

全民办化学工业参考资料

农药 2,4-D 的制造

(全国工业交通展览会技术交流会报告之三)

薛振远 編

化学工业出版社

本書为全国工业交通展览会技术交流会的报告，主要介绍作为植物生长刺激素、发芽抑制剂或者除莠利用的2,4-D的性质、制造方法、分析方法，由大沽化工厂随磨车间薛振远同志根据该厂的生产经验编写的。可供从事农药生产的工程技术人员、工人学习参考之用。

全民办化学工业参考资料

农药 2,4-D 的制造

(全国工业交通展览会技术交流会报告之三)

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: 787×1092·1/32

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—10000

定价: (9) 0.09 元

书号: 15063·0433

全民办化学工业参考资料

农药2,4-D的制造

(全国工业交通展览会技术交流会报告之三)

薛振远 編

化学工业出版社

目 录

前言	(3)
一、2, 4-D的性质	(4)
二、2, 4-D的制造方法	(5)
三、二氯苯酚、一氯醋酸缩合法制造2, 4-D 钠盐	(6)
四、土法生产2, 4-D钠盐的设备及流程	(14)
五、从2, 4-D钠盐制造2, 4-D	(17)
六、2, 4-D的分析方法	(18)
七、制造一吨2, 4-D钠盐的消耗定额	(19)

前 言

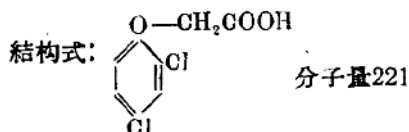
自从我国开展工农业生产全面大跃进以来，如何在不增加体力劳动的情况下，使农业增产以满足广大人民吃穿的需要，已成了我們的重要课题之一。植物生长刺激素2,4-D，能刺激植物的生长，能促进农业大丰收。它的价值很贵，用途广泛，在浓度低时，可以起到刺激植物生长的作用，使植物生长迅速、茁壮，获得丰收。在应用高浓度溶液时，便可以发生选择性的除草剂的作用，譬如天生的除草剂氯酸钠(NaClO_3)虽能除草，但使用后植物也随之而天光了，因之不适于作田间的除草剂。由于2,4-D是一种选择性的除草剂，因此可以只除尽杂草，而无害于植物。作为生长抑止剂看2,4-D，又可以预先停止某些植物的生长，如防止冬季窖藏马铃薯发芽。2,4-D也有防止苹果落蕾、落花的成效，大大降低了果树在成熟前的落果。

利用2,4-D代替人工除草，不但全年全国可以节省不少的劳动力，更主要的是使谷类作物增产10%左右。这样就能在相同的土地面积上获得更大的丰收。如1956~1957年东北农业科学研究所利用国营大沽化工厂试制的2,4-D钠盐，在国营九三、红星、友谊、宁安等农场进行了比较大面积的除草试验，结果很好。在条件适当时，杀草效率一般平均达到80%，个别可以达到90%以上。在用作刺激素方面，如在禾谷类作物中，每公顷喷洒1公斤的2,4-D（同肥田粉混合），就能使农作物提高10~15%左右。从2,4-D的用量少，收效大，并且是多方面的这一点看来加以发展是非常必要的。

農藥2, 4-D的制造

一、2, 4-D的性質

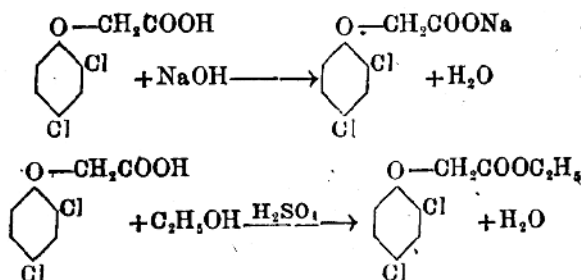
2, 4-D是2, 4-二氯苯氧乙酸 ($2, 4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$) 的簡称



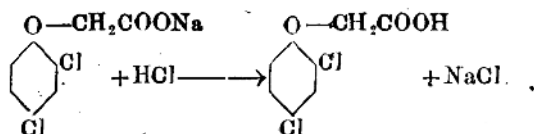
2, 4-D是一种白色或微棕色結晶性粉末, 略具有酸味, 味先苦而后甜, 熔点为 139°C , 微溶于水, 易溶于酒精、乙醚、丙酮、或苯等有机溶剂中, 在常温下性質稳定。2, 4-D 在水中的溶解度, 在100毫升水溶液中只溶解0.04克。

工业制剂 2, 4-D中含有杂质混合物 2, 4, 6-三氯苯氧乙酸、2, 4-2氯酚类、2, 6-2氯酚代乙酸。

2, 4-D 遇各种碱类生成相应的盐类, 在硫酸等触媒存在下遇醇类作用生成相应的酯类。



2, 4-D 鈉盐是无色針状結晶, 工业产品多为灰黄或粉紅色, 純品結晶熔点为 $216\sim 218^{\circ}\text{C}$ 。在水中易溶, 20°C 时100毫升水溶液可以溶解3.5克, 2, 4-D鈉盐遇酸又可生成 2, 4-D。

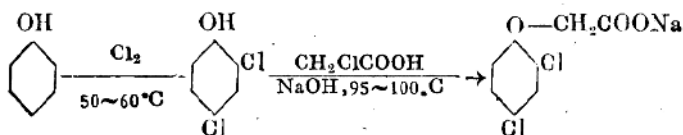


二、2, 4-D的制造方法

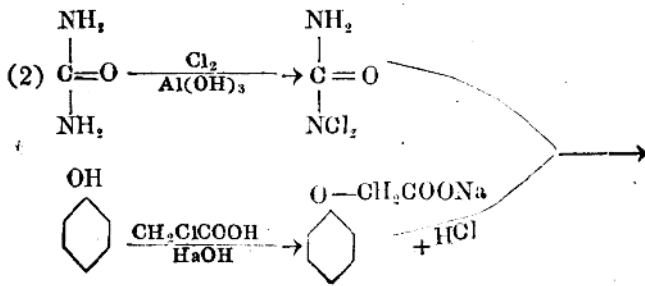
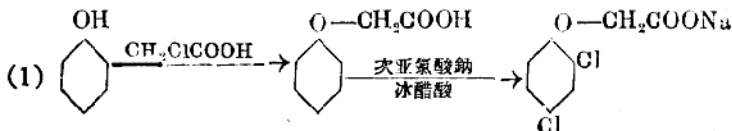
2,4-D可制成純酸，亦可制在鈉盐使用，制造方法常见的有以下两大类：

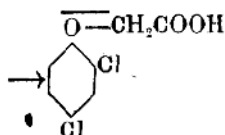
(一) 第一类是由苯酚开始作成。在这类方法中又可分为苯酚先氯化后縮合及苯酚先縮合后氯化两种方法：

1. 苯酚先氯化后縮合法，反应流程如下：

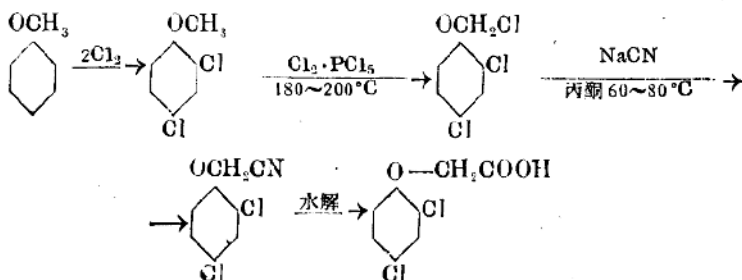


2. 苯酚的先縮合后氯化法，其反应流程又分为以下两种：





(二) 第二类是由苯甲酰开始制成的，反应流程如下：



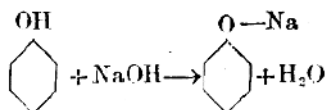
以上两类方法比较：由苯甲酰开始的方法的最大特点是不须消耗一氯醋酸，但制造的过程过于复杂，工序过多，须要较多的设备及在较高的温度下进行，反应设备不易解决，成本过高，原料（丙酮）也易燃，需要特殊的设备，因此这种特殊的措施是不易解决的。

在第一类由苯酚先缩合的方法，因为反应要求较低温度下进行，必须考虑冷冻设备。同时原料次亚氯酸钠也比用氢氧化钠价格昂贵，同时所得收率不一定高，因此成本是比较先氯化而后缩合的高。因此大型生产以先氯化后缩合的方法较为适合。

三、二氯苯酚、一氯醋酸缩合法制造2,4-D钠盐

(一) 原料：苯酚，又名石炭酸，是一种黄色透明针状结晶，比重1.071/25°C，熔点41°C，沸点181.2°C，常温下稍溶解于水，如20°C时100克水中可溶解7.9克苯酚。温度升高达到66°C以上，则在水中可以无限溶解，并易溶于乙醇、乙醚中。

与烧碱反应可以生成苯酚钠



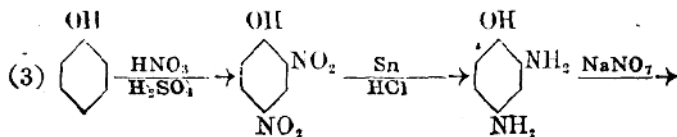
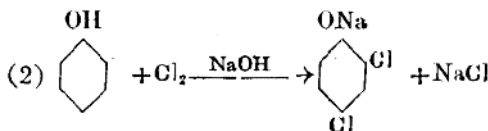
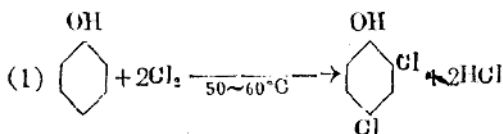
苯酚含水量如不大时，不影响2,4-D的生产，曾经使用过含水量在15%以上的四级品，缩合时并未发现什么问题。只是在含水量过多时，苯酚氯化生成二氯苯酚过程中，生成盐酸水溶液，但静止后盐酸可与二氯苯酚分离开。

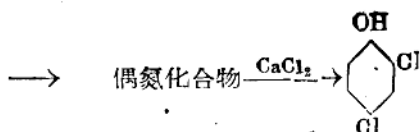
苯酚容易侵蚀皮肤，在操作过程中，切勿与皮肤接触，要严加注意。

所使用的原料中尚有氯气、一氯醋酸、烧碱，在使用烧碱时，不必使用固碱，可使用浓碱液，操作更为方便。

(二) 制造方法

1. 苯酚的氯化：制造2,4-D的第一步是先作二氯苯酚，二氯苯酚的制造多由苯酚氯化开始作起，由苯酚作二氯苯酚的方法有以下几种：





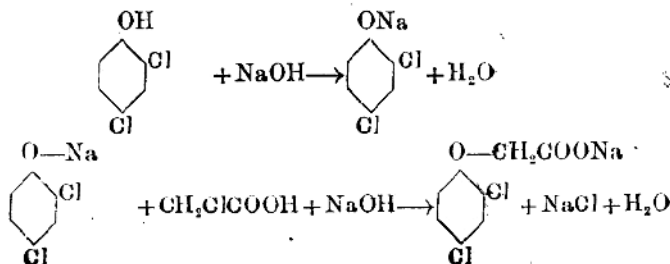
以上三种方法第(2)、(3)两种虽有其一定优点，但因消耗氯气过多，或因设备过于复杂，而使成本过高。因此生产上采取第(1)种比较合适。

苯酚氯化生成2,4-二氯苯酚的过程中，反应温度的控制在文献中所载不一，有的提到较高温度60~80°C，有的提到较低50°C以下。在试验过程中考虑到苯酚的氯化是一种放热反应，因此，要不使反应物(二氯酚)结晶为宜(2,4-二氯苯酚熔点45°C)。采取较低的温度，一方面是减少因产生之盐酸气而带走的苯酚的损失，同时也会减少苯酚过氯化现象发生(如三氯苯酚的生成)。

关于苯酚氯化终点的判断，可以根据重量增加方面来证明，因为按理论量反应物达到终点以后，重量增加72%即为终点，可以利用磅秤，准确称量物料增加重量的办法来确定。但在大规模工业生产不易作到，大量生产还是用测量比重升高的办法来判断。因为纯品的二氯苯酚比重是1.383/25°C，所以可以采用1.38~1.39/25°C之间作为放料的终点。

2. 二氯苯酚的缩合：

二氯苯酚在95~105°C有碱性介质存在之下，与一氯醋酸起缩合反应，生成2,4-D钠盐。反应过程如下：



(1) 关于物料加入先后顺序的影响:

二氯苯酚、一氯醋酸、碱三种物料加入先后顺序对缩合生成物的效果影响很大。如首先将一氯醋酸同碱的水溶液混合加热，再加入二氯苯酚，结果是不起反应。原因是在加入二氯苯酚之前，一氯醋酸与碱起了分解，生成羟基乙酸钠。



如将一氯醋酸水溶液和二氯苯酚混合后，再加碱、加热，结果反应可以进行。又如将二氯苯酚、碱加水混合之后，再加入一氯醋酸加热，结果可以反应。最好的加料方式是先将二氯苯酚用部分碱液中和之后，加热，再将一氯醋酸水溶液和碱同时以等速度加入，保持反应液始终呈微碱性，碱性切勿过强，因为碱能使一氯醋酸分解。

在土法生产时如作不到一氯醋酸和碱同时加到二氯苯酚中时，可采取二氯苯酚首先与一氯醋酸混合，再加入碱液的办法(詳后)。

为了证实一氯醋酸在碱性介质中加热分解的反应，曾进行以下试验：

表一、一氯醋酸在烧碱溶液中分解速度试验

顺序号	分解速度的条件	氯根%	分解率%
1	空白试验(一氯醋酸溶于水立即分析Cl ⁻)	0.16	0
2	空白试验(在室温下放置24小时再分析)	0.14	0
3	空白试验加2分子碱，室温放置3分钟再分析	0.37	0.56
4	空白试验加2分子碱，煮沸15分钟再分析	2.51	6.25

以上试验证明一氯醋酸水溶液在室温下放置不会分解，但在加碱后，在室温下放置，有轻微的分解。在加碱后又加热，则分解度增加，因此，控制在碱性介质中一氯醋酸的分解是很主要的。

(2) 关于加料温度对缩合的影响:

将二氯苯酚用碱中和后，预热至70~80°C，再加一氯醋酸水溶液及其余之碱液，或将二氯苯酚以碱中和后，预热到95~105°C，使一氯醋酸和其余碱液同时加入，进行缩合，该两种加料方式结果比较如下：

表二、加料温度对比試驗

编号	加料温度	产品种类	收率%
1	70~80°C	2,4-D酸	38.1%
2	沸騰	2,4-D酸	85.3%

注：該兩項原料配合比例及其他操作条件均相同。

从表二看出，在較低温度下加料(70~80°C)，加料完毕，再加热到适合的縮合温度(95~105°C)，对縮合反应大为不利。因为在較低温度的这一阶段一氯醋酸不可能参加反应，因而造成大量分解，在加料时速度又較慢，在加料完开始起縮合反应时，已因一氯醋酸分解，造成收率降低。因此加料温度最好是保持較高的温度，才有利于縮合反应。加料的速度不要过快，过快则因反应剧烈而溢出鍋外，造成不应有的损失。但也不可过慢，过慢则反应温度不易維持。收率降低。

在土法生产中的縮合方法是：将 50~60°C 的二氯苯酚放入首先已經計量的一氯醋酸中(固体的)，再加入温度在40°C 以下、浓度在340克/升的碱液，利用本身的反应热提高温度达到縮合的目的。这是因为一氯醋酸在較低温度下，(指开始温度)虽也分解，但由于温度很快就达到縮合温度的要求，因此很快的起反应。这是工业上应用較好的方法。

(3) 关于一氯醋酸和二氯苯酚配合比的問題：

一氯醋酸同二氯苯酚的配合比，在文献中說法不一有的說两个分子比以 1:1 的为宜，有的說 1:2 为宜，也有的說以 1:1.1 为宜。为証明配料比的效果，曾作以下試驗(见表三)：

从表三結果比較看来，无论对二氯苯酚或一氯醋酸說来，加入的原料以一氯醋酸微过量較二氯苯酚微过量收率为高，这是因在反应过程当中，总会避免不了一氯醋酸的分解，一氯醋酸过量便可以弥补因分解而造成的缺陷。因此在工业生产中以过量的一氯醋酸加入較为适合，分子比以第一种的 1:1.1:2.48 的为最适合。

表三、原料配合比对縮合收率的影响

編号	原料配合比 (二氯苯酚: 二氯醋酸: 碱)	产品种类	对二氯苯酚收率%	对一氯醋酸收率 %	注
1	1:1.1:2.48	2,4-D 鈉盐	84.3	76.7	其他条件相同
2	1:0.96:2.55	2,4-D 鈉盐	64.4	67.2	
3	1:1.06:2.75	2,4-D 鈉盐	74.8	70.6	

(4) 关于用水量:

溶解一氯醋酸和固体烧碱的总用水量不要过多, 以相当于总二氯酚的重量为宜; 水量过多时, 则影响反应减慢, 一氯醋酸分解, 设备容积增大。过小时, 则因反应物太稠, 操作不便, 也造成损失。因此反应过程中, 保持定量的水是很主要的。

3. 2,4-D 鈉盐的精制:

因为縮合物多系碱性的 2,4-D 鈉盐存在, 未参加反应的二氯苯酚以二氯酚鈉存在, 其余的尚有食盐, 羟基乙酸鈉, 以上这些东西, 除 2,4-D 鈉盐在水中溶解度较小外, 其余的都很大, 因此便可以将縮合物溶解于尽可能少的水中, 放冷, 使 2,4-D 鈉盐结晶析出来, 与母液分离, 这样可以使大部分的 2,4-D 鈉盐收回来, 以便制成高纯度的成品, 其余的母液可以用盐酸中和, 以收回其中的 2,4-D。

至于精制 2,4-D 鈉盐的溶剂, 还有有机溶剂, 如乙醚、苯等, 或将 2,4-D 鈉溶解于碱水再结晶的办法, 均因成本高, 故不便采用。

粗 2,4-D 鈉盐精制方法是将粗 2,4-D 鈉盐溶于沸騰的清水或溶于食盐水中成饱和溶液, 放冷后结晶。另一方法是将縮合物加一定量水, 再进行离心分离, 或在离心分离过程中用水冲洗, 均可得精制品, 见表四:

表四甲：重結晶法精制2,4-D鈉盐

編号	粗晶用量克	盐用量克	水用量克	收率%
1	1000	310	2500	92.7
2	1000	350	2500	99
3	1000	—	2500	74
4	1000	—	2500	75.2
5	1000	—	2500	95.8

注：收率指粗晶中 2,4-D鈉盐的含量%計，粗晶成分如下：

2,4-D鈉盐64% 水17% 其他杂质19%。

表四乙：水洗法精制2,4-D鈉盐

編号	加水前分析干成分%	加水后分析干成分%	备 注
1	83.9	90.4	脫水前加水
2	—	91.5	脫水时加水洗

几点注意事項：

(1) 用水精制 2,4-D鈉盐时，水溶液內加入食盐，可以使 2,4-D鈉收率提高，但质量降低。

(2) 用水精制 2,4-D鈉盐时，精制母液可以循环使用，会使 2,4-D鈉盐的收率提高，但质量降低，循环使用次数愈多，收率也愈高，质量也愈低。因此循环到一定程度后便需要处理。

(3) 由于縮合时，縮合物的顏色有时发紅，这是由于縮合物粘稠，局部过热所造成，在縮合完以后，加少部分冷的清水，再进行脫水分離，可使顏色变好，避免紅色产生。

4. 提高縮合收率的办法：

除前面介紹的原料配合比、縮合下料的順序等对縮合收率有关外，文献中介紹提高收率的办法还有：如为了抑止一氯醋酸的分解，縮合在氯化鈉的飽和溶液中进行，及在有机溶剂(一氯代苯)中

进行等。

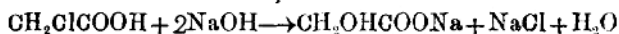
表五：加氯化钠縮合試驗

編 号	原料配合比(克)				烘 干	水母液	粗 2,4	精 2,4	总收率%
	二氯 苯酚	一氯 醋酸	固碱	盐	2,4-D 鈉盐重	中回收 物重量	-D 酸重量	-D 酸重量	
1	40	24.9	23.9	14.5	23.3	29.0	17.5	11.6	32.30
2	40	24.9	23.9	0	11.6	42.2	5.5	5.3	10.15
3	40	22.4	22.7	14.5	34.7	34.5	22.0	15.1	40.60
4	40	22.4	22.7	0	8.1	45.0	15.7	7.0	28.9
5	40	27.4	22.8	14.5	16.7	37.7	13.0	9.9	24.0
6	40	27.4	22.8	0	14.0	38.2	9.6	7.1	17.7
7	40	24.9	23.9	14.5	34.5	29.5	28.3	—	52.2
8	40	24.9	23.9	0	28.9	40.1	24.0	—	43.3
9	40	22.4	22.7	14.5	33.9	41.2	28.5	—	53.3
10	40	22.4	22.7	0	26.7	40.2	22.7	—	41.9
11	40	27.4	22.8	14.5	35.2	29.0	28.2	—	52.0
12	40	27.4	22.8	0	34.5	31.1	26.1	—	48.2

收率以二氯苯酚为基础。

从以上对比看来，加盐較一般不加盐的收率高 5 ~ 6 %，产量的提高，完全是由于反应过程中的同离子效应。食盐的加入，抑止了一氯醋酸的分解，提高了一氯醋酸的收率。

由下反应式看出：



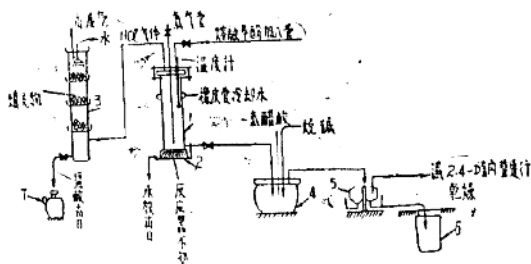
从上表7、8及11、12两对試驗看来，一氯醋酸加入过量时的收率較二氯苯酚过量时要高，这也証明一氯醋酸在反应过程中是会分解的。因此在生产中，一氯醋酸要加入过量，对提高收率才有利。

在生产当中，用离心机分离 2,4-D 鈉盐以后的母液，再循环縮合使用，也可以提高收率，这样，一方面是母液中含的 2,4-D 鈉盐可以得到充分利用，另一方面又可以使母液中的二氯酚类再使用，提高縮合收率。

四、土法生产2,4-D钠盐的设备及流程

前述 2,4-D 生产方法当中，缩合一步需要用能耐酸、耐碱的不锈钢设备，并在缩合缸上装搅拌器，在目前全面大跃进形势、钢材供应紧张的情况下，采取代替钢材的大缸的生产方法是容易推广的。用大缸生产无法加热的困难也容易克服，可以利用二氯苯酚同一氯醋酸作用时放热的原理，来维持缩合温度使反应进行。但使用的碱浓度不要过稀，以防温度不上升，不起反应，适当的碱浓度（一般是 340 克/升）是可以促使缩合反应进行的，这样便可以大量的节省了蒸汽。且设备也好解决。

1. 土法生产的流程：



说明：1. 玻璃反应器 直径220毫米，高1300毫米，苯酚氯化用。反应器可用内外冷水冷却。

2. 水泵 铁板制，排水用。

3. 盐酸吸收塔 可用196毫米或8"下水道瓷管接合起来代用。

4. 缩合大缸 直径900×600，有效容积0.25立方米。

5. 离心脱水机 脱缩合物用。

6. 母液收集缸(地下)。

7. 盐酸包装罐。

2. 生产技术操作过程：

(1) 苯酚的氯化：

首先将210公斤桶装苯酚置于热水池中，加热到 $45\sim 55^{\circ}\text{C}$ 使之熔化，而后用手摇泵打入氯化反应器中，每瓶每次加入30立升（至30立升的刻度为止，最好用水实测瓶子体积至30立升划一刻度，40立升再划一刻度），立即开始通氯气，并同时打开冷却水，因苯酚氯化是放热反应，用水冷却的方法带走反应热最快。正常反应温度维持在 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，等比重接近 $1.38/55^{\circ}\text{C}$ 时可提高温度，方法是减少冷却水量，这样可以防止堵塞放料管。待比重升高至 $1.38\sim 1.39/55^{\circ}\text{C}$ 停止通氯，停止放冷水，带上胶皮手套、眼镜及防护用具，趁热将它放到缩合缸中。

注意：开始通氯时就立即开始给冷水，不可等温度升高后再给冷水，这样容易造成反应瓶炸裂，如遇特殊情况，在氯化过程中，当氯气用完，应立即停止放冷水，防止氯化物在瓶中结晶（二氯苯酚的结晶点 43°C ）。在放料完毕后，输送二氯苯酚的管道要清理干净，以防冻结。

在氯化过程当中，我们发现了一个液面升高的规律：

随着苯酚氯化的进行，也即随反应液比重升高的同时，反应液的体积也在逐渐按等比例增加，如果反应器的直径上、下相同，可以利用液面升高的程度来判断氯化的终点，这样便可以减少测比重的次数，便利操作。

为了证明液面升高的规律我们作了以下试验：

表六 苯酚氯化终点判断试验

序号	原料苯酚用量, 立升	终点反应液体积, 立升	体积增长%	终点反应液比重
1	11	14.1	28	1.385/42°C
2	11	14.3	30	1.382/43°C
3	9.1	11.9	32	1.389/42°C
4	11	14.55	32	1.392/42°C
5	10	13.0	30	1.384/43°C
6	9	11.85	32	1.386/43°C
7	9	11.95	33	1.388/43°C
平均			31	1.3865/43°C