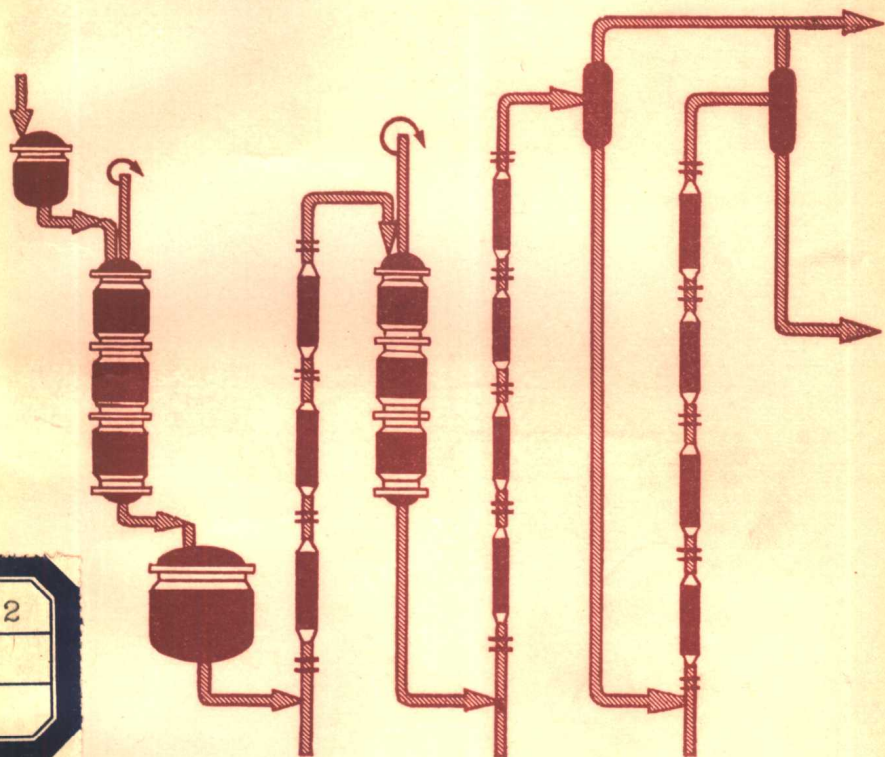


敌百虫生产

赵学冉 编

DI BAI CHONG SHENG CHAN



化学工业出版社

敌百虫生广

赵学冉 编

化学工业出版社

敌百虫系高效、低毒、低残留的有机磷杀虫剂，是我国农药的一个大品种。本书主要叙述敌百虫连续法合成的工艺路线，并对其基本原理、工艺条件、工艺流程、设备、操作、事故处理等都有较详细的讨论。此外，对主要原料的生产、剂型加工、质量检验、综合利用、安全技术、中毒的防治等也作了较全面的介绍。

本书可供从事敌百虫生产操作的工人阅读，也可供有关领导干部和技术人员参考。

敌百虫生产

赵学冉 编

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张57¹/₈字数129千字印数1—3,150

1980年2月北京第1版1980年2月北京第1次印刷

书号15063·3145定价0.48元

限国内发行

目 录

第一章 概述	1
第二章 连续法合成敌百虫	11
第一节 合成原理及生产工艺.....	11
第二节 技术条件的选择及生产操作.....	26
第三节 连续法合成工艺与间断法合成工艺比较.....	51
第四节 原药的包装及加工.....	57
第三章 主要原料	66
第一节 三氯化磷.....	66
第二节 三氯乙醛.....	82
第三节 甲醇.....	112
第四章 综合利用	114
第一节 盐酸的回收.....	114
第二节 氯乙烷的回收.....	120
第三节 氯甲烷的回收.....	122
第四节 甲酸和氯仿的回收.....	126
第五节 废硫酸的处理.....	132
第五章 安全生产	134
第一节 防火、防爆.....	134
第二节 中毒的防治.....	138
第六章 质量检验	150
第一节 三氯化磷生产中的质量检验.....	150
第二节 三氯乙醛生产中的质量检验.....	156

第三节	甲醇的质量检验.....	162
第四节	敌百虫合成中的质量检验.....	168
第五节	副产品的质量检验.....	176
附录	饱和水蒸汽的压力和温度的关系.....	183

第一章 概 述

敌百虫是五十年代初期间世的一种有机磷杀虫剂。由于它具有高效、低毒、低残留，水溶性好等特点，因此广泛地用于农林、园艺、畜牧、卫生等方面，用以防治多种害虫，也作为生产敌敌畏、二溴磷、丁酯磷等农药的原料。是我国有机磷农药的一个大品种。因为它的工艺简单、原料易得，仍是目前和今后发展的农药品种之一。二十多年来，我国的敌百虫生产，不但从产量、质量，而且从工艺改造上都获得了不断的发展。近年来成功地实现了具有先进水平的连续法合成新工艺，从而大大地提高了劳动生产率，为今后大规模生产敌百虫提供了条件。

一、敌百虫生产的发展情况

敌百虫在1952年由德国拜耳公司首先合成。1954年公布其化学式，并逐渐推广到实际应用。直到1958年，敌百虫的合成大多采用两步法。即第一步，先在苯或四氯化碳的有机溶剂中制造亚磷酸二甲酯，反应过程所生成的氯化氢用氨中和生成氯化铵，反应结束后再把亚磷酸二甲酯与氯化铵及溶剂分离。第二步，使亚磷酸二甲酯与三氯乙醛缩合生成敌百虫。整个过程分为亚磷酸二甲酯合成、中和、过滤、脱苯、敌百虫合成等五个步骤。此工艺复杂、设备繁多，而且使用和消耗大量的有机溶剂，给敌百虫生产的发展带来了很多困难。

1958年，我国试制成功了一步法合成工艺。这不仅省去

了有机溶剂，而且也不用氨中和及分离出亚磷酸二甲酯，而是分阶段一步合成出敌百虫。

与溶剂两步法比较，一步法生产具有工艺简单、设备少、反应时间短、节约溶剂、有利于改善劳动条件等优点。近二十年来，这一方法经过不断革新和改造，在生产技术、设备材质等方面都达到了较高的水平，是目前国内广泛采用的主要方法。为了迅速地提高农药工业的水平，我国于1973年又实验成功了连续法合成敌百虫的新工艺，并且很快得到了推广采用和进一步提高，使之与间断法合成相比，表现出了很多的优越性。

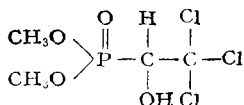
随着我国工农业生产的飞速发展和对农药需求量的增加，这一工艺必将在生产实践中得到进一步发展，实现最佳工艺条件的自动控制，为多快好省地发展敌百虫生产创造更有利的条件。

二、敌百虫的特性

敌百虫 (Dipterex) 是产品的商品名称，它的化学名称是O, O-二甲基 (1-羟基-2, 2, 2-三氯乙基) 膦酸酯。敌百虫的其它名称有 Trichlorophon, Tugon, Dylox (Chemagro Corp), Neguvon, Bayer L15/59 (Bayer A-G), DEP (日)。

分子式: $C_4H_8O_4PCl_3$

结构式:



分子量: 257.44 (系按上列分子式计算的，实际为双分子，理论值为514.88)。

(一) 敌百虫的物理性质

纯品敌百虫在常温下为白色结晶固体，具有轻微的特殊刺激气味。熔点 $83\sim 84^{\circ}\text{C}$ ，沸点 100°C （0.1毫米汞柱），比重1.73（ 20°C ），10%的水溶液的折光率为1.3439，蒸气压 7.8×10^{-6} 毫米汞柱（ 20°C ）。挥发度极小，在 20°C 时为0.11毫克/米³。敌百虫易溶于水，在 25°C 时100毫升水中可溶解15.4克。温度升高，敌百虫在水中的溶解度增大。敌百虫也能溶解于苯、乙醚、氯仿等多种有机溶剂中。但是在石油类溶剂如煤油、汽油中则溶解度很小。

25°C 时敌百虫在某些有机溶剂中的溶解度为：正己烷0.08克/100毫升；正戊烷0.10克/100毫升；苯15.2克/100毫升；乙醚17.0克/100毫升；氯仿75.0克/100毫升。

工业品敌百虫是一种含量为90%左右的白色或淡黄色结晶固体，其熔点 $78\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。如果含量稍低，常不能形成结晶而为膏状物。

由于熔融状态的敌百虫在凝固过程中会放出热量，当工业品敌百虫的含量不同时，则其放出的热量也不一样。在工业生产中常在绝热的情况下测定放出的热使自身所达到的最高温度，来确定敌百虫的含量。这一温度在工业生产中通常称做敌百虫的“凝固点”（见表1）。

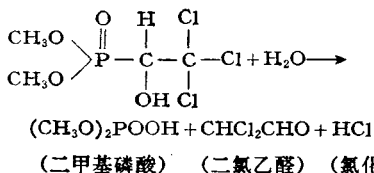
表 1 不同含量的敌百虫的“凝固点”

含量%	73	75	80	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95
“凝固点” $^{\circ}\text{C}$	44.2	47	54.9	63.4	64.4	65.4	66.4	67.6	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8	73.8

注：本表系根据张店农药厂测定数据整理，仅供生产控制参考。

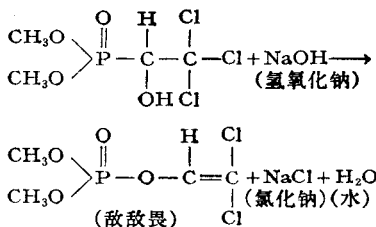
(二) 敌百虫的化学性质

1. 与水作用 敌百虫遇水或吸潮后会逐渐水解, 生成二甲基磷酸和二氯乙醛及氯化氢而失去杀虫作用。



水解的速度随着温度的提高、水量的增加而加快。因此, 在包装、贮存和运输敌百虫时, 应注意防潮和防热。

2. 与碱作用 敌百虫在碱性溶液中, 可以脱去一分子氯化氢, 并发生分子重排而生成毒性更高的 O,O-二甲基-O-2,2-二氯乙烯基磷酸酯(即敌敌畏), 同时生成氯化钠和水。



随着碱性的增强, 温度的升高, 转化的速度亦加快。例如, 在37.5℃时, 在不同的酸碱度中, 50%敌百虫转化成敌敌畏所需的时间叫半衰期。

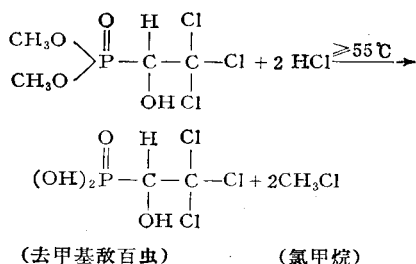
酸碱度	半衰期
pH8	1小时零3分钟
pH7	6 小时
pH6	89小时

可见敌百虫在微酸性介质中比较稳定。但是, 在pH8时, 温度如果上升到70℃则半衰期只需0.6小时。

纯品敌敌畏为无色透明的液体，具有特有的气味，工业品常带有微黄色。沸点 74°C （1毫米汞柱），比重 $D_4^{20}1.42$ 。能与多种有机溶剂互溶，但不溶于石油醚、煤油等，在水中的溶解度为1%（室温）。挥发度较大， 20°C 时为145毫克/米³， 35°C 时为350毫克/米³。毒性较大，雄性大白鼠口服急性致死中量 LD_{50} 80毫克/公斤；皮肤涂抹致死中量 LD_{50} 107毫克/公斤（致死中量，是指一定数量的被试验动物一次应用毒物，产生急性中毒，有半数致死所需要的量）。

因此，在包装、搬运或使用敌百虫时，如果不慎，皮肤被敌百虫玷污，应首先用水冲洗皮肤，然后再用肥皂洗净。切勿先用肥皂等碱性物质洗，以防止敌百虫在皮肤上生成毒性更高的敌敌畏，而造成中毒。

3. 与浓酸作用 敌百虫在弱酸性溶液中比较稳定，在浓酸性溶液中条件适宜则可以脱去甲基，生成无毒的去甲基敌百虫和氯甲烷。

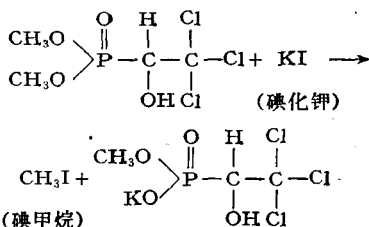


4. 高温下分解 敌百虫在室温下比较稳定，升高温度则容易分解。工业品敌百虫在温度超过 120°C 时分解速度大大加快，分解时放出热量又加快了分解速度。据测定在温度为 550°C 时，其分解产物中含有三氯甲烷等。

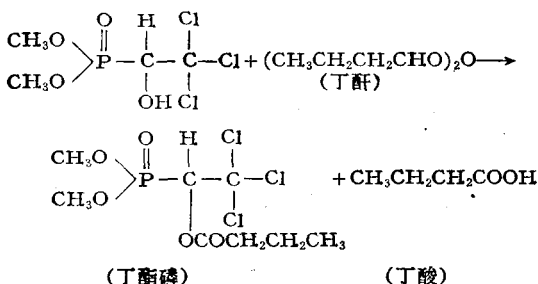
在实际操作中，为了使敌百虫输送、加工方便，有时需

要用蒸汽加温。这时如果蒸汽温度过高或者搅拌效率太低，就会造成局部过热使温度超过120℃，从而分解速度加快，严重时甚至引起敌百虫的链锁分解，造成爆炸事故，因此，操作时需要特别注意。

5. 敌百虫分子是一个甲基化剂 敌百虫可以使碘化钾转化成碘甲烷同时生成酯。



6. 与丁酐反应 敌百虫与丁酐发生反应生成毒性更低的丁酯磷。



丁酯磷是一种带有酯味的无色液体。沸点112~114℃ (0.03毫米汞柱)，比重1.3742 (20℃)，不溶于水。大白鼠口服急性致死中量LD₅₀1000毫克/公斤。

(三) 敌百虫的生物活性

敌百虫是一种具有对昆虫强胃毒作用，对温血动物低毒、安全，因此是一种高效低毒有机磷杀虫剂。

对昆虫主要的作用方式是胃毒杀灭，其次是接触和熏蒸杀灭。尤其是对双翅目、鳞翅目及其它咀嚼式和舐吸式口器害虫最有效。例如，对某些害虫的致死中量，菜青虫 LD_{50} 10毫克/公斤，家蝇 LD_{50} 11毫克/公斤或0.4微克/头。对孑孓用0.0004%的浓度，死亡率可达95%。

敌百虫对害虫有这样高效杀灭率，主要是由于在昆虫体内有一种能脱氯化氢的酶，这种酶能使进入昆虫体内的敌百虫迅速脱去一分子氯化氢而生成毒性比敌百虫大8~10倍的敌敌畏，从而抑制了昆虫体内的胆碱酯酶的活性。这样就使昆虫的神经连接点，在神经传导过程中所产生的乙酰胆碱不能和胆碱酯酶作用，而积蓄下来，使神经传导受阻，造成中毒死亡。

敌百虫对人、畜及其它温血动物则表现为低毒。例如，工业品敌百虫对小白鼠的口服致死中量 LD_{50} 580毫克/公斤，这比六六六低4倍，比一六〇五低100倍。雄性大白鼠皮肤涂抹敌百虫致死中量 $LD_{50} \leq 2000$ 毫克/公斤。根据有关单位试验，剂量为100毫克/公斤的敌百虫，每天给小白鼠口服，连续两个月未发现中毒症状；以1%的敌百虫水溶液浸洗出生两个星期的小乳牛犊，也未发现中毒现象。

敌百虫对温血动物的这种低毒，主要是由于在温血动物体内的磷酸酯酶、羧基酯酶及酰氨基酯酶等都很活跃，能使敌百虫迅速分解为无毒的、水溶性的化合物，随着新陈代谢排出体外。有人曾对狗做注射试验，剂量为150毫克/公斤，即每次注射剂量为3克左右，经10分钟后检查狗的血液中敌百虫含量，已分解掉三分之二，6小时后只剩下0.4%没有水解，6天后在狗的尿中几乎已不含有敌百虫的分解产物。可见敌百虫在温血动物体内分解代谢的速度是很快的；这是敌

百虫及其它多种有机磷农药的一个共同的优点。在当前人们正瞩目于化学农药（特别是有机氯农药）的残留问题，纷纷提出限用和禁用的呼声之中，有机磷农药这一特点更引起人们的注意。

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，其它作物一般无药害（要求使用浓度不超过0.1%），另外由于敌百虫在土壤和水中能够很快分解，也不致长期残留。

需要指出的是，敌百虫所表现的高效、低毒是在特定的条件下对某些昆虫和动物进行实验所得出的结论，这只是相对地反映了敌百虫的某些特点。对经常使用敌百虫来杀灭的某些昆虫，会使这些昆虫在世代传递中发生变异（须知某些昆虫的世代传递速度是很快的），产生对敌百虫的所谓“抗药性”，从而降低了敌百虫的杀虫效率。交替使用没有交叉抗性的多品种杀虫剂，是防止昆虫产生“抗药性”的有效措施之一。另外，敌百虫对温血动物的毒性低，也是有一定条件的。如长期或大剂量吸收敌百虫，会使温血动物体内能降解敌百虫的酶失去平衡或消耗殆尽，而使敌百虫在体内积累，同样会使胆碱酯酶受到抑制，而引起中毒。

三、敌百虫的质量指标

指标名称	特级品	一级品	二级品
外观	白色结晶粉末	白色或淡黄色固体	白色或淡黄色固体
含量(%)	≥95	≥90	≥80
酸度(%)	≤0.7	≤2.0	≤3.3
水分含量(%)	≤1.0	—	—

四、敌百虫的应用

敌百虫广泛用于农业、园艺、森林、畜牧以及家庭和环境卫生等方面。根据敌百虫的胃毒及触杀作用，可采用喷

雾、喷粉、毒饵、毒土、拌种等使用方法。

(一) 农林园艺方面

广泛用于防治除高粱、大豆、玉米以外的粮食、棉花、果树、桑茶、蔬菜等方面的害虫。其主要防治对象和使用方法如下。

1. 喷雾 90%原药兑水 1000~1500 倍，每亩用药 2~3 两可防治棉铃虫、棉红铃虫、棉种蝇、尖头蚱蜢、棉大造桥虫、斜纹夜蛾、象鼻虫、棉蚜、金刚钻、稻苞虫、稻纵卷叶虫、稻小潜叶蝇、二化螟、稻叶蝉、稻黑椿象、麦粘虫、谷子钻心虫、茶尺蠖、茶债蛾、甘薯小象甲、曲条跳蚰、苹果蠹蛾、苹果巢蛾、果树食心虫、菜青虫、菜螟、小菜蛾、菜刺蛾、烟夜蛾、叶跳虫、二十八星瓢虫、桑粉虱、稻摇蚊、粟灰螟、梨星毛虫、油桐尺蠖、草地螟、草地毛虫、粟茎跳蚰、茶叶蝉、荔枝椿象、果树黄刺蛾、卷叶蛾、枣刺蛾、天幕毛虫、松毛虫、烟青虫、粘虫等。

2. 喷粉 2.5% 粉剂，每亩用药 3~5 斤可防治棉造桥虫、棉金刚钻、棉叶跳虫、稻螟、稻纵卷叶螟、大螟、飞虱、叶蝉、粟杆蝇、菜青虫、菜螟、黄守瓜、瓜种蝇、烟青虫、苎麻、夜蛾、赤蛱蝶、粘虫、蝗虫、草地螟、草原毛虫等。

3. 毒饵 90%敌百虫原药 1 斤加饵料（如饼肥等）100 斤制成毒饵。每亩用毒饵 5~10 斤，可防治小地老虎和蝼蛄等地下害虫。

4. 毒土 90%敌百虫原药 2~3 两，拌细土 40~50 公斤，可防治稻螟、斜纹夜蛾等。

5. 拌种和浸秧 90%敌百虫原药 1 斤，加水 20 斤，拌种子 200 斤防治地下害虫；90%以上原药 2000 倍水溶液浸秧

半小时，取出堆放三小时，然后栽插，防治稻瘰蚊。

6. 其它使用方法 在稻田，水深6寸，每亩用药80~150克，可杀死蚂蟥；90%原药1000倍水溶液灌土，防治萝卜蝇；浇灌苗床，防治土壤根蛆。

(二) 卫生方面

每斤诱饵加0.1%敌百虫水溶液40毫升，可毒杀家蝇；每立方米水沟洒入50毫升0.2~0.3%敌百虫溶液，可防治孑孓；用敌百虫2%、糖10%、面粉88%调成毒饵可诱杀蟑螂；3%敌百虫溶液喷布于床架四壁及臭虫潜伏场所可杀灭臭虫。

(三) 畜牧方面

精制品敌百虫是防治牲畜寄生虫的特效药剂之一。对牲畜体内寄生虫如马、骡、驴的螺虫、蛲虫、圆形线虫、马胃蝇幼虫等，以0.05~0.1克/公斤体重的剂量灌服，可收到防治效果。以0.05~0.10克/公斤体重剂量口服或以15~20%溶液作皮下注射，可防治牛捻转胃虫、钩虫，羊捻转胃虫、钩虫、蛲虫、羊皮蝇幼虫、结虫、鞭虫等。

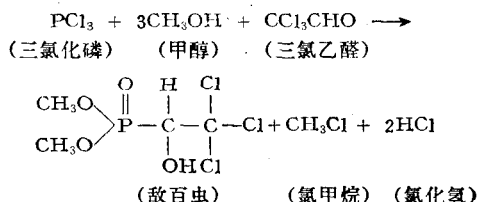
对牲畜体外寄生虫，以50~100倍敌百虫水溶液洗刷牛体表，可防治牛皮蛆。以200倍药液洗刷体表，可防治牛、羊、猪的体外寄生虫，用1%的敌百虫水溶液浸渍，可防治牛虱、羊虱等。

第二章 连续法合成敌百虫

第一节 合成原理及生产工艺

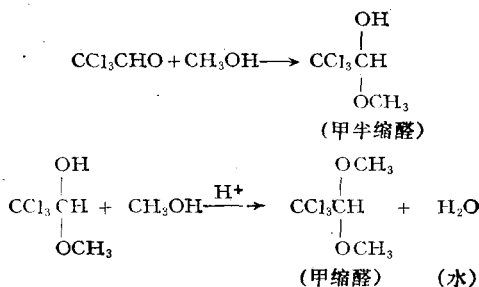
一、合成原理

以三氯化磷、甲醇、三氯乙醛为原料合成敌百虫的总化学反应式为

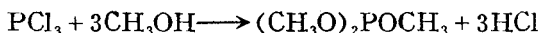


实际上在生产过程中，依照加料次序和各个阶段控制条件的不同，这一反应是分三步进行的。

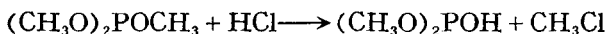
第一步，当三氯乙醛和甲醇混合时，则发生放热加成反应，生成沸点为 106°C 的三氯乙醛甲醇半缩醛（简称甲半缩醛）和少量的沸点为 180°C 的三氯乙醛甲醇缩醛（简称甲缩醛）。



第二步，在较低的温度条件下，三氯化磷和甲醇反应生成亚磷酸二甲酯（无论游离甲醇或甲半缩醛及甲缩醛中的甲醇都极易与三氯化磷反应）。反应时，首先生成亚磷酸三甲酯和氯化氢，接着亚磷酸三甲酯再与氯化氢反应生成亚磷酸二甲酯和氯甲烷。



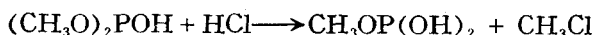
（亚磷酸三甲酯）



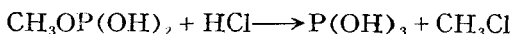
（亚磷酸二甲酯）

亚磷酸三甲酯是一种无色液体，有恶臭味，沸点 111～112℃，比重 1.054（20℃）；亚磷酸二甲酯是合成敌百虫的中间体，沸点为 56～58℃（绝对压力为 10 毫米汞柱）或 63～65℃（绝对压力为 15 毫米汞柱），比重 D_4^{20} 1.2148， D_4^{25} 1.2004。

在实际生产过程中，反应物中几乎不存在亚磷酸三甲酯，这说明反应很快生成了亚磷酸二甲酯。另外，当氯化氢过量时，亚磷酸二甲酯还很容易继续与氯化氢发生反应，最后生成亚磷酸和氯甲烷。



（亚磷酸一甲酯）



（亚磷酸）

亚磷酸为无色晶体，熔点 74℃，在 200℃时分解为磷化氢和正磷酸。

温度越高或者氯化氢的浓度越高，上述反应的速度亦越快。

三氯化磷和甲醇的反应是激烈的放热反应。尤其是在三氯化磷过量时表现得更为剧烈，这时生成甲基亚磷酰氯。