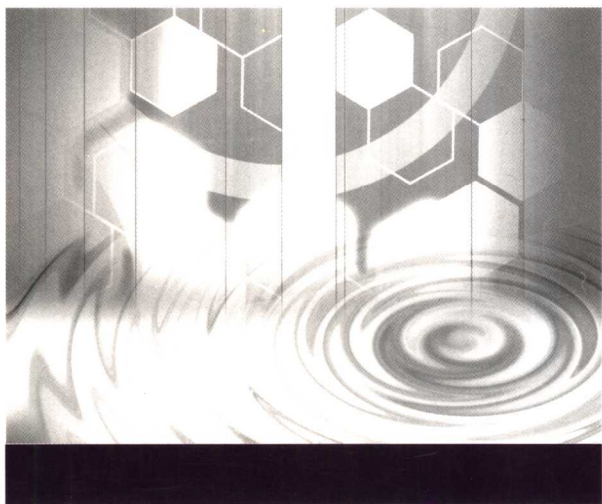


汪多仁 主编 汪熙赫 副主编

农副化学品 清洁生产工艺



Chemical Industry Press



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

农副化学品清洁生产工艺

汪多仁 主 编

汪熙赫 副主编

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

农副化学品清洁生产工艺/汪多仁主编. --北京: 化学工业出版社, 2004.9
ISBN 7-5025-6142-0

I. 农… II. 汪… III. 化工产品: 农副产品-无
污染工艺 IV. TQ074

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 097787 号

农副化学品清洁生产工艺

汪多仁 主编

汪熙赫 副主编

责任编辑: 刘俊之 王秀鸾

文字编辑: 丁建华

责任校对: 王素芹

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京红光印刷厂印刷

北京红光印刷厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 14 字数 377 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6142-0/TQ·2085

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

农副化学品在化工行业中有着特殊的地位，它直接关系到各行业的可持续发展。我国在化工产业“十五”规划中将农副化学品列为“对国民经济发展有重大影响，为我国基础产业、支柱产业和国防建设提供保障的行业”的第一类物质。目前我国农副化学品企业存在相对规模较小、产品单一、结构性矛盾比较突出等问题，入世后势必受到一定的冲击，因此，国内农副化学品生产企业要利用现有资源和销售网络等优势，增强竞争力，使自己在激烈的市场角逐中立于不败之地。

农副化学品行业是我国的基础化工行业，长期以来一直为国家所重视。建国以来，我国农副化学品行业一直在不断开发和引进许多项目，使得农副化工行业整体水平得到了有效提高，保证了我国各行业的持续发展。

所谓绿色化的农副化学品首先是采用绿色的原料，绿色的催化剂、溶剂和助剂等，特别是优先采用易得无害的农副产品为最基本原料。随着石油资源在我国的日渐减少，使得采用农副产品开发绿色化学品具有优先发展的趋势，并可以在最优化的反应前提下提高原料的转化率、选择性和收率，减少副产物和“三废”的排放，以此达到化学反应和精细化工生产的最佳境界。其次，将绿色精细化工产品国民经济相关部门和行业进行应用或经进一步反应或复配，设计最终绿色化的反应条件和复配技术，以达到全程化“绿色”高新精细化工的水平。

绿色农副化学品的生产和技术并不仅仅着眼于节制污染、减少污染或清洁生产，它是在正确对待环境成本的原则下，既达到良好的经济效益，又具有深远的社会效益，是一种可持续发展的科学技术，它是一种新概念的突破和高科技的发现。

农副化学品的“绿色化”是化学工业发展的必然趋势。化学工业的绿色化主要包括：(1) 化工产品“绿色化”，即安全产品、无公害产品和废物再生产品；(2) 化学工艺过程“绿色化”，是指通过开发高效率、低废弃工艺技术等手段来实现化学工艺的“绿色化”或“清洁化”，达到保护环境、节约能源、安全生产的目标；(3) “绿色”化学工程，即致力于保护环境，减少和消除污染的化学工程。

在我国，应加大投资力度，大力发展清洁技术和生态工业技术，实现对天然资源的完全循环利用，而不向大气、水和土壤排放任何废物，化学工作者要努力创新出构思独特、指标先进、经济合理的清洁技术，为化学工业的清洁生产和持续发展做出贡献。

编者

2004 年 5 月

目 录

01 大豆系列	1
01001 大豆磷脂	1
01002 改性大豆磷脂	9
01003 大豆异黄酮.....	17
01004 大豆蛋白塑料.....	22
 02 酸、醇、酯类	30
021 酸.....	30
02101 山梨酸.....	30
02102 γ -氨基丁酸	36
02103 甘草酸.....	40
02104 二聚酸.....	47
02105 氨基酸.....	52
02106 长链二元酸.....	57
02107 亚麻酸.....	67
02108 12-羟基硬脂酸	71
022 醇类.....	74
02201 粉末山梨糖醇.....	74
02202 糠醇.....	79
02203 天然高碳脂肪醇.....	88
02204 白藜芦醇.....	97
02205 丙三醇	102
023 酯	111
02301 脂肪酸甲酯	111
02302 聚乙二醇脂肪酸酯	127

02303	富马酸二甲酯	135
02304	乳酸异戊酯	144
02305	柠檬酸三丁酯	146
02306	水杨酸异丙酯	157
02307	聚甘油脂肪酸酯	162
02308	单月桂酸甘油酯	171
02309	己酸(异)戊酯	183
03	低聚糖类.....	190
031	壳聚糖类	190
03101	壳聚糖	190
03102	微球形壳聚糖	194
03103	低聚壳聚糖	199
032	其他低聚糖	204
03201	大豆低聚糖	204
03202	无水葡萄糖	208
04	蓖麻油类.....	214
041	蓖麻油类产品	214
04101	氢化蓖麻油	214
04102	十一烯酸与庚醛	219
04103	蓖麻油基聚氨酯密封胶	225
042	其他酯类衍生物	227
04201	脂肪酸甲酯磺酸钠	227
04202	癸二酸二正辛酯	236
04203	癸二酸二异癸酯	241
05	淀粉类.....	247
051	改性淀粉	247
05101	环糊精	247

05102	可降解改性淀粉树脂	253
05103	天然淀粉改性絮凝剂	265
05104	羧甲基淀粉	268
052	淀粉深加工类产品	282
05201	木薯淀粉黏合剂	282
05202	聚乳酸纤维	287
05203	淀粉系高吸水聚合物粉末	295
05204	麦芽糊精	305
06	植物纤维类	309
06001	类胡萝卜素	309
06002	天然色素	313
06003	番茄红素	320
07	茶衍生物	329
07001	茶皂素	329
07002	咖啡因	336
07003	茶多酚	341
08	添加剂	352
08001	蔗糖素	352
08002	抗菌剂	356
09	胶类	362
09001	胶原水解物	362
09002	果胶	365
09003	明胶	375
10	其他	388
10001	谷胱甘肽	388

10002	生化柴油	399
10003	特种蛋白质	404
10004	天然维生素 E	416
10005	肌醇	422

01 大豆系列

01001 大豆磷脂

大豆磷脂在医药和食品工业中应用非常广阔，素有脑黄金之称，作为新型的营养保健品，必将为 21 世纪的人类健康做出新的贡献。

1 理化性能

磷脂是含有磷酸根的一类脂化合物，是一类重要的油脂伴随物。纯净的磷脂在室温下是白色固体，但因制取及储存等条件的不同，变成浅黄或棕色。大豆磷脂可视为甘油三酯中的一个脂肪酸根被磷酸所取代，又被胆碱或胆胺所酯化，前者为卵磷脂，后者为脑磷脂，属天然元素有机化合物。卵磷脂结合其他磷脂成分，以混合物的形式广泛存在于动植物世界里，如存在于动物的卵、脑等神经组织及内脏器官，在动物的卵黄中含量最多，为 8%~10%，从蛋黄中提取出的主成分是磷脂酰胆碱；在植物中尤以大豆中含量最高，在油脚中含量为 2.7%~3.2%，故可从大豆油脚中分离提取。

磷脂的化学性质主要表现在酯键、脂肪酸和磷脂的取代基上，故可在这些位置发生化学反应，使卵磷脂改性，以进一步拓宽其作用与应用范围。

2 生产工艺

油脂厂利用水化大豆油脚进行深度加工获取更有使用价值的大豆磷脂具有一定的经济效益和社会效益。其具体操作过程如下。

水化油脚自炼油车间由泵打入油脚储罐，经供料泵把油脚送入套管加热器进行预热，预热温度应达到 60~70℃，而后均匀进入立式薄膜蒸发器进行蒸发干燥。蒸发器真空度为 97.3kPa，内转子转速为 400r/min，温度为 110~115℃，经脱水后的磷脂含水在 0.5% 以下，此产品经化验合格后，如不需要脱色可由干燥真空抽

出泵送至磷脂储罐进行装桶包装，以便于存储和销售。

若需要脱色，将浓缩磷脂由泵抽出直接送入脱色罐进行脱色，脱色罐真空度 97.3kPa，脱色温度 90℃，搅拌速度 60r/min，脱色时间 10~15min，脱色剂浓度为 30%，加入量约为磷脂质量的 1.5%。脱色完成后，在继续保持上述操作工艺条件下，对物料进行流质化，流质剂加入量为磷脂质量的 3%。流质化结束后，操作条件不变，紧接着对物料进行脱水。

脱水结束后，将脱色罐夹套内进热水改为进冷却水，使物料冷却至 70℃时，启动抽出泵将物料送入磷脂储罐，储罐搅拌速度为 30r/min，温度为 56℃，而后由泵送入包装工序进行装桶包装。

其主要工艺设备为立式薄膜蒸发器。其结构主要分为蒸汽室、加热室。加热室上段有加热夹套，夹套上有蒸汽进口管，冷凝水出口管和放空管，并设有物料进口。蒸汽室设有真空接管，下部锥体内设有加热盘管。蒸发器内有转子（带轴承和密封系统）、分配器、传动装置、内部温度自动控制装置及真空下跌报警装置。当蒸发器真空度达到 97.3kPa 时，物料泵将物料均匀地送入蒸发器加热室的分配器内，物料靠离心力作用，均匀、膜状地分布在加热室内壁上，借转子叶片的刮壁作用和重力作用自上而下流动，物料在流动过程中不断吸收加热室夹套中蒸汽的热量，使温度不断升高，最终达到 110~115℃，物料在升温过程中水分不断蒸发变为气体，被真空泵抽出，物料则不断浓缩成浓缩产品，由立式薄膜蒸发器底部排出。

脱色罐是用于磷脂脱色的主要设备。主体为一带碟盖和锥度的密闭圆筒体，圆筒体和锥底外壁带有加热夹套，夹套上有热水和冷却水进口接管，圆筒体外壁有物料、脱色剂、流质剂进口接管，碟盖上设有真空管、人孔、照明灯，锥底设有物料出口管，器内有搅拌装置。脱色罐设有高位报警装置、温度及真空显示仪表及真空下跌报警装置。

浓缩磷脂由泵送入脱色罐，并启动搅拌，待物料达预定料位后停止进料。当物料温度达到 90℃时，启动脱色剂泵向脱色罐内注

入脱色剂，在搅拌作用下使物料与脱色剂充分混合进行脱色，浓缩大豆磷脂色泽是影响产品质量主要因素之一，为提高产品质量，必须将其进行脱色等后处理。

一般大豆磷脂产品呈黄色，纯净的大豆磷脂是白色。存在于大豆磷脂中天然色素组分主要有：叶绿素（黄绿或蓝绿色）、胡萝卜素（黄红色）、类胡萝卜素（叶黄素、叶红素从浅黄到棕红色）、黄酮色素、花色素等。混合油在蒸发和汽提过程中由于温度的提高，（汽提温度 120℃），使混合油中的还原糖和磷脂在油介质中相互作用，将引起磷脂的氧化或部分分解，形成深色磷脂。而且蒸发汽提温度愈高，溶剂蒸发汽提过程时间愈长，则聚积的化合物就愈多。

同时，在此温度下有些色素如类胡萝卜素等也会遭到不同程度的破坏，产生新的有色物质，使色泽进一步加深。

加水量的大小是根据毛油中磷脂含量和水化的方法来确定的。加水量大，油脚浓缩脱水时间必然会延长，磷脂在长时间高温状态下（一般不超过 90℃），致使磷脂色泽加深。加水量小，毛油中会形成深色黏稠的池脚和含有未水化的磷脂浑浊油层、亦造成磷脂色泽加深。

毛油水化时，为了去除油中的非水化磷脂在油中的含量，需加入电解质。电解质（磷酸、草酸等）的加入，促使胶粒絮凝紧密，降低絮团的含油量，加速沉降速度，提高了脱胶的效果。但电解质加入后不易除去，存在于油脚中，改变了油脚的 pH 值，同时会使毛油中的磷脂、蛋白质、黏液等在酸碱作用下变性，部分色素也遭到破坏，形成由灰暗到深黑的絮状物，而沉淀在油脚中（毛磷脂），改变了磷脂的物理性能和功能性，影响了卵磷脂质量，且草酸还具有一定的毒性，因此，以上脱胶剂的油脚就不能作为生产磷脂的原料。由于水化后油脚含水量在 40%~50% 之间，含油量在 35%~40% 之间，在高温下，若长期暴露在空气中和在直射光线下，易氧化变质，严重时则会水解酸败，无使用价值。因此，对于水化后油脚，应及时进行脱水加工生产，制成成品磷脂。

油脚含油过大，在浓缩脱水后期，易造成溢锅和脱水困难，所

以往需延长高温脱水时间，加流质剂进行流质化，使浓缩磷脂在 20℃ 能够流动，且磷脂中丙酮不溶物含量降至 58%~60%。而后进行脱水，脱水完成后，将夹套内热水阀门关闭，通入冷却水进行冷却，当冷却料温达到 70℃ 以下时，即由泵抽出至储罐。

为确保浓缩磷脂产品质量，制油时要选用优质大豆。未成熟大豆、虫豆、遭霜打大豆均影响磷脂色泽和产率。同时，生产中要掌握好预处理与各工序的工艺参数。

水化前必须进行过滤，除去杂质。水化过程中，必须使用软水，以免使部分磷脂在水化过程中形成钙镁磷脂，降低磷脂得率；油脚成分应控制在含油量为 20%~25%，含水量小于 50%。水化油脚在进入薄膜蒸发器前一定要进行预热。预热后料温初始达不到要求，则应该打开旁路阀门，让物料返回油脚储罐循环，直至达到预热温度后才可进入薄膜蒸发器。

物料进薄膜蒸发器前，应先将蒸发器夹套蒸汽阀门打开，进行预热。夹套加热蒸汽压力保持在 1.0MPa 左右，温度保持在 120℃。

蒸发器通过电子控温系统控制适当的温度。启动搅拌前，先打开润滑装置的阀门和机械密封冷却水。进料前先启动蒸汽喷射泵，使蒸发器真空度达到 97.3kPa。各项准备工作完成后，方可进料，使设备保持正常的工作状态，物料脱色前，打开脱色罐夹套阀门，通入热水进行预热，并启动搅拌，同时开启真空系统，待设备内的温度达到要求，真空度达 97.3kPa，可开始进料。

而后将夹套热水阀门关闭，打开冷却水阀门通冷却水。使进料温度逐渐降低至 90℃，加脱色剂开始脱色。

与此同时，再将夹套热水阀门打开，关闭冷却水阀门，使夹套内通热水进行保温。实际操作中，可通过观察脱色罐内物料颜色变化确定，当物料由深色或黄色变成淡黄色时，在搅拌作用下，观察到物料中出现丝状白线，且白线待几分钟后由窄变宽，此时说明加入脱色剂合适，如若白线不变，则说明加入脱色剂不够，再适当加一些直至达到要求。脱色完成后进行流质化，需控制好流质剂加入

量，流质剂加少了起不到流质的作用，加多会使产品酸值升高带来异味。

利用化学试剂的氧化作用进行脱色，脱色剂目前常用的为双氧水。可采用球形罐间歇法制取，在浓缩磷脂水分达 1% 左右时，停止加热，关闭真空泵，浓缩罐夹套通入冷水，使罐中磷脂温度降至 65~70℃ 时，加入磷脂质量 2.0%~2.5%，浓度 30% 的 H_2O_2 ，在罐体上部，放空阀处或罐体上部另加储液漏斗，在搅拌 30min 同时，分两次将 H_2O_2 加完，然后升温至 85℃（蒸汽压力控制在 0.3MPa），开启真空泵，真空度不低于 0.085MPa，在不断加热搅拌下，脱除磷脂中多余水分，水分降至 1% 时停止加热搅拌，关闭真空泵，罐体夹套通冷水，使磷脂温度降至 65℃ 以下，脱色时间在 1.3h，即可完成。

在操作过程中，如沫子大可稍延长时间或略提高温度，但不能超过 90℃。料位高度绝不能超过罐中球体 2/3，温度计温包一定要安装在料位中部，温包要直接接触物料，确保温度指示真实。

罐体夹套通冷水降温时，最好先通温水，然后再通冷水，以免长时间热胀冷缩，罐体受损。

加双氧水时一定要彻底关闭真空泵（但需保持罐中真空度要求），确保磷脂与双氧水充分混合，反应完全。升温时速度要慢；以防颜色进一步加深。连续磷脂浓缩工艺可大大缩短浓缩时间，提高产品质量。

在生产中，对产品过氧化值和酸值控制措施为在混合油气提操作时尽量降低汽提温度。在不影响生产效率和半成品质量前提下，严格控制工艺条件。降低毛油、油脚的温度、水分、杂质及缩短毛油和油脚储存时间，最好及时组织生产。脱色前应在实验室做小样试验，根据脱色前磷脂色泽和试验结果以及工艺条件确定脱色剂用量，一般双氧水（30%）用量在 1.5%~3.0%（与物料质量之比），力求脱色剂用量少，脱色时间短，确保脱色效果，使产品理化指标、卫生指标合格率达到 100%，避免脱色剂用量过大，过氧化值升高，酸值升高。

将粗磷脂与 2~3 倍 96% 乙醇混合, 于 30~50℃ 提取 3~4 次, 过滤。向滤液中加入 20% 的水, 分出中性油。再将醇水混合液通过三氯化铝层析柱, 之后用乙醇洗脱, 回收溶剂后即得高纯 SBPL (大豆磷脂)。该产品中卵磷脂含量高达 85%~99%, 质量较高。

取粗磷脂溶于 1 倍量乙醚中, 搅拌加入丙酮至析出沉淀时, 继续滴加丙酮使上清液不再出现浑浊为止 (2.3 倍量丙酮)。分离沉淀物回收溶剂后得含 92.3% 的固态磷脂。该产品中水和油的含量很低。易于储存。

将粗磷脂用自动清洗或人工清洗的特殊板式或柜式过滤器过滤, 除去全部杂质和粗油, 或只除杂质不去油, 可制得透明 SBPL。如在较纯的磷脂中加入适量 CaCl_2 、脂肪酸和植物油或加入特殊稀释剂, 即可制成液化磷脂。

3 技术指标

项目	粉末高纯大豆磷脂	膏状大豆磷脂
色泽	白色或微黄色粉末	流态, 微透明感, 常温黏稠流动
丙酮不溶物/%	96.98	52 (流态), 56 (微透明), 62 (黏稠)
水分/%	小于 1	小于 1
酸值/[gKOH/mg]	小于 30	小于 30
过氧化值/(meq/kg)	小于 15	小于 15
己烷不溶物/%	0.05	0.05
碘值/[g(I)/100g]	80~85	80~85
HLB 值	小于 10	小于 10
重金属/(mg/kg)	小于 15	小于 2

4 应用拓展

磷脂的组成中除了甘油和脂肪酸外, 还含有磷酸与有机碱, 依其组成不同可分为卵磷脂、脑磷脂、肌醇磷脂、缩醛磷脂和神经鞘磷脂, 各种磷脂在生物体内都具有重要的生理功能, 作为食品的营养成分, 则卵磷脂最为重要。卵磷脂是一种很好的乳化剂, 有助于人体对脂肪的消化, 其有机碱可以防止肝脏中积存过多的脂肪, 但在油脂中如果含量较多, 在烹调时一经加热会产生较多的泡沫并容易焦化, 影响食物的外观, 所以植物油精制时要把它提取出来。

4.1 医药业

大豆磷脂是重要的生物活性物质，磷脂具有两亲结构，细胞膜的基本骨架是双分子膜，膜中磷脂呈液晶结构，可进行离子传递和分子运动，有利于脂肪代谢，作为生命基础物质，具有特有的生物活性和生理功能。

磷脂对人体具有重要的生理功能，是维持生命的基础营养物质。

4.2 食品

磷脂是生命细胞和所有活细胞的重要组成部分，也是构成神经组织、特别是脑脊髓的主要成分。人的大脑、骨髓中干物质 40% 都是由磷脂组成的，同时也是血球及其他细胞膜的主要构成材料，对人体的正常活动和新陈代谢起着重要的作用。

磷脂在人体内发挥的种种生理功能形成磷脂营养的作用依据。磷脂还是动物膜的主要构成原料，每个细胞的细胞膜和线粒体、内质网、高尔基体、微粒体及细胞核的膜中均含有磷脂并有较高浓度的分布，以结构脂类的形式存在于有机体内的磷脂，担负着基质通过细胞膜的交换、控制的特殊职能，以调节人体细胞膜的功能，使细胞膜处于正常状态。

通过磷脂营养物质的介入，还可以维持酶的活性、改善体内脂质的代谢、促进脂溶性维生素的吸收。因此，在细胞、血液及体液中，人身体内的磷脂在营养吸收和营养输导方面起着重要的生理生化作用，补充磷脂无疑是对生命的有力支撑和有效的调节。

4.3 化妆品

磷脂是皮肤自然保湿因子的重要成分，它们必须与甘油酯和脂肪一同保护皮肤脂质和维护皮肤的水分平衡。磷脂亦是天然的表面活性剂，有润肤作用。也是生物体细胞的重要组成部分，在细胞的渗透性和代谢方面作用重要，对促进皮肤细胞的呼吸及防御碱性对皮肤的脱脂作用很有意义。

磷脂可广泛用于生产护肤、洁肤膏霜和洗肤剂、防晒剂等产品中，向磷脂中添加油脂、稳定乳剂及混悬剂，分散香精和色素，可

以防止皮肤表皮干燥，还可用于护发品包括洗发乳、洗发香波、喷发胶、头发修饰剂和调理剂等。卵磷脂能促进乳液形成、稳定泡沫，与硬脂精和蛋白质形成复合物，特别对头发具明显的实用效果。卵磷脂用于烫发剂，与蛋白质结合后具有固发作用，可治疗脂溢性头皮，降低头发中产生的静电荷，防止头部皮肤过分脱脂，使头发更富有光泽，也可用于发乳等及永久性卷发制剂中。

由于卵磷脂的天然表面活性和稳定作用、保湿性和护肤功能，使人产生舒适的感觉。适用于洗发香波（膏），喷发胶，烫发、染发、头发修饰和调理剂及护发素等发用化妆品；口红、睫毛油、面用香粉、粉饼等美容制品，浴用产品和剃须膏等制品中常可加入磷脂，使色素达到最佳分散效果和改进颜色稳定度，兼有保湿作用。

磷脂可用于沐浴乳、泡沫浴液、浴油、清洁乳霜等。基于它的胶体性质，可保护和护理皮肤，添加油脂，是一种香味载体、稳定乳剂及悬浮剂。

磷脂能与各种表面活性剂混溶，泡沫稳定，给皮肤表面以增殖作用。卵磷脂对皮肤有很好的适应性和渗透性，能增进皮肤的柔软性和弹性。

5 市场前景

由于生命科学的发展，在 20 世纪 80 年代中叶以来，保健营养品、疗效食品和食品乳化剂的发展，促进了磷脂的研究与开发，在发达国家普遍受关注，继普通磷脂之后，食品级、医药级磷脂相继问世。

美国 Central Soya 公司是世界上磷脂产量最大的厂家之一，历史悠久，品种多，质量好，出口量大。目前该公司已和德国汉堡的 Stern 卵磷脂公司成立了中央大豆卵磷脂集团。亚洲地区销售的磷脂食品添加剂、保健食品卵磷脂颗粒制剂多为该公司产品。

从最近几年来看，国外许多公司都在致力于高附加值磷脂产品的开发及其应用技术研究。从市场结构来看，目前已逐渐由传统的低级粗品向高级精制品或酶改性精制品以及复合制品转化。

国内生产大豆磷脂的单位主要有北京南苑植物油厂，广西南宁