

416045

416045

FC-19-6-75

Int. Cl.²: B01D // C12B

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: IMI (TAMI) INSTITUTE FOR RESEARCH
& DEVELOPMENT

Domicilio: Haifa Bay, near IR GANIM, Haifa, Israel

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION
DE ACIDO DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS.

Prioridad: de la solicitud de patente israelí nº
39710 del 19 junio 1.972

MGS.-

416045



1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los ácidos se recuperan de sus soluciones acuosas por un procedimiento de extracción que comprende una primera fase de extracción durante la cual la solución acuosa se pone en contacto con un agente de extracción no miscible con agua que comprende un disolvente orgánico no miscible con agua y, disuelta en el mismo, por lo menos una amina secundaria o terciaria en la que el número agregado de átomos de carbono es de 20 como mínimo; y una fase de retro-extracción en la que el extracto orgánico, separado de la solución acuosa original, es arrastrado con un líquido acuoso a una temperatura que es superior por lo menos en 20°C a la temperatura de la primera fase de extracción. El agente de extracción arrastrado puede ser reciclado a la primera fase de extracción para que el proceso sea continuo y, si es reciclado, se enfría en su camino hacia la fase de extracción. Un campo de aplicación preferido es la recuperación de los ácidos orgánicos producidos por fermentación, a partir del caldo de fermentación, v.g. ácido cítrico.

5
10
15

COMPENDIO DE LA INVENCION

20

Esta invención se refiere a la recuperación de ácidos de sus soluciones acuosas.

25

La recuperación de ácidos de las soluciones acuosas es necesaria en varios campos técnicos. Así, por ejemplo, ciertos ácidos orgánicos que son los productos de fermentación fabricados por ciertos microorganismos en medios nutritivos acuo-

416045



1 sos, tienen que ser recuperados del caldo de fermentación en
un estado tan puro y concentrado como sea posible. Esto se apli
ca, por ejemplo, al ácido cítrico, al ácido láctico y a ciertos
antibióticos como la penicilina. En otros casos, sería convenien
5 te recuperar los ácidos de los efluentes industriales donde esta
recuperación presenta ventajas económicas.

En general, existen varios métodos de recuperación
de los ácidos de los líquidos acuosos:

- 10 (a) precipitación por formación de sales escasamente solubles y
posterior descomposición de estas últimas;
- (b) extracción con disolventes orgánicos que son parcial o total
mente inmiscibles con agua, como ciertos alcoholes, ceto-
nas y éteres alifáticos o similares;
- 15 (c) extracción con aminas insolubles en agua, por regla general
disueltas en un disolvente orgánico prácticamente inmisible
con el agua, seguido de la descomposición de la sal amínica
así formada con un ácido o una base;
- 20 (d) extracción con sales amínicas. Esta es una variante de la ex
tracción con aminas mencionada en el párrafo precedente. En
algunos casos, la cantidad de ácido que puede ser extraída
mediante una amina no miscible con agua es estequiométrica-
mente muy superior a la amina presente en la solución amíni-
ca. La posible cantidad en exceso de ácido extraído depende
de varios parámetros, v.g. la concentración del ácido en la
25 solución acuosa de la que ha de ser extraído y la naturaleza

416045



1 de la amina y de su disolvente. En varios casos, este fenómeno ha sido aplicado a la extracción de ácidos de sus soluciones acuosas concentradas mediante sales de aminas con los mismos ácidos. Del extracto puede recuperarse el exceso
5 de ácido por lavado con agua o, en el caso de los ácidos volátiles, por destilación.

La precipitación de las sales es un método directo pero no puede ser puesto en práctica en muchos casos.

La extracción en disolventes orgánicos se practica,
10 por ejemplo, en la recuperación de ácido fosfórico de los lodos producidos por acidulación de la fosforita con ácido sulfúrico o clorhídrico y para la purificación de ácido fosfórico crudo. Es útil en muchos casos pero presupone que el ácido presente una concentración relativamente alta en el sistema acuoso del que ha
15 de ser extraído.

La extracción mediante aminas tiene la ventaja de proporcionar un coeficiente favorable de distribución de los ácidos entre las fases acuosa y amínica en la operación de extracción, debido al cual el ácido puede ser extraído e incluso de soluciones muy diluídas. Por otra parte, surge el problema de la descomposición de la sal amínica y recuperación del ácido y de la amina independientemente, ya que las aminas son demasiado caras para ser tiradas. Por regla general, la amina es liberada por tratamiento de la sal con una base inorgánica, v.g. hidróxido cálcico y de esta forma se obtiene la sal en lugar del ácido libre.
20
25

416045



1 Además del gasto de productos químicos, este proceso tiene el
inconveniente de que requiere varias etapas. En el caso de las
aminas inferiores, también se ha sugerido liberar la amina de
la sal amínica por destilación en corriente de vapor, donde
5 la sal se descompone y la amina es destilada al mismo tiempo.
Este método no es aplicable a las aminas de peso molecular más
alto, que son las preferidas para la extracción del ácido del
sistema acuoso. Asimismo, para un caso específico, cuando un sis-
tema acuoso contiene ácido sulfúrico junto con iones de metales
10 comunes, en especial de hierro, se ha sugerido que si el ácido
sulfúrico se extrae de su sistema acuoso específico mediante
ciertas aminas terciarias de estructura específica, en las que
el átomo de nitrógeno está conectado a tres grupos metileno que
contienen radicales alquilo cuya ramificación se encuentra en el
15 átomo de carbono más próximo al átomo de nitrógeno y/o radicales
arilo, el sulfato de amina contenido en el extracto disolvente
puede ser descompuesto por tratamiento con agua y esta última
arrastra el extracto disolvente separándolo del ácido sulfúrico
liberado. No pueden utilizarse otras aminas que no presenten la
20 estructura especificada (por ejemplo, tri-iso-octilamina).

Asimismo, la extracción con sales amínicas presupone que el ácido presente una concentración relativamente alta en el sistema acuoso del que ha de ser extraído. Por consiguiente, este método se ha sugerido en especial para fines tales como la recuperación de ácidos volátiles de soluciones acuosas de
25

416045



1 los mismos relativamente concentrados.

Esta invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la extracción de ácidos de sistemas acuosos mediante soluciones de aminas de alto peso molecular en disolventes orgánicos, en el que la extracción del ácido tiene lugar con un alto grado de selectividad incluso con sistemas muy diluidos, el ácido puede ser recuperado fácilmente de la solución de la sal amínica en el disolvente orgánico y, si se desea, la solución de la amina en el disolvente orgánico puede ser reciclada para la extracción de más ácido del sistema acuoso.

Por consiguiente, la invención consiste en un procedimiento para la extracción de ácidos de soluciones acuosas, que comprende una operación de extracción en la que un agente de extracción orgánico, no miscible con agua, conteniendo por lo menos una amina secundaria o terciaria, en la que el número acumulado de átomos de carbono es de 20 como mínimo, o una mezcla de dos o más de estas aminas, disueltas en un disolvente orgánico no miscible con agua, se pone en contacto con la solución acuosa del ácido, y el extracto orgánico se separa del líquido acuoso residual y, a una temperatura superior a la temperatura a la que se realiza la extracción, se somete a una operación de evaporación con arrastre empleando un líquido acuoso para retro-extraer por lo menos una parte sustancial del ácido del extracto orgánico al agua y dejar prácticamente la totalidad de la amina en la fase orgánica; el retro-extracto acuoso es separado de la

416045



1 fase orgánica.

Para mayor brevedad, utilizamos aquí los siguientes términos: "agente de extracción" significa la mezcla de amina y disolvente. "Extracto" significa la fase orgánica que comprende el agente de extracción y el ácido extraído por el agente de extracción de la solución acuosa original del ácido. "Retro-extracto" significa la solución acuosa del ácido producida por evaporación con arrastre del ácido del extracto.

10 Como aminas pueden utilizarse las aminas alifáticas, aralifáticas o aromáticas, aminas mixtas alifáticas-aralifáticas o alifáticas-aromáticas o mezclas de estas aminas.

15 Cuando se utilizan mezclas de dos o más aminas, v.g. trialquilaminas comerciales que contienen por regla general cierta cantidad de alquilaminas secundarias, para los fines de esta invención es suficiente que el número acumulado medio de átomos de carbono sea por lo menos de 20 por cada grupo amino de las aminas.

20 Las aminas que contienen en conjunto menos de 20 átomos de carbono en la molécula son tanto menos adecuadas para uso en el procedimiento de esta invención cuanto menor sea el número de átomos de carbono. Estas aminas, así como sus sales con los ácidos que han de ser extraídos, son menos solubles en la fase disolvente y demasiado solubles en la fase acuosa y por ello tienen tendencia a disolverse en la solución acuosa ácida de la que ha de extraerse el ácido y hasta tal punto que cuando la ex-

416045



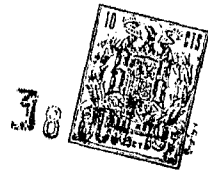
1 tracción tiene lugar, las sales amónicas tienen tendencia a cris-
talizar en el extracto disolvente.

El procedimiento de acuerdo con esta invención pue-
de ser realizado ventajosamente en forma de proceso continuo.

5 En este caso, el disolvente del que ha sido recuperado el ácido
extraído por retro-extracción, es reciclado como agente de ex-
tracción y, antes o mientras está siendo así reciclado, es en-
friado o dejado enfriar a la temperatura a la que se está reali-
zando la extracción. Por otra parte, especialmente en operacio-
10 nes a pequeña escala, el proceso puede ser realizado en forma
discontinua, en la que un lote de la solución acuosa ácida es
sometido a una o algunas operaciones de extracción. Si en este
caso el disolvente del que se ha recuperado el ácido extraído
se recicla para una segunda, tercera o incluso cuarta operación
15 de extracción, el disolvente no debe ser necesariamente enfria-
do antes de ponerlo en contacto de nuevo con la solución ácida,
ya que en algunos casos puede tolerarse un aumento gradual de la
temperatura a la cual tiene lugar la extracción.

20 Los conceptos de "temperatura inferior" y "temperatu-
ra superior" no deben sobreentenderse en términos absolutos. Lo
que importa para los fines de esta invención es la diferencia de
temperaturas. Esta debe ser por lo menos 20° (centígrados) tanto
por comodidad de operación como para conseguir una extracción y
una retro-extracción tan completas como sea posible. La extrac-
25 ción puede efectuarse a temperaturas tan bajas como las proximi-

416045



1 dades del punto de congelación de la solución acuosa ácida y
la temperatura de la retro-extracción puede ser próxima o igual
al punto de ebullición del extracto o del agua a la presión at-
mosférica o bien, si la retro-extracción se lleva a cabo bajo
5 presión elevada, puede ser una temperatura incluso más alta,
siempre con la condición de que la temperatura y la presión se
seleccionen de manera que la amina permanezca en la fase orgá-
nica. En muchos casos, la extracción puede realizarse a la tem-
peratura ambiente o próxima a la misma y la operación de evapo-
10 ración con arrastre a una temperatura de unos 20 a 40°C por en-
cima de la temperatura ambiente. Como regla general, la opera-
ción de evaporación por arrastre es más eficaz cuanto más alta
sea la temperatura de evaporación, pero las temperaturas de ex-
tracción y evaporación con arrastre deben ser seleccionadas en
15 cada caso individual de acuerdo con los factores prácticos ta-
les como la resistencia a la corrosión y el precio de coste del
equipo, el coste de calentar y enfriar las corrientes de solu-
ción ácida, extracto y agente de extracción, y la concentración
requerida del ácido evaporado por arrastre, etc.

20 Si el líquido acuoso utilizado para la evaporación
del extracto es el agua, el retro-extracto es una solución acu-
sa del ácido libre. Si se desea, la operación de retro-extrac-
ción puede ser efectuada de tal manera que el retro-extracto
sea una solución acuosa de una sal del ácido extraído. Por ejem-
25 plo, la retro-extracción con una solución acuosa de un hidróxi-

416045



1 do de metal alcalino (en este contexto, "metal alcalino" inclu-
ye el amonio), forma una solución acuosa de la correspondiente
sal de metal alcalino del ácido extraído. O bien, el líquido
acuoso de retro-extracción puede ser, por ejemplo, una solución
5 de un cloruro de metal alcalino. También en este caso el retro-
extracto contiene la correspondiente sal de metal alcalino del
ácido extraído mientras que la amina en el agente de extracción
se ha convertido en su hidrocioruro. Por lo tanto, este tendrá
que ser descompuesto, v.g. por tratamiento con hidróxido cálcico,
10 para reconstituir el agente de extracción. Algunas veces es venta-
joso efectuar primero una retro-extracción con agua con objeto
de recuperar la mayor parte del ácido en estado libre. El residuo
de ácido que queda en el extracto disolvente puede ser después re-
tro-extraído con una solución de un hidróxido o de una sal de me-
15 tal alcalino.

La elección más favorable de la temperatura de la ope-
ración de extracción y de las composiciones del agente de extrac-
ción tanto en lo que se refiere a la amina como al disolvente es-
tará determinada también con las condiciones dadas de cada caso
20 particular, v.g. el tipo de ácido, su concentración en la solu-
ción acuosa original y las impurezas presentes en esa solución.
El objetivo principal en las operaciones de extracción y evapora-
ción por arrastre será conseguir un coeficiente de distribución
lo más favorable posible para la distribución de ácido entre las
25 fases acuosa y orgánica. En la operación de extracción, éste ten-

416045



1 drá que estar a favor del agente de extracción y en la operación
de evaporación con arrastre, a favor de la fase acuosa.

5 Antes de que el extracto sea sometido a la operación
de evaporación con arrastre, en algunos casos puede ser intere-
sante modificar su composición con objeto de hacer más eficien-
te la evaporación. Así, en algunos casos puede ser conveniente
separar cierta cantidad de disolvente, v.g. por destilación a
vacío; agregar algo de disolvente, ya sea el mismo que forma par-
te del agente de extracción u otro diferente; o separar por lo
10 menos parte del disolvente de extracción y sustituirlo por un
disolvente diferente; o agregar otras sustancias auxiliares que
pueden servir para facilitar la retro-extracción del producto
ácido a la fase acuosa.

15 Después de la operación de evaporación con arrastre,
el extracto evaporado puede ser sometido a las operaciones nece-
sarias o convenientes para purificarlo, modificarlo o reconsti-
tuir su composición, v.g. mediante la separación de las impurezas
retenidas o de los ácidos subproductos co-extraídos con el ácido
producto principal y que no acompañan a este último en el retro-
20 extracto acuoso, la separación de un segundo disolvente o de sus-
tancias auxiliares que pueden haber sido agregadas al extracto
antes de la operación de evaporación; la adición de disolvente
y/o amina complementarios, enfriamiento, etc.

25 Un campo técnico en el que esta invención presenta un
especial interés es la recuperación del ácido cítrico de sus cal-

416045



1 dos de fermentación. Estos líquidos contienen grandes cantidades
de impurezas orgánicas y algunas inorgánicas. Las técnicas
actuales para la recuperación y purificación de ácido cítrico
no han pasado de las clásicas operaciones de precipitación de
5 citrato cálcico del caldo mediante adición de hidróxido cálcico,
separación del citrato cálcico, descomposición de este último
con ácido sulfúrico, separación de la solución acuosa de ácido
cítrico del sulfato cálcico precipitado y posterior evaporación
10 del agua y purificación del ácido cítrico todavía bastante
impuro mediante un cierto número de operaciones sucesivas tales
como precipitación selectiva, intercambio de ión, tratamiento
con carbón activo, etc. Este proceso completo no solo es caro debido
a la multiplicidad de operaciones y al consumo de productos
químicos y energía, sino que también da lugar a desperdicios
15 causados por importantes pérdidas de rendimiento. La situación
apenas es mejor en el caso de otros procesos de fermentación,
v.g. para la manufactura de ácido láctico. En la bibliografía se
encuentran sugerencias en el sentido de que los ácidos orgánicos
pueden ser recuperados de las soluciones acuosas, en especial de
20 los caldos de fermentación, mediante aminas alifáticas de cadena
larga, pero aparentemente todavía no han encontrado aplicación
en la práctica industrial.

En el procedimiento de acuerdo con esta invención,
pueden utilizarse como agentes de extracción diversos disolventes
25 orgánicos no miscibles con agua, tanto polares como no polares,

416045



1 por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos, fracciones
del petróleo, hidrocarburos que contienen sustituyentes nitra-
dos o halogenados, alcoholes o similares, solos o en mezclas.
Han resultado especialmente satisfactorias para los fines de
5 este procedimiento ciertas alquilaminas terciarias comerciales,
de cadena lineal o ramificada, en las que cada grupo alquilo
contiene de 8 a 13 átomos de carbono, o mezclas de las mismas
con aminas secundarias que contienen grupos alquilo similares,
v.g. tri-n-caprililamina, tri-n-laurilamina, tri-tridecilamina
10 (con grupos alquilo ramificados) y similares. Análogamente,
también han resultado adecuadas las aminas secundarias comercia-
les en las que uno de los grupos hidrocarbilo contiene por lo
menos 12 átomos de carbono y el segundo contiene por lo menos
8 átomos de carbono, v.g. Amberlite IA-1.

15 En general, se ha encontrado que nada o casi nada de
agua se disuelve en el agente de extracción, y viceversa. Tam-
bién se ha encontrado que en el retro-extracto el ácido, por
regla general, se encuentra por lo menos tan concentrado como
en la solución acuosa original de la que ha sido extraído y en
20 muchos casos incluso está más concentrado. Por lo tanto, el pro-
cedimiento de esta invención puede ser utilizado tanto para pu-
rificar como para concentrar el ácido. En el caso del ácido cí-
trico, el retro-extracto es tan puro que puede recuperarse di-
rectamente del mismo un ácido cítrico de calidad alimentaria.

25 Como regla general, la operación de extracción será

416045



1 realizada en forma de proceso continuo, en contracorriente,
de fases múltiples y el agente de extracción evaporado será
reciclado continuamente a la extracción, siendo enfriado en
su camino de vuelta.

5 La invención es ilustrada mediante los siguientes
ejemplos:

EJEMPLO 1

Un caldo crudo procedente de la fermentación ^{ca} con
ácido cítrico de la sacarosa es extraído a la temperatura ambien
10 te en tres embudos de separación, simulando un sistema de extrac
ción en contracorriente en tres fases, siendo abastecido cada
embudo por orden con porciones de 100 g del caldo y 148 g de
un agente de extracción constituido por 50 % en peso/peso de
tri-tridécilamina y 50 % en peso/peso de xileno. Unas muestras
15 de los extractos y de los refinados del sistema en tres fases
son analizadas hasta que dos muestras sucesivas presentan análi-
sis prácticamente idénticos, lo que indica que se ha alcanzado
un estado estacionario. Se prosigue la operación, combinando
20 los extractos que han llegado al estado estacionario, que con-
tienen 10 % en peso de ácido cítrico, hasta que se ha recogido
extracto suficiente para permitir un ejercicio similar de evapo-
ración por arrastre. Esta última se realiza a 80°C, también en
un sistema de embudos de separación de tres fases, empleando
una parte en peso de agua por cada 2,5 partes de extracto ali-
25 mentado. En el estado estacionario, cada 100 g del caldo crudo

416045



1 original dan 80 g de un retro-extracto puro conteniendo 20 %
en peso/peso de ácido cítrico.

EJEMPLO 2

5 Se extraen 100 g de un caldo crudo de ácido cítrico
similar al utilizado en el Ejemplo 1, a 25°C, en dos fases en
contracorriente (simuladas mediante dos embudos de separación)
con 120 g de un agente de extracción que contiene 50 % en peso/
peso de trilaurilamina y 50 % en peso/peso de xileno.

10 El extracto asciende a 136 g y contiene 12 % en pe-
so/peso de ácido cítrico. Se diluye con otros 60 g de xileno y
después se evapora con arrastre a 80°C en tres fases en contra-
corriente simuladas, empleando 38 g de agua, para dar 55 g de
un retro-extracto que contiene alrededor de 16 g de ácido cítri-
co puro, es decir, una solución acuosa purificada que contiene
15 29 % en peso/peso de ácido cítrico en comparación con el 16,4 %
de la alimentación cruda. Después de la retro-extracción, la fa-
se de agente de extracción asciende a 180 g. Contiene 33 % en
peso/peso de trilaurilamina y 67 % en peso/peso de xileno y es-
tá prácticamente exenta de ácido cítrico. Por destilación se se-
20 paran de la misma 60 g de xileno. El residuo de la destilación
de 120 g es agente de extracción reconstituido, dispuesto para
su reciclado.

EJEMPLO 3

25 La extracción del caldo crudo de ácido cítrico se
realiza en la forma descrita en el Ejemplo 2. El extracto, 136 g

416045



1 conteniendo 12 % en peso/peso de ácido cítrico, se calienta con
80 g de agua a 140°C, en una vasija a presión Carius adaptada.
Una muestra, tomada bajo presión a través de un tubo sumergido
en la fase de retro-extracto acuoso, indica que este último con
5 tiene 14 % en peso/peso de ácido cítrico. Por consiguiente, la
cantidad total de ácido cítrico en el retro-extracto es de 13 g.
Este ejemplo indica que si la retro-extracción se
realiza a temperatura elevada bajo presión, no es necesario di-
luir el extracto antes de la retro-extracción. Por consiguien-
10 te, no hay que separar ningún diluyente antes de reciclar el
agente de extracción.

EJEMPLO 4

Se extraen 100 g de un caldo crudo de ácido cítrico
al 12,8 % en peso/peso, a 25°C, en cuatro fases en contracorrien-
15 te, con 145 g de un agente de extracción que contiene 25 % en
peso/peso de trioctilamina de calidad técnica y 75 % en peso/pe-
so de una fracción de petróleo que hierve a 140-210°C. Se forma
un sistema trifásico, a saber una fase acuosa y dos fases de ex-
tractos orgánicos. En la cuarta fase, la fase de extracto supe-
20 rior (alrededor de 93 g) contiene 0,2 % en peso/peso de ácido cí-
trico y alrededor de 5,6 % en peso/peso de amina y la fase de
extracto inferior (alrededor de 65 g) contiene alrededor de
19,5 % en peso/peso de ácido cítrico y alrededor del 48 % de ami-
na. Las dos fases de extractos se tratan juntas y se evaporan
25 por arrastre a 100°C en una sola fase con 60 g de agua para dar

416045



1 alrededor de 73 g de un retro-extracto que contiene unos 12,7 g
de ácido cítrico, es decir, una concentración de 17,5 % en pe-
so/peso de ácido cítrico. Al mismo tiempo, se obtienen 145 g
de una fase de agente de extracción orgánico, homogéneo, que
5 está dispuesta para ser reciclada una vez enfriada.

EJEMPLO 5

Se extraen a 40°C, 100 g de un caldo crudo de ácido cí-
trico al 18 % en peso/peso, en cinco fases en contracorriente
(simuladas mediante cinco embudos de separación) con 220 g de
10 agente de extracción reciclado que contiene 34 % en peso/peso de
trilaurilamina, 5 % en peso/peso de dilaurilamina, 53 % en peso/
peso de una fracción de petróleo que hierve a 180-210°C, 5 % en
peso/peso de 1-n-octanol y 3 % en peso/peso de ácido cítrico.
La mezcla citada de trilaurilamina y dilaurilamina es un produc-
15 to comercial. El extracto asciende^x a 237 g y contiene 10 % en
peso/peso de ácido cítrico. Se evapora a 65°C en cinco fases en
contracorriente simuladas con 96 g de agua para dar 113 g de un
retro-extracto acuoso que contiene 15 % en peso/peso de ácido cí-
trico puro. Al mismo tiempo, se obtienen 220 g de la fase de
20 agente de extracción, que está dispuesta para ser reciclada
después de haber sido enfriada.

La presencia del 1-n-octanol en el agente de extrac-
ción impide la estratificación del extracto descrita en el Ejem-
plo 4.

25

416045



1

EJEMPLO 6

Se extraen a 25°C 200 g de un caldo crudo de ácido cítrico al 10 % en peso/peso, en tres fases en contracorriente (simuladas mediante tres embudos de separación), con 230 g de un agente de extracción que contiene 36 % en peso/peso de tri-laurilamina, 57 % en peso/peso de una fracción de petróleo que hierve a 180-210°C y 5 % en peso/peso de octanol. El extracto asciende a 250 g y contiene 8 % en peso/peso de ácido cítrico.

5

10

La mitad del extracto (125 g) se evapora por arrastre a 40°C en cuatro fases simuladas en contracorriente, empleando 90 g de agua, para dar 96 g de un retro-extracto que contiene 6 g de ácido cítrico puro, es decir, una solución acuosa purificada que contiene 6 % en peso/peso de ácido cítrico, lo que supone un 60 % de recuperación.

15

La otra mitad del extracto (125 g) se evapora de forma similar pero a 60°C y da 100 g de un retro-extracto que contiene alrededor de 10 g de ácido cítrico puro; es decir, una solución acuosa purificada que contiene alrededor de 10 % en peso/peso de ácido cítrico, lo que constituye una recuperación del 100 % prácticamente.

20

Este ejemplo demuestra que con un intervalo de temperatura de 35°C entre las fases de extracción y retro-extracción, esta última es más completa que con un intervalo de temperatura de 15°C solamente.

25

416045



1

EJEMPLO 7

5

En un embudo de separación, se ponen en contacto a la temperatura ambiente 100 g de un caldo crudo de ácido cítrico al 10 % en peso/peso con 100 g de un agente de extracción que contiene 50 % en peso/peso de tri-tridecilamina y 50 % en peso/peso de nitrobenceno. Después de sacudir y separar las fases, se encuentra que más del 90 % del ácido cítrico ha sido transferido al extracto, que de esta forma contiene 9,3 % en peso/peso de ácido cítrico. Este extracto se trata en dos etapas.

10

15

En primer lugar, se añaden 100 g de agua al extracto a 60°C. De esta forma solamente el 13 % del ácido cítrico inicial es retro-extraído y el retro-extracto contiene 1,3 % en peso/peso de ácido cítrico. Después se añaden al extracto 150 g de una fracción hidrocarbonada de bajo punto de ebullición, cuya temperatura de ebullición es de 60-90°C, con lo que la concentración de ácido cítrico en el retro-extracto aumenta hasta el 7,5 % en peso/peso. Por lo tanto, la cantidad de ácido cítrico retro-extraído es de 7,5 g, lo que corresponde a una recuperación del 75 % en un solo contacto.

20

Este ejemplo demuestra que aunque el nitrobenceno es un buen disolvente de extracción, el extracto no puede ser fácilmente retro-extraído a no ser que se agregue una fracción hidrocarbonada a aquel.

25

EJEMPLO 8

La extracción del caldo crudo de ácido cítrico se rea-

416045

18 JUN 1979



1 liza en la forma descrita en el Ejemplo 2. El extracto, que pe-
sa 136 g y contiene 12 % en peso/peso de ácido cítrico, es eva-
porado con arrastre a 80°C en una sola fase, empleando 12,5 g
de agua. El retro-extracto acuoso asciende a 17 g y contiene
5 4,5 g de ácido cítrico puro. El ácido cítrico residual que que-
da en el extracto (que en esta fase asciende a 131,5 g) es des-
pués retro-extraído con 18,5 g de una solución acuosa al 40 %
en peso/peso de hidróxido sódico. Todo el ácido cítrico residual
es así convertido en citrato trisódico. Esta sal puede ser recu-
perada de su solución acuosa en un estado muy puro (rendimien-
to: 16 g).

EJEMPLO 9

La extracción de caldo crudo de ácido cítrico y la
evaporación del extracto en una sola fase se realizan de la for-
ma descrita en el Ejemplo 8. El ácido cítrico residual que queda
15 en la fase de disolvente-amina (la cual pesa 131,5 g) es retro-
extraída en dos etapas en contracorriente con 14 g de una solu-
ción acuosa al 26 % en peso/peso de cloruro sódico, con lo que
el ácido cítrico residual es transferido en forma de citrato mo-
20 nosódico a la fase acuosa y la amina de la fase orgánica es con-
vertida en su hidrocioruro. La fase orgánica se trata con una
suspensión acuosa de hidróxido cálcico, con lo que se libera la
amina. La solución de cloruro cálcico se desprecia como agua re-
sidual.

25

416045



1

EJEMPLO 10

5

10

Se monta una unidad a escala de laboratorio que comprende una sección de extracción constituida por cuatro unidades mezcladoras-sedimentadoras y una sección de evaporación de cuatro unidades mezcladoras-sedimentadoras. Las unidades mezcladoras-sedimentadoras corresponden a las descritas en la memoria de la patente estadounidense nº 3.489.526, habiéndose adaptado sus dimensiones a las cantidades de líquido que han de ser transformadas de acuerdo con este ejemplo. Las cuatro unidades de las secciones de evaporación están provistas de serpentines de agua caliente para permitir el funcionamiento a una temperatura próxima a 80°C.

15

20

25

La sección de extracción se alimenta en contracorriente con 1000g/h(900 ml/h) de un caldo crudo de ácido cítrico que contiene 15,7 % en peso/peso de ácido cítrico y 1500 g/h (1800 ml/h) de un agente de extracción constituido por una solución al 40 % en peso/peso de trilaurilamina de calidad técnica en una fracción de petróleo (intervalo de ebullición: 140-210°C) que contiene de 3 a 5 % en peso de 1-n-octanol. Cuando se alcanza el estado estacionario, el extracto, 1655 g/h (1800 ml/h) conteniendo 9,9 % en peso/peso de ácido cítrico, se introduce a través de un precalentador a la sección de evaporación, donde la temperatura se mantiene a 80°C. Se introduce agua caliente a un caudal de 360 ml/h en la sección de evaporación, en contracorriente con el extracto para arrastrar el ácido cítrico del

416045



1 extracto. Cuando se alcanza el estado estacionario, el retro-
extracto contiene 28 % en peso/peso de ácido cítrico puro. El
agente de extracción evaporado por arrastre se enfría y recicla
a la sección de extracción. El retro-extracto acuoso se evapora,
5 recuperándose ácido cítrico cristalino puro.

EJEMPLO 11

Se extraen 100 g del líquido de lavado acuoso obtenido al lavar una torta del filtro de ácido cítrico crudo que contiene 5 % en peso/peso de ácido cítrico, con 30 g de una mezcla
10 1:1 en peso/peso de Amberlite LA-1 (nombre comercial de una amina secundaria líquida que contiene 23-26 átomos de carbono) y las mismas fracciones de petróleo utilizadas en el Ejemplo 4. La extracción se efectúa a la temperatura ambiente en tres fases, en un embudo de separación que simula una extracción en contracorriente. El extracto se pone en contacto en cuatro fases con
15 25 ml de agua a 90°C, con lo que se obtiene un retro-extracto acuoso que contiene 15 % en peso/peso de ácido cítrico.

EJEMPLO 12

Se ponen en contacto 100 g de un líquido acuoso, diluido y crudo, de ácido láctico que contiene 2 % en peso/peso de ácido láctico, en tres fases en contracorriente, con 40 g de un agente de extracción constituido por 50 % en peso/peso de tri-tridecilamina y 50 % en peso/peso de 1-n-octanol. El extracto se evapora con 40 g de agua, a una temperatura próxima a su
25 punto de ebullición, en cinco fases en contracorriente. Se obtie

416045

38



1 nen alrededor de 2 g de ácido láctico libre en forma de solu-
ción acuosa al 5 % en peso/peso.

EJEMPLO 13

5 Se extraen 100 g de una solución acuosa de ácido
láctico al 10 % en peso/peso, mediante embudos de separación
que simulan un sistema de extracción en contracorriente en
dos fases, con 130 g de un agente de extracción constituido
por 50 % en peso/peso de trioctilamina y 50 % en peso/peso de
una fracción de petróleo que hierve a 140-210°C. El extracto,
10 conteniendo 7,5 % de ácido láctico, se evapora con 54 g de
agua en un sistema similar en contracorriente, de tres fases,
a 80°C. El retro-extracto acuoso asciende a unos 63 g y contie-
ne alrededor de 9,5 g de ácido láctico puro.

EJEMPLO 14

15 Se extraen 100 g de una solución acuosa al 8 % en
peso/peso de H_3PO_4 con una mezcla de trilaurilamina (40 % en
peso/peso) y una fracción de petróleo que hierve a 140-210°C
(60 % en peso/peso) en un sistema en contracorriente de tres fa-
ses, a 25°C. Se obtienen 130 g de extracto que contiene 6 % en
20 peso/peso de H_3PO_4 . El extracto se evapora con 20 g de agua a
80°C en tres fases en contracorriente. El retro-extracto está
constituido por unos 28 g de una solución acuosa al 25 % en
peso/peso de H_3PO_4 acuoso puro.

EJEMPLO 15

25 El caldo crudo de ácido cítrico procedente de la fer-

416045



1 mentación a ácido cítrico de la sacarosa puede contener algo de
ácido oxálico. En el procedimiento de acuerdo con esta inven-
ción, el ácido oxálico es extraído simultáneamente con el áci-
do cítrico pero no es evaporado por arrastre del extracto y no
5 contamina al ácido cítrico. Por otra parte, la acumulación de
ácido oxálico en la solución disolvente-amina es indeseable.

Con objeto de reducir el contenido en ácido oxálico
en el agente de extracción, este último, después de haber evapo-
rado con arrastre el ácido cítrico, se pone en contacto con agua
10 a 120-160°C bajo presión. Una parte del ácido oxálico es así re-
tro-extraída por el agua y el agente de extracción puede ser re-
ciclado sin acumulación de ácido oxálico. Como la cantidad de áci-
do oxálico extraída en cada operación de extracción es pequeña,
se prefiere realizar la separación del ácido oxálico del agente
15 de extracción solamente después de dos operaciones como mínimo
de extracción y evaporación.

EJEMPLO 16

Se extraen 100 g de una solución acuosa al 2 % en
20 peso/peso de ácido oxálico, en un embudo de separación, con 35 g
de un agente de extracción que contiene 25 % en peso/peso de
dilaurylbencilamina, 69 % en peso/peso de n-octano y 6 % en peso/
peso de 1-n-octanol. Después de sacudir a 40°C y separar las fa-
ses, el refinado acuoso está prácticamente exento de ácido oxá-
lico. El extracto contiene 5,4 % en peso/peso de ácido oxálico.

25 El extracto se separa, se diluye con otros 50 g de

416045



1 n-octano, se calienta a 80°C y se retro-extrae con 30 g de agua
calentada a la misma temperatura. El ácido oxálico es retro-ex-
traído casi completamente. La fase de agente de extracción orgá-
nico contiene menos de alrededor del 0,5 % en peso/peso de áci-
do oxálico.

5 REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la recuperación de ácido de
las soluciones acuosas, caracterizado porque la solución acuo-
sa de ácido es sometida a extracción con un agente de extracción
orgánico, no miscible con agua, que comprende por lo menos una
10 amina secundaria o terciaria en la que el número acumulado de
átomos de carbono es de 20 como mínimo, o una mezcla de dos o
más de estas aminas, disuelta en un disolvente orgánico no mis-
cible con agua, polar o no polar, se separa el extracto orgáni-
co del líquido acuoso residual y, a una temperatura superior a
15 la temperatura a la que se realiza la extracción, se somete a
una operación de evaporación con arrastre mediante un líquido
acuoso con objeto de retro-extraer por lo menos una parte sus-
tancial del ácido del extracto orgánico en el líquido acuoso y
dejar prácticamente la totalidad de la amina en la fase orgánica
20 y el retro-extracto acuoso se separa de la fase orgánica.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-
racterizado porque la operación de evaporación con arrastre se
realiza a una temperatura por lo menos 20°C por encima de la
temperatura de extracción.

25 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, ca-

416045



1 racterizado porque la operación de extracción se realiza a
la temperatura ambiente y la operación de evaporación con
arrastre se realiza a una temperatura de unos 80°C o más.

5 4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindica-
ciones 1 a 3, caracterizado porque la operación de evapo-
ración con arrastre se realiza bajo una presión superior a la
atmosférica, a una temperatura superior a 100°C.

10 5. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindica-
ciones 1 a 4, caracterizado porque el disolvente del agente
de extracción está constituido o contiene hidrocarburos alifáti-
cos o aromáticos, fracciones de petróleo, hidrocarburos que con-
tienen un sustituyente nitro o halógeno, alcoholes o similares,
solos o en mezclas.

15 6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindica-
ciones 1 a 5, caracterizado porque el extracto es sometido
a un tratamiento calculado para hacer más eficaz la posterior
operación de evaporación, v.g. por separación de disolvente,
por adición de disolvente (ya sea el mismo que forma parte del
agente de extracción u otro diferente) o sustitución de parte
20 del disolvente del agente de extracción por uno diferente.

25 7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindica-
ciones 1 a 6, caracterizado porque la operación de extrac-
ción se realiza en forma de proceso continuo en contracorriente,
en múltiples fases y el agente de extracción evaporado es en-
friado, o dejado enfriar, a la temperatura de extracción y re-

416045



1 ciclado a la fase de extracción.

8. Un procedimiento según las Reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque el extracto evaporado es reconstituído para uso como agente de extracción, v.g. mediante la separación de las impurezas o de los subproductos ácidos extraídos simultáneamente con el producto ácido principal y que no acompañan a este último al retro-extracto acuoso, por separación de un segundo disolvente o de las sustancias auxiliares que pudieran haber sido agregadas al extracto antes de la operación de evaporación con arrastre o por adición de disolvente y/o amonio complementario, y es reciclado a la fase de extracción.

9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el ácido cítrico es recuperado de un caldo de fermentación de ácido cítrico.

10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, para la preparación de una sal de metal alcalino (con inclusión del amonio) del ácido extraído, caracterizado porque el líquido acuoso utilizado por lo menos como una parte de la operación de retro-extracción es una solución de un hidróxido o sal de metal alcalino (incluido el amonio).

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, caracterizado porque el extracto se pone primero en contacto con agua para la retro-extracción de una parte del ácido extraído en estado libre y después con una solución acuosa de un hidróxido o sal de metal alcalino (incluido el amonio) para la retro-extrac



416045



1 ción del resto del ácido extraído en forma de una sal de me-
tal alcalino (incluido el amonio).

5 12. Un procedimiento según la Reivindicación 9,
caracterizado porque el ácido oxálico extraído simultáneamen-
te con el ácido cítrico del caldo de fermentación es separado
por lo menos en parte del agente de extracción evaporado, pre-
feriblemente después de haber realizado por lo menos dos ope-
raciones de extracción y evaporación.

10 13. Un procedimiento según la Reivindicación 12,
caracterizado porque el agente de extracción evaporado se po-
ne en contacto con agua bajo presión, a una temperatura de 120
a 160°C, para liberarlo de parte por lo menos del ácido oxálico
que contiene.

15 14. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ACIDO DE LAS SOLU-
CIONES ACUOSAS.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintiocho páginas
mecanografiadas.

Madrid, 18 junio 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

