



无水酒精 简易制造法

李惠敏 編著



輕工業出版社

內 容 介 紹

无水酒精用途很多，它可与汽油混合作燃料，可以作医药农药等方面的溶剂，也是重要的化工原料，由于生产发展的需要，自1958年大跃进以来，各地都在搞用土法生产无水酒精的试验，各地都希望能得到这方面的技术资料。

本书扼要地介绍制造无水酒精的各种方法及其原理，尤其侧重在介绍土法及其他简易方法。然后对各种方法作了评价。可以供制造无水酒精者参考。

无水酒精简易制造法

李惠敏 編著

*

輕工业出版社出版

(北京市厂安門内白厂路)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 099 号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华書店科技发行所发行

各地新华書店經銷

*

787×1092毫米1/32 • $\frac{24}{32}$ 印張 • 15,000字

1959年12月第1版

1959年12月北京第1次印刷 印數：1—2,000

統一書号：15042·922 定价：(10)0.13元

无水酒精簡易制造法

李惠敏 編著

輕工業出版社

1959年·北京

目 錄

第一章	什么是无水酒精.....	(3)
第二章	制造无水酒精的基本原理.....	(5)
第三章	制造无水酒精的方法.....	(7)
一、	生石灰脫水法.....	(7)
二、	醋酸鉀及醋酸鈉混合液脫水法.....	(15)
三、	苯脫水法.....	(18)
四、	其他方法.....	(22)
第四章	对各种制造无水酒精方法的評價.....	(23)

第一章 什麼是无水酒精

无水酒精，又叫做绝对酒精，从名称上可以看出，它是一种基本上不含水份的酒精。它的用途，主要有下列几方面：

1. 可以与汽油混合，做内燃机的燃料；
2. 可以做医药、农药以及油脂浸出等方面的溶剂；
3. 可以作为化学试剂，供应实验室的需要。

由于无水酒精的用途，在国民经济中占据很重要的地位，因此它的经济价值也很高。如每吨普通酒精的出厂价，一般为1,200~1,500元，而每吨无水酒精则分别为6,000~8,000元，为普通酒精的5倍多。

至于无水酒精的质量规格，目前尚未有统一的国家标准。根据中华人民共和国药典规定，无水酒精的标准为：

1. 含乙醇(C_2H_5O)不得少于99%；
2. 为无色澄明易流动并易挥发的液体，臭特殊，味灼烈，露置空气中引湿性极强；
3. 于15°C时比重为0.798以下；
4. 一切化学检验指标，同该药典中“醇”项下的方法（即化学工业部颁发的医药酒精标准）。

武汉市医药公司生产的供实验用的无水酒精规格如下：

1. 比重：0.79 (25°C/25°C)；
2. 乙醇含量：99.2%以上；
3. 化学成份：
 - ① 水溶液：合格。（即不混浊）
 - ② 不挥发物：0.002%。
 - ③ 酸（以醋酸计）：0.003%。

- ④ 砷（如氮）：0.0003%。
- ⑤ 杂醇油：无反应。
- ⑥ 甲醇：0.1%。
- ⑦ 硫酸灼黑物：合格。（即不变色）
- ⑧ 高锰酸钾还原物：微量。

德国专卖局采用混合汽油用无水酒精的规格如下：

- 1. 酒精浓度：最低99.8%（重量）或99.88%（容积）。
- 2. 蒸发残渣：不超过5毫克/升酒精。
- 3. 氯：不超过1毫克/升酒精。
- 4. 铜：不存在。
- 5. 酸（以醋酸计）：不超过15毫克/升酒精。
- 6. 三氯化乙烯：不超过90毫克/升酒精。
- 7. 醛：不超过1毫克/升酒精。

日本药局方无水酒精的规格及试验方法如下：

1. 无水酒精，系无色透明，具有挥发性的液体。反应为中性。呈特有的香气。78~79℃时沸腾。与水、乙醚、四氯化碳、苯等可以任意混合，并澄清透明。比重0.796~0.797。含纯乙醇99.46~99.66%（容积）[即99.11~99.44%（重量）]。

2. 本品无异臭。与水混合，不得呈浑浊状态。本品加10毫升同容积的水稀释后，加入1毫升硝酸银溶液，再滴加氨水，即生成沉淀，放置于暗处，直到沉淀消失，在24小时内，不得混浊或有变色。

3. 取本品10毫升，加碱液0.2毫升，蒸发到剩余约1毫升时，再加入稀硫酸过饱和液，不得发生杂醇油臭。

4. 取本品5毫升，装入试管中，小心地加入硫酸5毫升，经长时间放置，在两液层的接界处，不许有生成蔷薇色的环带。

5. 取本品10毫升，放于試管中，加高錳酸鉀溶液1毫升，在20分鐘內，不得变为黃色。

6. 本品100毫升，以1分鐘馏出10滴的速度，進行緩慢蒸餾。取初馏液10毫升中的0.1毫升，装入試驗管中，加入1%高錳酸鉀溶液5毫升，再加硫酸，放置2~3分鐘后，加入草酸溶液（1：12）12毫升脫色。如果試驗仍呈黃色时，則再加1毫升硫酸，振盪使之完全脫色，然后加入亞硫酸品紅溶液5毫升，將試管塞住，輕輕搖动后放置之，在1小时內不呈色，即使呈色，仅允許帶有極微的藍色。

7. 本品用硫化氫及氨水不得染色。

8. 將本品10毫升蒸发后，用天平称量，不得遺有殘留物。

以上所列各种无水酒精的規格标准，都是比較高的。有些厂所生产出来的无水酒精，完全可以达到这些标准，当然是很好的。另外有的厂由于生产条件較差，生产出的无水酒精規格較低，但能够滿足某些部門的需要（如油脂浸出等所需的无水酒精規格要求較低），同样應該大力提倡的，因为生产的目的是为了滿足需要。虽然各国規定无水酒精的标准中，酒精濃度都是極高的（一般在99%以上），但从蒸餾的角度来看，只要在精餾中采取脫水的措施，精餾出在酒精—水混合液恒沸点以上濃度的酒精[即97.2%（容積）或95.57%（重量）的酒精]，都应该属于无水酒精的范围。

第二章 制造无水酒精的基本原理

制造无水酒精的方法，与制造一般酒精的方法不同，它不能用通常的精餾方法精餾出来。因为酒精—水的混合物，当其中酒

精成分达97.2%的容積时（即95.57%重量时） 在常压下沸点最低。这就表明，在常压下当酒精-水混和液中酒精的濃度达到97.2%（容積）时，則混合液中所含的酒精份量，与其所蒸发的蒸汽中的酒精份量相等。这就是一般所謂酒精-水混合液的恒沸点。因此只用通常的精餾方法，是不可能精餾出超过97.2%（容積）的酒精的。为了進一步說明这个問題，茲将各种濃度的酒精，在标准气压下（760毫米）的沸点，列表比較于下：

酒精%(重量)	酒精%(容量)	沸点(°C)
100	100	78.3
99	99.40	78.243
98	98.76	78.205
97	98.12	78.181
96	97.47	78.174
95.57	97.2	78.15
94	96.1	78.195
92	94.7	78.259
90	93.27	78.323

根据以上道理，可以明显地看出，利用普通的精餾方法，不能提出无水酒精来。那么我們用什么方法，才能制出无水酒精呢？从理論上講，可以用如下几个方法来進行。

1. 利用脫水剂，如生石灰、无水石膏、氯化鎂、醋酸鉀、醋酸鈉等，脫去酒精中所含的水分，以制造无水酒精。

2. 利用拖带剂，如苯、四氯化碳、三氯乙稀等，使酒精-水与拖带剂三者，构成三元共沸混合物，从而精餾出无水酒精。

3. 利用减压精餾的方法，使酒精-水恒沸混合物向酒精濃度增大的方向发展，从而制出无水酒精。

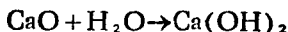
第三章 制造无水酒精的方法

制造无水酒精的方法很多，现在仅将几种主要的、有代表性的方法，分述于下：

一、生石灰脱水法

(一) 理論方面

利用生石灰脱水的方法，以制造无水酒精，在理論上来講，主要是根据下列反应進行的：



生石灰 水 熟石灰

根据上面这个反应，每脫去 1 公斤的水，在理論上应该用生石灰 3.11 公斤。但在生产实际上，所用生石灰的数量要多一些。这是因为：

1. 生产中的吸水反应，不容易象理論上那样的彻底。
2. 部分酒精能与生石灰中的鈣起作用，变成酒精化鈣 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Ca}$ 。

由于部分酒精与生石灰起作用变成酒精化鈣，所以利用此方法制造无水酒精时，其无水酒精的收得率，仅为理論上应制取无水酒精量的 75% 左右，尙存留在石灰中的 25% 的酒精，虽經加水再蒸餾回收酒精，其損失率也还有 5 ~ 8 % 之多。

(二) 生产实际方面

利用生石灰脱水的方法，在生产实际方面，大体可分两类。一为气相脱水法，一为液相脱水法，现在分別介紹于下：

1. 生石灰气相脱水法

生石灰气相脱水法的基本操作要点是将生石灰打成小碎块后均匀地撒于塔板上，使酒精蒸汽通过生石灰层而脱水，从而制出无水酒精。具体方法如山西省轻工业厅1958年在該省洪山县試点时所采取的土设备制造无水酒精的方法。

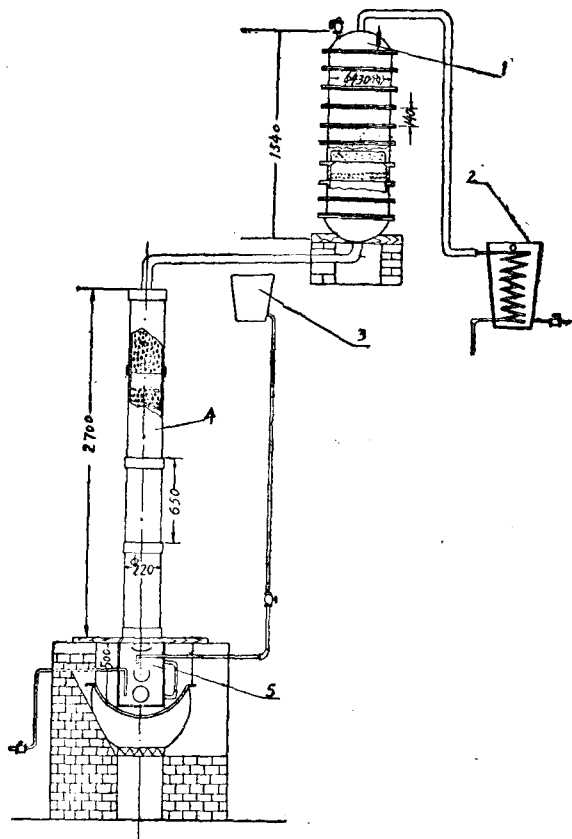


图1 山西洪山县試制无水酒精生产设备

1—脱水塔；2—冷凝器；3—进料缸；4—蒸馏塔；5—水浴锅。

(1) 設備情况 (如图 1)

① 加热部分 加热采用普通的磚灶，將鉄鍋安裝于磚灶上，鉄鍋直徑約 1 米，高（包括鍋深与灶壁高）0.5~1 米。酒精蒸餾塔从鍋內裝起，使其裝原酒的煮沸室部分全在鍋內。这样蒸餾时在鍋內加水，用直接火將鍋內的水加热，即可使蒸餾塔煮沸室內的酒沸騰而蒸发。

② 煮沸室 蒸餾塔下部裝原酒的煮沸室，用鉄皮制成，为圓筒形，直徑 26.5 厘米，高 100 厘米，在煮沸室的上下部位，安裝一連管，以便于原酒精的加热。另外在煮沸室上还有水位表，加原酒管、排廢水管。煮沸室內的上部还安有擋气板。

③ 蒸餾塔 蒸餾塔为陶管制成，共四节，每节高 76 厘米，內徑 21 厘米。每节上安有两层篩板，篩板上以瓷环做填料，瓷环的大小为 $25 \times 25 \times 3$ 毫米。填料占各塔节的总容积的 $\frac{2}{3}$ 。

④ 脫水塔 是特制的陶塔板 9 节，以及上下的封盖。塔板每节高 15.2 厘米，內徑为 43 厘米。每节內裝竹篾子一个，便于鋪放石灰，篾子的空隙为半厘米。

⑤ 冷凝器 与一般冷凝器相同。

如上所述的設備，每日可間断蒸餾四次，共可生产无水酒精 100 余公斤。

这套設備的投資，总共只需要 200 余元，計

陶管（四节） 6.8 元

鉄鍋（一个） 20 元

鉄皮制蒸餾塔煮沸室（一个） 40 元

陶制脫水塔（一套） 90 元

冷凝器（一个） 50 元

其他費用 50元

總計 236.8元

(2) 操作情況

① 在正式操作前，先將脫水塔拆下，將每層都裝上直徑約3厘米的生石灰塊5~5.5公斤，然後再安好，密封，接上酒精蒸汽管。另外將鐵鍋內加水，使水位至蒸餾塔煮沸室的 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{2}$ 。

② 操作開始時，首先用直接火，將鍋內水加熱到 80°C ，然後再經煮沸室內加60%（容積）的原酒^①約150斤。關閉加料口，將鍋內水煮沸，則煮沸室內的原酒隨即沸騰，酒精蒸汽即沿蒸餾塔上升，進入脫水塔，經過生石灰脫水，高濃度酒精蒸汽進入冷凝器冷凝後，即成為無水酒精，利用此法所制出的無水酒精，其酒精濃度在98~99%之間，最高時可達到99.3%。

(3) 改進意見

① 此種設備，如能增添幾個脫水塔，輪流使用，即可減少空隙時間，增加生產。

② 蒸餾塔的煮沸室如能加大，則蒸餾效率亦可適當提高。

再如湖南省道縣商業局所採取的方法，也是可供各處參考的。具體如下：

(1) 設備情況（如圖2）

該設備的主要的部分是蒸發鍋一個，脫水箱1座，冷卻器1個，以及回流管與導汽管等。全部設備價值僅200元左右。而該設備的生產效率，每日（按24小時計算）可產98度以上的

① 當時系以白酒制無水酒精，故加入的原酒僅60%（容積），如能利用90%（容積）左右的粗酒精制無水酒精，則此設備的利用率，當可大為提高。

无水酒精250公斤。其中酒精浓度最高时，可达99.5以上。

(2) 操作情况

① 在开机前，首先对设备进行全面的检查，以免开机时发生漏水漏汽的事故。

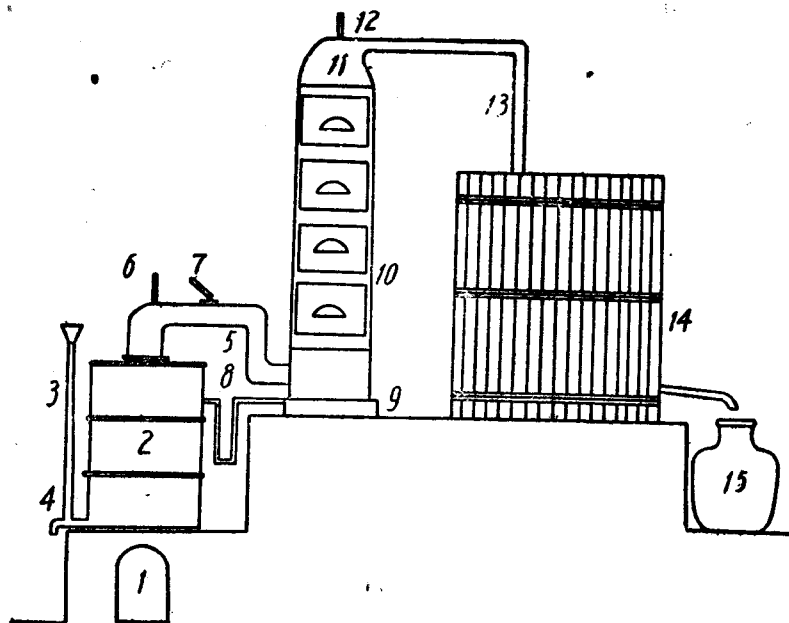


图2 湖南省道县商业局土法制无水酒精设备示意图

1—磚灶；2—蒸发鍋（汽油桶代用）；3—加料管（兼水位观测管）；4—廢水管（內径8分）；5—导气管（內径3寸）；6—摄氏溫度表；7—气閘（土造开关）；8—回流管（內径8分）；9—箱座（石座或磚座）；10—脱水箱（下为空厨，上有4層篩眼抽屜脱水剂裝履內箱全高5尺，長寬各1.2尺、用顏料桶鉄皮制成、制做時注意抽屜与箱壁の密合，下部固定在箱座內）；11—箱頂（鉄皮制，內裝篩眼過濾篩眼板2層）；12—摄氏溫度表；13—导气管（內径1寸半）；14—冷却器（木桶內裝蛇形冷却管玻璃制）；15—酒精容器（酒桶）。

② 設備檢查后，將脫水劑（即生石灰碎塊）裝入脫水箱內（每一箱內裝入2/3）。同時將另一種脫水劑（粗氯化鎂，俗稱老鹽滷）裝入蒸發鍋內，然後再將80~90度的原酒精，裝入蒸發鍋內。蒸發鍋內裝入原酒精與脫水劑的比為1比1。

③ 蒸發鍋的加溫，採用土灶燒火的方法。燒火時，必須保持火力均勻，勤燒少燒，燒的火力過猛，不但所產無水酒精度數會降低和波動，而且造成跑酒汽、損失酒精的事故。

④ 原酒在蒸發鍋內經燒火加溫后，溫度逐漸上升，直至沸騰，此時原酒精中所含的水份，經蒸發鍋里的脫水劑脫去一部份，濃度增高了的酒精蒸汽，再隨導管進入脫水箱，經過脫水箱內的脫水劑，再一次的脫水，無水酒精的蒸汽即進入冷卻器，冷凝后，即成無水酒精。

⑤ 當脫水箱內的脫水劑，失去脫水能力時，必須即時更換，否則就不能繼續生產出無水酒精。當蒸發鍋中廢水過多時，必須即時放出，否則也會影響無水酒精的生產。

由脫水箱中換出的熟石灰，仍可做一般的熟石灰應用。由蒸發鍋廢水中放出的老鹽滷，可以回收循環使用。

（3）改進意見

① 應將直接火加熱的方法，改為利用土鍋爐的蒸汽加熱，以便保證安全。

② 脫水箱可裝兩座，由兩根導汽管分別導入，循環使用，可以提高設備效率。

此外作者於1958年在江西省南昌縣綜合試驗廠，利用更為簡單的土設備（如圖3），同樣可以製出98~99℃的無水酒精。但必須說明，當時將酒精裝入鐵桶內，用直接火加熱是很危險的，應改為利用土鍋爐發生蒸汽，間接加熱，或利用類似山西用水浴法加熱，都可以保證安全。

2. 生石灰液相脱水法

生石灰液相脱水法的基本点是将粉碎的生石灰，装入脱水罐内，与原酒精混和加热，以脱去酒精中的水份，从而制出无水酒精，一般应采取如下的方法：

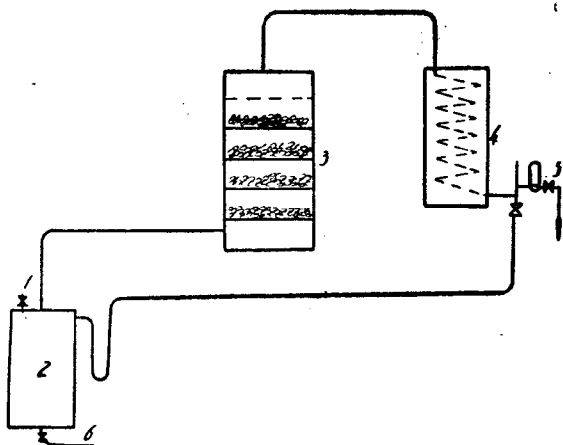


图3 江西南昌综合试验无水酒精生产设备

1—进料口；2—蒸馏罐；3—脱水塔；4—冷却器；5—接酒器；6—废水口。

(1) 设备情况 (如图4)

① 脱水罐 是铁制的圆桶形的罐，罐内设有搅拌器，加热用间接蒸汽管，罐上有投料口、压力计等。

② 蒸馏塔 利用铁板或其他代用材料皆可，要求是不漏蒸汽。塔内填上大块的填料或空塔皆可，因为无水酒精的浓度，是靠生石灰的脱水，不是靠蒸馏塔来提高的。塔顶装有两根无水酒精蒸汽管，一根通向洗涤罐，另一根则直接导入冷却器。

③ 洗涤罐 利用铁板或其他代用材料皆可，其要求也是

严密不漏汽。洗涤罐上部，除由蒸馏塔来的无水酒精蒸汽管通入外，还有另一根管，将经洗涤后的无水酒精蒸汽导向冷却器。洗涤罐的下部，有一根导管通向脱水罐。

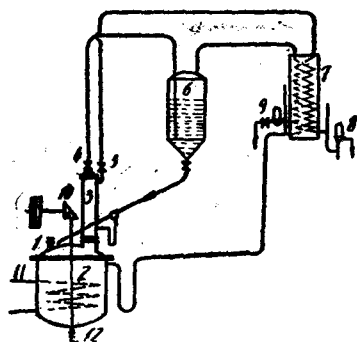


图4 生石灰液相脱水设备

1—投料口；2—脱水罐；3—蒸馏塔；4.5—阀门；6—洗涤罐；7—冷凝器；
8.9—检酒器；10—搅拌器；11—蒸汽管；12—石灰乳放出口。

④ 冷凝器 与一般冷凝器相同。

(2) 操作情况

① 先将粉碎过的生石灰投入脱水罐内，再将原酒精注入脱水罐内，并关闭投料口，将阀门(5)打开。

② 加热并开动搅拌器，由于酒精与生石灰反应，能够产生热量。致加热后很快就会沸腾。

③ 脱水罐中的酒精沸腾后，即进入蒸馏阶段，此时应加强检查无水酒精的浓度。当浓度尚未达到标准时，即进行回流。浓度足够时，可开阀门(4)，关闭阀门(5)，使无水酒精蒸汽，通过洗涤罐以除去所带的石灰微粒，再导入冷凝器冷凝，最后从检酒口(8)流出成品。

④ 在蒸馏后期，当酒精浓度下降，达不到规定标准时，

应开閘門(5)，关闭閘門(4)，使这些不足度的酒精蒸汽，直接通过冷凝器，由檢酒口(9)流出，輸入另外的容器內，准备下次做各原酒精，再進行脫水蒸餾。

(5) 蒸餾結束时，应先开投料口閘門，再关闭閘門(5)，同时从投料口处加入冷水，并开动攪拌，将石灰乳由放出口(12)放出。放出的石灰乳中，如仍有少量酒精存在时，应通过蒸餾的方法回收。

以上所介紹的这种生石灰液相脫水法，如有条件，将脫水罐改为加压脫水罐。在操作时，利用4~5气压的压力，使生石灰—原酒精進行脫水反应，則可防止其生成化合物，减少酒精的损失，另外还可縮短脫水的时间。

二、醋酸鉀及醋酸鈉混合液脫水法

[此法又称为希亚格(Hiag)法，因为它是德国木炭工业公司于1934年首先采用的方法]。

(一) 此法脫水的原理

因为醋酸鉀与醋酸鈉是一种具有脫水性能的盐类，能溶于水及酒精，所以可以用以脫去酒精中的水份。由於这两种盐类，都容易加热溶化，所以它可以在溶液状态下脫去酒精中的水份。另外这两种盐类吸水后，加热可以排除其中的水份，所以可以循环利用。

由於此方法为液体脫水，脫水剂又可循环利用，所以要使生产自动化和連續化就有了有利的先决条件。

(二) 生产实际

1. 設備情况 采用此种方法制造无水酒精时其主要設備是由脫水剂的脫水罐、溶解罐、蒸发罐以及酒精的脫水塔、酒精回收塔等組成(如图5)。