

硬脂酸 及脂肪酸衍生物 生产工艺

王福海 陈 溥 编
潘熊祥 周合云

$R\text{COOH}$



中国轻工业出版社

硬脂酸及脂肪酸衍生物 生 产 工 艺

王福海 陈 溥 编
潘熊祥 周合云

中国轻工业出版社

(京) 新登字034号

内 容 提 要

本书系统地介绍了脂肪酸基本性质、油脂水解技术、脂肪酸分离原理及技术、硬脂酸和油酸的生产及经济核算、脂肪酸衍生物的合成、脂肪酸型表面活性剂的合成与应用等。

本书可供从事脂肪酸及其衍生物制备、精细化工、表面活性剂、洗涤用品工业等方面的技术人员阅读和作为技术工人的培训教材, 亦可供科研和专业院校师生参考。

硬脂酸及脂肪酸衍生物生产工艺

王福海 陈 溥 编
潘熊祥 周合云

中国轻工业出版社出版

北京东长安街6号

北京密云县卫新印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米1/32 印张: 14²⁰/32 字数: 366千字

1991年7月 第1版第1次印刷

1993年5月 第1版第2次印刷

印数: 3,001—5,500 定价: 13.00元

ISBN7-5019-0958-X/TQ·033

前 言

以天然油脂为原料发展脂肪酸工业和生产硬脂酸，世界上已有一个半世纪的历史。早在 1938 年，我国的上海、沈阳、青岛相继生产硬脂酸。随着生产技术水平提高和应用领域的不断扩大，脂肪酸的品种、产量、质量也随着发展和提高。尤其近二十年来农业现代化技术发展，油料品种培育优化，使油脂产量的增长已超过人口增长率。主要作为工业用油的油棕的单位产油量已居所有油料作物之首，现已名列世界 13 种主要油脂产量的第二位。乌桕树起源于我国，其单位产油量可与油棕媲美，柏蜡和梓油均是工业上的好原料。近年来，我国油料作物产量稳步上升，油脂原料逐年增多，从而推动了脂肪酸及衍生物工业，同时促进了其它工业的发展。

1987 年全国硬脂酸第九届专业会议在秦皇岛召开，为了提高全行业的技术水平，会议决定编写《硬脂酸及脂肪酸衍生物生产工艺》一书，并委托无锡轻工业学院化工系王福海副教授担任主编。参加编写的人员分工如下：第一、二、七章及第四章的第一节、第五章的第四节由北京化工八厂陈溥担任；第三、五、六、八章及第四章的第二、三、四节由沈阳油脂化学厂潘熊祥担任；第九、十章及第四章的第二、四节及第五章的第六节由王福海担任；第十一章由无锡轻工业学院化工系周合云担任。脱稿后，承轻工业部原日化局李明强同志审阅，并加入由他编译的“意大利 CMB 公司油脂水解及甘油生产装置的工艺特点”作为附录二，供有关厂家参考。此外，在本书编写过程中得到了上海延安油脂化工厂朱培基和陈美新高级工程师以及沈阳油脂化学厂等提供的宝贵资料，全国硬脂酸专业组和各厂的大力支持和赞助，谨表示诚挚的

谢意。编者希望该书能对读者有所帮助，能对我国的硬脂酸及脂肪酸工业的发展有所裨益。

本书编写参考了《日用化学工业》、《表面活性剂》等刊物以及全国硬脂酸会议资料、各厂技术资料。

最后，限于水平，在编写上难免有所错漏不当之处，恳求广大读者指正。

资助本书出版的硬脂酸、油酸生产厂家名单

(排列不分先后)

上海合成洗涤剂厂	天津市香皂厂
上海延安油脂化工厂	江西油脂化工厂
沈阳油脂化学厂	武汉油脂化学厂
浙江凤凰化工股份有限公司	杭州油脂化工厂
南京油脂化工厂	济南轻工化学总厂
青岛红星化工厂	重庆长江化工厂
蚌埠日用化学总厂	淮阴光华化学厂
秦皇岛市油脂化工厂	四平油脂化工总厂
北京化工八厂	温州制皂厂油化分厂
丹东市油脂化学厂	国营桦林橡胶厂绥化分厂
石家庄市轻工化学厂	蚌埠制革厂
朝阳油脂化工厂	辽源市油脂化工厂
潍坊有机化工厂	开源化肥厂
福州下濂油酸厂	安阳市日用化工厂

目 录

第一章 脂肪酸	1
第一节 脂肪酸的命名与分类	1
一、饱和脂肪酸	1
二、不饱和脂肪酸	3
三、取代酸	8
第二节 脂肪酸的物理性质	12
一、脂肪酸的氢键缔合与晶体结构	12
二、熔点与共熔点	14
三、气化热、沸点与蒸气压	16
四、溶解度	17
五、密度、相对密度、比重和比容	18
六、膨胀和熔胀	19
七、折光指数	19
第三节 脂肪酸的化学性质	21
一、酸性	22
二、羧基中羟基的置换反应	24
三、受羧基影响的 α -H的反应	26
四、还原	27
五、氧化	28
六、双键上的加成反应	29
第二章 油脂原料	31
第一节 油脂的概念和来源	31
一、油脂的概念	31
二、油脂的来源	31

第二节 油脂的组成	32
一、油脂是多种甘油三酯的混合物	32
二、类脂化合物	34
第三节 油脂的分类	40
一、海产油脂	41
二、陆上动物油脂	41
三、乳脂	41
四、植物油脂	42
第四节 油脂的物理性质	43
一、色泽与气味	43
二、熔点与凝固点	46
三、比重	47
四、溶解度	47
五、折光指数	47
六、油性和粘度	48
第五节 油脂的化学性质	48
一、油脂加氢	48
二、水解与皂化	50
三、酯互换	52
四、氧化与酸败	53
第六节 国内外油料生产的分布情况	55
一、我国油料生产分布情况	55
二、国外油料生产分布情况	56
第七节 生产硬脂酸与油酸的主要油种	58
一、常用油种	58
二、氢化油	62
第八节 油脂制取与精炼	64
一、油料的预处理	64
二、油脂的提取	65

三、油脂的精炼	66
第三章 油脂水解	68
第一节 油脂水解的基本原理	68
一、原理	68
二、油脂水解过程中几个重要因素	70
三、催化剂	75
四、油脂组成的影响	80
第二节 常压催化水解（特维屈尔法）	80
一、特维屈尔分解剂的制备	80
二、烷基苯磷酸的制备	81
三、工艺操作条件	81
四、特维屈尔水解控制条件	82
第三节 分批压热釜法	83
第四节 油脂高压连续水解法	84
第五节 油脂加酶水解法	90
第六节 各种油脂水解法的比较和评价	91
第七节 生产中常见的技术问题	92
第四章 脂肪酸的蒸馏与分馏	94
第一节 蒸馏与分馏的基本原理	94
一、基本概念	94
二、蒸馏、水蒸汽蒸馏、分馏原理	99
第二节 脂肪酸的蒸馏与分馏工艺	102
一、脂肪酸的蒸馏工艺	102
二、脂肪酸的分馏工艺	105
第三节 工艺操作及生产中常见技术问题	111
一、工艺操作条件	111
二、生产中常见的技术问题	113
第四节 国外天然脂肪酸的连续蒸馏与分馏工艺概况	115

一、意大利麦左尼 (Mazzoni) 公司的 DAG 脂肪 酸蒸馏流程	115
二、德国费尔 (Feld and Hahn) 公司的脂肪酸 分馏、蒸馏流程	117
三、日本天然脂肪酸分馏流程	118
四、美国 W.S.公司的脂肪酸连续分馏流程	119
第五节 蒸馏参考数据	121
第五章 硬脂酸和油酸的生产	124
第一节 压榨分离法	124
一、压榨硬脂酸配方的制订	124
二、脂肪酸分步结晶	129
三、脂肪酸压榨	132
第二节 乳化分离法	134
一、目的和机理	134
二、工艺操作条件	136
三、生产中常见的技术问题	137
第三节 溶剂结晶分离法	141
一、目的和机理	141
二、工艺操作条件	142
三、生产中常见的技术问题	144
第四节 硬脂酸的脱色成型和包装	145
一、脱色概述	145
二、脱色工艺	147
三、成型与包装	148
第五节 硬脂酸和油酸生产工艺流程	149
一、压榨法	149
二、分馏法	151
三、蒸馏抽头法	151
四、精制油酸	152

五、乳化分离法	153
六、脂肪酸选择性加氢法	153
第六节 皂脚、油脚为原料生产工业油酸	154
一、皂脚与油脚原料的来源	154
二、工业油酸和固体酸的生产技术	155
三、产品性能	157
第六章 甘油的回收	158
第一节 甘油的理化和生物学性质	158
一、甘油的主要物理性质	158
二、甘油的主要化学性质	159
三、甘油的生物学性质	164
第二节 甘油甜水的处理	166
一、甜水净化的目的和机理	166
二、工艺操作条件	168
三、生产中常见的技术问题	168
第三节 甘油水的蒸发	169
一、目的和机理	169
二、工艺操作条件	173
三、生产中常见的技术问题	174
第四节 粗甘油的蒸馏	176
一、目的和机理	176
二、工艺操作条件	183
三、生产中常见的技术问题	185
第五节 精甘油的离子交换和净化	186
一、目的和机理	186
二、工艺操作条件 (混合床操作法)	189
三、离子排斥法净化甘油水	192
四、生产中常见的技术问题	195
第六节 国内外甘油设备流程概况	197

一、甘油水处理	197
二、甘油水蒸发	198
三、粗甘油的蒸馏	199
第七节 一些国家的甘油标准	202
第七章 硬脂酸与油酸的应用	207
第一节 硬脂酸的应用	207
一、橡胶工业	207
二、化妆品工业	208
三、硬脂酸盐类产品	209
四、失蜡铸造	210
五、纺织、印染工业	210
六、造纸与文教用品工业	211
七、医药和食品工业	212
八、其它方面的用途	213
第二节 油酸的应用	213
一、塑料工业	218
二、洗涤剂工业	213
三、选矿工业	214
四、文教用品工业	214
五、油酸盐	214
六、用于分析检测	214
第八章 硬脂酸、油酸及甘油生产过程的经济核算	215
第一节 油脂皂化值、酸值在生产上的应用	215
第二节 硬脂酸和油酸生产统计方法	218
第三节 200 型硬脂酸耗用油脂的估算	223
第四节 甘油工艺各种收得率的计算	225
第五节 主要技术经济指标	227
第六节 硬脂酸和甘油的物料平衡	228
第七节 消耗定额	229

第九章 脂肪酸衍生物及其工业应用	231
第一节 脂肪酸盐类产品	231
一、基本原理	232
二、脂肪酸盐类的生产方法	232
三、脂肪酸盐类的物化性质	234
四、几种脂肪酸盐类制备实例	234
五、用途	238
六、国内几种硬脂酸盐类产品质量指标	241
第二节 脂肪酸酯类产品	241
一、酯化反应的类型	242
二、酯化反应的基本原理	245
三、酯化技术	249
四、脂肪酸甲酯及其同系物的生产	254
五、多元醇的酯化产品	263
六、其它酯产品介绍	265
第三节 脂肪酰胺与脂肪胺	270
一、脂肪酰胺及其衍生物	270
二、脂肪腈	275
三、脂肪伯胺、仲胺、叔胺	278
第四节 二聚脂肪酸	283
一、不饱和脂肪酸的聚合机理和结构	283
二、二聚脂肪酸的制备	286
三、产品性质与用途	287
第五节 其它脂肪酸衍生物	291
一、脂肪酰氯	291
二、硫代脂肪酸与巯基脂肪酸	294
三、酸酐	295
四、其它	298

第十章 脂肪酸型表面活性剂	301
第一节 非离子表面活性剂	301
一、甘油单脂肪酸酯(单甘酯)	302
二、多元醇脂肪酸酯及其衍生物	309
三、聚乙二醇脂肪酸酯	316
四、烷基醇酰胺	319
五、聚氧乙烯脂肪胺、脂肪酰胺	323
第二节 阴离子表面活性剂	324
一、硫酸化产物	324
二、 α -脂肪酸甲酯磺酸盐及其衍生物	328
三、烷基酰基羟乙基磺酸盐(IgeponA)和油酰基 N-甲基牛磺酸盐(IgeponT)	330
四、磺基琥珀酸酰胺酯	333
五、氨基酸型阴离子表面活性剂	335
第三节 阳离子表面活性剂	337
一、季铵盐型阳离子表面活性剂	338
二、脂肪酸(酰氯)与短链胺为原料合成的阳离子 表面活性剂	340
三、咪唑啉型阳离子表面活性剂	341
第四节 两性表面活性剂	342
一、氨基酸型两性表面活性剂	343
二、甜菜碱型两性表面活性剂	344
三、咪唑啉型两性表面活性剂	345
四、氧化胺表面活性剂	347
第五节 国内外表面活性剂产品规格参考	349
一、Aldo 单甘酯产品规格	349
二、国内外司盘和吐温产品规格	350
三、国内外聚乙二醇脂肪酸酯产品	352
四、国外 Mona 公司烷基醇酰胺产品	353

第十一章 脂肪酸及其衍生物的分析	355
第一节 物理常数测定	355
一、密度和比重测定	355
二、折光及折光指数测定	357
三、熔点测定	359
第二节 脂肪酸及其衍生物的定量分析	361
一、脂肪酸组分的分析——气相色谱法	361
二、脂肪胺含量的测定——非水滴定法	363
三、烷醇酰胺的测定——酸碱滴定法	365
四、聚氧乙烯脂肪酸酯中单双酯的测定	
——薄板层析法	366
五、甘油酯中单甘酯、二甘酯、三甘酯的定量	
分析——柱层析法	369
第三节 表面活性剂的定量分析	370
一、混合物中活性物的定量分析——乙醇萃取法	370
二、阴离子表面活性剂的定量分析之一——亚甲基蓝	
两相滴定法	371
三、阴离子表面活性剂的定量分析之二——混合	
指示剂法	373
四、阴离子表面活性剂的定量分析之三——溴甲酚	
绿碱性两相滴定法	375
第四节 表面活性的测定	376
一、泡沫力测定	376
二、润湿力测定(帆布沉降法)	377
三、分散力测定(分散指数法)	379
四、乳化力测定	380
五、增溶能力测定	381
六、去污力测定	383
主要参考资料	385

附录一 国家标准和专业标准	387
GB9103—88 工业硬脂酸	387
ZBY43004—89 工业油酸	390
GB9104.1—88 工业硬脂酸试验方法	
——碘值的测定	395
GB9104.2—88 ——皂化值的测定	398
GB9104.3—88 ——酸值的测定	400
GB9104.4—88 ——色泽的测定	402
GB9104.5—88 ——凝固点的测定	407
GB9104.6—88 ——水分的测定	409
GB9104.7—88 ——无机酸的测定	410
GB9104.8—88 ——灰分的测定	412
GB9104.9—88 ——组成的测定	413
附录二 意大利 CMB 公司油脂水解及甘油生产装置的	
工艺特点	417
附录三 硬脂酸、油酸生产厂家介绍	441

第一章 脂 肪 酸

第一节 脂肪酸的命名与分类

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{—C—OH} \end{array}$
羧基（ —C—OH ）与脂肪烃基（开链烃）连接而成的一元羧酸叫脂肪酸，它也可以被看作是烃的羧基衍生物（甲酸除外），通式是 R—COOH 。R代表烃基，烃基的碳链在12个碳原子以上的叫高级脂肪酸。按分子中烃基是饱和的或不饱和的，可分为饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸。

一、饱和脂肪酸

饱和烃（烷属烃）的一元羧基衍生物（甲酸除外）叫饱和脂肪酸，简称烷酸。分子中只含有单键。通式是 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ （其中 n 为酸的碳原子数），或 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ （其中 n 为酸的碳原子数减1）或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ （其中 n 为酸的碳原子数减2）。

饱和脂肪酸的系统命名，是选择含有羧基的最长碳链作主链，根据主链所含碳原子数叫做某酸，将主链以外的其它烷基看作主链上的取代基（或叫支链）。编号由羧基的碳原子开始。脂肪酸也常用习用名（俗名），习用名大多是根据它们的来源命名的。如，

甲酸（蚁酸） HCOOH
乙酸（醋酸） CH_3COOH
正丁酸（酪酸） $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

3-甲基丁酸 $\begin{array}{cccc} & 4 & 3 & 2 & 1 \\ & \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{COOH} \\ & | & & & \\ & \text{CH}_3 & & & \end{array}$

正十六烷酸（软脂酸、棕榈酸） $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

1107287

正十八烷酸(硬脂酸) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

饱和脂肪酸速记写法是在碳原子数后加冒号, 冒号后写一个0, 表示无双键, 例如正十二烷酸, 俗名月桂酸, 速记写法为12:0, 其余类推。

脂肪酸中烃基R大多是正构(没有分支的)碳原子链, 以后凡不特别指明的均为正构酸。

饱和脂肪酸见表1-1。

饱和脂肪酸以甘油酯的形式广泛存在于油脂中。天然油脂中的饱和脂肪酸绝大多数都是偶数碳直链的。甲酸、乙酸、丙酸没

表1-1 饱和脂肪酸

学名	习用名	速记表示	分子式	化学示性式
正丁酸	酪乳(酪酸)	4:0	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
正己酸	低羊脂酸(羊油酸)	6:0	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
正辛酸	亚羊脂酸(羊脂酸)	8:0	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
正癸酸	羊脂酸(羊蜡酸)	10:0	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
正十二烷酸	月桂酸	12:0	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
正十三烷酸		13:0	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$
正十四烷酸	肉豆蔻酸	14:0	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
正十五烷酸		15:0	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$
正十六烷酸	软脂酸(棕榈酸)	16:0	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
正十七烷酸		17:0	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$
正十八烷酸	硬脂酸	18:0	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
正十九烷酸		19:0	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{COOH}$
正二十烷酸	花生酸	20:0	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$
正二十一烷酸		21:0	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{19}-\text{COOH}$
正二十二烷酸	山萘酸	22:0	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$
正二十三烷酸		23:0	$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{21}-\text{COOH}$
正二十四烷酸	木焦油酸	24:0	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$
正二十五烷酸		25:0	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{23}-\text{COOH}$
正二十六烷酸	蜡酸	26:0	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{COOH}$
正二十八烷酸	褐煤酸	28:0	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COOH}$
正三十烷酸	蜂花酸	30:0	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{COOH}$
正三十二烷酸	虫漆蜡酸	32:0	$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_2$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{30}-\text{COOH}$