

7. Esettanulmány-1: Citromsav gyártása.....	1
7.1. A citromsav	1
7.2. A citromsav gyártása	1
7.2.1. Upstream processing (1-7 pontok).....	2
7.2.2. A micélium elválasztása	2
7.2.3. Oxalát mentesítés.....	2
7.2.4. A citromsav kicsapása	3
7.2.5. Feltárás kénsavval.....	3
7.2.6. Tisztítás adszorpcióval.....	3
7.2.7. Koncentráció bepárlással	4
7.2.8. Kristályosítás	4
7.2.9. Szárítás.....	4
7.3. Fejlesztési irányok.....	4

7. Esettanulmány-1: Citromsav gyártása

7.1. A citromsav

A szerves savak elsődleges anyagcseretermékek, az energiatermeléshez vagy a növekedéshez kötött bioszintézissel képződnek. Minden nagy rendszertani egységben (baktériumok, élesztők, fonalas gombák) vannak savtermelők. A savtermelés általában hiányos anyagcserét jelez – az oxidáció nem megy teljesen végig szén-dioxidig és vízig. Anaeroboknál nem az oxidáció hiányos, hanem speciális, kis energianyereségű reakciók fordulnak elő (homofermentatívak, homoacetogének).

A citromsav hárombázisú szerves sav. Viszonylag erős sav, de mégsem korrozív. Komplexképzésre hajlamos, megköti a fémionokat. Nagy a pufferkapacitása, a három savcsoport miatt három pK értéke van, azaz széles pH tartományban használható pufferként. Biológiailag bontható, kellemesen savanyú ízű anyag. Éves termelése kb. másfél millió tonna. Ennek kb. 60 %-át az élelmiszeriparban használják fel (üdítők, borok, lekvárok, édességek, stabilizátor (íz, szín, vitamin)).

7.2. A citromsav gyártása

A termelő törzsekkel, a bioszintézis lépéseivel és szabályozásával a Biotermék technológia tárgy foglalkozik. Itt csak a technológiára, azon belül is a feldolgozási technológiára koncentrálnak. A folyamat lépései:

1. Kiveszünk egy törzskonzervert az üzemi készletből.
2. Szaporítás kémcsőben
3. Szaporítás rázott lombikban
4. Szaporítás laboratóriumi fermentorban
5. Oltóanyag szaporítása inokulum fermentorban
6. A termelő fermentor beoltása
7. Sejtszaporítás, citromsav termelés (jellemzően szakaszos)
8. Micélium elválasztás
9. Oxalát és ferrocianid eltávolítás
10. Kalcium-citrát kicsapás és elválasztás
11. Feltárás kénsavval
12. Szintelenítés és ionmentesítés
13. Koncentráció
14. Kristályosítás, kristály szeparálás
15. Szárítás

16. aprítás
17. osztályozás
18. csomagolás

A folyamat egészét és részleteit interaktív kép-a-képben animációval szemléltetjük.

1. animáció Citromsav animáció

A felületeken a piros keretbe foglalt részletekre kattintva szemléltető és magyarázó anyagok nyílnak meg.

7.2.1. Upstream processing (1-7 pontok)

Az előállításához szüksége szénforrás valamely cukor (glükóz, fruktóz, szaharóz, ill. keményítő, melasz, hulladék szénhidrát). Léteznek eljárások n-alkánokra ($C_9 - C_{30}$), illetve alkoholokra, de ezek nem terjedtek el. Szacharózon az elméleti hozam 123 %, de a valóságban a sejttömeg képződés miatt maximum 92 % érhető el. Az általánosan használt melaszt beadagolás előtt szűrni, és ioncserével vasmentesíteni kell. A tápoldatot folyamatos sterilizálón átvezetve csíramentesítik. Az optimális tápoldat összetételében fontos a Fe, Cu, Zn és Mn megfelelő koncentrációja is. A maradék vasionok megkötésére legtöbbször K-ferrocianidot használnak, ennek eltávolítása viszont külön lépés a feldolgozás során.

A pH szempontjából rendhagyó, hogy a citromsav az egyetlen fermentált sav, amit nem kell menet közben a fermentorban semlegesíteni, az alacsony pH nem árt sem a mikroorganizmusnak, sem a termékképzésnek. Intenzív levegőztetésre van szükség.

7.2.2. A micélium elválasztása

A citromsav termelő törzsek *Aspergillusok* (*A. niger*, *A. wentii*), azaz fonalas gombák. Miceliális növekedésűek, a fermentáléban gombafonalak tömege jelenik meg. A technológia szempontjából lényeges, hogy ez a biomassza milyen morfológiájú. A szűrhetőség szempontjából ideális a pelletes szerkezet. A pellet jelentése szemcse, azaz a fonalak kis gömböket alkotnak. A pelletek jellemző mérete 1-2 mm, bár laboratóriumban, rázatott tenyészetben akár ~1 cm-es csomók is előfordulnak. A szemcsés szerkezet előnyös egyrészt a levegőztetés szempontjából, másrészt a szűrhetőség is sokkal kedvezőbb, a szuszpenzió newtoni folyadékként viselkedik.

A micéliumokat általában vákuum dobszűrővel választják el. Ha szűrősegédanyagra is szükség van, az ásványi anyagok helyett gyakran növényi melléktermékeket (pelyva, szalmatörök) használnak.

7.2.3. Oxalát mentesítés

A citromsav fermentáció során a leggondosabban vezetett fermentációs technológia mellett is mindig képződik kis mennyiségű oxálsav is. A szűrt fermentlé első kezelése ennek elválasztására szolgál. Az elválasztás elve azon alapul, hogy a kalcium-oxalát rosszul oldódik vízben, így az oxálsav mésztejjel reagáltatva lecsapható. A gondot az jelenti, hogy ugyanez igaz a citrátra is, abból is csapadék képződik. A megoldás a kalcium-hidroxid fokozatos hozzáadása, amivel „megtitráljuk” a fermentlevet. Kevés $Ca(OH)_2$ bevitelével az oxalát leválik, míg az egybázisú kalcium-citrát (a hárombázisúval ellentétben) elég jól oldódik.

A lúg hatására a vasat elvonó hexaciano-ferrát komplex is kicsapódik. Ez gyakran látható is, mert ez a vegyület a fehér csapadékot kékes színűre festi.

A csapadék kiszűrésére dobszűrőt, nyomószűrőt, vagy Funda-szűrőt alkalmaznak.

7.2.4. A citromsav kicsapása

A citromsav elválasztásának klasszikus módja a kicsapás kalcium-citrát formájában. Ehhez további mésztejet adagolnak az oldatba, ami teljes mértékben semlegesíti a savat, trikalcium-citrát képződik. A kicsapás mentét befolyásoló technológiai paraméterek:

- a citromsav koncentrációja,
- a hőmérséklet,
- a pH, és
- a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolás üteme

A citromsav koncentráció adott, ezen nem gazdaságos változtatni. A hőmérséklet hatása egyedi. A legtöbb anyag oldhatósága javul magasabb hőmérsékleten. A kalcium-citrát oldhatósága viszont maximumos függvény, magasabb hőmérsékleten újra csökken (1. táblázat).

Hőmérséklet °C	oldhatóság g/100 ml
18 °C	0,085
25 °C	0,096
40 °C	0,085
90 °C	0,058 !

1. táblázat A trikalcium-citrát oldhatósága a hőmérséklet függvényében

A maximális kihozatal érdekében a csapadékos levét forrón, 90 °C-on szűrik. Ezt elősegíti az, hogy a mész beoldásánál, illetve a közömbösítésnél jelentős mennyiségű hő szabadul fel, ami felmelegíti az oldatot. A szűrlet hőtartalmát hőcserélőkkel vissza lehet nyerni, és hasznosítani. A lecsapás hatásfoka semleges közegben a legjobb, ezért a 7 körüli pH beállítására törekednek, túlzott lúgosítás újra javítja az oldhatóságot. A reakcióhoz CaO-ra nézve 18-25%-os oldatot használnak, lassan beadagolva. Így nagyobb kristályok keletkeznek, amelyek kevesebb szennyezést visznek magukkal. A csapadékot a klasszikus vákuum dobszűrőn választják el.

7.2.5. Feltárás kénsavval

Gyengébb savat sójából egy erősebb savval lehet felszabadítani. A citromsav gyártási technológia esetében a kénsav a legmegfelelőbb, mert a melléktermékként keletkező gipsz oldhatatlan, könnyen elválasztható a citromsav oldattól. Sósav, vagy salétromsav használata esetén a kalcium-klorid, illetve kalcium-nitrát oldatban maradna, és ez megnehezítené a citromsav kinyerését. A feltárás tömény (60-70 %-os) kénsavval történik. Ez a koncentráció még nem oxidálja a szerves anyagokat, és ugyanakkor nem hígítjuk meg vele túlságosan az oldatot. A kénsavat a sztöchiometrikushoz képest kis feleslegben (+1-2 g/l) adagolják. A képződő gipszet ismét csak vákuum dobszűrőn szűrik le. A melléktermékként képződő kristályvizes gipsz mennyisége igen nagy, 1 tonna citromsav előállításával mintegy 1,4 tonna gipsz képződik. Hasznosítása, illetve elhelyezése egyre nagyobb problémát jelent.

7.2.6. Tisztítás adszorpcióval

A feltárással kapott citromsav oldat még színanyagokat és ásványi ionokat tartalmaz. Ezekről oszlopokban végrehajtott adszorpcióval szabadulhatunk meg. A színanyagokat aktív szénnel töltött oszlopon lehet megkötni. Az ásványi sók ionjait ioncserélő gyantákkal lehet eltávolítani, „flow through” technikával, azaz nem főkomponenst kötjük meg a kolonnán, hanem a szennyezéseket. A termék átáramlik az oszlopon, nincs szükség elúcióra. Ipari léptékben nem egy-egy oszlopot telepítenek, hanem több tucat, vagy akár száz, egyenként néhány köbméteres kolonnát kapcsolnak össze egy teleppé. Ezek egy része dolgozik, más részét egyidejűleg regenerálják, így lehet biztosítani a folyamatos üzemmenetet.

7.2.7. *Koncentrálás bepárlással*

A tisztított citromsav oldat koncentrációja 200-250 g/l ez még nem kristályosítható, tovább kell töményíteni. A koncentrálás célszerű művelete ennél a termékénél a bepárlás. A biológiai anyagok esetében ritkán alkalmaznak bepárlást, mert a legtöbb ilyen anyag hőérzékeny. E tananyagban nem is tárgyaltuk a bepárlás műveletét, amellyel részletesen a Vegyipari műveletek tárgy foglalkozik. A citromsav technológiánál is kíméletesen, azaz alacsony hőmérsékleten, rövid tartózkodási idővel történik a bepárlás. Többfokozatú, többtestes vákuumbepárlót használnak, ahol az utolsó fokozatban a tömény oldat hőmérséklete nem haladja meg a 40 °C-ot.

7.2.8. *Kristályosítás*

A betöményített oldat lehűtve már tútelítetté válik, belőle a citromsav kristályosítható. A művelet kritikus pontja a hőmérséklet. 36,5 °C alatt ugyanis a sav egy kristályvízzel, e fölött pedig vízmentesen kristályosodik. A citromsav monohidrát jobban kezelhető, stabilabb és nem utolsó sorban esztétikusabb anyag, ezért ennek létrehozására törekednek. A vákuumbepárlás után a ~40 °C-os oldatot 20-25 °C-ra hűtik, ebből válnak ki a kristályvizes kristályok. A citromsav gyártás olyan nagy léptékben folyik, hogy érdemes folyamatos kristályosítókat alkalmazni. Ezekben az állandósított körülmények hatására állandó tisztaságú és állandó méreteloszlású kristályok jönnek létre. A kristályok elválasztása és mosása általában szűrőcentrifugában történik. Az anyalúg még jelentős mennyiségű terméket tartalmaz, ezt visszavezetik a technológiába, a tisztítási lépések elé, és újra feldolgozzák.

7.2.9. *Szárítás*

A szűrőből kikerülő mosott kristályok felülete nedves. Ezt a maradék folyadékot szárítással távolítják el. Ez a folyamat is tulajdonképpen bepárlás, pontosabban a felületen lévő folyadék szárazra párolása. Alapvető különbség, hogy a szárításnál a hőközlésre meleg levegőt alkalmaznak. A művelet során újra jelentkezik a kristályvízvesztés veszélye. A száradó anyag hőmérséklete nem haladhatja meg a 36,5 °C-ot. Emiatt vagy vákuum-szárítókat használnak, vagy igen nagy mennyiségű, közel szobahőmérsékletű levegővel szárítanak.

7.3. *Fejlesztési irányok*

Ebben a fejezetben a citromsav fermentlé klasszikus feldolgozási technológiáját mutattuk be. Ahogyan ez látható, az eljárás sok vegyszert és energiát igényel, és óriási mennyiségű mellékterméket bocsát ki. Emiatt állandó a nyomás, hogy alternatív technológiai megoldásokat dolgozzanak ki. Ígéretesek például a membránműveletek. A sejtek elválasztására mikroszűrést, a nagy molekulájú szennyezések eltávolítására ultraszűrést, a citromsav oldat koncentrálására 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.