

343724

植物纖維水解

化学工业部上海医药工业研究院

上海市科学技术編譯館

植 物 纤 维 水 解

化学工业部上海医药工业研究院

*

上海市科学技术编译馆出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

商务印书馆上海印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 5 1/16 字数 140,000

1963年7月第1版 1963年7月第1次印刷

印数 1,500

编 号：6041·111

定 价：0.85 元

前 言

水解工业是我国国民经济中一项新兴的工业。

植物纤维水解一般系指采用酸类或其他催化剂将木材和农副产品的植物纤维中所含的多糖转化为简单的单糖如葡萄糖、甘露蜜糖、木糖、半乳糖等的过程。根据植物原料的化学组成和处理方法的不同,可以获得以不同单糖为主的水解糖及其副产品。利用这些水解糖进一步以生物化学方法或化学方法加工处理,便可制得结晶葡萄糖、酒精、丙酮、丁醇、糠醛、酵母、柠檬酸、多元醇、二氧化碳和工业木素等重要工业产品。

植物纤维水解所用的原料主要为木材和农业生产的加工废料,如木屑、刨花、玉米芯、玉米杆、棉子壳、麦杆、稻草、芦苇、蔗渣等。但所制得的主要产品和副产品都是化学工业中迫切需要的重要原料。随着我国社会主义建设和国民经济事业的高速度发展,必将向水解工业提出更高的要求。

结合我国目前水解工业的具体情况,本专辑选译了国外有关植物纤维的水解理论(包括稀硫酸法、浓硫酸法及浓盐酸法)、技术路线、操作条件、发展方向以及技术经济等关键问题的著述。借此在我国水解工业发展的道路上,发挥一些作用,并引起我国从事水解工业生产、科研和教学工作者的关怀,为加速发展我国的水解工业,解决以非食用原料生产酒精、结晶葡萄糖和酵母等重要产品以及提高农林副产品的综合利用作出贡献。

楊庆賢 1963.4

目 录

木材化学工业	1
总論	1
木材糖化	2
1. 一般解說 2. 舒勒法及印芬他公司法 3. 改良麦迪生法 4. 日本木材化学公司法 5. 北海道法 6. 新賴諾法 7. 海倫法 8. 野口研究所法	
糖醛	24
1. 一般解說 2. 老头牌麦片公司法 3. 拿托法 4. 賽佛法 5. 日本木素化学药品公司法	
木质素	34
1. 一般解說 2. 木质素的高压氫化分解 3. 木质素制造香草醛 4. 利用亚硫酸紙浆廢液中的木质素以制造各种化学药品	
科学对水解工业技术进展的貢獻	45
最重要水解产品生产的經济效果	52
木材糖化动力学	83
用稀硫酸进行木材水解	108
在滚动水解机上以少量濃硫酸水解植物原料	123
利用阴离子交換膜从濃硫酸法木材糖化液中回收廢酸	133
大气压下用气态氯化氫水解木材	140
从木材生产食用葡萄糖的生产技术	151

木材化学工业

总 論

所謂木材化学工业,按字面解釋就是对木材加以各种化学处理,并利用其成分分别制成各种有用物质的工业。从这概念出发,紙浆工业就应作为既存在的木材化学工业,至少亦应占据重要的地位。另一方面紙浆工业是以利用木材成分之一的天然存在形态的纖維素为目的;所采用的方法是,用各种手段除去木材中的其他成分,从而分离出纖維素加以利用,这就与下面所說的新的木材化学工业有着很大的区别。也就是說,新的木材化学工业,并非以取得木材主要成分的天然存在形态的纖維素、半纖維素、木质素为目的,而是要分解构成木材的成分,使其成为一种化学工业原料,亦即借这些成分的水解使从纖維素制葡萄糖、从半纖維素制木糖或糠醛,以及用各种方式从木质素制取各种石碳酸类。因此作为化工原料的木材來說,就不存在紙浆工业中的材质、材种等問題,而关键在于构成木材的化学成分。这就使新的木材化学工业具有以下的重大特征:使过去认为无法利用的廢材、边材成为可能被利用的原料,并且木材中的所有成分都得到了充分利用。

我們目前所关心的所謂新的木材化学工业,就是按上述方法以木材水解为主体的部分,也是以木材制取結晶葡萄糖、木糖、糠醛,及从木质素制取各种芳香族化合物等为范围的工业形态。如再更进一步把木材水解或木质素分解生成物为原料以制取其衍生物的部分也考虑进去,那更是多种多样,而且絕大部分都是极有用的化合物。关于考虑到以木材作为原始原料的供应問題,我們知道它是循环資源,在日本是具有比較丰富的資源。从这些情况来看,作为新的木材化学工业就不仅限于木材糖化工业——当然这也是新的木材化学工业的主体,而实质上是一个多方面的工业体系,它包括以木材糖化生成物为原料以制造其他有用的化学制品

的所有各分支部門。正因为如此所以木材化学工业才能被认为是化学工业的一个重要部分,并能与其他化学工业的发展并駕齐驅。

在本篇的工艺流程图中可概括地說明木材化学工业的全貌。另以附表补充介紹有关葡萄糖衍生物、木质素衍生物、糠醛衍生物等部分。本文主要以木材水解为中心,再分別介紹:(1)制取葡萄糖的各种方法;(2)制造糠醛的各种方法;(3)利用木质素的各種方法。

此外應該指出,虽是次要,但在木材化学工业上却是面临的重大問題之一,即紙浆工业所廢弃的殘液中还存在着各种成分的有效利用問題,例如从紙浆廢液制酵母和酒精、紙浆廢液中木质素的利用,及从妥路油分离脂肪酸等。由于問題繁多,限于篇幅,因此从略。

日本产木材的組成(以絕干試料計%)

树 种		苯醇 抽出 物	半 纤 维 素			纤维素	木质素
			多縮戊糖	多縮甘露糖	半乳聚糖		
針 叶 树	落叶松	3.23	10.48	7.32	3.30	54.19	29.60
	檫松	3.68	8.26	5.89	0.30	55.08	28.65
	紅松	3.76	12.13	6.99	0.67	54.72	27.99
	杉	2.00	11.70	5.12	0.63	53.47	33.14
闊 叶 树	山毛櫸	1.61	23.29	0.17	0.59	56.77	22.62
	枹	1.52	21.43	0.58	0.92	57.37	21.62

木材糖化

1. 一般解說

一、概說

占木材成分 50~60% 的纤维素($C_6H_{10}O_5$)_n, 是由 2,000~3,000 个葡萄糖分子($C_6H_{12}O_6$)以糖甙鍵結合成的纖維状物。木材糖化就是以酸为催化劑水解纤维素,用以制成一定分子結構的葡萄糖。

用濃硫酸水解木材可以得糖,早在 1819 年就为布拉孔洛脫(Braconot)发现,以后經過多方面研究并进行了工业生产。但是截至最近几年,

木材糖化工业一直还是以制造酒精、酵母、家畜飼料原料的糖蜜为目的，从1930年后，木材糖化工业是在战时特殊經濟条件下才获得了发展。仅以生产糖蜜为目的，在和平时期是没有經濟意义的。然而，最近由于糖化工艺的改进，糖液精制技术的提高以及其它各方面技术的进步，使木材糖化工业已发展为以制造結晶葡萄糖为主要产品，而且使其副产品的半纖維素、木质素也逐步获得了有效的利用。因而木材糖化工业已成为具有經濟价值的工业，也成为新的木材化学工业的主体，而受到注意。

二、制造工艺概要

就木材糖化(特别是以制造結晶葡萄糖为目的)的工艺而言，可分为以下几道程序：首先进行預水解以除去木材中的半纖維素；而后进行主水解及副水解(使用濃酸时)将纖維素糖化为葡萄糖；最后是从反应糖液中除去木质素及酸，进行糖的精制及結晶化。

木材糖化是根据所用催化剂——酸的不同而异，一般可分为高温稀酸法和低温濃酸法。高温稀酸法是以稀酸为催化剂在高温下进行水解的方法；濃酸法是使用濃酸在低温下水解纖維素的方法，亦即先在稀酸中将纖維素处理为可溶性的、低聚合度的葡萄糖聚合物，然后再用濃酸水解(副水解)这种聚合物而制成葡萄糖。

(1) 稀酸法 稀酸法是以0.5~1%的稀酸(主要是硫酸)为催化剂在高温高压下进行糖化反应的方法，具有代表性的方法有舒勒(Scholler)法、印芬他公司(Inventa Co.)法、麦迪生(Madison)法等。稀酸法的特点是酸的消耗量少。但要在150~180°C的高温下进行处理，因而产生糖的分解，使糖的收率不高(70%左右)；而且糖化液的濃度也稀，只有5~6%，又因含有糖的分解生成物，虽可从中制取酵母，但不能用以制造糖蜜和結晶葡萄糖。現所存在的木材糖化工业主要都是在战时特殊情况下所建立的。稀酸法在德国、瑞士、苏联、朝鮮等国已成为企业化，并同时进行酒精和酵母的生产，其中部分設備至今仍在繼續運轉中。

(2) 濃酸法

濃硫酸法：濃硫酸法是以70%左右的濃硫酸为催化剂，在低温常压下进行糖化反应的方法，具有代表性的方法有皮奧利亚法、焦尔达尼-列

翁(Giordani-Leone)法、日本木材化学公司法、北海道法等。濃硫酸法具有以下的特点:采用常压反应,几无生成糖的分解现象,所以糖的收率高;反应装置的材料和结构比较简单,反应时间短。但在另一方面,由于濃硫酸的大量使用,所以对酸的回收方法是否适当,已成为采用本法经济与否的决定性问题。最易进行的硫酸回收方法是添加石灰使反应成石膏的分离回收法,这方法现已为日本木材化学公司所实施,但在大规模生产的情况下石膏的处理还存在问题。

此外,有人建议用制成硫酸铵的回收方法;亦有建议以分解磷矿石制成磷酸硫酸铵的回收方法。但这些方法都存在着很多问题。最新的方法是用离子交换膜回收硫酸,从而达到循环使用目的的北海道方法,这是值得注意的。

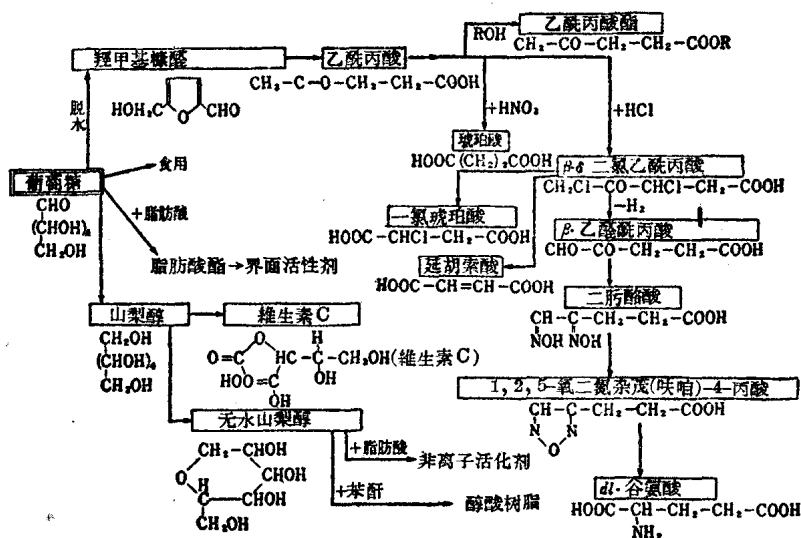
濃硫酸法的企业化,虽然为时还短,但已为意大利的焦尔达尼-列翁所证实,正式完成了它的企业化,它是以生产酒精发酵原料为目的。据报道和判断,现在苏联已在进行濃硫酸法的企业化。此外还有日本木材化学公司法,现亦已企业化。最近北海道木材化学公司及西日本木材化学公司等也在计划濃硫酸法的企业化。

濃盐酸法:濃盐酸法是以濃盐酸或氯化氢气体进行糖化反应的方法。以濃盐酸进行木材糖化浸出的有贝尔古斯(Bergius)法和新賴諾法,亦有用氯化氢气体与潮湿的木材細片相接触而进行糖化的有海倫(Hereng)法和野口研究所法等。濃盐酸法的特点在于:糖的收率高,盐酸回收容易,且能得到高浓度的糖液。但过去对耐发烟盐酸反应器材料的选取是最突出的严重问题;而现在由于不透性石墨和氯乙烯等新的耐酸材料的出现,也就逐步得到解决,因而濃盐酸法已成为有效的结晶葡萄糖制造法而受到重视。

三、糖的用途

结晶葡萄糖的用途无疑是以食用方面所占的比重为最大,如再加以不同处理,则可生产多种多样的产品。例如葡萄糖氢化后所生成的山梨醇则是活性剂、多元醇酸树脂、维生素C的制造原料;如用以脱水则生成羧甲基糠醛,这是羧甲基糠醛树脂原料;由羧甲基糠醛所制成的乙酰丙酸可用以制造谷氨酸钠等多种有用的衍生物。总之,葡萄糖除食用外,并可提

- 供化学工业原料,在这方面更具有广泛的用途。此外值得注意的是,糖蜜經发酵后除可制成酒精、丁醇、酵母外,最近发现亦可用于制造甲叉丁二酸等新产品。



葡萄糖衍生物表

2. 舒勒法及印芬他公司法 (Scholler Process & Inventa Co. Process)

一、适用范围

用稀硫酸法进行木材糖化以供制造酒精发酵等原料的工艺流程。

二、沿革

关于稀硫酸糖化法,早在 1856 年法国的 Melsens 就开始研究了。经过 70 年后直到 1920 年才被德国的 H. 舒勒所完成。由于舒勒法的研究成功,才建立起最初的稀硫酸糖化企业。即 1931 年在德国的特尔莱希 (Tornesch) 建成日处理干材 20 吨、年产酒精 14,000 公升的工厂,以后舒勒式的糖化企业逐步建立起来。1940 年日本也用此法在朝鲜的新义

州建成朝鮮无水酒精工厂,从事酒精发酵原料的制造。

印芬他公司法是1942年瑞士Ems城的木材糖化(Holzverzuckerung)公司所采用的方法,它是在舒勒法的基础上进一步作了近代化的改进。后来印芬他公司提出专利后,才称为印芬他公司法。

三、解說

(1) 舒勒法

原料的装填: 将原木和廢材切成2~3毫米的鋸屑状碎料作为原料,用4个大气压的蒸汽,压缩充填于渗滤器中。50立方米的渗滤器可装填干材約10噸。

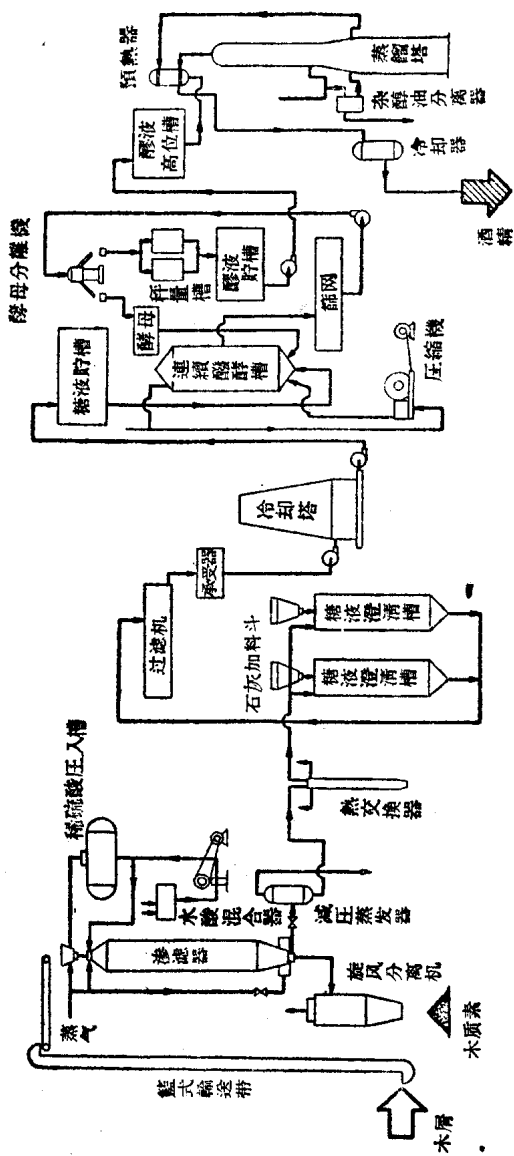
加热及糖化: 原料装填完毕后,先用蒸汽加热,約在1小时内加热至135~140°C,接着由渗滤器的上部分批压入約相当于干材10倍数量的高温稀硫酸,其浓度为0.5~1%,分15~20次处理,每隔30~40分钟一次。稀硫酸渗透入木材后,由位于渗滤器下部的过滤器将溶液压出,在稀酸的压入和溶液的压出之間木材就完成了糖化反应。稀酸每次压入所流过的時間約需10分钟。本法的过程如下:当稀硫酸經過浸压后,已含有硫酸的木材处于半干燥状态,又因維持在160~190°C的高温下,故糖化反应仍在繼續进行;当硫酸再次压入流过时,其生成的糖就随硫酸的通过而被送至渗滤器之外。

糖化后的处理: 糖化结束后,为除去附着在残渣木质素上的糖分及硫酸,必須压入1~2次高温水以資洗滌,然后再将木质素及蒸汽排出于渗滤器之外。排出的木质素其含水分在50%左右,并用以与煤混合后即可作成鍋炉燃料使用。

由渗滤器流出的木糖液,使經由减压蒸发器、热交换器后再送至中和工序。最初3~4次的木糖液,因含有較多的未分解物,故需在100°C保持数小时使进行第2次分解。中和时可使用石灰,其pH值为5~6。經沉淀,分离出所生成的石膏后,将殘留糖液的澄清液用于发酵。

舒勒法的糖化率在70%左右,糖液的浓度是3~5%,硫酸的使用量为原料的5~10%。

(2) 印芬他公司法 印芬他公司法与舒勒法基本上相似,其突出的改进点在于糖化过程時間的縮短。主要因为糖化温度平均提高了10°C



舒勒法及印芽他法工艺流程图

左右。过去的舒勒法从原料的装填到残渣木质素的放出，需时約 20 小时，而印芬他公司法只要 11~12 小时。印芬他公司法为了利用酒精蒸馏液中的戊糖，还装有制造酵母的设备，当然这与糖化并无直接关系。

印芬他公司法的原料单耗

原料：木材 100 吨，酒精 21,000 公升，硫酸(75%)12.2 吨，

酵母 4 吨，蒸汽 432 吨，电力 15.54 仟瓦小时。

3. 改良麦迪生法

(Madison Process)

一、适用范围

用稀硫酸法进行木材糖化以制造糖蜜的工艺。

二、沿革

稀硫酸糖化法，在美国也只是第二次世界大战中，才有系统地加以研究。麦迪生法是由威斯康星州麦迪生(Madison, Wis.)市的国立林产试验室研究成功的，1945 年建成日处理干材 1 吨的试验工厂。早在 1940 年在俄勒冈州斯普林菲尔德(Springfield, Oreg.)就建成日处理干材 220 吨能力的酒精工厂，但随着战争结束而终止。以后，为了将最终制品的酒精改为生产家畜饲料用的糖蜜生产，才对麦迪生法作了改进。1950 年在威尔逊坝地区(Wilson Dam)建成日处理干材 4 吨的试验工厂，它就是改良麦迪生法(又称 TVA 法)。

三、解说

(1) 装置概要及操作条件

原料的装填：用了 3 毫米左右与 4~35 毫米大小的木块经过适当混合后进行装填，这样可使糖化时稀硫酸容易流过。装填原料时与舒勒法相同，采用高压蒸汽进行，在 50 立方米的水解器中装填木材 12~13 吨，其装料量较舒勒法为多，因此糖化效率得到了提高。装填所需时间为 40~60 分钟。

预水解：装入的木材首先用高压蒸汽快速加热至 135°C，接着压入 135°C 的稀硫酸，调节水解器内硫酸浓度到 0.5%，并维持约 30 分钟。在这时间内木材中的半纤维素即被水解。原料干材和酸液的比例是 1:3。

主水解：主水解与舒勒法不同，系使用稀硫酸連續压入浸出法以代替間歇压入浸出法。即預水解至終点后，即从水解器的上部以噴嘴噴射器压入 0.5% 的高温稀硫酸。最初稀硫酸温度是 150°C，以后每分钟升高 0.5°C，直升高至 190°C 左右。在到达这温度之后至糖化达終点之前，压入的硫酸必須維持这一温度。糖化時間共約 3 小时，較舒勒法显著縮短。反应液流經裝于水解器下部的过滤器，分离为木质素和糖液。糖液进入急驟蒸发器，在急驟蒸发器中减压，降温至 135°C。此时所生成的蒸汽中含有甲醇、糠醛等，可按需要进行回收。

糖化反应接近終了时的糖濃度稀至 1% 左右，这是为了下一段糖化工序的操作，使其总糖含量平均能达到 5~6% 的木材水解糖液。糖产量为最大还原糖的 65~75%。

糖化后的处理：糖液在 130~135°C 的高温下，用石灰中和至 pH 值为 3.7~3.9，而后沉淀分离所生成的石膏。沉淀時間約为 8 小时。石膏沉淀后的上层清液，用液下燃燒法进行濃縮，待糖濃度提高到 20~25% 时即行冷却，經过滤分离出沉淀的杂质。然后将此糖液进行真空蒸发以濃縮至 45~50%，就是糖蜜制成品。經此处理后的糖收率是糖化生成总糖量的 85% 左右。

(2) 原料单耗

工厂規模：日处理干材 50 吨。

成 品：糖蜜(50% 还原糖) 35 吨/日。

原 料：木材(干材) 50 吨，硫酸(98%) 2.37 吨。

石灰(CaO 53%) 2.57 吨，水 428 立方米。

蒸汽动力：蒸汽 205 吨，电力 5,300 仟瓦小时。

4. 日本木材化学公司法

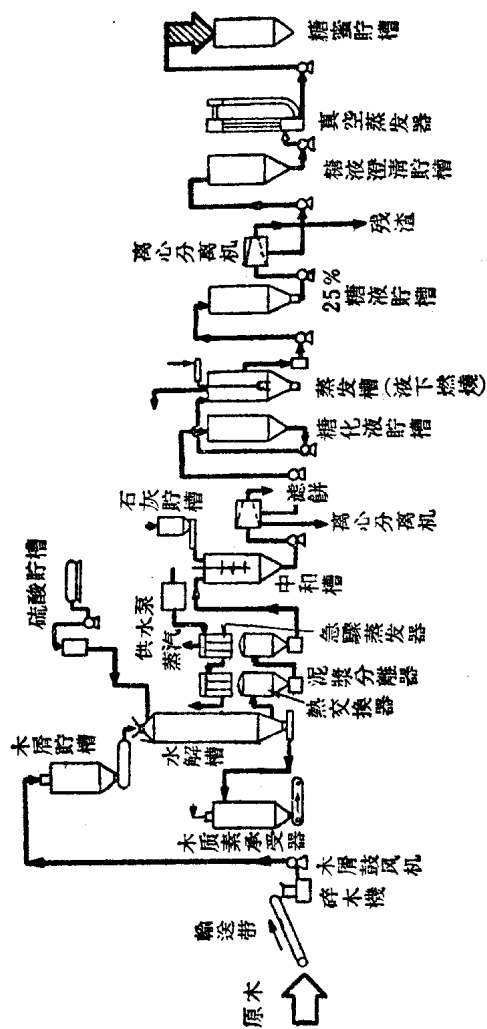
(Nippon Woods Chemical Co. Process)

一、适用范围

用濃硫酸法进行木材糖化以制造結晶葡萄糖的工艺。

二、沿革

吉原市的福泉酿造公司，1945 年就开始了濃硫酸木材糖化法的研究，



改良麦迪生法工艺流程图

1954 年建成以濃硫酸法日处理鋸屑 1 吨規模的木材糖化工厂，以其生成糖提供酒精釀酵的原料。以后其研究轉向結晶葡萄糖的制造。1956 年設立日本木材化学公司后，正式展开研究工作。1958 年建成日处理鋸屑 5 吨的工厂。从此以后日本才有生产結晶葡萄糖的工业，并由此而出现了糖蜜、石膏、活性碳等副产品的供应。现在西日本木材化学公司也采用这种方法，而建立大規模的生产工厂。

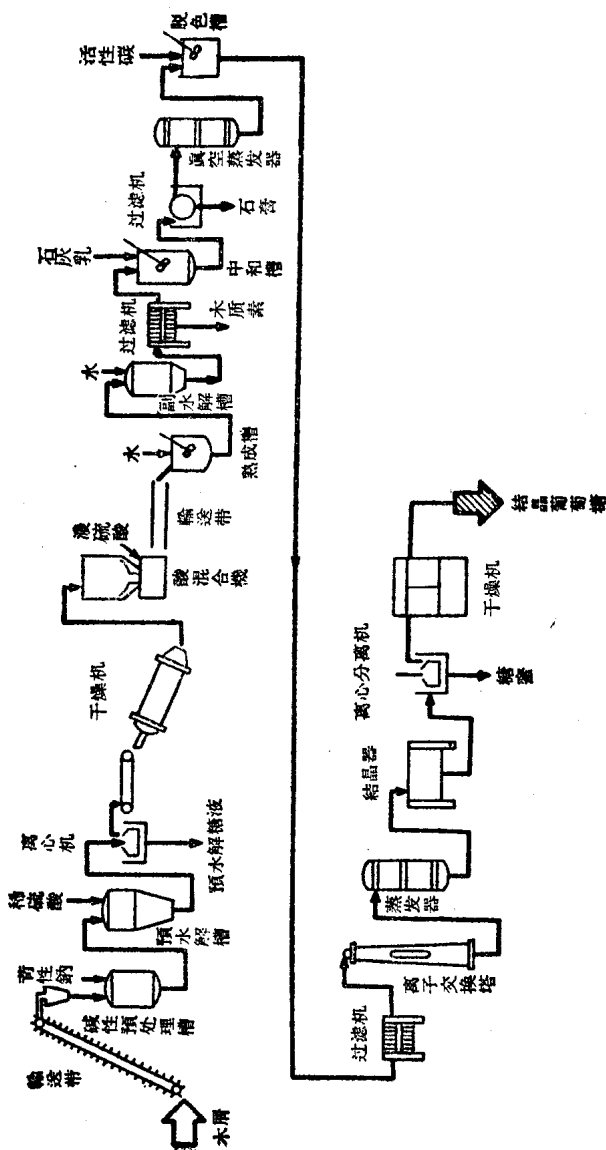
三、解說

原料鋸屑經篩选后，首先用稀碱，接着用 0.5% 稀硫酸在加压下处理約 30 分钟，即进行預水解以除去半纖維素*。再以离心机分离出糖液后的預处理物，用旋轉干燥器进行干燥，而后送入硫酸混合机，添加濃硫酸。

硫酸添加量是干材的 80%（以 100% 硫酸計），混合 2~3 分钟即进行主水解。从硫酸混合机出来的混合物以輸送帶送至成熟槽，并用水稀釋，保持冷却 30~60 分钟。接着送至糖化器，硫酸濃度被稀釋至 20% 后在 100°C 下加热 20 分钟以进行副水解。所得的糖液送入木质素过滤器，以进行木质素的过滤分离。木质素干燥后送至活性碳制造工序。分离出木质素的糖液，送至中和槽，加入 20% 的石灰乳以中和硫酸。由中和所生成的石膏，供制豆腐用，为此就必须制成优良的二水石膏。中和工序分两段进行。在第 1 段，中和至 pH 值为 1.5 后分离板状的二水石膏結晶；在第 2 段，中和至 pH 值为 8.0，則得混有杂质的石膏。石膏經水洗干燥而成制品。分离石膏后的糖液送至第 1 濃縮罐，將 6% 左右的糖液，濃縮至 35% 濃度，再将濃縮糖液通过脫色槽及离子交換裝置以进行脫色和脫盐。精制糖液送至第 2 濃縮罐，約濃縮至 50% 后，送至結晶罐。在結晶罐內約經三晝夜即析出結晶葡萄糖，用离心分离机分离糖蜜后經干燥而得制成品。另一部分是将木质素制造活性碳，这是应用煤的流化干餾原理。将干燥的木质素用流化焙燒炉在 1,000°C 左右焙燒后，送至活化裝置，用 600°C 的水蒸汽进行蒸汽活化，从而即得能用于精制糖液所需的优质活性碳。

日处理精选干材 50 吨，以每月 25 天操作計算，其物料平衡单如下：

* 原文錯誤，应为半纖維素。見日本木伐工业 Vol. 16 No. 168, p. 106~110 (1961)



日本木材化学公司法工艺流程图