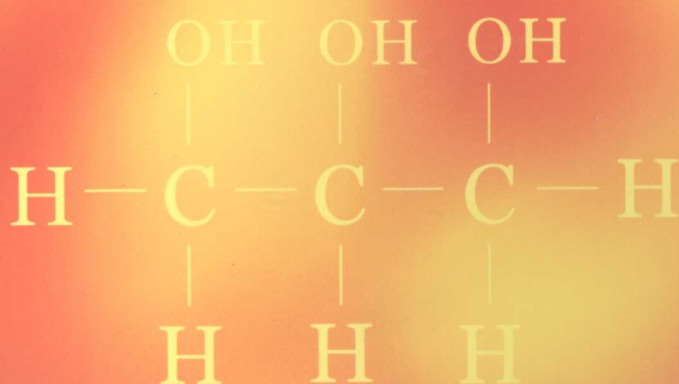


Glycerine

甘油

张金廷 胡培强 施永诚 等编著

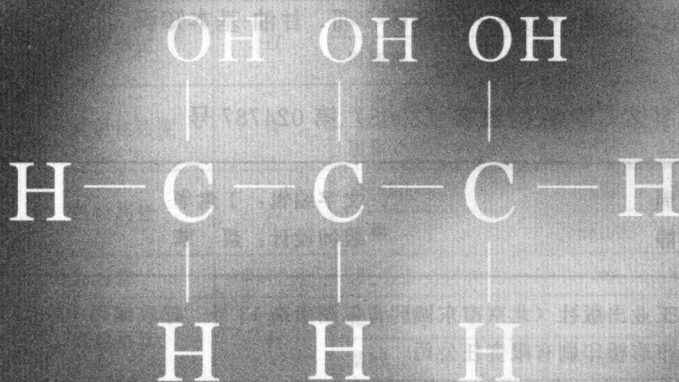


化学工业出版社

Glycerine

甘油

张金廷 胡培强 施永诚 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书由多年从事甘油生产管理、研究的技术人员编著,全面系统地介绍了甘油的性质、甘油的回收及精制方法、甘油及其衍生物的应用、甘油分析方法、甘油产品标准及检验方法。书中就蒸馏残液的处理利用、甘油新的应用途径提出了看法,在附录中还收录了几十条与油脂成分性状相关的换算关系式。在理论与实践的结合方面比较密切,力求突出实用性,方便读者掌握甘油的生产技能,了解甘油及其衍生物的应用和基本加工方法。

本书可供从事基础油脂化学专业工作的科学工作者、技术人员参考,也可供精细化工相关专业的院校师生使用。

图书在版编目(CIP)数据

甘油/张金廷,胡培强,施永诚等编著. —北京:化学工业出版社,2008.3

ISBN 978-7-122-02229-5

I. 甘… II. ①张…②胡…③施… III. 甘油-基本知识
IV. 0623.413

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第024787号

责任编辑:侯玉周

文字编辑:丁建华

责任校对:陈静

装帧设计:蔡擎

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京市彩桥印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张12 字数206千字 2008年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.00元

版权所有 违者必究

前言

甘油是具有三个羟基的多元醇，化学性质活泼，能参与多种类型的化学反应，如酯化反应、胺化反应、醚化反应、卤化反应、硝化反应、磷酸化反应等，可以生成许多种类的衍生物。加之甘油特有的物理性质如吸湿性、黏性、溶解性、音响传导性、水溶液的低温性等，甘油应用广泛，可以说渗透到国民经济的许多门类，是重要的基本化工原料之一。

天然甘油是油脂基础化工的副产物，是企业经济效益来源的主要部分，由于价格高且比较稳定，历来受到经营者关注。在油脂精细化工发展的同时，甘油一直是业界议论的主题。

石油是不可再生的能源，如今国际石油价格的持续攀高，直接冲击合成甘油的生产。而作为替代能源的生物柴油，在全球范围内风行，广受青睐。生物柴油的原料是油脂，每生产 10t 生物柴油将有 1t 甘油产出，生物柴油的发展，天然甘油的大量增加，甘油市场的供需矛盾也发生了逆转。甘油新的应用途径已引起普遍关注。在新的情况下，研究甘油回收、精制，提高甘油产品的得率和产品质量，以及寻求甘油的新用途等成为同仁（生产者、研究者、经营者）们共同关心的课题。

目前，我国甘油的生产主要来自油脂化工行业，20 世纪 80 年代前可以说受制于制皂工业的发展，一直是供不应求。改革开放后，我国引进合成甘油生产装置，同时加快了发酵法生产甘油的研制，90 年代后期，随着油脂基础化工的发展，脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺、脂肪酸甲酯四大基础油化产品迅速扩大，甘油的来源发生了很大的变化。

二十几年来，有关甘油方面的书籍在国内未曾见到，在甘油回收、精制加工生产面临新的形势下，本书分 8 章就甘油的物理化学性质、甘油的回收精制技术、甘油与聚合甘油及其衍生物的应用、甘油产品标准及分析方法等进行了介绍。书中还就蒸馏残液的处理利用、甘油新的应用途径及发展从经济技术角度提出了看法，在理论与实践的结合方面比较密切，是从事甘油生产的技术工人拿来就可以用的、实用性很强的教材，通过自学可以掌握甘油的生产技能，了解掌握甘油及其衍生物应用和基本加工方法。可供从事基础油脂化学专业工作的科学工作者、技术人员参考。还可以作为精细化工专业

的在校学生学习。

本书由胡培强组织编写并统稿，参加编写人员（排名不分先后）有施永诚、胡培强、张金廷、朱新民、张荣义。张金廷审定。由于编者知识面不广且水平有限，不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。书中引用了一些学者的论据、数据、资料，在此表示感谢。在编写过程中，还得到袁鹤吟（教授级）高级工程师、徐伟工程师的指导和帮助，在此一并感谢。

编者

2007年12月

目 录

第1章 甘油生产历史与展望	1
1.1 甘油工业发展历史	1
1.2 中国的甘油工业	3
1.3 甘油生产现状与展望	4
第2章 甘油的物理、化学性质	7
2.1 甘油的物理性质	7
2.1.1 相对密度	9
2.1.2 黏度	10
2.1.3 折射率	13
2.1.4 沸点	14
2.1.5 表面张力	16
2.1.6 热膨胀系数	17
2.1.7 扩散系数	17
2.1.8 音响传递	17
2.1.9 压缩率	17
2.1.10 比热容	17
2.1.11 凝固点	19
2.1.12 热导率	19
2.1.13 熔解热	20
2.1.14 汽化热	20
2.1.15 闪点和燃点	21
2.1.16 燃烧热和生成热	21
2.1.17 溶解热	21
2.1.18 润湿性	21
2.1.19 溶解性	22
2.1.20 介电常数、磁化系数和电离常数	23
2.1.21 玻璃质转移点	23
2.2 甘油的化学性质	23

2.2.1	甘油的氧化反应	24
2.2.2	甘油的还原反应	25
2.2.3	酯化反应	25
2.2.4	硫酸化反应	26
2.2.5	硝化反应	26
2.2.6	磷酸化反应	26
2.2.7	卤化反应	26
2.2.8	醚化反应	27
2.2.9	氨化反应	28
2.3	甘油的新陈代谢	28
2.3.1	甘油的吸收	28
2.3.2	甘油的排泄	29
2.3.3	甘油的代谢	29
2.3.4	甘油的毒性	30
第3章	甘油的回收	31
3.1	油脂中的甘油含量	31
3.2	从油脂中回收甘油的途径	32
3.3	从油脂化工生产过程中回收甘油	33
3.3.1	从油脂皂化废液中回收甘油	34
3.3.2	从油脂与水的裂解甜水中回收甘油	39
3.3.3	从油脂醇解的甜水中回收甘油	44
第4章	回收甘油的精制	50
4.1	皂化废液及甜水的净化	50
4.1.1	皂化废液的净化	50
4.1.2	甜水的净化	54
4.2	净化废液水(二清水)的蒸发浓缩	57
4.3	粗甘油蒸馏	66
4.4	蒸馏甘油的脱臭、脱色	70
4.5	离子交换精制甘油	75
4.5.1	离子交换树脂	75
4.5.2	甘油的离子交换操作	80
4.5.3	树脂再生	81
4.6	影响甘油回收率诸因素的分析	83
4.7	影响甘油产品质量的分析	86

4.8	甘油蒸馏残渣的处理利用	87
4.9	甘油回收率和原材料单耗	91
4.9.1	甘油回收率	91
4.9.2	原材料单耗	92
4.9.3	净化皂化废液蒸发(单效)蒸汽消耗	92
4.9.4	冷却水耗用量的计算	93
4.9.5	粗甘油蒸馏时蒸汽耗量概算	94
第5章	合成甘油	96
5.1	以丙烯为原料的甘油合成方法	96
5.1.1	氯化法	97
5.1.2	丙烯醛法(氧化法)	97
5.1.3	氧化丙烯法	98
5.2	以淀粉为原料的发酵法	100
5.3	关于合成甘油的发展前景	102
第6章	甘油及其酯类的合成、应用	104
6.1	甘油的应用	104
6.1.1	树脂	105
6.1.2	化妆品	109
6.1.3	医药制品	111
6.1.4	食品	112
6.1.5	炸药	112
6.1.6	印刷油墨	113
6.1.7	聚氨酯	113
6.1.8	纤维	115
6.1.9	香烟	115
6.1.10	农业	115
6.1.11	冷冻保护剂	116
6.2	酰基甘油酯	116
6.2.1	醋酸甘油酯	116
6.2.2	辛酸甘油酯	117
6.2.3	单脂肪酸甘油酯	117
6.2.4	其他单脂肪酸甘油酯生产及产品标准	124
第7章	聚合甘油及酰基聚甘油酯	129
7.1	聚合甘油	129

7.2 聚合甘油脂肪酸酯	132
7.2.1 聚合甘油脂肪酸酯的合成	132
7.2.2 聚合甘油脂肪酸酯的应用	135
7.3 聚合甘油多聚蓖麻醇酸酯	136
第8章 甘油分析方法、产品标准及检验方法	138
8.1 甘油分析方法	138
8.1.1 甘油的化学分析方法	138
8.1.2 比色法	141
8.1.3 色谱法测定甘油	142
8.1.4 甘油的酶法分析	143
8.2 甘油产品标准及检验方法	144
8.2.1 甘油产品标准	144
8.2.2 甘油产品检验分析方法	146
8.3 今后对甘油产品质量的要求	162
8.3.1 热稳定性	163
8.3.2 气味	163
8.3.3 甲醛、发热性物质	163
附录	171
附录1 甘油水溶液在 25℃ 时可溶解食盐的量	171
附录2 过热水蒸气的比体积和热焓	171
附录3 NaOH 水溶液的密度与 NaOH 含量	172
附录4 饱和水蒸气常数	173
附录5 有关油脂类成分及性状的关系换算	174
附录6 法定计量单位	181
参考文献	184

第1章 甘油生产历史与展望

1.1 甘油工业发展历史

自发现甘油至今已有 200 多年的历史，现在甘油已是被广泛使用的与人们生活密切相关的化学品之一。

1779 年瑞典药剂师，卡尔·威廉·舍勒 (Karl Wilhelm Scheele) 在用橄榄油和氧化铅制造铅软膏时，发现了一种有甜味的“甘油”。1783 年瑞典人 R. Academy 报告了所有油脂都有这种“甜素”，1811 年法国化学家米谢尔·犹·捷斯休普罗 (Michel E Chevreul) 为其命名为甘油，同时对油脂的组成进行了研究，1823 年他获得了从油脂中生产脂肪酸的第一个专利。1836 年法国人帕鲁兹 (Theophile J Pelouze) 报道了甘油的试验式为 $C_3H_8O_3$ ，1853 年法国人帕鲁特罗 (Pierre E M Berthelot) 和 1855 年 Wurtz 先后证明了甘油是三羟基多元醇，结构式为

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$$

从 1821 年起甘油已成为硬脂酸生产 (用石灰分解油脂) 的副产品，所得甘油是未精制的暗黑色液体，主要用于明胶、软木等。

1855 年在德国和英国用蒸馏法对油脂分解的甘油进行加工，生产出了近乎无色无臭的产品。从此确立了甘油的精制方法。此时也开始了用酒石酸、琥珀酸等酸与甘油反应，生产醇酸树脂。1866 年阿尔弗雷德·诺贝尔 (Alfred Nobel) 发现了硝化甘油可制成达纳炸药，开创了现代炸药工业，使甘油从当时仅用于纺织及引擎防冻材料一跃成为世界上最高级的战略物质，对军需和采矿业都产生了深远影响，直接影响了甘油生产的发展。

1882 年，英国人伦科在常压下用喷入蒸汽的加热皂化法得到肥皂和甘油，开创了由皂化废液回收甘油的方法。之后，根据阿鲁曼提出的在真空下喷入过热蒸汽的方法，确立了当今的蒸馏技术。

从 1916 年到 1918 年，因受第一次世界大战的影响，开创了用发酵法生产甘油。此时甘油的用途扩大到炸药、香烟、饮料、化妆品、医药品、鞣革、墨水、树脂等方面。

1940 年在甘油精制方面，基于使用了活性炭、离子交换树脂，甘油产品变得无色无味，质量大为提高。

1948 年美国谢尔 (Shell) 公司首先以丙烯为原料研制成功了合成甘油。开创了合成甘油生产的新时代。之后，又发明了多种合成方法，并由于对合成方法的不断改进，在世界上每年的合成甘油量在不断增加。1970 年合成甘油量占甘油总量的 40%。1986 年甘油产量约为 47 万吨。1999 年甘油的生产能力 110 万吨，其中来自油脂的约 100 万吨，来自石油化学的约 10 万吨，1999 年甘油的总需求约 70 万吨。

根据西澳大利亚州农业和食品部 2006 年 11 月的报道，在最近 5 年里，甘油消费量上升 5 倍，而价格减半，甘油价格下降的原因主要是生物柴油的增长，使副产甘油突然上升。欧美地区是甘油的主要生产和消费者，产量和消耗量如下：

年 份	美国精制甘油		欧洲精制甘油	
	消耗量/t	生产量/t	消耗量/t	生产量/t
1995	201880	168070	215000	
1996	205800	162680	224000	
1997	209720	175910	250000	230000
1998	198450	161210	239000	241000
1999	230790	176890	268000	267000
2000	263130	169050	296000	295000
2001	246960	171990	297000	280000
2002	240590	167090	300000	300000
2003	198940	152390	315000	325000
2004	190120	153370	320000	348000

由此可见，美国的甘油产量基本维持在一定水平。展望未来，美国生物柴油工业预计将向市场提供 40 万吨甘油，消耗量在 25 万吨。欧洲甘油产量增加很快，主要原因是生物柴油的生产，2005 年欧洲生产的生物柴油占柴油量的 50%，使全球甘油供应量再增加 10 万吨。

近年来日本甘油生产量变化不大，约 4.6 万吨/年，年进口量约 4.3 万吨。如果天然甘油代替合成甘油，则增长会加快。

甘油输出国主要是东南亚地区的马来西亚、印尼、菲律宾等国。

甘油工业发展的驱动因素，主要体现在经济增长和亚洲消费者生活水平提高，使最终用户工业部门（如食品、个人护理用品、制药工业等）需求增

加,特别是中国用户的需求增加;甘油价格下降,石油价格猛增,为甘油代用创造了机遇,如甘油与其他多元醇——山梨醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷等相比,具有极大的价格优势。

随着油脂化学工业的发展和生物柴油的发展,合成甘油已完全失去竞争力,甘油市场供大于求,迫使甘油工业寻找消耗甘油的新出路,研究和开发甘油的新应用。当然用甘油生产环氧氯丙烷、1,2-丙二醇等也有益于甘油工业的发展。

1.2 中国的甘油工业

中国甘油工业生产发展的历史很短,1985年之前可以说与肥皂行业的发展同步。从建国前的数十吨到1985年的3.052万吨,说明甘油生产的发展相当迅速。在生产技术上亦有很大的进步,如在净化皂化废液的浓缩蒸发方面,已由单效蒸发改为双效或三效蒸发,使蒸汽消耗大为减少;对蒸发设备来说,由内加热改为强制型外加热,增大了物料的流动性,改善了盐类在加热器表面的沉积,使热传递速度加快;此外还采用了膜式(升、降膜,刮板式薄膜)蒸发器,使传热速率增加;为减轻体力劳动,由三叉式离心机改为刮刀式自动液固分离机;在粗甘油蒸馏方面,改进了蒸馏釜,增设了除盐箱,缩短了生产周期,改善了劳动强度和生产环境。同时由空气冷凝改为恒温热水冷凝,稳定了操作条件,保证了产品质量。在蒸馏甘油的精制方面,采用了脱臭、脱色工艺。为了进一步提高精制甘油的质量,从20世纪70年代开始由蒸馏甘油的重蒸馏改为采用离子交换技术,从而进一步提高和稳定了甘油质量。目前可以生产从工业级甘油到试剂级甘油、药用级甘油、炸药级甘油等一系列产品。

近十几年来,中国甘油生产发生了很大变化,主要表现在:

(1) 制皂观念的改变,部分企业由大锅煮皂改为脂肪酸中和制皂,由每家生产皂基改为购买皂粒加工生产肥皂,使含甘油的废(甜)水质量得到提高,加工更为集中。

(2) 基础油脂化工迅速发展,脂肪酸、脂肪酸甲酯、脂肪醇、脂肪胺等基础油脂化工产品迅速增加,为天然甘油的生产提供了优质原料,可以说天然甘油的生产还有很大空间。据2000年11月国际油脂化工发展研讨会(上海)资料,中国脂肪酸年产量预计33万吨,2005年4月,全国脂肪酸会议(张家港)统计,中国脂肪酸已建或在建脂肪酸生产企业年生产能力达130万吨(据本书编者所知,未参加会议的10余家公司未统计),这意味着由脂

肪酸生产的副产甘油起码达到 13 万吨。南通 10 万吨级脂肪醇项目的上马, 生物柴油的生产发展, 都为甘油的生产提供了新的原料, 甘油的生产在中国将快速发展。原甘油主要来源的制皂副产品, 将变为来自于油脂基础化工产品的副产品。据 2004 年的统计, 天然甘油中 42% 来自制皂, 58% 来自脂肪酸。

根据化工贸易 2007 年 9 月统计报告, 中国甘油产品主要来自脂肪酸和脂肪醇生产企业, 来自脂肪醇副产甘油约 2 万~2.5 万吨, 来自脂肪酸企业的副产甘油和油脂皂化废液的回收甘油约 10 余万吨。2007 年甘油市场的火爆 (1~8 月进口 6 万余吨), 企业盈利增加, 原开工不足的企业产量不断增加, 加之新油脂化工装置投产, 2007 年甘油生产能力超过 15 万吨。

(3) 石油化工的发展, 为合成甘油的发展提供必要条件, 目前中国环氧氯丙烷的年生产能力达 4.15 万吨, 合成甘油的年生产能力达 2.5 万吨。此外, 中国的发酵甘油也有很大发展, 已建、在建、拟建的企业有十余家, 年生产能力在 2.5 万吨左右。然而由于天然甘油的激增, 国际石油价格的攀高, 以及三废问题、生产成本等影响, 合成甘油在中国并非像原来的期待, 前途并不乐观, 有待整合研究。

近几年来, 生物柴油燃料在全球已经热起来, 国内已利用菜籽油、棉籽油、大豆油、工业猪油、牛羊油、油脚脂肪酸等原料通过预酯化、再酯化工工艺生产生物柴油。据报道, 宝润实业发展有限公司, 在建以花椒籽、黄连木、文冠果、麻风树 (小油桐) 等油料植物果实为原料的 10 万吨级生物柴油生产企业; 江南航天生物能源科技有限公司, 已建成以小油桐油为原料生产生物柴油的 1 万吨级企业 (规划 5 万吨级)。随着生物柴油的迅速发展, 副产甘油将大量产出, 对甘油市场及甘油产品的应用将产生极大影响。

改革开放以后, 为加强国际间的贸易往来, 消除贸易间的技术壁垒, 1991 年制定并通过了中国甘油国家标准。技术项目和技术指标值大都采用了国际标准, 从而为甘油的生产、发展、贸易创造了条件。目前中国甘油的年生产能力 15 万吨以上, 实际年产量 12 万吨左右。甘油衍生产品的开发、应用在不断地创新、扩展, 甘油工业的发展有望得到较大的进展。

1.3 甘油生产现状与展望

甘油生产的发展主要受制于油脂化工的发展, 目前甘油的来源是制皂业占 25%, 脂肪酸业占 40%, 脂肪醇业占 15%, 生物燃料业占 10%, 合成甘油占 10%。油脂是可再生资源, 油脂产量的递增 (2%~3%) 和新油源的

开发,为油脂化工的发展提供了比较充分的稳定的原料保障,同时也为甘油提供了丰富的原料。世界石油市场的激烈竞争,石油价格飙升使合成甘油的成本上升,合成甘油失去了与天然甘油的竞争能力,加之污染问题,合成甘油难以再有所作为。发酵甘油也因原料成本、能源消耗等问题,其产业生存已岌岌可危。

生物柴油始于欧洲,使用最多的是欧洲,产量已占市场份额的50%以上。中国生物柴油起步较晚,但发展快,说明发展生物柴油是一种趋势,也说明甘油生产的一种动向。因此可以预计,未来数年后甘油产量会有较大比例增长,甘油的供需矛盾不但会缓解,而且会大大过剩,它将对传统的甘油生产造成很大的冲击,致使工业甘油的价格会有一定的下滑(2004~2005年已跌到低谷,药用甘油“净水”仅6000元/t),如果价格偏高则会降低与其他代用品的竞争力。但是必须看到甘油的一个新的市场,那就是用甘油生产环氧氯丙烷、丙二醇(重要的工业原料)、乙二醇。此外,以甘油为燃料的氢核交换膜燃料电池(PEMFC)新技术的开发也是一种动向。

环氧氯丙烷是一种重要的有机化工原料和精细化工产品,用途十分广泛。以其为原料制得的环氧树脂具有黏结性强、耐化学腐蚀、收缩率低、化学稳定性好、抗冲击度高及介电性能优异等特点,在涂料、胶黏剂、增强材料、浇铸材料和电子层压制品等行业有广泛的应用。此外可用于合成甘油、硝化甘油炸药、玻璃钢、电绝缘制品、表面活性剂、医药、农药、离子交换树脂、增塑剂、缩水甘油氯醇橡胶等多种产品,还可以用作纤维素酯、树脂、纤维素醚的溶剂、化学稳定剂、化工染料、水处理剂等。

环氧氯丙烷传统的生产方法有丙烯高温氯化法和乙酸丙烯酯法。2005年世界环氧氯丙烷生产能力约135万吨,产量110万吨。我国环氧氯丙烷生产企业主要有四家,生产能力约11万吨,主要引进国外技术,然而由于原料价格高涨,生产成本大增,加之三废问题、设备问题,造成开工不足,实际产量远低于设计能力,数量远不能满足市场需要。进入21世纪以来,环氧树脂的需求迅速增加,作为环氧树脂主要原料的环氧氯丙烷,进入了快速发展时期。国际环氧氯丙烷价格在1400美元/t,国内环氧氯丙烷的价格近20000元/t,而甘油的价格仅在5000~6000元/t,从而引起国际投资商的高度重视,以甘油为原料生产环氧氯丙烷方法被重新提起。道(DOW)化学公司,苏威(Solvay)公司已在(拟)建甘油—环氧氯丙烷工艺装置。

近期在相继建设投产的数家环氧氯丙烷企业中,值得一提的是江苏扬农化工,他们高效建成甘油—环氧氯丙烷生产装置,成了甘油法生产环氧氯丙烷“俱乐部”的成员。国外多家厂商已在华实施或推出采用甘油—环氧氯丙

烷建设计划, 一个全球性的环氧氯丙烷发展高潮已经形成, 甘油—环氧氯丙烷法将成为这一高潮的主流, 中国环氧树脂协会专家预测, 环氧氯丙烷将会成为甘油的^{最大应用领域}。

随着油脂基础化工的迅速发展, 特别是生物柴油的发展, 不仅打破了天然甘油产销平衡, 也可能会造成食用油脂与工业用油脂的矛盾, 致使油脂价格攀高, 生物柴油价格攀高及副产甘油价格攀高。也可能造成生产食品与生产油料的矛盾, 以至于影响民生。所以在发展生物柴油时, 必须统筹考虑油源供应和油脂价格以及国际原油的价格。要发展生物柴油, 必须考虑开发新的油源, 一哄而起不可取, 否则将影响甘油业的发展。

面对甘油工业的新形势, 在甘油工业的发展中, 技术工作者还必须研究以下几个问题:

(1) 采用新技术, 提高产品回收率, 降低生产成本, 提高企业的经济效益。

(2) 提高产品质量, 扩大甘油产品的应用领域, 特别是与人体直接相关的医药、食品、个人防护领域。

(3) 开展综合利用, 降低三废污染。

(4) 开发甘油产品的新应用 (如: 环氧树脂工业领域)。

第 2 章 甘油的物理、化学性质

2.1 甘油的物理性质

甘油是无色透明的黏稠液体，有吸湿性和甜味并稍带甘油固有的气息。

从对甘油的 γ 衍射分析，甘油的结晶构造呈 dd 型的对称型。最近用重氢置换甘油中的氢后，以中子衍射分析，认为甘油分子的构造如图 2.1 所示。

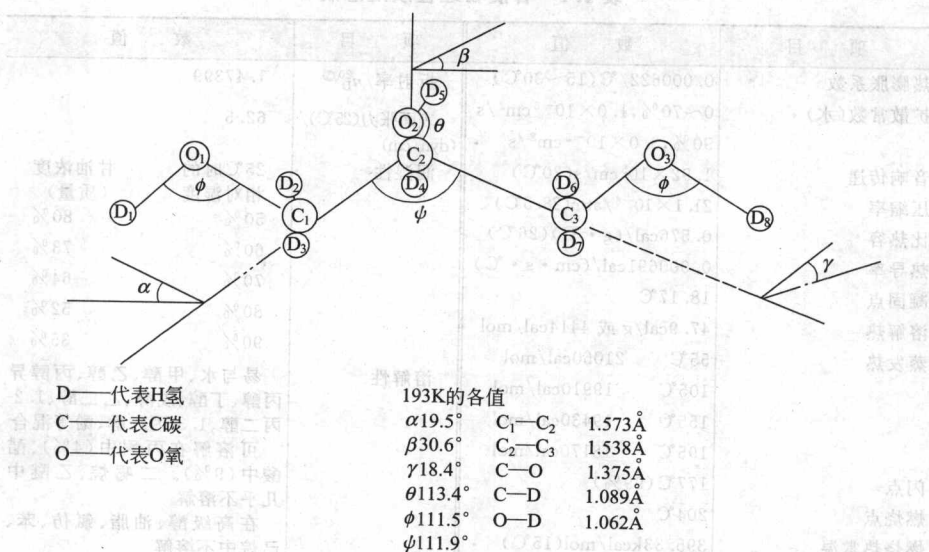


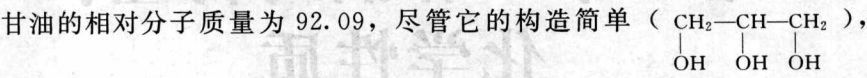
图 2.1 甘油分子结构

甘油分子的 O—H 间距平均为 $1.04\text{\AA}$ ^①，比水 ($1.01\text{\AA}$)、乙醇 ($0.971\text{\AA}$)、甲醇 ($0.945\text{\AA}$) 的 O—H 间距长。甘油分子间氢结合的距离是 $1.8\text{\AA}$ ，和水 ($1.75\text{\AA}$) 相近，但与水、氨水或低级醇的氢结合相比，温度

① $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ 。

变化小。根据氢键的结合，甘油分子之间呈网状的聚合结合。甘油的平均分子间距为 20Å。

在 193~296K 的温度范围内，黏度变化 10 倍，而构造变化很小。不像水、氨水、低级醇，随温度的变化构造发生较大变化。



但具有黏度大，保湿性强，沸点高等物理特性。

甘油的物理特性被认为是由分子中的三个羟基引起的。即是说甘油有三个羟基，分子间有强的氢键力相互吸引，相互包围，而显出了黏性、保湿性、高沸点等物理性质。

从 1900 年起人们对甘油物理性质已有许多研究报告，甘油的物理性质汇总见表 2.1。

表 2.1 甘油物理性质汇总表

项 目	数 值	项 目	数 值
热膨胀系数	0.000622/℃(15~30℃)	折射率/ n_D^{20} ③	1.47399
扩散常数(水)	0~70%， $1.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 90%， $3.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$	表面张力(25℃)/ (dyn/cm)	62.5
音响传递	$1.92 \times 10^5 \text{cm/s}$ (20℃)	润湿性	25℃时的甘油浓度 相对湿度 (质量) 50% 80% 60% 73% 70% 64% 80% 52% 90% 35%
压缩率	$21.1 \times 10^{-6}/\text{atm}$ (28.5℃)	溶解性	易与水、甲醇、乙醇、丙醇异 丙醇、丁醇、戊醇、乙二醇、1-2- 丙二醇、1-3-丙二醇、酚等混合 可溶解在丙酮中(4%)、醋酸 酸中(9%)。二噁烷、乙醚中 几乎不溶解 在高级醇、油脂、氯仿、苯、 己烷中不溶解
比热容	$0.576 \text{cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ (26℃)		
热导率	$0.000691 \text{cal}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$		
凝固点	18.17℃		
溶解热	47.9cal/g 或 4414cal/mol		
蒸发热	55℃ 21060cal/mol 105℃ 19910cal/mol 155℃ 19430cal/mol 195℃ 18170cal/mol		
闪点	177℃(99%)		
燃烧点	204℃		
燃烧热常温	395.33kcal/mol (15℃)		
燃烧热常压	395.63kcal/mol (15℃)		
生成热	159.80kcal/mol	比诱电率	42.488 (25℃)
溶解热(水)	1381kcal/mol	电解传导率④	$6.410^{-8}/\text{cm}$
蒸气压	760mmHg 290℃	质量磁比率	$-0.618 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$ (25℃)
相对密度(20℃/20℃)①	1.26362	离解常数	7×10^{-15}
黏度(20℃)/cP②	1499	玻璃化点	187K

① 表 2.2 甘油水溶液的相对密度与浓度的换算关系。
② 表 2.5 甘油水溶液的浓度与黏度的关系。
③ 表 2.6 甘油水溶液的浓度与折射率的关系。
④ 在频率为 $0.57 \times 10^6 \text{Hz}$ 时。