

乙醚製造

И. Г. 扎柯蓋姆、А. В. 沙文斯基著

賈 靖 宏 譯



國防工業出版社



乙 醚 製 造

И. Г. 扎柯蓋姆、А. В. 沙文斯基著

賈 靖 宏 譯
潘 爲 海 校



國 川 工 業 出 版 社

內 容 介 紹

本書講用硫酸法製取乙醚的工藝過程，以極大的篇幅說明乙醚製造所採用的設備及其計算方法。有一章專講乙醚製品的分析。

本書供乙醚製造工廠之工程師及中級技術人員之用。

И. Г. ЗАКРЕЙМ и А. В. САВИНСКИЙ

ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛОВОГО ЭФИРА

Государственное научно-техническое издательство
химической литературы
Москва 1947 Ленинград

本書係根據蘇聯國家科學技術化學書籍出版社
一九四七年莫斯科、列寧格勒版譯出

乙 醚 製 造

〔蘇〕И. Г. 扎柯蓋姆、А. В. 沙文斯基 著
賈 靖 宏 譯
潘 爲 海 校

*

國防工業出版社 出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第074號
旅大日報印刷廠印刷 新華書店發行

*

850×1168 $\frac{1}{32}$ ·79 $\frac{1}{16}$ 印張·188,200字

一九五六年六月 第一版

一九五六年六月大連第一次印刷

印數：1—4,000冊 定價：(10)1.40元

目 錄

第 一 章

乙醚，其性質及製取方法

1. 前言	1
2. 乙醚的物理與化學性質	2
3. 乙醚的製取方法	9
4. 按硫酸法製造乙醚的程序	14
5. 原料及中間產品的簡要知識	27
乙醇	27
硫酸	36
苛性鈉	38
乙基硫酸	39

第 二 章

乙醚製造採用的設備

1. 反應鍋	46
2. 中和塔	63
3. 精餾塔	66
4. 熱交換器	107
5. 乙醚吸收塔	129
6. 水分離器	130
7. 輔助設備	131
燒鹼溶解槽	131
昇液器	132
空氣壓縮裝置	133
泵	135
槽（高位槽，受槽及計量槽）	138
8. 管路與附件	142

管子	142
管子的連接	144
啓閉裝置	144
減壓閥	147
安全閥及真空閥	148
凝液排除罐	148
孔板式排液器	150
隔火器	151
9. 調節及檢驗計量儀器	151
蒸汽，水及壓頭之調節器	152
溫度計	156
壓力表	157
檢查管內液體流動的儀器	158
測定液體比重的儀器	161

第 三 章

生 產 過 程 說 明

1. 設備的試驗	163
2. 開工生產。乙基硫酸的配製	166
3. 主要設備的操作條件	167
反應鍋	167
中和塔	170
酒精塔	172
乙醚塔	173
乙醚吸收塔	174
4. 交接班及停止生產	175
5. 消耗係數	176

第 四 章

分 析 與 試 驗

1. 粗製酒精	181
2. 精餾酒精	183
3. 硫酸	187

4. 苛性鈉（苛性蘇打）	190
5. 乙基硫酸	193
6. 粗醚	193
7. 工業乙醚	195
8. 醫藥乙醚	200
9. 麻醉乙醚	201
10. 鉛的試驗	201

第 五 章

酒精與乙醚的貯存及輸送安全技術

1. 酒精與乙醚的貯存	203
2. 酒精與乙醚的輸送	203
3. 安全技術	206
防火措施	206
中毒、職業病及其預防方法	209
預防化學燒傷的簡明指導	
不幸事故的急救	211
參考文獻	214
參考附表	215

第一章

乙醚，其性質及製取方法

1. 前言

在 1540 年瓦列留斯·卡爾突斯 (Валериус Корпус) 將乙醇和硫酸一同加熱第一次製得乙醚。反應結果所得物質曾長期被人稱為“硫醚”，由於人們以為它本身含有硫的成份。直到 1800 年羅查 (Розе) 才發現乙醚中並不含硫，但仍未能測定乙醚的成分。其後索袖爾 (Соссюр, 1807 年) 與蓋呂薩克 (Гей-Люссак, 1815 年) 完成了這件工作。

有硫酸存在時由乙醇生成乙醚所發生的化學反應，在 1851 年才被維良姆索 (Вильямсон) 研究明白。他指出：由酒精和硫酸作用先生成水和乙硫酸；然後乙硫酸再與新加的酒精反應生成乙醚並重新放出硫酸。他的錯誤只在於沒有考慮到所產生的副反應，結果使部份硫酸還原成亞硫酸。

迄今採用的並將在下面敘述的用乙醇製造乙醚的工業方法是包列伊 (Бойлей) 創始的。最初反應是在一個很大的用銅或鐵製成內部襯鉛的曲頸甌內進行的，直接用火焰加熱。1873 年歐托·久歇古爾 (Отто Зюсенгур) 設計了一個用過熱蒸汽加熱的曲頸甌，由於又能精確的調節溫度並取得很大的成品產量，效果良好。用蒸汽加熱的主要優點是減少生產時着火及爆炸的危險。反應器用水蒸汽加熱的方法一直保持到現在。

乙醚是非常好的溶劑，在無煙藥生產、電影膠捲與膠棉製造以及脂肪提取等工業中廣泛應用。在醫學上乙醚用作麻醉劑，並且也是某些藥劑的成分。

2. 乙醚的物理與化學性質

乙醚是無色的易流動的液體，分子量為 74.08，在 34.6°C 時沸騰。乙醚在 -116°C 時凝固。乙醚在各種不同溫度時的比重見表 1，其黏度見表 2。

表 1

乙 醚 的 比 重

溫度, °C	d'_{15}	溫度, °C	d'_{15}	溫度, °C	d'_{15}
0	0.736	14	0.720	20	0.713
10	0.724	16	0.718	22	0.711
12	0.722	18	0.715	24	0.709

表 2

乙 醚 的 黏 度

溫 度, °C	粘度 (厘泊)	溫 度, °C	粘度 (厘泊)
a) 液 體 乙 醚			
-30	0.4100	30	0.2128
-20	0.3620	40	0.1970
-10	0.3230	60	0.1660
0	0.2842	80	0.1400
+20	0.2332	100	0.1180
b) 乙 醚 蒸 汽			
0	0.00689	36.5	0.00793
10	0.00716	100	0.00967
18.9	0.00735	212.5	0.01234
31.4	0.00771	—	—

乙醚在 20°C 時的表面張力為 17 達因·公分，在 25°C 時其電導係數為 4×10^{-13} 歐姆；在 17°C 時其折射率為 1.3542。

乙醚的臨界溫度及壓力值分別為： $t_k = 193.8^\circ\text{C}$ ； $P_k = 35.5$ 個

絕對大氣壓。

乙醚的飽和蒸汽壓力極大（見表 3）。在乙醚蒸發時，周圍介質的溫度急劇下降。如有強烈的空氣流通而引起燒瓶內乙醚的迅速蒸發，則燒瓶外表面上即結上一層冰。在乙醚與固體二氧化碳混合物一同蒸發時，溫度又降低至 -79.5°C 。

乙醚蒸發潛熱的數據見表 4，其熱容見表 5 及表 6。

表 3

乙醚的飽和蒸汽壓力

溫度, $^{\circ}\text{C}$	蒸汽壓力 (毫米, 水銀柱)	溫度, $^{\circ}\text{C}$	蒸汽壓力 (毫米, 水銀柱)	溫度, $^{\circ}\text{C}$	蒸汽壓力 (毫米, 水銀柱)
-20	63.0	60	1 728	130	9 157
-10	111.8	70	2 294	140	11 078
0	184.9	80	2 991	150	13 281
10	291.8	90	3 840	160	15 788
20	442.4	100	4 859	170	18 622
30	647.9	110	6 070	180	21 804
40	921.2	120	7 496	190	25 355
50	1 276				

表 4

乙醚的蒸發潛熱

溫 度, $^{\circ}\text{C}$	蒸 發 潛 熱, 仟卡/仟克	溫 度, $^{\circ}\text{C}$	蒸 發 潛 熱, 仟卡/仟克
- 3.7	94.4	40	82.8
0	92.0	80	73.5
15.5	89.2	100	68.4
30	85.2	120	62.2
34.8	84.5	160	46.1

表 5

液體乙醚的熱容

溫 度 °C	c 仟卡/仟克°C	C 仟卡/仟克 分子 °C	溫 度 °C	c 仟卡/仟克°C	C 仟卡/仟克 分子 °C
-91	0.514	38.1	30	0.547	40.5
-50	0.517	38.3	80	0.690	51.1
-30	0.511	37.9	120	0.803	59.5
- 2	0.523	38.7	140	0.822	60.9
0	0.529	39.2	180	1.041	77.1

表 6

乙醚蒸汽的定壓熱容

溫 度, °C	C_p , 仟卡/仟克°C	創 用 者
由 25 至 111	0.428	維節姆 (Видем)
由 27 至 189	0.462	” (”)
由 69 至 224	0.480	列 諾 (Рено)
185	0.547	多 西 (Дохин)
350	0.601	奇 保 (Тиббо)

液體乙醚的熱容也可按雷諾 (Реньо) 公式計算之:

$$c = 0.529 + 0.000592 t$$

乙醚易燃，其閃點為 41°C。乙醚蒸汽在空氣中溫度達 188°C 時即行自燃。乙醚蒸汽與空氣混合物的爆炸極限見表36。

乙醚在水中的溶解度很小，同樣，水在乙醚內也只是少量溶解。乙醚與水在各種溫度時的相互溶解度見表7。

表 7

乙醚與水的相互溶解度 (克/100克溶液中)

溶 液	溫 度, °C									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
乙醚溶於水中.....	11.8	8.9	6.6	5.1	4.7	4.1	3.6	3.1	2.7	—
水溶於乙醚中.....	0.9	1.1	1.2	1.3	1.5	1.7	1.8	2.0	2.2	2.3

乙醚之含量為 98.9% 時，乙醚與水組成恒沸點混合物，沸點 34.1°C。

黑爾 (Хил) 根據自己研究的結果，得出乙醚與水相互溶解度的經驗公式：

$$A = 0.9828 + 0.013t,$$

$$B = 11.6 - 0.2998t + 0.003t^2,$$

式中 A ——水在乙醚中的溶解度 (%)；

B ——乙醚在水中的溶解度 (%)；

t ——溫度 (°C)。

由於乙醚在水中的溶解度很小，可利用乙醚提取（“用乙醚萃取”）溶於水中的物質。

乙醚是各種有機物質的良好溶劑。乙醚能與許多有機化合物，如：酒精、苯、汽油等以任何比例相混合。酒精與乙醚混合物在 760 毫米水銀柱時的沸點及其蒸汽的組成的試驗數據見表 8 ①。

表 8

酒精和乙醚混合物的沸點及所生成蒸汽的組成

混合物內酒精含量，重量 %	沸點，°C	蒸汽中酒精含量，重量 %	混合物內酒精含量，重量 %	沸點，°C	蒸汽中酒精含量，重量 %
0	35.7	0.0	83	59.4	27.5
10	37.0	1.7	90	64.5	38.8
20	38.4	3.3	93	68.2	50.0
30	40.0	4.9	95	70.8	62.6
40	42.3	6.5	96	72.2	70.0
50	44.6	8.4	97	73.7	77.5
60	47.4	10.5	98	75.1	85.
70	50.6	13.7	99	76.6	92.5
75	53.1	16.5	100	78.1	100.0
80	55.8	20.7	—	—	—

① 吉列也夫 (Киреев)，應用化學雜誌第 9 期，1934 年 1 月出版。

混合物面上乙醚與酒精蒸汽的分壓力可按以下公式計算：

$$P_a = P_a^0 \lambda^{0.5} \text{ 和 } P_c = P_c^0 (1 - \lambda)^{0.5},$$

式中 P_a , P_c 和 P_a^0 , P_c^0 ——分別爲乙醚與酒精飽和蒸汽的分壓力和壓力；

λ ——乙醚在混合物中的分子份數。

乙醚能溶解的無機物有：Br, J, P, S, Cr_2O_3 , FeCl_3 , SnCl_2 （有鹽酸存在時）和 HgCl_2 。乙醚與很多鹽類，如：溴化鎂生成所謂乙醚加成化合物，即一類化合物，在這類化合物中乙醚像結晶水似的。乙醚本身不溶解硝化纖維，但乙醚與乙醇的混合物是硝化纖維的良好溶劑。

乙醚能溶解於濃硫酸中並放出熱量。新配溶液用冰和冰水處理時即重新放出乙醚；溶液如久置則生成乙硫酸鹽。莎爾多納（Шардонэ）根據乙醚溶解於硫酸的能力，創立了用硫酸來回收硝化人造絲生產過程中所生成的酒精和乙醚蒸汽的方法。此方法在第一次世界大戰時期在火藥製造工廠內也曾大規模地採用。現今，用硫酸來回收酒精和乙醚蒸汽的方法已陳舊而不經濟^①。

硫酸對乙醚的吸收能力極大：當乙醚在空氣中的分壓力等於 10 毫米水銀柱時每千克硫酸能吸收 0.46 千克的乙醚。硫酸對乙醚具有很高的吸收能力，不僅用乙醚在硫酸內的溶解度而且用乙醚與濃硫酸生成加成化合物 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 的能力得以解釋。

乙醚也易溶於甲酚中，與之在冷時生成不安定的化合物。

用乙醚處理鹽酸時，自鹽酸中提取一些氟化氫。

乙醚是強烈的麻醉劑；吸入大量的乙醚的結果甚至可能引起死亡。

酒水混合物與純乙醇和乙醚的蒸汽某些地方符合於氣體狀態的定律。根據這一點，每立方米空氣中的乙醚或酒精含量克數

① 現今回收空氣中的酒精和乙醚蒸汽用活性碳吸附方法。活性碳在 0°C 時的吸附熱：對乙醚爲 209.4 仟卡/千克；對酒精爲 327.4 仟卡/千克。

G 可按以下公式計算之:

$$G = \frac{M \times 273 \times P \times 1000}{22.4 \times (273 + t) \times 760} \text{ 克/米}^3$$

式中 M ——乙醚或酒精的分子量;

t ——空氣的溫度 (如溫度低於 0° 時則 t 為負值);

P ——乙醚或酒精在溫度 $t^\circ\text{C}$ 時蒸汽壓力 (毫米, 水銀柱)。

乙醚比其他液體具有較大的體積膨脹係數 (表 9)。

表 9

某些液體的體積膨脹係數 β

液 體	β
水.....	0.00018
硫酸.....	0.00055
乙醇.....	0.0011
乙醚.....	0.0016

表 10

某些溶劑的芳香氣

溶 劑	芳香的下限 (克/米 ³)
氯仿 (三氯甲烷)	0.0003
乙醚.....	0.001
乙醛.....	0.004
醋酸戊酯.....	0.09
甲醇.....	0.60
乙醇.....	5.75

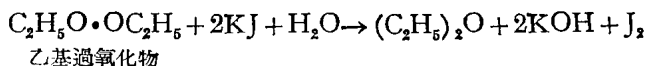
乙醚比其他的有機溶劑具有較大的芳香氣 (表10)。

乙醚中所含的過氧化氫及其他過氧化物均有使乙醚氧化的性質, 在蒸餾長久貯存後的乙醚將近結束時有時還發生爆炸。

用硫酸亞鐵溶液洗滌乙醚以除去過氧化物。波蘭德 (Бранд) 認為: 過氧化物在有硫酸亞鐵 FeSO_4 存在時發生催化分解, 隨分解同時放出熱量。

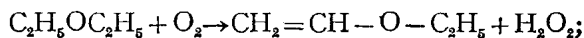
在被硫酸亞鐵洗滌過的乙醚中殘留的過氧化物分解生成物 (乙醛與醋酸), 可加鹼使酸中和又加高錳酸鹽使醛氧化而除去之。乙醚在用鹼處理後進行蒸餾。

將含有过氧化物的乙醚與碘化鉀溶液在一起混合即呈黃色:

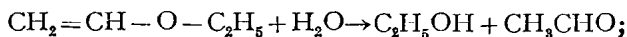


此反應式是根據測定乙醚中過氧化物方法之一得出。

按維蘭德 (Виланд) 和維哥列爾 (Винглер) 法乙醚氧化依下列公式進行:



乙烯乙醚

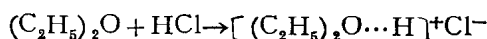


二羥乙基過氧化物

在絕對純的乙醚中加入極少量的乙醛並露光兩小時後，乙醚即顯著的表示出含过氧化物的反應。這使我們推測到：乙醚中含有活性氧。乙醚不含醛類是避免乙醚含过氧化物的最重要的條件。

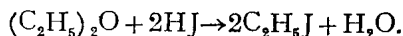
乙醚與多種物質生成加成化合物。例如： $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HCl}]$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{Br}_2]$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{Br}_3]$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{MgCl}_2]$ 等。

維爾聶爾 (Вернер) 的意見是：這類生成物必須認為是共價化合物。維爾聶爾認為：乙醚中的氧具有不飽和的特性，故乙醚能與酸類或金屬鹽類化合，結果生成由鉍之絡離子（與銨離子相似）和酸的陰離子組成的鉍鹽：



乙醚的化學安定性極好是其特徵。鹼、稀酸、鈉及五氯化磷在冷時與乙醚均不起作用。

乙醚與很稀的酸一同加熱時，與一份水化合生成兩份乙醇。乙醚以氣體碘化氫飽和時即分解成酒精及乙基碘。乙醚與濃氫碘酸一同加熱時分解成鹵化烷及水：

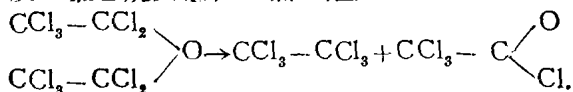


氟作用於乙醚時氟取代氫原子。此種反應在直接陽光作用下進行特別劇烈。在陽光下進行該反應有時甚至發生爆炸，在漫射光綫下反應遲緩。

如不見陽光，氯與乙醚作用的最終生成物爲五氯乙醚—

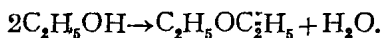
$$\begin{array}{c} \text{CCl}_3-\text{CCl}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$$

進一步取代氫原子只有在直接陽光下進行，生成物中所有的氫原子均被氯所取代。完全氯代乙醚是一種固體結晶物質，在蒸餾時分解成六氯乙烷及氯化三氯乙醚：



3. 乙醚的製取方法

乙醚可用各種方法製取。但根據用任一脫水劑（濃硫酸或濃磷酸，芳香族磺酸，也用一些無水鹽類）由兩分子酒精取出一分子水的製取方法，由於其有簡單和經濟的優點而被廣泛應用。反應如下：

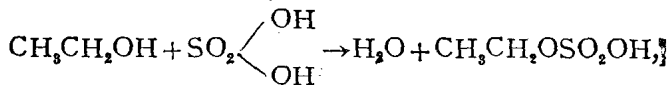


以下講述幾種有實用價值的方法。

硫 酸 法

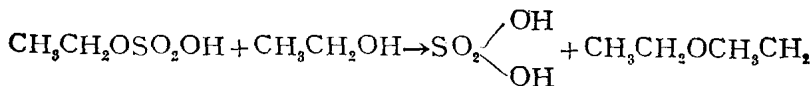
維良姆索（Вильямсон）在 1851—1852 年研究的結果指明：由以硫酸爲催化劑由酒精生成乙醚的反應分兩步進行。

最先生成酒精和硫酸的酯，稱爲乙基硫酸：



此生成物在中等溫度時是穩定的。

將乙基硫酸與過量的酒精進一步加熱至 140°C ，則使乙基硫酸分解成硫酸及乙醚：



如果此過程本身最初在 140°C 進行，並逐漸往內加入酒精則乙醚被不斷蒸出，而且本過程在理論上可無終止地繼續。但是

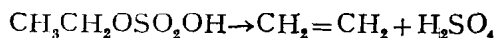
由於酸被水稀釋並有一部份還原成亞硫酸的影響，最後結果使醚化過程終止。

桑節林 (Сандерен) 發現：如在反應混合物內加入佔混合物重量 5% 的硫酸鋁或硫酸鉛，則生成乙醚就容易得多，在這種情況下，生成乙醚的反應在 120°C ，時即已發生。

由於生成乙基硫酸的中間複鹽 $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2\text{SO}_4\text{HC}_2\text{H}_5$ ，硫酸鋁此時即起催化劑的作用，硫酸鉛也起同樣的作用。

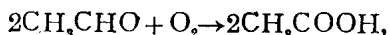
如果在乙醚生成過程中往硫酸內注入過量的酒精，則不但生產能力大而且取得較純的成品。

將乙基硫酸加熱至 200°C ，以上，則乙基硫酸的量上的分解幾乎按以下公式進行：



如果醚化進行時未加過量酒精，則即在較低溫度 ($125\sim 140^{\circ}$) 下，乙基硫酸也發生一些分解。

在乙醚生成的同時如發生脫水作用，則酒精部份氧化生成乙醛。乙醛容易氧化生成醋酸：



醋酸使成品的酸度增高。如所用硫酸中含有鐵鹽，則酒精氧化反應進行更為劇烈。

製取乙醚，尤其用粗製酒精製取乙醚時，除醚而外還生成一系列的能使硫酸還原的副產物。其中首先必須指出的有：乙醚的樹脂化生成物、乙烯、二氧化硫、磺酸及所謂“酒油”。“酒油”由若干醚、酯、酮及碳氫化物所組成。“酒油”比重等於 0.9，在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之間沸騰。“酒油”之主要部份於 $150\sim 170^{\circ}$ 之間沸騰，其中含有乙戊醚、乙戊酮及硫酸乙酯。

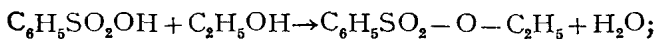
雖然硫酸在乙醚生產過程中變髒，硫酸的使用期限仍相當長久。

由乙醇生成乙醚的反應是放熱的。在反應溫度為 125°C 時所放出的熱量可由計算方法求出：8.59 仟卡/克分子或 $8590:74=116$ 仟卡/仟克。

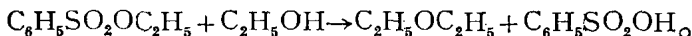
溫度 15°C 時乙醚的燃燒熱為 8910 仟卡/仟克。

苯 磺 酸 法

克拉夫特 (Крафт) 建議可用苯磺酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$ 代替硫酸。在這種情況下乙醚生成的反應如下進行：



苯磺酸乙酯



此法的優點在於：用 1 份重量的苯磺酸可使 100 份重量的酒精轉化成乙醚。反應溫度約 100°C。克拉夫特斷言：磺酸在醚化溫度下的特點在於磺酸與酒精按比例反應的性質固定不變，這是由於在乙醚生成的過程中不起副反應，而酒精此時也不氧化。此外，採用此法與硫酸法比較，水較易蒸出，設備也少受腐蝕。

除苯磺酸外，也可使用其他的芳香族磺酸製取乙醚。

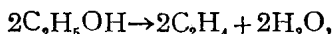
用固體催化劑製取乙醚

乙醇的催化脫水作用在 1736 年已由荷蘭的化學家 勃得特 (Бондт), 節曼 (Дейман) 等發現。

他們發表的報告中說：“將酒精或乙醚蒸汽通過燒紅的裝滿二氧化矽及三氧化二鋁的管子，”或通過沒有任何填充物的燒紅的粘土管即可製得成油氣（乙烯）。

這些證明催化反應特性的實驗曾被人遺忘。後來二氧化矽對酒精脫水之催化作用又被格里果里也夫 (Григорьев) 特別是依巴切夫 (Ипатьев) 重新確定。

依巴切夫研究了高溫下酒精的催化脫水作用後確定：用同一種催化劑在較高溫下促使脫水反應有利於向生成烯屬烴的一方進行：



而在較低溫度下則有利於向生成醚的一方進行：

