

肥皂的製造法

工業製造用書

肥皂的製造法

李昌偉 編著

江苏工业学院图书馆
藏书章

宏業書局印行

目 次

第一章	概論	1
第二章	油脂化學的基本知識	6
第三章	肥皂的原料	16
第四章	原料的處理	33
第五章	肥皂的配方	45
第六章	煮皂的過程	51
第七章	洗衣皂、香皂和皂粉的生產	64
第八章	洗滌劑	90
附：幾種日用化粧品的製造		
1.	雪花膏	109
2.	面蜜	113
3.	香粉、爽身粉	116
4.	牙膏	118

第一章 概 論

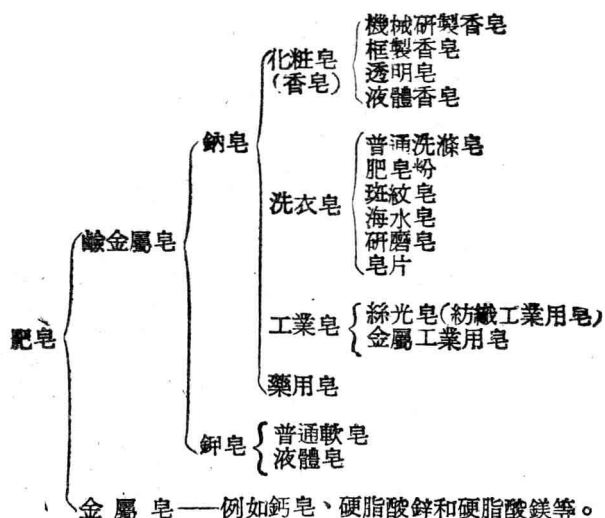
由于人類文化的進步和化學工業的迅速發展，肥皂和洗滌劑已成為日常生活中的必需品了。據1956年的統計，全世界肥皂的年產量已達到300—400萬噸，成為油脂加工工業中很重要的部門。

合成洗滌劑工業，是在最近二三十年內，才迅速發展的。雖然，所用的原料和製造方法與肥皂不同，但洗滌劑的性質和用途與肥皂相似，所以合成洗滌劑工業和肥皂工業常劃分在同一類行業內。

肥皂工業是油脂加工工業的一部分，所以和油脂製備工業有密切的關係。主要原料除油脂以外，還有氫氧化鈉（燒鹼）和香料，所以和製鹼工業和芳香工業也有密切的聯繫。製成的肥皂除供日用外，還要供給棉紡、毛紡、絲綢、印染等行業應用。副產品——甘油，供給醫藥、印刷、化粧、國防、印染、樹脂和造紙等工業用，所以肥皂工業在國民經濟中，就有了一定的重要性。

肥皂是脂肪酸或類似脂肪酸的樹脂酸的金屬酯，隨組成肥皂的金屬不同和製造方法及用途的差別，通常有下列的分類（見表1）。

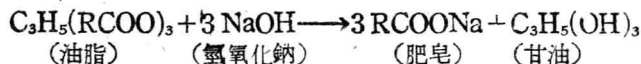
表1. 肥皂的種類



其中以洗衣皂、香皂和皂粉的產量為最大，本書着重介紹了這幾類產品的製造方法。其餘像工業皂和藥皂的生產方式，和洗衣皂或香皂相似，只是加入不同的助洗劑和消毒劑，則不另外敘述。

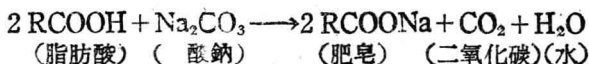
製造肥皂的基本原理，可以用下面的化學反應來說明：

1. 油脂和氫氧化鈉皂化，生成肥皂和甘油：

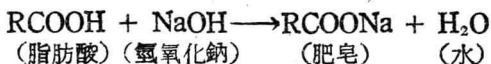


式中的 R 代表脂肪酸根，含碳原子數一般為 8—18。

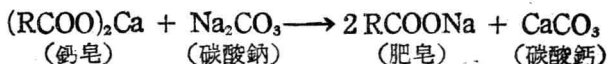
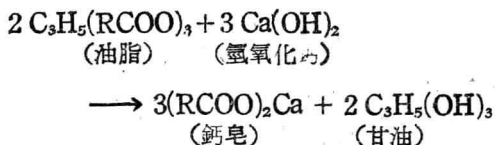
2. 脂肪酸或樹脂酸，用碳酸鈉中和生成肥皂：



3. 脂肪酸或樹脂酸用氫氧化鈉中和生成肥皂：

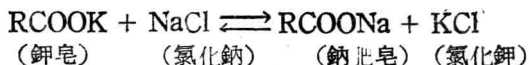


4. 油脂與氫氧化鈣(石灰乳)生成鈣皂，然後用碳酸鈉交換成爲鈉皂：

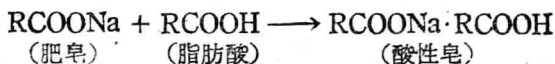


用氫氧化鉀(KOH)或碳酸鉀(K₂CO₃)與油脂或脂肪酸所起的反應，與氫氧化鈉和碳酸鈉相似，但生成的是軟皂(亦稱爲鉀皂)。

5. 鉀皂與氯化鈉反應會生成鈉皂和氯化鉀，相反的作用也會發生，所以是可逆反應：



在上述的一些皂化反應中，如果鹼量不足或有過多的脂肪酸存在時，會生成不溶于水的酸性皂：



肥皂中脂肪酸和電介質的含量少到一定的範圍內，又

會生成很難溶化的中間皂。

肥皂的性質，和所用油脂或脂肪酸的成分有很大的關係，一般無水皂的熔點為 $225-270^{\circ}\text{C}$ 。肥皂中含少量水分以後，熔點就大大的降低。因此，在生產過程中處理的肥皂，熔點都在 100°C 以下。

鹽析皂的比重在 $90-95^{\circ}\text{C}$ 時為 0.97 左右。如果含有電介質，比重就升高。一般肥皂的比重約為 1.05 。

肥皂有吸濕性，鉀皂比鈉皂更嚴重，不飽和脂肪酸製成的皂，又較飽和脂肪酸皂容易還潮，所以選用肥皂的包裝和合適的貯存都是十分重要的。

肥皂在水中的溶解度，主要隨下列的情況而變化，低分子脂肪酸生成的肥皂，容易溶解于水，不飽和脂肪酸製成的肥皂較飽和酸皂容易溶解，樹脂酸皂更易溶解，鉀皂比鈉皂容易溶解，重金屬和碱土金屬生成的肥皂，在水中不能溶解。

升高溫度，會增加肥皂的溶解度。

無水皂在熱的酒精中會溶解成真溶液。將水加入至肥皂的酒精溶液中，會使溶液部分地轉變為膠體狀態。肥皂在乙醚、輕汽油、丙酮及其他有機溶劑中是不溶解的；但酸性皂是容易溶解的。

肥皂的水溶液有顯著的導電性，溫度升高時，由于離解作用增加，所以導電性也增加。

肥皂水解以後，會生成游離碱和脂肪酸。前者是強碱，後者是弱酸。所以溶液呈碱性反應。肥皂中加入氫氧化鈉或碳酸鈉，會使水解作用降低。在 60% 的酒精中，幾乎完全不

起水解作用。

肥皂遇無機酸（例如硫酸或鹽酸）便分解，析出游離脂肪酸。但弱酸（例如碳酸）并不會使肥皂發生分解作用。

肥皂溶液的粘度與溫度成反比，與濃度成正比。泡沫性主要決定于油脂的成分和溫度的高低。低分子脂肪酸（ C_{10} — C_{12} ）製成的肥皂，泡沫粗大而不穩定。16或18個碳原子脂肪酸的肥皂，泡沫細小而穩定。

溫度對各種肥皂的泡沫有不同的影響。棕櫚酸和硬脂酸皂的溶液，生成泡沫的量，隨溫度升高而增加。不飽和脂肪酸製成的肥皂，溫度高時，泡沫性很差；例如油酸皂在20—40°C時才有較好的起泡能力。在大多數商品肥皂的配方中，都含有各種不同性質的油脂，這樣可以使製成的肥皂，既適合于冷水，也適合于熱水中使用。

肥皂的去污作用，主要是由于肥皂有表面活性，使污垢離開織物後懸浮在水中，在洗滌時，水溶液中的肥皂濃度在0.1—0.2%時，洗滌作用較好，由于肥皂會水解，生成游離鹼，所以對絲、毛和人造絲等織物，最好不用肥皂溶液來洗滌，以免發生破壞作用，影響織物的牢度。

大部分油脂製成的肥皂，不溶解在無機鹽類的水溶液中。所以可以用鹽析的方法使肥皂和甘油分開，但椰子油和蓖麻油皂，在無機鹽類的水溶液中有一定的溶解度，所以適合製海水皂。

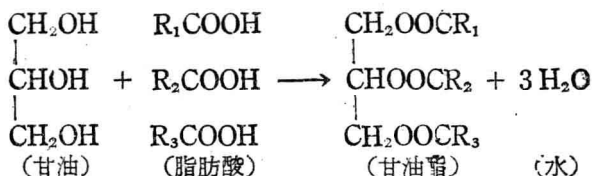
上面所敘述的是有關肥皂的歷史、性質、發展趨勢和製造原理，關於肥皂和洗滌劑所用的原料和詳細製法，在本書的後面幾章再分別敘述。

第二章 油脂化學的基本知識

油脂是製造肥皂的主要原料，從事肥皂工業的技術員、工人和業務人員，有了一定的油脂化學知識，在工作中，對肥皂生產的原理，肥皂的配方，油脂的採購、保管和處理，都有極大的幫助，所以在敘述肥皂的原料和製法之前，先將與肥皂生產有關的油脂化學知識，作一簡要的敘述。

第一節 油脂的組成

油脂的主要成分是脂肪酸與甘油結合而成的甘油酯：



分子式中的 R_1 R_2 及 R_3 代表組成脂肪酸的碳氫化合物部分。

$R_1=R_2=R_3$ 時，稱為單純甘油酯。 R_1 R_2 及 R_3 不完全相同時，稱為混合甘油酯。天然油脂都是混合甘油酯。

油脂在合適的條件下，經過水解以後，會生成脂肪酸和甘油。油脂與燒碱反應以後，生成肥皂和甘油：

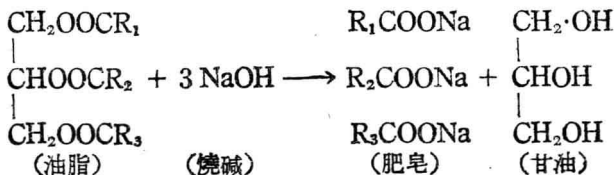


表 2. 幾種重要脂肪酸的性態表

名 稱	俗 名	碳 子 數	分 子 量	熔 點 °C	來 源	製 成 肥 皂 的 特 性
辛 酸	亞羊脂酸	8	144.2	16	牛羊脂及椰子油	溶解度適大, 不易變析, 去污力強。
癸 酸	羊 脂 酸	10	172.3	31.3	橡樹子油, 椰子油	或腐蝕性及溶解性大, 不易變析, 去污力強。
十二 烷 酸	月 桂 酸	12	200.3	43.5	椰子油, 棕櫚油	溶解于冷水, 起泡性大, 變析困難, 去污力稍大, 對皮膚有刺激性。
十四 烷 酸	豆 蔻 酸	14	228.4	54.4	椰子油, 棕櫚油	在微溫水中很易溶解, 去污力大。
十六 烷 酸	棕 櫚 酸	16	256.4	62.9	各種植物油脂	較難溶解在冷水中, 去污力大, 肥皂堅硬。
十八 烷 酸	硬 脂 酸	18	284.5	69.6	各種油脂	溶解于冷水, 肥皂堅硬而脆, 在熱水中去污力大。
二十 烷 酸	花 生 酸	20	312.5	75.4	花生油	溶解度大, 皂體軟, 去污力不強。
十八 碳 烯 酸	油 酸	18	282.4	14	植物油及動物油	溶解度大, 皂體軟, 在較低的溫度下, 泡沫性及其去污力良好。
二十二 碳 烯 酸	芥 酸	22	338.5	33.5	菜子油, 芥子油	皂體軟, 泡沫及去污力均差。
十八 碳 二 烯 酸	亞 油 酸	18	280.4	-9.5	豆油, 亞麻油	皂體軟, 製成的肥皂容易酸敗。
十八 碳 三 烯 酸	亞 麻 酸	18	278.4		亞麻油, 蘇子油	皂體軟, 極易酸敗, 不宜用在肥皂中。
二十二 碳 五 烯 酸	鱈 油 酸	22	330.5	-78	魚油	皂體軟, 極易酸敗, 且容易變出臭味, 不可用在肥皂中。
鯊 基 十 八 碳 烯 酸	鯊 油 酸	18		4-5	鯊麻油	皂體軟, 泡沫及去污力尚好, 很難變析。

天然油脂中，除甘油酯外，還含有少量磷脂、色素、維生素、固醇、烴類化合物、游離脂肪酸、蠟和其他不皂化物。

肥皂的性質與油脂的成分有很大的關係，油脂的性質主要決定于組成油脂的脂肪酸的性質。

脂肪酸可分為飽和脂肪酸，不飽和脂肪酸、羥基脂肪酸，酮基脂肪酸及環狀脂肪酸等幾類。分子量大的又稱為高級脂肪酸。分子量小的稱為低級脂肪酸，一般高級脂肪酸製成的肥皂，溶解度較小，去污力大。低級脂肪酸製成的肥皂，溶解度大，去污力小。脂肪酸的不飽和程度愈大，穩定性愈差，容易起氧化作用和酸敗。

與肥皂工業有關的重要脂肪酸的性質列于表2。

第二節 油脂的性質

一、油脂的物理性質

1. **比重** 一般油脂的比重在0.91—0.976之間，魚油的比重為0.92—0.935。油脂的不飽和程度愈高，比重就愈大，溫度愈高，比重就愈小。

測定油脂比重的方法，用比重瓶比較準確，如果要在短期內得出結果，可以用比重計，但準確度較差。另外比重天秤也常被採用。在肥皂廠或油廠裏，油缸內的大量油脂，可以先測量體積再乘比重，然後計算出油脂的重量來。

2. **折光率** 各種油脂，都有一定範圍的折光率，一般油脂的折光率約為1.448—1.474。測定時的溫度愈高，折光率愈低，油脂的不飽和程度愈高，折光率亦愈高，例如桐油的折光率在20°C時高達1.518—1.520。

在某些情況下，測定折光率，可以作為判別油脂品種及飽和程度的參考。

3. **顏色和氣味** 天然油脂，因為含有胡蘿卜色素、葉綠素、葉黃素、棉酚等色素，所以都帶有一些顏色。胡蘿卜色素容易被酸性白土除去。葉綠素在酸性溶液中容易破壞。棉酚能被濃鹼破壞，并能溶解在帶碱性的鹽水內除去。所以不同的油類，常採用不同的精煉方法。

天然油脂都有一些氣味，魚油、蛹油、桐油的不飽和度大，氣味也最濃。一般油脂的氣味，可以用蒸汽脫臭法除去。但蛹油和魚油的氣味，需經過氫化以後才能除去。

4. **黏度** 油脂都有相當的黏度，含羥基脂肪酸的油，黏度高。溫度愈高黏度愈低，所以熱的油脂就容易用泵運送，也容易過濾。

5. **熔點和凝固點** 天然油脂都是混合甘油酯，所以熔點不很明顯。測定油脂的熔點，雖然有毛細管法、滴下法等，但一般很少採用。在肥皂工業中，通常都將油脂分解成脂肪酸以後，再測定脂肪酸的凝固點。固體油脂或飽和油脂的脂肪酸凝固點高，液體油或不飽和程度大的油脂，其脂肪酸凝固點也低。分子量愈小，凝固點也愈低。

通常凝固點愈高的油脂製成的肥皂，大致也愈硬，所以肥皂廠常依據混合油脂的脂肪酸凝固點來決定肥皂的配方。

椰子油的脂肪酸，凝固點不高，但飽和脂肪酸的含量多，所以製成的皂極堅硬，這一點在擬訂肥皂配方時應該注意。

6. **溶解性** 油脂不溶於水，也不溶解在冷的酒精中，但能溶解在石油醚、乙醚、苯、二硫化碳、四氯化碳和煮沸

的酒精中。

油脂的含水量在0.2%以上，就會發生混濁現象。

蓖麻油中含蓖麻油酸80—85%，這是一種羥基脂肪酸，它在第十二個碳原子上有一個羥基(OH基)，所以能溶解在酒精內，製成的肥皂在水中的溶解度也較大，所以鹽析比較困難。

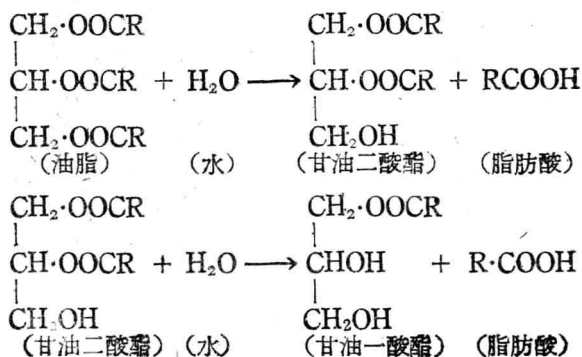
7. 比熱及燃燒熱 使一克物質升高1° C 所需的熱量(以卡計算)稱為比熱。油脂的比熱在0.4—0.5左右。

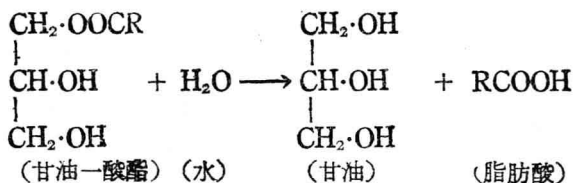
一克物質完全燃燒後放出的熱量稱為燃燒熱，每克油脂的燃燒熱約為9卡。

二、油脂的化學性質

1. 水解 油脂和水混在一起，在合適的條件下就會發生水解反應，在高壓下，或者有合適的催化劑、酵素或化學品存在時，都會促使油脂的水解反應加速。

實際上，油脂的水解是逐步進行的，油脂先水解成甘油二酸酯，再水解成甘油一酸酯，最後生成甘油和脂肪酸，反應方程式如下：





在肥皂工業中，利用燒碱使油脂分解生成甘油和肥皂的反應，稱為皂化。

肥皂廠用的油脂，在貯存中，也應該設法避免或減少水解現象，以免引起甘油的損耗，精煉後除去水分及雜質，貯存在不見光的低溫場所，可以降低水解的速度。

2. 酸價、皂化價、皂化當量和酯價 酸價的意義是中和一克油脂內的游離脂肪酸，所需氫氧化鉀的毫克數。

工業上表示油脂水解的程度，常用游離脂肪酸的百分率來表示：

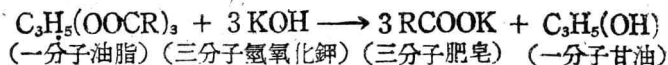
$$\text{酸價} \times 0.503 = \text{含游離脂肪酸}\% \text{ (算作油酸)}$$

油脂的酸價并不是固定的常數，水解程度愈高，酸價也愈高。凡是酸價愈高的油脂，製成肥皂後甘油的收得量愈少，脂肪酸的收得量愈多。

皂化價的定義是使一克油脂（包括甘油酯和游離脂肪酸）完全皂化，所需氫氧化鉀的毫克數。油脂成分中脂肪酸的分子量愈大，皂化價就愈低，耗用氫氧化鉀的數量也愈少。

一般油脂的皂化價在180—200左右，甘油含量在10%左右，椰子油的皂化價高達250—260，甘油含量在13—14%左右。

皂化當量是指一當量的氫氧化鉀所能皂化油脂的克數。



由上面的反應式，可以看出一當量氫氧化鉀，可以使三分之一當量的油脂皂化。因此

$$\text{皂化當量} = \frac{56.104 \times 1000}{\text{皂化價}} = \text{油脂分子量的三分之一。}$$

式中56.104是氫氧化鉀的當量。

所以我們可以根據皂化價來計算油脂的平均分子量。如果是脂肪酸，那末皂化當量就等於脂肪酸的平均分子量。

使油脂中的甘油酯皂化所需氫氧化鉀的毫克數稱為酯價。

$$\text{酯價} = \text{皂化價} - \text{酸價。}$$

$$\text{酯價} \times 0.05472 = \text{油脂內甘油的含量。}$$

3. 碘價 由不飽和脂肪酸組成的甘油酯，能與碘起化學反應，產生加成化合物。碘價的意義是每百克油脂所能吸收碘的克數，也就是油脂能吸收碘的百分率。油脂的不飽和度愈高，碘價就愈大，碘價大的油脂容易酸敗。

不同的油脂，如果碘價相同時，那末，含亞麻酸和亞油酸的比只含油酸的容易酸敗。

在工業上，常將油脂按照碘價的大小，分成乾性油、半乾性油和不乾性油三類：

乾性油的碘價在130以上；

半乾性油的碘價在100—130；

不乾性油的碘價在100以下。

通常，碘價愈低的油脂製成的肥皂愈硬，保存性也愈好

。製香皂的混合油脂，碘價最好在65以下，因為香皂內不加鹼性助洗劑，所以半乾性油和乾性油不宜使用。

4. **油脂的氫化作用** 在高溫下，有催化劑存在的時候，將氫通到液體油裏，使氫添加到不飽和油脂的雙鍵上，就能使液體油變成固體脂肪，這一過程稱為油脂的氫化（或硬化），得到的成品稱為硬化油（或氫化油）。

5. **油脂加熱後的變化** 將乾性油和半乾性油加熱後，會發生不同程度的凝結現象。不乾性油不會凝固。

加熱溫度的高低，對油脂的作用也不一樣，一般加熱到150—200°C時，油脂中的蛋白質、樹脂、雜質都會凝聚沉澱下來；黃色變淡，綠色反而顯著。加熱到200—300°C，或在100°C以上長期加熱，酸價和黏度都增加，不飽和程度降低。加熱到400°C以上，油脂就裂化分解。在空氣中加熱，會使油脂的紅色加深，且不易用鹼煉法精製，所以製皂用的油脂，應避免不必要的加熱。

6. **油脂的酸敗** 油脂貯存過久或保存得不好，都會發生酸敗的現象。油脂酸敗以後，會產生不良的氣味甚至發臭、水分、空氣、雜質、蛋白質和酵素的存，都是油脂酸敗的主要原因。另外像日光和某些重金屬，尤其是銅，能使油脂的酸敗作用加速。所以貯存油脂，應該注意下列幾點：（1）避免陽光照射；（2）裝滿在容器內，勿使油脂與空氣有很大的接觸面；（3）避免用銅的器具和設備；（4）最好先經過精煉，除去水分、雜質、蛋白質和酵素後再貯存；（5）精煉後的油脂加一些阻氧化劑，可以防止或減少油脂的酸敗。

7. **油脂和化學品的作用** 不飽和油脂及蓖麻油與濃硫

酸反應後，會產生加成化合物，這種物質能溶解在水中，所以不飽和的油脂及蓖麻油一般都不用濃硫酸來精煉。但有些含蛋白質多的油脂如骨油和豬肉油，以及含葉綠素多的油，例如糠油，可以在較低的溫度下用硫酸來精煉。

不飽和油脂用濃的次氯酸鈉溶液漂白時，也可能產生加成化合物及氧化物，容易引起酸敗作用，所以香皂用的油脂很少採用次氯酸鈉來漂白。

油脂與氫氧化鈉反應後生成鈉皂，質地比較堅硬，所以也稱為硬皂；與氫氧化鉀反應後生成鉀皂，質地較軟，也稱軟皂。與石灰反應後能生成鈣皂。鈣皂不溶解在水中，但能溶解在礦物油中，所以常與潤滑油混合來製造潤滑脂。

第三節 油脂的分類

工業用的油脂，一般有下列三種分類方法：

(1) 根據不飽和程度分為：

- | | | |
|------|------------|---------------|
| 乾性油 | 碘價在130以上 | 如桐油、亞麻仁油、梓油等。 |
| 半乾性油 | 碘價在100~130 | 如棉籽油、豆油等。 |
| 不乾性油 | 碘價在100以下 | 如蓖麻油、花生油等。 |

(2) 根據熔點分為：

- | | | | |
|-----|-----|--------------------|----------------|
| 固體脂 | 動物脂 | 動物體脂 | 乾性——如蠟油； |
| | | | 半乾性——如馬油； |
| | | 奶油 | 不乾性——牛油，豬油。 |
| | | 植物脂 | ——如椰子油，柏油，木油等。 |
| 液體油 | 植物油 | 乾性——如桐油，梓油，亞麻仁油等。 | |
| | | 半乾性——如棉籽油，豆油等。 | |
| | | 不乾性——如花生油，蓖麻油，茶油等。 | |
| | 動物油 | 陸產動物油——如牛腳油。 | |
| | | 海產動物油——如魚油，海獸油等。 | |