

编号 0101

内部

科学技术成果报告

除草剂“杀草丹”中试总结

科学技术文献出版社

目 录

前言.....	(1)
一、杀草丹合成.....	(1)
二、中间体制备.....	(9)
三、“三废”利用及处理.....	(23)
四、杀草丹药效总结、毒性、鱼毒及残留量的研究.....	(31)
五、7%杀草丹粉剂稳定性试验.....	(49)
六、分析方法的研究.....	(50)
七、附录.....	(73)
参考文献.....	(86)

除草剂“杀草丹”中试总结

湖南省化工研究所

前 言

根据毛主席“以农业为基础，工业为主导”“农业的根本出路在于机械化”的教导，为了适应我省农业技术改造发展和努力增产粮食的迫切需要，结合我省草害和资源的具体情况，我们于1971年开展了硫代氨基甲酸酯除草剂的室内合成研究和室外小区药效考察。在合成研究中，特别是大量田间小区药效试验的实践中，我们发现杀草丹（S-〔一氯苄基〕N,N-二乙基硫代氨基甲酸酯）和稻草完（S-〔4-氯苄基〕N,N-二乙基硫代氨基甲酸酯）在药效、毒性等方面无显著差别，都具有除草范围较广、效果良好、使用安全，适应于水稻和旱地的土壤处理兼茎叶处理，对禾与禾本科杂草之间有很好的选择性。

稻草完是日本组合化学工业公司于1966年研制成功⁽¹⁾，1970年工业化投产⁽²⁾、⁽³⁾、⁽⁴⁾、⁽⁵⁾。鉴于杀草丹在工艺路线、原料资源、技术经济等方面更适于我省情况，因此经过技术鉴定肯定了杀草丹小试成果。

通过几年的试验，进一步验证了合成杀草丹的小试结果，确定了产品合成、中间体制备的工艺流程以及原料、产品和控制分析方法，氯化、缩合总收率在60%以上，求取了主要工艺生产条件和必要的化工数据。于1973年上半年因陋就简地建成了30吨/年杀草丹中试车间。在有关单位和广大贫下中农的大力支持和协助下，取得了连续几年的大田药效示范及毒性、残留等方面的结果，为杀草丹工业化创造了有利条件。在湖南省化工局、科技局主持下，于1975年10月通过中试鉴定。

一、杀 草 丹 合 成

1. 产品性质：

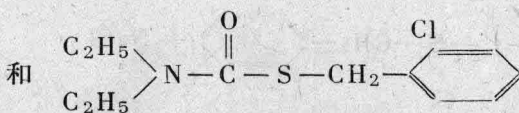
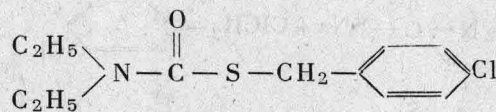
(1) 主要物理化学性质

杀草丹系新型硫代氨基甲酸酯类内吸型选择性除草剂。

其经验式为： $C_{12}H_{16}ClNOS$

分子量为：257.63

有效成份：



比例为 4 : 6

化学名称: S-(一氯苄基)N,N-二乙基硫代氨基甲酸酯

沸程: 127~136°C/0.1mmHg柱

折光: $n_D^{25} 1.5588$

熔点: 3.3°C

比重: $d_4^{20} 1.1800$

杀草丹纯品无色, 工业品为黄色油状液体, 比水重, 难溶于水, 在20°C时溶解度为30 ppm。易溶于苯、甲苯、酒精等有机溶剂中。在酸碱介质中稳定。

(2) 毒性

杀草丹对人、畜、鱼类毒性低, 使用安全。

雄性小白鼠致死中量: $LD_{50} 1345.2\text{mg/kg}$

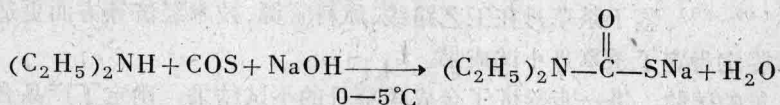
鱼毒(鲫鱼或草鱼):

7%可湿性粉剂	TLm	24小时	2.92ppm
50%乳剂	TLm	24小时	2.7ppm
	TLm	48小时	1.95ppm

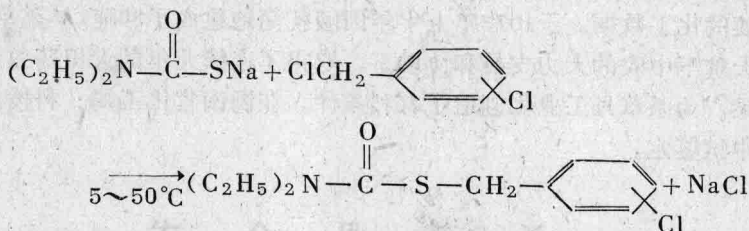
2. 反应原理

主反应分两步完成

第一步: N,N-二乙基硫代氨基甲酸钠的生成(简称成盐反应)

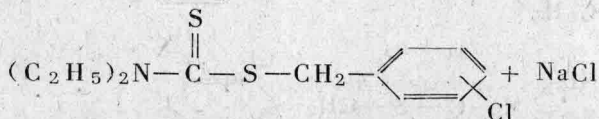
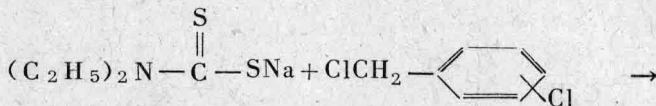
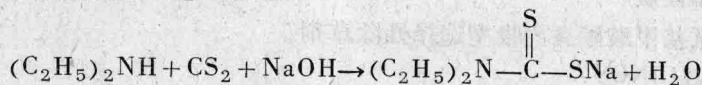


第二步: 杀草丹合成(简称缩合反应)

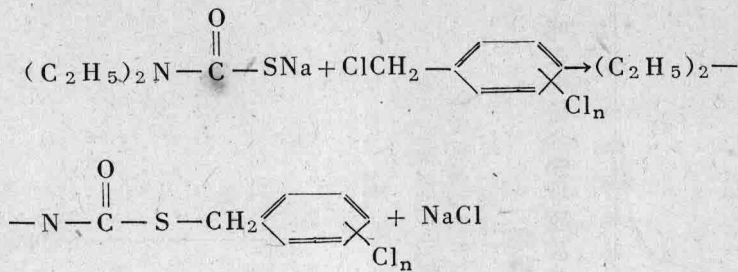


由于参与缩合的原料尚含有少量杂质, 可能发生下列副反应, 并生成相应的缩合产物。根据资料报导, 这些缩合产物均具有一定除草活性。例如:

COS中含微量的CS₂可发生:



一氯氟苯中含少量多氯 (n=2~5) 氟苯, 可发生以下反应:



其次还有: $\text{COS} \xrightarrow[\text{分解}]{\text{NaOH}} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ 等。

3. 主要原材料

表 1

名 称	规 格	备 注
二乙胺	含量 > 95%	
固碱	工业品, 含量 > 95%	
一氯氟苯	D ₄ ²⁵ : 1.25~1.26; 含量 90%; 氯苯含量 < 3%	自 制
COS	含量 80~90%; CS ₂ < 1%	自 制

4. 工艺流程简述及主要设备介绍 (图 1)

将二乙胺、一氯氟苯和浓度为 400mg/l 的碱液用真空泵(7)分别抽入高位槽(2)、(3)、(4)中, 经计量后把二乙胺和碱液放入缩合釜(5)中, 将釜内温度降至 -5°C 左右后使 COS 经过转子流量计(1)通入釜中, 并同时滴加一氯氟苯。待通 COS 完毕成盐后, 使缩合釜循序升温 5~50°C, 缩合 8 小时, 缩合完毕后物料经抽滤槽(6)滤出 NaCl, 再将产品抽回缩合釜沉降分层, 分出母液, 产品经酸化、水洗后即得粗品。

缩合釜: 200 立升搪瓷反应釜两只, 夹套传热面积 1.26 米², 锚式搅拌, 转速为 90—95 转/分。配 1 千瓦电机。

COS 导气管为 3/4 接缝管, 通入釜中一段为不锈钢管, 直径为 25 毫米, 壁厚为 2 毫米, 沿釜壁自然弯曲通到釜底。

其他非定型设备, 可采用普通碳钢和少量聚氯乙烯、陶瓷罐等。

5. 试验结果:

(1) 通入 COS 的时间与吸收率和产品收率的关系 (图 2)。

从图 2 可以看出: 在一定的条件下, 在 1~3 小时内, COS 几乎完全吸收。后几小时, COS 的吸收率逐渐下降, 而产品的收率也基本上趋于稳定。因此, 成盐反应时通入 COS 的时间在 5~6 小时为宜。并同时测定进气和尾气的组成, 当进气和尾气的组成基本一致时, 即为终点。

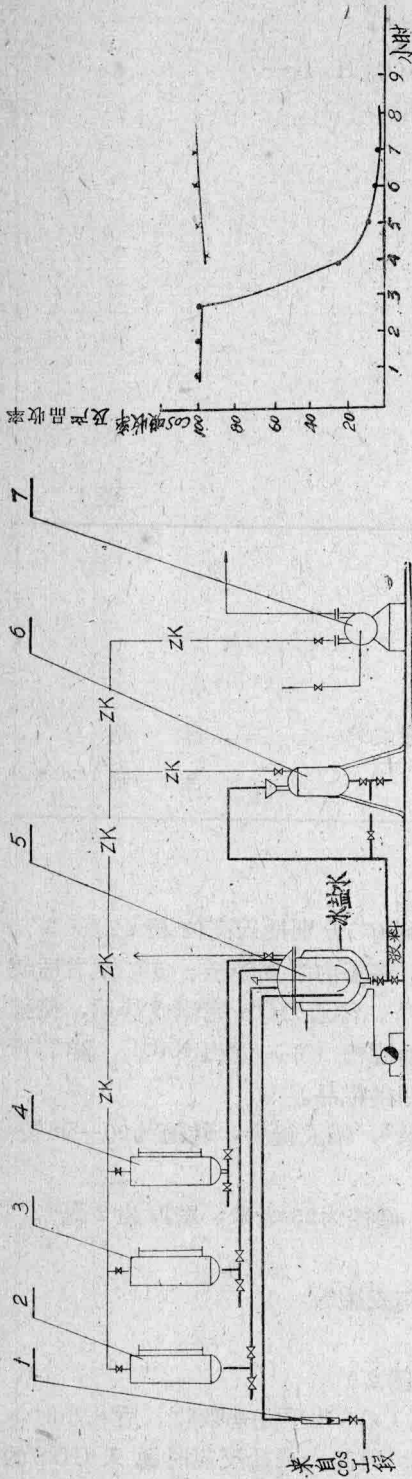


图1 缩合工段流程图

1. 转子流量计; 2. 一氯氟苯计量槽; 3. 二乙胺计量槽; 4. 盐酸计量槽; 5. 缩合釜;
6. 抽滤器; 7. 水环或; ZK真空泵。

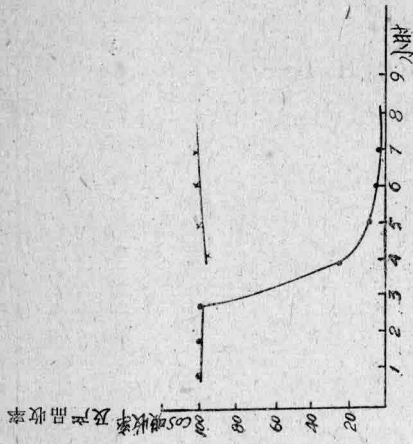


图2 通COS时间与吸收率及产品收率的关系

通COS流量: 2—3克分子/分
· ——通COS时间和吸收率的关系
× ——通COS时间和产品收率的关系

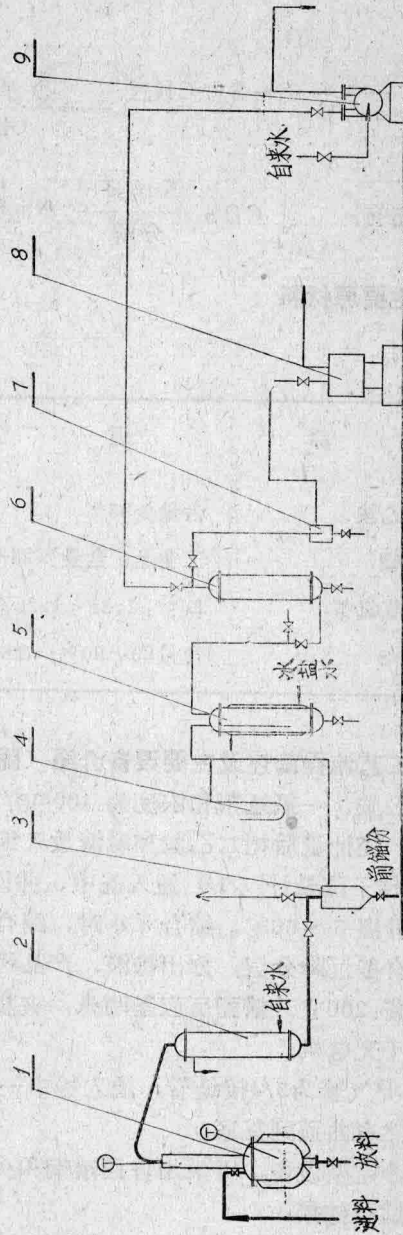


图3 杀草丹蒸馏工段流程图

1. 蒸馏釜; 2. 冷凝器; 3. 低沸物收集器; 4. 压力计; 5. 冰盐水冷却器; 6. 固碱干燥塔; 7. 油分离器; 8. 真空泵;
9. 水环真空泵。

(2) COS利用效果

表2

编 号	克分子配比	理论需要量	实际通入量	产品收率	COS利用率
	二乙胺:NaOH:一氯氯苕	kg	kg	%	%
缩06	1:2.3:1.04	15	44.13	86.9	29
08	1:2.3:1.04	15	39.72	88.9	34
16	1.05:2.27:1	16.4	26.41	89.4	55.6
17	1.05:2.27:1	16.4	32.14	94.6	49.2
18	1.05:2.27:1	16.4	25.22	89.1	53.6
19	1.05:2.27:1	16.4	34.6	93.2	52

注: 由于COS含量常有波动, 流量和吸收率为每小时平均值, 因此误差较大。

从上表的结果可以看出: 单釜吸收时COS利用较低, 平均约40~50%, 因此多釜串联吸收或使尾气循环利用, 提高COS利用率是十分必要的。

(3) 在小试的基础上, 进行了中间试验, 结果基本与小试一致, 稳定性试验平均收率89.1%, 产量纯度93.9% (表3)。

所确定的优惠工艺条件如下:

①投料方式: 滴加法 (二乙胺和碱液一次投入, 一氯氯苕在通COS时滴加)

②克分子配比: 二乙胺:氢氧化钠:一氯氯苕=1:2.3—2.5:1.04或=1.05:2.27:1

稳定性试验结果

表3

编 号	克分子配比 二乙胺:碱液:一氯氯苕	投 料						通入 COS 时间 (小时)	缩合 反应 时间 (累计) (小时)	产 品		
		二 乙 胺		碱 (400 mg/l)		一 氯 氯 苕				重 量 (kg)	纯 度 (%)	收 率 (%)
		公斤分子	公斤	公斤分子	公斤	公斤分子	公斤					
缩-04	1:2.5:1.1	0.237	18.2	0.59	84	0.26	51.6	7	8	60	86	84.5
缩-05	1:2.5:1.1	0.237	18.2	0.59	84	0.26	46.6	7	8	55.8	94.6	86.5
缩-06	1:2.3:1.04	0.25	19.2	0.59	84	0.26	46.5	8	8	61.4	91.2	86.9
缩-07	1:2.3:1.04	0.25	19.2	0.59	84	0.26	46.5	7	8	59.3	90	82.9
缩-08	1:2.3:1.04	0.25	19.2	0.59	84	0.26	46.5	7	9	62.2	92	88.9
缩-16	1.05:2.27:1	0.273	21	0.59	84	0.26	46.5	6	8	62.4	96	89.4
缩-17	1.05:2.27:1	0.273	21	0.59	84	0.26	46.5	6	8	64.9	99.5	96.4
缩-18	1.05:2.27:1	0.273	21	0.59	84	0.26	46.5	6	8	62.2	96	89.1
缩-19	1.05:2.27:1	0.273	21	0.59	84	0.26	46.5	6	8	64.7	94.5	93.2
缩-20	1.05:2.27:1	0.273	21	0.59	84	0.26	46.5	6	8	66.4	96	95.1
缩-21	1.05:2.27:1	0.273	21	0.59	84	0.26	44	7	8	61	96.5	87.5
缩-22	1.05:2.27:1	0.273	21	0.59	84	0.26	44.3	6.5	8	63.6	92.5	85.6
缩-24	1.05:2.27:1	0.273	21	0.59	84	0.26	48.7	7	8	65.6	95	93
缩-25	1.05:2.27:1	0.273	21	0.59	84	0.26	50.6	7	8	64.6	92.5	89.2
平 均											93.9	89.1

表3说明：1. 缩04—08收率以二乙胺计；2. 其他收率以一氯氯苄计；3. 产品纯度系高真空蒸馏法测定结果。

③成盐反应：通COS温度：0~5℃；时间：6小时左右（基本不吸收为止）。

④缩合反应：缩合温度和时间

5~25℃ 3小时

25~35℃ 2小时

35~50℃ 3小时（此阶段每隔半小时测一次Cl⁻根，不增加为止）。

⑤全部反应时间共约14~15小时。

（4）粗产品蒸馏：（图3）

蒸馏主要是回收未反应的一氯氯苄和后处理水洗时带入的水份。

①设备：

50升夹套搪瓷釜，电阻丝加热，无分馏柱，冷凝器为不锈钢（列管式）制成，传热面积为1米²。

减压抽除水份用PM-K1水环式真空泵。

减压回收一氯氯苄用2X-6旋片式真空泵。

②操作条件：

投料65~70kg

抽水温度50℃以下，残压150~200mm汞柱。

回收一氯氯苄：釜内温度150~160℃，馏出温度87~100℃/6-8mm汞柱。

③结果（表4）

（5）缩合釜夹套冰盐水流量和K值测定（反应温度0~5℃，以0℃计）。

夹套冰盐水流量：1264×1.27=1605kg/小时

夹套冰盐水温度：T_进：-30.6℃；T_出：-24.2℃

夹套传热面积F=1.26M²

$$\text{平均温度}\Delta T = \frac{30.6 + 24.2}{2} = 27.4$$

$$\text{热负荷}Q_{\text{夹}} = 1605 \times 0.662 \times (30.6 - 24.2) = 6823 \text{千卡/小时}$$

$$K_{\text{夹}} = \frac{6823}{1.27 \times 27.4} = 196$$

（6）物料平衡（表5）

6. 结论

（1）中间试验进一步验证了杀草丹合成的小试结果，收率达90%，产品纯度在90%以上，缩合、氯化两步总收率在60%以上达到了1973年全国农药会议的要求；确定了杀草丹合成、中间体制备的工艺生产流程；求取了主要工序的优惠操作条件和控制指标；对一些化工数据进行了测定，为工业化生产提供了建厂依据。

（2）试验证明，采用的技术路线是可行的；工艺流程比较合理。中试中主要设备能够满足生产要求。对设备条件无特殊要求，除中间体制备需少部份搪瓷、聚氯乙烯板等材料外，一般材质为普钢和陶瓷设备。

（3）连续几年大田药效示范及大面积使用结果表明：杀草丹的防治范围、防除效果与

进口稻草完一致，对水田杂草如牛毛草、稗草高效，对其他一年生单子叶杂草也有较好的效果。对人、畜、鱼类毒性低，使用安全，深受广大贫下中农和农业使用部门欢迎。

(4) 为了适应杀草丹推广投产的需要，对产品慢性毒性、剂型改进（包括混合制剂）及三废等方面还需开展进一步的研究工作。

表 4

编 号	投 料 (kg)	产 品 (kg)	一氯氯苄 (kg)	水份+损失 (kg)	备 注
缩 04	67.2	60	6.6	0.6	二乙胺：碱：一氯氯苄 =1:2.3~2.5:1.1~1.0
缩 05	65.1	55.8	8	1.3	
缩 06	62	61.4	0.4	0.2	
缩 07	65.6	59.3	2.2	4.1	
缩 08	65.6	62.2	2.2	1.2	
缩 16	64.5	62.4	0.5	1.6	
缩 17	66.7	64.9	0.6	1.2	
缩 18	62.2	62.2	—	—	
缩 19	67.6	64.7	0.6	2.3	二乙胺：碱：一氯氯苄 =1.05:2.27:1
缩 20	68.3	66.4	—	1.9	
缩 21	62.4	61	—	1.4	
缩 22	67	63.6	—	3.4	

表 5

编 号	进 料				出 料			
	二 乙 胺 (kg)	一氯氯苄 (kg)	碱 液* (kg)	COS** 吸 收 量 (kg)	粗 产 品 (kg)	滤 渣 (kg)	废 液 (kg)	进 出 料 差 (%)
19	21	46.6	84	16.9	67.6	/	106.6	-3.4
21	21	44	84	18.4	69.5	7.2	89	1.0
22	21	41.5	84	17.5	69.2	9.5	85.5	-0.12
24	21	48.7	84	26.5	70.5	7.4	93.6	4.8
25	21	50.6	84	18.0	75	9	85	2.6

* —400mg/l

** —因cos流量和含量有波动，以平均流量和平均含量计，因此误差较大。

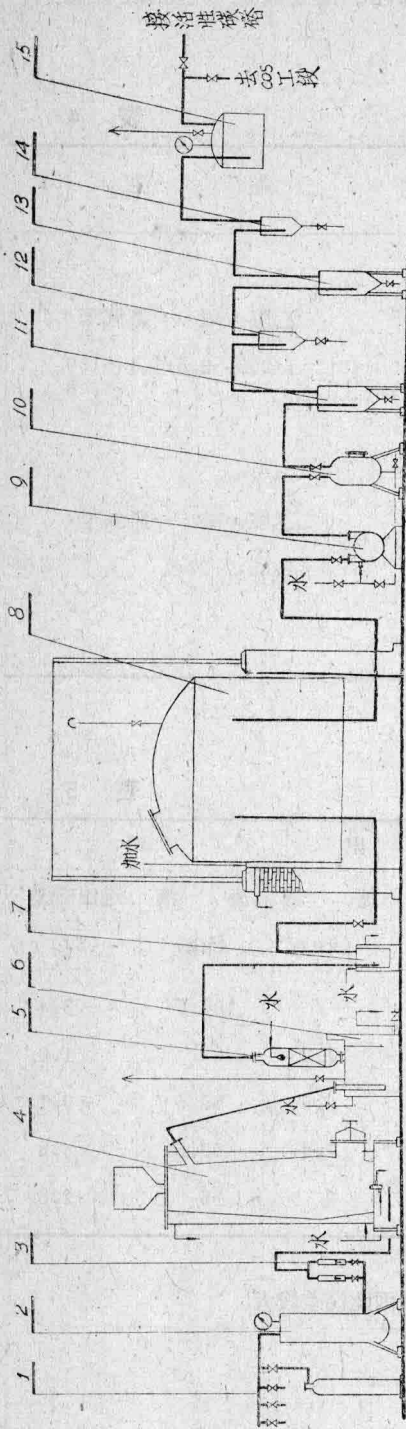


图4 一氧化碳工段工艺流程图

1. 氧气瓶; 2. 缓冲罐; 3. 转子流量计; 4. CO发生器; 5. 水洗塔; 6. 安全水封; 8. 气柜; 9. 水环泵; 10. 水分离器; 11. 碱洗器; 12. 碱分离器; 13. 酸洗器; 14. 酸分离器; 15. CO缓冲罐。

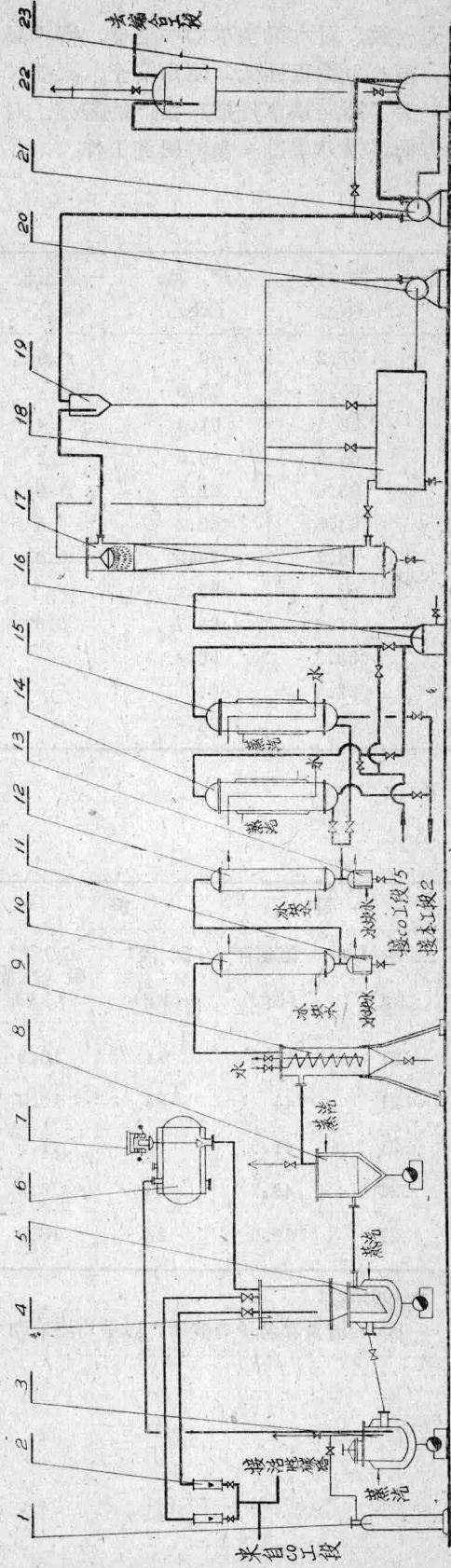


图5 二氧化硫工段工艺流程图

1. 氮气瓶; 2. 缓冲罐; 3. 熔硫罐; 4. COS发生器; 5. 液硫高位槽; 6. 液硫高位槽; 7. 电磁阀; 8. 捕硫器; 9. 蛇管冷却捕硫器; 10. 预冷器; 11. CS₂收集器; 12. 深冷器; 13. CS₂收集器; 14. 活性炭吸附塔; 15. 缓冲罐; 16. 缓冲罐; 17. 碱洗塔; 18. 碱分离器; 19. 碱分离器; 20. 碱分离器; 21. 油环泵; 22. 油分离器; 23. 油分离器。

二、中间体制备

1. 一氧化碳

(1) 目的与要求

制备一氧化碳的方法主要有二氧化碳还原法、空气氧化还原法和富氧氧化还原法等。这里采用富氧氧化还原法，确立合理的工艺流程和稳定工艺条件，为制备硫氧化碳提供合格的一氧化碳气体，即 $\text{CO} > 90\%$ ； $\text{CO}_2 < 10\%$ ； $\text{O}_2 < 1\%$ 。

(2) 原料规格

氧气：含量99%。

焦炭：粒度：40~60m/m。主要化学组成：

水份：2.72%

灰份：11.60%

挥发份：4.31%

固定炭：81.37%

硫：0.95%

(3) 反应原理

焦炭在富氧条件下制备一氧化碳的过程分两步完成。第一步：

在富氧条件下，焦在氧化区燃烧（氧化），主要反应为 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 97650$ 千卡，其次还有少量的 $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 58860$ 千卡， $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 138440$ 千卡。

第二步：高浓度的 CO_2 气体，同赤热的焦炭接触时（还原区）被还原成一氧化碳：



生成的一氧化碳气具有600℃以上的温度，继续上升时，可干燥上层的焦炭（干燥层）降低水分含量，提高反应效果。

(4) 工艺流程及主要设备特性

①流程简述（图4）

在炉膛放入适量引火物，再将焦炭由炉顶加入，点火鼓风两小时即可通氧。氧气由氧气钢瓶（1）经两次减压后进入缓冲罐（2），再经转子流量计（3）计量后通入炉内（4）。发生煤气经分析合格后进入水洗槽（5）和水洗塔（6）洗涤除尘后经安全水封（7）进入气柜（8）。后经水环真空泵（9）由气柜抽出经气水分离器（10）、碱洗器（11）、碱分离器（12）、进入浓硫酸干燥器（13）、酸分离器（14），再进入一氧化碳缓冲罐（15），送入COS工段。

②主要设备

发生炉：普通钢制，并带自来水冷却夹套。锥形炉膛，上口直径296毫米，下口直径256毫米，大肚部位直径520毫米。发生炉外形尺寸：高2200毫米，直径580毫米。

氧气喷嘴：普通钢制，带自来水冷却夹套。

(5) 试验结果

①发气量和最大生产能力的测定。即装满一炉焦（约200 kg），鼓风两小时后封炉，通氧，测定不同时间所发生的气体量，当发生到一氧化碳含量不合格时为最大发气量。

表6 发气量的测定

次数	气量 (米 ³)	平均组成		发生时间	O ₂ 流量 kg/分	备注
		CO%	O ₂ %			
1	24	90	<1	30分	0.3—0.4	
2	96	85	微~0.6	2小时	0.3—0.4	
3	100	90	微~0.4	3小时	0.3—0.4	
4	260	90	微~0.6	4.5小时	0.7	最大发气量

②氧气流量对一氧化碳含量的影响 (表7)

表 7

氧流量 kg/分	一氧化碳平均含量 (%)	氧气平均含量 %	备注
0.33—0.4	85	<1	
0.55	85	0.2—0.8	
0.6	85—90	<0.6	
0.7	90以上	<0.4	

氧气流量在0.33~0.7kg/分的范围之内，一氧化碳含量的变化不甚显著。但根据试验表明，在0.5kg/分以上时，CO含量比较稳定。因此，一般都控制在0.5~0.7 kg/分之间。

③消耗定额

发生100kg 100%CO消耗

焦炭：60.6公斤；氧气：59.5公斤。

(6) 小结及讨论

①试验表明，采用的流程可行。在条件控制得当的情况下，发生气中CO含量可稳定在90%左右，氧含量小于1%。能满足合成COS的要求。

②由于焦炭质量的不同（如灰分过高），出现粉尘堵管现象，需在每次造气完毕后，以自来水冲洗管道，可以基本防止。建议今后扩大生产时，多加一个水洗塔。

③气柜容量和发生炉的发生气量要接近平衡，这样可以大大降低消耗定额。在连续造气的情况下，要考虑解决连续出渣和炉料下移的问题。

④普通钢可代替紫铜氧气喷嘴，使用正常。喷嘴冷却水要有贮水箱，防止断水后，不致发生烧坏喷嘴事故。

(2) 氧硫化碳

(1) 性质

氧硫化碳是近代农药工业中，合成硫代氨基甲酸酯类农药的重要中间原料。对于氧硫化碳的物化性质和研究的进展情况Ferm和森小五郎等曾作过详细的介绍^[6,7]。

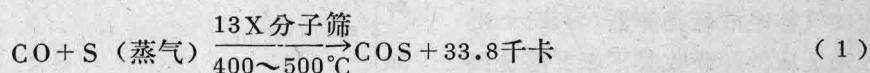
采用一氧化碳和硫磺合成氧硫化碳，日本于1970年10月实现工业化生产〔8〕。我国青海电化厂、青海化工研究所等，从1969年以来，进行了中试生产。

氧硫化碳的一般物化性质，介于CO₂和CS₂之间，为无色、无臭、无味的气体。在760毫米汞柱时，d₀为2.7125；d₂₅为2.4850。沸点为-47℃。毒性接近CS₂。

(2) 反应原理

合成氧硫化碳的方法很多，但实现工业化生产的却很少。中间试验采用CO和硫磺蒸气混合，通过13X分子筛催化，在常压400~500℃的条件下进行合成。

主反应为：



在上述条件下，还可能发生下列副反应：



随反应温度升高，CO的转化率增高，但副反应(2)增大，在600℃时，副反应(2)的极限分解值可达64%。从反应(2)可以看出，如果在原料气中，有一定的CO₂和CS₂，对副反应有一定的抑制作用，这点已为实践所证明。

由于反应生成气中存在CO₂、CS₂、H₂S等杂质，必须经过适当的净化，才能得到较纯净的氧硫化碳。

首先经过深冷，除去大部份的CS₂。因为在常温、常压下，CO₂(B. P-78.5℃)；CO(B. P-192℃)；H₂S(B. P-162℃)；COS(B. P-47℃)等均为气体。唯CS₂为液体(B. P46℃)。因此在-20℃以下，CS₂大部份可以液化除去，然后经过活性炭吸附，可以将CS₂含量降到1%以下，而CO₂、H₂S通过碱洗除去，少量未反应的CO对缩合无不良

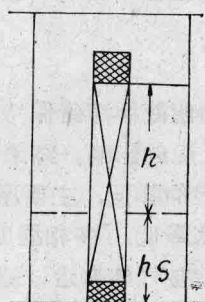


图 6

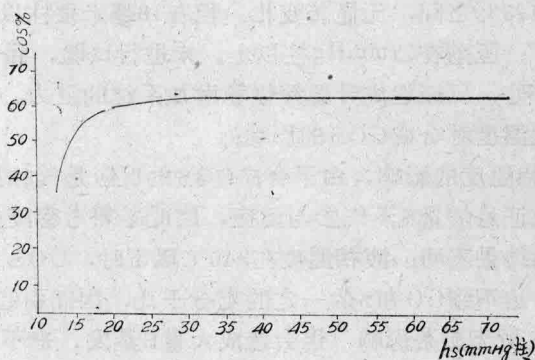


图 7 硫磺液面高度的影响

影响。

(3) 流程简述 (图 5)

由前工序来的 CO 经转子流量计(2)计量后通入 COS 发生器(4), 固体硫磺在熔硫罐(3)熔化后用氮气(1)压入高位槽(6)贮存, 使用时经电磁阀(7)加入发生器(4)与 CO 混合后经过 13X 分子筛催化管。发生的气体经液硫捕集器(5)将大部分未反应的硫磺收集下来并溢流到熔硫罐循环使用。气体中少量的液硫雾滴经捕集器(8)和旋风分离器(9)除去升华硫后经深冷器(10)(12)除去大部份 CS₂, 并收集在容器(11)(13)中回收。气体通过活性炭吸附塔(14)(15)进一步除去 CS₂, 经缓冲罐(16)进入碱洗塔(7)除去 CO₂、H₂S。经碱分离器(19)循环真空泵(21)和抽气分离器(22)到 COS 缓冲罐(22)送到缩合工序。

(4) 工艺条件试验

① 反应器中硫磺液面高度, 对合成氧硫化碳的影响。

图 6 中, hs 表示反应器中硫磺液面的高度, 以上、下管压差 mmHg 柱计。

h 表示分子筛暴露在气相中的高度。h 随 hs 的增高而降低。试验结果 (见图 7)。

试验条件:

气相、液相温度 390 ± 10 °C

CO 流量 2.65 克分子/分

从图 7 可以看出, hs 的允许变化范围较宽。上下管压差在 16~72 mmHg 柱内, COS 含量在 58~61.5% 之间, 无显著变化。但在 16 毫米汞柱以下时, 反应效果很差, COS 含量仅在 54% 以下; 压差在 72 mmHg 柱以上, 未进行试验, 因为考虑在反应器中投入大量的硫磺, 没有什么好处, 反而造成升温缓慢和增加系统的阻力。

② 反应温度对合成 COS 的影响:

a. 液相温度的影响, 由于合成 COS 的反应是气相反应, 必须使液体硫磺保持一定的温度, 才能保证足够量 S 蒸气参与反应, 因此必须考察液相温度对反应的影响。结果见图 8。

图 8 的结果表明: 液相温度在 340 °C 以下时, COS 含量有明显的降低, 主要原因是硫磺蒸气压低, 达不到 CO 和 S 的一定的克分子比, 因而引起 COS 显著降低。液相温度达 420 °C 时, 对 COS 虽无显著影响, 但会造成大量 S 蒸发, 来不及反应, 就被气体带走, 造成捕硫的困难。因此, 液相温度控制在 400 °C 左右为宜。(实际上, 硫磺蒸气压在 300 °C 以下时很小, 如 300 °C 为 47.5 mmHg 柱。而温度在 360 °C 时为 166 mmHg 柱, 400 °C 时可达 380 mmHg 柱, 444.6 °C 沸腾)。

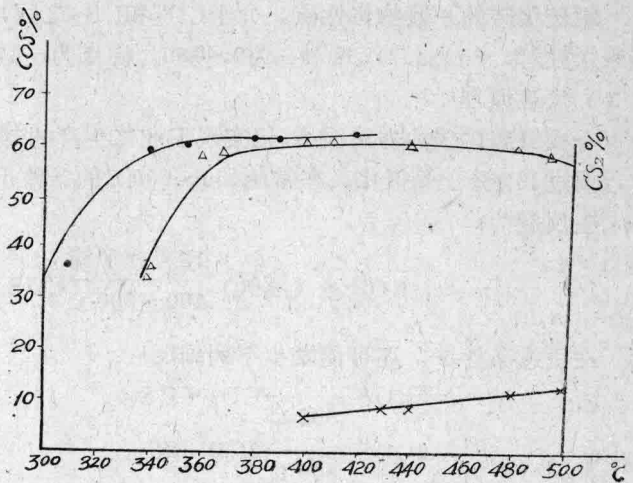


图 8 反应温度对合成 COS 的影响

●——液相温度影响

试验条件: CO 流量 2.6 克分子/分

气相温度 400 ± 10 °C

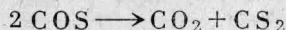
△, ×——气相温度影响

试验条件: CO 流量 2.6 克分子/分

液相温度 400 °C

b. 气相温度的影响

图8还表明：气相温度在370℃以下时，COS含量在58%以下，而气相温度在480℃以上时，一方面COS含量有降低的趋势，另外，CS₂含量有增高的趋势：



因此，气相温度可控制在420℃±20℃左右，COS含量可达59.9—61.3%之间。

③一氧化碳和硫磺克分子比对合成COS的影响

通入反应器中CO的流量用转子流量计计量，而硫磺耗量依靠上下管之间压差的变化进行间接测量。试验结果（见表8）表明：S的克分子比小于1时，COS含量小于61%；而S的克分子比近于4时，COS含量在65—70%之间。因此CO与S克分子比宜控制在1:1.5—3之间。S的克分子比过高时，对反应无好处，反而造成捕硫系统的负荷过重，容易造成硫磺堵管现象。

表8 CO和S克分子比对合成COS的影响

试验日期 或编号	流量 g/分	公斤分子数		合成气组成色谱法					CO:S	备注
		CO	S	COS	CO	CO ₂	CS ₂	H ₂ S		
1973年 5月16日	58.8	0.53	0.28	60.6	5.0	27.2	7.8	—	1:0.55	试验条件 气液相温度 400±10℃
	72.8	0.35	0.28	58.8	2.2	26.6	12.4	—	1:0.83	
	65.0	0.19	0.18	61.0	2.8	28.2	8.0	—	1:0.91	
7401	72.8	0.14	0.23	66.2	2.9	25.2	5.8	—	1:1.4	活化循环气
7402	72.8	0.14	0.23	68.0	1.8	24.0	6.1	—	1:1.4	
7403	72.8	0.14	0.46	67.7	2.6	22.1	6.5	1.1	1:2.8	
7404	72.8	0.14	0.46	65.4	2.2	21.8	7.9	2.7	1:2.8	
7405	58.8	0.11	0.23	71.8	1.4	17.9	6.8	2.1	1:2.1	
7408	72.8	0.14	0.34	65.2	2.1	21.5	6.8	4.4	1:2.4	
7422	42.0	0.08	0.34	70.8	1.7	19.9	7.5	0.1	1:4.2	
1973年 6月18日	99.0	0.23	1.01	62.6	4.0	24.8	8.6	—	1:4.1	大流量时水银压力计读数可能不太准确
	140.0	0.86	1.92	63.6	6.5	23.5	6.5	—	1:2.3	
	170.8	0.32	0.79	64.0	6.4	21.9	7.8	—	1:2.5	
	89.6	0.17	0.79	67.6	7.4	25.1	—	—	1:4.6	
	201.6	0.38	1.18	62.7	8.3	22.9	6.1	—	1:3.1	
	106.4	0.13	0.53	59.4	6.4	24.7	9.0	—	1:4	

④一氧化碳上、下进气管流量分配对合成COS的影响。

用优选法（均分法等）进行选择，结果（表9）表明，流量分配对COS含量无显著影响，可任意选择。

表9 CO流量分配的影响

选择点	流量分配		合成气体组成(色谱法)%					原料气组成%		
	上进气管	下进气管	COS	CO	CO ₂	CS ₂	H ₂ S	CO	CO ₂	O ₂
A	15	15	60.6	5.0	27.2	7.8	—	88.7	11	0.3
B	15	20	61.0	2.8	28.2	8.0	—	88.7	11	0.3
C	20	20	58.8	2.2	26.6	12.4	—	88.7	11	0.3
D	20	15	55.9	2.7	31.4	10.0	—	88.7	11	0.3
E	15	25	60.3	2.2	26.0	11.5	—	87.6	12.8	0.1
F	10	20	54.0	5.8	30.4	9.8	—	79.6	19.1	1.3
G	10	25	58.3	4.4	24.0	13.3	—	79.6	19.1	1.3
H	15	30	58.6	5.5	24.5	11.4	—	66.6	32.0	1.4
I	10	30	58.7	2.7	25.3	13.2	—	87.6	12.8	0.1
N	20	25	57.6	1.8	25.4	15.2	—	87.6	12.8	0.1
M	10	35	56.2	3.4	27.2	13.2	—	91.0	7.5	1.5

注：试验条件：气、液相温度400℃±10℃

⑤合成COS较佳工艺条件及稳定试验

较佳工艺条件：硫磺液相高度：16~70mmHg柱

液相温度：400℃±20℃

气相温度：420℃±20℃

CO:S=1:1.5~3

上下管流量分配：任意选择

表10 较佳工艺条件稳定试验

试验日期 或编号	流量 克/分	合成气体组成(色谱法)%					备注
		COS	CO	CO ₂	CS ₂	H ₂ S	
73.12.25一班平均	72.8	65.5	1.7	21.7	6.9	4.3	
74.2.20.平均	72.8	67.3	2.3	22.9	6.8	1.9	
7405	58.8	71.8	1.4	17.9	6.8	2.1	CO含量约
7420	58.8	69.0	3.5	14.4	8.2	2.9	90%左右
7421	42.0	70.9	1.7	20.1	7.3	—	
7422	42.0	70.8	1.7	19.9	7.5	0.1	CO转化率
7423	72.8	70.0	3.2	23.0	2.7	1.1	在95%以上
7424	72.8	67.1	1.1	24	5.0	2.9	
缩012平均	72.8	67.3	0.9	26.0	6.5	0.2	
7449	53.2	73.7	1.3	13.2	7.5	4.2	
1974.6.3	140.0	71.2	1.2	23.7	4.0	—	
	106.4	68.1	1.5	23.8	6.6	—	
	106.4	66.9	1.8	24.9	6.4	—	
	201.6	68.4	1.1	25.5	5.0	—	
	201.6	70.0	1.0	25.4	3.6	—	
	229.6	67.0	1.2	25.6	6.2	—	

表11 物料平衡表

进 料				出 料				备注
序号	组份	公斤/时	公斤分子/时	序号	组份	公斤/时	公斤分子/时	
1	CO	4.0	0.143	1	COS	6.18	0.103	
2	CO ₂	0.64	0.015	2	CO ₂	1.76	0.04	
3	S	12.6	0.393	3	CO	0.13	0.004	
		17.24		4	CS ₂	0.85	0.011	
				5	S	8	0.25	
				6	损失	0.32		
						17.24		

(5) 主要设备考察及有关化工数据的测定

①COS发生器

a. 反应器结构说明(图9)所示。

- (1) 反应器筒体： $\phi 500\text{m/m} \times 1000\text{m/m} \times 7\text{m/m}$;
- (2) 带不锈钢外套热电偶；(3) CO 上通入管；(4) CO 下通入管；(5) 触媒管，不锈钢 $\phi 57\text{m/m} \times 840\text{m/m} \times 5\text{m/m}$ 共5根，梅花形分布，每根容积1.2立升。(6) 共装13X分子筛6公斤；(7) 液体硫磺；(8) 液硫捕集器；(9) 筛板；(10) 放硫管；(11) 电热丝。

b. 反应器的物料平衡及反应热。

实测反应器热损：

测定方法：将反应器的气相、液相升温到所需温度，然后供电维持温度数小时不变，测得 $Q_{\text{损}} = 4370$ 千卡/时。

实测外供热量：

测定方法：在正常反应情况下，求得单位时间内的外供热量 $Q_{\text{供}} = 600$ 千卡/时。

查表得：110°C时液体S的热容为0.175千卡/公斤·度；

固体S的熔化热为0.386千卡/克分子

S蒸发热为20.76千卡/公斤

求得：各组分带入反应器的热量为： $Q_{\text{进}} = 267.2$ 千卡/时各组分带出反应器的热量（包括未反应硫磺带出热量）为

$$Q_{\text{出}} = 1678.9 \text{ 千卡/时}$$

$$\text{反应热} = Q_{\text{出}} + Q_{\text{损}} - (Q_{\text{进}} + Q_{\text{供}})$$

$$= 1678.9 + 4370 - (600 + 367.2) = 5081.7 \text{ 千卡/时}$$

克分子反应热（转化率按95%计）为36.9千卡/克分子

②二硫化碳深冷器：

a. 结构特点：普通钢制列管式冷凝器，列管 $\phi 25$ 毫米，长1200毫米共13根。传热面1米²。气体走管内，盐水走管间，方向为逆流。

b. 传热系数及冷冻量测定：

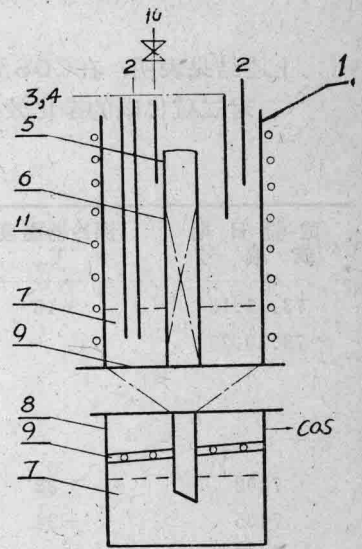


图9 反应器结构图