



PATENTE DE INVENCION

CAS 242/242 bis.
=====

343840

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de extracción de ácidos orgánicos de sus soluciones acuosas".

Solicitante: Société Anonyme: MELLE-BEZONS, entidad francesa, residente en Saint-Léger-lès-Melle, Deux-Sèvres, Francia.

Se conoce (patente española 278.432) un procedimiento que permite extraer de sus soluciones acuosas ácidos orgánicos producidos por fermentación, en particular los ácidos cítrico, itacónico y láctico;

5. según este procedimiento se utiliza como disolvente ex

343840



1957

- tractor una mezcla de fosfato tri-n-butílico y, en proporción inferior, un diluyente de menor densidad, poco soluble en agua y químicamente inerte con respecto al ácido susceptible de extracción en las condiciones respectivas.
5. También se ha propuesto (patente española 312.118) para extraer ácido tartárico de sus soluciones acuosas, utilizar mezclas disolventes similares a las anteriores.
10. Ahora bien, la solicitante ha comprobado que es posible, en los procedimientos de estas dos patentes, sustituir el fosfato tri-n-butílico por el fosfato tri-isobutílico con obtención de resultados prácticamente idénticos desde el punto de vista del poder extractor y de selectividad. En cuanto a las condiciones del tratamiento de las soluciones deseadas sometidas a extracción de ácido, con el fin de recuperar de las mismas las pequeñas cantidades de disolvente que retienen, se facilitan en cierto modo y se hacen algo más económicas en el caso de empleo del fosfato tri-isobutílico, debido a que su punto de ebullición es ligeramente inferior al del fosfato tri-n-butílico.
15. El procedimiento, según el presente invento, para extraer de sus soluciones acuosas los ácidos de fermentación citados y muy especialmente los ácidos cítrico, itacónico y láctico, así como el ácido tartárico, se caracteriza pues por el hecho de que se utiliza como disolvente extractor una mezcla de fosfato tri-isobutílico y, en proporción infe
- 20.
- 25.
- 30.

343840



rior, un diluyente que posee una menor densidad que la del fosfato tri-isobutílico, es poco soluble en el agua y químicamente inerte con respecto al ácido susceptible de extracción en las condiciones respectivas. Los diluyentes preferidos son sustancias o mezclas de sustancias poco volátiles, que tienen una densidad de 0,6 a 0,85.

5. Como diluyente, se utiliza con preferencia un hidrocarburo, tal como octano o benceno, un éter, tal como óxido de n-butilo o isobutilo, un éster, tal como acetato de n-butilo o de isobutilo, o una cetona, tal como metilisobutilcetona. También pueden utilizarse mezclas de varios de estos compuestos, más particularmente mezclas de hidrocarburos, por ejemplo una bencina, white spirit o queroseno.

10. La mezcla disolvente está ventajosamente constituida por 0,05 a 0,5, con preferencia 0,10 partes en volumen aproximadamente, de diluyente por una parte de fosfato tri-isobutílico..

15. Lo mismo que en el caso de las mezclas disolventes a base de fosfato tri-n-butílico, el coeficiente de reparto, definido como la relación de acidez (en gramos por litro) de la capa de disolvente a la acidez de la capa acuosa, es, en el caso de disolventes a base de fosfato tri-isobutílico según el presente invento, muy variable con la concentración en ácido de la capa acuosa y con la temperatura; esta variación regulable del coeficiente de reparto permite un gran dominio de la operación de extracción.

20. Para realizar la extracción, se -

25.

30.

343840



- opera con preferencia de la forma siguiente. Se pone en contacto, con preferencia en continuo, en contracorriente, la solución de ácido que desea extraerse y la mezcla disolvente conforme al invento, lo
5. cual proporciona un extracto consistente en una solución del ácido en el disolvente. A continuación se lava este extracto con agua, que se carga con el ácido. Esta operación, denominada en lo sucesivo "contraextracción", puede a su vez ejecutarse preferentemente
10. mente en continuo y en contra-corriente. Se obtiene así una nueva solución acuosa, purificada, del ácido, solución que constituye el extracto acuoso final. El disolvente desembarazado del ácido puede reciclarse a la fase de extracción y someter el extracto acuoso
15. final a concentración y cristalización o a cualquier otra operación que permita recobrar en estado puro el ácido que contiene.

Conviene hacer observar que, para obtener un extracto acuoso final más concentrado, es

20. conveniente ejecutar la contraextracción a una temperatura más elevada que la de la extracción. Con preferencia, se ejecuta la extracción entre 10 y 35° y la contraextracción entre 70 y 95°.

Por regla general, en las soluciones de ácidos orgánicos producidas por fermentación,

25. lo mismo que en los tártaros de los cuales se desea extraer el ácido tartárico, los ácidos deseados se hallan presentes al menos parcialmente en estado combinado, en particular en forma de sales. Bien entendido que para realizar la extracción por el procedimiento

30. que para realizar la extracción por el procedimiento

343840



AGO. 1967

- to del invento es necesario que el ácido que se desea extraer se encuentre en estado libre en solución acuosa. Asimismo, antes de proceder a la extracción, conviene liberarlo de sus combinaciones (y, al mismo tiempo en el caso del tratamiento de los tártaros, hacerlo pasar en solución) por acción de un ácido mineral fuerte, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.
- 5.
10. La solución de ácido orgánico destinada a ser tratada por el procedimiento del invento puede contener impurezas variadas, especialmente si se trata de una solución producida por fermentación de un mosto de melazas. Las impurezas pueden ser, por ejemplo, aminoácidos, diversos ácidos orgánicos
15. tales como ácido pirrolidona-carboxílico, así como materias colorantes; pueden encontrarse parcialmente extraídas con el ácido deseado y entorpecer ulteriormente la cristalización de éste. Una ventaja de las mezclas disolventes según el presente invento es que son
20. muy selectivas, es decir, que únicamente extraen estas impurezas en proporciones tales que no entorpecen la cristalización del ácido deseado y permiten, por tanto, obtener rendimientos de cristalización muy elevados. Como las aguas madres de la cristalización,
25. que están particularmente concentradas en el ácido deseado, pueden ser recicladas a la fase de extracción con la solución de partida, para ser tratadas al mismo tiempo que ésta, se llega así a separar por completo, de una parte, la impureza y, de otra parte, el
30. ácido cristalizado deseado.



- Por otro lado, cuando se ponen en contacto las mezclas disolventes según el invento con una solución acuosa de uno de los ácidos orgánicos que desea extraerse, definidos anteriormente, solución que contiene ácido mineral, especialmente el ácido mineral fuerte que ha servido para liberar el ácido orgánico deseado de sus sales, se observa que estas mezclas disolventes poseen un poder disolvente selectivo con respecto al ácido orgánico, es decir -
5. no extraen, al mismo tiempo que este último, sino indicios de ácido mineral. Sin embargo, para evitar en una instalación industrial la presencia, incluso en muy escasa proporción, de ácido mineral fuerte en los aparatos que siguen la fase de extracción, puede re-
10. sultar conveniente efectuar un lavado del extracto - procedente de esta fase por medio de una pequeña cantidad de agua antes de proceder a la operación de -
15. contraextracción, destinándose este lavado a eliminar las trazas de ácido mineral fuerte que hayan podido - extraerse.
20. La descripción que sigue con relación al plano anexo, facilitado a título de ejemplo no limitativo, facilitará la comprensión de la realización del invento, formando, bien entendido, parte
25. de dicho invento las particularidades que surjan tanto del plano como del texto.
30. Las figuras 1 y 2 del plano adjunto representan esquemáticamente dos formas de una instalación propia para la aplicación del procedimiento del presente invento, a escala industrial y en conti

no.

343840



En la instalación de la figura 1, se introduce por un tubo 1 la solución inicial de ácido orgánico libre, susceptible de tratamiento en un mezclador 2, el cual recibe por un tubo 3 las aguas madres procedentes de la instalación de cristalización. La mezcla resultante pasa, en continuo por un tubo 4, a la parte superior de una columna de extracción 5, por disolvente en contracorriente, alimentada en su base por medio de un tubo 6 por una mezcla disolvente. El líquido acuoso del que se ha extraído el ácido deseado sale por la parte inferior del extractor 5 a través de un tubo 7 y puede ser enviado desde allí a una instalación (no representada) de recuperación del disolvente disuelto en el mismo. El extracto orgánico (solución del ácido deseado en la mezcla disolvente) sale de la parte superior del extractor 5 por un tubo 8 y se introduce en la parte inferior de la columna de contraextracción 9 en el cual se lleva a cabo, en contracorriente, la extracción del ácido deseado por medio de agua introducida en la parte superior por un tubo 10. La mezcla disolvente exenta de ácido sale de la parte superior por el tubo 6 y regresa al extractor, 5. El extracto acuoso final del ácido deseado sale de la parte inferior por un tubo 11 y pasa a la instalación 12 de concentración y de cristalización. De esta instalación salen, por una parte, el ácido cristalizado, por 13, y por otra parte las aguas madres de la cristalización que, por el tubo 3, son recicladas al mezclador 2.

343840



La instalación de la figura 2 es

- análoga a la de la figura 1 y las cifras de referencia correspondientes designan los mismos órganos, pero existe además un aparato 14 de alavado del extracto,
5. to, instalado justamente en la cúspide del extractor 5 y que recibe por un tubo 15 la pequeña cantidad de agua destinada a extraer el ácido mineral fuerte disuelto en estado de trazas en el extracto orgánico. Este agua sale a continuación en la base del extractor por el tubo 7, con el líquido acuoso consumido en ácido deseado.
- 10.

- Los ejemplos siguientes, no limitativos, facilitarán una exacta comprensión de la forma en que el procedimiento del invento puede realizarse en la práctica.
- 15.

EJEMPLO 1

- Este ejemplo se refiere a la extracción de ácido cítrico de una solución de melaza fermentada por medio de *Aspergillus niger* y despojada, antes de la extracción, del micelio y del ácido oxálico. La solución contiene, por kg, 94 g de ácido cítrico monohidratado. Se ajusta el valor pH a 1,6 por adición de ácido sulfúrico a razón de 12 g por kg de solución.
- 20.

- El disolvente utilizado es una mezcla de 88 partes en volumen de fosfato tri-isobutílico y de 12 de óxido de butilo.
- 25.

- Se opera en el aparato de la figura 1. El extractor 5 se mantiene a una temperatura de 28° y el contraextractor 9 a 80°. Todas las can-
- 30.

343840



tidades indicadas a continuación son caudales por hora.

- Por el tubo 1, se introducen 500 kg de solución a extraer que son mezclados en 2 con 75 kg de aguas madres procedentes de la instalación de cristalización, siendo el porcentaje en ácido cítrico monohidratado del 62,7%. La mezcla, o sea 575 kg con 16,3 de ácido cítrico, se introduce en el extractor 5 al mismo tiempo que 2300 kg de mezcla disolvente. Por el tubo 7 salen 477 kg de aguas residuales que también contienen 3,5 kg de ácido cítrico y, por el tubo 8, se sacan 2398 kg de extracto que contiene 90 kg de ácido cítrico; éste se presenta en forma monohidratada.
- El extracto se introduce en el contraextractor 9 al mismo tiempo que 1200 kg de agua por el tubo 10. Por el tubo 6 salen 2300 kg de disolvente que se recicla al extractor y, por el tubo 11, 1298 kg de extracto acuoso final que contiene 90 kg de ácido cítrico y 8 kg de impurezas; se dirige este extracto hacia la instalación de concentración y de cristalización 12 desde donde, después de una cristalización que permite extraer (en 13) 43 kg de cristales de ácido cítrico monohidratado, se reciclan 47 kg de este mismo ácido por el tubo 3 en forma de aguas madres.

EJEMPLO 2

- Este ejemplo se refiere a la extracción de ácido itacónico de una solución obtenida por fermentación de glucosa por *Aspergillus terreus*, des

343840

4 AGO. 1967



pués de haber eliminado el micelio de la solución.

El disolvente utilizado es una mezcla en volumen de 86 partes de fosfato tri-isobutílico y de 16 partes de white spirit. La instalación -

5. es la de la figura 1; el extractor 5 se mantiene a 28° y el contraextractor 9 a 70°. Todas las cantidades indicadas a continuación son caudales por hora.

10. Por el tubo 1, se introducen 500 kg de solución que contiene 4,5% de ácido itacónico y se la mezcla en 2 con 162 kg de aguas madres procedentes de la estación de cristalización y que contienen 12,9 kg de ácido itacónico. La mezcla, o sea - 662 kg que contienen 35,4 kg de ácido itacónico, se introduce en el extractor 5 al mismo tiempo que 320 15. kg de mezcla disolvente. Por el tubo 7, se sacan del extractor 627,7 kg de aguas residuales que contienen 1,10 kg de ácido itacónico y, por el tubo 8, se sacan 354,3 kg de extracto que contiene 34,3 kg de ácido - itacónico.

20. Este extracto entra en el contraextractor 9 al mismo tiempo que 800 kg de agua introducidos por el tubo 10. Por el tubo 6 se extraen 320 kg de disolvente que son reciclados al extractor 5 y, por el tubo 11, 834,3 kg de extracto acuoso final con 25. 4,1% de ácido itacónico, que se conduce a la zona de concentración y de cristalización 12. Se obtienen - finalmente 21,4 kg de ácido itacónico cristalizado y 162 kg de aguas madres al 8%, que se reciclan por el tubo 3.

30. EJEMPLO 3

343840

4 AGO



Este ejemplo se refiere a la extracción de ácido tartárico a partir de una solución obtenida tratando un tártaro por ácido clorhídrico acuso, con ebullición.

5. El disolvente es una mezcla de 88 partes en volúmen de fosfato tri-isobutílico y de 12 de óxido de isobutilo.

10. La instalación utilizada es la de la figura 2. La solución de ácido que se desea extraer y que alimenta el extractor 5 por el tubo 4 es tá a una temperatura de,35° y la mezcla disolvente - introducida por el tubo 6 a una temperatura de 25°. El contraextractor se mantiene a 75°. Todas las cantidades indicadas a continuación son caudales por hora.

15. Por el tubo 1, se introducen 220 kg de solución a extraer que contiene 20% de ácido - tartárico libre y se la mezcla en 2 con 40 kg de aguas madres procedentes de la instalación de cristalización y que contienen aproximadamente 20 kg de ácido tartárico. La mezcla, o sea 260 kg con aproximadamente 21,5% de ácido tartárico extraíble, se introduce por el tubo 4 en el extractor 5 al mismo tiempo que 1440 kg de mezcla disolvente. Por el tubo 15, se introducen 40

20. kg de agua en cabeza de la zona de lavado 14. Por el tubo 7, se sacan del extractor 240 kg de aguas residuales que contienen 4 kg de ácido tartárico y, por el tubo 8, se sacan 1500 kg de extracto lavado que contiene 60 kg de ácido tartárico.

25. Este extracto entra en el contraextr

30.

343840



- tractor 9 al mismo tiempo que 480 kg de agua introducida por el tubo 10. Por el tubo 6, se sacan 1440 kg de disolvente que se recicla al extractor y, por el tubo 11, 540 kg de extracto acuoso final que contiene 60 kg de ácido tartárico, que se lleva a la zona de concentración y de cristalización 12. Se obtienen finalmente 40 kg de ácido tartárico cristalizado, reciclandose los 20 kg restantes por el tubo 3, en forma de aguas madres, en el ciclo de extracción.
- 5.
10. Se ha comprobado además que el presente procedimiento puede generalizarse por aplicación como disolventes para la extracción de estos ácidos, de los fosfatos trialquílicos inferiores cuyos grupos alquilo poseen de 2 a 5 átomos de carbono. Esta extensión constituye intrínsecamente una ventaja puesto que permite escoger, para la extracción, tal o cual fosfato trialquílico inferior, según las disponibilidades, la coyuntura económica o cualquier otra circunstancia.
- 15.
20. La presente solicitud se relaciona pues con un cambio o perfeccionamiento caracterizado por el hecho de que, como disolvente extractor, se utiliza una mezcla de un fosfato trialquílico cuyos grupos alquilo tienen de 2 a 5 átomos de carbono (con exclusión de los fosfatos tri-n-butílico y tri-isobutílico, citados anteriormente) y, en proporción inferior, de un diluyente que tenga una densidad menor que la del fosfato trialquílico considerado, siendo este diluyente poco soluble en agua y químicamente inerte, con respecto al ácido susceptible de extrac-
- 25.
- 30.

343840⁻¹³⁻



ción en las condiciones respectivas.

5. Los diluyentes preferidos y sus -
proporciones con relación al fosfato trialquílico son
en general sensiblemente las mismas que en el caso -
del fosfato butílico o isobutílico pero, en ciertos
casos, pueden aplicarse proporciones más elevadas, pu
diendo sobrepasar el 50% e incluso el 100%, con rela
ción al volúmen de fosfato trialquílico.

10. Las condiciones de utilización de
las mezclas disolventes de acuerdo con el presente -
invento son prácticamente las mismas que en el caso
de los fosfatos tri-n-butílico o tri-isobutílico y -
las ventajas generales que de ellas se desprenden son
análogas.

15. Para que la separación de las fases
tenga lugar fácilmente, se ha comprobado que es pre-
ferible que la mezcla disolvente tenga una densidad
inferior a 0,985. La tabla I a continuación compara
las densidades de cierto número de mezclas disolven-
tes a base de fosfatos trialquílicos inferiores. En
20. esta tabla, el número de partes de diluyentes se cuen
ta por una parte de mezcla de fosfato trialquílico y
de diluyente (en volúmen).

25.

343840

T A B L A I

4 AGO



| FOSFATO | Diluyente | | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|-------|-------|--|------------------|-------|-------|-------|
| | Oxido de N-butilo (partes) | | | | Tolueno (partes) | | | |
| | 0,10 | 0,25 | 0,45 | | 0,10 | 0,25 | 0,45 | 0,66 |
| tri-etílico | | | | | | | | 0,983 |
| tri-propílico | | 0,965 | 0,937 | | | 0,984 | 0,971 | |
| tri-n-butílico | 0,960 | | | | 0,969 | 0,958 | | |
| tri-isobutílico | 0,958 | | | | 0,967 | 0,957 | | |
| tri-amílico | 0,961 | 0,938 | | | 0,949 | 0,940 | | |

Se ha comprobado igualmente que, para que la extracción se efectúe en las condiciones más favorables, es preferible que el coeficiente de reparto de la mezcla disolvente con respecto a la solución acuosa de ácido a extraer sea al menos de 0,25 a una temperatura de 20°. La tabla II a continuación dá a conocer los coeficientes de reparto obtenidos, a 20°, con ayuda de diversas mezclas disolventes con respecto a una solución acuosa al 10% en peso de ácido cítrico. La proporción de diluyente está expresada como en la tabla I.

343840

T A B L A II



| FOSFATO | Diluyente | | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|------|------|--|------------------|------|------|------|
| | Oxido de n-butilo (partes) | | | | Tolueno (partes) | | | |
| | 0,10 | 0,25 | 0,43 | | 0,10 | 0,25 | 0,43 | 0,66 |
| tri-etílico | | | | | | | | 0,72 |
| tri-propílico | | 1,1 | 0,8 | | | 1,12 | 0,78 | |
| tri-n-butílico | 0,86 | 0,68 | | | 0,90 | 0,75 | | |
| tri-isobutílico | 0,85 | 0,66 | | | 0,88 | 0,70 | | |
| tri-amílico | 0,56 | 0,46 | | | 0,61 | 0,53 | | |

Se ha comprobado que, como en el -
 caso de los fosfatos tri-n-butílico y tri-isobutílico,
 las mezclas disolventes que contienen otros fosfatos
 trialquílicos inferiores proporcionan generalmente -
 5. coeficientes de reparto muy variables con la concen-
 tración en ácido de la fase acuosa y con la tempera-
 tura, lo cual supone una ventaja desde el punto de -
 vista de la maestría de la operación de extracción.
 La tabla III ilustra la variación del coeficiente de
 10. reparto con estos dos factores, en el caso de solu-
 ciones acuosas de ácido cítrico tratadas por diversas
 mezclas disolventes, por una parte a 20° y por otra
 parte a 60°. Los porcentajes de diluyente indicados
 en esta tabla se refieren a 100 partes de mezcla di-
 15. solvente (en volúmen).



15 A GO 1967

T A B L A III

343840

| | | Fosfato y diluyen te. | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------------------|-------------------------------|------|--|------|--------------------------------|------|---|------|---|------|-----------------------------|------|------------------------------|------|------|------|
| Temperatura | Acidez de la fase acuosa (%) | tri-etilico + 66% de tolueno. | | tri-propilico + 43% de oxido de butilo | | tri-propilico + 43% de tolueno | | tri-n-butilico + 10% de oxido de butilo | | tri-isobutilico + 10% de oxido de butilo. | | tri-amlico + 5% de benceno. | | tri-amlico + 10% de tolueno. | | | |
| | | 20º | 60º | 20º | 60º | 20º | 60º | 20º | 60º | 20º | 60º | 20º | 60º | 20º | 60º | | |
| 1 | | 1,15 | 0,55 | 1,4 | 0,6 | 1,4 | 0,6 | 1,4 | 0,6 | 1,75 | 0,5 | 1,66 | 0,48 | 1,3 | 0,45 | 1 | 0,4 |
| 2 | | 0,97 | 0,52 | 1,2 | 0,6 | 1,2 | 0,6 | 1,4 | 0,52 | 1,4 | 0,52 | 1,33 | 0,49 | 1,1 | 0,45 | 0,85 | 0,4 |
| 3 | | 0,86 | 0,52 | 1,06 | 0,56 | 1,03 | 0,56 | 1,2 | 0,5 | 1,2 | 0,5 | 1,12 | 0,47 | 0,96 | 0,43 | 0,76 | 0,36 |
| 4 | | 0,80 | 0,5 | 0,95 | 0,55 | 0,92 | 0,55 | 1,07 | 0,5 | 1,07 | 0,5 | 1 | 0,47 | 0,87 | 0,4 | 0,7 | 0,36 |
| 5 | | 0,75 | 0,5 | 0,88 | 0,52 | 0,86 | 0,52 | 0,97 | 0,49 | 0,97 | 0,49 | 0,92 | 0,46 | 0,80 | 0,4 | 0,65 | 0,36 |
| 7,5 | | 0,64 | 0,48 | 0,73 | 0,48 | 0,71 | 0,48 | 0,81 | 0,46 | 0,81 | 0,46 | 0,77 | 0,44 | 0,68 | 0,36 | 0,54 | 0,32 |
| 10 | | 0,57 | 0,45 | 0,65 | 0,45 | 0,62 | 0,45 | 0,70 | 0,44 | 0,70 | 0,44 | 0,67 | 0,42 | 0,59 | 0,34 | 0,47 | 0,30 |
| 12,5 | | 0,52 | 0,42 | 0,58 | 0,42 | 0,54 | 0,42 | 0,62 | 0,41 | 0,62 | 0,41 | 0,59 | 0,39 | 0,53 | 0,32 | 0,41 | 0,27 |
| 15 | | 0,48 | 0,40 | 0,53 | 0,39 | 0,49 | 0,39 | 0,57 | 0,38 | 0,57 | 0,38 | 0,54 | 0,36 | 0,48 | 0,29 | 0,37 | 0,25 |

16

343840

343840

16

T A B L A III

| | Fosfato y diluyen te. | | | | | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|------|--|------|-----------------------------------|------|-----------------------------|
| | Tri-etílico + 66% de tolueno. | | tri-propílico + 43% de óxido de butilo | | tri-propílico + 43% de tolueno | | tri-n-b 10% de butilo |
| Temperatura | 20º | 60º | 20º | 60º | 20º | 60º | 20º |
| Acidez de la fase acuosa (%) | | | | | | | |
| 1 | 1,15 | 0,55 | 1,4 | 0,6 | 1,4 | 0,6 | 1,75 |
| 2 | 0,97 | 0,52 | 1,2 | 0,6 | 1,2 | 0,6 | 1,4 |
| 3 | 0,86 | 0,52 | 1,06 | 0,56 | 1,03 | 0,56 | 1,2 |
| 4 | 0,80 | 0,5 | 0,95 | 0,55 | 0,92 | 0,55 | 1,07 |
| 5 | 0,75 | 0,5 | 0,88 | 0,52 | 0,86 | 0,52 | 0,97 |
| 7,5 | 0,64 | 0,48 | 0,73 | 0,48 | 0,71 | 0,48 | 0,81 |
| 10 | 0,57 | 0,45 | 0,65 | 0,45 | 0,62 | 0,45 | 0,70 |
| 12,5 | 0,52 | 0,42 | 0,58 | 0,42 | 0,54 | 0,42 | 0,62 |
| 15 | 0,48 | 0,40 | 0,53 | 0,39 | 0,49 | 0,39 | 0,57 |



343840

4 AGO 1967

I

| diluyen | | te. | | | | | | | |
|---------|---|------|---|------|------------------------------|------|-------------------------------|------|--|
| No | tri-n-butílico + 10% de óxido de butilo | | tri-isobutílico + 10% de óxido de butilo. | | tri-amílico + 5% de benceno. | | tri-amílico + 10% de tolueno. | | |
| | 20g | 60g | 20g | 60g | 20g | 60g | 20g | 60g | |
| 6 | 1,75 | 0,5 | 1,66 | 0,48 | 1,3 | 0,45 | 1 | 0,4 | |
| 6 | 1,4 | 0,52 | 1,33 | 0,49 | 1,1 | 0,45 | 0,85 | 0,4 | |
| 56 | 1,2 | 0,5 | 1,12 | 0,47 | 0,96 | 0,43 | 0,76 | 0,36 | |
| 55 | 1,07 | 0,5 | 1 | 0,47 | 0,87 | 0,4 | 0,7 | 0,36 | |
| 52 | 0,97 | 0,49 | 0,92 | 0,46 | 0,80 | 0,4 | 0,65 | 0,36 | |
| 48 | 0,81 | 0,46 | 0,77 | 0,44 | 0,68 | 0,36 | 0,54 | 0,32 | |
| 45 | 0,70 | 0,44 | 0,67 | 0,42 | 0,59 | 0,34 | 0,47 | 0,30 | |
| 42 | 0,62 | 0,41 | 0,59 | 0,39 | 0,53 | 0,32 | 0,41 | 0,27 | |
| 39 | 0,57 | 0,38 | 0,54 | 0,36 | 0,48 | 0,29 | 0,37 | 0,25 | |



343840

La tabla IV ilustra variaciones si-
milares en el caso de soluciones acuosas de ácido ita-
cónico tratadas por mezclas disolventes, por una par-
te a 25° y por otra parte a 60°.

T A B L A IV

| | | Fosfato y diluyente | | | | | |
|-------------|------------------------------------|---------------------------------|------|---|-----|--------------------------------|-----|
| | | tri-etílico + 66% de tolueno | | tri-n-butílico + 10% de óxido de butilo | | tri-amílico + 5% de benceno | |
| Temperatura | Acidez de la fase acuosa (%) | 25° | 60° | 25° | 60° | 25° | 60° |
| | | 1 | | 4,8 | 3,1 | 6,0 | 3,0 |
| 2 | | 3,65 | 2,8 | 4,25 | 2,6 | 3,9 | 2,9 |
| 3 | | 3 | 2,5 | 3,4 | 2,3 | 3,0 | 2,4 |
| 4 | | 2,55 | 2,25 | 2,8 | 2,1 | 2,5 | 2,1 |
| 5 | | 2,24 | 2 | 2,5 | 1,9 | 2,2 | 1,9 |

5. La tabla V presenta un estudio del
mismo género para el ácido láctico.

343840⁴ AGI 100
T A B L A V



| | Fosfato y diluyente | | | | | |
|------------------------------------|---------------------------------|------|---|------|--------------------------------|------|
| | tri-etilico + 66% de tolueno | | tri-n-butilico + 10% de óxido de butilo | | tri-amilico + 5% de benceno | |
| Temperatura | | | | | | |
| Acidez de la fase acuosa (%) | 25º | 60º | 25º | 60º | 25º | 60º |
| 1 | 1,20 | 1,30 | 1,15 | 1,10 | 1,1 | 0,95 |
| 2 | 0,96 | 1,0 | 0,90 | 0,85 | 0,86 | 0,80 |
| 10 | 0,80 | 0,82 | 0,70 | 0,66 | 0,72 | 0,68 |
| 15 | 0,72 | 0,73 | 0,65 | 0,62 | 0,64 | 0,60 |

5. Esta tabla muestra que el ácido láctico se comporta, desde este punto de vista, de una manera algo anómala. Las variaciones del coeficiente de reparto con la temperatura van tan pronto en un sentido como en otro, según la naturaleza de la mezcla disolvente, y además son muy escasas. A escala industrial, puede decirse que en la práctica, en este caso, particular, el coeficiente de reparto es independiente de la temperatura.

10. La tabla VI, por último, ilustra el caso del ácido tartárico.

T 343840



| | Fosfato y diluyente | | | | | |
|---|---------------------------------|------|-----------------------------------|------|--|------|
| | tri-etílico + 66% de tolueno | | tri-propílico + 43% de tolueno | | tri-n-butílico + 10% de óxido de butilo. | |
| Temperatura Acidez de la fase acuosa (%) | 25º | 60º | 25º | 60º | 25º | 60º |
| 1 | 0,42 | 0,25 | 0,50 | 0,30 | 0,45 | 0,22 |
| 5 | 0,34 | 0,23 | 0,36 | 0,26 | 0,36 | 0,19 |
| 10 | 0,32 | 0,22 | 0,30 | 0,20 | 0,32 | 0,18 |
| 15 | 0,28 | 0,21 | 0,26 | 0,18 | 0,28 | 0,17 |

La presente invención engloba la utilización, como disolventes, de fosfatos trialquílicos inferiores mixtos, es decir, en los cuales los radicales alquilo no son todos parecidos. Este es el caso, por ejemplo, del fosfato mixto de metilo, -propilo y n-butilo.

EJEMPLO 4

Se trata el mismo mosto cítrico - que en el ejemplo 1 y de la misma forma pero utilizando como mezcla disolvente, en lugar de fosfato triisobutílico, + óxido de butilo, una mezcla de 6 partes en volumen de fosfato tri-etílico y de 4 de tolueno. Se obtienen resultados idénticos.

Se obtienen además los mismos resultados tratando el mismo mosto cítrico y de la misma



343040 PA 460-1001

ma forma pero utilizando como mezcla disolvente una mezcla de 7 partes en volúmen de fosfato tri-propílico y de 3 de tolueno.

EJEMPLO 5

5. Se trata el mismo mosto itacónico que en el ejemplo 2 y de la misma forma pero utilizando como mezcla disolvente, en lugar de fosfato tri-isobutílico + white spirit, una mezcla de 6 partes en volúmen de fosfato tri-etílico y de 10 de tolueno.
10. Se obtienen resultados idénticos.

EJEMPLO 6

15. Este ejemplo se refiere a la extracción de ácido láctico de una solución de melaza fermentada por medio de Lactobacillus en presencia de carbonato de calcio.

20. A esta solución bruta de fermentación, que contiene 110 g de ácido láctico por litro, en forma de lactato de calcio, se añade ácido sulfúrico concentrado comercial a razón de 7 g de SO_4H_2 por 100 g de solución. Se filtra la mezcla antes de la extracción por disolvente.

La mezcla disolvente utilizado es una mezcla de 95 partes en volúmen de fosfato tri-amílico y de 5 de white spirit.

25. La instalación es la de la figura 1. El extractor 5 se mantiene a una temperatura de 25 a 30° y el contraextractor 9 a una temperatura de 75°.

30. Por el tubo 1, se introducen, por hora, 10 kg de solución acuosa que contiene 11% en pe

343840²¹ -



- so de ácido láctico. La solución se introduce por el tubo 4 en el extractor 5 al mismo tiempo que 25 kg de mezcla disolvente por el tubo 6. Por el tubo 7, se sacan del extractor 8,92 kg de aguas residuales que contienen 0,03 kg de ácido láctico y, por el tubo 8, se sacan 26,07 kg de extracto que contiene 1,07 kg de ácido láctico. Este extracto entra en el contra extractor 9 por el tubo 8, al mismo tiempo que, por el tubo 10, se introducen 25 kg de agua; del contra extractor se retiran 25 kg de mezcla disolvente que son reciclados por el tubo 6 y 26,07 kg de solución acuosa al 4,1% en peso de ácido láctico, que se dirige por el tubo 11 hacia el puesto de concentración - 12.

15. Se obtienen resultados idénticos si se repite la misma operación pero ejecutando la contraextracción a una temperatura de 30°.

20. Se obtienen también resultados idénticos si se repite la misma operación, pero ejecutando la extracción a una temperatura de 70°.

Estos ensayos comparativos muestran la influencia insignificante de las temperaturas respectivas de la extracción y de la contraextracción en el caso del ácido láctico.

25. EJEMPLO 7

30. Se trata la misma solución tartárica que en el ejemplo 5 y de la misma forma pero utilizando como mezcla disolvente, en lugar de fosfato triisobutílico + óxido de isobutilo, una mezcla de 7 partes en volumen de fosfato tri-propílico y de 3 de to-

343840

- 22 -



lueno. Se obtienen resultados prácticamente idénticos.

N O T A

5. 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
10. el invento corresponde a unas solicitudes de patentes presentadas en Francia con fechas 4 de agosto de 1966 y 22 de marzo de 1.967, bajo, los números 72.091 y 99.796, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento
15. y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE EXTRACCION DE ACIDOS ORGANICOS DE SUS SOLUCIONES ACUOSAS"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª.- Procedimiento de extracción de ácidos orgánicos de sus soluciones acuosas, especialmente ácidos cítrico, itacónico y láctico de sus soluciones producidas por fermentación, y ácido tartárico de sus soluciones obtenidas a partir de tartaros, caracterizado porque se pone en contacto dichas
25. soluciones acuosas, con un disolvente extractor, constituido por una mezcla de fosfato tri-isobutílico y, en proporción inferior, de un diluyente, que tiene una densidad menor que la del fosfato tri-isobutílico, poco soluble en agua y químicamente inerte con respec-
- 30.



343840

to al ácido susceptible de extracción en las condiciones respectivas.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el diluyente es poco volátil y posee una densidad de 0,6 a 0,85.
10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como diluyente se emplea un hidrocarburo, preferentemente el octano o el benceno, o una mezcla de hidrocarburos, preferentemente una bencina, el white spirit o el que roseno.
15. 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como diluyente se emplea un éter, preferentemente óxido de n-butilo o de isobutilo.
20. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como diluyente se emplea un éster, preferentemente acetato de n-butilo.
25. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como diluyente se emplea una cetona, preferentemente metilisobutilcetona.
30. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla disolvente contiene, en volúmen, de 0,05 a 0,5, con preferencia 0,10 partes aproximadamente de diluyente por una parte de fosfato tri-isobutílico.
- 8ª.- Procedimiento, según cualquiera



343840

4 AGO 1967

ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se somete a extracción una solución en la cual el ácido a extraer está en estado libre, obteniéndose su liberación por acción de un ácido mineral fuerte sobre los compuestos que le retenían en estado combinado.

5. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el extracto orgánico obtenido mediante la mezcla disolvente, se somete a un lavado con agua o contraextracción.

10. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque la extracción y la contraextracción se realizan, cada una, en continuo y en contracorriente.

15. 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque la contraextracción se realiza a una temperatura superior a la de la extracción.

20. 12ª.- Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado porque la extracción - se realiza a una temperatura de 10 a 35º, y la contraextracción a una temperatura de 70 a 95º.

25. 13ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como fosfato trialquílico, componente - del citado disolvente de extracción, se emplea uno, cuyos grupos alquilo poseen de 2 a 5 átomos de carbono, con exclusión de los fosfatos tri-n-butílico y tri-isobutílico.

30.

343840 4 AGO. 1930



14^a.- Procedimiento, según la rei
vindicación 13, caracterizado porque la mezcla disol-
vente contiene, en volúmen, al menos 5% de diluyente
con relación al fosfato tri-alquílico, pudiendo ir -
5. la proporción de diluyente más allá del 100%.

15^a.- Procedimiento, según la rei
vindicación 13 ó 14, caracterizado porque se utiliza
una mezcla disolvente de densidad inferior a 0,985.

10. 16^a.- Procedimiento, según las -
reivindicaciones 13, 14 ó 15, caracterizado porque -
se utiliza una mezcla disolvente cuyo coeficiente -
de reparto, con respecto a la solución acuosa de áci
do a extraer, a 20^o, es al menos de 0,25.

15. 17^a.- Procedimiento, según cual-
quiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracteriza-
do porque se utiliza un fosfato tri-alquílico infe-
rior mixto.

20. 18^a.- Procedimiento de extracción
de ácidos orgánicos de sus soluciones acuosas; tal y
como queda sustancialmente descrito en la presente -
Memoria y en los adjuntos dibujos.

343840 4 AGO. 1967



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

Madrid,

4 AGO. 1967

Société Anonyme: BELLE-BEZONS,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmador: A. GARCIA BRAVO

343840



Fig. 1

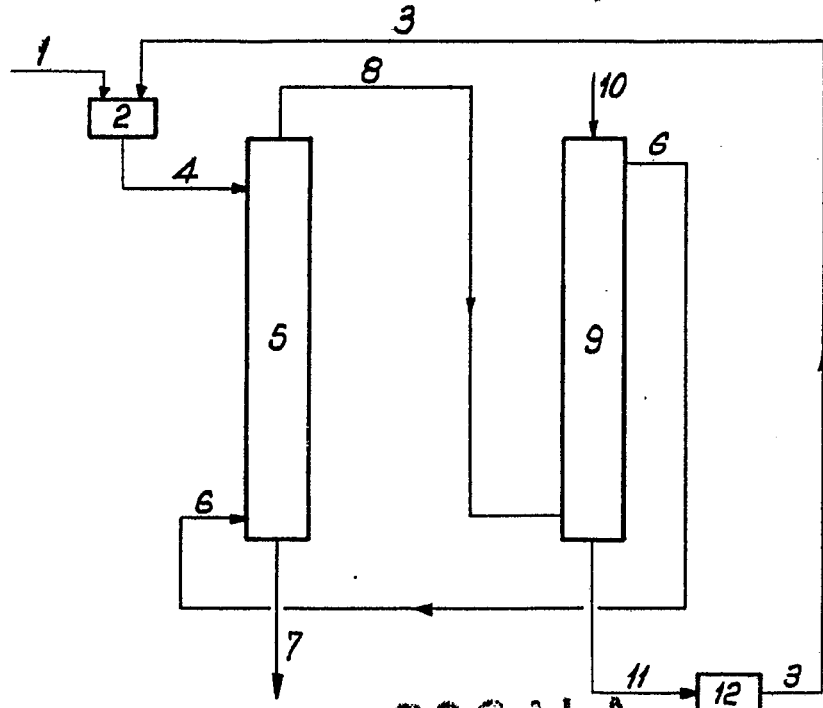
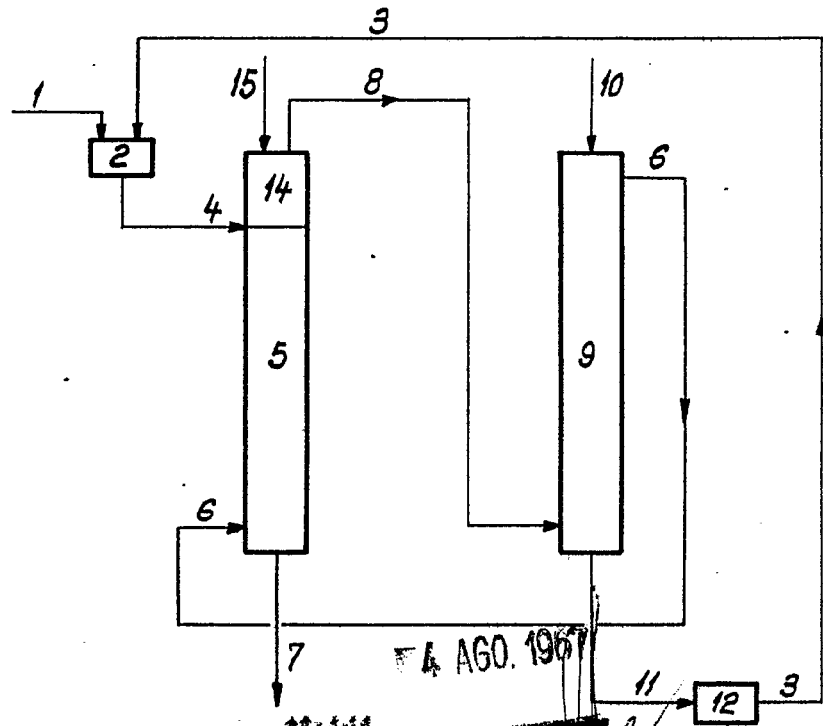


Fig. 2

ESCALA

343840



4 AGO. 1967

Madrid

J. GOMEZ ACEDO Y MODER
p. Firmador: A. GARCIA BRAYO

13