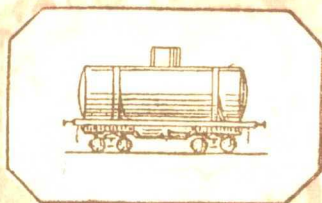


用水解方法 制酒精的基本知識

(原名：用木材制糖和酒精)

[苏] 德·沃·热尔圖享 著



輕工業出版社

用水解方法 制酒精的基本知識

(原名: 用木材制糖和酒精)

[苏]德·沃·热尔图享 著

王錫初 譯

錢家駒 校

輕工業出版社

1959年·北京

內 容 介 紹

植物廢料—廢木材和農業廢料（禾稻、玉米芯、棉子壳等），可以製造廣泛应用于國民經濟各部門的多種化學產品。

本書介紹用木材及其他植物廢料水解制糖及制成糖后再用發酵方法制酒精等兩大部分。木材制糖部分主要介紹稀酸高壓水解的生產方法和工藝流程，制酒精部分介紹其發酵條件及生產工藝等，此外，還敘述植物廢料的化學成份，水解原理和副產品木質素的利用等。

本書可供制糖、制酒、造紙工業技術人員水解制糖及發酵制酒精的參考。

Д. В. ЖЕЛТУХИН

САХАР И СПИРТ ИЗ ДЕРЕВА

ГОСЛЕСБУМИЗДАТ МОСКВА ЛЕНИНГРАД 1952

本書根據蘇聯國家森林出版社1952年莫斯科、列寧格勒版譯出

用水解方法制酒精的基本知識

〔蘇〕德·沃·熱爾圖亭著

王錫勛譯 錢家駒校

輕工業出版社出版

（北京市廣安門內白雲路）

北京市書刊出版業營業許可証出字第099號

輕工業出版社印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行 各地新華書店經銷

787×1092毫米1/32 • 28/32 印張 • 15,000字

1959年10月 第1版

1959年10月 北京第1次印刷

印數：1—2,500 定價：(10)0.15元

統一書號：15042-860

目 录

序 言	(4)
从实验室的实验——到工厂	(4)
植物废料用作水解工业的原料	(7)
用木材制糖	(10)
用木材糖制酒精	(14)
从醪液中分出酒精	(18)
工业木质素的利用	(22)
木材水解的国民经济意义	(24)
结 论	(28)

序 言

植物原料——木材和农业廢料（禾楷、玉米芯、向日葵子壳、棉子壳等）可以制造广泛应用于国民經济中的各种化学产品，这些植物原料是取之不尽的。

苏联人民利用化学知識改造自然界，力求做到最有效地利用植物組織的一切成份。利用化学加工用木材制成紙浆、紙張、人造纖維、炸葯、塑料等。

植物纖維經過糖化后可以制得木材糖或水解糖，再經過适当的淨化，即可制得結晶葡萄糖，或用酵母使发酵成为酒精。

現在酒精广泛地应用于許多工业部門：可以按斯·維·列別捷夫教授的方法制造人造橡膠、假漆、乙醚、人造皮革、电影軟片和用作液体燃料，并和汽油混和用于內燃机等。

除了上述应用范围以外，水解糖也广泛应用于增殖富有維生素的蛋白質和油脂酵母。

国民經济的新部門——水解工业——是苏联化学科学技术的巨大成就。

从实验室的实验——到工厂

用水解法从非食用植物原料中制取糖和酒精的問題早已引起各国科学家的注意，在建立木材和农业廢料的糖化工厂以前，已經做了很多的实验。

众所周知，首先解决糖化的問題——从最初实验室研究到建立現代化的大工业水解工厂——应归功于俄国和苏联的科学家克·基尔赫戈夫、尼·依尔英、尼·彻尔維斯克等等。

1811年被节尔波尔斯克科学院的研究生克·基尔赫戈夫，在科学史中首先使含在植物中的淀粉转变为葡萄糖。将100克淀粉和0.5%的硫酸加热，基尔赫戈夫得到了75克葡萄糖，状似白色沙糖。

基尔赫戈夫的发现对各种多醣糖化工作的出现有着很大的影响，尤其是对木材纤维的糖化。

1870年，在俄国有若干工厂用水解法制造乙醇。

1898年，在阿尔汉格里司克，噶·克·基列尔——保平建立了俄国第一个大型中间工厂，利用锯木厂废料——木屑——在一套串联的压力锅中水解。所得到的水解糖用酵母使发酵成为乙醇。在此设备上，噶·克·基列尔——保平拟定的工艺过程，所发表的论文为“在俄国从木屑中工业制造酒精的实验”。

基列尔——保平的工作对以后水解生产工艺的改进起着很大的作用。

但是无论基尔赫戈夫的发现、无论契尔文斯克，基列尔——保平的工作和在沙俄时代其他的俄国科学家，均未曾利用非食用原料来工业制造糖和酒精，祇有在社会主义制度的情况下，在世界上首先在苏联建立国民经济的新部门——水解工业。

关于用非食用原料大工业规模制造酒精的问题，在苏联第二个五年计划年代中已得到解决，这是由于组织了按斯·维·列别捷夫方法生产人造橡胶的缘故。

在也·墨·基洛夫为名的林业技术学院和维·依·沙尔柯夫领导的列宁格勒林业化学研究所所完成的研究工作基础上，于1933年开始在彻里巴维芝建筑一个实验——工业工厂。永誌不忘的斯尔盖·米洛诺维奇·基洛夫对于这一工厂的建设是很有兴趣的，并且给予萌芽的水解工业的建设和首批工作人员以极大的经常的帮助。

1934年1月彻里巴維芝水解工厂用木材生产出第一批的200升乙醇。于同年年底在这一工厂中得出了主要指标作为在列宁格勒、巴勃罗斯克、霍尔（伯力边区）的工业水解工厂的设计依据。

于1935年12月，第一个工业水解工厂在列宁格勒开工了。

水解工厂的工作每年有所改进，用木材生产酒精每年有所提高，指标质量也每年有所改进。由于第一批水解工厂的工作优良，在1939年联共（布）第18次代表大会在确定第三个五年计划时的决议为：“尽力发展从木屑中和从造纸工业的废料中生产酒精”。

在伟大的卫国战争时期，在烏拉尔和西伯利亚，若干大型水解工厂已建立，并且开工了。

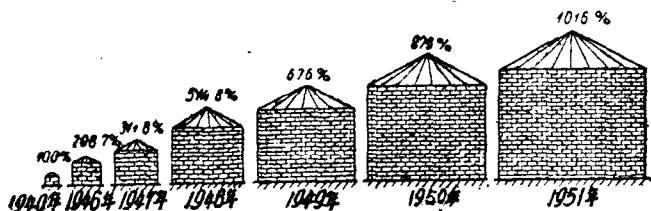


图1 苏联从1946年到1951年水解工业的酒精产量

在第一个战后五年计划的时期，用水解法从非食用原料中生产酒精增长得很快。由图1的数据可见，在1950年增长到8.5倍，而当五年计划的时候预定较战前水平（1940年）增长到8倍。

于1951年，酒精的生产增长得特别显著——为1950年生产的127%。

在战后的五年计划年代里，由于利用非食用原料来生产酒精以供国民经济的需要，节约的谷物为数达千万普特（苏联重

量单位，每普特等于16.38公斤。——譯註）。

在战后的第二个五年計劃末期，从非食用原料中生产酒精的产量应比1950年增长2倍。

因此，在苏維埃社会主义的国民經济制度情况下，木材糖化問題是有现实性的。

植物廢料用作水解工業的原料

大家知道植物組織中的糖、淀粉和其他食用有机物是在植物的綠色叶子的細胞中在阳光作用下生成的。偉大的俄国科学家克·阿·季米列捷夫曾写道：“自然界中除叶子的細胞以外，别无制造有机物質的實驗室。糖是在細胞中用空气中二氧化碳的碳、水的氧和氫制成的。纖維素是由这种糖形成的，纖維素是植物的骨干。”

这种多年生和一年生的植物骨干是用作水解工业的原料。

当水解木材和植物廢料时，含在植物組織中的复杂的多醣物質即分解成为較简单的醣，这个反应称为糖化反应。

为了了解在水解时所发生的現象，必須知道植物原料的化学成份及其各单独成份的性質。

木材和农业廢料（禾楷、棉子壳等）的成份称为碳水化合物。碳水化合物有简单的——单醣和复杂的——多醣，具有各种不同的化学特性。

在自然界最广泛的简单的碳水化合物是单醣，其一般化学式为： $C_6H_{12}O_6$ 。

这种单醣称为己醣，己醣分子中有6个碳原子（ C_6 ），12个氢原子（ H_{12} ）和6个氧原子（ O_6 ）。

水解糖成份中的己醣以葡萄糖、甘露糖和半乳糖为最有意

义。

这些糖的化学成份是相同的，但其性质各有不同，这是由于它们的分子有各种不同的结构。

化学中常用结构式来表示分子的结构，图2为主要的单糖——己糖的结构式，从这些结构式中可以知道，在每一个糖的

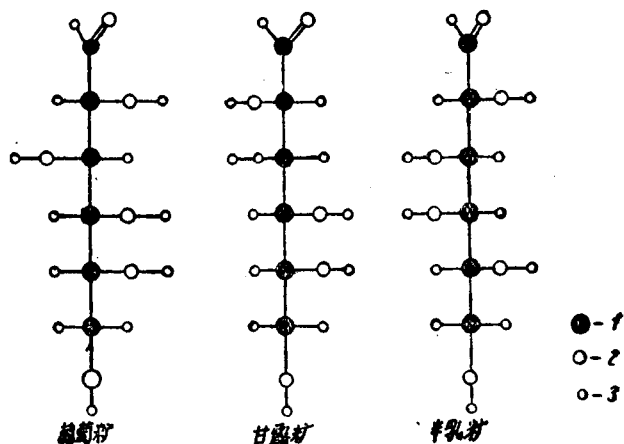


图2、单糖的分子结构

原子：1—碳， 2—氧， 3—氢

分子中其所有的原子都占有严格的一定的位置。在葡萄糖分子中的原子配置和在甘露糖或半乳糖分子中的原子配置完全不同。

如果使两个己糖分子除去一分子的水 (H_2O)，就可以得到比较复杂的碳水化合物，例如大家知道的普通糖或甜菜糖，以此类推可使三个、四个或更多的己糖分子得到更复杂的衍生物，这些衍生物即称为多糖。

在植物中进行着相类似的反应而导向形成复杂的多糖——

含在植物組織中的淀粉或纖維素。

●多醣和單醣不同，是不溶解於冷水中的，也不能用酵母直接發酵成為酒精。水解生產的任務就在於利用水解反應使植物原料中的多醣轉變成為單醣，這些單醣可用酵母或其他微生物使之發酵成為乙醇或其他產物。

實際上水解反應一般是在特殊的鍋（稱為水解鍋）中用稀硫酸加熱植物原料，在提高壓力和溫度下進行的。

木材中的成份主要是多醣（其量達70%），水解時剩留的不溶解的殘渣稱為木質素。

木質素不受水解的影響，並在稀酸水解結束時作為殘渣從水解鍋中排出，木質素可用作燃料或其他工業部門的原料。

農業廢料植物組織的成份也是一—多醣和木質素，但是和木材不同，農業廢料在水解時出來的糖量其可以發酵成為酒精的比較少。用水解法從非食用原料中製造酒精的最有價值的原料是針葉品種的木材（松、針樅），因為它們有著最多的可以發酵的糖量。

用於水解生產的工藝原料普通是鋸木和木材加工的廢料以及非經營的木材（劈柴）。

在鋸木廠鋸開原木時、從1立方米的木材中可以得到：鋸開的木材（木板、方木材）60~65%和廢材（背板、條板、木屑）35~40%，在未有水解工廠的時候，這些廢料聚集在鋸木廠的數量是相當大的，而且對防止火災的措施和清掃工廠範圍所造成的費用是很大的。

農業廢料中用於水解工業最有價值的廢料，有棉子殼和向日葵子殼等。

用木材制糖

在技术上，从植物原料制糖的水解有两种主要方法：

1) 利用高温、高压(10~15个大气压)和稀酸(0.5%的硫酸)。

2) 利用室温和浓酸(70%的硫酸或40~41%的盐酸)。

由于第二个方法比较复杂，尚未广泛地在工业上推广。因此，我们将比较详细地来谈一谈第一法糖化植物原料，也就是说利用稀无机酸的方法。

稀酸糖化植物原料的方法是斯大林獎金获得者沃·依·薩尔科夫教授和依·勃·伊万諾夫、科·德·馬尔推宁科及斯·沃·契夫果等工程师拟定和改善的，苏联本国各水解工厂都采用它。

这种工业法木材制糖的基本原理是在180~185°C的温度和10~12个大气压的压力下，用稀酸水解植物纤维中的多醣。硫酸可以加速水解反应。如果不加硫酸，而只用水，则即使在高温下，反应也还进行得很慢。

为了说明水解的反应过程，我们拿木材中多醣的主要组成部分——纤维素做一个例子：

根据现在的科学假设，纤维素的分子是一个由很多葡萄糖基排列而成的长链化合物。在天然纤维素中，这种葡萄糖基的数目高达2500~3000个。当稀硫酸作用到这种链状化合物时，各葡萄糖基之间的联系就被破坏，并且在各个断裂处加上一个分子的水。

一般纤维素的水解反应均用下列化学方程式表示：



纖維素

水

葡萄糖

这种写法是表示，象上面所說的一样，复杂的纖維素分子是由多数（即n个）的葡萄糖基組成的，它經過水解反应以后分解成为n个单糖——葡萄糖。

图3是多糖水解过程的示意图：

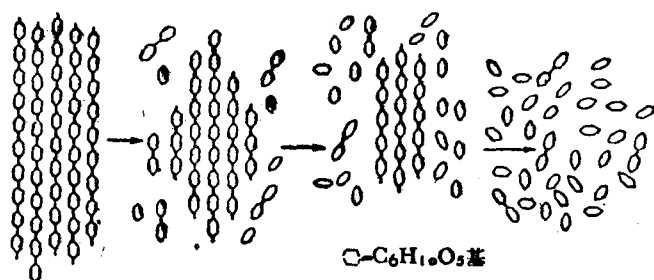


图3 用稀硫酸水解时，多糖（纖維素）分解的示意图

用多串鏈状物代表多糖的各分子，它們在酸和高溫的作用下，开始由酸浸到的表面起逐漸分裂成較短的斷鏈，然后再分裂成葡萄糖分子。

但是在高溫和酸的作用下，除了生成糖之外，还发生一系列副反应，使糖分解和变成非糖化合物。因此，在实际操作中必須使木材或其他植物原料在一定的条件下進行糖化，尽量使糖分解得愈少愈好。

水解后生成的含糖液体通常均叫做水解液，它的外觀是黃褐色的混濁液体，并且带有特殊的气味。

水解液的化学成份很复杂，它含有糖（3~4%）、硫酸、有机酸（醋酸、蟻酸等）、糖分解后的产物（腐植質、糠醛等）、小粒木質素、树脂以及其他可溶性的木材裂解产物。

木材制成的糖一般均用酵母发酵的方法来制取酒精。发酵必須在一定的条件下進行，如必須有适当的酸性解質、溫度、营养盐等，所以在发酵前必須在特殊設備中将水解液中和、淨制和冷却。

一般在各水解厂采取的木材水解制糖的工艺过程可以概括地叙述如下（参考图4）。水解原料（木片和木屑）經运输带1進入料斗2，然后再由料斗装入水解釜3。在水解釜內木材中的多醣，在高温及硫酸的作用下轉变成糖。

水解釜是用厚鋼板焊成的圓筒状容器，上下各焊上带口的圓錐体。水解釜的容積是18~50立方米。上部釜口为装入水解原料之用，同时，在操作时还可盖盖閉；下口用来排除殘渣。殘渣就是工业木質素，它是水解釜內水解后剩下来的。下口用特別閘門关起。

上下釜口均接有两个短管以与管綫相接。上部釜口的一个短管是加稀硫酸（又称蒸煮酸）用的，另一个短管是在必要时作降压用的。下部釜口的一个短管在加热时作進汽之用，另一个則用来放出糖液（水解液）。釜內层衬一层混凝土和特制磁磚以防鋼板受蒸煮酸的腐蝕。热酸从頂部進入水解原料中，漸漸通过整个原料层，同时糖份漸增。木材的水解反应在11~12大气压和180~185°溫下——共進行几个小时。

含有3~4%糖份的溶液（水解液）从水解釜下部經過特殊过滤装置沿管綫送入蒸发器4。

蒸发器4是一个鋼制內砌磚的容器。。蒸发器內压力較水解釜小，水解液在其中蒸发，并生成蒸汽，蒸汽進入冷凝器（加热器）5，在其中冷凝，并且加热了配制蒸煮酸用的水。冷凝液从冷凝器送到另一特設的車間去提取松节油、甲醇及其他宝贵的化学品。

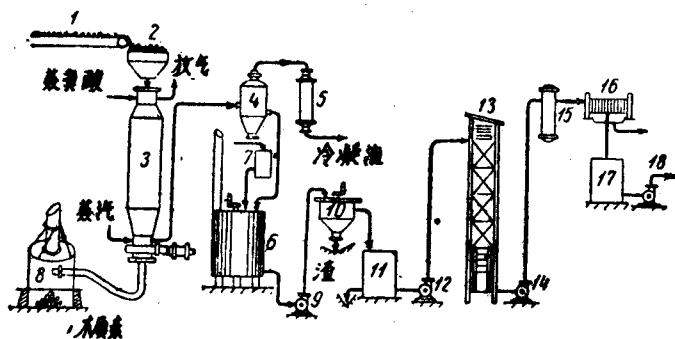


图4 水解工段工艺过程示意图

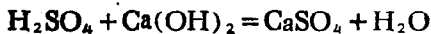
放去水解液以后，在水解釜中剩下木质素。在7~8个大气压的压力下打开闸门，将这种残渣喷入旋风分离器8。

工业木质素在外观上是深褐色的物质，类似长久放置在空气中的木屑。这种残渣的组成是木质素、部分纤维素、树脂、硫酸及其他物质。木质素由旋风分离器送出去干燥。它的用途在后面再讲。

水解液由蒸发器再送入中和釜6。中和釜是一个用铁箍绕扎多块木板所制成的木桶。有些厂的中和釜则是用钢板制成，内衬耐酸砖。中和釜上装有排气通风管和搅拌器。

水解液中所含的硫酸须用石灰乳中和至酸度适于酒精发酵的程度。

一定量的石灰乳是将熟石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 稀释在水中，由计量器7加入水解液中。这时硫酸和石灰发生下列反应：



中和反应的结果是形成石膏 (CaSO_4) 沉淀。

为了除去石膏、木质素微粒和其他杂质，水解液（在石灰

中和处理后叫中和液)用泵9打入特制的沉淀槽10。

有些杂质(大粒石膏、砂子等)不溶于中和液,渐渐沉到沉淀槽底部,间歇地或连续地放入下水道。

不含机械杂质的中和液进入贮槽11后用泵12打入凉水塔13。

凉水塔是木制装置,里边架有几排木板条。热中和液经特制的喷淋装置喷到木板条上,滴下的液体由上面流到下面时,就可冷却到 $45\sim 55^{\circ}$ 。

因为酵母适宜生活的条件是 $30\sim 32^{\circ}$,所以须将中和液由凉水塔13的受器用泵14打入换热器15,使它进一步冷却。在换热器中,中和液从铜管中经过,管外通冷水。

中和液换热器15出来后,送入压滤机16,以滤除悬浮的木质素,然后送往贮槽17,使中和液净化和冷却。中和液这时可叫做糖液。

压滤机是由成套的框及板组成的,框板上敷着滤布(例如麻袋布)。过滤时,悬浮颗粒(木质素)留在框中成为沉淀——泥浆,间歇地取出。

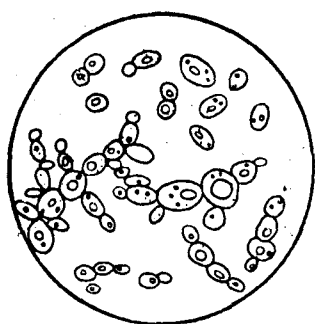
最后,将糖液用泵18打到发酵工段。

用木材糖制酒精

将水解液中所含的糖制乙醇的原理是利用酵母使糖发酵。

大家都知道,例如烤制面包是用压榨面包酵母。这种酵母的外形为灰色块状,它们是由许多肉眼所不能看到的微小的、有生命的物质——长 $4\sim 12$ 微米、宽 $2\sim 8$ 微米的酵母细胞所组成。

每克压榨酵母中约含一百亿个酵母细胞。



如果我們將一小块面包酵母稀釋于水中，將这种溶液的一滴放在显微镜下观察，就可看到图5所示的情景。酵母細胞呈圓球形或橢圓形，有时彼此相連。每一个酵母細胞是一个独立而有生命的微生物，是由細胞膜、原生質及細胞核三个主要部分所組成。原生質是一种粘性

图5 在显微镜下放大的酵母細胞 液体，含蛋白質和水。原生質与細胞核在細胞的生命活动中起着很重要的作用。

細胞的生命活动也就是細胞吸收营养物質及細胞的发育和增殖。酵母細胞是有生命的有机体，以碳水化合物(醴类)……、含氮及含磷的化合物和其他一些无机盐作为营养。

碳水化合物及含氮化合物的主要用途是构成細胞中的蛋白質；含磷化合物不但用来构成細胞的蛋白質，而且还依靠它来实现发酵过程。

木材水解液中的含氮盐类和含磷盐类很少，因此水解厂中为了使酵母維持正常的生命活动，在糖液中加入无机营养盐类如：硫酸銨[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]和酸性磷酸鈣(CaHPO_4)。

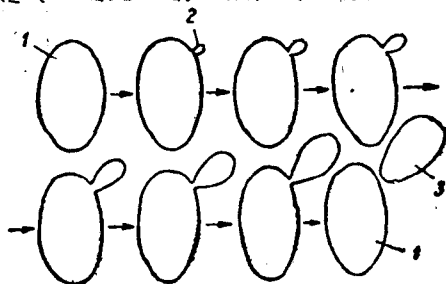


图6 酵母的出芽生殖
1—母細胞；2—芽；3—子細胞

酵母主要是用出芽生殖法繁殖,其过程如下:最初在細胞壁上出現一个小丘(即芽),小丘逐渐长大后在芽与母細胞連接处产生一横隔(图6)。当芽长大到与一般細胞的大小相同时,形成子細胞,与母細胞分离,子細胞繼續進行出芽生殖法繁殖。

由于不断地出芽生殖,細胞(即是可使糖变酒精的小小試驗室)数量很快增多。如果糖液中吹入空气,則酵母的繁殖更快,酵母積累得也愈多。

酵母細胞要实现本身的生命过程(摄食、发育和繁殖),就要有能量。酵母与空气中的氧接触呼吸时便可获得能量,此时糖的分子氧化为二氧化碳和水。糖份在氧化过程中所产生的大量的能便可用于細胞的发育及繁殖。

如果缺乏氧气,酵母細胞不得不利用发酵过程中所产生的能。为了取得此种能,水解液中95%的糖份将被細胞所消耗,仅余下5%的糖份做为細胞的食物和細胞繁殖之用。

有名的科学家帕斯切爾給发酵过程下了一个很恰当的定义,称它为“无氧的生活”。

在发酵时期酵母将糖分解为酒精和二氧化碳。

发酵过程可用下列化学反应式来表示:



葡萄糖	乙醇	二氧化碳
180克	92克	88克

这样,180克糖在酵母作用下可生成92克(51.2%)酒精及88克(48.8%)碳酸气。糖经过上述分解过程可发出28.2卡热量。酵母細胞将葡萄糖发酵过程中所产生的一部分热能用于本身的生命活动。如果没有这种热能的来源,細胞一定要死亡。

木材糖制造酒精,主要是取决于酵母細胞在缺乏空气中氧的条件下能够将糖分解为酒精和二氧化碳。