



中国石化出版社

常减压蒸馏

李 恪 编

624.2

中国石化出版社

TE6-4-2
2
5

石油工业干部科技学习丛书

常 减 压 蒸 馏

李 恪 编



石油工业出版社

ACCTGCT

内 容 提 要

《石油工业干部科技学习丛书》包括八个专业,即:1.石油地质;2.石油地球物理勘探;3.矿场地球物理测井;4.钻井;5.油气田开发开采;6.石油天然气储运;7.石油炼制;8.海洋石油开发等。本书是石油炼制专业中的一个专题。书中介绍了原油常减压蒸馏的原理、操作流程,原油预处理等基本知识,最后介绍了常减压蒸馏近年来的发展情况。

石油工业干部科技学习丛书

常 减 压 蒸 馏

李 格 编

石油工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/8}$ 印张 $1\frac{1}{4}$ 字数16千字 印数1—37,180

1979年8月北京第1版 1979年8月北京第1次印刷

书号15037·2118 定价0.11元

内 部 发 行

目 录

一、与蒸馏有关的几个基本概念	5
(一) 蒸发	5
(二) 液体的饱和蒸汽压	5
(三) 沸腾	7
二、蒸馏的基本原理	8
(一) 溶液的汽-液相平衡	8
(二) 简单蒸馏	11
(三) 精馏	11
三、原油蒸馏的工业过程	16
(一) 采用复合塔	16
(二) 减压蒸馏	18
(三) 原油蒸馏的工艺流程	20
四、原油加工前的预处理	24
(一) 炼厂原油预处理的目的是	24
(二) 水在原油中存在的状态	25
(三) 原油脱盐脱水的工艺过程	26
五、常减压蒸馏的某些进展	28
(一) 延长开工周期	28
(二) 提高处理能力	30
(三) 提高分离精确度和降低消耗	31
思考题	31

我们知道，石油是由分子大小和化学结构不同的烃类和非烃类物质组成的复杂混合物。既然石油是由不同的物质所组成，因而这些物质的使用途径也不应该完全一样。为了合理的使用石油，原油加工的第一步，应该是将原油中各种成分加以分离。

蒸馏是利用混合物中各个物质沸点的不同，将其分离的方法。这里应当指出的是，由于原油中物质的种类太多，而且很多种物质的沸点相差很少，这样就使得原油中各个组分的完全分离十分困难。幸而对原油加工的任务来说，目前并不需要这样精确的分离，只要按一定的沸点范围把原油分离成不同的馏分，送往二次加工装置就行了。表 1 是一般燃料类型的原油

表 1 原油蒸馏装置的产品分割情况

产 品		沸点范围 (°C)	用 途
汽	油	35~130	催化重整原料
煤	油	130~250	航空煤油送去精制
柴	油	250~300	柴油送去精制
重 柴	油	300~350	柴油送去精制
蜡	油	350~520	催化裂化原料
渣	油	>520	焦化或氧化 沥青原料

蒸馏装置产品的分割情况。

为了提高原油的拔出深度，同时避免原油在高温时分解，现代化的原油蒸馏装置都采用了在常压和减压下操作，一般称为常减压蒸馏。

图1是常减压蒸馏装置的原理流程图。

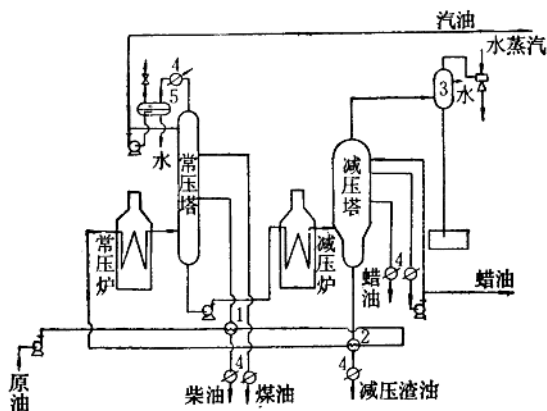


图1 原油常减压蒸馏装置的原理流程图

1、2—热交换器；3—抽真空设备；4—冷凝冷却器；
5—油水分离器

原油常减压蒸馏过程是这样进行的：经过预处理以后的原油用泵输送，经过一系列的换热器，在换热器里，温度低的原油和温度高的馏出物或渣油等间接接触，后者因温度较高，它们就把本身的热量，透过隔开它们与原油的金属壁传给原油，使原油的温度上

升，而本身也就得到了冷却。换热后的原油在常压管式加热炉内加热到 370°C 左右。这时油在钢管中以很高的速度通过，在管的外部（炉膛内）燃烧液体或气体燃料，于是原油最后就被加热到所需的温度，其中一部分也就变成了蒸汽。

原油加热后进入一个叫做精馏塔的设备。第一个精馏塔在接近大气压力下操作，因此称为常压塔。在这里原油被分割成汽油、煤油和柴油等较轻的产品。从塔顶引出来的是汽油，从塔侧引出的就是煤油和柴油。

集中在塔底的部分是原油中较重的部分。原油中的绝大部分胶质和沥青质都集中在这里，称为常压重油。常压重油在接近大气压力下，如果要把其中的润滑油馏分蒸发出来进行分离，就需要加热到很高的温度，这时它们就会分解，因此使它们在另外一个类似的设备中，在压力降低的条件下进行分离，这一设备称为减压塔。在流程中可以看出，常压重油从塔底出来，经过适当的再加热到约 $380\sim 420^{\circ}\text{C}$ ，引入减压塔。减压塔顶接抽真空系统来降低塔内压力到 $40\sim 60$ 毫米水银柱附近。由于系统内的压力低，而且减压管式加热炉又供给了汽化所需的热量，因此又有一部分汽化，在减压塔内分开。从减压塔侧引出的各种产品

(蜡油)，可作为热裂化、催化裂化或润滑油的原料。塔底的产品集中了大部分的胶质和沥青质和一些在减压下都不能蒸发的油料，称为减压渣油。减压渣油经过把其中的沥青质分开以后，可以得出粘度很高的润滑油原料，也可直接做为道路沥青，经过空气氧化制造建筑沥青，或进行其他加工。

常压塔和减压塔都需要由塔顶或塔侧把一部分经过冷却以后的产品重新打回塔内，以保证精馏过程的进行，称为回流。

上述流程中，管式加热炉和换热器构成了常减压蒸馏装置的加热系统。常压塔减压塔及其附属的回流设备，抽真空设备等就构成了常减压蒸馏装置的精馏系统。

从塔顶出来的产品是汽相，它们经过冷凝冷却器液化冷却到安全的温度，除一部分用作回流外，其他的部分就作为产品引出装置。塔侧引出的产品是液相，它们经过换热、冷却到安全的温度以后也被引出装置。这就构成了常减压蒸馏装置的冷凝冷却系统。

由上可见，现代化常减压蒸馏装置包括三个部分：即加热、精馏、冷凝冷却，其中的精馏部分，由于它决定了产品的质量和收率，是管式蒸馏装置的核心部分。

一、与蒸馏有关的几个基本概念

为了弄清蒸馏的基本原理，在论述这个问题之前，有必要将几个基本概念加以讨论。

（一）蒸发

任何液体在适当的条件下，都可以转变为汽体。液体中各个分子都在运动，而运动的速度却并不相同。其中有些分子运动速度较大，具有较大的动能，足以克服液体中分子的吸力而逸入汽体空间。这种液体中部分分子转变成汽体的现象叫汽化。如果汽化只在液体表面上进行，就叫做蒸发。

· 无论什么液体，在任何温度下都能够蒸发，但蒸发的快慢却大不相同。影响液体蒸发速度的因素有：液体的性质、温度和蒸发表面积的大小。很显然，除了液体的性质，温度越高蒸发速度越快；表面积越大，蒸发速度越快。

（二）液体的饱和蒸汽压

在图 2 所示的密闭容器内，如装入一定数量的温度为 t 的某种液体，开始时，由于在温度 t 时，液体中动能较大的那一部分分子会逸入汽体空间，随着时间的推移，进入汽体空间的分子当然会越来越多。这时如果我们观察压力表上的指针，就会发现，压力一直在

上升。但是，这时汽体空间的分子，处于无规则的运动状态，其中必有一部分分子会打击液体表面而进入液体。开始时由于汽体空间中分子较少，返回液体的分子数也较少，所以压力表上的指针一直上升。随着汽体空间中分子数的增多，返回液体的分子数也会增加。到一定程度后，单位时间内，由液体变成汽体的分子数目必然会等于单位时间内，由汽体返回液体的分子数目。很显然，这时汽体和液体的分子数目不变，这个状态，我们叫做平衡状态。

为了方便，把我们研究的对象称为体系，那么，

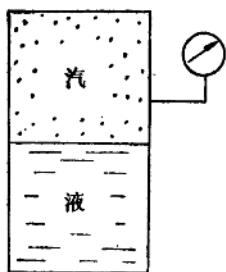


图 2 液体蒸发示意图

在这里体系就是图 2 容器内的某种物质，我们如果把体系中的均匀部分叫做相，那么上述体系中就有两相：汽相和液相。所以我们刚才研究的平衡状态，说得更明确一些，是汽-液相平衡状态。

这时压力表上的指针就稳定在一个不变的数字上。这个压力我们称为此物质在温度为 t 时的饱和蒸汽压，简称蒸汽压。

对一定的液体来说，饱和蒸汽压，只与温度有关，表 2 列出了某些物质饱和蒸汽压与温度的关系。

表 2 某些物质在不同温度下的饱和蒸汽压

名 称	不同温度下的饱和蒸汽压 (毫米汞柱)							
	10(℃)	30(℃)	60(℃)	90(℃)	100(℃)	130(℃)	160(℃)	190(℃)
正己烷	75	185.4	566.2	1407	1836	3719	6793	11380
苯	44.75	118.4	338	1013	1335	2821	5300	9045
正庚烷	20.7	58	209.5	583.4	792.5	1753	3450	6095
甲 苯	12.7	37.2	140.5	408	555	1265	—	—
正辛烷	5.26	18.02	77.6	206.1	353.2	830	1807	2776
正壬烷	—	6.05	31.6	113.4	165.5	—	—	—
正癸烷	—	2.08	12.45	50.0	76.0	222	538	—
水	9.208	31.842	149.4	525.8	760	2026	4636	9414

显而易见，任何物质在一定的温度下，汽液两相共存只能处于其饱和蒸汽压下。如果体系所处的压力高于该温度时该物质的饱和蒸汽压，则体系只能是液相存在，反之如果体系所处的压力低于该温度时该物质的饱和蒸汽压，则体系只能是汽相存在。

我们常常把汽-液两相共存的状态称为饱和状态，这时的汽体叫饱和汽体，液体叫饱和液体。

(三) 沸腾

从表 2 中的数据可以看出，当水温升高到100℃，其饱和蒸汽压为760毫米汞柱，即正好等于大气压强。这时水里产生大量气泡，气泡由底部不断上升。起初很小，随着水的汽化，其中蒸汽不断增加，气泡迅速加大，上升到水面后破裂，这种现象叫做沸腾。

将任何液体加热到一定温度，即加热到其饱和蒸汽压等于外界大气压时，都会发生沸腾现象。沸腾和蒸发同属于汽化，但蒸发只是在液体的表面进行，而沸腾则是在液体表面和内部同时进行的汽化现象。

二、蒸馏的基本原理

既然蒸馏是利用液体混合物中各组分沸点的不同，使其分离的方法，所以在讨论蒸馏的基本原理之前，有必要对混合物汽-液相平衡的规律进行研究。

（一）溶液的汽-液相平衡

两种或两种以上物质形成的均匀混合物，称为溶液，所以溶液的汽-液相平衡也就是混合物的汽-液相平衡。

为了便于讨论，我们从两组分形成的溶液即二元溶液入手。

设组分 1 和组分 2 形成二元溶液。从上一节的讨论我们知道，单纯组分的饱和蒸汽压，只随温度而变。在外界压力恒定的情况下，升高温度，待体系的饱和蒸汽压等于外界压力时，就发生沸腾现象，即汽-液两相共存，这时，我们说体系处于饱和状态。而且在特定的外界压力下，只有一个饱和温度（即沸点）。

以上规律，对二元溶液是否适用？我们说，溶液

的饱和温度，和单纯组分时相似，也就是溶液的饱和蒸汽压等于外界压力时的温度。但是对单纯组分来说，外压一定时其饱和温度有一定值，但是对溶液来说其饱和温度，除了与压力有关外，还和溶液的组成有关。这是因为，溶液中组分1和组分2的饱和蒸汽压是不同的。所以如果溶液中二组分的混合比例不同，尽管其温度相同，而溶液的饱和蒸汽压将随溶液的成分而变。也就是说，在一定的外界压力下，单纯组分汽-液两相共存的温度，只能为一定值，即一个饱和温度。而溶液汽-液两相共存的温度，却为一个温度范围，即有一系列的饱和温度。含挥发性高（即饱和蒸汽压大）的组分越多的溶液其饱和温度越低，反之亦然。

另外，单纯组分到达汽-液平衡时，两相成分只能是相同的，但溶液在达到汽-液平衡时，汽液两相的成分并不相同。

考虑酒精和水组成的二元溶液，其成分各为50%。如果升高温度，使溶液的蒸汽压和外压相等时，即达到饱和状态，这时饱和汽相中所含的酒精实际上大于50%。这是因为，既然溶液中二组分的饱和蒸汽压并不相同，也就是其挥发性能并不相同，所以在饱和汽相中含的容易挥发的低沸点组分理应大于液相中所含者。

表 3 的实验数据可以很好地说明这个规律。表中 p_1^0 、 p_2^0 分别表示纯态戊烷和己烷的饱和蒸汽压（毫米汞柱）。

表 3 在不同温度下戊烷在液相和汽相中的含量

温度 (℃)	饱和蒸汽压		x_1 (液相中戊烷的百分数)	y_1 (汽相中戊烷的百分数)
	P_1^0	P_2^0		
36.1	760	238	100	100
37.8	800	255	92.5	97.5
40.6	895	280	78	92
43.3	960	325	68.5	86.5
48.9	1160	396	47.7	73
54.4	1350	478	32.3	57.5
57.3	1460	530	24.8	47.6
60.0	1600	580	17.6	37.1
62.8	1750	638	10.9	25.2
65.7	1900	700	5.0	12.5
68.0	2010	740	1.57	4.14
68.9	2150	760	0.0	0.0

注：表中戊烷在汽相和液相的百分数均为分子百分数。

分析表中数据可以看出：

1. 液相成分不同，饱和温度不同。

2. 溶液在达到汽-液平衡时，容易挥发的低沸点组分在汽相中的含量永远大于在液相中的含量。明确这一点十分重要，因为这正是蒸馏方法分离液体混合物的根据。

（二）简单蒸馏

工业上采用的简单蒸馏装置如图3所示。简单蒸馏装置由蒸馏釜，冷凝冷却器及贮罐所组成。

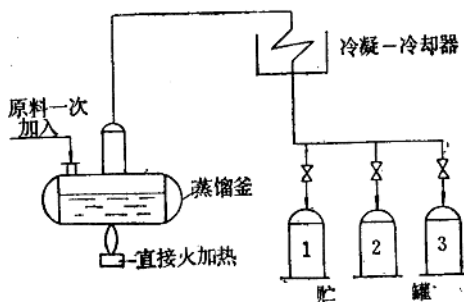


图3 简单蒸馏的示意图

把原料一次加入蒸馏釜中，然后用直接火加热。由于开始时釜内低沸点组分含量最多，因温度较低，釜顶出来的汽相产品中低沸点组分的含量也较多，随着过程的进行，釜顶、釜底温度都要升高，所以馏出的汽相产品中，低沸点组分含量也变得较少，因此应该根据对产品的不同要求，分别加以收集。

这种简单蒸馏过程，因为只经过一次汽-液平衡，低沸点组分的提浓程度较差，也就是分离效果不高。同时，因这种过程是间断操作，处理能力低，所以在工业上已经完全不再使用了。

（三）精馏

为了克服简单蒸馏过程的缺点,出现了精馏过程。

精馏过程是一种多次利用部分汽化和部分冷凝的操作。

图 4 (a) 是一组三个串联起来的蒸馏釜, 假定各个釜内装有一定成分的饱和状态的戊烷和己烷的二元溶液。

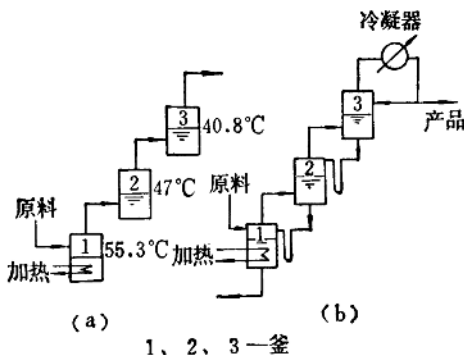


图 4 串联蒸馏釜精馏示意图

设低沸点组分戊烷的含量在三个釜中分别为 $X_1 = 30$, $X_2 = 54.6$, $X_3 = 78.2$ 。在一个大气压下, 由表 3 可知, 这三个釜内液相的温度应为 $t_1 = 55.3^\circ\text{C}$, $t_2 = 47^\circ\text{C}$, $t_3 = 40.8^\circ\text{C}$, 而和这三个釜中的饱和液体达到平衡的汽相中戊烷的含量为 $y_1 = 54.6$, $y_2 = 78.2$, $y_3 = 92$ 。如果将釜 1 中产生的温度为 55.3°C 、戊烷含量为 $y_1 = 54.6$ 的饱和汽相通入釜 2 的液相中, 由于釜

2 的温度 ($t_2 = 47^\circ\text{C}$) 低于釜 1 产生的饱和蒸汽的温度 (55.3°C)，所以二者接触后，汽体会部分冷凝，而液体会部分汽化。汽化产生的饱和蒸汽，戊烷含量为 $y_2 = 78.2$ 。同样，如果把釜 2 产生的汽体再通入釜 3，又可产生戊烷含量为 $y_3 = 92$ 的汽体。如果釜的个数更多，那么从最后一个釜中得到的汽相产品，将含有更多的戊烷，甚至接近于纯粹的戊烷。

通过图 4(a) 的过程，虽然可以更好地达到分离混合物的目的。但是仔细研究就会发现，虽然原料不断从釜 1 加入，但是釜 2 以后的各个釜中，液相中积累的重组分必然越来越多，以致使操作无法进行下去。为此需要把操作过程改为如图 4(b) 的流程。最后的汽相产品经冷凝后拿出一部分做为回流返回釜 3，釜 3 的液相拿出一部分返回釜 2，以此类推。这样，由各釜汽化所得的蒸汽中，戊烷的含量随釜的顺序号的增大而增大；但由各釜返回到前一釜的液体，其低沸点组分（戊烷）的含量将依次减少。如果操作适当，不但可使混合物得到很好的分离，而且各个釜内的操作条件都可以不随时间而变化，即可以连续进行操作。图 4 a 和图 4 b 的主要不同是采用了回流，回流不但提供了传热的条件，而且也提供了传质的条件，因而是是否采用回流是简单蒸馏和精馏过程的本质