

# Adsorption von Zitronensäure an Aktivkohle

## Laboranordnung zur Ermittlung von Durchbruchkurven in der Flüssigphase



J. Hofmann, M. Lange, J. Möllmer, R. Oltrogge, M. Wecks, R. Gläser

Institut für Nichtklassische Chemie e.V., Permoserstraße 15, D-04318 Leipzig

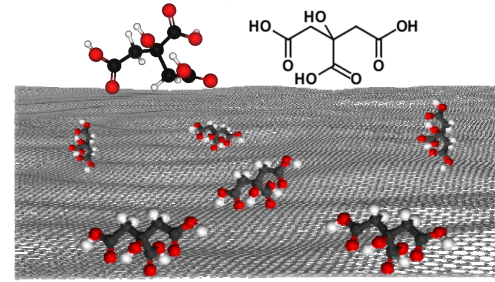


E-Mail: hofmann@inc.uni-leipzig.de

web: www.uni-leipzig.de/inc

### Einleitung

- Durch die Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten ist Zitronensäure ein wichtigster Grundstoff mit einem jährlichen Produktionszuwachs von 5% und einer weltweiten Produktion von 1,7 Mio. Tonnen pro Jahr [1].
- Sie wird üblicherweise durch Fermentation hergestellt und fällt dabei in vergleichsweise geringer Konzentration in wässriger Lösung an [2].
- Zur Untersuchung der adsorptiven Isolierung der Zitronensäure (und anderer Komponenten) wurde eine kleintechnische Durchbruchkurvenanlage gebaut, die hier vorgestellt werden soll. Diese Anordnung ist so ausgeführt, dass eine Vielzahl von technischen Fragestellungen unter praxisnahen Bedingungen im kontinuierlichen Betrieb untersucht werden können.
- Durch die Adsorption an Aktivkohle kann die Zitronensäure nahezu vollständig aus der Fermentationslösung gewonnen werden. Durch die Rückführung der Lösung in den Fermentationsprozess vereinfachte sich der Gesamtprozess und kann wesentlich kostengünstiger gestaltet werden.



### Laboranordnung für statische Sorptionsversuche

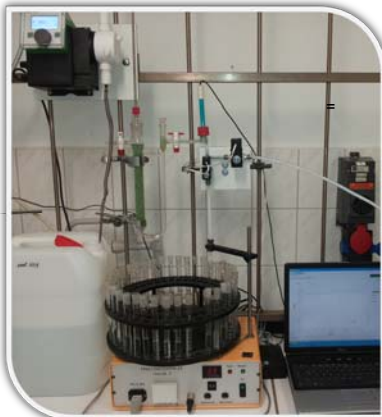


#### Vorteile:

Die simultane Bestimmung von bis zu 12 Adsorptionsgleichgewichtspunkten bei verschiedenen Parametern (z.B. Konzentration, pH-Wert) ermöglicht die schnelle Bereitstellung der Daten.

Aufbau der Anordnung im Labor.

### Laboranordnung für dynamische Sorptionsversuche



Modulare Anordnung zur Ermittlung von Durchbruchkurven.

Fluss: 0,012 – 12 L h<sup>-1</sup> (Membrandosierpumpe)

Temperatur: 5 – 80 °C (wässrige Phase)

Detektion: online (pH, Leitfähigkeit), offline über Autosampler (HPLC, IC, AAS, etc.)

Ansteuerung und Auswertung über eine eigens entwickelte Software

#### Vorteile:

Durch den modularen Aufbau der Anlage sowie die vielseitigen Analytikmethoden (online und offline) ist eine Anpassung an verschiedenste Fragestellung möglich.

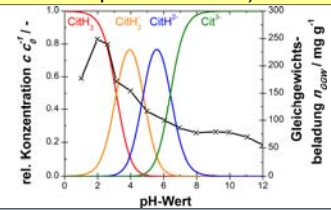
### Schlussfolgerungen

- Für die vollständige Abtrennung von Zitronensäure aus wässrigen Lösungen sind wichtige Prozessparameter wie den pH-Wert einzustellen und bei der Prozessführung zu berücksichtigen.
- Die kontinuierliche Adsorption von Zitronensäure an einem Aktivkohlefestbett ist technisch realisierbar. Die vollständige Desorption erfolgt mittels Methanol.
- Durch das schrittweise Vorgehen und die Messungen mithilfe der beiden vorgestellten Apparaturen bzw. Methoden können Adsorptionsprozesse in der Flüssigphase von den Grundlagen bis hin zum technischen Prozess entwickelt werden.

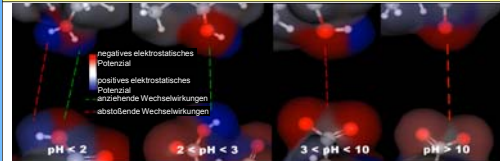
### 1. Schritt: Bestimmung von Stoffdaten zur Adsorption in einer Laboranordnung (statische Adsorptionsversuche)

→ Gleichgewichtspunkte für die Adsorption von Zitronensäure an einer Aktivkohle bei T = 296 K und verschiedenen pH-Werten.

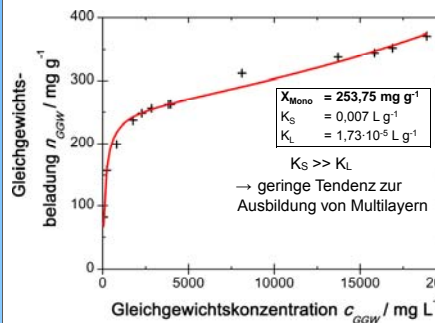
- Die Gleichgewichtsbeladung nimmt mit steigendem pH-Wert ab, da die Säure schrittweise deprotoniert wird.
- Die Adsorption sollte bei möglichst niedrigen pH-Werten durchgeführt werden.



### 2. Schritt: Beschreibung mittels Modellen



In Abhängigkeit des pH-Wertes ändern sich die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Carboxylgruppen der Zitronensäure (unten) und den freien Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle (oben).



Anwendung einer modifizierten BET-Isotherme bei pH ≈ 1,6 und T = 296 K für die Flüssigphasenadsorption [3]:

$$X = X_{\text{mono}} \frac{K_S \cdot C_{\text{eq}}}{(1 - K_L \cdot C_{\text{eq}}) (1 - K_L \cdot C_{\text{eq}} + K_S \cdot C_{\text{eq}})}$$

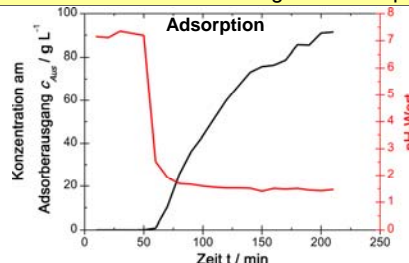
X<sub>mono</sub>: Beladung bei vollständiger Monolage

K<sub>S</sub>: Gleichgewichtskonstante für die Ausbildung der Monolage

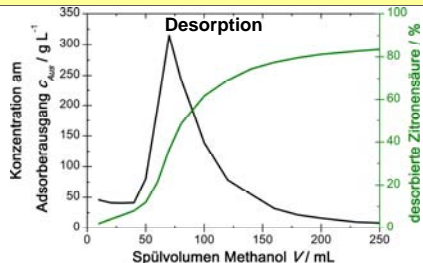
K<sub>L</sub>: Gleichgewichtskonstante für die Ausbildung weiterer Lagen (Multilayer)

### 3. Schritt: Entwicklung eines Konzeptes für die technische Durchführung auf der Basis der Stoffdaten und der daraus abgeleiteten Modelle

### 4. Schritt: Tests in der Durchbruchkurvenanlage zur Prüfung des Konzeptes und der technischen Machbarkeit



- Durchbruchkurve einer 100 g L<sup>-1</sup> Zitronensäurelösung an einem Aktivkohlefestbett (50 g) bei T = 296 K.
- Aufgrund der Vorversuche wurde der pH-Wert auf 2 eingestellt, um eine vollständigen Adsorption zu gewährleisten. Es wurden 416 mg g<sup>-1</sup> adsorbiert.



- Eine Desorption mit dem 2,5-fachem Bettvolumen an Methanol ermöglicht eine nahezu vollständige Desorption der Zitronensäure aus dem Aktivkohlefestbett (83 %).

### Danksagung

Die Autoren bedanken sich beim Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die finanzielle Unterstützung. (Projektnummer: MF 130003)



### Literatur

- [1] G. Dhillon, *Food Bioprocess Technol.* 2011, 4, 505.
- [2] I. Goldberg, J.S. Rokem, O. Pines, *Am. J. Biochem. Biotechnol.* 2006, 81, 1601.
- [3] A. Ebadi, J.S. Soltan Mohammadzadeh, A. Khudiev, *Adsorption* 2009, 15, 65.