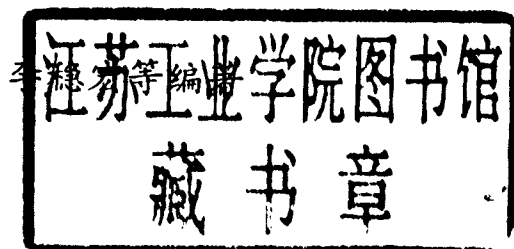


天然有机物化工利用 原理与技术

李稳宏等编著

西安出版社

天然有机物化工利用
原理与技术



西安出版社

前 言

近些年来,随着科学技术与国民经济的迅速发展,随着民营乡镇企业的崛起,对从天然动、植物中开发医药、化工、生物化工等产品的研究越来越引起人们的重视,究其原因,主要表现在:

我国地大物博,动、植物资源十分丰富。仅以陕西南部秦巴山区为例,现已鉴定认可的可供工业利用的各类生物资源就达 6000 余种,在 4000 多种种子植物中,可供利用的经济植物 2100 余种,其中有绞股蓝、五倍子、猕猴桃、刺梨、玫瑰等经济价值较高的植物;杜仲、天麻、黄连、葛根等传统的草药植物;薯蓣、魔芋等 255 种淀粉植物;漆树、油桐、桑树等当地土特名产;山胡椒、木香花等 340 种芳香植物以及 90 余种野生食用菌和农药植物,油料植物,纤维植物等。从这些资源中可开发出许多珍贵的医药品、保健品、化工产品等。这些资源的开发利用既丰富社会物质产出,又富裕一方人民,振兴地方经济,有的甚至成为振兴地方经济的龙头产品。

我国是一个农业大国,每年产生大量的农作物秆、茎、壳等纤维物质,这些物质目前大部分未被利用,有的甚至白白烧掉。从现在利用的情况来看,主要用于制作乙醇、糠醛、木糖、乙酰丙酸、酵母等化工产品中间体,在国民经济中尚未占据主导地位。但是,随着近些年来几次世界性经济衰退的出现,人类已逐渐清醒地认识到现今国民经济中占主导地位的石油、煤、天然气等资源的储量是有限的,随着大量的开采终将枯竭,但天然植物是接续生长的,是用之不竭的,因而天然纤维的开发研究具有十分重要的深远意义和战略意义。目前人类一方面对现有的传统产品生产过程不断地进行革新和改造,对其下游产品不断地开拓,另一方面,在世界范围内人们从植物纤维酶解制乙醇,在用醇类作燃料的研究中倾注了大量的财力、人力,并取得了长足的进步。相信在不远的将来,玉米秆、麦秆、木屑这些纤维废料成功地转化为廉价的乙醇类产品时,将会对世界能源做出一定的贡献。

作为农作物主要成分的淀粉除了食用外,在工业上的用途也越来越广泛,它经发酵可制得乙醇、丙酮、丁醇、柠檬酸、谷氨酸、乳酸以及葡萄糖等;另外,淀粉衍生物——变性淀粉,由于其独特的性能延伸,新的品种越来越多,用途越来越广泛。

此外,从林产资源和废料中可制得松香、活性炭、栲胶、紫胶等几十种化工产品;从各种植物的花、叶、茎、果实、根中可获得许多食用色素、香料、药物等;从蚕蛹、毛发、畜骨中可制得氨基酸、胶氨酸、明胶、骨胶等;从各种动植物中可获得许多种类的油脂,可制得许多重要的化工产品。

开发天然有机物产品的诸多特性,使作者在这方面发生了浓厚的兴趣。十余年来,作者曾多次到秦巴山区等地进行过实地考察;在实验室进行了十余种有关产品的开发研究;在国内设计建成了几家相关的工厂。基于以上原因,作者萌发了编写此书的念头。书中重点介绍了几位作者近些年来最新的研究成果,考虑到作为一本书要有系统性,相对的全面性和完整性,作者对一些经典的,在国民经济中占据重要地位的有关内容也进行了介绍,但为了避免过多重复,侧重点报道一些最新的技术和进展。通过此书的编写,作者力图使广大的化工、生物化工等相关的科技人员,能对天然有机物制备的一些新技术、新工艺有进一步的了解。如能通过此书,使这一领域的某些研究有所深入,某些技术能促进社会生产的发展,造福于人民,作者则深感欣慰。

全书共分六章,由李稳宏主编。前言、第一章、第二章第一、二、三、四、五、六节、第三章、第四章、第五章第一、二、三节由李稳宏执笔;第二章第七节由李多伟、王义潮执笔;第二章第八节、第六章由樊君执笔;第二章第九节由范代娣执笔;第二章第十节由孙晓红执笔;第五章第四节由王维周执笔。

熊国华教授、马宝歧教授对全书进行了审阅,王维周教授对全书进行了审定,秦凤编审对书稿进行了十分细致的加工,提出了许多建设性的意见,胡晓勇同志为本书绘制了插图,王洪泉、王卫东、李进红、段大少、王丽阁等同志在书稿的出版过程中做了许多协助工作,在此一并致以谢意。

对于书中的错误和不妥之处,恳请读者惠予指教为感。

作者

1998.1

目 录

第一章 动物资源化工产品的开发	1
第一节 动物资源化工产品制备的原理和方法	1
一、溶剂提取法	1
二、吸附法	4
三、盐析法	9
四、有机溶剂分级沉淀法	11
五、等电点沉淀法	13
六、结晶和再结晶作用	14
七、酶解法	16
第二节 氨基酸的制备	18
一、氨基酸的性质	20
二、氨基酸的生产方法	21
三、蚕蛹生产复合氨基酸	23
四、毛发生产胱氨酸	27
五、猪血水解生产复合氨基酸	34
第三节 尿激酶的制备	39
一、尿激酶的用途及性质	39
二、尿激酶的提取方法	40
三、硅藻土吸附法	41
四、树脂吸附法	42
五、几种改进的工艺方法	44
第四节 透明质酸的制备	46
一、透明质酸的性质和用途	46
二、制备方法	47
三、产品的分析方法	48

四、几种制备方法的比较	50
第五节 超氧化物歧化酶SOD的制备	51
一、SOD的用途	51
二、SOD的原料和性质	51
三、SOD的提取方法	53
第六节 蚕蛹油的提取	58
一、蚕蛹油的性质	58
二、蚕蛹油的用途	59
三、蚕蛹油的提取方法	59
四、苯萃取法提取蛹油	60
第二章 植物资源化工产品的开发	63
第一节 五倍子的开发与利用	63
一、五倍子的种类	63
二、五倍子的成分与用途	64
三、单宁酸的制备	64
四、没食子酸的制备	67
五、没食子酸丙酯的制备	69
第二节 杜仲的开发与利用	72
一、杜仲的有效成分及用途	72
二、杜仲有效成分的提取方法	73
三、杜仲叶中有效成分的提取	74
四、杜仲叶中氯原酸的提取	76
第三节 绞股蓝的开发与利用	79
一、绞股蓝的成分与性质	79
二、绞股蓝的用途	80
三、绞股蓝皂甙的提取方法	81
四、几种工业化生产方法	84
第四节 甜菊甙的开发与利用	85
一、甜菊甙的结构及性质	85

二、甜菊甙的用途	87
三、甜菊甙的提取方法	87
第五节 天然食用色素的开发与利用	92
一、天然食用色素的用途	92
二、天然食用色素的分类及性质	93
三、天然食用色素的制备方法	93
四、姜黄素的提取和应用	98
五、可可豆壳提取食用色素	102
六、辣椒红色素的提取	104
七、叶绿素的提取	106
第六节 葛根的开发与利用	109
一、葛根的用途	109
二、葛根的成分和提取原理	110
三、葛根中总黄酮的提取方法	111
四、总异黄酮的分离	113
第七节 鬼灯檠的开发与利用	115
一、鬼灯檠的成分、性质及用途	115
二、岩白菜素提取分离原理	115
三、岩白菜素提取工艺过程	116
四、分析测定方法	119
第八节 细胞培养法制备贝母生物碱	121
一、概述	121
二、伊贝母细胞培养生产生物碱的工艺过程	123
三、药用成分的分离测定	125
第九节 细胞培养法制备人参皂甙	125
一、人参皂甙的用途	125
二、原材料的制备方法	125
三、人参皂甙的制备方法	127
第十节 植物农药的开发与利用	128

一、植物农药开发研究的意义和现状·····	128
二、杀虫农药苦皮藤的制备·····	132
三、苦参生物碱的制备·····	134
四、天然烟碱的生产·····	135
第十一节 沙棘油的生产·····	140
一、沙棘油的用途·····	140
二、沙棘油的生产方法·····	141
三、产品质量标准·····	143
第十二节 植酸的生产·····	143
一、植酸的原料和用途·····	143
二、植酸的性质·····	145
三、植酸的生产方法·····	146
第三章 植物纤维资源的化工利用·····	150
第一节 概述·····	150
一、植物纤维水解加工现状·····	150
二、植物纤维原料的化学组成·····	151
三、植物纤维的用途·····	153
第二节 植物纤维水解生产乙醇·····	155
一、乙醇的性质和用途·····	155
二、乙醇的生产方法·····	155
三、植物纤维水解制乙醇的基本原理·····	156
四、植物纤维水解制乙醇的工艺过程·····	158
五、植物纤维水解制乙醇的研究进展·····	158
第三节 植物纤维水解生产木糖·····	160
一、木糖的用途和性质·····	160
二、木糖生产的工艺过程·····	161
三、技术经济指标·····	164
第四节 植物纤维水解生产草酸·····	165
一、草酸的性质和用途·····	165

二、草酸的生产方法·····	166
三、木屑纤维水解法生产草酸·····	166
四、玉米秆纤维水解生产草酸·····	169
五、玉米芯制备草酸·····	171
第五节 植物纤维水解生产糠醛·····	172
一、糠醛的性质和用途·····	172
二、生产糠醛的基本原理·····	173
三、生产糠醛的方法·····	174
四、糠醛生产中三废的综合利用·····	178
五、糠醛下游产品的开发·····	183
六、技术经济指标·····	183
第四章 淀粉衍生物的开发·····	188
第一节 概述·····	188
一、淀粉衍生物的用途·····	188
二、变性淀粉的分类·····	190
第二节 变性淀粉的制备方法·····	191
一、酯化淀粉·····	191
二、醚类淀粉·····	195
三、交联淀粉·····	198
四、氧化淀粉·····	200
五、酸化淀粉·····	204
六、接枝淀粉·····	204
第三节 氨基甲酸淀粉酯的生产·····	206
一、概述·····	206
二、化学反应原理·····	207
三、工艺过程·····	207
第四节 淀粉衍生物研究进展·····	211
一、淀粉酶解薄膜·····	211
二、环糊精·····	212

三、普鲁兰·····	214
第五章 植物含碳原料的热解加工 ·····	216
第一节 概述 ·····	216
一、活性炭的发展现状·····	216
二、活性炭的用途·····	217
三、活性炭的种类和原料·····	218
第二节 木材的炭化过程 ·····	219
一、炭化过程的原理·····	219
二、炭化过程的主要设备·····	221
第三节 木材的活化 ·····	224
一、气体活化法·····	224
二、氯化锌活化法·····	227
第四节 禾秆炭的生产 ·····	230
一、禾秆炭资源及开发意义·····	230
二、禾秆炭生产的基本原理·····	230
三、禾秆炭生产的工艺过程·····	232
第六章 天然有机物质分离提取新技术 ·····	235
第一节 膜分离 ·····	236
一、反渗透·····	237
二、超滤与微滤·····	242
三、电渗析·····	250
四、渗透汽化·····	252
第二节 特殊萃取 ·····	255
一、超临界萃取·····	255
二、双水相萃取·····	262
第三节 离子交换 ·····	268
一、概述·····	268
二、离子交换的基本原理·····	269
三、离子交换树脂·····	279

四、离子交换工艺过程.....	285
五、离子交换过程的应用.....	289
参考文献	291

第一章 动物资源化工产品的开发

第一节 动物资源化工产品 制备的基本原理和方法

从天然的植物、动物及其下脚料中可以提取许多重要的化工及生物化工产品。虽然原料不尽相同,工艺过程各有特性,但在提取、精制、分离以及浓缩、结晶、脱色、干燥等单元操作方面均有许多相似之处,归纳起来就提取和纯化而言,主要有以下几种方法。

一、溶剂提取法

利用一种溶剂对不同物质的不同的溶解度,从混合物中分离出一种或几种组分的过程称为提取(Extraction,也称萃取或抽提)。用冷溶剂从固体物质提取的过程可称为浸渍(Maceration);而用热溶剂者可称为浸提(Digestion,也称浸煮)。

提取分为两类:一为对固体内有效物的提取,也称液—固提取,被处理的物料为固体;另一为对液体的提取(习惯上多称萃取),也称液—液提取,被处理的物料为液体。在对固体的提取中可溶物首先溶解于溶剂,然后由两相的界面扩散到溶剂的主体。在对液体的提取中,溶剂与被处理的溶液互不混溶或部分混溶,但溶剂对于溶液中的有效成分却有选择性的溶解能力,因而被分离的物质可经由液相间的界面,从一相转移到另一相,从而达到分离的目的。

1. 影响提取过程的因素

从动植物等材料中提取生物化工产品,不论以有机溶剂还是

水为溶剂,多是液—固提取,影响提取过程的因素主要有被提取物在固相—液相间的分配比,提取过程中固—液间的平衡,提取次数,搅拌状况,原料的粒径以及下列诸工艺参数:

(1) 固液比 一般说提取所用液体的量为原料体积的 1~5 倍,体积大些,有利于提高收率,但却增加了溶剂的回收量,最佳的固液比在理论值指导下通过实验筛选。

(2) 提取时间 提取时间一般为 1 h~24 h,不同的溶剂及其用量在不同的产品之间相差较大。

(3) 温度 一般说温度升高有利于提取进行,因其可以增加物质的溶解度和溶解速度。对耐热成分,合理增高温度提取是一种常用的方法。但温度对某一些物质的活性影响是很大的,尤其如在水溶液里,蛋白质、酶和核酸等生物大分子更容易受热而变性,因之应加以注意。

(4) 氢离子浓度 一般来说蛋白质在接近中性的 pH 时比较稳定。提取蛋白质或酶时应尽量采用缓冲溶液,用酸或碱时浓度宜小,pH 值一般控制在 4~9。一般偏碱性介质比较容易引起蛋白质的变性,加上酶与其他物质的离子键结合,常能在酸性(pH3~6)解离,所以酸性提取占多数。在酸水中,还会发生细胞破壁作用,有利于胞内酶的提取。

从蛋白质或酶的溶解度考虑,提取应避免在等电点的 pH 下进行。等电点在酸性范围的可用碱提取;而等电点在碱性范围的可用酸提取。对于一些多糖类化合物,则在碱性范围内提取较好,因此条件下多糖较稳定。

(5) 盐浓度 低浓度的盐可以增加蛋白质的溶解度,称为“盐溶作用”。其原因是盐的存在有利于组织中的一些和蛋白质结合在一起的粘多糖游离出来。

常用的盐溶液有 0.15M 氯化钠、0.02M~0.05M 磷酸盐缓冲液和 0.02M~0.05M 焦磷酸钠缓冲液。

2. 溶剂的选择

(1) 用酸、碱、盐溶液提取 除脂类化合物外,多数生物物质

能溶于水,一般小分子物质较大分子物质溶解度大。利用稀酸、稀碱、稀盐或适当的缓冲液,一般能将生化物质有效地提取出来。

(2) 用表面活性剂提取 由于表面活性剂具有乳化、分散和增溶作用,所以较多的生化物质的提取可用到它。

常见的表面活性剂有脂肪酸盐($R-COONa$)、高级醇硫酸酯盐($R-OSO_3Na$)、烷基苯磺酸盐($R-C_6H_4-SO_3Na$)、胆汁酸盐、烷基氨基酸($R-NH-CH_2-COOH$)、长链季铵盐和吐温(Tween、商品名)等。

(3) 用有机溶剂提取 对脂类生化物质的制备,主要用有机溶剂把它们从组织中提取出来。常用的有机溶剂有甲醇、乙醇、丙酮、丁醇、醋酸乙酯等有极性的溶剂以及乙醚、氯仿、苯等非极性溶剂。具有一定极性的溶剂既有极性基(亲水基),又有疏水基,是广义上的表面活性剂。甲醇、乙醇、丙酮等能与水混溶,同时又有一定的亲脂性,对某些蛋白质和脂类起增溶作用。乙醚、氯仿、苯等是脂类物质很好的溶剂。在选用有机溶剂时,一般采用极性物质易溶于极性溶剂中,非极性物质易溶于非极性溶剂中的原则。在溶剂具体选择时,还应查阅有关资料和实验确定,不同溶剂用于不同场合。

例如:与细胞颗粒结构如线粒体等结合的酶,有的是和脂类物质紧密络合,难以提取,往往采用丁醇为溶剂,效果较好。在生化物质提取前,常常用丙酮处理原材料或半制成品,通常是为了脱水和脱脂,做成的丙酮粉便于保存,并可使细胞结构松散,有利于提取。在提取蛋白质或酶时,有时利用有机溶剂促使某些蛋白质和酶变性或抑制某些酶的活性。从动物原料提取多肽时,常用一定浓度的酸性丙酮进行。在此介质中多种蛋白不溶解,可减少杂蛋白的溶出。

3. 提取液的分离

提取所得到的溶液,需与固体或另一液体分离。溶液与固体的分离,一般处理方法有三种:自然沉降、过滤、离心。当混悬液处理量较大,且固体和液体的相对密度相差悬殊时,可用自然沉降法。过滤系利用多孔材料阻留固体,而使液体通过,达到固体与液体分

离的过程。离心是利用旋转运动的离心力进行分离物料的一种操作,这种方法一种是将液体和固体通过滤布分离;另一种是利用液体相对密度大小不同分离出不同相对密度的液体。

二、吸附法

吸附是物质在两相界面上浓度的分配。最常见的液相吸附是以固体物质为吸附剂从溶液中进行吸附,即使溶液中的溶质在固液界面上浓度发生变化,当溶质在界面上浓度增大时,它在溶液内部的浓度就会变小,以达到分离的目的。

吸附法工艺应用主要有两种情况:一是吸附杂质,即使杂质浓集于吸附剂表面;另一种是吸附有效成分,使提取的目的成分浓集。当吸附剂对杂质的吸附能力较强,而对有效成分基本上无影响时,可用吸附剂除去杂质。如果提取液中的有效成分能被吸附剂大量吸附,再结合洗脱,即可使有效成分得到进一步分离。

吸附剂的使用有两种方法:即静态的与动态的方法。静态的方法是向装有溶液的容器中,加入适量的吸附剂,搅拌或振荡使吸附达到平衡即可。动态的方法是将吸附剂装在柱中进行吸附,即柱体层析。在装吸附剂的层析柱中,加含待分离组分的溶液,等此溶液全部流入柱中之后,接着使洗脱剂流入洗脱,在此过程中,柱内不断发生吸附、解吸、再吸附、再解吸的过程。由于吸附剂对不同组分的吸附能力和洗脱剂对这些组分的解吸能力不同,各组分在柱中移动的距离也不相同。被吸附较弱的,比较容易洗脱的,移动的距离大些;被吸附较强的,较难洗脱的,移动的距离小些。继续加洗脱剂可使各组分依次全部由柱中洗出,分别收集即可达到分离的目的。

1. 影响吸附的因素

(1) 吸附剂的特性 吸附现象在界面发生,因此吸附剂比表面积愈大,吸附量愈多。吸附剂的这一特性,常用“比表面积”表示。比表面积即每克吸附剂所具有的全部表面积,例如活性炭的比表面积一般为 $300\text{m}^2/\text{g} \sim 500\text{m}^2/\text{g}$,高品质的甚至达 $1000\text{m}^2/\text{g} \sim$

5000m²/g。

(2) 被吸附物质(吸附物)的特性 一般说来,极性吸附剂易吸附极性物质;非极性吸附剂易吸附非极性物质。例如,活性炭是非极性的,它在水溶液中是吸附一些有机化合物的良好吸附剂;硅胶是极性的,它在有机溶剂中吸附极性物质较为适宜。

一定的吸附剂在某一溶剂中对不同溶质的吸附能力是不同的。例如,活性炭在水溶液中对同系列有机化合物的吸附量,随吸附物分子量增大而加大。吸附脂肪酸时,吸附量随碳链增长而加大;对多肽的吸附能力大于氨基酸;对多糖的吸附能力大于单糖等事实都能说明这一点。当用硅胶在非极性溶剂中吸附脂肪酸时,吸附量则随碳链的增长而降低。

在生产实际中,脱色和除热原一般采用活性炭,去过敏物质常用白陶土。在制备酶类药物时,所采用的吸附剂选择性较强,要选择多种吸附剂进行实验才能确定。

(3) 影响吸附过程的因素

a. 温度 吸附一般伴有放热效应,所以只要达到了吸附平衡,升高温度会使吸附量降低。但在低温时,有些吸附过程往往短时间达不到平衡,而升高温度会使吸附速度加快,所以会出现温度高时“吸附总量”增加的情况。对高分子物质的吸附,情况很复杂,目前对其基本规律,知道的还不多,在生产中主要应靠实践找出适当的条件。

b. pH 值 溶液的 pH 值往往会影响到吸附剂或吸附物的解离情况,进而影响吸附量。对蛋白质或酶类等两性物质,一般在等电点附近吸附量最大。

c. 吸附物的浓度 在吸附达平衡时,体系中吸附物的浓度称为平衡浓度。普遍的规律是:吸附物的平衡浓度愈大,吸附量也愈大。当吸附物原始浓度大时,用定量的吸附剂进行吸附,则平衡后吸附物的浓度也会大些。

d. 盐的浓度 盐类对吸附作用的影响比较复杂,有些情况能阻止吸附,在低浓度盐溶液中吸附的蛋白质和酶,常用高浓度盐溶

液进行洗脱。但在另一些情况下盐能促进吸附,甚至有的吸附剂一定要在盐的存在下,才能对某种吸附物进行吸附。例如硅胶对某种蛋白质吸附时,硫酸铵的存在,可使吸附量增加许多倍。

正是因为盐对不同物质的吸附有不同的影响,盐的浓度对于控制选择性吸附很重要。在生产工艺中也要靠实验来确定合适的盐浓度。

3. 几种吸附剂的性质和应用

(1) 活性炭 活性炭的吸附作用,在水溶液中最强,在有机溶剂中相对较弱。在水溶液中能吸附某些色素、腥臭物质、酸、碱、盐和热原等。不论溶液中色素杂质为何种类别,一般均能用活性炭脱色。为了使活性炭的作用充分发挥,通常应将其活化。活化的简单方法是烘去原附着的一些气体。一般在用前于 150°C 烘 4 h ~ 5 h 即可。

(2) 白陶土(白土、陶土、高岭土) 白陶土可分为天然白陶土和酸性白陶土两种。天然白陶土的主要成分是含水硅酸铝,其组成与 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相当。白陶土具有大量微孔和大的比表面积(一般为 $120\text{m}^2/\text{g} \sim 140\text{m}^2/\text{g}$,可称活性白土),能吸附大量有机杂质。将白陶土浸于水中,pH 值约为 6.5 ~ 7.5,基本上是中性的,但由于它能吸附氢离子,所以可起中和强酸的作用。

酸性白陶土(也可称酸性白土)的原料是某些斑土,经浓盐酸加热处理后烘干即得。其化学成分与天然白陶土相似,但具有较好的吸附能力,如其脱色效率比天然白陶土高许多倍。

(3) 滑石粉 滑石的成分为偏硅酸镁,可以 $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$ 表示。一般滑石粉都含有铁、钙和镁的碳酸盐化合物。

滑石粉以不易起化学反应和吸附能力弱为特点,可以作助滤剂。有些药液,用经过 115°C 1 h 活化的滑石粉,趁热加入,可吸附少量多糖类杂质,效果较好。利用滑石粉弱的吸附性能,用大量滑石粉处理有效成分的稀溶液时,有效成分损失不明显。

(4) 硅藻土 硅藻土的主要成分是无定形二氧化硅,是古生物硅藻的遗体沉积而成。商品硅藻土是经过盐酸洗涤和煅烧等除