

编号: 0100

内部

科学技术成果报告

杀虫剂“西维因”热法生产中试总结

科学技术文献出版社

科学技术成果报告

杀虫剂“西维因”热法生产中试总结

(内部发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 4.5印张 113千字

统一书号：15176·278 定价：0.55元

1978年6月出版



目 录

前言.....	(1)
一、氨基甲酰氯法合成西维因小试总结.....	(1)
(一) 工艺.....	(1)
(二) 三废处理.....	(15)
(三) 酰氯合成器选材选型试验.....	(19)
二、氨基甲酰氯法合成西维因中试总结.....	(24)
(一) 工艺及设备.....	(24)
(二) 基础数据.....	(30)
三、甲氨基甲酰氯、西维因成品分析方法.....	(37)
(一) 甲氨基甲酰氯分析方法.....	(38)
(二) 西维因成品分析方法探讨.....	(54)
四、西维因的室内、大田药效试验结果.....	(61)
(一) 室内测定结果.....	(61)
(二) 田间试验结果.....	(64)
(三) 药效、药害小结.....	(67)
结论和讨论意见.....	(67)

杀虫剂“西维因”热法生产中试总结

中国科学院动物研究所 江苏省无锡惠山农药厂

前 言

西维因是五十年代后期美国联合电石化学公司研制出的新品种，由于它具有高效、低毒、低残留等特点，已发展为氨基甲酸酯类农药中大吨位生产的品种之一。

西维因对一百五十多种害虫都有较好的防治效果，并能与很多农药混用和被许多增效剂增效，从而扩大了它的应用范围，是取代滴滴涕、六六六的极为良好的品种之一。

1959年，中国科学院动物研究所对氨基甲酰氯法固相缩合合成西维因法，进行了研究。1963年开始，江苏省无锡惠山农药厂在动物所的帮助下，对西维因的合成路线进行了试验，摸索出甲氨基甲酰氯（以下简称酰氯）和西维因合成的最佳工艺条件，解决了酰氯合成器的选材选型及酰氯的分析方法，并达到了以下技术指标：甲氨基甲酰氯含量 $\geq 90\%$ ，西维因含量 $\geq 90\%$ ，西维因的收率 $\geq 90\%$ 。1977年完成了中间试验，并通过了鉴定。

用25%西维因可湿性粉剂对水稻及棉花害虫进行了室内和大田药效、药害试验，防治效果良好。

在试验研究工作中，中国科学院动物研究所、上海化工设计院、华北农业大学、沈阳化工研究院、湖南化工研究所和江苏省农科院等单位都作了大量的工作，取得了一定成绩。

一、氨基甲酰氯法合成西维因小试总结

(一) 工 艺

1. 西维因的性能及用途

商品名称：西维因 (Sevin, Carbaryl)

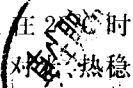
化学名称：N-甲氨基甲酸-1-萘酯

(N-Methyl-1-Naphthyl Carbamate)

化学结构：

分子式： $C_{12}H_{11}O_2N$

分子量：201.2

物化性质：纯品为白色结晶固体，熔点 $145^{\circ}C$ ，比重 d_{20}^{20} 1.232，蒸汽压（在 $20^{\circ}C$ 时） $0.005mmHg$ ，本品微溶于水， $30^{\circ}C$ 时为40PPM，可溶于乙醇、丙酮等有机溶剂，热稳

定，遇碱分解。

生物活性：药物为广效接触杀虫剂，兼有胃毒，残效好，对人畜毒性低，无体内积累作用，在使用浓度下无毒害等优点，对大白鼠口服致死中量LD₅₀为500毫克/公斤，皮肤吸收致死中量超过2000毫克/公斤，对鱼致死浓度LC₅₀为25PPM。

应用范围：

使用在粮食作物、棉花等经济作物、果树、蔬菜、畜牧和卫生等方面。用于大田防治水稻飞虱、黑尾叶蝉和豆蚜外，可杀大豆食心虫和果树害虫，如桃子食心虫、卷叶蛾、桑粉蚧、柑桔小言丁、蚜虫、刺粉虫、粉蚧、茶树小叶虫、茶毛虫等。

2. 试验部分

(1) 中间体N-甲氨基甲酰氯的合成

①主要原物理化性能及规格

a. 光气：

分子式：COCl₂

分子量：98.92

物化性质：熔点-127.9℃，沸点7.71℃，常压下冷凝温度为8.2℃，0℃时比重1.425~1.432，液态光气的热熔0.243千卡/Kg℃，生成热（由CO与Cl₂）25.7千卡/克分子，临界压力56大气压，临界温度182℃，在不同温度下的分解率如下。

表 1

温度(℃)	50	100	200	309	357	400	441	481	505	600	800
分解率(%)	0.0007	0.01	0.41	5.61	12.2	20.5	39.8	54	67.19	91	100

供试验用光气为气态光气，含量约为65%左右，其中主要杂气为CO、CO₂及小量的O₂。在空气中允许浓度为0.5mg/m³（0.113PPM），空气中浓度达1PPM就有臭味，达10PPM则对眼鼻咽喉有刺激，25PPM短时间内能致死亡。

b. 一甲胺：

分子式：CH₃NH₂

分子量：31

物化性质：闪点-17.8℃，沸点-7.55/715mmHg带强烈的氨臭味的气体，在25℃时1体积的水能溶解1153.9体积一甲胺，D₄²⁰为0.699，D₄²⁵为0.791，在25℃时k₅₆×10⁻⁴临界温度为1569℃，临界压力为73.6大气压，燃烧热（气体）CP为258.3千卡/Kg，CV（液体）为260.4千卡/Kg，在高温下（1200℃）分解为NH₃、HCN、CH₄、H₂、N₂，对高锰酸钾稳定。

供试验用工业一甲胺规格：液态一甲胺含量≥96.5%

其中：二甲胺含量≤1%

三甲胺含量≤1.5%

水份含量≤0.5%

一甲胺水溶液含量为≥38%

②中间体甲氨基甲酰氯的理化性能及规格

分子式: $\text{CH}_3\text{NHCOC}\text{Cl}$

分子量: 93.5

物化性质: 熔点 45°C , 沸点 93°C (分解), 比重 1.18(50°C) 粘度 1.5CP (50°C), 溶解热 27.6卡/克, 分解热 45千卡/克分子 (在碱性溶液中), 液体状态蒸汽压大, 极易挥发损失, 能溶于脂肪族和芳香族碳氢化合物及其卤化衍生物中以及氢化的芳族化合物中, 如石油醚、煤油、四氯化碳、三氯乙烯、苯、甲苯、八氢萘等有机溶剂, 遇碱、水分解, 在高温下不稳定。按下式部分分解

$$\text{CH}_3\text{NHCOC}\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NCO} + \text{HCl}$$

工业品规格: 含量 $\geq 90\%$

其它杂质: 甲氨盐酸盐、光气、盐酸等 $\leq 10\%$

③反应方程式:

主反应: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{COCl}_2 \rightarrow$

$\text{CH}_3\text{NHCOC}\text{Cl} + \text{HCl}$

副反应: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow$

$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$

④试验装置与操作方法

a. 试验装置见图 1

b. 操作方法: 试验前先检查系统密闭情况及考克启闭位置正确与否, 然后将光气(6)、光气预热器(7)及合成器(14)通电加热, 并打开受器、冷凝器(15)的冷却水, 待合成管(14)

预热温度达到 200°C 以上时开始通气, 先打开光气钢瓶阀门调节光气流量 $2600\text{ml}/\text{分}$ 。并调节预热温度 $100\sim 220^\circ\text{C}$, 同时打开甲胺钢瓶阀门调节甲胺流量 $2000\text{ml}/\text{分}$ 及甲胺预热温度 $100\sim 220^\circ\text{C}$, 随时根据恒定配比调节流量、预热温度, 维持合成器温度在 $300\sim 360^\circ\text{C}$ 。正常通气之后每隔 15 分钟左右用热水通入冷凝器(15), 使热熔下来的甲氨甲酰氯流入酰氯受器中(17), 保持通气畅通, 并使有较好的传热效果, 连续通气 $1\sim 2$ 小时, 调换酰氯受器(17), 称重计算收率, 取样分析含量。

⑤甲氨甲酰氯合成工艺条件试验结果:

我们以原料气的不同预热温度、质量和合成温度、配料比等工艺条件及不同管型的合成器对甲氨甲酰氯合成的收率、质量的影响进行了条件试验。

a. 不同合成管型对反应收率及含量的影响:

在使用文氏管合成器合成酰氯的过程中经常发现喉颈处堵塞, 影响酰氯合成反应的正常进行, 同时文氏管合成器的加工和安装 (特别是在工业生产装置上) 有一定困难。根据文献

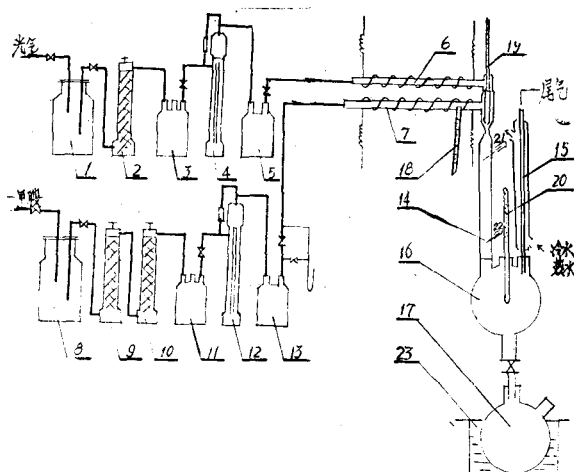


图 1 酰氯合成小试装置

1. 光气缓冲器 2. CaCl_2 干燥塔 3. 缓冲瓶
4. 毛细管流量计 5. 缓冲瓶 6. 光气予热管
7. 甲胺予热管 8. 甲胺缓冲器 9. 10. 分子筛干燥塔
11. 缓冲瓶 12. 毛细管流量计
13. 缓冲瓶 14. 合成管 15. 冷凝器 16. 酰氯缓冲器
17. 酰氯受器 18. 19. 20. 21. 22. 温度计
23. 水浴

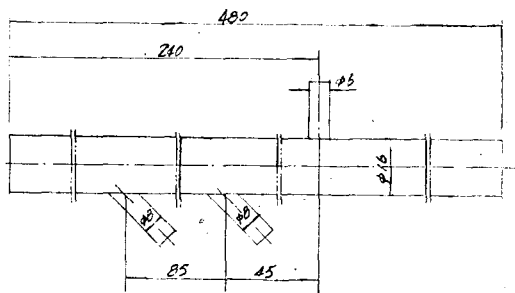


图 2 酰氯T形合成器

介绍“T”型管在适当的气流速比条件下对气体的混合有较好的效果。我们经过冷态气流速比对混合影响的试验确定了主管与支管直径比为16mm/6mm的T型管合成器(图2)与文氏管合成器采用相同反应条件进行对比试验结果如下:

反应条件:

预热温度: 光气、甲胺 220~240°C

合成温度: 300~360°C

配 比: 甲胺:光气=1:1.3 (mol)

流 量: 甲胺 2000ml/min

光气 2600ml/min

用文氏管合成器试验结果

表 2

批 号	产品重量 (g)	通气时间 (分)	含 量 (%)	收 率 (%)	备 注
文—41	433	52	94.23	98.96	光气系液态
文—42	460	60	96.07	88.22	光气系液态
文—43	475	60	96.07	91.09	光气系液态
文—47	515	60	95.73	96.40	光气系液态
文—48	476	40	96.66	102.10	光气系液态
文—49	476	60	95.28	84.61	光气系液态
平 均			95.67	92.73	光气系液态

用T型管合成器试验结果

表 3

批 号	产品重量 (g)	通气时间 (分)	含 量 (%)	收 率 (%)	备 注
T— 7	1023	120	95.98	97.23	光气系液态
T— 8	1002	120	95.02	94.28	光气系液态
T— 9	1040	120	97.81	100.70	光气系液态
T—12	1000	120	94.10	94.00	光气系液态
T—14	975	120	96.82	87.06	光气系液态
T—15	848	106	96.09	91.37	光气系液态
平 均			95.97	94.11	光气系液态

从表中可见,两种管型合成酰氯的质量及收率均相似,但“T”型管具有结构简单,同时有利于使用非金属、耐腐蚀材料,设备加工及安装均较方便的优点,推荐在中试装置上可试验采用“T”型管代替文氏管作为酰氯合成的反应器。

b. 光气质量对反应收率及含量影响:

为适应工业生产的要求,选用了工业光气(含量65%左右)进行了试验,对反应的影响结果见表4。

光气质量对反应收率及含量的影响 表 4

试验批号	试验条件						合成器型式	含量 (%)	收率 (%)	
	甲胺预热 (°C)	光气预热 (°C)	合成喉管 (°C)	合成出口 (°C)	甲胺流量 (ml/分) (含量98%)	光气流量 (ml/分) (含量65%左右)				配比 (mol) CH ₃ NH ₂ :COCl ₂
76-8-12	220-240	220-240	300-360	260-280	2000	3250-5200	1:1.3	文氏管	93.76	91.03
76-8-13	220-240	220-240	300-360	260-280	2000	3250-5200	1:1.3	文氏管	93.24	87.08
76-8-14	220-240	220-240	300-360	260-280	2000	3250-5200	1:1.3	文氏管	95.38	94.17
76-8-15	220-240	220-240	300-360	260-280	2000	3250-5200	1:1.3	文氏管	95.16	92.68
76-8-16	220-240	220-240	300-360	260-280	2000	3250-5200	1:1.3	文氏管	94.38	91.76
平均									94.38	91.34

光气预热温度对反应收率及质量的影响 表 5

试验批号	试验条件						合成管型式	含量 (%)	收率 (%)
	甲胺预热 (°C)	光气预热 (°C)	合成温度 (°C)	甲胺流量 (ml/分) (含量98%)	光气流量 (ml/分) (含量65%左右)	配比 (mol) CH ₃ NH ₂ :COCl ₂			
76-9-28-30	220-240	30	300-360	2000	3250-5200	1:1.3	文氏管	92.78	87.37
76-9-31-33	220-240	50	300-360	2000	3250-5200	1:1.3	文氏管	95.80	88.23
76-9-7-10	220-240	100	300-360	2000	3250-5200	1:1.3	文氏管	93.02	88.77
76-9-37-39	220-240	160	300-360	2000	3250-5200	1:1.3	文氏管	95.36	90.94
76-9-40-43	220-240	230	300-360	2000	3250-5200	1:1.3	文氏管	94.31	94.47

表 6

甲胺预热温度对反应收率及质量的影响

试 验 批 号	试 验 条 件					含 量 (%)	收 率 (%)		
	甲胺预热 (°C)	光气预热 (°C)	合成温度 (°C)	甲胺流量 (ml/分) (含量98%)	光气流量 (ml/分) (含量65%左右)			配 比 (mol) CH ₃ NH ₂ :COCl ₂	合成器 型 式
76—9—47—49	100	100°C以上	300—360	2000	3250—5200	1:1.3	95.86	96.50	T型管
76—9—44—46	150	100°C以上	300—360	2000	3250—5200	1:1.3	96.51	99.53	T型管
76—9—50—54	260	100°C以上	300—360	2000	3250—5200	1:1.3	94.50	95.84	T型管
76—9—55—56	300	100°C以上	300—360	2000	3250—5200	1:1.3	96.51	89.57	T型管

表 7

反应温度对反应收率及质量的影响

试 验 批 号	试 验 条 件					含 量 (%)	收 率 (%)		
	甲胺预热 (°C)	光气预热 (°C)	合成喉管 (°C)	甲胺流量 (ml/分) (含量98%)	光气流量 (ml/分) (含量98%)			配 比 (mol) CH ₃ NH ₂ :COCl ₂	合成管 型 式
76—8—3	220—240	220—240	380	2000	2600	1:1.3	93.53	85.40	文氏管
76—8—4	220—240	220—240	390	2000	2600	1:1.3	95.68	87.60	文氏管
76—8—5	220—240	220—240	400	2000	2600	1:1.3	95.28	90.00	文氏管
76—8—7	220—240	220—240	400	2000	2600	1:1.3	94.10	84.20	文氏管
76—8—9	220—240	220—240	400	2000	2600	1:1.3	94.22	91.70	文氏管
平 均							94.56	87.78	

由表4试验结果可看出, 所得甲氨甲酰氯含量为94%以上, 收率为91%以上, 仅比液态光气的收率降低1%左右。因此改变光气质量用含量65%左右工业光气可以代替含量98%液态光气, 但在操作上应根据光气含量的变化随时控制甲胺和光气的配比流量。

c. 光气预热温度对收率及质量的影响:

改变光气预热温度由30~240°C, 其它工艺条件不变, 对收率及质量影响试验结果见表5。

由表5可知, 改变光气预热温度, 当温度低于100°C时, 收率有所下降, 但当光气预热温度达100°C以上, 含量及收率均能达最佳工艺条件的结果。为此, 必须控制光气预热温度在100~230°C为宜。

d. 甲胺预热温度对反应收率及质量的影响:

改变甲胺预热温度由100~300°C, 其它工艺条件不变, 对反应收率及含量影响, 结果见表6。

由表6可见, 改变甲胺预热温度由100~260°C范围均能达最佳工艺条件的结果, 甲胺预热温度300°C以上则影响反应收率, 使收率下降, 为此甲胺预热温度控制在100~260°C为宜。

e. 合成温度对反应收率及质量的影响:

在原合成温度300~360°C试验基础上, 降低合成温度, 往往由于一些副产物甲胺盐酸盐等凝结而造成合成管堵塞, 因此对降低合成温度未做条件试验, 提高反应温度380~400°C, 对反应含量和收率影响, 结果见表7。

由表7可见, 提高合成温度, 对酰氯含量不受影响, 而提高合成温度, 降低了反应收率。为此, 合成温度还是控制在300~360°C为宜。

f. 配比对收率的影响

以原料克分子配比为 $\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{COCl}_2 = 1:0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3(\text{mol})$ 进行了试验, 结果见表8:

配比对反应收率影响

表 8

编号	试 验 条 件						收率 (%)
	配 比 (mol)	甲胺流量 (ml/min)	光气流量 (ml/min)	甲胺预热温度 (°C)	光气预热温度 (°C)	合成温度 (°C)	
1	1:0.9	2000	2600	220—240	220—240	300—360	78
2	1:1.0	2000	2600	220—240	220—240	300—360	87
3	1:1.1	2000	2600	220—240	220—240	300—360	90.5
4	1:1.2	2000	2600	220—240	220—240	300—360	95.
5	1:1.3	2000	2600	220—240	220—240	300—360	96.5

由上表说明, 适宜的原料气克分子配比为 $\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{COCl}_2 = 1:1.3(\text{mol})$, 此时收率可达96%以上。

由以上工艺条件试验结果, 得出合成甲氨甲酰氯最佳工艺条件为:

甲氨甲酰氯合成温度 300~360°C

甲胺 预 热 温 度 100~240°C

光气预热温度 100~240°C

配 比 $\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{COCl}_2=1:1.3$ (mol)

g. 甲氨基甲酰合成稳定试验结果

稳 定 试 验 结 果 表

表 9

试验批号	试 验 条 件			
	甲 胺 预 热 (°C)	光 气 预 热 (°C)	合 成 温 度 (°C)	甲胺流量 (ml/分) (含量98%)
77-6-3	100-210	100-220	300-360	2000
77-6-4	100-210	100-220	300-360	2000
77-6-6	100-210	100-220	300-360	2000
77-6-7	100-210	100-220	300-360	2000
77-6-8	100-210	100-220	300-360	2000
77-6-9	100-210	100-220	300-360	2000
平 均				

试验批号	试 验 条 件			含 量 (%)	收 率 (%)
	光气流量 (ml/分) (含量65%左右)	配 比 (mol) $\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{COCl}_2$	合 成 器 型 式		
77-6-3	3250-5200	1:1.3	16/6mm T型管	94.06	95.38
77-6-4	3250-5200	1:1.3	16/6mm T型管	94.06	96.74
77-6-6	3250-5200	1:1.3	16/6mm T型管	95.98	93.42
77-6-7	3250-5200	1:1.3	16/6mm T型管	96.51	96.10
77-6-8	3250-5200	1:1.3	16/6mm T型管	95.38	92.30
77-6-9	3250-5200	1:1.3	16/6mm T型管	95.62	93.13
平 均				95.59	94.51

由稳定试验结果表明,在上述合成酰氯最佳工艺条件下,合成酰氯含量达94%以上收率达92%以上(以一甲胺计)

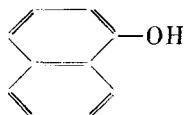
(2) N-甲氨基甲酸-2-萘酯(西维因)的合成:

①原料及中间体的性能及规格:

a. 甲萘酚(α 萘酚)

分子式: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$

结构式:



分子量: 144.2

物理性质：冰点 96.10°C (94.2°C)，熔点 94°C ，沸点 $278\sim 280^{\circ}\text{C}/760\text{mmHg}$ ，溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯，微溶于水，燃烧热CP为 1188.5 千卡/Kg， $D_4^{98.7}$ 为 1.09539 ， $n_D^{98.7}$ 为： 1.62064 可升华，

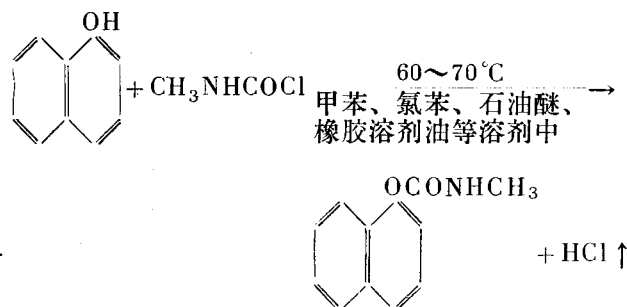
规格：含量 $>95\%$

b. 甲氨基甲酰氯：（见前）

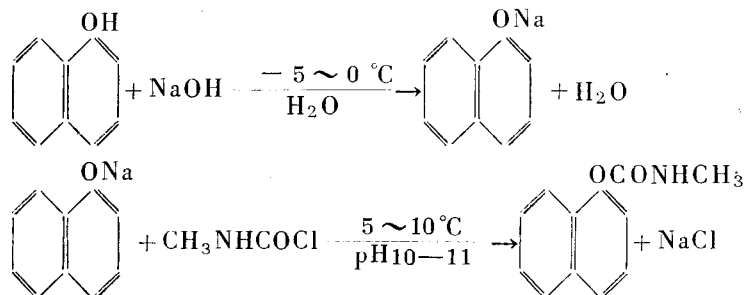
②西维因缩合工艺路线比较：

我们对热法生产西维因缩合工艺路线摸索了以下几种方法，并作如下比较：

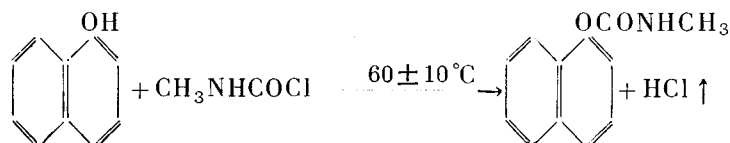
a. 溶剂法：



b. 水溶液法：



c. 固相法：



对以上三条合成路线均做了工艺条件摸索，我们认为：

溶剂法合成西维因优点：粗成品含量比水溶液法及固相法高。

溶剂法合成西维因缺点：从操作周期、劳动保护、安全要求等在不同程度上比固相法及水溶液法差，同时必须考虑溶剂处理回收、设备及废渣处理方法等方面问题。

水溶液法合成西维因优点：可连续化，小设备大生产，质量可与固相法相比。

水溶液法合成西维因缺点：由于水溶液法用水做溶剂，反应液配制浓度又比较低（5%），因此产生大量含酚、有机盐和无机盐的废水，1吨西维因有25~30吨废水，废水处理无法解决，同时中间体酰氯的耗量大，因此水溶液法在工业生产中较难推广。

固相法合成西维因优点：不使用有机溶剂，操作周期短，与水溶液法比，收率高、单耗低、废水量小。

固相法合成西维因缺点：粗成品质量比溶剂法、水溶液法差，合成釜传动机械要求高。

对以上三条工艺路线，曾在中试车间对原料成本、主要原料甲萘酚、一甲胺，液氯消耗进行了比较结果见下四图。

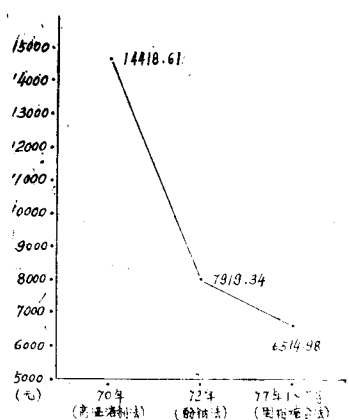


图3 原材料成本对比情况

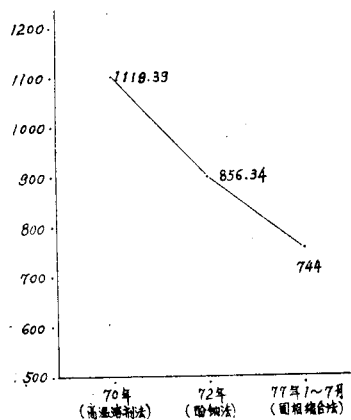


图4 甲萘酚消耗

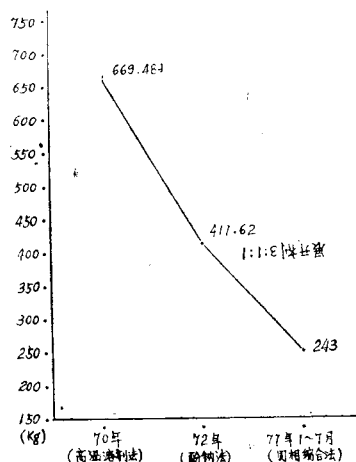


图5 97%一甲胺消耗

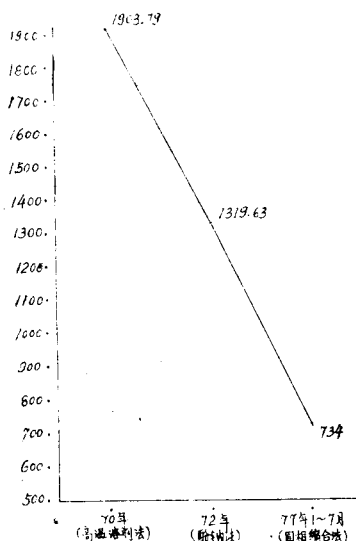


图6 工业液氯消耗

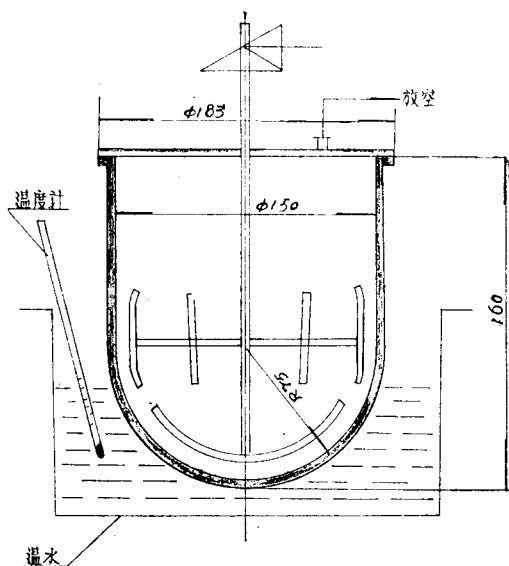


图7 固相缩合装置

综合以上三种方法的优缺点，从经济上和技术指标上看，固相缩合还是比较适宜于工业化生产的。为此，我们对固相缩合合成西维因做了最佳工艺条件试验摸索。

③固相缩合试验装置及操作方法

a. 试验装置：见图7

b. 操作方法：将甲氨基甲酰氯258g(2.4 mol, 95%含量)加入带有搅拌器、温度计、空气冷凝器的烧瓶中，并加入甲萘酚303g(2 mol, 95%含量)，烧瓶置于恒温水浴中逐渐升温，同时开动搅拌，维持反应温度 $60 \pm 10^\circ\text{C}$ ，反应时间2~3小时，并在反应过程中使反应器内略带有数十毫米水柱的负压，即可出料、称量。将粗成品用5倍量水(70~80°C)洗涤一次，洗下的滤液下批套用，滤渣在70~80°C恒温烘箱内干燥数小时，得西维因含量90%以

上, 收率 (以甲萘酚计) 在92%以上。

④ 西维因缩合工艺条件试验结果:

固相缩合合成西维因的工艺条件试验中, 我们采用了优选法正交试验设计表, 安排了温度、反应时间、配比三因子及每因子选择四水平试验点。通过16次试验, 找到了西维因缩合工艺最佳合成条件, 实践证明抓住主要矛盾, 运用优选法就能取得多快好省的效果。

正交设计试验表

表10

试 验 号	A	B	C
1	40	1:0.9	1
2	40	1:1.0	2
3	40	1:1.1	3
4	40	1:1.2	4
5	50	1:0.9	2
6	50	1:1.0	1
7	50	1:1.1	4
8	50	1:1.2	3
9	60	1:0.9	3
10	60	1:1.0	4
11	60	1:1.1	1
12	60	1:1.2	2
13	70	1:0.9	4
14	70	1:1.0	3
15	70	1:1.1	2
16	70	1:1.2	1

设: 1. A表示温度因子。

A因子选择四水平: $A_1=40^{\circ}\text{C}$ $A_2=50^{\circ}\text{C}$ $A_3=60^{\circ}\text{C}$ $A_4=70^{\circ}\text{C}$

2. B表示配比因子:

B因子选择四水平: $B_1=1:0.9$ (mol)
 $B_2=1:1.0$ (mol)
 $B_3=1:1.1$ (mol)
 $B_4=1:1.2$ (mol)

3. C表示反应时间因子:

C因子选择四水平: $C_1=1$ hr $C_2=2$ hr
 $C_3=3$ hr $C_4=4$ hr

西维因缩合正交试验结果:

正交试验表顺次16次试验, 试验结果见下表。

西维因缩合正交试验结果表

表11

列号 试验号	A 温度(°C)	B 萘酚:酰氯 (mol)	C 反应时间 (hr)	试验结果	
				含量 (%)	收率 (%)
1	40	1:0.9	1	66.22	70.32
2	40	1:1.0	2	67.22	74.73
3	40	1:1.1	3	79.23	87.46
4	40	1:1.2	4	73.77	87.16
5	50	1:0.9	2	71.34	75.02
6	50	1:1.0	1	79.71	86.63
7	50	1:1.1	4	79.84	85.57
8	50	1:1.2	3	83.74	94.56
9	60	1:0.9	3	73.74	76.85
10	60	1:1.0	4	82.24	89.05
11	60	1:1.1	1	78.44	86.76
12	60	1:1.2	2	86.93	97.21
13	70	1:0.9	4	73.58	76.13
14	70	1:1.0	3	79.75	87.10
15	70	1:1.1	2	80.82	88.69
16	70	1:1.2	1	80.03	90.55

西维因缩合正交试验计算表

表12

K 和 k	收 率			含 量		
	A	B	C	A	B	C
K ₁	319.67	298.32	334.26	286.44	284.88	304.40
K ₂	341.74	357.51	335.65	314.63	308.92	306.31
K ₃	349.87	348.48	345.95	321.35	318.33	316.46
K ₄	342.48	369.48	337.91	324.18	324.47	309.43
k ₁	79.92	74.58	83.57	71.61	71.22	76.10
k ₂	85.43	84.38	83.91	78.66	77.23	76.58
k ₃	87.47	87.12	86.49	80.44	79.58	79.12
k ₄	85.62	92.37	84.49	78.55	82.12	77.36
R	R _A 7.55	R _B 17.79	R _C 0.92	R _A 9.83	R _B 9.90	R _C 3.02

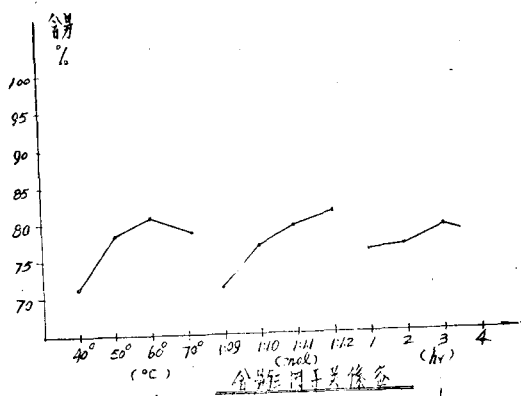


图8 含量与三因子关系图

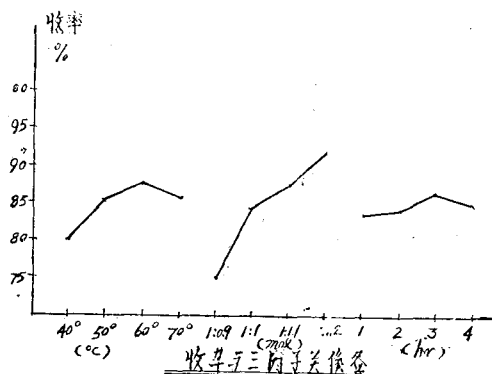


图9 收率与三因子关系图

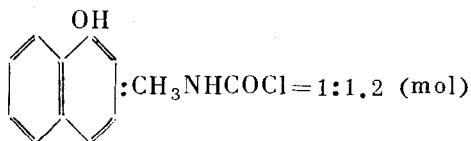
由西维因缩合正交试验计算表及含量、收率与三因素关系图说明：

1) 得到极差值 R_A 、 R_B 、 R_C 值说明，西维因缩合反应配比是影响反应收率和含量的重要因素，其次是温度，再次是时间因素。

2) 缩合反应最佳工艺条件：

反应温度： $60 \pm 10^\circ\text{C}$

配比：



反应时间：三小时

3) 缩合最佳合成西维因结果：收率：92%以上（以甲萘酚计）

含量（粗品）：81%以上

不同质量酰氯对西维因收率及含量的影响

表13

酰氯质量	项目	配 比	投 料 量		粗 成 品				
			甲 萘 酚		酰氯重量 (g)	含 量 (%)	重 量 (g)	转 化 率 (%)	收 率 (%)
			含 量	重 量					
94.8%		1:1.2	95%	303g	236	83.03	452	96.87	93.28
86.2%		1:1.2	95%	303g	259.7	79.39	467	96.94	90.46

试验证明：酰氯的质量对西维因的含量及收率有较大的影响，酰氯含量高，所得西维因的含量及收率也高，酰氯含量低，所得西维因的含量及收率亦低。

不同质量萘酚对西维因收率及含量的影响

表14

萘酚 质量 项 目	2 M 配 比	投 料 量				粗 成 品			
		甲 萘 酚		酰 氯		含量 (%)	重量 (g)	转化率 (%)	收率 (%)
		含量 (%)	重量 (g)	含量 (%)	重量 (g)				
国产—(萘胺水解法)	1:1.2	95	303	86.2	259.7	79.3	467	96.94	90.46
进口—(四氢萘法)	1:1.2	99	291	86.2	259.7	83.03	460	98.97	94.95

试验证明：萘酚的质量对西维因的收率及含量均有较大的影响。萘酚含量高所得西维因的含量及收率也高；萘酚含量低，所得西维因的含量及收率也低。

3. 西维因成品后处理工艺条件试验。

(1) 西维因成品后处理工艺路线比较：

固相合成西维因的粗品，由于在原料中带进的杂质和合成反应中的副产品的存在，粗成品的含量低（一般在83%左右），不经后处理达不到石化部提出的西维因含量90%以上的指标，为此，我们摸索西维因后处理工艺条件的试验，试验用：

我们选用以下三种方法进行后处理：

- ①有机溶剂洗涤法。
- ②1%以下碱水洗涤法。
- ③清水洗涤法。

采用有机溶剂洗涤法所得成品的含量高，一般含量可达97%左右，但影响成本收率，提高了产品成本，增加溶剂回收及残渣处理工序，存在溶剂消耗高，劳动条件差等问题。

用碱液洗涤，造成成品分解，不仅影响收率，并使成品含盐吸湿结块，影响药效。

用清水洗涤可避免以上两种方法的缺点，为此我们确定采用清水洗涤法处理粗成品即使用5倍量清水洗涤，成品含量可达90%以上，但洗涤后有含酚1000ppm左右的废水，我们进行了废水循环套用的试验。

(2) 操作方法：

称取西维因粗成品100g，置于1000C.C的烧杯中，加入500ml水(工业用水)，边搅拌，边加热至70℃左右，约15分钟，稍冷却后进行过滤，滤液用1N的NaOH中和至pH约6~7，此液补足500ml水，待下批水洗套用，以此共套用5批，西维因成品置于70℃烘箱中干燥，后取样分析。

(3) 试验结果：

用粗成品5倍量水洗成品及洗涤水循环套用5次，对成品含量及收率影响，结果见表25：《成品后处理水洗工艺结果表》。

由表25、可见，用粗成品的5倍量水洗西维因成品含量可提高5~7%。说明用成品5倍量的水洗成品，并循环套用4次来提高成品含量以及解决吸湿结块问题是可行的。这样的洗涤工艺，1吨西维因成品仅有1吨废水，在工业生产中还是许可的，但对这1吨含有1000ppm以上萘酚以及大量有机盐及无机盐等其它一些杂质的废水还是需要处理的，否则就有污染环境，对农作物和土壤有较大的危害，经循环套用水洗工艺的成品经田间药效试验