

赖氨酸的结晶与干燥

林文奎 刘 幸 李建华*

(化工与生化工程系)

摘 要

本文以赖氨酸脱色溶液进行结晶与干燥,首先制出赖氨酸溶解度曲线,探索以水溶液和乙醇溶剂中结晶的条件;再根据差热分析结果,揭示赖氨酸水合物晶体形成的温度,采用两段干燥可制得纯净(含量98.5%以上)赖氨酸盐酸盐产品。

一、前 言

发酵法生产赖氨酸过程中,为了得到纯净的产品,通常把几个分离操作单元组合起来进行。精蜜发酵赖氨酸的分离精制,一般经过发酵液的预处理、离子交换树脂提取^[1]、脱色结晶和干燥等工序。本文着重讨论赖氨酸脱色液的结晶与干燥。

赖氨酸通常以盐酸盐形式生产和使用,它系白色晶体,熔点 263°C ^[2]。熔融的同时发泡分解,易溶于水中而难溶于有机溶剂,这是由氨基酸两性电解质的离子性质所决定的^[3]。基于这种性质,我们研究了直接从水溶液结晶和用溶剂法结晶,并对两种结晶路线的产品收率和质量进行了比较。

干燥是精制产品的最后工序,它直接影响产品质量。为此,判断赖氨酸盐酸盐晶体水合物存在的形态、探索干燥条件,进行差热分析和水分测定试验,从研究结果提出采用两段干燥法,可确保赖氨酸盐酸盐产物符合食品级标准;也可采用不同条件制取不同水合物晶体。

二、结 晶

结晶是物质提纯的有效方法之一。其基本原理是将溶质溶解在溶剂中,采用适当的措施造成溶液的过饱和,使溶质呈晶态从溶液中析出来的过程。

为使赖氨酸结晶,必须了解其溶解度,并使溶液达到过饱和后,才会以固态结晶出来。因此制备过饱和溶液是结晶的先决条件,而溶解度是从溶液中生长晶体的最基本的数据^[4]。

本文1986年11月14日收到。

* 张福明、杨燕燕、杨帆参加实验工作。

1、赖氨酸盐酸盐溶解度曲线的测定

为了掌握适当的结晶条件,首先要知道赖氨酸盐酸盐在水中的溶解特性。物质的溶解度与温度有关,除少数例外,一般都随温度的升高而增加。溶解度还与溶质本身颗粒的大小有关,微小颗粒的溶解度要比正常颗粒大。我们采用粉状的赖氨酸盐酸盐(含量98.5%以上)进行溶解度曲线的测定,结果见图1。

从实验结果看出:

(1) 赖氨酸盐酸盐在溶解过程中,具有较大的 dc/dt 值,采用冷却法结晶^[4]。

(2) 在溶解度曲线中,当 $t = 54^{\circ}\text{C}$ 时有一拐点,说明 54°C 是一个相平衡转变温度。即在 54°C 上下是两个不同的晶相^[5],对于赖氨酸盐酸盐而言,在 54°C 上下所带的结晶水量不同。

(3) 赖氨酸盐酸盐的浓度梯度 dc/dt 值在 54°C 以下较 54°C 以上大,可见, $t < 54^{\circ}\text{C}$ 作为冷却法结晶的起始冷却温度的效果更佳。

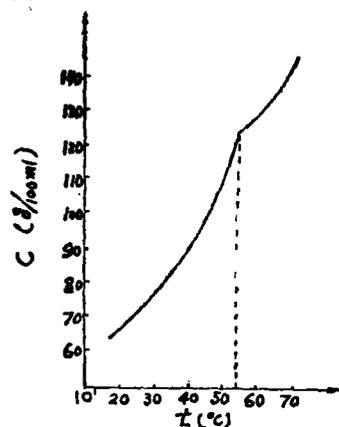


图1 赖氨酸盐酸盐溶解度曲线

2、从水溶液中直接冷却法结晶

(1) 实验方法:

将赖氨酸的脱色溶液浓缩至19—21Be左右,自然冷却并搅拌(转速15—20r/min 8h,然后在5—8°C左右放置8h抽滤,母液第二次浓缩结晶,两次结晶得到的晶体分别干燥称重。

(2) 结果与讨论:实验结果见表1。

表1 赖氨酸-盐酸盐水溶液结晶收率

项目	粗晶投入量(g)	脱色液体积(ml)	第一次结晶克数(g)	第二次结晶克数(g)	两次结晶总收率(%)	母液中赖氨酸(%)	结晶中赖氨酸损失率(%)
I	396	1200	296.3	55	88.8	21.6	<1
II	396	1200	306	50	90.4	21.5	<1
III	343	1030	278.5	48.2	95.2	14.0	<1
IV	343	1050	258	40	87.0	19.2	<2
V	165	500	130.1	23.6	93.2	15.2	<2
VI	193	590	155.3	27.8	94.9	14.2	<2
VII	234	712	187.6	25.2	90.9	16.8	<2
VIII	292	1194	326.5	41.7	93.9	14.8	<2
IX	328	1000	174.5	43.6	87.9	15.8	2.2
X	328	1000	167.0	54.8	89.4	14.8	2.4
平均					91.2		2左右

从实验结果可知:水溶液冷却法结晶耗费时间较长,产品收率虽高,但需两次结晶。第二次结晶的产品往往带有微黄色。结晶后母液可重新进入脱色结晶而回收,所以损失率较低,仅1—2%。

3、乙醇溶剂法结晶

由于赖氨酸在乙醇中具有很小的溶解度^[4]，且乙醇无毒易于回收，我们选用乙醇作溶剂进行结晶。

(1) 乙醇溶剂法结晶条件的摸索：

乙醇溶剂法结晶，关键在于确定乙醇的加入量与赖氨酸盐酸盐脱色液中含水量的比例关系，乙醇与水的比例对赖氨酸盐酸盐晶体的析出影响甚大。为此，将成品赖氨酸盐酸盐配成浓度不同的溶液，在搅拌下滴加无水乙醇，并使温度降至10℃，放置1h，过滤晶体进行真空干燥称重，结果见表2。

表2 水与乙醇体积比 ($V_{水}/V_{乙醇}$) 对赖氨酸收率的影响

赖氨酸溶液中的水量(ml)	250	225	200	175	150	125
加入乙醇量(ml)	300	300	300	300	300	300
$V_{水}/V_{乙醇}$	0.833	0.750	0.666	0.583	0.500	0.417
赖氨酸盐酸盐收率(%)	52.6	60.0	70.5	81.0	87.8	98

从多次实验结果得出 $V_{水}/V_{乙醇} = 0.4-0.5$ 的范围内，赖氨酸盐酸盐在该体系内的溶解度相当小，结晶收率高。

(2) 赖氨酸脱色液的乙醇溶剂法结晶：

根据生产上各批赖氨酸脱色液的实际浓度算出其含水量，按 $V_{水}/V_{乙醇} = 0.4-0.5$ 的比例加入乙醇量，搅拌结晶3h，10℃下静置1h后，抽滤干燥得赖氨酸成品，赖氨酸收率为95—96%。

4、两种结晶方法的比较

水溶液法和乙醇结晶法各有利弊（见表3），两种方法所得产品质量均符合现行食品级质量要求。经红外光谱分析表明：乙醇法杂质峰少，所得产品较水溶液法更洁净，红外光谱图见图2。

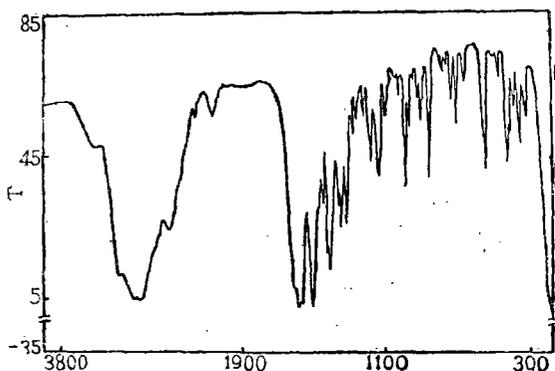


图2 赖氨酸盐酸盐红外光谱图

表3 两种结晶方法的比较

结晶方法	结晶条件	结晶时间(h)	产品外观	收率 (%)
水溶液法	自然降温至10℃	12—16	洁白	90—92(母液可回收)
乙醇溶剂法	40℃降至10℃	4	洁白	95—96(乙醇溶剂可回收)

三、干 燥

干燥是赖氨酸生产中的最后工序，干燥条件好坏直接影响产品质量。我们借助差热分析

和失重测试,研究了赖氨酸晶体在不同温度下的存在状态,即在不同温度下其所带结晶水量不同,并随温度变化而变化。同时对于干燥条件进行探讨,得到了较好的结果。

1、差热分析

分别作出:(1)室温下结晶(除去表面吸附水)的晶体;(2)在40℃下烘至恒重;(3)在60℃下烘至恒重;(4)在105℃下烘至恒重。对以上四个样品进行差热分析:升温速度7.7℃/min,走纸速度380mm/h。差热分析简图见图3—5。试验结果表明,在不同温度下赖氨酸具有不同的形态。

(1) 在室温和40℃烘干后,经差热分析得到的赖氨酸含有两个结晶水。差热分析图有两个峰值,其出峰温度分别为54℃和90℃。

(2) 样品在60℃烘干时,经差热分析,得到的赖氨酸含有一个结晶水,差热分析图有一峰值,其出峰温度为90℃左右。

(3) 样品在105℃烘干时,经差热分析则不出峰,而且升温至该样品熔点前均不出峰,直至升温至熔点则发泡分解,说明在105℃烘干的样品已不带结晶水,因此可以通过控制不同干燥温度制得含有不同结晶水的赖氨酸产品。

2、失重测试

将室温下自然结晶得到的无色透明的赖氨酸晶体磨碎,装入称量瓶,分别在60℃,105℃干燥至恒重,测试其失水量,结果见表4。

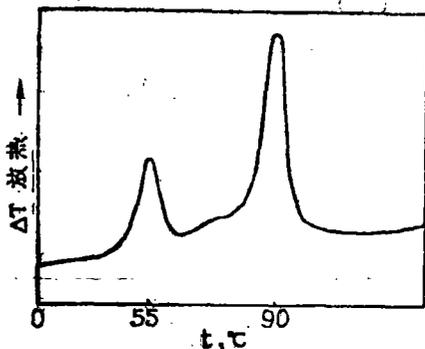


图3 室温和40℃干燥差热分析简图相同

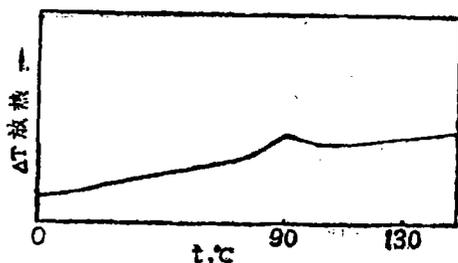


图4 60℃烘干差热分析简图

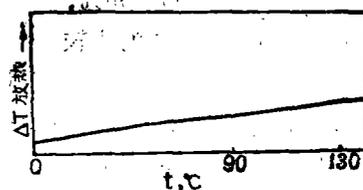


图5 105℃干燥差热分析简图

表4 失重测试结果

干燥温度(°C)	烘干前		烘干后		结晶水摩尔数	结晶水个数(近似值)
	瓶+赖氨酸重	赖氨酸重	瓶+赖氨酸重	失水量(g)		
60	76.4737	19.6487	74.1267	2.3470	1.37	1
105	76.4737	19.6487	73.2419	3.2318	1.996	2
105	65.2575	8.4325	63.8629	1.3946	2.009	2

从表4可知:赖氨酸盐酸盐在低温下结晶,通常带有2个结晶水。结合差热分析谱图发现:将带有2个结晶水的赖氨酸盐酸盐晶体,在高于54℃而低于90℃的温度区间内干燥时,

失去一个结晶水,当温度升至90℃以上干燥时,则失去第二个结晶水,表4说明失重测试与差热分析结相相吻合。但60℃干燥时,结晶水摩尔数1.37稍偏高。

做出赖氨酸盐酸盐的水合物晶体,并进行显微摄影,结果见图6。



图6 赖氨酸盐酸盐水合物晶体显微摄影图

3、干燥方式的比较

我们采用三种不同的干燥条件,结果见表5。

结果以第三种烘干方式,在减压下分两段干燥得到的产品质量最好。在常压大气中烘干,赖氨酸易氧化而变黄;且晶体

表5 不同干燥条件的比较

序号	烘干方法	比较项目		
		外观	结块情况	光泽情况
1	105℃(常压) 6h	微黄	结块	光泽淡
2	80℃(95485.8Pa) 8h	洁白	结块	有光泽
3	50℃(95485.8Pa) 4h 80℃(95485.8Pa) 4h	洁白	不结块	有光泽

一开始就置于高温下烘干,原来晶体表面水分(母液)会把部分晶体重新溶解,造成晶体板结;另一方面样品在高温下烘干,晶体内外扩散不平衡也易板结。采用真空两段干燥法既节省能源又可克服板结现象,得到纯净且有光泽的粉状结晶。

四、结 论

(1) 赖氨酸盐酸盐从水溶液中直接冷却结晶时,冷却起始温度应在45℃以下。54℃为相转变温度,在54℃以下结晶得到的产品带有两个结晶水,54℃以上结晶得到的晶体带有一个结晶水。与直接冷却结晶法相比,乙醇溶剂法具有结晶速度快、产品质量好、收率高等优点,但乙醇溶剂需回收。乙醇结晶法水与乙醇比例: $V_{水}/V_{乙醇}=0.4-0.5$ 为佳。这是因为水-乙醇-赖氨酸三组份物系相平衡时,其分配系数随着水-乙醇比例的减少而变小,当 $V_{水}/V_{乙醇}=0.4-0.5$ 时,其分配系数已趋很小,赖氨酸盐酸盐在此水-乙醇互溶体系中的溶解度很低,所以容易析出结晶。

(2) 赖氨酸晶体在干燥时,当温度为54℃时开始失去第一个结晶水,90℃左右失去第二个结晶水,据此,生产上可以控制不同的干燥温度而制得带不同结晶水的赖氨酸产品。

(3) 采用减压(95485.8Pa)两段干燥法,得到赖氨酸产品质量好,先在50℃烘4h,然后升温至80℃再烘4h,所得产品洁白,不结块且有光泽,产品质量稳定符合食品级要求。

参 考 文 献

- [1] 刘幸等, 赖氨酸的提取、精制等, 华侨大学学报, 2(1983), 37—41, 1(1985), 122—127, 3(1985), 296—305.
- [2] 化工部科技情报研究所编辑出版, 世界精细化工手册, (1982), 720.
- [3] 孙蔓萍等译, 氨基酸的分离、精制, 氨基酸杂志, 3(1984), 61—69.
- [4] 丁绪维等, 工业结晶, 化学工业出版社, (1985).
- [5] 张克从等, 晶体生长, 科学出版社, (1981).
- [6] 北原俊夫, 公开昭, 57—35549.
- [7] 北原俊夫, 公开昭, 57—35548.
- [8] 刘振海等译, 热分析, 化学工业出版社, (1982).

Crystallization and Drying of L-lysine

Lin Wenluan Liu Xing Li Jionhua

Abstract

In this study, decoloured solution of L-lysine was used for crystallization and drying. Firstly, a solvus of L-lysine was plotted and the conditions by which a crystal was grown out of a water solution and an ethanol solvent were investigated. Then, the temperature, at which L-lysine hydrated crystal formed, was ascertained by differential thermal analysis.

Pure L-lysine monohydrochloride product of more than 98.5% in content can be prepared by two-stage drying.