

酚醛型吸附树脂对咖啡因吸附性能的研究*

王 重^{1,2**} 史作清² 施荣富² 范云鸽²

(¹沈阳化工学院 沈阳 110021)

(²吸附与分离功能高分子材料国家重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 利用3种自制吸附树脂 JDW-1、JDW-2、JDW-3 和 Duolite S-761 对咖啡因进行了静态和动态吸附研究。结果发现3种自制树脂对咖啡因的吸附性能明显优于 Duolite S-761;在吸附咖啡因的初始阶段,即达到32%~51%平衡吸附百分率时,吸附速率数据和半经验速率方程很吻合,证实吸附咖啡因是粒扩散控制过程;酚醛型吸附树脂等温吸附咖啡因的平衡吸附数据符合 Langmuir 方程,相关系数在0.99以上,因此,酚醛型吸附树脂吸附咖啡因属单分子层吸附;用1 mol/L HCl 和40%的甲醇溶液复合使用,效果很好。

关键词 酚醛型吸附树脂, 吸附, 咖啡因

咖啡因亦称咖啡碱(1,3,7-三甲基黄嘌呤)是茶叶、咖啡、可以及其它某些植物中的生物碱,茶叶中含量较高,约为1%~5%^[1],咖啡因在医学上作为中枢神经兴奋剂,用于中枢性呼吸衰竭,神经衰弱的治疗以及消除疲乏等^[2],从茶叶中提取药用咖啡因的方法包括升华法、溶剂法、吸附法和超临界 CO₂ 萃取法^[3],用活性炭吸附咖啡因已有报道^[4],文献[5]中谈到有专利利用 XAD-4, Duolite S-761 树脂吸附分离咖啡因,在咖啡因和茶多酚的加工过程中,用吸附树脂法将这些物质选择性地除去并加以回收是一个很有价值的课题。由于咖啡因分子是很好的氢键受体,而酚羟基又是很好的氢键给体,它们之间可以形成氢键,根据这一事实,我们希望能合成含酚羟基的吸附树脂。文献[6,7]报道了制备出对某些有机物具有较高选择性的含酚羟基吸附树脂。反应步骤多、树脂含酚羟基的数量较少是其主要缺点,主要原理属自由基无规共聚。本文采用的吸附树脂是利用酚和醛通过缩聚自制的酚醛型树脂,方法简单、含酚羟基的数量较多、对有氢键受体的有机物吸附能力强。用这些酚醛型吸附树脂和 Duolite S-761 比较来研究它们在不同介质中对咖啡因的吸附性能,这对前景广阔的吸附法提取咖啡因工艺具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JDW-1、JDW-2、JDW-3 酚醛型吸附树脂(自制);Duolite S-761(进口产品),咖啡因(生化试剂,上海试剂二厂),无水乙醇、丙酮、甲醇(AR,天津化学试剂一厂)。简易 BET 比表面积测定仪;754 紫外可见分光光度计(上海第三仪器厂);HL-2 恒流泵(上海沪西仪器厂);自动部分收集器(BSZ-100,上海沪西仪器厂);THZ88-1 台式多用恒温振荡器(江苏太仓鹿河生化仪器厂);真空干燥箱(天津实验仪器厂);DT-100A 型分析天平(北京光学仪器厂)等。

1.2 实验方法

树脂的预处理是将自制树脂 JDW-1, JDW-2, JDW-3 和样品 Duolite S-761 在沙氏提取器中用丙酮提取8 h以上,333 K 真空干燥2 h。树脂的含水量按 GB5757-86 测定。树脂中酚羟基的含量按文献[5]测定。采用简易的 BET 仪测定树脂的比表面积^[8]。

1.3 静态吸附实验方法

将0.100 g 干树脂直接加入100 mL 具塞锥形瓶中,20 mL 一定浓度咖啡因水溶液(或咖啡因不同酸度水溶液或咖啡因的甲醇-水溶液)加到具塞锥形瓶中。将具塞锥形瓶放在298 K 的恒温摇床上震荡一定时间,转速110 r/min。吸附平衡后,在272.7 nm 处测定吸光度并计算咖啡因的平衡浓度

* 2002-04-18 收稿,2002-06-10 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29974015);** 通讯联系人

(c_e), 吸附质在吸附剂中的平衡浓度 q_e 通过下式计算:

$$q_e = V_1(c_0 - c_e)/W \quad (1)$$

式中 V_1 是咖啡因溶液的体积(L), W 是干树脂的质量(g), c_0 是咖啡因溶液的起始浓度.

1.4 吸附速率的测定

将 1.000 g 干树脂直接加入 250 mL 具塞锥形瓶中, 150 mL、100 mg/L 咖啡因水溶液加到具塞锥形瓶中, 将具塞锥形瓶放在 298 K 的恒温摇床上振荡, 转速 110 r/min. 间隔时间取上层清液测吸光度, 按(1)式计算吸附量 q .

1.5 动态吸附、洗脱实验方法

将一定量的干树脂装在内径为 10 mm 的玻璃吸附柱内, 在室温下以一定流速进行动态吸附或脱附实验, 收集一定体积流出液或洗脱液测吸光度, 计算流出液或洗脱液中咖啡因的浓度, 确定动态吸附或洗脱曲线.

2 结果与讨论

2.1 4 种树脂的物理性质

3 种自制树脂 JDW-1, JDW-2, JDW-3 和 Duolite S-761 吸附树脂的比表面积、含水量及酚羟基含量的测定结果如表 1. JDW-1、JDW-2 为球状, 分别为淡黄色和棕褐色, 这两种树脂均采用反相悬浮缩聚法合成, 其中 JDW-1 使用苯酚: 甲醛(摩尔比)为 1:1.8, 而 JDW-2 使用苯酚: 多聚甲醛(质量比)为 1:0.58. JDW-3 为颗粒状, 呈褐色, 采用溶液缩聚法合成, 其中苯酚和甲醛的摩尔比同 JDW-1, 3 种自制树脂在合成中使用同样的致孔剂, 同时在酸性催化剂存在下完成合成反应. 从表 1 可以看出 3 种自制树脂的比表面积、含水量及酚羟基含量有很大的差异. 另外, 自制的 3 种酚醛型树脂的含水量都高于 Duolite S-761. 酚醛树脂的比表面积、含水量及酚羟基含量对树脂的吸附性能都有一定的影响, 但含水量越大的树脂, 其吸附能力越强, 后面的实验可以进一步证实.

Table 1 Characteristics of porous condensate adsorbent

	JDW-1	JDW-2	JDW-3	Duolite S-761
Specific surface area(m ² /g)	196.9	60.9	10.6	71.7
Moisture retention(%)	60.8	41.7	38.8	36.8
Phenolic hydroxyl capacity(mmol/g)	1.95	3.72	2.98	2.37

2.2 静态吸附咖啡因实验

2.2.1 酚醛型树脂对咖啡因的吸附速率和扩散性影响 图 1 为 4 种酚醛型树脂对咖啡因吸附的动力学性能比较, 可以看出 3 种自制树脂吸附速率大小顺序为 JDW-1 > JDW-2 > JDW-3, 且都比 Duolite S-761 快, JDW-1 在 45 min 即达到 93% 的吸附百分率, JDW-2 为 65.11%, JDW-3 是 53.0%; 而 Duolite S-761 约为 47% 的吸附百分率. 就 JDW-1, JDW-2 树脂是可以理解的, 因为它们的水含量都比 Duolite S-761 大, 且 JDW-1 的比表面积是 Duolite S-761 比表面积 2.74 倍, 而 JDW-2 和 Duolite S-761 的比表面积接近, JDW-3 比 Duolite S-761 吸附咖啡因的速率快的原因是它的酚羟基含量和含水量高, 使吸附质咖啡因更易扩散树脂的吸附点上. 从而使其吸附速率高于 Duolite S-761.

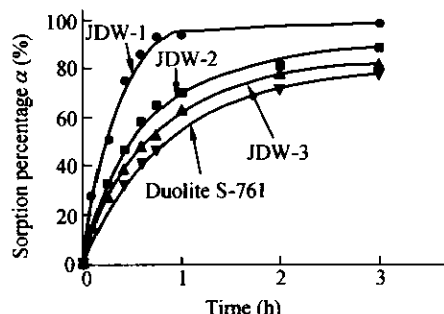


Fig. 1 Rate of Caffeine from water
Initial concentration of solution 100 mg/L; Temperature 298K; Resin loading(dry) 6.67 g/L

为了进一步研究扩散行为, 使用粒扩散控制的半经验方法^[9], 公式如下:

$$\ln(1 - \alpha) = -k_p t \quad (2)$$

式中, α 是时间 t 达到平衡吸附量的百分率; k_p 是粒扩散控制的速率系数.

由于方程(2)仅用了 k_p , 因此吸附质在树脂中的扩散与树脂的吸附程度无关. 用 $\ln(1 - \alpha)$ 对 t 作图得到图 2, 由图 2 可以看出, JDW-1、JDW-2、JDW-3、Duolite S-761 吸附咖啡因分别在 α 为 0 ~ 0.51、0 ~ 0.41、0 ~ 0.39 和 0 ~ 0.32 范围内较好地满足线性关系(图中由相应曲线的前段直线延长线表示线性关系), 这一范围的扩散属粒扩散而非膜扩散, 得到的 k_p 列于表 2. 较高范围的 α 出现的线性偏差是由于吸附咖啡因的粒内扩散性的降低. 吸附咖啡因的量越多, 偏离方程(2)的线性关系越大.

因为粒扩散控制速率系数 k_p 与吸附质在树脂内的扩散性成比例^[10], 咖啡因在不同树脂中的相对扩散性(Relative diffusivity)可以从 k_p 值计算, 其值也列于表 2 中, 可以看出溶液里的咖啡因在 JDW-1 中的扩散性最大, 而在 Duolite S-761 中比其在 JDW-1、JDW-2、JDW-3 中有更低的扩散性, 这是因为 Duolite S-761 呈粒状, 且颗粒较大(20~30 目), 含水量最小, 从而导致咖啡因在其中扩散性最小, 而 JDW-1、JDW-2 呈球状, 且球径较小(30~60 目), 含水量和比表面积都较高, 因此咖啡因在其中的扩散性良好; JDW-3 具有相对高的酚羟基含量和含水量, 粒径也较小(30~60 目), 所以扩散性比 Duolite S-761 略大。

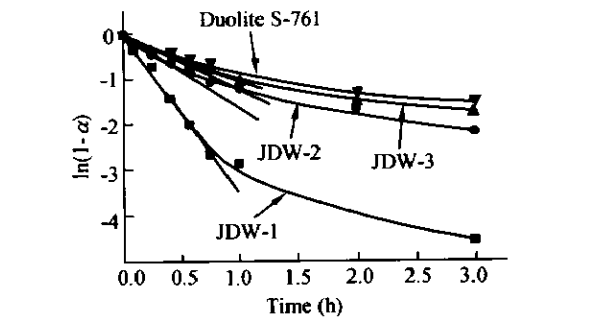


Fig. 2 Test of Eq. (2) for sorption of Caffeine on different resins

Sorbate/sorbent	$K_p(h^{-1})$	Relative diffusivity*
Caffeine/JDW-1	3.535	1
Caffeine/JDW-2	1.630	0.461
Caffeine/JDW-3	1.252	0.354
Caffeine/Duolite S-761	1.010	0.286

* Relative to sorption of caffeine in JDW-1

2.2.2 酚醛型树脂对咖啡因吸附的等温线

图 3 为 4 种酚醛型树脂在水溶液中对咖啡因的吸附等温线, 由图 3 发现, 随着溶液浓度的增加, 4 种树脂对咖啡因的吸附量都在增大, 相同浓度条件下, 它们对咖啡因的吸附量的大小顺序依次为 JDW-1>JDW-2>JDW-3>Duolite S-761. 在咖啡因浓度约为 4000 mg/L 以后, 4 种树脂基本上都接近饱和吸附量. 为了考察 4 种酚醛型吸附树脂对咖啡因吸附的等温线是否符合 Langmuir 方程, 我们做了以下研究, 下面是 Langmuir 方程:

$$c_e/q_e = 1/K_b A_s + c_e/A_s \tag{3}$$

式中, q_e 、 c_e 的含义同(1)式; A_s 是饱和吸附量

(mg/g dried resin); K_b 是结合常数(L/g). 将图 3 的相关数据代入方程 (3)中, 得到图 4 相应的 Langmuir 线性回归图. 由图 4 得到的饱和吸附量 A_s 和结合常数 K_b 列于表 3.

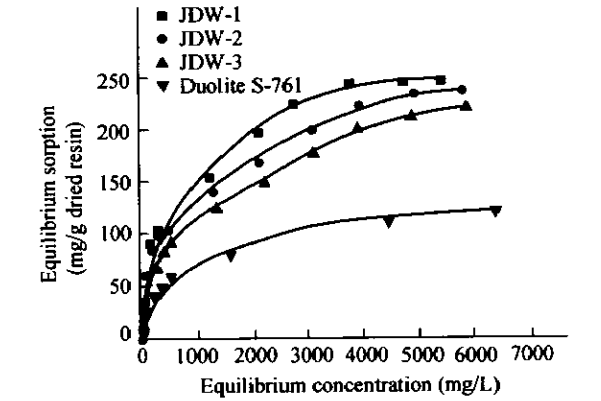


Fig. 3 Sorption isotherms for Caffeine sorption from water; Equilibrium period 24 h; Equilibrium temperature 298 K; Resin loading (dry) 5.0 g/L

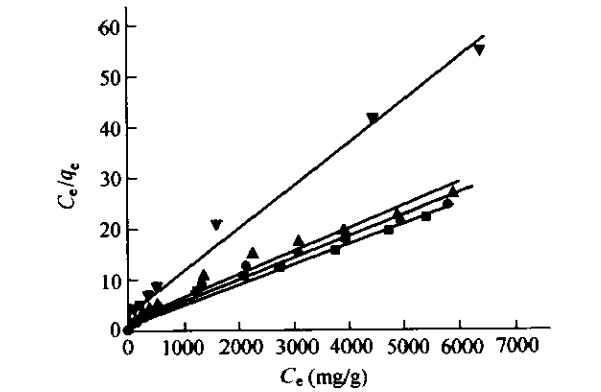


Fig. 4 Fit linear of the Langmuir isotherm (Eq. 3) were determined by least squares fit.

从图 4 和表 3 可以看出水介质中咖啡因在 4 种树脂中的吸附较好地符合 Langmuir 方程, 相关系数为 0.99 以上, 因此, 4 种吸附树脂在水体系中吸附咖啡因属单分子层吸附, JDW-1 对咖啡因的饱和吸附量最大为 255.8 mg/g, 而 JDW-2 和 JDW-3 的饱和吸附量与 JDW-1 接近, 它们的饱和吸附量都约是 Duolite S-761 的 2 倍. 较高的亲合系数 K_b 值预示着较强的吸附力的存在^[11], 即树脂中的酚羟基和咖啡因分子中的羰基之间氢键作用力的存在.

2.2.3 pH 值对酚醛型树脂吸附咖啡因性能的影响

图 5 为水溶液中不同 pH 值条件下, 4 种酚醛型树脂吸附咖啡因的实验结果. 可以看出, 就考

查的 pH 值范围内而言,在 pH 值为 0 时,吸附量都很低,随着 pH 值增大,吸附量都在增大.相同 pH 值时,3 种自制树脂对咖啡因的吸附量的大小顺序也为 JDW-1 > JDW-2 > JDW-3. 且 JDW-1、JDW-2、JDW-3 3 种树脂表现的行为较为相似,而与 Duolite S-761 有一定的区别.之所以 pH 值较低时吸附量少,其原因是在该条件下,咖啡因的游离分子较少,被质子化的分子较多,分子中氢键作用点被破坏,即吸附的推动力被破坏,所以吸附量较低.

Table 3 Parameters of Langmuir isotherm (Eq. 3) for sorption of caffeine on different resins

Sorbate/resin	A_s (mg/g)	K_b (L/g)	Correl. coeff
Caffeine/ JDW-1	255.8	3.051	0.99445
Caffeine/ JDW-2	245.7	2.128	0.99047
Caffeine/ JDW-3	232.6	1.604	0.99001
Caffeine/Duolite S-761	120.5	2.533	0.99314

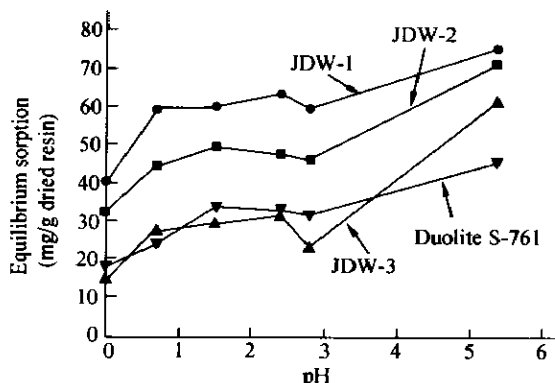


Fig. 5 Effect of pH on the sorption of caffeine on different resins; Equilibrium temperature 298 K; Equilibrium period 12 h; Initial concentrations 500 mg/L; Resin Loading(dry) 5 g/L

2.2.4 溶液中甲醇含量对树脂吸附性能的影响

图 6 为溶液中不同甲醇含量对 4 种酚醛型树脂吸附性能的影响.如图所示,4 种吸附树脂在小于 60% 甲醇溶液中表现的吸附行为相似,在 40% 的甲醇中对咖啡因的吸附量又都出现一个低谷;但在无水甲醇中吸附行为比较反常,在水溶液中吸附量越大的反而吸附量越小;不过在含甲醇的溶液中对咖啡因的吸附量都比其在纯水中的吸附量来得低,原因是甲醇中甲基的供电子效应使甲醇分子中的氧原子带更多的负电荷,使其更易和树脂中酚羟基形成氢键,竞争的结果,促使部分酚羟基和咖啡因分子中羰基间的氢键被破坏,因此在甲醇中吸附咖啡因的量减少.可以看出就吸附

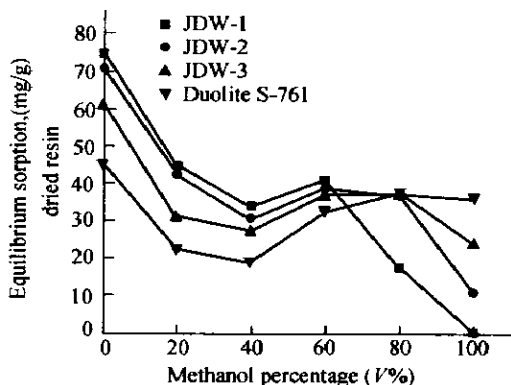


Fig. 6 Effect of the sorption of caffeine in different concentrations methanol-water solution (V:V) Initial concentrations 500 mg/L; Resin loading (dry) 5 g/L; Equilibrium temperature 298 K; Equilibrium period 12 h

咖啡而言,甲醇并不是酚醛型吸附树脂很好的洗脱剂.但对于 JDW-1、JDW-2 这类吸附量较大的树脂,由于在无水甲醇中吸附量降得较低,用无水甲醇来做洗脱剂,看来也是可行的.

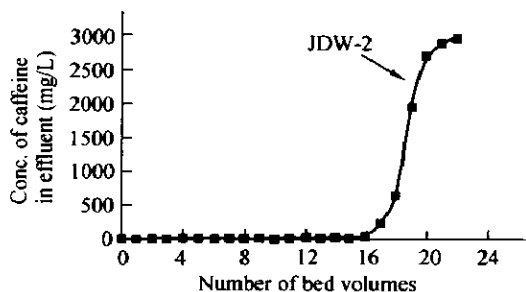


Fig. 7 Breakthrough curves of caffeine column; 1.5 g dried resin; BV = 5 mL in 10 mm I. D column at room temperature; Flow rate 3 BV/h; Initial concentration 3000 mg/L

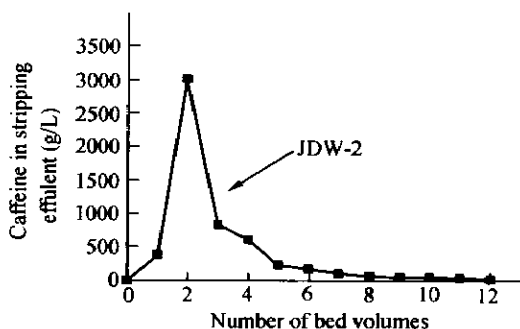


Fig. 8 Stripping of caffeine from JDW-2 resin with 1 mol/L hydrochloric acid in 40% aqueous methanol; BV = 5 mL in 10 mm I. D column at room temperature; Flow rate 1.5 BV/h

2.3 动态实验

2.3.1 动态吸附曲线 图 7 为 JDW-2 吸附咖啡因的动态吸附曲线。从图 7 可见, 3000 mg/L 的咖啡因溶液流经 1.5 g 干树脂 JDW-2 的 5 mL 树脂床后, 在 16 个床体积出现泄漏, 泄漏吸附量为 160 mg/g, 饱和吸附量为 183 mg/g 干树脂 (小于 Langmuir 理论量)。

2.3.2 洗脱曲线 图 8 为用 1 mol/L HCl 和 40% 的甲醇溶液洗脱吸附咖啡因已达饱和 JDW-2 的洗脱曲线。尽管甲醇不是酚醛型树脂吸附咖啡因的很好洗脱剂, 但根据静态实验方法的研究发

现酚醛型吸附树脂在低 pH 值的条件下吸附咖啡因的能力很小, 且这些树脂在 40% 的甲醇溶液对咖啡因吸附量出现低谷, 所以我们试用 1 mol/L HCl 和 40% 的甲醇溶液复合洗脱剂来洗脱吸附咖啡因已达饱和的 JDW-2 树脂。由图 8 可见, 效果是很理想的, 在 4 个床体积内洗脱率达 88.47%, 5 个床体积内洗脱率达到 92.61%, 峰尖而高。复合洗脱剂良好效果是由于盐酸和甲醇都能破坏树脂中的酚羟基和咖啡因分子间的氢键, 从而充分体现了盐酸和甲醇协同作用。

REFERENCES

- 1 Department of Chemistry, Peking University(北京大学化学系编). Organic Experimentation(有机化学实验). Beijing(北京): Beijing University Press(北京大学出版社), 1990
- 2 Medication and Chemistry Compile Grop(药物化学编写组编). Medication and Chemistry(药物化学). Chengdu(成都): Sichuan Science and Technology Press(四川科学技术出版社), 1980
- 3 Huang Jizhen(黄继珍). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 1999, 30(6): 473 ~ 475
- 4 Katz S N. Eur Pat Appl, EP 0076620 A2, 1982-09-28
- 5 He Binglin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). Ion Exchange and Adsorption Resin(离子交换与吸附树脂). Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology and Education Press(上海科技教育出版社), 1995
- 6 Li Airmin(李爱民), Zhang Quanzheng(张全兴), Liu Fuqiang(刘福强), Fei Zhenghao(费正皓), Wang Xuejiang(王学江), Chen Jinlong(陈金龙). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 2001, 17(6): 515 ~ 525
- 7 Xu Mingcheng(许名成), Liu Juxiang(刘菊湘), Fan Yunge(范云鸽), Shi Zuoqing(史作清), Shi Rongfu(施荣富), Jin Xiaonong(金晓农), He Binglin(何炳林), Xu Mancai(许满才). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 2001, 16(1): 16 ~ 21
- 8 Tan Qiming(谈启明), Shi Zuoqing(史作清). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1987, 3(1): 30 ~ 33
- 9 Hiester N K, Vermeulen T. Chem Eng Progr, 1952, 48: 505 ~ 516
- 10 Chanda M, O'Driscoll K F, Rempel G L. React Polym, 1983, 1: 281 ~ 293
- 11 Chanda M, Rempel G L. Sep Sci Technol, 2000, 35(6): 883 ~ 902

STUDIES ON CAFFEINE ADSORPTION PROPERTIES OF PHENOLIC RESIN ADSORBENT

WANG Zhong¹, SHI Zuoqing², SHI Rongfu², FAN Yunge²

(¹ Shenyang College of Chemical Technology, Shenyang 110021)

(² The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The adsorption of caffeine was studied by using three phenolic resin adsorbents, JDW-1, JDW-2 and JDW-3, prepared in the laboratory and a commercial product Duolite S-761 under static and dynamic conditions. The experimental results show that JDW's are superior to Duolite S-761 in adsorption of caffeine. A semi-empirical rate equation adequately fits the sorption rate data of caffeine in the initial period till about 32% ~ 51% of the equilibrium sorption. The results confirm the particle-diffusion control mechanism of the sorption process. The equilibrium sorption data for phenolic resin adsorbents / caffeine systems can be described by the Langmuir isotherm equation with a correlation coefficient larger than 0.99. It implies the monomolecular sorption in these systems.

Key words Phenolic resin adsorbent, Adsorption, Caffeine