

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A3
	21	461.710	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		18-8-77	

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C
------------------------	--

54 TITULO DE LA INVENCIÓN "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ACIDO TARTARICO RACEMICO PURO Y DE ACIDO MESOTARTARICO".
--

56 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Bélgica, 4-4-75 N <sup>o</sup> 827.604.
---

71 SOLICITANTE (S) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), República Federal Alemana.
---

72 INVENTOR (ES)
------------------

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.725)
--

1 La presente invención se refiere a un procedimien-  
to de preparación de ácido tartárico racémico y de ácido  
mesotartárico por epoxidación de sales alcalinas del áci-  
do maleico por peróxido de hidrógeno en presencia de wol-  
5 framato alcalino en medio acuoso a temperatura elevada,  
transformación en ácidos libres e hidrólisis subsiguiente.

Se conocen diversos métodos de síntesis para la  
preparación del ácido tartárico racémico a partir del áci-  
do maleico por hidroxilación catalítica con peróxido de  
10 hidrógeno.

Así, el ácido maleico libre es transformado en so-  
lución acuosa por peróxido de hidrógeno en presencia de mo-  
libdatos o de wolframatos alcalinos, el ácido epoxisuccíni-  
co formado como compuesto intermedio se hidroliza por ebu-  
15 llición y el ácido tartárico racémico formado se separa se-  
guidamente por cristalización a partir de la solución de  
hidrólisis (véase Church und Blumberg, "Ind. Eng. Chem. 43,  
(8), 1780 ff"). Las aguas madres de la cristalización del  
ácido tartárico racémico son recirculadas de nuevo a la zo-  
na de reacción.  
20

Para la rentabilidad de la preparación del ácido  
tartárico racémico sintético, la recirculación o el trata-  
miento de las aguas madres después de la cristalización es  
de una importancia capital, dado que contienen el catali-  
25 zador de molibdato o de wolframato empleado, y además una  
gran parte de ácido maleico que no puede ser desechada. De  
modo conocido, no se lleva a cabo el procedimiento descri-  
to de preferencia, de modo que aproximadamente el 60% del  
ácido maleico empleado es transformado (ref.cit.).

30 La recirculación de las aguas madres obtenidas

1 presenta inconvenientes importantes dado que al recircular-  
las pueden enriquecerse impurezas en primer lugar, cuyas  
impurezas pueden influir sobre la calidad del ácido tartá-  
rico racémico a obtenerse.

5 Se ha comprobado además que al recircular aguas  
madres, la velocidad de epoxidación sobre la base de la sa-  
turación en ácido tartárico dextrógiro o activo disminuye  
fuertemente, (véase Solicitud de Patente Alemana publicada  
DT-OS 2.016.668).

10 El ácido tartárico activo recirculado con las aguas  
madres es oxidado, además, de modo irreversible al efectuar  
la epoxidación por peróxido de hidrógeno, en productos de  
descomposición sin valor tales como el ácido fórmico, el  
ácido carbónico y agua (Solicitud de Patente Alemana publi-  
cada DT-OS 2.016.668).

15 Se ha ensayado ya, por el procedimiento descrito  
en la Solicitud de Patente Alemana publicada 2.016.668, evi-  
tar una parte de los inconvenientes antes citados por el  
hecho de que el ácido tartárico activo contenido en las  
20 aguas madres es precipitado en forma de sal de calcio o de  
potasio antes de la recirculación de las aguas madres.

No obstante se ha comprobado que la sal de calcio  
obtenida no está completamente exenta de wolframato, dejan-  
do aparte que el ácido tartárico activo no puede ser recu-  
perado en parte más que difícilmente a partir de estas sa-  
25 les. Además, el catalizador de wolframato precipitado en  
forma de sal de calcio después de varios ciclos de fabri-  
cación debe ser recuperado a partir de ésta, porque si no  
su actividad deja que desear.

30 El ácido tartárico racémico obtenido según el pro-

1 cedimiento citado es, además, de una pureza insuficiente para la alimentación.

5 Cuando se utiliza el ácido tartárico racémico en lugar del ácido tartárico activo natural en el sector de la alimentación, se deben cumplir un gran número de exigencias de pureza, en lo que se refiere al contenido de ácido maleico y de ácido fumárico, al igual que lo que se refiere al contenido de indicios de metales pesados, es decir en este caso, en lo que se refiere al contenido de molibdato o wolframato.

10 Dado que se trabaja en el procedimiento descrito parcialmente con un exceso de ácido maleico (véase Church y Blumberg, Ref. citada, y la Solicitud de Patente Alemana publicada 2.016.668), el ácido tartárico racémico debe ser separado por cristalización de una solución rica en ácido maleico y está contaminado por el ácido maleico que se adhiere y esto tanto más cuanto que se separa por cristalización con un rendimiento más elevado.

20 Por otra parte, debido a las condiciones de reacción, el ácido maleico puede transformarse parcialmente en ácido fumárico, el cual se separa a continuación por cristalización con el ácido tartárico racémico como consecuencia de su mala solubilidad, contaminándole y no pudiendo ser separado más que difícilmente.

25 Además, el ácido tartárico racémico obtenido con los procedimientos conocidos debe ser separado por cristalización de soluciones que contienen, todavía, todo el catalizador. Esto no permite una separación completa del catalizador, dado que, en particular con el wolframio, el ácido wolfrámico se adhiere fácilmente al ácido tartárico

1 racémico separándose por cristalización y contaminándose por una coloración azul.

5 Según la Solicitud de Patente Alemana publicada 1.643.891, se conoce el modo de evitar una parte de los inconvenientes antes mencionados, por el hecho de que se prepara el tartrato de calcio por reacción catalítica del maleato de calcio ácido con peróxido de hidrógeno. No obstante, es difícil a partir del tartrato de calcio, por ejemplo por reacción con el ácido sulfúrico como con el ácido tartárico natural, poner en libertad el ácido tartárico racémico. Los productos de solubilidad del  $\text{CaSO}_4$  y del tartrato de calcio así obtenidos, no son lo suficientemente diferentes entre ellos, de modo que se producen pérdidas por el contenido en tartrato del  $\text{CaSO}_4$  o se debe recuperar el ácido tartárico a partir de una solución sulfúrica cuando se utiliza un exceso de ácido sulfúrico, lo que lleva consigo dificultades suplementarias.

10  
15

No era conocido hasta ahora el preparar el ácido mesotartárico a partir de ácido maleico y peróxido de hidrógeno en presencia de wolframato, es decir, por intermedio del ácido cis-epoxisuccínico, sino que el ácido mesotartárico no fue obtenido por ejemplo por la hidrólisis del ácido trans-epoxisuccínico (véase Kuhn y Ebel, Berichte 58B, 919 (1925)).

20

25 La presente invención tiene por objeto la preparación de ácido tartárico racémico con un rendimiento y una pureza elevados, sobre todo una pureza para un uso alimentario, así como del ácido mesotartárico con recuperación simultánea del catalizador.

30 La Solicitante ha encontrado que se puede obtener

1 ácido tartárico racémico por un procedimiento continuo o  
discontinuo con un rendimiento elevado y en estado muy pu-  
ro, además del ácido mesotartárico, por reacción de malea-  
to alcalino con peróxido de hidrógeno acuoso en presencia  
5 de wolframato alcalino, cuando la proporción molar emplea-  
da de peróxido de hidrógeno respecto a ácido maleico es ma-  
yor que 1 y que se transforman las sales alcalinas formadas  
del ácido cis-epoxisuccínico con el wolframato alcalino,  
eventualmente después de descomposición del peróxido de hi-  
10 drógeno en exceso, por paso sobre un cambiador de cationes  
fuertemente ácido, en ácido cis-epoxisuccínico libre y un  
ácido wolfrámico libre, después de lo cual puede ser efec-  
tuada la hidrólisis del ácido cis-epoxisuccínico libre en  
ácido tartárico racémico y en ácido mesotartárico, tanto en  
15 presencia del ácido wolfrámico libre como en ausencia de  
ácido wolfrámico, siendo separado el ácido wolfrámico con  
cambiadores de aniones, en el caso de hidrólisis sin cata-  
lizador previamente, y en el caso de hidrólisis con catali-  
zador ulteriormente a esta hidrólisis, y se separa el ácido  
20 tartárico racémico por cristalización de la mezcla de hidró-  
lisis exenta de ácido wolfrámico de modo conocido, eventual-  
mente por evaporación de agua y por disminución de la tem-  
peratura, después de lo cual el ácido mesotartárico queda  
en las aguas madres y se separa de ellas bien por cristali-  
25 zación, bien por evaporación a sequedad, eventualmente en  
mezcla con el ácido tartárico racémico, el ácido cis-epoxi-  
succínico que no ha reaccionado y el ácido maleico, mientras  
que el cambiador de aniones cargado con el ácido wolfrámico  
se regenera de modo conocido mediante una lejía alcalina di-  
30 luida, recirculándose eventualmente la solución obtenida de

1 wolframato alcalino, eventualmente después de tratamiento  
con carbón activo directamente a la etapa de epoxidación.

Según la presente invención, se separa por primera  
vez, de una solución, por cristalización, a escala industrial,  
5 ácido tartárico dl que está prácticamente exento de ácido  
wolfrámico y que contiene restos de ácido maleico sumamen-  
te pequeños, y que puede ser obtenido, por consiguiente, a  
partir de esta solución con la pureza requerida por los pro-  
ductos alimentarios.

10 Además, se ha comprobado por primera vez que se  
forma ácido mesotartárico en la hidrólisis del ácido cis-  
-epoxisuccínico y se ha encontrado que la cantidad de ácido  
mesotartárico formada viene influida por el modo de ejecu-  
ción de la hidrólisis, es decir, por la presencia o ausen-  
15 cia del catalizador de wolframato.

Por la combinación, según la invención, de etapas  
particulares, es decir partiendo de sales del ácido maleico,  
que son transformadas en presencia wolframato con peróxido  
de hidrógeno en exceso, para la obtención del ácido cis-epo-  
20 xisuccínico libre y ácido wolfrámico libre con los cambia-  
dores de cationes, así como los diferentes modos descritos  
de hidrólisis y de eliminación del ácido wolfrámico por cam-  
biadores de aniones, el tratamiento de la solución por cris-  
talización fraccionada, se alcanza el objeto de la invención  
25 que es preparar ácido tartárico dl con una pureza elevada y  
obtener el ácido mesotartárico que se forma.

Es necesario añadir a esto, que el catalizador de  
wolframato puede ser recuperado muy sencillamente y de modo  
prácticamente cuantitativo, y ser recirculado sin tratamien-  
30 to complicado directamente en solución acuosa a la fase de

1 epoxidación.

Además, el procedimiento según la invención puede ser efectuado de modo técnicamente sencillo dado que se trabaja solamente con soluciones acuosas hasta el estado de  
5 cristalización del ácido tartárico y que se suprimen de este modo completamente las manipulaciones difíciles bien conocidas de materias sólidas.

Como maleato alcalino o wolframato alcalino, se pueden citar, por ejemplo, los compuestos de sodio, potasio y amonio correspondientes, de preferencia los compuestos de sodio. Las cantidades de maleato alcalino a emplear  
10 deben ser calculadas de tal manera que la reacción se desarrolle en un medio homogéneo durante toda la duración de la reacción. La solución de reacción contiene de preferencia al emplear maleato de sodio, 10 a 20% en peso de ácido maleico.  
15

La proporción molar empleada de peróxido de hidrógeno respecto al ácido maleico, está comprendida entre 1,01 y 5 : 1, de preferencia entre 1,1 y 2 : 1. Una proporción  
20 de 1,1 a 1,3 : 1 es particularmente ventajosa. La concentración de partida de la solución acuosa de agua oxigenada es cualquiera. No obstante, el exceso de peróxido de hidrógeno será medido de tal modo que aun cuando resulten pérdidas debidas a la descomposición del peróxido de hidrógeno,  
25 haya siempre durante la reacción total un exceso de peróxido de hidrógeno con respecto al ácido maleico.

La reacción se efectúa a un pH comprendido entre 3 y 5,5, de preferencia a un pH de 4 a 5, y a temperaturas de 70 a 90°C, aun cuando es posible también utilizar temperaturas más elevadas que lleguen hasta el límite de ebu-  
30

1 llición de la solución acuosa y temperaturas más bajas que  
lleguen hasta el límite de solubilidad del maleato empleado  
o del epoxisuccinato formado por la reacción.

5 El catalizador, es decir, el wolframato alcalino se  
utiliza en cantidades del orden de 0,5 a 5, de preferencia  
de 1 a 2 moles % con respecto al ácido maleico empleado.

10 Además, la transformación de sales sódicas del áci-  
do maleico con el peróxido de hidrógeno en presencia de wol-  
framato de sodio, en sales sódicas del ácido cis-epoxisuc-  
cínico, es conocida por sí (véase G.B. Payne, P.H. Williams,  
J. Org. Chem. 24 (1959), 54), pero su transformación corres-  
pondiente a las etapas posteriores del procedimiento según  
la invención con vistas a la preparación del ácido tartárico,  
es nueva.

15 El maleato alcalino puede ser empleado en el proce-  
dimiento según la invención no sólo en una forma previamen-  
te preparada, sino que puede ser igualmente obtenido in si-  
tu en el reactor y se puede utilizar el ácido maleico tal  
como anhídrido maleico, como producto de partida.

20 Después de la reacción de epoxidación, se elimina  
eventualmente el peróxido de hidrógeno y otros compuestos pe-  
roxigenados tales como los perwolframatos. Para eliminar los  
compuestos peroxigenados, se pueden citar, no sólo las reac-  
ciones químicas conocidas, sino también la descomposición  
25 conocida de estos compuestos catalizada por metales. Se tra-  
baja ventajosamente de modo que la solución no sea contami-  
nada y se utiliza un catalizador que contiene platino sobre  
un soporte sólido, por ejemplo 0,01 a 5% en peso de platino  
sobre un soporte químicamente inerte. pobre en poros, for-  
mado por mas de 90% de  $\text{SiO}_2$ , de preferencia 0,05 a 0,5%.

30 Por medio de este catalizador, los compuestos peroxigenados

1 en las soluciones que entran en consideración pueden ser  
descompuestos a temperaturas de 20 a 100°C, de preferencia  
de 60 a 80°C, bajo presión normal.

5 Una forma de ejecución particularmente preferida  
del procedimiento es, primeramente, representada en la figu-  
ra 1 hasta la fase de la descomposición de la substancia  
peroxigenada:

10 En un reactor de circulación que funciona de modo continuo,  
que trabaja como cuba de agitación ideal con agitación com-  
pleta de la solución mantenida a temperatura constante por  
un cambiador de calor, se introduce una solución acuosa de  
peróxido de hidrógeno y de ácido maleico por el conducto  
17 y una solución acuosa de wolframato de sodio y de le-  
15 jía alcalina por el conducto 18. La solución circula del  
reactor 1 hacia el reactor 2 de concepción idéntica en el  
que se puede introducir, en caso de necesidad, una lejía  
alcalina acuosa complementaria por el conducto 20, para re-  
regular un pH determinado. El oxígeno formado eventualmente  
por la descomposición del peróxido de hidrógeno se escapa  
20 por los conductos 19 y 21.

La mezcla de reacción que sale del reactor 2 se  
lleva por el conducto 22 a un circuito de posreacción 3  
que tiene la forma de un tubo de circulación, y la mezcla  
que ha cesado de reaccionar en este tubo de circulación se  
25 introduce por el conducto 23 en la parte inferior de la co-  
lumna 4 que contiene el catalizador de descomposición. El  
oxígeno formado por la descomposición sale de la columna  
4 por el conducto 24, mientras que la solución circula por  
el conducto 25 a un recipiente intermedio 5 en el que la  
30 solución debe ser mantenida a una temperatura superior a

1 la temperatura de cristalización de las materias sólidas disueltas.

5 Para obtener el ácido cis-epoxisuccínico libre, se pueden utilizar los cambiadores de cationes fuertemente ácidos, no importa de que tipo, que se encuentran en el comercio, sobre todo a base de poliestireno o de poliestireno-divinilbenceno, de preferencia los que contienen grupos de ácidos sulfónicos libres.

10 Además, es indiferente utilizar procedimientos de cambio de iones conocidos que trabajen en corriente paralela, a contracorriente o de modo continuo para realizar con éxito el procedimiento según la invención. Sin embargo es ventajoso, sin limitar no obstante el procedimiento, efectuar la regeneración de la resina cambiadora de cationes a  
15 contracorriente desde el punto de vista de la carga. Por este medio, se explotan las ventajas conocidas del procedimiento a contracorriente tal como un más pequeño desplazamiento de álcalis (desplazamiento = contenido residual de álcalis en la solución cambiada) y una cantidad más pequeña de producto de regeneración y, por consiguiente, una rentabilidad más elevada. A este efecto, se utilizan ventajosamente los modos operatorios por los cuales se evita que la solución cambiada se diluya demasiado fuertemente en el agua de lavado formada durante la regeneración de la resina cambiadora, porque este agua de dilución debe ser evaporada a  
20 continuación durante el tratamiento ulterior.

25 Una forma de ejecución particularmente preferida para la obtención del ácido cis-epoxisuccínico por cambio de iones, es ilustrada igualmente por medio de la figura 1:  
30 La solución que se encuentra en el recipiente 5 es llevada

1 por el conducto 26 a una temperatura superior a la temperatura de cristalización por la parte inferior a una columna  
6 que contiene una resina cambiadora y es llevada por el  
conducto 26a a una columna 7 similar donde se opera una  
5 purificación aumentada, saliendo de la cabeza de esta columna por el conducto 27 una solución acuosa de ácido epoxisuccínico y de ácido wolfrámico. Seguidamente, se hace funcionar la columna 6, de preferencia hasta paso del álcali después de lo cual se ramifica el conducto 26 sobre  
10 la columna 7 y la columna 8, recién regenerada, sirve para efectuar una purificación aumentada. Seguidamente la columna 6 se regenera por su parte. Prosiguiendo juiciosamente esta operación, se puede obtener un flujo casi continuo.

Además, se considera ventajoso que el lecho cambiador tenga dimensiones tales que se debe trabajar por debajo de una velocidad de flujo a la cual la resina esté en suspensión o forme torbellinos, lo que deteriora el cambio iónico. Con esta técnica operatoria no es necesario disponer de dispositivos técnicos suplementarios para el funcionamiento de filtros a contracorriente (véase a este efecto  
15 K.Dorfner, Ionenaustauscher, Walter Gruyter and Co., Berlín (1970)).

El modo operatorio descrito ha probado ser, en relación con el procedimiento según la invención, particularmente sencillo de efectuar porque ante todo la reacción en  
25 los reactores 1, 2, 3 y 4, determina la concentración y el caudal horario de la solución a cambiar por las columnas cambiadoras de cationes, de suerte que no son necesarios caudales horarios más elevados que provoquen la suspensión y la  
30 disminución de la actividad del cambio.

1 La Figura 1 representa, además, el lavado de una  
columna cambiadora agotada y su regeneración por ejemplo en  
la columna 8:

5 Además, este modo operatorio ha probado ser par-  
ticularmente ventajoso con respecto a la economía de agua  
de lavado, en la supresión de dilución muy fuerte de la so-  
lución de producto con muy pequeñas pérdidas de producto.  
Así, el procedimiento puede ser efectuado de tal manera que  
una solución siguiente desplace a la que se encuentra sobre  
10 la columna. O incluso se deja vaciar la columna antes de  
recargarla. Se debe asegurar sencillamente que el ácido de  
regeneración no se mezcle con la corriente de producto.

El contenido de la columna 8 es llevado primera-  
mente por el conducto 28, el recipiente 9 y el conducto 29  
15 hacia el recipiente 5 y seguidamente se lava con el agua  
de lavado previamente concentrada llevada del recipiente 10  
y el conducto 31 a la columna 8. El flujo de la columna re-  
torna por el conducto 28 y el recipiente 9 así como por el  
conducto 29 hacia el recipiente 5. Seguidamente se efectúa  
20 un lavado ulterior con agua destilada por el conducto 32.  
Este flujo se efectúa por el conducto 28, el recipiente 9  
y el conducto 30 al recipiente 10 y es vuelto a utilizar  
en el ciclo siguiente:

La regeneración subsiguiente por lavado ulterior  
25 puede ser utilizada de manera conocida, por ejemplo con  
ácido clorhídrico diluido, según las indicaciones del fa-  
bricante de resina por el conducto 33/34 y 35.

Además, es ventajoso sacar la última agua de lava-  
do y cargar la columna vacía para evitar una dilución inú-  
til del producto.

1 La solución acuosa de ácido epoxisuccínico y de  
ácido wolfrámico obtenida después del cambiador de catio-  
nes que contiene además todavía pequeñas cantidades de áci-  
do maleico que no ha reaccionado y pequeñas cantidades de  
5 ácido tartárico activo, se transforma a continuación en  
ácido tartárico activo a temperaturas de 50 a 200°C, de  
preferencia a temperaturas de 100 a 150°C.

10 En este caso se puede proceder de modo que la so-  
lución que pasa directamente por el conducto 27 al recipien-  
te 11 sea llevada a ebullición por ejemplo durante 5 horas,  
a reflujo.

15 También se puede proceder de modo que la solución  
transportada por el conducto 27 a temperaturas de aproxima-  
damente 20 a 95°C, no estando limitadas estas temperaturas  
más que por la estabilidad de los cambiadores de aniones,  
pase por el conducto 37 sobre los cambiadores de aniones  
13 y 14, después de lo cual es hidrolizada la solución de  
ácido epoxisuccínico exenta de ácido wolfrámico que circu-  
la por el conducto 40.

20 La hidrólisis de soluciones acuosas de ácido cis-  
-epoxisuccínico es conocida por sí (véase R.Kuhn y F.Ebel,  
Ber. 58 B, 919(1925); G. Wode, Svensk Kem. Tids. 40, 221  
(1928) y C.A. 23 (1929), 2344 así como la Solicitud de Pa-  
tente Alemana publicada 2.400.767.

25 Se ha comprobado de manera sorprendente, que la  
cantidad de ácido mesotartárico formada en la hidrólisis  
del ácido cis-epoxisuccínico varía según que la hidrólisis  
sea efectuada antes del cambio de aniones o después de él.

Esto es tanto más sorprendente cuanto que según  
R.Kuhn y otros (Ref. citada) y la Solicitud de Patente Ale-

1 mana publicada 2.400.767 no se forma más que ácido tartá-  
rico dl ya en la hidrólisis de una solución acuosa de áci-  
do cis-epoxisuccínico correspondiente a la solución tal co-  
mo se obtiene después del cambiador de aniones por el pro-  
5 cedimiento según la invención.

Se ha encontrado según el procedimiento de la in-  
vención, que se puede reducir sensiblemente la cantidad de  
ácido mesotartárico formada, cuando se efectúa la hidróli-  
sis en presencia de 0,1 a 5, de preferencia de 1 a 2 moles  
10 % de ácido wolfrámico, con respecto al ácido cis-epoxisuc-  
cínico, es decir antes del cambio de aniones (véanse a este  
efecto los ejemplos 4 y 5).

Según el procedimiento conforme a la invención, es  
posible también regular las condiciones según las necesida-  
des, de modo que se forme a voluntad más o menos ácido me-  
15 sotartárico. Según las necesidades, se puede obtener más  
o menos ácido tartárico dl y en el caso en que el ácido  
tartárico dl no se utilice o lo sea de modo insuficiente,  
reemplazar o completarle por ácido mesotartárico.

20 Este es entonces por ejemplo el caso cuando la so-  
lubilidad del ácido tartárico dl no es suficiente para apli-  
caciones determinadas.

Dado que el ácido tartárico dl se distingue del  
ácido tartárico natural por su solubilidad sensiblemente  
25 peor, mientras que la solubilidad del ácido mesotartárico  
es próxima a la del ácido tartárico natural, siempre se  
puede, por tanto, preparar una solución que comprenda can-  
tidades mayores de ácido mesotartárico cuando la solubili-  
dad del ácido tartárico dl no es suficiente para el objeto  
contemplado en un terreno de aplicación industrial como por

1 ejemplo en el sector de los materiales de construcción o en  
la industria de electrólisis.

5 El recurrir a cambiadores de aniones para la eli-  
minación de compuestos que contienen wolframato incluso en  
presencia de un ácido complejante polibásico, tal como el  
ácido cítrico, es conocida por sí (véase D. Shishkov, E.  
Koleva, Doklady, Bolg. Akad. Nauk 17 (10), 909 (1964) y  
C.Z. (1966) 27-538. Se ha comprobado que existe en general  
una posibilidad de purificación de soluciones de ácido tar-  
10 tárico racémico sintético por paso sobre un cambiador de  
aniones.

Como cambiadores de aniones se pueden utilizar  
todos los que se encuentran en el comercio, de preferen-  
cia los cambiadores de aniones debilmente básicos a base de  
15 poliestireno o de poliestireno/divinilbenceno que tienen  
una estructura macroporosa y funciones amino como grupos de  
cambios activos.

Con el procedimiento según la invención descrito  
ahora es indiferente que el cambio de aniones sea efectua-  
20 do por un procedimiento de cambios de iones conocidos en  
corriente paralela, a contracorriente o de modo continuo.  
Este procedimiento de cambio está representado igualmente  
en la figura 1 y con respecto a las columnas 12, 13 y 14,  
las cuales pueden ser puestas en circuito de modo similar  
25 a las del cambio de cationes en las columnas 6, 7 y 8.

Seguidamente se emplean tres columnas que son car-  
gadas por la parte inferior con vistas a la regeneración  
a contracorriente y dos de las cuales están montadas en  
serie mientras que la tercera se encuentra en la fase de  
30 regeneración.

1           En efecto, se hace funcionar ventajosamente la primera columna de cambio hasta el paso de wolframio, mientras que la segunda, cada vez recién regenerada, sirve para efectuar una purificación aumentada.

5           Se debe utilizar, además, una de las técnicas usuales a contracorriente contrariamente al cambio de cationes, por ejemplo el procedimiento en lecho flotante (véase K. Dorfner, Ref. citada).

10           La regeneración y el lavado de una columna agotada se ilustran por ejemplo a la columna 12 y en la figura 1. y bajo la forma de ejecución más ventajosa:

15           Se desplaza primeramente con agua destilada por el conducto 47 el contenido de la columna 12 que se lleva por el conducto 39 con vistas al empleo en los cambiadores de aniones 13 ó 14.

20           A este efecto se utiliza la menor cantidad de agua posible con el fin de no diluir inutilmente el producto. En general, basta un volumen de agua igual a 1 a 5 veces el volumen del lecho. Por el conducto 48/49 se efectúa entonces, como recomienda el fabricante de resina, la regeneración con la lejía de sosa diluida y se lava con agua hasta desaparición de los álcalis. El producto regenerado que fluye por el conducto 50 contiene además de pequeñas cantidades de ácido tartárico, ácido epoxisuccínico y ácido maleico o sus sales

25           sódicas, el catalizador de wolframato que puede ser recirculado de modo prácticamente cuantitativo a la zona de las reacciones en forma de solución diluida acuosa y puede servir por ejemplo para la preparación de la mezcla en el conducto 18.

30           Es necesario, además, introducir en las columnas 12.

1 13 y 14 por lo menos una cantidad tal de resina cambiadora  
de aniones que como consecuencia de la capacidad de la re-  
sina introducida, la regeneración y el lavado de una colum-  
na cambiadora de aniones no deben producirse más que tan  
5 raramente que la cantidad de agua llevada con el agua de  
lavado y la lejía de sosa diluida y recirculada por el con-  
ducto 50 pueda ser utilizada para la preparación de las so-  
luciones introducidas por los conductos 17, 18 y 20 en los  
reactores 1 y 2.

10 Se trata, de preferencia, el producto regenerado  
en el conducto 50 con carbón activo antes de volver a em-  
plearle, dado que impurezas eventuales de color amarillo  
pardo pueden ser adsorbidas por la resina cambiadora de  
aniones durante el desarrollo continuo del procedimiento.  
15 Estas impurezas penetran en el momento de la regeneración  
de la resina en el producto regenerado en el conducto 50 y  
contaminan este producto.

Al efectuar la purificación, se puede proceder de  
modo que se introduzca agitando de 0,05 a 1% en peso, de  
20 preferencia de 0,1 a 0,4% en peso, de carbón activo con  
respecto a la solución y de preferencia a temperatura am-  
biente.

Después de un intervalo de tiempo comprendido en-  
tre 5 minutos y 5 horas, se separa por filtración el car-  
25 bón activo y se utiliza de nuevo la solución completamente  
decolorada. También se pueden utilizar temperaturas más  
elevadas o más bajas que la temperatura ambiente, así co-  
mo otros procedimientos en lugar del procedimiento de in-  
troducción por agitación, en especial el procedimiento so-  
30 bre columna en el que se conduce la solución coloreada so-

1 bre una columna de carbón activo.

La solución obtenida en el conducto 40 después de hidrólisis y cambio de aniones, cuya solución está prácticamente exenta de ácido wolfrámico, que contiene además de  
5 pequeñas cantidades de ácido maleico que no ha reaccionado o que no ha sido separado en el cambiador de aniones, e incluso de trazas de ácido fumárico, el ácido tartárico del total así como cantidades correspondientes de ácido meso-tartárico y, eventualmente, de ácido epoxisuccínico que no  
10 ha reaccionado, puede ser tratada a continuación (véase Church y Blumberg, Ref. citada):

Se enfría la solución eventualmente después de evaporación del agua, se separa por filtración el ácido tartárico racémico, se lava con agua fría y se seca seguidamente.

15 El ácido mesotartárico puede ser obtenido por ejemplo después de evaporación a sequedad en mezcla con ácido tartárico racémico no cristalizado y contenidos residuales de ácido maleico y de ácido cis-epoxisuccínico.

La evaporación se efectúa ventajosamente a temperaturas comprendidas entre 40 y 50°C, de preferencia entre  
20 60 y 110°C y la cristalización a temperaturas de 1 a 25°C.

Para preparar ácido tartárico racémico particularmente puro, se efectúa ventajosamente una cristalización fraccionada de la solución.

25 A este efecto, en una forma de ejecución preferida del procedimiento (fig. 1), se lleva la solución por el conducto 40 por ejemplo a un evaporador de circulación 15 en el que se separa por destilación en vacío o bajo presión, una parte de agua por el conducto 41.

30 Esta cantidad de agua depende de la concentración

1 de la solución en ácido tartárico, ácido mesotartárico, ácido cis-epoxisuccínico y ácido maleico que viene del cambiador de aniones, y según el grado de pureza del ácido tartárico racémico que se quiere obtener.

5 La solución concentrada se lleva por el conducto 43 a la fase de cristalización y de filtración 16, de modo que se obtiene por una parte ácido tartárico racémico cristalizado en el conducto 45 y las aguas madres acuosas (designadas a continuación aguas madres I), en el conducto 46.

10 Los conductos 42 y 44 sirven simplemente para la aireación o el mantenimiento de la presión deseada.

15 Las aguas madres I así obtenidas pueden ser evaporadas de nuevo de modo apropiado en una nueva fracción de ácido tartárico racémico que puede presentar, según la solubilidad y la concentración de los otros constituyentes, una pureza más pequeña.

20 A este efecto, el número de fraccionamientos, puede ser escogido de cualquier manera pero es ventajoso no cristalizar más de dos a cuatro fracciones y evaporar a sequedad las aguas madres.

25 Al tratar las últimas aguas madres se considera ventajoso que aquellos contengan lo menos posible de ácido cis-epoxisuccínico dado que éste cristaliza difícilmente y tiene tendencia a adherirse, haciendo por tanto difícil el tratamiento. Dado que incluso a conversiones elevadas durante la hidrólisis del orden de 98 a 99%, el ácido cis-epoxisuccínico se concentra sensiblemente en las aguas madres, es particularmente ventajoso desde el punto de vista técnico llevar la evaporación en condiciones tales que la hidrólisis del ácido epoxisuccínico prosiga (véase el ejemplo 2) con

1 el fin de evitar duraciones de reacción demasiado largas  
en la hidrólisis propiamente dicha en el recipiente ll.

También se pueden someter ventajosamente por ejemplo unas aguas madres a una saponificación ulterior (véase el ejemplo 3) dado que en este aspecto, el volumen total de la solución es netamente más pequeño que cuando la hidrólisis única en el recipiente ll, y que se puede utilizar así un recipiente de capacidad más pequeña.

El progreso técnico del procedimiento según la invención reside como ya se ha mencionado anteriormente, en la obtención del ácido tartárico racémico muy puro con respecto al ácido maleico, ácido fumárico y las impurezas llevadas por el catalizador.

Según la obra Deutsche Arzneimitteibuch 7, se admite para el ácido tartárico activo natural un contenido máximo en metales pesados (calculado como plomo) de 20 ppm. El contenido de wolframio del ácido tartárico dl obtenido según el procedimiento de la invención, es inferior a 5 ppm. Según el Food Chemical Codex americano de 1966, el ácido málico dl que se utiliza en el campo de los productos alimentarios y que se prepara a partir del ácido maleico, puede contener como máximo 0,05% en peso de ácido maleico y 0,7% en peso de ácido fumárico.

El ácido tartárico dl obtenido según el procedimiento de la invención contiene ya menos de 0,02% en peso de ácido maleico y de ácido fumárico y responde, por consiguiente, a la pureza exigida para productos alimentarios.

Además, el procedimiento según la invención como ya se ha mencionado anteriormente, puede ser ejecutado de modo sencillo desde el punto de vista técnico dado que se

1 trabaja solamente con soluciones acuosas hasta la cristali-  
zación del ácido tartárico activo.

El catalizador recuperado puede, además, ser reci-  
clado de nuevo inmediatamente a la fase de reacción.

5 Ejemplo 1

El procedimiento se efectúa en un aparato ilustra-  
do en la figura 1 y los datos siguientes se refieren a una  
ejecución de modo continuo después de obtención del estado  
estacionario.

10 Por el conducto 17, se introduce en el reactor 1 a  
razón de 820 g/h una solución acuosa de 2,27 moles/h de  
ácido maleico y 2,76 moles/h de  $H_2O_2$ , y por el conducto 18,  
830 g/h de una solución acuosa de 3,6 moles/h de NaOH y  
0,0352 moles/h de  $Na_2WO_4$ , así como pequeñas cantidades de  
15 una mezcla ácida reciclada por el conducto 50; se añade se-  
guidamente en el reactor 2 por el conducto 20 a razón de  
80 g/h una solución acuosa de 0,395 moles/h de NaOH.

Los reactores 1, 2 y 3 funcionan a una temperatura  
de aproximadamente 80°C, la capacidad útil del reactor 1 es  
20 de 1650 ml, la del reactor 2 de 1280 ml, el recorrido de  
post-reacción 3 está formado por un tubo que tiene una lon-  
gitud de 5,40 m ( $\varnothing$  38 mm) lleno de anillos Raschig de 4 mm.

La columna 4 funciona a una temperatura de aproxima-  
damente 80°C y está constituida por un tubo (38 mm de  $\varnothing$ ) lle-  
25 no por 1100 ml de catalizador, que contiene 0,1% de platino  
sobre un soporte químicamente inerte, pobre en poros finos  
de más de 90% en peso de dióxido de silicio y cuya granulo-  
metría está comprendida entre 3 y 5 mm.

El contenido residual en agua oxigenada que circu-  
30 la por el conducto 23 es del orden de 0,6% y el agua oxige-

1 nada se descompone de un modo prácticamente cuantitativo  
dejando el catalizador de descomposición en 25. Por el con-  
ducto 25 se retiran aproximadamente 1720 g/h de una solu-  
5 ción acuosa que contiene además del ácido cis-epoxisuccí-  
nico, aproximadamente 0,011 moles/h de ácido maleico y 0,25  
moles/h de ácido tartárico activo en forma de su sal sódi-  
ca, y se llevan al recipiente intermedio 5 mantenido a una  
temperatura de 40°C. Por el conducto 26 calentado a una tem-  
peratura de aproximadamente 40°C, se lleva la mezcla a los  
10 cambiadores de cationes 6 y 7. El diámetro de las columnas  
cambiadoras se eleva a 10 cm, se rellenan con aproximadamen-  
te 11 litros de un cambiador de cationes a base de polies-  
tireno que comprende grupos de ácido sulfónico libres y un  
poco de resina inerte, y además la resina cambiadora llena  
15 en estado hinchado aproximadamente el 95% del espacio libre  
entre dos placas perforadas.

La columna 6 está llena de productos para comenzar  
un ciclo de carga y se vacía la columna 7 después de la re-  
generación. Se evacúan a partir del recipiente 5, con un  
20 flujo constante, una media de 3500 a 4000 g/h correspondien-  
tes a la cantidad introducida por 25 y 29. Inmediatamente  
que comienza el paso de iones sodio a la parte superior de  
la columna 6, se dirige la corriente 26 sobre la columna 7  
a partir de la cual se hace pasar la corriente a la columna  
25 8, pronto regenerada.

El lavado y la regeneración de una columna agotada  
son ilustradas por ejemplo en la columna 8. Se vacía prime-  
ramente la columna 8 por el conducto 28 hacia el recipiente  
9 a partir del cual se efectúa el recirculado por el con-  
ducto 29 al recipiente 5. Seguidamente se efectúa el lavado

1 con el agua de lavado previamente concentrada contenida en el recipiente 10 y el flujo retorna igualmente al recipiente 5 pasando por el recipiente 9.

5 Seguidamente se efectúa el lavado de la columna 8 con 4,5 kg de agua completamente desmineralizada que se recicla por los conductos 28, 29 y 30 al recipiente 10.

10 A continuación se efectúa la regeneración de las columnas por los conductos 33/34 con 13,5 kg de ácido clorhídrico al 6,5% en peso y se lava con 15 litros de agua completamente desmineralizada. El proceso de lavado y regeneración debe ser repetido por término medio cada 4,5 a 5 horas.

15 Por el conducto 27 se hacen pasar hacia el recipiente 11 por término medio aproximadamente 2700 g/h de una solución acuosa de ácido cis-epoxisuccínico que contiene 11 moles % de ácido tartárico activo con respecto a la totalidad de los ácidos, trazas de ácido maleico y la totalidad de ácido wolfrámico, en una concentración de 0,84 moles/1000 g de ácido dibásico. Por el proceso de lavado sobre el cambiador de cationes, se efectúa simplemente una dilución de 20 aproximadamente 64% de la concentración de partida con pérdidas que representan aproximadamente 0,5% de la cantidad empleada.

25 Se hace hervir la solución a reflujo durante 5 horas a una temperatura de aproximadamente 100°C en el recipiente 11; con vistas a permitir el desarrollo ulterior de modo continuo, se utiliza un segundo recipiente montado en paralelo de modo intercambiable (no representado).

30 Una vez finalizada la hidrólisis, se hace pasar por el conducto 37/38, después de enfriar a temperatura ambiente, 2700 g/h de una solución acuosa, a la parte infe-

1 rior de las columnas cambiadoras de aniones 13 y 14 monta-  
das en serie; con la solución acuosa se arrastran 2,03 mo-  
les/h de ácido tartárico racémico, 0,13 moles/h de ácido  
mesotartárico, 0,06 moles/h de ácido cis-epoxisuccínico y  
5 0,01 moles/h de ácido maleico así como la totalidad del ca-  
talizador de wolframio.

Como cambiadores de aniones se utilizan 3 columnas  
que tienen de diámetro interior aproximadamente 43 mm. Se  
introduce aproximadamente 1,3 litros de una resina cambia-  
10 dora de aniones débilmente básica, monofuncional y macropo-  
rosa, a base de poliestireno, que ocupa, en estado no car-  
gado, aproximadamente 60% del espacio comprendido entre 2  
placas perforadas.

El cambio de iones se efectúa por el procedimiento  
15 de lecho flotante. Cada 24 horas se efectúa la regeneración  
de una columna en el momento del paso de wolframio como se  
ha descrito en la página 10 y está montada como columna de  
purificación aumentada detrás de la columna que haya funcio-  
nado como columna de purificación aumentada hasta el punto  
20 de inversión.

El proceso de lavado y de regeneración se describe  
por ejemplo a la columna 12: se desplaza primeramente el  
contenido de la columna por el conducto 47 con 3,5 kg de  
agua completamente desmineralizada y se efectúa la recir-  
25 culación por el conducto 39. Se efectúa la regeneración por  
el conducto 48/49 siguiendo las indicaciones del fabricante  
de resina, primeramente con 3,2 kg de lejía alcalina de 4%  
en peso, y se efectúa seguidamente el lavado con 5,2 kg de  
agua completamente desmineralizada hasta desaparición de los  
30 álcalis; con vistas a evitar diluciones de los productos,

1 se mantiene el nivel de agua de modo que sobrepase siempre ligeramente el de la resina.

5 El producto regenerado acuoso se trata con 0,2% de carbón activo pulverizado durante aproximadamente 30 minutos con objeto de evitar una coloración amarilla, se separa de éste por filtración y se lleva por el conducto 50 para un nuevo empleo.

10 Por el conducto 40 se retiran, por término medio, expresado con respecto al tiempo, 2,23 moles/h de ácidos dibásicos y aproximadamente 2500 g/h de agua que se llevan a un evaporador de circulación 15, en el que se separan por evaporación en vacío a una temperatura de aproximadamente 80°C, aproximadamente 1400 ml de agua por hora por el conducto 41. La solución así concentrada se enfría a aproximadamente 5°C de modo continuo en un recipiente de agitación (no representado). El ácido tartárico racémico separado por cristalización se filtra y se lava dos veces con 10% en peso con respecto a la materia sólida, de agua destilada fría.

20 Se obtiene después de secar, en g/h después de la conversión, 209 g/h que corresponden a 61,5% (con respecto al ácido maleico) de un ácido tartárico racémico que contiene como máximo 2-3 ppm de wolframio y menos de 0,02% de ácido maleico y de ácido fumárico.

25 En aproximadamente 1200 g/h de aguas madres de esta primera etapa de introducción, hay todavía 96 g de ácido tartárico racémico, 19,5 g de ácido mesotartárico, 7,9 g de ácido cis-epoxisuccínico y 1,1 g de ácido maleico.

30 Después de evaporación de aproximadamente 800 ml/h de agua a aproximadamente 80°C y cristalización subsiguiente a aproximadamente 5°C y lavado con agua fría como en la

1 primera cristalización, se obtienen, después de secar, 74  
g/h de ácido tartárico dl (21,6% con respecto al ácido ma-  
leico) que contienen aproximadamente 0,02 - 0,03% de ácido  
5 de wolframio.

La fracción de ácido mesotartárico de 15,1%, con  
respecto al ácido maleico, puede ser obtenida por evapora-  
ción a sequedad. Esta fracción contiene 38,5% en peso de  
ácido mesotartárico, además de 43,5% en peso de ácido tar-  
10 tárico racémico, 15,6% en peso de ácido epoxisuccínico y 2,4%  
en peso de ácido maleico.

La mezcla puede ser utilizada como tal desde el  
punto de vista técnico pero también puede ser purificada  
por una cristalización fraccionada ulterior y así se puede  
15 separar el ácido tartárico racémico de modo más completo.

A partir del producto de regeneración del cambia-  
dor de aniones se obtienen en el conducto 50, cada 24 ho-  
ras, 8,9 kg de una solución que contiene 247,7 g de wolfra-  
mato de sodio, es decir, 99,75% del producto empleado y pe-  
20 queñas cantidades de sal sódica de los ácidos formados en  
la reacción. Esta solución proporciona-completada con una  
lejía alcalina, agua y cantidades muy pequeñas de wolframa-  
to de sodio- una mezcla que puede ser introducida inmedia-  
tamente por el conducto 18 en la fase de reacción.

#### 25 Ejemplo 2

Se extrae por el conducto 40 como se describe en  
el ejemplo 1, una corriente de 2500 g/h de agua y por tér-  
mino medio 2,23 moles/h de ácidos dibásicos, seguidamente  
se dirige esta corriente hacia un evaporador de circulación  
que tiene una capacidad útil de 1950 ml en el que se evaporan

1 a presión aproximadamente 1400 ml de agua a una temperatura de ebullición de 112°C. El tratamiento se efectúa como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtienen de este modo en la primera cristalización 62,5% de ácido tartárico racémico con respecto al ácido maleico, de pureza correspondiente. Después de la segunda evaporación y cristalización, las cuales son efectuadas como en el Ejemplo 1, se obtiene 22% de ácido tartárico racémico de pureza idéntica a la del ejemplo 1, y después de evaporación a sequedad, una mezcla constituida por ácido mesotartárico (6%), ácido tartárico racémico (6%), ácido maleico (0,5%) y ácido epoxisuccínico (0,3%), calculado cada vez con respecto al ácido maleico empleado. Contrariamente al ejemplo 1, en el que se obtiene una fracción de ácido mesotartárico que comprende 15,6% en peso de ácido epoxisuccínico, se obtiene en este caso una fracción que no contiene más que 2,1%, estando transformada la diferencia en ácido tartárico racémico y en ácido mesotartárico. Además se obtiene un producto menos adherente, facilitándose de este modo el tratamiento.

### 20 Ejemplo 3

Con vistas a mejorar la conversión con respecto al ácido epoxisuccínico, se puede efectuar una hidrólisis ulterior de las aguas madres de la segunda cristalización del modo descrito en el ejemplo siguiente.

25 Se hacen hervir a reflujo durante 5 horas en un matraz de fondo redondo de vidrio de 1 litro, aguas madres de la segunda cristalización obtenidas según el ejemplo 1. La solución contiene 1,01 moles/1000 g de una mezcla de ácidos dibásicos constituida por 15,5 moles % de ácido maleico, 35 moles % de ácido tartárico racémico, 37 moles %

1 de ácido mesotartárico y 12,5 % de ácido epoxisuccínico.

Después de 5 horas de hidrólisis, la solución contiene 14,5 moles % de ácido maleico, 42 moles % de ácido tartárico racémico, 39 moles % de ácido mesotartárico, 1 mol % de ácido fumárico y aproximadamente 3,5 moles % de ácido epoxisuccínico.

La conversión en la hidrólisis con respecto al ácido epoxisuccínico es de 72% y se forman además ácido tartárico racémico y ácido mesotartárico.

10 Ejemplo 4

Una solución obtenida como en el ejemplo 1 por el conducto 27, no es hidrolizada sino que se conduce primeramente sobre un cambiador de aniones como se ha descrito de manera general en el ejemplo 1. La solución contiene 0,97 moles/1000 g de una mezcla de ácidos dibásicos y 0,20 moles/1000g de ácido tartárico activo, y 0,75 moles/1000 g de ácido epoxisuccínico. El contenido de wolframio de la solución es inferior a 2 ppm (no detectable). Después de hidrólisis a 95°C se obtiene con respecto al contenido inicial de ácido epoxisuccínico y de ácido tartárico, el reparto siguiente de productos:

Minutos	moles-% ácido tar- tárico D,L	Acido meso- tartá- rico	Acido epoxi- succí- nico	Selectividad en áci- do mesotartárico con respecto a los ácidos tartáricos formados
25 210	59	9	32	13,2
285	65	11	24	14,5
403	70	14	16	16,7
1390	83	17	(< 0,5)	17

30 Según el modo operatorio descrito en el ejemplo 1,  
se obtiene una selectividad de 6% de ácido mesotartárico  
27097

1 con respecto a los ácidos tartáricos formados, con una conversión de 97% del ácido epoxisuccínico.

Los datos analíticos obtenidos en el ejemplo 4 han sido determinados por medio de un método de resonancia nuclear.

#### 5 Ejemplo 5

300 g de una solución que contiene 1,31 moles/1000 g de ácidos dibásicos y preparada de modo análogo al producto obtenido en el ejemplo 1 por el conducto 27, posee un contenido de 0,013 moles/1000 g de ácido wolfrámico. Se hace hervir la solución a reflujo durante 5 horas en un matraz de vidrio.

Se obtiene, con respecto al ácido empleado, en moles %:

15 4,3% de ácido epoxisuccínico, 9,2% de ácido mesotartárico y 86,4% de ácido tartárico dl. La selectividad en ácido mesotartárico es de 9,6% con respecto a la suma de ácidos tartáricos formados.

Se hace pasar esta misma solución sobre un cambiador de aniones débilmente básico, macroporoso, a base de poliestireno que lleva grupos amino cambiadores activos, y se obtienen después del cambio menos de 2 ppm de wolframio. La concentración en ácido es de 1,335 moles de ácido dibásico/1000 g de solución. Se hacen hervir 300 g de esta solución a reflujo durante 5 horas. Después de tratamiento se obtienen, en moles %, 64,1 % de ácido tartárico d,l, 17,2 % de ácido mesotartárico y 18,3 % de ácido epoxisuccínico, a partir del ácido empleado. La selectividad en ácido mesotartárico es de 21,2% con respecto a los ácidos tartáricos formados.

1

Los resultados de análisis del ejemplo 5 son obtenidos por cristalización fraccionada, después de evaporación e identificación de las fracciones.

5

10

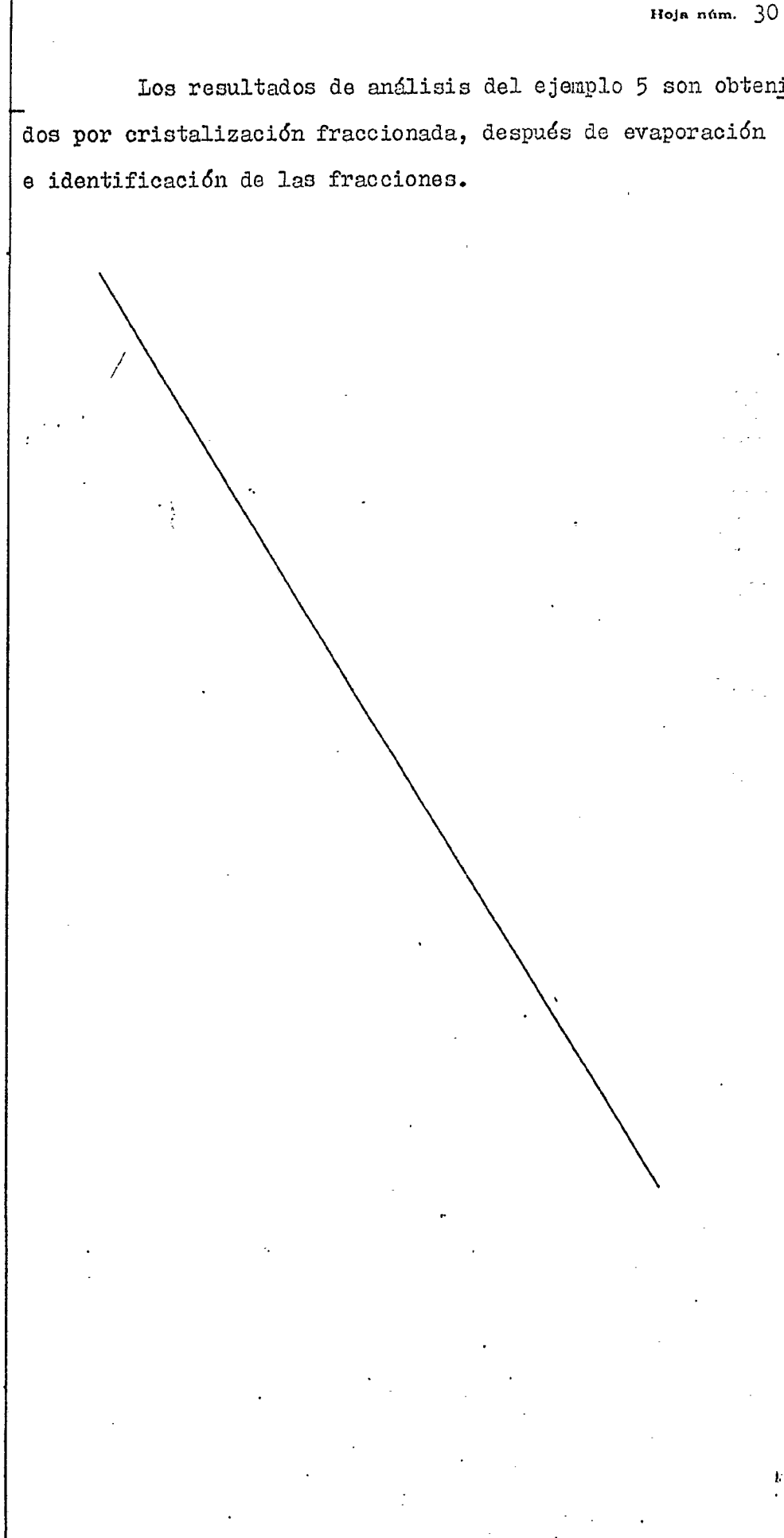
15

20

25

30

27097



1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes.

10

1ª.- Procedimiento de preparación de ácido tartárico racémico puro y de ácido mesotartárico por reacción de maleato alcalino con peróxido de hidrógeno acuoso en presencia de wolframato alcalino, caracterizado porque la proporción molar empleada de peróxido de hidrógeno respecto a ácido maleico es mayor que 1 y porque las sales alcalinas del ácido cis-epoxisuccínico formadas con el wolframato alcalino, eventualmente después de descomposición del peróxido de hidrógeno en exceso, son transformadas en ácido cis-epoxisuccínico libre y en ácido wolfrámico libre por paso sobre un cambiador de cationes fuertemente ácido, después de lo cual la hidrólisis del ácido cis-epoxisuccínico libre en ácido tartárico racémico y en ácido mesotartárico, puede ser efectuada también tanto en presencia del ácido wolfrámico libre como en ausencia de ácido wolfrámico, separándose el ácido wolfrámico con cambiadores de aniones, en el caso de la hidrólisis precedente sin catalizador, previamente, y en el caso de la hidrólisis con catalizador, ulteriormente a esta hidrólisis y porque el ácido tartárico racémico es entonces separado por cristalización de la mezcla de hidrólisis exenta de ácido wolfrámico de modo cono-

15

20

25

1 cido, eventualmente por evaporación de agua y por descenso  
de la temperatura, después de lo cual el ácido mesotartá-  
co queda en las aguas madres y se obtiene a partir de éstas  
bien por cristalización bien por evaporación a sequedad,  
5 eventualmente en mezcla con el ácido tartárico racémico,  
no habiendo reaccionado el ácido cis-epoxisuccínico y el  
ácido maleico, mientras que el cambiador de aniones car-  
gado con el ácido wolfrámico es regenerado de modo conoci-  
do, mediante una lejía alcalina diluida, y porque la solu-  
10 ción de wolframato alcalino obtenida es eventualmente re-  
circulada de modo directo a la etapa de epoxidación, des-  
pués de un tratamiento eventual por carbón activo.

15 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado porque la proporción molar de peróxido de hi-  
drógeno respecto al ácido maleico se sitúa entre 1,01 y 5:1.

3ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la propor-  
ción molar empleada de peróxido de hidrógeno respecto al  
ácido maleico se sitúa entre 1,1 y 2: 1 ó 1,1 y 1,3 : 1.

20 4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la reacción  
se efectúa en un reactor de circulación.

25 5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la reacción  
se efectúa en 2 o más reactores de circulación montados en  
serie.

30 6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la reacción  
se efectúa en 2 reactores de circulación montados en serie  
y en un tubo de reacción intercalado a continuación de ellos.

1

7a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 6a, caracterizado porque los compuestos peroxigenados en exceso son descompuestos a una temperatura de 20 a 100°C, haciendo pasar la mezcla reaccionante sobre un catalizador de soporte pobre en poros, que comprende más de 90% en peso de  $\text{SiO}_2$  y que contiene de 0,01 a 5% en peso de platino.

5

10

8a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 7a, caracterizado porque se utilizan como cambiadores de cationes fuertemente ácidos aquéllos a base de poliestireno o de poliestireno-divinilbenceno que comprenden grupos de ácidos sulfónicos libres, y porque se utilizan 3 cambiadores de cationes de los cuales 2 están montados en serie mientras que el tercero se encuentra en la fase de regeneración.

15

9a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 8a, caracterizado porque el cambiador de cationes se lava con agua de lavado concentrada de un ciclo precedente.

20

10a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 9a, caracterizado porque el ácido tartárico racémico se obtiene por cristalización fraccionada de la solución obtenida después del cambiador de aniones.

25

11a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 10a, caracterizado porque se utilizan como cambiadores de aniones, resinas macroprosas débilmente básicas a base de poliestireno o de poliestireno-divinilbenceno y que comprenden grupos amino activo como cambiadores.

30

12a.- Un procedimiento según una cualquiera de las

1 reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque se utilizan  
3 cambiadores de aniones, 2 de los cuales están montados  
en serie mientras que el tercero se encuentra en la fase  
de regeneración.

5 13ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque se hace  
funcionar el primer cambiador de cationes hasta el paso de  
sodio, el primer cambiador de aniones hasta el paso de  
wolframio al tiempo que se intercala cada vez, después de  
10 éstos, un cambiador recién regenerado como segundo cambia-  
dor.

15 14ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque las aguas  
madres obtenidas después de la cristalización del ácido  
tartárico racémico se someten a una saponificación ulterior.

15 15ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque se purifica  
con carbón activo la solución de wolframato obtenida antes  
de volver a emplearla.

20 16ª.- Procedimiento de preparación de ácido tar-  
tárico racémico puro y de ácido mesotartárico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede, representado en los dibujos que se acompañan y con  
los fines que se han especificado.

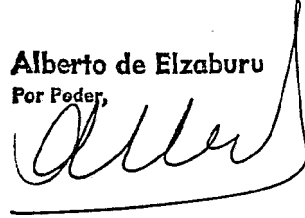


Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 08. NOV. 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,



17107  
VGD.



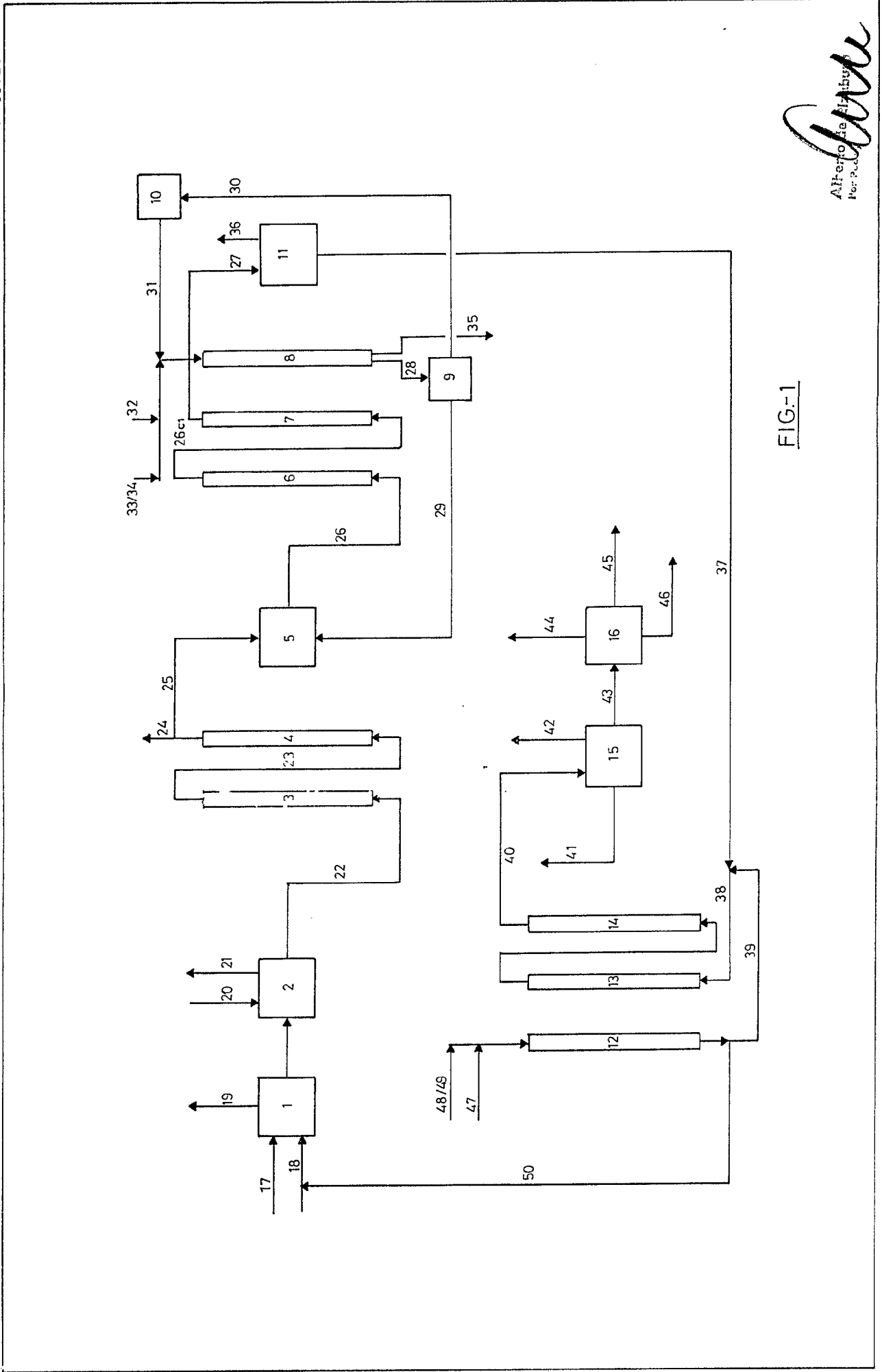
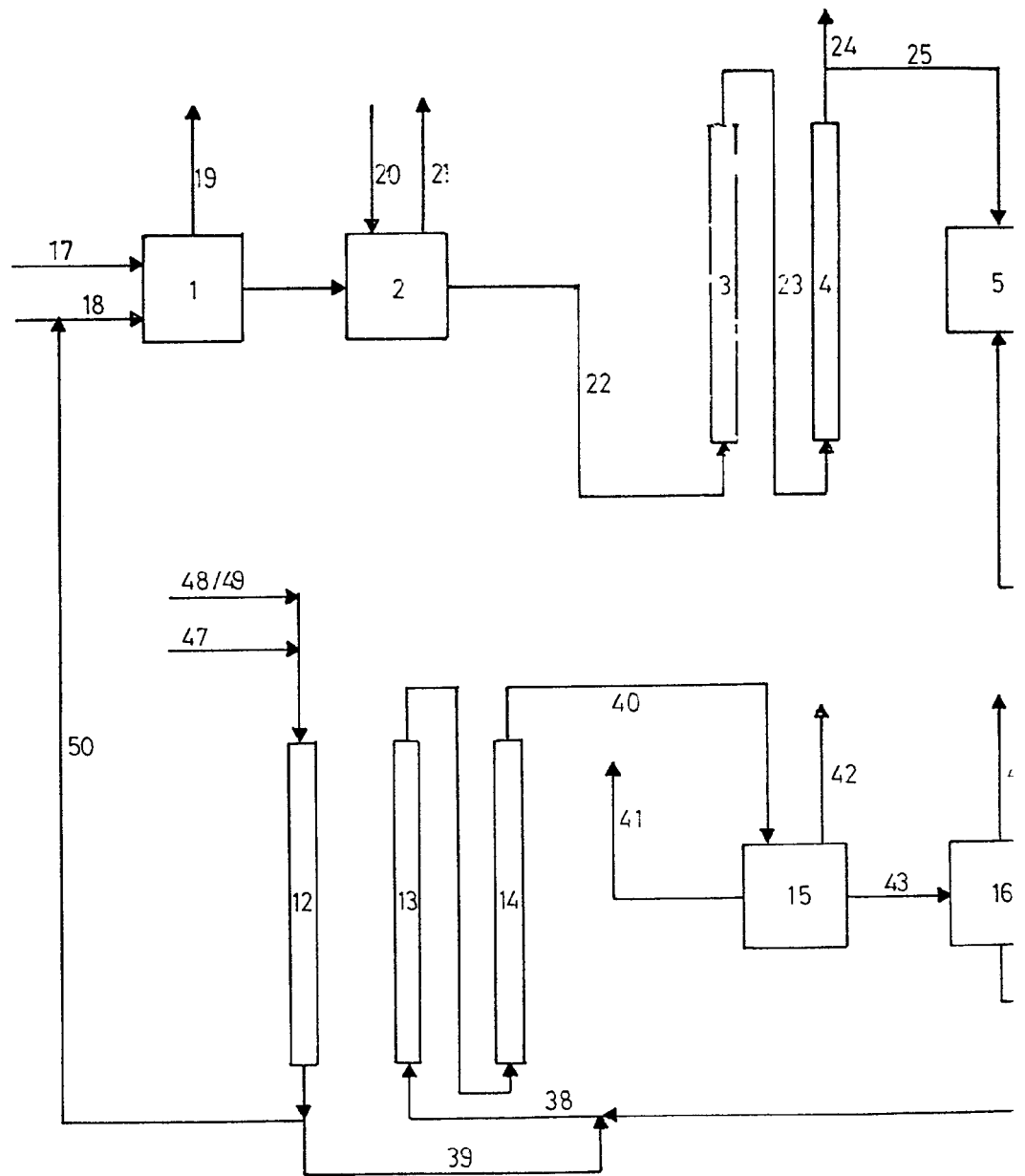


FIG-1

Alfred...  
Per...  
*Am*



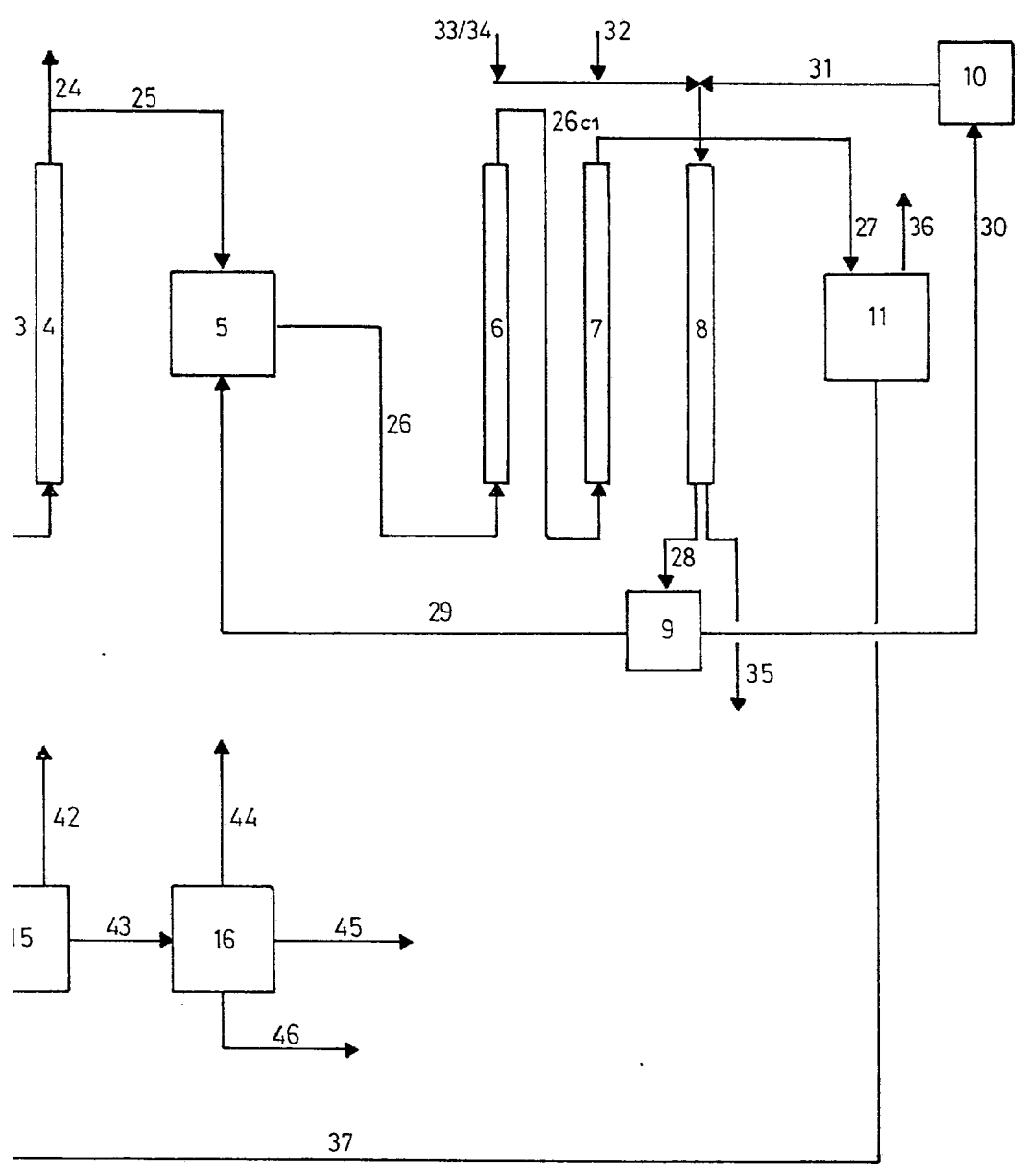


FIG-1

Alberto de Alzabuz  
Per Pod  
*[Signature]*