

六六六提纯及 无效体综合利用

大沽化工厂编

石油化学工业出版社

六六六提纯及无效体 综合利用

大沽化工厂编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书共分两大部分：一、介绍六六六提纯的各种方法的基本原理、生产工艺流程及技术要求，其中对甲醇法和苯法作了较详细的叙述；二、介绍无效体综合利用的多种途径，以制造三氯苯、六氯苯、五氯酚及五氯酚钠、五氯硝基苯、三氯杀螨酮等产品为重点，叙述其性质、用途、生产过程、工艺条件、原料及成品的分析。

可供六六六生产厂的工人阅读及有关领导和技术人员参考。

六六六提纯及无效体综合利用

大沽化工厂 编

*

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路 16 号)

燃料化学工业出版社印刷二厂印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 787×1092¹/₃₂

印张 7

字数 150 千字

印数 1—5,600

1975 年 5 月第 1 版

1975 年 5 月第 1 次印刷

书号 15063·化 31

定价 0.49 元

前 言

在伟大领袖毛主席“**备战、备荒、为人民**”的伟大方针指引下，在党的“十大”团结胜利路线的鼓舞下，“**工业学大庆**”，“**农业学大寨**”的群众运动正在全国蓬蓬勃勃地展开，随着批林批孔运动的深入、普及、持久地进行，各条战线都呈现出一派生气勃勃的景象。我国的农药工业也是如此。为了大力支援农业，广大工人、技术人员和领导干部实行“三结合”，充分发挥社会主义积极性，近年来先后研制和生产出许多高效、低毒、低残毒的新品种。六六六作为一个老品种，虽然由于残毒问题，使用日益受到限制，但目前对我国农业生产和环境卫生仍具有它的一定作用。为了减少污染、降低残毒、合理利用资源，因此，对六六六进行提纯和对无效体加以综合利用，仍应给予充分的注意。

本书重点介绍六六六的提纯方法和综合利用的各种途径，并做到尽可能地总结广大工人和技术人员的生产实践经验，供从事六六六生产的同志们参考。

参加本书编写的有：韩玉墀、李明、喻忠厚、葛平、叶之恒、李小弓、王振琪、曹承宇、云集林、孙鸣皋、丁振发、郑性涵等。由于我们水平所限，缺乏经验，缺点和错误在所难免，敬请同志们提出宝贵意见。

编 者

1974.8.20.

目 录

第一章 绪论	1
第二章 六六六生产简介	6
第一节 六六六的性质	6
一、六六六的结构	6
二、六六六的物理性质	6
三、六六六的化学性质	9
第二节 六六六制造	11
一、生产基本原理	11
二、生产工艺流程	13
三、生产技术指标	15
第三章 六六六丙体提纯及无效体分离	16
第一节 概述	16
第二节 热熔提纯法	18
一、生产基本原理	18
二、生产方法	19
三、生产技术指标	20
第三节 合成液直接提纯法	20
一、生产基本原理	20
二、生产工艺流程	22
三、生产技术指标	25
四、两种方法的比较	26
第四节 三氯苯提纯法	26
一、生产基本原理	26
二、六六六原粉的提取	27

三、六六六无效体的过滤分离	28
四、高丙体六六六的蒸馏	29
五、生产工艺流程	30
六、生产技术经济指标	30
第五节 甲醇提纯法	31
一、生产基本原理	31
二、生产工艺流程	33
三、六六六原粉的预处理	35
四、六六六原粉的提取	38
五、提取液的结晶	44
六、固液相的分离	45
七、甲醇的蒸馏和回收	45
八、无效体的干燥	46
九、生产技术指标	46
十、生产经济指标	47
第六节 苯提纯法	47
一、生产基本原理	47
二、生产工艺流程	48
三、六六六原粉的提取	50
四、六六六无效体的分离和洗涤	53
五、高丙体的蒸馏和出料	59
六、无效体的蒸馏和出料	60
七、含苯尾气的处理	61
八、生产技术经济指标	61
第四章 三氯苯制造	63
第一节 概述	63
一、三氯苯的性质	63
二、三氯苯的用途	67
第二节 三氯苯生产方法的一般介绍	67
一、热分解法	68
二、碱化法	70

三、生产路线的选择	71
第三节 石灰乳法制造三氯苯	72
一、常压法	72
二、加压法	75
三、常压法和加压法的比较	76
第四节 热分解法制造三氯苯	77
一、生产工艺流程	77
二、生产流程和设备的选择	77
三、生产条件的选择	82
四、生产技术经济指标	85
第五章 六氯苯制造	86
第一节 概述	86
一、六氯苯的性质	86
二、六氯苯的用途	87
三、六氯苯生产方法的一般介绍	87
第二节 三氯苯液相氯化制六氯苯	88
一、生产基本原理	88
二、生产工艺流程	93
三、生产流程和设备的选择	95
四、生产技术经济指标	97
第三节 六六六无氯体直接氯化制六氯苯	99
一、概述	99
二、生产基本原理	101
三、生产流程及主要设备	102
四、生产条件的选择	104
五、一步法和二步法的比较	106
第六章 五氯酚及五氯酚钠制造	108
第一节 概述	108
一、一般性质	108
二、毒性及用途	114

第二节 生产方法的一般介绍	117
一、苯酚氯化法	117
二、六氯苯水解法	117
第三节 稀碱法制造五氯酚钠	124
一、生产工艺流程及生产流程的选择	124
二、生产条件的选择	130
三、生产技术经济指标	133
四、五氯酚钠废母液的回收和处理	134
第四节 五氯酚的制造	139
一、生产工艺流程及生产流程、设备的选择	139
二、生产技术经济指标	141
第七章 三氯杀螨砒制造	150
第一节 概述	150
一、三氯杀螨砒的性质	150
二、三氯杀螨砒的用途	150
三、三氯杀螨砒的生产方法一般介绍	151
第二节 三氯杀螨砒的生产	153
一、生产基本原理	153
二、生产条件的选择	155
三、生产技术经济指标	157
第八章 氯化苦制造	159
第一节 概述	159
一、氯化苦的性质	159
二、氯化苦的用途	160
第二节 氯化苦的生产	160
一、生产基本原理	160
二、生产条件的选择	162
三、生产技术经济指标	165
第九章 五氯硝基苯及四氯硝基苯制造	167
第一节 五氯硝基苯制造	167

一、五氯硝基苯的性质	167
二、五氯硝基苯的用途	167
三、五氯硝基苯的生产方法一般介绍	168
四、五氯硝基苯的生产	170
第二节 四氯硝基苯制造	173
一、四氯硝基苯的性质和用途	173
二、四氯硝基苯的生产	173
第十章 无效体综合利用制造其他产品	175
第一节 三氯酚及三氯酚铜制造	175
一、概述	175
二、1, 2, 4, 5-四氯苯的生产	176
三、2, 4, 5-三氯酚的生产	178
四、2, 4, 5-三氯酚铜的生产	180
第二节 四氯对醌制造	182
一、性质和用途	182
二、四氯对醌的生产及工艺流程	183
第三节 五氯酚钡及五氯酚铜制造	185
一、五氯酚钡的生产	185
二、五氯酚铜的生产	186
第十一章 原料及成品工业分析	187
第一节 原料分析	187
一、液氯	187
二、苯	187
三、甲醇	187
四、硫酸	187
五、浓硝酸	187
六、氯磺酸	187
七、硫酸铜	187
八、电解氯气	187
九、浓碱液	188

十、三氯化铝	190
十一、四氯苯	191
十二、多氯苯及多氯硝基苯	192
第二节 成品分析	194
一、六六六原粉	194
二、六六六高丙体	194
三、六氯苯	194
四、五氯酚钠	195
五、氯化苦	195
六、五氯硝基苯	195
七、三氯苯	195
八、四氯硝基苯	198
九、三氯酚铜	198
十、五氯酚	200
十一、三氯杀螨酮原粉	203
十二、六六六中丙体	209
十三、副产盐酸	209

第一章 绪 论

六六六是杀虫力强,应用范围广,使用量大的农药之一,六六六对许多害虫有触杀、胃毒和熏蒸作用,并有一定程度的内吸性,是一种较好的杀虫剂。六六六的制造过程简单,生产成本低廉,所以在我国农药工业中,六六六的产量一直占有较大比重,曾为夺取农业丰收,在防治虫害、改善环境卫生方面起了很大作用。但由于残毒严重,正有待于积极开展科学实验工作,从多方面进行解决。

工业生产的六六六原粉,是各种同分异构体的混合物,分别称为甲体、乙体、丙体、丁体、戊体等,并含有少量的七氯环己烷等杂质。在上述异构体中,仅占有六六六原粉 14~15% 的丙体具有杀虫作用,其他 85% 左右的异构体对杀虫几乎是无效的,所以简称为无效体。这些无效体不但没有杀虫效力,其中乙体六六六还不易分解,施用以后,对土壤、植物和人、畜会引起积累性毒害。丁体六六六对植物的毒害最大,并且带有异味。另外,六六六的长期使用将会产生抗药性,对于六六六的残毒和抗药性问题应当引起注意。由于六六六各异构体的分解速度不同,在土壤和植物体中的残留量也不同,据有关资料报道,六六六各异构体残毒的大小依次为:乙体>甲体>丙体。

由于当前六六六的生产方法决定了各异构体的组成,乙体六六六可以认为是一个公害废物,因此进行综合利用是减少危害和增产节约的重要途径。如果将六六六原粉中的丙体

和无效体加以分离提纯，可获得丙体含量达 99% 以上的“林丹”或不同含量的高丙体六六六，以及含丙体 2% 左右的无效体。这部分无效体就可以进行综合利用，所以我们认为分离提纯有四大好处，一是“林丹”或高丙体中无效体的含量大幅度的降低，这样就减少了对植物和环境的污染，保护人体健康。二是利用无效体可以制成一系列农药和有机合成原料，节约了大量的苯资源。三是扩大了六六六的使用范围，可以更广泛地应用于粮食作物和经济作物上。四是节约了大量的包装费用和运输费用。所以六六六提纯及无效体综合利用是化害为利，变废为宝的有效途径。具有一定的政治意义和经济意义。是一个值得重视的问题。

解放后，在毛主席的革命路线指引下，早在 1953 年我国就开始对六六六提纯及无效体综合利用作了大量的研究试验工作，取得了很多成果，并从 1957 年开始相继建厂投产。分离提纯的方法有：甲醇法、苯法、三氯苯法和合成液直接冷冻法。综合利用的生产品种有：三氯苯、六氯苯、五氯酚及其钠盐、五氯硝基苯、三氯杀螨砒等农药，特别是无产阶级文化大革命以来，广大职工的阶级斗争和路线斗争觉悟普遍提高，充分发挥了建设社会主义积极性，许多六六六生产厂进行了分离提纯和综合利用工作，在生产流程和工艺设备上都有很大的改进和革新，不仅为我国工农业生产的发展提供了大量的药剂，更主要的是减少了六六六对环境的污染，作到了化害为利，变废为宝，因此，六六六的提纯和无效体综合利用，有效的利用了国家资源，对发展我国社会主义经济具有重大意义。

六六六无效体综合利用是多方面的，可以概括为以下几个系统(见图 1-1)。

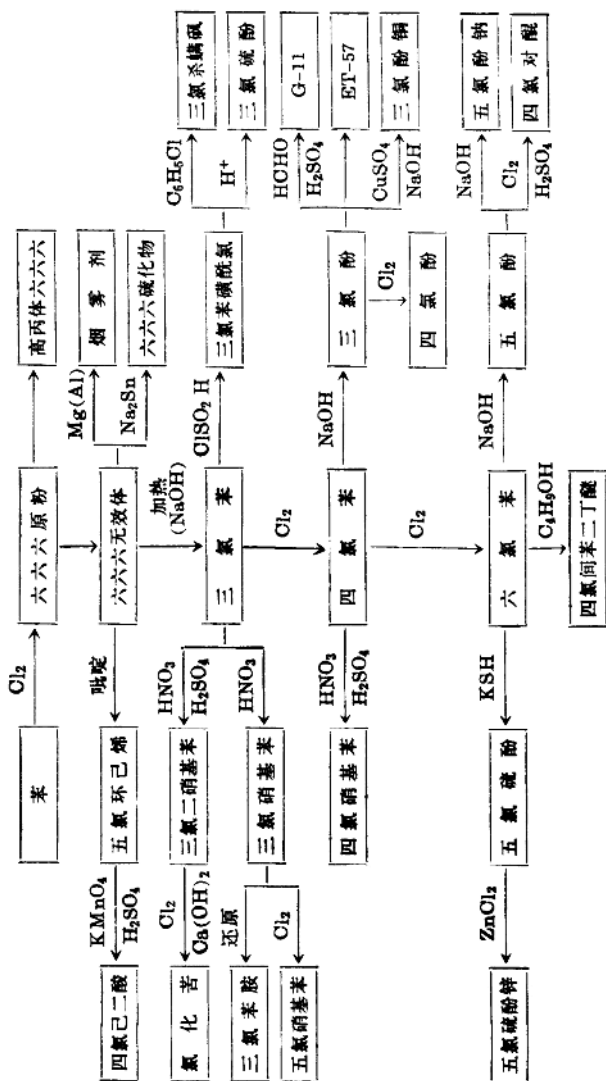


图 1-1 六六六无效体综合利用示意图

一、六六六无效体直接利用系统

1. 直接与镁、铝混合制作烟雾剂。防治植物霜害。
2. 直接与多硫化钠作用，制成六六六硫化物。防治蝗虫，蚱蜢和金龟子。
3. 和吡啶作用合成五氯环己烯，再经氧化即得四氯己二酸。

二、多氯苯系统

1. 无效体直接加热分解或与石灰作用制成三氯苯。用作有机溶剂或中间体。
2. 无效体蒸气与空气混合，通入一个有催化剂的塔中，在高温下进行氧氯化反应，转化为多氯苯而无需使用氯气。
3. 三氯苯氯化制成四氯苯。可作种子杀菌剂、单子叶除草剂。
4. 三氯苯氯化制成六氯苯。可作种子消毒剂，防治小麦黑穗病。

三、多氯酚系统

1. 三氯苯与碱在甲醇溶剂中加压水解成二氯酚。是农药中间体。
2. 四氯苯与碱在甲醇溶剂中加压水解成三氯酚。是农药中间体，也可作杀菌剂。
3. 六氯苯与碱加压水解制成五氯酚。为木材防腐剂。五氯酚钠盐为除草剂，防治血吸虫病的灭钉螺药剂。
4. 三氯酚氯化成四氯酚。为杀菌剂。
5. 三氯酚与碱、硫酸铜作用制成三氯酚铜。防治棉花角斑病，并作棉籽杀菌剂。
6. 三氯酚与甲醛缩合成 G-11。为杀菌剂和消毒剂。
7. 三氯酚制成的 Et-57。防治牛虻病。

四、多氯硝基苯杀菌剂系统

1. 三氯苯与混酸硝化成三氯硝基苯,再氯化成五氯硝基苯。是土壤及种子杀菌剂。
2. 三氯苯与混酸硝化成三氯二硝基苯。是杀菌剂。
3. 三氯苯与混酸硝化成三氯二硝基苯,再进行氯化、水解制成氯化苦。为粮食熏蒸剂。
4. 四氯苯与混酸硝化成四氯硝基苯。作为防止土豆发芽剂。

五、多氯苯硫化物系统

1. 三氯苯与氯磺酸作用制成三氯苯磺酰氯,再与氯化苯缩合而成TDN,即杀螨剂三氯杀螨砒。
2. 三氯苯磺酰氯制成三氯硫酚。为杀菌剂。
3. 由六氯苯制成五氯硫酚及其锌盐。是橡胶增塑剂。

六、六氯苯为原料的系统

以六氯苯为原料,除可以制成五氯酚和五氯硫酚以外,还可以制取下列产品:

1. 五氯酚氯化制四氯对醌。防治蔬菜根腐病,消毒剂及染料中间体。
2. 六氯苯与丁醇作用制成四氯间苯二丁醚。为塑料增塑剂。

七、多氯联苯系统

利用三氯苯、三氯酚可以制得五氯联苯醚、六氯联苯甲烷、五氯联苯等。用作变压器油具有高度电绝缘、低凝固点、高沸点等特性。

第二章 六六六生产简介

第一节 六六六的性质

一、六六六的结构

六六六即六氯环己烷，其分子是由六个氯原子，六个碳原子，六个氢原子所组成，因此简称为六六六。但是这六个碳原子和六个氢原子及六个氯原子在空间的排列位置有八种不同的形式，就形成了八种六六六的同分异构体。

凡是在化学组成上一样，而由于其中原子在空间排列位置不同，造成物质的物理性质和化学性质不一样者，我们统称之为同分异构体，简称为异构体。

六六六的八种异构体的物理性质和化学性质有很大的差异，我们根据这八种异构体所发现的年代先后而顺序称之为甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛（在国外冠以希腊字母 α 、 β 、 γ 、 δ 、 e ……等），其中前六种异构体可用苯光化氯化的方法得到，后两种异构体是在实验室中，以氯化四氯环己烷的方法得到。工业六六六原粉，其中各种异构体及其他杂质的大致含量（见表2-1）。

从表2-1可看出，工业六六六原粉中，前五种异构体含量约占95%，其他的异构体含量极少。其杂质的主要成分为七氯环己烷。

二、六六六的物理性质

工业六六六原粉是白色或微黄色的粉末，手摸之有油状

表 2-1 工业六六六的组成

组 份	化 学 式	含 量 (%)
甲体	$C_6H_6Cl_6$	65~70
乙体	$C_6H_6Cl_6$	5~6
丙体	$C_6H_6Cl_6$	14
丁体	$C_6H_6Cl_6$	6
戊体	$C_6H_6Cl_6$	—
七氯环己烷的异构体	$C_6H_5Cl_7$	4
八氯环己烷的异构体	$C_6H_4Cl_8$	0.6

物的感觉。具有一种霉臭味，这气味是原粉中的七氯环己烷及八氯环己烷等杂质造成的。六六六的异构体都是白色的结晶，没有气味，而有苦味。

六六六的比重在 1.8 左右，原粉的熔点一般都在 100°C 左右。六六六的各种异构体的物理常数见表 2-2。

表 2-2 六六六异构体的物理性质

异名 构体称	结晶形状	熔 点	折 光 率	吸收光谱 $\text{\AA}$ (吸收峰值)	蒸 气 压 (毫米汞柱 / 20°C)	偶 极 矩
甲	单斜棱晶	157.5~158.5	1.600~1.626	1258	2.5×10^{-5}	2.22
乙	八 面 体	309	1.630	1346	2.8×10^{-7}	0
丙	针 状 体 (得自醋酸)	111.8~112.8	1.60~1.635	1322	9.4×10^{-6}	3.6; 2.80
	菱 形 (得自氯仿)					
丁	—	138~139	1.576~1.674	1181 1453	1.7×10^{-5}	2.17; 2.32
戊	棱 形 (得自乙醇)	218.5~219.3	1.00~1.635	1396	—	0
己	—	88~89	—	—	—	1.7 ± 0.2
庚	—	89.8~90.5	—	—	—	—
辛	—	124~125	—	—	—	—