

CITROMSAV FELDOLGOZÁSA



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

1

Citromsav



Képlete: OC(=O)C(O)C(O)C(O)C(=O)O

Összegképlete: $C_6H_8O_7$ Molekulatömeg: 192 g/mól

Tulajdonságai:

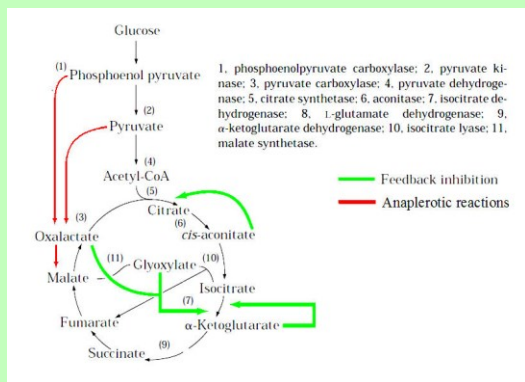
Fehér, kristályos, kellemesen savanyú ízű anyag
Háromértékű gyenge sav, így savasításra illetve pufferek készítésére fel lehet használni. Nem korrozív.
Komplekképzésre hajlamos.

Előfordulása:

A TCA (vagy Szent-Györgyi-Krebs) ciklus része, ezért szinte a legtöbb szervezetben előfordul
Bizonyos citrusféléknek a termésében (lime, citrom) a szárazanyagának akár a 8%-át is elérheti a citromsav, ennek a kinyerésére is vannak eljárások



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

3

Citromsav bioszintézis

Primer anyagcsere: glikolízis \rightarrow citrátkör

A citromsav felhalmozódása miatt nem zárul a citrátkör, nincs oxalacetát képződés, ez az anaplerotikus utakon át pótlódik:

Pyruvát + CO_2 + ATP \rightarrow malát + P_i + ADP (pyruvát karboxiláz, Mg, Fe és K ionokat igényel)

PEP + CO_2 + ADP \rightarrow oxál-acetát + ATP (PEP karboxiláz, Mg, K, Mn és ammónium ionokat igényel)

A glikolízis végterméke itt a malát.



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

4

Citromsav bioszintézis

A keletkező citromsavat egy antiport transzporter viszi ki a mitokondriumból – sokkal gyorsabban, mint ahogy az aconitáz továbbalakítja.

Ellenirányban malátot visz be a mátrixérbe, ami két lépésben citromsavvá alakul.

Melléktermékek:

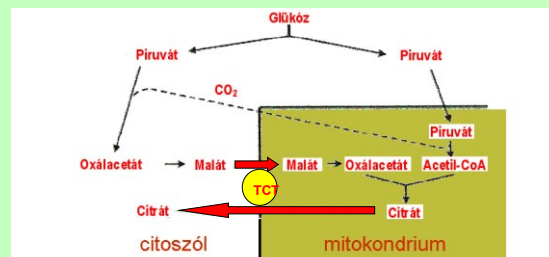
oxalécetsav \rightarrow oxálsav + ecetsav
glükóz + $O_2 \rightarrow$ glükonsav



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

5

Citromsav bioszintézis



Ellentétes savtranszport, gyorsan kiviszi a citromsavat a mitokondriumból



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

6

Termelés

1929	5 000 t/év
1953	50 000 t/év
1976	200 000 t/év
1980	350 000 t/év
2007	1 600 000 t/év

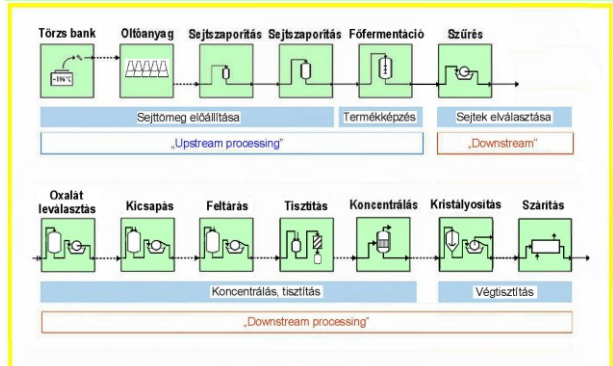
Több mint egy milliárd dolláros piac

A többi szerves savval ellentétben kizárólag fermentációs úton termelik (régábban: citrusfélék terméséből)

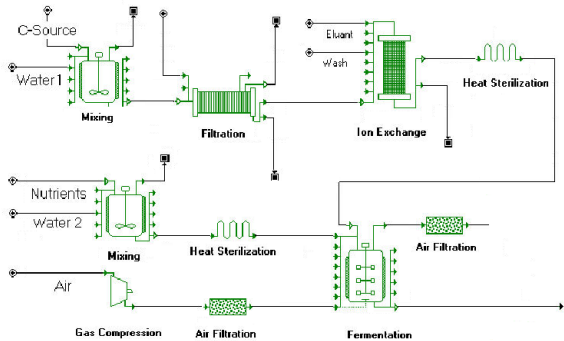
Aspergillus niger, *A. wentii*



Citromsav előállítás



Citromsav táptalajkészítés és fermentáció



Szubmerz tenyésztés

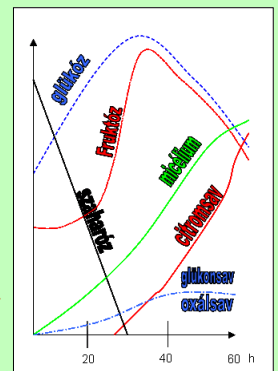
Fermentáció: Állandó mikroszkopos megfigyelés (pellet)

citromsav konc.: 130 g/l melaszon ← 200-250 g/l cukorból

Konverzió: 87-92 %;

Produktivitás:
0,67-0,75 kg citromsav/m³*h;
~16-18 kg citromsav/m³*nap

Fruktóz: a szacharózból képződik invertálódással. Kezdetben polimerizálódhat.



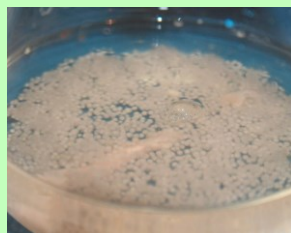
Szubmerz tenyésztés

Oldott oxigén koncentráció:

Ha alacsony, csökken a citromsav termelés → intenzív levegőztetés, néha O₂ dúsítás!

Ha kimarad a levegőztetés: a savtermelés leáll (a sejtszaporodás újraindulhat)

Kulcskérdés a morfológia → pelletképződés →



A feldolgozás lépései

IZOLÁSI
ANULÓ

1. MICÉLIUM ELVÁLASZTÁS → micélium, szűrő, segédanyag
2. OXALÁT FERROCIANID ELTÁVOLÍTÁS → mésztej + FeCl₃, hulladék
3. KALCIUM-CITRÁT KICSAPÁS ÉS ELVÁLASZTÁS → mésztej, fermenté
4. CITROMSAV FELSZABADÍTÁS ÉS GIPSZ ELVÁLASZTÁS → H₂SO₄, gipsz



A feldolgozás lépései

1. Micélium elválasztás → vákuum dobszűrő 0,2 – 1,0 mm átmérőjű göbök → Newtoni szuszpenzió, nyálkaképzés nehezíti a szűrést, szűrősegédanyag → szalmatörök
2. Oxalát mentesítés → termékminőség miatt, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolás → Ca-citrát kicsapódás veszélye (csak monosó)
Klarifikálás → pl. nyomó szűrő, Funda szűrő.
3. Ca-citrát kicsapás → fontos paraméterei: citromsav koncentráció, hőmérséklet 70-90 °C, pH ~7, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolás üteme, mono-, di-, tricalcium citrát egyensúly → oldhatóság, nagy kristályok képződése előnyös → szenny-, pH=7, 18-25%-os CaO , nagy mennyiségű hő szabadul fel → hasznosítás, szűrés → vákuum dobszűrőn
4. citromsav felszabadítása 60-70 %-os H_2SO_4 -val, feleslegben (~2 g/l)
a képződő gipszet vákuum dobszűrőn szűrik (1 t citromsav, 1,4 t gipsz)



A feldolgozás lépései-II

TISZTÍTÁS



aktív szén, gyanta, regeneráló sav
jelentős sótartalmú oldat



A feldolgozás lépései - 2

5. Színanyagok eltávolítása → aktív szén oszlopon
ionok eltávolítása → kationcserélő, anioncserélő, regenerálás erős savval ill. bázissal
6. Tiszta citromsav oldat koncentrációja: 200-250 g/l → további koncentráció - Többfokozatú vákuum bepárló, kb. 40 °C
7. Kristályosítás vákuumkristályosítóban
36,5 °C alatt → képződő termék citromsav-monohidrát
40 °C felett → vízmentes termék
kristálycentrifuga (szűrőcentrifuga) → az anyalúg visszavezetése a folyamatba
8. Szárítás 36,5 °C alatti hőmérsékleten (kristályvízvesztés veszélye) (vákuumban, vagy nagy mennyiségű levegővel)



Technológiai fejlesztési irányok

Az eddigiekben a citromsav fermentálé klasszikus feldolgozási technológiáját mutattuk be. Az eljárás sok vegyszert és energiát igényel, és óriási mennyiségű mellékterméket bocsát ki.

Állandó műszaki fejlesztés folyik például a **membránműveletek** területén. A sejtek elválasztására mikroszűrést, a nagy molekulájú szennyezések eltávolítására ultraszűrést, a citromsav oldat koncentráálására reverz ozmózist, vagy nanoszűrést lehet alkalmazni.

Az új feldolgozási műveletek elterjedésének gátja, hogy a citromsav igen nagy mennyiségben gyártott olcsó tömegtermék, a legkisebb többletköltség is veszélyezteti a versenyképességet.



Szolnoki citromsavgyár

