

173375

油脂水解与 甘油提取法

[苏] B. B. 布哈林著

23
4064

食品工业出版社

油脂水解与甘油提取法

[苏] B. B. 布哈林著

周在鑑譯 張余善校

食品工业出版社

1958年·北京

油脂水解与甘油提取法

内 容 介 紹

本書介紹了油脂水解和甘油提取的先进方法。在淺顯地講述了有关油脂的一般知識以后，对油脂水解的兩种主要方法—彼特洛夫接触剂法和無反应剂压热法—分別做了較詳的說明。关于甘油水的淨化、甘油的提取、粗甘油的过滤，特別是甘油的蒸餾，这个小冊子都談到了。生产工艺方面講得較具体，主要設備和工艺流程，都附有圖解。这个小冊子适合油脂厂、肥皂厂的工人做業務學習用，也可供油脂工業技術人員和中等技术学校油脂專業师生之参考。

B. V. БУХАРИН
РАСЩЕПЛЕНИЕ ЖИРОВ
И ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА
ПИЩЕПРОМИЗДАТ МОСКВА, 1950

本書系根据食品工业出版社莫斯科 1950 年版譯出

油脂水解与甘油提取法

〔苏〕B. V. 布哈林著

周在鑄譯 張余善校

*
食品工业出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)
北京市書刊出版業營業許可證字第 062 号

北京崇文印刷厂印刷
新华書店發行

*
787 × 1092 公厘 1/32 · 2¹⁸/₃₂ 印張 · 50,000 字

1958 年 3 月第 1 版
1958 年 3 月北京第 1 次印刷
印數：1—2,000 定價：(10)0.45 元
統一書號：15065 · 食 120 · (198)

目 录

緒言	5
1. 油脂水解与甘油提取	6
分子量的概念	6
油脂中甘油含量的計算	10
油脂制备法	13
油脂的物理性質	13
油脂的化学性質	14
酸价、酯价、皂化价的定义与应用	14
2. 油脂的淨化	16
澄清与过滤	17
油脂的水化	17
3. 油脂的酸洗与酸煉	18
稀硫酸洗涤	18
酸煉	19
4. 油脂水解的方法	20
油脂水解	21
接触法	21
無反应剂压热法	27
水解方法的評价	36
5. 甘油水的化学淨化	39
甘油水的淨化方法	39
石灰乳的准备	42
中和器残渣的洗涤	43
6. 由淨化甘油水提取甘油	46
真空蒸發設備的开动	49
真空蒸發設備的停車	53
多效真空蒸發設備的操作	53

7. 粗甘油過濾	56
8. 甘油蒸餾	57
甘油蒸餾設備	59
甘油蒸餾的工藝流程	63
蒸汽發生器的管理	65
蒸汽發生器的開動	66
蒸汽發生器工作時的維護	67
要求蒸汽發生器緊急停車的情況	68
蒸餾設備的供料及操作規程	69
蒸餾設備工作中發生故障的原因及消除故障的方法	71
蒸餾設備的停車	73
蒸餾過程的控制	74
甘油的蒸餾損耗	75
蒸餾甘油的脫色	75
原材料、水、蒸汽及電的消耗定額	76
具有兩個蒸餾器的蒸餾設備的工作	77
蒸餾甘油的技術條件	77
甘油的損耗及其減少方法	78
參考文獻	82

緒 言

甘油是一种化学产品，在国民經濟中用于医药、化妆品及食品等方面。

甘油根据其淨化程度和用途分为：工业甘油（或粗甘油）、药用甘油（或化学純甘油）、無色甘油（或紡織甘油）等等。

近年来，各工业部門正在寻求甘油代用品。然而，这些代用品的数量还是不够的。甘油代用品价格常較天然甘油昂贵，并且制备甘油代用品所采用的工艺过程和设备亦極为复杂。

甘油主要由制皂厂所用的油脂来制取。

大家都知道，甘油可以由碳水化合物合成。这种制取甘油的方法是我国科学技术的高度成就，同时，也是建立在科学家和工程技术人员的工作基础之上的。这种方法的繼續發展，將使我們社会主义工业的各个部門採用甘油的可能大为扩展，并可增加苏联国民經濟中高质量甘油产品的生产。

目前，天然甘油乃是用于上述各项工业的主要产品。

随着我国社会主义工业的迅速發展，無論对甘油的数量或質量的要求均大大提高；油脂工业有責任保証滿足這項要求。

和苏联国民經濟的其他部门一样，油脂工业正在不断改进生产过程，并建立起新的具有先进技术设备的工厂。

本書的目的在于帮助甘油工业工作者提高技术上的熟練程度，并帮助他們了解油脂水解和甘油提取的最先进的方法。

1. 油脂水解与甘油提取

各种油脂都是由兩种基本部分：脂肪酸与甘油所組成。可見，油脂乃是复杂的物質。然而，自然界中所有的物質，不論其成分如何复杂，都是由最簡單的質点所組成，这种質点在化学上称为元素。

可以与另一元素發生反应（化合）的最简单的元素，称为原子。

原子以一定的規律互相結合成为分子。同样，分子也可以再結合而成为更复杂的化合物——复分子。要知道任一物質的成分，就必須知道組成分子的原子的名称和数量。而且化学上較复杂的物質，还需要知道組成該物質的分子数。

油脂是复杂的化合物，同时，几乎都是由三种最简单的元素：氧(O)、碳(C)和氢(H)所組成。这些元素在油脂中的数量各不相同，它表现为油脂的化学成分及性質。例如：符号 $C_{18}H_{36}O_2$ (硬脂酸) 就表明，某物質的分子是由 18 个碳原子、36 个氢原子和 2 个氧原子所組成，

分子量的概念

原子是組成物質分子的元素的最小質点，具有重量。氢原子(H)具有一單位的重量，它是最輕的原子。其他物質的原子都比氢原子重。

表 1 列举了一些元素的原子量。
原子量通常以克計算。所以表 1 所列举的各元素的克原子量为：氢 1 克、碳 12 克等等。

化合物的分子量，也同样容易求得。

以克来表示的分子量，称为克分子量或物質的克分子量。

表 1

元素名称	元素的原子量 (近似值)	元素名称	元素的原子量 (近似值)
氫 (H)	1	納 (Na)	23
碳 (C)	12	鉀 (K)	39
氧 (O)	16	硫 (S)	32
氮 (N)	14	鈣 (Ca)	40

硬脂酸($C_{18}H_{36}O_2$)分子量的計算

$$\begin{array}{lll} \text{碳 } C_{18} & \text{氫 } H_{36} & \text{氧 } O_2 \\ 12 \times 18 = 216 & 1 \times 36 = 36 & 16 \times 2 = 32 \\ & & 216 + 36 + 32 = 284 \end{array}$$

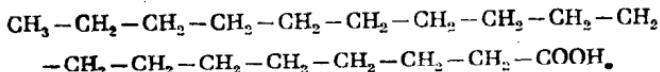
甘油 $C_3H_8O_3$ 分子量的計算

$$\begin{array}{lll} \text{碳 } C_3 & \text{氫 } H_8 & \text{氧 } O_3 \\ 12 \times 3 = 36 & 1 \times 8 = 8 & 16 \times 3 = 48 \\ & & 36 + 8 + 48 = 92 \end{array}$$

物質分子間各原子的結合情況，可以由結構式來表示。

例如：

硬脂酸的結構式為：



甘油的結構式為：



甘油的成分，在任何情況下都是恒定的，而油脂分子中的脂肪酸，則根據碳原子以及氫原子數量的不同而異；此外，脂肪酸還可以分為飽和脂肪酸與不飽和脂肪酸。

表2 列举了天然油脂(甘油酯)中最重要的脂肪酸的名称、成分及来源。

表2 饱和脂肪酸

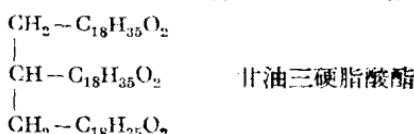
名 称	成 分	分 子 量	来 源
醋 酸	C ₂ H ₄ O ₂	60	奶 油
低 羊 脂 酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	
亚 羊 脂 酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	奶油、椰子油等
羊 脂 酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	
月 桂 酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	椰子油、棕榈子油等
豆 蕉 酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228①	
棕 榆 酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	棉籽油、椰子油、牛脂及其他脂类
硬 脂 酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	各种油脂
花 生 酸	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	花生油、菜籽油
不饱和脂肪酸			
油 酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	各种油脂
亚 油 酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	各种植物油脂
亚 麻 酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	多种植物油脂
芥 酸	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338	菜籽油、山芥籽油、亚麻籽油
鱼 酸	C ₂₂ H ₃₄ O ₂	330	海洋动物和鱼类的油脂

饱和脂肪酸(亚羊脂酸或亚羊脂酸以上者)在室温时为固态。因而，含有大量饱和脂肪酸(特别是硬脂酸和棕榈酸)的油脂，在通常情况下，即所谓室温时亦为固态。这类油脂在贮藏时，具有較大的稳定性。

不饱和脂肪酸，除固态的芥酸外，熔点均低于15°，因而，在一般情况下为液态。当不饱和脂肪酸在油脂中含量較大时，油脂即为稠厚的液体。此外，这类油脂，特别是有大量亚油酸和亚麻酸存在时，在贮藏时是不稳定的。

① 原文为298，系228之誤。——譯者

油脂是由脂肪酸和甘油所組成的复杂的物質。这种物質称为甘油酯，它是由三个脂肪酸分子与一个甘油分子化合同时放出三个水分子而成的化合物。油脂的結構式为：

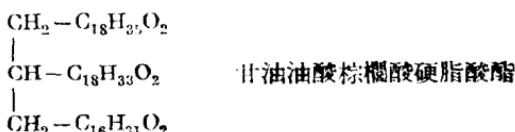


用前述計算硬脂酸分子量的方法，就很容易算出甘油三硬脂酸酯的分子量：

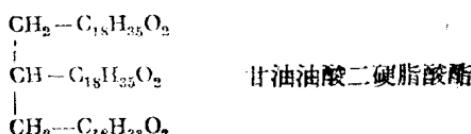
$$\begin{array}{lll}
 \text{碳} \text{---} \text{C} & \text{氢} \text{---} \text{H} & \text{氧} \text{---} \text{O} \\
 12 \times 57 = 684 & 1 \times 110 = 110 & 16 \times 6 = 96 \\
 684 + 110 + 96 = 890
 \end{array}$$

在天然油脂中，尙未遇到过由三个相同的脂肪酸所組成的甘油酯，如甘油三硬脂酸酯，甘油三棕櫚酸酯，甘油三油酸酯等。照例，任何油脂的分子（甘油酯），都由不同的脂肪酸所組成。这就更增加了各种油脂的成分和性質的多样性。

甘油酯的命名由其成分决定。前面提到的油脂（甘油酯）分子的結構式中，有三个硬脂酸分子，这种甘油酯就称为甘油三硬脂酸酯。如果油脂的分子是由硬脂酸、油酸和棕櫚酸所組成，则其結構式为：



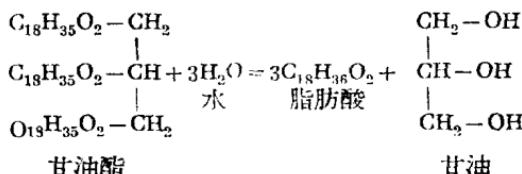
由兩個硬脂酸与一个油酸組成的油脂分子，其結構式为：



甘油油酸二硬脂酸酯的分子量为864。

我們既已确定了油脂是脂肪酸与甘油的酯，显然，就可以把甘油和脂肪酸分离出来。油脂借加水分解作用而分离（水解）成为甘油和脂肪酸，因此，分解油脂^①连同甘油的总重量，总是大于水解前油脂的原重。

油脂的水解按下式进行：



生成三个分子量为284的硬脂酸分子和一个分子量为92的甘油分子。已知甘油三硬脂酸酯的分子量为890，而所生成的脂肪酸与甘油的分子量总和为 $284 \times 3 + 92 = 944$ 。可見，甘油酯（甘油三硬脂酸酯）与水解后生成的甘油与脂肪酸重量之間的差数，是由于水的化合而發生的。

油脂中甘油含量的計算

現將組成甘油三硬脂酸酯的甘油的百分率計算法列下：

甘油三硬脂酸酯克分子量……………890克

甘油克分子量……………92克

$$\frac{92 \times 100}{890} = 10.34\%$$

如取由分子量較硬脂酸小的脂肪酸組成的甘油酯計算其甘油收得率，則其甘油收得率將較由硬脂酸組成的甘油酯為高。由下面計算可知。

甘油三棕櫚酸酯克分子量……………806克

^①苏联習慣地把水解所得的脂肪酸称为分解油脂。——譯者註

甘油克分子量.....92 克

$$\frac{92 \times 100}{806} = 11.41\%$$

由此可得出一个成反比的結論：甘油酯的分子量愈大，其甘油收得率愈低。

茲將純淨油脂的甘油理論含量列于表 3。

表 3

名 称	甘 油 含 量 (%)	名 称	甘 油 含 量 (%)	名 称	甘 油 含 量 (%)
油		油		脂	
向日葵油	10.60	豆 油	10.50	骨 脂	10.50
棉籽油	10.60	椰 子 油	13.86	鯨 油	10.30
亞麻籽油	10.50	脂			
菜籽油	9.80	牛 脂	10.80		

通常，即使經過仔細淨化（精煉）的油脂，由于其中常含有一些游离脂肪酸，其甘油含量总是低于理論含量。

表 4

名 称	純淨油脂 的 甘油含量	脂 肪 酸 含 量	游free脂肪 酸 平 均 含 量	油脂的粗甘 油 (88%) 含 量	粗甘油(88%) 实 际 平 均 收 得 率
油					
向日葵油	10.40	95.0	1~5	11.5~11.7	9.5~9.8
棉籽油	10.60	95~96	0.5	12.05	9.9
亞麻籽油	10.50	95.5	1~2	11.8~11.9	9.5~9.6
菜籽油	9.80	95.0	1~7	9~9.7	7.5~8.6
豆 油	10.50	95.5	0.8~1.5	11.6	9.9~10
椰 子 油	13.86	94~94.5	3~5	約15.3	12~12.2
脂					
牛 脂	10.80	95.6	5.0	11.6	10~10.2
骨 脂	10.50	95.0	20~50	6~9.5	4.5~7.0
鯨 油	10.80	94~95.5	2~20	9~11	6.5~8.5

在工业生产中，甘油的实际收得率总是较油脂含甘油量低，这是因为油脂不可能百分之百的水解以及在提取甘油过程中甘油的损耗所致。而油脂的水解度和甘油的损耗，又取决于水解的方法和采用的设备。

表4列举了油脂水解工业最常采用的油脂的甘油和脂肪酸含量及平均收得率(%)。

油脂在自然界中分布很广，几乎存在于所有动、植物体中。多存在于植物种子和果实的细胞中以及陆地动物、海洋动物和鱼类的皮下组织、内脏表面和腹腔中。

表 5

原料名称	含油率	含壳率	水分	含杂质	出油率	出饼率
向日葵	27~34	36~43	10~12	2~3	压榨法 24~31	27~33
					萃取法 25.5~32.5	26~32
棉籽	18~24.5	43~49	8~12	2~3	压榨法 14~20.5	40~43
					萃取法 17~23.5	38~41
大豆	16~25	纤维素 5~5.5	8~12	2~3	压榨法 11~20	75~66
					萃取法 15~24	71~62
亚麻籽	34~42	—	7~10	5~10	29~3.7	65~57
菜籽	34~45	纤维素 5.3~9.5	5~6	6~8	30~40	60~50
大麻籽	24~38	—	10~11	6~8	19~33	70~56
山芥籽	18.5~23	9~12.5	9~13	10~20	13.5~17	70~65
胡荽籽	17~21	—	10~13	5~6	13~17	76~73
亚麻籽	30~35	—	9~11	10~12	25~30	65~60
桐子	16~22	55~60	11~18	—	10~20	28~25
椰子干	60~72	纤维素 5.9	3.5~3.8	—	58~68	40~30

表 5 列举了一些油料的含油率 (%)。

油脂制备法

油脂制备法主要有三种：熔出法、压榨法、萃取法。目前，常将这些方法联合使用，以提高油品质量与出油率。

在锅中熔出的方法适用于自鱼类下脚、骨头、陆地动物和海洋动物制取油脂。有时，采用加压蒸煮或加化学药剂—酸或碱蒸煮，以改善油脂的制备过程。

制备油脂最完善的方法是在萃取之前，先将切碎的牛油通过连续式螺旋榨油机榨取得 80~85% 透明的油脂，这种油脂的精炼并不困难，但萃取法或熔出法所得的油脂精炼却有困难。残余的油脂，再用轻汽油或其他溶剂来萃取。

这种预先压榨再行萃取的联合方法已在油脂制备工业中广泛采用，这方法中并包括油脂原料如向日葵、棉籽、亚麻籽、大豆等等的处理。

油脂的物理性质

1. 油脂轻于水——比重为 0.87~0.97。
2. 油脂不溶于水。
3. 化学纯油脂(即脂肪酸的三甘酯)无色、无臭、无味。有时有色、有臭、有味是由于油脂中存在少量某些杂质所引起的。
4. 各种油脂(除蓖麻油外)均溶于有机溶剂：轻汽油、苯、二氯乙烷、三氯甲烷等，而不溶于冷的酒精。
5. 各种油脂在常温下，有的呈液态，有的呈固态。属于固态的有牛脂、骨脂、羊脂、椰子油等；属于液态的有向日葵油、豆油、亚麻籽油、菜籽油及海洋动物与鱼类的脂肪等。

6. 油脂涂于紙上，留有透明的油跡。加热时亦不消失。

油脂的化学性质

1. 油脂在貯藏时变質——酸敗並具有討厭的气味。
2. 某些油在貯藏时变稠，其薄層則干燥而形成具有彈性的透明薄膜。能由空气中大量吸收氧的亞麻籽油和大麻籽油等都具有这种性質。根据这种特性，油脂可分为干性油（亞麻籽油、大麻籽油等），半干性油（向日葵油、棉籽油、大豆油等）及不干性油（海洋动物的脂肪等）。
3. 油脂在水中（有时在其他物質中）分解成脂肪酸与甘油是化学反应。

酸价、酯价、皂化价的定义与应用

上述油脂的物理性質与化学性質，可以說明油脂的質量及在食品方面与工業方面的应用价值。

油脂的物理性質与化学性質，不是用实验室分析其成分的方法来判明的，而是採用一些物理常数和化学常数。物理常数是：比重、粘度、熔点与凝固点、色澤等；化学常数是：酸价、酯价、皂化价等。知道了这些常数，就可以决定待分解油脂的甘油含量，并可以由此預知甘油大概的收得率。

从下列常数的定义和示例，可以得知如何用以求得甘油含量。

中和 1 克油脂中游离脂肪酸所需的氢氧化鉀的毫克数称为酸价。

皂化 1 克油脂中的甘油酯所需氢氧化鉶的毫克数称为酯价。

酯价可由皂化价与酸价之差求得。

皂化 1 克 (1000 毫克) 油脂所需氢氧化钾的毫克数称为皂化价。

计算甘油三硬脂酸酯的皂化价示例

甘油三硬脂酸酯分子量 890 氢氧化钾分子量 56

欲皂化一分子甘油三硬脂酸酯或其他甘油酯，需要三分子氢氧化钾。因此皂化 890 毫克甘油三硬脂酸酯需要 168 毫克氢氧化钾。

故甘油三硬脂酸酯的皂化价为： $\frac{168 \times 1000}{890} = 188.9$ ①

应该记住，甘油酯的脂肪酸分子量愈大，则皂化价愈小。

测定皂化价、酸价和酯价，是为了从甘油含量及甘油的可能收得率方面来评价油脂的质量。

酯价计算示例

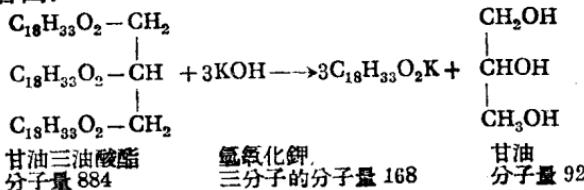
甘油三硬脂酸酯皂化价 188.9

酸价 (实验数据) 9.9

酯价 179.0

从实践得知，如以酯价乘以常数 0.0547，所得到的乘积即为甘油酯中甘油的含量(%)，同时，亦可得知该油脂的甘油可能收得率。

常数 (0.0547) 是容易算得的。例如，用碱液皂化一分子油脂以得到一分子甘油，则须耗用三分子碱。由下列方程式可以看出：



① 原式为 $\frac{168 \times 100}{890} = 188.9$ 系 $\frac{168 \times 1000}{890} = 188.9$ 之误。——著者

可見，要得到 92 單位重量的甘油，需要耗用 168 單位重量的氫氧化鉀，則一單位重量的氫氧化鉀可得到的甘油為：

$$\frac{92}{168} = 0.0547 \textcircled{①}$$

在我們所舉的例子中，甘油三硬脂酸酯的酯價為 179，我們可以計算由甘油三硬脂酸酯所得到的甘油收得率(%)為：

$$\frac{179 \times 0.0547 \times 100}{1000} = 9.79\% \textcircled{②} \text{ 即 } 179 \times 0.0547 = 9.79$$

如甘油三油酸酯的酸價與甘油三硬脂酸酯相同，亦為 9.9，而其皂化價為：

$$\frac{168 \times 1000}{884} = 190$$

則酯價為： $190 - 9.9 = 180.1$ ，甘油收得率(%)為

$$180.1 \times 0.0547 = 9.85 \textcircled{③}$$

然而，甘油的實際收得率總是較低，這決定於油脂質量與生產損耗。生產損耗是由於工藝過程中的損耗、設備不完善以及操作人員的技術不熟練所造成的。

2. 油脂的淨化

在一定條件下，油脂可借水的作用而分解成為脂肪酸與甘油。油脂在水解前的淨化處理，是使甘油提取工作結果良好的重要條件。

油脂的淨化方法，由其污穢程度決定：

(1) 存在於油脂中的機械雜質，如動物組織、種籽的纖

①, ②, ③. 原文有誤，此处已加以更正。——譯者