

号: 0207

内 部

科学技术成果报告

高效、低毒、低残留新农药
“乙 酰 甲 胺 磷”

科学技术文献出版社

目 录

前 言	1
一、乙酰甲胺磷的性质	1
(一) 物理化学性质	1
(二) 生物活性及毒性	2
二、合成工艺的研究	2
(一) 醋酐酰化后异构法及醋酸—三氯化磷酰化法 (四川省化工研究所)	2
(二) 甲胺磷的醋酐直接乙酰化法 (广州市化工研究所)	25
(三) 醋酸—三氯化磷酰化后异构法 (广西化工研究所)	50
(四) 硫化铵法 (浙江省化工研究所)	64
三、分析方法的研究	89
(一) 成品分析	89
(二) 胺化物 (O, O—二甲基硫代磷酰胺) 的分析	103
(三) 酰化物 (O, O—二甲基 N—乙酰基硫代磷酰胺) 的分析	103
(四) 废水分析	104
(五) 副产油层的气相色谱分析	106
四、剂型加工	111
(一) 广州市化工研究所采用的方法	111
(二) 浙江省化工研究所采用的方法	115
(三) 安徽省化工研究所对可溶性粉剂的研究	121
五、药效	125
(一) 水稻害虫	125
(二) 棉花害虫	139
(三) 麦类、玉米害虫	142
(四) 果树害虫	145
(五) 蔬菜害虫	147
(六) 烟草害虫	150
(七) 茶叶害虫	152
(八) 森林害虫	153
(九) 70% 乙酰甲胺磷可溶性粉剂的药效	154
(十) 与其他农药混用	154
(十一) 小结	155
六、毒性研究及评价	156
(一) 急性毒性	156
(二) 亚急性毒性	157
(三) 致畸试验	159
(四) 迟发性神经毒性试验	159

(五) 对小白鼠骨髓细胞染色体的影响	160
(六) 毒性评价	161
七、代谢与残留研究	161
(一) ^{35}S —乙酰甲胺磷在大白鼠体内代谢情况的初步研究	161
(二) ^{35}S —乙酰甲胺磷在水稻体内的吸收、运转和残留动态	165
(三) ^{35}S —乙酰甲胺磷在茶树上的残留、代谢、吸收和运转	167
(四) 叶菜中乙酰甲胺磷残留动态研究	170
(五) 乙酰甲胺磷废水的肥效及残留	171

高效、低毒、低残留 新农药“乙酰甲胺磷”

四川省化工研究所 广州市化工研究所
广西化工研究所 浙江省化工研究所

前 言

乙酰甲胺磷是杀虫剂甲胺磷的乙酰化衍生物，是一种高效、低毒、低残留的广谱性杀虫剂。据资料介绍，乙酰甲胺磷可用于几十种作物的一百多种虫害的防治。

乙酰甲胺磷是1964年由西德拜耳公司首先合成，由美国Chevron公司加以开发，于1972年商品化，1973年建成年产原药千吨装置，此后相继有廿七个国家进行登记注册，是目前国际上比较盛行的新品种之一。

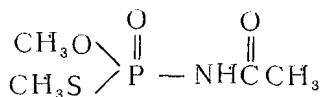
国内自1973年开始，先后有山西、四川、广东、广西、湖南、江西及浙江等省的科研单位和工厂对乙酰甲胺磷进行过研究和试生产。几年来，提供样品在全国二十多个省、市广泛进行了大田药效示范试验，结果证明乙酰甲胺磷对稻、棉、蔬菜、果树等的主要害虫有较好的防治效果，是取代高毒、高残留农药的理想品种之一。

经各研究单位科研工作人员及协作厂的努力，四川省化工研究所、广州市化工研究所、广西化工研究所都于1976年分别进行了中试鉴定，浙江省化工研究所采取的两种合成路线先后于1976年、1979年通过了中试鉴定。

一、乙酰甲胺磷的性质

(一) 物理化学性质

结构式：



分子式：C₄H₁₀NO₃PS

分子量：183

化学名称：O，S—二甲基，N—乙酰基硫代磷酰胺

国际通用名：Acephate

商品名：Orthene

其它名称：Ortho 12420, Orthen, アセフュート, オルトラン, ОРТЕИ, ацефата, 高灭磷, 杀虫磷。

纯品为白色针状结晶，熔点90—91°C，工业品为白色吸湿性固体，有刺激性臭味，含量85—90%，熔点70—80°C，其分解温度为147°C，比重1.35。易溶于水、丙酮、醇等极性溶剂及二氯甲烷、二氯乙烷等氯代烷烃中，在水中溶解度为65%，在丙酮和酒精中大于10%，在其它溶剂中溶解度较小，在芳香烃类溶剂中小于5%。

乙酰甲胺磷贮藏于阴凉干燥处比较稳定；在酸、碱、中性水溶液中可定量水解，在三种情况下都是P—N键断裂，而生成O，S—二甲基硫代磷酸。

最近报道，乙酰甲胺磷在甲醇或二氯甲烷内用氢氧化钡，氢氧化钙或氢氧化钠处理，得到 $M^{2+}[(MeO)(MeS)P(O)NA_c]_2$ ($M=Ba、Ca、2Na$)，其钡盐和钙盐也可作为杀虫剂，且贮藏稳定性比乙酰甲胺磷本身大得多。

(二) 生物活性及毒性

乙酰甲胺磷是一种低毒广谱性杀虫剂，具内吸、触杀、胃毒和一定的熏蒸作用，并有一定的残效期，在自然环境中能分解成无毒物质而不污染环境。据报道，工业品口服急性毒性 LD_{50} 雄大白鼠为945毫克/公斤，雌大白鼠为866毫克/公斤，小白鼠为361毫克/公斤。兔经皮急性毒性大于2000毫克/公斤，豚鼠皮试观察没有刺激感觉。对狗两年饲养，每天饲药100ppm，除胆碱酯酶降低外，没有发现其他病变。对鼠两年饲养，每天饲药30ppm，体重没有影响，当增至100ppm时体重略有减轻，胆碱酯酶有轻微到中等减少。对鼠和兔没有致畸作用。

乙酰甲胺磷对禽类和鱼类毒性也很低。工业品对水鸭口服急性毒性 LD_{50} 为350毫克/公斤，鸡为852毫克/公斤。96小时致死中浓度 LC_{50} 虹鳟鱼大于1,000ppm，大嘴黑鲈鱼1,725ppm，鲢鱼2,230ppm，金鱼9,550ppm，白鲢鱼 TLM_{96} 为485ppm。

据报道，乙酰甲胺磷不污染环境，施用后很快被植物和土壤生物降解。从单细胞藻类到哺乳动物和禽类，乙酰甲胺磷或其代谢产物都不会在体内积累，很快排出体外，不会残留在组织中。

据广西桂林地区防疫站测定，乙酰甲胺磷对人血清10%的抑制力比对硫磷 ($I_{50}=0.001$ 微克) 大 1×10^6 倍以上，试验浓度增至100微克时，尚未出现明显抑制现象。

乙酰甲胺磷在植物体内半衰期为5—10天；在土壤中的半衰期，多数土壤类型为0.5—4天，粘性土壤为6—13天。

综上所述，乙酰甲胺磷对哺乳动物、家禽、鱼类毒性很低，在自然界中能降解，不污染环境，可以安全使用。但乙酰甲胺磷水溶液可被皮肤吸收，所以在生产和使用中必须注意防止皮肤沾染，工作后立即用肥皂和水清洗皮肤，更换清洁衣服。急性中毒可根据症状和全血乙酰胆碱酯酶活力诊断，用“阿托品”和“解磷定”治疗。

二、合成工艺的研究

(一) 醋酐酰化后异构法及醋酸—三氯化磷酰化法

(四川省化工研究所)

根据文献报道，乙酰甲胺磷的合成大都从中间体O，O—二甲基硫代磷酰氯出发，经过

胺化得到O,O-二甲基硫代磷酰胺（以下简称胺化物）后，可先异构化得甲胺磷，再进行乙酰化；也可先乙酰化后再异构化等各种方法途径制备乙酰甲胺磷。兹就不同路线合成方法用图2—1表示之：

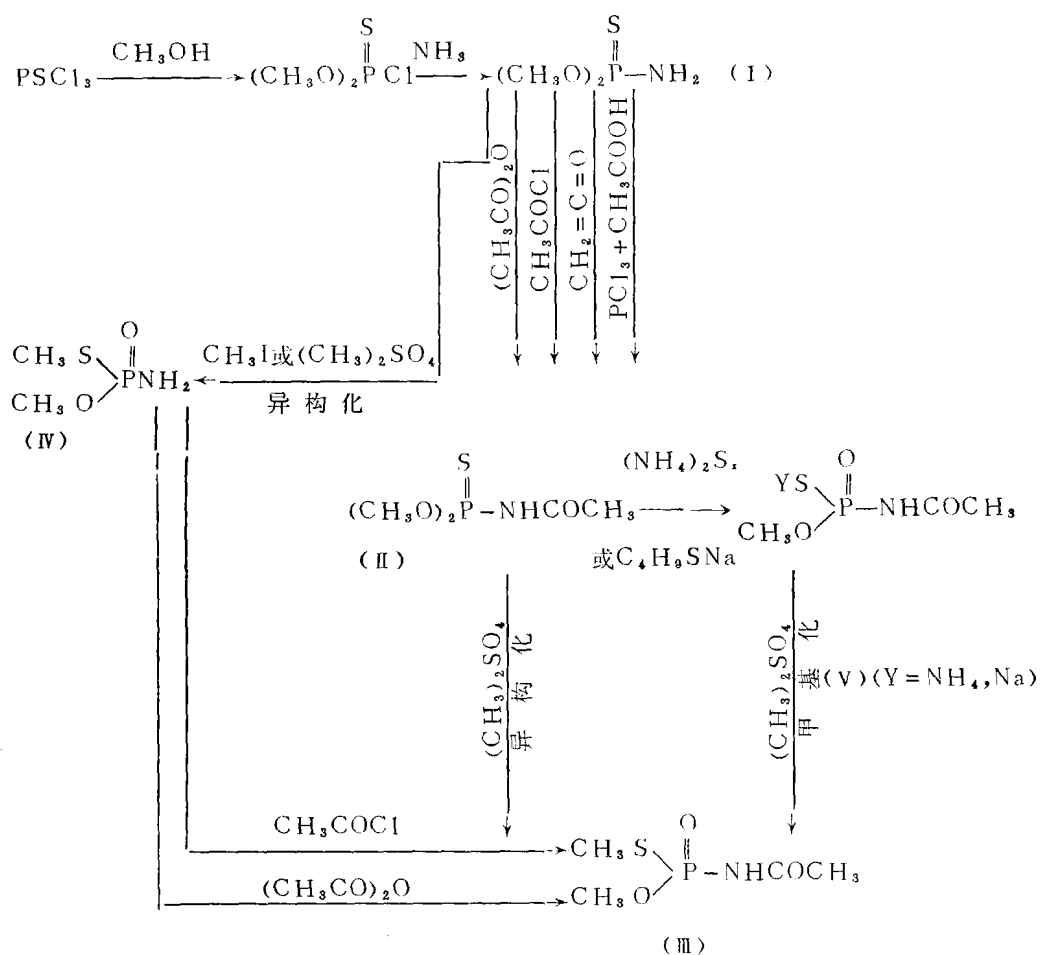


图2—1 乙酰甲胺磷的合成路线

上图所示诸合成路线中：

由 I → IV → III 路线，以乙酰氯为酰化剂时，收率较低，反应周期长，乙酰氯耗量大，同时要经过甲胺磷的阶段，毒性较大，设备及操作要求较严，生产不很安全；用酞酐为酰化剂时，收率较高，但仍经过甲胺磷阶段。

由 I → II → V → III 路线，尽管甲基化（V → III）收率较高，甲基化反应后可得到纯度较高的工业品固体，但它除了甲基化耗用大量的硫酸二甲酯外，由 II → V，需用 $\text{C}_4\text{H}_9\text{SNa}$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 进行反应，工艺复杂，耗用较多的原料，同时在三废处理上增加了较大的麻烦，工业化的现实意义差些，总收率不算很高。

由 I → II → III 的合成路线与前述合成路线比较起来，较为简便，几种酰化剂，除乙烯酮较贵，收率也不高外，其它三种酰化剂都比较易得，操作简便，收率也较高，实现工业化生产有一定现实意义，因此，在实验室和中试工作中采用了这条合成路线（见图2—2）。

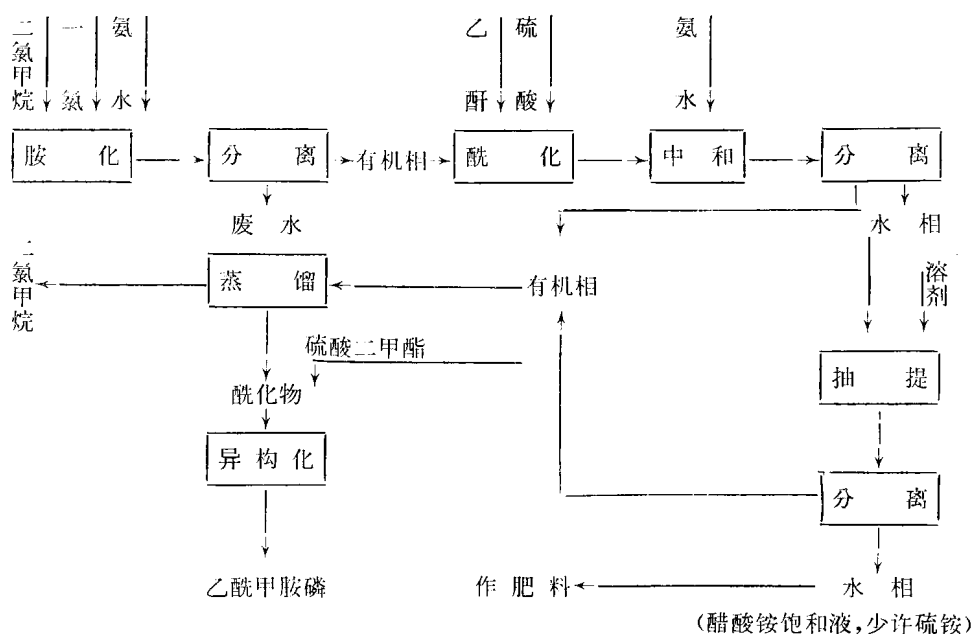
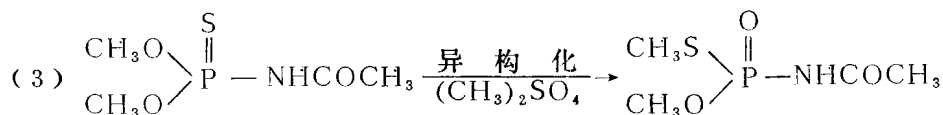
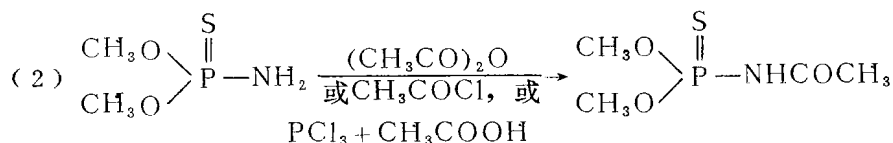
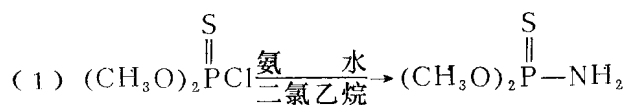
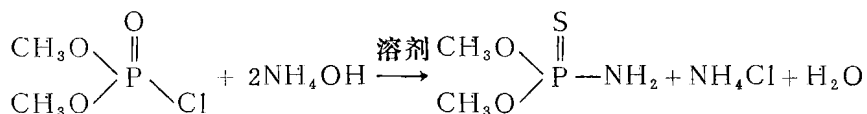


图2-2 工艺流程示意图

1. 中间体O,O-二甲基硫代磷酰胺（简称胺化物）的合成

胺化物是一种淡黄色或无色的液体，比重1.26，沸点105—108℃，在常温下稳定，能溶于卤代烷烃、苯等有机溶剂中，在水中溶解度较小。

反应式：



原料规格：

O,O-二甲基硫代磷酰氯（以下简称一氯化物）：≥90%

溶剂：二氯甲烷或二氯乙烷（工业品）

氨水：20—24%

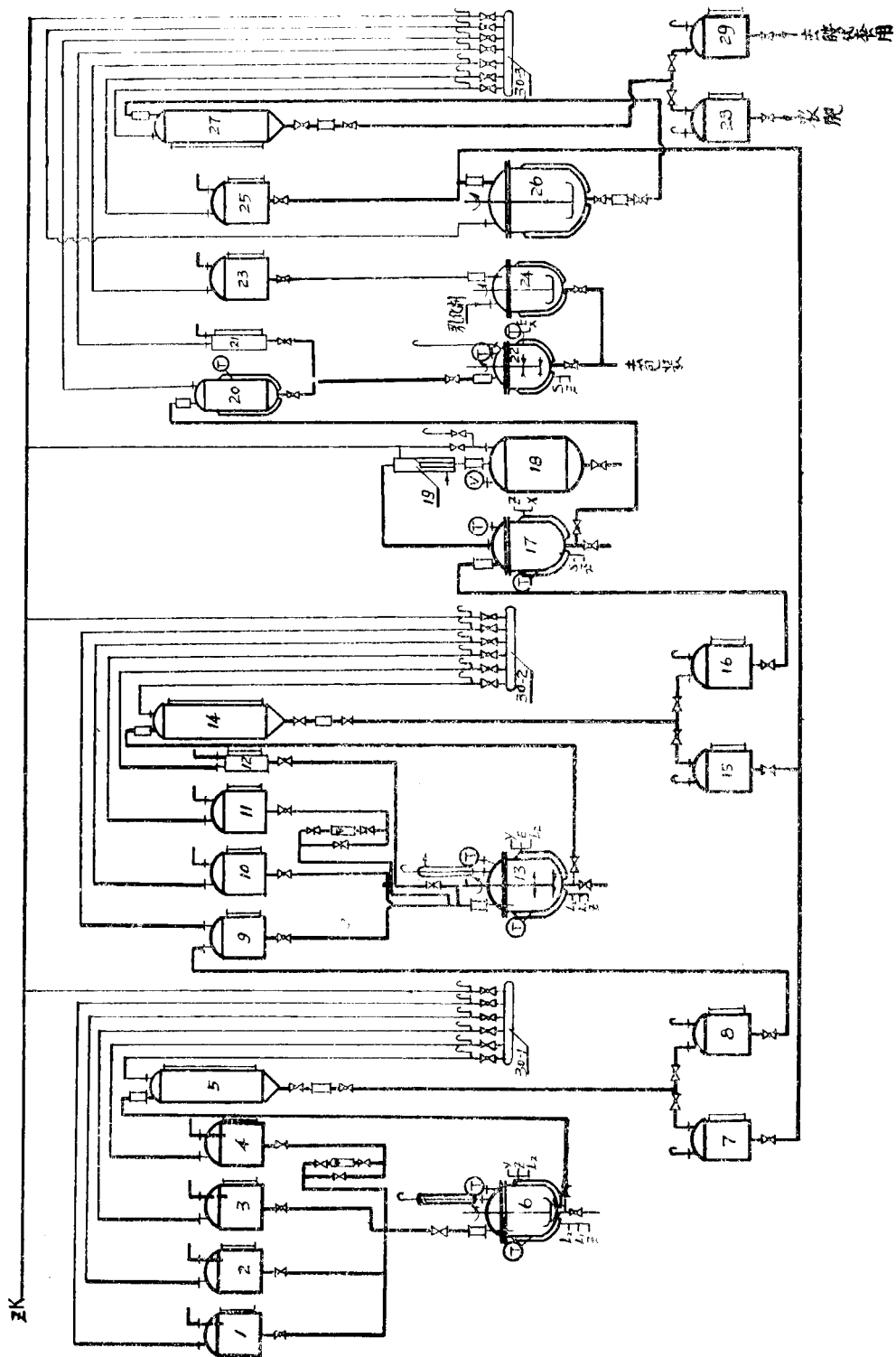


图2—3 乙酞甲胺磷工艺流程图

符号	名 称		
①	温度计		
②	真空表		
□	视镜	ZK	总真空管
□	流量计	Φ	夹套放空管
S	上水管	X	下水管
Z	蒸汽管	YS	空压管
L	一进冷冻盐水管	X	旋塞
L ₂	回冷冻盐水管	X	阀门

主 要 设 备 一 览 表

流程图中序号	主要设备名称	规 格	材 料	数 量	备 注
1	一氯化物计量槽	200立升	陶 瓷	1	
2	二氯化乙烷计量槽	200立升	陶 瓷	1	
3	工业水计量槽	200立升	A ₃	1	
4	氨水计量槽	200立升	陶 瓷	1	
5	胺化物分离器	φ500×1600 300立升	不 锈 钢	1	
6	胺化合成锅	200立升	搪 玻 璃	1	搅拌转速80转/分
7	废氨水受槽	200立升	陶 瓷	1	
8	胺化物有机相受槽	200立升	陶 瓷	1	
9	胺化物有机相计量槽	200立升	陶 瓷	1	
10	醋酐（乙氯酐）计量槽	200立升	陶 瓷	1	
11	氨水计量槽	200立升	陶 瓷	1	
12	硫酸计量槽	φ200×600 18立升	A ₃	1	
13	酐化物合成锅	200立升	搪 玻 璃	1	搅拌转速250转/分
14	酐化物分离器	300立升	A ₃	1	
15	酐化物废氨水受槽	200立升	陶 瓷	1	
16	酐化物有机相受槽	200立升	陶 瓷	1	
17	酐化物蒸馏锅	100立升	搪 玻 璃	1	
18	溶剂接收槽	φ600×800 200立升	A ₃	1	
19	蒸馏冷凝器	2M ²	A ₃	1	
20	酐化物夹套计量槽	100立升	A ₃	1	夹 套

续上表

流程图中序号	主要设备名称	规 格	材 料	数量	备 注
21	硫酸二甲酯计量槽	$\phi 200 \times 800$ 25立升	A ₃	1	
22	转位（异构化）锅	50立升	搪 玻 璃	1	搅拌转速260转/分
23	甲醇计量槽	200立升	陶 瓷	1	
24	调 制 锅	100立升	搪 玻 璃	1	搅拌转速80转/分
25	二氯乙烷计量槽	200立升	陶 瓷	1	
26	废水处理锅	300立升	搪 玻 璃	1	搅拌转速260转/分
27	废水分离器	$\phi 500 \times 1600$ 300立升	A ₃	1	
28	废水受槽	200立升	陶 瓷	1	
29	抽提二氯乙烷受槽	200立升	陶 瓷	1	
30 ₁₋₃	真空分配器		A ₃	3	
31	空气压缩机	V0.6/7		1	
32	真 空 泵	W3型		2	
33	水 喷 射 泵		自 制	2	

实验室合成

（1）合成方法

在装有冷凝器、搅拌器、温度计及滴液漏斗的四口烧瓶中，加入160克一氯化物和200毫升二氯甲烷，将溶液搅拌均匀后，在冰浴（5℃）冷却下缓慢滴入浓氨水 200 毫升，控制反应温度在35—40℃内（约30分钟），移去冰浴，继续在20—23℃搅拌30分钟，然后加入20毫升水，搅拌 1—2 分钟，倒入分液漏斗中，分出下层有机相，再用50毫升水洗涤一次，分出有机相，用少量无水芒硝干燥之，然后进行蒸馏，除去溶剂后，即得125—130克稍带黄色或无色油状液体，即为胺化物，含量88%。

（2）条件试验

① 温度对收率的影响

按上述操作，不同温度进行反应的结果见图 2—4（由于二氯甲烷沸点较低，温度上限只作到40℃）。

图 2—4 所示，随着温度升高至 38—40℃，收率增高至88—90%，当温度为 28—30℃时收率仅80—82%，故温度控制在 35—40℃较佳。

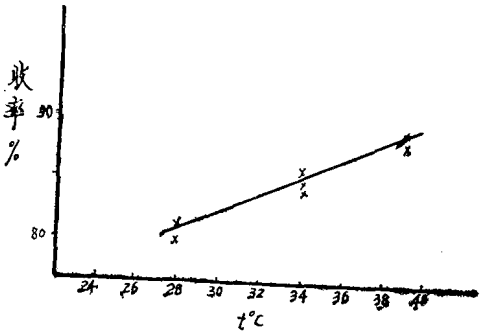


图2—4 温度对收率的影响

② 氨水浓度与收率的关系

按上述操作条件，用不同氨水浓度进行反应的结果，见表 2—1。

表2—1

试验编号	氨水:一氯化物 (克分子比)	氨水浓度 (%)	收率 (%)
207	2.6: 1	12	82.7
208	2.6: 1	12	82.2
204	2.6: 1	16—17	82.6
205	2.6: 1	16—17	82.8
201	2.6: 1	24	88.7
203	2.6: 1	24	87.7
508	2.6: 1	24	88.7

从表 2 — 1 所列数据看出, 氨水浓度对收率有着明显的影响。我们认为, 是由于胺化物在水中有一定的溶解度所导致; 因此, 氨水浓度不宜太稀, 否则影响收率; 24% 的氨水收率最高, 但溶液中有少量铵盐未溶解, 故适量加入极少量水, 使之刚好溶解为宜。

③ 氨水的不同用量 (配比) 与收率的关系

按上述操作条件, 不同用量的氨水进行反应的结果见图 2 — 5。

图 2 — 5 所示, 每克分子一氯化物, 氨水的用量以 2.6 克分子为最好, 收率达 89%。

④ 溶剂用量与收率的关系

按上述操作条件, 加入不同量的二氯甲烷作溶剂, 反应结果见图 2 — 6。

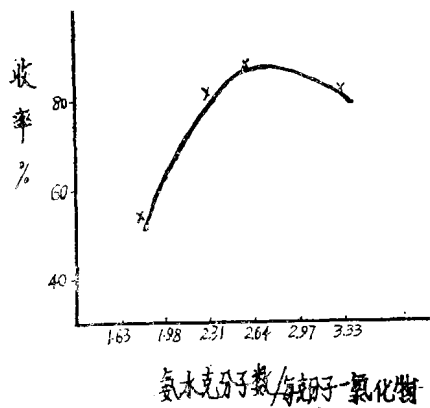


图2—5 氨水用量与收率的关系

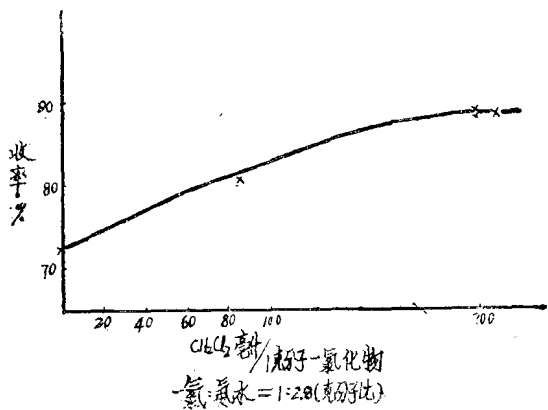


图2—6 溶剂用量与收率的关系

图 2 — 6 所示, 每克分子一氯化物加的溶剂量对收率有影响, 当溶剂用量为 95 毫升时, 收率为 81.5%; 用量为 200 毫升时收率为 89% 左右。本试验不加溶剂时收率为 72.5%; 我们选择了每克分子一氯化物用溶剂 (二氯甲烷) 200 毫升。

⑤ 胺化物优惠工艺条件的确定

投料配比:

名 称	一氯化物	氨 水	二氯甲烷
克分子比	1	2.6	3.1

工艺条件:

滴加氨水温度: 35—40°C
时 间: 35—40分
搅 拌 温 度: 20—23°C
时 间: 30—35分

反应完毕后, 可视所用氨水浓度大小, 决定加不加水, 如氨水浓度大于20%, 可加少量水 (按每克分子一氯化物加水20毫升) 以溶解少量氯化铵固体悬浮物。如氨水浓度低于20% 可不加水。分离得到的有机相, 再经洗涤、分离、干燥、蒸除溶剂即得胺化 物, 含量90% 左右, 收率88%左右。如不蒸除溶剂即称带溶剂胺化物。

按上述优惠工艺条件, 试验结果见表 2—2。

中间试验

在实验室合成优惠工艺条件的基础上, 进行中间试验, 验证实验室的优惠工艺条件。溶剂采用工业二氯乙烷。

(1) 操作过程: 将0.3公斤分子一氯化物及48.4公斤的二氯乙烷分别从高位计量槽 加入胺化釜中, 开启搅拌器和冷冻盐水, 当釜内温度降至 15°C 时, 由氨水高位计量槽慢慢滴加氨水于釜中, 使釜内温度控制在35—40°C, 保持 35—40 分, 滴加完后, 调节冷冻盐水, 使釜内温度控制在20—23°C, 保持35—40分钟, 然后加入 6 立升水, 搅拌 2 分钟, 停止 搅拌, 将物料抽至胺化分离器中, 静置30分钟, 放出有机相 (即带溶剂胺化物), 脱去溶剂即得胺化物。

(2) 试验结果见表 2—2。

表2—2 实验室胺化试验数据表

编 号	分 项	一 氯		溶 剂	氨 水		反 应		搅 拌		得 量	含 量	收 率
		重量 (克)	含量 (%)	(毫升)	毫升	含量 (%)	温度 (°C)	时间 (分)	温度 (°C)	时间 (分)	(克)	(%)	(%)
2—01		160	94	200	200	24	35—40	30	23	30	130	90.7	88
5—19		320	94	400	400	24	35—40	30	23	30	260	89.4	89
5—16		160	94	200	200	24	35—40	30	23	30	130	90.3	88.2
5—08		800	96.5	1000	1000	24	35—40	30	23	30	710	85.5	88.8
8—7		1140	96.5	1500	1500	24	35—40	30	23	30	1025	91.7	91.8
2—03		160	94	200	200	24	35—40	30	23	30	130	90.7	88

(3) 小结

① 表 2—2 同表 2—3 的试验数据, 说明中试完全重复了实验室的优惠工艺条件, 胺化收率达到90%以上, 含量90%以上。

② 带溶剂进行胺化反应, 操作安全, 简便, 质量稳定。

③ 中试证明, 采用二氯乙烷为溶剂进行胺化反应, 蒸除溶剂前不经干燥是可行的; 同时, 二氯乙烷的用量比, 在一氯化物与二氯乙烷之比为1:1.63、1:1.43及1:1.23(克分子比) 的配比条件下, 对胺化收率及含量没有明显的影响; 胺化后, 蒸与不蒸溶剂的结果是完全一致的。这就为下一道工序 (酰化) 提供了有利条件。

表2-3

胺化中试数据表

编 号	项 目	一 氯		二氯乙烷 (公斤)	氨 水		反 应		搅 拌		得量 (公斤)	含量 (%)	收率 (%)
		重量 (公斤)	含量 (%)		(升)	含量 (%)	温 度 (°C)	时 间 (分)	温 度 (°C)	时 间 (分)			
105		53.3	89.4	48.4	66	22	35—40	35—40	20—23	35—40	41.8	95.40	94.3
106		53.3	89.4	48.4	65	22.5	35—40	35—40	20—23	35—40	42.5	93.15	93.6
107		53.3	89.4	48.4	63	23	35—40	35—40	20—23	35—40	40.8	95.03	90.3
108		53.3	89.4	48.4	60	24	35—40	35—40	20—23	35—40	42.1	93.78	93.3
109		52.2	92.8	48.4	65	22	35—40	35—40	20—23	35—40	41.2	94.33	91.7
110		52.2	92.8	42.5	66	22	35—40	35—40	20—23	35—40	40.2	95.29	90.3
111		52.2	92.8	42.5	66	22	35—40	35—40	20—23	35—40	40.8	95.71	92.2
112		53.9	89.4	42.5	66	24	35—40	35—40	20—23	35—40	43	92.45	93.7
113		52.2	92.8	36.5	66	24	35—40	35—40	20—23	35—40	39.9	95.76	90.3
115		52.0	92.8	36.5	66	24	35—40	35—40	20—23	35—40	40.8	94.68	91.3
117		53.9	89.4	36.5	60	24	35—40	35—40	20—23	35—40	43.6	92.10	94.8
118		53.9	89.4	36.5	60	24	35—40	35—40	20—23	35—40	42.9	90.88	92.2
120		53.9	89.4	36.5	60	24	35—40	35—40	20—23	35—40	43.2	91.99	93.8

④ 中间试验肯定了胺化优惠条件

投料配比（公斤分子比）：

一氯：二氯乙烷：氨水=1:1.23:2.6（供醋酐法作酰化用）

一氯：二氯乙烷：氨水=1:1.63:2.6（供乙酰氯作酰化用）

滴加氨水反应温度：35—40° C

滴加氨水反应时间：35—40分

搅拌温度：20—23° C

搅拌时间：30—35分

静置（分离）时间：30分

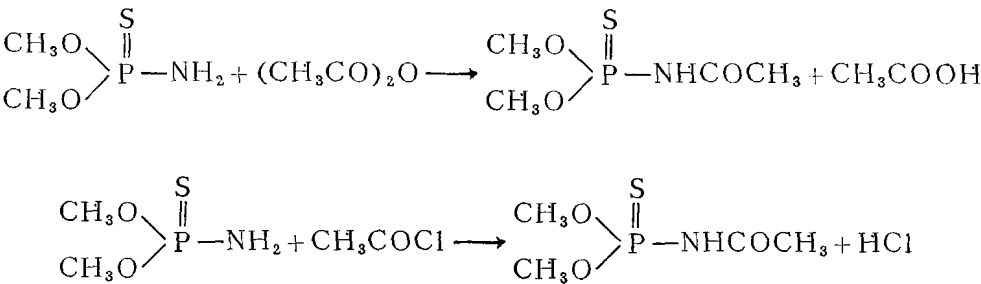
2. 中间体O,O—二甲基，N—乙酰基硫代磷酰胺（简称酰化物）的合成

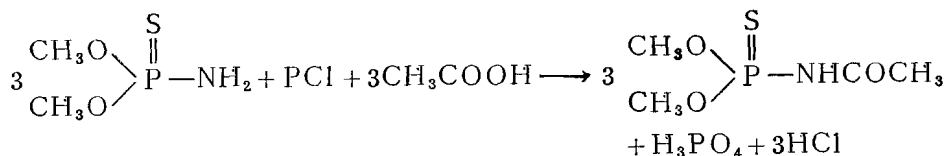
工业品酰化物是一种淡黄色或无色液体，比重1.27,它在静置时固化,纯品熔点50.5° C，分解温度154.5° C，常温下稳定，溶于丙酮、二氯乙烷、氯仿等有机溶剂，稍溶于水。

分子式：C₄H₁₀NO₃PS

分子量：183

反应式：





原 料 规 格

名 称	胺 化 物		酰 化 剂			硫 酸	氨 水
	带溶剂胺化物	不带溶剂	醋 酐	乙酰氯	$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_3 + \text{COOH}$		
规 格	水份 $\leq 1\%$ pH 7—8	水份 $\leq 0.05\%$ pH 7	$>90\%$	$>80\%$	$>95\%$	98%	18—24%

在实验室和中间试验中对醋酐、乙酰氯及冰醋酸—三氯化磷等三种酰化剂进行了试验，都得出了比较满意的结果。兹将合成酰化物的三种方法分述于下：

醋酐法

(1) 实验室合成：在装有搅拌器、温度计、冷凝器及滴液漏斗的四口烧瓶内加入 1 克分子的胺化物和 1.64 克分子的二氯甲烷。在搅拌下，一次加入 1.2 克分子的醋酐 (97%)，再缓缓滴加浓硫酸 0.032 克分子，升温至回流温度 (50—55°C)，反应 50—60 分钟，待降温至 10°C 以下，滴加氨水中和至反应液的 pH 值 7—8。滴加氨水过程中，控制温度不要超过 30°C，中和毕，倒入分液漏斗中静置分层，水相加硫酸铵饱和后用 50ml 二氯甲烷抽提一次，有机相用无水硫酸钠干燥后进行蒸馏，即得产品。

(2) 条件试验

① 醋酐用量对收率的影响

按上述操作方法加胺化物 (0.5 克分子) 79 克，二氯甲烷 79 克，催化剂硫酸 1.6 克，分别加入不同量的醋酐进行试验的结果见表 2—4。

表2—4

编 号	胺化物:醋酐 (克分子比)	收率(%)	平均(%)	备 注
6—71	1:1	88.4	88.7	
6—72	1:1	89		
2—22	1:1.2	100	99.45	
2—23	1:1.2	98.9		
6—81	1:1.5	99.8	98.15	
6—82	1:1.5	96.5		

表 2—4 证明，醋酐用量应稍大于 1:1 即可，过量多了不经济，以 1:1.2 (克分子比) 为当。

② 催化剂用量的影响

按上述操作方法，加料量为胺化物 79 克 (0.5 克分子)，二氯甲烷 79 克，醋酐 79 克。以不同量的催化剂进行反应，结果见表 2—5。

表 2—5 证明，胺化物、酰化催化剂用量以胺化物：浓硫酸 = 1:0.032 (克分子比) 较适宜。

表2—5

编 号	胺化物:浓硫酸 (克分子比)	收率(%)	平均(%)	备 注
2—25	1:0.016	76.1	79.15	
2—27	1:0.016	82.2		
6—81	1:0.032	99.8	98.15	
6—82	1:0.032	96.5		
2—29	1:0.048	91.3	92.85	
2—30	1:0.048	94.4		

③ 溶剂用量与收率的关系

按上述操作方法（加料量为胺化物79克、醋酐79克、浓硫酸1.6克），分别加入不同溶剂量进行反应，结果见图2—7。

图2—7所示，溶剂用量对收率有较大的影响，当溶剂用量为零时（不加溶剂）收率仅为76—77%；当溶剂用量为80克时，收率稍有增加，不太显著，为77—78%；当溶剂用量加到160克溶剂/1克分子胺化物时，收率显著上升，达98%左右；当溶剂量再加大，为210克溶剂/1克分子胺化物时，收率变化不显著了。因此，溶剂用量以160克溶剂/1克分子胺化物左右较好。

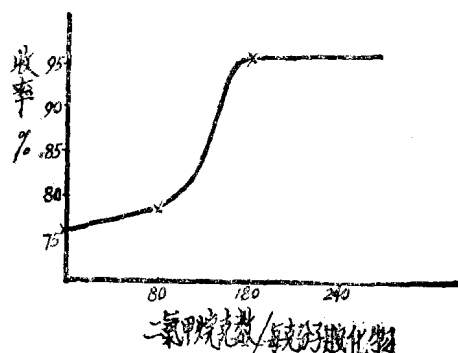


图 2—7

④ 反应时间对含量的影响

试剂用量：160克胺化物，160克二氯甲烷，126克醋酐，32克浓硫酸。

操作方法：同上。

反应中于不同时间取样分析，结果表明：反应时间以50—60分钟较好，时间短了，反应不完全，时间长了，含量稍有下降，而且加长了生产周期。50—60分钟易于操作，较为恰当。

⑤ 不同溶剂对收率的影响

试验仅就卤代烷烃的二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷进行了比较，结果见表2—6。

表2—6

编 号	溶 剂	含 量 (%)	收 率 (%)	备 注
6—11—1	三氯甲烷	92.26	89.6	
6—11—2	三氯甲烷	91.91	92.0	
3—205	二氯乙烷	91.9	95.6	
3—206	二氯乙烷		95.1	
6—10—1	二氯甲烷	91.5	96.9	
2—32	水	88.6	77.4	
2—33	水	87.0	76.0	

表 2—6 说明，酰化用的溶剂，除二氯甲烷外，三氯甲烷以及二氯乙烷都可用，收率相差不多，用水作溶剂，收率偏低。

⑥ O，O—二甲基，N-乙酰基硫代磷酰胺优惠条件的确定

根据以上数据的分析，确定优惠条件为：

原料规格：

胺化物： 含量>85%

醋 酐： 含量>95%

浓硫酸： 三级品以上

溶 剂： 二氯甲烷、三氯甲烷及二氯乙烷。

氨 水： 20—24%

配料比：

胺化物：二氯甲烷：醋酐：硫酸 = 1：1.64：1.2：0.032（克分子比）

反应条件：

温度：回流温度（50—55℃）

时间：50—60分钟

试验结果见表 2—7。

表2--7 实验室醋酐酰化试验数据表

编 号	加 料 量					反 应		得 量 (克)	含 量 (%)	得 率 (%)
	胺 化 物		溶 剂 (克)	醋 酐 (克)	浓 硫 酸 (克)	温 度 (°C)	时 间 (分)			
	重 量 (克)	含 量 (%)								
2—22	79	87	79	63	1.6	50—55	50	100	91.7	100
2—23	79	87	79	63	1.6	50—55	50	100	88.7	96.9
2—26	79	87	79	63	1.6	50—55	50	95	91.9	95.3
6—111	79	87	79	63	1.6	50—55	50	87	92.3	89.6
6—112	79	87	79	63	1.6	50—55	50	90	91.9	92.0
6—18	622	88	622	538	14.16	50—55	60	715	99.8	99
2—41	565	88	565	491	13	50—54	60	665	95	94.8
2—42	335	88	335	291	8.1	50—55	60	410	91	96.6
8—7	950	91.7	1365	827	21.6	50—55	60	1285	94.5	94.1

表 2—7 证明，按以上条件可以达到：

酰化物含量： >96%

酰化物收率： >90%

（3）中间试验

在中试时，对小试工艺过程进行了改进，胺化后得到的带溶剂胺化物，不经蒸馏脱溶，直接进行酰化，以省掉一步蒸馏过程。在配料比上，根据实验室的优惠条件，将其折算为按起始原料一氯化物为基准计算，溶剂用二氯乙烷，并进行了不同溶剂用量的试验，试验结果表明：一氯与二氯乙烷在 1：1.63，1：1.43及 1：1.23 的条件配比下，对胺化物的收率 无 明 显 的 影响，这就为胺化后不蒸溶剂的酰化试验提供了合适的配比。

① 工艺条件

配料比（公斤分子比）：

带溶剂胺化物（以一氯计）：醋酐：浓硫酸 = 1：1.25：0.032

② 操作过程

将胺化物（或带溶剂胺化物）经计量后由高位槽放入酰化釜中，开启搅拌，再由醋酐高位计量槽将醋酐加入釜中，调节冷冻盐水，使釜内物料温度降至10℃，将浓硫酸从高位槽慢慢地滴加进釜中，滴加完后开启空压，将夹套冷盐水排出，用蒸气慢慢加热，使釜中温度升至55—60℃，保持50分钟后，反应完毕，再将釜内温度降低至10℃，由氨水高位计量槽滴加氨水于反应釜中，以中和反应液中生成的醋酸，中和至pH值7—8（在中和过程中温度控制不超过30℃）。中和完后，将物料抽至分离槽中静置分离，分出下层有机相，放入粗酰化物储槽，再抽进蒸馏釜中进行减压蒸馏脱溶（真空度650mmHg，温度70℃），即得酰化物。试验结果见表2—8。

表2—8 酰 化 物 合 成 试 验 数 据 表

分 编 号	项	胺 化 加 料					酰 化 加 料					中间产品		酰 化 物		
		一 氯		二氯	氨 水		醋 酐		浓 硫 酸 (公斤)	中和氨水		有机相	重量 (公斤)	含量 (%)	收率 (%)	
		公斤	含量 (%)	乙烷 (公斤)	公斤	含量 (%)	公斤	含量 (%)		升	含量	公斤				胺化物 (%)
209		26.7	89.4	24.2	33	22	221	94	0.55	25	20	46.5	45.0	24.8	92.61	84.4
212		26.7	89.4	24.2	33	22	221			23	22	46	44.4	25.3	90.50	84.2
213		26.7	89.4	24.2	33	22	221			21	24	46	44.4	26.6	87.60	85.9
217		26.1	92.8	24.2	33	22.5	221			20	27	45.2	45.6	25.4	89.81	82.5
219		26.1	92.8	21.3	33	22.5	20.3			22	27	43	46.7	25.7	89.18	83.5
220		26.1	92.8	21.3	33	22.5	20.3			20	27	42.8	47.7	25.0	90.39	81.8
224		26.1	92.8	18.3	33	22	20.3		0.48	23	24	41.7	49.8	25.5	90.49	88.7
229		26.0	92.8	18.3	33		20.3			23	21	40.8	50.0	24.8	91.72	82.8
230		27.1	89.4	18.3	34.5	21	20.3			24	21	40.5	53.8	25.8	90.16	84.3
232		27.0	89.4	18.3	30	24	20.3			22	22	40.2	54.3	25.9	91.16	85.7
平 均 值															90.36	83.9

从表2—8所列数据，可以看出中试完全验证重复了实验室的优惠条件。酰化单程收率达到90%以上，以一氯化物计，收率（包括胺化、酰化两步）达82%以上。

乙酰氯法

实验室对乙酰氯的用量配比（带溶剂胺化物：乙酰氯 = 1：1，1：1.2，1：1.3，1：1.5），反应温度（30℃，50℃及60℃），及反应时间（1.5时，2时，3时），进行了条件试验，并确定了如下优惠工艺技术条件，进行中间试验。

配料比：带溶剂胺化物：乙酰氯 = 1：1.5

反应温度：50℃

反应时间：2小时