

乙二醇的制造

李光輝 編

化学工业出版社

乙二醇的制造

李光輝 編



化学工业出版社

本书叙述了乙二醇及其原料氯乙醇、环氧乙烷的化学性质及其应用范围。詳細地说明了从酒精制造乙二醇的工艺过程，生产中关键技术问题及其解决方法。成品及中间产品的生产检验方法和仪器。并说明了生产乙烯、氯乙醇、环氧乙烷及乙二醇的主要设备的构造。

本书供从事于利用酒精制造乙二醇工业的工程技术人员、工长及工人参考学习用。

本书经薛厚生工程师校阅。

乙二醇的制造

李光辉 编

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第 092 号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092毫米1/32 1959年9月第1版

印张：1 $\frac{12}{32}$ 插页：4 1959年9月第1版第1次印刷

字数：31千字 印数：1—1500

定价：(10) 0.20元 书号：15063·0546

目 录

序言	(2)
第一章 乙二醇概述	(3)
第二章 酒精、乙烯、氯乙醇、环氧乙烷及乙二醇的物理化学性质、工业技术条件及其分析方法	(7)
第三章 酒精脱水制造乙烯	(24)
第四章 乙烯之次氯化	(26)
第五章 环氧乙烷的生产	(28)
第六章 乙二醇制造工艺过程	(30)
第七章 生产检验	(33)
第八章 土法生产乙二醇介绍	(35)
附 录 1: 酒精水溶液的密度	(38)
附 录 2: 乙二醇溶液密度及折光率	(41)

序 言

乙二醇是一种极为重要的有机化工原料。它可以直接用于航空工业、汽车工业、电气工业部门。而它的衍生物更是种类繁多，用途广泛。例如以乙二醇为主要原料制备的特丽纶合成纤维，可以做成很漂亮的服装，亦可以织成工业用布。乙二醇还可以做成塑料工业所不能缺的增塑剂。其他如印染、炸药、香料、医药、石油、冶金等工业部门以及农业都少不了它。所以在建设社会主义事业中必须相应地发展这个品种的生产。

本书目的在于阐明从酒精制造乙二醇的生产方法和成品检验。本书所列举的技术指标主要以化学工业设计院锦西设计研究分院中间车间的结果为依据，并参照了化学工业研究院的研究报告及苏联设计资料以及 G. O. Curme: Glycols 等书汇编而成的，并将最近国际上已经获得的成就列在最后一章中。我们亦考虑到乙二醇生产在农村遍地开花的可能性，因而讨论了环氧乙烷在常压下水解的反应。

本书只能看作国内乙二醇生产的初步总结，很多技术问题尚待今后生产发展中去解决。本书编者在公余之暇执笔，时间不足，又受水平的限制，书中错误在所难免，尚祈读者们给予批评和指示。

本书在编写过程中曾得到副院长薛厚生工程师的几次校阅和修改，编者深为感谢。

编者 于锦西 1958 年 9 月

第一章 乙二醇概述

乙二醇及其衍生物在汽車、紡織、炸藥、化妝品、制藥、石油、冶金工业及农业等部門有广泛的用途。乙二醇冷冻液用于汽車冷却系統、冰淇淋設備、啤酒冷却及其他商业冷却系統。它是飞机发动机、机关枪、軍用坦克等之冷却剂。一部份乙二醇用作烟草、明胶等之湿润剂。乙二醇是漆木时防起皮剂，抗干紡織漿，动力流体及电解电容器糊等之重要成份。乙二醇是清淨金属剂、紡織工业潤滑剂。一部份乙二醇用于气体脫水及空气处理。較重要的用途分述如下：

抗冻剂 重要用途之一是汽車冷却系統的抗冻剂，其优点是降低了水的冰点，就是在最冷的地方也不致冻坏汽車引擎，而且降低了水的腐蝕性，同时它并不影响水的冷却性能。

低融点炸藥 甘油和乙二醇混合后硝化所得的炸藥融点很低，抗震性良好，运输和保管过程中都比硝化甘油安全得多。

瓊璐玢（玻璃紙）軟化剂 瓊璐玢中加入10~20%的乙二醇，可以大大改善它的脆性，因此它是作为軟化剂而加入的。

树脂及增塑剂 由于乙二醇价格低廉，因此用它生产各种聚酯类。聚酯类有些是重要的增塑剂，有些是重要的合成纖維原料。

电解电容器糊 乙二醇的硼酸或者硼酸盐溶液是广泛用作电解电容器的电解质。

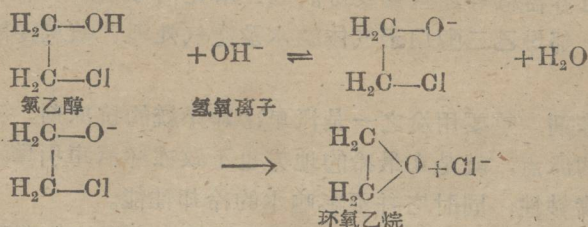
特丽綸纖維 由乙二醇与对苯二甲酸縮聚所制得的聚酯纖維“特丽綸”是一种优良的合成纖維。它是我国解决穿衣問題的重要产品之一。

乙二醇的用途既然如此广泛，它便成为重有机合成工业主要产

品之一。在建設社会主义工业体系中的作用真是方兴未艾。預計最近期內全国土洋結合的化学工业遍地开花，根据各地特殊条件必須有其相适应的工业生产方法。乙二醇工业化生产方法亦是多种多样的。我們择其要者簡述如下：

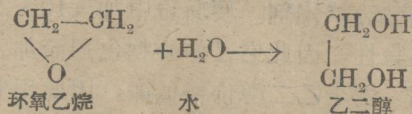
一、环氧乙烷法

从氯乙醇碱化法生产环氧乙烷为一种較成熟的生产方法；亦是本书介紹生产乙二醇的主要內容。反应原料为含 8 % 氯乙醇的水溶液与 12 % 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 石灰乳混合加入碱化器中碱化。碱化器汽相温度 100°C ，液相温度 $102\sim 104^\circ\text{C}$ 。絕对压力 860 毫米水銀柱。其反应机理为二次反应：



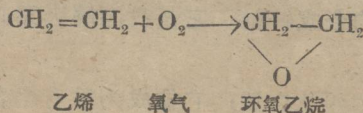
反应速度与氯乙醇及 OH^- 的浓度有关。

环氧乙烷在高压水合得乙二醇。其反应机理为：



环氧乙烷与水配料比为 1:6，反应時間 29 ± 1 分鐘，溫度 $190\sim 210^\circ\text{C}$ ，压力为 18~22 大气压力。原料中乙醛含量应不大于 0.4%。实得最高产率为理論值的 83%。

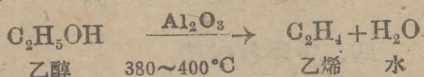
环氧乙烷也可由乙烯直接氧化而成，其机理为：



其原料为含乙烯 4~5 % 的空气(体积), 反应压力在常压或 5~6 大气压, 反应温度 200~240°C 下通过银触媒催化进行。接触时间为 3~5 秒钟。一次转化率按乙烯计为 50%。

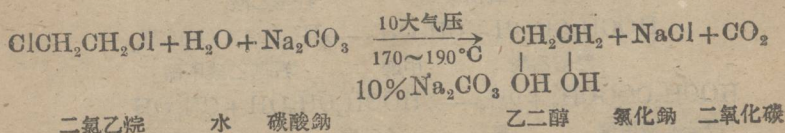
这种生产方法国内尚未工业化。估计锦西设计研究分院在 1959 年建成中间试验设备进行试验生产。

綜前所述, 乙二醇生产最基本的原料还是乙烯; 乙烯可以从酒精脱水而得



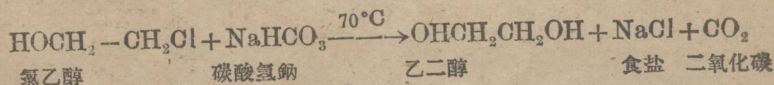
乙烯亦可从石油废气中分离精制而得。还可从乙烷在 800~880°C 时脱氢制取。由电石发生的乙炔以钨或氧化铬镍为触媒加氢在 200°C 下生成乙烯。这些方法在我国尚未达到工业化生产; 估计在 1959 年锦西设计研究分院能进行中间试验生产。

二、二氯乙烷水解法



二氯乙烷系将乙烯与氯气按 1.1:1 分子比的混合气体通入二氯乙烷液中在 30°C 以下反应而得。锦西设计研究分院已有较成熟的中間规模生产。

三、氯乙醇水解



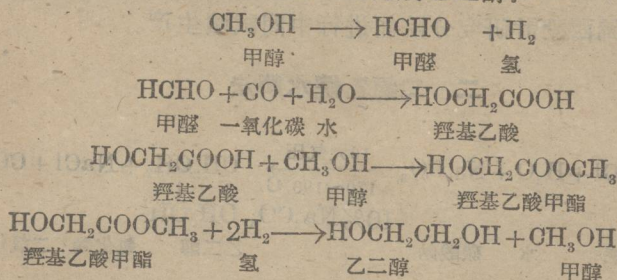
这个方法所获得的乙二醇成品虽含氯根较高, 但是已适用于一般工业用料; 而生产中可以避免使用较高的压力, 創造了全国遍地

开花的条件。錦西設計研究分院及湖南省工业厅均已在實驗室試制成功。但在工艺上較环氧乙烷法有以下几个缺点：

- (一) 水解質必須保持碱性以便吸收HCl；
- (二) 对容器有侵蝕作用；
- (三) 产品本身在制造过程中发生聚合作用；
- (四) 碱性較大，产生氯乙炔及乙炔，所以其产率仅是理論量的44~48%，而环氧乙烷法的收率可达65~80%。

四、甲醛合成法

甲醛与一氧化碳及水在較高气压下合成为羟基乙酸，后者与甲酯起酯化作用成为羟基乙酸甲酯。再在銅及鎂氧化物触媒存在下于125~325°C溫度及400大气压下氢化成乙二醇：



五、乙炔直接与氧气及水蒸汽反应

在150~300°C溫度及高压下 C_2H_2 、 O_2 及 H_2O 通过 Pb、Bi、Ag、Ni、Sn及 O_3 等触媒反应生成乙二醇。

本书以后各章节主要叙述环氧乙烷法制造乙二醇。

第二章 酒精、乙烯、氯乙醇、 环氧乙烷及乙二醇的物理化学性质、 工业技术条件及其分析方法

第一节 酒 精

物理性质

分子式 C_2H_5OH

分子量 46.05

95%酒精比重 $d_{20}=0.798$ 克/毫升

$d_{25}=0.785$ 克/毫升

沸点 在760毫米水银柱下为 $78.32^{\circ}C$

熔点 $-112^{\circ}C$

蒸发热 206.4仟卡/公斤($80^{\circ}C$)

燃烧热 328仟卡/公斤

液体的热容量 0.598仟卡/公斤 $^{\circ}C$

蒸气的热容量 0.29仟卡/公斤 $^{\circ}C$ (在 $40\sim 110^{\circ}C$ 之間)

粘度 在 $25^{\circ}C$ 时1.084厘泊

溶于水

95.6%酒精与水成恒沸点溶液(沸点为 $78.1^{\circ}C$)

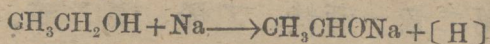
与空气混合的爆炸极限3.3%~18%(按体积計)

蒸气压力(毫米水银柱(如下:

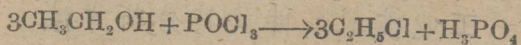
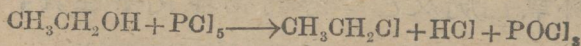
溫度 $^{\circ}C$	31.3	-12	-2.3	+8.0	+12.0	+26.0	+34.9	+48.4	+63.5	+78.4
压力	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760

化学性質

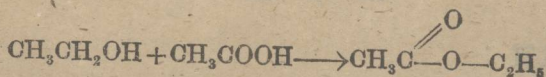
与硷金属反应:



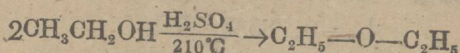
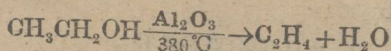
与卤化磷反应:



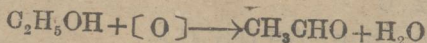
酯化反应:



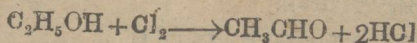
脱水反应:



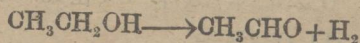
氧化反应:



与卤素反应:



脱氢反应:



与有机鎂化合物反应:



工业技术规格:

乙醇含量 95% 以上

乙醛含量 $< 0.002\%$

杂醇含量 $< 0.003\%$

乙醚含量 < 50 毫克/升

呋喃甲醛 无。

分析檢驗方法

取50毫升工业酒精置量筒中，調节其溫度在 15°C ，然后用比重計或韦氏天平測出其比重数值；从醇比重表(見附录)即可查得其百分含量。例如：在 15°C 时測得其比重为 0.809 查表得其含量为 95.03%。

第二节 乙 烯

物理性質

分子式 C_2H_4

分子量 28

密度 1.2609克/升(0°C 及760毫米水銀柱下)

熔 点 -169.19°C

沸 点 -103.7°C

热容量(C_p) 0.404仟卡/公斤(在 $10\sim 120^{\circ}\text{C}$ 内)

粘 度 10×10^{-6} 泊(25°C 时)

导热性 407×10^{-5} 卡/克·秒· $^{\circ}\text{C}$

燃烧热 325.3仟卡/克分子

蒸气压(大气压)

温度 $^{\circ}\text{C}$	-104	-85	-80	-60	-40	-30	± 0	+6	+9.5	+9.9
压 力 公斤/厘米 ²	1	2.85	3.55	7.5	14.3	18.7	40.3	46.1	49.5	50.1

汽化热 118.5卡/克(沸点时)

膨胀系数 $6.894 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ (在 -17.8°C 时)

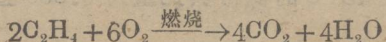
溶解度 $^{\circ}\text{C}$ 时为25.6毫升/100毫升水中

35°C 时为0.084%

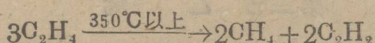
元素生成热 -12.5 仟卡/克分子

化学性質

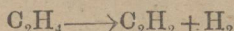
乙烯易燃，在空气中燃烧极限下限为 3~3.5%，上限为 16~29%，爆炸极限按体积計为 3~34%。



热分解

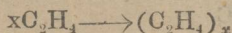


800°C以上乙烯分解成乙炔与氢

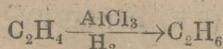


溫度再高 $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$

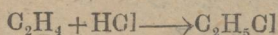
在压力或催化剂作用下聚合成树脂



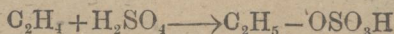
氢化：



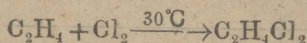
与卤化氢加成：



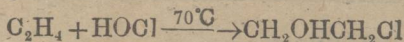
与硫酸生成乙基硫酸酯：



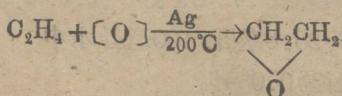
与卤素反应：



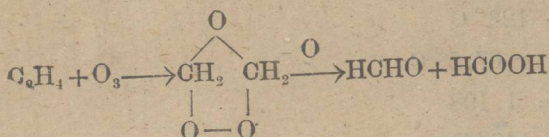
与次卤酸反应：



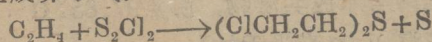
氧化反应：



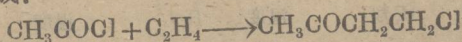
与臭氧反应：



与氯化硫生成芥子气：



与酰卤加成：



工业技术条件

乙烯纯度 不低于96% (体积比)

分析方法

原理 用22% H_2SO_4 的硫酸汞饱和溶液吸收 C_2H_4

试剂 22% H_2SO_4 ，硫酸汞

仪器 气体量管

分析操作：将配制好的吸收剂盛于水位瓶中，取气体 100 毫升盛于气体滴管中。打开水位瓶与滴管相通的截门，将吸收剂压入滴管中，充分震动使乙烯被 HgSO_4 吸收，至气体的体积不变为止。

计算

$$\text{乙烯}(\%) = \frac{A - B}{A} \times 100$$

式中

A——吸收前的总体积；

B——吸收后的总体积。

第三节 氯乙醇

物理性质

分子式 $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl}$

分子量 80.52

外观为无色易流动液体，有令人愉快之气味。能与水，乙醚及丙酮按任何比例混溶；微溶于四氯化碳及烃类中。

沸点 128°C

熔点 -67.5°C

比重₄²⁰ 1.198

閃点 140°F

42.5% 氯乙醇与水成共沸物, 沸点 97.85°C

氯乙醇之蒸汽压力(毫米汞柱):

温度	压力	温度	压力	温度	压力
0	1.85	65	82.75	83	173.2
10	3.80	70	100.55	85	187.36
20	7.36	72	110.92	90	222.72
30	13.53	74	121.19	100	375.58
40	23.74	75	126.33	127	599.33
50	39.91	80	152.00	128.6	760.00
60	64.49	82	166.14		

粘度 5013厘泊/ 15°C , 2688厘泊/ 30°C

气化潜热 122.97仟卡/公斤

在水溶液中标准生成热为 76.3 仟卡/克分子

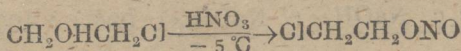
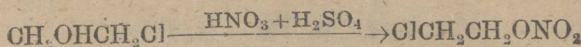
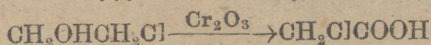
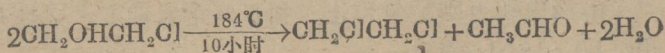
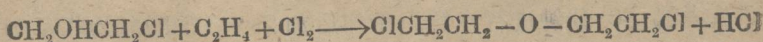
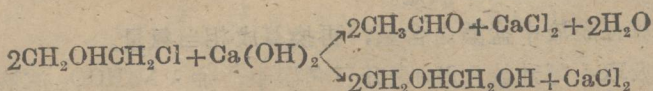
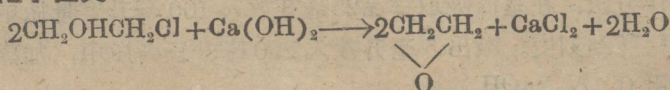
氯乙醇—水的平衡曲线

沸点 $^{\circ}\text{C}$	液相%	气相%	沸点 $^{\circ}\text{C}$	液相%	气相%
99.6	5	19.0	98.1	55	46.5
99.2	10	21.5	98.3	60	48
98.9	15	34	98.5	65	50.0
98.6	20	37	98.9	70	52.0
98.4	25	38.5	99.5	75	54
98.2	30	40	100.5	80	58
98.0	35	41	101.9	85	68.5
97.9	40	42.5	105.0	90	70
97.8	45	43.8	111.0	95	82.5
97.9	50	45.2	128.6	100	100

氯乙醇溶液的最低沸点:

压力(毫米汞柱)	水溶液的沸点℃	食盐饱和溶液沸点℃
760	97.8℃	101.4℃
504	86.4℃	90.7℃
400	80.55℃	85.4℃

化学性质



工业技术条件 (本厂半成品)

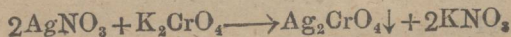
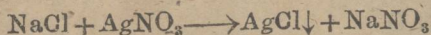
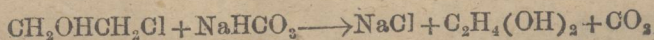
純度 8%

比重₄ 1.04

HCl含量 4%

分析方法 (指8%的氯乙醇)

原理 据 AgNO_3 与 NaCl 反应生成 AgCl 白色沉淀, 过量的 Ag^+ 与 K_2CrO_4 反应生成橘色 Ag_2CrO_4 沉淀, 由 AgNO_3 消耗量计算氯乙醇含量。



仪器 50 毫升滴管, 250 毫升三角瓶, 5 毫升移液管, 25 毫升移液管, 100 毫升容量瓶, 回流冷凝器, 100 毫升量筒, 1000 毫升量筒, 1000 毫升烧杯, 指示剂瓶, 电炉。

试剂: $0.1N \text{ AgNO}_3$, 20 克/升 NaHCO_3 溶液, $0.1N \text{ NaOH}$ 溶液, 20% H_2SO_4 , 5% 铬酸钾溶液, 0.1% 酚酞溶液。

操作方法: 在室温吸取样品 25 毫升放入 100 毫升容量瓶中, 用蒸馏水稀释到刻度。吸出 5 毫升放入 250 毫升三角瓶中, 加蒸馏水 50 毫升用 $0.1N \text{ NaOH}$ 滴定。

计算合成液中盐酸之含量, 再换算成相当氯量。

另吸取 5 毫升放入 250 毫升三角瓶中, 加入 NaHCO_3 溶液 100 毫升回流煮沸 30 分钟进行水解。冷却后加 2~3 滴酚酞为指示剂用 20% H_2SO_4 溶液中和至刚褪色为止。加 5% 铬酸钾 1~2 毫升为指示剂, 用 $0.1N \text{ AgNO}_3$ 滴定。

计算:

$$\begin{aligned} \text{一} \quad & \text{盐酸之氯当量 (克/升)} = \\ & = \frac{c.c. \text{ NaOH} \times N \text{ NaOH} \times 0.03646 \times 1000}{25 \times \frac{5}{100}} \times 0.972 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{二} \quad & \text{总氯量 (克/升)} = \frac{c.c. \text{ AgNO}_3 \times N \text{ AgNO}_3 \times 0.03546}{25 \times \frac{5}{100}} \\ & \times 1000 \end{aligned}$$

$$\text{三} \quad \text{氯乙醇 (克/升)} = (\text{总氯量} - \text{盐酸氯当量}) \times 227$$

第四节 环氧乙烷

物理性质

分子式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

分子量 44