

碱性树脂分离丁二酸性质研究*

李松, 姚忠, 刘辉, 吴昊, 姜岷

(南京工业大学制药与生命科学学院, 江苏南京, 210009)

摘 要 针对厌氧发酵体系, 选用碱性阴离子交换树脂对丁二酸进行了吸附分离研究。通过静态吸附实验筛选得到了 201 强碱和 D301 弱碱树脂, 其吸附量分别为 150 mg/g 和 300 mg/g。分别测定了上述 2 种树脂对丁二酸的吸附速率曲线和吸附等温线, 讨论了吸附平衡的主要影响因素。结果表明: 在 pH 4~5 条件下, 强碱 201 树脂具有较好的吸附性能, 确定了 201 树脂对丁二酸的最适操作条件为固液比为 1(g): 20(mL), pH 4.14。同时, 对 201 树脂的动态吸附、洗脱特性进行了初步的研究。

关键词 离子交换, 丁二酸, 吸附行为, 分离

丁二酸(succinic acid, $C_4H_6O_4$), 又名琥珀酸, 是一种具有广泛用途的有机化工原料, 可用于制备五杂环化合物。在医药工业中用于合成镇静剂、避孕药及抗癌药物等, 在化学工业中用于生产染料、醇酸树脂、玻璃纤维增强塑料、离子交换树脂及农药等。此外, 还可用于分析试剂、食品铁质强化剂、清酒添加剂等, 具有广泛的市场需求^[1]。

目前, 丁二酸的生产仍以电化学法为主。近年来, 厌氧发酵法生产有机酸已成为发酵研究的热门课题, 它的优势在于原料的利用及转化率较高, 但体系中含有甲酸、乙酸等有机酸杂质, 传统的分离工艺选择性较差, 工艺路线长, 分离成本高^[2,3]。离子交换法具有选择性高、成本低、操作简便等优点, 被广泛应用于有机酸、氨基酸等有机物的分离过程中^[4~6]。

实验针对厌氧发酵制备丁二酸体系, 采用离子交换法分离丁二酸, 在较广的范围内对树脂进行了筛选, 获得了具有优良性能的离子交换吸附树脂, 并对其离子交换吸附过程进行分析。同时, 建立了吸附分离丁二酸的最佳操作条件。

1 材料与方法

1.1 材料

弱碱树脂 D301、D315、D335、D345; 强碱树脂 201、D201、D293。以上树脂均由上海华震树脂厂提供。

试剂: 均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 丁二酸定量分析方法

第一作者: 硕士研究生(姚忠为通讯作者)。

* 国家高技术研究发展计划项目(No. 2006AA02Z235)

收稿日期: 2007-05-25, 改回日期: 2007-06-27

采用液相色谱法测定丁二酸含量^[7]。

1.2.2 离子交换树脂静态吸附平衡数据测定

取离子交换树脂, 加入一定量已知浓度的丁二酸发酵液, 置于恒温摇床中振荡, 直到达到平衡, 分析液相中丁二酸质量浓度, 则交换容量可由下式计算:

$$Q = V \times (q_0 - q) / m^{[7]}$$

式中: Q 为干基交换容量, mg/g; V 为料液体积, mL; q_0 为料液初始质量浓度, g/L; q 为平衡后料液的质量浓度, g/L; m 为树脂干重, g。

1.2.3 离子交换树脂动态吸附平衡数据测定

称取一定量的离子交换树脂, 装入玻璃离子交换柱内(1.0 cm×10 cm), 以一定的流速使料液流过离子交换柱, 分批收集流出液, 测定流出液中溶质的质量浓度随流出液体积的变化, 得穿透曲线。

2 结果与讨论

2.1 碱性树脂的筛选

研究中选用了 7 种树脂进行静态吸附实验^[8], 在室温(15℃)下, 分别测定树脂对丁二酸的静态平衡吸附量, 所得结果如图 1 所示。

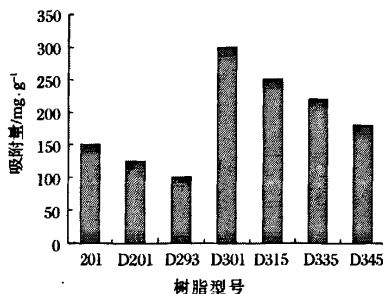


图 1 各种树脂的静态吸附量

根据分离要求, 树脂应对丁二酸有较大吸附量。就单位质量树脂的吸附量而言, 弱碱树脂整体优于强

碱树脂,但为了进一步考察强碱、弱碱树脂对丁二酸的具体吸附性能,从7种树脂中选择强碱201树脂和大孔弱碱D301树脂为代表进行后续实验。

2.2 pH值对吸附的影响

pH值是影响树脂吸附的重要因素之一^[9]。在室温(15℃)下,取10 g/L丁二酸溶液,分别调pH至2.0、4.14、5.61、7.0,各取100 mL,分别加入D301与201树脂1 g,充分接触至吸附平衡,取样分析,结果见图2。

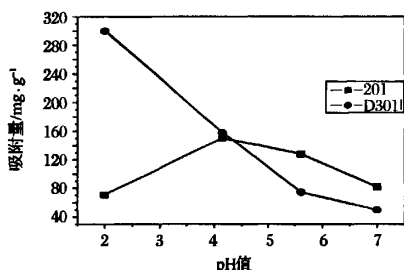


图2 pH对吸附的影响

由图2可知,随着溶液pH值的升高,D301树脂的饱和吸附量迅速降低,而201树脂的吸附量则呈先升后降的趋势。这主要是由于随着pH值的升高,D301树脂表面的弱碱($-NH_2$)基团解离受到抑制,导致其对丁二酸的离子交换强度降低。强碱树脂201表面活性基团($-NH_3$)的解离不受溶液pH值的影响,同时pH值的升高在促进了丁二酸的解离(丁二酸的 pK_{a1} 为4.2, pK_{a2} 为5.6),从而强化了离子交换过程,但随着pH值的进一步上升,体系中的 OH^- 上升会与丁二酸阴离子形成竞争关系,从而导致吸附量的下降^[10]。

2.3 吸附时间对吸附量的影响

室温(15℃)下,取1 g/L丁二酸溶液各100 mL,分别加入201与D301树脂0.5 g,充分接触至吸附平衡,测得吸附速率曲线,如图3所示。

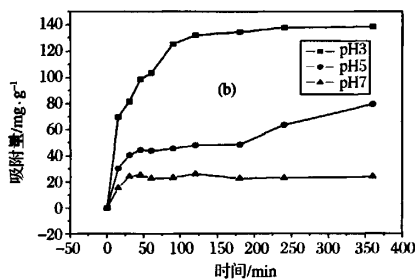
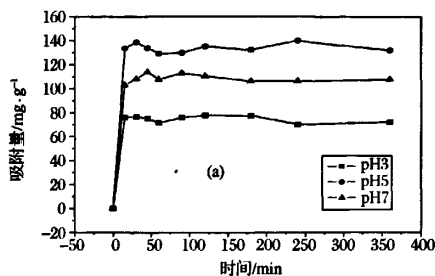
从图3可以看出,201树脂在15 min基本达到了平衡,而D301树脂吸附平衡需要45 min以上,明显比201树脂慢,这可能是由于D301树脂是一种弱碱树脂,表面活性基团与丁二酸反应速率较强碱树脂慢。随着pH值的升高,在实验范围内,201树脂在pH5.0条件下获得最大平衡吸附量,而D301树脂平衡吸附量则逐渐下降,这也验证了2.2中所述的pH值对吸附的影响。

值得注意的是,在pH 5.0左右,D301树脂的吸附速率曲线呈“阶梯型”,在约200 min左右其吸附量

出现了二次上升。分析认为,这可能是由于丁二酸分子与 OH^- 的交换吸附,导致溶液pH值有一定程度的上升(见表1),而在该pH5.0条件下,随着丁二酸分子不断被吸附,pH也逐渐上升并接近了其 pK_{a2} (5.6),促进了丁二酸的二次解离。

表1 D301树脂吸附过程中pH的变化

丁二酸浓度 (g/L)	吸附前溶 液 pH	吸附后溶 液 pH	pH 变化量
1	7.00	7.19	0.19
1	5.00	5.42	0.42
1	3.01	3.57	0.56



(a)为201树脂吸附速率曲线,(b)为D301树脂吸附速率曲线

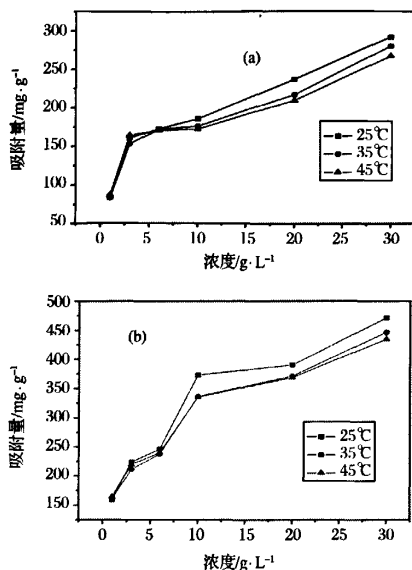
图3 树脂吸附速率曲线

2.4 吸附等温线的测定

在室温(15℃)下,取不同浓度的丁二酸溶液各100 mL,分别加入D301与201树脂0.5 g,在各自最适pH条件下吸附至平衡,测其吸附等温线,结果见图4。

温度是离子交换过程中重要的影响因素之一^[11]。由图4可以看出,在高浓度下,碱性树脂的吸附量随着温度的增加而减少,分析认为碱性树脂的交换吸附过程实际上是一种中和反应的结果,该反应为放热反应,因此温度的升高不利于反应进行。另外,无论强碱或弱碱树脂,对丁二酸的吸附均不属于经典的Langmuir等吸附模型^[12]。201树脂吸附等温线在一次平衡后持续上升,而D301树脂出现了两次平衡,并且201树脂吸附过程中pH基本不变化,而D301树脂吸附过程中pH增大,这可能是由于201

树脂吸附丁二酸以离子交换为主,并同时存在物理吸附;而 D301 树脂吸附丁二酸以分子吸附为主,并同时存在离子交换^[13]。



(a) 为 201 树脂的吸附等温线,
(b) 为 D301 树脂的吸附等温线

图 4 树脂的吸附等温线

2.5 201 树脂的静态吸附条件的优化

由于发酵体系的 pH 在 5~6 附近,在此 pH 值下 D301 树脂的吸附量过低。因此,后续实验中选择强碱 201 树脂进行了吸附条件的进一步优化。

固液比也是影响单位树脂吸附效率的重要因素之一。由图 5 可知,固液比越小,树脂吸附效率越高。考虑到减少实际操作带来的误差,实验固液比选定为 1(g):20(mL)。

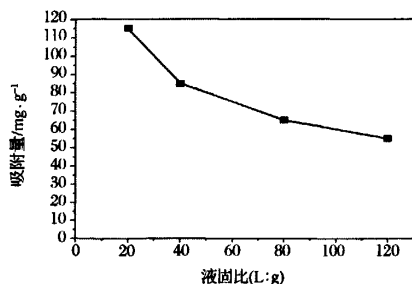


图 5 固液比对树脂吸附的影响

2.6 201 树脂对丁二酸的动态吸附性能

2.6.1 穿透曲线

室温(15°C)下,在玻璃层析柱(1.0 cm×10 cm)中装填湿树脂(6 mL)进行固定床离子交换动态吸附实验,定时取样测定,结果如图 6 所示。

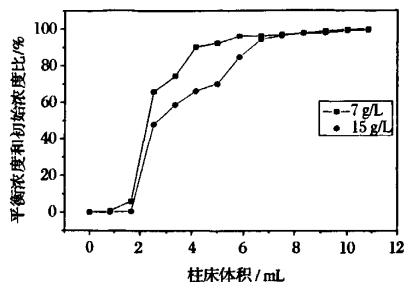


图 6 流速和样品浓度对吸附的影响

研究表明,随着系统流速的增加,树脂达到饱和吸附的时间相对缩短,在 1 mL/min 和 2 mL/min 条件下,树脂达到平衡的速率差异很小,在流经体积约为 10BV(柱床体积 7.85 mL)时达到平衡;在实验范围内,样品浓度对穿透曲线的影响较小,7 g/L 和 15 g/L 条件下,经 7BV 均可达到饱和和吸附。

2.6.2 树脂的洗脱再生

为了满足后续结晶的操作要求,待完全吸附平衡后,采用酸洗脱进行丁二酸的回收和树脂的再生。具体方法为:采用 1 mol/L HCl 进行梯度洗脱(0~40%),洗脱速度为 5 mL/min,洗脱时间 30 min,洗脱曲线见图 7,在实验条件下,回收率达到 85%。

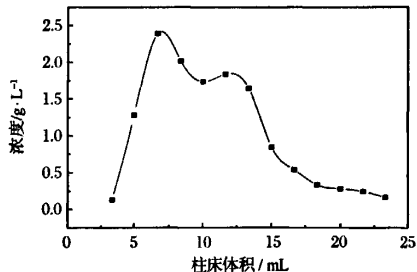


图 7 盐酸的洗脱曲线

3 结论

实验首先对 7 种碱性树脂进行了筛选,D301 和 201 在同类树脂中有较好的交换容量,采用静态实验分别测定了强碱 201 树脂和弱碱 D301 树脂的吸附速率曲线、吸附等温线及 pH 值对吸附量的影响。发现碱性树脂对丁二酸的吸附行为属于非优惠型吸附,特别是 D301 树脂对丁二酸的吸附更接近双分子层非优惠型吸附。

确定了 201 树脂最优的静态吸附条件即:固液比为 1(g):20(mL),温度为室温,pH 为 4.14,其中 pH 主要的影响因素。

确定了动态吸附上样浓度为 15 g/L,上样流速

为 2 mL/min,洗脱剂为 1 mol/L HCl,洗脱方式为梯度洗脱,绘制了穿透曲线和洗脱曲线,在洗脱曲线上发现 2 个峰,验证了碱性树脂吸附丁二酸为非优惠型吸附。

参 考 文 献

- 1 李春丽,陈新志,赵新丽. 丁二酸的制备及用途[J]. 青海大学学报,1999,17(6):22
- 2 Zeikus J G, Jain M K, Elankovan P. Biotechnology of succinic acid production and market for derived industrial products [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1999, 51:525
- 3 詹晓北,朱一晖, Wang Donghai. 琥珀酸发酵生产工艺及其产品市场[J]. 食品科技,2003,(2):44
- 4 尹秀莲,杨克迪,仰榴青,等. 树脂吸附法分离银杏酚酸的研究[J]. 离子交换与吸附,2002,18(6):501
- 5 刘 惠,林建平,岑沛霖. 弱酸树脂 D113 对 S-腺苷-L-蛋氨酸的交换行为及分离应用研究[J]. 离子交换与吸附,2003,19(2):104
- 6 曹 慧,陈晓青,肖建波. A 型吸附树脂分离纯化杜仲中京尼平甙酸[J]. 离子交换与吸附,2005,21(5):415
- 6 陈可泉,韦 萍,蔡 婷,等. 反相高效液相色谱在发酵制备琥珀酸中的应用[J]. 生物加工过程,2005,3(2):50
- 8 叶 青,谢爱娟. 碱性离子交换树脂分离 L-苹果酸的研究[J]. 精细化工,2002,19(10):603
- 9 李长海,史鹏飞. 用弱碱性离子交换树脂分离 2-萘磺酸的研究[J]. 化工环保 2001, 21(6):320
- 10 欧阳平凯,胡永红. 生物分离原理及技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 139
- 11 白 云,张 平,蔡水洪,等. 酒石酸动态吸附性能的研究[J]. 华东理工大学学报,1999,25(2):198
- 12 胡徐腾,张 谨,戴猷元. 有机羧酸在弱碱树脂上的吸附平衡[J]. 化工学报 2000,51(4):555
- 13 时 钧,汪家鼎,陈敏恒,等. 化学工程手册下卷[M]. 北京:化学工业出版社,1996. 23

Selective Separation of Succinic Acid by Basic Resin

Li Song, Yao Zhong, Liu Hui, Wu Hao, Jiang Min

(College of life Science And Pharmaceutical Engineering , Nanjing University of Technology , Nanjing 210009, China)

ABSTRACT For the anaerobic zymolytic system, basic resins were selected to study the adsorption and separation of succinic acid. The resin 201 and D301 were studied by static adsorption experiment which can reach 150 mg/g and 300 mg/g in adsorption capacity respectively. The adsorption ratio curves and adsorption isothermal curves of two basic resins have been investigated and the main factors related to absorption equilibrium were discussed. Results showed that basic resin 201 can provide better capacity and selectivity. In this thesis, the best condition(the resin/solution ratio 1(g) : 20(ml), temperature 20℃, and pH 4. 14) of the adsorption were determined. At the same time, the dynamic absorption, elution and regeneration of resin 201 were preliminarily studied.

Key words ion exchange, succinic acid, absorption behavior, separation

政策法规标准

上海市出台茶叶地方标准

上海市是我国茶叶重要集散地,有 87% 市民把茶叶作为常用的饮料。近年来市场上茶叶以次充好、混级混价、假冒名优茶现象突出。为了解决茶叶市场的混乱现象,维护行业声誉、维护消费者权益和企业利益,在得到上海市质监局和上海市消费协会的支持下,有关部门确定由上海糖烟酒茶商业行业协会、上海市茶叶学会等部门负责编制上海市茶叶地方标准。经过 2 年多的努力,在广泛收集资料,征求意见的基础上,上海市茶叶系列地方标准已经制成并经核准于 2007 年 9 月 1 日正式实施。

该标准包括“茶叶的检验规则、标志、标签和包装、运输、储存”,“特种绿茶”,“红茶”,“乌龙茶(青茶)”,“茉莉花茶”等 5 个标准。后 4 个标准分别对特种绿茶、红茶、乌龙茶(青茶)、茉莉花茶的每个品种的命名、分类、分级都有具体的规定,对其理化指标、卫生指标、取样方法、试验方式也相应作出明确规定。每个品种的每一级都设有一个实物标准样,上述 4 大类茶叶共设有 58 个标准样。实物标准样作为各个品种各级的最低参考界限,每 3 年更换一次。