

Lū Se You Zhī
Shen Jia Gong Chan Pin

绿色

◆ 汪多仁 编著

油脂深加工产品



 科学技术文献出版社

绿色油脂深加工产品

汪多仁 编著

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

绿色油脂深加工产品/汪多仁编著. -北京:科学技术文献出版社,
2007. 2

ISBN 978-7-5023-5496-1

I. 绿… II. 汪… III. 油脂制备-生产工艺 IV. TQ644

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 132724 号

出 版 者 科学技术文献出版社
地 址 北京市海淀区西郊板井农林科学院农科大厦 A 座 8 层/100089
图书编辑部电话 (010)51501739
图书发行部电话 (010)51501720, (010)68514035(传真)
邮 购 部 电 话 (010)51501729
网 址 <http://www.stdph.com>
E-mail: stdph@istic.ac.cn
策 划 编 辑 孙江莉
责 任 编 辑 孙江莉
责 任 校 对 赵文珍
责 任 出 版 王杰馨
发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销
印 刷 者 富华印刷包装有限公司
版 (印) 次 2007 年 2 月第 1 版第 1 次印刷
开 本 850×1168 32 开
字 数 245 千
印 张 10
印 数 1~5000 册
定 价 16.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

我国是农业大国,有着十分丰富的农业、副业产品的原料资源,通过生物合成和农副产品的化学加工可以得到与石油相近的代用品。这非常符合当前的社会需求。

本书详细介绍了多种以绿色原料为基础的油脂深加工产品的理化性质、生产工艺、质量标准、应用前途等内容。本书与生产实践紧密结合,普及与提高并重,国内外技术兼收并蓄,对开发和发展高新产品具有重要意义。

本书可供相关行业的管理、研发和技术人员参考阅读。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统惟一——
家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为
了使您增长知识和才干。

前 言

随着现代石油化学工业的快速发展,对于石油化工产品的需求已在大幅度增加。石油化工原料的结构变化,保护生态环境的严峻挑战,使得 21 世纪的石油化工技术将受到第一代石化技术的原料、工艺和设备等制约。应用生态化学的原理,逐步实现石油化学工业的无害化,这是可持续发展之必然。

众所周知,能源是人类社会生存和发展的重要物资基础。过去由于人类对矿物消耗一直呈指数增长,导致矿物能源的储量日趋枯竭。第 13 届世界石油大会预测全球石油总储量约 3 000 亿 t,按 1992 年世界石油生产量 30 亿桶计算,只能再开采 44 年,天然气也只能维持 66 年。全世界煤炭的保有储量虽达 10 391 亿 t,按目前的开采水平,也只能再开采 230 年。不仅如此,矿物能源的生产和消费也带来了大气污染、酸雨、温室效应和臭氧层破坏等严重的环境问题。目前,人类所用的能源主要是石油、天然气和煤。开发新能源,发展无害化能源工业一直是世界各国政府和科技界极为关注的问题。

随着化石燃料的日渐枯竭,以生物物资为原料,并通过生物工程技术转化的石油化工产品,正在越来越受到人们的关注和青睐。

油脂化工产品的应用范围广阔,涉及到核燃料、船舶制造、军工航天、机械电子、感光材料、医药卫生、日用化学、食品加工、化学肥料、林产化工、合成橡胶、有色金属等行业,几乎涵盖

国民经济的各个产业部门,其主要用途已达数千种。目前国内需求与日俱增,行情看好,油脂化工将成为化学工业新的增长点。

我国是农业大国,有着十分丰富的农业、副业产品的原料资源。这为实现原料向农副产品转变,提供了十分有利的条件。通过生物合成和副产品的化学加工,可以得到与石油相近的代用品。如用绿色、易得的农副产品为原料,或利用再生的农副产品资源,采用全新的绿色工艺,从根本上治理、减少环境污染,开发出绿色产品,无疑将会具有广阔的发展前景。

可以说,以石油、煤做原料制得的化工产品,几乎都可以从蓖麻油再加工产品中得到,由此使得高品级、高附加值的蓖麻油在国际市场上更加身价倍增,日渐走俏。

以绿色原料为基础的产品,有些品种具有相当巨大的市场潜力。国内的不少读者都希望加大绿色产品的开发力度,但又苦于无处寻找这样的好书。此书是应广大读者之需,使之与生产实践相结合,普及与提高并重,国内外技术兼收并蓄,对推荐、开发与发展高新产品具有极其重要的意义。作为一种新的尝试,书中特别介绍的许多新产品都会具有发展优势,可以促进各行业的发展和适应日益竞争的市场变化,加速新产品的开发进程。

本书可供诸多产业的人员和有志于新产品开发的人员学习和使用,并可作为高新技术以及相关产业的设计、研究、生产管理、供销人员的参考资料。

目 录

第一单元 蓖麻籽与蓖麻油	(1)
一、蓖麻籽	(1)
二、蓖麻毒蛋白	(7)
三、酶解蓖麻油	(12)
四、改性蓖麻油	(18)
五、环氧蓖麻油	(24)
第二单元 油脂系列	(32)
一、米糠油	(32)
二、共轭亚油酸	(44)
三、花生四烯酸	(52)
四、高纯多烯不饱和脂肪酸	(58)
第三单元 蓖麻油基复合材料	(67)
一、蓖麻油基水性聚氨酯	(67)
二、聚酰胺 1010 复合材料	(76)
三、改性聚酰胺 11	(88)
四、聚酰胺树脂	(106)
第四单元 柔软剂	(114)
一、硬脂酸复合柔软剂	(114)
二、粉末柔软剂	(118)
三、复合生物柔软剂	(124)
第五单元 棕榈酸衍生产品	(127)
一、聚丙三醇棕榈酸酯	(127)
二、棕榈油酸烷醇酰胺	(133)
第六单元 增塑剂	(141)

一、邻苯二甲酸二仲辛酯	(141)
二、蓖麻油基增塑剂	(151)
三、癸二酸二异癸酯	(161)
四、环氧大豆油	(169)
五、聚甘油聚酯增塑剂	(175)
第七单元 有机酸	(178)
一、王浆酸	(178)
二、壬二酸	(182)
三、植酸	(187)
第八单元 表面活性剂	(198)
一、脂肪酸甲酯	(198)
二、脂肪酸甘油酯	(206)
三、烷基葡萄糖酰胺	(214)
四、水性咪唑啉	(220)
五、十二烷基多糖苷	(227)
六、复合型皮革加脂剂	(235)
第九单元 酯类	(244)
一、单月桂酸甘油酯	(244)
二、山梨醇脂肪酸酯	(248)
三、三丙酸甘油酯	(255)
四、己酸丁酯	(259)
五、双硬脂酸曲酸酯	(263)
第十单元 其他	(267)
一、高品质日用皂	(267)
二、甘油	(273)
三、复合涂料	(281)
四、合脂黏合剂	(291)
五、异黄酮	(296)
六、硬脂酸复合稳定剂	(301)
七、植物油生物降解润滑剂	(305)

第一单元 蓖麻籽与蓖麻油

一、蓖麻籽

1 理化性质

蓖麻为世界上十大油料和四大不可食用的油料作物之一。蓖麻油是自然界中具有独特性能的植物油,是蓖麻油酸惟一的工业来源。在蓖麻油中,蓖麻油酸占 88%~90%,其他还含有 2%~3%的油酸、3.5%的亚油酸、2%的硬脂酸、棕榈酸和 1%~2%的二羧酸。有 75%的该三甘油酯含三个蓖麻酸酰基,其余的三甘油酯主要含两个蓖麻酰基和一个其他长链脂肪酰基。在英国,专门为蓖麻油制定了 BS650 号标准。

我国的蓖麻籽含油率为 48.14%~49.37%,含水率为 5.83%~6.26%。

2 生产工艺

2.1 毛油和蓖麻油

2.1.1 毛油

蓖麻油的世界第一大生产国是印度,其次是巴西。世界蓖麻油最高年产量可达到 1 800 kt。我国为蓖麻油富产国,产量位于

世界第三位,主要产地集中在新疆、东北等地。在东北西部的长岭、洮南、大安、镇赉、前旗等产地,年产量占全国产量的一半以上。内蒙古蓖麻产量占全国的 25%~40%。蓖麻籽榨油后的饼渣含蛋白质为 35%,我国主要用于肥田,国外主要用于开发饲料和食品。

蓖麻籽为高含油油料,其外壳较脆而极易破碎,因此宜采用链条式斗式提升机和皮带输送机(水平)进行输送。

蓖麻籽外壳光滑,散落性好,宜选用装有两层筛板的吸风振动平筛。因吸风平筛清理效果好,破碎率低。国内蓖麻籽外形尺寸通常为 13 mm、8.5 mm 和 6 mm 左右,根据上述尺寸及实际生产中蓖麻籽中的细杂黏度大、易黏筛的特点,平筛的上层筛孔直径宜选用 14~16 mm(大于蓖麻籽外形尺寸中最大值的 1.5~2 mm 为最佳),下层筛孔直径宜选用 5~6 mm(略小于蓖麻籽外形尺寸中的最小值),可以保证蓖麻籽的清理效果及降低清筛次数。

筛选后的蓖麻籽要进行磁选以去除铁杂质,可采用永磁滚筒、圆筒磁选器或悬挂式磁选装置。

采用对辊轧坯机,要求在轧坯时只要把蓖麻籽轧破即可,不要轧碎,轧成厚度为 2.5 mm 即可。

蓖麻籽的蒸炒在立式蒸炒锅中完成,进料水分为 8%~10%,出料水分为 5%~6%,蒸炒时间 50 min 左右,蒸炒温度为 95 ℃。由于温度高,可以使颜色加深,一般应控制温度小于 120 ℃。

预榨通常果用 ZX-18 型或 ZY-24 型螺旋榨油机,榨条间垫片最厚 0.75 mm。最薄 0.20 mm。入榨水分为 4%~5%,入榨温度 105 ℃左右,出饼厚度 12 mm,要求饼中残油为 12%~18%。

预榨毛油中一般含渣 8%~10%,在精炼前应尽快地、及时地进行油渣分离,以确保酸值与质量。

蓖麻油的黏度大,含胶质多,因此油渣分离比较困难,常用的方法是板框过滤,滤出毛油含渣低,一般为 0.1%以下,板框的过

滤温度最好控制在 85℃。

蓖麻饼的浸出一般采用平转浸出器。浸出温度 55℃，入浸水分 8%，混合油浓度可达 33%，溶剂比通常为(1.1~1.2):1，浸出时间为 100 min。

蒸脱机直接蒸汽压力为 0.3 MPa，蒸脱后粕温约 120℃，冷却至 40℃。粕中残油为 1.5%~2.5%，粕中水分为 12%以下。

混合油入第一长管蒸发器温度为 40℃，浓度为 30%~40%；出口温度为 73℃，浓度为 70%。第二长管蒸发器出口温度为 95℃，浓度为 95%。油最后进入汽提塔脱除残溶，得到浸出毛油。

2.1.2 蓖麻油

方法一：蓖麻油是棕黄色微带绿色的黏稠状植物油，因含有一些杂质，从而影响它的使用价值。这些杂质主要包括有：游离脂肪酸、黏液质、蛋白质、树脂、色素等。因蓖麻油中磷脂含量较少，可直接进行碱炼。另外，全部碱液在 10 min 内一次加完，同时配以快速搅拌，加完后继续搅拌 10~20 min。待油皂开始呈分态时，即可开始升温到 90℃后停止搅拌，加入温度 90℃以上的热水后，静置沉淀 15 min，将上层半净油用真空抽至洗涤釜内，加热到 90℃后，并用同样温度的热水进行水洗 3 次，每次用水量为油重的 15%~20%，每次加水后，沉淀 30 min 后，放出洗涤废水。

方法二：先将蓖麻油在较低的温度下蒸炒。在螺旋挤压机中以较低的压力和较高的转数榨油。得 60%~70%的巴西 1 号油，可作为商品出售。再将其破碎榨油，在较高的温度下，一步加热送入螺旋挤压机内，在较高的压力和较低转速下重榨得巴西 3 号油。

方法三：将蓖麻油在 60℃下用碱皂化。用 30%的氯化钠，1%~2%浓度的水溶液洗涤。用活性白土和活性炭脱色。用蒸汽在 1.33Pa 以下，温度 180℃下脱臭 2~3h，在 90℃下解除真空，可获得优质的蓖麻油。

2.2 蓖麻毒素

从蓖麻籽中可提取毒蛋白——蓖麻毒素,其具有很强的抑制蛋白质合成的功能和很强的细胞毒性。国内目前采用下述方法提纯:将蓖麻籽去壳,研细后抽提,硫酸铵盐析后,40%~80%饱和度的盐析组分,再用 PBS 溶解、透析去盐、离心沉淀后提取出上层粗提液。

再将粗提液依次通过酸化的 Sepharose 4B 和 Sephacryls-200,从粗提液中分出蓖麻毒素和凝集素,用凝胶过滤纯化可制得蓖麻毒素。

2.3 绿色农药

蓖麻浸泡液的制作:按 1:5 的比例取切碎的蓖麻枝叶(蓖麻生长尾期后茎秆和叶片也可利用)10 kg,加水 50 kg,在缸或水泥容器中自然浸泡 24.5 h,容器盖需密封盖紧,其间需将容器内的蓖麻枝叶碎片揉搓 4~5 次。每隔 3~5 h 揉搓一次,每次揉搓约 10 min,以促进汁液充分外溢,经过滤得约 50 kg 蓖麻浸泡液,即可用于喷雾。

使用及功效:亩用蓖麻浸泡液 50 kg,对种植的蔬菜进行均匀喷施 2~3 次,可有效灭杀蚜虫,对菜青虫、小菜蛾、蓟马、红蜘蛛等也有较好的防治作用。蓖麻浸泡液以触杀为主,兼有熏蒸、胃毒作用,具有速杀性强、持效期短、易挥发等特点,故宜随配随用,不宜存放。如在早晨有露水时喷施,可提高药效,延长持效期。蓖麻浸泡液不仅配制简便,原料易得,成本低廉,杀虫效果良好,而且还对作物植株具有叶面追加有机肥的功效,堪称无污染无公害的绿色“土农药”。

2.4 质量标准

气味	蓖麻油的固有气味
酸值	$<2 \text{ mg KOH/g}$
水分与挥发物	$<0.1\%$
杂质	<0.05
透明度	透明

3 实际用途

蓖麻是广大农民广为种植的一种经济作物。蓖麻浑身是宝，不仅蓖麻籽具有较高的经济价值，其茎秆和叶片还可制作无污染无公害的杀虫药剂。

3.1 蓖麻叶养蚕

蓖麻蚕茧与桑蚕茧、樟蚕茧是当今世界绢丝工业生产的三大原料资源。而蓖麻蚕茧丝又具有弹性好、吸湿性强、染色好、可纺性好等独特优点。国外发达国家的蚕丝研究单位对蓖麻蚕茧丝的研究及利用十分重视，世界上约有 20 多个国家和地区，纷纷引种饲养，研究绢丝织物。我国从 20 世纪 50 年代初期引进饲养成功。近十几年，广西南宁、桂林、田阳及河南平顶山、山东莱阳等绢纺厂相继建成投产，蓖麻蚕茧的生产规模，茧皮产量及绢纺产量等也已超过印度，跃居世界之首。

蓖麻蚕茧营养成分十分丰富，含蛋白质 53.84%，脂肪 16.38%，糖 8.15%，属高蛋白、低脂肪营养食品，还含有人体必需的多种氨基酸和各种维生素。随着我国人民生活水平的不断提高，对营养食品的要求也越来越高，蓖麻蚕蛹在部分地区已成为宴席上等佳肴。有的用新鲜蚕蛹培植蛹虫草（冬至豆草），使蚕蛹又成为名贵的滋补佳品。

用干蚕蛹制成的蛹蛋白粉,还是儿童、孕妇、老弱病残者、运动员的营养食品,能促进儿童生长、增强免疫能力、提高健康水平。蚕蛹皮制成的手术缝合线,由于易被人体消化吸收,可使病人免受拆线之苦,并能促进伤口愈合。

蓖麻蚕粪中含氮 3.14%,磷 1.3%与其他矿物质。500 kg 蚕粪相当于 5.5 kg 硫酸铵或 50kg 草木灰,是农业上最好的有机肥料。新鲜蚕粪还含有粗蛋白 4.42%等,因此新鲜蚕粪还是养鱼的好饲料。

蓖麻蚕蛾除产卵供发展蓖麻养蚕生产以外,蚕蛾还是鸡、鸭等家禽及鱼塘的好饲料。用雄蛾去翅去鳞浸酒,是上等的滋补佳品。

3.2 蓖麻碱

蓖麻碱(Picmme),化学名 3-氰基-4-甲氧基-1-甲基-2-吡啶酮,分子量为 1641。为白色针状晶体,熔点 201.5℃,在 170~180℃时升华,易溶于热水和三氯甲烷,在热乙醇中亦有一定的溶解度,在石油醚和苯中溶解度极小。它是一种中性生物碱。其碱性溶液能使高锰酸钾还原,同时生成氢氰酸。因分子中含氰基,所以毒性很大。

蓖麻碱存在于蓖麻的茎叶和秆实中,发芽的籽实和秆壳中含量较高;蓖麻是一种一年生大戟科植物,蓖麻籽含有 45%左右的油,蓖麻籽经榨油后剩下的蓖麻饼中含有 35%~40%的蛋白质及多种氨基酸、矿物质,可作为牲畜的饲料,因含有少量毒素,如蓖麻碱,对牲畜有较强的毒性,不能直接利用。寻求有效提取蓖麻籽、饼中毒素并制成杀虫剂,使脱毒蓖麻饼作饲料的方法将会极大地提高蓖麻资源的综合利用程度,产生更大的经济和生态效应。

把蓖麻碱制成杀虫剂,具有速杀性、持效期短、易挥发的特点。不但配制方便、成本低廉、杀虫效果好,对作物植株具有叶面追加有机肥源的功效,对人畜无害。药效期长,不易产生抗毒性。蓖麻

碱分离提纯的研究,对推动蓖麻产业的发展具有积极的作用。

蓖麻油作为我国主要油料作物之一,种植面积很广。蓖麻油可以因地制宜,利用田间等地种植。在引进优良的种籽后,可生产粒大的高品级蓖麻籽。从油料作物中提取油脂化工品,如何综合利用,以及开发丰富的油基新产品为天然油脂资源,并被加工成高附加值的精细化学品,使其成为 21 世纪的绿色新产品,并用于替代日益缺少的石油基原料,已经引起相关部门和科技人员的关注和重视,其发展意义相当深远。

发展蓖麻产业是一项系统工程。在我国,由于国家蓖麻籽的收购价格降低,使产量正在逐年减少,1999 年国内蓖麻籽总产量约 24 万 t,可生产蓖麻油 10 万 t。由于产不足需,国内已在大量进口蓖麻油。在我国,发展蓖麻生产已是当务之急,从发展势态来看,加速各种蓖麻油衍生产品的开发,对发展国民经济生产具有重要意义。

二、蓖麻毒蛋白

1 理化性质

蓖麻毒蛋白产品外观为淡灰色或浅白色,有光泽,无味,可溶于乙醇、乙醚、氯仿及苯中,易溶于稀酸及盐类水溶液。表观分子量 65 000。

单一的蓖麻毒蛋白分子足以破坏一个细胞,所以毒性极强。蓖麻毒蛋白加热处理易变性,而干法处理则较难破坏。蓖麻毒又属强致敏原,可引起严重鼻炎、荨麻疹和过敏性休克。人经口致死量为 0.15~0.2 g,静脉注射致死量 20 mg。

2 生产工艺

2.1 碱溶水解法

一般蛋白质在低离子强度介质中表现为盐溶,而在高离子强度介质中表现为盐析。硫酸铵是最常用的盐,在水中溶解度大,且受温度影响小,对蛋白质不仅无害处,而且还起稳定作用,分离效果较好且价廉易得。分离蛋白质的方法,可采用加固体粉末盐,加饱和盐溶液,对浓盐溶液进行透析等方式。采用沉淀蛋白质方法,硫酸铵沉淀蛋白质的效果与蛋白质的浓度、介质的 pH、温度有关。蛋白质浓度越高,用的盐就越少。

由于硫酸铵溶于水后 pH 值接近 5,所以加硫酸铵过程中应考虑 pH 值的调整。采用缓慢加入硫酸铵,边加边搅拌的方法,可以防止蛋白质变性。选用两个浓度,加低浓度盐除去杂蛋白沉淀,再加高浓度盐获得目的蛋白质沉淀。

经硫酸铵沉淀的蛋白质,在做进一步提纯以前,常要除盐,即降低离子强度。除盐的方法可用透析法。透析就是利用蛋白质分子不能通过半透膜的性质,使蛋白质和其他小分子物质如无机盐、单糖、水等分开。常用的半透膜是玻璃纸、火棉纸和其他合成材料。

将要透析的蛋白质溶液放于具有半透膜性质的玻璃纸袋中,然后将此袋放于水中或适当的低离子强度的缓冲液中,则无机盐类和小分子的代谢产物,如 ATP、辅酶等,由于扩散作用而通过半透膜被除去,大分子蛋白质则仍留在袋中。每次平衡的时间一般需 5 h 或更多的时间。如离子强度仍未达到要求,可另换新的缓冲液,继续透析,直至达到要求。

购来的透析袋常被重金属、蛋白水解酶、核酸酶等污染。所以,使用前必须进行处理。办法是:将透析袋用酒精浸泡 0.5 h 以

上,用蒸馏水洗净,用 10 mmol/L NaHCO_3 、1 mmol/L 的 EDTA 溶液煮沸 10 min,再用蒸馏水洗净,检查是否漏水后,即可装入样品液透析。

其具体操作如下:

将蓖麻籽首先进行分拣,发现长有霉菌的,要清除掉正面霉层,然后用粉碎机粉碎成粉状,过筛,除去草梗等杂质。由于蓖麻饼中还有大约 0.5%~1.0% 残存油,因此,将蓖麻饼置于大陶瓷缸中,加入饼粉重量 12~20 倍的热水(30℃左右),不断搅拌数小时后静置,回收水面上的蓖麻油层,倾掉上层清液,将饼粉泥滤干。

将经过预处理后的饼泥,置于反应缸中,加 30% 的氢氧化钠液,使其反应液的 pH 值控制在 7.4~8.9,反应温度控制在 28~30℃,搅拌反应 2h 后,静置 8~12h,过滤除去渣等杂物,然后在反应液中加入硅藻土助滤剂,再行过滤,将滤液导入碳化桶中,向桶里通入二氧化碳气体,使滤液 pH 值下降到 4~5,停止通气,将反应液静置 2h 后,大量的蓖麻蛋白便沉淀出来,倾析上层清液,离心水。如果没有二氧化碳气,可以采用加入无机酸代替。

将上述离心驱水后的湿品,置入烘箱中烘干。

采用碱溶法从蓖麻籽渣中提取蛋白,得率在 93% 以上。由于工艺处理精细,即使饼渣中含有黄曲霉毒素,也几乎全部清洗干净,于品不含毒素。

采用碱溶法从蓖麻饼渣中提取蛋白,不仅工艺过程简单,设备少,而且成本低廉,可以土法上马,生产规模也可大可小,因而是一种很有前途的农副产品深加工产品。

2.2 缓冲液法

蓖麻毒素是从大戟科植物蓖麻籽中提取的一种毒蛋白,由于具有很强的抑制蛋白质合成的功能和很强的细胞毒性,被广泛用于抗癌免疫毒素的研究和用作生物杀虫剂。