

高职高专系列教材

# 化工分离过程与案例

H UAGONG FENLI GUOCHENG YU ANLI

魏刚 编著



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

高职高专系列教材

# 化工分离过程与案例

魏刚 编著



中国石化出版社

## 内 容 提 要

全书共分9章,从分离过程的设计共性出发,按照从基础到理论再到实践的认知规律,详细地介绍了相平衡与单级平衡过程、多组分精馏、特殊精馏、多组分气体吸收和解吸过程,吸附与结晶分离过程,膜分离技术等内容。各章均附有案例、例题和习题,以利于对本书内容的理解和运用。本书具有针对性和应用性,内容丰富,重点强调了分离过程的计算、装置的操作和应用案例。

本书可作为高职高专院校化学工程与工艺专业及相近专业的教材,也可供高等院校相应专业及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

化工分离过程与案例 / 魏刚编著. —北京:中国石化出版社, 2009

(高职高专系列教材)  
ISBN 978-7-80229-960-3

I. 化… II. 魏… III. 化工过程-分离法(化学)-高等学校:技术学校-教材 IV. TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 088801 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

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 15.25 印张 378 千字

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

定价:32.00 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，特此编写了《化工分离过程与案例》，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(多组分闪蒸分离、多组分精馏、复杂精馏、萃取精馏、恒沸精馏等)、吸收过程、吸附过程、结晶过程、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。

本书积作者多年的教学工作实践经验，阅读和参考了大量的同类文献，概括了简单相平衡过程、多组分精馏、特殊精馏、吸收过程、吸附过程、结晶过程、膜分离过程的要点和石油化工生产过程的典型案例。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。

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 分离过程在化学工业中的重要性 .....	( 1 )
1.1.1 分离过程与化学反应过程的关系 .....	( 1 )
1.1.2 分离过程在清洁生产中的重要性 .....	( 2 )
1.2 分离过程的分类和特征 .....	( 4 )
1.2.1 平衡分离过程 .....	( 5 )
1.2.2 速率分离过程 .....	( 7 )
1.3 分离过程的集成化 .....	( 8 )
1.3.1 分离过程与反应过程的集成 .....	( 8 )
1.3.2 分离过程和分离过程的集成 .....	( 9 )
1.3.3 分离过程的集成 .....	( 9 )
2 相平衡 .....	( 12 )
2.1 相平衡常数 .....	( 12 )
2.1.1 相平衡常数和分离因子 .....	( 12 )
2.1.2 相平衡判据 .....	( 13 )
2.2 相平衡常数的热力学基础 .....	( 13 )
2.2.1 化学位(势) .....	( 13 )
2.2.2 流体的逸度和逸度系数 .....	( 14 )
2.2.3 液体的活度和活度系数 .....	( 21 )
2.3 相平衡常数的计算 .....	( 25 )
2.3.1 相平衡常数对称型计算式 .....	( 25 )
2.3.2 相平衡常数非对称型计算式 .....	( 26 )
2.3.3 查图法确定烃类相平衡常数 .....	( 31 )
2.3.4 相平衡常数的经验计算式 .....	( 31 )
3 单级平衡过程 .....	( 35 )
3.1 多组分物系的泡点和露点的计算 .....	( 38 )
3.1.1 泡点温度和压力的计算 .....	( 38 )
3.1.2 露点温度和压力的计算 .....	( 44 )
3.2 闪蒸过程计算 .....	( 45 )
3.2.1 闪蒸计算的基本方程式 .....	( 45 )
3.2.2 等温闪蒸和部分冷凝过程 .....	( 46 )
3.2.3 绝热闪蒸过程 .....	( 49 )
3.2.4 非绝热闪蒸过程 .....	( 53 )
4 多组分精馏 .....	( 56 )
4.1 概述 .....	( 56 )
4.1.1 多组分精馏的特点和精馏方案的选择 .....	( 57 )

4.1.2	精馏塔的结构 .....	( 60 )
4.2	多组分精馏过程的典型案例 .....	( 67 )
4.3	多组分精馏过程典型案例分析 .....	( 69 )
4.3.1	多组分精馏的物料衡算 .....	( 70 )
4.3.2	回流比 .....	( 76 )
4.3.3	理论塔板数 .....	( 80 )
4.3.4	非关键组分的分配 .....	( 83 )
4.3.5	逐板算法 .....	( 86 )
4.3.6	多组分复杂精馏的简捷法计算案例 .....	( 88 )
4.4	精馏塔的操作 .....	( 95 )
4.4.1	精馏塔的开、停车 .....	( 95 )
4.4.2	精馏塔运行调节 .....	( 97 )
4.4.3	精馏操作中不正常现象及处理方法 .....	( 99 )
4.5	精馏过程仿真实例 .....	( 99 )
4.5.1	工艺流程说明 .....	( 99 )
4.5.2	本单元复杂控制方案说明 .....	( 100 )
4.5.3	精馏单元操作规程 .....	( 101 )
4.5.4	仪表一览表 .....	( 103 )
4.5.5	事故操作规程 .....	( 103 )
5	特殊精馏 .....	( 108 )
5.1	萃取精馏 .....	( 108 )
5.1.1	萃取精馏流程 .....	( 108 )
5.1.2	萃取精馏原理和萃取剂的选择 .....	( 109 )
5.1.3	萃取精馏过程分析 .....	( 111 )
5.1.4	萃取精馏典型案例 .....	( 117 )
5.1.5	萃取精馏典型案例分析 .....	( 117 )
5.2	共沸精馏 .....	( 122 )
5.2.1	共沸物 .....	( 129 )
5.2.2	共沸物系的特点及工业分离方案 .....	( 130 )
5.2.3	共沸精馏计算 .....	( 132 )
6	多组分气体吸收和解吸过程 .....	( 140 )
6.1	概述 .....	( 140 )
6.1.1	多组分气体吸收和解吸的工业应用 .....	( 141 )
6.1.2	多组分吸收塔的结构 .....	( 141 )
6.2	多组分气体吸收典型案例 .....	( 147 )
6.3	多组分吸收和解吸分析 .....	( 149 )
6.3.1	多组分吸收和解吸过程的特点 .....	( 149 )
6.3.2	多组分解吸过程常用的工业方法 .....	( 151 )
6.4	多组分吸收与解吸的简捷法计算 .....	( 152 )
6.4.1	气、液相平衡 .....	( 152 )
6.4.2	多组分物系的物料平衡及操作线方程 .....	( 153 )

6.4.3	吸收因子法 .....	(153)
6.5	化学吸收 .....	(160)
6.5.1	化学吸收类型和增强因子 .....	(161)
6.5.2	化学吸收和解吸计算 .....	(163)
6.6	工业吸收装置实操要点 .....	(165)
6.6.1	填料吸收塔的开、停车 .....	(165)
6.6.2	吸收操作的调节 .....	(166)
6.6.3	吸收操作不正常现象及处理方法 .....	(166)
6.7	气体吸收过程的仿真操作 .....	(167)
6.7.1	工艺流程说明 .....	(167)
6.7.2	本单元复杂控制方案说明 .....	(168)
6.7.3	吸收解吸单元操作规程 .....	(169)
6.7.4	事故设置一览表 .....	(172)
6.7.5	仪表及报警一览表 .....	(172)
7	吸附 .....	(176)
7.1	应用案例 .....	(176)
7.2	吸附分离的基本原理 .....	(178)
7.2.1	吸附与解吸 .....	(178)
7.2.2	影响吸附的因素 .....	(180)
7.2.3	吸附剂 .....	(180)
7.2.4	吸附分离工艺 .....	(184)
8	结晶分离过程 .....	(192)
8.1	结晶的基本概念 .....	(192)
8.1.1	晶体相关知识 .....	(192)
8.1.2	结晶过程 .....	(194)
8.2	溶液结晶基础 .....	(195)
8.2.1	溶解度与过饱和度 .....	(195)
8.2.2	结晶动力学 .....	(197)
8.3	熔融结晶基础 .....	(200)
8.3.1	固液平衡 .....	(201)
8.3.2	熔融结晶动力学分析 .....	(203)
8.4	结晶过程与设备 .....	(205)
8.4.1	溶液结晶类型和设备 .....	(205)
8.4.2	熔融结晶过程和设备 .....	(208)
9	膜分离技术 .....	(213)
9.1	膜分离技术工业应用案例 .....	(213)
9.2	膜分离概述 .....	(216)
9.2.1	膜的分类 .....	(217)
9.2.2	膜材料 .....	(217)
9.2.3	膜的分离透过参数 .....	(219)
9.2.4	膜组件 .....	(221)

9.3 膜分离过程 .....	(224)
9.3.1 反渗透 .....	(224)
9.3.2 超滤与微滤 .....	(226)
9.3.3 电渗析 .....	(227)
9.3.4 气体膜分离 .....	(230)
9.3.5 液膜分离 .....	(231)



# 1 绪 论

## 学习目的:

通过本章的学习,深入思考清洁工艺对化工生产的重要性,掌握化工生产过程中常用分离方法的正确应用和集成应用,深入领会本课程的任务、内容和学习方法。

## 知识要求:

了解分离操作在化工生产中的重要性;  
掌握传质分离过程的分类和特征;  
熟悉清洁工艺在化工生产中的应用和意义。

## 能力要求:

熟练运用平衡分离的各种方法并将清洁生产的概念应用到分离工程中。

## 1.1 分离过程在化学工业中的重要性

不论是石油化工还是基本有机化工生产,抑或是精细化工生产过程,其产品品种繁多,生产方法各异,但都由原料预处理、化学反应过程、产品的分离与精制三部分组成,原料的预处理和产品的分离与精制过程在整个化工装置中的地位是不可或缺的。

### 1.1.1 分离过程与化学反应过程的关系

化学反应过程是整个化工生产过程的核心,原料借助于化学反应而获得产品。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。分离过程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,减少副反应和提高产品收率;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。因此,分离过程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,分离装置所占设备费用和操作费用占总投资的50%~90%之多。此外,分离过程在环境保护和充分利用资源方面起着特别重要的作用。

在多数化工生产中,分离过程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1-1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120~230K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,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,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。第一塔是将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。

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。

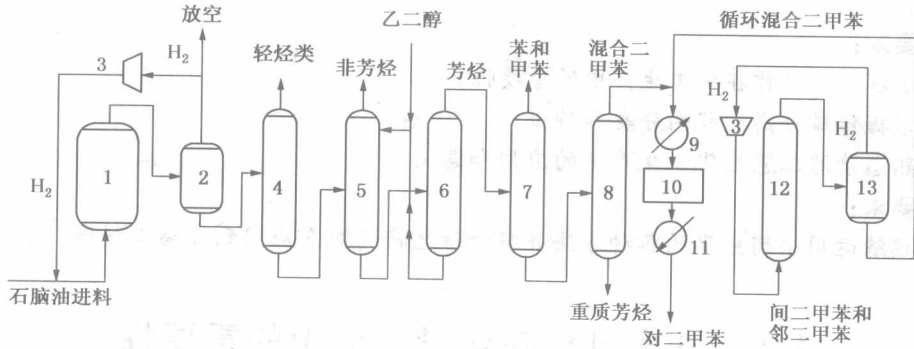


图 1-1 对二甲苯生产流程

- 1—重整反应器；2、13—气液分离器；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—熔融器；12—异构化反应器

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、氧化氮等都需妥善处理。

### 1.1.2 分离过程在清洁生产中的重要性

清洁生产在不同的发展阶段或者不同的国家有不同的叫法，例如，“废物减量化”、“无废工艺”、“污染预防”等，但其基本内涵是一致的，即对产品和产品的生产过程采用预防污染的策略来减少污染物的产生。清洁生产通常是指在产品生产过程和预期消费中，既合理利用自然资源，把对人类和环境的危害减至最小，又能充分满足人类需要，使社会效益最大化的一种生产模式。

清洁生产是人们思想和观念的一种转变，是环境保护战略由被动反应向主动行动的一种转变。联合国环境规划署在总结了各国开展的污染预防活动并加以分析提高后，提出了清洁生产的定义，并得到国际社会的普遍认可和接受，其定义为：清洁生产是一种新的创造性的思想，该思想将整体预防的环境战略持续应用于生产过程、产品和服务中，以增加生态效率和减少人类及环境的风险。

对生产过程，要求节约原材料和能源，淘汰有毒原材料，减降所有废弃物的数量和毒性；

对产品，要求减少从原材料提炼到产品最终处置的全生命周期的不利影响；

对服务，要求将环境因素纳入设计和所提供的服务中。

清洁生产要求转变态度、进行切实负责的环境管理以及科学而全面地评估技术方案。

清洁生产的内容包括清洁的产品、清洁的生产过程和清洁的服务三个方面。从上述清洁生产的含义，我们可以看到，它包含了生产者、消费者、全社会对于生产、服务和消费的希望，这些是：

① 清洁生产是从资源节约和环境保护两个方面对工业产品生产从设计开始，到产品使用后直至最终处置，给予了全过程的考虑和要求；

② 清洁生产不仅对生产，而且对服务也要求考虑对环境的影响；

③ 清洁生产对工业废弃物实行费用有效的源削减，一改传统的不顾费用有效或单一的末端控制办法；

④ 清洁生产可提高企业的生产效率和经济效益，与末端处理相比，成为受到企业欢迎的新工艺；

⑤ 清洁生产着眼于全球环境的彻底保护，为全人类共建一个洁净的地球带来了希望。

清洁生产的内容有三个方面：

自然资源和能源利用的最合理化、经济效益最大化、对人类和环境的危害最小化。

清洁生产的方法通常有两种：①源头治理。即在废物产生之前最大限度地减少或降低废物的产生量和毒性；②现场循环回收利用清洁生产的出现是人类工业生产迅速发展的历史必然，是一项迅速发展中的新生事物，是人类对工业化生产所制造出有损于自然生态、人类自身污染这种负面作用逐渐认识所作出的反应和行动。1992年联合国在巴西召开的“环境与发展大会”，提出了全球环境与经济协调发展的新战略，中国政府积极响应，于1994年提出了“中国21世纪议程”，将清洁生产列为重点项目之一。

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 1-2。

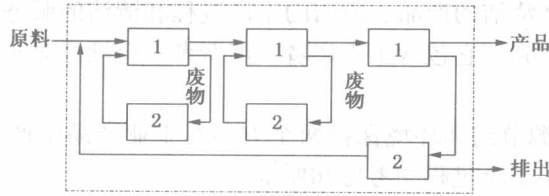


图 1-2 生产工艺过程的闭路循环示意图

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。如果原料中有效成分浓度不高，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。含废物的物料一旦被丢弃，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效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，除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过程承担和完成的。

上述种种原因都促使传统分离过程，如蒸发、精馏、吸收、吸附、萃取、结晶等不断改进和发展；同时新的分离方法，如固膜与液膜分离、热扩散、色层分离等也不断出现和实现工业化应用。

## 1.2 分离过程的分类和特征

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、旋风分离和静电除尘等。这类过程在工业上是重要的（见表 1-1），但不是本课程要讨论的内容。

表 1-1 几种典型的机械分离过程

名称	原料相态	分离媒介	产生相态	分离原理	工业应用实例
过滤	液-固	压力	液+固	颗粒尺寸大于过滤介质孔	浆液中催化剂的回收
沉降	液-固	重力	液+固	密度差	污水澄清
离心分离	液-固	离心力	液+固	离子尺寸	蔗糖生产
旋风分离	气-固(液)	流体惯性	气+固(液)	密度差	催化剂细粒收集
静电除尘	气-固(细粒)	电场力	气+固	离子带电性	合成氨气体除尘

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

该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或吸附它们。此时，MSA 常是某一相中浓度最高的组分。例如，吸收过程中的吸收剂，萃取过程中的萃取剂等。MSA 也可以和混合物完全互溶，当 MSA 与 ESA 共同使用时，还可选性地改变组分的相对挥发度，使某些组分彼此达到完全分离。例如，萃取精馏。当被分离混合物中各组分的相对挥发度相差较大时，闪蒸或部分冷凝即可充分满足所要求的分离程度。

如果组分之间的相对挥发度差别不够大，则通过闪蒸及部分冷凝不能达到所要求的分离程度，而应采用精馏才可能达到所要求的分离程度。

当被分离组分间相对挥发度很小，必须采用具有大量塔板数的精馏塔才能分离时，就要考虑采用萃取精馏。在萃取精馏中采用 MSA 有选择地增加原料中一些组分的相对挥发度，从而将所需要的塔板数降低到比较合理的程度。一般说来，MSA 应比原料中任一组分的挥发度都要低。MSA 在接近塔顶的塔板引入，塔顶需要有回流，以限制 MSA 在塔顶产品中的含量。

如果由精馏塔顶引出的气体不能完全冷凝，可从塔顶加入吸收剂作为回流，这种单元操作叫做吸收蒸出(或精馏吸收)。如果原料是气体，又不需要设蒸出段，便是吸收。通常，吸收是在室温和加压下进行的，无需往塔内加入 ESA。气体原料中的各组分按其不同溶解度溶于吸收剂中。

解吸是吸收的逆过程，它通常是在高于室温及常压下，通过气提气体(MSA)与液体原料接触，来达到分离的目的。由于塔釜不必加热至沸腾，因此，当原料液的热稳定性较差时，这一特点显得很重要。如果在加料板以上仍需要有气、液接触才能满足所要求的分离程度，则可采用带有回流的解吸过程。如果解吸塔的塔釜液体是热稳定的，可不用 MSA，而仅靠加热沸腾，则称为再沸解吸。

能形成最低共沸物系统的分离，采用一般精馏是不合适的，常常采用共沸精馏。例如，为使醋酸和水分离，选择共沸剂醋酸丁酯(MSA)，它与水所形成的最低共沸物由塔顶蒸出，经分层后，酯再返回塔内，塔釜则得到纯醋酸。

液-液萃取是工业上广泛采用的分离技术，有单溶剂和双溶剂之分，在工业实际应用中有多钟不同形式。

干燥是利用热量除去固体物料中湿分(水分或其他液体)的单元操作。被除去的湿分从固相转移到气相中，固相为被干燥的物料，气相为干燥介质。

蒸发一般是指通过热量传递，引起汽化使液体转变为气体的过程。增湿和蒸发在概念上是相近的，但采用增湿或减湿的目的往往是向气体中加入或除去蒸汽。

结晶是多种有机产品以及很多无机产品的生产装置中常用的一种单元操作，用于生产小颗粒状固体产品。结晶实质上也是提纯过程。因此，结晶的条件是要使杂质留在溶液里，而



所希望的产品则由溶液中分离出来。

升华就是物质由固体不经液体状态直接转变成气体的过程，一般是在高真空下进行。主要应用于由难挥发的物质中除去易挥发的组分。例如，硫的提纯、苯甲酸的提纯、食品的熔融干燥。其逆过程就是凝聚，在实际中也被广泛采用，例如，由反应的产品中回收邻苯二甲酸酐。

浸取广泛用于冶金及食品工业。操作方式分间歇、半间歇和连续。浸取的关键在于促进溶质由固相扩散到液相，对此最为有效的方法是把固体减小到可能的最小颗粒。固-液和液-液系统的主要区别在于前者存在级与级间输送固体或固体泥浆的困难。

吸附的应用一般仍限于分离低浓度的组分。近年来由于吸附剂及工程技术的发展，使吸附的应用扩大了，已经工业化的过程有多种气体和有机液体的脱水 and 净化分离。

离子交换也是一种重要的单元操作。它采用离子交换树脂有选择性地除去某组分，而树脂本身能够再生。一种典型的应用是水的软化，采用的树脂是钠盐形式的有机或无机聚合物，通过钙离子和钠离子的交换，可除去水中的钙离子。当聚合物的钙离子达饱和时，可与浓盐水接触而再生。

泡沫分离是基于物质有不同的表面性质，当惰性气体在溶液中鼓泡时，某组分可被选择性地吸附在从溶液上升的气泡表面上，直至带到溶液上方泡沫层内浓缩并加以分离。为了使溶液产生稳定的泡沫，往往加入表面活性剂。表面化学和鼓泡特征是泡沫分离的基础，该单元操作可用于吸附分离溶液中的痕量物质。

区域熔炼是根据液体混合物在冷凝固过程中组分重新分布的原理，通过多次熔融和凝固，制备高纯度的金属、半导体材料和有机化合物的一种提纯方法。目前已经用于制备铝、镓、铟、铜、铁、银等高纯金属材料。

上述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，精馏仍列为石油和化工分离过程的首位，因此，强化方法在不断地研究和开发。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集成。

随着生物化工学科的发展，适用于分离提纯含量微小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，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，设备费用也低于精馏。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以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。

### 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，利用各组分扩散速率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。其中，前四种的共同点是用来分离含溶解的溶质或悬浮微粒的液体，溶剂或小分子溶质透过膜，溶质或大分子溶质被膜截留，不同膜过程所截留溶质粒子的大小不同。电渗析则采用荷电膜，在电场力的推动下，从水溶液中脱出或富集电解质。

气体分离和渗透蒸发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。渗透蒸发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蒸发技术已有工业规模应用，如无水乙醇的制取。

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过程。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。

正在开发中的液膜分离过程有如下几种。

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 蒸汽渗透与渗透蒸发过程相近，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。由于气体的扩散速度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，其工艺简单，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相对分子质量较小的分子(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。

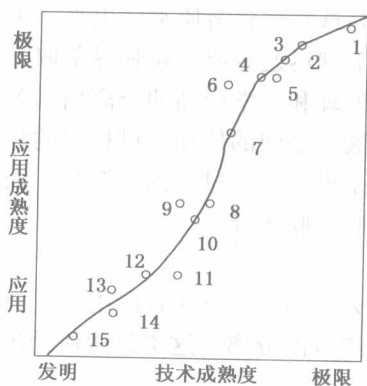


图 1-3 分离过程发展现状

- 1—精馏；2—吸收；3—结晶；4—萃取；  
 5—共沸(或萃取)精馏；6—离子交换；  
 7—气体吸附；8—液体吸附；9—液膜分离；  
 10—气膜分离；11—色谱分离；12—超临界萃取；  
 13—液膜；14—场感应分离；15—亲和分离

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技术在产品分离、节约能耗和环保等方面已显示出它们的优越性。不同分离过程的技术成熟程度和应用成熟程度是有差异的。对此，F. J. Zuiderweg 用图 1-3 概括了各分离过程的现状，精馏已有 150 年历史，它的位置在图的右上角附近，正在起步的过程在左下方。这 S 形曲线说明了为什么目前研究对象集中于曲线的中下段，因为曲线在该段的斜率是最大的。

## 1.3 分离过程的集成化

过程集成是 20 世纪 80 年代发展起来的过程综合领域中一个最活跃的分支。化工领域中，过程集成的基本目标是实施清洁工艺，使物料及能源消耗最小，达到最大的经济效益和社会效益。

### 1.3.1 分离过程与反应过程的集成

为改善不利的热力学和动力学因素，减少设备和操作费用，节约资源和能源，分离过程与反应过程多种形式的集成已经开发和应用。

化学吸收是反应和分离过程集成的单元操作，当被溶解的组分与吸收剂中的活性组分发生反应时，增加了传质推动力和液相传质系数，因而提高了过程的吸收率，降低了设备的投资和能耗。

化学萃取是伴有化学反应的萃取过程。溶质与萃取剂之间的反应类型很多，例如，络合反应、水解、聚合、离解及离子积聚等。萃取机理也多种多样，例如，中性溶剂络合、螯合、溶剂化、离子交换、离子缔合、协同效应及带同萃取作用等。

反应和精馏结合成一个过程，形成了蒸馏技术中的一个特殊领域——反应(催化)精馏。它一方面成为提高分离效率而将反应和精馏相结合的一种分离过程；另一方面则成为提高反应收率而借助于精馏分离手段的一种反应过程。目前，已从单纯工艺开发向过程普遍性规律研究的方向发展。反应精馏在工业上应用是很广泛的，例如，酯化、酯交换、皂化、胺化、水解、异构化、烃化、卤化、脱水、乙酰化和硝化等过程。反应精馏的典型应用是甲基叔丁基醚的生产。

膜反应器是将合成膜的优良分离性能与催化反应相结合，在反应的同时，选择性地脱除产物，以移动化学反应平衡，或控制反应物的加入速度，提高反应的收率、转化率和选择性。如多孔陶瓷膜催化反应器进行丁烯脱氢制丁二烯，丙烷脱氢制丙烯；对氧化反应，用膜控制氧的加入量，减少深度氧化。膜反应器还用于控制生化反应中产物对反应的抑制作用，用膜循环发酵器进行乙醇等发酵制品的连续生产和用膜反应器进行辅酶反应等，都具有很好的开发前景。

控制释放是将药物或其他生物活性物质以一定形式与膜结构相结合，使这些活性物质只能以一定的速度通过扩散等方式释放到环境中。其优点是可将药物浓度控制在需要的浓度范



围, 延长药效作用时间, 减少服用量和服用次数。这在医药、农药、化肥的使用上都极有价值。

膜生物传感器是模仿生物膜对化学物质的识别能力制成的, 它由生物催化剂酶或微生物与合成膜及电极转换装置组成为酶膜传感器或微生物传感器。这些传感器具有很高的识别专一性, 已用于发酵过程中葡萄糖、乙醇等成分的在线检测。目前膜生物传感器已作为商品进入市场。

### 1.3.2 分离过程和分离过程的集成

不同的分离过程集成在一起构成复合分离过程, 能够集中原分离过程之所长, 避其所短, 适用于特殊物系的分离。

萃取结晶亦称加合结晶, 是分离沸点、挥发度等物性相近组分的有效方法及无机盐生产的节能方法。对于无机盐结晶, 某些有机溶剂的加入使待结晶的无机盐水溶液中的一部分水被萃取出来, 促进了无机盐的结晶过程。例如, 以正丁醇为溶剂萃取结晶生产碳酸钠。对于有机物结晶, 溶剂的加入使原物系中某有机组分形成加合物, 而使另一组分结晶出来。例如, 以 2-甲基丙烷为加合剂能从邻甲酚和酚的混合物中分离出酚。

吸附蒸馏是吸附和蒸馏在同一设备中进行的气-液-固三相分离过程。吸附分离具有分离因子高、产品纯度高和能耗低等优点, 但吸附剂用量大, 收率低。而传统的蒸馏过程处理能力大, 设备比较简单, 工艺成熟。由这两个分离过程集成的复合蒸馏过程能充分发挥各自的优势, 弥补了各自的不足。它特别适用于共沸物和沸点相近物系的分离及需要高纯度产品的情况。

不同蛋白质在一定 pH 值的缓冲溶液中, 其溶解度不同, 在电场作用下, 这些带电的溶胶粒子在介质中的泳动速度不同, 利用这种性质可以实现不同蛋白质的分离, 该法称之为电泳分离。而电泳萃取是电泳与萃取集成形成的新分离技术。电泳萃取体系由两个(或多个)不相混溶的连续相组成, 其中一相含有待分离组分, 另一相是用于接受被分离组分的溶剂, 两相中分别装有电极, 由于电场的作用, 消除了对流的不利影响, 提高了收率和生产能力。该分离技术在生物化工和环境工程中有较大的应用潜力。

### 1.3.3 分离过程的集成

#### 1. 传统分离过程的集成

精馏、吸收和萃取是最成熟和应用最广的传统分离过程, 大多数化工产品的生产都离不开这些分离过程。在流程中合理组合这些过程, 扬长避短, 才能达到高效、低耗和减少污染。

共沸精馏往往与萃取集成。例如, 从环己烷-苯二元共沸物生产纯环己烷和苯, 选择丙酮为共沸剂, 由于丙酮与环己烷形成二元最低共沸物, 所以从共沸精馏塔底得到纯苯, 丙酮-环己烷共沸物的分离则采用以水为萃取剂的萃取过程, 环己烷产品为萃取塔的一股出料, 另一股出料是丙酮水溶液, 经精馏塔提纯后, 丙酮返回共沸精馏塔进料, 水返回萃取塔循环使用。由于此流程分别采用了丙酮和水两个循环系统, 整个过程基本上没有废物产生, 并且能耗较低, 符合清洁工艺的基本要求。流程示意图 1-4 所示。

共沸精馏与萃取精馏的集成也是常见的, 例如, 使用极性和非极性溶剂从含丙酮、甲醇、四亚甲基氧和其他氧化物的混合物中分离丙酮和甲醇。

#### 2. 传统分离过程与膜分离的集成

传统分离过程工艺成熟, 生产能力大, 适应性强; 膜分离过程不受平衡的限制, 能耗