

柠檬酸色谱分离过程的吸附性质研究

彭奇均, 徐 玲, 孙培冬, 钱 永, 杨 力

(无锡轻工大学, 江苏 无锡 214036)

摘要: 提出了一种通过在分析型柱上测定和模拟不同温度时的柱床空隙率和吸附等温线等热力学性能的变化行为, 来筛选和研究用于从发酵液中以色谱法分离提纯柠檬酸的固定相结构的方法。

关键词: 色谱分离; 柠檬酸; 固定相; 热力学性质; 柱床空隙率; 吸附等温线

中图分类号: O658; O642

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2001)01-0016-05

1 引言

我国年产发酵柠檬酸近 30 万 t。发酵产生柠檬酸后, 其发酵液中尚含有残糖、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柠檬酸成品, 必须采取一系列物理及化学方法进行提纯处理。目前在工业生产中采用的提纯工艺大都是钙盐沉淀法, 其工艺复杂, 生产成本低, 且产生大量的“三废”(生产每吨柠檬酸将产生二氧化碳 10 m³, 废水 40 t 和硫酸钙废渣 2 t), 严重污染环境。

为克服以上缺陷, 近年来我们开展了专门吸附柠檬酸, 并只需用热水作为脱附剂的热再生树脂的合成及相应的柠檬酸吸附提纯新工艺的研究。具体方法是: 在室温下将发酵液通过此类树脂使柠檬酸被吸附(经试验证明发酵废水可循环返回发酵罐中用于下一轮发酵), 然后用高于 75 ℃ 的热水解吸树脂以洗脱柠檬酸, 同时也再生了树脂。如此反复使用。

在此基础上通过研究开发了使用模拟移动床(SMB)变温色谱分离技术进行柠檬酸连续生产的新工艺; 进行了柠檬酸吸附分离的动力学基础研究和 SMB 变温色谱分离工艺的建模工作^[1], 以达到生产工艺最佳化, 提高设备的生产能力, 降低生产成本, 极大的缩短此技术的工业化放大过程并降低其费用的目的。我们于去年建立了由 18 根 2.5 m × 0.5 m i. d. 柱组成的 SMB 系统, 进行了柠檬酸中试扩大研究。研究取得了满意的效果, 达到了各项经济技术指标, 大幅度缩短了生产过程, 产品收率比钙盐沉淀法提高 10% 以上, 生产成本降低 10% 以上, 同时可几乎完全消除生产中的“三废”污染。

色谱分离中固定相的物化性质对于达到色谱的高效分离特性起着关键作用^[2]。赵肖为等^[3]研究了柠檬酸在 D354 树脂上的离子交换相平衡和动力学。李忠等^[4]研究了固定床工艺和搅拌槽工艺对柠檬酸吸附特性的影响。谢红梅等^[5]研究了使用甲醇作脱附剂, 不同有机酸分子结构在乙烯吡啶树脂上的吸附特性。而通过研究固定相热力学性质来改善吸附质的分离特性的工作至今还未见报道。本文利用测定柠檬酸吸附过程中柱床空隙率及不同温度时的吸附等温线变化状况来研究固定相分离柠檬酸的特性, 为固定相的合成研究提供了理论根据, 取得了明显成效。

2 理论

柱床空隙率表征了固定相在柱内的装填情况, 对填充床性能有着极其重要的影响^[6]; 吸附等温线则表征了固定相对分离组分的吸附分离性能。它们提供了关于固定相热力学性能的最基本信息, 是色谱分离工艺设计和过程模拟研究中两个最基本的模型(物化)参数。

2.1 柱床空隙率(ϵ)

空隙率可通过式(1)由柱体积(V_c), 不会扩散渗透进入固定相内孔的非吸附示踪剂通过柱时的保留时间(t_0)和流量(F)计算得到。

$$\epsilon = \frac{Ft_0}{V_c} \quad (1)$$

2.2 吸附等温式

相间平衡是研究关于两相之间平衡时的状态(主要由固定相与样品组分的热力学性能决定)及各类参数(如温度、溶液组成)对状态的影响, 是热力学研究中非常重要的组成部分。而吸附等温式则是用

收稿日期: 2000-06-06

基金项目: 教育部高校骨干教师资助基金(批准号: 教科司[2000-65]); 轻工总会科技基金(批准号: 轻工 95064)

作者简介: 彭奇均(1955-), 男, 副教授, 1982 年毕业于南京大学化学系, 电话: (0510)5803990-562, 传真: (0510)5865424, E-mail: qjpeng@public1.wx.js.cn.

于描述此平衡状态及在参数影响下变化趋势的数学模式。人们建立了一些等温式模型来描述柱床中样品组分在固定相与流动相间的分配状态。其中最普遍、最简单的非线性吸附等温式是两参数的 Langmuir 方程^[7]:

$$q = \frac{aC}{1 + bC} \quad (2)$$

其中, q 为系统达到吸附平衡后样品在固定相中的质量比; C 为样品在流动相中的浓度; $a = k_0/\varphi$, k_0 是样品在无限稀释时(即分析色谱)的限制保留因子, $\varphi = V_S/V_M$, 是相比; $b = a/q_s$, q_s 为柱的饱和吸附量, 从 Langmuir 模型的动力学推导可知, b 是吸附速率常数(k_a)和脱附速率常数(k_d)之比^[8]。

在许多情况下, 用于色谱分离的固定相的表面并不是均一的。此类非均一表面的最简单形式是由带有两类不同化学基团的表面拼接或混杂而成。对于这类被具有两种独立行为的吸附中心覆盖的表面, 它们的平衡等温线应该是由上述两类吸附中心的独立吸附量叠加而成^[9]。在这种情况下实验数据与两参数 Langmuir 模型不符合, 应该采用较复杂的 bi-Langmuir 模型来表达。bi-Langmuir 等温线由式(3)表达, 它具有 4 个参数, 能够描述单一组分在具有两类不同吸附中心的异相表面的吸附状况^[10]。

$$q = \frac{a_1C}{1 + b_1C} + \frac{a_2C}{1 + b_2C} \quad (3)$$

人们提出了不少用于确定吸附等温线的方法, Guiochon 等^[11]对此进行了比较深入的介绍。其中的前沿分析法(frontal analysis, FA)是最通用的方法之一。在 FA 方法中用不同浓度的样品溶液连续通过装载了未吸附任何样品的固定相的柱, 直至吸附

饱和, 在柱出口处可记录相应的不同穿透曲线。然后通过式(4)计算穿透曲线(前沿)的一阶导数, 得到保留时间(t_R)。

$$t_R = \frac{\int_0^\infty \frac{\partial C}{\partial t} \cdot t dt}{\int_0^\infty \frac{\partial C}{\partial t} \cdot dt} \quad (4)$$

通过物料平衡方程式(5)可表达样品在柱内固定相上的吸附状况^[12]。

$$\varepsilon V_c \cdot C + (1 - \varepsilon) \cdot V_c \cdot q = F \cdot t_R \cdot C \quad (5)$$

3 实验

3.1 原料

柠檬酸(CA)(分析纯试剂, 德国 Merck 公司); 葡聚糖(生物试剂, 德国 Fluka 公司); 去离子水作流动相, 使用前回流约 20 min 以脱气。

3.2 色谱柱

实验在一带柱盖、可随固定相胀缩调节长度的 250 mm × 10 mm i.d. 不锈钢柱上进行。使用自己研制, 委托江都特种树脂厂生产的大孔、弱碱性的苯乙烯骨架树脂 PV(粒径 200 μm ~ 300 μm)作固定相。

3.3 设备

色谱实验装置如图 1 所示。液体输送系统包括 1 台高压液相泵(德国柏林, Knauer 公司, 364.00 型); 1 只带有不同容积环管的六通高压液相阀(Knauer 公司, 0790 型)安装在泵的出口(用于进样); 1 台数显流量计(Knauer 公司)用于持续监测泵的流量; 1 台恒温器(德国 Lauda 公司, K4R 型)用于控制柱、检测器和进柱流体的温度。

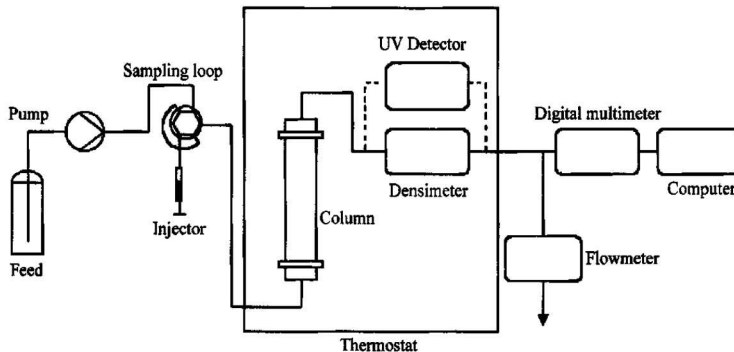


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental setup

3.4 检测器和数据处理

柠檬酸和葡聚糖的浓度由 1 台数显紫外检测仪(Knauer 公司)和 1 台数显密度仪(澳大利亚 Antonpaar 公司, DMA 6000 型)进行在线连续测定。两台

仪器都预先在不同温度下以柠檬酸标样进行了浓度的校正。通过 1 台数字通用测量仪(德国 Prema 公司, DMM 6000 型)及附带的数据处理软件将模拟检测信号转换成数字信号进行处理和储存。柱床空隙

率和采用前沿分析法测定柠檬酸吸附等温线的计算处理都是使用德国柏林工业大学化学工艺研究所编制的程序软件包[AdsorpStation 1.0 版本(1998)]。

4 结果和讨论

4.1 柱床空隙率(ε)

柱床空隙率测定实验是在 25 ℃ 和 80 ℃ 两种温度下,以系列不同质量浓度的柠檬酸溶液(0 g/L~250 g/L)作流动相,葡聚糖作示踪剂的条件下进行的。根据我们进行的柠檬酸分离提纯工艺中试中采用的吸附温度(25 ℃)和脱附温度(80 ℃)及分离过程中出现的柠檬酸浓度范围,选择了实验中的柠檬酸质量浓度范围(0 g/L~250 g/L)和温度(25 ℃和 80 ℃)。装有固定相 PV 的色谱柱预先吸附流动相直至得到平稳基线。柱床空隙率通过计算 50 μL 50 g/L 的葡聚糖水溶液脉冲进样应答峰的保留时间得到。图 2 表示了在 25 ℃ 时不同柠檬酸浓度下,葡聚糖脉冲进样的紫外应答峰。

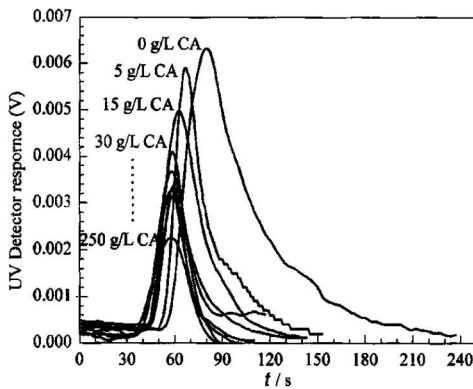


图 2 在不同质量浓度的柠檬酸下相对于柱床空隙率的脉冲进样峰

Fig.2 Pulse sensitivity to porosity at different concentration plateaus of citric acid(CA)

Conditions: 50 μL 50 g/L dextran liquor; flow rate, 10 mL/min; temperature, 25 ℃.

表 2 中列出了在 25 ℃ 和 80 ℃ 时,以不同质量浓度(C_{CA})的柠檬酸作流动相时测量并计算得出的柱床空隙率(ε)数据。从表 2 中可看出:

(1) 柱床空隙率随 C_{CA} 的升高而降低,并在 C_{CA} 达到一定浓度后保持恒定。

(2) 柱床空隙率基本上不受温度变化的影响,表 2 中出现的柱床空隙率变化,实际上从本文后面的论述中可看出,是由于温度变化时固定相吸附柠檬酸的量的变化而引起的。

(3) 在吸/脱附过程中,固定相体积将会出现约 20% (以体积分数计)的胀/缩。

表 2 不同质量浓度的柠檬酸下的柱床空隙率
Table 2 Bed external porosity at various concentration of citric acid (CA)

C _{CA} (g/L)	ε(25 ℃)	ε(80 ℃)
0	0.564	0.571
5	0.427	0.465
15	0.392	0.401
30	0.366	0.383
50	0.360	0.371
100	0.367	0.375
150	0.366	0.369
200	0.375	0.363
250	0.362	0.364

在 25 ℃ 和 80 ℃ 时,不同 C_{CA} 水准下的柱床空隙率变化,可用下面等式表达:

$$\epsilon(25\text{ }^\circ\text{C}) = \frac{0.059}{(0.55 + C_{CA})^2} + 0.368 \quad (6)$$

$$\epsilon(80\text{ }^\circ\text{C}) = \frac{0.308}{(1.219 + C_{CA})^2} + 0.364 \quad (7)$$

从图 3 中可看到利用式(6)、式(7)计算的柱床空隙率与实验数据非常吻合。

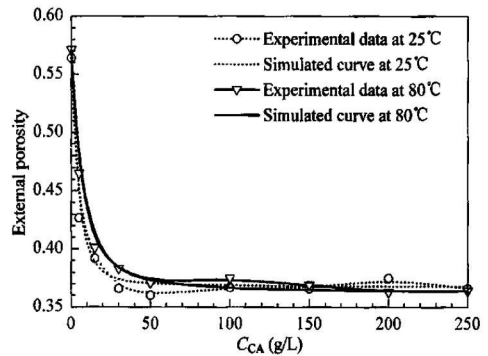


图 3 25 ℃ 和 80 ℃ 时柱床空隙率的实验值与模拟值的比较
Fig.3 The comparison between experimental value and simulant value of external porosity at 25 ℃ and 80 ℃

4.2 吸附等温式

图 4 以 0 g/L~250 g/L 的不同质量浓度的柠檬酸溶液连续通入色谱柱时所产生的不同色谱穿透曲线,描述了我们使用 FA 法对柠檬酸吸附等温线的测定。在不同 C_{CA} 时的固定相吸附平衡浓度通过由 AdsorpStation 软件处理计算色谱穿透曲线的保留时间得到。图 5 即是所得的在 25 ℃ 和 80 ℃ 时的柠檬酸吸附等温线。

从图 5 可清楚地发现,柠檬酸溶液在 25 ℃ 时实验所测得的吸附等温线与使用 bi-Langmuir 式(8)计算所得模拟值非常精确的一致。

$$q_{CA} = \frac{0.667C_{CA}}{1 + 0.121C_{CA}} + \frac{28.093C_{CA}}{1 + 9.979C_{CA}} \quad (8)$$

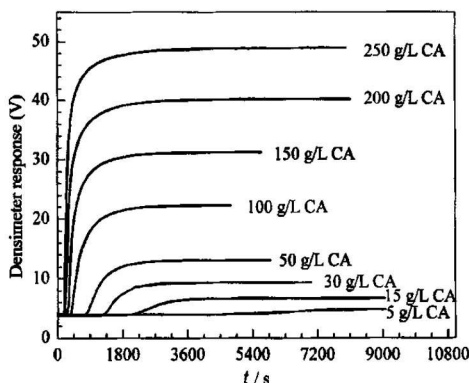


图 4 25 °C 时柠檬酸的穿透曲线

Fig.4 Breakthrough curves of CA at 25 °C

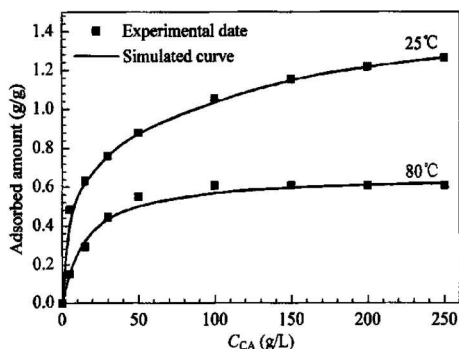


图 5 25 °C 和 80 °C 时实测和模拟的柠檬酸吸附等温线

Fig.5 The experimental and simulant adsorption isotherms at 25 °C and 80 °C

从图 5 也可看到,在 80 °C 时柠檬酸实验所得吸附等温线能很好的符合两参数 Langmuir 方程:

$$q_{CA} = \frac{2.576C_{CA}}{1 + 0.716C_{CA}} \quad (9)$$

固定相对柠檬酸的吸附等温线,尤其在柠檬酸浓度较低时,表现为具有非常高的斜率的 U 形图。这预示着我们所采用的固定相对柠檬酸具有很高的吸附能力,而且可以比较完全的将柠檬酸从溶液中吸附分离出来。

随着温度增加,图 5 中柠檬酸吸附等温线斜率降低,这种现象完全符合热力学解释。而两条吸附等温线在 25 °C 和 80 °C 时的显著差别预示着在色谱法分离柠檬酸中采用变温操作方法将会非常有效。

我们所用的树脂 PV 除吸附柠檬酸外,对于发酵液中的主要杂质成分(残糖、色素、蛋白质和无机盐)基本上不产生吸附。我们用发酵液和纯柠檬酸溶液做的对比试验确认树脂在这两种溶液中的表现行为是一致的。

由图 3、图 5 和图 6 还可得出如下推断:

- (1) 在固定相上应该存在两类吸附中心:一类是强吸附中心,另一类是较弱的吸附中心。
- (2) 固定相的膨胀取决于柠檬酸在强吸附中心

上的吸附程度(见图 6)。

(3) 25 °C 下,当所选样品柠檬酸质量浓度 < 30 g/L 时,柠檬酸主要被固定相中的强吸附中心所吸附;而当柠檬酸浓度进一步增加时,柠檬酸主要被固定相中的弱吸附中心所吸附(见图 3 和图 5)。

(4) 80 °C 下,固定相在质量浓度为 100 g/L 的柠檬酸溶液中就已达到饱和吸附量,溶液中柠檬酸浓度的进一步增加对固定相上吸附的柠檬酸浓度没有大的影响(见图 3 和图 5)。因此可推测在 80 °C 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低。

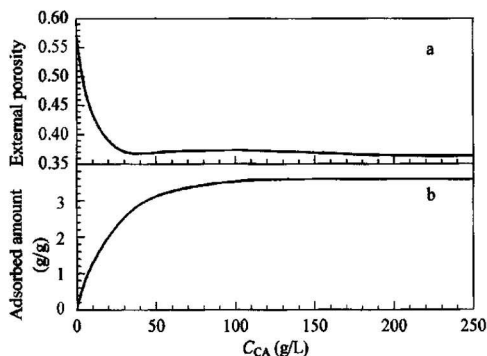


图 6 80 °C 时固定相的膨胀(a)与柠檬酸吸附程度(b)的关系

Fig.6 Relationship between resin swell (a) and adsorption degree (b) at 80 °C

5 结论

使用热力学方法可以研究固定相的物化性质,了解在柠檬酸吸附分离中固定相结构与其吸附性能的关系,为吸附固定相的合成和筛选研究提供了理论指导。

致谢:本研究工作中的参数测定和模拟计算得到了德国柏林工业大学化学工艺研究所 W. Arlt 教授, Y. Beste 博士等在仪器设备和计算软件方面的大力支持,并对本研究提出了许多指导性意见和建议,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] PENG Qi-jun, XU Ling. Chemical Journal of Chinese University, submitted for publication
彭奇均,徐玲.高等学校化学学报,待发表
- [2] Carr P W, Martire D E, Snyder L R. J Chromatogr A, 1994, 656:1-5
- [3] ZHAO Xiao-wei, ZHENG Zhong-ming. Ion Exchange and Adsorption, 1996, 12(2): 97-104
赵肖为,郑重鸣.离子交换与吸附, 1996, 12(2): 97-104
- [4] LI Zhong, YE Jü-zhao, YE Zhen-hua. Ion Exchange and Adsorption, 1992, 8(2): 97-110

- 李 忠,叶菊招,叶振华. 离子交换与吸附, 1992, 8 (2):97-110
- [5] XIE Hong-mei, ZU Pi-gui, WU Ping-dong. Journal of Chemical Engineering of Chinese University, 1992, 6 (4):339-345
- 谢红梅,祖丕贵,吴平东. 高校化学工程学报, 1992, 6 (4):339-345
- [6] Stanek V, Szekeley J. Can J Chem Eng, 1972, 50:9-17
- [7] Langmuir I. J Am Chem Soc, 1916, 38:2 221-2 230
- [8] Jandera P, Komers D. J Chromatogr A, 1999, 831: 131-148
- [9] Heuer C, Hugo P. J Chromatogr A, 1996, 752:19-29
- [10] Andrade J D. Surface and interfacial aspects of biochemical polymers. Vol 2. New York: Plenum Press, 1985. 35-43
- [11] Guiochon G, Golshan Shirazi S. Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography. New York: Academic Press, 1994. 68-72
- [12] Nicoud R M. Isolation & Purification, 1996, 2: 165-200

Study of the Adsorption Properties in Chromatographic Separation of the Citric Acid

PENG Qi-jun, XU Ling, SUN Pei-dong, QIAN Yong, YANG Li
(Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China)

Abstract: A new method studying the change of thermodynamic properties at different temperatures to screen suitable stationary phases for chromatographic separation of the citric acid (CA) on an analytical column has been developed. The applied method is mainly based on using CA with a series of solute concentrations (0 g/L-250 g/L) as mobile phase to seriously overpass the unloaded stationary phase to find the breakthrough curves of CA. The adsorption isotherms were calculated from the retention times of breakthrough curve. The bed porosity of column was calculated from the elution time of a peak of the blue dextran as non-adsorbed tracer. The stationary phase, which has been selected through this method, for the separation of CA from fermentation broth, showed a very high adsorption capacity for CA, even under very low concentrations, so it can even be used in the separation and purification process of minute amounts of CA. The separation effect of this stationary phase for citric acid can be greatly enhanced through the technique of change of temperature. This new separation process can shorten the old process path, improve the yield of finished products more than 10%, and reduce the cost more than 10%. At the same time, the pollution of the production of citric acid can be reduced. It turned out that this method will play an important role in the synthesis of stationary phase for the separation of citric acid and the study of its structure.

Key words: chromatographic separation; citric acid; stationary phase; thermodynamic property; bed porosity; adsorption isotherm