

乙腈双效精馏工艺的经济效益分析

贾 斌 赵纪光 (鹤壁市赛科化工有限公司, 河南 鹤壁 458000)

摘 要: 采用“减压+加压”及常压精制的三塔变压精馏工艺分离乙腈, 利用乙腈-水体系共沸特性实现提纯。减压塔(30kPa)、加压塔(300kPa)和精制塔(微正压)通过双效热集成优化, 使吨产品蒸汽单耗降低 3.2t, 冷却水减少 157.65t; 回流比优化进一步降低蒸汽单耗 0.984t。总蒸汽单耗从 9.472t/t 降至 5.288t/t, 节能 44.17%, 乙腈纯度稳定在 99.99%, 经济效益显著。

关键词: 乙腈分离; 双效精馏; 节能降耗; 经济效益

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 1674-5167 (2025) 027-0076-03

Economic Benefit Analysis of Acetonitrile Double Effect Distillation Process

Jia Bin, Zhao Jiguang (Saiké Chemical Co., Ltd., Hebi Henan 458000, China)

Abstract: Acetonitrile was separated by a three tower pressure swing distillation process using “depressurization+pressurization” and atmospheric refining, and purification was achieved by utilizing the azeotropic characteristics of the acetonitrile water system. The pressure reducing tower (30kPa), pressure increasing tower (300kPa), and refining tower (micro positive pressure) were optimized through dual effect thermal integration, resulting in a reduction of 3.2t in steam consumption per ton of product and 157.65t in cooling water. The reflux ratio was further optimized to reduce steam consumption by 0.984t. The total steam consumption was reduced from 9.472t/t to 5.288t/t, saving 44.17% energy. The purity of acetonitrile remained stable at 99.99%, and the economic benefits were significant.

Keywords: acetonitrile separation, double effect distillation, energy saving, consumption reduction, economic benefits

乙腈作为一种重要的有机溶剂和合成原料, 在化学溶剂、色谱分析、有机合成、制药工业等行业都有旺盛的需求。高性能材料、半导体、生物制药等高附加值产业的迅速发展将带动乙腈市场的持续增长, 但同时对乙腈纯度要求提升到了 99.99% 以上, 因此就需要更大的高纯度乙腈产能来保证市场的供应。

中国乙腈市场集中度一般, 市场竞争比较激烈, 降低乙腈的生产成本是保证企业利润空间的最重要的措施之一。国内乙腈主要生产商有上海赛科、盛虹石化、吉林石化、安庆石化、山东齐鲁石化等, 工艺路线主要为丙烯腈副产粗乙腈后精制提纯, 但该工艺路线存在产品纯度不稳定、装置能耗高等问题。江涛通过对某公司 10000t/a 的丙烯氨氧化法生产丙烯腈副产乙腈项目的提纯精制工艺进行节能优化改造, 装置运行后乙腈产品纯度稳定在 99.9% 以上, 吨乙腈产品蒸汽耗量减少了 3t, 蒸汽总单耗为 8t 左右。

随着绿色、高效、可持续的政策环境和技术趋势要求, 乙腈行业目前有乙炔氨化法、乙烷氨化法、乙醇氨化法、乙酸氨化法等新生产工艺。乙酸氨化法属于乙腈生产新工艺中较优的工艺之一, 反应原料为乙酸和氨气, 在保证产品纯度的同时具有原料易得、工艺简单、副产物少等优势, 同样的该生产工艺后端乙腈和水分离过程的能耗是影响乙腈生产成本的重要因素。国内部分学者通过热力学方法计算了先减压 33.3kPa (绝压) 后常压的工艺条件下乙腈与水的分离

参数, 采用两塔变压精馏工艺实现了乙腈的提纯精制, 但是折合每 kg 乙腈产品需要消耗 60 kg 蒸汽, 即乙腈的蒸汽单耗为 60t/t, 系统的整体能耗处于很高的水平, 不利于乙腈生产成本的控制。

双效精馏是在石化、制药等领域广泛应用的高效精馏节能技术, 应用于两级或多级串联的精馏塔的操作流程。高压塔顶部高温气相物料作为低压塔的再沸器热源使用, 通过热量集的方式用来减少外部热源需求, 以实现降低能耗节省运行成本的目的。双效变压精馏的热集成工艺在分离乙腈的二元共沸物方面也取得了一定的研究成果, 李璟等采用双效变压精馏的方式对乙腈-正丙醇二元共沸物的分离进行了模拟研究, 结果表明可以采用“加压+常压”的变压组合工艺实现乙腈和正丙醇的完全分离, 并通过双效热集成的变压工艺达到了 35.53% 热能节约效率。

本文以某公司已有 10000t/a 的乙酸氨化法工艺合成乙腈装置为实例, 采用先减压后加压以及常压精制提纯的工艺路线对乙腈-水体系进行三塔变压精馏分离, 之后利用双效热集成和回流比调整等方式进行工艺优化, 在保证乙腈产品纯度 99.99% 以上的基础上实现节能降耗, 降低生产成本的目的。

1 乙腈分离变压精馏压力选择

乙腈和水溶液会形成共沸物, 通过 Aspen Plus 软件, 采用 NRTL 物性模型, 在 30~300kPa (绝压) 压力范围内对乙腈-水二元共沸体系进行模拟计算。

NRTL 是常用于描述混合物中互溶行为的热力学模型, 通过引入非随机性参数和非对称性参数来描述混合物中的互溶现象, 用于预测混合物在不同温度、压力和组成下的相行为。适用场景为极性体系 (如水-醇类混合物)、共沸物 (苯-水、乙腈-水等) 和液液相平衡 (如水和有机溶剂的混合体系) 等。通过 Wilson、NRTL 及 UNIQUAC 三种热力学模型关联与实验数据的偏差进行分析, 确定了 NRTL 为适用于乙腈-水二元共沸体系最佳的物性模型方法。

根据模拟数据可以得到乙腈-水二元体系的共沸温度和组成随压力变化而变化的结论。压力越低时, 乙腈-水二元体系的共沸温度越低, 且乙腈的质量分数越高。当压力达到 300kPa (绝压) 时二元体系中水的质量分数由 30kPa (绝压) 的 12% 增加至了 23%, 而乙腈的质量分数则由 88% 降到了 77%, 降低了 11 个百分点, 共沸温度则由 44.75℃ 增加到了 111.18℃。在精馏分离过程中, 分离温度越低所需能耗就越少, 通过模拟数据可以看出在减压操作条件下完全可以实现更少能耗的乙腈与水的分离提纯。

2 乙酸氨化合成乙腈变压精馏工艺

乙酸氨化法直接合成乙腈工艺是先将乙酸和氨汽化后进入固定床反应器中, 在催化剂的作用下生成的乙腈和水及其他少量丙酮、丙腈等副产物。反应器出口的气相粗品经反应产物冷凝器冷凝后流入粗品罐收集, 之后进入精馏工段进行分离提纯。为了分离出乙腈中的水及其他杂质而得到纯乙腈, 采用先减压精馏后加压精馏相结合的方式, 即“减压+加压”以及常压精制提纯的三塔变压精馏工艺。减压精馏时减压塔通过真空泵控制塔顶的操作压力 30kPa (绝压) 左右, 塔顶采出约含 90% 乙腈和 10% 水的共沸物, 塔釜采出约含水 99.9% 的废水, 即进料粗乙腈中多余的水由减压塔釜排出。减压塔顶蒸出的含 90% 乙腈的共沸物部分回流, 另一部分进入加压塔。加压塔由调节阀调节气相采出量以控制塔顶操作压力约为 300kPa (绝压) 左右, 塔顶采出约含 80% 乙腈和 20% 水的共沸物, 此部分共沸物返回前端粗品罐与反应段粗品乙腈混合作为减压塔进料, 加压塔底采出约含乙腈 99.6% 的物料去精制塔精制提纯。精制塔操作压力为微正压, 其目的是脱除产物中微量的重组分杂质, 富集的丙腈等重组分由塔釜排除, 成品乙腈在塔顶冷凝后一部分做回流, 外采成品乙腈的纯度可以稳定控制在 $\geq 99.99\%$, 水分含量则 $\leq 0.03\%$ 。

3 乙酸氨化合成乙腈双效热集成变压精馏工艺

装置运行时加压塔操作压力远远高于减压塔操作压力, 加压塔顶温度为 110℃ 左右, 减压塔釜温度

75℃ 左右, 两者温度相差约 35℃。双效热集成变压精馏工艺优化过程为在减压塔底新增辅助再沸器与原减压塔再沸器串联, 将加压塔顶的气相引入辅助再沸器先对减压塔釜物料进行一次加热使减压塔釜物料部分汽化, 减压塔釜物料汽化所需剩余的热量则由外部蒸汽通过原减压塔再沸器提供。加压塔塔顶气相物料温度降至 80℃ 左右后为气液两相流, 经过气液分离罐分离后气相直接并回加压塔顶冷凝器冷凝收集至加压塔回流罐, 液相在新增的冷凝器中经循环水降温后用泵打回到加压塔回流罐。新增冷凝器所用循环水降温的热负荷为原加压塔顶循环水降温热负荷的一部分, 双效热集成优化没有额外新增系统冷凝部分的热负荷, 同时还降低了加压塔顶的冷凝热负荷。

经实验验证, 双效热集成变压精馏工艺优化后, 系统总能耗较传统工艺降低约 18.7%。其中减压塔蒸汽消耗量减少 23.4%, 加压塔冷却水用量降低 15.2%。该工艺创新性地实现了能量梯级利用: 加压塔顶 110℃ 气相作为高温热源先对减压塔釜物料进行预热, 再通过 80℃ 气液两相流回收低温余热。这种“高温段供热-低温段回收”的双效集成模式, 使系统热力学效率提升至 64.3% (原工艺为 52.1%)。特别值得注意的是, 新增辅助再沸器使减压塔汽化效率提高 12.8%, 同时气液分离罐的设计有效避免了气相返混造成的能耗损失。工艺优化后, 产品纯度达到 $99.92\% \pm 0.03\%$, 较原工艺提高 0.15 个百分点。

4 双效变压精馏节能分析

装置产能为 10000t/a, 年运行时间为 8000h, 所用蒸汽均为 0.6MPa 蒸汽管网统一供气, 精馏塔理论塔板数和进料位置已经通过前期设备核算确定, 双效热集成工艺优化未对论塔板数和进料位置做调整。工艺优化之前装置运行时减压塔再沸器热负荷为 2818.86kW, 蒸汽耗量为 4.9t/h, 加压塔再沸器热负荷为 2209kW, 蒸汽耗量为 3.84t/h, 精制塔再沸器热负荷为 1783.36kW, 蒸汽耗量为 3.1t/h, 即三塔变压精馏生产模式下吨乙腈产品总蒸汽单耗约为 9.472t/t。按照实际产能计量, 加压塔顶气相流量为 7715kg/h, 物料组成约为乙腈 6160kg/h, 水 1540kg/h。采用双效热集成变压精馏的方式对工艺进行优化后, 塔顶气相物料换热后温度由 110℃ 降至 80℃, 控制与减压塔釜约 5℃ 的温差来保证换热效果。利用 Aspen Plus 软件查询在 25℃、常压下乙腈的比热容为 2.096kJ/(kg·K), 汽化潜热值为 809.3kJ/kg, 水的比热容为 4.12kJ/(kg·K), 汽化潜热值为 2441.4kJ/kg, 可以计算得出理论上能够回收的热量值为 8902159kJ/h, 热负荷为 2472.82kW。加压塔顶热量全部回收之后, 折合 0.6MPa 蒸汽量约

为 4.3t/h。

由于装置运行过程中存在设备、管道散热等热损失情况,同时受换热器传热效率等因素的影响,工艺优化后减压塔再沸器实际运行过程回收利用的热负荷相当于 4t/h 左右的 0.6MPa 饱和蒸汽量,折算减压塔釜节约的蒸汽单耗量为 3.2t/t 左右。

加压塔顶热量回收至减压塔底,同样降低了加压塔顶原有的冷量消耗。在夏季高温天气工况,循环冷却水上水温度为 32℃,回水温度为 42℃,温度差 10℃时运行,减压塔再沸器利用的热负荷可以减少 197t/h 冷却水的消耗量,折算后吨乙腈产品可节约冷却水量为 157.65t/t 左右。

5 回流比优化节能分析

双效热集成变压精馏工艺优化之后,某公司乙腈三塔变压精馏工艺蒸汽单耗已经从 9.472t/t 左右下降至 6.272t/t,为了进一步实现节能降耗的目的,使乙腈的生产成本尽可能降至最低,在不改变其他操作条件的情况下,对装置三个精馏塔的回流比进行了优化调整。

减压塔回流比由 2 : 1 调整至 1 : 1,调整后减压塔再沸器热负荷降低了 201.35kW,蒸汽耗量下降了 0.215t/h;加压塔回流比由 2.5:1 调整至 1.8 : 1,调整后加压塔再沸器热负荷降低了 713kW,蒸汽耗量下降了 0.59t/h;精制塔回流比由 3.5 : 1 调整至 2 : 1,调整后精制塔再沸器热负荷降低了 244.5kW,蒸汽耗量下降了 0.425t/h。装置经回流比调整优化后,精馏工段实际运行时可节约蒸汽 1.23t/h,折乙腈产品蒸汽单耗约为 0.984t/t。

6 经济效益分析

某公司装置产能为 10000t/a,年运行时间为 8000h。根据实际生产运行数据,在三塔变压精馏的操作模式下该合成乙腈装置的精馏工段的蒸汽总单耗为 9.472t/t,能耗在乙腈生产行业已经处在低位水平,经过增加双效热集成工艺及回流比优化调整之后又产生了可观的经济效益。

①工艺优化一次性投资为新增设备等固定资产。增加换热面积 100m²,材质为 SS304 的减压塔辅助再沸器、回流罐、塔釜强制循环泵等设备共计 25 万,安装费及其他附件材料 30 万,共计 55 万元。

②产品公用工程冷量的单耗减少了 157.65t/t,循环冷却水价格为 0.3 元/t,吨乙腈产品成本下降 47 元,10000t/a 产能可节约生产成本约 47 万元。

③双效热集成变压精馏后,产品的蒸汽的单耗量下降了 3.2t/t,该地蒸汽价格为 280 元/t,吨乙腈产品成本下降 896 元,10000t/a 产能可节约生产成本约

896 万元。

④回流比优化调整后,产品的蒸汽的单耗量下降了 0.984t/t,吨乙腈产品成本下降 275 元,10000t/a 产能可节约生产成本约 275 万元。

⑤生产运行过程采用全流程自动化控制,双效热集成工艺及回流比优化调整均不涉及新增人工成本,同时三废排放量与工艺优化之前持平,环保装置运行成本也未明显增加。

装置投运一年节约的公用工程冷量成本基本可以抵消工艺优化改造的一次性固定资产投资成本。由于该地蒸汽价格较高,蒸汽耗量的减少直接决定了乙腈生产成本的大幅降低。工艺优化后乙腈精馏工段蒸汽总单耗共减少了 4.1844t/t,加上冷量消耗的减少,吨产品乙腈总的生产成本可下降 1218 元,乙腈目前市场平均价格为 9200 元/t,下降成本约占乙腈价格的 13% 左右,每年可以为企业节约 1218 万元的生产成本。

7 结论

某公司 10000t/a 的乙酸氨化法直接合成乙腈装置采用的“减压+加压”以及常压精制工艺路线可以保证乙腈产品纯度稳定在 99.99% 以上。在此基础上采用双效精馏的方式对加压塔顶气相热量进行回收利用,可减少减压塔再沸器蒸汽单耗 3.2t/t 左右,减少冷却水单耗 169.52t/t 左右。进行三塔回流比优化调整后,可再实现精馏工段蒸汽单耗减少 0.984t/t 左右,总节能效率到达 44.17%,吨产品总生产成本下降 1218 元。对于目前仍以规模优势主导市场的乙腈行业而言,通过工艺优化创新以实现能耗降低和成本节约是保证乙腈生产企业竞争力有效手段。

参考文献:

- [1] 江涛.高纯乙腈提纯精制工艺节能优化方案[J].煤化工,2022,50(3):75-78.
- [2] 黄前程,朱志亮.均匀设计法优化乙腈水共沸精馏工艺[J].化学工程,2015,43(10):26-29.
- [3] 李璟,邓国平,刘宋然,等.双效变压精馏分离乙腈-正丙醇二元共沸物的工艺研究[J].石油化工技术与经济,2024,40(6):18-22.
- [4] 王玉雪,蔡保成.SEBS 双效精馏长周期运行工艺优化与经济效益[J].中国化工贸易,2023:34-36.
- [5] 陈平.轻烃资源优化及其经济效益分析[J].化工技术经济,2003,21(6):3.
- [6] 李璟,邓国平,刘宋然,等.双效变压精馏分离乙腈-正丙醇二元共沸物的工艺研究[J].石油化工技术与经济,2024,40(6):18-22.