

全民办化学工业参考資料

一 氯 醋 酸 的 制 造

薛 振 远 編

化 学 工 业 出 版 社

全民办化学工业参考资料

一氯醋酸的制造

薛振远 編

化学工业出版社

一氯醋酸又叫氯醋酸、一氯乙酸或氯乙酸，是制造多种化工产品的基本原料之一，例如制造农药 2,4-D, α -氯乙酸，2,4,5-T 及 2M-4X 等就需用它；染料工业、医药工业、化学比色层分析等方面也都需用。

本书主要介绍一氯醋酸的性质、制法原理及生产一氯醋酸的办法。可供从事化工原料、农药、染料、医药等工业的工程技术人员、工人学习参考之用。

全民办化学工业参考资料

一氯醋酸的制造

薛振远 编

化学工业出版社(北京安定门外和平北路)出版

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公厘·1/32

1959年2月第1版

印张： $\frac{20}{32}$

1959年2月第1次印刷

字数：13千字

印数：1—3,100

定价：(9) 0.09 元

书号：15063·0432

目 录

一、一氯醋酸的性质	(2)
二、原料规格	(2)
三、一氯醋酸的制造方法	(4)
四、醋酸氯化生产过程	(6)
五、土法生产一氯醋酸的过程	(12)
六、生产的改进	(14)
七、生产的安全技术	(15)
八、生产的检验方法	(15)
九、包装方法	(18)

一、一氯醋酸的性質

一氯醋酸又叫氯醋酸、一氯乙酸或氯乙酸。

分子构成为 $C_2H_3ClO_2$ ，分子式为 $ClCH_2COOH$ ，分子量为94.501。

熔点：因为一氯醋酸有三种结晶形状，所以熔点也不相同；

α 型： 62.8°C

β 型： 56.3°C

γ 型： 50.6°C

沸点： 189.35°C

比重： 1.370/65°C

一氯醋酸是一种吸湿性的长针状无色结晶，具有苛性气味，极易溶解于水、苯。也能溶于乙醇及醚中，是較醋酸性質更为强的酸，呈酸性反应，能使石蕊試紙变蓝色。

一氯醋酸又是一种强烈侵蚀皮肤的物质，皮肤接触一氯醋酸后，最初不易察觉，待发生痛痒感觉时已蒙受其害。在一氯醋酸沾到皮肤后，应立即用大量清水冲洗，而后再涂碱性软膏，便可痊愈。

二、原料規格

一氯醋酸的制造过程采用冰醋酸，在触媒硫磺存在下，在100°C的温度下，直接通入干的氯气，反应而成，主要的原料有冰醋酸、氯气、硫磺等三种原料。

(一)冰醋酸

1. 性質：

冰醋酸在反应生产过程中是一种最主要的原料。

其分子由 $C_2O_2H_4$ 构成，分子式为 CH_3COOH ，分子量为60.051。

醋酸的冰点 16.6°C，沸点 118.2°C，比重 1.0492/20°C。

醋酸是一种无色而具有特殊酸性臭味的液体，在常温下（15°C左右）纯的醋酸常呈象冰一样结晶的固态物质出现，所以又叫做冰醋酸。其凝固点随醋酸浓度之减低而降低；如浓度降低为95%时，则凝固点降低为10.01°C。醋酸在凝固时体积胀大，以致将容器胀裂。

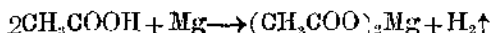
冰醋酸对皮肤有严重腐蚀性。

无水冰醋酸易着火，闪点低达40°C，所以要特别小心。

无水冰醋酸又易与空气形成爆炸性混合物。爆炸下限是40%。醋酸易溶于水、乙醚及其他有机溶剂中，5%的稀醋酸水溶液便是我们家常食用调味的食醋。

醋酸和无机酸具有很多相似的地方，如遇石蕊试纸变蓝色，并有特殊的酸味。

位于化学活动顺序表中氢以上的金属作用于醋酸时，则即析出氢气而形成盐：



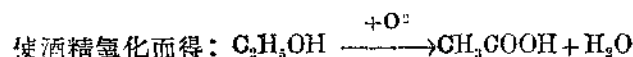
但因醋酸是一种弱酸，故较强酸作用如硫酸、硝酸、盐酸等放出氢气为慢，也不能象强酸那样的剧烈。

醋酸与碱性氧化物或氢氧化物相作用时形成盐，如医药中醋酸钠的制造便是根据这个原理。



2. 冰醋酸的制造：

最早的冰醋酸制造是采用木材干馏而得，或以铂、银作接触剂



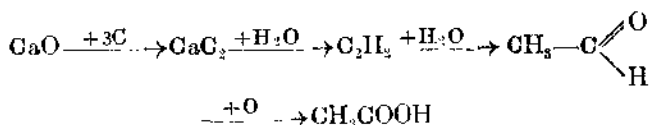
平常的水菓汁如露置在空气中，会因水果汁的发酵而首先变成醇，然后再借另外一些细菌的作用而转变为酸，切开的水果，露置空气中变酸便是上面的道理。由于我国工农业的大跃进，特别是农业大丰收，可以将农作物首先作成酒精，再由酒精作成用途非常广泛

的醋酸。

近代醋酸的制造多采用合成法，使乙醛氧化，而乙醛的制造常依1881年俄国科学家庫切洛夫所发现的由乙炔(即电石气)制造法：



总反应式：



(二) 氯气

氯气是一种黄绿色的气体，具刺激气味，有剧毒，对人体有害，就是在低浓度时，也会发生对人体的重大伤害。在常温下(18°C)加压到6~7大气压便可液化，如温度再降到-35°C 压力只要2大气压便可以液化。

如氯气中含有水分，可以用浓硫酸洗涤，而得98%以上的氯气。

氯气易为活性炭吸附，防毒面具便是利用这个道理。

氯气的制造多自食盐电解法生产，经电解出来之后的氯气还要经过硫酸干燥而成为干氯气，一氯醋酸反应便是使用的干氯气。

(三) 硫磺

硫磺是一氯醋酸反应过程中的触媒。

单质的硫磺多产于火山附近，硫化物多以硫化金属形式存在。将天然产的游离硫加热将其蒸汽冷凝收集即成商品硫磺。升华所得的粉状硫便是硫华。

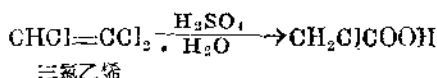
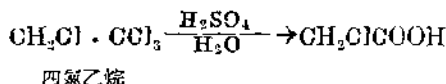
硫加热到112°C 以上开始熔化成琥珀色略能流动的液体。

三、一氯醋酸的制造方法

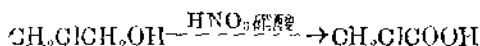
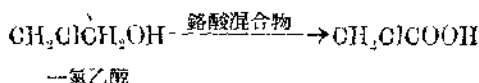
一氯醋酸的生产方法有多种，可以根据自己单位具体条件而定，不过从原料之易得、从生产过程之简单衡量，冰醋酸氯化法所得产

品过程最简单，这是一种比较易得，操作也容易的方法。各种制造方法如下：

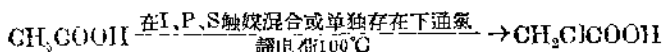
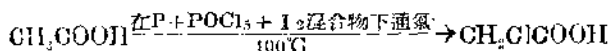
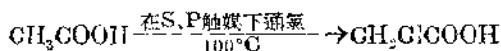
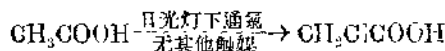
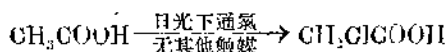
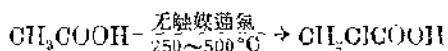
(一) **四氯乙烷和三氯乙烯法** 在浓硫酸存在下使四氯乙烷或三氯乙烯水解而生成一氯醋酸：



(二) **一氯乙醇氧化法** 这类方法由于使用的氧化剂不同又分为以下两种：



(三) **冰醋酸氯化法** 这类方法是在预热的冰醋酸中直接通入氯气，借触媒的作用氯气便与冰醋酸起反应，由于反应过程使用的触媒不同又分以下几种：



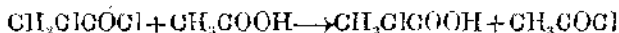
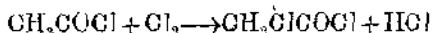
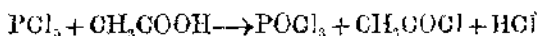
由以上的各种生产方法之比较看来，制造一氯醋酸的原料中是

以由乙烯制成氯乙醇，再由氯乙醇制造一氯醋酸最为经济，但因为我国尚没有大量的氯乙醇供应条件下，用冰醋酸氯化所得产品是最现实的道路，用冰醋酸氯化生产的设备也很简单，用大缸便可以生产，很适合土法生产的需要。

四、醋酸氯化生产过程

醋酸对金属设备有严重侵蚀性，玻璃质的设备能耐侵蚀，所以在生产过程中多采用玻璃的设备。可以使用直径 220 毫米高 1200 毫米的玻璃反应器。有效容积 38 立升。

醋酸氯化法的生产过程是以干氯气直接通入已加热的醋酸中，借触媒硫或磷的作用，氯气即与醋酸起反应，由于一氯醋酸的生成是吸热反应，就是只有在加热的情况下才可以反应。因此要维持较高的温度，并随时补充所消耗的热量，反应才可以顺利进行。反应所进行的条件，从设备的简单，操作的简便，利用 100°C 温度反应最容易达到。从文献上知道，醋酸氯化的作用原理以磷触媒为例，磷首先同氯气起反应生成五氯化磷，五氯化磷同醋酸反应而生成氯化乙酰 (CH_3COCl)，氯化乙酰是一种中间体，氯化乙酰和氯起反应生成的一氯乙酰氯 (CH_2ClCOCl)，再与醋酸反应而生成一氯醋酸。反应式如下：



从上式知道，反应过程中产生的中间体是在循环地促使醋酸氯化而生成一氯醋酸，而氯化乙酰沸点仅为 52°C ，在反应温度 100°C 情况下很容易跑掉，因此要考虑在反应器出口（废气出口）安装冷凝器，这样不但可以收回醋酸，又可以收回中间体，以便加速反应的进行。冷凝器可以采用带冷却水夹套的玻璃冷凝器，用冷水间接冷却。

在生产过程中，如何控制触媒的用量，达到什么程度才可算氯化完全，我們用大型生产实践解决了这个问题。

(一) 触媒的用量

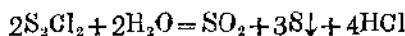
醋酸氯化的反应借触媒才可进行。触媒可以用硫、磷、碘、单独或混合加入，磷、碘触媒均较贵于硫，使用硫是最经济的。硫磺的加入最好是加入粉状的，如颗粒较大，在反应过程中，硫磺最容易在反应器底部结块，要求硫磺粉一定要象细面状，反应效果才好。

触媒的使用量，試驗中曾經加到相当醋酸总重量的5%、2%、3%三种，结果是加入2%的硫磺，反应时间长达40小时以上，加入5%的硫磺，反应时间也缩短不了太多，最后确定加入的硫磺以4%~3.5%最适当，反应时间一般可以维持在24小时左右。如果使用结晶分离的回收醋酸（即母液）则加入硫磺按3%便可起反应。

硫磺加入方式：由于硫磺不溶于醋酸中，不能使醋酸同硫磺均匀混合，只有从反应器特制加硫广口中加入固体的硫磺。

硫磺的加入量不宜过多，因硫磺反应生成氯化硫(S_2Cl_2)，可以溶解在醋酸或一氯醋酸溶液中，加硫过多将造成回收酸中硫的氯化物过多，再循环使用回收酸时，将造成氯化反应不良或根本不反应的现象，故控制硫加入量是很重要的。

加入固体硫磺，每次都要打开加硫的广口，醋酸气味溢出薰人，劳动保护不易解决，由于在反应中，硫磺也首先生成氯化硫 $S_2 + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2$ ，采用苏联的设计，改硫磺粉为液体的氯化硫作触媒是一项新的技术，由于氯化硫可与醋酸成均匀系混合物，可以利用溶解有氯化硫的醋酸进行氯化反应。实际按4%（体积比）加入氯化硫于醋酸中，反应也进行的很良好。这就根本解决了劳动环境恶劣的问题。使用氯化硫要严防醋酸中混入水分，因为水分可以破坏氯化硫，而放出HCl。



并同时析出固体硫磺，最易堵塞管道。

在接触剂方面：有人提到光的作用问题，我们的试验结果是光能促进反应的进行，在各种操作相同，只是一支玻璃反应瓶无日光灯光而另一支玻璃反应瓶外面有1支40瓦特的日光灯照射下反应，结果每瓶氯化一次的时间，后一种要快4~5小时，见表1：

燈光反应比較表

表 1

標 号	冰醋酸用量 (克)	硫 磺 用 量		日光灯支数	最 終 比 重/100°C	总反应時間 (小时)
		重 量 (克)	按总酸重 加入(%)			
1	2100	63	3	一 支	1.40	32
2	2100	42	2	无	1.40	38
3	2625	79	3	一 支	1.39	22
4	2100	63	3	无	1.39	25
5	2100	63	3	一 支	1.36	15
6	2625	79	3	无	1.35	20

从上表看出，在放料比重相同加触媒硫磺相同的情况下氯化，有一支日光灯照射的反应比较快，为了加速醋酸氯化反应速度，用日光灯照射是有必要的，但如何使日光灯的光照到高温反应的醋酸内，而又使日光灯的寿命延长，相适应的设备解决，是一个复杂的问题。生产中曾经将40瓦特的日光灯通过保护的玻璃外套，直接射到反应的醋酸中，如图1。

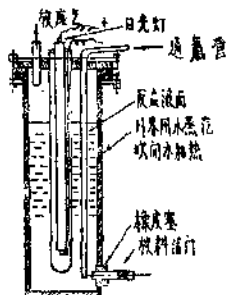


图 1

反应瓶直径 220 毫米，反应瓶高度 1300 毫米，每瓶有容积 40 公斤醋酸，反应瓶系耐高温玻璃圆筒制成

如图1，由于日光灯受反应瓶内热的影响，寿命很短，易损坏，如能恰当解决日光灯设备安装的问题，用灯光来加速反应是合理的。

(二) 最适合的比重

醋酸氯化終点判断法有三种：一种是重量称量法，因为冰醋酸氯化完全后，重量可增加1.575倍，用重量增加的倍数判断終結与否，此法设备較难达到。一种是取反应液随时定量分析的方法，由于操作繁煩，分析复杂，也不易作到。另一种是比重測量法，一氯醋酸在20°C 的比重为1.58，在較高温度100°C 温度下，比重当为1.35/100°C 左右，如果比重再高，則因反应多形成二氯醋酸、多氯醋酸等，而造成結晶变坏，甚至不結晶。控制較低的比重便可以防止二氯或三氯醋酸的生成，但比重不能过于低，以免影响产量。如比重在 1.25/100°C 虽然結晶的純度高，但收率較低，回收酸增加，见表2。

一种新的試驗：是将冰醋酸通以等分子理論重量之氯气，使醋酸完全反应，比重达到 1.42/100°C，結果是不結晶；另外，硫磺是按 4 % 加入，在反应时，从废气中帶走部分醋酸，因之反应液的成分相对降低。比重作的更高，則反应時間还要延长，因此适当比重是1.35/100°C 左右。

从表2中看出，比重的高低对結晶的影响很大，以比重控制在 1.35~1.39/100°C 为最适宜。作到最高比重 1.42/100°C 下出料則无結晶，且反应時間长达 54 个小时，因此控制反应的比重是很重要的。

(三) 回收酸母液的利用

在一氯醋酸生产过程中，冰醋酸氯化的反应終点比重，并没有达到一氯醋酸的理論值，这是因为伴随一氯醋酸的生成，而生成一部分醋酸的多氯化物，如二氯醋酸(Cl_2CHCOOH)等，为防止多氯醋酸的生成，生产上采取保持定量醋酸氯化的方法，即是限制醋酸的氯化，不使之完全轉化为一氯醋酸，所以在下一步結晶分离中要产生部分的醋酸母液。另外，在采用一氯醋酸氯化液用結晶方法分离，有一部分一氯醋酸没有成結晶析出，也回到母液中去。

不同比重氯化时间表

表 2

顺 序 号	冰醋 酸用 量 (克)	回 收 母 液 用 量			比 重/28℃	砷 用 量		日 光 灯 数	最 终 比 重 /100℃	总 反 应 时 间 (小时)	醋 酸 氯 化 液				注		
		成 分 含 ClAc (%)	含 HAc (%)	重 量 (克)		重 量 (克)	相 当 总 重 (%)				母 重 量 (克)	成分含 ClAc (%)	重 量 (克)	成分含 ClAc (%)		重 量 (克)	对总醋 酸收率 (%)
1	756	71.11	7.33	1895	1.48/28℃	52	2	无	1.43	54	—	—	—	—	—	不结晶	
2	1280	47.5	21.00	1200	1.483/28℃	20	1	无	1.42	30	—	—	—	—	—	不结晶	
3	1533	70.01	8.89	796	1.480/28℃	43	2	一支	1.41	31	—	—	—	—	—	不结晶	
4	1365	68.20	11.38	1047	1.495/28℃	49	2	无	1.40	18	1650	51.5	14.37	94.70	45.5		
5	1050	58.74	15.82	1100	1.480/28℃	47	2	无	1.39	12	2200	71.11	1050	81.72	36.1		
6	1050	35.67	36.11	1450	1.450/28℃	50	2	无	1.35	7	1511	67.00	1380	80.40	37.6		
7	1155	67.00	13.27	1323	1.467/28℃	50	2	无	1.35	10	1066	87.00	1914	79.60	51.70		

处理这种母液的方法，我們是将新醋酸配合以适当比例（新：母=3:1），再重新氯化反应，好处有：（1）母液中有部分的中間体（ CH_3COCl ），可促使反应加快。（2）母液中已含有一氯醋酸，也可加快反应进行。

但是由于使用母液的次数增多，多氯醋酸生成的机会也就愈多，因此循环使用到一定次数后，即产生結晶变坏的现象。我們生产中也遇到了这样的問題。如遇见这种情况，只有将母液进行分餾处理。但是究竟有没有一个循环使用次数的极限，就是說达到一定的循环使用次数后，就一定会結晶变坏，针对这个問題，我們也作了試驗，結果見下表3：

回收酸循环使用次数表

表 3

編 号	新醋酸 用量 (毫升)	回收酸 用量 (毫升)	加砒量 (克)	按新酸 加 砒 (%)	回收酸 循环次数	反应時間 (小时)	比 重 /100°C	結晶情况	注
1	2500	—	53	2	—	27	1.35	可以結晶	第1号为完全新酸，以后均是使用前一次的回收酸母液。
2	1700	800	59	5	1	10	1.35	“	
3	1100	800	72	4	2	7.30	1.35	“	
4	1700	800	63	3.5	3	8	1.35	“	
5	1950	550	62	3	4	11	1.35	“	
6	1880	620	60	3	5	15	1.35	“	
7	1790	710	54	3	6	11.30	1.35	“	
8	2010	490	54	2.5	7	17.00	1.35	“	
9	2040	460	57	2.5	8	10	1.35	“	
10	1800	700	50	2.5	9	13	1.35	“	
11	1820	680	40	2	10	15	1.35	“	
12	1620	880	35	2	11	13	1.35	“	
13	1500	1000	33	2	12	25	1.35	“	
14	1500	1000	33	2	13	44*	1.35	“	
15	1800	700	76	4	14	10.30	1.35	“	
16	1900	600	80	4	15	10	1.35	“	

* 系操作上的觀差時間較長一些。

从上面的試驗表中看出，循环使用次数在15次还結晶很好，同

时可以看出，在掺有回收酸的时候，氯化反应时间一般地较短。

(四) 分离方法的选择

醋酸氯化液的分离方法，经常用的是利用沸点不同的蒸馏分离的方法，缺点是设备复杂。另外，根据结冰点不同也可以分离，好处是省设备，生产能力大，设备容易解决，适合于土法生产。兹将不同的沸点、冰点列表如下：

各种物质不同的沸点、冰点 表4

	冰点°C	沸点°C
醋酸:	16.6	118.2
一氯醋酸:	61~62	189.35
二氯醋酸:	9.7	194.4
氯化乙酰:	-112	51~52

从冰点看，四种物质相差范围很大，当氯化液降温到 61°C 时很容易使一氯醋酸结晶析出，而其他的如醋酸、二氯醋酸冰点均较低，因此不易同时结晶，便可利用此原理而将一氯醋酸分开。

结晶法所得结晶同蒸馏法所得结晶，成分均可达到96%以上，有时结晶法所得结晶，成分达到98%以上。

用结晶法所得结晶之后，分离母液的方法可以用离心分离法，离心机可以用耐酸钢的，或用衬耐酸带孔的硬胶皮的离心机。

五、土法生产一氯醋酸的过程

生产一氯醋酸最好的设备是使用耐酸的搪玻璃罐或纯铝的罐作为氯化器用。但由于我国目前正处在全面大跃进情况下，钢材缺乏，因此设备考虑尽量以土法代替，这样便解决了钢材不足的困难。生产一氯醋酸的工艺过程如下：

(一)、醋酸的氯化

由于冰醋酸的冰点为16.6°C，所以在冬季结冰。首先要以50°C的温水将瓶中的醋酸熔化，再加入到反应器中(反应器规格：直径220高

1200毫米),每瓶加入醋酸38公斤,加入触媒硫磺 1 公斤(按3%)。在反应器外的盛水容器中加热水,用直接蒸汽加热,或将容器直接放在火上煮,正常反应温度在 $95\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。当瓶内温度预热到 95°C 以上时,开始慢慢小通氯气,注意液面不要有大气泡,以有連續升起的小气泡时反应为最适当。正常反应要通以最大的氯气量,通氯速度能以流量计控制最好。并且观察冷凝器出口处,要有最大的回流液滴,且要防止废气和回流下来的酸汽頂的现象。正常反应的比重升高,为每1小时約升高 $0.04/100^{\circ}\text{C}$,如果通氯量大,特别是当硫磺完全溶化后,为比重升的最快、反应最好的阶段。

当比重达到 $1.35\sim 1.37/100^{\circ}\text{C}$,便可以將出料管清理好,准备出料。

醋酸氯化是保持一定量醋酸,这样可以防止二氯醋酸生成。这样的反应器,每只可生成一氯醋酸結晶28公斤。冰醋酸氯化,最好是將結晶分离后的回收酸母液,再配合新醋酸氯化,氯化時間可降低在24小时以下。

一种最恰当的試驗是:將醋酸氯化达到最高的 $1.43/100^{\circ}\text{C}$ 的比重,即使醋酸全部参加反应。这样結晶質量稍低一些,如果考虑是自用(如作2,4-D縮合用),还是可以使用的。

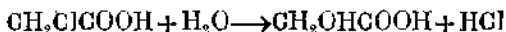
(二)、結晶的分离

将达到終点比重的氯化液放到結晶缸中(每缸有效体积 250 立升),將缸盖盖严,在自然冷却下放冷,結晶 $3\sim 5$ 天,一氯醋酸結晶便可以完全析出。

如果采取缸外边加冷水冷却的方法,結晶因驟然冷却,顆粗变細,純度不太高,不如自然冷却結晶成分高。

用蒸餾的办法,也可以使醋酸和一氯醋酸分离,但因設備較复杂,不宜为土法所采用。

生产中发现,当回收母液循环使用到一定程度后,結晶变坏,原因可能是在生产过程中进入水,生成羟基乙酸的緣故。

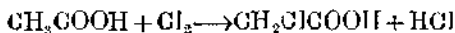


致将一氯醋酸破坏，另外还有部分醋酸产生过氧化的现象，生成冰点較低的多氯醋酸的緣故。所以在生产过程中要严防进入水分，以保証醋酸的质量。达到循环使用母液的要求。

经过离心分离后的結晶成分可以高达 95% 以上，顏色是微黃色。

(三)、生产 1 吨一氯醋酸的消耗定額

生产一氯醋酸的反应式：



60.052 70.914 94.501 36.465

生产 100% 成分的一氯醋酸 1 吨須消耗：

$$\text{冰醋酸} \frac{60.052}{94.501} = 635.5 \text{ 公斤}$$

$$\text{氯气} \frac{70.914}{94.501} = 750.4 \text{ 公斤}$$

$$\text{应生成 31\% 的盐酸: } \frac{36.465}{94.501 \times 31\%} = 1.244 \text{ 吨}$$

六、生产的改进

由于在党的正确领导下，技术革命空前高涨，在醋酸氯化的生产上出现了大大小小的改进意见，从而改变了生产面貌。

(一) 在触媒硫磺的使用方面

针对着加硫时的废气味大薰人，在学习了苏联先进經驗之后，提出以氯化硫代替硫磺，生产实践效果很好，加氯化硫的好处有以下几点：

(1) 氯化硫可以很好地溶解于醋酸中，可以实现密闭加料，废气不致于从加料口中溢出薰人。

(2) 粉状硫磺沉于瓶底，在用較粗粒的硫磺时，在反应器底