的回收，甚至中和剂泛到下一工序。

冷凝工序 虽然看来很简单，但是因为进塔温度是有一定要求的，所以流量变化愈小愈好。若是波动过大，则需要经常控制冷却水，使冷凝液温度稳定，不致影响蒸馏塔的操作。并必需有一个生产工人经常守在冷凝器旁。

蒸馏塔工序 蒸馏塔是采用连续式的，因此大家也都知道，连续式的蒸馏，首先要求浓度、流量、进塔物料的温度必须稳定，才能生产正常。若是在不稳定状况下，连续蒸馏，不单要调节加热釜中的蒸汽量，而且馏出物的浓

度无法稳定，波动过大，还会导致无法操作。稳定的要求更显得特别重要。

分离工序 在不稳定情况下，糖量忽多忽少，也往往会使得操作工人经常担心，恐怕一不小心使粗醛过多流回蒸馏塔，造成产量降低。

精制工序 一般采用间歇式的，因此前面工序波动而造成生产节奏不稳定，对操作影响虽不很显著，而且一般工厂可以用储缸来解决这个问题，但如果稳定的话当然更好。

从上述情况看，不仅生产上要求稳定，使操作简化，而且生产十分稳定的话，设备可以通过精确计算，做到最经济、最合理，投资可以大大降低，设备利用率也可以提得很高。相反，为了照顾波动高峰，设备必须有足够的能力来适应，投资也高，设备利用率也低。

要使糖生产中得到稳定的蒸汽量，稳定的糖量浓度，显然采用一只或二只水解锅来生产是不合适的，必须采用多锅互相参差进行不同阶段的水解，使高峰、低峰错开，可以基本上解决这个问题。同时增加辅助贮器来调节流量，平衡浓度。这在目前较大规模的工厂已经采用，但要安排得完全合理，也不是容易的事，况且这样做法想得到一个高浓度的平均溶液是不容易的，因此间歇法的蒸汽耗量是永远比较高的。要彻底解决这个问题，就必须采用连续水解或气相连续的串联水解，才能很好地获得解决。连续水解国内尚在进行试验中，尚须经过一段研究过程，才能达到设计与生产阶段，故暂不叙述。串联法水解已经有部分工厂采用了。最先采用的是郑州油脂化学厂，现已投入生产。在1959年12月轻工业部召开的全国第六次油脂工业会议中，提出作为1960年主要的生产方式来推广。这也是最近广泛采用的工艺设计之一。

三、糠醛串联法生产工艺

(一) 间歇法生产的特征与存在的问题

间歇法生产糠醛是比较老的生产工艺，在我国前一个阶段兴建与设计的糠醛车间或专业厂大部分采用了这种工艺方法，最有代表性的是天津油脂化学厂附设的糠醛车间。他不仅是国内第一个糠醛车间，采用间歇法生产糠醛，而且在生产中，由于全体工人同志的辛勤劳动创造了一些完整的生产经验，制定了一套操作规程和经济核算等制度。但是间歇法生产有着不可避免的缺陷，因此天津油脂化学厂亦将进行技术改进。

间歇法生产的特点和水解工艺流程很简单，一般在固定的条件下，根据糠醛生成的变化来控制蒸汽量，使高峰时蒸汽量大些，浓度低一些；低峰时蒸汽量减少些，提高含醛浓度，降低蒸汽内的浓度差。因为根据这原则来控制，浓度与蒸汽流量都是在变化的，所以对后面工序有所影响，虽然是采用参差蒸煮，但仍旧有些问题无法完全解决。

1. 蒸汽量消耗大，平均浓度低 虽然作适当的控制来调整浓度差，但无法能保持浓度变化适应的蒸汽量，所以经过一次控制后，浓度仍旧下降。实际上人工控制能做到的也只能是定时控制，显然低峰的浓度会降得很低，平均浓度无法提高，蒸汽消耗量就必然要多。天津厂多年摸索的结果只能稳定在4%的平均浓度，因此蒸汽消耗量无法下降到35吨以下。

2. 无法获得一稳定的流量 尽管采用多锅参差进行蒸煮，但在几只锅不同蒸煮深度不同气量的情况下，要保持