



高等院校“十一五”规划教材

# 化工分离过程

靳海波 徐新 何广湘 杨索和 编著

中国石化出版社  
[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高等院校“十一五”规划教材

# 化工分离过程

靳海波 徐新 何广湘 杨索和 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书主要阐述过程工业中物质分离与纯化的工程问题,是应教育部化学工程与工艺特色专业建设而编写的一本面向高级应用型人才培养模式的实践性较强的教材。

全书共分10章,从分离过程的设计共性出发,详细地介绍单级平衡分离,多组分精馏,特殊精馏,多组分吸收,萃取,多级分离的严格计算,吸附,结晶,膜分离和分离过程的节能等内容。各章均附有例题和习题,以利于对本书内容的理解和运用。

本书具有针对性和实用性的特点,内容丰富,重点强调了分离过程的计算和装置的设计。

本书适用于高等院校化学工程与工艺专业及相近的专业,也可供化工领域中从事科研、设计和生产的科技人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

化工分离过程/靳海波等编著. —北京:中国石化出版社,2008  
高等院校“十一五”规划教材  
ISBN 978-7-80229-580-3

I. 化… II. 靳… III. 化工过程-分离-高等学校-教材  
IV. TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 060385 号

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化(北京)发展有限公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

787 × 1092 毫米 16 开本 17.5 印张 426 千字

2008 年 7 月第 1 版 2008 年 7 月第 1 次印刷

定价:38.00 元

# 前 言

化工分离工程是高等工科院校化学工程与工艺专业的一门重要专业课程。这是因为几乎任何化工生产过程都离不开分离过程，绝大多数反应过程的原料和反应产物都是混合物，需要利用混合物中各组分中分子性质、热力学和传递性质的差异，通过能量分离剂和质量分离剂的加入实现分离。同时，分离工程在充分利用资源和控制环境污染方面也具有不可或缺的作用。

根据化工专业的培养目标和培养方向，我们编写了《化工分离过程》，以适应培养新世纪高水平专业技术人才的需要。化工分离工程课是物理化学、化工热力学及化工原理等理论课程的后续课程，主要讨论化学工业和化学工程领域中常见的分离过程，是化学工程与工艺专业和相关化工专业的重要专业课。其主要任务是使学生掌握当前的分离单元过程(多组分精馏、特殊精馏、萃取精馏、恒沸精馏、加盐精馏等)、吸收过程、萃取过程、结晶过程、吸附过程、膜分离过程的基本原理、基础知识和设计计算方法，了解分离过程的前沿技术。通过该课程的学习，培养学生分析和解决化工生产中有关分离工程问题的能力。

本书包括简单相平衡过程、多组分精馏、特殊精馏、吸收过程、萃取过程、严格计算方法、结晶过程、吸附过程、膜分离过程以及分离方法的选择等章节。该书以分离工程设计为主线，注重理论联系实际，密切结合工程实际问题，内容由浅入深、循序渐进，力求概念清晰、层次分明，便于自学。本书可作为化工类及相关专业的教材，也可供有关科研、设计及生产单位的科技人员参考。

本书第一章、第三章、第四章以及第六章由靳海波编写，第二章和第十章由徐新编写，第八章和第九章由何广湘编写，第五章和第七章由杨索和编写。全书由靳海波统稿。

限于作者水平，书中不足及欠妥之处在所难免，恳请使用本书的师生和读者批评指正。

# 目 录

1 绪 论 .....	( 1 )
1.1 化工分离过程的发展与应用 .....	( 1 )
1.1.1 化工分离过程的发展 .....	( 1 )
1.1.2 化工分离技术的应用 .....	( 2 )
1.2 分离过程的分类与特征 .....	( 4 )
1.2.1 平衡分离过程 .....	( 4 )
1.2.2 速率分离过程 .....	( 6 )
1.3 化工分离过程的绿色化 .....	( 7 )
1.3.1 传统分离过程的绿色化 .....	( 8 )
1.3.2 现代分离过程的绿色化 .....	( 8 )
1.4 分离过程的设计变量 .....	( 8 )
1.4.1 单元的设计变量 .....	( 9 )
1.4.2 装置的设计变量 .....	( 13 )
2 单级气液相平衡过程 .....	( 19 )
2.1 气液相平衡 .....	( 19 )
2.1.1 气液相平衡关系的表示方法 .....	( 19 )
2.1.2 相平衡方程 .....	( 20 )
2.1.3 状态方程与活度系数方程 .....	( 20 )
2.1.4 烃类系统的 $K$ 值法 .....	( 27 )
2.2 多组分系统的泡点和露点计算 .....	( 27 )
2.2.1 独立变量和计算类型 .....	( 28 )
2.2.2 多组分系统的泡点计算 .....	( 31 )
2.2.3 多组分系统的露点计算 .....	( 36 )
2.3 等温闪蒸过程的计算 .....	( 40 )
2.3.1 独立变量和计算任务 .....	( 40 )
2.3.2 基本计算公式 .....	( 41 )
2.4 绝热闪蒸(节流)计算 .....	( 44 )
2.4.1 独立变量及计算任务 .....	( 45 )
2.4.2 基本计算公式 .....	( 45 )
2.4.3 绝热闪蒸计算过程 .....	( 45 )
3 多组分精馏与特殊精馏 .....	( 51 )
3.1 多组分精馏的简捷计算过程分析 .....	( 51 )
3.1.1 设计变量 .....	( 51 )
3.1.2 关键组分和清晰分割 .....	( 52 )
3.1.3 清晰分割物料衡算 .....	( 52 )
3.1.4 最小回流比和回流比 .....	( 56 )

3.1.5	最少理论塔板数、理论板数和进料位置 .....	( 58 )
3.1.6	非关键组分分配 .....	( 62 )
3.1.7	多组分精馏塔的简捷计算方法 .....	( 64 )
3.2	萃取精馏 .....	( 64 )
3.2.1	萃取精馏原理 .....	( 65 )
3.2.2	溶剂的选择 .....	( 69 )
3.2.3	萃取精馏塔的简化计算 .....	( 71 )
3.3	共沸精馏 .....	( 81 )
3.3.1	共沸物的特性和共沸点组成的计算 .....	( 82 )
3.3.2	共沸蒸馏的分离剂选择 .....	( 84 )
3.3.3	共沸精馏的典型流程 .....	( 84 )
3.3.4	共沸精馏过程的计算 .....	( 86 )
3.3.5	共沸精馏与萃取精馏的比较 .....	( 91 )
3.4	加盐精馏 .....	( 92 )
3.4.1	加盐精馏原理和盐类的选择 .....	( 92 )
3.4.2	气液平衡数据的关联和预测 .....	( 93 )
3.4.3	加盐精馏过程 .....	( 94 )
3.5	分子精馏 .....	( 96 )
3.5.1	分子蒸馏的基本原理 .....	( 96 )
3.5.2	分子蒸馏流程 .....	( 99 )
3.5.3	分子蒸馏装置 .....	( 99 )
3.5.4	分子蒸馏的应用 .....	( 101 )
3.6	反应精馏 .....	( 102 )
3.6.1	反应精馏的优点 .....	( 102 )
3.6.2	反应类型 .....	( 103 )
3.6.3	反应精馏的基本要求 .....	( 105 )
3.6.4	反应精馏工艺条件的影响 .....	( 105 )
3.6.5	反应精馏的应用 .....	( 107 )
4	多组分吸收过程 .....	( 111 )
4.1	概述 .....	( 111 )
4.1.1	吸收操作及工程目的 .....	( 111 )
4.1.2	吸收剂的选择 .....	( 111 )
4.2	多组分吸收和解吸塔的设计变量数 .....	( 114 )
4.3	多组分吸收的简捷算法 .....	( 115 )
4.3.1	过程分析 .....	( 115 )
4.3.2	吸收因子法 .....	( 116 )
4.4	多组分解吸过程计算 .....	( 126 )
4.4.1	几种常用的解吸方法 .....	( 126 )
4.4.2	解吸过程计算 .....	( 127 )

5	萃取分离过程	(131)
5.1	三元体系的液液相平衡	(132)
5.1.1	三元体系相图表示法	(132)
5.1.2	温度对相平衡关系的影响	(136)
5.1.3	单级萃取过程在三角形相图上的表示	(136)
5.1.4	萃取剂的选择	(137)
5.2	萃取过程计算	(140)
5.2.1	单级萃取	(140)
5.2.2	多级错流接触萃取	(143)
5.2.3	多级逆流接触萃取	(148)
5.3	萃取设备	(154)
5.3.1	混合-澄清槽	(154)
5.3.2	塔式萃取设备	(155)
5.3.3	离心式萃取设备	(158)
5.3.4	萃取设备的选择	(158)
6	多级分离过程的严格计算方法	(161)
6.1	平衡级的理论模型	(161)
6.1.1	基本方程	(162)
6.1.2	设计变量	(162)
6.1.3	严格算法的解法	(165)
6.2	MESH 方程求解	(166)
6.2.1	M、E 方程的联立	(166)
6.2.2	H 方程中消去 $L_j$	(167)
6.2.3	S 方程	(167)
6.2.4	三对角矩阵法	(168)
6.3	泡点法(BP 法)	(169)
6.4	流量加和法(SR 法)	(174)
6.5	等温流率加和法	(180)
7	传质分离过程的节能	(185)
7.1	分离过程节能的基本概念	(185)
7.1.1	有效能(熵)衡算	(185)
7.1.2	分离最小功	(186)
7.1.3	热力学效率和净功耗	(187)
7.2	精馏节能技术	(189)
7.2.1	精馏塔的多股进料和侧线采出	(190)
7.2.2	热泵精馏	(191)
7.2.3	设置中间冷凝器和中间再沸器的精馏	(192)
7.2.4	精馏系统的热集成	(193)
7.3	分离流程的选择与优化	(196)
7.3.1	分离方法的选择和分离顺序数	(196)
7.3.2	分离序列的确定	(198)



<b>8 结晶分离过程</b> .....	(201)
8.1 结晶的基本概念 .....	(201)
8.1.1 晶体相关知识 .....	(201)
8.1.2 结晶过程 .....	(203)
8.2 溶液结晶基础 .....	(204)
8.2.1 溶解度与过饱和度 .....	(204)
8.2.2 结晶动力学 .....	(205)
8.2.3 粒数衡算和粒度分布 .....	(208)
8.2.4 结晶收率计算 .....	(211)
8.3 熔融结晶基础 .....	(212)
8.3.1 固液平衡 .....	(213)
8.3.2 熔融结晶动力学 .....	(215)
8.4 结晶过程与设备 .....	(218)
8.4.1 溶液结晶类型和设备 .....	(218)
8.4.2 熔融结晶过程和设备 .....	(220)
<b>9 吸附分离过程</b> .....	(226)
9.1 吸附原理和吸附剂 .....	(227)
9.1.1 吸附原理 .....	(227)
9.1.2 吸附剂 .....	(227)
9.1.3 吸附剂的再生 .....	(230)
9.2 吸附平衡 .....	(230)
9.2.1 气体吸附平衡 .....	(231)
9.2.2 液相吸附平衡 .....	(234)
9.3 吸附动力学和传递过程 .....	(235)
9.3.1 吸附机理 .....	(235)
9.3.2 吸附的传递速率方程 .....	(236)
9.4 吸附分离过程 .....	(238)
9.4.1 搅拌槽 .....	(238)
9.4.2 固定床吸附器 .....	(243)
<b>10 膜分离过程</b> .....	(253)
10.1 基本概念 .....	(253)
10.1.1 膜的分类 .....	(254)
10.1.2 膜材料 .....	(254)
10.1.3 膜的分离透过性能参数 .....	(256)
10.1.4 膜分离设备(膜组件) .....	(258)
10.2 膜分离过程 .....	(261)
10.2.1 反渗透 .....	(261)
10.2.2 超滤与微滤 .....	(262)
10.2.3 电渗析 .....	(264)
10.2.4 气体膜分离 .....	(266)
<b>参考文献</b> .....	(270)



# 1 绪 论

化工分离过程是研究过程工业中物质分离与纯化的工程技术学科。在自然界中大多物质以混合物的形式存在,要从其中获得具有使用价值的一种或几种产品,必须对其进行分离。在化工、炼油、医药、食品、冶金材料等工业过程中大量采用分离技术,以获得符合要求的产品,以及高附加值的产品。同时分离过程还是环境工程中用于气、液、固三废污染物清除,以及化工清洁生产的重要手段之一。所以分离过程是化工类型工业和近化工工业的基本过程和重要组成部分,可以说分离过程在这些领域中无处不在。

## 1.1 化工分离过程的发展与应用

### 1.1.1 化工分离过程的发展

在化学工业的发展过程中,最初以具体产品为对象,分别进行各种产品的生产过程和设备的研究。随着化工生产的发展,人们逐渐认识到,其生产过程显著特点是所用原料广泛,生产工艺不同,产品品种繁杂,性质各异。但归纳起来,各个产品的生产工艺都遵循相同的规律,即都可以由分离过程的基本操作和化学反应过程所组成,如图 1-1 所示。

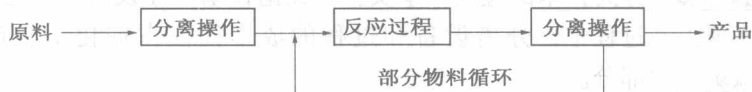


图 1-1 一般情况下产品的生产过程

化工分离技术是伴随着化学工业的发展而逐渐形成和发展的。现代化学工业开始于 18 世纪产业革命以后的欧洲,当时,纯碱、硫酸等无机化学工业成为现代化学工业的开端。19 世纪以煤为基础原料的有机化工在欧洲也发展起来,当时的煤化学工业按其规模尚不十分巨大,主要着眼于苯、甲苯、酚等各种化学产品的开发。在这些化工生产中应用了吸收、蒸馏、过滤、干燥等操作。19 世纪末,20 世纪初大规模的石油炼制业促进了化工分离技术的成熟与完善。到 20 世纪 30 年代在美国出版了第一部《化学工程原理》一书,50 年代中期提出传递过程原理,把单元操作进一步解析成三种基本传递过程,即动量传递、热量和质量传递以及三者之间的类比关系。进入 20 世纪 70 年代以后,化工分离技术向更加高级化、应用更加广泛化发展。与此同时,化学分离技术与其他科学技术相互交叉渗透产生一些更新的边缘分离技术,如生物分离技术、膜分离技术、环境化学分离技术、纳米分离技术、超临界流体萃取技术等。展望 21 世纪,化工分离技术将面临着一系列新的挑战,其中最主要的是来自能源、原料和环境保护三大方面。此外,化工分离技术还将对农业、食品和食品加工、城市交通和建设以及保健方面做出贡献。

近几年来,科技人员在分离过程及设备的强化和提高效率、分离技术研究和过程模拟、分离新技术开发几个主要方面,做了大量的工作,取得了一批成果。对板式塔的研究已深入

到板式塔内气、液两相流动的动量传递及质量传递的本质研究，开发了新型填料和复合塔；在萃取、蒸发、离子交换、吸附、膜分离等过程，也做了有意义的研究和开发工作。通过这些研究成果的工业应用，改进和强化了现有生产过程和设备，在降低能耗、提高效率、开发新技术和设备、实现生产控制和工业设计最优化等方面发挥了巨大的作用，同时也促进了化学工业的进一步发展。

需要说明的是，分离技术不仅仅应用于化学工业。生产实践证明，将地球上的各种各样混合物进行分离和提纯是提高和改善生活水平的一种重要途径。由于发明了冶炼术，把金属从矿石中分离出来，使人类从石器时代进入铜器时代，开始向文明社会进步。放射性铀的同位素分离成功，迎来了原子能时代，原子能的和平利用使人们生活水平大大提高了一步。将水和空气中微量杂质除去的分离技术，大幅度提高了超大规模集成电路元件的成品合格率，使它得以实现商品化生产。深冷分离技术可从混合气体中分离出纯氧、纯氮和纯氢，获得了接近绝对零度的低温，为科学研究和生产技术提供了极为宽广的发展基础，为火箭提供了具有极大推动力的高能燃料。从水中除去盐和有毒物质的蒸馏、吸附、萃取、膜分离等分离技术，使人们能从海水中提取淡水，从污水中回收干净的中水和其他有用的东西。当代工业的三大支柱是材料、能源和信息。这三大产业的发展都离不开新的分离技术。人们生活水平的提高也有赖于新的分离技术。在 21 世纪，分离技术必将日新月异，再创辉煌。

### 1.1.2 化工分离技术的应用

化学工业涉及的范围非常广泛，以石油、天然气为原料的化学工业包括石油加工、基本有机化工、无机化工、高分子合成、精细化学品合成等。而任何一个化工生产过程，都包含分离技术的应用。事实上，无论在基础建设阶段，还是在正常生产过程中，分离设备和过程的成本往往占据化工生产过程的主要部分。

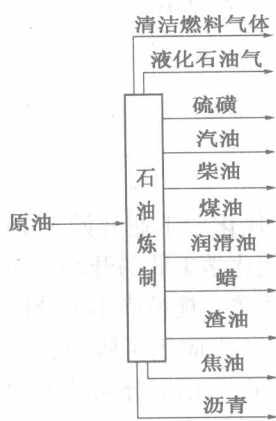


图 1-2 炼油生产过程

现以石油化工为例。炼油生产过程如图 1-2 所示，通过精馏等分离过程依据物质的沸点蒸馏或切割，可以生产各式各样的产品，如汽油、煤油、柴油、润滑油和基础化工产品。

乙醇最早的生产方法是由含淀粉的物质发酵得到的。据统计，生产 1t 酒精，约需要消耗 3t 的粮食。乙烯水合法的开发成功，使生产乙醇的原料路线发生了根本改变，由单纯消耗粮食转变为采用资源丰富的石油为原料，从而促进了乙醇的生产发展。乙烯气相水合制乙醇的流程主要由两大部分组成：合成部分和粗乙醇的精制，如图 1-3 所示。原料气的配制工业上采用水汽化法，即将乙烯和工艺水，以一定比例混合然后加热汽化。水合反应一般在固定床绝热式反应器中进行，反应热由反应物流带出，由于反应物流中夹带少量磷酸，为防止设备的腐蚀，常在反应物流中注入碱水中和，此步骤一般在反应热得到充分利用后进行，所用换热器采用衬紫铜保护层，经一系列换热后产物乙醇及副产物乙醛、乙醚等得以冷凝形成粗乙醇溶液去精制，不凝气部分经洗涤回收产物后，小部分放空以保持惰性气体含量恒定，大部分循环回反应器。

粗乙醇水溶液精制包括轻组分乙醚和乙醛的脱除及乙醇的提浓和精制。轻组分的脱除一般采用水萃取法，此法可增大乙醚、乙醛对乙醇的相对挥发度，分离出 90% 的轻组分，并在馏出物中几乎不含有乙醇，分离出的乙醚循环回反应器以抑制醚化反应。脱轻组分后的乙

醇溶液仍含有少量乙醛，一般加 NaOH 溶液催化醛发生缩合反应形成高沸物，在乙醇精馏塔釜除去，从精馏上部侧线采出成品的工业乙醇。该工艺过程包括了精馏、吸收、萃取蒸馏和闪蒸等分离操作单元。

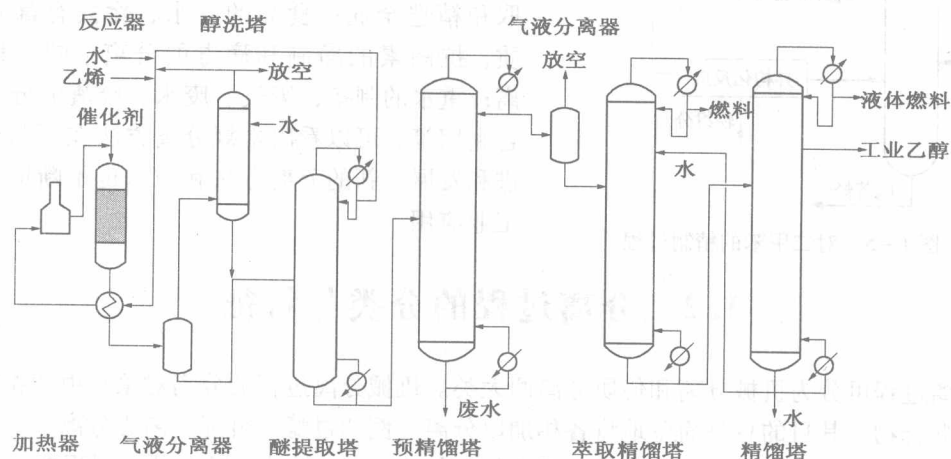


图 1-3 乙烯水合生产乙醇

$C_8$  芳烃是石油化工的主要基础原料，其  $C_8$  异构体包括邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和乙基苯。对二甲苯主要用于氧化制取对二甲苯，然后酯化，再生产聚酯，作为涤纶纤维原料；邻二甲苯则用于生产苯酐和增塑剂；间二甲苯主要用于农药、医药、兽药、驱蚊剂、燃料、增塑剂、橡胶防老剂、环氧树脂固化剂及硝基麝香的原料，也可制备高温塑料；乙苯可生产苯乙烯，然后聚合生产树脂或橡胶。如图 1-4 所示，该过程包括的各种化工分离单元，精馏分离用于萃取液精馏分离，轻组分分离，乙苯分离，邻二甲苯以及间二甲苯分离精馏塔，萃取过程间二甲苯与其他  $C_8$  异构体的萃取分离，以及对二甲苯精制单元。对二甲苯的精制主要除去间二甲苯，因为两种物质的沸点差仅  $0.75^\circ\text{C}$ ，难以用一般精馏方法分离，工业上一般采用低温结晶法、分子筛吸附分离、 $\text{BF}_3 - \text{HF}$  络合分离以及膜分离过程，如图 1-5 所示。因此在对二甲苯制备过程中有不同的分离过程，如气液分离(回收氢气)、精馏(脱丁烷塔，脱乙苯、邻二甲苯分离)、萃取、结晶(对二甲苯)等。

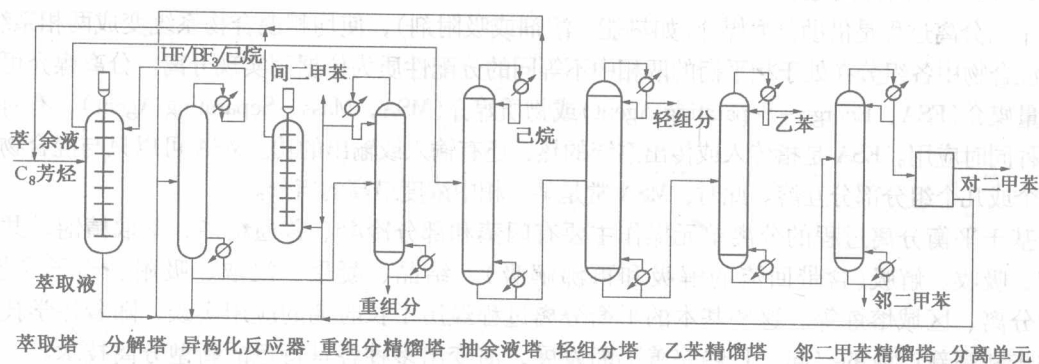


图 1-4 对二甲苯分离与异构化工艺流程

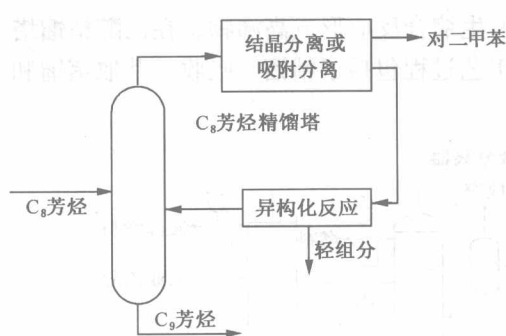


图 1-5 对二甲苯的精制过程

除了上述石油化工和化工生产流程中，分离操作就是整个过程的主体外，在冶金、食品、生化、环境等工业都广泛应用分离过程，如矿产提取和精选金属；食品的脱水、除去有毒有害物质；抗菌素的净制和病毒的分离；同位素的分离；重水的制备；废气、废水、废渣的分离与综合利用等。可以看出常规分离方法在不断进行改进和发展，新的分离方法和技术也不断地出现和工业应用。

## 1.2 分离过程的分类与特征

分离过程可分为机械分离和传质分离两大类。机械分离过程的分离对象是由两相以上所组成的混合物，其目的只是简单地将各相加以分离。例如过滤、沉降、离心分离、旋风分离和电除尘等。这类过程在工业上是十分重要的，如表 1-1 所示，但不是本课程要讨论的内容可参考相关化学工程手册。

表 1-1 几种典型的机械分离过程

序号	名称	原料相态	分离媒介	产生相态	分离原理	工业应用实例
1	过滤	液-固	压力	液+固	颗粒尺寸大于过滤介质孔	浆液中催化剂回收
2	沉降	液-固	重力	液+固	密度差	酸雾澄清
3	离心分离	液-固	离心力	液+固	粒子尺寸	蔗糖生产，粗对苯二甲酸与母液的分离
4	旋风分离	气-固(液)	流动惯性	气+固(液)	密度差	催化剂细粒收集
5	电除尘	气-细粒(固)	电场力	气+固	粒子带电性	合成氨气除尘

传质分离过程用于各种均相混合物的分离，其特点是有质量传递现象发生，按所依据的物理化学原理不同，工业上常用的传质分离过程又可分为两大类，即平衡分离过程和速率分离过程。

### 1.2.1 平衡分离过程

平衡分离过程是借助分离媒介(如热能、溶剂或吸附剂)，使均相混合物系统变成两相系统，再以混合物中各组分在处于相平衡的两相中不等的分配性质为依据而实现分离。分离媒介可以是能量媒介(ESA, Energy-Separating Agent)或物质媒介(MSA, Mass-Separating Agent)，有时也可两种同时应用。ESA 是指传入或传出系统的热，还有输入或输出的功。MSA 可以只与混合物中的一个或几个组分部分互溶。此时，MSA 常是某一相中浓度最高的组分。

基于平衡分离过程的分离单元操作主要有闪蒸和部分冷凝、普通精馏、萃取精馏、共沸精馏、吸收、解吸(含带回流的解吸和再沸解吸)、结晶、凝聚、浸取、吸附、离子交换、泡沫分离、区域熔炼等。这些基本的平衡分离过程经历了长时期的应用实践，随着科学技术的进步和高新产业的兴起，日趋完善不断发展，演变出多种各具特色的新型分离技术。

在传统分离过程中，精馏仍列石油和化工分离过程的首位，因此，强化方法在不断地被研究和开发。例如，从设备上广泛采用新型塔板和高效填料；从过程上开发与反应或其他分

离方法的耦合技术。

随着生物化工学科的发展,适用于分离提纯痕量的生物活性物质的新型萃取过程应运而生。如双水相萃取,它是由于亲水高聚物溶液之间或高聚物与无机盐溶液之间的不相容性,形成了双水相体系,依据待分离物质在两个水相中分配的差异而实现分离提纯。而反胶团萃取为另一新型萃取过程,反胶团是油相中表面活性剂的浓度超过临界胶团浓度后形成的聚集体,它可使水相中的极性分子“溶解”在油相中。该技术用于从水相中提取蛋白质和其他生物制品。

新型多级分步结晶技术是重复运用部分凝固和部分熔融,利用原料中不同组分间凝固点的差异而实现分离。与精馏相比,能耗可大幅度下降,设备费也低于精馏。该技术已用于混合二氯苯、硝基氯苯的分离,精萘的生产,均四甲苯的提取和蜡油分离等工业生产中。

变压吸附技术是近几十年来在工业上新崛起的气体分离技术。其基本原理是利用气体组分在固体吸附材料上吸附特性的差异,通过周期性的压力变化过程实现气体的分离。该技术在我国的工业应用有十多年的历史,已进入世界先进行列,由于其具有能耗低、流程简单、产品气体纯度高等优点,在工业上迅速得到推广。例如,从合成氨尾气、甲醇尾气等各种含氢混合气中制纯氢;从含  $\text{CO}_2$  或  $\text{CO}$  混合气中制纯  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ ;从空气中制富氧、纯氮等。

超临界流体萃取技术是利用超临界区溶剂的高溶解性和高选择性将溶质萃取出来,再利用在临界温度和临界压力下溶解度的急剧降低,使溶质和溶剂迅速分离。超临界萃取广泛地用于天然产物中有效成分和生化产品的分离提取,食品原料的处理和化学产品的分离精制等。

膜萃取是以膜为基础的萃取过程。多孔膜的作用是为两液相之间的传递提供稳定的相接触面,膜本身对分离过程一般不具有选择性,该过程的特点是没有萃取过程的分散相,因此不存在液泛、返混等问题。类似的过程还有膜气体吸收或解吸,膜蒸馏等。

表 1-2 列出了工业常用的基于平衡分离过程的分离单元操作。

表 1-2 工业上常用的平衡分离单元操作过程

序号	名称	原料相态	分离媒介	产生相态或 MSA 的相态	分离原理	工业应用实例
1	闪蒸	液体	减压	气体	挥发度(蒸气压)有较大差别	由海水淡化生产纯水
2	部分冷凝	气体	热量(ESA)	液体	挥发度(蒸气压)有较大差别	由氨中回收氢气和氮气
3	精馏	气、液或气液混合物	热量(ESA)有时用机械功	气体或液体	挥发度(蒸气压)有差别	石油裂解气的深冷分离
4	萃取精馏	气、液或气液混合物	液体溶剂(MSA)和塔釜加热	气体或液体	溶剂改变原溶液组分的相对挥发度	以苯酚作溶剂由沸点相近的非芳烃中分离甲苯
5	共沸精馏	气、液或气液混合物	液体共沸剂(MSA)和热量(ESA)	气体和液体	共沸剂改变原溶液组分的相对挥发度	以醋酸丁酯作共沸剂从稀溶液中分离醋酸
6	吸收	气体	液体吸收剂(MSA)	液体	溶解度不同	用乙醇胺类吸收以除去天然气中的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$
7	液-液萃取	液体	液体萃取剂(MSA)	液体	不同组分在两液相中的溶解度不同	以丙烷作萃取剂从重渣油中脱出沥青



续表

序号	名称	原料相态	分离媒介	产生相态或MSA的相态	分离原理	工业应用实例
8	干燥	液体, 更常见是固体	气体 (MSA); 热量 (FSA)	气体	水分蒸发	用热空气脱除造粒过程中的水分
9	蒸发	液体	热量	气体	蒸气压不同	由氢氧化钠的水溶液中蒸出水分
10	结晶	液体	冷量或热量	固体	利用过饱和度	用二甲苯混合物结晶分离对二甲苯
11	吸附	气体或液体	固体吸附剂	固体	吸附作用的差别	通过分子筛吸附空气中的水分
12	离子交换	液体	固体树脂	固体	质量作用定义	水的软化

### 1.2.2 速率分离过程

速率分离过程是在某种推动力(浓度差、压力差、温度差、电位差等)的作用下,有时在选择性透过膜的配合下,利用各组分扩散速度的差异实现组分的分离。这类过程所处理的原料和产品通常属于同一相态,仅有组成上的差别。

膜分离是利用流体中各组分对膜的渗透速率的差别而实现组分分离的单元操作。膜分离过程具有两个主体相,它们被第三相(膜)分割开来。对于所有的膜过程,进料被分离成两相:渗透相和截留相。两相之间的传质受膜和操作条件所控制,进料混合物中的一个或多个组分比其他组分优先透过膜,即膜对于这些组分是有选择性的。优先渗透的组分在渗透相增浓,在截留相贫化。膜可以是固态或液态,所处理的流体可以是液体或气体,过程的推动力可以是压力差、浓度差或电位差。表1-3对几种主要的膜分离过程作了简单描述。

表1-3 几种主要的膜分离过程

名称	分离原理	推动力	膜类型	应用
超滤	按粒径选择分离溶液中所含的微粒和大分子	压力差	非对称性膜	溶液过滤和澄清,以及大分子溶质的分级
反渗透	对膜一侧的料液施加压力,当压力超过它的渗透压时,溶剂就会逆着自然渗进的方向作反向渗透	压力差	非对称性膜或复合膜	海水和苦咸水淡化、废水处理、乳品和果汁的浓缩以及生化和生物制剂的分离和浓缩等
渗析	利用膜对溶质的选择透过性,实现不同性质溶质的分离	浓度差	非对称性膜、离子交换膜	人工肾、废酸回收、溶液脱酸和碱液精制等方面
电渗析	利用离子交换膜的选择透过性,从溶液中脱除或富集电解质	电位差	离子交换膜	海水经过电渗析,得到的淡化液是脱盐水,浓缩液是卤水
气体渗析分离	利用各组分渗透速率的差别,分离气体混合物	分压差	均匀膜、复合膜、非对称性膜	合成氨中废气或从其他气体中回收氨
液膜分离	以液膜为分离介质分割两个液相	浓度差	液膜	烃类分离、废水处理、金属离子的提取和回收等

微滤、超滤、反渗透、渗析和电渗析为较成熟的膜分离技术，已有大规模的工业应用和市场。气体分离和渗透汽化是两种正在开发应用中的膜技术。气体分离更成熟些，工业规模的应用有空气中氧、氮的分离，从合成氨厂混合气中分离氢，以及天然气中二氧化碳与甲烷的分离等。渗透汽化是有相变的膜分离过程，利用混合液体中不同组分在膜中溶解与扩散性能的差别而实现分离。由于它能用于脱除有机物中的微量水，水中的微量有机物，以及实现有机物之间的分离，应用前景广阔。20世纪80年代初，有机物中脱水的渗透汽化技术已有工业规模的应用，如无水乙醇的生产。

乳化液膜是液膜分离技术的一个分支，是以液膜为分离介质，以浓度差为推动力的膜分离操作。液膜分离涉及三相液体：含有被分离组分的原料相；接受被分离组分的产品相；处于上述两相之间的膜相。液膜分离应用于烃类分离、废水处理和金属离子的提取和回收等。

正在开发中的新膜分离过程有：①支撑液膜，即将膜相溶液牢固地吸附在多孔支撑体的微孔中，在膜的两侧则是原料相和透过相，以浓度差为推动力，通过促进传递，分离气体或液体混合物；②蒸汽渗透，即与渗透汽化过程相近，但原料和透过物均为气相，过程的推动力是组分在原料侧和渗透侧之间的分压差，依据膜对原料中不同组分的化学亲和力的差别而实现分离，该过程能有效地分离共沸物或沸点相近的混合物；③渗透蒸馏，也称等温膜蒸馏，以膜两侧的渗透压差为推动力，实现易挥发组分或溶剂的透过，达到混合物分离和浓缩的目的，该过程特别适用于药品、食品和饮料的浓缩或微量组分的脱除；④气态膜，是由充于疏水多孔膜空隙中的气体构成的，膜只起载体作用，由于气体的扩散速率远远大于液体或固体，因而气态膜有很高的透过速率。该技术可从废水中除去  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等，从水溶液中分离  $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等气体，工艺简单，节省能量。

热扩散属场分离的一种，以温度梯度为推动力，在均匀的气体或液体混合物中出现分子量较小的分子（或离子）向热端漂移的现象，建立起浓度梯度，以达到组分分离的目的。该技术用于分离同位素、高黏度润滑油，并预计在精细化工和药物生产中可得到应用。

综上所述，传质分离过程中的精馏、吸收、萃取等一些具有较长历史的单元操作已经应用很广泛，膜分离和场分离等新型分离操作在产品分离、节约能耗和环保等方面已显示出它们的优越性。

### 1.3 化工分离过程的绿色化

在前面的几个化工合成过程中所涉及的分理工序，是以化学反应为基础的典型过程（如图1-1所示）。反应器的排出物必然是一些化合物，其中包括所要求的产品、副产品和未转化的反应物，以及反应的催化剂等。通常，需从混合物中分离出较纯的产品，并回收未转化的反应物和催化剂，以便循环使用。因此，分离过程在投资费和操作费上占很大比重，单从能耗上看，传统分离过程（如蒸馏、干燥、蒸发等）在化学工业中约占30%，而现代生物技术的迅速发展，对其下游过程技术（生物技术产品的分离纯化技术）的研究提出了迫切的要求，在生物技术产品中，分离纯化的成本一般要占其总成本的60%~90%。通常在以小分子产品为主的传统发酵工业中，分离成本约占总成本的60%，而现代基因工程产品则有时占90%以上。因此，分离过程的绿色化具有重要意义。

分离工程的绿色化是指分离过程清洁、节能降耗的工程得以实现。分离过程绿色化的途



径有两种：一是对传统分离过程进行改进、优化，使过程对环境的影响最小；二是开发及使用新型的分离技术，如膜分离技术、分步结晶技术、超临界萃取技术等。

### 1.3.1 传统分离过程的绿色化

对传统分离过程的绿色化主要是对过程(如蒸馏、干燥、蒸发等)采用系统工程的方法,充分考虑过程对环境的影响,以环境影响最小(或无影响)为目标,进行过程集成。由于分离过程的巨大能耗,最早引起人们关注的是过程的能量集成。国外学者以化工过程为对象,进行了不少研究。最早体现在20世纪70年代提出的换热网络问题(简称HENs),HENs主要针对过程的能量进行最小化,而没有考虑过程产生的废物对环境的影响。此后,El-Halwagi等人将夹点技术应用于净化分离过程,提出质量交换网络的设计方法,以达到污染物的含量最少及溶剂用量最少的目标。Hilaly&Sidar提出废物削减(简称WAR)算法,旨在用过程模拟的方法开发出预防污染的新方法。例如,过程A产生100kg/h的废物,过程B产生200kg/h的废物,但过程A产生的废物对环境的影响可能比过程B大得多。由于这种差异,可能出现过程B产生200kg/h废物对环境的影响比过程A产生的100kg/h废物小得多。基于这一原因,Cabezas等人提出了潜在环境影响平衡理论(简称PEI)对WAR算法进行了修正。最终确定了用PEI平衡作为评价过程绿色的指标。国内在这方面的研究还比较少,如何将这此方法引入到分离过程(甚至于全过程)的研究中,是今后的一个发展方向。

### 1.3.2 现代分离过程的绿色化

随着化学工业的发展,分离工程也处于不断发展之中。一方面,对传统分离技术和应用不断进步,分离效率提高,处理能力加大,工程放大问题逐步得到解决,新型分离装置不断出现;另一方面,为了适应技术进步所得出的新的分离要求,对新分离方法的开发、研究和应用非常活跃,成为化学工程研究前沿之一。这些分离技术有些本身就是绿色技术的重要分支,如超临界技术,以无毒无害的超临界流体替代各种对人和环境有害的有机溶剂;而膜分离技术则是一种节能、高效、无二次污染的分离技术,在食品加工、医药、生物化工等领域有其独特的适用性。开发新的分离过程,在早期阶段就应注意过程的绿色化,即过程对环境、人体健康的影响给予足够的考虑,避免再走先污染后治理的老路子。

因此,必须仔细和深入了解各种分离过程,必须根据制定的分离要求和分离体系选择特定的操作单元,并且必须仔细研究和分析每一个分离设备,这些问题就是本书将要介绍的主要内容。

## 1.4 分离过程的设计变量

在分离过程的设计与模拟计算中,对多组分、多级、多相的分离问题,常常涉及数以百计的变量和方程,必须采用联立或迭代方法进行求解。在求解时,应规定足够多的设计变量,以满足未知变量数等于独立方程的数,才能获得唯一解。如果确定设计变量数不正确,很可能出现多解,或不合理的解,或无解。尽管设计变量数可以规定,而设计变量选择不合理,也使求解增加难度,以致不收敛。所以,求解大量非线性方程组难在恰当选择设计变量,需要反复修改设计目标,而不能随心所欲。因此设计变量数是在对一个分离单元、设备或分离流程进行设计之前必须首先确定的,这对于复杂的分离设备或流程的设计尤为重要。

过程系统的设计变量  $N_D$ ，也就是过程系统的自由度，等于过程系统有关的全部变量总数  $N_V$  减去与变量相关的独立方程总数(约束数)  $N_C$ ，即

$$N_D = N_V - N_C \quad (1-1)$$

式中， $N_D$  为设计变量数； $N_V$  为总的变量数； $N_C$  为独立方程数。

约束数是在这些变量间列出的独立方程数和给定条件的总数。在分离过程中约束关系数目应包括：

(1) 基本约束关系式 即由过程的定义所决定的关系式。如分离级的两股产品流之间必须处于热平衡和机械平衡，即  $T_1 = T_2$ 、 $P_1 = P_2$  等方程式存在。

(2) 物料平衡方程式 对于  $C$  个组分的系统，可写出  $C$  个物料衡算方程式。

(3) 能量衡算式 对于  $C$  个组分的系统，只能写出 1 个热量衡算式。

(4) 相平衡关系式 对  $C$  个组分系统， $\pi$  个相态，可写出  $C \cdot (\pi - 1)$  个相平衡方程式。

(5) 化学平衡关系式 在以下的讨论中都假设系统内没有化学反应，进行物理的和物理化学的分离过程。

因此设计者确定  $N_D$  个独立设计变量后，所设计过程便被确定，其他非独立变量的数值也就随之被确定了。

为确定一个复杂过程系统的自由度，可以将系统划分为若干个简单的单元，如平衡级、冷凝器、再沸器、以及物流的分配器、混合器等。首先确定各单元的设计变量，然后组合成全过程系统的设计变量  $N_D$ 。在组合过程中有些变量会发生重叠，必须扣除；同时组合过程需要对系统加以限制，还需要增加一定的自由度。

#### 1.4.1 单元的设计变量

对于任意简单单元均有物流的流入、流出，因此我们首先确定每股物流的设计变量个数。每股物流所含的变量数  $N_V$  可由相律规定，即

$$f = C - \pi + 2 \quad (1-2)$$

式中， $C$  为组分数； $\pi$  为相数。

每一单相物流处于平衡状态的自由度为  $C - 1 + 2 = C + 1$ 。这里自由度，也就是描述系统所需的独立变量数，所指定的独立变量数是指强度性质，如温度、压力、浓度等因素，这些都与系统数量无关系，而实际的分离过程中，处理的物系是流动系统，对一个物流还必须加上描述物流大小的物理量(流率)，所以，对每一个单相的物流有

$$N_D = f + 1 = C - \pi + 2 + 1 = C + 2$$

对于由两个平衡相所构成的物流，应加上两相的流率，即

$$N_D = f + 2 = C - \pi + 2 + 2 = C + 2$$

因此，不管单相物流还是含有互成平衡的两相物流都需要  $C + 2$  个独立变量来描述。如液相流通股所含变量情况如下：

物流组成	$x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_C$	$C - 1$
总流量	$L$	1
温度	$T$	1
压力	$P$	1
合计		$C + 2$