

中国食品科学技术学会
中国食品添加剂生产应用工业协会
中国发酵工业协会

组织编写

尤新食品发酵论文选

YOUXIN SHIPIN FAJIAO LUNWENXUAN

尤新食品发酵论文选

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

尤新食品发酵论文选/尤新编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2005. 1

ISBN 7-5019-4619-1

I. 尤… II. 尤… III. 食品-发酵-文集 IV. TS201.3-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 105856 号

责任编辑: 李亦兵 涂润林 责任终审: 劳国强 封面设计: 刘 鹏
版式设计: 丁 夕 责任校对: 李 靖 责任监印: 吴京一

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市宏达印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 42

字 数: 968 千字 插页 4

书 号: ISBN 7-5019-4619-1/TS·2715 定价: 80.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-88390721 88390722

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

40511K1X101ZBW

序

尤新同志是我国食品发酵行业一位资深专家，我1990年调至轻工业部工作，主管食品工业，在与尤新同志的工作接触中，他的敬业精神和科学态度，尤其是他在淀粉、水解糖方面的学术造诣给我留下了深刻的印象。

尤新同志已经伴随着中国的食品工业默默地走过了半个世纪。50年间，他的名字紧紧地与他一生钟爱的食品发酵事业相连。他多年工作在科研一线，曾任国家轻工业部环境保护科学研究所总工程师、副所长，轻工业部食品局总工程师、副司长等职。无论是搞科研，还是做管理，他始终以一个科技工作者的严谨、务实态度，以“科学报国”的激情，用自己潜心钻研学习获得的知识和智慧，为行业的发展出谋献策，为企业的困惑指点迷津。他的足迹踏遍了大江南北的食品企业，他在实践中不断升华的学术造诣以及兢兢业业的工作作风，使他在食品界的同行中得到尊重。

尤新同志的大量研究成果对推动一个企业乃至整个行业的进步起到了积极的作用。在食品发酵行业发展的不同时期，他总是执着地表达着同一个声音——运用科技推动行业的进步。

50余年来，他笔耕不辍，写就了大量对行业发展具有指导意义的研究成果、学术思想以及他对行业走向的思考分析。经过整理，他本人精选了60年代以来不同时期的各种科研报告及专题论述编著成册，汇聚了他多年辛勤耕耘形成的专业思想及学术实践精粹。《尤新食品发酵论文选》不仅是尤新同志学术成就的一个总结，也为食品发酵行业提供了不可多得的宝贵经验。

潘蓓蕾

二〇〇四年九月于北京

前 言

在中国食品科学技术学会、中国食品添加剂生产应用工业协会、中国发酵工业协会的全力支持和关心下，我的食品发酵论文选要出版了，心里又激动又感激，感谢40多年来在工作中一贯支持和关心我的同志们。

1952年我毕业于无锡江南大学食品工程系，是新中国成立以后第一个食品工程系。毕业后统一分配至国家机关工作。由于建国初期粮食产量低，节粮代粮是一项重大政策。根据中苏科技合作协议，1960年，我当时在轻工业部工作，被选派前往苏联水解研究院，学习以植物纤维原料代替粮食原料制取酒精、酵母、甘油等技术，重点是五碳糖制木糖醇，基础是糖类化学。1962年学成回国。这一段经历，对我27年的科研工作、10年的机关工作，以及最近在中国发酵工业协会、中国食品添加剂生产应用工业协会十多年的工作，甚至一生，产生了极其重要的影响。20世纪60年代以来，不论在科研工作或技术经济管理工作中，如果有一些成绩的话，首先归功于党和人民对我的培养，是国家给予我各种机会，去接触和学习国家需要的一些新技术。在工作中对行业的发展，曾提出了一些看法和建议，是否正确，这有待实践和时间来证明。现将20世纪60年代以来，包括未发表过的各种科研报告以及专题论述、行业发展方针规划等文章，选择有参考意义的部分，汇编成论文选，按植物纤维原料水解利用、木糖及木糖醇、糖醇、发酵工业、玉米深加工、食品添加剂、功能食品和配料等七个专业，大致按发表时间排列，分列七章，另将国家知识产权局批准的五项专利，作为第八章附于后。

由于时间过久，很多文章分散在各种报纸、杂志、内部刊物中，有的只留下了手稿。首先要一一收集复制、打印，然后按专业、时间分类，收编成全集，再从中选择有意义的文章，编制成文选初稿，经过反复几次删改增节，才基本定稿，工作量十分巨大。整理成这一论文选，先后用了三年时间。在这里我要感谢我的女儿尤咏，不厌其烦，多少个日日夜夜，做了大量基础工作，为尽快出版文选，打下了坚实的基础。为了使这一文选出得更好，中国食品科技学会秘书处的同志们，几年前就开始，多次关心我的文集工作，特别是中国轻工联合会潘蓓蕾副部长，始终一贯支持我的工作，专门关注我的论文选的出版，在此表示十二万分的感谢。

再一次对中国食品科学技术学会、中国食品添加剂生产应用工业协会、中国发酵工业协会、中国轻工业出版社，以及所有关心和支持本文选出版的同志们，表示衷心的感谢。

尤新

目 录

第一章 水解	1
苏联植物纤维水解的历史情况.....	1
用五碳糖水解液制取三羟基戊二酸（在苏联学习专题报告之一）.....	3
苏联水解工业新技术介绍.....	13
发展水解工业 扩大轻工业原料来源.....	16
焦木质素——水解工业部门的新脱色剂.....	19
用水解液制取糖苷代甘油（在苏联学习专题报告之二）.....	23
盐酸常压连续法制取糠醛（在苏联学习专题报告之三）.....	29
植物纤维原料制乙酰丙酸（在苏联学习专题报告之四）.....	35
木糖醇氢解制甘油、丙二醇和二元醇的研究（在苏联学习专题报告之五）.....	40
植物原料酸水解工艺和设备的改进.....	42
我国水解工业亟待加强.....	45
植物纤维原料生产酒精的可行性.....	46
糠醛残渣水解制酒精的经济意义.....	49
用农业废料生产饲料酵母——鱼粉的理想代用品.....	51
第二章 木糖及木糖醇	55
牙膏中的甘油用品——糖苷.....	55
苏联用木糖醇制新型合成鞣剂.....	55
木糖醇中间试验技术报告之一（吉林）工艺部分.....	56
玉米芯制木糖醇降低酸碱树脂耗量的试验.....	89
提高中和液的质量减轻蒸发器石膏化结垢.....	91
木糖醇母液脱水试验小结.....	93
国外木糖醇医药功用文摘.....	96
玉米芯制木糖醇.....	100
年产 300t 结晶木糖醇技措试车总结（工艺部分）.....	105
木糖醇母液直接酯化制增塑剂试验报告.....	130
蔗渣预水解液提制木糖醇生产试验技术报告.....	135
木糖醇疗效糖果技术座谈会纪要.....	144
糖尿病人的福音——木糖醇.....	145
口服木糖醇治疗糖尿病 44 例临床观察小结.....	147
木糖醇应用于肝炎和糖尿病人的临床总结会议纪要.....	151
蔗渣酸预水解制木糖醇和溶解浆.....	154
木糖醇——既是食糖又是药品.....	178
木糖醇应用于食品.....	180
木糖醇制表面活性剂作乳化剂及化纤油剂.....	187

山梨醇和木糖醇的应用领域 (国内外文献综述)	192
赴瑞士木糖醇技术考察报告	195
木糖醇及其代谢	199
调整产品结构 开拓国内市场——木糖、木糖醇的发展方针	207
木糖醇市场和我们的工作	212
我国首次研究发现——木糖醇有促进双歧杆菌增殖作用	215
木糖在香肠中的应用	216
木糖的性质和用途	217
Functional Sweetener Xylitol	224
第三章 糖醇	230
美国多元醇的生产和利用	230
生产甘油和代甘油的新途径	233
解决甘油来源的新途径——从农业植物纤维废料制甘油	234
全苏多糖原料制多元醇及其于国民经济中的利用会议	237
甘油及有关多元醇国内外情况	245
植物纤维废料氢化制糖醇探索试验	250
废纤维原料加氢制山梨醇扩大试验报告	253
特殊营养食品 山梨醇	257
发展山梨醇生产的技术经济意义	259
调整产品结构, 开发多品种糖醇	264
异麦芽酮糖醇	265
赤藓醇	272
无糖山梨醇口嚼片	276
糖醇和低聚糖——可供不宜摄食食糖的特殊人群选择的甜味剂	277
国外无糖 [Sugar free] 糖果丰富多彩	279
功能性糖醇	281
日本山梨醇生产和消费情况分析	286
第四章 发酵工业	290
蒸馏酒头的发酵利用法	290
葡萄酒中的细菌问题	293
玉米酒精废液生产蛋白饲料	299
在中国发酵工业协会成立大会上的总结发言	302
国际粮农和卫生组织取消食用味精最高限量的规定	305
我国的新型发酵工业	306
认清形势, 为提高发酵工业的国际竞争力而奋斗	308
合理利用粮食资源, 减轻和消除发酵工业的环境污染	312
关于制订发酵工业“九五”计划和“二零二零”规划的几点意见	316
酶制剂的应用开发前景	325
积极开拓酶制剂的应用领域	327
发酵工业面临的问题与采用膜分离技术的前景	333

国外营养性鲜味剂发展状况·····	339
大力发展新型营养鲜味剂·····	343
赴台湾考察专题报道·····	345
新型发酵工业展望·····	349
采用高新分离技术推行清洁生产发酵工业可持续发展的道路·····	352
高新分离技术和发酵工业·····	359
树脂代替活性炭脱色工业性试验成功·····	363
酵母提取物和酵母深加工·····	364
2002 年发酵制品工业·····	370
L-乳酸和聚乳酸·····	375
第五章 玉米深加工 ·····	377
访问匈牙利玉米加工联合企业·····	377
打破行业界限, 实现玉米食品饲料联产, 消除污染提高效益·····	381
玉米的合理利用是食品工业扩大社会有效供给的重要手段·····	383
合理利用资源是淀粉工业提高经济效益消除污染的重要途径·····	388
淀粉深加工——变性淀粉的开发·····	394
根据国情发展我国的淀粉糖工业·····	399
发酵工业新原料——低脂玉米粉·····	400
淀粉糖工业的发展方针·····	401
根据实际情况发展我国的果葡糖工业·····	404
玉米的综合利用和深度加工·····	406
发展造纸工业变性淀粉的技术经济意义·····	409
高油玉米淀粉获成功·····	412
在全国淀粉衍生物生产应用新技术交流会上的总结·····	413
淀粉深加工和淀粉糖的发展现状和方针·····	417
关于玉米和淀粉深加工发展道路的思考·····	420
玉米深加工为大众餐桌添“油”加“味”·····	428
玉米深加工“十五”发展规划建议·····	430
用干法玉米粉酶法生产淀粉糖和发酵制品——适合我国国情的玉米深加工 发展道路·····	434
欧洲南德糖厂、色列斯塔、奎斯特公司参观访问札记·····	436
淀粉糖“十五”发展方针·····	440
玉米糖浆在啤酒中的应用·····	445
在“全国淀粉糖行业 20 强企业”新闻发布会上讲话——发展淀粉糖的技术 经济意义·····	447
淀粉糖行业如何应对进入 WTO·····	450
玉米油的营养功能和发展前景·····	454
第六章 食品添加剂 ·····	458
国内外食品保鲜工作的发展现况·····	458
我国食品添加剂的发展方针·····	461

我国食品添加剂工业方兴未艾·····	465
发展中的我国食品添加剂工业·····	466
第二届全国食品添加剂协作组成员代表大会总结报告·····	471
在全国食品添加剂化学学术会议上的讲话·····	474
根据食品工业的发展方针,确定食品添加剂的发展重点·····	476
食品添加剂科技发展规划意见·····	478
食品配料趋向天然营养功能化——第六届亚洲食品配料展综述·····	484
1991~1995年食品添加剂工业总结·····	485
维生素C的生理功能和对食品工业的特殊功用·····	490
国际食品配料亚洲地区会议展览的特色及趋势·····	495
第七届亚洲食品配料展览会观感·····	496
关于甜味剂的发展方针·····	499
食品添加剂的发展趋向——天然、营养、多功能·····	502
钙营养强化剂·····	503
等离子超微活性钙专家论证·····	506
中国食品工业的发展动向——进入一日三餐的加工食品和食品添加剂·····	507
丹麦丹尼斯克公司访问记·····	511
美国科特集团食品科学部访问记·····	512
食品添加剂高新技术发展规划建议·····	513
我国食品添加剂在国际上占据重要地位·····	516
食品添加剂在21世纪食品业中将更显重要·····	517
生物技术、高新分离技术、发酵技术三大科研成果推动行业进步·····	519
食糖、糖精和食糖替代品·····	522
中国食品添加剂十年发展成就·····	526
酶制剂、乳化剂和面食品质改良·····	530
我国甜味剂生产发展和问题·····	535
乳化剂应用的研发方向·····	539
国际食品添加剂市场·····	543
2001年我国食品添加剂行业回顾及今后研发和市场预测·····	544
超临界二氧化碳萃取技术及工业化装置通过专家鉴定·····	550
氨基酸和糖类的美拉德反应(Maillard Reaction)——开发新型风味剂和 食品抗氧化剂的新途径·····	551
我国面食品质改良剂发展动向·····	555
把握食品工业科研走向·····	560
第七章 功能性食品和配料 ·····	567
发展特殊营养食品,满足不同人群需要·····	567
国内首次试验确认红曲红有降脂作用·····	570
功能食品配料——新型低聚糖·····	570
功能性健康食品·····	574
生物技术制取功能性食品配料·····	577

发展特种功能发酵制品(食品)的重要意义	581
粮食原料开发功能食品	583
讲究营养、降低热量是美国食品工业研究的方向——访美观感	587
我国迅速发展的功能性低聚糖产业	591
低聚果糖的特性和用途	597
低聚半乳糖研讨会在北京召开	598
卵磷脂和食品添加剂	600
澳大利亚世界食品科技大会考察印象	602
天然维生素 E 的功能和开发前景分析	605
欧洲健康食品配料展观感——天然的功能性食品配料	608
功能性低聚糖	612
天然功能性添加剂——甘草甜和抗氧化剂	618
• 功能性食品添加剂新进展	621
海藻糖(Trehalose)	623
天然食用色素和功能	625
具有护眼功能的天然色素——叶黄素	628
美国 FDA 公布 2001 年度公认安全食品(GRAS)简析——天然营养功能化 发展趋向	632
天然提取物和功能性食品添加剂	637
第八章 发明专利	643
结晶木糖的制备方法	643
高高径比糖类连续氢化工艺及设备	648
一种改善肝功能的食品	652
一种具有降糖、降脂、降压作用的功能食品	655
镍铝合金催化剂及其制备方法	658

第一章 水 解

《水解专集》1961年3月

苏联植物纤维水解的历史情况

1922年开始至1929年期间，在列宁格勒及莫斯科的研究所和高校中，曾对木材水解制酒精做过不少探索，但均没有得到实用的结果。

从1930年开始，由于苏联合成橡胶工业的发展（按烈别捷夫法）及工业用乙醇需要量的增长，对植物纤维水解提出了巨大的要求。

1932年期间在舍尔柯夫领导下，于列宁格勒木材工业科学研究所，制定了从木材中制造食用酒精的工艺图及生产规则。决定用稀矿物酸进行木材的水解，使纤维转化成糖，然后发酵制成酒精。依据此流程，1932年夏天，在契烈鲍威茨开始建一个试验性的工厂。

1933年春天，与设计工作的同时，在列宁格勒木材化学科学试验研究所里，中试性试验设备，已经开始投入运行。该设备每天由木屑中约产食用酒精10L（以含量100%计）。1933年10月31日，契烈鲍威茨工厂竣工。于1934年1月17日，由木材中已经取得第一批200L 100%的食用酒精，由于发酵及水解加工技术熟练程度的提高，一吨绝干木材的酒精平均收获率，不断得到增长。列举如下：

按该工厂100%的酒精的月平均生产收获率，对1t绝干木材为：1934年1月45.5L/t，2月51.8L/t，3月75.6L/t，4月94.6L/t，5月97.4L/t，9月160.3L/t，11月76.5L/t，12月177.8L/t，1935年1月177.3L/t，5月176.3L/t。

从1934年至1939年五年之内，在契烈鲍威茨试验工厂，试验了300多种各种不同的水解规程，其中若干规程达到的酒精收获率为210~225L/t绝干木材，水解液中糖的含量为4.4%。

契烈鲍威茨试验工厂工作到1939年，由于大沃尔加河规划要求，该工厂区域被水淹没，而后取消了这工厂。

根据契烈鲍威茨试验工作经验，苏联木材人民委员会从1935年，已着手建设的一个大的水解酒精厂，每年酒精生产能力2.5~5百万L（规模胜过试验工厂10~20倍）。在掌握大型工厂时，碰到了很大困难，为了解决这些困难，水解工业的全体工作者，进行了顽强的工作。这些企业的生产调整，从1938~1939年，为日后苏联的酒精水解工业，打下了牢固的基础。

除木材水解工业之外，在苏联1932年便大规模地开始用农业废物（草类、壳类、

含大量的无碳糖)水解制备木糖浓缩物(饲料用)或结晶的木糖。后来又制定了分级水解的工艺流程,以便从农业废料制备木糖和食用酒精。

系统地制造木糖浓缩物及结晶木糖的试验,是1932年在别胜丘克城,在H. A. 斯切夫的带领下开始,同时在莫斯科,在H. M. 契特威利科夫领导下,也开始了试验。其原材料为草、玉米棒、棉花壳、向日葵壳。根据斯切夫及契特威利科夫的工作,制订了结晶木糖的工艺流程,至1934年在别杰丘克城建的水解设备并投入运行。在这期间,在莫斯科植物油科学试验研究所,建造了一台种子壳水解的试验设备,供生产结晶木糖及木糖浓缩物。1933年,在乌克兰得布尔别特洛夫斯科,开始了玉黍蜀废料水解试验,1934年在威尔荷尼德聂洛夫斯科,建设水解试验工厂,该工厂于1935年秋季开始生产,开始时,仅仅生产供牲畜食用的木糖浓缩物及结晶木糖,但是不久,又改变了工艺流程,按新的流程,于1936年开始生产木糖及饮用酒精。本厂用小麦及黑麦秆加工,1t绝干草中酒精的产量能到100~150L。

除上述工作之外,在苏联从1934年开始,莫斯科酒精工业中央科学试验所试验了苔藓泥炭的水解,1935年在明斯克建厂。由于工艺及设备方面的许多困难,直到1937年才掌握了生产。然后,在该厂开始了从废泥炭中试验性的生产饮用酒精。

除从植物水解生产木糖及乙醇之外,苏联对生产食用及饲料用酵母的问题更为注意。因为制造这种酵母能由廉价的原料取得食用蛋白质及一些贵重的维生素。

1935年在列宁格勒木材化学科学试验所,制订了生产木材水解饲料酵母的工艺流程。莫斯科酵母工业中央科学试验研究所,采用了另一个方针,在那里,在E. A. 布烈瓦考及P. B. 吉瓦尔道夫斯科教授的领导下,研发了一种新的微生物,特点是它能消化吸收植物水解过程产生的五碳糖,蛋白质含量高。同时该蛋白质对人畜来说,也是很好吸收的。在布良尼什克夫教授的领导下,从草及玉米棒的水解制饲料酵母取得初步经验。

1937年按P. B. 吉瓦尔道夫斯科教授的设计,在别杰丘克斯水解试验设备的基础上,建成了另一部设备,在该设备上又进行了Torura T-a及ToruraE-20两种新的微生物消化五碳糖的试验;在莫斯科苏联科学院微生物试验所分离出这些微生物。在生产中这些研究得到了同样好的结果。

于1937年在威尔得布洛夫斯克试验工厂,在H. N. 古特杰尔茨及什曼斯克的监督下,建成一个大的试验设备,供生产饲料酵母。该工厂采用了新的生产系统图。按此图,植物水解液先发酵形成饮用酒精(利用六碳糖),然后蒸馏出酒精,再用酒精废液中所含的五碳糖,生产饲料酵母。这样植物水解,得到充分合理的利用。从1938年莫斯科泥炭水解试验工厂开始了生产。

在威尔得布洛夫斯克,开始采用布烈瓦考教授所取得的培养物,然后又在酵母车间操作过程中,分离出的一种称为“莫尼里亚什曼斯克”的新菌种。在明斯克工厂采用了这两种酵母。

在水解酒精工厂从酒精糟中培养饲料酵母取得的良好结果,更加激励木材酒精总局所属的酒精水解工厂及亚硫酸酒精工厂,广泛地贯彻这个新的利用酒精糟生产酵母的操作方法。

植物废料生产的食品酵母，无论是作为医药或者是作为人们蛋白质代用品，都具有重大的意义。为此，在大企业的机械修配车间，制造了无数的能力小的废料生产酵母的设备。1941~1942年列宁格勒头批这样类型的设备开始投入生产，生产酵母的原料是针叶木屑，该木屑在铜制的压力锅中水解。于1942年末，该类型的设备，在莫斯科、斯维尔得洛夫及其它工业区，也开始进行生产。其原料是豌豆壳、大豆壳、黑麦皮及黍的壳以及木屑，该型的设备有压力锅或者是开口的木桶，在这些锅桶中，用稀硫酸进行植物原料的水解，然后加菌种发酵。该设备压榨酵母昼夜生产能力为10~100kg。

苏联从1931年开始生产糠醛，原料是种子壳，大麦的麸皮，黑麦的壳及其它植物原料。用稀硫酸液在大型的旋转的压力锅中进行处理，从1941年开始，糠醛的生产，同样为植物原料水解酒精生产的废物利用打下了基础，在使用针叶木屑作为原料时，在酒精水解工厂，制备糠醛的同时，也生产松节油及乙醇。

除了上述工作，苏联许多年来进行了从木材及其它植物组织中取得柠檬酸（莫斯科木材化学中央科学试验所），甘油（莫斯科木材化学中央科学试验所），丙酮（列宁格勒木材化学科学试验所，列宁格勒全苏酒精水解科学试验研究所），活性炭及由木质素中得到的树脂（列宁格勒木材化学科学试验所，列宁格勒全苏酒精水解科学试验研究所），三羟基戊二酸（斯维尔得洛夫斯克全苏酒精水解科学试验研究所）及其它的试验。最近几年来，在相应的中间工厂的设备上，对以上生产进行检查。这些工作的结果，积累了丰富的科学的工业的经验，更为苏联规模庞大的水解工业打下了基础。

1939年3月苏联共产党（布）第十八次代表大会批准了第三个五年计划并提出：“全面发展……利用造纸工业的废料及木屑生产酒精”。1939年由于政府的措施，把属于各主管机关的水解工业及试验企业合并在一起，以上企业是从木材、草、玉米棒、种子壳、棉花壳及亚硫酸废液中制取饮用酒精、工业酒精糠醛、食用的及饲料用酵母、木糖、饲料用浓缩物、铸造用的凝结剂及其它。

水解工业用植物原料的无限储量，及水解工业所加工的产品市场的巨大需要量，为苏联该工业部门未来的迅速成长创造了条件。

《水解专集》1961年9月

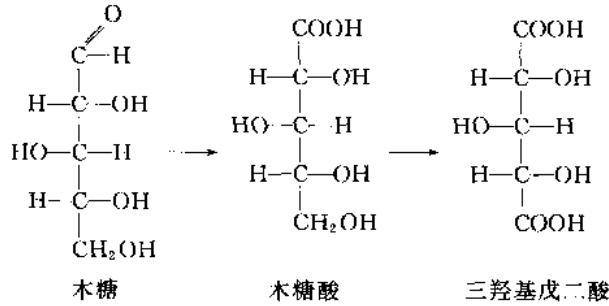
用五碳糖水解液制取三羟基戊二酸（在苏联学习专题报告之一）

三羟基戊二酸是水解工业部门生产的一种食用有机酸，是由农业植物纤维原料、棉籽壳、玉米芯等水解制得五碳糖浆然后用硝酸氧化制取结晶三羟基戊二酸，苏联在1954年第一个三羟基戊二酸车间投入了生产，规模并不大，其成本并不比大型柠檬酸厂的高，它可以代替柠檬酸及其它有机酸，应用于食品工业及其它工业部门。

一、制取原理

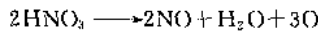
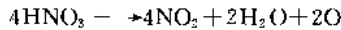
木糖或木糖浆用硝酸（相对密度1.3左右，含量48%~50%）氧化开始转变成木

糖酸，进一步氧化木糖酸的醇基，便得到三羟基戊二酸：

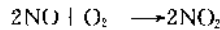


但在氧化过程中还产生着副反应，因之木糖氧化的最终产物还有不少的草酸(COOH)₂。

浓硝酸在氧化木糖过程中大部分变为一氧化氮及二氧化氮，由反应区逸出，小部分残留在氧化溶液中，在下一步中和过程中除去。



NO₂ 可在回收站和空气混合并吸收水分即能制成浓硝酸。

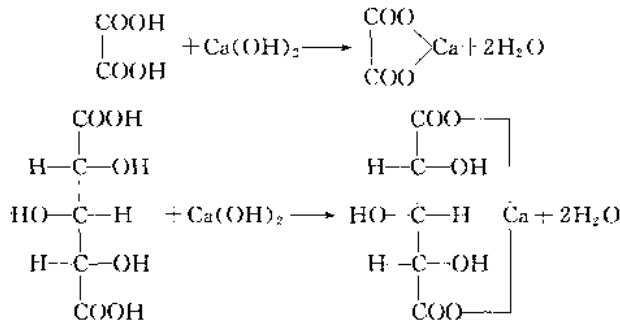


木糖浆经氧化生成的氧化溶液中含有三羟基戊二酸、木糖酸、草酸及残余的硝酸以及少量的糖二酸、葡萄糖酸，然后用石灰乳中和氧化溶液，此时由于各种酸和钙的中和活性不同，首先被中和的是硝酸，生成硝酸钙。



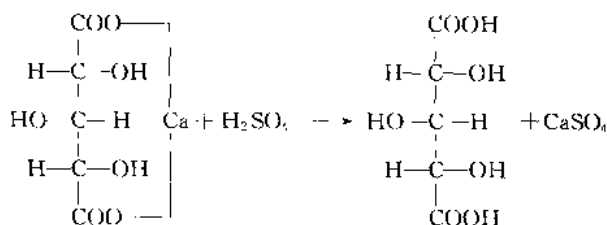
硝酸钙的溶解度大，还是存在于溶液中。

在进一步加入石灰乳，并加热时，草酸及三羟基戊二酸被中和生成钙盐。



草酸钙不溶解，故全部析出沉降，三羟基戊二酸钙的溶解度很小很小，故也会出现沉降。

然后三羟基戊二酸及草酸的混合钙盐用硫酸分解时，由于二者对于硫酸分解的稳定性不同，三羟基戊二酸钙首先被分解，生成游离的三羟基戊二酸及石膏沉淀。



但是草酸钙比较稳定，不被分解，虽然三羟基戊二酸钙已经全部分解并在溶液中已经出现有少许游离的硫酸，但只要溶液中达到的硫酸含量不超过 0.2%~0.3%时，草酸钙仍然保留着其沉淀状态，因此就能将分解出的三羟基戊二酸和草酸钙沉淀分离，进一步将三羟基戊二酸溶液净化、浓缩、结晶，便得到商品三羟基戊二酸——代柠檬酸。

二、不同的氧化条件对于三羟基戊二酸产率的影响及合理生产条件之选择

为了寻求最合理的生产三羟基戊二酸的条件，曾经进行了下列各种试验。

1. 不同硝酸含量对于氧化木糖的影响

试验采用不同含量硝酸，在 60℃氧化 2h，硝酸用量为 160g 对 100g 木糖，结果如下表。

硝酸浓度		三羟基戊二酸对木糖的产率/%	草酸对木糖的产率/%
相对密度	质量分数/%		
1.2	32.6	5	
1.3	47.49	47.1	1.76
1.35	55.79	52.6	2.84
1.37	59.39	52.6	5.32
1.4	65.4	54.9	4.15

由此可知，硝酸含量由 32.6%提高至 47.5%时，三羟基戊二酸产率由 5%上升至 47.1%，硝酸含量再提高，产率还能上升。

2. 反应时间对于产率的影响

试验采用硝酸相对密度 1.3，160g 对 100g 木糖，温度 60℃，结果如下表。

氧化时间/min	三羟基戊二酸产率/%	草酸产率/%	氧化时间/min	三羟基戊二酸产率/%	草酸产率/%
30	痕迹		120	47.3	3.4
60	23.8	0.07	180	48.1	2.94
90	31.4	2.43			

试验指出，氧化 30min 以后才出现有三羟基戊二酸，经 2h 产率也可达 47.3%，再进一步延长氧化时间，作用不大。

3. 氧化时温度对于产率的影响

试验采用硝酸相对密度 1.3，160g 对 100g 木糖，氧化 2h，结果如下表。

氧化温度/℃	三羟基戊二酸对木糖产率/%	草酸对木糖产率/%	氧化温度/℃	三羟基戊二酸对木糖产率/%	草酸对木糖产率/%
60	49	2	90	40	8.9
70	50.8	4.02	100	30	8.8
80	50.5	9.2			

试验提出最合适的温度是 60~70℃，温度上升至 100℃ 产率反而下降，在 80℃ 时产率虽然亦保持和 70℃ 相似的水平，但草酸量大大增加了。

4. 硝酸用量对产率影响

试验用硝酸相对密度 1.3，温度 60℃，时间 2h，计算时将硝酸核算含量 100% 的硝酸，结果如下表。

硝酸用量(100%)计		草酸对纯木糖产率/%	三羟基戊二酸产率/%
对 100g 粗木糖	对 100g 纯木糖		
269	332	4.57	61.6
237	266	3.57	57.4
196	220	3.12	54.9
181	203	1.66	58.3
159	178	1.57	52.1
160	179	1.76	47.1
135	151	1.8	33.7
120	135	1.8	32.2
106	119	0.67	16.8
30	90	0.27	10

试验结果说明用相对密度 1.3 的硝酸，用量按 100% 硝酸对 100g 木糖计为 170~180g 时，产率可达 57%~59%，进一步增加硝酸用量时，作用并不大，在硝酸用量 280~300g 时，三羟基戊二酸产率也只有 62.8%。

5. 分段加热对于产率的影响

由于在 60℃，2h 反应终了时，在氧化溶液中尚残存有硝酸如在反应终了以后，再把温度升高，硝酸又分解成一氧化氮及二氧化氮逸出溶液又继续进行了氧化，因此进行了下述试验，即在 60℃，2h 氧化终了后，又在 30min 内使温度逐渐升高到 90℃，此时明显地有 NO₂ 气体由氧化溶液中逸出，在此温度继续保持 10min，待 NO₂ 不再逸出时，说明反应已到终点，其结果如下表。

每 100g 木糖用 100%硝酸量	在 60℃, 2h 氧化		继续升温至 90℃ 保持 10min		提高的产率	
	三羟基戊二酸对 木糖产率/%	草酸产率/%	三羟基戊二 酸产率/%	草酸产率/%	三羟基戊二 酸产率/%	草酸产率 /%
100	15	0.6	27.6	5.2	12.6	4.6
120	28.7	1.6	45	5.1	5.1	3.5
140	44.5	1.4	52.9	5.4	5.4	4
160	46.8	1.4	54.4	5.4	5.4	4.1

由试验可知在 60℃，2h 氧化终了后，继续升温至 90℃ 能增加三羟基戊二酸的产率，特别是硝酸用量小于 140g 时最为明显。

根据上述各种试验得出结论，最合适的木糖硝酸氧化条件是：

- (1) 硝酸含量不小于 48%~50% (相对密度 1.3) 当然更浓些，效率更高些；
- (2) 硝酸用量按 100% 计，应用是 170~190g 对 100g 纯木糖；

(3) 氧化反应开始时温度应是 60℃，在此温度下反应进行 60~90min，然后在 60~90min 期间逐渐把温度升高到 90℃，总的氧化时间为 120min。

在采用这些条件时，在实验室试制时，三羟基戊二酸对木糖的产率（在氧化溶液中尚未提取出商品）能达到 50%~61%。

三、试验室由木糖浆制取结晶三羟基戊二酸

试验用木糖浆，系水解厂棉籽壳五碳糖水解液，颜色呈棕黄色不透明，除了含有五碳糖以外尚含有其它各种杂质，列举如下表。

序号	对全部固形物的质量分数/%		序号	对全部固形物的质量分数/%	
1	总还原物	81.2		无机胶体	5.27
	发酵性	6.6	7	有机酸	
	非发酵性	72.5		游离有机酸	7.24
2	总五碳糖含量	73.6		结合有机酸	1.8
	木糖	57.00		在有机酸中醋酸	1.7
	阿拉伯糖	11.6		酸	0.24
3	棉籽糖	0.36		糖醛酸	6.17
4	油及蜡	1.17	8	灰分	5.9
5	糠醛	0.1	9	氮	0.82
6	胶体		10	磷	0.0121
	有机胶体	13			

试验时采用的木糖浆为，固形物 35%，还原物 25%，为尽可能避免糖浆水分对氧化用浓硝酸的稀释，在实验室将这一木糖浆进一步浓缩至固形物 70%，还原物 50%。

1. 木糖浆的氧化

试验采用浓缩木糖浆 0.835kg（固形物 70%，还原物 50%），硝酸相对密度 1.35，用量为还原物的 200%，即取 1.11L。

氧化反应在三颈 5L 玻璃瓶中在通风柜中进行，硝酸及木糖浆平行地经由有刻度的长筒形滴液漏斗连续地注入玻璃瓶中，加料速度应缓缓进行，否则当木糖氧化时产生剧烈放热反应，会造成木糖及三羟基戊二酸在酸性介质中的进一步破坏（同时工作人员在操作中应戴以防护眼镜），全部加料时间为 1h 左右。

玻璃瓶是放在水浴中，开始时要用水使生成的反应物热冷却，务必使水温保持在 60℃ 左右，在不断加料过程中，玻璃瓶中氧化反应逐渐进行，溶液因 NO 及 NO₂ 的逸出呈沸腾状，并有大量棕色的含有 NO₂ 气体逸出，排至空气中加料完毕（共 1h 左右），在 60℃ 维持 30min，然后在 30min 内由 60℃ 升温至 90℃（用水浴加热），并在 90℃ 保持 15min，然后用冷水浴冷却氧化溶液使之终止反应。

氧化完了溶液色泽变成透明深黄色（在用粗结晶木糖为原料时氧化溶液呈浅黄透明）。

木糖浆氧化完了，得了的氧化溶液共是 1.4L。

2. 氧化溶液的中和

根据氧化溶液的分析结果，用粉状石灰，进行中和，中和至 pH3，为求对照起见，