

化工吸附分离过程

叶振华 编著

中国石化出版社

8

化工吸附分离过程

叶振华 编著

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书着重叙述了化工吸附分离过程的应用和计算方法。全书共有九章，第一章至第三章内容为常用吸附剂及其基础性能、相平衡和传质机理，第四章至第九章的内容分别为吸附柱的计算、不等温吸附（气体净制和干燥）、移动床和模拟移动床、大型工业色谱、变压吸附和参数泵吸附分离等分离过程。每章均附有必要的图表、计算方法举例和参考文献。

本书可作为大学本科化工类师生的参考资料，也可作为从事石油化工、环境保护、轻工等行业技术人员、科研人员的参考用书。

化工吸附分离过程

叶振华 编 著

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787 × 1092毫米 16开本 23¹/₈印张 595千字印1—6000

1992年12月北京第1版 1992年12月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-226-2/TQ·116 定价: 13.90元

前 言

吸附分离是一门古老的学科，早在二千年前西汉古墓中就用木炭吸湿防潮，这说明了当时已了解到木炭有很强的吸附作用。五十年代前因吸附剂的种类少，常用的只有酸注白土、硅藻土和活性炭等几种，其吸附性能（离子交换性能）差，选择吸附的能力低，只限于脱色脱臭、除硫（硫化物）和防潮用。由于吸附剂的吸附能力弱、吸附容量小，所以吸附剂的用量很大。由于吸附剂的机械强度低又是固体，所以物料输送困难，难于大规模的工业化和连续化操作。基于上述原因，吸附分离只限于小型的防毒用具，或只能在一些辅助设备中以间歇操作进行。

化工吸附分离成为大型工业的生产工艺和完整的单元操作过程，是在六十年代迅速发展起来的。由于世界能源短缺急需探索节能的工艺和化工单元操作，由于低品位资源有待开发和充分利用，石油化工原材料需要扩大来源，对环境污染治理的要求愈来愈高，以及钢铁工业、气体工业、食品和轻工业等各行业的要求，使化工吸附分离技术日益得到重视。另一方面，六十年代以来，合成材料有了新的发展，性质优良的吸附剂，如合成沸石、活性氧化铝等不断改进。继A型和X型沸石后，合成了Y型分子筛和丝光沸石，并又开发了性能特殊的ZSM系列合成沸石和其它非硅铝沸石。原有的活性炭吸附剂也不断地得到改善，如制备了活性炭纤维、炭分子筛，还开发了不同性能的大孔吸附树脂。在迫切需要的上述新分离技术，并有优良吸附剂的基础上，六十年代连续操作的大型吸附分离工艺有了突破，如变压吸附、模拟移动床吸附分离、大型工业色谱分离技术的开发，使过去小型的吸附分离设备成为大型连续操作的工业装置。石油化工中单系列装置芳烃液体原料的年处理量已达到百万吨，聚酯单体成品的年产量高达40万吨以上，炼厂气单系列装置的处理能力最高可达100000NM³/h的规模，其发展大有取代旧有常规单元操作的趋势。

大型吸附分离装置的出现，推动了人们对化工吸附分离单元操作的深入，更好地掌握其计算和设计的方法。早在五十年代初期C.L.Mantell, *Adsorption* (McGraw-Hill, 1952年版)一书的内容，对吸附剂和吸附器尚停留在一般简单定性的说明和工艺流程的描述上。1958年T.Vermeulen, *Separation by Adsorption Method* (在T.B.Drew编的*Advances in Chemical Engineering*, Vol. II, Academic press 1958)对吸附和离子交换平衡、动力学和柱动力学作了较系统的叙述。E.N.Lightfoot, *Chromatography and Allied Fixed-Bed Separation Processes* (在H.M.Schoen编, *New Chemical Engineering Separation Techniques*, Interscience pub. 1962年)对固定床吸附柱的计算作了介绍和举例。同样从Perry, *Chemical Engineer's Handbook*的内容变化可见，早在1950年的第三版，吸附和离子交换篇主要是一般吸附剂的介绍和工艺流程的叙述，内容简单。1963年的第四版内容很丰富，无论是机理和计算方法系统性都很强。1973年的第五版不仅增加了理论计算部分，同时还增加了一篇设备和工艺内容。1984年的第六版，其吸附和离子交换单元操作的理论内容丰富，已日趋于成熟。与此同时，国外学术会议频繁，并出版了许多论文集，是学术活动非常活跃的学术领域之一。在化工吸附分离领域中，内容丰富系统的专著在此十年内陆续出版，其中有F.Helfferich and G.Klein, *Multicomponent Chromatography, Theory of Interference* (Marcel Dekker 1970);

D.M.Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes (Wiley,1984); P.C.Wankat, Large-scale Adsorption and Chromatography (CRC press,1986)和R.T.Yang, Gas Separation by Adsorption Processes (Butterworth pub. 1987) 等。在此,除化工吸附分离过程中原有的固定床吸附、模拟移动床吸附分离、变压吸附分离工艺已大规模工业化和使用外,新的吸附分离工艺如大型的各种制备色谱、参数泵吸附分离等新技术,随着食品、医药、精细化工和生物化工的发展和需要,以及新的吸附剂的开发,不断地得到完善和大型化。

由于吸附分离所用设备简单、可靠、适应性大、对原料的预处理要求不高、吸附剂的寿命长(国外引进装置所用的吸附剂有的已使用了十年以上)等优点,所以我国的化工吸附分离学科已日益为生产单位和学术界所重视,学术交流日益增多,各高等院校和研究单位普遍地结合任务进行了研究和开发。

吸附剂有天然的或合成的、无机的或有机的,其种类繁多。而实用的吸附剂却有限,通过改性或接枝的方法又可得各种性质不同的吸附剂。表面化学和研究其结构性能手段的进步,吸附平衡方程的表达方法,从气相扩展至液相,从非极性至极性(以及电解质溶液),单组分到多组分非理想体系都日趋精确和完善。因分子吸附机理的复杂性,物质在固体吸附剂颗粒内的扩散受到很多因素的影响,其计算常采用外扩散或内扩散控制、大孔扩散或微孔扩散以及联合扩散控制的简化计算方法。因吸附剂颗粒的强度较小(特别是选择性能良好的合成沸石分子筛)、不耐磨损,采用固定床吸附有许多优点,为主要的床层形式,故其过程的计算也是最基本的。描述此过程的基本方程包括:物料衡算方程、热量衡算方程、吸附相平衡方程、传质动力学或传质速率方程。以及和进料方式有关的初始条件及边界条件(或方程)。

在基本方程中又因组分的多少、组分的浓度、痕量或主体组分体系、组分之间的竞争干涉,以及体系的热力学状态、恒温或变温、恒压或变压等热力学参数的变化而异。这些多变量偏微分方程常在各种简化或限制条件下,用各种数学方法以取得其浓度分布和温度分布(或压力分布)的解。对于复杂组分体系,除数值解外,常引用反应工程、分析色谱和传热学等其它学科或过程的概念和方法,以取得数学分析解。

由于吸附分离过程的机理复杂,涉及的因素众多,各方程式之间互相影响,或边界条件及初始条件本身有时也是一个微分方程,给物料衡算的数学解带来许多困难。因此,在第四章至第九章的吸附分离过程计算中,时常将床层中的流动状态看成活塞流,忽略轴向弥散项。当体系中组分浓度较低时,不考虑组分之间的干涉竞争吸附。当床层的温度恒定时,吸附等温线是优惠的,或与传质推动力、传质速率方程一样均是线性的等各种假设条件,以简化计算方法。其中最常采用的是半经验性的传质区(MTZ)模型和特征线等简易的解法,虽然其精密度较低,但因其图形具体清晰、方法简单,所以在过程计算中常采用。对于参量较多、影响因素复杂众多的半连续吸附分离过程,如模拟移动床吸附分离,采用一些重要的经验值(如筛油比等回流比值),常可得到较实际的计算结果。

本书内容主要着重于化工吸附分离过程的应用和过程的计算,并有一些吸附剂选择、有关参数测算、吸附相平衡和物质扩散传质机理的内容。希望本书能对从事化工吸附分离过程的工程技术人员、科研人员和高等院校化工系的有关师生,开扩思路提供一些过程的选择、应用和计算的方法。

由于编者水平有限,同时又由于化工吸附分离过程与其它学科仍在互相渗透,继续发展的情况,缺点和错误难免,希望读者批评指正。

叶振华

目 录

第一章 吸附剂及其基础性能	1
第一节 化工吸附分离	1
一、若干节能分离过程.....	1
二、吸附分离的应用和解吸.....	4
第二节 常用吸附剂	7
一、活性炭、活性炭纤维和炭分子筛.....	7
二、硅胶.....	14
三、活性氧化铝.....	15
四、合成沸石和天然沸石分子筛.....	16
第三节 吸附剂基础性能的测试	27
一、吸附剂颗粒密度.....	27
二、吸附容量.....	28
三、孔隙结构和孔径分布.....	31
参考文献.....	35
第二章 吸附平衡	37
第一节 吸附平衡和平衡关系式	37
一、吸附平衡.....	37
二、吸附平衡关系式.....	39
第二节 吸附热力学	41
一、分散压和Gibbs吸附等温方程.....	42
二、Myers和Prausnitz处理方法.....	44
第三节 气体吸附等温方程	45
一、Gibbs方程推导吸附等温方程.....	45
二、Langmuir等温方程统计方法推导.....	48
三、BET方程.....	49
四、Polanyi吸附位势理论.....	51
第四节 组成等温曲线和复杂组分平衡	57
一、液-固相等温吸附平衡.....	57
二、双组分和复杂组分的吸附平衡.....	61
第五节 比表面积和吸附热的测定	65
一、比表面积.....	65
二、吸附热的测定和计算.....	67
第六节 色谱法测定吸附容量和吸附等温线	71
一、保留体积方程.....	71
二、吸附等温线的测定.....	73

三、迎头色谱法测定吸附容量和比表面积	76
参考文献	78
第三章 传质机理和传质速率	80
第一节 物质扩散	80
一、物质扩散	80
二、扩散系数的测定	82
第二节 吸附剂颗粒内的物质扩散	85
一、在气体中的扩散	85
二、大孔扩散	87
三、微孔扩散和晶体扩散	90
第三节 吸附剂颗粒内物质扩散控制	96
一、微孔扩散控制	97
二、大孔扩散控制	99
三、大孔和微孔扩散阻力并存	102
四、不可逆吸附	103
第四节 传质速率和传质系数	104
一、传质速率表达式	104
二、传质系数	107
三、传质系数的测定	112
参考文献	114
第四章 吸附塔(器)的工艺计算	115
第一节 接触过滤式吸附器操作计算	115
一、单釜吸附	115
二、多次吸附	116
三、逆流多区段吸附	117
第二节 恒温固定床吸附塔的操作分类和物料衡算方程	119
一、恒温固定床吸附塔的操作分类	119
二、恒温固定床吸附塔的连续性方程	121
第三节 传质区模型	123
一、恒温固定床吸附塔的透过曲线	123
二、吸附等温线对透过曲线的影响	125
三、操作方式对透过曲线的影响	128
四、传质区和透过点的计算	131
第四节 理论级段模型	135
一、冲洗色谱和逆流分配过程	135
二、色谱平衡级段模型	139
第五节 扩散传质模型	140
一、物料衡算方程的特征解	140
二、双组分体系传质区的移动速度	143
第六节 物料衡算方程的数学分析解	144

一、恒温线性平衡单波带(透过曲线)分析解	145
二、不可逆和非线性平衡单波带分析解	153
三、恒定图式性能的分析解	155
四、双曲线扩散方程的图解法	157
五、矩量分析解	159
六、数值积分解法	160
七、正交配点解法	162
第七节 混合池模型	167
第八节 吸附床层传质系数的测定	170
一、色谱法	170
二、刺激-应答法	172
参考文献	177
第五章 不等温吸附——气(液)体净制和干燥	179
第一节 气体的净制和回收	179
一、气体中的溶剂回收	179
二、气体中臭味的脱除	182
三、排烟脱硫	183
第二节 吸附干燥剂和吸湿平衡	184
一、吸附干燥剂	186
二、气体(液体)中水分的吸附平衡和传质	189
第三节 固定床吸附干燥的操作分析	194
一、物料和热量衡算方程的特征线解法	195
二、特征线和不等温吸附操作的分析	198
第四节 不等温吸附操作的计算	202
一、不等温吸附特征线的作图	202
二、不等温吸附床层的解吸	203
三、不等温吸附传质区和清洗气量的计算	207
参考文献	215
第六章 移动床和模拟移动床吸附分离	216
第一节 概论	216
一、逆流循环移动床和解吸再生方法	216
二、多塔串联模拟移动床	218
第二节 逆流循环移动床吸附	220
一、移动床吸附分离	220
二、冲洗色谱移动床吸附分离	221
三、移动床吸附分离过程计算	223
第三节 二甲苯异构体的模拟移动床吸附分离	226
一、吸附剂和解吸剂	226
二、模拟移动床吸附分离	230
三、模拟移动床吸附分离的控制因素	233

四、各区段的流量对产品纯度和回收率的关系·····	234
第四节 模拟移动床吸附分离的应用·····	236
一、分子筛脱蜡·····	236
二、碳四馏分的吸附分离·····	238
三、C ₈ 芳烃吸附分离乙基苯·····	239
四、果葡糖浆的吸附分离·····	240
第五节 模拟移动床吸附分离的计算·····	242
一、拟逆流移动床吸附计算·····	243
二、逆流移动床图解法·····	244
三、模拟移动床半经验算法·····	246
参考文献·····	250
第七章 大型工业色谱吸附分离 ·····	252
第一节 大型制备色谱分离过程原理·····	253
一、流出曲线和分离度·····	254
二、原料处理能力·····	255
三、进料谱峰的增宽·····	257
四、进料谱带的浓度·····	259
五、理论板当量高度·····	260
第二节 大型工业色谱操作和参数的选择·····	262
一、冲洗色谱的操作特点·····	262
二、大型色谱操作参数的计算和选择·····	264
第三节 大型色谱的操作循环和改进·····	270
一、冲洗色谱操作循环·····	270
二、顶替色谱和程序色谱·····	271
三、返洗和起-停色谱·····	272
第四节 大型工业色谱的工业应用·····	274
一、液体色谱·····	274
二、气体色谱·····	278
第五节 混合色谱过程·····	281
一、柱切换的方法·····	281
二、移动进料点色谱·····	282
三、移动接口色谱·····	283
四、模拟并流操作·····	286
参考文献·····	286
第八章 变压吸附分离 ·····	288
第一节 变压吸附分离的应用和发展·····	288
一、变压吸附分离的发展·····	288
二、变压吸附分离的应用·····	292
第二节 变压吸附的操作原理和循环·····	293
一、变压吸附分离的操作原理·····	293

二、变压吸附的循环流程.....	297
第三节 变压吸附干燥精制和空气分离.....	299
一、变压吸附脱湿干燥.....	299
二、空气变压吸附分离.....	303
三、变压吸附分离器的计算.....	308
第四节 氢气的变压吸附回收精制.....	310
一、变压吸附回收精制的特点.....	310
二、三塔式变压吸附精制.....	313
三、四塔式变压吸附精制.....	314
四、十塔式变压吸附精制.....	316
第五节 变压吸附分离操作的数学模型.....	319
一、概述.....	319
二、Skarstom循环的特征线解法.....	322
三、快速变压吸附循环的特征线解法.....	326
四、双组分或复杂组分混合气体主体分离的数值解.....	327
五、串联混合池模型解.....	331
参考文献.....	336
第九章 参数泵吸附分离.....	338
第一节 操作原理和分类.....	338
一、概述.....	338
二、参数泵吸附分离.....	339
第二节 参数泵分离基础理论和计算.....	342
一、级段和分离因素.....	342
二、参数泵分离操作的计算.....	345
第三节 液-固热参数泵间歇和半连续分离.....	348
一、间歇式参数泵分离.....	348
二、连续和半连续参数泵分离.....	350
第四节 参数泵分离的应用及循环区分离.....	355
一、Sirotherm脱盐过程.....	355
二、液-液参数泵分离.....	356
三、pH参数泵分离.....	356
四、电位作用.....	358
五、循环区分离.....	358
参考文献.....	359

第一章 吸附剂及其基础性能

第一节 化工吸附分离

一、若干节能分离过程

由于能源危机和工业生产规模的日益扩大，在工业生产中降低生产成本、发展节能的分离过程有着积极的意义和经济效益。节能不仅仅是降低能耗、回收余热，也包括利用低于 100°C 的低品位热能。在石油炼制和石油化工厂中原油、油品和石油化工产品的分离是重要的加工手段，因而都要消耗大量的能量。以石油加工为例，美国1978年从原油加工成产品每天大约需消耗相当于290多万桶原油。在此大量的能源消耗中，消耗于蒸馏过程的能量约占28%（表1-1），相当于每天消费80万桶原油。此能量大部分损失于塔顶的冷凝器中。特别在混合

表 1-1 美国化学工业和石油加工工业能量消耗的估计 (1978年) ①

项 目	百 分 比
加热炉、加热器	32
蒸 馏	28
电力消费	18
蒸汽产生损失	9
蒸汽驱动	6
其它过程加热	5
气燃机和透平机	2
共 计	100

①引自 J. L. Humphray and J. R. Fair, Sep Sci & Tech 18 (14/15), 1765 (1985) .

液中待分离组分的相对挥发度较小接近于1时，用蒸馏过程加工，需要很高的回流比和较多的塔板。例如，从重整油碳八芳烃中用精馏塔分离重要的化工原料乙基苯时，回流比高达180，塔板需用300多块，在高回流比下热量的消耗是很高的。当要求一定的分离度时，待分离组分的相对挥发度 α 愈接近1，分离该组分所用精馏塔的最小理论板数和最小回流比增加愈快，其热效率 η 相当显著地下降，此三者之间的关系如图1-1所示。试以分离芳烃化合物A和B各占50%的混合液为例，分离纯度要求从精馏塔顶得99%A和1%B的精馏液，从塔底得99%B和1%A的残液产品。以回流比取最小值为准分离A和B混合液，当相对挥发度 α 约为2.4时，其热效率仅约为4.2%。随着 α 减少，精馏塔需用最少理论板数迅速上升，热效率相应地锐减。由图1-1可见，在相对挥发度 α 小于1.2时，精馏操作是不可取的，甚至是无效的。

近年来由于石油化工、合成材料工业、生物工程和气体工业等各种工业的发展，大量需要沸点接近的异构体、分子量较大纯度较高的生化产品以及高纯度的气体单体原料，这就要

求提高分离过程的热效率, 达到节能的效果。对于热敏性高、易受热分解的生化产物和精细化工产品, 需要在没有相变和较低的温度下分离提纯; 对于一些低品位资源的分离利用; 对于取得高纯物质以及痕量污染物或毒物的脱除 (环境保护中污水和废气的处理), 都需要发展一些有效的、节能的、设备简单和运转费用低廉的分离过程。根据国民经济发展和社会进步的要求, 除较成熟的旧有分离过程, 如精馏、吸收等分离过程外, 近年来陆续开发了一些新的过程, 其中有吸着 (吸附、离子交换和色谱分离)、液-液萃取、临界萃取和膜分离等新的节能分离技术。为此, 在下面对这些技术加以简单的介绍。

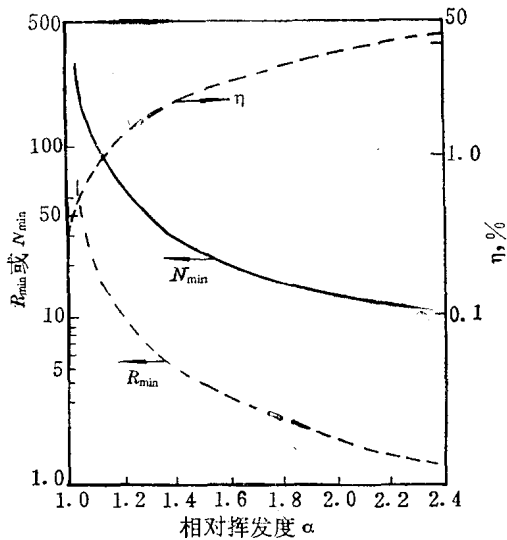


图 1-1 热效率 η 、最小回流比 R_{min} 、最小理论板数 N_{min} 和相对挥发度 α 的关系 (当精馏塔分离组分浓度为1:1摩尔, 塔底和塔顶产品纯度为99%时)

1. 吸着过程 吸着分离过程包括吸附、离子交换和色谱分离, 是指单一或多种溶质从流体相向多孔颗粒团聚物的选择传递。溶质和载液或不同溶质之间与吸着剂有着不同的选择性, 从而使溶质从载液中或各溶质之间互相分离。类似的逆向操作称为解吸。一般的吸附包括溶质分子在多孔固体表面的积累或液体相中的溶质选择地依附在固体表面 (重点是气-固和液-固表面吸附)。由于每单位固体面积的积累量很小, 这就需要每单位体积的多孔固体物

具有非常巨大的内表面积。如活性炭的比表面积可达 $500 \sim 1300 \text{m}^2/\text{g}$, 合成沸石可达 $400 \sim 700 \text{m}^2/\text{g}$ 都是非常巨大的。离子交换通常指离子透过固体聚合物的三维效应现象而言。固体树脂为凝胶状态的聚合物, 在流体溶液中浸泡时, 能吸收或溶解于溶剂而溶胀。离子交换时, 树脂内的正电荷阳离子 (或负电荷阴离子) 和水溶液中的其它阴离子 (或阳离子) 置换, 离子交换剂中还有永久性结合的相反电荷的“共离子”基因。除无机硅酸盐的合成沸石分子筛 (或天然矿物沸石) 可作离子交换剂外, 离子交换剂主要是有机高聚物的离子交换树脂。吸着还包括色谱分离过程。其机理为气-液吸附、气体的吸收和液体的萃取过程。固体相为多孔固体颗粒的孔道浸渍、涂层高沸点难挥发的液体, 当与气态或液态溶液接触时, 溶液中的溶质从该气体中吸收 (分配吸收) 或从该液体中萃取 (分配萃取) 进行分离。均一的“凝胶”高聚物树脂也按照溶质的分子量大小和形状的差异起到类似的分离作用 (凝胶色谱)。

2. 超临界萃取 超临界萃取是利用临界温度下的某些气体 (如二氧化碳) 同时具有某些气体和液体的特性, 当接近液体的密度时, 它的溶解能力很高, 同时又类似气体有较大的穿透能力, 能把固体原料中的某些组分溶解抽提出来。临界点下萃取物形成的液体只要降低压力便可以气化。溶剂气体气化回收, 萃取物沉淀析出, 溶剂重新压缩至临界压力返回萃取器中。如用超临界点下的二氧化碳从咖啡豆中萃取咖啡因就是一例 (图1-2)。

3. 膜分离 膜分离是一种有发展前景的分离方法, 根据所用膜材料的不同, 分为固膜、液膜、生物膜和离子交换膜等几种。由于气体 (或液体) 组分在膜内的渗透能力、扩散速度不同, 故以压力 (或化学位) 为推动力达到分离的目的。以混合气体的膜分离为例, 混合气

体中分子量小的组分更易于渗透通过固体有机高聚物薄膜，使之与分子量较大的组分分离。Gardner等把合成氨弛放气从13.1MPa通过中空纤维渗透器，使压力下降至7.07MPa，得到富氢渗透气体。工业上使用的孟山都公司的膜分离器（图1-3），其直径、长度和个数均根据

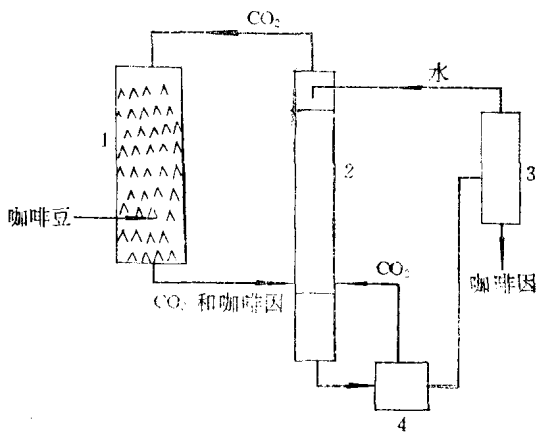


图 1-2 超临界CO₂从咖啡豆中萃取咖啡因的流程示意图

1—萃取器；2—洗涤器；3—蒸馏釜；4—脱气槽

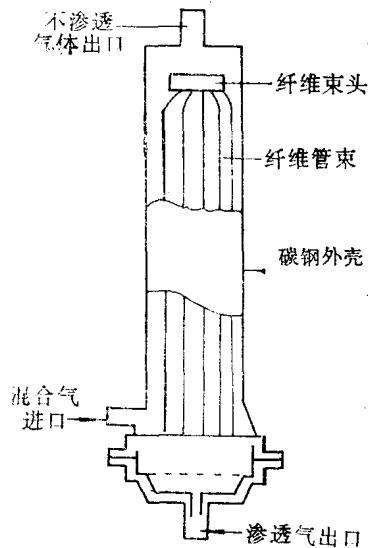


图 1-3 孟山都公司的Prism分离器（直径为10~20cm，长为3~8m，个数由需要而定）

需要而定。操作时含氢的混合气体在壳程通入，渗透通过纤维管壁，收集于纤维管束头而放出。氢气纯度为86~96%，有时纯度也可高达99%，回收率一般可达80%。液膜法是以乳状液型的表面活性剂为液膜，利用碳氢化合物在液膜内的选择性渗透性能不同，而达到分离的目的。例如，处理废水的乳状液型液膜，是一种含有一定量表面活性剂（有时加载体）的不溶于水的有机溶剂（如煤油）。它与含有反应剂的水溶液（称为内水相）制成油包水乳液。将此乳液分散于废水中成为水包油包水体系，则废水中待处理组分透过油膜，而浓缩于内水相中，使废水得到处理，达到排放标准后排放。最后经过破乳，浓缩的内水相亦可回收利用。这几种节能分离方法的特点可见表1-2。

表 1-2 几种节能分离过程的比较⁽¹⁾

过 程	优 点	缺 点	应 用 场 合
蒸 馏	操作简单、容易控制和自动化，放大简便、投资费用相对较低	耗能较大，需要较高的操作温度	大型的石油化工和炼油厂产品的分离
吸 附	节能、产品纯度高，可回收除去痕量物质，可在低温或常温下操作	投资费用较大，循环过程取决于再生方法	空气分离，氢气的回收精制，液体有机异构体、分子量较大的异构物与烷、烯烃分离，环保中废气和废水处理
液-液萃取	节能，可在一般温度下操作	投资费用较大，萃取剂的选择和溶剂回收放大较困难	湿法冶金和水溶液中回收有机物质
超临界萃取	节能较好，溶剂易回收	投资费用较大，需要一定的压力和温度	从咖啡豆中分离咖啡因，香精的萃取，从重油中回收燃料油
膜分离	节能效率高，可在一般温度下操作	处理量有限，产品纯度低，耐久性差	从碳氢化合物气体中回收氢，液膜分离污水中的有机物质

二、吸附分离的应用和解吸

(一) 吸附分离过程的应用^{〔2〕}

多孔介质固体颗粒的吸附剂具有极大的比表面积，如硅胶吸附剂颗粒的比表面积可高达 $800\text{m}^2/\text{g}$ 。由于吸附剂本身化学结构的极性、化学键能等物理化学性质，而形成了物理吸附或化学吸附性能。吸附剂对某些组分有很大的选择吸附性能并有极强的脱除痕量物质的能力，这对气体或液体混合物中组分的分离提纯，深度加工精制和废气废液的污染防治都有重要的意义。为此，吸附分离过程的应用范围大致为如下几方面。

(1) 气体或溶液的脱水和深度干燥 水分常是一些催化剂的毒物，例如在中压下乙烯催化合成中压聚乙烯时，乙烯气体中痕量的水分均可使催化剂的活性严重地下降，以致影响聚合物产品的收率和性能。对于液体或溶液，如冷冻机或家用冰箱用的冷冻剂氟里昂，亦需严格脱水干燥。微量的水常在管道中结冰堵塞管道，导致增加管道的流体阻力、增加冷冻剂输送的动力消耗，并影响节流阀的正常运转。同时，微量的水也可能使冷冻剂分解，生成氯化氢之类的酸性物质而腐蚀管道和设备。

(2) 气体或溶液的除臭、脱色和溶剂蒸气的回收^{〔3〕} 常用于油品或糖液的脱色、除臭以及从排放气体中回收少量的溶剂蒸气。在喷漆工业中，常有大量的有机溶剂如苯、丙酮等挥发逸出，用活性炭处理排放气体，不仅可以减少周围环境的污染，同时还可回收此部分有价值的溶剂。

(3) 气体的预处理和气体中痕量物质的吸附分离精制 在气体工业中，气体未进入压缩机之前需预处理，脱除气体中的 CO_2 、水分、炔烃等杂质，以保证后续过程的顺利进行。

(4) 气体本体组分分离 例如，从空气中分离制取富氧、富氮和纯氧、纯氮；从油田气或天然气中分离甲烷；从高炉气中回收一氧化碳和二氧化碳；从裂解气或成氨弛放气中回收氢；从其它各种原料气或排放气体中分离回收低碳烷烃等各种气体组分。

(5) 烷烃、烯烃和芳烃馏分的分离 石油化工、轻工和医药等精细化工都需要大量的直链烷烃或烯烃作为合成材料、洗涤剂、医药和染料的原料。例如，轻纺工业的聚酯纤维的基础原料是对二甲苯。从重整、热裂解或炼焦焦油等所得的混合二甲苯，为乙苯、间位、邻位和对位二甲苯各种异构体的混合物。其中除乙苯是塑料聚苯乙烯的原料外，其它三种异构体均是染料、医药、油漆等工业的原料。由于邻二甲苯与其它三种异构体沸点相差较大，所以可用一般精馏塔分离。其它三种，特别是间二甲苯与对二甲苯的沸点极为接近（在 101.32kPa 下，二者相差仅为 0.75°C ），不可能用一般的精馏过程分离。采用冷冻结晶法，其设备材料和投资都要求较高和较大，能量的消耗也很多。当模拟移动床吸附分离法工业化，并广泛采用后，在世界上基本上已取代了结晶法。

(6) 食品工业的分离精制 在食品工业和发酵产品中有各种异构体和性质相类的产物。例如，果糖和葡萄糖等左旋和右旋的碳水化合物，其性质类似、热敏性高，在不太高的温度下受热都易于分离变色。用色谱分离柱吸附分离果-葡糖浆，可取得果糖浓度含量在90%以上的第三代果糖糖浆，其生产能力已达年产果糖浆万吨以上。在其它食品工业中，产品的精制加工也常采用色谱分离柱吸附分离法。

(6) 环境保护和水处理 加强副产物的综合利用回收和三废的处理，不仅仅涉及环境保护、生态平衡和增进人民的身体健康，还直接关系到资源利用、降低能耗、增产节约和提高经济效益的问题。例如，从高炉废气中回收一氧化碳和二氧化碳；从煤燃烧后废气中回收

二氧化硫，再氧化制成硫酸；从合成氨厂废气中脱除 NO_x ；从炼厂废水中脱除大量含氧（酚）含氮（吡啶）等化合物和有害组分，可使大气和河流水源免遭污染，并具有较高的社会效益和经济效益。

(7) 海水工业和湿法冶金等工业中的应用 由于吸附剂有很强的富集能力，从海水中回收富集某些金属离子，如钾、铀等金属离子的分离富集对国民经济都有很高的效益。众所周知，我国化肥中氮和钾的比例不当，钾元素的用量过低，因此在我国如何从海水中提取钾肥是重要的课题。我国的贵金属（黄金）和稀土金属资源丰富，采用活性炭吸附回收常是有效的。其它如能源利用吸附剂的特性，在太阳能的收集制冷、稀土金属的贮氢材料方面，作为能量转换等都为人们所注意。

如上所述，吸附分离技术过去只作为脱色、除臭和干燥脱水等的辅助过程。由于新型吸附剂如合成沸石分子筛等的开发，并又经过了各种改性，所以提高了吸附剂对各种性质近似的物质和组分的选择性系数。随着适宜的连续吸附分离工艺的开发，相继建立了各种大型的生产装置，满足了工业生产的需要。近二十多年来吸附分离工艺得到迅速发展，日益成为重要的单元操作。对于液相吸附，我国已建立了多套年产万吨以上对二甲苯的生产装置，而年产数十万吨对二甲苯的更大生产装置亦在建造中，对于气相吸附分离，大型的炼厂气或合成氨弛放气变压吸附分离氢气的装置，大型空气变压吸附分离制氧和氮的装置均已工业化并普遍推广。

(二) 吸附分离过程的解吸

吸附分离过程是在非相变状态下进行的，从而省略了一般精馏过程中的气体压缩冷凝液化步骤，以及精馏时溶液气化步骤，因此节约了能量。吸附剂具有较高的分离选择性能，能够分离沸点非常接近或性质近似的液体或气体混合物。一些分子量较大难于气化的溶液或生化产品。用一般方法分离困难，也可以在液态下加工精制。而吸附分离过程的缺点是吸附剂的吸附容量较低（其大小视吸附剂的品种、吸附质的性质和浓度的不同而异）。以吸附容量较高的活性炭而言，其平衡吸附量不过是30~45%（重），动态吸附容量仅为6~12%（重）沸石分子筛的吸附容量却小得多，要增大吸附塔的处理能力，必须频繁地进行吸附、解吸和再生。同时，吸附剂是固体颗粒（包括色谱柱用的惰性多孔物质担体，经固定液浸渍涂层的固定相在内），具有机械强度较差、输送困难、易于磨损粉碎、导热系数小、传热性能差等缺点。选择不同的解吸再生方法，可改善循环操作的条件，减少能量的消耗，使间歇的吸附分离过程成为连续或半连续的操作过程，以提高过程的生产强度和処理能力，从而弥补吸附剂为固体和吸附容量较低的缺点。一般常用的解吸再生的方法有如下几种。

(1) 变温吸附 各吸附等温线的斜率不同。在低温下吸附剂的吸附容量增大而吸附，当压力不变升高温度时，吸附剂的吸附容量减少而解吸，同时吸附剂再生，称此过程为变温吸附。加热吸附剂床层的方法可以采用过热水蒸气、烟道气、电感加热和微波加热，以提高吸附剂的温度，但加热后的终温必须严格控制，以免吸附剂失活或晶体结构破坏。操作时将需处理的气体或溶液送入吸附床层，吸附床层饱和后，加热使吸附剂床层解吸再生，然后冷却待下一循环使用（是一种常用的循环操作方法）。

(2) 变压吸附 气体组分或液态溶液经气化后的气体，利用其吸附等温线斜率的变化和弯曲度的大小，在系统压力变化下，被吸附剂吸附分离。为此，在等温下升高体系的压力，床层吸附容量增高，反之体系压力下降，其吸附容量相应减少，此时吸附剂解吸再生，得到气体产物的过程称为变压吸附。根据体系压力大小变化的不同，变压吸附循环可以是常压吸

附、抽真空解吸，加压吸附、常压解吸，加压吸附、真空解吸等几种方法。对一定的吸附剂而言，压力变化愈大，吸附质脱除得越多。但是，在变压吸附循环过程中，体系不断地加压、减压或抽真空，消耗了大量的能量。在操作时必须控制加压和抽真空后体系的压力，并注意死空间内气体的压力，以期取得最佳的操作条件，减少能量的消耗。变压吸附是循环区吸附分离中的一种，体系的压力有规律地改变是传质的推动力。其它能产生传质推动力的热力学参数，还有温度、电场、磁场、pH值和化学位等能影响体系平衡的热力学参数。这些参数的改变，可使吸附剂的吸附容量发生相应的变化，而构成吸附操作循环，如pH值参数泵吸附分离就是其中的一例。

(3) 溶剂置换 在恒温和恒压下，已吸附饱和的吸附剂可用溶剂冲洗，将床层中已吸附的吸附质冲洗出来，同时使吸附剂解吸再生。常用的溶剂有水、有机溶剂等各种极性或非极性物质。考虑到溶剂的易得和价廉，也常用饱和或过热的水蒸气加热和冲洗同时进行的方法。解吸放出的吸附质和水蒸气先通过热交换器或冷凝器冷凝分层，将吸附质分离取出。如冷凝液为均一的水溶液，需再行蒸馏分离。湿的吸附剂经升温干燥后，待冷却至室温重新使用。

(4) 色谱分离 色谱分离按照流动相、固定相的组成和结构的不同，可以分为气-固、液-固吸附色谱，气体或液体色谱，纸上色谱和凝胶色谱等各种不同的色谱。一般的气体或液体色谱是使用多孔的惰性固体（担体）涂渍高沸点的惰性液体。流动相流经此涂渍惰性液体的床层时，流动相和固定液之间的传质机理不同，即流动相内各溶质在固定液中的溶解度不同。如果吸附质是气相，气相中的组分遵守“吸收”的机理，如果流动相内吸附质为液体，则出现“萃取”的机理，其分离效果由其分配系数而定。在色谱分离中，根据所使用的解吸操作方法不同，可分为迎头分离操作法、冲洗分离操作法和置换分离操作法几种。设在复杂组分的气体混合物内，各组分对固体吸附剂的亲和力大小不同，其中的一种比另一种吸附质的吸附力要强。当气体混合物通入吸附床层时，各吸附质沿床层高度顺序饱和和吸附，吸附能力较弱的组分从床层的另一端先行放出，其它各组分按照其吸附能力的强弱顺序流出，此种分离方法称为迎头分离法。此法在工业装置中常被采用。如果将复杂组分混合物送入吸附床层的同时，连续送入不吸附的惰性载气，在载气的冲洗下各组分由于其吸附能力强弱大小不同，顺序地吸附和解吸反复进行形成色谱峰。此诸色谱峰根据各组分的选择吸附分离性能互相错开或重叠，以致各组分先后有一定的时间间隔离开吸附床层，此种分离操作方法称为冲洗分离操作法。此法在分析用色谱仪中广泛采用。在工业装置中，因载气或用溶剂的量较大，其回收能耗随之增加，所以必须严格限制其用量，以减少回收时的能耗。工业上常使用沸点较高的溶剂，以减少精馏过程气化釜内的气化率，从而节约其气化的热消耗量。置换分离操作法类似冲洗分离操作法。在载气中连续加入吸附能力最强的组分。当载气流过吸附床层时，因混合气体中的各组分的吸附能力强弱不同，依次被置换，并最终为吸附能力最强的组分所饱和。在工业生产中，这种操作法可以减少溶剂或载气的用量，但是吸附剂的解吸要用升温加热或其它方法再生。工业上到底采用哪种方法或几种方法的联合方法，要视规模大小、溶液的浓度高低和工厂的生产条件等具体的情况而定。例如，大规模装置的模拟移动床吸附分离就采用冲洗分离操作法。其它再生的方法尚有细菌氧化法，或称生物膜分解法。在污水处理中，利用繁殖于活性炭上的细菌，在吹送空气和适宜温度下分解有机物，具有价格和处理费用较低的优点。

第二节 常用吸附剂

石油化工或食品加工厂常采用天然矿物，如硅藻土、白土、天然沸石等。虽然其吸附容量小，选择吸附分离能力低（视天然沸石矿藏的品位而定），但取其价廉易得，简易加工精制时常采用。由于天然矿物的再生费用较高，一般使用一次后即舍弃，不再进行再生活化回收。

一般活性粘土（主要成分是硅藻土）在温度80~110℃下，经浓度为20~40%的硫酸处理活化后，称为酸性白土或漂白土。在我国南方各地均有酸性白土生产，其主要组成为SiO₂ 50~70%、Al₂O₃ 10~16%、Fe₂O₃ 2~4%，以及少量的Ca、Mg、Fe、K和Na等碱土金属元素。炼厂常将酸性白土用于润滑油或石油重馏分的脱色和脱硫精制。

此外，目前主要的吸附剂有活性炭、活性氧化铝、硅胶和沸石分子筛、有机树脂吸附剂等几种。较新型的吸附剂有炭分子筛、活性炭纤维素、金属吸附剂和各种专用的吸附剂。

一、活性炭、活性炭纤维和炭分子筛

（一）活性炭

活性炭结构特点是具有非极性的表面，为疏水性和亲有机物质的吸附剂。因有利于从气体或液体混合物中吸附回收有机物，故为非极性吸附剂。自古以来人们常用于脱色、除臭的木炭，经进一步活化加工成的活性炭，在工业中也有较长期使用历史。

活性炭的特点是吸附容量大，抗酸耐碱化学稳定性好，解吸容易，在较高温度下解吸再生其晶体结构没有什么变化，热稳定性高，经多次吸附和解吸操作，仍保持原有的吸附性能。活性炭常用于溶剂回收，溶液的脱色除臭，气体中脱除硫化物、氧化物等有机物质，以及三废的处理。活性炭也常用作催化剂的载体。

通常一切含碳的物料，如煤、重油、木材、锯末、禾草和其它含碳废料都可以加工成黑炭，经活化制成活性炭。但其吸附性能和物化性质如物化结构、强度等却相差很大。高含碳物料，按照其结构、内孔隙率和结晶度的大小可以分为如下几种。

（1）煤：包括烟煤，褐煤和无烟煤。

（2）炭：包括未活化的焦炭、木炭和骨炭，以及活化的活性炭。前者从相应的原料热解，脱水和脱碳氢化物而制成，炭内只有少量的孔隙率。后者将相应的原料，如木、煤、果壳和合成树脂炭化后再经活化制成，具有高度发达的孔隙。

（3）炭黑：部分燃烧含碳量高的有机物，如从重油和气态烃类制成。炭黑可能有孔隙也可能无孔隙。

（4）纯碳：包括结晶的纯碳，如石墨、钻石和非结晶的纯碳，如纤维素炭，它实际上是纯碳，没有发达的孔隙。因此，活性炭和其它类型炭的结构和性质或多或少有些相似的地方。石墨是纯碳的两种晶状异形体之一，由排列成正六角形的碳原子形成的平面而构成（图1-4）。它类似苯的六角形，各平面上的碳原子间距为0.142nm，各平行层的间距为0.335nm。另一种晶状异形体是立方体的金刚石，在它的空间晶格中，每个碳原子以四价与相邻的原子相结合。活性炭的晶体结构类似石墨，但排列得比较不完整。各平行的层面不完全沿共同的垂直轴排列，一层对一层的角位移是杂乱的，不规则地互相重叠成“螺旋形结构”，基础微晶的互相排列是完全不规则的。它大约由三个平行的平面石墨层组成，微晶的大小主要取决