

化工普及丛书



# 甘油的制造

謝勁松 編著

上海科学技术出版社

化工普及丛书

# 甘 油 的 制 造

謝勁松 編著

上海科学技术出版社

## 內 容 提 要

甘油的用途很广,炸藥、医藥、橡膠、食品、塑料等工業都需要它,因此介紹它的生产知識,使全国各肥皂厂和化工厂都能重視和进行甘油回收工作,是非常必要的。

本书首先談到了甘油的性質、用途,然后介紹甘油的生产过程以及合成甘油和甘油代用品的制法。书中并介紹了土法回收甘油的方法,对于甘油生产遍地开花有一定作用。

本书是“化工資料叢書”的一种,內容淺近扼要,可供肥皂厂工人、甘油生产工人及管理人員閱讀。

## 甘 油 的 制 造

謝勁松 編著

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业许可证出093号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海市印刷五厂印刷

开本 787×1092 1/32 印張 3-16/32 字數 73,000

1959年12月第1版 1959年12月第1次印刷

印數 1-3,000

統一書号: 15119 · 1367

定 价: (九) 0.32 元

## 目 录

第一章	概論.....	1
第二章	甘油的性质和用途.....	2
第三章	生产甘油的主要原料——油脂的化学知识.....	20
第四章	制取稀甘油的方法.....	31
第五章	稀甘油的淨化.....	47
第六章	稀甘油的蒸发濃縮.....	57
第七章	粗甘油的蒸餾和脫色.....	66
第八章	甘油車間廢料的回收和利用.....	75
第九章	土法回收甘油的工艺.....	82
第十章	甘油的质量标准和消耗定額.....	92
第十一章	合成甘油和甘油代用品.....	99
参考資料	.....	108

## 第一章 概 論

在二百年以前，人們還不知道甘油是什麼，直至 1779 年，瑞典化學家謝勒 (K. W. Scheele) 偶然從橄欖油與一氧化鉛的反應中獲得了甘油。至 1836 年，人們才了解它是由碳、氫、氧三種元素組成的。它含有 3 個碳原子、8 個氫原子和 3 個氧原子。1883 年，更進一步了解了它的化學結構，知道其中含有 3 個羥基 (氫氧根)，證明它的化學分子式是  $C_3H_5(OH)_3$ 。

在最初的時候，甘油只作為皮膚的滋潤劑應用，自 1868 年諾貝爾用硝化甘油與硅藻土製成安全炸藥後，甘油的用量大為增加，甘油工業才獲得迅速發展。

甘油是一種化學產品，是無色無臭的稠厚液體，有甜味所以稱為甘油；根據它的化學成分和結構，又稱為丙三醇。它的用途很廣，是醫藥、食品、化妝品、防凍劑、塑料、印染、造紙和炸藥工業的重要原料。在過去，甘油絕大部分從油脂中取得，所以甘油的提取，一向附屬在肥皂廠或脂肪酸分解的工廠里，我國目前也主要是在生產肥皂的過程中回收。在 1948 年以前，用發酵法制取甘油以及從丙烯合成甘油的方法還沒有被重視，但近年來，已能從糖類的發酵或用合成法制取甘油。現在，工業發達的國家中大部分的甘油還是從肥皂廠取得的，其餘小部分則是從油脂分解、糖類發酵和用丙烯合成的。後者是提高甘油產量 and 發展甘油工業的重要途徑。

我國是出產油脂的主要國家。在 1958 年，全國生產肥皂

的数量已达 28 万吨,耗用油脂约为 14 万吨,照理应生产甘油约 12,000 余吨,但由于在甘油生产的工艺上还没有完全达到先进的水平,更有许多新办的肥皂厂还没有回收甘油,所以,实际取得的甘油还不满 8,000 吨,其余一部分甘油,还没有很好的回收,这是很可惜的。现在甘油的价格约为油脂的 2.5 倍,一般油脂的甘油含量约在 10% 左右,如果肥皂厂不回收甘油,不但使肥皂的成本大大增加,而且使更有用的化工原料——甘油也浪费了。在 1958 年,召开了第四次全国肥皂会议,推广了逆流洗涤的煮皂操作法和土法回收甘油的工艺,使全国的甘油产量有了显著的提高。从油脂内提取甘油,都要经过油脂的分解、稀甘油的净化、蒸发和粗甘油的蒸馏及精制等操作,本书拟将有关这方面的工艺过程及生产中的注意事项,作较详细的叙述。土法回收甘油以及合成甘油和甘油代用品的生产,是我国目前急需进行和推广的工作,在本书的第九及第十一章内再作详细的介绍。

## 第二章 甘油的性质和用途

### 第一节 甘油及甘油溶液的物理性质

(一)比重 甘油及甘油溶液的比重都大于 1,换句话说,当体积相同时,甘油溶液都比水重。甘油的含量愈高,比重就愈大;浓度和纯度相同的甘油溶液,温度愈高,比重就愈小。

长期以来,精甘油的纯度和含量,都是用测定比重的方法来换算的,因为这比采用化学检验的方法更为准确。甘油的

比重最好用比重瓶来测定,如果要求的准确度不高,也可用威士天平来测定。准确的甘油含量和比重对照,请参考表1。

表1 甘油及甘油水溶液的比重与甘油百分含量对照表

甘油 (%)	视比重 (在空气中)			
	15°/15°	15.5°/15.5°	20°/20°	25°/25°
100	1.26557	1.26532	1.26362	1.26205
99	1.26300	1.26275	1.26105	1.25945
98	1.26045	1.26020	1.25845	1.25685
97	1.25785	1.25760	1.25585	1.25425
96	1.25525	1.25500	1.25330	1.25165
95	1.25270	1.25245	1.25075	1.24910
94	1.25005	1.24980	1.24810	1.24645
93	1.24740	1.24715	1.24545	1.24380
92	1.24475	1.24450	1.24280	1.24145
91	1.24210	1.24185	1.24020	1.23850
90	1.23940	1.23920	1.23755	1.23585
89	1.23680	1.23655	1.23490	1.23320
88	1.23415	1.23390	1.23220	1.23055
87	1.23150	1.23120	1.22955	1.22790
86	1.22885	1.22855	1.22690	1.22520
85	1.22620	1.22590	1.22420	1.22255
84	1.22355	1.22325	1.22155	1.21990
83	1.22090	1.22055	1.21890	1.21720
82	1.21820	1.21790	1.21620	1.21455
81	1.21555	1.21525	1.21355	1.21190
80	1.21290	1.21260	1.21090	1.20925
79	1.21015	1.20985	1.20815	1.20655
78	1.20740	1.20710	1.20540	1.20380
77	1.20465	1.20440	1.20270	1.20110
76	1.20190	1.20165	1.19995	1.19840

(二)甘油的形态 纯净的甘油是无色无气味的稠厚液体,有甜味。不纯的甘油常含有色素及其他杂质,呈微黄色至棕色,并带有不同程度的气味。

表 1 (續)

甘 油 (%)	真 实 比 重 (在 真 空 中)			
	15°/15°	15.5°/15.5°	20°/20°	25°/25°
100	1.26526	1.26501	1.26331	1.26170
99	1.26270	1.26245	1.26075	1.25910
98	1.26010	1.25985	1.25815	1.25655
97	1.25755	1.25730	1.25555	1.25395
96	1.25495	1.25470	1.25300	1.25140
95	1.25240	1.25215	1.25045	1.24880
94	1.24975	1.24950	1.24780	1.24615
93	1.24710	1.24685	1.24515	1.24350
92	1.24445	1.24420	1.24250	1.24085
91	1.24185	1.24155	1.23985	1.23825
90	1.23920	1.23895	1.23725	1.23560
89	1.23655	1.23625	1.23460	1.23295
88	1.23390	1.23360	1.23195	1.23025
87	1.23125	1.23095	1.22930	1.22760
86	1.22860	1.22830	1.22660	1.22495
85	1.22595	1.22565	1.22395	1.22230
84	1.22330	1.22300	1.22130	1.21965
83	1.22060	1.22031	1.21865	1.21695
82	1.21795	1.21765	1.21595	1.21430
81	1.21530	1.21500	1.21330	1.21165
80	1.21265	1.21235	1.21065	1.20900
79				
78				
77				
76				

在低温下,甘油会結晶成固体。生成結晶的条件,随甘油内含水量的多少和冷却速度,以及有无晶种存在等情况而变化。

甘油具有很大的吸湿性,它能吸收达40%的水分,所以精制甘油或甘油样品,如果贮存得不妥当,与潮湿空气接触后,純度是会改变的。



(三)甘油溶液的沸点 在甘油生产的过程中,甘油和甘油溶液的沸点是一项很重要的物理性质,因为在制取粗甘油(甘油含量一般在78%以上)的时候,要将稀甘油(甘油含量一般在20%以下)煮沸,蒸去水分。在制取精甘油的时候,要使粗甘油煮沸,将甘油蒸馏出来,所以只有充分了解甘油溶液的沸点后,才能正确掌握甘油蒸发和蒸馏的操作条件。

影响甘油及甘油溶液沸点的因素很多,压力的高低、水和盐类的存在,都会使沸点有显著的变化,例如纯甘油于大气压下在290°C时沸腾,并有一小部分分解。如果有少量水分存在,甚至只要含有0.04%的水分,沸点就会从290°C降至283°C,少量的盐类会使甘油在沸腾时的分解现象加剧,并生成丙烯醛和聚合甘油。

纯甘油的沸点随压力的降低而下降(见表2);甘油水溶

表2 甘油在不同压力下的沸点

压力 (毫米水银柱)	沸点 (°C)	压力 (毫米水银柱)	沸点 (°C)
800	292.01	60	208.40
760	290.00	50	203.62
700	286.97	40	197.96
600	280.91	30	190.87
500	274.23	20	181.34
400	266.20	15	174.86
300	256.32	10	166.11
200	243.16	8	161.49
100	222.41	6	155.69
90	219.44	5	142.03
80	216.17	4	157.87
70	212.52		

表3 甘油水溶液在不同压力下的沸点

溶液中的甘油 (%)		压力 (毫米水银柱)															
		40	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	760	
純	水																
10		34.0	51.6	60.1	66.4	71.6	75.9	79.6	82.9	85.9	88.7	91.2	93.5	95.7	97.7	100	
20		34.4	52.1	60.7	67.0	72.3	76.6	80.3	83.7	86.7	89.5	92.0	94.3	96.6	98.6	100.9	
30		34.9	52.7	61.3	67.7	73.0	77.3	81.1	84.4	87.5	90.3	92.9	95.2	97.4	99.5	101.8	
40		35.5	53.4	62.1	68.6	73.8	78.2	82.0	85.3	88.4	91.3	93.8	96.2	94.8	100.4	102.8	
50		36.4	54.4	63.1	69.5	74.9	79.3	83.1	86.4	89.5	92.4	95.0	97.3	99.6	101.7	104.0	
60		37.5	55.7	64.5	71.1	76.4	80.9	84.8	88.2	91.3	94.2	96.8	99.2	101.5	103.6	106.0	
70		39.5	58.0	66.9	73.5	79.0	83.5	87.4	90.9	94.1	97.0	99.7	102.1	104.4	106.6	109.0	
80		43.0	61.7	70.8	77.6	83.1	87.7	91.7	95.2	98.4	101.4	104.1	106.6	109.0	111.1	113.6	
90		49.1	68.2	77.4	84.3	90.0	94.6	98.7	102.3	105.6	108.7	111.4	113.9	116.3	118.5	121.0	
		59.5	80.2	90.3	97.7	103.9	109.1	113.5	117.4	121.0	124.4	127.4	130.2	132.8	135.2	138.0	
		210	227.3	238.6	246.8	253.6	259.2	264.3	268.2	272.1	275.7	278.8	281.8	284.6	287.1	290.0	

在50毫米水银柱  
时的化学純甘油

表 4 飽和食鹽的甘油溶液的沸點

压 力 (毫米水銀柱)	水 (%)					
	100	90	80	70	60	50
	甘油 (%)					
	0	10	20	30	40	50
760	108.7	109.1	109.8	111.1	112.5	114.2
525.8	98.2	98.5	99.2	100.5	101.8	103.5
355.1	87.7	87.9	88.7	89.9	91.2	92.8
233.63	77.3	77.3	78.1	79.3	80.6	82.0
149.19	66.8	66.6	67.6	68.8	70.0	71.3
92.30	56.5	56.1	57.0	58.2	59.4	60.6

压 力 (毫米水銀柱)	水 (%)				
	40	30	20	10	4.36
	甘油 (%)				
	60	70	80	90	95.64
760	116.8	120.9	129.0	149.8	179.3
525.8	106.0	109.8	117.6	137.1	164.7
355.1	95.0	98.7	106.0	124.4	149.9
233.63	84.2	87.7	94.5	111.6	135.2
149.19	73.4	76.7	83.1	98.9	120.5
92.30	62.6	65.6	71.7	87.2	105.8

液的沸点，随浓度的增加而上升。当浓度相同时，压力愈低，沸点也愈低(见表3)。

在甘油蒸发和蒸馏的过程中，除水分以外，还常有过量的食盐存在。饱和食盐的甘油溶液与不含食盐的甘油溶液，在甘油含量和压力相等的条件下，含有食盐的甘油溶液沸点就升高(见表4)。

(四)甘油溶液的冰点 许多学者测定了纯甘油的冰点，得出下列一些不同的数据：17.82°C、17.9°C、18.0°C、18.07°C和18.6°C，平均值大致为18.0°C，在工业上实际制得的甘油，由于有水分存在，即使极微量的水分，也能使甘油的冰点降低得很多。由66.7%的甘油和33.3%的水(按重量计算)，能组成冰点为-46.5°C的低共熔点混合物。由于甘油的水溶液有这样低的冰点，所以已广泛地应用在需要冷冻的设备上，例如用来冷却汽车引擎的散热器。

甘油水溶液的冰点如表5所示。

工业上用的挥发性阻冻剂，是甲醇或乙醇与甘油的混合物，甘油使甲醇或乙醇的挥发性降低得很少，但能保证这些醇类不致凝固，防止机件冻裂。甘油-甲醇-水系统的冰点列于表6。甘油-乙二醇-水系统的冰点列于表7。

(五)甘油的溶解度和溶解能力 甘油可以与任何比例的水、醇(甲醇或乙醇)和苯胺相混和，并能溶解在醇与醚的混合物和纯的丙酮中，仅能少量溶解在醚及乙酸乙酯中，但不能溶解于油脂及汽油、苯、氯仿和二硫化碳等有机溶剂。

表5 甘油水溶液的冰点

溶液中甘油的濃度 (重量%)	冰点 °C	溶液中甘油的濃度 (重量%)	冰点 °C	溶液中甘油的濃度 (重量%)	冰点 °C	溶液中甘油的濃度 (重量%)	冰点 °C
0	0	40	-15.4	65.6	-44.5	80	-20.3
5	-0.6	44.5	-18.5	66.0	-44.7	84.8	-10.5
10	-1.6	45.0	-18.8	66.7	-46.5	85.0	-10.5
11.5	-2.0	50.0	-23.0	67.1	-45.5	90.0	-1.6
15	-3.1	53	-26.0	67.3	-44.5	90.3	-1.0
20	-4.8	55	-28.0	68.0	-44.0	95.0	7.7
22.6	-6.0	60	-34.7	70.0	-38.9	95.3	7.5
25.0	-7.0	60.4	-35.0	70.9	-37.5	98.2	13.5
30.0	-9.5	64.0	-41.5	75.0	-29.8	100	17.0
33.3	-12.0	64.7	-42.5	75.4	-28.5	—	—
35.0	-12.2	65.0	-43.0	79.0	-22.0	—	—

表6 甘油-甲醇-水系统的冰点

甘油-甲醇混和物中的甲醇 (重量%)	水溶液中的混合物 (重量%)				
	10	20	30	40	50
	冰点 °C				
0	-1.9	-5.4	-9.7	-15.6	-23.6
12.2	-2.5	-6.5	-11.5	-18.8	-28.8
20.4	-3.2	-7.7	-13.5	-21.5	-32.7
30.3	-3.2	-8.5	-15.5	-23.9	-35.5
39.1	-4.2	-10.0	-17.5	-26.5	-39.2
49.6	-4.2	-10.2	-18.2	-29.2	-42.8
60.5	-5.2	-12.1	-20.5	-32.5	-46.7
69.8	-5.5	-12.5	-21.0	-33.7	-47.5
81.2	-6.0	-13.8	-23.5	-36.2	-50.0
89.3	-6.2	-14.2	-24.5	-37.8	-51.5
100.0	-6.3	-15.8	-26.5	-39.8	-53.2

表 7 甘油及乙二醇混和物水溶液的冰点

混和物		混和物的濃度 (%)					
乙二醇 (%)	甘油 (%)	10	20	30	40	50	60
100.00	0.00	-3.71	-8.45	-14.91	-24.05	-36.11	—
90.26	9.74	-3.54	-8.26	-14.57	-23.46	-35.35	—
71.40	28.60	-3.24	-7.71	-13.83	-22.21	-33.59	-49.84
48.87	51.13	-2.99	-7.10	-12.80	-20.50	-30.71	-46.12
25.03	74.97	-2.81	-6.64	-11.72	-18.59	-28.05	-43.29
11.28	88.72	-2.57	-6.18	-10.88	-17.20	-26.09	-40.45
0.00	100.00	-1.99	-5.21	-9.90	-15.93	-24.55	-37.90

甘油能溶解苛性碱、碱土金属和氧化铅，在有苛性碱存在时，也能溶解氧化铁、氧化铜和氧化铋。在高温下能溶解多量的脂肪酸，但冷却后，脂肪酸便能从甘油中析出。

由于甘油有良好的溶解能力，所以常应用在医药上作为许多药物的溶剂。

(六) 甘油的其他物理性质 純度为 99% 的甘油的閃点<sup>①</sup>和着火点<sup>②</sup>各为 177°C 和 204°C。在白金器皿上加热后自然的温度为 523°C，在玻璃器皿上的自燃温度为 429°C。甘油在 1 气压的条件下，在氧气中的自燃温度为 412°C，在 33 气压下的自燃温度为 205°C。

結晶甘油的比热<sup>③</sup>，在 6~11°C 为每克 0.389 卡，温度

① 一种物质在規定大小的杯中，用直接火加热至所發生的蒸汽用明火試驗，能起短期的火焰或火花，但物質的本身还不能連續燃燒时的溫度，称为該物質的閃点。当物質本身能連續燃燒时的溫度，称为着火点。

② 使物質升高 1°C 所需的热量(以卡計算)称为比热。

愈低，比热也愈小，例如在 $-54.9^{\circ}\text{C}$ 时，比热为0.2619；至 $-187.0^{\circ}\text{C}$ 时，比热为0.1291。

非结晶状态的甘油，在 $2.4\sim 26.4^{\circ}\text{C}$ 时的比热为0.5431~0.5795。温度愈低，比热也愈小。

甘油溶液的比热，随所用溶剂和溶质的比热和用量的多少而变化，一般可用下列公式计算：

$$(M+m)S = sM + s'm \quad \text{或} \quad S = \frac{sM + s'm}{M+m}$$

式中：M——溶剂的重量(单位为克，或用溶剂在溶液中所占的重量%)；

m——甘油的重量(单位为克，或用甘油在溶液中所占的重量%)；

S——甘油溶液的比热；

s——溶剂的比热；

s'——甘油溶液中甘油的比热。

例如在 $10^{\circ}\text{C}$ ，非结晶形态的甘油的比热为0.5537，水的比热为1.0，如果甘油溶液内含甘油20%、含水80%，则甘油溶液的比热如下：

$$S = \frac{1.0 \times 80 + 0.5537 \times 20}{80 + 20} = 0.911$$

但实际上，有很多水溶液的比热常比纯净液的比热大。温度在水的冰点以下时，将冰融化成水所需的融解热合并计算在内，则比热更大，**鳩克**①和**馬許**②两人测定的结果(详见本书末所述之参考资料⑩)。

① Gucker

② March

甘油和水的混合物，如果含甘油 40% 在  $-18^{\circ}\text{C}$  时的比热为 2.4；甘油含量为 55%，在  $-29^{\circ}\text{C}$  时的比热为 1.6。在这种温度下，这样大的比热是任何其他混合物所不能达到的。在食品或水果用速冷法或深度冷冻贮存时，当食盐溶液尚不能符合作为冷冻剂的要求时，常用这一种甘油溶液为冷冻剂。

甘油受热后体积膨胀，比重便相应的减小。甘油和其他溶剂溶混后，由于甘油和溶剂的分子之间都有空隙，所以总的体积，总比未溶混前两者体积之和要小些，详细的数据，从参考资料(8)可以查得。

甘油和水有很大的亲和力，如果在普通酒精中加入甘油，在蒸馏的时候，可以使酒精中的少量水分与甘油结合在一起，留在蒸馏锅内，这样就可以使蒸出来的酒精不含水分，所以可利用甘油来制取无水酒精。

甘油的粘度随温度的降低而增加。浓度愈高的甘油，粘度也愈大。

甘油的折光率也随温度的降低而增加，甘油的浓度愈高，折光率也愈大。

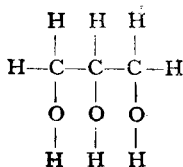
甘油的蒸汽压、表面张力、热容蒸发热、溶解热、介电常数和热传导系数等性质，因为和一般甘油生产及应用上的关系较小，所以在本书内就省略不讲了。

## 第二节 甘油的化学性质

(一) 甘油的化学成分和结构 甘油是含有三个羟基(氢氧根)的醇类，是无色无嗅有温和甜味的稠厚液体，对指示剂的反应是中性的。一分子甘油内含有三个碳原子、八个氢原子和三个氧原子，它的分子式是  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ，分子量是 92.09。结



构式如下：



(二) 甘油的氧化产物 甘油很容易被氧化剂氧化和分解，例如：被重铬酸钾或高锰酸钾氧化后便分解生成二氧化碳和水；被过碘酸氧化后生成甲醛和甲酸；在强碱性溶液内被高锰酸钾氧化后生成乙二酸和碳酸；被稀硝酸氧化后得甘油糖；被浓硝酸氧化后得甘油酸；与某些盐类，例如与氯化汞，在 $180^{\circ}\text{C}$ 反应三小时后，便生成甲醛和丙烯醛。甘油还能被过氧化氢、四醋酸铅、次氯酸和溴等物氧化，可能生成甘油醛、甘油酸、二羟基丙酮、亚酒石酸、丙酮二酸、亚酒石醛、丙酮二醛、氧化葡萄糖、丙烯醛、二氧化碳和水等物质。

甘油也能因空气、日光和细菌而引起氧化分解的作用，尤其是有盐类和杂质存在的时候，这种分解现象更加显著，所以应特别注意贮存甘油或甘油溶液的条件。

(三) 甘油还原后的产物 在 $10\sim 100$ 大气压和高于 $150^{\circ}\text{C}$ 的条件下，用催化剂，例如镍、铁、铂、金、汞或钨酸等，能使甘油在加氢还原后，生成丙二醇。

用60克甘油、50克碘及5克红磷，在 $135\sim 140^{\circ}\text{C}$ 反应后，经蒸馏得到的产物是碘异丙烷。

(四) 甘油与有机酸和酯类发生的化学反应 天然的油脂是甘油和脂肪酸结合后生成的酯，在动植物中分布得非常普遍。现在有许多甘油酯，可以用工业方法来合成，这些方