



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 461.711	10 A3
	22	FECHA DE PRESENTACION 18-Agosto-1977	

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>Boudrycoxe B01D 15/04, C07C 59/14</i>
------------------------	--

54 TITULO DE LA INVENCIÓN "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DEL ACIDO MALEICO DE ACIDO TARTARICO QUE CONTIENE ESTE ACIDO MALEICO"
--

56 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Bélgica 1-10-75 Nº 834.109
--

71 SOLICITANTE (S) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHELDEANSTALT VORMALS ROESSLER (PAT/Dr.Schae-F 5216)
--

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

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (F.- 66.726)
--

1 Según un procedimiento conocido para la prepara-
ción de ácido tartárico, se hidroliza ácido maleico por me-
dio de peróxido de hidrógeno en presencia de catalizadores
tales como el ácido wolfrámico o el ácido molíbdico, y se
5 separa el ácido tartárico obtenido por cristalización (véa-
se Church y Blumberg, Ind. Eng. Chem. 43 (8) p.1780 y si-
guientes; DT-OS 2.016.668. Este procedimiento se lleva a
cabo de tal manera que sólo el 60% del ácido maleico emplea-
do es transformado, (véase ref. citada. Church y Blumberg)
10 después de lo cual el ácido tartárico formado debe ser cris-
talizado a partir de una solución acuosa con una proporción
importante de ácido maleico.

Como consecuencia de las características de so-
lubilidad, el ácido tartárico cristaliza y el ácido maleico
15 queda en gran parte en solución, pero, no obstante, la se-
paración del ácido maleico es menos completa, es decir, el
ácido tartárico está más contaminado por el ácido maleico
que se adhiere, de tal manera que se busca el separar de
modo tan completo como sea posible el ácido tartárico de
20 la solución, por cristalización. Esto se aplica también
cuando se utiliza un exceso de ácido maleico antes del co-
mienzo de la reacción; este exceso es importante aun cuan-
do menos que el que el ácido tartárico sea puro.

Por este procedimiento conocido, se ha cristali-
25 zado igualmente el ácido tartárico de soluciones que con-
tienen todavía catalizadores tales como los ácidos wolfrá-
mico o molíbdico (véase ref. citada). No obstante es muy
difícil separar este catalizador del ácido tartárico por
cristalización debido a que aquel se adhiere a éste y por-
que, cuando su proporción es muy elevada, puede hacer que

1 el ácido tartárico sea impuro hasta adquirir prácticamente una coloración azul.

5 El ácido tartárico preparado por hidroxilación del ácido maleico se impurifica, por consiguiente, en un grado más o menos importante por el ácido maleico, por los residuos catalíticos o simultáneamente por los dos.

10 El ácido tartárico natural se utiliza en gran cantidad en el campo de las materias alimenticias por ejemplo como agente acidificante o corrector del gusto. Se podría substituir por ácido tartárico sintético si éste fuera suficientemente puro, es decir, si respondiera a las severas exigencias de pureza en lo que se refiere al contenido de ácido maleico y de catalizador.

15 La presente invención considera, por consiguiente, la separación de ácido maleico o de ácido maleico y a la vez catalizadores tales como los ácidos wolfrámico o molibdic, de ácido tartárico de cualquier procedencia.

20 El Solicitante ha encontrado que el ácido maleico puede ser separado de ácido tartárico que contiene ácido maleico, cuando una solución acuosa de ácido tartárico crudo, que puede contener todavía el catalizador utilizado, se lleva sobre un cambiador de aniones básico que se encuentra en la forma hidroxilo o tartrato.

25 Por "ácido tartárico" se entiende tanto el ácido tartárico racémico como el ácido δ -tartárico, l-tartárico o mesotartárico.

30 Hasta ahora, era generalmente admitido en los medios especializados que únicamente catalizadores metálicos podían ser separados de una solución acuosa de ácido orgánico por medio de cambiadores de aniones (véase Doklady Bolgerskoj, Akad.Nauk. 17 (1964) p. 909 - 912; C.Z. 1966; 29097

1 27 - p. 538 y Solicitud de Patente alemana publicada DT-AS
2.140.055) pero que no obstante el ácido maleico debía ser
separado por lavado de los cristales de ácido tartárico for-
mados. Esto lleva consigo no obstante el paso en solución
5 de cantidades importantes de ácido tartárico y reduce los
rendimientos.

Según el procedimiento de la invención, se ha en-
contrado sin embargo que los cambiadores de aniones citados
sirven para separar el ácido maleico de una solución que
10 contiene ácido tartárico y que la separación del ácido ma-
leico permite eliminar el ácido maleico al mismo tiempo que
la totalidad del catalizador, tanto si se trata de ácido
molibídico como de ácido wolfrámico o de una mezcla de los
dos. Debido a que la cristalización se realiza a partir de
15 una solución prácticamente pura, igualmente se reduce en
gran manera los gastos de lavado.

Era inesperado que el ácido maleico fuera separa-
ble por cambio de aniones del ácido tartárico, debido a que
la selectividad de los cambiadores de iones, tal y como se
20 conoce, depende del tipo de iones a cambiar, es decir, de
la dimensión, de la carga y de la basicidad del anión áci-
do a cambiar (véase K. Dorfner, Ionenaustauscher, Walter de
Gruyter u.Co., Berlín, 1970).

Precisamente por lo que se refiere a estas caracte-
25 rísticas, el ácido maleico y el ácido tartárico son muy
similares, en particular debido a que las constantes de diso-
ciación de los dos ácidos están muy próximas una a otra.

No obstante se ha comprobado, de modo sorprenden-
te, que los poderes de enlace de dichos cambiadores de anio-
nes son tan importantes que incluso en el caso de un gran

1 exceso de ácido tartárico, el ácido maleico puede ser separado (véase ejemplo 1) aun cuando se sepa que el ácido tartárico esté enlazado por cambiadores de aniones en soluciones acuosas (véase Ind. Eng. Chem. 36, p- 851 (1944)).

5 Como cambiadores de aniones se pueden utilizar todos los tipos clásicos del comercio, en particular cambiadores de aniones débilmente básicos a base de poliestireno y de poliestireno-divinilbenceno, de estructura macroporosa y que posean funciones amino como grupos cambiables.

10 La temperatura a la que se efectúa el cambio, está limitada simplemente por la resistencia térmica de la resina y la temperatura de ebullición de la solución; sin embargo se mantiene de preferencia entre 20 y 50°C.

15 La concentración de la solución acuosa está limitada hacia arriba y hacia abajo por la solubilidad de los constituyentes disueltos, en particular del ácido tartárico, y es, para una temperatura de trabajo del orden de aproximadamente 25°C, de preferencia 10 a 20% en peso con respecto al ácido tartárico.

20 El procedimiento según la invención es conveniente en especial para la separación de ácido maleico o de ácido maleico con ácidos que sirven de catalizador, cuando estas impurezas se encuentran presentes en concentraciones que alcanzan hasta 5% molares con respecto al ácido tartárico. En este caso, las impurezas se separan de preferencia y el cambiador no debe ser regenerado tan frecuentemente.

25 El intervalo de concentración indicado es igualmente el más importante desde el punto de vista técnico.

30 En lugar de una utilización total de la capacidad
29097

1 de cambio, es posible igualmente interrumpir más pronto el
cambio, por ejemplo cuando la concentración de ácido malei-
co y de catalizador, previamente fijada, se alcanza en la
solución que fluye del cambiador de aniones. Igualmente de
5 este modo, es posible obtener contenidos residuales parti-
cularmente pequeños de impurezas (véase ejemplo 1).

La resina cambiadora cargada puede ser regenera-
da de modo conocido por sí mismo, por ejemplo por lejías
alcalinas, lo que permite recuperar de modo prácticamente
10 cuantitativo los ácidos reunidos en forma de solución acuo-
sa de sus sales alcalinas. La solución regenerada así obte-
nida puede ser utilizada de nuevo, por ejemplo para la pre-
paración de ácido tartárico racémico y de ácido mesotartá-
rico, según la Patente Belga 827.604 (no publicada todavía).

15 La operación de cambio según la invención se efec-
túa de modo conocido por sí mismo, tal como en flujo para-
lelo, flujo en contracorriente o cambio de iones continuo
(véase K. Dorfner, ref. citada).

20 Ejemplo 1

El ensayo se efectúa en un aparato que está repre-
sentado esquemáticamente en la figura 1. La columna de cam-
bio 1 presenta un diámetro de 2 cm y está llena con 250 ml
25 de una resina cambiadora de aniones débilmente básica que
ha sido regenerada primeramente con 1,5 litros de una lejía
de sosa cáustica al 3% y que ha sido lavada hasta neutrali-
dad. Como resina se utiliza un cambiador de aniones macro-
poroso, monofuncional, débilmente básico, a base de polies-
tireno que se carga a 22°C por el conducto 2 a una veloci-
30 dad de 250 ml/h por la técnica del lecho flotante; la solu-
29097

1 ción cambiada se retira por el conducto 3. La resina esta-
 ba completamente cubierta de agua desionizada antes del co-
 mienzo de la introducción.

5 En el orden sucesivo 1,2,3 se han llevado sobre
 la columna las soluciones 1,2,3. Ellas contienen en solu-
 ción acuosa aproximadamente 1 mol/1000 g de ácido D,L-tar-
 tórico y maleico, cuyo contenido ha sido determinado por
 polarografía.

10 Solution n°	Acido D,L-tartárico + ácido maleico moles/l	Acido maleico moles/l	Acido maleico moles % (1)	Cantidad g
1	0,98	0,013	1,33	5000
2	1,06	0,026	2,45	5000
3	0,99	0,0245	2,48	4140

15 (1) Las indicaciones se refieren a un contenido de ácido
 maleico en moles % respecto al contenido total (ácido D,L-
 -tartórico + ácido maleico).

20 Se retiran las fracciones por la columna 3 y se las
 analiza.

25

30

29097

1	Fracciones separadas N°	Acido D,L-tartarico + ácido maleico moles/l	Acido maleico moles/l	Moles % (1) Acido maleico	Cantidad
	4	0,20	no detectable	~ 0	638
5	5	0,92	no detectable	~ 0	297
	6	0,97	no detectable	~ 0	1091
	7	0,98	$8,1 \cdot 10^{-5}$	0,0083	1052
	8	0,98	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,031	1146
10	9	0,98	$9,5 \cdot 10^{-4}$	0,10	1064
	10	0,98	$1,56 \cdot 10^{-3}$	0,16	1079
	11	0,99	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,31	1048
	12	0,99	$4,9 \cdot 10^{-3}$	0,50	1115
	13	0,99	$9,8 \cdot 10^{-3}$	1,00	1105
15	14	0,99	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,41	1135
	15	0,99	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,72	1086
	16	0,99	$1,95 \cdot 10^{-2}$	1,97	1096
	17	0,99	$2,11 \cdot 10^{-2}$	2,13	1101

20

25

30

29097

1 La columna se lava seguidamente con 1000 ml de
 agua desionizada, se regenera y se lava hasta neutralidad,
 tal y como se ha descrito. En las fracciones 4 a 17 y en
 el producto de regeneración o en las aguas de lavado, se ob-
 5 tienen en total 99,4% de las cantidades de ácido tartárico
 y de ácido maleico empleadas (o la sal sódica).

El balance del ensayo es el siguiente:

A.) Acido D,L-tartárico + ácido maleico empleado:	13,49 moles
B.) Acido maleico empleado:	0,28 moles \approx 2,076% de A
C.) Acido D,L-tartárico + ácido maleico corriente de producto 4-17 :	12,58 moles \approx 93,3% de A empleado.
D.) Acido maleico en la co- rriente del producto 4-17:	0,0957 moles \approx 0,76% de C \approx 34,2% de B empleado.

15 Se recupera por consiguiente el 93,3% de la canti-
 dad empleada de ácidos, en la corriente del cambiador de
 iones. El residuo (en total 99,4% de la cantidad empleada)
 se recupera en el lavado y la regeneración del cambiador.

20 La proporción de ácido maleico es reducida desde 2,076 moles
 % con respecto a la cantidad total de ácido empleada a
 0,76% en la corriente, es decir, al 36,6% del valor inicial.
 La capacidad del cambiador de iones, con respecto al ácido
 maleico, es, en estas condiciones, de 1,4 equival./l.

25 El efecto de separación del cambiador puede ser
 mejor utilizado todavía, cuando la carga no se efectúa has-
 ta el agotamiento completo del cambiador. Un balance dado a
 título de ejemplo para este caso se indica refiriéndose a
 los resultados de ensayo descritos para los cuales únicamen-
 30 te las soluciones 1 y 2 empleadas son llevadas sobre el cam-

1 biador. Se obtienen en este caso las fracciones 4 a 13 y 278 g de la fracción 14 como producto.

A.) Acido D,L-tartárico + ácido maleico empleado: 9,623 moles

5 B.) Acido maleico empleado: 0,1843 moles $\approx 1,92\%$ de A.)

C.) Acido D,L-tartárico + ácido maleico en el producto : 8,716 moles $\approx 90,6\%$ de A.) empleado.

10 D.) Acido maleico en el producto : 0,0249 moles $\approx 0,286\%$ de C.) $\approx 13,5\%$ de B.) empleado

15 En estas condiciones $-90,6\%$ de la cantidad empleada de los ácidos se encuentra en el producto, y se recupera además $8,8\%$ en el lavado y la regeneración- la proporción de ácido maleico de $1,92\%$ respecto al contenido total de ácido de las soluciones de partida se reduce a $0,286\%$, es decir al $14,9\%$ del valor de partida. La capacidad del cambiador en estas condiciones es de 1,18 equival. de ácido maleico/l de resina.

20 El fabricante de la resina da para la resina utilizada una capacidad total de 1,9 equival./l y una capacidad útil de 1,5 equival./l.

Ejemplo 2

25 El ensayo se efectúa de modo análogo al del ejemplo 1. Por el conducto 2 (figura 1) se lleva una solución acuosa 1 de la composición siguiente sobre el cambiador:

Solución Nº	Moles/l(1) ácidos dibásicos	Moles/l ácido maleico	Moles/% (2) ácido maleico	ppm (3) wolframio
30 1	1,03	0,0187	1,82	710

1 Por el conducto 3 (figura 1), se puede retirar des-
 pués de haber separado una corriente preliminar diluida 2,
 la fracción 3 en la que la concentración de ácido maleico
 con respecto a su proporción de ácido en la solución de par-
 5 tida se reduce aproximadamente 84%, no estando el wolframa-
 to totalmente separado.

Solución nº	g cantidad	moles/l(1) Acidos di- básicos	moles/l Acido maleico	moles % (2) Acido maleico	ppm (3) wolfrá- mio
2	779	0,21	$< 6,10^{-5}$	$< 0,029$	< 2
3	6456	1,03	0,0031	0,30	< 2

- (1) Suma del ácido D,L-tartárico, ácido maléico y ácido wolfrámico.
- (2) % molar de ácido maleico con respecto a la suma de los ácidos indicada en 1.
- 15 (3) Empleado en forma de ácido wolfrámico para la preparación de la solución 1.

Después de regeneración y lavado como se ha descrito en el ejemplo 1, se puede recuperar en el producto, es decir las fracciones 2 y 3 y en el producto de regeneración, 99,6% de los ácidos empleados, (en el producto de regeneración en forma de sal de sodio). En el producto se encuentra 90,2% de los ácidos empleados. La capacidad de la resina cambiadora de iones, con respecto al ácido maleico y al ácido wolfrámico separados, es de 1,11 equival./l de resina (véase ejemplo 1).

20

25

Ejemplo 3

El ensayo se efectúa según un modo operatorio análogo al del ejemplo 1.

30

1 Por el conducto 2 (figura 1) se introduce una solución acuosa 1 de la composición siguiente:

Solución N ^o	Moles/l (1) ácido dibásicos.	Moles/l. Acido maleico	Moles % (2) Acido maleico	ppm (3) wolframio
5 1	1,05	0,0132	1,26	1790

10 Por el conducto 3, después de haber separado una corriente preliminar acuosa 2 obtenida expulsando el agua presente en la resina cambiadora, se obtienen fracciones que presentan un contenido creciente en wolframio y en ácido maleico.

Solución N ^o	g Cantidad	moles/l (1) ácidos dibásicos	Moles/l ácido maleico	moles/% (2) ácido maleico	ppm (3) wolframio
15 2	429	<0,01	no detectable		< 2
3	406	0,76	< 2,10 ⁻⁵	<0,0026	< 2
4	2033	1,04	9,10 ⁻⁴	0,087	< 2
5	1082	1,04	1,94.10 ⁻³	0,19	< 2
6	1076	1,04	3,82.10 ⁻³	0,37	< 2
20 7	1079	1,04	5,85.10 ⁻³	0,56	< 2
8	1104	1,04	9,56.10 ⁻³	0,92	3

Notas (1) (2) y (3): véase ejemplo 2.

25 Después de regeneración y lavado como se ha descrito en el ejemplo 1, se recupera en el producto (2 a 8) y en el producto de regeneración 99,2% de los ácidos empleados (en el producto de regeneración en forma de sal sódica). En el producto (2 a 8) se obtiene 90,5% de los ácidos empleados. El contenido de ácido maleico constituye, por término medio 0,359%.

1 De esta manera se comprueba una reducción de 28,5
del valor de partida (1,26%), siendo todavía incompleta la
separación del ácido wolfrámico. La capacidad de la resina,
con respecto a la suma del ácido maleico y del ácido wol-
5 frámico, era de 1,11 equival./l. de resina.

10

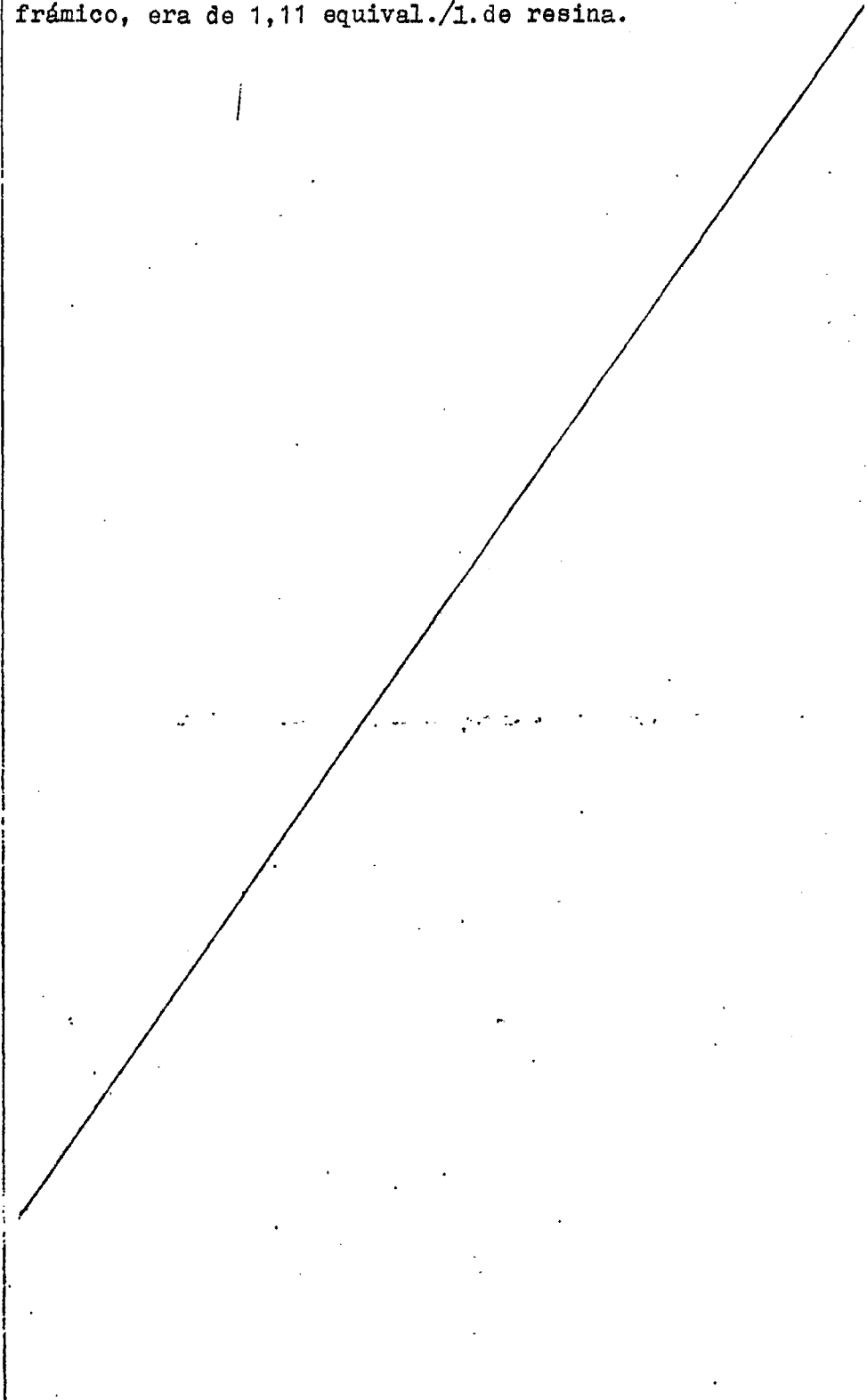
15

20

25

30

29097



1

REIVINDICACIONES

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:

5

10

1ª.- Procedimiento para la separación del ácido maleico de ácido tartárico que contiene este ácido maleico, caracterizado porque una solución acuosa del ácido tartárico crudo, que puede contener todavía el catalizador utilizado, se lleva sobre un cambiador de aniones básicos, que se encuentra en forma hidroxilo o de tartrato.

15

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza como resina cambiadora de aniones, un cambiador débilmente básico a base de poliestireno-divinilbenceno, con una estructura macroporosa y funciones aminas como grupos cambiables.

20

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque el cambio se efectúa a una temperatura de 20 a 50°C.

25

4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utilizan soluciones acuosas que contienen de 10 a 20% en peso de ácido tartárico.

5ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se utilizan soluciones de ácido tartárico acuosas, crudas, que llevan hasta 5 moles % de ácido maleico o de ácido maleico más ácido catalítico, con respecto al ácido tartárico.

30

29097

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª

1 a 5ª, caracterizado porque la solución de ácido tartárico
de la que se han eliminado el ácido maleico y el cataliza-
dor, obtenida después del paso por el cambiador de aniones,
se somete a una cristalización para separar el ácido tartá-
5 rico purificado, en forma sólida.

7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-
vindicações 1ª a 6ª, caracterizado porque el cambiador de
aniones se regenera periódicamente y porque el producto de
regeneración es tratado.

10 8ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DEL ACIDO
MALEICO DE ACIDO TARTARICO QUE CONTIENE ESTE ACIDO MALEICO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
representado en los dibujos que se acompañan y para
los fines que se han especificado.

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

Madrid, 06.OCT.1977

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Pedro



20

25

30
29097
LBA.

