

PATENTE DE INVENCION

Cas. 205 HB-65/208

274787



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de decoloración y de purificación de soluciones impuras de ácidos orgánicos".

---

*Solicitante:* LES USINES DÉMELLE, entidad francesa, domiciliada en Saint Léger-les-Melle- Deux Sèvres, Francia.

---

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de decoloración y de purificación de soluciones impuras de ácidos orgánicos, más especialmente de soluciones industriales impuras de estos ácidos obtenidas por fermentación, con empleo de compensadores de cationes.

5.



Se sabe que las soluciones de ácidos orgánicos obtenidas por fermentación de materias primas azucaradas (hidrolisatos de materias amiláceas, melazas, etc...), contienen cationes metálicos (por ejemplo, calcio, hierro), y están, además, manchadas con ácidos aminados, particularmente ácido glutámico) y con impurezas colorantes que las confieren un color indeseable.

5.

Los métodos habitualmente utilizados para aislar los ácidos orgánicos deseados, a partir de estas soluciones brutas consisten:

10.

- ya sea en hacer cristalizar directamente el ácido o sus sales en la solución bruta, operación evidentemente perjudicada por la presencia de las impurezas mencionadas;

15.

- ya sea en desplazar el ácido de sus sales (previamente separadas de la solución bruta, por ejemplo, por precipitación de la sal cálcica insoluble) por medio de un ácido fuerte (ácido sulfúrico para precipitar el sulfato de calcio): en este caso, la nueva solución de

20.

ácido producida por este desplazamiento se mancha con las impurezas de la misma naturaleza que las de la solución bruta:

25.

- ya sea en extraer el ácido de su solución bruta por medio de un disolvente orgánico poco soluble en el agua (por ejemplo, butanoles) que suministran un extracto del que se recupera el ácido por lavado con agua; la solución acuosa de ácido resultante se mancha igualmente por las mismas impurezas.

30.



- Se ha propuesto, para purificar soluciones impuras de ácido láctico, ponerlas en contacto, primero, con carbón absorbente, que fija las impurezas coloreadas, y después con una resina compensadora de cationes, en forma
5. ácida, que fija los cationes metálicos y los ácidos aminados. Se opera haciendo pasar el líquido a tratar a través de una serie de tubos cargados de un negro decolorante (carbón absorbente,) conveniente y después a través de una serie de tubos cargados de resina compensadora de cationes.
10. La presente invención está basada en el descubrimiento insospechado de que las impurezas colorantes presentes en las soluciones de ácidos orgánicos mencionadas anteriormente se fijan por los compensadores de cationes particularmente los compensadores de grupos activos ácidos
15. fuertes.
- De ahora en adelante, según la presente invención, para purificar las soluciones de ácidos orgánicos carboxílicos no aminados que contienen impurezas colorantes, en particular soluciones brutas de dichos ácidos orgánicos
20. producidos por fermentación, se les trata por un compensador de cationes que posee grupos activos ácidos fuertes. Este compensador permite eliminar de la solución, al mismo tiempo que las impurezas colorantes, los ácidos aminados y los cationes metálicos, lo cual economiza una operación de
25. purificación por comparación con el procedimiento conocido que consiste en tratar la solución impura primero con carbono decolorante y luego con un compensador de cationes.
- El procedimiento se aplica más particularmente a la purificación de los ácidos orgánicos producidos por
30. fermentación, por ejemplo, los ácidos cítrico, itacónico,



láctico, glucónico, etc... o también ácidos orgánicos extraídos de substancias naturales.

Los compensadores de cationes apropiados o convenientes para la ejecución del presente invento son, de una manera general, todos aquellos que llevan grupos activos ácidos fuertes, y más especialmente las resinas compensadoras de cationes del tipo sulfónico, fosfórico o fosfónico.

Se utilizan de preferencia, los compensadores de cationes con grupos sulfónicos, y más particularmente, las resinas sulfónicas poliestirénicas, es decir, cuya base resinosa que lleva los grupos sulfónico está constituida por un producto de polimerización del estireno o por un producto de copolimerización del estireno con un monomero copolimerizable, convenientemente, del tipo vinílico, tal como el divinilbenceno. También se pueden utilizar resinas fenólicas, sulfónicas (más particularmente resinas fenólicas metilenosulfónicas) o también compensadores del tipo de los lignitos sulfonados. Pueden igualmente utilizarse compensadores que posean, en lugar de grupos sulfónicos, grupos fosfóricos o fosfónicos.

La operación se ejecuta, de preferencia, en caliente, más particularmente a una temperatura superior a 60°, de preferencia superior a 70° y que puede alcanzar hasta 100° y aún más. El tiempo de contacto es, de preferencia, de 5 a 30 minutos.

Cuando el compensador ha perdido su eficacia, se le reactiva, según la invención, por medio de una solución alcalina (sosa, amoníaco, etc...) de preferencia caliente (por ejemplo 70 a 95°), que elue las materias



- fijadas por el compensador y determinadas de las cuales constituyen productos de valor que se pueden recuperar; el tiempo de contacto, para esta operación de reactivación, es de preferencia, de 10 a 30 minutos. El compensador se
5. vuelve a poner después en estado ácido fuerte por medio de una solución de ácido mineral fuerte.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran diferentes modos de poner en práctica el procedimiento objeto de la presente invención.

10.

Ejemplo 1

- Se parte de una solución acuosa de ácido cítrico a 15% de ácido, obtenida por extracción, por medio de un disolvente orgánico, del ácido cítrico de un mosto de melazas de remolachas que hayan sufrido la fermentación
15. cítrica, luego contra-extracción, por medio de agua, de la solución de ácido cítrico en el disolvente orgánico; se hace pasar esta solución a través de un lecho de compensador de cationes del tipo sulfónico (compensador C 40 P de Phillips & Pain et Vermorel) en forma "hidrógeno", a una
20. temperatura de 70°, siendo el tiempo de contacto de la solución con el compensador de alrededor de 10 minutos.

La coloración de las muestras indicadas en el cuadro que se indica a continuación está medida con el colorímetro Lovibond con célula de 0,5 pulgada.



374737

ácido sulfúrico al 5%.

- En el eluado recogido a partir de  $\text{pH} = 2,5$ , se han podido caracterizar los ácidos glutámico y aspártico y la leucina. Se agrupan las fracciones de eluado de  $\text{pH}$  inferior a 7 y que representan 1,5 volumen; se ajusta a 3,2 el  $\text{pH}$  de esta mezcla mediante adición de ácido sulfúrico, y luego se concentra el líquido para elevar a 0,5 mole por litro la proporción en ácidos aminados, que es de 0,10 a 0,15 mole por litro. Se enfría entonces el líquido y se le mantiene frío durante 6 horas para dejar cristalizar el ácido glutámico, que representa alrededor del 60% de las moléculas de ácidos aminados presentes en dicho líquido.
5. Se ajusta a 3,2 el  $\text{pH}$  de esta mezcla mediante adición de ácido sulfúrico, y luego se concentra el líquido para elevar a 0,5 mole por litro la proporción en ácidos aminados, que es de 0,10 a 0,15 mole por litro. Se enfría entonces el líquido y se le mantiene frío durante 6 horas para dejar cristalizar el ácido glutámico, que representa alrededor del 60% de las moléculas de ácidos aminados presentes en dicho líquido.
10. Se enfría entonces el líquido y se le mantiene frío durante 6 horas para dejar cristalizar el ácido glutámico, que representa alrededor del 60% de las moléculas de ácidos aminados presentes en dicho líquido.

- Si los ácidos aminados son eluados a un  $\text{pH}$  inferior a 7, por el contrario, las impurezas colorantes se concentran principalmente en el eluado obtenido a un  $\text{pH}$  superior a 7.
15. Si los ácidos aminados son eluados a un  $\text{pH}$  inferior a 7, por el contrario, las impurezas colorantes se concentran principalmente en el eluado obtenido a un  $\text{pH}$  superior a 7.

#### Ejemplo 2

- Se ejecuta el procedimiento como en el ejemplo 1, con la excepción de que al principio de la operación, el compensador de cationes se utiliza en forma de "sodio" y no en forma de "hidrógeno". En estas condiciones, el paso del primer volumen de solución a purificar (es decir, de un volumen de solución a purificar igual al volumen del compensador), lleva consigo una formación substancial de citrato de sodio. Esta sal puede, a voluntad ser, o bien enviada de nuevo a la alimentación en mosto fermentado del aparato de extracción por disolvente orgánico, o ya sea aislada tal cual es si se desea recuperar el ácido cítrico en forma de citrato de sodio.
20. Se ejecuta el procedimiento como en el ejemplo 1, con la excepción de que al principio de la operación, el compensador de cationes se utiliza en forma de "sodio" y no en forma de "hidrógeno". En estas condiciones, el paso del primer volumen de solución a purificar (es decir, de un volumen de solución a purificar igual al volumen del compensador), lleva consigo una formación substancial de citrato de sodio. Esta sal puede, a voluntad ser, o bien enviada de nuevo a la alimentación en mosto fermentado del aparato de extracción por disolvente orgánico, o ya sea aislada tal cual es si se desea recuperar el ácido cítrico en forma de citrato de sodio.
25. Esta sal puede, a voluntad ser, o bien enviada de nuevo a la alimentación en mosto fermentado del aparato de extracción por disolvente orgánico, o ya sea aislada tal cual es si se desea recuperar el ácido cítrico en forma de citrato de sodio.
30. Esta sal puede, a voluntad ser, o bien enviada de nuevo a la alimentación en mosto fermentado del aparato de extracción por disolvente orgánico, o ya sea aislada tal cual es si se desea recuperar el ácido cítrico en forma de citrato de sodio.

274787



Después del paso de un volumen alrededor, de solución a tratar, la decoloración se prosigue exactamente como en el ejemplo 1 y la serie de operaciones es la misma.

Ejemplo 3

5. Una solución bruta de ácido itacónico resultante de la fermentación de sacarosa bruta por *Aspergillus terrosus* se desprovée primeramente del micelio del enmohecimiento por filtración. Se hace pasar después la solución filtrada a 70°, a través de un lecho de compensador de cationes del tipo sulfónico (Zeocarb F de Degrémont et ACFI), siendo el tiempo de contacto de alrededor de 10 minutos. La coloración de la solución antes del tratamiento, medida con el colorímetro Lovibond con celula de 6 pulgadas es de 6 J. La media de coloración de los 30 primeros volúmenes pasados a través del compensador es de 0,5 J solamente.

La cristalización de la solución así decolorada, después de concentración y enfriamiento, suministra cristales de ácidos itacónico perfectamente incoloros.

20. La elución y la regeneración del compensador utilizado se efectúan como en el ejemplo 1.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que la disposición anteriormente indicada es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Francia con fecha 27 de febrero de 1961, núm. 853.987, acogiéndose, por lo tanto, a los
- 30.



- beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención en España por veinte años de "PROCEDIMIENTO DE DECOLORACION Y DE PURIFICACION DE SOLUCIONES IMPURAS DE ACIDOS ORGANICOS"
5. caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento de decoloración y de purificación de soluciones impuras de ácidos orgánicos carboxílicos no aminados que contienen impurezas colorantes, en particular de soluciones brutas de dichos ácidos orgánicos producidos por fermentación, caracterizándose dicho procedimiento por el hecho de que se tratan estas soluciones con un compensador de cationes que posean grupos activos ácidos fuertes.
- 10.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se utilizan como compensadores de cationes, resinas del tipo sulfónico, fosfórico o fosfónico.
- 15.
- 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque se hace pasar la solución a tratar a través de un lecho de compensador de cationes.
- 20.
- 4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se opera a una temperatura superior a 60ª.
- 25.
- 5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el tiempo de contacto es de 5 a 30 minutos.
- 30.
- 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se reactiva el compensador utilizado, por elución con una



solución alcalina, de preferencia caliente, después se le vuelve a poner en estado ácido fuerte por medio de una solución de ácido mineral fuerte.

5. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 6<sup>a</sup> caracterizado porque se trata la solución que haya servido para la elución, con objeto de recuperar los productos de valor que la misma contiene.

10. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento de decoloración y de purificación de soluciones impuras de ácidos orgánicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1912

LES USINES DÉMELLE,

A. GILLES, ACIDE S. MOUPEL

R. P.