

木糖与木糖醇的

生产技术及其应用（第二版）

◎ 尤 新 唐春红 编著

MUTANG
YU MUTANGCHUN

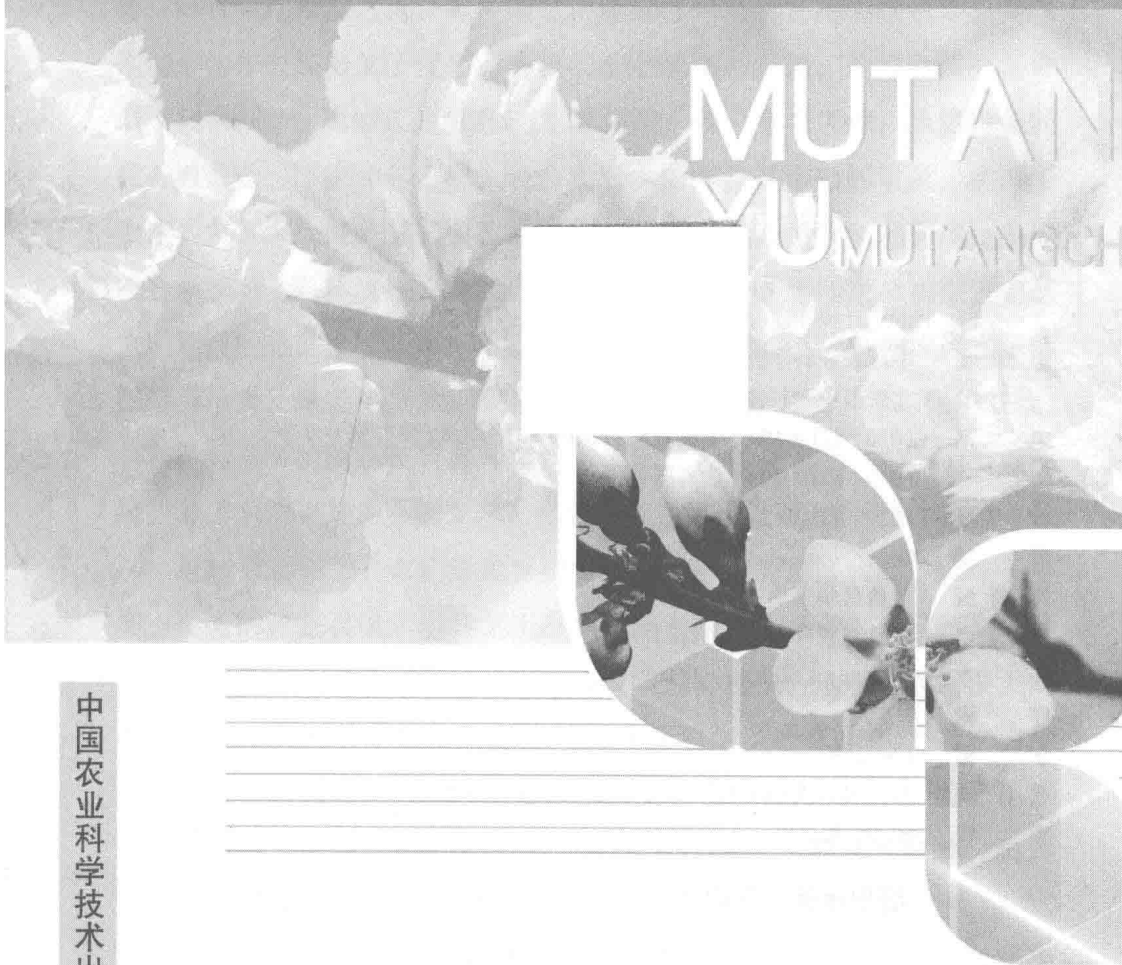


中国农业科学技术出版社

木糖与木糖醇的

生产技术及其应用（第二版）

◎ 尤 新 唐春红 编著



中国农业科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

木糖与木糖醇的生产技术及其应用 (第二版) / 尤新, 唐春红编著.
—2 版. —北京: 中国农业科学技术出版社, 2016. 4

ISBN 978 - 7 - 5116 - 2524 - 3

I. ①木… II. ①尤…②唐… III. ①木糖 - 生产工艺②木糖醇 -
生产工艺 IV. ①TS245. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 042442 号

责任编辑 崔改泵 涂润林
责任校对 马广洋

出 版 者 中国农业科学技术出版社
北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081
电 话 (010) 82109194 (编辑室) (010) 82109702 (发行部)
(010) 82109709 (读者服务部)
传 真 (010) 82106650
网 址 <http://www.castp.cn>
经 销 者 各地新华书店
印 刷 者 北京富泰印刷有限责任公司
开 本 710mm × 1 000mm 1/16
印 张 9.5
字 数 126 千字
版 次 2016 年 4 月第 1 版 2016 年 4 月第 1 次印刷
定 价 60.00 元

— 版权所有 · 翻印必究 —

前 言

本书第一版于2006年8月出版至今已有10年，我国国民经济总量已翻了几番，木糖与木糖醇作为第二产业的加工产品环节，其技术有了巨大的进步。应生产和应用行业同仁及广大读者要求，本书做了重要修订，修订过程采用百家之长，嫁接第二产业国内外最新实用尖端成果，实现木糖醇协作会提出关于使行业有新的推动作用的希望，并符合国家新常态下技术创新、稳增长的要求。这10年来，我一直在考虑：虽然行业同仁一直鼓励、厚爱和尊重我，表扬我对木糖醇发展作出的贡献，实现了变废为宝，大大提高了玉米芯的附加值，但是，资源的开发利用，必须符合国家对生态环境保护要求的红线。国务院2015年印发加快推进生态文明建设的意见责任红线：环境“只能更好，不能变坏”，造成严重破坏的终身追责，设定并严守资源消耗上限、环境质量底线、生态保护红线。将各类开发活动限制在资源环境承载能力之内；将大气、水、土壤等环境质量“只能更好，不能变坏”作为地方各级政府环保责任红线。

地球只有一个，人们必须保护好它，无节制的开发利用，破坏了生态，受害的还是自己。但我国生产木糖和木糖醇那么多年，其污染物给环境带来很多危害，未积极认真对待，我们心自问，这一点我有很大的责任，没有积极呼吁各企业应将“环保绿色生产、保护生态”作为常态下的每日的课题。目前，木糖和木糖醇年出口量达6万t，而产生的污染物留在了国内。一般情况下，10t玉米芯制1t木糖和木糖醇（虽然南方也用甘蔗渣生产过木糖，但得率太低，每吨木糖要消耗25t蔗渣，成本大大高于玉米芯，目前甘蔗糖厂将蔗渣代煤用于发电，蔗渣灰回

田，尚能改良蔗田土质，有利于下年甘蔗增产)。用玉米芯生产木糖和木糖醇，也就是说有 9t 污染物留在当地。大型企业经干燥代替煤炭，小型企业放置空地晾晒，产生二次污染，经常成为当地环保部门处罚的对象。这次修订，拟从头开始，从原料至生产、净化、成品，嫁接国内外的各种新技术，务使全流程能符合保护生态的要求。本来 30 年前，从前苏联引进生产技术原因是当时国内有些化学材料供不上，如计划常压水解，要求水解液硫酸的浓度为 2%，但当时市场缺硫酸，不得不降低硫酸浓度至 1% ~ 1.5%，这样就得提高水解的温度至 130℃，导致高温下产生糠醛及其衍生物，为下一步脱色增加了困难，提高了活性炭消耗。此外，还因采用了一些替代材料和工艺，致使水解液产生更多新的污染。近 10 年我国国民经济总量，已翻了几番，高新技术达到世界先进水平，完全具备了木糖和木糖醇生产的技术和物质基础。使木糖和木糖醇生产采用色谱分离树脂脱色，永远告别使用活性炭，进入无活性炭生产木糖和木糖醇的新时代。

此外，工艺过程产生的各类洗涤废水，可用各种微滤、超滤、纳滤分离膜技术，全部过滤出，用于生产农肥，实现无废物生产。

尤 新

2016 年 1 月

目 录

第一章 木糖与木糖醇的简介	(1)
第一节 什么是木糖和木糖醇	(1)
第二节 木糖与木糖醇的发展简史	(2)
第三节 我国木糖醇发展前景	(5)
第二章 原料玉米芯的预处理工艺与设备	(7)
第一节 玉米芯的风选除尘	(7)
第二节 玉米芯罐外连续预处理	(7)
第三节 玉米芯常压逆流水解	(8)
第三章 色谱分离树脂净化水解液	(11)
第一节 色谱树脂分离代替活性炭脱色	(11)
第二节 活性炭用途	(12)
第三节 色谱树脂分离技术	(13)
第四章 木糖氢化催化剂	(16)
第一节 两种木糖氢化催化剂的比较	(16)
第二节 骨架镍催化剂	(17)
第三节 镍盐还原的催化剂	(20)
第四节 镍催化剂含氢量和活性的关系	(27)
第五节 其他元素的添加对催化剂性能的影响	(30)
第六节 影响催化剂活性的因素	(35)
第七节 镍催化剂的失活和再生	(37)

第五章 木糖柱式固定床连续氢化	(39)
第六章 氢化液的净化、结晶、离心分离、收获成品结晶	(43)
第一节 木糖醇结晶的基本概念	(43)
第二节 木糖醇的溶解度	(45)
第三节 木糖醇水溶液的黏度	(46)
第四节 氢化液浓缩结晶条件的选择	(48)
第五节 氢化液浓缩结晶生产工艺及实例	(53)
第六节 氢化液结晶技术经济参考数据	(57)
第七章 木糖醇的代谢	(60)
第一节 木糖醇是糖类代谢的中间体	(61)
第二节 木糖醇的代谢途径	(64)
第三节 糖尿病患者的糖代谢和木糖醇	(67)
第八章 木糖醇在食品工业中的应用	(71)
第一节 木糖醇的防龋特性	(71)
第二节 木糖醇作为食糖替代品的特性	(79)
第九章 木糖醇在塑料工业中的应用	(86)
第一节 木糖醇羧酸酯耐热增塑剂	(86)
第二节 木糖醇聚醚制泡沫塑料	(88)
第三节 木糖醇作聚氯乙烯电缆线的添加剂	(91)
第四节 木糖醇酯在农业防滴薄膜上的应用	(93)
第十章 木糖醇应用于油漆涂料工业	(96)
第一节 木糖醇改性酚醛塑料	(96)
第二节 木糖醇代油醇酸树脂	(98)
第三节 木糖醇和塔尔油生产油漆	(100)
第十一章 木糖醇制表面活性剂做化纤油剂及乳化剂	(102)
第一节 木糖醇表面活性剂的制备和性能	(103)
第二节 木糖醇制表面活性剂的应用	(106)

第十二章	木糖醇制合成鞣料及皮革加脂剂	(111)
第一节	木糖醇鞣剂合成方法	(112)
第二节	木糖醇鞣剂鞣制方法	(113)
第三节	皮革加脂剂	(114)
第十三章	木糖醇代甘油应用于牙膏、纸张、卷烟生产	(116)
第一节	木糖醇作防冻保湿剂制牙膏	(116)
第二节	木糖醇作为造纸工业的塑化剂	(127)
第三节	木糖醇作卷烟加香保湿剂	(129)
第十四章	木糖醇的其他用途	(131)
第一节	木糖醇氢解制甘油、丙二醇和二元醇	(131)
第二节	木糖醇制低凝点液	(135)
第三节	橡胶管及橡胶电缆生产的热载体	(136)
第四节	用木糖醇硼砂制临时胶黏剂	(136)
第五节	木糖醇用作蜂窝结构切削的填充料	(137)
第六节	木糖醇制炸药	(137)
第七节	木糖醇应用于蓄电池浸渍液	(138)
第八节	木糖醇的其他直接利用	(140)
第九节	木糖醇作为其他有机合成原料	(140)
参考文献		(142)

第一章 木糖与木糖醇的简介

第一节 什么是木糖和木糖醇

木糖 (xylose) 和阿拉伯糖、核糖等同属于五碳糖。在自然界, 除在竹笋中外, 尚未发现游离状态的木糖, 而以缩聚状态广泛存在于自然界植物的半纤维素中, 即以大分子木聚糖的形式含在植物体内, 用酸或酶使木聚糖降解, 可获得木糖。虽然木糖是单糖的一种, 但和日常食用的六碳糖葡萄糖及果糖不同, 木糖不能为人体提供热量, 但具有增强肠道双歧杆菌等的某些特殊功能。工业生产的木糖为 D-木糖, 为细针状晶体, 味甜; 熔点为 $153 \sim 154^{\circ}\text{C}$, 有变旋现象, 比旋光度 $+18.5^{\circ} \rightarrow +19.5^{\circ}$ 。其化学式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, 相对分子质量为 150.13, 结构式如图 1-1。

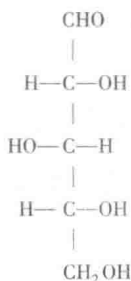


图 1-1 D-木糖结构式

过去木糖主要用作生产木糖醇的原料, 进入 20 世纪 90 年代, 木糖较多地开始在无热量食品、肉食风味剂以及美拉德反应抗氧剂得到应

用，作为单独的商品进入市场。

木糖醇是自然界广泛存在的天然物质，不仅在植物界，就是在人体的血液中，即使不摄入外来的木糖醇，也存在着 0.03 ~ 0.06mg/100mg 的木糖醇。因为木糖醇是人体糖类代谢的正常中间体。

木糖醇广泛存在于自然界果蔬中，但含量很低，详见表。

表 果蔬中木糖醇的含量

果蔬品种	含量（mg/100g 干物质）	果蔬品种	含量（mg/100g 干物质）
香蕉	21	洋葱	89
草莓	362	莴苣	131
菠萝	21	菠菜	107
青梅	935	白蘑菇	128
苣菜	258	韭菜	53
胡萝卜	86.5		

由于果蔬中存在的木糖醇含量太低，天然物中提取木糖醇的含量均过低，因此，国内外商品木糖醇的生产方法均是采用含木聚糖的植物原料，如玉米芯、甘蔗渣、桦木等。首先将植物原料中的木聚糖水解，获得木糖，然后将木糖氢化还原，获得结晶木糖醇。这种用木糖制取的木糖醇，其化学结构和自然界中的完全相同。国际上欧、美、日等几十个国家和地区，均把木糖醇批准为公认安全的食品添加剂。

木糖醇和通常的山梨醇、麦芽糖醇六元醇不同，它只有 5 个碳原子，5 个羟基，所以是五元醇。分子式 $C_5H_{12}O_5$ ，相对分子质量 152.15，其结构式如图 1-2 所示。

第二节 木糖与木糖醇的发展简史

早在 1931 年，费歇尔和贝伦特，借助于钠汞齐还原木糖，获得

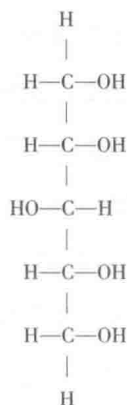


图 1-2 木糖醇结构式

了木糖醇，但得到的是浆状物，未获得结晶。1942 年华夫罗用木糖高压催化氢化，才得到结晶木糖醇，作为工业化生产，是 20 世纪 50 年代由前苏联在中亚细亚建成了世界上第一个木糖生产企业，1950 年共试生产 29t，至 20 世纪 60 年代形成年产 1 200t 的规模。该厂以棉籽壳为原料，用水解氢化方法获得木糖醇，产品形态呈浆状，主要应用于工业代替甘油。在 50 年代末又建设了克拉斯诺达尔水解联合企业，生产糠醛、酵母、酒精、木糖醇和木质素压缩燃烧，原料为玉米芯（含五碳糖最高达 38% ~ 40%）、向日葵壳、丹宁提取渣。木糖醇以玉米芯为原料，制取木糖醇后的残渣，进一步高压水解，所得水解液生产酒精。生产木糖醇的主要工序为：五碳糖水解制取浓缩木糖浆，经脱色交换后，进行氢化，氢化液净化浓缩后，用于生产军民两用脱水木糖醇，可代替甘油，用作炸药原料，木糖醇设计能力 3 000 t/年。1960 年，全苏联生产木糖醇浆 2 200t。60 年代，继续在钦根及扬其尤拉，新建两处木糖醇厂，设计能力各为 3 000t/年。计划 1965 年产木糖醇浆 14 500t。

由于 20 世纪 60 年代科学家发现了木糖醇对糖尿病患者有医疗作用，木糖醇作为一种食品添加剂，先后又在日本、芬兰、意大利等国家

投入生产。

我国在 20 世纪 50 年代, 由于国内食用油脂按计划配给, 石油限量供应, 因而工业用油脂不足, 导致甘油供不应求, 轻工业部决定学习苏联经验, 开展从农业植物废料提取代甘油——木糖醇的研究。根据国家科委和苏联的中苏科技合作协议, 轻工业部决定派遣尤新同志前往苏联, 参加“农业植物废料的水解化学利用”的科技合作项目, 其中包括木糖醇, 经过一年的俄语培训, 尤新同志于 1959 年年底到达苏联水解研究院。首先, 在列宁格勒研究所从事植物水解基础性的试验及木材水解制酒精和饲料酵母。同时, 在苏联科学催化研究所进修有关糖类催化氢化原理和技术。10 个月后, 转到莫斯科研究所, 开始进行五碳糖化学利用的研究课题, 按照工艺流程实习, 然后独立操作, 从原料组分分析、水解、中和、脱色、离子交换、催化氢化、净化、浓缩, 直到分子脱水制成失水木糖醇。除木糖醇外, 亦进行了五碳糖硝化制成三羟基戊二酸(代替柠檬酸)试验。1962 年第四季度, 去克拉斯诺达尔水解联合企业木糖醇车间(当时因失水木糖醇能代替甘油作火药原料, 所以列为保密项目, 对外称 No. 8 车间)实习 3 个月。

1962 年年底尤新同志学习结业回国, 被派往轻工业部食品发酵工业科学研究所, 在轻工业部的直接领导下, 在研究所水解研究室建立了木糖醇试验组, 并投资建设了木糖醇生产必需的水解、氢化、分离等工序的实验车间, 研究工作由尤新同志负责整个水解室, 均从原料水解开始, 一直到结晶木糖醇的实验至扩大试验工作。主要以玉米芯为原料, 也进行过其他植物废料的探索试验, 扩试成果获得国家科委轻纺十大成果之一, 并于 1965—1967 年由国家科委投资 110 万元, 在吉林第一化工厂, 完成了从玉米芯进厂到结晶木糖醇产品的中间试验, 并通过中试鉴定, 以后在此基础上建成了我国第一个木糖醇生产企业。20 世纪 70 年代初, 河北保定化工二厂, 在轻工业部食品发酵研究所尤新同志为首的项目组协助下, 从 1971 年年底到 1975 年历时四年多, 完成了节约树

脂的工艺改革,并于1975年建成了年产300t结晶木糖醇的生产车间。1969—1975年由轻工业部食品发酵工业科学研究所水解室,首先和漳州糖厂合作开展甘蔗渣人造纤浆粕酸预处理废液提木糖的工业试验,获国家环保总局科技成果奖,1975—1976年先后两年,在轻工业部研究院组织下,轻工业部环保所和广东南海糖厂、福建漳州糖厂、保定化工二厂合作进行了甘蔗渣酸水解制人造纤浆粕抽丝和水解液制木糖醇工业试验,1978年该项目获得了国家科学大会奖,1979年在此基础上,由漳州糖厂李明杰同志带领的试验设计小组负责设计,设备制造、安装直至投产,建成了国内第一个年产500t结晶木糖车间,并获得木糖和木糖醇行业第一个国家发明专利证书(发明名称:结晶木糖的制备方法,发明人:尤新、李明杰等,专利号:ZL88107673.2)。总结以上三厂的经验,1979—1981年在浙江省开化日化厂建成了以玉米芯为原料,年产300t结晶木糖醇车间,并于1985年形成生产能力。

20世纪80年代以来经过各厂的共同努力,至今主要有保定宝硕、禹城福田、开化华康、汤阴豫鑫等10多个骨干企业,木糖和木糖醇生产能力全国已超14万t,国内应用木糖醇大部分用于糖尿病患者的辅助治疗及食糖替代品,液体木糖醇主要用于食品配料及牙膏、卷烟、油漆代甘油。

第三节 我国木糖醇发展前景

木糖和木糖醇在我国已有40多年的生产经验,技术上达到世界水平,已是世界木糖和木糖醇生产和出口大国。随着经济的发展和人民生活水平的提高,国内市场不断扩大,进一步发展木糖和木糖醇具有十分优越的条件。

(一) 原料

我国玉米年产量为1.6亿t,玉米芯的产量占玉米产量的1/4,约

3 000万 t，这些玉米芯除部分收购 30 万 t 生产糠醛外，用于生产木糖和木糖醇使用，每年也不超过 100 万 t，只占玉米芯总产量的 1.2% 左右。

我国玉米秆为玉米产量的 20%，年产 1.2 亿 t，目前几乎是在田间放火燃烧，它的多缩戊糖含量与甘蔗渣的相当，22% ~ 25%。此外国家将大力发展竹浆造纸，竹子含的多聚戊糖也在 20% ~ 25%，可以将竹材造纸和综合利用木糖相结合，这将是一种潜在的木糖资源。

（二）市场前景

木糖、木糖醇是五个碳的糖和醇，相比六碳糖和醇而言具有独特的生理活性，作为一种营养性甜味剂，能替代食糖，广泛应用于食品加工，并进入一日三餐，木糖醇已被联合国食品法典委员会批准为可以不受限量的公认安全物质。随着经济的发展，人民生活水平的提高，人们普遍关注健康，功能性食品成为食品工业新的增长点。而木糖、木糖醇具有防龋齿、不升高血糖等防病抗病的功能；1978—1979 年在北京复兴医院的临床试验证明，木糖醇具有改善肝功能的功效，这是木糖醇在所有糖醇中唯一特有的功能；最近经试验证明木糖醇和低聚糖相类似，也有使双歧杆菌的增殖效果，这是我国在世界上首次发现木糖和木糖醇具有双歧杆菌的增殖效果，受到食品工业界的广泛关注。目前大量用于食糖替代品，制取无糖糖果，逢年过节我国市场上也有少量无糖月饼等食品，国内木糖和木糖醇市场正悄然启动，2014 年国内木糖醇用量约达 2 万 t。预计我国将从目前木糖醇生产和出口大国逐渐变成木糖醇生产和消费大国。

第二章 原料玉米芯的预处理工艺与设备

第一节 玉米芯的风选除尘

玉米芯用破碎机粉碎，然后风送生产车间，此时粉碎过程脱下的玉米碎粒及玉米芯表层，经布袋除尘，留下物可直接作饲料用，福田科技有成熟经验。

第二节 玉米芯罐外连续预处理

玉米芯罐外连续预处理设备如图 2-1 所示。



图 2-1 玉米芯罐外预处理设备

实验结论：

(1) 水洗结果：考虑生产过程中的经济成本，玉米芯最多洗 4 次即可。玉米芯最终的水洗溶出率为 5.5% ~ 6%。

(2) 碱洗结果：玉米芯碱洗 1 ~ 2 次，把一些杂质、蛋白质以及淀粉糊精去除即可，玉米芯碱洗 6 次的溶出率约为 17%。

（3）酸洗结果：建议酸洗 1~2 次。玉米芯酸洗的最终溶出率约为 25%。

（4）水解结果：与传统的预处理（即罐内玉米芯水洗、酸洗再水解）相比，玉米芯经水、碱、酸洗后的水解液透光很高，达到 68.2%，总酸、无机酸、电导相对较高，木糖含量稍高 1%。

第三节 玉米芯常压逆流水解

采用常压连续逆流预处理装置（图 2-2）作为水解设备，取代传统的水解罐，即在搅笼式的开口式水解槽，投入湿玉米芯，进行水解，因为是敞口水解，水解温度不超过 10℃，这就避免了产生糠醛的可能。近代研究表明，产生糠醛是木糖醇生产过程中大量消耗活性炭的根本原因。而糠醛在酸性介质中，最低必须达到 108℃ 才产生，因而水解过程只要避免达到 108℃，就不可能产生糠醛。此外糠醛产生有一个复杂的过程，先是糠醛前导衍生物，然后是糠醛，最后又进一步反应生成更为复杂结构的糠醛后期衍生物。

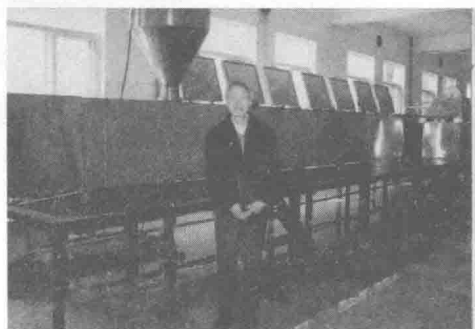


图 2-2 玉米芯常压逆流水解设备

所以，为保证水解液质量，应进行低于 108℃ 的常温常压水解（敞开口的常压反应蒸煮罐）。

根据前苏联沙尔柯夫教授的研究结果认为：原料（如玉米芯等）

在稀硫酸水解过程，玉米芯所含半纤维素中多缩戊糖约 90% 是易水解多糖，水解生成戊糖，会进一步脱水成糠醛。其全过程如下。

(1) 植物纤维废料中多缩戊糖首先于稀酸中溶解，并水解为单糖。多缩戊糖溶解速度大于多糖水解成单糖的速度。水解液中开始时大分子的低聚和多聚戊糖大于单糖。为此水解必须保留一段时间，目的是使溶解于水解液中的大分子达到充分水解。植物纤维废料的水解过程，往往产生初期水解液黏度大的问题。特别如棉籽壳水解液，排出水解罐后尚需再一次煮沸，叫做转化，才能获得最高的单糖产率。

(2) 由于水解液必须在水解罐中要停留一段时间，所以，给单糖脱水生成的糠醛创造了条件。单糖在水解液中继续受热，其产生的化学变化过程示意如下：单糖受热脱水后，首先生成有色泽的单糖和糠醛的中间化合物，然后再成为糠醛。而糠醛在水解液中继续受热，又会和其中间化合物形成缩合物，同时进一步分解生成腐殖质和蚁酸等有色物。

单糖受热脱水 ($C_5H_{10}O_5 - 3H_2O = C_5H_4O_2$)



单糖和糠醛的中间化合物→树脂化反应



糠醛于水解液中受热→缩合并和上述中间化合物生成树脂



糠醛分解反应生成甲酸、树脂和腐殖质等有色物

总之，木糖脱水生成糠醛，在脱水成糠醛之前，首先产生一种糠醛前导中间衍生物，然后再生成糠醛。糠醛在水解液中受热，不仅能和其前导中间衍生物形成缩合物，并且糠醛受热又进一步分解生成腐殖质和蚁酸等有色物，随着时间的延长，有色物继续增加。整个水解过程多缩戊糖溶解速度大于多糖水解成单糖速度。导致活性炭用量大幅上升，达每吨产品耗炭超过 100kg。所以，只要防止糠醛产生，就能大幅下降活性炭用量。研究表明，酸性介质中，产生糠醛的最低温度为 108℃。而新