

第一部分 杀虫、杀螨剂

有机磷化合物

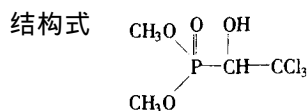
1 敌百虫 (trichlorfon)

上海农药厂 袁建新

一、概述

敌百虫是一种磷酸酯类有机磷杀虫剂。1952年由德国拜耳公司研究开发。它对昆虫有胃毒和触杀作用,具有高效、低毒、低残留、水溶性等特点。广泛地应用于农林、园艺、畜牧、渔业、卫生等方面,防治双翅目、鞘翅目、膜翅目等害虫。它还可以作为生产敌敌畏农药的原料。在我国首先由上海信诚化工厂研制投产,其后上海农药厂开发了“一步法”生产工艺,在全国推广。现已成为有机磷杀虫剂中的骨干品种之一。

二、产品性质



分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$

相对分子质量 257.4

化学名称 *O,O*-二甲基 2,2,2-三氯-1-羟基乙基 磷酸酯

理化性质 纯品为白色晶状粉末,具有芳香气味, m.p. 83~84 工业品为含有少量油状杂质的块状或粉末状物质, m.p. 为 65~73℃, b.p. 92℃/6.67Pa, 100℃/13.33Pa, 相对密度 d_4^{20} 1.73, 易溶于水, 25 时在水中的溶解度为 154g/L, 在有机溶剂的溶解度 (g/L, 25℃): 三氯甲烷, 750; 乙醚, 170; 苯, 152; 正戊烷, 1.0; 正己烷, 0.8。折射率 n_D^{20} 1.3439 (10%水溶液)

敌百虫遇水会逐渐水解;遇碱会碱解,生成敌敌畏;遇热会分解。在常温下较稳定。

三、毒性

敌百虫属低毒,原药急性经口 LD_{50} (mg/kg) 雌大鼠为 630, 雄大鼠为 560, 用含 500mg/kg 敌百虫饲料喂大鼠两年无影响。

四、制剂

主要加工制剂有: 80%可溶性粉剂、25%油剂、5%粉剂、90%晶体、97%原粉。

五、应用范围

敌百虫具有胃毒、触杀作用,对双翅目、鳞翅目及其他咀嚼式和刺吸式害虫最有效,对人、牲畜及其他温血动物,比较安全。对植物具有渗透性,但无内吸传导作用。适用于水稻、麦类、蔬菜、茶树、果树、棉花等作物,也适用于林业害虫、地下害虫、家畜及卫生害虫的防治。

六、主要原料和生产工艺

1. 主要原料及中间体

(1) 敌百虫主要原料及规格 见表 1-1。

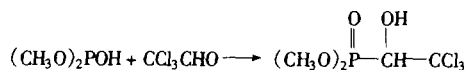
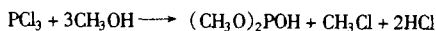
表 1-1 敌百虫生产的主要原料及规格

名称	规格/%		名称	规格/%	
三氯化磷	≥96	GB 10667—89	甲醇	≥98	GB 338—85
三氯乙醛	≥96	沪 Q/HG 21—1368—90			

(2) 中间体 亚磷酸二甲酯 $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POH}]$ 相对分子质量 110，工业品为无色或略带黄色透明液体，b.p.56~58℃/1.33kPa 或 63~65℃/2kPa。

2. 生产工艺

(1) 合成原理



副反应

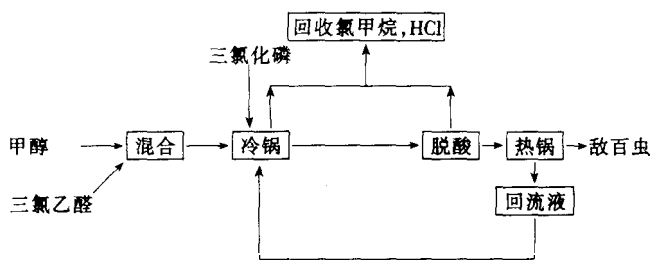
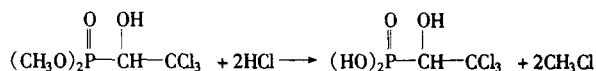


图 1-1 间歇法合成敌百虫工艺流程

(2) 工艺流程

敌百虫合成工艺大致可分间歇法和连续法

间歇法（见图 1-1）三氯乙醛计量加入混合锅后，在冷却、搅拌的条件下，计量加入甲醇，控制流量和温度（ $\leq 40^\circ\text{C}$ ）。待充分混合后，将混合液抽至冷

锅，在负压、冷却、搅拌下缓慢地计量加入三氯化磷，投料质量比为三氯化磷：三氯乙醛：甲醇 = 1:1.2~1.18:0.73~0.78 控制投料速度，反应温度（ $\leq 40^\circ\text{C}$ ），真空度（ $-65 \sim -70\text{kPa}$ ）。尾气经冷凝后去盐酸回收和氯甲烷回收系统；冷凝下的液体料回至冷锅。每批时间约 45~60min，反应结束后，将冷锅料连续加入脱酸器，在负压（ $-85 \sim -90\text{kPa}$ ），加热料温为 80~90℃，脱去料液中溶解的氯化氢气体，控制物料酸度为 $\leq 0.2\%$ （以 HCl 计），每批时间约 30min 然后将经脱酸后的物料投入热锅内，在负压下（ $-75 \sim -90\text{kPa}$ ），搅拌（或鼓泡）料温 100~110℃ 下脱去回流液（约 1~1.5h），即得敌百虫；回流液供下批冷反应套用。

连续法（见图 1-2）甲醇、三氯乙醛分别由各自的计量槽，经流量计控制，连续加入冷却器，完成混合后流入酯化锅内；酯化锅和脱酸器的冷凝液经冷凝器连续流入酯化锅；三氯化磷由计量槽经流量计控制，连续加入酯化锅，在负压（ -80kPa ），冷却（ $40 \sim 50^\circ\text{C}$ ）条件下完成反应。实际配料质量比为三氯化磷：三氯乙醛：甲醇 = 1:1.12~1.18:0.73~0.78。酯化液由酯化锅流入脱酸器，在负压（ $-80 \sim -85\text{kPa}$ ）加热（ $75 \sim 85^\circ\text{C}$ ）下，经用盘成膜状沿壁而下脱去其溶解的氯化氢，控制出口物料酸度为 $\leq 0.1\%$ （以 HCl 计），然后进入缩合锅。在负压（ $-80 \sim -85\text{kPa}$ ），加热（ $90 \sim 95^\circ\text{C}$ ）下，反应生成敌百虫粗品，再进入 1# 升膜、

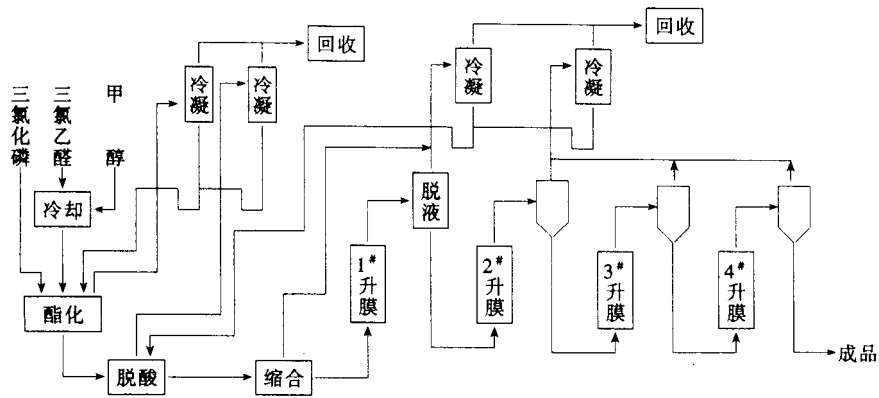


图 1-2 连续法合成敌百虫工艺流程

脱液器、2#、3#、4#升膜，负压（ $< -85\text{kPa}$ ）下，脱去敌百虫中的回流液（脱液器出口温度为 $95 \sim 105^\circ\text{C}$ ，2#、3#、4#升膜出口温度依次递增，4#升膜出口温度为 140°C 较佳）回流液返回脱酸器套用，4#升膜流出的物料经冷却后，即为成品敌百虫。整个系统均处于负压下，注意控制温度及三个原料的流量。

酯化、脱酸的尾气经冷凝后去氯化氢、氯甲烷回收系统。

缩合、脱液、升膜的尾气经冷凝后去氯化氢回收系统。

七、主要设备

(1) 间歇法（见表 1-2）

(2) 连续法（见表 1-3）

表 1-2 间歇法合成敌百虫的主要设备
(2000t/a 折 100%)

设备名称	规格/L	材质	数量/台
反应锅	1000	搪瓷	3
脱酸器	500	搪瓷	2
冷凝器		石墨	4

表 1-3 连续法合成敌百虫的主要设备
(4000t/a 折 100%)

设备名称	规格/L	材质	数量
反应锅	500	搪瓷	1
反应锅	1000	搪瓷	2
脱酸（液）器		搪瓷	2
冷凝器		石墨	5
升膜管	$\phi 50\text{mm} \times 1500\text{mm}$	搪瓷	30

八、三废治理

敌百虫生产过程中，三废主要为废气。废气的主要成分为氯化氢、氯甲烷等。一般按图 1-3 工艺处理。

九、成品分析

敌百虫原药参见 GB 334—81 敌百虫原粉

十、技术经济指标

1. 技术指标

敌百虫有效成分 含量 $\geq 90\%$

酸度（以 H_2SO_4 计） $\leq 1.5\%$

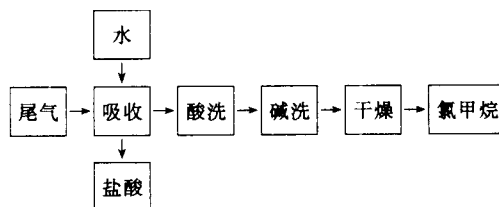


图 1-3 敌百虫生产过程中的三废处理工艺

2. 主要原材料消耗定额

见表 1-4。

表 1-4 敌百虫生产主要原材料消耗定额
(1996年6月市场价)

原料名称	规格/%	消耗定额/(t/t)	单价/元	金额/元
甲醇	≥98	0.5	2500	1250
三氯化磷	≥96	0.6	7000	4200
三氯乙醛	≥96	0.7	11000	7700
合计				13150

应完全，低沸物脱尽，又不使敌百虫碳化分解，有利于成品质量的提高。

在实际投料配比的操作中，间歇法合成的配比是可计量的，而连续法合成的配比，则要依照各个工艺控制点的数据来综合分析而及时调整。应当注意甲醇和三氯乙醛不足和过量都会影响产品的质量。

不论间歇法、连续法，均须维持在一定的负压下进行，以保证安全与质量。其操作条件，操作指标和操作过程是相互制约影响的，当某个工艺条件发生变化时，其他条件和指标必须做相应的调整，使之达到最佳的工艺效果。

主要参考文献

Tomlin, C. The Pesticide Manual. British Crop Protection Council. 1997, 1234

2 敌敌畏 (dichlorvos)

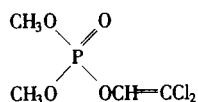
天津农药股份有限公司 姚文彪

一、概述

敌敌畏是一种具有胃毒、触杀、熏蒸和渗透作用的有机磷杀虫剂。1948年美国壳牌公司发表合成专利，1951年德国 W. Perkow 以亚磷酸三烷酯与三氯乙醛反应脱去氯代烷经分子重排制得敌敌畏；1954年德国 W. Lorenz 和美国 A. M. Mettson 先后发现敌百虫在碱性溶液中能脱去氯化氢经分子重排生成敌敌畏。20世纪50年代后期先后投产，并作为杀虫剂推广使用。由于我国敌百虫投产较早，且生产较为成熟，产量较大，因此致力于敌百虫碱解法制造敌敌畏的开发。减压脱水与双溶剂法的研制成功，超过了国外的报道水平，为此法的投产奠定了良好的基础。在我国，敌敌畏首先在天津农药厂投产，随后多厂家亦陆续生产，遂发展成为我国农药的骨干产品之一。

二、产品性质

结构式



分子式 $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}$

相对分子质量 220.98

化学名称 *O*-(2,2-二氯乙烯基)-*O*,*O*-二甲基磷酸酯

理化性质 纯品为无色有芳香气味的液体，相对密度 1.415 (25℃)，*b. p.* 74℃ (133.3Pa)，折光率 n_D^{25} 1.4523，20℃ 时的蒸气压为 1.6Pa，挥发度 25℃ 时为 145mg/m³、30℃ 时为 350mg/m³。室温下水中溶解度约为 10g/L，在煤油中溶解 0.2% ~ 0.3%，能与大多数有

十一、存在问题及讨论

酯化反应是一个激烈的放热、增容和易发生副反应的过程，因此除了降温减压外，还须保证正确的配比，以保证反应正常进行，在缩合脱回流液（升膜）时，须保证有足够的反应时间、温度与真空度，使之既保证反

机溶剂和气溶胶推进剂混溶。水在敌敌畏中溶解 11%、敌百虫在敌敌畏中溶解 30% 以上。它对热稳定。但遇水分解，在室温下，饱和的敌敌畏水溶液 24h 水解速度约 3%；在碱性溶液或沸水中 1h 可完全水解；在 pH11 (28℃)，12min 水解 50%。水解的最终产物有二氯乙醛、磷酸和甲醇。敌敌畏能与卤素、卤化氢等起加成反应，如与溴加成生成的二溴磷也是一个很好的杀虫剂。敌敌畏对铁和软钢有腐蚀性，对不锈钢、铝、镍、Hastelloy 13 和 Teflon 没有腐蚀性。

三、毒性

急性经口 LD₅₀值 (mg/kg)：雄大白鼠 80、雌大白鼠 50，小白鼠 96~100 (纯品) 103.8 (工业品) 急性经皮 LD₅₀值 (mg/kg)：雄大白鼠 107、雌大白鼠为 75；急性吸入 LC₅₀ (mg/L) (4h)：小白鼠 >0.22，大白鼠 >0.20。蓝鳃鱼 LC₅₀ (24h) 1mg/L。对蜜蜂高毒，对鸟有毒，对人 ADI 为 0.004mg/kg。

亚急性与慢性毒性 免经口剂量小于 0.02mg/(kg·d)，饲喂 24 周末引起慢性中毒；剂量在 0.2mg/(kg·d) 以上时，引起慢性中毒，超过 1mg/(kg·d)，对动物肝肾造成严重病变，使胆碱酯酶持续下降。

联合国 FAO 和 WHO 规定敌敌畏每日容许摄入量为 0.004mg/kg。从对人观察，不发生中毒症状的最高经口摄入量为 0.033mg/(kg·d)；吸入蒸气时引起影响的最低剂量为 0.028~0.030mg/(kg·d)。

四、制剂

80%、50% 乳油，2% 烟剂，20% 塑料块缓释剂，0.4%~1% 气溶胶，50% 油剂。

五、应用范围

敌敌畏是广谱性杀虫杀螨剂，对咀嚼口器和刺吸口器害虫都有效。对害虫具有触杀、胃毒和熏蒸作用，触杀作用比敌百虫大 7 倍；其蒸气压较高，熏蒸作用强，对害虫击倒力强而快；杀虫速度快，但持效期短，如与药效长、作用缓慢的杀虫剂混用效果更好。由于持效期短，对钻蛀性害虫如棉铃虫、稻螟等的防治效果较差。主要用于蔬菜、果林、茶、桑、烟草、棉花、水稻、甘蔗、粮仓及卫生等害虫的防治。如菜青虫、小叶蛾、甘蓝夜蛾、斜纹夜蛾、菜螟、黄条跳甲、猿叶虫、二十八星瓢虫、菜叶蜂、菜蚜虫；苹果巢蛾、苹果卷叶虫、刺蛾、梨星毛虫、梨网蝽、蚜虫、红蜘蛛；柑橘潜叶蝇、锈壁虱；茶毛虫、茶叶蜂、茶卷叶蛾、茶梢蛾、茶尺蠖、桑螨、桑蚧、桑木虱；松毛虫、天幕毛虫、大袋蛾、杨树蚜虫、柳毒蛾、竹蝗、鳞翅目幼虫；稻飞虱、螟虫、稻纵卷叶螟；棉蚜、棉红蜘蛛、棉铃虫成虫、棉红铃虫；大豆食心虫等。敌敌畏对高粱极易产生药害，不能使用。对瓜类、玉米、豆类、柳树比较敏感，使用浓度切忌过高。果树花期也易发生药害。

六、主要原料和生产工艺

1. 主要原料及规格

(1) 敌百虫 精制品外观为白色结晶固体，工业品外观为白色或浅黄色固体。含量 ≥ 97%、水分 ≤ 0.4%。符合 GB 334—81 标准。

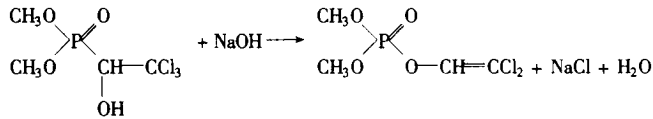
(2) 液碱 外观为浅黄色至蓝色半透明稠状液体，含量 38%~42%。

(3) 苯 外观在室温 (18~25℃) 下呈透明液体，密度 (20℃) 为 0.875~0.880g/ml。

(4) 甲苯 外观在室温 (18~25℃) 下为透明液体，密度 (20℃) 为 0.862~0.868 (g/ml)。

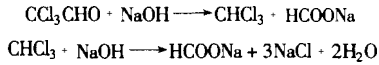
2. 生产工艺

(1) 反应原理 敌百虫与碱反应，脱去氯化氢，经分子重排生成敌敌畏。

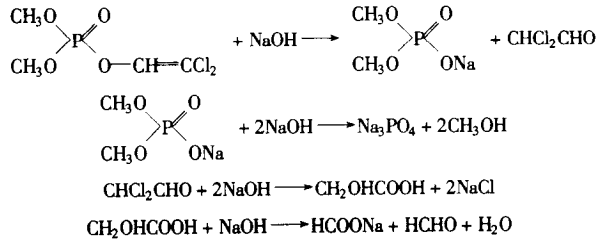


与此同时还发生如下副反应。

敌百虫中的三氯乙醛和碱反应



敌敌畏与碱反应



本文介绍双溶剂法由敌百虫生产敌敌畏。根据敌百虫、敌敌畏在两种溶剂中溶解度的不同，使碱解反应在水相中进行，碱解生成的敌敌畏及时转移到苯相中去，以减少其继续被碱解，从而大大地提高了此法的收率。苯在反应完毕后通过减压蒸馏回收继续循环使用。

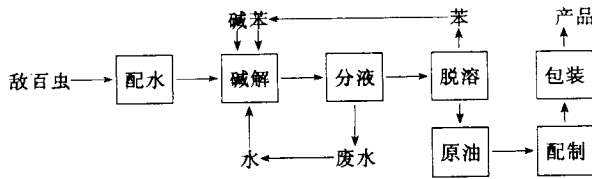


图 2-1 敌敌畏生产工艺流程

将反应液放入分液罐分液，苯层分入苯油储罐，废水分至废水罐。苯油打入高位计量罐，进一步分水后抽入脱苯罐中，在真空度 $\geq 0.06\text{MPa}$ 温度控制 $60 \sim 90$ 时进行脱苯，蒸出苯经冷凝流至苯接受罐，再放入苯储罐为碱解时使用。脱苯后得到的敌敌畏原油放入原油储罐，经冷却、沉降后抽入混配罐。按原油含量计算应加入的乳化剂和苯，投完后混匀，分析合格后再经沉降，最后包装。

七、主要设备

见表 2-1。

表 2-1 敌敌畏生产的主要设备 (3000t/a)

设备名称	规格/L	材质	数量	备注	设备名称	规格/L	材质	数量	备注
敌百虫计量罐	500	搪瓷	1		捕雾器	$\phi 200 \times 1000$	搪瓷	2	
水计量罐	800	A ₃	1		冷凝器	F = 15m ²	A ₃	2	
配水罐	1000	搪瓷	1	附搅拌	苯受器	500	搪瓷	2	
碱解罐	2000	搪瓷	2	附搅拌	分液罐	3000	A ₃	1	
碱计量罐	300	A ₃	1		苯油储罐	3000	A ₃	1	附液下泵
苯计量罐	500	A ₃	1		废水储罐	2000	A ₃	1	
苯油计量罐	1500	A ₃	3		回收苯储罐	3000	A ₃	1	附液下泵
脱苯罐	1500	搪瓷	2	附分配盘	苯储罐	3000	A ₃	1	

续表

设备名称	规格/L	材质	数量	备注	设备名称	规格/L	材质	数量	备注
液碱储罐	10m ³	A ₃	1	附搅拌	输料罐	500	A ₃	1	
苯计量罐	2500	A ₃	1		乳油高位罐	3000	A ₃	1	
混配罐	6000	A ₃	2		乳油计量罐	2000	A ₃	1	
乳化剂计量罐	500	搪瓷	1		真空泵	W-3		4	
原油储罐	3000	A ₃	3		空压机			1	
乳油沉淀罐	3000	A ₃	4						

八、三废处理

敌敌畏生产过程中产生的三废有废水和废气。以生产 1t 100% 敌敌畏计，可产生污水 1071kg（其中有机物量 601kg、无机物量 424kg），废气（主要为苯蒸气）44kg。

废水可配成水溶液使用；新制出的废水可直接用于城市、乡村、部队卫生防蝇灭蚊使用。无用的多余废水可用生化法处理达标后排放，废气集中冷却吸收。

九、成品分析

敌敌畏含量的测定——气相色谱法

1. 仪器

气相色谱仪

鉴定器 热导池；

柱管 不锈钢柱 4.0×2000mm；

固定相 硅油 DC550：上海试剂厂 101 白色担体（王水处理）60~80 目 = 10:100；

载气 氢气。

2. 试剂

甲苯 分析纯

3. 操作条件

柱温 174℃（实际温度）；

检测温度 180℃（实际温度）；

气化温度约 200℃（实际温度）；

桥流 200mA；

气流速度 120ml/min；

纸速 10mm/min；

衰减 1。

4. 测定方法

内标法，以峰高计算。

内标物 十五烷（色谱纯）

称样量 敌敌畏乳油 0.21~0.22g；

敌敌畏原油 0.19~0.20g；

（准确至 0.0002g）；

溶剂 甲苯 1.0ml（准确至 0.1ml）；

进样量 4.0μl；

标准曲线绘制 称取十五烷 0.16~0.19g（准确至 0.0002g），然后按十五烷：敌敌畏分别等于 1:1.5、1:1.3、1:1.1……、1:0.5 系列称取敌敌畏标准样。加甲苯 1.0ml，摇动混溶

后，分别进样 4.0 μ l，制取色谱图，求出敌敌畏与十五烷的峰高比。以峰高比为横轴，质量比为纵轴，绘制标准曲线，或用最小二乘法求出相应的斜率和截距。

样品测定 称取十五烷 0.16~0.19g(准确至 0.0002g)、敌敌畏乳油 0.21~0.22g(敌敌畏原油 0.19~0.20g)，加苯 1.0ml，摇动混匀以后，进样 4.0 μ l，制取色谱图。求出敌敌畏与十五烷的峰高比，敌敌畏含量 % (X_2) 用查标准曲线法求出，或用如下公式计算。

$$X_2 = \frac{(ahi/h_s + b)}{W} \times 100\%$$

式中 a ——标准曲线的斜率；
 b ——标准曲线的截距；
 h_i ——敌敌畏的峰高，mm；
 h_s ——内标物的峰高，mm；
 W_s ——内标物的质量，g；
 W ——样品的质量，g。

十、技术经济指标

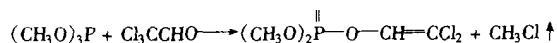
技术指标

收率(以敌百虫计)	80%
原油含量	86%~92%
原油含酸	$\leq 0.15\%$
原油含水	$\leq 0.05\%$
原油含敌百虫	1.0%~2.5%
原油外观	浅黄色至黄棕色透明液体

十一、存在问题及讨论

碱解法生产敌敌畏至今已有数十年的历史，经各厂家的不断努力，生产有了很大的改进和提高，部分厂家已实现了微机控制。随着开放形势的需要，敌敌畏生产必须进行更大的突破，否则难以参加市场竞争。如(1)产品质量还不够高。目前原油含量最高虽可达 93%~95%，与国际市场水平 98%以上相比，仍存在一定的差距。这是碱解法本身及使用工业敌百虫所致，因此去掉敌百虫中杂质及使敌百虫 100%的碱解是提高敌敌畏的关键所在。(2)碱解法的收率还不够高。虽然我们过去从国外文献的 60%提高至双溶剂法的 80%，有了较大的突破，但客观要求我们必须继续提高。近年来已有人作了大量工作，如用戊醇作油相收率可达 86%，相转移催化碱解收率可达到 90%，因此碱解法生产敌敌畏将不断得到改进和完善。

目前国内对亚磷酸三甲酯一步法合成敌敌畏的研制进展较快，部分厂家已经投产。其工艺路线为



该工艺路线简单，反应速度较快，反应温度在 60~70 之间。生产过程中除氯乙烷回收外没有三废产生。该法设备简单，且基本无设备腐蚀。产率以三氯乙醛计 90%左右(有报道可达 93%)。

一步法制得的产品药效好。产品质量可达 95%以上(GB 2549—81 气相色谱分析)。生产中因亚磷酸三甲酯投用过量，故产品透明度好，外观颜色较浅，且因产品酸度和水分少，

常温下热稳定性好，但高温下较差。

该路线能产生较好的经济效益。与敌百虫碱解法相比，每吨原药成本可降低 2500 元左右，因此是一条较有发展前景的生产工艺路线。

主要参考文献

- 1 Martson, A. M. et al., *J. Agric. Food Chem.* 1955, 3: 319
- 2 GB 775085.1951
- 3 US 2956073.1960
- 4 US 2861912.1958
- 5 Abbott, D. C. et al., *Pestic. Sci.* 1970, 1, 10
- 6 Luke, M. A. et al., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1981, 64: 1187
- 7 Zweig, G. *Anal. Methods for Pestic Plant Growth Regul.* New York: Academic Press.1972, 6: 529

3 久效磷 (monocrotophos)

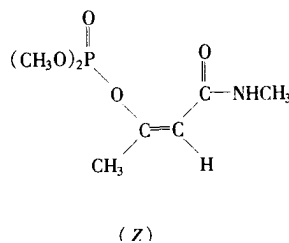
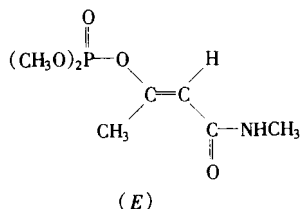
沈阳化工研究院 诸锡云

一、概述

久效磷是一高效内吸性有机磷杀虫剂。1965 年分别由瑞士 Ciba 公司、美国 shell 公司开发成功，是国际市场上的一个重要品种，目前久效磷国内已发展成一个大吨位的农药品种。

二、产品性质

结构式



分子式 $C_7H_{14}NO_5P$

相对分子质量 223.2

化学名称 *O,O*-二甲基-*O*-[1-甲基-3-(甲胺基)-3-氧-1-丙烯基]磷酸酯

物化性质 久效磷工业品为红棕色油状液，冷却时即能变成固体结晶。纯品为白色结晶，有轻微的酯味，*m.p.* 54 ~ 55℃，*b.p.* 125℃/0.4Pa，能溶于水、丙酮、乙醇、二氯乙烷等溶剂，稍溶于乙醚、二甲苯，几乎不溶于柴油和煤油。它在低级醇和乙二醇中不稳定，但在煤油及高级醇和高级二元醇中较稳定。久效磷的水溶液（如 2mg/L）在 pH1 ~ 7，38 半衰期为 22 ~ 23d，当 pH 值 > 7 时，水解速度迅速增加。对黑铁板、滚筒钢、不锈钢（304）和铜有腐蚀性，但不腐蚀玻璃、铝和不锈钢（3.6）。不能与碱性农药混用。

久效磷具有 *E* 体和 *Z* 体两种几何异构体（见结构式），所显示的生物活性主要由 *E* 体所致，在工业品中 *E* 体在两种异构体中比例约占 92% ~ 95%。

三、毒性

久效磷对大鼠急性经口 LD_{50} 为 16 ~ 21mg/kg，对兔的急性经皮 LD_{50} 为 354mg/kg。用含久效磷的饲料喂大鼠和狗两年，对大鼠的无毒作用剂量为 1.0mg/kg，对狗无毒作用剂量为

1.6mg/kg，在一般使用浓度下，对鱼、贝毒性不大，对虾毒性大，对硬头鳞的 LC_{50} (24h) 为 12mg/L，对铜吻鳞鳃太阳鱼为 23mg/L，对蜜蜂有毒。

四、制剂

40%、50% 乳剂，5% 颗粒剂。

五、应用范围

久效磷是一种有较强内吸和触杀作用的杀虫剂，具有速效和特效的特点，可用于防治各种作物的螨类、刺吸式口器害虫、食叶甲虫、棉铃虫和其他鳞翅目幼虫，效果优良，并有两周左右的持效期。久效磷对某些果树和高粱易产生药害，对蜜蜂有毒，养蜂处的开花期不宜使用。

六、主要原料和生产工艺

1. 主要原料及中间体

见表 3-1。

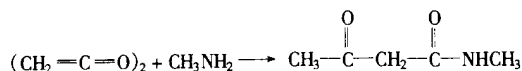
表 3-1 主要原料及中间体规格

名 称	规格/%	名 称	规格/%
双乙烯酮	≥95	液氯	工业钢瓶
甲胺	40	乙酰基乙酰甲胺	65% 水溶液
尿素	95	α-氯代乙酰乙酰甲胺	干品 90% 左右
二氯乙烷	工业	亚磷酸三甲酯	≥90%
食盐	精制		

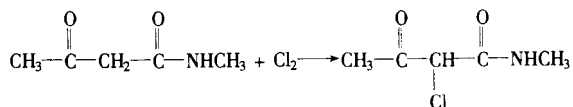
2. 生产工艺

(1) 反应原理

乙酰基乙酰甲胺（简称酰胺）的合成



② α-氯代乙酰乙酰甲胺 简称一氯化物 合成



久效磷的合成

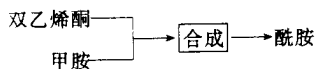
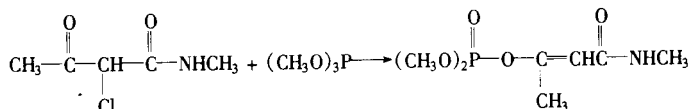


图 3-1 酰胺工序流程

(2) 工艺流程

酰胺工序（见图 3-1）在 2000L 搪瓷釜中投入约 650kg 40% 甲胺，在搅拌下冷却到 0℃，然后在冷却下慢慢滴加新蒸出的双乙烯酮（95%）约 700kg。反应放热，控制滴加速度，使反应温度不超过 20℃，约 3h 加完。保温 30min，检测双乙烯酮转化是否完全，然后中止反应，可得约 1350kg 酰胺，含量 65% 左右，收率 96% 以上。

② 一氯化物合成（氯化工序，见图 3-2）在 2000L 搪瓷反应釜中，投入 350L 酰胺水溶

液(65%)加约600L尿盐水(由食盐、尿素配成的水溶液),再加少量二氯乙烷,搅拌冷却到-15℃以下,然后慢慢通入氯气约165kg,约3~4h通完,取样分析合格后,抽入萃取釜。在萃取釜中,将氯化反应液加热到40℃,用2000L二氯乙烷分4次萃取,第四次留作下一批第一次萃取液用。合并前三次萃取液,抽入2000L浓缩釜,在常压下,将部分二氯乙烷蒸出,剩余约800L浓一氯化物产品,经分析计量后,趁热抽入合成釜进行下一步反应,一氯化物收率约80%,浓一氯溶液含量控制在一氯化物30%左右。

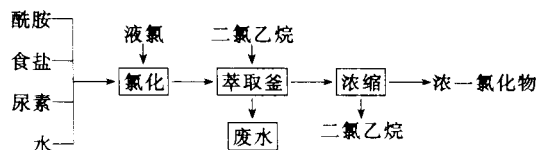


图 3-2 氯化工序流程

氯化反应中,产生的废水可以循环套用 1/2,其余的废水经萃取,碱解等预处理后,再经稀释后进行生化处理。

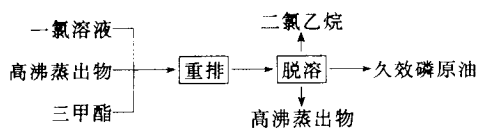


图 3-3 久效磷合成工艺流程

久效磷合成(重排工序,见图 3-3)在2000L反应釜中,投入上述一氯溶液约800kg(含量约30%)和上一批反应收集的蒸出物约150kg,慢慢加热到60℃,然后滴加亚磷酸三甲酯280kg(90%以上)。反应放热,注意控制滴加速度,使温度缓慢上升至回流,约1h加完。加完后回流反应3h,回流温度80~85℃,然后在真空下将二氯乙烷脱除。当真空和温度达60℃/86645Pa(表压)时,收集蒸出物,直到真空达93310Pa(表压),温度达85℃无馏出物为止。冷却到50℃出料,即得到久效磷原油约450kg。

原油含量:76%~80%(化学法);68%~72%(气谱法);反应收率:98%(化学法),88%(气谱法)。

七、主要设备

见表 3-2。

表 3-2 久效磷合成工艺的主要设备(1000t/a)

设备名称	规格/L	材质	数量	设备名称	规格/L	材质	数量
反应釜	2000	搪瓷	14	计量槽	1000	A ₃	14
冷凝器	10m ²	搪瓷	5	储罐	2000	A ₃	2
冷凝器	5m ²	搪瓷	4	储罐	2000	搪瓷	2
计量槽	1000	不锈钢	3				

八、三废处理

久效磷主要三废是氯化废水,废水量约2t/t100%产品,其主要成分是含有NaCl、尿素、HCl及少量酰胺,其COD值约 8×10^4 mg/kg。此废水可以循环套用50%,剩余的废水进一步萃取回收少量酰胺和氯化物,再用氨水中和后,可用作化肥使用。也可用液碱中和再稀释后进一步作生化处理。

此外,久效磷合成时,产生氯甲烷气体,可以在净化后压缩回收。

九、中间体及成品的分析

1. 酰胺的分析

采用溴化法进行定量分析,称取0.1g(准确至0.0002g)样品溶于25ml KBrO₃-KBr溶液,用盐酸酸化,使生成的新鲜溴与酰胺活泼氢发生取代反应,再用碘基水杨酸除去过量的溴,

然后加入 10%20ml KI，与溴化酰胺发生定量反应，析出定量的 I_2 ，再用硫代硫酸钠标准溶液滴定，计算其含量。

2. 一氯化物的分析

采用碘量法进行分析，取定量的一氯化物试样，加少量水溶解后，再加入 25ml5% KI 及 5ml 稀盐酸，塞上瓶盖，置于 65~70℃，加热 40min，此时，氯化物与 KI 发生定量反应，析出定量 I_2 ，然后用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定，计算其含量。

一氯化物及其副产二氯化物，也可用气相色谱定性、定量分析。

3. 久效磷的分析

(1) 化学分析 久效磷及副产在 NaOH 溶液中可与 I_2 液发生定量反应，而在 Na_2CO_3 溶液中久效磷则不发生反应，而副产杂质可以定量反应，用此原理可定量分析久效磷含量

(2) 气相色谱法

仪器 气谱仪氢焰离子检测器，玻璃气化室或柱头进样装置

色谱柱 2.2~4mm×2m 硼硅玻璃柱，内装 7%OV-17/Gas Chrom Q (80~100 目)

内标 正二十烷或邻苯二甲酸二丙酯

柱温 190℃ 气化温度 220℃

检测温度 210~250℃

气体流速 N_2 30ml/min H_2 30ml/min O_2 300ml/min

十、技术经济指标

1. 技术指标

酰胺收率 $\geq 96\%$

氯化收率 $\geq 80\%$

重排收率 $\geq 98\%$ (化学法), $\geq 88\%$ (气相色谱法)

久效磷原油含量 76%~80% (化学法), $\geq 68\%$ ~72% (气相色谱法)

总收率 (以双乙烯酮计) $\geq 75\%$ (化学法), $\geq 67\%$ (气相色谱法)

2. 主要原材料消耗定额 (见表 3-3)

表 3-3 久效磷的消耗定额 (t/t100%久效磷)

原料名称	规格/%	消耗定额/(t/t)	备注	原料名称	规格/%	消耗定额/(t/t)	备注
双乙烯酮	95	0.591	以气谱分析 结果计算	氟气	工业	0.453	
甲胺	40	0.544		二氯乙烷	工业	0.350	
尿素	95	0.322		三甲酯	≥ 90	0.877	
食盐	工业	0.240					

十一、存在问题及讨论

久效磷合成工艺中，氯化收率偏低，一氯化物含量也较低，是影响久效磷含量偏低的一个主要原因。另外，参加重排反应的亚磷酸三甲酯含量也较低，同时，工艺配比也较高，加上重排收率 (以气相色谱法计) 也不尽人意，也是影响久效磷质量提高的重要因素。这些问题应在今后的研究工作中进一步加以解决。

主要参考文献

- 1 Casida. J. E. et al. J. Agr. Food Chem. 1965, 13: 103
- 2 DE-06 1964535.
- 3 化工部科技局，中国科技情报所编，农药研究报告选集 (1949~1979)，北京：科技文献出版社，1980.136~140

4 磷胺 (phosphamidon)*

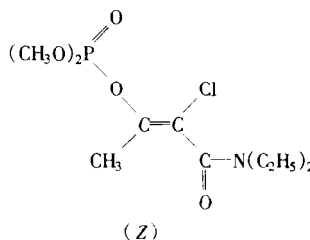
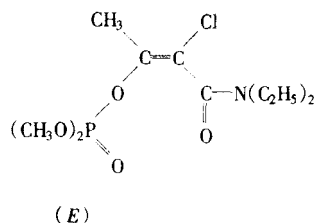
南开大学元素所 邵瑞链

一、概述

磷胺为一广谱的有机磷杀虫剂，可防治棉花和水稻等作物的多种刺吸式和咀嚼式害虫。1956年 F. Bachmann 和 J. Meierhans 首先介绍磷胺的杀虫活性，后经 Ciba AG 公司开发形成产品 (Ciba 570)。我国早已生产。

二、产品性质

结构式



分子式 $C_{10}H_{19}ClNO_5P$

相对分子质量 299.7

化学名称 *O, O*-二甲基-*O*-[2-氯-2-(二乙氨基甲酰)-1-甲基]乙烯基磷酸酯

物化性质 纯品为淡黄色液体，*b.p.* 94°C/5.33Pa，蒸气压 3.33Pa (20°C)，相对密度 (d_4^{25}) 1.2132，折射率 (n_D^{25}) 1.4721，通常含 70% 的 *Z* 体和 30% 的 *E* 体，*Z* 体有较高的杀虫活性。与水、醇、丙酮、乙醚、二氯甲烷互溶。难溶于石油醚，在己烷中的溶解度为 3.2%。20°C 时水解半衰期：pH5 为 60d，pH7 为 54d，pH9 为 12d。对钛、马口铁和铝有腐蚀作用，用聚乙烯容器进行包装。

三、毒性

磷胺对大白鼠急性经口 LD_{50} 为 20mg/kg，急性经皮 LD_{50} 为 374mg/kg，对兔皮肤和眼有轻微刺激作用。两年饲喂试验无作用剂量：大白鼠 1.25mg/(kg·d) 狗 0.1mg/(kg·d)，无积累作用。鲤鱼 LC_{50} (48h) 为 38mg/L，对蜜蜂高毒。

四、制剂

80、50% 乳油。

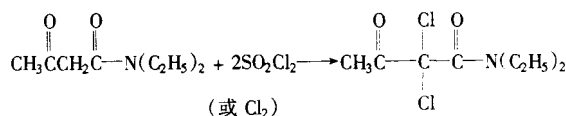
五、应用范围

磷胺为一内吸性杀虫剂，稍有触杀活性。对棉蚜、棉红蜘蛛、稻二化螟、稻叶蝉、稻飞虱等有优良的防效，对甘蔗螟虫、大豆食心虫、梨小食心虫等也有较好的防治效果。水果、蔬菜等作物在收获前 21 天内禁用。

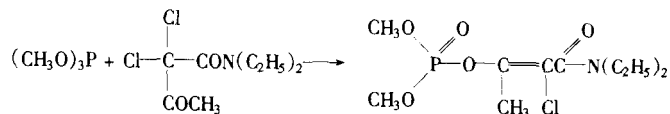
六、合成

1. 合成反应式

(1) α, α -二氯代-*N, N*-二乙基乙酰乙酰胺的制备



(2) 磷胺的合成



2. 合成方法简述

(1) α, α -二氯代-*N, N*-二乙基乙酰乙酰胺的制备

在反应瓶中放入 157g (1mol) *N, N*-二乙基乙酰乙酰胺, 在 20℃慢慢滴加 283g (2.1mol) 氯化硫酰。反应混合物升至 47℃, 在 50 继续反应 20min, 用水泵减压蒸去低沸物, 剩余物用 300ml 苯稀释, 用 NaHCO_3 和 H_2O 洗至中性, 干燥。然后脱去溶剂减压蒸馏, 得产物 192g, 收率 85%。b.p. 92.5 ~ 93℃/24Pa, n_D^{25} 1.4813。

在工业化实施中, 改为氯气直接氯化。

(2) 磷胺的合成

将 113g (0.5mol) α, α -二氯代-*N, N*-二乙基乙酰乙酰胺溶于 150ml 氯苯中, 加热沸腾, 在 15min 内, 滴加 68g (0.55mol) 亚磷酸三甲酯, 有氯甲烷气体逸出。持续反应 1h。减压脱去氯苯, 真空蒸馏得油状液体产品 124g (0.415mol), b.p. 92℃/5.33Pa, 收率 83%, n_D^{25} 1.4718。

我国工业生产已改为无溶剂直接反应法, 优惠条件为:

原料配比 亚磷酸三甲酯: 二氯乙酰乙酰胺 = 1.15:1

滴加速度 50 ~ 70kg/h

反应温度 (85 ± 5)℃

反应时间 5h

主要参考文献

- 1 Bachmann, F. & Meierhans, J. *Bull. Cent. Int. Antiparasit.* Nov. 1956, 18
- 2 BE 552284.
- 3 US 2908605
- 4 Anlinker, R. Beriger, E. Geiger, M. Schmid, K. *Helv. Chim. Acta.* 1961 . 44: 1622
- 5 Sittig, M. *Pesticides Process Encyclopedia.* Noyes Data corporation. 1977. 380
- 6 化工部农药信息总站, 国外农药品种手册(新版合订本), 1996. 46
- 7 张育苍, 杨建华, 农药研究报告选集(1949~1979). 北京: 科技文献出版社, 1981. 133

5 特丁磷 (terbufos)

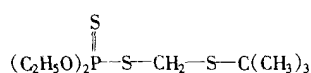
天津农药股份有限公司 姚军

一、概述

特丁磷是一种高效、内吸、广谱性有机磷杀虫剂, 因其毒性较高, 只能作土壤处理剂或拌种剂。美国氰氨公司 (American Cyanamid Co.) 1974 年注册登记, 中国目前只有天津农药股份有限公司独家取得登记, 并已形成批量生产。

二、产品性质

结构式



分子式 $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PS}_3$

相对分子质量 288.43

化学名称 *S*-(特丁硫基)甲基-*O, O*-二乙基二硫代磷酸酯

物化性质 纯品为无色透明液体，工业品为无色或浅黄色液体， m.p. - 29.2℃， b.p.69℃/1.3Pa，蒸气压 25℃时为 3.3×10^{-2} Pa，相对密度 (d_4^{20}) 1.1125，折射率 (n_D^{20}) 1.5254，闪点 88℃。溶解度：在 20 水中为 10~15mg/L，易溶于丙酮、醇类。芳烃和氯代烃中。在 120 以上或 pH<2 或 pH>9 的条件下分解，在中性或弱碱性条件下较稳定。

三、毒性

特丁磷属剧毒农药，大白鼠急性经口 LD₅₀1.6mg/kg(雄)，5.4mg/kg(雌)，急性经皮 LD₅₀1.0~7.4mg/kg。以 20 倍稀释液对大白兔的眼无刺激性，小白鼠细胞微核测定结果呈阴性，Ames 试验结果呈阳性。喂大鼠两年、小鼠一年半，试验结果表明，除胆碱酯酶降低病症外，无其他有害影响。在动植物体内及土壤中容易降解，在食物链和环境不积累。制成 5%~10% 颗粒剂，使用时不会对环境和人、畜造成危害。

四、制剂

主要加工制剂有：2%、5%、10%、15% 颗粒剂。

五、应用范围

特丁磷为高效、内吸、广谱性杀虫剂对土壤害虫有效 能防治花生、甜菜、甘蓝、玉米、棉花、大豆、水稻、甘蔗等作物的害虫；如玉米食根、叶甲幼虫、甜菜根斑蝇、甘蓝根花蝇、葱蝇、金针虫、马陆、红蜘蛛、蚜虫、蓟马、叶蝉、螟虫及线虫等。常用量为 60~120g/亩。

六、主要原料和生产工艺

1. 主要原料及中间体

(1) 主要原料 见表 5-1。

表 5-1 特丁磷主要原料及规格

原料名称	指标/%	原料名称	指标/%
无水乙醇	无色透明液体 ≥99.5 (V/V) ≤0.5 (含水)	三乙胺	≥99
		甲醛	≥37 ≤0.1 (游离酸)
五硫化二磷	黄色或灰绿色片状 m.p.270~280℃ ≤4℃	异丁烯	≥98
		硫化氢	≥99
		大孔树脂	酸性

(2) 中间体

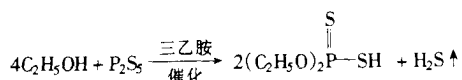
二乙基二硫代磷酸 [简称乙基硫化物， $(C_2H_5O)_2P(=S)SH$] 相对分子质量 186，纯品为无色透明油状液体，b.p.81~82℃/666Pa。工业品为棕黑色油状物，含量在 90% 以上，水不溶物 ≤6%。

特丁硫醇 [$(CH_3)_3CSH$] 相对分子质量 90.19，纯品及工业品均为无色透明液体，m.p.1.11℃，b.p.64.22℃，相对密度 0.798~0.801，有异臭味，易挥发。

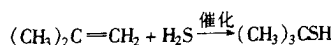
2. 生产工艺

(1) 反应原理

乙基硫化物的合成



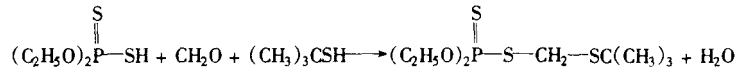
特丁硫醇的合成



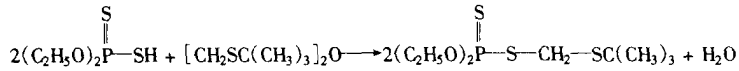
也可用卤代烷法制备特丁硫醇



特丁磷的合成



也可用双(叔丁硫基甲基)醚法合成收率达 98%。



(2) 工艺流程

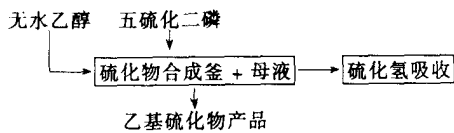


图 5-1 乙基硫化物合成工序流程

乙基硫化物合成工序(见图 5-1) 在 2000L 反应釜中加入定量乙基硫化物做为母液, 开真空系统及搅拌, 用真空将所需片状五硫化二磷抽至反应釜中, 维持在微负压 4kPa ~ 8kPa 向反应釜投入定量三乙胺。在 20℃ 时将定量无水乙醇慢慢滴加入反应釜中, 控制反应釜液温在

20~80 之间, 反应 4h, 然后将反应温度逐渐降至 45 以下, 停止反应, 物料经取样分析, 合格后用真空抽入乙基硫化物储罐内沉降备用。

特丁硫醇合成工序(见图 5-2) 将装有催化剂的合成塔预热至 70℃, 按一定配比将异丁烯气体和干燥的硫化氢气体通入混合器, 混合气体进入预热器预热, 控制一定温度再进入合成塔, 保持稳定的流速使反应气体从塔顶进入冷凝器, 经分离器将未反应的混合气体送回混合器, 分离出的液体即为特丁硫醇产品。该项合成为连续化流程。

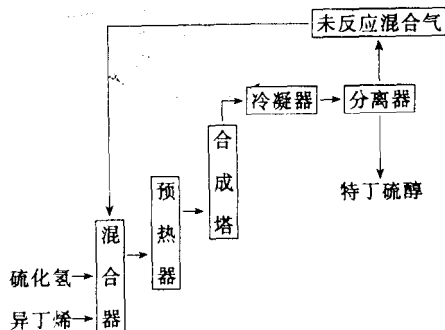


图 5-2 特丁硫醇合成工序流程

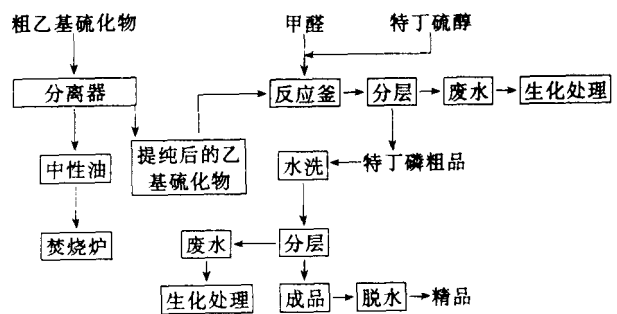


图 5-3 特丁磷合成工序流程

特丁磷合成工序(见图 5-3) 将定量提纯后的乙基硫化物投入反应釜中开搅拌, 控制一定温度投入定量甲醛, 再控制一定温度投入定量特丁硫醇, 反应 6h 后降温至 30 以下, 分层, 原油再经水洗分层, 得特丁磷成品, 在一定温度下真空脱水, 分析合格后得特丁磷精品, 分装出厂。

七、主要设备

见表 5-2。

八、三废处理

特丁磷合成过程中, 主要三废为酸性废水每吨产品约产生 5t 有毒有害废水, 主要含少

表 5-2 特丁磷 (500t/a) 合成工序主要设备

设备名称	规格/L	材质	数量	设备名称	规格/L	材质	数量
合成釜	5000	不锈钢	2	特丁硫醇储罐	5000	不锈钢	1
水洗釜	5000	不锈钢	1	特丁硫醇计量罐	1000	不锈钢	1
分液罐 (锥形)	5000	不锈钢	2	甲醛储罐	5000	不锈钢	1
脱水罐	2000	不锈钢	1	甲醛计量罐	1000	搪瓷	1
乙基硫化物精制釜	5000	搪瓷	1	特丁磷储罐	10m ³	不锈钢	2
乙基硫化物计量罐	5000	搪瓷	1	回流冷凝器	10m ²	不锈钢	2

量甲醛、乙基硫化物和特丁硫醇，有恶臭。必须经烧碱中和至碱性，再用次氯酸钠氧化脱臭后，再去生化处理。

乙基硫化物合成过程中，产生的三废主要为硫化氢气体，经负压三级碱吸收成硫化氢钠，可做为硫化氢的气体发生原料使用。

特丁硫醇合成过程中，其三废主要为带有恶臭的尾气，需经碱吸收，次氯酸钠氧化，活性炭吸附脱臭后方能排入大气。

九、中间体及成品分析方法

1. 特丁硫醇分析

采用气相色谱法。

仪器 SQ 203 热导池检测器

色谱柱 3mm × 2m 玻璃柱

10% SE-30/chromosorb w. HP80 - 100 目

内标物 乙基苯

柱温 50℃

气化温度 120℃

检测温度 170℃

气体流速 N 10ml/min

2. 乙基硫化物分析

采用化学分析 (中和法)。

试剂和溶液

氢氧化钠 0.1mol/L 标准溶液

酚酞指示剂 1%

混合指示剂 1 体积 0.1% 甲基红乙醇溶液与 5 体积 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液混合而成

测定手续 称取试样 0.4 ~ 0.6g (准确至 0.0002g)，加入 50ml 蒸馏水及三滴混合指示剂，用 0.1mol/L NaOH 标准溶液滴定至绿色，记下体积 V_1 ，再加入酚酞指示剂 3 滴，用 0.1mol/L NaOH 标准溶液继续滴定至粉红色即为终点，记下体积 V_2

$$\text{乙基硫化物含量 (\%)} = \frac{C[V_1 - (V_2 - V_1)] \times 0.1862}{G}$$

3. 特丁磷含量分析

采用气相色谱法。

仪器 SQ 203 氢火焰离子化检测器

色谱柱 3mm × 1m 玻璃柱

10% QF-1/Chromosorb W-HP 80 - 100 目