



Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

**Itakonsav előállítása. Elektrodialízis alkalmazása itakonsav
kinyerésére**

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

Készítette:

dr. Komáromy Péter
Okleveles vegyésmérnök

Témavezetők:

Bélafiné Dr. Bakó Katalin
Egyetemi tanár

és

Dr. Nemestóthy Nándor
Egyetemi docens



Pannon Egyetem
Bio-, Környezet- és Vegyésmérnöki Kutató-Fejlesztő Központ
Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatócsoport

Veszprém
2022

BEVEZETÉS

Az itakonsav kettős kötést is tartalmazó di-karbonsav, mely vízkilépéssel, észter kötéseken keresztül polimerizálódni képes, illetve más vegyületekhez kapcsolódva kopolimerként vesz részt a polimerizációban. Az itakonsav alkalmazási területe rendkívül sokrétű: A hagyományos műanyagipari alkalmazásokon túl az egészségügyben, gyógyászatban is széleskörűen alkalmazzák, mint biokompatibilis műanyag. Hosszútávon a petrokémiai alapú műanyagok kiváltása a cél, melyet az itakonsav előállítási költségeinek további csökkentésével lehet elérni.

Napjainkban az itakonsavat fermentációs úton állítják elő, amit több lépéses tisztítási, kristályosítási folyamat követ. Ennek megfelelően a költségek csökkentésére irányuló kutatások két fő területre fókuszálnak: hatékonyabb és olcsóbb fermentációs technikák kidolgozása és ipari méretű alkalmazása, illetve a fermentációt követő termékkinyerési és tisztítási lépések csökkentése és egyszerűsítése.

Kutató munkám fő területe a fermentlé feldolgozási és termékkinyerési szakaszhoz kapcsolódik. Célom, olyan elválasztási módszer tanulmányozása volt, mely a jelenleg elterjedten alkalmazott, többszöri kristályosítós tisztítást váltaná fel egy hatékony, környezetbarát módszerrel. Az elektrodialízis olyan membrántechnikai eljárás, mely az elektromos térerő hatására szétválasztja az oldat eltérő töltésű komponenseit és visszamaradnak a töltéssel nem rendelkező vegyületek. Így az itakonsav tartalmú oldatot egy lépésben el lehet választani a fermentlétől, hulladék oldat keletkezése nélkül.

Az elektrodialízis vizsgálata során, a paraméterek változtatása mellett meghatároztam az itakonsav elválasztás optimális beállítását. Mivel az itakonsav fermentáció termékgátolt folyamat, ezért az elektrodialízis célja kettős: a termék oldaton túl egy itakonsav mentes oldatot is kaptam, mely visszavezethető a további fermentációba. Így a kísérletek értékelésénél a fő szempont az elektrodialízis optimalizálása volt, de figyelembe vettem egy integrált fermentor/elektrodialízis rendszer lehetőségét is. A munka utolsó lépéseként a dializált oldatból kikristályosítottam az itakonsavat, teljessé téve ezzel az itakonsav előállítás folyamatát.

KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A kísérletek során olyan elektrodializálót használtam, mely az anion-, és kation-cserélő membránon kívül bipolaris membránt is tartalmazott. Ebben a berendezésben vizsgáltam a fő paraméterek hatását az itakonsav elválasztására. Az oldatok összetételében fokozatosan jutottam el a tisztán itakonsav tartalmú modell oldattól a valós fermentlé elektrodialíziséhez. A mérési adatokból minden beállításnál meghatároztam az itakonsavra vonatkoztatott áramhatásfokot és ez alapján a rendszer működési tartományán belül megállapítottam az elektrodialízis optimumát. A valós fermentlével végzett elektrodialízis eredményeit összevetettem a modell oldatokéval, de figyelembe vettem a fermentáció paramétereit is.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

A Ph.D.-hez kapcsolódó kutatómunka során elért új tudományos eredményeket az alábbi 4 tézispontban foglaltam össze:

1. Itakonsavat tartalmazó modell oldatok bipolaris elektrodialízisét vizsgálva megállapítottam, hogy
 - a vizsgált három paraméternek – a diluátum kezdeti itakonsav tartalma, a diluátum kezdeti pH-ja és az elektrodializáló berendezés cellafeszültsége – az itakonsav áramhatásfokára gyakorolt hatása nem írható le lineáris modellel;
 - a legmagasabb áramhatásfok értékeket - 91,9 - 99,2 % - mindhárom vizsgált paraméterre a tartomány középső értékénél - 33 g/L kezdeti itakonsav tartalom, pH = 5 kezdeti pH, 20 V kapcsolófeszültség - értem el.

A diluátum kezdeti pH-ját állandó értéken tartva a diluátum kezdeti itakonsav tartalmát és az elektrodializátor kapcsolófeszültségét változtatva meghatároztam az adott paraméterek mellett végzett elektrodialízis itakonsavra vonatkoztatott áramhatásfokát. Variancia analízissel megállapítottam, hogy a vizsgált tartományban, másodfokú polinommal közelítve, a kezdeti itakonsav tartalomnak és a kapcsolófeszültségnek van szignifikáns hatása az áramhatásfokra. A kezdeti itakonsav tartalom és a kapcsolófeszültség függvényében ábrázolt áramhatásfokra illesztett felület maximumából meghatároztam az optimális bemeneti paramétereket. A diluátum kezdeti itakonsav tartalomra 32,81 g/L, míg az elektrodializátor kapcsolófeszültségére 17,84 V adódott. A kísérleti adatokra két paraméteres, másodfokú felületet illesztettem, melynek

szórásnégyzete $R^2 = 0,95$ volt. Az illesztett felület csak a vizsgált tartományon belüli pontokra érvényes [I].

2. A kibővített modell oldattal végzett bipoláris membrános elektrodialízis kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy

- a fermentlé összetételének megfelelő koncentrációjú tápsó komponensek több, mint 25 %-kal csökkentették az itakonsavra számolt áramhatásfok értéket, mivel ionos vegyületként az elektromos térerő hatására együtt haladtak az itakonát ionnal;
- a glükóz tartalom nem befolyásolta az áramhatásfokot, mivel semleges molekula lévén nem vándorolt az elektromos tér hatására;
- a diluátum kezdeti itakonsav tartalma befolyásolta az áramhatásfokot és az elválasztás idejét. A kezdeti itakonsavat 5 g/L-ről 15 g/L-re növelve az áramhatásfok értéke 78,3 %-ról 98,5 %-ra nőtt, miközben az elválasztás ideje 5 órától 9 órára nőtt [II].

3. Valós fermentlével végzett bipoláris membrános elektrodialízis kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy

- a pH emelésének hatására az elválasztás teljesebb és gyorsabb lett, viszont az áramhatásfok csökkent: a diluátum kezdeti pH-ját 3,04-ről 7,4-re emelve az itakonsavra számolt áramhatásfok 56,1 %-ról 37,8 %-ra csökkent, míg a termékkinyerés 67,3 %-ról 74,7 %-ra nőtt [III].
- a bipoláris membrános elektrodializátor membrán tripletjeinek számának felére történő csökkentésével, azonos készülék kapocsfeszültség mellett, az egy tripletre jutó feszültség megduplázódott és így a membrán egységen áthaladó áram is kétszeres lett. Emellett az áramhatásfok értéke 37,8 %-ról 63,2 %-ra nőtt [IV].

4. Az itakonsav kinyerés és kristályosítás hatékonyságának növelésére a Savas koncentrátumban az itakonsav koncentrációját az oldhatóság felső határára emeltem úgy, hogy az itakonsavban elszegényedett Diluátumot friss itakonsav tartalmúra cseréltem.

- a művelet alatt az itakonsav vándorlás sebessége nem csökkent, annak ellenére sem, hogy a membrán két oldalán jelentősen nőtt az itakonsav koncentráció különbség;
- az elektrodialízis áramhatásfoka – fermentlé összetételű elektrodialízises mérések közül – itt érte el a legmagasabb értéket, 71,4 % -t;

- a kristályosítási előkísérletek során 99,5 %-os tisztaságú itakonsavat állítottam elő.
A teljes kristályosításra vonatkozó termékkinyerés 78 – 80 % -s volt [IV].

KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK

- I. **Péter Komáromy**, Tamás Rózsenberszki, Péter Bakonyi, Nándor Nemestóthy, Katalin Bélafi-Bakó: Statistical analysis on the variables affecting itaconic acid separation by bipolar membrane electrodialysis. *Desalination and Water Treatment* (2020), **192**, 408-414. DOI 10.5004/dwt.2020.25899. Impact factor: **1,254**.
- II. Tamás Rózsenberszki, **Péter Komáromy**, Enikő Körösi, Péter Bakonyi, Nándor Nemestóthy, Katalin Bélafi-Bakó: Investigation of Itaconic Acid separation by Operating a Commercialized Electrodialysis Unit with Bipolar Membranes. *Processes* (2020), **8**, 1031. doi:10.3390/pr8091031. Impact factor: **2,847**.
- III. Tamás Rózsenberszki, **Péter Komáromy**, Éva Hülber-Beyer, Péter Bakonyi, Nándor Nemestóthy, Katalin Bélafi-Bakó: Demonstration of bipolar membrane electrodialysis technique for itaconic acid recovery from real fermentation effluent of *Aspergillus terreus*. *Chemical Engineering Research and Design* (2021), 175, pp. 348-357. doi:10.1016/j.cherd.2021.09.022. Impact factor (2020): **3,739**.
- IV. Tamás Rózsenberszki, **Péter Komáromy**, Éva Hülber-Beyer, Andrea Pesti, László Koók, Péter Bakonyi, Katalin Bélafi-Bakó, Nándor Nemestóthy: Bipolar membrane electrodialysis integration into the biological production of itaconic acid: A proof-of-concept. (elfogadás alatt)
- V. **Péter Komáromy**, Péter Bakonyi, Adrienn Kucska, Gábor Tóth, László Gubicza, Katalin Bélafi-Bakó, Nándor Nemestóthy: Optimized pH and Its Control Strategy Lead to Enhanced Itaconic Acid Fermentation by *Aspergillus terreus* on Glucose Substrate. *Fermentation* (2019), **5**, 31; doi:10.3390/fermentation5020031. Impact factor: **2,964**.
- VI. Nándor Nemestóthy, **Péter Komáromy**, Péter Bakonyi, András Levente Tóth, Gábor Tóth, László Gubicza, Katalin Bélafi-Bakó: Carbohydrate to itaconic acid conversion by *Aspergillus terreus* and the evaluation of process monitoring based on the measurement of CO₂. *Waste and Biomass Valorization* (2020), 11, 1069-1075. doi.org/10.1007/s12649-019-00729-3. Impact factor: **3,703**.

- VII. Nándor Nemestóthy, Péter Bakonyi, **Péter Komáromy**, Katalin Bélafi-Bakó: Evaluating aeration and stirring effects to improve itaconic acid production from glucose using *Aspergillus terreus*. *Biotechnol Lett* (2019), **41**, 1383-1389.
doi: 10.1007/s10529-019-02742-x. Impact factor: **1,977**.
- VIII. **Péter Komáromy**, Katalin Bélafi-Bakó, Éva Hülber-Beyer, Nándor Nemestóthy: Enhancement of oxygen transfer through membranes in bioprocesses. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* (2020), **48(2)**, pp.5-8. doi:10.33927/hjic-2020-21
- IX. Rózsenberszki Tamás, **Komáromy Péter**, Hülber-Beyer Éva, Koók László, Bakonyi Péter, Bélafi-Bakó Katalin, Nemestóthy Nándor: Biológiai hulladékkezelés támogatása fermentáció-elektrodialízis integrált rendszer fejlesztésével. *Membrántechnika és ipari biotechnológia* (2021), XII (4) pp 38-42.
- X. **Komáromy Péter**, Nemestóthy Nándor, Bélafi-Bakó Katalin: Ionos folyadék tartalmú szennyvizek kezelése. *Membrántechnika és ipari biotechnológia* (2022), XIII (3) pp 26-31.

Előadás:

- Tamás Rózsenberszki, Enikő Kőrösi, **Péter Komáromy**, Nándor Nemestóthy: Itaconic acid separation by bipolar membrane. PERMEA 2019. Membrane Conference of Visegrád Countries. 26-29 August 2019 Budapest.
- **Komáromy Péter**, Rózsenberszki Tamás, Bakonyi Péter, Nemestóthy Nándor, Bélafiné Bakó Katalin: Itakonsav kinyerése valós fermentléből, elektrodialízissel és kristályosítással. 50. Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2022. április 26-28.
- Rózsenberszki, Tamás; **Komáromy, Péter**; Hülberné-Beyer, Éva, Anna; Nemestóthy, Nándor: Bipolar electrodialysis as a promising approach for the manufacturing of itaconic acid. PERMEA 2022. Membrane Conference, SOREA HUTNIK I, Tatranské Matliare, High Tatras, Slovakia, 23-26 May 2022.