

合成氯乙烷新工艺的研究及其产业化

徐万福^{1*}, 赵莹², 唐智勇¹, 刘伟¹, 傅伟松¹, 余泽华²

(1. 浙江迪邦化工有限公司技术科, 浙江绍兴 312369; 2. 中南林业科技大学理学院, 湖南长沙 410004)

摘要:研究了催化剂种类、 AlCl_3 - ZnCl_2 用量、馏出液连续套用、中试放大对合成氯乙烷的影响, 探索了3种提供氯化氢气体方法用于合成氯乙烷, 运用了自动化控制技术和大型反应器生产氯乙烷。结果表明, AlCl_3 - ZnCl_2 是催化合成氯乙烷的优良催化剂; 当乙醇:氯化氢: AlCl_3 : ZnCl_2 (摩尔比) 为 1:1.07:0.4:0.4 时, 该催化体系具有最好的催化效率; 当馏出液连续套用时, 氯乙烷收率更高。硫酸-盐酸法、解析-增浓盐酸循环系统法和副产物氯化氢气体法均可作为合成氯乙烷提供氯化氢, 副产物氯化氢气体法更具有发展前景。自动化控制技术和大型反应器的应用赋予了氯乙烷生产的安全性和高效性。

关键词: 氯乙烷; 乙醇; 氯化氢; 染料中间体; AlCl_3

中图分类号: TQ222

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)02-0215-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.045

Study on new process for synthesis of chloroethane and industrialization

XU Wan-fu^{1*}, ZHAO Ying², TANG Zhi-yong¹, LIU Wei¹, FU Wei-song¹, YU Ze-hua²

(1. Technology Department, Zhejiang Dibang Chemical Co., Ltd., Shaoxing 312369, China;

2. College of Science, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: The effects of catalyst type, dosage of AlCl_3 - ZnCl_2 , continuous re-use of distillate and pilot scale-up operation on the synthesis of chloroethane are studied. Three kinds of hydrogen chloride gas supplying methods are explored for synthesis of chloroethane. Both automatic control technology and large-scale reactor are employed in the production of chloroethane. Study results show that AlCl_3 - ZnCl_2 is an excellent catalyst system for the synthesis of chloroethane. The catalyst system exhibits the best catalytic efficiency when the mole ratio of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HCl}:\text{AlCl}_3:\text{ZnCl}_2$ is 1:1.07:0.4:0.4. Higher yield of chloroethane will be gained when the distillate is continuously re-used. H_2SO_4 -HCl method, decompose-enriched hydrochloric acid cycle system method and by-product hydrogen chloride gas method all are suitable hydrogen chloride gas supply methods. Among which, by-product hydrogen chloride gas method has more promising prospect. The application of automation control technology and large-scale reactor endows safety and efficiency for production.

Key words: chloroethane; ethanol; hydrogen chloride; dye intermediates; AlCl_3

氯乙烷是一种无色可燃气体, 有类似醚样的气味, 主要用于染料中间体、香料中间体、乙基纤维素、乙基铝、乙基氯硅烷、抗菌剂和杀虫剂等合成, 也作为有机溶剂使用, 少量用作烟雾剂、冷冻剂、麻醉剂和有机合成催化剂, 具有非常广泛的用途。我国需求氯乙烷约 60 000 t/a, 其中染料和香料行业需求量约占总需求量的 2/3^[1]。

氯乙烷来源于副产物回收法和合成法, 回收氯乙烷主要来自合成三氯乙醛和亚磷酸二乙酯的副产物^[2-3]; 合成氯乙烷来自于乙醇-盐酸或乙醇-氯化氢法, 占市场总量的 80% 以上。从合成氯乙烷技术状况来看, 常用的方法是: 在 ZnCl_2 催化下, 将盐酸和工业乙醇按一定比例加入搪瓷反应釜中反应, 未反应的盐酸和乙醇、副产物乙醚、水等随氯乙烷一并蒸馏出来, 冷凝馏液经蒸馏浓缩回收乙醇进入到下一批反应^[4]。由于 ZnCl_2 催化的活性低, 需要提高反应温度到 130~160℃ 来缩短反应时间, 因而产生

大量的乙醚, 氯乙烷收率低于 90%, 而且由于采用盐酸, 需要浓缩大量的母液, 不仅增加投资费用, 而且能耗高, 增加废气排放量。为解决废水量大、废气多的问题, 利用氯化氢代替盐酸合成氯乙烷正受到合成氯乙烷企业的重视^[5-6]。目前, 提高氯乙烷收率、解决氯化氢气体来源、实现自动控制和清洁化生产是氯乙烷合成企业面临的重要课题, 本研究就在于解决上述问题。

1 仪器与试剂

1.1 主要仪器

气相色谱仪 (LC-10AT, 日本岛津公司); 低温冷却液循环泵。

1.2 主要化学试剂

31% 工业盐酸、工业乙醇; 37% 盐酸、98% 硫酸, 三氯化铁、无水三氯化铝、氯化锌、正丙醇、正庚烷和甲苯为分析纯。

收稿日期: 2019-10-08; 修回日期: 2019-12-23

基金项目: 校企产学研合作项目

作者简介: 徐万福 (1965-), 男, 高级工程师, 主要从事精细化学品研究, 通讯联系人, runtutu@runtuchem.com。

2 实验方法

2.1 氯乙烷和乙醇含量的测定

测定氯乙烷纯度时的气相色谱仪设定参数: FID 检测器, 柱温 60℃、气化温度 120℃、检测温度 120℃。甲苯为稀释剂, 正庚烷为内标, 测定产品中氯乙烷纯度或含量。

测定乙醇含量时的气相色谱仪设定参数: FID 检测器, 柱温 120℃、气化温度 150℃、检测温度 140℃, 正丙醇为内标, 测定反应后母液、馏出液中乙醇含量。

2.2 馏出液和母液中氯化氢含量的分析

移取馏出液 3.00 mL, 用蒸馏水定容到 100 mL。移取上述溶液 25.00 mL, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加蒸馏水 30 mL, 以酚酞为指示剂, 用标定好的 0.1 mol/L NaOH 滴定到终点, 计算馏出液中氯化氢的质量分数。

移取母液 5.00 mL, 用蒸馏水定容到 100 mL。移取上述溶液 25.00 mL, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加蒸馏水 30 mL, 以甲基红为指示剂, 用标定好的 0.1 mol/L NaOH 滴定到终点, 计算母液中氯化氢的质量分数。

2.3 氯乙烷的合成过程

2.3.1 第一批合成反应

在带有温度计、滴液漏斗和冷凝管的 250 mL 三口烧瓶(简称反应瓶, 下同)中加入催化剂和工业乙醇, 在电磁搅拌下升温到 70℃, 使催化剂全部溶解于工业乙醇中。然后控制反应温度不超过 80℃, 用长颈漏斗滴加 37% 盐酸, 控制出口温度不超过 75℃。盐酸滴加完后, 继续升温到 90、100、110℃ 分别反应 1.0 h。反应中逸出的氯乙烷、乙醇、盐酸、水、乙醚等气体经冷凝器冷却进入插有冷凝管、温度计和导管的 100 mL 三口烧瓶(简称馏液瓶, 下同)中, 控制馏液瓶出口温度不超过 30℃, 使乙醇、盐酸、水、乙醚等留在馏液瓶内, 而氯乙烷气体经导管依次经装有稀氢氧化钠、浓硫酸的试管进行洗涤, 以除去其中氯化氢、残余乙醚和水分, 最后经低温冷却液循环泵冷凝到 -10℃ 以下, 使之冷凝到收集瓶内。称量氯乙烷液体质量, 计算氯乙烷收率。

按实验方法 2.1 分别测定产品中氯乙烷纯度(GC)、母液和馏出液中乙醇含量, 并依据母液和馏出液质量, 计算乙醇质量; 按实验方法 2.2 分别测定母液和馏出液中氯化氢含量, 并依据母液和馏出液质量, 计算母液和馏出液所含氯化氢质量。

2.3.2 留出液套用的合成反应

往反应瓶中加入前一批馏出液和一定量乙醇, 用导管连接氯化氢气体发生器。该氯化氢气体发生器由 100 mL 三口烧瓶、温度计、长颈滴液漏斗、导管和自控恒温水浴锅组成, 导管插入反应瓶液面下。往 250 mL 三口烧瓶内加入 37% 盐酸, 滴液漏斗中加入 98% 硫酸, 然后将硫酸滴入盐酸中, 滴加完硫酸后, 升温到 80℃ 为止, 使产生的氯化氢气体被反应瓶内的液体吸收, 称量反应瓶质量, 记录通入氯化氢质量。然后升温到 80、90、100、110℃ 分别反应 1.0 h, 按第一批反应的过程收集氯乙烷, 计算氯乙烷收率。

重复上述过程进行第 2、3、4、5 批馏出液套用反应。

3 结果与分析

3.1 催化剂种类对合成氯乙烷反应的影响

取无水乙醇 57.5 mL (1.0 mol), 37% 盐酸 90 mL (1.07 mol 氯化氢), 0.60 mol 催化剂, 按第一批反应过程进行试验, 探索催化剂种类对反应的影响, 结果见表 1。

表 1 催化剂种类对合成反应的影响

催化剂	FeCl ₃	ZnCl ₂	AlCl ₃	AlCl ₃ -ZnCl ₂
纯度/%	98.4	98.9	98.6	98.5
收率/%	59.6	62.2	72.5	72.1

注: AlCl₃、ZnCl₂ 均为 0.30 mol, AlCl₃-ZnCl₂ 共计 0.60 mol。

结果表明, AlCl₃ 比 FeCl₃、ZnCl₂ 具有更高的催化活性, 收率最高, 达 72.5%。这是由于 AlCl₃ 是强路易斯酸, 更容易促进乙醇中的羟基基团离去, 从而加快反应速度^[7]。然而, 使用催化剂 AlCl₃ 量大时, 由于升华效应容易造成管道堵塞, 为此考虑降低 AlCl₃ 用量, 采用等摩尔比的 AlCl₃-ZnCl₂ 催化体系进行对比实验。结果表明, 等摩尔比的 AlCl₃-ZnCl₂ 催化活性依然很高, 氯乙烷收率达 72.1%, 与采用 AlCl₃ 的结果接近。这是由于 AlCl₃ 溶解在乙醇中增大了 ZnCl₂ 在乙醇中的溶解度, 提高了 ZnCl₂ 催化活性^[8]。因此, 后续实验采用等摩尔比的 AlCl₃-ZnCl₂ 催化体系催化合成氯乙烷。

3.2 催化剂用量对合成氯乙烷反应的影响

取无水乙醇 57.5 mL (1.0 mol), 37% 盐酸 90 mL (1.07 mol 氯化氢), 不同量的等摩尔比的 AlCl₃-ZnCl₂, 按第一批合成反应进行催化合成试验, 探索等摩尔比的 AlCl₃-ZnCl₂ 量对反应的影响,

实验结果见表2。

表2 催化剂用量对合成反应的影响

催化剂/mol	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00
纯度/%	98.4	98.9	98.6	98.6	98.4	98.7
收率/%	43.6	60.2	72.5	78.7	78.6	78.2

注:催化剂为 $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$, $\text{AlCl}_3:\text{ZnCl}_2 = 1:1$ (摩尔比), 系其总量。

结果表明,氯乙烷的收率随 $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$ 用量增加而提高,当催化剂量增加到一定浓度后,继续增加催化剂收率基本不再增加,继续增大催化剂用量已无必要。这是由于随着催化剂浓度增加,催化剂与氯化氢、乙醇分子接触机会增大,反应加快;而当催化剂达到一定浓度后,继续增加催化剂后,过多的催化剂难以溶解均匀,易沉积在反应瓶底部影响催化效率。由此可见,当乙醇:氯化氢: AlCl_3 : ZnCl_2 (摩尔比)为 1:1.07:0.4:0.4 时,氯乙烷具有最高收率,达 78.7%。

3.3 馏出液套用次数对合成氯乙烷反应的影响

取无水乙醇 57.5 mL (1.0 mol), 37% 盐酸 90 mL (1.07 mol 氯化氢), 53.6 g AlCl_3 (0.40 mol), 54.4 g ZnCl_2 (0.40 mol), 按实验方法 2.3.1 第一批合成反应进行实验。反应结束后按实验方法 2.1 和 2.2 过程分析母液、馏出液中乙醇和氯化氢的含量,估算需补加氯化氢的质量,并按实验方法 2.3.2 馏出液套用合成反应过程,考察馏出液套用次数对合成氯乙烷反应的影响,实验结果见表3。

表4 $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$ 催化合成氯乙烷中试实验实施情况

中试批次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
加入乙醇质量/kg	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
通入氯化氢质量/kg	183	196	201	202	203	204	203	203	204	204
氯乙烷纯度/%	98.5	98.3	98.4	98.9	98.5	98.3	98.4	98.6	98.4	98.5
氯乙烷收率/%	87.8	94.4	92.3	92.2	92.0	92.2	92.3	92.5	92.3	92.2
平均收率/%	92.1				综合平均收率/%				95.6	

注:从第3批开始,馏液未全部进入反应釜,部分馏出液集中后进入蒸馏塔回收乙醇,综合平均收率为扣除第3~10批回收乙醇总量后计算而得。

结果表明:①除第1批氯乙烷收率为 87.8% 外,9批套用馏出液的氯乙烷收率均在 92% 以上,10批氯乙烷平均收率为 92.1%,综合平均收率达 95.6%;②第2批收率明显高于后续各批收率是由于第1批母液全部被套用,其余各批部分馏出液集合后进入蒸馏塔回收;③中试收率高出小试收率约 8%,是由于小试实验玻璃仪器气密性和冷凝效果较差,且母液和馏液套用未能连续进行。

总之,通过中试系统实验,证明了所研发的氯乙

表3 馏出液套用次数对合成反应的影响

套用次数	1	2	3	4
纯度/%	98.5	98.3	98.4	98.6
收率/%	86.8	87.4	88.7	87.5

结果表明,馏出液连续套用4批,氯乙烷收率保持在 86% 以上,纯度(GC)98% 以上。由于馏出液套用,氯乙烷收率由原 78.7% 提高到 87% 左右。由此说明连续套用馏出液不仅收率提高,而且催化剂的活性基本未变。但套用4批后,馏出液量太多,以致不能完全被套用到下一批。

3.4 中试的实施情况

依据小试实验结果,进行中试放大实验,中试情况如下。

(1)第一批原料重量:230 kg 工业酒精、590 kg 31% 工业盐酸、268 kg AlCl_3 、272 kg ZnCl_2 。

(2)馏出液套用物料重量:加入工业酒精 230 kg,乙醇总质量=230+馏液中乙醇质量+母液中乙醇质量;通入氯化氢气体总量=乙醇总质量 \times (183/230)-馏液中氯化氢质量-母液中氯化氢质量。

(3)设备配备:按小试配备相关设备,加配小型蒸馏设备。这是由于用氯化氢代替盐酸虽然大幅降低水量引入,但反应中产生水,馏出液量随套用次数增加而越来越多,为控制每批次反应釜内物料总质量与配比相对稳定,部分馏出液通过蒸馏设备回收乙醇,降低乙醇损耗和减轻对环境污染。中试结果见表4。

烷新工艺切实可行。

3.5 5 000 t/a 氯乙烷项目的实施情况

在中试成功的基础上,浙江迪邦化工有限公司于 2015 年底建立了 5 000 t/a 氯乙烷的生产装置,并在以下 2 个方面进行了技术改进。

(1)盐酸解析-增浓法氯化氢气体供给技术。氯化氢气体来源主要有浓硫酸-氯化盐法、浓硫酸-盐酸法、盐酸解析-增浓法和副产物氯化氢法^[9-11]。本研究在小试和中试中采用的浓硫酸-盐酸法存在

气源供应不稳定、废硫酸去向待解决的弊端。为此,在 5 000 t/a 氯乙烷建设中,采取盐酸解析-增浓法,即从 31% 盐酸中解析氯化氢气体进入氯化氢储罐,然后将 21% 稀盐酸返回到闰土新材料有限公司氯碱车间再增浓到 31%,构成了“解析-增浓盐酸循环系统”^[12-13]。该系统的采用不仅实现了清洁化生产,而且为自动化控制生产氯乙烷奠定了基础。

(2) 自动化控制连续生产技术。化工自动化生产不仅能提高生产效率,而且可改善工人操作环境和安全性,自动化生产正成为现代化工企业的标配。针对本研究中氯乙烷合成工艺特点,公司采用了 DSC 控制系统对原料输送、预混、合成、分离和纯化等全过程进行自动控制,实现了氯乙烷的连续化生产^[14]。

5 000 t/a 氯乙烷项目运行 3 年里,氯乙烷平均收率高于 97%、纯度高于 99%,完全满足各企业对氯乙烷质量的需求。

3.6 20 000 t/a 氯乙烷项目的实施情况

在 5 000 t/a 氯乙烷项目运行 3 年多后,最近,公司新建立了一套 20 000 t/a 氯乙烷装置,并在以下 2 个方面进行了重大技术改进。

(1) 副产物氯化氢供给技术。所需氯化氢气体来源于浙江闰土新材料有限公司 30 000 t/a 氯苯生产的氯化氢尾气,该技术将氯苯车间产生含苯、氯气的氯化氢尾气经氯化亚铁吸收尾气中的氯气转变为三氯化铁,三氯化铁催化苯和氯气反应生成氯化苯后送入氯化苯车间回用,脱苯脱氯后的氯化氢尾气经浓硫酸干燥净化,得到用于氯乙烷合成的氯化氢^[15-16]。20 000 t 氯乙烷约消耗 11 000 t 氯化氢,而 30 000 t/a 氯苯产生约 9 700 t 氯化氢,可见氯苯项目产生的氯化氢能完全被氯乙烷项目消耗掉。这不仅节约了合成氯乙烷的原材料成本,而且解决了氯苯车间排放氯化氢带来的大气污染问题。在我国氯化氢副产物达 500 000 t/a 的情况下,该技术在合成氯乙烷中的应用无疑为副产氯化氢的利用找到了一条新出路^[17-18]。

(2) 大型反应器合成氯乙烷技术。专用大型氯乙烷反应器,不仅能提高氯乙烷的产能,而且能有利于采用自动化控制技术进行生产,提高合成效率。公司采用 2 台德国进口高压反应釜,结合公司副产物氯化氢供给技术的特点,设计了 20 000 t/a 合成氯乙烷生产线,并通过控制乙醇与氯化氢气体的流量比,实现乙醇的完全反应,使废水不含乙醇,进而彻底淘汰蒸馏设备,反应和后处理纯化过程中所产

生的少量含盐酸废水直接用于公司后续染料合成中。此外,还通过网络通信系统实现远程控制氯乙烷生产过程。

从 20 000 t/a 氯乙烷项目运行半年多来看,氯乙烷平均收率由 97% 提高到 99.5%,纯度(GC)高于 99.0%,说明副产物乙醚已大幅降低,低温催化反应工艺已成功实现。这也标志着一种绿色、高效、安全的自动化和连续化合成氯乙烷技术在我国正式诞生。

4 结语

探索了催化剂种类、 $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$ 用量、连续套用馏出液对合成氯乙烷的影响,在此基础上进行了中试扩大试验,并建立了 5 000、20 000 t/a 氯乙烷自动化生产装置,结果如下。

(1) $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$ 是催化合成氯乙烷的优良催化剂,当乙醇:氯化氢: $\text{AlCl}_3\text{:ZnCl}_2$ (摩尔比)为 1:1.07:0.4:0.4 时,该催化体系具有最佳的催化效果。

(2) 馏出液连续套用对于合成氯乙烷可有效提高氯乙烷收率;中试扩大实验时,氯乙烷的收率稳定在 92% 以上,当将馏出液多余部分蒸馏回收再利用时,氯乙烷平均收率可达 95% 以上。

(3) 浓硫酸-盐酸法、盐酸解析-增浓法和副产物氯化氢法均可作为合成氯乙烷提供气源,稳定的氯化氢气源更有利于自动化控制生产氯乙烷,利用副产物氯化氢气体不仅可节约合成氯乙烷的原材料成本,而且为氯化氢废气的利用找到了一条新出路。

(4) 5 000 t/a 氯乙烷项目运行后,氯乙烷的平均收率达 97% 以上;采用大型设备、并控制乙醇与氯化氢气体的流量比、使乙醇完全反应的 20 000 t/a 氯乙烷项目中,氯乙烷的平均收率达 99.5%,纯度(GC)在 99.0% 以上。

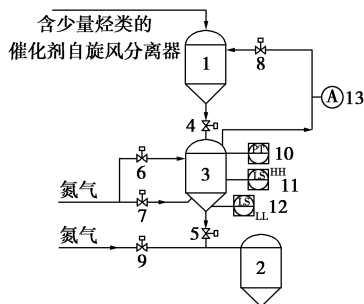
(5) 20 000 t/a 氯乙烷项目具有清洁化、智能化的技术优势,该装置的成功运行标志着一种绿色、高效、安全、自动化和连续化合成氯乙烷技术在我国正式诞生,将对我国氯乙烷市场产生深远的影响。

参考文献

- [1] 谭晓燕,赵莹,胡仁杰,等.氯乙烷的市场需求与生产状况[J].现代化工,2019,39(3):9-16.
- [2] 张亨.三氯乙醛生产副产物的综合利用研究进展[J].甘肃石油化工,2013,(3):21-24.
- [3] 尹拥军,郑雪峰,张小红,等.乙腈铝生产中氯乙烷尾气的回收方法;CN105622332A[P].2016-06-01.

(下转第 221 页)

系统;在脱气管线上设置分析取样点,准确分析废催化剂汽提氮气中的可燃气体积分数 $<0.1\%$ 后,远程控制开始卸剂流程;卸剂流程开始后,自动关闭脱气管线切断阀,打开充压氮气切断阀和卸料切断阀,锁斗内脱除烯烃的废催化剂通过气力输送进入废催化剂储罐,达到设定料位后自动关闭卸剂流程切断阀,打开进料切断阀继续收集废催化剂。



1—催化剂缓冲罐;2—废剂收集罐;3—锁斗;4—锁斗进料阀;5—锁斗出料阀;6—锁斗充压阀;7—锁斗底部松动阀;8—锁斗置换气排放阀;9—输送风阀;10—压力检测口;11—锁斗料位高高报警;12—锁斗料位低低报警;13—取样分析口

图1 废催化剂收集锁斗系统示意图

4.3 锁斗运行程序

锁斗需要卸废催化剂时启动锁斗卸剂程序,首先按锁斗进料开关按钮,程序开启,然后打开锁斗置换气排放阀8,对锁斗卸压,置换气排放阀8打开后,打开锁斗底部松动阀7,防止锁斗进料过程中锁斗底部催化剂堵塞,当锁斗压力小于设定值时,打开锁斗进料阀4,达到进料设定时间或锁斗料位高高报警时,关闭锁斗进料阀4,锁斗进料阀4关闭后,打开锁斗充压阀6通入氮气,吹扫置换废催化剂中的烯烃,含有烯烃的置换气经脱气管线返回工艺气系统,当达到设定时间,从分析取样口13处分析取

样,检测到置换气中可燃气体积分数达标时,顺控进入充压阶段,关闭锁斗置换气排放阀8对锁斗充压,当锁斗压力达到设定值时,打开输送风阀9,输送风阀9打开后,打开锁斗出料阀5,锁斗内脱除烯烃的废催化剂通过气力输送进入废剂收集罐2,当达到出料设定时间或锁斗料位低低报警时,依次关闭锁斗充压阀6、锁斗底部松动阀7、锁斗出料阀5、输送风阀9等,完成一次完整的锁斗卸剂过程。

5 结语

在流化床甲醇制烯烃废催化剂回收工艺增加锁斗后,一方面锁斗中废催化剂的吹扫置换和卸剂操作全部采用程控阀,减少了操作人员的工作量,降低了操作安全风险;更重要的是利用氮气在独立的锁斗环境中吹扫置换,彻底脱除了废催化剂中夹带的烯烃,降低了废催化剂携带可燃气体进入废催化剂罐引起燃烧爆炸的风险,消除了安全隐患。

参考文献

- [1] 吴秀章.煤制低碳烯烃工艺与工程[M].北京:化学工业出版社,2014.
- [2] 耿玉侠.流化床甲醇制烯烃(FMTP)工艺及工程技术开发[C].2010中国国际煤化工发展论坛论文集,2010:77-81.
- [3] 赵以辉,苏传好.流化床甲醇制丙烯(FMTP)技术催化剂损耗问题探讨[J].河南化工,2011,28(6):34-35.
- [4] 陈冬冬,郝希仁,陈曼桥,等.催化裂化催化剂热崩跑损现象的研究[J].炼油技术与工程,2007,37(3):1-4.
- [5] 吴德荣.化工工艺设计手册[M].4版.北京:化学工业出版社,2009.
- [6] 杨榕,阎伟华,杨萌.DMTO装置催化剂跑损因素分析[J].广州化工,2018,46(22):103-104.
- [7] 陈敏恒,丛德滋,方图南,等.化工原理[M].4版.北京:化学工业出版社,2015.■
- [8] 徐睿,吕宇,卢爱平.一种生产氯乙烷的方法及系统:CN103044187A[P].2013-04-17.
- [9] 张保宏,钱喜方,邵建良.利用气相氯化氢与乙醇合成氯乙烷的方法:CN102850178A[P].2013-01-02.
- [10] 严加高,袁国来,周浩,等.一种氯乙烷气相法合成工艺:CN106748633A[P].2017-05-31.
- [11] 赵莹,杨志,汤林. $AlCl_3$ 催化的有机化学反应[J].有机化学,2003,23(11):1219-1229.
- [12] 赵莹.一种N,N-二氧乙基芳胺的制备方法:CN1342645A[P].2002-04-03.
- [13] 褚效中,张维光,吕金顺,等.以岩盐为原料生产氯化氢与硫酸氢钠晶体的方法:CN101792124B[P].2012-03-07.
- [14] 沈立平,王慧青.副产盐酸解吸制氯化氢技术及应用[J].化工生产与技术,2007,14(2):48-50.
- [15] 钱运华,李东,杨勇,等.由氯代反应副产物氯化氢制备氯乙烷的方法:CN104311382[P].A2015-01-28.
- [16] 袁遥,赵莹,胡仁杰.氯乙烷的生产技术状况及其发展趋势[J].现代化工,2019,39(8):64-68.
- [17] 徐万福,刘伟,周杰文,等.一种氯乙烷的清洁生产工艺及装置:CN105254469A[P].2016-01-20.
- [18] 唐智勇,徐万福,赵小敏,等.一种氯乙烷的连续化生产方法:CN106831315A[P].2017-06-13.
- [19] 周杰文,刘伟,高国泉,等.苯氯化工艺中氯化尾气的净化吸收及循环利用方法和装置:CN106000075A[P].2016-10-12.
- [20] 唐智勇,唐永,周海斌,等.一种利用氯苯生产的副产氯化氢连续化生产氯乙烷的工艺:CN109503312A[P].2019-03-22.
- [21] 徐志伟,郭宏斌,冯辉,等.副产氯化氢综合利用技术进展[J].氯碱工业,2016,52(10):28-30.
- [22] 王农跃.芳纶原料制备中尾气氯化氢回收制氯清洁工艺[J].橡塑技术与装备,2016,42(18):20-28.■