

文章编号:1674-2869(2012)2-0038-03

O,O-二乙基硫代磷酰氯高温合成工艺

朱怀锐,李雪辉,王 璐

(湖北省蕲农化工有限公司,湖北 蕲春 435315)

摘 要:研究了一种合成高质量O,O-二乙基硫代磷酰氯的新方法.该方法以五硫化二磷为起始原料,经过酯化、氯化和水解制成O,O-二乙基硫代磷酰氯.研究表明:反应总收率90.5%,含量99.2%,该工艺为对环境友好的绿色化学工艺.

关键词:O,O-二乙基硫代磷酰氯;高温;五硫化二磷;硫化钠;精制

中图分类号:TQ453.22

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.2.009

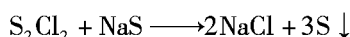
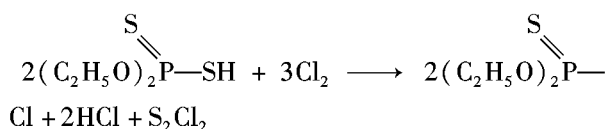
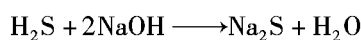
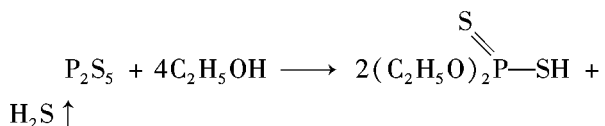
0 引 言

O,O-二乙基硫代磷酰氯俗称乙基氯化物,是制备有机磷农药重要中间体.生产工艺基本上走五硫化二磷路线.即五硫化二磷与无水乙醇在吡啶催化下生成O,O-二乙基硫代磷酸酯,再氯化得粗品,粗品经精制分离得目标产物^[1-3].但应用该法每吨产品产生不少于5 t的高盐高硫废水,废水处理压力较大;同时该工艺对冷却要求高.

通过实验,对酯化、氯化、水解均可提高温度,得到O,O-二乙基硫代磷酰氯含量99.2%,高于现有工艺,废水量减少三分之二,且易于处理.

1 合成路线

本研究以五硫化二磷为原料,与无水乙醇酯化得O,O-二乙基硫代磷酸酯^[4],再与氯气氯化得含S₂Cl₂的O,O-二乙基硫代磷酰氯粗品,再经硫化钠和氢氧化钠混合液水解精制.^[3]



2 实验部分

2.1 原料

五硫化二磷(阳新晨光化工)、无水乙醇(安徽

安特)、氯气(潜江盐化工厂)、吡啶(江苏红太阳公司)均为工业品;硫化钠和氢氧化钠混合液、O,O-二乙基硫代磷酸酯母液为自制.

2.2 合成步骤

2.2.1 O,O-二乙基硫代磷酸酯的合成(酯化反应) 在装有搅拌器、温度计、回流冷凝器(硫化氢气体由负压带走)、滴液漏斗的四口烧瓶中加入自制含O,O-二乙基硫代磷酸酯的母液200 g,开启搅拌,加入五硫化二磷200 g,搅拌均匀后加入0.2 g吡啶.滴加无水乙醇168 g,控制温度85℃,滴完保温5~10 min,冷却.

2.2.2 O,O-二乙基硫代磷酰氯粗品的合成(氯化反应) 在装有搅拌器、冷凝器(氯化氢气体由负压带走)温度计及氯气导入管的四口烧瓶中加入O,O-二乙基硫代磷酸酯,开启搅拌,于60℃通入氯气230 g,通毕,冷却.

2.2.3 O,O-二乙基硫代磷酰氯粗品的精制(水解反应) 在装有搅拌器、冷凝器及滴液漏斗的四口烧瓶中加入事先冷至室温的硫化钠和氢氧化钠混合液240 g,一次加入粗品,搅拌20 min,控制温度55℃,反应完毕液相分层,水洗一次得无色透明O,O-二乙基硫代磷酰氯;固相为胶体硫磺,再另行处理.

2.2.4 分析方法 O,O-二乙基硫代磷酸酯分析采用化学法,用0.1 mol/L氢氧化钠滴定.

O,O-二乙基硫代磷酰氯分析采用气相色谱法.色谱柱为30×0.53 m SE-54 石英毛细管柱,柱温80℃保持1 min,以10℃/min升至220℃,220℃保持10 min.

收稿日期:2011-12-30

作者简介:朱怀锐(1970-),男,湖北监利人,工程师.研究方向:农药化工工艺.

3 结果与讨论

3.1 温度对 O,O-二乙基硫代磷酸酯收率的影响

反应温度:文献1采用65~67℃;文献3采用50℃以下;现行工艺采用70℃;本研究采用85℃.

催化剂:文献1、2采用吡啶;文献3采用三乙胺;本研究采用吡啶.

保持各反应物配比不变,改变反应温度,考察温度与 O,O-二乙基硫代磷酸酯收率和反应时间的关系.

表1 温度对 O,O-二乙基硫代磷酸酯反应的影响

Table 1 Temperature on O,O-diethyl phosphorothioate reaction effects

	温度/℃						
	50	60	65	70	75	80	85
收率/%	—	96.1	95.8	96.0	96.0	96.1	96.2
时间/min	—	58	58	40	40	30	28

由表1可知,温度超过60℃对收率影响不大,仅对反应时间有影响.80~85℃为最佳反应条件.

3.2 温度对 O,O-二乙基硫代磷酸氯收率的影响

反应温度:文献1、2采用45~50℃;文献3采用35~45℃;现行工艺采用45℃;本研究采用60℃.

保持各反应物配比不变,改变反应温度,考察温度与 O,O-二乙基硫代磷酸氯收率和含量的关系.

表2 温度对 O,O-二乙基硫代磷酸氯反应的影响

Table 2 Temperature on O,O-diethyl thiophosphoryl chloride reaction effects

	温度/℃						
	35	40	45	50	55	60	
收率/%	95.0	95.1	95.4	96.1	96.4	96.9	
含量/%	99.3	99.2	99.3	99.2	99.2	99.2	

由表2可知,温度超过35℃对含量影响不大,仅对收率有影响.60℃为最佳反应条件.

3.3 氯气用量对 O,O-二乙基硫代磷酸氯收率的影响

保持其他反应物配比及反应温度不变,改变氯气用量,考察氯气用量与 O,O-二乙基硫代磷酸氯收率和含量的关系.

表3 氯气用量对 O,O-二乙基硫代磷酸氯反应的影响

Table 3 Chlorine dosage on O,O-diethyl thiophosphoryl chloride reaction effects

	氯气用量/g				
	200	205	210	215	220
收率/%	94.0	95.0	96.9	97.2	97.1
含量/%	98.0	98.5	99.2	98.7	98.5

由表3可知,氯气用量低于210g时,反应不完全,收率和含量都较低;高于210g时,反应过盛,影响含量.210g时为最佳反应条件.

3.4 温度对粗品 O,O-二乙基硫代磷酸氯精制收率的影响

精制液:文献1采用亚硫酸氢铵和碳酸铵,水解温度40℃;文献2采用高温下使用氯化铁作催化剂,用水精制后再提纯;文献3采用硫化钠和氢氧化钠混合液,并辅以助剂;现行工艺采用硫化钠和氢氧化钠混合液,水解温度35℃;本研究采用硫化钠和氢氧化钠混合液,水解温度55℃.

表4 温度对粗品 O,O-二乙基硫代磷酸氯精制收率的影响

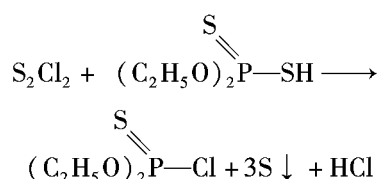
Table 4 Temperature on crude of O,O-diethyl thiophosphoryl chloride refined yield effects

	温度/℃						
	35	40	45	50	55	60	
收率/%	96.6	96.8	96.8	96.8	97.1	97.2	
含量/%	99.0	99.1	99.1	99.2	99.2	98.3	

由表4可知,温度在55℃以下对收率和含量影响均不大,超过60℃含量明显下降.温度为55℃时,反应能耗最低,故55℃为最佳反应条件.

3.5 氯气用量的选择

现有工艺中氯气用量为230g,本研究氯气用量为210g,高温氯化时氯气量较现行工艺少8.7%;因 S_2Cl_2 也是氯化剂,能与 O,O-二乙基硫代磷酸酯反应,生成 O,O-二乙基硫代磷酸氯;在现有工艺中, S_2Cl_2 与 O,O-二乙基硫代磷酸酯反应较慢,而在高温时反应加快,笔者观察到在58℃时明显加快,故氯化温度选择60~65℃;但氯化釜中硫磺较多,生产中应设法解决.



3.6 硫化碱用量的选择

现有工艺中,硫化碱用量为720g,废水量为740g,COD:70 000 mg/L;本研究中硫化碱用量240g,废水量245g,COD:30 000 mg/L;由于氯化时 S_2Cl_2 大部分被破坏,故水解时与 Na_2S 反应的 S_2Cl_2 减少,故反应热较少;水解时硫化碱降温用水即可,无须用盐水降温,生产中有效降低能耗;选择粗氯分次滴加与一次加入没有差异,最后选择一次性加入粗氯;水解所用硫化碱,因为大部分 S_2Cl_2 在氯化时被破坏,水解所需硫化碱大为减少;水解后废水量也大为减少.

3.7 高温对酯化、氯化、水解与现行工艺的影响

现有工艺中,酯化收率 96.0%,氯化收率 95.4%,水解收率 96.6%,总收率 88.5%,含量 99.0%;本文中,酯化收率 96.2%,氯化收率 96.9%,水解收率 97.2%,总收率 90.5%,含量 99.2%;由可知高温对酯化、氯化、水解与现行工艺相比均无明显影响。

4 结 语

以五硫化二磷为原料,全过程采用高温法较现有工艺收率更高,约高 2 个百分点;能耗降低;消耗更低,氯气能耗降低 8.7%,未参加反应的硫化钠可作副产品外售,有利于提高效益;废水量减少 66.9%,COD 降低 40 000 mg/L;该工艺属对环

境比较友好的绿色化学工艺。

参考文献:

- [1] 郑志明,徐志发,林虎. 合成乙基氯化物的工艺改进[J]. 精细化工中间体,2002,32(1):42-43.
- [2] 陈金芳,王新洪,陈启明,等. 一种制备 O,O-二乙基硫代磷酰氯的方法:中国,CN101293897[P]. 2008-10-29.
- [3] 田昌明,张海滨,张小宏,等. 合成中间体 O,O-二乙基硫代磷酰氯的工艺改进[J]. 现代农药,2006,5(6):14-15.
- [4] 李殿庆. 几种药物及中间体的合成研究[D]. 济南: 山东师范大学化学化工与材料科学学院,2008.

High temperature synthesis process of O, O-Diethyl dithiophosphate phosphoryl chloride

ZHU Huai-rui, LI Xue-hui, WANG Lu

(Hubei Qinong chemical Co. Ltd, Qichun 435315, China)

Abstract: A high temperature synthetic method for obtaining high-quality O, O-diethyl dithiophosphate phosphoryl chloride was presented. With five phosphorus sulfide as starting materials, O, O-diethyl phosphorothioate phosphoryl chloride was made after hydrolysis of esters, chlorinated. The total yield reaches 90.5% and the content is more than 99.2%. The process is a green chemical technology being more friendly to the environment.

Key words: O, O-Diethyl dithiophosphate phosphoryl chloride; high temperature; five phosphorus sulfide; sodium sulfide; refined

本文编辑:张 瑞



(上接第 37 页)

Synthetic technology of castor oleic acid Trimethylolpropane ester

JIAO Ti, HU Wen-yun, TANG Zhi-hui, ZHOU Shi-lei, ZOU Chen

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: With castor oil and Trimethylolpropane as raw material, castor oleic acid ester was synthesized by the saponification and esterification. The ratio of raw material, catalyst dosage, reaction temperature and reaction time on the esterification of influence was studied. And the best conditions were as follows: castor oil and Trimethylolpropane mole ratio of 5:4, catalyst dosage of the mass of oleic acid castor for 0.5%, reaction temperature 180—200 °C, reaction time 4 h. The Castor oleic acid Trimethylolpropane ester is a kind of yellow transparent liquid, production rate is 86.48%. It is proved the existence of the target product with infrared spectra of qualitative analysis. The results show that: the lubrication properties, thermal stability, glue temperature performance meet the technological requirements of base oil lubricating oil.

Key word: castor oil; trimethylolpropane; IR analysis; thermo gravimetric analysis

本文编辑:张 瑞