

摘要

本文综述了二氯苯的用途、生产状况及市场分析，系统总结了二氯苯的生产方法和提纯方法。从简化生产工艺过程，降低能耗，提高产品纯度和收率出发，提出了侧线出料精馏与萃取精馏结合分离苯氯化反应副产物的方法。

采用 Aspen Plus 软件对连续精馏进行模拟，考察了塔顶出料量、原料进料位置、回流比以及塔板数对分离效果的影响。建立了侧线出料精馏装置，以模拟所得到的数据为基础，进行了实验研究，结果表明：在原料进料量为 2.00g/min、塔顶出料量为 0.20g/min、塔板数为 30 块、原料进料位置为第 15 块，回流比为 3~4 的条件下，可将原料中二氯苯的含量由 90.15% 提高到 99.87%，收率为 99.70%。

建立了单级循环汽液平衡釜装置，测定了溶剂-混合二氯苯的汽液平衡数据，通过计算加入不同溶剂后间、对二氯苯与邻二氯苯的相对挥发度，确定环丁砜作为萃取精馏的溶剂。

采用 Aspen Plus 软件对萃取精馏进行模拟，考察了塔顶出料量、回流比、溶剂比以及塔板数对分离效果的影响。建立了萃取精馏装置，以模拟所得到的数据为基础，进行了实验研究，结果表明：在原料进料量为 2.00g/min、塔顶出料量为 1.00g/min、塔板数为 41 块、原料进料位置为第 26 块、溶剂进料位置为第 4 块、溶剂比为 1、回流比为 3~4 的条件下，塔底邻二氯苯的含量可达到 72.68%，收率为 72.00%，塔顶间、对二氯苯的含量可达到 71.63%，收率为 72.32%。

本文的研究为从氯化苯精馏塔釜液中提纯二氯苯的工业化生产提供了理论依据。

关键词：苯氯化反应副产物，侧线出料精馏，萃取精馏，环丁砜，Aspen Plus 模拟

Abstract

The application, production status and market analysis of dichlorobenzene were summarized, meanwhile, the production method and separation method of dichlorobenzene were reviewed systematically in this paper. A method which combined side-draw distillation with extractive distillation was put forward to separate by-product in benzene and chlorine reaction in order to simplify processing technique, reduce energy consumption and improve product purity and yield.

Continuous distillation was simulated by Aspen Plus, influence factors such as distillate flow rate, feed stage number, reflux ratio and number of stage were studied. The experimental apparatus of side-draw distillation was set up, and experimental study was carried out on the basis of the theoretical data, which was obtained by simulation. The experimental results showed that the purity of dichlorobenzene was increased from 90.15% to 99.87% with the yield of 99.70% achieved under the condition that feed flow rate was 2.00g/min, distillate flow rate was 0.20g/min, number of stage was 30, feed stage number was 15 and reflux ratio was 3~4.

The experimental apparatus of single stage gas-liquid equilibrium was set up, and vapor-liquid equilibrium data of solvent-mixed dichlorobenzene was measured. The relative volatility of m- and p-dichlorobenzene/o-dichlorobenzene was calculated when different solvent was added into raw material and sulfolane was selected as the optimal solvent for extractive distillation.

Extractive distillation was simulated by Aspen Plus, influence factors such as distillate flow rate, reflux ratio, solvent ratio and number of stage were studied. The experimental apparatus of extractive distillation was set up, and experimental study was carried out on the basis of the theoretical data, which was obtained by simulation. The experimental results showed that bottom product (o-dichlorobenzene) with purity of 72.68% and yield of 72.00% could be achieved under the condition that feed flow rate was 2.00g/min, distillate flow rate was 1.00g/min, number of stage was 41, feed stage number was 26, solvent feed stage number was 4, solvent ratio was 1 and reflux ratio was 3~4, meanwhile, overhead product (m- and p-dichlorobenzene) with purity of 71.63% and yield of 72.32% could be achieved.

The study of this paper can be provided theoretical foundation for the industrialization of purifying dichlorobenzene isomers from the residue of chlorobenzene rectifying tower.

Abstract

Keywords: benzene-chloration-by-product, side-draw distillation, extractive distillation, sulfolane, Aspen Plus simulation

第1章 绪论

1.1 二氯苯的性质

二氯苯包括对二氯苯、邻二氯苯以及间二氯苯3种形式，但实际上间二氯苯的产生量极少，一般不作为产品考虑，工业生产中的二氯苯产品主要指对二氯苯和邻二氯苯^[1]。

对二氯苯(PDCB)为白色晶体，常温下易升华，有类似樟脑的气味，微溶于水，能溶于乙醇、醚、苯等有机溶剂，无腐蚀性，熔点53.1℃，沸点174.1℃；邻二氯苯(ODCB)为无色液体，具有独特的芳香气味，难溶于水，能与乙醇、乙醚和苯等有机溶剂混溶，熔点-17.0℃，沸点180.5℃；间二氯苯(MDCB)为无色液体，有类似邻二氯苯的气味，微溶于水，能溶于醇、醚等多种有机溶剂，熔点-24.8℃，沸点173.0℃^[2]。

1.2 二氯苯的用途

二氯苯是重要的精细化工原料，广泛应用于医药、农药、染料、颜料、工程塑料等领域。

1.2.1 对二氯苯的应用^[3-6]

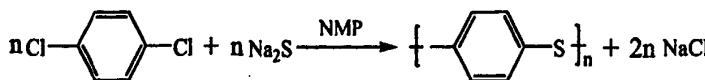
(1) 用于制备防蛀、防霉、除臭剂

对二氯苯最主要的作用是制防蛀剂、防霉剂、除臭剂。1993年，国家正式确定将对二氯苯作为第三代新型杀虫防霉剂，用来代替萘制卫生球，此后，由于具有毒性低、效果好等优点而得到了迅速发展。不仅用于毛呢织物，还可用于图书资料，防治如挑透蛾、黑皮蠹、衣鱼、蟑螂等害虫以及曲霉、青霉等多种霉菌。另外，对二氯苯对氨、胺类有强烈的吸附转化作用，所以可作消毒除臭剂用于停车场、影剧院、厕所、候机厅、浴室等公共场所，以达到净化空气的目的。

(2) 用于制备新型工程塑料

对二氯苯是新型工程塑料聚苯硫醚(PPS)的主要原料。聚苯硫醚是20世纪70年代开始生产并迅速发展起来的一种具有优异性能的新型工程塑料，由于具有优良的耐热、阻燃、耐腐蚀、耐辐射、耐蠕变、耐疲劳、无毒、尺寸稳定及良好的电气性能，所以被广泛应用于电子、汽车、家电、航空航天、精密机械、医疗机械以及军工等领域。

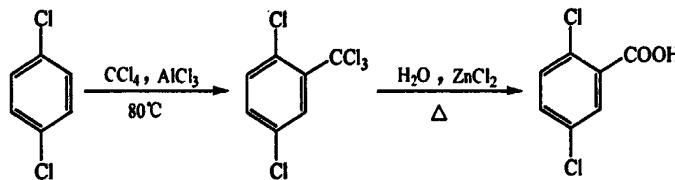
聚苯硫醚(PPS)的合成路线为：



(3) 用于农药行业

在农药行业, 对二氯苯可用于制杀虫剂和杀菌剂。如制备有机磷杀虫剂杀螟威的中间体2,5-二氯苯乙酮, 制备菌核利、纹枯利等高效杀菌剂的中间体3,5-二氯苯胺, 制备家用杀菌剂三唑酮的中间体对氯苯酚, 制备氮肥增效剂的中间体2,5-二氯硝基苯, 制备除草剂地草平、豆科威的中间体2,5-二氯苯甲酸等。

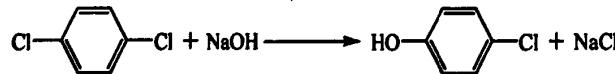
2,5-二氯苯甲酸的合成路线为:



(4) 用于染料行业

在染料行业, 对二氯苯可作为染料、色基、颜料的中间体和原料。如用对二氯苯生产2,5-二氯硝基苯, 也可制备2,5-二氯吡唑啉酮及其系列染料如活性嫩黄、大红色剂、有机颜料等。此外, 以对二氯苯制备的对苯二胺、对氯苯酚在染料行业中也有广泛的应用。

对氯苯酚的合成路线为:



(5) 用于其它方面

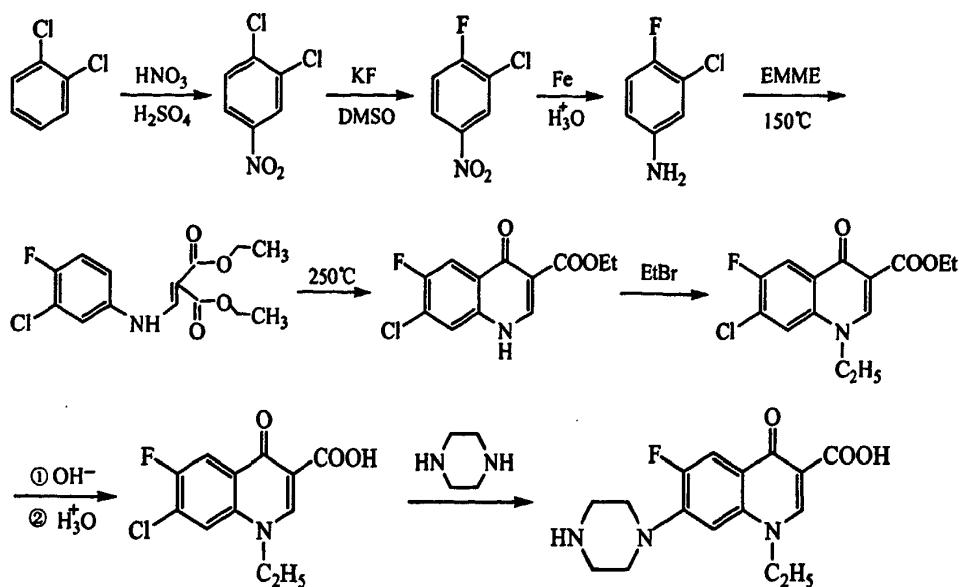
在造纸行业中可作为纤维组织的打浆部分, 在铸造行业中可用于制造各类精密器件。另外, 对二氯苯还可作为制备耐火材料的粘合剂, 以对二氯苯为溶剂制作的微孔聚合板具有消光的表面、优良的弹性及透水性能。

1.2.2 邻二氯苯的应用^[7-11]

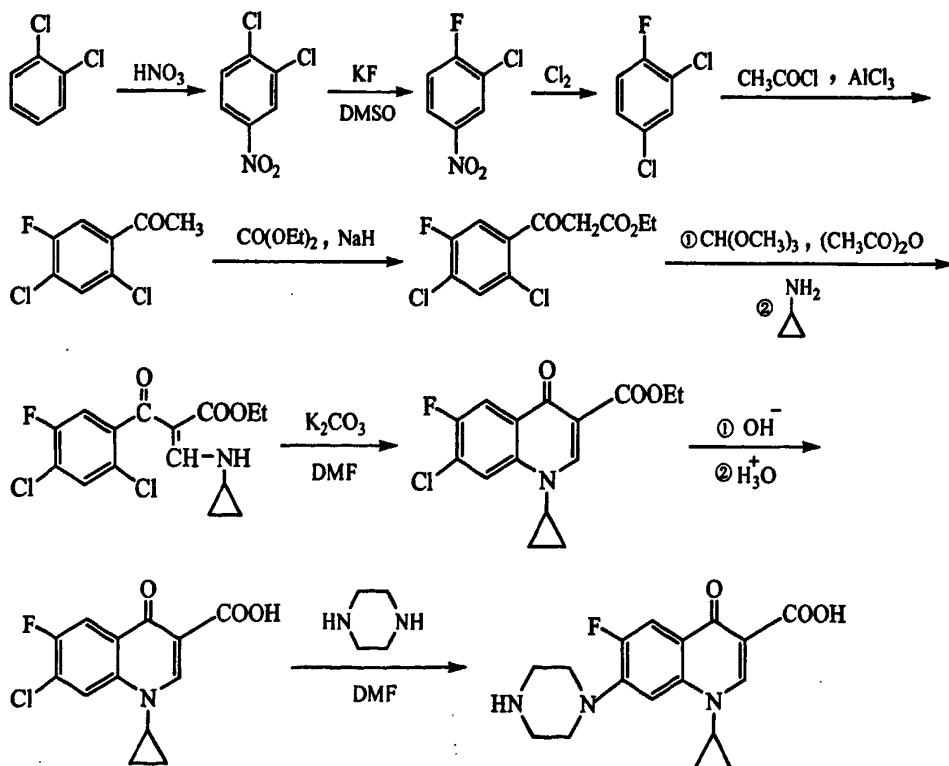
(1) 用于医药行业

在医药行业, 邻二氯苯主要用于合成氟氯苯胺。氟氯苯胺是第三代喹诺酮类的基础药物氟哌酸的原料。目前, 我国是世界最大氟哌酸和氟氯苯胺生产和供应国, 氟氯苯胺年产量达到7000吨以上。邻二氯苯还可合成环丙沙星的中间体2,4-二氯氟苯, 我国也是环丙沙星主要生产和出口国, 2003年产量超过3000吨, 出口量超过700吨。

氟哌酸的合成路线为:



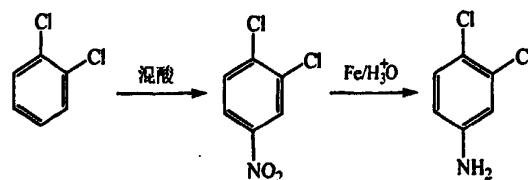
环丙沙星的合成路线为：



(2) 用于农药行业

在农药行业，邻二氯苯主要用于生产蚊蝇净、五氯硝基苯苄嘧啶，还可用于制备3,4-二氯苯胺，该产品是合成高效新型除草剂敌草隆、利谷隆、敌稗等的中间体。

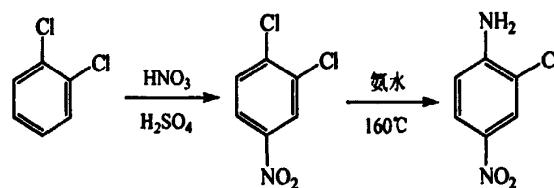
3,4-二氯苯胺的合成路线为：



(3) 用于染料行业

在染料行业，邻二氯苯主要用于生产3,4-二氯硝基苯，进一步生产分散紫4BN、分散翠蓝BE、还原棕R、还原草绿GB及4-氯-2-氨基二苯醚等。另外，邻二氯苯还可合成分散红S-BGL、分散大红SE-GFL等染料的中间体邻氯对硝基苯胺。

邻氯对硝基苯胺的合成路线为：



(4) 用于TDI行业

邻二氯苯主要用作TDI合成溶剂，TDI是工业上应用范围最广、产量最大的聚氨酯原料之一。由于TDI合成溶剂对邻二氯苯含水量要求非常严格，国内邻二氯苯的产品质量达不到要求，因此用于TDI合成溶剂的邻二氯苯全部依靠进口。

(5) 用于其它方面

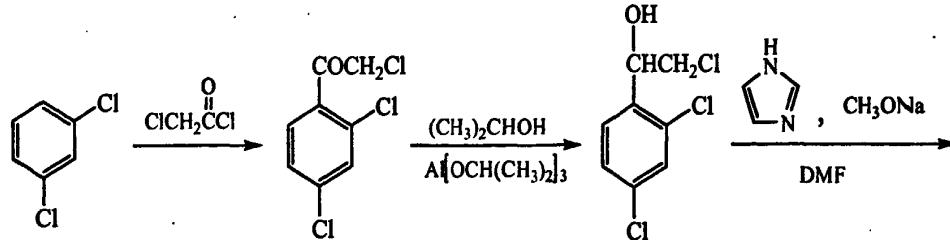
邻二氯苯还广泛用作树酯、焦油、沥青、橡胶等的溶剂，皮革、羊毛的脱脂剂，金属抛光剂的配料成分，有机载热体，聚合物湿纺溶剂等。

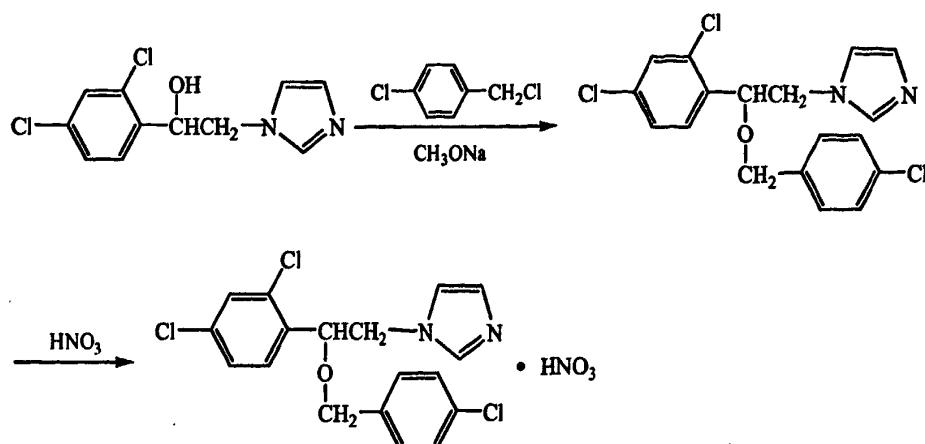
1.2.3 间二氯苯的应用^[12-14]

(1) 用于医药行业

在医药行业，间二氯苯用来合成广谱抗菌药益康唑、酮康唑、咪康唑，抑杀霉菌药抑霉唑硫酸盐，还可用于镇痛药双氯灭痛、氟苯水杨酸的合成。

益康唑的合成路线为：

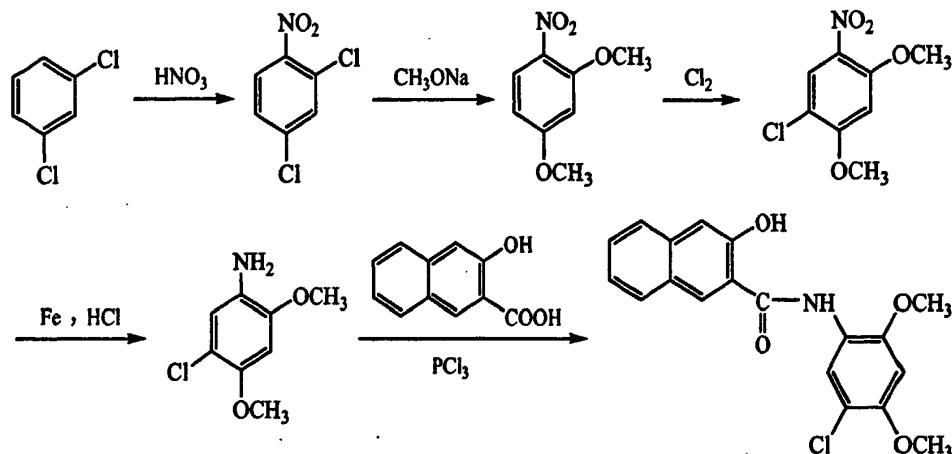




(2) 用于染料行业

染料中的 AS-ITR、色酚 AS-LG 及颜料坚固洋红 FB 等均可由间二氯苯为起始原料合成。

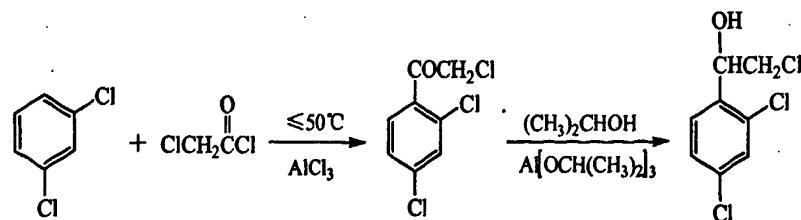
AS-ITR 的合成路线为：

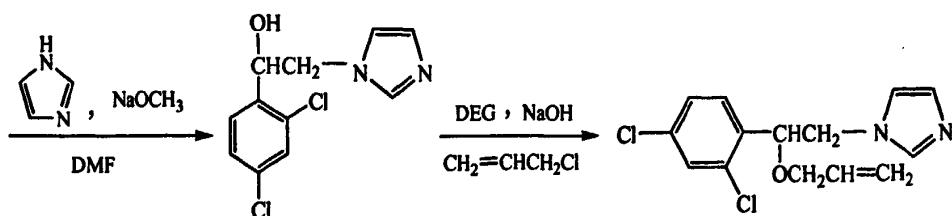


(3) 用于农药行业

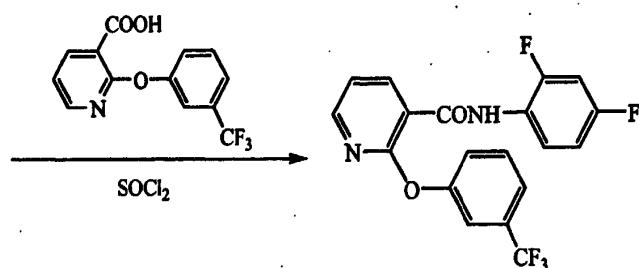
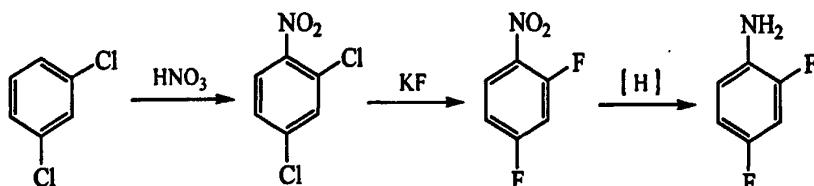
在农药行业，间二氯苯主要用于生产杀菌剂和除草剂。以间二氯苯为原料合成的杀菌剂有抑霉唑、己唑醇、苄氯三唑醇、糠菌唑、丙环唑、戊环唑、酰胺唑等，合成的除草剂有解草唑、吡氟草胺、噁唑稗灵以及噻唑亚胺类、三唑啉酮类化合物等新型除草剂。

抑霉唑的合成路线为：





吡氟草胺的合成路线为：



1.3 二氯苯的生产状况及市场分析

1.3.1 国外生产状况及市场分析

目前，世界上二氯苯生产主要集中在美国、日本、西欧等地，总生产能力为 25 万吨/年。主要生产企业有美国的标准氯化学公司、孟山都公司、PPG 公司，日本的住友化学公司、吴羽化学公司、保土谷化学公司、三井东压化学公司，德国的拜耳公司、赫斯特公司，法国的阿托化学公司，意大利的埃尼化学公司^[15]。

美国对二氯苯的消费结构为：聚苯硫醚树脂占 22%，除臭剂占 16%，防蛀剂占 11%，出口占 30%，其他消费占 21%；日本对二氯苯的消费结构为：防蛀剂、防霉剂、杀虫剂以及空气除臭剂占 91%，染料占 9%；西欧对二氯苯的消费结构为：除臭剂、防虫剂、防蛀剂占 70%，2,5-二氯硝基苯、染料和香料占 30%。从国外对二氯苯的消费结构来看，其最大的用途是作为防蛀剂与除臭剂，其次是用于制备 PPS 树脂。对二氯苯用作防蛀除臭剂在国外已有相当长的历史，预计未来几年内其需求量将保持在一定的水平，不会有很大的发展，因此对二氯苯的消费量将主要取决于 PPS 树脂的发展。由于医药、农药特别是除草剂行业的需要，高纯度的邻二氯苯市场看好，而低浓度的邻二氯苯只能用作溶剂、脱脂剂，市场容量有限^[16]。

1.3.2 国内生产状况及市场分析

国外生产与使用二氯苯已有70余年的历史，而我国起步较晚，80年代中期之前主要是生产氯化苯副产混合二氯苯，直到1988年山东农药股份有限公司从国外引进精制设备和技术以后，国内二氯苯生产与应用才走上快速的发展道路。随着对国外先进技术的消化吸收，国内二氯苯生产技术日益配套和完善^[17]。近年来，国内二氯苯生产技术取得突破性进展，长期困扰我国邻位产品质量差的难题率先在扬农化工股份有限公司得到解决，国内生产能力快速增长。2005年我国二氯苯产量快速增长，总产量约为6.6万吨，其中对二氯苯约4.3万吨，邻二氯苯约2万吨。主要生产厂家有扬农化工股份有限公司、锦化集团公司、天津化工厂、山东大成农药股份有限公司等^[18]。

我国对二氯苯消费结构大致为：出口占46.5%，杀虫防霉剂占12%，农药及中间体占34.5%，聚苯硫醚及其它占7%。国内对二氯苯价格一直比较低，但由于国际市场需求长期稳定，加上下游农药行业的快速发展，尽管2005年以来其产量一直快速增加，价格仍然维持比较稳定的态势。邻二氯苯的消费结构为：医药行业约占45%，农药行业约占32%，染料行业约占10%，TDI溶剂及其它约占13%。2005年邻二氯苯价格基本稳定在10000元/吨以上，最高时达到15000元/吨，出现难得的高价位^[18]。

1.4 国内外二氯苯的生产方法

目前，工业上二氯苯的生产方法主要有两种：一种是联产法，另一种是苯的定向催化氯化法。

1.4.1 联产法

联产法是以氯苯为目标产物，对氯苯精馏塔的釜液进行分离提纯，即可获得较纯的对二氯苯和邻二氯苯产品。其工艺过程是干燥的苯与催化剂（如硫化铁）在环流反应器中依靠氯气气流和氯化液的密度差进行流动并发生化学反应。氯化液由气升管的上部溢出，经水洗、碱洗后得到精氯化液。精氯化液进入粗馏塔分离出未氯化的苯，粗馏塔釜液进入精馏塔分离出氯苯并保证其纯度达99.8%，精馏塔釜液进入二氯苯塔蒸出剩余的氯苯，粗二氯苯经结晶、精馏分离可得到对二氯苯和邻二氯苯产品^[19]。

1.4.2 苯的定向催化氯化法

苯的定向催化氯化法有间歇法和连续法两种^[20]。

(1) 间歇法

间歇法是将干燥的苯一次投入搪瓷反应釜中，同时加入定向催化剂（如三氯化铝、三氯化锑、三氯化铁等），通入氯气与苯发生氯化反应，当氯化反应达到一定温度后停止通氯气。氯化液主要是对位、邻位二氯苯，比例为2：1～3：1，并有少量的氯苯

和三氯苯，经水洗、碱洗分离得到中性氯化液。精馏分离氯苯和二氯苯混合液，氯苯返回反应釜继续氯化生产二氯苯，二氯苯混合液经结晶、精馏得到对二氯苯、邻二氯苯产品。

(2) 连续法

连续法又分为两步连续氯化工艺和一步连续氯化工艺。

① 两步连续氯化工艺

两步连续氯化工艺是干燥的苯在装有三氯化铁催化剂的立式填料床反应塔中与上升的氯气逆流鼓泡反应生成氯化苯，出塔的氯化苯和苯的混合物进入4台串联的连续槽式搅拌反应釜中与氯气连续逆流反应生成二氯苯，粗二氯苯经水洗槽和分离器水洗、碱洗，除去有机酸和可溶杂质，然后经粗馏和汽提分离出氯苯和高氯苯，氯苯返回槽式搅拌反应釜中继续氯化，高氯苯焚烧处理。粗二氯苯经结晶、精馏分离后可获得对二氯苯和邻二氯苯产品。

② 一步连续法氯化工艺

一步连续氯化工艺的特点是苯的定向氯化连续发生在单级、无搅拌的水冷反应器中，反应器的数量取决于生产负荷。反应器内装有铁环填料，以提供三氯化铁作为催化剂，同时加入辅助催化剂来最大限度地增加氯化液中二氯苯的含量。氯气从反应器的底部导入并和苯及循环的氯化苯混合反应，氯化液连续从反应器的顶部溢流至粗二氯苯精馏塔，经两步精馏分离出未反应的苯和氯化苯，粗二氯苯经结晶和精馏得到对二氯苯和邻二氯苯产品。

1.5 国内外提纯二氯苯的方法

无论采取何种方式得到的二氯苯都是对位和邻位联产，同时含有少量的间二氯苯，因此二氯苯异构体的分离是发展二氯苯生产必须解决的课题，现将已报道的二氯苯提纯方法列举如下：

1.5.1 精馏法

精馏是目前化工生产中最常见的分离操作，其原理是利用待分离体系中各组分挥发度不同而将其分离的过程，被分离物质的沸点相差越大，越易分离。由于邻二氯苯、对二氯苯的沸点相差仅6℃左右，若采用精馏的方法则需要很多塔板，能耗大，而且产品纯度不高，只有与结晶法配合使用，方能获得比较理想的效果^[21-22]。

1.5.2 结晶法

结晶是基于被分离体系中各组分的熔点不同而将其分离的过程。对二氯苯和邻二氯苯熔点相差70℃左右，而且熔化潜热远低于汽化潜热，与精馏法相比具有能耗低的

优点，此外还可避免产品分解。

(1) 重结晶法

对于对、邻二氯苯体系，热力学研究结果表明属低共熔体系，要想获得纯度较高的产品且对产率基本没有影响，采用单级结晶是不可能实现的。为了实现这一目标，实际上往往采用多次熔融与结晶的方法，即重结晶法。重结晶法是目前提纯对二氯苯普遍采用的方法，国内外已开发出多种行之有效的结晶装置，如日本吴羽连续结晶装置、澳大利亚联合碳素公司开发的Brodie分级晶析装置、关东电化学公司开发的MWB型分级晶析装置、天津大学开发的多级道流分布结晶装置等。此法虽可得到高纯度的产物，但需要离心机、输送泵等多种设备，具有流程长、设备繁多的缺点^[23-25]。

(2) 乳化结晶法

乳化结晶法是利用第三种溶剂或表面活性剂水溶液，萃取对二氯苯中少量的邻二氯苯，与邻二氯苯形成稳定的乳化液，再通过离心分离得到对二氯苯产品。此法工艺简单，投资少，能耗低，效率高，环境污染小，但需进一步干燥才能使产品的含水量达到要求，而且因表面活性剂的使用，给邻二氯苯的提纯及表面活性剂的回收带来较大困难^[26-27]。

(3) 溶析结晶法

溶析结晶法是利用被分离物质与溶剂分子间相互作用力的差异通过改变溶剂的性质来选择性地溶解杂质而使目标组分最大限度地从溶剂中晶析出来的过程。选择一种对邻二氯苯、对二氯苯有较强选择性溶解能力的主溶剂(如乙醇、乙腈等)，将混合二氯苯溶解于该溶剂中形成饱和溶液，然后加入另一种能与主溶剂完全互溶的而与混合二氯苯不互溶的析出剂(如水)。由于对、邻二氯苯在主溶剂中具有不同的溶解度，在加入析出剂后，对二氯苯首先从主溶剂中析出，再通过常规的精制方法，即可得到高纯度的对二氯苯。该法具有设备简单、工艺条件温和、能耗较低的优点，但其操作困难，特别是加水速率对产品的纯度和收率有很大的影响。工业化生产时，如果采用升温再降温的方法消除加水速率的影响，从节能增效角度来看，是非常不经济的^[28-31]。

1.5.3 精馏-降膜结晶耦合法

精馏-降膜结晶耦合法是将精馏和熔融结晶中的降膜结晶技术结合在一起，取长补短，用来分离易结晶、熔点差大、沸点接近的体系。将混合二氯苯粗品先进行精馏，利用对二氯苯易结晶的性质，在精馏塔顶部加一个降膜结晶器，此时，蒸气中易结晶组分对二氯苯质量分数已很高，它与邻二氯苯的汽液平衡分离因子较小，但它们之间的熔点差很大，固液平衡的分离因子很大，可利用固液平衡进一步提纯。但当原料中对二氯苯含量较少时，要得到高纯度产品，需多次结晶，多次发汗，生产周期长，效率低^[32-34]。

1.5.4 溴化法

首先溴化二氯苯异构体，然后通过精馏分离混合物，最后再脱溴得到产品。这个过程虽然能够得到较高纯度的二氯苯，但不经济，同时也存在着高能耗的缺点^[35-36]。

1.5.5 液-液萃取法

液-液萃取法是利用环糊精或者改性的环糊精作为溶剂分离二氯苯异构体，在这个过程中，二氯苯异构体是作为包合络合物沉淀得到的。此法虽然具有能耗低、工艺简单、投资节省的优点，但产品纯度较低、工艺流程长^[37]。

1.5.6 异构化法

异构化法是利用特殊的分子筛催化剂，如SiO₂/Al₂O₃混合催化剂，使邻二氯苯异构化反应，生成对二氯苯，从而提高对二氯苯的产品纯度。该法工艺路线长，设备复杂，尚处于试验阶段^[38]。

1.5.7 分子筛吸附法

20世纪70年代，国外开始对用分子筛吸附法分离二氯苯异构体进行研究开发，并获得了一系列的专利。随着各类新型分子筛的出现及应用，吸附法被广泛应用于二氯苯异构体的分离中。分子筛吸附法主要用于获得间二氯苯，其途径有两种：直接吸附法和间接吸附法。

(1) 直接吸附法

选择一种合适的吸附剂，使之与二氯苯异构体接触，间二氯苯被沸石高选择性地强烈吸附而从混合物中分离出来，在吸附结束后用解吸剂解吸沸石得到间二氯苯。欧洲专利0334025报道了一种用Li-X型沸石吸附分离间二氯苯的方法，分离过程是在模拟移动床中进行的。此方法的关键是选择一种与吸附剂亲合力介于强吸附质间二氯苯和弱吸附质邻、对二氯苯之间，且易于与二氯苯各异构体分离的甲苯作解吸剂，采用置换的方法对吸附剂进行脱附而达到分离目的。这种方法仅适合于从大量混合二氯苯中分离出少量的间二氯苯，且设计和操作比较复杂，国外已工业化，国内未见报道^[39]。

(2) 间接吸附法

间接吸附法是通过选择合适的吸附剂选择性地吸附邻二氯苯和/或对二氯苯而使滤液中得到富集的间二氯苯。郭国清等^[40]提出了一种气相选择吸附分离混合二氯苯的方法。采用MFI型沸石分子筛作吸附剂，苯、单取代烷基苯、对二取代烷基苯、单取代卤代苯或其混合物作脱附剂，将混合二氯苯以气相状态通过沸石分子筛，被吸附的对二氯苯在脱附条件下脱附，吸余物间二氯苯、邻二氯苯通过精馏制取高纯度的间二氯苯。美国专利5386067^[41]公布了关于一种间二氯苯和对二氯苯混合物的分离方法。该方法是将间二氯苯和对二氯苯混合物加入到溶剂中，在20~250℃下用一种Pentasil

沸石进行处理，富集了的间二氯苯作为滤液取出，对二氯苯经解吸Pentasil沸石得到。美国专利4873383^[42]提出了用TPZ-3型沸石吸附剂分离混合二氯苯，不被吸附的间二氯苯从吸余液中回收。一般来说，这种方法适用于分离只含对二氯苯和间二氯苯的混合物，若原料中含有邻二氯苯，无论在吸附之前还是吸附之后都需经多次蒸馏除去邻二氯苯，方可得到高纯度的间二氯苯。

1.5.8 萃取精馏法

萃取精馏法是在经典蒸馏方法的基础上向混合二氯苯中加入第三组分作为溶剂，改变二氯苯异构体间的相对挥发度，从而起到减少蒸馏分离所需的塔板数，降低分离费用的作用。此法具有工艺过程简单、能耗低、所得产品纯度高等优点^[43-44]。

1.6 本文的研究目的及内容

1.6.1 研究目的

以上概述了分离二氯苯异构体的方法，由于精馏法、重结晶法、乳化结晶法、溶析结晶法、精馏-降膜结晶耦合法、溴化法、液-液萃取法、异构化法、分子筛吸附法等方法要么存在能耗高、工艺流程长、操作难度大、生产成本高的问题，要么存在产品纯度低、难于实现工业化的问题。因此，从简化生产工艺过程，降低能耗以及提高产品纯度和收率出发，提出了侧线出料精馏与萃取精馏结合分离苯氯化反应副产物的方法，在此基础上进行研究，完成预定目标。

1.6.2 研究内容

(1)采用 Aspen Plus 软件对连续精馏进行模拟，考察塔顶出料量、原料进料位置、回流比以及塔板数对分离效果的影响，以模拟所得到的数据为基础，进行实验研究。

(2)以中国石化南京化学工业公司氯化苯精馏塔釜液为原料，采用侧线出料精馏对其进行预处理，回收氯化苯，除去高沸点杂质，为进一步分离混合二氯苯提供原料。

(3)以邻苯二甲酸二甲酯、甘油、N-甲基吡咯烷酮、环丁砜为萃取溶剂，混合二氯苯与溶剂的体积比为1:1，通过测定汽液平衡数据，分析组分之间的相对挥发度，筛选出最佳溶剂。

(4)采用 Aspen Plus 软件对萃取精馏进行模拟，考察塔顶出料量、回流比、溶剂比以及塔板数对分离效果的影响，以模拟所得到的数据为基础，进行实验研究。

(5)以侧线出料精馏得到的混合二氯苯为原料，采用萃取精馏分离间、对二氯苯与邻二氯苯。

第2章 连续精馏模拟研究

2.1 Aspen Plus 简介

Aspen Plus 是基于稳态化工模拟、优化、灵敏度分析和经济评价的大型化工流程模拟软件，由美国麻省理工学院化学工程系 1976 年开始开发，并于 1981 年底完成。为了将其商品化，1982 年成立了 AspenTech 公司，简称为 Aspen Plus。从那以后，Aspen Plus 正式公开发行，年年有所发展，被公认为是新一代的化工过程计算机模拟系统。这套软件系统功能齐全、规模庞大，可用于化工、石化、炼油、造纸、电力、医药、食品饮料、半导体等工业领域，目前已在全世界范围内得到广泛应用^[45-46]。

Aspen Plus 拥有强大的物性数据库，包括无机物、有机物、强电解质、固体、燃烧物等多种物性参数；具有灵活且便于计算的单元操作模块；提供友好的图形化界面。另外，Aspen Plus 提供 3 种过程来进行模拟，除了有内置的单元操作模型外，还有用户自己定义的 FORTRAN 模块以及设计规定。在整个 Aspen Plus 流程中，除了可以处理物流外，还可以给模块设定功流和热流，既可以模拟质量平衡也可以确保整个系统的能量平衡。通过物性分析，可以获得物流组分、温度、压力及热负荷参数，从而预测所选模型、物流类型、物性方法的正确性。由于其方便的模块化流程和用户端的良好控制，Aspen Plus 尤其适合对全系统的综合模拟、计算、分析，较为简单地完成流程的改变和模型变更，为系统提高总效率和经济性的优化改良提供了高效的途径^[47]。

2.2 连续精馏工艺流程及模拟条件

2.2.1 连续精馏工艺流程

典型的连续精馏工艺流程如图 2.1 所示。A、B 两组分混合物自原料罐经泵 1 在适当的位置连续加入塔内，塔顶冷凝器将上升到顶部的蒸汽冷凝成液体，通过调节流量计 2，一部分冷凝液回入塔内，称为回流液，上升蒸汽与回流液逆流接触发生传热和传质，其余作为塔顶产品连续排出；塔底再沸器将流入到釜底的液体加热产生蒸汽，蒸汽沿塔上升，与下降的液体逆流接触进行传热和传质，通过调节流量计 3，塔底连续排出部分液体作为塔底产品。

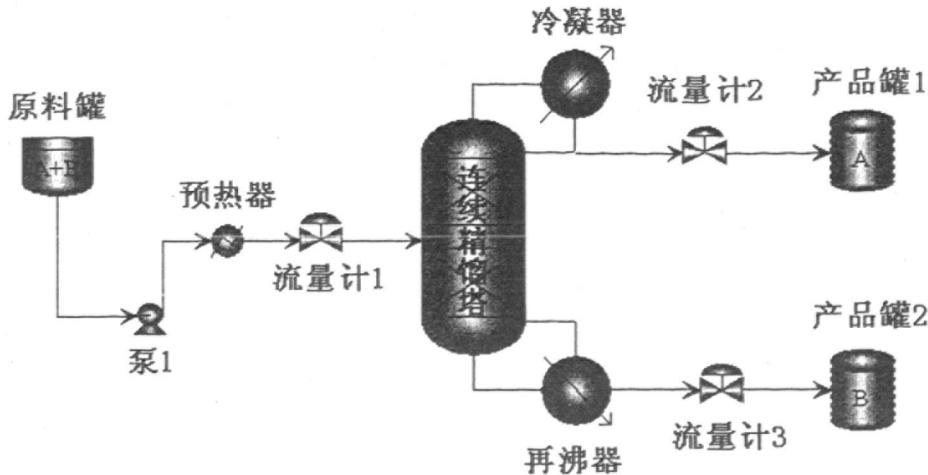


图 2.1 连续精馏工艺流程图

2.2.2 模拟条件

根据精馏的一般原则，在热耗不变的情况下，热量应尽可能在塔底输入，使产生的气流能在全塔中发挥作用，而冷却量应尽可能施加于塔顶，使产生的液体回流能经过全塔而发挥最大的效能，一般采用较低的温度有利于提高分离效果^[48-49]。为了便于与实验结果作对比，采用常温进料。

对于 Aspen Plus 模拟^[50-53]过程来说，物性方法的准确选取，对模拟的准确性和可靠性起着至关重要的作用。对于不同的物系应选用对应的物性方法，才能得到与实际工况比较接近的计算结果^[54]。以连续精馏的方法分离混合氯苯，是个低压极性物系，选用 NRTL 模型进行热力学计算，其方程^[55]为：

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

式中：

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT, \quad \tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT$$

2.3 连续精馏模拟过程影响因素的研究

采用Aspen Plus中的严格精馏模拟模块(Radfrac)对混合氯苯的分离进行模拟,以NRTL模型进行热力学计算,常温、常压进料,分别考察塔顶出料量、原料进料位置、回流比以及塔板数对分离效果的影响。

2.3.1 塔顶出料量对分离效果的影响

在原料进料量 F 为 2.00g/min、塔板数 N 为 20 块、原料进料位置 N_f 为第 10 块、回流比 R 为 3 的条件下,考察塔顶出料量 D 对分离效果的影响,模拟结果如表 2.1,图 2.2、2.3 所示。

表 2.1 塔顶出料量对分离效果影响的模拟数据

塔顶出料量(g/min)	D 组成 (wt%)		氯化苯收率(η%)	W 组成 (wt%)		二氯苯收率(η%)
	氯化苯	二氯苯		氯化苯	二氯苯	
0.14	99.88	0.12	70.98	3.07	96.93	99.99
0.15	99.88	0.12	76.05	2.55	97.45	99.99
0.16	99.87	0.13	81.12	2.02	97.98	99.99
0.17	99.86	0.14	86.18	1.49	98.51	99.99
0.18	99.82	0.18	91.22	0.95	99.05	99.98
0.19	99.54	0.46	96.01	0.43	99.57	99.95
0.20	96.38	3.62	97.85	0.23	99.77	99.60
0.21	92.28	7.72	98.37	0.18	99.82	99.10
0.22	88.38	11.62	98.71	0.14	99.86	98.58
0.23	84.74	15.26	98.95	0.12	99.88	98.05
0.24	81.36	18.64	99.13	0.10	99.90	97.52
0.25	78.22	21.78	99.27	0.08	99.92	96.98
0.26	75.29	24.71	99.38	0.07	99.93	96.44

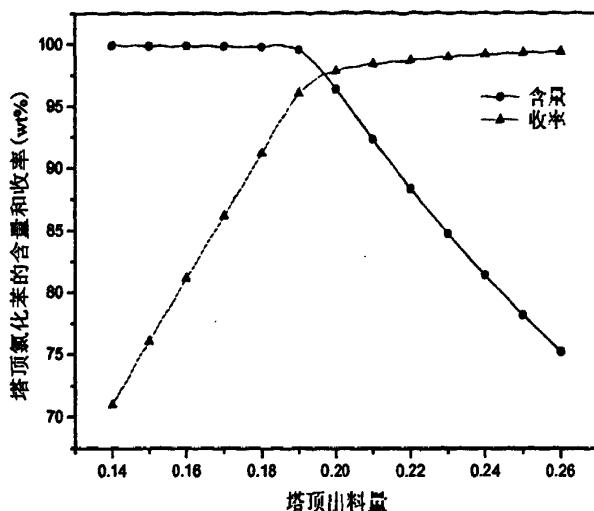


图 2.2 塔顶出料量对氯化苯含量和收率的影响

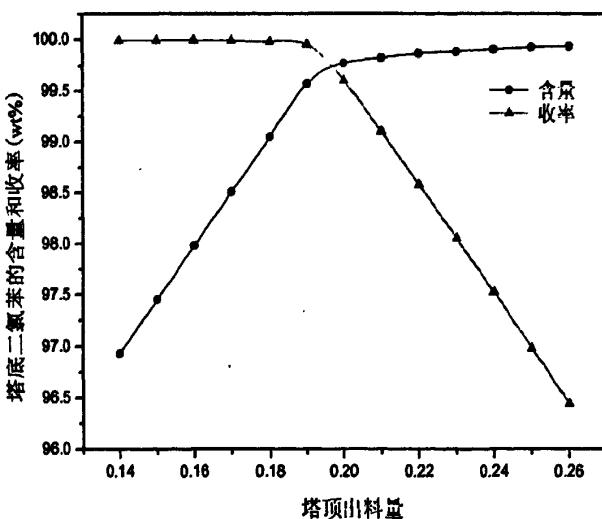


图 2.3 塔顶出料量对二氯苯含量和收率的影响

由图 2.2、2.3 可知，随着塔顶出料量的增大，塔顶氯化苯的含量逐渐降低、收率逐渐增大，而塔底二氯苯的含量逐渐升高、收率逐渐减小。当塔顶出料量为 0.19 g/min 时，塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率均比较理想。

2.3.2 原料进料位置对分离效果的影响

在原料进料量 F 为 2.00 g/min、塔顶出料量 D 为 0.19 g/min、塔板数 N 为 20 块、回流比 R 为 3 的条件下，考察原料进料位置 N_f 对分离效果的影响，模拟结果如表 2.2，图 2.4、2.5 所示。

表 2.2 原料进料位置对分离效果影响的模拟数据

原料进 料位置	D 组成 (wt%)		氯化苯收 率 (η%)	W 组成 (wt%)		二氯苯收 率 (η%)
	氯化苯	二氯苯		氯化苯	二氯苯	
5	93.66	6.34	90.34	1.05	98.95	99.33
6	96.77	3.23	93.34	0.72	99.28	99.66
7	98.34	1.66	94.86	0.56	99.44	99.81
8	99.10	0.90	95.58	0.48	99.52	99.90
9	99.44	0.56	95.91	0.44	99.56	99.94
10	99.54	0.46	96.01	0.43	99.57	99.95
11	99.27	0.73	95.75	0.46	99.54	99.92
12	98.10	1.90	94.62	0.59	99.41	99.80
13	96.12	3.88	92.71	0.79	99.21	99.59
14	93.42	6.58	90.10	1.08	98.92	99.31
15	89.87	10.13	86.68	1.45	98.55	98.93
16	85.25	14.75	82.23	1.93	98.07	98.45

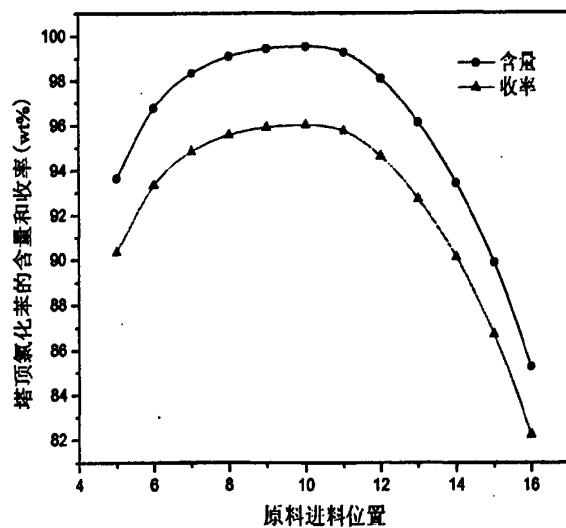


图 2.4 原料进料位置对氯化苯含量和收率的影响

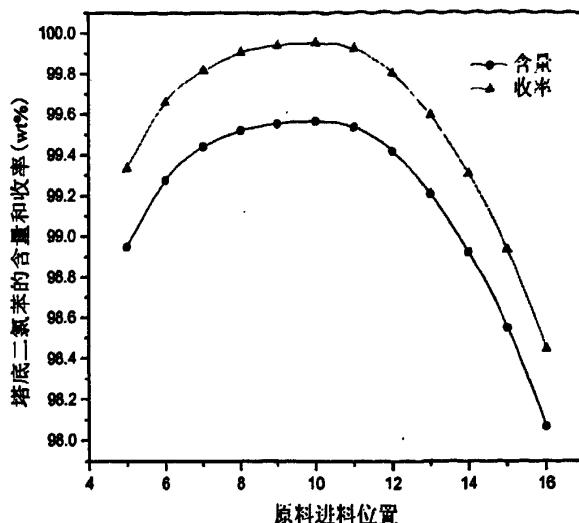


图 2.5 原料进料位置对二氯苯含量和收率的影响

由图 2.4、2.5 可知，随着原料进料位置的增大，塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率都先增后减。当原料进料位置为第 10 块时，塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率同时达到最高。

2.3.3 回流比对分离效果的影响

在原料进料量 F 为 2.00g/min、塔顶出料量 D 为 0.19g/min、塔板数 N 为 20 块、原料进料位置 N_f 为第 10 块的条件下，考察回流比 R 对分离效果的影响，模拟结果如表 2.3，图 2.6、2.7 所示。

表 2.3 回流比对分离效果影响的模拟数据

回流比	D 组成 (wt%)		氯化苯收率 (η%)	W 组成 (wt%)		二氯苯收率 (η%)
	氯化苯	二氯苯		氯化苯	二氯苯	
1.0	74.37	25.63	71.73	3.08	96.92	97.30
1.5	85.48	14.52	82.45	1.91	98.09	98.47
2.0	93.72	6.28	90.40	1.04	98.96	99.34
2.5	98.07	1.93	94.59	0.59	99.41	99.80
3.0	99.54	0.46	96.01	0.43	99.57	99.95
3.5	99.84	0.16	96.29	0.40	99.60	99.98
4.0	99.91	0.09	96.37	0.39	99.61	99.99
4.5	99.95	0.05	96.40	0.39	99.61	99.99

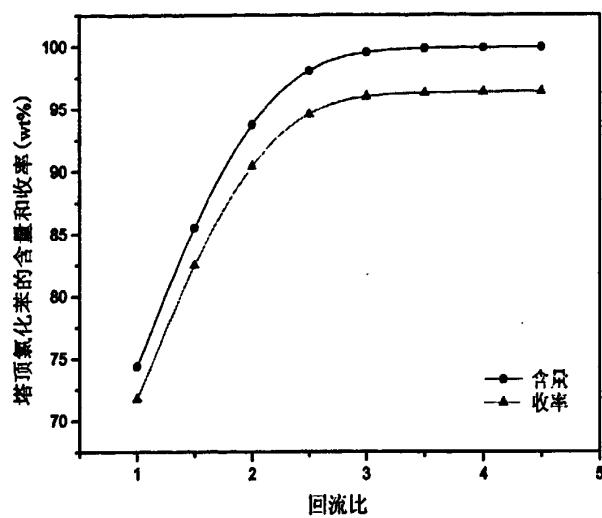


图 2.6 回流比对氯化苯含量和收率的影响

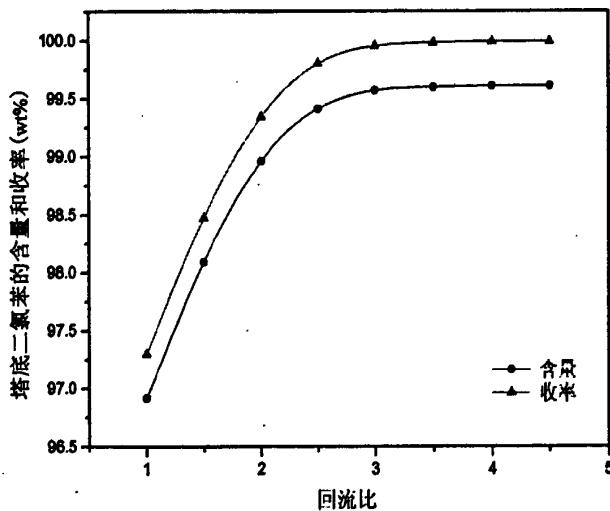


图 2.7 回流比对二氯苯含量和收率的影响

由图 2.6、2.7 可知，随着回流比的增大，塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率都逐渐增加。当回流比达到 3 后，进一步增大回流比，塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率基本不再变化。

2.3.4 塔板数对分离效果的影响

在原料进料量 F 为 $2.00\text{g}/\text{min}$ 、塔顶出料量 D 为 $0.19\text{g}/\text{min}$ 、回流比 R 为 3、中部进料的条件下，考察塔板数 N 对分离效果的影响，模拟结果如表 2.4，图 2.8、2.9 所示。

表 2.4 塔板数对分离效果影响的模拟数据

塔板数	D 组成 (wt%)		氯化苯收率 (η%)	W 组成 (wt%)		二氯苯收率 (η%)
	氯化苯	二氯苯		氯化苯	二氯苯	
14	93.74	6.26	90.41	1.04	98.96	99.34
15	95.40	4.60	92.02	0.87	99.13	99.52
16	96.59	3.41	93.17	0.74	99.26	99.64
17	97.74	2.26	94.28	0.62	99.38	99.76
18	98.49	1.51	94.99	0.54	99.46	99.84
19	99.13	0.87	95.62	0.48	99.52	99.91
20	99.54	0.46	96.01	0.43	99.57	99.95
21	99.74	0.26	96.20	0.41	99.59	99.97
22	99.89	0.11	96.35	0.40	99.60	99.99
23	99.93	0.07	96.38	0.39	99.61	99.99

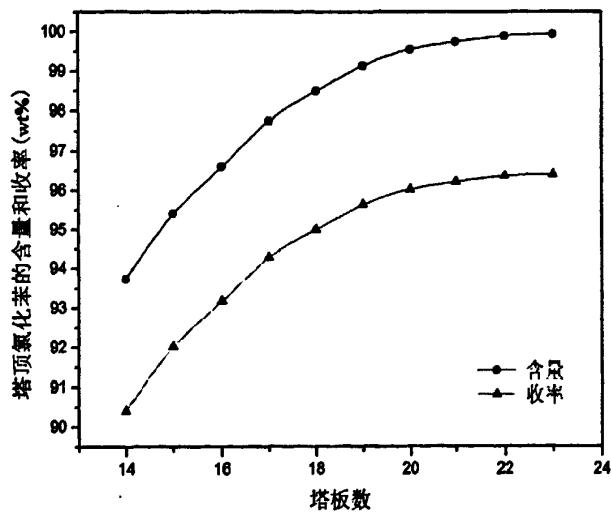


图 2.8 塔板数对氯化苯含量和收率的影响

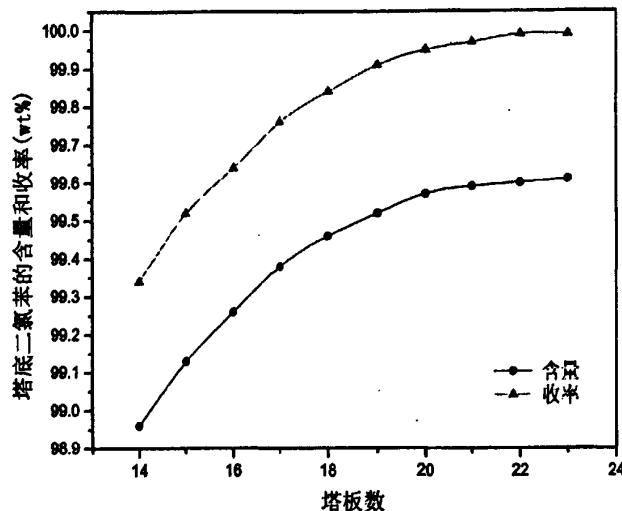


图 2.9 塔板数对二氯苯含量和收率的影响

由图 2.8、2.9 可知，随着塔板数的增加，塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率都逐渐增大。当塔板数达到 22 块后，进一步增加塔板数，对塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率基本没有影响。

2.4 本章小结

采用 Aspen Plus 软件模拟连续精馏分离混合氯苯，考察了塔顶出料量、原料进料位置、回流比以及塔板数对分离效果的影响，模拟所得到的最佳条件见表 2.5。在此条件下，塔顶氯化苯的含量可达到 99.89%，收率为 96.35%，塔底二氯苯的含量可达到 99.60%，收率为 99.99%。

表 2.5 连续精馏模拟的最佳条件

条件	原料进料量(g/min)	塔顶出料量(g/min)	塔板数	原料进料位置	回流比
最佳值	2.00	0.19	22	11	3

第3章 侧线出料精馏实验研究

3.1 预处理的目的

目前，国内生产氯化苯主要采用苯氯化法，即干燥的苯和氯气在催化剂作用下发生反应，生成的氯化液中主要是氯化苯，并含有未反应掉的苯，反应生成的氯化氢，二氯苯以及微量的高沸点杂质。氯化液经水洗、碱洗得到中性氯化液，中性氯化液进入粗馏塔分离出苯，粗馏塔釜液进入精馏塔分离出氯化苯，并保证氯化苯的纯度达到99.8%。精馏塔釜液中含有少量未被除去的氯化苯，对其进行再处理，不但可以回收剩余的氯化苯，还为进一步分离混合二氯苯提供原料^[56]。

3.2 预处理的方法

本文所用的原料来源于中国石化南京化学工业公司氯化苯精馏塔釜液，釜液由氯化苯、二氯苯以及一些高沸点杂质构成，其组成(扣除高沸点杂质，高沸点杂质的质量分数为0.32%)如表3.1所示，气相分析谱图如图3.1所示。

表 3.1 原料中各组分的含量

氯化苯含量 (wt%)	间、对二氯苯含量 (wt%)	邻二氯苯含量 (wt%)
9.85	44.65	45.50

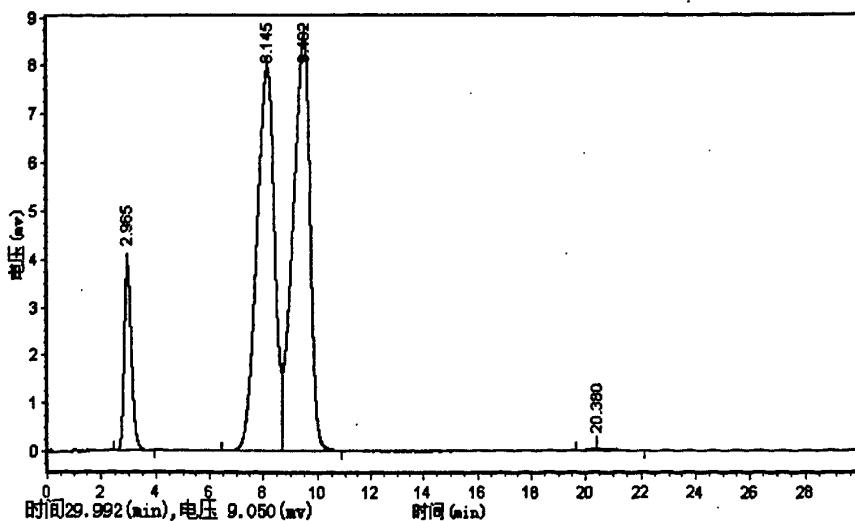


图 3.1 原料的气相分析谱图

若用一般的精馏方法，所得到的二氯苯富集液中仍含有少量的高沸点杂质，这将影响到萃取精馏分离混合二氯苯的过程。鉴于这种情况，本文采用侧线出料精馏的方法处理原料。

3.3 实验分析条件

实验数据可用 SP-6800 色谱分析仪分析，采用热导池检测器，OV-101 柱，载气为氢气。操作条件如下：桥电流 120mA、汽化温度 250℃、热导温度 150℃、柱温 90℃。

3.4 实验装置

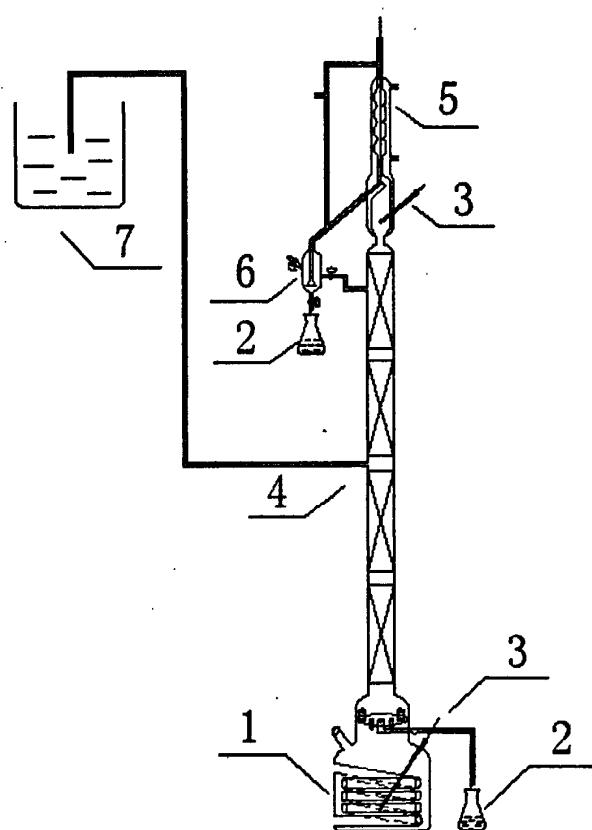


图3.2 侧线出料精馏塔
1-侧线出料再沸器 2-产品贮罐 3-温度计
4-进料口 5-冷凝管 6-稳冲器 7-原料贮罐

采用侧线出料精馏预处理原料，实验装置如图3.2所示。实验在常压下进行，塔内径为22mm，内装 $\Phi 3\text{mm}\times 3\text{mm}$ θ 型填料，经标准体系测定，该填料的等板高度

HETP=27mm，采用TDGC2-1KVA接触调压器控制塔釜温度，通过SZCL型数显智能控温磁力搅拌器进行搅拌。

3.5 侧线出料精馏影响因素的研究

精馏操作的影响因素是多方面的，除了被分离物料的性质和组成外，一般来说，大部分体现在工艺操作和设备(塔高、塔径、塔板结构等)方面。工艺操作中影响精馏过程的因素主要有以下几方面：塔的温度和压力(包括塔顶、塔釜和某些有特殊意义的塔板)、进料量、进料组成、进料温度、塔内上升蒸汽速度和蒸发釜的加热量、回流量、塔顶冷剂量、塔顶采出量、塔底采出量。塔的操作就是按照塔顶和塔釜产品的组成要求对上述影响因素进行调节^[57]。本章重点考虑原料进料量、塔顶出料量、塔板数对分离效果的影响。

3.5.1 原料进料量对分离效果的影响

原料进料量的变化范围不超出塔顶冷凝器和塔底加热釜的负荷范围时，对顶温和釜温不会有明显的影响，只影响塔内上升蒸汽速度的变化。进料量增加，蒸汽上升的速度增大，一般对传质是有利的，在蒸汽上升速度接近液泛速度时，传质效果最好。进料量减少，蒸汽上升速度降低，容易造成漏液，对传质不利。若进料量的变化范围超出了塔顶冷凝器和塔底加热釜的负荷范围，此时不仅塔内上升蒸汽的速度改变而且也会破坏塔内正常的汽液平衡，导致汽液夹带，造成塔顶、塔釜产品质量不合格。因此，进料量应尽量控制在合适的范围之内。

实验过程：在塔釜中加入300mL原料，加热，待蒸汽上升至塔顶后，全回流2小时，随后进料、出料，2小时后取样分析。在塔板数N为22块、原料进料位置N_f为第11块、塔顶出料量D与原料进料量F之比为0.1，回流比R为3~4的条件下，考察原料进料量F对分离效果的影响，实验结果如表3.2，图3.3、3.4所示。

表3.2 原料进料量对分离效果影响的实验数据

原料进料量(g/min)	D组成(wt%)		氯化苯收率(η%)	W组成(wt%)		二氯苯收率(η%)
	氯化苯	二氯苯		氯化苯	二氯苯	
1.0	94.07	5.93	95.51	0.45	99.55	99.38
2.0	94.29	5.71	95.74	0.42	99.58	99.41
3.0	92.64	7.36	94.05	0.50	99.50	99.33
4.0	90.58	9.42	91.96	0.68	99.32	99.15

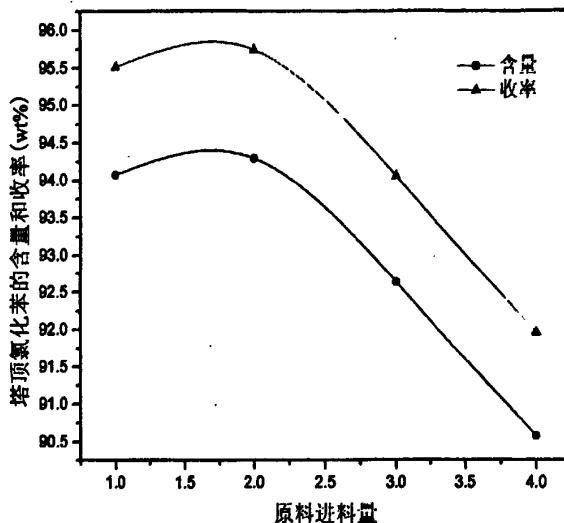


图 3.3 原料进料量对氯化苯含量和收率的影响

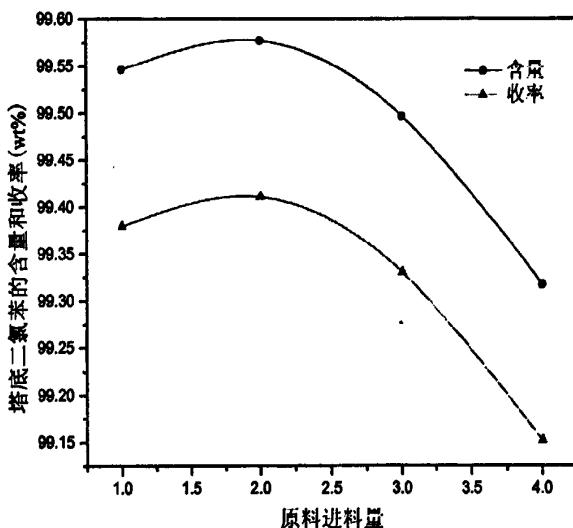


图 3.4 原料进料量对二氯苯含量和收率的影响

实验结果：由图 3.3、3.4 可知，随着原料进料量的增大，塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率都先增后减。当原料进料量为 2.00g/min 时，塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率同时达到最高。

3.5.2 塔顶出料量对分离效果的影响

精馏塔采出量的大小和该塔进料量的大小有着相互对应的关系，进料量增大，采出量也随之增大。当进料量不变时，若塔顶出料量过大，则回流比势必减小，引起各板上的回流液量减少，气液接触不好，传质效率下降，同时操作压力也降低，各板上

的气液相组成发生变化，重组分被带到塔顶，使塔顶产品的质量不合格；若塔顶出料量过小，轻组分残留于塔釜，使塔釜产品的质量不合格。因此，在原料进料量不变的情况下，塔顶出料量是影响精馏操作的重要因素之一。

实验过程：在塔釜中加入 300mL 原料，加热，待蒸汽上升至塔顶后，全回流 2 小时，随后进料、出料，2 小时后取样分析。在塔板数 N 为 22 块、原料进料位置 N_f 为第 11 块、原料进料量 F 为 2.00g/min，回流比 R 为 3~4 的条件下，考察塔顶出料量 D 对分离效果的影响，实验结果如表 3.3，图 3.5、3.6 所示。

表 3.3 塔顶出料量对分离效果影响的实验数据

塔顶出料量(g/min)	D 组成 (wt%)		氯化苯收率 (η%)	W 组成 (wt%)		二氯苯收率 (η%)
	氯化苯	二氯苯		氯化苯	二氯苯	
0.17	97.18	2.82	83.87	1.50	98.50	99.97
0.20	94.29	5.71	95.74	0.42	99.58	99.41
0.23	83.65	16.35	97.67	0.29	99.71	97.89
0.26	74.50	25.50	98.34	0.24	99.76	96.27

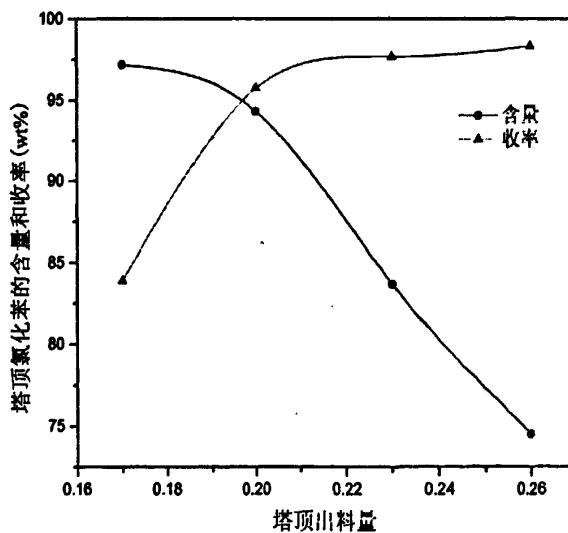


图 3.5 塔顶出料量对氯化苯含量和收率的影响

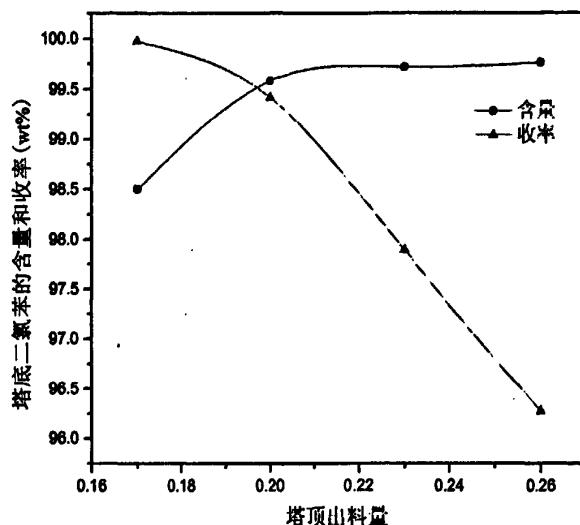


图 3.6 塔頂出料量对二氯苯含量和收率的影响

实验结果：由图 3.5、3.6 可知，随着塔頂出料量的增大，塔頂氯化苯的含量逐渐降低、收率逐渐增大，而塔底二氯苯的含量逐渐升高、收率逐渐减小。当塔頂出料量为 0.20 g/min 时，塔頂氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率均比较理想。

3.5.3 塔板数对分离效果的影响

塔板数是影响分离效果的重要因素之一。塔板数过少，无法达到预定的效果；塔板数过多，不仅设备投资增加，操作费用也随之增大。因此，选择合适的塔板数具有重要意义。

(1) 精馏段塔板数对分离效果的影响

实验过程：在塔釜中加入 300mL 原料，加热，待蒸汽上升至塔頂后，全回流 2 小时，随后进料、出料，2 小时后取样分析。在提馏段塔板数 H_2 为 11 块、原料进料量 F 为 2.00g/min、塔頂出料量 D 为 0.20g/min，回流比 R 为 3~4 的条件下，考察精馏段塔板数 H_1 对分离效果的影响，实验结果如表 3.4，图 3.7、3.8 所示。

表 3.4 精馏段塔板数对分离效果影响的实验数据

精馏段 塔板数	D 组成 (wt%)		氯化苯收 率 (η%)	W 组成 (wt%)		二氯苯收 率 (η%)
	氯化苯	二氯苯		氯化苯	二氯苯	
7	91.35	8.65	92.75	0.70	99.30	99.13
11	94.30	5.70	95.74	0.42	99.58	99.41
15	95.60	4.40	97.07	0.29	99.71	99.54
19	95.82	4.18	97.29	0.28	99.72	99.55

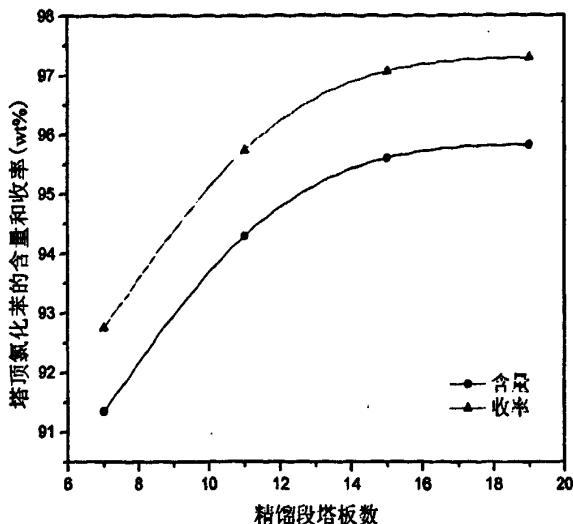


图 3.7 精馏段塔板数对氯化苯含量和收率的影响

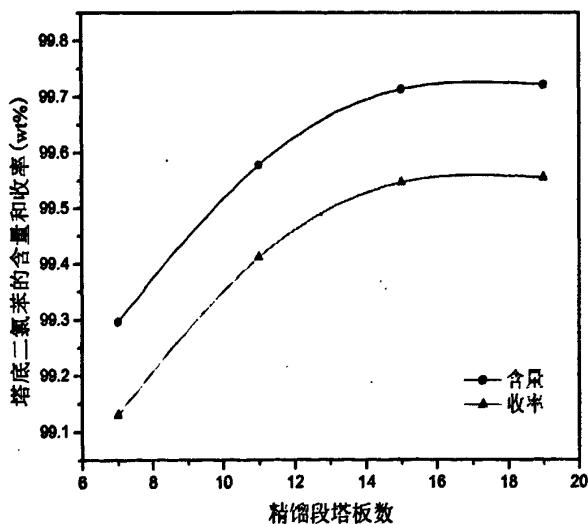


图 3.8 精馏段塔板数对二氯苯含量和收率的影响

实验结果：由图 3.7、3.8 可知，随着精馏段塔板数的增加，塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率都逐渐增大。当精馏段塔板数达到 15 块后，进一步增加精馏段塔板数，对塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率影响很小。

(2) 提馏段塔板数对分离效果的影响

实验过程：在塔釜中加入 300mL 原料，加热，待蒸汽上升至塔顶后，全回流 2 小时，随后进料、出料，2 小时后取样分析。在精馏段塔板数 H_1 为 15 块、原料进料量 F 为 2.00g/min、塔顶出料量 D 为 0.20g/min，回流比 R 为 3~4 的条件下，考察提馏段塔板数 H_2 对分离效果的影响，实验结果如表 3.5，图 3.9、3.10 所示。

表 3.5 提馏段塔板数对分离效果影响的实验数据

提馏段 塔板数	D 组成 (wt%)		氯化苯收 率 (η%)	W 组成 (wt%)		二氯苯收 率 (η%)
	氯化苯	二氯苯		氯化苯	二氯苯	
7	90.12	9.88	91.50	0.90	99.10	98.93
11	95.60	4.40	97.07	0.29	99.71	99.55
15	97.52	2.48	99.01	0.13	99.87	99.70
19	97.76	2.24	99.26	0.10	99.90	99.73

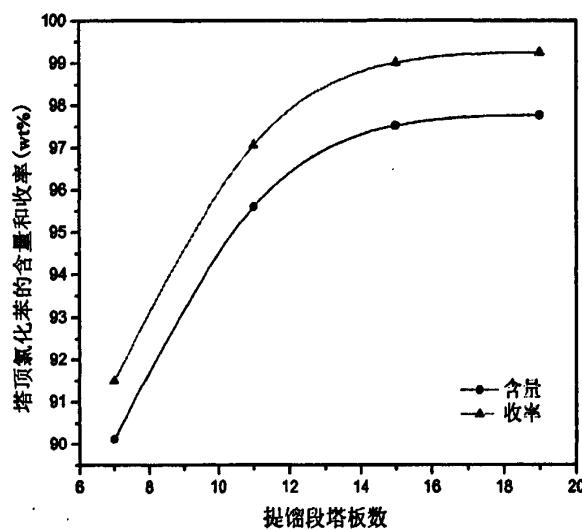


图 3.9 提馏段塔板数对氯化苯含量和收率的影响

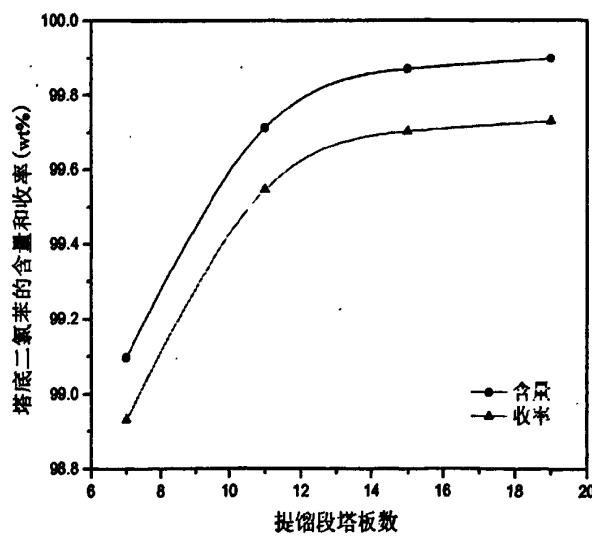


图 3.10 提馏段塔板数对二氯苯含量和收率的影响

实验结果：由图 3.9、3.10 可知，随着提馏段塔板数的增加，塔顶氯化苯的含量、

收率，塔底二氯苯的含量、收率都逐渐增大。当提馏段塔板数达到 15 块后，进一步增加提馏段塔板数，对塔顶氯化苯的含量、收率，塔底二氯苯的含量、收率基本没有影响。

3.6 本章小结

以中国石化南京化学工业有限公司氯化苯精馏塔釜液为原料，采用侧线出料精馏的方法进行预处理，回收氯化苯且得到二氯苯富集液。对侧线出料精馏过程中原料进料量、塔顶出料量、塔板数等影响因素进行了探讨，最佳条件见表 3.6。在此条件下，氯化苯含量可达到 97.52%，收率为 99.01%，二氯苯含量可达到 99.87%，收率为 99.70%，气相分析谱图如图 3.11、3.12 所示。

表 3.6 侧线出料精馏实验的最佳条件

条件	原料进料量(g/min)	塔顶出料量(g/min)	塔板数	原料进料位置	回流比
最佳值	2.00	0.20	30	15	3~4

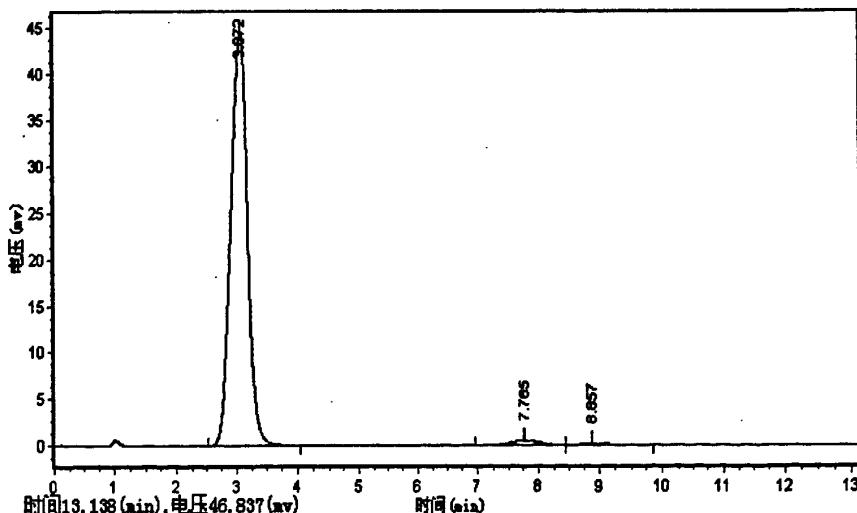


图 3.11 塔顶组分的气相分析谱图

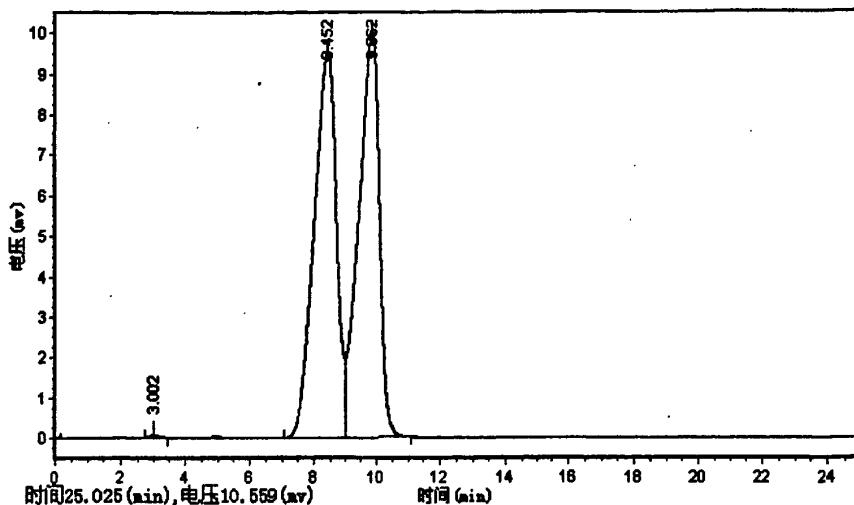


图 3.12 塔釜组分的气相分析谱图

通过模拟方法对连续精馏分离混合氯苯进行了研究，通过实验操作对侧线出料精馏分离混合氯苯进行了研究，模拟和实验的条件对比、结果对比如表 3.7、3.8 所示。

表 3.7 连续精馏模拟条件与侧线出料精馏实验条件的对比

条件	原料进料量(g/min)	塔顶出料量(g/min)	塔板数	原料进料位置	回流比
模拟值	2.00	0.19	22	11	3
实验值	2.00	0.20	30	15	3~4

表 3.8 连续精馏模拟结果与侧线出料精馏实验结果的对比

结果	D 组成 (wt%)		氯化苯收率 (η%)	W 组成 (wt%)		二氯苯收率 (η%)
	氯化苯	二氯苯		氯化苯	二氯苯	
模拟值	99.89	0.11	96.35	0.40	99.60	99.99
实验值	97.52	2.48	99.01	0.13	99.87	99.70

由表 3.7、3.8 可知，在类似的条件下，模拟结果优于实验结果，但误差较小，表明实验结果正确可靠，这为进一步放大试验提供了依据。

第4章 萃取精馏溶剂筛选实验研究

4.1 溶剂选择的依据

萃取精馏过程能否实现，其经济效果如何，溶剂的选择是关键。一般来说，选择溶剂的主要依据如下^[58-60]：①选择性好，能显著增加被分离组分之间的相对挥发度，这是选择溶剂最主要的依据；②与原组分有较大的互溶度，以防止液体在塔内产生分层现象；③有适宜的沸点，以避免溶剂沸点过低而污染塔顶产品或溶剂沸点过高造成回收塔能耗增大；④不与其它组分形成共沸物；⑤热稳定性和化学稳定性要好；⑥溶剂的黏度、密度不宜太大；⑦溶剂无毒、无腐蚀、价格低廉和来源丰富。

根据上述原则以及已查阅的文献，确定邻苯二甲酸二甲酯、甘油、N-甲基吡咯烷酮、环丁砜为所考虑的溶剂。

4.2 溶剂选择的方法

溶剂的筛选可以通过性质约束法、计算机优化法和实验法。性质约束法是指根据某些特定的原则划定所需溶剂的大致范围，主要应用于溶剂的初步筛选，包括经验筛选法、活度系数法。计算机优化法是指通过计算机利用各种选择指标，设计或具体选择最佳溶剂，包括计算机辅助分子设计法和人工神经网络法，有时两者结合使用。实验法是指通过测定汽液平衡数据或无限稀释溶液的活度系数，进而计算相对挥发度，对溶剂进行筛选，这种方法比较准确，主要包括色谱法和平衡釜法^[61-63]。

4.3 实验试剂及仪器

实验试剂的物性如表4.1、4.2所示，主要实验仪器如表4.3所示。

表4.1 二氯苯物性表

试剂	沸点 (°C)	熔点 (°C)	粘度 (mPa·s)	相对密度 (g/cm ³)	表面张力 (10 ⁻³ N/m)	偶极距 (10 ⁻³⁰ C·m)
间二氯苯	173.00	-24.76	1.0450	1.2881	36.16	1.38
对二氯苯	174.12	53.13	0.8394	1.2480	30.69	0
邻二氯苯	180.48	-17.01	1.3240	1.3059	26.84	7.57

表4.2 萃取剂物性表

萃取剂	沸点 (℃)	熔点 (℃)	粘度 (mPa·s)	相对密度 (g/cm ³)	表面张力 (10 ⁻³ N/m)	偶极距 (10 ⁻³⁰ C·m)
邻苯二甲酸二甲酯	282.0	5.50	17.20	1.1940	/	/
甘油	290.9	18.18	945	1.2633	63.3	/
N-甲基吡咯烷酮	204.0	-24.40	1.65	1.0279	41.0	13.64
环丁砜	287.3	28.45	10.29	1.2614	35.5	16.04

表4.3 主要实验仪器

仪器名称	仪器型号	厂家	用途
气相色谱仪	SP6800	山东鲁南	样品分析
色谱工作站	N200	浙江大学	数据处理
单级循环汽液平衡釜	/	自制	测定汽液平衡数据

4.4 实验分析条件

实验数据可用 SP-6800 色谱分析仪分析，采用热导池检测器，OV-101 柱，载气为氢气。操作条件如下：桥电流 120mA、汽化温度 250℃、热导温度 150℃、柱温 90℃。

4.5 萃取精馏溶剂筛选实验

4.5.1 实验装置

平衡釜法是依据经验确认一组候选溶剂，然后在一定的条件下，测定被分离组分在各种溶剂中的相对挥发度，参考对溶剂的其它要求，筛选出适宜的溶剂，之后进行详细的汽液平衡实验，并在小型实验精馏塔上验证，此法具有直接、可靠的优点。

本文采用单级循环汽液平衡釜^[64]测定汽液平衡数据，实验装置如图4.1所示。在釜中加入待测物，加热循环，等上、下温度基本一致后，稳定2~3h，分别取汽相、液相样品分析。根据对、间二氯苯与邻二氯苯的相对挥发度大小来判断萃取剂的效果，相对挥发度 α_{ij} 用式(4.1)表示，式中 x_i 、 x_j 分别表示液相中组分i和组分j的摩尔分数， y_i 、 y_j 分别表示汽相中组分i和组分j的摩尔分数。

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j} \quad (4.1)$$

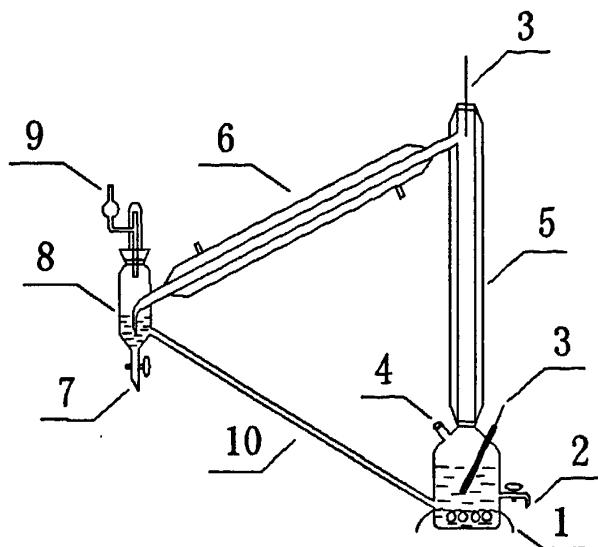


图 4.1 单级循环汽液平衡釜
 1-电热丝 2-液相取样口 3-温度计 4-加料口 5-提升管 6-冷凝管
 7-汽相取样口 8-汽相冷凝液稳冲管 9-干燥管 10-回流管

4.5.2 汽液平衡釜的校正

选取甲醇(1)-水(2)作为校正体系，在常压下测定不同温度时的汽液平衡数据，其结果如表4.4所示。

表 4.4 甲醇(1)-水(2)体系汽液平衡数据文献值和实测值^[65]

序号	温度 (K)	文献值(wt%)		实测值(wt%)	
		x_1^*	y_1^*	x_1	y_1
1	364.5	11.25	48.82	11.59	50.57
2	358.7	20.87	65.98	20.94	66.51
3	352.3	37.76	77.64	37.76	78.23
4	347.7	56.63	85.05	57.45	83.86
5	345.9	66.11	87.33	68.09	86.07
6	343.7	76.16	89.98	76.50	91.53
7	342.1	82.54	92.39	84.81	93.21
8	339.1	98.15	96.47	92.85	96.45

实验误差用相对误差 d 表示， d_{x1} 、 d_{y1} 按公式(4.2)、(4.3)计算，计算结果为：
 $d_{x1}=2.05\%$ 、 $d_{y1}=1.33\%$ ，实测值和文献值吻合较好，说明该实验装置测定汽液平衡数据准确可靠。

$$d_{x1} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|x_i - x_i^*|}{x_i^*} \right) \quad (4.2)$$

$$d_{y1} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|y_i - y_i^*|}{y_i^*} \right) \quad (4.3)$$

4.5.3 汽液平衡数据的测定

首先测定混合二氯苯的汽液平衡数据，其次在混合二氯苯中分别加入邻苯二甲酸二甲脂、环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、甘油，混合二氯苯与溶剂的体积比为1:1，测定混合二氯苯在不同溶剂中的汽液平衡数据，并计算间、对二氯苯与邻二氯苯的相对挥发度 α_{ij} ，结果如表4.5至表4.9所示：

表4.5 混合二氯苯汽液平衡数据以及相对挥发度

组分	原料组成(wt%)	汽相组成(wt%)	液相组成(wt%)	相对挥发度 α_{ij}
间、对二氯苯	49.52	55.02	48.66	
邻二氯苯	50.48	44.98	51.34	1.291

表4.6 混合二氯苯-邻苯二甲酸二甲酯汽液平衡数据以及相对挥发度

组分	原料组成(wt%)	汽相组成(wt%)	液相组成(wt%)	相对挥发度 α_{ij}
间、对二氯苯	49.52	55.67	47.44	
邻二氯苯	50.48	44.33	52.56	1.392

表4.7 混合二氯苯-环丁砜汽液平衡数据以及相对挥发度

组分	原料组成(wt%)	汽相组成(wt%)	液相组成(wt%)	相对挥发度 α_{ij}
间、对二氯苯	49.52	56.32	46.55	
邻二氯苯	50.48	43.68	53.45	1.481

表4.8 混合二氯苯-N-甲基吡咯烷酮汽液平衡数据以及相对挥发度

组分	原料组成(wt%)	汽相组成(wt%)	液相组成(wt%)	相对挥发度 α_{ij}
间、对二氯苯	49.52	55.87	47.13	
邻二氯苯	50.48	44.13	52.87	1.420

表4.9 混合二氯苯-甘油汽液平衡数据以及相对挥发度

组分	原料组成(wt%)	汽相组成(wt%)	液相组成(wt%)	相对挥发度 α_{ij}
间、对二氯苯	49.52	56.05	46.97	
邻二氯苯	50.48	43.95	53.03	1.440

表 4.10 中的 1、2、3、4、5 代表不同的体系，1 代表混合二氯苯体系、2 代表混合二氯苯-邻苯二甲酸二甲酯体系、3 代表混合二氯苯-环丁砜体系、4 代表混合二氯苯-N-甲基吡咯烷酮体系、5 代表混合二氯苯-甘油体系。

表 4.10 不同体系中的相对挥发度

相对挥发度 不同体系	1	2	3	4	5
a_{ij}	1.291	1.392	1.481	1.420	1.440

表 4.10 表明，在混合二氯苯中加入环丁砜，效果最明显，所以选择环丁砜作为萃取精馏的溶剂。

4.6 本章小结

根据溶剂选择原则以及查阅的文献，确定邻苯二甲酸二甲酯、甘油、N-甲基吡咯烷酮、环丁砜为所考虑的溶剂，通过测定溶剂-混合二氯苯的汽液平衡数据，计算加入不同溶剂后间、对二氯苯与邻二氯苯的相对挥发度 a_{ij} 。结果表明，环丁砜的萃取效果最好，故选择环丁砜作为萃取精馏的溶剂。

第5章 萃取精馏模拟研究

5.1 方案的确定

在苯或氯化苯的氯化过程中,由于第二个氯取代基占据的位置不同形成了间、对、邻三种二氯苯异构体。对二氯苯、邻二氯苯的沸点相差仅6℃左右,用常规的精馏方法很难对其进行有效分离;间二氯苯和对二氯苯的分离难度更大,虽然它们的熔点相差较大,但由于存在二元和三元晶相共融,单纯用结晶法难以将其彻底分离^[66-67]。目前,在工业生产中一般都采用多次精馏和结晶结合的方法分离对二氯苯、邻二氯苯,但需要很多塔板,能耗大,而且产品纯度不高,若以萃取精馏法代替普通精馏法,则所需的塔板要少得多,回流比也要低得多。

5.2 萃取精馏工艺流程及模拟条件

5.2.1 萃取精馏工艺流程

典型的萃取精馏工艺流程如图5.1所示。A、B两组分混合物进入萃取精馏塔,同时向塔内加入溶剂S,由于溶剂S与组分B有较强的吸引力,可显著地降低该组分的蒸汽压,从而加大了组分A与组分B的相对挥发度^[68]。溶剂的沸点比被分离组分高,为了使塔内维持较高的溶剂浓度,溶剂加入口一定要位于进料板之上,但需要与塔顶保持有若干块塔板,以防止溶剂被夹带从塔顶排出。由塔顶得到产品A,而组分B和溶剂S从塔釜流出,进入溶剂回收塔。将组分B从溶剂中蒸出,在塔顶得到产品B,塔釜得到溶剂S,溶剂S循环使用,回到萃取精馏塔^[69]。一般在整个流程中溶剂损失较少,只需添加少量新鲜溶剂做补充。

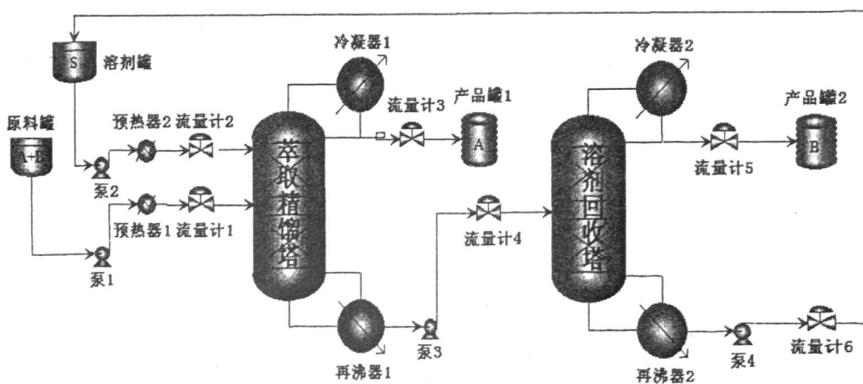


图5.1 萃取精馏工艺流程图

5.2.2 模拟条件

萃取精馏的成功与否受制于萃取精馏操作参数的选择，其中温度是一个重要的参数。一般来说，萃取剂的选择性随温度的升高而降低^[70]。为了便于与实验结果作对比，采用常温进料。

选择的数学模型是否恰当，将直接影响所计算的物性的准确程度，从而影响到计算结果的精确度^[71-74]。以环丁砜为溶剂对混合二氯苯进行萃取精馏，是个低压极性物系，选用 NRTL 模型进行热力学计算。

5.3 萃取精馏模拟过程影响因素的研究

采用Aspen Plus中的严格精馏模拟模块(Radfrac)对混合二氯苯的分离进行模拟，以NRTL模型进行热力学计算，常温、常压进料，分别考察塔顶出料量、回流比、溶剂比以及塔板数对分离效果的影响。

5.3.1 塔顶出料量对分离效果的影响

在塔板数 N 为 30 块、原料进料位置 N_f 为第 18 块、溶剂进料位置 N_s 为第 5 块、原料进料量 F 为 2.00g/min、溶剂比 S:F 为 1、回流比 R 为 5 的条件下，考察塔顶出料量 D 对分离效果的影响，模拟结果如表 5.1，图 5.2、5.3 所示。

表 5.1 塔顶出料量对分离效果影响的模拟数据

塔顶出料量(g/min)	D 组成 (wt%)		间、对二氯苯收率(η%)	W 组成 (wt%)		邻二氯苯收率(η%)
	间、对二氯苯	邻二氯苯		间、对二氯苯	邻二氯苯	
0.86	75.65	24.35	65.68	29.82	70.18	79.25
0.88	75.50	24.50	67.08	29.12	70.88	78.64
0.90	75.35	24.65	68.46	28.40	71.60	78.02
0.92	75.19	24.81	69.84	27.66	72.34	77.39
0.94	75.03	24.97	71.20	26.91	73.09	76.75
0.96	74.86	25.14	72.55	26.14	73.86	76.09
0.98	74.69	25.31	73.90	25.35	74.65	75.43
1.00	74.52	25.48	75.24	24.53	75.47	74.76
1.02	74.30	25.70	76.52	23.73	76.27	74.04
1.04	74.10	25.90	77.81	22.90	77.10	73.32
1.06	73.89	26.11	79.07	22.05	77.95	72.58
1.08	73.63	26.37	80.28	21.23	78.77	71.79
1.10	73.46	26.54	81.58	20.27	79.73	71.08
1.12	73.16	26.84	82.73	19.44	80.56	70.23
1.14	72.89	27.11	83.89	18.55	81.45	69.39
1.16	72.61	27.39	85.04	17.64	82.36	68.53

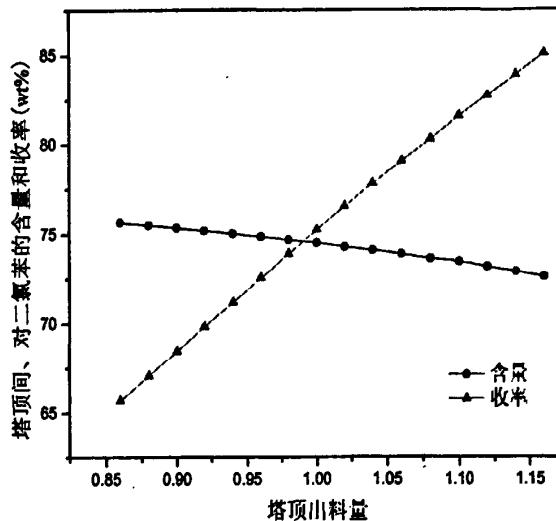


图 5.2 塔顶出料量对间、对二氯苯含量和收率的影响

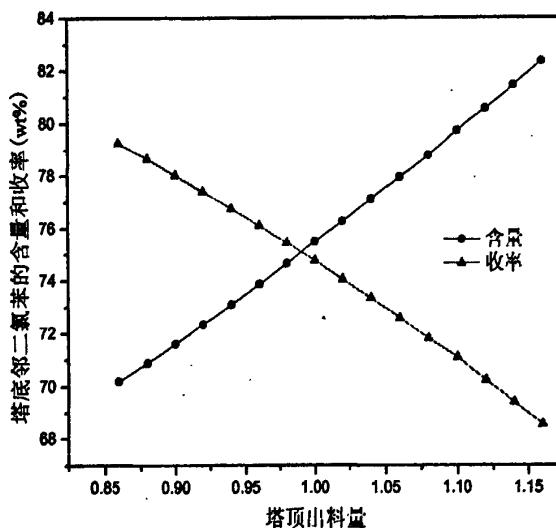


图 5.3 塔顶出料量对邻二氯苯含量和收率的影响

由图 5.2、5.3 可知，随着塔顶出料量的增大，塔顶间、对二氯苯的含量逐渐降低、收率逐渐增大，而塔底邻二氯苯的含量逐渐升高、收率逐渐减小。当塔顶出料量为 1.00g/min 时，塔顶间、对二氯苯的含量、收率，塔底邻二氯苯的含量、收率相对来说均比较理想。

5.3.2 回流比对分离效果的影响

在塔板数 N 为 30 块、原料进料位置 N_f 为第 18 块、溶剂进料位置 N_s 为第 5 块、原料进料量 F 为 2.00g/min、塔顶出料量 D 为 1.00g/min、溶剂比 $S:F$ 为 1 的条件下，

考察回流比 R 对分离效果的影响，模拟结果如表 5.2、图 5.4、5.5 所示。

表 5.2 回流比对分离效果影响的模拟数据

回流比	D 组成 (wt%)		间、对二氯苯收率(η%)	W 组成 (wt%)		邻二氯苯收率(η%)
	间、对二氯苯	邻二氯苯		间、对二氯苯	邻二氯苯	
1	65.62	34.38	66.25	33.43	66.57	65.94
2	68.41	31.59	69.07	30.63	69.37	68.71
3	70.87	29.13	71.55	28.18	71.82	71.14
4	72.88	27.12	73.58	26.17	73.83	73.14
5	74.52	25.48	75.24	24.53	75.47	74.76
6	75.83	24.17	76.56	23.22	76.78	76.06
7	76.89	23.11	77.63	22.16	77.84	77.11
8	77.82	22.18	78.57	21.23	78.77	78.03
9	78.53	21.47	79.28	20.52	79.48	78.73
10	79.12	20.88	79.88	19.93	80.07	79.31
11	79.62	20.38	80.38	19.43	80.57	79.81
12	80.04	19.96	80.81	19.00	81.00	80.23
13	80.41	19.59	81.19	18.64	81.36	80.60
14	80.73	19.27	81.51	18.32	81.68	80.91
15	81.01	18.99	81.79	18.03	81.97	81.22
16	81.26	18.74	82.04	17.78	82.22	81.44

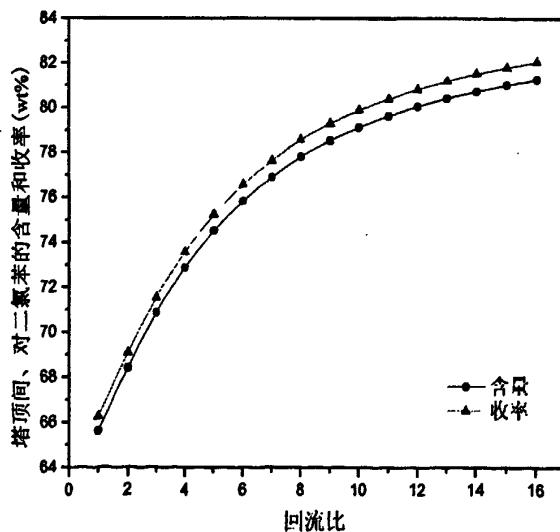


图 5.4 回流比对间、对二氯苯含量和收率的影响

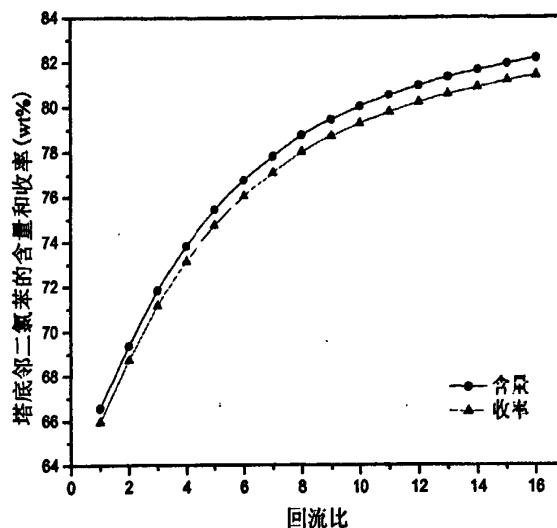


图 5.5 回流比对邻二氯苯含量和收率的影响

由图 5.4、5.5 可知，随着回流比的增大，塔顶间、对二氯苯的含量、收率，塔底邻二氯苯的含量、收率都逐渐增加。当回流比达到 8 后，进一步增大回流比，塔顶间、对二氯苯的含量、收率，塔底邻二氯苯的含量、收率上升趋势均比较缓慢。

5.3.3 溶剂比对分离效果的影响

在塔板数 N 为 30 块、原料进料位置 N_f 为第 18 块、溶剂进料位置 N_s 为第 5 块、原料进料量 F 为 2.00g/min、塔顶出料量 D 为 1.00g/min、回流比 R 为 8 的条件下，考察溶剂比 $S:F$ 对分离效果的影响，模拟结果如表 5.3，图 5.6、5.7 所示。

表 5.3 溶剂比对分离效果影响的模拟数据

溶剂比	D 组成 (wt%)		间、对二氯 苯收率(η%)	W 组成 (wt%)		邻二氯苯 收率(η%)
	间、对二氯苯	邻二氯苯		间、对二氯苯	邻二氯苯	
1	77.82	22.18	78.57	21.23	78.77	78.03
2	78.94	21.06	79.70	20.10	79.90	79.14
3	79.83	20.17	80.60	19.22	80.78	80.02
4	80.57	19.43	81.35	18.48	81.52	80.76
5	81.14	18.86	81.92	17.91	82.09	81.32
6	81.60	18.40	82.39	17.45	82.55	81.78
7	81.98	18.02	82.77	17.07	82.93	82.15
8	82.30	17.70	83.09	16.75	83.25	82.47
9	82.57	17.43	83.36	16.48	83.52	82.73
10	82.80	17.20	83.60	16.25	83.75	82.96
11	83.00	17.00	83.80	16.05	83.95	83.16
12	83.18	16.82	83.98	15.87	84.13	83.33

表 5.3 溶剂比对分离效果影响的模拟数据(续)

溶剂比	D 组成 (wt%)		间、对二氯苯收率(η%)	W 组成 (wt%)		邻二氯苯收率(η%)
	间、对二氯苯	邻二氯苯		间、对二氯苯	邻二氯苯	
13	83.33	16.67	84.13	15.72	84.28	83.49
14	83.47	16.53	84.27	15.58	84.42	83.62
15	83.59	16.41	84.39	15.46	84.54	83.74
16	83.70	16.30	84.50	15.35	84.65	83.85

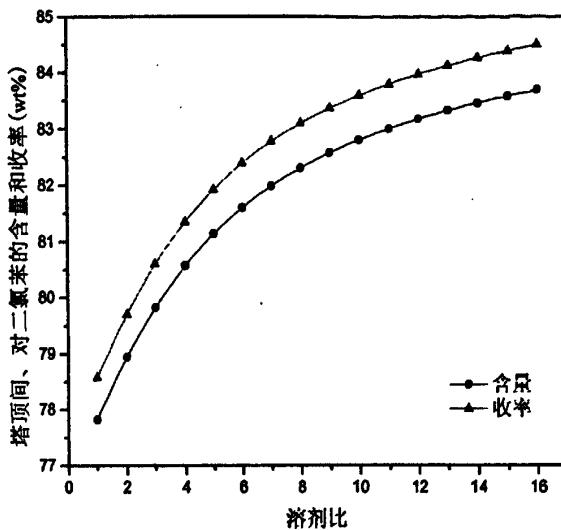


图 5.6 溶剂比对间、对二氯苯含量和收率的影响

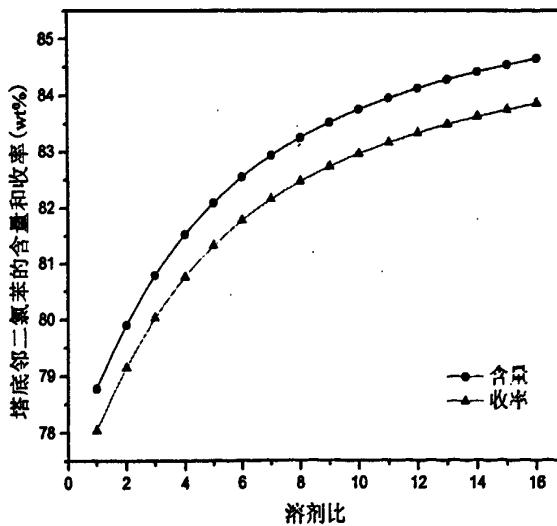


图 5.7 溶剂比对邻二氯苯含量和收率的影响

由图 5.6、5.7 可知，随着溶剂比的增大，塔顶间、对二氯苯的含量、收率，塔底

邻二氯苯的含量、收率都逐渐增加。当溶剂比达到9后，进一步增大溶剂比，塔顶间、对二氯苯的含量、收率，塔底邻二氯苯的含量、收率上升趋势均比较缓慢。

5.3.4 塔板数对分离效果的影响

在原料进料量F为2.00g/min、塔顶出料量D为1.00g/min、溶剂比S:F为9、回流比R为8、溶剂进料位置N_s为第5块、原料进料位置中部偏下的条件下，考察塔板数N对分离效果的影响，模拟结果如表5.4、图5.8、5.9所示。

表5.4 塔板数对分离效果影响的模拟数据

塔板数	D组成(wt%)		间、对二氯 苯收率(η%)	W组成(wt%)		邻二氯苯 收率(η%)
	间、对二氯苯	邻二氯苯		间、对二氯苯	邻二氯苯	
20	74.82	25.18	75.54	24.23	75.77	75.06
25	79.08	20.92	79.85	19.96	80.04	79.28
30	82.57	17.43	83.36	16.48	83.52	82.73
35	85.42	14.58	86.24	13.63	86.37	85.56
40	87.76	12.24	88.60	11.29	88.71	87.87
45	89.69	10.31	90.55	9.36	90.64	89.78
50	91.27	8.73	92.15	7.78	92.22	91.35
55	92.59	7.41	93.48	6.46	93.54	92.66
60	93.66	6.34	94.56	5.39	94.61	93.72
65	94.57	5.43	95.48	4.48	95.52	94.62
70	95.36	4.64	96.27	3.69	96.31	95.40
75	95.99	4.01	96.92	3.06	96.94	96.03
80	96.52	3.48	97.45	2.52	97.48	96.56
85	96.97	3.03	97.91	2.07	97.93	97.00
90	97.34	2.66	98.28	1.71	98.29	97.36
95	97.68	2.32	98.62	1.37	98.63	97.70
100	97.95	2.05	98.89	1.10	98.90	97.97
105	98.17	1.83	99.11	0.88	99.12	98.19
110	98.40	1.60	99.35	0.65	99.35	98.42
115	98.56	1.44	99.50	0.49	99.51	98.57
120	98.69	1.31	99.64	0.35	99.65	98.71

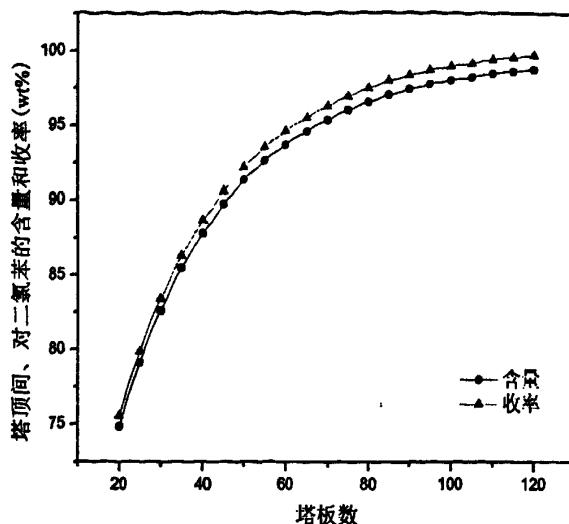


图 5.8 塔板数对间、对二氯苯含量和收率的影响

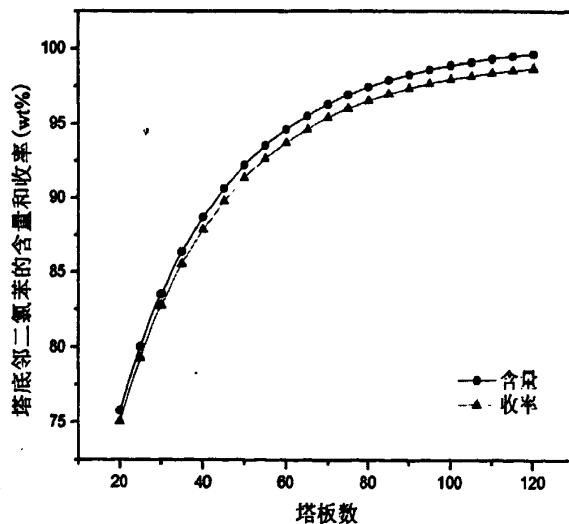


图 5.9 塔板数对邻二氯苯含量和收率的影响

由图 5.8、5.9 可知，随着塔板数的增加，塔顶间、对二氯苯的含量、收率，塔底邻二氯苯的含量、收率都逐渐增大。当塔板数达到 75 块后，进一步增加塔板数，对塔顶间、对二氯苯的含量、收率，塔底邻二氯苯的含量、收率已基本没有影响。

5.4 本章小结

采用 Aspen Plus 软件模拟萃取精馏法分离混合二氯苯，考察了塔顶出料量、回流比、溶剂比以及塔板数对分离效果的影响，模拟所得到的最佳条件见表 5.5。在此条件下，塔底邻二氯苯的含量可达到 96.94%，收率为 96.03%，塔顶间、对二氯苯的含

量可达到 95.99%，收率为 96.92%。

表 5.5 萃取精馏模拟的最佳条件

条件	原料进料量(g/min)	塔顶出料量(g/min)	塔板数	原料进料位置	溶剂进料位置	回流比	溶剂比
最佳值	2.00	1.00	75	50	5	8	9

第6章 萃取精馏实验研究

6.1 萃取精馏概述

化工分离过程中，经常遇到一些混合物，其待分离组分间沸点相差很小或者形成共沸物，若采用普通精馏的方法进行分离，困难很大或者不可能。如果向体系中加入某种高沸点的溶剂，往往会显著增大组分之间的相对挥发度，改善分离效果，减少能耗，降低生产成本，这就是萃取精馏技术^[75-77]。

萃取精馏作为一种分离近沸点混合物及其它低相对挥发度混合物的技术，在石油化工、制药工业中得到广泛的应用。萃取精馏时溶剂的选择占有十分重要的地位，早期的溶剂选取方法决定了其选择的范围较窄，从而使萃取精馏技术的应用受到限制。萃取溶剂探索方法的发展、萃取精馏系统的进一步优化及高效设备的采用，提高了萃取精馏系统的适用性、可控制性和操作性，使它与其它精密分离技术相比，显示出越来越明显的优越性。近年来，石油化工企业和制药企业都在尝试将萃取精馏技术应用于工业过程中，以此来改进、解决工业生产中的难题，提高石油化工及制药工业的效益^[78]。

萃取精馏塔由提馏段、精馏段和溶剂回收段组成，三段塔板数必须相互匹配才能达到最佳分离效果。其中溶剂回收段的塔板数主要取决于溶剂与塔顶馏出液组分的沸点差，原料进料位置主要跟原料组成有关^[79]。

6.2 实验分析条件

实验数据可用 SP-6800 色谱分析仪分析，采用热导池检测器，OV-101 柱，载气为氢气。操作条件如下：桥电流 120mA、汽化温度 250℃、热导温度 150℃、柱温 90℃。

6.3 实验装置

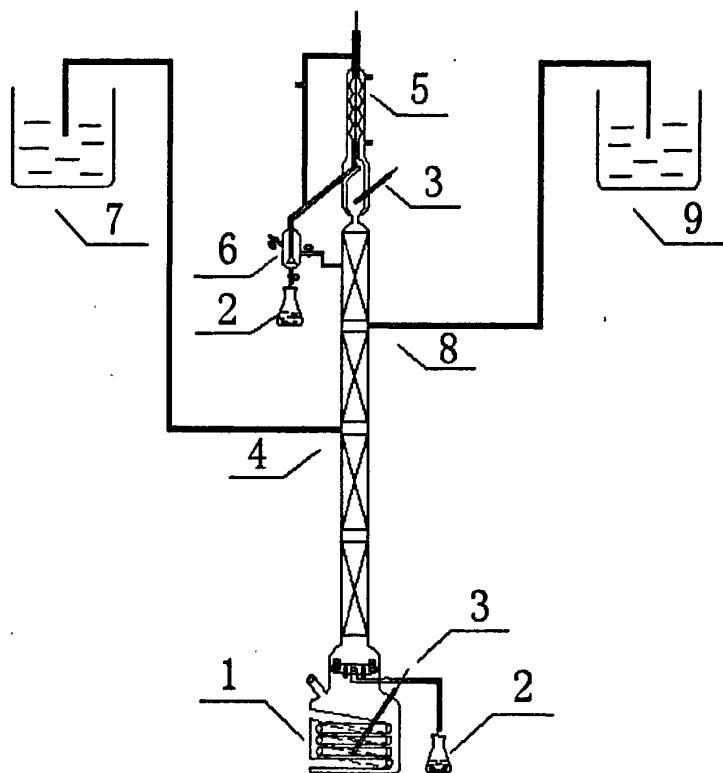


图6.1 萃取精馏塔

1-侧线出料再沸器 2-产品贮罐 3-温度计 4-原料进料口
5-冷凝管 6-稳冲器 7-原料贮罐 8-溶剂进料口 9-溶剂贮罐

采用萃取精馏法分离混合二氯苯，实验装置如图6.1所示。实验在常压下进行，塔内径为22mm，内装 $\Phi 3\text{mm}\times 3\text{mm}$ θ 型填料，经标准体系测定，该填料的等板高度HETP=27mm，采用TDGC2-1KVA接触调压器控制塔釜温度，通过SZCL型数显智能控温磁力搅拌器进行搅拌。

6.4 萃取精馏影响因素的研究

萃取溶剂是萃取精馏能否实现的关键因素，除此之外，萃取精馏分离效果还与原料组成、进料量、进料温度、进料位置，溶剂进料温度、进料位置，溶剂比，回流比，塔板数等因素有关。本章主要讨论塔板数、原料进料位置对分离效果的影响。

6.4.1 塔板数对分离效果的影响

和普通精馏一样，塔板数是影响萃取精馏分离效果的重要因素之一。塔板数过少，无法达到预定的效果；塔板数过多，不仅设备投资增加，操作费用也随之增大。

在原料进料量 F 为 2.00g/min、塔顶出料量 D 为 1.00g/min、溶剂比 S:F 为 1、回流比 R 为 3~4、溶剂进料位置 N_s 为第 4 块、原料进料位置中部偏下的条件下，考察塔板数 N 对分离效果的影响，实验结果如表 6.1、图 6.2、6.3 所示。

表 6.1 塔板数对分离效果影响的实验数据

塔板数	D 组成 (wt%)		间、对二氯 苯收率(η%)	W 组成 (wt%)		邻二氯苯 收率(η%)
	间、对二氯苯	邻二氯苯		间、对二氯苯	邻二氯苯	
30	68.93	31.07	69.60	30.11	69.89	69.23
33	70.13	29.87	70.81	28.84	71.16	70.49
37	71.00	29.00	71.68	27.97	72.03	71.35
41	71.63	28.37	72.32	27.32	72.68	72.00

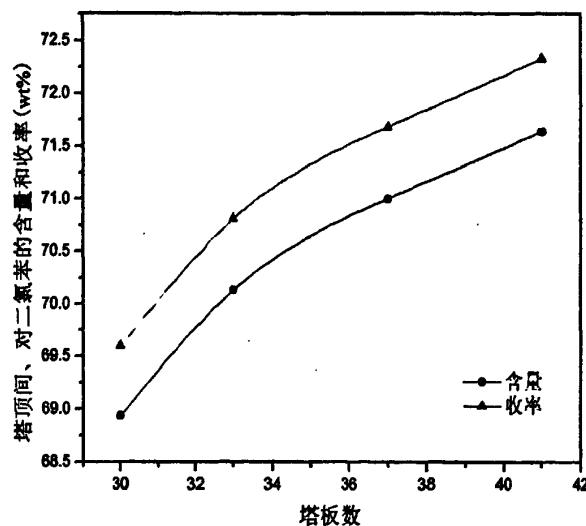


图 6.2 塔板数对间、对二氯苯含量和收率的影响

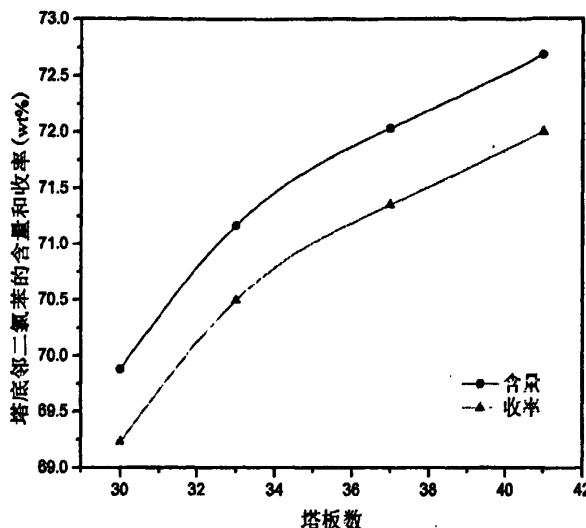


图 6.3 塔板数对邻二氯苯含量和收率的影响

由图 6.2、6.3 可知，随着塔板数的增加，塔顶间、对二氯苯的含量、收率，塔底邻二氯苯的含量、收率都逐渐增大。当塔板数为 41 块时，实际塔高为 1.1m，由于实验条件的限制，本文所考虑的最大塔板数为 41 块。

6.4.2 原料进料位置对分离效果的影响

在平衡线、操作线均已确定的条件下，选择哪一块塔板为原料进料板可使所需的塔板数最少，是涉及设备投资的问题。若原料进料板位置选择不当，则所需的塔板数增加。也就是说，在塔板数等其他条件确定的情况下，原料进料位置的选择会影响分离效果。

在塔板数 N 为 41 块、溶剂进料位置 N_s 为第 4 块、原料进料量 F 为 2.00g/min、塔顶出料量 D 为 1.00g/min、溶剂比 $S : F$ 为 1、回流比 R 为 3~4 的条件下，考察原料进料位置 N_f 对分离效果的影响，实验结果如表 6.2、图 6.4、6.5 所示。

表 6.2 原料进料位置对分离效果影响的实验数据

原料进 料位置	D 组成 (wt%)		W 组成 (wt%)		邻二氯苯 收率(η%)
	间、对二氯 苯	邻二氯苯	间、对二氯 苯	邻二氯苯	
22	71.46	28.54	72.14	27.67	71.65
26	71.63	28.37	72.32	27.32	72.00
30	71.03	28.97	71.71	27.93	71.39
33	69.87	30.13	70.54	29.14	70.20

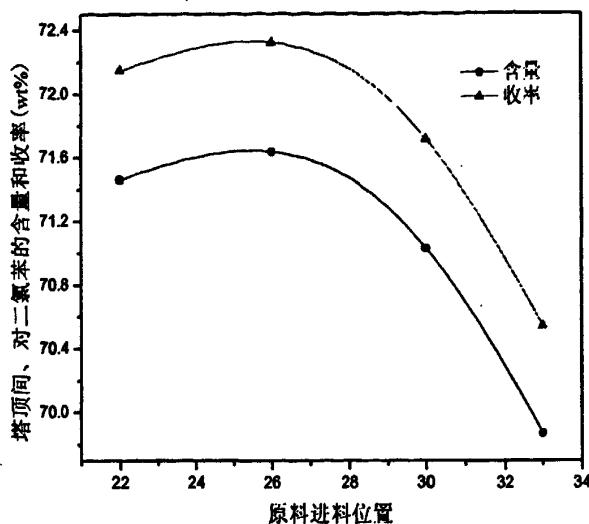


图 6.4 原料进料位置对间、对二氯苯含量和收率的影响

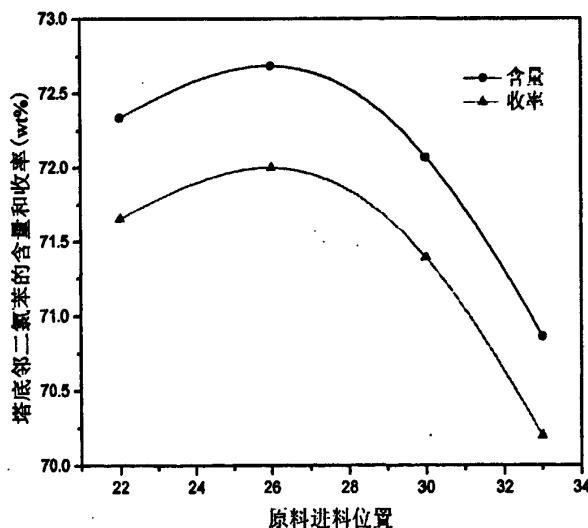


图 6.5 原料进料位置对邻二氯苯含量和收率的影响

由图 6.4、6.5 可知，随着原料进料位置的增大，塔顶间、对二氯苯的含量、收率，塔底邻二氯苯的含量、收率都先增后减。当原料进料位置为第 26 块时，塔顶间、对二氯苯的含量、收率，塔底邻二氯苯的含量、收率同时达到最高。

6.5 本章小结

以环丁砜为萃取溶剂，采用萃取精馏的方法分离混合二氯苯，当塔板数 N 为 41 块、原料进料位置 N_f 为第 26 块、溶剂进料位置 N_s 为第 4 块、原料进料量 F 为 2.00g/min、塔顶出料量 D 为 1.00g/min、溶剂比 $S:F$ 为 1 以及回流比 R 为 3~4 时，塔底邻二氯

苯的含量可达到 72.68%，收率为 72.00%，塔顶间、对二氯苯的含量可达到 71.63%，收率为 72.32%，气相分析谱图如图 6.6、6.7 所示。

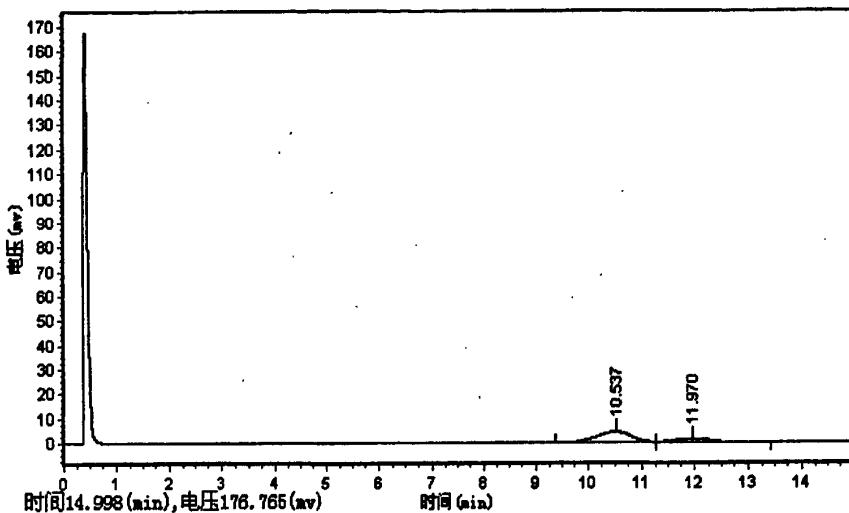


图 6.6 塔顶组分的气相分析谱图

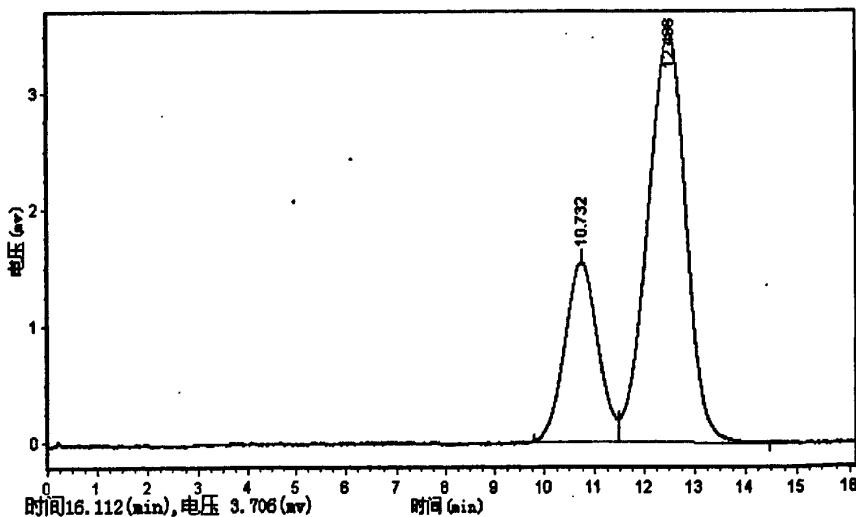


图 6.7 塔釜组分的气相分析谱图

本文所用的是 $\Phi 3\text{mm} \times 3\text{mm}\theta$ 型填料，该填料的等板高度 HETP=27mm。当塔板数达到 41 块时，实际塔高为 1.1m，进一步增加塔板数受实验室高度、塔釜体积等因素的限制，因此萃取精馏实验时所考虑的最大塔板数为 41 块。另外，考虑到实验成本及操作难度，萃取精馏实验时溶剂比保持不变(S:F=1)。在此条件下进行了模拟、实验研究，模拟和实验的条件对比、结果对比如表 6.3、6.4 所示。

表 6.3 萃取精馏模拟条件与萃取精馏实验条件的对比

条件	原料进料量(g/min)	塔顶出料量(g/min)	塔板数	原料进料位置	溶剂进料位置	回流比	溶剂比
模拟值	2.00	1.00	41	26	4	3	1
实验值	2.00	1.00	41	26	4	3~4	1

表 6.4 萃取精馏模拟结果与萃取精馏实验结果的对比

条件	D 组成 (wt%)		间、对二氯苯收率(η%)	W 组成 (wt%)		邻二氯苯收率(η%)
	间、对二氯苯	邻二氯苯		间、对二氯苯	邻二氯苯	
模拟值	72.39	27.61	73.09	26.66	73.34	72.65
实验值	71.63	28.37	72.32	27.32	72.68	72.00

由表 6.3、6.4 可知，在类似的条件下，模拟结果优于实验结果，但误差较小，表明实验结果正确可靠，这为进一步放大试验提供了依据。

第7章 结论及存在的问题

7.1 结论

本文查阅了有关二氯苯的国内外文献，总结了二氯苯的用途、生产状况、市场分析、生产方法以及提纯方法，提出了侧线出料精馏与萃取精馏结合分离苯氯化反应副产物的方法，现对本文的主要内容作以下总结：

(1)采用 Aspen Plus 软件对连续精馏进行模拟，考察了塔顶出料量、原料进料位置、回流比以及塔板数对分离效果的影响，以模拟所得到的数据为基础，进行了实验研究。建立了侧线出料精馏装置，对侧线出料精馏过程中的原料进料量、塔顶出料量、塔板数等影响因素进行了研究，结果表明：在原料进料量 F 为 2.00g/min 、塔顶出料量 D 为 0.20g/min 、塔板数 N 为 30 块，原料进料位置 N_f 为第 15 块，回流比 R 为 $3\sim 4$ 的条件下，可将原料中二氯苯的含量由 90.15% 提高到 99.87% ，收率为 99.70% 。

(2)根据溶剂选择原则以及查阅的文献，初步选择邻苯二甲酸二甲酯、甘油、N-甲基吡咯烷酮、环丁砜为萃取剂。采用单级循环汽液平衡釜测定了混合二氯苯在不同溶剂中的汽液平衡数据，通过计算加入不同溶剂后间、对二氯苯与邻二氯苯的相对挥发度 α_{ij} ，最终选择环丁砜作为萃取精馏的溶剂。

(3)采用 Aspen Plus 软件对萃取精馏进行模拟，考察了塔顶出料量、回流比、溶剂比以及塔板数对分离效果的影响，以模拟所得到的数据为基础，进行了实验研究。建立了萃取精馏装置，对萃取精馏过程中的塔板数、原料进料位置等影响因素进行了研究，结果表明：在原料进料量 F 为 2.00g/min 、塔顶出料量 D 为 1.00g/min 、塔板数 N 为 41 块、原料进料位置 N_f 为第 26 块、溶剂进料位置 N_s 为第 4 块、溶剂比 $S : F$ 为 1、回流比 R 为 $3\sim 4$ 的条件下，塔底邻二氯苯的含量可达到 72.68% ，收率为 72.00% ，塔顶间、对二氯苯的含量可达到 71.63% ，收率为 72.32% 。

7.2 存在的问题

由于实验条件的限制(如实验室高度、塔釜体积、实验成本、操作难度等)，萃取精馏实验的操作条件无法和萃取精馏模拟的最佳条件一致，因此分离效果未能达到预定目标。另外，以萃取精馏塔顶产品为原料，采用多级连续结晶法提取对二氯苯的工作有待进一步研究。

参考文献

- [1] 毕成良,高敏,闫丽娟等. 二氯苯下游产品的开发及发展趋势研究[J]. 天津化工, 2008,22(2):37-39.
- [2] 程能林. 溶剂手册[M]. 高等教育出版社,1994.
- [3] 孟翠敏. 对二氯苯的生产技术及应用前景[J]. 中国氯碱,2006,6:14-16.
- [4] 周长春,韩珩. 浅谈对二氯苯的开发[J]. 氯碱工业,2001,6:27-29.
- [5] 冯翊. 对二氯苯综论[J]. 氯碱工业,1997,10:19-21,26.
- [6] 王利香,张爱华. 以对二氯苯合成聚苯硫醚[J]. 氯碱工业,2000,7:28-29.
- [7] 刘春治. 二氯苯的应用、生产技术与市场分析[J]. 农化新世纪,2004,11:18-19.
- [8] 钱伯章. 邻二氯苯市场前景看好[J]. 精细化工原料及中间体,2004,8:37-38.
- [9] 郭颖,吴敬标. 国内二氯苯生产现状及今后发展之我见[J]. 化工生产与技术,2002, 9(4):31-33.
- [10]孙春晓,邢兆伍,胥敏一. 国内外二氯苯生产现状及技术进展[J]. 氯碱工业,1998,8: 32-34.
- [11]段正康,杨英顺,戴卫平. 邻二氯苯合成邻氯对硝基苯胺研究[J]. 染料工业,1996, 33(4):32-34.
- [12]郭国清,龙英才,王骄凌. 二氯苯异构体的合成、分离及应用进展[J]. 精细石油化工进展,2000,1(5):28-32.
- [13]杜淑琳. 间二氯苯的合成和应用[J]. 安徽化工,1998,24(2):7-9.
- [14]王东平,樊行雪,杨铁金等. 由间二氯苯合成 2,4-二氯苯胺[J]. 华东理工大学学报, 1996,22(3):255-259.
- [15]刘月芳. 对邻二氯苯国外生产与市场概述[J]. 南化科技信息,1993,1:66-70.
- [16]李培生. 对、邻二氯苯市场分析及生产工艺综述[J]. 中国氯碱,2000,10:15-19.
- [17]任相敏,刘颖. 二氯苯技术进展及市场前景[J]. 江苏氯碱,2001,3:18-20,24.
- [18]吕咏梅. 氯代芳烃生产现状与市场需求分析[J]. 化工技术经济,2006,24(11):38-42.
- [19]王怀钰. 二氯苯的制造[J]. 氯碱工业,2001,7:30-32.
- [20]崔小明. 对二氯苯的生产应用及市场前景[J]. 四川化工与腐蚀控制,2002,5(1): 53-57.
- [21]李群生,王宝华,宋春颖等. 精馏-结晶联合分离法分离挥发度相近物系[J]. 化工进展,2002,21(6):402-403.
- [22]茅惠萍. 对二氯苯生产技术及市场应用概述[J]. 上海化工,2000,25(17):24-26.
- [23]Wynn NP. Separate organics by melt crystallization[J]. Chemical Engineering

- Progress,1992,88:52-60.
- [24]Ulrich,Bierwirth,Henning. Solid layer melt crystallization[J]. Separation and Purification Methods,1996,25(1):1-45.
- [25]王车礼. 一种分离混合二氯苯的方法和装置[P]. CN1915946A,2007-02-21.
- [26]赵志广. 对位二氯苯生产和应用[J]. 中国氯碱,1997,12:18-22.
- [27]王勤. 乳化-结晶法精制对二氯苯[J]. 武汉化工学院学报,1996,18(2):33-36.
- [28]陈玉胜,李建勋,张祥福等. 水析结晶精制对二氯苯研究[J]. 化学工程,2000,28(4):25-27.
- [29]乐清华,涂晋林,苏继清等. 溶析结晶从混合二氯苯中分离对二氯苯的方法[P]. CN1118447C,2003-08-20.
- [30]Alfassi ZB,Mosseri S. Solventing out of electrolytes from their aqueous solution[J]. AIChE Journal,1984,30(5):874-876.
- [31]Mosseri S,Alfassi ZB. Separation of the KX-KXO-KXO system by “Solventing-out” processes[J]. Sep Sci and Tech,1983,18(2):165-174.
- [32]叶青,王车礼,裘兆蓉等. 减压精馏-熔融结晶耦合装置提纯人造麝香的研究[J]. 现代化工,2001,21(1):32-35.
- [33]David A,Gerry,Ka MN. Synthesis of crystallization-distillation hybrid separation process[J]. AIChE Journal,1997,43(7):1751-1762.
- [34]叶青,裘兆蓉,钟秦等. 用精馏-降膜结晶耦合技术提纯对二氯苯[J]. 精细化工,2005,22(5):362-364.
- [35]Yamaki. Process for separating para-dichlorobenzene from isomeric mixture of dichlorobenzenes[P]. US4762955,1998-08-09.
- [36]Pies. Process for isolation m-dichlorobenzene from mixtures of dichlorobenzene isomers[P]. US5436377,1995-07-25.
- [37]王海鹏,王训道,蒋登高. 二氯苯异构体的分离方法[J]. 中国氯碱,2008,1:31-33.
- [38]张惠兰. 氯苯生产中邻、对二氯苯的分离提纯方法[J]. 山西化工,1995,1:14-16,39.
- [39]庞琰玲,杨军. 间二氯苯的分离技术及其进展[J]. 化工进展,2001,4:19-20.
- [40]郭国清,龙英才,孙尧俊. 一种气相选择吸附分离混合二氯苯的方法[P]. CN1112226C,2003-06-25.
- [41]Pentling. Process for separating mixtures of m- and p-dichlorobenzene[P]. US5386067,1995-01-31.
- [42]Kaneshiki. Method for selective isolation of dichlorobenzene[P]. US4873383,1989-10-10.
- [43]顾正桂,林军,马振叶等. 萃取精馏和精馏结合分离混合二氯苯的模拟及试验研究

- [J]. 现代化工,2008,28(S1):82-85.
- [44]顾正桂,王琼. 混合二氯苯的萃取结晶分离方法[P]. CN1257872C,2006-05-31.
- [45]谢安俊,刘世华,张华岩等. 模拟软件——ASPEN PLUS[J]. 石油与天然气化工,1995,24(4):247-251.
- [46]刘雨虹. ASPEN PLUS 化工模拟系统在精馏过程中的应用[J]. 石油化工腐蚀与防护,2003,20(4):56-59.
- [47]赵琛琛. 工业系统流程模拟利器——ASPEN PLUS[J]. 电站系统工程,2003,19(2):56-58.
- [48]王焕煜,王仁远,许振良. Aspen Plus 在硫茚萃取精馏工艺中的应用[J]. 燃料与化工,2008,39(3):41-45.
- [49]陈敏恒,丛德滋,方图南等. 化工原理[M]. 化学工业出版社,2000.
- [50]Ukrit Sahapatsombud,Amornchai Arpornwichanop,Suttichai Assabumrungrat,et al. Simulation studies on reactive distillation for synthesis of tert-amyl ethyl ether[J]. Korean Journal of Chemical Engineering,2005,22(3):387-392.
- [51]Hao X,Djatmiko ME,Xu YY,et al. Simulation analysis of a GTL process using Aspen Plus[J]. Chemical Engineering & Technology,2008,31(2):188-196.
- [52]Venkataraman S,Chan Willie K,Boston Joseph F. Reactive distillation using ASPEN PLUS[J]. Chemical Engineering Progress,1990,86(8):45-54.
- [53]Luyben WL. Design and control of a fully heat-integrated pressure-swing azeotropic distillation system[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2008,47(8): 2681-2695.
- [54]王焕煜,王仁远,许振良. 硫茚萃取精馏分离的模拟计算[J]. 化学世界,2007,48(3):148-151.
- [55]陈钟秀,顾飞燕,胡望明. 化工热力学[M]. 化学工业出版社,2000.
- [56]张海鹏. 一氯化苯生产中氯化尾气的处理方法[J]. 中国氯碱,2006,4:37-38.
- [57]张竞,李润堂,康发仁等. 精馏操作知识问答[M]. 化学工业出版社,1980.
- [58]时钧,汪家鼎,余国琮等. 化学工程手册[M]. 化学工业出版社,1996.
- [59]Pretel EJ,Lopea PA,Bottini SB,et al. Computer-aided molecular design of solvents for separation processes[J]. AIChE Journal,1994,40(8):1349-1360.
- [60]宋海华,孙伟,王秀丽等. 萃取精馏溶剂选择的研究进展[J]. 化学工业与工程,2002,19(1):83-88.
- [61]刘海. 萃取精馏分离 C₈~C₁₄ 异构烃和环烷烃的溶剂选择[D]. 厦门大学,2007.
- [62]Jimenez L,Costa Lopez J. Solvent selection for a reactive and extractive distillation process by headspace gas chromatography[J]. Separation Science and Technology,

- 2003,38(1):21-37.
- [63]Luyben WL. Effect of solvent on controllability in extractive distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2008,47(13):4425-4439.
- [64]顾正桂,林军. 单级循环汽液平衡釜[P]. CN2772614Y,2006-04-19.
- [65]管小伟. 反应精馏和萃取精馏结合制备高纯度的二甲氧基甲烷[D]. 南京师范大学,2008.
- [66]顾正桂. 萃取精馏技术在资源综合利用过程中的应用[J]. 现代化工,2008, 28(9): 12-17,19.
- [67]徐少华. 我国二氯苯生产状况概述[J]. 内江科技,2003,6:19-19,21.
- [68]韩引. 用加盐萃取方法精制叔丁醇的研究[J]. 高桥石化,2001,16(1):15-18.
- [69]陈洪钫,刘家祺. 化工分离过程[M]. 化学工业出版社,1995.
- [70]张志刚,徐世明,李鑫刚等. 萃取精馏溶剂选择性的温度效应[J]. 化工学报,2004,55(10):1740-1742.
- [71]杨绪壮,屈一新. 反应精馏过程模拟——ASPEN PLUS 应用范例[J]. 内蒙古石油化工,2001,27(4):53-56,73.
- [72]Ivan D.Gil,Diana C.Botia,Pablo Oritiz. Extractive distillation of acetone/methanol mixture using water as entrainer[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009,48(10):4858-4865.
- [73]Yang Xiaojian,Yin Xuan,Ou Yang Pingkai. Simulation of 1,3-butadiene production process by dimethylfomamide extractive distillation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2009,17(1):27-35.
- [74]R.T.P. Pinto,M.R. Wolf Maciel,L. Lintomen. Saline extractive distillation process for ethanol purification[J]. Computers and Chemical Engineering,2000,24(27):1689-1694.
- [75]Zhou Rongqi,Duan Zhanting. Extractive Distillation with Salt in Solvent[J]. Tsinghua Science and Technology,1999,4(2):1477-1479.
- [76]胡兴兰,温守东,周荣琪. 萃取精馏溶剂筛选方法的评述[J]. 承德石油高等专科学校学报,2007,9(3):7-10.
- [77]Lei ZG,Li CY,Chen BH. Extractive distillation: A review[J]. Separation and Purification Review,2003,32(2):121-213.
- [78]侯俊峰,王秀芬. 萃取精馏分离甲醇和丙酮共沸物[J]. 黑龙江科技信息,2007,4: 109-109.
- [79]王海霞,吕效平. 碳酸乙烯酯萃取精馏分离 DMC-CH₃OH 恒沸物模拟[J]. 天然气化工,2007,32(5):19-22.

附录一 主要符号说明

G^E	超额自由焓, J/mol。
R	气体通用常数, J/(kmol·K); 回流比, 无量纲。
T	绝对温度, K。
x_i	液相中组分 i 的摩尔分数, 无量纲。
y_i	汽相中组分 i 的摩尔分数, 无量纲。
γ_i	组分 i 的活度系数, 无量纲。
g_{ij}	$i-j$ 分子间的交互作用能量, J/mol。
a_{12}	组分 1-2 的非随机混合特性常数, 无量纲。
F	原料进料量, g/min。
D	塔顶出料量, g/min。
N_f	原料进料位置, 无量纲。
N_s	溶剂进料位置, 无量纲。
N_T	理论板数, 无量纲。
α_{ij}	组分 i, j 的相对挥发度, 无量纲。
d	相对误差, 无量纲。

附录二 攻读硕士期间成果

1. 顾美娟,顾正桂,季小飞. 用萃取和结晶法提取茄尼醇的研究[J]. 计算机与应用化学, 2008,25(2):213-216.
2. 詹其伟,季小飞,顾正桂. 多功能盘管式汽液平衡釜[P]. CN201205465Y, 2009-03-11.
3. 周永兵,季小飞,顾正桂. 蛇管式侧线出料再沸器[P]. CN201205463Y, 2009-03-11.

致 谢

本文是在导师顾正桂教授的悉心指导下完成的，在此谨向顾老师表示衷心的感谢！

在此期间，感谢林军、马振叶、刘俊华、王春梅等老师给予的帮助！同时，感谢王琼、顾美娟、李柏、陈琦、李伟敏等师兄师姐的帮助；感谢周永兵、詹其伟、刘玲、黄杰军、吴如军、程莹莹等同学的帮助！

最后，感谢我的家人，感谢他们给予我物质和精神上的支持！

谨以此论文献给所有关心和帮助过我的人！