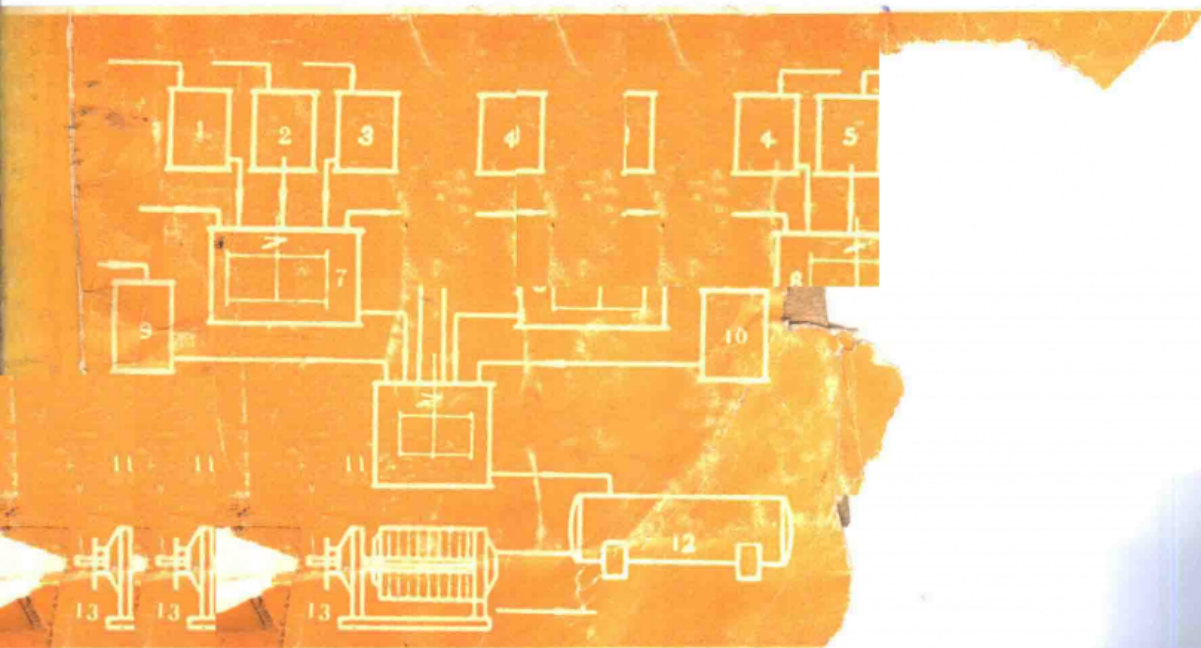


精细化工生产 工艺和设备

胡海南 主编

JING XI HUA GONG SHENG
CHAN GONG YI HE SHE BEI

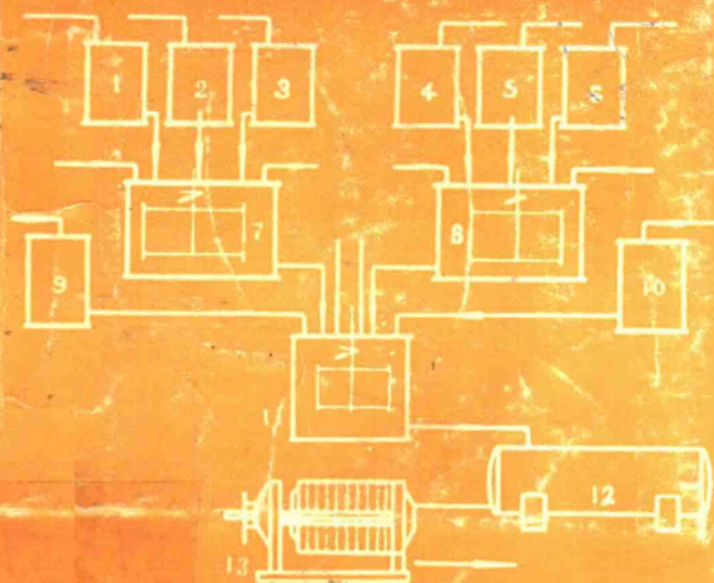


(上册)

精细化工生产 工艺和设备

胡海南 主编

JING XI HUA GONG SHENG
CHAN GONG YI HE SHE BEI



(下册)

JING XI HUA GONG SHENG CHAN

GONG YI HE SHE BEI

精细化工生产工艺和设备

前 言

生产精细化学品的工业，通称精细化学工业，简称精细化工。精细化学品是指经过深度化学加工制得的具有功能性或最终使用性能的化学品。精细化学品的特点是：相对重化工产品而言，一般是品种多产量小，加工深度高，技术密集，产品性能及用途专一，与人民生活密切相关。此外，精细化学品具有投资相对要少，而利润相对要高，能容纳较多劳动力的一类化工产品。

精细化工按照产品的服务对象及其功能，总共分为32个门类，本书除化学医药和兽药这两个门类未涉及外，几乎包括了精细化工的所有门类。因此，本书内容全面，系统，是我国目前唯一最新出版的生产技术资料大全。但鉴于精细化学品品种繁多，不可能一一介绍，只能在每一门类中，选择其代表性的产品加以阐述，这些材料对于我国县以上近7000家化工厂具有一定参考价值，而对从事精细化工产品开发的科研、设计、情报部门以及大专院校的师生，均有一定裨益。

本书是为满足我国精细化工行业迫切需要而组织各方面专家集体编著而成的。参加本书编辑工作的同志，有来自生产第一线的总工程师，有化工、轻工等研究单位的专家、教授，还有从事多年情报工作的研究人员。他们根据工厂生产实践经验和科研成果，同时参考了大量的专利文献和技术资料，经过近两年的努力编辑成此书，暂以内部技术资料形式印刷出版，以飨读者。

本书由胡海南副研究员主编，参加执笔的高、中级人员有雷得漾、王紫云、唐国键，龚升午、吕旭光、李建国、刘红、曹曦、陈方平、金淳、魏加球、邹国维等。参加资料搜集、加工整理、描图、贴字以及其他编辑工作的工程师有徐建辉、隆芳玲、朱予立、贺佩芳、曹志丹、谢琼、许芳、王颖、叶敏等。

在此需要指出的是：我国的精细化工分别隶属于化工、轻工、石化、农业等部门，不少精细化学品同时属于几个门类，门类之间有重复与交叉。本书在编排时，把那些带共性的化学品，例如精细化工中间体、表面活性剂、香料、高档溶剂等单独归纳在某一章、节中说明，但在各大门类的叙述中，有时又要涉及这些化学品。另外需要说明的是，精细化工的生产工艺，通常都属于各厂的专利技术范畴，我们虽尽力使之完整地收入本书中，但因精细化工的品种和生产技术变化发展较快，书中不够完善的部分，只好留待本书再版时补充，敬请读者见谅。

在汇编本书过程中，承蒙有关单位的领导和同志的大力支持和协助，在此表示深切的谢意。殷切盼望从事精细化工行业的专家和读者批评指正。

《精细化工生产工艺和设备》编辑部

...钾、
...溶化，在
...，加水至需要浓度，
...老化，然后装瓶、进仓。

目 录

前 言

第一章 农药生产工艺和设备

- 第一节 杀虫剂……………(1)
- 第二节 杀菌剂……………(18)
- 第三节 除草剂……………(27)
- 第四节 植物生长调节剂……………(34)
- 第五节 杀鼠剂……………(38)
- 第六节 生物农药……………(39)

第二章 染料生产工艺和设备

- 第一节 硫化染料……………(46)
- 第二节 直接染料……………(54)
- 第三节 酸性染料……………(55)
- 第四节 碱性染料……………(57)
- 第五节 冰染染料……………(58)
- 第六节 还原染料……………(60)
- 第七节 活性染料……………(64)
- 第八节 分散染料……………(68)
- 第九节 中性染料……………(73)
- 第十节 其他染料……………(75)

第三章 涂料生产工艺和设备

- 第一节 油性涂料……………(80)
- 第二节 醇酸树脂漆……………(86)
- 第三节 氨基树脂漆……………(89)
- 第四节 硝基漆类……………(90)
- 第五节 纤维素漆……………(90)
- 第六节 乙烯类树脂漆……………(91)
- 第七节 丙烯酸漆……………(93)
- 第八节 聚酯树脂漆……………(94)
- 第九节 环氧树脂漆……………(96)
- 第十节 聚氨酯漆……………(97)
- 第十一节 有机硅漆……………(100)
- 第十二节 色漆及其他特种
涂料……………(101)
- 第十三节 印刷油墨……………(110)

生产工艺和设备

第一节 无机颜料……………(112)

第二节 有机颜料……………(142)

第五章 化学试剂生产工艺和设备

- 第一节 通用试剂……………(150)
- 第二节 高纯试剂……………(164)
- 第三节 标准试剂……………(166)
- 第四节 指示剂和试纸……………(166)
- 第五节 生化试剂……………(168)

第六章 信施用化学品生产工艺和设备

- 第一节 片基……………(171)
- 第二节 感光材料……………(175)
- 第三节 照像用化学品……………(178)
- 第四节 磁性材料……………(180)

第七章 食品和饲料添加剂生产工 艺和设备

- 第一节 防腐剂……………(186)
- 第二节 抗氧化剂……………(191)
- 第三节 乳化剂……………(192)
- 第四节 品质改良剂……………(195)
- 第五节 调味剂和食用香料……………(198)
- 第六节 食用色素……………(202)
- 第七节 增稠剂……………(205)
- 第八节 疏松剂……………(207)
- 第九节 食品凝固剂……………(208)
- 第十节 饲料添加剂……………(209)

第八章 胶粘剂生产工艺和设备

- 第一节 无机胶粘剂……………(214)
- 第二节 有机胶粘剂……………(215)
- 第三节 热熔压敏胶……………(222)
- 第四节 淀粉粘合剂……………(225)
- 第五节 其他胶粘剂……………(227)

第九章 催化剂生产工艺和设备

- 第一节 中温和低温变换催
化剂……………(228)
- 第二节 加氢、脱硫、氧化、

异构化催化剂..... (230) (364)
第三节 烷基化催化剂..... (240)	第六节 软水剂等其他水处理剂
第四节 有机合成和氮合成 (366)
催化剂..... (242)	
第五节 分子筛..... (249)	
第十章 纺织染整助剂生产工艺和设备	第十五章 表面活性剂生产工艺和设备
第一节 前处理剂..... (251)	第一节 阴离子型表面活性剂
第二节 印染及染料加工助剂 (368)
..... (255)	第二节 阳离子型表面活性剂
第三节 后整理剂..... (260) (373)
第四节 纤维抽丝用油剂..... (263)	第三节 两性离子型表面活性剂
 (379)
	第四节 非离子型表面活性剂
 (380)
第十一章 日用化学品生产工艺和设备	第十六章 皮革助剂生产工艺和设备
第一节 化妆品..... (265)	第一节 合成鞣剂..... (388)
第二节 盥洗卫生用化学品... (272)	第二节 金属鞣剂和金属络合鞣
第三节 肥皂和合成洗涤剂... (279)	剂..... (394)
第四节 液体皂..... (291)	第三节 加脂剂..... (397)
	第四节 涂饰剂..... (408)
	第五节 其他皮革助剂..... (415)
第十二章 塑料助剂生产工艺和设备	第十七章 油品添加剂和油田用化学
第一节 增塑剂..... (293)	品生产工艺和设备
第二节 热稳定剂..... (306)	第一节 钻井用化学品..... (418)
第三节 光稳定剂..... (313)	第二节 采油工程用化学品... (425)
第四节 阻燃剂..... (314)	第三节 三次采油用化学品... (427)
第五节 偶联剂..... (318)	第四节 油品添加剂..... (430)
第六节 其他塑料助剂..... (319)	
	第十八章 建筑用化学品生产工艺和
	设备
第十三章 橡胶助剂生产工艺和设备	第一节 混凝土用添加剂..... (434)
第一节 促进剂..... (323)	第二节 建筑涂料..... (439)
第二节 防老剂..... (330)	第三节 化学灌浆材料..... (442)
第三节 硫化剂..... (334)	
第四节 防焦剂..... (337)	第十九章 机械、冶金用助剂生产工艺
第五节 活化剂..... (341)	和设备
第六节 抗软化剂..... (344)	第一节 防锈剂..... (446)
第七节 助促进剂..... (347)	第二节 金属清洗剂..... (449)
第八节 其他橡胶助剂..... (348)	第三节 电镀用助剂..... (450)
	第四节 其他机械助剂..... (452)
	第五节 冶金助剂..... (453)
第十四章 水处理剂生产工艺和设备	第二十章 炭黑生产工艺和设备
第一节 絮凝剂..... (351)	第一节 槽黑..... (459)
第二节 分散阻垢剂..... (357)	第二节 炉黑..... (460)
第三节 水质稳定剂(缓蚀剂)	
..... (361)	
第四节 杀菌灭藻剂..... (363)	
第五节 重金属离子螯合去除剂	

第三节	几种炭黑生产举例……(463)
第四节	白炭黑……(464)
第二十一章	吸附剂生产工艺和设备
第一节	硅胶系列吸附剂……(467)
第二节	分子筛系列吸附剂……(469)
第三节	天然沸石系列吸附剂……(474)
第四节	其他系列吸附剂……(475)
第二十二章	电子工业用化学品生产 工艺和设备
第一节	电子工业用焊接材料……(480)
第二节	电子元件封装材料……(481)
第三节	光刻胶……(482)
第四节	丝印感光材料……(486)
第五节	液晶显示材料……(488)
第二十三章	造纸化学品生产工艺和设备
第一节	制浆用化学品……(490)
第二节	造纸过程用化学助剂……(493)
第三节	涂布纸加工用助剂……(506)
第四节	特殊纸整理加工用 助剂……(508)
第二十四章	高分子聚合物添加剂生 产工艺和设备

第一节	引发剂……(510)
第二节	溶剂……(515)
第二节	分散剂……(519)
第四节	乳化剂……(523)
第五节	阻聚剂……(525)
第六节	调节剂……(526)
第七节	终止剂……(527)
第二十五章	农林产精细化学品生产 工艺和设备
第一节	淀粉衍生物……(528)
第二节	纤维素衍生物……(532)
第三节	栲胶……(539)
第四节	松香和松节油……(540)
第五节	活性炭……(542)
第六节	天然樟脑……(544)
第七节	植物性香料……(545)
第二十六章	其他精细化学品生产工 艺和设备
第一节	精细化工中间体和 原料……(549)
第二节	玻璃清洁剂和防雾剂 ……(556)

第一章 农药生产工艺和设备

近二十多年来，我国农药工业有了很大发展，已形成一门独立的精细化工行业。年产量在千吨以上（100%有效成分）的农药品种有二十来种。由于农药的毒性问题及其对生态环境的影响，近年来又发展了一种安全的微生物农药。尽管在事实上，化学农药始终是植物保护的不可缺少的武器，但人们总以为化学农药毕竟是化学品，因而就必然污染环境。

随着超高效农药的进展，已经强有力的证明化学农药可以有效地保护植物而又无害于环境。例如美国杜邦公司的G·Leoitt发表磺酰脲类除草剂。这类除草剂的药效比常用除草剂几乎高出100倍，用量由每公顷1~2公斤降至10~20克。这一重大的发现使人震惊。氯磺隆很快就投入生产、实用，接着出现了一大批磺酰脲类除草剂，其效果均相当于氯磺隆的高水平。目前已有Classic、Ally、Londax、Oust等相继工业化生产并在市场出售。

值得注意的是，超高效除草剂，并不限于磺酰脲，而在其它化学结构中也不断发现很高效，甚至是超高效的新品种。比如在新出现的禾草灵的类似物中，就有用量很低的品种，如Dowco453，用量为0.062~0.125公斤/公顷，即可用以防治大豆、甜菜或棉田杂草。

另外一个突出的例子是日本住友化学公司在专利中公布的吡啶类化合物，这类农药在每公顷8克时，即可防治水田杂草而对水稻无害。特别是这类吡啶化合物与NC-311类化合物的类似物混用，可使这类化合物的用量降至每公顷1.25克，而NC-311类化合物的用量也只有1.25克/公顷，总用量为每公顷2.5克，就可以有效地防治水田杂草。由此可见，超高效农药的发展，将会导致农药的生产和使用发生根本性的变化，使农药生产变得更为精细，而吨位较小的工业生产这样的农药效率高，而劳力、运输等的消耗将大量减少。

目前，我国化学农药80%以上是杀虫剂的生产，今后发展的方向是提高杀菌剂和除草剂的比重。在品种结构上，要增加氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类的生产，用高效低残留的新品种取代污染大、抗性大的老品种，并应重视生物农药的发展和农药加工的多样化。

第一节 杀虫剂

一、敌百虫

敌百虫是一种高效低毒的有机磷杀虫剂，它对昆虫有强胃毒作用，而对温血动物则低毒、安全。例如对小白鼠的LD₅₀为580mg/kg，这比六六六低4倍，比一六〇五低1000倍。敌百虫对作物也比较安全。除高粱、玉米、大豆等少数作物对它有过敏反应外，其它农作物在使用浓度不超过1%时无毒害，且在土壤里和水中均能迅速水解，而不致长期残留。

1. 连续法合成敌百虫原理：以三氯化磷、甲醇、三氯乙醛为原料合成敌百虫，依加料次序和各阶段控制条件的不同，反应分三步进行。

第一步，三氯乙醛和甲醇发生加成反应，生成甲半缩醛和甲缩醛。它们的沸点分别为106℃和180℃。

第二步，在较低的温度下，三氯化磷和甲醇反应，首先生成亚磷酸三甲酯（无论游离甲醇或缩醛中甲醇均参加反应）。亚磷酸三甲酯很快与氯化氢生成亚磷酸二甲酯。

在三氯化磷过量的条件下，与甲醇因发生剧烈放热反应而生成甲基亚磷酰二氯和甲基亚磷酰氯。第三步，在较高温度下，三氯乙醛和亚磷酸二甲酯发生缩合反应，生成敌百虫。

2. 工艺流程说明(工艺流程图1.1): 首先将三氯乙醛和甲醇按一定量加入酯化罐, 然后按一定配比缓慢滴加三氯化磷, 控制温度在18℃左右。将反应产物送脱酸罐脱酸, 控制温度在100℃为好。然后送入缩合罐蒸馏, 控制缩合温度为110℃, 此时过量的三氯乙醛又与二甲基亚磷酸酯反应, 生成敌百虫, 然后结晶送至包装车间。

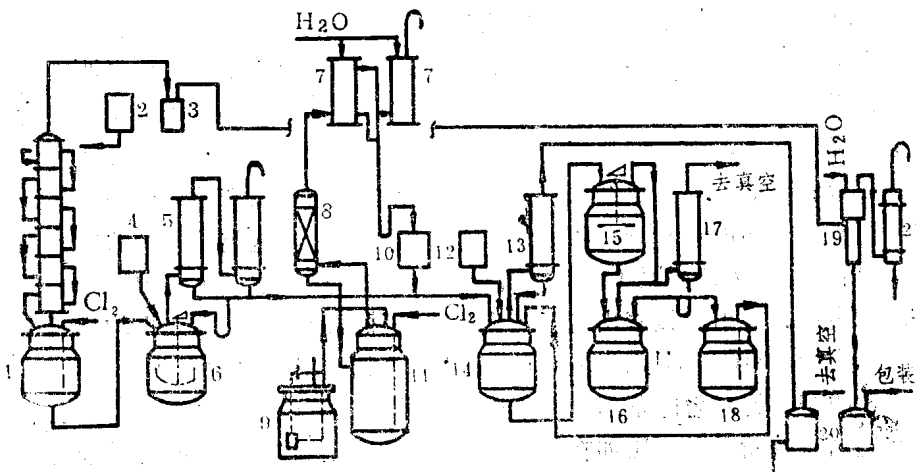


图1.1 敌百虫流程图

1. 氯化塔: 2. 酒精槽 3. 分离器 4. 硫酸计量罐 5. 冷凝器: 6. 精醛釜: 7. 冷却器;
8. 分离塔: 9. 熔磷罐: 10. 三氯化磷罐: 11. 反应罐: 12. 甲醇罐: 13. 冷却器: 14. 冷锅;
15. 脱硫罐: 16. 热罐: 17. 冷却器 18. 回流液罐: 19. 盐酸吸收塔: 20. 稀酸吸收罐;
21. 尾气吸收塔: 22. 盐酸坛子。

3. 最佳技术条件的选择

①原料配比: 按照敌百虫总反应式, 三种原料的理论配比是 $\text{PCl}_3 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{CCl}_3\text{CHO} = 1 : 3 : 1$ (摩尔分子比), 实际配料比的确定, 应以 PCl_3 为基准, 其它两种则宜于不同程度的过量。

各种原料的最佳配比是 $\text{PCl}_3 : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 0.73-0.78$, $\text{PCl}_3 : \text{CCl}_3\text{CHO} = 1 : 1.12-1.18$ 。

②操作条件: 操作条件主要是指完成敌百虫的合成反应所需的温度、真空度和停留时间等
酯化反应阶段 酯化反应是指三氯化磷和甲醇反应生成亚磷酸二甲酯的过程。酯化反应是一个激烈的、放热的、增容的和容易发生副反应的过程。酯化反应产物的酸度, 特别是非盐酸酸度(一般是指亚磷酸酸度), 是衡量酯化反应中副反应多少的标志。

在其它条件影响不大的情况下, 酯化反应产物中的非盐酸酸度越低, 产品中敌百虫的含量就越高。原料配比的影响, 突出表现在当三氯化磷过量时, 除了生成亚磷酸二甲酯外, 还生成甲基亚磷酸氯, 这时反应剧烈, 温度剧升, 造成副反应加速, 使非盐酸酸度增高。随温度升高和时间的增长, 氯化氢的浓度逐渐降低, 这是由于它与亚磷酸二甲酯反应了, 生成的是亚磷酸和氯甲烷。即随着氯化氢浓度的降低, 非盐酸酸度则逐渐增高。为了减少酯化过程中的副反应, 当提高反应温度时, 必须缩短停留时间; 反之, 当必须适当延长反应时间时, 则应当降低反应温度。

真空度: 真空度的高低, 标志着 HCl 和 CH_3Cl 的排出速度和程度, 在相同条件下, 真空度越高, 排出速度越快, HCl 在酯化液中的溶解量越少, 则副反应越弱。

脱酸阶段 因为酯化温度较低, 酯化液中不可避免地还会溶解一部分 HCl , 若不排除, 就会在升温缩合中继续与亚磷酸二甲酯发生反应, 并使生成的敌百虫产品脱去甲基而失去其

杀虫能力，脱酸的目的就是除去这一部分HCl。在其它条件稳定时，敌百虫的百分含量随脱酸后的中间体酸度的增高而显著降低。

缩合阶段 经脱酸后的物料，在缩合反应器中，随温度的升高而逐步缩合生成敌百虫。

①温度的影响。反应是微放热的，但在一般温度条件下缩合速度缓慢。升温可以加速反应，但温度过高又会使敌百虫分解率增高。比较理想的是使缩合反应在回流液沸点温度下进行，即在负压之下，保持在90—95°C。

②回流量的影响。缩合反应的高产率，要求缩合液中有过量的醛基，而反应又在负压下进行，过量的醛基必随蒸出分而逃逸，因此，回流量应适当大些，以补充醛基的损失，但应以不过多加大下段分液负荷为宜。

③停留时间的影响。物料在缩合器中的停留时间是以流量和反应器中溢流管的高度来控制的。缩合反应物料在缩合器中的停留时间以40—50min为宜。

④真空度。缩合系统的真空度应高于脱酸系统的真空度，低于脱回流液阶段的真空度。

脱回流液阶段 缩合反应完成之后，应迅速将产品和回流液分离，否则在非盐酸酸度影响下，敌百虫产品会发生脱甲基等副反应。脱液的手段主要是蒸发回流液，温度低于120°C很难蒸出回流液，若再升温，敌百虫又容易分解，使局部物料过热，引起敌百虫分解炭化的连锁反应。为使回流液脱净而不致造成敌百虫分解，须采用负压蒸发。

二、敌敌畏

敌敌畏是一种速效的有机磷杀虫剂。对小白鼠口服致死中量为80~125毫克/公斤体重。

敌敌畏具有胃毒、熏蒸作用。可防治卫生害虫（家蝇、蚊子、蟑螂等）、仓库害虫、蔬菜害虫及若干经济作物（烟草、茶、桑）害虫等。

1. 生产原理：敌百虫在碱性条件下脱去一分子氯化氢生成敌敌畏。合成所得的敌敌畏，经脱水、脱溶剂即得敌敌畏原油。

2. 流程说明（工艺流程图1.2）：在合成釜中将固体敌百虫配制成20~30%的水溶液，在不断搅拌下维持反应温度为25~30°C，滴加烧碱溶液。溶液的酸碱度（pH值）维持在8~10，合成釜内溶液的颜色随碱量的增加逐渐由无色变为淡黄色，即停止加碱。继续搅拌半小时，酸碱度下降不低于8时，即达反应终点。将合成液打入分层器，分出水层，下面的苯油经薄膜蒸发器脱去水和苯后，即得敌敌畏原油，放入贮槽以备配制乳油用。

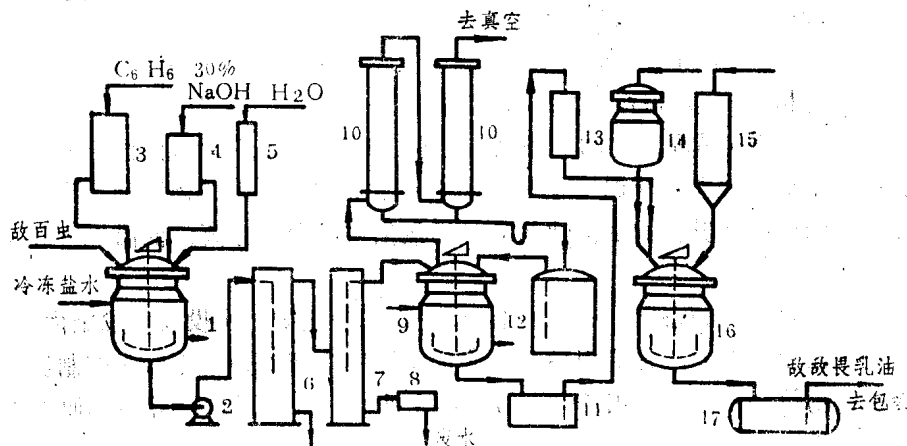


图1.2 敌敌畏流程图

1. 碱解罐； 2. 离心罐； 3. 苯计量罐； 4. 碱计量罐； 5. 水计量罐； 6. 澄清罐； 7. 澄清罐；
8. 脱水罐； 9. 脱碱罐； 10. 冷凝器； 11. 原油罐； 12. 苯罐； 13. 原油计量罐； 14. 乳化剂罐；
15. 苯罐； 16. 乳化罐； 17. 敌敌畏贮罐。

三、甲胺磷

甲胺磷又名多灭磷，化学名称为O，S-二甲基硫代磷酰胺，本品在1964年分别由西德Bayer公司和美国Chevron公司发现，美国于1969年以商品名Monitor实现工业化生产，西德于1970年以商品名Tamaron实现工业化生产。

自1971年以来，国内由沈阳化工研究院、广州市化工研究所、上海市农药研究所等单位分别对甲胺磷的合成路线进行过研究。1973年浙江菱湖化学厂、广州花县氮肥厂、河南安阳农药厂及山海关农药厂等单位相继投产，由于甲胺磷原料易得，生产工艺简单，药效好，成本低，自然发展很快，到目前为止全国已有30余家工厂生产甲胺磷，据不完全统计1982年全国产量为4万吨左右（以50%乳剂计）。目前，由于六六六、滴滴涕等有机氯农药品种的停产，甲胺磷生产量将迅速上升，以满足农业生产的需要。

甲胺磷是一个具有内吸和触杀作用的广谱、高效杀虫剂和杀螨剂。可防治各种作物害虫，且有较长的残效期，对蚜螨和水稻黑尾叶蝉、飞虱等害虫的防治效果显著，优于当前常用的对硫磷、一〇五九、马拉硫磷等。对棉铃虫、水稻螟虫、地下害虫（蝼蛄、蛴螬）也有较好的防治效果，并能控制水稻矮缩病的蔓延，而且费用低，每亩成本用0.15元，是深受农民欢迎的品种。

1. 合成路线

甲胺磷生产工艺路线国内外报道较多，但有一定生产现实性的有如下三条：①直接异构法；②水解异构法；③先异构后胺化法。上述三条路线各有利弊，现分述如下：直接异构法，具有工艺简单、收率、质量均较高，用 CH_3I 为触媒时收率可达86%，但 CH_3I 用量大，价格昂贵，来源困难。用 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 为触媒时，用量不一，据报道用5~7%的 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 收率较高，可达75~80%，但 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 毒性较大。水解异构法，收率质量也较高，可达76%，但合成路线较直接异构法长，所用 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 的量也较多。

先异构后胺化法，合成工艺简单，原料易得，各步收率可达80~90%，胺化一步的收率可达73%，产品质量比上两者稍差，另外，如操作中控制不当易发生冲料爆炸事故。而更重要的原因是此路线要在0℃反应，冷耗太大，分离 NH_4Cl 较困难，且 CH_3I 用量较大。

2. 生产方法：以三氯化磷、硫磺、甲醇、苛性钠、液氨、二氯乙烷、硫酸二甲酯、铝丝等为原料，采用先胺化，后异构化的合成路线。

(1) 三氯硫磷的制备：先将铝丝和熔融的硫磺，投入留有母液的合成锅内，慢慢加热、控制温度132—134℃，随后向锅内滴加三氯化磷，加完后，三氯化磷蒸气自锅内蒸出，回流约半小时，合格后，边出料，边回流，出料至一定数量，再投下批。

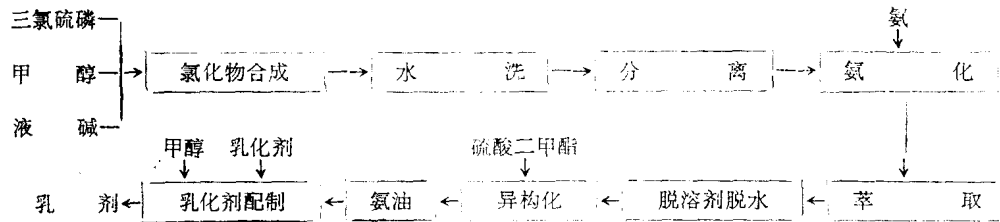
(2) O—甲基硫代磷酰二氯的制备：将三氯硫磷投入配料锅内，降温至-10—-7℃，在搅拌下，滴加甲醇，控制反应温度在 $-5 \pm 2^\circ\text{C}$ ，加完后，生成物用预冷到 $2 \pm 1^\circ\text{C}$ 的普通水，洗去过量的甲醇和其他的水溶性物质，二氯化物经静置分离，低温（-5—2℃）贮存备用。

(3) O，O-二甲基硫代磷酰一氯的制备：先将二氯化物一次投入合成釜内，冷至-7℃滴加甲醇、控制温度-5℃，加完甲醇后，滴加苛性钠溶液（ $40 \pm 1\%$ ）控制温度-5℃，反应后，一氯化物放入水洗锅，用冷却至0℃的水洗涤，除去过量甲醇和其他水溶性物质，静置分离待用。

(4) O，O—二甲基硫代磷酰胺的制备：先将溶剂二氯乙烷投入胺化釜内，不断搅拌、控制温度10℃左右，将一氯化物用泵打入釜中，通入氨气，控制液相温度20—30℃，

pH: 8—9, 通完氨后, 继续搅拌20分钟, 静置半小时, 下层酰胺, 放入粗品贮罐, 经脱溶后进行异构化。

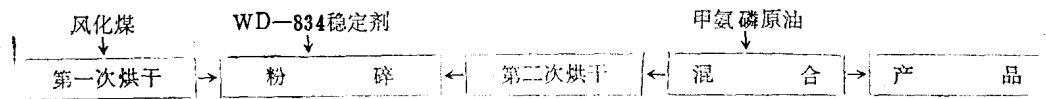
(5) 酰胺的异构化: 先将酰胺投入反应罐中, 不断搅拌, 升温至52—55℃, 缓缓加入催化剂硫酸二甲酯, 控制反应温度 60 ± 2 ℃, 加完后, 保温1小时, 取样分析, 最后调制包装出厂。工艺流程如下:



主要设备: 熔硫锅, 反应釜, 蒸馏釜, 冷却器, 冰机, 蒸发器, 水洗锅, 平板脱水器。

3. 甲胺磷粉剂

(1) 原料规格及来源: 风化煤含水量 $< 12\%$, 山西省大同产。甲胺磷原油: 含量68~73%, 石家庄市农药实验厂产。WD-834稳定剂。(2) 2%甲胺磷粉剂规格含量 $> 2\%$, 细度200目筛 $> 98\%$ 通过, 水分 $\leq 1.0\%$ 。(3) 2%甲胺磷粉剂加工工艺流程示意图。



4. 高浓度甲胺磷原油

国内目前工业生产甲胺磷普遍采用的工艺条件: 硫酸二甲酯用量为6%, 于45℃开始滴加硫酸二甲酯, 反应温度60~65℃, 保温1.5小时。得到65~72%的甲胺磷原油。

按上述工艺条件制备的甲胺磷原油主要成份: 甲胺磷65%, 酰胺15%, 硫逐三甲酯10%。硫赶三甲酯5%, 硫酸二甲酯3%, 硫酸盐类2%。

参考美国专利, 将工艺条件进行了改进, 试验得出的异构化反应的优惠条件: 精胺质量酰胺浓度 $\geq 92\%$, $H_2O \leq 0.3\%$, 硫酸二甲酯用量6% (重要比), 始加硫酸二甲酯温度35℃, 反应温度 38 ± 2 ℃, 反应时间10小时。

根据以上优惠条件, 酰胺经硫酸二甲酯催化异构, 直接得到浓度为75.40~76.67% (碘量法分析)的甲胺磷原油。将甲胺磷原油粗品经四氯化碳、苯或乙醚等合适的溶剂萃取提纯, 可提高浓度5.25~8.03%, 最终可得到80%以上的高浓度甲胺磷原油。

萃取提纯操作: 将甲胺磷原油粗品加入等体积四氯化碳, 萃取搅拌60分钟, 静置分层, 分出萃取相, 将甲胺磷原油加入等体积的苯或乙醚, 萃取搅拌60分钟, 静置分层, 分出甲胺磷原油, 用热水浴进行减压蒸馏 (水浴温度60~70℃), 得到高浓度甲胺磷原油。萃取相用热水浴蒸馏回收溶剂, 残余物含有甲胺磷, 可配制低浓度甲胺磷乳油。

四、氧化乐果

1. 化学名称: O, O—二甲基—S—甲氨基羧基甲基硫代磷酸酯

2. 氧化乐果工艺流程图1.3: 亚磷酸二甲酯和硫磺、氨在氯乙酸甲酯中反应生成铵盐, 铵盐在水存在下继续与氯乙酸甲酯反应, 生成硫磷甲酯, 硫磷甲酯与一甲胺水溶液进行胺解反应, 即得氧化乐果。

3. 生产要点: 采用先酯化后胺解生产工艺。

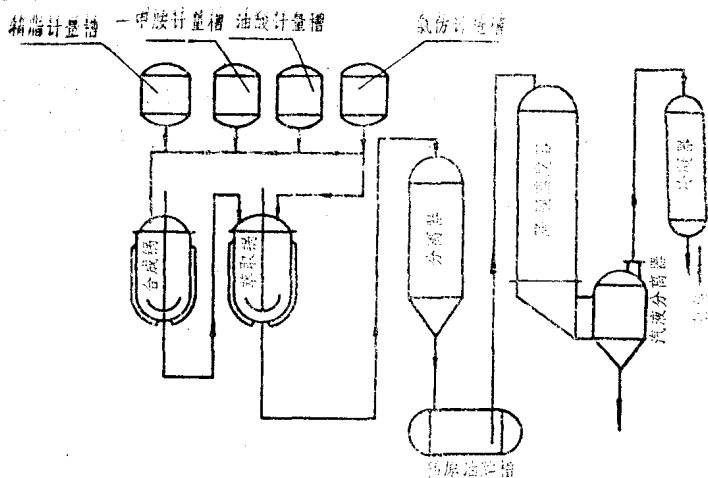


图1.3

①在500立升反应罐中加入250立升氯乙酸甲酯, 126立升甲醇, 于温度30℃, 真空度600毫米汞柱下加入三氯化磷88立升(2小时加完), 升温至60℃反应2小时左右, 即得亚磷酸二甲酯。

②在1000立升反应罐中投入亚磷酸二甲酯300~330立升, 并补加氯乙酸甲酯50立升, 随后加入硫磺30公斤, 在冷却条件下通入氨气, 直到反应物呈弱碱性, 出现乳白色粉末为止, 即得硫磷铵盐。

③在1000立升反应罐中加入硫磷铵盐, 以水作溶剂、碘化钠作催化剂, 在55~60℃反应2小时即得O, O—二甲基甲氧基甲基硫代磷酸酯。再经精馏得精酯。

④在500立升反应罐中投入上述精酯120立升, 氯仿110立升, 搅匀, 冷至0℃以下, 滴加40%—甲胺水溶液, 加完后反应1小时, 并用盐酸中和到pH值为5左右, 即得氧化乐果产品。

主要设备一览表

设备名称	规格	材料	数量	附件
反应罐	1000立升	搪玻璃	7	有搅拌5套
反应罐	500立升	搪玻璃	3	有搅拌3套
氯乙酸贮罐	2000立升	衬灰绿岩	2	
氯乙酸甲酯贮罐	1500立升	搪玻璃	2	
甲醇贮罐	3000立升	钢	2	
硫酸铵盐贮罐	2000立升	钢	2	
一甲胺贮罐	3000立升	钢	2	
各种计量罐	500立升	钢	10	
氯仿计量罐	800立升	钢	1	
冷凝器	2M ² ~10M ²	钢	5	
分离器	100立升	紫铜	3	
真空泵安全罐	100立升	钢	5	
加压水环泵	4K-3		2	
真空泵	V5		2	
液氨钢瓶			1	

五、乐果

乐果是一种高效、低毒、广谱、内吸性有机磷杀虫剂, 防治范围很广。主要用于棉花、粮食、果树、蔬菜等多种作物上, 有效地防治上述农作物上的蚜虫、红蜘蛛、叶蝉、蓟马、稻飞虱、食心虫等几十种害虫。对蚜、螨、蝇等有卓效, 残效期短, 使用比较安全。

1. 生产方法: 乐果是一种有机合成产品, 它的主要原料是五硫化二磷、甲醇、液碱、氯乙酸、一甲胺、纯苯等。

乐果的生产方法是采用后胺解法工艺, 即五硫化二磷和甲醇反应生成甲基硫化物, 与氨成盐, 再与氯乙酸甲酯缩合生成硫磷酯, 然后与一甲胺胺化制得乐果。

2. 流程说明(工艺流程图1.4)

(1) 硫化物制备: 在硫化物反应器中先加甲醇, 并分批加五硫化二磷, 反应温度

控制在50~55℃, 硫化氢由碱液吸收, 生成的硫化物进入成盐反应器。

(2) 成盐工序: 在成盐反应器中先加碳酸氢钠和水, 后滴加硫化物, 当pH为6~7时, 静置出料。

(3) 酯化工序：使甲醇与氯乙酸在酯化器中反应，加热蒸馏，废水放出，氯乙酸甲酯进入下道工序。

(4) 硫磷酯制造工序：成盐工序生成的O,O-二甲基二硫代磷酸钠与氯乙酸甲酯在硫磷酯反应器中反应，生成硫磷酯。

(5) 胺化工序：先往胺化器中加入硫磷酯，然后滴加一甲胺水溶液，即生成乐果。

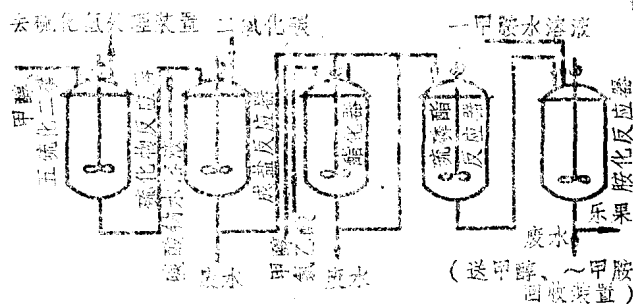


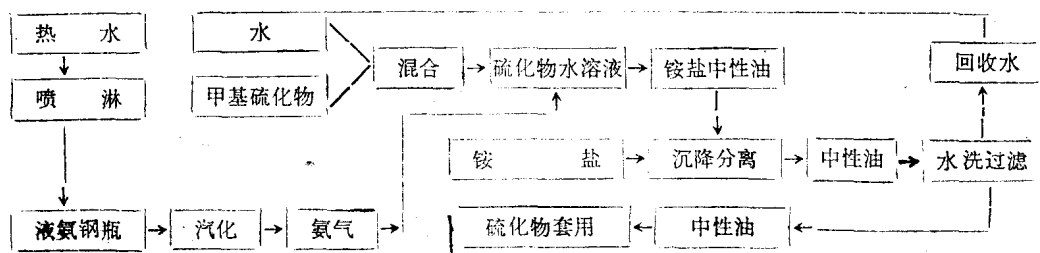
图 1. 4

3. 乐果中间体甲基硫化物铵盐

O,O-二甲基二硫代磷酸酯（简称硫化物）是合成乐果、马拉硫磷等农药的中间体，在工业生产上是通过五硫化二磷和甲醇在母液存在下直接反应制备的。在此反应中有副反应产生，另外由于原料 P_2S_5 纯度不高，混有 P_4S_7 、 P_4S_6 、 P_4S_3 等杂质，而这些杂质也能与甲醇反应，使硫化物中带进了很多杂质，影响产品质量。为了除去这部分杂质，在工业生产中一般采用将硫化物制成硫化物钠盐或铵盐的方法，硫化物钠（铵）盐溶于水，而所产油状物（简称中性油）不溶于水，进行沉降分离将杂质油状物除去，从而得到较纯硫化物。

采用碳酸氢钠中和硫化物成为硫化物钠盐的方法，存在着废水和废气处理及压滤较困难等方面的问题。为了解决这些问题，采用碳酸氢铵或氨水中和硫化物生成硫化物铵盐的方法，初步解决了废水、废气的问题，但用碳酸氢铵时是固体投料、劳动强度较大，用氨水时氨水用量多，运输压力很大，所以我们考虑是否可用液氨气化来中和硫化物，这样可解决氨水的运输问题。

(1) 工业生产 工艺流程示意图如下：



(2) 生产原理：铵盐系硫化物水溶液和氨气中和反应所得。

(3) 原料配比及投料量：理论摩尔比：硫化物：氨 = 1：1，实际摩尔比：硫化物：氨 = 1：1.2，实际重量比：硫化物：氨 = 1：0.1，投料量（2000升搪玻璃反应釜）：硫化物含量 > 75% 以上 1000 公斤，液氨含量 > 99% 以上 100 公斤左右，水 1200 公斤。

(4) 主要技术控制点：中和搅拌转速 75~80 转/分，中和温度 30℃ 以下，硫化物预冷 < 10℃ 以下，中和控制 pH 值 6~7，15 分钟后再复测 pH 值。通氨量每小时 20~25 公斤。

4. 乐果原料—氯乙酸甲酯生产工艺（见图 1.5）

氯乙酸甲酯是农药乐果、氧乐果的主要原料。在氧乐果生产中，氯乙酸甲酯作为溶剂使用。要降低氧乐果的成本，除提高中间体的收率外，提高氯乙酸甲酯的质量与收率也至关重要。

氯乙酸甲酯是由氯乙酸和甲醇反应而得，这是一个可逆反应。配料中甲醇过量可以使氯乙酸转化完全。在反应中将过剩的甲醇蒸出，这样既可移去反应生成水，又可加速氯乙酸的转化。操作是连续化进行的：原料氯乙酸是由冰醋酸通氯而得，所得氯乙酸含量88~90%。冰醋酸中同时还溶有硫磺，与通进的氯气反应生成二氯化硫作为上述酯化反应的催化剂。

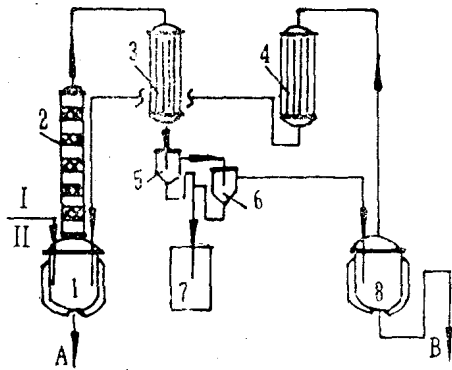


图1.5: 1. 酯化锅 2. 分馏塔 3、4. 冷凝器 5、6. 分离器 7. 氯甲酯受槽 8. 蒸醇锅 A. 残渣 B. 水 I. 氯乙酸(含二氯化硫) II. 甲醇

在含有二氯化硫的氯乙酸中加入稍过量的甲醇，混合后投入酯化锅，升温115~120℃进行酯化反应。反应生成的氯乙酸甲酯、水和未反应的甲醇因沸点低被蒸出，同时夹带微量未反应氯乙酸进入冷凝器1#，冷凝液进入分离器。氯乙酸甲酯及未反应的微量氯乙酸，从分离器下部进入受槽。水、甲醇以及二氯化硫从分离器上部进入蒸醇锅，升温90℃，使醇和二氯化硫蒸发进入冷凝器2#，冷凝液再送回酯化锅。水从蒸醇锅的下部连续排入下水道。

连续向酯化锅内加入氯乙酸和甲醇混合物，在受槽中可连续得到氯乙酸甲酯。

图1.5

六、马拉松(马拉硫磷)

马拉硫磷是一种高效低毒杀虫杀螨剂。

马拉松防治范围很广，不仅用于稻、麦、棉等作物，而且也用于蔬菜、果树及仓贮、卫生方面，如防治稻飞虱、叶蝉、棉蚜、红蜘蛛、麦粘虫、甲虫、大豆食心虫以及卫生方面蚊、蝇幼虫及臭虫。

1. 马拉松原油生产原理：马拉硫磷的合成成为加成反应类型，在搅拌与温度60℃条件下，五硫化二磷和甲醇预先结合成二甲基二硫代磷酸酯，然后与顺丁烯二酸二乙酯在温度60~65℃下加成为马拉硫磷。

2. 工艺流程说明(工艺流程图1.6)

(1) 投料：将二乙酯、五硫化二磷计量后送入反应锅中。

(2) 升温：蒸汽和水通过汽水混合器在硫化反应锅夹套升温45℃左右，慢慢滴加甲醇。

(3) 硫化反应：整个硫化合成反应过程在负压下进行。在65~75℃下保温反应8小时。

(4) 静置分层：硫化合成完毕后，通水冷却降温至40~50℃，静置分层24小时左右。

(5) 洗涤静置槽：先后经水洗—碱洗—水洗。水洗用水量每次约1000立升。

(6) 真空脱水：洗涤好的原油在真空脱水锅中进行脱水。脱水完毕后，通水冷却。

3. 生产控制：

投料比例：五硫化二磷：二乙酯：甲醇 = 1:1.4:5，每批投料量：五硫化二磷(实物) 350kg，二乙酯100% 380kg，甲醇99% 250kg；操作条件：投甲醇温度48~55℃，投甲醇时间2小时，投甲醇锅内压力-10~-15mm水柱，保温反应温度66~75℃，保温锅内压力-20~-200mm水柱，保温时间8小时，静置分层时间24小时；水碱洗：第一次水洗：搅拌时间4~5分钟，静置时间1小时，第二次水洗：搅拌时间4~5分钟，静置时间1小时，碱水：碱液浓度比重1.06—1.08/20℃，中和酸碱度pH 8—9，加碱时间4~5分钟，加水后搅拌时间4~5分钟，冬季水温(包括水洗时) 30—35℃；脱水：温度85℃以下，真

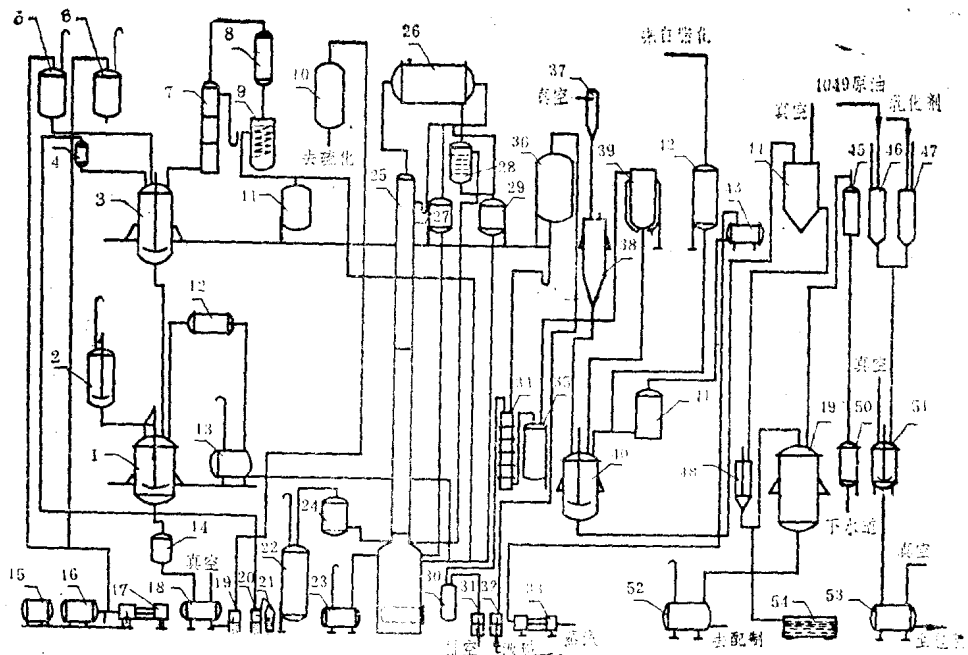


图1.6 马拉松工艺流程图

1. 中和锅; 1. 碳酸钠溶解罐; 3. 酯化锅; 4. 硫酸计量器; 5. 苯计量器; 6. 酒精计量器;
 7. 蒸馏塔; 8. 冷却器; 9. 分离器; 10. 高位罐; 11. 回收苯贮罐; 12. 冷凝器; 13. 贮罐;
 14. 过滤器; 15. 苯贮罐; 16. 酒精贮罐; 17. 蒸汽泵; 18. 贮罐; 19. 离心泵; 20. 离心泵;
 21. 硫酸坛子; 22. 苯贮罐; 23. 浓酒精贮罐; 24. 干燥器; 25. 蒸馏塔; 26. 冷却器; 27. 浓酒精贮罐;
 28. 分离器; 29. 稀酒精罐; 30. 吸气瓶; 31. 真空泵; 32. 离心泵; 33. 蒸汽泵;
 34. 泡沫吸收塔; 35. 吸气瓶; 36. 浓碱高位罐; 37. 旋风分离器; 38. P₃S₅投料斗; 39. 冷凝器;
 40. 硫化物反应锅; 41. 甲醇计量罐; 42. 二乙酯计量罐; 43. 甲醇高位罐; 44. 静止罐; 45. 冷凝器;
 46. 原油计量罐; 47. 二甲苯计量罐; 48. 洗涤静止罐; 49. 蒸馏缸; 50. 冷凝器; 51. 调制锅;
 52. 原油贮罐; 53. 乳油贮缸; 54. 废水池。

空度700mm汞柱以上, 蒸汽压力 1—1.5kg/cm², 时间1.5—2 小时。

4. 马拉松生产设备一览表

5. 马拉硫磷中间体—顺丁烯二酸二乙酯生产工艺

顺丁烯二酸二乙酯是马拉硫磷的中间体。目前多数厂家采用三元共沸法脱水, 由于脱水需投二倍于顺丁烯二酸量的纯苯, 影响设备能力的发挥, 为此拟定了外投苯回流酯化法, 现将基本情况介绍如下。

(一) 原工艺 (1500升罐) 见图1.7

投料量 (公斤): 顺丁烯二酸250, 乙醇350, 纯苯500, 硫酸10。

料投入反应锅后升温, 在沸腾状态下进行反应 (图1.7), 馏出物经蒸发管 (4) 进入冷凝器 (2)、冷凝液在分离器 (3) 内分为上下两层, 上层液以苯醇为主, 下层液以水醇为主。上层液经回流管 (5) 流入锅内重新参与反应, 每小时由分离器下口放水一次, 直至水脱净为止。

(二) 新工艺 (1500升罐) 见图1.8

投料量 (公斤): 顺丁烯二酸450, 纯苯200, 乙醇480, 硫酸15。

本法除反应锅 (1), 冷凝器 (2) 外, 增设循环苯罐 (3)。反应在沸腾状态下进行, 馏出物经蒸发管进入冷凝器, 冷凝液由冷凝器下口导出, 由循环苯罐下部进入循环罐, 反应前将此罐充满纯苯, 在此冷凝液中的水被截留在循环罐下部, 苯和部分醇经循环苯罐顶

4. 马拉松生产设备一览表

硫 化 工 序

序 号	设备名称	规 格	材 料	数 量	附 件
1	硫化反应锅	1000l	搪 瓷	3 台	附搅拌机
2	冷 凝 器	4M ²	搪 瓷	3 台	
3	甲醇回收罐	3000l	不 锈 钢	3 台	
4	硫化氢吸收塔	φ150H1260	玻 璃 钢	3 台	
5	水环式真空泵	PMK-2	铸 铁	2 台	附10KW电机
6	水环式真空泵	PMK-1	铸 铁	1 台	附4.5KW电机
7	往复式真空泵	W3	铸 铁	2 台	附5.5KW电机
8	真空脱水锅	1000l	搪 瓷	2 台	
9	冷 凝 器	F=5M ²	钢	2 台	
10	冷凝液贮罐	300l	钢	2 台	
11	洗涤静置罐	1600l	钢衬不 锈 钢	4 台	附搅拌机
12	碱溶解罐	1000l	钢	1 台	附搅拌机
13	碱高位罐	800l	钢	2 台	
14	离 心 泵	2BA-4	铸 铁	4 台	附4.5KW电机
15	真空扑集器	300l	钢	2 台	
16	投 料 斗	300l	钢	3 台	
17	甲醇斗量罐	300l	钢	3 台	
18	二乙酯高位罐	800l	钢	3 台	
19		3000l	钢	1 台	
20	热水贮罐	3000l	钢	1 台	
21	事故水罐	9000l	钢	1	
22	原油贮罐	3000l	钢	1	
23	原油贮罐	1000l	钢	1	
24	沉 降 池	7200×1100×2200 18M ³	混 凝 土	1	
25	耐 酸 泵	离心式 进口32 出口20	陶 瓷	1	附1.7KW电机
26	NaOH液高位罐	1500l	钢	1	
27	NaOH33%贮罐	3000l	钢	1	
28	NaOH配料罐	1300l	钢	1	
29	蒸 汽 泵	3	铸 铁	1	
30	吸 液 罐	800l	不 锈 钢	6	

酯 化 工 序

序 号	设备名称	规格	材 料	数 量	附 件
1	酯化反应锅	2000l	搪 瓷	2 台	附搅拌设备
2	蒸 馏 塔	φ500mm H8000mm	钢 衬 铜	2 台	
3	冷 凝 器	列管式F=50m ²	不 锈 钢	2 台	
4	分 离 器	φ1000 H1400 1500l	不 锈 钢	2 台	附蛇管冷凝器
5	中 和 锅	1500l	搪 瓷	2 台	附搅拌设备
6	过 滤 器		不 锈 钢	1 台	
7	酯低位罐	1200l	不 锈 钢	1 台	
8	酯高位罐	850l	不 锈 钢	1 台	
9	酯高位罐	2500l	不 锈 钢	1 台	