

化工技术参考资料

农 药 丛 刊

(内部资料, 注意保存)

第 5 号

- (1) 苏联、民主德国、捷克滴滴涕工业生产情况介绍
- (2) 苏联、民主德国六六六及林丹的生产情况介绍
- (3) 捷克六六六无效异构体的利用和六六六-滴滴涕混剂的制造。

化学工业部技术司主编

1958年12月

苏联、民主德国、捷克滴滴涕

工业生产情况介绍

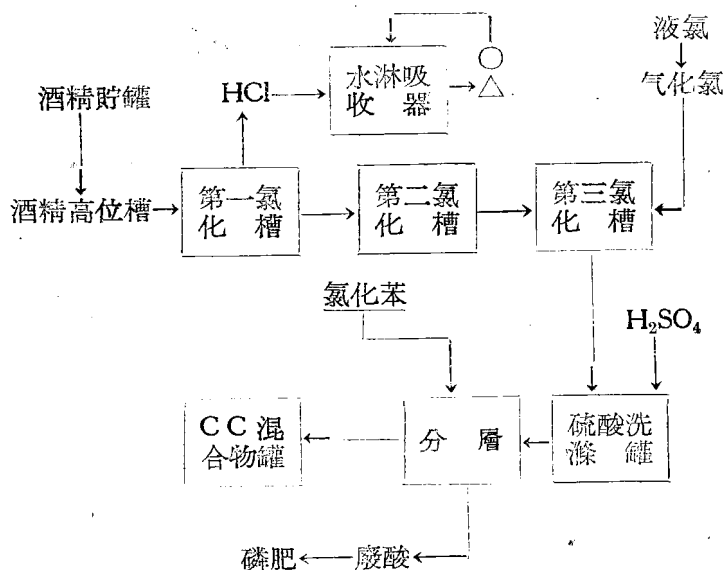
关于滴滴涕的生产我们这次在三个国家中，共参观了六个工厂，其中有德国的三个厂，苏联一个厂，捷克二个厂，介绍其生产情况仅包括三氯乙醛的制造及滴滴涕的缩合两部分，至于原料氯化苯及滴滴涕的加工药剂的生产制造情况则另设专题介绍。

兹按参观时间的先后及看到听到讨论到的情况分别介绍如下：

(1) 卡尔马克思城的油脂化工厂。

该厂的滴滴涕车间是由三氯乙醛的生产工段及滴滴涕的缩合工段组成的，原料——氯化苯、硫酸及液氯该厂不生产，则由外厂供给，缩合部分设在总厂内，三氯乙醛部分设在“斯道夫镇”，三氯乙醛的生产方法大致与天津化工厂的情况相同。

A、三氯乙醛生产流程：



操作要点及设备构造简要：

原料酒精是94%的，加以少许动物油制成毒性酒精以防止有人作饮料用。原料液氯及氯化苯由 Bitterfeld 以槽车运来。液氯在槽车中或氯化罐中，供作酒精氯化使用。酒精先进入第一氯化槽，经与由第二氯化槽而来之氯气（有 HCl 气）起反应，温度最高 45°C，比重则达 1.1，后以压缩空气压入第二氯化槽，在第二氯化槽又与由第三氯化槽而来之氯气化合，其反应温度维持 60°C，比重达到 1.35 后再以压缩空气压入第三氯化槽，在第三氯化槽中与通入之新氯气化合，其反应温度维持 70—75°C，比重达到 1.55 时即成合格之氯化液，即以压缩空气压入硫酸洗涤槽中。在洗涤槽中，以搅拌机搅拌，加入 94—99% 的 H₂SO₄ 使脱水，充分搅拌脱水完毕后即静置分层。下层之废酸其浓度即降低到 75%，虽含有硫酸乙酯，该厂

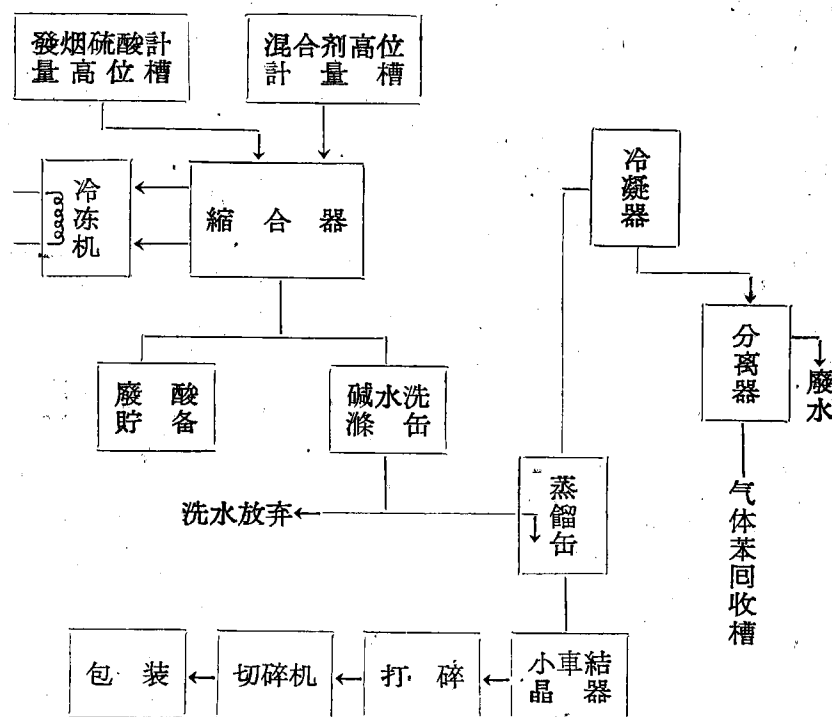
不再进行蒸馏，运送过磷酸钙厂作磷肥之原料，其上層之三氯乙醛液即留于洗滌槽中，先进行分析三氯乙醛含量再按三氯乙醛：氯化苯=1：2的克分子比例加入一氯化苯作成CC混合物，以槽車运总厂滴滴涕縮合工段供作原料。酒精或氯化酒精液与氯气系逆行，故其最后之廢气（主要为HCl气）当由第一氯化槽頂部冒出，先經石墨冷却器将廢气冷却之，則其中帶出之酒精蒸汽可凝結为液体（一部分残余Cl₂也被酒精吸收），迴流入第一氯化槽中。HCl气体部分（夹杂一部分Cl₂）即导入耐酸磁制的大罐中以水淋洒循环吸收之，則产生33%盐酸即包装之，最后之廢气通入鍋爐烟筒放空（高約50—60米）。

該厂之氯化槽为鋼板制者，內鑲以耐酸磁磚。每槽装有三套冷却器。氯化槽上的易于腐蝕之各种管道系用硬質玻璃者、耐酸陶磁者或聚氯乙稀塑料者，节門等多系耐酸磁制者；盐酸泵为陶磁泵，这样則完全解决了腐蝕問題。

設計构造方面与一般者无异。

B、滴滴涕的縮合部分：

生产流程：



操作要点及设备构造簡要：

从 Mohodorb 分厂运来之 CC 混合剂由貯槽以泵打到高位計量槽，發烟硫酸由貯罐打到硫酸高位計量槽，分別放入縮合器中进行縮合，夹套內通以4°C 冷液使其縮合温度維持25—30°C。反应进行12小时即告完畢。靜置分層后先将H₂SO₄層放入廢酸貯罐內。由縮合器下三通管（4"聚氯乙稀管及节門，中有一短节为玻璃者）玻璃視鏡处看到廢酸層放完时即將滴滴涕的氯化苯溶液放入洗滌槽中。以清水洗滌两次，第三次以稀薄的炭酸鈉液洗滌至中性为止（苏联、捷克是第二次用稀碱水洗滌）。中性滴滴涕的氯化苯溶液即入蒸馏釜进行减压蒸馏，其蒸馏温度为102—112°C，真空度为300毫米。氯化苯的蒸汽經石墨冷凝器再入玻璃瓶、分离器将氯化苯收回之，廢酸取其2/3配以新酸循环使用，其余之1/3即提出对氯苯磺

酸后出售，对氯苯磺酸的利用尚在研究中。滴滴涕熔融体放入小車中待凝固后取出摔在地面上即破碎为块状（約8"左右），此块状滴滴涕送切碎机，在机下装桶。該厂成品外形呈微灰色，70%以上，凝固点 85°C。

切碎机构造很簡單，和馬鈴薯、糖蘿蔔的切碎机一样。

該厂最近曾試驗了將熔融滴滴涕用高速离心分离机將滴滴涕的油状杂质甩出，則凝固点可到 94°C，但滴滴涕的损失在 30%。如將小塊的滴滴涕以压榨机压榨之，其成品凝固点可达 89—90°C，损失只7%。

（2）比特菲电化学联合企业厂

該厂自己制造三氯乙醛、氯化苯，并縮合成滴滴涕。

A、三氯乙醛氯化部分生产流程操作情况：

与卡尔馬克思油脂化学厂的流程操作及设备，基本上相同。茲將其不同之点分述如下。

1. 氯化槽分为四个阶段，氯气由第四氯化槽通入，酒精由第一氯化槽通入，逆向进行氯化，比一般的多一个氯化槽。

2. 該厂除第四个氯化槽以外尚有一个預氯化器，設在第一氯化槽之上側，由第一氯化槽發生之廢气导入預氯化器。新原料酒精由預氯化器之上部流入，酒精將廢气中之氯气吸收并将酒精的蒸汽冷凝一同流入第一氯化槽中。

3. 盐酸吸收器用自厂产品石墨吸收器，效率高，占地面积很小。

4. 預氯化器中酒精吸收廢气中之氯气，在第一氯化器中温度維持 30—25°C，比重为 1.24，第二氯化槽温度維持 40—45°C，比重为 1.40，第三氯化器温度为 55°C，比重为 1.50，第四氯化槽温度为 67—70°C，比重为 1.60。

5. 氯化液流出后即以硫酸进行脫水并蒸餾。以蒸餾而得之三氯乙醛为縮合之原料。

B、縮合部分：

縮合部分的设备构造操作方法与一般者相同。但其产量比油脂化学厂大些，（3.3 立方的縮合蒸餾釜共 15 个）。滴滴涕的直接蒸汽，蒸餾釜待蒸餾完畢后，維持 95°C 以上的温度，以保証水与滴滴涕的熔融体分層清晰，先将水分出后，即将滴滴涕压入襯鉛里之大鉄槽中，三四小时凝固后，即人工打碎包装。

成品質量 71% 凝固点 85°C。

（3）柏林化学厂

該厂的滴滴涕仅作縮合工作，不作氯化部分，而由卡尔馬克思的油脂化学厂买来 CC 混液作为縮合之原料。滴滴涕車間是 1943 年創立的，其縮合方法是根據 Ppof müller 的專利方法。縮合釜与一般者相同，縮合温度为 30°C 以下，縮合終了后即放入吸收器將廢 H_2SO_4 吸去，滤布上存留之晶体滴滴涕即送入另一罐中用热水洗滌，剩余熔融时送入大槽中使其凝固，凝固破碎之即为成品，成品質量 71%，凝固点为 85°C 以上。

（4）基輔化工厂

基輔厂的滴滴涕車間是苏联化工設計院設計的，与苏联代我国設計的滴滴涕車間，基本上相同。

A、三氯乙醛的氯化部分：

氯化槽三个按阶段式布置的。其詳細设备布置及工艺流程情况請参考該厂送給的流程

圖。在設備及操作上，其特殊之點，如氯化槽內襯輝岩板兩層，槽內氯氣噴管為人造石墨制者，上打有很多的小孔，以便有攪拌作用使氯化均勻。每槽上設有石墨冷凝器以分離每槽氣體帶出之液體，使之回流。三個氯化槽中僅在第一槽中有石墨制的冷卻器，其餘二槽均不要冷卻器。目的是使第一槽的溫度低些以避免 C_2H_5Cl 的生成，末槽的溫度高些，反應速度快。又該廠在第三槽中加以適量的水，目的是使醇化氯醛轉化為水和氯醛，最後氯化液經冷卻器壓出送入貯槽。第一槽的溫度維持 $25-45^{\circ}C$ ，其比重達到 1.1，第二槽溫度維持 $75-80^{\circ}C$ ，比重 1.3—1.35，第三槽溫度 $80-90^{\circ}C$ ，比重 1.6—1.62，氯化時間共 28 小時。第三槽通入 95% 電解氯氣，由第三槽導入第二槽的氣體含氯量為 40—50%，由第二槽導入第一槽之氣體其含氯量為 9—10%，第一槽之廢氯量為 1.5—2%，但再經過兩個冷卻器後其量即甚微。HCl 氣至水淋式吸收塔中吸收為鹽酸。

該廠三氯乙醛除作滴滴涕外尚有一部分醫藥用者。醫藥三氯乙醛即將氯化液在輝綠岩板襯里的臥式蒸餾釜中加以 92% 的 H_2SO_4 以間接蒸汽蒸餾之。以 N_2 氣攪拌，蒸汽加熱管為人造石墨制者，蒸出汽經石墨的冷凝器凝為液體經分離器與水分離之即為成品。脫水用之 92% H_2SO_4 吸水後即變為 70%，故腐蝕性甚烈。以 N_2 攪拌易帶走一部分三氯乙醛。且氯化液與 H_2SO_4 接觸時間長時易起迭合作用，有此類缺點故不宜大量生產。

作滴滴涕用之三氯乙醛占總產值的 9/10。其生產過程為將氯化液壓入輝綠岩板襯里并附有攪拌機之貯槽中，加以 93% H_2SO_4 進行攪拌，脫水，為了防止迭合作用加酸後立即加入氯化苯，待脫水完畢導入分層器中分離，硫酸之濃度由 93% 降到 70%，在下層、上層為三氯乙醛的氯化苯溶液，將兩者分貯于兩個貯槽中，廢酸貯槽以輝綠岩板襯里，管道為耐酸磁管。廢酸中尚含有三氯乙醛，該廠經兩次以氯化苯萃取之，含量由 2.5% 降至甚微。兩次之萃取液積存于一處以便循環使用。三氯乙醛的氯化苯溶液中含 50% 三氯乙醛。

B、縮合部分：

將三氯乙醛的氯化苯溶液壓送到高位計量槽，另有發煙硫酸及氯化苯高位計算槽各一個，縮合器為輝綠岩板襯里，內有鋼的冷卻蛇管及攪拌機，其容積為 6 立方米，三氯乙醛的氯化苯液流入縮合器中即加以過量的氯化苯（按照氯化苯：三氯乙醛 = 4：1），後即行攪拌，同時徐徐加入含 SO_3 7% 的發煙硫酸并以 $5^{\circ}C$ 冷凍液通入蛇管中冷卻之，使在加酸期間其反應溫度不得超過 $15^{\circ}C$ 。加酸完畢再繼續充分攪拌，溫度上升但不得超過 $35^{\circ}C$ ，因縮合劑硫酸在溫度高時易與氯化苯起付反應生成對位氯苯磺酸。按分析結果縮合液中無三氯乙醛存在時即認為縮合反應終了，此時即停止攪拌靜置分層，先放下層之廢酸于萃取器中，廢酸濃度由 SO_3 3% 降到 96%，尚含有對氯苯磺酸約 25% 及滴滴涕 3.5%。再將上層之滴滴涕氯化苯溶液放入洗滌器中以 $60^{\circ}C$ 的清水攪拌洗滌之至中性即行分層，洗水放入大沉降槽中收回滴滴涕溶液。下層之滴滴涕的氯化苯液體送到蒸餾釜中，先在釜之夾套中通以蒸汽或熱水將溶液熱到 $80-90^{\circ}C$ ，後即開始用直接蒸汽蒸餾，氯化苯與水的共沸點低些，故蒸餾溫度採用 $90^{\circ}C-100^{\circ}C$ ，餾出物先經過集器再經冷凝器，冷凝後之氯化苯及水在分離器中分離，水入大沉降槽，氯化苯進入氯化苯貯槽。蒸餾終點以味辨別之。蒸餾之殘余物即為滴滴涕的熔融體，經蒸餾釜下之出口徐徐流入雙滾筒結晶機，雙滾筒內通入 $50^{\circ}C$ 之水，兩滾筒依相反方向徐徐轉動，滴滴涕受 $50^{\circ}C$ 水冷卻結為薄層，滾筒之外側均有刮刀將滴滴涕刮為碎片，在皮帶運輸機經空氣干燥後當即包裝于 30 公斤之紙袋中（三層紙袋）。

于廢酸（含滴滴涕 3.5%，對氯苯磺酸 25% 及 H_2SO_4 96%）中加氯化苯在攪拌下以萃取其

中之滴滴涕，送入分离器中靜置数小时，則滴滴涕的氯化苯溶液浮于上面，廢酸即沉在下層而分开。取廢酸的 1/3 与新發烟硫酸 (SO_3 20%) 配制成 SO_3 7% 的發烟硫酸供縮合使用，其余 2/3 的廢酸其濃度为 96% 徐徐加入稀釋到 70%，其中之对氯苯磺酸即行沉淀。此沉淀物甚粘稠，用远心分离机过滤之，对氯苯磺酸以往曾包装于 100 升的鉄筒中运往某厂供作 $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{Cl}$ 及消毒剂之原料，現在該厂未利用，以水溶之放入下水道冲走。其余之廢酸尚含有对氯苯磺酸 7% 以下即售于磷肥工业。

C、消耗定額及成品質量：

每吨成品滴滴涕 (100%) 之消耗定額

氯气	(100%)	1.05 吨
酒精	(100%)	300 公升
氯化苯		1—1.05 吨
H_2SO_4	(100%)	15 吨 (結合工段消耗者)
H_2SO_4	(100%)	0.4 吨 (三氯乙醛消耗者)
副产	(27%) HCl	2 吨

成品質量 凝固点 $> 80^\circ\text{C}$ ，滴滴涕含量 $> 71\%$ 。

· (5) 瑞士化工气

該厂于 1848 年向瑞士买了滴滴涕的專利，即按此專利生产至今并未作大的改进。該厂的氯化及縮合的方法，都是和其他厂不相同的。

A、三氯乙醛工段：

原料酒精在其他厂是用 95—96% 的。而在本厂則用加水稀釋成 88% 的酒精，进行氯化。这样氯化液中含水和氯醛可达 80% 以上。氯化槽三个，为一套串連布置在一个平面上，液氯气化为氯气以 4 个大气压进入第三氯化槽。第三氯化槽內維持 1.2—20 大气压以进行氯化，剩余之氯气及 HCl 气进入第二氯化槽，在該槽維持 0.8—1.2 大气压进行氯化，其剩余 Cl_2 及 HCl 即进入第一槽，在第一槽內是常压氯化。88% 的原料乙醇由高位槽进入第一氯化槽，在低于 30°C 的温度下氯化 10 小时后維持 $10—25^\circ\text{C}$ 打入第二槽，第二槽在 $25—40^\circ\text{C}$ 温度範圍內进行氯化，10 小时后保持 $45—60^\circ\text{C}$ 打入第三槽，在第三槽內在 $70—80^\circ\text{C}$ 的温度範圍內进行氯化 10 小时后維持 $80—85^\circ\text{C}$ ，用本身的压力压入氯化液 (比重 1.57—1.60 含三氯乙醛 80% 以上) 貯罐內，貯罐保温在 40°C 左右，不得超过 45°C 。氯化槽均为鉄槽內襯鉛皮者，均有夹套作为冷却用。氯化槽容积为 1.6 立方米，全車間共有四套 (12 个氯化罐)。氯化苯是由外厂买来的。

B、縮合部分：

縮合釜为鉄槽內襯鉛皮者，有夹套，并有锚式攪拌器 (60 轉/分)，其容积为 3 立方米，全車間共有五个縮合釜，操作方法系先加三氯乙醛的水和物 (既不用 H_2SO_4 脱水，也不蒸餾者) 及第一部分氯化苯按一定量装入縮合釜內进行攪拌，并于夹套中通入冷冻液使鍋內温度降到 5°C 以下，即徐徐加入 26% SO_3 的硫酸进行縮合反应約 8—10 小时，温度希望在 $10—12^\circ\text{C}$ ，反应完后再加第二部分氯化苯攪拌約 15 小时，此时允許 $40—60^\circ\text{C}$ ，靜置分層后将下層的廢酸部分放出 (該厂放到下水道放弃)，再在釜內加第三部分氯化苯进行攪拌以溶解悬浮的滴滴涕。将滴滴涕的氯化苯溶液压送到洗滌槽以清水洗滌到 pH 值 3.5—4 时以稀碱液中和之为中性，送至蒸餾釜，釜有夹套，先通蒸汽于夹套进行間接蒸餾，繼之以直接蒸汽蒸餾，将氯化苯蒸尽后釜內殘留的即为水 (上層) 与滴滴涕的融体 (下層)，此时以剛果紅

試紙袋試之，如呈酸性尚应以碱中和之直到不呈酸性为止。熔融之滴滴涕放入大槽中用空气冷却約 4—5 小时，即結晶、打碎、包装。

每鍋配料比如下：	三氯乙醛80%的水和物	580公斤
	26%SO ₃ 發烟硫酸	1750公斤
		第一次850公斤
	氯化苯1330公斤	第二次240公斤
		第三次240公斤
	生成成品量为	960公斤
成品質量	凝固点为	80—85°C 含量 74%
		(平均值)

(6) Bratllaula 化工厂

該厂滴滴涕車間內包括連續氯化苯的生产、連續三氯乙醛的生产及連續滴滴涕的生产，車間內整潔，設備占地面积甚小，工作人員也少。

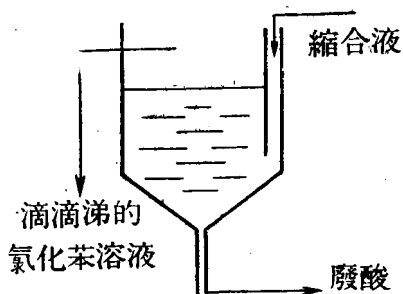
A、三氯乙醛：

氯化塔系以鉄制圓筒內襯鉛里并装有磁环者。十个塔阶梯式的串連在一起，液体由第一塔自动的按調节妥善的流量經第一第三塔依次的流动，最后由第十塔流出，其流出之氯化液中含三氯乙醛70%以上，氯气則并連的分別通入每个氯化塔內，但操作前予以調节妥当每个氯化支管之上节門，第一塔之氯气通入量最多，依次减少，磁环是用来增加反应中的接触面的，調节温度依靠氯化塔上之夹套中的冷却水，每塔上的廢气匯集一总管，此总管中尚有大部分未用的氯气，故該厂有預氯化器之設置，預氯化器与氯化塔相似，上部噴洒原料无水酒精，下部通入廢气总管之廢气，在冷却情况下使无水酒精吸收廢氯中之氯气作为預氯化，此預氯化液即流入第一氯化塔，預氯化槽上部發出之廢气即为盐酸气，另以吸收器洒水吸收之即为30%的盐酸。氯化器中的反应温度为 40°C，第一氯化槽为 70°C，逐漸上升至第十氯化塔，其温度即为 90°C 左右，比重每塔上升，至第十塔控制到 1.56。

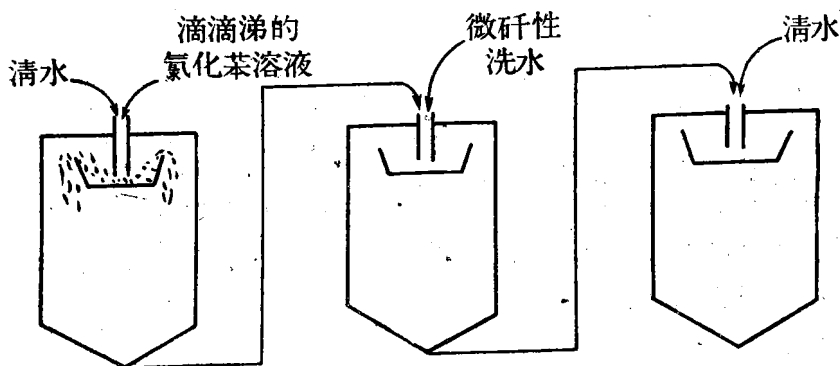
B、縮合部分：

上述之三氯乙醛液該厂不經 H₂SO₄ 脱水及蒸餾的手續，即經流量計（予以調整为 希望之流量）流入混合槽，氯化苯及發烟硫酸亦分別經流量計流入混合槽，在混合槽中攪拌均勻連續的流入第一縮合器，縮合器共五台，阶梯式的串連着，在混合槽中三氯乙醛的进入量为 570 毫升/分鐘，發烟硫酸 1200 毫升/分鐘，氯化苯 800 毫升/分鐘，流入第一縮合器后另加發烟硫酸 260 毫升/分鐘，氯化苯 500 毫升/分鐘，流入第二縮合器时另加發烟硫酸 260 毫升/分鐘，及氯化苯 500 毫升/分鐘，流入第三第四进入第五縮合器另以 600 毫升/分鐘流量加氯化苯，縮合温度在預縮合器中維持 20°C，第一第二縮合器中維持 18°C 左右，第五縮合器允許升至 40—50°C，縮合器为鉄制槽形，附有攪拌机及夹套密封盖者，其形状与史文生結晶器相同，內面均为鉛襯里，該厂的縮合器每个装料 250 立升，預縮合器装料量为 1100 立升，总縮合時間約为 12.5 小时，縮合液流入分層槽中，槽形如下頁所示。

因其配合比中使用氯化苯之量較多，故滴滴涕的氯化苯溶液与廢酸部易于分層，而分的清晰，两者放出流量控制适宜，此自动分層器易于操作。廢酸中含对氯苯磺酸亦在 25—30%，該厂并未提出直接将廢酸送到本厂之磷肥車間使用，据称此廢酸与糖精車間，硫酸車間的廢酸混合后其中之对氯苯磺酸含量很低，不致影响植物。



滴滴涕的氯化苯溶液尚呈酸性，該厂先以清水洗滌，繼之以微碱性水洗滌，最后又以清水洗滌至中性，其洗滌器是自己設計的，鉄槽其形如下：



三槽阶梯式的布置着，不用泵即自动的連續的进行洗滌。

其中性液打至蒸餾塔，以下即不連續，蒸餾时先用减压間接蒸汽蒸餾，将大部分氯化苯蒸出后即用直接蒸汽蒸餾，滴滴涕产量为2吨/天

消耗定額 氯化苯 1.2吨 硫酸 2.9吨

乙醇 675公斤

成品質量 凝固点 $>75^{\circ}\text{C}$ 含量 68%以上

質量問題在其原設計單位的报告中比实际者要高一些，原因可能是自厂加工为藥剂不卖原藥，且产量不大，故这方面未作严格要求。

(1957年八国經濟委员会农藥會議
中国代表团)

苏联、民主德国六六六及林丹的生产情况介紹

1957年我們在德国看到四个六六六的生产工厂，在捷克看了两个厂，在苏联沒有看到厂，但是看了苏联肥料与农藥研究所的六六六研究室。社会主义各国的农藥仍以六六六、滴滴涕为主，但是它的产量不多，以工业六六六而論，年产在万吨以上只有中国及苏联，其他国家的产量都小些，德国和捷克都把全部的工业六六六轉制为林丹或 γ 体85%。工业六六六仅属于

中間產品（其質量在含 γ 12—14%）。蘇聯則除一小部分以二氯乙烷處理到含 γ 體 20—30% 的產品，其餘大部分則以工業六六六直接去作藥劑，至于生產方法基本上可分為兩大類，一為光化法。一為無光冷卻法。用光化法的生產廠較多，但其合成設備各不相同，蒸餾方面除捷克的連續者外其它各廠均相同，另外歐洲各國的農藥製造廠均自行加工製為藥劑。茲分別按廠將其情況介紹如下：

一、卡爾馬克思油脂化學廠：

六六六車間設在 mohodof 分廠內，採用光化法，其生產程序合成部分為連續式，蒸餾及高丙體部分為非連續式。

1. 合成部分：該廠有 40 個玻璃合成器，每器高 1800 毫米，內徑 250 毫米，由三節硬質厚玻璃筒組成。每 20 個為一排，共兩排，每排之前面有木製台為操作台。每合成器插入一根耶那（Jena）玻璃的燈套管，管內有 BGW 紫外綫燈（400 瓦）兩只，並在燈套管內密封以氮氣，氮氣的壓力表與燈的開關在同一操縱台上，由其壓力可知燈的操作情況，而且可以保證安全。燈套管與合成器之間設有三只玻璃冷卻蛇管，通入冷凍以調節合成溫度，合成器之底部有一孔連一玻璃管，苯及氯氣即按規定的流量同時經此管進入合成器，在合成器化合後之合成液即經上部之孔溢流而出，經一裝有比重表之瓶導入總管与其它化合物液總流入貯槽，合成液比重為 0.96，合成液濃度含六六六總量為 16—18%，合成溫度維持在 25—40°C，苯及氯氣之進入量、合成液流出量根據合成溫度及比重來調節，一般合成液流出流量為 60 升/時，每合成器之廢氣按原設計是匯總于管後放至煙囪，現改為每器分別將廢氣放至屋頂上空。因為合成液比重較低，故在合成器中無結晶存在，管子也不堵塞。腐蝕性流體的管道及節門等都硬質玻璃，耐酸磚等製造。因此，防腐蝕，防洩漏問題解決的很好，車間安全技術等條件作的很好。

2. 蒸餾部分：設備及操作方法與中國廠大致相同，是連續式生產的，其蒸餾釜為鋼板制，內襯磁磚，並安有磁制的攪拌器。蒸餾溫度為 95°C，用直接蒸汽蒸餾，水與苯之蒸汽經襯鉛的鐵管導入石墨冷凝器（兩個），冷凝後由分離器自動分別流出苯及廢水，釜內殘存水及六六六熔體，如欲生產工業六六六，即將蒸餾釜之下料管口與吸濾器相連將水排出去，六六六即凝于濾布上，成品含 γ 體 12—14%。

3. 含丙體 85% 的六六六：如不生產工業六六六而生產丙體 85% 的六六六時，從殘留于蒸餾釜中之水及六六六熔體先將其中之水虹吸出來，在剩餘之六六六粘稠物中加入沸點 120—200°C 的石油，進行攪拌後，無毒異構體之溶解度甚小，丙體的溶解度大即溶于石油中，在吸濾機中過濾（不抽真空由上通蒸汽壓濾），濾取其無毒異構物，將濾液在加壓容器中冷卻到 15°C 即生成含丙體 60% 的結晶，在吸濾器中過濾，將濾液蒸餾回收石油循環使用，此時尚有含丙體 40% 的結晶生成，含丙體 60% 的結晶加乙醇再結晶，結晶體取出自然干燥之，即為含丙體 85% 的六六六。乙醇母液蒸餾之，回收循環使用，58 年起將改為生產林丹，採用甲醇法。

4. 和研究室技術人員討論有關六六六的問題，他們說曾按照文獻上提高丙體的記載進行過復試，但結果均無效，據該廠自己摸索的經驗，在紫外綫照射之下溫度控制在 20°C 左右時生成物之最高丙體含量為 15%，50°C 時僅能達到 12%。另外對六六六的合成反應則主張原料中存在氧氣或金屬或甲苯時均不利，他們懷疑大量使用工業六六六配的藥劑時會對植物有害，因為無毒異構體對殺蟲無用，僅能增加分解為五氯環己烯 $C_6H_5Cl_5$ 的機會，此物對

植物是有藥害的，所以林丹配為藥劑使用即能減少此有害的機會。該廠實際對無毒異構體未利用，但在研究室方面正進行五氯環己烯的研究，進一步則有四氯己二酸（尼龙的原料）以鋅脫氯而制氯化苯的研究。此外談到無毒異構體除用於 2, 4, 5-T 及五氯酚生產外尚可生產四氯硝基苯及 2, 4, 5-氯苯酚（與甲醛作為褐煤開礦消毒劑）。

二、比特菲電化學聯合企業：

該廠為六六六合成部分，也是採用連續式光化法，但合成器及操作條件與油脂化學廠不同。

1. 合成部分：苯與氯氣先混合，溶解熱由夾套中之冷卻水冷卻之，氯、苯合成後即經流量計流入主氯化器，主氯化器為石墨制，外附鐵皮夾套通冷卻水，中有耶那玻璃（Jena glass）的燈套管，400 瓦的紫外綫燈密封其內，苯與氯在紫外綫中化合，其溫度為 $60-70^{\circ}\text{C}$ ，氯氣流速為 17—18 公斤/時，合成液比重為 0.97，合成速度為 100 升/時，合成液流入第一輔助氯化器（玻璃筒內插日光燈一支），再流入第二輔助氯化器，主氯化器與輔助氯化器階梯式的布置着，主氯化器剩餘之氯氣可以導向混合器中，亦可導入輔助氯化器中，輔助氯化器之溫度 60°C ，停留時間為 15 分鐘。全車間共有 13 套合成設備。

2. 蒸餾部分：設備每釜為 5米^3 者，構造與油脂化學廠相同，惟在蒸餾之前加稀薄的 Na_2CO_3 溶液以中和其酸性。蒸餾時通 2 公斤/平方厘米的蒸汽，蒸餾溫度為 $80-100^{\circ}\text{C}$ ，蒸餾的時間約 1.5—2 小時。

3. 林丹部分：該廠的工業六六六不作為產品，均轉制成林丹，其生產方法為甲醇結晶法，操作方法為：取含 12% 的工業六六六 600 公斤，加入甲醇 500 公斤，在 50°C 的溫度下攪拌一小時後，無毒異構體不溶解，丙體則溶于甲醇中，以氮氣壓濾之，濾得無毒異構體再以 60 公斤的甲醇洗滌之。無毒異構體尚含有丙體 0.5—2%，即送至本廠的五氯酚車間作原料用；五氯酚車間規模不大（58 年擴大），剩餘之無毒異構體現積存於大土坑中以煤灰埋蓋着。另將含丙體多之濾液壓送於一蒸鍋中以間接蒸汽蒸去其中 40% 的甲醇後，含丙體 60% 的結晶即析出（此處之收率為 80%），在真空抽濾機中過濾，此外母液可循環使用，含丙體 60% 的結晶再以甲醇溶解之，加甲醇之量可按照溶解後之溶液恰含丙體為 70% 情況控制之，溫度維持在 $36-39^{\circ}\text{C}$ （不大於 39°C ），此時丙體即結晶（尚含有丙體 20%）而甲及乙則主要存於溶液中，在 39°C 溫度保溫過濾之，將母液在搪瓷器中冷卻到 20°C （不小於 20°C ）約一小時，則含丙體 98% 的結晶即生成。將含 98% 之結晶再用甲醇溶解（比例是結晶如為 15 公斤，甲醇為 500 公升），在 $50-55^{\circ}\text{C}$ 的溫度下約 $1\frac{1}{2}$ 小時即全部溶解，溶解後再將此液體冷卻到 10°C ，結晶過濾後將結晶在真空干燥機干燥之即為含丙體 99.2% 以上的林丹，濾液甲醇可循環使用 40 次。所用的設備多系鉛或搪瓷器者，每噸工業六六六（含丙體 12% 者）可生產 80 公斤林丹。

三、Fahlberg 化工厂：

該廠的六六六合成是非連續式無光冷卻法，此點與其他廠不同。蒸餾部分與一般方法相同。林丹製造亦系採用以甲醇為溶劑的三次結晶法。

1. 六六六合成部分：以鋼板尖底槽內襯耐酸磁磚者為合成器，並附有耐酸磁的攪拌槳。合成器之蓋為襯鉛者，有苯及苛性鈉液導入管、液氯進料管、呼吸管、攪拌機、廢氣出口管及冰塊入口等。合成器之尖底有密封導管與蒸餾釜連接，其間之節門為手動的 needle valve，或者，先將苯及燒鹼液裝入合成器中，開始攪拌，即徐徐通入液體氯（在液氯槽加溫，

借自身压力压过来的管路上表压为4大气压)，同时不断的投入小冰块（約2"冰块）以調节其温度不超过30°C。苯与燒碱液在高位槽中配妥后分批流入合成器中（例如苯为540升与40%的燒碱液20升配合），小冰块每25公斤升至上料斗傾斜投入合成器中，每一公斤Batch分40次加入，像这样操作每一Batch需时75分鐘（包括輔助時間），即每日可操作18次，每次产量折合工业六六六为400—450公斤。

2. 蒸餾部分：合成反应完畢后即将六六六之苯溶液与氯化鈉溶液的混合液傾入蒸餾釜中，以直接蒸汽进行蒸餾，其蒸餾温度为85°C，冷凝器为石墨制，苯自动分离器为玻璃制，回收苯以固体燒碱中和后再使用。工业六六六的丙体含量为12—15%，但不能为商品，完全作为林丹之原料。苯的消耗定額为450公斤，蒸餾釜为襯磁磚者，有攪拌机。

3. 林丹部分：工业六六六先以甲醇洗滌除去其油分，这样有利于下面各阶段的結晶工作且最后生成之林丹可以保证无臭味。加甲醇的手續即在普通的溶解槽中进行，工业六六六中加入少量之甲醇尽量攪拌使其中之杂质溶于甲醇中，其配合量，例如該厂是丙体12—15%的六六六500公斤与丙体20%的六六六200公斤之混合物，加甲醇200公升，充分攪拌后即过滤，滤出之甲醇液累积多次即蒸餾回收再用。蒸餾时尙可得含丙体20%的結晶，即与粗六六六混合再用。此結晶含油状物多时，即送去加工为粉剂，洗滌后的六六六中加甲醇（六六六450公斤，甲醇700升）温度維持40°C，約40分鐘即可过滤，滤得之无毒异构物（尙含丙体0.5—1%）該厂現尙未利用，但其研究所在这方面作的研究工作很多，高丙体的甲醇液压入蒸餾釜（2000升鉛襯里，附鉛蛇管，填料系数60%），蒸出一部分甲醇后即在此釜中冷却到3°C即有結晶生成，以远心离心机过滤，滤得物如含丙体60—65%結晶体，此处之滤液可另貯一貯罐中使其自然結晶攪取此結晶可与第一次甲醇洗滌液中之結晶混合加入于粗的工业六六六中。甲醇液可回收为甲醇，含丙体60—65%的結晶体再以甲醇溶解为饱和溶液（例如六六六150公斤+甲醇85公升），再追加小量的65%丙体六六六（例如52公斤），維持40°C充分攪拌20分鐘后即送入另一容器以冷冻液进行冷却到10°C即又生成結晶，此結晶体含丙体为98%，过滤后得之母液可循环使用30—50次，含丙体98%之結晶体以甲醇溶解之（55—60%）（例如六六六80公斤，甲醇500公升），再将此溶液冷却到10°C生成結晶以吸滤机过滤，其結晶体即为林丹（含丙体99.5%以上），滤液循环使用于溶解98%的結晶。

4. 該厂生物化学研究所的專家們对于六六六的討論：

关于由合成反应中提高丙体的問題，該厂的Dr. Römer說，他們曾利用光化法无光冷却法，变换光波、变换温度、利用各种触媒作过很多的研究試驗，但是均未收到更好的效果，丙体含量均在12—14%，偶而可达到15%，該厂对六六六的生产方法曾进行了比較，認為无光冷却法不易發生爆炸事故，成品油質少、色白味小、占地面积小、人工节省、成本小等优点，乃在車間采用了无光冷却正規生产。关于林丹的生产問題，据他們的經驗，工业六六六的質量特别是其中的發粘的东西对林丹生产各步驟都有坏的影响，故在工业六六六結晶蒸餾时，不允許温度太高，蒸餾時間要短，更重要的在工业六六六結晶后使用少量的甲醇洗滌以去除杂质才能进行林丹生产。关于六六六的分析問題，含丙体12—85%者，用極譜仪分析，其結果与絕對值相差 $\pm 0.1\%$ ；85%—100%者，用冰点下降法測定之，其确度可作到0.1%。关于无毒异构物利用問題，該厂談民主德国在現阶段利用十分之一，90%尙正积压着，实际利用方面以五氯酚为主，該厂的研究方面着重在从三氯苯出發，作了一系列試驗研究工作，如

五氯硝基苯用于(种子消毒,单独或与汞剂混用)、二硝基三氯苯(治白菜的根瘤病)、五氯酚(枕木及木材防腐、厩墙涂刷)、六氯苯(拌种杀菌)、四氯硝基苯(土豆等抑制发芽剂)、四氯酚(蔬菜杀菌)、三氯酚(木材防腐及种子杀菌),又如直接用无毒异构物与金属镁焚烧生烟雾可防止植物霜害。又无毒异构体用碱分解法所生成之三氯苯均比由苯或一氯苯氯化之三氯苯价格昂贵,虽如此政府尚支持由无毒异构物出发制造。

四、柏林化学厂:

六六六的生产方法为无光冷却法,合成及蒸馏的设备操作情况与 Falhberg list 厂基本上相同,惟林丹的生产特殊一些,兹分述如下:

1. 合物与蒸馏:合成釜用搪瓷襯里,其他设备与 Falhberg list 完全相同,接触剂不用苛性钠液,而用石灰乳(经济些),反应温度也是不允许大于 30°C ,每操作一次的时间也是 60—70 分钟,反应完毕将反应液(六六六的苯溶液及 CaCl_2 液的混合物)放入蒸馏釜中进行水蒸汽蒸馏,蒸馏情况之特点为蒸馏前半部分(蒸馏温度低者)的回收苯与原料新苯混合加入合成器中使用。蒸馏后半部分(蒸馏温度高者)之流出物积累至一定量时即在分馏塔中将精苯及苯的氯化物分馏开,这样可以保证回收苯的质量纯些。蒸馏釜中之残余物即为六六六的熔体及 CaCl_2 的水溶液,一同由釜之下口放入小铁车中,并同时以冷水洗,使六六六晶体上附着之氯化钙尽被冲去,粗六六六的水分含量为 15% 左右,推入干燥房干燥为成品,干燥房下部通热空气,房顶有抽风筒,成品含丙体 12—14%。

2. 林丹部分:在粗六六六中加入三氯乙烯溶剂,丙体即溶解,无毒异构体则不溶,充分搅拌后以远离心分离机分离之,将滤液在蒸馏锅蒸去其溶剂,即得含丙体 40% 的结晶,将此结晶加以石油($\text{BP}80^{\circ}\text{C}-120^{\circ}\text{C}$)与二氧六烷之混合溶剂,则丙体不溶解,而甲乙体等即溶解,按照石油与 Dioxane 的配合比之不同可制得含丙体 85% 的产品或 99.5—100% 的产品,滤过后蒸馏回收溶剂,循环使用。

五、六六六研究室(肥料与农药研究所):

我们在苏联未看到六六六实际生产工厂,仅在苏联肥料与农药研究所中会到了 Юбезоברה-зов 及 А.Б.Морганов 两位专家,他们给我们介绍了苏联在这方面所作的改进工作。他们主要说预氯化对丙体的提高是有利的(预先混合氯气 15%),温度要低于 40°C ,光波用 4360Å 者,在实验室中曾得到含丙体 20% 的成绩,现在他们在这方面还在研究中。关于林丹的制造他们确定的生产流程如下:即将工业六六六加甲醇或乙醇(按照 20°C 的最大溶解度配料)搅拌 1 小时,无毒异构体不溶解,丙体即溶于溶剂中,以远心分离机分离过滤,将无毒异构物取出(损失丙体 0.3%)滤过、蒸发、浓缩到含六六六 10.5 克/100 克溶液时即行冷却至 20°C 约两小时,则有含丙体 93—96% 之结晶析出,以远心分离器分离之即为成品(按原丙体收率 50%),滤液可蒸发至完全将溶剂蒸出收回再用,此处又生成一部分结晶,此结晶味甚臭,可供作粉剂,或用 H_2SO_4 、 MnO_2 处理为无味的结晶,尚可将此结晶混入工业六六六中再使用。

六、罗马尼亚六六六生产情况:

罗马尼亚的实际生产情况,我们未去,不得而知,但在柏林开会期间,从其报告中及我们与该代表团接触谈话中间知其大概的情况如下:

罗马尼亚于 1952 年即开始正式生产六六六,也是采用不连续的无光冷却法,合成器用大木桶,内部衬铅,苯与苛性钠混合液通入液氯及冰块,控制温度在 $40-50^{\circ}\text{C}$,每一 Batch 共

需50—60分鐘，60%的苯轉化為六六六，40%未起作用，蒸餾部分與一般的連續方法相同，成品質量含丙體12—14%，分析方法用極譜及色層法，以色層法為主。

1957年蘇聯代設計的連續合成塔可以投入生產。

林丹的生產，其程序是先用石油乙醚浸工業六六六，攪拌4小時後，無毒異構物不溶，而丙體即溶解，將無毒異構物濾出（據云丙體含量幾乎沒有），將濾液在濃縮器濃縮，此時輕沸點物餾出後即加入石油乙醚中，再作浸取工業六六六用。在濃縮稠物中加入乙醇攪拌3—4小時後即析出結晶，過濾之，其濾液為乙醇及石油醚之混合物，在蒸餾塔蒸餾，餾出之乙醇即循環使用，將蒸餾殘油加入到溶劑油中去浸工業六六六用，濾過得之結晶體含丙體90%，在此結晶體加入醋酸溶解，再結晶精制之，濾過之濾液蒸餾收回醋酸循環使用，結晶體即為林丹，含丙體99—100%。

七、C.S.B 的 Spolra 廠 (in Nelatorice捷克斯洛伐克)：

該廠的六六六生產係中間試驗性質，日產量約半噸，其氯化部分與其他廠不同，蒸餾與一般方法相同，茲僅將氯化部分簡述如下：氯化槽分主氯化及附屬氯化槽兩個，是鉛襯里的鐵槽，有夾套通冷卻水或溫水，有玻璃燈套管一只，內封裝氯氣及紫外光水銀燈，在主氯化槽的廢氣管上裝一玻璃小塔，塔內整齊的填充着小玻璃環，原料苯即經此小塔入主氯化槽，而氯化槽的廢氣亦經此小塔與苯逆流地排出室外，其目的是苯在小塔中可以吸收廢氣中之氯，進行預氯化，且可將廢氣中夾帶之苯洗入氯化槽中，反應溫度用夾套中之水調節，不得低於40°C，且不得高於60°C，氯氣由液氯氣化所得，僅通入主氯化槽中，輔助氯化槽即不通氯，僅使游離氯在此化合而已，輔助氯化槽中之氯化液是由主氯化槽按一定的流量連續而來者，兩個槽的容量均為2000公升，兩槽之燈均為700瓦，最後由輔助氯化槽流出之合成液比重為0.97±/20°C，氯化液之蒸餾與一般相同，即不介紹，惟其成品之含丙體量據該廠自稱為14—16%，其後將此情況請教於B廠的專家時，據答復為因分析方法的不同的，16%恐不真實，據 Bratislava 代為分析的結果仍是12—14%。

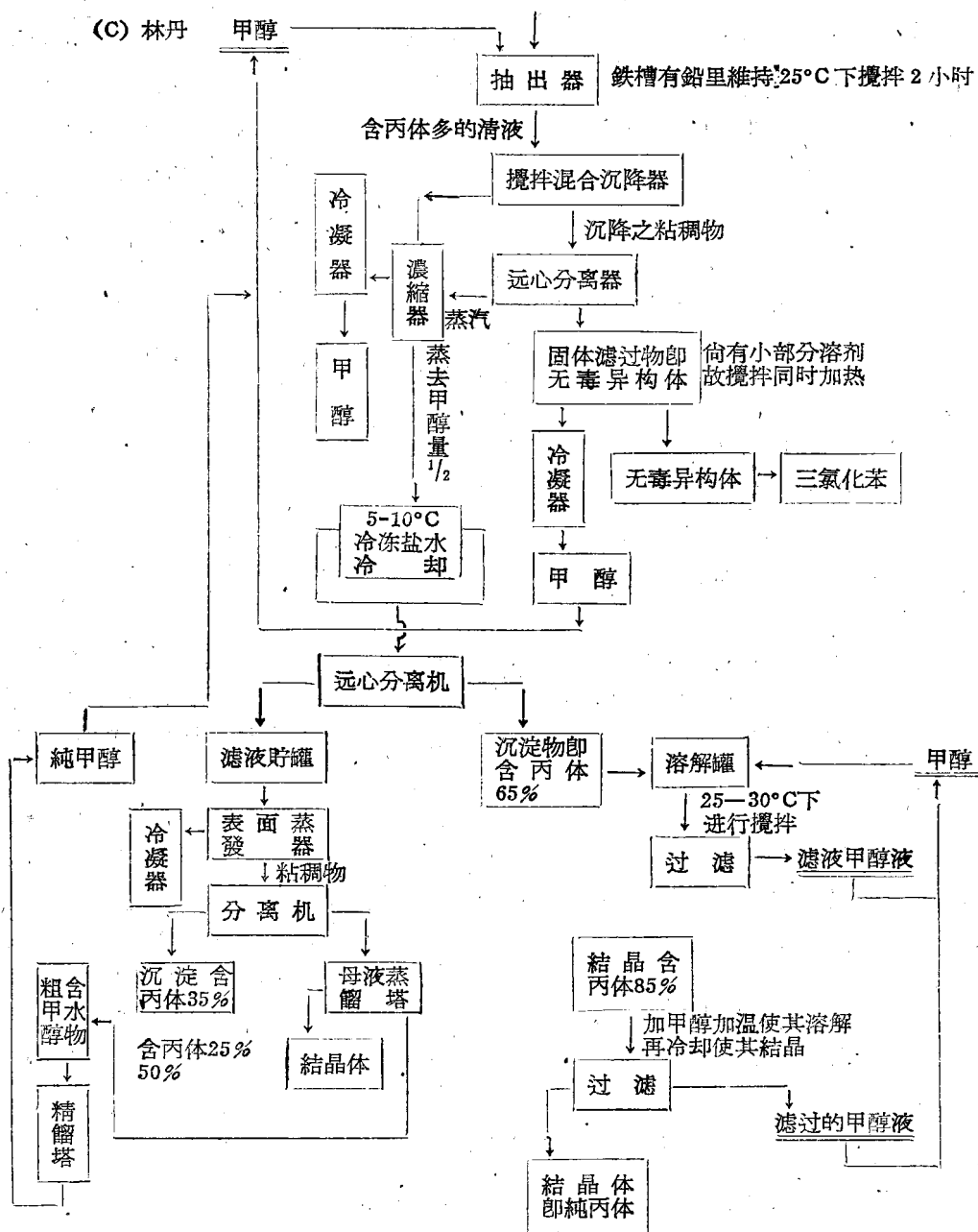
八、CSB 的 Bratislava 廠：

本廠的六六六車間其氯化及蒸餾完全為連續者，日產量約3噸多，完全製成林丹，林丹的製造亦為連續的，車間廠房小，人工少，估計按同樣的產量而論，本廠的車間生產率是很高的。

1. 氯化部分：它的設計是按照六六六的三段反應，分為氯氣溶解於苯的階段、氯苯化合階段及靜置消除游離氯階段，在第一階段使用容積約1.6平方米的两个槽（并連的，有夾套，內襯鉛里），每槽裝有 Tesla 120 瓦紫外綫燈5只，苯及氯氣通入槽之底部，以冷卻水通入夾套中調解槽內溫度至40°C以下，溶有氯氣的苯液，按照一定的流量由槽之上部溢流至第二階段的槽中，第二階段的槽也是鐵制，內襯鉛里，并列的两个槽。其容積為1.1立方米，無夾套而在鐵槽之外焊有很多鉄条葉翅，利用空氣自然冷卻，每槽裝 Tesla 120 瓦紫外綫燈三只，反應溫度維持50°C—60°C，此階段即不再通氯合成液（帶有游離氯者），由兩槽匯集于一管流入第三階段的槽中，第三階段只有一內襯鉛里的鐵槽，其容積為1.1立方米，內裝 Tesla 120 瓦的紫外綫燈三只，此槽有夾套內通熱水或蒸汽以備加熱，此槽之溫度稍高些（不通氯氣），三個階段的各槽頂上發出之廢氣匯集于總管通入預氯化器中，氯化器上部淋洒原料苯，苯吸取廢氣中之氯氣并冷凝苯汽後流入第一階段之氯化槽中。由最後槽流出之合成液含六六六25%。

工业六六六.....→顎式粗碎机

(C) 林丹



2. 蒸餾部分：用三个蒸餾槽阶梯式串連的布置着，三个蒸餾槽的形状相同，和 Swenson 結晶槽一样，有夹套，半圓形，內搪鉛，有攪拌桨。含六六六25%的苯溶液，按一定的流量进入第一蒸餾槽，受夹套中的热水或蒸汽加热一部分的苯即被蒸出，經石墨制凝器冷凝为質量很純的苯，第一蒸餾槽熔体按位差定量地自流入第二蒸餾槽（槽的結構同第一槽），在此仍以間接蒸汽蒸餾，但餾出之苯不如第一蒸餾槽餾出物純淨，故先貯于貯槽中，由第二蒸餾槽流入第三蒸餾槽之溶液含六六六較多，含苯已减少，即必須用直接蒸汽蒸餾，餾出蒸汽先在石墨制凝器中冷凝，再經苯水分離器分开，苯亦流入苯貯槽与第二槽之間收苯混后用精餾塔将苯提純后再作原料用。第三槽为六六六熔体及水混合物，由底部按照調节的流量排出貯槽（有攪拌及冷却）再以吸滤器过滤，即得小粒的六六六結晶（含丙体12—14%）。

（1957年八国經濟委员会农藥會議

中国代表团）

捷克六六六无效异构体的利用和六六六- 滴滴涕混合制剂的制造

捷克对农业耕种作物的保护，特别是消灭土豆甲虫方面，不断应用六六六制剂，其意义不断增加。因此請允許我概要地介紹一下捷克六六六制剂的生产發展情况。

在保护农业耕种方面，捷克迄至1956年也仍然是无例外的应用滴滴涕的粉剂、飞机噴射剂、乳化剂等。去年我們在农业方面只使用工业六六六的粉剂，主要用在土豆甲虫和其他的范围。

我們利用工业六六六的有效成分，制成两种类型的粉剂，一种是10%的六六六制剂，商品名称叫做“Cyklo-Stänk”，另一种是3.75%滴滴涕和2.5%工业六六六的混合剂，商品名称叫做“Cyklodyn”。生产粉剂时，用斯洛伐克的滑石和少量的橡胶工业用的高岑土充作填充剂。

用工业六六六制成的制剂，对于在地下过冬的害虫的杀伤作用只有在严格遵守一定的輪作耕种措施时才会有效，因此只有在用制剂处理过的土壤經過四年以后方可种植土豆。

經驗証明，利用六六六制剂即使是非常謹慎也会發生不良效果。捷克社会主义农业發展的过程中就發生过此类情况，例如在不到四年的時間內就把土豆种植在用六六六处理过的土地上，結果土豆不仅有气味而且味道也变了，結果全部报废。因此工业六六六的制剂，其用途基本上很有限。近年来却在农业上大量应用 γ -异构体制剂。这种异构体，即林丹，在1957年仍依靠国外輸入，明年却有一部份有效体可由国内解决。根据农业、林业部的要求，1957年計劃生产的有：含3%滴滴涕和5% γ 体六六六的混合粉剂，其商品名称叫做“Gamadyn”，产量13500吨，另有用1%林丹制成的粉剂3,300吨，商品叫做“Gamacid”。

六六六有效体和它的成品制剂的目前生产情况

在捷克关于六六六工艺制造过程的研究工作在1953年已告一段落。依据所得到的研究結果，在 Bratislava 省建造了一个国营工厂，其名称为 J. Dinutroff。这一試驗性工厂的年产量为300吨六六六。此厂于1954年正式投入生产。試驗生产的最初几个月已經証明，此厂的設備

是完全适宜于連續制造六六六的。这說明此設備能够經過少量的更改就可以生产更多的工业六六六，因此在1956年末，产量已經增高到800吨。將蒸發器适当的扩大，則年产量就能增加到12000吨。如前所述，所生产的工业六六六至今是加工成两种粉制剂的。从生产中曾不断取出試样进行半工业性的研究，即分离 γ 体六六六的研究。1956年前半年，試驗研究才結束，又根据其研究結果，进行了生产設備的設計和建設方面的准备。

捷克六六六的远景生产計劃

与耕种植物虫害进行的斗争中，在捷克重点是消灭土豆中的甲虫，1957年准备应用 γ 体六六六制剂作为杀虫剂，計劃制造由林丹做的粉剂和滴滴涕混合的粉剂。估計制造百分率高的悬浮剂需时較長，如应用这种制剂，在农业方面，必須立即成立机械場。

再者，計劃用林丹制造混合杀菌剂，并根据农业的要求，須生产混有林丹的过磷酸盐4—6千吨，用来对土壤消毒；主要用于幼金虫和土豆甲虫最多的地区以保証生产。对貯物保护、公共衛生、各种堆积貯物，則制造了以林丹和滴滴涕或石油混合成的制剂，这种制剂有各种不同的形式，例如烟雾剂、溶液、乳剂和噴霧剂。

为了满足捷克对 γ 体六六六的需要，已决定建立两个生产單元，其总产量每年为純林丹170吨。目前在 Bratislava 省，国营 J. Dinutroff 厂正在建設一座加工工业六六六的加工厂（1200吨），其林丹年产量为850吨。由于产量增加，所以六六六的單位濃度可以提高。在国营 Dpolama，Nerotovin 省准备建設第二个产量相同的生产單元，該厂自己設有生产氯的設備。Nerotovin 厂估計在1959年方可投入生产，而 Bratislava 厂約迟延半年，即于1958年投入生产。如果两个生产單元的生产能力得到充份利用时，則不仅捷克的需要可以完全滿足，而且估計在1960年每年尚可剩余50吨林丹。

捷克連續生产六六六的要点和純 γ 体六六六的生产要点

工业六六六的連續生产操作是建立在本国研究工作的基础上。其主要工业原理有以下数方面（特征）：

无水苯的附加氯化作用，是在三个鋼制的用防腐材料作襯里的連續开关式的氯化器中通过光化合而成。第一个，即所謂氯化器，其底部被冷却到35°C，共有两个管道輸入氯，一个在氯化器底部伸入，另一个在氯化器上面伸入，氯的輸入可以自动調节。反应混合物是从第一个氯化器下部进入第二个氯化器。化学反应的主要过程，是在第二个氯化器中进行的，混合物然后由第二流入第三个氯化器，反应至此終了。最后一个反应器的上面，設有蒸汽外罩，借助于外罩的加热作用，使穿流过去的混合物得以加热到75—80°C。从而使最后一点微量的氯和溶解的氯化氢全部排除掉。

由15—20%六六六苯溶液，在分成两个阶段的蒸發器中，連續的把苯蒸出，此时在第一阶段設有兩個蒸餾釜，第二阶段設有兩個凹形蒸發器，其中裝有蒸汽罩和水平的攪拌机械，各蒸發器都联接着对面的虹吸管溢流裝置并與冷凝器相連。在第一阶段蒸出約80%的苯，苯在連續操作的洗滌器中被洗滌，当脫水和精餾后，又自动地流回生产系統中。殘留的苯和氯苯在凹型蒸發器內，在加入水后是作为恒沸混合物被蒸餾的。从溶液里脫出的六六六成熔融狀产物自最后一个蒸發器流入冷却和洗滌桶內。这熔融狀产物是用流动的冷水通过混合过程而洗滌并粒化。粒化的产物則經過排水篩而被运到具有热空气流的旋轉干燥設備中并完成干

燥。从三年的經驗証明，根据已述及的工艺过程，完全有可能制得性質極好的含12.5—15%的工业六六六。这种产品含有小量油份，对 γ 体六六六异构体的分离，特別相宜。

我們制造工业六六六的方法，是一种既能保持良好而衛生的操作条件而又能使体力劳动降低到最低限度的方法。

捷克所采用的純六六六异构体的生产方法，是多年实验室和生产試驗研究的結果。为了使純六六六与伴同的同素异构体和夹杂物分离，人們应用甲醇溶剂进行分餾結晶，并通过大量更改各种結晶条件而达到必須的分类选择。

制造方法共分为下面四个阶段

1. 用甲醇从工业六六六制剂中提取 γ -异构体，同收到65%濃度的 γ 体的濃縮物。
2. 65% γ 体濃縮物用甲醇再結晶得到約85%濃度的 γ 体濃縮物。
3. 85% γ 体濃縮物再結晶，得到99—100%濃度的純 γ 体六六六。
4. 用硝酸使林丹脫味和产品最終的加工。

在第一制造阶段即 65% γ 体濃縮物的制造阶段，需要加工大量的工业六六六，因而是用連續操作的办法解决的并应用了最小量的劳动力。

其它的制造阶段，所須处理的是少量的固体物質，因而应用不連續的操作方法。

未来計劃生产的 2400 吨工业六六六，在把 γ 体六六六分离后，尚生产下列产品：

林丹高級 110—113°C	168—170 吨
20%濃度的工业 γ 体濃縮物	630 吨
无效六六六异构体	1600吨

基于上述林丹的分离与精制方法，人們从工业六六六中可以获得生产条件很經濟的70% γ -异构体。这个結果，再加上試驗操作的經驗，均說明在这方面的进一步發展是有可能性的。

无效异构体的加工

捷克在开始进行有关 γ 体六六六的工艺过程的研究时，就已經采取了分头并进的方法，即同时进行了綜合利用无效六六六异构体的問題，目前这一研究工作基本上算是結束了。根据已經結束的研究工作和有关利用无效异构体以及不合用的有味的 20% γ 体濃縮物的經濟分析，作出了如下的決定。

不仅在 Bratislana 省国营 J. Dinutroff 厂而且也在 Neratovin 省国营 Spolona 厂均准备建設独立的每年产 500 吨三氯苯的生产單元，用以加工全部无效物。在 Neratovin 厂的生产單元将根据无压方法进行六六六的碱性脫氢氯化反应，而在 Bratislana 厂則将按照有压力的碱性脫氢氯化反应操作，反应是在多管式反应器内进行。有了研究結果，但是采用何种适当的材料的問題到現在还没有令人滿意的解决办法。

Bratislana 生产單元的三氯苯的全部产品均加工成为三氯酚硫化物，这是一种貴重的人造橡胶用塑化剂。将来估計能生产 500 吨塑化剂。这种塑化剂对于再生胶 (Regeneraten) 的加工特別有效。

Neratovin 省国营 Spolona 厂即将从无效六六六异构体中生产出 550 吨三氯苯，将按照下面計劃加以应用：