

中空纤维支撑液膜法提取林可霉素的研究

高 灿, 刘 冬, 申 龙, 高瑞昶*
(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:研究了反萃相预分散中空纤维支撑液膜技术提取林可霉素的传质过程, 实现了林可霉素的萃取和反萃过程的耦合。研究了萃取剂(正辛醇)体积分数、林可霉素质量浓度、原料液 pH 对分配系数的影响, 膜组件操作过程中管程流量、壳程流量对总传质系数的影响, 并得到最佳操作条件, 建立了数学模型。结果表明, 正辛醇体积分数为 80%、林可霉素质量浓度为 5.5 g/L、原料液 pH=11 时分配系数最大。膜组件最佳操作条件, 原料液: 萃取相 = 500: 500 (mL/min)。利用传质模型求得原料侧水相传质阻力 $1/k_w$ 、跨膜传质阻力 $1/k_m$ 、反萃侧水相传质阻力 $1/k_s$ 在总传质阻力所占比例分别为 21%、74%、6%, 其中跨膜传质阻力是传质阻力主要部分。

关键词:中空纤维膜; 萃取平衡; 林可霉素; 传质分析

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0120-04

Extracting and stripping of lincomycin through hollow fiber supported liquid membrane system

GAO Can, LIU Dong, SHEN Long, GAO Rui-chang*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The mass transfer process of extraction and stripping of lincomycin through the hollow fiber supported liquid membrane with stripping dispersion is studied, which can couple extraction and stripping processes. The effects of extraction solvent (*n*-octanol) concentration, lincomycin concentration and pH of the solution on the distribution coefficient are studied. The influences of tube and shell side flow rate of membrane module on overall mass transfer coefficient are also investigated. A mathematical model of mass transfer process is established under optimal operating conditions. The results show that the maximum distribution coefficient can be obtained with 80% of (volume fraction) of 1-Octanol content in the extractant, 5.5 g/L of lincomycin and pH 11 of the solution. The optimum operating conditions of membrane module is 500: 500 (mL/min) of tube flow rate and shell side flow rate. The percent of mass transfer resistance of the two aqueous boundary layers ($1/k_w$ and $1/k_s$) and the diffusion of the membrane ($1/k_m$) in the overall transfer resistance are 21%, 6% and 74%, respectively, which are calculated by the mathematical model. The mass transfer resistance of diffusion the membrane is the main mass transfer resistance.

Key words: hollow fiber membrane; extraction equilibrium; lincomycin; mass transfer analysis

支撑液膜(SLM)^[1]萃取传质过程不是依靠将一种液体分散到另一种液体中以达到传质效果, 而是原料相和萃取剂在微孔膜两侧流动, 选择适合的膜材料, 使萃取剂充满膜孔隙, 通过维持微孔膜两侧适合的压差保持液膜的稳定, 以实现萃取传质过程。支撑液膜的优点非常明显: 避免了传统萃取过程中萃取相和萃余相分离困难、萃取过程易乳化和萃取相与原料相密度差等问题。

中空纤维膜组件是近年来研究支撑液膜使用较多的膜组件, 中空纤维膜形成的液膜比较稳定, 同时反萃相预分散的支撑液膜技术可以在中空纤维膜组件中得到实现。这个过程实现了萃取和反萃的耦合, 保留了支撑液膜技术的一切优点; 并在制药工业中越来越多地被研究, 如 Lazarova 等^[2]使用中空纤维膜组件实现青霉素 G 的萃取和反萃, Basu 等^[3]研究了中空纤维液膜回收地尔硫卓。

本文中采用反萃相分散的支撑液膜技术, 使用中空纤维膜组件实现林可霉素的提取, 并且针对正辛醇和煤油的混合萃取剂, 以林可霉素溶液为研究体系, 研究该体系的萃取平衡, 优化膜组件操作条件并进行数学建模, 分析传质阻力。

1 实验试剂及装置

1.1 实验试剂及分析方法

成品林可霉素盐酸盐, 河南天方药业; 正辛醇(分析纯), 天津光复精细化工研究所; 煤油(分析纯), 天津光复精细化工研究所。pH 计, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; HPLC, Agilent 公司; 蠕动泵, 保定兰格恒流泵有限公司。

林可霉素含量使用 HPLC 方法测定^[4]。

1.2 实验装置及流程

实验采用的膜组件为杭州浙大凯华膜技术有限

公司定制,膜丝材料为微孔 PP 膜,具体的膜组件参数如表 1 所示。

表 1 中空纤维膜组件参数

膜丝材料	外径/ μm	厚度/ μm	平均孔径/nm	孔隙率	数量/根	膜丝长度/cm	壳程材料	壳程内径/cm
PP 膜	430	200	100	0.45	2000	13	PVC-U	5

实验流程为:原料相通过泵进入膜组件的管程;反萃相通过搅拌分散在萃取相中,两者的混合相经泵进入膜组件壳程。保持管程侧压力适当大于壳程侧,以防止油相经过膜孔进入管程从而实现萃取和反萃过程。具体流程如图 1 所示。

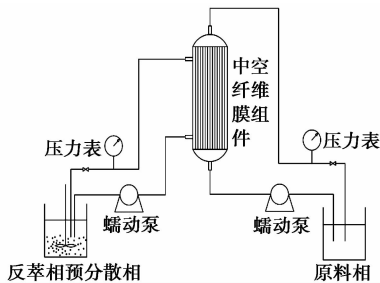


图 1 实验装置及流程示意图

2 实验

2.1 萃取平衡实验

2.1.1 原料相 pH 对分配系数的影响

在室温条件下,由正辛醇和煤油组成复合萃取剂,以林可霉素标准品配制一定浓度原料相并调节不同 pH。与萃取剂 1:1(体积比)充分混合达到萃取平衡,之后分层,测量萃余液效价。原料相 pH 对分配系数的影响如图 2 所示。

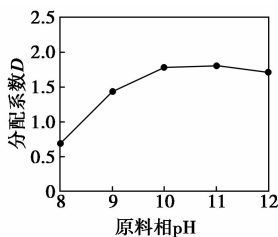


图 2 原料相 pH 对分配系数的影响

通过图 2 可以看出,pH 在 10~12 分配系数最大。在碱性条件下,林可霉素以分子态存在,有利于萃取过程,当 pH 过高,林可霉素分子之间发生聚合^[5],导致分配系数略有降低。所以原料相最佳 pH 在 10~12。

2.1.2 正辛醇体积分数对分配系数的影响

使用林可霉素盐酸盐标准品配制原料相,调节

pH = 11 左右。配制不同正辛醇浓度的萃取剂,与原料相 1:1(体积比)充分混合。测得其对分配系数的影响如图 3 所示。

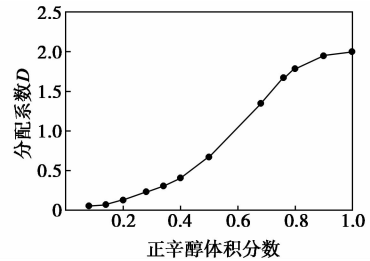


图 3 正辛醇体积分数对分配系数的影响

通过图 3 可以看出,随着正辛醇体积分数的增加分配系数也不断增加,但是正辛醇黏度远大于煤油,而黏度对支撑液膜萃取有一定影响,黏度越小传质阻力越小。综合分析,萃取剂中正辛醇体积分数为 0.8 时最佳。

2.1.3 林可霉素质量含量对分配系数的影响

配制不同浓度的原料相,调节 pH = 11;配制正辛醇体积分数为 0.8 的萃取剂,充分混合后,测定分配系数。林可霉素质量含量对分配系数的影响如图 4 所示。

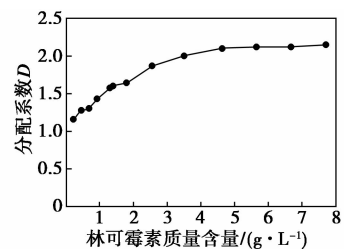


图 4 林可霉素质量含量对分配系数的影响

通过图 4 可以看出,随着林可霉素质量含量的增加分配系数也随之增加,当林可霉素质量含量达到 5.5 g/L 时,分配系数增加趋势减缓。为了更好研究中空纤维膜传质,之后实验均配制林可霉素质量浓度为 5.5 g/L 的原料相进行实验。

2.2 膜组件操作实验

根据文献[6],传质通量可以定义为:

$$-V(dC_w/dt) = J = K_w[C_w - C_0] \quad (1)$$

其中 K_w 为总传质系数, V 为原料相体积, C_w 与 C_0 分别为萃取过程膜内(即原料相主体)、外侧林可霉素的浓度。由于反萃过程是林可霉素成盐反应,进行十分迅速,可以认为膜外侧林可霉素浓度 C_0 接近于 0,于是解式(1)有:

$$\ln(C_w/C_{w0}) = -K_wAt/V$$

即:

$$C_w = C_{w0} e^{(K_w A t / V)} \quad (2)$$

通过测定一定管程、壳程流量下原料相中林可霉素质量含量与时间的关系,通过指数拟合可以求得该操作条件下的总传质系数 K_w 。以下为不同管程流量和壳程流量下总传质系数的变化。

2.2.1 管程流量对总传质系数的影响

实验中固定壳程流量不变,考察管程流量对 K_w 的影响,得到管程流量对总传质系数 K_w 的影响如图 5 所示。

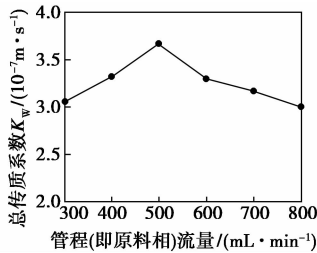


图 5 管程流量对总传质系数的影响

通过图 5 可以看出,当管程流量即原来相流量为 500 mL/min 时,总传质系数达到最大,并且继续加大流量传质系数出现下降的趋势。当流量 < 500 mL/min 时,加大流量增加了管内流动的湍动作用,对传质扩散有利;当继续增大流量,管程流量过快,相界面剪切力增大,对液膜的稳定造成不利影响,导致传质作用减小。从而得到该膜组件最佳管程流量为 500 mL/min。

2.2.2 壳程流量对总传质系数的影响

实验中取管程流量为 500 mL/min,考察壳程流量对 K_w 的影响,得到管程流量对总传质系数 K_w 的影响如图 6 所示。

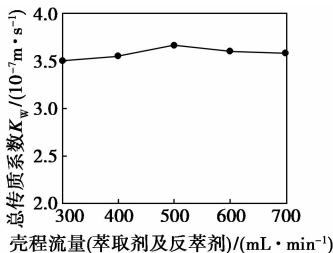


图 6 壳程流量对总传质系数的影响

通过图 6 可以看出,壳程流量为 500 mL/min 时,总传质系数 K_w 有较好的效果,但是从总传质系数 K_w 的变化范围可以得到壳程流量对总传质系数 K_w 的影响不太明显。这是因为反萃相分散在萃取剂中,并且反萃过程十分容易进行,萃取剂中的林可霉素可以非常迅速地转移到反萃相中,萃取剂相中

林可霉素含量较低。所以管程流量对总传质系数 K_w 的影响不太明显。

2.3 最优操作条件下传质过程的数学模型

通过萃取平衡实验发现,林可霉素与萃取剂的结合反应以及林可霉素与盐酸结合反应非常迅速,反应阻力可以忽略不计;由于反萃剂预先分散在萃取剂中,认为反萃过程阻力很小。由以上分析得出,使用中空纤维液膜反萃相预先分散的操作提取林可霉素的传质阻力分为 3 部分:管程传质阻力、膜内扩散阻力、壳程传质阻力。得到总传质系数表达式^[7]为:

$$1/K = 1/k_w + d_i / (m k_M d_{in}) + d_i / (m k_s d_o) \quad (3)$$

(1) 管程传质系数 k_w 的计算

通常认为膜丝管内流体以层流流动,传质系数多采用 Sherwood-Graetz 关系^[8]计算:

$$Sh = 1.64 (Pe)^{1/3} \quad (4)$$

$$Sh = k_w d_i / D_L \quad (5)$$

$$Pe = d_i v_F / (LD_L) \quad (6)$$

(2) 膜内传质系数 k_M 的计算

萃取剂与林可霉素形成的配合物在膜内的传质计算可以采用以下公式^[9]:

$$k_M = (D_{AB} \times \epsilon) / [\tau \times (d_o - d_i) / 2] \quad (7)$$

式中, D_{AB} 为配合物在膜内的扩散系数; ϵ 为孔隙率; τ 为膜的弯曲因子; d_o 、 d_i 分别为膜丝外径、内径。

(3) 壳程传质系数 k_s 的计算

壳程传质过程复杂,膜丝之间的沟流、空隙的不规则性,在流体流动过程中膜丝的变形及振动,都影响了计算模型的计算精度。在本研究中采用的是以下关系式^[10]:

$$Sh = 1.25 (Red_e / L)^{0.93} Sc^{0.33} \quad (8)$$

$$Sh = k_s d_e / D_L \quad (9)$$

$$Re = d_e v_s / \nu \quad (10)$$

$$Sc = \nu / D_L \quad (11)$$

式中, d_e 为当量直径; v_s 为壳程的流体流速; L 为膜组件的长度; ν 为运动黏度。

由前面实验可以得到实验所用膜组件的最优操作条件为:管程流量为 500 mL/min,壳程流量为 500 mL/min。在此最优操作条件下建立传质过程的数学模型,求解该模型需要的主要数据如表 2 所示。

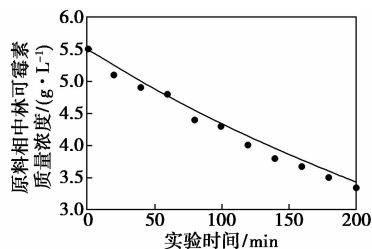
表 2 传质模型变量取值

模型变量	外径/ μm	厚度/ μm	膜丝数 量/根	膜丝长 度/cm	壳程内 径/cm	管程流量/ (mL·L ⁻¹)	壳程流量/ (mL·L ⁻¹)
变量取值	430	200	2000	13	5	500	500

通过求解方程,传质模型的总传质系数为:

$$K^0 = 4.08 \times 10^{-7} \text{ m/s}$$

结合式(1),得到模型解得的原料相中林可霉素质量浓度的变化趋势,该变化趋势与实验得到的原料相浓度变化的关系如图7所示。



点—实验数据;曲线—模型

图7 传质模型趋势与实验数据

通过图7可以看出模型解得的原料相中林可霉素的变化趋势与实验数据有较好的吻合度,从而该模型可以表示最佳操作条件下的传质过程。

由该传质模型可以得到各分传质阻力及其在总传质阻力中所占比例,如表3所示。

表3 各部分传质阻力

	分传质阻力/($\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$)	所占比例/%
管程传质阻力 $1/k_w$	509579.89	21
膜内传质阻力 $1/k_m$	1799889	74
壳程传质阻力 $1/k_s$	139056.35	6
总传质阻力 $1/K$	2448526.19	

通过表3可以看出,传质阻力主要集中在跨膜传质过程中,为进一步优化传质提供了方向;同时管程传质阻力所占比例比壳程传质阻力大,这与前述实验结果相符合,即改变管程流量对总传质系数的影响比改变壳程流量对总传质系数影响大。

3 结论

(1)通过萃取平衡实验,得到萃取剂中正辛醇体积分数为80%、原料相中林可霉素质量浓度为5.5 g/L、原料液的pH=11时,林可霉素溶液体系有

最大分配系数。

(2)本文中研究的膜组件的最佳进料条件为:原料液:萃取相=500:500 (mL/min)。并在次条件下建立了传质模型,通过模型与实验数据对比,证明模型与实验数据有较好的吻合度。

(3)通过建立的模型,分析得到该传质过程中传质阻力可以分为管程传质阻力、膜内传质阻力、壳程传质阻力。其中膜内传质为整个传质过程的控制步骤,为优化反萃相预分散中空纤维支撑液膜提取林可霉素的传质提供了方向。

参考文献

- [1] Kocherginsky N M, Yang Q, Seelam L. Recent advances in supported liquid membrane technology [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 53(2): 171-177.
- [2] Lazarova Z, Syska B, Schügerl K. Application of large-scale hollow fiber membrane contactors for simultaneous extractive removal and stripping of penicillin G [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 202(1): 151-164.
- [3] Basu R, Sirkar K K. Pharmaceutical product recovery using a hollow fiber contained liquid membrane: A case study [J]. Journal of Membrane Science, 1992, 75(1): 131-149.
- [4] 张朝正. 多元萃取体系分离发酵液中林可霉素的过程研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2005.
- [5] 张朝正, 吴兆亮, 李瑛, 等. 多元萃取体系萃取林可霉素的机理研究 [J]. 中国抗生素杂志, 2005, 30(1): 42-44.
- [6] Teramoto M, Tanimoto H. Mechanism of copper permeation through hollow fiber liquid membranes [J]. Separation Science and Technology, 1983, 18(10): 871-892.
- [7] Gabelman A, Hwang S T. Hollow fiber membrane contactors [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 159(1): 61-106.
- [8] Yang M C, Cussler E L. Designing hollow-fiber contactors [J]. AIChE Journal, 1986, 32(11): 1910-1916.
- [9] Prasad R, Sirkar K K. Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow-fiber modules [J]. AIChE Journal, 1988, 34(2): 177-188.
- [10] Li S J, Chen H L, Zhang L. Recovery of fumaric acid by hollow-fiber supported liquid membrane with strip dispersion using trialkylamine carrier [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(1): 25-34. ■

SABIC 和 Kringlan 携手开发世界首款热塑性碳复合材料车轮

2014年6月4日, SABIC、Kringlan Composites 和其他行业合作伙伴正携手推进全球首款热塑性复合材料车轮的开发。这一突破性新材料解决方案利用 SABIC 专有的 ULTEM™ 树脂, 融合 Kringlan 专有的三维复合材料设计打造而成, 可替代金属和铝合金等传统材料, 从而实现降低重量、减少排放, 并有可能进一步降低从航空到汽车和生活消

费品等各大行业的制造成本。

SABIC 创新塑料事业部技术与创新副总裁 Thierry Materne 称: “我们与 Kringlan 的合作堪称行业范例, 此次合作很好的阐释了我们是如何挖掘出具有独特技术的创新公司, 如何联手推动产业发展, 以满足我们服务的下游产业的利益。” (张璐)