

地方工业丛书

(化工轻工类)

羧基甲基纖維素

(附:一氯醋酸的生产)

化学工业部上海工作组編



科技卫生出版社

羧基甲基纖維素

一、概 述

羧基甲基纖維素是上海賽璐璐廠的產品。這裡介紹上海賽璐璐廠的生產情況。目前產品的價格較高；將來採用價格低廉的原料（如廢棉漿、甘蔗渣漿、稻草漿、蘆葦漿或棕葉漿等）代替目前昂貴的棉花或棉絨漿，另外一氯醋酸的价格随着國內生產的增長亦將下降，這樣羧基甲基纖維素的價格就必然會大大的降低了。羧基甲基纖維素，一般分為高、中、低粘度三種，目前該廠生產的為中粘度的，生產亦還在研究改進中。

二、原 料

1. 纖維素：目前用棉花或漂白脫脂的棉制成的紙漿，根據試驗結果，廢棉（落地棉）漿、甘蔗渣漿、稻草漿、蘆葦漿、棕葉漿都可以用，甲纖維素含量在90%左右即可；根據用途，在質量要求較高時，可用較高級（甲纖維含量高）的原料。另外，含銅質需在0.2%以下，否則影響醚化速度；硫酸不溶物亦要在0.3%以下。但總的說來，它對纖維素的要求不如醋酸纖維那麼高，用棉花時，棉花不需烘乾。

2. 燒碱：工業用白色圓碱或40%濃度的液碱（產品顏色較差），含碳酸鈉不大於3%，含氯化鈉不大於1.5%含鐵、鉛、

鎂等不大于0.03%。

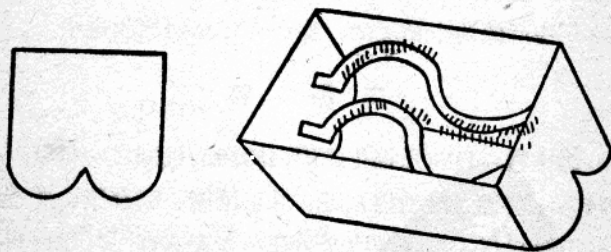
3. 一氯醋酸：工业用无色結晶，凝固点 61°C ，沸点 $185\sim 190^{\circ}\text{C}$ ，比重在 71°C 时应为1.37。

4. 鹽酸：工业用。

5. 酒精：工业用，濃度达90%即可。

三、主要設備

1. 醚化鍋（与制膠木粉时用的捏和机構造基本相同）：鉄制，內襯不銹鋼，容积400立升，有夾套，內有包不銹鋼的“Z”字形攪拌器2个，以相反方向水平轉动，攪拌叶的邊緣与醚化鍋凸起部分的頂端均有鋸齒，这样攪拌器轉动时，可將纖維撕碎，使反应得以順利进行。（如图）

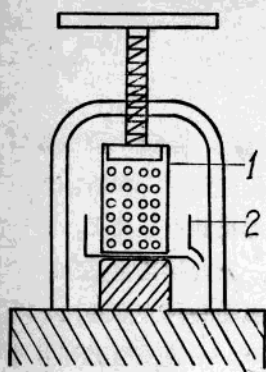


2. 碱处理设备：陶瓷缸。

3. 压榨設備：普通的平板压机（当然有水压最好，压榨时所用压力約140公斤/厘米²。（如下图）

4. 中和与洗滌設備：陶瓷缸，附人工用的木制攪拌槳。

5. 過濾設備：最好用离心机，否則用一般的過濾設備（如真空吸濾器或空气加压過濾）即可。



①鐵制帶孔圓筒

②盛盤（盛壓榨出之液体用）

市化工局生产技術处註）

6.烘房：普通的多层式烘房即可（最好裝有抽风机），用蒸汽加热，料放在洋鉄皮制的盤中烘干。

7.酒精蒸餾設備：鉄制，用間接蒸汽加热，蒸餾末期，用直接蒸汽蒸餾。

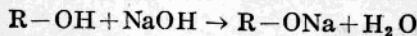
（按：該厂建設時間約为六個月，投資約为16萬元，設備能力月产2.5吨。目前該厂正在設計土洋結合的生产方法，年产600吨，時間20天，投資約十萬元。——上海

四、生产方法

1.碱处理

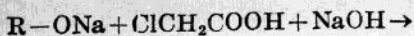
纖維素

碱纖維素

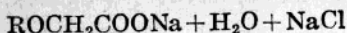


將40%燒碱液過濾，并把配成34%的濃度。將棉花（或棉絨漿）浸入其中，每缸約10公斤棉花，溫度以30°C为宜，浸泡時間約10~30分鐘，然後將陶瓷缸下部的出口打开，將碱液放出。將經碱处理后之棉絨漿（碱纖維素）拿出，放压榨机压榨，將碱液进一步压出，压至重量为棉花原料重量的3倍即可。放出及压出之碱液，可再用于碱处理。

2.醚化



— 氯 醋 酸



羧基甲基纖維素

將碱纖維素（現在一次醚化33公斤棉花，置醚化鍋中蓋好蓋子，开动攪拌器，加酒精，其量为棉花重量的1.5倍，然后緩緩洒入一氯醋酸为酒精的混合物（若棉花的重量为1，則一氯醋酸用0.8，酒精亦用0.8份重）。——此处棉花重量均以不含水份的量計，酒精均为90%的。加一氯醋酸时夾套通冷水或冰水冷却，使反应温度保持在35°C以下；一氯醋酸約在2小时內慢慢加完，如加快了反应温度会迅速上升。加完后，温度开始下降时，可在夾套內通热水，使温度升至40°C，在此温度再保持3小时（整个反应約5小时）。然后取样在試管中加水。振盪，若完全溶解沒有游离纖維素即可。

酒精在这里是反应介質，一般說用異丙醇最好（产品透明度高，一氯醋酸利用率亦高），此外叔丁醇亦不差。用水則醚化差，一氯醋酸利用率低，产品质量亦差（不透明）。

3. 中和与洗滌

將70%濃度的酒精放入陶瓷缸內，用量为棉花重量的12倍左右，加入醚化产品，滴入酚酞少許，作为指示剂（此时酒精液应呈紅色），再加淡鹽酸中和，用人工攪拌均匀，直至溶液变为无色，pH为7~8止（用pH試紙），將酒精液濾去。再加同样数量的70%酒精，攪拌洗滌約半小时，將酒精液濾去，再加入同样数量的70%酒精，再洗約半小时；經過濾，并經压榨机压榨（压榨后酒精含27~30%）尽量压干。所有这些酒精都收集起来，經蒸餾为90%的酒精，回收再用。

4. 扯碎与乾燥

將压榨后的羧基甲基纖維素扯碎，盛于盤中，在烘房干燥，干燥温度不超过 80°C ，干燥時間約 6 小时。烘房最好有抽风机，將酒精蒸汽抽出，經冷凝器及直接水噴淋設備吸收回收，这样可避免干燥时損失的一部分酒精，最后經粉碎即得白色粉狀成品。

目前生产中的关键性設備（醚化鍋）要用不銹鋼，另外醚化反应时用一氯醋酸鈉代替一氯醋酸，这样可減少一部分发热量（因一氯醋酸在醚化鍋中遇燒碱变为鈉鹽时亦是放热反应）并且由于腐蝕性小，还可把醚化鍋改为鉄的。不过用一氯醋酸鈉鹽与鉄鍋时亦有缺点，如醚化反应較慢（約需 24 小时），而且成品顏色亦較差（但用于某些用途还是可以的）。

五、安全技术

一氯醋酸，燒碱与鹽酸等均有強烈的腐蝕性，触及皮肤会发生灼伤，尤其对眼睛更危險，故操作时必须戴防护眼鏡及橡皮手套并着工作服。

六、檢驗方法

1. 羧基甲基纖維素成品是以鈉鹽形式存在的，一般有高、中、低粘度三种，高粘度为 1000~2000 厘泊，中粘度为 500~1000 厘泊，低粘度为 50~100 厘泊。粘度測定法是将成品配成 2% 的水溶液，用粘度計在 25°C 測定。上面介紹的生产方法是中粘度羧基甲基纖維素的生产方法（因这种产品用量最大），其它粘度产品的生产方法还有所不同。

2. 羧基甲基纖維素醚化度有0.25以下，0.4~1.2以及1.2以上的几种，醚化度低，則粘度高。上面介紹的生产方法是生产醚化度在0.5~0.8之間的方法。

下面介紹酸洗法測定醚化度：

本法是將羧基甲基纖維鈉用鹽酸或硝酸之甲醇溶液，使之变为酸性羧基甲基纖維，其过剩之酸，用甲醇与水溶液洗至中性，然后取出烘干，烘干后之样品称量后，溶于过剩之燒碱溶液中，过剩之碱用标准 HCl 溶液滴定之。

① 試剂：

1) 硝酸試剂：取100毫升70% HNO_3 加于1000毫升甲醇中緩緩調和使之均勻。

2) 鹽酸試剂：加25毫升濃鹽酸于900毫升甲醇及270毫升蒸餾水之混液中。

3) 甲醇 70% 重量計

4) 甲醇 80% 重量計

5) 0.5 N HCl 标准溶液

6) 0.5 N NaOH 标准溶液

② 方法：

取样品約10~15克置于500毫升三角瓶中，加200毫升酸液（1或2之試液），將瓶塞好不时摆动約3~4小时，然后用真空漏斗，將酸液除去，加100毫升至150毫升70%甲醇溶液于漏斗中，用玻璃棒輕輕將沉澱物攪拌，此时將一个2升滴液漏斗裝置于過濾漏斗之上，加2升70%甲醇于滴液漏斗內，然后将开关略开，使甲醇由滴液漏斗內很慢滴于過濾漏斗中，其滴入速度最好維持每秒鐘3滴，洗滌時間約十数小时，当2升

滴液漏斗內之甲醇全部滴完以后，用真空尽量除去液体。此时取5毫升濾液加5毫升水，用甲基紅指示剂試驗是否仍有酸性（取此5毫升的濾液是要从滴液漏斗中滴出的濾液），如呈酸性，仍需用上法洗滌，直至在指示剂中呈中性为止，但最后仍需用真空尽量除去甲醇液。

加150毫升无水甲醇用棒攪拌固体，靜止一小时后（脱水）用真空吸干，將固体羧基甲基纖維素移置于一小燒杯內，其余之甲醇在80°C之烘箱內烘干。

取2克羧基甲基纖維素（需干燥的），置于称量瓶中，在100°C温度中烘干一小时，准确称量后，置于500毫升有塞的三角瓶中，加15毫升70%甲醇，等数分鐘以后，再加200毫升蒸餾水，用滴定管准确加入0.5毫升，0.5 N NaOH标准溶液剧烈搖动3~5小时，然后加酚酞指示剂用0.5N HCl 滴定之（应做一空白試驗）。

③計算方法：

$$\frac{(\text{毫升NaOH} \times N) - (\text{毫升} \cdot \text{HCl} \times N)}{\text{样品重 (以克計)}} = A$$

$$\text{醚化度} = \frac{0.162 A}{1 - (0.058 A)} \quad A = \text{每克样品所含羧基毫克当量数}$$

3. 纖維素原料中銅值的測定：纖維素（棉花或各种紙漿的主要成分）可將2价銅原子如 CuSO_4 还原为1价銅原子，如 Cu_2O ，銅值即为每100克之干燥棉花所能还原兩价 Cu^{++} 为一价銅之数量，纖維素愈純則銅值愈小，任何含有氧化物的雜質，都能使銅值增大。

CuSO_4 被纖維素还原为 Cu_2O ，加过剩3价鉄溶液，用

KmnO_4 滴定之。一定量之 CuSO_4 被一定量之纖維素还原为 Cu_2O , Cu_2O 可还原 Fe^{+++} 为 Fe^{++} , 所产生之 Fe^{++} 則用 KmnO_4 溶液滴定之。試剂配制:

- | | |
|---|--------|
| 1) 硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 100克 |
| 加水稀釋至 | 1000毫升 |
| 2) 碳酸氫鈉 | 50克 |
| 結晶碳酸鈉 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 350克 |
| 加水稀釋至 | 1000毫升 |
| 3) 鉄矾 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 100克 |
| 濃硫酸 | 140克 |
| 加水至 | 1000毫升 |
| 4) 高錳酸鉀 KmnO_4 N/25 (0.04N) | |
| 5) $2\text{N H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | |
| 6) 碳酸鈉稀溶液 | |

方法: 將剪碎之样品棉花2.5克裝于250毫升有机玻璃塞之三角瓶中, 將溶液 1) 灌入滴定管中, 再將95毫升2) 溶液裝于另一三角瓶中, 然后由滴定管中精密地放出 5毫升1) 溶液加于95毫升2) 溶液中將此混合液热至沸点并立即傾注于三角瓶中之纖維上, 用玻璃棒排除空气泡, 以便纖維均匀分佈滲透于液体中, 即將三角瓶玻璃塞盖严, 然后放置于水浴器皿中, 使瓶口尽量接近水平面, 以避免冷却回流, 然后繼續加热 3 小时正, 將該混合物用真空過濾 (此纖維中含有氧化亞銅 Cu_2O), 將該混合物用碳酸鈉稀溶液洗滌, 然后再用热水冲洗直至所有可溶性之銅鹽完全消失为止。

將含有 Cu_2O 之纖維在過濾斗中加 3) 溶液, 使氧化亞銅

溶解，先加 15 毫升 3) 溶液然后再加 10 毫升 3) 溶液，在一般情况下已足夠，但若纖維还原程度相当大时則应再加 10 毫升 3) 溶液。將該纖維用 2 N H_2SO_4 充分洗滌，所過濾之濾液及洗滌液用 4) 液滴定之。

1 毫升 0.04N $KMnO_4$ 当 2.543 毫克 Cu (亞銅)

$$\frac{\text{耗用 } KMnO_4 \text{ 毫升} \times N \times 0.06357}{2.5} \times 100 = \text{銅}\%$$

七、消耗定額

每吨羧基甲基纖維素需：

棉纖維	0.77 吨
燒碱	0.6 吨
一氯醋酸	0.7 吨
酒精	1.0 吨
鹽酸	0.4 吨

八、产品用途

这个产品的用途很广，主要用途有：

1. 紡織印染工业：可代替澱粉經紗的上漿。既節約澱粉，上漿時又不用高温，使劳动条件大大改善，操作大大簡化，而且使經紗的強度亦增大，脫漿亦方便，成品亦不致发黃（因羧基甲基纖維素不受紫外綫的影响），布印染時用它，因其吸收染料的能力強可印出兩面顏色一样的布，这方面一般使用高粘度产品。

2. 肥皂及合成洗滌剂工业：在肥皂与合成洗滌剂中加之，可

使洗滌下之污垢不粘染在衣服上；一般用量為皂重量的1~2%，使用低粘度產品。

3. 造紙工業：紙漿內若加入0.1~0.3%，能使紙張的抗張強度增加40~50%，耐油性增大4~5倍，並且紙質均勻，印刷時油墨易于滲入。此外，在經本產品處理過的紙張上，若再塗以重金屬鹽的溶液，可制成防水及防油紙，用作油膩食品的包裝紙等。這方面一般使用低粘度產品。

4. 醫藥與化粧品工業：本產品對人身無害，長期保存亦不變質，故可用作各種藥膏，軟膏的基料，用作藥丸的膠囊，藥片的粘結劑等。化粧品方面如雪花膏，牙膏等亦可用它。作為安定及乳化劑。這方面所用的規格視用途而定。

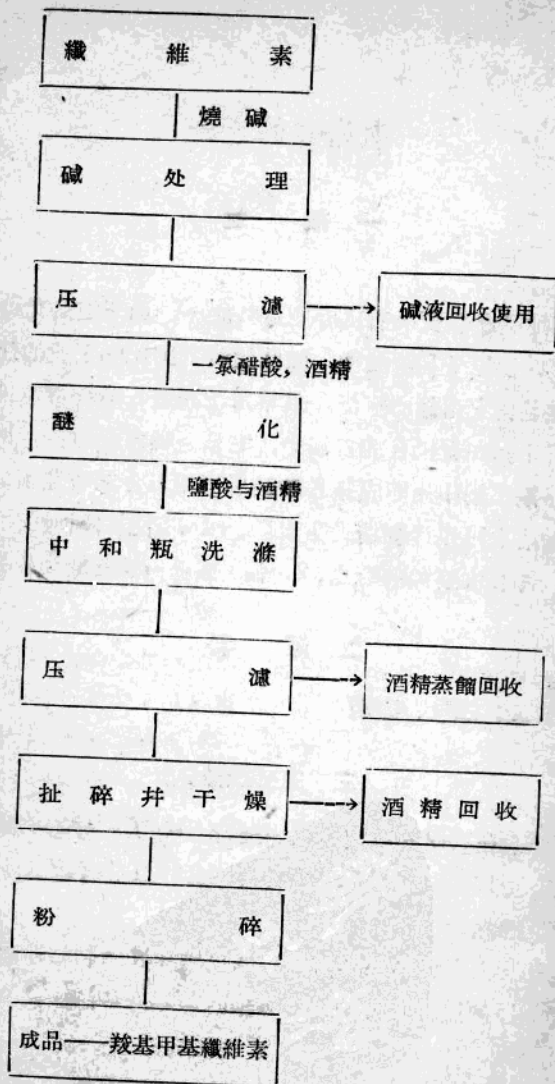
5. 石油鑽井工程：在鑽探深井工程中，深井井壁易于失水，在通過岩鹽層，石膏層等時，鑽井工具常受阻礙，不能轉動，妨礙工程進行，甚至半途而廢，在泥漿中若加本產品，可防止上述弊病，使用粘度產品。

6. 陶瓷工業：可用作焙燒前化型時的粘結劑，特別適用於絕緣陶瓷。加0.2~0.5%，制品機械強度可提高2~3倍，又可用作釉瓷的懸浮劑，並加固陶瓷顏色。此外，有可用作食品及鉛筆等的粘結劑，橡膠膠乳的穩定劑等等。

本產品溶液貯存器，不宜用重金屬制的，如鐵、鉛等。

九、生產流程示意圖

(見下頁)



一氯醋酸的生产

一、概 述

一氯醋酸是重要的有机合成原料之一，由于它的化学性质极为活泼，氯原子易被置换，因此随着我国化学工业的迅速发展，愈益显得它用途的广泛。最早用于制造人造靛青，现在仍在大量采用。在有机合成领域中，它是一种重要原料，例如它的钠盐与氰化钠作用而成氰醋酸钠后可用以合成香豆素。一氯醋酸在医药上可用以制造维生素乙。 (B_6) 及其他种维生素类，茶碱等。许多农药如敌百虫，2.4滴，都以一氯醋酸为原料。

二、原 料

冰醋酸、氯气、赤磷。

三、主要设备

反应系在15升的玻璃烧瓶中进行，烧瓶上要有玻璃制回流冷凝器。全厂共有这样的反应设备40套。反应时烧瓶置水浴中用煤火灶加热。

蒸馏瓶用同样的玻璃烧瓶，瓶口接一玻璃制的冷凝器。全厂共有这样的蒸馏设备10套。蒸馏时烧瓶置砂浴中，用煤火灶加热。

接口处均用橡皮塞。

四、生产方法

將冰醋酸及赤磷（接触剂）置玻璃燒瓶中，通入氯气进行反应，反应时用沸騰水浴加热，反应時間20~24小时，氯气系由鋼瓶中来，經硫酸干燥后，通入燒瓶中。反应时副产物氯乙酰与氯化氢以及未作用的氯气經由燒瓶上的回流冷凝器排出，部分氯乙酰經空气冷凝收集在一瓶中，（若用 -20°C 的鹽水冷却，則可將氯乙酰全部回收，它可再加入冰醋酸中用于氯化）。其余部分与氯化氢及氯气通入几个盛有水的玻璃瓶中吸收得鹽酸，未被吸收的氯气等則逸入空气中（最好用燒碱溶液吸收，使成次亞氯酸鈉）。

反应完成后，將反应生成物拿去蒸餾，收集 $170\sim 190^{\circ}\text{C}$ 的餾份，即为一氯醋酸（92%的），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。

蒸餾时許多醋酸都在沒有冷凝下而作为气体逸出，故室内酸气很重，这是因为冷凝器不能过長，否則，一氯醋酸会凝結在冷凝管中，將管子堵塞（因一氯醋酸的凝固点为 $61\sim 62^{\circ}\text{C}$ ）。因此較好的办法是利用醋酸与一氯醋酸凝固点的差別（前者为 16.6°C ，后者为 $61\sim 62^{\circ}\text{C}$ ），用分段冷却結晶方法，將二者分离。

五、消耗定額

每吨一氯醋酸成品需：

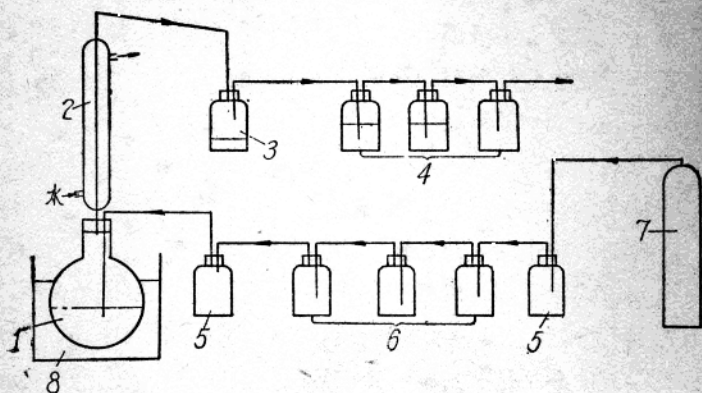
冰醋酸	0.8 吨
氯	1.5 吨
赤磷	0.04吨

六、产品用途

用于制农药2,4-D, 2,4,5-T与苯乙酸, 靛青染料以及羧基甲基纤维素(即C.M.C.人造树脂的一种)。

七、生产流程示意图

氯化反应:



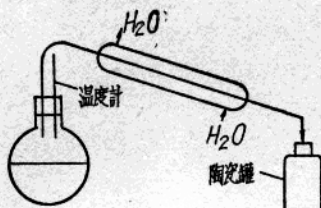
1. 反应瓶
2. 回流冷凝器
3. 氯乙酰收集瓶
4. 废气吸收瓶(内盛水, 吸收氯化氢得盐酸)
5. 缓冲瓶

6. 氯气干燥瓶 (内盛浓硫酸)

7. 氯气钢瓶

8. 水浴

一氯醋酸蒸馏:



(註: 按日产 12 公斤的生产量计算, 投资只需人民币 100 元左右
——上海市化工局生产技术处)

羧基甲基纖維素

(附：一氯醋酸的生产)

編者 化学工业部上海工作组

*

科技卫生出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

上海大众文化印刷厂印刷 新华书店上海发行所总經售

*

开本 787 × 1092 耗 1/32 · 印张 1/2 · 字数 11,000

1958 年 9 月第 1 版

1958 年 10 月第 2 次印刷 · 印数 5001—15,000

定价：(6) 0.05 元