

三区带模拟移动床分离邻香兰素与香兰素

陈金良, 姚传义*, 卢英华

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 建立了同步及异步的三区带模拟移动床(SMB)分离邻香兰素和香兰素的数学模型, 并通过实验成功实现了二者的高纯度、高效率分离。首先确定了 SMB 系统的流动相为 $V(\text{乙醇}):V(\text{水})=35:65$, 固定相为反相 C18 硅胶。通过单组分前沿分析法测定了邻香兰素和香兰素在反相 C18 制备柱上的吸附等温线, 通过经验公式分别计算了二者的总传质系数与轴向扩散系数, 依据线性驱动力模型建立了 SMB 及 Varicol 模型。限定邻香兰素和香兰素的纯度都高于 99.5%, 洗脱液流量为 2.0 mL/min, 运用复合型法最大化进料流量, 之后对优化结果进行实验验证。优化得到 SMB 分离系统的最大处理量为 0.481 mL/min, 在此优化条件下实验得到邻香兰素和香兰素的纯度分别为 99.3% 和 99.0%; 优化得到 Varicol 分离系统最大处理量为 0.551 mL/min, 与 SMB 系统相比提高了 14.6%, 实验得到邻香兰素和香兰素的纯度分别为 99.2% 和 99.1%。

关键词: 模拟移动床; 邻香兰素; 香兰素; 异步切换; 优化

中图分类号: TQ 028

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2017)04-0492-07

香兰素(3-甲氧基-4-羟基苯甲醛)是一种广泛应用于食品添加剂、日用化学品、医药中间体、精细化学品等领域的合成香料^[1-2]。邻香兰素(2-羟基-3-甲氧基苯甲醛)常用作药物合成中间体、电镀光亮剂、化妆品等。已知文献中报道制备邻香兰素的方法比较少, 常用的一种制备方法是利用 Reimer-Tiemann 反应^[3-4], 采用愈创木酚在碱性条件下与三氯甲烷反应, 同时合成香兰素和邻香兰素。由于邻香兰素和香兰素互为同分异构体, 分子质量相同, 其解离平衡常数、沸点、溶解热等理化性质非常相近, 常规的分离方法很难实现二者的有效分离。杨渐飞等^[5]公开了一种应用于分离纯化邻香兰素和香兰素混合物的方法, 即通过真空分馏进行第一步处理, 将含有香兰素纯度较高的馏分通过甲苯进行结晶, 而含有邻香兰素纯度较高的馏分通过水、碳酸氢钠和甲醇组成的混合液进行结晶, 经高效液相色谱(HPLC)测定, 邻香兰素和香兰素的产品纯度均高于 99%, 收率为 60%~90%。季卫刚等^[6]采用由液态烷烃或石油醚与甲苯组成的混合溶剂对含有副产物(邻甲基或邻乙基香兰素)的甲基或乙基香

素粗品进行重结晶纯化, 该方法获得的甲基或乙基香兰素的产品纯度达到 99% 以上, 收率可达到 90% 以上。

模拟移动床(simulated moving bed, SMB)色谱是一种连续的色谱分离技术, 通过在流动相方向上定时地切换进出口的位置模拟实现固定相的逆流^[7]。SMB 技术起源于石油化学品行业, 用于传统分离技术(如精馏, 萃取)难以进行的同系化合物或热敏性物质的分离。因其高效的分离能力与温和的操作环境, SMB 技术广泛应用于石油化工^[8-9]、制糖^[10]、制药工业^[11]中结构相似物的分离。2000 年, Novasep 公司开发了 Varicol 技术, 通过异步切换进出口, 使得不同区带内的平均柱子数目更为灵活。Zhang 等^[12]研究证明, 在相同的设备条件下, Varicol 比 SMB 操作有着更高的分离能力。陈韬等^[13]以手性固定相为填料, 在四区带 SMB 上手性拆分甲霜灵外消旋体, 产品光学纯度都大于 99%, 处理量明显高于制备色谱, 而流动相消耗量仅为后者的 1/9。Gong 等^[14]构建了区带构型为 1/2/2/1 的四区带 SMB 技术分离愈创木酚甘油醚对映体,

收稿日期: 2016-09-14 录用日期: 2016-12-03

基金项目: 厦门市科技计划项目(3502Z20143008)

* 通信作者: cyao@xmu.edu.cn

引文格式: 陈金良, 姚传义, 卢英华. 三区带模拟移动床分离邻香兰素与香兰素[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2017, 56(4): 492-498.

Citation: CHEN J L, YAO C Y, LU Y H. Three-zone simulated moving bed for separation of *o*-vanillin and vanillin[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2017, 56(4): 492-498. (in Chinese)



通过 Varicol 技术节约了 1/6 的填料,在本课题组已有的研究^[15]中,详细讨论了 Varicol 的切换策略,提出了一种新的基于相对切换时间的优化方法,与传统的闭环四区带 SMB 相比,三区带 SMB 舍去了区带Ⅳ到区带Ⅰ的流动相回流操作,可以有效地避免操作过程中回流流动对区带Ⅰ的污染,同时也便于仿真模拟该分离过程^[16]。

本研究提出应用三区带 SMB 技术分离邻香兰素与香兰素,同时研究了异步三区带 SMB 技术在该分离体系中的应用,首先通过数值计算模拟了上述分离过程,并对该模型的操作条件进行了设计与优化;利用实验室自行搭建的三区带 SMB 分离系统,对前述的操作条件进行实验验证。

1 原理

1.1 SMB 模型

本研究采用线性驱动力模型^[17-18]描述邻香兰素与香兰素在色谱柱内的动态吸附行为,溶质 i 为 A(邻香兰素)或者 B(香兰素),其在 SMB 系统中第 j 根色谱柱轴向方向 x 的传质过程由方程(1)描述:

$$\frac{\partial c_{i,j}}{\partial t} + u_j \frac{\partial c_{i,j}}{\partial x} + \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \frac{\partial q_{i,j}}{\partial t} = D_{L,j} \frac{\partial^2 c_{i,j}}{\partial x^2}. \quad (1)$$

其中: $c_{i,j}$ 和 $q_{i,j}$ 分别为第 j 根柱内液相和固相中溶质的质量浓度,g/L; ϵ_b 为色谱柱床层的空隙率; $D_{L,j}$ 为表观轴向扩散系数, cm^2/min ; u_j 为流动相的间隙流速, cm/min ,固相中的质量平衡方程为

$$\frac{\partial q_{i,j}}{\partial t} = K_{f,i} (q_{i,j}^* - q_{i,j}), \quad (2)$$

其中: $K_{f,i}$ 为总传质系数, min^{-1} ; $q_{i,j}^*$ 为固相平衡浓度,g/L,由吸附等温线 f 确定:

$$q_{i,j}^* = f_i(c_A, c_B). \quad (3)$$

在三区带 SMB 中,各个区带的流量 Q_I 、 Q_{II} 、 Q_{III} 与系统的外部流量相关,包括洗脱液流量 Q_D 、萃取液流量 Q_E 、进料液流量 Q_F 、萃余液流量 Q_R ,其关系表示为:

$$Q_I = Q_D, \quad (4)$$

$$Q_{II} = Q_I - Q_E, \quad (5)$$

$$Q_{III} = Q_{II} + Q_F = Q_R. \quad (6)$$

相应地,各个节点的组分平衡如下:

$$c_{i,1}^{\text{in}} = c_{i,D} = 0, \quad (7)$$

$$c_{i,2}^{\text{in}} = c_{i,1}^{\text{out}} = c_{i,E}, \quad (8)$$

$$c_{i,3}^{\text{in}} = \frac{Q_{II} c_{i,2}^{\text{out}} + Q_F c_{i,F}}{Q_{III}}, \quad (9)$$

$$c_{i,3}^{\text{out}} = c_{i,R}. \quad (10)$$

其中,上标 in 和 out 分别表示进口和出口,下标 D、E、F、R 分别表示洗脱液、萃取液、进料液和萃余液。

1.2 吸附等温线

邻香兰素与香兰素在液相中的浓度 c 与固相中的平衡浓度 q^* 之间的关系可以通过竞争性 Langmuir 吸附等温线描述^[17]:

$$q_i^* = \frac{H_i c_i}{1 + b_A c_A + b_B c_B} \quad (i = A, B). \quad (11)$$

其中: H_i 为溶质 i 的亨利系数, $H_A > H_B$; b_A 和 b_B 为吸附平衡常数,吸附等温线中的参数可以通过最小二乘法非线性拟合实验数据得到。

1.3 轴向扩散系数与总传质系数的估算

依照 Chung 等^[19]提出的经验公式估算轴向扩散系数 D_L :

$$Pe = \frac{L}{\epsilon_b d_p} (0.2 + 0.011 Re^{0.48}). \quad (12)$$

其中: $Re = u \rho \epsilon_b d_p / \eta$,为雷诺准数; $Pe = uL / D_L$,为 Peclet 准数; L 为柱长; d_p 为填料颗粒直径; ρ 和 η 分别为流动相的密度和黏度。

依据如下公式^[17]计算总传质系数 $K_{f,i}$:

$$\frac{1}{k'_0 K_{f,i}} = \frac{\epsilon_b}{1 - \epsilon_b} \left(\frac{d_p}{6k_{f,i}} + \frac{d_p^2}{60\epsilon_p D_{p,i}} \right). \quad (13)$$

其中: ϵ_p 为颗粒内部的孔隙率; $k'_0 = \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} H_i$,为无限稀释下溶质的保留因子; $D_{p,i}$ 为颗粒内部的扩散系数^[17], cm^2/min ; $k_{f,i}$ 为膜传质系数, cm/min 。

$$D_{p,i} = \left(\frac{\epsilon_p}{2 - \epsilon_p} \right)^2 \frac{D_{m,i}}{\epsilon_p}, \quad (14)$$

其中 D_m 为布朗扩散系数, cm^2/min ,可通过如下公式^[17]计算:

$$D_m = 7.4 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{\psi_B M_B T}}{\eta_B V_A^{0.6}}. \quad (15)$$

其中: V_A 为溶质的临界摩尔体积, cm^3/mol ,可以通过基团贡献法^[20]计算; M_B 为溶剂的摩尔质量,g/mol; η_B 为溶剂的黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; ψ_B 为溶剂的缔合系数,对于非极性溶剂取值为 1,乙醇为 1.5,甲醇为 1.9,水为 2.6; T 为温度,K,水混合溶剂的 M_B 、 ψ_B 根据如下公式^[17]计算:

$$M_B = X_{\text{org}} M_{\text{org}} + X_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (16)$$

$$\psi_B = X_{\text{org}} \psi_{\text{org}} + X_{\text{H}_2\text{O}} \psi_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (17)$$

其中 X 为摩尔分数,下标 org 和 H_2O 分别表示有机溶剂和水。

膜传质系数 $k_{f,i}$ 可通过如下公式^[21]计算:

$$k_{f,i} = 1.09 \left(\frac{D_{m,i}}{\epsilon_b d_p} \right)^{2/3} u^{1/3}. \quad (18)$$

2 实 验

2.1 材 料

香兰素(纯度 > 99.5%)、邻香兰素(纯度 > 99%)、乙醇(分析纯)和硫脲(分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司;溶剂水为实验室自制的二次蒸馏水.SMB 系统流动相为 V(乙醇):V(水)=35:65,使用前超声 30 min 脱气.

2.2 SMB 系统

实验室自行搭建的 SMB 系统主要包括 4 根制备色谱柱、3 个恒流泵、4 个电磁阀、4 个单向阀、4 个单片机控制器和若干连接管路,形成开环的 4 柱三区带 SMB 系统,通过计算机设置的控制程序实现定时切换,每经过一个切换时间,通过电子阀切换实现各个端口在流动相方向上移动一个柱子单位.制备色谱柱规格为内径 10 mm、长 150 mm,填料为平均粒径 75 μm 的反相 C18 硅胶,购自青岛海洋化工有限公司;SMB 系统构型如图 1 所示.整个 SMB 系统置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温系统中.

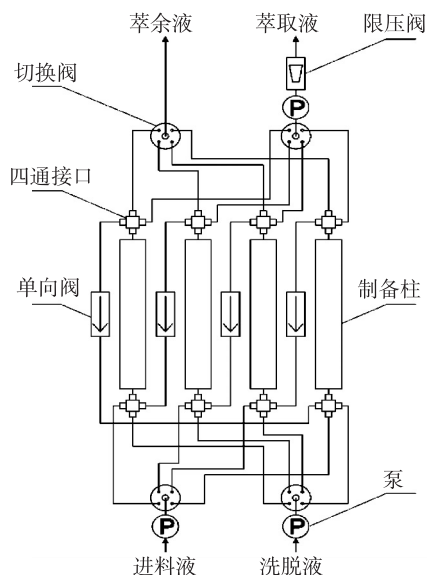


图 1 三区带 SMB 系统

Fig. 1 Three-zone SMB system

2.3 产品纯度的 HPLC 分析

分离产品纯度的检测使用自行搭建的 HPLC 系统,检测器为 UV230 II 紫外检测器(大连依利特),色谱柱规格为内径 4.6 mm、长 150 mm,填料为平均粒

径 10 μm 的反相 C18 硅胶,流动相为 V(乙醇):V(水)=35:65,流量 0.5 mL/min,柱温 25 $^{\circ}\text{C}$,进样量 20 μL ,检测波长为 260 nm.

2.4 吸附等温线的测定

本研究通过单组分前沿分析法得到邻香兰素和香兰素的吸附平衡数据,流动相为已知浓度的邻香兰素或香兰素,得到相应的穿透曲线计算对应的固定相中的溶质浓度.

3 结果与讨论

3.1 模型参数

以 35% (体积分数,下同)乙醇水溶液配置 0.1 g/L 的硫脲样品,通过测定其保留体积来计算制备柱的总空隙率 ϵ_T .进样量为 20 μL ,测定不同流量 Q 下硫脲的保留时间 t_0 ,流量范围为 1.2~2.0 mL/min.流量与保留时间之间的关系如下:

$$t_0 = \epsilon_T \frac{\pi D^2 L}{4} \frac{1}{Q}, \quad (19)$$

其中 D 为制备柱的直径.通过 t_0 与 $1/Q$ 之间的线性关系得到总空隙率 $\epsilon_T = 0.675$.青岛海洋化工有限公司提供的填料颗粒的孔隙率 ϵ_p 为 0.41,通过式(20)得到制备柱的床层空隙率 ϵ_b 为 0.45.

$$\epsilon_T = \epsilon_b + (1 - \epsilon_b) \epsilon_p. \quad (20)$$

根据式(12)计算轴向扩散系数 D_L ,发现 D_L 的值与流量基本呈线性关系,回归可得:

$$D_L = 0.0474Q. \quad (21)$$

邻香兰素与香兰素的总传质系数通过式(13)计算,得到不同流速下各自的总传质系数,如图 2 所示,发现总传质系数受流量变化的影响很小,在本次实验的流量范围内,可以近似地取一个平均值代替.邻香兰素与香兰素的总传质系数分别为 4.0 和 7.9 min^{-1} .

通过单组分前沿分析实验得到了邻香兰素和香兰素的吸附数据,通过最小二乘法非线性拟合,如图 3 所示,得到邻香兰素与香兰素单组分的吸附等温线方程为:

$$q_A^* = \frac{3.360c_A}{1 + 0.1616c_A}, \quad (22)$$

$$q_B^* = \frac{1.696c_B}{1 + 0.0816c_B}. \quad (23)$$

邻香兰素与香兰素互为同分异构体,可以用竞争性的 Langmuir 吸附等温线模型来描述双组分情况下的吸附行为:

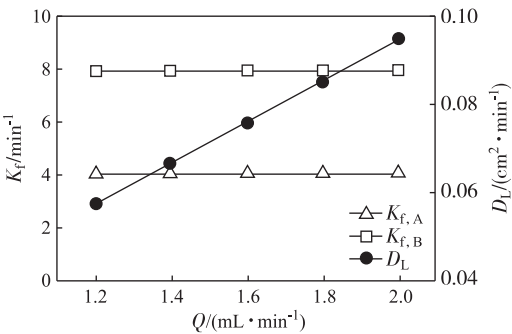


图 2 邻香兰素与香兰素的总传质系数和轴向扩散系数与流量的函数关系

Fig. 2 Lumped mass transfer coefficient and axial diffusion coefficient of *o*-vanillin and vanillin as functions of flowrate

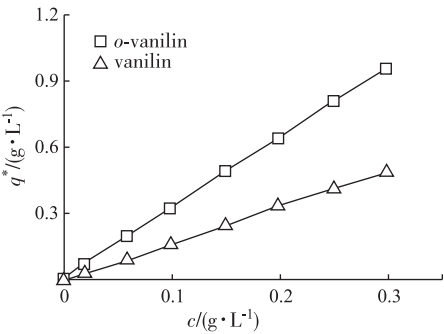


图 3 邻香兰素与香兰素的吸附等温线

Fig. 3 The adsorptions isotherms of *o*-vanillin and vanillin

$$q_A^* = \frac{3.360c_A}{1 + 0.1616c_A + 0.0816c_B}, \tag{24}$$

$$q_B^* = \frac{1.696c_B}{1 + 0.1616c_A + 0.0816c_B}. \tag{25}$$

3.2 三区带 SMB 系统分离邻香兰素与香兰素

三角形理论^[22-23]常用于 SMB 操作条件的设计,通过待分离物质的进样浓度和吸附等温线方程唯一确定的一个 $m_{II}-m_{III}$ 的完全分离区域.参数 m_j 为区带 j 中的流动相与固定相的流率比,定义如下:

$$m_j = \frac{Q_j t_s - V \epsilon_b}{V(1 - \epsilon_b)}, \tag{26}$$

$$Q_F = \frac{(m_{III} - m_{II})V(1 - \epsilon_b)}{t_s}, \tag{27}$$

其中, Q_j 为区带 j 的流量, V 为制备柱的空管体积, t_s 为切换周期.

根据式(24)和(25),以及待分离邻香兰素与香兰素的进样质量浓度为 $c_{A,F} = c_{B,F} = 0.3 \text{ g/L}$,由此确定的三角形完全分离区域如图 4 所示.图中由 a, b, r 和 w 点围成一个近似的三角形区域,即为完全分离区域.综合考虑生产能力和稳定性,选择了与直线 ab 平行

的 5 个点 P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 进行 SMB 分离实验,实验区带构型为 $[1, 1, 2]$,固定区带 I 的流量 Q_I 为 2.0 mL/min ,根据三角形理论, $m_I > H_A$,计算得到 $t_s > 13.5 \text{ min}$,选取 $t_s = 14.0 \text{ min}$.根据式(26)和(27)得到各个操作点对应的萃取液流量 Q_E 和进料液流量 Q_F .各个操作点的具体操作参数、相应的模拟分离纯度以及实验结果列于表 1 操作 1~5.

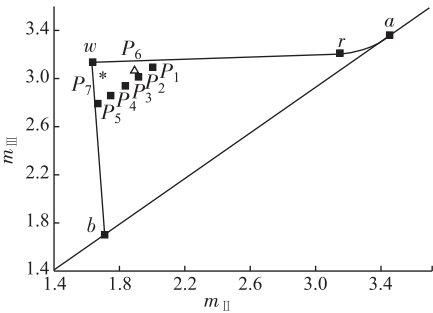


图 4 $m_{II}-m_{III}$ 确定的完全分离区域及设计的操作点

Fig. 4 The complete separation region and operating points in the $m_{II}-m_{III}$ plane

首先,从最终分离的产品纯度上看,数值模拟的结果能够很好地与实验符合.其次,所选取的这 5 个操作点都满足三角形理论,但是并未得到高纯度的分离,尤其萃余液产品的纯度 P_R 只达到 $93.3\% \sim 94.0\%$,这主要是由于三角形理论没有考虑传质阻力和轴向扩散对分离过程的影响.按照三角形理论的推论结果,通过减小区带 II、III 的流量来减小 m_{II} 与 m_{III} ,能够使得萃取液产品的纯度 P_E 降低,萃余液产品的纯度 P_R 提高.固定 Q_I, Q_F, t_s 的值,通过增大 Q_E 来减小区带 II、III 的流量.从数值模拟和实验的结果来看,随着 m_{II}, m_{III} 减小, P_E 持续显著降低,与三角形理论的解释符合,但是 P_R 提高到 93.8% 后基本没有变化.这是由于区带 I 为 SMB 系统的柱子再生区,若 m_I 取值过小,区带 I 得不到彻底再生.到了切换时间区带 I 中柱子切换到区带 III,残余的保留能力强的组分邻香兰素就会降低萃余液产品的纯度.因此,不论怎么调节 m_{III} 的值,萃余液产品的纯度都不会得到明显改善.另一方面若 m_I 取值过大,由式(26)和(27)可以得到 t_s 取值会较大, Q_F 会比较小,生产能力比较低.可以看出,虽然三角形理论可以很方便地设计 SMB 操作参数,但是并不够精确,尤其在传质阻力和扩散的影响比较明显的情况下.

由于所建立的数学模型能够很好地预测实验结果,因此可以通过优化这个数学模型得到分离邻香兰素与香兰素的最佳操作参数.本研究应用复合型

法^[15],固定 $Q_I=2.0\text{ mL/min}$, Q_E 、 Q_F 、 t_s 为需要优化的决策变量.目标函数为最大化 Q_F ,同时限定 2 个分离产品的纯度都要高于 99.5%.应用时空守恒元解元法求解模型方程^[24].优化问题如下:

$$\max Q_F[Q_E, Q_F, t_s],$$

(28)

限制条件为 $P_E, P_R \geq 99.5\%$.

(29)

对于 4 柱三区带 SMB,区带构型有 3 种情况,分别为 $[1,1,2]$ 、 $[1,2,1]$ 、 $[2,1,1]$,对这 3 种构型下的 SMB 分离邻香兰素与香兰素的操作条件都进行了优化.构型为 $[1,1,2]$ 时的优化结果最好,最大 Q_F 为 0.481 mL/min.对上述得到的优化操作参数进行了实验验证,具体的优化参数及实验结果见表 1 中操作 6,其中邻香兰素产品纯度达到 99.3%,收率 99.1%,香兰素产品纯度达到 99.0%,收率 99.8%.进料液以及分离后 2 个产品纯度分析的 HPLC 检测结果如图 5 所示.对比已有的邻香兰素与香兰素纯化方法^[5-6],SMB 不需使用有毒有机溶剂或者高温精馏处理,操作环境温和,同样可以实现这 2 个同分异构体的高纯度纯化,同时二者收率都高于 99%.

3.3 异步三区带 SMB 系统分离邻香兰素与香兰素

通过异步切换 SMB 系统中的各个端口,使得各个区带内的柱子分配更为灵活,能够在一定程度上提高 SMB 的分离性能.在本课题组过去的研究^[15]中,提出了一种系统的基于相对切换时间的方法来设计异步 SMB 的操作参数.本研究应用此方法优化设计异步的 4 柱三区带 SMB 操作参数.对于三区带系统,有如下的相对切换时间的定义:

$$\delta x = \delta t_E - \delta t_D,$$

(30)

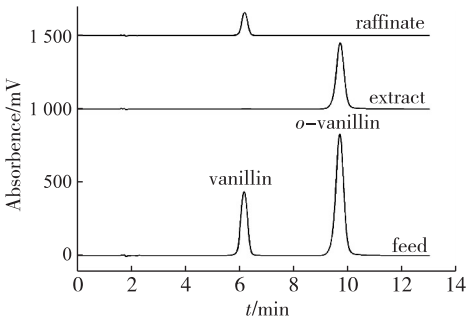


图 5 原料液、萃取液及萃余液的液相色谱图
Fig. 5 Chromatogram of feed, extract and raffinate

$$\delta y = \delta t_F - \delta t_E.$$

(31)

这里 $\delta t_k = t_k / t_s$ ($k = D, E, F$) 为端口 k 的切换时间相对于切换周期 t_s 的无因次化.所有的 δt_k 都在 $[0, 1]$ 范围内取值.为简单起见,定义向量 $\delta t = [\delta t_D, \delta t_E, \delta t_F]$;初始区带构型为 $N^0 = [N_I, N_{II}, N_{III}]$, N_j 为初始时区带 j 内的柱子数目.那么一个切换周期中,区带 j 内的平均构型 $\bar{N} = [\bar{N}_I, \bar{N}_{II}, \bar{N}_{III}]$ 与相对切换时间的关系如下:

$$\bar{N}_I = N_I - \delta x,$$

(32)

$$\bar{N}_{II} = N_{II} - \delta y,$$

(33)

$$\bar{N}_{III} = N_{III} + \delta x + \delta y.$$

(34)

在一个切换周期内,每个端口只允许切换一次,因此 $\delta x, \delta y, \delta x + \delta y$ 只能在 $[-1, 1]$ 之间取值.因为本研究中 SMB 系统只包含 4 根柱子,当初始区带构型为 $N^0 = [1, 1, 2]$ 时,为了保证 3 个区带在任意时刻都存在, $\bar{N}$ 必须大于或等于 1.因此 $\delta x, \delta y, \delta x + \delta y$ 只能在 $[-1, 0]$ 之间取值.

应用复合型法优化异步三区带 SMB 分离邻香兰

表 1 不同操作点的模拟与实验结果

Tab. 1 The results of simulation and experiment for different operating points

操作	操作点	区带构型	t_s/min	流量/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)			纯度/%			
				Q_I	Q_E	Q_F	P_E^{sim}	P_R^{sim}	P_E^{exp}	P_R^{exp}
1	P_1	$[1, 1, 2]$	14.0	2	0.705	0.518	99.7	94.0	99.2	93.3
2	P_2	$[1, 1, 2]$	14.0	2	0.742	0.518	99.5	94.4	98.9	93.8
3	P_3	$[1, 1, 2]$	14.0	2	0.779	0.518	99.1	94.4	98.5	93.9
4	P_4	$[1, 1, 2]$	14.0	2	0.816	0.518	98.2	94.3	97.5	93.8
5	P_5	$[1, 1, 2]$	14.0	2	0.853	0.518	96.7	94.3	96.1	94.0
6	P_6	$[1, 1, 2]$	16.0	2	0.912	0.481	99.5	99.5	99.3	99.0
7	P_7	$[1, 10, 1.27, 1.63]$	15.8	2	0.976	0.551	99.5	99.5	99.2	99.1

注:sim 表示模拟值,exp 表示实验值; P_E 和 P_R 分别为萃取液和萃余液产品的纯度,即对应的邻香兰素和香兰素的纯度.

素与香兰素过程,固定 $Q_I = 2.0 \text{ mL/min}$, $N^0 = [1, 1, 2]$,对 $Q_E, Q_F, t_s, \delta x, \delta y$ 进行优化,目标函数为最大化 Q_F ,同时限定 2 个分离产品的纯度都要高于 99.5%,具体优化问题如下:

$$\max Q_F[Q_E, Q_F, t_s, \delta x, \delta y], \quad (35)$$

$$\text{限制条件为 } P_E, P_R \geq 99.5\%,$$

$$-1 \leq \delta x, \delta y, \delta x + \delta y \leq 0. \quad (36)$$

优化的结果为: $Q_E = 0.976 \text{ mL/min}$, $Q_F = 0.551 \text{ mL/min}$, $t_s = 15.8 \text{ min}$, $\delta x = -0.10$, $\delta y = -0.27$. 此时平均构型 $\bar{N} = [1.10, 1.27, 1.63]$. 各个端口具体的切换时间可以通过计算得到: $\delta t_0 = [0, \delta x, \delta x + \delta y] = [0, -0.10, -0.37]$, $\delta t = \delta t_0 + [1, 1, 1] = [1, 0.90, 0.63]$.

对上述优化得到的异步 SMB 的操作参数进行了实验验证,操作参数及实验验证结果列于表 1 中操作 7. 邻香兰素产品纯度为 99.2%,收率为 99.5%,香兰素产品纯度为 99.1%,收率为 99.0%. 对比同步 SMB 的优化结果,产品纯度基本相当,进料液流量从 0.481 mL/min 提高到了 0.551 mL/min,在不需要增加设备投入和溶剂消耗的情况下,处理量增大了 14.6%.

4 结 论

以反相 C18 硅胶为固定相,35%乙醇水溶液为流动相,构建了三区带 SMB 系统连续分离邻香兰素与香兰素的方法.通过单组分前沿分析法测定 2 个待分离物质的吸附平衡数据,经过非线性拟合后得到了相应的 Langmuir 吸附等温线方程.通过经验公式计算得到该体系的模型参数.首先采用了三角形理论设计合理的操作参数,发现在满足三角形理论的情况下得到的操作参数,并不能实现邻香兰素与香兰素的高纯度分离.原因是三角形理论忽略了传质阻力和扩散对分离过程的影响.因此本研究采用复合型法优化建立的数学模型,该数学模型包含了传质阻力以及扩散的影响.

在同步操作的 SMB 系统中,限定产品纯度都为 99.5% 情况下,得到最大化进料液流量为 0.481 mL/min. 验证实验的结果为萃取液产品纯度为 99.3%,萃余液产品纯度为 99.0%. 在异步操作的 SMB 系统中,同样限定产品的纯度为 99.5%,得到最大化进料液流量为 0.551 mL/min,相比于同步操作,在不增加设备投入及溶剂消耗的情况下,进料液流量增大了 14.6%. 验证实验的结果为萃取液产品纯度为 99.2%,萃余液产品纯度为 99.1%.

参考文献:

- [1] 杨文文,吴秋林,唐鸿志,等.“香料皇后”:天然香兰素生物合成的研究进展[J].微生物学通报,2013,40(6):1087-1095.
- [2] FACHE M, BOUTEVIN B, CAILLOL S. Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(1):35-46.
- [3] 贺旻.Reimer-Tiemann 反应的研究及其应用[J].大连大学学报,1992,13(4):75-79.
- [4] 李中柱,邹瑛.Reimer-Tiemann 反应合成香草醛[J].化学世界,1991(1):18-19.
- [5] 杨渐飞,杨亚圣,周联波,等.一种邻位香兰素和香兰素混合物的分离纯化方法:CN102718640A [P].2012-10-10.
- [6] 季卫刚,文泽平,赵华文,等.甲基或乙基香兰素的精制方法:CN101838188A [P].2010-09-22.
- [7] YU Y, WOOD K R, LIU Y A. Simulation and comparison of operational modes in simulated moving bed chromatography[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(46):11576-11591.
- [8] GONCALVES J C, RODRIGUES A E. Simulated moving bed reactor for *p*-xylene production: adsorbent and catalyst homogeneous mixture[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 258:194-202.
- [9] GONCALVES J C, RODRIGUES A E. Simulated moving bed reactor for *p*-xylene production: dual-bed column[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2016, 104:75-83.
- [10] 雷光鸿,姜毅,魏承厚,等.模拟移动床色谱分离蔗糖提取制备 L-阿拉伯糖和 D-木糖的研究与应用[J].食品科技,2015(3):214-217.
- [11] LI M, BAO Z, XING H, et al. Simulated moving bed chromatography for the separation of ethyl esters of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid under non-linear conditions [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1425:189-197.
- [12] ZHANG Z, MAZZOTTI M, MORBIDELLI M. Multiobjective optimization of simulated moving bed and Varicol processes using a genetic algorithm[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 989(1):95-108.
- [13] 陈韬,陈贤铭,徐俊辉,等.模拟移动床色谱法拆分甲霜灵对映体[J].色谱,2016,34(1):68-73.
- [14] GONG R, LIN X, LI P, et al. Experiment and modeling for the separation of guaifenesin enantiomers using simulated moving bed and Varicol units[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1363:242-249.
- [15] YAO C, TANG S, YAO H M, et al. Study on the

- number of decision variables in design and optimization of Varicol process[J]. Computers & Chemical Engineering, 2014, 68: 114-122.
- [16] MUN S. Strategy of rearranging the port locations in a three-zone simulated moving bed chromatography for binary separation with linear isotherms [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1230(18): 100-109.
- [17] GUIOCHON G, SHIRAZI S G, KATTI A M. Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography [M]. New York: Academic Press, 1994: 236-281.
- [18] LIN B, GOLSHANSHIRAZI S, GUIOCHON G. Effect of mass transfer coefficient on the elution profile in nonlinear chromatography[J]. Journal of Physical Chemistry, 1989, 93(8): 3363-3368.
- [19] CHUNG S F, WEN C Y. Longitudinal dispersion of liquid flowing through fixed and fluidized beds [J]. AIChE Journal, 1968, 14(6): 857-866.
- [20] POLING B E, PRAUSNITZ J M, O'CONNELL J P. The properties of gases and liquids[M]. New York: McGraw-Hill, 2001: 143-145.
- [21] WILLIAMSON J E, BAZAIRE K E, GEANKOPLIS C J. Liquid-phase mass transfer at low reynolds numbers [J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1963, 2(2): 126-129.
- [22] STORTI G, MAZZOTTI M, MORBIDELLI M, et al. Robust design of binary countercurrent adsorption separation processes [J]. AIChE Journal, 1993, 39(3): 471-492.
- [23] MAZZOTTI M, STORTI G, MORBIDELLI M. Robust design of countercurrent adsorption separation processes: 2. multicomponent systems [J]. AIChE Journal, 1994, 40(11): 1825-1842.
- [24] YAO C, TANG S, LU Y, et al. Combination of space-time conservation element/solution element method and continuous prediction technique for accelerated simulation of simulated moving bed chromatography[J]. Chemical Engineering & Processing, 2015, 96: 54-61.

Three-zone Simulated Moving Bed for Separation of *o*-Vanillin and Vanillin

CHEN Jinliang, YAO Chuanyi*, LU Yinghua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this study, the separation models of *o*-vanillin and vanillin with three-zone simulated moving bed (SMB) and Varicol were built. The separation of these two compounds was achieved successfully with high efficiency and high purity in the experiment. Firstly, the mobile phase of 35% (by vol.) aqueous alcohol and the stationary phase of reverse phase C18 silica gel were determined. The adsorption isotherms of these two compounds were determined with single-component frontal analysis. The lumped mass transfer coefficients and axial diffusion coefficients of *o*-vanillin and vanillin were calculated with empirical formula. Then, the SMB and Varicol models were structured based on the linear driving force model. The operation parameters were optimized for maximization of throughput using the complex method with purities of the two compounds constrained to be greater than 99.5% and the flow rate of desorbent fixed at 2.0 mL/min. The result was experimentally validated. Through optimization, the maximum throughput of SMB was 0.481 mL/min. The experimental purities of *o*-vanillin and vanillin under the optimized conditions were 99.3% and 99.0% respectively. The optimized maximum throughput of Varicol was 0.551 mL/min, which is 14.6% greater than that in SMB, with the experimental purity of 99.2% for *o*-vanillin and 99.1% for vanillin under the optimized conditions.

Key words: simulated moving bed(SMB); *o*-vanillin; vanillin; asynchronous switching; optimization