



2011中国大豆深加工行业360°产业论坛



高效分离技术 在大豆深加工产品中的运用

任其龙

浙江大学化学工程与生物工程学系

系主任

浙江大学二次资源化工国家专业实验室

副主任

2011年1月14日

我国是大豆消费大国

1936年：

大豆产量占世界总产量的**91.2%**

2009年：

大豆产量**1450**万吨，落后于美国、巴西、阿根廷；
进口量**4255**万吨，是产量的**2.9**倍，同比增长
13.7%，创历史最高纪录。

由大豆**生产大国**变为**进口大国**

大豆加工业现状



大豆种植业



大豆加工业



大豆油脂加工业

大豆蛋白加工业

传统豆制品加工

产品：豆油、蛋白质、豆制品

副产物：豆粕、豆渣、豆制品废水、水化油脚、皂脚、脱臭馏出物

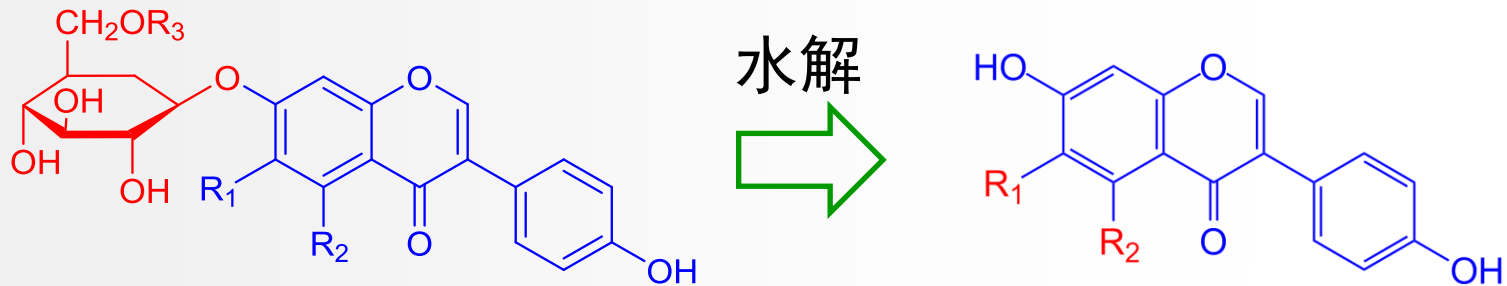
产品附加值低、大量副产物未充分利用

副产物中的高附加值成分



大豆异黄酮

- 大豆中黄酮类物质的总称
- 分游离型苷元和结合型糖苷，前者生物活性高



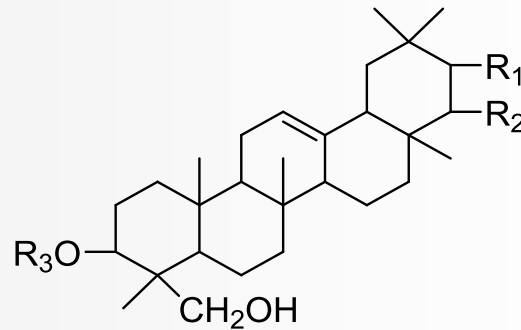
大豆黄素： R1=R2=H

黄豆黄素： R1=OCH3 R2=H

染料木素： R1=H R2=OH

大豆皂苷

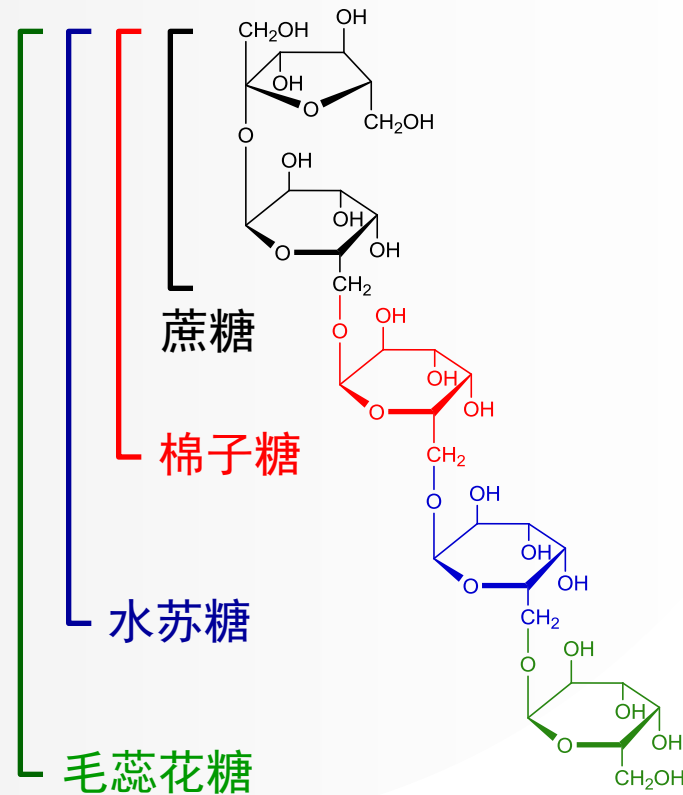
- 大豆中三萜类化合物的低聚配糖体总称
- 依据苷元结构可分为A类、B类、E类、DDMP类大豆皂苷



苷元	R1	R2
A类	OH	OH
B类	H	OH
E类	H	=O
DDMP类	H	DDMP

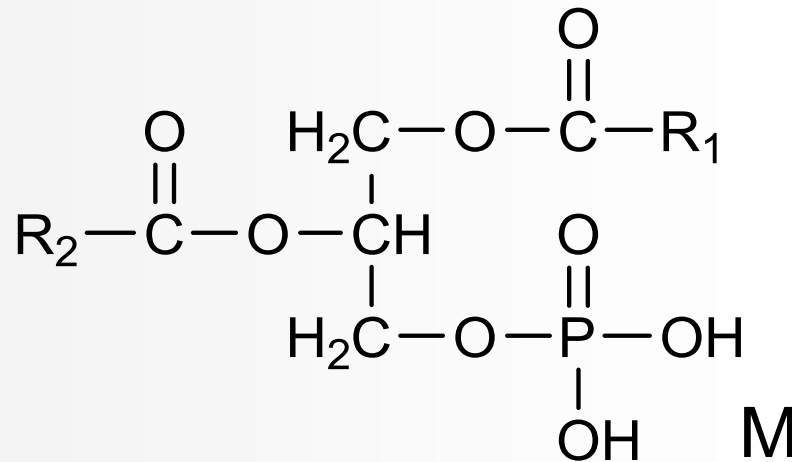
大豆低聚糖

- ❑ 大豆中可溶性糖的总称
- ❑ 含单糖、蔗糖、棉子糖、水苏糖、毛蕊花糖
- ❑ 可促进人体肠道内双歧杆菌繁殖



大豆磷脂

- 大豆中**磷酸甘油酯及其衍生物的总称**
- 包括**卵磷脂、脑磷脂、肌醇磷脂、丝氨酸磷脂等**

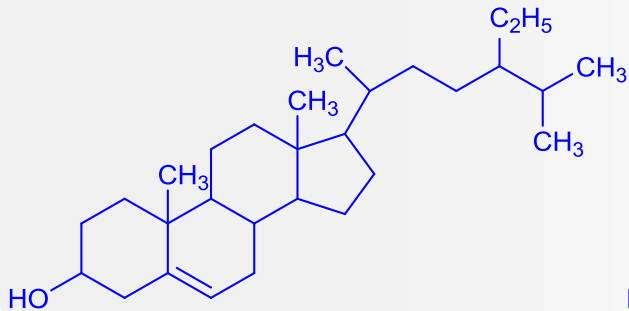


R1、R2为脂肪酸

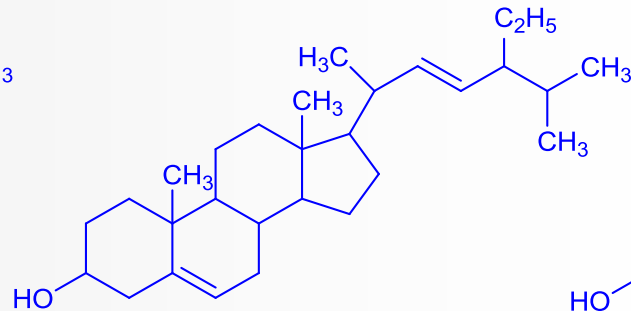
M为取代基团

大豆甾醇

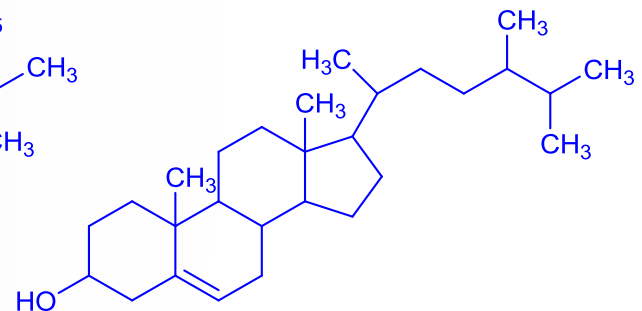
- 属植物甾醇
- 主要为 β -谷甾醇、豆甾醇和菜油甾醇



β -谷甾醇



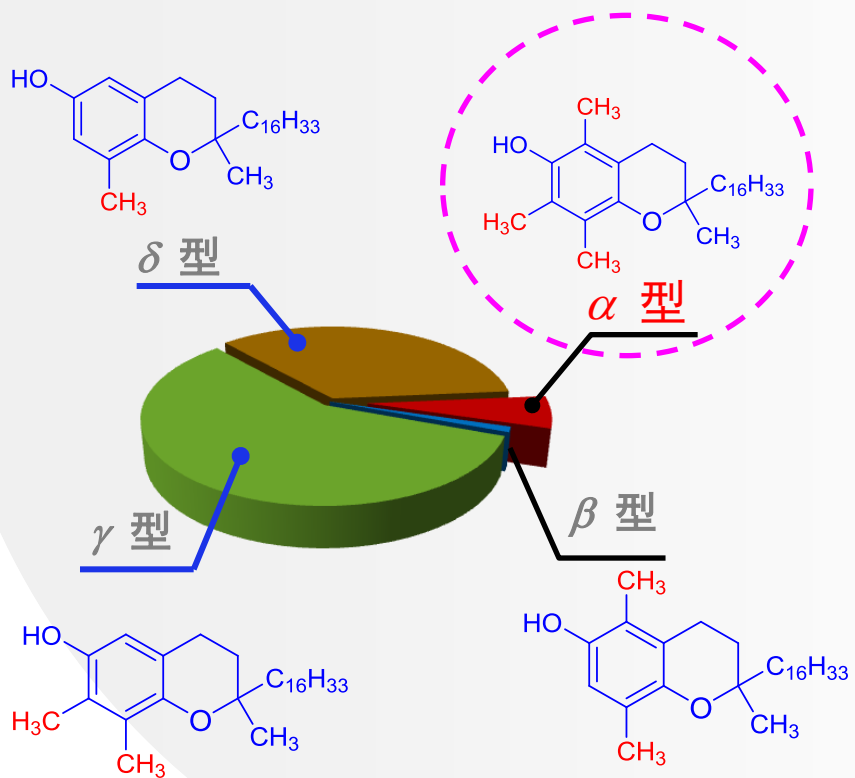
豆甾醇



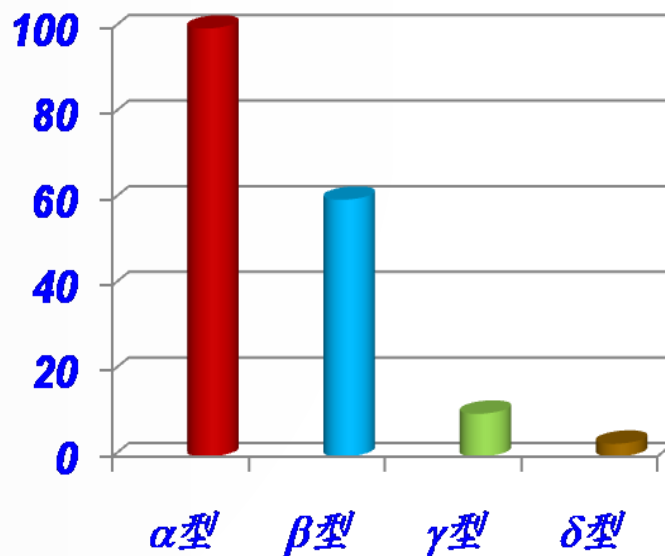
菜油甾醇

天然维生素E

- 存在四种构型
- 以 α 型活性最高，但含量相对较低

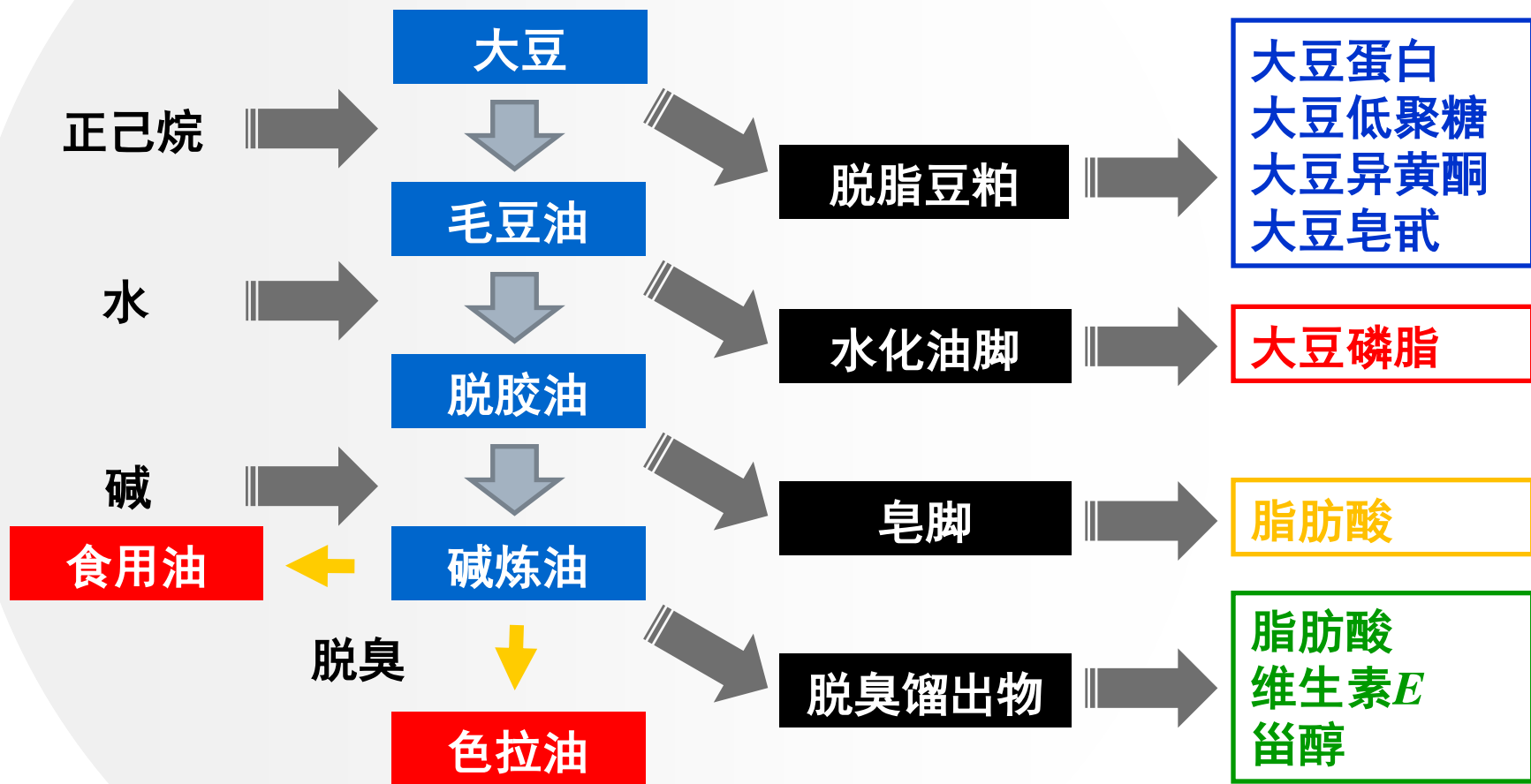


天然混合维生素E组成



相对活性

大豆油脂加工产业链



副产物特点

成分复杂（数十种）

结构和性质相似

含量低（0.1-10%）

如何综合利用副产物
实现大豆精深加工



== 高效分离技术

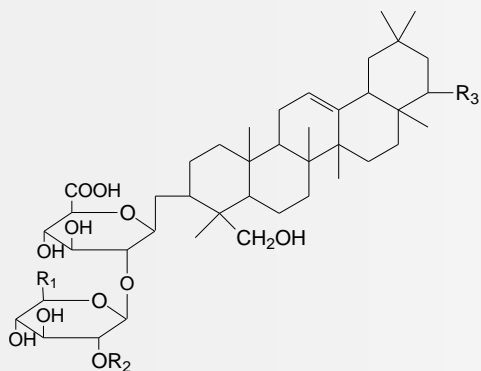
萃取
 沉淀（盐析）
吸附分离（核心）
 分子蒸馏
 膜分离（超滤、纳滤）
 结晶

一、从豆粕分离制备大豆异黄酮

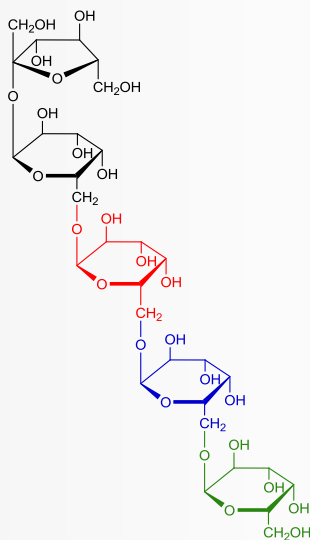
脱脂豆粕



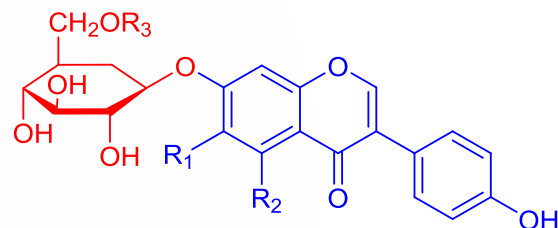
大豆异黄酮



大豆皂苷: 0.4%



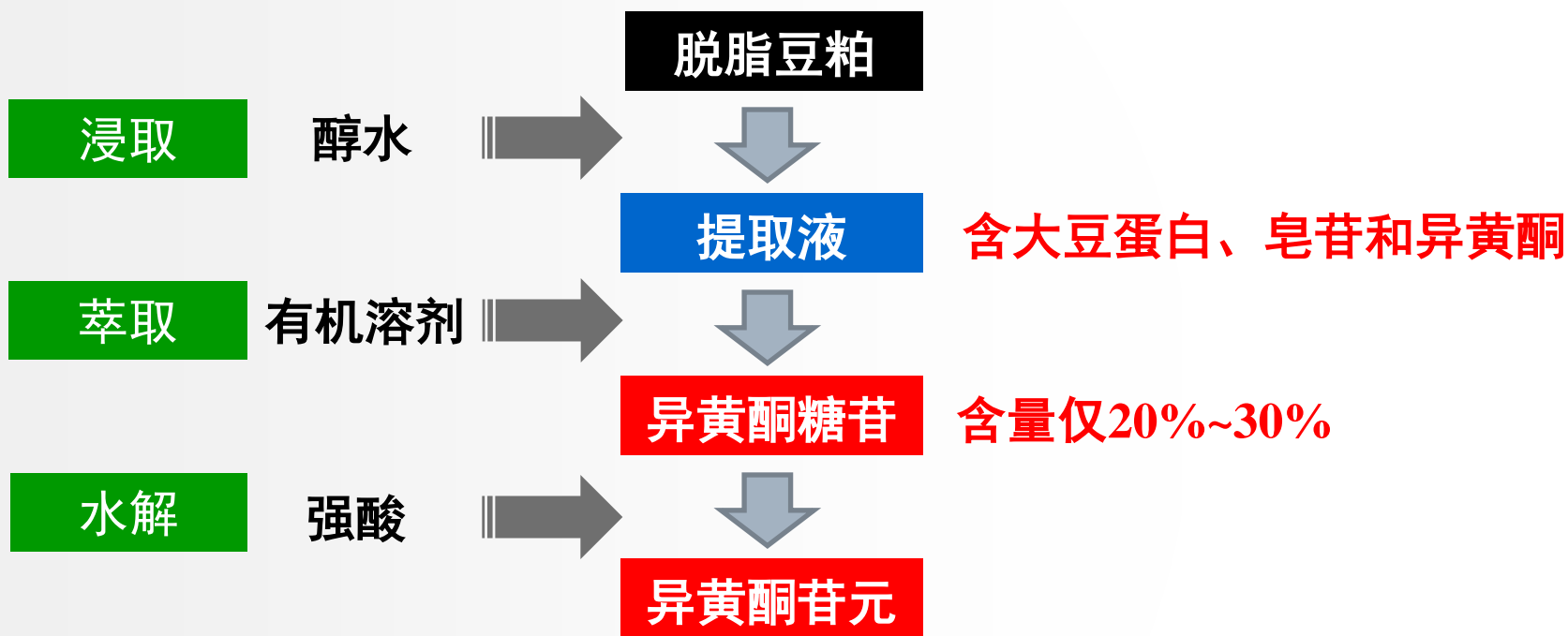
低聚糖



大豆异黄酮: ~0.5%

难点:
大豆异黄酮与皂苷极性相似

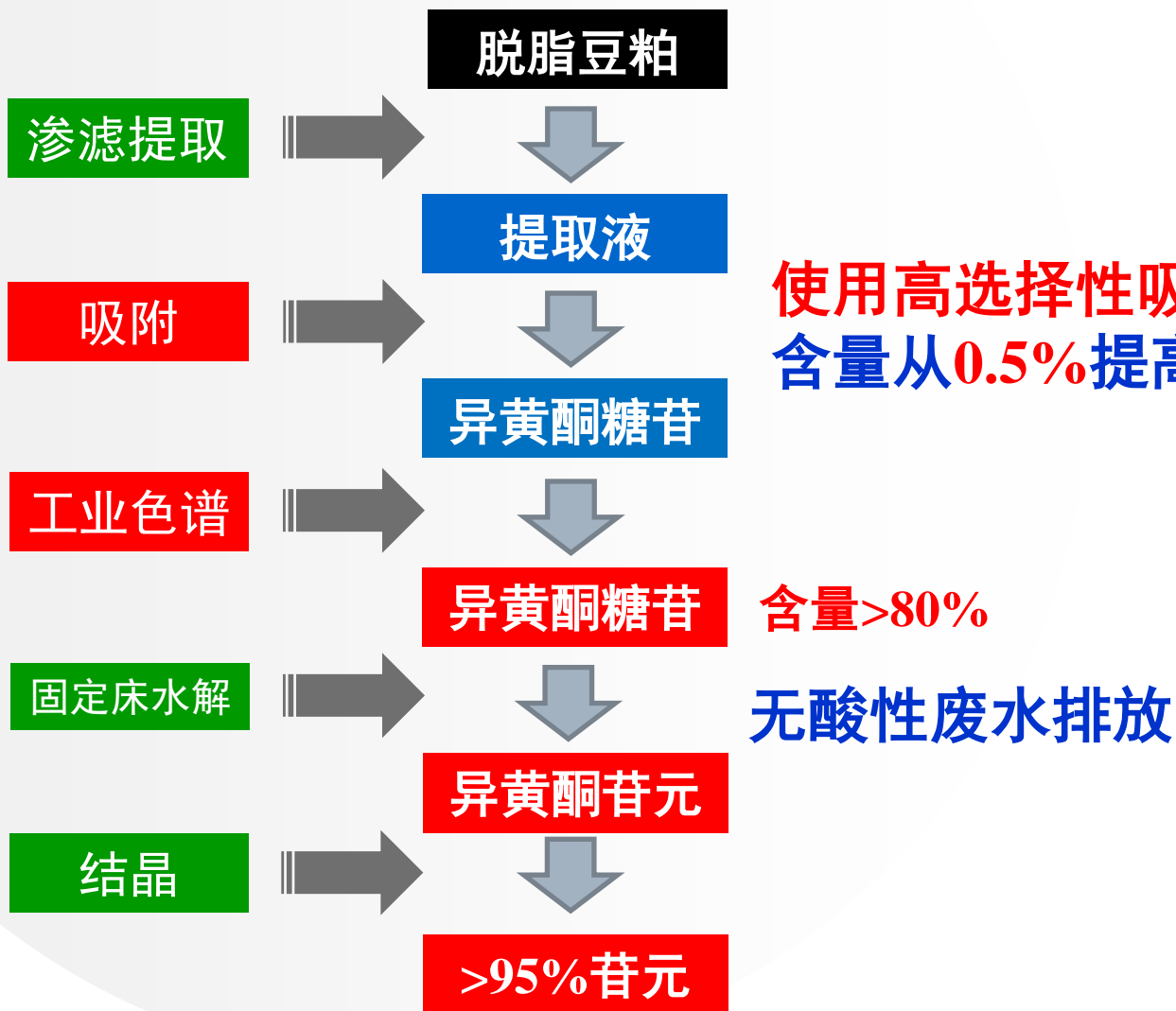
传统技术路线



缺点:

- 1) 产品含量低, 难以结晶获得更高含量产品
- 2) 萃取过程乳化现象严重
- 3) 大量废水排放

吸附分离技术路线



使用高选择性吸附剂
含量从0.5%提高至40%以上

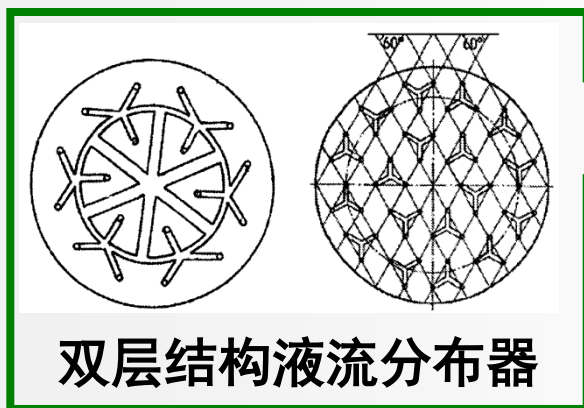
含量>80%

无酸性废水排放

□ 技术手段：弱极性树脂固定床吸附分离技术

□ 技术内容

- 吸附分离工艺开发
- 大型吸附柱的径向均衡液流分布技术



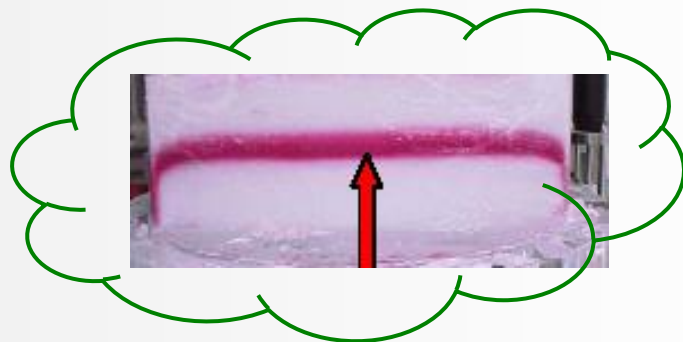
□ 技术效果

- 含量从0.5%提高至40%以上
- 异黄酮回收率达85%以上

□ 技术手段：凝胶树脂工业色谱分离技术

□ 技术内容

- 吸附剂整柱均匀装填技术
- 大型工业色谱的平推流操作



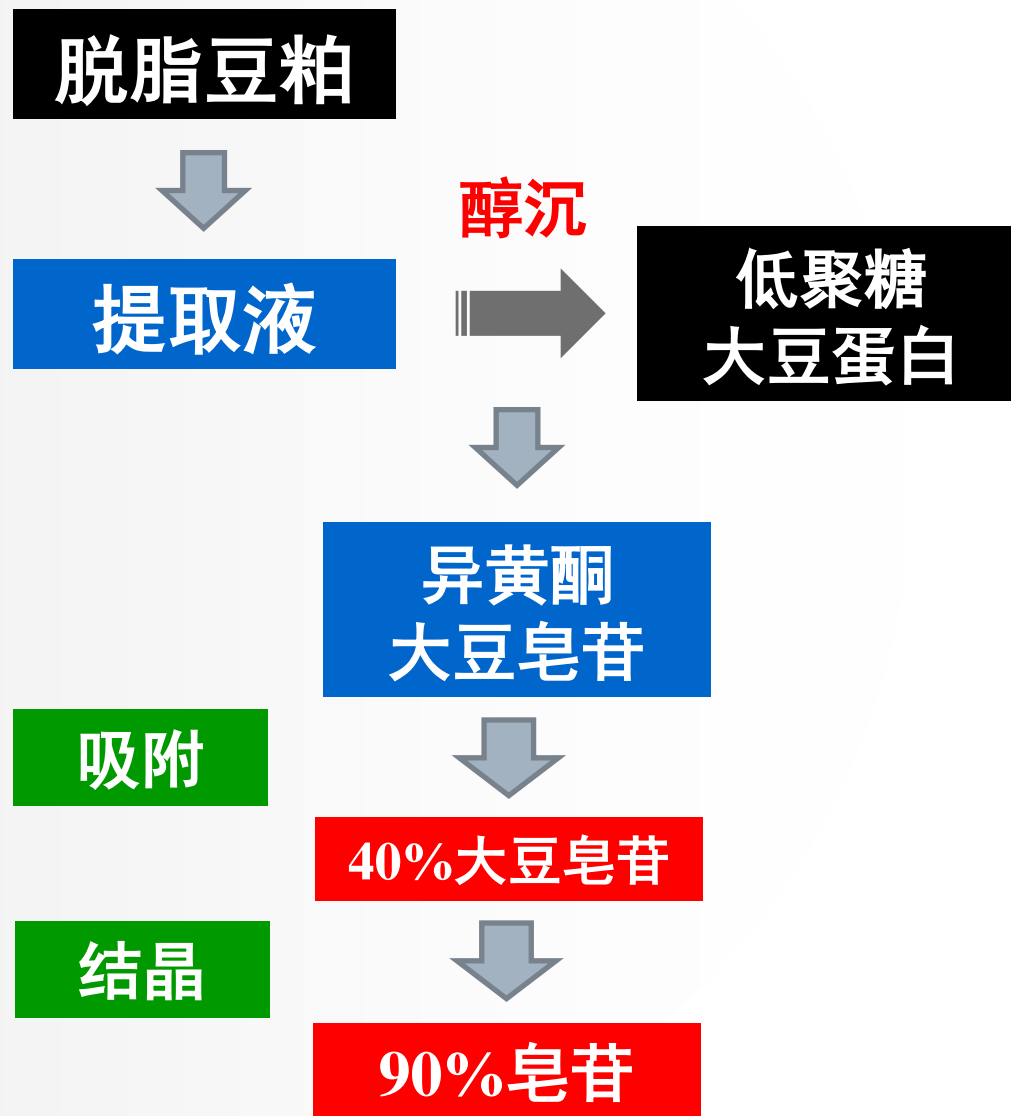
工业色谱柱



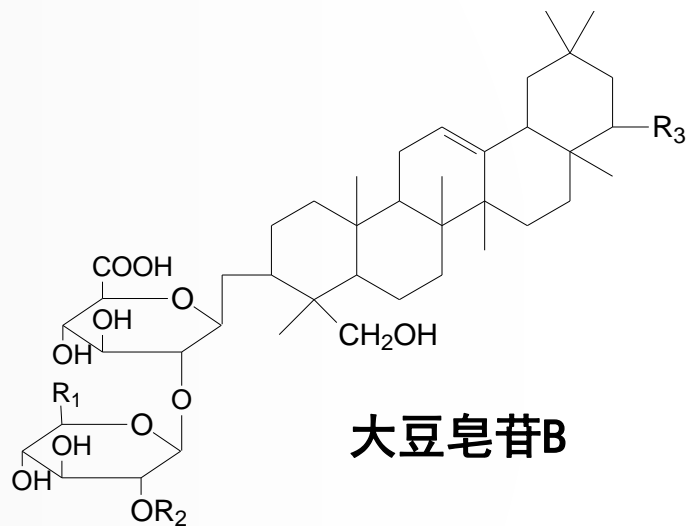
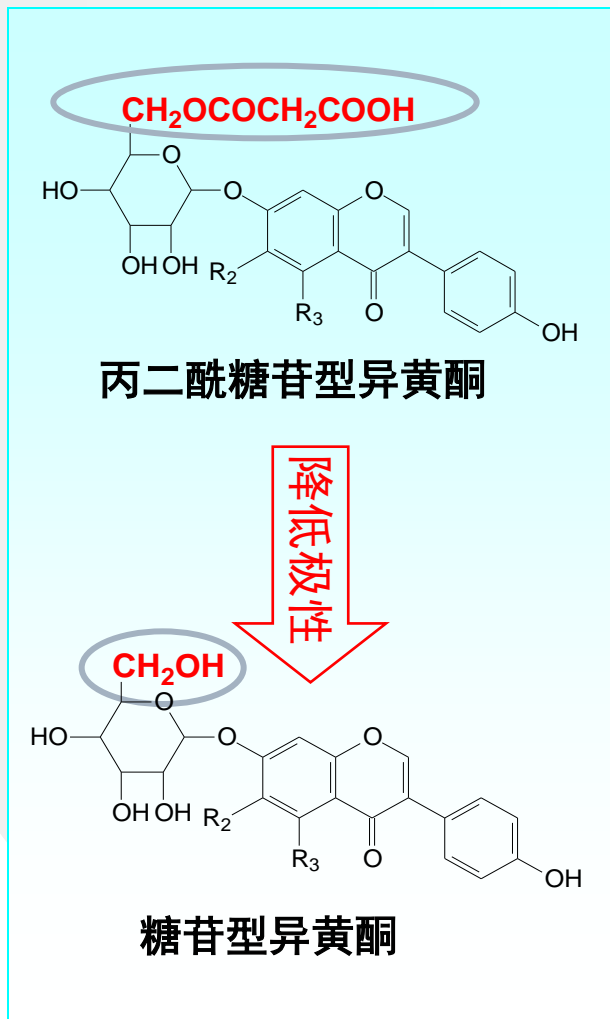
□ 技术效果

- 含量从40%提高至80%以上
- 异黄酮收率达95%

二、从豆粕分离制备大豆皂苷



□ 技术手段：丙二酰糖苷型异黄酮热水解技术



通过热水解消除异黄酮的丙二酰基，使豆粕提取物中的皂苷与异黄酮的极性差异增大，有利于吸附分离。

□ 技术手段：大孔树脂固定床吸附分离技术

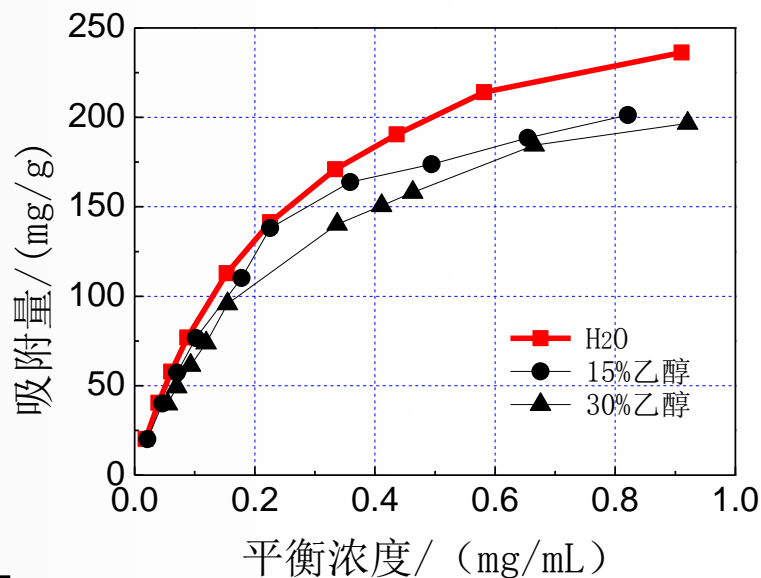
□ 技术内容

- 吸附树脂筛选
高选择性ADS-7吸附树脂
- 优选吸附与解吸溶剂

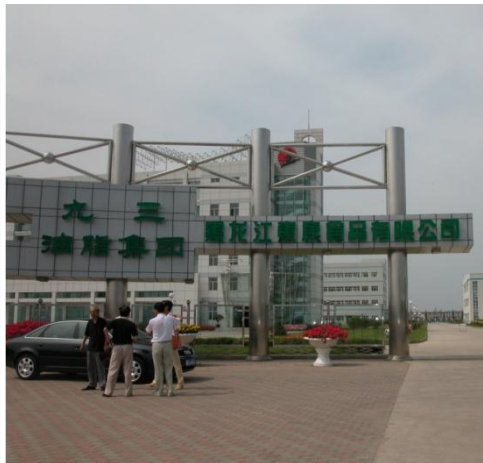
□ 技术效果与优点

- 大豆皂苷吸附量达**230 mg/g**
- 含量从**0.5%**提高至**40%**以上，
收率**≥90%**。

溶剂影响平衡吸附量



黑龙江九三油脂集团



生产规模:

大豆皂苷

(纯度80%) 40吨/年

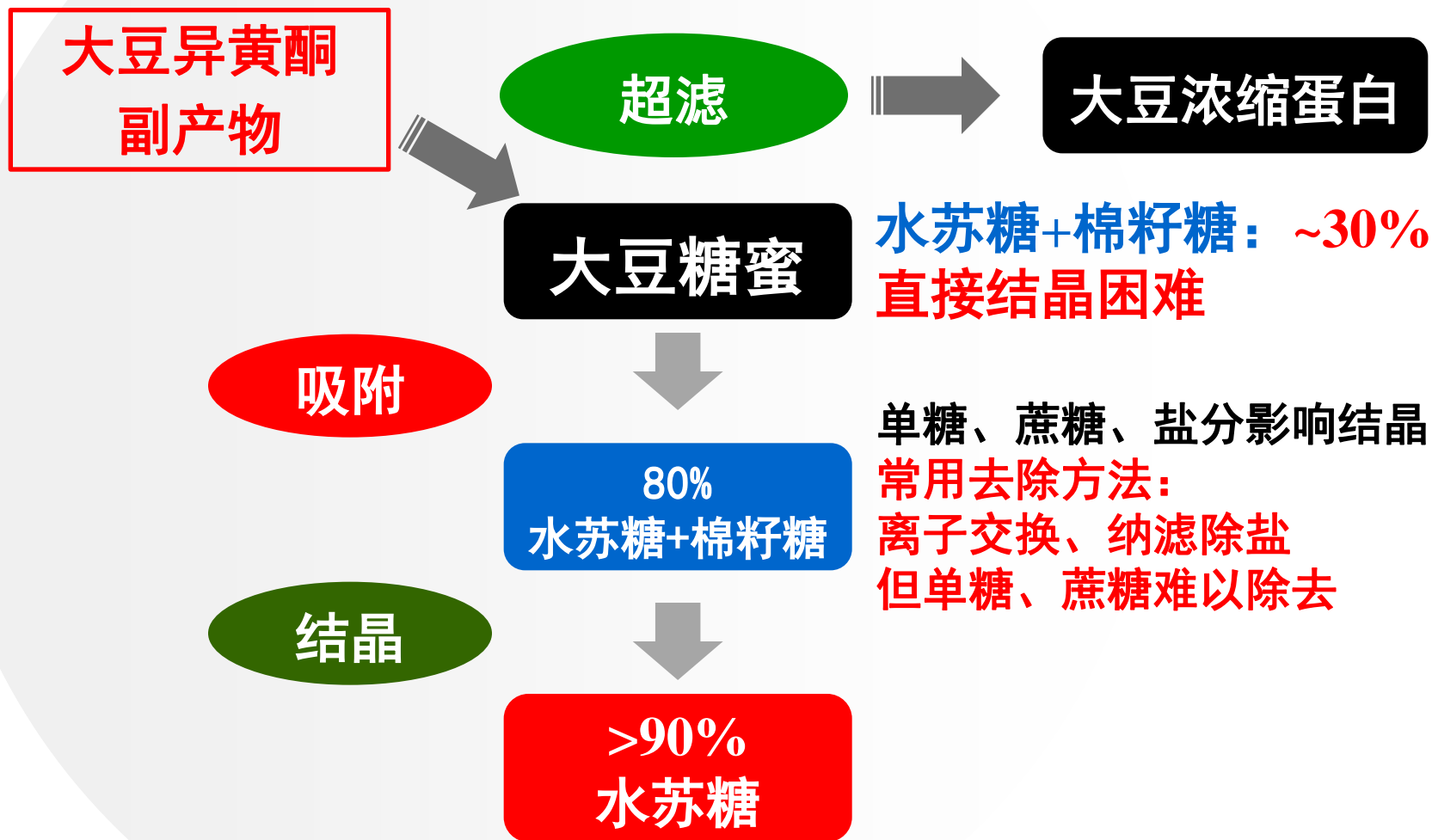
大豆异黄酮

(纯度40%) 40吨/年

(纯度80%) 5吨/年

(纯度90%) 2吨/年

三、从豆粕分离制备大豆低聚糖



四、从水化油脚分离制备大豆磷脂

水化油脚



混合磷脂

脱水

水化油脚



粉末粗磷脂

脱油

sc-CO₂



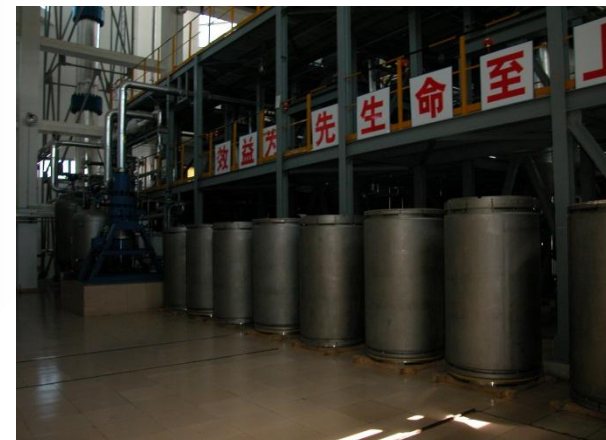
40-80%
混合磷脂

萃取

丙酮



70-90%
混合磷脂



四、从水化油脚分离制备大豆磷脂

水化油脚



卵磷脂

硅胶

吸附

正己烷
异丙醇



水化油脚



80% 卵磷脂



脑磷脂

氧化铝

吸附

正己烷
甲醇



>90% 卵磷脂

萃取

丙酮

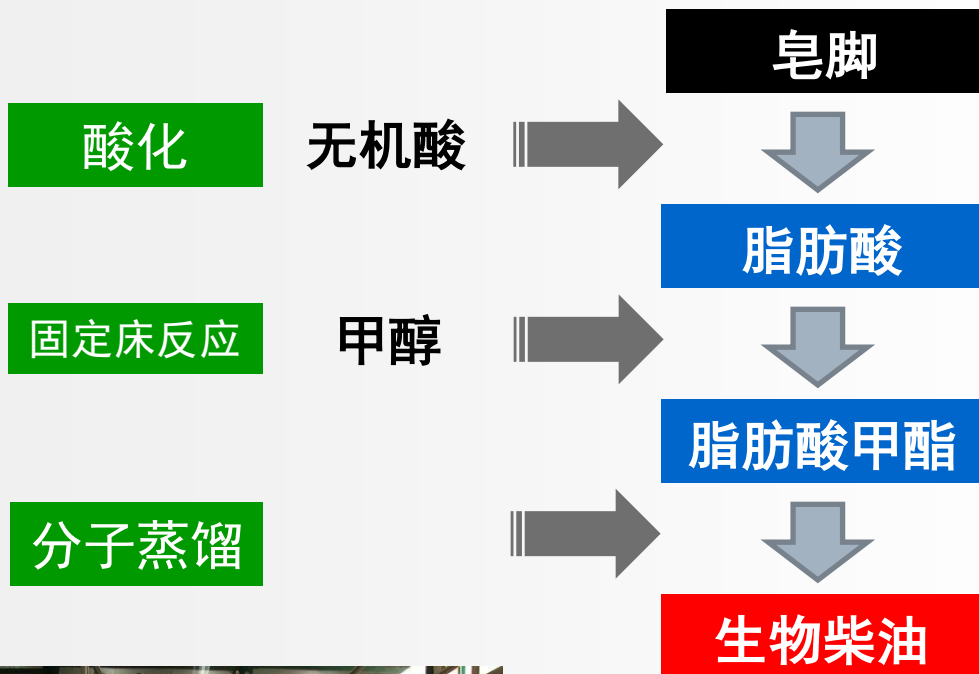


>90% 卵磷脂
(原料药)

冻干



五、从皂脚分离制备生物柴油



固定床反应器



分子蒸馏
(短程蒸馏)

生物柴油与柴油物性指标

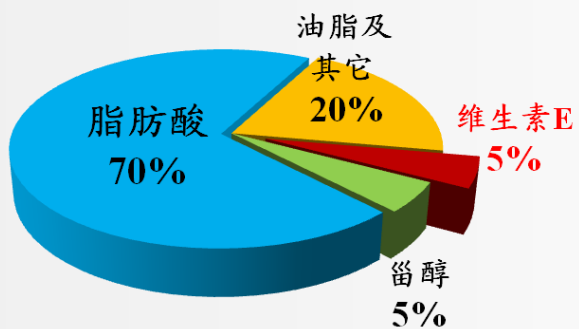
指标	生物柴油	石油柴油
沸点范围 °C	315~350	180~340
燃烧热 kJ/L	33245	36306
动力粘度	4~6	1.3~4.1
十六烷值	48~65	40~55
硫含量 %	0.0024	0.05
倾点 °C	-15~10	-35~-15
润滑性能	优于柴油	

六、从脱臭流出物分离制备维生素E

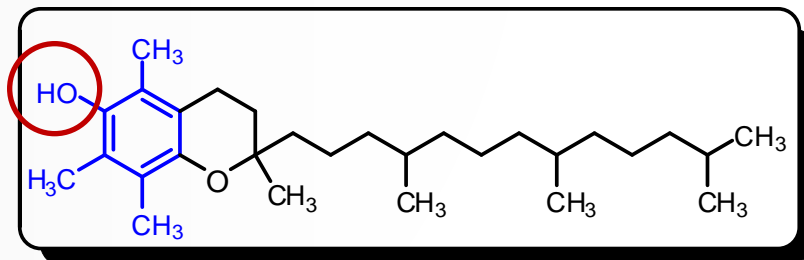
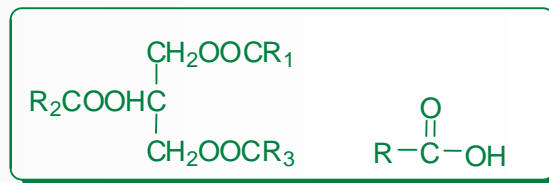
脱臭馏出物



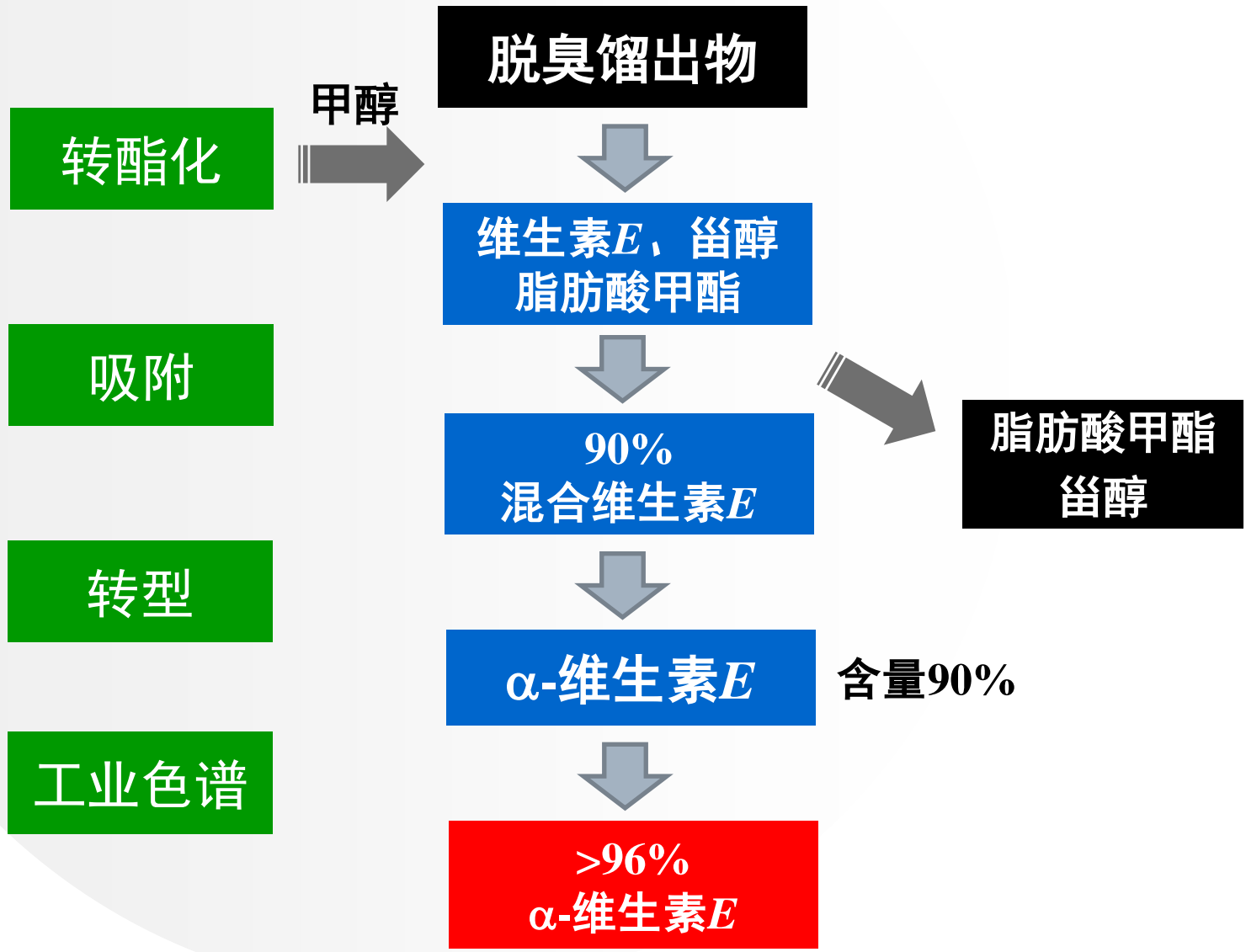
天然维生素E



脱臭馏出物组成

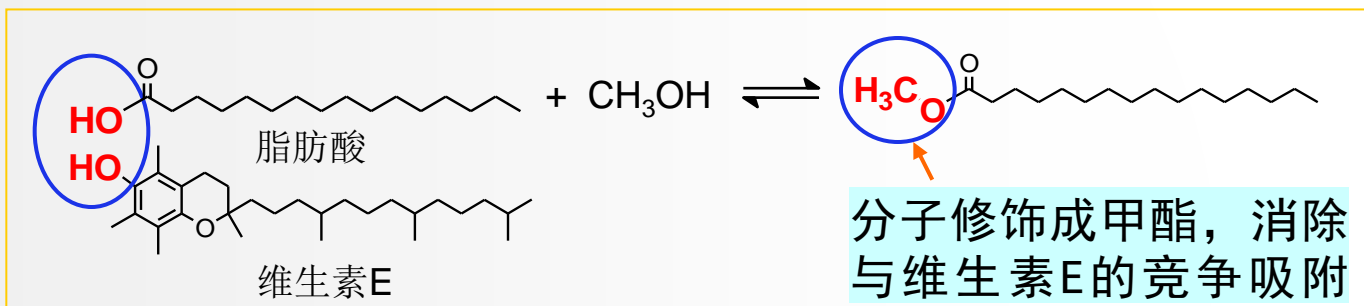


技术路线



□ 技术手段：固定床催化甲酯化反应技术

存在竞争吸附



□ 技术内容

- 专一固体强酸催化剂的制备
- 固定床催化反应工艺

□ 技术效果及优点

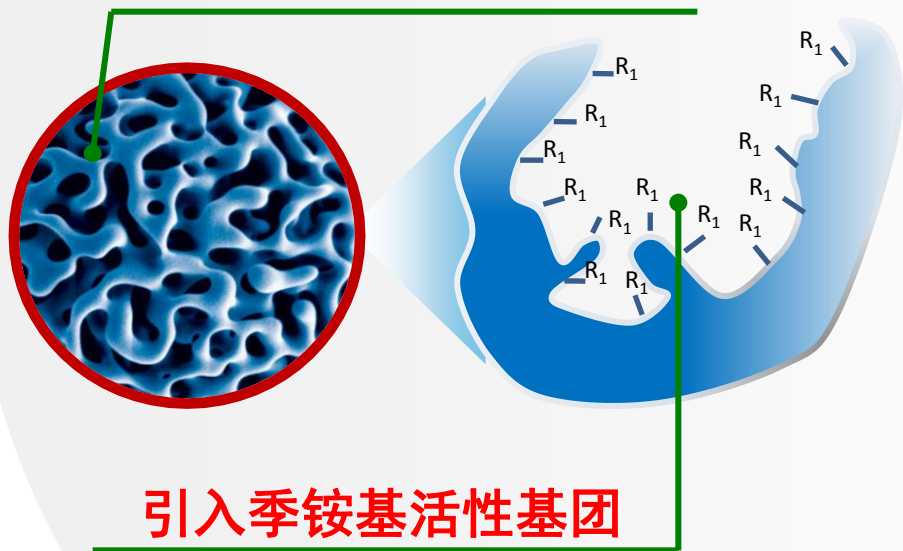
- 维生素E收率 $>99\%$ ，酸价从145降至3
- 连续稳态过程，易与吸附分离耦合
- 无废水排放

□ 技术手段：季铵基为活性位点的固定床吸附分离技术

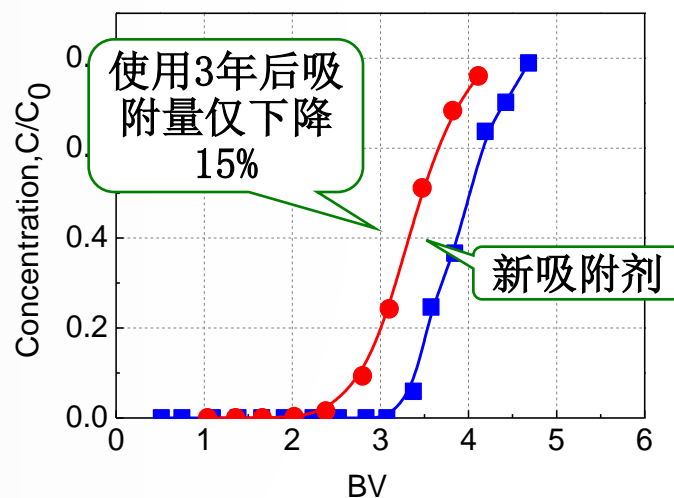
□ 技术内容

• 吸附剂设计与制备

孔径与孔三维结构调控



• 吸附剂再生关键技术
溶剂梯度洗脱再生工艺

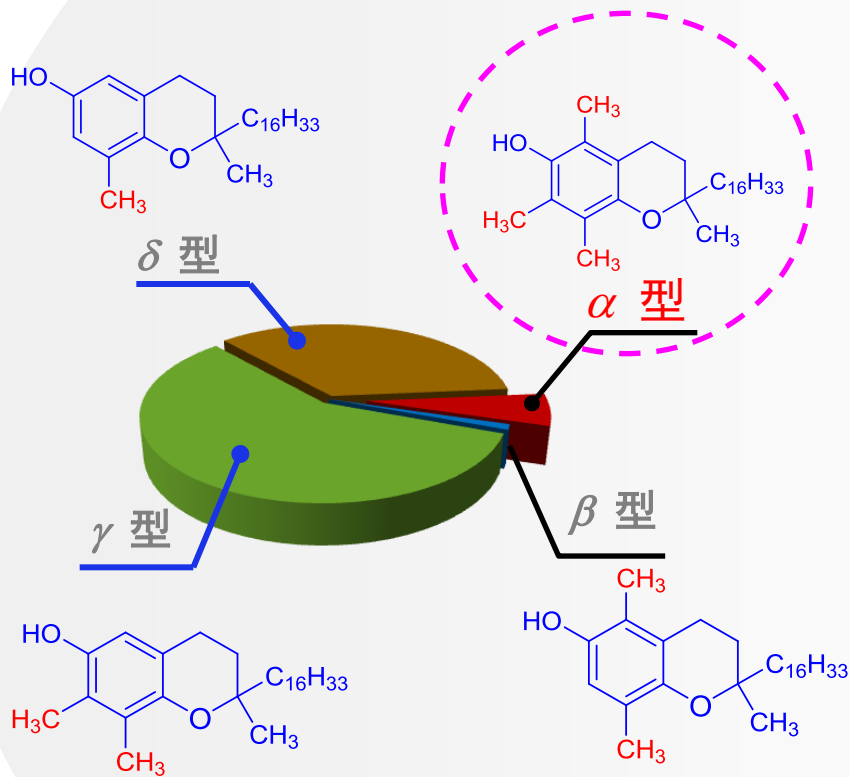


■ 技术效果

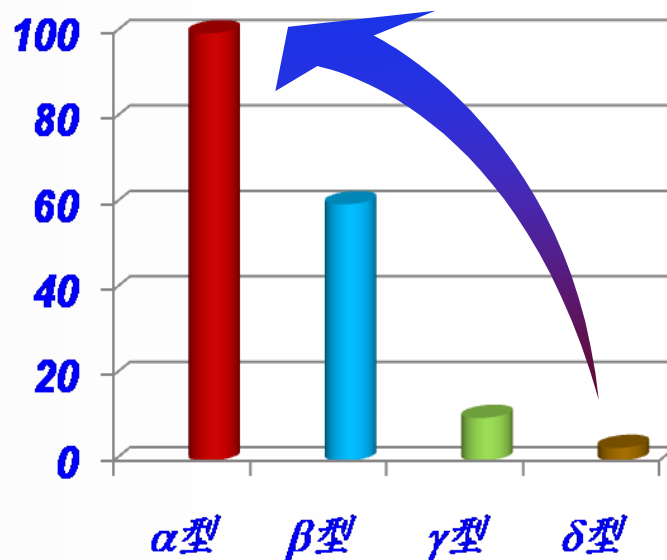
• 含量从5%提高到90%以上。

• 吸附剂连续使用3年，
• 吸附量下降不超过15%。

天然维生素E转型



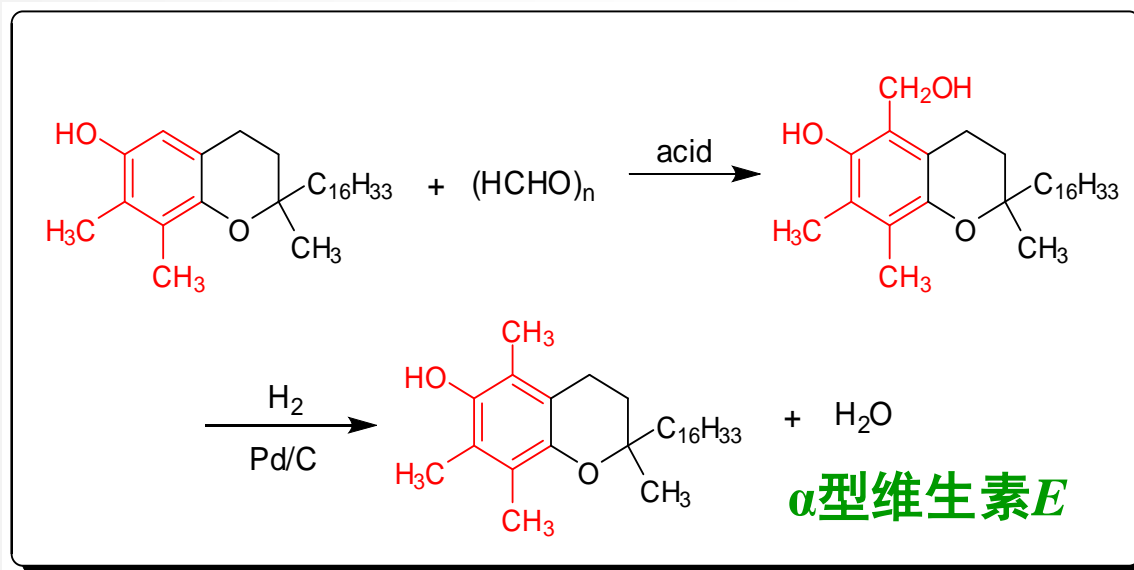
混合维生素E组成



相对活性

□ 催化羟甲基化/加氢反应技术

γ型维生素E



□ 技术关键：协同催化

□ 产品活性提高**30倍**以上

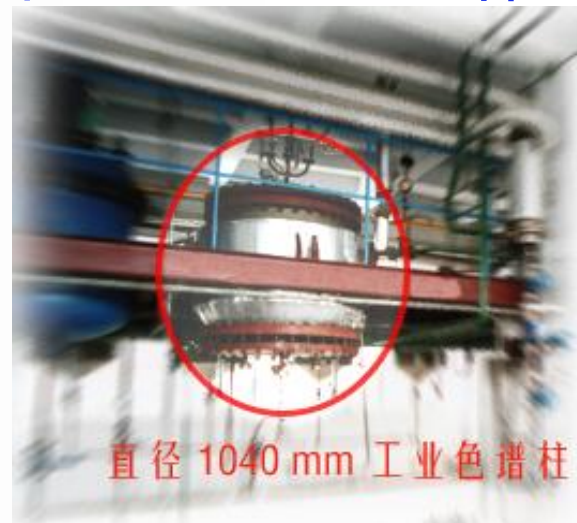
- 技术手段：强极性吸附剂为固定相的工业色谱技术
- 技术内容
 - 色谱分离工艺
 - 大直径工业色谱柱放大技术



柱截面积放大
10000倍



国内最大工业色谱柱



产品对比

项目	国际市场要求	本技术	国内其它产品
生育酚含量,%	≥91.9%	≥96%	30-50%，少量80%
比旋光度	≥+24°	+25°	<5° 甚至负值
透明性	透明，无悬浮物	透明	不透明
加德纳色度	≤9	8.5	11
溶剂残留, ppm	60	10	<10



产品检查报告

德国 Lübeck 公司化学实验室

- 轻质多环芳烃残留量 $< 0.5 \text{ ppb}$
- 重质多环芳烃残留量 $< 0.5 \text{ ppb}$
- 多环芳烃残留总量 $< 0.5 \text{ ppb}$

标准: 25 ppb

Results (Certificate-No.: 03/6/245-02):

PAHs	Unit	Result	Limit*
Naphthalene	µg/kg	< 0,5	
Acenaphthylene	µg/kg	< 0,5	
Acenaphthene	µg/kg	< 0,5	
Fluorene	µg/kg	< 0,5	
Phenanthrene	µg/kg	< 0,5	
Anthracene	µg/kg	< 0,5	
Fluoranthene	µg/kg	< 0,5	
Pyrene	µg/kg	< 0,5	
Benzo[a]anthracene	µg/kg	< 0,5	
Chrysene	µg/kg	< 0,5	
Sum of light PAHs	µg/kg	< 0,5	max. 20
Benzo[b]fluoranthene	µg/kg	< 0,5	
Benzo[k]fluoranthene	µg/kg	< 0,5	
Benzo[a]pyrene	µg/kg	< 0,5	max. 1,0 (2,0)*
Dibenzo[a,h]anthracene	µg/kg	< 0,5	
Benzo[ghi]perylene	µg/kg	< 0,5	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	µg/kg	< 0,5	
Sum of heavy PAHs	µg/kg	< 0,5	max. 5
Sum of PAHs	µg/kg	< 0,5	max. 25

* The limiting value of the German Society for Fat Research (DFG) member of Europ Fed Lipid
 * Ordinance (EG) No. 208/2005 by February 04th, 2005

HEMISCHES LABORATORIUM LÜBECK
 Joachim Lübeck
 Industriehafen 10
 Lübeck 23560
 Germany
 Tel: +49 451 240 10 10
 Fax: +49 451 240 10 11
 E-Mail: info@hemilab.de
 www.hemilab.de
 Prokurist: Dr. J. Burdt



The comment is not a part of the accreditation. The test results relate only to the tested items. The report is not allowed to be reproduced without the written approval of the testing laboratory. The precision of measurements given in the norms and guidelines are being observed

黑龙江九三油脂集团



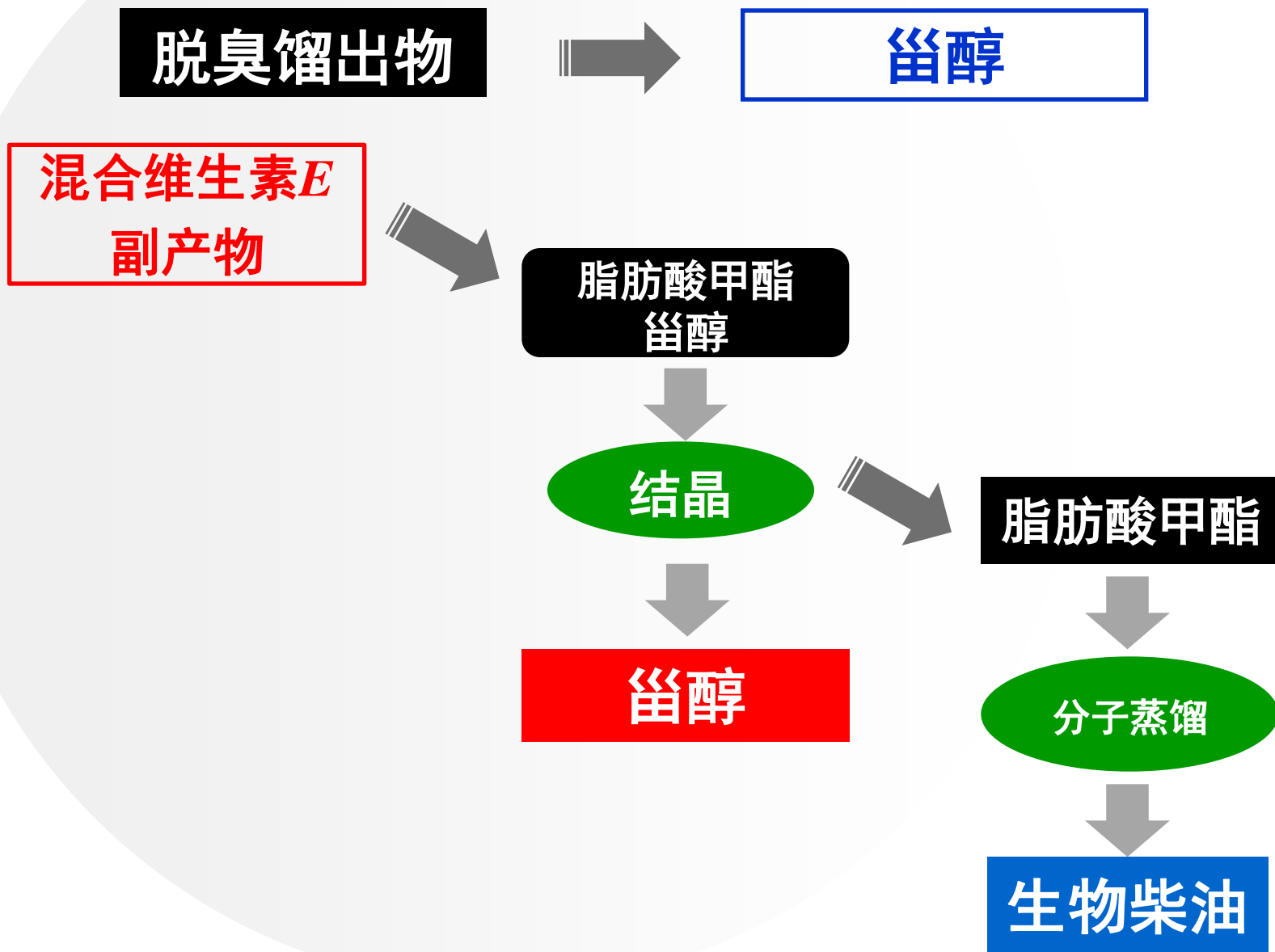
生产规模:

混合维生素E 100t/a

α -维生素E 70t/a



七、从脱臭流出物分离制备甾醇

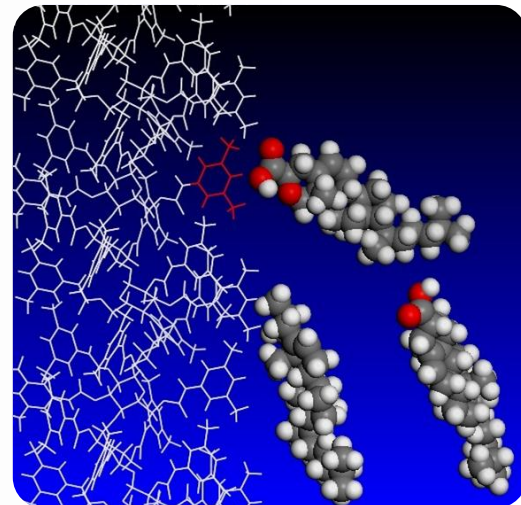
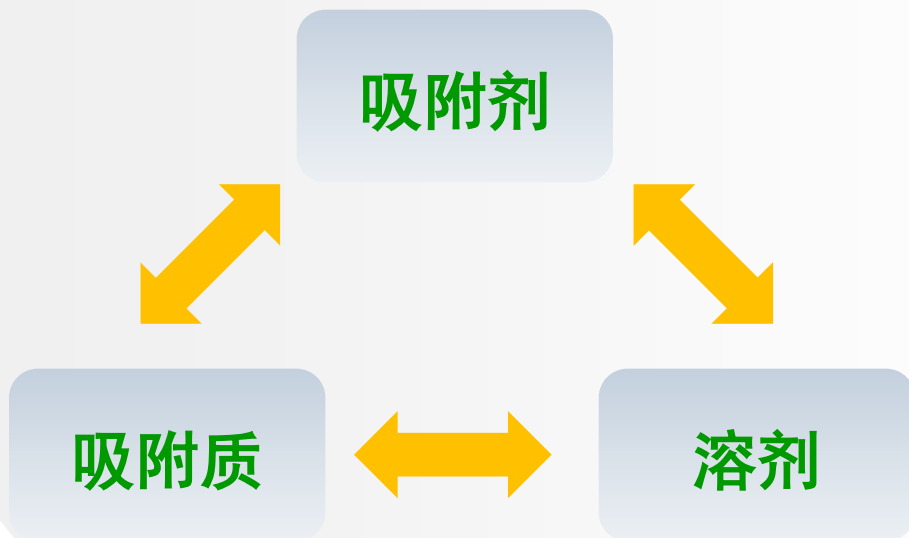


小结

- ❑ **增强“联产”意识**，在大豆加工中过程充分利用各种副产物，延伸产业链，提高综合效益。
- ❑ **吸附分离技术**具有**操作条件温和、选择性高**等特点，特别适合**低含量、热敏性**食品功能因子的分离制备。
- ❑ 当副产物的**成分复杂、有效物质结构相似**，吸附分离难度较大时，可通过**分子修饰与吸附分离耦合技术**实现**高效分离**。

吸附分离技术的关键问题

- 吸附质、吸附剂和溶剂三元相互作用
- 吸附/解吸溶剂优选与配伍



吸附分离技术的关键问题

溶质

1. 极性
2. 溶解性
3. 特定官能团

溶剂

1. 毒性
2. 溶解性
3. 沸点
4. 竞争吸附行为
5. 回收

吸附剂

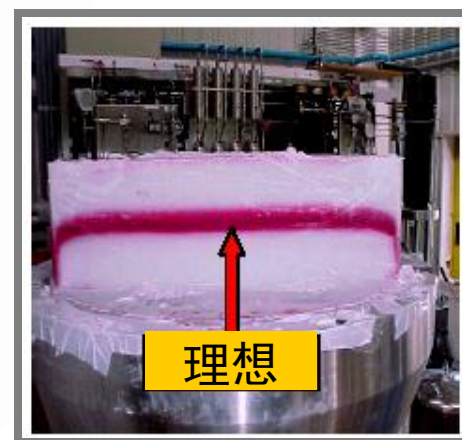
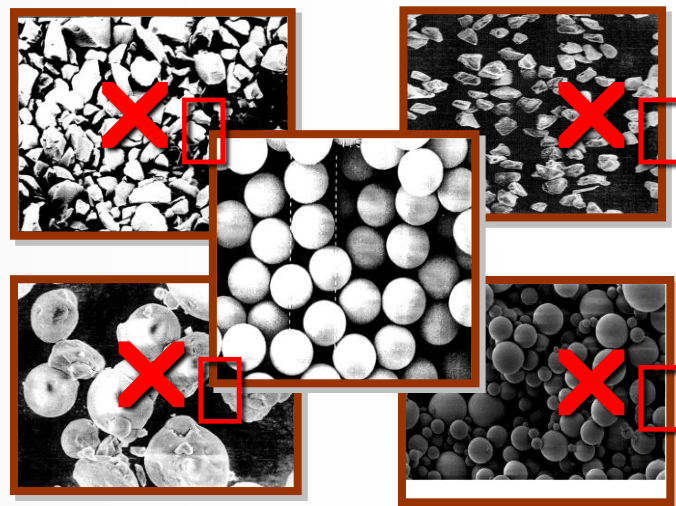
1. 颗粒度
2. 球形度
3. 机械性能
4. 表面化学性质
5. 孔径分布
6. 吸附容量
7. 再生性能

实现分离工艺：绿色、经济

吸附分离技术的关键问题

固定床吸附工程放大

1. 固定床装填
2. 液流分布
3. 质量传递规律



吸附分离为核心技术应用于 在其他农副产品加工副产物的综合利用



从棉粕中分离制备棉籽糖



棉籽

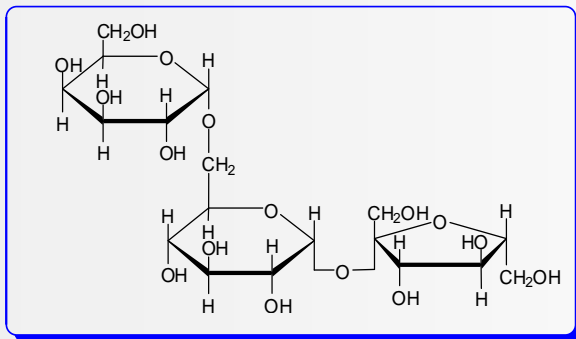


棉籽油



棉粕

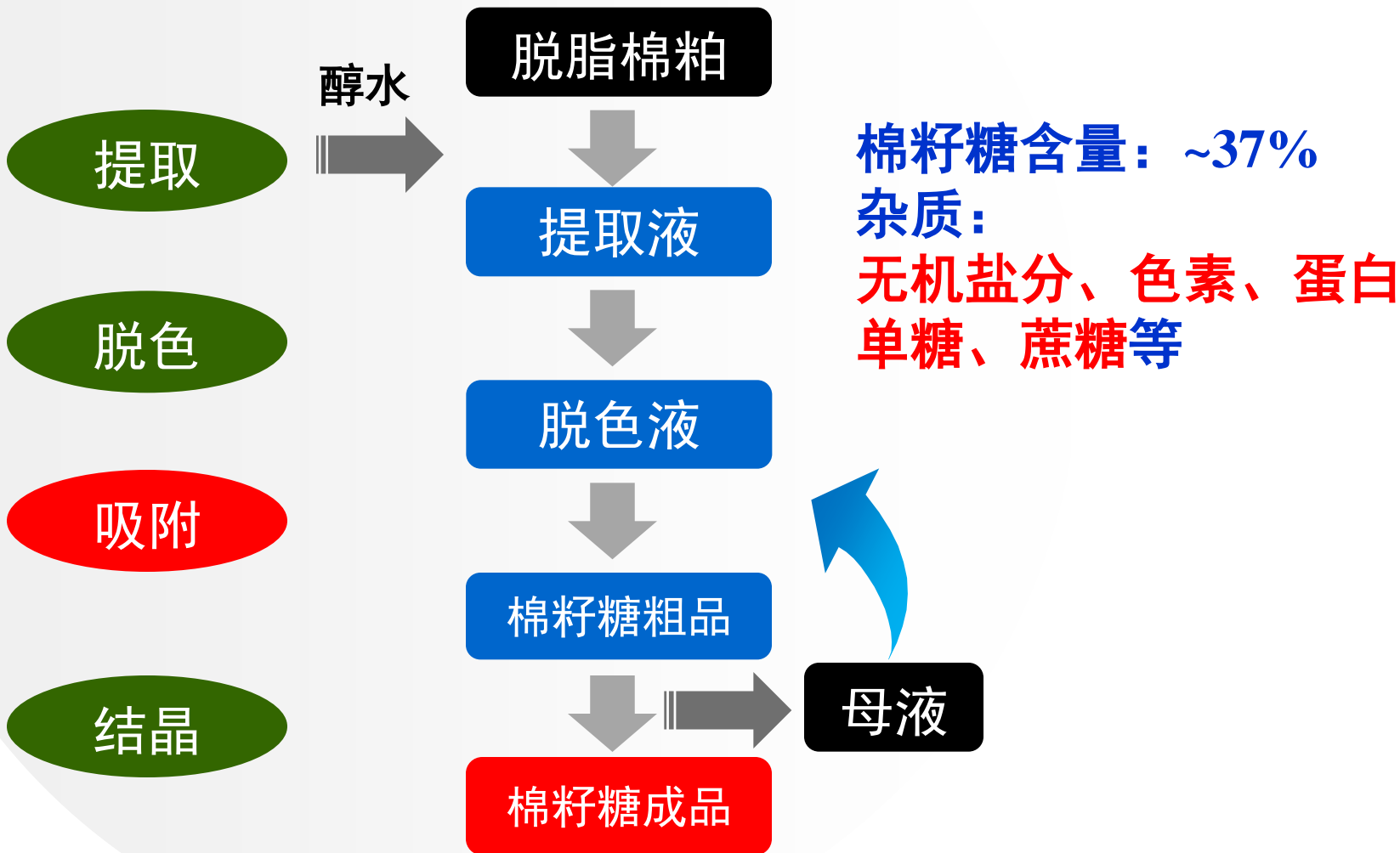
含棉籽糖~4%



与水苏糖具有相似的生理活性

促进有益菌繁殖，改善肠道微环境

吸附分离为核心的技术路线



技术路线也适用于：



甜菜



蔗糖



甜菜糖蜜



棉子糖



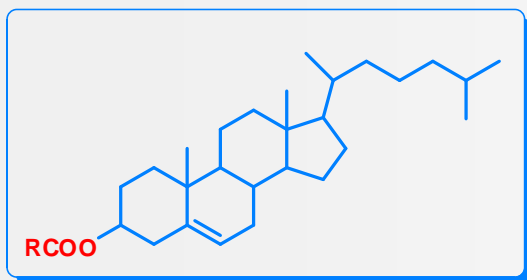
宝塔菜



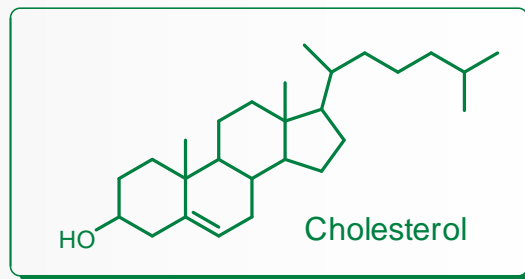
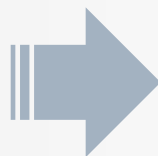
水苏糖

从羊毛脂中提取胆固醇、去氢胆固醇

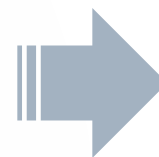
洗毛废水



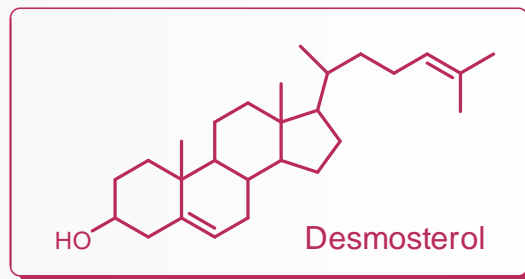
胆固醇酯 ~10%



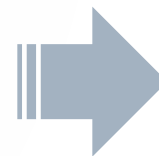
胆固醇



维生素D₃

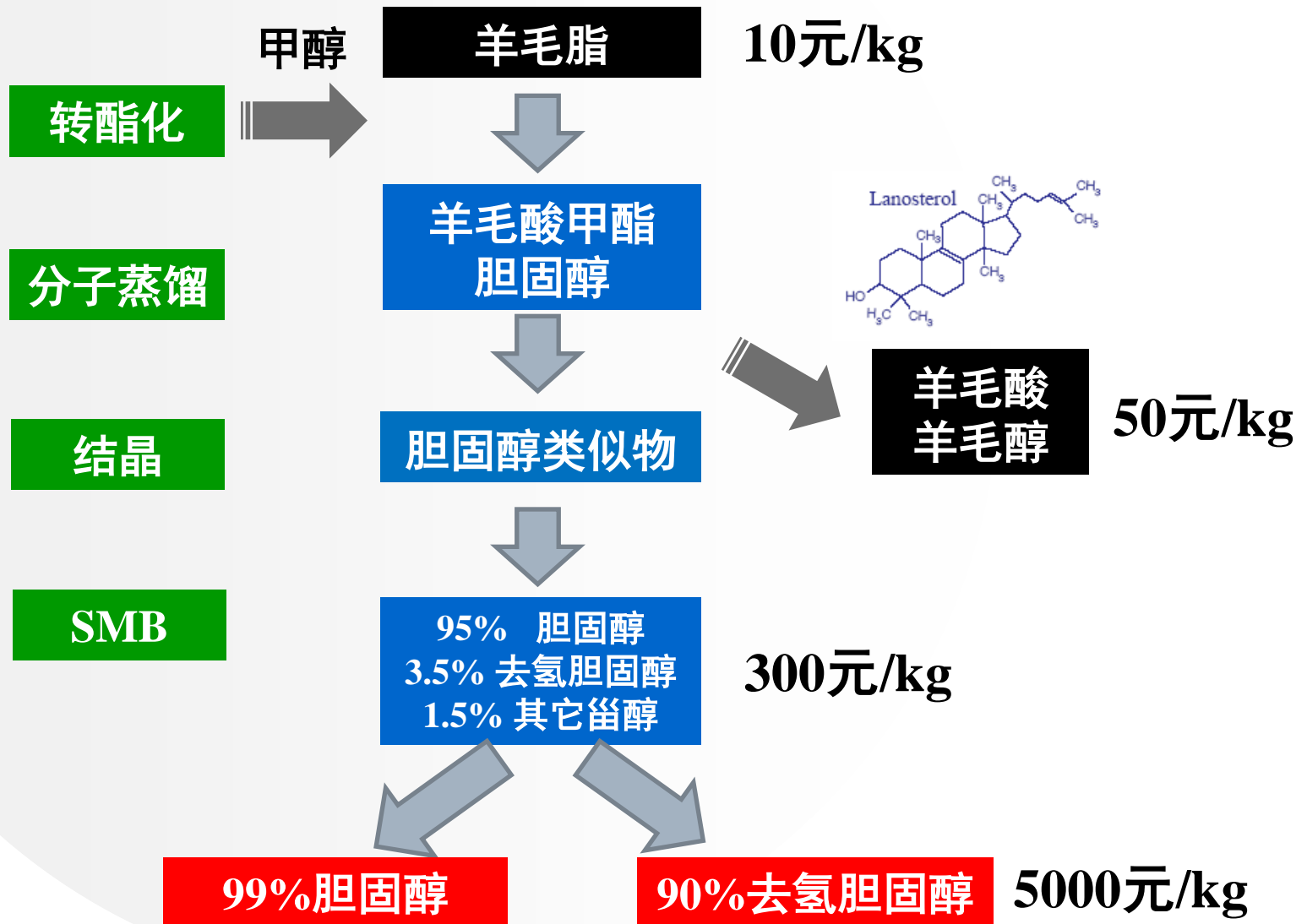


24-去氢胆固醇

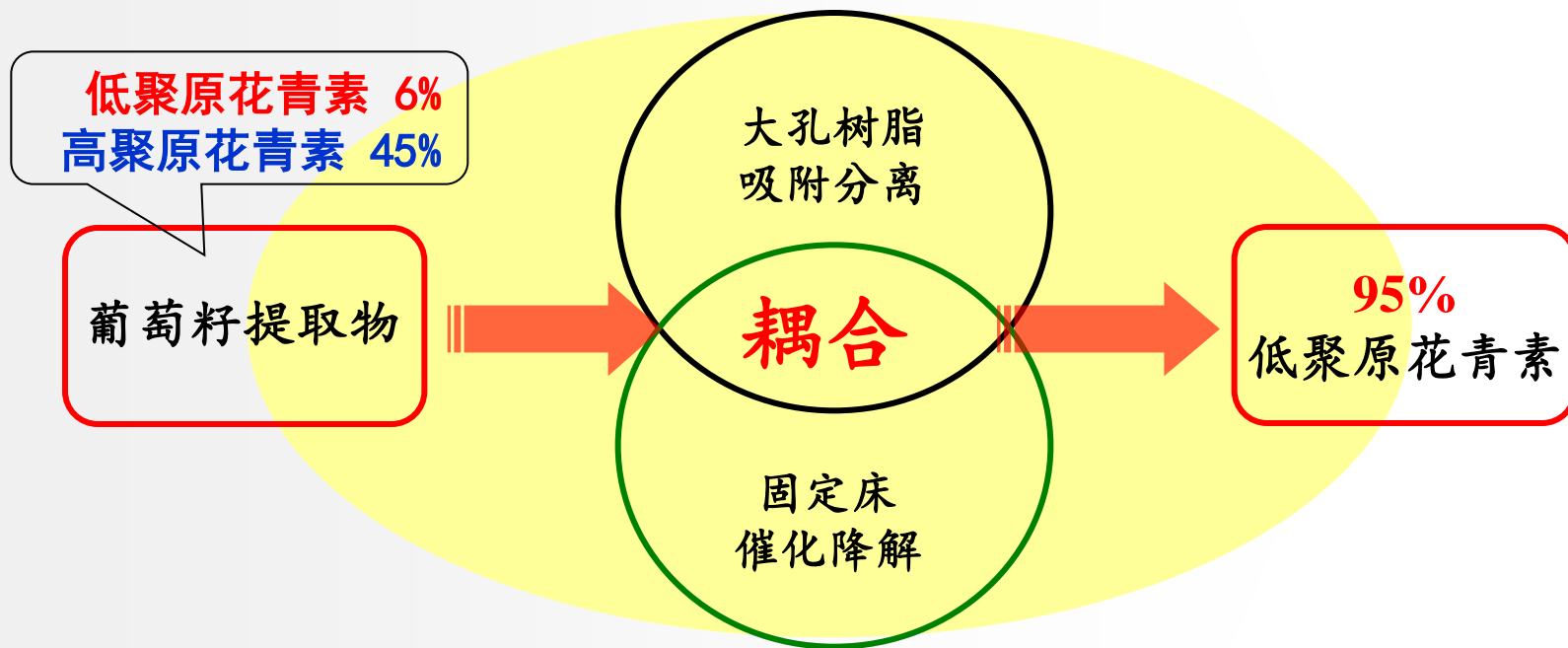


25-羟基
维生素D₃

吸附分离技术路线



从葡萄籽中提取制备低聚原花青素



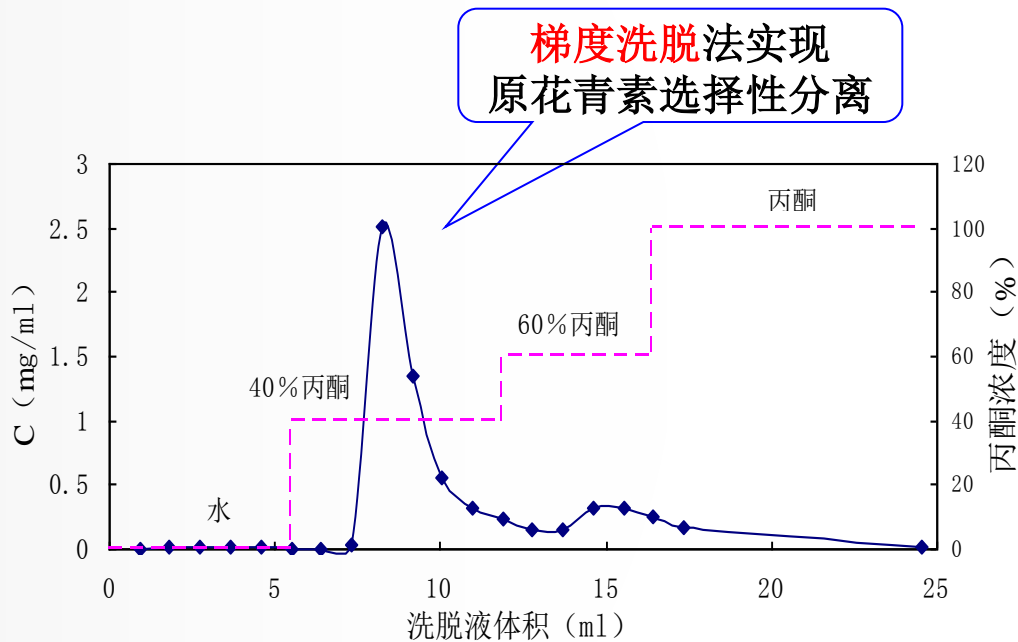
□ 技术手段：大孔树脂固定床吸附分离技术

□ 技术内容

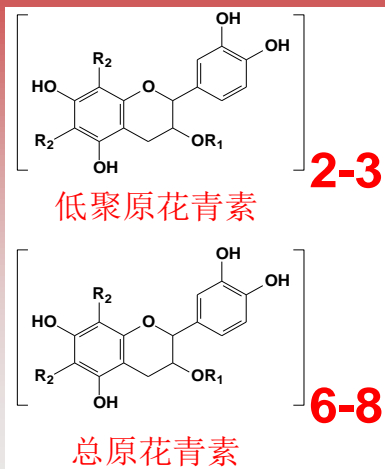
- 高选择性吸附剂：
 非极性大孔吸附树脂
- 溶剂梯度洗脱工艺

□ 技术效果

- 原花青素含量 $\geq 80\%$
- 收率 $\geq 85\%$



提高抗氧化活性



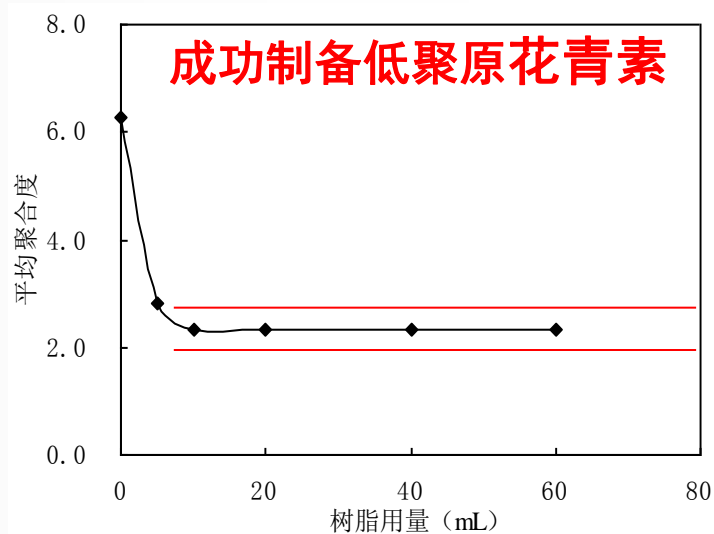
□ 技术手段：固定床催化降解技术

□ 技术内容

- 高活性催化剂：NKA-9强酸树脂
- 反应工艺条件优化

□ 技术效果

- 平均聚合度从6-8降至2-3
- 活性提高8倍
- 低聚原花青素含量 $\geq 95\%$ 。

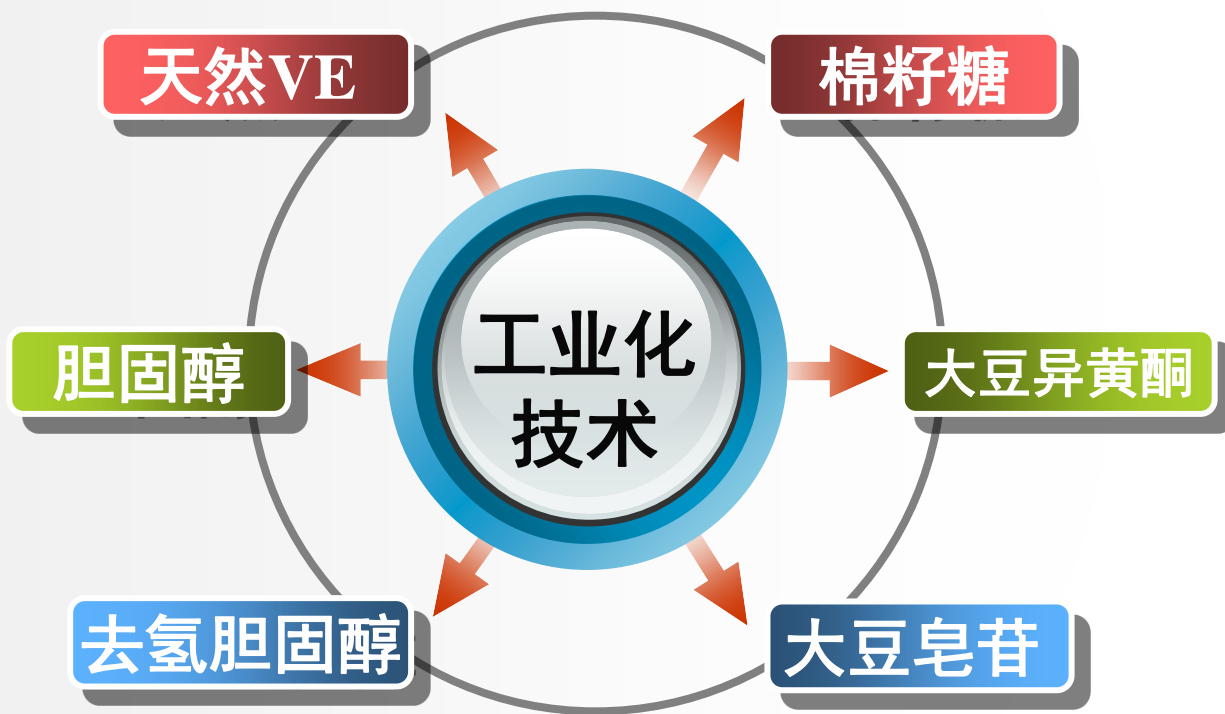


浙江大学“化工分离技术”创新团队



- 教授3人、副教授2人，高工1人，博士后2人
- 依托二次资源化工国家专业实验室
- 长期从事分离领域的研究工作
- 承担国家自然科学基金9项，其中重点项目1项，863/科技支撑计划等项目10余项

吸附分离为核心的分离技术



待产业化技术

- 低聚原花青素的提取分离技术
- 大豆卵磷脂的分离纯化技术
- 大豆糖蜜中水苏糖的高效分离技术
- 植物甾醇的提取分离技术

其他相关技术

- **工业色谱技术纯化长春瑞滨(1.5万元人民币/克)**
浙江海正药业（2000年）
- **凝胶色谱法净化硫氰酸钠技术**
应用于上海石化6万吨腈纶生产线（1999年）
现正在安庆石化推广
- **干气中乙烯、丙烯分离**
安庆石化
- **等离子体煤裂解气中乙炔、乙烯、氢气等的分离**
新疆天业集团

技术成果

授权中国发明专利
20项



国家技术发明奖
二等奖 (2009)



浙江省科学技术奖
一等奖



第九届
中国专利优秀奖

期待与您的合作!

浙江大學

