

107449

學漿紙

上 冊

隆言泉編

商務印書館

油 脂 高 溫 水 解

[蘇]M.B.依羅多夫、И.В.拿烏明柯合著

劉玉英、李永蕃合譯 雷震羣校

食品工業出版社

1957年·北京

內 容 介 紹

本書的主要內容是介紹油脂加工的無觸媒分解法。在介紹這種方法以前，首先敘述了油脂水解過程的基本理論並對採用觸媒的高溫水解法加以扼要的說明，然後根據蘇聯的工廠實踐來闡述無觸媒分解法的具體操作及設備情況，並指出其在節約原材料及增加副產品甘油的產量等方面的優越性。本書適合於油脂加工工廠的工人、工程技術人員及化工專業學校師生參考之用。

М. В. ИРОДОВ, П. В. НАУМЕНКО
ГИДРОЛИЗ ЖИРОВ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ
ПИЩЕПРОМИЗДАТ, Москва 1952

根據蘇聯國家食品工業出版社1952年版譯出

油 脂 高 溫 水 解

[蘇]М.В.依羅多夫、П.В.拿烏明柯合著

劉玉英、李永蕃合譯 雷震羣校

*

食品工業出版社出版

(北京市西單區皮庫胡同52號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第062號

建築工程出版社印刷廠印刷

新 華 書 店 發 行

*

787×1092公厘·37/8印張·76,000字

1955年9月北京第1版第1次印刷

1957年5月北京第1版第2次印刷

印數:1,101—2,150 定價:(10)0.63元

統一書號: 15065·食5·(33)

目 錄

序言	4
第一章 油脂水解過程的基本理論知識	5
1. 油脂水解反應的一般概念	5
2. 反應體系的平衡狀態	18
3. 水在油脂水解過程中的作用及其最適當的用量	23
4. 溫度在油脂水解過程中的作用	30
5. 油脂水解反應過程中壓力的作用	31
第二章 採用觸媒的油脂高溫水解	33
1. 油脂分解過程中觸媒的作用及其作用機構	33
2. 觸媒對反應體系平衡極限的影響	36
3. 以鹼性觸媒進行油脂分解	38
第三章 採用無觸媒週期法分解油脂的工廠	45
1. 克拉斯諾達爾油脂廠的設備	45
2. 羅斯托夫（頓河岸）油脂廠的設備	63
3. 涅瓦河（在列寧格勒）肥皂製造廠的設備	75
4. 無觸媒油脂分解法所得產品的質量	91
第四章 甘油產量以及在生產過程中甘油損失量的計算	94
1. 甘油產量的計算	94
2. 不同生產段落中甘油損失量的多寡及其計算	98
第五章 無觸媒油脂分解法的節約效果	103
第六章 油脂連續分解法	107
附錄一 術語對照表	121
附錄二 人名對照表	124

序 言

我們蘇聯的油脂加工工業廣泛地採用着無觸媒油脂分解法（Метод безреактивного расщепления жиров），但技術文獻中關於它的敘述却不多。因此，爲採用這些先進技術的工業部門訓練並培養幹部是有一些困難的。

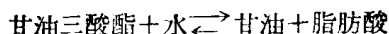
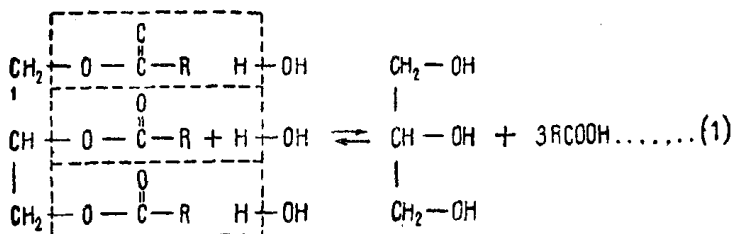
本書作者在向讀者介紹本國採用無觸媒油脂分解法的一些先進工廠的工作，並在敘述這些工業部門將來發展遠景之前，首先提及一些基本的理論知識。這是爲了正確理解問題所必需的。

本書未將有關生產的部分列入（如甘油水溶液的真空蒸餾），這部分在早先出版的許多書內，已有過充分的敘述。作者意見，關於生產過程中甘油損失量統計的系統的短篇記載，在一定範圍內，足以幫助工廠工作人員爭取高度的工作指標，並從而發掘出新技術的一切可能潛力。作者將十分感激讀者對本書內容提出批評和改進的意見。

第一章 油脂水解過程的基本理論知識

1. 油脂水解反應的一般概念

油脂加水分解（皂化、水解、油脂分裂）在技術上是分裂油脂組成內的甘油酯成為其各個組成部分——脂肪酸和甘油。甘油三酸酯按照方程式（1）進行分裂反應：



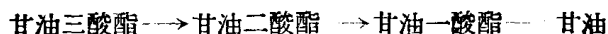
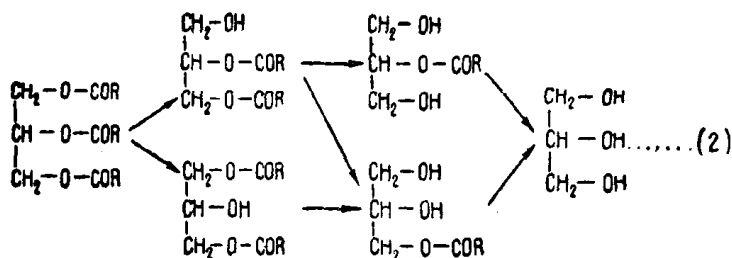
參與反應的水分解（離解）為氫和氫氧離子。氫離子趨向酸根，而氫氧離子則趨向醇根。方程式（1）代表一般的簡略情況，並僅表示反應的主要特徵。事實上，油脂水解反應比上列方程式所表示的要複雜得多。

從實際及理論觀點來看，把水如何對甘油三酸酯進行皂化弄清楚是非常重要的：是否甘油酯的三個酯團全部同時與水作用，或是甘油酯的各個酯團互不干擾地獨自參與反應——也就是要弄清楚水解過程進行中生成的中間反應產物。

直接的化學分析方法能在反應體系內測出這些中間產物（例如，分期分析法 периодный метод），但其存在却還可以更簡單地證明出來，即在各個反應階段裏根據大家熟知的

簡單分析結果（甘油含量、酸價與皂化價），通過間接的計算，足夠準確地定出其數量。

由於水作用於油脂，結果油脂逐步皂化，且形成中間反應產物，即甘油二酸酯與甘油一酸酯（見式 2）：



由式 2 可以看出，自甘油酯分子內分裂出化學性質類似的脂肪酸根，可依照兩種方式進行：從內部（ β ）或外部（ α 或 α^1 ）的根開始作用。假如認為甘油的三個氫氧根在化學作用上都是相等的，那麼實際上形成的那些異構類型的甘油二酸酯與甘油一酸酯，其相互間的區別，就僅限於氫氧根的位置不同了。

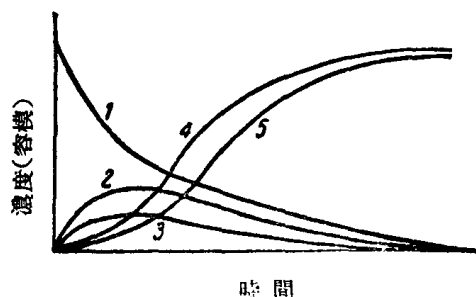


圖 1 甘油三酸酯皂化時，甘油酯、甘油與脂肪酸的量的變化

圖 1（其中有一部分借用齊諾維也夫 [А. А. Зинovieв] 教授的數據 [參考文獻 1]）簡明地表示出甘油三酸酯皂化時，甘油酯與甘油的量的變化。曲線 1 表示反

應體系內甘油三酸酯量的逐步減少。曲線 2 表示甘油二酸酯含量的變化。作用開始時，甘油二酸酯的量急驟升高，隨後由於它轉變為甘油一酸酯的原故，又慢慢降低。曲線 3 表示甘油一酸酯的量的變化。隨着反應過程的繼續進行，甘油三酸酯，甘油二酸酯與甘油一酸酯的量慢慢減少，直至趨近於零。曲線 4 代表反應體系內所含的游離甘油，其數量隨中間反應產物的皂化而迅速增加。曲線 5 代表混合物內形成的游離脂肪酸。

比較曲線 4 與曲線 5 亦即計算實際上分出的甘油與游離脂肪酸，可以得出非常重要的結論。甘油二酸酯與甘油一酸酯形成時，在反應體系內有游離脂肪酸出現，但此時並無甘油分出。根據計算的甘油應得量（相當於游離的脂肪酸量）與其實際構成量（按分析所得）之間的差數，就能夠推斷出反應體系內中間甘油酯的總量。設甘油三酸酯（例如，其中脂肪酸分子量為 280）含甘油 10.47%，則甘油二酸酯含 14.93%，甘油一酸酯含 26.00%。因此，如圖 1 所示，反應體系內的甘油量隨着中間甘油酯的皂化而特別增加。應該指出，甘油一酸酯與甘油二酸酯的最高絕對數量並非在反應開始時就達到，而是在經過一段時間以後才達到的。

甘油二酸酯與甘油一酸酯量的分別計算，極端複雜，這些計算方法的敘述，不在本書範圍之內。

表 1 所列數字，是在壓力為 25 個大氣壓，水與油脂的用量比例為 1:1 的情況下，用無觸媒法分解氫化油所得的實際數字。

由表 1 可以看出，在分解過程的第一個階段內即形成大量的甘油二酸酯與甘油一酸酯。

油脂繼續分解至 10% 時，得出的甘油，僅約相當於游離

表1 油脂分解過程中形成的甘油二酸酯與甘油一酸酯

游離脂肪酸量(%)	實際得出的甘油,按相當於游離脂肪酸含量的 甘油數量的百分數計算
10	29.7
20	41.4
30	61.3
40	67.6
50	74.3
60	82.1
70	89.5
80	92.6
90	95.5
95	98.0

脂肪酸含量的甘油量的30%。隨着分解程度的增加,甘油二酸酯與甘油一酸酯的量急速減少,而當油脂分解至90~95% (在實際操作中常常達到)時,分離出的甘油幾與計算數量完全相符,即為97~98%。

細緻的檢驗工作確定:當油脂分解到92~94%時,因形成甘油二酸酯與甘油一酸酯而招致的甘油損失量,為原料油脂甘油總含量的1.5%。

油脂必須分解至可能的最大限度這一實際結論,意義已很明顯,因為在這種情形下,可以減低因形成中間產物所引起的甘油損失量。

我們有些肥皂廠採用在同一時間內以接觸法所分解的油脂來熬煮香皂,即把油脂分解至含70~80%游離脂肪酸,然後使用。這樣做是為了要得到最多的甘油,同時又保持皂基的淺顏色。可是甘油損失量却同時增高,因為甘油收穫量僅為根據游離脂肪酸當量算出的甘油應有數量的92~95%。

假如原料甘油三酸酯的分子內含有化學性質不同的脂肪酸根,這些脂肪酸根的碳原子數及飽和程度等彼此不同(天

然油脂通常都是這樣），則個別脂肪酸根的分解將決定於其本身的化學性質。現已確定，低分子量脂肪酸根較高分子量脂肪酸根易於分解；而碳鏈長度相同的脂肪酸根，飽和的又較不飽和的易於分解。

上述現象可解釋如下：當甘油三酸酯皂化時，分子分佈於油相與水相分界面的形式是碳氫根垂直地朝向相的分界面。同時極性（酯）團在水面佔有一定的面積，而非極性團在油相內垂直於水面。例如已知的硬脂酸的碳鏈長度，等於 25×10^{-8} 公分，但所佔面積却等於 22×10^{-16} 平方公分。三硬脂酸甘油酯有三個極性團，故所佔面積為上述面積的三倍，即 66×10^{-16} 平方公分。油酸碳鏈（和硬脂酸碳鏈具有相同數目的碳原子）的長度為 11.2×10^{-8} 公分，但所佔面積等於 44×10^{-16} 平方公分，即兩倍於硬脂酸。這種情況顯示後者含有極性的雙鍵，因而三油酸甘油酯分子所佔面積為 132×10^{-16} 平方公分。上列的數據指出，當三硬脂酸甘油酯和三油酸甘油酯與水接觸時，在同一接觸面下生成的皂化酯團，前者將比後者為多。

所以，在兩相接觸的同一表面上，由於三硬脂酸甘油酯及三油酸甘油酯水解反應的結果，在單位時間內分解出（分裂出）的硬脂酸分子，在數量上要比分出的油酸分子為多。結果，整個說來三硬脂酸甘油酯較三油酸甘油酯水解得快些。

假如甘油酯是由不同分子量的脂肪酸根所組成，那麼它的皂化速度問題，就不能從兩相接觸的單位表面上所含皂化酯團的比含量的觀點來考慮（此時高分子量甘油酯類處於較有利的地位），而有賴於這些甘油酯在水內的溶解性。我們都知道，低分子量脂肪酸的溶解度比高分子量脂肪酸的溶解

度大。因此，要皂化的甘油酯的脂肪酸分子量較低時，油相與水相的總接觸面就要大些，結果，低分子量甘油酯比具有同樣飽和程度的高分子量甘油酯，皂化作用較快。

甘油酯參與反應的能力決定於甘油酯分子內酯團的數目，以及它們的化學性質（分子量、飽和程度），但它們的皂化速度却取決於作用溫度及存在的觸媒。

歸根到底，皂化速度是由活動的分子互相撞擊而引起的水和油微粒的接觸程度所決定的。最粗略的接觸形式是在相的分界表面間的接觸，亦即在不均勻體系內的接觸。

在上述情形下，甘油酯分子定向地分佈於分界表面，並且這個表面愈大，作為水與油脂相互作用的體系內的條件也愈好。不均勻體系內反應進行的基本條件是乳狀液微粒分散度的增加，亦即發展相的最大接觸面。這樣，甘油三酸酯的皂化基本上是在約 100°C 時進入反應過程中第一個階段的，但這時還不能說就達到相的最大溶解度。

甘油酯在水相內的溶解度，隨着中間反應產物的構成而提高；這些中間產物的分子內帶有氫氧團，因而也就具備了更大的親水性。此時水解反應即在均勻體系中進行，反應體系內油與水的作用微粒的相互接觸達到更完善的形態，像溶液內所具備的接觸形態一樣。油脂水解反應通常都認為主要是在不均勻體系內進行，所以為了促進反應，必須急速攪拌作用物質並添加乳化劑，使乳狀液微粒達到最大的分散度。

然而實際的校核實驗却得出一些另外的結果。為了弄清楚乳狀液的結構與水解反應速度間的關係，在溫度為 100°C 及有硫酸、石油以及煤油作為接觸媒介物（контакт）的條件下，進行了一系列的油脂分解試驗〔參考文獻2〕。

表2列出“水在油內”型乳狀液微粒的平均大小，這些

乳狀液微粒，是在用水量為油重的50%的條件下，以凍點為48.7°的氫化向日葵籽油進行水解作用時所得出的。

這些試驗是以實驗室規模來進行的，所用設備包含有迴流冷凝器和轉速為每分鐘400轉的機動攪拌器。

表2 乳狀液的分散程度與油脂分解過程速度的關係

試驗編號	組 成 成 份	觸 媒			反應時間 (小時)	微粒的平均大小 (μ)	油脂分解程度 (%)
		接觸媒介物		硫酸在水內的含量 (%)			
		種類	量(為油重的%)				
1	氫化油+水	—	—	—	8	61.9	1.32
2	氫化油+水+硫酸	—	—	1.0	8	54.1	2.35
3	氫化油+水+接觸媒介物	石油	0.8	—	8	20.3	7.61
4	氫化油+水+接觸媒介物	煤油	0.8	—	8	18.8	5.61
5	氫化油+水+硫酸+接觸媒介物	石油	0.8	2.0	8	28.0	78.13
6	氫化油+水+接觸媒介物+硫酸	煤油	0.8	2.0	8	24.4	61.74

由表2可以看出，用水來乳化油時，形成分散粗略的乳狀液，其微粒的平均大小僅為61.9 μ （試驗1）。這時反應速度極緩。

硫酸的添加（試驗2）對這種情況幾乎沒有甚麼改變。但接觸媒介物的加入（石油或煤油；試驗3，4）却使乳狀液的分散度急劇增加：微粒的平均大小縮減至18~20 μ 。此時氫化油的反應速度仍然不很大，8小時內總共分解5~7%。氫化油的分解反應在試驗5和試驗6達到了最高的程度。這兩個試驗都是在有硫酸及接觸媒介物同時存在的情況下進行的。這時乳狀液微粒的平均大小為24~28 μ ，和試驗3或試驗4比較，毫無疑問是粗略得多的乳狀液了。

這些試驗結果證明，只是造成高度分散的乳狀液，還不

足以成為保證以高速度進行分解反應的因素。根據乳化的理論，油脂分解的最高結果，應該是在試驗3及試驗4內實現，因為反應物質具有發展得最完善的接觸面。但實際上却並不如此，最大的反應速度在攪有硫酸及接觸媒介物（特別是攪有石油的試驗5）的試驗內出現。此時硫酸不僅促進反應體系內氫離子濃度的迅速增加，同時又使石油磺酸溶解在油內，從而為提高相的溶解度創造出有利的條件。這樣便加強了均勻體系內反應過程的作用，並最後終於使反應速度提高。這個結論在頗大的範圍內還和油脂高溫水解反應的歷程有關。在研究加壓分解過程時，我們確定了反應速度與反應體系內的分散度並無關係。最完善的（高度分散的、穩定的）乳狀液在反應過程開始時即已構成，但此時反應速度却並不快。經過一段時間之後，乳狀液的穩定性就會降低，分散度減小，同時反應速度增大。反應速度只是在作用要完畢

表3 “油與水”乳狀液的穩定性與反應體系內游離脂肪酸含量的關係

作用時間	游離脂肪酸量 (%)	乳狀液完全分離為兩 層所需要的時間	備註
—	7.2	3小時	在一個週期內分 解向日葵籽油， 壓力為22個大氣 壓，使用水量為 油重的80%。
30分	30.4	3小時	
1小時00分	43.5	2小時35分	
1小時30分	58.2	2小時10分	
2小時00分	72.9	46分	
2小時30分	82.5	20分	
3小時00分	85.3	20分	
3小時30分	88.9	20分	
4小時00分	89.5	20分	
5小時00分	89.6	20分	
6小時00分	90.4	20分	

時才重新減低。這可以理解為反應體系業已趨近於平衡狀態。

表3所列為根據反應體系內游離脂肪酸的含量而定的“油與水”乳狀液的穩定性的觀察結果。

根據表3的數據，油脂分解至70~75%時乳狀液的穩定性迅速降低。

實際上在第一個階段以後（分解至78~85%時），為了分出甘油水溶液，要將混合物在加壓蒸餾鍋內靜置15~20分鐘。

高分子量脂肪酸甘油三酸酯在水內的溶解度很小。即使把溫度升高，溶解度仍然提高得不顯著。

由於甘油（在反應過程中分離出來的）溶解在水相內，溶媒性質亦跟着改變，其溶解甘油酯的能力有些提高。這一事實應該估計到。因為我們知道，甘油是比水更為優良的溶油劑。

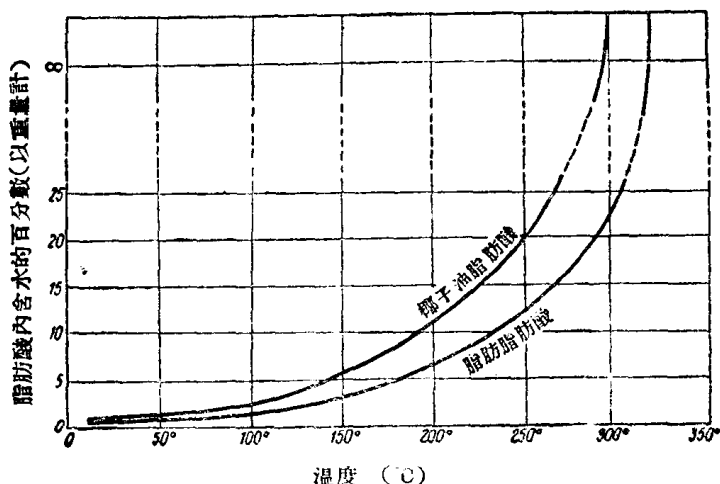


圖2 在不同溫度下水在脂肪酸內的溶解度

油脂在水內的溶解度不大，這就使油脂在水相內沒有任何利於進行分解的可能性。假設油脂分裂反應是在水相內進行的，則在反應體系內相對地增加水量，就能加快分解反應速度。但實際結果並非如此。由此可知，水解反應是在油相內進行的，因之水在油內的溶解度對反應速度具有決定性的意義。

假如在低於 100°C 的溫度下，水在油及脂肪酸內的溶解度不大，則水解速度也很小。若溫度升高，水在油內的溶解度即隨之增大。例如，已經確定，在溫度 60°C 時，水在棕櫚酸內能溶解 1.25%；在 70°C 時，水在硬脂酸內能溶解 0.92%，而在 90°C 時則能溶解 1.02%。

水在棕櫚酸內的溶解度，在 150°C 時，就增大 3~6%，在 250°C 時則增大 12~25%。若繼續把溫度提昇至 320°C ，溶解度即大為增加，以致油與水以任何比例混合，均能成為單一相，也就是說達到完全溶解的境界。

必須指出，水在不同油類（脂肪酸）內的溶解度是不一致的。

圖 2 以曲線圖表示水在椰子油脂肪酸與脂肪脂肪酸內的溶解度（溫度由 20 至 320°C ）。

水在甘油二酸酯與甘油一酸酯內的溶解度，比在甘油三酸酯內的要高些。

水解過程第一階段的反應速度不顯著，可以看作是不均勻體系內當水在油脂內的溶解度微弱時的反應作用的特點。在圖 3，曲線段 ab 即代表這個反應階段。

此後，由於反應體系內中間反應產物的繼續生成（因而保證較高的相的溶解），反應速度顯著增加。

曲線段 bc 代表反應過程中最活潑的一個階段。此時即

使不改變外部條件，反應速度仍能迅速增加的事實，證明這一階段反應過程中所存在的自動催化作用（автокаталитический）。

在比較圖 1 與圖 3 時，應該指出反應過程的自動催化作用階段是伴隨着油相組成的最大的本質上的改變而來的；而油相組成的改變，則是由於甘油二酸酯和甘油一酸酯的構成及迅速皂化所引起。

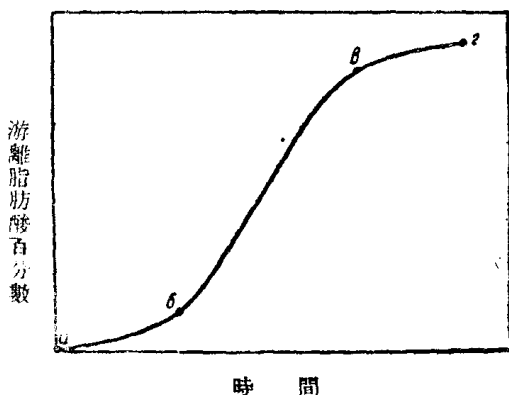


圖 3 油脂水解反應歷程

在反應過程中構成的甘油二酸酯與甘油一酸酯和觸媒一樣，能加速甘油三酸酯的皂化。在反應初期能構成這樣的觸媒的事實，是我們將整個甘油酯水解過程看成為自動催化反應過程的根據。假如認為反應體系內的游離脂肪酸能提高反應速度，那將是錯誤的。而這也恰恰正是許多研究者企圖在油脂分解前加入若干量的游離脂肪酸（其中無甘油二酸酯與甘油一酸酯），以使分解反應直接從 B 點開始的一些試驗之所以會失敗的原因。

水解反應速度隨着反應的完成而降低，這說明反應體系臨近平衡狀態。在圖 3，曲線段 BC 代表這一反應階段。

由圖 3 可以看到，繪出的油脂水解反應過程圖形是一根 S 狀曲線，這種曲線形式是自動催化反應過程所特有的。

關於油脂水解的反應究竟是採取什麼樣的方式進行的問

題，到現在尙引起爭論。有些作者把它列入單分子反應類，另外的作者却認為是屬於二分子反應類。假設起初的生成品就是相互作用的兩種反應物質，則水解反應可認為是以二級反應或兩分子反應方式來進行的。

又假如由於組成成份內一種成份的大量過剩——水的濃度在反應時間內保持不變，這時發生的反應就有點像是屬於較低級的。因此將水解反應有條件地歸入假單分子反應，亦即一級反應，就有了若干理由。此時反應速度常數可按下列算式計算：

$$k = -\frac{1}{t} 2.303 \lg \frac{a}{a-x} \cdots \cdots (3)$$

式中 k ——反應速度常數；

a ——反應開始時成化學結合狀態的脂肪酸百分數；

x ——取樣時游離脂肪酸的百分數；

t ——反應時間。

涅沃林 (Ф. В. Неволлин) 在 15 個大氣壓 ($t = 189 \sim 192^\circ\text{C}$) 及含水 50% 的條件下，分解向日葵籽油並按公式 (3) 計算其反應速度常數，確定了這樣計算出來的反應速度常數並不一致，而且變動範圍相當大 (由 0.0516 至 0.3208)。

顯然，把這整個反應的過程看作是一級反應是不妥當的。這一點在認識了 S 狀的分解過程曲線的特徵以後，就會明白。自然，僅僅在反應速度經常增加 (圖 3, 6 段) 的區域內才能够比較有把握地認定這一部分反應過程是屬於較低級反應。在反應過程開始及完畢的階段 (反應不等速度部分) 存在着極複雜及與一級和二級反應規律相違背的體系。

若干研究者對反應速度經常增加的那一段特殊的範圍進