EMULSION LIQUID MEMBRANE EXTRACTION OF PHENYLALANINE AND TRYPTOPHAN

Mrs. Noppaporn Panich

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
1994

ISBN 974-584- 813-1

I17239679

การสกัดฟีนีลอลานีนและทริปโทแฟนโดยวิธีผ่านเยื่อแผ่นเหลว

นางนพภาพร พานิช

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2537

ISBN 974-584- 813-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Dissertation Title	Emulsion Liquid Membrane Extraction of Phenylalanine and Tryptophan
By	Mrs. Noppaporn Panich
Department	Chemical Engineering
Advisor	Assoc. Prof. Dr. Chirakarn Muangnapoh
Co-advisor	Prof. Dr. Junjiro Kawasaki

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

Santi Thoongsuwan ..... Dean of Graduate School
(Assoc. Prof. Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Dissertation Committee

Piyasan Praserthdam ..... Chairman
(Prof. Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

C. Muangnapoh ..... Advisor
(Assoc. Prof. Chirakarn Muangnapoh, Dr.Ing.)

J. Kawasaki ..... Co-advisor
(Prof. Junjiro Kawasaki, Dr.Eng.)

Terdthai Vatanatham ..... Member
(Terdthai Vatanatham, Ph.D.)

Tharathon Mongkhonsi ..... Member
(Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นพภาพร พานิช : การสกัดฟีนีลอลานีนและทริปโทแฟนโดยวิธีผ่านเยื่อแผ่นเหลว
(EMULSION LIQUID MEMBRANE EXTRACTION OF PHENYLALANINE AND TRYPTOPHAN)
อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. จิรกานต์ เมืองนาโพธิ์
อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร. จุนจิโร คาวาซากิ, 84 หน้า. ISBN 974 - 584 - 813 - 1

ได้ทำการศึกษาการสกัดสารละลายฟีนีลอลานีน (Phe) ซึ่งมีความเข้มข้น 0.006 โมลาร์ และ สารละลายทริปโทแฟน (Trp) ซึ่งมีความเข้มข้น 0.006 โมลาร์ ในสารละลายโดดีเคน ที่มีตัวพาสารประจุบวก D2EHPA ผสมอยู่ โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียล เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากการทดลองดังกล่าวจะได้ค่า K_{ex} ซึ่งเป็นค่าคงที่ของการสกัดที่ภาวะสมดุลย์ และพบว่า ค่า K_{ex} ของฟีนีลอลานีนและทริปโทแฟน มีค่าเป็น 0.167 และ 0.11 คม^3/ โมล ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า Phe^+ จำนวนหนึ่งโมลจะรวมกับ D2EHPA ซึ่งอยู่ในรูปของไดเมอร์จำนวนสองโมล เกิดเป็นสารที่มีโมเลกุลซับซ้อนอยู่ในชั้นของเยื่อแผ่นเหลว และจำนวนโมลของการรวมตัวของ Trp^+ กับ D2EHPAในชั้นของเยื่อแผ่นเหลวก็เป็นไปในทำนองเดียวกับในกรณีของPhe^+

การสกัดฟีนีลอลานีน และทริปโทแฟน ออกจากสารละลายเจือจางไปยังสารละลายกรดเกลือโดยวิธีผ่านเยื่อแผ่นเหลวซึ่งประกอบด้วยสารละลายโดดีเคนผสมกับตัวพาสารประจุบวก D2EHPA และสารลดแรงตึงผิว Span 80 นั้น ปรากฏว่า ทริปโทแฟนจะถูกสกัดออกจากสารละลายเจือจางด้วยอัตราการสกัดที่ดีกว่าฟีนีลอลานีน และพบว่า สารละลายที่มี pH5 และ pH3 จะถูกสกัดได้ดีกว่าสารละลายที่มี pH2 จากการศึกษาการสกัดสารละลายผสมระหว่าง ฟีนีลอลานีน และทริปโทแฟน พบว่า ทริปโทแฟนมีอิทธิพลน้อยต่ออัตราการสกัดฟีนีลอลานีน นอกจากนี้ยังได้มีการนำเสนอโมเดลอย่างง่ายในการทำนายอิทธิพลของ pH ในสารละลายที่นำมาสกัดต่ออัตราการสกัด

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต นพภาพร พานิช
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา จิรกานต์ เมืองนาโพธิ์
ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม J. Kawasaki

##C217150 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: EMULSION LIQUID MEMBRANE EXTRACTION / PHENYLALANINE / TRYPTOPHAN
NOPPAPORN PANICH : EMULSION LIQUID MEMBRANE EXTRACTION OF PHENYLALANINE AND TRYPTOPHAN.
DISSERTATION ADVISOR : ASSOC.PROF.CHIRAKARN MUANGNAPOH,Dr.Ing.
DISSERTATION CO-ADVISOR : PROF. JUNJIRO KAWASAKI, Dr.Eng.
84 PP. ISBN 974-584-813-1

Liquid-liquid equilibrium extractions of 0.006 M phenylalanine (Phe) and 0.006 M tryptophan (Trp) in n-dodecane in the presence of cation carrier, di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) at 25 ^{o}C ,48 hr were studied. The extraction equilibrium constant (K_{ex}) of phenylalanine and tryptophan were found to be 0.167 and 0.11 dm^3/mol,respectively. It was found that one mole of Phe^+ reacted with two moles of dimeric form of D2EHPA to form a complex in the membrane phase. The stoichiometric coefficient of complex formation between Trp^+ and D2EHPA in the membrane phase was the same as Phe^+ and D2EHPA complex formation.

Batch extractions of single dilute phenylalanine and dilute tryptophan solution and mixture of both amino acids by emulsion liquid membrane were studied. The membrane phase consists of cation carrier D2EHPA and the surfactant Span 80 dissolved in n-dodecane. The internal aqueous phase was 1N HCl solution. It was found that tryptophan had a higher flux than phenylalanine . The extraction rate at pH 5 and pH 3 was higher than at pH 2. In the extraction of binary mixture solution of tryptophan and phenylalanine, tryptophan did not have significant effect on the transport rate of phenylalanine. A simple uniform flat sheet model was proposed to predict the influence of pH in the feed phase on the permeation rate.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGMENT

The author would like to express her sincere gratitude to her advisor Assoc. Prof. Chirakarn Muangnapoh and co-advisor Prof. Junjiro Kawasaki from Tokyo Institute of Technology (T.I.T.) for the invaluable advice and guidance throughout her research work. She also expresses her special thank to Dr. David Stuckey from Imperial College for his advice concerning this research.

Sincere thanks are extended to Mr. Ryuichi Egashira and all students in Prof. Junjiro Kawasaki's laboratory for their kind assistances during her research work at T.I.T.

The author also thanks Prof. Dr. Piyasan Praserthdam, Dr. Terdthai Vatanatham and Dr. Tharathon Mongkhonsi who serve as committee members.

Special thanks to all of the staffs in Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Kasetsart University for their sincere support and encouragement throughout her study, especially Asst. Prof. Dr. Sirikalaya Suvachittanont and Mrs. Ampar Doungsong for their helps in preparing this manuscript.

Last, but not least, greatful thanks to all members of her family for taking care of her daughter and special thanks to her husband, Dr. Sangsant Panich, for always being a constant companion and everlasting patience throughout her study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGMENT	vi
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	1
General	1
Purposes of Research Study	2
Scope of The Study	2
2. LITERATURE REVIEW	4
Supported Liquid Membrane (SLM)	4
Emulsion Liquid Membrane (ELM)	7
1. General Description of Emulsion Liquid Membrane	7
2. Mechanism of Mass Transfer	9
3. Process Consideration	12
4. Advantages and Disadvantages of Emulsion Liquid Membranes	14
5. Liquid Membranes in Bio-separation Process	15
3. THEORY	18
Emulsion Liquid Membrane System	18
Solutes and Mechanism of Transport	19

Page

4. EXTRACTION EQUILIBRIUM 24
Experimental Materials and Methods 24
Results and Discussions 25
1. Extraction Equilibrium of Phenylalanine 25
2. Extraction Equilibrium of Tryptophan 27

5. EMULSION LIQUID MEMBRANE EXTRACTION 34
Experimental Materials and Methods 34
Results and Discussions 38
1. Permeation of Single Amino Acid 38
2. Permeation of Binany Mixture of Amino Acid 39

6. MECHANISM OF MASS TRANSFER 58
Mass Transfer Model 58
Literature on Proposed Model for Emulsion Liquid Membrane 60
Mechanism of Mass Transfer of Amino Acid 62

7. CONCLUSIONS AND FURTHER STUDY 73

NOMENCLATURE 74
REFERENCES 75
APPENDIX 79
VITA 84

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

		Page
Table 2.1	Advantages and Disadvantages of SLM vs. ELM	6
Table 2.2	Examples of Carriers Used in Liquid Membrane Extraction.....	13
Table 4.1	Experimental Conditions for Liquid-Liquid Extraction	25
Table 6.1	Calculated and Experimental Value of Initial Permeation Rate of 0.006 M Phenylalanine.....	71

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 2.1	Schematic Diagram of a Supported Liquid Membrane.....	5
Figure 2.2	Schematic Diagram of an Emulsion Liquid Membrane	8
Figure 2.3	Counter-transport of Solute A by the Carrier C.....	11
Figure 2.4	Co-transport of Solute A and B by the Carrier C...	11
Figure 3.1	Chemical Structure of L-phenylalanine and L-tryptophan	21
Figure 3.2	Dissociation Ratio of L-phenylalanine and L-tryptophan	22
Figure 3.3	Di (2-ethyhexyl) Phosphoric Acid (D2EHPA).....	23
Figure 3.4	Schematic Diagram of the Transport Mechanism for Amino Acid.....	23
Figure 4.1	Distribution Coefficient of Phe^+ vs. $[H^+]_{eq}$.....	28
Figure 4.2	$[D^+][H^+]_{eq}$ vs. $[\overline{(HR)_2}]_{eq}$ of Phenylalanine	29
Figure 4.3	K_{ex} of Phe vs. $[\overline{(HR)_2}]_{eq}$.....	30
Figure 4.4	Distribution Coefficient of Trp+ vs. $[H^+]_{eq}$	31
Figure 4.5	$[D^+][H^+]_{eq}$ vs. $[\overline{(HR)_2}]_{eq}$ of Tryptophan.....	32
Figure 4.6	K_{ex} of Trp vs. $[\overline{(HR)_2}]_{eq}$	33
Figure 5.1	Schematic Diagram of Experimental Apparatus.....	37
Figure 5.2	Extraction of 0.006 M Phenylalanine by Emulsion Liquid Membrane.....	41
Figure 5.3	Concentration of 0.006 M Phenylalanine in the Internal Phase	42
Figure 5.4	Effect of pH on Swelling in Emulsion Liquid Membrane Extraction of 0.006 M Phenylalanine Solution	43
Figure 5.5	Change of pH in the Feed Phase during the Emulsion Liquid Membrane Extraction of 0.006 M Phenylalanine Solution	44

Page

Figure 5.6 Extraction of 0.006 M Tryptophan by Emulsion Liquid Membrane..... 45
Figure 5.7 Concentration of 0.006 M Tryptophan in the Internal Phase..... 46
Figure 5.8 Effect of pH on Swelling in Emulsion Liquid Membrane Extraction of 0.006M Tryptophan Solution..... 47
Figure 5.9 Change of pH in the Feed Phase during the Emulsion Liquid Membrane Extraction of 0.006 M Tryptophan Solution..... 48
Figure 5.10 Extraction of 0.001 M Tryptophan by Emulsion Liquid Membrane..... 49
Figure 5.11 Concentration of 0.001 M Tryptophan in the Internal Phase 50
Figure 5.12 Effect of pH on swelling in Emulsion Liquid Membrane Extraction of 0.001 M Tryptophan Solution..... 51
Figure 5.13 Change of pH in the Feed Phase during the Emulsion Liquid Membrane Extraction of 0.001 M Tryptophan Solution 52
Figure 5.14 Extraction of Binary Mixture of 0.006 M Phenylalanine and 0.006 M Tryptophan Solution..... 53
Figure 5.15 Extraction of Binary Mixture of 0.006 M Phenylalanine and 0.001 M Tryptophan Solution..... 54
Figure 5.16 Comparison of Phenylalanine and Tryptophan Transport in Emulsion Liquid Membrane Extraction at pH 2 55

Page

Figure 5.17	Comparison of Phenylalanine and Tryptophan Transport in Emulsion Liquid Membrane Extraction at pH 3	56
Figure 5.18	Comparison of Phenylalanine and Tryptophan Transport in Emulsion Liquid Membrane Extraction at pH 5	57
Figure 6.1	Schematic Diagram of Immobilized Globule Advancing Front Model	61
Figure 6.2	Schematic Diagram of Immobilized Hollow Spherical Globule-Advancing Front Model	61
Figure 6.3	Uniform Flat Sheet Model for Amino Acid Permeation	67
Figure 6.4	Schematic Concentration Profile of Amino Acid Permeation	68
Figure 6.5	J vs. pH (Model Equation)	72
Figure 6.6	J*a vs. pH (Experimental Result)	72

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย