

文章编号: 1003-9015(2012)04-0710-06

离子交换树脂吸附 L-色氨酸的动力学研究

谢友坪, 敬科举, 姚传义, 卢英华

(厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过静态吸附实验, 研究了 L-色氨酸在 001×7 型阳离子交换树脂上的等温吸附和吸附动力学特性。采用动边界模型描述 L-色氨酸在该树脂上的交换行为, 考察了料液浓度、树脂粒径和温度对交换过程的影响。结果表明, L-色氨酸在 001×7 型阳离子交换树脂上的吸附等温线符合 Langmuir 等温方程, 且随 pH 降低, 树脂的最大平衡吸附量逐渐增大; 交换过程的吸附速率随 L-色氨酸浓度和温度的升高而增大, 但随树脂粒径的增大而减小; 离子交换过程的速度控制步骤为颗粒扩散控制。交换过程的反应速率常数 k_0 为 1.199×10^{-5} , 反应级数 α 为 1.7, 表观活化能 E_a 为 $19.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并得到了动力学总方程式。

关键词: L-色氨酸; 离子交换树脂; 吸附; 动力学

中图分类号: O647.31

文献标识码: A

Study on the Kinetics of L-Tryptophan Adsorption by Ion Exchange Resin

XIE You-ping, JING Ke-ju, YAO Chuan-yi, LU Ying-hua

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The isothermal adsorption and adsorption kinetics of L-tryptophan by 001×7 cation-exchange resin were studied by static experiments. The Moving Boundary Model was applied to describe the kinetics of the ion exchange process. The effects of experimental conditions including the concentration of L-tryptophan, resin particle diameter and adsorption temperature on the ion exchange process were investigated. The results show that the maximum L-tryptophan adsorption capacity of 001×7 cation-exchange resin increases with decreasing solution pH. It was found that the Langmuir equation fits the adsorption isotherm data best, and the particle diffusion is the rate-limiting step of the adsorption process. The adsorption ratio increases with the increase of L-tryptophan concentration and adsorption temperature, but decreases with the increase of the resin particle diameter. The rate constant of exchange (k_0), reaction order (α) and the apparent activation energy of reaction (E_a) were obtained as follows: $k_0=1.199 \times 10^{-5}$, $\alpha=1.7$, $E_a=19.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the kinetics equation was obtained too.

Key words: L-Tryptophan; ion exchange resin; adsorption; kinetics

1 前言

L-色氨酸(L-Trp)是含有吲哚的中性芳香族氨基酸, 是人和动物生命活动中不可缺少的必需氨基酸之一。L-Trp 不仅在营养代谢中起重要作用, 而且还广泛应用于医药、食品、饲料等方面^[1,2], 随着市场需求的日益增加, L-Trp 具有广阔的应用前景。目前国内 L-Trp 的工业化应用受到生产成本的极大制约, L-Trp 实际产量远远不能满足市场需求^[3], 而在生产成本的构成中, 下游的分离纯化成本占有相当比例, 因此研究能够有效分离发酵液中 L-Trp 的方法具有重要意义。从发酵液中分离 L-Trp 的方法主要有结晶法^[4,5]、有机溶剂萃取法^[6]和离子交换法^[7]。采用结晶法, L-Trp 的分离收率低; 有机溶剂萃取法虽然可以

收稿日期: 2011-04-25; 修订日期: 2011-07-22。

基金项目: 国家自然科学基金(3107488); 福建省自然科学基金(2011J01058); 中央高校基本科研专项基金(2011121017)。

作者简介: 谢友坪(1986-), 男, 福建宁德人, 厦门大学硕士生。通讯联系人: 敬科举, E-mail: jkj@xmu.edu.cn

进行连续生产, 但 L-Trp 很难溶于普通的有机溶剂中, 故溶剂的选择有一定难度; 而离子交换法具有设备投资少、纯化效果好、工艺简单、污染小、节能的优点, 常用于工业生产中氨基酸的提取。但是目前在采用离子交换法分离 L-Trp 方面, 大多数报道都是关于其分离纯化的工艺条件研究, 如梅丛笑等^[8]采用 003×7 阳离子交换树脂从发酵液中分离纯化 L-Trp, 提取率为 68%; 武彩莲等^[9]采用 001×7 阳离子交换树脂从发酵中分离纯化 L-Trp, 提取率可提高到 73%, 而关于离子交换树脂分离 L-Trp 的动力学研究却鲜有报道。为此, 本文研究了 L-Trp 在 001×7 阳离子交换树脂上的吸附动力学行为, 为离子交换法分离 L-Trp 生产实践提供理论基础。

2 材料和方法

2.1 材料与仪器

材料: L-Trp 标准品购自上海泉岛公司; 001×7 型阳离子树脂购自上海树脂厂; 其它试剂均为分析纯试剂。

仪器: DKY-II 恒温调速回转式摇床, 上海杜科自动化设备; ROTINA 38R 高速台式冷冻离心机, 德国 Hettich 公司; UV310 紫外可见分光光度计, 美国 UNICAM 公司; 电热恒温真空干燥箱, 上海跃进医疗器械厂。

2.2 实验方法

2.2.1 树脂预处理

树脂预处理: 先用蒸馏水冲洗 001×7 型树脂除去杂质, 然后用 2 mol·L⁻¹ 的 HCl 和 NaOH 溶液反复浸泡 3 次后, 再用 2 mol·L⁻¹ 的 HCl 转成 H⁺ 型, 最终用去离子水洗至中性, 然后在真空干燥箱内 60℃ 干燥 2 h 备用。

2.2.2 吸附等温线的测定

准确称取经预处理树脂 0.5000 g 于 100 mL 三角瓶中, 加入不同 pH 值的 L-Trp 溶液 15 mL, 于 25℃ 下 100 r·min⁻¹ 振荡 24 h, 以确保达到吸附平衡。测定上清中 L-Trp 浓度 C_e , 按下式计算平衡吸附量 Q_e , 作 $Q_e - C_e$ 图, 得吸附等温线。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

2.2.3 吸附动力学实验

本实验采用间歇法, 即准确称取 0.5000 g 经过预处理的树脂于 100 mL 三角瓶中, 加入 pH 为 4、已知 L-Trp 浓度与体积的溶液, 于恒温摇床中进行反应。间隔一定时间取出一定体积的溶液, 采用比色法测定 L-Trp 的浓度。通过在不同浓度、不同粒径和不同温度条件下测定溶液浓度随时间的变化关系, 得到有关的动力学数据。i 次取样时 L-Trp 的交换度 F 为:

$$F = \frac{C_0 V_0 - (C_j V_j + \sum_{i=1}^{j-1} C_i V_i)}{m Q_m} \quad j \geq 2 \quad (2)$$

2.2.4 分析方法

L-Trp 含量采用比色法测定^[10]。

3 结果与讨论

3.1 吸附等温线

由于 L-色氨酸在不同 pH 条件中呈现不同的电离状态, 溶液的酸度会影响树脂交换基团及交换离子的解离程度, 从而影响树脂的交换容量和吸附的选择性^[11]。因此, 料液 pH 值被认为是影响氨基酸在离子交换介质上吸附平衡特性的重要因素。

根据在不同 pH 条件下, 静态吸附平衡后溶液中 L-色氨酸的平衡浓度计算平衡吸附量, 得出 L-Trp 在 001×7 型树脂上的吸附等温线, 如图 1 所示。由图 1 可知, 随着料液中 L-Trp 浓度的提高, 001×7 型

树脂对 L-Trp 的平衡吸附量逐渐增加, 当料液中 L-Trp 浓度大于 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 平衡吸附量逐渐趋于最大值, 并且随着 pH 降低, 树脂的最大平衡吸附量逐渐增大。

分别采用 Langmuir^[12] 等温吸附方程(式(3))和 Freundlich^[13] 方程(式(4)), 对实验数据进行回归:

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$Q_e = K C_e^n \quad (4)$$

两方程的回归结果及其相关系数分别见表 1 和表 2。

由表 1 和表 2 可知, Langmuir 方程回归曲线的相关系数 R^2 均较 Freundlich 方程高, 且都大于 0.99, 表明此吸附过程遵循 Langmuir 等温吸附模型。

表 1 Freundlich 方程的回归结果

Table 1 The regression results of Freundlich equation			
pH	K	n	R^2
2	0.3979	0.1819	0.8671
3	0.3792	0.1834	0.8556
4	0.3544	0.1701	0.8402
5	0.3289	0.1615	0.7945
6	0.3247	0.1792	0.8636

表 2 Langmuir 方程的回归结果

Table 2 The regression results of Langmuir equation			
pH	$Q_e / \text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L / \text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
2	0.5203	11.57	0.9948
3	0.4985	12.29	0.9949
4	0.4586	16.53	0.9947
5	0.4396	16.73	0.9901
6	0.4135	16.67	0.9938

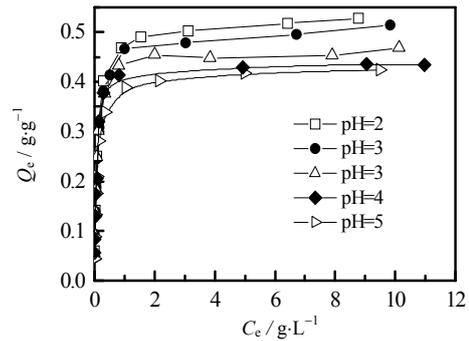


图 1 L-Trp 在 732 型阳离子树脂上的吸附等温线
Fig.1 Adsorption isotherm of L-Trp onto 732 cation-exchange resin (particle diameter = 0.4 mm)

3.2 L-Trp 与树脂作用的动力学研究

离子交换反应的动边界模型认为, 起始离子交换反应只发生在树脂颗粒表面, 随着离子交换过程的进行, 反应位置逐渐由表面向树脂颗粒内部移动, 即在已反应区和未反应区之间存在一个明确的动边界, 实验选择动边界模型对离子交换过程的动力学进行研究。

离子交换过程一般需经历 3 个步骤: (1)离子由溶液经液膜扩散到树脂表面; (2)离子由树脂表面向树脂内部扩散; (3)离子在树脂内活性基位置发生交换反应。因此, 离子交换过程受到液膜扩散、颗粒扩散和化学反应 3 个步骤速度的影响。依据动边界模型^[14]推导的膜扩散、颗粒扩散和化学反应速度分别为速度控制步骤的模型方程为:

$$\text{膜扩散: } F = \frac{3C_0 K_f}{aQr} t \quad (5)$$

$$\text{颗粒扩散: } 3-3(1-F)^{2/3}-2F = \frac{6DC_0}{aQr^2} t = kt \quad (6)$$

$$\text{化学反应: } 1-(1-F)^{1/3} = \frac{K_c C_0}{r} t \quad (7)$$

分别以 F , $3-3(1-F)^{2/3}-2F$, $1-(1-F)^{1/3}$ 与 t 进行直线拟合, 以根据线性相关性来判定交换过程的速度控制步骤。结果显示, 上述方程的线性相关系数 R^2 分别为 0.7483, 0.9522, 0.7836, 即 $3-3(1-F)^{2/3}-2F$ 与 t 的线性关系最好, 如图 2 所示, 由此可认为该离子交换过程中颗粒扩散为速度控制步骤。

3.2.1 溶液浓度对交换过程的影响

考察了 3 种浓度对交换过程的影响, 通过动边界模型颗粒扩散控制方程拟合数据, 见图 3, 线性回归结果见表 3。由表 3 可知, L-色氨酸的交换速率随浓度的提高而增加,

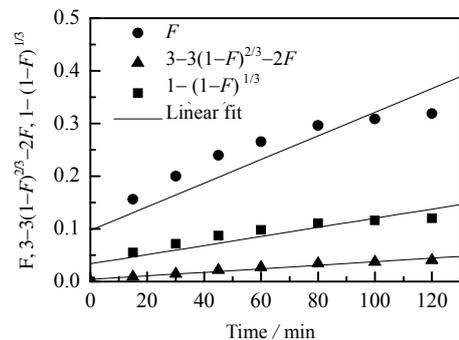


图 2 离子交换过程速率控制步骤的确定
Fig.2 Estimation of the controlling step of the ion exchange process (particle diameter = 0.4 mm)

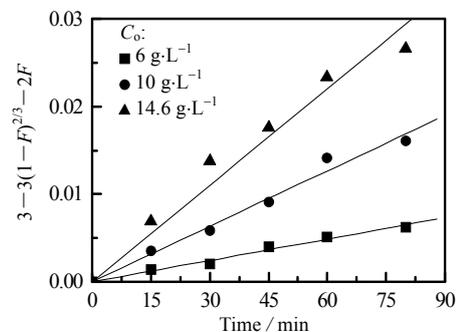


图 3 不同 L-Trp 浓度下 $3-3(1-F)^{2/3}-2F$ 与 t 关系
Fig.3 Relation of $3-3(1-F)^{2/3}-2F$ with t at different L-Trp concentrations (particle diameter = 0.4 mm)

这是由于提高 L-色氨酸浓度, 增加了交换过程的推动力, 从而加快了交换速率。

从表 3 得各直线斜率, 即表观速率常数($k \times 10^{-4}$)分别为: 0.8122, 2.109, 3.672。

由于表观速率常数 k 与浓度幂函数成正比, 即:

$$\ln k = b + a \ln[L - \text{Trp}] \quad (8)$$

其中 α 是 $[L - \text{Trp}]$ 的反应级数, 拟合 $\ln k$ 和 $\ln[L - \text{Trp}]$ 可得:

$$\ln k = -3.4 + 1.7 \ln[L - \text{Trp}] \quad (9)$$

其线性相关系数为 0.9913, 由此可知 $[L - \text{Trp}]$ 的反应级数为 1.7。

3.2.2 树脂粒径对交换过程的影响

考察了 2 种不同树脂粒径对交换过程的影响, 通过动边界模型颗粒扩散控制方程拟合数据, 见图 4, 线性回归结果见表 4。由表 4 可知, 小粒径树脂较大粒径树脂的交换速率快, 因为颗粒扩散是控制步骤, 对于小粒径树脂, 内扩散影响较大粒径树脂小, 溶液中离子通过树脂表面进入未反应区的路程也相应较短, 从而相应加快了交换速度。方程(6)还显示表观速率常数和树脂粒径平方的倒数成正比。为验证该关系, 将图 4 中的数据用下式^[15]处理:

$$[3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F] \cdot r^2 = \frac{6DC_0}{aQ_m} t \quad (10)$$

表 3 不同浓度的颗粒扩散方程

Concentration / g·L ⁻¹	Particle diffusion equation	R ²
6.0	$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = 8.122 \times 10^{-5} t$	0.9936
10.0	$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = 2.109 \times 10^{-4} t$	0.9932
14.6	$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = 3.672 \times 10^{-4} t$	0.9867

表 4 不同粒径的颗粒扩散方程

Particle diameter / mm	Particle diffusion equation	R ²
0.4	$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = 3.672 \times 10^{-4} t$	0.9867
0.5	$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = 2.584 \times 10^{-4} t$	0.9973

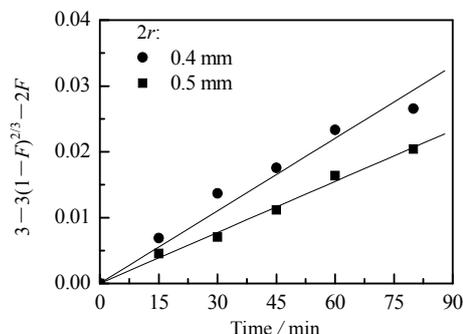


图 4 不同树脂粒径下 $3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F$ 与 t 关系
Fig.4 Relation of $3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F$ with t at different particle diameter

结果见图 5, 拟合直线的相关系数 R^2 为 0.9907, 说明 k 与 $1/r^2$ 正比关系成立, 进一步证明了 L-Trp 的离子交换过程受颗粒扩散控制。

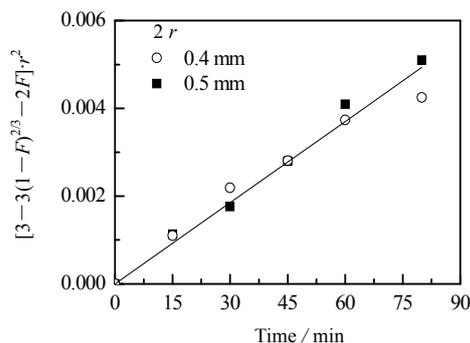


图 5 表观速率常数与粒径关系
Fig.5 Relation of apparent rate constant with particle diameter

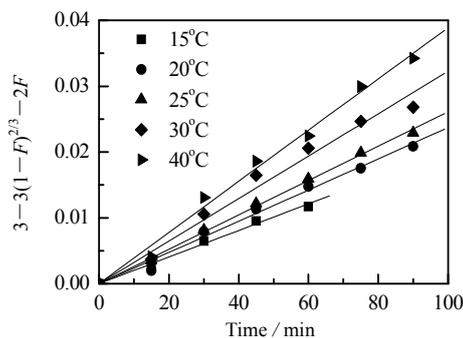


图 6 不同温度下 $3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F$ 与 t 关系
Fig.6 Relation of $3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F$ with t at different temperatures (particle diameter = 0.4 mm)

3.2.3 温度对交换过程的影响

考察了 5 种温度对交换过程的影响, 通过动边界模型颗粒扩散控制方程拟合数据, 见图 6, 线性回归结果见表 5。由表 5 可知, 随着温度的升高, 扩散速率逐渐增大, 有利于交换过程的进行。

从表 5 中各直线斜率可得到不同温度下 L-Trp 交换过程的表观速率常数 k , 将其代入阿伦尼乌斯的对数形式:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + A \quad (11)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 做图, 见图 7, 拟合方程为:

$$\ln k = -\frac{2398.6}{T} - 4.265 \quad (12)$$

其相关系数平方 R^2 为 0.9858, 可得 L-Trp 交换过程中的表观活化能 E_a 为 $19.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.2.4 交换过程的速率常数及动力学总方程

通过对溶液浓度、树脂粒径和温度对交换过程影响的实验研究以及得到的表观速率常数, 可求得交换过程的速率常数 k_0 ^[16] 为 1.199×10^{-5} , 则交换过程的动力学总方程式为:

$$3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F = 1.199 \times 10^{-5} r^{-2} \cdot [\text{L-Trp}]^{1.7} \cdot \exp\left(\frac{-19940}{RT}\right) \cdot t \quad (13)$$

4 结 论

(1) L-Trp 在 001×7 型阳离子交换树脂上的吸附等温线符合 Langmuir 等温方程, 且随 pH 降低, 树脂的最大平衡吸附量逐渐增大。

(2) 动力学研究表明, 离子交换过程的速度控制步骤为颗粒扩散控制, 表观活化能为 $19.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, L-Trp 的反应级数为 1.7, 表观反应速率常数 k 与树脂粒径的平方成反比, 并推出其交换过程的动力学总方程为:

$$3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F = 1.199 \times 10^{-5} r^{-2} \cdot [\text{L-Trp}]^{1.7} \cdot \exp\left(\frac{-19940}{RT}\right) \cdot t$$

符号说明:

a — 化学计量数	m — 树脂质量, g
C_0 — 料液中初始 L-Trp 浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	n — Freundlich 方程的特征常数
C_e — 吸附平衡后溶液中 L-Trp 浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Q_e — 树脂平衡吸附量, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
C_j — 第 j 次取样时溶液中 L-Trp 浓度, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Q_m — 树脂饱和吸附量, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
D — 颗粒有效扩散系数, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	r — 树脂颗粒半径, m
E_a — 表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R — 气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
F — 交换度	t — 交换时间, min
k — 表观速率常数	T — 热力学温度, K
K — Freundlich 吸附平衡常数	V — 料液体积, L
K_c — 化学反应速率常数, $\text{m}^4\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	V_0 — 料液初始体积, L
K_f — 液膜传质系数, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	V_j — 第 j 次取样时料液体积, L
K_L — 结合常数, $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	α — 反应级数

参考文献:

- [1] CHEN Tao (陈涛), CHEN Ning (陈宁). The production of L-tryptophan and breeding of tryptophan-producing strains by metabolic control (L-色氨酸的生产及其代谢控制育种) [J]. **Letters In Biotechnology** (生物科技通讯), 2000, 11(2): 141-145.
- [2] Leuchtenberger W, Huthmacher K, Drauz K. Biotechnological production of amino acids and derivatives: current status and prospects [J]. **Appl Microbiol Biotechnol**, 2005, 69(1): 1-8.
- [3] OUYANG Ping-kai(欧阳平凯). **Handbook of Chemical Products**(化工产品手册) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press

表 5 不同温度的颗粒扩散方程

Table 5 Particle diffusion equations at different temperatures		
Temperature / °C	Particle diffusion equation	R^2
15	$3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F = 2.020 \times 10^{-4} t$	0.9964
20	$3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F = 2.371 \times 10^{-4} t$	0.9958
25	$3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F = 2.614 \times 10^{-4} t$	0.9992
30	$3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F = 3.228 \times 10^{-4} t$	0.9933
40	$3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F = 3.888 \times 10^{-4} t$	0.9969

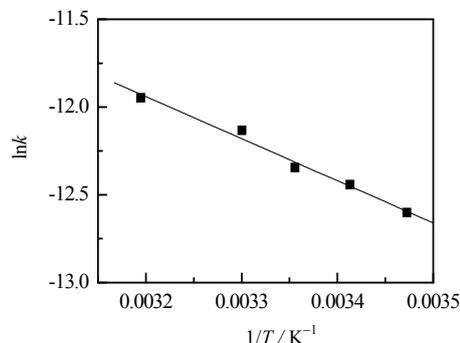


图 7 $\ln k$ 与 $1/T$ 的拟合曲线图

Fig.7 The fitting curve of $\ln k$ with $1/T$

- (化学工业出版社), 2008.
- [4] Yoshimi I, Mamoru S. Method for crystallizing amino acid: **Japan**, 60237054 [P]. 1985-11-25.
- [5] Yoshinari S, Ryuta T. Method for crystallizing amino acid: **WO**, 9009372 [P]. 1990-08-23.
- [6] HOU Jing-wei (侯经纬), MA You-guang (马友光), GAO Xi-qun (高习群). Factors influencing the extraction of tryptophan by tri-n-octylmethylammoniumchloride (三辛基甲基氯化铵萃取色氨酸的影响因素) [J]. **Chinese Journal of Applied Chemistry** (应用化学), 2003, 20(7): 633-637.
- [7] Shokei N, Naohiro M, Kiyoo M. Separation method of amino acids: **EU**, 428984 [P]. 1991-05-29.
- [8] MEI Cong-xiao (梅丛笑). Study on the Separation Process of L-tryptophan (L-色氨酸提取工艺的研究) [D]. Tianjin (天津): Tianjin University of Light Industry (天津轻工业学院), 2000.
- [9] WU Cai-lian (武彩莲), GUO Chang-jiang (郭长江), YANG Ji-jun (杨继军), *et al.* Separation and purification of L-tryptophan from fermentation broth (发酵液中L-色氨酸分离纯化工艺研究) [J]. **Amino Acids & Biotic Resources** (氨基酸与生物资源), 2007, 29(3): 42-46.
- [10] WANG Jian (王健), CHEN Ning (陈宁), XU Yong-quan (徐咏全), *et al.* Quick determination of L-tryptophan in fermented broth (发酵液中色氨酸含量的快速测定) [J]. **Food and Fermentation Industries** (食品与发酵工业), 2004, 30(2): 123-126.
- [11] Moreira M J A, Ferreira L M G A. Equilibrium studies of phenylalanine and tyrosine on ion-exchange resins [J]. **Chemical Engineering Science**, 2005, 60(18): 5022-5034.
- [12] LI Chang-hai (李长海), SHI Hong-ren (石宏仁), TANG Hong-yu (唐洪宇). Adsorption separation of β -naphthalenesulphonic acid waste water on weakly basic resin and thermodynamics (弱碱性树脂处理 β -萘磺酸废水的吸附分离热力学性能) [J]. **J Chem Ind and Eng (China)** (化工学报), 2004, 55(7): 1117-1123.
- [13] ZHANG Xing (张星), RUAN Qi (阮奇), YE Chang-shen (叶长燊). Study on adsorption properties of the macroporous weakly-acid resin for sisomicin (大孔弱酸树脂对西索米星的吸附交换性能研究) [J]. **Ion Exchange and Adsorption** (离子交换与吸附), 2007, 23(5): 421-426.
- [14] YANG Li-li (杨莉丽), KANG Hai-yan (康海彦), LI Na (李娜), *et al.* Study on the kinetics of adsorption of cadmium by ion-exchange resin (离子交换树脂吸附镉的动力学研究) [J]. **Ion Exchange and Adsorption** (离子交换与吸附), 2004, 20(2): 138-143.
- [15] WEN Yan-xuan (文衍宣), WANG Li-sheng (王励生), JIN Zuo-mei (金作美), *et al.* Ion exchange kinetics of removing Mg^{2+} from demagging waste liquor of phosphate ore (离子交换法脱除磷矿废水中 Mg^{2+} 的动力学) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 1999, 13(6): 572-575.
- [16] WANG Yong-li (王永利), MA Xiao-jian (马晓建), CHANG Chun (常春). Study on the kinetics of adsorption of levulinic acid by ion-exchange resin (离子交换树脂吸附乙酰丙酸的动力学研究) [J]. **Ion Exchange and Adsorption** (离子交换与吸附), 2007, 23(4): 330-336.