



343215

20

PATENTE DE INVENCION

Folio 11039.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ACIDO
MALICO".

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

Este invento se refiere a la
purificación del ácido málico y, especialmente,
a la preparación de ácido málico, practicamente
libre de ácidos maleico y/o fumárico.

5.

El ácido málico es un acidulan



te muy deseable para los alimentos, a causa de su elevada solubilidad en el agua, su suave gusto acre y sus cualidades poco corrientes de mezcla con los gustos y de fijación de sabores. Sin embargo, cuando el ácido málico se prepara por el procedimiento corriente y económico de hidratación del ácido maleico y/o fumárico, está siempre contaminado por algo de ácido maleico. Este compuesto es muy tóxico para los animales de sangre caliente y, consiguientemente, su presencia, incluso en pequeñas cantidades es recusable en productos destinados al consumo humano.

El ácido málico preparado de este modo, está también contaminado, generalmente, por ácido fumárico, que puede tener un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas de aquel, especialmente su solubilidad.

La hidratación del ácido maleico a ácido d,l-málico, se cree que se realiza, a la vez, por la conversión directa de aquel en ácido málico y, de modo escalonado, por la isomerización del primero en ácido fumárico, seguida por la hidratación de éste en ácido málico. Estas reacciones se realizan generalmente en medio acuoso, a temperaturas superiores a 150°C y a presiones superatmosféricas, por encima de 10 atmósferas. El producto de estas reacciones es una mezcla equilibrada de ácidos maleico, fumárico y málico. La mayor parte de este último, puede separarse del ácido málico bruto por cristalización, en vista de la solubilidad relativamente reducida del ácido fumárico en medios acuosos. Sin embargo, la eliminación



5. completa del ácido fumárico se complica por su apreciable solubilidad en soluciones acuosas concentradas de ácido málico, especialmente a la temperatura ambiente y superiores, y también por la naturaleza reversible de la hidratación del ácido fumárico. Aunque esta última complicación no adquiere gran importancia a temperaturas inferiores a unos 70°C, precisa la aplicación de un control eficiente durante la evaporación de las soluciones concentradas de ácido málico, antes de aislar de las mismas el ácido málico puro.

10. La mezcla de ácido málico bruto, contiene también alrededor de 2 a 3% de ácido maleico que, como antes se indicó, es preciso separar si el ácido málico ha de utilizarse como aditivo en productos alimenticios. El ácido maleico es relativamente soluble en agua y, por tanto, es difícil de separar de la mezcla de ácido málico bruto, no separándolo por completo ni tan solo por la cristalización cuidadosa.

15. Los métodos anteriormente aplicados para la purificación del ácido málico, son generalmente pesados y costosos, y comúnmente implican pérdidas del ácido málico deseado. En un procedimiento, el ácido málico se separa de pequeñas cantidades de ácidos fumárico y maleico, convirtiendo los ácidos en sus sales cálcicas. El malato cálcico precipita y se filtra del licor madre que contiene la mayor parte, si no todos, los ácidos fumárico y maleico, así como una proporción no despreciable del ácido málico (alrededor del 15 al 20%). Luego el malato cálcico se digiere con ácido sulfúrico y después de separar el sulfato cálcico.

20.

25.

30.



5. co sólido y el exceso de iones sulfato, por adición de carbonato bórico y ácido oxálico, el ácido málico se recupera por evaporación y cristalización del licor madre. Como se observa, este procedimiento de purificación es lento, costoso, y solo moderadamente eficaz.

10. El objeto principal de este invento es proporcionar una composición de ácido málico exenta de ácidos tóxicos y dotada de buenas características físicas y excelentes cualidades de sabor, cuando se utilice como acidulante para productos alimenticios.

15. En un aspecto, este invento consiste en composiciones que contengan una proporción elevada de ácido málico, una pequeña proporción de ácido succínico y menos del 0,03% de ácidos insaturados (o sea, ácidos maleico y fumárico); estas composiciones se observa que poseen excelentes características para usarse como acidulantes para productos alimenticios.

20. Así, se ha descubierto que las composiciones de ácido málico que contienen alrededor del 0,5 al 5% de ácido succínico, poseen generalmente características físicas mejoradas y un efecto beneficioso sobre el sabor de los alimentos, cuando se emplean para acidular estos. (Todas las proporciones son en peso). Cuando el ácido málico contiene menos del 0,5% aproximadamente de ácido succínico, no se aprecia la mejora de estas propiedades y, 25. aunque puede emplearse más del 5% de este ácido, 30.



esta composición no acusa ventajas especiales y puede ofrecer algunos inconvenientes, en especial en relación con las características físicas.

5. El ácido málico que contenga hasta alrededor del 5% en peso de ácido succínico, es muy soluble en agua, formando una verdadera solución, incluso a la temperatura ambiente, lo cual es muy deseable en un aditivo para productos comestibles. Además, la adición de ácido succínico al ácido málico, disminuye la

10. higroscopicidad del producto.

De acuerdo con otro aspecto de este invento, estas nuevas composiciones pueden obtenerse eficiente y económicamente poniendo en contacto una solución acuosa concentrada de ácido málico, que contenga

15. ácidos maleico y fumárico, con hidrógeno en presencia de un catalizador metálico de hidrogenación. Las soluciones de ácido málico que contengan alrededor del 30% o más del mismo, contaminadas con aproximadamente el

20. 5% o menos de ácidos insaturados, pueden liberarse de estos rápida y prácticamente por completo, haciendo pasar hidrógeno gaseoso por el interior de las mismas a las que se haya añadido un catalizador metálico de hidrogenación; los ácidos insaturados se convierten, prácticamente por completo, en ácido succínico. El ácido

25. málico producto obtenido de este modo, contiene alrededor del 0,5 al 5% en peso de ácido succínico y menos del 0,03% en peso de ácidos insaturados. El ácido succínico, como el ácido málico, es un compuesto fisiológico que se presenta naturalmente en el metabolismo humano e interviene en el ciclo de Krebs. El ácido suc-

30.



cínico se encuentra también en muchos alimentos, tales como brécol, ruibarbo y remolacha azucarada.

- Los catalizadores metálicos de hidrogenación y los métodos para su preparación, son bien conocidos. Constituyen catalizadores metálicos de hidrogenación, típicos y adecuados, el paladio, rodio, rutenio, rubidio, platino, iridio, níquel, y cobalto, en forma de metales libres, de sus óxidos y de distintas sales de los mismos, solos o en mezclas de dos o mas de ellos. Como es costumbre en esta especialidad, esos catalizadores se emplean corrientemente en forma de catalizadores sostenidos, o sea, el catalizador se dispersa o absorbe en la superficie de un material de sostén, corrientemente llamado "el soporte", tal como, por ejemplo, carbón vegetal, óxido de aluminio, carbonato cálcico, sulfato bórico, y análogos. La concentración del catalizador en el soporte o sostén, no es taxativa, y corrientemente es del orden del 1 al 10% del peso del soporte. La cantidad de catalizador usada en el procedimiento, tampoco es taxativa y puede variar desde 0,15 al 10% aproximadamente, del peso del ácido mólico. Un catalizador metálico de hidrogenación disponible en el comercio, y satisfactorio, contiene 5% de paladio sobre un soporte de carbón vegetal. Con preferencia se utiliza del 0,2 al 5% aproximadamente de este catalizador.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- La temperatura de aplicación del procedimiento, no es taxativa, y puede variar entre amplios límites. Son adecuadas las temperaturas desde la ambiente hasta unos 100°C; la velocidad de reacción va-
- 30.



5. ría directamente con la temperatura. En general se prefiere una temperatura comprendida entre 25 y 50°C. Las temperaturas superiores, aunque proporcionan mayores ritmos de hidrogenación, elevan también el desarrollo de la reacción de deshidratación del ácido málico, que se convierte en significativa a unos 100°C.

10. La presión utilizada no es taxativa y puede variar entre límites muy separados, desde la atmosférica a 14 kg/cm², o más. Igual que con la temperatura, la hidrogenación varía directamente con la presión aplicada. Aunque las condiciones ambientales de presión y temperatura proporcionan un ritmo conveniente de reacción, o sea, un período de reacción de varias horas, se prefiere utilizar presiones superatmosféricas bajas, por ejemplo de 2,8 a 10,5 kg/cm², al trabajar entre los límites de temperaturas preferidos, de 25 a 50°C aproximadamente. En estas condiciones, los ácidos insaturados normalmente presentes en la solución de ácido málico bruto, pueden separarse prácticamente por completo en 30 minutos a 3 horas, según la actividad del catalizador.

25. El procedimiento puede llevarse a cabo por partidas o continuamente y en aparatos adecuados para el mismo y conocidos para los peritos en la materia.

30. El procedimiento de este invento es de valor especial como etapa en la fabricación de ácido málico, partiendo de ácido maleico. En estos pro-



- cedimientos, el ácido maleico y/o fumárico concentrados se calientan, sometidos a una presión de por lo menos 10,5 kg/cm² y, con preferencia, de por lo menos 14 a 18 kg/cm², a una temperatura superior a 150°C preferentemente a unos 160 a 250°C, para obtener mezclas que contengan como proporciones totales de ácido mezclas del 40 al 60% de ácido málico, 40 al 60% de ácido fumárico y 2 al 3% de ácido maleico. La solución o lechada se concentra para precipitar el ácido fumárico que se separa por filtración, centrifugación o de otro modo adecuado. El filtrado, que contiene alrededor de 40 a 70% en peso de ácido málico, se enfría para cristalizar este ácido, que puede purificarse más aún por solución en agua, filtración de ácido fumárico, concentración y cristalización. Este procedimiento, aplicado de modo continuo y que proporciona un producto que contiene menos de 7500 ppm de ácido fumárico y menos de 500 ppm de ácido maleico, se describe en la Solicitud de Patente Norteamericana nº de Serie 520.477, presentada el 12 de enero de 1966.
- En un modo preferido de aplicación del proceso, a que este invento se refiere, la solución de ácido málico bruto, después de separar el ácido fumárico sólido, pero que todavía contiene cantidades apreciables de ácidos insaturados (alrededor del 0,5 al 5%), se dirige a una torre de hidrogenación y se mezcla con lechada acuosa de catalizador de paladiocarbón al 5% y se hace pasar hidrógeno por la lechada, en cantidad suficiente para convertir prácticamente todos los ácidos insaturados en ácido succínico. La masa se mantiene a 30° - 60°C y a una presión ligeramente superior a la atmosférica.



- ca, durante la hidrogenación. Luego, se hace pasar la mezcla a través de un filtro, para separar el catalizador y de una torre de decoloración para eliminar las impurezas coloreadas. La solución decolorada, puede
5. tratarse luego por contacto con una resina intercambiadora de cationes y luego con una resina intercambiadora de aniones para eliminar las trazas restantes de ácidos maleico y fumárico, como se describe en la Solicitud nº de Serie 419.540, presentada el 18 de diciembre de 1964, y la solución resultante puede secarse por pulverización, para dar ácido málico prácticamente libre de ácidos insaturados y que contenga alrededor del 0,5 al 5% en peso de ácido succínico, o el ácido málico puede obtenerse por otros métodos obvios
10. para los peritos en la materia.
- 15.

Si se desea, el ácido málico puede purificarse más aún antes de someterse a hidrogenación, por ejemplo por cristalización, o solución en agua y filtración del ácido fumárico, como antes se indicó.

20. Los Ejemplos siguientes aclaran este invento. Las partes son en peso, salvo indicación en contrario.

- EJEMPLO 1 Se obtuvo una solución de ácido málico bruto, calentando una solución acuosa del mismo, al
25. 50%, en una autoclave a una presión de 10,7 a 11 kg/cm² y a una temperatura de 200°C, durante unas 3 horas. La lechada resultante, que contenía 3130 partes de ácido málico, 70 partes de ácido maleico, 2525 partes de ácido fumárico y 4675 partes de agua, se enfrió a unos
30. 130°C y luego se pasó a un evaporador mantenido alre-



dedor de 45 a 50°C, para retirar 1475 partes de agua. La mezcla se filtró a continuación para eliminar ácido fumárico sólido.

5. El líquido, que después de la filtración contenía 2500 partes de ácido málico, 55 partes de ácido maleico, 25 partes de ácido fumárico y 2600 partes de agua, se hizo pasar a través de una torre de siete etapas de hidrogenación, de modo continuo, manteniéndose el líquido a unos 50°C y sometido a unos
10. 7 kg/cm^2 con un gasto o caudal tal que se obtuvo un período de permanencia de unos 30 a 60 minutos. Simultáneamente, se añadieron a la solución una lechada acuosa de paladio-en-carbón al 5%, a razón de 1 parte por hora, e hidrógeno a razón de $10,2 \text{ m}^3$ por hora
15. (o alrededor de 2 partes), representando aproximadamente el 150% de la cantidad requerida, que se hizo borbotear en la mezcla. La mezcla resultante se filtró para separar el catalizador sólido, y el filtrado se hizo pasar a través de carbón decolorante. La
20. solución clarificada y decolorada se filtró y se hizo pasar a través de un intercambiador de cationes, y luego por una columna de intercambio aniónico.

25. La solución, que contenía 2425 partes de ácido málico, y 74 partes de ácido succínico, disueltas en 2500 partes de agua, se secó por pulverización. El material secado se separó en un clasificador neumático, de unas 500 partes de "finos" que se redisolviéron en un peso igual de agua y se añadieron a la solución que se secaba. El material seco libre
30. de finos y de ácidos insaturados, era ácido málico



que contenía 3% de ácido succínico; 40 g de este material eran completamente solubles en 100 cc de agua a la temperatura ambiente.

EJEMPLOS 2 a 6 - Una solución de ácido málico que con-

5. tenía 0,43% de ácidos insaturados, 1,2% de ácido malo-málico y 53,07% de ácidos totales, se redujo con hidrógeno en un hidrogenador Parr, en presencia de un catalizador al 5% de paladio sobre carbón. Se realizaron una serie de estas hidrogenaciones a varias temperaturas, y presiones y con distintas cantidades de catalizador. En cada uno de los
10. casos la hidrogenación se llevó a cabo en una botella de vidrio que, después de la adición de la solución acuosa de ácido málico y del catalizador, se purgó
15. con nitrógeno durante cuatro ciclos sucesivos de compresión-descompresión. Luego, la botella se llenó con hidrógeno, durante cuatro ciclos sucesivos de compresión-descompresión. La hidrogenación se inició sacudiendo la mezcla de la botella a la temperatura am-
20. biente, y calentando cuando estaba indicado, a la temperatura deseada de reacción. La presión indicada era la inicial del hidrógeno introducido en el reductor. La mezcla reducida se analizó polarográficamente para los ácidos insaturados. Los resultados, figuran en la
25. tabla siguiente:

TABLA 1

<u>Ejemplo</u>	<u>% catalizador (sobre la base de ácidos totales)</u>	<u>Presión</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tiempo horas</u>	<u>% ácidos insaturados en masa reducida</u>
30. 2	2,5	50(3.5kg/cm ²)	30°C.	8	0,01



3	1,2	52(3.6kg/cm ²)	27°C.	5	<0,01
4	0,12	50(3.5kg/cm ²)	30°C.	3	<0,01
5	0,012	50(3.5kg/cm ²)	30°C.	4	0,02
6	0,12	50,5 (3.5kg/cm ²)	82°C.	4,25	0,01 [*]

5.

* La solución contenía primitivamente, 1,34% de ácidos insaturados, parte de los cuales estaba presente en fase cristalina finamente dividida, que desapareció durante la hidrogenación.

10.

EJEMPLOS 7 - 10 - En un reactor de acero inoxidable, en lugar de la botella de vidrio, se realizaron una serie de hidrogenaciones análogas a las de los Ejemplos 2 a 6. Se empleó la misma solución de ácido málico, y las hidrogenaciones se llevaron a ca-

15.

bo de igual modo, excepto lo indicado en la Tabla siguiente, en la que figuran los resultados obtenidos en esta serie de experimentos.

<u>Ejemplo</u>	<u>Cantidad de catalizador</u>	<u>TABLA II</u>		<u>Tiempo horas</u>	<u>% ácidos insaturados en mezcla reducida</u>	
		<u>Presión</u>	<u>Temperatura</u>			
20.	7	0,42	100(7.0kg/cm ²)	30°C.	6	<0,01
	8	0,42	150(10.5kg/cm ²)	30°C.	2	<0,01
	9	0,21	150(10.5kg/cm ²)	30°C.	2	<0,01
	10	0,21	150(10.5kg/cm ²)	28°C.	3	<0,01

25.

EJEMPLO 11 - A 1,000 partes en volúmen de una solución de ácido málico bruto que contenía 0,43% de ácidos insaturados y 53,07% de ácidos totales en un frasco de vidrio para 2000 partes en volúmen, se agregó 0,5% de catalizador al 5% de paladio sobre carbón vegetal, (sobre la base de ácidos totales). La

30.



mezcla se agitó y se hizo borbotar hidrógeno durante 9 horas, mientras se mantenía la temperatura de 27 a 30°C. El análisis polarográfico de la mezcla resultante, indicó que contenía menos del 0,01% de ácidos insaturados.

5.

N O T A

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 Norteamérica con fecha 21 de julio de 1966, bajo el número 566.773, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ACIDO MÁLICO" caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

20.

1ª.- Procedimiento para obtener ácido málico, que contenga menos del 0,03% en peso de ácidos carboxílicos insaturados, de una solución acuosa, constituida por ácido málico impurificado con pequeñas cantidades de ácido fumárico y ácido maleico, caracterizado porque dicha solución se hidrogena, a una temperatura de 25 a 60°C, a una presión de 2,8 a 10,5kg/cm². y en presencia de un catalizador metálico de hidrogenación, con preferencia paladio soportado sobre carbón.

25.

30.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación

20



1ª, caracterizado porque se hidrogena una solución que contiene, como mínimo, 30% en peso de ácido málico y hasta 5% en peso de ácido carboxílico insaturado.

5. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución a hidrogenar se obtiene hidratando ácido málico o fumárico, o ambos, concentrando la solución resultante para precipitar ácido fumárico y separando el precipitado de la solución.

10. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido málico se separa de la solución junto con un 0,5 a un 5%, y con preferencia con un 0,5 a un 3% en peso de ácido succínico, formado durante la hidrogenación.

15. 5ª.- "Procedimiento para obtener ácido málico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid. 20 JUL. 1967

ALLIED CHEMICAL CORPORATION.

J. GONZÁLEZ FERRAZ
p. p. Firmador: F. Hernández Ruiz