

乐 果 生 产

燃料化学工业出版社

乐 果 生 产

张 多 文 编

燃料化学工业出版社

本书是上海医药工业设计院组织编写的。介绍了乐果的性能、合成路线、原料生产方法等基本的技术内容；同时也搜集了实用的和有启发性的国内外资料。对生产中的防腐、防火、防毒问题作了比较详细的叙述；还着重介绍了废水、废气等的回收处理，变“三害”为“三利”问题。

本书可供农药厂的工人、技术人员参考。

乐 果 生 产

张 多 文 编

*

燃料化学工业出版社出版(北京安外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：小32	1971年10月北京第1版
印张：3 $\frac{5}{16}$	1971年10月北京第1版第1次印刷
字数：7万2千	印数：1—6100
定价：0.30元	书号：15063·1247

毛主席语录

抓革命，促生产，促工作，促战备。

社会的财富是工人、农民和劳动知识分子自己创造的。只要这些人掌握了自己的命运，又有一条马克思列宁主义的路线，不是回避问题，而是用积极的态度去解决问题，任何人间的困难总是可以解决的。

……一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

我们能够学会我们原来不懂的东西。我们不但善于破坏一个旧世界，我们还将善于建设一个新世界。

前 言

伟大的无产阶级文化大革命，已经取得了辉煌的胜利，全国各个战线的革命职工都怀着对伟大领袖毛主席深厚的无产阶级感情，全面落实毛主席的各项指示。一个斗、批、改的高潮正在全国形成。在这空前大好的革命形势推动下，必将掀起一个“抓革命，促生产，促工作，促战备”的高潮。在农药生产战线上也必然会出现一个崭新的局面。

农药乐果的生产和研究近年来经过全国广大工人同志和技术人员的努力，取得了很大的成就，写出了不少的资料和报告，但这些资料比较分散，不能充分发挥其应有的作用。如何将这些分散的资料和国外的生产情况加以整理归纳、编写成册，使从事乐果生产的同志们能得到比较系统、全面的了解，从而更好地为当前农药生产服务，这是编写本书的目的和愿望。

伟大领袖毛主席教导我们说“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。”一切有用的实践经验，一切有用的书本知识都是劳动人民创造出来的。我们并不排斥去吸收别人成功的经验，但也不迷信别人的经验，更不会把别人的经验当成包袱，压得自己直不起腰来。我们吸收别人的经验是为了创造出更好的经验，挺直腰杆，更好地走自己的道路。希望从事乐果生产的工人同志和技术人员，对本书的介绍加以批判地接受，认为可用的，严

过试验，把别人的经验变为自己的经验，进一步把我国农药生产提高到一个新的水平。

本书共分七章，前面大部分介绍乐果及其中间体的生产原理和控制条件，其余部份介绍乐果的理化性质、毒力及成品和中间体的分析方法，以及做好安全生产防腐工作的一些措施等。编写的资料来自国内各农药厂和有关单位的研究报告及国外有关乐果的研究报告及专利。由于编者水平有限，见闻不广，在选材方面难免挂一漏万，对生产原理的阐述也不够透彻，敬请读者批评指正。

本书在编写过程中，得到我院同志们很多帮助与指正，在此表示感谢。

编 者

一九七〇年三月

目 录

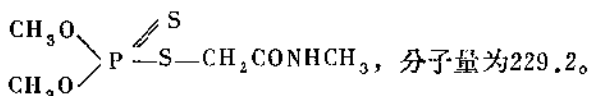
前言

第一章 生产乐果的中间体的制取	1
第一节 五硫化二磷的制取	2
第二节 氯乙酸的制取	10
第三节 0,0-二甲基二硫代磷酸和钠盐的制取	15
第四节 氯乙酸甲酯的制取	23
第五节 氯乙酰氯的制取	25
第六节 0,0-二甲基-S-甲羧甲基二硫代磷酸酯的制取	28
第二章 乐果的合成及加工	33
第一节 乐果的合成	33
第二节 乐果产品的稳定性及保持产品稳定性的措施	47
第三节 乐果的加工	49
第三章 废水、废气、废渣的处理及回收利用	53
第一节 废水的回收利用和处理	53
第二节 废气的回收利用及处理	59
第四章 乐果中间体及其成品的分析	63
第一节 乐果中间体的分析	63
第二节 乐果成品的分析	72
第五章 乐果的安全生产及设备防腐	75
第一节 安全技术	75
第二节 防腐蚀措施	77
第六章 乐果的理化性质, 杀虫特性及毒力性质	85
第一节 乐果的物理性质	85

第二节 乐果的化学性质	87
第三节 乐果的杀虫特性	88
第四节 乐果的毒力及药害	91
第七章 乐果的代谢产物和它的类似物	93

第一章 生产乐果的中间体的制取

乐果 (Roger) 是0,0-二甲基-S-(N-甲基)-氨基甲酰-甲基-二硫代磷酸酯的商品名称, 化学分子式为



1948年用氯乙酰胺与0,0-二烷基二硫代磷酸盐复分解得到一种化合物, 此化合物就是今天的乐果的前身。但当时并不知道它具有杀虫作用。后来, 对复分解得到的产物深入地研究其杀虫作用。从三个类似物中筛选出乐果的杀虫效果最好。其后经过10余年的试验研究, 有些资本主义国家发现了几种用不同的中间体合成乐果的路线, 但都因收率低或产品不纯而未在工业上广泛采用。据报导工业生产上采用的乐果合成路线以氯乙酰胺法和后胺解法为最普遍。

我国在自力更生的基础上进行研究和试制乐果, 首先在北京农业大学试验室获得成功, 随后在上海、北京、重庆、杭州等地的农药厂, 根据各厂特有条件, 采用不同的工艺路线与控制方法进行了试制和扩大生产。

几年来在伟大的毛泽东思想指引下, 经过科研单位、生产部门的内外三结合, 大协作, 不断总结, 不断前进, 终于创造出了一套适合我国国情的包括中间体在内的乐果工业生产的技术路线。在各厂的努力下, 我国乐果的生产能力与质

量有了飞跃的进展，对支援农业生产作出了一定的贡献。

我国乐果工业从试制投产到达到国际技术水平，仅仅只化了几年的时间。这样辉煌的成就，充分证明了毛主席的英明论断：“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来赶上和超过世界先进水平”。我国工人技术人员掌握了战无不胜的毛泽东思想，就能创造出无穷无尽的物质财富，任何人间的神奇都能创造出来。

生产乐果的工艺路线不同，所用的中间体也不同。由于乐果成品的质量与中间体的质量密切相关，同时各农药厂为了供应及时，质量易于控制，降低生产成本起见，大多数厂均自行制取中间体。所以在介绍生产乐果之前，着重地介绍中间体的生产。这里介绍的是用氯乙酰甲胺法和后胺解法生产乐果的一些中间体，如0,0-二甲基二硫代磷酸（简称硫化物）的原料五硫化二磷，生产氯乙酰氯，氯乙酸甲酯的原料氯乙酸，以及合成乐果的其他中间体。

第一节 五硫化二磷的制取

五硫化二磷是几种主要杀虫剂的重要原料，也用作硫化物选矿的浮选剂，高温润滑油的添加剂和橡胶硫化的辅助剂，用途很广。

商品五硫化二磷实质上是一种混合物，主要成分为五硫化二磷，还混有其他硫磷化合物，如 P_4S_5 、 P_4S_6 和 P_4S_7 等。商品五硫化二磷的比重为2.08，沸点大致在 $520\sim 540^\circ\text{C}$ （在此温度下，有部分 P_2S_5 分解）。熔点为 $265\sim 280^\circ\text{C}$ 。纯品五硫化二磷熔点为 $285\sim 290^\circ\text{C}$ ，沸点 $513\sim 515^\circ\text{C}$ ，比重2.09，在常温下，可溶于二硫化碳及碱性水溶液中，能水解为硫化

氢和磷酸。

五硫化二磷在空气中加热即燃烧。与潮湿空气接触生成 P_4S_5 和磷酸。与水作用： $P_2S_5 + 8H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4 + 5H_2S \uparrow$ 。与五氯化磷或三氯氧磷反应生成： $P_2S_5 + 3PCl_5 \longrightarrow 5PSCl_3$ ，或 $P_2S_5 + 5POCl_3 \longrightarrow P_2O_5 + 5PSCl_3$ 。与氨液接触生成 $S\{P(SNH_4)_2(NH)\}_2$ 。与醇作用生成硫醇和 H_2S 。

工业上生产五硫化二磷有用赤磷为原料，也有用黄磷为原料。反应前将硫磺和磷按分子比配好在 220°C 以上进行反应： $4P + 10S \longrightarrow P_4S_{10} + 49700\text{卡}$ 。

如用赤磷为原料，可采用固相反应，即将一定细度的赤磷粉和硫磺粉按分子比配成 1:2.60，预先混合均匀，加入到铁制的反应器内，盖好后由其上引出导火线，点火燃烧反应，放出大量反应热，反应进行十分剧烈，难于控制。如在配好的磷、硫混合粉末中，加入一部分成品五硫化二磷粉。可使反应略事缓和。但此延缓作用是有限的，就整个反应而言，仍在很短的时间内完成。反应好的五硫化二磷在反应容器内自然冷却，而后取出打碎、碾磨成粉。此种生产方式，反应过程中硫、磷或磷硫化合物由于挥发损失不少。散失在外的原料，产物和废气 (SO_2 , P_2O_5 等) 对环境卫生有危害。同时由于反应过程中有局部过热和混合不均匀的现象存在，导致多种硫磷副产品生成，加上在空气中打碎、碾磨时易于吸潮水解，使五硫化二磷粉子易结块，影响产品质量。

有的国家采用过将磷和硫按分子比配料，放在惰性的有机溶剂中加温进行反应，如 α -氯萘，苯，二甲苯，或氯化萘等。这些溶剂有较大的吸热能力，可以防止反应过于猛烈，同时，它能溶解反应物和生成物，使反应容易进行完全。此

种方法也有一定的缺点，如反应后溶剂的处理量大，生产中增加了大量的溶剂回收处理设备，另一无法克服的缺点是：成品中粘附有机溶剂，使产品因受溶剂污染而成次品。如将五硫化二磷产品进一步提纯，又造成成本过高，因此本法在工业上没有广泛地采用。

由于赤磷比黄磷（或称白磷）成本较贵，现在工业上生产五硫化二磷大都采用黄磷为原料。黄磷为原料生产五硫化二磷的方式，有间断式，连续式二种。Bittelfeld 提出一个方法是将硫放在反应罐内加热至 160°C ，使之融熔。在不断地搅拌下滴加定量的液态黄磷，反应罐内的温度用投磷的速度来控制在 $350\sim 380^{\circ}\text{C}$ 之间，在他的反应罐中装有一吨硫磺，加磷的时间为3小时，加完磷后将产品在 $350\sim 380^{\circ}\text{C}$ 内保温一小时。然后再加热至五硫化二磷的沸点（ 530°C ）使过剩的磷或硫磺通过蒸馏而除去。

据不完整的统计资料介绍已有几个国家建立了连续式生产五硫化二磷。这些工厂的生产过程大致是将磷在 60°C 熔融，硫磺在 140°C 熔融，用液下泵输送至高位槽，再用文氏流量计或计量泵计量，按比例连续送入带搅拌的反应罐。反应好的五硫化二磷由罐的中部溢流而出。在罐内保持一定量的五硫化二磷作为缓冲剂。除了用夹层中的溶剂带走反应热外，有的厂也用五硫化二磷本身的蒸发热来带走反应热，例如将硫和磷按比例通入沸腾的五硫化二磷液层中进行反应，反应生成的热使 P_2S_5 蒸发， P_2S_5 蒸汽冷凝冷却，冷却的 P_2S_5 回流部分用来调节反应的温度。

由反应器流出的五硫化二磷产品送到滚动成片机内，在有二氧化碳气体保护下，连续结成片子刮下，进入锤磨式磨

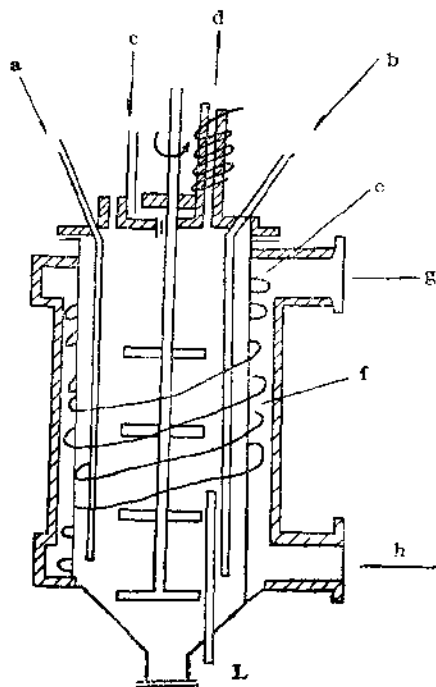
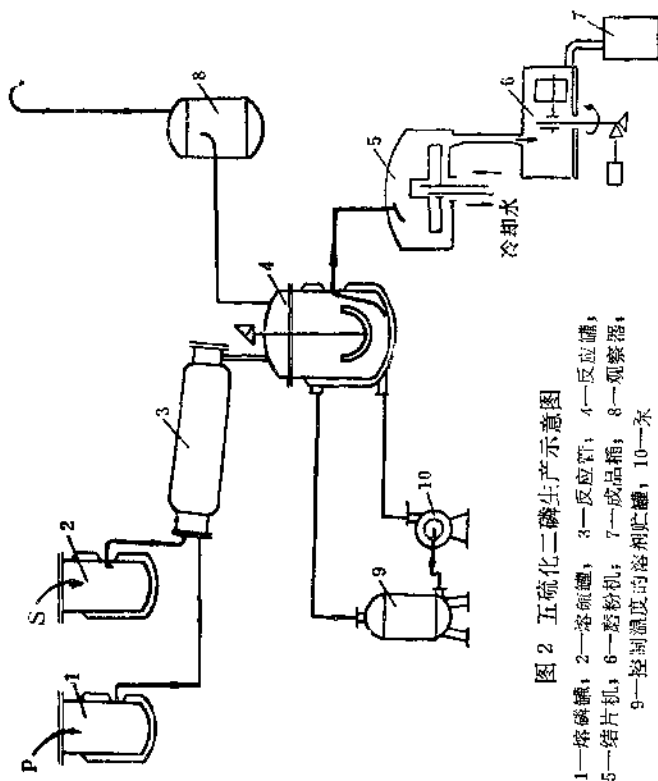


图 1 一种五硫化二磷反应器

a—加磷管，b—加硫管，c—通氮管，d—尾气管，e—导气片，
f—夹层，g—烟道气出口，h—烟道气入口，L—五硫化二磷溢流口

粉机中，在干燥的惰性气流中磨成细粉，再连续送到成品桶中包装出售。为了防止管线的堵塞，凡是硫，磷及产品五硫化二磷液体所经过的管线及管件，均需用蒸汽、电加热或烟道气保温至物料处在熔融温度以上。同时在每次投料生产前



所有的设备、管线均需用二氧化碳清洗至器内和管线内含氧量至少为止。

要求得到产品纯度比工业品更高的产品时，可用蒸馏法将工业品进一步精制。

国内生产五硫化二磷有间断法（或称单罐法）和半连续法（或称反应管法）。前者的流程为：

熔融硫
 熔融磷 $\left\{ \begin{array}{l} \text{按比例加入} \\ 160^{\circ}\text{C} \end{array} \right. \rightarrow \text{反应罐} \rightarrow \text{承受器}$

内冷却 $\rightarrow$ 破碎磨粉 $\rightarrow$ 包装

后者的流程如图(2)所示，其操作方法是：熔融好的磷和硫送到计量槽内后，按比例流到经预热，有一定坡度的反应管内，反应管内有折流板，硫磷在此均匀地混合并进行反应。在反应管内，五硫化二磷反应已接近完成，少量未反应完的硫磷随生成的五硫化二磷流至反应罐再进行反应，然后由反应罐溢流至冷却桶或结片机内结片，结成的片子再磨成一定细度的粉子，装桶出售或送给下一工序。

操作中控制的条件

(一) 磷硫比*： $P:S = 1:2.4 \sim 2.7$ (重量比)

(二) 温度：熔磷温度 60°C ，熔硫温度 $130 \sim 140^{\circ}\text{C}$

反应管操作温度 $130 \sim 280^{\circ}\text{C}$

反应罐操作温度 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$

(三) 投料速度：控制尾气，观察器不冒火为好。

根据生产经验，五硫化二磷的质量决定于磷硫连续加料的准确性和磷硫本身的纯度。产品中含磷量要求达到 $27.5 \sim 28.4\%$ ；含硫量达到 $71.0 \sim 72.0\%$ 。按理论计算一公斤磷需要 2.59 公斤硫，才能化合成五硫化二磷。但在高温下磷、硫有不同程度的挥发损失，或生成部分低硫磷化合物（注：避免磷硫的挥发可将磷、硫进料管插入到 P_2S_5 的液体中）。因

* 工业生产所用的硫、磷其纯度要求不低于 98% ，如磷的质量不好，可用硫酸在 80°C 下进行处理或用水蒸汽蒸馏提纯，硫磺可用升华法或用石英砂过滤熔融硫法来除去杂质提高纯度。

此投料量的比例要根据经验来决定，下表是小量实验的结果。

表一

磷:硫	甲基硫化物平均收得率 %		平均硫化物	
	碘量法*	分离法*	差 值	残渣%
1:2.4	88.2	74.0	14.2	2.4
1:2.5	90.1	75.6	14.5	3.0
1:2.6	88.1	77.0	11.1	4.2
1:2.7	88.2	75.0	13.2	4.0

* 系指分析甲基硫化物的方法，见后第五章分析方法。

从表一可以看出每公斤黄磷配 2.6公斤硫磺合成的五硫化二磷，制得的甲基硫化物收率最好（77.0%）。硫过量一些有利于五硫化二磷的质量的提高，但随着硫的配比增加，硫化物残渣亦增加带来了下一过滤工序的困难。

反应中除了控制磷、硫配比外，反应温度的控制需要注意。硫、磷二元素在温度低于 130 °C 以下反应速率缓慢，甚至不起反应。因此，反应管的温度要控制在 140 °C 以上，反应罐的温度 300 °C 以上。不然，大量的磷、硫不在反应管内反应，而在反应罐内起反应，这样是极不安全的。反应罐内的温度要控制在 350~380 °C 之间。温度太高，成品有部分分解 和磷的低硫化物亦将大量蒸发出来造成尾气管堵塞。

在设备结构方面，反应管和结片机，有关单位亦进行了一些研究工作。试验表明，反应管中折流板的布置，和反应管的安装坡度对磷硫的混合均匀有较大的关系，能影响五硫化二磷的质量。现在采用的结片机有单滚筒和双滚筒二种。单滚筒的传热面利用率较高，但对五硫化二磷液体的保

溫和液面的控制比较困难。

五硫化二磷生产用的原料及成品对钢材的腐蚀性小，可用一般的钢材制造。但设备结构和工艺管线、管件要求密闭，耐高温和保温良好，使正常生产时物料畅通，高温下不漏泄。

由于五硫化二磷生产中散发出来的气体如磷蒸汽、硫化氢、二氧化硫、五氧化二磷和低硫、磷化合物等，对人体有毒。因此，对有毒气体泄漏的地方，要采取隔离操作；并应加强生产厂房内的通排风及降温措施，以降低有害气体的浓度。工业生产中，磷中毒是从呼吸道吸入了磷及其化合物的烟雾引起的，有时粉尘也可被吸入或食入，对皮肤引起溃瘍。磷入身体后，引起磷中毒，急性中毒的现象是心包、心内膜的溢血；慢性中毒的现象是疲乏、食欲不振和颌骨坏疽等病症。空气中容许五硫化二磷的浓度国外有记载为1毫克/立方米。操作人员如被磷灼烧必须立即用水冲洗。而后用浸有1%硫酸铜溶液的纱布贴在灼伤处。并即去医治。灼伤处不可涂药膏或其他油类，因油类能溶解磷，这样会使灼伤部分扩延起来。五硫化二磷成品在生产不正常的情况下，有时混有一些高磷化合物，此种化合物一经摩擦或强烈震动易着火。发现此种现象，应用沙覆盖，使之与空气隔绝，可免火灾。不可用水浇，因水与五硫化二磷会水解成硫化氢，使事故扩大。

生产中考虑物料的输送便利，厂房以多层建筑为宜。硫、磷反应器放在顶层，五硫化二磷结片、磨粉和成品包装依次布置在以下各层中，充分利用重力输送。本车间与其他生产车间应有一定的距离，以保持一安全地带，并应放在