

文章编号 :1009-038X(2002)04-0367-05

木糖和木糖醇 SMB 色谱分离过程建模与优化

何凡¹, 蔡宇杰¹, 吴菁岚¹, 徐玲¹, 彭奇均²

(1. 江南大学 信息工程学院, 江苏 无锡 214036; 2. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 利用模拟移动床(SMB)连续色谱技术分离木糖醇母液中的木糖和木糖醇组分. 在平衡理论的框架下, 提出了使用基于相应的真实移动床(TMB)的简化数学模型研究各进料液和产品流出液的流量等操作参数的变化对 SMB 分离性能(以纯度和收率作为性能指标)影响的方法, 并采用该方法进行了操作条件寻优仿真, 取得了满意结果. 在实验室 SMB 分离设备上, 基于此最佳操作条件所得到的木糖和木糖醇产品液纯度和收率均达到 100%.

关键词: 模拟移动床; 木糖醇母液; 色谱分离; 操作优化

中图分类号: TQ 920.5

文献标识码: A

Modeling and Optimization for the Xylose and Xylitol SMB Chromatographic Separation Process

HE Fan¹, CAI Yu-jie¹, WU Jing-lan¹, XU Ling¹, PENG Qi-jun²

(1. School of Information Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The simulated moving bed(SMB) chromatographic technique has been used to separate the xylitol mother liquor into xylose and xylitol component. In the frame of equilibrium theory, characterized by purity and recovery, a new method is presented to study the influences of inlet- and outlet flow-rate upon the SMB performance by using a simplified mathematical model of the corresponding true moving bed(TMB). Then, the operation conditions were optimized by computer simulation with the method, and the satisfaction results were obtained. By using a SMB equipment of our labor, the 100% purities and recoveries in the xylose and xylitol product liquor were obtained according to the optimized operation conditions.

Key words: simulated moving bed; xylitol mother liquor; chromatographic separation; optimization of operate-conditions

模拟移动床(SMB)色谱分离技术是 20 世纪 60 年代发展起来的一种新型现代化学分离技术^[1,2], 在制备色谱技术中适用于连续性大规模工业化生产. SMB 技术的兴起被认为是化工技术的一次革

新, 其应用范围不断扩大, 遍及石油、精细化工、生物发酵、医药、食品等很多领域, 尤其在同系化合物、手性异构体药物、糖类、有机酸和氨基酸等混合物的分离中显示出其独特性能.

收稿日期 2001-09-14; 修订日期 2002-04-08.

基金项目 教育部高校骨干教师项目资助课题(教科司 2000-65).

作者简介 何凡(1975-)男, 安徽东至人, 工学硕士.

木糖醇是一种新型甜味剂和治疗剂,生产上一般采用木糖氢化制取,中国年产木糖醇近 8 000 t,生产中产生的结晶母液近 8 000 t.每吨结晶母液中约含 300 kg 木糖醇(4 万元/t),110 kg 木糖(1 万元/t),目前全部以低价(1 000~2 000 元/t)作为甘油代用品出售.

作者在实验室内完成了采用 SMB 技术将木糖醇母液中的木糖、木糖醇组分分离提纯的研究.但由于 SMB 分离过程的机理复杂,影响分离效果的参数很多,且互为影响,如用实验摸索的方法来确定最佳运行点时间长、耗费多、误差大,并且很难找出规律,因而指导性差.在工业化放大过程中,采用试验方法摸索工艺操作条件几乎不可能.为此,进行了 SMB 连续色谱分离技术分离木糖和木糖醇工艺过程中操作条件的寻优仿真研究.以产品纯度和收率作为系统分离性能指标,研究 SMB 分离性能与操作条件间的关系,以及对工艺操作条件进行预测的理论.

1 理 论

1.1 TMB 和 SMB 工艺简介

在一个四区的 TMB 系统中(见图 1),固定进料液(F)、洗脱液(D)、提取液(X)与提余液(R)的进出口位置,液相与固定相互为逆流方向实际流动,液相流出 IV 区回到 I 区,而固定相流出 I 区回到 IV 区^[1].

而 SMB 技术的核心是系统内只有液相流动,固定相在柱内保持静止.按照与液相移动同样的方向,周期性地顺序改变进料液(F)、洗脱液(D)、提取液(X)与提余液(R)的进出口位置,来模拟实现 TMB 中的固定相移动效果(见图 2).

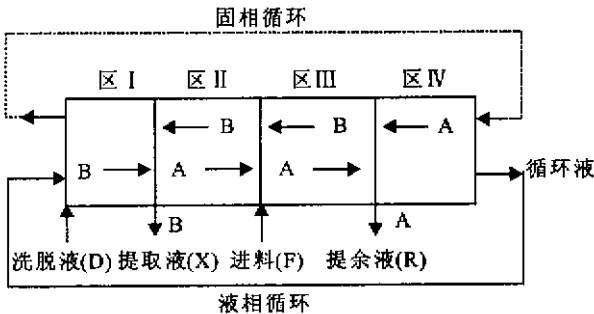


图 1 SMB 吸附分离操作原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the four-section TMB

1.2 SMB 模型

精确的 SMB 模型须考虑循环切换操作,数学关系式复杂,计算机仿真相当困难.采用基于等价的 TMB 建構技术,即把切换时间转换成固定相流

速,忽略循环口的切换,在图 1 所示的色谱柱中取微元体积进行物料平衡分析,可得到一个连续逆流吸附过程的简化平衡方程^[3,4],便于计算机仿真和优化分析.

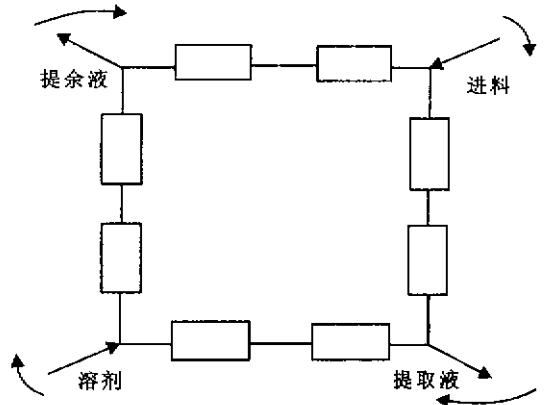


图 2 四区域 SMB 示意图

Fig.2 Sketch of SMB four zone

柱床的物料衡算方程式:

$$D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_i}{\partial x} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) u \frac{\partial q_i}{\partial x} = \frac{\partial c_i}{\partial t} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (1)$$

其中初始条件: $c_{ij} = q_{ij} = 0 \quad (t = 0)$

$$\text{边界条件: } c_{ij} = c_{ij,0} \quad \frac{\partial q_{ij}}{\partial x} = 0 \quad (x = 0)$$

$$\frac{\partial c_{ij}}{\partial x} = 0 \quad q_{ij} = q_{ij-1} \quad (x = L_j)$$

$$\text{多组分吸附平衡等温线: } q_{ij} = f_i(c_{Aj}, c_{Bj}) \quad (2)$$

节点物料平衡方程

$$\text{洗脱液进口节点: } c_{iI,0} = \frac{Q_{IV}}{Q_I} c_{iIV,L_j} \quad (3)$$

$$\text{提取液出口节点: } c_{iII,0} = c_{iI,L_j}$$

$$\text{进料液进口节点: } c_{iIII,0} = \frac{Q_{II}}{Q_{III}} c_{iII,L_j} + \frac{Q_F}{Q_{III}} c_F^i$$

$$\text{提余液出口节点: } c_{iIV,0} = c_{iIII,L_j}$$

其中 c_F^i 组分 i 在进料 F 中的质量浓度; c_{ij} 组分 i 在 j 区液相中的质量浓度; D_L 综合表观轴向分散系数; L 柱长; q_{ij} 组分 i 在 j 区液相中的质量浓度; t 时间; x 柱的轴向坐标; u 固相流速; v 液相流速; ϵ 孔隙率; A 弱吸附组分-木糖醇; B 强吸附组分-木糖; F 进料-木糖醇母液; i : 组分 ($i = A, B$); j : 区号 ($j = I, II, III, IV$).

1.3 分离性能指标

纯度、收率、溶剂耗费和生产率 4 个指标用来衡量 SMB 系统的分离性能,其中溶剂耗费和生产率指标直接与分离成本关联,而纯度和收率指标互为牵制,直接与产品质量相关联.

因此从产品质量观点看,研究操作条件的最佳

化就是得到在纯度和收率综合指标上符合实际最佳要求的分离产品. 如图 1, 弱吸附组分(A)在提余液(R)中回收, 强吸附组分(B)在提取液(X)中回收, 则分别定义纯度和收率如下:

$$B \text{ 组分的纯度: } P_B = \frac{c_X^B}{c_X^A + c_X^B} \quad \text{收率: } R_{c_B} = \frac{c_X^B Q_X}{c_F^B Q_F}$$

$$A \text{ 组分的纯度: } P_A = \frac{c_R^A}{c_R^A + c_R^B} \quad \text{收率: } R_{c_A} = \frac{c_R^A Q_R}{c_F^A Q_F}$$

其中 P : 纯度; Q : 流量; R_c : 收率; X : 提取液-木糖液; R : 提余液-木糖醇液.

2 实验

2.1 实验材料

木糖、木糖醇和木糖醇母液: 由山东省禹城市木糖醇厂提供; 色谱分离固定相: 作者合成的大孔苯乙烯骨架螯合钙树脂, 粒径 $200 \sim 300 \mu\text{m}$; 可溶性

淀粉: 上海化学试剂公司生产.

2.2 仪器

全自动模拟移动床制备色谱分离系统, 德国 Knauer 公司生产的 CSEP C916 型. 配置成 8 根柱 ($300 \text{ mm} \times 16 \text{ mm I.D.}$) 4 个区域串联的连续色谱系统. 用 4 个衡流泵分别控制进出料和各个区内的流量, 见图 2. 整个系统用 ValveChrom[®] 软件实施计算机操作控制和采样.

样品分析在安装了糖分析柱(Waters 公司生产)和示差折光检测器的高压液相色谱仪(美国 Agilent 公司生产, 1100 系列)上进行. 物化参数(柱床空隙率、吸附等温线等)在图 3 的实验装置上进行. 液体输送系统包括一台高压制备泵(日本精密科学株式会社生产, NP-LX-310(U)型); 一只带有不同环管容积的 6 通高压液相阀(Knauer 公司生产 0790 型)安装在泵的出口用于进样; $250 \text{ mm} \times 10 \text{ mm I.D.}$ 不锈钢色谱柱; 一台数显流量计(Knauer 公司生产), 用于持续监测泵的流量.

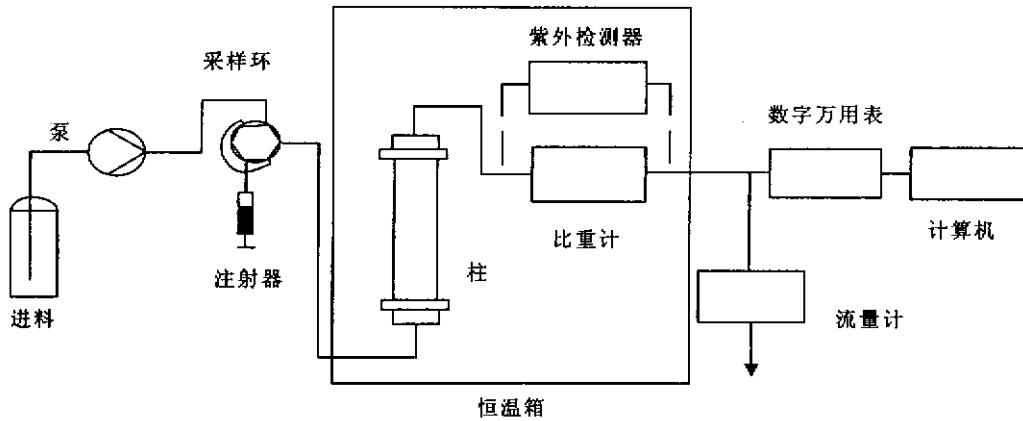


图 3 实验装置

Fig.3 Experimental setup

2.3 实验方法

柱床空隙率和柠檬酸吸附等温线的测定和计算处理使用 Datafit 7.0 程序软件包(美国 Oakdale Engineering 生产).

使用可溶性高分子淀粉作柱示踪剂床测定柱的床层空隙率, 前沿分析法测定 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时木糖和木糖醇混合物(质量浓度比 1:3)中两组分各自的吸附等温线^[5].

在 CSEP C916 型装置上连续加入木糖醇母液, 去离子水作洗脱剂, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下运行, 分离出木糖和木糖醇. 在不同操作条件下, 当 SMB 系统达到循环稳定态后, 在进出料阀门步进周期时间的当中采集提取液及提余液样品, 送高压液相色谱仪分析其中

木糖醇和木糖的质量浓度, 计算两组分各自的纯度和收率.

2.4 计算仿真

在平衡扩散理论模型(式 1~3)中, 迭代入实验测定模型参数与不同的实验操作条件, 使用有限元分析软件 Femlab(瑞典 Co Msol 公司)仿真, 得到稳态时柱内的木糖醇和木糖质量浓度分布, 用式(4)计算两组分出口液各自的纯度和收率.

在以上所有的实验和仿真计算中, 进出料阀门切换时间为 15 min , 进料木糖醇母液中木糖质量浓度为 35 g/L , 木糖醇质量浓度为 114 g/L , 总的进(出)口流量恒定取为 16 mL/min , 循环洗脱剂流量恒定取为 18 mL/min .

3 结果与讨论

3.1 模型参数

前沿分析法所获得实验数据拟合结果表明,木糖和木糖醇的竞争性吸附行为可比较准确地采用 langmuir 型吸附平衡等温线表达:

$$q_i = \frac{N_i K_i c_i}{1 + K_A c_A + K_B c_B} \quad (5)$$

其中: K_i 为组分 i 的吸附平衡常数, N_i 为组分 i 吸附相饱和物料质量浓度, $K_A = 0.0088 \text{ L/g}$, $K_B = 0.0169 \text{ L/g}$, $N_A = 194 \text{ g/L}$, $N_B = 250 \text{ g/L}$,柱孔隙率 $\epsilon = 0.38$.

3.2 进料液之间、产品出口液之间流量变化对 SMB 分离性能的影响

在色谱分离设备连续运行时,进口与出口总流量必须相等,且一般保持恒定.因此仅需研究木糖醇母液进料流量变化(去离子水洗脱液进料液流量相应改变)及木糖醇产品出口液流量变化(木糖产品出口液流量相应改变)对 SMB 分离性能的影响.

当木糖醇产品出口液流量从 2 mL/min 变化到 13 mL/min 时(进料液和洗脱液流量都保持常量,分别为 4 mL/min 和 12 mL/min),相应的纯度由 100% 逐渐降低,而收率则不断提高,直到 100% ,木糖产品液的变化恰好相反,见图 4.

当木糖醇母液进料流量从 1 mL/min 变化到 6.5 mL/min 时(木糖醇液与木糖液流量保持恒定,分别为 10 mL/min 和 6 mL/min)相应的木糖产品液和木糖醇产品液的纯度和收率都保持在 100% ,木糖醇液的纯度和木糖液的收率的范围稍大一点,而后慢慢降低.因此,增大进料流量将会降低纯度和收率,见图 5.所有实验结果与仿真曲线基本吻合.

3.3 SMB 分离性能的预测

从图 4 5 可预测到,使用计算机仿真,可以获得 SMB 系统不同区域内流量的坐标图,在其中可划分出木糖醇与木糖两组分完全分离区、仅木糖醇或木糖单组分分离区、木糖醇与木糖两组分部分分离区、两组分完全不分离等区域.利用此图可预测不同操作条件时的 SMB 系统分离性能.

在以上实验条件下,当木糖醇母液进料流量在 $1 \sim 2.3 \text{ mL/min}$ 和木糖醇产品出口液流量在 $5.6 \sim 10.3 \text{ mL/min}$ 范围内都可同时获得纯净木糖醇与木糖产品,因此在此区域内两组分的收率均可达 100% . 万方数据

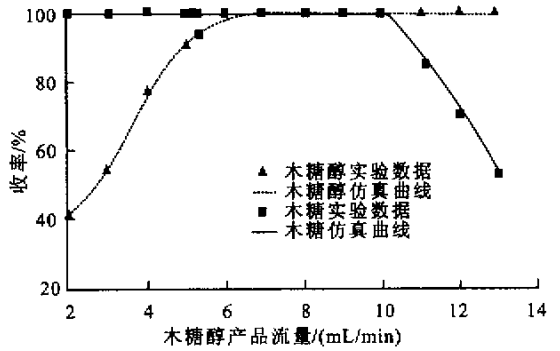
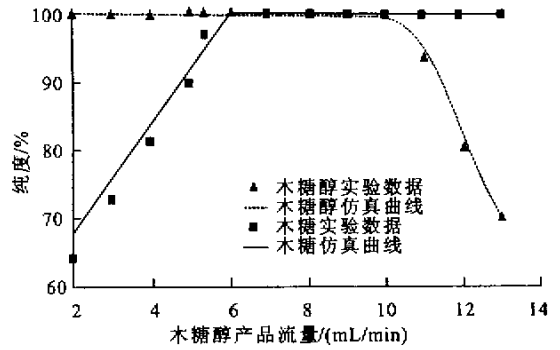


图 4 木糖醇产品液流量变化对纯度及收率的影响
Fig.4 Effect of flowrate on the purity and recovery

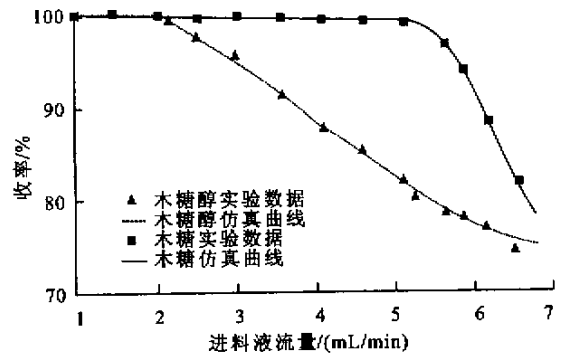
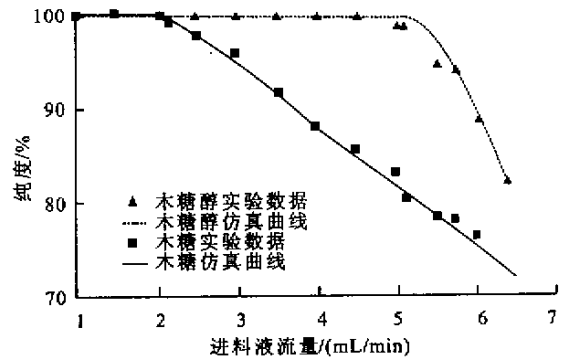


图 5 木糖醇母液进料液流量变化对纯度及收率的影响
Fig.5 Effect of the xylitol mother liquor feed flowrate on the purity and recovery

如在以上范围内选定 SMB 操作条件(见表 1), 将其代入模型后预测 SMB 循环稳定态行为, 并在 SMB 装置上进行实际的分离操作, 结果见图 6. 两者基本吻合且分离效果良好, 所得木糖醇与木糖产品液的纯度和收率均达 100%. 仿真结果与实验数据相比较, 产品质量浓度在吸附时上升稍快, 脱附时下降稍快, 这可能是由于模型中忽略了分离体系中的轴向扩散系数和传质阻力所致.

表 1 SMB 实验操作条件

Tab.1 Experimental conditions

条 件	参 数
温度/°C	60
木糖质量浓度/(g/L)	35.4
木糖醇质量浓度/(g/L)	114.6
循环流量/(mL/min)	12
进料液流量/(mL/min)	2
洗脱剂流量/(mL/min)	14
木糖流量/(mL/min)	6
木糖醇流量/(mL/min)	10
切换时间/min	15

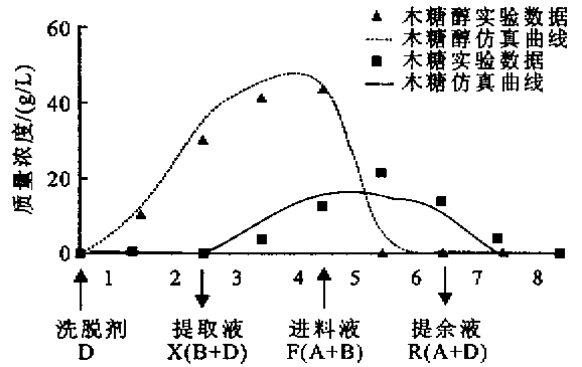


图 6 循环稳定态时 SMB 内部质量浓度

Fig.6 The internal profile of SMB in the steady state

4 结 论

利用平衡理论模型可分析和预测木糖、木糖醇 SMB 色谱分离系统操作条件对系统分离性能的影响, 可有效地指导产品分离的实验和工业化生产的优化操作以及放大设计.

参考文献

[1] BROUGHTON D B. Continuous sorption process employing fixed bed of sorbent and moving inlets and outlets[P]. USP : 2985589 , 1961-04-08 .
 [2] RUTHVEN D M. Principles of adsorption and adsorption processes[M]. New York :John Wiley , 1984 . 234 - 435 .
 [3] RUTHVEN D M. Counter-current and simulated counter-current adsorption separation process[J]. **Chem Eng Sci** ,1989 ,44 : 1011 - 1038 .
 [4] STORTI G , MAZZOTTI M ,MORBIDELLI M ,et al. Robust design of binary countercurrent adsorption separation process[J]. **AIChE J** ,1993 ,39 : 471 .
 [5] 彭奇均,徐玲,孙培冬等.柠檬酸色谱分离的动力学模拟[J]. **色谱** ,2001 ,19(1):16 - 19 .

(责任编辑:李春丽)