การสกัดแอล-ไลซีนออกจากสารละลายเจือน้ำโดย กระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน

นาย อภิรักษ์ ซื่อตรง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-233-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16701215

EXTRACTION OF L-LYSINE FROM AQUEOUS SOLUTION BY EMULSION LIQUID MEMBRANE PROCESS

MR. APIRAK SUETRONG

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974-632-233-8

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title	Extraction of L-lysine from Aqueous Solution by Emulsion Liquid Membrane Process
By	Mr. Apirak Suetrong
Department	Chemical Engineering
Advisor	Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Dr.Ing.
Co-advisor	Woraphat Arthayukti, Dr.Ing.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

Santi Thoongsuwan ..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Professor Piyasan Preserthdam, Dr.Ing.)

Chirakarn Muangn... ..... Advisor

(Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Dr.Ing.)

Woraphat Arth... ..... Co-advisor

(Woraphat Arthayukti, Dr.Ing.)

Noppaporn Panich ..... Member

(Assistant Professor Noppaporn Panich, D.Eng.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

อภิรักษ์ ซื่อตรง : การสกัดแอล-ไลซีนออกจากสารละลายเจือน้ำโดยกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชัน (EXTRACTION OF L-LYSINE FROM AQUEOUS SOLUTION BY EMULSION LIQUID MEMBRANE PROCESS) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. จิรกานต์ เมืองนาโพธิ์, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ดร. วรพัฒน์ อรรถยุกติ, 153 หน้า, ISBN 974-632-233-8

ได้ทำการศึกษาการสกัดสารละลายแอล-ไลซีน(Lys)ที่ภาวะสมดุลด้วยสารละลายโดดีเคนที่มีตัวพาประจุบวกกรดไดเอทิลเฮกซิลฟอสฟอริก(D2EHPA)ผสมอยู่ โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เวลา 48 ชั่วโมง จากการทดลองดังกล่าวจะได้ค่าคงที่การสกัดที่ภาวะสมดุล(Kex)เท่ากับ 0.2047 ลูกบาศก์เดซิเมตรต่อโมล และพบว่าแอล-ไลซีน 12 โมลจะจับกับตัวพาประจุบวก 1 โมล เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนในชั้นของเยื่อแผ่น

การศึกษาการสกัดแอล-ไลซีนออกจากสารละลายเจือน้ำโดยกระบวนการเยื่อแผ่นเหลวแบบอิมัลชันโดยเยื่อแผ่นเหลวจะประกอบด้วยสารสกัดโดดีเคน สารลดแรงตึงผิวสแปน80 และ สารตัวพาประจุบวกกรดไดเอทิล-เฮกซิลฟอสฟอริก ในวัฏภาคของสารละลายชั้นในจะใช้กรดไฮโดรคลอริก การทดลองจะทำการปรับค่าต่างๆเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการแยกแอล -ไลซีน ผลการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมในการแยกแอล-ไลซีนออกจากสารละลายเจือน้ำคือ วัฏภาคสารชั้นนอกสารละลายแอล-ไลซีนความเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์ที่ความเป็นกรดด่างเท่ากับ 5.0 วัฏภาคของเยื่อแผ่นเหลวนั้นประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวสแปน80ความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์(ปริมาตรต่อปริมาตร) สารตัวพาประจุบวกความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์(ปริมาตรต่อปริมาตร) และ สารสกัดโดดีเคน ส่วนความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เหมาะสมคือ 1 นอร์มอล การสกัดใช้ความเร็วรอบในการกวนเท่ากับ 420 รอบต่อนาที ภายใต้การสกัดที่ภาวะนี้เมื่อเวลาผ่านไป 5 นาที พบว่าสามารถสกัดแอล-ไลซีนออกจากสารตั้งต้นได้ถึง 50 เปอร์เซ็นต์

นอกจากนี้ได้นำเสนอแบบจำลองอย่างง่ายในการทำนายอิทธิพลของความเป็นกรด และความเข้มข้นของสารตัวพาต่ออัตราการสกัดด้วย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต อภิรักษ์ ซื่อตรง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C416402 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
KEY WORD: EMULSION LIQUID MEMBRANE/ L-LYSINE/ L-LYSINE EXTRACTION
APIRAK SUETRONG : EXTRACTION OF L-LYSINE FROM AQUEOUS SOLUTION BY EMULSION LIQUID MEMBRANE PROCESS. THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF. CHIRAKARN MUANGNAPOH,Dr.Ing. THESIS CO-ADVISOR : WORAPHAT ARTHAYUKTI,Dr.Ing. 153 pp. ISBN 974-632-233-8

Equilibrium extraction of L-lysine by n-dodecane in the presence of cation carrier, di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA), at 25°C for 48 hours was studied. The extraction equilibrium of L-lysine was found to be 0.2047 dm^3/mol. It was found that 12 moles of L-lysine reacted with one mole of D2EHPA to form a complex in the membrane phase.

Batch extraction of L-lysine from aqueous solution by emulsion liquid membrane (ELM) process was studied. The membrane phase consists of the cation carrier D2EHPA and the surfactant Span80 which dissolved in n-dodecane. The internal aqueous phase was HCl solution. The conditions of experimental have been varied for determination of the optimum conditions. It was found that the optimum condition for the external phase was 1 mM of L-lysine at pH 5.0. In the membrane phase, the optimum conditions were 5%(v/v)Span80 and 10%(v/v)D2EHPA that was dissolved in n-dodecane. The external phase optimum condition was 1 N HCl. The agitation speed that good for extraction was 420 rpm. By these optimum conditions, 50% of L-lysine from aqueous solution in external phase have been extracted within 5 minutes. At the final of extraction, the concentration of L-lysine in the internal phase was doubled from the external phase.

A simple uniform flat sheet model was proposed to predict the influence of pH in the feed phase and carrier concentration in the membrane phase on the permeation rate.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต อภิรักษ์ ซื่อตรง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศิรกร เมืองนพ

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his sincere thanks to Associate Professor Chirakarn Muangnapoh and Co-advisor Dr. Woraphat Arthayukti for their excellent guidance and extreme assistance towards the completion of the thesis.

The author also thanks Professor Piyasan Praserthdam, who serves as the chairman, and Assistant Professor Noppaporn Panich, who serves as a commitee member.

Special thanks to Professor Junjiro Kawasaki from Tokyo Institute of Technology (T.I.T) for his special explanation.

Thanks for the financial assistance of the Graduate School and the Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University.

Special thanks to all of his friends in the Department of Chemical Engineering who give the good feeling through his study.

Most of all, the author would like to express the highest gratitude to his father, mother and brother for their inspiration and encouragement.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

		Page
ABSTRACT IN THAI		IV
ABSTRACT IN ENGLISH		V
ACKNOWLEDGEMENT		VI
LIST OF TABLES		VII
LIST OF FIGURES		VII
NOMENCLATURES		XVI
CHAPTER 1.	INTRODUCTION	1
	Objectives	3
	Scope of the Study	4
CHAPTER 2.	LITERATURE REVIEW	5
	General Applications	6
	Bioseparation Applications	7
CHAPTER 3.	THEORY	12
	Supported Liquid Membrane	13
	Emulsion Liquid Membrane	15
	Solutes and Mechanism of Transport	32

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

		Page
CHAPTER 4.	EXTRACTION EQUILIBRIUM	36
	Materials and Methods for	
	Extraction Equilibrium Experimental	36
	Results and Discussions	37
CHAPTER 5.	EMULSION LIQUID MEMBRANE EXTRACTION	44
	Experimental Materials and Methods for	
	Extraction of L-lysine from Aqueous Solution	44
	Calculation of Swelling in the Internal Phase	47
	Calculation of L-lysine Concentration in the	
	Internal Phase	48
	Results and Discussions	49
CHAPTER 6.	MECHANISM OF MASS TRANSFER	89
	Mass Transfer Model	89
	Literature on Proposed Model for	
	Emulsion Liquid Membrane	92
	Mechanism of Mass Transfer of Amino Acid	83
CHAPTER 7.	CONCLUSIONS AND FURTHER STUDY	110
REFERENCES		112
APPENDIX		115
VITA		153

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

		Page
Table 2-1	Separation of Various Metals in a Pilot Plant.....	6
Table 4-1	Experimental Conditions for Liquid-Liquid Extraction.....	37
Table 5-1	Experimental Conditions for Emulsion Liquid Membrane Extraction.....	45
Table 6-1	Calculation and Experimental Value of Initial Permeation Rate of 10 mM L-lysine at various pH.....	101
Table 6-1	Calculation and Experimental Value of Initial Permeation Rate of 10 mM L-lysine at various Carrier Concentration.	102
Table 7-1	Optimum conditions for extraction of L-lysine from aqueous solution by emulsion liquid membrane process ...	111

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 2-1	Schematic Diagram of Two-Compartments Vessel for Extraction	10
Figure 3-1	Schematic Diagram of Liquid Membrane System	13
Figure 3-2	Schematic Diagram of a Supported Liquid Membrane	14
Figure 3-3	Schematic Diagram of an Emulsion Liquid Membrane System	16
Figure 3-4	Schematic Diagram of Counter Transport of Solute A by Carrier C	22
Figure 3-5	Schematic Diagram of Co-Transport of Solute A by Carrier C	23
Figure 3-6	Chemical Structure of L-lysine	32
Figure 3-7	Structure of Di-(-2-ethylhexyl)-phosphoric Acid	34
Figure 3-8	Schematic Diagram of the Transport Mechanism for L-lysine	35
Figure 4-1	Proposed Transport Mechanism of L-lysine reacted with D2EHPA monomer	40
Figure 4-2	Distribution Coefficient of Lys vs $[H^+]^m$	41
Figure 4-3	$[D^+][H^+]$eq vs. [(HR)]eq of L-lysine	42
Figure 4-4	Kex of L-lysine vs. [(HR)]eq	43

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

Figure 5-1 Schematic Diagram of the Vessel used for the Batch Extraction of L-lysine..... 46

Figure 5-2 Process Diagram of Emulsion Liquid Membrane System..... 47

Figure 5-3 Effect of pH on extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 51

Figure 5-4 Concentration of L-lysine in the internal phase during extraction of L-lysine at various initial pH..... 52

Figure 5-5 Initial rate of various initial pH in the external phase..... 53

Figure 5-6 Change of pH in the external phase during extraction of various initial pH of L-lysine..... 54

Figure 5-7 Extraction of various L-lysine concentration by emulsion liquid membrane..... 56

Figure 5-8 Change of pH in external phase during extraction of various L-lysine concentration..... 57

Figure 5-9 Concentration of L-lysine in the internal phase during extraction of L-lysine at various L-lysine concentrations in the external phase..... 58

Figure 5-10 Initial rate of external phase concentration variable..... 59

Figure 5-11 Effect of surfactant concentration on extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 61

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

Figure 5-12 Concentration of L-lysine in the internal phase during extraction of L-lysine at various surfactant concentration... 62

Figure 5-13 Initial rate on extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane at various surfactant concentrations..... 63

Figure 5-14 Change of pH in external phase during extraction of L-lysine at various surfactant concentrations..... 64

Figure 5-15 Effect of carrier concentration on extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 66

Figure 5-16 Concentration of L-lysine in the internal phase during extraction of L-lysine at various carrier concentrations..... 67

Figure 5-17 Initial rate on extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane at various carrier concentrations..... 68

Figure 5-18 Change of pH in external phase during extraction of 10 mM L-lysine at various carrier concentrations..... 69

Figure 5-19 Effect of agitation speed on extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 71

Figure 5-20 Concentration of L-lysine in the internal phase during extraction of L-lysine at various agitation speeds..... 72

Figure 5-21 Initial rate on extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane at various agitation speeds..... 73

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

Figure 5-22 Change of pH in external phase during extraction of 10 mM L-lysine at various agitation speeds..... 74

Figure 5-23 Effect of internal HCl concentration on extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 77

Figure 5-24 Concentration of L-lysine in the internal phase during extraction of L-lysine at various internal HCl concentrations..... 78

Figure 5-25 Initial rate on extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane at various internal HCl concentrations..... 79

Figure 5-26 Change of pH in external phase during extraction of 10 mM L-lysine at various internal HCl concentrations..... 80

Figure 5-27 Effect of initial pH of L-lysine on %swelling in extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 83

Figure 5-28 Effect of L-lysine concentration on %swelling in extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 84

Figure 5-29 Effect of surfactant concentration on % swelling in extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 85

Figure 5-30 Effect of carrier concentration on %swelling in extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 86

Figure 5-31 Effect of agitation speed on %swelling extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 87

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

Figure 5-32 Effect of internal HCl concentrationon %swelling extraction of 10 mM L-lysine by emulsion liquid membrane..... 88

Figure 6-1 J/Dc vs. pH (Model Equation)..... 103

Figure 6-2 Jxa vs. pH (Experimental Results)..... 104

Figure 6-3 JxDc vs. Carrier concentration (Model Equation)..... 105

Figure 6-4 Jxa vs. Carrier concentration (Experimental Results)..... 106

Figure 6-5 Schematic Diagram of Immobilized Globule-Advancing Front Model..... 107

Figure 6-6 Schematic Diagram of Immobilized Hollow Spherical Globule-Advancing Front Model..... 107

Figure 6-7 Uniform Flat Sheet Model for Amino Acid Permeation.....108

Figure 6-8 Schematic Concentration Profile of Amino Acid Permeation.....109

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOMENCLATURES

K_1 : dissociation constant of Lys^{2+} (mol/dm^3)

K_2 : dissociation canstant of Lys^{+} (mol/dm^3)

K_2 : dissociation canstant of $Lys^{\pm}$ (mol/dm^3)

A^{+} : amino acid in cationic form

$A^{\pm}$: amino acid in zwitterion form

A^{-} : amino acid in anionic form

$(HR)_2$: dimer of carrier molecule in the membrane phase

m : stoichiometric coefficient

$AR(HR)_{2m-1}$: carrier/amino acid complex in the membrane phase

$[A_T]$: total amino acid concentration

D^{+} : distribution coefficient of amino acid in the cationic form

Kex : extraction equilibrium constant (dm^3/mol)

$[H^{+}]eq$: equilibrium hydrogen ion concentration in the external phase (mol/dm^3)

$[C]_i$: L-lysine concentration in the external phase (mMolar)

$[C]_o$: initial L-lysine concentration in the external phase (mMolar)

J_A : permeation rate of amino acid ($mol/m^2.sec$)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

D_A : diffusivity of amino acid (m^2/sec)

D_C : diffusivity of amino acid/carrier complex phase (m^2/sec)

δ : thickness of aqueous layer for extraction (m)

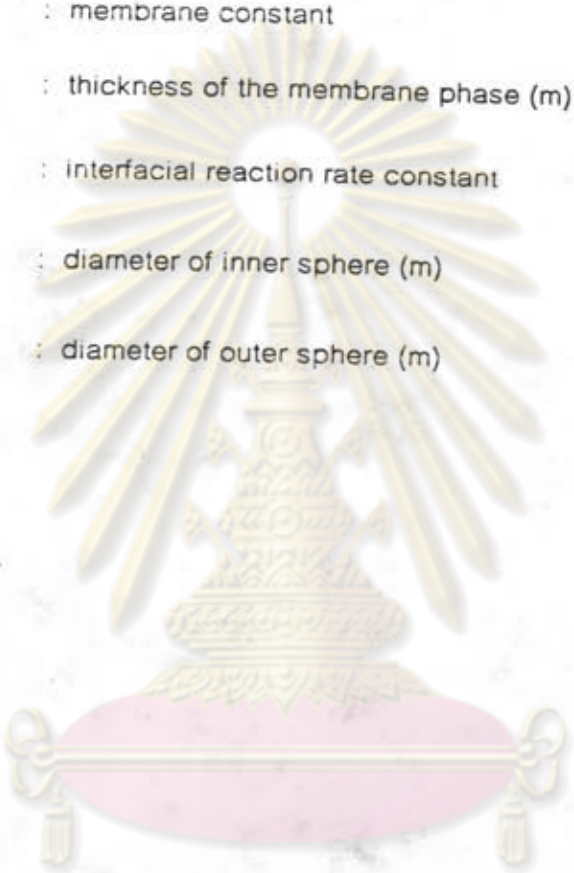
τ : membrane constant

l : thickness of the membrane phase (m)

k_1, k_2 : interfacial reaction rate constant

D_i : diameter of inner sphere (m)

D_o : diameter of outer sphere (m)



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย