



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	461.712	20 A3
	22	FECHA DE PRESENTACION	18-8-77	

PATENTE DE INTRODUCCION

27 FECHA DE PUBLICIDAD	29 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C
------------------------	--

64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACIDO TARTARICO RACEMICO PURO Y DE ACIDO MESOTARTARICO"

68 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Bélgica, 28-9-76 Nº 846.686

71 SOLICITANTE (S) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER PAT/DR.Schae-F 5227 PV

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), Rep.Fed.Alemana
--

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.727)

MCG.

1 La presente invención se refiere a un procedi-
miento de fabricación de ácido tartárico racémico puro y
de ácido mesotartárico, por epoxidación catalítica de sa-
les alcalinas del ácido maleico mediante peróxido de hidró-
5 geno en medio acuoso a temperatura elevada, conversión en
ácido libre e hidrólisis ulterior. Asimismo se refiere a
los productos que han sido fabricados según este procedi-
miento.

10 Se conocen diversos procedimientos de síntesis
para fabricar ácido tartárico racémico partiendo del ácido
maleico, por hidroxilación catalítica por medio de peróxi-
do de hidrógeno.

15 Por ejemplo, se hace reaccionar ácido maleico li-
bre en solución acuosa con peróxido de hidrógeno en presen-
cia de wolframatos o de molibdatos alcalinos, se hidroliza
por ebullición el ácido epoxisuccínico formado como produc-
to intermedio, y después se hace cristalizar de la solución
de hidrólisis el ácido tartárico racémico así formado. (véa-
se CHURCH y BLUNBERG, Ind. Eng. Chem., 43 (8), p. 1780 y
20 siguientes). Las aguas madres de la cristalización del áci-
do tartárico racémico se devuelven a la etapa de reacción.

25 Para la economía de la fabricación por síntesis
del ácido tartárico racémico, la recirculación y/o el tra-
tamiento de las aguas madres después de la cristalización
presenta una importancia decisiva porque las mismas contie-
nen el catalizador empleado y, además, una fracción impor-
tante del ácido maleico que no puede ser desechado. Como
se sabe, el procedimiento descrito se lleva a cabo de pre-
ferencia de tal manera que aproximadamente el 60% del áci-
do maleico empleado es convertido (ref. citada).

1 - No obstante, la recirculación de las aguas ma-
dres restantes presenta grandes inconvenientes porque, en
primer lugar, durante el curso de su circulación en circui-
to cerrado pueden enriquecerse en impurezas lo que perjudi-
5 ca la calidad del ácido tartárico racémico a obtener.

Además, se ha comprobado que cuando se recircu-
lan aguas madres la velocidad de epoxidación disminuye
fuertemente como consecuencia de la saturación en ácido
tartárico (véase la Solicitud de Patente Alemana DOS
10 2.016.668). Además, el ácido tartárico que se recircula
con las aguas madres es oxidado, en la epoxidación por pe-
róxido de hidrógeno, de modo irreversible, en productos de
descomposición sin valor tales como ácido fórmico, ácido
carbónico y agua (Solicitud de Patente Alemana DOS
15 2.016.668).

Se ha ensayado ya, según el procedimiento de la
Solicitud de Patente Alemana DOS 2.016.668, evitar una par-
te de los inconvenientes descritos precipitando al estado
de sal de potasio o de calcio el ácido tartárico que se en-
20 cuentra en las aguas madres, antes de recircularlas. No
obstante, se ha comprobado que la sal de calcio no se ob-
tenía totalmente exenta de catalizador - es decir exenta
de ácido wolfrámico en el caso de la Solicitud de Patente
Alemana DOS 2.016.668 - y esto sin tener en cuenta el he-
25 cho de que el ácido tartárico no puede ser recuperado en
parte más que difícilmente partiendo de sus sales. Después
de varios ciclos de fabricación el catalizador debe, también
él, ser precipitado al estado de sal de calcio y después
recuperado a partir de esta sal y si no su actividad dis-
30 minuye.

1 Además, el ácido tartárico racémico obtenido según los procedimientos mencionados no es lo bastante puro para ser utilizado con fines alimentarios.

5 Cuando se debe emplear el ácido tartárico racémico en lugar del ácido tartárico natural en el terreno de los productos alimentarios, han de satisfacerse exigencias de pureza muy altas en lo que se refiere al contenido de ácido maleico y de ácido fumárico, así como en lo que se refiere al contenido de indicios de metales pesados, es decir aquí, en lo que se refiere al contenido de catalizador.

10 Como en los procedimientos descritos, se trabaja parcialmente con un exceso de ácido maleico (véase CHURCH y BLUMBERG, ref. citada y la Solicitud de Patente Alemana DOS 2.016.668), el ácido tartárico racémico debe ser cristalizado a partir de una solución rica en ácido maleico y está contaminado por el ácido maleico adherente, y esto tanto más cuanto los rendimientos de la cristalización son más elevados.

20 Además, en las condiciones de la reacción, el ácido maleico puede transformarse parcialmente en ácido fumárico que, debido a su mala solubilidad, cristaliza al mismo tiempo que el ácido tartárico racémico, le contamina y no puede ser separado más que con dificultad.

25 Es necesario añadir todavía que, en los procedimientos conocidos, el ácido tartárico racémico obtenido debe ser cristalizado a partir de soluciones que contienen todavía todo el catalizador. Una separación completa del catalizador no es posible porque se adhiere fácilmente al ácido tartárico racémico durante el curso de la cristalización y contamina parcialmente a éste coloreándolo.

1 Según los conocimientos adquiridos hasta la fecha, los wolframatos y/o el ácido wolfrámico son considerados en general como los catalizadores más eficaces, comparativamente con los compuestos de los otros metales así
5 como en comparación con el ácido molíbdico o los molibdatos (véase M. Mugdam, D.P. Young, J. Chem. Soc., 1949, p. 2988 y siguientes; G.G. Allan y A.N. Neogi, ref. citada).

En la Solicitud de Patente Alemana DAS 2.140.055 se comprueba que se obtienen rendimientos en ácido tartárico
10 co racémico sensiblemente más pequeños con el ácido molíbdico o los molibdatos que con el ácido wolfrámico o los wolframatos, pero que el empleo de ácido wolfrámico y/o de wolframatos en presencia de ácidos da lugar a perturbaciones técnicas y a pérdidas de catalizador. Para evitar estos
15 inconvenientes se emplea, según la DAS citada, un catalizador mixto de composición determinada que comprende ácido molíbdico y ácido wolfrámico y/o molibdatos y wolframatos.

En la Patente Belga Nº 827.604 se describe un
20 procedimiento de fabricación de ácido tartárico racémico puro y de ácido mesotartárico que evita los inconvenientes descritos al emplear el wolframato como catalizador.

Así pues, sería técnicamente muy ventajoso poder
reemplazar el catalizador de wolframato - conocido hasta
25 ahora como el más eficaz y que asegura los rendimientos más elevados - por ácido molíbdico o molibdatos para efectuar el mismo procedimiento. Debido a que el ácido molíbdico y sus sales son más baratas que los compuestos de wolframio correspondientes, las pérdidas de catalizadores - costosos de por sí - tienen un impacto económico menos marcado.
30

1 Además, la ejecución del procedimiento de la Pa-
tente Belga Nº 827.604 se hace más flexible si se emplea
otro catalizador que el de wolframio.

5 El procedimiento puede ser adaptado, por tanto,
según la situación, al empleo del catalizador disponible
en las condiciones más favorables, lo mismo que al empleo
de un catalizador mixto que comprenda también ácido wolfrá-
mico, y ésto para proporciones variables a voluntad de los
dos componentes.

10 Sería por el contrario de un gran interés para la
ejecución técnica de un procedimiento de fabricación de
ácido tartárico, poder emplear proporciones de mezcla
cualesquiera del catalizador de wolframio o de molibdeno,
sin influir desfavorablemente en los rendimientos del pro-
cedimiento, porque en este caso - por ejemplo - las pérdi-
das de catalizador podrían ser compensadas en el momento
deseado tanto por medio de wolframato como por medio de mo-
libdato, según el catalizador que estuviera disponible en
este momento.

20 La Solicitante ha encontrado en la actualidad que
se puede fabricar, según un procedimiento llevado a cabo
de modo continuo o discontinuo, ácido tartárico racémico
con altos rendimientos y muy puro, así como ácido mesotar-
tárico, por reacción catalítica de maleatos alcalinos con
peróxido de hidrógeno acuoso si la proporción molar de em-
pleo de peróxido de hidrógeno respecto al ácido maleico es
mayor que 1 y si la reacción es catalizada por molibdatos
alcalinos o mezclas de molibdatos alcalinos y wolframatos
alcalinos, en proporción de mezcla cualquiera, después de
30 lo cual las sales alcalinas del ácido cis-epoxisuccínico

1 - así como las del catalizador, eventualmente después de des-
trucción del peróxido de hidrógeno en exceso, son converti-
das en ácido cis-epoxisuccínico libre y en ácido molibídico
o la mezcla ácido molibídico/ácido wolfrámico libres por pa-
5 so sobre un cambiador de cationes fuertemente ácido, des-
pués de lo cual se puede proceder a la hidrólisis del áci-
do cis-epoxisuccínico libre en ácido tartárico racémico y
en ácido mesotartárico, tanto en presencia de ácido molib-
dico o de la mezcla de ácido molibídico/ácido wolfrámico li-
10 bres como en ausencia de catalizador, siendo eliminado el
catalizador por medio de cambiadores de aniones, bien antes
de la hidrólisis si ésta se efectúa sin catalizador o bien
después de la hidrólisis si ésta se efectúa en presencia
de catalizador, y se cristaliza a continuación de modo co-
15 nocido y por descenso de la temperatura el ácido tartárico
racémico a partir de la mezcla de hidrólisis exenta de ca-
talizador, eventualmente después de evaporación de agua,
quedando el ácido mesotartárico en las aguas madres y sien-
do retirado de éstas por cristalización o por evaporación
20 a sequedad, eventualmente en mezcla con ácido tartárico ra-
cémico, ácido cis-epoxisuccínico no convertido y ácido ma-
leico, mientras que el cambiador de aniones cargado de áci-
do molibídico o de mezcla ácido molibídico/ácido wolfrámico
es regenerada de modo conocido por medio de una lejía alca-
25 lina diluida, siendo la solución de molibdato alcalino o
de mezcla molibdato alcalino/wolframato alcalino obtenida,
eventualmente recirculada directamente a la etapa de epoxi-
dación, en caso de necesidad después de tratamiento con car-
bón activo.

30

Según el procedimiento de la presente invención

29097

1 - se cristaliza a escala técnica, a partir de una solución
exenta de catalizador, ácido D,L-tartárico que está exento
de ácido maleico - con excepción de un resto extraordina-
riamente poco importante - y que puede ser obtenido por
5 tanto en estado de pureza conveniente para los alimentos
a partir de esta solución.

La Solicitante ha observado igualmente que, al
efectuar la hidrólisis del ácido cis-epoxisuccínico, se
produce ácido mesotartárico y ha encontrado que la propor-
10 ción de éste viene influida por el modo de ejecución de la
hidrólisis, es decir, por la presencia o ausencia del cata-
lizador de molibdeno o de un catalizador mixto que puede
comprender proporciones cualesquiera de ácido molibdico y
de ácido wolfrámico.

15 El objeto de la presente invención, es decir la
fabricación de ácido D,L-tartárico de gran pureza y la ob-
tención de ácido mesotartárico, se realiza por la combina-
ción de las diferentes operaciones según la invención, a
saber partir de sales del ácido maleico, que se ponen en
20 reacción con peróxido de hidrógeno en exceso en presencia
del catalizador de molibdato o de molibdato/wolframato,
obtener el ácido cis-epoxisuccínico libre y ácido molíbdico
o el ácido molíbdico/ácido wolfrámico libres por medio
de cambiadores de cationes, efectuar la hidrólisis según
25 los modos de ejecución descritos, eliminar el catalizador
por medio de un cambiador de aniones y tratar la solución
por cristalización fraccionada.

Ha de añadirse que el catalizador puede ser recu-
perado muy sencillamente y de un modo prácticamente cuanti-
30 tativo y puede ser recirculado directamente en solución

1 acuosa a la etapa de epoxidación sin deber sufrir tratamien
to complicado.

5 Por otra parte, el procedimiento según la inven-
ción es sencillo de ejecutar desde el punto de vista técni-
co porque, hasta la cristalización del ácido tartárico, se
trabaja únicamente con soluciones acuosas y se evita comple-
tamente la manipulación de cuerpos sólidos que es, como se
sabe, más laborioso.

10 Es necesario añadir que, según el procedimiento
de la presente invención, estas ventajas son obtenidas con
el catalizador de molibdato que era considerado de un modo
general hasta ahora, como desventajoso en lo que concierne
a los rendimientos, y ésto tanto con este catalizador solo
como con sus mezclas en proporciones cualesquiera con el
15 wolframato.

Como maleatos alcalinos y/o molibdatos alcalinos/
/wolframatos alcalinos se toman en cuenta los compuestos
correspondientes de sodio, de potasio y de amonio, de pre-
ferencia los compuestos de sodio. Las cantidades de malea-
to alcalino a emplear se calculan de modo que la reacción
20 se efectúa en medio homogéneo durante toda su duración. De
preferencia, cuando se utiliza maleato de sodio, la solu-
ción de reacción debe contener de 10 a 20% en peso de áci-
do maleico.

25 La proporción molar de puesta en práctica de pe-
róxido de hidrógeno respecto al ácido maleico, debe estar
comprendida útilmente entre 1,01 y 5:1, de preferencia en-
tre 1,1 y 2:1. Una proporción de 1,1 a 1,3:1 es particular-
mente favorable. La concentración inicial de la solución
30 acuosa de H_2O_2 puede ser cualquiera. Ha de vigilarse que el

1 -exceso de peróxido de hidrógeno sea tal que siempre haya un exceso de este producto con respecto al ácido maleico durante toda la reacción, e igualmente en el caso de pérdida de peróxido de hidrógeno por descomposición.

5 La reacción se efectúa a valores del pH comprendidos entre 3 y 5,5, de preferencia entre 4 y 5, y a temperaturas de 70 a 90°C, aun cuando pueden ser empleadas temperaturas más elevadas hasta el límite de ebullición de la solución acuosa y temperaturas más bajas hasta el límite de solubilidad del maleato empleado o del epoxisuccinato formado por la reacción.

10 El catalizador, es decir el molibdato alcalino o la suma de molibdato + wolframato, se utiliza en cantidades de 0,5 a 5, de preferencia de 1 a 2% mol. con respecto al ácido maleico empleado.

15 La conversión de la sal de sodio del ácido maleico con el peróxido de hidrógeno en presencia de molibdato y/o de wolframato de sodio para formar la sal de sodio del ácido cis-epoxisuccínico es conocida por sí (véase G.B. Payne, P.H. Williams, J.Org.Chem., 1959, 24, p.54) pero la conversión de éste para la fabricación de ácido tartárico según las etapas posteriores del procedimiento de la presente invención es nueva.

20 El maleato alcalino puede ser empleado, según el procedimiento de la presente invención, bajo una forma preparada anteriormente o, igualmente, ser formado in situ en el reactor, y se puede partir de ácido maleico o bien de anhídrido maleico.

25 Después de la reacción de epoxidación, el peróxido de hidrógeno y los otros compuestos peroxigenados tales

1 como los perwolframatos son eventualmente eliminados. Para
la eliminación de los compuestos peroxigenados se puede re-
currir tanto a reacciones químicas conocidas como a la des-
composición conocida de estos compuestos catalizada por me-
5 tales. Se trabaja ventajosamente de modo que no se contami-
ne la solución y se emplea un catalizador que contiene pla-
tino sobre un soporte sólido, por ejemplo 0,01 a 5% en pe-
so de platino sobre un soporte poco poroso, químicamente
inerte, que está constituido por SiO_2 en más de 90%, de
10. preferencia 0,05 a 0,5%. Con este catalizador, se puede des-
componer los compuestos peroxigenados en las soluciones con-
sideradas a temperaturas de 20 a 100°C, de preferencia de
60 a 80°C, bajo presión normal. La epoxidación y la des-
composición del peróxido pueden aquí efectuarse tanto de
15 modo continuo como de modo discontinuo, según la utilidad
en el caso particular. Así pues, la epoxidación puede ha-
cerse de modo discontinuo en una cuba con agitador o de mo-
do continuo en dos o más reactores de serpentín montados en
serie (reactores a recirculación o a circulación) con tubo
20 de salida adyacente, según la Patente Alemana (Solicitud
de Patente P 25 08 228.4.42). Igualmente, la descomposición
del peróxido en exceso puede efectuarse conduciendo la so-
lución de epoxidación que ha reaccionado a través de una
columna provista de un catalizador de descomposición o ha-
25 ciendo actuar el catalizador de modo discontinuo en un re-
cipiente, eventualmente agitando el líquido.

Para la obtención del ácido cis-epoxisuccínico li-
bre se puede emplear como cambiadores de cationes fuerte-
mente ácidos todos los tipos usuales del comercio, sobre to-
30 do aquéllos a base de poliestireno o de poliestireno-divi-

1 -nilbenceno, de preferencia aquellos que contienen grupos de
ácido sulfónico libres.

En principio, es indiferente para la buena marcha del procedimiento que el proceso de cambio de iones se
5 efectúe en corriente paralela, a contracorriente o de modo continuo. No obstante es ventajoso - sin limitar el procedimiento - ejecutar la regeneración de la resina cambiadora de cationes a contracorriente con respecto a la carga. Se aprovechan así las ventajas bien conocidas del procedimiento a contracorriente tales como el pequeño residuo de
10 álcali en la solución tratada y la necesidad poco elevada de regeneración y, por tanto, su rentabilidad más alta. Es especialmente ventajoso utilizar modos operatorios en los cuales se evite una dilución demasiado fuerte de la solución tratada por el agua de lavado que se presenta en el
15 cuadro de la regeneración de las resinas cambiadoras, dado que este agua debe ser evaporada en una fase ulterior (véase por ejemplo la Patente Alemana-Solicitud de Patente P 25 08 228.4.42). A este efecto se puede, por ejemplo,
20 utilizar también el modo de ejecución empleado en la Patente citada para la liberación del ácido epoxisuccínico a partir de su sal alcalina, sin limitar, no obstante, el procedimiento.

Para hacer ésto se emplean tres cambiadores de
25 cationes de los cuales dos están montados en serie mientras que el tercero se encuentra en regeneración. En esta forma de ejecución, los cambiadores de cationes son lavados por medio de un agua de lavado concentrada procedente de un ciclo anterior.

30 Se designa por agua de lavado concentrada una so

1 -lución que se obtiene en la liberación del producto por la
vado después del agotamiento del cambiador de cationes
(véase Patente Belga nº 827.604).

5 El primer cambiador de cationes se utiliza de pre-
ferencia hasta el paso de álcali.

La solución acuosa de ácido epoxisuccínico y de
ácido molíbdico o de ácido molíbdico/ácido wolfrámico, ob-
tenida después del cambiador de cationes, que contiene to-
davía pequeñas cantidades de ácido maleico no convertido y
10 pequeñas cantidades de ácido tartárico, se hace reaccionar
entonces a temperaturas de 50 a 200°C, de preferencia a
temperaturas de 100 - 150°C para formar ácido tartárico.

Aquí, todavía, la reacción puede efectuarse de
modo discontinuo, por ejemplo por ebullición a reflujo du-
15 rante varias horas en una cuba con agitador o bien por pa-
so continuo a un tubo de reacción.

Se puede, para hacer ésto, proceder sometiendo
directamente a hidrólisis la solución acuosa obtenida des-
pués del cambiador de cationes o bien se puede conducir pri-
20 meramente esta solución sobre uno o varios cambiadores de
aniones que se encuentran en forma de hidroxilo o de tar-
trato y someterla seguidamente a hidrólisis, exenta de ca-
talizador. La hidrólisis de soluciones acuosas de ácido cis-
-epoxisuccínico es conocida en sí (véase R. Huhn y F. Ebel,
25 Ber., 1925, 58B, p.919; G. Wode Svensk Kem. Tids., 1928, 40,
p.221 y C.A., 1929, 23, p.2344 así como la Solicitud de Pa-
tente Alemana DCS 2.400.767).

La Solicitante ha comprobado, aquí, igualmente,
que la proporción de ácido mesotartárico producido por la
30 hidrólisis del ácido cis-epoxisuccínico es - contra toda

1 -previsión - dependiente de que la hidrólisis se efectúe an-
tes o después del cambio de aniones (Patente Belga nº
827.604).

5 Esto es tanto más sorprendente cuanto según R.
Huhn y su colaborador (ref. citada) y la Solicitud de Paten-
te Alemana DOS 2.400.767 no se produce por la hidrólisis
de una solución acuosa de ácido cis-epoxisuccínico, que
corresponde a la solución obtenida según el procedimiento
presente después del cambio de aniones, más que ácido D,L-
10 -tartárico.

La Solicitante ha encontrado sin embargo, según
el procedimiento de la presente invención, que se puede re-
ducir considerablemente la proporción de ácido mesotartári-
co obtenido efectuando la hidrólisis en presencia de 0,1 a
15 5, de preferencia 1 a 2% molar de ácido molíbdico o de la
suma de ácido molíbdico + ácido wolfrámico, con respecto al
ácido cis-epoxisuccínico, es decir antes del cambio de anio-
nes (véanse los ejemplos a este respecto).

Según el procedimiento de la presente invención,
20 es posible, por tanto, regular las condiciones según las
necesidades y obtener a voluntad, más o menos ácido mesotar-
tárico. Por consiguiente se puede obtener, según las nece-
sidades, más o menos ácido D,L-tartárico y, en el caso en
que el ácido D,L-tartárico no sea utilizado o no lo sea más
25 que insuficientemente, se puede reemplazarle o completarle
con ácido mesotartárico.

Este es el caso, por ejemplo, cuando la solubili-
dad del ácido D,L-tartárico no es suficiente para aplicacio-
nes determinadas. Como el ácido D,L-tartárico se distingue
30 del ácido tartárico natural por su solubilidad sensiblemente

1 te inferior y puesto que la solubilidad del ácido mesotar-
tárico es próxima a la del ácido natural, siempre se puede,
por tanto, fabricar una solución que posea un contenido más
elevado de ácido mesotartárico cuando la solubilidad del
5 ácido D,L-tartárico no sea suficiente para el objeto perse-
guido en un campo de aplicación técnica, como por ejemplo
en el campo de los materiales de construcción o en la indus-
tria de la galvanización.

10 La introducción de cambiadores de aniones para
eliminar los compuestos que contienen molibdatos o wolfrá-
matos, igualmente en presencia de ácidos polibásicos comple-
jantes tales como el ácido cítrico, es conocida por sí-
(véase D.Sishkov, E.Kolova Doklady, Bolg.Akad.Nauk, 1964,
17 (10), p.909 y C.Z., 1966, 27-538).

15 Como cambiadores de aniones, se pueden emplear
todos los tipos corrientes del comercio, de preferencia los
cambiadores de aniones débilmente básicos a base de polies-
tireno o de poliestireno/divinilbenceno de estructura macro-
porosa y que llevan funciones aminas como grupos activos
20 de cambio.

En el procedimiento según la presente invención
aquí descrito, es indiferente que el cambio de aniones se
efectúe según procedimientos conocidos de cambio de iones
en corriente paralela, a contracorriente o de modo continuo.

25 Para la ejecución casi continua del procedimiento,
se puede trabajar, por ejemplo, como se describe en la Pa-
tente Belga nº 827.604, según la cual se emplean tres co-
lumnas dos de las cuales están montadas en serie mientras
que la tercera se encuentra en regeneración, empleándose
30 la primera de las columnas, de preferencia, hasta el paso

1 del catalizador.

En principio, sin embargo, para la ejecución útil del procedimiento basta utilizar una sola columna, siendo entonces desconectada la carga antes del paso del molibdato y/o del wolframato y regenerándose la resina. Antes de la regeneración de la resina, el contenido de la columna es de preferencia desplazado primeramente por agua destilada y a continuación introducido en el cambiador de aniones con solución nueva para la carga siguiente. La regeneración se efectúa - como recomienda el fabricante de la resina - por medio de una lejía alcalina diluida, después se lava - igualmente como recomienda el fabricante de la resina - con agua desionizada hasta agotamiento del álcali. El producto de regeneración unido a las aguas de lavado contiene, eventualmente junto a pequeñas cantidades de los ácidos o de sus sales alcalinas que intervienen en la solución empleada para el cambio, el catalizador de molibdato o de molibdato:wolframato que puede ser recirculado a la etapa de epoxidación de un modo prácticamente cuantitativo al estado de solución acuosa diluida. Es necesario instalar por lo menos bastante resina cambiadora de aniones, para que, en razón a la capacidad de la resina instalada, la regeneración y el lavado de la columna cambiadora de aniones no deban ser efectuados más que bastante raramente para que la cantidad de agua introducida con el agua de lavado y la lejía de sosa cáustica diluida y vuelta a introducir en la epoxidación pueda volver a ser utilizada para la fabricación de la carga de epoxidación o - en caso de flujo continuo - por las soluciones empleadas en los reactores.

30

Antes de volver a ponerle en servicio en la epo-

1 oxidación, el producto de la regeneración se trata, de pre-
ferencia, con carbón activo porque puede ocurrir que impu-
rezas de color amarillo pardo sean adsorbidas por la resi-
na cambiadora de aniones. Ellas llegan al producto de rege-
5 neración en el curso de la regeneración de la resina y con-
taminan la resina.

Para la purificación, se puede utilizar agitando
0,05 a 1% en peso, de preferencia 0,1 a 4% en peso de car-
bón activo, con respecto a la solución, y a temperatura
10 ambiente, Después de un periodo de tiempo de 5 minutos a 5
horas, el carbón activo se separa por filtración y la solu-
ción decolorada se utiliza de nuevo. En lugar de operar a
temperatura ambiente se pueden escoger también temperatu-
ras más elevadas o más bajas. Asimismo, la mezcla en agita-
15 ción puede ser reemplazada por otro procedimiento, por ejem-
plo los procedimientos en columna en los cuales la solución
coloreada es introducida en una columna provista de carbón
activo.

La solución presenta después de la hidrólisis y
20 el cambio de aniones, que está prácticamente exenta de ca-
talizador y que contiene, junto a pequeñas cantidades de
ácido maleico no transformado o de indicios de ácido fumá-
rico, la totalidad del ácido D,L-tartárico así como propor-
ciones correspondientes de ácido mesotartárico y, eventual-
25 mente, de ácido epoxisuccínico no convertido, puede enton-
ces ser tratado de modo conocido (véase Church y Blumberg,
ref. citada).

Eventualmente después de evaporación de agua, la
solución se enfría, y el ácido tartárico racémico se filtra
30 y lava con agua fría, y después se seca.

1 El ácido mesotartárico puede ser obtenido entonces, por ejemplo después de evaporación a sequedad en mezcla con ácido tartárico racémico no cristalizado y los contenidos restantes de ácido maleico y de ácido cis-epoxisuccínico.
5

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

Para fabricar el ácido tartárico racémico especialmente puro, se prefiere someter la solución a una cristalización fraccionada. A este objeto se destila en primer lugar una parte del agua, en vacío, a presión normal o a presión. La importancia de esta cantidad de agua se determina en función de la concentración de la solución que sale del cambiador de aniones, en ácido tartárico racémico, en ácido mesotartárico, en ácido cis-epoxisuccínico y en ácido maleico, y en función del grado de pureza del ácido tartárico racémico deseado. La solución concentrada se somete a una etapa de cristalización y de filtración, de modo que se obtiene ácido tartárico racémico una vez cristalizado y las aguas madres acuosas (llamadas más adelante aguas madres I).
10
15
20

Las aguas madres I así obtenidas pueden ser evaporadas de nuevo entonces, de modo análogo, obteniéndose otra fracción de ácido tartárico racémico que puede tener una pureza menor según la solubilidad y la concentración de los otros constituyentes.
25

El número de fracciones puede ser escogido a voluntad, pero es ventajoso no cristalizar más de 2 a 4 fracciones y evaporar a sequedad las últimas aguas madres.
30

1 En el tratamiento de las últimas aguas madres se
considera ventajoso que contenga la menor cantidad posible
de ácido cis-epoxisuccínico porque éste cristaliza mal,
tiene tendencia a adherirse y hace, por tanto, más laborio-
5 so el tratamiento. No obstante, como incluso a grados eleva-
dos de conversión de la hidrólisis de 98-99%, el ácido cis-
epoxisuccínico se concentra netamente en las aguas madres,
es particularmente ventajoso desde el punto de vista técni-
co llevar la evaporación bajo condiciones tales que la hi-
10 drólisis del ácido epoxisuccínico pueda continuar, con el
fin de evitar que los tiempos de reacción de la hidrólisis
propriadamente dicha sean demasiado largos.

Se puede también, por ejemplo, someter ventajosa-
mente unas aguas madres a una saponificación ulterior por-
15 que en este momento, el volumen total de la solución es ne-
tamente más pequeño que en el curso de la hidrólisis propi-
amente dicha y por consiguiente sólo se tiene necesidad de
recipientes más pequeños.

Así como se ha dicho ya, el progreso técnico del
20 procedimiento según la invención consiste, por una parte,
en la obtención de ácido tartárico racémico muy puro en lo
que se refiere al ácido maleico, el ácido fumárico y las
impurezas que proceden del catalizador.

Según la Farmacopea Alemana nº 7, el ácido tartá-
25 rico natural no debe poseer un contenido de metales pesa-
dos (calculado como plomo) más que de 20 ppm como máximo.
El contenido en catalizador del ácido D,L-tartárico obteni-
do según la presente invención es inferior a 5 ppm. Según
el Food Chemical Codex (código de productos químicos alimen-
30 tarios) americano de 1966, el ácido D,L-málico empleado en

1 el campo de los productos alimenticios y fabricado a partir de ácido maleico no puede contener, como máximo, mas de 0,05% en peso de ácido maleico y 0, % en peso de ácido fumárico.

5 El ácido D,L-tartárico obtenido por el procedimiento según la presente invención contiene ya menos de 0,02% en peso de ácido maleico y de ácido fumárico y posee por tanto la pureza necesaria para los productos alimenticios.

10 Por otra parte - como ya se ha dicho - el procedimiento según la invención puede ser ejecutado técnicamente de modo sencillo dado que se trabaja únicamente con soluciones acuosas hasta la cristalización del ácido tartárico. Además, el catalizador recuperado puede ser recirculado inmediatamente a la etapa de la reacción.

15 Así como ya se ha indicado, el procedimiento de la presente invención es llevado a cabo - con una ventaja particular - utilizando el catalizador de molibdeno poco costoso que, en los otros procedimientos, aporta inconvenientes netos en lo que se refiere a los rendimientos, o incluso utilizando mezclas escogidas a voluntad de molibdato y de wolframato como catalizador, lo que aumenta la flexibilidad técnica del procedimiento.

20 La presente invención se explica con mayor amplitud por medio de los ejemplos siguientes, sin que ellos puedan, no obstante, limitar su extensión.

Ejemplo 1

25 En un recipiente provisto de agitador se disuelven 1019,8 g (10,4 moles) de anhídrido maleico, a 80°C, en

1 una solución acuosa alcalina sódica que contiene 21,45 g
(0,104 moles) de molibdato de sodio, 500 g de NaOH y 4963
g de agua junto con pequeñas cantidades de ácidos orgáni-
cos que pasan al producto de la regeneración al regenerar
5 el cambiador de aniones.

La solución que contiene el molibdato empleado se preparó a partir del producto de la regeneración del cambiador de cationes (véase más adelante) sobre la base de su contenido en molibdato y ha sido completada hasta
10 los contenidos de NaOH y agua dados.

El contenido del recipiente con agitador se lleva entonces a pH = 4,5 por adición de lejía de sosa cáustica del 40% en peso. Seguidamente se añaden gota a gota, a 80°C, tan rápidamente como es posible, 870 g de peróxido
15 de hidrógeno al 50% en peso; durante este tiempo, por adición de lejía de sosa cáustica al 40% en peso, se mantiene el pH en 4,5 hasta haber añadido en total 622 g de lejía de sosa cáustica al 40% en peso. Una vez terminada la adición de H₂O₂ la carga se agita todavía durante 5 horas a
20 80°C. La conversión del ácido maleico es entonces de 99,8%.

Seguidamente se añaden a la solución, a 80°C, con agitación, 200 ml de una sustancia de contacto que contiene 0,1% de platino sobre un soporte pobre en poros y químicamente inerte, que está constituido en más de un 90%
25 en peso por dióxido de silicio y cuyo grosor de grano está comprendido entre 3 y 5 mm.

Después de 5 horas a 80°C, el resto peroxigenado es de menos de 0,01% en peso. Después de separación de la sustancia de contacto, la solución se bombea a una velocidad de 4 l/h a aproximadamente 40°C, de la parte baja, a
30

1 dos columnas (\varnothing 10 cm) cambiadoras montadas en serie llenas cada una con 11 l de una resina cambiadora de cationes fuertemente ácida a base de poliestireno/divinilbenceno que posee grupos de ácido sulfónico libres.

5 En estado hinchado, la resina rellenaba el 95% del espacio libre entre dos placas perforadas y había sido llevada como anteriormente - según las indicaciones del fabricante de resina - a partir de la parte alta, a la forma H^+ y había sido lavada hasta eliminación del ácido. Antes
10 de la carga, la resina estaba recubierta de agua. Después de la carga el contenido de las columnas cambiadoras fue desplazado a partir de la parte baja por medio de agua completamente desalada. No tomando en cuenta las partes de la solución prácticamente exentas de ácido, que han sido
15 obtenidas al comienzo, se obtuvieron 20,7 l de una solución acuosa de un producto que se llevó a ebullición a reflujo durante 5 horas. La solución contenía 0,104 moles de ácido molíbdico, 0,021 moles de ácido maleico, 0,2 moles de ácido epoxisuccínico, 0,698 moles de ácido mesotartárico y
20 9,27 moles de ácido D,L-tartárico. La selectividad en ácido tartárico racémico con respecto a los ácidos tartáricos formados era de 93% y la del ácido mesotartárico era, por tanto, de 7%.

La solución se concentró hasta una concentración
25 de ácido de 1,37 equivalentes-gramo/litro y se introdujo por la parte baja en un cambiador de aniones monofuncional, débilmente básico y macroporoso, que estaba ya lleno del mismo producto en solución procedente de una carga anterior después de regenerar por medio de lejía de sosa cáustica
30 (véase más adelante).

1 Se introducen 310 ml de resina en una columna de 25 mm de diámetro; se cargan a aproximadamente 22°C según la técnica del lecho de suspensión a una velocidad de 1 a 1,5 litros/h.

5 Se obtienen 14,8 l de una solución que contiene menos de 2 ppm de molibdeno, 1392 g de ácido D,L-tartárico, 104 g de ácido mesotartárico, aproximadamente 26 g de ácido epoxisuccínico y aproximadamente 1,2 g de ácido maleico. Se evapora entonces (a aproximadamente 50°C) hasta una concentración de ácido de 3,5 equivalentes-gramo/1000 g, se enfría a aproximadamente 5°C y se cristaliza. El ácido tartárico racémico cristalizado se filtra y lava cuidadosamente con dos veces 15% en peso de agua fría - con respecto al producto sólido. Después de secar se obtienen 944 g de ácido D,L-tartárico (60,5% con respecto al anhídrido maleico) que posee un contenido de molibdeno de menos de 2 ppm y un contenido de ácido maleico y de ácido fumárico inferior a 0,02%.

15 Después de evaporar las aguas madres hasta 3,6 equivalentes-gramo/1000 g de ácido, cristalizar y lavar como se ha descrito, se obtienen, después de secar, 355 g de ácido D,L-tartárico (22,7% con respecto al anhídrido maleico empleado), que contienen menos de 5 ppm de molibdeno, aproximadamente 0,03% de ácido maleico y menos de 0,02% de ácido fumárico.

20 La fracción de ácido mesotartárico de 104 g de ácido mesotartárico, 93 g de ácido D,L-tartárico, 26 g de ácido epoxisuccínico y aproximadamente 1,2 g de ácido maleico - en total 14,6% con respecto al anhídrido maleico empleado - puede ser obtenida por evaporación a sequedad.

1 La mezcla es utilizable técnicamente tal cual es; no obstante, se puede igualmente purificar por una nueva cristalización fraccionada y separar más completamente todavía el ácido tartárico racémico.

5 Se describe seguidamente la regeneración del cambiador de aniones que había sido cargado con dos cargas de la magnitud dada:

Se lava primeramente desde la parte alta por medio de 1200 ml de agua completamente desalada hasta eliminación total del producto; se introduce la solución de nuevo con la carga siguiente (ella contenía 1,7% del molibdeno empleado).

Se regenera seguidamente desde la parte alta - según las indicaciones del fabricante de resina - por medio de 1200 ml de una lejía de sosa cáustica de 6% en peso, y se lava con 1800 ml de agua completamente desalada hasta eliminación del álcali. Se obtiene una solución que contiene 42,1 g de Na_2MoO_4 , pequeñas cantidades de ácidos orgánicos y una lejía de sosa cáustica; la solución contiene 98,2% del Na_2MoO_4 empleado (2 cargas).

Con la cantidad de 1,7% de la carga recirculada en el lavado, se recupera en total 99,9% de la cantidad empleada.

El producto de la regeneración coloreado con un color amarillento, se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente con 0,4% en peso de carbón activo - con respecto a la solución - y después se filtra. La solución casi decolorada se emplea para la carga de reacción siguiente. A continuación se completan los 1530 ml - que comprenden 21,45 g de molibdato de sodio - a un contenido de 500 g de

1 NaOH y 4963 g de agua.

Ejemplo 2

5 Para mejorar la conversión con respecto al ácido epoxisuccínico, se puede efectuar una hidrólisis ulterior de las aguas madres de la segunda cristalización como resulta del ejemplo siguiente:

10 1 litro de las aguas madres de la segunda cristalización obtenidas según el ejemplo 1, se llevó a ebullición a reflujo durante 5 h en un matraz de vidrio.

15 La solución que contenía 0,92 moles/1000 g de una mezcla de ácidos dibásicos se componía de 0,7% moles de ácido maleico, 40,8% moles de ácido tartárico racémico, 45,6% moles de ácido mesotartárico y 12,9% moles de ácido epoxisuccínico.

20 Después de 5 horas de hidrólisis ulterior la solución contenía 0,7% moles de ácido maleico, 48,5% moles de ácido tartárico racémico, 47,2% moles de ácido mesotartárico y aproximadamente 3,6% moles de ácido epoxisuccínico.

La conversión en la hidrólisis ulterior - con respecto al ácido epoxisuccínico - se eleva a 72%, formando ácido tartárico racémico y ácido mesotartárico suplementarios.

25

Ejemplo 3

Una solución obtenida según el ejemplo 1 después de cambiador de cationes, no fue hidrolizada sino que primeramente fue conducida sobre un cambiador de aniones.

30

La solución contenía 0,756 moles/1000 g de una

1 mezcla de ácidos dibásicos, a saber, 22% molar de ácido D,L-tartárico, 2% molar de ácido mesotartárico y 76% molar de ácido epoxisuccínico. El contenido de molibdeno de la solución era inferior a 2 ppm (no detectable).

5 Después de la hidrólisis a 100°C se obtuvo - con respecto al contenido inicial de ácido epoxisuccínico y de ácidos tartáricos - la distribución de productos siguientes:

10 Minutos	% mol. de ácido D,L-tar- tárico	% mol. de ácido mesotar- tárico	% mol. de ácido epoxisuc- cínico	Selectividad en ácido mesotartárico con res- pecto a los ácidos tar- táricos formados
0	22	2	76	8,3
60	39	7	54	15,2
120	54	10	36	15,6
15 300	73	17	10	18,9

20 Según el modo operatorio descrito en el ejemplo 1 se había obtenido una selectividad de 7% en ácido meso- tartárico - con respecto a los ácidos tartáricos formados - para una conversión del ácido epoxisuccínico de 98%.

Por el modo operatorio dado en este ejemplo, se puede, por tanto, elevar la proporción del ácido mesotartá- rico o se puede reducirla por el método dado en el ejemplo 1.

25 Los resultados de análisis dados en el ejemplo 3 han sido obtenidos por medio de un método de resonancia nu- clear.

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

15

20

25

30

1ª.- Procedimiento de fabricación de ácido tartárico racémico puro y de ácido mesotartárico por reacción de maleatos alcalinos con peróxido de hidrógeno acuoso en presencia de catalizadores, caracterizado porque la proporción molar de empleo del peróxido de hidrógeno respecto al ácido maleico es mayor que 1 y porque la reacción está catalizada por molibdatos alcalinos o mezclas de molibdatos alcalinos y de wolframatos alcalinos en una proporción de mezcla cualquiera, después de lo cual las sales alcalinas del ácido cis-epoxisuccínico formadas así como las del catalizador, eventualmente después de destrucción del peróxido de hidrógeno sobrante, son convertidas en el ácido cis-epoxisuccínico libre y en ácido molibdico o la mezcla de ácido molibdico/ácido wolfrámico libres por paso sobre un cambiador de cationes fuertemente ácido, después de lo cual se procede a la hidrólisis del ácido cis-epoxisuccínico libre en ácido tartárico racémico y en ácido mesotartárico, tanto en presencia del ácido molibdico o de la mezcla de ácido molibdico/ácido wolfrámico libres, como en ausencia de catalizador, eliminándose el catalizador por medio de cambiadores de aniones, bien antes de la hidrólisis si ésta se efectúa sin catalizador, o bien después de la hi-

29097

1 hidrólisis si ésta se efectúa en presencia de catalizador, y
se cristaliza seguidamente de modo conocido y por descenso
de la temperatura, el ácido tartárico racémico a partir de
la mezcla de hidrólisis exenta de catalizador, eventualmen-
5 te después de evaporación de agua, quedando el ácido meso-
tartárico en las aguas madres y retirándose de éstas por
cristalización o por evaporación a sequedad, eventualmente
en mezcla con el ácido tartárico racémico, el ácido cis-epi-
xisuccínico no convertido y ácido maleico, mientras que el
10 cambiador de aniones cargado con ácido molibídico o mezcla
de ácido molibídico/ácido wolfrámico es regenerado de modo
conocido, por medio de una lejía alcalina diluida, siendo
recirculada eventualmente la solución de molibdato alcali-
no o de mezcla de molibdato alcalino/wolframato alcalino
15 obtenida, directamente a la etapa de epoxidación, en caso
necesario después de tratamiento con carbón activo.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque la proporción molar de empleo del pe-
róxido de hidrógeno con respecto al ácido maleico está com-
20 prendida entre 1,01 y 5:1.

3ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la propor-
ción molar de empleo del peróxido de hidrógeno respecto al
ácido maleico, está comprendida entre 1,1 y 2 : 1 ó entre
25 1,1 y 1,3 : 1.

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

5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las
30 reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la reacción

1 se efectúa en dos o más reactores de recirculación montados en serie.

5 6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la reacción se efectúa en dos reactores de recirculación montados en serie y un tubo de salida adyacente.

10 7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque los compuestos peroxidados sobrantes son destruidos poniendo en contacto la mezcla reaccionante, a 20 - 100°C con un catalizador en un soporte poco poroso constituido por SiO_2 en más de 90% en peso y que comprende de 0,01 a 5% en peso de Pt.

15 8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se emplean como cambiadores de cationes cambiadores a base de poliestireno o de poliestireno-divinilbenceno que tienen grupos de ácido sulfónico libres y porque se emplean tres cambiadores de cationes dos de los cuales están montados en serie mientras que el tercero está en regeneración.

20 9ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque los cambiadores de cationes se lavan por medio de un agua de lavado concentrado procedente de un ciclo anterior.

25 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque el ácido tartárico racémico se separa de la solución que sale del cambiador de aniones por cristalización fraccionada.

30 11ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque se emplean como cambiadores de aniones, resinas macroporosas de-

1 bilmente básicas a base de poliestireno o de poliestireno-
-divinilbenceno que tienen grupos aminos como grupos acti-
vos de cambio.

5 12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque se em-
plean tres cambiadores de aniones dos de los cuales están
montados en serie mientras que el tercero está en regenera-
ción.

10 13ª.- Un procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque el pri-
mer cambiador de cationes se emplea hasta el paso de álcali
y el primer cambiador de aniones hasta el paso de cataliza-
dor, mientras que un cambiador regenerado recientemente es-
tá conectado en los dos casos como segundo cambiador.

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

20 15ª.- Un procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque la so-
lución catalítica obtenida es purificada por medio de car-
bón activo antes de volver a ser empleada.

25 16ª.- Procedimiento de fabricación de ácido tar-
tárico racémico puro y de ácido mesotartárico.

1

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, 10. OCT. 1977

P.A.

Alberto de Ezeburu
Por Poder



10

15

20

25

D N M 30

29097

