

连续制备色谱及其在制糖工业中的应用

方煜宇, 万红贵

(南京工业大学, 江苏 南京 210009)

摘 要:就连续制备色谱中的模拟移动床技术从工作原理、理论模型、参数确定等进行了全面论述, 并就其在制糖工业中的广泛应用的最新发展进行了详细介绍。

关键词:模拟移动床; 制备色谱; 制糖工业

中图分类号: TS244⁺.2

文献标识码: B

文章编号: 1002- 0551(2005)02- 0032- 05

0 前言

色谱分离在糖类及其衍生物生产中是一种广为应用的单元操作。在最近的二十多年里, 随着人们对色谱分离现象的深入理解, 极大地拓展了该技术的应用领域, 涉及了制糖工业中的糖浆脱色, 杂质去除以及组分分离等^[1]。

色谱技术依据分离机制的不同可分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱和凝胶过滤色谱等; 按操作方式的不同又可分为间歇色谱和连续色谱两大类^[2]。连续色谱系统是以层析为单位, 引入化工中的逆流、回流等机制, 因此分离效率较一般固定床技术高出很多。另外, 连续色谱过程能有效地利用填充剂床层, 提供质量恒定的产品, 特别适合用于糖类的生产之中^[3]。

作为连续色谱技术中的最适于工业化大规模连续生产的一类, 模拟移动床(simulated moving bed)色谱技术更是以其操作连续化、总柱效高、流动相耗量少等优点而愈来愈受到人们的广泛重视。

1 模拟移动床色谱

SMB 概念是在 20 世纪 50 年代后期提出的, 60 年代初由美国的 UOP 公司使之商业化并创建了 Sorbex 系列的 SMB 工艺^[4]。SMB 早期主要应用在大型石化工业和制糖工业上, 用于石化的被称为 Sorbex 过程, 用于糖类分离的被称为 Sarex 过程。近年来随着 SMB 研究的深入, 它又被用于药物化合物的分离上, 并且逐步进入了其它的应用领域。例如精细化工、化妆品和香料工业等。现在在国外

的过程工业中 SMB 已经成为一种通用性的操作单元^[5](例如比利时药品公司 UCB Pharma 已经利用十吨级的 SMB 来分离旋光异构体)^[6]。

1.1 分离原理

模拟移动床色谱的操作单元是色谱层析, 色谱对不同组分进行分离, 主要是利用各种组分在色谱柱中的迁移速率不同来完成的。为了更好地理解这一概念, 我们考虑图 1. a 所示的间歇洗提色谱。

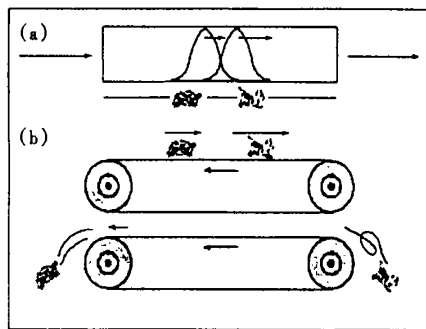


图 1 (a) 单个色谱柱及其动物隐喻: 定相
(b) 连续地“龟-猫”分离

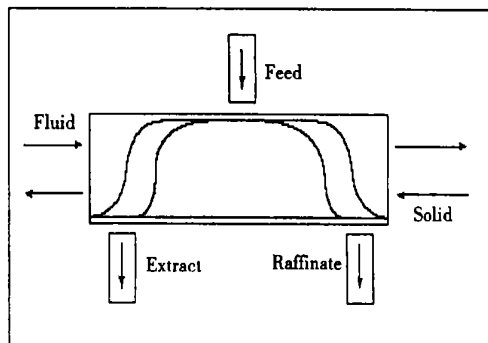


图 2 连续逆流色谱柱

Fluid- 流动相; Solid- 固; Feed- 进料; Extract- 萃出液;
Raffinate- 残液

收稿日期: 2004- 09- 10

作者简介: 方煜宇(1979-), 南京工业大学 02 级硕士。

考虑单个色谱柱和两个组分, 左侧组分 A 和右侧组分 B 分别对固定相为强吸附和弱吸附。一股 AB 混合样随着流动相被注入色谱柱。由于两者吸附力的不同, A 走的慢而 B 走的快。假设柱子足够长, 两者就可以被完全分开并在柱子出口处分别收集到。

这个情况类似于慢行的龟和快跑的猫在移动带上赛跑, 移动带的速度介于猫和龟之间并且方向与之相反(图 1. b)。最终龟跑得慢从左侧掉下而猫跑得快则从右侧掉下。当在移动带中部连续放入猫和龟的话, 就得到了一个“龟-猫”连续分离器^[7]。同样的原理也可以应用到逆流色谱柱中(如图 2), 其中吸附剂颗粒沿着柱子和液流相向而行。AB 混合物从柱子中部连续进料, 分别在柱子的萃出口和残液口得到分离后的单个组分。

这种移动床实现了产品的高纯度回收, 即使两个峰的分度不高, 但是由于产品回收点位于浓度曲线的尾部, 因而没有太大的影响。这一点与间歇色谱正好相反, 因为间歇色谱中为了得到高纯度, 必须要求两峰之间的分度较好。另外, 很明显的就是相对于固定床, 在移动床中绝大部分固定相都处于负载中。也就是说, 在移动床中单位体积的固定相具有更高的生产力。原理上, 这种移动床概念可以被真实移动床设备(如图 3)实现。

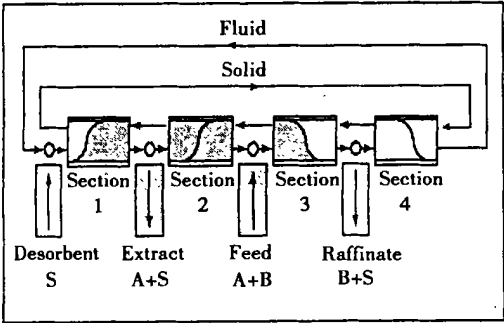


图 3 四带真实移动床(TMB) Desorbent(Eluent) - 解吸液(洗脱剂)

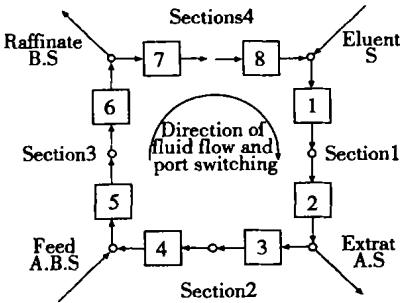


图 4 四带模拟移动床(SMB): 随着液流方向周期性地切换进样口和采出口位点, 模拟出固液两相的相对移动

它由四个类似于图 2 中的逆流带组成, 其中每个带都在分离中体现了特定的作用。待分离的混合物在带 2 和带 3 之间进料, 并在两带上分别得到分离。强吸附组 A 和弱吸附组分 B 分别在萃出口和残液口被收集。解吸液在带 1 处进料, 实现了固定相的再生。而流动相在带 4 处得到再生。

然而, 树脂的真实移动带来了很多问题, 如固体的磨损消耗严重而且需要颗粒回收及输送设备, 这就导致了运行费用的急剧增长。因此在实际中, 将多根较短的色谱柱首尾相联而成为一个环, 给定一个切换时间 τ , 周期性地把进样点位置和采出点位置沿着流动相的运动方向向前移动, 这样一个柱一个柱地推进, 如此循环, 就模拟出了固定相和流动相间的相对移动^[7]。整个过程像不断开和关的一串电灯泡, 虽然灯泡本身并没有移动, 而光亮的图案则显示在不断移动。如图 4 所示。这种模拟逆流系统实现了与真实移动床色谱相近的效果。它一方面保持了移动床连续操作、分离效果好的优点, 另一方面又避免了固体真正逆流的困难。并且采用逆流操作能够充分利用填料, 从而提高了分离效率^[4]。

由此可见 SMB 和 TMB 主要的差异是在固液两相相对移动的实现方式上不同, 两者之间的联系如表 1 所示^[5]。因此 SMB 和 TMB 一样有个局限性, 即其工业应用主要局限于二组分体系的分离。因此目前很多 SMB 技术的研究与发展也是重点围绕这方面开展。

表 1 SMB 和对应 TMB 之间的联系

TMB	SMB
稳态	周期性稳态
固体流量: $\bar{Q}$	周期性切换进样一采出点: $\Delta T = \frac{(1 - \epsilon) \cdot V_c}{\bar{Q}}$
内部流量: $Q_k^{TMB} = I, II, III, IV$	内部流量: $Q_k^{SMB} = Q_k^{TMB} + \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \bar{Q}$
洗脱液, 萃出液, 进料液和残液流量: $Q_{Elu}^{TMB}, Q_{Ext}^{TMB}, Q_{Feed}^{TMB}$ 和 Q_{Raf}^{TMB}	洗脱液, 萃出液, 进料液和残液流量: $Q_{Elu}^{SMB}, Q_{Ext}^{SMB}, Q_{Feed}^{SMB}$ 和 Q_{Raf}^{SMB}

1.2 理论模型

近年来很多人利用理论模型来模拟 SMB 的分离过程, 为此人们根据不同的假设提出了不同的模型, 但主要可以分为以下三种^[8]。

①平衡理论模型。平衡理论模型是 Wilson 在 40 年代提出的。此理论假设组分以脉冲形式进入色谱柱后, 在固液两相之间的分配平衡在整个色谱过程中均能瞬时达成, 那就可以不考虑传质阻力和

轴向扩散的影响。它可以在传质速率较快的情况下有效地预测色谱柱的保留时间,但在传质影响较大时它不能精确描述峰形。

②塔板理论模型。1941 年 Martin 在其著名论文中提出了塔板理论^[9]。它是色谱分离与精馏过程类比为基础的半经验式理论,它把色谱柱分割成一系列串联的小池。池高 h 为该模型的 HETP,它要保证两相间的分配可随时达到平衡。该理论也没有考虑轴向扩散和传质速率对过程的影响。

③速率模型(动力学模型)。此理论是在平衡理论的基础上考虑了传质速率的有限性,即多引入了一个速率方程。它同时考虑了轴向扩散和传质阻力。它所描述的物料平衡方程为二阶偏微分方程,形式较复杂。

综合以上模型,塔板理论由一组微分方程构成,虽然较简单,但是与实际情况相差较大,难以进行正确的模拟;速率模型能客观描述 SMB 过程,它与实际情况较吻合,但其包含二阶偏微分方程且联立方程数较多,求解较为复杂,平衡理论虽然忽略了轴向扩散和传质阻力,但是其建模原理基于物理过程,只不过考虑的是理想情况而已。并且在一些实际的 SMB 中,填料的颗粒相对较小,分布比较均匀,分离效率较高,其轴向扩散和传质阻力的影响较小可以忽略。因此,在高柱效的条件下可以用平衡理论来模拟 SMB 过程,而且其数值解比较容易求得^[10]。

1.3 参数确定

在 SMB 的分离操作中,确定操作参数(四个带的内部流率 Q_k^{SMB} , $K=I, II, III, IV$; 以及四个外部流率 Q_{Elu}^{SMB} , Q_{Ext}^{SMB} , Q_{Feed}^{SMB} 和 Q_{Raf}^{SMB} ; 进出口切换时间 Δt) 是为了使组分在 SMB 中能够达到分离纯度的要求,并且尽可能节省溶剂用量和提高产量。实际的参数必须要通过实验才能得到,为了节约成本人们通过模型的方法来得到理论上的最优操作参数,然后在实际的操作中对其进行检验和修正。较为常见的方法有安全边界因子法^[12]、Massimo 三角形理论法^[13]以及驻波分析法^[14]。

2 SMB 在制糖工业中的应用

2.1 组分分离

葡萄糖和果糖的分离,可能是目前制糖工业分离中最大规模的。由于这是一个典型的二组分分离,因此利用 SMB 的优势是很明显的。利用 SMB 分离葡果糖已经有成熟的工业化实例了。^[15] 该分离通常

是选择一种 Ca 型的阳离子交换树脂作为固定相,利用热水作为洗脱剂。由于果糖和 Ca 离子形成一个复合体而被阻留在柱中,而葡萄糖和其他寡糖则被洗脱剂带走。进料为转化糖浆,其中含有 42% 的果糖。利用 SMB 分离后,在萃出液中果糖浓度为 90%~94%,回收率在 90% 以上;残液中葡萄糖的浓度也大于 80%。利用 SMB 技术进行糖的分离,节约了树脂用量、节省了再生液的消耗,提高了生产自动化程度,使得整个过程的费用降低。并且过程中的排污很少,实现了清洁生产,有利于环保工作。

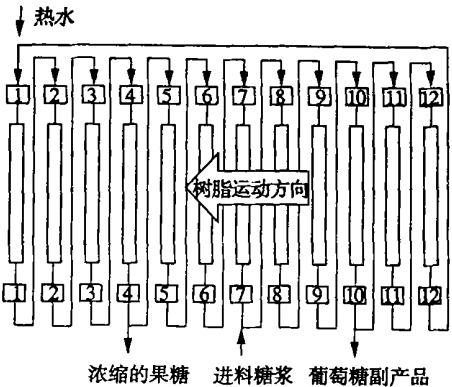


图 5 葡果糖分离工艺图

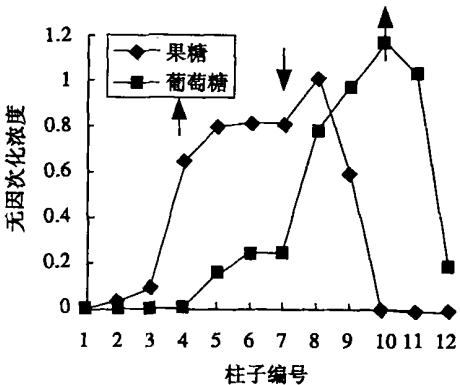


图 6 葡果糖分离的 SMB 内部谱图

SMB 还广泛用于其他糖类的生产中,如在其他单糖的分离中,如木糖和阿拉伯糖以及木糖和葡萄糖的分离^[15]。此外从二糖中分离单糖或是不同二糖之间的分离也是人们感兴趣的研究应用之一。如, Kishihara 研究了帕拉金糖和海藻糖的分离^[16]; Nicoud 研究了葡萄糖和海藻糖的分离^[17]。江南大学的彭奇均等对木糖和木糖醇的分离进行了一系列研究^[18]。Kyu Beom 等对葡萄糖、麦芽糖和麦芽三糖的分离进行了探索。^[19] Mariana 等利用离子排

斥色谱柱对葡聚糖(主要作为血浆代用品)分离进行了研究。^[20]如今在糖醇工业中已经实现工业化色谱分离工艺的几乎全部采用了 SMB 分离技术。

2.2 脱色

脱色是糖生产中的一个重要工艺,它对产品质量和操作成本有着重要的影响。利用 SMB 技术为蔗糖、甜菜和玉米糖浆脱色提供了另人满意的解决方案。在甘蔗脱色中, SMB 系统可以单独使用强碱阴离子树脂(丙烯酸或苯乙烯树脂),也可结合碳或骨碳来处理碳吸附和过滤后的精致果汁。在甜菜和玉米糖浆的脱色中,具有大表面积和多孔性的吸附剂型树脂可用于抛光相对较干净的糖浆,或用于处理高色值的糖溶液。经证明, SMB 系统大大减少了树脂用量、化学品成本、水量消耗、废水体积以及系统的占地面积。此外, SMB 系统还具有控制简单和生产稳定、连续的优势。在 SMB 系统中,可在任何可行的配置中(如:上流、下流、极尖调整、多级吸附、再生和洗涤)使用任何脱色介质(如:离子交换树脂、吸附剂和碳)^[21]。

2.3 去除杂质

作为制糖原料的农产品在经酸解、酶解或蒸煮后所得水解液常含有各种杂质,如木质素、酶蛋白和盐等,可通过装填有活性炭或离子交换树脂的 SMB 系统予以去除。如 Springfield 研究了利用木质纤维素酸解产糖工艺中,利用离子排斥色谱柱搭建的 SMB 系统来进行糖酸分离^[22]。Wooley, R. 研究了从葡萄糖、木糖溶液中如何去除硫酸和醋酸。^[23]

3 进展

随着人们对模拟移动床技术的关注, SMB 技术又获得了长足的发展。主要有以下几个方面。

SMBR(Simulated moving bed reactors):即模拟移动床反应器,它在一个单元中把反应和相应产品的分离综合在一起,除了明显的设备的减少,还有工艺性能的显著提高,特别是在一些有平衡限制的反应中^[24]。典型的例子如浓缩、酯化、酯交换、醚化等等。通过一边反应一边把产物分离出去,反应平衡限制被打破并且被迫向反应方向移动,最终实现彻底地转化。Azevedo 等人利用 SMBR,将蔗糖的酶转化及葡果糖分离放在一个装置中完成,转化率达到 99%,而且两个回收产物的纯度均在 95% 以上。^[25]Kawase 等则对蔗糖和乳糖在酶作用下反应生产呋喃乳糖苷进行了研究。^[26]

M- SMB(Multistage Simulated moving bed):多级

模拟移动床工艺,为国外的专利发明。目前主要是一个二级工艺,它把 SMB 一个接一个串起来,可以进一步地提高重叠组分的回收率和纯度,如蔗糖和甜菜碱在甜菜糖蜜中的脱糖作用。为了适应第二个 SMB 的操作要求,中间还需要一个浓缩蒸发器。^[27]

SSMB(Sequential simulated moving bed):顺序模拟移动床。顾名思义它是传统 SMB 的一种衍生发展。其主要的改进在于:不连续地进料和产物萃出;把每个 SMB 步骤再划分为 3~4 个子步骤。因此,系统中的线性速度可以在每个带中得到优化,产物可以在最优条件下萃出,有利于压力降的减少和产物纯度的提高。^[27]

ISMB(Improved Simulated Moving Bed):ISMB 即改进的模拟移动床技术,最早是由三菱化学公司提出的。这个系统只需要少量的柱数(一般是四柱),但却可以实现比传统 SMB 系统更好的分离效果^[28]。

4 结束语

模拟移动床技术是分离技术中的一次革新,是一种真正的连续制备色谱技术,它的出现使色谱分离产生了新的飞越^[24]。由于其分离效率高、连续操作、填料和洗脱剂消耗少,以及可实现调节和控制自动化的诸多优点,在制糖工业中引起人们的广泛关注,必将在制糖工业生产上扮演着越来越重要的角色。

参考文献:

- [1] Dominique, et al. Technology of chromatographic separation in glucose syrup processes. AVH Association, 2000
- [2] 达世禄. 色谱学导论[M]. 武汉大学出版社, 1988.
- [3] Rousset. New developments in chromatographic separation of beet molasses. British Sugar Enutech 97, 1997.
- [4] 姜志新, 等. 离子交换分离工程[M]. 天津大学出版社, 1993
- [5] Satinder Ahuja Handbook of Bioseparations[M]. Academic Press, 2000
- [6] Barker P E, et al. Chemical and Biochemical Separation Using Preparative and Large Scale Batch. AIChE J. 1998, 46
- [7] Markus Juza, et al. Simulated moving- bed chromatography and its application to chirotechnology. Tibtech March 2000(Vol. 18).
- [8] Ruthven D M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes[M]. Wiley, 1984
- [9] 邱陵. 高压离子交换色谱分离[M]. 原子能出版社, 1982.
- [10] G. DuKanebier Modelling and simulation of nonlinear chromatographic separation processes[J]. Chem. Eng. Sci. 2000, 55.
- [11] Shih- Ming Lai, et al. Quick Method For The Determination of The Optimal Operating Conditions of A Simulated Moving Bed But [J].

. liq Chrom. & Rel. Technol, 25(3), 345– 361(2002).

[12] Zhong, G. Guibon, G. Analytical Solution for the Linear Ideal Model of Simulated Moving Bed Chromatography [J]. Chem. Eng. Sci. 1996, 51, 4307.

[13] Storti, G. Mazzotti, et al Robust Design of Binary Counter – Current Adsorption Separation Processes[J]. AIChE J 1993, 39, 471.

[14] Ma, Z. Wang, N. Standing Wave Analysis of SMB Chromatography: Linear Systems[J]. AIChE J 1997, 43, 2488.

[15] Ganetsos, Barker. Preparative and Production Scale Chromatography. Marcel Decker, Now York, 1993.

[16] Kishihara, Horikawa, Tamaki, el. Chem. Eng. Jpn 1989, 22: 434

[17] Nicoud. SMB: some possible applications for biotechnology. Wiley, Now York, 1998.

[18] 何凡, 彭奇均. 木糖和木糖醇 SMB 色谱分离过程建模与优化 [J]. 无锡轻工大学学报, 2002, 21(4).

[19] Kyu Bem k. Biosci. Biotech. Biochem. 1992, 56(5) 801– 802

[20] Mariana, et al Dextran and fructose separation on an SMB continuous chromatographic unit[J]. Biochemical Engineering. 2002, 12: 215– 221.

[21] [http:// www. astec. com/](http://www.astec.com/).

[22] Springfield, Hester Development and modeling of a continuous simulated moving bed ion exclusion process for the separation of acid and sugar. Separation Science and Technology, 2001, 36(6).

[23] Wooley, Ma, Wang. Nine– zone simulating moving bed for the recovery of glucose and xylose from biomass hydrolyzate [J]. Ind. & Eng. Chem. Res 1998, 37(9).

[24] Florian Lode, et al A New Reaction – Separation Unit: The Simulated Moving Bed Reactor[J]. Chimia 55(2001) 883– 886

[25] Azevedo, Rodrigues. Design methodology and operation of a simulated moving bed reactor for the inversion of sucrose and glucose– fructose separation. Chem Eng 2001, 82(1– 3).

[26] Kawase, Pigrim, Araki. Lactosucrose production using a simulated moving bed reactor[J]. Chem. Eng Sci. 2001, 56(2).

[28] Florence Lutin, et al Process improvements with innovative technologies in the starch and sugar industries[J]. Desalination 148(2002) 121– 124

Continuous preparative chromatography and its application to sugar industry

FANG Yu yu, WAN Honggui

(Nanjing university of Technology, 210009, China)

Abstract: Simulated Moving Bed is a continuous preparative chromatography, This paper introduces the basic principle, model set– up and optimization of operate– condition in SMB unit. And its application to sugar industry has also been discussed with a briefintroduction of its current progress.

Key words: Simulated Moving Bed; Preparative Chromatography; Sugar Industry

(上接 24 页)

价格联动机制; 三是坚持以质论价, 以甜菜含糖计价, 拉大档次, 高糖必付高价, 真正使甜农感到提高含糖能够获得更大效益, 从而使甜农自觉选用高产高糖抗病的新品种, 掌握合理密植、合理施肥、合理灌溉等措施。

(2) 健全科技服务体系, 保证资金和物质服务的到位。对基地甜农所需的种子、地膜、农药、肥料等生产资料赊销并贴息, 组建 3 级科技服务网络, 免费提供甜菜生产科技资料及科技咨询, 以农、科、教、企结合为前提, 以科技成果推广为手段, 以专业机械化为动力, 以产前、产中、产后全程服务为链条, 以丰产高糖、高效为目标, 打造具有兵团特色的甜菜产业化基地, 实现兵团糖业可持续发展。

(3) 完善订单农业, 建立约束机制。农业订单, 呼唤诚信, 没有诚信, 农业订单也不可能健康发展。要保持诚信, 必须运用法律手段, 建立约束机制, 促使订单在公平、公正、可行、互利的道路上不断完善, 逐步形成双方相互有约束、共同求发展。总之各企业在考虑自身利益的同时兼顾甜农的利益, 把

“双赢”变为双方共同追求的经营目标。

4. 2. 3 建立健全考核体系

(1) 各垦区的基地建设, 不管是松散型还是紧密型, 必须有考核指标, 以“丰产、高糖、优质、高效”为综合指标, 以完成企业加工设计能力所需原料的 80% 以上(加工期 120d 左右), 甜菜平均产量 52. 5 ~ 60t/ hm², 含糖 16. 5% 以上为具体考核目标。

(2) 各生产区应配备相对稳定的农务员, 具体负责原料的产前、产中、产后服务, 农务员是生产区第一责任人, 对他们考核要有量上指标、质上标准, 各企业要有一套完整的激励机制来将量化指标分解到人, 鼓励先进, 奖励有功人员, 给原料工作人员创造一个施展才华的平台。

参考文献:

[1] 李刚, 杨继春, 蔡葆. 对甜菜产业化基地建设几个问题的商榷 [J]. 中国甜菜糖业, 2002, (4): 18– 20.

[2] 石村民, 邵金旺. 包头甜菜产业化示范基地项目建设的实施与体会[J]. 中国糖料, 2003, (1): 51– 54.