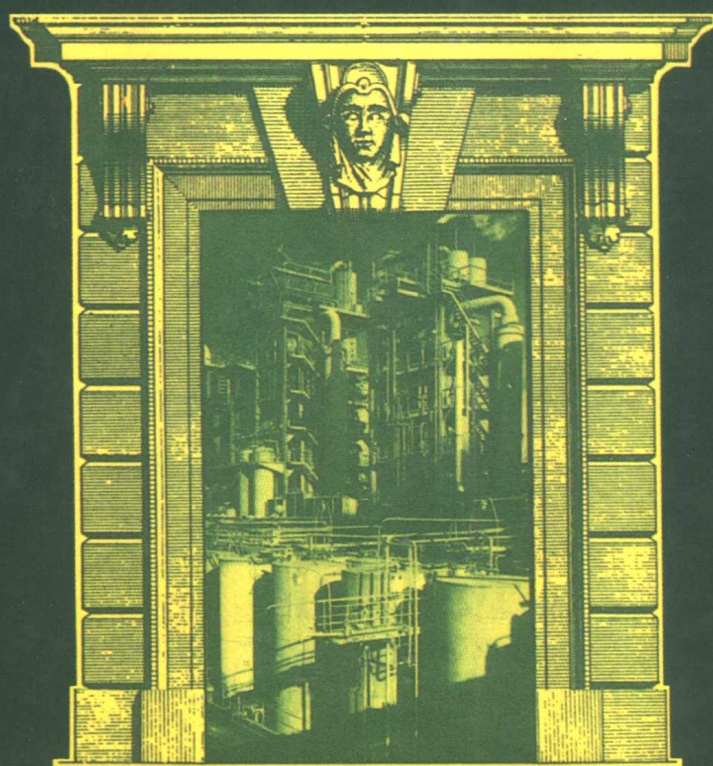


工业油化学基础

——天然油脂技术综论

〔德〕 G·迪克曼 H. J. 海因茨 编著

顾季寅 谢安君 译
袁鹤吟 徐生庚
俞 福 良 校



中国轻工业出版社

5.1
6

工业油化学基础

——天然油脂技术综论

〔德〕 G. 迪克曼 H. J. 海因茨 编著

顾季寅 谢安君 译
袁鹤吟 徐生庚
俞福良 校

中国轻工业出版社

(京)新登字 034 号

图书在版编目(CIP)数据

工业油化学基础:天然油脂技术综论/(德)G. 迪克曼编著;顾季寅译. —北京:中国轻工业出版社,1995. 7

书名原文:The Basics of Industrial Oleochemistry

ISBN 7-5019-1792-2

I. 工… I. ①迪… ②顾… II. ①植物油-油脂制备-产品②植物油-油脂制备-油脂化学 N. TQ645. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 06239 号

The Basics of Industrial Oleochemistry

A Comprehensive Survey of Selected Technologies

Based on Natural Oils and Fats

G. Dieckmann, H. J. Heinz

c Copyright by G. Dieckmann, H. J. Heinz c/o

Printer and editor Peter Pomp GmbH. (1989)

工业油化学基础

——天然油脂技术综论

〔德〕 G. 迪克曼 H. J. 海因茨 编著

顾季寅 谢安君 译

袁鹤吟 徐生庚

俞福良 校

责任编辑 章爱娣

*

中国轻工业出版社出版

(北京市东长安街 6 号)

1201 印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 1/16 印张:10.5 字数:252 千字

1995 年 9 月 第 1 版第 1 次印刷

定价:30.00 元

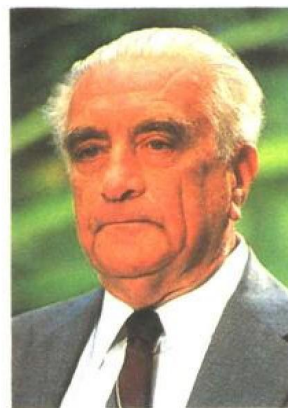
图字:01-1995-389 号



G. Dieckelmann. Dr. rer. nat.. 曾在 Rostock 和 Heidelberg 大学攻读化学, 1949~1951 年, 在 Max Planck 医学研究所、Heidelberg 有机化学研究所 (Th. Wieland 教授) 做过研究工作。1952 年进入杜塞尔多夫的汉高公司, 直到 1985 年负责汉高公司油化学生产以前, 曾在研究和发展部门工作, 以后, 在脂肪醇和脂肪酸工厂任经理。曾经帮助创建欧洲脂肪酸生产协会的技术委员会 (APAG), 而且在油化学的许多领域, 如: 脂肪酸、脂肪醇、环氧化物、增塑剂、PVC 稳定剂、生长调节剂、皮革助剂的制造和应用方面以及油化学的废物处理问题上许多专利和著作的创始人。

曾在 Mülheim/Ruhr 作为独立咨询者、德国顾问, 例如: 主要在东南亚和中国, 以组织大学、政府管理部门和工厂的研究班用授课的形式工作。

注: 1989 年因患脑溢血, 在德国不幸逝世。



H. J. Heinz, Dr. rer. nat., 曾在奥地利维也纳 (E. Späth/H. Mark 教授) 和德国明斯特 (H. P. Kaufmann 教授) 大学攻读化学。1938 年加入杜塞尔多夫的汉高公司, 任过研究化学的工程师和工厂经理, 曾负责汉高集团油化学工厂 15 年以上, 而且积极参与国内和国际的联盟。

1954~1971 年是国际理论和应用化学联合会油脂部门的德国代表 (UNESCO)。多年来, 担任德国生态工作组和国际肥皂及洗涤剂协会主席, 是政府设立的德国洗涤剂委员会的共同创立者, 德国油脂科学团体的管理委员会和联邦油脂研究学会的咨询委员会的成员。是 Ullmann 工业化学百科全书第三版“脂肪和脂肪酸”章, 以及在油化学和相关领域的多种报告及出版物的作者。

译者序

《工业油化学基础》一书是介绍用植物油脂为原料,生产脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪醇等油化学品以及以此为原料进行磺化(或硫酸化)、醚化、胺化、缩合、聚合和过氧化等化学反应,生成阴离子、阳离子、非离子等表面活性剂和其它化学品的化学原理、工艺流程、技术条件、主要设备的结构以及安全规则、自动控制过程、废物处理等。

该书内容精湛,科学性与实用性强,是此领域中 40 余年来技术进步成果的见证报告。该书适合于从事上述诸多方面工作的技术人员阅读。对油化学工业和表面活性剂制备、应用等方面的科研、工程设计、教学及生产管理人员,均有较强的指导意义和重要的参考价值。

值此,我们能得到原著者 G. Dieckelmann 博士代理人 and H. J. Heinz 博士本人的正式惠允,出版中文版,深表衷心的感谢!

原书著者之一, G. Dieckelmann 博士是德国汉高公司的技术专家,有丰富的实践经验,曾多次来我国进行技术交流,并提供了有益的意见,对此我们表示十分的敬仰和怀念!

该书中文版得以出版,还得到了汉高中国公司司徒志成先生自始至终的支持和帮助,从而解决了许多具体的困难,使出版工作圆满完成,特此致以真诚的谢意!

译者 1994 年 12 月

致谢：

本书谨向惠允引用有关材料、照片、流程图或各种文件的油化学公司、工程公司及组织致以诚挚的感谢。所列文献都注有其名字。

特别要感谢下列公司令人鼓舞的帮助：

Ballestra, 米兰；

Buss, 普拉特伦；

Chemithon, 西雅图；

Feld & Hahn, 本多夫；

Haldor-Topsoe, 灵比；

Haltermann, 汉堡；

Henkel, 多塞尔道夫；

Kao, 东京；

Lurgi, 法兰克福；

人造黄油研究所, 汉堡；

Montz, 希尔登；

Mazzoni, 布斯托阿西齐奥；

Procter & Gamble, 辛辛那提；

Quantum-Emery, 辛辛那提；

Sulzer, 温特图尔。

衷心地感谢：

L. 杰罗氏博士献出了他的许多宝贵的业余时间审阅书稿, 并提出了极为宝贵的意见, 以及 J. 伦纳特的多次指教。

前 言

关于油化学,几位作者早有论述。本书——《工业油化学基础》是一册在此领域中 40 余年来技术进步成果的见证报告。

油化学品的年产量估计为 900 万吨,与年产 1 亿吨的初级石油化学品相比为量虽小,但已不失为当今市场的重要产品。我们油化学工作者深知,在许多产品的生产中,我们已经,并将继续处于竞争的状态。

在较大程度上,这是由于这一成熟工业的高技术标准,但最主要的原因是天然油脂产自可再生原料,且其大多数衍生物属可生物降解。此外,选用适当的原料以调节油化学品的碳数分布,可更符合消费者的要求。今后,通过种植培育,还将会扩大其多方面的适用性。当然,这些发展还仅是今后遗传工程在动、植物培育中获得成就的前兆。

我们希望,本书能对油化学界内、外,对这一特殊领域寻求了解的读者有所裨益。

作者 1988 年 9 月

目 录

第一部分——历史与概述	1
(一)工业油化学的定义.....	1
(二)历史沿革.....	1
(三)油化学概述.....	2
(四)油化学加工和产品(图示).....	4
一、有关天然油脂的基本情况	5
(一)生产情况.....	5
(二)油化学重要油脂的消耗量及用途.....	5
1. 非食用牛脂	5
2. 月桂酸类油:椰子油/棕榈仁油、巴巴苏仁油	6
3. 椰子油	6
4. 椰子油代用品——萼菊花(<i>Cuphea</i>)油	7
5. 棕榈仁油	8
6. 棕榈油	9
7. 马来西亚棕榈油	9
8. 大豆油	10
9. 菜籽油	11
10. 向日葵油	12
11. 棉籽油	12
12. 花生油	13
13. 亚麻仁油	14
14. 蓖麻油	14
15. 鱼油	15
二、油化学用重要油脂的脂肪酸组成	15
三、脂肪酸生产能力	16
四、甘油	17
第二部分——技术	19
(一)油脂的预处理	19
1. 间歇法	19
2. 连续法	19
(二)脂肪酸的生产	19
1. 间歇的 Twitchell 法	20

2. 连续的 Twitchell 法	21
3. 间歇加压水解法	22
4. 连续加压水解法	22
5. 现代水解法	23
(三) 甘油的生产	26
1. 蒸馏法	28
2. 离子交换法	33
一、脂肪酸的蒸馏	35
(一) 概述	35
(二) 脂肪酸蒸馏的基本原理	36
(三) 脂肪酸蒸馏的方法	36
1. 汽提式	36
2. 闪急蒸馏	40
3. 直接蒸汽蒸馏	41
二、脂肪酸的分馏蒸馏	42
(一) 分馏柱(塔)的内件	49
(二) 各类塔的分析	50
(三) 界区外设施	53
1. 废水	53
2. 废气	53
3. 过程控制	54
4. 分析设备	54
5. 刨片机	54
6. 贮罐区	54
(四) 经济作业	54
三、脂肪酸的加氢	55
(一) 历史与概述	55
(二) 脂肪酸的加氢方法	56
四、脂肪酸酯的生产	62
(一) 概述	62
(二) 油脂的醇解	66
(三) 作为柴油代用品的脂肪酸酯	68
五、脂肪醇的生产	69
(一) 历史与概述	69
(二) 脂肪醇的生产方法	71
1. 液相加氢	71
2. 固定床反应器的气相加氢	76
3. 滴液床(Trickle bed)加氢	78
六、乙氧基化	78

(一)历史与概述	78
(二)环氧乙烷的生产	79
(三)非离子表面活性剂	80
(四)乙氧基化物的生产	80
(五)安全要求	81
七、硫酸化/磺化	82
(一)历史与概述	82
(二)硫酸化	83
1. 浓硫酸/发烟硫酸硫酸化	83
2. 三氧化硫硫酸化	85
3. 三氧化硫反应过程	85
4. 氯磺酸硫酸化	91
(三)硫酸化/磺化装置的配套设备	92
1. 中和的方法与设备	93
2. 三氧化硫的制取	94
3. 热量回收	96
4. 尾气的净化	97
5. 过程控制	98
6. 结论	98
7. 产品规格	99
(四)磺化	99
α -磺基脂肪酸酯的生产	99
八、脂肪酸的含氮衍生物	102
(一)脂肪酰胺	102
(二)脂肪腈	102
(三)脂肪胺	103
1. 伯脂肪胺	103
2. 仲脂肪胺	103
3. 叔脂肪胺	103
4. 性质和用途	104
(四)季铵化合物	104
(五)脂肪胺氧化物	105
九、氧化	105
(一)环氧化	105
1. 历史与概述	105
2. 生产安全	105
3. 用甲酸或乙酸/过氧化氢环氧化	106
4. 用离子交换树脂“原地”法环氧化	108
5. 用二羧酸/过氧化氢环氧化	108

6. 用二糖或多糖/过氧化氢环氧化	109
7. 连续环氧化	110
8. 塑料制品用油脂环氧化合物	112
(二) 臭氧化	114
十、醇的缩合	114
格尔伯特(Guerbetization)反应	114
十一、不饱和脂肪酸的二聚化	116
十二、脂类,特别是脂肪酸的分级结晶法	117
(一) 水化法	117
(二) 其它方法	120
十三、催化剂基础介绍	122
(一) 脂肪酸加氢用催化剂	123
(二) 脂肪醇生产用催化剂	123
十四、真空技术	124
真空系统和环境保护	126
十五、热交换	126
(一) 加热方法	127
(二) 蒸发器、热交换器、加热系统	128
十六、生产厂的计算机控制系统	131
(一) 自动过程控制的历史	132
(二) 过程自动化各阶段	133
十七、油脂化学工厂的废物处理	134
(一) 气味的消除	134
(二) 残渣的处理	136
(三) 残渣的燃烧	136
十八、投资计划	138
十九、脂肪的生物技术	140
二十、结论	142
参考书目	143
名称索引	145
标题索引	150

第一部分——历史与概述

(一)工业油化学的定义

工业油化学主要包括油、脂及其组成成分的化学改性以及这类物料的纯物理操作与加工。

(二)历史沿革

据传说,油化学的起源可追溯到 2000 多年前的野蛮的凯尔特族(Celtic)和日尔曼部落,他们用动物软脂和草木灰的混合物使长胡须和头发坚挺。Plinius 认为,他们在这种奇怪的化妆品中加入红色素是用来恫吓敌人。显然,这类原始粗皂的应用还更久远。最近,在美索不达米亚发现了粗皂的制造及其用作织物的清洗剂和调理剂的专门说明书。腓尼基人将山羊脂和炉灰一起加热以生产肥皂。埃及人用橄榄油和氢氧化钙制成润滑脂用于战车的车轮润滑。

中世纪初,肥皂的熬煮已传入家庭,之后,与蜡烛的制造一起在整个欧洲建立起专门的行业。18 世纪后期,根据油化学创始人 F. W. Scheele (1712~1786) 和 M. E. Chevreul (1786~1889) 的研究,出现了制皂工业。他们发现,油脂是甘油与不同脂肪酸酯化所生成的甘油三酸酯结构。Chevreul 分离出了硬脂酸和油酸,而 E. Fremy 则获得了棕榈酸。

早在 1833 年,A. de Milly 和 A. Motard 用高压裂解脂肪,但因设备问题未获成功。E. Twitchell (1862~1929) 利用催化剂在常压下水解油脂取得了成功。

1900 年左右,曾采用过酶法水解。1905~1910 年,由于设备的进步,产生了在加压釜中使油脂加压水解的方法,一般来说是间

歇式的。从 1935 年起建立了连续法生产。

1901 年,W. Normann 发现,液态脂肪如鲸油,在镍催化剂存在下,可用加氢处理而使其硬化。这一发明对制皂工业和人造黄油工业具有重要的意义。1903 年,L. Bouveault 和 C. Blanc 公布了用金属钠使脂肪酸酯转化成脂肪醇的方法。

1927 年,脂肪醇硫酸盐已受人注目,被公认为洗涤剂工业中的新的表面活性剂。它首先用作纺织助剂,之后,便取代肥皂用于家用洗涤剂配方中。随着社会对脂肪醇产品的需要,促使全世界致力于开发生产脂肪醇的工业化方法。1931 年,在德国汉高公司工作的 W. Schrauth 和 H. Bertsch 采用高压加氢路线首先开创了脂肪醇的工业化生产。几年后,在美国和日本的公司相继投产。

脂肪醇化学适应性广,从此物质开发出了一系列衍生物的工业生产,如极为重要的脂肪醇硫酸盐和聚乙二醇醚类。1940 年,含氮脂肪化合物,如脂肪胺及其衍生物问世。之后,又开发出多种连续化生产方法,并引入了计算机技术。

德国脂肪科学学会和国际脂肪研究学会的创办人,德国明斯特的 H. P. Kaufmann (1889~1971) 对油化学分析作出了重要的贡献。

关于肥皂和洗涤剂的制造,已有许多优秀专著,本节内不作专门叙述,请阅 J. Davidsohn 的《肥皂制造指南》(1928)^① (Manual of the Manufacture of Soap) 和 J. Falbe 的《消费品中的表面活性剂》

^① Bornträger, Berlin, Germany

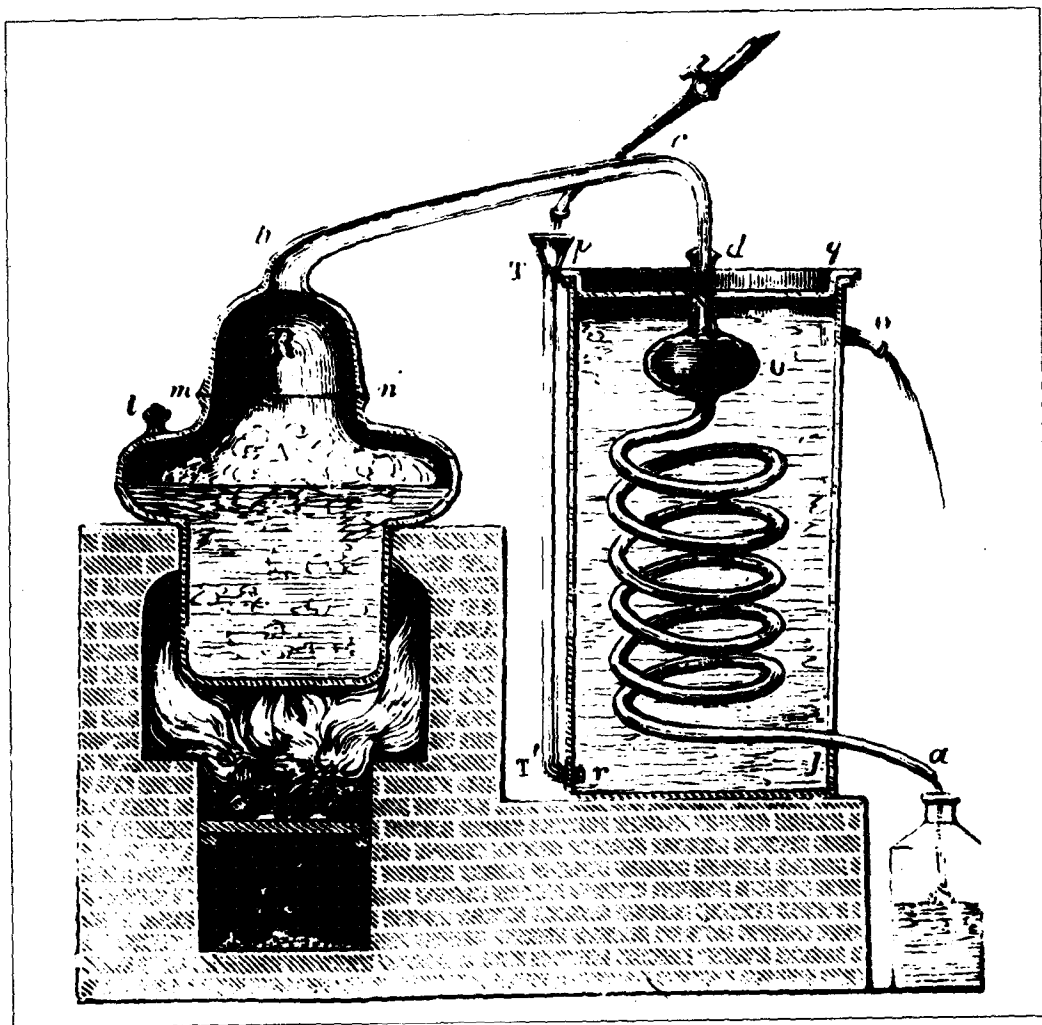


图1 历史初期的装置

(三)油化学概述

天然油脂是甘油三酸酯(triglycerides),即甘油和混合脂肪酸的酯类,是由1分子甘油和3分子脂肪酸经反应生成的。脂肪(fat)通常包括固态的脂肪和液态的油。脂肪酸部分约占脂肪分子重量的90%,甘油部分约占10%。两种组分易在水中加压下分解或水解而获得。

各单一的脂肪酸可按其碳链中的碳原子数(通常在具有6个碳原子的己酸到22个碳

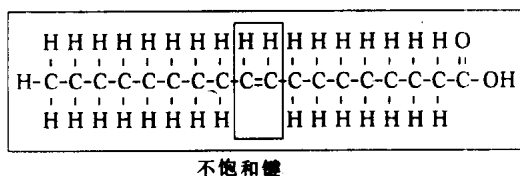
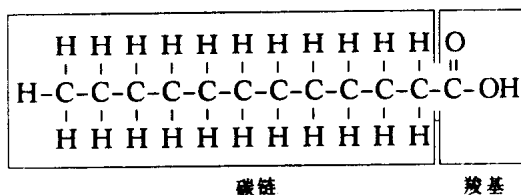
原子的山萘酸范围内)和双键数予以标征。

不含双键的脂肪酸称为饱和脂肪酸,一般为固体,带双键的脂肪酸称为不饱和脂肪酸,一般为液体。每种油、脂都有其特定的脂肪酸组成和分布。

在牛脂和棕榈油中, C_{16} 和 C_{18} 脂肪酸是主要的,而在椰子油和棕榈仁油中, C_{12} 和 C_{14} 酸更具优势。

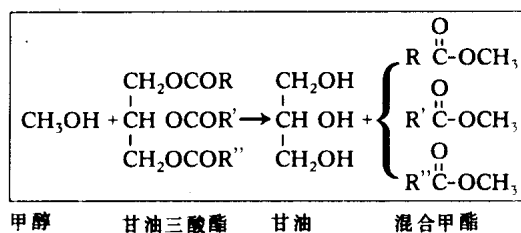
水解法所得到的脂肪酸混合物可根据其

^① Springer, Berlin, Heidelberg, New York



蒸气压采用蒸馏的方法分离成各种馏分,也可根据熔点采用结晶法分为固体成分和液体成分。

象所有的羧酸一样,脂肪酸非常活泼。最简单的化学反应是生产肥皂时的皂化以及和甲醇反应产生脂肪酸甲酯的酯化。甲酯是其



它有关反应中极重要的中间体。

脂肪酸甲酯也可绕过油脂水解直接在油脂中通过酯交换而获得。

为生产脂肪醇,在油化学中的重要步骤是将脂肪酸甲酯在铜催化剂存在下,以 200~300℃ 和 25~30MPa 的压力进行氢化。

脂肪醇为生产品种广泛的各种高、新衍生物提供了中间桥梁。它是油化学活力的核心。下图概要地说明了油化学工业的范围和生成各类产品的可能性^①。

① D. H. Ambros, Chem. Ind. 35, 660 (1984)

(四)油化学加工和产品(图示)

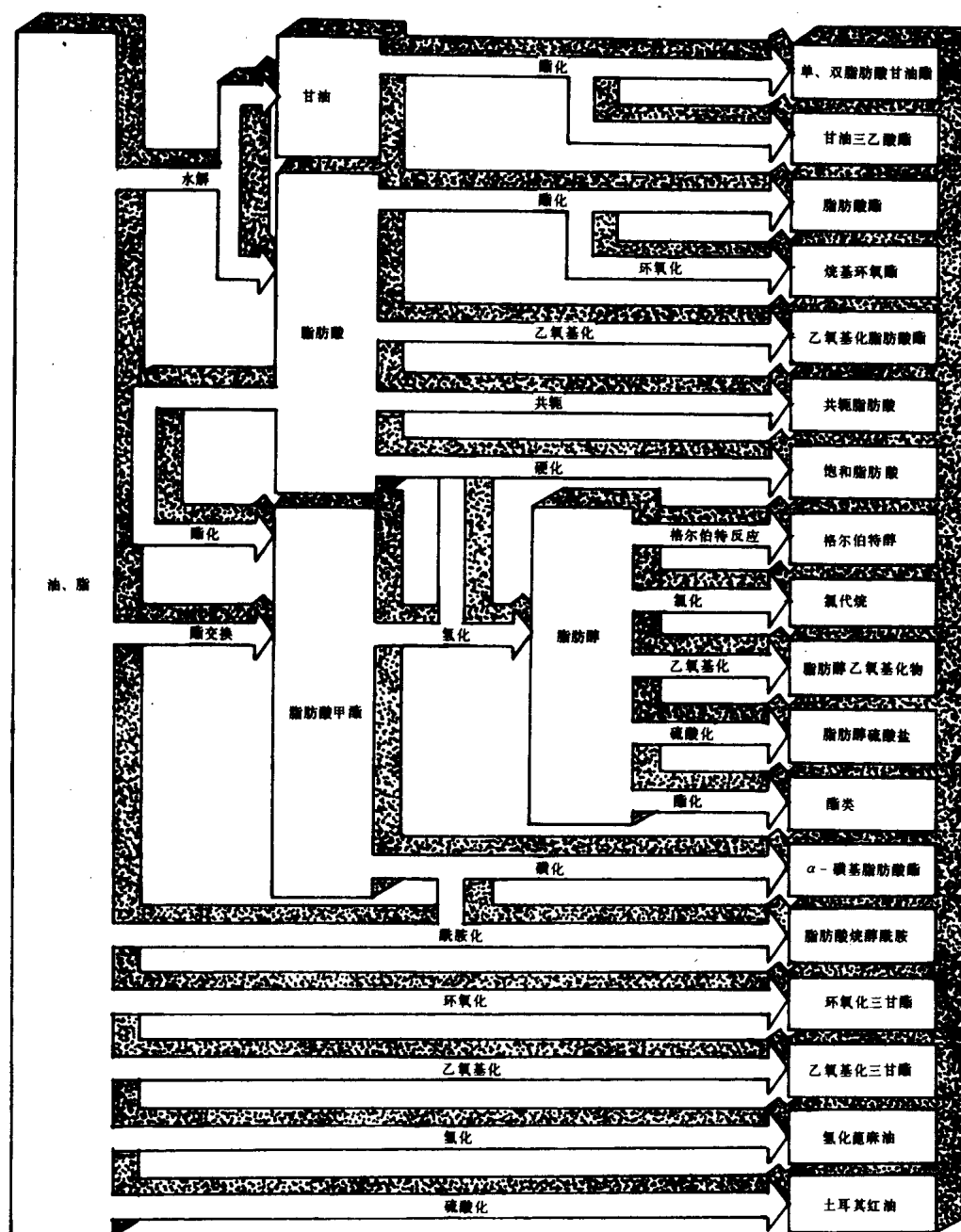


图2 油化学过程和产品

一、有关天然油脂的基本情况

(一)生产情况

表 1 总产量表

	万吨				
	1981	1982	1983	1984	1985
全世界	5680	5990	6550	6310	6820
植物油	4070	4350	4700	4430	4990
动物(陆生)	1470	1500	1710	1750	1750
动物(海生)	140	140	140	130	130

注:1986 年全世界总产量:7850 万吨

表 2 植物油产量表①

	1982	1986	1990
	万吨	万吨	(预测)
大豆油	1290	1570	1520
棕榈油	600	780	1120
向日葵油	520	720	
菜籽油	420	640	720
棉籽油	360	340	
花生油	350	340	
椰子油	310	330	490
棕榈仁油	90	110	490
其 它	410		
总 计	4350		

表 3 四年中的增长率②

菜籽油	年增长	9.8%
棕榈油	年增长	7.6%
向日葵油	年增长	6.6%
大豆油	年增长	5.0%

1983 年陆地动物油脂产量(万吨)

奶油 620

非食用牛脂 500

猪油及软脂 470

食用牛脂 120

合计 1710

1986 年 1800

1982~1986 年海生动物油脂产量(万吨)

鱼油 140~150/年

鲸油和鲸蜡产量不大,呈停滞趋势。

(二)油化学重要油脂的消耗量及用途

1983 年,油脂总产量为 6550 万吨,其中 80%(5240 万吨)为食用,20%(1310 万吨)用于非食用目的。多年来这一比例不变。

非食用动物油脂中,390 万吨用于动物饲料,920 万吨,即油脂产量的 14%应用于世界工业油化学加工。

其它信息来源认为仅有 800 万吨的油化学市场。1995 年可望增长到 1000 万吨。1983 年,西欧用于油化学加工的油脂约 200 万吨,约为世界油脂产量的 3%。

非食用牛脂、椰子油和棕榈仁油(月桂酸类)及大豆油是这一领域的主要油脂。

1. 非食用牛脂

1983 年,非食用牛脂的世界产量为 500 万吨,约 360 万吨,即 72%用于油化学加工,140 万吨,即 28%用于动物饲料。这类油脂的产量,由于工业城市中肉品消耗量难以提高,且倾向于饲养瘦型牛和猪而增长迟缓。

F. Burnham 说:“虽然美国人仍爱吃牛肉,但牛排和烤牛肉的价格较高,加上对发声器官的健康有影响,美国的禽肉和海鲜消费量急剧增长”。见美国动物油脂协会志(National Renderers Association Bulletin),1986 年 3 月。

至今非食用牛脂的价格仍低于棕榈油,棕榈油可能成为牛脂的替代品。不过,牛脂仍将是油化学品的常用原料,而棕榈油可作为增补棕榈酸的原料。

牛脂的质量从最高到最低级的贸易标准可分为:特白(top white),包装牛肉(packer beef),特级(extra fancy),可漂白特级

① H. Fochem, Fette, Seifen, Anstrichm. 87, Nr. 2, 47 (1985)

② J. Knaut and H. J. Richtler, Chem. Ind. 12/86, 114