

259288 植物学

水解学术講座

苏联全苏水解研究院院長沙尔科夫教授

輕工业出版社



統一書号: 15042·842

定 价: 0.72 元

水解学术講座

苏联全苏水解研究院院长沙尔科夫教授

輕工业出版社

1959年·北京

內 容 介 紹

這本書是蘇聯全蘇水解研究院院長沙爾科夫教授在我國期間先後在北京、上海、南京等地舉行的學術報告會的報告，經輕工業部科學研究設計院發酵研究所將口譯記錄整理匯集而成的。內容共有13講，對水解工業從工藝方法到產品的綜合利用進行詳細的介紹。根據蘇聯生產實踐的經驗，沙爾科夫教授系統地、深入淺出的介紹了蘇聯水解工業的成就；同時對於水解工業的一些關鍵性的技術問題，及其解決方法，作了簡單扼要的敘述。這些報告對我國正在發展的水解工業有着指導和鼓舞的作用。

書中有示意圖幫助讀者學習參考。本書適合於水解研究工作及水解工業生產，造紙、化工廠工作者學習閱讀。

水解學術講座

蘇聯全蘇水解研究院院長沙爾科夫教授

*

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字37099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1/32·5²/₃₂印張·110,000字

1959年10月第1版

1959年10月北京第1次印刷

印數：1—3,000 定價：(10)0.72元

統一書號：15042·842

前 言

1958年秋天，正当全国人民在总路线的光辉照耀下，鼓足干劲，力争上游，加速社会主义建设的时候，苏联全苏水解研究院院长沙尔科夫教授，柯罗里可夫、罗基诺娃三位专家应轻工业科学研究所的邀请，来我国作学术考察。在为时不到三个月的时间里，沙尔科夫教授先后在北京、南京、上海等地举行了十三次学术报告会。对于水解工业从工艺方法到产品的综合利用，进行了详细介绍。这对我国正在开始建立水解工业的工作，无疑是一次很好的启蒙。

水解工业是综合利用植物纤维素，半纤维素，及木质素经水解转化所得分解产品的工业。这工业从原来价值不高的农林副产品如：棉籽壳，玉米芯，稻糠，木屑；以及造纸工业的废液等为原料，制造出价值很高的化学工业产品，如：糠醛、酒精、丙酮、丁醇、代甘油、饲料酵母、工业用木质素，活性炭等等。对于综合利用资源，发展国民经济有很重要的关系。苏联对于发展水解工业非常重视，设有专门的研究机构及大型的生产企业。近年来我国的水解工业在党的关怀下，也正在迅速发展。糠醛工业在全国许多地区开始建立，木材及农林副产品的水解和发酵，以及纸浆废液的利用亦已有了初步的成就。

沙尔科夫教授的报告，系统地，深入浅出地介绍了苏联水解工业的成就，以及这工业未来发展的方向；同时对于水解工业的一些关键性的技术问题及其解决方法，作了简单扼要的叙述。这些报告对于我国年轻的水解研究工作及正在初

步发展的水解工业，有重要的指導鼓舞作用。因此我們在取得沙尔柯夫院长的同意后，把这些报告的口譯記錄整理出版。

因为沙尔科夫院长在华的时间較短，这报告記錄在他离华后才整理出来，倘与原意有出入的地方，那是应当由我們負責的。

輕工业部科学研究設計院发酵研究所

1959年8月

目 錄

水解植物廢料能取得什么·····	6
植物原料的稀酸水解·····	17
植物原料的濃酸水解·····	31
水解液的淨化·····	37
糠醛的制造方法·····	48
酵母生产·····	62
利用水解戊糖液的化学方法·····	78
水解液和亚硫酸廢液的酒精发酵·····	90
亚硫酸廢液的利用·····	105
木質素磺酸盐的利用·····	119
水解殘余物木質素的利用·····	130
纖維素大分子的結構·····	141
纖維素在稀酸水解过程中的变化·····	150

水解植物廢料能取得什么

亲爱的朋友們：

我荣幸地来到中华人民共和国，来了解这个国家。我以全苏水解科学研究院的名义，向中国的同志們表示敬意。

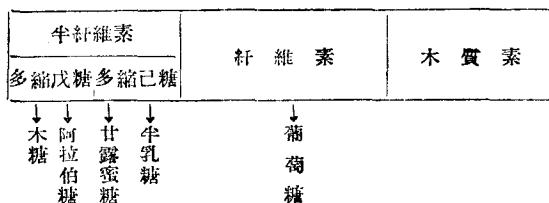
当我看到中国的同志們对水解工业感到兴趣时，我觉得很高兴。我們在苏联進行有关水解工业的科学研究工作，在某些方面遇到过一些困难，現在看到中国的水解工业工作者对水解研究工作也有兴趣，并相信在工作中会发生同样的某些問題，为了使我們共同地迅速前進，我来到中国。現在我开始报告我的題目：水解植物廢料能取得什么？

如众所周知，在自然界中蕴藏有一定数量的矿物資源，如煤炭、石油及其他矿产等。这些物質已在人民的生产和生产建設中被广泛地应用着；但是这些資源的蕴藏量毕竟是有限的，終於将有一天，石油、煤炭及矿石等会被人們用尽。当然人类会寻找出新的途徑，如利用原子能便可以获得大量的燃料，但在原子能可以被广泛地使用以前，人类已找到可以被大量利用的原料，那就是植物。植物年年在生长着，数量年年在增加着，获取方便，种类繁多，例如木材廢料、禾草、棉籽壳、玉米芯等等，这些植物廢料至今还没有被充分地利用。随着农林业生产的逐年增长，这些植物廢料的積聚量也在日益增多，每年可达数百万吨。我們应当运用水解的可能性，因为水解工业是将无用的植物廢料轉变为人类所需用的产品的生产过程。下面談一談利用水解反应的可能性。

任何一种植物原料都含有下列三种主要成分：纖維素、

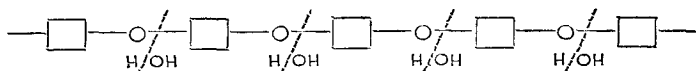
15~40%	30~45%	12~30%
半纖維素	纖維素	木質素

半纖維素和木質素。此外还有灰份、树脂、单宁等，但这些不是主要成分。三种主要成分的含量約占总成分的90%以上。我們用上列图式表示之。在水解工业生产过程中，三种主要成分都被利用了。其中，纖維素和半纖維素經水解而轉化为相应的糖类，溶解於水，成为溶液，再進一步加以利用；而木質素在水解后，既不溶解，也未发生質的变化，从溶液中沉淀出来。这样，植物廢料水解后分为可溶的与不可溶的兩部分，可溶部分又生成一系列的衍生物，如半纖維素中的多縮戊糖生成木糖和阿拉伯糖；多縮己糖生成甘露蜜糖和半乳糖；一部分多縮己糖和纖維素又最后生成葡萄糖，如下图所示。



这些糖类，各有其不同的成分，經過化学的或生物的处理之后，可以生成一系列的产品，在这里不一一介紹了。

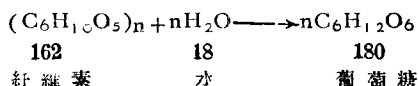
我們回忆一下，水解的过程也就是糖分子与水分子相結合的过程，例如纖維素和半纖維素中的多縮糖类乃是許多单糖分子由其甙鍵相互連接起来的。水解时，在甙鍵处断裂，与水分子相結合，生成相应的单糖，如下图所示。



多縮戊糖断裂与水分子結合后生成木糖；多縮己糖断裂与水

分子結合后生成葡萄糖。關於纖維素和半纖維素轉化為單糖的過程，將在稀酸水解一講中詳細介紹，這裡談談各種多糖的利用問題。

首先談一談纖維素。纖維素用於製造紙漿或製造人造紙漿的工業中，不需要進行水解。在水解工業中纖維素被視為原料，經過水解可得到大量的葡萄糖，其化學反應式如下。



三者的係數 n 是相同的，而計算一下各個分子量則纖維素為162，水為18，葡萄糖為180。也就是，100公斤的纖維素水解后可得到111公斤的葡萄糖，所獲產品量多於所用的原料量，水解工業的優點之一即在於此。

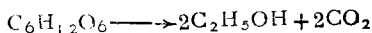
所獲得的葡萄糖應如何利用呢？可將葡萄糖分離出來，經過精制，得到結晶葡萄糖，直接用於食品工業中。到目前為止，一般制取葡萄糖的工藝多採用淀粉為原料。淀粉是糧食，作為工業原料是可惜的。在這種情況下，採用水解的方法，從木材或其他野生植物中制取葡萄糖是有可能而且具有現實意義的。在蘇聯已經提出了方案。一噸干木材原料，可以制取200公斤的葡萄糖，已經建起了第一個生產工廠。關於纖維素水解為葡萄糖的工藝，將在下一講里介紹，在這裡再說明一下，用水解法所制得的葡萄糖，不僅可作食用，並且可用於醫藥方面，作為針劑注入血管。因此，水解工業有可能建立為一個單獨的工業部門，利用如木屑，野生植物等以前所未用過的廢物為原料，制取葡萄糖。

但是，現在的水解工廠中尚未以結晶葡萄糖為最終產品，因為要獲得結晶葡萄糖需先用濃酸水解法獲得較濃的葡

葡萄糖溶液，而在苏联最初建立的水解工厂，都是采用稀酸水解法，所获得的葡萄糖溶液是很稀的，如再經濃縮提取結晶葡萄糖是不經濟的，因此，一般工厂用发酵法将所得到的稀糖液制成酒精。

1928年苏联在国际范围征求制造合成橡胶的生产工艺方案，經选定最好的方案是里別捷夫法，据以建立了第一个合成橡胶工厂。这种方法是以前酒精为原料，其原料利用率很低，仅达酒精用量的20%。因此制造合成橡胶必須耗用大量的酒精，而当时苏联国内生产的酒精都是以粮食为原料，也可以說，合成橡胶是用粮食作成的。因此，在1931年国家提出了任务，要求組織水解工业生产，从木屑等植物廢料中制取葡萄糖液，再經发酵制取酒精。按照这种生产原理，苏联建成了許多的水解工厂，生产酒精作为制造合成橡胶的原料。

如上述类型的工厂是以发酵葡萄糖为主的。葡萄糖經发酵后，可产生两种主要产品，即酒精与二氧化碳，其化学反应方程式如下。



即一分子的葡萄糖可以生成两分子的酒精和两分子的二氧化碳。按重量說，每100份葡萄糖可生产51.14%的酒精和48.86%的二氧化碳。简单的說，葡萄糖經过发酵后，分为两半，一半是酒精，另一半是二氧化碳。

在研究利用酒精时，不可忽視研究利用二氧化碳的問題。因为用发酵法所生成的二氧化碳，質地純淨，很容易制成液体的或固体的二氧化碳。苏联的一些工厂，在过去沒有重視利用二氧化碳的問題，都弃而不用，最近認識到这种作法是錯誤的。目前各水解工厂都已增設了制造液体二氧化碳或干冰的設備，而其产品数量尚不能滿足国内的大量需要。

二氧化碳的用途广泛，除在食品工业和化学工业中大量采用外，在航空工业上也已得到应用，例如列宁格勒水解厂所产的干冰曾用飞机撒布在云雾里，使阴暗的天空瞬时转为晴朗，便于飞机起飞和降落。可见二氧化碳对航空事业也有重要意义。又在某些水解工厂将二氧化碳作为化工原料，已知的如瑞典某水解工厂将所生产的二氧化碳与氨水合成为尿素，制成产品出售。

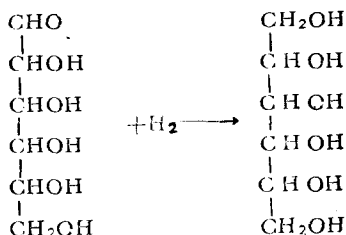
前面已经讲过，在水解过程中，不仅有纤维素水解为葡萄糖，也有半纤维素中的多缩己糖水解后生成甘露蜜糖和半乳糖。这两种糖也是己糖，经发酵后也能生成酒精。因此，在水解液发酵为酒精的生产过程中，不仅纤维素被利用了，一部分半纤维素也被利用了。从理论上计算，每吨干针叶树材料可以产生230升100%的酒精，收得率比用粮食为原料时还高些。但是要在水解工艺生产中将原料所含的多糖类全部利用，这不是简单易行的事情。目前在苏联的生产成绩是从每吨绝干木材原料可以获得180~185升的100%酒精，而在20年以前的试验室里已经可以达到270升了。这说明在水解工业生产中，酒精的收得率还可以提高一倍，这项任务有待化学工作者去努力完成。

在苏联除将水解糖液发酵为酒精外，也很重视在亚硫酸钠或碱性溶液中发酵生成甘油的生产方法。用这种方法可以同时生产甘油、碳酸酐和少量的酒精。一般是采用木糖为原料用磷酸盐、亚硫酸钠为营养盐。发酵甘油的收得率约为糖份的30%。但是在实践中发酵后分离甘油时，发生了困难，由于原液含有其他杂质，产生大量的泡沫，以致在甘油蒸馏中，不能正常运转；另一方面，在用过热蒸气蒸甘油时，由于原液中含有不发酵的残余物，大部分甘油混于残渣沉在底

部不能蒸出。当时在生产实践中所获甘油不过10~12%。由於这些困难問題，生产不得不暂时停止。因此，水解的工艺过程必須加以改進，使水解后能够得到純淨的糖液，并将全部糖份发酵为甘油，不留殘渣，使甘油易於蒸出。这个問題，經過苏联化学工作者几年的努力，已获得圓滿解决。在苏联为了制备純淨的水解糖液以制造結晶葡萄糖，在水解工艺过程中采用濃盐酸或濃硫酸为催化剂的方法。这种濃酸水解法所产生的純淨水解糖液很適合於進行甘油发酵。苏联已經作了甘油发酵的研究，并認為这种方法是現实的。關於濃酸水解制备純淨糖液的問題，将在以后的报告中詳細介紹。

此外，葡萄糖經氧化后，生成有机酸类。这类有机酸已广泛地被应用在紡織工业方面。

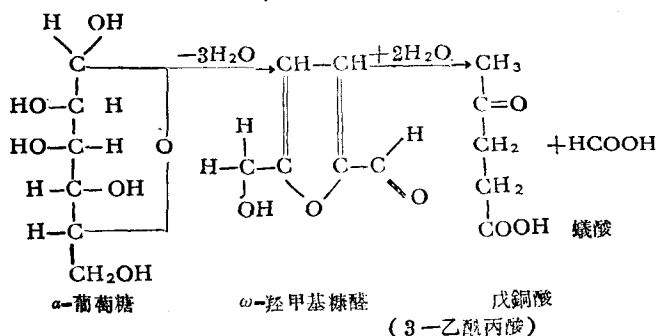
葡萄糖也可以加氫还原将醛基变为醇基，生成山梨醇，如下式。



山梨醇在化学工业部門用途很多，因其味甜且口味柔和，糖果食品的专家們对之評價很高。山梨醇是制造維生素丙的原料，在造纸工业中可代替甘油調节湿度，特別是在制銅版紙的工厂中用量很大；又可以作为制洗滌剂，制炸藥等的化工原料。在美国的捲烟工业中使用山梨醇防止烟絲成末或折断。美国每年的产銷量达数十万吨，都是用淀粉为原料制成

的。苏联也有生产，目前也还是用淀粉为原料，但有可能从木材中提取糖份进而制成山梨醇。在五年计划中已有用木材原料制取山梨醇的建厂计划。

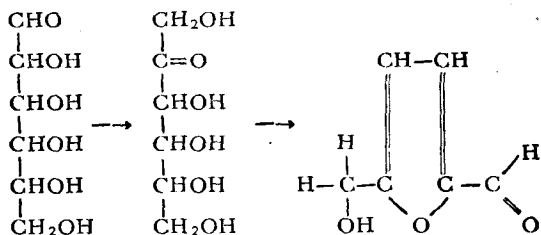
从远景来看，葡萄糖还可以有其他的使用方向。在水解的过程中，因在高压高温和酸存在的情况下，葡萄糖容易分解为新的衍生物，例如葡萄糖脱去三分子水生成 ω 羟甲基糠醛，并进一步分解为戊酮酸和蚁酸。反应式如下。



每100公斤的葡萄糖可得60公斤的戊酮酸。以木材原料计算，每吨木材可得250公斤的戊酮酸。这是一种很稳定的有机酸，虽在高温下经长时间加热也不起变化。目前对戊酮酸的用途知道的还不够多，它的钙盐已在医药中被应用为治结核病的药剂，它的主要用途还是作为合成新的化学衍生物的原料，如与乙二醇结合生成一种象甘油样浓稠的酯类，是塑料工业中的一种增塑剂，在聚氯乙烯中应用的结果良好。戊酮酸与糠醛结合生成树脂，也是在合成塑料中应用的。戊酮酸具有芳香气味，可作为配制香精的原料之一。这种酸可以代替柠檬酸用于食品工业，不过目前对提纯的问题尚未完全解决，其粗制品尚带有一些苦味，这点困难是可能解决的。

ω -羟甲基糠醛也是一种有意义的产品。它的性质与糠醛很相似，也有很好的缩合性能，可成为大分子，适于作塑料用，只是它的稳定性不如糠醛，相差十几倍。例如，从葡萄糖直接制取纯净的 ω -羟甲基糠醛，得率祇能达到1%，这是不合算的。

一般木材中含有约20%的戊糖，可以制取7~10%的糠醛。又含有约50%的己糖，如能制取20~30%的 ω -羟甲基糠醛，则综合制成的塑料原料，得率大可提高。关于从葡萄糖制取 ω -羟甲基糠醛提高收得率的巧妙措施是将葡萄糖先

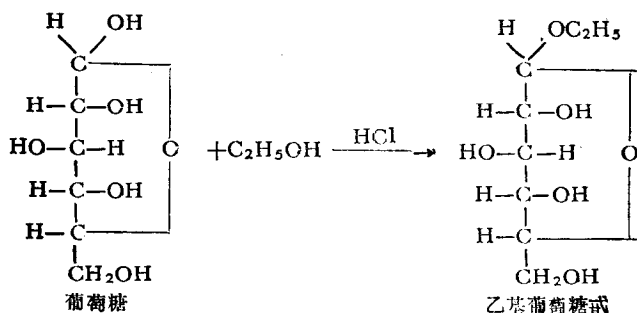


转化为果糖。再进一步，转化为 ω -羟甲基糠醛，操作如下：

将葡萄糖溶液热至80°C，加入0.1%NaOH后，其中有30%的葡萄糖转化为果糖，而残留70%的葡萄糖未起变化。将溶液转为酸性，加热，葡萄糖不变而使果糖变为 ω -羟甲基糠醛，并提出之，然后将残液转为碱性，使残留的葡萄糖又有30%转化为果糖，再在酸性溶液中使变为 ω -羟甲基糠醛。如此反复进行，可使全部葡萄糖转化为 ω -羟甲基糠醛。我们研究室已在这方面作了一些工作，现正在测定所产 ω -羟甲基糠醛的性能，如可以代替糠醛制造塑料，便可投入大规模的生产。

葡萄糖在溶液中呈环状结构，其第一个碳上所有的羟基不同于其他碳上的羟基，它在以矿酸为催化剂的真空条件下能脱水与醇类结合，生成新的衍生物，如与甲醇结合生成甲

基葡萄糖甙；与乙醇結合生成乙基葡萄糖甙。



这些衍生物的性能近似甘油和山梨醇，可在造纸工业中用作软化剂。造纸研究所已经进行试用，效果良好。尤因其反应容易、不需在高压下氢化还原，因此成本比山梨醇低廉。

以上所谈反应过程，祇是有关己糖方面的，下面介绍一些关于戊糖的利用问题。

水解液中的戊糖，在制造酒精的生产过程中是废品，因己糖经发酵可成为酒精而戊糖未参加发酵的反应，但是有些酵母能够吸收戊糖、同化成为蛋白质、成为酵母本体组织的其他成分。用戊糖培植的酵母适于作为饲料酵母，在苏联已经有许多企业投入生产。一般饲料酵母的蛋白质含量约为48~50%；并含有维生素及酵素，是一种珍贵有效的饲料。苏联在最近的七年计划中提出将增产饲料酵母9~10倍。农业部门迫切的需要饲料酵母，特别是在养鸡场中，为了推行快速养鸡法，经试验在饲料中加入微量的酵母，可以增加鸡的产蛋量和产肉量，降低鸡的患病率，因此，在苏联的养鸡场使用酵母已为必需，在某些方面还不可能用其他物品代替。又在养狐狸等繁殖毛皮野兽时，饲喂酵母也有好的作

用，能够提高兽皮的质量；又对猪牛等初生动物、饲喂酵母可以加快其生长速度，饲喂乳牛可以提高产乳量，总之，苏联的畜牧专家们认为酵母已经是饲料的重要部分。因此，在过去戊糖液是弃而不用的，现在要收集起来，加工作制成饲料酵母。有许多生产车间正在修建和扩大中。

在另一方面酵母具有作为食品的重大意义。在战争期间，苏联的肉类供应不足，曾生产酵母作为食品，被广泛地用以作成各类加工食品，口味很好，所含的蛋白质可以全部为人体所吸收。据试验，酵母在戊糖液中所产生的蛋白质比在动物体中更多，例如：100米³容量的罐中加入戊糖液接入酵母菌种，在8个小时内所生成的蛋白质量相当于80只猪在一年内所生长的蛋白质量。这说明，在一定的条件下，人们可以利用微生物制取食品，所需用的糖类原料可由水解工业供应。

在某些国家，将酵母作成药剂，如蛋白酸、维生素等。捷克、匈牙利和苏联都已经有工厂投入生产。又从戊糖中可以制取抗生素。某些抗生素可以用于喂牲畜或其他动物，在美国有一专制抗生素喂鸡的企业。喂抗生素可以加快鸡的生长速度，把抗生素混合在饲料酵母中喂鸡是最理想的养鸡方法。这也是当前苏联畜产业中主要工作之一。我们研究院正在研究从戊糖中制取抗生素的方法，已初步获得良好结果。正在编订生产吐亚咪啉（ТУЯМЧУИН）和欧拉咪啉（АУРАМИУИН）两种抗生素的工艺规程。在美国采用抗生素保藏鲜鸡肉，其方法是将鲜鸡脱毛后，放在冷水中，加入少量抗生素浸泡一小时后，取出，经过浸泡后的鲜鸡肉可以保存两星期不腐败变味。这种方法也可以应用在其他食品保藏方面。制取抗生素需用大量的戊糖，而水解的方法又是取得戊糖最经济的方法，如在苏联糖价每吨3500卢布；而水解