

全民办化学工业参考资料

农产品的综合利用

(三)

粮油技术作物加工副产品的利用

化学工业出版社图书编辑部 编



化学工业出版社

全民办化学工业参考资料

農產品的綜合利用

(三)

——糧、油技术作物加工副产品的利用——

化学工业出版社圖書編輯部 編

化学工业出版社

亲爱的讀者：

为了帮助我們改进工作，請您在讀过本書后，尽量地提出本書內容、設計、校對、印刷和裝幀上的錯誤和缺點，以及對我社的意見和要求。來信請寄北京安定門外和平北路16号化学工業出版社收，并請詳告您的通訊地址和工作職務，以便經常联系。

化学工業出版社

全民办化学工业參考資料
农产品的綜合利用
(三)

粮油技术作物加工副产品的利用

化学工业出版社圖書編輯部 編

化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第092号

地質印刷厂印刷 新华書店发行

開本：787×1092 $\times \frac{1}{32}$

印張：1 $\frac{23}{32}$

字數：43千字

定價：(9) 0.52 元

1955年11月第1版

1955年11月第1次印刷

印數：1—16,000

書號：15063·0318

目 录

植物油脚热裂制重石油	1
从油餅中提制酪氨酸的試驗报告 (秘稿)	7
糠油脚提取糠蜡的試驗情况	10
茶餅的綜合利用	14
菜油脚的綜合利用	19
硅酸肥料制題試驗报告	21
棉籽壳制造工业脫色活性炭	23
制人造棉的几种方法	31
綜合利用廢甜菜絲干餾試制五种产品	50

植物油脚热裂制造石油

(一) 为什么利用油脚制造石油

随着交通运输业的发展，石油制品的需要量激增。虽然我国在石油提炼方面发展得很快，但制出更大量汽油的问题仍需迫切解决。在植物油的生产及贮藏过程中所得到的油脚为量不少，向未很好利用。目前已有许多地方用来炼制石油，这不但大大提高了油脚价值，对军事和交通运输上都有极大的意义。

(二) 热裂原理

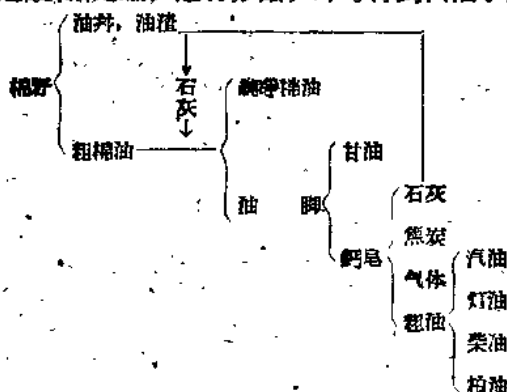
植物油或含有多量类脂的油脚本是一种燃料，但因它闪点高，不易挥发。这与对内燃机里所用的燃料的要求是不相符合的，不能直接应用。汽油的特性是易挥发、闪点低、质薄不粘，容易喷成雾状成为易于爆炸的气体。要使植物油也象汽油一样，除了用物理的预热、分化等机械或用稀释剂外，从化学方面来看，一种液体粘厚与否、容易挥发与否，和它分子量有密切的关系。植物油的分子大，不易挥发；汽油分子小，容易挥发。若将植物油的分子利用化学方法在适当状况下逐步分裂使其变小，则可得类似汽油的东西。

植物油是由三个相同或不同脂酸基和一个丙烷基所构成，为了使反应式写得简单些，假定三个脂酸基相同。油脂直接分解的情况，据推测如下。

首先将植物油先制成肥皂再行分解，则更易得到轻质碳氢化合物。 $-(\text{酸基} \equiv \text{OH}_2\text{R}')$ 。

由下式可知，制成皂后干馏得烷类多，脂酸和不饱和碳化合物类少，品质较好，干馏温度也可较低。

经过皂化后高温裂化分解，大部分变为石蜡系碳氢化合物。再将所得原油经过酸、碱处理，进行分馏，即可得到汽油、煤油、柴油等。



(1) 皂化 为了减少脂肪酸的产生和降低裂化温度，一般将油脚先行皂化。可将油脚中加入十分之一到十分之三的石灰（先配成石灰乳），加热结块，切碎放入裂化桶内。

如不先行皂化，可加入8—10%的生石灰粉来作为催化剂，直接放入裂化桶内。

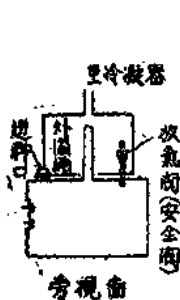
(2) 热裂 60—100斤脚皂由进料口加入裂化桶内（量多容易溢出堵塞出气管发生事故），最好再投入小石或磚块，并在出气管口装一块带小孔的薄铁板可避免溢出。加热可用间接爐热气加热，裂化最适宜温度是425°C。所生成的蒸气经过外溢桶，一部分高沸点油在其中冷凝，大部份冷凝下的气体通过冷凝器（或先通过空气冷凝器）冷却后进入貯存器。

(3) 酸、碱处理 原油中含有不饱和物和杂质，为了提高质量应把它除去。可加入工业用濃硫酸0.5—1%（如需清除不饱和物可加至10%，但原油損失太大），加酸攪匀后，若分层不明显可加适量清水。放出廢酸后用2—4%量的40波美燒碱（約含苛性鈉35%）中和，当用石蕊試紙呈中性时为止。澄清后再用水洗净。

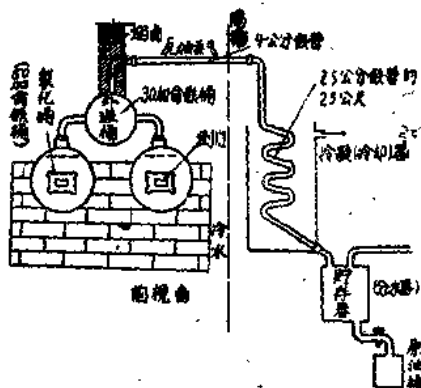
(4) 分馏 初馏出的是水份，随后是原油，可在貯存器内先后

分出。

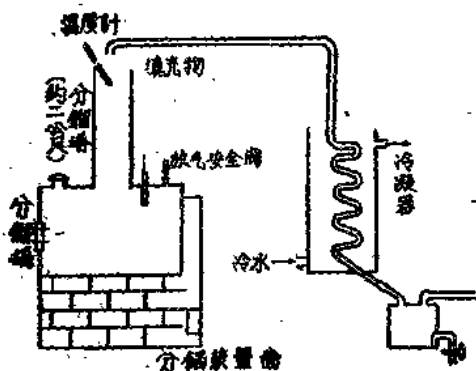
全部裂化，約需 5—7 小时，裂化产原油率約 70%（以油脚中



裂化裝置



前視圖



含油量計算)。

原油是不同沸点的碳氢化合物的混合物，汽油、煤油、柴油根据沸点的不同分离开。

蒸馏分离法的道理
蒸馏分离法是基于组成混合物的各个物质的沸点不同，沸点較低的组分到了它的沸点先化为蒸气，冷

凝后形成所謂馏出液。而沸点較高的组分則留在液体中，随着温度的增高，沸点高的组分也逐步蒸发。最后，未气化的残留在蒸馏器內。但在实际蒸馏时，原油中各个组分都挥发，虽然程度上有差異。低沸点的轉入蒸气中的程度較大，但不可避免地，低沸点馏出液中会帶有少量高沸点液，使各个组分不純。例如汽油中含有沸点較高的

煤油等等。如在蒸餾器上加入一个精餾塔，塔中加入适当的填充料，以提高接触面积，蒸气自下面上，而自上部流下的却是沸点較高的液体。当上升的蒸气与下流的液体互相遇时，蒸气发生部分冷凝而液体则部分汽化。这样，从蒸气中冷凝下来的主要是高沸点組分，而从液体中汽化出来的主要是低沸点組分，下流的液体高沸点組分漸多，而上升的蒸气含低沸点組分漸多，因此逸出的蒸气是較低沸点的組分。高低沸点的組分則根据不同的餾出温度面更彻底的分离开，在冷凝器中先后冷凝，分別貯存。

分餾裝置見簡图，分餾塔可省却。如不裝分餾塔其裝置与裂化設備相似。

分餾温度的划分，应根据分餾設備的效率面定，一般如下：

- 190°C 以下为汽油，約为原油的20%，
- 190—250°C 为煤油，約为原油的15%，
- 250—300°C 为輕柴油，約为原油的15%，
- 300—350°C 为重柴油，約为原油的15%。

350°C以上殘留在分餾鍋內瀝青約5%，

(五) 小型裂化厂簡單設備

- | | |
|----------------------------------|------|
| (1) 鉄皮油桶 (53加侖) (皂化, 裂化, 蒸餾, 冷凝) | 5 只 |
| 鉄皮油桶 (30加侖) (外溢, 受器) | 5 只 |
| (2) 鉄管 1½" (系統中联接用) | 50公尺 |
| 1" (" ") | 30公尺 |
| (3) 薄鉄管 (冷凝器用) | 50公尺 |
| (4) 土 爐 (裂化, 蒸餾) | 二座 |
| (5) 土爐用爐柵 | 二套 |
| (6) 倒門 (裂化桶, 分餾桶用) | 二套 |
| (7) 压力表 (裂化桶上) | 一只 |
| (8) 安全閥, 活門等 | 八只 |

(9) 分餾塔用鉄板

一立方公尺

(10) 溫度計 (500°C)

2 支

其 他

(六) 应注意問題

(1) 熱裂溫度很高，鉄桶易燒坏，应时常檢查，根据情况掉換。一般一只新桶可用十余次。

(2) 准备安全沙包，如裂化或分餾时鍋底滲漏时，立即將沙包塞入爐中將火压熄。

(3) 熄火后至少五小时后方能开启爐門，否則易发生危險。

(4) 如發現油脚溢出或粘質物凝聚致使油管堵塞，应迅速將安全管放开，以免发生爆炸事故。放开安全管时应尽量隔絕火源。

(5) 严密檢查全系統有无漏气、漏油情况，如發現应立即停止操作进行修理。

(6) 裝置应設在空曠处，不应設在倉庫、房屋或物料堆的旁边以免万一发生事故易于蔓延。

(7) 蒸出的汽油常色深并帶臭味有时还帶有水溶性酸性物質。如再加水洗滌便能徹底达到中性，加入酸性白土約7%，加溫至70—80°C保持三小时可以脫臭。

(8) 由油脚裂化所得的汽油易氧化变色，可加入抗氧化剂，但氧化对質量影响不大，加氧化剂会增加成本。

(9) 油脚中，一般水份很少，皂化后水份較多，所以在熱裂时可先用大火使水及粘質排出。在初出油时要用中火，以后逐漸將火力加大，否則油質渾濁不純。

(七) 产品規格(暫訂)

汽油：

(1) 最深色澤

黃色

(2) 腐蝕試驗

(銅片試驗)負

(3) 蒸餾試驗

5% 55°C 以下

90% 178°C 以下

10% 65°C 以下

終餾點 210°C

50% 120°C 以下

(4) 飽和蒸氣壓(雷特法)

8.5

(5) 辛烷值

60

(6) 比重(15.5°C)

0.73—0.77

(7) 酸鹼性試驗

負

煤油:

(1) 閃點(最低)

60—70°C

(2) 比重

0.81—0.83

(3) 燃燈試驗

合格

(4) 蒸餾試驗

始餾點 88°C (以上)

比重 (15.5°C) 0.85—0.90

終餾點 282°C (以下)

凝點 (最低) 2°C

柴油

分餾試驗: 始餾點 180—250°C

閃點 80—130°C

粘度(S.U.S.) 37.8°C 41—50

(化学工业部浙江工作组供稿)

从油餅中提制酪氨酸的試驗报告 (初稿)

浙江省杭州市糧食局

加强粮油付产品的綜合利用,是粮食、油脂工业大办工厂的主要方向。近来,我們在利用糠餅制造白酒、酒精、飴糖、糠油脚制糠蜡等获得成功的同时,从油餅中提取酪氨酸初步試驗成功。酪氨酸是医药中不可缺少的一种重要原料,經濟价值极高,国内市場每

公斤售价高达1000—2000元。以前我国酪氨酸一向依靠进口。所以提取酪氨酸成功，不仅有它的经济价值，更重要的是它的政治意义。

一、化学性状及用途

酪氨酸($\text{HOCH}_2\text{—CHNH}_2\text{—COOH}$)是白色结晶粉末，在水溶液中是针状结晶，溶于热水而微溶于冷水。它是一种可以直接补充人体各部分需要的营养素，能治胃溃疡等慢性疾病，调节新陈代谢，增进食欲；神经性炎症、发育不良等症均需补充酪氨酸；它是人体中制造肾上腺激素、甲状腺激素和黑色素的所必需的氨基酸；它还可用于培养细菌；用途颇广。

二、豆饼的化学成分和酪氨酸含量

大豆为营养极丰富之豆类，含蛋白质较多，但酪氨酸含量并不多。我们所以选择豆饼作试验，主要是取其蛋白质的代表性：今后打算用玉米胚、芝麻饼等及酪氨酸含量丰富的谷物、豆类及其副产品作同样试验，以便更有效地提高产量，降低成本。现将豆饼之主要化学成分和它的主要蛋白——大豆球蛋白中各种氨基酸含量分述如下：

(一) 豆饼的主要化学成分

蛋白质	脂肪	纤维	无氮提取物
44.8	5.7	5.6	30.8

(二) 大豆球蛋白中各种氨基酸的含量

氨基酸名称	含量，%	氨基酸名称	含量，%
甘氨酸	0.87	酪氨酸	1.86—4.55
缬氨酸	0.68	精氨酸	5.12
亮氨酸	8.45	组氨酸	1.39
苯丙氨酸	3.86	缬氨酸	2.71
脯氨酸	3.78	色氨酸	1.94—2.84
天门冬氨酸	5.89	胱氨酸	0.74—1.45
谷氨酸	19.46	蛋氨酸	1.84

三、提煉過程

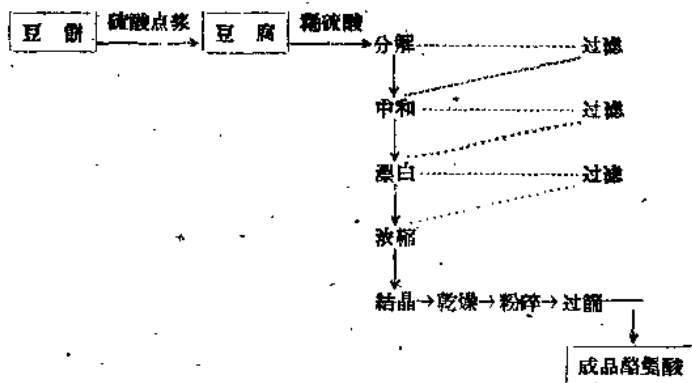
(一)、溶解 干燥粉碎豆餅一份，加稀硫酸点漿成豆腐，再加三倍于豆餅的稀硫酸(25%濃度)，置水浴上加溫攪勻，使其起化學作用促使其溶解，再在油浴上微沸24小时，溶液保持恒温103—180°C，然后過濾，濾剩之餅渣加热水洗滌，至液渾氣味極淡，无硫酸反应为止。

(二)、中和 用氫氧化鋇[Ba(OH)₂]或碳酸鋇(BaCO₃)使之中和。中和分二次进行：第一次用70%的氫氧化鋇或碳酸鋇中和，使其仍呈酸性，過濾；第二次再用30%进行中和，然后過濾。中和过程中，必須注意兩個問題：其一是中和程度要使氫氧化鋇和硫酸均不起反应为止；其二是兩次沉淀之渣滓(硫酸鋇)必須反复煮沸洗滌至濾液以米隆試劑試时无反应为止。中和过程是提煉过程关键之一，必須仔細从事。

(三)、漂白 放入濾液的3—5%的活性炭，加微熱，使其脫色，然后過濾，濾出之活性炭也应反复加熱洗滌，以米隆試劑試时无紅色反应为止。

(四)、濃縮 在水浴上蒸发至液体表面有白霧結出。

(五)、結晶 冷却，靜置12小时后得出針狀結晶，即为酪氨酸。其簡單流程：



四、存在問題和今后意見

我們从豆餅中提煉酪氨酸仅是試驗，仅是为成批生产开了步，要正式投入生产，还有很多技術問題有待解决。主要是：

(1) 对中和时应控制的pH值，尚无正确数字。

(2) 中和后，酪氨酸开始沉淀，過濾时易被硫酸鋇黏附，漂白后的活性炭对酪氨酸也有很强的吸附作用，洗滌时不但費力，損耗也很大。

(3) 有关酪氨酸的成本以及出品率，由于目前是小型試驗，尚未得出正确数字。根据有关資料，每百斤豆餅約出酪氨酸1.375市斤。

現在，我們的研究試驗，就集中在这三个焦點上，一待迎刃而解，立即投入生产。同时，今后打算用玉米胚、芝蔴餅及酪氨酸含量丰富的谷物、豆类及其副产品进行試驗，有效地降低成本，生产更多的酪氨酸，满足医药上日益发展的需要。

糠油脚提取糠蜡的試驗情况

米糠是粮食加工的重要副产品之一，浙江省自1955年开始全面推广米糠榨油，每年增产油脂17万担。米糠榨油后的副产品糠油脚，一向出售作为制造肥皂的原料。有些地区还不能加以利用，积压很多，甚至霉坏，因此寻求有效利用糠油脚就成为一个迫切要求解决的问题。

一般的糠油脚中，含有20%左右的糠蜡，70%左右的糠油。我們认为在糠油脚中提制糠蜡，分离出糠油，是解决糠油脚问题的比较合理的方法。

一、糖蜡的成分、性質

糖蜡与其它蜡一样，是高分子醇的酯。其中含有多種蜡，絕大部分蜡的醇基是鏈狀，也有很小部分蜡的醇基是环狀。由糠油脚提煉出来的脫脂毛蜡是一种軟蜡，其中只含較少部分高級的团体蜡。根据文献記載，精煉的米糠蜡及卡腦巴蜡的分析数据如下：

精煉米糠蜡			卡腦巴蜡		
羧基脂肪酸，%	平均 3.2	2.9	揮发性物質	平均 0.94	0.25
灰分	" 15.2	9.4	熔点，°C	" 77.9	83.4
不皂化物，%	" 52.1	56.9	軟化点，°C	" 76.5	82.5
皂化值	" 80.7	77.0	硬度	" 100	100
碘化物，%	" 0.09	0.09			

由上表記載，可知米糠蜡經過精制可以代替卡腦巴蜡，滿足工業上的需要。根据文献記載，硬蜡中含用 43—44 % 蜂蜡酯；21—22 % 虫蜡酯。及 9.5—10.5 % 異虫蜡酯。它的醇基主要是蜂蜡醇，其次是虫蜡醇，再次是異虫蜡醇。其所含脂肪酸，除了主要的軟脂酸外还有油酸、亞油酸及少量硬脂酸。

二、試制情况

国内很多地区都进行过糖蜡的提煉，采取的方法也各不相同，但都或多或少存在著問題。我們的意見是采用溶剂抽提与浸洗的方法，其所存在的問題可能少一点，并且克服的可能性也比较大。因为丙酮、異戊醇以及甲醇及正己烷混合液都可用于提煉糖蜡，使軟蜡与硬蜡分离。同时，蜡中的油份一般可以先利用压榨方法除去大部分，然后再利用溶剂除去残余油份。

根据以上情况，我們在實驗室进行了試驗，并决定在海宁县同源油厂(土榨油坊)进行較大量的試驗。由于糠油脚含油量很高，一般在 80—90 %，經過木榨压榨制得的毛蜡，仍含油 40 % 左右。因

此，残余油份只能用溶剂萃取，方能將油份除尽。于是杭州制藥厂硫酸阿托品車間进行了高級糖脂的提煉工作。

1. 毛蜡的試制 糖油脚中除了糖脂外，还有油分、磷脂及少量蛋白質。这一过程中，主要在除去油份。將糖油脚加热至 $80-85^{\circ}\text{C}$ ，不断提拌，使油脚溶解。乘热將油灌入夏布袋（六寸寬，二尺長），放在木制濾油架上乘热加压过滤。5小时后，取出袋中之糖渣。不断搅拌濾出的油蜡混合液，然后靜置冷却約12小时（常溫下蜡浮于表面結成薄膜，阻碍热量散失）。將冷却的油蜡混合液灌入龙头細布制成的布袋（6寸寬，2尺長）中，再放入木制濾油机上加压冷濾5小时，濾液就是油。袋中的濾渣就是蜡。最后將袋里的蜡用布（龙头細布）包成藏餅，連續在人力水压榨油机上（压力約1300磅/吋²）压榨8—10小时。如有可能，可再压榨一次，最后得深棕色的毛蜡。

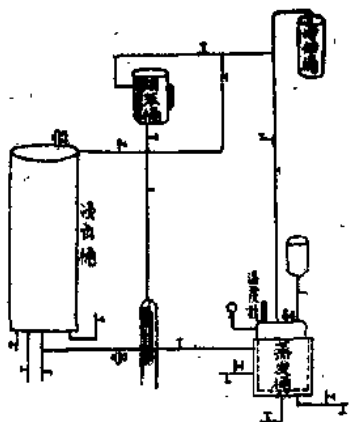
2. 純蜡的提取 毛蜡經過压榨多次仍有較多油份，不能以物理方法除去須用溶剂浸提。將毛蜡粉碎，摻入麦桿（一寸長的清洁麦桿，用量約为毛蜡的1/30），以便使毛蜡疏松，溶剂容易滲透。混合拌勻后，灌入布袋（龙头細布制，尺寸同前），豎立地放入浸出罐內，再加入溶剂（我們用的溶剂是工业用苯），液面略高于袋頂。然后密閉浸出罐，用間接蒸汽加溫，維持溫度在 30°C 下，歷經20—30分鐘（溫度不宜过高，以減少蜡的損耗）。然后將油苯混合液放入蒸发罐（由夾套加溫），加溫至 $82-84^{\circ}\text{C}$ 以蒸发苯，經冷凝罐收回苯。收回的苯又送入浸出罐，如此周而复始，循环浸提10—12次，每次約 $1\frac{1}{2}$ 小时，共需 $14\frac{1}{2}$ 小时。浸提完毕后收回油中的苯，并从蒸发罐中放出油。

油份浸出后，即在浸出罐內用間接蒸汽加溫 $80-85^{\circ}\text{C}$ 融化蜡，以便將蜡与布袋及麦桿分离开，融化后的苯蜡混合液体送入藏发罐，以收回蜡中的苯。由蒸发罐中取出深棕色的初級蜡，將初級蜡放在开口隔层罐中蒸发水分（溫度 $90-120^{\circ}\text{C}$ ，至无泡沫）。初級蜡含水分1.2%，溶点 $78-80^{\circ}\text{C}$ ，比較松软，不坚硬，系軟蜡与硬蜡之混合

物。浸出設備如下圖所示。

3. 高級蠟的試制 初級蠟經粉碎，加丙酮冷浸并不断攪拌。約半小時后溶解，然后用抽氣泵吸濾丙酮與油脂之混合液，收回丙酮。繼續冷浸五次，烘去水份得堅硬而有光澤的高級蠟。根據初步分析，高級蠟含水分0.94%，融點 $79-81^{\circ}\text{C}$ ，含油量5%以下。

4. 漂白問題 工業用蠟并不要求漂白，在某些情況下采用漂白的蠟并不合適。因此我們對漂白工作沒有進行較多的試驗。我們初步試驗的結果如下，供大家參考。



浸提器設備示意圖

1. 漂白粉漂白 以漂白粉一份，水二份，混合后過濾得清液。將毛蜡加溫 95°C ，徐徐加入漂白粉清液約為毛蜡的二倍，并不断攪拌，使漂白作用完全。30—50分鐘后，加工业用硫酸（濃度35%）4%（佔蜡重量），不断攪拌后用 $95-100^{\circ}\text{C}$ 熱水洗酸，冷卻凝固，傾出水液。再加溫至 95°C （溫度不宜過高，否則蜡色變深）不断攪拌，繼續供去水分，冷卻后即為淺褐色的蜡。用漂白粉漂白蜡，費用較低，但漂白不均勻，洗滌不完全有鈣肥皂及硫酸鈣存在，對於蜡的規格有影響。

2. 雙氧水漂白 蜡在水浴上加溫 $80-85^{\circ}\text{C}$ 溶解，慢慢加入雙氧水（濃度30%）并不断攪拌，直至蜡色從棕色漸漸變成淺黃色。用熱水洗滌，傾出水液后，又在水浴上供去水分。溫度不宜過高，否則蜡色轉深。除去水分后即得淺黃色的糠蜡。此法漂白均勻，洗滌完善，但費用較高。

3. 混合劑漂白 糠蜡不能用吸附劑（如酸性白土或活性炭）漂白，為了降低成本，也可用混合劑。根據文獻記載，可以用40%