

大型液相色谱分离过程 FAD-SMT 数学模型及其数值解*

李 忠 徐清才 叶振华

(华南理工大学化学工程研究所 广州 510641)

摘要 提出大型液相色谱分离过程 FAD-SMT 数学模型,把色谱分离连续性方程转变为对流扩散方程和常微分方程组,并提出模型的数值方法,分析了数值解的稳定条件和收敛条件以及空间和时间步长的选取。实验结果表明,FAD-SMT 数学模型计算的液相色谱分离葡萄糖、果糖和分离甘露醇、山梨醇理论与实验流出曲线相吻合。灵敏度分析结果表明:相平衡常数比轴向扩散系数和总传质系数对色谱分离有较大的影响。

关键词 大型液相色谱, FAD-SMT 模型, 数值解, 葡萄糖和果糖, 甘露醇和山梨醇

1 前言

对色谱分离过程的研究通常基于两种理论方法,一种称之为离散的塔板理论^[1,2];另一种是连续的基于微观角度对液相色谱柱床层取微元段,考虑了两相间的相平衡关系和相间传质阻力并进行质量衡算而得到的以偏微分方程式表示的色谱分离过程模型,这种基于热力学、动力学和传递过程原理的数学模型将能够更准确地定量阐述色谱分离过程的机理。最近发表的有关液相色谱分离过程数学模型及其解法研究的文献^[3~8],不仅考虑液固相间传质阻力,还考虑了流体轴向返混,表明随着计算机及计算技术的发展,使人们能更实际地描述色谱柱床层内两相流不稳定的传递过程,对液相色谱分离过程进行计算机模拟,为最优化设计和控制奠定基础。通常,求解一个模型比建立一个模型要困难。目前,对于大型液相色谱分离过程数学模型及其解法仍没有较标准模式,尤其在对部分边界条件的处理上。不少研究者都假设在柱的出口端,边界条件 $\frac{\partial C_i}{\partial x} |_{x=L} = 0$ (L 为色谱柱床层的长度),Mnscar^[3]采用后差分格式求解模型,获得多组分固定床吸附理论透过曲线,Gu Tingyue 等^[4]应用有限元正交配置数值方法求解模型,获多组分固定床吸附透过曲线和色谱分离理论流出曲线,Lin Y S 等^[5]采用正交配置数值方法求解模型,从理论上分析非线性吸附等温线和吸附剂颗粒尺寸分布对液相色谱分离流出曲线的影响。然而,实际上,色谱柱出口端,液相流出物的浓度并非常数,因此边界条件 $\frac{\partial C_i}{\partial x} |_{x=L}$ 并非为零。本文提出

大型液相色谱分离过程 FAD-SMT 数学模型及其数值方法,它不需假设边界条件 $\frac{\partial C_i}{\partial x} |_{x=L} = 0$,并分析数值解的稳定条件和收敛条件,提出根据稳定条件和收敛条件及色谱柱的质量衡算确定数值计算的空间步长和时间步长。最后本文把理论计算流出曲线与实验得到的色谱分离流出曲线进行比较,并分析模型中各参数灵敏度。

2 大型液相色谱分离过程数学模型

大型液相色谱分离过程数学模型通常是由色谱柱连续性方程、液固相间质量传递速率方程和吸附相平衡关系以及初始和边界条件所组成^[7,8]。

$$u \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial C_i}{\partial t} - D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho \frac{\partial Q_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = f(C_i^*, C_i, t) \quad (2)$$

$$C_i^* = q(Q_i) \quad (3)$$

初始和边界条件:

$$C_i(0, x) = 0 \quad Q_i(0, x) = 0 \quad (4)$$

$$C_i(t, 0) = \begin{cases} C_{i0} & t_0 < t < t_1 \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \quad (5)$$

其中 C_i 为 i 组分的体积浓度 (g/mL), C_i^* 为 i 组分与固定相平衡的液相浓度 (g/mL), K_i 为 i 组分相平衡常数 (mL/g), Q_i 为 i 组分在固定相的平均浓度 (g/g), t 为时间 (min), u 为流体线速 (cm/min), x 为色谱柱床层轴向距离 (cm), ρ 为吸附剂重度 (g/mL)。

(3)式为相平衡关系,可以是线性或非线性吸附等温线。(2)式是液固相间质量传递速率方程,具体

* 国家自然科学基金、广东省科学基金资助项目
本文收稿日期:1994年3月9日,修回日期:1994年8月9日

(7)式,当(7)式为非线性常微分方程时,采用吉尔方法^[12]进行数值解;当(7)式为线性常微分方程时,可应用常微分方程初值问题数值解法中的改进后的Euler方法,在x轴所有网格点($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$)上求解(7)式.计算公式和步骤请参见参考文献[13].

改进后尤拉方法计算格式的截断误差为 $O(\Delta t^3)$,计算格式稳定条件是:

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial Q} \leq 0 \\ -B \frac{\partial f}{\partial X} \leq 0 \end{cases} \quad (10)$$

迭代收敛条件是:

$$\begin{cases} \left| \frac{\Delta t}{2} \cdot \frac{\partial f}{\partial Q} \right| < 1 \\ \left| B \frac{\Delta t}{2} \cdot \frac{\partial f}{\partial X} \right| < 1 \end{cases} \quad (11)$$

式中 $B = \rho(1 - \epsilon)/\epsilon$, ϵ 为色谱柱床层空隙率.

使用电子计算机对FAD-SMT模型进行数值解, Δt 和 Δx 的取值必须满足(9)式和(11)式.具体计算时,先根据(11)式选取 Δt 值,再按(9)式选取 Δx 值.应当注意,(8)式的截断误差为 $O(\Delta t^2 + \Delta x^2)$,不宜选取较大的 Δx 值,为使FAD-SMT模型数值解保持较高精度,使用计算机求解大型液相色谱分离过程FAD-SMT数学模型时,根据质量守恒原理,编制一个自动选取 Δx 的计算程序.

5 FAD-SMT模型的验证

为检验所提出的FAD-SMT数学模型,必须用色谱分离实验流出曲线数据加以验证.在本文所研究的两个体系中,相平衡关系为线性的 $Q_i = K_i C_i^*$,液固相间质量传递速率方程采用一阶线性推动力的形式表示 $dQ_i/dt = k_i(C_i^* - C_i)$,其中 k_i 为*i*组分总传质系数[mL/(min·g)].为保证数值解的稳定性和有较高的精度,本文取 $\Delta t = 0.1\text{min}$.图2,图3所示的实验曲线和理论计算的结果表明,液相色谱分

离葡萄糖、果糖和分离甘露醇、山梨醇的理论流出曲线与实验流出曲线获得很好吻合.这证明了用本文提出的大型液相色谱分离过程FAD-SMT模型及其数值计算方法能获得较准确的液相色谱分离理论流出曲线.

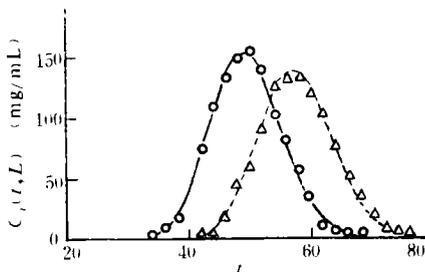


图2 色谱分离葡萄糖、果糖理论与实验的流出曲线比较

果糖:△为实验值, 为理论计算值;

$$K_f = 0.529, k_f = 1.865.$$

葡萄糖:○为实验值, 为理论计算值;

$$K_g = 0.368, k_g = 0.753.$$

$L = 93.8\text{cm}, u = 3.46$,柱径 $d = 3.17\text{cm}$,进料量70mL;下标g表示葡萄糖,f表示果糖.

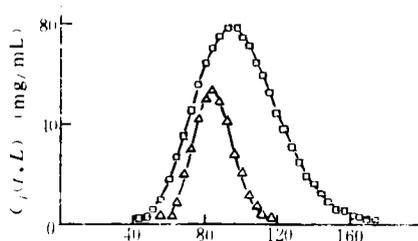


图3 色谱分离甘露醇、山梨醇理论与实验的流出曲线比较

甘露醇:△为实验值, 为理论计算值;

$$K_m = 0.6625, k_m = 3.084.$$

山梨醇:□为实验值, 为理论计算值;

$$K_s = 0.8565, k_s = 0.284.$$

$L = 62\text{cm}, u = 2$,柱径 $d = 3.17\text{cm}$,进料量70mL;下标m表示甘露醇,s表示山梨醇.

表1 热力学动力学参数 K_i, k_i 和 D_{ax} 的灵敏度分析

D_{ax}	K_s	k_s	K_m	k_m	$\beta_s(\%)$	$\beta_m(\%)$
1.03	0.8565	0.284	0.6625	3.084	0.16	0.42
1.03	1.1×0.8565	0.284	1.1×0.6625	3.084	18.14	29.19
1.03	0.9×0.8565	0.284	0.9×0.6625	3.084	20.76	32.10
1.03	0.8565	1.1×0.284	0.6625	1.1×3.084	3.08	1.18
1.03	0.8565	0.9×0.284	0.6625	0.9×3.084	3.39	1.08
1.1×1.03	0.8565	0.284	0.6625	3.084	4.73	6.40
0.9×1.03	0.8565	0.284	0.6625	3.084	5.13	7.33

6 参数的灵敏度分析

对模型中的 K_i , k_i 和 D_{ax} 进行灵敏度分析,目的是辨认这些参数对色谱分离过程影响作用大小。分别将其值波动10%,然后代入色谱分离过程数学模型,用计算机求解出液相色谱分离甘露醇、山梨醇理论流出曲线 $C_i(t, L)$,再根据相应的实验流出曲线 $C_i(t, L)_{exp}$,按(12)式计算理论值与实验值的均方根误差 $\beta_i\%$, $\beta_i\%$ 值的大小反映了参数的灵敏度的大小。式中 t_s 和 t_e 分别为色谱分离实验流出曲线的起始和终点时间。

$$\beta_i\% = \left\{ \frac{\int_{t_s}^{t_e} [C_i(t, L) - C_i(t, L)_{exp}]^2 dt}{\int_{t_s}^{t_e} C_i^2(t, L)_{exp} dt} \right\}^{0.5} \times 100\% \quad (12)$$

表1中参数灵敏度的分析结果表明,当各参数值分别上下波动10%时,吸附相平衡常数的变化所产生的均方根误差最大,其次是两相间的总传质系数和轴向扩散系数,这说明 K_i 对色谱分离的影响有较高的灵敏度,是影响分离的主要因素。

7 结论

本文提出大型液相色谱分离过程 FAD-SMT 模型假设,把色谱分离连续性方程分解为对流扩散方程和常微分方程组,提出能按已知实际操作初始和边界条件对模型进行求解的数值计算方法——联合

应用 Lax-Wendroff 差分格式数值方法和改进后的 Euler 方法之数值方法,获得液相色谱分离葡萄糖、果糖和分离甘露醇、山梨醇理论与实验流出曲线相吻合的结果。灵敏度分析结果表明相平衡常数对色谱分离流出曲线的影响大于轴向扩散系数和总传质系数。

参 考 文 献

- 1 Glueckauf E. Trans Faraday Soc, 1955;51:1540
- 2 Giddings J.C. Dynamics of chromatography. New York: Marcel Dekker, 1965; Part 1, Chapt 4
- 3 Mausour A R. Sep Sci Technol, 1989;24(12):1047
- 4 Gu Tingyue. AIChE J, 1990;36(8):1156
- 5 Lin Y S, Ma Y H. AIChE J, 1990;36(10):1569
- 6 Raghavan N S, Ruthven D.M. AIChE J, 1983;29:922
- 7 Cowan G H. Proceedings of the NATO advanced study institute on adsorption: science and technology. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1989:517
- 8 Jacobson S, Golshan Shirazi S. J Chromatogr, 1989; 484:103
- 9 李 忠. 液相色谱分离过程放大机理和数学模型研究(学位论文),华南理工大学,1991
- 10 李 忠,万家明,叶振华. 化学工程,1993;6:62
- 11 李 忠,王 玉,叶振华. 离子交换与吸附,1991;7(3): 187
- 12 徐士良. 常用算法程序集. 北京:清华大学出版社, 1992:262
- 13 关 治,陈景良. 数值计算方法. 北京:清华大学出版社,1990:247

Large Scale Liquid Chromatography FAD-SMT Model and Its Numerical Solution

Li Zhong, Xu Qingcai and Ye Zhenhua

(Chemical Engineering Institute, South China University of Technology, Guangzhou, 510641)

The paper proposes a FAD-SMT mathematical model of large-scale liquid chromatography by which a continuous equation of chromatographic separation is transformed a convection dispersion equation and a set of ordinary differential equations. The numerical method for the FAD-SMT model is established. The stability and the convergence condition of numerical solution, and the choice of time and space interval are discussed. Experimental results show that theoretical elution curves calculated by FAD-SMT model are in good agreement with experimental elution curves of chromatographic separation of glucose and fructose and separation of mannitol and sorbitol. The results of sensitivity analysis show that phase equilibrium constants are more sensitive to chromatographic elution curves than axial dispersion and lumped mass transfer coefficients.

Key words large scale liquid chromatography, FAD-SMT model, numerical solution, glucose and fructose, mannitol and sorbitol