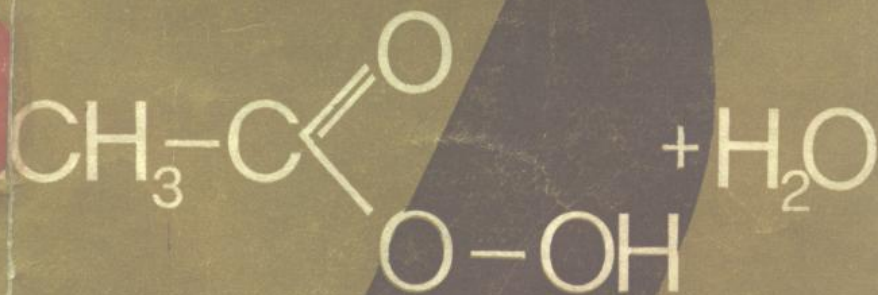


过氧乙酸的性质和应用

(修 订 版)

李世新 编 著



上海科学技术出版社

过氧乙酸的性质和应用

(修 订 版)

李 世 新 编 著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书主要介绍过氧乙酸的物理、化学性质,杀菌性能及其在医疗卫生、日常生活、农副产品消毒和化工合成方面的应用;其次,为便于应用,还简述它的测定方法。本书可供化学、卫生、制药、商业、服务行业、畜牧饲养等部门的工作人员参阅,也可供家庭使用者参考。

封面设计 陆汝雄

过氧乙酸的性质和应用

(修 订 版)

李世新 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.75 字数 123,000

1984 年 10 月第 1 版 1984 年 10 月第 1 次印刷

印数 1—5,000

统一书号: 15119·2339 定价: 0.84 元

前 言

过氧乙酸是一种具有重要用途的有机合成氧化剂和化工原料,它是过有机酸中结构较为简单,制造比较容易,具有一定稳定性的化合物。过氧乙酸的水溶液具有优良的杀菌性能,因此它又是一个高效、速效、广谱的化学灭菌剂。近几年来,随着应用范围的不断扩大,人们对它日益重视,生产和科研发展较快。六十年代末期,国外相继出现了一些适于大规模生产的方法,并逐渐实现了工业生产。我国在较短的时间内,也试制成功过氧乙酸,且投入了生产。目前,应用范围已相当广泛。

本书是《过氧乙酸的生产和应用》(1975年版)的修订本。在修订中补充了大量资料,主要介绍过氧乙酸的物理、化学性质,杀菌性能及其在医疗卫生、日常生活、农副产品消毒和化工合成方面的应用;为便于应用,还简述了它的测定方法;并对消毒、治疗的主要内容及家庭日常应用等方面,重点举例说明,望能对普遍提高我国人民的健康水平起一定作用。

原书中“过氧乙酸的杀菌性能”一节由涂瀛编写,本书修订后增写为一章。上海市卫生防疫站、上海第一医学院、上海市卫生防疫站、上海市商业二局等单位提供了不少资料和意见。

1983年7月

目 录

前 言

概 述	1
-----------	---

第一章 过氧乙酸的性质	7
-------------------	---

第一节 化学结构	7
----------------	---

第二节 一般性质	8
----------------	---

第三节 分解作用	9
----------------	---

1. 热分解	9
--------------	---

2. 氧化还原分解	10
-----------------	----

3. 加水分解	12
---------------	----

4. 爆炸	13
-------------	----

5. 防爆事项	15
---------------	----

第四节 化学性质	16
----------------	----

1. 与碘化物的反应	16
------------------	----

2. 与烯类的反应	16
-----------------	----

3. 与醛、酮的反应	25
------------------	----

4. 与含硫化合物的反应	29
--------------------	----

5. 与含氮化合物的反应	30
--------------------	----

6. 与芳香族化合物的反应	32
---------------------	----

7. 与脂环烃的反应	34
------------------	----

8. 与脂肪酸的反应	35
------------------	----

第五节 腐蚀性和毒性	36
------------------	----

1. 腐蚀性问题	36
----------------	----

2. 毒性	36
-------------	----

3. 表面残留量	38
----------------	----

第六节 稳定性和稳定剂的选择	39
1. 稳定性	39
2. 影响稳定性的因素	39
3. 稳定剂的选择	40
第七节 低浓度过氧乙酸水溶液的性质	43
1. 分解速度	43
2. 腐蚀作用	45
第八节 配合剂型过氧乙酸的性质	46
1. 特点	46
2. 稳定性	47
3. 注意事项	48
第二章 过氧乙酸的杀菌性能	49
第一节 过氧乙酸溶液的杀菌作用	49
1. 对细菌繁殖体的杀灭作用	49
2. 对细菌芽胞的杀灭作用	50
3. 对真菌的杀灭作用	51
4. 对病毒的杀灭作用	53
第二节 过氧乙酸气雾的杀菌作用	54
1. 气溶胶的杀菌作用	54
2. 蒸气的杀菌作用	55
3. 气体的杀菌作用	55
第三节 有关因素对杀菌作用的影响	56
1. 过氧乙酸的浓度及作用时间	57
2. 有机物	58
3. 温度	59
4. 湿度	64
第四节 醇对过氧乙酸杀菌的增效作用	65
第五节 过氧乙酸与其他消毒剂杀菌作用的比较	67
1. 对细菌繁殖体杀灭作用的比较	67
2. 对真菌杀灭作用的比较	70

3. 对病毒杀灭作用的比较	70
4. 对芽胞杀灭作用的比较	71
第六节 过氧乙酸的杀菌原理	71
第三章 过氧乙酸在医疗卫生方面的应用	73
第一节 使用方法	73
1. 消毒方法	73
2. 浓度计算方法	75
3. 应用范围	77
第二节 使用和贮运注意事项	77
1. 使用注意事项	77
2. 贮存运输注意事项	79
第三节 消毒应用举例	80
1. 传染病房消毒	80
2. 传染病家的消毒	81
3. 体温表的消毒	83
4. 手的消毒	83
5. 压舌板、药杯、药瓶的消毒	84
6. 便器、马桶的消毒	85
7. 食具的消毒	87
8. 衣服、被褥等的消毒	88
9. 医院污水的消毒	88
10. 注射器、输液用具等的消毒	91
11. 热水袋、听诊器等消毒	91
12. 废弃物的消毒	92
13. 尸体消毒	92
第四节 治疗应用举例	93
1. 眼病的治疗	93
2. 灰指甲的治疗	94
3. 癣病的治疗	95
4. 猪鼠毒病的治疗	96

5. 牛毛发癣病的治疗	96
6. 家禽真菌病的治疗	97
第四章 过氧乙酸在日常生活及农副产品消毒方面	
的应用	98
第一节 日常使用方法及注意事项	98
1. 使用方法	98
2. 注意事项	99
第二节 日常生活应用实例	100
1. 纺织品消毒	100
2. 面盆的消毒	101
3. 食具的消毒	102
4. 豆浆碗的消毒	102
5. 饭菜票、玩具等小件物品的消毒	103
6. 家具等大件物品的消毒	104
7. 房间的消毒	105
8. 便器、马桶的消毒	106
9. 河水、井水的消毒	106
第三节 农副产品的消毒	106
1. 肉类	107
2. 猪肠	107
3. 鸡蛋表面	108
4. 蔬菜	109
5. 西瓜等大水果	109
6. 桔子等小水果	110
7. 杨梅等无皮水果	111
第五章 过氧乙酸在化工方面的应用	112
第一节 作为环氧化剂	113
1. 脂环族环氧树脂的特点	115
2. 脂环族环氧树脂的合成方法	121
3. 制备环氧增塑剂	127
4. 合成环氧丙烷	131

第二节 合成 1, 2-二醇类和甘油	132
1. 甘油的合成	132
2. 盖烯二醇-1, 2 的合成	134
3. 环戊烯二醇的制备	140
4. 邻苯二酚的合成	142
第三节 己内酰胺的合成	143
第四节 其他方面	146
1. 用于非氧化制菲醌	147
2. 用于苜青霉素的氧化	148
3. N-氧化烟酰胺的制备	149
4. 对硝基苯甲酸苯酯的制备	149
5. 碘氧苯二醋酸盐的制备	150
6. 作为聚四氟乙烯调节聚合的催化剂	151
7. 用于合成羊毛的改性	151
第六章 测定方法	153
第一节 过氧乙酸的测定	153
1. 定性检查	153
2. 过氧乙酸有机溶液的测定法	154
3. 有过氧化氢存在时过氧乙酸的测定方法	155
第二节 微量过氧乙酸的测定法	161
1. 常量法	162
2. 简易快速测定法	163
第三节 杂质的测定	166
1. 过氧化氢的测定	166
2. 过氧化乙酰的测定	168
3. 硫酸的测定	169
4. 炽灼残渣	171
第四节 稳定度和稳定期的测定	171
1. 稳定度的测定	172
2. 相对稳定期的测定	174

概 述

(一)

过氧乙酸这个化合物最初于 1902 年制得,当时得到的是其稀薄的水溶液。早期用来合成过氧乙酸的方法是过氧化氢法,此法系用醋酸或醋酸酐来使过氧化氢乙酰化而进行合成。后来很长一段时间都停留在这一合成方法上。到四十年代,有人提出乙醛气相氧化的合成方法,但又过了十多年,才找到了其关键所在。至于过氧乙酸较大规模的工业合成是六十年代末期才迅速发展起来的。

目前工业上合成过氧乙酸的方法仍然是过氧化氢法和乙醛氧化法两种,但这两种方法又都有了新的发展和改进。过氧化氢法由间歇调制发展到连续化反应,并采用了离子交换树脂催化的办法。乙醛氧化则有气相法、乙醛单过氧乙酸法和液相法,近年来又发展起酸性催化剂的合成法。现在还在继续探索新的合成方法。

过氧乙酸的生产和广泛应用对促进我国化工生产的发展具有一定意义。在化工生产上,新近出现了过有机酸氧化法。在此方法中,过氧乙酸占有重要地位。用过氧乙酸使烯类环氧化,可以制得新型的脂环族环氧树脂。这种树脂的耐热性、电绝缘性能,以及在不同气候条件下的性能均比通常的双酚 A 型环氧树脂优越,可用于特种工程,而且工艺性能好,可以不使用毒性大的胺类固化剂,是环氧树脂发展的一个新方向。

丙烯用过氧乙酸环氧化制造环氧丙烷和甘油也是最近发展起来的新方法。己内酰胺的合成采用过氧乙酸法,可使工艺路线大为简化,并能节约大量硫酸。有些反应,采用其他氧化剂难以平稳地进行,而采用过氧乙酸则能使反应顺利进行,如苄青霉素的氧化等,这类反应在药物合成中是很重要的。废猪毛用过氧乙酸氧化,所得猪毛蛋白与聚丙烯腈按 3:7 或 4:6 的比例接枝共聚,所得合成羊毛的弹性和染色性均有显著改善。

过氧乙酸的水溶液作为一个高效灭菌剂应用,给我国广大农村的医疗卫生工作带来很大的方便。例如,农村传染病的消毒,过去比较麻烦,要用专门的消毒车去病家消毒,现在,只要带上一小瓶过氧乙酸便能就地解决问题。医院(特别是传染病医院)及饭店、集体食堂、托儿所、影剧院、饲养场、车辆等,用过氧乙酸消毒后,均可有效地控制肠道和呼吸道等传染病的传染。旅馆、理发店、浴室的公用毛巾、面盆应用过氧乙酸消毒后,能防止皮肤病等疾病的传染。过氧乙酸的杀菌效果好,使用方法简便。例如,毛巾、衣服、食具、面盆等,只要在 0.2% 过氧乙酸溶液中浸泡几分钟就能取得很好的消毒效果。它还有一个显著特点,也是其他化学灭菌剂很少具有的,即在零下 20~40°C 同样具有良好的杀菌效果。这对我国北方地区的卫生工作是很重要的。可见,过氧乙酸的生产和应用,对于增强人民体质,预防疾病传染等,都具有一定意义。

过氧乙酸在农副产品消毒方面的应用也是重要的。肉类、蛋类、蔬菜、水果等用过氧乙酸消毒后可延长贮存期。以上海地区为例,鲜蛋若普遍用过氧乙酸消毒后贮存,每年可减少损失一千多万斤;猪肠用过氧乙酸处理,每年可减少损失几百万副。

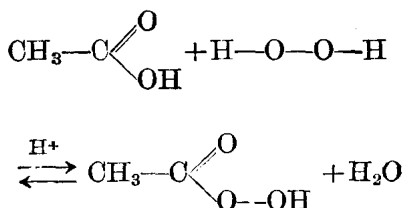
过氧乙酸的生产和应用, 对于节粮、节油、节煤和治理三废也具有很大意义。若以它代替酒精消毒, 一吨过氧乙酸可以节约酒精 280 吨; 若以它代替来苏尔、“新洁而灭”消毒, 一吨过氧乙酸可以节约豆油或椰子油等一万多斤; 若以它代替蒸汽消毒, 可以节约煤炭; 以它代替升汞消毒, 能免除汞害; 以它代替来苏尔消毒, 又可避免酚害。它本身是碳、氢、氧的化合物, 长期使用, 不会给社会带来公害问题。

原来存在的主要问题是稳定期不够长, 需要低温贮存。现已试制成功了新剂型——配合剂型的过氧乙酸, 解决了贮存过程中的稳定性问题, 不再需要低温贮存。另一问题是过氧乙酸具有一定的腐蚀性和刺激气味。这些问题可在实践中采取相应的措施来克服。如采用低容量喷雾的办法可使腐蚀性和刺激气味显著降低; 加入清香剂可以去除酸味。

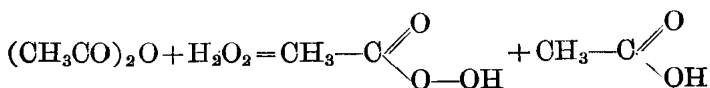
(二)

过氧乙酸可以自己配制。它可以很方便地从过氧化氢制得。当过氧化氢 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 中的一个氢被乙酰基置换, 就得到过氧乙酸。

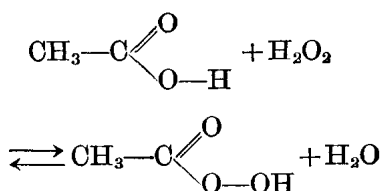
可以采用醋酸与过氧化氢作用, 制得过氧乙酸, 反应如下式:



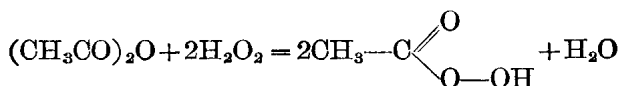
也可以采用醋酸酐作乙酰化剂。它与过氧化氢的反应式为:



在这个反应中生成的醋酸继续与过氧化氢作用, 也生成过氧乙酸:



故醋酸酐与过氧化氢作用时, 总的反应式如下:



以醋酸酐为乙酰化剂时, 反应产生大量的热量, 还可能生成二酰基过氧化物导致爆炸的危险。因此, 这个反应以采用稀的过氧化氢水溶液为宜, 但这样又只能制得浓度较低的过氧乙酸。最好的办法是选用适当的催化剂, 来避免二酰基过氧化物的生成, 这时就可以使用浓度较高的过氧化氢来进行反应。

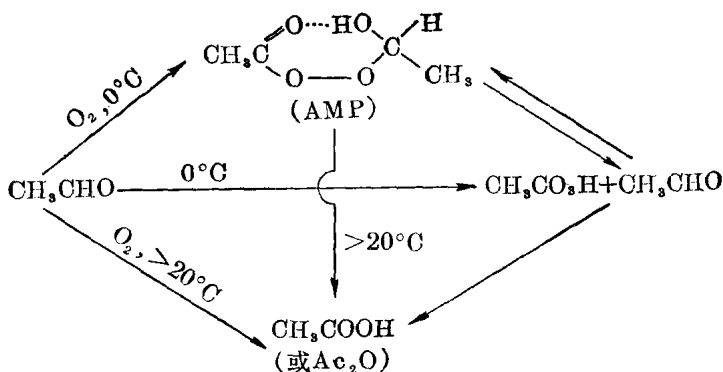
过氧乙酸还可采用连续反应来制备。连续反应和间歇反应比较具有以下优点:

- (1) 操作简便, 易于实现自动控制。
- (2) 设备利用率高。
- (3) 占地面积较小。

缺点是需耐腐蚀设备和管道。

连续反应根据所用的催化剂不同，可以采用不同的工艺流程。

乙醛氧化可以得到醋酸，这是大家所熟知的。此外，只要我们改变乙醛氧化的条件，还有一系列反应能够发生。下面列举几个比较有价值的反应：



上面列举的都是乙醛和氧的反应，但随着反应条件的变化，可以得到各种不同的转化产物。

反应温度在 0°C 时，反应后可以得到乙醛单过氧乙酸酯 (AMP 中间体)，它再经过热分解就得到过氧乙酸和乙醛，同时也能生成醋酸。反应温度在 20°C 左右或 $>20^\circ\text{C}$ ，采用适当的催化剂催化氧化，也可以得到过氧乙酸和醋酸。由此可见，要从乙醛制取过氧乙酸，变化的根据已经具备，其关键在于如何控制反应(氧化和裂解的)条件。

根据氧化状态的不同，可以分为液相氧化和气相氧化两种。

这两种生产工艺，各有优缺点。液相法是近几年来迅速发展起来的，特别是引入酸性催化剂以后，选择性和转化率可以显著提高。目前看来，这是较为优越的一种合成法。乙醛

单过氧乙酸酯法的生产工艺已有十多年的历史。气相法最早是 1942 年提出的,十多年后才掌握了其关键所在,于近几年来通过中型试验后投入工业生产。

七十年代末期,采用酸性催化剂的方法在技术上取得了重大突破,先后建成了大规模生产装置,使过氧乙酸的生产和应用又得到了迅速发展。

第一章 过氧乙酸的性质

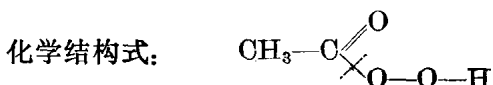
过氧乙酸又名过醋酸,是一种良好的氧化剂。本章介绍它的理化性质和化学结构。

第一节 化学结构

过氧乙酸的分子式为:



分子量是: 76.0518



这个化学结构可以看作是由过氧化氢($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$)中的一个氢原子被乙酰基置换而构成的,即过氧乙酸的分子结构中包含两个部分:一部分是乙酰基($\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$);另一部分是过氧基($-\text{O}-\text{O}-\text{H}$)。因此,过氧乙酸既具有酸的性质,又具有过氧化物的性质。但由于它不是由两个部分机械地加起来的,因而又有着它自己的特殊性。例如,它所表现出来的酸性就与一般的有机酸有所区别,它所表现出来的氧化性也与一般的过氧化物不尽相同。通常,许多有机酸并不能与醋酸发生化学反应,而过氧乙酸却能与醋酸发生化学作用,生成二酰基过氧化物。这就是它在酸性上与其他有机酸的不同之点。

从紫外吸收光谱来看,过氧乙酸分子中存在着“氢键”,这

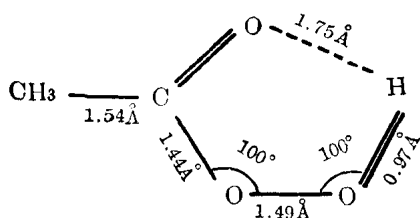


图 1-1 过氧乙酸的分子结构

这个键还比较牢固。在研究过氧乙酸的化学结构时,要考虑到乙酰基和过氧基这两部分之间的相互联系和相互影响,即要考虑到“氢键”的存在。

由于有这个“氢键”,就可以把过氧乙酸的分子结构看成一个平面的五元环(见图 1-1)。现根据量子力学的计算,将它的键长和键角的数值标注在此图上。

第二节 一般性质

过氧乙酸是无色透明液体,具弱酸性,有刺激性气味,并带有很强的醋酸味。它易挥发,易溶于水和有机溶剂(如乙醇、乙醚、醋酸等),也溶于硫酸。

它的物理常数如下:

熔点	0.1°C
沸点	110°C
	30.5°C/26 毫米汞柱
	25°C/12 毫米汞柱
闪点	40°C(40% 醋酸溶液)
比重	$d_4^{15} = 1.226$
折射率	$N_D^{15} = 1.3994$
	$N_D^{20} = 1.3974$

$$\text{蒸气压}(0 \sim 110^\circ\text{C}) \quad \log P (\text{毫米汞柱}) = 8.911 - \frac{2311}{T}$$