

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 048**

51 Int. Cl.:
C07C 51/27 (2006.01)
C07C 59/153 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09703703 .0**
96 Fecha de presentación: **21.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2262755**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN ACUOSA DE ÁCIDO GLIOXÍLICO.**

30 Prioridad:
25.01.2008 FR 0850473

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.02.2012

73 Titular/es:
Clariant Specialty Fine Chemicals (France)
Immeuble le Plein Quest 52 avenue des Champs
Pierreux
92000 Nanterre, FR

72 Inventor/es:
BLEGER, François;
SIMON, Olivier y
SCHOUTEETEN, Alain

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 048 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de una disolución acuosa de ácido glioxílico

5 La presente invención se refiere a un método industrial para obtener disoluciones acuosas de ácido glioxílico.

Es conocido el uso de oxígeno para oxidar disoluciones acuosas de glioxal en disoluciones acuosas de ácido glioxílico.

10 El método descrito en la solicitud de patente FR-A-2372141 se lleva a cabo en presencia de 4 a 10% en peso de ácido nítrico en la disolución de reacción. Dado que la reacción de oxidación es exotérmica, puede surgir un problema de seguridad con esta cantidad de ácido en el caso de fallo del sistema de refrigeración. Además de ello, el método produce disoluciones acuosas de ácido glioxílico que contienen ácido nítrico residual que debe ser separado mediante subsiguientes tratamientos laboriosos y/o costosos tales como electrodiálisis.

15 Las solicitudes de patente EP-A-349406 y CN-A-1634847 enseñan el uso de óxido nítrico (NO) o nitrito de sodio (NaNO₂) en calidad de catalizadores de oxidación, en presencia de un ácido inorgánico fuerte tal como ácido clorhídrico. Sin embargo, estos métodos generan grandes cantidades de N₂O debido al consumo de ácido nítrico, que son liberadas a la atmósfera o deben ser tratadas por métodos destructivos.

20 La presente invención elimina los inconvenientes antes mencionados y sirve:

- para obtener un elevado rendimiento en ácido glioxílico,
- para obtener una elevada conversión en glioxal,
- para disminuir el consumo de ácido nítrico y/u óxidos de nitrógeno,
- 25 - para disminuir la formación de gas N₂O que es perjudicial para el medio ambiente,
- para minimizar la formación de ácido oxálico como subproducto, y
- para evitar una elevada concentración de ácido nítrico residual en la disolución final de ácido glioxílico.

30 Por lo tanto, la invención se refiere a un método para preparar una disolución acuosa de ácido glioxílico mediante oxidación de una disolución acuosa de glioxal con oxígeno o un gas que contiene oxígeno, caracterizado porque dicha oxidación se efectúa

- en presencia de una cantidad catalítica de ácido nítrico y/o al menos un óxido de nitrógeno, de entre 0,005 y 0,1 moles por mol de glioxal,
- en presencia de un ácido fuerte que no oxida glioxal, seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, resinas de intercambio de iones del tipo sulfónico, resinas perfluoradas portadoras de grupos sulfónicos o mezclas de los mismos, y
- 35 - manteniendo condiciones que satisfacen la ecuación $K_{La}/Q > 10$, en que K_{La} es el coeficiente volumétrico total de transferencia de masa (h^{-1}) y Q es la carga térmica liberada por la reacción
- 40 (vatios/mol de glioxal).

45 En el método de acuerdo con la invención según se describe arriba y en el resto de la memoria descriptiva, la cantidad de glioxal, expresada en moles, es la cantidad de glioxal utilizada en la disolución acuosa al comienzo de la reacción de oxidación.

En la invención, el catalizador de oxidación se puede seleccionar de ácido nítrico y/u óxido de nitrógeno. Generalmente se utiliza entre 0,005 y 0,1 moles de catalizador, preferiblemente entre 0,01 y 0,07 moles de catalizador y, particularmente, entre aproximadamente 0,01 y 0,06 moles de catalizador por cada mol de glioxal.

50 Los óxidos de nitrógeno se pueden seleccionar de los siguientes gases: óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO₂), tetróxido de nitrógeno (N₂O₄), trióxido de nitrógeno (N₂O₃) o mezclas de los mismos.

55 En calidad de óxidos de nitrógeno, se pueden mencionar sales de metales de ácido nítrico o ácido nitroso tales como nitrito de sodio, nitrito de potasio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de plata, nitrato de cobre o mezclas de las mismas.

De acuerdo con un aspecto preferido de la implementación de la invención, en calidad de un catalizador de oxidación se utiliza ácido nítrico. La calidad y concentración del ácido nítrico pueden ser similares a las utilizadas en métodos convencionales de oxidación por parte de ácido nítrico. Como un ejemplo, se puede hacer mención a disoluciones

acuosas de ácido nítrico en una concentración de 20 a 68% en peso.

El método de la invención se implementa en presencia de un ácido fuerte que no oxide al glioxal. Es preferible utilizar una cantidad entre 0,05 y 1 mol de ácido fuerte por mol de glioxal y, particularmente, una cantidad de entre 0,2 y 0,7 moles de ácido fuerte por mol de glioxal.

En el contexto de la presente invención, "ácido fuerte" significa un ácido con un pKa menor que 1. Entre los ácidos fuertes que no oxidan a glioxal, se puede hacer mención, como ejemplos, a ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico o mezclas de los mismos. De manera más particular, el ácido fuerte es ácido clorhídrico.

Como otros ejemplos de ácidos fuertes que no oxidan a glioxal, se puede hacer mención a resinas Amberlyst® 15 y Dowex® 50WX. Las resinas antes mencionadas consisten en un esqueleto de poliestireno que porta grupos sulfónicos.

Pueden ser adecuados otros tipos de resinas comerciales tales como resinas Nafion®.

Ventajosamente, se utilizan ácidos fuertes en disolución acuosa y, preferiblemente, ácido clorhídrico en disolución acuosa en una concentración de 10 a 37% en peso.

De acuerdo con una alternativa del método de la invención, se puede utilizar un compuesto que genere un ácido fuerte que no oxide a glioxal.

En el contexto de la presente invención, "compuesto que genere un ácido fuerte que no oxide a glioxal" significa cualquier compuesto capaz de reaccionar con el agua para generar un ácido fuerte tal como se define previamente. A modo de ejemplo, se puede hacer mención a cloruro de tionilo (SOCl_2) y ácidos de Lewis tales como AlCl_3 .

El aumento de la transferencia entre los gases y el líquido del sistema de reacción es un rasgo importante de la presente invención, ya que sirve para disminuir la entrada de ácido nítrico y/u óxido de nitrógeno al tiempo que se conserva, por una parte, un buen rendimiento en ácido glioxílico y, por otra, una elevada tasa de conversión en glioxal.

De acuerdo con la invención, la relación del coeficiente volumétrico total de transferencia de masa $K_L a$ (h^{-1}) a la carga térmica liberada por la reacción Q (vatios/mol de glioxal) debe ser tal que $K_L a/Q$ sea mayor que 10.

El valor del coeficiente volumétrico total de transferencia de masa se puede determinar por el método de oxidación de sulfito de sodio por el aire según se describe en el artículo en Chemical Engineering and Processing, 33, (1994), 247-260.

Para que se satisfaga la ecuación $K_L a/Q > 10$ es importante, por una parte, ajustar el coeficiente volumétrico total de transferencia de masa y, por otra, la temperatura de la fase líquida del medio de reacción y el caudal de entrada de oxígeno o del gas con contenido en oxígeno.

La primera condición se satisface generalmente al seleccionar un aparato de reacción diseñado para obtener una elevada superficie específica de intercambio entre la fase gaseosa y la fase líquida y, con ello, obtener un elevado valor de $K_L a$.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en condiciones tales que el coeficiente $K_L a$ oscile entre 100 h^{-1} y 1000 h^{-1} .

Para implementar el método de la invención, se puede hacer uso, por ejemplo, de un aparato que comprende reactores con una boquilla mezcladora de chorro por succión colocada interna o externamente.

De acuerdo con una realización preferida, se utiliza un reactor en circuito cerrado con una boquilla mezcladora de chorro por succión incorporada, un conducto de flujo de fase líquida externo, conectado al eyector y que comprende una bomba.

También se puede hacer uso, por ejemplo, de un aparato que comprenda reactores gas-líquido agitados o columnas de burbujeo que comprenden empaquetamientos.

El valor de $K_L a$ se ajusta por medio de medidas técnicas apropiadas, adaptadas a cada tipo de reactor. El método de la invención se implementa ventajosamente en un reactor con una boquilla mezcladora de chorro por succión (reactor de chorro).

- 5 La carga térmica Q liberada por la reacción de oxidación se puede determinar a partir de la siguiente ecuación:

$$Q = D \times C_{p_{\text{agua}}} \times \Delta t / nG$$

en que:

- 10 D es el caudal de agua para refrigerar el reactor,
 C_p es la capacidad térmica del agua y,
 Δt es la diferencia entre la temperatura de entrada y la temperatura de salida del agua de refrigeración,
 nG es el número de moles de glioxal.
- 15 Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo bajo condiciones tales que el valor de Q oscile entre 5 y 150 vatios/mol de glioxal. El valor de Q se puede ajustar mediante una variación en diversos parámetros tales como la temperatura de la fase líquida que afecta a la velocidad de oxidación y, en consecuencia, al calor liberado por la reacción de oxidación, o el caudal de entrada del oxígeno o de un gas con contenido en oxígeno.
- 20 De acuerdo con otra alternativa de la invención, la relación del coeficiente volumétrico total de transferencia de masa $K_L a$ (h^{-1}) a la carga térmica liberada por la reacción Q (vatios/mol de glioxal) debe ser tal que $10 < K_L a/Q \leq 100$. El método de la invención se implementa generalmente añadiendo una disolución acuosa de ácido clorhídrico a una disolución acuosa de glioxal, al tiempo que se introduce una disolución acuosa de ácido nítrico y, opcionalmente, añadiendo nitrito de sodio al medio de reacción y, finalmente, introduciendo oxígeno o un gas con contenido en oxígeno tal como aire bajo una presión de entre 200 y 3000 kPa.
- 25

Preferiblemente, se utiliza oxígeno. En este caso, el consumo de oxígeno oscila entre 0,5 y 1 mol por mol de glioxal.

- 30 En calidad de disoluciones acuosas de glioxal, se puede hacer uso de disoluciones acuosas de glioxal disponibles en la industria, que contienen normalmente 5 a 50% en peso de glioxal.

La reacción tiene lugar, normalmente, a una temperatura entre la temperatura ambiente y 85°C, ventajosamente entre 35 y 75°C. En caso necesario, la temperatura se puede ajustar con el fin de mantener la carga térmica Q constante.

- 35 La reacción se continúa generalmente durante 1 a 20 horas.

- 40 La mezcla de reacción obtenida se puede utilizar como tal en forma de una disolución acuosa de ácido glicoxílico en diversas aplicaciones. Alternativamente, el ácido oxálico se puede separar de la mezcla de reacción mediante cristalización para obtener una disolución acuosa de ácido glioxílico. Ventajosamente, la mezcla de reacción se puede purificar ulteriormente por medios conocidos per se tales como destilación, tratamiento mediante resinas de intercambio de iones o electrodiálisis.

- 45 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1**a) Determinación del coeficiente total de transferencia de masa ($K_L a$) del reactor**

5 En un reactor de gas-líquido de acero esmaltado de 20 L, previamente purgado con nitrógeno, equipado con una doble camisa, un bucle externo para la fase líquida, que comprende una bomba y un eyector y un bucle externo para la fase gaseosa conectado al eyector, se introducen 10 L de una disolución acuosa que contiene 0,8 mol/L de sulfito de sodio (Na_2SO_3) y que contiene $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L de sulfato de cobalto (CoSO_4). La circulación externa se inicia a razón de 500 L/h, y el reactor se presuriza hasta 200 kPa (2 bar) de oxígeno. La presión se mantiene constante a 200 kPa
10 ajustando el caudal de oxígeno. El consumo de sulfito de sodio se mide para calcular el coeficiente total de transferencia de masa del reactor.

El coeficiente total de transferencia de masa del reactor medido por este método es 932 h^{-1} .

b) Preparación de la disolución acuosa de ácido glioxílico

En el mismo reactor se introducen 7250 g de una disolución acuosa que contiene 40% en peso de glioxal, 3400 g de una disolución acuosa de ácido clorhídrico que contiene 37% en peso y 2611 g de agua. La mezcla se calienta hasta 45°C por parte de la doble camisa. Luego se añaden 140 g de ácido nítrico que contiene 68% en peso en agua. 10
20 minutos más tarde, se introducen 6 g de NaNO_2 en disolución en 150 g de agua, y el reactor se presuriza hasta 400 kPa (4 bar) con oxígeno. La temperatura se mantiene constante a $43 \pm 5^\circ\text{C}$, de modo que la carga de enfriamiento intercambiada en la doble camisa sea de 1500 W ($Q = 30$ vatios/mol de glioxal) y la presión se mantiene constante por encima de 400 kPa añadiendo oxígeno según se requiera. Después de la adición de 400 NL (litros normales) de oxígeno en aproximadamente 2 h, el medio de reacción se calienta de modo que alcance 60°C en aproximadamente
25 1 h. La adición de oxígeno se detiene cuando se alcanzan 628 NL.

Cuando se ha completado la reacción (aproximadamente 4 h después de la introducción de NaNO_2), se obtienen 14,24 kg de la mezcla de reacción.

30 La mezcla de reacción contiene 20,3% de ácido glioxílico, que representa un rendimiento del 78%, y 0,5% de glioxal que representa una conversión de 97,5%.

La cantidad de ácido nítrico consumida es menor que 0,01 moles por mol de glioxal (análisis de la fase gaseosa al término de la reacción mediante cromatografía de gases).

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se repite el proceso descrito en el Ejemplo 1, excepto que la reacción se lleva a cabo en condiciones tales que $K_L a/Q$ es menor que 10.

a) Determinación del coeficiente total de transferencia de masa ($K_L a$) del reactor

En un reactor de gas-líquido de acero esmaltado de 20 L, previamente purgado con nitrógeno, equipado con una doble camisa, un bucle externo para la fase líquida, que comprende una bomba y un eyector y un bucle externo para la fase gaseosa conectado al eyector, se introducen 10 L de una disolución acuosa que contiene 0,8 mol/L de sulfito de sodio (Na_2SO_3) y que contiene $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L de sulfato de cobalto (CoSO_4). La circulación externa se inicia a razón de 200 L/h, y el reactor se presuriza hasta 2 bar de oxígeno. La presión se mantiene constante a 200 kPa (2 bar)
45 ajustando el caudal de oxígeno. El consumo de sulfito de sodio se mide para calcular el coeficiente total de transferencia de masa del reactor.

50 El coeficiente total de transferencia de masa del reactor medido por este método es 196 h^{-1} .

b) Preparación de la disolución acuosa de ácido glioxílico

55 En el mismo reactor se introducen 7250 g de una disolución acuosa que contiene 40% en peso de glioxal, 3400 g de una disolución acuosa de ácido clorhídrico que contiene 37% en peso y 2611 g de agua. La mezcla se calienta hasta 45°C por parte de la doble camisa. Luego se añaden 140 g de ácido nítrico que contiene 68% en peso en agua. 10 minutos más tarde, se introducen 6 g de NaNO_2 en disolución en 150 g de agua, y el reactor se alimenta con oxígeno a una velocidad de aproximadamente 200 NL/h, de modo que la carga térmica intercambiada sea de 1500 W ($Q = 30$

5 vatios/mol de glioxal). Al mismo tiempo se añaden 232 g de una disolución acuosa de ácido nítrico que contiene 68% en peso a una velocidad de 2 g/min (si no, la reacción se detiene). La temperatura se mantiene constante a 43 +/- 2°C. Después de la adición de 400 NL de oxígeno en aproximadamente 2 h, se aplica una rampa de temperatura con el fin de alcanzar 60°C en 1 h. La adición de oxígeno se detiene cuando se alcanzan 601 NL. Durante la reacción, la presión se eleva progresivamente hasta alcanzar aproximadamente 800 kPa (8 bar) manométricos.

Cuando se ha completado la reacción, se obtienen 14,37 kg de la mezcla de reacción.

10 La mezcla de reacción contiene 18,8% de ácido glioxílico, que representa un rendimiento del 73%, y 0,47% de glioxal que representa una conversión de 97,6%.

15 Los resultados demuestran que cuando la relación $K_L a/Q$ es menor que 10, con el fin de obtener un buen rendimiento en ácido glioxílico y una buena conversión, es necesario utilizar una cantidad mucho mayor de ácido nítrico. De hecho, el ácido nítrico se consume durante la reacción, provocando la formación de subproductos indeseables para el medio ambiente y una elevada concentración de ácido nítrico residual en la disolución de ácido glioxílico final.

EJEMPLO 2

20 Se utiliza el reactor descrito en el Ejemplo 1 con un $K_L a$ de 932 h⁻¹ y un caudal de 500 L/h en el bucle externo. En este reactor se introducen 7250 g de una disolución acuosa que contiene 40% en peso de glioxal, 3400 g de una disolución acuosa de ácido clorhídrico que contiene 37% en peso y 2610 g de agua. La mezcla se calienta hasta 47°C por parte de la doble camisa. Luego se añaden 140 g de ácido nítrico que contiene 68% en peso en agua. 10 minutos más tarde, se introducen 6 g de NaNO₂ en solución en 150 g de agua, y el reactor se presuriza hasta 400 kPa (4 bar) con oxígeno. La temperatura se mantiene constante a 48 +/- 1°C, de modo que la carga de refrigeración intercambiada en la doble camisa es 2250 W (Q = 45 vatios/mol de glioxal). La presión se mantiene constante por encima de 400 kPa, añadiendo 322 NL/h (litros normales por hora) de oxígeno según se requiera. Después de la adición de 215 NL (litros normales) de oxígeno en aproximadamente 36 min, el medio de reacción se calienta con el fin de alcanzar 55°C en aproximadamente 1 h con el fin de mantener constante la carga térmica intercambiada en la doble camisa. Cuando la cantidad de oxígeno añadido alcanza 525 NL (litros normales), la temperatura se incrementa con el fin de alcanzar 65°C en aproximadamente 20 min. La adición de oxígeno se detiene cuando se alcanzan 628 NL.

35 Cuando se ha completado la reacción (aproximadamente 2 h después de la introducción de NaNO₂) se obtienen 14,26 kg de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción contiene 19,9% de ácido glioxílico, que representa un rendimiento del 77%, y menos de 0,5% de glioxal que representa una conversión de 97,5%.

40 La cantidad de ácido nítrico consumida es menor que 0,01 moles por mol de glioxal (análisis de la fase gaseosa al término de la reacción mediante cromatografía de gases).

EJEMPLO 3

45 Se utiliza el reactor descrito en el Ejemplo 1 con un $K_L a$ de 932 h⁻¹ y un caudal de 500 L/h en el bucle externo. En el mismo reactor se introducen 7250 g de una disolución acuosa que contiene 40% en peso de glioxal, 3400 g de una disolución acuosa de ácido clorhídrico que contiene 37% en peso, y 2610 g de agua. La mezcla se calienta hasta 33°C por parte de la doble camisa. Luego se añaden 140 g de ácido nítrico que contiene 68% en peso en agua. 10 minutos más tarde, se introducen 6 g de NaNO₂ en solución en 150 g de agua, y el reactor se presuriza hasta 400 kPa (4 bar) con oxígeno. La temperatura se mantiene constante a 34 +/- 1°C, de modo que la carga de refrigeración intercambiada en la doble camisa es 95 W (Q = 1,86 vatios/mol de glioxal). La presión se mantiene constante por encima de 400 kPa añadiendo 322 NL/h (litros normales por hora) de oxígeno según se requiera. Después de la adición de 250 NL (litros normales) de oxígeno en aproximadamente 18 h, el medio de reacción se calienta con el fin de alcanzar 39°C en aproximadamente 18 h con el fin de mantener constante la carga térmica intercambiada en la doble camisa. Cuando la cantidad de oxígeno añadido alcanza 500 NL (litros normales), la temperatura se incrementa con el fin de alcanzar 48°C en aproximadamente 10 min. La adición de oxígeno se detiene cuando se alcanzan 628 NL.

Cuando se ha completado la reacción (aproximadamente 46 h después de la introducción de NaNO₂) se obtienen

14,25 kg de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción contiene 20,3% de ácido glioxílico, que representa un rendimiento del 78%, y menos de 0,5% de glioxal que representa una conversión de 97,5%.

La cantidad de ácido nítrico consumida es menor que 0,01 moles por mol de glioxal (análisis de la fase gaseosa al término de la reacción mediante cromatografía de gases).

EJEMPLO 4

a) Determinación del coeficiente total de transferencia de masa (K_{1a}) del reactor

En un reactor de gas-líquido de acero esmaltado de 20 L, previamente purgado con nitrógeno, equipado con una doble camisa, un bucle externo para la fase líquida, que comprende una bomba y un eyector y un bucle externo para la fase gaseosa, conectado al eyector, se introducen 10 L de una disolución acuosa que contiene 0,8 mol/L de sulfito de sodio (Na_2SO_3) y que contiene $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L de sulfato de cobalto (CoSO_4). La circulación externa se inicia a razón de 400/h, y el reactor se presuriza hasta 200 kPa (2 bar) de oxígeno. La presión se mantiene constante a 200 kPa ajustando el caudal de oxígeno. El consumo de sulfito de sodio se mide para calcular el coeficiente total de transferencia de masa del reactor.

El coeficiente total de transferencia de masa del reactor medido por este método es 563 h^{-1} .

b) Preparación de la disolución acuosa de ácido glioxílico

En el mismo reactor se introducen 7250 g de una disolución acuosa que contiene 40% en peso de glioxal, 3400 g de una disolución acuosa de ácido clorhídrico que contiene 37% en peso, y 2610 g de agua. La mezcla se calienta hasta 38°C por parte de la doble camisa. Luego se añaden 140 g de ácido nítrico que contiene 68% en peso en agua. 10 minutos más tarde, se introducen 6 g de NaNO_2 en solución en 150 g de agua, y el reactor se presuriza hasta 400 kPa (4 bar) con oxígeno. La temperatura se mantiene constante a $38 \pm 1^\circ\text{C}$, de modo que la carga de refrigeración intercambiada en la doble camisa es 280 W ($Q = 5,6$ vatios/mol de glioxal) y la presión se mantiene constante por encima de 400 kPa añadiendo oxígeno según se requiera. Después de la adición de 400 NL (litros normales) de oxígeno en aproximadamente 3 h, el medio de reacción se calienta con el fin de alcanzar 44°C en aproximadamente 9 h con el fin de mantener constante la carga térmica intercambiada en la doble camisa. Cuando la cantidad de oxígeno añadido alcanza 500 NL (litros normales), la temperatura se incrementa con el fin de alcanzar 53°C en aproximadamente 3 h. La adición de oxígeno se detiene cuando se alcanzan 628 NL.

Cuando se ha completado la reacción (aproximadamente 15 min después de la introducción de NaNO_2) se obtienen 14,26 kg de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción contiene 20,2% de ácido glioxílico, que representa un rendimiento del 78%, y 0,5% de glioxal que representa una conversión de 97,5%.

La cantidad de ácido nítrico consumida es menor que 0,01 moles por mol de glioxal (análisis de la fase gaseosa al término de la reacción mediante cromatografía de gases).

REIVINDICACIONES

- 1.- Método para preparar una disolución acuosa de ácido glioxílico mediante oxidación de una disolución acuosa de glioxal con oxígeno o un gas que contiene oxígeno, caracterizado porque dicha oxidación se efectúa
- 5 - en presencia de una cantidad catalítica de ácido nítrico y/o al menos un óxido de nitrógeno, de entre 0,005 y 0,1 moles por mol de glioxal,
- en presencia de un ácido fuerte que no oxida glioxal, seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, resinas de intercambio de iones del tipo sulfónico, resinas perfluoradas portadoras de grupos sulfónicos o mezclas de los mismos,
- 10 y
- manteniendo condiciones que satisfacen la ecuación $K_L a/Q > 10$, en que $K_L a$ es el coeficiente volumétrico total de transferencia de masa (h^{-1}) y Q es la carga térmica liberada por la reacción (vatios/mol de glioxal).
- 15 2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una cantidad catalítica de ácido nítrico y/u óxido de nitrógeno de entre 0,01 y 0,07 moles por mol de glioxal.
- 3.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza una cantidad catalítica de ácido nítrico y/u óxido de nitrógeno de entre 0,01 y 0,06 moles de glioxal.
- 20 4.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el óxido de nitrógeno se selecciona de los siguientes gases: óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO₂), tetróxido de nitrógeno (N₂O₄), trióxido de nitrógeno (N₂O₃) o mezclas de los mismos.
- 25 5.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el óxido de nitrógeno se selecciona de sales de metales del ácido nítrico o ácido nitroso tales como nitrito de sodio, nitrito de potasio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de plata, nitrato de cobre o mezclas de las mismas.
- 30 6.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza una cantidad de ácido fuerte que no oxida glioxal, de entre 0,05 y 1 mol por mol de glioxal.
- 7.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza una cantidad de ácido fuerte que no oxida glioxal, de entre 0,2 y 0,7 moles por mol de glioxal.
- 35 8.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el ácido fuerte que no oxida glioxal se selecciona de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico o mezclas de los mismos.
- 40 9.- Método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el ácido fuerte que no oxida glioxal es ácido clorhídrico.
- 10.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en calidad de ácido fuerte que no oxida glioxal se utiliza un compuesto que genera un ácido fuerte de este tipo.
- 45 11.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque $K_L a$ oscila entre 100 h^{-1} y 1000 h^{-1} .
- 50 12.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se implementa utilizando un aparato que comprende un reactor con una boquilla mezcladora de chorro por succión colocada interna o externamente.
- 13.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se implementa utilizando un aparato que comprende un reactor en un circuito cerrado con una boquilla mezcladora de chorro por succión incorporada, un conducto de flujo en fase líquida externo conectado al eyector y una bomba.
- 55 14.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se implementa utilizando un aparato que comprende reactores de gas-líquido agitados o columnas de burbujeo que comprenden empaquetamientos.

ES 2 374 048 T3

- 15.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque Q oscila entre 5 y 150 vatios/mol de glioxal.
- 5 16.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la relación del coeficiente volumétrico total de transferencia de masa $K_L a$ (h^{-1}) a la carga térmica liberada por la reacción Q (vatios/mol de glioxal) es tal que $10 < K_L a/Q \leq 100$.
- 10 17.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el oxígeno o un gas que contiene oxígeno se introduce bajo una presión de entre 200 y 3000 kPa.
- 18.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque se utiliza oxígeno.
- 15 19.- Método de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado porque el consumo de oxígeno oscila entre 0,5 y 1 mol por cada mol de glioxal.
- 20 20.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre la temperatura ambiente y 85°C.
- 21.- Método de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 35°C y 75°C.
- 22.- Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque el reactor se pone en funcionamiento durante 1 hora a 20 horas.