

植物油料资源综合利用

ZHIWU YOULIAO ZIYUAN
ZONGHE LIYONG

谷克仁 梁少华 主编

陈复生 李宝昌 何健 参编



中国轻工业出版社
China Light Industry Press

植物油料资源综合利用

谷克仁 梁少华 主编
陈复生 李宝昌 何健 参编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

植物油料资源综合利用/谷克仁, 梁少华主编. —北京:
中国轻工业出版社, 2001. 1
ISBN 7-5019-2953-X

I. 植... II. ①谷... ②梁... III. 植物油-副产品
-资源利用 IV. TQ645. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 45180 号

责任编辑 白 洁 责任终审: 滕炎福 封面设计: 赵小云
版式设计: 丁 夕 责任校对: 燕 杰 责任监印: 胡 兵

*

出版发行: 中国轻工业出版社(北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: [http //www. chlip com. cn](http://www.chlip.com.cn)

联系电话: 010—65241695

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂印刷

经 销: 各地新华书店

版 次: 2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 16 25

字 数: 375 千字 印数: 1-4000

书 号: ISBN 7-5019-2953-X/TS·1788 定价: 37.00 元

· 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 ·

前 言

植物油料资源是可再生资源,具有其它资源不可替代的优越性。植物油料资源含有丰富的蛋白质和脂肪、较多的碳水化合物及无机物质,用其不仅可以生产人们需要的油脂、蛋白等食品原料,还可以制取很多有价值的可以降解的化工产品、医药产品。油料资源的综合利用,既可以充分利用资源,为国家创造财富,为人民生活和工农业生产提供所需的原料及产品,同时有利于改善环境。

本书共分八章,主要介绍了由植物油料资源生产肥皂、甘油、脂肪酸、脂肪酸衍生物、环氧化油脂、蛋白质、植酸钙、肌醇、谷维素、磷脂、糠蜡、糠醛等工艺及技术。本书可供轻工、农业类院校有关专业的师生参考,同时也适用于粮油、食品、化工、医药、轻工等部门的科技工作者参考。本书第一章、第八章、第六章第三、四、五节由谷克仁编写,第二章、第三章由梁少华编写,第五章、第六章第一、二节由陈复生编写,第四章由李宝昌编写,第七章由何健编写

承蒙张根旺、刘景顺教授的允许,该书采用了《油脂工业副产品综合利用》的部分内容,在此向张根旺教授、刘景顺教授表示感谢。Lurgi 公司上海办事处提供了本书中有关部分工艺流程图,在此一并表示感谢。在编写该书的过程中,还得到了编者单位的领导、同事等各方面的帮助,也在此表示感谢。由于编者水平有限,肯定会出现这样那样的错误,望读者不吝指教。同时由于篇幅所限,不可能将油料资源综合利用的全部内容包含在此,也望读者谅解。

编者

郑州市嵩山南路 140 号
郑州粮食学院化学化工系
电话:0371 - 7444524
电子信箱:gkr@371.net

目 录

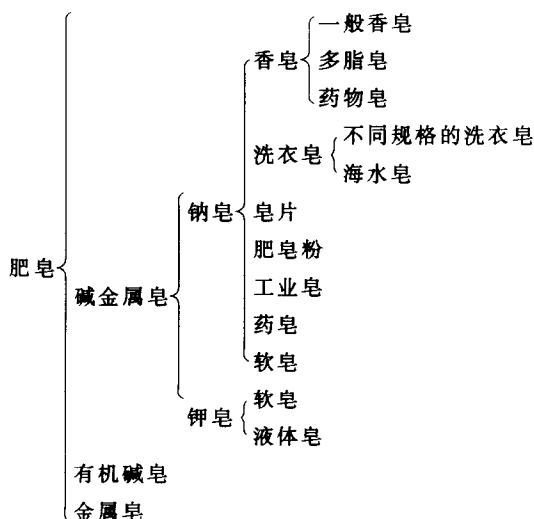
第一章 肥皂	(1)
第一节 生产肥皂的原料	(1)
第二节 沸煮法制皂	(10)
第三节 脂肪酸中和制皂	(22)
第四节 半沸法制皂和冷法制皂	(22)
第五节 连续制皂	(23)
第六节 肥皂的干燥和成形	(26)
第七节 肥皂的质量	(29)
第二章 工业脂肪酸	(32)
第一节 工业脂肪酸的制取	(32)
第二节 工业脂肪酸的精制	(54)
第三节 工业脂肪酸的分离	(60)
第三章 甘油	(85)
第一节 概述	(85)
第二节 甘油的生产	(85)
第三节 甘油质量标准(GB13206)	(104)
第四章 脂肪酸衍生物	(105)
第一节 脂肪酸酯的制备	(105)
第二节 脂肪酸的氢化	(108)
第三节 脂肪醇的制备	(115)
第四节 脂肪酸的乙氧基盐	(117)
第五节 脂肪含氮衍生物	(118)
第五章 油脂的环氧化	(121)
第一节 环氧化的原理	(121)
第二节 环氧化油脂的用途	(122)
第三节 环氧化油脂的生产	(123)
第六章 饼粕的利用	(125)
第一节 饼粕的脱毒	(125)
第二节 植物蛋白的生产	(134)
第三节 植酸钙的生产	(165)
第四节 肌醇的生产	(169)
第五节 植酸的生产	(174)
第七章 油料皮壳的利用	(177)

第一节	糠醛的生产	(179)
第二节	钾盐的提取	(207)
第三节	花生红外衣制止血药物	(211)
第八章	植物油料资源中特种成分的制取	(214)
第一节	谷维素的制取	(214)
第二节	甾醇的制取	(225)
第三节	糠蜡的制取	(228)
第四节	植物生长调节剂三十烷醇的制取	(232)
第五节	维生素 E 的制取	(233)
第六节	磷脂的制取	(236)

第一章 肥皂

从广义上讲,油脂、蜡、松香或脂肪酸与有机碱(或无机碱)起皂化或中和反应,所得的产品皆可称为肥皂。

肥皂通常可分为以下几类:



重金属或碱土金属等所制成的脂肪酸盐类是非水溶性的,没有洗涤作用,称为金属皂。由铝、钙、镁、锌和其它金属所制成的无洗涤作用的金属皂,主要用于制造擦亮剂、油墨、油漆、织物的防水剂及润滑油的增稠剂等。

铵、乙醇胺、三乙醇胺和其它的有机碱也可被制成肥皂等洗涤用品,如干洗皂、纺织用皂、化妆品皂、家用洗净剂及擦亮剂等。

肥皂中具有洗涤作用的只有水溶性的脂肪酸的钾、钠、铵和某些有机碱所成的盐类,肥皂工业所指的肥皂即这一类。绝大部分用于洗涤的肥皂为钠肥皂,还有一部分是钾肥皂。由于用同样油脂所制成的钠皂硬于钾皂,因此前者称为硬皂,后者称为软皂。

第一节 生产肥皂的原料

生产肥皂的原料有油脂(包括油脂代用品),碱,盐,着色剂,增白剂,抗氧化剂及螯合剂,杀菌剂及其它物质。

一、油脂

肥皂工业根据所成肥皂的性质将油脂分为三大类:固体油脂、月桂酸类油脂、软性油脂。

① 固体油脂:如牛羊油、棕榈油、漆蜡、柏油、木油以及硬化油等,这类油脂主要保证肥皂有足够的硬度和凝固点。

② 月桂酸类油脂:如椰子油、棕榈仁油等,主要增加肥皂的泡沫及溶解度。

③ 软性油脂：如棉子油、花生油、茶油、糠油、菜油及蓖麻油等碘价较低的液体油，猪油也属于这一类。这类油脂主要调节成皂的硬度，增加肥皂的塑性。

1. 固体油脂

(1) 牛羊油 牛羊油是肥皂工业的主要原料，特别是在制造香皂时，油脂配方中最高用量达 85%。牛羊油随所取牛羊体内部位以及制油条件的不同，质量有所差别。一般靠近动物皮肤的油不饱和程度高，在动物内脏附近的油饱和程度高；制油的温度越高，所得到的油质量越低。动物所处的环境对油的组成也有影响，气候温暖，油的不饱和程度减小，据报道印度牛油的碘价一般低于 26~31。

羊油通常较牛油硬而碘价低。

非食用的牛羊油根据它们的色泽、游离脂肪酸含量及水分、杂质和不皂化物的总量可以分成很多的级别。牛羊油在制造工业中大部分用于生产香皂，因此对色泽及气味的要求较高。

制香皂用的牛羊油一般要求脱色，脱色后的油脂，用罗维朋比色计，生产高级香皂不应大于红 0.1，黄 1.0；生产一般白色香皂不应大于红 0.5，黄 5.0。

(2) 骨油 骨油是骨骼的副产品，由萃取动物的骨骼而得。骨油色泽很差，呈深黄色至棕褐色，且带有不良气味。用一般的碱炼和脱色的方法，对骨油色泽的改善不显著，如将它制成脂肪酸进行蒸馏，可使色泽明显改善。骨油也可以直接用于色泽要求不高的药皂和工业皂中。

(3) 柏油和木油 柏油也称皮油，从乌柏树果肉中榨取，果肉含油量在 35% 左右。乌柏树的种仁含油量比果肉为高，达 65% 左右，种仁榨得的油称为梓油，由于其碘价高达 170~187，是一种干性油，主要用作油漆的原料，在肥皂中不用。

乌柏树的果肉与种仁常常混在一起榨油，这样榨得的油脂称为木油，其脂肪酸凝固点低于柏油，一般在 40~44℃，碘价高于柏油。

(4) 漆蜡 漆蜡为一种脂肪酸凝固点比柏油还高的固体油脂，由野漆树的果肉榨得，果肉含油量达 40%~65%。漆蜡的性质与柏油相近，它的脂肪酸组分也是以棕榈酸为主，达 67.5% 左右，但带灰绿色，不宜直接制造肥皂，一般需用次氯酸钠溶液脱色后再使用。

(5) 棕榈油 棕榈油得自油棕的果肉，油棕果肉含油 45%~60%。

毛棕榈油呈橙红色，主要含有多量的(0.05%~0.20%)类胡萝卜素。类胡萝卜素是高度不饱和的聚异戊二烯碳氢化合物以及它们的氧化衍生物，可以用氢化的方法来降低它的不饱和程度，从而大大地改善油脂的色泽。毛棕榈油普遍采用空气氧化和活性白土脱色。脱色的棕榈油色泽很不稳定，有时色泽会复现，油中羟基脂肪酸含量增加，一般仅用以生产洗衣皂。用于香皂的棕榈油一般都用活性白土脱色。

(6) 硬化油 硬化油是制皂工业中重要的固体油脂。生产洗衣皂用硬化油作为固体油脂，用量为 28%~38%。用于制皂的硬化油，脂肪酸凝固点都在 52℃ 以上。氢化棉子油及豆油凝固点可达 56℃ 以上。

鱼油含有高度不饱和脂肪酸，使皂极易氧化酸败，并且带有强烈的腥臭味，因此不能直接用于制皂。但鱼油经氢化到一定程度后，腥味消失，可用于洗衣皂中。

2. 月桂酸类油

(1) 椰子油 椰子的果肉干燥后称为椰子干，含油 60%~70%，椰子油即由此制得。椰子油和其它月桂酸类油在很多性能上与普通油脂不同，原因是由于低相对分子质量脂肪酸的含量高所引起。椰子油中月桂酸占 46.75%~54.1%，肉豆蔻酸占 20%~25.65%。

椰子油的脂肪酸凝固点较低，仅为 21~25℃，但由于其饱和脂肪酸含量占 90% 以上，也即

碘价甚低(7.5~10.5),因此制成的肥皂坚硬发脆。

由于用椰子油所制成的皂硬度高、泡沫迅速以及溶解度好,因此它是制造香皂的良好原料,它的合适用量为15%~20%,也有用到25%者,用量再高,会使所成香皂发脆、塑性降低,同时溶解度变得过大。在椰子油中含有10%左右的己酸、辛酸及癸酸,使所成肥皂对皮肤的刺激性较其它油脂为大。椰子油比棕榈仁油易于脱色,气味较温和,因此香皂制造者都愿选用椰子油。根据资源条件,洗衣皂中可以适量(5%~15%)加入椰子油,以增加成皂洗涤时的泡沫及填充的容纳量。纯粹的椰子油皂盐析困难。

(2) 棕榈仁油 棕榈仁油得自油棕的核仁,干的核仁含油44%~55%。棕榈仁油的成分及性能与椰子油相似,因此可以在油脂配方中与椰子油互相替代。

棕榈仁油中月桂酸占45.2%~51.8%,肉豆蔻酸占17.9%~20.3%,比椰子油稍低,六至十碳饱和脂肪酸含量也低,但油酸和亚油酸的含量比椰子油为高。棕榈仁油的脂肪酸凝固点及碘价都较椰子油为高。

3. 软性油脂

(1) 猪油 我国猪油的资源比较丰富,主要分为食用及工业用的两种。食用猪油色泽洁白,游离脂肪酸含量低,脂肪酸凝固点较高;工业用猪油色泽较差,幅度变化较大,游离脂肪酸含量高,脂肪酸凝固点低。猪油的组成和特性与猪的饲料和提取油脂的部位有很大的关系。

猪油的脂肪酸凝固点一般在36~38℃,单独制皂,成皂硬,在油脂配方中很少单用猪油作为固体油脂,一般只是适量加一些以调节肥皂的塑性。如用冷板车工艺生产的含63%脂肪酸的药皂,冬天时必须在油脂配方中加以15%的猪油,否则成皂打印后,会使肥皂表面产生裂口。因此把它列入软性油脂类中。

(2) 其它植物油脂 其它植物油脂也是制皂的原料,大宗油料如菜油、棉子油、糠油、茶油、豆油等属于液体油脂,在肥皂中不宜多用。其它植物油脂由于没有很好开发因此未能很好利用。下面列出一些可用于制皂的油脂以供参考(见表1-1)。

表 1-1 一些可用于制皂的油脂

品 名	脂肪酸凝固点 /℃	皂化价 /(mgKOH/g)	碘 价	脂肪酸组分	备 注
海棠油	32.8	188~192	87~89	棕榈酸 16.8%,硬脂酸 9.7%,油酸 49.7%,亚油酸 23.8%	油呈深蓝色,成皂呈褐色
山苍子核油	12.2~16.8	212~240	64~76	癸酸 13.5%,月桂酸 63.46%,肉豆蔻酸 1.99%,棕榈酸 1.78%,硬脂酸 0.49%,十一烯酸 1.56%,十二烯酸 7.95%,十四烯酸 1.72%,油酸 5.82%,亚油酸 1.71%	又称草澄茄油,黑褐色,必须处理后才能用于皂中。脱色较为困难,目前较为有效的处理方法:碱炼、水解、蒸馏。制成蒸馏脂肪酸后使用。有芳香味
胡萝卜子油	17	171~179.4	112~122	棕榈酸 4%,油酸 14%,岩芹酸 58%,亚油酸 24%	油色灰绿,成皂带绿色。油脂需经过浓硫酸处理后,才可用于皂中
杏仁油	48	193.5	102~106	棕榈酸和硬脂酸 3%,油酸 77%,亚油酸 20%	油色较好

续表

品 名	脂肪酸凝固点 /C	皂化价 [(mgKOH/g)]	碘 价	脂肪酸组分	备 注
漆树子油	33~35	191~195	100~110		油色绿,宜制成皂后用次氯酸钠溶液脱色,再掺入肥皂中。在制皂中有不愉快气味
苍耳子油	16.8	192.6	131.2	肉豆蔻酸 1%,棕榈酸 1.9%,硬脂酸 4%,花生酸、山嵛酸和二十四烷酸少量,油酸 26.2%,亚油酸 64.4%	
樟树子油	54	207.9	74.2		油色黑褐,与山苍子核油相似,但皂色比后者稍好,也宜蒸馏成脂肪酸后使用。有芳香味
橡胶子油	26~31	192~196	125~139	棕榈酸 10.6%,硬脂酸 11.5%,花生酸 1.0%,油酸 17.2%,亚油酸 35.8%,亚麻酸 23.9%	油色较好
小桐子油	27.5	196.85	98.2	肉豆蔻酸 0~0.5%,棕榈酸 12%~17%,硬脂酸 5%~6%,花生酸 0~0.3%,油酸 37%~67%,亚油酸 19%~40%	又称麻疯子油
巴豆油	26~31	192~201	102	肉豆蔻酸 11.3%,棕榈酸 1.3%,硬脂酸 0.5%,花生酸 2.3%,油酸 56%,亚油酸 29%,另含有巴豆酸和顺芷酸	
茴香子油	3.8	182.4	139.3	棕榈酸 4%,油酸 22%,亚油酸 14%,岩芹酸 60%	
烟草子油	15	194	130~140	棕榈酸和硬脂酸 9.8%~13.1%,油酸 7.8%~20.1%,亚油酸 68.2%~73.8%	
苦楝子油		203.4	146.9	肉豆蔻酸 0.1%,棕榈酸 8.1%,硬脂酸 1.2%,花生酸 0.6%,油酸 20.8%,亚油酸 67.7%,十六烯酸 1.5%	
红花子油	13.5	188.3	134.3	肉豆蔻酸 0~1.5%,棕榈酸 2.1%~8.4%,硬脂酸 1%~6.5%,花生酸 0.4%~1.2%,山嵛酸 0~1.2%,油酸 7%~37.6%,亚油酸 56.7%~80%,亚麻酸 0~3%	
南瓜子油	7	190.1 ~197.2	104	棕榈酸 17%~19%,硬脂酸 7%,油酸 40%~50%,亚油酸 26%~34%,亚麻酸微量	
花椒子油	10.6	195.3	121.6		
香果油	15.5~16	220~227	61~65		
狗骨头树子油	18.2	219.1	75.78		又称白骨木树子油

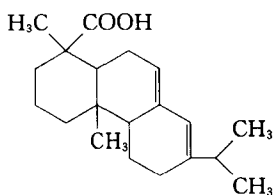
二、油脂代用品

1. 皂用合成脂肪酸

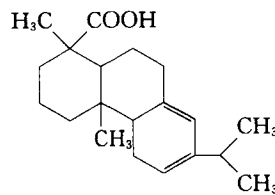
皂用合成脂肪酸是石蜡氧化后的一种产物,碳链长度在 10~20,其皂化价为 220~260,碘价为 12.5~15,用其制成的肥皂对电解质反应甚为迟钝,性质与椰子油皂相近。皂用脂肪酸在制皂时单独皂化,在调和时加入或直接在调和时皂化。皂用合成脂肪酸在洗衣皂中的用量一般为 10%~30%。

2. 松香

松香来源于松脂。松树分泌出的树脂称为松脂,主要含有松节油和松香(松香占 75%左右),通过蒸馏,蒸出松节油,剩下的就是松香。松香中含有 90%左右的树脂酸(分子式为 $C_{20}H_{30}O_2$)和 10%左右的非酸部分,包括碳氢化合物、高分子的仲醇和酯等;含酸部分包括松香酸、左旋海松酸、右旋海松酸和其它树脂酸。树脂酸与脂肪族的脂肪酸不同。下面是松香酸与左旋海松酸的结构式:



松香酸结构式



左旋海松酸结构式

松香中不含有甘油,同一般脂肪酸一样,可用纯碱皂化。为不影响其它油脂的甘油回收,松香都单独皂化,在整理工序加入。单独皂化的松香皂的泡沫性能及去污能力均很差,但在洗衣皂中使用,可以降低成本。一般在洗衣皂中用 15%~25%的松香,在香皂中用 2%~3%的松香。松香的碘价在 185~260,计算油脂配方的脂肪酸凝固点时,松香的凝固点为 26℃。

3. 木浆浮油

木浆浮油又称妥尔油,是硫酸盐法制浆时的副产品。木浆浮油中含有脂肪酸、树脂酸和不皂化物,其组分随产地而异,变化的幅度较大,表 1-2 列出了木浆浮油的组成。

木浆浮油中主要含有脂肪酸和树脂酸。在脂肪酸的组分中,主要是油酸(18%~45%)、亚油酸(50%~80%)、亚麻酸(5%~15%)和少量的硬脂酸和棕榈酸等饱和酸(5%~11%);在树脂酸的组分中,主要是松香酸、焦松香酸和右旋海松酸;在不皂化物中,主要是碳氢化合物、高碳醇类和甾醇等。

粗制木浆浮油系黑褐色稠厚的油状物,具有令人不愉快的气味,不能直接用于制皂,必须预先经过精制处理。木浆浮油的精制方法很多,有效的方法是蒸馏。

4. 油脂碱炼皂脚

一般油脂碱炼皂脚,肥皂含量在 30%~48%,中性油脂含量 8%~27%,总脂肪酸含量在 40%~60%。油脂碱炼皂脚可以作为肥皂的部分原料,漂白后使用。

表 1-2 木浆浮油的组成及性质

脂肪酸	30%~60%
树脂酸量	40%~60%
不皂化物量	5%~10%
水分及灰分量	1%
酸价	145~175
皂化价	145~179
碘价	120~188

三、碱

1. 氢氧化钠

氢氧化钠(NaOH)是制皂工业的重要原料,纯品是无色透明的晶体,相对密度 2.130,熔点 318.4℃;工业品含有少量的氯化钠和碳酸钠,是白色不透明的固体。固体氢氧化钠吸湿性强,宜溶于水,同时放出大量的热。生产时,一般用氢氧化钠溶液。氢氧化钠溶液具有强碱性,对皮肤、织物等有极强的腐蚀性,它极易从空气中吸收二氧化碳而变成碳酸钠,因此宜将其放在密闭的容器中。

2. 氢氧化钾

氢氧化钾(KOH)俗称苛性钾,是白色半透明晶体,相对密度 2.044,熔点 360℃,是制钾皂不可缺少的原料。氢氧化钾比氢氧化钠更易吸潮,更易溶解于水,因此氢氧化钾水溶液的浓度可高于氢氧化钠水溶液。氢氧化钾同氢氧化钠一样,易吸收空气中的二氧化碳变成碳酸钾,因此也宜贮放在密闭的容器中。氢氧化钾溶液也呈强碱性,有极强的腐蚀性。

3. 碳酸钠

碳酸钠(Na_2CO_3)俗称纯碱或苏打,它能部分代替氢氧化钠或氢氧化钾来皂化脂肪酸或松香,但不能与油脂起皂化反应。无水碳酸钠的纯品是白色粉末或细粒,相对密度 2.532,熔点 851℃;工业品含有少量氯化物、硫酸盐和碳酸氢钠等杂质。碳酸钠有多种水合物,如一水物($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、七水物($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和十水物($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。碳酸钠宜溶于水,水溶液呈碱性,但不及氢氧化钠及氢氧化钾碱性强,能因吸湿而结成硬块,并且能从潮湿空气中逐渐吸收二氧化碳而成碳酸氢钠。

四、盐 类

1. 氯化钠

食盐(NaCl),相对密度 2.161,熔点 804℃,在制皂工业中用作盐析剂,是重要的原料之一。其钙、镁等盐的含量宜低,否则在制皂过程中,会形成不溶于水的钙皂和镁皂。

硫酸钠的盐析能力仅为食盐的一半,因此食盐中硫酸钠的含量不能过高。

2. 硅酸钠

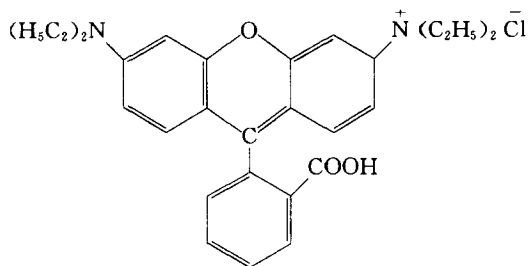
硅酸钠俗称泡化碱,又称水玻璃,它是由不同比例的氧化钠(Na_2O)与二氧化硅(SiO_2)结合而成,因此它的分子式是不定的,一般写成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 。氧化钠与二氧化硅的比例称作模数。氧化钠与二氧化硅比例在 1:(1.8~2.0)之间的,称作重碱型硅酸钠;比例在 1:2.4 的,称作轻碱型硅酸钠;比例在 1:(3.36~3.6)之间的,称作中性硅酸钠。肥皂工业中用作填充剂的一般是轻碱型硅酸钠,在某些特殊品种的洗衣皂中也有用碱性较重的。香皂中用作抗氧剂及粘糊纸箱的都是中性的硅酸钠。中性硅酸钠实际上是偏碱性的,只不过氧化钠的含量低些。

硅酸钠的比例,也可以根据需要自行用氢氧化钠溶液调节。

五、着 色 剂

1. 红色

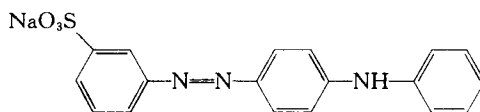
红色着色剂一般用碱性玫瑰精,旧称盐基玫瑰精 B,宜溶于水和乙醇,带有强的荧光,色泽鲜艳,但是不耐光。碱性玫瑰精结构式为:



2. 黄色

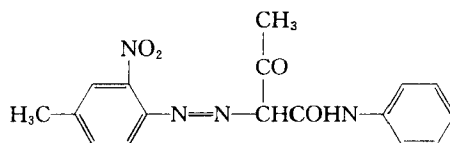
黄色着色剂一般用酸性金黄 G、耐晒黄 G、耐晒黄 10G。

(1) 酸性金黄 G 俗称酸性皂黄或皂黄,为单偶氮酸性染料,其结构式为



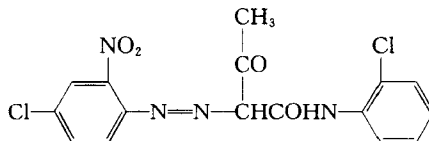
酸性皂黄耐碱、耐热、耐光,在水中及乙醇中溶解度较好,在乙醚、苯及 2-乙氧基乙醇中溶解度中等,在丙酮中溶解度较差。

(2) 耐晒黄 G 为单偶氮类颜料,其结构式为:



耐晒黄熔点 256 C,不溶于水,微溶于乙醇、丙酮和苯,耐碱、耐热、耐光。

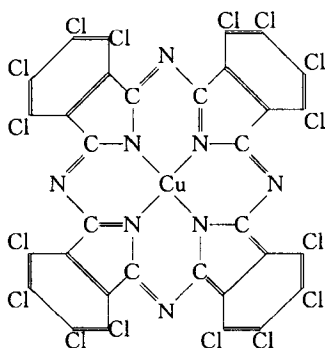
(3) 耐晒黄 10G 为单偶氮类颜料,结构式为:



熔点 258 C,不溶于水,微溶于乙醇、丙酮和苯,耐光、耐热、耐酸及耐碱性均好,色彩黄中带绿,较为鲜艳。

3. 绿色

绿色着色剂一般用印花涂料色浆绿 8601,它的主要成分为酞青绿,另有分散剂等。酞青绿为酞青绿类颜料,结构式为:

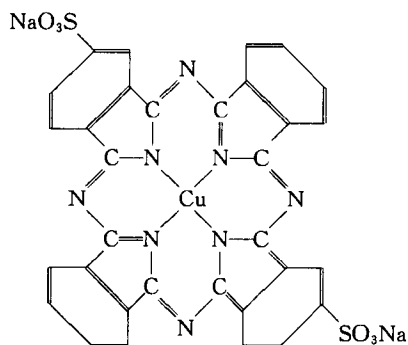


印花涂料色浆绿 8601 不溶于水,绿色鲜明,耐碱、耐热、耐光。

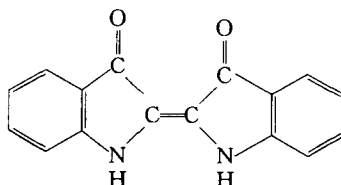
4. 蓝色

蓝色着色剂一般用直接耐晒翠蓝 GL、靛蓝。

(1) 直接耐晒翠蓝 GL 也称锡利翠蓝,属酞青类的直接性染料,水溶性较差,耐碱、耐热,但耐光稍差。其结构式为:



(2) 靛蓝 俗称靛青,是靛类着色剂的一种,不溶于水和乙醇。过去得自靛蓝植物,现在多用合成法制得。靛蓝一般不作为有色香皂的着色剂,而在白色香皂中加入少量,以抵销肥皂中的黄色,使之显白。靛蓝结构式为:



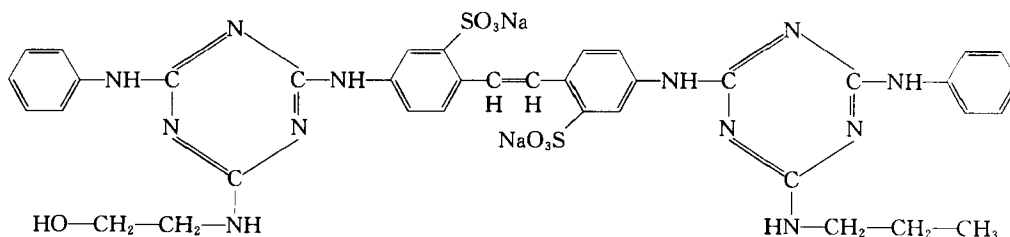
5. 棕色

棕色无单一的着色剂,由二种或二种以上的着色剂配制而成。

六、荧光增白剂

荧光增白剂是一种染料,本身是无色的,但它能吸收日光中的紫外线,而产生明亮的蓝紫色的荧光,使被加物显得特别洁白。荧光增白剂种类繁多,目前已达数百种之多,广泛地应用于造纸、纺织、塑料、皮革、涂料、肥皂、合成洗涤剂及食品等工业。

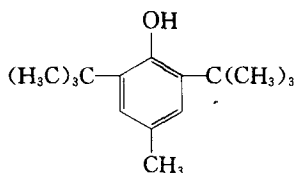
肥皂工业中使用的增白剂有两种,一种是棉织物增白剂,另一种是白色香皂增白剂,前者加于洗衣皂中,使洗后的棉织物更白,较常用的有增白剂 BSL,其结构式如下:



七、抗氧化剂及螯合剂

1. 2,6-二特丁基一对甲基苯酚

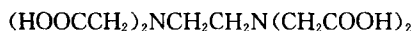
常称 BHT,是丁基化羟基甲苯的英文名称的缩写,结构式为:



BHT 是白色结晶体,凝固点为 70°C ,相对密度(20/4 $^{\circ}\text{C}$)1.048,折射率(n_D^{25})1.485 9,溶于甲醇、乙醇、异丙醇、石油醚、苯、丁酮和亚麻仁油,不溶于水和 10% 氢氧化钠溶液。BHT 是石油制品、橡胶、塑料、食品和肥皂等的抗氧化剂,由对甲酚丁基化而得。

2. 乙二胺四醋酸

又称 EDTA,是其英文名称的缩写,是一种有机的螯合剂,分子式为:



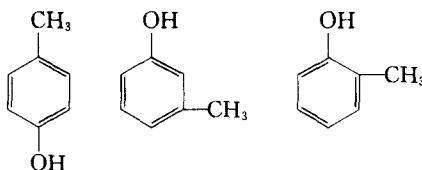
EDTA 是无色晶体,加温至 240°C 会分解,微溶于水,不溶于普通的有机溶剂。EDTA 用氢氧化钠中和,能生成水溶性的乙二胺四醋酸一钠、乙二胺四醋酸二钠、乙二胺四醋酸三钠或乙二胺四醋酸四钠。EDTA 毒性低,肥皂中用它的钠盐。

八、杀 菌 剂

1. 酚类

主要使用的为甲酚(包括间甲酚、对甲酚和邻甲酚)、香芹酚和百里酚几种。

(1)甲酚 结构式为:

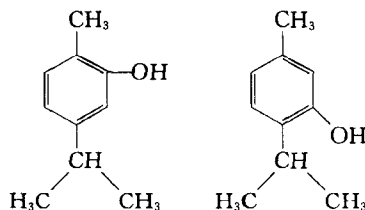


① 间甲酚:为无色或淡黄色液体,有苯酚气味,相对密度 1.034(20/4 $^{\circ}\text{C}$),熔点 10.9°C ,沸点 202.8°C 。间甲酚稍溶于水,溶于乙醇、乙醚和氢氧化钠溶液。

② 对甲酚:是无色晶体,有苯酚气味,相对密度 1.035(20/4 $^{\circ}\text{C}$),熔点 $35\sim 36^{\circ}\text{C}$,沸点 202°C ,稍溶于乙醇、乙醚和氢氧化钠溶液。

③ 邻甲酚:是无色晶体,有苯酚气味,相对密度 1.046 5(20/4 $^{\circ}\text{C}$),熔点 30°C ,沸点 191°C ,稍溶于水,溶于乙醇、乙醚和氢氧化钠溶液。

(2) 2-羟基对异丙基甲苯或 2-甲基-5-异丙基苯酚 又称香芹酚,结构式为:



香芹酚为无色油状液体,有百里酚的气味,相对密度 0.976 0(20/4 $^{\circ}\text{C}$),熔点 0°C ,沸点 $237\sim 238^{\circ}\text{C}$,溶于乙醇、乙醚和碱溶液,不溶于水。香芹酚存在于百里香油中,用于配制香精,也用作杀菌剂和消毒剂,在药皂中的用量一般为 1%,可由百里香油等中分出或由对甲基异丙基苯经磺化和碱熔而制得。

(3) 3-羟基对异丙基甲苯或 5-甲基-2-异丙基苯酚 又称百里酚或麝香草酚,无色晶体或

白色结晶粉末,有百里酚或麝香草的特殊气味。本品相对密度 0.979,熔点 48~51℃,沸点 233℃,微溶于水,溶于冰醋酸和石蜡油,宜溶于乙醇、氯仿、乙醚和橄榄油,用于制香料、药物和指示剂,也常用于皮肤霉菌病和癣症。本品在药皂中的用量一般为 1%,可由百里香油中分离出或由间甲酚与异丙基氯在-10℃时作用而制得。

2. 其它杀菌剂

其它杀菌剂比较早的有 2,2'-二羟基-3,5,6,3',5',6'-六氯-二苯基甲烷和四甲基秋兰姆化二硫。

2,2'-二羟基-3,5,6,3',5',6'-六氯-二苯基甲烷为白色结晶粉末,无臭或微带酚味,熔点 160.5℃以上,不溶于水、矿物油、甘油、凡士林和石蜡中,加热可溶于植物油及脂肪酸中。本品对葡萄糖菌及革兰氏阳性菌有很大的杀菌力,因此是有效的杀菌剂和除臭剂,在药皂中的用量一般为 2%,可由三氯酚与甲醛缩合而成。

四甲基秋兰姆化二硫常称 TMTD,为白色或灰白色结晶粉末,有特殊臭味和刺激作用。TMTD 纯品相对密度 1.29(20℃),熔点 155~156℃;工业品相对密度 1.29~1.46,熔点 135~148℃。TMTD 几乎不溶于水、氢氧化钠溶液和许多普通溶液,在橡胶工业中用作硫化促进剂,农业上用作杀菌剂和杀虫剂,也可用作药皂的杀菌剂和除臭剂等。TMTD 由甲二胺与二硫化碳在氢氧化钠溶液中作用生成二甲氨基磺酸钠后,再用过氧化氢或次氯酸钠氧化制得。

3,4',5-三溴水杨酰苯胺也用作杀菌剂,为白色粉末,不溶于水,而溶于热的丙酮中,容易溶解于二甲替甲酰胺中。3,4',5-三溴水杨酰苯胺纯品的熔点为 227~228℃,可从氯苯,再从丙酮中重结晶来提纯;工业品的熔点一般为 210~220℃。3,4',5-三溴水杨酰苯胺的抗菌范围较广,不仅对革兰氏阳性菌有效,而且对革兰氏阴性菌及某些霉菌也有效;由于它的毒性低,对皮肤刺激性小,无光敏性,对热较稳定,因此适宜于制杀菌皂和除臭皂。在药皂中,3,4',5-三溴水杨酰苯胺的用量一般为 0.5%~1.0%,可由水杨酰苯胺溴化或由 3,5-溴代水杨酸与对溴苯胺反应而得。

九、二氧化钛

二氧化钛俗称钛白或钛白粉,分子式为 TiO_2 ,是白色粉末。二氧化钛的化学性质相当稳定,在一般情况下不与大部分化学试剂起作用,折射率很高,是一种重要的白色颜料和瓷器釉药。二氧化钛在肥皂中用以遮盖肥皂的透明度,使之显白,用量一般为 0.2%左右。香皂要求较高,用的是颜料用的规格,用量一般为 0.025%~0.20%。二氧化钛的质量好坏,关键在于着色力指标的高低。二氧化钛可由钛铁矿用硫酸分解和除铁后,经水解制得。

第二节 沸煮法制皂

一、皂用油脂的选择和调配

1. 皂用油脂的选择

一般说来,动、植物油脂都可用作生产肥皂的原料,但不是随便单用一种油脂就可以生产出合乎要求的产品。固体油脂制得的肥皂脆性大、溶解度差、洗涤去污性能不太好;液体油脂制得的肥皂,一般比较软烂,溶解度大,质量较差。偶碳饱和脂肪酸钠皂随相对分子质量的增加、表面活性的增加而溶解度减小。有人认为相对分子质量适中的豆蔻酸钠的一般性能最理想,但

是天然油脂中含量很少。事实上合适的脂肪酸钠皂为月桂酸钠、豆蔻酸钠、棕榈酸钠和硬脂酸钠。硬脂酸钠有很好的表面活性,但常温下在水中的溶解度很低;月桂酸钠的溶解度相当好,泡沫也多,但表面活性较差。所以高于 18 碳和低于 12 碳的饱和酸都不宜作为肥皂的基本部分。油酸钠的溶解度很好,表面活性也不差;亚油酸钠和亚麻酸钠的溶解度都很好,但容易氧化,因此在制皂时应尽量避免使用。蓖麻酸钠由于含有羟基,对电解质的敏感性很低,能减少椰子皂对皮肤的刺激性,增进肥皂的“可洗性”,可适量掺用;松香有接近于不饱和脂肪酸的性能,能稍稍增进肥皂对电解质的容纳性,并略有防止不饱和脂肪酸酸败的效果。

用一种油脂制肥皂,质量不佳,应该将固体油脂与液体油脂作适当配比,才能制得质量较好的肥皂。

2. 油脂的配方

决定肥皂油脂配方时应考虑以下几个方面:

- ① 满足肥皂的质量要求。肥皂应硬度适当,在温水中有一定的溶解度,泡沫要足够,耐用,收缩少,基本上不冒白霜,气味、色泽正常。
- ② 油脂来源容易,尽量就地取材,降低成本。
- ③ 有利于制皂工艺操作。
- ④ 油脂配方的依据:

第一,混合脂肪酸的凝固点。这是肥皂厂在拟定配方时的主要参考依据,它和肥皂的硬度有关。一般洗衣皂,脂肪酸凝固点控制在 38~43℃,冬季可低一点(38~40℃),夏季则要高一点(40~43℃)。

各种油脂的脂肪酸凝固点不是直接测定的,而是取一般经验数据,然后用算术平均的方法近似地计算出混合油脂的混合脂肪酸凝固点。

$$t = \frac{t_1w_1 + t_2w_2 + \cdots + t_nw_n}{100}$$

式中 t ——混合脂肪酸凝固点
 $t_1, t_2, \cdots, t_n$ ——配方中各组分油脂的脂肪酸凝固点
 $w_1, w_2, \cdots, w_n$ ——配方中各组分油脂的质量分数

几种油脂的脂肪酸凝固点经验数据见表 1-3。

表 1-3 几种油脂的脂肪酸凝固点经验数据

油 脂 名 称	脂肪酸凝固点/℃	油 脂 名 称	脂肪酸凝固点/℃
牛 油	45	米糠油	25
羊 油	45	蓖麻油	3
猪 油	36	海棠油	35
硬化油	58	茶 油	18
柏 油	53	梓 油	4~12
漆 油	55~57	向日葵油	18
木 油	40~42	骨 油	38
椰子油	25	棕榈油	11
棉子油	32~35	蛹 油	10
花生油	30	鱼 油	23
豆 油	23	松 香	25
菜 油	14	山苍子油	15