

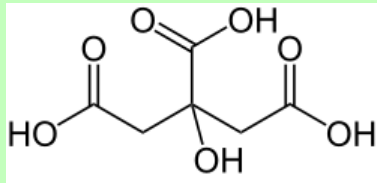
CITROMSAV FELDOLGOZÁSA



Citromsav



Képlete:



Összegképlete: $C_6H_8O_7$

Molekulatömeg: 192 g/mól

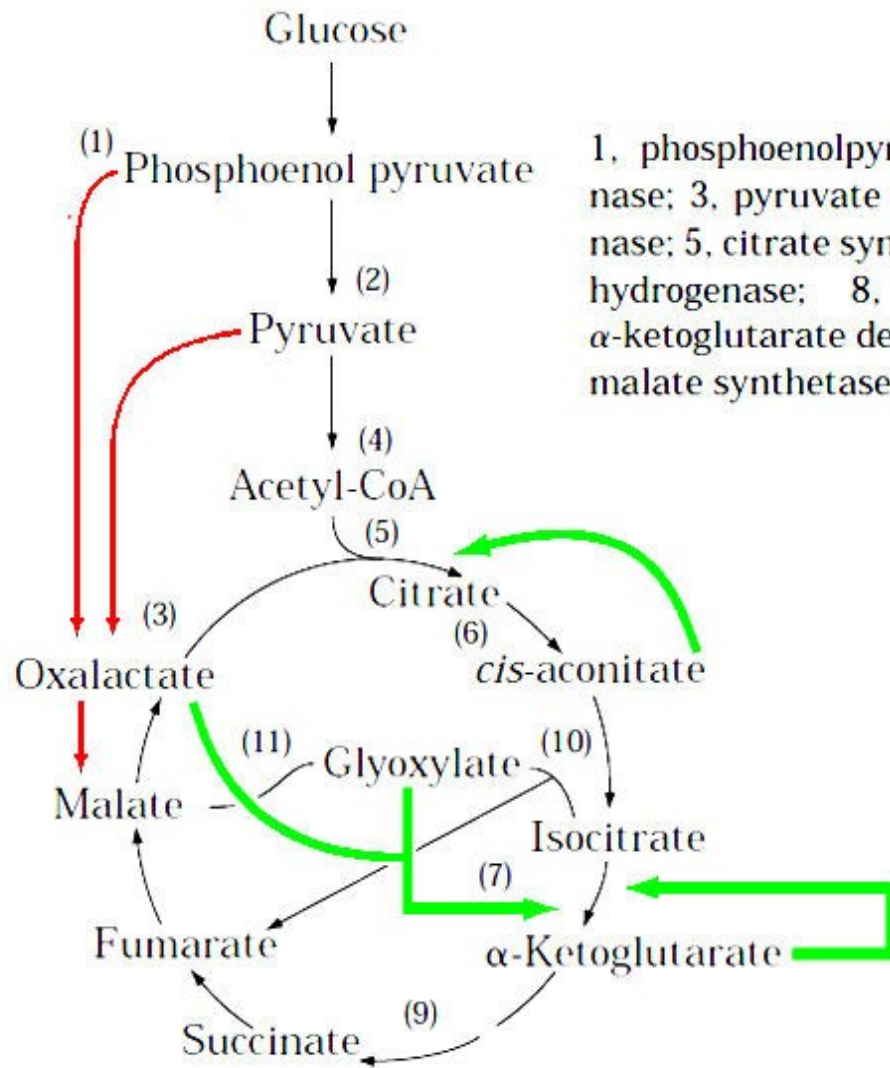
Tulajdonságai:

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

Előfordulása:

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





1, phosphoenolpyruvate carboxylase; 2, pyruvate kinase; 3, pyruvate carboxylase; 4, pyruvate dehydrogenase; 5, citrate synthetase; 6, aconitase; 7, isocitrate dehydrogenase; 8, L-glutamate dehydrogenase; 9, α-ketoglutarate dehydrogenase; 10, isocitrate lyase; 11, malate synthetase.

— Feedback inhibition
 — Anaplerotic reactions



Citromsav bioszintézis

Primer anyagcsere: glikolízis → citrátkör

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

Piruvát + CO₂ + ATP → malát + P_i + ADP (piruvát karboxiláz, Mg, Fe és K ionokat igényel)

PEP + CO₂ + ADP → oxál-acetát + ATP (PEP karboxiláz, Mg, K, Mn és ammónium ionokat igényel)

A glikolízis végterméke itt a malát.



Citromsav bioszintézis

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

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

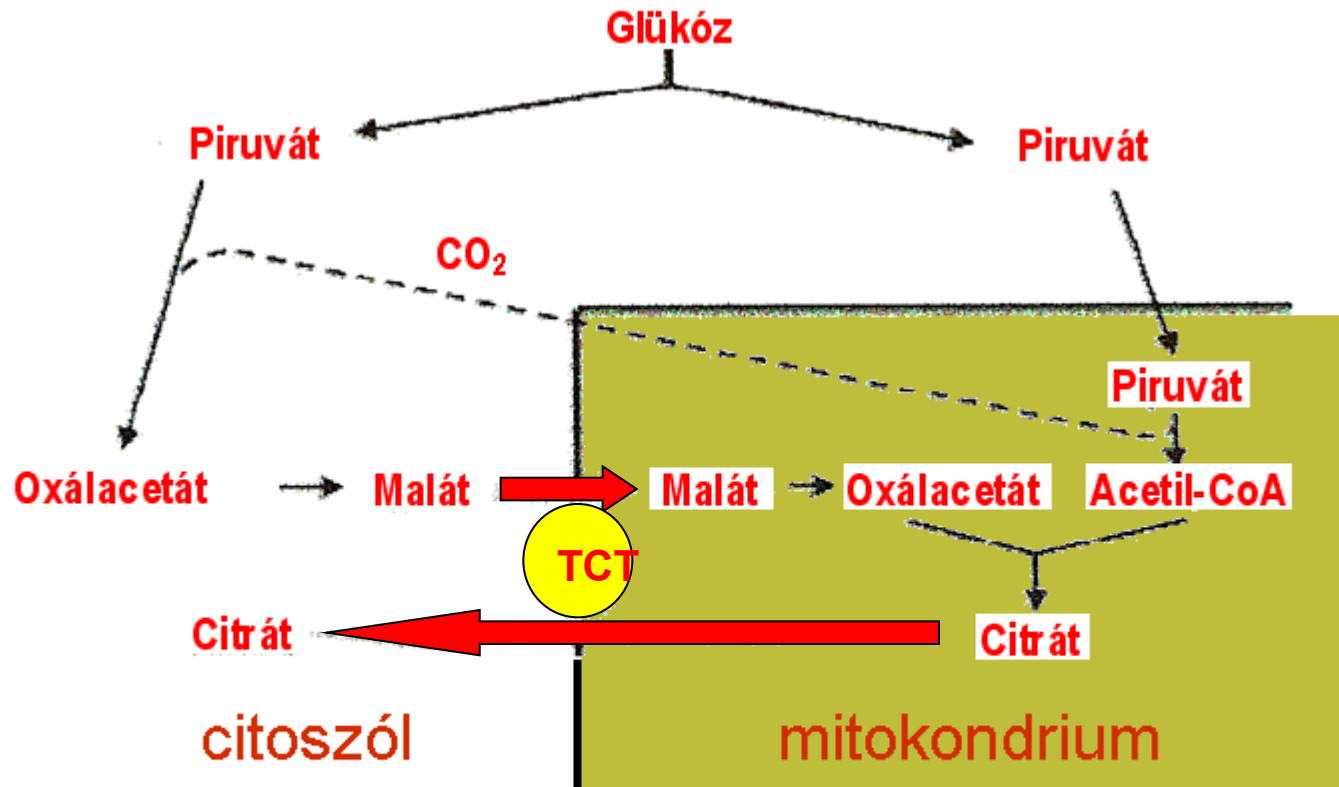
Melléktermékek:

oxálecetsav \rightarrow oxálsav + ecetsav

glükóz + O_2 \rightarrow glükonsav



Citromsav bioszintézis



Ellentétes savtranszport, gyorsan kiviszi a citromsavat a mitokondriumból



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

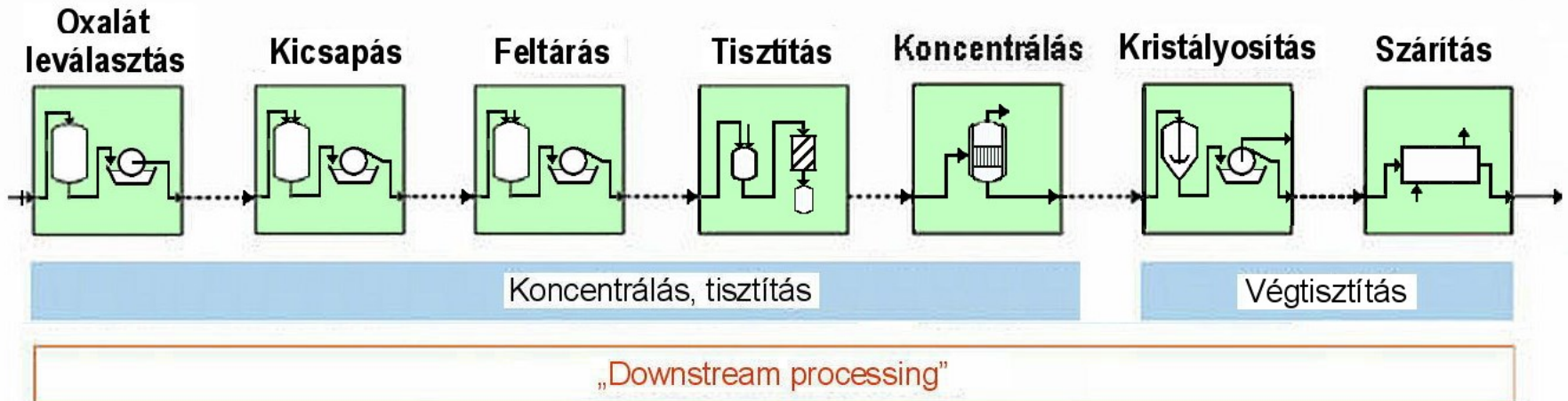
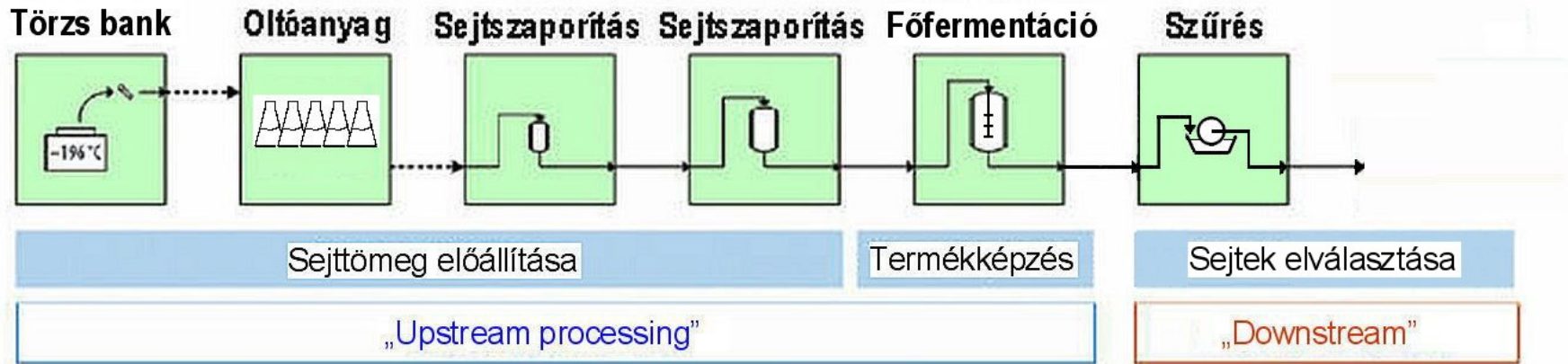
Több mint egy milliárd dolláros piac

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

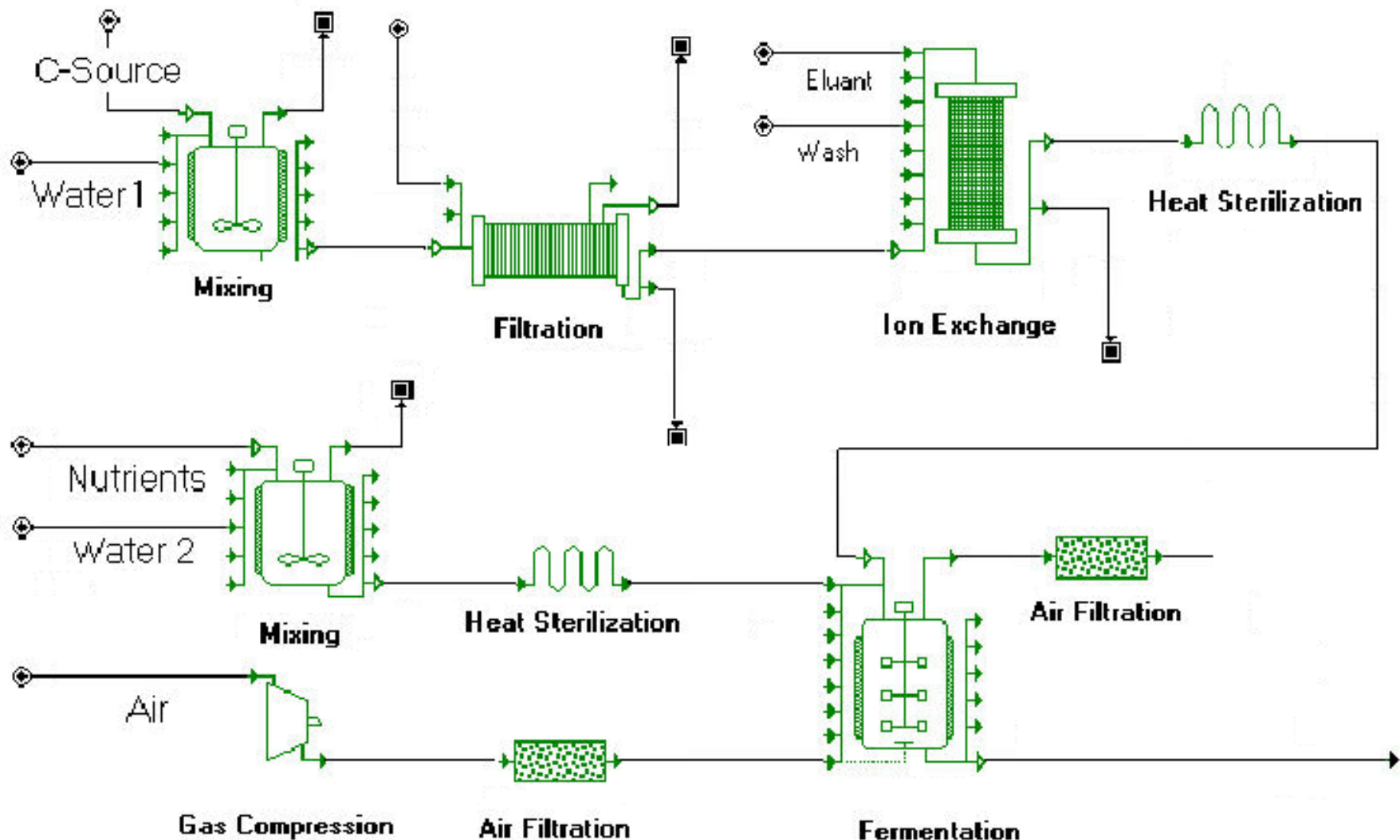
Aspergillus niger, A. wentii



Citromsav előállítás



Citromsav táptalajkészítés és fermentáció



Szubmerz tenyésztés

Fermentáció: Állandó mikroszkópos megfigyelés (pellet)

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

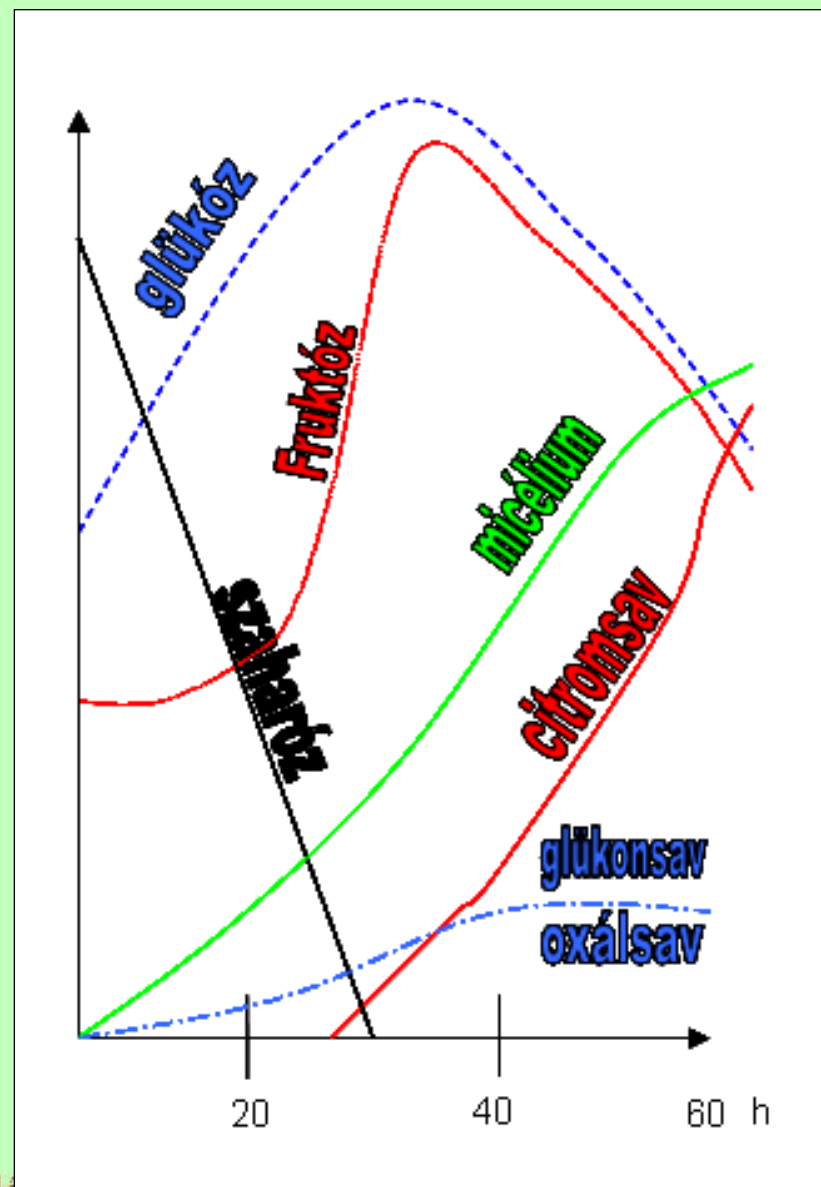
Konverzió: 87-92 %;

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 O_2 dúsítás!

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

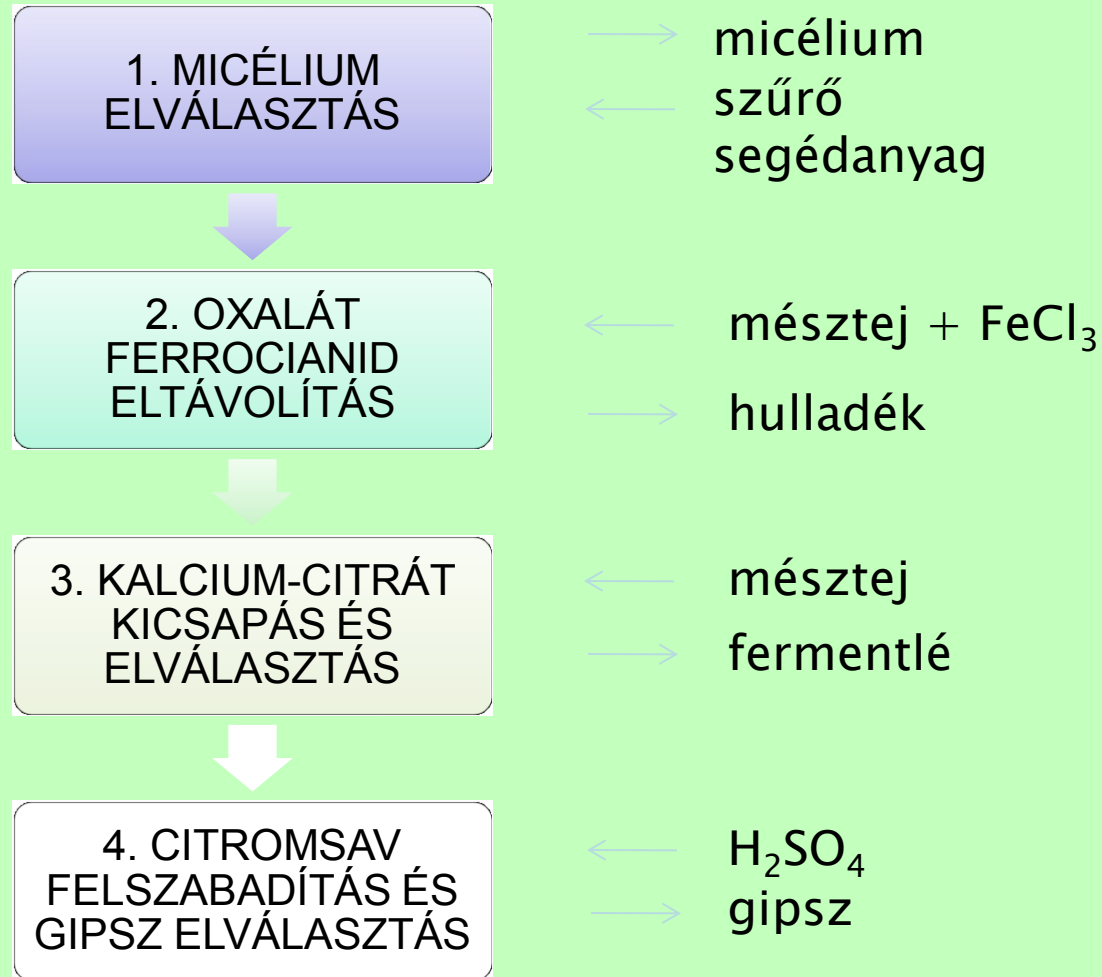
➤ Kulcskérdés a morfológia
→ pelletképződés →



A feldolgozás lépései

IZOLÁLÁS

ANYALÚG



A feldolgozás lépései

1. Micélium elválasztás → vákuum dobszűrő 0,2 – 1,0 mm átmérőjű göbök → Newtoni szuszpenzió, nyálkaképzés nehezíti a szűrést, szűrősegédanyag → szalmatöre
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 szenes oszlopon
lonok 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 fermentlé 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



Szolnoki citromsavgyár



<https://magyarnarancs.hu/kismagyarorszag/kicsit-savanyu-de-a-mienk-a-szolnoki-kinai-citromsavgyar-hanyatott-tortenete-238260>

