(19) **DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK**

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **203 533**

Int.Cl.[3] 3(51) **C 07 C 51/02**
C 07 C 51/487
C 07 C 59/19
C 07 C 59/08
C 07 C 59/265
C 12 P 7/40

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2354 428 (22) 05.12.81 (44) 26.10.83

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;
(72) HELLMIG, REINHARD,DIPL.-CHEM.;BEHRENS, ULRICH,DR. SC. NAT.;
BOEHM, ROLAND,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;GOEBEL, RUPERT,DIPL.-ING.;DD;
STRIEGLER, JOERK,DIPL.-ING.;WEISSBRODT, ERIKA;DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD PATENTABTEILUNG 4400 BITTERFELD

(54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG ALIPHATISCHER CARBONSAEUREN AUS SALZLOESUNGEN

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung höherkonzentrierter reiner aliphatischer Carbonsäuren, wie Citronen-, Isocitronen-, Milch-, Itacon-, Fumar- und Brenztraubensäure aus deren Salzlösungen, wie sie beispielsweise bei biochemischen Synthesen anfallen, durch Überleiten über Kationen- und Anionenaustauscher. Die so gewonnenen reinen Carbonsäurelösungen sind frei von unerwünschten Begleitstoffen und können direkt weiterverarbeitet werden.

235442 8

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 3. 12. 1981
2132

Verfahren zur Gewinnung aliphatischer Carbonsäuren aus Salzlösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung reiner aliphatischer 10 bis 20 gewichtsprozentiger Carbonsäurelösungen aus ihren durch Mineralsalze und andere ionogene Bestandteile verunreinigten Salzlösungen, wie sie beispielsweise bei der mikrobiellen Synthese aliphatischer Carbonsäuren, z. B. bei Citronen-, Isocitronen-, Milch-, Itacon-, Fumar- und Brenztraubensäure, als Fermentationslösungen anfallen, in einer Form frei von Salzen, Schwermetallen und unerwünschten gelösten Begleitstoffen, so daß die erhaltene höherkonzentrierte Carbonsäurelösung ohne weitere Aufarbeitung sofort ihrem späteren Verwendungszweck, z. B. als Fruchtsäure in der Lebensmittel-, Getränke- oder pharmazeutischen Industrie, aber auch als Komplexbildner in der technischen Chemie bzw. der direkten Endverarbeitung durch Eindampfen, Sprühtrocknen oder Kristallisieren zugeführt werden kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die großtechnische Herstellung einer Reihe organischer Carbonsäuren, z. B. von Citronen- und Milchsäure, aber auch von Itacon-, Fumar- oder Brenztraubensäure erfolgt heute durch biochemische Verfahren. Diese Carbonsäuren, vornehmlich Oxycarbonsäuren komplizierterer Struktur, lassen sich auf chemischem Wege oft nur schwierig durch Mehrstufenreaktionen in meist nur geringen Ausbeuten herstellen, während sie durch die biochemischen Verfahren häufig wesentlich einfacher in einer Stufe und mit hohen Ausbeuten darstellbar sind. So werden bekanntlich Citronen- und Milchsäure durch Fermentation von Kohlenhydraten oder neuerdings Kohlenwasserstoffen gewonnen.

Der Herstellungsprozeß unterteilt sich in die eigentliche Erzeugung der Carbonsäure durch Fermentation und die Aufarbeitung dieser Fermentationslösung zur reinen Carbonsäure. Da die Mikroorganismen nur in einem bestimmten pH-Bereich wirken, neutralisiert man während des Fermentationsprozesses die jeweils gebildete Carbonsäure zumindest teilweise durch ständige Zugabe alkalisch wirkender Mittel, z. B. Alkali-, Ammonium oder Erdalkalihydroxide. Dadurch wird der pH-Wert in bestimmten Grenzen konstant gehalten und eine maximale Ausbeute bei der Carbonsäurebildung erzielt. Die Fermentationslösung enthält dann als Hauptbestandteil die Salze der Carbonsäure neben wenig freier Carbonsäure sowie nichtumgesetzte Ausgangsstoffe, Schwermetalle, Farbkörper, Stoffwechselprodukte und Zellfragmente der Mikroorganismen sowie anorganische Salze. Die direkte Weiterverwendung der aus der Fermentationsstufe erhaltenen Lösung ist daher nicht möglich, und zur Gewinnung der Carbonsäure sind weitere Aufarbeitungsschritte erforderlich.

Zur Abtrennung und Gewinnung von Carbonsäuren aus Fermentationslösungen werden bisher mehrere Methoden beschrieben:

1. Ausfällung durch Bildung schwerlöslicher Salze
2. Extraktion der Carbonsäuren und Carbonsäuresalze
3. Membranverfahren

Als wirksamstes Reinigungsverfahren hat sich bisher die unter 1. genannte Fällung der Carbonsäure als schwerlösliches Salz mit nachfolgender Säurezersetzung erwiesen. Dabei werden z. B. Citronen- und Milchsäure als Calciumsalze ausgefällt, abfiltriert und gewaschen. Aus den Calciumsalzen werden die Carbonsäuren durch Zugabe von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Die erhaltene rohe Carbonsäurelösung wird bei älteren Verfahren durch Zusätze z. B. von Calciumhexacyanoferrat-(II) oder Bariumsulfid von Schwermetallen befreit, mit Aktivkohle entfärbt, nach Filtration eingedampft und zur Kristallisation gebracht.

Bei modernen Verfahren wird die Rohcarbonsäurelösung zunächst entfärbt und dann über mindestens eine Kationenaustauscherstufe geführt. Bei diesem in der DD-PS 6 740 beschriebenen Verfahren werden die störenden Schwermetallionen und noch gelöste Calciumionen vom Kationenaustauscher aufgenommen. Die erhaltene kationenfreie Lösung kann nun entweder direkt der Eindampfung bzw. Kristallisation zugeführt oder weiter über einen Anionenaustauscher geleitet werden, um noch vorhandene Fremdanionen, hauptsächlich Sulfat- und Chloridionen, zu entfernen. Auf diese Weise wird eine reine, nahezu keine anorganische Verunreinigungen enthaltende verdünnte Carbonsäurelösung erhalten.

Diese, hier kurz als Fällverfahren bezeichnete Methode zur Aufarbeitung der Fermentationslösung, wird in der überwiegenden Mehrzahl der technischen Anlagen in einer mehr oder weniger modifizierten Form angewandt und repräsentiert den gegenwärtigen Stand der Technik, wie dies in einer Übersicht von R. Schmitz in Chemie-Technik 6 (1977) 7, 255 bis 259 dargestellt wurde.

Nachteile dieses Fällverfahrens sind neben dem relativ hohen technischen Aufwand vor allem die durch den Fällprozeß und die Kristallisation verursachten Substanzverluste, die bis zu 20 % der Carbonsäure betragen können (L. G. Heding, Biotechn. Bioeng. 17 (1975) 1363 bis 1364). Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Carbonsäuren aus den Fermentationslösungen auf anderem Wege abzutrennen bzw. zu gewinnen. Jedoch fanden die oben unter 2. genannten Extraktionsverfahren z. B. mit organischen Lösungsmitteln (FR-PS 1 494 958) oder langkettigen Aminen (DT-OS 2 329 480) bzw. die unter 3. aufgeführten Membranverfahren z. B. Elektrodialyse (DT-AS 1 251 732) oder Reversosmose (DT-OS 2 450 670) in der Praxis bisher keine breite Anwendung.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung freier 10 bis 20 gewichtsprozentiger Carbonsäuren aus Lösungen ihrer Salze, z. B. Fermentationslösungen, ohne wesentlichen Substanzverlust, so daß eine direkte Weiterverarbeitung durch Eindampfen, Sprühtrocknen oder Kristallisieren möglich ist bzw. die erhaltene Lösung die Carbonsäure in solch reiner Form und ausreichend hoher Konzentration enthält, daß sie in geeigneten Fällen sofort ihrem späteren Verwendungszweck, z. B. als Flüssigsäure, zugeführt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß man reine 10 bis 20 gewichtsprozentige Lösungen von Carbonsäuren und Oxycarbonsäuren, wie Citronen-, Isocitronen-, Milch-, Itacon-, Fumar- und Brenztraubensäure, aus deren ionogen verunreinigten, höherkonzentrierten Salzlösungen ohne wesentliche Substanzverluste erhalten kann, wenn man die auf bekannte Weise mechanisch gereinigte und

von lipophilen Bestandteilen befreite Rohproduktlösung

1. in einer Entkationisierungsstufe über einen stark sauren Kationenaustauscher in der Wasserstofform leitet, dann
2. die erhaltene kationenfreie, aber noch Fremdanionen enthaltende Carbonsäurelösung entsprechend der Säurekonzentration in Fraktionen geringer und der Eingangskonzentration der Salzlösung entsprechende höherkonzentrierte Fraktionen unterteilt, dann
3. zuerst die Fraktionen mit geringer Säurekonzentration über einen Anionenaustauscher in der Basen- oder Hydroxylionenform leitet, um diesen in die Carbonsäureform zu überführen, danach
4. die Fraktion mit höherer Carbonsäurekonzentration über den Anionenaustauscher in der Carbonsäureform führt, um störende Fremdanionen zu entfernen, und bis zum Durchbruch der Chloridionen die höherkonzentrierte Reincarbonsäurelösung als Endprodukt gewinnt und schließlich
5. nach Erschöpfen des Kationenaustauschers die daran physikalisch gebundene Carbonsäure-/Carbonsäuresalzlösung mit Wasser bzw. nach Erschöpfen des Anionenaustauschers die daran chemisch und physikalisch gebundene Carbonsäure mit starken Säuren verdrängt, die Verdrängungslösungen in den Prozeß zurückführt und die Ionenaustauscher anschließend wie üblich regeneriert.

Entsprechend Fig. 1 besteht die Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im wesentlichen aus dem Kationenaustauscherfilter 1, dem Anionenaustauscherfilter 2 und den Behältern 3 bis 12 für die verschiedenen, während des Ionenaustauschprozesses anfallenden Lösungen. Die Ionenaustauscherfilter können jede technisch sinnvolle Dimension besitzen und bestehen aus den gewöhnlich verwendeten Materialien, z. B. aus gummiertem Stahl oder Edelstahl. Auch das Ionenaustausch-

bzw. Regenerierverfahren ist beliebig wählbar. Als Beispiele seien hier nur Festbett-, Fließbett- oder kontinuierliche Verfahren bzw. Gleich- und Gegenstromregenerierung genannt. Aus wirtschaftlichen Gründen ist die Anwendung eines Gegenstromverfahrens bei der Regenerierung vorteilhaft. Als besonders günstig hat sich für das erfindungsgemäße Verfahren das bekannte Schwebefestbett-Verfahren erwiesen.
Als Kationenaustauscher können die handelsüblichen stark sauren Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen, als Anionenaustauscher sowohl schwach als auch stark basische handelsübliche Anionenaustauscher mit primären, sekundären, tertiären bzw. quaternären Ammoniumgruppen eingesetzt werden.

Der Einsatz der Kationenaustauscher erfolgt in der Säure- bzw. Wasserstofform. Die Überführung des Kationenaustauschers in die Wasserstofform erfolgt in an sich bekannter Weise, indem man den Kationenaustauscher mit einer 1 bis 10 gewichtsprozentigen, vorzugsweise 4 bis 6 gewichtsprozentigen, Mineralsäurelösung, z. B. Schwefel-, Salz- oder Salpetersäurelösung, behandelt. Die Anionenaustauscher werden in der Basen- bzw. Hydroxylform eingesetzt. Diese Form wird ebenfalls in an sich bekannter Weise durch Überleiten von 1 bis 10 gewichtsprozentigen, vorzugsweise 2 bis 6 gewichtsprozentigen, Alkali- oder Ammoniumhydroxidlösungen hergestellt.

Zu Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der ersten Aufbereitungsstufe der in der Wasserstofform vorliegende stark saure Kationenaustauscher "angefahren". Dazu wird über den Kationenaustauscher aus Behälter 4 die aus dem vorangegangenen Zyklus stammende Kationenaustauscher-Verdrängungslösung, die eine verdünnte Carbonsäuresalz-/Carbonsäurelösung darstellt, geführt. Danach wird aus Sammeltank 3 die höherkonzentrierte Carbonsäuresalzlösung über den Kationenaustauscher geleitet.

Im Ablauf erscheinen zuerst das dem Kationenaustauscher anhaftende Wasser, danach die verdünnte und schließlich die höherkonzentrierte, kationenfreie, aber durch Mineralsäuren und anionische Metallkomplexe verunreinigte Carbonsäure. Die Abläufe werden in dieser Reihenfolge dem Anionenaustauscher zugeführt oder als verdünnte Rohsäure in Behälter 5 bzw. als höherkonzentrierte Rohsäure in Behälter 6 zwischengelagert.

Nach Erschöpfen des Kationenaustauschers, erkennbar am Anstieg des pH-Wertes am Meßgerät 13, wird der Zufluß der Carbonsäuresalzlösung unterbrochen und mit Wasser die anhaftende Carbonsäuresalz-/Carbonsäurelösung verdrängt und in Behälter 4 aufgefangen. Danach erfolgt die Regenerierung des Kationenaustauschers mit Mineralsäure in zwei Stufen, indem zunächst der aus der vorangegangenen Regenerierung stammende Säureüberschuß aus Behälter 7 und anschließend Frischsäure (Behälter 8) übergeleitet wird. Die anhaftende Säure wird mit salzfreiem Wasser aus Behälter 9 ausgewaschen.

Das Regenerat besteht anfangs aus einer zunächst neutralen, dann mineralsauren Mineralsalzlösung, die als Abwasser der Neutralisationsanlage zugeführt wird. Die danach ablaufende, nur geringe Mineralsalzmengen enthaltende Mineralsäurelösung wird als Rücknahmesäure in Behälter 7 gesammelt. Das schwach mineralsaure Waschwasser dient dem Verdünnen der konzentrierten Frischsäure (Behälter 8).

In der zweiten Aufbereitungsstufe werden zunächst die aus dem vorangegangenen Zyklus stammende verdünnte Reincarbonsäurelösung und die verdünnte Rohsäure aus Behälter 5 dem in der Basen- bzw. Hydroxylform vorliegenden Anionenaustauscher 2 zugeführt, um diesen in die Carbonsäureform zu überführen. Der Ablauf besteht aus entsalztem Wasser (Deionat), das in Behälter 9 gesammelt wird.

Danach wird die höherkonzentrierte Rohsäure aus Behälter 6 über den weitgehend in der Carbonsäureform vorliegenden Anionenaustauscher geleitet. Das Erscheinen der reinen Carbonsäure im Ablauf ist am Anstieg der Leitfähigkeit an der Meßstelle 14 erkennbar. Die zunächst als Überlappungsfraktion zwischen der Reinwasser- und Produktfraktion anfallende verdünnte Reincarbonsäurelösung wird in Behälter 5 gesammelt. Die danach ablaufende höherkonzentrierte Reincarbonsäure gelangt schließlich in den Endprodukttank 10.

Nach Erschöpfen des Anionenaustauschers, erkennbar am Durchbruch der Chloridionen an der Meßstelle 15, wird der Zufluß der Rohcarbonsäure unterbrochen und die am Austauscher chemisch und physikalisch gebundene Carbonsäure mit Mineralsäure mittlerer Konzentration (Behälter 8) verdrängt. Bei diesem Vorgang ist bemerkenswert, daß 1 Äquivalent der Mineralsäure in der Regel 1 Mol der Carbonsäure verdrängt. Dies läßt sich als Konzentrierungsschritt für die Carbonsäure ausnutzen, indem man die Konzentration der meist niedermolekularen Mineralsäure so wählt, daß die ablaufende Carbonsäure entsprechend ihrem Molekulargewicht eine hohe Konzentration aufweist. So erhält man beispielsweise bei Beaufschlagung eines Anionenaustauschers in der Citrat- oder Lactatform bereits mit einer nur 5 gewichtsprozentigen Salzsäurelösung im Eluat eine etwa 26 gewichtsprozentige Citronen- bzw. 12 gewichtsprozentige Milchsäurelösung. Diese mit Mineralsäure verunreinigte Carbonsäure höherer Konzentration wird in Behälter 6 gesammelt.

Nachdem die gesamte Carbonsäure vom Anionenaustauscher verdrängt wurde, wird dieser mit Alkali- oder Ammoniumhydroxidlösung ebenfalls zweistufig regeneriert. Dazu wird zuerst der aus der vorangegangenen Regenerierung stammende Laugeüberschuß aus Behälter 11, dann Frischlauge aus Behälter 12 über den Anionenaustauscher geleitet und mit entsalztem Was-

ser aus Behälter 9 nachgewaschen. Die als Regenerat zuerst ablaufende neutrale bzw. schwach alkalische Mineralsalzlösung wird als Abwasser der Neutralisationsanlage zugeführt. Die danach ablaufende, nur geringe Mineralsalzmengen enthaltende alkalische Regenerierlauge wird als Rücknahmelauge wieder in Behälter 11 gesammelt.
Das schwach alkalische Waschwasser dient als Verdünnungswasser für die Regenerierchemikalien.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wird am folgenden Beispiel der Herstellung einer etwa 15 gewichtsprozentigen Citronen-/Isocitronensäurelösung aus einer mechanisch gereinigten und von lipophilen Verunreinigungen befreiten Fermentationslösung näher erläutert.

Die Aufbereitungsanlage gemäß Fig. 1 enthält im Kationenaustauscherfilter 1 (Durchmesser 600 mm, zylindrische Mantelhöhe 1500 mm) 300 l eines stark sauren Kationenaustauschers (Wofatit KS 11) und im Anionenaustauscherfilter 2 (Durchmesser 250 mm, zylindrische Mantelhöhe 1800 mm) 60 l eines schwach basischen Anionenaustauschers (Wofatit AD 41). Da nach dem Schwebefestbett-Verfahren gearbeitet wird, enthalten beide Filter noch zusätzlich eine 200 mm starke Schicht eines Inertmaterials (Wofatit UD 90). Beim Schwebefestbett-Verfahren wird die Beladungslösung im Aufstrom, d. h. in der Fließrichtung von unten nach oben, über das Ionenaustauscherbett geleitet. Die Regenerierung erfolgt dagegen im Abstrom, d. h. in der Fließrichtung von oben nach unten.

Zusammensetzung der Rohproduktlösung

Dinatriumsalz der Citronen-/Isocitronensäure:	18,6 Gew.-%
Mineralsalze ($NaCl$, NH_4Cl, Na_2SO_4):	42 mval/l
pH-Wert:	5,06
Farbe:	gelb
Extinktion (Wellenlänge 365 nm, Schichtdicke 1 cm):	1,40

Der Kationen- und der Anionenaustauscherprozeß werden anhand der Figuren 2 und 3 beschrieben. Dabei finden folgende Abkürzungen Verwendung:

A	Abwasser
C	höherkonzentrierte Carbonsäure (Endprodukt)
Cv	verdünnte Carbonsäure
R_A	Rücknahmelauge Anionenaustauscher
R_K	Rücknahmesäure Kationenaustauscher
RP	Rohprodukt
RS	höherkonzentrierte Rohsäure
RSv	verdünnte Rohsäure
V_A	Verdrängungslösung Anionenaustauscher
V_K	Verdrängungslösung Kationenaustauscher
VT	Volumenteil
W	Wasser
WW_A	Waschwasser Anionenaustauscher
WW_K	Waschwasser Kationenaustauscher

Die obere Spalte gibt jeweils die einzelnen Zulauffraktionen wider, die untere Spalte die im Ablauf erhaltenen Fraktionen. Zu- und Ablauffraktionen sind um etwa 0,3 VT verschoben, bedingt durch das im Zwischenkornvolumen der Ionenaustauscher enthaltene Flüssigkeitsvolumen. Die in den Diagrammen angegebenen Konzentrationsangaben beziehen sich auf die jeweilige Fraktion im Ablauf.

Etwa 0,8 VT der salzhaltigen Rohproduktlösung können über den "angefahrenen" Kationenaustauscher im Aufstrom geleitet werden, ehe der Durchbruch der Natriumionen, erkennbar am Anstieg des pH-Wertes im Ablauf, erfolgt. Bis zu diesem Zeitpunkt können etwa 0,5 VT höherkonzentrierte Rohsäure folgender Zusammensetzung im Behälter 6 aufgefangen werden:

Citronen-/Isocitronensäure:	15 Gew.-%
Mineralsäuren (HCl, H_2SO_4):	42 mval/l
pH-Wert:	1,1
Farbe:	schwach gelblich
Extinktion (Wellenlänge 365 nm, Schichtdicke 1 cm):	0,10

Der erschöpfte Kationenaustauscher wird zunächst mit 1,5 VT Wasser im Abstrom gespült, um die anhaftende Produktlösung zu verdrängen, und anschließend durch Überleiten von verdünnter Salzsäurelösung wieder in die Wasserstofform überführt (regeneriert). Zur Regenerierung werden erst 1 VT Rücknahmesäure aus der vorangegangenen Regenerierung und anschließend 1 VT frische 6 gewichtsprozentige Salzsäurelösung verwendet. Die überschüssige Salzsäure wird mit entsalztem Wasser ausgewaschen. Im Kationenaustauscherablauf erscheinen zunächst 1 VT Abwasser (hauptsächlich Natriumchlorid), danach 1 VT der zwischengelagerten Rücknahmesäure und zuletzt das schwach mineralsaure Waschwasser.

Das Anfahren erfolgt im Aufstrom mit den beim Verdrängungsschritt erhaltenen 1,8 VT Verdrängungslösung, als Ablauf werden etwa 1,5 VT verdünnte Rohsäure mit einem Gehalt an Citronen-/Isocitronensäure von etwa 5 bis 6 Gewichtsprozent erhalten. Nach Aufgabe der Verdrängungslösung wird sofort auf die Zuleitung der Rohproduktlösung umgeschaltet, und der Kationenaustauscherzyklus beginnt von neuem.

Über den in der Citrat- bzw. Isocitratform vorliegenden schwach basischen Anionenaustauscher können 12 VT höherkonzentrierte Rohsäure geleitet werden, ehe der Chloridionendurchbruch erfolgt. Bis zu diesem Zeitpunkt können 11,5 VT des Endproduktes reine höherkonzentrierte Citronen-/Isocitronensäure folgender Zusammensetzung in den Endproduktbehälter 10 gefahren werden:

Citronen-/Isocitronensäure:	15 Gew.-%
Mineralsalzgehalt (NaCl):	0,02 Gew.-%
Farbe:	farblos
Extinktion (Wellenlänge 365 nm, Schichtdicke 1 cm):	0,02

Durch Spülen mit 1,2 VT einer 6 gewichtsprozentigen Salzsäurelösung im Aufstrom wird die sowohl physikalisch als auch chemisch gebundene Carbonsäure vom Anionenaustauscher verdrängt. Die Verdrängungslösung (etwa 16 Gewichtsprozent Citronen-/Isocitronensäure und 0,3 Gewichtsprozent HCl enthaltend) wird zurück in den Behälter für die höherkonzentrierte Rohsäure geführt.

Zur Absenkung des Anionenaustauscherbettes und zur Entfernung der Hauptmenge der anhaftenden Salzsäure wird mit 0,5 VT härtefreiem Wasser im Abstrom gespült.

Die anschließende Regenerierung erfolgt erst mit 1 VT Rücknahmelauge aus der vorangegangenen Regenerierung und anschließend mit 1 VT frisch angesetzter 4 gewichtsprozentiger Natronlauge. Die überschüssige Natronlauge wird mit entsalztem Wasser ausgewaschen. Der zunächst ablaufende, hauptsächlich Natriumchlorid und Natriumsulfat enthaltende Regenerierablauf wird dem Abwassersammelbecken zur Neutralisation zugeleitet, anschließend werden 1 VT der zwischenzulagernden Rücknahmelauge und zuletzt 3,3 VT schwach alkalisches Waschwasser erhalten.

Das Überführen des in der Basenform vorliegenden Anionenaustauschers erfolgt durch Überleiten von 4,1 VT verdünnter Rohcarbonsäure im Aufstrom. Im Ablauf werden 3,8 VT entsalztes Wasser erhalten.

Sobald im Ablauf die Citronen-/Isocitronensäure nachweisbar ist, erkennbar an der Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit und dem Absinken des pH-Wertes, wird der Zulauf auf höherkonzentrierte Rohcarbonsäure umgeschaltet. Nach dem Auffangen von 0,5 VT einer Überlappungsfraktion verdünnter, reiner Citronen-/Isocitronensäure, die in Behälter 5 zurückgeführt wird, kann im Ablauf wieder das Endprodukt erhalten werden.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung aliphatischer Carbonsäuren, wie Citronen-, Isocitronen-, Milch-, Itacon-, Fumar- und Brenztraubensäure, mit einer Konzentration von 10 bis 20 Gew.-% aus ihren von mechanischen und lipophilen Verunreinigungen befreiten Salzlösungen, die Metall- oder Ammoniumsalze von Mineralsäuren in Konzentrationen von 0 bis zu 5 Gew.-% enthalten, gekennzeichnet dadurch, daß die Aufbereitung in drei Stufen vorgenommen wird, wobei in der ersten Stufe die Salzlösung mit einem Kationenaustauscher in der Wasserstofform, in der zweiten Stufe die erhaltenen Rohsäurefraktionen mit geringerer Carbonsäurekonzentration mit einem Anionenaustauscher in der Basen- oder Hydroxylionenform und in der dritten Stufe die erhaltenen Rohsäurefraktionen höherer Carbonsäurekonzentration mit dem in der zweiten Stufe in die Carbonsäureform überführten Anionenaustauscher in Kontakt gebracht werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß nach Erschöpfen der Ionenaustauscher der Kationenaustauscher mit Wasser, der Anionenaustauscher mit starker Säure gespült und die erhaltenen carbonsäurehaltigen Verdrängungslösungen in den Prozeß zurückgeführt werden.

3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als Kationenaustauscher stark saure Kationenaustauscher und als Anionenaustauscher sowohl schwach als auch stark basische Anionenaustauscher mit primären, sekundären, tertiären oder quaternären Ammoniumgruppen verwendet werden.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

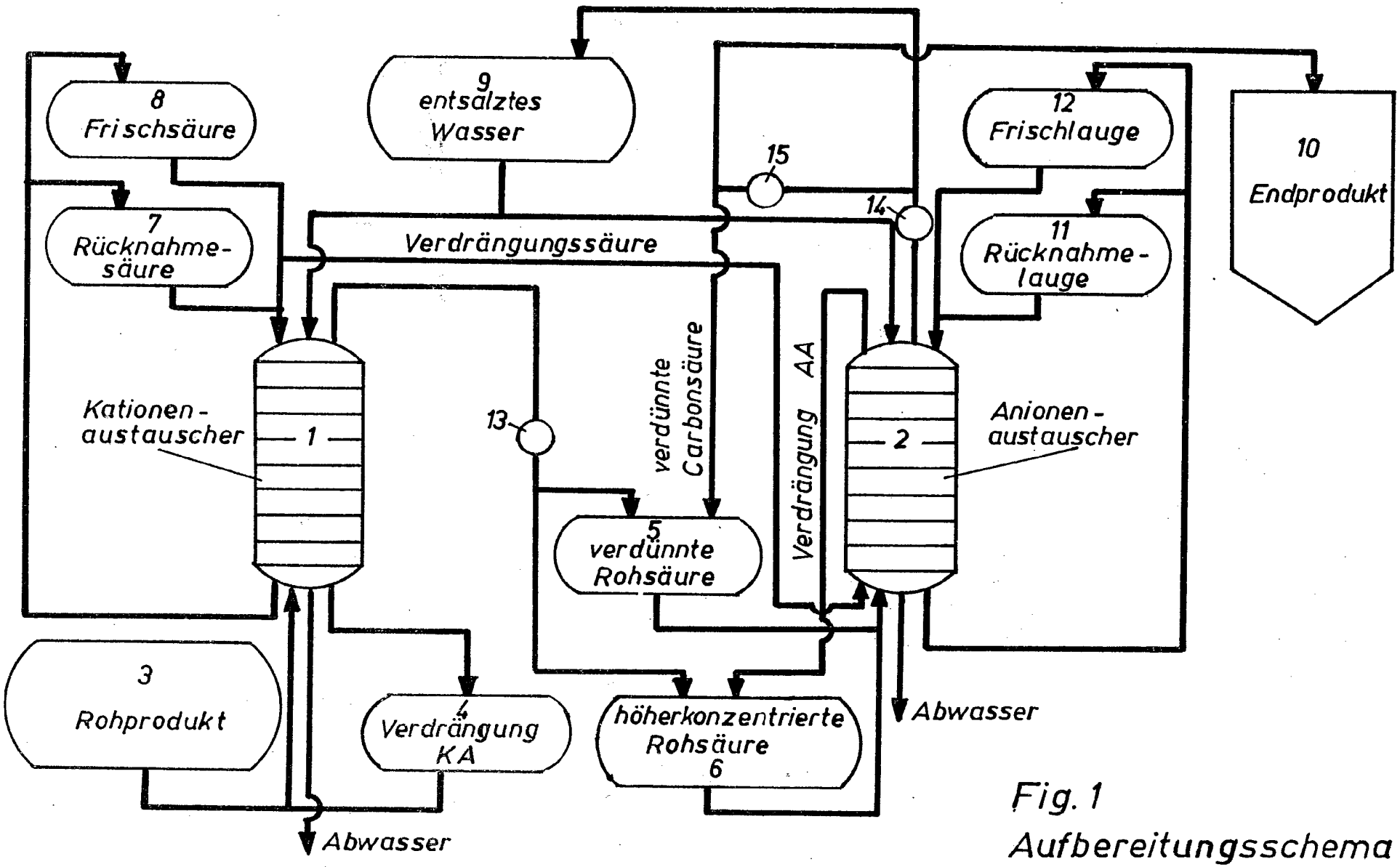


Fig. 1
Aufbereitungsschema

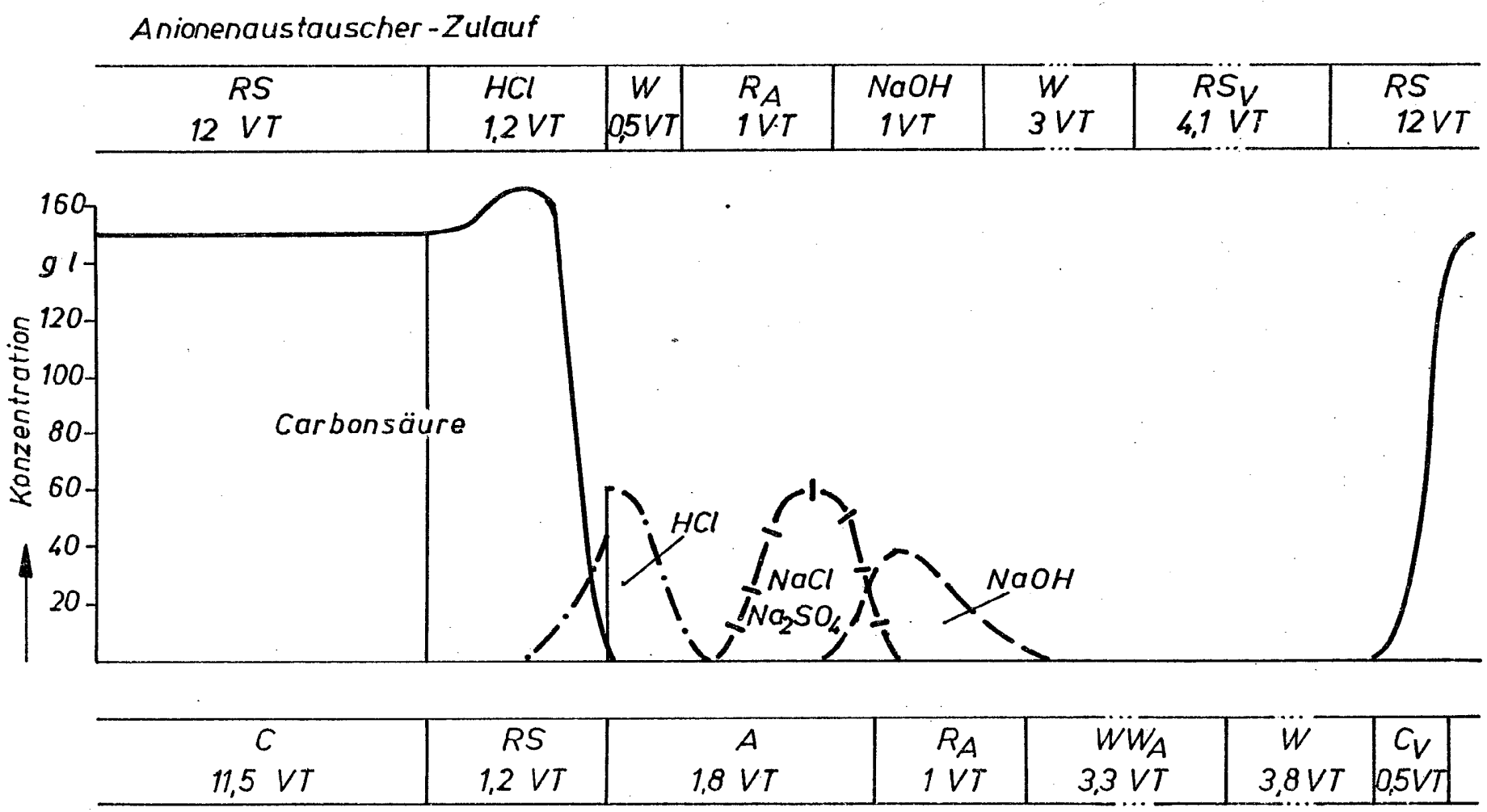


Fig.3 Schematische Darstellung des Anionenaustauschprozesses

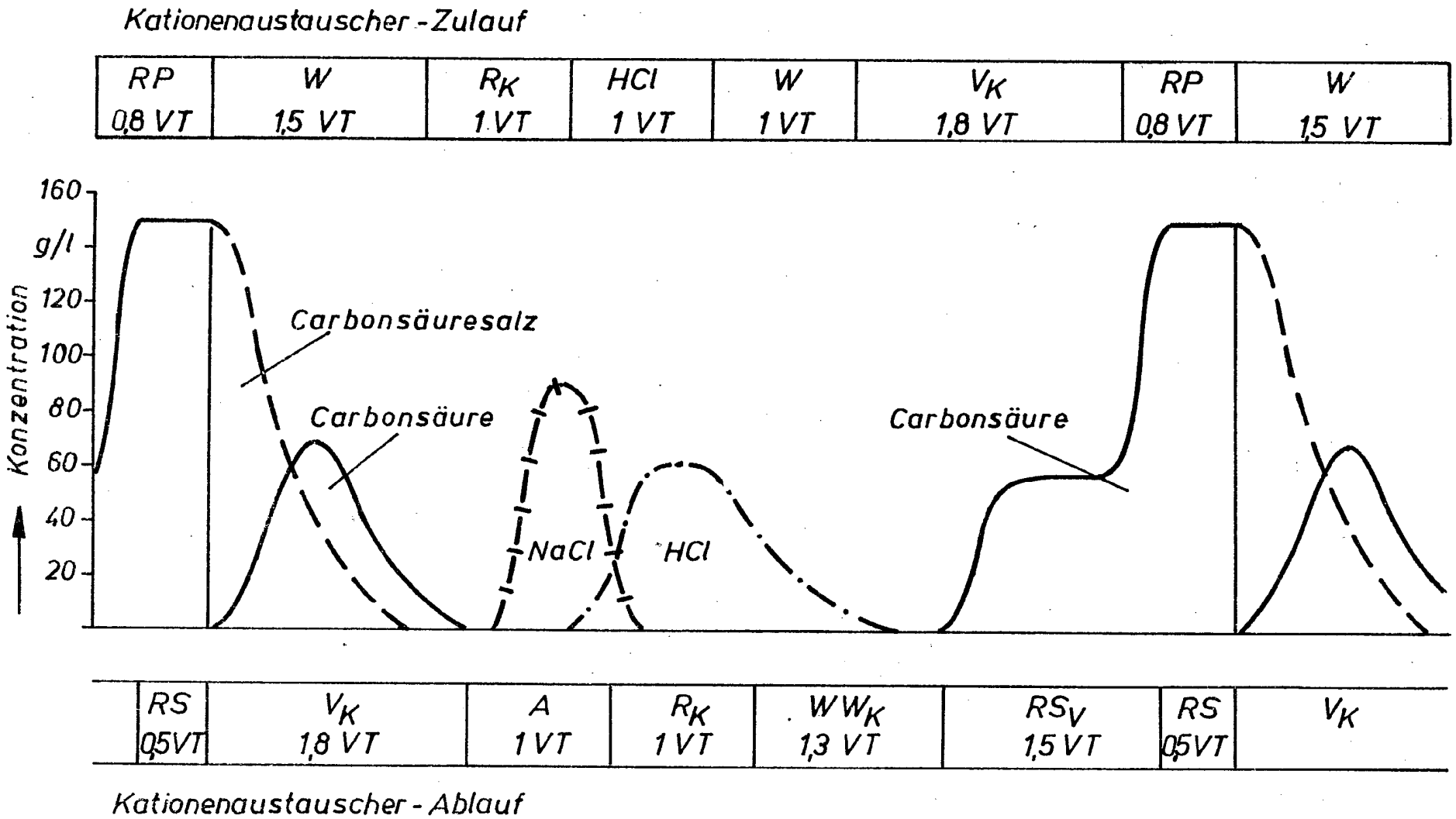


Fig.2 Schematische Darstellung des Kationenaustauschprozesses