

农药制造技术

15.16.27

化学

农药制造技术

中国农业科学院植物保护研究所农药研究室 编

化学工业出版社

全国大跃进以来，农业空前大发展，植物保护已列为八字宪法之一，因此对农药的要求更为迫切，各地根据党中央工农业并举的方针，都要大搞农药制造，为此中国农业科学院植物保护研究所农药研究室在1958年10月间派出大部分同志到全国有关各农药制造厂，在现有生产实践的基础上，共同总结出各种农药的制造技术资料，汇编成册，定名为“农药制造技术”。

本书介绍杀虫剂、杀菌剂、植物生长刺激剂、杀鼠剂及经营管理。共计十八个品种，其中大部分品种都是土法生产的技术资料，适合于遍地开花。每个品种技术资料的内容包括：厂址的选择，投资概算，人员配备，主要原材料和设备的说明，具体的生产技术，原材料及成品的规格和检验方法，消耗定额，成本核算以及安全防护等部分，另外还单独叙述有关生产管理的规章制度，全书约四十万字，附有图表，内容既全面又具体，可供各级领导在筹建工厂和指导生产时参考；可供技术干部在具体设计和指导生产时参考；也可供生产工人在实际操作时学习参考之用。

农药制造技术

中国农业科学院植物保护研究所

农药研究室 编

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092 毫米 1/16	1959年9月第1版
印张：20 1/4 插页：12	1960年3月第2版第2次印刷
字数：400千字	印数：4001—7500
定价：(10)2 70元	书号：16063·0554

序 言

1958年農業生产大躍進，帶來農業葯剂的供求矛盾，这种矛盾假如不及时設法克服，將會影响到今后農業上的更大躍進。克服这种矛盾的办法就是进一步貫徹党所指出的“中央工業和地方工業同时并举”，“大型企業和中小型企業同时并举”，以及“土法生产和洋法生产同时并举”的方針，也就是一方面大力發動羣众开展土農葯的采集，另一方面进一步組織和扩大有机合成農葯的生产和加工。因此各地区在此方針鼓舞之下鼓足干劲，積極要求了解農葯新品种和制造方法，以便迅速建厂大量生产農葯，来迎接1959年農業生产上的更大躍進。这样的形势也就是推动我們必須迅速編写一本簡明而适用的農葯制造技术的客观动力。

本書內容反映了新中国十年来已經大量和小量生产的主要合成農葯的品种，包括杀虫剂、杀菌剂、杀鼠剂、生長刺激剂和除莠剂。这些品种不仅仅是国际上通用的，而且在我国也都經過化学的和生物学的試驗研究，并加以慎重的選擇，確認為是适合于我国当前的具体条件，才被正式投入生产的。同时总结了各个品种以大型或小型生产的制造方法、工艺流程以及經營管理中的經驗教訓（成功的或失败的），这將會帮助我們少走弯路。虽然这些經驗仍然是初步的，但是由于它是具体的、全面的，符合于我国目前客观条件的，所以說是现实的，可以用它作为建厂工作中，生产工作中，~~地方科学研究工作中~~有效的参考資料。通过这本資料的普及，在解放思想破除迷信以及~~在既有經驗的基础上~~大搞技术革命，就一定能使我国有机合成農葯的制造技术大大的提高一步。

本書內容也反映了，我国已經生产的~~各种合成農葯的品种中~~杀菌剂方面尚不能滿足防治病害的要求，杀虫剂方面还缺少一个防治蛀食性害虫的有效葯剂。这就使徹底消灭病虫害增加了困难。也还没有开始輔助剂的生产，因而使農葯加工品的質量停滯在不能迅速提高的阶段。諸如此类虽然仍存在着若干缺点，但是我們相信，在党的总路綫的鼓舞之下，我国的農葯工作者將會在不久的時間內胜利地完成这些任务。

本書資料的搜集承蒙山东張店農葯厂、山东新华制葯厂、天津農葯厂、天津崑崙制葯厂、南京化工厂、上海農業葯械厂、上海信誠化工厂、上海九福制葯厂、南京气体厂、江苏省工業厅工業研究所、沈陽化工厂、大沽化工厂、北京三星制葯厂、天津市手工業管理局所屬的農葯厂和化工厂等單位大力协助。中国農業科学院植物保护研究所農葯室的同志們进行了資料的組織与彙編工作。由于時間倉促及業務水平的限制，錯誤和缺点在所难免，希望讀者及时指正。

董 新

一九五八年十二月

总 目 录

序言

第一篇 杀虫剂的制造	2
第一章 1605 及 1059	2
第一节 年产 300 吨 1605 及 1059 的生产技术资料	2
第二节 年产 15 吨 1605 及 1059 的土法生产技术	65
第二章 敌百虫	82
第三章 氟丹	93
第四章 溴代甲烷	109
第五章 氟化苦	120
第六章 六六六原粉	134
第七章 丙体六六六溶提	150
第八章 滴滴涕	158
第九章 毒杀芬	173
第二篇 杀菌剂的制造	181
第十章 代森锌	181
第十一章 六氯(代)苯	208
第十二章 五氯硝基苯	215
第十三章 2,4-二硝基硫氰代苯(二硝散)	225
第一节 年产 10 吨 2,4-二硝基硫氰代苯(二硝散)的生产技术资料(土法)	226
第二节 年产 200 吨 2,4-二硝基硫氰代苯(二硝散)的生产技术资料	237
第三篇 植物刺激剂和除莠剂的制造	246
第十四章 羧乙酸	246
第十五章 2,4-滴	263
第十六章 2,4,5-涕	277
第四篇 杀鼠剂的制造	290
第十七章 磷化锌	290
第十八章 安妥	303
第五篇 经营管理	315
第十九章 经营管理	315

第一篇 杀虫剂的制造

第一章 1605 及 1059

概述	3
----------	---

第一节 年产300吨1605及1059的生产技术资料

一、建厂准备工作	4
(一)厂址的选择条件	4
(二)主要原材料和设备	4
(三)投资	5
(四)生产工人	6
二、生产技术	6
(一)1059的生产技术	6
1. 1059的性质和工艺过程	6
2. 1059中间体的制造	7
(1)三氯硫磷的制造	7
(2)乙醇钠和無水乙醇的制造(附稀乙醇的回收)	15
(3)氯化物的制造	22
(4)2-羟基乙硫醚的制造	29
3. 1059的合成	39
4. 1059乳剂的配制与包装	40
(1)乳化剂的制造	40
(2)1059乳剂的配制	42
(3)1059乳剂的包装	42
(二)1605的生产技术	43
1. 1605的性质和工艺过程	43
2. 1605中间体的制造	43
3. 1605的合成	43
4. 1605乳剂的配制与包装	46
(三)有关生产的其他技术问题	46
1. 厂房的佈置	46
2. 污水处理	47
3. 副产品及生产副料的处理(制造1059时)	47
4. 安全防护	48
(1)1605的中毒机理和诊断方法	48
(2)車間常备的几种药物	51
(3)安全技术規程(草案)	51
三、原料和成品的檢驗	53
(一)1059的几种原料及中间体物理、化学性質的簡單介紹	53
(二)1059的原料及成品的規格要求和分析方法	54
(三)1605的原料及成品的規格要求和分析方法	60

四、生产管理	62
1059和1605的消耗定额	62
[附] 1605及1059农药安全使用操作规程(草案)	63

第二节 年产15吨1605及1059的土法生产技术

一、1605的土法生产技术	65
(一)1605中间体的制造	67
(二)1605的合成与配制	74
二、1059的土法生产技术	74
(一)1059中间体的制造	74
(二)1059的合成和配制	77
三、对土法生产的一些建议	77

总 目 录

序言

第一篇 杀虫剂的制造	2
第一章 1605 及 1059	2
第一节 年产 300 吨 1605 及 1059 的生产技术资料	2
第二节 年产 15 吨 1605 及 1059 的土法生产技术	65
第二章 敌百虫	82
第三章 氯丹	93
第四章 溴代甲烷	109
第五章 氟化苦	120
第六章 六六六原粉	134
第七章 丙体六六六溶提	150
第八章 滴滴涕	158
第九章 毒杀芬	173
第二篇 杀菌剂的制造	181
第十章 代森锌	181
第十一章 六氯(代)苯	208
第十二章 五氯硝基苯	215
第十三章 2,4-二硝基硫氰代苯(二硝散)	225
第一节 年产 10 吨 2,4-二硝基硫氰代苯(二硝散)的生产技术资料(土法)	226
第二节 年产 200 吨 2,4-二硝基硫氰代苯(二硝散)的生产技术资料	237
第三篇 植物刺激剂和除莠剂的制造	246
第十四章 羧乙酸	246
第十五章 2,4-滴	263
第十六章 2,4,5-涕	277
第四篇 杀鼠剂的制造	290
第十七章 磷化锌	290
第十八章 安妥	303
第五篇 经营管理	315
第十九章 经营管理	315

第一篇 杀虫剂的制造

第一章 1605 及 1059

概述	3
第一节 年产300吨1605及1059的生产技术资料	
一、建厂准备工作	4
(一)厂址的选择条件	4
(二)主要原材料和设备	4
(三)投资	5
(四)生产工人	6
二、生产技术	6
(一)1059的生产技术	6
1.1059的性质和工艺过程	6
2.1059中间体的制造	7
(1)三氯硫磷的制造	7
(2)乙醇钠和无水乙醇的制造(附稀乙醇的回收)	15
(3)氯化物的制造	22
(4)2-羟基乙硫醚的制造	29
3.1059的合成	39
4.1059乳剂的配制与包装	40
(1)乳化剂的制造	40
(2)1059乳剂的配制	42
(3)1059乳剂的包装	42
(二)1605的生产技术	43
1.1605的性质和工艺过程	43
2.1605中间体的制造	43
3.1605的合成	43
4.1605乳剂的配制与包装	46
(三)有关生产的其他技术问题	46
1.厂房的布置	46
2.污水处理	47
3.副产品及生产副料的处理(制造1059时)	47
4.安全防护	18
(1)1605的中毒机理和诊断方法	48
(2)车间常备的几种药物	51
(3)安全技术规程(草案)	51
三、原料和成品的检验	53
(一)1059的几种原料及中间体物理、化学性质的简单介绍	53
(二)1059的原料及成品的规格要求和分析方法	54
(三)1605的原料及成品的规格要求和分析方法	60

四、生产管理	62
1059和1605的消耗定额	62
【附】1605及1059农药安全使用操作规程（草案）	63

第二节 年产15吨1605及1059的土法生产技术

一、1605的土法生产技术	65
(一)1605中间体的制造	67
(二)1605的合成与配制	74
二、1059的土法生产技术	74
(一)1059中间体的制造	74
(二)1059的合成和配制	77
三、对土法生产的一些建议	77

概 述

繼合成藥品 DDT、666 被广泛应用于农业生产之后，有机磷制剂的出现，对世界各国人民争取农业丰收的努力，又提供了新的有力的物质基础。我国解放以来，大力采用和推广先进的工农业生产技术，有机磷制剂亦不例外，它们对我国农业增产，已起了一定的积极作用，因而为广大农民所普遍欢迎和迫切要求。目前在我国农业生产中应用的主要磷制剂是1605和1059。1605是高效的、杀虫范围很广的农药，1059是高效的对吸收口器害虫有内吸作用的农药，几年来在我国农村中已上千吨的被应用了。已往主要是依靠进口，国产的只佔一小部分，在农业大躍进的形势下，我国生产有机磷杀虫药剂的工厂，虽在努力增加产量，但在目前显然远不能满足日益增长的需要。以往有些意見認為，1605、1059等有机磷制剂的毒性大、需用量比較有限、集中在兩三个工厂内生产，也就够了。最近情况的发展指出，客观的要求是全民办工业，固然磷制剂比較毒性大，但是全民煉鋼和农业丰产衛星例子証明，只要羣众发动起来，一切困难是能够克服的。有很多省市要求自己生产1605和1059来解决本地区的供应。比較具体的，例如天津农药厂已有三十多个兄弟厂派人来厂实习。显然，想搞1605、1059生产而没有来該厂实习的單位，数目还会大得多。因此把現有的生产技术、建厂經驗，做一个概括的介紹，將有助于各处建立1605、1059的生产工作。

1605对棉蚜、紅蜘蛛、水稻二化螟、杂粮粘虫、柑树介壳虫，1059对棉蚜、煙蚜等，都具有显著的防治效力。也就是对粮食作物、經濟作物、果树产品等都有保証丰产的作用，因此对国民經济的意义是巨大的。随着單位面积产量的飞躍上漲，这种保証作用的意义將更为重要。在工艺方面，有机磷制剂对国民經济的重要意义，在于它們的原料消耗量（制造保証每亩地丰产所需农药的原料量），較其他农药，如DDT、666、毒杀芬等为节省。所以在原料缺乏——例如氯或苯缺乏——的时候，增产有机磷制剂是重要的。

以往由于沒有国产品，或者国产品很少，由于毒性大，容易發生事故，1605、1059的使用不能不有所限制。积几年来的使用經驗，加上成立人民公社、大鬧技术革命、全民办工业等偉大运动，我国1605、1059的使用量，今后很可能發展到每年一万吨乳剂以上。像湖北京山县就提出了1959年需要五十吨1605。当然今后还会發現更优良的新药剂，这是一个不断发展的过程，但不論就目前需要或長远利益考虑，現在应该扩大1605、1059的生产，有了生产1605、1059的广泛基础，將來如需轉而生产新的有机磷农药，也当事半功倍了。

第一节 年产 300 吨 1605 及 1059 的生产技术资料

一、建厂准备工作

(一)厂址的选择条件

1. 必须远离居民区 在生产有机磷制剂的工厂里，成品是剧毒的药剂，原料、中间体大部分也是有毒的或易燃的物料，因此厂址离开居民点至少要在二公里以上，并且应在当地夏季主导风向的下风头。

2. 要有充足的电源 年产 300 吨的有机磷制剂工厂，全部电器设备的容量约为 150kw。如果自己电解制氯，就需要更大的电量。选择厂址时应首先考虑电源。

3. 水源充足 上述规模的工厂，每日用水达 3500 吨，虽然其中有 3000 吨为冷却用水，可建造蓄水池循环使用，仍须有充沛的水源。有毒污水必须经过处理才能排出，一般污水可由下水道排出。

4. 地势平坦高亢、交通便利 上述规模的工厂，原材料的运进和成品的运出，每年至少在 3000 吨以上，厂址最好靠近铁路、公路或河流。

5. 要有其他工业条件配合 建厂所需要的各种设备，最好能在当地有条件的工厂加工，玻璃橡胶器材最好当地能够供应。

6. 最好当地有较大的医疗机构 在发生中毒情况时能及时救护。

(二)主要原材料和设备

表 I-1 中所列的原料都是在国内有商品供应的。其中甘油、椰子油和乙酸钠是制造乳化剂用的；对硝基酚钠和三甲基吡啶是专为 1605 制造用的，硫化钠、发烟硫酸和氯乙醇是专为制造 1059 用的；其余赤磷、氯、乙醇、甲醇、苯、烧碱、纯碱和硫磺，则是无论制造 1605 或 1059 都要用的。因此可以根据生产的品种，决定要用哪些原料。

这些原料虽然过去已有商品供应，但是目前大部分都很紧张，万一不能供应时，还有必要自己制造。但有的原料如硫化钠，制造技术比较简单，投资小，容易投入生产。氯、赤磷和氯乙醇的制造，投资较大，其中氯和赤磷的制造还需要很大的电力供应。仅仅为了每年生产 300 吨有机磷制剂，搞一大套附属车间，也是不合算的。甲醇和发烟硫酸的制造技术比较复杂，投资大，也不宜于自己生产，三甲基吡啶是进口货，如无供应，可以省去不用。生产对硝基酚钠虽然不很困难，但是需要苯和氯作原料，它们都是比较紧张的原料。

各种原料、中间体和成品的大小储罐、计量器、蒸馏塔、冷凝器和部分反应罐，都是低碳钢板制造的，须要在有条件的金属加工厂进行加工。另外有些反应罐和计量器是耐酸搪瓷的，数量虽不太多，但有些工序腐蚀严重，必须有足够的备份，才能保证正常生产。而且这些搪瓷设备，必须提前订制。其他定型的设备如真空泵、冷冻机和其他输送液体的泵，也要尽早向有关部门订购。

表 I-1 1605、1059 主要原料来源及价格

原 料 名 称	規 格	單价(元/吨)	来 源
赤磷	工業品	3,948.00	松江化工厂、四川長寿化工厂
液氮	工業品	540.00	大沽化工厂、天津化工厂
乙醇(酒精)	95%	1,208.00	各地均有
甲醇	工業品	1,025.40	化工原料公司
硫氧化鈉	工業品	626.00	天津化工厂
發烟硫酸	工業品	515.00	南京永利
苯	工業純品	769.00	各地鋼鉄厂
燒碱	工業品	500.00	各地均有
純碱	工業品	201.00	各地均有
甘油	工業品	2,873.00	統配物資
椰子油	工業品	2,527.00	統配物資
乙酸鈉	工業品	2,233.00	化工原料公司
三甲基吡啶	工業品	2,500.00	化工原料公司
对硝基酚鈉	工業品	3,650.00	南京化工厂、山东浪店新华药厂
氮乙醇	工業品	20,138.00	錦西化工厂
		2,882.00	进口貨(过去)
硫磺	工業品	752.00	山西、山东都有

(三)投資 (見表 I-2)

表 I-2 年產 300 吨 1605 或 1059 的基建設备投資概況

項 目 名 称	設備及按裝(元)	土 建				工費合計(元)
		平方米数 M ²	結構种类	單价(元)	金額(元)	
(1)三氮硫磷工段	30,000	100	混合結構	65	6500	36,500
(2)氮化物工段	100,000	220	混合結構	65	14300	114,300
(3)無水乙醇工段 (包括乙醇鈉及稀乙醇回收)	50,000	145	混合結構	65	9425	59,425
(4)2-羥基乙硫醚工段	90,000	200	磚木結構	50	10000	100,000
(5)合成及混合工段 (1059 及 1605)	35,000	100	磚木結構	50	5000	40,000
(6)乳化剂工段	18,000	60	磚木結構	50	3000	21,000
(7)包裝工段	10,000	200	磚木結構	50	10000	20,000
總計	333,000	1,025			58,225	591,225
其他設備。(只提出需要能力,金額未估价)						
水: 3500吨/天(其中工艺用水500吨、冷却循环用水3000吨)						
电: 供电設備容量150仟瓦						
汽: 72吨/天(相当于200馬力的鍋爐一台)						
冷: 100,000大卡/时, 20仟瓦						

註: ① 后文中的叙述,以每年生产100吨45%二乙基1605乳剂和200吨45%的1059乳剂为基础。

② 若每年只产300吨45%的1059乳剂时(其中包括100吨二乙基1059,200吨二甲基1059乳剂),可減去(5)的1605合成及混合部分。若全生产二甲基1059乳剂时,还可減去無水乙醇工段(3)。

③ 每年只产300吨45%1605乳剂时(其中包括100吨二乙基1605,200吨二甲基1605乳剂),可減去2-羥基乙硫醚工段(4),若全生产二甲基1605乳剂时,还可減去無水乙醇工段(3)。

(四) 生产工人 (见表1-3)

表1-3 年产300吨1605或1059
的生产工人數

工 段	每班人数	总 人 数
(1) 三氯硫磷工段	5	15
(2) 氯化物工段	3	9
(3) 无水乙醇工段 (包括乙醇钠及稀乙醇回收)	2	6
(4) 2-羟基乙硫醚工段	7	21
(5) 合成及混合工段 (1059 及 1605)	6	18
(6) 乳化剂工段	2	6
(7) 包装工段	7	7 (只須一班)
合 計		82

注: (1) 不包括水、汽、冷、鉄、木、瓦、电及运输人員。

(2) 不包括管理人員、工程技術人員、化驗人員及勤杂人員。

(3) 以上总人数是按生产1059計算的, 只生产1605时, 便不需羟基乙硫醚工段, 可以减少21人。

二、生产技術

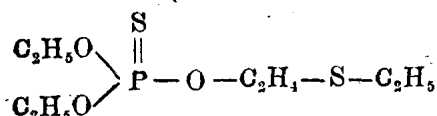
本資料中凡是有关生产技術的問題, 例如化学路綫、工艺流程、单元設備的設計和操作規程等等, 都是在农葯厂生产实践的基础上提出来的。并不是說这一套生产技術已經尽善尽善了, 而是用它可以保証能够进行生产。当然, 还有一些缺点須要改善, 也存在着一些問題, 目前还不能解决, 今后应加强研究。

因此, 今后新厂在建厂前, 除参考这份資料外, 还应与其他对有机磷制剂有經驗的部門共同研究。

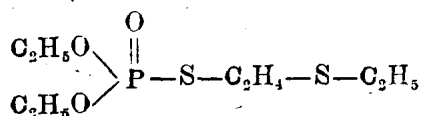
本資料中所列操作規程可供新建厂参考, 通过操作規程, 可以了解到实际操作情况和操作中應該注意的問題。各厂有各厂的特点, 不能生搬硬套, 應該在試生产以后, 另行制訂自己的操作規程。

(一) 1059的生产技術

1. 1059的性質和工艺过程 1059原来叫E-1059, 为了便于記憶, 在我国一般的把前面的拉丁字母“E”省去了。它的化学名称叫0,0-二乙基-0-2-乙硫醇乙基硫代磷酸酯, 分子結構式是:

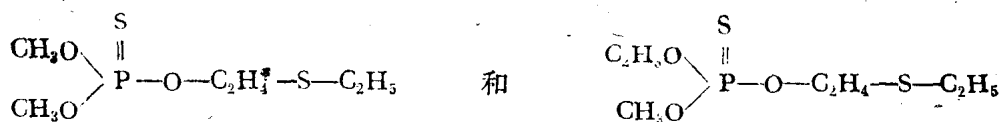


1059是用乙醇、发烟硫酸、氢氧化鈉、硫氢化鈉、氯乙醇、氯、硫磺、赤磷和乙醇鈉等十几种原料制成的, 工业品經常是一种棕黃色的油状液体, 純品是无色有臭很难溶解于水的液体。五千公斤水中只能溶解1059一公斤, 比重1.119, 折光率为1.4900, 沸点在压力1m.m. 时为123°C, 当1059加热到130°C时, 能异构化, 部分地成为异1059, 它的分子式是:



异1059的杀虫效力要比1059大3—4倍, 但是对人的毒力也比1059大。商品1059中含两种异构体的混合物, 1059比异1059的比例有70:30的, 也有60:40的。

上面所說的1059, 因为含有两个乙基, 所以也叫二乙基1059或乙基1059, 此外还有二甲基1059和甲乙基1059, 它們的分子結構式分別为:



二甲基 1059 也称甲基 1059，它的杀虫效力只有二乙基 1059 的二分之一，但对人畜的毒性只有四分之一；甲乙基 1059 的杀虫效力和对人畜的毒性，是介乎二者之间。商品甲基 1059 和商品乙基 1059 相似，也是含两种异构体。

二乙基 1059 是由二种主要中间体制成的，一种是二乙基硫代磷酸氯，简称一氯化物或氯化物，另一种是 2-羟基乙硫醚；这两种中间体，都没有现成的商品，必须自己制造，而且制造过程比较复杂。此外 1059 制成以后，还要加乳化剂配成乳剂，才能用在农业害虫的防治上，但是目前乳化剂也得不到供应，必须自己制造。兹将原料开始直到 1059 乳剂的配制和包装为止的全部生产过程，绘成图 I-1，以便使读者对 1059 的全部生产过程有一个清晰的概念。

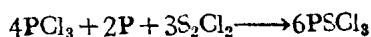
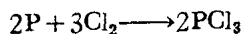
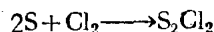
图 I-1 是二乙基 1059 的生产过程，至于二甲基和甲乙基 1059 的生产过程，只是在制造氯化物时稍有不同，其余部分完全相同。

2. 1059 中间体的制造

(1) 三氯硫磷的制造

① 化学反应和技术条件 三氯硫磷是磷、硫、氯三种原素的化合物。它是透明无色、有刺激气味的液体，在空气中遇水汽即发烟，并被水解而有氯化氢气味。

三氯硫磷的制造，可以按照各种不同的化学路线进行。现在采用的路线，是先往硫磺里通氯制成氯化硫，再往赤磷里通氯制成三氯化磷，然后使氯化硫、三氯化磷和赤磷一同反应，生成三氯硫磷。以上反应可用下列反应式表示之：



氯化硫的反应热虽不大，但无须加热反应就能在室温下进行，所以反应罐不需要加热装置。得到的氯化硫液体必须在另一个具有加热条件（可用直接火）的蒸馏罐内蒸馏。反应过程中须适当维持硫的过量，以免生成二氯化硫。

三氯化磷也能在室温下合成。由于其反应热大于蒸发热七、八倍，因此在反应中每生成一份三氯化磷，就能自动蒸发好几份三氯化磷，但是必须把蒸出去的一部分三氯化磷经过冷凝器再回流到反应罐里，使反应罐内的三氯化磷维持一定深度，不致因氯的吸收层太浅，一部分氯未被吸收和罐内的三氯化磷蒸气反应，产生固体的五氯化磷，堵塞管道；也使赤磷悬浮液不致过于干稠，使氯化反应可以平稳进行。假如三氯化磷里悬浮的赤磷太少了，氯化时也会产生五氯化磷，所以在反应过程中必须有足够的游离磷。

假如在起始通氯的时候，一切物料都是冷的，要经过一段激烈的反应，才能稳定下来，因此反应前若能预先加热更好一些，等三氯化磷开始回流的时候再停止加热，通氯，反应就可以平稳的进行了。

赤磷、黄磷都能作原料，而黄磷熔点较低，能在熔融状态下加料，较为方便。

三氯硫磷的合成，需适当加热，维持反应液的沸腾，先把三氯化磷和赤磷放入反应罐里，待加热至沸腾后，逐渐加入氯化硫，加完后回流一定时间，反应即可完成。

氯化硫、三氯化磷和三氯硫磷与水接触都能产生腐蚀性气体氯化氢。前两种与水反应



图 I-1 二乙基1059工艺过程

激烈，可能造成事故，三氯硫磷与水反应比較緩和。因此必須防止水分流入这三种物料的反应罐或貯槽內。

关于设备采用何种材料較为合理，还缺乏成熟的經驗，氯化硫用鑄鉄反应罐，連續生产了几个月，尚未發現显著的腐蝕現象，但是对閥門腐蝕很厉害，常須修理。三氯化磷用鋼板反应罐，連續生产几个月，腐蝕不显著，而通氯的铁管常在液面处蝕断，可以用玻璃管代替。三氯硫磷若用鋼板反应罐，很不耐腐蝕，若用鉛襯里是否能耐腐蝕，尚待証明。

現在試用的另一个三氯硫磷生产方法，是以五硫化二磷和赤磷作原料，以鉄粉作接触剂（用量为千分之五至百分之一，据初步經驗鉄粉用量对反应的平稳进行很是重要），并加入一部三氯硫磷浸沒原料，然后通氯，温度自行上升，維持回流，約需24小时反应完成，再將三氯硫磷蒸出来。該法在小型試驗时頗为順利，在生产規模上只做过几次（每次出一吨多），但很有希望。

三氯化鋁接触剂法，加压法（提高反应温度至180°C），以及苏联的多硫化鈉接触剂法（三氯化磷蒸汽通过含多硫化鈉的熔融硫磺），都是利用三氯化磷和硫磺的直接加合反应制三氯硫磷，在设备及操作上各有一定的缺点和限制。

三种物料的主要物理常数如下：

物料名称	分子式	分子量	比 重	沸点, °C	折光率
氯化硫	S_2Cl_2	135.05	1.678	135.6	$n_D^{20} 1.666$
三氯化磷	PCl_3	137.35	$d_4^{20} 1.574$	75.5 ⁴⁹	$n_D^{20} 1.516$
三氯硫磷	$PSCl_3$	169.4	$d_4^{20} 1.636$	125	$n_D^{20} 1.5593$

②设备（見下表）

三磷硫氯工序设备一覽表

①	$PSCl_3$ 合成罐	鋼或鑄鉄	700 公升	1 套
②	PCl_3 合成罐	鋼 板	1000 公升	2 套
③	冷却器	接縫管或鑄鉄管	冷却面积 6 平方公尺以上	2 套
④	冷却器	接縫管或鑄鉄管	冷却面积 6 平方公尺以上	1 套
⑤	分液器	一般鋼材	50—100 公升	1 个
⑥	分液器	一般鋼材	50—100 公升	1 个
⑦	S_2Cl_2 計量器	一般鋼材	400 公升	1 个
⑧	PCl_3 計量器	一般鋼材	400 公升	1 个
⑨及⑩	$PSCl_3$ 及 PCl_3 貯罐	一般鋼材	3900 公升	各 1 个
⑪	循环水池	土		1 个
⑫	离心水泵	K 型 2.8KW 或其他規格		2 套
⑬及⑭	液 下 泵	1—1.7 仟瓦		各 1 套
⑮	氯化硫反应罐	鑄 鉄	200 公升	1 个
⑯	氯化硫蒸餾罐	鑄 鉄	200 公升	1 个
⑰	氯化硫貯罐	鋼 板	200 公升	2 个
⑱	冷却器	接縫管或鑄鉄管	冷却面积 2 平方公尺以上	1 套
⑲	分液器	一般鋼材	50 公升	1 个

③操作規程

甲、氯化硫操作規程：

1. 投料：將第一反应罐上部投料盖打开（見圖 I-2），投入 120 公斤硫磺，然后將投料盖用螺絲压紧，在操作中应將廢气气門开足。

2. 通氯：先检查第一反应罐上部通氯管是否堵塞，然后接好通氯管，先小开氯气筒气門，使压力表不得超过0.2大气压，以后逐步开足，以每小时12—18公斤的速度通氯。反应温度超过 110°C 时，降低通氯量，使温度保持在 $110-120^{\circ}\text{C}$ 之間。

3. 当通氯量与投硫量成1:1时（約需10小时），即已生成粗制品。应将废气閥、氯气閥全部关闭。用压缩空气将液体压到蒸馏罐內。压力不得超过0.3大气压。

4. 粗制品压至蒸馏罐內时，应随时检查罐內儲量，不得超过总体积的75%以上。

5. 蒸馏：用直接火加热蒸馏，沸点范围是 $136-140^{\circ}\text{C}$ ，超过 140°C 时，使儲积的游离硫磺与氯反应一定的时间，使蒸馏温度降低到 136°C 。

6. 将成品放入第一儲罐內达到全体积的80—85%时，应停止蒸馏。等蒸馏鍋內温度降低到沸点以下，将蒸馏管道上的气門和第一罐废气气門暂时关闭，用空气将成品全部压到第二儲罐內。

设备检查修理制度：

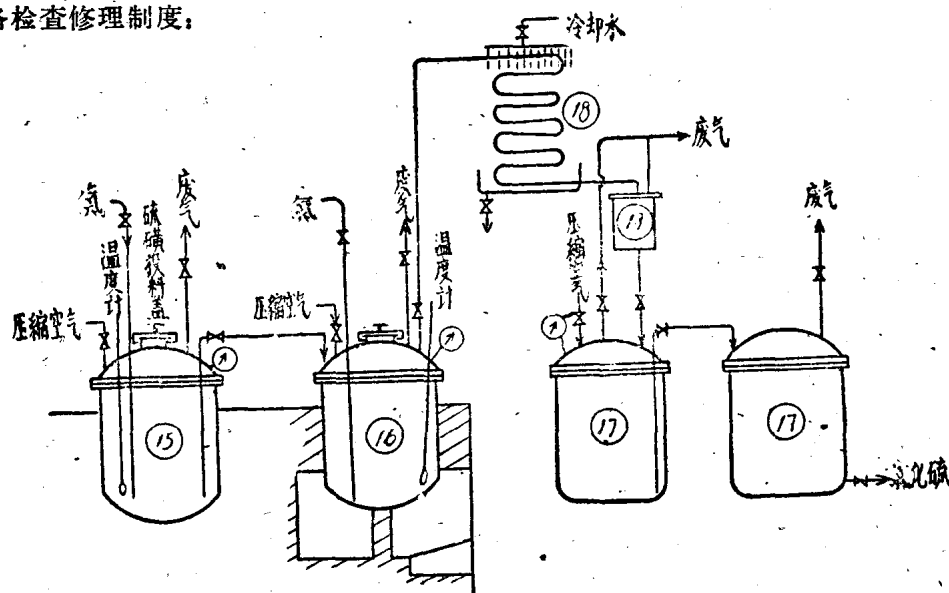


图 1-2 氯化硫工艺流程图

1. 预先准备好防毒面具、石棉围裙、防火砂箱、水龙带等防护用具。操作时必须戴防护眼镜，穿胶鞋和工作服。

2. 第一反应罐每隔20个工作日清洗一次。清洗时先用空气将罐內的液体全部压至蒸馏罐內。打开上部投料盖将残渣掏净。

3. 蒸馏罐每隔一个月将內部的氯化硫（粗品）蒸馏干净。倘內部有游离硫磺时，通氯使其反应生成氯化硫，蒸馏到儲罐內，再将残渣加热到 150°C ，用石灰处理，使气味全部消失后再掏干净。

4. 经常检查节流閥、盘根、法兰等有无漏气现象。如果漏气須即时检修。

5. 生产设备停車时，将各部氯气、废气管、液閥、流閥全部关闭。只留空气压缩門使干燥空气能补充各部分的空間。

6. 在蒸馏时将冷却器出口水温調整在 $80-90^{\circ}\text{C}$ 之間。停車时一定要将水放出去。避免在停車期間腐蚀冷却管，致使水渗透到产品罐內造成事故。

7. 第一儲罐到第二儲罐压出的压力不得超过0.4大气压。倘压力增加，应检查溢流管道

是否堵塞或其他原因。徹底檢查后，方許再通空氣。

8.第一貯罐應每10天檢查底部一次，看是否儲存有灰份和砂子等。倘快要接近溢流管時，應將殘渣掏出處理。

裝卸或搬運時應注意事項：

- 1.玻璃或陶磁制品，在裝卸及開口時注意防止損壞。
- 2.成品在搬運及裝卸時不得碰撞、受熱或日晒。
- 3.容器滲漏或破裂時，必須先用砂土將漏出物撲埋，然後用水沖洗，在室內要通風。
- 4.氯化硫蒸氣對人體粘膜包括眼、鼻、肺，都有刺激作用。氯化硫液體接觸皮膚時，應急速將沾污的衣服脫去，用大量水洗滌。眼或口腔侵入時，除用大量水洗滌外應急速到醫院治療。
- 5.氯化硫本身無爆炸及燃燒性。但與水或空氣中的水分混合時，被分解成鹽酸氣及二氧化硫，腐蝕金屬而生成氫，造成燃燒或爆炸事故。因此車間內嚴禁攜帶火種和吸煙。

註：氯化硫為黃色或棕黃色透明液體，有刺激性鹽酸氣味，比重1.678/15°C，沸點為135—138°C，結晶點-80°C。

根據水分侵入的多少發生不同程度的腐蝕性。與水反應生成氯化氫、二氧化硫及游離硫磺。

規格：純度為98—99%。

乙、三氯化磷的操作規程：

- 1.操作人員工作前，應準備好個人的防護用具及滅火設備。
- 2.將少量赤磷（5—6公斤）與三氯化磷（約10公斤，在試驗室制得的）投入反應器內（見圖I-3），將氯氣玻璃管接通氯氣口，擰松口上的盤根，插入到反應罐的最底部，然後開始通氯（保持通氯的流量為每小時1—1.5公斤），以後逐漸增加通氯量，保持在4小時內通入10公斤左右。

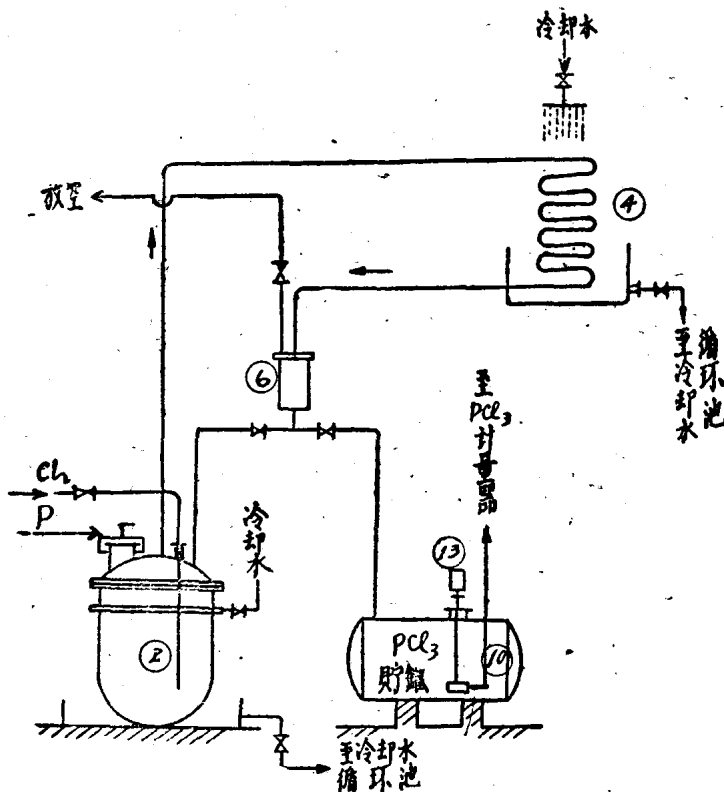


圖 I-3 三氯化磷工藝流程示意圖