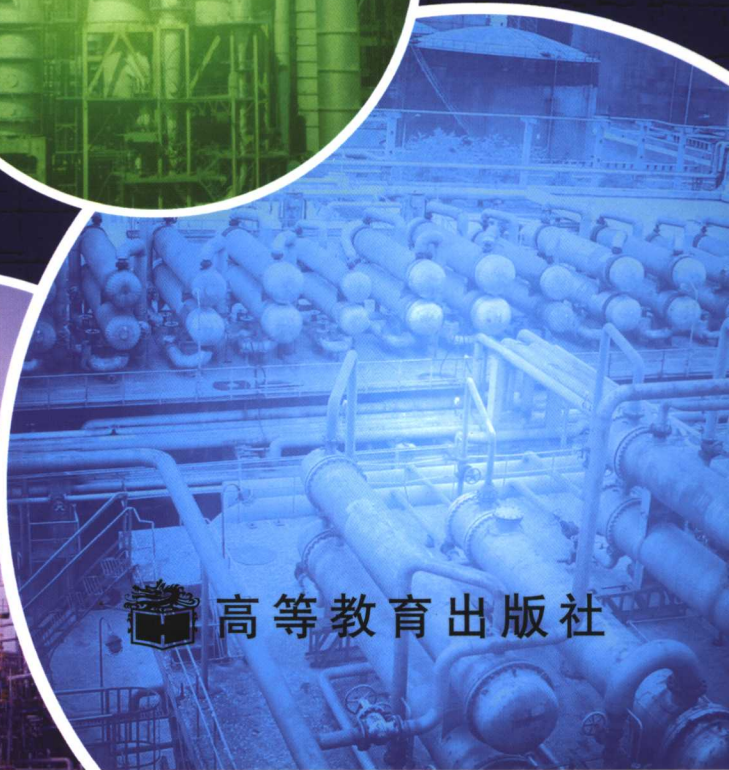




普通高等教育“十五”国家级规划教材

传质分离过程

刘家祺 主编



高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

传质分离过程

刘家祺 主编

高等教育出版社

内容提要

本书是在陈洪钊、刘家祺合编的《化工分离过程》(1995年出版)和刘家祺主编的面向21世纪课程教材《分离过程》(2002年出版)的基础上重新编写的。本教材在内容的取舍和深度的把握上做了细致的工作,使之达到加强基础、更新内容、压缩篇幅和增加信息量等多重目的。全书分为七章。包括:绪论;传质分离过程的热力学基础;气液传质分离过程;液液传质分离过程;传质分离过程的严格模拟计算;气固、液固传质分离过程;分离过程的节能优化与集成。各章均有一定数量的例题和习题,并在习题后附有答案,便于读者核对。

本书可作为化学工程与技术专业本科生分离工程课程教材,也适于化工、石油、材料、冶金、轻工、环境治理等部门从事科研、设计、生产的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

传质分离过程/刘家祺主编. —北京:高等教育出版社, 2005. 12

ISBN 7-04-017754-4

I. 传... II. 刘... III. 传质-分离-化工过程-高等学校-教材 IV. TQ021.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第118593号

策划编辑 翟怡 责任编辑 艾星涛 封面设计 李卫青 责任绘图 黄建英
版式设计 胡志萍 责任校对 王雨 责任印制 杨明

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京嘉实印刷有限公司		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×1092 1/16	版 次	2005年12月第1版
印 张	21	印 次	2005年12月第1次印刷
字 数	460 000	定 价	24.20元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 17754-00

序 言

分离过程是借助于物理、化学或电学等推动力实现从混合物中选择性地分离或提纯某些成分的过程。分离过程是化工及相关工业的重要组成部分,其基本任务是从原料、产物和副产物中脱除杂质、循环物料分离再利用和对三废的综合治理等。分离过程广泛应用于化工、石油、材料、冶金、生物、食品、原子能和环境治理等工业领域。如果说分离过程在这些领域中无所不在并不过分。

本书是普通高等教育“十五”国家级规划教材。适用于化学工程与技术学科的化学工程、化学工艺等专业方向的大学本科分离工程课教学。本教材是在陈洪钊、刘家祺合编的《化工分离过程》(1995年出版)和刘家祺主编的面向21世纪课程教材《分离过程》(2002年出版)的基础上重新编写的。20世纪90年代初,我们在高等学校化学工程专业指导委员会的指导下,基于多年从事分离工程教学的经验积累,编写出具有我国大学课程体系特色的分离工程教材《化工分离过程》,该教材恰当地解决了分离过程与化工热力学、化工原理等相关课程的衔接和分割问题,合理地确定了大学本科分离工程的基本内容,得到国内很多大专院校师生的认同和好评,获得了国家石油和化学工业局部级化工优秀教材一等奖、部级科技进步二等奖。21世纪初,根据余国琮院士主持制定的《高等教育面向21世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》的精神,编写了面向21世纪课程教材《分离过程》,该教材力求从认识规律出发,阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展,拓宽了在分离工程领域的知识面,以适应多种专业化方向的需要。通过近几年的教学实践我们意识到,大学本科分离工程教材中分离过程的基本理论和基本内容不能削弱,面对日新月异的科技进展,与新过程、新技术相关的内容又必须充实进来,而本门课程教学时数不能突破,教材的篇幅不但不应增加,反而应该压缩。对于这一问题,在本书的编写中给予特别关注,在内容的取舍和深度的把握上做了大量的工作,期望取得良好的效果。

全书内容分为七章。第一章绪论的撰写一改以往以传质分离过程的分类为中心的冗长叙述,用较短的篇幅概述了分离过程研究和技术开发的现状和未来,启发读者在分离工程领域的创新意识。

第二章传质分离过程的热力学基础是以相平衡常数的计算为核心,讲述了多组分气—液系统、液—液系统和气—液—液系统的单级平衡过程模拟以及共沸物系的计算。对相关内容和例题进行了删繁就简和拓宽。该章是以下各章的基础。

第三章气液传质分离过程针对多组分精馏、萃取精馏、共沸精馏、加盐精馏、间歇精馏以及吸收和解吸等分离过程的特殊性分别进行了过程分析和简捷计算。基本概念和基本理论的叙述简明,计算方法实用。并尝试应用流程模拟系统软件计算过程及其集成的实例。在不增加篇幅的前提下更新了内容,扩大了信息量。

第四章液液传质分离过程在先修相关课程的基础上深化了液液萃取知识,本章还简明地介绍了新型萃取过程—超临界流体萃取、反胶团萃取、双水相萃取的基本原理和应用。

第五章传质分离过程的严格模拟计算从分离过程的共性出发,按照少而精和举一反三的原则系统地讨论了泡点法、流率加和法和同时校正法三种典型的严格模拟方法。均以变量分析、建立模型和拟定计算步骤为重点,对涉及到应用数学和计算方法的细节则点到为止。文中所选例题使计算步骤具体化,便于自学。作为一般性了解,本章简要介绍了多组分分离的非平衡级模型。

第六章气固、液固传质分离过程介绍吸附、结晶和膜分离过程,内容覆盖面广,但深度适中,重点理解基本概念、过程原理和简单的计算。

第七章分离过程的节能优化与集成包括四节,在掌握分离过程的最小功和热力学效率的基础上,探讨精馏的节能技术以及分离流程的优化。以反应精馏、精馏与其他分离过程的集成和膜催化分离过程为例简要介绍了分离流程的集成化技术。

通过对以上各章内容的合理取材和精心编写,本教材在重视基本理论的同时,使传统分离技术和新型分离过程的内容反映化学工程的最新成果,拓宽了在分离工程领域的知识面,达到加强基础、更新内容、压缩篇幅和增大信息量等多重目的。各章配有适量的习题并附有答案,便于读者自行核对。

本书由刘家祺主编。第一,三,四章由刘家祺执笔;第二,五,七章由李辇执笔;第六章由吴洪、姜忠义执笔。参加编写、计算、制图和排版等工作的还有李俊台、贾彦雷、钟禄平等。由于作者的水平有限,书中会有不妥之处,敬请读者批评指正。

作 者

2005年3月于天津大学

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

第一章 绪论	1	3.2 多组分精馏	67
1.1 传质分离过程的分类	1	3.2.1 多组分精馏过程分析	67
1.2 分离过程的研究和技术开发	4	3.2.2 最小回流比	71
参考文献	7	3.2.3 最少理论塔板数和组分分配	72
第二章 传质分离过程的热力学基础	8	3.2.4 实际回流比和理论板数	77
2.1 相平衡基础	8	3.2.5 多组分精馏塔的简捷计算方法	81
2.1.1 气液平衡	8	3.3 特殊精馏	82
2.1.2 液液平衡	21	3.3.1 萃取精馏	82
2.2 多组分物系的泡点和露点计算	21	3.3.2 共沸精馏	92
2.2.1 泡点温度和压力的计算	22	3.3.3 加盐精馏	108
2.2.2 露点温度和压力的计算	29	3.4 间歇精馏	111
2.3 闪蒸过程的计算	29	3.4.1 间歇精馏工艺	112
2.3.1 等温闪蒸和部分冷凝过程	31	3.4.2 多组间歇精馏的简捷计算 法	117
2.3.2 绝热闪蒸过程	36	3.5 吸收与解吸	121
2.4 液液平衡过程的计算	39	3.5.1 多组分吸收和解吸过程	122
2.4.1 二元液液系统	40	3.5.2 多组分吸收和解吸的简捷计 算法	129
2.4.2 多元液液系统	40	本章符号说明	140
2.5 多相平衡过程	42	习题	141
2.5.1 气—液—液系统近似算法	42	参考文献	146
2.5.2 气—液—液系统的严格计算	43	第四章 液液传质分离过程	148
2.6 共沸系统和剩余曲线	45	4.1 液液萃取	148
2.6.1 二元共沸物系	45	4.1.1 萃取剂的选择和萃取体系的 分类	148
2.6.2 三元共沸物系	48	4.1.2 多级逆流萃取的计算	151
2.6.3 剩余曲线	49	4.1.3 分馏萃取	155
本章符号说明	50	4.1.4 微分逆流萃取模型	156
习题	51	4.2 超临界流体萃取	163
参考文献	54	4.2.1 超临界流体萃取的热力学基 础	163
第三章 气液传质分离过程	55	4.2.2 超临界流体萃取过程	165
3.1 设计变量	55		
3.1.1 单元的设计变量	56		
3.1.2 设备的设计变量	59		
3.1.3 流程的设计变量	65		

4.2.3 超临界流体萃取的应用	167	6.2.3 结晶器简介	253
4.3 反胶团萃取	168	6.3 膜分离	257
4.3.1 反胶团的特性	168	6.3.1 膜	258
4.3.2 反胶团萃取机理	169	6.3.2 膜组件	268
4.3.3 反胶团萃取的应用	171	6.3.3 膜分离过程	276
4.4 双水相萃取	172	本章符号说明	285
4.4.1 双水相体系	173	习题	287
4.4.2 双水相中溶质分配理论	174	参考文献	289
4.4.3 双水相萃取的应用	175	第七章 分离过程的节能优化与集成 ...	291
本章符号说明	177	7.1 分离过程的最小功和热力学	
习题	178	效率	291
参考文献	179	7.1.1 最小分离功	291
第五章 传质分离过程的严格模拟计算 ...	181	7.1.2 非等温分离和有效能	294
5.1 平衡级的理论模型	181	7.1.3 热力学效率和净功消耗	295
5.2 三对角矩阵法	183	7.2 精馏的节能技术	297
5.2.1 泡点法(BP法)	184	7.2.1 精馏塔的多股进料和侧线采出 ...	298
5.2.2 流率加和法(SR法)	188	7.2.2 热泵精馏	300
5.2.3 等温流率加和法	192	7.2.3 设置中间冷凝器和中间再沸器	
5.3 同时校正法(SC法)	196	的精馏	302
5.4 多组分分离非平衡级模型	205	7.2.4 精馏系统的热集成	304
本章符号说明	207	7.3 分离流程的优化	307
习题	208	7.3.1 分离方法的选择和分离顺序数 ...	307
参考文献	211	7.3.2 分离序列的确定	309
第六章 气固、液固传质分离过程	212	7.4 分离流程的集成	314
6.1 吸附分离过程	212	7.4.1 反应精馏	314
6.1.1 吸附过程基础	212	7.4.2 精馏与其他分离过程的集成	319
6.1.2 吸附分离过程与技术	223	7.4.3 膜催化分离过程	323
6.2 结晶	235	本章符号说明	324
6.2.1 粒状晶体的特征	235	习题	325
6.2.2 结晶基础	237	参考文献	326

第一章

绪论

“分离”对于不同工业领域涉及到不同的过程和功能,所以给分离过程下一个普遍适用的定义是很困难的事情。就化学工业、石油炼制和材料加工工业等化工类型工业领域而言,分离过程可以定义为借助于物理、化学或电学推动力实现从混合物中选择性地分离某些成分的过程。分离过程是化工类型工业的基本过程和重要组成部分,说分离过程在该领域无所不在并不过分。

分离过程可概括为在任何工业中完成类似功能的过程。图 1-1 说明了这些功能和它们的关系。这些物流可以是均相的固体、液体、气体或超临界流体,也可以是由这些相任意组合的非均相混合物。分离任务包括:从原料、产物和副产物中脱除杂质;循环物料的分离;从废气和废水中脱除污染物。该三方面的分离任务涉及到多种传统分离过程和新型分离过程以及它们之间的各种集成。

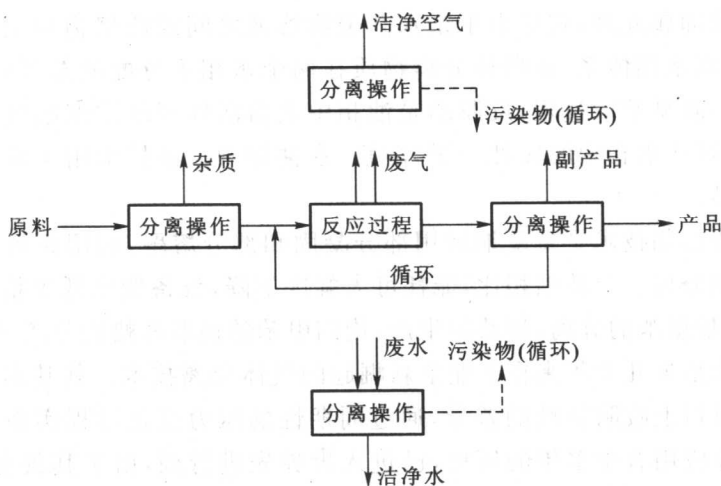


图 1-1 生产过程中的分离操作

1.1 传质分离过程的分类

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、旋风分离和静电除尘等。这类过程在工业上是重要的,但不是本课程要讨论的内容。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。

一、平衡分离过程^[1,2,3]

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同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)或物质媒介(MSA),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。

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。双水相萃取即属此列,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。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地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 CO_2 或 CO 混合气中制纯 CO_2 、 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。超临界萃取可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。

二、速率分离过程^[4,5]

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。

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,如无水乙醇的制造。

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 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 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 NH_3 、 H_2S 等,从水溶液中分离 HCN 、 CO_2 、 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,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。

1.2 分离过程的研究和技术开发

尽管化学工业中很多分离技术都有了长足的发展,然而新分离技术的研究和开发在过程节能、提高原料的利用率以及降低成本等方面仍有巨大的潜力。目前有很多分离工艺的热点研究开发课题^[6]。

一、开发低成本氧、氮和稀有气体的分离方法

(1) 工业气体的生产

使用更有效和更低成本的空气分离方法将对化学工业有很大的促进作用。尽管氧与有机化合物相比是相当便宜的,但氧用于很多工业生产、废物处理和燃烧过程仍然太贵。例如,氧气是烃类氧化生产环氧乙烷、丙烯酸和其他氧化产品的原料之一。氧能够改进行化和生物氧化过程,使过程具有高化学效率,回收容易和降低投资成本等。燃烧过程使用富氧可避免加热空气中的氮气,从而降低了能耗。

甲烷转化为具有较高附加值的烯烃、液态烃、合成润滑油等产品对炼油工业是重要的。甲烷部分氧化制合成气,进而可生产液态烃。甲烷氧化偶联可以合成乙烯。所有这些反应都需要高纯氧。所以,必须开发能提供廉价高纯氧的分离技术。

氮和稀有气体氩、氦、氙也由空气分离得到。更有效的空分方法同样也改进了氮的生产。氩、氦和氙一般由空气分馏的剩余物进一步加工得到。许多有很好应用前景的工业气体分离工艺正在开发之中,氧、氮和稀有气体的生产将会有更高的效率和更低的成本。

开发中的新方法有:① 研究采用反应金属络合吸附剂生产氧气^[7],其效率更高和成本更低。目前,该工艺的实验室研究已取得成果。② 研制了高选择性和高通量的聚芳酰胺和聚酰亚胺共混膜, O_2/N_2 的选择性大约为7^[8],降低了压缩功和膜组件的膜面积。③ 使用专用吸附剂回收稀有气体。新研制的物理吸附剂,可以按分子形状或其他特性选择性地回收液态空气馏分中的氩或氙。

(2) 高纯度气体的生产

伴随很多生产工艺的改进,对高纯气和超纯气的需求日益增长。例如,半导体器件的微型化对无杂质制造提出了更严格的要求。因此要求开发出更经济的分离技术制造超纯气,这无疑对化学工业提出了新的挑战。

在这方面的主要研究成果有:① 钙钛型氧化物致密膜用于高纯氧的生产。氧的生产率高,能在800℃的高温下操作^[9];② 将极薄的纳米结构致密金属膜和金属氧化物膜应用于分离高纯度氢气、氧气和氮气等。这类膜已在实验室开发,尚未进行工业试验。进一步将开发纳米级沸石或无机材料的分子模板合成方法及开发经济上可行的碳分子筛的合成方法。这些新型的无机膜用于氢气或 O_2/N_2 的分离;③ 使用高选择性的聚合物-沸石混合膜制造高纯气,进一步的研究将集中在调整合成工艺和制作低成本的膜组件等方面。

二、开发酸性气体的脱除方法

酸性气体主要指 CO_2 、 H_2S 、 COS 和 SO_2 。使用胺类溶剂洗涤石油馏分加氢脱硫气体脱

除 H_2S 是目前采用的有效方法,进而再从 H_2S 中回收 H_2 。如何在煤制气中直接从热的产品气体中连续脱除 H_2S 和 COS 仍然是一个尚未解决的技术问题,如果这一难题得到解决其经济效益是很可观的。

为了从天然气中脱除酸性气体,通过开发新型膜材料,提高 CO_2 和 H_2S 对 CH_4 的选择性,降低甲烷的渗透损失,可以使生产率进一步提高。从含 CO_2 50% 以上的天然气中脱除酸性气体需要低塑化膜材料,新型聚合物和无机材料的共混膜可满足这一要求,无机膜材料能够控制高选择性聚合物的塑化和溶胀, CO_2/CH_4 的选择性可达 80~100。

聚酰亚胺、聚芳酰胺和聚吡咯也用于从天然气中分离酸性气体。其中只有用聚乙烯基苯甲基三甲胺代氟化胺和聚二烷基二甲基氟化胺制造的膜,其 CO_2/H_2 的选择性是高的(大约 40~100),但由于活性层太厚使得 CO_2 的通量较低,若将膜层减薄,则又失去了高选择性。目前正在开发新的制膜方法,实现高通量和高选择性地脱除酸性气体。

三、有机物/有机物分离的膜过程

有机物/有机物的分离是石油化工生产中重要的和涉及面很广的分离工艺。例如从汽油中分离苯,从柴油中分离芳烃。采用膜技术分离有机物的工艺正在开发之中,一个关键的技术问题是解决膜的溶胀问题。具有刚性链段和柔性链段的共聚物能够兼顾膜的稳定性和选择性。近年来,正在开发的渗透汽化工艺,用聚酰亚胺/聚酯共聚膜分离深度催化裂化石脑油,得到富芳烃的渗透液作为汽油调和剂,得到贫芳烃的渗余液用作柴油调和剂。目前渗透汽化膜过程应用于渗透汽化/精馏集成系统是最有效的,渗透汽化承担粗分任务,其能耗和成本都较低,而接下来的精细分离由精馏完成。如果渗透汽化膜组件具有比较高的选择性和通量,且在相当高的温度条件下操作(约 $120\text{ }^\circ\text{C}\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$)仍能够耐有机物的溶胀,则该膜组件是最理想的。控制膜的溶胀对改进选择性是很关键的。如果应用渗透汽化能达到高选择性,那么在很多分离过程中它可以取代精馏。

目前,工业上从烷烃中分离烯烃的唯一方法是低温精馏,例如乙烯和乙烷的分离,丙烯和丙烷的分离。这些过程的能耗很大。如果使用选择性促进传质膜,则烯烃/烷烃分离的能耗可大幅度降低。含 AgNO_3 交联聚乙烯醇膜和被 Ag^+ 交换的全氟代磺酸膜都是促进传质膜,它们对烯烃/烷烃的选择性大约是 200,节能潜力很大。由交换了 Ag^+ 的聚合物树脂和分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的 CuCl 均为烯烃络合吸附剂,可以用于烯烃和烷烃的分离。对于含硫化物的原料,应开发具有高选择性和耐硫络合剂的新型膜。

Tanaka 报道了聚酰亚胺膜,选择性大约为 $20^{[10]}$ 。然而,欲使烯烃/烷烃达到完全分离,膜必须有相当高的选择性。Suda 和 Haraya 报道,使用碳分子筛膜分离丙烯/丙烷,选择性可达到 $100^{[11]}$ 。

异构体分离方法的改进能大大降低制造某些化学品的能耗。美国 Oak Ridge 国家实验室正在研制沸石分子筛膜、碳分子筛膜、金属和金属氧化物膜。属于异构体分离的物系有:从二甲苯混合物中分离对-二甲苯;从带支链的烯烃和烷烃中分离出正构烯烃和烷烃。分子筛膜也能用于膜反应器中,例如,在二甲苯分离中,通过异构化反应提高对-二甲苯的产量。在该情况下,化学合成与膜分离设备紧密耦合。

四、精馏技术的改进

尽管精馏操作的能耗高,但它与其他分离方法相比较,通常还是首选的分离过程。精馏过程的突出优点是设备投资相对较低;可获得高纯度产品。研究开发的热点课题之一是降低精馏过程的能耗,因为其节能潜力巨大,经济效益可观。研究的另一领域是共沸物系或近沸点物系的分离。例如脱除乙醇中的水分,矿物酸(HCl和HNO₃)的浓缩等。近沸点液体的分离也需要新的和改进的精馏方法。精馏技术的改进有如下几方面:

① 热串联 降低精馏操作能耗的有效方法是将一个塔的冷凝器释放出来的能量作为另一个塔再沸器的能源,称之为热串联。该过程要求这些温度是可调整的(由塔压控制),使得一个塔的冷凝器温度高于另一个塔的再沸器温度。乙醇的七塔精制流程是热串联的典型工业应用实例,该流程的特点是只有一个再沸器用水蒸气加热,其余塔的再沸器的热源均来自另外塔的冷凝器。在空分中所采用的双塔流程是热串联的另一应用实例。

② 蒸气压缩 基于蒸气压缩的精馏技术可以更有效地利用能量。由于购置压缩机的投资很高,故该技术仅限用于能量成本十分高的过程,例如低温分离。

③ 化学合成与精馏的耦合 通过精馏与化学合成的耦合可以改善分离效率。催化精馏是一个很好的例子,在固体催化剂存在下的化学反应与产物和反应物的分离在同一精馏塔中进行。这个方法在工业上应用于燃料添加剂 MTBE 的合成。两个单元操作在一个设备中完成非常经济,另外,反应和分离结合在一起,及时选择性地移出反应产物,可使受平衡控制的反应获得更高的转化率。然而催化精馏的应用也有一定限制,由于催化剂颗粒必须保持润湿,因此它只能用于液相反应。

④ 膜分离和精馏的集成 Humphrey 考察了膜分离与精馏组合的可行性。虽然大多数膜过程不能产生高纯产品,但充分发挥它的节能特点,使其完成部分分离任务是可行的。研究表明,膜过程与精馏的合理组合可以节能 30% 左右。例如乙烯和乙烷的分离、丙烯和丙烷的分离,醋酸脱水、尿素的生产等。

五、稀溶液的分离

从产品稀溶液或废液中分离组分在化学工业中也是很重要的。有些情况是回收有价值的物质,而另外一些情况是从可循环物料或排放的废液中脱除污染物。

脱除废液中的 VOCs(挥发性有机化合物)和非挥发性有机化合物,也需要很好的分离技术。目前脱除废液中 VOCs 的方法是空气气提,接着用活性炭吸附有机蒸气。非挥发性有机化合物的脱除通常采用生化处理或活性炭吸附等方法。

目前,将微生物应用到合成化学品的势头不断增长,生物过程经常产生水溶液,其中有有用物质的浓度低于 10%。回收和提纯这些物质是一个具有挑战性的研究课题。其难点是这些物质很脆弱,提高溶液的浓度将破坏生物组织。为满足生物过程的需要,应开发合适的分离技术,从分子结构相近的组分的稀溶液中回收有价值的物质。

从稀溶液中分离、脱除或回收有机化合物方面有应用前景的研究包括:反应金属络合吸附;气体膜分离;选择性还原/氧化剂的应用;电渗析膜分离;连续吸附过程;吸收与空气氧化过程的集成;渗透汽化;使用选择性吸附剂分离生物过程的产品等。

六、手性化合物的分离

手性化合物用于抗生素、抗癌制剂、镇痛剂等药品的生产。有前景的手性化合物分离方法包括高效液相色谱、结晶以及选择性手性膜渗透。

装填有手性固定相的高效液相色谱可用于分析和制备手性化合物。近期的一项发明提出,用带有手性分子印记的树脂作为高效液相色谱柱,能够选择性地吸附这些手性化合物。使用该技术拆分旋光异构体,其成本是很低的。

分离旋光异构体消旋混合物的一种技术是聚集物的旋光选择性结晶。这些聚集物是由单个旋光异构体晶体的混合物构成的。分离消旋混合物的其他方法都是依据手性化合物或它的合成中间体与另外手性物质的相互作用。消旋混合物可以通过与手性试剂反应生成非对映异构体而溶解,然后采用结晶或其他分离技术实现分离。

七、废高聚物的分离回收

有机聚合物材料制品的大量报废派生出废旧材料的处理和回收问题。循环是处理废聚合物材料的有效途径,例如,聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸二乙酯(PET)和尼龙。目前相当大一部分废聚合物材料(例如 PET 瓶)已经在循环。某些材料(如聚苯乙烯泡沫)由于它们的密度低,小批量循环是不经济的。然而,如果这些废材料的数量足够大,供料集中,本地有循环设备,则汇集和循环这些材料是有效益的。从用过的地毯中回收尼龙是有前途的新领域,目前正在广泛地研究。

有机聚合物材料制品的物理性质是很接近的,鉴别和分离不同聚合物需要更高分辨率的分离技术和仪器,这样才能实现自动化拣选。由于聚合物的种类繁多,它们的大小和形状又五花八门,所以聚合物的分离是很复杂的。此外,不同聚合物不仅在化学成分上彼此不同,而且在诸如分子量、支链情况、单体在链上的数量级以及立体化学等多方面有差异,使它们的分离进一步复杂化。

参 考 文 献

- [1] 陈洪钊,刘家祺. 化工分离过程. 北京:化学工业出版社,1995
- [2] Henley E J, Seader J D. Equilibrium Stage Separation in Chemical Engineering. New York: John Wiley & Sons, 1981, 1~27
- [3] King C J. Separation Processes, 2nd. New York: McGraw Hill, 1980
- [4] 时钧,汪家鼎,陈敏恒主编. 化学工程手册,第二版 下卷,第 19 篇 膜过程. 北京:化学工业出版社,1996
- [5] 刘莱娥等编. 膜分离技术. 北京:化学工业出版社,1998,1~19
- [6] Panel on Separation Technology for Industrial Rease and Recycling Committee on Industrial Technology Assessments etc. Separation Technologies for the Industries of the Future. Washington: National Academy Press, 1998, 6~47
- [7] Ramprasad D, Pez G P, Toby B H, et al. Journal of American Chemical Society, 1995, 117(43): 10694~10701
- [8] Koros W J, Walker D R B. US; Patent No. 5, 262, 056. 1993, November 16
- [9] Pell J W, Ying J Y. Materials Letters, 1995, 25(3-4): 157~160
- [10] Tanaka K A, Taguchi J Q, et al. Journal of Membrane Science. 1996, 12(2): 197~207
- [11] Suda J, Haraya H. Chemical Communication. 1997, 93(2): 148~162

第二章

传质分离过程的热力学基础

在化工生产中,常见的单元操作,如精馏、吸收、萃取、结晶等都是有相变化的过程。研究和设计这些过程的基础是相平衡、物料平衡和传递速率。其中相平衡是用于阐述混合物分离原理和计算传质推动力的基础。

2.1 相平衡基础^[1,2]

相平衡是指混合物所形成的若干相保持物理平衡而共存的状态。从热力学看,是整个物系的自由能处于最小的状态;从动力学看,相间表观传递速率为零。

一个多组分系统达到相平衡的条件是所有相中的温度 T 、压力 p 和每个组分 i 的化学位 μ_i 相等。从工程角度上,化学位没有直接的物理真实性,难以使用。Lewis 提出了等价于化学位的物理量——逸度,它具有压力的单位。因此,相平衡的准则为“各相的温度、压力相同,各组分的逸度也相等”,即

$$T' = T'' = T''' = \dots \quad (2-1)$$

$$p' = p'' = p''' = \dots \quad (2-2)$$

$$\hat{f}' = \hat{f}'' = \hat{f}''' = \dots \quad (2-3)$$

表示相平衡的特征常数是相平衡常数 K_i ;其定义式为

$$K_i = y_i / x_i \quad (2-4)$$

对于精馏和吸收过程, K_i 称为气液平衡常数。对于萃取过程, y_i 和 x_i 分别表示萃取相和萃余相的浓度, K_i 称为分配系数或液液平衡常数。

相平衡常数的计算,对于理想体系的吸收过程可用亨利定律表示;理想体系的精馏过程可用拉乌尔定律表示;对于非理想体系,需要根据相平衡准则,用气相逸度和液相活度系数来计算相平衡常数。

对于平衡分离过程,还采用分离因子来表示平衡关系,定义为

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2-5)$$

分离因子在精馏过程又称为相对挥发度,它相对于气液平衡常数而言,随温度和压力的变化不敏感,若近似当作常数,能使计算简化。对于液液平衡过程,常用 β_{ij} 代替 α_{ij} ,称之为相对选择性,其值与 1 的偏离程度表示组分 i 和 j 之间分离的难易程度。

2.1.1 气液平衡

气液平衡时,组分 i 在气液两相的逸度相等,即

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (2-6)$$

上标 V 和 L 分别表示气相和液相。逸度的计算通常引入逸度系数和活度系数。气相中组分 i 的逸度系数 $\hat{\Phi}_i^V$ 定义为:

$$\hat{\Phi}_i^V = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i p} \quad (2-7)$$

式中 p 为总压, y_i 为气相中组分 i 的摩尔分数。同理,液相中组分 i 的逸度系数为:

$$\hat{\Phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i p} \quad (2-8)$$

液相中组分 i 的活度系数 γ_i 定义为:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i f_i^{0L}} \quad (2-9)$$

式中 x_i 为液相中组分 i 的摩尔分数; f_i^{0L} 为基准状态下组分 i 的逸度,通常取纯组分 i 的液体在系统温度和压力下的逸度。

将式(2-7)、(2-8)代入式(2-6),得到:

$$\hat{\Phi}_i^V y_i p = \hat{\Phi}_i^L x_i p \quad (2-10)$$

将式(2-7)、(2-9)代入式(2-6),得到:

$$\hat{\Phi}_i^V y_i p = \gamma_i x_i f_i^{0L} \quad (2-11)$$

式(2-10)、(2-11)为气液平衡关系的两种常用表示形式,也对应着计算相平衡常数的两种途径——状态方程法和活度系数法。

一、状态方程法计算相平衡常数

根据式(2-4)和式(2-10),气液平衡的相平衡常数可表示为:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\Phi}_i^L}{\hat{\Phi}_i^V} \quad (2-12)$$

式中逸度系数可通过状态方程来计算。由相律可知,当给定混合物组成时,在 p 、 V 、 T 三个变量中仅有两个是独立变量。根据选择 V 和 T ,或 p 和 T 作为独立变量,由热力学关系可分别导出计算逸度系数的普遍化方程式(2-13)和式(2-14),它们适合于气相、液相和固相溶液。

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \left(\frac{RT}{V_t} \right) \right] dV_t - \ln Z_m \quad (2-13)$$

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[\left(\frac{\partial V_t}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} - \left(\frac{RT}{p} \right) \right] dp \quad (2-14)$$

式中 V_t 为气(液)相混合物的总体积; Z_m 为气(液)相混合物的压缩因子; n_i 为组分 i 的物质的量。

由于所开发的状态方程以 V 和 T 作为独立变量的居多,故式(2-13)应用更为普遍。

应用状态方程法计算气液平衡常数时,要选择一个既适用于气相、又适用于液相的状态