

顺序式模拟移动色谱纯化木糖醇母液

李良玉, 孙蕊, 李朝阳, 王学群, 李洪飞, 贾鹏禹*

黑龙江八一农垦大学, 大庆 163319

摘要:以木糖醇母液为原料, 采用顺序式模拟移动色谱技术纯化木糖醇母液。在制备色谱研究的基础上, 研究顺序式模拟移动床(SSMB)技术纯化木糖醇母液的最佳工艺参数。结果表明最佳工艺参数为: 进料浓度60%, 进料量为546.00 g/h, 进水量为819.00 g/h, 循环量382.2 mL。在此条件下木糖醇出口浓度为41.2%, 纯度达到94.8%, 收率达到90.6%, 较木糖醇母液纯度提高31.12%, 本研究为木糖醇母液产业化利用奠定了实践基础。

关键词:木糖醇母液; 模拟移动色谱; 顺序式模拟移动色谱; 制备色谱

中图分类号: TS249.3

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2015.10.019

Purification of Xylitol Mother Liquid Using Sequential Simulated Moving Bed Chromatography

LI Liang-yu, SUN Rui, LI Chao-yang, WANG Xue-qun, LI Hong-fei, JIA Peng-yu*

Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China

Abstract: In this study, xylitol mother liquid was purified using simulated moving bed (SMB) chromatography. Based on the research results of single column chromatographic system, the technological parameters of SMB and sequential simulated moving bed (SSMB) for the purification of xylitol mother liquid were optimized. As a result, the optimized parameters were: 60% as feed concentration, 546.00 g/h as feed rate, 819.00 g/h as amount of water consumption and 382.2 mL as the volume of circulation. Under these conditions, the concentration of purified xylitol was 41.2% with the purity of 94.8% and the recovery was 90.6%, which was 31.12% higher than xylitol mother liquid. These findings may be useful for large scale purification of xylitol mother liquid production.

Key words: xylitol mother liquid; simulated moving chromatography; sequential simulated moving bed chromatography; preparative chromatography

模拟移动色谱(SMB)是一种新型的分离技术, 可以实现稳态、连续吸附分离, 操作连续化, 提高吸附剂的利用率, 增加原料的处理量, 提高产品的纯度。顺序式模拟移动床色谱(Sequential Simulated Moving Bed chromatography, SSMB)是在传统模拟移动床基础上的重大创新, SSMB能够工业化高效连续分离、便于操作, 完全解决了系统内物料的反混问题, 具有高分离性、高回收率、高效率、低成本、高稳定性等性能。木糖醇母液是木糖醇加工过程中的副产物, 因其木杂醇含量高, 纯度低, 粘度大, 结晶效果

极差, 不能再次利用^[1]。目前, 我国已有采用SMB技术纯化木糖醇母液的应用, 但是由于生产成本低、产品纯度不高等原因, 无法实现大规模产业化生产。在此背景下, 本研究采用国际上先进的模拟移动色谱技术纯化木糖醇母液, 旨在探索模拟移动色谱高效纯化木糖醇母液的方法, 提高糖醇行业的生产效率。

1 材料与仪器

木糖醇母液(山东禹城龙力生物有限公司); 强酸性阳离子 ZG106 Ca²⁺(杭州争光树脂有限公司); 制备色谱系统(国家杂粮工程技术研究中心); 模拟移动色谱分离实验设备 SMB-12E1.2L型(国家杂粮工程技术研究中心); 顺序式模拟移动色谱分离实验设备 SMB-6Z6L型(国家杂粮工程技术研究中心); 1200s液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公

收稿日期: 2015-7-24 接受日期: 2015-09-02

基金项目: 黑龙江省农垦总局课题(HNK125B-13-06); 黑龙江省教育厅项目(12541591); 国家农业科技成果转化资金项目(2013GB2B200144); 黑龙江省科技厅项目(GC13B602); 国家工程技术研究中心组建项目(2011FU125X07)

* 通讯作者 Tel: 86-013644699139; E-mail: jiapengyu@126.com

司);WYT 糖度计(成都豪创光电仪器有限公司)。

2 实验方法

2.1 检测方法

2.1.1 糖浓度的测定方法

采用 WYT 糖度计测定^[2]。

2.1.2 纯度测定方法

采用高效液相色谱法测定^[3,4]。色谱条件:色谱柱为糖柱,美国环球基因公司 CHO-99-9453;流动相:哇哈哈水;柱温:80 ℃;流速:0.6 mL/min;进样量:10 μL;视差检测器:天津兰博 RI2001。

2.1.3 收率的计算方法

收率计算方法按照下式进行计算:

$$\text{收率}(\%) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times C_1}{\rho_0 \times V_0 \times C_0} \times 100\%$$

式中, C_1 —分离后木糖醇组分的总糖浓度(mg/mL); C_0 —原料液总糖浓度(mg/mL); ρ_1 —分离后木糖醇组分中木糖醇的纯度(%); ρ_0 —原料液中木糖醇纯度(%); V_1 —分离后木糖醇组分溶液体积(mL); V_0 —原料液的体积(mL)。

2.1.4 分离度的计算方法

分离度(R_s)^[5]按下式进行计算:

$$R_s = 2(t_2 - t_1) / (W_2 + W_1)$$

式中, t_2 —木糖醇的保留时间; t_1 —低聚糖的保留时间; W_1 —低聚糖色谱峰峰宽; W_2 —木糖醇色谱峰峰宽。

2.2 制备色谱评价试验

用去离子水将制备色谱柱冲洗干净,在柱温 60 ℃,进料浓度 60%,进料 10 mL,流速 1.6 mL/min 条件下进行试验,以去离子水为解吸剂,每 2 min 收集

一个样品,采用 WYT 糖度计测定浓度,采用高效液相色谱测定样品中木糖醇的纯度。以管数为横坐标,干物质含量为纵坐标绘制木糖醇母液单柱洗脱曲线。

2.3 模拟移动床色谱实验工艺流程

木糖醇母液→稀释→脱色→脱盐→脱色→浓缩→模拟移动床色谱分离→浓缩→后处理

操作要点:

2.3.1 原料预处理:将木糖醇母液用去离子水进行稀释,稀释至 25% 左右,采用活性炭进行脱色,使木糖醇母液的透光率提高到 90% 以上;然后采用阴阳离子树脂进行脱盐处理,使木糖醇母液的电导率降至 20 μs/cm 以下;最后,将木糖醇母液进行浓缩,浓缩至 60%,以达到进料的要求。

2.3.2 色谱分离:将稀释好的木糖醇母液打入进料罐中,进行预热、脱气,然后直接进入 SSMB 装置进行连续分离,分离过程中要保证原料和去离子水充足,同时要及时处理流出液,防止流出液从储罐中溢出。

2.3.3 提取液木糖醇组分的后处理:将分离得到的提取液木糖醇组分进行浓缩,浓缩至 80% ~ 85%,然后进行结晶、离心、干燥最后得到结晶木糖醇成品。

2.3.4 提余液杂糖醇组分的后处理:将分离得到的提余液杂糖醇组分进行浓缩,浓缩至 70%,可以按照杂糖醇的价格销售也可以按照母液的价格进行销售。

2.4 SSMB 纯化木糖醇母液的工艺研究

采用 SSMB-6E6L 模拟移动色谱分离设备(6 根色谱柱,35 × 1000 mm),进行模拟移动色谱(SSMB)

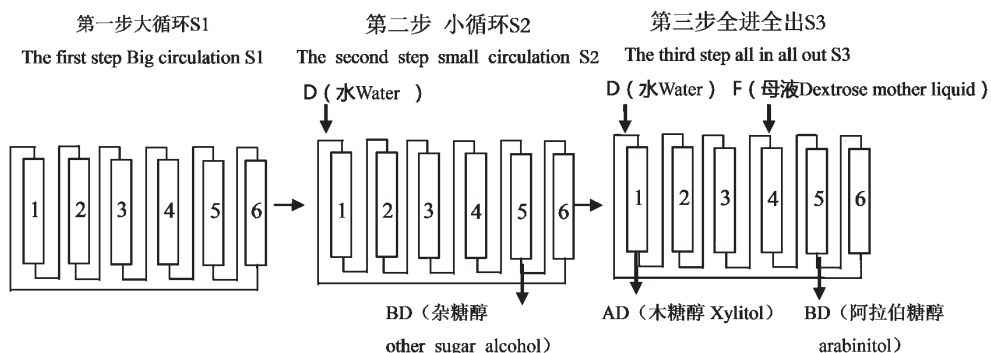


图1 SSMB 工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of SSMB

分离试验。SSMB 技术在纯化木糖醇的工艺流程中,每根色谱柱要经过三个步骤即大循环(S1)、小循环(S2)、全进全出(S3),设备运转一个周期就要经过 18 个步骤。从 1 号柱开始,在 1 号柱时第一步为大循环,物料在体系中不进不出,只是进行循环;第二步为小循环,在 1 号柱上端进解吸剂 D,在 5 号柱下端放出 BD(杂糖醇组分);第三步为全进全出,1 号柱上端进解吸剂 D,在 1 号柱下端放出 AD(木糖醇组分),在 4 号柱上端进 F(原料),在 5 号柱下端放出 BD(阿拉伯糖醇组分);然后切换到 2 号柱,所有进料与出料口也都向下移动一根柱子,依次循环下去,SSMB 工艺流程见图 1。

在制备色谱单柱评价实验的基础上,并根据物料平衡原理和 SSMB 基本原理进行 SSMB 纯化木糖醇母液工艺参数的试验设计,以纯化木糖醇的纯度和收率为指标进行优化,以达到最佳的纯化效果^[6,7]。

3 结果与分析

3.1 原料液分析结果

采用高效液相色谱对原料液进行分析,分析结果见图 2 和表 1。

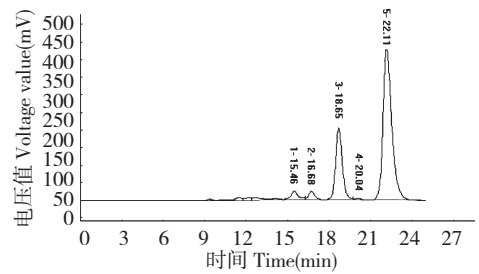


图 2 木糖醇母液原料分析图谱

Fig. 2 HPLC chromatogram of xylitol mother liquid

表 1 木糖醇母液原料分析结果

Table 1 HPLC analysis of xylitol mother liquid

序号 No.	保留时间 Retention time (min)	纯度 Purity (%)	化合物 Compound
1	15.46	6.60	杂糖醇 Other sugar alcohol
2	16.68	5.54	杂糖醇 Other sugar alcohol
3	18.65	23.56	阿拉伯糖醇 Arabinitol
4	20.04	0.62	杂糖醇 Other sugar alcohol
5	22.11	63.68	木糖醇 Xylitol

3.2 制备色谱单柱评价实验结果

木糖醇母液单柱评价试验结果见表 2,洗脱曲线图见图 3。

表 2 制备色谱试验结果

Table 2 Results of preparative chromatography evaluation experiment

管数 Tube	体积 Volume (mL)	浓度 Concentration (%)	阿拉伯糖醇纯度 Arabinitol purity (%)	木糖醇纯度 Xylitol purity (%)	杂糖醇纯度 Other sugar alcohol purity (%)	阿拉伯糖醇干物质 Arabinitol dry matter (mg)	木糖醇干物质 Xylitol dry matter (mg)	杂糖醇干物质 Other sugar alcohol dry matter (mg)
15	48.0	0.5	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	1.60
16	51.2	1.0	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	3.20
17	54.4	1.5	1.09	0.00	98.89	0.05	0.00	4.75
18	57.6	2.5	9.51	0.00	90.48	0.76	0.00	7.24
19	60.8	3.0	33.22	6.10	60.77	3.18	0.59	5.83
20	64.0	5.0	51.34	25.15	23.41	8.23	4.02	3.75
21	67.2	8.0	45.75	48.26	5.7	11.71	12.43	1.46
22	70.4	13.0	32.73	64.34	2.77	13.66	26.79	1.15
23	73.6	17.0	24.18	74.72	1.09	13.15	40.65	0.60
24	76.8	14.0	19.18	80.98	0.94	8.10	36.28	0.42
25	80.0	10.5	13.49	86.36	0.14	4.53	29.02	0.05
26	83.2	7.0	9.98	88.79	1.23	2.71	24.15	0.33
27	86.4	5.5	6.97	90.59	0.44	1.56	20.29	0.10
28	89.6	4.5	4.88	91.04	0.08	0.86	16.02	0.01

29	92.8	3.0	3.36	91.64	0	0.48	13.20	0.0
30	96.0	2.0	2.38	92.27	0.36	0.23	8.86	0.03
31	99.2	1.0	1.66	92.19	0.15	0.11	5.90	0.01
32	102.4	0.5	1.52	92.65	0.83	0.05	2.96	0.03
33	105.6	0.5	1.99	92.41	0.6	0.03	1.48	0.01

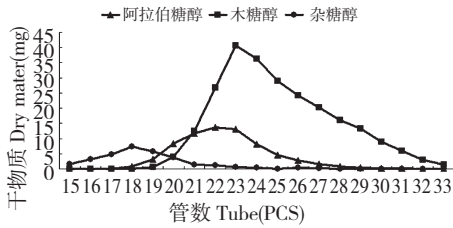


图3 洗脱曲线图

Fig. 3 Elution curve of xylitol

从表2和图3可以看出,木糖醇和杂糖醇的保留时间相差较大,通过计算分离度达到0.33,没有完全分离,但杂糖醇与木糖醇组分有分离的趋势,可以通过工艺的改变实现一部分的分离效果。因此应该加长分离距离和时间,增加洗脱进水量,并进一步优化工艺参数,已达到良好的分离效果。

3.3 SSMB 分离工艺参数优化结果

SSMB 试验纯化木糖醇母液的工艺参数及试验结果见表3。

表3 SSMB 分离操作条件和试验结果

Table 3 The optimized small scale operation parameters of SSMB

序号 No.	进料量 Feed quantity (g/h)	进水量 Water consumption (g/h)	循环量 Circulation (mL)	浓度 Concentration (%)	木糖醇纯度 Xylitol purity (%)	木糖醇收率 Xylitol yield (%)
1	346.00	546.00	345.80	42.4 ± 0.1 ^b	93.2 ± 0.1 ^d	90.1 ± 0.2 ^d
2	346.00	728.00	364.00	37.0 ± 0.3 ^f	90.2 ± 0.2 ^f	92.3 ± 0.2 ^a
3	455.00	682.50	364.00	43.8 ± 0.2 ^a	92.1 ± 0.3 ^e	90.5 ± 0.2 ^{bc}
4	455.00	910.00	318.50	42.2 ± 0.2 ^{bc}	94.2 ± 0.1 ^c	90.8 ± 0.1 ^b
5	546.00	819.00	382.20	41.2 ± 0.2 ^d	94.8 ± 0.3 ^{ab}	90.6 ± 0.3 ^{bc}
6	546.00	819.00	391.30	39.67 ± 0.3 ^e	95.3 ± 0.3 ^a	88.6 ± 0.3 ^e

注:a-f为组间的方差分析结果, $P < 0.05$ 。

Note:a-f indicated significant differences between groups, $P < 0.05$.

由表3可看出,综合考虑处理量、料水比、出口浓度、纯度和收率等指标,第5组试验的效果好于其它5组,因此确定SSMB纯化木糖醇母液的最佳分

离工艺参数为:进料浓度60%、进料量为546.00 g/h、进水量为819.00 g/h、循环量382.2 mL、此时出口浓度为41.2%,纯度达到94.8%,收率达到90.6%。

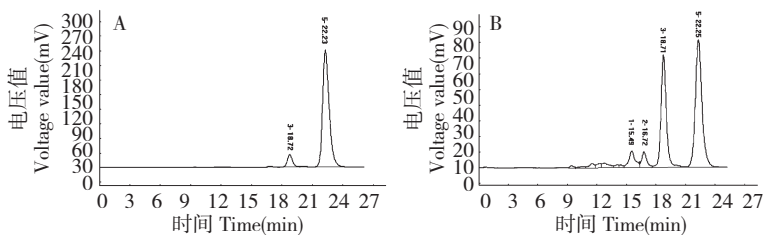


图4 木糖醇组分(AD)及阿拉伯糖醇组分(BD)的HPLC色谱图

Fig. 4 HPLC chromatograms of xylitol (AD) and arabinitol (BD)

图4为经顺序式模拟移动色谱纯化后木糖醇组分(AD)、阿拉伯糖醇组分(BD)的HPLC色谱图。AD组分中木糖醇的纯度为94.8%,BD中木糖醇的纯度为43.31%,经计算木糖醇的收率达到90.6%。

3.4 SMB与SSMB纯化木糖醇母液效果的对比分析

我们将SSMB与SMB两种分离工艺的主要指标进行对比分析,以确定SSMB与SMB分离工艺的优劣,分析结果如表4所示。

表4 SMB与SSMB试验结果比较

Table 4 Comparison of SMB and SSMB separation conditions

项目 Item	SMB	SSMB
色谱分离柱数量 Number of chromatographic columns	12	6
树脂添加量 Addition amount of resin	1.2 L	6 L
水料比 Ratio of material to water	3.0:1	1.5:1
进料浓度 Feed concentration	50%	60%
处理量 Processing capacity	1.5 kg/d	13.1 kg/d
木糖醇组分浓度 Xylitol concentration	25.5%	41.2%
木糖醇纯度 Xylitol purity	91.4%	94.8%
木糖醇收率 Xylitol yield	87.2%	90.6%

由表4可看出,SSMB分离工艺的各项指标均优于SMB分离工艺,SSMB的色谱柱数量比SMB的色谱柱少了6根,其设备投资相对减少;SSMB工艺的用水量较SMB的用水量减少了1.5倍,降低了运行成本;SSMB工艺的进料浓度和出口浓度均高于SMB工艺的进料浓度和出口浓度,增大了处理量,降低了物料浓缩成本,整体上降低了运行成本;此外,SSMB工艺的木糖醇纯度94.8%及收率90.6%均显著高于SMB工艺的91.4%和87.2%。

4 讨论与结论

在我国,模拟移动床色谱分离技术是近几年才开始应用于淀粉糖行业,目前关于该技术处理木糖醇母液的工业应用还不多,现有的技术多为传统的模拟移动床色谱技术,纯度达到91%,但是回收率只有87%,回收的成本较高不能实现产业化生产^[8]。本研究采用的SSMB技术纯化木糖醇母液,纯度达到94.8%,收率达到90.6%,均明显高于现有水平。其主要原因是SMB分离工艺采取连续进料、进解吸剂、在保证产品纯度的前提下必将降低进料量,增加解吸剂用量,致使溶剂消耗率上升,固定相生产率下降,相应的日处理量也有所降低,而SSMB分离工艺采取间歇式进料、进解吸剂,不仅解吸剂的利用率升高,出料的浓度与纯度也相对增加,同时SSMB分离设备在日处理量、运行成本、自动化程度等方面也更具优势。

本研究通过制备色谱、模拟移动色谱(SMB)和顺序式模拟移动色谱(SSMB)纯化木糖醇母液的技术研究,确定采用SSMB技术纯化木糖醇母液。最佳工艺参数为:进料浓度60%、进料量为546.00 g/h、进水量为819.00 g/h,循环量382.2 mL、此时出口浓度为41.2%,纯度达到94.8%,收率达到

90.6%,较原料纯度提高31.12%。本研究可以有效地纯化木糖醇母液,为木糖醇母液回收利用的工业化生产提供了一种高效、低耗、环保的纯化技术,为实现大规模结晶糖生产奠定了理论与实验基础。

参考文献

- Liu JW(刘建伟),Liu ZY(刘智勇),Liu ZH(刘志华). Progress on the separation techniques of xylitol from its mother liquor. *Chin Agric Sci Bull* (中国农学通报),2009,25:226-228.
- Pan BM(潘百明),Wei ZY(韦志园). Research on the production of *Eleocharis tuberosa* peel fruit wine. *Liquor-making Sci Technol* (酿酒科技),2012,11:98-101.
- Li Y(李雨). Technology of separating xylitol from xylose/xylitol mother liquor. Jinan; Shandong Institute of Light Industry (山东轻工业学院),MSc. 2012.
- Lei HJ(雷华杰). Recovery of L-arabinose from xylose mother liquor. Hangzhou; Zhejiang University (浙江大学),MSc. 2010.
- Xin CF(信成夫),Jing WL(景文利),Yu L(于丽). Production of high-purity lactulose syrup by chromatography. *Food Res Dev* (食品研究与开发),2012,10:127-130.
- Li LY(李良玉),Li HF(李洪飞),Wang XQ(王学群). Study on simulated moving bed equipment and its application in fructose separation. *Sci Technol Food Ind* (食品工业科技),2012,33:302-304.
- Cao LK(曹龙奎),Wang FF(王菲菲),Yu N(于宁). Conversion of high fructose corn syrup F₄₂ to F₉₀ with simulated moving bed by safety factor method. *Food Sci* (食品科学),2011,32(14):34-39.
- Peng QJ(彭奇均),Xu L(徐玲),Cai YJ(蔡宇杰). The optimization of chromatographic separate performance for xylitol mother liquor. *J Chem Eng Chin Univ* (高校化学工程学报),2002,16:271-274.