



面向 21 世纪课程教材

分离过程

刘家祺 主编

43



化学工业出版社

教材出版中心

面向 21 世纪课程教材

分离 过 程

刘家祺 主编

化学工业出版社
教材出版中心
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

分离过程 / 刘家祺主编. —1 版. —北京 : 化学工业出版社, 2002.04

面向 21 世纪课程教材

ISBN 7-5025-3347-8

I . 分… II . 刘… 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 (2001) 第 081488 号

面向 21 世纪课程教材

分离过程

刘家祺 主编

责任编辑 : 骆文敏

责任校对 : 陈 静

封面设计 : 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话 : (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787 × 960 毫米 1/16 印张 32 字数 609 千字

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3347-8/G · 900

定 价 : 49.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部（原国家教委）《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目，于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学，主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学，参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化，面向世界，面向未来”为指针，认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策，在广泛调查研究的基础上，分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 校化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流，形成了一个化工专业教育改革的总体方案，主要包括：

- 制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》；
- 组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材；
- 建设化工专业实验、设计、实习样板基地；
- 开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，包括了过去的各类化工专业，以培养学生的素质、知识与能力为目标，重组课程体系，在加强基础理论与实践环节的同时，增加人文社科课和选修课的比例，适当削减专业课份量，并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段，因而可以较大幅度地减少授课时数，以增加学生自学与自由探讨的时间，这就有利于逐步树立学生勇于思考与走向创新的精神。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点，结果表明是可行的，并收到了良好效果。

化学工程与工艺专业教育改革总体方案的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导，力求新教材从认识规律出发，阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展，并采用现代化教学手段，做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书，包括对本门课程目前国内教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段（例如提供教师在

课堂上使用的多媒体教学软件，附于教材的辅助学生自学用的光盘等）、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审，经项目组会议择优选取立项，并适时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后，经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后，报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材，共计 25 种，将陆续推荐出版，其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课教材以及计算机仿真实验与仿真学习教材等。本教材是其中的一种。

按教育部要求，本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力培养，力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要，但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限，仍然会有不妥之处，尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务，本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人，我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意！

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

2000 年 4 月于天津

前　　言

分离工程是研究化学工业和其他化学类型工业生产中混合物的分离与提纯的一门工程学科。在化工生产中，分离工程一方面为化学反应提供符合质量要求的原料，另一方面对反应产物进行分离提纯，得到合格的产品，并且使未反应的物料循环利用，对生成的三废进行末端治理。因此，分离工程在提高化工生产过程的经济效益和社会效益中起着举足轻重的作用。除此之外，分离工程也广泛应用于医药、材料、冶金、食品、生化、原子能和环境治理等领域。可见，分离工程对于化学类型工业和应用化工技术的部门的技术进步和持续发展，起着至关重要的作用。

《分离过程》是国家教育部面向二十一世纪化工类人才培养方案中的立项教材。适用于化学工程与工艺专业大学本科生分离工程课教学。本教材的编写原则是“加强基础、拓宽专业、理论扎实、联系实际，扩大信息、启发思维、引导创新、提高能力、便于自学”。分离工程课是以化工热力学、化工过程与设备、化工过程分析与合成、化学反应工程为先修课程。本教材注意与先修课的衔接，在内容上突出传质分离过程的基础理论，并注重培养学理解理论联系实际的能力，拓宽在分离工程领域的知识面，以适应多种专业化方向的需要。

本教材是以陈洪钫、刘家祺合编的“化工分离过程”（1995年出版）为基础编写而成的。为适应新世纪教学要求，新教材保留了原书的部分章节，从章节编排到内容取舍上均做了大幅度的更新和扩充。主要改动如下：（1）本教材内容包含了绝大多数传质分离单元操作。例如增加了吸附、结晶、膜分离等各章；（2）传统分离技术的内容反映了近年来化学工程的新进展。例如，在有关章编入了液液平衡和多相平衡计算；反应精馏、加盐精馏；多组分多级分离的内-外法和非平衡级模型简介等新内容；（3）介绍了一些有重要应用前景的新型分离过程，如超临界流体萃取、反胶团萃取、双水相萃取、渗透蒸发等；（4）删除了属于化工过程系统工程的章节，例如分离过程的节能；（5）各章节列举了大量的例题，利于学生掌握和运用基本原理与计算方法。附录中介绍了 Aspen plus 化工软件的使用，具有实用性。

为读者使用方便，对于有关计算的源程序，包括：

1. UNIFAC 法计算液相活度系数；
2. 多组分闪蒸过程计算源程序；

3. 液液平衡分离计算源程序；
4. 多组分精馏的简捷计算源程序；
5. 多组分精馏的泡点法计算源程序；
6. 吸收和解吸计算的流率加和法源程序；
7. 多组分分离的同时校正法计算源程序，等。另备有资料，如有需要可向化工出版社购买。

本教材由刘家祺主编。其中第1、2、4、6、7、8、10及附录由刘家祺编写，第5、9章由姜忠义编写，第3章由王春艳编写。本教材经蒋维钧教授和郁浩然教授审阅，提出了宝贵的修改意见，在此作者表示衷心的感谢。由于作者的水平所限，书中难免有误，敬请读者批评指正。

作 者
2001年10月

目 录

1. 绪论	1
1.1 分离过程在工业生产中的地位和作用	1
1.1.1 分离过程在化工生产中的重要性	1
1.1.2 分离过程在清洁工艺中的地位和作用	3
1.2 传质分离过程的分类和特征	5
1.2.1 平衡分离过程	5
1.2.2 速率分离过程	8
1.3 分离过程的集成化.....	11
1.3.1 反应过程与分离过程的耦合.....	12
1.3.2 分离过程与分离过程的耦合.....	13
1.3.3 过程的集成.....	13
1.4 设计变量.....	16
1.4.1 单元的设计变量.....	17
1.4.2 装置的设计变量.....	19
本章符号说明	22
习题	23
参考文献	25
2. 单级平衡过程.....	27
2.1 相平衡.....	27
2.1.1 相平衡关系.....	27
2.1.2 汽液平衡常数的计算.....	29
2.1.3 液液平衡.....	44
2.2 多组分物系的泡点和露点计算.....	46
2.2.1 泡点温度和压力的计算.....	46
2.2.2 露点温度和压力的计算.....	55
2.3 闪蒸过程的计算.....	57
2.3.1 等温闪蒸和部分冷凝过程.....	58
2.3.2 绝热闪蒸过程.....	64
2.4 液液平衡过程的计算.....	70
2.4.1 二元液液系统.....	71

2.4.2 三元液液系统	72
2.4.3 多元液液系统	76
2.5 多相平衡过程	79
2.5.1 汽-液-液系统近似计算法	79
2.5.2 汽-液-液平衡的严格计算	81
本章符号说明	84
习题	85
参考文献	89
3. 多组分精馏和特殊精馏	91
3.1 多组分精馏过程	91
3.1.1 多组分精馏过程分析	91
3.1.2 最小回流比	98
3.1.3 最少理论塔板数和组分分配	101
3.1.4 实际回流比和理论板数	107
3.1.5 多组分精馏的简捷计算方法	111
3.2 萃取精馏和共沸精馏	112
3.2.1 萃取精馏	112
3.2.2 共沸精馏	123
3.3 反应精馏	146
3.3.1 反应精馏的应用	146
3.3.2 反应精馏过程	149
3.4 加盐精馏	159
本章符号说明	161
习题	162
参考文献	168
4. 气体吸收	170
4.1 汽液相平衡	171
4.1.1 物理吸收的相平衡	171
4.1.2 有化学效应的气体溶解度	174
4.2 吸收和解吸过程	177
4.2.1 吸收和解吸过程流程	177
4.2.2 多组分吸收和解吸过程分析	177
4.3 多组分吸收和解吸的简捷计算法	182
4.3.1 吸收因子法	182
4.3.2 解吸因子法	188

4.4 化学吸收	189
4.4.1 化学吸收类型和增强因子	190
4.4.2 化学吸收速率	193
4.4.3 化学吸收和解吸计算	200
本章符号说明	202
习题	203
参考文献	205
5. 液液萃取	207
5.1 萃取过程与萃取剂	207
5.1.1 萃取过程	207
5.1.2 萃取流程	208
5.1.3 萃取剂	209
5.1.4 萃取过程特点	209
5.2 液液萃取过程的计算	209
5.2.1 逆流萃取计算的集团法	210
5.2.2 微分逆流萃取计算	212
5.3 其他萃取技术	220
5.3.1 超临界流体萃取	220
5.3.2 反胶团萃取	224
5.3.3 双水相萃取	229
本章符号说明	234
习题	235
参考文献	235
6. 多组分多级分离的严格计算	237
6.1 平衡级的理论模型	237
6.2 三对角线矩阵法	242
6.2.1 方程的解离方法和三对角线矩阵方程的托玛斯法	242
6.2.2 泡点法 (BP 法)	245
6.2.3 流率加和法 (SR 法)	254
6.2.4 等温流率加和法	262
6.3 同时校正法 (SC 法)	266
6.3.1 NS-SC 法	266
6.3.2 GS-SC 法	275
6.4 内-外法 (Inside-Out 法)	276
6.4.1 内-外法模型	277

6.4.2 内-外法算法	280
6.5 非平衡级模型简介	284
本章符号说明	286
习题	287
参考文献	292
7. 吸附	293
7.1 概述	293
7.1.1 吸附过程	293
7.1.2 吸附剂	294
7.2 吸附平衡	300
7.2.1 气体吸附平衡	300
7.2.2 液相吸附平衡	305
7.3 吸附动力学和传递	308
7.3.1 吸附机理	308
7.3.2 外扩散传质过程	308
7.3.3 颗粒内部传质过程	310
7.4 吸附分离过程	312
7.4.1 搅拌槽	313
7.4.2 固定床吸附器	318
7.4.3 变温吸附循环	324
7.4.4 变压吸附	327
7.4.5 连续逆流吸附	330
本章符号说明	339
习题	341
参考文献	344
8. 结晶	346
8.1 基本概念	346
8.1.1 晶体	346
8.1.2 结晶过程	348
8.2 溶液结晶基础	348
8.2.1 溶解度	348
8.2.2 结晶机理和动力学	351
8.2.3 结晶的粒数衡算和粒度分布	359
8.2.4 收率计算	364
8.3 熔融结晶基础	365

8.3.1 固液平衡	366
8.3.2 熔融结晶动力学分析	370
8.4 结晶过程与设备	373
8.4.1 溶液结晶类型和设备	373
8.4.2 熔融结晶过程和设备	378
本章符号说明	382
习题	384
参考文献	387
9. 膜分离	388
9.1 膜分离概述	388
9.1.1 膜	388
9.1.2 膜组件	391
9.2 微滤、超滤、纳滤和反渗透	393
9.2.1 反渗透与纳滤	394
9.2.2 超滤	399
9.2.3 微滤	402
9.3 气体膜分离	403
9.3.1 气体分离膜	403
9.3.2 气体膜分离的机理	404
9.4 渗透蒸发	408
9.4.1 基本原理	408
9.4.2 渗透蒸发过程传递机理	411
9.4.3 影响渗透蒸发过程的因素	413
9.5 电渗析	414
9.5.1 电渗析基本原理及传递过程	414
9.5.2 离子交换膜	416
9.5.3 电渗析过程中的浓差极化和极限电流密度	418
9.6 液膜分离	420
9.6.1 液膜组成、结构和分类	420
9.6.2 液膜分离的传质机理	421
9.6.3 液膜分离过程	423
本章符号说明	424
习题	425
参考文献	426
10. 分离过程及设备的选择与放大	428

10.1 气液传质设备的处理能力与效率.....	428
10.1.1 气液传质设备处理能力的影响因素.....	428
10.1.2 气液传质设备的效率及其影响因素.....	429
10.1.3 气液传质设备的效率.....	438
10.2 萃取设备的处理能力、传质效率与放大.....	451
10.2.1 萃取设备的处理能力和塔径.....	452
10.2.2 影响萃取塔效率的因素.....	459
10.2.3 萃取塔效率.....	464
10.2.4 萃取设备的放大.....	466
10.3 传质设备的选择.....	470
10.3.1 气液传质设备的选择.....	470
10.3.2 萃取设备的选择.....	474
10.4 分离过程的选择.....	477
10.4.1 可行性.....	478
10.4.2 分离过程的类型.....	480
10.4.3 生产规模.....	481
10.4.4 设计的可靠性.....	481
10.4.5 分离过程的独立操作性能.....	483
本章符号说明.....	485
习题.....	486
参考文献.....	489
附录 ASPEN PLUS 分离过程模拟介绍	491

1. 绪 论

1.1 分离过程在工业生产中的地位和作用

1.1.1 分离过程在化工生产中的重要性^[1]

分离过程是将混合物分成组成互不相同的两种或几种产品的操作。一个典型的化工生产装置通常是由一个反应器（有时多于一个）和具有提纯原料、中间产物和产品的多个分离设备以及机、泵、换热器等构成。分离操作一方面为化学反应提供符合质量要求的原料，清除对反应或催化剂有害的杂质，减少副反应和提高收率；另一方面对反应产物进行分离提纯以得到合格的产品，并使未反应的反应物得以循环利用。此外，分离操作在环境保护和充分利用资源方面起着特别重要的作用。因此，分离操作在化工生产中占有十分重要的地位，在提高生产过程的经济效益和产品质量中起举足轻重的作用。对大型的石油工业和以化学反应为中心的石油化工生产过程，分离装置的费用占总投资的 50%~90%。

图 1-1 为乙烯连续水合生产乙醇的工艺流程简图，其核心设备是固定床催化反应器，操作温度约为 300 ℃，压力为 6.5 MPa，反应器中进行的主反应为 $C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$ 。此外，乙烯还会发生若干副反应，生成乙醚、异丙醇、乙醛等副产物。由于热力学平衡的限制，乙烯的单程转化率一

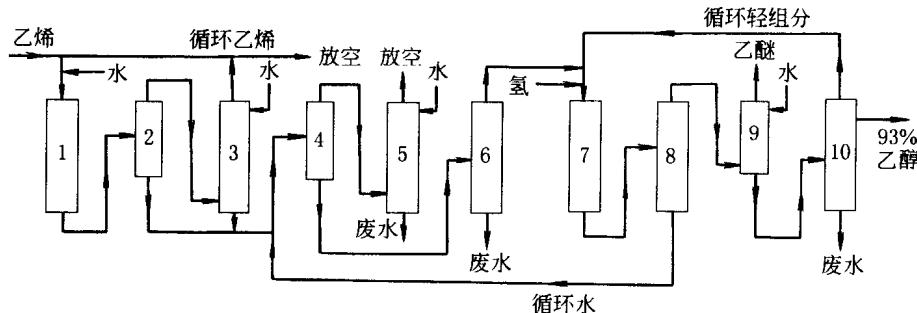


图 1-1 乙烯水合生产乙醇的工业过程

1—固定床催化反应器；2—分凝器；3、5、9—吸收塔；4—闪蒸塔；

6—粗馏塔；7—催化加氢反应器；8—脱轻组分塔；10—产品塔

般仅为 5%。因此必须有较大的循环比。通常，反应产物先经分凝器及水吸收塔与未反应的乙烯分离，后者返回反应系统。反应产物则需进一步处理以获得合格产品。反应产物由吸收塔出来先送入闪蒸塔，由该塔出来的闪蒸气体用水吸收，以防止乙醇损失。反应产物进入粗馏塔，由塔顶蒸出含有乙醚及乙醛的浓缩乙醇，再经气相催化加氢将其中的乙醛转化成乙醇。乙醚在脱轻组分塔蒸出，并送入水吸收塔回收其中夹带的乙醇。最终产品是在产品塔得到的；在距产品塔顶数块板处引出浓度为 93% 的含水乙醇产品，塔顶引出的轻组分送至催化加氢反应器，废水由塔釜排出。此外尚有一些设备，用来浓缩原料乙烯，除去对催化剂有害的杂质以及回收废水中有价值的组分等。由上述流程可以看出。这一生产中所涉及的分离操作很多，有分凝吸收、闪蒸和精馏等。

在某些化工生产中，分离操作就是整个过程的主体部分。例如，石油裂解气的深冷分离，碳四馏分分离生产丁二烯，芳烃分离等过程。图 1-2 所示为对二甲苯生产流程简图。对二甲苯是一种重要的石油化工产品，主要用于制造对苯二甲酸。将沸程在 120~230 K 之间的石脑油送入重整反应器，使烷烃转化为苯、甲苯、二甲苯和高级芳烃的混合物。该混合烃首先经脱丁烷塔以除去丁烷和轻组分。塔底出料进入液-液萃取塔。在此，烃类与不互溶的溶剂（如乙二醇）相接触。芳烃选择性地溶解于溶剂中，而烷烃和环烷烃则不溶。含芳烃的溶剂被送入再生塔中，在此将芳烃从溶剂中分离，溶剂则循环回萃取塔。在流程中，继萃取之后还有两个精馏塔。第一塔用以从二甲苯和重芳烃中脱除苯和甲苯，第二塔是将混合二甲苯中的重芳烃除去。

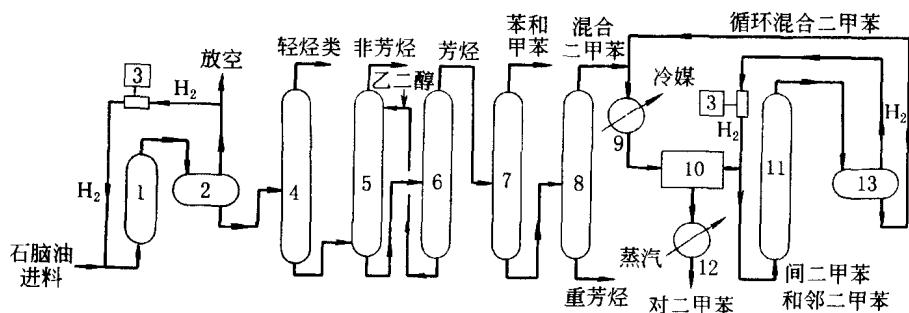


图 1-2 二甲苯生产流程

1—重整反应器；2、13—汽液分离器；3—压缩机；4—脱丁烷塔；5—萃取塔；6—再生塔；
7—甲苯塔；8—二甲苯回收塔；9—冷却器；10—结晶器；11—异构化反应器；12—熔融器

从二甲苯回收塔塔顶馏出的混合二甲苯经冷却后在结晶器中生成对二甲

苯的晶体。通过离心分离或过滤分出晶体，所得的对二甲苯晶体经融化后便是产品。滤液则被送至异构化反应器，在此得到三种二甲苯异构体的平衡混合物，可再循环送去结晶。用这种方法几乎可将二甲苯馏分全部转化为对二甲苯。

上述两例说明了分离过程在石油和化学工业中的重要性。事实上，在医药、材料、冶金、食品、生化、原子能和环保等领域也都广泛地应用到分离过程。例如，药物的精制和提纯；从矿产中提取和精选金属；食品的脱水、除去有毒或有害组分；抗菌素的净制和病毒的分离；同位素的分离和重水的制备等都离不开分离过程。并且这些领域对产品的纯度要求越来越高，对分离、净化、精制等分离技术提出了更多、更高的要求。

随着现代工业趋向大型化生产，所产生的大量废气、废水、废渣更需集中处理和排放。对各种形式的流出废物进行末端治理，使其达到有关的排放标准，不但涉及物料的综合利用，而且还关系到环境污染和生态平衡。如原子能废水中微量同位素物质，很多工业废气中的硫化氢、二氧化硫、氧化氮等都需要妥善处理。

1.1.2 分离过程在清洁工艺中的地位和作用^[2]

清洁工艺也称少废无废技术，它是面向 21 世纪社会和经济可持续发展的重大课题，也是当今世界科学技术进步的主要内容之一。所谓清洁工艺，即生产工艺和防治污染有机地结合起来，将污染物减少或消灭在工艺过程中，从根本上解决工业污染问题。开发和采用清洁工艺，既符合“预防优于治理的方针”，同时又降低了原材料和能源的消耗，提高企业的经济效益，是保护生态环境和经济建设协调发展的最佳途径。故清洁工艺是一种节能、低耗、高效、安全、无污染的工艺技术。就化学工业而言，清洁工艺的本质是合理利用资源，减少甚至消除废料的产生。化学工业是工业污染的大户。化工生产所造成的污染来源于：①未回收的原料；②未回收的产品；③有用和无用的副产品；④原料中的杂质；⑤工艺的物料损耗。

化工清洁工艺应综合考虑合理的原料选择，反应路径的洁净化，物料分离技术的选择以及确定合理的流程和工艺参数等。因为化学反应是化工生产过程的核心，所以，废物最小化问题必须首先考虑催化剂、反应工艺及设备，并与分离、再循环系统，换热器网络和公用工程等有机结合起来，作为整个系统予以解决。

化工清洁工艺包括的内容很多，其中，与化工分离过程密切相关的有：①降低原材料和能源的消耗，提高有效利用率、回收利用率和循环利用率；②开发和采用新技术、新工艺，改善生产操作条件，以控制和消除污染；

③采用生产工艺装置系统的闭路循环技术；④处理生产中的副产物和废物，使之减少或消除对环境的危害；⑤研究、开发和采用低物耗、低能耗、高效率的“三废”治理技术。因此，清洁工艺的开发和采用离不开传统分离技术的改进，新分离技术的研究、开发和工业应用，以及分离过程之间、反应和分离过程之间的集成化。

闭路循环系统是清洁工艺的重要方面，其核心是将过程所产生的废物最大限度地回收和循环使用，减少生产过程中排出废物的数量。生产工艺过程的闭路循环见图 1-3。

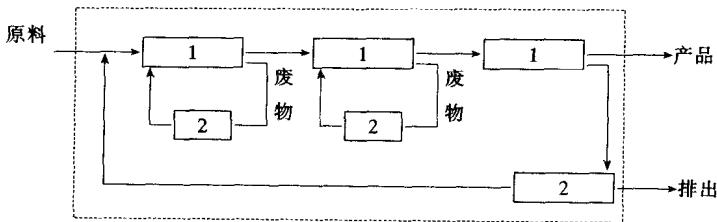


图 1-3 生产工艺过程的闭路循环示意图

1—单元过程；2—处理

如果工艺中的分离系统能够有效地进行分离和再循环，那么该工艺产生的废物就最少。实现分离与再循环系统使废物最小化的方法有以下几种。

(1) 废物直接再循环 在大多数情况下，能直接再循环的废物流常常是废水，虽然它已被污染，但仍然能代替部分新鲜水作为进料使用。

(2) 进料提纯 如果进料中的杂质参加反应，那么就会使部分原料或产品转变为废物。避免这类废物产生的最直接方法是将进料净化或提纯。如果原料中有用成分浓度不高，则需提浓，例如许多氧化反应首选空气为氧气来源，而用富氧代替空气可提高反应转化率，减少再循环量，在这种情况下可选用气体膜分离制造富氧空气。

(3) 除去分离过程中加入的附加物质 例如在共沸精馏和萃取精馏中需加入共沸剂和溶剂，如果这些附加物质能够有效地循环利用，则不会产生太多的废物，否则应采取措施降低废物的产生。

(4) 附加分离与再循环系统 废物流股一旦被丢弃，它含有的任何有用物质也将变为废物。在这种情况下，需要认真确定废物流股中有用物质回收率的大小和对环境构成的污染程度，或许增加分离有用物质的设备，将有用物质再循环是比较经济的办法。

上述分析表明，清洁工艺除应避免在工艺过程中生成污染物即从源头减少三废之外，生成废物的分离、再循环利用和废物的后处理也是极其重要的，而这后一部分任务大多是由化工分离操作承担和完成的。