

福美双的新合成工艺

周艺峰 聂王焰 沙鸿飞

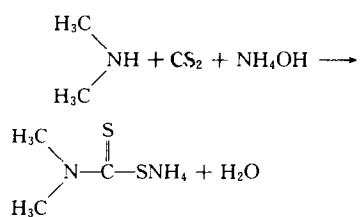
(安徽大学高分子材料研究所, 合肥 230039)

摘要: 采用氨水替代氢氧化钠, 双氧水替代氯气和空气或亚硝酸钠来制备福美双—二硫化四甲基秋兰姆。研究出最佳反应条件。产品收率高、质量好, 副产肥料硫酸铵, 对环境不产生污染, 并成功地实现了工业化生产。

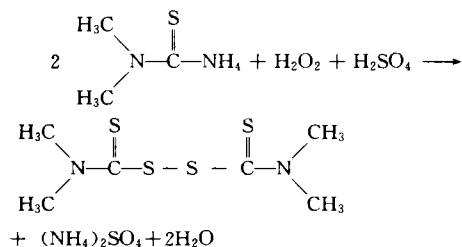
关键词: 福美双 二硫化四甲基秋兰姆

国内外目前生产福美双的方法有亚硝酸钠氧化法、氯气-空气氧化法和电解氧化法。电解氧化法由于能耗大, 很少采用。国内主要采用前两种方法。但这两种方法均存在投资大、设备腐蚀损坏严重、生产成本低, 特别是“三废”排放量大, 对环境污染严重。为此我们设计研究一种新的、没有“三废”排放的新工艺。现介绍如下:

在第一步缩合反应中采用氨水替代氢氧化钠制得福美铵:



在下一步氧化反应中采用双氧水为氧化剂, 在硫酸的存在下进行氧化而得到福美双:



合成部分

1. 原料规格: (1) 40%二甲胺水溶液, (2) 98%二硫化碳, (3) 25%氨水, (4) 30%双氧水, (5) 98%硫酸。

2. 合成步骤

(1) 福美铵的合成

在一附有搅拌、温度计、滴液漏斗的1000毫升三口瓶中加入250毫升水、计量的氨水和二甲胺溶液, 并放置少许冰块, 外用冰盐水冷却, 当内温为5°C时, 开始滴加二硫化碳, 在滴加过程中控制内温<10°C, 约35分钟滴完。滴完后撤去冰水浴, 让温度自然回升, 在不超过30°C的温度下搅拌反应3小时, 测pH, 当pH达8~9时即停止反应, 得透明微黄的福美铵溶液。

(2) 福美双的合成

在一附有搅拌、温度计、滴液漏斗的1000毫升三口瓶中加入适量水和一定量福美铵溶液, 向其中加入少许冰块, 外用冰盐水冷却, 控制内温在10°C以下滴加预先冷至10°C以下的相当量的双氧水和硫酸的混合物, 在滴加过程中控制内温不超过20°C, 约1小时滴完。滴完后撤去冰水浴, 继续搅拌反应15分钟后定时测定物料的pH值, 当pH达3~4时, 再反应15分钟即结束反应。抽滤, 将滤饼洗至中性, 在80°C下烘干即得产物。测其熔点以检验其纯度。

3. 合成条件的探讨

(1) 物料配比

根据我们多次实验研究的结果, 各物料采用等当量比, 反应进行的相当完全, 全程收率可达95%左右。

(2) 反应温度

在第一步缩合反应中, 因二硫化碳极易挥发, 且其蒸气能和空气形成爆炸混合物, 因此

在滴加二硫化碳过程中一定要控制在 10°C 以下进行。滴加完二硫化碳后让系统缓慢自然升温,并控制在 30°C 以下反应至终点。

在第二步氧化反应中,需及时排除生成的大量反应热,以避免物料过热、反应过于激烈而发生冲料,同时阻止产物在热水中的分解,所以反应始终要控制在 20°C 以下进行,故用冷冻盐水严格控制反应温度是至关重要的。

(3) 系统的 pH 值

在第一步缩合反应中,反应应始终保持在碱性条件下进行,随着反应的进行,pH 值不断下降,反应终点时系统的 pH 值应保持在 8~9 为准,否则要加氨进行调整。在第二步氧化反应中,反应基本上是在碱性条件下进行,但反应终了时要使系统由碱性转变为酸性,一般要控制终点 pH 值在 3~4 之间。如果 pH>7,则要补加少量双氧水和硫酸混合液以使 pH 达到要求,否则影响产品的收率和质量。但酸性也不宜过大,否则增加洗涤的难度。

(4) 反应时间

根据我们实验研究的结果,第一步缩合反应在二硫化碳滴加完后维持搅拌反应 2.5 小时即可,延长反应时间对最终产品收率影响不大。第二步氧化反应的反应速率很快,在短时间内就能进行完全,一般氧化剂加完后半小时内就可结束反应,延长反应时间反而不利,因为福美双长时间与水共热会分解。

4. 稳定条件实验

我们根据探索实验得到的最佳反应条件进行了三次稳定条件实验,全程收率分别为 94.8%、94.7%、95.0%,产品初熔点分别为 151.0°C、150.5°C、151.0°C,均大大超过国标规定的一级品熔点 140°C 的标准。

工业生产

在实验研究基础上我们对新工艺生产福美双进行了工业化设计,带控制点的工艺流程图如下:

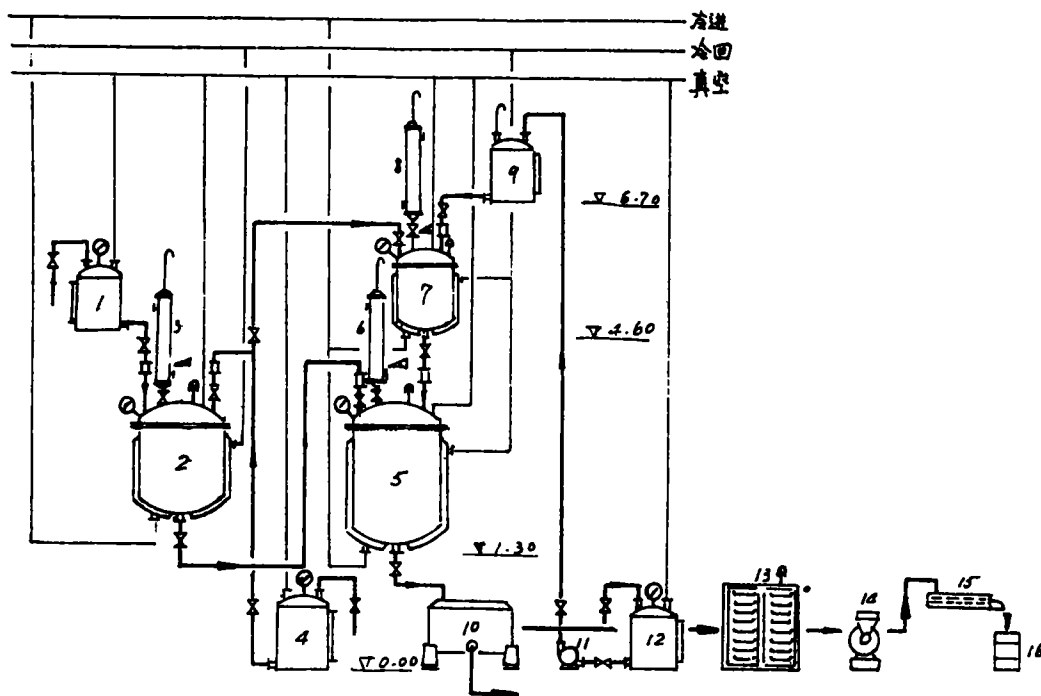


图1 带控制点的福美双生产工艺流程图

- | | | | |
|---------------|---------------|-----------------|--------------|
| 1. 200 立升计量罐 | 2. 1000 立升反应釜 | 3、6、8. 冷凝器 | 4. 500 立升计量罐 |
| 5. 2000 立升反应釜 | 7. 500 立升反应釜 | 9、12. 200 立升计量罐 | 10. 离心机 |
| 13. 干燥箱 | 14. 粉碎机 | 15. 振动筛 | 16. 包装桶 |

1992 年我们在安徽省桐城县助剂厂建立了年产 200 吨福美双的生产车间并一次投料试

车成功, 经两年的生产实践证明, 工艺设计合理, 物料和能量衡算准确, 产品质量稳定, 每批收率均在 95% 左右。

主要原料的消耗定额见表 1 (以每吨 100% 的福美双计)。

表 1 主要原料的消耗定额

原料名称	液氨	40% 二甲胺	98% 二硫化碳	30% 过氧化氢	95% 硫酸
消耗定额 (千克)	150.0	985.0	680.0	496.5	452.5

工业化生产的产品性能经有关部门检测, 符合质量标准, 实测数据见表 2。

表 2 福美双性能指标

项 目	标准值	实测值
含量 (%)	≥95.0	97.2
熔点 (°C)	≥140	144
水分 (%)	≤1.0	0.10
细度 (100 目筛余物)	无	无

参 考 文 献

1. 《合成材料助剂手册》, 化学工业出版社, 697~700 (1985)
2. 陈昭琼, 《现代化工》, 2, 25~32 (1991)
3. GB2093029A; 2093028A

修返日期: 1995. 4. 6

A New Synthesis Technology of Thiram

Zhou Yifeng Nie Wangyan et al.

(Institute of Polymer Materials of Anhui University, Hefei, 230039)

Abstract: A new synthesis technology of thiram was developed. Using aqua ammonia to replace sodium hydroxide, hydrogen peroxide to replace chlorine gas and air or nitrite, the technology gave high yield (95%) and good quality (97.2%). There is no environmental pollution during the production process. The only by-product, ammonium sulfate, is a kind of fertilizer.

Key words: thiram, synthesis.

答读者:

关于农药 1994 年第 4 期 44~46 页有关问题简复如下:

1. 表 1 $y=a+bx$ 的计算, 是采用 CAS10 的 fx-180P 机, 将 x, y 数据按“LR”程序成对输入得出的值。而后由于每头试虫接受定量的点滴算出药剂的 LD_{50} 理论值。
2. CTC 的求法, 根据华南农业大学植物化学保护 (第二版) P9-10、P62-63 中的毒力指数公式是为 1011.96 (即文中的数值)。但根据农业部农药检定所要求统一用孙云沛先生的公式, 得 CTC 为 697.6466 (该药登记时使用的数值)。

吴恭谦

1995. 7. 13