

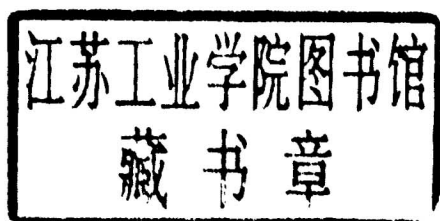
植物纤维素原料水解的 理论与应用

欧阳平凯 陈育如 编著

中国科学技术出版社
北 京

植物纤维素原料水解的 理论与应用

欧阳平凯 陈育如 编著



中国科学技术出版社

(京)新登字 175 号

内 容 简 介

本书介绍了植物纤维素、原料与水解工业、植物纤维素原料与水解的预处理、酸解、水解过程中酸与酶的回收、半纤维素及木质素的利用、水解液的酒精发酵、酒精蒸馏。

本书可供植物纤维素转化利用等部门和研究单位的科研人员、工厂技术人员以及高等院校有关专业师生参考。

植物纤维素 原料水解的 理论与应用

欧阳平凯 陈育如 编著

责任编辑:刘淑英

封面设计:桑 民

中国科学技术出版社出版

北京海淀区白石桥路 32 号 邮政编码:100081

北京飞达印刷厂印刷

开本:787×1092 毫米 1/16 印张:15 字数:420 千字

1995 年 6 月第 11 版 1995 年 6 月第 1 次印刷

印数:1—2000 册 定价:20.80 元

ISBN7-5046-1610-9/Q·51

目 录

第一章 植物纤维原料及其加工	(1)
第一节 植物纤维原料的资源概况	(1)
第二节 植物纤维原料的成份及特点	(2)
第三节 植物纤维原料的主要组分及测定	(5)
一、纤维素	(5)
二、半纤维素	(14)
三、木质素	(16)
四、成分测定	(20)
第四节 植物纤维素原料与水解工业	(25)
一、水解工业与产品	(25)
二、水解工业的工艺发展	(27)
第五节 纤维素产品的生产	(29)
一、制浆和造纸	(29)
二、食用纤维素	(31)
三、微晶纤维素	(32)
第六节 纤维素衍生物的生产	(33)
一、纤维素衍生物的种类和用途	(33)
二、生产纤维素衍生物的预处理	(35)
三、纤维素酯的生产	(36)
四、纤维素醚的生产	(38)
五、纤维素的接枝共聚	(40)
第二章 植物纤维素原料水解的预处理	(42)
第一节 预处理方法概述	(42)
一、物理法	(43)
二、化学法	(43)
三、物理—化学法	(46)
四、微生物处理法	(47)
第二节 蒸爆技术及其应用	(48)
一、蒸爆原理	(48)
二、蒸爆对物料的影响	(49)
三、蒸爆工艺及设备	(55)

四、蒸爆技术的应用	(57)
第三章 纤维素类原料的酸解	(59)
第一节 酸解的过程与机理	(59)
第二节 酸解的动力学	(59)
第三节 酸解中金属离子的作用	(61)
一、金属阳离子的助催化作用	(61)
二、金属盐与纤维素的溶胀	(62)
第四节 水解用酸的种类及工艺选择	(63)
一、水解用酸的选择	(63)
二、浓酸和稀酸水解的特点	(64)
第五节 酸解过程中糖的分解	(66)
一、糖的分解过程与产物	(66)
二、糖的分解模型	(67)
第六节 糖的测定方法	(68)
一、还原糖的分析	(68)
二、葡萄糖的分析	(69)
三、五碳糖的分析	(70)
四、果糖的分析	(71)
五、糖的液相色谱分析	(72)
第七节 稀酸高温水解工艺	(74)
一、水解的主要影响因素	(75)
二、几种典型的水解工艺	(76)
第八节 HF 浓酸水解	(78)
一、工艺原理与装置	(78)
二、工艺流程	(78)
三、工艺优化	(80)
第九节 HCl 浓酸水解	(80)
一、液相 HCl 水解	(80)
二、浓盐酸水解	(82)
三、气相 HCl 水解	(82)
第十节 浓硫酸水解	(83)
第十一节 浓酸水解的经济分析	(84)
第四章 纤维素类原料的酶解	(87)
第一节 纤维素酶解机理与动力学	(87)
一、酶解机理概述	(87)

二、Dewey 和 SunBok Lee 二相模型	(89)
三、Okazaki 和 Moo—Young 三参数模型	(91)
第二节 纤维素酶与半纤维素酶	(94)
一、纤维素酶的来源	(94)
二、纤维素酶的构成	(95)
三、纤维素酶解的特点	(95)
四、纤维素酶的分离	(96)
五、半纤维素酶	(97)
第三节 纤维素酶和半纤维素酶的测定	(98)
一、纤维素酶的测定	(98)
二、半纤维素酶的测定	(101)
第四节 纤维素酶的生产	(102)
一、纤维素酶生产菌的筛选与培养	(102)
二、纤维素酶生产菌的诱变育种	(104)
三、QM—9414 和 Rut—C—30 菌种的培养	(104)
四、对 QM—9414 菌种评价	(106)
五、对 Rut—C—30 菌种的评价	(108)
六、QM—9419 和 Rut—C—30 菌种的对比	(109)
七、用 Rut—C—30 菌种连续化生产纤维素酶	(110)
第五节 半纤维素酶的生产	(112)
一、材料和方法	(112)
二、生产工艺	(113)
第六节 酶解方法与工艺	(115)
一、概述	(115)
二、由纤维素直接生产酒精	(116)
第七节 分别酶解发酵	(116)
一、用搅拌罐反应器酶解	(116)
二、用其它反应器酶解	(119)
三、用固定培养法酶解	(120)
第八节 同时酶解发酵	(121)
一、CF/UA 工艺	(121)
二、M.I.T 和 GE/CRD 工艺	(123)
三、各工艺评价	(125)
第九节 集成水解发酵	(126)
一、UP/GE 工艺	(126)

二、工艺评价	(127)
第十节 典型的酶解工艺	(128)
一、制浆剂预处理酶解	(128)
二、稀酸预处理酶解	(129)
第十一节 酶解工艺的经济性分析	(130)
第五章 水解中酸与酶的回收	(135)
第一节 酸的分离与回收	(135)
一、蒸发与溶剂萃取法	(135)
二、吸附分离与电渗析法	(136)
第二节 酶的分离与回收	(139)
第六章 半纤维素及木质素的利用	(141)
第一节 木糖和甘露糖的生产	(141)
一、木糖的生产	(141)
二、甘露糖的生产	(143)
三、亚硫酸液中糖的分离	(143)
四、木糖的利用	(144)
第二节 糠醛的生产及利用	(146)
一、糠醛的性质	(147)
二、糠醛的生产	(147)
三、糠醛的测定	(151)
四、糠醛的利用	(152)
第三节 香草醛等的生产	(153)
一、香草醛的生产	(153)
二、溶剂的生产	(155)
第四节 木质素的利用	(156)
一、概述	(156)
二、木质素产品	(156)
三、水解木质素的利用	(158)
第七章 水解生产有机酸等产品	(159)
第一节 乙酰丙酸的生产	(159)
一、概述	(159)
二、生产工艺	(159)
三、乙酰丙酸的测定	(160)
四、乙酰丙酸的应用	(161)
第二节 柠檬酸的生产	(161)

一、概述	(161)
二、生产工艺	(162)
第三节 乳酸和葡萄糖酸的生产	(163)
一、乳酸生产	(163)
二、葡萄糖酸及其 δ -内酯的生产	(164)
第四节 草酸的生产	(166)
一、原理与工艺	(166)
二、工艺条件	(166)
草酸含量的测定	(167)
第八章 水解生产单细胞蛋白和有机溶剂	(168)
第一节 单细胞蛋白的生产	(168)
一、概述	(168)
二、SCP 的成份与特点	(168)
三、原理与工艺进展	(170)
四、生产 SCP 的典型菌种	(171)
五、SCP 生产的典型工艺	(172)
六、酵母的用途	(174)
第二节 有机溶剂的生产	(174)
一、原理与工艺	(174)
二、丙酮的性质与用途	(175)
三、正丁醇的性质与用途	(175)
第九章 水解液的酒精发酵	(176)
第一节 酒精发酵过程及机理	(176)
一、酒精发酵过程及影响因素	(176)
二、酒精发酵阶段	(178)
三、酵母菌中的酶	(179)
四、酒精发酵机制	(180)
第二节 酒精发酵所用的酵母和细菌	(181)
一、酒精发酵的酵母种类	(181)
二、酒精发酵的细菌种类	(183)
第三节 乙醇的分析方法	(183)
一、实验室酶法分析	(183)
二、工业生产分析	(185)
第四节 水解液发酵的前处理	(186)
一、中和处理	(186)

二、净化处理	(187)
第五节 水解液的酒精发酵	(188)
一、水解液发酵的特点	(188)
二、酵母的用量及预处理	(189)
三、水解液的发酵条件	(189)
四、水解液的发酵流程	(190)
五、亚硫液的发酵	(191)
第六节 发酵流程和设备	(192)
一、连续搅拌发酵	(192)
二、塔式发酵	(194)
三、渗析发酵	(195)
四、固定化细胞发酵	(198)
五、萃取发酵	(200)
六、真空发酵	(201)
七、气升式发酵	(202)
第七节 流程设备的评述	(202)
第十章 酒精蒸馏及分离技术	(204)
第一节 蒸馏原理及流程	(204)
一、蒸馏原理	(204)
二、蒸馏流程	(205)
三、酒精分离技术	(206)
第二节 副产品的利用	(209)
一、二氧化碳和杂醇油	(209)
二、戊糖和酵母	(210)
附录一:名词解释	(212)
附录二:产品质量标准	(213)
附录三:有关表格	(220)
参考书目	(223)

第一章 植物纤维素原料及其加工

第一节 植物纤维素原料的资源概况

植物纤维素类物质是地球上储量最丰富,且可年年再生的有机物资源,地球上每年产生有机物量以干重计约 1640 亿吨,这些有机物所蕴含的总能量是目前全世界每年消耗能量总和的 10 倍。石油、煤等化石能源的有限性使人们致力于各种新能源的开发。转化利用这一巨大的资源,以提供人们所需的能源和产品是世界上许多国家正在积极探索的课题。

植物纤维素物质是有机物资源的主要组成部分,水解工业是植物纤维素资源利用的重要工业部门,从纤维素资源中水解制取酒精、木糖、糠醛、乙酰丙酸等化工原料以及单细胞蛋白(简称 SCP)、可生物降解的纤维素薄膜等产品的研究正引起越来越多的科学工作者和政府部门的重视。

据估算,从 20 万吨经彻底水解转化的玉米秸秆中可得到 5 万吨乙醇和 2.2 万吨糠醛或 7 万吨左右的 SCP。预计本世纪末至 21 世纪前 10 年期间,采用植物纤维素生产乙醇将成为解决能源危机的一条有效途径。现全世界用纤维素原料水解液生产的 SCP 已达 50 万吨,利用纤维素原料生产 SCP 可能是人类未来蛋白质的主要来源。因此植物纤维素的转化利用在为人类解决能源、粮食和环境污染等问题中,有着举足轻重的作用。

我国的植物纤维素资源以农作物废弃物居多,据统计我国从农业上每年可得秸秆和秕壳等 5 亿吨左右,林业生产每年尚可提供采伐和加工剩余物 1000 万吨之多(未计社队及私人林部分)。此外,尚有一定数量的低分解度泥炭及丰富的海洋植物资源有待开发。其部分统计量见表 1-1。除上述农林废弃物外,可利用的树叶外皮等均以亿吨计,林业部门统计,我国木本饲料的资源在 5 亿吨左右,可用量达 1 亿吨。如我国松树遍及各地,每年可获得松针 300—400 万吨,阔叶树树叶年产量约在 3 亿吨左右。

我国的农林废料等纤维素原料,除少部分用于饲料,化工,造纸,建材等行业,一部分用作燃料外,另有很大一部分未能得到充分利用而任其自生自灭地返回了大自然,有些甚至还造成环境污染。

每年我国耗用大量的工业用粮生产酒精等产品,国家要花巨额外汇进口鱼粉等蛋白质补充饲料以满足养殖业的需要。充分利用植物纤维素类原料生产酒精,糠醛,丙酮,丁醇等化工原料和单细胞蛋白等是当前人们普遍关注的课题。我国的植物纤维素类原料的资源潜力非常可观,因此加强植物纤维素类物质特别是农业废弃物的转化利用研究,在我国具有重大的现实意义。

植物纤维素原料主要包括以下几类:

1. 禾本科茎秆原料

竹类、稻草、玉米秸秆、高粱秆、甘蔗渣等。是量多易得的水解原料。

2. 韧皮纤维类

亚麻等麻类及桑皮、檀皮等木本韧皮类。这一类原料主要用于纺织,造纸等。

3. 叶部纤维类

龙须草,香蕉叶等。主要用于造纸,也可用于水解。

4. 种毛纤维类

棉花、短棉绒等。主要用于纺织,脱脂棉或纤维素衍生物的生产。

5. 木材纤维素

其中针叶木如松、杉、柏;阔叶木如杨、桦、桤、榕等。水解生产主要利用其加工剩余物如锯末,刨花,边材等。

天然植物纤维中,棉和麻可以直接用于纺织,而木材纤维,草类纤维和棉籽绒等由于纤维太短并夹杂在其他物质中,必须经过加工或化学处理才可用于水解、造纸和生产粘胶纤维。

国内水解工业主要是用玉米棒芯,木材加工剩余物及甘蔗渣等作原料,粘胶纤维的生产多用木浆和棉籽浆作为原料,也有用甘蔗渣和芦苇浆作原料的。

第二节 植物纤维素原料的成份及特点

植物纤维素原料由纤维素,半纤维素和木质素三大成份组成,其中木本植物纤维素原料中以纤维素含量最多,而草本植物纤维素原料主要为半纤维素,这两类纤维素原料的大致成份见图 1-1。

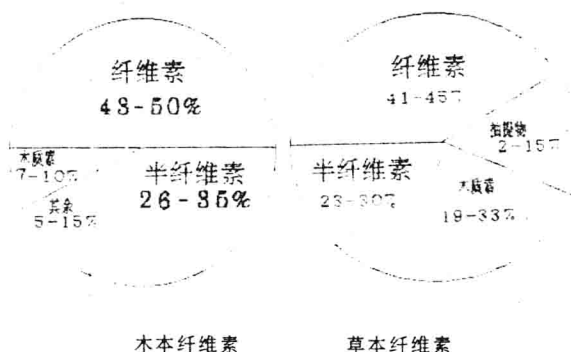


图 1-1 两类纤维素原料的成份

纤维素主要由聚葡萄糖组成,半纤维素主要是聚戊糖(聚木糖 聚阿拉伯糖)组成,几类纤维植物主要成份含量见表 1-2。由表 1-2 可见,棉花几乎由纯纤维素组成。树木的化学成份见表 1-3。

表 1-1 我国主要农林废料及生产废液统计表

原料类别	名称	数量 (万吨)	应用情况
农业 废料	稻壳	3225	曾每年有 2000—4000 吨用于糠醛生产
	玉米秸秆	3700	
	玉米芯	1250	每年有 40—50 万吨用于木糖和糠醛生产
	甘蔗渣	405	每年约有 2—3 万吨用于糠醛生产
	棉籽壳	200	每年约有 1 万吨用于糠醛生产
	糠醛渣	30	未进一步用于水解生产
林业 废料	木材采伐和 加工剩余物	1000	目前每年约有 2 万吨用于酒精生产
	油茶壳	75	目前每年约有 1 万吨用于水解生产
	栲胶渣	13	曾有少量短期用于糠醛生产
生产 废液	湿法纤维板的热磨压出 液	350	尚未用于水解生产。
	亚硫酸纸浆废液	180	1/3 工厂的废液现已用于水解,生产酒精或 酵母。

★注:纤维板热磨压出液生产能力按 50 万立方米/年计,农业废料只统计了一部分种类,压出液指加回收白水稀释浆料。

表 1-2 几类纤维植物主要成份

类别	纤维素 (%)	半纤维素和其他多糖 (%)	木质素 (%)
木材	40—50	12—34	20—30
棉花	88—96	6(主要是果胶质)	—
亚麻	65—70	15—21	2—5
禾秆	31—40	35—48	15—25

注:表中“—”为未分析项目。

表 1-3 树木的化学组成(所有数值以抽提后干树木的百分数表示)

树种	综纤维 素*	α - 纤维 素	木质素	乙酰基	灰分	多糖 醛酸	聚半 乳糖	聚葡 萄糖	聚甘 露糖	聚阿拉 伯糖	聚木糖
杨树 (poplar)	86.0	56.5	16.3	3.4	0.2	3.3	0.8	57.3	2.3	0.4	16.0
山毛榉 (Fagus granditolia)	80.8	45.2	22.1	7.9	0.4	4.0	1.2	47.5	2.1	0.5	17.5
白桦 (Betula popyritera)	80.7	44.5	18.9	4.4	0.2	4.6	0.6	44.7	1.5	0.5	24.6
红槭 (Aeor rubrum)	79.0	44.8	24.0	3.8	0.2	3.5	0.6	46.6	3.5	0.5	17.3
冷杉 (Abies baisamen)	72.8	47.7	29.4	1.5	0.2	3.4	1.0	46.8	12.4	0.5	4.8
东方白侧柏 (Tbuja occidehttalis)	72.4	48.9	30.7	1.1	0.2	4.2	1.5	45.2	8.3	1.6	7.5
东方铁杉 (Tsnga cahadensis)	72.3	45.0	28.6	1.2	0.2	3.9	1.4	45.6	10.6	1.4	7.1
白云杉 (Pinus banksisana)	75.7	48.5	27.1	1.3	0.3	3.6	1.2	46.5	11.6	1.6	6.8
落叶松 (Larix Laricina)	68.8	47.8	28.6	1.5	0.2	2.9	2.3	46.1	13.1	1.0	4.3
松属的一种 (Pinus banksiana)	72.3	45.0	28.6	1.2	0.2	3.9	1.4	45.6	10.6	1.4	7.1

*注:综纤维素是试样除去木质素后的碳水化合物全部; α -纤维素是纤维素在 17.5% 氢氧化钠溶液中润胀后再稀释至 8.3% 浓度时不溶解部分。

由表 1-3 可见,木质素和聚甘露糖含量在阔叶木(如杨树、白桦等)中的含量一般比针叶木(如松树、杉树等)含量低,而聚木糖含量在阔叶木中比针叶木含量高。

相对而言,我国可利用的农作物秸秆等非木材类原料量多于木材原料,利用这一类原料水解有着更充分的原料来源。我国常见的非木材类纤维素原料的组成见表 1-4。

表 1-4 我国常见的非木材类纤维原料的组成

植物种类	水份%	灰份%	抽提物				果胶 %	聚戊糖 %	蛋白质 %	木质素 %	纤维素 %
			冷水	热水	乙醚	1% NaOH					
芦苇	14.13	2.96	2.12	10.69	0.74	31.51	0.25	22.46	3.40	25.40	43.55
获	13.86	2.06	4.58	12.30	0.68	27.15	0.21	26.82	4.50	23.90	40.20
小麦秆	10.65	6.04	5.36	23.15	0.51	44.56	0.30	25.56	2.30	22.34	40.40
玉米秆	9.64	4.66	10.65	20.40	0.56	45.62	0.45	24.58	3.83	18.38	37.68
甘蔗渣	10.35	3.66	7.63	15.88	0.85	26.26	0.23	23.51	3.42	19.30	42.16
稻草	9.87	15.50	6.85	28.50	0.65	47.70	0.21	18.06	6.04	14.05	36.20
高粱秆	9.43	4.76	8.09	13.88	0.10	25.12	—	24.40	1.81	22.52	39.70
芡衣草	11.12	2.95	8.30	10.54	1.69	39.62	1.08	25.98	—	16.52	49.14
毛竹	12.14	1.10	2.38	5.96	0.66	30.98	0.70	21.12	—	30.67	45.50
棉子壳	11.20	2.46	2.10	5.00	1.37	—	5.00	26.12	—	22.27	41.47

注：表中“—”为未分析项。

从表 1-4 可知非木材原料的特点是：(1)灰份含量比木材高，其灰份主要是 SiO_2 ；(2)抽提物量比木材高；木质素含量比木材低；(3)聚戊糖含量比针叶树高，接近或超过阔叶树的含量。

第三节 植物纤维素原料的主要组分及测定

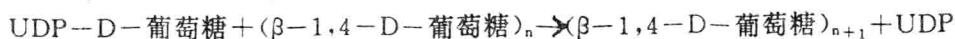
纤维素原料主要是由纤维素，半纤维素和木质素三大组分构成。

一、纤维素

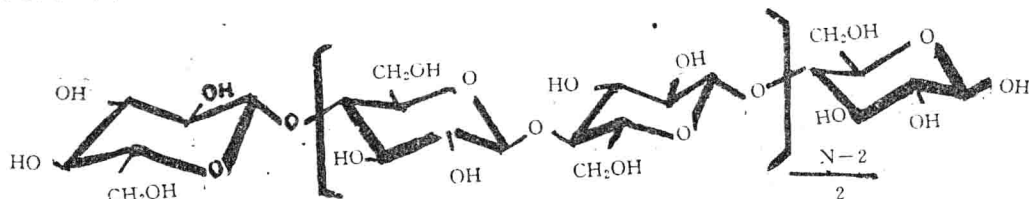
1838 年法国的佩因(A. payen)从植物中分离出一种物质，由于这种物质是在破坏细胞组织后得到的，并且几乎在所有植物体内都存在。因此，佩因用 cell (细胞)和 lose (受破坏)组成了一个新名词，叫“cellulose”，意思是使细胞“破裂”后得到的产物。日本将其译为“せんじつ” (当用汉字为纤维素)，我国从日语中借用了这个术语，称之为纤维素。现代日本常根据 Cellulose 的发音，译为“セルロース”。生物界中除植物纤维素外。一些细菌[例如木醋杆菌 (Acetobacter Xylinum)，产醋杆菌(A. acetigenum)]亦产细菌纤维素，有的海藻[例如法囊藻(Valonia)]中存在海藻纤维素，动物也产纤维素，海生动物之一的被囊类例如[被囊动物(Tunicata)的乳头棒海鞘(Phallusia mamillata)，多度枝海鞘(Polycarpa Varian)]的被膜和哺乳动物皮肤的结缔组织中都有纤维素存在。纤维素水解工业主要是利用植物纤维素原料。

在植物中纤维素是由一种糖核苷酸(糖核苷酸是碳水化合物的母体，由它形成细胞壁的聚

糖), UDP-D-葡萄糖[5'- α -D-吡喃式葡萄糖焦磷酸酯]合成的。UDP-D-葡萄糖是一种活化形式的化合物,由它合成纤维素的过程可表示如下:



由 D-葡萄糖残基以 $\beta-1,4$ 糖苷键连接而成的纤维素,是聚合的吡喃式葡萄糖,其结构式可表示如下:



纤维素的 D-吡喃式葡萄糖基的构象为椅式构象^①在椅式构象中,联接取代基(羟基)的键是按平伏或直立方向取向的。通常把倾斜的和向外的键称为平伏键(β 键),而向上键和向下键都称为直立键(α 键), β -D-吡喃式葡萄糖环中的主要取代基均处于平伏位置,因而纤维素分子基本为直线状;而淀粉中的葡萄糖苷键是以直立 α 键相连,故淀粉分子为螺旋状。 α 键比 β 键较不稳定,所以淀粉较纤维素容易水解。

纤维素 $\beta-1,4$ 糖苷键联接各个 D-吡喃式葡萄糖单元形成的链处于振动之中,这种振动在溶液中也是不断地进行的。

根据 X 射线衍射的研究,认为纤维素是由葡萄糖残基组成的单位格子构成。此种单位格子称为晶格或晶胞。纤维素即由这些由晶格组成的结晶区和无定形区组成。在晶格中,相邻较近的葡萄糖残基(有的相距仅 $2.5\text{\AA}$, $1\text{\AA} = 10^{-10}$ 米)的两羟基之间就产生吸引力。如图 1-2 所示,一个氢原子起了两个氧原子之间的桥梁作用,从而形成氢键。在纤维素中,氢键主要是横向的链锁,这使纤维素间的结合力增加。在纤维素的无定形区内,仅仅亲水的羟基部分为氢所束缚。平均每一个葡萄糖有两个羟基与水作用。由于无定形区内纤维素链分子的排列无一定形状,其间不规则的间隙也多,彼此结合力较弱,酶及酸分子能在其中自由透渗,因而易于水解。纤维素结晶区和无定形区之间的状态是过渡的。在分子致密的地方,纤丝平行排列,定向良好,并构成纤维素的定向部分;当密度较小时,则分子间的结构紧密程度亦较弱,有较大空隙,分布不完全平行,成为纤维素的无定形部分。单独的纤维素大分子,可以部分地存在于纤维素的定向区域,而另一部分则位于无定形部分或通入其他定向区域。即它可以通过几个结晶区和无定形区而连续贯穿。许多纤维素分子组成微纤丝。

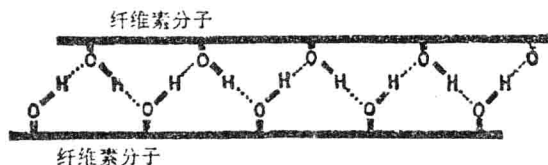


图 1-2 两个纤维素分子之间的氢键结合

^① 一定构型的任何分子,在其键允许的限度之内,原子或原子团旋转或相互扭转时,能以不同的空间排布存在,这种空间排列称之为构象。构象是由于围绕单键内旋转而形成聚合物链的不同形态。

微纤丝也可以说是纤维素大分子群的聚集体,由微纤丝再构成纤丝(fibril),纤丝穿插于半纤维素和木质素之间。所以,微纤丝又是纤维的结构形态单位。微纤丝经化学方法处理后,即可以分为更小的结构单位——分子团。分子团的长度比个别纤维素大分子的长度更短。图1-3是纤维的结构与其各级组成关系的光学显微镜和电子显微镜照片。从图中可以看到由多条微纤丝组成纤丝,由这种纤丝构成了纤维壁。

纤维素的元素分析结果为 $C=44.2\%$, $H=6.3\%$, $O=49.5\%$, 分子式用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示,是 D-吡喃葡萄糖基以 $\beta-1,4$ 苷键连接而成的链状高分子化合物,这可由下列事实所确认。

(1)纤维素用浓酸水解时,可得到近于理论得率的 D-葡萄糖。

(2)用醋酸分解纤维素时,可得到理论量约 40% 的八乙酰基纤维二糖,如把它再皂化,可分离出纤维二糖。

(3)在缓和条件下水解纤维素时,可得到由 3—7 个 D-葡萄糖构成的低聚糖。

(4)对纤维素进行深度乙酰化或甲基化时,则生成相当于每个葡萄糖基具有 3 个乙酰基或 3 个甲基的醋酸纤维素或甲基纤维素,水解此甲基纤维素时,几乎定量地生成 2,3,6-三-O-甲基-D-葡糖,另外由非还原性末端基而生成 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡糖。因此,纤维素的葡萄糖基在 2,3 及 6 位上有羟基,没有支链。

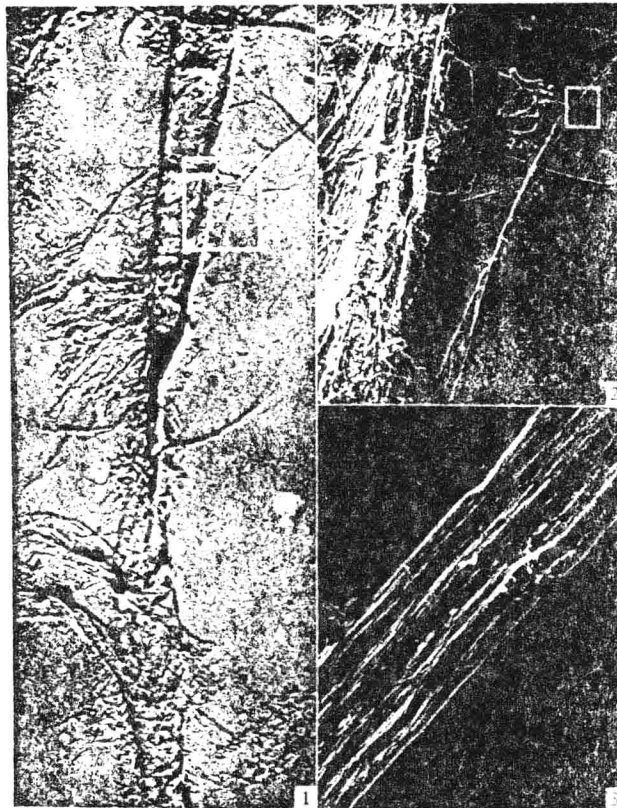


图 1-3 普通云杉(*Picea excelsa*)管细胞(纤维)的各级结构

1. 管细胞的一部分(放大 265 倍);2. 在电子显微镜下,可见到管胞壁由许多纤丝所组成(放大 1200 倍);3. 在电子显微镜下,纤丝的一部分,表示纤丝由许多微纤丝组成(放大 13000 倍)。

纤维素内部有大小不同的孔隙。可分成细胞间 $2000\text{\AA} - 10\mu\text{m}$ 的大孔隙和微纤维束或非晶分子间 $2000\text{\AA}$ 以下的小孔隙。纤维素的分解反应与其孔径的大小和分布密切相关。化学处理脱去木质素的纸浆平均孔径为 $25\text{\AA}$ 。棉纤维的平均孔径只有 $5\text{\AA}$ 。纤维素酶分子的平均直径球形的为 $59\text{\AA}$ ，椭圆形为 $35 \times 2000\text{\AA}$ 。因此，纤维素酶并不能全部进入到纤维素内。研究证明，糖化速度与能接受 $40\text{\AA}$ 大小的酶分子的表面积有关，亦即与有效表面积有关。

在纤维素之外，木质素和半纤维素形成牢固的结合层，紧紧地包围着纤维素，酶解时木质素本身并不抑制反应，但它阻碍酶与纤维素的接触。除去木质素、半纤维素后，纤维素的孔隙增大，酶解或酸解反应加快。

1. 几种纤维素的定义

综纤维素(Hollocellulose):原料试样中除去木质素后的碳水化合物总量称为综纤维素。

克·贝纤维素:用氯水或氯气处理物料使木质素氯化而溶于亚硫酸钠溶液中,同时半纤维素也溶解除去而分离出的纤维素。这是英国的 Cross 和 Bevan 于 1886 年提出的方法。但克·贝纤维素中即使木质素全部被除掉,纤维素中还残留有相当量的半纤维素。利用克·贝纤维素或综纤维素在 17.5% 的氢氧化钠溶液中润胀后,再稀释至 8.3% 氢氧化钠浓度时的不溶解部分,称为 α -纤维素。将其溶解部分酸化后沉淀再生的部分,称为 β -纤维素。溶解于溶液中而不再沉淀的部分,称为 γ -纤维素。工业上把 β 及 γ -纤维素称之为半纤维素。

硝酸乙醇纤维素:将原料试样用硝酸乙醇溶液(1:4)在沸水浴中处理后所得的纤维素叫硝酸乙醇纤维素,由于试样受强酸作用,半纤维素大部分溶解,同一样品中测得的纤维含量远较克·贝纤维素低。

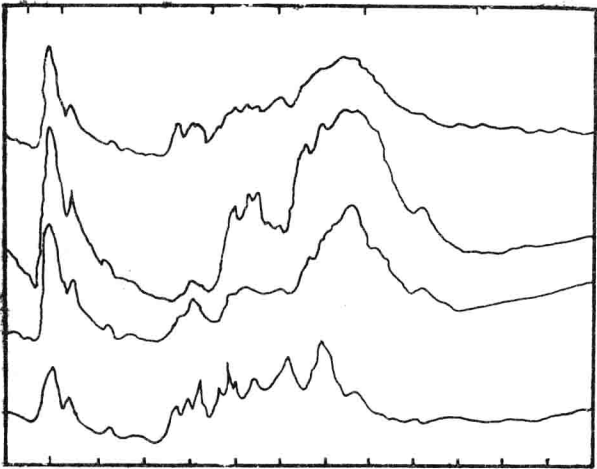
2. 纤维素的物理指标与红外光谱

一般纯纤维素的物理指标为:

- 比重:1.54—1.58
- 折射率(轴向):1.599
- 比热:0.37
- 折射率(横向):1.532 介电常数:5.7
- 电击穿(KV/cm):500

澳大利亚产的王桉(Eucalypfus regnans F. Muell)木材及其三种主要成份的红外光谱^①见图 1-4。

对纤维素而言,波数为 2900cm^{-1} , 1425cm^{-1} , 1370cm^{-1} , 和 895cm^{-1} 的吸收



1—木材 2—纤维素 3—半纤维素 4—木质素

图 1-4 桉树及其主要组分的红外光谱图

① K. J. Hannington et al., Holzforschung Bd. 18 108(1964)