

基于顺序式模拟移动床色谱法的两种木糖母液分离工艺比较

Comparing of two separation processes for recovering xylose mother liquor with sequential simulated moving bed technology

李洪飞 孙大庆 李良玉 于伟 张丽萍

LI Hong-fei SUN Da-qing LI Liang-yu YU Wei ZHANG Li-ping

(黑龙江八一农垦大学国家杂粮工程技术研究中心, 黑龙江, 大庆 163319)

(National Coarse Cereals Engineering Research Center, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, Heilongjiang 163319, China)

摘要:利用顺序式模拟移动床色谱(SSMB)分离设备,对木糖母液中回收木糖、阿拉伯糖和葡萄糖的两种分离工艺进行比较研究。结果表明:两组分离工艺中木糖、阿拉伯糖纯度分别达 86.30%, 88.41%, 回收率为 85.20%, 89.26%;三组分分离工艺中木糖、阿拉伯糖纯度分别达 77.73%, 79.94%, 回收率为 82.00%, 87.00%。两种分离工艺各具优势,均可有效解决木糖母液低效回收处理的难题,具有分离连续化、运行自动化和产品均一等优点。

关键词:木糖母液;顺序式模拟移动床色谱;纯度;回收率

Abstract: The two kinds of separation process for the xylose mother liquor of xylose, arabia sugar and glucose was studied which used the sequential simulated moving bed (SSMB) chromatographic separation equipment. In the optimal separation conditions of the separation process for two components, the purity of xylose and arabia sugar reached 86.30% and 88.41%, and recovery rate reached 85.20% and 89.26%. During the separation process of the three components, the purity of xylose and arabia sugar reached 77.73% and 79.94%, and the recovery rate reached 82.00% and 87.00%, respectively. Xylose mother liquor recovery processing was very difficult, the problem can be effectively solved with the two kinds of separation process which had the advantages of continuous separation, operation automation and products homogenization.

Keywords: xylose mother liquor; SSMB; purity; yield

模拟移动床技术(SMB),是由美国 UOP 公司于

20 世纪 60 年代,利用色谱吸附原理和逆流色谱分离工艺制造出的一种新型分离制备工艺及装备,由于缺少可供工艺模拟的理论模型、有效数值计算方法及相关的计算机软件,其技术成熟和快速发展则是在近 10 年^[1]。

近年,法国 NOVASEP 公司新开发了一种顺序式模拟移动床技术(SSMB),被称为第二代 SMB 技术。SSMB 是一种改进的间歇顺序操作的 SMB,在保留传统 SMB 高效分离、便于操作、利于工业化优点的同时,采用了间歇进料、间歇出料,完全解决了系统内物料的反混问题^[2];将传统 SMB 的每一步骤分解为 3~4 个子步骤,实现了更精确的控制,使各组分都在最佳调节下分离^[3];增加了可供分离中间组分流的出口,实现了三元组分的分离,大大提高了产品纯度,有效降低了成本。基于以上优势,SSMB 技术正迅速取代传统 SMB 技术,在石油化工、生物发酵、食品、医药等领域迅猛发展^[4]。

木糖母液是木糖生产中的主要副产物,其主要含有木糖、阿拉伯糖、葡萄糖等单糖。美国、日本等发达国家已开发出多种低耗、高效的回收木糖母液的方法。而在中国,木糖母液主要被用来制备焦糖色素^[5]、生产饲料酵母^[6]等低端产品,利用效率低,不但造成了资源浪费,也给环境带来了一定的污染。因此,研究一种高效、环保的木糖母液综合回收技术具有十分重要的意义^[7-9]。

目前,SSMB 技术在国外发达国家已得到较为广泛的应用,但在中国的研究和应用还处于起步阶段。试验拟利用先进的 SSMB 色谱分离设备,对木糖母液中木糖、阿拉伯糖和葡萄糖的分离回收工艺进行深入研究,旨在解决木糖母液低效利用的难题,为木糖产业的提档升级提供技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

木糖母液:鹤岗经纬糖醇有限公司;

基金项目:黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划项目(编号:UNPYST-2017112)

作者简介:李洪飞,女,黑龙江八一农垦大学助理研究员,硕士。

通信作者:张丽萍(1957—),女,黑龙江八一农垦大学教授,博士生导师,博士。E-mail:ZLP7@126.com

收稿日期:2019-05-13

其他试剂均为分析纯;

顺序式模拟移动床色谱分离设备:SSMB-6Z6L型,国家杂粮工程技术研究中心;

液相色谱仪:1200s型,美国安捷伦科技有限公司;

电导率仪:FE30K型,梅特勒-托利仪器有限公司;

发酵罐:RZY系列,南京润泽生物工程设备有限公司;

全温振荡器:HZQ-QX型,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司;

糖度计:WYT型,成都豪创光电仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 原料液的制备

(1) 两组分离原料液的制备:称取70%木糖母液50 kg,以去离子水稀释至浓度为25%,添加1%的酵母,37℃发酵24 h,添加5%的活性炭进行脱色,过滤,滤液浓缩至浓度为60%,即为两组分离原料液^[10],工艺流程见图1。

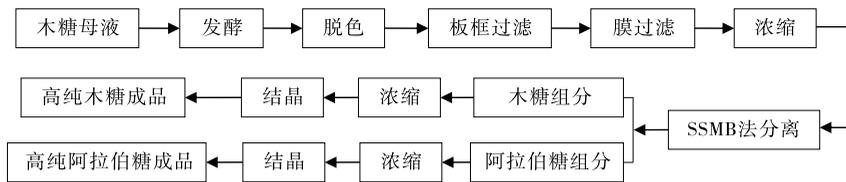


图1 两组分离工艺流程图

Figure 1 Two components separation process flow diagram

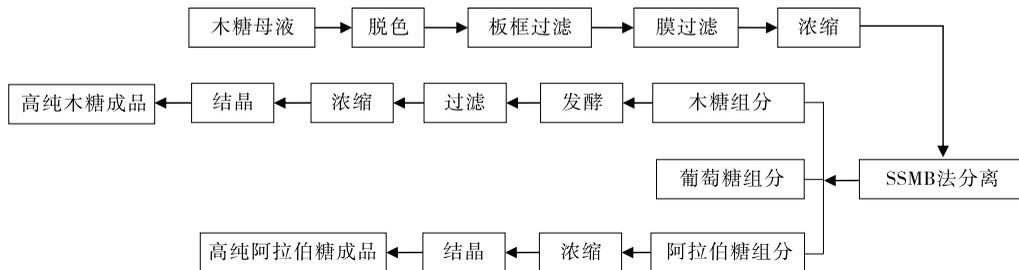


图2 三组分分离工艺流程图

Figure 2 Three components separation process flow diagram

1.3 检测方法

(1) 总糖浓度:采用糖度计法。

(2) 葡萄糖、木糖及阿拉伯糖纯度:采用高效液相色谱法^[11-12]。色谱柱为糖基柱;流动相为水;柱温75℃;流速0.6 mL/min;进样量10 μL;视差检测器。分别按式(1)~(3)计算回收率、溶剂消耗率、固定相生产率。

$$Y = \frac{\rho_1 \times V_1 \times C_1}{\rho_0 \times V_0 \times C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

Y——回收率,%;

C₁——分离后木糖(阿拉伯糖)组分总糖浓度,mg/mL;

C₀——原料液总糖浓度,mg/mL;

ρ₁——分离后木糖(阿拉伯糖)组分中木糖纯度,%;

程见图1。

(2) 三组分分离原料液的制备:称取70%木糖母液50 kg,以去离子水稀释至浓度为50%,添加1%的活性炭进行脱色,过滤,滤液浓缩至浓度为60%,即为三组分分离的原料液,工艺流程见图2。

1.2.2 分离工艺参数优化 以60%木糖母液为原料,采用SSMB色谱分离设备,设定切换时间、进料流速、解吸流速和循环流速4个主要参数,60℃下进行SSMB平衡稳定试验,每个色谱柱切换一次包括3个步骤,即循环步(S1)、解吸步(S2)、进料解吸步(S3),完成后切换到下一根色谱柱。一般色谱柱切换12次SSMB色谱系统才能达到稳定状态,此时在各出口口收集流出液,测定溶液中葡萄糖、木糖及阿拉伯糖的纯度,以木糖和阿拉伯糖纯度为指标,优化切换时间、进料流速、解吸流速及循环流速4个技术参数。

ρ₀——原料液中木糖组分浓度,%;

V₁——分离后木糖(阿拉伯糖)组分溶液体积,mL;

V₀——原料液的体积,mL。

$$SR = \frac{Q_D + Q_F}{Q_E \times C_E}, \quad (2)$$

式中:

SR——溶剂消耗率,L/g;

Q_D——解吸流速,mL/min;

Q_F——进料流速,mL/min;

Q_E——流出组分(以木糖计)流速,mL/min;

C_E——流出组分(以木糖计)平衡时浓度,g/L。

$$PR = \frac{60 \times Q_E \times C_E}{8 \times V_{\text{column}} \times (1 - \epsilon)}, \quad (3)$$

式中:

PR——固定相生产率, g/(h·L);
 Q_E——流出组分(以木糖计)流速, mL/min;
 C_E——流出组分(以木糖计)平衡时浓度, g/L;
 V_{column}——固定相体积, 950 mL;
 ε——色谱柱总空隙率, 0.360 9。

收率均达到最大值, 分别为 85.20%, 89.26%, 较前者分别提高了 4.88%, 1.91%, 而两种单糖的纯度与前者差异不显著, 依据纯度及回收率两个指标的要求, 得出 SSMB 法二组分分离木糖母液的最佳工艺条件为进料流速 35 mL/min、解吸流速 30 mL/min、切换时间 1 230 s、循环流速 30 mL/min。

2 结果与分析

2.1 二组分分离最佳工艺的确定

由表 1 可知, 木糖最高纯度为 87.53%, 在此工艺条件下得到阿拉伯糖纯度为 83.41%, 木糖及阿拉伯糖回收率分别为 80.32%, 83.35%; 当阿拉伯糖最高纯度为 88.41% 时, 木糖纯度为 86.30%, 此时木糖及阿拉伯糖回

2.2 三组分分离最佳工艺的确定

由于木糖母液单柱试验得出葡萄糖与木糖及阿拉伯糖不能完全分离, 色谱峰存在重叠部分, 因此, 木糖及阿拉伯糖纯度与回收率的最大值不可能在同一工艺条件下出现^[13-14]。由表 2 可知, 当木糖最高纯度为 77.43% 时, 阿拉伯糖纯度为 79.94%, 此时, 木糖及阿拉伯糖回收率

表 1 二组分分离操作条件和试验结果

Table 1 Two components separation operation conditions and test results

进料流速/ (mL·min ⁻¹)	解吸流速/ (mL·min ⁻¹)	切换时间 (S1+S2+S3)/s	循环流速/ (mL·min ⁻¹)	木糖组分 (木糖纯度)/%	阿拉伯糖组分 (阿糖纯度)/%	回收率/%	
						木糖	阿拉伯糖
34	30	1 455(1 000+258+197)	30	72.97	81.21	80.80	83.19
34	30	1 480(909+308+263)	30	75.65	80.50	79.40	79.10
34	30	1 418(899+280+239)	30	77.47	78.60	80.05	84.60
34	30	1 407(878+253+276)	30	78.09	79.48	81.40	84.43
33	30	1 325(842+219+264)	30	79.63	80.54	80.50	79.20
33	30	1 425(832+314+279)	30	81.74	84.07	82.59	83.37
33	30	1 272(817+207+248)	30	83.62	81.49	81.10	81.61
34	31	1 170(768+183+219)	31	79.65	85.87	82.09	85.43
35	31	1 331(743+276+312)	31	84.80	81.20	81.67	81.62
35	30	1 255(721+291+243)	30	87.53	83.41	80.32	83.35
35	30	1 230(711+280+239)	30	86.30	88.41	85.20	89.26
36	31	1 293(726+263+304)	31	77.32	72.70	79.81	79.39

表 2 三组分分离操作条件和试验结果

Table 2 Three components separation operation conditions and test results

进料流速/ (mL·min ⁻¹)	解吸流速/ (mL·min ⁻¹)	切换时间 (S1+S2+S3)/s	循环流速/ (mL·min ⁻¹)	葡萄糖组分 (木糖纯度)/%	木糖组分 (木糖纯度)/%	阿拉伯糖组分 (阿糖纯度)/%	回收率/%	
							木糖	阿拉伯糖
34	30	770(347+189+234)	30	61.28	72.05	74.27	79.83	84.16
34	30	814(410+208+196)	30	63.40	69.43	71.45	69.65	74.21
33	30	944(437+214+293)	30	62.38	73.26	70.30	78.23	78.42
39	30	871(441+184+246)	30	64.77	72.04	69.49	72.60	71.60
33	30	795(437+141+217)	30	50.76	77.43	79.94	82.00	87.00
34	30	902(419+219+264)	30	61.62	72.75	74.28	79.54	83.86
35	30	859(426+196+237)	30	63.16	73.72	71.29	73.10	73.91
34	31	849(432+146+271)	31	60.34	73.03	75.27	76.43	82.50
33	31	886(435+184+267)	31	61.90	74.80	75.20	75.03	81.64
33	30	979(437+234+308)	30	59.32	75.30	76.45	77.40	83.39
34	30	859(424+172+263)	30	64.20	72.80	74.20	72.60	74.29
39	35	887(467+123+297)	35	66.83	76.90	73.80	75.87	78.50
34	30	845(491+119+235)	30	65.30	67.00	72.40	70.67	79.23
57	37	887(491+113+283)	37	58.37	72.68	72.99	79.40	81.00
68	37	887(491+113+283)	37	70.00	75.40	80.10	75.80	79.30
69	37	887(491+113+283)	37	67.71	76.32	79.54	76.34	81.60

最高为 82.00%, 87.00%; 当阿拉伯糖最高纯度为 80.10% 时, 木糖纯度为 75.40%, 此时, 木糖及阿拉伯糖回收率仅为 75.80%, 79.30%, 比前者最高回收率分别低了 6.20%, 7.70%, 此时木糖及阿拉伯糖纯度与前者无明显差异。根据纯度、回收率两个指标的要求, 确定 SSMB 法三组分分离木糖母液的最佳工艺参数为进料流速 33 mL/min、解

吸流速 30 mL/min、切换时间 795 s、循环流速 30 mL/min。

2.3 两种分离工艺比较

为了进一步比较分析两种分离工艺的各项指标, 考察了两种分离工艺的各自优势, 将两种分离工艺的主要指标进行了比较, 结果如表 3 所示。

表 3 两种分离工艺各指标比较结果

Table 3 Two kinds of process indexes comparison results

分离工艺	纯度/%		回收率/%		日处理量/ (kg · d ⁻¹)	溶剂消耗率(以木 糖计)/(L · g ⁻¹)	固定相生产率(以木 糖计)/(g · h ⁻¹ · L ⁻¹)
	木糖	阿拉伯糖	木糖	阿拉伯糖			
二组分分离	86.30	88.41	85.20	89.26	10.08	0.111	2.29
三组分分离	77.43	79.94	82.00	87.00	7.92	0.124	1.96

由表 3 可知, 两组分分离工艺的各项指标均优于三组分分离工艺, 其木糖、阿拉伯糖纯度分别较三组分分离工艺高出 8.87%, 8.47%, 回收率高出 3.20%, 2.26%, 日处理量增加 2.16 kg/d, 溶剂消耗率降低了 10.48%, 固定相生产率提高了 1.17 倍。可能是二组分分离时原料中的葡萄糖已被发酵去除, 而三组分分离时原料中 13% 的葡萄糖色谱层对木糖和阿拉伯糖产生较强的干扰, 致使葡萄糖、木糖和阿拉伯糖三者相互之间分离度降低^[15-16], 从而导致木糖与阿拉伯糖的纯度及回收率明显下降。同时, 由于三组分的分离难度大, 为达到最佳的分离效率, 在分离工艺中应降低进料量, 增加解吸剂用量, 但会导致溶剂消耗率上升, 固定相生产率下降, 相应的日处理量也有所降低。因此, 仅从 SSMB 法分离工序来看, 两组分分离工艺的各分离性能指标均优于三组分分离工艺。

从两种生产工艺整体来看, 在原料前处理过程中, 两组分分离工艺发酵去除葡萄糖时酵母添加量比三组分分离酵母添加量超出近 61.5%, 增加了一定的生产成本。由于三组分分离后, 木糖母液中已有 61.5% 的葡萄糖被单独分离, 木糖组分中仅剩余 38.5% 的葡萄糖需要通过发酵法去除。因此, 从整体生产工艺来说, 三组分工艺在酵母使用费用上优于两组分分离工艺。

3 结论

利用 SSMB 技术对木糖母液进行了两种不同分离工艺技术的研究, 在两种分离工艺的最佳条件下, 木糖纯度均 ≥ 77%, 阿拉伯糖纯度均 ≥ 79%, 木糖回收率均 ≥ 82%, 阿拉伯糖回收率均 ≥ 87%。木糖和阿拉伯糖均可以达到回收再利用的要求, 有效地解决了木糖母液回收利用的难题。两种木糖母液回收利用工艺都可以有效地解决木糖母液低效回收处理的难题, 各有特点, 不同的木糖生产企业可以根据各自的实际情况选择不同的工艺路线, 为木糖生产企业的升级改造, 提供了强有力的技术支持。后续可进行试验优化, 两种木糖母液回收工艺的产品纯化和回收率会继续增加, 工艺成本将有所降低, 为企业带来更大的收益。

参考文献

- [1] 唐萍. CSMB 集成反应分离装备技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 8-14.
- [2] 刘宗利, 王乃强, 王明珠. 模拟移动床色谱分离技术在功能糖生产中的应用[J]. 农产品加工, 2012, 51(3): 70-77.
- [3] 袁斌, 方煜宇. 现代分离技术在发酵行业的工业化应用[J]. 发酵科技通讯, 2010, 39(4): 31-38.
- [4] 王燕平. 甘露醇制备的集成反应分离技术及实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010: 2-8.
- [5] 秦祖赠, 刘自力. 木糖母液生产酱油用高红色指数焦糖色素[J]. 中国调味品, 2007, 336(2): 54-58.
- [6] 任鸿均. 我国木糖醇—木糖工业的现状与发展趋势[J]. 化工科技市场, 2002, 46(10): 9-11.
- [7] 王秀娟, 王成福, 秦庆阳, 等. 酵母发酵法去除木糖母液中葡萄糖的研究[J]. 中国食品添加剂, 2010, 83(2): 115-118.
- [8] 王普, 虞炳钧. 木糖母液微生物脱葡萄糖及回收木糖[J]. 食品科学, 2002, 23(7): 73-76.
- [9] 李祥, 杨军盛. 木糖母液的综合利用[J]. 中国食品添加剂, 2002, 38(5): 55-57.
- [10] 王玉萍. 木糖母液的综合利用[D]. 重庆: 重庆大学, 2007: 2-3.
- [11] 蔡宇杰. 模拟移动床色谱分离木糖母液的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2002: 5-20.
- [12] 雷华杰. 从木糖母液中回收 L-阿拉伯糖的工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010: 16-17.
- [13] HILLINGSWORTH R L, HASLETT M I. Process for the preparation and separation of arabinose and xylose from a mixture of saccharides: US, 20060100423A1[P]. 2006-05-11.
- [14] 周强. 离子交换柱分离纯化木糖母液[D]. 天津: 河北工业大学, 2010: 10-19.
- [15] 赵光辉, 贺东海, 王关斌, 等. 分离木糖(醇)母液的研究[J]. 应用化工, 2005, 34(3): 182-184.
- [16] SJOMAN E, MANTTARI M, NYSTROM M, et al. Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 292(1): 106-115.