

编号: 0088

内部

科学技术成果报告

用盐析法制备杀虫脒

科学技术文献出版社

科学技术成果报告 (0088)

用盐析法制备杀虫脒

(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 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 6.25印张 160千字

统一书号：15176 · 257 定价：0.68元

1978年3月出版

目 录

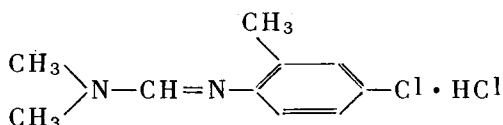
前言	(1)
杀虫脒合成实验—三氯化磷两步成盐法合成路线的选择	(1)
三氯化磷两步成盐法合成杀虫脒试生产	(5)
用盐析法制备杀虫脒原粉	(9)
杀虫脒盐析制粉法工艺条件的扩大试验	(27)
杀虫脒原粉干燥试验	(41)
杀虫脒合成及盐析制粉过程中的三废处理试验	(52)
杀虫脒及中间体的气相色谱分析之一	(60)
杀虫脒及中间体的气相色谱分析之二	(63)
杀虫脒盐析制粉研究中对原粉主要组分的分析方法	(67)
杀虫脒盐析制粉工艺中排放废水的分析方法	(70)
与盐析法制备杀虫脒工业原粉有关的几个体系溶解度 的研究	(71)
杀虫脒的比热、盐析热的测定及其热分析的研究	(92)

用盐析法制备杀虫脒

西 北 大 学

前 言

“杀虫脒”学名N-(4-氯-邻-甲苯基)-N', N'-二甲基甲脒盐酸盐, 其化学结构为:



是一种新型的有机氮杀虫剂。国外文献报道和国内药效试验结果均说明, 它不但具有很好的杀螨、抑制卵孵化效果, 而且对鳞翅目初龄幼虫有显著的拒食、忌避作用。杀虫脒适用于水稻、棉花、果树等多种作物, 能防治水稻螟虫、棉铃虫、棉红铃虫、红蜘蛛, 特别是对螟虫有显著的防治效果, 深受贫下中农的欢迎, 为全国重点发展的农药品种之一。为了促进杀虫脒生产的发展, 进一步支援农业, 近几年来, 西北大学在三氯化磷合成杀虫脒以及采用盐析法制工业原粉等方面进行了研究。在完成小试的基础上, 还与北京农药一厂、天津人民农药厂等单位协作, 进行了扩大试验。本报告分别介绍各项试验研究结果。

杀 虫 脒 合 成 实 验*

——三氯化磷两步成盐法合成路线的选择

杀虫脒的合成路线据资料报道大致可归纳为如下三条:

1. 成盐法(二甲基甲酰胺与 COCl_2 、 POCl_3 、 PCl_3 、 PCl_5 等非金属卤化物、卤氧化物作用成盐)。
2. 异腈酸酯法。
3. 二甲胺法。

以上几种方法均可分为前氯化法和后氯化法(详见西安化工1974年第二期), 前氯化法必须先将邻甲苯胺制成对氯邻甲苯胺, 一般需采用乙酰化、氯化、水解、中和等步骤, 收率较低。尽管已有邻甲苯胺在 CuCl_2 存在下通 HCl 的氯化报导, 但工业化还存在一定问题。前氯化法的优点是杀虫脒产品的纯度较高, 同时后处理比较方便。后氯化法与前氯化法比较具有

* 陕西红星化工厂参加实验工作

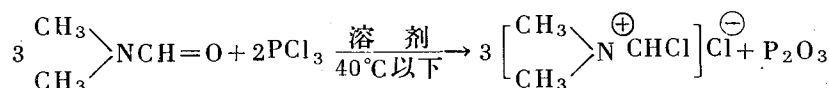
工艺简单、收率高、三废少的优点，故很快在我国推广。有关科研和生产单位先后研究成功以光气、三氯氧磷、氯化亚砷与二甲基甲酰胺（简称 DMF）成盐，进而合成杀虫脒的后氯化法。其中 POCl_3 法工艺成熟，简便，已广泛应用于生产。光气法工艺正趋成熟，不耗磷，较有前途，但由于光气剧毒， POCl_3 、 SOCl_2 成本较高，一定程度上影响了上述方法的推广。考虑到 PCl_3 同样能与 DMF 成盐且原料便宜易得，同时结合陕西省具体情况，近几年来进行了三氯化磷法合成杀虫脒工艺的研究。三氯化磷法合成杀虫脒的工艺路线是首先将三氯化磷与 DMF 以二甲苯作溶剂通氯两步成盐反应后，再与邻甲苯胺缩合制得杀虫脒中间体。在小试基础上进行了扩大试生产，使三氯化磷法日臻完善。小试和试生产证明，三氯化磷（两步成盐）法工艺简单，收率高，中间体中邻甲苯胺含量低于千分之一，基本上具有三氯氧磷法的全部优点。同时三氯化磷法合成杀虫脒耗磷量较三氯氧磷法约低三分之一，而且三氯化磷又比三氯氧磷便宜易得。因此，在一定程度上缓和了磷法制杀虫脒与有机磷农药争磷的矛盾，容易上马。目前用此法生产的杀虫脒水剂和工业原粉，已提供样品进行大田药效试验。

实 验

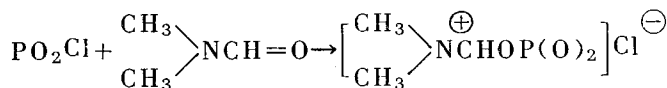
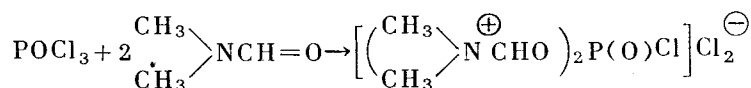
一、杀虫脒中间体（N-(邻-甲苯基)-N', N'-二甲基甲脒盐酸盐）的合成：

（一）反应方程式

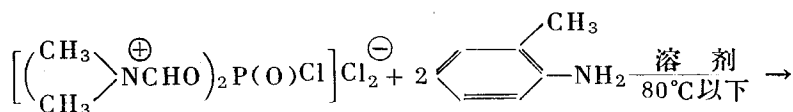
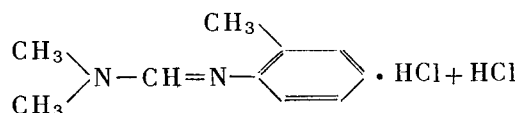
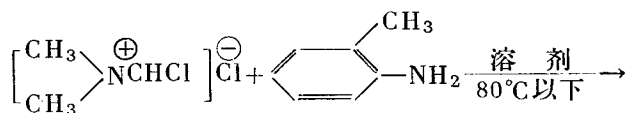
1. 成盐：

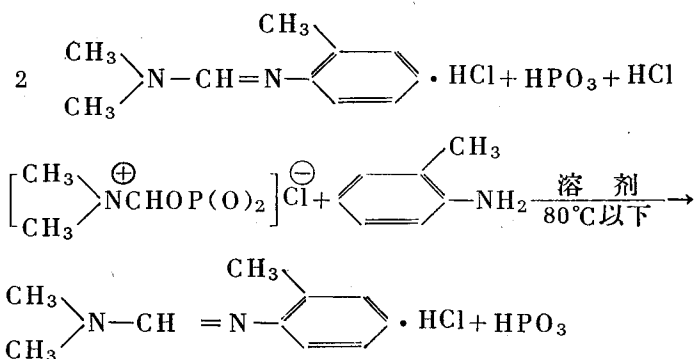


2. 通氯成盐：



3. 缩合：





(二) 操作步骤

在 500 毫升三口烧瓶中加入 200 毫升二甲苯和 38.4 克 DMF，在搅拌下加入 25.3 克三氯化磷，此时反应温度变化不大。然后在搅拌下通入 12.4 克氯气，用冷水冷却以保持温度不超过 60°C。通氯完毕，开始滴加 52.2 克邻甲苯胺，控制滴加速度，使反应温度不超过 80°C，大约在 20 分钟内加完，所放出的 HCl 气体用水吸收或用水抽泵抽走。邻甲苯胺加完以后，用热水浴在 80—90°C 之间保温反应 60 分钟，然后使反应液冷至 80°C 以下，缓慢加入 115 毫升水，搅拌 5—10 分钟，使固体物溶解完。将混合液倾入 500 毫升分液漏斗中静置分层。20 分钟后分液，下层为中间体水溶液，量体积后供合成杀虫脒用。上层二甲苯回收套用。经多次试验，中间体收率可稳定在 95% 以上。

若将上述反应液用 20% NaOH 中和至 pH~10 弃去水层，油层用水洗涤两次，并用无水 K₂CO₃ 干燥，常压蒸馏回收溶剂，减压蒸馏收集 129—131°C/11 毫米汞柱馏分，得浅黄色（近无色）液体， $n_D^{20}=1.5810$ ，含量 98%。

通过大量实验，得出优惠的反应条件：

成盐温度 40°C 以下。通氯成盐 60°C 以下，时间 10—15 分钟。

缩合反应温度 80°C 以下滴加邻甲苯胺，约 20 分钟加完。80—90°C 保温 40—60 分钟。

投料比：D. M. F:PCl₃:Cl₂:邻甲苯胺=1:0.35:0.35:0.95

加水量：邻甲苯胺克分子数 × 240（毫升）

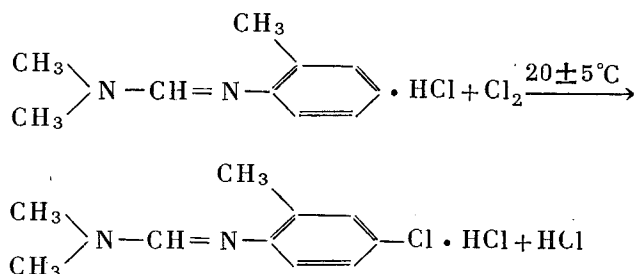
加水温度在 80°C 以下，搅拌 10 分钟。

溶剂：二甲苯 200 毫升

按上述实验条件，我们做了十次稳定性试验，收率平均在 96% 以上。邻甲苯胺含量均低于 0.1%。溶剂损失在 2% 以下。

二、杀虫脒〔N-(4-氯-磷-甲苯基)-N', N'-二甲基甲脒盐酸盐〕的合成

(一) 反应方程式



(二) 操作步骤

将中间体水溶液量取体积后置于250毫升三口烧瓶中，在强烈搅拌下通入计量氯气，（通氯量按中间体： $\text{Cl}_2 = 1:1.05-1.1$ ），用冰水冷却以控制反应温度在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ，通氯完后继续在此温度下搅拌20分钟。取样分析，杀虫脒氯化液含量约在35—40%。收率在80—90%（以气相色谱分析未包括异构体在内计算）。

（三）条件实验

关于氯化条件我们是综合了兄弟单位和我们实验的经验，仅补充作了通氯量和中间体水溶液中邻甲苯胺含量对氯化反应的影响两组实验。

结果说明，中间体中邻甲苯胺含量对氯化反应有很大影响。不含邻甲苯胺者，收率高，质量好。有邻甲苯胺者，影响中间体的转化，氯化液质量很差，给后处理造成困难。因此严格控制中间体中邻甲苯胺含量，不仅有利于杀虫脒的合成，收率高。同时可保证后处理的进行。

三、物料平衡及主要原料的单耗

（一）各步反应转化率及收率：

	转 化 率 (%)	收 率 (%)
成 盐 缩 合	100	96
氯 化	95	87
总 收 率		83.5

（二）物料计算：（以每一克分子DMF计）

1. 各种原料基本物性

原料名称	比 重	分 子 量	沸 点	规 格
DMF	0.9484 ^{22.4°}	73.1	153°C	95%
PCl_3	1.574 ^{21°}	137.39	75.5°C	95%
邻-甲苯胺	1.004	107.2	200.4°C	98%
液 氯		71		99.5%

2. 物料衡算：

①杀虫脒中间体合成：

加入：按DMF： PCl_3 ： Cl_2 ：邻-甲苯胺=1:0.35:0.35:0.95投料

生成：得中间体水溶液486.3克。实测比重1.13

$$486.3/1.13=430\text{毫升}$$

按收率96%计，应得纯中间体181.1克，故含量为： $181.1/430=42.1\text{克}/100\text{毫升}$

②杀虫脒合成：

加入：按 中间体： $\text{Cl}_2=1:1.1$

$$\text{应通氯 } 181.1/198.5 \times 1.1 \times 71 = 71\text{克}$$

生成：杀虫脒水溶液557.3克。实测比重1.2

$$557.3/1.2=464.4\text{毫升}$$

按收率87%计应得纯杀虫脒184.8克。故含量为：

$$184.8/464.4=39.7\text{克}/100\text{毫升}$$

（三）主要原料单耗（公斤/公斤）：

按总收率83.5%计算：

原料名称	规格	理论单耗	小试单耗	原料来源
DMF	95%	0.313	0.415	进口
	87%	0.313	0.455	上海人民制药厂
三氯化磷	95%	0.196	0.274	西安农药厂
邻-甲苯胺	98%	0.459	0.563	吉林染料厂
液氯	工业	0.406	0.519	西安化工厂
二甲苯	—	—	0.0374	

讨 论

1. 两步成盐法是我们实践中逐步摸索出来的新工艺路线。限于时间和水平对于成盐的机理未作深入的研究,文中所写反应式是根据实验结果和查阅有关化合物的性质推测出来的,是否合适,除今后进一步探讨和用实验证实外,希望有关科研生产单位和我们共同研究验证。2. 据报导在 P_2O_3 通氯制取 $POCl_3$ 时反应十分剧烈,发生绿色萤光。但我们实验(包括试生产)均未出现过这种现象,估计是我们系统中有大量溶剂稀释,并且在通氯生成 $POCl_3$ 和 PO_2Cl 同时早有DMF与之成盐的缘故。3. 关于二甲苯作溶剂是否会被氯化的问题,虽然从理论上讲肯定会发生氯化反应,而实际上因 P_2O_3 比二甲苯更容易发生反应。只要按 P_2O_3 生成量通氯,即可避免发生二甲苯的氯化反应。4. 实践中发现中间体水液太浓时,氯化反应收率有下降趋势,而且费时较长。是否完全这样,有待进一步研究。5. 采用二甲苯作溶剂,成盐缩合过程中氯化氢气体逸出甚少。同时,因保温温度与二甲苯的沸点相距较大。故可省去回流冷凝器。6. 本实验所报告的数据,均为气相色谱分析结果,分析方法见分析报告。

三氯化磷两步成盐法合成杀虫脒试生产

我们在完成三氯化磷法合成杀虫脒的实验之后,又对该法进行了改进,将制备中间体的一步成盐改为两步成盐,减少了三氯化磷的消耗,进一步降低了杀虫脒的成本。中间体收率平均达96%以上,氯化合成杀虫脒也同样达到了国内磷法生产的水平。由中间体氯化合成杀虫脒一步,我们是吸取了国内兄弟单位的经验进行的,收率达到了三氯氧磷法的收率。杀虫脒的合成路线报道很多,有光气法、三氯氧磷法、氯化亚砷法、三氯化磷法等。目前国内已投产的有光气法、三氯氧磷法和三氯化磷法,而以三氯氧磷法的生产厂较多。由于有些地方三氯氧磷比较缺货,所以很希望用三氯化磷法代替三氯氧磷法生产杀虫脒。这就鼓舞了我们要更加努力工作,为支援农业贡献力量。为此我们在完成用三氯化磷法合成杀虫脒实验之后,又对该法进行了改进,解决了收率较三氯氧磷法低等缺点,同时减少了磷的消耗,比起三氯氧磷法约低1/3,所以成本也较低。

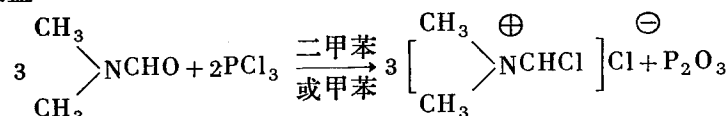
三氯化磷两步成盐法合成杀虫脒分两步进行。

(一) 中间体N-(邻-甲苯基)-N', N'-二甲基甲脒盐酸盐的合成

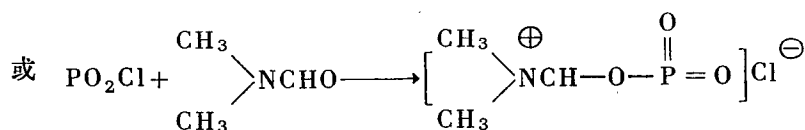
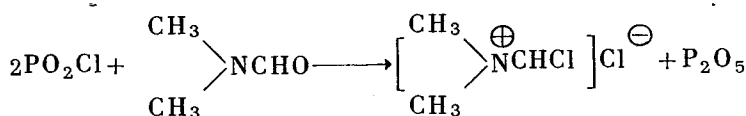
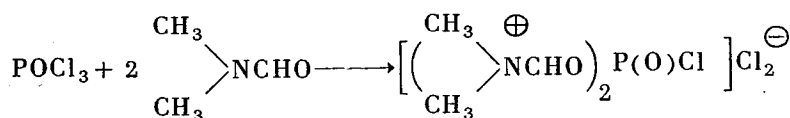
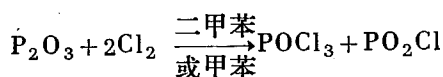
在二甲苯或甲苯存在下,二甲基甲酰胺与三氯化磷进行成盐反应形成复合体,这时生成的副产物 P_2O_3 与 Cl_2 再反应,又生成 $POCl_3$ 和 PO_2Cl 。 $POCl_3$ 和 PO_2Cl 又与剩余的二甲基甲酰

胺又进行成盐反应，又形成一部分复合体。通过这两步成盐反应生成的复合体与邻甲苯胺进行缩合反应就得到中间体盐酸盐，其反应方程式如下：

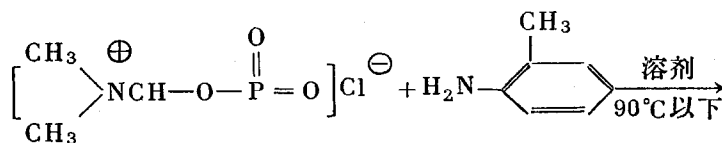
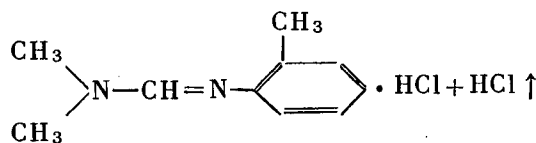
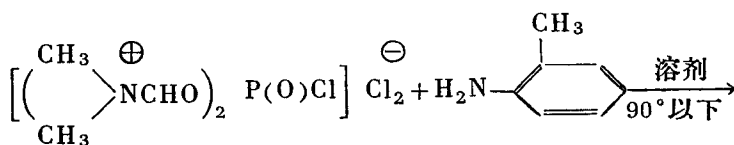
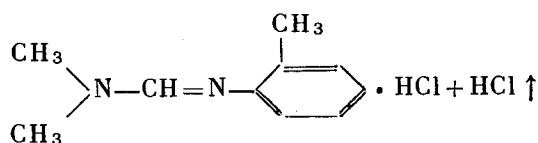
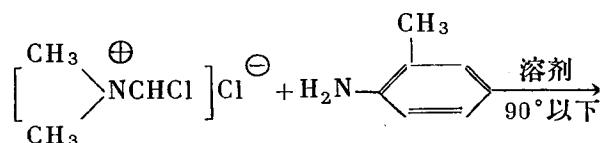
1. 一次成盐

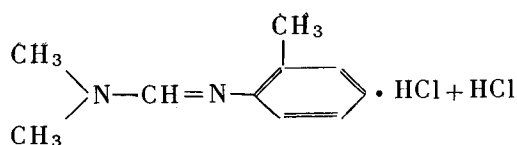


2. 通氯成盐



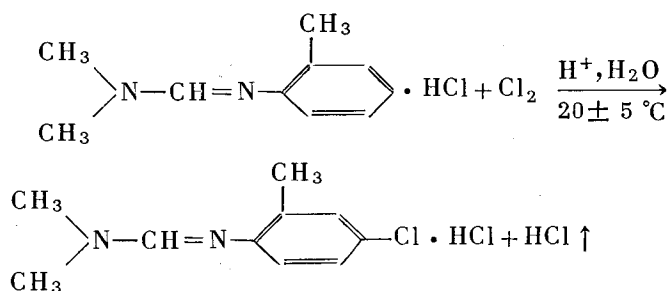
3. 缩合反应





(二) 杀虫脒的合成

将中间体盐酸盐的酸性水溶液在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 氯化即得杀虫脒，其反应方程式如下：



(三) 原料

原料名称	规格及含量	单耗 (T/T)*	产地
二甲基甲酰胺	工业品 95%	0.440	进口
三氯化磷	工业品 95%	0.288	西安农药厂
邻甲苯胺	工业品 98%	0.568	吉林染料厂
二甲苯或甲苯	工业品	0.112	国产
液氯	工业品 99%	0.344	西安化工厂

* 以生产一吨100%杀虫脒计算

(四) 主要设备

设备名称	规格	材质	数量	附注
成盐缩合锅	1000立升	搪玻璃	1	附3KW电机 锚式搅拌
三氯化磷计量罐	100立升	铁	1	自制
邻甲苯胺计量罐	150立升	铁	1	自制
二甲基甲酰胺计量罐	150立升	铁	1	自制
二甲苯计量罐	150立升	铁	1	自制
水计量罐	150立升	铁	1	自制
石墨冷却器	5 M ² 列管式	石墨	1	南通碳素厂

(五) 生产方法及操作步骤

1. 投料比

三氯化磷（两步成盐）法合成中间体生产记录

批号	溶 剂	通氮温度 (°C)	通氮 历时 (分)	加邻甲苯 胺温度 (°C)	加邻甲苯 胺时 历 (分)	保温温度 (°C)	保 温 时 间 (分)	加水量 (公斤)	中间体 体 积 (l)	中间体 含 量 (W/V)	中间体中 邻甲苯胺 含 量	收率(%) (以邻甲苯胺计)
5	甲 苯	28—40	75	40—80	38	80—90	60	220	430	41.8	极 微	95.6
6	甲 苯	28—44	70	44—80	35	80—90	60	220	430	40.1	极 微	91.7
7	甲 苯	38—48	75	43—94	35	80—90	60	220	432	43.4	极 微	99.3
8	甲 苯	30—54	45	54—94	25	80—90	60	220	437	41.6	极 微	96.3
9	二甲苯	16—47	70	47—86	23	80—90	60	220	430	42.3	极 微	96.4
10	二甲苯	—	—	52—104	30	80—90	60	220	430	40.1	极 微	91.7
11	二甲苯	27—60	35	60—80	15	80—90	60	270	511	35.3	极 微	95.6
12	二甲苯	33—58	60	40—83	25	80—90	60	270	531	34.3	极 微	96.7
15	二甲苯	29—62	58	53—88	27	80—90	60	220	460	43.7	极 微	107.0
16	二甲苯	30—56	85	45—84	30	80—90	60	220	461	41.4	极 微	100.8
平均												97.1

注：①二甲苯套用五次后平均损耗在 5 %；甲苯平均损耗 8 %左右。

②色谱图中邻甲苯胺的峰几乎看不出来，故认为含量极微。

二甲基甲酰胺:三氯化磷:氯气:邻甲苯胺=1:0.35:0.35:0.95 (公斤分子比)

二甲苯用量=400×邻甲苯胺公斤分子数。

水用量=220×邻甲苯胺公斤分子数。

2. 操作步骤

在1000立升反应锅中,加入400立升二甲苯或甲苯和76.8公斤二甲基甲酰胺。在搅拌下加入50.6公斤三氯化磷,此时反应温度变化不大。然后在搅拌下通入24.8公斤氯气,这时锅的夹套用冷水冷却以保持反应温度不超过60℃,通氯结束后,搅拌10分钟。然后加入104.4公斤邻甲苯胺,控制加入速度,使反应温度不超过90℃,约30分钟加完,这时反应所放出的氯化氢气体可用吸收装置进行吸收。同时可以利用反应中所放出的热量在80—90℃间保温60分钟,必要时,锅的夹套中通入蒸气用来维持在80~90℃60分钟,保温结束后,缓慢加入220公斤自来水进行水提,搅拌15分钟,尽量使固体物溶解完。然后将料液打入静置槽中静置分层,30分钟后分液。下层为中间体的酸性水溶液,计量后放入氯化锅中供合成杀虫脒用。上层为二甲苯或甲苯回收套用。经过十次生产,中间体平均效率在97%,邻甲苯胺含量极微,达到了小试的水平。

(六) 结果与讨论 (生产记录见表)

1. 用三氯化磷(两步成盐)法生产杀虫脒,减少了磷的消耗,降低了杀虫脒的成本。中间体一步收率达到96%以上,且邻甲苯胺含量极微。试生产证明该法的工艺路线具有原料易得,操作简单,成本低等优点,是一条成熟的工艺路线,可以取代三氯氧磷法来生产杀虫脒。

2. 虽然该法优点不少,但较之三氯氧磷法多了通氯成盐反应一步。看起来似乎工序多了一步,实际上这一步约需30分钟就可完成,与合成杀虫脒的全部过程用时来说,并不受多大影响,还是值得推广的。

3. 试生产过程中,发现在通氯成盐时,通氯量不足(约10%),并不影响中间体的收率,同时中间体中邻甲苯胺的含量也不大于1%。

4. 合成中间体用二甲苯或甲苯作溶剂均可。但是,用甲苯作溶剂损耗大于用二甲苯,同时用甲苯作溶剂在水提中间体盐酸盐时比较慢。加之二甲苯沸点较高,用它作溶剂可以省去冷却器。所以我们认为用二甲苯作溶剂较甲苯为好。

用盐析法制备杀虫脒原粉

目前我国生产的杀虫脒都是25%水剂。据报告,这种水剂的贮藏稳定性较差,在贮藏期间会逐渐分解。单纯生产水剂不仅包装、运输量大,而且也不利于其它剂型的加工。固态杀虫脒原粉的贮藏稳定性较好,并可用于加工生产多种剂型。

杀虫脒原粉的制备已有许多单位在研究,分别采用了喷雾干燥法、溶剂结晶法、母液浓缩结晶法、共沸除水结晶法以及溶剂氯化法等。我们在试验利用杀虫脒氯化液直接加工成大粒剂的过程中发现,杀虫脒氯化液经过中和、配加无机盐、冷冻以后,发生显著的盐析现象,析出的结晶含杀虫脒达80%左右。经过进一步探索试验,对用三氯化磷法、三氯氧磷法以及光气法合成的杀虫脒,均成功地用盐析法制得了质量稳定的杀虫脒原粉。后来又进一步把碱中和盐析制粉改为氨中和盐析制粉,解决了废水处置问题,也获得成功。

基 本 原 理

杀虫脒酸性氯化液是一种组份比较复杂的酸性水溶液，其主要成份（三氯化磷两步成盐法产品）为：

杀虫脒	35~40% (W/V)	盐酸	约15%
磷酸	7~8%	杀虫脒异构体	4~4.5%
残余中间体	少量	水份	50~55%
其它有机杂质	不明	比重	约为1.2

盐析法就是在杀虫脒氯化液中加入一定量的硷控制适当的pH然后提高某种无机盐的浓度，使杀虫脒的溶解能力大大降低，最后呈固态析出。本报告主要研究了与盐析效率有关的若干条件。

无机盐的浓度是最重要的条件。无机盐的种类，显然以氯化物为最合适。因为杀虫脒氯化液中含有大量盐酸，用任何一种碱进行中和就生成氯化物。氯化钠、氯化铵、氯化钙都有很强的盐析作用。因此，用烧碱中和、氨（水）中和或石灰中和都能盐析制粉。但其中以氯化钠的盐析效率为最高，氯化铵则须同时配加其它无机盐组成盐对，效率可提高。

磷酸盐的形态和含量对盐析效率也有影响。游离磷酸的存在也会影响杀虫脒原粉的物理性质。所以，碱中和程度（pH值）也是盐析制粉工艺中的重要条件。

温度的变化也能影响盐析过程并且使杀虫脒原粉的组成发生变化。所以盐析制粉工艺中必须控制盐析温度。

盐析的延续时间对出粉率也有一定影响。本试验的目的就是要找出盐析制粉法的优惠工艺条件。

用盐析法分离杀虫脒以后的母液，在目前的工艺条件下，尚含有约4~5%的残余杀虫脒和杂质混合在一起。对这一部分残余杀虫脒已研究了几种回收方法。一种是“二次盐析”法。在试验中发现，水溶性的硫酸盐类和磷酸盐类能把母液中的残余杀虫脒、异构体、中间体以及杂质从水溶液中析出呈棕红色油状混合物漂浮在水面（或沉在下层），可用分液法加以分离。这种现象称之为“二次盐析”。硫酸钠的作用最强。二次盐析的油状物实际上是水溶性的，并非油质。用“二次盐析”法可把母液中残留的杀虫脒的80%分离出来。

另一种是回收克死螨。盐析母液继续加碱中和控制到pH 6—6.5，即分出克死螨原油，可供加工其它杀虫脒剂型之用。

分出油状物或克死螨以后的水层，经进一步的污水处理净化，达到标准以后排放。

杀虫脒盐析制粉法的各步物料分离程序，如图1所示。

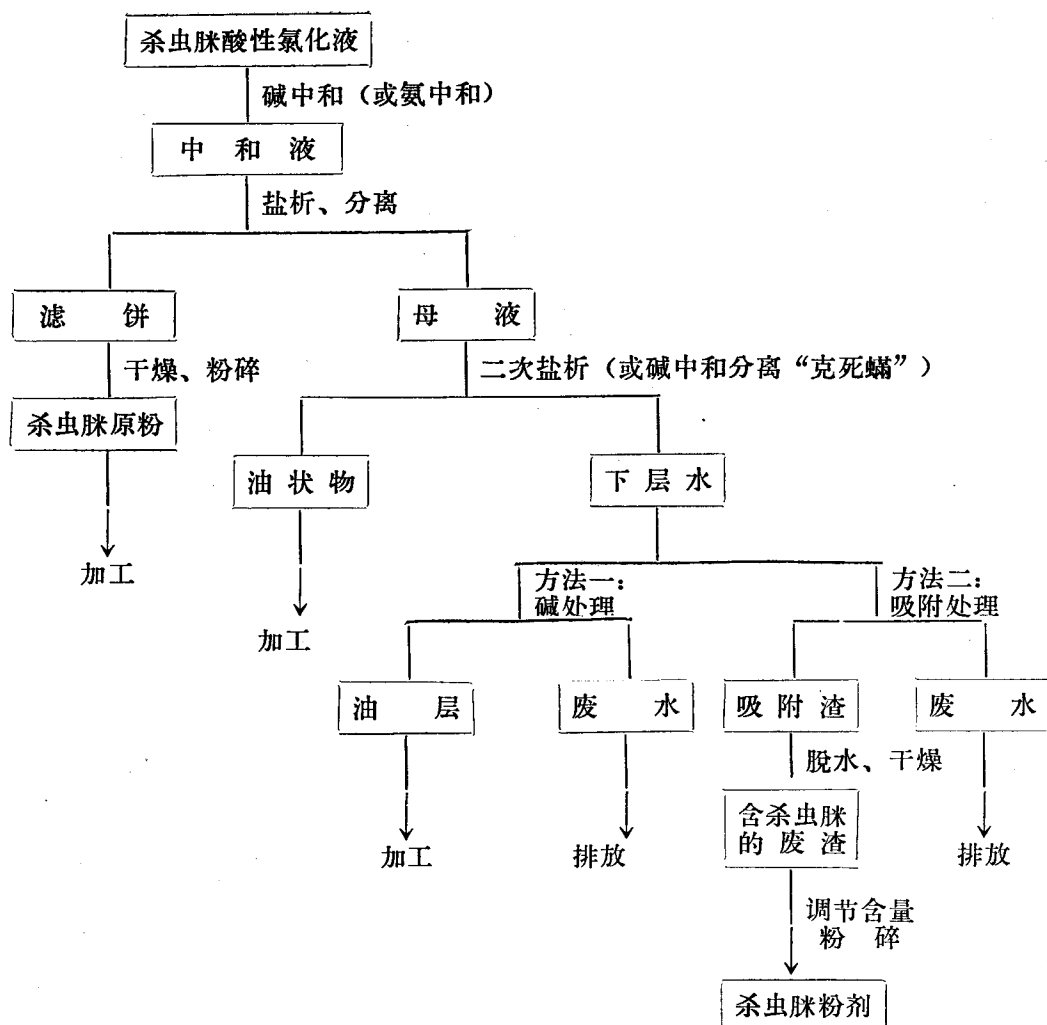


图1 杀虫脒盐析制粉法各步物料分离程序

试 验 部 分

一、碱中和盐析制粉法

（一）三氯化磷（两步成盐）法杀虫脒氯化液

1. 试验方法

用西北大学五七化工厂的三氯化磷（两步成盐）法杀虫脒氯化液作试验材料。含杀虫脒32.5%（W/V），异构体3.5%、中间体1.8%、游离HCl17.23%、磷酸7.25%、水份56.65%，比重1.1925（4℃），色泽为橙黄透明。中和用的液碱是用试剂NaOH自配，标定浓度为29.9%，比重1.333（4℃）。二次盐析用的硫酸钠是工业元明粉（无水硫酸钠）。

试验每次取样238.5克杀虫脒氯化液（合200毫升）。加碱中和时外面用冰水冷却并控制

液碱滴加速度，使中和液温度不致剧烈升高。因本批杀虫脒氯化液含水量较大，中和完毕后无机盐的浓度不够，尚须补加适量的氯化钠。氯化钠的浓度是按中和液所含总水量与氯化钠量之比值来表示，称为“含盐率”（或“盐水比”）。中和液所含总水量是杀虫脒氯化液中所含的水、液碱所带进的水以及中和生成的水之总和。“含盐率”达到一定比值时才能发生充分的盐析。如果中和后所生成的氯化钠浓度达不到要求，就须补加氯化钠或改用高浓度液碱以减少水量。中和液所需补加的氯化钠量（ $X_{\text{盐}}$ ）可由下式算出：

$$X_{\text{盐}} = C_{\text{盐}} \times [(1 - 0.55 \times C_{\text{碱}}) \times W + H] - 1.463 \times W \times C_{\text{碱}} + 4.33$$

其中的 $C_{\text{盐}}$ ——要求达到的含盐率（%）

W ——每100毫升杀虫脒氯化液中和到一定pH时所用去的液碱量（克）

$C_{\text{碱}}$ ——液碱的浓度（%）

H ——杀虫脒氯化液的含水量
（克/100毫升）

在本试验中， $H = 56.65$ 克， $C_{\text{碱}} = 0.299$ ，
故上式可简化为

$$X_{\text{盐}} = C_{\text{盐}} \times (0.8355W + 56.65) - 0.4374W + 4.33$$

当中和完毕，含盐率已调节合适以后，使液温降到所要求的温度范围内。开始保温并计算时间（盐析时间）。在保温期间，液内和水浴中各插一温度计观察温度变化。液温波动范围不使超过 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。由于盐析过程中实际上温度并无显著变化，所以保温期间采取间歇搅拌。

中和液pH的控制是根据中和度曲线

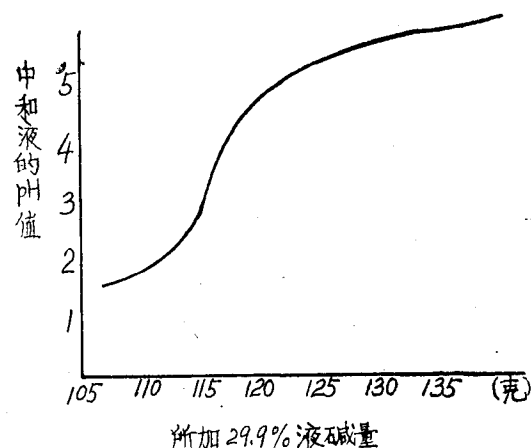


图2 碱中和盐析法中和度曲线（三氯化磷法。

杀虫脒酸液238.5克，加不同量的29.9%液碱后，中和液的pH值。25型pH计。）

规定的加碱量来控制的。中和度曲线的制备：取238.5克杀虫脒氯化液，滴加液碱，用“25型pH计”测试中和液pH值。找出一系列的加碱量与pH值的对应点，最后用坐标纸画出中和度曲线（见图2）。

2. 试验结果

（1）中和液的含盐率对于盐析效率的影响

试验条件：pH为5.5， 10°C 保温60分钟。含盐率变动在20—30%之间。

试验结果（表1）说明，含盐率对盐析效率有很大影响。表中的“出粉率”是用来表示盐析效率的，是根据滤液中剩余杀虫脒（不包括异构体）来推算求出，计算方法如下：

$$\text{出粉率}(\%) = \frac{\text{杀虫脒氯化液取样中杀虫脒全量} - \text{滤液中剩余杀虫脒量}}{\text{杀虫脒氯化液取样中杀虫脒全量}} \times 100$$

因为用气相色谱分析时，原粉的取样量很小，相对误差较大，但滤液分析取样量较大，相对误差较小，数据比较平稳，所以用上式计算出粉率。

当含盐率增大时，出粉率即随之增高。但含盐率达到29.73%时，出粉率比含盐率26.05%时增加已有限，而氯化钠则已不能全溶，混入杀虫脒原粉中，因此原粉杀虫脒含量应降低。据此，含盐率以26~27%为宜。

表1 氯化钠含量对出粉率的影响

试验 编号	加氯化 钠 量 (克)	含盐 率 (%)	滤液中各成份含量 (克/100毫升)			滤液 体积 (毫升)	滤液中残余 杀 虫 脒		出粉 率 (%)	原粉 含量 (%)	备注
			杀虫脒	异构体	中间体		克	平均			
3—12	0	21.49	8.88	3.12	1.49	250.1	22.21	20.36	68.6	69.30	此三样 实际加 液碱量 127.2 克
3—5	0	21.49	7.62	3.22	1.52	243	18.52				
3—13	7.1	24.71	6.64	3.75	1.51	239.8	15.92	17.85	72.5	67.85	
3—6	7.2	24.71	7.58	3.11	1.44	260.9	19.77				
2—12	10.21	26.05	5.44	3.30	1.39	242	13.20	13.37	79.38	74.1	
2—11	10.21	26.05	5.55	3.08	1.39	240	13.40				
1—9	10.21	26.05	5.44	2.93	1.45	239.3	13.50				
3—14	18.1	29.73	5.37	3.26	1.45	232.8	12.50	12.53	80.7	69.15	
3—7	18.1	29.73	5.21	3.30	1.45	241.1	12.56				

(2) 盐析温度对于盐析效率的影响

试验条件: pH控制在4~5, 但用25型pH计实测为3.5~3.7。含盐率控制在30% (实测为29.73%)。盐析温度定为0°、10°、20°C。保温各60分钟。

试验结果见表2。

表2 温度对出粉率的影响

试验 编号	温度 (°C)	含盐率 (%)	滤液中各成份之含量 (克/100毫升)			滤液体积 (毫升)	滤液中剩余 杀虫脒量 (克)	平均 (克)	出粉率 (%)	原 粉 含 量 (%)
			杀虫脒	异构体	中间体					
2—5	0	29.73	4.42	3.34	1.33	243	10.8	10.25	84.3	76.33
2—6	0	29.73	4.31	3.04	1.35	253	10.9			
2—7	0	29.73	3.52	2.40	1.14	248	8.8			
1—2	10	29.73	4.55	3.17	1.31	245.5	11.2	11.7	82.0	74.23
2—2	10	29.73	4.81	3.21	1.33	249	12.2			
1—4	20	29.73	5.89	3.10	1.35	251	14.8	14.65	77.4	79.25
1—5	20	29.73	5.64	3.17	1.33	252	14.5			

表中数据说明, 盐析温度以0~10°C为宜。在20°C盐析, 出粉率有显著的下降, 但原粉含杀虫脒量则反而提高, 这显然是由于无机盐类及其它杂质在提高温度下能较多地溶于母液中。

鉴于0°C与10°C的盐析效率没有很大的差别, 所以作为工艺条件控制, 可定为0~10°C。

(3) 盐析延续时间对盐析效率的影响

试验条件: pH控制在5.5。含盐率控制在26~27% (实测为26.34%)。在0~10°C保温60分钟、90分钟、120分钟。

试验结果见表3。

表3 盐析延续时间对出粉率的影响

试验 编 号	盐析延续 时 间 (分)	滤液中各成份之含量 (克/100毫升)			滤 液 体 积 (毫升)	滤 液 中 剩 余 的 杀 虫 脒 量		出粉率 (%)	原粉含量 (%)
		杀虫脒	异构体	中间体		(克)	平 均		
2—12	60	5.44	3.30	1.39	242	13.2			
2—11	60	5.55	3.08	1.39	240	13.4	13.4	79.38	74.1
1—9	60	5.44	2.93	1.45	239.3	13.5			
2—13	90	5.66	3.38	1.39	261	13.7	13.25	79.6	74.9
1—11	90	4.95	2.51	1.21	237.4	12.8			
2—14	120	5.36	3.04	1.45	232	12.5			
1—12	120	4.39	2.33	1.11	243.3	10.7	11.67	82.1	70.55

60分钟和90分钟两种处理看不出明显差别。但120分钟的出粉率有一定提高，而原粉杀虫脒含量则相应有所降低。作为工艺条件，盐析延续时间可定为60分钟。

(4) 中和液pH值对盐析效率的影响

试验条件：用不同加碱量控制中和液pH值，分别定为3.5、4.5、5、5.5（实测结果见表4），根据加碱量的不同，各处理分别补加不同量的氯化钠，使各处理含盐率相同（实际为25.92~26.46%）。各处理均在10℃保温60分钟。

试验结果列于表4。

表4 中和液的酸度（pH）对出粉率的影响

试验 编 号	加29.9% 液碱量 (克)	中和液 酸度 (pH)	加入氯 化钠量 (克)	含盐率 (%)	滤液中成份之含量 (克/100毫升)			滤 液 体 积 (毫升)	滤 液 中 剩 余 杀 虫 脒 量		出粉率 (%)	原粉含量 (%)
					杀虫脒	异构体	中间体		(克)	平 均		
2—8	117.4	3.9	12.1	25.92	5.23	3.49	1.41	247	13.2	13.1	79.8	77.0
1—6	117.4	3.9	12.1	25.92	5.48	3.62	1.53	238.2	13.0			
2—9	120.5	4.75	11.6	26.46	5.25	3.15	1.41	243	12.8	14.1	78.3	75.65
1—7	120.5	4.75	11.6	26.46	6.23	3.27	1.38	245.7	15.4			
2—10	123.2	5.15	11.0	26.00	5.25	3.22	1.41	250	15.8	14.45	77.7	80.90
1—8	123.2	5.15	11.0	26.00	6.06	2.28	1.39	261.3	13.4			
2—11	127.2	5.5	10.21	26.05	5.55	3.08	1.39	240	13.4	13.45	79.2	72.05
1—9	127.2	5.5	10.21	26.05	5.44	2.93	1.45	239.3	13.5			

看来在pH3.9~5.5范围内出粉率没有显著差别，原粉杀虫脒含量亦未发现有规律性变化。但pH在4.5以上所盐析出来的杀虫脒原粉，颜色较深，有时粉体黏滞，在水中不能形成清亮溶液而形成混浊液，这些表明在pH4.5以上有杂质析出。因此，中和液的pH值以控制在4.5左右为宜。