

木糖与木糖醇的 生产技术及其应用

尤新 李明杰 编著

Xylose
and Xylitol
technology
and application



中国轻工业出版社

木糖与木糖醇的生产 技术及其应用

尤 新 李明杰 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

木糖与木糖醇的生产技术及其应用/尤新, 李明杰编
著. —北京: 中国轻工业出版社, 2006.1

ISBN 7-5019-5161-6

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 125916 号

责任编辑: 李亦兵 涂润林 责任终审: 滕炎福 封面设计: 刘 鹏
版式设计: 马金路 责任校对: 李 靖 责任监印: 胡 兵

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: 天津市蓟县宏图印务有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2006 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 850 × 1168 1/32 印张: 15.5

字 数: 403 千字

书 号: ISBN 7-5019-5161-6/TS·2982 定价: 32.00 元

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

发行电话: 010—65141375 010—65128898 传真: 85113293

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

40088K1X101ZBW

前 言

《木糖醇的生产和应用》已经发表 20 年了，这是我国国民经济蓬勃发展的 20 年，在此期间，木糖醇的生产和应用技术也有了突飞猛进的发展。特别值得提出的是，20 年前，木糖仅仅是生产的半成品，并未将其作为商品，而现在木糖具有了新的用途，不仅在国内有市场，而且已成为木糖醇行业出口的重要品种。根据木糖醇行业同仁的希望和要求，并在重点企业的支持下，作者经过多年研究和收集整理，并在蔗渣制结晶木糖专利第二发明人，多年从事蔗渣生产木糖的技术负责人李明杰先生的协助下，将《木糖醇的生产和应用》的木糖生产部分做了修改和补充，改版为《木糖与木糖醇的生产技术及其应用》。

这次修改补充的内容除了新增有木糖生产、性能、应用的章节，还对原料半纤维素化学、水解用催化剂的选择、符合环保要求的水解液净化条件、悬浮镍催化剂及间歇加氢、高新分离技术的应用等行业发展比较关心的技术问题做了补充。此外，还增补了纤维原料直接氢化制木糖醇和山梨醇，木糖和低碳醇生产糖苷，木糖美拉德反应制风味剂和抗氧化剂，木糖醇氢解制丙三醇、丙二醇和乙二醇，木糖醇双歧杆菌增殖作用，木糖醇护肝功能临床总结等当今科研成果，这将对行业进一步发展有重要参考价值。

感谢木糖醇协作组的同志们对我多年一贯的关心和支持，是你们长期在一线坚持不懈，不断创新，才使我国成为世界木糖醇的生产和出口大国，预期不久，我国将成为新的木糖醇消费大国。这一次新书出版，得到了山东省禹城福田药业有限公司、浙江省开化华康药业有限公司、河北省保定宝硕股份有限公司糖醇

分公司、河北省永清天成木糖有限公司等骨干企业提供的资料和资助，以及中国轻工业出版社及许多同仁的协助，在此一并表示感谢。由于时间所限，有些问题并未说得很完善，没来得及补充进去，错误在所难免，还请读者谅解并提出批评意见。

尤 新

2005 年 5 月

序

尤新同志是我国食品发酵行业的一位资深专家，是我国木糖、木糖醇行业的开山鼻祖和奠基人。他以一个科技工作者严谨、务实的态度，以孜孜不倦的执着精神，为开创和发展我国木糖、木糖醇行业呕心沥血，足迹踏遍祖国大江南北。他多年工作在科研一线，并经常深入工厂车间指导工作。1965年“玉米芯制木糖醇”被评为国家科委轻纺十大成果；1976年蔗渣预水解制木糖及人造丝浆，获全国科学大会奖，为我国木糖、木糖醇行业从无到有，并逐渐发展壮大奠定了基础。

1983年，他积二十多年的科研成果、生产实践经验和国外有关文献资料，写成了《木糖醇的生产和应用》一书，该书的出版发行，为我国食品、医药、化工、轻工及木糖醇生产企业的科研和工程技术人员提供了一本迫切需要、非常实用的书，也为有关大专院校师生提供了一本专业教材。该书对我国木糖醇行业20世纪80年代中期到90年代末的突飞猛进做出了重要贡献。

1995年，尤新同志除在轻工业部食品司工作外，还兼任中国食品添加剂生产应用工业协会理事长，工作更加繁重。但他始终关注木糖、木糖醇行业的创新与发展。多年来，他笔耕不辍，撰写了大量关于木糖、木糖醇具有指导意义的研究资料以及他对该行业走向的思考分析。时隔二十多年，他重新修订了《木糖醇的生产和应用》一书，并更名为《木糖与木糖醇的生产技术及其应用》。该书新增了木糖生产、性能、应用等章节内容，还对原料半纤维素化学、水解用催化剂的选择，符合环保要求的水解液净化条件以及近几年发展起来的间歇釜式悬浮镍催化加氢，树脂层析分离技术回收和提纯木糖、木糖醇等技术做了大量补充。此

外，新版还对当今关注的研究成果，如木糖醇氢解制丙二醇及乙二醇、纤维原料直接氢化制木糖醇和山梨醇、木糖和低碳醇生产糖苷、木糖美拉德反应制风味剂和抗氧化剂以及木糖醇双歧杆菌增殖作用、木糖醇护肝功能临床总结等做了具体介绍。

修订后的《木糖与木糖醇的生产技术及其应用》是尤新同志学术成就的一个总结，相信它对推动整个木糖、木糖醇行业的进步，将起到积极作用。木糖、木糖醇行业明天会更加美好，我们期待着。

全国木糖醇协作会
2005年5月

目 录

绪论	1
----	---

第一篇 生产工艺

第一章 半纤维素化学及生产原料	7
第一节 半纤维素化学	7
第二节 木糖、木糖醇的生产原料	14
第二章 水解工艺及设备	20
第一节 预处理工艺	20
第二节 多缩戊糖水解原理	26
第三节 水解过程中各种因素的选择和控制	30
第四节 水解工艺流程及工艺指标	35
第五节 毛竹水解工艺试验	45
第六节 油茶子内壳水解工艺试验	48
第七节 水解新技术探讨	49
第八节 水解锅和附属设备	56
第三章 水解液提纯工艺	71
第一节 水解液的成分和性状	71
第二节 各类提纯用辅助材料	78
第三节 脱色的基本原理与应用	84
第四节 水解液的脱酸工艺和流程	101
第五节 糖浆离子交换	128
第六节 毛竹和油茶壳水解液提纯	143
第七节 提净技术探讨	148
第八节 水解液提纯工艺管理与操作	151

第四章 木糖溶液蒸发工艺	154
第一节 基本概念	154
第二节 蒸发过程中的化学变化	156
第三节 多效蒸发原理和方案	162
第四节 多效蒸发的计算	175
第五节 水解液自蒸发降温工艺计算	177
第六节 第二次蒸发工艺	179
第七节 蒸发工艺管理与操作	181
第五章 木糖氢化催化剂	183
第一节 两种木糖氢化催化剂的比较	183
第二节 骨架镍催化剂	184
第三节 镍盐还原的催化剂	187
第四节 镍催化剂含氢量和活性的关系	195
第五节 添加其它元素对催化剂性能的影响	198
第六节 影响催化剂活性的因素	204
第七节 镍催化剂的失活与再生	206
第六章 木糖氢化	208
第一节 木糖加氢过程的氢化反应和副反应	208
第二节 氢的性质	210
第三节 各种因素对氢化反应的影响	211
第四节 木糖液氢化工艺流程及设备	216
第五节 连续氢化反应的操作要点	218
第六节 木糖液采用骨架镍催化剂的连续氢化效果	222
第七节 硅藻土载体镍催化剂的连续氢化试验	228
第八节 木糖液氢化主要技术参考数据	228
第九节 木糖的间歇氢化	229
第十节 玉米芯或蔗髓直接加氢制木糖醇和山梨醇	232
第七章 木糖醇的结晶工艺	247
第一节 结晶的基本知识	247

第二节 木糖醇成核过程	248
第三节 结晶方法概述与讨论	253
第四节 晶体生长速度和生长动力应用实例	256
第五节 氢化液结晶前预处理	263
第六节 结晶得率和产品质量	266
第七节 结晶技术装备	269
第八节 结晶管理与操作	274
第八章 离心分离和干燥	278
第一节 离心分离的基本原理	278
第二节 木糖和木糖醇的干燥	283

第二篇 木糖和木糖醇的应用

第一章 木糖在食品工业中的应用	289
第二章 木糖制取糖苷代甘油	296
第一节 木糖醇木糖苷	298
第二节 甲醇木糖苷的制取	302
第三节 糖苷的性能及应用	306
第三章 木糖水解液制取三羟基戊二酸	309
第一节 制取原理	309
第二节 三羟基戊二酸合理生产条件的选择	311
第三节 实验室由木糖浆制取三羟基戊二酸	314
第四节 三羟基戊二酸的工业制取	320
第五节 三羟基戊二酸的性质及用途	324
第四章 木糖醇的性质	326
第一节 木糖醇的物理和化学性质	326
第二节 木糖醇的主要生理功能	332
第五章 木糖醇的代谢	333
第一节 木糖醇是糖类代谢的中间体	334
第二节 木糖醇的代谢途径	338

第三节	糖尿病患者的糖代谢和木糖醇·····	342
第六章	木糖醇的保健医疗功能·····	345
第一节	作为糖尿病人的治疗剂和营养剂·····	345
第二节	木糖醇改善肝功能的作用·····	348
第三节	木糖醇的抗酮体作用·····	356
第四节	木糖醇作为糖质输液剂应用于外科手术·····	357
第五节	木糖醇的其它医疗功能·····	358
第六节	关于木糖醇的安全剂量·····	359
第七节	药用木糖醇的质量标准·····	361
第七章	木糖醇应用于食品工业·····	367
第一节	木糖醇的防龋特性·····	367
第二节	木糖醇作为食糖替代品的特性和应用·····	377
第三节	食品添加剂木糖醇国家标准 (2004 年修订稿)·····	383
第四节	国外木糖醇管理法规·····	392
第八章	木糖醇在塑料工业中的应用·····	394
第一节	木糖醇羧酸酯耐热增塑剂·····	394
第二节	木糖醇聚醚制泡沫塑料·····	396
第三节	木糖醇作聚氯乙烯电缆线的添加剂·····	399
第四节	木糖醇酯在农业防滴薄膜上的应用·····	401
第九章	木糖醇应用于油漆涂料工业·····	404
第一节	木糖醇改性酚醛塑料·····	404
第二节	木糖醇代油醇酸树脂·····	406
第三节	木糖醇和塔尔油生产油漆·····	408
第十章	木糖醇制表面活性剂作化纤油剂及乳化剂·····	410
第一节	木糖醇表面活性剂的制备和性能·····	411
第二节	木糖醇制表面活性剂的应用·····	414
第十一章	木糖醇制合成鞣料及皮革加脂剂·····	419
第一节	木糖醇鞣剂合成方法·····	420

第二节	木糖醇鞣剂鞣制方法	422
第三节	皮革加脂剂	423
第十二章	木糖醇代甘油应用于牙膏、纸张、卷烟生产	425
第一节	木糖醇作防冻保湿剂制牙膏	425
第二节	木糖醇作为造纸工业的塑化剂	437
第三节	木糖醇作卷烟加香保湿剂	439
第十三章	木糖醇的其它用途	441
第一节	木糖醇氢解制甘油、丙二醇和二元醇	441
第二节	木糖醇制低凝点液	445
第三节	橡胶管及橡胶电缆生产的热载体	446
第四节	用木糖醇硼砂制临时胶粘剂	447
第五节	木糖醇用作蜂窝结构切削的填充料	447
第六节	木糖醇制炸药	448
第七节	木糖醇应用于蓄电池浸渍液	448
第八节	木糖醇的其它直接利用	450
第九节	木糖醇作为其它有机合成原料	451
附录		452
附录一	木糖、木糖醇发明专利	452
附录二	相关供查阅表	478
参考文献		481

绪 论

一、木糖和木糖醇简介

木糖 (xylose) 和阿拉伯糖等同属于五碳糖。在自然界, 除竹笋以外, 尚未发现游离状态的木糖, 而以缩聚状态广泛地存在于自然界植物的半纤维素中, 即以大分子的木聚糖的形式含在植物体内。用酸或酶使木聚糖降解, 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, 但具有增加肠道双歧杆菌数量等某些特殊功能。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 $+18.6^{\circ} \sim +92^{\circ}$ 。其化学式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, 相对分子质量 150.13, 结构式如图 1 所示。

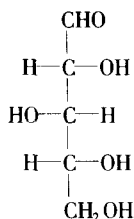


图 1 D-木糖结构式

过去木糖主要用作木糖醇的原料, 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的抗氧化剂中得到应用, 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, 不仅存在于植物界, 而且存在于在人体的血液中。即使不摄入外来的木糖醇, 人体血液中也存在着 $0.03 \sim 0.06\text{mg}/100\text{mg}$ 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 1。

表 1 果蔬中木糖醇含量

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,从天然物中提取木糖醇成本昂贵,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,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,它只有五个碳原子,五个羟基,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 2 所示。

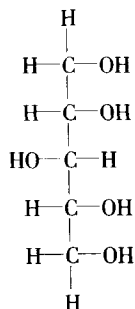


图 2 木糖醇结构式

二、木糖和木糖醇的发展简史

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。完成工业化生产的, 是 20 世纪 50 年代由前苏联在中亚细亚的费尔干建成了世界上第一个木糖生产企业, 1950 年试生产共 29t, 至 20 世纪 60 年代形成年产 1200t 规模。该厂以棉子壳为原料, 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、酒精和木糖醇、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、单宁提取渣。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: 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 3000t/年。1960 年, 全苏联生产木糖醇浆 2200t。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 3000t/年。计划 1965 年产木糖醇浆 14500t。

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, 于 1959 年底到达苏联水解研究院, 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，去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、离交、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4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炸药原料，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必需的水解、氢化、分离等工序的实验车间，研究工作由尤新等同志负责，整个水解室，均投入到从原料水解开始，一直到结晶木糖醇的实验至扩大试验工作之中。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年底到1975年历时4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维浆粕酸预处理废液提取木糖的工业试验，获国家环保总局科技成果奖。1975~1976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维浆粕抽丝和水解液制木糖醇的工业试验，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。

经过 20 世纪 80 年代各厂的共同努力,技术水平提高,规模扩大,又有新厂建成,至今主要有保定宝硕、禹城福田、开化华康、汤阴豫鑫等骨干企业,木糖醇生产能力全国已超 2 万 t,木糖生产能力也超过 3 万 t,目前产品绝大部分出口,换取外汇。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。

三、展望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 1.2 亿 t,玉米芯的产量占玉米产量的 1/4,约 3000 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的每年约 30~35 万 t,只占玉米芯总产量的 1.2% 左右。

我国全国蔗糖年产约 800 万 t,渣约 900 万 t,仅广西壮族自治区产蔗糖约 300 万 t,可产甘蔗渣约 350 万 t,其中除小部分生产纸浆外,绝大部分当成燃料烧掉。

我国玉米秆年产 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,约 22%~25%。此外,国家