



18

油脂工業
附 硬化油工業

增訂化學工業大全

(18)

油 脂 工 業

田中芳雄原著
高銛原譯
張聲補譯修訂

硬 化 油 工 業

上野誠一原著
高銛原譯
張聲補譯修訂

商務印書館出版

目 次

| | |
|---------------------|----|
| 第一章 序論 | 1 |
| 第一節 硬化油之意義 | 1 |
| 第二節 硬化油之原料 | 2 |
| 第三節 不飽和成分之加氫 | 3 |
| 第四節 氫之吸收量 | 4 |
| 第二章 用於還原作用之觸媒 | 6 |
| 第一節 還原觸媒 | 6 |
| 第二節 鎳觸媒之製法 | 6 |
| 第三節 銅、鐵、鈷之觸媒 | 8 |
| 第三章 加氫法 | 10 |
| 第一節 加氫法 | 10 |
| 第二節 蒸氣之加氫法 | 10 |
| 第三節 液體之加氫法 | 11 |
| 第四節 加壓法 | 12 |
| 第四章 接觸反應之機構 | 14 |
| 第一節 總說 | 14 |
| 第二節 接觸反應之物理說 | 14 |
| 第三節 接觸反應之化學說 | 15 |
| 第四節 膠體狀態下之觸媒性 | 17 |
| 第五節 觸媒之輻射說 | 17 |
| 第六節 硬化之反應速度 | 18 |
| 第七節 油脂硬化之反應熱 | 18 |
| 第五章 負觸媒及助觸媒 | 19 |
| 第一節 負觸媒 | 19 |

| | | |
|------|----------------------|----|
| 第二節 | 油中之不純物及添加物質 | 19 |
| 第三節 | 觸媒中之負觸媒 | 21 |
| 第四節 | 氫氣中之不純物 | 23 |
| 第五節 | 助觸媒 | 25 |
| 第六章 | 二元及多元觸媒 | 26 |
| 第一節 | 二元及多元觸媒 | 26 |
| 第二節 | 三元觸媒 | 27 |
| 第三節 | 鎳觸媒之活性 | 28 |
| 第七章 | 異油酸之生成 | 30 |
| 第一節 | 異油酸(固體油酸) | 30 |
| 第二節 | 鎳對異油酸生成上之影響 | 31 |
| 第三節 | 油酸硬化時異油酸之生成 | 32 |
| 第四節 | 含有十八碳二烯酸之油脂硬化時異油酸之生成 | 33 |
| 第五節 | 異油酸之結構 | 35 |
| 第八章 | 不飽和酸之選擇的加氫與階段的加氫 | 37 |
| 第九章 | 新化合物之生成及高壓加氫 | 41 |
| 第一節 | 由硬化而生之新化合物 | 41 |
| 第二節 | 高壓下之硬化 | 42 |
| 第十章 | 氫 | 46 |
| 第一節 | 總說 | 46 |
| 第二節 | 水之電解法 | 46 |
| 第三節 | 以水蒸汽與鐵作用 | 47 |
| 第四節 | 水煤氣之接觸分解法 | 48 |
| 第十一章 | 不用觸媒之油脂硬化法 | 50 |
| 第一節 | 普通化學法 | 50 |
| 第二節 | 電還元法 | 51 |
| 第十二章 | 工業的硬化器 | 53 |

| | | |
|------|--|----|
| 第一節 | 總說 | 53 |
| 第二節 | 脂肪酸之硬化法 | 54 |
| 第三節 | 油脂之硬化法 | 54 |
| 第十三章 | 硬化油之性狀及應用 | 61 |
| 第一節 | 硬化油之性狀 | 61 |
| 第二節 | 硬化油之檢查法 | 64 |
| 第三節 | 硬化油之應用 | 65 |
| 第四節 | 硬化油工業之現狀 | 67 |
| 第十四章 | 脫氯作用 | 68 |
| 第十五章 | 加壓下之油脂硬化 | 69 |
| 第一節 | 常溫常壓下之油脂硬化 | 70 |
| 第二節 | 用 Cu-Ni-Co 系三元觸媒在加壓下之油脂硬化 | 70 |
| 第三節 | 二元混合觸媒之低加壓硬化法 | 71 |
| 第四節 | 在加壓下使用四元混合觸媒之油脂硬化 | 71 |
| 第五節 | 在加壓下使用五元觸媒之油脂硬化 | 71 |
| 第六節 | 在加壓下各種金屬肥皂對於 Ni-Cu 系觸媒之影響 | 72 |
| 第七節 | 在加壓下使用 Ni-Zn, Ni-Ba, Ni-Pb 混合觸媒 之硬化 | 72 |
| 第八節 | 低加壓及常壓硬化之硫氰值與碘值之關係 | 72 |
| 第九節 | 加壓下之鯧酸甲酯及油酸甲酯之硬化過程 | 73 |
| 第十節 | 用以銅為主體之混合觸媒之高壓硬化 | 73 |
| 第十一節 | 低加壓法之魚油硬化 | 73 |
| 第十二節 | 棉子油之中等加壓硬化反應之經過 | 74 |
| 第十三節 | 應用動植物油脂之極度加壓硬化油之蒸餾法以檢 索脂肪酸 | 74 |
| 第十四節 | 高壓硬化法之特性及其將來 | 75 |
| 第十六章 | 加氫用銅觸媒之助觸媒及負觸媒 | 77 |

硬化油工業

第一章 序論

第一節 硬化油之意義

含有不飽和脂肪酸之液狀油脂中，加氫而使之氫化，是曰加氫法或氫化法 (hydrogenation)，亦即所謂硬化 (hardening) 法也。然而祇以氫與液狀油相加，不起化學作用，必須藉適當之觸媒作用，方能生成加氫物。

液體之油由加氫處理，可使其不飽和之雙鍵結合，轉為飽和而生成固體脂肪。然在飽和之中途，常起異構化作用 (isomerisation)。但如更進行極度之加氫，則油悉成為飽和脂肪酸或其甘油酯。此異構化有時興起，有時則否，而在工業的製造上，則多發生此作用。此二種反應以外，尚有一種副反應，即其油中所含脂肪酸基之還原。

動植物油中，所含之液體脂肪酸，有為油酸系者，有為十八碳二烯酸系者，有為十八碳三烯酸系者，或此等混合而存在者。更如魚油，含有鱈酸系之脂肪酸，又如蓖麻油，含有羥基十八碳烯酸系之酸。此等各酸由其所含雙鍵結合數之不同，在加氫途中之生成物亦不相同，惟經完全加氫後，則皆成為脂蠟酸系之飽和酸或其甘油酯。

海產動物油恆有惡臭，此臭氣之由來，如辻本滿丸氏之說，乃因魚油中含有高度不飽和酸之存在，臭氣即由不飽和酸而來，故經加氫後，

即轉爲純白之固體脂肪酸，同時臭氣亦因而消失。其他如蛹油、豆油、棉子油、玉蜀黍油等，不飽和酸所成之油，亦可以之得固體脂肪。由加氫而得之固體脂肪，是曰硬化油(hardened oil)。

油質低劣之油，欲由加氫法使轉爲高價之油，已久爲人所研究，力求其實現，然屢遭失敗，久未能解決。直至較近，因觸媒化學之進步，始對此問題得一解決。同時油脂化學上亦得有進步，兩相連絡，遂爲此工業急速進步發達之一原因。硬化油工業至於近年，已達完成之境。自油脂化學創始以來，至此始劃一新紀元。

第二節 硬化油之原料

硬化油工業所必需之原料，計有三項：一爲油脂；一爲氫；一爲觸媒。油脂中所常用者爲豆油、棉子油、玉蜀黍油、葵子油、亞麻仁油等。然以特別目的所在，有時亦用蓖麻油、椰子油、芝麻油、洋橄欖油等爲原料而製之。陸產動物油中，蛹油、牛脂、羊脂亦可用作原料，然因價格上關係，牛脂及羊脂實際上乃無用以爲原料者。海產動物油中所恆用者爲鯷油、鯪油、鰈油、鮭油等，魚肝油中爲鱈肝油(工業用)、小鮫肝油等，烏賊魚油亦常用之，海獸油中則用長鬚鯨油、小鯨油、背美鯨油、座頭鯨油、鱒鯨油、臘鬚獸油、海豹油等。又硬化蠟之原料所恆用之液體蠟爲抹香鯨油、槲鯨油等。

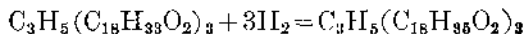
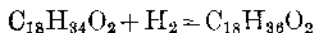
氫之來源爲下列數者。即由水之電解而來者；由食鹽之電解而製苛性鈉時，利用其副產氫者；藉水蒸氣與鐵或水煤氣，使鐵或合金作爲觸媒而製得者。

觸媒亦有多種，如鎳、鈷、鐵、銅等。實際上所用者，祇鎳及其化合物而已。有時亦用銅鎳配合之物。他若鉑與鈀，在學術研究上雖爲適合之觸媒，在工業上則因價格過高，不能用之。

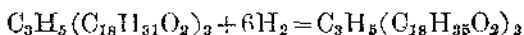
第三節 不飽和成分之加氫

天然油脂中，成爲飽和酸而存在者，以棕櫚酸及脂蠟酸爲主，加氫時，對於此種飽和酸及飽和醇，實際上幾無作用。其能起加氫作用或異構化作用者，可謂祇限於不飽和化合物而已。關於不飽和酸及不飽和醇之加氫狀態，以式示之，有如下列：

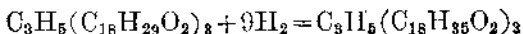
(一) 油酸及其甘油酯



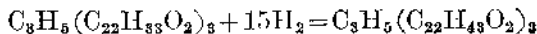
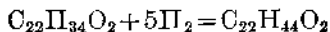
(二) 十八碳二烯酸及其甘油酯



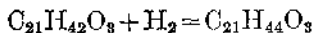
(三) 十八碳三烯酸及其甘油酯



(四) 鯊酸及其甘油酯



(五) 二十一碳烯三醇 (sclachyl alcohol)



實際之反應，乃非上述之簡單。試以油酸爲例，最先生成異油酸，終乃成脂蠟酸。

又關於鯊酸之硬化，其中途階段的變化共有三例。即：

(1) 按途中階段的順序，變爲飽和脂肪酸者；

(2) 其間不經過十八碳三烯酸系，而直接變爲十八碳二烯酸系之

酸者；

(3) 在油酸未受加氫作用之前，僅有十八碳二烯酸起選擇的飽和為油酸系之酸者。

(1) 稱為階段的加氫。(2) 與(3) 稱為選擇的加氫。

此種選擇的加氫狀態，由所用觸媒不同，亦各不相同。

第四節 氫之吸收量

不飽和酸之完全硬化，其所需氫量，各不相同，茲示其主要者如下：

| 酸 之 種 類 | | | | | 氫 吸 收 量 % |
|---------|---|---|---|-----|-----------|
| 油 | | | | 酸 | 0.7 |
| 十 | 八 | 碳 | 二 | 烯 酸 | 1.44 |
| 十 | 八 | 碳 | 三 | 烯 酸 | 2.26 |
| 二 | 十 | 碳 | 四 | 烯 酸 | 2.63 |
| 鯊 | | | | 酸 | 3.03 |
| 蓖 | 麻 | 油 | | 酸 | 0.67 |

然而實際上，吾人罕有硬化脂肪酸之例，多屬硬化其酯（即脂肪酸與不飽和醇化合所成之油）。故其所需之量，更須換算加入之。

氫在 0°C.，壓力 760 毫米之下，1 升之重量為 0.0899 克，故自上列之表加以換算，即得立方米之數。以立方呎示之者，則因 1000 立方呎之氫為 5.6 磅，故 2500 立方呎之氫可使 2000 磅之油酸硬化。

對於天然油脂完全加氫所需之量(重量%) 有如下表所列：

| 脂 肪 | 比重 d_4^{15} | 折射率 n_D^{20} | 皂化值 | 碘 值 | 完全硬化所需之氫量 (重量%) |
|---------|---------------|-----------------------|---------|---------|--------------------|
| 豆 油 | 0.922~0.928 | 1.474~1.476 | 188~195 | 114~135 | 0.91~1.07 |
| 棉子油 | 0.918~0.930 | 1.472~1.477 | 191~198 | 101~116 | 0.80~0.92 |
| 玉蜀黍油 | 0.920~0.927 | 1.474~1.477 (15°C) | 188~193 | 111~131 | 0.88~1.04 |
| 葵子油 | 0.924~0.929 | 1.471~1.476 | 186~195 | 118~144 | 0.91~1.14 |
| 芝 麻 油 | 0.920~0.925 | 1.473~1.476 | 187~195 | 103~112 | 0.82~0.89 |
| 洋橄欖油 | 0.914~0.918 | 1.467~1.471 | 185~196 | 75~93 | 0.60~0.74 |
| 山茶油 | 0.916~0.919 | 1.469 | 190~194 | 81~88 | 0.64~0.70 |
| 茶 油 | 0.911~0.927 | 1.469~1.471 | 188~198 | 84~91 | 0.67~0.72 |
| 蓖 麻 油 | 0.958~0.974 | 1.477~1.480 | 176~187 | 81~91 | 0.64~0.72 |
| 椰子油 | 0.925~0.938 | 1.455 | 242~268 | 8~10 | 0.06~0.08 |
| 蛹 油 | 0.928~0.932 | 1.471~1.476 | 186~197 | 116~141 | 0.92~1.12 |
| 鯪 油 | 0.927~0.933 | 1.479~1.481 | 187~196 | 155~195 | 1.23~1.55 |
| 小 鯨 油 | 0.921~0.925 | 1.475~1.477 | 185~191 | 130~146 | 1.03~1.16 |
| 大 鯨 油 | 0.915~0.923 | 1.472~1.476 | 183~191 | 93~130 | 0.74~1.03 |
| 鯨 油 | 0.914~0.924 | 1.471~1.475 | 180~186 | 92~119 | 0.73~0.94 |
| 鱈 肝 油 | 0.922~0.929 | 1.477~1.483 | 179~193 | 140~181 | 1.11~1.44 |
| 小 鱈 油 | 0.901~0.935 | 1.468~1.469 | 132~191 | 75~206 | 0.60~1.61 |
| 鮭 油 | 0.925~0.928 | 1.475~1.478 | 183~189 | 148~165 | 1.18~1.31 |
| 烏 賊 油 | 0.931 | 1.481 | 190 | 177 | 1.41 |
| 長 鬚 鯨 油 | 0.922~0.925 | 1.472~1.476 | 192~197 | 108~134 | 0.86~1.06 |
| 小 鯨 油 | 0.926~0.929 | 1.476~1.479 | 189~193 | 147~167 | 1.17~1.33 |
| 海 豹 油 | 0.925~0.934 | 1.480~1.482 | 178~196 | 122~163 | 0.97~1.29 |
| 鰵 魚 油 | 0.925~0.926 | 1.478~1.479 | 186~188 | 155~157 | 1.23~1.25 |
| 抹 香 鯨 油 | 0.875~0.878 | — | 125~166 | 77~93 | 0.61~0.76 |
| 極 鯨 油 | 0.875~0.885 | 1.459~1.465 | 115~136 | 70~89 | 0.56~0.71 |

第二章 用於還原作用之觸媒

第一節 還原觸媒

還原觸媒可分為兩大別：一為鎳族金屬；一為鉑族金屬。鎳族金屬中為鎳、鈷、鐵、銅等，而實際用於工業上者，祇為鎳及鎳之化合物。其他則效力過微，不能以供實用。其中唯銅以適當方法處理以後，可與鎳同用，以為觸媒。鉑族金屬中，常用者為鉑及鈀，作用雖強於鎳，價格過高，不能廣用於工業。此外尚有銱(Os)及其化合物，雖知其有觸媒能力，然不能為工業上之實用。

第二節 鎳觸媒之製法

鎳族金屬用以為觸媒者，其製造時，必須注意原料之純度、氧化物及鹽類之加熱溫度、觸媒質之還原溫度等。至於觸媒質之還原溫度，以一般可能還原之最低溫度為佳。

存於原料中之不純物，多為砷、硫、磷等。此等物質祇須微量存在，即足減削其觸媒效力。故恆稱之為毒素(poison)。或稱為反觸媒(anti-catalyst)。反觸媒與負觸媒(negative catalyser)，雖非同物，恆視為同一。

鎳觸媒之製法有種種，隨其使用方法而異，茲列述之如次：

1. 蒸發乾涸法 此乃使待還原之物質，化為氣體狀態，通於觸媒上而使起化學作用之方法。觸媒嘗使附着於石綿，或浮石上，以增大其作用面積。石綿及浮石當先以稀硝酸處理，溶去其所含之毒素。水洗後，加以灼熱，然後以硝酸鎳之濃溶液浸此石綿或浮石，加熱後，硝酸鎳即

爲所吸收。硝酸鎳以外，醋酸鎳、檸檬酸鎳等之有機酸鎳鹽，亦常用之。取此已吸收鎳鹽之石棉或浮石，加熱使變爲氧化物。其溫度則愈低愈佳。轉爲氧化物後，再於氫氣流中加熱，至適當溫度，使還原爲金屬鎳。觸媒遂得製成。

還原溫度之高低，係於觸媒之性狀者甚大。一般還原溫度愈低，則效力愈大，然而其製於更高溫度者，抗毒之力則更強。在現今，由蒸發法以製造時，最適溫度爲 $300 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 。蒸發乾固法所製得之觸媒，自亦可用於液狀物質之加氫。即可採用於硬化油之製造。

2. 沈澱法 是法以硝酸鎳或硫酸鎳爲原料，於其溶液中加入碳酸鈉、氫氧化鈉之水溶液，使生成碳酸鎳或氫氧化鎳之沈澱。碳酸鉀及氫氧化鉀亦常用以代碳酸鈉或氫氧化鈉。取其所生成之沈澱，以清水洗滌，完全純潔以後，使附着於矽藻土。所以用此土者，亦所以增大鎳觸媒之面積，同時使其懸浮於液中而不易沈，且於加氫以後，更易濾過。此等物質恆稱之爲載媒劑(carrier)。其他若浮石之細粉及石棉之細粉，均可用之。工業上則多用矽藻土。

沈澱於載媒劑上之碳酸鎳或氫氧化鎳，取以加熱於最低溫度下，使之轉爲氧化物，再於氫氣流中，加熱至 $320 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 。使之還原。還原以後，須力避不必要之加熱，蓋此過餘之加熱，足以減退其觸媒能力。又既還原，且加以充分冷卻之後，即須使用。否則且失其效力，同時更有引起爆炸之危險。

由著者之實驗，鎳之還原溫度升至 400°C ，其效力尚無大差。其用硝酸鎳者，必擇其不含砷、氯、硫者用之。如其所用爲硫酸鎳，由沈澱法而製得之者，所餘之硫酸根，必須除盡。

上述之鎳觸媒可直接用於油之硬化，不更需油脂溶劑。油中或氫中之不純物，往往使觸媒失其效力，故採用之觸媒，當取其對此等毒質不

甚敏感者。在油之硬化上，觸媒經連續使用數次，效力即漸次減小，然依適當之方法，可使其回復至某程度。直至其效力全失時，可收回其鎳，再以其製為觸媒。觸媒之損失，為硬化油工程上之一大不利，故當留意，使其損失愈少愈妙，並當注意使其效力不減，同時須使其成為容易與硬化油分離之形態。

鎳矽藻土之觸媒雖廣用於今日，然有溫度必須甚高，而在還原以後，亦不能恆保其一定效力等種種困難。

3. 溼式法 以某種物質可以代觸媒之用者，置於不揮發性之液體中，通以氫氣，加熱至 280°C . 以上，而製成鎳觸媒。

鎳之有機酸鹽類如甲酸鹽、乙酸鹽等皆可以此法製為觸媒。此時鎳之氧化物或有機鹽，必須在遠低於 300°C . 以下之溫度，以行還原。由貝特福爾特 (Bedford) 氏之說，於不飽和油存在下，氧化鎳之還原溫度以 255°C . 為最適。此法多用施行加氫之物質，將鎳在其中還原，並立即就此物質，施行加氫操作。

據稱氧化鎳及鎳之初級氧化物，由不完全還原而生成之低級氧化物，對於液中有機物之加氫作用，為最適當之觸媒云。

由利巴梯 (Sabatier) 氏之說，鎳之初級氧化物還原後第一階段生成物，殆為 Ni_3O ，此低級氧化物一經生成，其一部分立即轉為金屬鎳。

以上方法即所謂溼式法也。其優於乾法者，製法簡單，而效力亦強。

第三節 銅、鐵、鈷之觸媒

在鎳族金屬中，鎳以外尚有鈷、銅及鐵，已知其有接觸能力，然實際上則非重要。

銅唯用作緩和觸媒，即其反應由鎳觸媒而進行時，過於急劇，乃用此劑。銅氧化物之還原溫度在 180°C . 以下。於低溫度下，能使其還原，

製法簡單，有時亦爲一重要觸媒，特其使用範圍則甚狹。銅與鎳共用爲觸媒時，結果頗異。由田中及小林兩氏之實驗，銅 75%，鎳 25% 同時沈澱而得者，效力頗強。

鐵之用更小於銅，雖可以代鎳之用，效力則劣。其製法有三，列述如次：

(一)以氫氧化鈉、氫氧化銨或碳酸鈉或碳酸銨等，加入於鐵鹽之溶液中，使之沈澱。

(二)取硝酸鐵或鹼性醋酸鐵加熱，或於水蒸汽中加熱而製之。

(三)以鐵絲於氧氣中燃之。

由此所得之氧化物，於 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$. 下，通以氫氣，使之還原。

鈷之觸媒作用，弱於鎳而強於銅，其氧化物之還原溫度，須在 400°C . 以上。

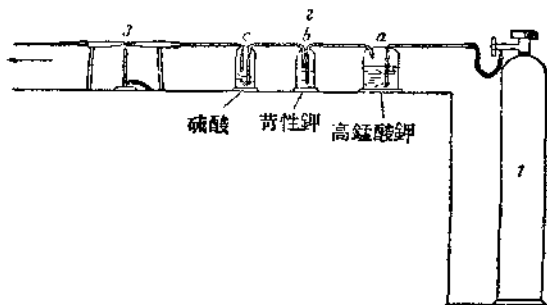
第三章 加氫法

第一節 加氫法

藉觸媒以起之加氫法，由其所加溫度不同而異，固不待論，亦由其須加氫之物質之集成狀態而異。有機物之加氫，大抵可分兩大別：一則於蒸氣狀態下爲之；一則於液體狀態下行之。

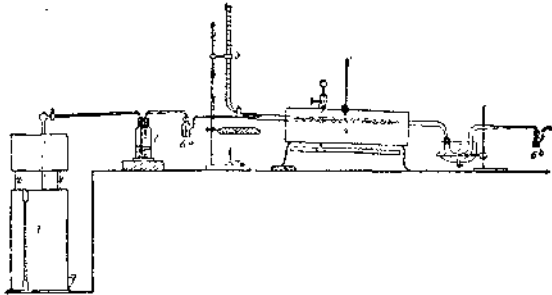
第二節 蒸氣之加氫法

利巴梯氏及散達蘭氏之方法，乃以鎳觸媒入於加熱之玻管中，以氫氣及待還原之有機物蒸氣導入管中。其裝置頗有名，爲兩氏用以研究觸媒者。在此方法，須用過量之氫，且須反覆數次，方得還原。所需氫氣以得自水之電解者爲佳。實驗室以鐵與硫酸作用而製之者，當先導其氫氣通過高錳酸鉀溶液、氫氧化鈉溶液及硫酸中以精製之。且更以之通過鈹石綿管，以除去其中所含微量之氧。通過速度，以每分鐘 50~100 c.c. 爲適宜。欲調節其速度，可使通過貯水之玻璃瓶而調節之。如欲精確，則須用 U 字管式之測定器定之，或用氣體計量器亦可。

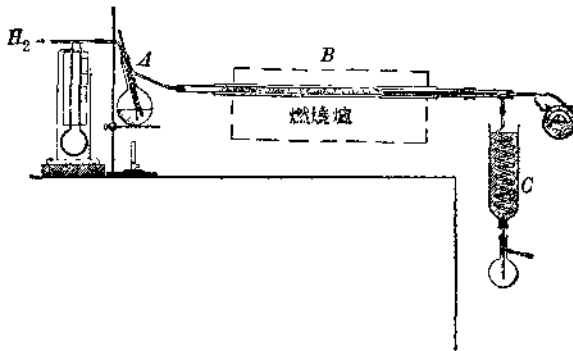


第 1 圖

還原溫度以 $170 \sim 230^{\circ}\text{C}$. 爲宜。第 1 圖所示者爲氫氣精製器。第 2 圖及第 3 圖所示者爲加氫器。



第 2 圖



第 3 圖

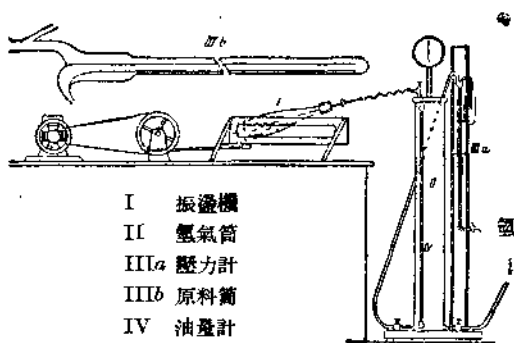
第三節 液體之加氫法

液體之加氫法大要可分爲三類。

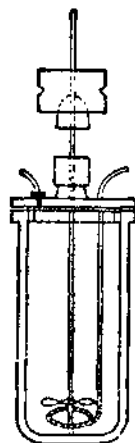
1. 吹入法 是法最初爲諾爾曼 (Normann) 氏所創用，簡單而成績甚佳。卽以待還原之液體與觸媒之粉共入蒸餾用之玻璃瓶中，而以純粹之氫通入，一面攪拌，使起加氫作用。是法卽硬化油工業實際所採用之方法也。另詳於後。

2. 振盪法 如第4圖所示之儀器，以之行精密實驗，結果甚佳。以試料即待還原之有機物質，溶入於水、酒精、丙酮、醚及醋酸等中，而施行之。觸媒之使用量，一般為試料之二十分之一乃至三十分之一。是法恆用於芳香族化合物等不易加氫之物質。

3. 攪拌法 是法用攪拌器將待還原之物質、氫氣、觸媒三者，由急劇之攪拌，使其互相接觸而反應，為最有效方法之一。第5圖所示者即此種儀器之一例也。常用於硬化油及四氫化萘(teralin)之製造。



第 4 圖



第 5 圖

第四節 加壓法

是法創於依帕梯夫(Ipatief)氏，目的乃在增強加氫之速度，於加壓下行之。此時之觸媒以氧化鎳為有效。蓋在此高壓加氫之下，氧化鎳之一部分，由氫之作用，還原為新鮮之鎳觸媒而作用。其他若銅、氧化銅、鐵、鈮或鋅粉等均可用之。耐壓器通常用軟鋼製成，內部則被以銅，藉鎳鎢線之電阻以加熱，外具一壓力計，由其壓力之變化，可測知反應狀況。