



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102154876 A

(43) 申请公布日 2011.08.17

(21) 申请号 201110041431.9

C08H 7/00 (2011.01)

(22) 申请日 2011.02.21

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市下沙白杨街道 2
号大街 5 号

(72) 发明人 姚菊明 储诚灿 赵洒 王枝萍
黄辉

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 林怀禹

(51) Int. Cl.

D21C 5/00 (2006.01)

C08B 37/06 (2006.01)

C08B 37/14 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种桑枝皮中各组分的提取和分离方法

(57) 摘要

本发明公开了一种桑枝皮中各组分的提取和分离方法。该方法的步骤如下：将预处理后的桑枝皮进行两次碱煮处理后的废液，进行脱色处理后浓缩；调节 pH1.5~7.0，再加入体积比为 1:0.8~4 加入 95% 乙醇，离心分离，沉淀为果胶和半纤维素混合物，上清液为含木质素溶液；将上清液蒸馏，调节 pH 值为 3，离心分离，沉淀即为木质素；所得果胶和半纤维素混合物溶于水中，调节 pH 为 8.5，加入 5% 浓度的 CaCl₂ 溶液，离心分离，沉淀物先用去离子水洗涤，再用体积比为 1:30~40 的盐酸和 95% 乙醇溶液洗涤，即为果胶；离心所得上清液调节 pH 为 5 后加入 4 倍体积的 95% 乙醇进行醇析，所得沉淀用乙醇清洗，即为半纤维素。本发明避免了化学脱胶的污染问题，更为桑枝皮的高值化利用提供了新途径。

1. 一种桑枝皮中各组分的提取和分离方法,其特征在于该方法的步骤如下:

(1) 原料预处理:将桑枝皮浸泡清洗,去除可溶性色素及杂质;

(2) 纤维素提取:预处理后的桑枝皮按固液比为 1:20 置于质量浓度为 1~5% NaOH 溶液中,100℃下碱煮处理,处理时间为 1~2 h 后水洗;将水洗后的桑枝皮,置于质量浓度为 1~5% 的 NaOH、0.2~0.4% 的三聚磷酸钠和 0.2~0.4% 的硅酸钠混合溶液,100℃下碱煮处理,处理时间为 1~2 h 后水洗,即为纤维素;

(3) 废液脱色:收集所述步骤(2)中两次碱煮废液及水洗液,采用活性炭或大孔树脂进行脱色处理;脱色液利用旋转蒸发或超滤对其进行浓缩;

(4) 果胶和半纤维素沉淀:将所述步骤(3)中浓缩后脱色液,调节 pH1.5~7.0,再向所述脱色液中按体积比为 1:0.8~4 加入 95% 乙醇,静置沉析 1h,离心分离,沉淀为果胶和半纤维素混合物,上清液为含木质素溶液;

(5) 果胶和半纤维素混合物的分离:将所述步骤(4)所得果胶和半纤维素混合物溶于水中,调节 pH 为 8.5,加入 5% 浓度的 CaCl_2 溶液,静置沉析 4h,离心分离,将得到的沉淀先用去离子水洗涤,再用体积比为 1:30~40 的盐酸和 95% 乙醇溶液洗涤,即为果胶;离心所得上清液调节 pH 为 5 后加入 4 倍体积的 95% 乙醇进行醇析,所得沉淀用 95% 的乙醇清洗,即为半纤维素;

(6) 木质素的分离:将所述步骤(4)离心所得上清液蒸馏,调节 pH 值为 3,离心分离,所得沉淀即为木质素。

2. 根据权利要求 1 所述的一种桑枝皮中各组分的提取和分离方法,其特征在于:将所述步骤(6)蒸馏所得馏分和所述步骤(5)得到的含有乙醇的废液,先后分别在 90℃和 80℃下进行两次减压蒸馏回收酒精,其回收率为 84.5~86.9%,浓度为 89.3~93.1%。

一种桑枝皮中各组分的提取和分离方法

技术领域

[0001] 本发明涉及农业废弃资源的综合开发,特别是涉及一种桑枝皮中各组分的提取和分离方法。

背景技术

[0002] 我国农业废弃物产量丰富,每年都有大量稻草、秸秆被焚烧掉,造成了极大的资源浪费和环境污染问题。在世界能源日趋匮乏的情况下,如何采用恰当的技术路线和方案,以现代工程技术手段大规模地利用和转化农业固体废弃物资源,变废为宝,是我国当前迫切需要解决的问题之一。

[0003] 我国有着数千年的栽桑养蚕史,桑树资源极其丰富,拥有超过 800 万亩的桑园。在蚕桑生产中,每年除了蚕茧生产外,砍伐下来的桑枝条就占桑园年产干物量的 64% 左右,是蚕桑资源中生物量占有比例最高的物质,这是一个极其巨大的廉价原材料市场。然而,在传统的蚕桑生产中大部分桑枝条被当柴烧或直接废弃,仅有少量用于生产纤维板、造纸、提取中药等。随着蚕桑资源高效利用的不断推进,桑枝的资源价值也得到了更多的关注,尤其是桑枝韧皮。桑枝韧皮中含有多种不同的化学成分,主要包含纤维素、果胶、半纤维素和木质素等。其中纤维素含量一般为 30~40%,果胶、半纤维素和木质素的含量约 50% (见表 1)。果胶是一种天然的聚半乳糖醛酸物质,目前主要作为胶凝和乳化剂广泛应用于食品、医药、轻工等领域;半纤维素是由几种不同类型的单糖构成的异质多聚体,作为增稠剂、稳定剂、薄膜形成剂、乳化剂等应用于食品、生物、制药等领域;木质素是由聚合的芳香醇构成的一类物质,木质素及其衍生物具有多种功能性,可作为分散剂、吸附/解吸剂、石油回收助剂、沥青乳化剂等。而桑皮纤维则同棉、麻等纤维相似,具有优良的吸湿、透气性,且光泽良好、手感柔软、易于染色,作为一种纯天然的绿色纺织纤维具有广阔的潜在应用前景。

[0004] 表 1 桑枝韧皮主要成分及其含量

成分	纤维素	半纤维素	果胶	木质素	其他
含量 (%)	37.4	25.3	17.1	10.0	10.2

目前桑皮纤维的生产主要采取化学脱法、物理-化学脱胶法、生物脱胶法等,如中国发明专利 CN 1228480C、CN 101638811A、CN 1010125731A 等。化学脱胶法是韧皮纤维脱胶所采取的主要方法,其原理是利用韧皮中纤维素和胶质对酸、碱作用性质的不同,通过煮练、水洗等化学、物理手段使胶质与纤维素分离。然而在纤维素脱胶过程中,含量约 50% 的果胶、半纤维素和木质素等有效成分却未能得以利用,往往是随脱胶废液直接排放入周围环境中,造成了资源的浪费,又带来了更为严重的二次污染问题。因此如何实现桑皮原料的脱胶处理,又同时使得其中的组分从废液中分离出来,成为桑枝皮综合利用中亟待解决的问题之一。

发明内容

[0005] 为了克服背景技术领域化学脱胶工艺污染环境和对果胶等胶质成分的浪费,本发明的目的是提供一种桑枝皮中各组分的提取和分离方法,从桑枝皮中分离纤维素,同时

提取果胶、半纤维素和木质素。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案步骤如下:

- (1) 原料预处理:将桑枝皮浸泡清洗,去除可溶性色素及杂质;
- (2) 纤维素提取:预处理后的桑枝皮按固液比为 1:20 置于质量浓度为 1~5% NaOH 溶液中,100~130℃下碱煮处理,处理时间为 1~2 h 后水洗;将水洗后的桑枝皮,置于质量浓度为 1~5%的NaOH、0.2~0.4%的三聚磷酸钠和0.2~0.4%的硅酸钠混合溶液,100℃下碱煮处理,处理时间为 1~2 h 后水洗,即为纤维素;
- (3) 废液脱色:收集所述步骤(2)中两次碱煮废液及水洗液,采用活性炭或大孔树脂进行脱色处理;脱色液利用旋转蒸发或超滤对其进行浓缩;
- (4) 果胶和半纤维素沉淀:将所述步骤(3)中浓缩后脱色液,调节 pH1.5~7.0,再向所述脱色液中按体积比为 1:0.8~4 加入 95% 乙醇,静置沉析 1h,离心分离,沉淀为果胶和半纤维素混合物,上清液为含木质素溶液;
- (5) 果胶和半纤维素混合物的分离:将所述步骤(4)所得果胶和半纤维素混合物溶于水中,调节 pH 为 8.5,加入 5% 浓度的 CaCl_2 溶液,静置沉析 4h,离心分离,将得到的沉淀先用去离子水洗涤,再用体积比为 1:30~40 的盐酸和 95% 乙醇溶液洗涤,即为果胶;离心所得上清液调节 pH 为 5 后加入 4 倍体积的 95% 乙醇进行醇析,所得沉淀用 95% 的乙醇清洗,即为半纤维素;
- (6) 木质素的分离:将所述步骤(4)离心所得上清液蒸馏,调节 pH 值为 3,离心分离,所得沉淀即为木质素;

(7) 酒精回收:将所述步骤(6)蒸馏所得馏分和所述步骤(5)得到的含有乙醇的废液,先后分别在 90℃和 80℃下进行两次减压蒸馏回收酒精,其回收率为 85.7%,浓度为 91.2%。

[0007] 所述步骤(3)废液脱色的活性炭脱色工艺为每 100 mL 废液中加入 0.5~0.7 g 活性炭,于 60~70℃水浴中静置 1~2 h。

[0008] 本发明的具有的有益效果是:

本发明在对桑枝皮进行脱胶处理的同时,分离提纯脱胶废液中的各组分,不仅避免了化学脱胶的污染问题,更为桑皮的高值化利用提供了新途径,同时降低了工业生产成本,具有较大的社会和经济效益。

具体实施方式

[0009] 下面是本发明的具体实施例。

[0010] 实施例 1:

(1) 原料预处理:将桑枝皮剪成 8-10cm 的片段,清水浸泡 10h,每 2h 更换清水一次,去除可溶性色素,然后洗去杂质,干燥待用;

(2) 纤维素提取:25g 桑枝皮,按固液比 1:20 (m/v) 置于 1%NaOH 溶液中,100℃下碱煮 1h,热水洗去吸附在纤维表面的组分。再置于 1%NaOH、0.2% 三聚磷酸钠和 0.2% 硅酸钠混合溶液中,100℃下碱煮 1h,热水洗去吸附在纤维表面的组分,碱煮原料自然干燥,即可得到桑皮纤维,其得率为 32.7%, α -纤维素含量为 96%,平均聚合度为 810;

(3) 废液脱色:收集步骤(2)中两次碱煮废液及水洗液,纱布过滤去除残渣。每 100mL 废液中加入 0.7g 活性炭,于 60℃水浴中静置 2h。旋转蒸发对脱色液进行浓缩处理;

(4) 果胶和半纤维素沉淀 :将步骤 (3) 中脱色液,用盐酸调节 pH 至 3.5,再向脱色液中按体积比 1:0.8 加入 95% 乙醇,静置沉析 1h,离心分离,沉淀为果胶和半纤维素的混合物,上清为含木质素溶液;

(5) 果胶和半纤维素的分离 :将步骤 (4) 所得果胶和半纤维素混合物溶于水中,用氨水调节 pH 为 8.5,加入 5% 浓度的 CaCl_2 溶液,静置沉析 4h,离心分离,将得到的沉淀先用去离子水洗涤 1 次,再用体积比为 1:30 的盐酸和 95% 乙醇溶液洗涤 1 次,即为果胶。离心所得上清液用盐酸调节 pH 为 5 后加入 4 倍体积的 95% 乙醇进行醇析,所得沉淀用 95% 的乙醇清洗 2 次,即为半纤维素;

(6) 木质素的分离 :将步骤 (4) 离心所得上清液蒸馏,用盐酸调节 pH 值为 3,离心分离,所得沉淀即为木质素;

(7) 酒精回收 :将所述步骤 (6) 蒸馏所得馏分和所述步骤 (5) 得到的含有乙醇的废液,先后分别在 90℃ 和 80℃ 下进行两次减压蒸馏,即可回收酒精,其回收率为 86.9%,浓度为 91.2%。

[0011] 实施例 2 :

(1) 原料预处理 :将桑枝皮剪成 8-10cm 的片段,清水浸泡 10h,每 2h 更换清水一次,去除可溶性色素,然后洗去杂质,干燥待用;

(2) 纤维素提取 :25g 桑枝皮,按固液比 1 :20 (m/v) 置于 3.5% NaOH 溶液中,100℃ 下碱煮 1h,热水洗去吸附在纤维表面的组分。再置于 3.5% NaOH、0.3% 三聚磷酸钠和 0.3% 硅酸钠混合溶液中,100℃ 下碱煮 2h,热水洗去吸附在纤维表面的组分,碱煮原料自然干燥,即可得到桑皮纤维,其得率为 32.7%, α -纤维素含量为 96%,平均聚合度为 810;

(3) 废液液脱色 :收集步骤 (2) 中两次碱煮废液及水洗液,纱布过滤去除残渣。每 100 mL 废液中加入 0.7 g 活性炭,于 60℃ 水浴中静置 2h。旋转蒸发对脱色液进行浓缩处理;

(4) 果胶和半纤维素沉淀 :将步骤 (3) 中脱色液,用盐酸调节 pH 至 1.5,再向脱色液中按体积比 1:1 加入 95% 的乙醇,静置沉析 1h,离心分离,沉淀为半纤维素和果胶的混合物,上清为含木质素溶液;

(5) 果胶和半纤维素的分离 :将步骤 (4) 沉析所得混合物溶于水中,用氨水调节 pH 为 8.5,加入 5% 浓度的 CaCl_2 溶液,静置沉析 4h,离心分离,将得到的沉淀先用去离子水洗涤 1 次,再用体积比为 1:35 的盐酸和 95% 乙醇溶液洗涤 1 次,即为果胶。离心所得上清液用盐酸调节 pH 为 5 后加入 4 倍体积的 95% 乙醇进行醇析,所得沉淀用 95% 的乙醇清洗 2 次,即为半纤维素;

(6) 木质素的分离 :将步骤 (4) 离心所得上清液蒸馏,用氨水调节 pH 值为 3,离心分离,所得沉淀即为木质素;

(7) 酒精回收 :将所述步骤 (6) 蒸馏所得馏分和所述步骤 (5) 得到的含有乙醇的废液,先后分别在 90℃ 和 80℃ 下进行两次减压蒸馏,即可回收酒精,其回收率为 84.5%,浓度为 93.1%。

[0012] 实施例 3 :

(1) 原料预处理 :将桑枝皮剪成 8-10cm 的片段,清水浸泡 10h,每 2h 更换清水一次,去除可溶性色素,然后洗去杂质,干燥待用;

(2) 纤维素提取 :25g 桑枝皮,按固液比 1 :20 (m/v) 置于 5% NaOH 溶液中,100℃ 下碱

煮 2h, 热水洗去吸附在纤维表面的组分。再置于 5% NaOH、0.4% 三聚磷酸钠和 0.4% 硅酸钠混合溶液中, 100℃ 下碱煮 2h, 热水洗去吸附在纤维表面的组分, 碱煮原料自然干燥, 即可得到桑皮纤维, 其得率为 32.7%, α -纤维素含量为 96%, 平均聚合度为 810;

(3) 废液液脱色: 收集步骤 (2) 中两次碱煮废液及水洗液, 纱布过滤去除残渣。每 100mL 废液中加入 0.7g 活性炭, 于 60℃ 水浴中静置 2h。超滤对脱色液进行浓缩处理;

(4) 果胶和半纤维素沉淀: 将步骤 (3) 中脱色液, 用盐酸调节 pH 至 7, 再向脱色液中按体积比 1:4 加入 95% 的乙醇, 静置沉析 1h, 离心分离, 沉淀为半纤维素和果胶的混合物, 上清为含木质素溶液;

(5) 果胶和半纤维素的分离: 将步骤 (4) 沉析所得混合物溶于水中, 用氨水调节 pH 为 8.5, 加入 5% 浓度的 CaCl_2 溶液, 静置沉析 4h, 离心分离, 将得到的沉淀先用去离子水洗涤 1 次, 再用体积比为 1:40 的盐酸和 95% 乙醇溶液洗涤 1 次, 即为果胶。离心所得上清液用盐酸调节 pH 为 5 后加入 4 倍体积的 95% 乙醇进行醇析, 所得沉淀用 95% 的乙醇清洗 2 次, 即为半纤维素;

(6) 木质素的分离: 将步骤 (4) 离心所得上清液蒸馏, 用盐酸调节 pH 值为 3, 离心分离, 所得沉淀即为木质素;

(7) 酒精回收: 将所述步骤 (6) 蒸馏所得馏分和所述步骤 (5) 得到的含有乙醇的废液, 先后分别在 90℃ 和 80℃ 下进行两次减压蒸馏, 即可回收酒精, 其回收率为 85.7%, 浓度为 89.3%。

[0013] 对实施例 1、2、3 提取分离得到的果胶、半纤维素和木质素的产率和主要相关性能测定, 具体如下:

1、果胶半乳糖醛酸含量和酯化度的测定方法分别为咔唑比色法和化学滴定法。

[0014] 2、半纤维素总糖含量测定方法是苯酚-硫酸法。

[0015] 3、木质素纯度的测定方法是硫酸法 (Klason 法)。

[0016] 表 2 是由实施例 1、2、3 分离得到的果胶、半纤维素和木质素的产率及主要相关性能测试结果。从表 2 可以看出, 本发明是一种设计合理、操作简便、可实现工业化生产、成本低、环境友好型的桑枝皮资源综合利用方法。

[0017] 表 2:

实施例	果胶			半纤维素		木质素	
	得率 (%)	总半乳糖醛酸 (%)	酯化度 (%)	得率 (%)	总糖含量 ($\mu\text{g/mL}$)	得率 (%)	纯度 (%)
1	7.9	74.1	34.5	5.9	38.16	6.6	94.1
2	5.2	80.3	35.2	8.6	37.02	9.5	93.6
3	9.9	82.6	33.4	7.8	39.34	7.7	94.7

以上列举的仅是本发明的具体实施例子。显然, 本发明不限于以上实施例子, 还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,

均应认为是本发明的保护范围。