

油脂加工 工艺学

第 二 册

油脂加工工艺学

第二册

(苏) Г. Л. 尤赫諾夫斯基 著

王載紘 張余善 印廷鎔

合 譯

童家楨 校

輕工業出版社

1960年·北京

內 容 介 紹

本書分為三冊。第一冊講油脂精煉和氫化油的生产；第二冊講肥皂、甘油和脂肪酸的生产；第三冊講油漆的制造。

這一冊是第二冊，內容包括兩個部分：第一部分是甘油和脂肪酸的生产，主要是講甘油的性質、油脂的裂解方法、甘油水的處理方法等；第二部分是肥皂的制造，主要是講肥皂及其溶液的性質、肥皂生产的理論基础、各類肥皂的生产方法和其他洗滌剂的生产等。

本書是一部專業院校的高等教材，也是一部高級的基本科学技术參考文獻，內容丰富具体，适于高等專業院校的師生閱讀和生产中的工程技術人員參考。

Г. Л. ЮХНОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОВ

本書系根據蘇聯食品工業出版社莫斯科 1950 年版譯出

油脂加工工藝學

第二冊

王載紘 張余善 印廷鎔 合譯

童家楨 校

輕工業出版社出版

(北京市广安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 099 號

北京市印刷一廠印刷

新華書店科技發行所發行

各地新華書店經銷

850×1168 毫米 1/32 • 10³⁰/₃₂ 印張 • 2 插頁 250,000 字

1960 年 10 月第 1 版

1960 年 10 月北京第 1 次印刷

印數: 1—3,500 (精) 定價: (10) 3.15 元

統一書序: 15042 • 1067

出版者說明

本書原文版內容，包括油脂精煉、氫化油的生產、食用油脂、甘油和脂肪酸的生產、制皂、制油漆等六章。除食用油脂一章(原文版第三章)，因國內不甚需要，暫不翻譯出版外，其餘五章(第一、二、四、五、六章)將根據國內生產上和教學上需要的緩急分為三冊先後譯出出版。

本書分冊，是按照原文版章次依次劃分的。這三冊之間在內容上互不關聯，故每冊的章次、圖表序號及頁碼等均不用原文版序號，各自單獨編定。

本冊是第二冊，其第一、二兩章即原文版的第四、五兩章。由於這一冊對國內的需要較為迫切，故先予出版。第一、三兩冊將陸續出版。

目 录

第一章 甘油和脂肪酸的生产

一、导言	7
二、甘油的性質	9
物理性質	9
化学性質	11
甘油的应用	15
甘油代用品	16
三、油脂的裂解	17
概述	17
油脂的精煉	23
油脂裂解的方法	26
压热器裂解法	26
克列皮茲法	42
酸化法	45
彼德洛夫—屈維区法	50
彼德洛夫接触剂	54
发酵素裂解法	58
四、制备甘油的其他方法	61
合成甘油的制备	61
發酵法制取甘油	61
油脂的醇解	66
五、甘油水的处理	67
甘油水的淨化	67

肥皂廢液的淨化	73
甘油水的蒸發	74
肥皂廢液的蒸發	87
甘油的收得率	89
甘油的精制	94
甘油的蒸餾	95
六、蒸餾脂肪酸的生产	106
脂肪酸的蒸餾	108
硬脂酸和油酸的生产	119
蜡燭的生产	122
参考文献	124

第二章 制 皂

一、导言	125
“肥皂”的概念	128
肥皂的制造方法	128
二、肥皂及其溶液的性質	129
物理性質	129
化学性質	135
膠体性質	142
肥皂水溶液的性質	149
肥皂溶液的表面活性	151
三、肥皂生产的理論基础	167
皂化	167
肥皂的鹽析	190
肥皂的冷却	210
肥皂的干燥	211
肥皂在儲存时期的变化	212
四、原料	215
油脂	215

油脂的代用品·····	222
油脂原料的准备·····	238
无机原料和辅助材料·····	241
原料的輸送·····	247
五、各类肥皂的生产·····	249
1. 固体洗衣皂·····	250
膠皂·····	250
鹽析皂·····	257
半鹽析皂·····	263
固体洗衣皂的加工·····	266
礮制洗衣皂·····	283
2. 香皂·····	285
礮制皂·····	286
溫制皂·····	310
3. 粉狀洗滌剂·····	313
洗滌粉·····	313
其它非塊狀洗滌剂·····	322
4. 軟皂·····	324
5. 特种肥皂·····	326
药用肥皂·····	327
紡織用皂·····	327
六、其他洗滌剂·····	329
陰离子活性洗滌剂——磺化物·····	330
陽离子活性洗滌剂·····	338
非离子洗滌剂·····	341
無机洗滌剂·····	344
七、金屬皂·····	347
参考文献·····	349

第一章 甘油和脂肪酸的生产

Г. Л. 尤赫诺夫斯基著

王 載 茲 譯

一、导 言

甘油發現于 1779 年，它是在制备含鉛葯膏的过程中發現的。当时用橄欖油和一氧化鉛制造含鉛葯膏，經用水浸洗，再濃縮其浸漬液得到了甘油。后来發現所有的植物油和动物油經相似的处理都可以得到这种有甜味的物質，这种物質那时候称为“油脂的甘基”（сладкой основы жиров）。

十九世紀初，已發現油脂是由脂肪酸和甘油組成的脂类。許多学者由于仔細地研究了甘油的性質，后来才确定甘油是脂肪系的三元醇类。

上述制取甘油的方法沿用很久，当时还用硫化氢从甘油中使鉛鹽沉淀而除去。直到十九世紀的第一个廿五年間，有关油脂性質的研究工作發表以后，制取甘油的工業方法才成功了。这时制取脂肪酸和甘油的方法已經用石灰或其他碱类来处理油脂。这个方法曾得到广泛的应用，特別在配合压力时，使用尤广。此后裂解油脂以制取甘油的压热器法也产生了。这方法在整个十九世紀和二十世紀初年都普遍采用，現在也还有一些国家在使用。

在 1856 年开始用蒸汽来蒸餾甘油，得到了又純又濃的甘油，这是甘油工業發展的重要阶段。1874 年發現了用甘油制造甘油硝酸酯——即爆炸力極强的硝化甘油——的方法以后，甘油的需要量更为增加了。單純的硝化甘油因为很不穩定，当然在工業上未曾应用。只到后来發明了用硝化甘油来浸漬硅藻土，就得到了一

种較硝化甘油稳定的炸药——即炸油爆药（динамит），它在室溫下不会因撞击而發生爆炸，因此甘油的需要量就急剧上升。甘油在蒸餾方面的技术改进、甘油回收率的提高、甘油質量的改进，使甘油工業更为發展了。

在此同时，脂肪酸工業也發展了，技术上也进步了。十九世紀时，压热器法和酸化法是制造高分子脂肪酸的主要方法，压热器法就是在加有碱时在压力下裂解油脂，酸化法就是加濃硫酸处理使油脂裂解。1898年又發明了一种方法，用磺酸乳化剂使油脂裂解（屈維区法）。然而这个方法直到我国（指苏联）的彼德洛夫建議使用石油磺酸为促进剂以后才得到广泛的应用，这种促进剂称为彼德洛夫接触剂。这个方法在全世界很快得到广泛应用而逐渐淘汰了其他方法。在苏联，这个方法几已居于首要的位置。

近年来建議的油脂連續裂解的方法是非常值得我們注意的方法。根据一些初步的数据，我們有理由相信它是非常有前途的。

除了脂肪酸制备方法發展之外，它的淨化和蒸餾技术已有了改进。用直接火加热，用过热蒸汽蒸餾而不用真空的間歇式蒸餾裝置，已經改变为連續作用的、高度真空的、用高压蒸汽加热的脂肪酸蒸餾裝置，因而显著地提高了脂肪酸的質量和蒸餾的技术經濟指标。

革命前的俄国，甘油产量很少（年約 4,000 吨）。在很多小型皂厂中，油脂直接用碱皂化而不先行裂解。油脂只有在制造硬脂酸、油酸等等的工厂中才进行裂解。直到第一次世界大战时，因为需要大量甘油，才在少数几个皂厂中添設了裂解車間。現在，經過了斯大林五年計劃年代对于油脂工業的改造以后，苏联所有重要的工厂都已有了裂解—甘油車間，油脂內的甘油就可尽量加以利用了。在香皂工厂中，用碱皂化之前油脂不进行裂解，甘油仍須从廢液中提取出来。因此，制造肥皂和生产脂肪酸所用的油脂現在仍是我們制取甘油的来源。

我們在制备甘油和脂肪酸方面，大多数車間在技术上已躋于

先进的水平。

二、甘油的性質

物 理 性 質

甘油为無色漿狀液体，有甜味，呈中性反应。强烈冷却时可使甘油凝固而結晶，晶体为斜方形，融点 $17\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。要使甘油結晶很不容易，因为甘油很容易發生过冷現象。如果有已經生成的晶体存在，則甘油在 0°C 以下略加冷却即可使任何数量的甘油都可轉变成結晶状态。

甘油可与水、甲醇及乙醇以任何比例混合；可以溶解于丙酮，也可以溶解于酒精和乙醚的混合液中；不溶于油脂，也不溶于輕汽油、苯、氯仿、二硫化碳等有机溶剂中。在無水乙醚中也不易溶解。

甘油有溶解各种無机鹽、重金屬皂和許多有机物質的性質。葯剂中使用甘油就是利用它的这种性質，同时这种性質也就是甘油在制备的工艺过程中所以容易沾染雜質的原因。例如，甘油可以溶解約1%的硫酸鈣，10%以上的食鹽，甘油还很容易溶解燒碱和純碱，这样就不易制备在灰分和不揮發有机殘渣方面都符合于标准要求的純淨甘油。

甘油的比重为 1.265，加水稀釋时，比重即規律地下降。如果甘油水溶液中沒有別的雜質，我們就可以根据比重来决定水溶液中甘油的含量。

無水的純甘油在 290°C 时沸騰，如果其中即使只有痕量的鹽，甘油在蒸餾时即分解而生成丙烯醛。甘油可以用过热蒸汽蒸餾而不分解，真空下分解尤少。甘油在較低的溫度下就可蒸發。例如，在 120°C 时蒸發就很明显，在 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ 时，蒸發相当快，並且蒸發得很完全。甘油溶液如和甘油比較，在很低的

溫度時就可沸騰；沸騰時有大量的甘油與水蒸汽一起氣化，如果甘油溶液含甘油超過50%，沸騰時揮發尤多。因此，濃的甘油水溶液（60~70%）如果在大气壓力下進行濃縮，必然有很大的損失。

甘油溶液的沸點列於表1。

表 1

甘油 濃度 (%)	比 重	沸 點 (°C)	折射指數 n_D^{20}	甘油 濃度 (%)	比 重	沸 點 (°C)	折射指數 n_D^{20}
10	1.0245	100.9	1.34481	60	1.570	109.0	1.41299
20	1.0490	101.6	1.35749	70	1.850	113.6	1.42789
30	1.0771	102.8	1.37070	80	1.2130	121.0	1.44290
40	1.102	104.0	1.38413	90	1.240	138.0	1.45839
50	1.290	106.0	1.39809	100	1.265	290.0	1.47399

甘油溶液在很低溫度下才凝固。例如，66.7%的甘油溶液在-46.5°C才能凝固，因此在冬季時它常用作汽車散熱器的良好的防凍劑。

甘油的粘度很大，例如，50%甘油的粘度為水粘度的5.41倍，90%的則為81倍，100%的甘油則為水粘度的777倍。因此甘油有時也用作潤滑劑。

甘油有很強的吸濕性，很容易從空氣中吸收水分（可到它本身重量的40~50%）。因此甘油有時也用來干燥氣體。

在20~195°C間，甘油的比熱為0.665，如以空氣的導熱系數為1，甘油的導熱系數則為12.64。甘油的蒸發潛熱在75°C時為229，在195°C時為197卡/克。

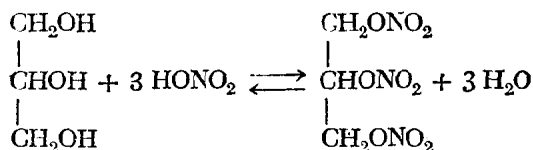
甘油的折射指數20°C時為1.474，加水稀釋時，則有規律地下降，如表1所示。

根據折射指數可以測定水溶液中甘油的含量，然而這種測定只限於甘油中沒有影響折射指數的雜質的條件下才行。

化 学 性 质

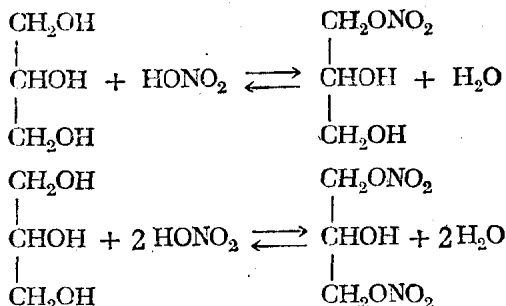
甘油是三元醇，其中有二个是伯醇基，一个是仲醇基。甘油的化学性质主要是由甘油的这种三元醇的属性来决定的。

甘油既可和无机酸也可和有机酸生成酯类，无机酸的酯类中，以硝酸的甘油酯——硝化甘油——最为重要，它是强烈的爆炸物，可按下列反应式制取：



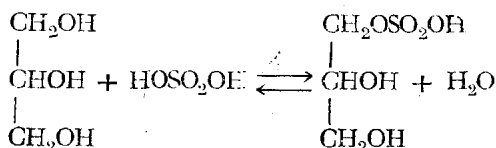
为使反应能进行完全，必须把酯化反应中所生成的水除去。硫酸常用作这个反应的去水剂。浓甘油（即所谓炸药甘油）用硝化混合液处理，硝化混合液为一份发烟硝酸和三份浓硫酸所组成，硝化时须充分搅拌，并冷却反应物。如反应物温度升高，甘油就会剧烈氧化，为避免这样的氧化，就必须进行冷却，硝化后的产物用碳酸氢钠稀溶液充分洗涤后，即得硝化甘油。硝化甘油吸附于硅藻土即制得炸药爆药。

制备硝化甘油的反应，在进行过程中有甘油一硝酸酯和甘油二硝酸酯等中间产物产生：



甘油和硫酸同样可以产生酯类。例如，一份硫酸和一份甘油

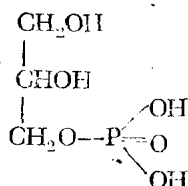
作用时，生成一硫酸甘油酯：



甘油一硫酸酯如果和水共煮，又很容易分解成甘油和硫酸：

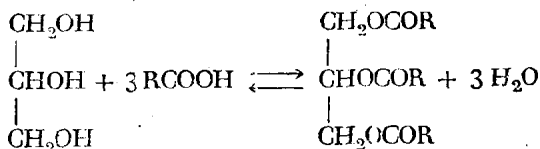


甘油可以和磷酸生成酯类。一磷酸甘油酯为：



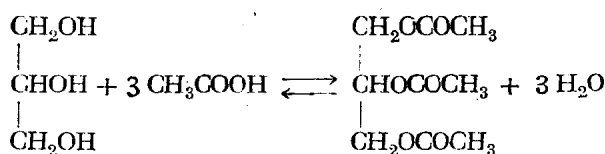
因为它是磷脂——卵磷脂、脑磷脂的组成部分，所以具有很重要的意义。

在有机酸的酯类中，甘油和高分子脂肪酸组成的酯类意义最大，它就是油脂，它是制取甘油的主要资源。这种酯类很容易制取，只要把脂肪酸和甘油在 $200 \sim 260^\circ\text{C}$ 时加热即可，如有催化剂存在，作用更快，反应时须通以二氧化碳气体，它可以把酯化反应中所生成的水分带走：



如甘油过量，可以得到甘油一酸酯和甘油二酸酯。如要得到甘油三酸酯，必须使脂肪酸过量。这一反应有工业上的用途，可用以制取所谓合成萃余液 (синтетический рафинат)，它是高酸度的油脂在精制时所蒸馏出来的脂肪酸用甘油来酯化而得的产品。

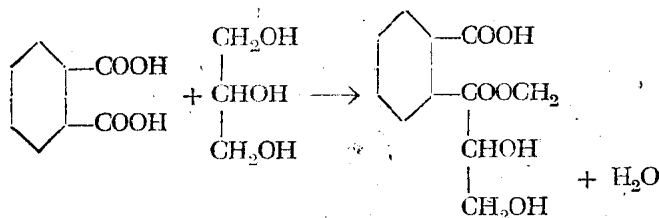
甘油和無水醋酸，特别是和醋酸酐作用，生成甘油一乙酸酯、甘油二乙酸酯和甘油三乙酸酯：



这一反应是甘油的甘油乙酸酯定量测定法的基础。

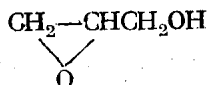
甘油和松香的树脂酸生成的酯类在油漆工业中用以代替天然树脂。制造时，取 100 份松香和 10~12 份甘油，在 250~270°C 下进行反应(用迴流冷凝器)，至所得产品的酸价不超过 20 为止。然后再将产品加热至 305°C 以除去过量的甘油。

油漆工业中也使用多元酸的甘油酯，应用最广的是甘油和磷苯二甲酸生成的酯，它是按下式生成的：

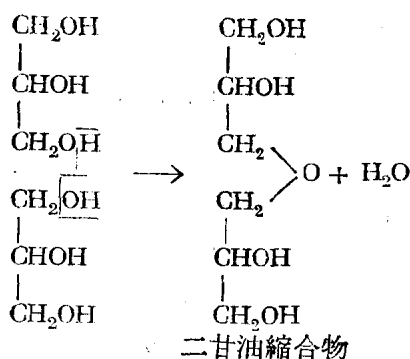


所得的酯因为有游离的羧基和羟基，故可和其他分子的甘油或磷苯二甲酸作用，生成分子量很大并且非常复杂的分子。甘油——磷苯二甲酸，或称为甘油磷苯二甲酸树脂就是这样制成的。

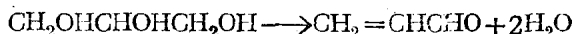
甘油也可以制成醚类，方法是由一个、二个或更多的甘油分子中分出去相应的水分子。假如参加反应的只有一个分子，那么就得到环氧丙醇(эпигидроновый алкоголь)：



如甘油經長時間的沸騰，尤其在弱碱性的介質中長時間沸騰，或者在脱水剂的适度作用下，两个或更多的甘油分子便結合而成为醚。这样可以得到二甘油、三甘油或多甘油縮合物：



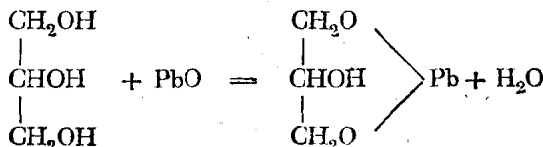
脱水剂作用很激烈时，一个分子的甘油便可以分出两个分子的水而生成丙烯醛：



这种容易流动的刺鼻的液体对于粘膜有刺激作用，所以用作催淚剂（Лакриматор）。丙烯醛是一种醛类，分子中又具有双键，所以是很活泼且非常不稳定的化合物，容易聚合，容易变粘而成为橡胶状的物质。丙烯醛在第一次世界大战以后，才大规模的应用，这时知道在丙烯醛内加入少量的酚、一萘酚或其他相似的物质，使其稳定，有这些物质存在就可以使丙烯醛保持液体状态，经久不变。

制取丙烯醛时，在甘油中加入硫酸氢钾和硫酸钾，将混合物在 200°C 下加热，而蒸出丙烯醛。

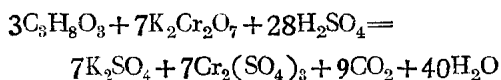
甘油很容易生成甘油酸鹽（глицерат）——硷金屬和重金屬的醇化物（алкоголят）。硷金屬甘油酸鹽——甘油一鈉 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{ONa}$ 和甘油二鈉 $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}(\text{ONa})_2$ 都可以由金屬鈉或者甚至用苛性鈉和甘油的作用而制得。鉛的甘油酸鹽很容易制取。將氧化鉛和甘油在冷却下攪拌即可，反应按下式进行：



甘油-氧化鉛粘結剂就是按照这方法制取的。

如与水共同加热，鉛的甘油酸鹽又分解为甘油和氧化鉛。根据这个作用，可以从很复杂的混合物中提取甘油，或者可以把杂质从甘油中清除出去。为此，可用一氧化鉛来处理含有多量杂质的甘油溶液。將生成的鉛的甘油酸鹽洗去杂质，热后再在高温下（在热压鍋中，于4大气压下）用水处理。这样，它就又分解为甘油和氧化鉛，氧化鉛可重新使用。

甘油在重鉻酸鉀、过錳酸鉀等氧化剂的作用下很容易氧化。甘油和重鉻酸鉀及硫酸一起加热时，甘油即按下式氧化为水和二氧化碳：



广泛使用的甘油测定的方法就是根据这个反应的。

甘 油 的 应 用

甘油具有許多重要的物理化学性質，这些性質使它成为極其有用的物質，在許多不同的工業部門中，甘油常是非常必需的物品。相当大量的甘油用于制造炸油爆药，在藥物、芬香和化粧品等工業中，甘油在很多情况下向来是十分必需的物料。在某些国家中甘油还用于烟草工業，使烟草潤湿，發生甜味，並且还有防腐作用。

由于甘油的水溶液有很低的凝固点，这就使甘油大量的用作汽車散热器的防冻剂。

甘油和松香生成的酯类广用于油漆工業。甘油和多元酸作用而生成的产品在最近15年中在塑料工業和油漆工業方面佔着巩固的地位。甘油用以和脂肪酸起酯化作用而制造食用油脂。

此外，甘油还用于許多其他工業部門：在印刷工業中制造印刷輥子，用以制造特种紙和羊皮紙，用于糖食点心工業，也用作防腐剂，还用于許許多多的其他工業。因此，甘油已經成为国民

經濟中的重要物品，因而也有必要進一步來擴大甘油的生產和尋找制取甘油的新資源。

甘油代用品

甘油代用品問題發生在第一次世界大戰時期，那時候某些國家嚴重地缺乏甘油。當時曾提出一些代用品，但這些代用品只具有甘油的某些主要物理性質，而在化學性質方面卻和甘油很不相同。在當時所採用的溶液中，主要是植物粘液或膠狀物質的溶液、糖溶液、鹽類等等的濃溶液，其中應指出的為氯化鈣、氯化鎂、丁酸鎂等的濃溶液，特別是乳酸鹽的濃溶液。根據文獻記載，乳酸的鈉鹽或鉀鹽（分別稱為 Perglycerin 和 Perkalglycerin）的水溶液可以在醫藥上作為甘油的代用品，也可以在食品防腐、電動機冷卻、保持烟絲水分及化粧品等等方面代替甘油。但是，這些代替品不久就都失去了重要性，在後來幾年以及現在，乙二醇已成為甘油的主要代用品。

乙二醇, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ，它在物理和化學性質方面都非常接近甘油。它是有甜味的液體，比重 1.12，沸點 197.2°C ，有很強的吸濕性。乙二醇可以和水、甘油、甲醇或乙醇、丙酮等以任何比例混合，不溶于輕汽油、苯、氯仿等有機溶劑。乙二醇的水溶液在很低的溫度才能凝固，所以可用作防凍劑。

乙二醇的殺菌性質較甘油強，它和無機酸或有機酸都可生成酯類。二硝酸乙二醇的爆炸力不亞于硝酸甘油，而且它對於撞擊的穩定性則較硝化甘油為大。

從上述乙二醇的性質來看，在主要用途方面，乙二醇可以滿意地代替甘油。

在乙二醇的實際生產上，主要採用下列方法：

1. 乙烯和次氯酸作用，然後將生成的氯代乙二醇水解：

