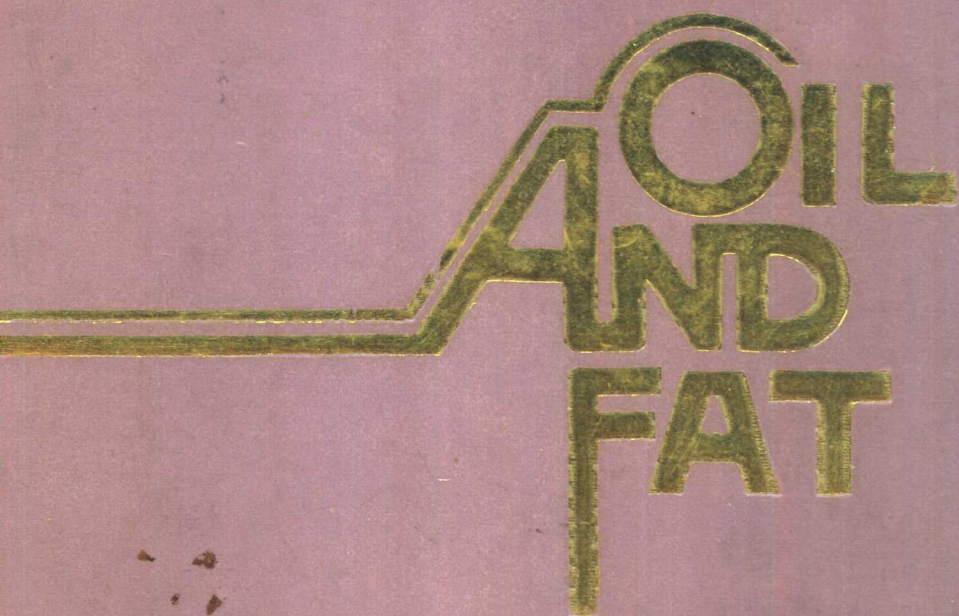


贝 雷

油脂化学与工艺学

第 四 版 • 第 二 册



[美]D·斯沃恩 主编

秦洪万 主译

轻工业出版社

贝 雷

油脂化学与工艺学

第 四 版

(第二册)

〔美〕D. 斯沃恩 主编

秦洪万 主译

轻工业出版社

内 容 提 要

《贝雷：油脂化学与工艺学》译自美国D. 斯沃恩主编的《Bailey's Industrial Oil and Fat Products》(第四版)。该书的特点是油脂化学与工艺并重,理论与实践并重,全面而深入地论述了油脂及其脂肪酸的性质、所涉及的各种化学反应,介绍了以油脂为原料制取各种工业产品,系油脂科学的一部经典著作。全书分三册出版。

本书为第二册,论述了油脂的氢化,油脂的水解、酯化和交酯化,油脂的提取,碱炼和脱色,油脂的分析方法,油脂加工的环境保护;还介绍了油脂制烹调油、色拉油及色拉调料。

本书可供油脂及脂肪的制备与加工、食品与营养卫生、表面活性剂、环境保护等方面的科研、生产、设计、教学人员阅读和参考。

Bailey's Industrial Oil and Fat Products

Fourth edition

Volume I

Edited by Daniel Swern

A Wiley-Interscience Publication

John Wiley & Son, New York (1982)

贝 雷

油脂化学与工艺学

第四版

(第二册)

〔美〕D. 斯沃恩 主编

秦洪万 主译

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米 1/32印张, 17.75字数, 451千字

1989年10月 第一版第一次印刷

印数: 1—4,000 定价: 16.00元

ISBN7-5019-0573-8/TQ·010

本册编写、翻译和审校人员

第二册	序言	D. Swern	秦洪万	译		
第一章		R. R. Allen	雕鸿荪	译	贺炳昌	校
第二章		N. O. V. Sonntag	陈新民	译	张大煜	校
第三章		F. A. Norris	谢锡怡	译	张大煜	校
第四章		F. A. Norris	雕鸿荪	译	贺炳昌	校
第五章		R. G. Krishnamurthy	谢锡怡	译	贺炳昌	校
第六章		M. W. Formo	陈新民	译	袁其能	校
第七章		N. O. V. Sonntag	殷跃成	译	厉秋岳	校
第八章		G. N. McDermott	张大煜	译	陈永楠	校

全书由秦洪万 总校

责任编辑 劳国强 章爱娣

技术设计 王培燕

封面装帧 崔 云

第二册 序 言

第四版《油脂化学与工艺学》第二册与前版的区别并不完全在于原有内容的革新与充实，还增加了第七章（分析方法）及第八章（动植物油脂加工的环境保护）两个全新的题目。这些内容反映了这两题目在现代油脂工艺方面日益增长的重要性。环境面貌与消费者、生产者和制订规章的机构之间的关系密切的程度与日俱增，说明第八章的编写是非常及时的，即使此章所叙述的情况还在发生急剧的变化。

第一章（氢化）可称是目前油脂工艺中最重要的单元工艺。这个题目非常复杂，尽管过去和现在做了大量研究工作，人们对于氢化问题仍未彻底弄懂。由于篇幅的限制，在本版内也只能叙述一些较为重要的问题。第二章（油脂分解、酯化及酯交换）叙述了生产最重要的油脂衍生物的技术。第三章（油脂的提取）及第四章（碱炼和脱色）叙述了如何从多种天然资源得到的油脂加工成为适用于工业用及食用的产品。第五章（烹调油、色拉油及色拉调料）叙述了几种典型的商品食用油脂，这些油脂的生产还在健康地发展。第六章（其他油脂工业产品）叙述以工业用途为主的油脂的多种应用。

我的秘书 D. A. Wyzynski 曾主动协助本册的组稿及编辑工作，在此再致谢意。我的妻子 A.R.Swern 完成了本册的长条校样及编制索引，这些工作是繁重而有价值的。我还要感谢编辑 J.L.Smith，他曾给予多方面的、耐心的帮助。最后对本版全体作者致衷心的感谢，并愿确保持续的友谊。他们对我给予他们毫不客气的经常催促不仅能释然宽恕，还能以强化工作来作答复。

D. 斯沃恩 (D. Swern)

1981年8月于宾夕法尼亚州，费城

目 录

第一章 氢化	1
第一节 引言	1
1.1 历史	2
1.2 总论	2
第二节 氢化化学	4
2.1 机理	4
2.2 选择性	5
2.3 反应级数和反应速率	10
2.4 异构化	11
第三节 加工条件的影响	13
3.1 温度的影响	13
3.2 压力的影响	16
3.3 搅拌的影响	17
3.4 催化剂浓度的影响	19
第四节 作用物的影响	21
4.1 双键位置对反应活性的影响	21
4.2 关于不同种类甘油酯的选择性	23
4.3 单酯及游离脂肪酸的氢化	24
第五节 氢化生产	25
5.1 氢化设备	25
5.2 连续氢化	33
5.3 从氢化油中脱除金属	35
第六节 共轭氢化、氢化油的特性及各种食用基料 油的氢化	36
6.1 共轭氢化	36
6.2 氢化油的特征(熔点及稠度以外的其他特性)	37
6.3 极度硬化油(Hard Oil or Stearine)的氢化	46

6.4	起酥油基料的氢化	47
6.5	人造奶油基料油的氢化	48
6.6	硬奶油代用品的氢化	49
第七节	催化理论	49
7.1	概论	49
7.2	催化剂结构理论	52
7.3	催化剂的其他特性	54
7.4	催化剂的中毒	55
7.5	湿法还原催化剂	58
7.6	干法还原催化剂	60
7.7	镍合金或Raney催化剂	61
7.8	镍催化剂活性的促进	62
7.9	镍以外的其他金属催化剂	63
7.10	催化剂的测试	64
第八节	氢的制备和提纯	65
8.1	氢气的计量及性质	65
8.2	电解法制氢	65
8.3	蒸汽-铁法	67
8.4	蒸汽-烃法	72
8.5	用选择性吸附提纯法制氢	74
8.6	液态氢	78
第九节	其他工业原料的制备及在溶剂中的氢化	79
9.1	非食用油脂及脂肪酸的氢化	79
9.2	氢化法制备脂肪醇	80
9.3	钠还原法制备脂肪醇	82
9.4	腈类氢化制备脂肪胺	82
9.5	在溶剂中氢化	83
第十节	有关氢化计算的数据	83
参考文献		85
第二章	油脂的水解、酯化和交酯化	90
第一节	概论	90
第二节	油脂的水解	92
2.1	概述	92

2.2	Twitchell方法	97
2.3	低压催化水解	99
2.4	中压压热催化水解	100
2.5	连续、非催化、高压逆流水解	101
2.6	油脂的酶促水解	103
2.7	甘油的回收及得率	104
第三节	酯化	105
3.1	脂肪酸与甘油的再酯化	105
3.2	与其他多羟基醇的酯化	110
3.3	与单元醇的酯化反应	114
3.4	脂肪酸的工业生产	116
第四节	交酯化	119
4.1	油脂与游离脂肪酸之间的交酯化(酸解)	120
4.2	油脂与游离醇之间的交酯化(醇解)	122
4.3	酯交换(或称酯基转移)	139
第五节	应用	151
参考文献		158
第三章	油脂的提取	168
第一节	机械预处理	171
1.1	动物原料的预处理	171
1.2	油籽的预处理	171
第二节	油料的热处理	179
2.1	动物脂肪的熬制	180
2.2	油籽的蒸炒	185
第三节	机械榨油	191
3.1	间歇压榨	191
3.2	连续压榨	195
3.3	低压压榨	200
3.4	离心压榨	203
第四节	溶剂浸出	203
4.1	应用	203
4.2	浸出原则和理论	205
4.3	浸出标准	214

4.4	浸出油脂的溶剂	214
4.5	浸出器的形式	216
4.6	溶剂的回收	223
4.7	辅助设备	229
第五节	从果肉中取油	230
5.1	橄榄油的提取	230
5.2	棕榈油的提取	230
参考文献		232
第四章	碱炼和脱色	237
第一节	概论	238
1.1	碱炼及脱色的方法	238
1.2	碱炼及其他加工处理对特种杂质的影响	239
1.3	炼耗	244
1.4	应用	246
第二节	脱粘性物或脱胶	247
2.1	水化法脱胶	248
2.2	工业磷脂的制备	249
2.3	酸炼	250
2.4	加热处理除去热析出物	250
第三节	碱炼	251
3.1	烧碱碱炼法	251
3.2	再炼	267
3.3	炼耗的测定	267
第四节	其他精炼方法	268
4.1	蒸汽精炼	268
4.2	液-液萃取	269
4.3	用再酯化降低酸度	270
第五节	皂脚的处理与利用	270
第六节	脱色	272
6.1	色度标准	272
6.2	吸附脱色	274
6.3	化学脱色	288
参考文献		289

第五章 烹调油、色拉油及色拉调料 294

第一节 引言 294

第二节 天然的和经加工的烹调油和色拉油 295

第三节 色拉油与烹调油的稳定性 299

第四节 色拉油与烹调油的质量评价 300

4.1 Kreis试验 301

4.2 过氧化值 301

4.3 羰基值 301

4.4 联苯胺与茴香胺值 301

4.5 戊烷值 302

4.6 硫代巴比土酸试验 302

4.7 挥发物概算法 302

4.8 加速试验 302

4.9 游离脂肪酸 303

4.10 色度 303

4.11 氧化的脂肪酸 303

4.12 聚合物 304

第五节 色拉油与烹调油的添加剂 304

第六节 色拉油与烹调油的营养调整 305

6.1 色拉调料 306

6.2 蛋黄酱 307

第七节 质量控制及稳定性测定 310

第八节 制造 312

第九节 “勺舀式”与可倾倒式色拉调料 313

第十节 低热值色拉调料 314

第十一节 热稳定的调料 315

参考文献 316

第六章 其他油脂工业产品 320

第一节 干性油产品 321

1.1 油毡 321

1.2 涂油织物 324

1.3 油灰及其他封填物料 325

1.4 橡胶类似物 326

1.5	铸造泥芯油	327
1.6	刹车面料	328
1.7	混凝土防护剂和养护剂	329
1.8	硬纸板	330
1.9	鞣革油	331
第二节	润滑剂和增塑剂	332
2.1	润滑油	332
2.2	润滑脂	335
2.3	切削油	339
2.4	皮革处理用油	339
2.5	纺织工业用润滑剂和软化剂	341
2.6	增塑剂	342
第三节	其他非干性油产品	348
3.1	照明与燃料用油	348
3.2	化妆品与医药用油	349
3.3	镀锡油	353
3.4	液压油	354
3.5	杀虫剂与杀菌剂	355
第四节	工业脂肪酸及其衍生物	355
4.1	脂肪酸的生产	355
4.2	脂肪酸的应用	361
第五节	合成油脂及脂肪酸	368
第六节	饲料油脂	375
	参考文献	377
第七章	分析方法	382
第一节	引言	382
1.1	分析方法的重要性及其分类	382
1.2	分析方法的发展	385
1.3	批准分析化学家和分析实验室的Smalley计划	385
第二节	方法与步骤	386
2.1	普通油脂的鉴别方法	386
2.2	油脂、油脂原料及副产品、脂肪酸和各种其他油脂产品的标准分析方法	394

2.3	检验油脂、脂肪酸或其他油脂产品中偶尔存在的毒物或不良物的分析方法·····	455
2.4	定性或定量检测对油脂产品质量或储藏性产生有益影响或有利作用的少量无毒成分的分析方法·····	481
2.5	测定对成品质量或保存性通常没有影响或影响很小的少量或微量成分的分析技术·····	487
参考文献 ·····		489
第八章 动植物油脂加工的环境保护 ·····		501
第一节 水的污染·····		501
1.1	废水的来源·····	501
1.2	污染的性质·····	511
1.3	废水排放规则·····	521
1.4	废水的量和特性·····	523
1.5	废水的控制和处理方法·····	523
第二节 大气排放物及臭气·····		541
2.1	排放之源·····	541
2.2	大气污染的影响·····	543
2.3	大气排放物管理规则·····	543
2.4	臭气之源·····	544
2.5	对臭气的规定·····	545
2.6	大气排放物和臭气的控制·····	548
第三节 废料·····		550
3.1	引言·····	550
3.2	油脂加工工业中废料的来源·····	550
3.3	固体废料的影响·····	551
3.4	关于固体废料的规定·····	551
3.5	废料的回收和清除方法·····	553
参考文献 ·····		558

第一章 氢 化

第一节 引 言⁽¹⁾

在油脂加工工业中，油脂氢化是最大的单一化学反应。简言之，氢化就是在金属催化剂存在下，通过与氢反应将氢加到乙烯键或双键上去。

然而由于在加氢反应的同时发生了不饱和键的异构化，包括位置异构和几何异构，使氢化反应复杂化。此外，植物油是脂肪酸的甘油酯，在有些脂肪酸中含有一个、二个、三个或更多个不饱和键，每一双键按其在分子中位置和环境的不同，异构化和氢化的速率也不相同，致使总的反应十分复杂。又由于油脂是由甘油三酯所组成，脂肪酸在甘油中的位置决定了分子的物理性质，因此大豆油部分氢化至少可产生30种不同的脂肪酸，包括经部分氢化的亚麻酸、亚油酸、油酸的顺、反异构体，因而至少可能存在4000种不同的甘油三酯。

显然，植物油的氢化是极其复杂的，然而，生产者已经知道如何控制反应来生产多种产品提供市场。

难以过分强调氢化加工在现代油脂工艺中的重要性，因为它已广泛用于肥皂用油、工业用油及食用油脂工业上，包括将液态油转变为硬脂或塑性脂，把软脂转变成硬脂，提高因氧化或回味而引起油脂变质的抵抗力；促使各种油脂之间有高度的互换性。大规模使用氢化技术最明显的效果是使液态油，如棉籽油、豆油及其他植物油和某些海产油，可以充分地代替原先价格更贵的肉类脂肪。

氢化技术对世界农业经济产生了巨大的影响，因为由动物饲料种子中得到的副产品，即高度不饱和的植物油可以通过氢化加以利用。例如世界大豆的巨额产量（1974年为 $5.149 \times 10^7 \text{t}$ ）只有在氢化利用豆油成为可能后才可获得。大豆蛋白部分的成本因此而降低，结果饲养出更多的动物，主要是牛，这就是由于保证了低成本高蛋白饲料资源的供应。

1.1 历史

现代的氢化加工起源于1897~1905年间，当时由Sabatier和Senderens^[2]进行的古典研究证实，在简单的设备中，用镍或其他廉价的金属作催化剂，在不出现过副反应的条件下，对不饱和和有机物的有效氢化是可行的。

事实上，Sabatier的氢化实验只是在气相中进行的，因此这种方法还不能直接应用于难气化的甘油三酸酯。1903年Normann^[3]获得油脂液相氢化技术的专利。在1906年或更早一些时候^[4]，Normann专利权转移给英国的Joseph Crossfield & Sons公司以后，氢化技术才应用于小规模处理鲸油。然而氢化技术的应用在美国得到了广泛的发展，因为美国拥有大量的棉籽油急待技术开发，氢化技术可以将棉籽油变成美国人传统习惯所需的塑性食用脂肪。

1909年美国的Procter-Gamble公司获得Crossfield公司的专利权，并于1911年将其氢化棉籽油制成Crisco牌起酥油投放市场。由于这种新产品在销售经营上具有活力而取得成功，从而引起美国其他厂家的浓厚兴趣。后来法院判决Burchenal专利无效^[5]，这才为厂家制造类似产品提供了可能。实际上美国现在每一个起酥油和人造奶油厂家、世界上其他地方大多数人造奶油制造厂以及许多非食用油脂加工厂都采用氢化技术。

1.2 总 论

最初氢化是用来将液态油转化为半固态脂、塑性脂以供制取起酥油和人造奶油的一种方法。然而氢化也可用于很多其他目的，

如增加油脂的稳定性，改善油脂的色泽等。

氢化反应需用催化剂，虽然现在有使用如亚铬酸铜等作催化剂的，但工业氢化所用的催化剂基本上由镍所组成。少量的铜、氧化铝、钴及其他物质也可掺入镍中起“助催化剂”的作用。有时在连续氢化中采用粒状催化剂，但大多数氢化却是采用一种或多种金属经特殊方法制成的粉状催化剂，这些金属粉常用高度多孔的惰性耐热材料，诸如硅藻土作载体。在氢化过程中催化剂悬浮于油中，氢化后经过滤除去。虽然催化剂重复使用会减低其活性，但在大多数情况下失活是缓慢的，一批催化剂装料后可使用多次。

为了进行氢化反应，必须在适当的温度下，将气态的氢、液态的油及固态的催化剂混合在一起。通常假定氢首先溶于油中，然后靠机械方法使充满氢的油与催化剂接触。常见的氢化设备是一个密闭的充满氢气的容器，通过搅拌催化剂和油的悬浊液而使反应发生。既促使氢气易于溶解在油中，又可连续更新催化剂表面上的油。氢气和其他气体在油中的溶解度随温度和压力的增加而线性增加。

上述条件下氢化的速率取决于温度、油的性质、催化剂活性、催化剂浓度以及氢气和饱和油分子一起传递到活性催化剂表面的速率。氢化产物的组成和性质将随被氢化双键的位置以及伴随反应的某些异构化的影响而有所变化，而且更依赖于氢化的条件。

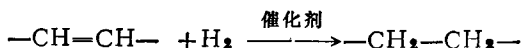
虽然上述仅涉及甘油酯的氢化，但氢化方法同样适用于脂肪酸、非甘油酯的酯类及其他不饱和脂肪酸的衍生物。

脂肪物质的氢化可以得到更具氧化稳定性的产品，并可将一般的液态油变成半固态脂或固脂，使之具有符合特种产品要求的熔化特性，因此可制造出众多的产品，而且氢化不同脂肪物可能得到的产品几乎是无限的，要制造出与所需特性一致的产品，必须严格控制反应参数。然而在研究氢化反应的本质之后，对许多反应条件的影响及氢化的特性，就会更易于搞清。

第二节 氢化化学

2.1 机 理

不饱和碳-碳双键的基本氢化反应似乎十分简单,但却极其复杂:



如上反应所示,只有当三个反应物即不饱和的油(液态)、催化剂(固态)和氢气在一起时,氢化反应才能进行。因此,虽然还不清楚当反应以适当结构接触时发生了什么变化,将反应物混在一起的物理机理已被拟出。

体系的三个相——气相、液相和固相——一起送入一个带加热及搅拌的反应器中,空间充满加压下的氢气。反应发生前氢气必须溶于液相中,因为只有已溶解的氢才是能起反应的氢气,然后这种氢通过液相扩散到固体催化剂的表面。一般来讲,至少有一种反应物必须被化学吸附到催化剂的表面上,但是不饱和烃与氢之间的反应是经过表面有机金属中间体而进行的。

通常,多相反应应包括以下一系列的步骤:(a)反应物扩散到催化剂表面;(b)吸附;(c)表面反应;(d)解吸;(e)产物从催化剂表面扩散出去。Albright^[6]详细论述了传递、吸附、解吸、氢化和异构化等步骤。

脂肪酸链的每一个不饱和基团,都能在油脂主体与催化剂表面之间向前或向后移动,这些不饱和基团能被吸附于催化剂表面。每一个被吸附的不饱和基团都能和氢原子作用形成一种不稳定的络合物,这就是被部分氢化了的双键。有些络合物又能与另一氢原子作用,从而使双键完全饱和。如果络合物不与另一氢原子反应,则氢原子就会从被吸附的分子中脱出,而“新”的不饱和键就被解吸。无论饱和键或不饱和键都要从催化剂表面解吸出去,并扩散到油脂的主体中。这样不仅有一些键被饱和,而且某些键可被异构化而产生新的位置异构体或新的几何异构体。

当多不饱和脂肪酸链的一个双键被氢化时，也将发生类似的一系列步骤，这时也发生异构化反应，至少有部分双键被异构化成新的位置异构体。假如一个被亚甲基将两组双键分开的二烯烃在催化剂表面反应时，则在一个双键被饱和之前二个双键可能产生共轭化，而已共轭的二烯烃可在再次被吸附和部分饱和之前，从催化剂表面上解吸进入油的主体。

如果被氢化的混合物含有单烯、二烯或多烯，则不同的不饱和和体系之间将对催化剂表面竞争，并且部分异构化或氢化成单烯烃，然后解吸并扩散至油的主体中去。只要二烯或多烯在油中的浓度不是很低，它们就会一直被优先吸附，然后单烯才能被吸附并产生反应。

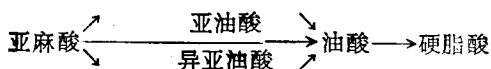
因为被氢化油的分子是由混合脂肪酸所组成，所以反应的选择性是很重要的。

2.2 选 择 性

工业上，将“选择性”术语用于氢化反应及其产物时有两种含义，按 Richardson 等人^[7]原先定义，选择性是亚油酸转变为单烯酸的转化率与单烯酸转变为硬脂酸的转化率之比。这也就是所谓“化学选择性”，因为它对比了化学反应的速率。

另一类“选择性”则用于催化剂。如果说某催化剂有“选择性”，就是它可产生一种在给定碘值 (IV) 下具有较低稠度和较低熔点的油。因为这些描述都没有严格定量的性质，因而“选择性”的定义总有些含糊不清，一些人称为“选择性”的催化剂，可能被别人称为另外的名称。由于这两种“选择性”都不可能以任何精度测出，因而此术语仅可用作相对比较。

1949年 Bailey^[8]曾提出下列模式，用以测量亚麻籽油、大豆油及棉籽油间歇氢化时，每一氢化步骤的相对反应速率常数：



Bailey 根据此式，认为每个反应均系一级不可逆反应，因此在导