

文章编号: 1005—8893 (2003) 04—0022—03

# 用自制模拟移动床色谱分离果葡糖浆

徐以撒, 杨柳新, 徐 鸽

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 用自行设计制作的10柱简易模拟移动床装置, 对果葡糖浆进行了色谱分离实验。介绍了简易模拟移动床的结构和操作方法, 该装置可控温、不泄漏、用钢瓶氮气作为液体流动的推动力。可以连续地分离果葡糖浆, 葡萄糖收集份的纯度在82%以上, 果糖收集份的纯度超过90%。

**关键词:** 模拟移动床; 可控温; 色谱分离; 果葡糖浆

**中图分类号:** TS 245.4

**文献标识码:** A

模拟移动床是常用的连续操作的色谱分离设备, 可用来分离物理、化学性质十分接近的混合物, 如同分异构体等。果葡糖浆的模拟移动床连续分离, 在国外已经实现了大规模的工业应用<sup>[1]</sup>, 国内也正在积极研究、推广之中<sup>[2]</sup>。为了对连续色谱分离过程进行研究和优化, 根据先期色谱分离实验<sup>[3-4]</sup>的结果和存在的问题, 自行设计制作了一套10柱可控温模拟移动床装置, 试图解决流体流动推动力、液体流量调节和指示、温度控制等技术问题。将蔗糖转化糖浆作为被分离的体系, 进行了连续色谱分离的条件实验。

## 1 模拟移动床的结构

### 1.1 色谱柱

用10根 $\phi 21 \times 2.5 \times 950$  mm的不锈钢管为色谱分离柱, 两头各旋入装有两根 $\phi 4 \times 1$  mm的不锈钢短管的橡皮塞, 垂直固定在一个长方形框架内侧, 均匀分布。色谱柱之间用内径 $\phi 3$  mm的硅橡胶管首尾相连, 构成一个循环系统。

### 1.2 流动动力系统

在本装置中, 钢瓶氮气通过减压阀进入缓冲罐, 再通向各个液体料罐, 将罐内液体向下压出,

可以克服流过色谱柱内分离介质床层时的阻力。

### 1.3 控温系统

在色谱分离区“长方形栅栏”的外侧, 依次包上薄铝板、石棉布, 用6根电热带均匀缠绕并用调压变压器和温度指示控制仪自动控温。电热带圈外侧再用石棉板和防火板保温。

### 1.4 进料系统

模拟移动床的进料包括3种液体: 待分离的原料液、提纯液和洗脱液, 分别装在3个耐压不锈钢储罐中。各储罐底部的出料口通过玻璃视钟与色谱柱连接。而罐的上方各有3个接管口, 一个为加料口, 一个通向氮气缓冲罐, 另一个为排空口。

### 1.5 开关切换系统

每根色谱柱的上下端各有一根备用的 $\phi 4 \times 1$  mm进料/出料管, 外面套接 $\phi 3$  mm硅橡胶管。用弹簧调节夹控制, 使其处于全开或全关状态。切换操作时, 硅橡胶管从一根接管上拔下, 套接到下一根色谱管的相应位置上。

### 1.6 液体流量控制/指示系统

在3个液体料罐与色谱柱进口之间, 各设置一

\* 收稿日期: 2003—07—05

作者简介: 徐以撒 (1949—), 男, 江苏苏州人, 副教授, 主要从事淀粉深加工和化学反应工程的研究。

个玻璃视钟, 液体的流量通过玻璃视钟上游的调节夹控制。视钟用硬质玻璃制作, 可以耐受一定的压力。根据液体的滴速推算其流量。

2 分离体系

2.1 待分离原料

蔗糖用酸法水解, 经过中和、脱色、离子交换精制, 为无色、透明、易流动的液体。其高压液相色谱分析的结果见表 1。

表 1 待分离转化糖浆的组成

组分	轻组份	果糖 (F)	葡萄糖 (G)	蔗糖 (S)
质量分数, %	0.04	49.98	49.98	0.00

待分离体系基本上是果糖和葡萄糖的等量混合物。分离前用蒸馏水 (W) 调节到质量分数为 40%~45%。

2.2 分离介质

用英国漂莱特公司生产的 PCR-642 型阳离子交换树脂为色谱分离介质, 新树脂经过碱洗、酸洗、水洗后, 用 5%CaCl<sub>2</sub> 溶液彻底转型, 并用蒸馏水洗净至电导率为 100 μS/cm 以下。果葡糖浆流经色谱分离柱时, 果糖被吸附进入树脂颗粒微孔, 葡萄糖则留在树脂颗粒之外。当用蒸馏水洗脱时, 葡萄糖 G 首先流出, 称为吸余物; 果糖 F 在其后面流出, 称为吸附物; 而蒸馏水 W 则是洗脱剂。

2.3 分析方法

用比旋光度测定法分析果糖—葡萄糖二元体系的组成, 果糖的相对含量 X 可用下式计算:

$$X=0.361-[\alpha]/144$$

其中 [α] 为糖液样品的比旋光度。

3 模拟移动床的操作方法

3.1 功能区域划分

10 根色谱柱按其功能的不同可划分为 3 个区<sup>[2]</sup>: 4 根为吸附区, 3 根为提纯区, 3 根为洗脱区, 见图 1。

3.2 操作方法

如图 1 所示, 新鲜原料液 F+G 流入 7 号柱, 经吸附区发生吸附分离。吸附能力弱的组分 G (吸余物) 从第 10 号柱的下方流出。吸附区的上游是

提纯区, 提纯区的第 1 根柱 (4 号) 流入提纯液 F+W, 将提纯区各柱床层中游离相原料液 F+G 置换为提纯液 F+W。被置换的 F+G 进入吸附区 7 号柱的进料口, 与新鲜进料合并, 流过吸附区。在提纯区的上游是洗脱区。洗脱剂 W 从 1 号柱进入, 置换出吸脱区各柱床层中的提纯液 F+W, 并且解吸出树脂微孔中吸附的果糖 F, 使之随洗脱剂 W 一起从 3 号柱下方流出。3 号与 4 号之间, 10 号与 1 号之间的连通管道需关闭。

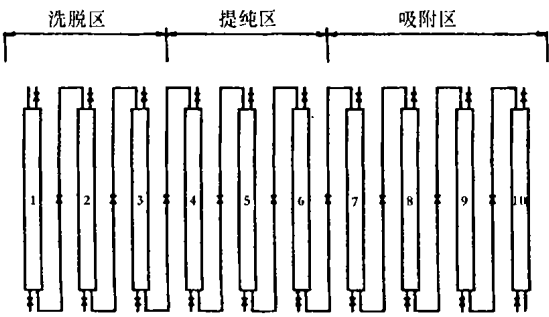


图 1 10 柱模拟移动床示意图

在 7 号~10 号吸附区, 最初流出物为洗脱剂 W。约经过半个操作周期后, 葡萄糖开始流出。此后流出糖液质量分数逐渐增大, 其中的果糖比例也逐渐升高。同时, 洗脱区的 3 号柱流出富含果糖的收集份 F+W。最初流出物为提纯液, 以后随着吸附态果糖 F 脱附进入 W, 3 号柱流出液中的果糖纯度将逐渐升高, 而总质量分数将逐渐降低。

当吸附区流出的糖液中果糖含量高于预先设定值 (例如 20%) 时, 停止从 10 号柱出口处收集流出液, 使其流入 1 号柱, 切换为下一个操作周期。此时 1 号柱已经被 W 充分置换而成为“空柱”。

在下一个操作周期中, 2 号~4 号成为新的洗脱区 (2 号进 W, 4 号出 F+W), 5 号~7 号为新的提纯区 (5 号进提纯液 F+W), 8 号~1 号为新吸附区 (8 号进原料液 F+G 及提纯区置换液 F+G, 1 号出 W+G)。每当吸附区流出液中果糖含量达到预定值时, 就顺序切换为下一个操作周期。

4 分离效果

4.1 分离实验记录

10 根色谱柱装入经过预处理的钙型色谱分离树脂, 按图 1 连接, 试漏合格。设定温度指示控制仪的操作温度为 60℃。调整精制果葡糖浆 F+G 的质量分数到 40%, 加入原料罐。纯度 80% 以上

的富果糖液 F+W 加入提纯液罐。电导率为 4μS/cm 的蒸馏水 W 加入洗脱液罐。将钢瓶氮气通入缓冲罐, 维持其压力为 0.1~0.18 MPa, 开启各股进料, 控制吸附区的出口液体流量为 4~5 mL/min。

在吸附区出口处收集富葡萄糖液 G+W, 在洗脱区出口处收集富果糖液 F+W, 每隔一定时间(例如 5 min) 更换收集瓶。测定每个收集瓶内糖液的质量、质量分数、比旋光度, 计算其中的固形物质量、葡萄糖或果糖的含量。

表 2 和表 3 是在一个操作周期中富葡萄糖液 W+G 和富果糖液 F+W 的变化情况。

表 2 1 #柱进 F+G, 4 #柱下收集的 G+W

样品编号	样品重 /g	质量分数 ,%	固形物重 /g	比旋光度 / (°)	G 含量 ,%
1	27.1	9.4	0.667	+36.8	89.5
2	25.7	14.5	3.727	+37.9	90.2
3	24.3	18.0	4.374	+35.8	88.8
4	22.8	21.7	4.948	+23.9	80.5
5	22.3	25.0	5.575	+19.7	77.6

表 3 1 #柱进水, 3 #柱下收集的富果糖液 F+W

样品编号	样品重 /g	质量分数 ,%	固形物重 /g	比旋光度 / (°)	F 含量 ,%
1	40.4	24.7	9.98	-80.7	92.1
2	67.3	26.5	17.84	-80.7	92.1
3	63.1	25.5	16.09	-84.0	94.4
4	69.0	31.0	21.39	-68.1	83.4
5	71.0	27.5	19.53	-81.6	92.8
6	70.8	24.5	17.35	-89.5	98.3

说明: 表 3 中 4 #样品的比旋光度不正常升高, 系误操作所致, 其影响波及到 5 #样品。

表 4 汇总了连续 6 个切换周期中从吸附区流出的收集液的数据。

## 4.2 讨论

每个切换周期持续时间约 60 min 左右, 而手

工切换过程需要花费 3~4 min, 需要 2~3 名操作人员。如果改用程序控制的电磁阀代替人工切换, 将可以显著缩短切换时间, 提高操作的精确度。

表 4 吸附区流出液数据汇总

周期序号	周期长 /min	出水时间 /min	出糖时间 /min	平均质量 分数, %	平均 G ,%
1	92	63	29	15.8	83.7
2	60	30	30	17.3	84.5
3	60	30	30	17.3	82.2
4	65	35	30	15.1	85.8
5	58	33	25	17.3	82.8
6	53	30	23	15.8	83.6

洗脱区收集到的富果糖液大部分来源于循环使用的提纯液。提纯液和新鲜原料的相对流量, 会显著的影响果糖的纯度和模拟移动床的处理能力。

自行设计的模拟移动床虽然简陋, 操作不够稳定, 但能够实现果葡糖浆的连续分离, 分离后的产品纯度与文献 [1] 报道值接近, 即葡萄糖收集份纯度 85%, 果糖收集份纯度 90%。

自制的简易十柱模拟移动床装置实现了设备控温、氮气驱动、防止泄漏的目标, 能够对果葡糖浆进行连续色谱分离。但是手工切换比较费时费事, 有条件时最好改用程序控制的自动开关。

## 参考文献:

- [1] Schenck F W, Hebda R E. Starch Hydrolysis Products [M]. New York: VCH Publishers Inc, 1992. 341.
- [2] 刘荣娥, 陈欢林. 新型分离技术基础 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1993. 187.
- [3] 徐以撒, 杨柳新, 陶春平, 等. 固定床色谱分离超高麦芽糖浆中的糊精 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (4): 61.
- [4] 周国平, 徐以撒. 阳离子交换树脂色谱分离提纯麦芽糖的研究 [J]. 淀粉与淀粉糖, 1998, (4): 21.

# Chromatographic Separation of Fructose—glucose Syrup Using a Self—built Simulated Moving Bed Equipment

XU Yi—sa, YANG Liu—xin, XU Ge

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Experiments on chromatographically separating fructose—glucose syrup were carried out on a self—designed and built 10—column simple simulated moving bed equipment. In this paper, the structure and the operation procedure of such equipment were introduced. Proved to be temperature—controllable, leakage—free, the fluids flow was pushed by bottled nitrogen. With this apparatus continuous separation of fructose—glucose syrup was realized with glucose purity over 82% and fructose over 90%.

**Key words:** simulated moving bed; temperature controllable; chromatographic separation; fructose—glucose syrup