

GAN YOU

甘油

谢劲松 编译

轻工业出版社

甘 油

谢劲松 编译

轻工业出版社

内 容 简 介

本书对甘油的资源、理化性能、提取方法、回收和精制过程、产品标准、分析方法和应用等作了比较完整和系统的叙述。可供油脂、肥皂、甘油、医药、食品、合成树脂、炸药、纺织和有机合成等工业的技术人员参考。

甘 油

谢劲松 编译

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路8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

*

787×1092毫米 $1/32$ 印张: $11\frac{12}{32}$ 字数: 249 千字

1984年2月 第一版第一次印刷

印数: 14,000 定价: 1.00 元

统一书号: 15042·1804

序

甘油是油脂化学工业和有机合成工业的主要产品之一，广泛应用于医药、炸药、合成树脂、日用化学和印染等工业，对国民经济的发展具有一定的意义。我国生产和应用甘油已有五十余年的历史，但技术水平与工业发达的国家比较还有一定的距离，尤其是到现在为止还缺少比较系统的关于甘油方面的书籍，为此将编译“甘油”一书，介绍国内外的甘油技术和知识，供读者参考。希望通过本书的介绍，使应用甘油和从事甘油生产的人员能从中获得有益的资料。

本书是根据C.S.马纳C.S. Miner and Oalton著“甘油”和G.马丁Martin & Stfausz著“甘油的制造”两书的主要内容，并增补了一些近年来国内外期刊的资料编译而成的。

原书和期刊中所用的单位，一部分为英制，编译时已换算成公制，并用括号保留了原有英制的数值。

书中的专业名词是按照中国科学院编译出版委员会名词室编订的“英汉化学化工词汇”译出的，个别没有标准译名的词，只能按意创译。

由于本人水平有限，恐有谬误，尚希读者指教，以便今后有机会再版时予以改正。

编译者 谢劲松

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 甘油的天然资源和甘油的存在	(3)
第一节 甘油酯及其类似物	(3)
第二节 脂肪酸的结构和油脂的分类	(6)
第三节 工业用油脂及其甘油含量	(7)
一、植物油脂	(9)
二、动物油脂	(12)
第三章 甘油和甘油溶液的物理性质	(14)
第一节 比重和密度	(14)
第二节 甘油的热膨胀	(30)
第三节 甘油配制溶液时总体积的收缩	(35)
第四节 甘油溶液的比容	(38)
第五节 甘油的沸点	(38)
第六节 甘油与其他物质组成的二元、三元和 共沸混合物	(47)
第七节 甘油的蒸气压	(51)
第八节 甘油的吸湿性	(60)
第九节 甘油溶液的冰点	(61)
第十节 甘油的冰点降低常数	(67)
第十一节 甘油的体积膨胀	(67)
第十二节 结晶甘油	(68)
第十三节 玻璃状态的甘油	(69)

第十四节	甘油的粘度	(70)
第十五节	甘油的比热	(81)
第十六节	甘油的闪点、着火点和自燃温度 ...	(89)
第十七节	甘油的熔化热和汽化热	(90)
第十八节	甘油的熵	(91)
第十九节	甘油的溶解度和溶剂能力	(91)
第二十节	甘油的热导率	(109)
第二十一节	甘油的溶解热	(110)
第二十二节	甘油的生成热和燃烧热	(111)
第二十三节	甘油的介电常数	(112)
第二十四节	甘油的磁化系数、电离常 数和其他离子效应	(116)
第二十五节	甘油的压缩性	(116)
第二十六节	甘油的绝热膨胀	(118)
第二十七节	甘油的折光率	(119)
第二十八节	甘油的表面张力和表面能	(126)
第四章	甘油的化学性质及甘油的衍生物	(128)
第一节	甘油的特征	(128)
第二节	甘油及其衍生物的命名	(129)
第三节	甘油的氧化	(129)
第四节	甘油的还原	(135)
第五节	甘油的成酯	(136)
第六节	制取结构已知的甘油酯	(144)
第七节	交酯反应制备甘油酯	(147)
第八节	甘油与无机酸生成的酯	(150)
第九节	甘油醚	(169)
第十节	甘油与硫的化合物	(177)

第十一节	甘油的胺类	(178)
第十二节	甘油的缩醛	(180)
第十三节	甘油的脱水 and 高温分解	(184)
第十四节	甘油与碱类和盐类生成的化合物 ..	(185)
第十五节	甘油的其他化学性质	(190)
第五章	制取稀甘油的方法	(193)
第一节	概述	(193)
第二节	油脂的精炼	(194)
第三节	用油脂皂化生产肥皂和甘油	(197)
第四节	油脂水解生产脂肪酸和甘油	(201)
一、概述		(201)
二、特维屈尔法(分解剂法)		(203)
三、分批压热釜法		(207)
四、高压连续水解法		(209)
第五节	甘油酯与醇相互酯化生产甘油	(216)
第六节	利用氢解作用生产甘油	(219)
第七节	从高级醇的生产过程中提取甘油 ..	(220)
第八节	从丙烯生产合成甘油	(222)
第六章	甘油的回收和精制	(230)
第一节	甘油溶液的处理	(230)
一、废液的处理		(233)
二、分解剂法甜水的处理		(237)
三、压热釜法甜水的处理		(240)
四、离子交换法净化甘油		(241)
第二节	甘油溶液的浓缩	(247)
一、蒸发器		(247)
二、甘油蒸发器的主要附件		(250)

三、双效蒸发器	(252)
四、蒸发甘油溶液的操作	(254)
五、盐的处理	(257)
六、回收甘油过程中的损耗	(257)
第 三 节 甘油的精制	(258)
一、有关甘油蒸馏的理论	(259)
二、甘油的蒸馏设备与操作	(262)
三、甘油的脱色	(270)
第 四 节 甘油的损耗和收获率	(272)
第七章 甘油的质量标准	(274)
第 一 节 中华人民共和国国家标准	(275)
第 二 节 中华人民共和国药典甘油标准	(280)
第 三 节 美国药典甘油标准	(286)
第 四 节 苏联的甘油标准	(288)
第 五 节 其他国家及国外厂家对甘油质量 要求简介	(290)
第八章 甘油的分析	(292)
第 一 节 有关甘油的化学分析法	(292)
一、灰分、碱度或酸度及氯化钠含量的分析	(292)
二、在160℃时总残渣及有机残渣的测定	(298)
三、甘油含量的测定(醋化法)	(301)
四、甘油含量的测定(重铬酸钾法)	(305)
五、甘油含量的测定(过碘酸钠氧化法)	(308)
六、水分的测定(卡尔费休容量法)	(313)
七、甘油、丙二醇和丙撑二醇混合物的分析	(316)
第 二 节 甘油的物理分析法	(321)
一、在25/25℃时,甘油表观比重的测定(比重	

瓶测定法).....	(321)
二、甘油色度的测定	(324)
第 三 节 粗甘油的分析	(328)
第 四 节 肥皂中甘油含量的测定	(337)
第九章 甘油在生物化学和生理学方面的作用	(341)
第 一 节 甘油在生物化学中的应用	(341)
第 二 节 甘油在生理上的作用	(344)
第十章 甘油的用途	(348)
第 一 节 应用于食品	(348)
第 二 节 应用于化妆品	(350)
第 三 节 应用于医药	(352)
第 四 节 甘油在化学工业和轻工业方面的 应用	(353)

第一章 绪 论

二百年前，人们还不知道甘油是什么，直至1779年，瑞典化学家谢勒 (Scheele) 偶然从橄榄油与一氧化铅的反应中获得了甘油。后来，他用其他金属与其他甘油酯也发生了同样的化学反应，制成了各种金属皂和甘油。至 1836 年，人们才了解甘油是由碳、氢、氧三种元素组成的，其中含有 3 个碳原子、8 个氢原子和 3 个氧原子，确定了它的实验式是 $C_3H_8O_3$ 。1883年，更进一步了解甘油的化学结构，知道其中含有 3 个羟基 (氢氧根)，证明它的化学分子式是 $C_3H_5(OH)_3$ 。

甘油是无色无臭的稠厚液体，有甜味，所以称为甘油，根据它的化学成份和结构，又称为丙三醇。

在最初的时候，甘油只作为皮肤的滋润剂应用，至1846年，沙勃里罗 (Sobrero) 将甘油与硝酸反应，生成硝化甘油。经过二十年以后，诺贝尔将硝化甘油与硅藻土制成了安全炸药，使硝化甘油能顺利地应用于达纳炸药的生产。再经过十年以后，他又用硝化甘油与硝化纤维混合制成了炸胶。在这一段时间里，柏琴 (Perkin) 研究合成染料取得了成果，使甘油能应用于纺织和印染工业；勃齐列斯 (Berzelius) 又将甘油与酒石酸反应，制成类似树脂的物质；至 1856 年，贝美林 (Bemmelin) 用甘油与丁二酸和柠檬酸反应制成了简单的合成树脂。现在甘油的用途已十分广泛，是医药、食品、化妆品、致冷剂、合成树脂、印染、造纸和炸药工业等的重要原料，由于这些原因，使甘油的用量大为增加，因此，甘油工业获

得了迅速的发展。

甘油的天然资源主要是动植物油脂，所以，长期以来，大部分甘油是从油脂皂化生产肥皂以及从油脂水解生产脂肪酸的过程中同时取得的。第一次世界大战时期，德国用制糖的甜菜发酵，每年能制得甘油约2000余吨。在第二次世界大战时期曾用碳水化合物经氢解的过程，制成甘油、多元醇和乙二醇的混合物。从1948年起，用丙烯合成甘油的方法已开始工业上应用，产量逐年上升，发展趋势较快。

第二章 甘油的天然资源和 甘油的存在

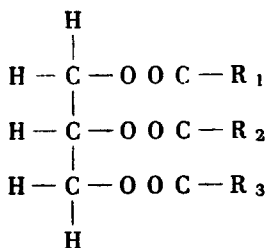
甘油与脂肪酸结合成的酯，称为甘油酯，广泛存在于动物和植物中，对动植物的生长和发育起着重要的作用。在新陈代谢过程中，甘油是重要的中间产物，但很少以游离状态存在。一般认为在植物中存在的甘油酯，是由水和一氧化碳经光合作用而生成的。动物体内的甘油酯，直接来源于食用植物的甘油酯，或间接由其他食品，特别是碳水化合物经生化合成而变成甘油酯。关于动植物合成甘油酯的过程是十分复杂的，其机理仍不十分清楚。

甘油酯是油脂的主要成分，所以，甘油的最主要的天然资源是油脂。

油和脂在化学组成上都属于甘油酯，但表现在物理状态方面是有区别的，在常温下呈固体状态的通常称为脂，呈液体状态的称为油。

第一节 甘油酯及其类似物

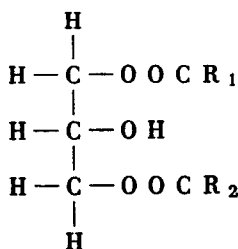
油脂主要由甘油酯组成，可以认为是一分子甘油与三分子脂肪酸结合而成的。但在天然油脂中，常由不同的脂肪酸组成混合甘油三酸酯，代表式如下：



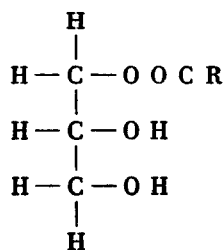
式中 R_1 、 R_2 及 R_3 代表不同的脂肪酸基。有一些甘油三酸酯的 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3$ 。

在天然油脂中，有时发现有甘油二酸酯及甘油一酸酯，这是由于在不合适的贮存条件下，油脂发生了一定程度的水解作用，因而生成甘油二酸酯、甘油一酸酯及甘油，使甘油在生成后，很快就分解，因此很少发现有游离的甘油存在。

甘油二酸酯及甘油一酸酯的主要代表式如下：

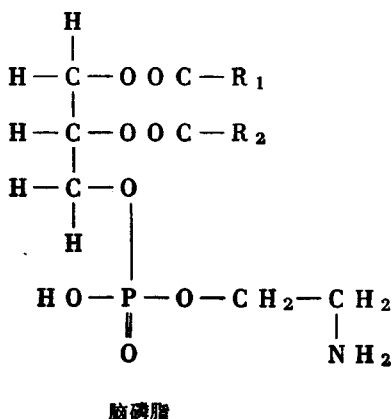
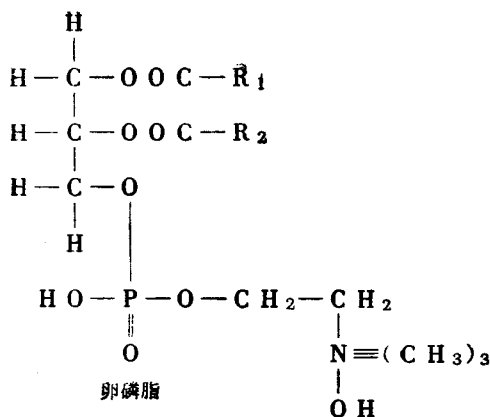


甘油二酸酯



甘油一酸酯

在天然油脂中还存在着磷脂，以卵磷脂及脑磷脂为代表，分子式如下：



它们也属于甘油三酸酯，但其中一个脂肪酸根，被磷酸所代替，卵磷脂中的磷酸另与一分子胆碱酯化，脑磷脂中的磷酸则与乙醇胺酯化。

卵磷脂与脑磷脂常同时存在，在某些植物油中的含量为1~2%，在动物油中的含量很少。

第二节 脂肪酸的结构和油脂的分类

甘油酯的特性，主要决定于组成甘油酯的脂肪酸的性质，因为脂肪酸的重量占甘油酯组份中的大部分，并且是分子中的较活动部分。在天然油脂中发现的脂肪酸所含碳原子数几乎都是双数，其所有碳原子都排列成直链。一端为烃基（ $R-$ ），另一端为羧基（ $-COOH$ ）。不同的脂肪酸之间的主要差别是有无双键和碳原子数不同。根据是否有双键存在，脂肪酸可以分成不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸。不饱和脂肪酸又按碳原子数不同和双键位置不同而引起差别。另外，还有少数脂肪酸含有羟基，特别是含双键较多的脂肪酸，显然有异构体存在。

一种油脂常由许多种脂肪酸组成。油脂的主要成分各种混合甘油三酸酯的混合物，这些混合甘油三酸酯又是互溶的，所含的数量和比例也不一定。在一个甘油三酸酯的分子中，所含的脂肪酸还有不同的异构体，因此，油脂的成分相当复杂。

赫尔迪契(Hilditch)及其他学者，经过多年的工作，对许多种天然油脂的成分和检验方法等进行过研究，取得了不少进展。隆琴克(Longencker)和马迪尔(Mattill)等对脂肪酸的分布情况，在近期杂志上曾有过详细的讨论。

有许多学者提出了关于油脂的分类方法。天然油脂可分为植物油脂和动物油脂两大类：

（1）植物油脂

植物脂

植物油 { 不干性油
 { 半干性油
 { 干性油

(2) 动物油脂

动物脂 { 奶油
 { 动物油脂

动物油——鱼油及海兽油

另外，根据油脂的性质和工业用途的观点，又可分为下列十类：

- | | |
|-------------|-----------|
| 1. 乳脂类 | 6. 芥酸油类 |
| 2. 月桂酸油类 | 7. 亚麻酸油类 |
| 3. 植物脂类 | 8. 甾合酸油类 |
| 4. 动物脂类 | 9. 海产油类 |
| 5. 油酸-亚油酸油类 | 10. 羟基酸油类 |

第三节 工业用油脂及其甘油含量

可作为工业用的油脂，品种较多，其中的一部分具有较大的经济意义。大部分油脂用来供食用。作为工业用的油脂主要应用在肥皂工业。在精炼食用油脂的过程中，生成的皂脚，数量很大，也应用于肥皂工业。甘油的生产 and 这些油脂的数量和质量有关。

肥皂工业在选用油脂品种决定油脂配比的时候，不仅要考虑到油脂的价格和肥皂的质量，还必须考虑到甘油的收获率。在油脂中甘油约占其重量的10%。质量好的油脂，皂化后的甘油收获率几乎接近于理论量，但在高酸价的油脂或油

脚中，甘油已大部分分解损失，能够收得的甘油就很少。

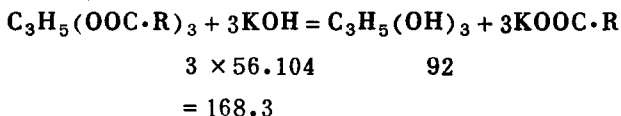
根据化学的概念，俗称“油脂中的甘油含量”一词是不确切的。正确地说，油脂的甘油含量是指油脂经水解以后，理论上能生成的甘油量。欲近似地计算出油脂的甘油含量，可以从油脂的皂化价和酸价求得。

皂化价的定义是：使一克油脂完全皂化所需氢氧化钾的毫克数。从这一数值可以计算出油脂的平均分子量。

酸价的定义是：中和一克油脂内的游离脂肪酸所需氢氧化钾的毫克数。

皂化价减去酸价得到的值称为酯价，它是指一克样品内的中性油皂化所需氢氧化钾的毫克数。

对于中性油脂，将它的皂化价乘以0.0547，可以很近似地得知它的甘油含量，这是根据下列反应式推导出来的：



上述方程式说明，如果油脂内的中性油与168.3克 KOH 皂化后能生成甘油92克，酯价的定义是一克中性油完全皂化所需KOH的毫克数，那末，一克中性油能生成甘油的毫克数

应为酯价 $\times \frac{92}{168.3}$ ，即酯价 $\times 0.547$ ，换算成甘油的克数应为酯价 $\times 0.000547$ ，换算成一克油脂内甘油的%，应为酯价 $\times 0.000547 \times 100$ ，即

$$\text{甘油}\% = (\text{皂化价} - \text{酸价}) \times 0.0547$$

实验指出，当游离脂肪酸含量大于10%时，从酯价计算得到的甘油含量就不可靠。由于甘油一酸酯和甘油二酸酯的存在（特别是水解后的油脂），使计算得到的甘油含量不能代