

氧化乐果, 内吸性, 杀虫剂, 杀螨剂

33—37

氧化乐果合成工艺研究进展

曹 广 宏

(江苏省连云港市第二农药厂 连云港 222002)

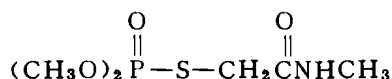
TQ 453.2

本文综述了近年来氧化乐果合成工艺研究进展, 讨论了生产过程中存在的问题, 提出了改进合成工艺的主攻方向。

1 前 言

氧化乐果是一种高效的内吸性杀虫杀螨剂, 广泛应用于水稻、棉花、果树、小麦、高粱、甘蔗等作物上防治刺吸性害虫, 对具有抗药性的红蜘蛛、蚜虫、棉蚜、粉虱、介壳虫等有特效。其化学名称为 O, O-二甲基-S-(N-甲基氨基甲酰甲基)硫代磷酸酯。化学结构式

为:



氧化乐果的合成方法主要有后胺解法、氯乙酰甲胺法、异氰酸酯法、磷酰氯法、氧化法及Bunte法等多种[1~8]。

国内目前均采用后胺解法, 即以三氯化磷为起始原料, 经亚磷酸二甲酯、硫磷铵盐、硫

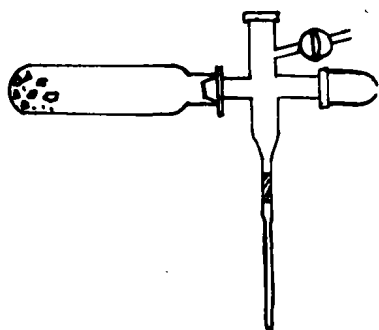


图14 晶体分装管

毛细管中活动不利测试。同一晶体可多装几个, 在偏光仪上观察, 有明显偏光现象者为单晶, 上机检测。

某些单晶需在低温下测试时, 应在特制低温操作箱中装样。

3.7 化学分析

不同种类物质需不同的分析方法, 如硝化法、水解法、氧化法、滴定法等, 其分析关键是敏感物的准确称量。用图15所示薄壁安瓿, 抽换Ar气后立即塞住, 称重, 与图9示装样管对接后抽换气, 装样, 熔封, 连同上段玻璃管和塞子称重, 得样品重。置于分析瓶中敲

碎, 分析。



图15 安瓿

3.8 色谱分析

某些低分子量的敏感物如硼烷可用气相色谱、固体可用液相色谱分析, 但必须选用惰性载体和固定相, 流动相也须除水除氧, 且该柱不宜同时分析其它非敏感化合物。

4 结 语

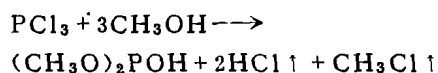
敏感物的反应复杂多变, 应用极为广泛。应该强调的是, 所有上述操作并不是一成不变的, 应据不同对象、不同要求及设备情况灵活运用, 加以组合、改良, 必要时自己设计加工。随着科学技术的发展、新材料的出现和现代化手段的采用, 无水无氧实验技术会不断发展、完善。

磷酸、胺解等工序制得氧化乐果。

2 后胺解法工艺研究进展

2.1 亚磷酸二甲酯工序^[9]

该工序以 PCl_3 与 CH_3OH 反应制得亚磷酸二甲酯。其化学方程式为:



亚磷酸二甲酯的生成反应是放热反应,因此要求反应在较低温度下进行,一般可选择 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ 之间,以 25°C 左右最好。由于甲醇沸点较低,容易真空损失,所以投料配比选择甲醇过量,以保证 PCl_3 反应完全,一般按 $\text{PCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}=1:3.07 \sim 3.15$ (摩尔比)的配比效果较好。

该酯化反应剧烈,为了减缓反应的剧烈进行,通常加入一定量的溶剂。常用溶剂有苯、甲苯、二甲苯、四氯化碳、氯乙酸甲酯等。以前生产厂家大多采用氯乙酸甲酯作溶剂,由于其价格较贵,物料损失大,成本高,因此已基本被淘汰。现在大多数厂家都采用甲苯作溶剂,用甲苯作溶剂时应注意生产中的安全措施, PCl_3 中游离磷含量应小于 0.02% ,否则随着甲苯的循环套用,甲苯中游离磷的含量会越来越高,造成燃烧爆炸事故。同时,甲苯中溶解的磷、硫等在低温下会结晶析出,应注意及时排除。

酯化反应的关键是迅速将反应生成的 HCl 及时排出反应体系、缩短物料的受热时间。反应生成的亚磷酸二甲酯含 $12 \sim 14\% \text{HCl}$, HCl 不仅要与亚磷酸二甲酯发生分解副反应,降低反应收率,而且要在下一道工序中增加氨的耗用量,抑制主反应的进行。因此,必须将该部分 HCl 脱除。工业上目前主要采用在负压下锥型甩盘脱酸器和锅式甩盘脱酸器来脱除。其甩盘常用的圆型平板式和穿孔圆筒式都能达到理想效果。为保证 HCl 全部脱出,可以采用低温、高温两步脱除的方法。脱酸后的亚磷酸二甲酯应迅速强冷,以免高温下分解,一般采用内盘管外夹套通冷冻盐水的方法冷却,可迅速

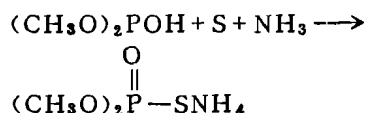
将料液冷至 -10°C 以下。

按以上方法制备亚磷酸二甲酯, PCl_3 转化率达 100% ,收率可达 90% 以上。

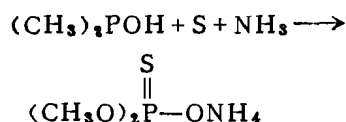
国内对亚磷酸二甲酯连续化生产工艺的研究已经取得了一些突破,有的厂家已上连续化生产装置。连续化生产的关键问题是物料的充分混合问题尚未解决,所以影响了其推广。

2.2 硫酸铵盐工序^[10]

亚磷酸二甲酯与硫磺混合,在适当温度和常压下通入氨气铵化,制得硫磺铵盐,其化学方程式为:

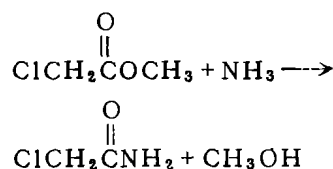


该反应为放热反应,同时还发生异构化副反应,其化学方程式为:



因为亚磷酸二甲酯中含有一定酸度,其带入的 HCl 与氨发生反应,生成氯化铵。为了提高主反应的收率,一般都将硫磺和氨过量,控制 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POH}:\text{S}:\text{NH}_3=1:1.10 \sim 1.15:1.5$ 较为适宜。

通氨温度为 $35 \sim 38^\circ\text{C}$,不宜太高,也不宜太快。以防局部游离氨浓度过高,与氯乙酸甲酯发生胺解副反应而生成氯乙酰胺:

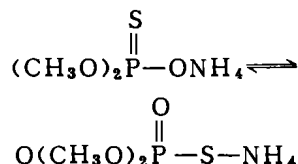


硫磺要干燥无水,粉末细度在 200 目左右。受潮或者粒度较大时均降低反应活性,致使反应后硫磺渣增多,影响配比的正确性。为了保证硫磺的充分反应,需加入一定量的甲苯作溶剂,使硫磺更好地溶解和分散在溶液中。

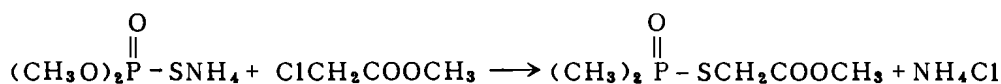
铵化反应属于气、液、固三相的非均相反应,要求搅拌效果好。工业生产中发现,单采用锚式搅拌器效果不好,而采用锚桨加双浆叶的多层搅拌装置或框式搅拌装置或锚式连挡板

搅拌装置均能取得理想的效果。氨气分配器的结构型式、分配方式和分配器的插入深度,对反应收率有较大影响。工业上通常采用多孔管或多孔头等型式,并将其插入反应器底部等方法,来促进反应的进行。

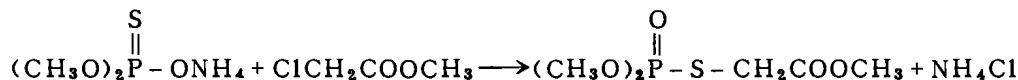
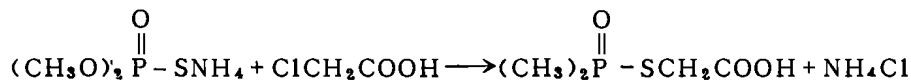
反应后产物为硫酮式与硫醇式异构体的混合物,异构体之间存在着下列平衡:



在强极性溶剂中,主要以醇式为主,在弱极性溶剂中,主要以酮式为主。例如,在水中



由于原料中混有一定量的杂质,因此还有如下副反应发生:



在制备硫磷酯的反应过程中,为保证铵盐反应完全,氯乙酸甲酯应过量,一般按铵盐:氯乙酸甲酯=1:3(摩尔比)为宜,反应温度控制62~66°C,反应时间3h,反应混合液pH值为7。在正常情况下,铵盐中都有游离氨存在,为防止其分解氯乙酸甲酯,可直接使用未经中和处理的酸性氯乙酸甲酯,以降低消耗。

本反应是一个液相非均相反应,对传质要求条件高。在搅拌形式上,有的厂家选用高转速封闭式蜗轮搅拌器,转速为300r/min,可以把铵盐水溶液和氯乙酸甲酯通过机械离心力的作用,搅拌成乳化状态,从而达到均匀混合的目的。有的生产厂采用KI作相转移催化剂,收率可提高5%左右,但还不能令人满意。最

近研究的相转移催化剂有三丁胺、三乙胺、TEBA、十六烷基三甲基氯化铵等,都能提高反应收率。

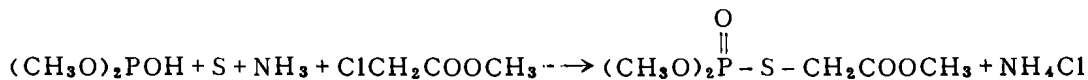
反应完毕后,置于沉降罐内静置,分层。油层用减压蒸馏的方法蒸出氯乙酸甲酯。为降低蒸馏温度,减少受热分解量,可采用高位水-汽串联二级喷射泵作真空源,在120°C下蒸出氯乙酸甲酯。

2.3 硫磷酯工序^[11、12]

硫磷酯是由铵盐、氯乙酸甲酯和水的混合液在强烈搅拌下共热制得,其反应式为:

该步反应硫磷铵盐转化率达95%以上,收率80%左右。

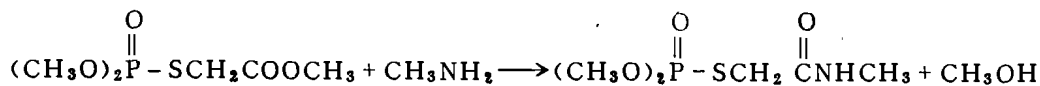
最近,国内已研究出亚磷酸二甲酯、硫磺、氨气、氯乙酸甲酯为原料一步法合成硫磷酯的新工艺,其收率有较大提高,并且可以大大简化工艺设施,缩短操作周期。其原理为:



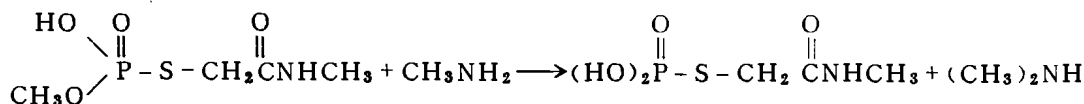
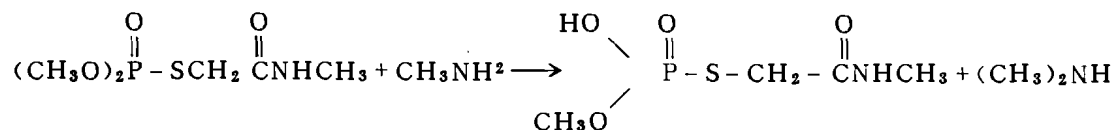
该法是一种很有前途的新工艺,目前仍处于工业化试验阶段。

2.4 胺解工序^[13~14]

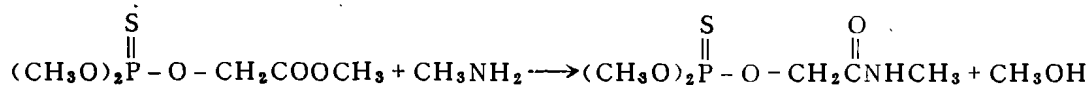
胺解工序是将硫磷酯与一甲胺水溶液作用,生成氧化乐果。其化学方程式为:



生成的氧化乐果能够继续与一甲胺发生反应,生成一系列副产物:



从硫磷中带来的硫酮式杂质也参与反应:



为了提高硫磷酯的转化率,一甲胺应过量,一般为硫磷酯:一甲胺=1:1.45(摩尔比)。在温度控制方面,一般采用“一甲胺二次滴加,中间升温,后补加溶剂”的操作方法。反应温度要求在 -5°C 以下。滴加一甲胺时间一般控制在1h左右,滴完后保温反应1h。

为了减少副反应的发生,通常加入一定量的溶剂,加入溶剂的目的,一是起分散作用,提高料液混合的均匀度,使反应平稳化;二是溶剂能吸收胺解反应的反应热,使操作温度稳定化;三是在反应后期起萃取和稀释氧化乐果的作用,避免一甲胺与其发生深度副反应。所选择的溶剂除目前工业上使用的氯仿外,凡对产物氧化乐果有较大溶解度的有机溶剂都可选用,如苯、甲苯、环己酮、环己烷、三氯乙烯等。如果选用不溶解产物氧化乐果而能溶解反应中生成的副产物的有机溶剂,如丁烷、丙

烷、甲基环丙烷、氯乙烷、正己烷、三氯三氟乙烯等,则能取得更为理想的效果。

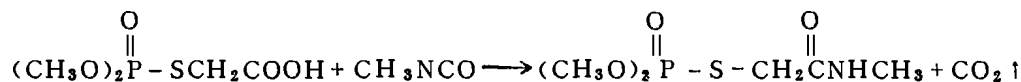
胺解反应结束后,料液中过量的一甲胺用盐酸中和成盐,经萃取、水洗、脱溶,得氧化乐果厚油,其含量70~78%。硫磷酯转化率90%左右,氧化乐果收率70%左右。

3 改进氧化乐果工艺的主攻方向

目前国内所采用的后胺解工艺,其收率和原油质量都较低,从工艺角度看,其收率和原油质量都很难提高。因此,国内许多科研单位都在考虑改变氧化乐果的工艺路线,国外也有许多专利报导。有希望取代现有工艺路线的有异氰酸甲酯法和Bunte法。

3.1 异氰酸甲酯法^[15, 16]

目前德国Bayer公司采用此法生产,其反应原理为:

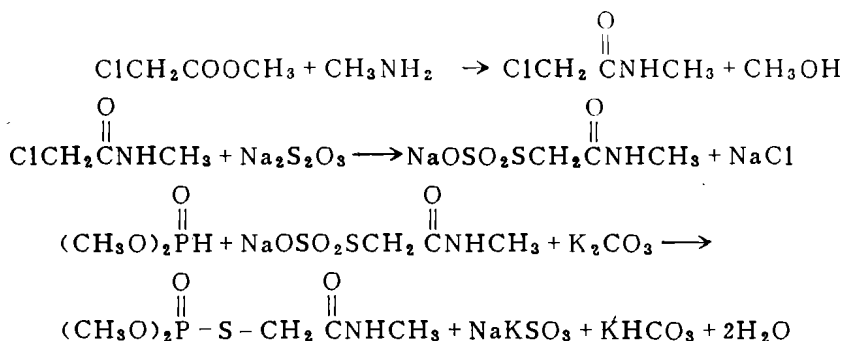


该法的总收率(以 PCl_3 计)比后胺解法高20~25%,产品含量高15~20%。存在的问题是原料及中间体剧毒、强腐蚀、易爆炸,对生产车间设备材质、控制仪表、辅助设施、操作条件等要求较高,原料昂贵,生产成本较高;由于不能解决硫酮和硫醇式异构体的共存问题,原油含量的提高受到了限制;特别是

CH_3NCO 完全防泄漏问题难以绝对保证。我国人口密度大,农药厂又离居民区很近,所以该法在我国推广应用有一定困难。

3.2 Bunte法

针对后胺解法和异氰酸酯法存在的缺点,Bayer公司研究出了Bunte法新工艺。其反应原理为:



1989年南开大学元素有机化学研究所对该工艺进行了研究,取得了满意的结果^[1]。该法主要过程为:

(1) 氯乙酰甲胺的制备^[18]

先将氯乙酸甲酯冷却到 -10°C 以下,搅拌下滴加28%的甲胺—乙醇溶液,配比按氯乙酸甲酯:一甲胺=2:1(摩尔比),温度控制在 -5°C 以下。滴加完后在 -5°C 搅拌1.5h。然后蒸出甲醇、乙醇、氯乙酸甲酯,减压蒸馏收集 $108\sim 110^\circ\text{C}/15\text{mmHg}$ 馏分。以 CH_3NH_2 计算,收率95%,含量95%以上。

(2) Bunte盐的制备^[19]

将40% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液升温到 40°C ,在强烈搅拌下按氯乙酰甲胺: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3=1:1.05$ (摩尔比)滴加氯乙酰甲胺,滴加完后在 60°C 下保温3h时,冷却到室温,过滤、干燥,得干燥的Bunte,收率92%。

(3) 氧化乐果的制备^[19]

将含28%的亚磷酸二甲酯的二氯乙烷溶液与Bunte盐按1.2:1(摩尔比)充分混合,加入1%的三乙胺作催化剂,在 25°C 下按Bunte盐: $\text{K}_2\text{CO}_3=1:1.5$ (摩尔比)加入细粉状 K_2CO_3 ,在 40°C 下搅拌4h时,冷却、过滤,用溶剂洗涤,干燥、脱溶,得氧化乐果原油,含量90~95%,收率85~90%。

该法主要缺点是成本要比后胺解法高10%,其应用仍处于争论之中。只要能降低成本,该法将成为氧化乐果合成工艺的主要路线。

参 考 文 献

- [1] US.3 047 459
- [2] US.2 494 283
- [3] Ger offen,819 998
- [4] Belg,624 058
- [5] Ger offen,1 251 304
- [6] US.3 341 634
- [7] 马丁.农药品种手册.化工出版社,1979
- [8] 化工部农药科技情报中心站.国外农药品种手册(一).1980
- [9] 北京农药二厂.氧化乐果中试工艺技术报告.1975
- [10] 浙江工学院农药教研室.采用综合技术提高氧化乐果总收率研究报告.1983
- [11] 汤平候等.农药,1983,(5):25
- [12] 康汝洪等.农药,1983,(6):13~14
- [13] 张劲松等.农药,1985,(3):26~28
- [14] Ger offen,1 124 034
- [15] Ger offen,2 655 823
- [16] Belg,633 306
- [17] 孙致远等.农药,1990,1:16~17
- [18] Ger,(East)48601
- [19] US,4 183 880

河北省石油化工供销公司可供商品资源表

品名	规格	产地	数量(t)	单价(元/t)	硫化碱	≥60%	辛集市	500	1220
硼砂		张家口	200	2350		≥60%片状	辛集市	200	1450
苯酚	磺化	石家庄	—	6100	纯碱	98%	唐山	500	850

(下转P53)