

甲胺磷合成工艺改进及其进展

诸锡云

(化工部沈阳化工研究院)

甲胺磷是一很有特点的有机磷杀虫剂,尽管它毒性较高,但由于杀虫谱广,效果好,加之生产工艺简单,原料易得,生产成本较低,经济效益好,目前已发展成为我国农药生产中吨位最大的品种,其年生产能力已达6万吨(50%乳油)以上。

我国目前有30多家工厂生产甲胺磷,其生产工艺路线基本上采用“先胺化后异构”的路线,但由于各厂生产技术、设备条件及管理水平的不同,生产水平有着较大的差距,但总的生产水平不高。目前,从较好的生产厂看,原油总收率(以 PSCl_2 计),约为61%左右(化学法)(以薄层法计为57%左右),原油含量为72%左右。大部分生产厂家的总收率只有57%左右,原油含量一般为70%左右,而国外原油含量可达75%(薄层法)以上。

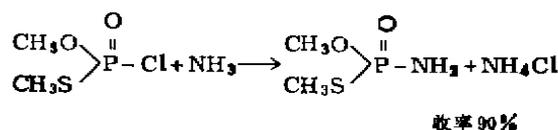
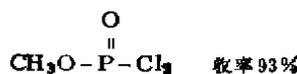
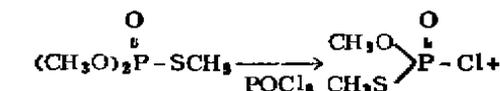
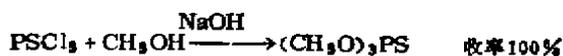
为了改进提高甲胺磷目前的生产水平,我院及其他科研单位对此做了不少工作。现将我们了解的国内外合成工艺改进及新的合成路线介绍一下,希望能有助于甲胺磷生产工艺改进和提高。

一、新的合成工艺路线

在甲胺磷的合成路线中,除现行的路线外,其他两条路线,即“先异构后胺化”、“水解异构化”。沈阳化工研究院、天津农药厂、上海农药研究所、浙江化工研究院都做了不少工作,并有过报道,此处不再赘述。现介绍一些其他新的合成方法供参考。

1. 硫代磷酸三甲酯法

反应式:



(1) 酯化

用三氯硫磷与甲醇反应,利用色谱跟踪反应情形,可以获得几乎定量的硫代磷酸三甲酯。

(2) 异构化

硫代磷酸三甲酯在三氯化铁催化下,可以获得87%的收率。如,将47克 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$ 溶于惰性溶剂中,搅拌下加入33.5克无水三氯化铁,可得77克结晶。此结晶为 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{SCH}_3 \cdot (\text{FeCl}_3)_2$,熔点 $135 \sim 138^\circ\text{C}$,用氯化钙水溶液水解,分出油层,可得沸点 103°C 的产品 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{SCH}_3$,收率为87%左右。

(3) 氯化

将 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{SCH}_3$ 在三氯氧磷的氯化作用

下,可以获得含量很高的中间体 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{SCH}_3 + \text{Cl}$

例如,将0.1摩 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{SCH}_3$ (15.6克)在搅拌下与0.1摩三氯氧磷 (15.3克)在 60°C 反应,用气相色谱控制终点。约2小时后,反应

• 沈阳,110021

完成。可得含量51%的 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \rangle \text{P} - \text{Cl} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix}$ ，收率98.2%。经真空蒸馏，可得15.23克无色液体，沸点 54~56℃/0.4 毫米汞柱，蒸馏收率94.9%，氯化总收率为 93.19%，该反应也可用五氯化磷代替三氯氧磷。

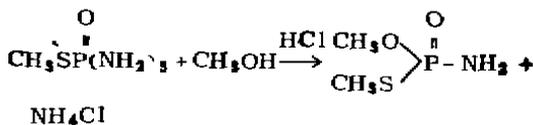
(4) 胺化

$\begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \rangle \text{P} - \text{Cl} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix}$ 是一个十分活泼的氯化物，它与 NH_3 反应后，可得纯度很高的甲胺磷，收率70~

90%。例如，4克 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \rangle \text{P} - \text{Cl} \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix}$ 与 NH_3 在200毫升氯仿中反应，注意冷却，反应温度不超过25℃，约20分钟后反应结束，除去 NH_4Cl 和溶剂，可得纯度很高的结晶产品 2.7 克，熔点39~40℃，收率71%。

这一方法合成甲胺磷收率、含量都很高，在工业化问题上，主要考虑解决氯化产品的分离和胺化时有机溶剂中 NH_4Cl 过滤问题。

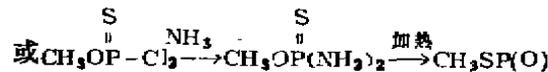
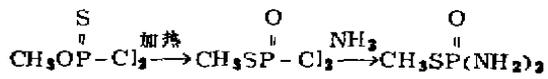
2. 硫代磷酸双胺法



将 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S} \rangle \text{P}(\text{NH}_2)_2 \\ \text{S} \end{matrix}$ 在 -5℃ 与 $\text{CH}_3\text{OH} - \text{HCl}$ 溶液或气体 HCl 反应，温度不超过 0℃，反应1小时后，分离 NH_4Cl ，脱去甲醇，可得产

品 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \rangle \text{P} - \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3\text{S} \end{matrix}$ ，收率71%。

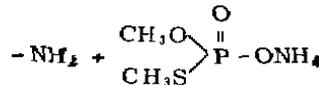
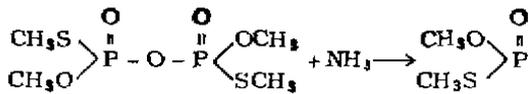
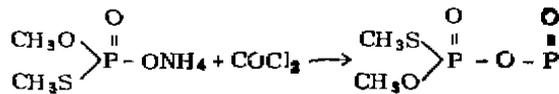
$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{S} \rangle \text{P}(\text{NH}_2)_2 \\ \text{S} \end{matrix}$ 可以用以下方法合成：



$(\text{NH}_2)_2$

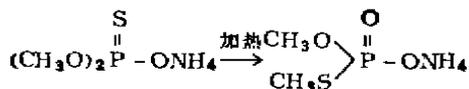
此法类似于“先异构后胺化”路线，工业化问题主要也是 NH_4Cl 与有机溶剂分离问题。

3. 光气法



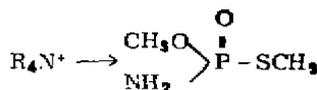
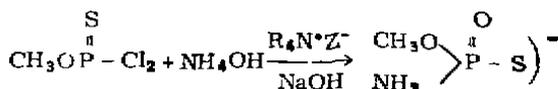
第一步，由铵盐在惰性溶液中与光气反应生成焦磷酸酯，产品收率为98%。生成的焦磷酸酯与氨进行胺解反应后，生成一分子甲胺磷，一分子铵盐，经分离后，铵盐可以循环再用。胺解一步收率为98%，总收率95%。

铵盐可以用下法制备：



此路线收率较高，但也需解决产品与铵盐的分离问题。此法用光气作原料，生产推广受到一定限制。

4. 水解一步法



反应实例：将16.8份 $\begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O} \rangle \text{P} - \text{Cl}_2 \\ \text{S} \end{matrix}$ (含量>98%) 与0.03份四价铵盐在过量的 NaOH 和氨水中于 10~20℃ 反应，可用气相色谱跟踪反应。待反应原料消失后，滴加稍过量的甲基化试剂如 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 。保温反应 1~2 小时，反应产物用有机溶剂萃取，脱溶后，可得收率90%、含量85%的甲胺磷。

该法合成路线简单，合成原料与我国现生产工艺相同，而且产品收率高，原油含量亦高。虽然生产中将多一步萃取工艺，且硫酸二甲酯用量较大，但仍然是一条新的值得研究和

探讨的合成路线。

二、现行工艺路线的改进

(1) “非深度异构化”法

近年来拜耳公司发表了将非深度异构的甲胺磷产品经蒸馏，结晶分离，回收精胺而获得高质量产品的过程。台湾一些甲胺磷厂家也透露了采用类似的合成方法获得高质量、高收率的信息，现将此法举例简介如下：

例 1. 在一连续反应器中，同时以一定速

度连续加入 $(\text{CH}_3\text{O})_2\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}-\text{NH}_2$ (180 克/分) 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (7.5 克/分)，保持 60℃ 反应，停留时间 25 分钟。然后连续流入一结晶釜，釜温 9℃，停留时间 45 分钟。由结晶釜流出的物料经连续离心机分离，得 66 克/分的甲胺磷结晶，含量 94.3%。24 小时投 261.5 公斤精胺，得纯结晶物 91.2 公斤，母液在“再异构釜”内 60℃ 反应 1 小时，可得甲胺磷原油 169.1 公斤，含量 70.3%。

两步产品总收率 85.1%，原油平均含量为 78.71% (气相色谱法)。

例 2. 以 50% 的精胺和 50% 循环使用的精胺 (含硫酸二甲酯) 混匀后，以一定流量投入不锈钢管连续反应器，同时连续加入总量 1.5% 的 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ，在 60℃ 停留 1 小时，然后经薄膜蒸发器，在 155℃/2 毫米汞柱真空下，加热脱去 50% 的反应原料，用以循环使用。残余物冷却到 45℃，即得甲胺磷原油结晶，含量 88%，相应收率为 90%。

由上两例看出，该法的主要技术关键是在异构化时，采用“非深度异构”，以避免异构化后生成的甲胺磷进一步转化，而未反应的精胺通过结晶或减压蒸馏的手段分离出来，再进一步异构化。这样，可以获得高质量的原油，同时还提高了产品收率。该法只是在现行工艺中异构化部分进行了改进，工艺设备变动不大。主要的技术难题在于如何解决好结晶分离或如何获得较高的真空。解决好了这些问题，该法是容易推广的，甲胺磷生产的水平就将有较大提高，因此它也是很值得研究的课题。

2. 生产工艺条件的改进

为了在现有工艺上获得高收率、高含量的产品，我院甲胺磷小组，针对现有工艺中中间体氯化物和精胺的收率含量不高，进行了工艺条件的改进并获得了成功。小试验结果：甲基氯化物收率 (以 PSCl_2 计) 为 87%，含量 95% (气相色谱法)，胺化收率 (以氯化物计) 为 95%，精胺含量 95%，异构化收率 (以精胺计) 85%，原油含量 (化学法) 75% 以上，原油总收率 (以 PSCl_2 计) 70%。

在小试基础上，我们在国内三明、石家庄、江门等 8 个农药厂进行了推广，总生产吨位近 1 万吨 50% 乳油。在甲胺磷生产装置上进行改进后，原油总收率 (以 PSCl_2 计) 达 65% 以上，原油含量达 74% 左右 (化学法)。其中间体甲基氯化物收率 (以 PSCl_2 计) 为 85% 左右，含量平均 93%，比原有的生产水平有了较大的提高。

三、对我国甲胺磷生产工艺改进的几点看法

1. 从现在工艺看，经我院工艺改进提高后，原油含量 (薄层法) 可达 70%，虽已有了相当大的提高，但与国外 75% 的水平比较仍有不小差距。笔者认为，要达到国外原油含量水平，主要从以下几方面努力。

(1) 进一步深入研究异构化反应，提高该步的收率是现有工艺的技术关键，也是目前国内各工厂的迫切愿望。国外以 96% 的精胺进行异构化，可获得 80% 左右含量的甲胺磷 (色谱法)，而我们尚未达到这一指标，说明在提高转位收率上还有较多工作可做。

(2) 采用“非深度异构化”，并用冷却结晶分离的办法，使未反应的精胺与晶体甲胺磷分离，可获得较高含量的原油。这一方法比较现实可行，问题是要研究一个在特定含量下甲胺磷的结晶条件，而精胺含量和异构化反应深度都应保持在一相对稳定的水平上。在生产中，需要较高的技术操作和管理水平。

(3) 目前，国内甲胺磷生产甲基氯化物均采用三氯硫磷路线，甲基氯化物的含量再进

一步提高有一定困难。目前小试不超过96%，生产上最高不超过94%。如五硫化二磷路线生产甲基氯化物研究推广成功，含量可以提高到98%以上，用此含量的氯化物合成甲胺磷，原油含量估计可达73%以上（薄层法）。这也是各厂家值得注意的一个方法。

2. 对新工艺路线的看法

在上述国外报道的一些新路线中，比较有点、且容易实现的是“二氯水解一步法”，该反应可在一个反应釜内一步完成，所用原料都与现行工艺完全相同，产品的收率、含量都较现行工艺有较大幅度提高。如以三氯硫磷计，总收率可达85%以上，比现有工艺较高水平的65%高20%，原油含量也可达85%，是一相当理想的结果。该路线的问题是消耗较大量

的硫酸二甲酯、液碱和萃取溶剂。但总的说来是一条十分引人注意的和有发展前途的新路线。目前我院和有的科研院校已对此进行了研究，希望该路线有较大进展，并能推向生产，使我国甲胺磷生产水平有一个较大突破。

参 考 文 献

- [1] 沈阳化工研究院, 《农药》, 2, 1~25 (1973)
- [2] Ger. 1443711 (1970); CA 72 111011 (1970)
- [3] Jp. 81-166197; CA 96 199877 (1982)
- [4] Ger. Offen. 2175349 (1973); CA 78 97806 (1973)
- [5] Ep 65236 (1982); CA 98 18442 (1983)
- [6] Ger. (East) 204927 (1989)
- [7] Ger. (East) 226518 (1985)

收稿日期: 1991.6

(上接第6页)

受广大群众的欢迎。“参加考查的专家教授一致认为，绿黄隆在全省的示范应用已产生明显的经济效益与社会效益，具有广阔的应用前景”。可以预计，在未来的三、五年内，绿黄隆及其混配制剂在防除江苏省麦田草害方面将成为主要药种，占据主导地位。

参 考 文 献

- [1] 郑晓明编著, 《麦田杂草防除技术》, 江苏科技出版社, 1983年
- [2] 郑晓明, 《江苏省稻麦田杂草名录》(内部资料), 1983
- [3] 蒋玲秀等, 《江苏农业科学》, 增刊3 (1989)
- [4] 钱永康等, 《杂草科学》, 1 (1991)
- [5] 南京农业大学有机化学教研室, “绿黄隆在麦田的残留动态试验报告”(内部资料), 1990~1991
- [6] 化工部沈阳化工研究院等, “绿黄隆中间试验报告”(内部资料), 1991年4月
- [7] Alister, M. Blair 等, *Pestic. Sci.*, 22, 195~219 (1988)
- [8] Clay, S. A., *Weed Technology*, 2(1), 68~71 (1988)
- [9] Junnila, S. Transport 等, *Sveriges Landbruksuniversitet*, 37, 17~27 (1967)
- [10] Leys, A. R. 等, *Weed Science*, 36(1), 1~4 (1988)

收稿日期: 1991.7.19

(上接第9页)

公害农药之用，具有十分广阔的应用前景。

亚磷酸三苯酯和磷酸三苯酯对浏阳霉素均有相同的增效作用。从工艺、成本上考察，选择亚磷酸三苯酯作为浏阳霉素的增效剂，在市场上更有竞争能力。

国内杀螨剂品种贫乏，供应严重不足，而常用的杀螨剂全为化学农药，对人们的健康和生态环境造成潜在的威胁。浏阳霉素作为防治螨害的第一个生物农药，就具有更为突出的意义。

注：田间防治数据，由浙江省慈溪市植保站提供，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 应松鹤, 《昆虫学报》, 31(1), 20~25 (1988)
- [2] 董慧芳, 《生物防治通讯》, 6(3), 97~101 (1990)
- [3] 佐川隆夫, 特公昭48-25488 (1973)
- [4] 佐川隆夫, 特公昭49-3556 (1974)
- [5] Ando, K. 等, *J. Antibiotics*, 24(7), 416~432 (1971)
- [6] Ando, K., *Rev. Appl. Entomol.*, A, 66 (12) (1983)
- [7] Hirano, S. 等, *J. Econ. Entomol.*, 66 (2), 349~351 (1973)
- [8] Sagawa, T. 等, *J. Econ. Entomol.*, 65(2), 372~375 (1972)

收稿日期: 1991.3.2