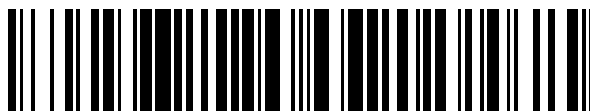


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 922**

51 Int. Cl.:

C07C 51/44 (2006.01)

C07C 59/153 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2009** **E 09704341 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012** **EP 2244997**

54 Título: **Procedimiento de separación de ácido glioxílico a partir de un medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico**

30 Prioridad:

25.01.2008 FR 0850469

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.03.2013

73 Titular/es:

**CLARIANT SPECIALTY FINE CHEMICALS
(FRANCE) (100.0%)
Rue du Flottage, BP 1
60350 Trosly Breuil , FR**

72 Inventor/es:

SIMON, OLIVIER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 396 922 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).

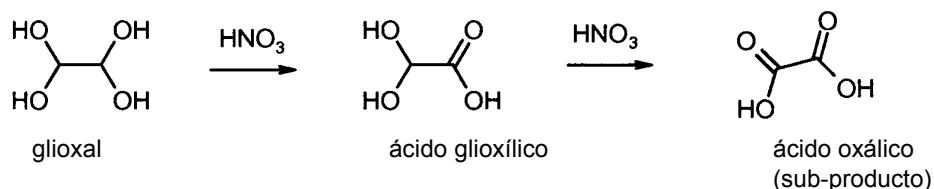
DESCRIPCIÓN

Procedimiento de separación de ácido glioxílico a partir de un medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico

La invención se refiere a un procedimiento para purificar ácido glioxílico partiendo de un medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico, que hace posible reducir significativamente la concentración residual de ácido clorhídrico en el medio.

El ácido glioxílico se obtiene, habitualmente, por oxidación de glioxal utilizando ácido nítrico en presencia de un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico, en un medio acuoso tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud EP 349 406.

El principio general de esta oxidación es el siguiente:



Las disoluciones acuosas de ácido glioxílico obtenidas contienen una cantidad no insignificante de ácido clorhídrico que es difícil de eliminar.

Habitualmente se utilizan técnicas tales como evaporación, electrodiálisis o tratamiento con resinas de intercambio de iones (véanse los documentos FR 2516506; US 3779876; EP 0428429 A2).

Sin embargo, estas técnicas no son satisfactorias desde el punto de vista industrial, debido a que se requiere una gran aportación de energía, en particular en el caso de la electrodiálisis o, como alternativa, el uso de grandes cantidades de resinas. Además de ello, las técnicas de evaporación habituales, que resultan en la formación de una mezcla azeotrópica de ácido clorhídrico-agua, no hacen posible reducir el contenido en ácido clorhídrico por debajo del de la mezcla azeotrópica.

La solicitud JP 58-153575 describe un procedimiento para purificar una disolución acuosa de ácido glioxílico utilizando condiciones operativas que hacen posible evitar la formación de una mezcla azeotrópica de ácido clorhídrico-agua. Se forma una mezcla ternaria de ácido glioxílico-ácido clorhídrico-agua, y el ácido clorhídrico se extrae de esta mezcla. Se indica que este procedimiento se aplica preferiblemente a disoluciones acuosas de ácido glioxílico que comprenden menos de 60% en peso de ácido glioxílico.

Sin embargo, ninguna de estas técnicas consigue reducir el contenido en ácido clorhídrico por debajo de un contenido del orden de 5000 ppm, a pesar de que un contenido de este tipo plantea problemas de corrosión en la mayoría de los materiales para el equipo de construcción o materiales de almacenamiento, y se desea reducirlo a aproximadamente 300 ppm o menos.

Además de ello, se ha señalado que cuanto más elevado sea el contenido en ácido glioxílico en un medio acuoso, por ejemplo a través de concentración, tanto más difícil resulta reducir el contenido en ácido clorhídrico, en particular debido a la viscosidad del ácido glioxílico concentrado.

El problema técnico a resolver consiste, por lo tanto, en proporcionar un procedimiento para purificar ácido glioxílico a partir de un medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico, que hace posible reducir significativamente la concentración residual de ácido clorhídrico en el medio y que se puede implementar a nivel industrial, sin la necesidad de un gran consumo de energía ni de reaccionantes.

De acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para separar ácido glioxílico partiendo de un medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico, que

comprende una etapa de separar por arrastre en contracorriente vapor de agua del medio de reacción con el fin de obtener, por una parte, una fase gaseosa que contenga el ácido clorhídrico volátil y, por otra parte, una fase líquida que contenga el ácido glioxílico purificado.

- 5 Ventajosamente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en un medio de reacción acuoso que contiene menos de 30% en peso de agua, preferiblemente menos de 25% en peso de agua.

La etapa de separación por arrastre en contracorriente se lleva a cabo bajo una presión menor que la presión atmosférica, preferiblemente menor que 30000 Pa (300 mbar) y, más particularmente, menor que 10000 Pa (100 mbar).

El medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico se obtiene ventajosamente mediante oxidación de glioxal en presencia de ácido clorhídrico.

- 15 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede implementar, ventajosamente, cuando la concentración de ácido clorhídrico en el medio de reacción acuoso es menor que o igual a 2% en peso, en particular menor que o igual a 0,5% en peso.

20 Tal como se ha indicado arriba, el procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para reducir el contenido residual de ácido clorhídrico en el medio de reacción acuoso a contenidos muy bajos.

En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención hace posible reducir la concentración de ácido clorhídrico en la fase líquida que contiene el ácido glioxílico purificado hasta un contenido menor que o igual a 250 ppm, preferiblemente menor que o igual a 100 ppm, preferentemente menor que o igual a 50 ppm y, más preferentemente, menor que o igual a 30 ppm.

Tal como se ha indicado arriba, el procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la purificación de medios de reacción acuosos que contienen una elevada concentración de ácido glioxílico.

- 30 En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede implementar cuando dicho medio de reacción acuoso contiene 70% a 80% en peso de ácido glioxílico, 0 a 5% de ácido oxálico y 0 a 5% de glioxal.

De acuerdo con un aspecto preferido del procedimiento de acuerdo con la invención, se utiliza una relación de vapor de agua a medio de reacción entre 0,1 y 10 en peso, en particular entre 0,2 y 2 en peso.

35 En la presente invención se puede utilizar cualquier dispositivo de separación por arrastre de vapor de agua tal como columnas empaquetadas (empaquetamiento suelto o empaquetamiento ordenado) o columnas de bandejas.

40 En (1), el medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico se introduce en la parte superior de una columna de vidrio (2) con aislamiento térmico que comprende anillos Rashig, en los que circula el vapor de agua en contracorriente introducido en (3) en el fondo de la columna. La fase líquida que contiene la disolución de ácido glioxílico purificada se recupera en el fondo de la columna por medio de un separador de gas-líquido (4). En la parte superior de la columna, la fase de gas se condensa en un intercambiador de calor (5) y se recupera en (6).

45 De acuerdo con otro aspecto preferido de la invención, el medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico se calienta previamente antes de ser introducido en la columna, preferiblemente a una temperatura entre 50 y 100°C y, lo más particularmente, entre 60 y 90°C.

50 La invención se ilustra de una manera no limitante por los ejemplos que figuran a continuación.

EJEMPLO 1

1) Preparación de una mezcla de reacción acuosa que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico

55 Una disolución acuosa, comercialmente disponible, de ácido glioxílico al 50% en peso (Clariant Specialty Fine Chemicals (Francia)) se concentra hasta 77% y luego se añade ácido clorhídrico acuoso al 37% con el fin de obtener una disolución acuosa de ácido glioxílico al 76% en peso que contiene aproximadamente 5000 ppm de

ácido clorhídrico.

2) Separación del ácido glioxílico

- 5 La disolución acuosa de ácido glioxílico obtenida anteriormente, calentada previamente hasta 80°C, se introduce con un caudal de 3894 g/h por encima de una columna de vidrio (50 mm de diámetro, 2 m de longitud) que está térmicamente aislada y rellena con anillos Rashig (6 x 6 mm). El vapor de agua se introduce en el fondo de la columna con un caudal de introducción de 2001 g/l. La presión en la columna es menor que 10000 Pa (100 mbar).
10 Una disolución acuosa de ácido glioxílico al 75% en peso, que contiene 32 ppm de ácido clorhídrico, se recupera en el fondo de la columna con un caudal de 3944 g/l

EJEMPLO 2

- 15 Se reproduce el Ejemplo 1, pero utilizando una disolución acuosa de ácido glioxílico al 80% en peso que contiene aproximadamente 5000 ppm en peso de ácido clorhídrico con un caudal de introducción de 2363 g/h y un caudal de vapor de agua de 1599 g/h.

Una disolución acuosa de ácido glioxílico al 74% en peso, que contiene 39 ppm de ácido clorhídrico se recupera en el fondo de la columna con un caudal de 2581 g/l.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para separar ácido glioxílico partiendo de un medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico, caracterizado porque comprende una etapa de separar por arrastre en contracorriente vapor de agua del medio de reacción con el fin de obtener, por una parte, una fase gaseosa que contenga el ácido clorhídrico volátil y, por otra parte, una fase líquida que contenga el ácido glioxílico purificado.
- 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho medio de reacción acuoso contiene menos de 30% en peso de agua.
- 3.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicho medio de reacción acuoso contiene menos de 25% en peso de agua.
- 4.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la etapa de separación por arrastre en contracorriente se lleva a cabo bajo una presión menor que la presión atmosférica.
- 5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la etapa de separación por arrastre en contracorriente se lleva a cabo bajo una presión menor que 30000 Pa, preferiblemente menor que 10000 Pa.
- 6.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico se obtiene mediante oxidación de glioxal en presencia de ácido clorhídrico.
- 7.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la concentración de ácido clorhídrico en el medio de reacción acuoso es menor que o igual a 2% en peso.
- 8.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la concentración de ácido clorhídrico en el medio de reacción acuoso es menor que o igual a 0,5% en peso.
- 9.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la concentración de ácido clorhídrico en la fase líquida que contiene el ácido glioxílico purificado es menor que o igual a 250 ppm, preferiblemente menor que o igual a 100 ppm.
- 10.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque la concentración de ácido clorhídrico en la fase líquida que contiene el ácido glioxílico purificado es menor que o igual a 50 ppm, preferiblemente menor que o igual a 30 ppm.
- 11.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicho medio de reacción acuoso contiene 70% a 80% en peso de ácido glioxílico, 0 a 5% en peso de ácido oxálico y 0 a 5% en peso de glioxal.
- 12.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se utiliza una relación de vapor de agua a medio de reacción entre 0,1 y 10 en peso.
- 13.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque la relación de vapor de agua a medio de reacción oscila entre 0,2 y 2 en peso.
- 14.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el medio de reacción acuoso que contiene ácido glioxílico y ácido clorhídrico se calienta previamente antes de ser introducido en la columna, preferiblemente a una temperatura entre 50 y 100°C. +