

321045 22



PATENTE DE INVENCION.

Your Order No. FA/27056-

P.D. File 5400-992.

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento de producción de ácido
malico"

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 61, Broadway, New York 6, New York, -
EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con la fabri-
cación de ácido málico a partir de ácido maleico.

El ácido málico se utiliza en cantidades
crecientes como agente aromatizante y como acidu-
5. lante en composiciones destinadas a consumo humano.



Como tal, la calidad del ácido málico es de primordial importancia.

Es bien conocida la preparación del ácido málico (en la forma d,l) calentando soluciones acuosas de ácido maleico a elevadas temperaturas y a presión superatmosférica. El procedimiento se supone que implica isomerización de ácido maleico a ácido fumárico e hidratación de este último a ácido málico.

10. En los procedimientos conocidos de este tipo, se requiere anhídrido o ácido maleico puro como material inicial a fin de obtener un producto puro. Como es bien sabido, estos materiales iniciales se producen comercialmente mediante la oxidación catalítica en fase vapor de adecuados compuestos orgánicos, tales como benceno, buteno, furano, furfural y similares. Este procedimiento implica generalmente la condensación parcial de anhídrido maleico de los gases convertidores, que seguidamente son depurados con agua u otras soluciones acuosas para separar de ellos valores residuales de ácido maleico. También se separan varios materiales subproductos, tales como quinonas y otros productos de oxidación parcial. La resultante solución oscura de ácido maleico representa un material inicial potencialmente mas económico para el ácido málico que el anhídrido maleico. Sin embargo, debido a la presencia de los contaminadores anteriormente mencionados, la directa conversión de esta solución de ácido maleico a ácido málico tiene por resultado un producto que es de pobre calidad y de purificación difícil y costosa. Diversos métodos, entre los que se
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



incluye el tratamiento con carbono activado, son solo parcialmente satisfactorios o demasiado costosos.

- La presente invención da la posibilidad de producir ácido málico de excelente calidad de manera eficaz y económica a partir de soluciones acuosas de
5. ácido maleico obtenidas por disolución en agua de gases convertidores efluentes resultantes de la oxidación catalítica en fase vapor de compuestos orgánicos, envejeciendo la resultante solución en presencia de
10. oxígeno o un gas que lo contenga, generalmente aire, a una temperatura de 40°C por lo menos y durante 2 horas por lo menos, separando las impurezas sólidas que precipitan de la solución envejecida y calentando la resultante solución en un sistema cerrado bajo presión
15. superatmosférica, para convertir el ácido maleico en ácido málico.

- Mediante el procedimiento de la presente invención, puede producirse ácido málico de excelente calidad a partir de la solución acuosa cruda de ácido
20. maleico sin el aislamiento y purificación intermedios, costosos, del ácido maleico.

- El envejecimiento de la solución cruda de
25. ácido maleico puede efectuarse dentro de una amplia gama de temperaturas, es decir desde 40°C hasta el punto de ebullición de la solución, y durante tiempos que pueden prolongarse desde dos horas por lo menos, a 40°C, hasta periodos relativamente cortos a temperaturas mas elevadas. El tiempo mínimo requerido para efectuar una fusión sustancialmente completa de
30. las impurezas principales varía inversamente con la



temperatura de esta operación de envejecimiento. -

Nosotros preferimos realizar esta operación a una -

temperatura del orden de 50 a 80°C y especialmente a

unos 70°C, durante un periodo de tiempo comprendido

5. entre 3 y 6 aproximadamente y entre 4 y 5 horas preferiblemente.

El procedimiento de envejecimiento requiere, para ser efectivo, la presencia de oxígeno, convenientemente como aire. La cantidad de aire, según hemos

10. observado, puede variar dentro de una considerable gama.

Así, el burbujeo de aire a través de la solución cruda de ácido maleico mientras se mantiene dicha solución a 40°C ó mas, es muy eficaz. Sin embargo, la

15. solución cruda y sin envejecer de ácido maleico contiene, o absorberá al reposar a unos 40°C ó mas, suficiente aire para resultar eficaz en el envejecimiento.

Como es evidente, las soluciones crudas variarán considerablemente en cuanto a su contenido en impurezas y por consiguiente el grado de eficacia del procedimiento de envejecimiento variará con el tiempo y

20. temperatura, así como con la cantidad de impurezas. En otras palabras, cuanto menor sea la cantidad de impurezas que contenga la solución, tanto mas suaves serán las condiciones requeridas.

Sorprendentemente, hemos descubierto que el tiempo requerido para efectuar un

25. grado notable de envejecimiento cuando la solución cruda se mantiene a temperaturas ambientes, es tan prolongado que resulta impracticable, mientras que

los ritmos de las reacciones implicadas en el procedimiento de envejecimiento aumentan rápidamente al in-

- 30.



crementarse la temperatura. Este ritmo o ritmos de reacción alcanzan unos valores prácticos a unos 40°C.

5. La solución contiene después del procedimiento de envejecimiento material insoluble que puede separarse por cualquier medio conveniente, como filtración, centrifugación y similares.

10. El filtrado clarificado se trata preferiblemente luego con carbón vegetal decolorante de la manera convencional.

15. Es muy conveniente y por lo tanto especialmente preferido combinar la operación de envejecimiento y el tratamiento con carbón vegetal pasando la solución cruda de ácido maleico a través de una torre de absorción de carbono mantenida aproximadamente a 70°C, a un ritmo tal que el tiempo de permanencia de la solución de ácido maleico en la torre de carbono sea de 4 a 5 horas aproximadamente. Como variante, el carbono puede añadirse a la solución caliente de ácido maleico (aproximadamente a 70°C) y dejarse en contacto con dicha solución, preferiblemente con agitación intermitente para mantener al carbono suspendido en la solución, filtrándose seguidamente el carbono de la solución envejecida.

20. La conversión de la solución de ácido maleico envejecida a ácido málico puede efectuarse de manera conocida, ya sea por carga o de modo continuo. En un procedimiento típico por cargas, la solución acuosa envejecida de ácido maleico, a la que se añade preferiblemente ácido fumárico, se calienta

25.

30.

22 DIC



- en un reactor cerrado a una temperatura superior a 160°C. aproximadamente y preferiblemente entre 180 y 200°C, a presión superatmosférica, preferiblemente de 13,3 a 17,5 kg/cm². aproximadamente, y durante un periodo de 2 horas por lo menos, y preferiblemente de 3 a 5 horas aproximadamente. Luego se enfría la mezcla de reacción a una adecuada temperatura inferior para cristalizar y separar la mayor parte del ácido fumárico de los ácidos maleico y málico mas solubles. Los cristales de ácido fumárico - son separados de cualquier manera conveniente, como por filtración o centrifugación, concentrándose el filtrado que contiene al ácido málico para efectuar la separación de ácido málico de manera conocida. -
5. El licor madre de la separación del ácido fumárico puede tratarse con resinas de cambio iónico para separar iones metálicos indeseables, si se encuentran presentes antes del aislamiento del ácido málico.
10. Debido a la naturaleza corrosiva de la solución acuosa de ácido maleico, el equipo expuesto a la misma, y especialmente el reactor donde se efectúa la conversión a ácido málico, se construirá de materiales resistentes a los ácidos. Preferiblemente, se empleará un equipo fabricado, en su totalidad o en parte, con un metal del grupo consistente en titanio, zirconio y tantalio, como se expone en la solicitud copendiente número (folio A/3474, - correspondiente a la solicitud estadounidense número 404.166).
15. El procedimiento puede efectuarse también
- 20.
- 25.
- 30.

32



- de modo continuo. En un procedimiento típico, el ácido maleico acuoso crudo, que contiene aproximadamente del 30 al 50% en peso de ácido maleico, es simultáneamente envejecido, tratado con carbono y clarificado fluyendo la solución ascendentemente por una torre de acero revestido de caucho y mantenida a 70°C aproximadamente. La solución fluye a contracorriente con una capa móvil de carbono activado que es continuamente descargado del fondo de la torre.
5. El ritmo de flujo de la solución de ácido maleico se ajusta para establecer un tiempo de permanencia de 4 horas aproximadamente. Seguidamente, la solución de ácido maleico tratada con carbono y envejecida se mezcla con cristales de ácido fumárico obtenidos de una operación anterior y se introduce continuamente la suspensión caliente (70°C) en un reactor mantenido a 175-185°C y a una presión de 15 kg por cm² aproximadamente. La mezcla de ácido maleico y ácido fumárico se introduce a un ritmo tal que se establezca un tiempo de permanencia de 3 a 4 horas aproximadamente, fluyendo al exterior del reactor a un recipiente cristalizador, donde se enfría a 25-50°C aproximadamente. Se filtra la suspensión para separar ácido fumárico. El licor madre puede concentrarse adicionalmente para recuperar ácido málico del mismo. El ácido málico puede recristalizarse a partir de agua para obtener un producto adecuado para su empleo en composiciones comestibles.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, siendo los ejemplos 1 y 2 comparativos, no de

30.

32115

22 U. S. 1965

acuerdo con la invención. Las partes y porcentajes son en peso y las temperaturas en $^{\circ}\text{C}$.



EJEMPLO 1. (Control)

Se introdujo en una torre

5. carbono activado (2,5 cm de diámetro interno por 685 cm de altura), a temperatura ambiente y a razón de 750 partes en volumen por hora, ácido maleico acuoso obtenido por depuración de la corriente gaseosa efluente de una oxidación catalítica en fase vapor de benceno, que contenía un 39,2 % de ácido maleico. La solución tratada con carbono, que salía de la torre, se introdujo a razón de 661 partes en volumen por hora -
10. en el primero de 3 reactores de titanio, mantenido cada uno de ellos a 185° y bajo 15 kg por cm^2 de presión de nitrógeno. La solución de ácido maleico circuló mediante flujo de tapón a través de los 3 reactores, que estaban conectados por medio de tuberías de flujo superiores. El ritmo de flujo fué tal que se estableciese unos tiempos de permanencia aproximados de
20. 2,5, 1,6 y 0,84 horas, respectivamente, en los tres reactores conectados. El tiempo de permanencia total aproximado fué de 4,94 horas. Pasó un total de 19.830 partes en volumen de solución que contenían 7.580 partes de ácido maleico, a través del sistema en 30 horas.
- 25.

La resultante solución que emanó del último reactor se coloreó en un pardo muy oscuro. Se enfrió la solución a 40°C aproximadamente, separándose un ácido fumárico pardo chocolate oscuro de esta solución. Después de la separación del ácido fumárico -

- 30.



cristalizado, el licor madre tenía también un color pardo oscuro. Mediante concentración de este licor madre, se obtuvo ácido málico de color pardusco.

EJEMPLO 2. (Control)

5. De manera sustancialmente igual a la descrita en el ejemplo 1 anterior, se convirtieron 4.090 partes del ácido maleico acuoso crudo, que contenían un 39,8 % de ácido maleico, en ácidos fumárico y málico, que se introdujeron en los convertidores a razón de 648 partes en volumen por hora. Esta operación invirtió 16 horas. El licor de alimentación del ácido maleico crudo se mantuvo a 60° durante 48 horas mientras se burbujeaba una lenta corriente de nitrógeno a través del licor antes de su entrada en la torre de tratamiento con carbono, que se mantuvo a temperatura ambiente. El licor que emanó del tren de reactores, era de color pardo muy oscuro. El ácido fumárico obtenido era también de color pardo oscuro. El ácido málico obtenido del licor madre era también de color pardo.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 3.

- De manera sustancialmente igual a la descrita en el ejemplo 2 anterior, se convirtieron 26.800 partes en volumen de ácido maleico acuoso crudo, que contenían un 40,2 % de ácido maleico, a razón de 724 partes en volumen por hora (tiempo de permanencia de 1,24 horas en cada reactor), en una mezcla de ácidos fumárico y málico. La solución de alimentación de ácido maleico crudo se envejeció primeramente reposando durante 24 horas a 70°C, mientras se burbujeaba -
- 25.
- 30.

37
22



una lenta corriente de aire a través de la solución. Luego se filtró la mezcla y se pasó a través de la torre de carbono a temperatura ambiente. El licor que emanó del último reactor era de color canela claro y depositó un ácido fumárico blanco sucio. El licor madre era de color ambar claro y dió al concentrarse un ácido málico casi incoloro, que fué facil y eficientemente purificado a un ácido málico blanco de grado alimenticio.

5.

10.

EJEMPLO 4.

Siguiendo sustancialmente el mismo procedimiento descrito en el anterior ejemplo 3, con la excepción de que la solución cruda de ácido maleico fué envejecida solo durante 6 horas en lugar de 24, a 70°, resultó un ácido fumárico de color claro y también un ácido málico crudo de elevada calidad.

15.

EJEMPLO 5.

En este ejemplo, se combinaron las operaciones de envejecimiento y tratamiento con carbono.

20.

El ácido maleico acuoso crudo se pasó a través de la torre de carbono, mantenida a 70°, a razón de 750 partes en volumen por hora. Esto corresponde a un tiempo de permanencia medio de 4,5 horas. La solución envejecida se pasó luego a través del tren de reactores sustancialmente como se describe en los anteriores ejemplos, para producir un licor pardo muy claro, del que se separaron los ácidos fumárico y málico crudos de elevada calidad.

25.

EJEMPLO 6.

30.

La repetición del procedimiento del ejem



5. plo 5, pero efectuándose las combinadas operaciones de envejecimiento y tratamiento con carbono a 58-60º en lugar de a 70º, tuvo por resultado un licor producto de color pardo claro a la salida del tren de reactores. De este licor se obtuvieron ácidos fumárico y málico de buena calidad.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de A. con fecha 30 de Diciembre de 1.964 bajo el número 422.426 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita -
15. Patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento de producción de ácido málico", caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

25. 1ª.- "Procedimiento de producción de ácido málico" mediante calentamiento a presión super-atmosférica, en un sistema cerrado, de una solución acuosa de ácido maleico obtenida por disolución en agua de gases convertidores que contienen ácido maleico obtenido mediante la oxidación catalítica en fase vapor de un compuesto orgánico, caracterizado
30. porque se envejece la solución en contacto con oxí-



geno o un gas que lo contenga, a una temperatura de 40°C. por lo menos y durante 2 horas por lo menos, a continuación se separa las impurezas sólidas de la solución envejecida y se calienta la solución de la que han sido separadas las impurezas sólidas a presión superatmosférica en un sistema cerrado, para convertir el ácido maleico en ácido málico.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución se envejece a 50-80°C durante 3 a 6 horas.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la solución se envejece a 70°C. aproximadamente, durante 4 a 5 horas.

15. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la solución se trata con carbón vegetal decolorante durante la operación de envejecimiento o después de la misma, pero antes de la operación de calentamiento.

20. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la solución contiene del 30 al 50 % en peso de ácido maleico.

25. 6ª.- "Procedimiento de producción de ácido málico"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

- 13 -

321045



Esta memoria consta de trece copias escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 DIC 1965

Allied Chemical Corporation,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado F. Hernández Ruiz