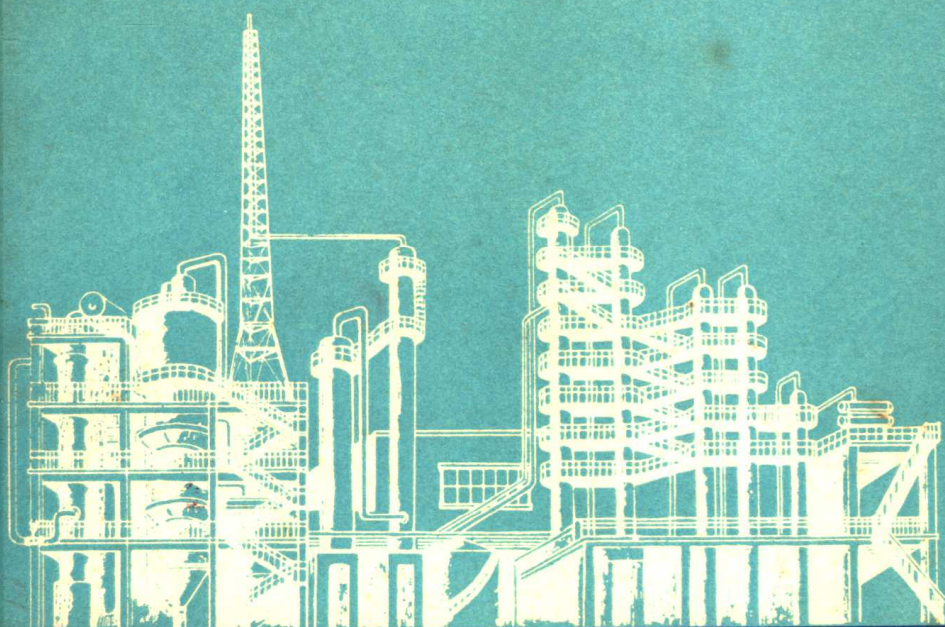




丙烯腈生产工艺与操作

燃料化学工业出版社

丙烯腈生产工艺与操作

大庆石油化工总厂 北京化工学院 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

本书叙述了以丙烯为原料采用氨氧化法生产丙烯腈的生产过程。其中对于生产原料、生产过程的基本原理、工艺条件、工艺流程、设备结构、操作、事故处理及安全技术作了比较详细的介绍。书后还附有丙烯腈生产中的有关计算和丙烯腈生产中原料及产品的物理化学常数。

本书可供从事丙烯腈生产的工人阅读，也可作为从事石油化工的工人、技术人员的参考书。

丙烯腈生产工艺与操作

(内 部 发 行)

大庆石油化工总厂 北京化工学院 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

北 京 印 刷 八 厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092\frac{1}{32}$

印张 $5\frac{1}{4}$

字数 112 千字

印数 1—9,200

1973年8月第1版

1973年8月第1次印刷

* * *

书号15063·内547(化-115)

定价 0.43 元

目 录

绪论	1
一、丙烯腈的物理和化学性质	1
二、丙烯腈的主要用途	2
三、丙烯腈的主要生产方法	3
四、丙烯氨氧化法生产丙烯腈工艺流程的简单介绍	5
五、丙烯氨氧化法生产丙烯腈的特点	8
第一章 生产丙烯腈的原料及其配制	10
第一节 生产丙烯腈的原料	10
一、丙烯	10
二、氨	12
三、氧气	13
四、水	13
第二节 原料气的配制	14
一、原料气配制的工艺流程	14
二、丙烯的蒸发	16
三、氨的蒸发	19
四、空气的增湿	20
五、丙烯、氨、空气的加热	24
六、原料气的混合	25
七、原料岗位的开停车	26
第二章 丙烯腈合成的基本原理	28
第一节 丙烯氨氧化的化学反应	28
一、主反应	28
二、副反应	29

第二节 催化剂的基本知識	30
一、催化作用和催化剂	31
二、催化剂的組成	32
三、催化剂的主要性能	33
第三节 丙烯腈合成工艺条件的确定	37
一、反应温度的确定	37
二、反应压力的确定	40
三、接触时间的确定	40
四、空塔线速的确定	42
五、原料配比的确定	43
第三章 丙烯腈合成工艺及设备	45
第一节 丙烯腈合成的工艺流程	45
第二节 流化床的基本知識	45
一、固定床与沸腾床	47
二、流化床的优缺点	48
三、不正常的流化现象	49
第三节 合成反应器的结构	50
一、锥体	52
二、浓相段	53
三、稀相段	56
四、催化剂装卸系统	59
第四节 沸腾床反应器的操作	60
一、影响反应温度的因素	60
二、急救蒸汽的使用	61
三、尾气和吸收液的組成	62
第五节 合成崗位的其它设备	62
一、开工预热炉	62
二、撤热汽包	65
三、废热锅炉	67

第六节 合成崗位的开停車.....	68
一、开车.....	68
二、停車.....	70
第四章 反应后气体的中和除氨与水吸收	71
第一节 中和除氨与水吸收簡介	71
一、中和除氨与水吸收的目的和方法.....	71
二、除氨与水吸收的工艺流程	73
第二节 吸收的基本知識	74
一、物理吸收与化学吸收	74
二、吸收的基本知识	75
第三节 反应后气体的中和除氨	76
一、氨中和塔的结构.....	76
二、氨中和塔的工艺条件的确定	77
三、氨中和塔的操作	78
四、氨中和崗位的防腐蚀	79
五、氨中和系统的开停車.....	80
第四节 水吸收	81
一、水吸收塔的结构及使用	81
二、水吸收崗位的开停車	81
第五章 丙烯腈的精制	84
第一节 丙烯腈精制工段的任务	84
第二节 精制的基本原理	87
一、蒸气压和沸点、挥发度	87
二、蒸馏	89
三、精馏.....	91
四、萃取精馏.....	94
五、共沸混合物	96
六、溶解度	97
第六章 萃取解吸操作	99

第一节 萃取解吸岗位的任务和流程	99
一、萃取解吸的任务	99
二、萃取解吸工艺流程	100
第二节 萃取解吸岗位的主要设备	101
一、萃取解吸塔	101
二、再沸器	103
三、分层器	103
第三节 萃取解吸塔的工艺讨论	104
第四节 萃取解吸岗位的开停车	108
一、开车	108
二、停车	109
三、事故及处理	110
第七章 粗丙烯腈的脱氢氰酸和脱水	111
第一节 粗丙烯腈的脱氢氰酸	111
一、脱氰岗位的任务	111
二、脱氰岗位工艺流程	111
三、脱氰塔的结构	112
四、脱氰塔的工艺条件及其操作	113
五、脱氰岗位的开停车	115
六、事故处理	116
第二节 粗丙烯腈的脱水	117
一、脱水的工艺流程	117
二、脱水塔工艺条件的确定	119
三、脱水塔的开停车	121
第八章 副产氢氰酸和乙腈的回收	124
一、乙腈的回收	124
二、氢氰酸的回收	125
第九章 丙烯腈车间的开停车	126
第一节 开车前的准备工作	126

第二节 開車順序	127
第三节 停車順序	131
第四节 事故停車	132
一、停电	133
二、停水蒸汽	133
三、停冷却水	134
四、停仪表用压缩空气	134
第十章 丙烯腈生产中的安全技术	135
第一节 防 毒 和 燒 伤	135
一、氰化物中毒的预防	135
二、氰化物中毒的急救	138
三、其他毒物的中毒和预防	139
四、硫酸和烧碱的化学烧伤和预防	140
第二节 防 火 和 防 爆	141
一、常見的着火原因	141
二、消防用具的使用范围	142
三、爆炸的原因	143
四、爆炸事故的防止	144
附录一 丙烯腈生产中的有关計算	146
附录二 丙烯腈生产車間产品和原料的部分物理 化学常数	150

緒 論

一、丙烯腈的物理和化学性质

丙烯腈在常温常压时是一种无色、可燃烧、易流动的有毒液体。丙烯腈分子由三个碳原子、三个氢原子和一个氮原子所组成，分子式为 C_3H_3N ，结构式为 $CH_2=CH-C\equiv N$ ，分子量为53。

丙烯腈比水轻(比重0.8，水比重为1)，能溶于水。20℃时，1公斤水中能溶解73克丙烯腈，超过这个重量时，多余的丙烯腈单独组成一层，象油一样漂在水的上面。丙烯腈能和乙醇(酒精)、乙醚等有机溶剂以任意比例混合而不分层。

纯的丙烯腈在77.3℃沸腾，在-86℃凝固成固体。丙烯腈能和水生成低共沸混合物^①，沸点只有71℃，按重量计，这个混合物含丙烯腈87.5%，含水12.5%。

丙烯腈蒸气略带刺激味。在空气中，当丙烯腈体积占3~17%时，遇有火花时能发生燃烧和爆炸。这是生产和使用丙烯腈的车间不准接触明火的原因之一。

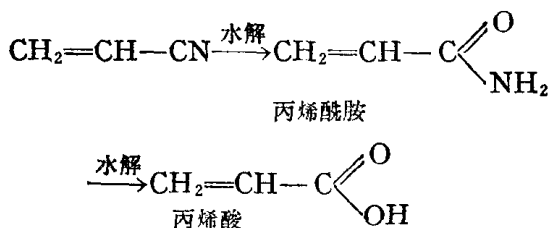
丙烯腈的化学性质比较活泼，能发生许多化学变化，它能发生的主要化学变化有：

1. **聚合** 在一定条件下(光照、加热或催化剂作用下)，丙烯腈可以彼此之间或和某些化合物能发生聚合反应。由彼

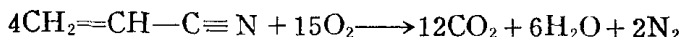
① 有关共沸混合物的介绍见96页。

此单独存在的一个个液态分子，集聚联合成分子量为几千、几万甚至更高分子量的固体高分子化合物，这些高分子化合物可以做合成纤维、合成塑料、合成橡胶。在生产、贮存、运输丙烯腈时，应当尽力避免它聚合。

2. **水解** 室温时，丙烯腈基本上和水不能起化学变化，但在加热，加酸或加碱时则能和水作用，称为水解反应。



3. **燃烧** 丙烯腈可以燃烧，生成二氧化碳、水和氮气，放出大量热。反应方程式为：



丙烯腈着火时，应当用水蒸汽，二氧化碳泡沫或砂子来灭火。

二、丙烯腈的主要用途

丙烯腈最重要的用途是制合成纤维，合成塑料和合成橡胶，是重要的基本有机原料之一。

三十年前，丙烯腈主要和丁二烯做丁腈橡胶。这种橡胶制成的各种制品不怕汽油浸泡，可以做飞机油箱的衬里和一些要求耐油的橡胶制品。到目前，还是丙烯腈的一个重要用途。

近十几年来，丙烯腈主要做聚丙烯腈纤维（我国商品名称叫晴纶）和丙烯腈—丁二烯—苯乙烯塑料（简称 ABS 塑

料), 丙烯腈—苯乙烯塑料 (简称AS塑料)①。

晴纶以丙烯腈为主要原料制成, 它是合成纤维的主要品种之一。晴纶纤维比羊毛结实, 轻软, 保温性能好, 不怕日晒、水洗、虫蛀, 能耐酸碱腐蚀, 俗称“合成羊毛”晴纶或和棉、毛混纺, 可以做成各种厚薄衣料, 还可以做毛毯、毛线、人造皮毛等等。

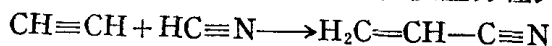
ABS塑料和AS塑料是有广泛用途的塑料品种。ABS塑料硬度, 韧性很好, 耐腐蚀, 表面硬而有光泽, 容易加工。AS塑料耐油、耐热、抗冲击性能良好。这两种塑料常用于汽车和电器材料上, 在日常生活中也有应用。

丙烯腈除在三大合成方面应用外, 还可以制取不少重要的化工产品, 如做涂料、抗水剂、粘合剂等。最近又研究成功做合成纤维尼龙66的原料。

三、丙烯腈的主要生产方法

工业上生产丙烯腈已有三十年的历史, 近十几年来, 由于石油化工的发展使丙烯腈的产量增加的很快。1971年全世界总产量已超过 270 万吨。当前工业上采用的有两种方法: 乙炔—氢氰酸法和丙烯氨氧化法。

1. 乙炔—氢氰酸法 又称乙炔法, 反应方程式为:



乙炔

氢氰酸

丙烯腈

这个反应在常压, 温度为 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 下, 以氯化亚铜 (Cu_2Cl_2) 和氯化铵 (NH_4Cl) 的水溶液为催化剂。生产过程比较简单, 但是原料 (乙炔和氢氰酸) 价格较贵, 副产物品

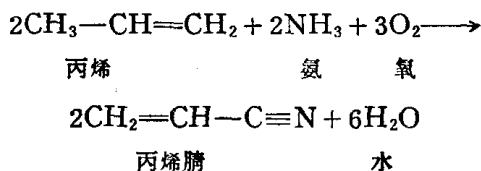
① A 是丙烯腈英文名称的第一个字母, B 是丁二烯英文名称的第一个字母, S 是苯乙烯英文名称的第一个字母。

种多，不易分离。

2. 丙烯氨氧化法 以丙烯、氨和空气中的氧为原料来生产丙烯腈叫做丙烯氨氧化法，这个方法在1960年实现工业生产，是当前生产丙烯腈的主要方法。它又分一步法和二步法：

①一步法：

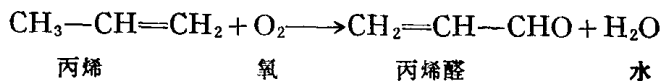
丙烯、氨、氧一步合成丙烯腈。



反应条件为常压，温度为460~480℃以磷钼铋为催化剂。反应的副产物为氢氰酸(HCN)、乙腈(CH₃-C≡N)。本书介绍的就是这个方法。

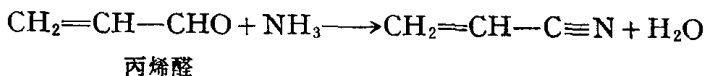
②二步法：

第一步，丙烯先和氧作用生成丙烯醛。



反应条件为常压，温度为250~350℃，以铜的氧化物为催化剂。

第二步，丙烯醛和氨作用生成丙烯腈。



反应条件为常压，温度为350~450℃，以磷钼的氧化物为催化剂。

目前，二步法在工业上应用的很少，本书不做介绍。

丙烯腈生产的难易程度，产品成本的高低与所采用的生

产方法有直接关系。据估算，丙烯氨氧化法比乙炔法的产品成本要低六分之一左右。

四、丙烯氨氧化法生产丙烯腈工艺流程的简单介绍

丙烯氨氧化法生产丙烯腈的车间可以分为两个工段，合成工段和精制工段。

合成工段流程示意图见图 1。

液体丙烯和氨经过蒸发，过热后进入混合器。空气经压缩机压缩后进入空气水饱和塔，在塔内和精制工段来的乙腈解吸塔釜液相遇，有部分水变成水蒸汽被空气带出，再经加热后进入混合器与丙烯、氨混合。

混合后的丙烯、氨、空气、水蒸汽由反应器下部进入反应器，发生化学变化后的气体经废热锅炉回收热量后进入氨中和塔，在氨中和塔用稀硫酸溶液吸收未反应的氨，生成的硫酸铵进一步加工做肥料。除氨后的气体经冷却后进入水吸收塔，用水吸收反应得到的丙烯腈、氢氰酸和乙腈等。水吸收液含1.5~2.0%的丙烯腈，做为合成工段的产品送精制工段精制。在水吸收塔内未被水吸收的气体由塔顶经排毒烟囱放空。

精制工段流程示意图见图 2。

由合成工段来的水吸收液经加热后入萃取解吸塔，塔顶加入萃取水，从塔顶蒸出的气体经冷凝冷却分层后，油层为粗丙烯腈，一部分油层做萃取解吸塔回流，一部分油层做为第一脱氰塔进料，水层回吸收塔釜液槽，塔釜出料进乙腈解吸塔。

在第一脱氰塔顶蒸出氢氰酸后，塔釜出料进脱水塔。在脱水塔塔釜上面第二块塔板的气相抽出丙烯腈，经过冷凝冷

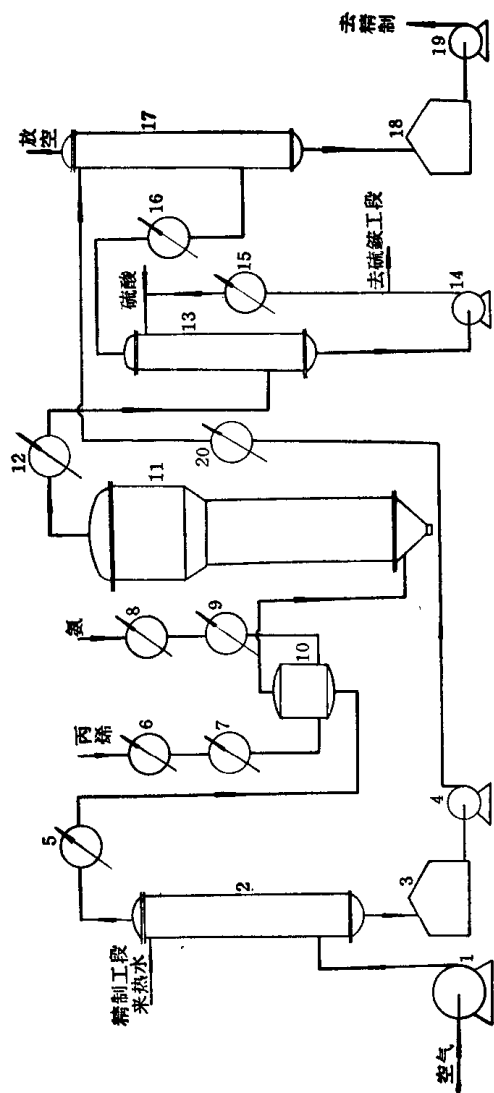


图 1 合成工段流程图示意图

1—空气压缩机；2—空气水饱和塔；3—饱和塔釜液槽；4—饱和塔釜液泵；5—空气加热器；6—丙烯蒸发器；7—丙烯加热器；8—氨蒸发器；9—氨加热器；10—混合器；11—反应器；12—废热锅炉；13—氨中和塔；14—氨中和塔釜液泵；15—氨中和塔釜液槽；16—水吸收塔进气换热器；17—水吸收塔；18—水吸收塔釜液槽；19—水吸收塔釜液泵；20—吸收水冷却器

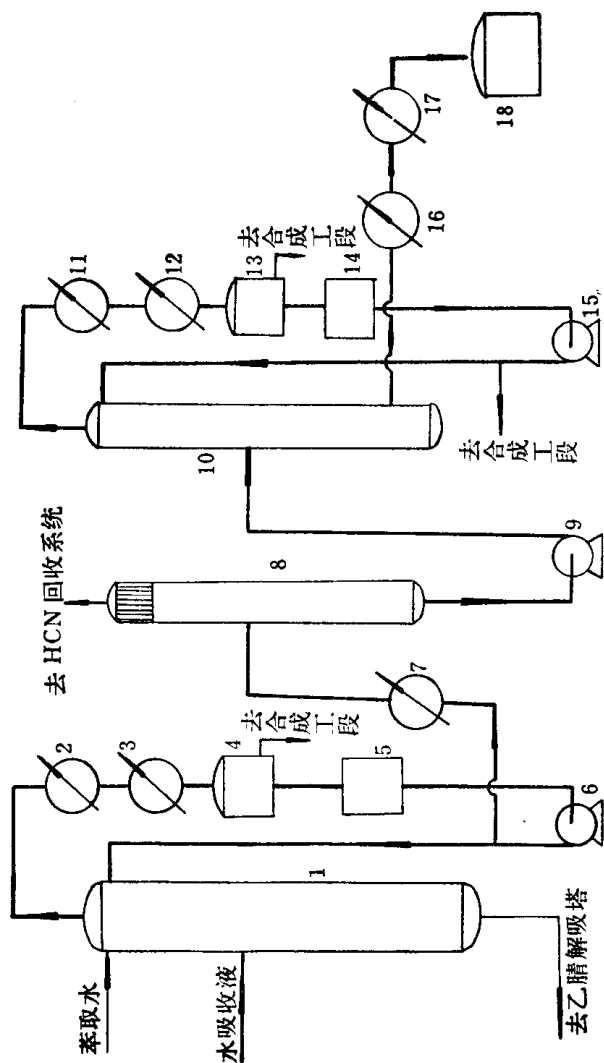


图 2 精制工段流程示意图

1—萃取塔；2—塔顶冷凝器；3—塔顶再沸器；4—分馏器；5—油层贮槽；6—萃取塔回流泵；7—第一脱腈塔进料加热器；8—第一脱腈塔；9—第一脱腈塔釜液泵；10—油水塔；11—塔顶冷凝器；12—塔顶再沸器；13—分馏器；14—油层贮槽；15—油层回流泵；16—精丙腈冷却器；17—精丙腈冷却器；18—精丙腈贮槽

却即得到产品精丙烯腈。

为防止氢氰酸，丙烯腈聚合，在第一脱氰塔，脱水塔顶部应加入一定量的阻聚剂（图中没有画出）。

为回收副产氢氰酸和乙腈及合成工段副产的硫酸铵还应另配一些设备，图中没有画出。

五、丙烯氨氧化法生产丙烯腈的特点

1. **原料来源丰富** 丙烯来自石油炼制厂过去放空烧掉的废气，经分离后便可获得丙烯。也可以采用油田气，轻油，渣油，原油经裂解分离来获得丙烯，这是当前生产丙烯的主要方法。不论丙烯来源如何，一般纯度大于50%就可以应用。我国石油资源丰富，为生产丙烯腈提供大量的丙烯。对氨没有特殊要求，一般氮肥厂的氨即可使用。而乙炔法在目前要消耗大量电力、焦炭来制乙炔，价格比丙烯高。另一个原料氢氰酸毒性大，使用上困难多，价格也较高，丙烯氨氧化法还可副产氢氰酸，开辟了氢氰酸的新来源。

2. **生产过程比较简单，产品比较容易提纯，技术比较成熟。**

3. **主要产品收率较高，副产品有用途** 丙烯氨氧化法以丙烯计收率约为60%，采用新型催化剂时可获得更高收率（最高可达80%）。副产品氢氰酸和乙腈是重要的化工原料，氢氰酸可做有机玻璃、制药的原料等，乙腈是一个溶剂，在生产合成橡胶中应用。

事物总是一分为二的。丙烯氨氧化法生产丙烯腈不过十几年历史，还有一些问题需要加以解决，当前比较注意的是改进催化剂来提高丙烯腈收率，降低某些副产物收率。社会的发展到了今天的时代，正确的认识世界和改造世界的责任

已经历史的落到无产阶级 及其政 党的 肩上。我们 相信，在毛主席革命路线的指引下，我国工人阶级和工程技术人员一定能自力更生，奋发图强，不断提高丙烯腈的生产技术，创出新水平。