



级联过程理论研究 with ^{13}C 浓缩

杨国华 陈寿松

(化工部上海化工研究院)

建造了一座2-7型不锈钢试验—生产装置,以天然 CO_2 为原料,采用 CO_2 -二正丁胺-三乙胺化学交换法浓缩高浓 ^{13}C ;建立了多级梯型级联过程数学模型,关联了过程分离系数 α 、原料浓度 x_f 、各塔流量 L 、塔径 D 、塔高 H 、填料当量直径 L'_e 等变量与应变量产率 P 、产品浓度 x_p 之间的函数关系。该级联装置在产率为 $100\text{g}^{13}\text{C}/\text{a}$ 出料过程中(150d) $^{13}\text{CO}_2$ 产品中 ^{13}C 浓度保持在93%以上,最高达99.288%。

关键词 化学交换, 多级梯型级联, $^{13}\text{CO}_2$ 。

一、简介

稳定同位素 ^{13}C 广泛应用于医、药、生物、物理、化学、生命科学及环保等科学领域,是一种十分珍贵的稳定核素,但浓缩工作却十分困难。目前世界年产量仅20多公斤,用的都是 -195°C 左右的 CO 低温蒸馏方法,美国是主要生产国。该法对设备、仪表要求高,投资和能耗也较大,高纯 CO 原料气既毒又难得,还不能直接获得浓度为93%以上的产品。我院建造了一座2-7型不锈钢试验—生产级联装置。每座交换塔高10m,最大塔径100mm。采用由美国提出但尚未成功的 CO_2 -二正丁胺-三乙胺化学交换新方法,以天然 CO_2 为原料,实现了年产100g浓度为90%以上(最高达99.288%) ^{13}C 。填补了国内空白,在 ^{13}C 浓缩技术方面达到了国际先进水平。中试产品已提供给国内20多家科研单位使用,质量满足要求,已取得一定的经济效益和重要的社会效益。

二、多级梯型级联过程数学模型的建立

^{13}C 的浓缩是精密分离中较难的一个过程,因其分离系数小($\alpha = 1.01$),需要大量理论塔板的梯型级联装置。大量分离实践表明这种级联中各塔流量的匹配对浓缩效果影响甚大,然而现有的理论,如芬斯克和罗京方程式均未反映出这个重要规律来。在他们研究基础上对 $x-y$ 平衡组成图作坐标变换,使级联中任意塔的操作线方程都简化成 $Y=X$ 的对角线形式,而平衡曲线的形式不变,从而得到级联中任意塔所需的理论塔板数 M 的表达式^[1]:

$$M = \frac{\alpha_e}{\alpha_e - 1} \ln \left(\frac{x_b - x_{c1}}{x_1 - x_{c1}} \right) \left(\frac{x_{c2} - x_1}{x_{c2} - x_b} \right)^{-\frac{1}{\alpha_e}} \quad (1)$$

其中 x_1 和 x_b 分别是塔顶和塔底液相中所需组分的浓度, α_e 是有效分离系数, 也是 x_{c1} 和 x_{c2} 的函数:

$$\alpha_e = \frac{\alpha - (\alpha - 1) x_{c1}}{\alpha - (\alpha - 1) x_{c2}} \quad (2)$$

x_{c1} 和 x_{c2} 是级联中任意塔操作线延长线与平衡曲线交点的 x 坐标, 它们是塔中流量 L 、产率 P 、产品浓度 x_p 以及分离系数 α 的函数:

$$x_{c1, 2} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{\alpha}{\alpha - 1} + \frac{px_p}{L} - \frac{L - P}{(\alpha - 1)L} \right] \mp \sqrt{\left[\frac{L - P}{(\alpha - 1)L} - \frac{\alpha}{\alpha - 1} - \frac{px_p}{L} \right]^2 - \frac{4\alpha px_p}{(\alpha - 1)L}} \right\} \quad (3)$$

通过 x_{c1} 和 x_{c2} 可找到任意塔所需的理论塔板数 M 与该塔流量 L 之间的变化规律, 这就解决了建立数学模型中的第一个问题。第二个问题是寻找级联中任意塔流量 L 的理论表达式, 目前只有理想级联才有流量表达式。理想级联要求塔的纵断面呈上大下小的喇叭形, 虽然是无法实现的。实际的塔都是上下直径一样大的长方形纵断面。为了解决这个问题我们引进了一个新的参量 ϕ

$$\phi \equiv \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{x_t}{1 - x_t} \cdot \frac{1 - y_b}{y_t} \quad (4)$$

称它为塔端平衡度, 即塔端处气液两相传质接近平衡的程度。显然 $\phi < 1$, 而且对于一个级联中同类型的传质塔, ϕ 值是相近的。

当分离条件和分离任务给定时, α , P , x_p , x_f (原料中所需组分浓度) 和 θ (塔的相对提取率) 等值即为已知, 所以第一塔流量 L_1 也是已知的,

$$L_1 = \frac{[1 + (\alpha - 1)(1 - x_f)] x_p - \theta x_f}{(\alpha - 1) x_f (1 - x_f)} P \quad (5)$$

通过物料衡算不难求出 y_{t1} 值, 而且 $x_f = x_{t1}$, 因此 ϕ 值即可求得。还是利用物料衡算原理, 对级联系统列出若干独立的物料平衡方程式, 最后可推导得级联中任意塔流量

$$L = \frac{[x_t + (1 - x_t) \phi \alpha] x_p - x_t}{[x_t + (1 - x_t) \phi \alpha] x_t - x_t} P \quad (6)$$

建立数学模型的第三个步骤是寻找流量 (以液相喷淋密度 \bar{L} 表示) 对塔分离效率 (以每米填料层所具有的理论塔板数 \bar{N} 表示) 的影响关系和填料的放大效应 (以塔径 D 与填料流体力学当量直径 D'_a 之比 D/D'_a 表示)。这方面工作目前还只能借助于实验方法。对于 CO_2 -二正丁胺-三乙胺化学交换体系以及矩形螺旋圈高效填料, 实验数据经微电脑回归得如下形式的多项式^[2]:

$$\bar{N} = a + b\bar{L} + c\bar{L}^2 + de^{-\lambda(D/D'_a)} + fe^{-2\lambda(D/D'_a)} \quad (7)$$

其中 a, b, c, d, f 和 λ 均为实验常数, 拟合偏差为4.6%。

如果把 α, x_f, L, D, H (塔高)及 D' 看作自变量, 产率 P 和产品浓度 x_p 即为应变量, 关联上述推得的方程式即建立起多级梯级级联过程的数学模型。显然这样复杂的过程手工计算是无法胜任的, 为此设计了相应的电算程序。先对 x_p 作一维选优, 后逐塔采用逼近法求选塔底浓度 x_b , 让所需的理论塔板数 M 与塔所具有的理论塔板数 $N = \overline{NH}$ 相等, 即求下列方程式的根

$$f(x_b) = \frac{\alpha_c}{\alpha_c - 1} \ln \left(\frac{x_b - x_{c1}}{x_t - x_{c1}} \right) \left(\frac{x_{c2} - x_t}{x_{c2} - x_b} \right)^{\frac{1}{\alpha_c}} - H [a + b\overline{L} + c\overline{L}^2 + de^{-\lambda(D/D')^2} + fe^{-2\lambda(D/D')^2}] = 0 \quad (8)$$

为了加速收敛, 先用符号判别法求出起始值, 后用牛顿切线法求精确解。这样逐塔计算下去, 若最后一塔的温度与起初一维选优时定的 x_p 相差在万分之一以内, 即为选择成功, 否则按黄金分割作第二次选择, 如此循环下去直至求得最优结果为止。

当天然丰度低, 分离系数小时, 级联的极限产率^[3]

$$j_0 \approx L_1 x_f (a - 1) / a \quad (9)$$

即当分离条件和分离任务给定后, 级联的最大产率也就肯定下来了。级联的最优设计和优化操作, 实质上就是使实际产率 $j = Px_p$ 尽量接近极限产率 j_0 。通过上述数学模型计算, 可以找到第一塔最优的液相喷淋密度 \overline{L}_1 , 因 L_1 为已知, 故第一塔塔径 D_1 即可据此确定下来, 其余的塔径必须按模型计算结果进行选定, 如果先定塔径, 则须按模型计算所指出的不同浓缩阶段, 不同塔级的流量进行操作, 才能实现最优化操作。

三、实 验

实验装置为2-7型不锈钢级联, 工艺流程示意图见图1, 其中2'和1'塔为提取段, 1~7塔为浓缩段。

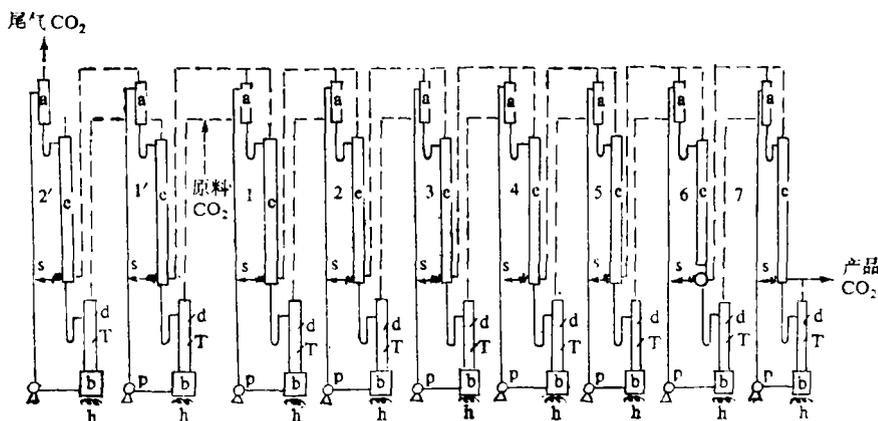


图1 2-7型多级梯级级联浓缩 ^{13}C 工艺流程示意图

- a—吸收塔 e—交换塔 s—取样口 d—分解塔 b—釜
T—温度计 p—计量泵 h—电热元件

2—7型级联主要参数见表1，主要操作条件见表2。电算模型计算结果指出，当级联第1浓缩塔液相喷淋密度 $\bar{L}_1 = 4 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ 时，级联的产率 P 和产品浓度 x_p 均为最大。

CO_2 -二正丁胺-三乙胺体系化学交换浓缩 ^{13}C 的原理是这样的，二正丁胺的三乙胺溶液在吸收塔中吸收 CO_2 生成氨基甲酸酯，造成顶回流：

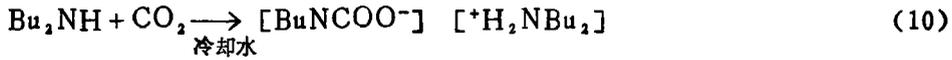
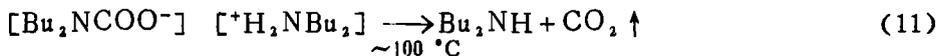


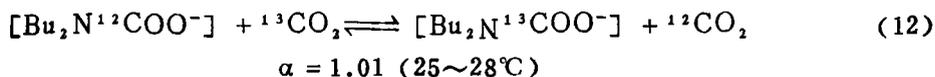
表1 2-7型多级梯形级联主要设备参数一览表

段 别		提 取		浓 缩							
塔 号		2'	1'	1	2	3	4	5	6	7	
吸 收 塔	型 式	列 管					套 管				
	管 数	6	12			6	1				
	内径, mm	40						25	14		
	高度, m	1									
	填 料	100目不锈钢丝网波纹, CY型, 峰高3.5				不锈钢丝绕矩形螺旋圈					
交 换 塔	内径, mm	81	100	68	40	25	14				
	高度, m	10									
	填 料 (矩形螺旋圈)	4*			3*	2*	1*				
分 解 塔	内径, mm	125			81	59	40				
	高 度 ' m	洗涤/直接换热		0.3							
		分 解		0.6							
	填 料	100目不锈钢丝网波纹, CY型, 峰高4									
塔釜, mm	φ300×500				φ200×400						

氨基甲酸酯的三乙胺溶液自上而下流经交换塔至分解塔，受热后分解成 CO_2 和二正丁胺的三乙胺溶液，实现底回流：



溶液用计量泵送到本级吸收塔顶部循环使用， CO_2 则导入后一级的吸收塔底部与该级循环溶液作用，多余的 CO_2 和出该级交换塔顶部的 CO_2 合并后返回前一级交换塔底部，自下而上地与往下流动的氨基甲酸酯溶液逆流接触，进行同位素交换：



^{13}C 浓缩在液相流向塔底，经分解塔受热分解后，部分浓缩了 ^{13}C 的 CO_2 送到后一级继

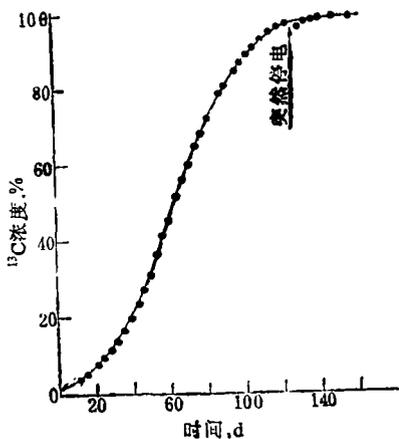
表2 2-7型多级梯形级联主要操作条件

	同位素交换		吸收塔冷却 水进出口		分解段顶部		釜液		
温度, °C	26±2		15~30		65±5		100~102		
	进料点		尾气端		产品端		级联平均压降		
压强, kPa	12.3		7.85		29.4		21.6		
	原料气CO ₂			尾气CO ₂			产品 ¹³ CO ₂		
流量, ml/min	F = 52.3			W = 51.9			P = 0.411		
塔号	2'	1'	1	2	3	4	5	6	7
喷淋密度, ml/cm ² ·min	4.09	3.98	4.00	3.87	4.43	4.19	4.91	2.74	2.10
冷却水用量, kg/h	305								
电加热功率, kW	3.02								

续浓缩, 这样逐级浓缩下去可以在末级交换塔底部获得所需浓度的¹³C₂产品, 从第1交换塔塔顶出来的CO₂, 其中¹³C浓度只比天然丰度低千分之几, 送至提取塔进一步提取其中的¹³C。¹³C丰度进一步降低后的CO₂作为废气自第2'吸收塔顶部排出系统。这样安排的流程液体泵输送的物料没有浓缩的同位素, 不怕泄漏。采用两塔提取使CO₂原料气消耗量和溶剂三乙胺的损失量比没有提取段级联减少了160倍左右, 不但节约而且使操作更加稳定。

原料气为市售钢瓶CO₂, 化学纯度97~99%, 循环溶液中的二正丁胺和三乙胺均为化学纯试剂。用102担体+PEG+5%KOH气液色谱法检测釜液中二正丁胺浓度, 用改进后的电导式微量CO₂气体自动连续分析仪测定分解塔釜流出液中残留的CO₂含量, 用MAT 271型质谱仪分析CO₂中的¹³C浓度。¹³CO₂样品直接从级联中取出, 取样量约0.6ml, 勿需任何处理即可进入质谱仪, 根据44和45质量峰高计算¹³C浓度。

四、¹³C浓缩结果与讨论

图2 ¹³C浓缩曲线

1. 浓缩速度 从天然丰度开始, 在不取产品条件下, 经过152天, ¹³C浓度上升到98.91%。在这种条件下运转, 级联实际上只需四座浓缩塔。上升最快的阶段是30~60%浓度范围内, 平均天上每升1.43%, 这样的浓缩速度比文献(4,5)报道的速度快了许多。图2是其浓缩曲线, ¹³C浓度随时间变化基本上是按多阶e指数规律上升的, 存在有阶跃段。在按数模操作之前先按传统理论开车, 各塔流量始终按级联最后稳态的数值运转, 发现浓缩速度十分缓慢, 经过70天只达到11.6%, 平均

每天只上升0.15%。从图2可以看到,按数模运转,70天后浓度可达到60%,平均每天上升0.84%,浓缩速度明显地快了。

2. 分离效率 从1.1%天然丰度浓缩至98.91%是在不取产品条件下进行的,已基本接近平衡,故可用芬斯克方程式计算,级联平均每米填料层具有22.4块理论塔板,略高于文献报道的装置规模相当的试验结果^[6]。分离效率较高是由于下面两个因素综合的结果:首先是使用了我们自己研制的不锈钢丝绕矩形螺旋圈新型高效填料^[2],其次是因级联在上述数模指导下运转,其分离能力得以充分发挥。

3. 产品浓度和产率 在出产品过程中(总计150d)直接产品 $^{13}\text{CO}_2$ 中的 ^{13}C 浓度保持在93%以上。(该装置 ^{13}C 浓度最高达99.288%)。每分钟实际出料量为0.383ml $^{13}\text{CO}_2$,产品贮罐表压为7.466kPa,如果将这套装置当作普通化工装置看待,每年也停车大修一次,全年生产300d计,则产率为:

$$0.383 \times \frac{1.013 \times 10^5 + 7.466 \times 10^3}{1.013 \times 10^5} \times 60 \times 24 \times 300 \times 10^{-3} \times \frac{12.94}{22.4} = 102.6 \text{g}^{13}\text{C}/\text{a}$$

计算中 ^{13}C 浓度按94%计,此时 ^{13}C 的摩尔质量为12.94,如果考虑到本方法工作介质无腐蚀性,设备又是不锈钢制造的,稳定同位素生产又不宜随意停车检修,在备品备件有保证情况下,平时注意检查,发现故障苗子及时抢修,可不必每年大修一次(该装置连续稳定运转过三年多),故每年至少可按11个月计,这样产率可达113g $^{13}\text{C}/\text{a}$ 。

五、结 论

(一) 建立的多级梯形级联过程数学模型正确地描述了级联过程中各参量(分离系数 α 、原料浓度 x_f 、各塔流量 L 、塔径 D 、塔高 H 、填料流体力学当量直径 D_e' 、产率 P 和产品浓度 X_p)间相互影响的函数关系,在其指导下运转级联,可使级联实现优化操作。

(二) CO_2 -二正丁胺-三乙胺体系化学交换法过程简单、操作方便、运转可靠,能经济地生产高浓 ^{13}C 。

(三) 成本研究指出,扩大该法生产规模至4kg $^{13}\text{C}/\text{a}$,可大幅度降低产品成本。

参 考 文 献

- (1) 杨国华等, 化工学报, (2), 112(1984)。
- (2) 杨国华, 化学工程, (5), 25(1987)。
- (3) 杨国华、曾权兴, 稳定同位素分离, 北京, 原子能出版社, 1989年, P216。
- (4) Ghate, M.R, et al., Annual Progress Report COO-3263-3(1973)。
- (5) Ghate, M.R, et al., Separation Science 10(5), 547(1975)。
- (6) Mound Lab, Report; MLM-1768(1970); MLM-2013(1973)。

(编辑部收到日期: 1990年6月29日)

(下转第209页, Continued on p. 209)

ISOTOPFS AND ATOMIC WEIGHTS

Zhang Qinglian (Tsing-Lien Chang)

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

A review of the chemical and mass spectrometric methods of determining the atomic weights of elements is presented. Special discussion is devoted for the calibration of the mass spectrometer with highly enriched isotopes. It is illustrated by the recent work on europium. How to choose the candidate element for new atomic weight determination forms the last section of the article.

Key words stable isotope, atomic weight, mass spectrometric methods.

(上接第215页, Continued from p. 215)

THEORETICAL STUDY OF CASCADE
PROCESS AND ENRICHMENT OF ^{13}C

Yang Guohua and Chen Shouson

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry)

ABSTRACT

A pilot plant of Type 2-7 stainless steel cascade enriching highly concentrated ^{13}C using CO_2 -di-n-butylamine-triethylamine chemical exchange system was set up. The mathematical model of the multistage trapezoid cascade was established, which describes the function relation among separation factor α , concentration of raw material x_f , flow of each column L , diameter of column D , height of column H , equivalent diameter of packing D_e , productive rate of cascade P and concentration of products x_p . The cascade was run, and the concentrative rate of the cascade was sped up and the separative capacity of the cascade was fully developed. The concentration of $^{13}\text{CO}_2$ -products remained more than 93 atom % and up to 99.288 atom % during 150 days of drawing-off of products at $100\text{g}^{13}\text{C}/\text{a}$.

Key words, chemical exchange, multistage trapezoid cascade, $^{13}\text{CO}_2$.