

中级科学技术丛书

植物纤维水解的综合利用

瞿 之 編 著

江苏人民出版社

内容提要： 本书讲述植物纤维的主要化学成分，纤维水解的原理和常用的三种水解方法，戊炭糖、葡萄糖和木质素的主要工业用途，发展纤维水解工业的意义，可供高中文化程度的干部、工人阅读。

中国科学技术丛书

植物纖維水解的綜合利用

瞿之編著

*

江苏省书刊出版业营业许可出〇〇一号

江苏人民出版社出版

南京湖南路十一号

新华书店江苏分店发行 南京日报印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 5/8 字数 13,000

一九五八年六月第一版

一九五八年六月南京第一次印刷

印数 1—20,000

统一书号： 13100·53

定 价：(7) 八 分

目 录

一、什么是植物纖維水解工业·····	(1)
二、植物纖維的主要化学成分·····	(2)
三、纖維水解的簡單原理·····	(5)
四、常用的三种水解方法·····	(7)
五、戊炭糖、葡萄糖和木质素的主要工业用途·····	(10)
六、发展纖維水解工业的經濟价值·····	(14)

一、什么是植物纖維水解工业

纖維水解工业在国外已有数十年的历史了。苏联在十八次党代表大会以后，为了解决橡胶工业的原料和节约粮食，开始建立了这个工业，目前拥有规模巨大的木材和农产品纖維的水解工业，他們正以飞快的速度繼續发展着。近几年来，我国也正着手建立这一工业，几年后一定会出现很多类型的水解纖維工厂。

什么是水解纖維工业呢？它是将木材或者是农产品纖維放到一个耐酸又耐高压的水解器中，加进稀硫酸，通入水蒸气，結果纖維全部分解，得到一系列的新物质，主要有戊炭糖、己糖（又称葡萄糖）、木质素；再经过化学处理就产生糠醛、飼料酵母、甘油代用品、酒精、二氧化碳、木醇等化学原料。这許多化学原料对发展化学工业有着重要作用，例如糠醛不仅可以制尼隆66，而且是很多有机合成的起点原料，从它开始可以制成数以千計的重要工业品。飼料酵母含蛋白质在45%以上，是人类及牲畜的优良蛋白质来源，每公斤飼料酵母約当于4公斤杂粮的营养价值。酒精更是我們熟悉的工业品，它除了通常的用途以外，还是合成橡胶的良好原料，2.2吨酒精可以制成1吨橡胶。木质素的用途也很广泛，目前被大量地用作建筑材料，将来很可能制合成纖維、香料和人造橡胶等。

我国正以大跃进的步伐建設化学工业。要使化学工业得到大量发展，应该設法找到数量大而又便宜的化学工业原料。纖維水解工业有哪些原料呢？伐木工业、木材加工工业以及农

副产品的废料等等，都是纖維水解工业的取之不尽的原料；在林区伐木后留下的树梢、树枝、树皮等約占总儲木量的15—20%，厚木鋸成木板又要产生25%以上的废材，在家具和胶合板工业中更能得到大量废材，过去，这許多废材大部分被当作燃料烧掉了。再如棉子壳、玉米心、花生壳、稻壳等数量更多，过去都作燃料，现在逐渐用作粗飼料。以上所列举的废料都是纖維水解工业中比較理想的原料，根据苏联資料：1吨絕干針叶木材可以得到酒精187.7公升，約相当于600公斤粮食釀酒；同时还能制得40公斤飼料酵母，9公斤糠醛，75平方米木质素板以及其他产品。根据我国一些研究机关試驗結果証明，棉子壳和玉米心产糠醛率較高，玉米心可产14%左右的糠醛、7%左右的酒精；棉子壳的产糠醛量低于玉米心，但产酒精量高于玉米心，木质素也較高。这就是說，用120万吨絕干农产品纖維可以获得10万吨左右的酒精，5万吨到7万吨的糠醛，6万吨到8万吨的飼料酵母，15万吨到20万吨的木质素。这許多原料，我国极其丰富，可以說处处皆是；充分利用这許多原料，将为国家創造巨大財富。因此我們要加快发展纖維水解工业。

二、植物纖維的主要化学成分

植物是由无数細胞組成的，干枯的植物內含有90—95%的枯萎細胞，这种細胞中充滿了空气和水。細胞与細胞之間的結構是很复杂的，不但随着品种的不同而有差別，一棵植物的根、茎、叶、皮中的細胞結構也不一样。細胞很小，要用显微鏡才可以看得清楚，它們的大体情况如图一。

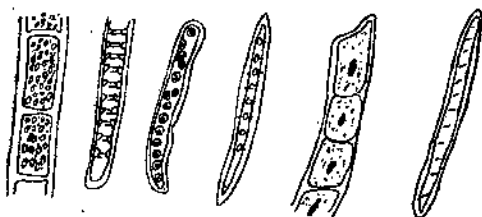


图 一

植物有机体的化学成份怎样呢？組成植物的化学元素是碳、氢、氧、氮和少量矿物质。例如木材中的各种化学元素含量大体上是：碳的平均含量在50%左右，氢的含量约为6.4%，氧的含量约为42.6%，氮的含量小于1%。一颗树中各部分的化学元素的含量是不同的，树叶中含氮量却高达2%，这可以说明叶部含有多量的蛋白质。

当植物被燃烧后，大部分变成了碳酸气和水份散失在空气里，剩下的灰分中含有钾、钠、钙、镁、铁、锰的碳酸盐和硫酸、矽酸、磷酸盐。所以，植物在生长过程中，需要较多的氮、钾、磷和其他微量化学成份做肥料，就是这个道理。

植物的品种和形状虽有千万种，但是碳、氢、氧、氮等元素在植物体内所化合成功的物质都是有规律的，大体上是纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质、果胶、鞣质、松香、脂肪等。前面三种是主要的，而且是纤维水解工业中的最重要的材料，所以我们把它们重点介绍在下面：

(一) 纤维素 纤维素是植物细胞主要组成部分，达到全部重量的50%，占第一位。纤维素在植物的每个部分的含量是不一样的，全干的叶子里只含纤维素10—20%，枝、皮、根中的纤维素要超出一半，种子毛含纤维素特别多，例如棉子毛中就含有95%的纤维素。

纖維素是由碳、氢、氧組成的，通常用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 代表一个纖維素分子的成份。含这种成份愈高的植物，就愈接近各种紡織用的纖維素，例如棉花含纖維素成份最高，所以成为最主要的、最好的紡織原料。麻类要經過简单的处理才能供紡織用。含纖維素低的植物，我們常把它造成各种紙。近数十年来，还把某些品种的植物用复杂的化学方法做成人造絲；有些国家是用針叶松树制造人造絲，我国正在試驗用馬尾松、甘蔗渣等做人造絲。这个工业将得到巨大发展。但是有很多含纖維素的植物，因为其他成份复杂，目前还不能用于上面所說的几种用途，现在把它們用硫酸水解后做葡萄糖和酒精。

(二)半纖維素 半纖維素是指植物中除了纖維素、木质素和細胞中其他的少量成份以外的总名称。它是多醣分子的混合物，因为半纖維素分解后可以生成戊炭糖，所以有时又称它为“多縮戊糖”。它是怎样存在植物中的，现在还没有完全弄清楚，比較肯定的說法是：它不是单独存在的，而是和其他成份化合在一起的。

半纖維素在木材中的含量約占干木材的四分之一。含量較多的要算一年生的植物，据苏联文献記載，半纖維素在各种木材和一年生植物中的含量如表一。

半纖維素和纖維素都能够使植物坚固，特別半纖維素有儲藏营养物质的能力；在种子发芽时，半纖維素受土壤中酶素的作用，变成简单的糖，幼芽利用这些糖組成自己的有机体，半纖維素随着有机体的增加逐漸消失，新的植物中又重新产生新的半纖維素。

半纖維素通常用 $(C_5H_8O_4)_n$ 来表示它的一个分子的化学成份。它被硫酸水解后变成 $C_5H_{10}O_5$ ，这就是戊炭糖。

表一 半纖維素在木材和一年生植物中的含量

木 材		一 年 生 植 物	
松	9—11	小麦杆	26.9
白杨	22.7—23.8	乾草	13.5
樺	24.0—27	玉米心	39.2
柳	23.3	向日葵壳	26.6
杨	21.9—22.7	棉子壳	23—35

(三)木質素 純干的植物中，含有四分之一左右的木質素。高級植物含木質素較多，低級植物含的較少，更低級的植物，如海藻等，不含木質素。木質素在活的植物中的作用，現在還沒有完全弄清楚。有人研究植物產生木質素的过程，但是也沒有結果。

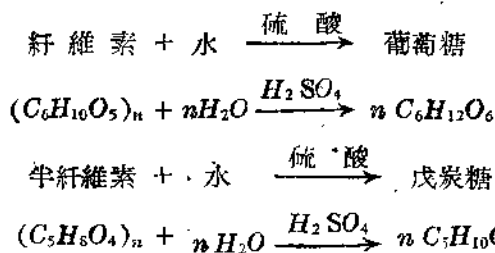
关于木質素的化学成份，化学家测定了很多次，但没有得出一个有代表性的分子式。有人把它写成如下结果： $C_{22}H_{20}O_7$ 、 $C_{10}H_{10}O_3$ 、 $C_{20}H_{22}O_6$ 、 $C_{33}H_{35}O_{12}$ 、 $C_{40}H_{42}O_{16}$ 、 $C_{41}H_{40}O_{16}$ 等。从这一点就可以看出这是一个比較复杂的問題。不管怎样复杂，它是含有大量芳香族结构的化合物，也就是含有苯环的物质，正由于它含有苯环，所以用途就很大，现在世界各国都在研究木質素的綜合利用。

三、纖維水解的簡單原理

远在1811年，俄国科学院的研究生 K·基尔赫戈夫用硫酸

把澱粉變成葡萄糖。到1819年，法國化學家布拉康諾把這個方法用於纖維素，也能得到葡萄糖。從此，以製造葡萄糖為目的的水解工業就逐漸被人們重視起來，發展到現在已成為一個比較完整的工業系統了。

水解纖維的方法是把纖維放在各種不同濃度的鹽酸、硫酸或亞硫酸中，在常壓或者是加大壓力的條件下進行的。所有植物纖維都會發生下列相同變化：



上面兩個化學變化說明了一個共同問題：纖維素和半纖維素在一定的溫度和壓力條件下，被硫酸破壞了，硫酸仍然存在，但纖維素和半纖維素都不存在了，變成了兩個新物質：纖維素變成葡萄糖，半纖維素變成戊炭糖。從上面兩個化學反應式中可以看出：由於水的作用，使得纖維素和半纖維素發生性質上的根本變化。我們還應該弄清楚，單獨用水是不行的，一定要在硫酸（或鹽酸）、溫度、壓力、時間等條件配合下才能生效。所有化學變化離開特定的條件是很難實現的。

也許還有人要問：在纖維素和半纖維素的分子式括弧下面的“ n ”是什麼意思呢？這是說明它們的分子量很大；至於分子量有多大，到現在還沒有弄清楚，只得用“ n ”的符號表示每個纖維素的分子是由很多個 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 結合成功的，每個半纖維素的分子是由很多個 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ 結合成功的。

水解进行时，半纖維素首先变成戊炭糖，然后是纖維素变成葡萄糖。它們在水解过程中的具体条件并不一致，所以可以利用温度、压力、時間等因素把它們分开来。工业上是先控制取得戊炭糖的条件，先得到絕大部分戊炭糖，然后再变換取得葡萄糖的条件，分出葡萄糖。它們不可能分得很清楚，在戊炭糖液中有少量的葡萄糖，在葡萄糖液中也有少量的戊炭糖。这两种糖液中还含有果胶质、色素等可以溶解在水中的成份，因此糖液的成份是很复杂的。

现在再談一談木质素在水解过程中的变化情况。据已有資料証明，木质素比較穩定，在纖維素和半纖維素水解时不会发生过多的变化，只有在制造紙漿时用亚硫酸盐去处理纖維才会产生磺化木质素。由于木质素在水中不溶解，用簡單的办法就可取得較多成品。

纖維水解决不是如前面所介紹的那樣簡單，一个非常复杂的化学变化在同时进行。例如戊炭糖可以变成糠醛，可以从放出的废气中间收。还可以从废气中得到木精、醋酸、松节油等多种产品。这許多产品的数量随原料的变化和操作条件的不同而增減。

四、常用的三种水解方法

随着纖維在工业上利用的目的不同，采取的水解方法也就不同。水解方法大体上可分三类：第一类是利用純纖維素做人造絲为目的工业，它采用最大可能的条件把纖維中的半纖維、木质素和其他杂质尽量去掉，使純纖維素保留下来。在国外是用針叶松树为原料进行的；我国正以馬尾松、甘蔗梳、

棉子毛为对象进行研究。这个工业的产品是純纖維素、戊糖、木質素和少量的葡萄糖。純纖維素做紙板后送給人造絲工厂去加工。糖液做酒精、糠醛、飼料酵母的原料。

純纖維素的质量要求是很高的，它的主要规格如下：

甲种纖維素	95—98.5%
木質素	——
銅 数	1.1—0.9%
松 香	0.06—0.03%
灰 份	0.28%
多縮戊糖	0.75—2.0%

制得上述要求的化学浆的过程是比较复杂的。制取方法有时以碱处理为主，有时用酸处理的办法，也有两者联合使用的。比較常用的是氯—碱法制浆，它的主要过程如下：

第一步用碱預先蒸煮植物纖維；在碱的作用下，植物纖維开始膨胀，部分半纖維素溶解，部分木質素和其他成分从植物纖維中分出来。纖維素含量就会增大。

第二步是把碱处理过的植物纖維用氯气和氨水处理，事实上这是个酸处理的过程。除了甲种纖維素以外，所有的其他成分差不多能和氯气作用溶于水中。这个过程是放热的，因此要严格控制温度。

第三步用淡碱溶液(苛性鈉)再处理一次，这样把木質素以及其他成分完全和甲种纖維素在纖維組織中分开，留待下一步去加工。

第四步是漂白和整理包装的过程。

第二类是利用纖維造纸为目的的工业。我国在二千年前就已经知道用碱法去做紙浆了，欧洲才有一百多年的历史。紙的等級悬殊很大，紙浆的要求也就不同。造纸浆的方法很多，

和水解工业最有关系的要算亚硫酸盐制浆法。我国有几个大型的亚硫酸盐纸浆厂，有的以木材为原料，有的以芦苇为原料。它的主要原理是用亚硫酸和熟石灰制成的亚硫酸氢钙，与纤维在一个耐酸又耐压的蒸煮锅中进行。半纤维素和少量纤维素被水解成糖份溶在水中。在以木材为原料的废液中，葡萄糖占重要成分；以草类为原料的废液中，戊炭糖占重要成分。过去没有很好地利用这一有价值的资源，而当作废物排掉。东北某亚硫酸盐纸浆厂已建成一个车间，废液用发酵方法制成酒精和饲料酵母。这个有价值的事业很值得重视。

上面介绍的两种纤维利用方法，将在我省得到发展，考虑建厂条件时，应该设法利用半纤维素和木质素，因为我省木材不多，一定以草类为制造纤维素的主要原料，所有草类中半纤维素和木质素的总和占50%左右；如果不加重视，将是一个巨大的损失。

第三种纤维利用方法，是把不适宜于前两种用途的所有植物纤维进行全面水解，也就是把纤维素水解成葡萄糖，半纤维素水解成戊炭糖，把木质素和它们分开。现在我们来重点介绍这个工业的生产方法和经济价值。

比较成熟的工业生产方法是稀酸高压水解法，另一个是浓酸常压水解法。现在分别介绍如下：

(一)稀酸高压水解法：将植物纤维破碎至一定细度，放进能耐酸又能耐每平方公分13公斤压力的水解器中，加入稀硫酸，升温到摄氏150度左右，蒸气压力维持在4公斤到6公斤。经3小时到5小时就可把纤维中的半纤维素水解成戊炭糖。放完戊炭糖的水溶液后，再升高温度到摄氏180度左右，蒸气压力升到8到11公斤，又经过2小时至4小时，纤维素就水解成葡萄糖。放完葡萄糖的溶液，再把存留在水解器中的木

質素吹到一个收集木質素的容器中。如果戊炭糖用做糠醛，就必须再放入水解器中，再经过水解，戊炭糖就变成糠醛。如果戊炭糖是用做飼料酵母或甘油代用品等，就要把戊炭糖液放到普通的金属容器中留待进一步加工。它的主要流程如图二。

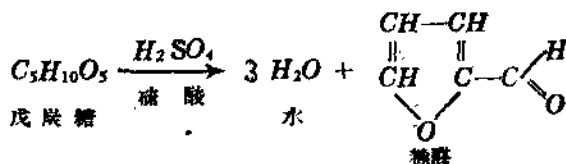
(二)浓酸常压水解法：浓酸常压水解法最有发展前途的要算和磷肥工业相结合的一种生产方法。单独采用浓酸水解纤维的生产价值是不大的，因为硫酸无法回收，在经济上不合算，工业上都采用稀酸高压水解法。最近几年来，苏联在生产中把浓酸水解和磷肥工业结合后取得了成就。这个方法的特点是把纤维用浓酸水解后的混合物，再和粉碎了的磷矿石混合，磷酸钙就和硫酸生成过磷酸钙；把过磷酸钙用沉淀法分离出来，得到的母液是戊炭糖和葡萄糖的混合物；再将糖液处理就可制成酒精和飼料酵母。据苏联资料报导，1吨干木材的废料可制得200公斤葡萄糖或者是120公斤酒精和50公斤干酵母；同时还制成1600公斤过磷酸钙肥料。我省南京有磷肥厂，它每年耗用了大量硫酸，如果与水解工业结合起来，收效一定更大。这应该是一个值得重视的问题。

五、戊炭糖、葡萄糖和木質素的主要工业用途

在稀酸高压水解器中首先得到的是戊炭糖溶液，含糖的浓度从3—9%。利用戊炭糖的方法有多种，主要的有：

(一)制糠醛：戊炭糖经过水解液中的硫酸继续作用，可以得到糠醛。这个变化通常在再水解器中进行。再水解器是一个每平方公分耐6到7公斤压力的设备。含有硫酸的戊炭糖水

解液在摄氏164度的条件下,就可产生糠醛。然后在糠醛和水蒸气冷凝后再送入蒸馏塔去把糠醛蒸馏出来。它的化学变化如下式所示:



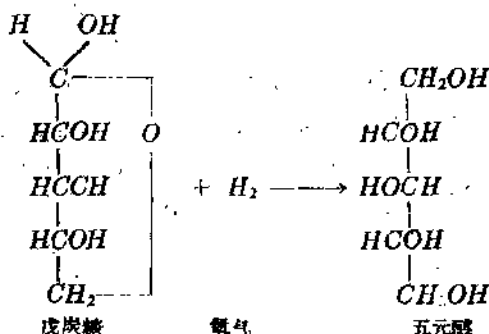
糠醛是微黄色的液体,在光的照射下,颜色会逐渐加深。它是尼隆塑料、人造橡胶、溶剂、农药、医药等重要原料。正由于糠醛在工业上的用途很广,戊炭糖通常以制糠醛为主(糠醛的主要用途详见表二)。

(二)制饲料酵母:饲料酵母是含蛋白质50%左右和多种维他命的良好饲料。用每斤饲料酵母喂猪,其营养价值约当于4斤左右的杂粮。这种酵母是能在戊炭糖中大量繁殖的酵母,生长时要通入无菌空气。由于糖液中含有硫酸,不能直接种入酵母,所以必须将糖液用熟石灰中和,滤去不利于发酵的杂质,再将糖液酸值调整在5左右,种入培养好的特殊酵母,保持摄氏28度左右的温度,不断通入空气,至二天发酵即结束,最后用离心机把酵母分出来,经过干燥包装即成商品。石灰在水解液中,和硫酸作用生成硫酸钙,经过高温煅烧后即成一种类似水泥的建筑材料,用途很大。

(三)纯戊炭糖(又名木糖):纯戊炭糖的甜味和糖无区别,可用在食品工业;但人体只能吸收15~20%,动物可以利用90%,可作高热量饲料。制取的方法,是将纤维在水解前用摄氏130至150度的水处理一小时,除去胶体和灰分,再进行水解。水解液用石灰中和、过滤,蒸发到浓度67%,即可得到结晶

的戊炭糖和糖浆。

(四)五元醇(戊糖醇):五元醇是甘油的代用品,能制成猛烈的爆炸物。它是将純戊炭糖在有镍做催化剂和90到100大气压的条件下,通入氢气制成的。在水溶液中通氢气,温度为摄氏120到150度;在酒精溶液中,温度为摄氏80到90度。它的化学变化如下式所示:



戊炭糖不仅可以制得上述四种产品,还可制檸檬酸的代用品(三羟基戊二酸)、草酸、木糖酸等极其有价值的产品。因此纤维中的半纤维素的利用问题应该引起我们应有的重视。

稀酸高压水解的第二种主要产物是葡萄糖,又称己糖。工业上将己糖用发酵法做酒精,其次是制純葡萄糖。最近正有人在研究以戊糖液或己糖液用发酵法做丙酮和丁醇。

现将用己糖液制酒精的主要过程介绍如下:

将己糖液用石灰中和、过滤,去掉杂质,得到澄清而又透明的糖液。把含糖量调整到2%左右,酸值调整在5左右,温度控制在28°C上下,然后种入特种酵母。这种酵母是经过专门培养的。大约有两天左右的时间发酵即中止,用离心机取出酵母,一部分用作下一次发酵的酵母种子,一部分做饲料。含

酒精的液体送入蒸馏塔进行蒸馏，即得到工业用酒精。它的副产品有二氧化碳、酵母、甲醇、杂醇油、雪花石膏等。

纤维水解的最后一个产物是木质素，它是从水解器的下面吹出来的。木质素的用途还未全部解决，国外用得比较广泛的是制木质素砖，作为建筑材料。其次是制活性炭，也有当燃料烧掉的。近几年来，人们正在研究它的更高级用途，解决后将成为香料、合成纤维、塑料、橡胶工业的最便宜原料，这种可能性是很大的。

六、发展纤维水解工业的经济价值

从前面一些不完整的介绍，可以看出纤维水解工业是制造化学原料的工业，它有着不可估量的价值。但如何利用我省原有资源来发展这一工业，有迫切讨论的必要。就已有资料，提出三种主要原料作如下初步分析，其中所引用数字可能有很大出入，但总的情况是可靠的。

一、用棉子壳为原料的水解工业

随着棉花的增产，棉子的产量也将提高。每500万担皮棉祇少有40余万吨棉子；如果60%用于榨油工业，可以得到棉子绒16000吨、纯净棉子油28800余吨、棉油脚近3000吨、棉子皮85000吨。要完成上述指标，只用小型的或者是设备不完整的榨油厂是很难实现的。应该按照棉子分布情况建立一些比较完整的机械化设备的油脂化学厂。这个厂由脱绒、榨油、炼油、水解、发酵、混合饲料等车间组成。年处理40000吨原料的一个厂投资450万元就可完成，它每年的产品有棉子