



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01821380.4

[43] 公开日 2004年3月17日

[11] 公开号 CN 1483086A

[22] 申请日 2001.12.28 [21] 申请号 01821380.4

[30] 优先权

[32] 2000.12.28 [33] FI [31] 20002865

[86] 国际申请 PCT/FI01/01157 2001.12.28

[87] 国际公布 WO02/053783 英 2002.7.11

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.26

[71] 申请人 达尼斯科甜味剂股份有限公司

地址 芬兰埃斯波

[72] 发明人 H·海基莱 M·门泰里

M·林德罗斯 M·尼斯特伦

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书3页 说明书22页

[54] 发明名称 木糖的回收

[57] 摘要

本发明涉及一种通过将生物质水解液进行纳米过滤并将富含木糖的溶液作为纳米过滤渗透物回收而从生物质水解液制备木糖溶液的方法。用作原料的生物质水解液通常是由制浆工艺得到的废液。

1. 一种由生物质水解液或其一部分制备木糖溶液的方法，其特征在于将所述生物质水解液进行纳米过滤，并将富含木糖的溶液作为纳米过滤渗透物回收。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于将包含木素磺酸盐、寡糖、己糖和二价盐的溶液作为渗透物回收。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于在作为纳米过滤渗透物回收的木糖溶液中的木糖含量超过最初生物质水解液中该含量的 1.1 倍，优选 1.5 倍，最优选 2.5 倍，基于干物质含量。

4. 权利要求 3 的方法，其特征在于在回收的木糖溶液中的木糖含量是或超过最初生物质水解液中该含量的 1.5-2.5 倍，基于干物质含量。

5. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于初始生物质水解液中的干物质含量是 3-50 重量%，优选 8-25 重量%。

6. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于用作纳米过滤进料的初始生物质水解液中的干物质含量低于 30 重量%。

7. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于生物质水解液中的木糖含量是基于干物质含量的 5-95%，优选 15-55%，更优选 15-40%，特别是 8-27%重量。

8. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于生物质水解液是由制浆工艺得到的废液。

9. 权利要求 8 的方法，其特征在于由制浆工艺得到的废液是亚硫酸盐制浆废液。

10. 权利要求 9 的方法，其特征在于亚硫酸盐制浆废液是酸性亚硫酸盐制浆废液。

11. 权利要求 9 或 10 的方法，其特征在于亚硫酸盐制浆废液是由硬木亚硫酸盐制浆得到的。

12. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于已经将生物质水解液进行了一个或多个预处理步骤。

13. 权利要求 12 的方法，其特征在于预处理步骤选自离子交换、超

滤、色谱法、浓缩、pH调节、过滤、稀释、结晶以及上述方法的组合。

14. 权利要求8的方法，其特征在于废液是由木糖结晶得到的母液。

15. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于纳米过滤在1-7、优选3-6.5、最优选5-6.5的pH下进行。

16. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于纳米过滤在10-50巴、优选15-35巴的压力下进行。

17. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于纳米过滤在5-95℃、优选30-60℃的温度下进行。

18. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于纳米过滤以10-100升/m²h的流量进行。

19. 上述任一项权利要求的方法，其特征在于使用纳米过滤膜进行纳米过滤，所述纳米过滤膜选自阻断尺寸为100-2500g/mol的高分子膜和无机膜。

20. 权利要求19的方法，其特征在于纳米过滤膜的阻断尺寸为150-1000g/mol。

21. 权利要求20的方法，其特征在于纳米过滤膜的阻断尺寸为150-500g/mol。

22. 权利要求12-21任一项的方法，其特征在于纳米过滤膜选自离子膜。

23. 权利要求19-21任一项的方法，其特征在于纳米过滤膜选自疏水性和亲水性膜。

24. 权利要求19-23任一项的方法，其特征在于纳米过滤膜选自乙酸纤维素膜、聚醚砜膜、磺化聚醚砜膜、聚酯膜、聚砜膜、聚芳酰胺膜、聚乙烯醇膜和聚哌嗪膜及其组合。

25. 权利要求24的方法，其特征在于纳米过滤膜选自磺化聚醚砜膜和聚哌嗪膜。

26. 权利要求24或25的方法，其特征在于纳米过滤膜选自NF-200和Desal-5 DK膜。

27. 权利要求19-26任一项的方法，其特征在于纳米过滤膜的形式是选自片、管、螺旋膜和中空纤维。

28. 权利要求 19-27 任一项的方法, 其特征在于纳米过滤膜选自高剪切型膜。

29. 权利要求 19-28 任一项的方法, 其特征在于纳米过滤膜已经通过洗涤进行了预处理。

30. 权利要求 29 的方法, 其特征在于洗涤剂选自乙醇和/或碱性洗涤剂。

31. 上述任一项权利要求的方法, 其特征在于纳米过滤操作重复至少一次。

32. 上述任一项权利要求的方法, 其特征在于该方法以间歇式或连续式进行。

33. 上述任一项权利要求的方法, 其特征在于该方法使用包括平行或串连排布的若干纳米过滤元件的纳米过滤装置进行。

34. 上述任一项权利要求的方法, 其特征在于该方法还包括一个或多个预处理步骤。

35. 权利要求 34 的方法, 其特征在于预处理步骤选自离子交换、超滤、色谱法、浓缩、pH 调节、过滤、稀释、结晶以及上述方法的组合。

36. 上述任一项权利要求的方法, 其特征在于该方法还包括一个或多个后处理步骤。

37. 权利要求 36 的方法, 其特征在于后处理步骤选自离子交换、结晶、色谱法、浓缩和脱色。

38. 权利要求 36 的方法, 其特征在于该方法包括将木糖还原为木糖醇的后处理步骤。

39. 上述任一项权利要求的方法, 其特征在于富含木糖并作为纳米过滤渗透物回收的溶液还含有其它戊糖。

40. 权利要求 39 的方法, 其特征在于所述其它戊糖包括阿拉伯糖。

41. 权利要求 2-40 任一项的方法, 其特征在于在纳米过滤渗余物中回收的所述己糖包括葡萄糖、半乳糖、鼠李糖和甘露糖中的一种或多种。

42. 根据权利要求 1-37 任一项的方法得到的木糖醇溶液用于生产木糖醇的用途。

木糖的回收

发明背景

本发明涉及一种从生物质水解液例如来自制浆工艺的废液、特别是来自亚硫酸盐制浆工艺的废液中回收木糖的新颖方法。

在制糖、香料和调味剂工业中，木糖是有用的原料，并且特别可作为生产木糖醇的原料。木糖是在含木聚糖的半纤维素的水解中形成的，例如在生物质的直接酸解中、在由预水解(例如使用蒸汽或乙酸)生物质得到的预水解液的酶促水解或酸解中以及在亚硫酸盐制浆工艺中形成的。富含木聚糖的植物原料包括很多种类的木材，特别是硬木，例如桦木、山杨木和山毛榉，谷物的各部分(例如秸秆和壳，特别是玉米和大麦壳以及玉米芯和玉米纤维)、甘蔗渣、椰子壳、棉籽壳等。

木糖可以通过结晶，例如从各种来源和纯度的含木糖溶液中回收。除木糖之外，亚硫酸盐蒸煮废液还含有作为常规组分的木素磺酸盐、亚硫酸盐煮制化学试剂、木质酸、寡糖、二聚糖和单糖(除所需的木素外)，以及羧酸，例如乙酸和糖醛酸。

在结晶之前，通常需要通过各种方法，例如过滤除去机械杂质、超滤、离子交换、脱色、离子排斥或色谱法或上述方法的结合，将纤维素材料水解得到的含木糖溶液纯化至所需的纯度。

木糖可以在制浆工业中，例如在硬木原材料的亚硫酸盐煮制中大量生产。例如，US 专利 4631129(Suomen Sokeri Oy)中描述了从所述蒸煮液中分离木糖的方法。在该方法中，将亚硫酸盐废液进行两步色谱分离，以形成基本纯化的糖(例如，木糖)和木素磺酸盐级分。使用二价金属盐形式、通常是钙盐形式的树脂进行第一色谱分离，并且使用一价金属盐形式、例如钠盐形式的树脂进行第二色谱分离。

US 专利 5637225(Xyrofin Oy)公开了一种通过含有至少两个色谱分段填充材料床的顺序型色谱模拟移动床体系将亚硫酸盐蒸煮液分级的方法，

其中得到至少一个富含单糖的级分,以及至少一个富含木素磺酸盐的级分。分段填充材料床中的物质通常是 Ca^{2+} 形式的强酸型阳离子交换树脂。

US 专利 5730877(Xyrofin Oy)公开了一种使用含至少两个不同离子形式的色谱分段填充材料床的体系,通过色谱分离法将诸如亚硫酸盐蒸煮液之类的溶液分级的方法。该方法的第一个循环的分段填充床的材料基本上是二价阳离子形式,例如 Ca^{2+} 形式,而最后一个循环的分段填充床的材料基本上是一价阳离子形式,例如 Na^+ 形式。

WO96/27028(Xyrofin Oy)公开了一种通过结晶和/或沉淀,从木糖纯度相对较低(通常是基于溶解的干固体,30-60 重量%木糖)的溶液中回收木糖的方法。待处理的木糖溶液可以是例如从亚硫酸盐制浆液得到的色谱浓缩液。

还已知使用膜技术例如超滤来纯化亚硫酸盐制浆废液的方法(例如, *Papermaking Science and Technology, Book 3: Forest Product Chemistry* 第 86 页, Johan Gullichsen、Hannu Paulapuro 和 Per Stenius 编辑, Helsinki University of Technology, 与 Finnish Paper Engineer's Association and TAPPI, Gummerus 合作出版, Jyväskylä, 芬兰, 2000)。因此,大摩尔质量的木素磺酸盐可以通过超滤从低摩尔质量成分例如木糖中分离出来。

因此,已知可以使用超滤技术,将亚硫酸盐废液中存在的大摩尔质量物质例如木素磺酸盐从小摩尔质量的化合物例如木糖中分离出来,其中大摩尔质量的化合物(木素磺酸盐)被分离为渗余物,而在渗透物中富集小摩尔质量的化合物(木糖)。可以例如通过色谱法使用离子排斥,从例如盐中进一步富集木糖。

纳米过滤是一种介于反渗透和超滤之间的相对较新的压力驱动型膜过滤方法。纳米过滤通常保留了摩尔质量大于 300g/mol 的大有机分子。最重要的纳米过滤膜是通过界面聚合制备的复合膜。聚醚砜膜、磺化聚醚砜膜、聚酯膜、聚砜膜、聚芳酰胺膜、聚乙烯醇膜和聚哌嗪膜是广泛使用的纳米过滤膜的例子。无机膜和陶瓷膜也可用于纳米过滤。

已知将纳米过滤用于从二糖和高级糖中分离单糖,例如葡萄糖和甘露糖。包含单糖、二糖和高级糖的原料混合物可以是例如淀粉水解液。

US 专利 5869297(Archer Daniels Midland Co.)公开了一种用于生产右旋糖的纳米过滤方法。该方法包括纳米过滤含有高级糖(例如二糖和三糖)作为杂质的右旋糖组合物。得到固体含量为至少 99%右旋糖的右旋糖组合物。交联的聚芳酰胺膜已经用作纳米过滤膜。

WO99/28490(Novo Nordisk AS)公开了一种方法,用于糖的酶反应以及用于纳米过滤含单糖、二糖、三糖以及高级糖的经酶处理的糖溶液。在渗透物中得到了单糖,同时在渗余物中得到了含二糖和高级糖的寡糖浆。回收含二糖和高级糖的渗余物。例如,阻断尺寸小于 100g/mol 的薄膜复合聚砜膜已经用作纳米过滤膜。

US 专利 4511654(UOP Inc.)涉及一种制备高级葡萄糖或麦芽糖浆的方法,其中用选自淀粉葡糖苷和 β -淀粉酶的酶处理含葡萄糖/麦芽糖的原料,形成部分水解的反应混合物,将得到的反应混合物通过超滤膜以形成渗余物和渗透物,将渗余物循环至酶处理步骤,并回收含有高级葡萄糖或麦芽糖浆的渗透物。

US 专利 6126754(Roquette Freres)涉及一种右旋糖含量高的淀粉水解液的生产方法,在该方法中,将淀粉乳状物进行酶处理,得到原料糖化水解液。将由此得到的水解液进行纳米过滤,将右旋糖含量高的所需淀粉水解液作为纳米过滤的渗透物收集。

通过膜技术从其它单糖例如葡萄糖中分离木糖的方法在现有技术中未见公开。

发明的概述

本发明的目的在于提供一种从生物质水解液例如来自制浆工艺的废液中回收木糖的方法。本发明要求的方法基于使用纳米过滤。

根据本发明,可以用较为简单的纳米过滤膜技术完全或部分代替复杂和麻烦的色谱或离子交换步骤。本发明的方法提供了一种木糖溶液,其富含木糖并且不含常规的生物物质水解液杂质,例如那些存在于亚硫酸盐制浆废液中的杂质。

在以下的说明书和附加的权利要求中更为详细地阐述本发明。

发明的详述

现在，对本发明的优选实施方案进行更详细的阐述。

本发明涉及一种由生物质水解液或其一部分制备木糖溶液的方法。本发明方法的特征在于将所述生物质水解液进行纳米过滤，并将富含木糖的溶液作为纳米过滤的渗透物回收。

用于本发明的生物质水解液可以由水解任何生物质、尤其是含木聚糖的植物材料得到。生物质水解液可以由生物质的直接酸解、由预水解(例如使用蒸汽或乙酸)生物质得到的预水解液的酶促水解或酸解或由亚硫酸盐制浆工艺而得到。含木聚糖的植物原料包括很多种类的木材，特别是硬木，例如桦木、山杨木和山毛榉、谷物的各部分(例如秸秆和壳，特别是玉米和大麦壳以及玉米芯和玉米纤维)、甘蔗渣、椰子壳、棉籽壳等。

在本发明方法中用作原料的生物质水解液还可以是由基于生物质的材料进行水解得到的生物质水解液的一部分。所述部分生物质水解液可以是例如通过超滤或色谱法得到的预纯化的水解液。

在本发明的方法中，根据例如生物质水解液的木糖含量和 pH 值以及所用的纳米过滤膜，得到木糖含量超过原料生物质水解液(基于干物质含量)的 1.1 倍、优选超过 1.5 倍、最优选超过 2.5 倍的木糖溶液。通常，根据例如生物质水解液的木糖含量和 pH 值以及所用的纳米过滤膜，得到木糖含量是或超过原料生物质水解液(基于干物质含量)的 1.5 -2.5 倍的木糖溶液。

根据本发明，用于回收木糖的生物质水解液通常是由制浆工艺得到的废液。通常用于本发明的废液是含木糖的亚硫酸盐制浆废液，优选由酸性亚硫酸盐制浆法得到。废液可以由亚硫酸盐制浆直接得到。废液还可以是浓缩的亚硫酸盐制浆液或由亚硫酸盐煮制得到的侧面释放物。废液还可以是由亚硫酸盐制浆液得到的含木糖的色谱级分，或通过超滤亚硫酸盐制浆液得到的渗透物。此外，由中和煮制得到的后水解废液也是适合的。

用于本发明的废液优选是由硬木制浆得到的。由软木制浆得到的废液也是适合的，优选在例如通过发酵已除去己糖之后。

在本发明中，待处理的废液还可以是由生物质的蒸煮或水解、通常是

用酸处理纤维素材料得到的任何其它液体。所述水解液可以由例如通过使用无机酸，例如盐酸、硫酸或二氧化硫处理，或通过使用有机酸例如甲酸或乙酸处理纤维素材料而获得。也可以使用溶剂型制浆、例如乙醇型制浆得到的废液。

将用作原料的生物物质水解液引入一个或多个预处理步骤。预处理步骤通常选自离子交换、超滤、色谱法、浓缩、pH调节、过滤、稀释、结晶或上述方法的结合。

硬木亚硫酸盐制浆废液还含有其它单糖，通常是基于木糖含量的10-30%。所述其它单糖包括例如葡萄糖、半乳糖、鼠李糖、阿拉伯糖和甘露糖。木糖和阿拉伯糖是戊糖，而葡萄糖、半乳糖、鼠李糖和甘露糖是己糖。此外，硬木亚硫酸盐制浆废液通常含有剩余的制浆化学试剂和制浆化学试剂的反应产物、木素磺酸盐、寡糖、二糖、木质酸、糖醛酸、金属阳离子（例如钙和镁阳离子）、以及硫酸根和亚硫酸根离子。用作原料的生物物质水解液还含有剩余的用于水解生物质的酸。

初始生物物质水解液、例如废液中的那些的干物质含量通常是3-50重量%，优选8-25重量%。

用作纳米过滤进料的初始生物物质水解液中的干物质含量优选低于30重量%。

初始生物物质水解液中的木糖含量是基于干物质含量的5-95%，优选15-55%，更优选15-40%，特别是8-27%重量%。

待处理废液中的木糖含量通常是基于干物质含量的10-40%重量。在由硬木亚硫酸盐制浆直接得到的废液中，木糖含量通常是基于干物质含量的10-20%。

本方法还包括一个或多个预处理步骤，纳米过滤之前的预处理通常选自离子交换、超滤、色谱法、浓缩、pH调节、过滤、稀释以及它们的结合。因此在纳米过滤之前，优选使用超滤或色谱法，对原液进行预处理。还可以在纳米过滤之前使用预过滤步骤除去固体物质。原液的预处理还可包括例如通过蒸发进行浓缩，以及中和。预处理还可包括结晶，其中原液也可以是由例如木糖结晶得到的母液。

纳米过滤通常在 1-7、优选 3-6.5、最优选 5-6.5 的 pH 值下进行。pH 值取决于初始生物质水解液的组成和用于纳米过滤的膜，以及糖或待回收的组分的稳定性。如果需要，可以在纳米过滤之前，优选使用与制浆步骤中相同的试剂，例如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 MgO ，将废液的 pH 值调节至所需的值。

纳米过滤通常在 10-50 巴、优选 15-35 巴的压力下进行。纳米过滤的温度通常是 5-95°C，优选 30-60°C。纳米过滤通常以 10-100 $\text{l/m}^2\text{h}$ 的流量进行。

用于本发明的纳米过滤膜可以选自阻断尺寸为 100-2500g/mol、优选 150-1000g/mol、最优选 150-500g/mol 的高分子膜和无机膜。

通常用于本发明的高分子纳米过滤膜包括例如聚醚砜膜、磺化聚醚砜膜、聚酯膜、聚砜膜、聚芳酰胺膜、聚乙烯醇膜和聚吡啶膜及其组合。乙酸纤维素膜也可用作本发明的纳米过滤膜。

常用的无机膜包括例如 ZrO_2 -和 Al_2O_3 -膜。

优选的纳米过滤膜选自磺化聚砜膜和聚吡啶膜。例如，特别有用的膜是 Desal-5 DK 纳米过滤膜(制造商 Osmonics)和 NF-200 纳米过滤膜(制造商 Dow Deutschland)。

用于本发明的纳米过滤膜具有负电荷或正电荷。膜可以是离子膜，即它们可以含有阳离子或阴离子基团，但也可以使用中性膜。纳米过滤膜可以选自疏水和亲水膜。

纳米过滤膜的形式通常是平片型。膜的构型还可选自例如管、螺旋膜和中空纤维。也可以使用“高剪切”膜，例如振动膜和旋转膜。

在纳米过滤步骤之前，可使用例如碱性洗涤剂或乙醇预处理纳米过滤膜。

在常规的纳米过滤操作中，使用上述温度和压力条件，将待处理的液体例如废液通过纳米过滤膜。因此，该液体被分成含木糖的低摩尔质量部分(渗透物)和含废液中不希望的成分的高摩尔质量部分(渗余物)。

用于本发明的纳米过滤装置包括至少一个纳米过滤膜元件，将原料分成渗余物和渗透物部分。纳米过滤装置通常还包括控制压力和流量的装置，例如泵和阀门，以及流量和压力计。装置中还包括平行或串连排布的不同组合的若干纳米过滤膜元件。

渗透物的流量根据压力变化。一般而言，在通常的操作范围内，压力越高，流量越大。流量还根据温度变化。操作温度的上升使得流量上升。但是，高温和高压使得膜破裂的趋势增加。无机膜可以使用高于高分子膜的温度和压力以及 pH 范围。

根据本发明，纳米过滤可以间歇或连续进行。纳米过滤步骤可以重复一次或若干次。也可以将渗透物和/或渗余物循环回进料容器（全循环式过滤）。

在纳米过滤后，可以通过例如结晶从渗透物中回收木糖。纳米过滤后的溶液可直接用于结晶，而无需进一步的纯化和分离步骤。如果需要，可以将纳米过滤后的含木糖液体例如通过色谱法、离子交换进行纯化，通过例如蒸发或反渗透进行浓缩，或进行脱色。还可以通过例如催化氢化将木糖进行还原，得到木糖醇。

本方法还包括将富含木素磺酸盐、寡糖、己糖和二价盐的溶液作为渗余物回收的另一步骤。

根据本发明，富含木糖并且作为渗透物回收的溶液还可包括其它戊糖，例如阿拉伯糖。在渗余物中回收的所述己糖可包括葡萄糖、半乳糖、鼠李糖和甘露糖中的一种或多种。

本发明还提供了一种通过调节生物质水解液例如废液中的干物质含量来调节渗透物中木糖含量的方法。

此外，本发明涉及由此得到的木糖溶液用于制备木糖醇的用途。木糖醇是通过例如催化氢化将得到的木糖产物还原而得到的。

本发明的优选实施方案将通过以下实施例更为详细地描述，但所述实施例并不构成对本发明范围的限制。

在实施例和说明书全文及权利要求中，使用以下定义。

DS 是指通过卡尔·费歇尔滴定法测量的干物质含量，以重量%表示。

RDS 是指折射干物质含量，以重量%表示。

流量是指以每平方米膜表面计算，在 1 小时内渗透通过纳米过滤膜的溶液量(升)， $l/(m^2h)$ 。

结垢是指在纳米过滤之前和之后测量的纯水流量值的百分比差值。

$$\text{结垢}(\%) = [(PWFb - PWFa) / PWFb] \times 100,$$

其中 PWFb 是纳米过滤木糖溶液之前的纯水流量, 而 PWFa 是相同压力下纳米过滤木糖溶液之后的纯水流量。

保留是指测量的被膜保留的化合物的比例。较高的保留值意味着传递通过膜的化合物的量较少:

$$\text{保留}(\%) = [(\text{进料} - \text{渗透物}) / \text{进料}] \times 100,$$

其中“进料”是指进料溶液中化合物的浓度(例如, 以 g/l 表示), 以及“渗透物”是指渗透物溶液中化合物的浓度(例如, 以 g/l 表示)。

HPLC(用于检测碳水化合物)是指液相色谱。使用配有 Pb^{2+} 形式的离子交换柱和 RI 检测的 HPLC 测量碳水化合物(单糖), 使用配有 Na^+ 形式的离子交换柱的 HPLC 测量二糖, 使用配有阴离子交换柱和 PED 检测的 HPLC 测量木质酸。

色度(测量值)是通过适应性 ICUMSA 法, 在 pH5 下测量的。

在实施例中使用以下的膜:

-Desal-5 DK(由聚酯层、聚砜层和两个专用层组成的四层膜, 阻断尺寸为 150-300g/mol, 透过率(25°C)为 5.4 l/(m²h 巴), 98%的 $MgSO_4$ -保留(2g/l), 制造商 Osmonics)

-Desal-5 DL(由聚酯层、聚砜层和两个专用层组成的四层膜, 阻断尺寸为 150-300g/mol, 透过率(25°C)为 7.6 l/(m²h 巴), 96%的 $MgSO_4$ -保留(2g/l), 制造商 Osmonics)

-NTR-7450(磺化聚醚砜膜, 阻断尺寸为 500-1000g/mol, 透过率(25°C)为 9.4 l/(m²h 巴), 51%的 NaCl-保留(5g/l), 制造商 Nitto Denko), 以及

-NF-200(聚哌嗪膜, 阻断尺寸为 200g/mol, 透过率(25°C)为 7-8 l/(m²h 巴), 70%的 NaCl-保留, 制造商 Dow Deutschland)

实施例 I

在不同 pH 下使用各种膜进行亚硫酸盐制浆废液的纳米过滤。

本实施例阐述了膜和 pH 对纳米过滤性能(过滤 C1、C3、C6 和 C8)的影响。待处理的液体是将山毛榉木制浆得到的 Mg 基亚硫酸盐制浆废液进

行结晶获得的稀释的流出物,已经使用 Mg^{2+} 形式的离子交换树脂进行了色谱纯化。使用 MgO 将溶液的 pH 调节至所需值(见表 I)。在纳米过滤之前,通过稀释(过滤 C1 和 C3)、通过经滤纸过滤(过滤 C6)或使用 MgO 计量给料结合经滤纸过滤(过滤 C7 和 C8),对液体进行处理。

使用实验室纳米过滤装置进行间歇式纳米过滤,所述装置由带有面积为 $0.0046m^2$ 的膜的矩形交叉流动平片组件组成。渗透物和渗余物均循环至进料容器(全循环式过滤)。进料体积是 20 升。在过滤过程中,交叉流动速度是 $6m/s$,压力是 18 巴。温度保持在 $40^{\circ}C$ 。

表 I 体现了全循环式过滤的结果。表 1 的流量值是在过滤 3 小时后测量的。表 I 显示了进料中的干物质含量(%),进料和渗透物中的木糖含量(基于干物质含量)、在 18 巴压力下的渗透物流量和由结垢导致的流量减少。膜是 Desal-5 DK 和 NTR-7450。

表 I

过滤 No., 膜	PH	进料中的 DS, w-%	进料中的木糖, % 基于 DS	渗透物中的木糖, % 基于 RDS	流量, $l/(m^2h)$	结垢, %
C1, Desal-5-DK	3.4	8.1	22.6	27.4	31	1
C6*, Desal-5-DK	3.4	9.7	20.3	33.5	23	1
C7*, Desal-5-DK	5.9	8.2	21.7	55.2	58	3
C3, NTR-7450	3.4	7.6	24.3	29.9	25	29
C8, NTR7450	6.1	8.3	21.8	34.5	43	25
C8, Desal-5-DK	6.1	8.3	21.8	45	30	1

*两个膜的平均值。

表 I 的结果表明,纳米过滤后的木糖浓度是进料中该浓度的 1.5-2.5 倍。当进料的 pH 高时,渗透物中基于 RDS 的木糖含量高。例如当 pH 是 5.9 或 6.1 时,渗透物中的基于 RDS 的木糖含量高。此外,在较高 pH 值下,流量甚至改进至二倍。高 pH 下的 Desal-5 DK 提供了最佳结果。

实施例 II

在不同温度下的纳米过滤

使用与实施例 1 相同的装置和相同的废液溶液研究温度的影响。纳米过滤过程中的温度从 25℃ 上升至 55℃。膜是 Desal-5 DK，并且纳米过滤条件如下：pH3.4，压力 16 巴，交叉流速 6m/s，DS 7.8%。进料浓度和压力在实验过程中保持恒定。

表 II 显示了进料和渗透物中的木糖含量，基于干物质含量(渗透物值是两个膜的平均值)。

表 II

温度, °C	进料中的木糖, % 基于 DS	渗透物中的木糖, % 基于 RDS
25	24.5	23.8
40	24.5	29.9
55	24.6	34.6

表 II 的结果表明，在较高的温度下获得较高的木糖浓度。

实施例 III

(A) 使用超滤进行的预处理

使用 RE 过滤器(旋转增强型过滤器)进行浓缩型超滤 DU1 和 DU2。在该过滤器中，叶片接近膜表面旋转，使得过滤过程中的浓差极化最小化。过滤器是自制的交叉旋转过滤器。转子速度是 700rpm。在过滤 DU1 中，膜是 C5F UF(一种阻断尺寸为 5000g/mol 的再生纤维素膜，制造商 Hoechst/Celgard)。在过滤 DU2 中，膜是 Desal G10(一种阻断尺寸为 2500g/mol 的薄膜，制造商 Osmonics/Desal)。

使用从山毛榉木制浆得到的 Mg 基亚硫酸盐制浆废液进行浓缩型过滤。过滤在 35℃ 的温度和 pH3.6 下进行。结果见表 IIIa。

表 IIIa

过 滤 No.	膜	进料中的 DS, %	过滤时间	进料中的木糖, % 基于 DS	渗透物中的木糖, % 基于 RDS
DU1	C5F	14.4	1 小时	16.3	23.2
DU1	C5F	22.0	23 小时	9.2	20.0
DU2	Desal G10	12.2	3 天	12.7	41.6

(B) 纳米过滤

采用与实施例 1 相同的装置进行一天的实验室规模的实验(过滤 DN1

和 DN2)，其中收集渗透物。待处理的液体是从山毛榉木制浆得到的 Mg 基亚硫酸盐制浆废液。

在过滤 DN1 中，将超滤后的废液(使用 C5F 膜的 DU1)作为进料溶液。使用 MgO 将溶液的 pH 调节至 4.5，并且在纳米过滤之前将该液体经滤纸预过滤。在 19 巴的压力和 40℃ 的温度下进行纳米过滤。

过滤 DN2 使用稀释的初始废液进行。其 pH 调节至 4.8，并且在纳米过滤之前将该液体经滤纸预过滤。在 17 巴的压力和 40℃ 的温度下进行纳米过滤。过滤约 20 小时后，得到 5 升体积的渗透物和 20 升体积的浓缩物。

过滤 DN1 和 DN2 均在 6m/s 的交叉流速下进行。两个过滤中的结垢均为约 1%。两个过滤中的纳米过滤膜均为 Desal-5 DK。

在过滤 DN1 和 DN2 中，各自按照以下三个不同的步骤预处理纳米过滤膜：(1)未预处理，(2)用乙醇洗膜，和(3)用碱性洗涤剂洗膜。

结果见表 IIIb:

表 IIIb

过滤	PH	进料中的 DS, %	进料中的木糖, %基于 DS	渗透物中的木糖, %基于 RDS(1)/(2)/(3)	在 20 小时的流量, l/(m ² h)
DN1	4.5	10.7	21.1	24/35/49	14(19 巴)
DN2	4.6	12.3	16.8	N.A.*/35/34	22/32(17/19 巴)

*(N.A.=未分析出)

表 IIIb 的结果显示出，当将超滤用作预处理步骤时，在由纳米过滤得到的渗透物的干固体中，木糖的比例有些改变。另一方面，用乙醇或碱性洗涤剂洗涤膜大大增加了木糖含量。

实施例 IV

在各种压力下的纳米过滤

使用全循环式过滤操作的 DSS Labstak®M20-过滤装置(制造商 Danish Separation Systems AS, 丹麦)进行实验 DS1。待处理的液体与实施例 III 相同。温度是 35℃，流速为 4.6 升/分钟。膜是 Desal-5 DK。在实验之前，调节废液的 pH 至 4.5，并将液体通过滤纸预过滤。

结果见表 IVa。

表 IVa

过滤	压力	进料中的 DS, %	进料中的木糖, %基于 DS	渗透物中的木糖, %基于 RDS	流量, l/(m ² h)
DS1	22 巴	11.4	17.3	24.5	18
	35 巴	12.1	16.5	20.9	42

使用高剪切速率的过滤器-V \diamond SEP 过滤器(制造商 New Logic)进行进一步实验(过滤 DV1 和 DV2)。其作用是基于在膜表面导致高剪切力的振动。在过滤 DV1 中, 通过向容器中加入新浓缩的进料, 使得进料浓度在过滤过程中增加。在相同的时间里, 压力也增加了。表 V 显示了在两种进料干固体浓度下, 进料和渗透物中基于干固体含量的木糖含量。

表 IVb

过滤	进料中的 DS, %	压力, 巴	进料中的木糖, %基于 DS	渗透物中的木糖, %基于 RDS	流量, l/(m ² h)
DV1	11	21	16	20	75
DV2	21	35	16	42	22

从表 IVa 和 IVb 的结果可以看出, 纳米过滤压力和进料中干物质含量的同时增加使得渗透物中的木糖含量增加。

实施例 V

在不同进料干固体含量下的纳米过滤

待处理液体是来自实施例 III 的过滤 DU2 的超滤液体(已经使用 Osmonics/Desal 生产的 Desal G10 进行了超滤)。在 30 巴的压力、35℃ 的温度和 pH5.3 下进行纳米过滤。纳米过滤膜是 Desal-5 DK、Desal-5 DL 和 NF200。

进料干固体含量对膜性能的影响见表 V。

表 V

进料中的 DS, %	进料中的木 糖, %基于 DS	渗透物中的木糖, %基于 DS		
		Desal-5 DK	Desal-5 DL	NF200
5.6	33.2	31	26	42
10.3	32.5	42	35	60
18.5	29.8	69	65	64

为了比较, 从在三个不同的浓度下的浓缩型超滤(DS4) (进料样品)以及从使用三种不同纳米过滤膜进行纳米过滤得到的相应渗透物(渗透物样品)中取样, 分析其中的其它碳水化合物(除木糖外)、寡糖、木质酸、金属阳离子(Ca^{2+} 和 Mg^{2+})以及亚硫酸根和硫酸根的含量。

得到的结果见表 Va。在表 Va 中, 样品编号 A、B 和 C 是指在浓缩型过滤中, 在 5.6、10.3 和 18.5 三种不同的干物质含量(DS)下从进料中取得的样品, 样品编号 D、E 和 F 是指从使用 Desal5 DK 膜进行纳米过滤得到的渗透物中取得的相应样品, 样品编号 G、H 和 I 是指从使用 Desal-5DL 膜进行纳米过滤得到的渗透物中取得的相应样品, 以及样品编号 J、K 和 L 是指从使用 NF 200 膜进行纳米过滤得到的渗透物中取得的相应样品。

在表 Va 中, 使用配有 Pb^{2+} 形式的离子交换柱和 RI 检测的 HPLC 测量碳水化合物含量, 使用配有 Na^+ 形式的离子交换柱的 HPLC 测量二糖含量, 使用配有阴离子交换柱和 PED 检测的 HPLC 测量木质酸含量。

此外, 表 Vb 显示了在干物质含量为 18.5% 下 (上述样品 C) 的进料液体以及相应的渗透物样品 (上述样品 F、I 和 L) 中的碳水化合物含量和其它一些分析结果 (超滤作为预处理步骤; 纳米过滤条件: 35°C , 30 巴, pH5.3, 进料中的 DS 为 18.5%, DSS LabStak®M20)。

<PN 030786>

表 Va

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
	DS4. S1	DS4. S2	DS4. S3	DS4. DK1	DS4. DK2	DS4. DK3	DS4. DL1	DS4. DL2	DS4. DL3	DS4. NF1	DS4. NF2	DS4. NF3
碳水化合物, % 基于 DS												
-葡萄糖	3.0	3.8	3.9	1	1.4	2.8	1	1	1.9	2	3	3.9
-木糖	33.2	32.5	29.8	31	42	69	26	35	65	42	60	64.0
-半乳糖 + 鼠李糖	1.9	1.9	1.9	0.7	1.0	1.6	0.7	0.9	1.5	1	1.5	2.1
-阿拉伯糖	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	n.a.	0.3	0.7	0.5	0.6	0.5
-甘露糖	3.2	3.2	3.3	1	1.5	2.7	1	1.5	2.6	2	3	3.2
二糖, % 基于 DS	0.5	0.5	0.5	n.d.	0.2	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	n.d.
木质酸, % 基于 DS	11.5	11.6	12.7	5	5	4	5	5	5	5	5	4.1
金属(ICP), % 基于 DS												
-Ca	0.12	0.11	0.11	0.7	0.4	0.1	0.7	0.5	0.1	0.4	0.3	0.1
-Mg	2.1	4.0	4.6	0.5	0.4	0.04	0.9	0.9	0.3	2.1	2.6	2.5
亚硫酸盐(IC), % 基于 DS	0.51	0.62	0.59	0.4	0.3	0.5	0.5	0.4	0.6	0.3	0.6	0.9
硫酸盐(IC), % 基于 DS	2.9	3.2	3.8	0.2	0.2	0.1	1	0.8	0.5	0.6	0.5	0.4

n.a.=未分析出

n.d.=未检测出

表 Vb

	进料	渗透物		
	UF 渗透物 (样品 C)	Desal-5 DK (样品 F)	Desal-5 DL (样品 I)	NF-200 (样品 L)
PH	5.4	4.8	4.9	5.2
电导率, mS/cm	13.1	2.2	2.8	4.5
色度 I	99300	7050	12200	7540
UV280nm, 1/cm	350	17	16	18
木糖, %基于 DS	29.8	69.0	65.0	64.0
葡萄糖, %基于 DS	3.9	2.8	1.9	3.9
木质酸, %基于 DS	12.7	4.0	5	4.1
Mg ²⁺ , %基于 DS	4.6	0.04	0.3	2.5
SO ⁴²⁻ , %基于 DS	3.8	0.1	0.5	0.4

表 Va 和 Vb 表明, 纳米过滤有效地浓缩了渗透物中的戊糖, 例如木糖和阿拉伯糖, 同时从木糖溶液中除去有效量的二糖、木质酸、镁离子和硫酸根离子。己糖例如葡萄糖、半乳糖、鼠李糖和甘露糖未在渗透物中浓缩。

因此, 可以通过纳米过滤有效地增加木糖溶液的纯度。此外, 纳米过滤通过除去 98% 二价离子而将废液去矿化。

实施例 VI

中间工厂规模的废液的纳米过滤

用水稀释 340kg 的 Mg 基亚硫酸盐制浆废液, 得到 17%DS 的 1600 升溶液。用 MgO 将溶液的 pH 由 2.6 调节至 5.4。用使用 4kg 的 Arbocell® 作为助滤剂的 Seitz 过滤器过滤溶液。使用配有 Desal 5 DK3840 组件的装置并且在 35 巴的入口压力下于 45°C 进行纳米过滤。将含木糖的纳米过滤渗透物收集至一个容器中, 直至渗透物的流量降低至低于 10 l/m²/h 值以下。使用蒸发器将收集的渗透物(780 l)浓缩至 64%DS 的 13.50kg 溶液。表 VI 表示了进料和渗透物的组成。碳水化合物、酸和离子的含量以基于 DS 的 % 表示。

表 VI

	进料	渗透物
PH	5.0	5.2
DS, g/100g	17.3	64.5
木糖	12.5	64.8
葡萄糖	1.9	3.2
半乳糖 + 鼠李糖	1.2	2.3
阿拉伯糖 + 甘露糖	1.3	3.0
木质酸	3.7	3.2
乙酸	1.4	3.7
Na ⁺	0.0	0.1
K ⁺	0.2	3.1
Ca ²⁺	0.1	0.0
Mg ²⁺	2.7	0.5
SO ₃ ⁻	<0.5	0.5
SO ₄ ²⁻	2.1	0.6

实施例 VII

采用色谱作为预处理并采用结晶作为后处理的纳米过滤

(A) 采用色谱作为预处理

将由 Mg²⁺ 基蒸煮工艺得到的亚硫酸盐蒸煮废液进行色谱法分离，从而从中分离出木糖。

用于色谱分离的装置包括四个串连的柱、进料泵、循环泵、洗脱剂水泵以及用于各种工艺料流的入口和产物阀。各个柱的高度为 2.9m，且直径为 0.2m。用 Mg²⁺ 形式的强酸凝胶型离子交换树脂(Finex CS13GC)填充这些柱。平均珠尺寸为 0.36mm，且二乙烯基苯含量为 6.5%。

使用硅藻土过滤亚硫酸盐蒸煮废液并稀释至 48 重量%的浓度。液体的 pH 为 3.3。亚硫酸盐蒸煮废液的组成列于下表 VIIa。

表 VIIa

进料的组成	% 基于 DS
木糖	13.9
葡萄糖	1.9
半乳糖 + 鼠李糖	1.4
阿拉伯糖 + 甘露糖	1.9
木质酸	4.5
其它	76.4

使用下列 7 步骤的 SMB 工序进行色谱分离。在 70°C 的温度下使用原料和洗脱剂。将水用作洗脱剂。

步骤 1: 将 9 升原料溶液以 120 升/h 的流速泵入第 1 柱, 从柱 4 首先收集 4 升循环级分, 然后是 5 升木糖级分。

步骤 2: 将 23.5 升进料溶液以 120 升/h 的流速泵入第 1 柱, 并从同一柱收集残余级分。同时将 20 升水以 102 升/h 的流速泵入第 2 柱, 并从柱 3 收集残余级分。同时还将 12 升水以 60 升/h 的流速泵入柱 4, 并从同一柱中收集木糖级分。

步骤 3: 将 4 升进料溶液以 120 升/h 的流速泵入第 1 柱, 并从柱 3 收集残余级分。同时将 5.5 升水以 165 升/h 的流速泵入柱 4, 并从同一柱中收集循环级分。

步骤 4: 将 28 升在由所有柱形成的柱装置回路中以 130 升/h 的流速循环。

步骤 5: 将 4 升水以 130 升/h 的流速泵入柱 3, 并从第 2 柱收集残余级分。

步骤 6: 将 20.5 升水以 130 升/h 的流速泵入第 1 柱, 并从柱 2 收集残余级分。同时将 24 升水以 152 升/h 的流速泵入柱 3, 并从柱 4 收集残余级分。

步骤 7: 将 23 升在由所有柱形成的柱装置回路中以 135 升/h 的流速循环。

在体系达到平衡后，从体系中排出以下级分：所有柱的残余级分、来自柱 4 的含木糖的级分和来自柱 4 的两个循环级分。合并级分的分析（包括 HPLC）结果如下。碳水化合物的含量以基于 DS 的 % 表示。

表 VIIb

级分	木糖	残余	循环
体积, 升	17	96	9.5
DS, g/100ml	23.8	16.4	21.7
木糖	50.4	1.2	45.7
葡萄糖	4.8	0.9	4.2
半乳糖 + 鼠李糖	4.7	0.2	4.4
阿拉伯糖 + 甘露糖	5.9	0.4	5.8
木质酸	6.9	3.5	7.8
其它	27.3	93.8	32.1
PH	3.7	3.6	3.9

从这些级分计算的木糖总收率是 91.4 %。

(B) 木糖级分的纳米过滤

用水稀释由上述色谱分离得到的 325kg 木糖级分, 得到 14%DS 的 2000 升溶液。用 MgO 将溶液的 pH 由 3.7 调节至 4.9 并将溶液加热至 45°C。加热后的溶液用使用 4kg 的 Arbocell® 作为助滤剂的 Seitz 过滤器过滤。使用配有 Desal 5 DK3840 组件的装置并且在 35 巴的入口压力下于 45°C 对澄清的溶液进行纳米过滤。在纳米过滤中, 将渗透物收集至一个容器中并继续浓缩, 直至渗透物的流量降低至低于 10 l/m²/h 的值。使用蒸发器将收集的渗透物(750 l)浓缩至 67%DS 的 18.5kg 溶液。表 VIIc 表示了进料和经蒸发的渗透物的组成。碳水化合物、酸和离子的含量以基于 DS 的 % 表示。

表 VIIc

	进料	渗透物
pH	4.9	4.6
DS, g/100g	13.5	67.7
木糖	50.4	76.0
葡萄糖	4.1	2.0
半乳糖 + 鼠李糖	4.7	2.5
阿拉伯糖 + 甘露糖	5.9	3.9
木质酸	6.9	3.6
乙酸	1.6	0.6
Na ⁺	0.0	0.0
K ⁺	0.1	0.6
Ca ²⁺	0.1	0.0
Mg ²⁺	2.0	0.2
SO ₄ ²⁻	2.3	0.1

(C) 采用结晶的后处理

将如上得到的纳米过滤渗透物进行结晶，以使其中所含的木糖结晶。使用旋转蒸发器(Büchi 蒸发器 R-153)，将步骤(B)得到的 18.5kg 渗透物(约 11kgDS)蒸发至 82%DS。在蒸发过程中，蒸发器浴的温度为 70-75°C。将 12.6kg 蒸发后的物质(10.3kgDS)倒入 10 升的冷却结晶器中。结晶器的夹套温度是 65°C。开始线性冷却程序：在 15 小时内从 65°C 冷却到 35°C。随后在 2 小时内从 34°C 到 30°C 继续冷却程序，这是因为物质稀了。在最终的温度(30°C)下，通过于 3500rpm 离心 5 分钟(使用 Hettich Roto Silenta II 离心机；离心机转筒直径 23cm；筛网开口 0.15mm)，分离出木糖晶体。用 80ml 水喷射洗涤结晶饼。

在离心中得到了高品质的晶体。结晶饼具有高的 DS(100%)、高的木糖纯度(99.8% 基于 DS)和低色度(64)。离心收率为 42%(DS, 由 DS)和 54%(木糖, 由木糖)。

在烘箱中于 55°C 将一部分结晶饼干燥 2 小时。通过筛析测定平均晶体

尺寸为 0.47mm(CV % 38)。

表 VIIId 表示出引入离心的结晶物质的重量和离心后的结晶饼的重量。该表还给出了最终的结晶物、结晶饼以及排出级分的 DS 和木糖纯度。

为了对比，表 VIIe 还给出了葡萄糖、半乳糖、鼠李糖、阿拉伯糖、甘露糖和寡糖的相应值。

<PN 030786>

表 VIIId

离心实验	离心的物质 g	洗涤 ml	洗涤 % 基于 DS 饼	饼 g	饼的 厚度 cm	物质		饼		排出物		收率	
						DS w-%	纯度 % 基于DS	DS w-%	纯度 % 基于DS	纯度 % 基于DS	DS	DS/DS	木糖 / 木糖 %
离心	922	80	26	313	1.0	81.8	76.8	100.0	99.8	60.6	42	54	

表 VIIe

样品名	DS w-%	(30-50w-% 溶液的)pH	色度	碳水化合物				Na ⁺ 柱	
				葡萄糖 % 基于 DS	木糖 % 基于 DS	半乳糖 + 鼠李糖 % 基于 DS	阿拉伯糖 + 甘露糖 % 基于 DS	寡糖 % 基于 DS	
冷却开始	81.5	4.0	7590	2.2	77.8	3.0	4.2	0.0	
饼, 80ml 洗涤	100.2	4.3	64	0.3	99.8	0.0	0.0	0.0	
排出物, 80ml 洗涤	64.8	4.1	15100	3.6	60.6	4.6	7.3	0.0	

实施例 VIII

从木糖结晶得到的母液的纳米过滤

用水稀释 300kg 来自木糖沉淀结晶的母液，得到 16%DS 的 2500 升溶液。用 MgO 将溶液的 pH 升高至 4.2 并将溶液加热至 45℃。加热后的溶液用使用 4kg Arbocell®作为助滤剂的 Seitz 过滤器过滤。使用配有 Desal 5 DK3840 组件的装置并且在 35 巴的入口压力下于 45℃对澄清的溶液进行纳米过滤。在纳米过滤中，将渗透物收集至一个容器中并继续浓缩，直至渗透物的流量降低至低于 10 l/m²/h 的值。使用蒸发器将收集的渗透物(630 l)浓缩至 60%DS 的 19.9kg 溶液。表 VIII 表示了进料和经蒸发的渗透物的组成。组分(碳水化合物和离子)的含量以基于 DS 的 % 表示。

表 VIII

	进料	渗透物
pH	4.2	3.5
DS, g/100g	16.3	63.4
木糖	20.5	48.3
葡萄糖	5.8	3.8
半乳糖 + 鼠李糖	5.0	3.8
阿拉伯糖 + 甘露糖	6.8	6.1
木质酸	13.6	14.0
Na ⁺	0.0	0.0
K ⁺	0.2	1.3
Ca ²⁺	0.1	0.0
Mg ²⁺	3.0	0.2
SO ₃ ⁻	<0.1	0.3
SO ₄ ²⁻	3.6	0.3

上述综合讨论和实验性实施例仅用于阐述本发明而不应视作限制。在本发明的主旨和范围内的其它变型也是可以的，并且对本领域技术人员而言显而易见。