

文章编号 :1009 - 038X(2002)04 - 0372 - 04

线性条件下木糖醇母液模拟移动床色谱分离

蔡宇杰¹, 丁彦蕊², 须文波³, 孙培冬², 彭奇均²

(1. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214036; 2. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036; 3. 江南大学 信息工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:研究了木糖醇母液在模拟移动色谱上的线性分离行为及条件, 掌握了模拟移动床色谱分离木糖醇母液的一般规律, 提出了采用模拟移动床色谱分离木糖醇母液的新型工艺. 使用此技术可以得到高纯度的木糖(99.84%)和木糖醇(99.96%)产品溶液, 并大大提高了生产强度.

关键词:模拟移动床色谱; 木糖; 木糖醇; 分离

中图分类号: Q 503

文献标识码: A

Separating Mother Liquid of Xylitol with SMB Chromatography under Linear Condition

CAI Yu-jie¹, DING Yan-rui², XU Wen-bo³, SUN Pei-dong², PENG Qi-jun²

(1. School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 3. School of Information Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: A new technique was used to separation xylitol mother liquid with simulated moving bed (SMB) chromatography. The separation behavior and conditions on SMB chromatography were studied. The general law of separation xylitol mother liquid with SMB chromatography was obtained. The purity of xylose and xylitol was 99.84% and 99.96% by this technique, respectively. Also the production intensity was improved largely.

Key words: SMB chromatography; xylose; xylitol; separation

木糖醇是一种五碳糖醇, 是人和动物碳水化合物代谢的普通中间产物. 木糖醇作为多元糖醇是一种在商业应用中具有较高附加值的新产品, 它在食品、化工、医药等许多行业都有着广泛用途. 生产上一般采用木糖氢化制取, 结晶法分离, 该法最大的缺点是最终的母液中有相当一部分木糖醇无法分离, 并且效率较低.

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现代化分离技术^[1~3], 具有分

离能力强, 设备结构小, 投资成本低, 便于自动控制, 并特别有利于分离热敏性及难以分离的物系等优点, 在制备色谱技术中最适用于进行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中的一次革新, 其应用范围也不断扩大, 遍及石油、精细化工、生物、医药、食品等很多生产领域, 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. 为此, 研究了模拟移动床色谱分离木糖醇母液的工艺技术.

收稿日期 2001-12-28; 修订日期 2002-03-13.

基金项目 教育部高等学校骨干教师项目资助课题(教科司[2000-65]).

作者简介 蔡宇杰(1973-), 男, 江苏无锡人, 生化工程博士研究生.

1 材料与方法

1.1 实验材料

木糖、木糖醇和木糖酵母液均由山东禹城木糖醇厂提供,色谱分离固定相为大孔苯乙烯骨架螯合钙树脂(粒径 200 ~ 300 μm),由浙江争光树脂有限公司提供。

1.2 仪器

模拟移动床制备色谱分离系统为德国 Knauer 公司制造,CSEP C916 型,配置 8 根 300 mm × 16 mm I. D. 色谱柱的孔隙率 ε 为 0.4. 用 4 个衡流泵(K2501,Knauer 公司)分别控制进出料和各个区内的流量. 整个系统用 ValveChrom® 软件进行计算机控制和采样。

样品分析采用 Agilent 公司 1100 系列高压液相色谱仪,配糖分析色谱柱(Waters)和折光检测仪。

1.3 吸附等温线的测定

Guiochon 等对吸附等温线的确定进行了研究^[5]. 实验采用静态法测定吸附等温线,具体过程如下:称取 1 g 树脂放入 25 mL 三角瓶,加入 10 mL 一定质量浓度的样品,密封于 60 °C 下,磁力搅拌 24 h 后,测定平衡质量浓度,从而得到相应的树脂吸附量。

1.4 模拟移动床分离木糖酵母液过程

木糖和木糖醇混合液由 K2501 型恒流泵进料口连续进入 CSEP 色谱分离系统,同时洗脱液(去离子水)由图 1 所示的端口连续进入. 分离得到的木糖和木糖醇分别从提余液口和提取液口流出. 系统运行过程中各进出口以一定的切换速率沿图 1 中箭头所指方向依次移到下一柱的出口. 整个系统操作温度恒定在 60 °C。

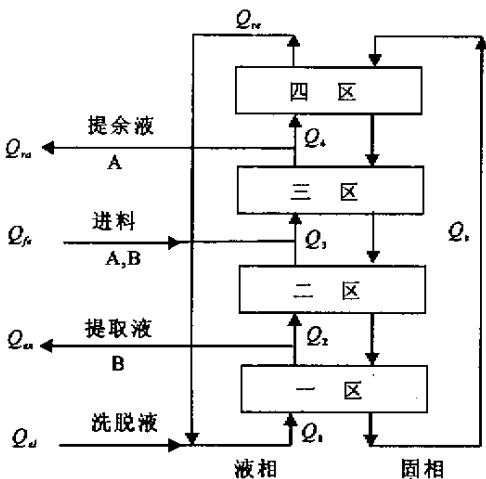


图 1 TMB 运行示意图
Fig. 1 Sketch of TMB process

2 SMB 分离的理论分析

在实际进行 SMB 操作条件优化的过程中,常常把其看作 TMB(真移动床)来运行^[2],实践证明这完全可行,并且 SMB 与 TMB 之间的操作条件是等效的. 在如图 1 所示 TMB 运行中,各物料的进出口不再是变化的,而固定相可以看作是流动相相反的方向移动. 在这个过程中,固定相的流量 Q_s 是保持不变的,通过控制 1 ~ 4 区的流量 Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 ,使得混合物分开. 图 1 中 $Q_{ra}, Q_{fe}, Q_{ex}, Q_{el}, Q_{re}$ 分别表示提余液出口的流量、进料的流量、提取液出口的流量、洗脱液的流量、循环液的流量。

在一区应将固定相清洗干净,使其不将 B 组分带入四区,因此要使 Q_1 大于组分 B 随固定相向下移动的速度. 而在二区则要使 Q_2 介于 A, B 移动速度之间,使 A 往上移动,而 B 往下移动,从而在提取液出口得到纯的 B 组分. 在三区要控制 Q_3 ,使 A 组分往上移动,而 B 向下移动,这样就可以在提余液出口得到纯的 A 组分. 在四区使 Q_4 小于 A 向下移动的速度,使其循环液中不含有 A,这样就不会污染一区。

通过以上分析可以看出,为了最终在两个出口得纯的 A, B 组分,各区流量需满足以下 4 个关系式^[6]:

$$\begin{aligned}
 \text{区 1: } & m_1 > (q_A^1/c_A^1), m_1 > (q_B^1/c_B^1) \\
 \text{区 2: } & (q_A^2/c_A^2) < m_2 < (q_B^2/c_B^2) \\
 \text{区 3: } & (q_A^3/c_A^3) < m_2 < (q_B^3/c_B^3) \\
 \text{区 4: } & m_4 < (q_A^4/c_A^4), m_4 < (q_B^4/c_B^4)
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\text{其中 } m_j = \frac{Q_j^{\text{SMB}} t^* - V_\epsilon}{V(1-\epsilon)} \tag{2}$$

式中, V 为柱的总体积, t^* 为切换时间。

各区流量的控制极为复杂,当吸附等温线为非线性时, A 个区中任一区条件的改变都将影响其它各区的分离状态. 因此,为了研究系统的分离行为,特别研究了吸附等温线为线性时($q_i = H_i C_i$, H 为亨利平衡常数, q 为固定相上组分质量浓度, c 为流动相中组分质量浓度)的情况,这样使得分析大大得到简化. 整个分离系统只需满足以下 4 个条件:

$$\begin{aligned}
 \text{区 1: } & H_B < m_1 < \infty \\
 \text{区 2: } & H_A < m_2 < H_B \\
 \text{区 3: } & H_A < m_3 < H_B \\
 \text{区 4: } & m_4 < H_4
 \end{aligned} \tag{3}$$

为保证液流方向的一致,还必须满足以下的关系式:

$$H_A < m_2 < m_3 < H_B \quad (4)$$

3 结果与讨论

3.1 吸附等温线

实验测得,当木糖(A区)、木糖醇(B区)溶液浓度分别低于 30 g/L 时,其吸附等温线为线性的,可由式(5)(6)表示.

$$q_A = 1.71 c_A \quad (5)$$

$$q_B = 4.23 c_B \quad (6)$$

其中, c 表示液相质量浓度, q 表示与液相平衡的固定相质量浓度.

3.2 SMB 分离

由式(1)~(4)可以看出,SMB中一、四区流量的控制相对来说是独立的,而二、三区的流量是相互关联的,因此可将 m_2 和 m_3 的关系用图 2 表示.

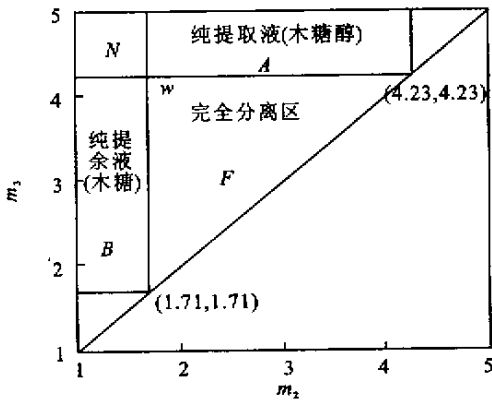


图 2 操作区域图

Fig.2 Operation area

由图 2 可以清楚地看出,当操作点落在 F 区域时,在提取液出口和提余液出口都可得到纯的产品,而当操作点落在 A 或 B 区域时,则只能在一个出口得到纯的产品.当操作点落在 N 区域时,则在两个出口都无法得到纯的产品.

很明显, $W(1.71, 4.23)$ 是最佳的操作点,这时的生产强度最大,而洗脱液的消耗量最小.但是,此点也是最不稳定的操作点,系统条件略微改变都会导致分离纯度的下降.因此,实际操作中常将操作点往内移动 10%,从而使系统有较强的抗干扰能力.表 1 给出了具体的操作条件.

在该实验条件下,最终在提余液出口得到 99.84% 的木糖,其平均质量浓度为 12.5 g/L,在提取液出口得到 99.96% 的木糖醇,其平均质量浓度为 15.6 g/L.

图 3 为当分离系统达到动态平衡时,切换周期中的柱内质量浓度分布图,图中的点为测得的柱出

口处质量浓度.从图 3 可以看出,由于整个系统内各区流量的不同,使得木糖和木糖醇分布在系统的不同部分,从而得到连续分离.

表 1 SMB 运行参数

Tab.1 Operation parameters of SMB

参 数	数 值
切换时间 t^*/min	15
体积流量 $Q_1/\text{mL}/\text{min}$	4
体积流量 $Q_2/\text{mL}/\text{min}$	2
体积流量 $Q_3/\text{mL}/\text{min}$	3.5
体积流量 $Q_4/\text{mL}/\text{min}$	0.8
体积流量 $Q_{fe}/\text{mL}/\text{min}$	1.3
体积流量 $Q_{cl}/\text{mL}/\text{min}$	3.2

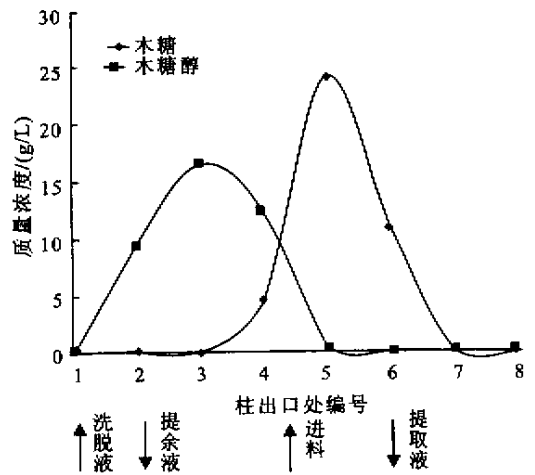


图 3 SMB 分离系统内质量浓度分布

Fig.3 Concentration distribution inside SMB

图 4,5 为提余液出口及提取液出口产物随时间的变化曲线.由图 4,5 可以看出,约经过 150 min (3 个循环周期)后,SMB 系统即可达到动态平衡.随着物料进出的切换,产物质量浓度也在周期性变化.

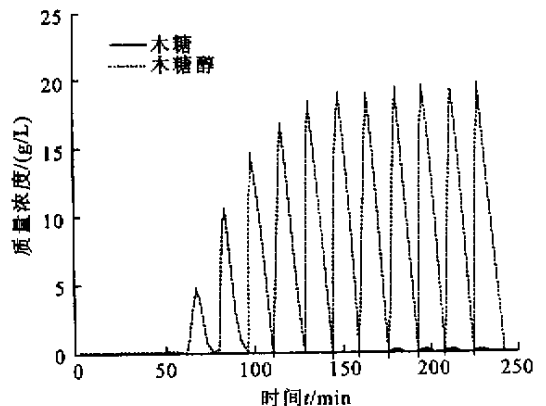


图 4 提余液出口产品质量浓度变化

Fig.4 Raffinate product concentration

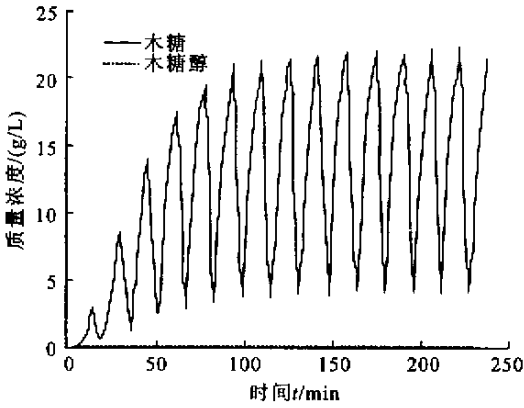


图5 提取液出口产品质量浓度变化
Fig.5 Extract product concentration

4 结 语

线性条件下的 SMB 色谱分离是最为简单的情况,通过对它进行分析研究,可以掌握 SMB 运行的规律.可以看到,线性分离的条件是很苛刻的,进料的质量浓度很低,仅有 30 g/L,需将木糖酵母液大量稀释后才能进行,因此能耗极大,在工业上不可行.所以必须提高进料质量浓度,这使得 SMB 工作在非线性条件下,操作条件的优化远比线性条件复杂.另外切换速率也将是一个优化目标,切换速率越快则生产强度会越大,所有这些工作必须借助于计算机模拟^[7,8],这有待今后进一步深入开展工作.

参考文献:

- [1] 钱永.木糖醇结晶母液的色谱研究[D].无锡:无锡轻工大学,1999.
- [2] BROUGHTON D B. Continuous sorption process employing fixed bed of sorbent and moving inlets and outlets[P]. USP: 2985589,1961-04-06.
- [3] CHING C B, RUTHVEN D M. An experimental study of a simulated counter-current adsorption system[J]. *Chem Eng Sci*, 1985,(40):877-885.
- [4] DOUGLAS M RUTHVEN, CHING C B. Counter-current and simulated counter-current adsorption separation processes[J]. *Chem Eng Sci*, 1989,(44):1011-1038.
- [5] GEORGES GUIOCHON. Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography[M]. New York:Academic Press,1994.
- [6] MACRO MAZZOTTI, GIUSEPPE STORTI, MASSIMO MORBIDELLI. Optimal operation of simulated moving bed units for nonlinear chromatographic separation[J]. *J Chromatogr A*, 1997(769):3-24.
- [7] STRUBE J, SCHMIDT-TRAUB H. Dynamic simulation of simulated-moving-bed chromatographic processes[J]. *Computers chem Engng*, 1998(22):1309-1317.
- [8] STRUBE J. Dynamic simulation of simulated moving-bed chromatographic processes for the optimization of chiral separations[J]. *J Chromatography A*, 1997,(769):81-92.

(责任编辑:李春丽)