

工艺与设备

高纯乙腈回收精制工艺中 ■ 唑的脱除

熊 瑾

(中国石化公司上海石油化工有限公司, 上海 201208)

摘要:乙腈连续回收装置是与丙烯腈生产装置相配套的。通过合理利用 ■ 唑在脱氧塔精馏段上部积液的特性,调整乙腈连续回收技术中脱氧塔部分的工艺条件和操作条件,采用从精馏段上部液相抽出含较高浓度 ■ 唑物料、在脱氢氰酸塔的精馏段上部增加一个液相抽出口的方法,解决了乙腈产品中 ■ 唑含量超标的问题,达到制取高纯乙腈的目的。

关键词:乙腈; ■ 唑; 回收

中图分类号: TQ226.61

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)04-0046-03

Removal of oxazole in recycle and purification process of highly pure acetonitrile

XIONG Jin

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: Acetonitrile continuous recovery plant is a subsidiary part of acrylonitrile production unit. Based on the characters of oxazole concentration in the upper rectification column, the process and operation conditions of the decyanogen column in the process of acetonitrile continuous recovery are adjusted, and an additional outlet was installed on the upper rectification column, where a liquid stream with high concentration of oxazole was drawn out. After the reformation, excessive oxazole in the acetonitrile product was avoided and highly pure acetonitrile produced.

Key words: acetonitrile; oxazole; recovery

乙腈(ACN)是丙烯氨氧化生产丙烯腈(AN)的主要副产物之一,质量分数约为丙烯腈主产物的3%左右,并含有 ■ 唑等杂质。世界各国丙烯腈生产装置约有90%采用美国BP公司专利技术,国内引进的丙烯腈生产装置大都采用该技术,因此乙腈连续回收配套新工艺的研究必须与BP公司专利技术的主流程配接,并以降低碱性污水量,提高乙腈回收率、产品纯度和过程连续化为目标。国外有多种提纯粗乙腈的典型工艺:①采用精馏法脱除大部分氢氰酸(HCN),化学处理脱除微量氢氰酸,减压加压组合脱水,成品塔侧线抽出成品的工艺^[1],有效地脱除了大部分杂质,得到纯度较高的乙腈产品,但此方法未考虑杂质 ■ 唑的脱除,不能消除 ■ 唑对产品质量的影响。②采用水萃取脱除 ■ 唑的方法,从萃取精馏塔的上部脱除 ■ 唑和水-乙腈的混合物,从萃取精馏塔的下部得到乙腈^[2],但用此方法脱除 ■ 唑造成了乙腈的较大损失。③已脱除水分的乙腈经过臭氧处理,使 ■ 唑等杂质形成氧化物,再经过一个填充了分子筛的塔器除去氧化物和过量臭氧,从而获得高纯度乙腈^[3],用此方法得到的乙腈纯度很高,能符合紫外分光光度计、电解分析研究、DNA化学和高

性能液相色谱仪的使用要求,但必须在除去水分和大部分杂质的基础上,再增加臭氧处理和分子筛吸附2个步骤,产品成本较高。

乙腈连续回收技术的关键是合理地解决乙腈脱水以及微量氢氰酸、丙烯腈和丙腈的分离。中国石化上海石油化工有限公司曾在1987年成功开发了由脱氢氰酸、化学处理、减压蒸馏、加压蒸馏组成的“乙腈连续精制回收新工艺”,并成功地在工业生产装置中得到了应用。随着产品用途的进一步拓展,用户对产品质量的要求不断提高,对乙腈产品中 ■ 唑含量的要求非常苛刻(要求 ■ 唑质量分数 < 0.01%),因此对装置脱除 ■ 唑的能力有了更高的要求;另外在实际生产过程中,来自丙烯腈装置粗乙腈料的 ■ 唑质量分数往往高达0.5%。在乙腈精制过程中,粗乙腈中的微量 ■ 唑会在系统中循环累积,最终影响产品质量。为此,笔者在原乙腈连续回收、精制工艺的基础上改进、提高装置脱除 ■ 唑的能力,强化各分离单元对 ■ 唑的脱除能力,对进一步完善国产化乙腈回收、精制成套技术和今后的生产达标、高纯度乙腈产品生产具有重要的现实意义。

收稿日期: 2005-01-25

作者简介: 熊瑾(1964-),女,大学,高级工程师,主要研究方向为分离工程,021-68462197-6416, xiongjin@sript.com.cn。

1 工艺流程

乙腈连续回收工艺流程由脱氰塔、化学处理装置、减压共沸塔、加压共沸塔 4 个部分组成。高纯乙腈精制技术的新工艺流程图见图 1。

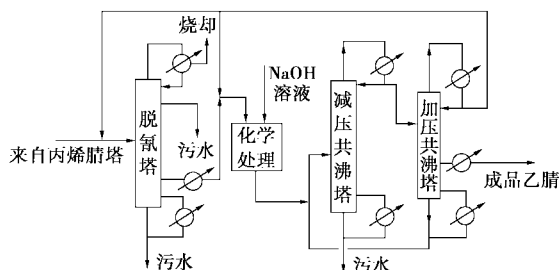


图 1 高纯乙腈精制技术的新工艺流程图

来自丙烯腈装置的粗乙腈料(乙腈质量分数约为 50%)是一种碱性(pH 值 = 10)的棕黑色黏稠液体,直接送入脱氰塔,从塔顶蒸出的大部分氢氰酸送烧却处理工序。在脱氰塔精馏段增加轻组分抽出口以脱除微量■唑,消除其在系统中累积的影响;提馏段侧线气相抽出氢氰酸质量分数 < 0.4%、水质量分数约为 35%、含少量丙烯腈的乙腈料液,送往化学处理装置,乙腈质量分数 < 0.2% 的釜液直接送污水处理工序。侧线气相抽出料在化学处理装置中与一定量的、质量分数为 40% 的氢氧化钠溶液混合,在一定的 pH 值及温度条件下,料液中的丙烯腈和氢氰酸反应,生成稳定的高沸点物质——丁二腈,从而很容易分离。同时由于在过量氢氧化钠的存在下,剩余的游离氢氰酸以氢氰酸钠的形式存在,这样它们都可以在后续的减压精馏过程中被除去。

化学处理后的乙腈料液分为两相,分别从不同板位进入减压共沸蒸馏塔分离丙腈并脱除部分水。从塔顶蒸出含水质量分数为 10% 并含有少量丙酮的乙腈馏分,釜液中含少量丙腈、乙腈、丁二腈、氢氰酸钠等重组分的水溶液排至污水处理工序,杂质■唑随乙腈物料从塔顶蒸出进入后续设备。含水质量分数为 10% 的顶料送往加压共沸塔,从塔顶脱除■唑,乙腈料液送回脱氰塔回收乙腈。由减压、加压共沸蒸馏共同完成乙腈脱水的任务,由脱氰塔、加压塔共同完成脱除■唑的任务,从提馏段侧线气相抽出高纯度成品乙腈,釜液返回减压共沸塔。

2 微量■唑分离的过程分析

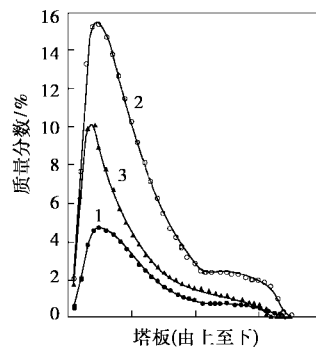
微量■唑的分离是由脱氰塔、减压塔、加压共沸塔 3 个部分共同完成的。氢氰酸、■唑、丙烯腈、乙

腈、水的正常沸点分别为 27.0、69.5、77.4、81.6、100℃,■唑和氢氰酸是系统物料中的轻组分杂质。在乙腈精制流程中,只有脱氰塔顶部的不凝气体作为轻组分杂质排放。■唑的沸点较接近于丙烯腈和乙腈的沸点,要把■唑作为轻组分随氢氰酸一起脱除,将严重影响乙腈的回收率,同时对分离设备也提出了极其苛刻的要求。因此,在传统的乙腈精制过程中,粗乙腈中的微量■唑除一部分从脱氰塔顶脱除外,其余部分都从脱氰塔提馏段侧线气相抽出,在系统中循环累积,最终会影响产品质量。改进后的新技术通过专业计算软件对流程进行了模拟计算,合理地利用了■唑作为系统物料中的轻组分,在脱氰塔精馏段上部、加压塔顶部积液的特性,在加压塔顶部将系统中含有累积的高浓度■唑的乙腈料液返回脱氰塔,并在脱氰塔的精馏段上部增加一个液相抽出口,使系统中累积的大部分■唑与氢氰酸、水和少量乙腈作为轻组分抽出,从而合理地解决了乙腈产品中■唑含量超标的问题,达到在确保较高乙腈回收率下制取高纯乙腈的目的。

3 模拟计算结果

3.1 ■唑气相组成随塔板位置的变化

保持原工艺的操作压力、塔顶回流温度和其他设计参数基本不变,笔者分别对以下 3 种情况下■唑在脱氰塔中的分离情况进行了计算机模拟计算:①采用原工艺,进料中乙腈质量分数以 50%、■唑质量分数以 0.5% 计;②采用原工艺,进料中乙腈质量分数以 50% 计,■唑质量分数以系统中■唑因循环累积而使浓度增高后(极限恶劣条件)的 1.5% 计算;③采用新工艺,塔进料中乙腈质量分数以 50% 计、■唑质量分数以 1.5% 计算,采用在精馏段侧线液相抽出含较高浓度■唑的物料作为废水排放的新



1—原工艺,■唑质量分数以 0.5% 计;2—原工艺,■唑质量分数以 1.5% 计;3—新工艺,■唑质量分数以 1.5% 计

图 2 ■唑气相组成随塔板位置的变化

工艺。上述 3 种情况下 ■ 唑在塔内的气相分布见图 2。

3.2 不同工艺条件的数据对比

当脱氰塔进料中 ■ 唑质量分数以 1.5% 计算时,从计算结果看,脱氰塔提馏段侧线气相抽出乙腈物料中 ■ 唑质量分数的变化如表 1 所示。

表 1 脱氰塔提馏段侧线气相抽出乙腈物料中的

	■ 唑质量分数 %		
	原工艺		新工艺
进料	0.5	1.5	1.5
出料	0.56	1.90	0.55

可见,采用在精馏段侧线液相抽出含较高浓度 ■ 唑的物料作为废水排放的新工艺后,提馏段气相侧线抽出乙腈物料中 ■ 唑的质量分数明显降低至原工艺进料中 ■ 唑质量分数较低时的水平;而在进料中 ■ 唑质量分数低时,新工艺的 ■ 唑脱除率增加了 70% 以上,较好地阻止了 ■ 唑在系统中的循环累积。

4 工业应用

笔者对采用乙腈连续回收技术的中国石化股份公司齐鲁分公司腈纶厂 1 400 t/a 的乙腈装置进行了技术改造,根据系统中 ■ 唑的分离特性,分别对装置的脱氰塔和系统返料部分进行了改造。

4.1 脱氰塔

在原脱氰塔的基础上,在精馏段上部增加一个液相抽出口,抽出较高浓度的 ■ 唑。

4.2 系统返料部分

将原装置中由加压塔顶部返回减压塔进料的一股含有水和轻组分杂质的物料改为返回脱氰塔进料,将在系统中累积的含有较高浓度 ■ 唑的乙腈液返回脱氰塔,从脱氰塔顶部将 ■ 唑脱除。

4.3 产品组成

由于 ■ 唑的标准试剂极难获取,因此在生产装置的实际运行过程中,检验装置脱除 ■ 唑能力的惟

一检测点是成品中微量 ■ 唑的含量。

装置改造前,由于 ■ 唑在系统中的长期累积,杂质 ■ 唑的质量分数可高达 0.5% 以上,乙腈产品纯度不稳定,在 99% 以下,严重影响产品的销售和应用。改造后,产品质量稳定、纯度高、回收率高,达到了高纯乙腈的出口要求,产品质量见表 2。

表 2 装置改造后生产的乙腈产品质量

检测指标	检测结果
产品外观	无色
色度/黑曾	10
乙腈质量分数/%	> 99.9
丙烯腈质量分数/%	< 0.0005
丙酮质量分数/%	< 0.0005
内腈质量分数/%	< 0.03
总氰质量分数/%	0.0002 ~ 0.0003
水质量分数/%	< 0.05
■ 唑质量分数/%	< 0.005
乙腈回收率/%	> 90

可见,在原乙腈连续回收技术的基础上,适当调整脱氰塔和加压塔部分的工艺条件和操作条件,采用在加压塔顶部将含有累积的高浓度 ■ 唑的乙腈液返回脱氢氰酸塔、在脱氢氰酸塔的精馏段上部增加一个液相抽出口,有效地阻止了 ■ 唑在系统中的循环累积,较好地解决了高纯乙腈中微量 ■ 唑的分离问题,保证了较高的乙腈回收率。此工艺适合国内现有装置的改造。

参考文献

- [1] The Standard Oil Company. Process for the continuous recovery of acetonitrile[P]. EP 55920A2, 1982 - 07 - 14.
- [2] Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha. Process for purification of crude acetonitrile[P]. US 4308108, 1981 - 12 - 29.
- [3] Cryodyne Technologies Inc. Method of purification of acetonitrile[P]. US 5426208, 1995 - 06 - 20. ■

2004 年《现代化工》增刊征订

《现代化工》编辑部已于 2004 年 7 月 30 日出版 1 期增刊。该期增刊共刊载论文 69 篇,其中“技术进展”28 篇、“科研与开发”26 篇、“工艺与设备”5 篇、“环保与安全”5 篇和“知识介绍”5 篇,总页码 235 页。售价 40 元/本(含邮费),欲购请从速。《现代化工》订户 5 折优惠。

电话:总机 010 - 64444090/4095/4015,分机 837 ~ 842 传真:010 - 64437104 E-mail: mci@cheminfo.gov.cn
汇款请寄:北京安外小关街 53 号《现代化工》编辑部(100029) 请注明:现代化工 2004 增刊