



19

肥皂及甘油工業
附脂肪酸及蠟燭工業

商務印書館

006443

增訂化學工業大全

(19)

肥皂及甘油工業
附脂肪酸及蠟燭工業

三雲次郎原著
高銆原譯
張聲補譯修訂

RW 71/551/1

商務印書館

原 主 編
周 昌 壽
增 訂 主 編
鄒 尙 熊

增訂化學工業大全
(19)
肥皂及甘油工業
附脂肪酸及蠟燭工業
三雲次郎著 高銑譯
張聲補譯修訂

★版權所有★
商務印書館出版
上海河南中路二一號

中國圖書發行公司發行
商務印書館上海廠印刷
(64022 S)

1952年6月第1版 1953年6月第2版
印數 2,001—3,000 定價 ¥14.900

上海市書刊出版業營業許可證出〇二五號

增訂版附言

本書總輯原名“最新化學工業大全”，是我館於1935年冬，根據日本新光社 1933年版“最新化學工業大系”全書，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成為國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於1938年改訂一次，復於1943至44年間徹底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱為最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售罄，國內還有不少讀者需求這書，為配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及1938年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名為書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄒尙熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

商務印書館 1951年12月

目 次

第一篇 製皂工業	1
第一章 緒論	1
第二章 肥皂之意義生成及其分類	4
第一節 肥皂之意義	4
第二節 肥皂之生成	4
第三節 肥皂之分類	5
第三章 肥皂及肥皂溶液之性狀	7
第一節 肥皂之性狀	7
一 肥皂之結晶性	7
二 吸水膨化及溶解	9
三 對於藥品之作用	15
第二節 肥皂溶液之性狀	16
一 水解	16
二 肥皂溶液之結構	19
三 滲透壓及導電度	24
四 黏度	27
五 界面張力	28
六 起泡性與乳化性	33
七 吸附及其保護作用	35
第四章 肥皂之去垢作用	38
第一節 肥皂之去垢能力	38
第二節 去垢理論	39
第三節 去垢之必須條件	41
第五章 製造肥皂之理論	43

第一節 地皂之生成	43
一 皂化	43
二 鹽析	46
第二節 地皂之性狀	53
一 組成	53
二 組織顏色及其硬度	53
三 溶解性	54
四 貯藏中之變化	55
第六章 製造肥皂之原料	58
第一節 脂肪及類似原料	58
第二節 鹼類	62
第三節 水	63
第四節 食鹽	63
第五節 特別原料	64
第七章 肥皂之一般製造法	67
第一節 硬肥皂之製造	67
一 油脂類之精製及其準備	68
二 皂化法	69
三 地皂之一般處理法	83
第二節 軟皂之製造	92
一 軟皂之定義性狀及種類	92
二 製造之重要條件	98
三 製造法	94
第八章 各種肥皂製造法	98
第一節 化粧皂	98
一 機械混捏皂	98
二 框製皂	102
三 透明皂	103
四 剃鬚皂	105

五 液體皂	106
六 浮皂	107
第二節 家庭用皂	107
一 洗濯皂	108
二 半鹽析皂	110
三 斑紋皂	111
四 海水皂	112
五 鱗片皂	113
六 皂粉	113
七 其他之去垢劑	118
第三節 工業皂	118
一 紡織用皂	119
二 金屬加工皂	122
第四節 藥用皂	122
一 藥用皂	122
二 農藝皂	123
第九章 金屬皂	124
第一節 金屬皂之生成	124
第二節 金屬皂之性狀	125
第三節 金屬皂之應用	127
第十章 肥皂類似物質	129
第一節 鏈狀脂肪酸衍生物	129
一 硫酸化製品	129
二 脂肪酸之有機鹼性鹽	131
三 脂肪酸之多價醇酯	132
四 鹼性脂肪鹽	133
五 其他之脂肪酸及醇之衍生物	134
第二節 環狀酸類之衍生物	134
一 石油環烴酸之衍生物	134
二 芳香族磺酸及其衍生物	135

三 芳香族之羧基衍生物	135
第三節 不解離性界面活性物	135
第二篇 脂肪酸及甘油工業	137
第一章 緒論	137
第二章 油脂之皂化理論	139
第一節 油脂皂化之意義及其反應機構	139
第二節 油脂皂化之必要條件	142
第三節 皂化生成物(脂肪酸及甘油)	143
第三章 油脂分解法	145
第一節 壓熱器法	145
第二節 硫酸法	154
第三節 分解劑法	160
第四節 酵素法	168
第五節 克勒畢芝氏法	173
第六節 油脂分解法之比較	175
一 各法之得失	176
二 結論	178
第四章 甘油	179
第一節 自甘油水以製粗製甘油	179
一 甘油水之精製	179
二 甘油水之蒸發	180
第二節 自肥皂廢液以製粗製甘油	184
一 肥皂廢液之組成	184
二 肥皂廢液之精製	185
三 精製廢液之蒸發	186
第三節 粗製甘油之精製	188
一 蒸餾	188

二 脫色	196
第四節 發酵甘油	197
一 發酵甘油之生成理論	198
二 發酵條件	199
三 發酵工程	200
四 發酵液之處理	200
第五節 甘油之性狀	201
第六節 甘油之應用	204
第七節 商品甘油之種類	205
第八節 甘油代用品	207
第五章 脂肪酸	209
第一節 脂肪酸之蒸餾	209
第二節 固體脂肪酸及液體脂肪酸之分離	217
第三節 固體脂肪酸及液體脂肪酸之性狀與用途	219
一 工業用脂蠟酸	219
二 工業用油酸	220
三 回液及屑	220
第三篇 蠟燭工業	221
一 蠟燭之原料及其種類	221
二 燭心	222
三 蠟燭之重要條件	222
四 製法	223

肥皂及甘油工業

(附脂肪酸及蠟燭工業)

第一篇 製皂工業

第一章 緒論

肥皂 (soap) 及去垢劑 (detergents) 之工業，與文化進展有密切關係，故其發達，乃在近世。其中尤以肥皂之製造，為今日一切去垢劑中之最重要者，而自消費油脂之工業言，在消費量上，製皂工業，亦居首要之地位。

去垢劑之主要目的，不止於去垢，尤當不損其質地。肥皂本用於人體、衣服及家庭用具之洗滌，今則應用已廣。纖維工業、染色工業、金屬加工工業及礦業（選礦劑），均有其應用矣。醫藥、化粧品乃至農藝上之用途，亦且有擴大之勢。至所謂金屬皂，即鉀鈉以外之脂肪酸鹽，更應用及於機械、建築、油漆、造紙、橡膠等工業，故其應用亦廣達去垢目的以外之各方面，且猶日形擴大而未已也。

肥皂與油脂之關係甚為密切，在既知之去垢劑中，對於一般效果，肥皂最優。肥皂工業之基礎在油脂，欲其發達，端賴油脂知識之增加。近年以來，油脂化學曾有長足之進步，因之，肥皂製造上，原料之配合，乃得日趨合理化，製造工程亦日益改善。由基礎科學之應用，肥皂工業，亦漸入科學管理之境矣。

同時原料之種類亦日益開拓，有廢油之利用，加工油脂及合成脂肪酸之製造（尤以由石蠟之氧化），已成為大工業之一。故此原料之研究較諸今日，將來或且更為重要。

關於製品之改良，有多數之肥皂補助劑，如浸潤劑、乳化劑、吸附劑、漂白劑、溶劑及其他之鹼性化合物等，應其目的所需，新品之出，日增月盛。更有堪注意者，則在肥皂以外，有合成去垢劑之出現，或為硫酸作用於脂肪所成，或以芳香族化合物等為基礎者，可代肥皂之用。自一方面言，蓋亦合乎節省油脂之目的者也。

去垢劑之內容既日益複雜，於是與肥皂類似者，亦假肥皂之名以行，故近年各國對於此種商品名稱，所謂肥皂者，勢不能不與以規定，而成為問題之焦點。一方面求品質之優良，同時欲由科學方法，以決定其品質，因此，名稱與內容乃不能不求統一，近時益感其統一之不可緩，而實行之機亦漸熟，對於去垢劑之分析及試驗，各國均謀定其標準矣。

普通肥皂之唯一缺點，即不能用於硬水中，欲救此缺點，唯有二道：一則增高其耐鈣性；一則發明別種之去垢劑，足以抗鈣者。二者中望其有一，即可解決。自此點以言，則合成去垢劑之重要用途此當為其一。肥皂亦常有酸敗之缺點，其主因乃為其中所含不飽和酸之高於十八碳二烯酸（linolenic acid）者之氧化，防止此氧化，乃製皂工業上之一重要問題。欲增高肥皂之保存性，此防止氧化之研究，乃為當務之急也。

至其製法，自過去三四十年來，製皂機械，長足進步，益使肥皂工業發達。第一次世界大戰以後，若干國家由於資本之集中及商品之單一化，而得大量生產。因之其工程日趨於機械化，故大容量之皂化鍋及自動印型機與自動包裝機之利用，日見盛行。由生產之合理化，在連續操作之方針下，歐洲並漸採用 *cressonières* 式之連續操作法。又採用冷壓機，使鹽析皂急速降冷之方法，初盛於德國，近來亦多採用之。

原料之皂化 (saponification)，或採取直接皂化法，或採取中和法。何去何從，主要關鍵，乃為經濟問題。即其副產物甘油之價格，乃為解決去從之主要因子。

用壓熱器 (autoclave) 之加壓皂化法，或以他種原理之急速皂化法，在今日尚未見諸工業的實施。反是，現今之皂化法，多以製品之保存性為目標，採完全皂化為主義；不立求皂化完全，而行反覆鹽析。

近年在歐美製造皂粉之大規模工廠，多採用噴霧式。

第二章 肥皂之意義生成及其分類

第一節 肥皂之意義

肥皂云者，在化學上，乃高級脂肪酸鹽類之總稱也。其中除鹼金屬鹽以外，鹼土金屬鹽及重金屬鹽等，殆皆為不溶性。對此等不溶性之皂，特賦以金屬皂(metallic soap)之稱，以別於鹼金屬鹽，亦即與通俗所謂肥皂者，加以區別。在普通所謂肥皂中，其成於鈉鹽者，謂之鈉皂(soda soap)，因其質硬，故亦稱為硬皂(hard soap)；其成於鉀鹽者，謂之鉀皂(potash soap)，因其質軟，故亦稱為軟皂(soft soap)。

松香中之樹脂酸與石油中之環烴酸(naphthenic acid)等之鹼金屬鹽，性質類似於脂肪酸之鹼金屬鹽，故亦稱之為肥皂。如松香皂及石油環烴酸皂。其他若十六烷磺酸($C_{16}H_{33}SO_3H$)及其他有機酸鹽之性狀，類似脂肪酸之鹼金屬鹽者，亦常以肥皂稱之。

一般言之，由多數次甲基 $-CH_2-$ 聯結所成之非極性長鏈狀烴團中，加入 $-COOX$ (X 為鹼金屬) $-SO_3X$ 或 $-N(CH_3)_3I$ 基者，即得一類似於肥皂之性質。鹼金屬皂即 $R \cdot COOX$ 乃其代表，為一極性分子。

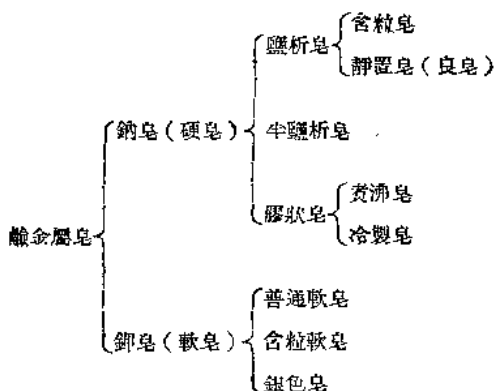
脂肪酸之組成鈉皂者，以 $C_nH_{2n}O_2$ 族及 $C_nH_{2n-2}O_2$ 族者為最普通。其在鉀皂，則以 $C_nH_{2n-2}O_2$ 族 $C_nH_{2n-4}O_2$ 族及 $C_nH_{2n-6}O_2$ 族為最普通。而不飽和度之高於是者亦常用之。普通肥皂中，所含之脂肪酸鹽，自 C_6 至 C_{22} ，然而現肥皂之性而呈去垢作用者，實始於 C_8 之鹽。因此可為肥皂之定義。一般以 C_{12} 至 C_{18} 為去垢劑之最適範圍。其數普通不過十種而已。

第二節 肥皂之生成

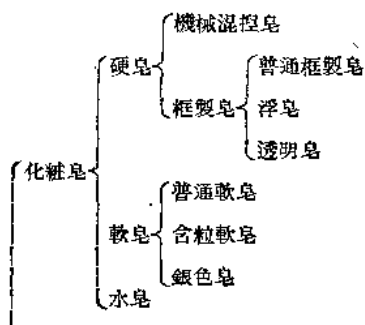
肥皂之生成，在普通方法，乃與脂肪酸與甘油酯為原料，加苛性鹼類以皂化之，或取脂肪酸以苛性鹼類或碳酸鹼類中和之。在實際製造時，鈉皂在皂化以後，常以食鹽或氫氧化鈉加入，使肥皂作適度之分離（鹽析），俾製品之純度及肥皂成分含量增高。

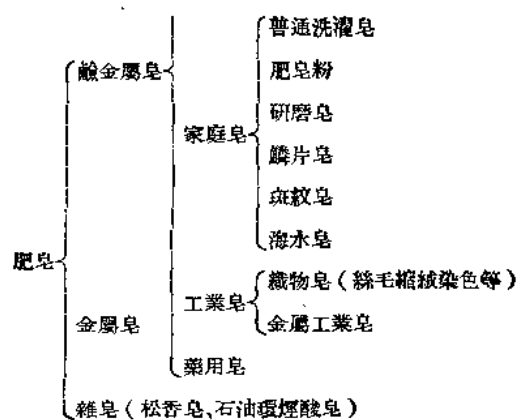
第三節 肥皂之分類

肥皂由觀點之不同，可有種種之分類法。就鹼金屬皂言，依其製造方法及製品性狀，可為下列之分類。



自其用途及狀態，作全般的分類，可得下列之分類法。





第三章 肥皂及肥皂溶液之性狀

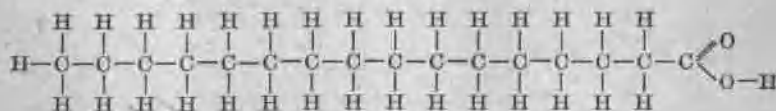
第一節 肥皂之性狀

一 肥皂之結晶性

純粹之脂肪酸之鹼金屬鹽，能自其溶液結晶以得。尤以自有機溶劑之溶液中，可得其結晶。鉀皂之結晶，更易於鈉皂，唯其結晶甚小，通例其大小為顯微鏡的，或超顯微鏡的（第1圖、第2圖）。至於近年，由



第1圖 棕櫚酸之分子模型 $\times 80000000$ (W. Bragg)



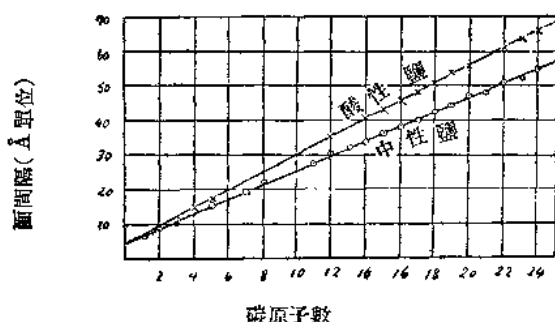
圖中：大球為碳原子。中球為氧原子。小球為氫原子。



第2圖 棕櫚酸之結晶



第3圖 棕櫚酸鈉之結晶



第4圖 一鹽基性脂肪酸鉀鹽(KF)結晶與其酸性鹽
(HF·KF)結晶間之面間隔(S. H. Piper)

貝克及揚克 (Becker and Jahnke) 兩氏(1921年)、拜帕及格林特萊 (Piper and Grindley) 兩氏 (1923年)、斯匹查爾斯基 (Spsychalski) 氏、威生(Thiessen) 氏 (1931年)等以種種脂肪酸鉀鹽之粉末或凝膠體 (gel), 作X射線研究, 結果知肥皂之結晶, 乃有特殊空間格子之構造。其單位胞乃與其對應脂肪酸之結晶所具者相等, 約與脂肪酸二分子之長相當。其橫斷面亦與其脂肪酸之橫斷面一致(第1表及第2表)。鈉原子之地位, 似在其外側兩邊。

第1表 脂肪酸一分子之大小 (單位 Å = 10⁻⁸cm.)

脂 肪 酸	長 度	斷 面 積 平 方 Å	測 定 者
棕 櫚 酸 (C ₁₆)	24.0	21.1	I. Langmuir
脂 蠟 酸 (C ₁₈)	25.0	22.1	Langmuir
油 酸 C ₁₈ (註)	—	20.5	N. K. Adam

第2表 肥皂單位胞之大小 (單位 Å)

肥 皂	長 度	斷 面 積 廣 度	測 定 者
月 桂 酸 鈉 (C ₁₂)	33.5	4.22 × 4.83	Piper and Grindley
豆 蔻 酸 鉀 (C ₁₂)	30.2	—	Piper