

# 洗滌皂工藝學

易玖輝 著

輕工業出版社

# 洗滌皂工藝學

易玖輝 著

輕工業出版社

1958年·北京

# 目 录

第一篇 制皂用原料 .....	6
第一章 油脂 .....	6
第一节 油脂的化学組成 .....	6
第二节 磷脂、醇、蛋白質和色素 .....	8
(一) 磷脂 .....	9
(二) 醇 .....	12
(三) 蛋白質 .....	13
(四) 色素 .....	14
第三节 飽和与不飽和脂肪酸 .....	15
第四节 不飽和脂肪酸的化学变化 .....	25
(一) 氧化 .....	25
(二) 聚合 .....	29
第五节 油脂的一般物理性狀 .....	34
(一) 比重 .....	34
(二) 熔点及凝固点 .....	35
(三) 皂化值 .....	37
(四) 碘值 .....	39
第六节 制皂工業油脂的精制 .....	40
(一) 水洗 .....	40
(二) 碱处理 .....	42
(三) 脫臭 .....	44
(四) 脫色 .....	51
第七节 制皂工業常用的油脂 .....	57
(一) 动物油脂 .....	57
(二) 植物油脂 .....	62
(三) 特种油脂 .....	73
第二章 碱鹽 .....	81
第一节 氫氧化鈉 .....	81
第二节 碳酸鈉 .....	83
第三节 硅酸鈉 .....	83
第四节 氯化鈉 .....	84

<b>第二篇 制皂工艺</b> .....	85
<b>第三章 肥皂的理化性能</b> .....	85
第一节 肥皂的去垢能力 .....	85
第二节 肥皂的溶解度 .....	87
第三节 肥皂的起泡性 .....	89
第四节 肥皂的耐磨度 .....	91
第五节 肥皂的酸败 .....	93
(一) 肥皂酸败的原因 .....	93
(二) 防止肥皂酸败的主要办法 .....	96
第六节 肥皂的冒霜 .....	99
第七节 肥皂的冒汗 .....	102
<b>第四章 制皂理論</b> .....	104
第一节 皂化的必要条件 .....	104
第二节 皂化过程及生成物 .....	106
第三节 鹽析的作用 .....	109
第四节 碱析的作用 .....	110
第五节 整理的作用 .....	113
<b>第五章 制皂法</b> .....	114
第一节 鹽析法 .....	115
(一) 皂化 .....	115
(二) 鹽析 .....	121
(三) 碱析 .....	124
(四) 整理 .....	126
(五) 逆流煮皂操作法 .....	129
(六) 棉油脚皂的漂煉 .....	135
(七) 調和 .....	137
第二节 中和法 .....	143
(一) 分解 .....	143
(二) 中和 .....	151
第三节 直接法 .....	154
(一) 皂化 .....	155
(二) 調和 .....	156
第四节 半热制法 .....	157
第五节 冷制法 .....	158

第六节 利用磷脂制皂法	160
(一) 主要设备	161
(二) 主要原材料	161
(三) 生产过程	161
第七节 合成洗涤剂与肥皂的代用品	163
(一) 合成洗涤剂	163
(二) 肥皂的代用品	165
第六章 肥皂技术定额	166
第一节 脂肪酸利用率	167
第二节 烧碱利用率	168
第三节 成品收率	169
第四节 鹽析甘油收率	170
第三篇 甘油工艺	171
第七章 甘油溶液的处理	171
第一节 甜水的处理	171
(一) 高压分解所得甜水的处理	172
(二) 中压分解所得甜水的处理	173
(三) 常压分解油脂所得甜水的处理	173
第二节 廢液的处理	174
(一) 预处理	174
(二) 酸处理	175
(三) 澄清处理	176
(四) 碱处理	177
第八章 蒸發	178
第一节 常压蒸發	179
第二节 真空蒸發	182
(一) 蒸發器的生产能力	183
(二) 冷凝器的生产能力	184
(三) 蒸汽消耗量	185
(四) 單效蒸發操作	188
(五) 双效蒸發操作	193
第九章 蒸餾	194
第一节 常压蒸餾	195
第二节 真空蒸餾	197
第十章 甘油技术定额	200

第一节	蒸發甘油收率	200
第二节	蒸餾甘油收率	201
附录 (1)	氫氧化鈉溶液在20°C时的数值表	203
(2)	碳酸鈉溶液在20°C时的数值表	204
(3)	硅酸鈉溶液在20°C时的数值表	205
(4)	氯化鈉溶液在20°C时的数值表	210
参考資料		210

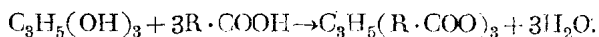
# 第一篇 制皂用原料

## 第一章 油 脂

### 第一节 油脂的化学組成

油脂是制皂的主要原料，又是構成肥皂成本的主要部分；同时又是关系肥皂質量的主要因素。由于油脂对制皂的关系如此密切，因此，必須对油脂的化学組成有一个概念，从而对于油脂原料的选择，配方的制訂有所依据，就不会在技术上和經濟效果上造成損失。

制皂工業用的油脂，严格地講，是指各种不同成分和性質的脂肪酸与丙三醇化合的酯，亦称三甘油酯。它是一分子甘油与三分子脂肪酸化合而成的，其反应式如下：



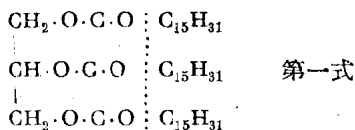
甘油            脂肪酸            三甘油酯            水

上面反应式中的 R 代表各种不同成分脂肪酸的烃基，詳細地說，它代表不同数目的碳 (C) 原子和氢 (H) 原子結合的烃基原子团。其中分饱和脂肪酸与不飽和脂肪酸；又分高級 (18 碳以上) 脂肪酸和低級 (18 碳以下) 脂肪酸。一般地說，制皂常用的油脂，多为 16 碳至 18 碳飽和与不飽和脂肪酸和丙三醇化合的酯，間亦有高于 18 碳和低于 16 碳的脂肪酸甘油酯，如椰子油几乎 90% 为 16 碳以下的甘油酯所組成，和菜籽油与芸芥子油約 50% 为 18 碳以上的甘油酯所組成，但这些油脂，在我国現有的条件下，用于制皂是为数不多的。

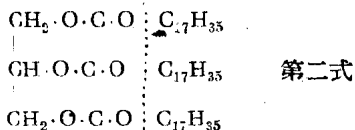
为了进一步說明脂肪酸烃基的不同化学成分，和在甘油

酯內的組成概況，我們可以用下列各式來討論。

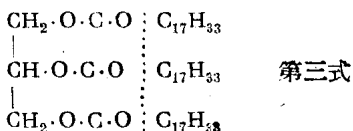
下式為棕櫚酸甘油酯：



下式為硬脂酸甘油酯：



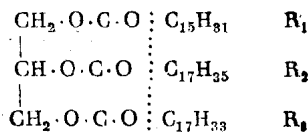
下式為油酸甘油酯：



以上三式右方的烴基，不是同一成分的烴基，它們各自代表不同成分的甘油酯，第一式為棕櫚酸（又名軟脂酸）甘油酯；第二式為硬脂酸（又名脂酸）甘油酯；第三式為油酸（又名單烯酸）甘油酯。第一和第二式為飽和脂肪酸甘油酯；第三式為不飽和脂肪酸甘油酯。而这三式都是屬於單一脂肪酸甘油酯。

如進一步來討論，一個脂肪酸甘油酯分子內，又可包含三個不同烴基原子團的烴基，如下式所示。

混合脂肪酸甘油酯：





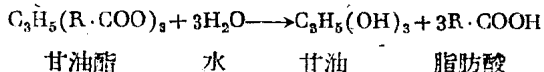
$R_1$  为棕榈酸基;  $R_2$  为硬脂酸基;  $R_3$  为油酸基。这仅仅是一个例子, 根据油脂性质的不同, 它可以是不同的烃基了。

根据以上的说明, 油脂是三个不同的基所组成, 即甘油基、羧基(COO)和烃基。这里需要说明的, 就是自然界存在的, 并能供给工业制皂用的油脂, 在以上各式虚线左方的羧基和甘油基, 它们总是固定不变的。当然, 还有一甘油酯和二甘油酯, 那仅是人工制造的, 或者天然油脂保管不良, 部分被水解造成的, 但不存在天然界的油脂中, 故不予以讨论。

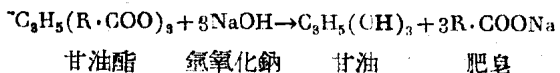
油脂的化学组成, 除甘油基和羧基外, 我们所讨论到的脂肪酸烃基, 仅仅是一个开端, 也就是油脂组成的大概情形, 关于脂肪酸烃基的结构、化学变化等, 在以后的各节中, 再作比较深入的叙述。

脂肪酸烃基和羧基构成脂肪酸基, 在一般的化学反应条件下, 它们总是连结在一起, 作为一价的脂肪酸基而出现的。

在一定的条件下, 甘油酯加成三分子水即起水解反应, 生成一分子甘油和三分子脂肪酸, 其反应式如下:



在一定的条件下, 甘油酯加成三分子氢氧化钠即起皂化反应, 生成一分子甘油和三分子脂肪酸钠盐(肥皂), 其反应式如下:



在含义上来讲, 水解与皂化可以互相通用。为了便于说明问题, 这里分别采用水解与皂化这两个术语。

## 第二節 磷脂、醇、蛋白質和色素

油脂中除其主要成分为脂肪酸甘油酯之外, 尚含有磷脂;

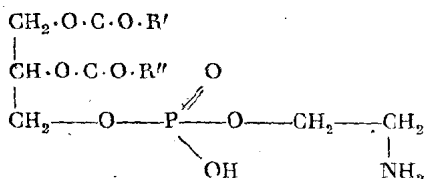




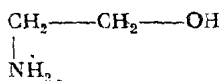
由此可見，使用磷脂制皂，对肥皂的得量來講，其所消耗的氫氧化鈉，等于純甘油酯制皂的 250%。但是，从磷脂皂化的生成物來看，磷酸三鈉和胆碱都是天然的洗滌剂，如果在磷脂皂化后不將它們分离（極易被电介質分离），混入肥皂中，是能提高肥皂使用价值的。

## 二、腦磷脂

其次是腦磷脂，它也是由四个基組成，即甘油基、脂肪酸基、磷酸基和胆胺基。其化学結構式如下：



腦磷脂的水解和皂化反应与卵磷脂大致相仿，不过在其生成物中，以羟基(OH)乙胺代替了胆碱。羟基乙胺的分子式如下：



腦磷脂的特点是，它能溶于醚和丙酮等，而不溶于乙醇，提取腦磷脂，在油脂中加入 95% 以上的乙醇，腦磷脂即被沉淀，同时脫水，結成干燥的硬塊。

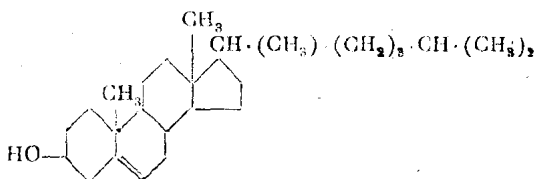
在大多数磷脂的成分內，都含有一种饱和脂肪酸和一种不饱和脂肪酸，但也有仅由饱和脂肪酸組成的磷脂。根据这个特征，又可将磷脂分为饱和磷脂和不饱和磷脂。

## (二) 醇

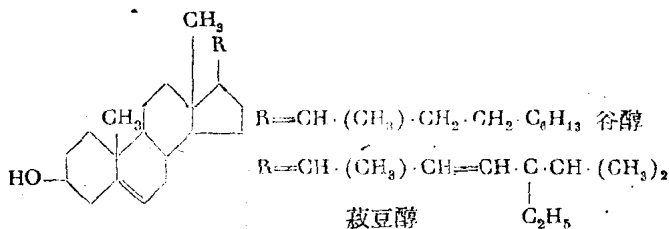
我們这里所要談的醇，是構成油脂不皂化物的主要成分。混在油脂中的醇是多种多样的，这里仅就环醇类(是代表性的醇)加以叙述，以明其大概。

在动物油脂中存在的，称为动物环醇。有代表性的，如胆石醇，其化学分子式为：

$C_{27}H_{46}O$ ，熔点为  $148 \sim 150^{\circ}C$ ，其化学結構式如下：



在植物油脂中存在的，称为植物环醇，有代表性的如谷醇( $C_{29}H_{50}O$ )和菽豆醇( $C_{29}H_{48}O$ )，其化学結構式如下：



动物环醇只存在于动物油脂中，植物油脂中决不存；植物环醇亦仅存于植物油脂中，动物油脂中也决不含有。故由环醇之分野，对未知之油脂，只須檢驗其环醇之性質，即可判明。將不皂化物分离后，在高倍显微鏡下檢查，如其結晶为三斜晶系之板狀結晶者，則为动物环醇；如其为單斜晶系之針狀結晶者，則为植物环醇。

### (三) 蛋白質

大家知道，蛋白質是一切生物細胞的組成因素，它含有碳、氫、氮和氧，有些蛋白質還含有磷和硫。談到營養學的時候，首先就要估計蛋白質的功效；但是對於制皂，最好是將它從油脂中排出，否則會影響肥皂的結晶、光澤和洗滌力。

蛋白質廣存於動物油脂中，植物油脂，如豆油、花生油和棉子油等，也多含有，但由於油脂提取的條件不同，其含量亦異。

蛋白質是由極大數目的、不同種類的氨基酸縮合而成的。到目前為止，由於還沒有弄清它的分子量，因此，還沒有肯定的蛋白質的分子式。較簡單的蛋白質的分子量約為 12,000，存在牛乳中的蛋白質分子量，約為 80,000~350,000，在某些植物中提取的蛋白質，其分子量竟達 6,000,000 以上。

在冷榨植物油脂中，蛋白質的含量較多，熱榨油，由於溫度的升高，蛋白質即凝結在籽仁之中。

蛋白質溶解於水中，成為膠體溶液；某些蛋白質溶解少量（1~3%）食鹽溶液中，但食鹽增多，蛋白質即從溶液中析出。

將油脂加熱至 65°C 以上，蛋白質即凝結沉淀，故除去油脂中的蛋白質，只須將油脂加熱即可解決。在油脂經過皂化與鹽析之後，在皂膠與廢液的界面處，往往有些凝結了的蛋白質，在廢液放出時，必須同時將它放出，否則混入皂膠中會影響肥皂的質量。

某些試藥作用於蛋白質，則可生成具有特殊顏色的物質，如將硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4$ ) 與燒鹼 ( $\text{NaOH}$ ) 和蛋白質溶液相作用，則呈紫紅色反應（貳縮脲反應）；濃硝酸作用於蛋白質之膠體溶液，則生成白色沉淀，加熱後沉淀物又呈黃色反應。以上這些顏

色反应,常利用檢驗油脂中是否有蛋白質的存在。

#### (四) 色 素

这里所謂色素,是指几种天然色素。动物油脂原不含有任何色素,但在加工过程中,染上各种各样的顏色,是属于机械混杂物与化学反应生成的顏色,不属于天然色素含义之内,而且是無定型的,故不予以叙述。

植物油脂含有各种各样的天然色素,是为油脂品种的特征。豆油含有多量的叶黄色素和叶紅色素,因而在其外觀上呈金黄色;菜油含有多量的叶綠色素,因而在其外觀上呈綠色。

植物油脂中一般所含的色素,为叶綠素、叶紅素和叶黄素。它們都是脂溶性色素,在油脂提取过程中,直接溶于油脂中。

叶綠素是不溶于水,而溶于醚、乙醇和油脂的含氮物。叶綠素是三羧酸与光化性色素原或曰色核( $C_{31}H_{29}N_4Mg$ )相結合的三羧酸酯。其化学分子式如下:  $[C_{31}H_{29}N_4Mg] \cdot (CO_2CH_3) \cdot (CO_2H) \cdot (CO_2C_{20}OH_{39})$ 。

叶紅素是一种橙黄色的色素,熔点为  $187^{\circ}C$ , 是一种不飽和烴,其化学分子式为  $C_{40}H_{56}$ , 易溶于苯和三氯甲烷; 也溶于硫酸並呈現靛藍色。

叶黄素是一种黄色的色素,往往与叶紅素含在一起,它的熔点为  $198^{\circ}C$ , 它是叶紅素的氧化产物,化学分子式为  $C_{40}H_{56}O_2$ , 它不溶于石油醚,因而易于与叶紅素分离。

油脂中含有多量的叶綠素或叶紅素抑叶黄素,于制成肥皂后,仍然会呈現出来,对肥皂的色澤有影响。这些色素在陽光的作用下,会逐渐被氧化为無色的。

### 第三节 飽和与不飽和脂肪酸

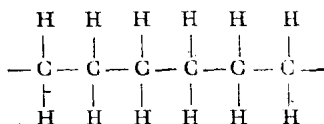
制皂工業用油脂中所含的飽和脂肪酸与不飽和脂肪酸的多寡,是我們選擇(採購或配方)主要条件之一。含飽和脂肪酸較多的油脂,固然不錯,但大多数动植物油脂(我們国家所出產的),不飽和的程度比較高,如果我們使用多量的,高度不飽和的油脂生产肥皂,那末,肥皂就容易變質(酸敗)。

油脂中含飽和与不飽和脂肪酸的多少,既然对肥皂的質量影响很大,因此,我們对油脂中飽和与不飽和脂肪酸的區別,必須要有明确的認識,否則,就不能很好地来进行生产。

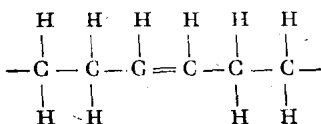
一般地說,飽和与不飽和脂肪酸的區別,是以它的經基長碳鏈所有的价鍵結合情形来分別的。我們知道,碳原子是四价的,如果每一个碳原子的兩個价鍵与另外兩個碳原子相連結,其余兩個价鍵能与兩個氢原子相結合,称它为飽和脂肪酸;否則,仅与一个氢原子結合,剩余的一个价鍵与碳原子之間結成双鍵,称它为不飽和脂肪酸,如果長碳鏈上的双鍵越多,那末,它不飽和的程度就越大。

飽和与不飽和脂肪酸的碳氢原子結合情形,分別例举如下:

下式为飽和經



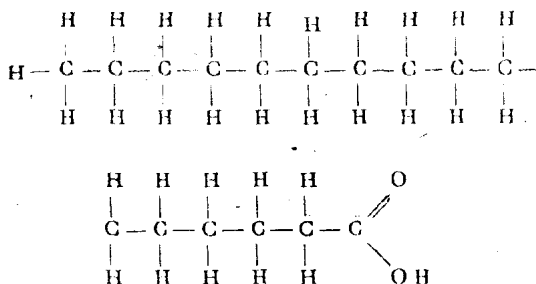
下式为不飽和經



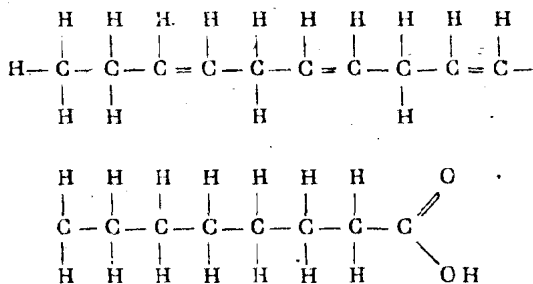


以上二式只說明脂肪酸的飽和与不飽和的分別，至于双鍵的多少，双鍵的位置，以及双鍵的連串(共軛双鍵)与不連串(非共軛双鍵)，在脂肪酸的理化性質上，都有所不同。

飽和的、穩定的、並認為其脂肪酸鈉鹽結晶細膩、泡沫丰富的棕櫚酸，其化学結構式如下：



高度不飽和的、最不安定的、易于干燥(氧化)的亞麻酸(三烯酸)其化学結構式如下：



干燥性胜于亞麻酸的桐酸，它的化学成分与次亞麻酸一样，只是双鍵的位置不同，是共軛的，亞麻酸的双鍵是非共軛的，因此，桐酸亦称異亞麻酸，亦即其共同分異構物，其化学結構式如下：