

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, 11, 2013 Химический журнал Армении

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.477.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАНСФОРМАЦИИ ЦИТРАТА
НАТРИЯ В ЛИМОННУЮ КИСЛОТУ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫМ
СПОСОБОМ

А. О. ЦАТУРЯН

Научно-производственный центр “Армбиотехнология”
НАН Республики Армения
Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14
Факс: (374-10) 654183
E-mail: armbiotech@gmail.com

Поступило 20 III 2013

Исследован процесс электромембранной трансформации смеси двух- и трехзамещенных натриевых цитратов в лимонную кислоту в трехкамерном электродиализаторе. Определены изменения напряжения в цепи, электропроводности и содержания сухих веществ в растворе, удельного расхода энергии и выхода по току в зависимости от степени перевода соли в кислоту. Удельный расход энергии при 96.8 и 99.6 % трансформации цитрата в лимонную кислоту составляет 1.57 и 2.36 $\text{кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$, а выход по току – 99.2 и 58.5%, соответственно. Полная трансформация цитрата в лимонную кислоту заканчивается при достижении pH раствора, равной 1.05. При концентрации цитрата натрия в исходном растворе, равной 0.3 моль/л , предельная плотность тока составляет 26.4 мА/см^2 .

Рис. 4, библиограф. ссылки 15.

Лимонная кислота широко используется в пищевой, парфюмерной, медицинской и химической отраслях промышленности. Традиционный способ выделения лимонной кислоты из культуральной жидкости (КЖ) включает отделение биомассы и ее осаждение из нативного раствора известковым молоком с последующим растворением цитрата кальция серной кислотой. Выделение лимонной кислоты из фильтрата сульфата кальция осуществляется обесцвечиванием, обессоливанием, выпаркой, кристаллизацией и сушкой [1]. При этом в

производстве образуется большое количество жидких стоков и твердых отходов, в результате чего технология становится громоздкой и трудоемкой.

Известны способы выделения лимонной кислоты из нативного раствора экстракцией органическими растворителями, содержащими третичный амин [2], или октаном, содержащим тридодecilлуриламмин [3]. Экстракционный способ выделения веществ предъявляет большие требования к органическим растворителям, и поэтому способ является сложно реализуемым и дорогим.

В последнее время значительное внимание уделялось сорбционному способу выделения как лимонной кислоты, так и цитратов [4,5]. Недостатком сорбционного способа выделения лимонной кислоты является использование большого объема смолы, что приводит к расходу большого количества кислоты, основания и деминерализованной воды для регенерации смол и к образованию значительных объемов регенерационных и сорбционных стоков.

Поскольку в ряде случаев при биосинтезе лимонная кислота в КЖ накапливается в цитратной форме [6], из нативного раствора трансформацию цитрата натрия в лимонную кислоту предпочтительно осуществлять электромембранным способом.

Известны электродиализные способы трансформации цитрата в лимонную кислоту [7], согласно которым, в трех- или четырехкамерных электродиализаторах лимонную кислоту можно получить частичным превращением цитрата в кислоту с последующим концентрированием, горячей фракционной кристаллизацией, центрифугированием и рециркуляцией маточных растворов на стадии электродиализа и кристаллизации. Однако в работе не приводятся экспериментальные данные.

В работе [8] трансформацию цитрата из нативного раствора, полученного ферментацией на *n*-алканах дрожжами, проводили электродиализом. Показано, что камера, в которой накапливается конверсированный из цитратов раствор, содержит 53% лимонной кислоты и 47% примесей в виде других органических и минеральных кислот.

В работе [9] описан электродиализный метод получения лимонной кислоты из ее натриевой соли в модельном растворе. Определены режимные параметры процесса, обеспечивающие получение лимонной кислоты в близких к насыщению концентрациях.

Основным недостатком электродиализного способа получения лимонной кислоты в указанных работах является то, что при этом нативный раствор очищается лишь от катионов, а присутствующие в КЖ анионы вместе с цитратом переходят в кислотную форму. Так как в последующих стадиях выделения раствор лимонной кислоты после электродиализа приходится концентрировать до содержания сухих веществ (СВ) 72-73%, то освобождение от неорганических

анионов из таких растворов с помощью кристаллизации становится труднореализуемым, и целевой продукт получается низкого качества.

В работах [10,11] исследован процесс трансформации цитрата натрия в лимонную кислоту с помощью электродиализа из пермеата ферментационного раствора. Установлено, что технологически трансформацию предпочтительно проводить в двух- и трехкамерном электродиализаторах до 85-90 %, а полную трансформацию остаточного цитрата из раствора после электродиализа и обессоливания раствора осуществлять с помощью ионного обмена. Показано, что процесс трансформации цитрата в лимонную кислоту предпочтительно проводить в трехкамерном электродиализаторе с учетом того, что в процессе электродиализа в анодной камере двухкамерного электродиализатора происходит частичное (5-7%) разложение лимонной кислоты с образованием β -кетоглутаровой кислоты.

Однако в работах [10,11] не приводятся данные об удельном расходе энергии и выходе по току в зависимости от степени трансформации цитрата в лимонную кислоту. Отсутствуют также сведения об изменении сухих веществ, напряжения в цепи и электропроводности раствора в процессе электромембранной трансформации.

Целью настоящей работы является исследование электромембранного процесса трансформации цитрата натрия в лимонную кислоту без применения химических реагентов и определение изменения напряжения в цепи, электропроводности и содержания сухих веществ в растворе, удельного расхода энергии и выхода по току в зависимости от степени перевода соли в кислоту.

Экспериментальная часть

Электромембранную трансформацию цитрата натрия в лимонную кислоту проводили в изготовленном нами прямоточном циркуляционном многокамерном аппарате с межмембранным расстоянием 3 мм. Трехкамерная ячейка собрана из двух катионообменных мембран "МК-40". В анодной камере циркулировал 0,1 н раствор серной кислоты, а в катодной – 0,1 н раствор гидроокиси натрия. В центральную камеру подавали модельный раствор цитрата натрия с pH 6.0. Начальная концентрация цитрата в растворах составляла 0,3 моль/л.

Рабочая площадь мембран составляла 53 см², объем циркулируемых растворов – 0,5 дм³, скорость потока жидкостей – 3,5 см/с. Скорости подачи растворов регулировали перистальтическими насосами "Masterflex" (США). В качестве электродов использовали полоску из платинированного титанового листа.

Для эффективного осуществления процесса электромембранной трансформации цитрата в лимонную кислоту методом Кован и Бровн [12] графическим

методом в координатной системе зависимости сопротивления раствора от обратной величины силы тока определяли величины предельной плотности тока в исследуемой системе, которая составляет 26.4 mA/cm^2 .

Концентрации лимонной кислоты и ее солей определяли переводом их в пентабромацетон и экстракцией хлороформом с последующим определением оптической плотности экстракта при длине волны 245 нм [13] на спектрофотометре "Perkin-Elmer 550S" UV-VIS (США), а также комплексометрическим титрованием [8].

Содержание натрия в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на приборе "AAS-1" (Германия).

Приведенные в работе результаты усреднены по данным трех опытов.

Результаты и их обсуждение

Для получения лимонной кислоты из его натриевой соли применен безреагентный электродиализный метод. В работе использован трехкамерный электродиализатор с циркулированием цитратного раствора между двумя катионообменными мембранами (рис.1).

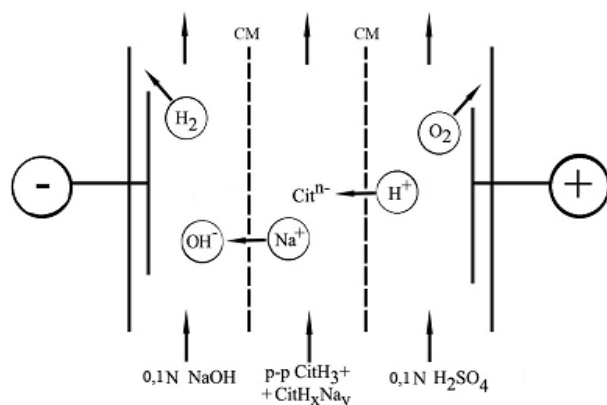
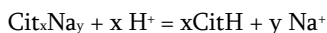


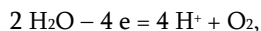
Рис. 1. Схема трехкамерного электродиализатора.

При электродиализе под действием градиента электрического потенциала ионы натрия мигрировали через катионообменную мембрану в катодную камеру, а ионы водорода, образующиеся в анодной камере в результате электролиза воды, мигрировали в дилюатную камеру и связывались с цитрат-ионами. В результате электродиализа в дилюатной камере образовывалась лимонная кислота, а диффундировавшие в катодную камеру ионы натрия связывались с гидроксил-ионами, образующимися в результате электролиза воды, и в катодной камере происходило повышение концентрации раствора гидроксида натрия.

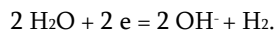
Реакция трансформации цитрата натрия в лимонную кислоту электромембранным способом представляется уравнением:



Реакция расщепления воды в анодной камере осуществляется согласно уравнению:



а в катодной –



Из рис. 1, на котором представлена схема расположения мембран и циркулируемые через камеры электролизатора растворы, видно, что процесс электромембранной трансформации осуществляется вследствие диффундирования подвижных неорганических ионов (Na^+ , H^+) в соседнюю камеру. Это приводит к тому, что процесс трансформации осуществляется со сравнительно меньшими энергетическими затратами.

Зависимость, отражающая изменение напряжения в цепи и электропроводности раствора в дилуатной камере, приведена на рис. 2, а степень трансформации цитрата натрия в лимонную кислоту и изменение содержания сухих веществ в растворе дилуатной камеры в зависимости от времени – на рис. 3.

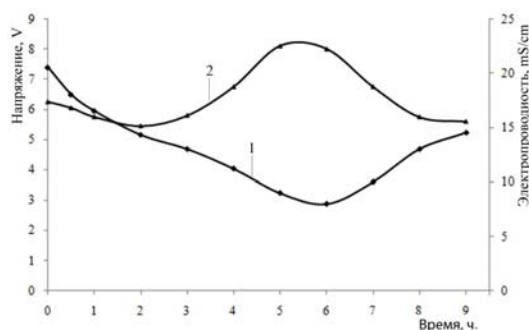


Рис. 2. Изменение напряжения в цепи и электропроводности раствора в дилуатной камере в процессе трансформации цитрата натрия в лимонную кислоту в зависимости от времени: 1 – электропроводность раствора в дилуатной камере; 2 – напряжение.

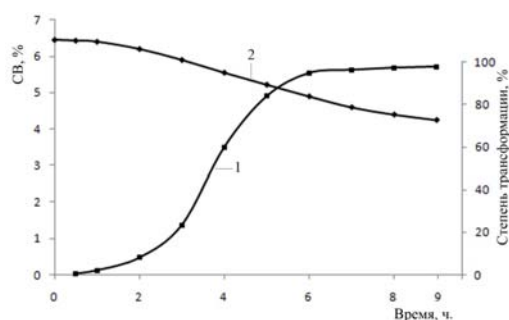


Рис. 3. Динамика трансформации цитрата натрия в лимонную кислоту. Изменение pH раствора (кр.1) и СВ (кр.2) в дилуатной камере.

Как видно из рис. 2, после того, как основное количество цитрата (>90%) превращается в лимонную кислоту, часть диффундировавших из анодной каме

ры в дилуатную камеру протонов остается в растворе в свободной гидроксониевой форме, что приводит к увеличению электропроводности раствора в дилуатной камере (рис. 2, кр. 1). При этом, вследствие увеличения электропроводности раствора в дилуатной камере для поддержания силы тока в цепи постоянной (1.4 А), напряжение в начале начинает снижаться (рис. 2, кр. 2). Таким образом, в конце процесса трансформации увеличение электропроводности раствора лимонной кислоты и снижение напряжения в цепи свидетельствуют о том, что более 90% исходного цитрата в дилуатной камере превращено в лимонную кислоту (рис. 3). Одновременно при трансформации, вследствие перехода Na^+ -иона в H^+ -ион, содержание СВ в растворе снижается от 6.4 до 4.3% (рис. 3, кр. 2).

Как видно из рис. 3, трансформация смеси двух- и трехзамещенных солей цитрата натрия в лимонную кислоту в трехкамерном электродиализаторе в зависимости от времени имеет вид S-образной кривой. Степень трансформации цитрата в лимонную кислоту рассчитывали с помощью кривых влияния pH на состав водного раствора лимонной кислоты, приведенных в работе [11], а также комплексометрическим титрованием.

Из полученных данных следует, что если 90% трансформация цитрата в лимонную кислоту протекает в течение 5.5 ч, то для увеличения этого показателя до 98-99% необходимо продлить опыт еще ~3.5 ч.

При электродиализе наряду с трансформацией при протекании электрического тока через мембрану вместе с противоионами переносится и растворитель, что приводит к увеличению концентрации лимонной кислоты в дилуатной камере на ~25% от начальной.

Выявлено, что после достижения 97% трансформации концентрация цитрат-ионов в растворе катодной камеры составляла 20-23 мг/л, а в растворе анодной камеры – 30-34 мг/л. При этом концентрация щелочи в катодной камере в конце опыта увеличивалась ~ в 3 раза.

Учитывая тот факт, что при проведении ферментации лимонной кислоты с использованием штамма *Candida lipolytica* для поддержания pH приходится обычно использовать раствор едкого натра, то полученный после электродиализа цитратсодержащий щелочной раствор можно использовать на стадии ферментации.

Установлено, что процесс полной трансформации заканчивается по достижении pH раствора дилуатной камеры 1.0.

Во время трансформации цитрата натрия в лимонную кислоту удельный расход электроэнергии, рассчитанный по формуле, указанной в работе [14], при 96.8 и 99.6% трансформации составляет 1.57 и 2.36 кВт.ч.кг⁻¹, соответственно, а выход по току – 99.2 и 58.5%, соответственно.

Исходя из полученных данных о выходе по току процесс электромембранной трансформации цитрата в лимонную кислоту предпочтительно проводить до 97%, а не до 85-90%, как указано в работах [9-10, 15], т. к. это приводит к снижению расхода химических реагентов при последующих стадиях ионитовой трансформации.

Изучен порядок реакции обмена иона натрия на ион водорода в цитрате. Результаты в координатной системе зависимости $\ln C_0/C$ от t представлены на рис. 4.

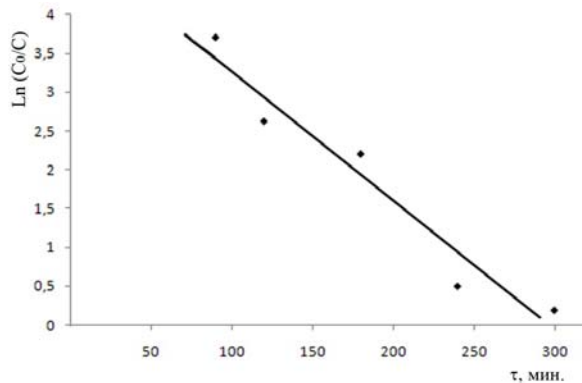


Рис. 4. Кинетическая кривая обмена цитрата натрия на лимонную кислоту при электромембранной трансформации: C_0 – концентрация цитрата натрия в исходном растворе; C – концентрация лимонной кислоты в растворе дилютанной камеры.

Представленный на рис. 4 график имеет прямолинейную форму, что говорит о том, что протекающая реакция обмена относится к необратимой реакции первого порядка. При этом $\text{tg}\alpha = 0.022$.

Таким образом, изучение процесса электромембранной трансформации цитрата натрия в лимонную кислоту позволило без применения химических реагентов в качестве источника иона водорода, используя анодную реакцию разложения воды с минимальными энергетическими затратами, получить из цитратов лимонную кислоту.

ԷԼԵԿՏՐԱԹԱՂԱՆԹԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՑԻՏՐԱՏԸ ԿԻՏՐՈՆԱԹՔՎԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Հ. ԾԱՏՈՒԹՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է էլեկտրաթաղանթային եղանակով եռլիցիլային էլեկտրադիալիզատորում երկ- և եռտեղակալված նատրիումի ցիտրատի խառնուրդը կիտրոնաթթվի փոխարկման պրոցեսը: Որոշվել են շղթայում լարման փոփոխությունը, էլեկտրահաղորդականությունը և չոր նյութերի պարունակությունը լուծույթում, ինչպես նաև հոսանքի տեսակարար ծախսը ու ելքը՝ կախված ցիտրատը թթվի փոխարկման աստիճանից: Հոսանքի տեսակարար ծախսը 96.8 և 99.6%-ով ցիտրատը կիտրոնաթթվի փոխարկման դեպքում կազմում է 1.57 և 2.36 կՎտ.ժ.կգ⁻¹, իսկ հոսանքի ելքը՝ 99.2 և 58.5% համապատասխանաբար: Նատրիումի ցիտրատի ամբողջական փոխարկումը կիտրոնաթթվի ավարտվում է, երբ լուծույթի pH-ը հասնում է 1.0-ի: Ելային լուծույթում նատրիումի ցիտրատի 0.3 մոլ/լ կոնցենտրացիայի դեպքում հոսանքի սահմանային խտությունը կազմում է 26.4 մԱ/սմ²:

STUDY OF THE PROCESS OF SODIUM CITRATE TRANSFORMATION INTO CITRIC ACID BY ELECTROMEMBRANE METHOD

A. O. TSATURYAN

Scientific and Production Center "Armbiotechnology" NAS RA
14, Gyurjyan Str., Yerevan, 0056, Armenia
Fax: (37410) 654183
E-mail: armbiotech@gmail.com

The process of electromembrane transformation of a mixture of twice- and triple-substituted sodium citrates into a citric acid in a four- and three-chamber electro dialyzer was investigated. The changes in the circuit voltage, electroconductivity, contents of dry matters in a solution, specific power consumption and current efficiency depending on the degree of transformation of salt into acid were determined. The specific power consumption at 96.8% and 99.6% transformation of citrate into citric acid equaled 1.57 and 2.36 $kW \cdot h \cdot kg^{-1}$ and the current efficiency equaled 99.2 and 58.5%, correspondingly. Transformation of citrate into citric acid was complete when pH of the solution reached 1.05. At 0.3 mol/l concentration of sodium citrate in the initial solution optimum density of current equaled 26.4 mA/cm^2 .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смирнов В.А. Пищевые кислоты. М., Пищевая промышленность, 1983, 425 с.
- [2] Патент ЕР N 0460854, C07 C 51/42, 1987.
- [3] Патент США N 5426220, C07 C 51/41, 1996.
- [4] Патент России N 2090611, C12 P 7/48; B01 D 15/04, 1997.
- [5] Патент Италии N 1256043 C12 K, 1995.
- [6] Патент России N 2090611, C12P7/48, B01D15/04, 1997.
- [7] Патент США N 3968017, B01 D 13/02, 1976.
- [8] Ламба Я.К., Крамзака И.Р., Карклинь Р.Я., Рамина Л.О., Карклиня И.Р. // Изв. АН Латв. ССР, 1988, №2, с.77.
- [9] Novalic S., Okwor J., Kuble K. // Desalination, 1996., v. 105, №3, p. 277.
- [10] Агаджанян А.Е. // Биотехнология, 2005, №2, с. 63.
- [11] Агаджанян А.Е., Амбарцумян А.А., Варданян А.А., Севоян Г.Г., Сагиян А.С. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №5, с. 1004.
- [12] Cowan D.A., Brown J.H. // Ind. Eng. Chem., 1959, v. 51, №12, p. 1445.
- [13] Жаболевская Н.А., Агеев Л.М., Петрова Л.Ф. // Хлебопекарная и кондитерская промышленность, 1968, №5, с.22.
- [14] Chen Y., Zhang Y., Yue M., Zhou Y. // Desalination and Water Treatment, 2011, v. 271 (1-3), p. 163.
- [15] Патент России 12191828, C12 P 7/48; B01 D 15/04, 2002.