

全國第五次油脂工業會議資料選輯

甘油生产先进经验

輕工業部食品局油脂处 編

輕工業出版社

全國第五次油脂工業會議資料選輯

甘油生產先進經驗

輕工業部食品局油脂處編

輕工業出版社

1959年·北京

內 容 介 紹

甘油是一種重要的化工原料，目前國內的甘油產量還不能滿足本國工業上的需要，因此，進一步地展開生產技術革新運動將有其重要的意義。1958年工農躍進以來，全國各地在甘油生產方面創了不少新的技術經驗，例如，本書所介紹的有兩篇是用酒精和酒精廢液水提制甘油的生產經驗，有兩篇是把離子交換反應運用在甘油工業中的試驗情況等。這些新的技術經驗給甘油工業開辟了新的途徑，爲了在全國範圍內推廣這些先進經驗，輕工業部食品局油脂處匯編了這本專輯，以供甘油工業中的工程技術人員、科學研究人員、以及有關專業院校的師生等學習參考。本書由袁其能工程師負責選編。

全國第五次油脂工業會議資料選輯

甘油生產先進經驗

輕工業部食品局油脂處編

★

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第009號

輕工業出版社印刷廠印刷

新華書店發行

★

787×1092公厘 $\frac{1}{32}$ — $\frac{20}{32}$ 印張·30,000字

1959年3月 第1版

1959年3月 北京第1次印刷

印數：1—5,200 定價：(10)0.25元

統一書號：15042·005

目 录

1. 平凉酒厂酒糟制粗甘油的經驗介紹.....
.....甘肃省輕工业局(4)
2. 酒精廢醪水中提取甘油試驗总结 資中糖厂(8)
3. 关于甘油生产方面的一点体会.....万县市川东化工厂(22)
4. 离子交換应用於甘油工业.....上海东方化工厂(27)
5. 甘油蒸馏脚子应用离子交換的研究小結.....
.....上海东方化工厂(37)

1. 平涼酒厂酒糟制粗甘 油的經驗介紹

甘肅省輕工業局

1958年12月

酒糟是酒厂的大宗付产品，但过去認為这种廢糟除了作牲畜飼料再无多大用处。这次在大跃进中，由於該厂党支部的重視領導及全体职工的積極努力，开展綜合利用工作的結果，通过了十多次的試驗，試制成功了酒糟制甘油。現仅將初步試制的情况介紹如下：

(一) 試 制 經 过

1957年下半年在我局提出：酒糟里含有少量甘油后，就立即引起了該厂的重視，曾指定专人开始試制。首先就把酒糟和65度左右的水无比例的混合，攪拌数次，進行过滤，弃去殘渣，滤液加溫煮沸，濃縮至顏色黑暗，手搓发粘，冷后即成粗制甘油。在这初次試制中，由於沒有經驗，发现濃度大，色黑，味苦，而不象粗甘油之色，完全是淀粉焦化。后繼續研究，采取漂白的方式，將酒糟浸泡液加漂白粉，然后再去濃縮，結果气味特臭，操作困难，无法進行試驗。后仍改为前法試驗，但在多次的試驗中，証明了濃縮液有微量甘油，而大部份是焦化淀粉，当时因无效果而失去信心，就停止了試驗。在停止期間，該厂化驗室就繼續研究，找參考資料，結

果从高等酿造学、制皂学、甘油工业、有机化学等書中找到了些綫索又進行了試驗，这次將酒糟按1:2之比和水混合，攪拌浸出淀粉和糟水，過濾，称其重量，装缸加些亞硫酸鈉及少許酵母，在室溫30~32°C的条件下，進行发酵48小时后，取出再過濾，滤液再加石灰沉淀亞硫酸鈣，然后倒入鍋內濃縮成粗制甘油，結果顏色棕紅，清亮粘度很大，看起来油的成份比第一次試驗效果为好，在此基础上又進一步研究將酒糟浸出之淀粉，加快曲糖化的办法試驗結果糖份增多，发酵更好，得出之甘油比上两次更佳。至此用酒糟作甘油基本上得到了成功，進行了小量生产。并向我省其他各厂也進行了介紹与推广。

(二) 生產流程

[酒糟]→加水調溫→加曲糖化→過濾→裝缸→加亞硫酸鈉及酒母
→發酵→加石灰→沉淀過濾→微沸濃縮→粗制甘油。
 ↑
 澆水洗滌

(三) 操作方法

1. 原料处理:取酒糟 100 斤,加水200斤,置於鍋内調节溫度到55~60度,加曲10%保溫糖化3小时,在糖化过程中每15分鐘攪拌一次(每次5分鐘)糖化后过滤即得糖液与甘油液。

2. 糖液的发酵：取以上糖化液，测其含糖量，称其重量，倒入缸内，加入亚硫酸钠及酒母（用量比例：按每百斤含糖2斤加0.8斤亚硫酸钠及0.3~0.5斤酒母），在30~32℃的室温内保温发酵48小时或72小时，即可发酵完全。加入亚硫酸钠者，为生成已醛，同时其用量愈多，则甘油之

产量愈增。

3. 发酵液的处理：取发酵液仍按前比例及pH值的大小再加石灰3~4斤，搅拌后从发酵器内取出，置于锅内煮沸，并在煮沸时尽量搅动，使其沉淀完全，煮沸20~30分钟，取出倒入缸内让亚硫酸钙沉淀后，其清液可进行浓缩（混浊部份可过滤备用，残渣可收获亚硫酸内）。

4. 滤液的浓缩：取清液置锅内或蒸发器内进行浓缩至有光泽而呈棕黑色，有腻滑感，舌舔较甜，比重达1.1即得粗制甘油。清液应呈微酸性或中性或弱碱性，否则浓缩的损失锅爐。甘油精馏时因盐类析出而妨碍操作，每700斤酒糟可产粗甘油17斤。粗甘油含纯甘油6~8%，最高10.08%。

(四). 操作中应注意事项

1. 酒糟浸泡时必须用力搅拌，使淀粉质易浸出，并便于糖化和多得糖液；
2. 在糖化时必须严格掌握糖化温度不超过60度；
3. 发酵过程中时间不可过长，最好是48~80小时，太长会发生臭味；
4. 用石灰沉淀时，须用力搅拌，否则澄清不好，滤液混浊，且在浓缩时易引起焦化；
5. 在加热浓缩时，必须注意火力，以保证甘油色泽气味的。

(五) 酒糟制甘油的經濟效果

1. 該厂依上述操作制得之粗甘油比重一般在1.15

至1.16，甘油含量在5%左右（再高損失很大，并有盐类随濃度而析出，影响進一步的精餾及成本的增加）。加工成本根据該厂小型投入生产情况核算，每吨比重在1.15~1.16的粗甘油为700~800元，而銷售价每吨能值一千元，这样以年产粗甘油60吨計价值6万元左右。

2. 提取甘油后的酒糟，虽則損失了部份淀粉，但除去了大量的酸度及臭味，保持了部份新鮮水份及糖份，所以質量仍然很好，作飼料很受群众欢迎。

3. 亚硫酸鈉仍可收获，利用其法系将上述亚硫酸鈣沉淀，取出称量每百斤加入15%的碳酸鈉，拌和后倒入鍋內煮沸20分鐘，取出淨置澄清，用橡皮管吸出，再置於鍋中濃縮除去水份，直至亚硫酸鈉析出成稀糊状或水份除淨全部析出盐类方可。

（六）存在的問題

1. 粗甘油含量据兰州肥皂厂化驗，平均仅有5%，最高8.56%~10.8%所以出油率不高。

2. 由於初步試制成本較高，每吨达700~700元，售价即达1,000元左右。

3. 在試制过程中由於缺少过滤設備（压滤机）发酵液在加石灰沉淀后，对澄清液不能很好的过滤处理，使制成的粗甘油含有淀粉等杂质，經濃縮变粘，直接影响了出品率的提高和精制处理的困难，所有这些問題和缺点均需進一步研究改進和提高。

2. 酒精廢醪水中提取

甘油試驗總結

資中糖廠

1958年12月

一、試驗的情況

酒精廢糟的数量很大，过去都未很好利用。从酒精廢醪水中提取甘油，在我国目前还是一件有意义的新課題。今年四月厂党委根据党中央提出“充分發揮各企业潜力，大力綜合利用資源，以加速社会主义建設”的方針，我厂組織人力，進行了历时四个多月的試驗，八月又得重庆天倫制皂厂的大力支持和协助下進行了四次大型試驗，終於在8月27日試制成功，其純度已达到96%以上，符合工业甘油的質量要求。产甘油率对酒精廢糟水稀液已达0.5%，統計今后可能达到0.8~1%以上，从酒精廢醪水中提取甘油是学习苏联和波兰的綜合利用的先進經驗，在我国还是第一次获得成功。当然有較大的政治意义和經濟意义。因为我国工业建設，国防工业和旧用品所需甘油，是供不应求，尤其在社会主义建設高潮中所需甘油就更为迫切，虽然从肥皂廢水中提取甘油日有增加，但是不能滿足突飞猛進的工业发展之需要，因而运用外汇換取進口甘油。这次从酒精廢醪水中提取甘油成功，将对甘油原料开辟了广闊的大道，对增产甘油滿足建設需要提供了有利的条件，单以我厂今后扩建后日产酒精40吨，其廢醪水經化驗平均含甘油在1.25%，以0.5%收回率計便可收回工业甘油3.25吨以上，全年生产330天，便可收回甘油1072.5

吨，如果全国各地都綜合利用將廢膠水中的甘油取出，將更為可觀了。

这次試驗先后經過四个多月，在不下百次的失敗中获得了不少的經驗教訓。对試驗的后期工作起了推动作用。首先進行这一試驗时，第一个困难碰到的就是无資料，同时对这一工作的艰巨性估計和認識不足，缺乏有計劃的統籌安排，發現問題解決又不及及时，最初阶段工作的進行，仅限于設備的改進，忽視了对原料的处理和清淨工作，事实証明也必須把蒸餾条件和原料純度尽可能地提高到最大限度相結合起来，是这次試驗成功与否的关键。其次我們的思想尚未得到徹底解放，過於迷信書本，机械的硬搬書上的方法与具体情况結合不够。在中間阶段的試驗，又仅限于蒸餾条件，未很好从不同的原料純度的性質去分析問題，也沒有对原料進行清淨处理，以提高其純度为蒸餾創造良好条件，这是延長試驗時間的最大教訓。此后，便从多方面進行，一方面摸蒸餾，一方面摸清淨处理；并对原料——廢膠水儲存進行了較為系統的分析試驗。在最后一阶段則对設備的選擇和要求也進行了一些探索性的了解，以及有关制造甘油的工艺过程的数据進行系統的記載，把試驗工作和建厂工作連系起来，从这些試驗中我們了解了酒精廢膠水作为甘油原料和肥皂廢液提取甘油在性質上有很多不同，不論澄清剂及蒸餾和脫色等工艺条件皆有較大的差异。总的來說，这次試驗是成功的，弯路走的多，失敗的教訓也很大。

二、几次試驗的主要情况

(一) 試驗的原料 系銨硫酸法廢料蜜：經酒精厂发酵

蒸餾后的廢醪水（過去的廢棄物）；今后將從黃谷酒精的廢醪水和紅苕酒精的廢醪水進行試驗，為今后甘油原料建立廣闊的道路。

1. 原料含油量

糖蜜和黃谷發酵生產酒精后的廢醪液中甘油含量的化驗分析情況如下

表 1

化驗日期	日/月	9/6	10/6	30/6	14/7	平均含 甘 油	注 明
糖蜜酒精廢水含油	%	1.26	1.36	0.90	1.51	1.257%	稀液 Bx10~12
化驗日期	日/月	19/8	20/8	23/8	24/8	28/8	
黃谷酒精廢糟含油	%	0.95	0.58 0.62	1.49 1.48	1.27 1.21	1.17%	稀液 Bx3.5~ 5.5

从上表分析數字說明：①我廠廢醪水中的含甘油量是較蘇聯碳酸法糖蜜醪水為大（蘇聯為0.3~0.6%），這個數字證明從日產40噸酒精的廢醪水（約650噸）中，可日產甘油3.25噸以上（以0.5%產率計）。②黃谷酒醪水中含油量雖較糖蜜醪水略低，但由於醪水垂度低，純度高，因此不但產率可能相同，甚至提取上也可能較易，根據上表資料，預計今后採用紅苕發酵制酒精，所產廢醪水中之甘油含量也可能会接近上表數字。

2. 原料濃縮，廢醪水濃縮的溫度對甘油含量的關係也很大，下表就是大氣壓下（開口鍋）濃縮和減壓蒸發（真空濃縮）後含甘油量的比較。

在一般情況下減壓濃縮對甘油的分解損失小，根據（蘇聯）“甘油生產的化學與工藝學”在這種原料中含的雜質，大都是無機鹽類，如鉀鹽，鈉鹽以及有機酸（如醋酸等），

表 2

化 驗 日 期	日/月	10/6	15/6	平均	化 驗 日 期	14/7	17/7	平均
大氣壓下濃縮(100~105°C)后甘油量	%	6.4	5.8	6.1	減壓濃縮60~75°C含甘油%	8.29	7.00	7.64
廢糟濃縮后純度	Bx	45			廢糟液濃度Bx	94.4	93.3	

无机酸等在高溫下能促使甘油的分解，并同时生成丙烯醛和聚合甘油，糖蜜发酵生产酒精后的廢醪液中所含杂质也很多，化驗分析結果列表於后（表 3）：

表 3

分析 項目 名稱	水份	有机質%		灰 份 %		全 氮 %		全 磷 %		全 鉀 %		pH
	%	原樣	折合成純干物	原樣	折合成純干物	原樣	折合成純干物	原樣	折合成純干物	原樣	折合成純干物	
糖蜜酒精廢糟水	90.94	5.60	61.88	3.41	37.64	0.082	0.91	0.02	0.22	1.19	13.13	4.6

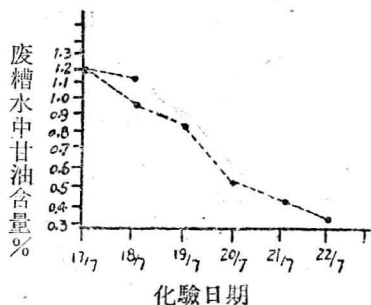
但从上表 2 数字上来看，甘油含量虽有提高但固形物的增加更高，相对的來說甘油含量和純度都反而低了，原因何在呢？首先可能由於化驗方面取样不均匀或称样过多氧化不完所致。例如有一次我厂分析含量为 5.2%，（取样 5.248 克而天倫厂分析即为 9.633%（取样 1.7128 克）。另外，根据試驗人員的实际观察情况，在开口鍋濃縮易受局部过热的弊病，垂度稍高就产生焦气味无疑的是有机質一部分受到焦化和分解，当然甘油也一定受到分解焦化損失，而在真空下濃縮到 94~95.Bx 时，根本无此現象。在真空濃縮时将有点許甘油气体可能随汁气帶走，根据苏联甘油工艺学所述在蒸发过程中也有微量損失。但决非差这样大的。

3. 原料存儲中的变化

表4

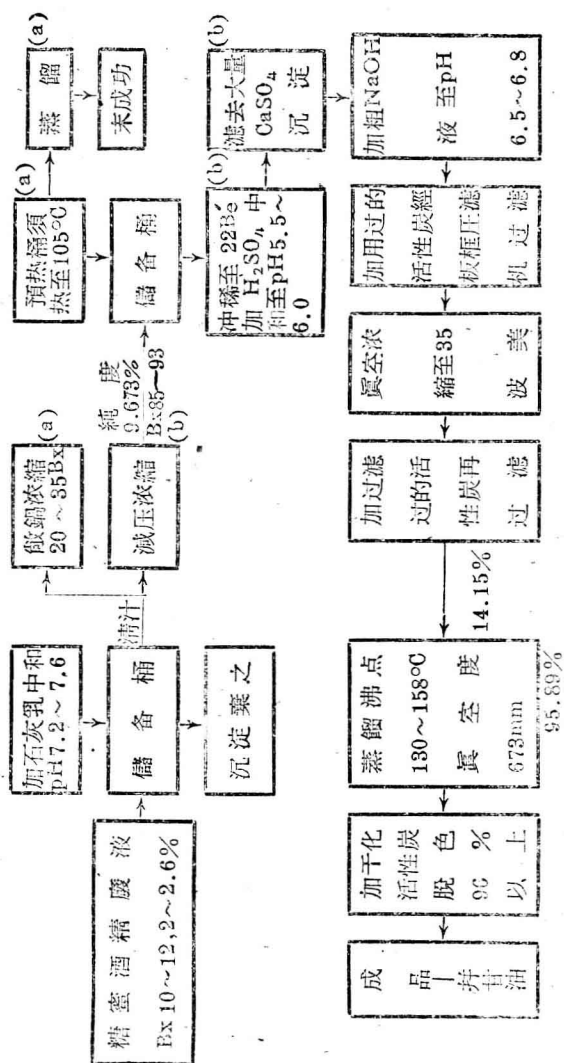
名 称	化驗日期	17/7	18/7	19/7	20/7	21/7	22/7	备 注
碱性廢糟水甘油含量变化 %		1.20	0.09	0.86	0.54	0.42	0.38	未經中和的pH為
甘油降低速度 %		100%	82.5%	71.66%	45%	35%	31.66%	4.2在露天續存放6天。
酸性廢糟水(Bx)变化		16.1	13.5	10.0				
碱性廢糟水甘油变化		1.2%	1.1%					中和后pH在7.6以上,后逐步下降至中性甘油亦有較慢的下降。

从上表看出，不論酸性或碱性廢醪液的儲存，其甘油含量均逐日下降，同时从廢醪水液面觀察，产生一种气体，泡沫較多，类似发酵現象，且有臭味，当时气温大都在30~36°C。据分析一般廢醪水中尚含有約0.9%的殘糖分，并有大量的死酵母，在这种情况下，最适宜細菌的繁殖和有机物質的腐敗。这証明廢醪水在稀液状态下是絕對不能保存的，必須及时澄清处理，减压濃縮，始能保証甘油不受損失。且在碱性廢醪液中的pH值微有下降。在中性廢醪液中据当时化驗分析，一般穩定，但必須每天加入石灰乳中和（因数据不齐全未列表）。一般在濃縮到60 Bx以上几乎无轉化分解現象。



根据以上情况，我們

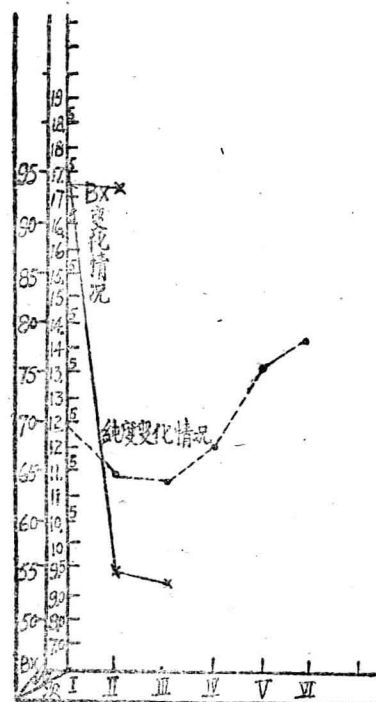
注：1.實綫表示酸性廢糟液甘油变化情况
2.虛綫表示碱性廢糟液甘油变化情况



認為在大型的機械化現代工業生產中，其廢膠液量如此巨大，當然就不可能找這樣大的容器來儲存，事實上儲存也是毫無意義的。因此，在今後設計甘油廠時，必須周密地考慮到物料平衡，但須考慮儲存濃縮至 65 ~ 70Bx 的濃廢膠液是較為適當和經濟。

4. 原料澄清處理的試驗，在試驗之初，我們雖然認為這樣的原料本身雜質多而複雜，含甘油量雖然比蘇聯的糖蜜發酵生產酒精後的廢膠液含甘油量高（蘇聯是0.3%，我們是1.25%，最高達1.78%，根據赴波考察報告資料，波蘭系於廢糖蜜中，加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作催化劑發酵提餾甘油，而我廠素以銻硫酸法制糖所得廢糖蜜，在發酵過程中又加硫酸銻作為輔助用料，我們認為這是多產生甘油的主要原因）。但總覺得要用大量的澄清劑似乎是得不償失，欲以純粹的蒸餾手段來提餾甘油，然而事與願違，始終未能蒸出。後將原料處理，經壓濾機兩次過濾，並進行濃縮，這樣才蒸出了甘油，其處理過程如下（見13頁）：

根據以上兩種不同的處理，可以得到顯著的不同效果。（a）種處理乙圖不是為了提高原料的純度，而是利



酒精廢槽水提取甘油澄清處變化圖

於蒸发罐不受腐蝕加以中和，再行濃縮，則直接蒸餾；(b)是在(a)种試驗失敗开始从处理原料着手，即將原已濃縮好的原料冲稀，再用酸鹼中和过滤。根据化驗分析結果，其純度有显著提高，如附图（即酒精廢膠水提取甘油澄清处理变化图）：

且沾度和膠質大为降低（因限於仪器未作檢驗），为蒸餾創造了良好条件，这种处理方法，在步驟上是不妥当的，走了弯路，今后应从稀廢膠液進行澄清处理和中間汁处理較為有利。

（二）蒸餾試驗：蒸餾甘油的試驗已進行了很多次，虽然在尽可能的保持於低溫下濃縮来防止原料中甘油的分解，且对設備進行了多次改裝，但始終未能蒸出甘油，失敗的主要原因是原料雜質多、純度低、膠質重、雜質和膠質增多势必增大沾度，直接影响蒸餾釜內液体的对流，造成局部过热而发生焦化現象，致使甘油分解和焦化。

八月在重庆天倫制皂厂試驗，最初我們按肥皂廢液提餾甘油的工艺条件進行蒸餾仍未成功。后来便开始从原料处理着手，提高純度，并摸索低純度原料的蒸餾工艺条件，初步摸出情况如下：

表5 不同原料純度蒸餾工艺条件的比較

名 称	粗甘油 純度%	蒸 餾 沸 點 °C	蒸 餾 釜 水 柱mm	蒸餾甘油 純度	备 注
糖蜜酒精廢膠液 甘油	14.15	130°~158°	673mm	95.89%	脫色后純度為96%以上溫度在178时的情况
肥皂廢液的粗甘油	55以上	170°~185°	673mm	96~98%	正常

（表內溫度，系蒸餾釜上端的甘油气体溫度），在蒸餾时应特別注意溫度的控制。若溫度过高，不但影响产品質

量，更重要的是造成甘油的分解和聚合甘油的产生而降低了产甘油率。故对不同甘油純度的原料应有不同的工艺操作规程進行蒸餾，这点应特別注意。这次試驗成功所用設備，系天倫制皂厂甘油工段的第三号蒸餾釜的整套裝置，釜系鉄圓桶（容量2,400公升），內有間接蒸汽盘管及直接噴射过热蒸汽管，釜裝置於过热蒸汽爐中，外壁距爐的內壁76~102mm，釜底距过热蒸汽管約460mm，釜底側有51mm直徑的出渣管，釜頂与水冷凝器之間系銅質空气冷凝管（直徑51mm），总面積为3M²，繼后为两个水冷凝器，并接連两个儲凝縮水的鉄桶，作排凝縮水用。天倫厂是采用間斷入料的方式，每鍋蒸餾時間約需24小时之多，而上海經驗証明連續入料較好，其特点是蒸餾速度快，产甘油率高。根据此种情况，我們为了保証这次試驗的成功，除了加强澄清处理外，在設備方面進行了一些改進，增添了一根連續入料管从釜頂接入末端至釜的1/3处完，末端裝有一連蓬头，以作均匀噴射入料，（以备蒸不出再使用），后来从底部入料已蒸出甘油，故未使用連續噴射入料。另外，在釜頂部增添了一只溫度計，測甘油气体溫度用，釜側中部原已裝有溫度計銅套插液体內，但需一公尺长之溫度計才能測量（原有长溫度計已坏，且滄市无卖，故未測量液体溫度），且在安裝上有不合理現象，溫度計銅套通爐牆和保温层，再入釜壁至釜底。总的說來，在設備上仅真空度較高（天倫厂为26.5，我厂为24.5）系有利条件，但蒸餾釜置於过热爐中受直接火燒，有供液体局部过热，焦化，而造成甘油分解之弊。

（三）脫色試驗的工艺条件：蒸餾甘油除要达到96%以上純度的工业甘油要求外，对其灰分和色澤要求也較严。故脫色是甘油生产最末的一个重要工序之一。在肥皂廢液中