

甲胺磷合成方法及工艺述评

张永钦 袁 华 喻宗沅 (湖北省化学研究所, 武汉 430074)

摘 要 概述了甲胺磷合成工艺的历史及发展现状, 分析了各种合成工艺的特点, 对甲胺磷合成工艺的改进趋势作了初步的研究。

关键词 甲胺磷 合成工艺 述评

甲胺磷在1964年分别由德国拜耳公司和美国奇弗隆公司发明。美国和德国分别在1969年及1970年以商品名 Monitor 和 Tamoron 进行工业化生产^[1]。到目前为止, 甲胺磷仍是国际市场上畅销的农药品种之一。

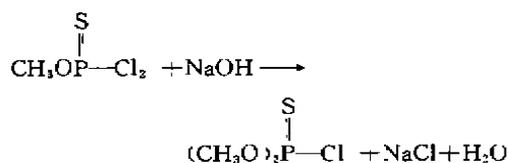
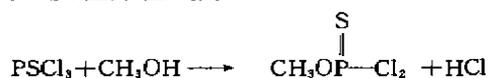
甲胺磷是一种高效、广谱性的有机磷杀虫剂, 具有良好的触杀、胃毒、内吸作用兼之生产原料易得、生产工艺简单^[2]、成本低, 在我国发展很快, 年产量在10万t以上(50%乳剂)。

1 甲胺磷合成工艺概述

甲胺磷的合成多涉及到这样一个过程: $\text{PSCl}_3 \rightarrow$ 甲基二氯化物 \rightarrow 甲基一氯化物 \rightarrow 硫代磷酸酯 \rightarrow 异构为甲胺磷。现就该过程中主要工序的研究进展作一概述。

1.1 甲基氯化物工序

传统的甲基氯化物的制取是以 PSCl_3 为原料, 反应方程式为:



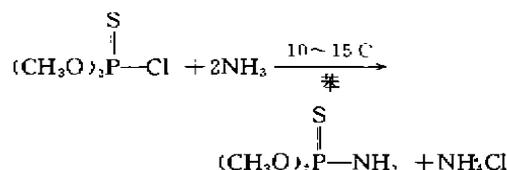
目前国内采用的生产甲基氯化物的工序(以 PSCl_3 为原料^[3]), 甲基氯化物的含量小试不超过96%, 生产上最高不超过94%。新开发出的以 P_2S_5 为起始原料的生产甲基氯

化物的路线, 含量可提高到98%以上。此法的关键问题是, 生产过程中有发粘的硫磺产生并附于器壁上, 使生产不能顺利进行。一项日本专利^[4]通过控制 pH 在10以上及反应体系油层/水层的容积比为0.8以上时, 向此体系中加入硫化碱水溶液成功地避免了甲基氯化物生产过程中粘胶状的硫磺的析出。但是该法实施起来比较复杂。相对来说, 我国浙江化工研究所卢源禧提出的另一方法^[5]则较为简便易行, 且同时得到了高质量的硫磺。该法在烷氧基硫化物的制备阶段加入催化剂, 然后用由 NaOH 吸收反应过程中放出的 H_2S 而得的 Na_2S 水溶液精制氯化物粗品, 通过加入助催化剂, 在发生 $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow 2\text{NaCl} + 3\text{S} \downarrow$ 的情况下得到砂状结晶、松散、不粘、易过滤的硫磺, 从而成功地解决了硫磺发粘问题。

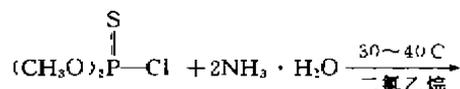
1.2 胺化工序

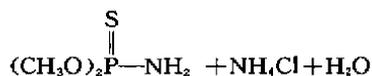
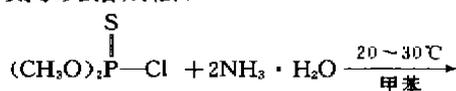
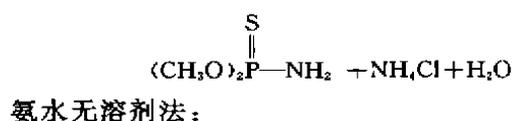
胺化是将甲基氯化物进行胺化反应, 生成酰胺。其生产方法主要有以下几种:

液氨法:

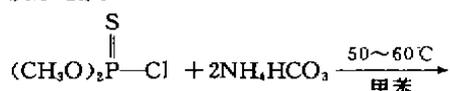


氨水溶剂法:





碳酸氢铵法:



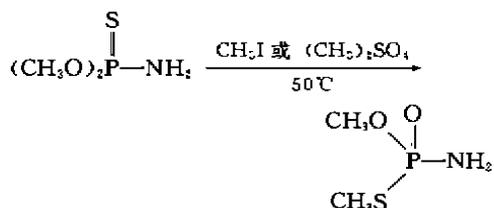
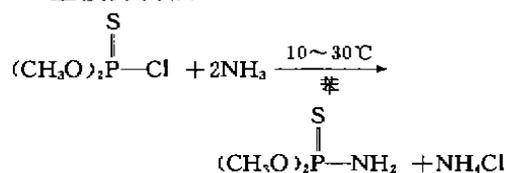
以上四种方法的生产原理基本是一致的。碳酸氢铵法,由于成本高、原料来源紧张,不易推广。氨水溶剂法,国内采用较多,酰胺含量可达86%~93%,收率可达88%~91%;氨气法以苯作溶剂,反应后滤去NH₄Cl,用苯洗涤滤瓶,滤液减压脱溶可得酰胺,含量和收率均在90%左右。

氨水溶剂法,所用物料属油水二相,有人认为^[6],在反应体系中加一些相转移催化剂(如三甲基苄基氯化铵等)将大幅度提高收率。

1.3 异构化工序

目前有一定的生产现实性的异构方法有三种:

1.3.1 直接异构法

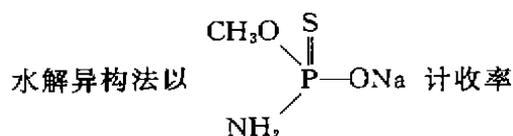
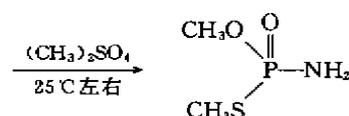
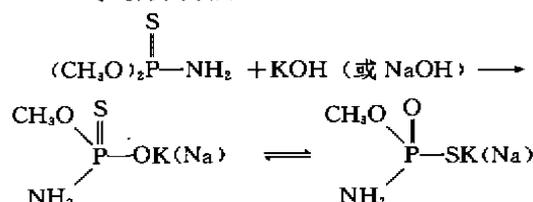


该法工艺简单,但(CH₃)₂SO₄为催化剂时收率、含量只能达到70%左右,用CH₃I可使收率达86%,但CH₃I价格昂贵,来源困

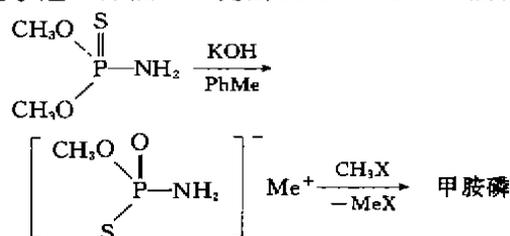
难。

另外,该法最初系以PSCl₃为原料,在制取甲基氯化物过程中有部分硫代磷酸三甲酯生成(通常为5%~10%)。天津农药厂章楚燕分析认为^[7],一定程度地减少硫酸二甲酯的用量并控制硫代磷酸三甲酯的含量,可使三甲酯的转化率降低,因而可提高甲胺磷的含量和收率。

1.3.2 水解异构法^[8~10]



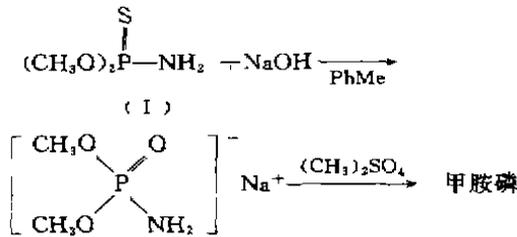
可达76%,工艺过程与直接异构法比稍嫌复杂,且所用硫酸二甲酯较多。德国拜耳公司改进了这一方法^[11],提出MeBr(MeCl)法:



式中,Me为K、Na,X为Br、Cl。

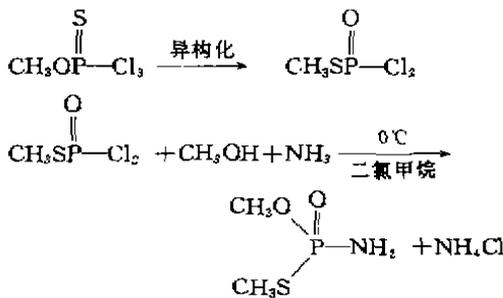
该法工艺过程为:以甲苯作溶剂,KOH水溶液浓度为55%,按酰胺:KOH=1:0.5配方加料,在40℃反应1h后分离水相。在真空下由水相中蒸出甲醇与水的混合物,加入一定量的正丁醇于55℃下通MeBr,在反应中保持pH为7.5~8,反应结束后再加入一定量正丁醇,接着在底部含水量≤0.2%时,真空下蒸出正丁醇和过量MeBr,过滤溶液中沉淀的KBr,浓缩溶剂得含量97.3%甲胺磷,收率以酰胺计为90%以上。

南开大学在水解异构法基础上对该法进行了改进^[12]。



反应物的摩尔比为：I : NaOH : $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 = 1 : (1.05 \sim 1.2) : (1.05 \sim 1.2)$ ，甲基化阶段，反应温度控制在 25~55℃。该法以甲苯为溶剂，加入 40% 的 NaOH，在 39~40℃ 搅拌反应 1 h，分出甲苯层，水层加入 80 ml 甲醇，在 35~40℃ 之间，滴 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ，反应完后，蒸出甲醇，用二氯乙烷多次萃取得产品，含量 94.31%，收率为 95.3%。这种方法仍用价廉易得的 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 作催化剂，具有操作容易、安全、设备简单、三废少、收率高、质量好的特点。

1.3.3 先异构后胺化法^[13,14]

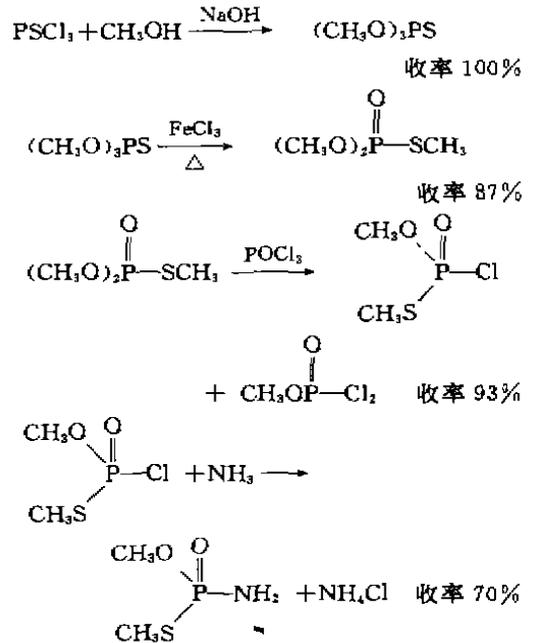


一篇美国专利报道将甲基硫代磷酸二氯，在 100℃ 左右保持 5 h，得收率 79% 的产品。

而另一美国专利报道：将甲基二氯化物与少量的叔胺碱或吡啶（作为催化剂）在 60℃ 反应，可降低反应温度，提高收率。若用三乙胺（0.5%）催化于 80℃ 反应 4 h 可得蒸馏品 $\text{CH}_3\text{SP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ，收率为 90%，但沈阳化工研究院研究人员重复了使用三乙胺和吡啶作催化剂的异构反应，发现使用二种催化剂，并没有提高收率（相对于热异构），只是降低了反应温度。

2 新开发的有一定工业价值的合成甲胺磷的新方法

2.1 硫代磷酸三甲酯法 (I)^[15]



该法除胺化外，其它各步收率都很高，且原料三甲酯容易获得，纯度好。

2.2 二氯水解一步法^[16,17]

将 $\text{CH}_3\text{OP}(\text{S})\text{Cl}_2$ （含量 > 98%）与适量四价铵盐，在过量 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 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ，保温反应 1~2 h，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，合成原料与我国现有生产工艺相同，且产品收率高，原油含量也高；缺点是消耗大量的液碱，萃取用溶剂和硫酸二甲酯用量大。

2.3 硫代磷酸三甲酯法 (I)^[18]

该法是南开大学取得的一项专利。将三甲酯和 POCl_3 以 1:1 的摩尔比，在 50~60℃ 反应 2~8 h，产物冷却后加入二氯乙烷，在搅拌下于 -2~2℃，通氨气至 pH 为 8~9，然后逐步升温至 20~25℃ 再搅拌反应

0.5 h, 过滤除去沉淀 NH_4Cl , 把滤液减压蒸除溶剂得产品含量 91.7%, 收率为 77.7%。

该法原料易得, 纯度好, 不使用剧毒的硫酸二甲酯, 但收率不高。

3 提高甲胺磷含量的工艺改进

3.1 非深度异构法^[19]

这是近年来, 德国拜耳公司开发的。即将非深度异构的甲胺磷, 经真空蒸馏或结晶分离回收精胺, 从而获得高质量的产品。该法的主要技术关键是异构化时, 采用非深度异构, 以防止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, 可以获得高质量的原油, 同时提高了产品收率。

3.2 重异构化法

即把现有生产过程生产的含甲胺磷 70% 左右的原油通过冷却结晶分离, 分离出结晶的甲胺磷部分, 含量为 85%, 而把未结晶部分 (其中甲胺磷: 酰胺 = 2.5: 11), 在补加部分 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 后, 使重新达到平衡, 从而提高转化率。这也是进行重异构的关键, 该法比较简单易行。

3.3 萃取法

即通过一系列的萃取过程制备高含量甲胺磷。该法工艺过程复杂, 给实施带来不少困难, 因而不宜推广。

4 结束语

4.1 由于用 P_2S_5 为原料生产甲基氯化物过程中产生的硫磺发粘, 给后处理带来的困难这一问题已得到解决, 加之用此法生产的甲基氯化物含量高于 PSCl_2 法, 达到 98%, 因此笔者认为应对此法进一步研究, 使之更加完善并得到推广应用, 从而使甲胺磷的含量和收率有一定程度的提高。

4.2 异构化机理是至今仍不清楚的一个问题, 以上生产路线在使用较少的催化剂时, 产

率低, 当要得到较高收率时, 又要消耗大量的催化剂。为了在使用适量的催化剂时得到较高的收率, 应对异构化机理继续进行探索, 搞清楚机理并以此为指导, 寻找高效低廉的催化剂。

4.3 南开大学开发的用精胺为原料, 经成盐、甲基化、萃取得到甲胺磷的这一方法, 具有操作容易、安全、设备简单、三废少等优点, 更重要的是采用该法得到的甲胺磷收率高、质量好。适应制备高含量甲胺磷的需要, 此法可以推广实现工业化。

4.4 为制备高含量甲胺磷, 采用“非深度异构化”, 并经冷却结晶分离出未反应的精胺, 得结晶甲胺磷, 使未反应的精胺再进行异构反应, 这一方法, 是现实可行的。顺利实施此法的关键是要摸索出制备所需含量甲胺磷的结晶条件, 使反应顺利平稳地进行下去。

参考文献

- 1 马丁. 农药品种手册. 化学工业出版社, 1979
- 2 浙江工学院农药教研室. 农药化学及工艺学 (上), 1981: 181~195
- 3 潘锡云. 农药, 1991 (6): 15~16
- 4 JP 昭 56-29 878
- 5 卢源禧. 农药, 1990 (2): 18
- 6 曹广宏. 广西化工, 1992 (1): 44
- 7 章楚燕. 农药, 1992 (1): 14
- 8 Neth Apply, 602 588; CA 67 106 918y (1966)
- 9 Belg P, 666 143 (1965); CA 6 516 864f
- 10 Ger offen 2 013 955 (1970); CA 73 120 310 (1970)
- 11 JP 昭 59-44 395
- 12 CN 1 070 104
- 13 Brit P 1 230 051; CA 75No 535 123f
- 14 Fr Demarbo 2 001 829 (1969); CA 7 289 767r (1970)
- 15 潘锡云. 农药, 1991 (6): 13
- 16 Ger (East) 161 051 (1984)
- 17 Ger (East) 226 518 (1985)
- 18 CN 1 055 538A
- 19 EP 65 236 (1982); CA 98 198 442 (1983)

(收稿日期: 1996-09-18)

作者简介: 喻宗沅, 湖北省化学研究所副所长, 研究员、通讯联系人。