

制备色谱技术在柠檬酸生产中的应用

孙培冬 彭奇均

(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214036)

摘要:我们利用制备色谱分离提纯技术,开发了从发酵液中分离提取柠檬酸的新工艺,采用色谱脱色、色谱分离柠檬酸,可简化生产过程,提高收率,消除污染。

关键词:制备色谱,柠檬酸,工艺,分离,脱色

The Using of Chromatographic Separation Technology in Citric Acid Industry

Sun Peidong, Peng Qijun

(Southern Yangtze University, Wuxi 214036)

Abstract: Using the chromatographic separation technology for preparative scale, we discovery a new way to separate citric acid from the fermentation broth. Decolorizing and separating with preparative chromatography, we can shorten production process, improve the yield of finished products and reduce pollution.

Key words: Preparative chromatography, Citric acid, Technology, Separate, Decolorize

引言

柠檬酸的工业生产采用发酵法。发酵产生柠檬酸后,发酵液中还含有残糖、蛋白质、色素、胶体物、无机盐以及原料中带入的各种杂质,因此,要获得符合高质量标准要求的柠檬酸成品,必须采取一系列物理和化学方法进行提纯处理。目前在工业中采用的提纯工艺大多是钙盐沉淀法,工艺复杂,生产成本低,且产生大量废渣,严重污染环境,已成为阻碍柠檬酸工业进一步发展的主要因素。

我国发酵工业中离子交换和色谱分离技术主要用于生产工艺后期的除杂和精制,在整个生产过程中只起辅助作用。随着色谱技术的发展,许多应用研究已集中于直接从发酵液中提取产品成分,以简化生产工艺,降低成本,减少污染。如人们在柠檬酸生产中研究了许多交换吸附分离工艺,张洪勋等提出了先使用阴离子交换树脂从发酵液中直接吸附柠檬酸,用氨水洗脱为柠檬酸铵,再通过阳离

子交换树脂吸附转型成柠檬酸的生产工艺,柠檬酸收率可达93%以上^[1]。而高年发等则提出了采用吸交容量大和抗污染性能强的弱碱性阴离子吸交树脂,进行碱性解吸。同时通过改变吸交柱中压力,使树脂抖动从而省去“再生”过程的吸交分离工艺^[2]。秦涛等采用了单一阴离子交换树脂吸附柠檬酸后,使用盐酸、硝酸或硫酸洗脱柠檬酸,再以氢氧化钠和氢氧化铵再生树脂,副产品为铵盐深液。生产柠檬酸总收率大于85%^[3]。

多年来我们探索具有高分离效能、易于放大和制造特性的大规模连续色谱新技术。在我们的实验室中配备了德国Knauer公司生产的由16根柱组成的模拟移动床(SMB)连续制备色谱分离系统、美国安捷特科技公司的HPLC检测装置以及进行色谱分离过程设计和最佳化模拟运行的计算机软件,此外还建造了由16根0.5m(1.D.)×5m柱组成的连续色谱分离装置用于中试和小规模生产。通过在发酵有机酸、氨基酸、药物和淀粉糖工

业中开展的许多工作,开发出各类色谱生产新技术,用于不同产品的生产中。在柠檬酸生产中,利用色谱技术进行产品的分离提纯是我们的研究课题之一。

1 色谱脱色

我们在进行柠檬酸色谱提纯生产新工艺技术研究中,开发出新型柠檬酸脱色树脂和相应的移动床连续生产工艺,其特点如下:

- (1)树脂对色素吸附量大,吸附范围广;
- (2)移动床连续色谱工艺使树脂利用率高,用水量大幅度减少;
- (3)可回收部分低浓度柠檬酸,提高柠檬酸收率;
- (4)树脂脱附可以使用的洗脱剂范围广,根据

不同目的要求选择不同洗脱剂,如在脱附和再生时使用氨水和硝酸,得到含有硝酸铵的色水,可以直接排入农田作为肥料,因此在整个脱色工艺中可做到无三废排放;

(5)可连续自动化运行,产品质量稳定;

(6)劳动强度降低,生产场地减少;建立年产万吨柠檬酸规模树脂脱色工程,需要占地面积共计 50m²(其中储罐占地 35m²,色谱柱占地 15m²);设备投资 20 万元。

此树脂经我们近两年连续脱色运行证明,其脱色性能没有改变,并且能耐 100℃ 以下温度。此外,我们将树脂与粉末活性炭、颗粒活性炭进行不同工艺比较,树脂色谱脱色可大大降低操作成本(见表 1)。

表 1 每吨柠檬酸产品脱色不同工艺比较

	粉末活性炭	颗粒活性炭	树脂
每次处理分解液量(m ³)		100	200
30%烧碱(公斤)		65	11
蒸汽(吨)	0.06	0.15	
水(吨)	1.5	3	0.5
活性炭/树脂消耗(元)	66	9	10.5
生产成本(元)	72	55	17

2 色谱分离提纯柠檬酸

离子交换吸附提取法被公认是最有前途的柠檬酸提取方法,因此受到世界上的广泛重视。我们从 96 年开始,开展了合成专门吸附柠檬酸并只需用热水作为脱附剂的热再生树脂,及相应柠檬酸吸附提纯新工艺研究(见图 1)。其具体方法是采用模拟移动床变温色谱分离技术在低于 40℃ 的温度下,将发酵液连续通过此类树脂使柠檬酸被吸附,发酵废水中由于没有加入任何其它化合物,因此可返回发酵罐用于循环发酵。然后用高于 75℃ 的热水解吸已吸附柠檬酸的树脂,使柠檬酸洗脱下来,如此反复使用,实行连续工业生产。至今已获得了该新工艺的小试与在由 18 根 0.30m³ 柱组成的中试装置上的研究成功,生产出了合格的产品,成品

质量符合 USP22 版、BP93 出口标准。与老工艺比较产品收率提高 10% 以上,降低成本 10% 以上。实现了工艺过程中绝大部分可利用资源的纯化回收,同时由于避免了一般离子交换工艺中使用大量酸碱进行洗脱和再生的缺点,因而从根本上解决柠檬酸生产中严重污染的状况,大大减少了环境污染,具有极大的社会效益^[4]。

2.1 树脂合成

在本研究中,通过改变合成反应的单体种类、化学基团性质、交联度、致孔剂种类、反应条件,制备和测定了近百种具有不同结构类型、孔径、孔度分布、比表面、亲和性、溶胀系数及酸、碱性的树脂。我们选用的树脂对柠檬酸有很强的专一吸附能力,该树脂解吸洗脱剂不同于任何酸、碱或有机溶剂,而是采用热水。水在不同温度时溶解度将产生显

著变化,当温度从 25℃ 上升到 85℃, H^+ 和 OH^- 的深度可增大 30 倍,热水就代替了酸、碱,起到改变

离子交换平衡的推动作用,因此可以用热水轻易地从吸附了柠檬酸的饱和树脂上将柠檬酸洗脱。

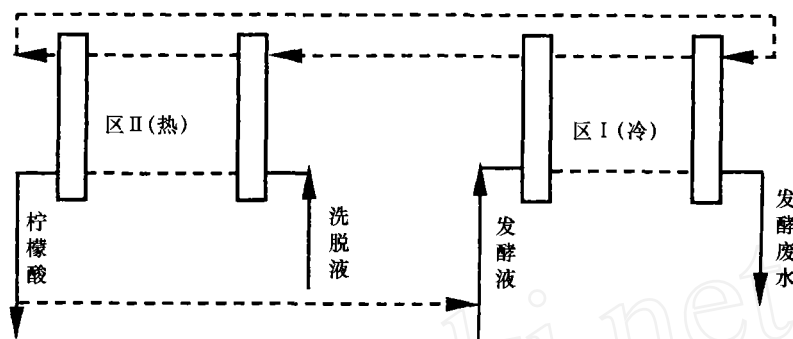


图1 柠檬酸分离非等温提纯系统

2.1.1 树脂吸附机理

我们对合成树脂吸附柠檬酸进行了热力学和动力学研究^[5],发现树脂上存在强、弱两类吸附中心。当温度低于 40℃ 时,柠檬酸在强、弱吸附中心上都有吸附;温度高于 75℃ 时,弱吸附中心几乎不吸附柠檬酸,而强吸附中心对柠檬酸的吸附能力随温度升高有所降。

2.1.2 树脂结构与吸附性能

进行吸附树脂结构和吸附柠檬酸性能的关系研究表明:

(1)随交联度升高柠檬酸吸附量降低,一般适宜的交联度范围为 5~30%;

(2)凝胶树脂较大孔型树脂,柠檬酸吸附量可大 50~300%,而一般凝胶树脂抗有机杂质污染能力差,经过 10 次吸附再生循环,有机杂质对树脂的污染已很明显,需进行活化;

(3)树脂合成后需进行提纯处理,合成残留的各种添加剂、致孔剂及树脂的玻璃化都将大大降低柠檬酸吸附量。

2.1.3 树脂合成收率

影响树脂合成产率的因素很多,其中成正比关系的有合成时的温度、时间、交联剂用量、单体纯度;成反比关系的有搅拌速度、强度、阻聚剂用量。

2.2 柠檬酸提取工艺

在柠檬酸提取工艺中吸附、解吸的条件直接影

响分离效果,因此,我们对一些主要因素进行了研究。

(1)温度:吸附与解吸的温度差越大,树脂的每一次处理量就越大;但解吸温度不能大于 95℃,因为温度接近 100℃ 时,水中将产生气泡,使柱床中存在空隙等不利因素;

(2)树脂料径与床层空隙率:树脂在柱中吸附柠檬酸时,床层空隙率对柠檬酸的工作吸附量和吸附、解吸速率有很大影响;而床层空隙率与树脂料径有直接关系,经实验确定,一般粒径以 0.2~0.3mm 为宜;

(3)吸附柱高径比:吸附柱的高与内径之比越小,树脂对柠檬酸的吸附效率就越高,工作吸附容量越大;但高径比太小,会产生吸附、解吸不均匀等现象;经研究,高径比在 30~50 范围内为佳;

(4)解吸方式:根据提取工艺中的解吸时间与回收率数据表明,逆流解吸比顺流解吸效果好,回收率高,解吸所需热水用量少 40% 以上;

(5)溶胀系数:研究表明,树脂的溶胀系数是表征对柠檬酸吸附的专一性,并与吸附量有极大关联的重要物理指标,柠檬酸的溶胀系数范围为 0.3~0.5ml/g。

(下转 56 页)

了确定焦糖化反应的最佳温度,取一定量经预先处理的木糖母液,在其它条件相同的情况下,在不同

的温度条件下,测定焦糖色素的色率、焦糖色素的红色素指数及耐盐性,试验结果如表3所示。

表3 焦糖化反应的温度与焦糖色素的色率、红色素指数、耐盐性的关系

焦糖化反应的温度	焦糖色素的色率(BEC)	焦糖色素的红色素指数	焦糖色素的耐盐性
105℃	23461	5.4	好
110℃	35471	4.9	好
115℃	41257	4.6	好
120℃	51658	3.8	差

由表3可以看出:焦糖化反应的温度愈高,焦糖化反应的反应速度愈大,焦糖色素色率愈高,但温度过高,焦糖色素的耐盐性较差,故焦糖化反应的温度以110~115℃为宜。

综上所述:以木糖母液制备焦糖色素焦糖化反应的条件应为:焦糖化反应的温度为110~115℃时间小于3.5小时,加氨量3%左右为宜。具体条件应以生产要求决定。

进。以木糖母液生产焦糖色素,为木糖母液的综合利用开辟了道路,提高了木糖母液的加工价值,降低了木糖企业的生产成本,增加了企业的经济效益。由木糖母液生产的焦糖色素红色素指数高,比其它原料加工的同等色率的焦糖色素的红色素指数高0.8~1.3,粘度大,由该焦糖色素生产的酱油色泽鲜艳、红润,克服一般焦糖色素配制酱油发乌的难题技术,值得大力推广。

3 总结

以木糖母液制备焦糖色素工艺成熟,技术先

(上接53页)

表2 柠檬酸生产消耗(发酵过滤液到浓缩结晶前工段)(吨/吨)

	硫酸	石粉	活性炭	液碱	盐酸	蒸汽	水	电(kw)	树脂(元)
老工艺	0.96~1.1	1.14~1.2	0.01	0.15	0.27	6.35	53	381	
新工艺	0.005			0.011		<5	5	~20	400

表3 每吨柠檬酸三废产生量

	二氧化碳	硫酸钙	废水	活性炭
老工艺	10立方米	2吨	40吨	15公斤
新工艺			4吨	

新工艺在中试装置上的运行结果与老工艺比较(见表2、3),具有明显的优越性:

(1)在分离提纯工艺中,不使用任何石粉、酸、碱;

(2)消除了二氧化碳、硫酸钙、活性炭等废气废渣;

- (3)废糖水循环发酵,可提高柠檬酸产率;
- (4)缩短生产工艺,节约生产场地,减少操作人员;
- (5)可实现全自动化生产;
- (6)提高柠檬酸收率,降低成本。

参考文献

1. 张洪勋, CN-1153821A
2. 高年发, CN-1156183A
3. 秦涛, CN-1105980A
4. 彭奇均等, 现代化工, 1997, 3: 22-23
5. 彭奇均等, 色谱, 2001, 19(1): 16-20