

以苯酚为溶剂用抽提蒸馏法从铂重整生成油中 抽取纯甲苯的中型试验*

林正仙 蔣嘉瑞 孟志光

(石油工业部石油科学研究院)

提 要

为了提供以苯酚为溶剂用抽提蒸馏法从铂重整生成油中抽取纯甲苯的工业装置设计依据和操作条件,进行了日处理量为 250 公斤的中型试验。抽提蒸馏塔为一直径 200 毫米,拥有 44 个塔盘的泡帽塔。铂重整生成油先经预分馏切割成 70—119℃ 馏份,其中苯含量为 0.8% (重量),甲苯含量为 48% (重量)。然后将该馏份进行抽提蒸馏。合理操作条件为酚油比 4:1 (体积比);回流比 4.5;油进口温度 120℃;酚进口温度 130℃。精馏段塔盘数为 19,汽提段塔盘数为 20,酚回收段塔盘数为 5。产品经酸碱洗涤和再蒸馏后为硝化级纯度的甲苯。抽提蒸馏的甲苯收率可达 97—98% (重量)。如包括预分馏损失,则甲苯的收率为 96% (重量)。酸碱洗涤和再蒸馏损失一般可按 3% 计,因此,纯甲苯净收率为 93% (重量)。试验结果提供了工业装置的设计数据。

因铂重整反应生成油组成很复杂,沸点在 100—120℃ 范围内的非芳香烃都能与甲苯生成共沸溶液^[1],用一般精密分馏法,不能从其中取得纯甲苯。国外已在工业上应用从石油产品中分离纯甲苯的方法有:以二乙二醇醚为溶剂的液相抽提;以酚为溶剂的抽提蒸馏,和以甲醇或甲基酮为溶剂的共沸液蒸馏及硅胶吸附分离等方法,其中以前两种方法应用最广。中国科学院大连石油研究所曾进行了以苯酚为溶剂的抽提蒸馏,从铂重整生成油(以后简称重整油)中分离纯甲苯的试验研究工作。在一直径为 40 毫米筛孔板连续分馏塔内求得了合理操作条件;纯甲苯收率可达 95—96%^[1]。由于抽提蒸馏所用设备为一般炼油厂通用设备,为了能在炼油厂中迅速应用,故选定以苯酚为溶剂的抽提蒸馏为分离纯甲苯的方法。

抽提蒸馏中型试验研究目的是在大连石油研究所 40 毫米直径筛孔板连续分馏塔操作数据基础上,进一步在与工业装置相似的设备中进行试验,以便取得工业装置的设计数据,操作条件 and 生产流程,所取得的甲苯以符合硝化级纯度为合格。

重整油中除甲苯外,尚含有相当数量八碳芳香烃及沸点比甲苯沸点高很多的非芳香烃。因此,在进行抽提蒸馏之前,必须先用分馏塔将重整油中八碳芳香烃及沸点较高的非芳香烃分离开。否则甲苯中将混入八碳芳香烃和沸点较高的非芳香烃,而不能取得纯甲苯。虽然在抽提蒸馏过程中重整油中苯和沸点不超过甲苯沸点很多的非芳香烃是不影响甲苯纯度的,但为了减少溶剂用量和抽提蒸馏塔的负荷,一般也宜事先将它们分离开。有鉴于此,抽提蒸馏中型试验工作包括了(1)从重整油中切取抽提蒸馏原料油(即甲苯馏分)

* 1959 年 8 月 16 日收到;参加本工作的,还有涂国荣,刘汉盛,郝嘉玲,张奕森,李族光等。

的预分馏试验和(2)以苯酚为溶剂的甲苯馏分的抽提蒸馏试验。

预分馏试验

预分馏试验所用原料油为玉门 85—125℃ 馏分铂重整生成油。重整油的物理性质，芳香烃含量及馏程见表 1。蒸馏曲线，折光指数和馏分关系表示于图 1 中。因芳香烃的折光指数比其他碳氢化合物要高得多，故由图 1 可以看出，苯、甲苯和八碳芳香烃三种馏分在原料油中分布情况。其中以甲苯馏分为最主要，其分布范围很广，在 92—124℃ 范围

内都有甲苯存在。图 1 可作为切割甲苯馏分的依据。虽然中型装置所用的重整油与将来工业装置所生产的重整油是有差别的，但估计所差的仅为甲苯含量。至于分离的难易，物料平衡，甲苯收率以及操作条件等应该是相近的，可以作为设计数据。将来工业装置操作时，可根据重整油甲苯含量及馏分分布略作相应的修改。

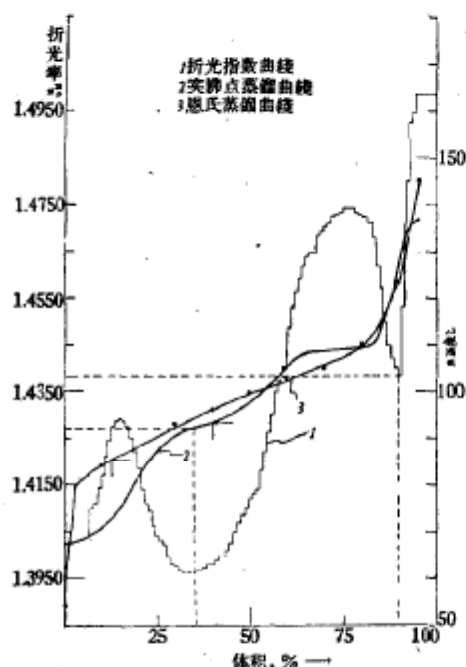


图 1. 预分馏第一塔原料油的蒸馏曲线及折光指数曲线

表 1. 重整油的性质

比重 d_4^{20}	0.7591
折光指数 n_D^{20}	1.4285
芳香烃含量	(重%)
苯	5.0
甲苯	25.9
八碳芳香烃	10.3
恩氏蒸馏	℃
初馏点	54.0
50%	99.5
90%	124.0
干点	145.0

预分馏装置中的主要设备为一直径 200 毫米拥有 40 块塔盘的蒸馏塔。塔盘间距离为 150 毫米，每个塔盘上有四个泡帽。分馏塔的塔盘效率曾用甲苯—水煤气合成油七碳馏份二元系统测定，总包塔盘效率为 69%。这个数字是和一般工业泡帽式分馏塔的效率相接近的。重整油先进第一预分馏塔，切去苯馏分后，再进入第二分馏塔。第二分馏塔切去重整油中八碳芳香烃馏份；由塔顶馏出的甲苯馏份便是抽提蒸馏的原料油。第一预分馏和第二预分馏都是在同一蒸馏塔内进行的。在整个试验过程中，进料温度始终保持不变。第一分馏塔原料油进料温度为 95℃（一般在 95—97℃ 之间），约相当于 30% 的蒸汽进料^[1]，进料量为每小时 12 升。第二分馏塔进料温度为第一分馏塔塔底温度（约 110℃），相当于饱和液体的进料，进料量为每小时 6—7 升。操作时，取每 8 小时的混合产品油样进行控制分析。每个条件试验的稳定指标为：在同一条件下连续操作 32 小时以上，产品到达稳定。四个混合产品油样分析结果是一致的。在 32 小时连续操作期间，塔顶和塔底温度保持不变。有时略有波动，温度波动范围为 1℃。所取得温度数据为 32 小时平均温度。

因抽提原料油(甲苯馏分)中含有少量苯,不致影响硝化级甲苯的纯度。故第一塔操作原则是,尽量回收甲苯,同时也不使抽提原料油中含有过多苯馏分。根据大连石油研究所试验结果^[1],抽提原料油恩氏蒸馏的终馏点以不超过 115°C 为宜。不然甲苯馏分中(即抽提蒸馏的原料油)将含有八碳芳香烃,以致影响抽提蒸馏所得硝化级甲苯的纯度。因此,第二分馏塔操作原则为,抽提原料油的恩氏蒸馏终馏点应低于 115°C,同时尽量回收甲苯。

第一分馏塔和第二分馏塔的预分馏试验结果见表 2 和表 3。由第一分馏塔试验结果可以看出(见表 2),当分馏塔拥有 40 个塔盘(精馏段 23 个塔盘,汽提段 17 个塔盘),回流比为 3.5—4.0 时,只要选择合适的塔底和塔顶温度,甲苯收率可以高达 99.7%(重量)。当回流比由 3.6 降低至 2.8 时,若其他条件不变,则甲苯收率降低 0.5% 左右(预 A-2 和预 A-3 的比较)。由预 A-3 和预 A-4 的比较所知,当汽提段的塔盘数由 17 增至 20,而精馏段由 23 降至 20 时,塔底产品中之苯含量虽略有降低,但塔顶产品中甲苯含量也似乎略有增加。最终表现的甲苯收率是相差不多的,因此改变进料的塔盘位置并无显著影响。在第一分馏塔试验中,发现塔顶温度变化较大,塔底温度几乎没有什么变化。故建议在以后工业装置操作时,以塔顶温度作为控制指标。总的说来,用 40 塔盘分馏塔,进行苯馏份和甲苯馏份的分离是不难的。当回流比为 3—4,塔顶温度适合(在本试验中为 73°C)时,甲苯收率可达 99% 以上。同时塔底产品中苯含量仅为 0.2—1.0%(重量)。

表 2. 第一分馏塔的试验结果

试 验 编 号	预 A-1	预 A-2	预 A-3	预 A-4
操作条件				
精馏段塔盘数	23	23	23	20
汽提段塔盘数	17	17	17	20
塔顶温度°C	77	73	73	73
塔底温度°C	108	107	107	107
进料温度°C	95	95	95	95
回流比	3.5	3.6	2.8	2.8
操作压力	常 压	常 压	常 压	常 压
塔顶产品				
产率, 体积%	45.5	36.0	35.6	34.7
产率, 重量%	42.6	33.6	33.2	32.5
甲苯含量, 体积%	0.9	0.2	0.5	0.6
甲苯含量, 重量%	1.1	0.3	0.6	0.7
实沸点蒸馏终馏点°C	98	92.8	91.2	90.7
塔底产品				
产率, 体积%	54.5	64.0	64.4	65.3
产率, 重量%	57.4	66.4	66.8	67.5
苯含量, 体积%	0	0.2	0.9	0.7
苯含量, 重量%	0	0.2	1.0	0.8
实沸点蒸馏初馏点°C	92.5	89.5	86	88.5
甲苯收率	98.2	99.7	99.2	99.1

表 3. 第二分馏塔的试验结果

试 验 编 号	预 B-5	预 B-6	预 B-7	预 B-8
操作条件				
精馏段塔盘数	23	23	23	23
汽提段塔盘数	17	17	17	17
塔顶温度℃	103	103	103	103
塔底温度℃	142	130	131	132
进料温度℃	110	110	110	110
回流比	3.0	3.0	3.0	2.4
操作压力	常 压	常 压	常 压	常 压
塔顶产品				
产率, 体积%	80.1	74.1	77.2	77.4
产率, 重量%	78.5	73.1	76.5	76.6
八碳芳香烃含量, 体积%	0	0	0	0
八碳芳香烃含量, 重量%	0	0	0	0
实沸点蒸馏终馏点℃	122	112	111	115
塔底产品				
产率, 体积%	19.9	25.9	22.8	22.6
产率, 重量%	21.5	26.9	23.5	23.4
甲苯含量, 体积%	0	2.8	2.2	4.1
甲苯含量, 重量%	0	3.0	2.4	4.4
实沸点蒸馏初馏点℃	130	113	116	109
甲苯收率	100	98.2	98.5	97.4

第二分馏塔的试验结果见表 3。当分馏塔拥有 40 塔盘(精馏段 23 塔盘, 汽提段 17 塔盘), 回流比为 3.0 时, 若塔底温度为 140℃, 则甲苯收率达 100%。若塔底温度为 130℃, 则甲苯收率为 98.2%(预 B-5 和预 B-6 试验的比较)。在这两个试验条件下, 塔顶产品(即甲苯馏分)均不含八碳芳香烃。预 B-5 试验条件塔顶产品的恩底蒸馏终馏点略低于 115℃, 不然甲苯馏分中将混入八碳芳香烃。由此可以看出, 第二分馏塔的塔底温度以不超过 140℃ 为宜。由预 B-6 和预 B-7 结果的比较可以看出, 当塔底温度由 130℃ 升至 131℃ 时, 塔顶产品的产率由 73.1%(重量)提高到 76.5%(重量), 甲苯收率由 98.2% 升至 98.5%。塔底温度对甲苯的收率是有显著的影响。在将来工业装置操作时, 塔底温度可控制在 135℃, 温度的变化范围为 130°—140℃。这样第二分馏塔的甲苯收率可达 99% 以上。在第二分馏塔的试验过程中, 发现改变操作条件时, 塔顶温度并不发生变化故在工业装置操作中, 不宜以塔顶温度作为控制指标, 而可用塔底温度作为控制指标。由预 B-7 和预 B-8 的试验结果可以看出, 当回流比由 3.0 降至 2.4 时, 甲苯收率下降 1%, 故第二分馏塔的回流比以不低于 3 为宜。

由第一分馏塔及第二分馏塔的试验结果可以看出, 在预分馏操作中, 甲苯总收率可达 98.2%—99.7%。

抽 提 蒸 馏 试 验

抽提蒸馏试验所用之原料油即为预分馏第二分馏塔试验所得塔顶产品的混合油(甲

苯馏分),其性质见表4, 溶剂(苯酚)的物理性质为: 冰点 $41-42^{\circ}\text{C}$; 沸点 $180^{\circ}-182^{\circ}\text{C}$; 比重 d_4^{20} 1.03.

抽提蒸馏装置的主要设备为抽提蒸馏塔和汽提塔. 流程见图2. 抽提蒸馏塔为一直径200毫米拥有44块塔盘的蒸馏塔,其结构和预分馏塔是相同的. 抽提蒸馏塔分为酚回收段,精馏段和汽提段(见图2). 自塔顶到酚进口处为酚回收段. 自酚进口处到原料油进口处为精馏段.

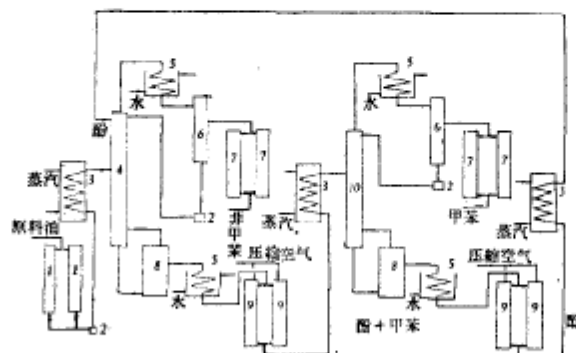


图2. 抽提蒸馏流程图

1. 原料油缶; 2. 泵; 3. 蒸汽预热器; 4. 抽提蒸馏塔; 5. 冷凝器或冷却器; 6. 回流油缶;
7. 塔顶产品计量缶; 8. 电热重沸器; 9. 塔底产品计量缶; 10. 汽提塔.

表4. 抽提蒸馏原料油(甲苯馏份)的性质

比重 d_4^{20}	0.7731	
折光指数 n_D^{20}	1.4415	
芳香烃含量	(重%)	
苯	0.45	
甲苯	49.6	
八碳芳香烃	0	
馏程	恩氏蒸馏	实沸蒸馏
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
初馏点	90.5	70.0
50%	102.0	105.0
90%	107.0	111.2
终馏点	—	118.5
干点	109.0	—

自原料油进口处到塔顶为汽提段. 塔盘上装了取样阀. 在进行试验时,可测定塔盘上的酚浓度及油中芳香烃含量. 汽提塔为一直径150毫米,拥有30个塔盘的分馏塔.

原料油用泵输入抽提蒸馏塔. 在进塔以前原料油先经预热器加热至所需的入口温度. 抽提蒸馏的溶剂为苯酚. 苯酚经预热后在第39块塔盘处进入蒸馏塔. 蒸馏塔塔顶产品为非芳香烃碳氢化合物. 塔底产品为甲苯与苯酚混合物. 塔底产品流入计量罐计量后,送入汽提塔. 汽提塔塔顶产品为甲苯,塔底产品为苯酚. 塔底苯酚流入计量罐计量后,送入抽提蒸馏塔循环使用. 苯酚在循环过程中,受空气氧化或发生其他反应,逐渐在其中积聚渣滓. 在工业装置操作中,连续将一部分循环酚进行蒸馏,蒸出来的精制酚再循环使

用。在中型试验中,每日按预计工业装置操作的比例,以新鲜酚替代一部分循环酚。估计在工业装置中循环酚与在中型装置中循环酚,在渣滓含量方面是相差不多的。

中型试验主要是求得提抽蒸馏塔的合理操作条件,塔盘数,酚油比及甲苯收率。因甲苯和苯酚的分离为一简单的二元溶液蒸馏系统,根据文献所载的汽液平衡数据^[1],即可以设计分馏塔。因此在试验中,汽提塔仅做分离甲苯和苯酚之用,并不提供任何操作条件的数据。

为了使抽提塔中酚的浓度均匀起见,采用饱和蒸汽进料。原料油进塔温度定为120℃,比原料油的露点温度较高,与进料塔盘的温度相接近。酚的进塔温度为130℃,比进酚塔盘的温度约高10—15℃,以补偿油和酚混合后溶解热的吸热效应。汽提塔底的温度经常保持不低于苯酚的沸点,这样才不致在循环酚中掺入甲苯,而影响抽提蒸馏塔甲苯收率数据的代表性。

分析方法为将抽提蒸馏所得粗甲苯进行酸硷洗涤,再蒸馏,然后按照苏联ГОСТ 1930—52 所载的指标及附带的检验方法进行检验,决定甲苯是否符合硝化级纯度的规格。抽提塔顶产品则进行实沸点蒸馏截取92—122℃馏分,并以硅胶吸附法测定该馏分中甲苯含量。由此可以计算出抽提蒸馏塔甲苯的回收率。

试验结果及讨论 中型试验的具体内容就是在适当酚油比情况下,尽量回收甲苯,并获得硝化级纯度的甲苯。至于抽提塔的塔盘数及进料塔盘的位置,根据大连石油研究所章元琦,陈海韬等的40毫米直径筛孔板抽提塔试验结果^[1],加以肯定,在整个试验过程中均未改变。中型的结果列于表5。当酚油比为3:1(体积)时,甲苯收率可达96.1%。当收率提高到97.4%时,甲苯便不合格。当酚油体积比增加到4:1时,甲苯收率增加到97.9%。当甲苯收率

增加98.5%时,甲苯便不合格。这些结果基本上是与40毫米直径抽提蒸馏塔试验结果相一致的^[1]。在中型试验条件范围内(见表5),当酚油比一定而甲苯收率变动时,塔顶和塔底温度均保持不变,甲苯收率的高低是由塔顶产品馏出量来调节的。塔顶产品馏出量的控制问题已在前文中讨论^[1]。当酚油比为4:1,曾测定了抽提蒸馏塔塔盘上苯酚浓度;甲苯纯度以及温度分布。结果见图3。这些结果是和甲苯-非芳香烃-苯酚气液平衡数据所计算的结果相互一致的。自酚进口处到塔底附近,所有塔盘的苯酚浓度保持在50—60%(重量)。温度在120℃左右。塔底附近塔盘上甲苯纯度已达100%,以保证硝化级甲苯的纯度。由塔顶塔盘上酚含量来看,5块塔盘的酚回收段已能使苯酚含量降低至1%左右。

由以上数据可以看出,采用拥有39个塔盘的抽提塔,当酚油比在3以上时,甲苯收率已可达到96%左右。当酚油比增至4时,甲苯收率可高达98%。如欲再提高甲苯收率,

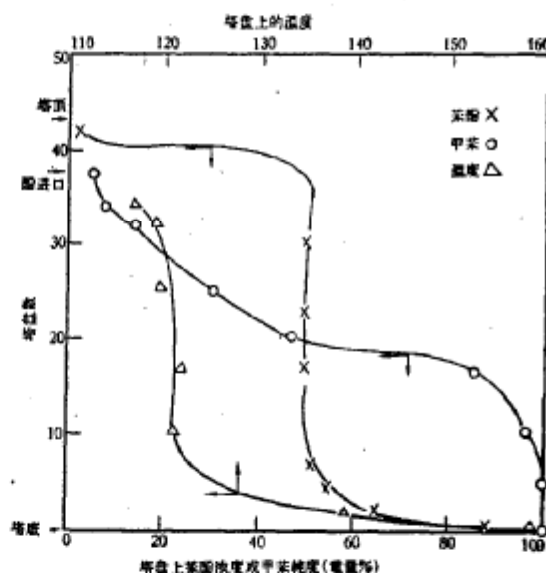


图3. 抽提蒸馏塔塔盘上物料及温度分布

表 5. 抽提蒸馏试验的结果

试 验 编 号	E-4-5	E-4-6	E-5-11	E-5-6	E-5-12
操作条件					
酚回收段塔盘数	5	5	5	5	5
精馏段塔盘数	19	19	19	19	19
汽提段塔盘数	20	20	20	20	20
酚油体积比	3	3	4	4	4
原料油进口温度℃	120	120	120	120	120
苯酚进口温度℃	130	130	130	130	130
塔顶温度℃	101	101	101	101	101
塔底温度℃	158	158	162	162	162
回流比	4—5	4—5	4—5	4—5	4—5
硝化级甲苯检验结果	合格	不合格*	合格	不合格*	合格
抽提塔顶产品中的甲苯含量、体积%	3.0	2.0	1.9	1.2	1.6
抽提塔顶产品中的甲苯含量、重量%	3.7	2.5	2.3	1.5	2.0
甲苯收率	96.1	97.4	97.5	98.5	97.9

* 由于甲苯中掺入了少量的非芳香烃、甲苯的沸程和磺化度就不能符合硝化级纯度的指标。

则势必采用更大的酚油比,这样似乎是不适宜的。若抽提部分的甲苯收率以 97.9% 计,预分馏部分的甲苯收率以 98.2% 计,则甲苯总收率(不计酸、碱洗涤,再蒸馏的损失)可达 96.1%。若酸、碱洗涤,再蒸馏之甲苯损失以 3% 计,则甲苯总收率可达 93% 以上。

由抽提蒸馏所得纯度合格甲苯的性质示于表 6。所载各项指标能合乎苏联 ГОСТ 1932-52 硝化级纯度甲苯的规格。抽提塔所得非芳香烃的性质示于表 7。按照这些性质非芳香烃可作橡胶工业用的溶剂油。

表 6. 抽提蒸馏所得纯甲苯的性质

项 目	甲苯产品规格	项 目	甲苯产品规格
1. 折光指数 n_D^{20}	1.4969	9. 溴价	0
2. 比重 d_4^{20}	0.8657	10. 磺化度	>99%
3. 外观	无色透明	11. 恩氏蒸馏℃	
4. 挥发性	完全蒸发无残余	初馏点	109.3
5. 硫磺	无	50%	109.5
6. 机械杂质	无	终馏点	109.9
7. 水抽出物的酸碱性	中性	1.8°内馏出	99%
8. 酸着色度	<0.1		

表 7. 抽提塔顶非芳香烃的性质

项 目	非芳香烃产品规格	项 目	非芳香烃产品规格
1. 比重 d_4^{20}	0.710	到 120℃ 馏出量%	>98%
2. 芳香烃含量%	1.9	残余	1.3
3. 碘值克碘/100克汽油	0	5. 硫分	—
4. 馏程℃		6. 水溶性酸或碱	无
初馏点	88	7. 机械杂质和水分	无
到 110℃ 馏出量%	>95%		

这里应该指出,由于中型抽提蒸馏塔设有 5 个塔盘的酚回收段,塔顶产品非芳香烃中仍含有少量酚。因此,建议在设计抽提蒸馏工业装置时,分离抽提塔顶产品非芳香烃所携带出来的酚,可以在单独的酚回收塔中进行。这样抽提塔塔顶不必加酚回收段,同时也无需回流设备。采用这种抽提蒸馏塔时,必须用酚的进塔温度来控制塔盘上的回流量,用塔底温度来控制甲苯的纯度和收率。由于中型装置的重沸器是用热加电,温度指示落后很大,不易使操作稳定,故设有 5 个塔盘的酚回收段,并用回流来控制塔的稳定操作。

結 論

1. 用苯酚为溶剂的抽提蒸馏方法从重整生成油中可以取得硝化级纯度的甲苯。甲苯的总收率(包括预分馏和抽提蒸馏的损失)可达约 96%。如酸碱洗涤和再蒸馏的损失按 3% 计,则甲苯净收率约为 93%。

2. 预分馏试验证明,用两个各拥有 40 个塔盘的分馏塔,在第一分馏塔回流比为 3.6,第二分馏塔回流比为 3.0 的条件下,可以取得适宜的抽提蒸馏原料油。预分馏部分的甲苯收率可达 98—99%。

3. 较适宜的抽提蒸馏操作条件为:酚油体积比为 4;回流比为 4—5;进油温度以比露点稍高(120°)为宜;进酚温度为 130°C 。抽提蒸馏部份的甲苯收率可达 97—98%。抽提蒸馏可采用拥有 40 个实际塔盘的蒸馏塔。

参 考 文 献

- [1] 章元琦,陈海韬:以苯酚为溶剂用抽提蒸馏法从芳香烃化汽油中分离纯甲苯的研究,中国科学院大连石油研究所,1956 年 12 月。研究报告与资料第 27 号。
- [2] E. R. Fenoche and L. B. Broughton, Ind. Eng. Chem. 47, 714 (1955).
- [3] H. G. Drickamer and H. H. Hammel, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 41, 607 (1945).

HIGH PURITY TOLUENE RECOVERY FROM PLATFORMATE BY EXTRACTIVE DISTILLATION WITH PHENOL

LIN CHENG-SEN CHIANG YUEN-YAO AND MENG CHU-KWANG

(*Research Institute of Petroleum Science, Ministry of Petroleum Industry*)

ABSTRACT

Design data for high purity toluene recovery from platformate by extractive distillation with phenol, were obtained by a pilot plant study. The extractive distillations column, 200mm in diameter, possessed 44 bubble cap plates and had a capacity of processing 250 kilograms of feed per day. The platformate was first prefractionated to 70—117°C, which contained 0.8% benzene and 48% toluene by weight. The heart cut was then used as the feed for the extractive distillation. The recommended operating conditions were as follows: phenol/feed ratio, 4; reflux ratio, 4—5; feed temperature, 120°C; phenol inlet temperature, 130°C. The actual plates of rectifying, stripping and phenol recovery section were 19, 20 and 5 respectively. The recovery of nitration grade toluene from the feed was 97—98%. When losses in prefractionation, acid washing and redistillation were included, the net recovery of toluene from the platformate was 93%. The result of this study gave the data for designing of full scale production plants.