

文章编号:1009-038X(2004)01-0079-05

木糖及木糖醇在离子交换树脂上的吸附研究

钱 永^{1,2}, 戴 军³, 彭奇均⁴

(1. 苏州科技学院 化学系, 江苏 苏州 215011; 2. 中科院生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 江南大学 分析测试中心, 江苏 无锡 214036; 4. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 研究了 50 ℃ 时木糖和木糖醇共存体系在离子交换树脂上竞争吸附的等温吸附和动力学吸附行为, 得出两者等温吸附均为优惠吸附, 给出了两者的 Langmuir 等温吸附方程; 研究两者不同质量浓度混合样品的动力学吸附过程, 得出两者的动力学吸附速率方程. 结果验证了离子交换色谱法分离木糖醇结晶母液中木糖与木糖醇的相互分离行为, 为木糖醇吸附分离工程设计提供一定的理论依据.

关键词: 木糖; 木糖醇; 离子交换树脂; 吸附

中图分类号: O 647. 316

文献标识码: A

Competitive Adsorption of Xylose and Xylitolon on Ion-Exchange Resin

QIAN Yong^{1,2}, DAI Jun³, PEN QI-jun⁴

(1. Department of Chemistry, University of Science and Technology of Suzhou, Suzhou 215011, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences of China Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Center of Testing & Analysis, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 4. School of Chemical & Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: This paper investigated the isothermal and kinetic competitive adsorption properties of xylitol with xylose on 001×8(Ca) ion-exchange resin. The results indicate each of the isothermal adsorption matches Langmuir isotherm equation and is advantageous adsorption. The kinetic adsorbing equations obtained confirms their separation behavior on ion-exchange column with 001×8(Ca) ion-exchange resin. The result could be used as the general tods for the industrial-scale separation of xylitol with ion-exchange resin.

Key words: xylose; xylitol; ion-exchange resin; adsorption

吸附分离广泛应用于石油、化工、冶金、食品和医药等行业, 工业液相色谱分离是当今分离科学中一个十分活跃的研究领域, 国内外对其数模广有研究^[1], 但大多集中在活性碳、分子筛、硅胶等吸附行

为的研究, 离子交换色谱分离是一种重要的液相色谱分离技术, 在糖醇的分离纯化中有广泛应用. 研究这一复杂过程的机理, 掌握它们在分离过程中的动力学行为十分必要. 离子交换树脂分离糖醇的机

收稿日期: 2003-05-14; 修回日期: 2003-06-12.

作者简介: 钱永(1972-), 男, 江苏徐州人, 讲师, 环境科学博士研究生.
万方数据

理既有电荷引力作用、氢键作用、空间排阻作用,又有配位络合作用,主要是一种复杂的配位体竞争交换过程(ligand exchange chromatography),有别于一般的离子交换行为. 国内外有部分关于甘露醇和山梨醇离子交换动力学研究的报道^[2,3],有关木糖醇的动力学研究主要集中在制取过程的发酵动力学研究^[4,5]和木糖催化氢化制取木糖醇的动力学研究^[6,7],关于木糖醇与其它组分共存时的离子交换竞争吸附研究少见报道.

随着木糖醇在化工、食品、医药等领域用途的不断扩大,木糖醇产业市场前景看好,生产规模日益扩大. 国内一般采取玉米芯等农副产品水解、氢化工艺生产木糖醇,木糖醇工业化生产中结晶母液的资源化利用对于提高生产企业的经济效益、实现清洁生产以及保护环境具有重要意义. 作者对木糖醇结晶母液的离子交换分离纯化进行研究,发现 50 ℃时 001×8(Ca)离子交换树脂对母液中的糖醇(主要为木糖醇)和糖(主要为木糖)有较理想的分离效果^[8]. 为了将实验室小规模单柱脉冲实验结果放大到工业化分离规模,作者研究了木糖和木糖醇在 001×8(Ca)离子交换树脂上的竞争吸附行为,为分离工艺提供了一定的实验依据和理论指导.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 木糖(生化级):上海试剂二厂产品;木糖醇(食品级):江苏明达集团产品;001×8(Ca)树脂,粒径范围(0.15~0.30 mm)、交换容量(4.70 mmol/g)、湿真密度(1.30 g/mL),江都特种树脂厂定制.

1.1.2 仪器 恒温震荡器(HZS-H),哈尔滨电子技术开发有限公司产品;高效液相色谱仪,包括 510 泵,2410 示差折光检测器,740 数据处理机,Rheodyne7725i 进样阀,美国 Waters 公司产品.

1.1.3 HPLC 分析条件 色谱柱 Waters Sugarpak 1(300 mm×6.5 mm);流动相,超纯水;体积流量,0.5 mL/min;柱温,90 ℃;流动池温度,30 ℃.

1.2 实验方法

1.2.1 木糖及木糖醇质量浓度与 HPLC 峰面积标准曲线的绘制 精确配制木糖及木糖醇系列质量浓度标准溶液,进行 HPLC 分析,进样量 10 μL. 绘制样品质量浓度与 HPLC 峰面积关系曲线.

1.2.2 木糖和木糖醇的等温吸附曲线的绘制 准确称取洗净干燥的 001×8(Ca)离子交换树脂 4 g 于 50 mL 具塞锥形瓶,加入准确配制的木糖和木糖醇

混合溶液 25 mL,在恒温 50 ℃、转速 90 r/min 条件下振荡 24 h. 冷至室温,先用折光分析法粗测平衡溶液质量浓度,用去离子水准确稀释到标准曲线质量浓度范围后,再进行 HPLC 分析测试样品溶液平衡质量浓度. 木糖和木糖醇不同质量浓度的混合样品用同样方法各制备 9 份.

1.2.3 木糖和木糖醇的动力学吸附行为 按照 1.2.2 方法准备混合样品及吸附介质体系,共分 4 个不同初始样品质量浓度(每一初始样品质量浓度平行准备 8 个样),控制与 1.2.2 相同的实验条件,每隔一定时间取样按 1.2.2 方法分析测试样品中木糖及木糖醇溶液质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 木糖和木糖醇的质量浓度与峰面积的关系

木糖及木糖醇质量浓度和相应的 HPLC 峰面积见表 1.

表 1 HPLC 峰面积与木糖、木糖醇的质量浓度关系
Tab.1 Relationship between peak area (HPLC) of xylose and xylitol and their concentrations

木 糖		木 糖 醇	
$\rho/(\text{mg/mL})$	峰面积 A	$\rho/(\text{mg/mL})$	峰面积 A
4.08	400 367	4.20	443 328
6.00	602 829	6.29	679 312
8.23	822 246	8.25	882 711
10.05	981 380	10.19	1 121 075
12.04	1 272 296	11.99	1 311 107

回归出二组分的质量浓度与峰面积的关系如下:

木 糖: $\rho=9\times10^{-6}A+0.247\ 9$,
相关系数 $\gamma=0.999\ 7$ (1)

木糖醇: $\rho=9\times10^{-6}A+0.458$,
相关系数 $\gamma=0.9960$ (2)

2.2 50 ℃木糖和木糖醇的等温吸附

木糖和木糖醇两组分样品溶液在 001×8(Ca)离子交换介质上的吸附量可根据物料衡算按下式计算(式中各量符号说明见后):

$$Q=(\rho_0-\rho)\times V/G \quad (3)$$

等温吸附平衡分为线性平衡和非线性平衡. 线性平衡为 $Q=m\times\rho$, Q 与 ρ 成直线关系;非线性平衡比较经典的有 Freundlich 式 $Q=K\times\rho^{1/n}$ (弗式)和 Langmuir 式 $Q=b\times\rho/(1+a\times\rho)$ (兰式,双参数 a, b 型)^[9]. 对于前者作变换有 $\ln Q=\ln K+(1/n)\ln\rho$, 说明符合弗式的等温吸附 $\ln Q$ 与 $\ln\rho$ 成直线关系;

对于兰式方程变换有 $1/Q=a/b+(1/b)\times(1/\rho)$,说明符合兰式的等温吸附 $1/Q$ 与 $1/\rho$ 成线性关系.

由 HPLC 分析测定 50 ℃ 木糖和木糖醇的等温吸附各样品平衡质量浓度 ρ_e , 据式 (3) 计算平衡吸附量 Q_e 如表 2, 绘制两组分吸附等温线见图 1, 2. 显

然两者的等温吸附平衡均为非线性平衡. 计算 $\ln Q_e, 1/Q_e, \ln \rho_e, 1/\rho_e$. 分别拟合两组分的 $\ln Q-\ln \rho$ 和 $1/Q-1/\rho$ 关系, 转换成两者的 Freundlich 式和 Langmuir 式等温吸附方程见表 3.

表 2 50 ℃ 木糖和木糖醇在 001 × 8(Ca) 树脂上的等温吸附情况
Tab. 2 Isothermal adsorption of xylose and xylitol on 001 × 8(Ca) resin at 50 ℃

$\rho_e/(mg/mL)$		$Q_e/(mg/g)$		$\ln \rho_e$		$\ln Q_e$		$(1/\rho_e)/(mL/g)$		$(1/Q_e)/(g/mg)$	
木糖	木糖醇	木糖	木糖醇	木糖	木糖醇	木糖	木糖醇	木糖	木糖醇	木糖	木糖醇
10.19	15.24	7.83	14.88	2.321	2.724	2.058	2.700	0.0981	0.0656	0.1280	0.0672
20.28	30.15	12.40	30.20	3.010	3.413	2.518	3.408	0.0493	0.0332	0.0810	0.0331
29.70	45.32	16.30	45.72	3.391	3.814	2.791	3.823	0.0337	0.0221	0.0610	0.0219
45.23	60.35	19.30	58.97	3.812	4.106	2.960	4.077	0.0221	0.0165	0.0520	0.0170
59.83	75.25	21.51	72.46	4.092	4.321	3.068	4.283	0.0167	0.0133	0.0466	0.0138
75.20	89.85	23.45	81.12	4.320	4.502	3.155	4.396	0.0133	0.0111	0.0426	0.0123
89.86	105.58	25.38	87.42	4.498	4.659	3.234	4.471	0.0111	0.0095	0.0388	0.0114
99.66	120.16	27.24	93.20	4.602	4.790	3.305	4.535	0.0100	0.0083	0.0367	0.0107
120.47	135.20	29.72	98.48	4.791	4.907	3.392	4.590	0.0083	0.0074	0.0336	0.0102

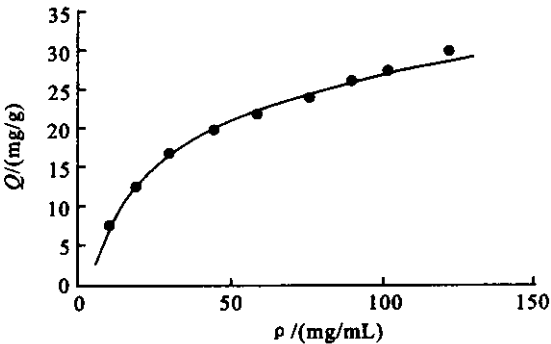


图 1 木糖在 001 × 8(Ca) 上的吸附等温线

Fig. 1 Isothermal adsorption curve of xylose on 001 × 8 (Ca)

表 3 50 ℃ 木糖和木糖醇在 001 × 8(Ca) 树脂上的等温吸附方程

Tab. 3 Isothermal adsorption equations of xylose and xylitol on 001 × 8(Ca) resin at 50 ℃

样品	拟合模型	吸附方程	公式	相关系数 γ
木糖	Freundlic	$Q_e = 2.5633\rho^{1/1.9342}$	(4)	0.9926
	Langmuir	$Q_e = 0.9669\rho/(1 + 0.0267\rho)$	(5)	0.9983
木糖醇	Freundlic	$Q_e = 1.6555\rho^{1/1.77}$	(6)	0.9908
	Langmuir	$Q_e = 1.0199\rho/(1 + 0.0017\rho)$	(7)	0.9980

2.3 木糖和木糖醇的动力学吸附

根据不同时间样品溶液质量浓度及式 (4) 计算瞬时吸附量见表 4. 不同初始质量浓度木糖和木糖醇溶液在 001 × 8(Ca) 树脂上吸附量随时间变化情况见图 3, 4. 计算机回归出吸附量 Q 对溶液质量浓度 ρ 和吸附时间 t 的二元一次方程见表 5.

2.4 等温吸附及动力学吸附对柱上分离结果的理论解释

50 ℃ 木糖和木糖醇在 001 × 8(Ca) 离子交换树脂上的等温吸附行为用 Freundlich 或 Langmuir 型标准式描述均可 (相关系数均在 0.99 以上), 从相关系数比较看选用 Langmuir 描述更佳. 这里 $\partial^2 Q/\partial \rho^2 < 0$, 根据分离工程理论知两者的吸附均为

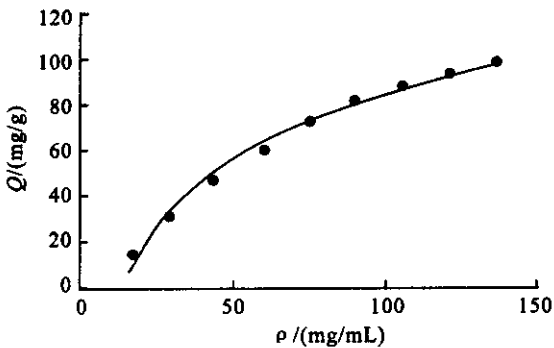


图 2 木糖醇在 001 × 8(Ca) 上的吸附等温线

Fig. 2 Isothermal adsorption curve of xylitol on 001 × 8 (Ca) 万方数据

优惠吸附^[9],即等温线斜率随溶液质量浓度的增加而减小,吸附质与离子交换剂的亲和力是随溶液质量浓度的增加而降低的.分别计算两者的二阶偏导数,得到前者比后者更负,说明随着质量浓度增加

木糖与 001×8(Ca)离子交换树脂的亲和力降低大于木糖醇^[11],这与二者在单柱脉冲分离中木糖出峰时间比木糖醇出峰大大提前是一致的^[8].

表 4 50 ℃ 时不同初始质量浓度溶液木糖和木糖醇吸附量 Q 随时间的变化情况
Tab. 4 The adsorbed quantity(Q ,mg/g) of xylose and xylitol varies with time at different initial concentrations at 50 ℃

t/h	$Q_{\text{木糖}}/(mg/g)$				$Q_{\text{木糖醇}}/(mg/g)$			
0.00	29.80	60.12	90.02	120.14	30.18	60.00	79.48	89.85
0.17	7.68	9.68	13.52	14.26	10.05	22.32	48.98	52.36
0.33	—	—	17.98	—	18.98	35.71	57.91	66.03
0.50	12.14	14.14	—	23.20	23.45	40.18	62.38	70.49
0.75	—	18.61	22.45	27.66	26.79	44.64	66.84	74.96
1.00	—	—	—	—	27.91	49.13	71.30	79.42
1.50	16.61	23.07	26.91	32.13	32.34	53.57	71.30	83.88
2.00	16.61	23.07	26.91	32.13	32.34	58.04	71.30	83.88
2.50	16.61	23.07	26.91	32.13	32.34	58.04	71.30	83.88

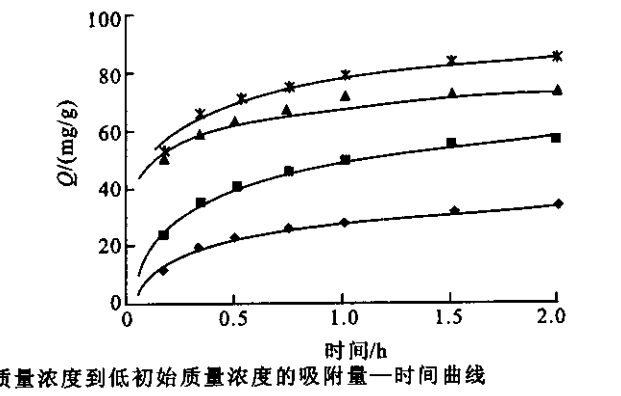
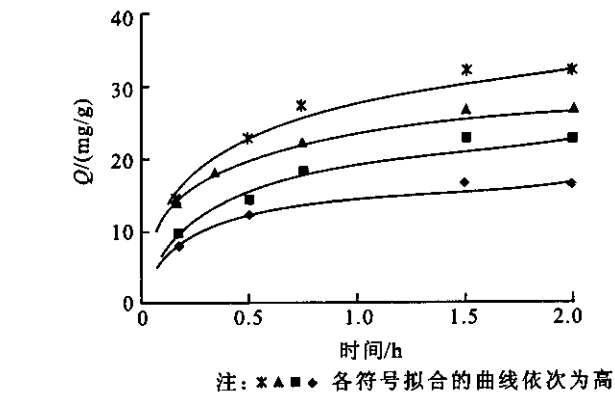


图 3 不同初始质量浓度下木糖吸附量—时间曲线
Fig. 3 Adsorbed quantity—time curve of xylose at different initial concentration
图 4 不同初始质量浓度下木糖醇吸附量—时间曲线
Fig. 4 Adsorbed quantity—time curve of xylitol at different initial concentration

表 5 50 ℃ 木糖和木糖醇在 001×8(Ca)树脂上的动力学吸附方程
Tab. 5 Kinetic adsorption equations of xylose and xylitol on 001×8(Ca) at 50 ℃

类 别	动力学吸附方程	公式	γ	F	$F_{0.01}$
木糖	$Q=0.1345\rho+9.4342t+1.4108$	(8)	0.9560	151.21	19.44
木糖醇	$Q=0.5572\rho+16.679t-4.1799$	(9)	0.9670	61.83	19.41

注:在实验条件 $T=50\text{ ℃}$ 及 ρ 为 $0\sim125\text{ mg/mL}$ 范围内,方差检验 $F>F_{0.01}$,回归效果良好^[10].

动力学吸附实验表明,木糖和木糖醇在 001×8(Ca)离子交换树脂上的吸附速度都比较迅速(1 h 左右即达吸附平衡);两者的吸附量在达平衡吸附之前均随溶液质量浓度增大、吸附时间增长而增万方数据

加.无论从吸附量随质量浓度变化还是从吸附量随吸附时间变化的角度看,木糖醇的吸附量增加都较木糖显著.

上述两点与木糖醇结晶母液在 001×8(Ca)离

子交换树脂分离的单柱脉冲实验结果相符合,是对该分离体系及所优化的柱上操作条件的理论支持^[8].

2.5 等温吸附及动力学吸附方程在吸附分离数学模型上的应用

对于间歇操作的固定床吸附分离,最常用的简单数学模型是线性推动力模型:

$$u\partial\rho/\partial Z + \partial\rho/\partial t + [(1-\zeta)/\zeta]/\rho_s, \quad (10)$$

$$\partial Q/\partial t = 0 \quad (11)$$

$$\partial Q/\partial t = K_a \times (Q_e - Q) \quad (12)$$

式(10)为吸附柱内物料平衡偏微分方程,其初始和边界条件为

$$\rho(0, Z) = 0; Q(0, Z) = 0; \rho(t, 0) = \rho_0;$$

式(11)为吸附速率方程;式(12)为等温吸附方程.等温吸附方程式(5),(7)即是线性推动力模型中方程式(12)的具体形式,可表示为 $Q_e = f(\rho) = b \times \rho / (1 + a \times \rho)$. 所得到的瞬时吸附量与初始浓度及吸附时间的关系式(8),(9)可写为 $Q = g(\rho, t) = \alpha + \beta\rho + \delta t$, 则有

$$\partial Q/\partial t = \delta + \beta\partial\rho/\partial t \quad (13)$$

代入式(11)有

$$K_a[f(\rho) - g(\rho, t)] = \delta + \beta\partial\rho/\partial t$$

于是

$$\partial\rho/\partial t = \{K_a[f(\rho) - g(\rho, t)] - \delta\}/\beta \quad (14)$$

上述关系代入式(10),物料平衡的偏微分方程变为

$$u\partial\rho/\partial Z + K_a[f(\rho) - g(\rho, t)] - \delta\}/\beta + [(1-\zeta)/\zeta]\rho_s K_a[f(\rho) - g(\rho, t)] = 0$$

即有 $u\partial\rho/\partial Z + K_a[(1-\zeta)/\zeta]\rho_s +$

参考文献:

- [1] 宁平,谷俊杰.边流效应对固定床吸附穿透曲线的影响[J].化工学报,1998,49(6):678-682.
- [2] 李忠,黄培泉,罗文宪,等.大型液相色谱分离甘露醇和山梨醇的热力学及动力学参数辨识[J].离子交换与吸附,1995,11(2):109-116.
- [3] Motoyuki Suzuki. Adsorption Engineering[M]. Tokyo: Kodansha Lid, 1990.128-131.
- [4] Grio F M, Amaro C, Azinheira H. Polyols production during single and mixed substrate fermentations in *Debaryomyces hansenii*[J]. *Bioresource Technology*, 2000,71:245.
- [5] Eliasson A, Hofmeyr. The xylose reductase/xyloitol dehydrogenase/xylokinase ratio affects product formation in recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisia*[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001,29:288.
- [6] Mikkola J, Salmi T. Three-phase catalytic hydrogenation of xylose to xylitol i^a prolonging the catalyst activity by means of on-line ultrasonic treatment[J]. *Catalysis Today*, 2001,64:271.
- [7] Mikkola J, Sjöholm R. Xylose hydrogenation: kinetic and NMR studies of the reaction mechanisms[J]. *Catalysis Today*, 1999,48:73.
- [8] 钱永.木糖醇结晶母液的离子交换色谱法分离研究[D].无锡:无锡轻工大学,1999.33-34.
- [9] 姜志新,宋正孝.离子交换分离工程[M].天津:天津大学出版社,1989.69-71.
- [10] 范大茵.概率论与数理统计[M].杭州:浙江大学出版社,1996.255-299.
- [11] 卫志贤,冉敏.绞股蓝皂甙在 D₁₀₁树脂上的吸附研究[J].化学工程,1998,26(5):58-61.

(责任编辑:朱 明)