

目 录



00288736

第一章 第一节
第二章 第一节
第三章 第一节
第四章 第一节
第五章 第一节

芳烃抽提
概述
重整生成物芳烃抽提的工艺流程
溶剂抽提的基本原理
抽提溶剂
筛板抽提塔的设计



200425511

第二章 第一节
第三章 第一节
第四章 第一节
第五章 第一节
第六章 第一节

二元精馏
低压下泡点和露点方程及其应用
汽化和冷凝
精馏过程
二元精馏设计
主要操作因素分析
高压下二元理想溶液的相平衡关系

第三章 第一节
第四章 第一节
第五章 第一节
第六章 第一节

多元精馏
一般介绍
产品级数和塔的确定——全塔物料平衡
多元精馏中的气—液相平衡关系——
操作压力和温度的确定
平衡汽化和冷凝——进料状态的确定
理想板数的计算 (I) ——简法计算
理想板数的计算 (II) ——逐板计算

目 录

<p>第一章</p> <p>第一节</p> <p>第二节</p> <p>第三节</p> <p>第四节</p> <p>第五节</p>	<p>芳烃抽提</p> <p>概述</p> <p>重整生成油芳烃抽提的工艺流程</p> <p>溶剂抽提的基本原理</p> <p>抽提溶剂</p> <p>萃取板抽提塔的设计</p>
<p>第二章</p> <p>前言</p> <p>第一节</p> <p>第二节</p> <p>第三节</p> <p>第四节</p> <p>第五节</p> <p>第六节</p>	<p>二元精馏</p> <p>低压下泡点和露点方程及其应用</p> <p>汽化和冷凝</p> <p>精馏过程</p> <p>二元精馏计算</p> <p>主要操作因素分析</p> <p>高压下二元理想溶液的相平衡关系</p>
<p>第三章</p> <p>第一节</p> <p>第二节</p> <p>第三节</p> <p>第四节</p> <p>第五节</p> <p>第六节</p>	<p>多元精馏</p> <p>一般介绍</p> <p>产品组成和塔的决定——全塔物料平衡</p> <p>多元精馏中的气—液相平衡关系—— 操作压力和温度的决定</p> <p>平衡汽化和冷凝——进料状态的确定</p> <p>理想板数的计算 (I) ——简法计算</p> <p>理想板数的计算 (II) ——逐板计算</p>

第三篇 产品分离

第一章 芳烃的抽提

第一节 概述

一、芳烃分离方法简介

催化重整生成油中有30—50%的芳烃，是在石油化工产品中最重要。例如以大庆原油60—120℃馏分作为原料所得催化重整生成油中含大约35%（重）的芳烃，其中苯约8%，甲苯约15.5%，二甲苯约10%，C₉芳烃约7.5%。重整生成油中的芳烃与非芳烃是以混合物状态存在的，但是有机合成工业所需原料却往往是纯度很高的单体芳烃，例如生产一吨卡普隆一吨纯苯，主产0.7吨涤纶需一吨绝对二甲苯（或邻二甲苯），因此必须将重整生成油中的芳烃与非芳烃分开，必须将芳烃进行分离。

在工业上分离液体混合物最常用最简便的方法是蒸馏，但重整生成油的组成很复杂，它们之间的沸点差很小，而某些组分还能形成共沸物。例如苯的沸点是80.1℃，而环己烷80.74℃，2,2,3—三甲基丁烷是80.88℃，它们的沸点是如此之小，在工业上很难用蒸馏方法从它们的混合物中分离出纯度很高的苯。某些非芳烃组分与芳烃组分能形成共沸物，也不可能用一般的蒸馏方法使之分离。

从重整产物中分离芳烃的方法很多，目前工业上采用的有溶剂抽提法，共沸蒸馏法，抽提蒸馏法，吸附分离法，然而最常用的效果良好的方法是溶剂抽提法。溶剂抽提就是在重整生成油中加入某种溶剂，利用溶剂对芳烃及非芳烃溶解度的差异而将芳烃抽提出来。抽提出的混合芳烃进而蒸馏便得到单体芳烃。此法可以得到纯度很高的芳烃，而且生产成本低。我国目前从催化重整生成油中分离芳烃的工业装置都采用溶剂抽提法，因此本章着重对溶剂抽提法进行一些讨论，对其它方法仅简单介绍如下：

共沸蒸馏法即往欲分离的芳烃与非芳烃混合物中加入苯

物质，此物质能与非芳烃生成共沸物，共沸物的沸度低于芳烃沸度，蒸馏时芳烃便能与共沸物分离。例如往苯和正庚烷混合物中加入丙酮，丙酮与正庚烷生成沸度为 55°C 的共沸物，蒸馏时此共沸物将从塔顶馏出，塔底则为沸度为 80.1°C 的纯苯。

抽提蒸馏法是在欲分离的芳烃与非芳烃混合物中加入一种能选择地溶解芳烃的溶剂，在蒸馏时，非芳烃则从抽提蒸馏塔顶馏出，含有芳烃及溶剂的塔底产品送入汽提塔，使芳烃与溶剂分离。

共沸蒸馏法和抽提蒸馏法的优点是能回收欲得的芳烃组分，缺点是单一装置中只能回收单一的芳烃组分，因而仅适用于处理窄馏分原料，当处理宽馏分原料时，需给予蒸馏，故装置投资和操作费用均较高。

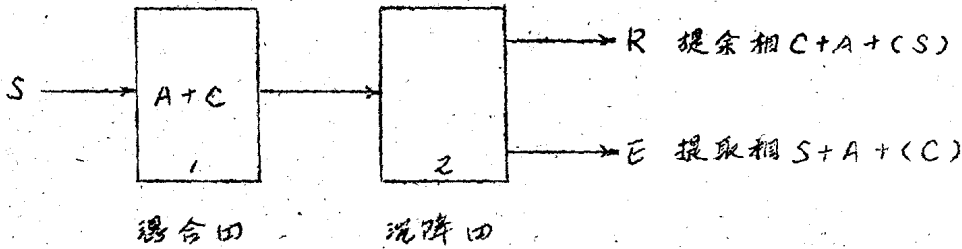
吸附分离法是利用硅胶表面能吸附芳烃的性质，使重整生成油通过填充硅胶的塔而实现芳烃与非芳烃的分离。某工厂在操作时用活性硅胶作吸附剂，用丁烷作为烷烃的脱附剂，用二甲苯作为芳烃的脱附剂。此法操作简便，但需在大量的脱附剂，且分离效果易受进料中所含水、烯烃、硫化物等的形响，因此原料也必须进行予处理，故使用受到限制。最近，在用分子筛作吸附剂的研究工作正在进行。

近年来随着芳烃需要量的增长，出现了许多种新的分离芳烃的方法，但工业上占优势的仍是溶剂抽提法。

二、溶剂抽提的特点

溶剂抽提过程在炼油工业中已得到广泛的应用，如润滑油的溶剂精制，溶剂脱蜡，重整生成油的芳烃抽提等。溶剂抽提是以一种溶剂处理液体混合物，由于混合物中各组分在溶剂中的溶解度不同，而使混合物得到分离。溶剂抽提的必要条件是加入溶剂之后能生成不同组成比及不同组成的两个液相。即所用溶剂对被处理的混合物中的某种组分（我们称之为稀释剂）是不互溶或仅部分互溶，但对另外一种组分（我们称之为溶质）则有较大的溶解能力。当溶剂与被处理的混合物密切接触时，液相中的溶质将由原液相向新加入的溶剂中扩散，形成组成比不同的两个液相，由于比重不同，分为二层，使溶质与稀释剂得以分离。

溶剂抽提原理示意图如下：



器内内储有溶质A及稀释剂C所组成的混合液体内，当加入适当的溶剂S以后，由于S对A及C的溶解能力不同，经混合沉降后就可分为二相E及R。E叫提取相，其中以溶剂S为主，溶剂有一部分溶质A，还有少量的稀释剂C；R叫提余相，其中以原有稀释剂C为主，还有一部分未被抽提掉的溶质A，并混有少量溶剂S。

催化重整生成油是由芳烃和非芳烃组成的，溶剂对芳烃的溶解能力远大于非芳烃。抽提效果的好坏以芳烃回收率的高低来衡量，在适当操作条件下，芳烃回收率一般在95%以上。芳烃回收率定义式为：

$$\text{芳烃回收率} = \frac{\text{回收的芳烃量}}{\text{脱戊烷油中的芳烃量}} \times 100\%$$

当提取液中的非芳烃含量忽略不计时，从脱戊烷油中芳烃含量百分数及经抽提后所得非芳烃（即提余油）中残留的芳烃百分数可计算表示芳烃回收率φ。

$$\phi = 1 - \frac{X}{X_1} \cdot \frac{(1-X)}{(1-X_1)} \quad (1-1)$$

$$\phi_i = 1 - \frac{X_i}{X_1} \cdot \frac{(1-X)}{(1-X_1)} \quad (1-2)$$

- 式中 φ 脱戊烷油中总芳烃回收率；
 φ_i 脱戊烷油中某芳烃组分i的回收率；
 X 脱戊烷油中芳烃总含量% (重)；

X_i : 脱戊烷油中某芳烃组分 i 含量 % (重);

α : 非芳烃中残留芳烃总含量 % (重);

α_i : 非芳烃中残留某芳烃组分含量 % (重);

其推导如下:

釜中 F 为抽提进料 (即脱戊烷油) 公斤/时;

N 为经抽提后所得非芳烃量 公斤/时;

A 为经抽提后所得芳烃量 公斤/时;

X 、 X_i 、 α 、 α_i 同前所述。

作全塔的物料平衡:

$$F = N + A$$

作非芳烃的物料平衡: 当提取液 A 中非芳烃含量忽略不计时,

$$F(1-X) = N(1-\alpha)$$

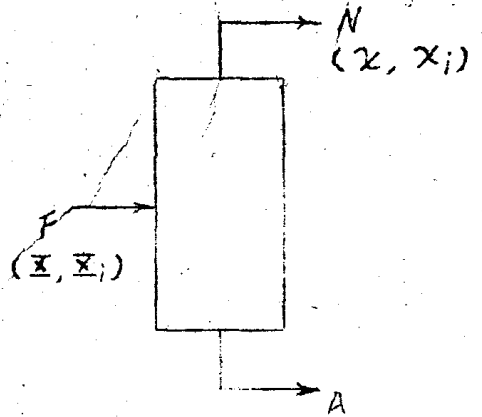
$$\frac{F}{N} = \frac{1-\alpha}{1-X}$$

$$\begin{aligned} \text{残留在非芳烃中的芳烃含量 (对总芳烃量)} &= \frac{N \cdot \alpha}{F \cdot X} \\ &= \frac{\alpha}{X} \frac{(1-X)}{(1-\alpha)} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{芳烃回收率 } \varphi = 1 - \frac{N \cdot \alpha}{F \cdot X} = 1 - \frac{\alpha}{X} \frac{(1-X)}{(1-\alpha)}$$

对于某一芳烃组分的回收率可用同样的方法推导得示:

$$\text{芳烃组分 } i \text{ 的回收率 } \varphi_i = 1 - \frac{N \alpha_i}{F X_i} = 1 - \frac{\alpha_i}{X_i} \frac{(1-X)}{(1-\alpha)}$$



第二节 重整生成油芳烃抽提的

工艺流程

遵循毛主席关于“-----从感性认识而能动地发展到理性认识，又从理性认识而能动地指导革命实践，改造主观世界。”的教导，我们首先介绍重整生成油芳烃抽提的工艺流程，然后再对抽提原理及设备设计条件进行叙述。

以二乙二醇醚为溶剂的重整生成油芳烃抽提的工艺流程图见图Ⅲ-1-1。整个流程大体可分为抽提、溶剂回收及溶剂再生三个部分。

一、抽提部分

自重整二段脱戊烷塔底来的脱戊烷油进入脱重馏分塔中部，由塔底抽出的 $>150^{\circ}\text{C}$ 重馏分可调入汽油中，塔顶产物为 $60-150^{\circ}\text{C}$ 馏分（苯—甲苯—二甲苯馏分）。

$60-150^{\circ}\text{C}$ 馏分加热至 $130-150^{\circ}\text{C}$ 后进入抽提塔中部。含水约8%的贫溶剂自塔顶进入，溶剂比（溶剂量：抽提塔进料量）14—17，因此重质而形成油与溶剂的逆流接触。由塔下部打入回流芳烃（含芳烃70—85%，余为戊烷），回流比（回流芳烃量：抽提塔进料量）约1.1—1.4。抽提塔的操作压力维持在 $7-8\text{Kg/cm}^2$ （表）。由抽提塔顶出来的提余液主要是非芳烃，同时含有少量溶剂和芳烃；由塔底出来的提取液是溶剂和芳烃，含极少量的非芳烃。

二、溶剂回收部分

溶剂回收部分的作用是除去芳烃及非芳烃中的溶剂并使之循环使用。

提取液进入汽提塔，在 120°C 、 $1.5-2.5\text{Kg/cm}^2$ （表）压力下用水蒸汽汽提，水蒸汽用量约为提取液量的3—5%（重）。汽提塔为顶部带一内蒸段的双溢流筛网塔，（见图Ⅲ-1-2）。塔可分为三段：顶部为内蒸段，上部为抽提蒸馏段，下部为汽提段。内蒸段顶部出来的是轻质非芳烃、芳烃及水的蒸汽。抽提蒸馏段上部馏出的是内蒸段未被蒸发的较重的非芳烃以及芳烃和水。两部分混合冷凝分离后水进入水缸再循环回汽

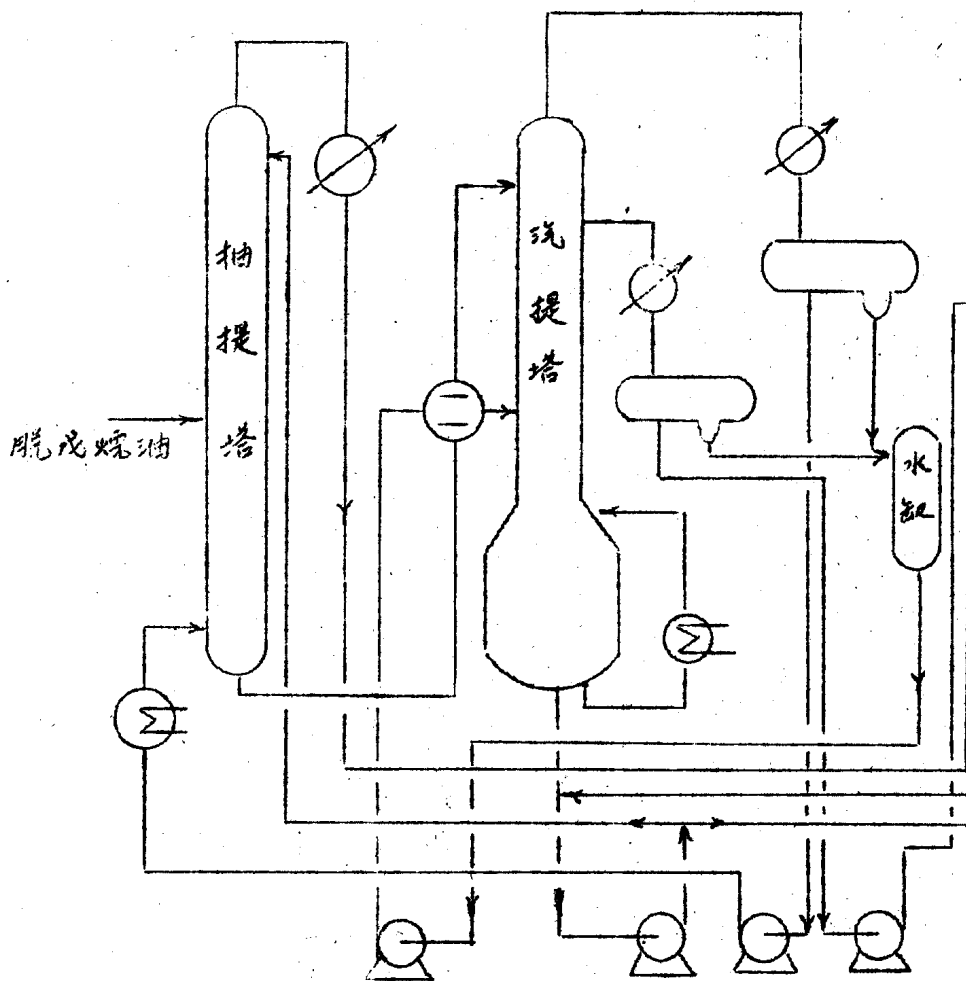
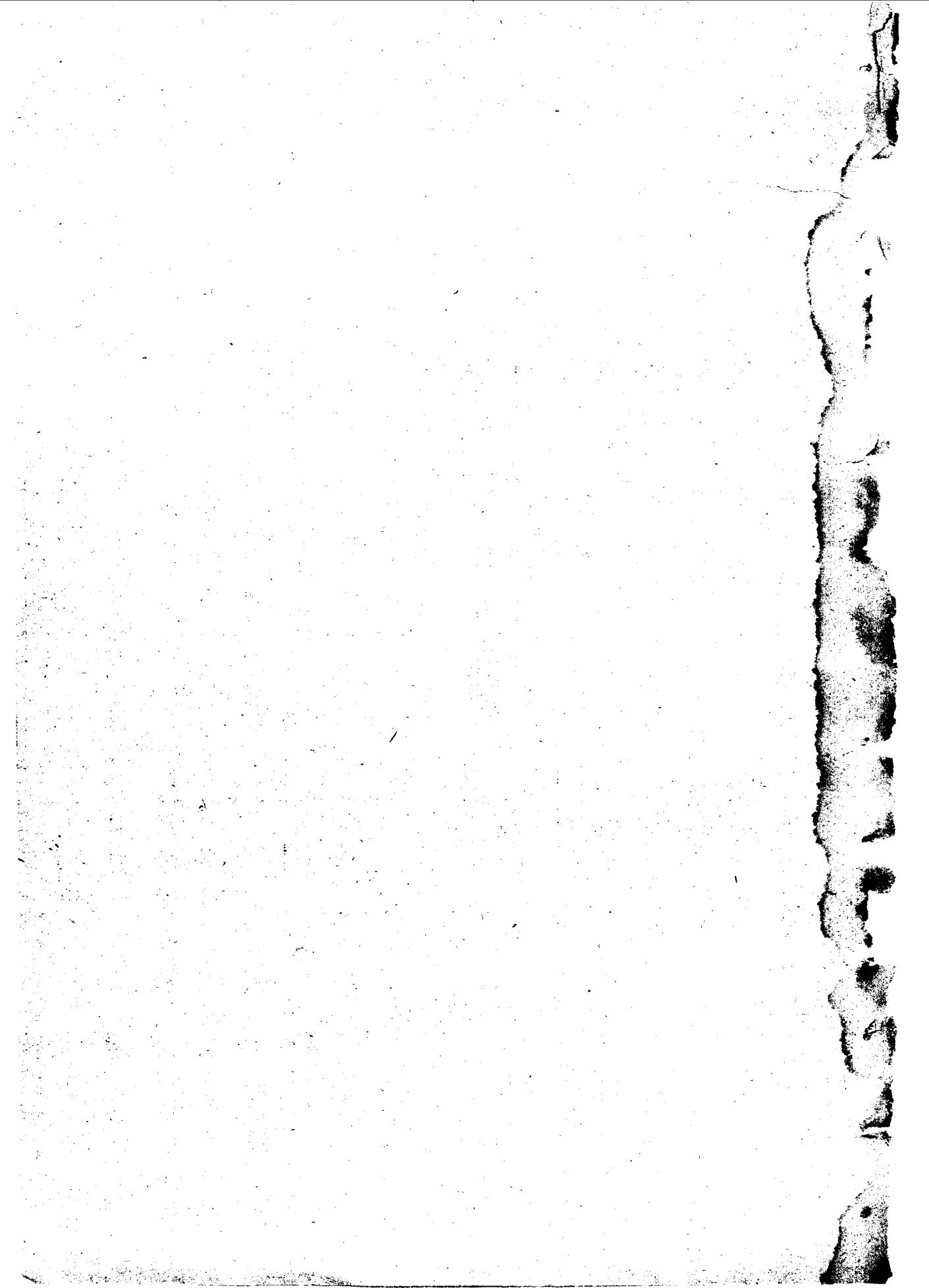
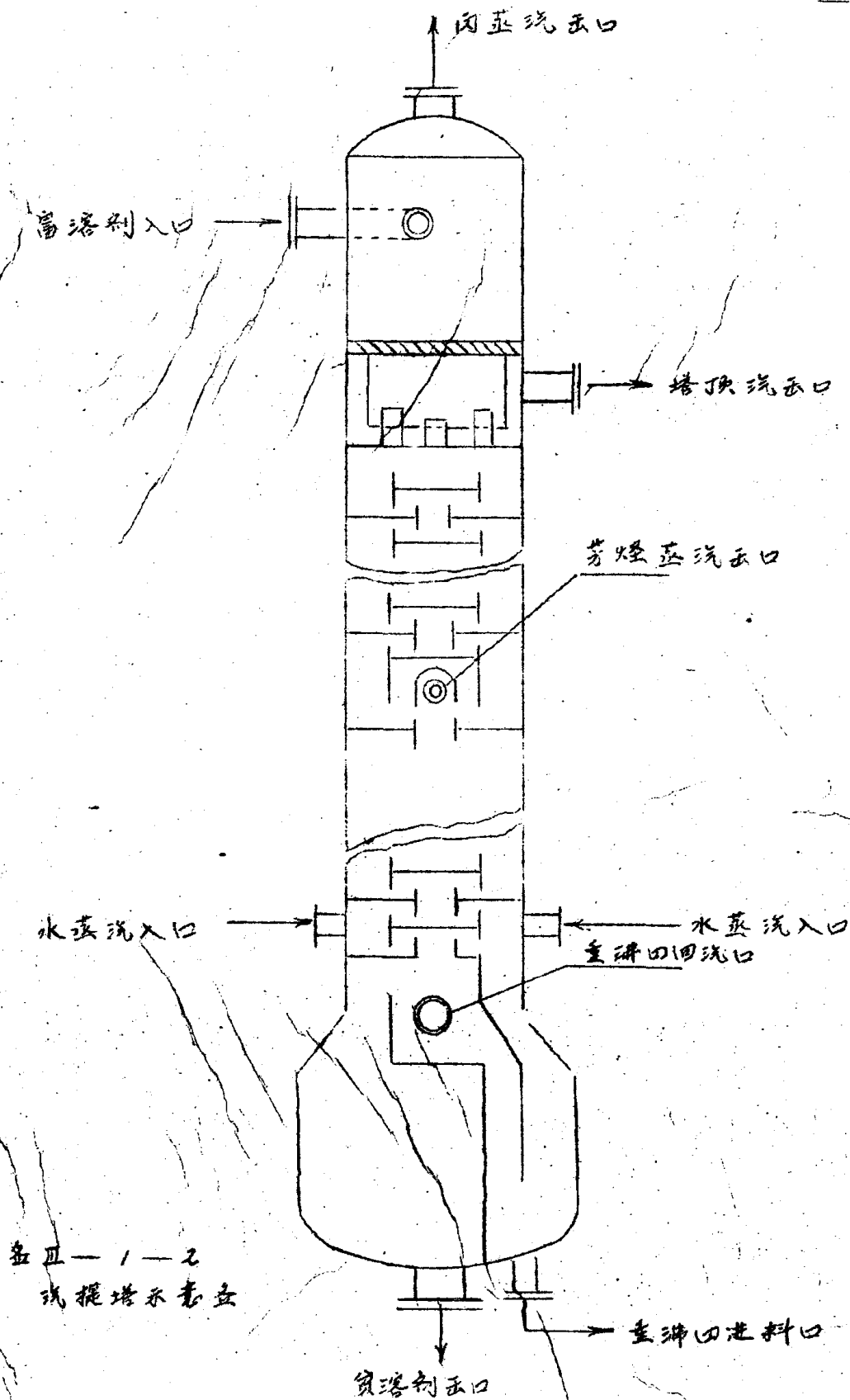


图 III-1-1 芳烃抽提





提塔底以产生汽提蒸汽，芳烃与非芳烃则送往抽提塔底作回流芳烃用。产品芳烃由汽提塔的侧线以蒸汽状态引出，冷凝分水后再去芳烃水洗塔洗去残留的溶剂，然后送去精馏工段。芳烃由侧线以蒸汽状态引出的原因是：如果由塔顶引出不可避免地把混有轻非芳烃（戊烷），而在侧线以液相引出时则会带去过多的溶剂。

由汽提塔底出来的贫溶剂大部分循环回抽提塔顶，小部分（约10%）送去水分馏塔及溶剂再生塔进行再生。

提余油或非芳烃水洗塔洗去其中的溶剂而得非芳烃，非芳烃可作洗油级分或化工原料。

芳烃水洗塔的水来自水分馏塔，用量约为芳烃量的10%。由芳烃水洗塔底出来的水再用于非芳烃水洗塔，然后送去水分馏塔。

芳烃与非芳烃水洗塔均是筛板塔。

三、溶剂再生部分

二乙二醚在使用过程中可能被氧化生成酸性物质或大分子聚合物，会腐蚀和堵塞设备，因此需经常从循环系统中抽去一部分溶剂进行再生。抽去的量以5-10天内能使整个系统中的溶剂再生一遍为准则。再生是用减压蒸馏方法蒸出溶剂从而分离出其中的杂质。

由汽提塔底出来的贫溶剂中抽去一部分并与由非芳烃水洗塔出来的含溶剂的水进入水分馏塔。水分馏塔在常压下操作，塔顶的水全回流，而夹带的轻油则排出。由侧线抽出不含油的水去作水洗用。塔底溶剂送去减压塔再生。

再生塔在20 mm Hg压力下操作，因为常压下溶剂的沸点（225℃）超过其起始分馏温度（164℃）。从塔中部抽出的再生溶剂一部分作塔顶回流，一部分则送回抽提系统。为了防止老化变质的溶剂在塔底结垢堵塞，塔底采用外循环方式，并间断地排出废溶剂。

在再生的贫溶剂不直接送入再生塔而先进水分馏塔，是为了降低含水量，减轻再生塔抽真空的负荷。

目前工业上所采用的抽提工艺流程是比较复杂的。为简化流程，有关单位已做了不少研究工作，并取得了一定的成果。

溶剂抽提法是一种新的方法，但是由于溶剂，具有化学性能的溶剂不断提纯，以及有效的抽提设备及新流程的采用，致使此法仍在芳烃的生产中占据着主要的地位。

第三节 溶剂抽提的基本原理

一、分配定律

溶剂抽提是以溶剂提取塔液中的溶质，因此首先讨论溶质在两个不混溶液相中的分配问题。

实验证明：在包括稀释剂、溶质及溶剂三组分组成的抽提系统中，溶质在提取相及提余相中浓度之比为一定数，此规律即是分配定律。即

$$K = \frac{x_E}{x_R}$$

式中 K 溶质的分配系数；

x_E 溶质在提取相中的浓度，重量分数或 $\left(\frac{\text{公斤溶质}}{\text{公斤溶剂}}\right)$ ；

x_R 溶质在提余相中的浓度，重量分数或 $\left(\frac{\text{公斤溶质}}{\text{公斤稀释剂}}\right)$ 。

分配系数 K 主要受温度影响，压力的影响较小，其值由实验测定。分配定律适用于稀溶液，若溶质浓度较大， K 值并非常数。

在直角座标中，如以横轴表示平衡状态下提余相中溶质浓度 (x_R)，纵轴表示提取相中溶质浓度 (x_E)，当温度不变时，可得一系列的相平衡曲线。浓度较小时，相平衡线为一直线， K 为其斜率；当溶质浓度较大时，相平衡线为一曲线。

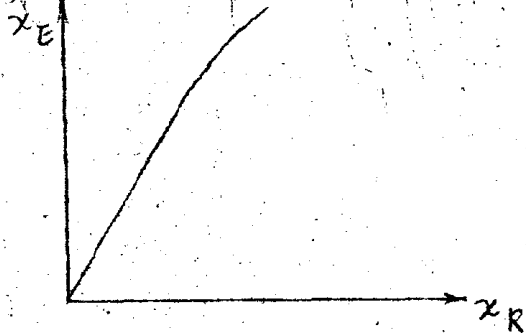


图 III-1-3
相平衡曲线图

分配定律不但可以表示溶质在两平衡液相的分配关系，而且可以从分配系数的大小，显示出溶剂的效果，分配系数愈大表示溶剂的效果愈好。

二. 三元物系的相平衡

由于抽提过程是在两个液相之间进行，因此平衡液相之间的组成关系亦即相平衡关系是分析该过程的基本工具之一。

抽提平衡系统的自由度可由相律决定。对于溶质 A、稀释剂 C 及溶剂 S 所组成的两相三元系统，自由度为 3。因为系统的温度和压力常常可以选定，系统的其他状态性质就随第三自由度而被决定。例如，某一相的组成确定之后，另一相的组成也就被确定了。催化重整生成油一类的石油馏分是一个复杂的混合物，决定其抽提平衡系统的自由度大小较多，工程上为简化起见，通常将此复杂混合物分成芳烃和非芳烃两部分，这样就可将重整生成油的抽提系统简化为由芳烃 A、非芳烃 NA 及溶剂 S 所组成的三元系统来处理。

表达一定系统温度压力下液—液相平衡关系的方法很多，有分配系数法、三角相图法（包括正三角相图和直角三角相图）以及无溶剂基准直角坐标法等等。后面拟介绍三角相图法和无溶剂基准直角坐标法。

1. 三元系统组成的表示方法

在正三角坐标图中，三角形的三个顶点分别表示纯物质，如表 III—1—4 中，A 点表示 A 的组成 x_A 为 100%，不含有 C、S 组分。三角形的任一边上的一点代表一个二元混合物，如表 III—1—4 中 C—S 边上点 R 表示 C—S 混合物，其中 $x_C = 50\%$ 、 $x_S = 50\%$ 、 $x_A = 0$ 。三角形内的任一点表示三元混合

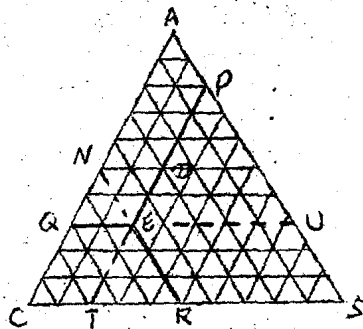


表 III—1—4 三角形边长表示组合法

物，如表 III-1-4 中的 E 点，其组成是 $x_S = 30\%$ 、 $x_C = 50\%$ 、 $x_A = 20\%$ 。这是用三角形的边长来表示组成，除此之外还可用三角形的垂直高度来表示，这里就不介绍了。

直角三角座标组成的读法与正三角座标相同，但 x_C 需从 $x_A + x_S + x_C = 1$ 式求出。如表 III-1-5 中，E 点为一三元混合物，组成可由图中读出： $x_S = 20\%$ 、 $x_A = 30\%$ ，而 $x_C = 1 - (x_S + x_A) = 1 - (20\% + 30\%) = 50\%$ 。

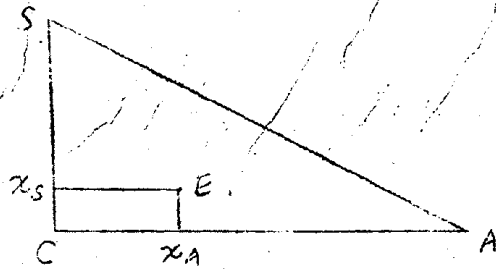


表 III-1-5 直角三角座标图

直角三角座标图的优点是座标轴的单位可以伸缩，绘制及查看方便，因而在抽提设计中应用较普遍。

无溶剂基准直角座标与三角座标不同之处在于表示物料组成时，其基准不包括溶剂。在一元由溶剂 S、芳烃 A 和非芳烃 NA 组成的三元系统中，各组分的重量分数分别为 x_S 、 x_A 和 x_{NA} 。若以无溶剂为基准，其组成表示如下：

$$\text{溶剂浓度} \quad N = \frac{x_S}{x_A + x_{NA}}$$

$$\text{芳烃浓度} \quad x_A = \frac{x_A}{x_A + x_{NA}}$$

$$\text{非芳烃浓度} \quad x_{NA} = 1 - x_A = \frac{x_{NA}}{x_A + x_{NA}}$$

为了方便，下面的叙述将 x_{NA} 的角标 A 省去，如未特别说明， x 即表示芳烃的浓度。某三元混合物 E，其组成为 $x_A = 30\%$ 。

$x_{NA} = 50\%$ 、 $x_S = 20\%$ ，将其标在图 III-1-6 中， $X = \frac{30}{30+50} = 37.5\%$ ， $N = \frac{20}{30+50} = 25\%$ 。

无溶剂基准直角座标在处理抽提设计时方便简捷，应用较多，后面将着重介绍。

2. 三元相图的特性

将相平衡数据标绘在三角座标或无溶剂基准直角座标中，

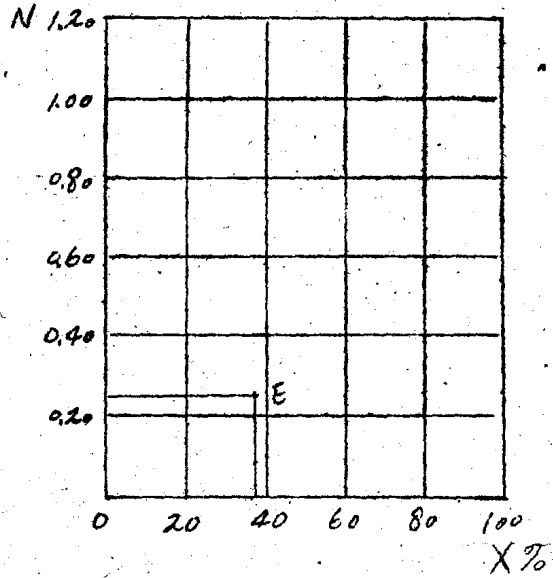
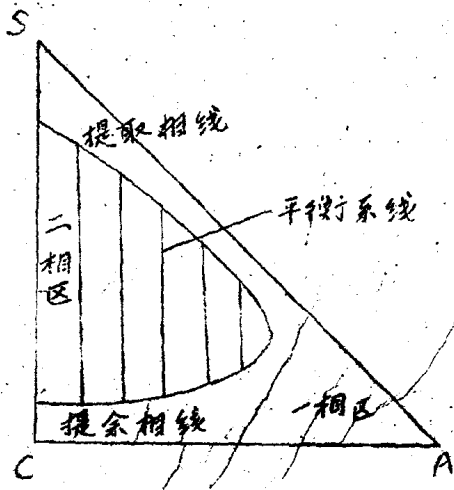


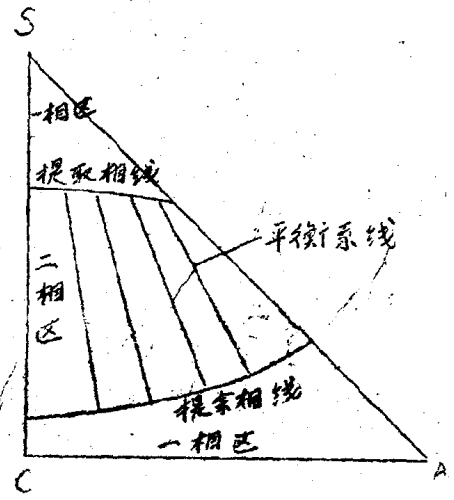
图 III-1-6 无溶剂基准直角座标

可以得到图 III-1-7 或图 III-1-8 一类的三元物系相图。图中有两条曲线：提取相线和提余相线，它们又叫分层曲线，分别表示提取相和提余相的组成。曲线范围内为两相区，曲线以外为一相区。这两条曲线可以是封闭的，如图 III-1-7 a 及图 III-1-8 a，也可以是敞开的，如图 III-1-7 b 及图 III-1-8 b，这取决于系统的性质和操作条件。

使用不同的溶剂，有不同的分层曲线。温度对分层区的大小有直接的影响，温度升高，溶剂度加大，分层区缩小，（见图 III-1-9），当温度升至某一点时，分层区消失，三级分完全互溶，这时抽提操作便不能进行了。分层区并非越大越好，因为溶剂度太小则溶剂用量太大。此外，温度太低时，有些物质粘度太大，于抽提操作也是不利的。

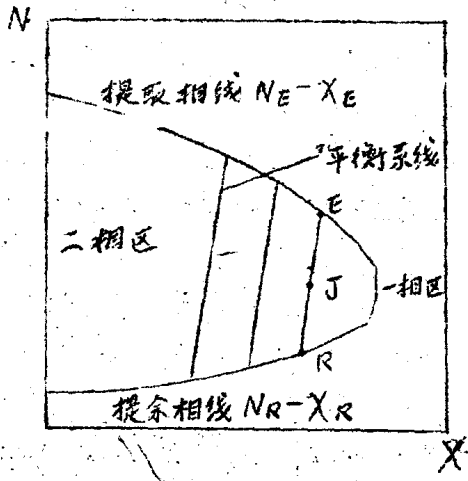


a. 封闭状态

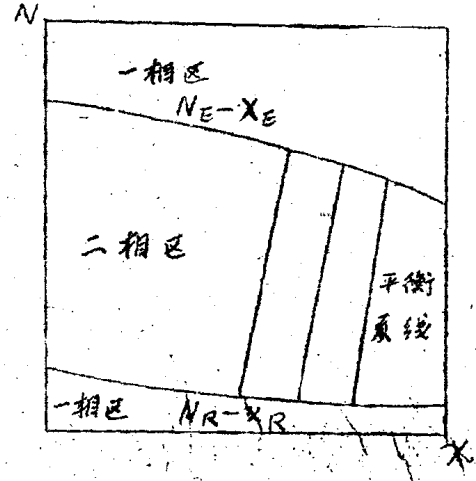


b. 敞开状态

图 III-1-7 三角相图



a. 封闭状态

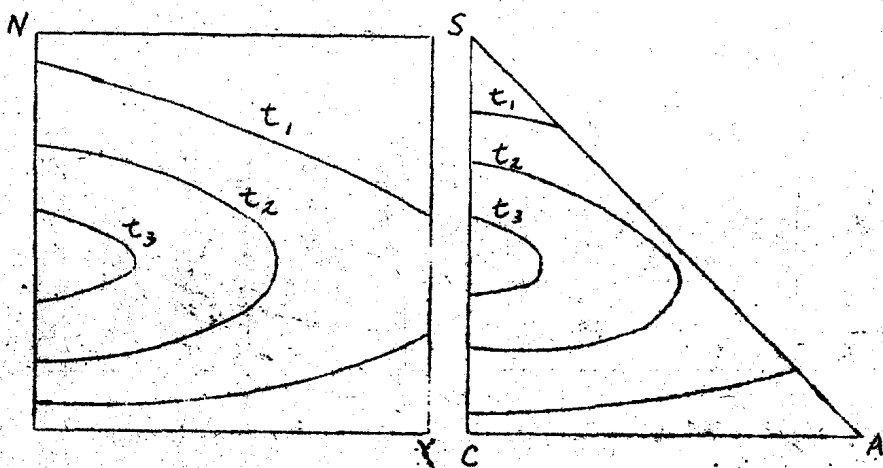


b. 敞开状态

图 III-1-8 无溶剂基准直角座标相图

联结平衡二相组成的线段为平衡系统。
 平衡系统中的一矣丁表示系统的总组成。提取相的易 E 和
 提余相的易 R 遵循杠杆定律，即

$$\frac{E}{R} = \frac{JR}{EJ} \quad (\text{参见图 III-1-8a})$$



($t_3 > t_2 > t_1$)

图 III-1-9 温度对分层区的影响

三、抽提过程在相图上的表达

图 III-1-10 是三角座标的表示。对于一次抽提过程，当原料 F 与溶剂 S 混合时，根据杠杆定律，混合物的总组成 J 应在 SF 线上，且有关系 $\frac{F}{S} = \frac{J_0S}{FJ}$ 。

当混合物分离为平衡的两相 E_1 和 R_1 时， E_1 和 R_1 应在平衡系线的两端，且经过 J 点。利用试介法，假定一 E_1 (或 R_1) 的位置 (即组成) 就可以由平衡系线确定 R_1 (或 E_1) 的位置 (即组成)。当 E_1 、J、 R_1 三点在一直线上时，则所设 E_1 (或 R_1) 的组成正确，否则应另设 E_1 (或 R_1)，直到三点在一直线上为止。这时平衡两相的相对量，可由杠杆定律决定，即 $\frac{E_1}{R_1} = \frac{J_0R_1}{E_1J}$ 。

将上式与总的物料平衡式 $J = F + S = E_1 + R_1$ 联立即可确定 E_1 和 R_1 的数值。

对于简单多次抽提，表示的原理和方法完全相同，不过以后每次都是提余相和新的溶剂接触而已。(见图 III-1-10)

用无溶剂基在直角座标表示的方法也是一样的，首先用物