



12. 新型传质分离过程

超临界萃取

1、基本原理 超临界流体萃取是用超过临界温度、临界压力状态下的气体作为溶剂，萃取待分离混合物中的溶质，然后采用等温变压或等压变温等方法，将溶剂与溶质分离的单元操作。

超临界流体通常兼有液体和气体的某些特性，既具有接近气体的粘度 and 渗透能力，又具有接近液体的密度和溶解能力，这意味着超临界萃取可以在较快的传质速率和有利的相平衡条件下进行。表 11-4 给出了超临界流体与常温常压下气体、液体物性的比较。常用的超临界流体有二氧化碳、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷和氨等。常用超临界溶剂的临界值见表 11-5。以二氧化碳为例，它具有无毒、无臭、不燃和价廉等优点，临界温度为 31°C，不用加热就能将溶质与二氧化碳分开。而传统的液液萃取常用加热蒸馏等方法将溶剂分出，在不少情况下会造成热敏物质的分解和产品中带有残留的有机溶剂。

表 11-4 超临界流体和常温常压下气体、液体的物性比较

流 体	相对密度	粘度/Pa·s	扩散系数/m ² ·s ⁻¹
气体 15~30 C, 常压	0.0006~0.002	(1~3)×10 ⁻⁵	(1~4)×10 ⁻⁵
超临界流体	0.4~0.9	(3~9)×10 ⁻⁵	2×10 ⁻⁸
液体 15~30 C, 常压	0.6~1.6	(0.2~3)×10 ⁻³	(0.2~2)×10 ⁻⁹

表 11-5 常用超临界溶剂的临界值

溶 剂	临界温度/°C	临界压力/MPa	临界相对密度
乙烯	9.2	5.03	0.218
二氧化碳	31.0	7.38	0.468
乙烷	32.2	4.88	0.203
丙烯	91.8	4.62	0.233
丙烷	96.6	4.24	0.217
氨	132.4	11.3	0.235
正戊烷	197	3.37	0.237
甲苯	319	4.11	0.292

因 11-41 所示为二氧化碳—乙醇—水物系的三角相图。可以看到，超临界萃取具有与一般液液萃取相类似的相平衡关系。图 11-42 为萘在 CO₂ 中的溶解度，由图可见，不同温度下溶解度随压力的变化趋势相同，溶解度随压力升高而增加，超过一定压力范围变化趋于平缓。当压力大于某一特定值（10MPa）时，萘的溶解度随温度升高而增加；而当压力小于此值时，萘的溶解度随温度升高而降低，此特定压强称为转变压强。显然，对于压力大于转变压强的等压变温操作，必须降低温度才能使溶剂再生。

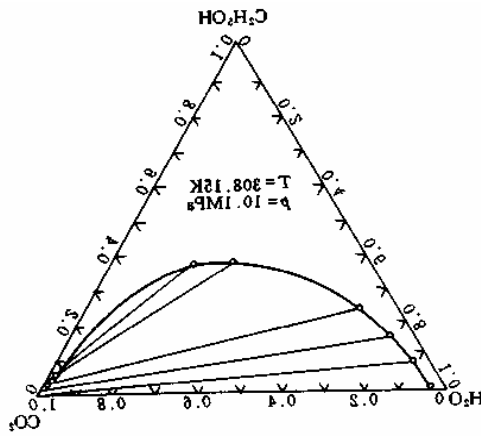


图 11-41 二氧化碳-水-乙醇三元相图

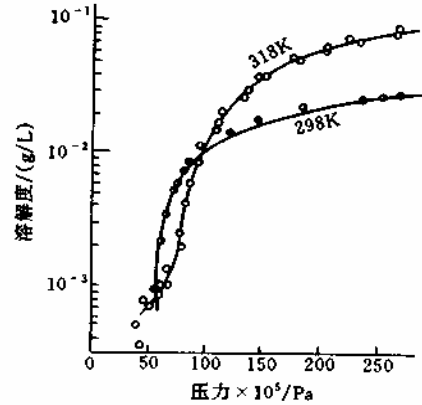


图 11-42 caffeine 在 CO₂ 中的溶解度

2、超临界萃取的流程

根据溶剂再生方法的不同，超临界萃取的流程可分为四类：①等温变压法；②等压变温法；③吸附吸收法，即用吸附剂或吸收剂脱除溶剂中的溶质；④添加惰性气体的等压法，即在超临界流体中加入N₂、Ar等惰性气体，可使溶质的溶解度发生变化而将溶剂再生。

图 11-43 表示超临界萃取的等温降压流程。二氧化碳经压缩达到较大超临界流体状态，然后经萃取器与物料接触。萃取得溶质后，二氧化碳与溶质的混合物经减压阀进入分离器。在较低的压强下，由于溶质在二氧化碳中的溶解度大幅度降低，从而被分离出来。离开分离器的二氧化碳经压缩后循环使用。

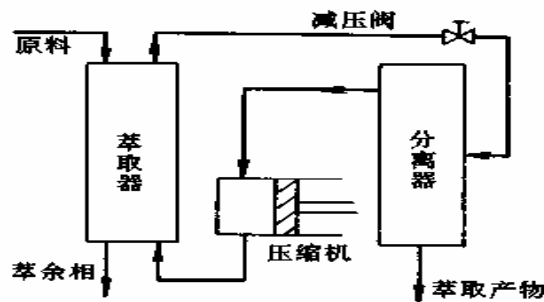


图 11-43 超临界萃取流程

3、超临界流体的工业应用

由于超临界流体常具有较强的溶解能力，工业上用它作为萃取溶剂从发酵液中萃取乙醇、乙酸，也可从工业废水中萃取其它有机物。此外，用超临界萃取技术可从木浆氧化废液中萃取香兰素，从柠檬皮油、大豆油中萃取有效成分等。

超临界流体也是固液浸取的有效溶剂，常用以从固体物中提取溶质。如以超临界二氧化碳为溶剂，将咖啡豆中的咖啡因溶解除去，咖啡因的含量可以从初始的 0.7%~3%降到



0.02%以下，且无损于咖啡豆的香味。此外，还可用超临界流体从烟草中脱除尼古丁，从植物中提取调味品、植物种子油、香精和药物，从啤酒花、紫丁香、黑胡椒中提取有效成分等。

吸附分离

1、吸附与解吸

利用多孔固体颗粒选择性地吸附流体中的一个或几个组分，从而使流体混合物得以分离的方法称为吸附操作。通常称被吸附的物质为吸附质，用作吸附的多孔固体颗粒称为吸附剂。

吸附作用起因于固体颗粒的表面力。此表面力可以是由于范德华力的作用使吸附质分子单层或多层地覆盖于吸附剂的表面，这种吸附属物理吸附。吸附时所放出的热量称为吸附热。物理吸附的吸附热在数值上与组分的冷凝热相当，大致为 $42\text{—}62\text{N} / \text{m}^3$ 。吸附也可因吸附质与吸附剂表面原子间的化学键合作用造成，这种吸附属化学吸附。吸附热相对较高。化工吸附分离多为物理吸附。

与吸附相反，组分脱离固体吸附剂表面的现象称为解吸(或脱附)。与吸收-解吸过程相类似，吸附-解吸的循环操作构成一个完整的工业吸附过程。

解吸的方法有多种，原则上是升温和降低吸附质的分压以改变平衡条件，使吸附质解吸。工业上根据不同的解吸方法，赋予吸附-解吸循环操作以不同的名称。

(1)变温吸附 用升高温度的方法使吸附剂的吸附能力降低，从而达到解吸的作用。也即利用温度变化来完成循环操作。小型吸附设备常直接通入蒸汽加热床层，它具有传热系数高，升温快，又可以清扫床层的优点。

(2)变压吸附 降低系统压力或抽真空使吸附质解吸，升高压力使之吸附，利用压力的变化完成循环操作。

(3)变浓度吸附 利用惰性溶剂冲洗或萃取剂抽提而使吸附质解吸，从而完成循环操作。

(4)置换吸附 用其它吸附质把原吸附质从吸附剂上置换下来，从而完成循环操作。除此之外，改变其它影响吸附质在流固两相之间分配的热力学参数，如 pH 值、电磁场强度等都可实现吸附解吸循环操作。另外，也可同时改变多个热力学参数，如变温变压吸附、变温变浓度吸附等。

2、常用吸附剂

化工生产中常用天然和人工制作的两类吸附剂。天然矿物吸附剂有硅藻土、白土、天然沸石等。虽然其吸附能力小，选择吸附分离能力低，但价廉易得，常在简易加工精制中采用。



而且一般使用一次后即丢弃，不再进行回收。人工吸附剂则有活性炭、硅胶、活性氧化铝、合成沸石等等。各种吸附剂的特性如下：

(1)活性炭 将煤、椰子壳、果核、木材等进行炭化，再经活化处理，可制成各种不同性能的活性炭，其比表面可达 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。活性炭具有非极性表面，为疏水性和亲有机物的吸附剂。它可用于回收混合气体中的溶剂蒸气，各种油品和糖液的脱色，水的净化，气体的脱臭等。将超细的活性炭微粒加入纤维中，或将合成纤维炭化后可制得活性炭纤维吸附剂。这种吸附剂可以编织成各种织物，因而减少对流体的阻力，使装置更为紧凑。活性炭纤维的吸附能力比一般的活性炭高1-10倍。活性炭也可制成炭分子筛，可用于空气分离中氮的吸附。分子筛是晶格结构一定、具有许多孔径大小均一微孔的物质，如将小于晶格内孔的分子吸附于其中，可起到筛选分子的作用。

(2)硅胶 硅酸钠溶液用酸处理，沉淀所得的胶状物经老化、水洗、干燥后，制得硅胶。硅胶是一种亲水性的吸附剂，其比表面可达 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。硅胶是无定形水合二氧化硅，其表面羟基产生一定的极性，使硅胶对极性分子和不饱和烃具有明显的选择性。它可用于气体的干燥脱水、脱甲醇等。

(3)活性氧化铝 由含水氧化铝加热活化而制得活性氧化铝，其比表面可达 $350\text{m}^2/\text{g}$ 。活性氧化铝是一种极性吸附剂，它对水分的吸附能力大，且循环使用后，其物化性能变化不大。它可用于气体的干燥、液体的脱水以及焦炉气或炼厂气的精制等。

(4)各种活性土(如漂白土、铁矾土、酸性白土等) 由天然矿物(主要成分是硅藻土)在 $80-110^\circ\text{C}$ 下经硫酸处理活化后制得，其比表面可达 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。活性土可用于润滑油或石油重溜分的脱色和脱硫精制等。

(5)合成沸石和天然沸石分子筛 沸石是一种硅铝酸金属盐的晶体，其比表面可达 $750\text{m}^2/\text{g}$ 。它具有较高的化学稳定性，微孔尺寸大小均一，是强极性吸附剂。随着晶体中的硅铝比的增加，极性逐渐减弱。它的吸附选择性强，能起筛选分子的作用。沸石分子筛的用途很广，如环境保护中的水处理、脱除重金属离子及海水提钾等。

(6)吸附树脂 高分子物质，如纤维素、木质素、甲壳素和淀粉等，经过反应交联或引进官能团，可制成吸附树脂。吸附树脂有非极性、中极性、极性和强极性之分。它的性能是由孔径、骨架结构、官能团基的性质和它的极性所决定的。吸附树脂可用于维生素的分离、过氧化氢的精制等。



3、吸附分离设备

工业吸附器有固定床吸附器、釜式(混合过滤式)吸附器及流化床吸附器等多种。操作方式因设备不同而异。

(1) 固定床吸附器 图 12-20 举例说明用固定床吸附器以回收工业废气中的苯蒸气。此时,可用活性炭为吸附剂。先使混合气进入吸附器 1, 苯被吸附截留, 废气则放空。操作一段时间后, 活性炭上所吸附的苯逐渐增多, 在放空废气中出现了苯蒸气且其浓度达到限定数值后、即切换使用吸附器 2。同时在吸附器 1 中送入水蒸气使苯解吸, 苯随水蒸气一起在冷凝器中冷凝, 经分层后以回收苯。然后在吸附器 1 中通入空气将活性炭干燥并冷却以备再用。

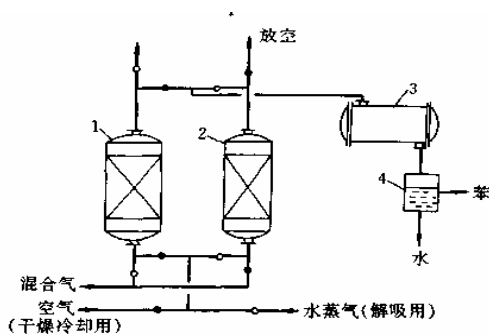


图 12-20 固定床吸附流程

1、2—装有活性炭的吸附器；3—冷凝器；4—分层器
(图中○表示开着的阀门；●表示关着的阀门)

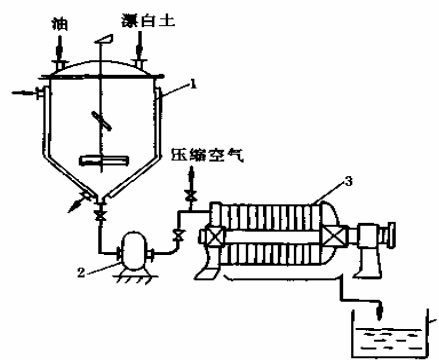


图 12-21 植物油脱色吸附装置

1—釜式吸附器；2—齿轮泵；3—压滤机；4—油槽

固定床吸附器广泛用于气体或液体的深度去湿脱水、天然气脱水脱硫、从废气中除去有害物或回收有机蒸气、污水处理等场合，

(2) 釜式吸附器 图 12-21 是以植物油脱色为例的吸附设备。将植物油在釜内加热以降低粘度,在搅拌状态下加入酸性漂白土作吸附剂以吸附除去油脂中的色素。经一定接触时间后,将混合物用泵打入压滤机进行过滤,除去漂白土的精制油收集于储槽中。作为滤渣的吸附剂原则上可解吸再次使用,但由于漂白土价廉易得,一般不再解吸,可另行处理或作它用。

(3) 连续式吸附设备 图 12-22 所示为一连续操作吸附塔,用于回收混合气的有机溶剂。该塔由三部分组成,上部为吸附段;中部为二次吸附段;下部为解吸段。溶剂废气经过冷却、除去雾滴后,从吸附段的下部进入塔内。塔的吸附段是由筛板和活性炭颗粒组成的多层流化床。混合气体通过吸附段时,气体中的溶剂被活性炭吸附,净化了的气体从塔顶排出。在吸附段底部有一底板将吸附段与二次吸附段分开,吸附了溶剂的活性炭颗粒在底板中被收集管收集并送入二次吸附段。在二次吸附段,自解吸段上来的带溶剂惰性气体与活性炭相通,惰性气体被吸附去溶剂后循环使用,活性炭颗粒则被送入解吸段。惰性气体解吸段是由三层串联排列的管束换热器组成的,在上两层管束换热器的壳程中用蒸汽或热油加热,管程中颗粒



缓慢向下移动并被加热。逆向流动的惰性气体将颗粒在加热过程中解吸出来的溶剂带走，溶剂在外部的冷凝器内析出，而惰性气体则被风机送回塔内。再生后的活性炭继续移动至下部的冷却段换热器，该壳程中通冷却水冷却。管程中的活性炭被冷却后，经收集用气力输送至塔顶，从塔顶再次加入。

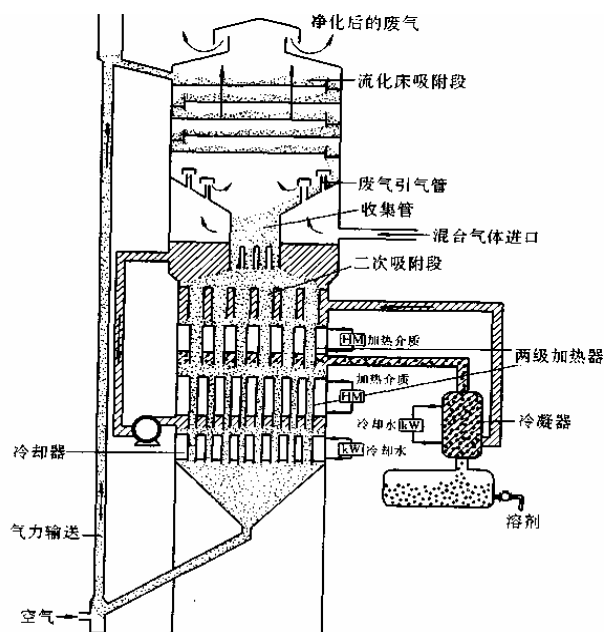


图 12-22 连续再生吸附塔示意图