

用工业乙腈制备梯度级色谱乙腈的研究

董艺萌*, 杨长青, 刘若峰, 于朴凡, 王路
(北京化学试剂研究所有限责任公司, 北京 102607)

摘要: 随着液相色谱在药物分析、生物分离等领域的深入应用, 作为常用的液相色谱流动相之一的色谱纯乙腈对紫外透光性、基线稳定性和批次一致性有非常严苛的标准。采用工业级乙腈为原料, 使用氧化、吸附、精馏等工艺进行提纯, 深入探索了乙腈中微量水分的去除方法, 分析和讨论了水分难以去除的原因, 讨论和确定了精馏塔的液泛速度和压力降重要的关键参数的设定。该工艺可以中试规模、多批次连续生产出高纯度色谱级乙腈, 所得产品在 195~280 nm 波长范围内的紫外吸光度低至 0.026~0.002 Abs, 基线平稳无杂峰, 其中在 190 nm 处的吸光度稳定控制在 0.015 Abs 以下, 产品的各项指标优于默克公司在售产品。经实践表明, 该技术路线具有工艺流程合理、操作稳定可靠、产品质量优异等特点, 特别适用于高纯度色谱级乙腈的规模化生产, 为高端分析检测领域提供了可靠的技术支撑。

关键词: 分子筛; 色谱乙腈; 活性炭; 精馏; 吸附

中图分类号: O65;TQ421 **文献标识码:** **文章编号:**

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2025.0301

Research on the Preparation of Gradient-Grade Acetonitrile from Industrial Acetonitrile

DONG Yi-meng*, YANG Chang-qing, LIU Ruo-feng, YU Pu-fan, Wang Lu (Beijing Research Institute of Chemical Reagents Co., Ltd., Beijing 102607, China)

Abstract: With the increasing application of liquid chromatography in fields such as pharmaceutical analysis and biological separation, the requirements for key mobile-phase solvents have become increasingly stringent. Chromatographic-grade acetonitrile, which is one of the most commonly used solvents, must meet rigorous standards for ultraviolet (UV) transmittance, baseline stability, and batch-to-batch consistency. Industrial-grade acetonitrile was employed as the raw material. A purification process integrating oxidation, adsorption, and rectification was systematically implemented. A removal method for trace water in acetonitrile, a critical impurity affecting the UV performance, was thoroughly investigated. Challenges associated with water removal, including its strong interactions and potential azeotropic behavior, were analyzed and discussed. Furthermore, key operational parameters for the rectification column, namely, the flooding velocity and pressure drop, were examined and optimized to ensure stable and efficient operation, enabling the continuous, multi-batch production of high-purity chromatographic-grade acetonitrile on a pilot scale. The obtained product exhibited exceptional performance; the UV absorbance was as low as 0.026~0.002 Abs across the 195~280 nm wavelength range, accompanied by a flat and clean baseline free from extraneous peaks. Notably, the absorbance at the highly demanding 190 nm wavelength was consistently controlled below 0.015 Abs. A comprehensive evaluation confirmed that all critical performance indicators of the product surpassed those of commercially available Merck products. Practical application demonstrated that this technical route features a rational process design, stable and reliable operation, and excellent product quality. This method is particularly suitable for the large-scale production of high-purity chromatographic-grade acetonitrile. This study provides reliable technical support and a viable material solution for high-end analytical and detection applications, offering a competitive alternative for domestic supply in this specialized sector.

Keywords: molecular sieves; chromatographic-grade acetonitrile; activated carbon; distillation; adsorption

随着液相色谱的广泛应用, 色谱纯乙腈 日俱增。尤其是高纯度、低杂质、质量稳定作为常用的液相色谱流动相, 其需求量也与 的色谱纯乙腈产品, 在对分析结果要求极高

收稿日期: 2025-12-18; **修回日期:** 2026-01-26; **接受日期:** 2026-01-28

作者简介: 董艺萌 (1999-), 女, 河北邯郸人, 学士, 助理工程师, 主要研究方向为试剂分离与提纯, E-mail: 1318648013@qq.com

的高端制药研发、前沿科学研究等领域备受青睐。但是普通的色谱级试剂很难达到要求,主要原因是其中含有的杂质是沸点相近的有机物、不饱和有机物和水等,这些杂质较难除掉,使得分析中出现杂质峰,影响定性、定量分析和质谱解析结果。

工业乙腈制备色谱乙腈有很多工艺方法,比较有代表性的有:郑学根等^[1]分析对比了国内外的主流提纯方式,包括但氧化-酸处理-蒸馏、离子交换树脂、多级精馏等提纯工艺,结果表明不同方法得到的色谱级乙腈的质量也有差别,但在 200~300 nm 的吸光度均高于默克公司的产品;阳晓辉等^[2]采用氧化-精馏-吸附的提纯工艺对工业乙腈进行提纯,总收率在 85%以上,收率较低;宋金铤等^[3]采用吸附-酸萃取-干燥-氧化-还原-精馏的提纯工艺,所得样品媲美默克公司产品,但工艺流程复杂。综上所述,现有的已经提纯工艺首先是无法符合高质量色谱乙腈的要求,其次是工艺比较复杂,最后是生产成本过高,产品回收率低。

通过对工业乙腈的性质和杂质进行分析,我们设计了碱处理-氧化中和-吸附-精馏的工艺路线,从工业乙腈制备梯度级色谱乙腈,该工艺具有工艺流程简便、产品质量高、收率高等特点。本工艺通过将碱处理-氧化中和-吸附-精馏几种提纯方式组合使用,利用设计定制专用的提纯装置^[4-7],并经过反复优化调整后确定工艺参数,以工业乙腈为原料,在中试规模上,多批次连续生产出高

纯度色谱级乙腈,产品可以媲美 Merck 公司的梯度级液相色谱用乙腈。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

UV8500 型紫外分光光度仪(上海天美分析仪器有限公司); 5979T-7890A 型高效液相色谱仪(安捷伦安捷伦科技(中国)有限公司); DL37 型水分仪(梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司); 提纯设备(自制)。

过氧化氢(50%, 食品级)、氢氧化钠(分析纯)、工业乙腈(99.8%)(北京化工厂); 分子筛(3 Å, 10X, 上海环球分子筛有限公司); 活性炭(椰壳型, 唐山联合碳业科技)。

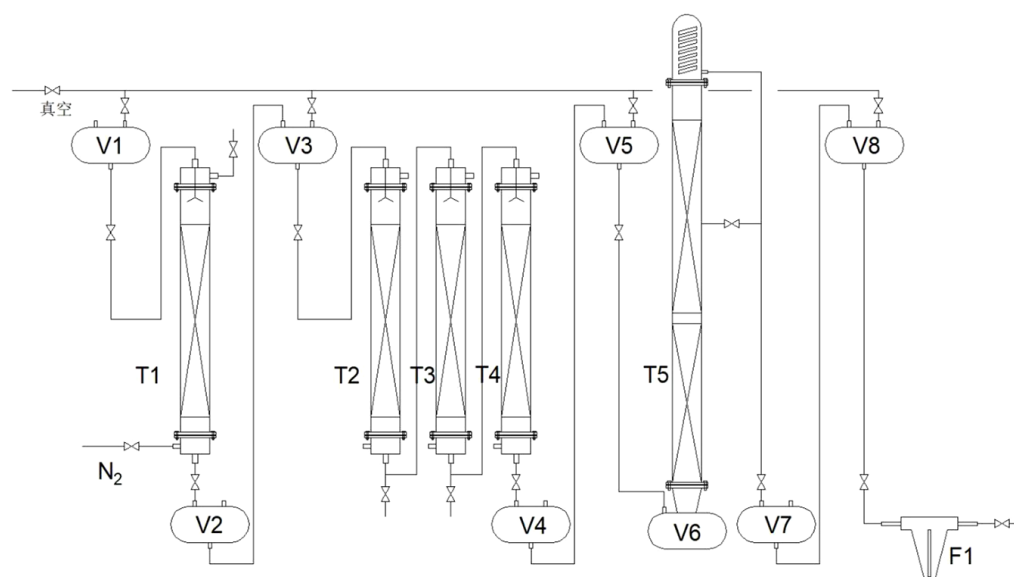
1.2 试验方法

本实验采取氧化剂氧化、活性炭吸附、分子筛吸附、精馏的方法,用工业乙腈制备梯度级色谱乙腈的工艺路线如图所示。

1.3 工艺流程和装置示意图

实验装置说明:氧化中和柱柱长 1500 mm,柱径为Φ80 mm,内部填充Φ6×6 石英拉西环填料;吸附柱柱长 1300 mm,柱径为Φ60 mm,吸附剂层高 900 mm;精馏塔为填料塔,全塔高 3300 mm,塔径为Φ70 mm,塔内填料为Φ6×6 石英材质的拉西环。整个精馏塔共 24 块理论板,其中,提馏段为 4 块理论塔板,精馏段为 20 块理论塔板。

制备梯度级色谱纯乙腈工艺图



T1: 氧化中和柱 T2: 活性炭吸附柱 T3、T4: 分子筛吸附柱 T5: 精馏柱 V1: 原料罐 V2、V3、V4、V5: 中间成品罐 V6: 精馏塔釜 V7: 成品罐 V8: 分装罐 F1: 过滤器

图1 制备梯度级色谱纯乙腈装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of gradient-grade chromatographic purity acetone device

1.4 实验过程

1.4.1 原料预处理

向 100 L 工业乙腈中加入 20%浓度的氢氧化钠溶液调节 pH 11, 搅拌 30 min, pH 值不变。预处理后的乙腈与 50% H_2O_2 分别作为反应原料备用, 经过预处理后的乙腈原料中含有少量水分, 经检测水分含量为 1.6%。

1.4.2 氧化中和反应体系构建

首先从柱底以 1 L/min 流速通入氮气建立惰性气氛。随后通过计量泵分别输入预处理乙腈 (0.1~0.2 L/min) 和 50% H_2O_2 浓度 (0.05~1 mL/min), 经分液头使预处理过的工业乙腈和 H_2O_2 均匀分布于填料上, 当溶液从氧化中和柱底端出口流出时呈中性。优化工艺参数表明, 当乙腈流速为 140 mL/min、50% H_2O_2 流速为 0.18 mL/min 时, 体系呈现最佳氧化效率。

1.4.3 吸附纯化工艺

收集氧化中和后产物 (pH 7) 进行三级吸附处理:

经过氧化中和的乙腈原料以 0.3 L/min 的流速从活性炭柱的顶端通过经过预处理

的活性炭吸附柱。

从活性炭柱中流出的乙腈原料, 以相同速度依次通过 3 Å 和 10X 分子筛柱

1.4.4 精馏纯化工艺

将 15 L 吸附后乙腈加入精馏塔釜, 控制回流比 1:4。首先出现回流时, 去除 500 mL 馏出液, 收集塔顶轻组分作为产品。当塔釜剩余液体为 5 L 左右时, 补加原料至 15 L, 此后循环之前操作, 需要特别注意的是每补充一次原料就需要去头 500 mL 的馏出液。最后, 每处理 100 L 原料后排放 5 L 残液

1.4.5 取样送检

清洁与漂洗: 采样瓶首先经 10 min 超声波清洗, 以彻底剥离瓶壁附着物; 随后使用超纯水 (电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) 进行 3 轮涡流冲洗, 每次不低于 3 min, 以消除清洗剂及微粒残留。

干燥与净化: 经冲洗的瓶体被转移至百级洁净室的层流操作台下, 进行持续 48 h 的负压干燥, 期间环境湿度控制在 30% 以下, 确保其免受二次污染并彻底干燥。

惰化与灌装: 灌装前, 采用高纯氮气对

收稿日期: 2025-12-18; 修回日期: 2026-01-26; 接受日期: 2026-01-28

作者简介: 董艺萌 (1999-), 女, 河北邯郸人, 学士, 助理工程师, 主要研究方向为试剂分离与提纯, E-mail: 1318648013@qq.com

瓶内进行三阶段吹扫，在氮气正压保护下，以缓慢的流速完成样品灌装并立即密封，以防止气泡产生。

2 结果与讨论

2.1 工艺路线探索和优化

表 1 不同工艺样品实测及标准对比^注

Tab.1 Comparative analysis of measured data and standards for samples from different processes

吸光度 /nm	190	195	200	205	210	215	220	225	230	254	280
MERK 标准	≤1.0	≤1.5	≤0.05	≤0.04	≤0.03	≤0.025	≤0.015	≤0.015	≤0.01	≤0.005	≤0.005
MERK 实测	0.419	0.093	0.052	0.043	0.027	0.016	0.010	0.004	0.000	0.000	0.000
样品 1	0.22	0.04	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
样品 2	0.2962	0.2882	0.0599	0.038	0.0298	0.026	0.0151	0.001	0.000	0.000	0.000
样品 3	0.665	0.370	0.049	0.054	0.050	0.031	0.021	0.018	0.008	0.014	0.003
样品 4	0.445	0.260	0.057	0.042	0.040	0.018	0.0171	0.011	0.004	0.006	0.001
样品 5	0.968	0.707	0.266	0.097	0.053	0.046	0.026	0.017	0.014	0.003	0.003

注：样品 1 为实验样品，严格按照实验步骤制作出来的样品；样品 2 在预处理步骤中 pH 值调到 8；样品 3 在吸附步骤中使用未经过酸洗预处理的活性炭进行吸附；样品 4 活性炭经过酸洗预处理但未进行过滤步骤；样品 5 在吸附步骤中使用未经异丙醇预处理的活性炭进行吸附。

如表 1 所示，样品 1 和 MERK 公司的色谱纯乙腈相比，190~280nm 波长的吸光度相似，本实验所得乙腈经紫外检测（200~400

nm）显示无特征吸收，符合梯度色谱级标准。且样品 1 中的色谱纯乙腈的在 190~280 nm 波长的吸光度更低。

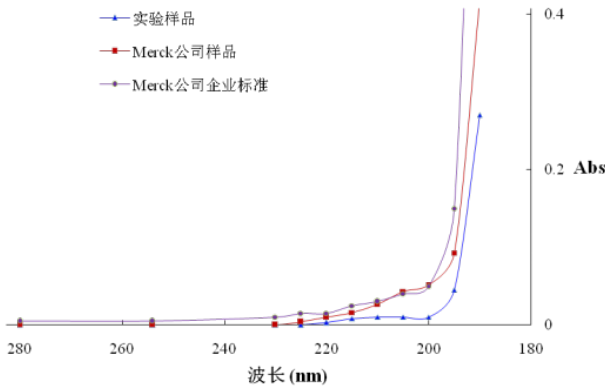


图 2 试验样品与 Merck 公司样品对比

Fig. 2 Comparative Analysis of Test Samples and Samples from Merck

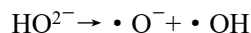
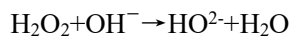
图 2 表明，在高效液相色谱(HPLC)等分析技术所关注的低波长段(如 215~254 nm)，本实验乙腈样品展现出卓越的纯度与更低的紫外吸收背景，优于默克高端产品，说明本工艺路线能够极为有效降低芳香族杂质及其他紫外吸收物质含量。

2.2 对碳氮三键的保护

样品 1 与样品 2 的区别在于预处理步

骤，样品 1 中 pH 值调到 11，样品 2 的 pH 值调到 8。样品 2 在 195 和 215 nm 处的吸光度值超出标准限值。分析其具体原因为，乙腈中含有碳氮三键，从而使乙腈抗氧化能力比较弱，而过氧化氢在缓冲碱性条件下分解成水和氧原子^[8]，氧原子氧化能力非常强，将乙腈中的碳氮三键氧化，增加了乙腈中的杂质，影响了色谱纯乙腈的吸光度。

推测 H_2O_2 在 $\text{pH} (7.5 \pm 0.5)$ 条件下的自由基链式反应，导致 $\text{C} \equiv \text{N}$ 键断裂：



2.3 活性炭的预处理

生成的活性氧 ($\cdot \text{O}^-$ 、 $\cdot \text{OH}$) 攻击乙腈分子，引发腈基发生亲核 $\text{C}-\text{O}$ 偶联反应^[9]。但在 $\text{pH} 11$ 时可以有效保护碳氮三键不被氧化。

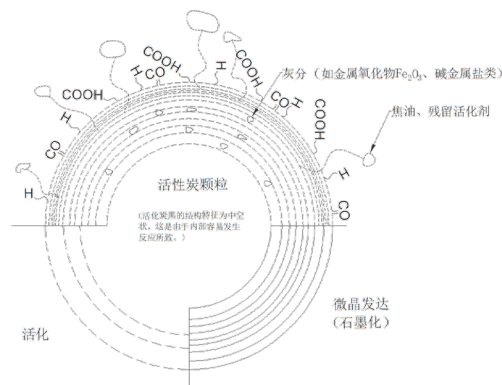


图3 活性炭结构示意图^[10]

Fig. 3 Schematic Diagram of Activated Carbon Structure

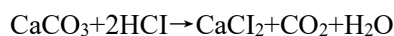
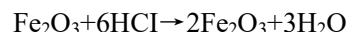
活性炭是一种以碳元素为骨架主体的多孔吸附材料。其吸附性能主要取决于发达的孔隙拓扑结构，但亦与化学组成及表面官能团密切相关。除主体碳元素外，活性炭通常含有一定比例的非碳组分，可区分为无机化合物与有机化合物两大类。其中，无机化合物构成灰分主体；有机化合物主要指键合于碳基质边缘的含氧官能团，包括酸性基团和碱性基团，如羧基、酚羟基、内酯基、吡喃酮结构等^[11,12]。

活性炭中的杂质主要包括原料残留、活化引入及环境吸附的无机物（如金属氧化物 Fe_2O_3 、碱金属盐类）、有机残留物（焦油、残留活化剂）以及物理堵塞物（灰烬颗粒、纤维碎片等运输和包装物带来的沾污）。针对性的去除方法包括：无机杂质采用酸洗（ HCl 脱除 90% 金属氧化物）；有机杂质通过溶剂洗脱（异丙醇清除焦油）；物理堵塞物则依赖超声分散释放微孔^[12-16]。

姚顺春等^[16]的研究表明灰分中 Fe 元素会对常用的 C 元素分析谱线 $\text{C} 247.86 \text{ nm}$ 附近产生明显的 $\text{Fe} 247.95 \text{ nm}$ 谱线干扰。通过样品 1 与样品 3 的对比不难看出，使用未经过酸洗预处理的活性炭在吸附过后，紫外线峰值出现了明显的偏移，验证了金属氧化物对碳特征峰的遮蔽效应。观察发现样品 3 和样品 4 的基线明显向上偏移，根据 mic 散射

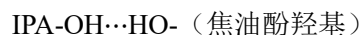
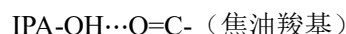
原理推测^[17]，应该是溶液中的纳米颗粒与紫外光线发生散射所导致的。样品 3 中有吸附时从活性炭中洗脱下来的灰分颗粒，活性炭预处理后的样品 4 的基线明显比样品 3 要低，但还未达到要求，这说明样品 4 中还有少量的纳米颗粒，因此不仅活性炭要用盐酸进行预处理，去除部分灰分，而且在纯化工艺的最后也应加上过滤环节，用以去除颗粒。

脱除金属杂质： HCl 与活性炭中金属杂质发生反应，溶解纤维制备过程中残留的金属离子（如 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ），消除其对吸附位点的占据或催化副反应干扰。



打开阻塞孔隙：酸蚀清除微孔入口的无机灰分或碳质沉积物，提升比表面积和孔容。

异丙醇（IPA）的清洗作用：活性炭中含有部分焦油，焦油吸附在活性炭的表面，对于含氧焦油可以通过异丙醇的羟基与酚基、羧酸基、羰基结合成氢键而被洗脱掉，对于轻质非极性焦油（如萘、蒽）的焦油可以通过异丙醇与萘、蒽形成范德华力而被洗脱掉。



样品 1 和样品 5 对比发现，样品 1 中色谱纯乙腈在 $190 \sim 280 \text{ nm}$ 波长的吸光度低于样品 5 中的色谱纯乙腈在 $190 \sim 280 \text{ nm}$ 波长

的吸光度,当活性炭纤维未经过异丙醇煮沸处理时,获得的色谱纯乙腈在 190~280nm 波长的吸光度显著增高,从而导致无法得到合格的色谱纯乙腈。其原因为,活性炭纤维中含有的微量的羧基、酚羟基、内酯基化合物等杂质给色谱级乙腈制备带来较大二次污染,从而导致获得的色谱纯乙腈的杂质增加,即为在 190~280nm 波长的吸光度显著增高。

2.4 微量水分的去除

在实验过程的预处理阶段,加入少量氢氧化钠溶液,在氧化阶段加入少量的过氧化氢溶液,在实验过程会有少量的水被引入原料中,在 1.4.1 的原料预处理阶段后检测的水分含量为 1.6%。在表 2 中样品 6 是未经过分子筛吸附但经过精馏处理的,通过对样品 6 的数值分析,我们发现精馏对微量水分的去除并没有起到明显的作用。

表 2 不同样品水分含量及其他杂质与标准对比

Tab.2 Comparison of moisture content in different samples

	工业原料	预处理后原料	样品 6	样品 1	色谱级乙腈
色度, (APHA) ≤	10	10	8	5	5
含量 (GC) ,% ≥	99.5	98.2	98.5	99.9	99.9
水分, mg/kg ≤	3000	16000	13000	42	100

2.4.1 水和乙腈分子的共沸原理

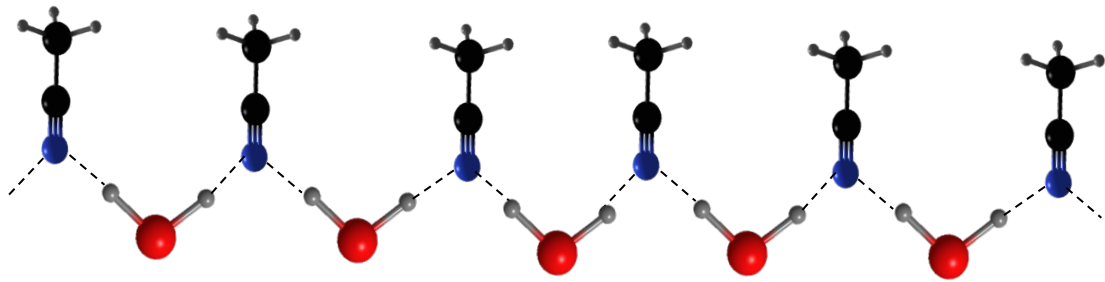


图 4 水分子和乙腈分子的相互作用

Fig. 4 Interaction between water and acetonitrile molecules

乙腈(CH_3CN)分子中,氮原子电负性较高, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键呈现一定极性。但 $\text{C}-\text{H}$ 键极性较弱, $\text{C}\equiv\text{N}$ 中 N 原子的电子云被吸引, N 原子的电子云偏移使 N 显示出部分负电荷性,氮原子上的孤对电子能够与水分子中 $\text{O}-\text{H}$ 键的氢形成 $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ 型的类似氢键的缔合^[18,19]。

在乙腈-水二元体系中,气-液界面处会发生显著的组成分层,根据表面自由能最小化原理以及相似相容原理,分子自发排布。

从微观层面看,乙腈分子与水分子的缔合组成,疏水的甲基朝向气相,氰基则伸入液相并与水分子形成缔合,乙腈与水的缔合组成被排列在液相的最表层。这种微观结构重组使得混合溶液表面层中两类分子的蒸发势垒均较其纯组分时降低,表现出更高的蒸发活性。在蒸发过程中,乙腈分子和水分子以接近液相组成的比例协同进入气相,这种协同效应是形成二元共沸物的重要分子机制。

2.4.2 分子筛的吸水原理

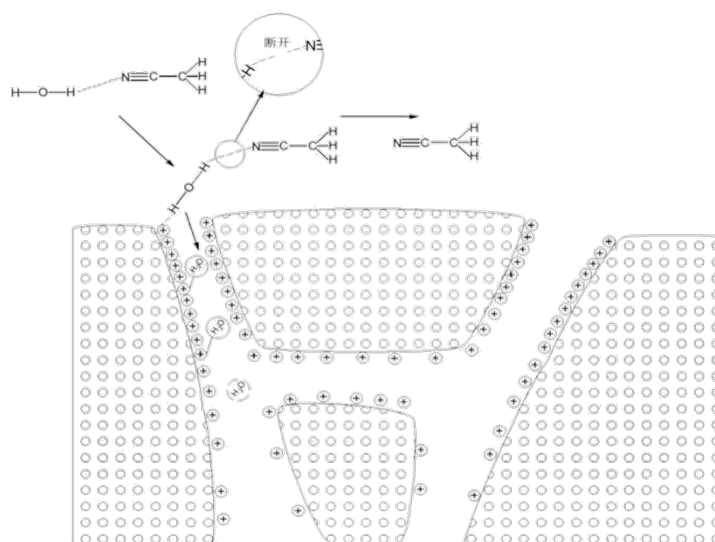


图 5 分子筛的吸附示意图

Fig. 5 Schematic diagram of molecular sieve adsorption

水分子与乙腈的氰基氮原子形成 $N \cdots H-O$ 型氢键，其强度有限。分子筛子中的钠离子打破了水分子与乙腈形成的弱相互作用平衡^[20]。 $Na^+ \cdots OH$ 作用有效地从乙腈的弱氢键网络中“抽提”并“锁定”水分子，固定于分子筛的阳离子位点上^[18]。水分子通过与钠离子的水合作用，被有效地锚定在分子筛的孔道内部，从而实现与乙腈流体的分离^[21,22]。

对比样品 1 和样品 6，其区别在于是否经过分子筛吸附，根据检测结果分析，经过分子筛吸附后样品中的水分降低。

2.4.3 乙腈精馏塔的参数设计

梯度色谱乙腈对铁离子要求不大于 100 $\mu g/L$ ，铜离子等要求不大于 10 $\mu g/L$ ，同时对氧化工艺生成的氧化物、高沸点杂质及活性炭、分子筛表面析出的杂质，需要通过精馏工艺进行有效分离。实验采用的是乱堆型填料塔，其中液泛速度和压力降对精馏塔的运行起到关键作用，液泛速度直接影响空塔气速，空塔气速过高会导致雾沫夹带严重，分离效果下降。压力降的升高使相对挥发度相近的物料难以分离，在精馏塔的设计操作中，将压力降控制在一个合理的最低水平是保障分离效率、运行稳定性和经济性的核心关键。一般情况下，塔的压降在 10~50 mmH_2O 。

这些参数的精确控制直接影响产品的紫外吸光度指标，是保证色谱级乙腈质量稳定的关键^[23,24]。

2.4.4 液泛速度的计算^[25] (Bain-Hougen 公式)

对于乱堆型填料塔，液泛速度采用经验公式：

$$\log \left[\frac{\alpha_t \omega_f^2 \gamma_G}{g \varepsilon^3 \gamma_L \mu_L^{0.16}} \right] = b - 1.75 \left(\frac{L'}{V'} \right)^{1/4} \left(\frac{\gamma_G}{\gamma_L} \right)^{1/8} \dots \dots \dots (1)$$

式中： $\frac{\gamma_G}{\gamma_L}$ 为气体和液体密度之比， γ_G 据理想气

体状态方程 $pV = nRT$ ，故 γ_G 为 1.41 kg/m^3 ， $\frac{\gamma_G}{\gamma_L}$ 为

1.81×10^{-3} ； α_t 为填料比表面积， m^2/m^3 ； $\frac{L'}{V'}$ 为液体和气体质量速度之比； ε 为填料空隙； μ_L 为液体粘度， cP ； g 重力加速度， m/s^2 ； ω_f 为液泛速度， m/s ； b 拉西环为 0.022。

乱堆型拉西环有以下关系式^[26]：

$$\varepsilon = 0.395 + 0.605 \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^2 \dots \dots \dots (2)$$

式中： d_1 为拉西环内径，11 mm ； d_2 为拉西环外

收稿日期：2025-12-18；修回日期：2026-01-26；接受日期：2026-01-28

作者简介：董艺萌（1999-），女，河北邯郸人，学士，助理工程师，主要研究方向为试剂分离与提纯，E-mail: 1318648013@qq.com

径, 13 mm。

对温度在 230~513K 之间的有机液体,

其粘度 μ_L 有如下关系式^[27]:

$$\log \mu_L = 4.42 \times 10^{-3} t - 0.800 \dots \dots \dots (3)$$

式中: t 为摄氏度。(乙腈沸点 81.6℃)。

填料比表面积 α_t , 拉西环填料理论直径 d_p (m) 并且在 1/4in-3in 之间乱堆型装填时有如下关系式^[26]:

$$\alpha_t d_p \approx 4.8 \dots \dots \dots (4)$$

式中: d_p 拉西环填料理论直径, $d_p = \frac{d_1 + d_2}{2}$

$\frac{L'}{V}$ 为向下回流液体和向上流动气体质量速度之

比; 本次回流比为 4, 故 $\frac{L'}{V}$ 为 4/5。

经计算 ε 为 0.907; μ_L 为 0.360; α_t 为 400 代入式中, 实验数据求解为: $\omega_f = 1.49 \text{ m/s}$ 。空塔气速 $\omega = \omega_f \times 0.6 = 0.89 \text{ m/s}$, 空塔气速就是后续计算中的气体速度。

2.4.5 干填料压降计算 (Ergun 方程^[28])

填料的当量直径:

$$d_p = \frac{6(1 - \varepsilon)}{\alpha} \dots \dots \dots (6)$$

式中: d_p 为填料的当量直径, m; ε 为填料孔隙率; α 为填料的比表面积, m^2/m^3 ;

将数值代入式 (6) 中, 算得 $d_p = 1.39 \times 10^{-3} \text{ m}$ 。

气相雷诺数的计算:

$$Re = \frac{d_p \cdot u_G \cdot \rho_G}{\mu_G} \dots \dots \dots (7)$$

式中, Re 为雷诺数; d_p 为填料的当量直径, m; u_G 为气体速速, m/s; ρ_G 为气体密度, kg/m^3 ; μ_G 为气体粘度, 查得 $1.05 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

将数值代入式 (7) 中, 求得 $Re = 166.12$ 。

干填料阻力系数的计算:

$$\Psi_{dry} = \frac{3.2(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^{4.65}} \times Re^{-0.1} \dots \dots \dots (8)$$

式中, Ψ_{dry} 为干填料阻力系数; ε 为填料孔隙率; Re 为雷诺数。

将数值代入式 (8) 中, 求得 $\Psi_{dry} = 0.28$ 。

干填料的压降计算:

$$\frac{\Delta P_{dry}}{Z} = \Psi_{dry} \times \frac{\rho_G u_G^2}{2} \dots \dots \dots (9)$$

式中, $\Delta P_{dry}/Z$ 为干填料单位高度压降, kPa/m ; Ψ_{dry} 为干填料阻力系数; u_G 为气体速速, m/s; ρ_G 为气体密度, kg/m^3 。

将数值代入式 (9) 中, 求得 $\Delta P_{dry}/Z = 0.156 \text{ kPa}/\text{m}$ 。

2.4.6 湿填料压降计算^[29] (Stichlmair 模型)

持液量计算 (Buchanan 公式):

$$h_L = 0.143 \times \left(\frac{L_m^2 \cdot \alpha}{\rho_L \cdot g \cdot \varepsilon^4} \right) \dots \dots \dots (10)$$

液体质量速度: $L = 15 \times 10^{-3} \times 4 \div 3600 \times 777 = 0.013 \text{ kg/s}$

单位截面液体质量流速: $L_m = 0.013 \div 0.0133 = 0.98 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

式中, h_L 为持液量; L_m 为单位截面液体质量流速, $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$; α 为填料的比表面积, m^2/m^3 ; ρ_L 为液体密度, kg/m^3 ; g 重力加速度, m/s^2 ; ε 为填料孔隙率。

将数值代入式 (10) 中, 求得 $h_L = 0.06$

湿填料压降:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P_{wet}}{Z} &= \frac{\Delta P_{dry}}{Z} \\ &\times \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon - h_L} \right)^{1.5 + (1070 \times h_L^{2.5})} \dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

式中, $\Delta P_{wet}/Z$ 为湿填料单位高度压降, kPa/m ; $\Delta P_{dry}/Z$ 为干填料单位高度压降, Pa/m ; h_L 为持液量; ε 为填料孔隙率。

将数值代入式 (11) 中, 求得 $\Delta P_{wet}/Z = 0.184$, $1 \text{ mmH}_2\text{O} = 9.80665 \text{ Pa}$, 故, 塔的湿填料压降 $= 0.184 \times 10^3 \div 9.8 = 18.78 \text{ mmH}_2\text{O}$ 。塔的压力降符合正常范围。

3 结论

本研究确立了一条以氧化中和为核心、吸附与精馏协同的乙腈提纯新工艺。该工艺通过氧化中和实现杂质的高效转化与脱除, 采用活性炭吸附深度控制痕量杂质及色度的, 分子筛去除微量水分, 并依托精馏单元实现产品最终纯化。纯化后的色谱级乙腈在 195~280 nm 波长范围内的紫外吸光度达到

0.026~0.002 Abs, 其中在 190 nm 处的吸光度稳定控制在 0.015 Abs 以下, 各项指标均达到国际先进水平。该技术路线具有工艺流程合理、操作稳定可靠、产品质量优异等特点, 特别适用于高纯度色谱级乙腈的规模化生产。

参考文献

- [1] Zheng X G. *Adv. Fine Petrochem.*, 2020, **21**(6): 42-44, 48.
- 郑学根. 精细石油化工进展, 2020, **21**(6): 42-44, 48.
- [2] Yang X H. *Anhui Chem. Ind.*, 2003, **29**(3): 11.
- 阳晓辉. 安徽化工, 2003, **29**(3): 11.
- [3] Song J L, Li X, Zhao M H, Du W L, Sun H L, Li R X, Zhang Y Z. *Chem. Reagent*, 2010, **32**(12): 1117-1120.
- 宋金链, 李霞, 赵明辉, 杜文玲, 孙华蕾, 李润喜, 张玉芝. 化学试剂, 2010, **32**(12): 1117-1120.
- [4] Bai C L, Zhang B, Luo Y. *Shandong Chem. Ind.*, 2010, **39**(3): 22-27.
- 白聪丽, 张奔, 罗艳. 山东化工, 2010, **39**(3): 22-27.
- [5] Yang C Q, Zou D Q, Wang D S, Ma Q. *Fine Specialty Chem.*, 2022, **30**(7): 37-42.
- 杨长青, 邹德强, 王大松, 马群. 精细与专用化学品, 2022, **30**(7): 37-42.
- [5] Yang C Q, Zou D Q, Wang D S, Ma Q. *Fine Specialty Chem.*, 2022, **30**(7): 37-42.
- 杨长青, 邹德强, 王大松, 马群. 精细与专用化学品, 2022, **30**(7): 37-42.
- [6] Zhao G Z, Xiao Z P. *Chem. Eng. Des.*, 2002, **12**(5): 14-16.
- 赵国忠, 肖珍平. 化工设计, 2002, **12**(5): 14-16.
- [7] 王长明. 超净高纯乙腈产品开发研究. 上海: 华东理工大学, 2002.
- [8] Ye F, Huang C G, Zhang J Y. *Organic Synthesis Chemistry*. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2018.
- 叶非, 黄长干, 张金艳. 有机合成化学. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [9] Dong L Y, Wu Y T, Wang Y F, Zhu M Y, Wang H L, Hao G P, Lu A H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, **64**(45): e202513359.
- [10] Tatemoto E, Abe I. Application technology of activated carbon: Its maintenance management and existing problems (Gao S Y Trans). Southeast University Press. Nanjing: Southeast University Press, 2002: 45.
- 立本英机, 安部郁夫. 活性炭的应用技术: 其维持管理及存在问题 (高尚愚译编). 南京: 东南大学出版社, 2002: 45.
- [11] Cui X Q, Xiang M L, Guo C H, Qu Y Q. *Techno Econ. Petrochem.*, 2018, **34**(3): 51-57.
- 崔小琴, 向明林, 郭朝晖, 屈叶青. 石油化工技术与经济, 2018, **34**(3): 51-57.
- [12] Albers P, Burmeister R, Seibold K, Prescher G, Parker S F, Ross D K. *J. Catal.*, 1999, **181**(1): 145-154.
- [13] Li H H, Li H Y. *Mater. Sci. Eng. Powder Metall.*, 2014, **19**(4): 647-653.
- 李海红, 李红艳. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, **19**(4): 647-653.
- [14] Wen R Q, Miao Y E, Zhang X M, Yang J, Ding H R. *Ind. Water Treat.*, 2007, **27**(3): 19-20.
- 闻人勤, 苗毓恩, 张晓敏, 杨健, 丁桓如. 工业水处理, 2007, **27**(3): 19-20.
- [15] Han L, Li K X, Gao F. *Coal Convers.*, 2008, **31**(3): 71-76.
- 韩露, 李开喜, 高峰. 煤炭转化, 2008, **31**(3): 71-76.
- [16] Yao S C, Lu J D, Pan S H, Jiang M C, Li P, Xie C L, Li J. *Chin. J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1114-1117.
- 姚顺春, 陆继东, 潘圣华, 蒋梅城, 李娉, 谢承利, 李捷. 中国激光, 2010, **37**(4): 1114-1117.
- [17] Doak J, Gupta R K, Manivannan K, Ghosh K, Kahol P K. *Phys. E Low Dimension. Syst. Nanostruct.*, 2010, **42**(5): 1605-1609.
- [18] Lai Z L, Wu P Y. *Acta Chim. Sin.*, 2006, **64**(23): 2357-2364.
- 赖祖亮, 武培怡. 化学学报, 2006, **64**(23): 2357-2364.
- [19] Ji M J, Yang P C, Ye X Q, Hou T J, Xu X J. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2000, **16**(6): 487-490.
- 计明娟, 杨鹏程, 叶学其, 侯廷军, 徐筱杰. 物理化学学报, 2000, **16**(6): 487-490.
- [20] Avanashiappan N, Yoshihiro I, Motoki U. *J. American Chem. Soc.*, 2020, **142**(50): 20994-21003.
- [21] Xu R R. *Molecular Sieves and Porous Materials Chemistry*. Beijing: Science Press, 2004: 425-436.

- 徐如人. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004: 425-436.
- [22] Zhang J Y, He J L, Wang G B, Ma H W, Zhan X C, Zhang D Q. *ACS Omega*, 2024, **9(13)**: 15481-15492.
- [23] Yu G S, Liang Y H , Yang Z C. *J. Tianjin Univ.*, 1966, **(2)**: 17-32.
- 余国琮, 梁玉衡, 杨志才. 天津大学学报, 1966, **(2)**: 17-32.
- [24] Li X Y. Study on Acetonitrile Purification Process and Application of Aspen Software Simulation. Zibo: Shandong University of Technology, 2013.
- 李修园. 乙腈精制的工艺研究及 Aspen 软件模拟的应用. 淄博: 山东理工大学, 2013.
- [25] Yang C Q, Zou D Q, Wang D S, Ma Q. *Chem. Reagent*, 2022, **44(12)**: 1782-1788.
- 杨长青, 邹德强, 王大松, 马群. 化学试剂, 2022, **44(12)**: 1782-1788.
- [26] Isao O, Norio O. Pocket Manual of Chemical Engineering. Nanjing: Phoenix Science Press, 1985: 167.
- 冈田功, 萩野典夫合. 袖珍化工手册. 南京: 江苏科学技术出版社, 1985: 167.
- [27] Shen Y S, Liu M. *J. South Cent. Univ. Natl. Nat. Sci.*, 1997**(3)**: 5-10.
- 沈雨生, 刘敏. 中南民族学院学报(自然科学版), 1997**(3)**: 5-10.
- [28] Madsen E, Neerup R, Gladis A, Jørsboe J K, von Solms N, Fosbøl P L. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2023, **64**: 281-291.
- [29] Liu Y S, Zheng J, Xu X M, Shen F. *Petrol. Refin. Eng.*, 1993, **23(6)**: 52-55; 6.
- 刘艳升, 郑军, 徐孝民, 沈复. 炼油设计, 1993, **23(6)**: 52-55; 6.