

15.12.13

10.14

現代工業小叢書

甘油工業

高維初 朱積煊編著

商務印書館



現代工業小叢書

甘 油 工 業

高維枏 朱雅堂編著

商 務 印 書 館

現代工業小叢書
甘 油 工 業
高維祜 朱積煊編著

★ 版權所有 ★
商 務 印 書 館 出 版
上海河南中路二一號
〔上海市書刊出版業營業許可證出字第〇二五號〕
新 華 書 店 總 經 售
大 華 印 刷 廠 印 刷
(64313)

1938年7月初版	開本 787×1092 1/32
1956年5月重印第1版(修訂本)	字數 52,000
1956年5月上海第1次印刷	印數 1—5,000
印張 3 12/16	定價(10) 洋 0.48

例言

(一) 甘油爲製造炸藥及製藥、油漆、化妝品等工業中極重要之原料，故從事研究甘油之製造，爲今日急切之問題，作者等乃搜集關於甘油之材料，編成本書，以供同好參考。

(二) 本書材料採諸下列各書：

Lewkowitsch & Warburton:—Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats, & Waxes. Vol. I & III., 1923, Macmillan & Co. Ltd., London.

Elsdon:—Edible Oils & Fats, 1926, Ernest Benn Ltd., London.

Rogers:—Manual of Industry Chemistry, Vol. II., 1931, D. Van Nostrand & Co., New York.

Watt:—The Art of Soap Making, 1934, The Technical Press Ltd., London.

目錄

第一章	緒論	一
第二章	甘油之採取法	三
一	壓熱法	四
二	製皂之分解法	一〇
三	酸皂化法	一二
四	Twitcheil氏法	一三
五	發酵法	一四
六	結論	一六
第三章	由肥皂廢液以製粗製甘油	一八
一	肥皂廢液中純甘油含量之測定	一八

二 肥皂廢液之精製與濃縮.....二一

三 由肥皂廢液收回粗製甘油之各種專利方法.....二六

第四章 由甜水以製粗製甘油.....二二

一 粗製皂化甘油.....三二

二 粗製蒸餾甘油.....三六

三 Twitchell 氏粗製甘油.....三八

四 發酵粗製甘油.....四〇

第五章 蒸餾甘油與炸藥甘油.....四一

一 普通蒸餾法.....四七

二 水蒸氣蒸餾法.....四八

三 真空蒸餾法.....五〇

四 炸藥甘油必備之特性.....五八

第六章	化學純粹甘油	六四
第七章	合成甘油	六七
第八章	甘油之用途	七〇
一	甘油與炸藥	七〇
二	甘油與醫藥	七三
三	甘油與樹脂	七四
四	甘油之其他用途	七五
第九章	粗製甘油之萬國標準檢定法	七六
一	試樣之採取	七六
二	分析法	七七
三	試樣中純甘油之含量測定法	八一

第十章 過碘酸快速測定甘油法.....九〇

一 分析方法.....九二

二 過碘酸溶液的製備.....九三

三 過碘酸鹽的實驗室製法.....九三

附表一 甘油水溶液的比重.....九五

附表二 甘油溶液的粘度.....一〇〇

第一章 緒論

甘油在工業上之歷史，迄今不過八十年。當一七七九年 K. W. Scheele 氏研究密陀僧 (litharge) 與橄欖油以製鉛硬膏 (lead plaster) 時，始發現甘油，而名之爲 “principium dulce”。後漸悉甘油味甜，於普通之溫度下極穩固，無揮發性，並有極大之溶解力。對於皮膚，有柔軟潤滑之效應。於一八二三年，Chevreul 氏發表關於油脂組織成分之研究一文，謂油脂並非爲一單獨之物質，實由脂肪酸與甘油所組成，而此甘油，存於製皂及洋燭工業之廢液與甜水中。於是，有由肥皂及洋燭之廢液與甜水以製粗製甘油之闡明。至粗製甘油之精製法，迄今近六十年來，始有發明，而純粹甘油，最初爲倫敦 Price 專利洋燭公司所製成。及一八六三年，Nobel 氏發明

硝化甘油，可製成炸藥，甘油乃一躍而成爲重要之商品。

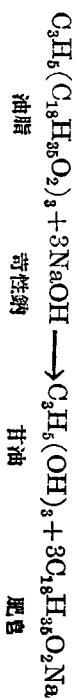
甘油除供製炸藥之外，關於製藥、油漆、樹脂以及化粧品等，無不大量需用；且其他用途，又日形增多，故每年之產額，幾有供不應求之勢。於是歐戰時曾利用發酵法，自糖蜜以製甘油之工廠成立，年產一萬三千噸，創甘油製造之新紀元。其後復有各種合成法的成功。創由丙烯、氯和氫氧化鈉合成甘油的工業方法，已在一九一四年大量生產。丙烯是石油熱裂的產物，可以低價獲得，不虞缺乏，而高純度的甘油可以充分供應。目前在我國的甘油之重要產源，還是油脂，故本書所述，亦注意於此。

第二章 甘油之採取法

甘油之產源，主爲油脂，油脂爲脂肪酸與甘油合成之酯類。故凡需要大量脂肪酸以製肥皂與洋燭之工業，均可大量供給甘油。將油脂分解爲脂肪酸與甘油之方法，稱爲水解或皂化。當水於高溫或壓力下作用於油脂，即起水解作用而成脂肪酸與甘油。茲以下方程式示之：



單獨以水分解油脂，作用甚緩，又需高溫。故其水解常加用鹼性之促進劑，而於增壓鍋中行之。如加以苛性鹼，則其脂肪酸根即與之接合而成肥皂，同時並有甘油生成也。其反應如次方程式所示：



石灰與油脂，在開口鍋共煮沸，則生成不可溶之鈣肥皂，亦得析出含有甘油之鹼水。又有酸皂化法與 Twichell 氏法者，亦可分解油脂為脂肪酸與甘油，前者加用濃硫酸或濃鹽酸，後者以磺酸脂脂肪酸為催化劑，乃由於氫游子之關係，而得助其反應之進行也。此外另有一種方法，有賴於蓖麻仁中有機酵素之作用，通稱為發酵法。凡上所述之各種水解或皂化法，均為分解油脂在工業上常用之方法。按方法之不同，可得性質各異之甜水或肥皂廢液，乃先後經精製與濃縮之工程，遂得甘油也。

一 壓熱法

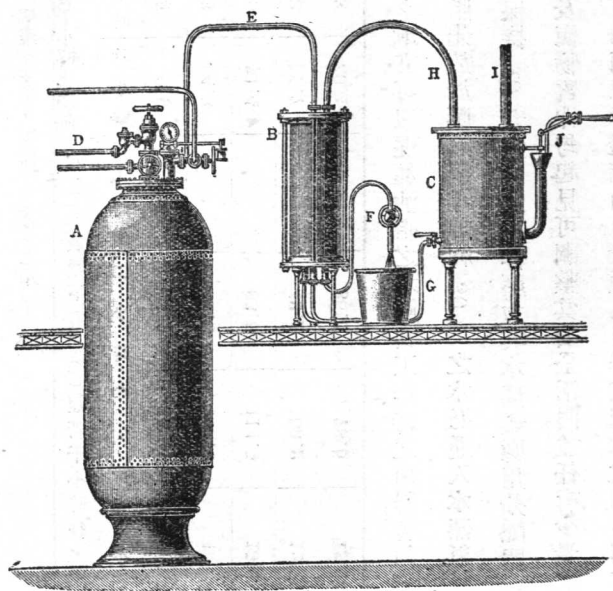
油脂於壓熱鍋中用水以分解之方法，稱為壓熱法。此水解之方法，在工業上最早應用者，為 E. A. Titchmann 氏（英專利四七號，一八五四年）將油脂與水，加熱至約 330°C ，即起乳化作用。惟其水解並不完全，且脂肪物有被破壞之弊，隨即棄而不用。後經氏之努力，始改用壓熱鍋，其分解乃告成焉。因油脂及水，於相當之高氣壓下共熱時，即有甘油與脂肪酸之生成。其對於壓力之關係，有如第一表所示：

第一表 油脂於壓力下之水解表 (30g. 油脂與 500g. 之水)

油脂種別	於 7 大氣壓下 (170°C) 經若干小時後之酸值						於 51 大氣壓下 (200°C) 經若干小時後之酸值					
	二小時	四小時	六小時	八小時	一小時半	二小時	四小時	六小時	八小時	一小時半	二小時	四小時
椰子油	0.1	0.3	0.5	0.9	78.6	90.2	123.9	155.5				
牛油	17.5	37.3	67.3	84.8		62.3	106.3	165.8				
橄欖油	15.1	32.1	53.0	71.4		66.5	114.5	159.5				
棉子油	10.0	23.2	36.3	51.7		42.2	80.2	128.6				
亞蘇仁油	11.4	21.1	43.3	56.1		38.1	75.5	150.5				

按上表所示，吾人知壓力或溫度之增高，可以促進油脂之水解。其工作時之用器，有如第一圖及第二圖所示。前者爲 Hughie 式，油脂先放於壓熱鍋 A，加約 30% 之水，乃通入水蒸氣。該汽由鍋爐供給其壓力宜有適當之高度，以保持 15 大氣壓之工作壓力。其水蒸氣應用分配器 (distributor) 分爲細流，爲維持其安全及使物質拌勻起見，可調整其安全活門，並任有少量之水蒸氣繼續由 E 管逸出。其逸出之水蒸氣，可利用以爲濃縮由 G 管通入 B 器之甜水之用。B 器內圍有

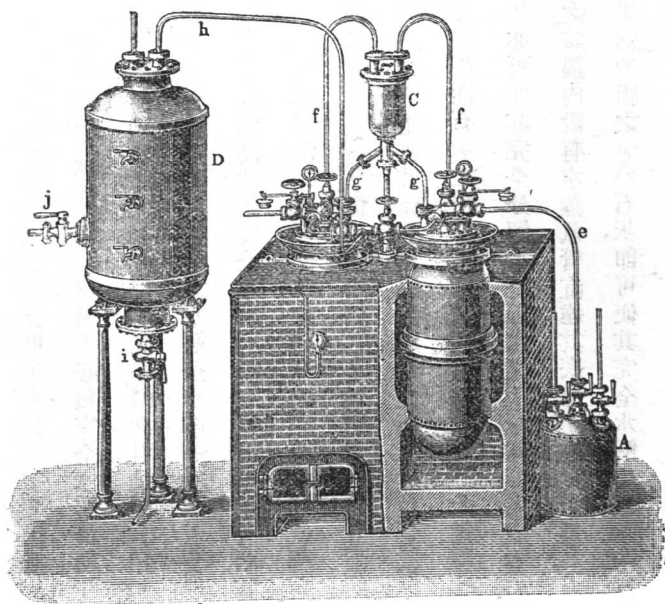
加熱線圈與E管相接，其冷凝之水由活門F放出。至由B器甜水所發生之水蒸氣可收回經J而通入C器，以爲預熱甜水之用。爲便於調勻計，可用如第二圖所示者，該器爲Michel氏所設計。有一對壓熱鍋，互相連接。油脂與水，由壓力器A經e管通入。壓熱鍋直接用火加熱。當其壓力上升，遂將其內容物壓上，經f、f'二管（此種管件，深幾達壓熱鍋之底，）達混合器C，冷後仍回達壓熱鍋，油脂與水乃得均勻混和。壓



第一圖 Hughe 式分解器

熱鍋之壓力，應維持爲 15 大氣壓
約需 8 小時。其水解之物得壓經 h
管而入 D 器，在該器內即分爲二層，
上層爲脂肪酸，下層爲甜水。本法之
加熱，因直接之故，油脂有燒焦之虞，
故較 Hughe 式爲少用。

上法之水解油脂，須用高溫，致
所得之脂肪酸，必染有汚色，且其水
解之程度又不高。故 Milly 氏對
於水解油脂，除壓熱外，主張加少許
氧化鋅、氧化鎂、或氧化鈣以爲促進
劑。當此種化合物加入之後，先與一

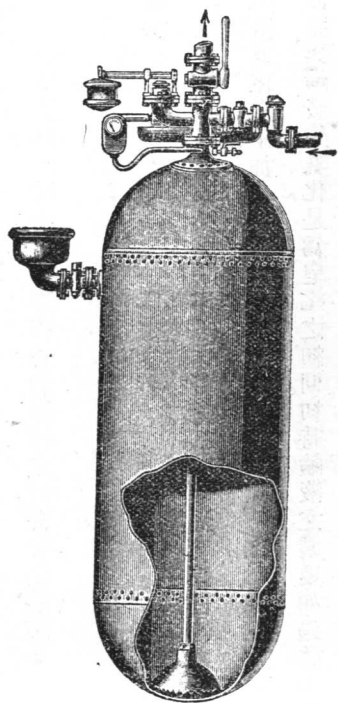


第二圖 Michel 式分解器

部份之油脂化合而成肥皂。該肥皂分子完全位於油脂與水之界面，則油脂與水之間，因肥皂分子爲界之故，形成乳化狀態，乃得促進其分解。至此種鹼性物之用量，不必與完全水解後所生成之脂肪酸成爲分子比例。若所用之鹼性物愈多，則油脂尤易分解爲脂肪酸與甘油。但其用量，如較可完全中和水解後生成之脂肪酸量爲少，亦不致妨礙其完全之水解。按水解之速率，既與鹼性物之用量成正比例，則於有過量之鹼性物存在時，油脂完全水解所需之溫度可減低，而其時間亦可縮短也。此種意見，在工業上，曾用石灰之水解法以證明之。凡中和油脂完全水解後所生成脂肪酸之所需苛性石灰量，在理論上，爲油脂之 9.1%。但用此比例之苛性石灰量，偕油脂一同放於開口鍋中，雖以水蒸氣長時間煮沸之，亦不能使其完全水解。待將苛性石灰之用量增高爲 12-14% 始能完全水解也。惟溫度升高，則苛性石灰之用量可漸次減低。故於 12 大氣壓時（與溫度 130°C. 相當）即用 1% 石灰，亦可使其完全分解。於是近代之工廠，爲節省成本起見，常於如第三圖所示之銅製壓熱鍋中行之。該鍋內設有水蒸氣管，直達其底部。工作壓力爲 8 大氣壓（每平方吋爲 120 磅。）於此壓力下，用約油脂之 3% 石灰，即可使其完全水解。法取水一百分，油

三百分及石灰九分，由鍋旁之漏斗加入。水蒸氣由鋸齒形圓錐體之底部通出，散成分流，使油脂與水混和，成爲乳化。如此經8-10小時後，其水解可達98-99%之程度。若壓力、時間及石灰之用量，稍

行減低，則其分解之程度，不能達如是之高，僅有約96.97%耳。當水解完全後，乃任水解物於壓熱鍋中靜置多時，俾其分爲二層。其下層爲甜水，上層爲脂肪酸，中含有許多石灰肥皂，其生成量與石灰之用量相當。甜水層，可供製甘油之用，詳見第四章。其脂肪酸層，用水蒸氣加熱至沸，加適量之硫酸以分解其石灰肥皂。靜置多時，其底端之含水層中，有許多硫酸鈣析出，而脂肪酸爲澄清油狀體，



第三圖 壓熱鍋