



# Mass transfer dynamics and breakthrough characteristics of L-valine separation by ion exchange

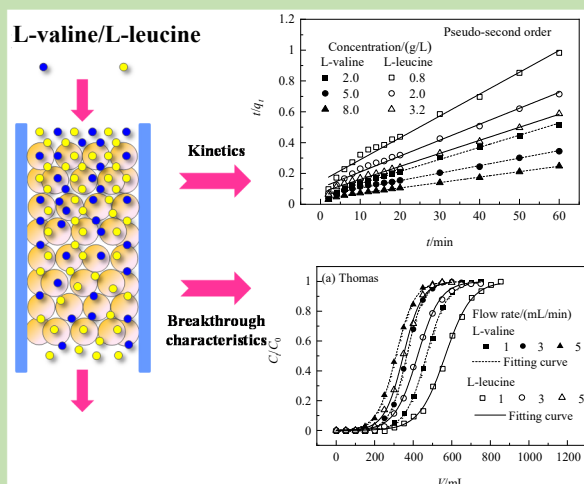
Jianjun CHEN, Junwei ZHANG\*, Qianning SONG

School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China

**Abstract:** The separation effects of different types of resins, the mass transfer kinetics and the rate-controlling step, the breakthrough behavior in a fixed bed were studied respectively in order to investigate the kinetics and the dynamic breakthrough characteristics for the L-valine separated by ion exchange. The results showed that the adsorption capacity of strong acidic cation exchanger resin, with a better separation effect, were five to eight times that of other resins, meanwhile their selectivity was from 1.3 to 1.8. L-valine with amphoteric ionic sites in a neutral (or slightly acidic) solution, was beneficial to its exchange adsorption. Moreover, the pseudo-second order kinetic model was found to describe adsorption

process of the L-valine well with 001×7 resin as a separation media, such a process was affected by the particle and the liquid film diffusions together at early stage and then by multiple factors at medium-latter stage. Thomas and Yoon-Nelson models could describe breakthrough behaviors of the L-valine and the L-leucine well. The equilibrium adsorption capacity  $q_e$ , volume adsorption capacity  $N_0$  and operation time  $\tau$  decreased gradually with enhancing flow rate of the L-valine feed, whereas the equilibrium adsorption capacity  $q_e$  and volume adsorption capacity  $N_0$  increased but operation time  $\tau$  decreased gradually with increasing feed concentration of the L-valine. The ratio of height to diameter should be less than 5 and had an opposite trend to the effect of feed concentration change of the L-valine.

**Key words:** L-valine; ion exchange; adsorption separation; dynamics; breakthrough characteristics



收稿: 2020-01-08, 修回: 2020-03-30, 网络发表: 2020-05-08, Received: 2020-01-08, Revised: 2020-03-30, Published online: 2020-05-08  
基金项目: 江苏省博士后基金项目(编号: 1601073B); 江南大学自主科研计划重点项目(编号: JUSRT51720B)  
作者简介: 陈建军(1996-), 男, 安徽省滁州市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 张军伟, 通讯联系人, E-mail: zjwseu@126.com.

**引用格式:** 陈建军, 张军伟, 宋乾宁. 离子交换分离 L-缬氨酸的传质动力学及动态穿透特征. 过程工程学报, 2021, 21(1): 46-56.  
Chen J J, Zhang J W, Song Q N. Mass transfer dynamics and breakthrough characteristics of L-valine separation by ion exchange (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(1): 46-56, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220013.

# 离子交换分离 L-缬氨酸的传质动力学及动态穿透特征

陈建军, 张军伟\*, 宋乾宁

江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122

**摘要:** 为了探讨离子交换分离 L-缬氨酸的传质动力学及动态穿透特征, 讨论了不同类型树脂的分离效能, 研究了传质动力学及控制步骤, 分析了固定床动态传质行为。结果表明, 苯乙烯型强酸阳离子交换树脂有较佳的分离效能, 吸附容量是其他树脂的 5~8 倍、选择性  $\alpha$  为 1.3~1.8; 中性(或弱酸性)时, L-缬氨酸呈两性离子形态, 有利于离子交换吸附。苯乙烯型强酸阳离子交换树脂 001×7 吸附分离 L-缬氨酸, 符合准二级动力学模型, 初期受颗粒内与液膜两扩散共同控制, 中后期受多个因素影响。Thomas 和 Yoon-Nelson 模型适合描述 L-缬氨酸和 L-亮氨酸的动态穿透行为; 流速增加, 平衡吸附容量  $q_e$ 、体积吸附量  $N_0$  和操作时间  $\tau$  递减; 料液浓度增加, 平衡吸附容量  $q_e$  和体积吸附量  $N_0$  增加, 但操作时间  $\tau$  减少; 床层高度的影响与料液浓度的影响呈相反趋势, 高径比宜在 5 以下。

**关键词:** L-缬氨酸; 离子交换; 吸附分离; 动力学; 穿透特征

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)01-0046-11

## 1 前言

L-缬氨酸(L-valine)是人体必需的氨基酸之一, 可溶于水但几乎不溶于乙醇, 其分子结构式上含有酸性与碱性基团, 具有独特的生理作用, 广泛应用于食品、医药、化妆品、饲料等领域<sup>[1,2]</sup>。蛋白质水解、化学合成、生物发酵三种途径可生产制备 L-valine<sup>[1,3,4]</sup>, 其中生物发酵是当今的主流方法。通常生物发酵中除 L-valine 外, 还有少量的 L-亮氨酸(L-leucine)等伴生物。规模化生产 L-valine 产品, 高效分离纯化是基础。国内生产 L-valine 中, 还受到下游分离纯化技术的极大制约, 产能远不能满足需求。此外, 近年来随着高纯度 L-valine 需求量增加, L-valine 产品也需要进一步分离纯化。一般通过沉淀、溶剂萃取、电渗析等分离纯化氨基酸<sup>[5-7]</sup>, 但这些方法存在膜污染、溶剂残留、能耗高等亟待解决的问题。离子交换色谱分离法成熟、收率和产率高, 已逐渐成为分离纯化氨基酸产品的主要方法<sup>[8-10]</sup>。

离子交换色谱法纯化氨基酸的核心是分离介质树脂。在确定介质树脂基础上, 探索介质树脂分离氨基酸的传质动力学及固定床穿透特征是过程设计、控制和优化的基础。目前, 采用离子交换色谱分离氨基酸方面, 已成功实现了包括 L-valine 在内的多种氨基酸分离提取, 多数报道是关于其分离纯化的工艺条件的研究。李新涛等<sup>[11]</sup>用 732 阳离子型交换树脂从发酵液中分离提取了 L-valine, 以氨水为洗脱剂, 收率接近 90%; 方煜宇<sup>[12]</sup>以 JK006 阳离子型交换树脂为分离介质, 研究了模

拟移动床分离 L-valine 工艺, 用三角形理论优化了工艺参数; 蔡洪年<sup>[13]</sup>用单柱法探讨了从发酵液中分离 L-valine 工艺的可行性, L-valine 在双柱串联时的收率约为 90%; 汤家芳等<sup>[14]</sup>以双酸性基团型离子交换树脂为制备色谱介质分离发酵液中的 L-valine, 梯度洗脱时减少保留体积分约 4/5。但有关传质动力学及固定床穿透特征的研究报道较少, 这部分研究的缺失不利于 L-valine 色谱分离的整体认知和过程调控。显然, 对离子交换色谱分离 L-valine 的工业放大、控制优化的指导意义有限。另外发酵液中除了目标物外, 伴生物可能会对离子交换分离 L-valine 产生影响, 因此研究 L-valine 和主伴生物 L-leucine 的吸附动力学和穿透特性有一定的现实意义。

鉴于此, 在前人工作及综合本工作实验中分离树脂效能的基础上, 选用性能相对较佳的离子交换树脂进一步探讨 L-valine 和 L-leucine 的传质扩散动力学及速率控制步骤, 并在固定床上探讨 L-valine 及发酵液中主要伴生物 L-leucine 动态穿透特征及预测模型。本工作旨在为离子交换色谱法从发酵液中分离提取 L-valine 提供一些理论支撑, 为分离过程放大优化及降低分离纯化成本提供一些参考。

## 2 实验

### 2.1 材料与设备

L-valine、L-leucine 等均为分析级(国药化学试剂有限公司)。实验所用树脂(D152, D113, HD-1, HZ-016, 001×7, D315, D296 和 717, 性质见表 1)由江苏省工业色

谱分离工程技术研究中心提供。BT101S 型蠕动泵(保定雷弗流体科技公司), SHZ-B 型恒温水浴振荡器(上海博迅实业公司), HH-420 型恒温水浴箱(金坛亿能实验仪器有限公司), SHB-IIIS 型循环水真空泵(郑州长城科工贸公司), Ultimate 3000RS 型高效液相色谱仪(HPLC, 美国赛默飞世尔公司), BS-100A 型自动部分收集器(上海沪西仪器公司)。

表 1 八种离子交换树脂的主要性质  
Table 1 Main properties of eight ion exchange resins

Resin	Matrix	Functional group	Exchange capacity/(mmol/g)	Particle size/mm
D152	Acrylic-DVB	-COO <sup>-</sup>	≥8.0	0.32~1.25
D113	Acrylic-DVB	-COO <sup>-</sup>	≥11.0	0.32~1.25
HD-1	Phenolic	-COO <sup>-</sup>	≥4.0	0.32~1.25
HZ-016	PS-DVB	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	≥4.2	0.32~1.25
001×7	PS-DVB	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	≥4.5	0.32~1.25
D315	Acrylic-DVB	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	≥6.5	0.32~1.20
D296	PS-DVB	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	≥3.3	0.32~1.20
717	PS-DVB	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	≥3.5	0.32~1.20

## 2.2 树脂预处理

D152, D113, HD-1, HZ-016 和 001×7 五种阳离子交换树脂进行水洗, 至无可见杂质, 过滤后备用。取适量树脂, 置于交换柱中, 去离子水反洗 10 min, 改用 1 mol/L NaOH 淋洗树脂层(剂量约 10 倍树脂体积, 不少于 30 min), 去离子水洗至中性; 再用 1 mol/L HCl 淋洗树脂层(剂量约 10 倍树脂体积, 淋洗不少于 30 min), 去离子水洗至中性<sup>[15,16]</sup>。D315, D296 和 717 三种阴离子交换树脂的预处理步骤与阳离子交换树脂类似, 区别在于先用 1 mol/L HCl 淋洗树脂, 去离子水洗至中性后, 再用 1 mol/L NaOH 淋洗树脂层, 后用去离子水洗至中性。

## 2.3 树脂分离效能

取 2 g 树脂于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 的氨基酸混合溶液(2 g/L L-valine 和 0.8 g/L L-leucine、5 g/L L-valine 和 2 g/L L-leucine、8 g/L L-valine 和 3.2 g/L L-leucine, 按江苏省工业色谱分离工程技术研究中心提供的数据配制), 密封后放入水浴振荡器中, 120 r/min 和 25 °C 下进行实验, 平衡后取样分析, 计算平衡吸附容量  $q_e$ (mg/g)<sup>[17]</sup>和选择性系数  $\alpha$ <sup>[18]</sup>。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{q_A C_B}{q_B C_A} \quad (2)$$

式中,  $C_0$  和  $C_e$  分别为初始和平衡的浓度(g/L),  $V$  为溶液体积(mL),  $w$  为树脂质量(g),  $q_A$  和  $q_B$  分别为树脂相

中 L-valine 和 L-leucine 的浓度(mg/g),  $C_A$  和  $C_B$  分别为液相中 L-valine 和 L-leucine 的浓度(g/L)。

## 2.4 传质动力学

取静态分离效果较佳的树脂 2 g 于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 混合溶液(组成同 2.3 节), 密封后放置于恒温水浴振荡器中, 在 120 r/min 和 25 °C 条件下进行吸附实验, 既定的时间取样分析, 研究 L-valine 和 L-leucine 两组分的传质过程, 探讨传质动力学特征及速率控制步骤。

## 2.5 动态穿透行为

取静态分离效果较佳的树脂, 装入玻璃色谱柱( $\phi$  20×600 mm), 树脂层均匀、无气泡。两种氨基酸的混合溶液以不同流速、浓度通过树脂床层, 自动部分收集器收集树脂床层流出液, 每收集 5 mL 流出液进行一次切换。将收集的液体进行分析测定, 探讨树脂分离 L-valine 和 L-leucine 的动态穿透行为特征。

## 2.6 分析测试

L-valine 和 L-leucine 采用 HPLC 进行分析测试。色谱条件: ELSD2000 蒸发光散射检测器, WondaCract ODS-2 色谱柱( $\phi$  4.6×250 mm, 粒径 5  $\mu$ m), 流动相为甲醇:水(体积比)=20:80, 进样量 5  $\mu$ L, 流速 0.7 mL/min, 色谱柱箱温度 25 °C。

上述色谱条件下, L-valine 的保留时间为 4.42 min, L-leucine 的保留时间为 5.55 min, 由此建立的标准曲线为 L-valine:  $Y=493117X-47370$ , L-leucine:  $Y=533725X-53313$ , 其中  $Y$  为峰面积(mV·min),  $X$  为组分浓度(g/L), 标准曲线的线性范围为 0.05~10 g/L。

# 3 结果与讨论

## 3.1 树脂分离效能

L-valine 分子含有氨基与羧基, 随溶液 pH 值变化呈现分子、正或负离子三种形态, 不同形态的氨基酸与离子交换吸附剂的作用不同。为了探讨不同类型树脂分离 L-valine 的效能, 选择了典型的强(弱)酸(碱)性离子交换树脂分别进行了实验, 结果见图 1 所示。

实验中, 丙烯酸型树脂(如 D152, D113)或酚醛型树脂(如 HD-1)吸附 L-valine 和 L-leucine 的能力整体低于苯乙烯型树脂(如 HZ-016), 苯乙烯型树脂对 L-valine 的吸附容量是其他树脂的 5~8 倍, 离子交换分离 L-valine 优选苯乙烯型的树脂, 确保相对较高的吸附容量。但苯乙烯型树脂对 L-valine 的选择性并非均较佳, 苯乙烯型强酸性阳离子树脂(HZ-016 和 001×7)的  $\alpha$  值分别约为 1.3 和 1.8, 苯乙烯型强碱性阴离子树脂(D296)的  $\alpha$  值约

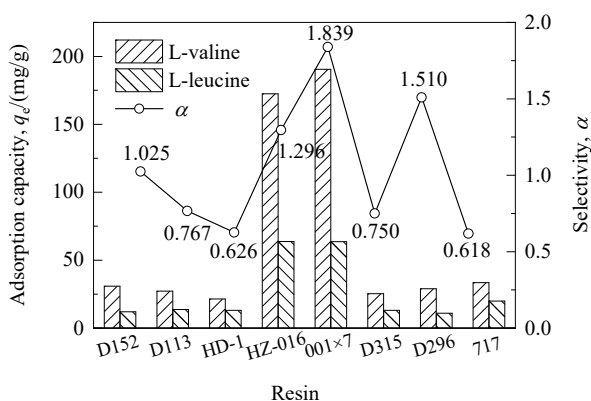


图 1 树脂的平衡吸附容量及选择性

Fig.1 Equilibrium adsorption capacities and selectivity of resins

为 1.5。酸性条件下 L-valine 与 L-leucine 呈正离子态或分子内盐形态(见图 2), 这可能有利于与树脂上磺酸基团的静电中和作用。L-valine 发酵液精制后, pH 值一般约为 5~6, 苯乙烯型强酸性阳离子树脂有相对较高的选择性和吸附容量。L-valine 的脂肪链长相对较短, 其亲水性和空间位阻可能优于 L-leucine。上述结果说明, 苯乙烯型强酸性阳离子树脂分离效能整体性较优, 但规模化分离 L-valine 时仍需要关注解吸剂的消耗。后续选用苯乙烯型 001×7 树脂为代表进行实验研究。

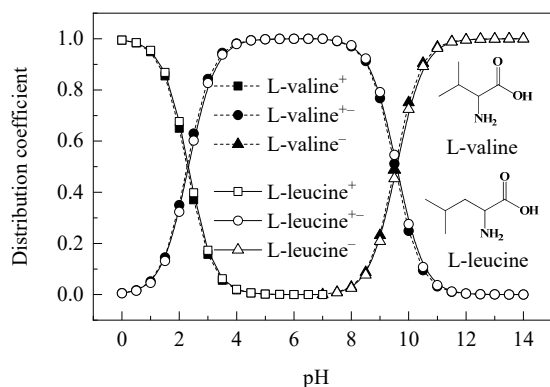


图 2 L-valine 与 L-leucine 形态的理论分布

Fig.2 Theoretical distributions of L-valine and L-leucine species

由图 3 结果可知, 强酸(碱)性条件下 001×7 树脂吸附容量处于低水平, 中(弱酸)性时 001×7 树脂的吸附容量相对较高, 此时 L-valine(或 L-leucine)多为分子内盐形态(含  $-\text{NH}_3^+$  和  $-\text{COO}^-$  基团, 见图 2)。中性(或弱酸性)时, 001×7 树脂全交换容量高于 4.5 mmol/g, 理论上两种氨基酸分子占满活性点位的吸附容量约为 520~590 mg/g; 实验中两种氨基酸的混合溶液 pH=5~7 时, 001×7 树脂吸附容量约为 270~304 mg/g, 其他条件下吸附容量次之。上述结果表明: (1) 发酵液精制后为中(或弱酸)性

时, L-valine 和 L-leucine 两氨基酸分子呈内盐形态(两性离子形态), 有利于在强酸性阳离子苯乙烯型树脂上的吸附分离, 其他 pH 值或形态时次之; (2) 中(弱酸)性或呈内盐形态时两种氨基酸分子间也可能存在多分子静电中和作用, 如剩余的  $-\text{COO}^-$  与另一分子的  $-\text{NH}_3^+$  也可能有作用, 提高了苯乙烯型强酸性阳离子树脂的吸附容量。

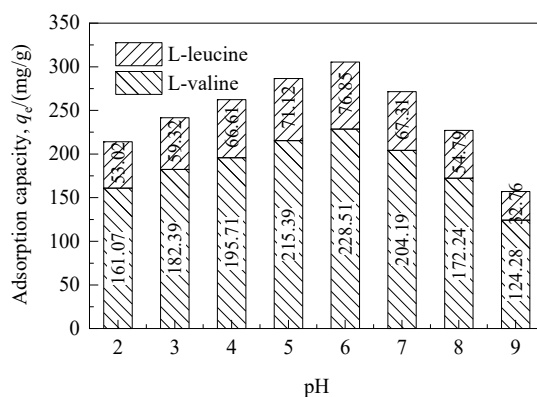


图 3 不同 pH 值下 001×7 树脂的吸附容量

Fig.3 Adsorption capacities of 001×7 resin under different pH values

### 3.2 传质动力学

为了探讨离子交换树脂分离 L-valine 的传质动力学, 选择了不同模型研究 L-valine 的传质扩散过程及控制步骤。准一级动力学模型是假设吸附速率正比于有效吸附位点数<sup>[19]</sup>, 准二级动力学模型则假设吸附过程是由吸附剂与吸附质通过共用电子或交换电子完成<sup>[20]</sup>, Elovich 模型综合了准一级与准二级动力学模型的边界条件范围<sup>[21]</sup>。

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Elovich 模型:

$$q_t = b \ln(ab) + b \ln t \quad (5)$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_p \sqrt{t} + c \quad (6)$$

液膜扩散模型:

$$-\ln(1-F) = k_b t \quad (7)$$

式中,  $k_1$  和  $k_2$  分别为准一级和准二级的动力学常数 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $a$  为初始吸附速率 [ $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ],  $b$  为与化学吸

附表面覆盖及活化能相关的常数( $\text{mg/g}$ ),  $c$  为颗粒内扩散模型的常数( $\text{mg/g}$ ),  $k_p$  和  $k_b$  分别为颗粒内扩散速率常数 $[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})]$ 和液膜扩散速率常数( $\text{min}^{-1}$ ),  $F=q_i/q_e$ , 为平衡分数。

由图 4 与表 2 的拟合结果表明, 准一级动力学模型( $R^2=0.930\sim 0.998$ )和 Elovich 模型( $R^2=0.946\sim 0.974$ )拟合度较低, 反之准二级动力学模型( $R^2=0.985\sim 0.996$ )拟合度相对较高, 比较适合描述 001 $\times$ 7 树脂离子交换吸附分离 L-valine 与 L-leucine。Elovich 模型反映了同时存在物理与化学的吸附行为, 结果表明树脂上不存在这种情况, 仅有化学交换吸附反应。另外, 001 $\times$ 7 树脂上有磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), 依据等摩尔离子交换原则, 磺酸基上反离子  $\text{H}^+$  参与交换反应时, 与 L-valine 或 L-leucine 为 1:1 的关系, 1 mol 离子态氨基酸被树脂吸附, 1 mol  $\text{H}^+$  扩散至溶液中。Ho 等<sup>[22]</sup>依据离子交换反应计量系数作为模型指数, 推导出准二级动力学模型, 参与交换反应的物质计量系数为 2:1。拟合结果表明准二级动力更适合描述树脂吸附分离 L-valine 与 L-leucine, 因此可推测呈内盐形态时两种氨基酸分子间可能存在多分子静电作用, 如此才满足准二级动力学模型建立时的计量系数条件。

图 4 与表 2 的拟合结果还表明, 准二级动力学模型推算出的平衡吸附容量  $q_{e,\text{cal}}$  与实验测定的平衡吸附容

量  $q_{e,\text{exp}}$  较接近, 表明准二级动力学模型适用于描述 L-valine 与 L-leucine 的吸附分离过程。值得注意的是, L-valine 的动力学常数小于 L-leucine, 但 L-valine 的吸附容量却高于 L-leucine, 表明强酸性阳离子交换树脂 001 $\times$ 7 对 L-valine 的吸附能力强、选择性高; 同时侧面反映了分离介质相同时, 分离对象的化学性质及扩散过程影响吸附容量和选择性。L-valine( $\text{pK}_{a1}=2.27$ ,  $\text{pK}_{a2}=9.52$ )和 L-leucine( $\text{pK}_{a1}=2.32$ ,  $\text{pK}_{a2}=9.58$ )的等电点  $\text{pI}$  值分别为 5.90 和 5.95, L-valine(3 个 C 原子)的脂肪链长比 L-leucine(4 个 C 原子)的短, L-valine 在吸附介质空间内扩散位阻可能优于 L-leucine, 即短链长的 L-valine 分子扩散速度应该比 L-leucine 分子快。

为进一步探讨吸附分离 L-valine 与 L-leucine 的过程, 用颗粒内扩散模型[式(6)]<sup>[23]</sup>和液膜扩散模型[式(7)]<sup>[24]</sup>对数据进行了分析。由图 5 可知, 001 $\times$ 7 树脂在整个离子交换吸附过程中  $q-t^{1/2}$  不满足线性关系、且拟合线也未通过原点,  $-\ln(1-q/q_e)-t$  亦如此, 表明 001 $\times$ 7 树脂离子交换吸附整个过程不受单一扩散控制影响。对吸附初期数据拟合后发现(0~20 min, 表 2), 颗粒内扩散模拟与液膜扩散模型相关性显著( $R^2>0.97$ ), 表明离子交换吸附分离 L-valine 与 L-leucine 的初期受颗粒内扩散与液膜扩散共同的影响。

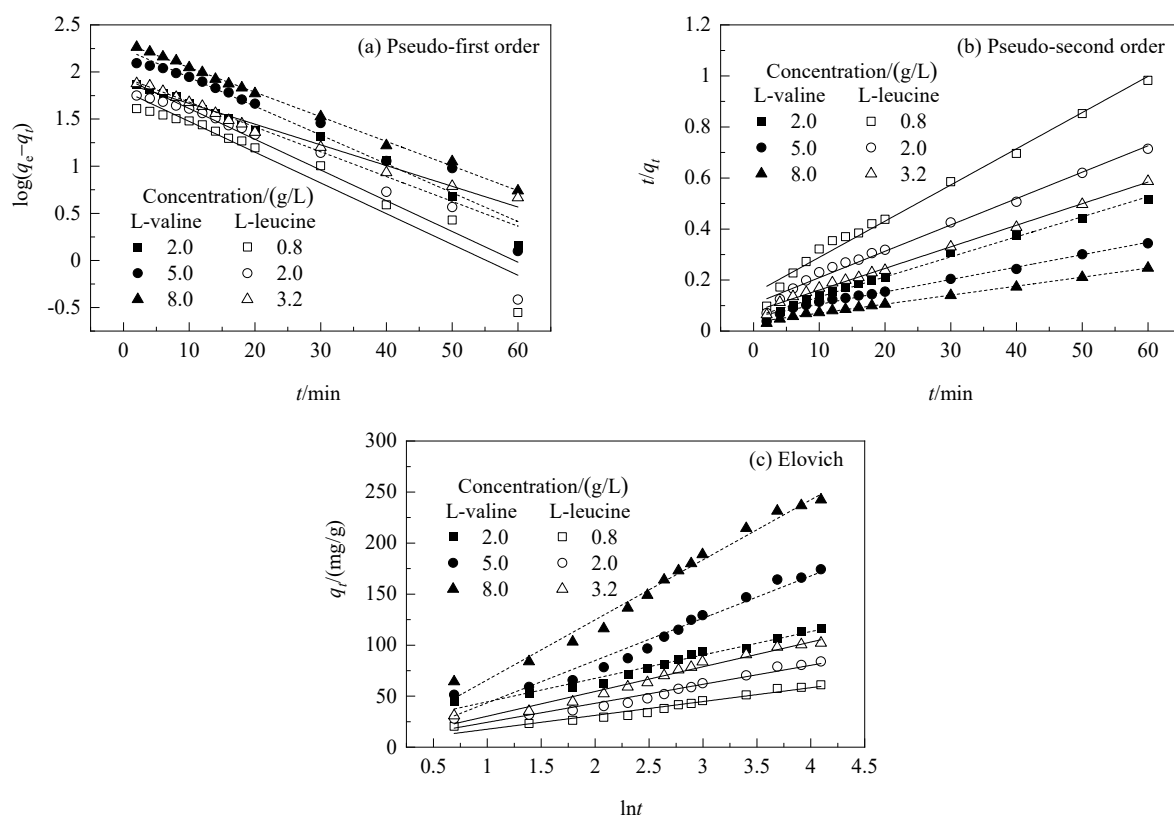


图 4 准一级和准二级动力学模型与 Elovich 模型拟合曲线

Fig.4 Fitting curves of pseudo-first and pseudo-second order kinetics and Elovich models

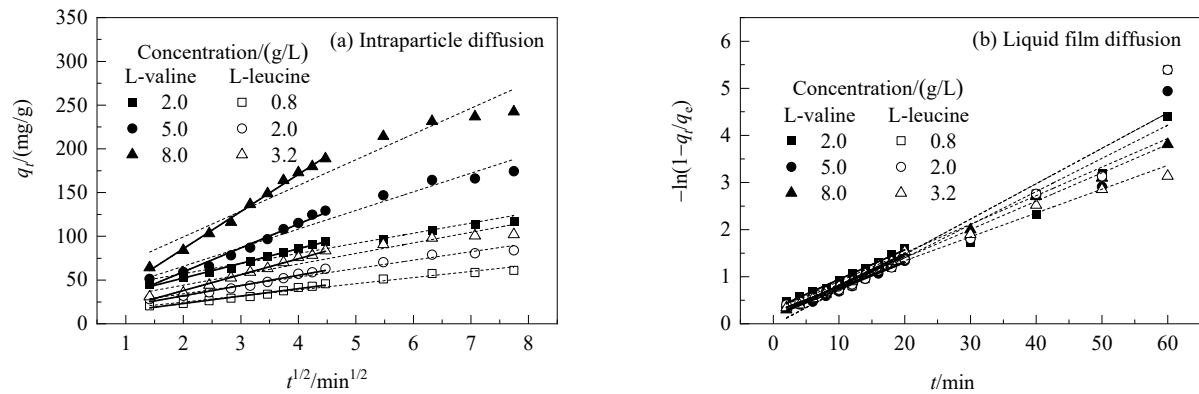


图 5 颗粒内扩散和液膜扩散模型拟合曲线  
Fig.5 Fitting curves of intraparticle and liquid film diffusion models

表 2 001×7 树脂吸附动力学模型参数  
Table 2 Kinetics models parameters of 001×7 resin

Kinetics model	L-valine, 2~5 g/L	L-leucine, 0.8~3.2 g/L
$q_{e,exp}/(\text{mg/g})$	118.065~248.045	61.350~106.750
Pseudo-first order		
$k_1/\text{min}^{-1}$	0.0607~0.0602	0.0752~0.0506
$q_{e,cal}/(\text{mg/g})$	87.938~203.507	63.416~76.957
$R^2$	0.947~0.998	0.930~0.981
Pseudo-second order		
$k_2 \times 10^2/\text{min}^{-1}$	0.111~0.0355	0.136~0.0935
$q_{e,cal}/(\text{mg/g})$	127.395~283.286	70.522~118.203
$R^2$	0.987~0.996	0.985~0.995
Elovich model		
$a/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	0.112~0.0192	0.0996~0.0533
$b/(\text{mg/g})$	22.941~58.815	13.561~24.217
$R^2$	0.952~0.974	0.946~0.970
Intraparticle diffusion		
$k_p/[\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})]$	16.764~42.477	8.491~18.192
$c/(\text{mg/g})$	18.782~0.939	6.248~16.110
$R^2$	0.974~0.995	0.970~0.989
Liquid-film diffusion		
$k_b/\text{min}^{-1}$	0.0628~0.0640	0.0532~0.0668
$R^2$	0.984~0.998	0.976~0.992

L-valine 的颗粒内扩散速率常数为 16.764~42.477  $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ 、液膜扩散速率常数为 0.0628~0.0640  $\text{min}^{-1}$ ，整体呈增加趋势。L-leucine 的颗粒内扩散速率常数和液膜扩散速率常数亦有相同趋势。研究范围内，L-valine 的颗粒内扩散速率常数和液膜扩散速率常数均高于 L-leucine，表明小分子量 L-valine 更易扩散至 001×7 树脂上磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )点位处，与之发生交换吸附反应；反之，L-leucine 分子扩散较慢，对应的吸附容量和选择性较小。对比图 1 结果发现，除了 HZ-016, 001×7, D296 三种树脂外，其他五种树脂选择性系数超出 1 的程度较小或小于 1，吸附容量也较低。一般较大的树脂孔径，有利于组分扩散传质，但大孔树脂 D152, D315 等的低

选择性和低吸附容量，可能与树脂上有弱极性的基团有关。一方面较大的树脂孔道，有利于 L-valine 和 L-leucine 在孔道内扩散；另一方面，根据相似相容原理，弱极性交换基团可能与脂肪链长的亲和性强些。717 树脂虽是凝胶型的强碱性阴离子交换树脂，但其交换容量较小。凝胶类树脂孔径约为 0.5~5 nm(溶胀时孔变大)，L-valine 与 L-leucine 分子直径分别约为 0.9 和 1.2 nm(分子键长累加值)，大孔树脂(孔径一般大于 50 nm)的孔道位阻效应比凝胶树脂弱。另外，交换吸附反应初期，若增加 L-valine 或 L-leucine 的浓度梯度，则有更多的分子扩散至吸附位点处进行交换吸附反应，加快了反应进程。交换吸附反应后期，交换速率下降及吸附质浓度梯度减小，树脂的吸附交换容量逐渐趋于一定值。

3.3 动态穿透行为

固定床穿透曲线反映了动态吸附分离过程中吸附质性质、操作条件、动态传质等信息，是连续离子交换吸附分离的基础。离子交换吸附受吸附质特征参数、扩散传质和操作条件的影响，选择 Thomas 模型<sup>[25]</sup>(基于 Langmuir 模型的传质动力学方程，忽略轴向及径向扩散，假定吸附剂孔隙分布均匀)、Yoon-Nelson 模型<sup>[26]</sup>(假定溶质穿透可能性与被吸附概率在一定程度上呈反比)、Adams-Bohart 模型<sup>[27]</sup>(吸附速率取决于吸附质和吸附剂剩余吸附容量的表观二级反应模型)研究 L-valine 和 L-leucine 在固定床层上的动态穿透行为。

Thomas 模型：

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th} q_e W}{v} - K_{th} C_0 t\right)}$$

(8)

Yoon-Nelson 模型：

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{\exp[K_{YN}(t - \tau)]}{1 + \exp[K_{YN}(t - \tau)]}$$

(9)

Adams-Bohart 模型:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp(K_{AB}C_0t - \frac{K_{AB}N_0Z}{U_0}) \quad (10)$$

式中,  $C_0$  为初始浓度(g/L),  $C_t$  为  $t$  时刻吸附质的浓度(g/L),  $K_{Th}$  为 Thomas 模型的速率常数[mL/(mg·min)],  $K_{YN}$  为 Yoon-Nelson 模型的速率常数(min<sup>-1</sup>),  $K_{AB}$  为 Adams-Bohart 模型的速率常数[mL/(mg·min)],  $v$  为进样流速(mL/min),  $U_0$  为线性流速(cm/min),  $t$  为时间(min),  $\tau$  为流出液浓度为 1/2 初始浓度时对应的操作时间(min),  $w$  为吸附剂的量(g),  $N_0$  为固定床体积吸附量(mg/mL),  $Z$  为填料层高度(cm)。

### 3.3.1 流速的影响

在 5.0 g/L L-valine 和 2.0 g/L L-leucine、树脂床层高 10 cm 的条件下, 研究了不同流速下两种氨基酸的动态穿透行为。由图 6 可知, Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型( $R^2$  均高于 0.996)可较好地拟合 L-valine 或 L-leucine 在固定床上的动态穿透曲线。Adams-Bohart 模型仅拟合了穿透初期的情况( $R^2$  处于 0.91~0.98), 图 6 中的实验数据点与拟合曲线有明显的差异性, 表明该模型不适用于描述 L-valine 或 L-leucine 在固定床上的动态穿透行为。

从表 3 中的拟合参数可知, 料液流速由 1 mL/min

增加到 5 mL/min 时, L-valine 和 L-leucine 的  $K_{Th}$  与  $K_{YN}$  呈增加趋势, 平衡吸附容量  $q_e$  和 1/2 操作时间  $\tau$  值呈递减趋势, 表明过高的料液流速, 吸附质的停留时间减少, 不能充分发挥吸附剂的分离效能。

### 3.3.2 浓度的影响

料液浓度对离子交换吸附有较大影响, 从而影响吸附分离。在流速为 3 mL/min 及树脂床层高度 10 cm 条件下, 对不同浓度的 L-valine 和 L-leucine 动态穿透实验数据进行分析讨论。由图 7 可知, 料液浓度增加, 树脂床层穿透点前移, 穿透体积(样品溶液以恒定流速通过树脂层, 出口处液体中检测目标组分时累积收集到的总体积)及穿透时间(样品溶液以恒定流速通过树脂层, 出口处液体中检测目标组分时累计运行时间, 由穿透体积与对应的恒定流速的比值求得)减少。L-valine 的穿透体积由 2.0 g/L 的 300 mL(穿透时间为 100 min, 即 300 mL ÷ 3 mL/min=100 min, 其他计算类似)减少至 8.0 g/L 的 160 mL(穿透时间为 53 min), L-leucine 的穿透体积由 0.8 g/L 的 360 mL(穿透时间为 120 min)减少至 3.2 g/L 的 220 mL(穿透时间为 73 min); 另外, Yoon-Nelson 模型中的  $\tau$  值(流出液浓度为 1/2 初始浓度时对应的操作时间)亦有类似的变化趋势。动态分离操作中, 料液浓度增高, 组

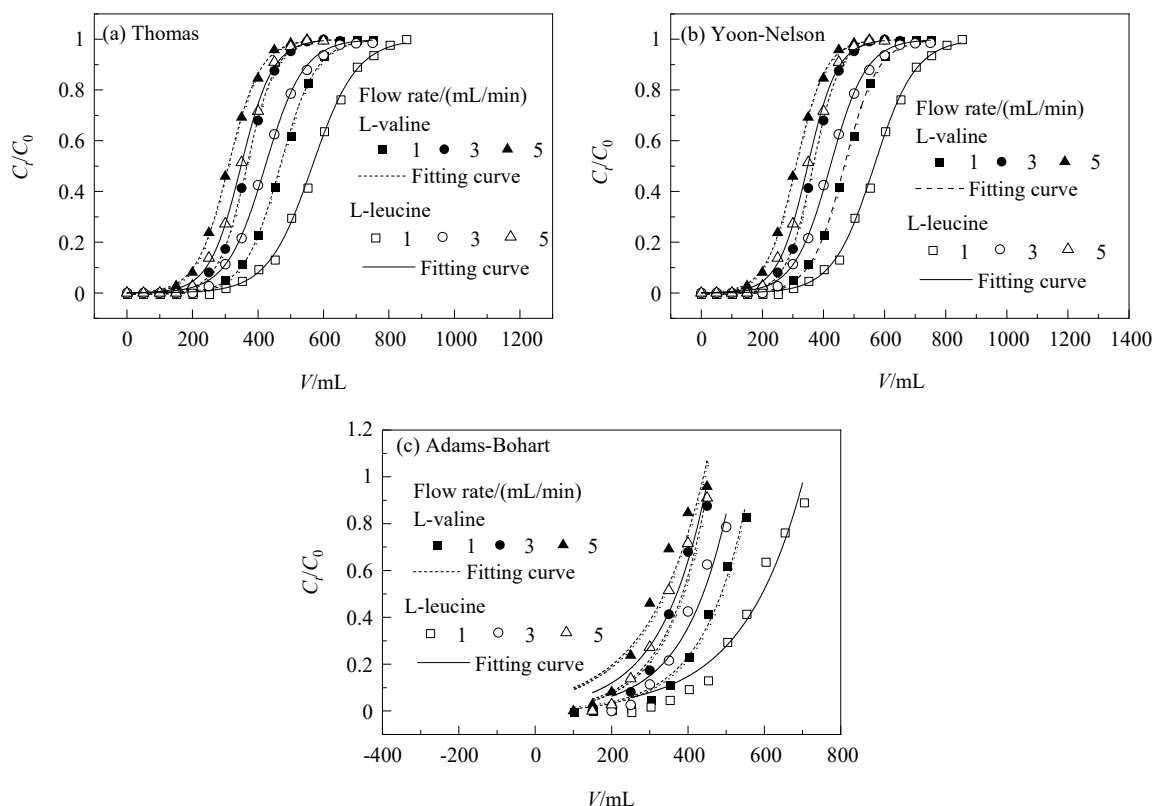


图 6 不同流速下 Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型和 Adams-Bohart 模型的拟合线  
Fig.6 Fitting curves of Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart models under different flow rates

表 3 动态穿透曲线的拟合参数  
Table 3 Fitting parameters of dynamic breakthrough curves

Model	Parameter	L-valine	L-leucine
Flow rate: 1~5 mL/min			
Thomas	$K_{Th}/[mL/(mg \cdot min)]$	0.00365~0.0205	0.00736~0.0514
	$q_e/(mg/g)$	111.40~73.73	53.89~33.15
	$R^2$	0.9993~0.9994	0.9989~0.9991
Yoon-Nelson	$K_{YN}/min^{-1}$	0.0102~0.103	0.0147~0.103
	$\tau/(min)$	467.86~61.94	565.80~69.62
	$R^2$	0.9994~0.9993	0.9989~0.9990
Adams-Bohart	$K_{AB}/[mL/(mg \cdot min)]$	0.00176~0.00679	0.00314~0.0209
	$N_0/(mg/mL)$	90.02~70.08	44.83~29.85
	$R^2$	0.9805~0.9179	0.9569~0.9529
Concentration: 2.0~8.0 g/L (L-valine), 0.8~3.2 g/L (L-leucine)			
Thomas	$K_{Th}/[mL/(mg \cdot min)]$	0.0239~0.00805	0.0476~0.0129
	$q_e/(mg/g)$	48.38~114.38	24.59~70.93
	$R^2$	0.9987~0.9964	0.9985~0.9973
Yoon-Nelson	$K_{YN}/min^{-1}$	0.0479~0.0644	0.0381~0.0413
	$\tau/min$	169.33~100.08	215.13~155.15
	$R^2$	0.9987~0.9985	0.9985~0.9973
Adams-Bohart	$K_{AB}/[mL/(mg \cdot min)]$	0.0104~0.00349	0.0248~0.00593
	$N_0/(mg/mL)$	40.35~102.62	19.65~61.74
	$R^2$	0.9484~0.9211	0.9507~0.9526
Bed height: 10~30 cm			
Thomas	$K_{Th}/[mL/(mg \cdot min)]$	0.0109~0.00972	0.0325~0.0207
	$q_e/(mg/g)$	111.40~63.15	42.91~37.31
	$R^2$	0.9991~0.9989	0.9988~0.9996
Yoon-Nelson	$K_{YN}/min^{-1}$	0.0547~0.0486	0.0650~0.0413
	$\tau/min$	155.95~265.21	150.17~391.78
	$R^2$	0.9991~0.9989	0.9988~0.9995
Adams-Bohart	$K_{AB}/[mL/(mg \cdot min)]$	0.00419~0.00442	0.0152~0.00978
	$N_0/(mg/mL)$	94.75~48.45	27.84~26.62
	$R^2$	0.9552~0.9376	0.9569~0.9661

分由液相主体至位点处推动力增大，扩散传质时间减少，较高浓度的 L-valine 先于 L-leucine 流出树脂床层，穿透时间缩短。

Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型( $R^2$  大于 0.996)可较好地拟合不同浓度的料液在树脂床层上的动态穿透曲线。随料液浓度升高，平衡吸附容量  $q_e$  呈增加趋势。料液浓度增加，有更多的分子扩散至位点处参与交换反应，提升了吸附剂的吸附容量。模型系数  $K_{YN}$  整体上呈增加趋势， $K_{Th}$  和  $K_{AB}$  值呈递减趋势，可能是料液浓度提高，既加剧了 L-valine 分子的传质过程，又促进了 L-leucine 分子的扩散。

3.3.3 床层高度的影响

吸附剂床层高度是影响组分扩散传质与停留时间的参数之一。在 5.0 g/L L-valine 和 2.0 g/L L-leucine、流速 3 mL/min 条件下，研究了不同树脂床层高度下两种氨基酸的动态穿透行为。由图 8 可知，床层高度为 10 cm 时，L-valine 穿透体积为 150 mL(穿透时间为 50 min)，

床层高度增至 30 cm 时，L-valine 穿透体积为 350 mL(穿透时间为 116 min)。对于 L-leucine 床层高度为 10 cm 时，穿透体积为 230 mL(穿透时间为 76 min)，增至 15 cm 时，穿透体积为 800 mL(穿透时间为 266 min)。高的树脂床层提升了料液的总处理量，但同时也延长了批次处理时间。

Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型( $R^2$  均高于 0.994)可较好地拟合不同床层高度下的穿透曲线，Adams-Bohart 模型拟合度较低( $R^2$  低于 0.97)。由表 3 知，床层高度增大，L-valine 和 L-leucine 的  $\tau$  值相差变大，两种组分穿透曲线前沿的分离程度也越大。但单位树脂的吸附容量  $q_e$  随床层高度的增加呈下降趋势，且由  $K_{YN}$  可以看出，吸附速率也呈下降趋势，这可以归因于床层高径比(树脂层高与树脂层床直径的比值，H/D)的影响。高径比增大，柱压越大，所引起的床层通道效应<sup>[28]</sup>越显著，降低了树脂的吸附效率。因此为节约吸附剂用量，提升床层利用率，高径比宜控制在 5 以下。



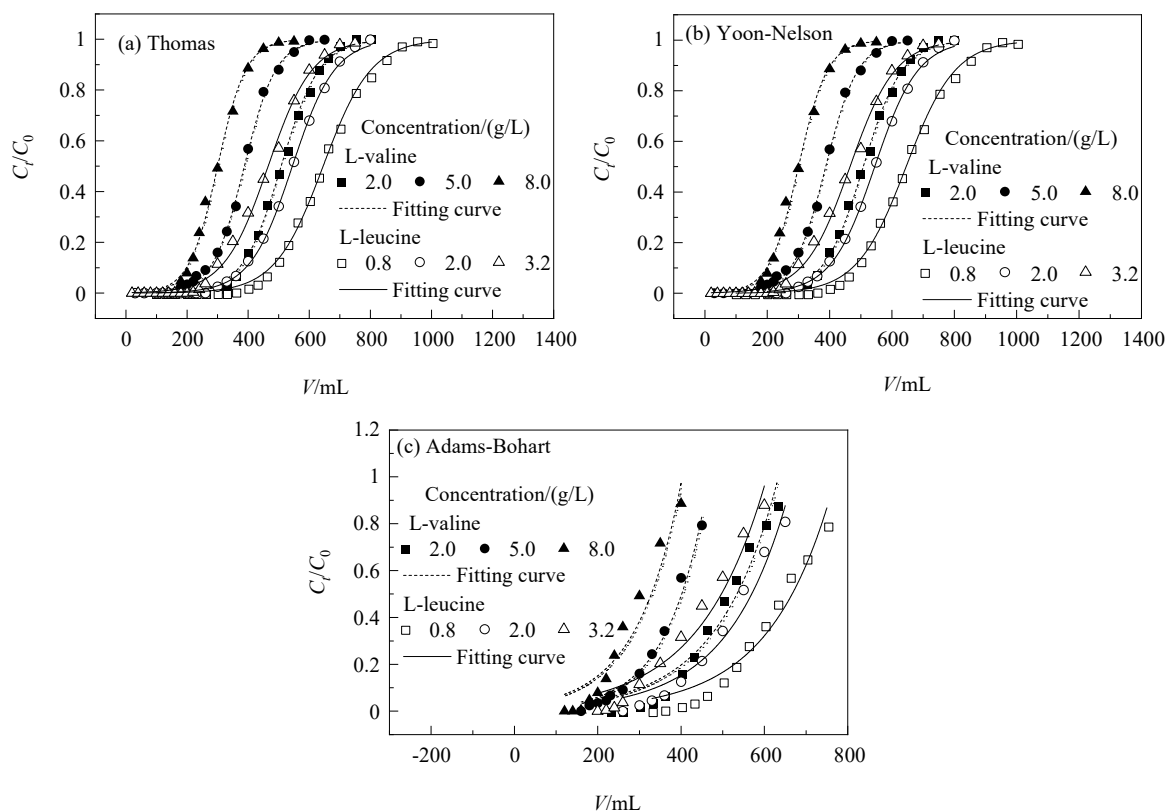


图 7 不同料液浓度下 Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型和 Adams-Bohart 模型的拟合线

Fig.7 Fitting curves of Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart models under different feed concentrations

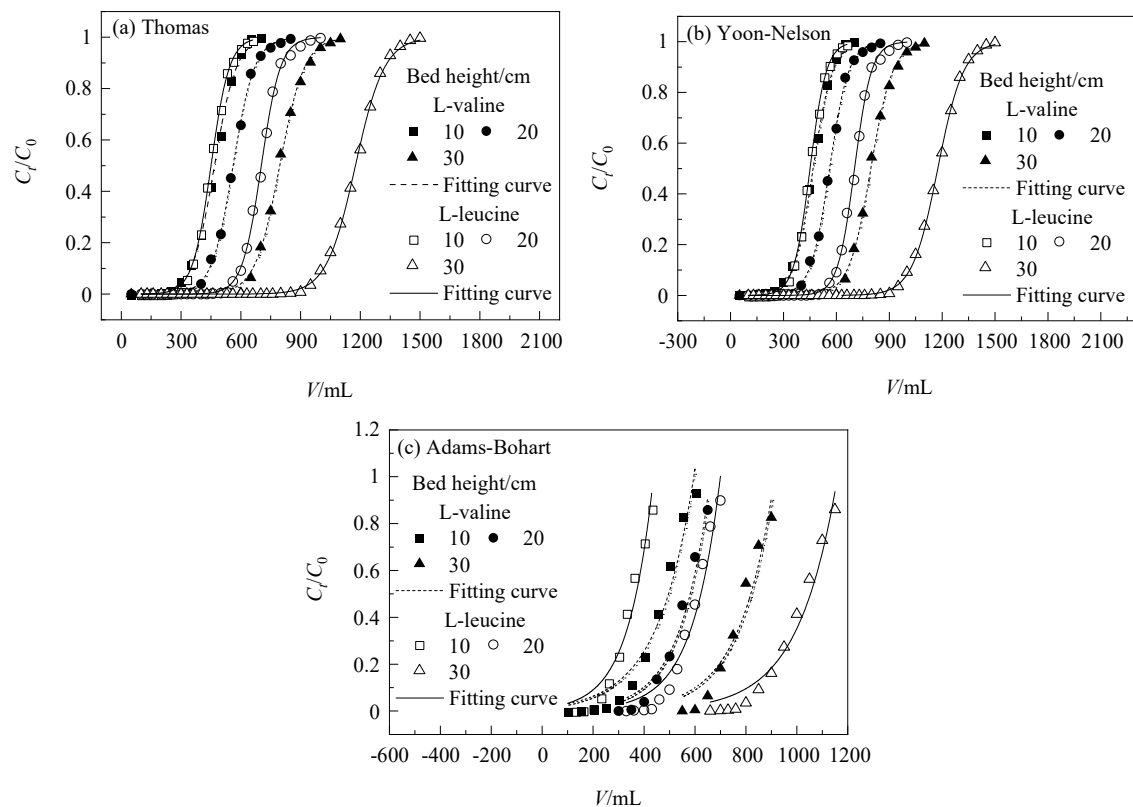


图 8 不同树脂床层高度下 Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型和 Adams-Bohart 模型的拟合线

Fig.8 Fitting curves of Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart models under different resin bed heights

## 4 结 论

探讨了离子交换分离 L-缬氨酸时的树脂类型及其效能、传质动力学及控制步骤、固定床上的动态传质行为, 得到如下结论:

(1) 苯乙烯型中强酸阳离子交换树脂是分离 L-valine 与 L-leucine 的较佳树脂, 其吸附容量是其他树脂的 5~8 倍、选择性  $\alpha$  为 1.3~1.8。中性(或弱酸性)时, L-缬氨酸呈两性离子形态, 有利于离子交换吸附反应。L-valine 与 L-leucine 分子结构上的氨基或羧基与树脂上功能基的静电中和作用及分子结构不同可能是分离效能差异性的主要原因。

(2) 强酸性阳离子交换树脂 001×7 分离 L-valine 与 L-leucine 符合准二级动力学模型。离子交换吸附初期, 受到颗粒内扩散与液膜扩散共同作用的影响; 离子交换吸附中后期, 除颗粒内扩散与液膜扩散以外, 还受到了其他因素的影响。

(3) Thomas 和 Yoon-Nelson 模型适合描述 L-valine 和 L-leucine 的动态穿透行为。进料流速增加, 平衡吸附容量  $q_e$ 、体积吸附量  $N_0$  和操作时间  $\tau$  递减。浓度增加, 平衡吸附容量  $q_e$  和体积吸附量  $N_0$  增加, 但操作时间  $\tau$  减少。床层高度的影响与浓度的影响呈相反趋势, 高径比宜在 5 以下。

## 参考文献

- [1] 张海灵, 李颜颜, 王小元, 等. 代谢工程改造谷氨酸棒状杆菌合成及分泌途径生产 L-缬氨酸 [J]. 生物工程学报, 2018, 34(10): 1606–1619.  
Zhang H L, Li Y Y, Wang X Y, et al. Metabolic engineering of L-valine synthesis and secretory pathways in *corynebacterium glutamicum* for higher production [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2018, 34(10): 1606–1619.
- [2] Park C, Nam H, Jo S, et al. Continuous recovery of valine in a model mixture of amino acids and salt from *corynebacterium* bacteria fermentation using simulated moving bed chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1435: 39–53.
- [3] Oldiges M, Eikmanns B J, Blombach B. Application of metabolic engineering for the biotechnological production of L-valine [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, 98: 5859–5870.
- [4] Wendisch V F. Microbial production of amino acids and derived chemicals: synthetic biology approaches to strain development [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2014, 30: 51–58.
- [5] Campbell K A, Glatz C E. Protein recovery from enzyme-assisted aqueous extraction of soybean [J]. Biotechnology Progress, 2010, 26(2): 488–495.
- [6] Brans G, Schroën C G P H, van der Sman R G M, et al. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 243(1/2): 263–272.
- [7] Silva I C S D, Cuel M F, Barreto V O, et al. Separation of clavulanic acid from fermented broth of amino acids by an aqueous two-phase system and ion-exchange adsorption [J]. New Biotechnology, 2012, 29(3): 428–431.
- [8] Xie Y, Jing K, Lu Y. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies of L-tryptophan adsorption using a cation exchange resin [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 1227–1233.
- [9] Moreira M J A, Gando-Ferreira L M. Separation of phenylalanine tyrosine by ion-exchange using a strong-base anionic resin. I. breakthrough curves analysis [J]. Biochemical Engineering Journal, 2012, 67: 231–240.
- [10] 张旭东, 吴菁岚, 庄伟, 等. N-乙酰神经氨酸在离子交换树脂 AD-1 上的吸附热/动力学 [J]. 生物加工过程, 2015, 13(2): 70–75.  
Zhang X D, Wu J L, Zhuang W, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of Neu5Ac adsorption from aqueous solution onto an anion-exchange resin [J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2015, 13(2): 70–75.
- [11] 李新涛, 徐庆阳, 冯宁, 等. 从发酵液中高效提取 L-缬氨酸的工艺研究 [J]. 生物技术通讯, 2011, (2): 229–233.  
Li X T, Xu Q Y, Feng N, et al. Study on L-valine efficient extraction technology from the fermentation broth [J]. Letters in Biotechnology, 2011, (2): 229–233.
- [12] 方煜宇. 模拟移动床连续分离 L-缬氨酸 [D]. 南京: 南京工业大学, 2005: 32–54.  
Fang Y Y. Separating L-valine with simulated moving bed ion exchange chromatography [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2005: 32–54.
- [13] 蔡洪年. 单柱法分离 L-缬氨酸的工艺研究 [J]. 氨基酸杂志, 1900, (4): 14–18.  
Cai H N. Separation process of L-valine with the single column method [J]. Amino Acids, 1900, (4): 14–18.
- [14] 汤家芳, 张一竹. 氨基酸制备色谱-Dpsc 离子交换树脂柱分离发酵 L-缬氨酸 [J]. 氨基酸和生物资源, 2005, 27(3): 43–45.  
Tang J F, Zhang Y Z. Amino-acid preparative chromatography: separation of L-valine fermented broth on Dpsc ion exchange resin column [J]. Amino Acids and Biotic Resources, 2005, 27(3): 43–45.
- [15] 仇欢, 姜伟立, 刘富强, 等. 树脂吸附法分离去除阿斯巴甜缩合母液中 L-苯丙氨酸的特性与机制 [J]. 离子交换与吸附, 2018, 34(1): 49–62.  
Qiu H, Jiang W L, Liu F Q, et al. The removal properties and mechanisms of L-phenylalanine in aspartame condensation solution by resins adsorption method [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2018, 34(1): 49–62.
- [16] Zhang J W, Zhu C X, Sun H J, et al. Separation of glycolic acid from glycolonitrile hydrolysate using adsorption technology [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 520: 391–398.
- [17] 张军伟, 刘志伟. 离子交换法脱除柠檬酸中的硫酸根离子和氯离子 [J]. 离子交换与吸附, 2013, 29(4): 334–342.  
Zhang J W, Liu Z W. Removal of sulfate and chloride from citric acid with ion exchange method [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2013, 29(4): 334–342.
- [18] 付勇, 吴国光, 彭奇均. 苏氨酸和谷氨酸在 D318 树脂上的吸附分离热力学 [J]. 应用化学, 2007, 24(4): 452–456.  
Fu Y, Wu G G, Peng Q J. Adsorption separation of threonine and glutamic acid on D318 resin and thermodynamics [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007, 24(4): 452–456.

- [19] 李文俐, 周彩荣. D301 大孔吸附树脂吸附甘氨酸 [J]. 化工学报, 2014, 65(8): 3032–3038.  
Li W L, Zhou C R. Adsorption of glycine on resin D301 [J]. CIESC Journal, 2014, 65(8): 3032–3038.
- [20] 孔黎明, 张婷, 王佩德, 等. 活性炭纤维吸附石化废水中苯酚的吸附平衡及动力学 [J]. 化工学报, 2015, 66(12): 4874–4882.  
Kong L M, Zhang T, Wang P D, et al. Equilibrium and kinetics of phenol adsorption from petrochemical wastewater with activated carbon fiber [J]. CIESC Journal, 2015, 66(12): 4874–4882.
- [21] 王宏, 付艳秋, 韩静, 等. AB-8 大孔树脂吸附黑枸杞中花青素行为研究 [J]. 林产化学与工业, 2016, 36(4): 79–86.  
Wang H, Fu Y Q, Han J, et al. Adsorption behavior of AB-8 resin for anthocyanins from *lycium ruthenicum* Murray [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2016, 36(4): 79–86.
- [22] Ho Y S, MaKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451–465.
- [23] 吴照洋, 谷一鸣, 何宇, 等. 铀尾矿基多孔陶粒对对苯二酚的吸附能力研究 [J]. 轻工学报, 2018, 33(2): 13–19.  
Wu Z Y, Gu Y M, He Y, et al. Study on adsorption capacity of uranium tailings-based porous ceramisite for hydroquinone [J]. Journal of Light Industry, 2018, 33(2): 13–19.
- [24] Wang J, Li H, Shuang C, et al. Effect of pore structure on adsorption behavior of ibuprofen by magnetic anion exchange resin [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 210: 94–100.
- [25] Wang W, Li M, Zeng Q. Adsorption of chromium(VI) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-bed column: experiments and models fitting and evaluating [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 149: 16–23.
- [26] 李亚娟, 赵传起, 杨悦锁, 等. 石墨烯基铁氧化物对水体中草甘膦的动态吸附性能及模型 [J]. 化工学报, 2018, 69(9): 3944–3953.  
Li Y J, Zhao C Q, Yang Y S, et al. Mechanism and model of dynamic adsorption of glyphosate contaminated water on graphene-based iron oxide composite [J]. CIESC Journal, 2018, 69(9): 3944–3953.
- [27] Qiu H, Zhang X L, Xu Z. Column adsorption of Cu(II) by polymer-supported nano-iron oxides in the presence of sulfate: experimental and mathematical modeling [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(9): 1163–1169.
- [28] Paudyal H, Pangeni B, Inoue K, et al. Adsorptive removal of fluoride from aqueous medium using a fixed bed column packed with Zr(IV) loaded dried orange juice residue [J]. Bioresource Technology, 2013, 146: 713–720.