

土法和小型化工生产丛书

四氯乙烯的生产

化学工业部上海工作组编



科技卫生出版社

四氯乙炔的生产

一、緒 言

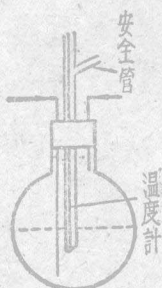
四氯乙炔为驅鈎虫的藥物。生产較早的为西南葯厂。上海爱尔康葯厂于今年6月份利用上海积压的三氯乙炔也开始生产。生产規模可达每日一吨。但限于原料供应的困难，到目前为止共生产2吨左右。生产设备比較简单，其中有些鉄制设备还可以改为木制。运输部分也可考虑用人工。操作人員在三班制的情况下約为15~20人左右。以下设备規模及装置为该厂目前的情况。

二、原 料

三氯乙炔	比重1.460 (化工厂可供給)
液氯	工业用
石灰	工业用
酒精	95%
无水酒精	99.5%以上
无水三氯化鉄	工业用
无水硫酸鈉	无有机杂质
麝香草脑	葯用

三、主要設備

1. 氯化瓶：玻璃制的圓底瓶，共 6 只，每只 50 立升。氯化時用。瓶口有橡皮塞，有三個孔，一通氯氣，一為未作用的氯氣出口管，一為插溫度計的玻璃管，又作為安全管。



瓶附安全管如左圖：

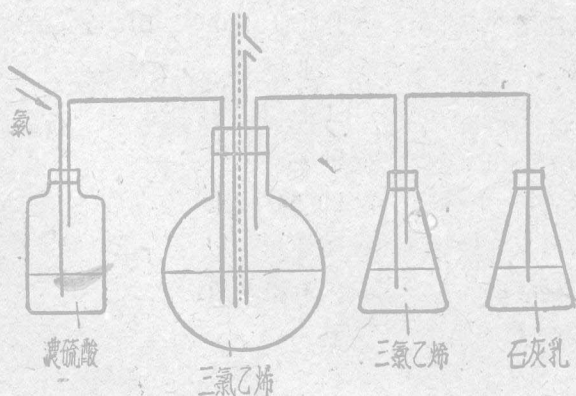
附：(1) 硫酸瓶：干燥氯氣用，每個氯化瓶帶一個硫酸瓶。

(2) 保溫桶：木制，氯化時保溫用。內塗白漆（反光好，能更好吸收氯氣），共 6 個，比氯化瓶稍大。

(3) 日光灯：通氯時做催化劑用，也可以日光代替。

(4) 盛半成品的缸：陶瓷制。50 升，兩個。運輸和貯藏粗制五氯乙烷用。

全套裝置如下圖



(5) 吸氯瓶：10余个，吸收未作用的氯气。

2. 脱氯桶：2只，用柴油桶或木桶，上装攪拌器(电动或人工)桶下有液体出口处。亦可用陶瓷缸代替，用人力以木棒攪拌。

3. 回流反应鍋：鉄制(或木制)。容积为 1400 升，一只。迴流及蒸溜合用。附电动攪拌器一只。鍋壁有螺旋形蒸汽加热管及直接加热管。鍋頂有蒸汽管及迴流管和冷疑塔相連。

冷疑塔：鉄或木制，塔高 8 呎，口徑 20 吋，內附列式銅管。

反应回流及蒸溜装置：

回流时开启 2, 3, 5 开关
紧其余开关。

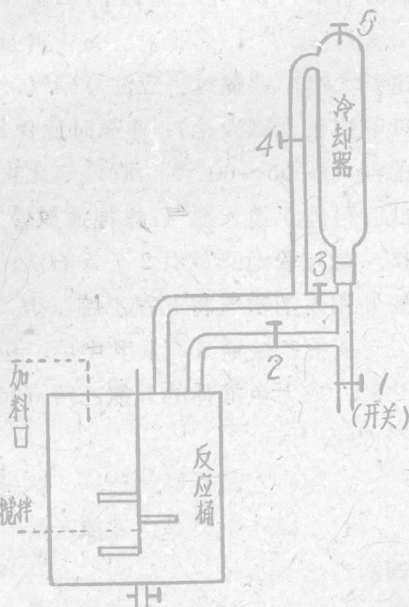
蒸溜时开启 4, 1 开关
閉紧其余开关。

4. 分餾桶：銅制(或鉄鍍錫)，底部有螺旋形銅质加热管，桶頂有蒸汽管和冷疑塔相接。

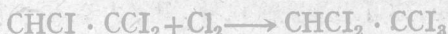
冷疑塔：鉄质制造，塔高 6 呎，口徑 14 吋。上插溫度計，塔底設液体輸出管。

5. 馬达：1~2只，運輸及攪拌用，如能用人工代替則可省去。

(按：上述設備投資約計人民币 5000 元——上海市化工局生产技术处)。



四、生产方法



1. 五氯乙烷制造——氯化

氯化前，先检查通氯气管有无堵塞。将 45 公斤三氯乙烯用虹吸管加入 50 升的烧瓶中，并加 1.5 克氯化高铁作催化剂，开日光灯(或用日光)照射。慢慢开放液氯瓶的阀门，先通过硫酸进行干燥。通氯过程应注意漏气，可用氨水试验(如有漏气，即有白色烟雾发生)，通氯时应保持温度为 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ ，最后通氯温度在 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 。直通至比重 $1.68 \sim 1.684/20^\circ\text{C}$ 为止。此时可停止通入氯气，拔掉通氯管，以软木塞塞住。在安全管处接一橡皮管通到放有 2 公斤石灰的石灰乳柴油桶中。从出氯气管处用泵浦吹气将五氯乙烷压出。

五氯乙烷通入石灰乳中后，应时时搅拌脱去游离氯变为氯化钙。成无色液体的五氯乙烷(可用联苯胺检查呈浅绿色)，约得 69 公斤。

2. 粗制四氯乙烯制造——回流及蒸馏

这步操作主要是由五氯乙烷在石灰乳中去氯化氢，以制造四氯乙烯的粗品。先将约 130 公斤石灰加水约 4 倍制成石灰乳，加入反应锅内(按每公斤五氯乙烷加石灰 0.37 公斤计算)。再加入 350 公斤五氯乙烷(用泵或用人工打入反应锅，但应注意勿让液体与皮肤接触)，然后加入 95% 酒精 1.05 公斤作为安定剂。整个反应液不能超过反应锅的 $2/3$ 体积。

加料完毕，盖好加料口，将回流反应系统各开关打开，将蒸

餾系統的开关关闭。打开直接与間接蒸汽，加热进行回流反应，开始攪拌，直至回流管发热时，立即关上直接蒸汽管。回流4小时，取样檢查光气。驗品于2小时后无渾浊反应方得蒸餾。

蒸餾时先停止攪拌。关上蒸汽。并关闭回流反应开关，开启蒸餾系統各开关，然后开动攪拌器，并慢慢开启間接蒸汽进行蒸餾，开始蒸出物(約3~5公斤)，为黄色，带有光气，不应与好品混和。放到下批重新反应。蒸至最后可开直接蒸汽蒸餾(注意石灰乳带出)。

以上蒸出物即为四氯乙炔的粗品，約280公斤，立即加入盛有无水硫酸鈉的白瓷缸內(否則易分解产生光气)，攪拌、脫水，再加千分之五的酒精(95%)繼續脫水至溶液澄明无渾浊过滤。

3. 精制四氯乙炔——分餾

将150公斤四氯乙炔粗品放入分餾桶內(以桶的大小而定，但不要超过三分之二)。用蒸汽加热。收集 $118\sim 121.5^{\circ}\text{C}$ 的餾液在白磁缸中，攪拌去水分。所得餾液即为四氯乙炔精制品，約135公斤，不到或高出此溫度的餾出物，为高或低沸点物，应另行貯藏，另作处理。立即放入盛有无水硫酸鈉的瓷缸中。此后加450毫升无水酒精(按每公斤四氯乙炔加3毫升无水酒精計)，如送檢合格則加麝香草脑(防腐)0.002%(按重量計)，在三天內进行包装(用棕色瓶)。如檢驗不合格則加石灰乳重反应。重反应的回流与蒸餾和粗制四氯乙炔相同，惟不須再經分餾。

五、消耗定額

每公斤四氯乙炔需：

三氯乙炔	0.8公斤	无水酒精	0.08公斤
------	-------	------	--------

液氯	0.45公斤	无水三氯化鐵	0.0008公斤
石灰	0.7公斤	无水硫酸鈉	0.01公斤
酒精(95%)	0.01公斤	麝香草脑	0.00002公斤

六、檢驗方法

1. 成品:

(1) 比重: 1.603~1.615(25°C)。

(2) 蒸餾范围: 118~122°C。

(3) 光气: 取本品 20 毫升置玻璃圓筒中加联苯胺 0.1 公分, 密塞。靜置暗处 24 小时, 不得发生渾浊或沉淀与比色液 V_{111} 比(中国药典附录 24 頁)顏色不得更深。

(4) 氯离子: 取本品 25 毫升加等量的蒸餾水, 振搖 5 分鐘后靜置, 俟成二液层, 分取水层 10 毫升, 加硝酸銀試液五滴与硝酸一滴, 不得渾浊。

2. 中間体檢查

(1) 五氯乙烷: 比重1.68~1.682(20°C)。

(2) 五氯乙烷(脫氯): 測定游离氯, 用联苯胺試驗, 成淺綠色。

(3) 粗四氯乙烯: 測其光气, 用联苯胺試驗在 2 小时内无渾浊。

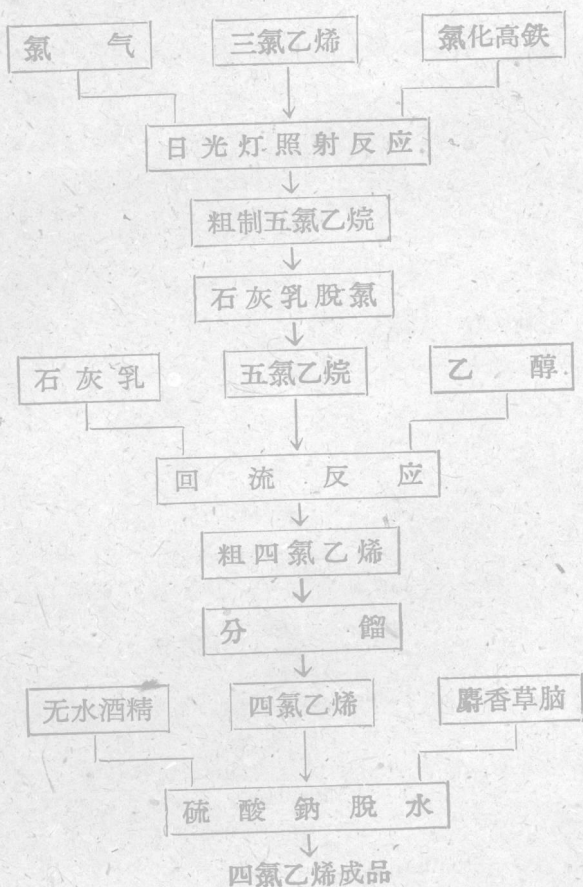
七、技术安全

1. 氯为黃色有刺激性的气体, 吸入少量的氯, 就能刺激鼻腔, 咽喉及肺脏黏膜引起咳嗽, 吸入多量有死亡危險, 操作人員应带防毒工具, 通氯时应在通风处进行。

2. 五氯乙烷为有毒液体, 若长期吸入这种气体, 会引起慢性的肝脏中毒, 因此尽可能在装置上不使漏气。

3. 回流反应及蒸馏时, 应随时检查回流管各开关是否有堵塞现象。

八、生产流程示意图



四 氯 乙 烯 的 生 产

編者 化学工业部上海工作组

*

科技卫生出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业许可证出093号

上海大众文化印刷厂印刷 新华书店上海发行所总經售

*

开本787×1092 耗1/32·印張5/16·字數4,000

1958年10月第1版 1959年2月第2次印刷

印數3,001—12,500

定价:(6) 0.03 元