

硬化油生产 工人技术教材

上海硬化油厂 編

輕工业出版社

內 容 介 紹

由于肥皂工业的不断跃进和硬脂酸工业的积极发展，我国硬化油工业也需要相应地发展。近年来，各地都在纷纷地兴建硬化油厂，新参加的和即将参加的大批操作工人，都迫切需要具有硬化油生产的基本知識和基本的操作技术，为了满足这一需要，特出版了这本硬化油生产工人技术教材。

本书的内容是以上海硬化油厂的生产工艺为基础，吸取了国内其他工厂的先进方法，并結合工人們的現有条件和业务上的要求等編成的。全书分为緒言、原料油的精煉、催化劑、油脂的氫化、技术經濟指标和檢驗、安全技术和劳动保护等六章，詳細具体地介紹了硬化油生产的操作和簡單明了地講述了操作的基本原理，并适当地插入了一些附图，以便于讀者理解。本书可供硬化油厂培訓技术工人时用作教材，也可供有关从业人員参考。

硬化油生产工人技术教材

上海硬化油厂 編

*

輕工业出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版登記證出字第009号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行

各地新华书店經銷

*

787×1092毫米1/32×2 $\frac{20}{32}$ 印張·56,000字

1960年10月第1版

1960年10月北京第1次印刷

印数：1—4,300 定价：(10)0.43元

統一書号：7042·1136

硬化油生产 工人技术教材

上海硬化油厂 编

轻工业出版社

1960年·北京

目 录

第一章 緒 言

- 第一节 硬化油工业与国民經济的关系..... 4
- 第二节 硬化油工业的原料..... 6
- 第三节 硬化油生产过程概述..... 7

第二章 原料油的精炼

- 第一节 硬化油厂常用的原料油及其质量标准... 9
- 第二节 油脂中的杂质对氢化的影响.....11
- 第三节 一般油脂的精炼方法.....11
- 第四节 特殊油脂的精炼和处理.....17
- 第五节 炼油副产品的利用.....20
- 第六节 有关油脂精炼和脱色的若干技术問題...21

第三章 催化剂

- 第一节 催化剂和催化作用的基本概念.....25
- 第二节 催化剂的制备.....27
- 第三节 废催化剂的回收.....40
- 第四节 关于催化剂的若干技术問題.....45

第四章 油脂的氢化

- 第一节 氢的性质与工业制法.....47
- 第二节 油脂加氢的基本化学原理.....52
- 第三节 油脂加氢的工艺过程 and 操作方法.....56
- 第四节 关于油脂氢化的若干技术問題.....66

第五章 技术經济指标和生产檢驗

- 第一节 技术經济指标和消耗定額.....68

第二节	硬化油产品的质量标准·····	69
第三节	生产检验·····	69
第六章	安全技术与劳动保护	
第一节	氢化車間生产和检修中的安全技术·····	81
第二节	处理酸、碱和危險化学品的安全技术·····	83
第三节	其他安全技术与劳动保护·····	84

第一章 緒 言

硬化油又称氢化油，是由各种液体油经过加氢的化学过程以后而变成的固体脂肪，所以称它为硬化油。硬化油的用途很广，是制造肥皂、硬脂酸、起酥油（代猪油）和人造奶油的主要原料。

从动植物或海产动物中取得的油脂，在室温下呈液体状态的常称为“油”，呈固体或半固体状态的称为“脂”，但不論油或脂都是甘油与脂肪酸结合而成的化合物。

以前的化学家們分析了各种油脂的成分，发现固体脂肪內所含氢的相对百分率較液体油高，因此，就設想用人工加氢的办法来使液体油变成固体的脂肪，这种設想终于获得了成功。

在較早的时候，肥皂工业所用的固体脂肪和食用的半固体脂肪，大都是从动物中取得的，如牛羊油、奶油和猪油等。后来，由于肥皂工业的不断发展，固体脂肪的需要量也就不断增长，同时欧洲許多国家的居民对半固体奶油的需要量也不断的增长，但可能取得的油脂大多数是液体油，固体脂肪逐漸感到不能滿足肥皂工业和食用的需要，因此，硬化油工业就获得了迅速的发展，成为油脂工业中的一个独立部門。

第一节 硬化油工业与国民經济的关系

现在我国生产的硬化油，主要有皂用硬化油、极硬硬化油和食用硬化油等三种。

一、皂用硬化油 熔点在摄氏58度左右。在一般洗衣皂的配方中，用量占油脂的30%左右；如果不用硬化油只用液体油制成的肥皂是軟烂的，不能制成适于使用的肥皂。所以硬化油工业的发展是肥皂工业发展的基础。

在1958年以前，全国只有沈阳和大連两个硬化油厂，各地所需用的硬化油都是由这两个厂代为加工的。近年来，由于我国工农业的迅速发展和人民生活水平的不断提高，因而肥皂工业获得了特大的跃进，仅东北两个硬化油厂所生产的硬化油，已远不能满足肥皂工业的需要。所以各地为了解决硬化油的供应問題，都在自力更生、积极地兴建硬化油厂或車間。从去年起，我国自行設計和建成的大小硬化油厂已有十余家，正在兴建的还有二十余家。这些新厂的建成，将使我国的硬化油工业分布在全国各省，这就既避免了远途运输的麻煩，又使硬化油工业获得了迅速的普遍发展，为肥皂工业的发展創造了良好的条件。

二、极度硬化油 是氢化程度最完全的一种硬化油，熔点在60度以上。它的主要成分是甘油和硬脂酸結合而成的酯类，专供制硬脂酸用，经过水解后能得到硬脂酸和甘油。以前我国生产硬脂酸均用牛油作原料，但由于供应量有限，使硬脂酸工业的发展受到了极大的限制。从1954年起，我国已用极度硬化油来代替牛油作为生产硬脂酸的原料，給硬脂酸工业开辟了发展的前途。

三、食用硬化油 是氢化程度較低的一种，熔点約在37~45度，主要用于生产人造奶油。这种硬化油经过精炼和脱臭以后，可作为猪油的代用品；再加入維生素、色素和香料等，便可以制成与取自牛奶的奶油具有同样色澤、滋味和营养价值的人造奶油。这项工业，在欧美各国已很发达，成

为硬化油工厂的主要业务之一。我国人民过去惯于使用液体油，今后随着生活水平不断提高，也会需要大量的人造奶油。近年来，我国的硬化油工业已获得了蓬勃的发展，但这只算是开始。随着社会主义建设的迅速进展，今后还有其更广阔和更远大的发展前途。

第二节 硬化油工业的原料

一、原料油脂 到现在为止，国外制造硬化油所用的原料油仍以棉籽油、豆油、鲸油和鱼油为主。而我国鱼油的产量还不小，所以目前我国硬化油工业所使用的原料，仍以棉籽油、豆油和其他植物油等为主。近几年来，我国大力发展米糠榨油，每年产米糠油约数万吨，可广泛应用米糠油代替食用油来作为硬化油工业的原料。

二、氢气 硬化油厂所用的另一种重要原料是氢气。工业上制氢的方法有食盐电解法、水的电解法、水煤气法、铁—蒸汽法和有机化合物分解法等数种。规模较大的硬化油厂可以自己制造氢气。目前我国大部分硬化油厂是设在食盐电解厂的附近，利用食盐电解时所生成的氢，作为生产硬化油的原料。这样，既可以省去硬化油厂生产氢的必要设备，又能使电解厂的氢得到了充分的利用。

三、辅助原料 (一) 硫酸镍与硫酸铜 在液体油加氢硬化的过程中，除了应通入氢气以外，还必需有催化剂（旧称触媒或接触剂）存在，否则加氢反应的速度就很慢。有效的催化剂有钨、钼和镍等品种，其中因钨和钼的价格太贵，所以在硬化油的实际生产中，均用镍作为催化剂。另外，可以与镍同时使用的有铜、钴和铂等，这些金属，有助于镍

的催化效率，所以常称为助催化剂。现在我国大部分硬化油厂应用镍铜二元催化剂，也有少数工厂用单元镍催化剂。

一般的金属镍没有催化效率，也可以说没有“活性”，所以制硬化油用的催化剂，都用镍的盐类。常用的是用硫酸镍溶解在水中，加纯碱溶液，使变成碳酸镍，经烘干和磨细，再加热至摄氏500~600度，通氢还原成粉状的镍以后，即可作为油脂硬化时的催化剂用。

过去，硫酸镍大部分是从国外进口的。近年来，我国已开始从金属镍或含镍的废料中制取硫酸镍。随着冶金工业和化学工业的发展，我国的硫酸镍将会很快的趋向于自给。硫酸铜是国产化工原料，供应量较大。

(二) 硅藻土 为了使镍催化剂能悬浮在油内，所以常用比重较轻的硅藻土作为“载体”，来增大催化剂与油脂的接触机会和增加催化效率。硅藻土都是本国的矿产，主要产区为吉林和浙江两省。其余常用的烧碱和纯碱等化工原料，国内都有大量供应。

第三节 硬化油生产过程概述

为了使读者能初步了解硬化油生产过程的概况，以便于阅读以后各章时有一系统的概念，所以特将主要的生产过程作简要的叙述于后。

用液体油来制造硬化油，第一步要先经过精炼，因为在毛油内常含有游离脂肪酸、蛋白质、色素、磷脂和其他杂质。这些杂质会使催化剂的效率受到严重的影响，如果不经过精炼，就不能使油脂的加氢进行得很顺利或甚至不能硬化。一般的大豆油、棉油、茶油和花生油，可以先用烧碱液来精炼，使游离脂肪酸和杂质大部分除去，再用酸性白土脱

色后作为生产硬化油的原料，对质量的要求比一般食用油要高得多。所以硬化油厂都有炼油車間或炼油工段。

油脂精炼以后就可以送往氢化工段，油脂氢化的速度以 $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ 为最快，所以精炼油要預先加热，这一过程常称为預热。将預热好的精炼油再送入氢化罐內，加催化剂，用压缩机送入氢气，利用噴入的氢来使油与催化剂充分接触，并同时发生氢化反应。約經 $4\sim 5$ 小时后，油脂的加氢过程就可以完成。

由于氢化是发热反应，所以油的溫度不断上升，氢化終了的时候，可能达到 $250\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。溫度过高，会使油脂的色澤加深，且在过滤时会损坏滤布。所以在生产中常使精炼油通入氢化罐的盘管內，保持或降低反应的溫度，并使精炼油得到預热的效果，这一过程称为热交换。經過热交换以后的硬化油，溫度仍很高，一般在 180°C 左右，因此必需經過冷却，然后再过滤，除去油內的催化剂，再經凝固包装后便得到硬化油产品。从精炼油制成硬化油是氢化車間（或工段）的主要任务。

油脂氢化时所用的催化剂是由另一个車間（或工段）制造的，催化剂車間的主要任务是将购入的有关化工原料（例如硫酸鋁、硫酸銅和純碱等），制成合乎氢化車間使用的单元或二元催化剂，并进行废催化剂的回收工作。

下面拟将原料油的精炼氢化、催化剂的制备与回收以及生产檢驗和安全技术等分章作詳細的讲述。

第二章 原料油的精煉

一般毛油，都含有較多的杂质，其中最主要的是游离脂肪酸、磷脂和色素。另外还有一些固醇、生育酚、烃类化合物、碳水化合物、树脂、胶质物和不溶于油脂的固体杂质。在动物油（例如牛油、鰵油和魚油）內，还含有較多的蛋白质，米糠油里含蜡較多，在某些植物油（例如菜油）里，还含有硫化物。这些杂质，对油脂的氢化都有严重的不良影响，有些会延长氢化時間，甚至使催化剂失去效用，油脂就不能硬化。有些杂质会引起操作上的困难，例如蜡和胶质物就不容易过滤；色素过多，会影响硬化油的色澤。

即使是曾用一般精煉方法处理过的油脂，也往往不能符合硬化油生产的要求，因为对一般的食用油和工业用油所要求的质量标准，与硬化油生产中所要求的并不完全相同。因此，作为生产硬化油用的油脂，必需根据氢化的要求来加以精煉，本章特将一般油脂和特殊油脂的几种精煉方法，扼要地分节叙述于后。

第一节 硬化油厂常用的原料油 及其質量标准

硬化油厂常用的油脂是液体油，例如棉油、豆油、花生油、米糠油、麻油、茶油、玉蜀黍油、菜油、芸芥籽油、蒼耳籽油、桐油、蚕蛹油和魚油等，均可以氢化制成硬化油。固体油脂，例如牛羊油和柏油，作为硬脂酸的原料时，

也可以用氢化的方法使硬脂酸的成分增加,这样,可提高牛羊油和柏油的利用率。如果使牛羊油和柏油按照硬脂酸生产的比例,使完全氢化以后,还可以免去硬脂酸生产过程中压去液体脂肪酸的繁重操作。

上述的一些原料,由于品种和所含杂质的性质不同,而处理方法也就不完全相同,但经过精炼以后,都应该符合油脂氢化工艺的要求。

我国的许多硬化油厂,由于操作条件和消耗定额不同,所以对精炼油的质量还没有统一的标准。根据几家老厂的经验,认为作为硬化油原料的精炼油,必需符合下列的要求(见表1),否则氢化时间就会延长或催化剂用量就要增加。

表1 氢化用精炼油的一般规格要求

酸价	0.5以下
水分及固体杂质	0.5%以下
含皂量	无至微量
磷脂含量	无至微量
加热试验	加热至280°C应不生成沉淀物或仅生成极微量沉淀
盐酸沉淀物①	1%以下
含硫试验②	应合格
小型氢化标定试验③	合格
色泽	尚无固定规格,沈阳油脂化学厂规定应不深于0.05当量重铬酸钾液的颜色

① 盐酸沉淀物是指25克油内加入3滴盐酸,加热以后生成的沉淀物质。

② 含硫试验是指用银片浸入温度为150°C的油内,观察银片发黑的程度来衡量含硫程度的一种试验方法。

③ 小型氢化标定试验是指在化验室内用有一定规格的玻璃仪器,用一定数量的油脂与催化剂,在固定的温度和通氢的条件下,氢化一定的时间,然后测定油脂的熔点,来判別这种油脂是否容易氢化的一种检验方法。如果用标准的精炼,也可以测定各种催化剂的活性,具体检验方法详见第五章。

第二节 油脂中的杂质对氢化的影响

油脂内所含的各种杂质，影响氢化的严重程度并不是完全相同的。在天然油脂中，那一种成分对催化剂有害，现在了解得还不够全面，一般认为少量游离脂肪酸对催化剂的活性并无多大影响；一般油脂的色素对氢化的难易也无显著的关系。磷脂是催化剂的毒素。危害更严重的是钠皂。油脂的氧化产物及分解产物对催化剂都有害。这些物质会粘附在催化剂的表面上，使催化剂失去效用，会延长氢化时间或甚至使油脂不能氢化。其危害程度，随这些物质含量的多少而变化，含量愈多对氢化的影响就愈大。

某些植物油（例如菜油）中的含硫化合物，对催化剂有严重的危害性，不加处理就很难氢化。蚕蛹油和鱼油中的蛋白质分解产物，也是有害的物质。

糠蜡本身对氢化并不是有害的物质，但由于它的熔点很高，不易过滤，在精炼时也难于除去溶于糠蜡内的杂质，因此就会增加炼油和氢化的困难。

第三节 一般油脂的精炼方法

这里所指的一般油脂是除糠油、菜油、蚕蛹油、鱼油和质量特别差的油脂以外的普通油脂。这些油脂经过碱炼和白土脱色就能符合氢化的要求，操作方法，与一般炼油厂的炼油工艺相似，但应该根据氢化的要求来具体掌握。

一、碱炼 碱炼是油脂精炼过程中最重要的方法，它的基本原理是利用合适的碱类（常用的是烧碱）与油内的游离脂肪酸反应，生成肥皂，因为肥皂不能溶解在油内，且比

重較大，可以用沉淀法或离心机使油与肥皂分开，这样，就能使游离脂肪酸大致完全除去。由于肥皂具有吸附色素和杂质的能力，所以在碱炼的同时，也就使大部分色素和其他杂质附着在肥皂上一并除去。

准备将油脂碱炼的时候，可按照下列的步骤进行工作。

1. 毛油的预处理：质量較好的毛油，可直接进行碱炼，不必进行预先处理。如果含固体杂质过多，最好先经过静置或过滤的手續，除去这些杂质后精炼，会减少操作中的困难并增加精炼油的收得率。含蛋白质較多或是乳化状态的毛油，可先用浓度为10%的盐水洗涤一次，这样，会使碱炼的操作更为順利。但含杂质不很多的毛油，就不必进行预处理，因为不論过滤或用盐水洗涤都会增加工艺过程、降低炼油设备的利用率，并会引起一部分油脂損耗。

2. 測定毛油的酸价：在炼油以前，都应该取均匀的样品先測定酸价。酸价的定义是中和一克样品內的游离脂肪酸所需氢氧化鉀的毫克数。如果油脂的酸价是1，在理論上每吨油脂就需要1公斤氢氧化鉀才能使其中的游离脂肪酸完全中和。在工业上很少用氢氧化鉀来炼油，大都用氢氧化鈉。40分氢氧化鈉的作用与56分氢氧化鉀的作用相等。因此，酸价为1的油脂，所需氢氧化鈉的理論是为 $40/56$ 公斤；酸价为2的，等于 $2 \times 40/56$ 公斤。这样，按照毛油的重量和酸价就可以計算出理論用碱量。这是按固体氢氧化鈉計算的，在实际炼油的过程中所用的是氢氧化鈉溶液，将理論用碱量除以碱液（氢氧化鈉溶液）的浓度（重量百分率），就得出理論上所需氢氧化鈉溶液的重量。

3. 决定碱液的浓度：氢氧化鈉是强碱，很容易和游离脂肪酸起中和反应，生成肥皂。当浓度增大或溫度升高后，

不仅能与游离脂肪酸起中和反应，而且能与中性油脂起皂化反应，使中性油变成皂脚，就会增加炼油的损耗率；较浓的氢氧化钠又能有效的除去色素，提高精炼油的色泽，如果碱液过淡，脱色效力就差。因此，在炼油之前，正确决定碱液的浓度是十分重要的。通常决定碱液浓度的原则如下：

(1) 质量愈差的油脂，所用的碱液应愈浓。

(2) 要求精炼油的色泽愈好，所用的碱液应愈浓。

(3) 根据炼油的工艺，高温炼油宜用淡碱，低温炼油可用较浓的碱。

通常都根据毛油的酸价并结合上述三点原则来确定碱液的浓度。

按毛油酸价的高低，可参照表2，来确定所用碱液的浓度。

表2 按酸价高低，确定碱液浓度的参考表

毛油酸价	碱液浓度(波美度)	毛油酸价	碱液浓度(波美度)
1~3	10~14	6~8	18~20
3~4	14~16	8~10	20~22
4~6	16~18	10~15	22~24

表中所指的波美度，是工业上常用的测量浓度的单位，它与比重和氢氧化钠含量的关系，列于表3。

4. 决定超碱量：为了保证能使油内游离脂肪酸的含量降得很低，并获得色泽较好的精炼油，使符合于氢化的要求，仅用理论上所需的碱量是不够的，在实际生产中，常加入比理论量更多的碱。超出的这一部分碱称为超量碱，其数量称为超碱量，通常都以氢氧化钠为油脂总重量的百分之几来表示。

表3

氢氧化钠溶液浓度、比重和含量对照表

波美度 (度)	比 重 (在15°C时)	氢氧化钠含量 (%)	波美度 (度)	比 重 (在15°C时)	氢氧化钠含量 (%)
2	1.014	0.93	26	1.221	19.58
4	1.029	2.17	28	1.242	21.43
6	1.044	4.00	30	1.264	23.67
8	1.060	5.29	32	1.286	25.80
10	1.075	6.55	34	1.309	27.80
12	1.091	8.00	36	1.332	29.93
14	1.108	9.42	38	1.357	32.47
16	1.123	10.97	40	1.383	34.96
18	1.143	12.64	42	1.410	37.53
20	1.161	14.37	44	1.438	39.99
22	1.180	15.91	46	1.468	42.83
24	1.199	17.67	48	1.498	46.15

超碱量的多少，也应该根据毛油的质量和求精炼油的颜色来决定，一般均在0.1~0.6%的范围内，质量好的毛油，可用0.1%超量碱。也就是说每吨油脂比理论用碱量应该多用1公斤固体氢氧化钠，然后根据已确定的碱液浓度按油脂重量来换算出所需碱液的重量。

炼油时所需的总碱量为理论碱量与超碱量之和。

5. 进行小型炼油试验：在进行大批油脂的精炼之前，最好用几种不同的碱液浓度和几种不同的超碱量，先在烧杯内进行小型炼油试验，检验油脂经小型精炼后的色泽、酸价，并核算收得率，以便更正确的决定碱液的浓度和超碱量。

6. 进行炼油操作：经过上述的一些准备工作以后，便可以进行炼油操作。由于工艺上的不同，炼油可分为干法和湿法，低温浓碱、高温淡碱和盐碱液炼油等方法。由于设备的不同，又分为连续式炼油和分批炼油等方法。本节拟先叙

速干法、低溫濃碱分批煉油的过程，然后附帶說明其余各种方法的特点。

分批煉油的具体操作过程如下：

(1) 首先將毛油泵送入煉油鍋內，靜置片刻，靜置時間的長短，隨油的粘度和煉油鍋的大小而異，一般可靜置半小時左右，使油內的空氣泡完全從油面上散去。

然後開動攪拌器（一般轉速為每分鐘45~60轉），調整毛油的初溫。如果是液體油，可調整至24°C，煉糖油的溫度應更高些有的工廠採用50°C左右的溫度。煉固體油脂，應將初溫調整至比油脂的熔點高10°C以上。

(2) 通過分布器（例如蓮蓬頭或多孔管），加入預先配制好的碱液，它的濃度和數量都是在操作前已經決定和計算好的。

(3) 碱液加完後，繼續攪拌半小時，開始加熱，使油脂升溫，加熱的快慢，以能够使油脂每分鐘升溫1°C為宜。

(4) 當加熱至接近60°C的時候，應隨時取樣觀察油脂的變化。一般油脂，在溫度升高至約近70°C時，細小的皂粒就會從油脂內析出。這時候，應降低攪拌的速度至每分鐘約為15轉，繼續加熱至皂粒結得較大時，便可以停止攪拌和加熱。這時候可取一些樣品，放在玻璃瓶內，靜置幾分鐘後，就可以看出上層有透明的清油。

(5) 停止攪拌和加熱以後，靜置，使皂粒下沉，靜置時間的長短，視煉油鍋的大小，油的質量和設備條件等情況而決定，一般為4小時以上。

(6) 放去下層的皂腳作為副產品加工利用，或將上層油脂吸入至另一只煉油鍋內。

(7) 放去皂腳後，將油脂的溫度升至80~90°C，用清