

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 423**

51 Int. Cl.:

**C25B 3/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2013 PCT/US2013/053566**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14046791**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2013 E 13839580 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2898117**

54 Título: **Procedimiento integrado de producción de ácido oxálico a partir de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

19.09.2012 US 201261703229 P  
19.09.2012 US 201261703158 P  
19.09.2012 US 201261703175 P  
19.09.2012 US 201261703231 P  
19.09.2012 US 201261703232 P  
19.09.2012 US 201261703234 P  
19.09.2012 US 201261703238 P  
19.09.2012 US 201261703187 P  
17.10.2012 US 201261715060 P  
31.10.2012 US 201261720670 P  
21.12.2012 US 201213724339

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

**20.02.2018**

73 Titular/es:

**AVANTIUM KNOWLEDGE CENTRE B.V. (100.0%)  
Zekeringstraat 29  
1014 BV Amsterdam, NL**

72 Inventor/es:

**KACZUR, JERRY, J.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 655 423 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 integrado de producción de ácido oxálico a partir de dióxido de carbono

### Campo técnico

5 La presente divulgación se refiere en general al campo de las reacciones electroquímicas y, de forma más particular, a procedimientos y/o sistemas para producir ácido oxálico a partir de dióxido de carbono.

### Antecedentes

10 La combustión de combustibles fósiles en actividades tales como la generación de electricidad, el transporte y la fabricación produce miles de millones de toneladas de dióxido de carbono anualmente. La investigación desde 1970 indica que el aumento de las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera puede ser responsable de la alteración del clima de la Tierra, el cambio del pH del océano y otros efectos potencialmente dañinos. Los países en todo el mundo, incluidos los Estados Unidos, pueden estar buscando maneras de mitigar las emisiones de dióxido de carbono.

15 Una implementación puede ser convertir el dióxido de carbono en materiales económicamente valiosos, tales como combustibles y productos químicos industriales. Si el dióxido de carbono puede ser convertido usando energía de fuentes renovables, será posible tanto mitigar las emisiones de dióxido de carbono como convertir la energía renovable en una forma química que puede ser almacenada para su uso posterior. Las vías electroquímicas y fotoquímicas pueden ser posibles mecanismos para la conversión de dióxido de carbono.

20 El documento US 8.227.127 (B2) desvela un procedimiento negativo en dióxido de carbono para la fabricación de hidrógeno renovable y la captura de dióxido de carbono de corrientes de aire o de gas que comprende la electrólisis del agua. El documento US 2012/018311 (A1) desvela un procedimiento de reducción de dióxido de carbono, en el que el dióxido de carbono se introduce en una solución electrolítica en contacto con un electrodo que comprende uno o varios elementos del Grupo V. El documento US 2008/223727 (A1) desvela procedimientos electroquímicos para la reducción de dióxido de carbono, en los que el dióxido de carbono puede ser convertido en sales de formiato o en ácido fórmico. El documento US 5.290.404 (A) desvela un procedimiento electroquímico para producir un alcohol o ácido carboxílico a partir de una sal metálica correspondiente, en el que se recuperan los restos de cationes metálicos. El documento US 1.280.622 (A) desvela un procedimiento para la fabricación de oxalatos en el que los formiatos se calientan con fosfatos catalíticos. Y. Hori y col. (1993, DOI: 10.1016/0013-4686(94)85172-7) analiza la reducción electroquímica del dióxido de carbono en electrodos metálicos. T. Meisel y col. (1975, DOI: 10.1007/BF01911627) analiza la descomposición térmica de formiatos de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. El documento US 4.589.963 (A) desvela un procedimiento para convertir sales de aminoácidos monobásicas en sus ácidos libres por electrólisis. El documento DE 2.301.032 (A1) desvela la producción de ácido oxálico por la reducción electroquímica de dióxido de carbono en disolventes apróticos.

### Sumario de las realizaciones preferidas

35 La presente divulgación es un procedimiento y sistema para la producción de ácido oxálico. Un procedimiento para la producción de ácido oxálico puede incluir la recepción de una alimentación de anolito en una región de anolito de una celda electroquímica que incluye un ánodo y la recepción de una alimentación de catolito que incluye dióxido de carbono y un hidróxido de metal alcalino en una región de catolito de la celda electroquímica que incluye un cátodo. El procedimiento puede incluir la aplicación de un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo suficiente para reducir el dióxido de carbono a al menos un producto de reducción y la conversión del al menos un producto de reducción y el hidróxido de metal alcalino en un oxalato de metal alcalino por medio de un reactor térmico. El procedimiento puede además incluir la recepción del oxalato de metal alcalino en un electrolizador de acidificación electroquímica y la conversión del oxalato de metal alcalino en ácido oxálico en el electrolizador de acidificación electroquímica.

45 Se ha de entender que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son meramente ejemplares y explicativas y no son necesariamente limitantes de la presente divulgación. Los dibujos adjuntos, que se incorporan en la presente memoria descriptiva y forman parte de la misma, ilustran la materia objeto de la divulgación. Conjuntamente, las descripciones y los dibujos sirven para explicar los principios de la divulgación.

### Breve descripción de los dibujos

50 Las numerosas ventajas de la presente divulgación pueden ser mejor entendidas por los expertos en la materia por referencia a las figuras adjuntas en las que:

la Fig. 1A muestra un sistema para la producción de ácido oxálico comenzando con la generación electroquímica de monóxido de carbono a partir de dióxido de carbono de acuerdo con una realización de la presente divulgación;

55 la Fig. 1B muestra un sistema para la producción de ácido oxálico usando HBr en el anolito para co-producir bromo de acuerdo con una realización de la presente divulgación;

la Fig. 2A muestra un sistema para la producción de ácido oxálico comenzando con la generación electroquímica de formiato usando dióxido de carbono de acuerdo con una realización de la presente divulgación;

la Fig. 2B muestra un sistema para la producción de ácido oxálico por medio de la generación electroquímica de formiato usando dióxido de carbono y usando un haluro de halógeno en el anolito para co-producir bromo de acuerdo con una realización de la presente divulgación;

la Fig. 3 muestra un sistema para la formación de formiato de potasio usando dióxido de carbono de acuerdo con una realización de la presente divulgación; y la Fig. 4 muestra un sistema para la acidificación electroquímica de oxalato de potasio de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

### **Descripción detallada**

10 Ahora se hará referencia, en detalle, a la materia objeto desvelada, que se ilustra en los dibujos adjuntos.

La presente divulgación se refiere a un procedimiento y un sistema para la producción de ácido oxálico. El procedimiento puede emplear una reacción en celda electroquímica para producir monóxido de carbono, CO, o formiato de sodio a partir de materia prima de dióxido de carbono. Una reacción térmica con un hidróxido de metal alcalino puede usarse para combinar, por ejemplo, dos moléculas de formiato de sodio en un producto de oxalato de sodio. El oxalato de sodio puede convertirse entonces en un ácido oxálico por un procedimiento de acidificación electroquímica basado en membrana, en el que los protones (iones H<sup>+</sup>) formados en el ánodo se pueden usar para sustituir los iones sodio, y los iones sodio pueden capturarse como hidróxido de sodio en el cátodo y pueden reciclarse para ser usados como el hidróxido de metal alcalino usado en la operación unitaria del procedimiento de condensación intermolecular.

15 Antes de explicar en detalle cualquier realización de la divulgación, se ha de entender que las realizaciones pueden no limitarse en su aplicación por los detalles de la estructura o la función como se expone en las siguientes descripciones o como se ilustra en las figuras. Diferentes realizaciones pueden estar en disposición de ser puestas en práctica o realizadas de distintas maneras. Asimismo, se ha de entender que la fraseología y terminología usadas en el presente documento son para el fin de descripción y no deben considerarse como limitantes. El uso de expresiones tales como "que incluye", "que comprende" o "que tiene" y variaciones de las mismas, en general, en el presente documento pretenden incluir el artículo enumerado a continuación y equivalentes del mismo, así como artículos adicionales. Además, a menos que se indique de otra manera, los términos técnicos se pueden usar conforme al uso convencional. Se contempla adicionalmente que los números de referencia comparables pueden describir componentes similares y los equivalentes de los mismos.

20 En referencia a la Fig. 1A, se muestra un sistema 100 para la producción de ácido oxálico comenzando con la generación electroquímica de formiato a partir de dióxido de carbono de acuerdo con una realización de la presente divulgación. El sistema 100 puede incluir una celda electroquímica 110. La celda electroquímica 110 (también denominada como depósito, electrolizador o celda) puede ser implementada como una celda dividida. La celda dividida puede ser una celda electroquímica dividida y/o una celda fotoelectroquímica. La celda electroquímica 110 puede incluir una región de anolito y una región de catolito. La región de anolito y la región de catolito pueden ser denominadas como compartimento, sección o espacio en general cerrado y similares, sin apartarse del ámbito e intención de la presente divulgación.

25 La región de catolito puede incluir un cátodo. La región de anolito puede incluir un ánodo. Una fuente de energía (no mostrada) puede generar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de la celda electroquímica 110. El potencial eléctrico puede ser una tensión de CC. La fuente de energía puede configurarse para suministrar una tensión variable o una corriente continua a una celda electroquímica 110. Un separador puede controlar selectivamente un flujo de iones entre la región de anolito y la región de catolito. El separador puede incluir un material de membrana o de diafragma conductor de iones.

30 La celda electroquímica 110 puede funcionar para realizar una reducción electroquímica de dióxido de carbono en una celda electroquímica que produce monóxido de carbono (CO) e hidrógeno como productos de cátodo y oxígeno como producto de ánodo cuando se usa ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como anolito.

35 El CO generado de la celda electroquímica 110 puede separarse del hidrógeno y pasarse después a un reactor térmico 120. El reactor térmico puede reaccionar el monóxido de carbono con un hidróxido de metal alcalino, tal como KOH, por medio de una reacción de condensación intermolecular térmica para formar formiato de potasio. El reactor térmico 120 puede funcionar para realizar una reacción de descomposición térmica o una reacción de carbonilación, que pueden ser reacciones que incorporan CO en estructuras químicas orgánicas e inorgánicas.

40 El formiato de potasio formado a partir del reactor térmico 120 puede pasarse a otro reactor térmico 130. El reactor térmico 130 puede realizar una segunda reacción de condensación intermolecular térmica similar con un hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, KOH) que puede favorecer la reacción para producir oxalato de potasio. Mientras que el sistema 100 de la Fig. 1 representa un reactor térmico 120 y reactor térmico 130, se contempla que se puede emplear un único reactor térmico con el sistema 100 sin apartarse del ámbito e intención de la presente divulgación.

45 El oxalato de potasio del reactor térmico 130 puede disolverse en agua y pasarse a un electrolizador 140 de acidificación electroquímica. El electrolizador 140 de acidificación electroquímica puede producir ácido oxálico y KOH

- 5 junto con subproductos de oxígeno e hidrógeno. El electrolizador 140 de acidificación electroquímica puede ser una unidad basado en membrana que incluye al menos tres regiones, incluyendo una región de ánodo, una o más región(es) central(es) de intercambio iónico y una región de cátodo. Se contempla que una fuente de energía (no mostrada) puede generar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo del electrolizador 140 de acidificación electroquímica suficiente para producir ácido oxálico. El oxalato de potasio puede hacerse pasar a través de la región central de intercambio iónico en la que los iones potasio pueden sustituirse por protones y los iones potasio desplazados pasan a través de la membrana adyacente a la región de cátodo para formar KOH. La reacción del ánodo puede usar un ácido, tal como ácido sulfúrico, que produce oxígeno e iones hidrógeno.
- 10 El subproducto de hidrógeno que resulta de un electrolizador 140 de acidificación electroquímica, como una realización alternativa, se puede usar como combustible para producir vapor o se puede usar como procedimiento químico secundario que puede usar hidrógeno, tal como en un procedimiento químico de hidrogenación.
- El producto de ácido oxálico puede purificarse para producir un producto purificado final o puede procesarse adicionalmente como un producto químico intermedio para producir otro producto, tal como monoetilenglicol, usando un procedimiento de reducción electroquímica o termoquímico.
- 15 El KOH acuoso del electrolizador 140 de acidificación electroquímica puede hacerse pasar a un evaporador 150. El evaporador 150 puede evaporar el agua del producto de KOH acuoso usando vapor u otra fuente de calor, que lo convierte en una solución acuosa concentrada y/o sólido con el 5 % o menos de contenido de agua según sea necesario en la celda electroquímica 110 y el reactor térmico 120.
- 20 En referencia a la Fig. 1B, se muestra un sistema 105 para la producción de ácido oxálico, que usa un haluro de hidrógeno, tal como HBr, en el anolito para co-producir bromo de acuerdo con una realización de la presente divulgación. El sistema 105 puede funcionar con un procedimiento electroquímico menos intensivo en cuanto a energía, usando HBr como el anolito en la región de ánodo de una celda electroquímica 110 y un electrolizador 140 de acidificación electroquímica, produciendo bromo e iones hidrógeno a un potencial del ánodo significativamente inferior. Se puede usar el bromo entonces, por ejemplo, en reacciones para producir productos químicos bromados, tales como compuestos orgánicos bromados, por ejemplo, bromoetano, que se pueden convertir después en alcoholes tales como etanol, o se pueden convertir en monoetilenglicol en una serie de reacciones termoquímicas. Se contempla que el sistema 105 mostrado con el reactor térmico 120 y el reactor térmico 130 puede implementarse con un único reactor térmico sin apartarse del ámbito e intención de la presente divulgación.
- 25 En referencia a la Fig. 2A, se muestra un sistema 200 para la producción de ácido oxálico, que comienza con la generación electroquímica de formiato usando dióxido de carbono de acuerdo con una realización de la presente divulgación. El sistema 200 puede proporcionar un sistema alternativo para la producción de ácido oxálico tal y como se produce por los sistemas 100, 105 de la Fig. 1A y la Fig. 1B.
- 30 El sistema 200 puede incluir una celda electroquímica 110. La celda electroquímica 110 puede funcionar para realizar una reducción electroquímica de dióxido de carbono con una alimentación de cátodo de carbonato de potasio, que puede formarse a partir de la reacción de CO<sub>2</sub> con KOH, para producir formiato de potasio junto con oxígeno como un producto de ánodo cuando se usa ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como anolito.
- 35 El formiato de potasio puede hacerse pasar a un reactor térmico 120. El reactor térmico 120 puede realizar una reacción de condensación intermolecular térmica con un hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, KOH) para producir oxalato de potasio.
- 40 El oxalato de potasio del reactor térmico 120 puede disolverse en agua y pasarse a un electrolizador 140 de acidificación electroquímica. El electrolizador 140 de acidificación electroquímica puede producir ácido oxálico y KOH junto con subproductos de oxígeno e hidrógeno. El electrolizador 140 de acidificación electroquímica puede ser una unidad basado en membrana que incluye al menos tres regiones, incluyendo una región de ánodo, una o más región(es) central(es) de intercambio iónico y una región de cátodo. El oxalato de potasio puede hacerse pasar a través de la región central de intercambio iónico en la que los iones potasio pueden sustituirse por protones y los iones potasio desplazados pasan a través de la membrana adyacente a la región de cátodo para formar KOH. La reacción del ánodo puede usar un ácido, tal como ácido sulfúrico, que produce oxígeno e iones hidrógeno.
- 45 El subproducto de hidrógeno que resulta de un electrolizador 140 de acidificación electroquímica, como una realización alternativa, se puede usar como combustible para producir vapor o se puede usar como procedimiento secundario que puede usar hidrógeno, tal como en un procedimiento químico de hidrogenación.
- 50 El producto de ácido oxálico puede purificarse para producir un producto purificado final o puede procesarse adicionalmente como un producto químico intermedio para producir otro producto, tal como monoetilenglicol, usando un procedimiento de reducción electroquímica o termoquímico.
- 55 El KOH acuoso del electrolizador 140 de acidificación electroquímica puede hacerse pasar a un evaporador 150. El evaporador 150 puede evaporar el agua del producto de KOH acuoso usando vapor u otra fuente de calor, que lo convierte en una solución acuosa concentrada y/o sólido con el 5 % o menos de contenido de agua según sea necesario en la celda electroquímica 110 o el reactor térmico 120.

- En referencia a la Fig. 2B, se muestra un sistema 205 para la producción de ácido oxálico por medio de la generación electroquímica de formiato usando dióxido de carbono y usando un haluro de halógeno en el anolito para co-producir un halógeno, tal como bromo, de acuerdo con una realización de la presente divulgación. El sistema 205 puede ser similar al sistema 200, en que el sistema 205 puede usar un haluro de hidrógeno, tal como HBr como el anolito en las regiones de ánodo de la celda electroquímica 110 y el electrolizador 140 de acidificación electroquímica. La celda electroquímica 110 puede producir bromo e iones hidrógeno a un potencial del ánodo significativamente inferior. Se puede usar el bromo entonces, por ejemplo, en reacciones para producir productos químicos bromados, tales como bromoetano, que se pueden convertir después en alcoholes tales como etanol, o se pueden convertir en monoetilenglicol en una serie de reacciones termoquímicas.
- En referencia a la Fig. 3, se muestra un sistema 300 para la producción de un formiato, tal como formiato de potasio, usando dióxido de carbono de acuerdo con una realización de la presente divulgación. El sistema 300 puede ilustrar la reducción electroquímica de dióxido de carbono en la producción de un formiato de metal alcalino como se muestra en la celda electroquímica 110 de la Fig. 2A y la Fig. 2B. La celda electroquímica 110 puede incluir una alimentación de entrada de anolito 310 y una alimentación de entrada de catolito 312 para producir un producto 314. El producto 314 puede ser una solución de formiato de potasio con un exceso de bicarbonato de potasio ( $\text{KHCO}_3$ ). La región de anolito 320 puede tener un ánodo 322 de titanio que tiene un revestimiento de catalizador de electrodo del ánodo dirigido hacia la membrana 330 de intercambio catiónico. El tamiz 332 de malla de ánodo puede ser un tamiz de titanio expandido plegado con un revestimiento electrocatalizador de ánodo y proporciona espacio y presión de contacto entre el ánodo 322 y la membrana 332 de intercambio catiónico. La membrana 330 de intercambio catiónico puede controlar selectivamente un flujo de iones entre la región de anolito 320 desde la región de catolito 340.
- La región de catolito 340 puede tener un cátodo 342 montado, que puede ser un electrodo metálico con una capa activa de electrocatalizador en el lado frontal dirigido a la membrana 330. La estructura 344 del cátodo de gran área superficial puede montarse con presión de contacto directa entre la cara del cátodo 342 y la membrana catiónica 330.
- Como se muestra en la Fig. 1A y la Fig. 2A, la región de anolito 320 de alimentación puede ser la corriente 310 que puede incluir el anolito, incluyendo el anolito una solución acuosa electrolítica de ácido sulfúrico. La corriente 310 puede entrar en la región de anolito 320 y fluir por la cara del ánodo 322 a través del tamiz 332 de ánodo plegado. Las reacciones del ánodo pueden ser normalmente división de agua en oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y en iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) o protones. La mezcla de gases y líquidos de la región de anolito 320 puede salir como la corriente 350, que fluye por el sensor 352 de temperatura que controla la temperatura de la solución en la corriente, y en un desacoplador 354 de gas/líquido del anolito. En el desacoplador 354, el gas puede ser evacuado como una corriente 356 y el exceso de sobrante del anolito sale como la corriente 358. La corriente 360 puede ser una corriente de salida desprovista de gas del desacoplador 354 del anolito, con la corriente 362 de alimentación de agua desionizada y una corriente 364 de alimentación de reposición de ácido sulfúrico añadida a la corriente de recirculación para mantener la fuerza de ácido y el volumen del anolito. La corriente 360 con corrientes añadidas 362 y 364 puede pasar después a través de un intercambiador de calor 370 opcional con un suministro 372 de agua refrigerante y después se convierte en la corriente 310 que se alimenta a la región de anolito 320.
- La celda electroquímica 110 puede incluir una región de catolito 340 que incluye el cátodo 342 que tiene una membrana 330 dirigida a la superficie del electrocatalizador. La estructura 344 del cátodo de gran área superficial se puede montar entre la membrana 330 y el cátodo 342, dependiendo de la presión de contacto con el cátodo 342 para conducir la corriente eléctrica a la estructura. La interfaz entre la estructura 344 de gran área superficial y la membrana 330 puede usar un tamiz aislante de malla de plástico expandido fino (no mostrado) para minimizar el contacto directo con el material del cátodo de gran área superficial con la membrana 330.
- La corriente 312 de alimentación puede alimentarse a la región de catolito 340, fluyendo a través de la estructura 344 de gran área superficial y a lo largo de la cara del cátodo 342 en la que las reacciones de reducción del cátodo entre el dióxido de carbono, el electrolito y el material del cátodo con la corriente y el potencial de tensión aplicados producen la corriente 314 de salida, incluyendo la corriente de salida un formiato.
- La corriente 314 puede ser la solución de salida y el producto de mezcla de gases de la reacción del cátodo que fluye por el sensor 374 controlador del pH y el sensor 352 de temperatura y después al desacoplador 380 de gas/líquido del catolito en el que el gas sale como la corriente 382 y el sobrante del formiato/electrolito sale como la corriente 384 y la corriente desprovista de gas abandona el desacoplador como la corriente 386. La corriente 386 puede entrar después en una entrada de una bomba 390 de recirculación de catolito, que después pasa a través del intercambiador de calor 392 que usa el agua refrigerante 372, después pasa por el sensor 352 de temperatura. Una alimentación 394 de electrolito del catolito recién preparada puede añadirse de forma graduada en la corriente 386 que se puede usar para ajustar el pH de la corriente del flujo del catolito en la región de catolito 340 y para controlar un caudal de sobrante de producto y establece la concentración del producto de formiato, con el pH controlado por el sensor 374 de pH. La corriente 396 del flujo de dióxido de carbono puede añadirse de forma graduada en la corriente del flujo que entra en la región de catolito 340 como la corriente 312.
- En una realización alternativa, tal como se muestra en las FIG. 1B y 2B, el anolito de ácido sulfúrico mostrado en las

FIG. 1A y 2A puede sustituirse por un haluro de hidrógeno (por ejemplo, HBr) como el anolito, que produce un haluro (por ejemplo, bromo) e iones hidrógeno a un potencial de tensión muy inferior a la generación de oxígeno en el ánodo. Se puede usar el haluro entonces, por ejemplo, en reacciones para producir productos químicos de haluro, tales como bromoetano en la reacción con un alcano, tal como etano, que se puede convertir después en alcoholes (por ejemplo, etanol) o se puede convertir en monoetilenglicol en una serie de reacciones termoquímicas.

En referencia a la Fig. 4, se muestra el sistema 400 para la acidificación electroquímica de oxalato de potasio de acuerdo con una realización de la presente divulgación. El electrolizador 140 de acidificación electroquímica puede incluir una región de anolito 402, una región de intercambio iónico 408 central rodeada por las membranas 406a y 406b de intercambio iónico y catiónico en cada lado y una región de catolito 410 en la que se puede formar un hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, KOH). Los iones hidrógeno (H<sup>+</sup>) o protones pueden generarse en la región de anolito 402, que pasa después a través de la membrana 406a adyacente a la región de intercambio iónico 408 central cuando se puede aplicar un potencial y corriente a la celda. Una solución 405 de producto de oxalato de metal alcalino (por ejemplo, oxalato de potasio), tal como la que se genera en el reactor térmico 120, 130 de las Fig. 1A-2B, puede pasar a través de la región de intercambio iónico 408 central, en la que los protones desplazan los iones potasio en la corriente de la solución, de forma que se acidifica la solución y se forma ácido oxálico, la corriente 456, y los iones potasio desplazados pueden pasar a través de la membrana 406b de intercambio catiónico adyacente a la región de catolito 410, en la que se combinan con los iones hidróxido (OH<sup>-</sup>) formados a partir de la reacción de reducción de agua en el cátodo para formar una corriente 434 de hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, KOH).

El electrolizador 140 de acidificación electroquímica puede incluir las alimentaciones 430 y 432 de entrada y puede producir una solución de ácido oxálico 456, oxígeno 420 de la región de anolito 402 y KOH 442 de la región de anolito 410. La región de ánodo 402 puede incluir un ánodo 404 de titanio con un revestimiento de catalizador de electrodo del ánodo dirigido a la membrana 406a de intercambio catiónico. La región de intercambio iónico 408 central puede contener un espaciador de malla de plástico para mantener el espacio en la región de intercambio iónico central entre las membranas 406a y 406b de intercambio catiónico. Opcionalmente, un material preferido puede ser el uso de un material de intercambio iónico y catiónico entre las membranas, de modo que puede haber una conductividad de electrolito aumentada en la solución de la región de intercambio iónico. La región de catolito 410 puede incluir un cátodo 412.

La región de anolito 402 puede tener una entrada 430 de corriente de alimentación que incluye ácido sulfúrico, que puede fluir a través de la región de anolito 402 y salir como la corriente 414 que incluye un gas y un líquido, pasando por el sensor 416 de temperatura al desacoplador 418 de anolito, en el que el gas sale como la corriente 420 y el sobrante de líquido como la corriente 422. La corriente 424 desprovista de gas puede salir del desacoplador 418 del anolito y la corriente 426 de agua desionizada puede añadirse de forma graduada en la corriente 424 así como la corriente 428 de reposición de ácido sulfúrico para mantener la fuerza de ácido en la región de anolito 402. La corriente 424 puede pasar a través del intercambiador de calor 426 opcional que puede tener un suministro 428 de agua refrigerante para refrigerar o mantener la temperatura de la corriente 424, y la corriente 424 entra en la región 402 del anolito como la corriente 430.

La región de catolito 410 puede incluir una corriente 432 de alimentación que puede tener el hidróxido de metal alcalino (por ejemplo KOH) de recirculación en el bucle del catolito, que entra en la región 410 del catolito y fluye por el cátodo 412, lo que puede generar gas hidrógeno e iones hidróxido (OH<sup>-</sup>), y forma un hidróxido de metal alcalino a partir de la combinación de iones de metal alcalino que atraviesan la membrana 406b con los iones hidróxido formados en el cátodo 412 a partir de la reducción de agua. La corriente 434 de salida de la región 410 del cátodo puede contener hidróxido de metal alcalino y gas hidrógeno de las reacciones del cátodo, y pasa por el sensor 436 de temperatura y después al desacoplador 438 del catolito, en el que el gas hidrógeno 440 puede separarse de la solución del catolito, que sale del desacoplador 438 del catolito como una corriente 444 de reciclaje y la corriente 442 de sobrante de producto de hidróxido de metal alcalino. La corriente 444 de reciclaje puede pasar a través de la bomba 446 de recirculación opcional y después a través del intercambiador de calor 448 opcional, que usa el suministro 450 de agua refrigerante. La corriente después pasa por el sensor 452 de temperatura y después puede tener una corriente 454 de adición de agua desionizada añadida a la corriente para controlar la concentración de hidróxido de metal alcalino en el bucle de recirculación del catolito, y después vuelve a entrar en la región 410 del catolito como la corriente 432.

En una realización alternativa, el anolito de ácido sulfúrico puede sustituirse usando HBr como el anolito, produciendo bromo e iones hidrógeno a un potencial de tensión muy inferior a la generación de oxígeno en el ánodo.

#### Química de reducción de CO<sub>2</sub> en formiato

La química postulada de la reducción de CO<sub>2</sub> en el cátodo puede ser la que se describe a continuación.

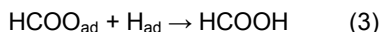
Los átomos de hidrógeno se pueden adsorber en el electrodo a partir de la reducción de agua tal como se muestra en la ecuación (1).



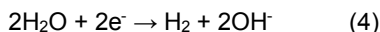
El dióxido de carbono se puede reducir en la superficie del cátodo con el átomo de hidrógeno adsorbido para formar formiato, que se puede adsorber en la superficie como en la ecuación (2).



5 El formiato adsorbido que se ha adsorbido en la superficie reacciona después con otro átomo de hidrógeno adsorbido para formar ácido fórmico que puede ser liberado a la solución como en la ecuación (3)



La reacción de competición en el cátodo puede ser la reducción de agua en la que se puede formar el gas hidrógeno así como los iones hidróxido como en la ecuación (4).



10 Al observar el funcionamiento de las celdas electroquímicas en el presente sistema, la adición de bicarbonato en la solución del catolito y el uso de un anolito ácido, se constató que el pH de la solución del catolito disminuye con el tiempo, y se pueden ver dos tipos de burbujas en la corriente de salida del catolito - unas burbujas grandes y una concentración inferior de burbujas muy finas en la corriente de salida de la región del catolito. Se puede postular que las burbujas grandes pueden estar compuestas por  $\text{CO}_2$  de la descomposición del protón o del ion hidrógeno del bicarbonato en  $\text{CO}_2$  y agua y que las burbujas muy finas pueden ser un subproducto del hidrógeno. Se puede postular que los iones hidrógeno o protones que pasan a través de la membrana pueden descomponer parte del bicarbonato en  $\text{CO}_2$  y agua dentro del material del electrodo, y posiblemente muy cerca de las superficies del electrodo, lo que proporciona un entorno de presión parcial de  $\text{CO}_2$  superior y resulta en eficacias de corriente superiores a bajas presiones parciales de funcionamiento de  $\text{CO}_2$  disuelto en la solución a presiones ambiente de funcionamiento.

El funcionamiento de la celda electroquímica a presiones superiores (por encima de la atmosférica) puede también aumentar la eficacia de la corriente y permitir el funcionamiento de las celdas a densidades de corriente superiores.

#### Reacciones del ánodo

25 La reacción del ánodo puede ser la oxidación de agua en oxígeno e iones hidrógeno tal como se muestra en la ecuación (5).



A continuación, se pueden encontrar diversas realizaciones preferidas y alternativas del procedimiento, dispuestas en diferentes categorías.

#### Formación de formiato a partir de CO

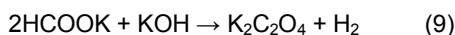
30 La reacción intermolecular térmica de CO de formiato de potasio con KOH puede ser la siguiente:



El KOH puede ser consumido en la reacción. En las condiciones adecuadas, tanto el formiato como el oxalato pueden ambos ser producidos, y esto puede reducir el número de etapas del procedimiento. La producción de ambos puede requerir la separación de estos ácidos carboxílicos unos de otros.

#### Oxalato a partir de formiato

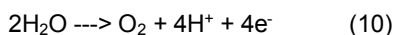
35 La reacción intermolecular térmica de formiato de potasio con KOH puede ser la siguiente:



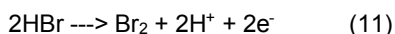
40 También puede usarse carbonato de sodio o potasio para convertir formiato en oxalato, pero los rendimientos han demostrado ser considerablemente inferiores. En las condiciones de funcionamiento adecuadas, los rendimientos pueden mejorarse considerablemente.

#### Reacciones de oxidación del ánodo

La reacción del ánodo cuando se usa ácido sulfúrico en el anolito puede ser la oxidación del agua que genera iones hidrógeno y oxígeno de la siguiente manera:



45 Si se usa ácido bromhídrico, HBr, en el anolito, la reacción puede ser la oxidación de bromuro en bromo de la siguiente manera:



### Configuraciones del electrolizador

5 A continuación se presentan varias combinaciones ejemplares de configuraciones de celdas, estructuras de electrodos y composiciones de anolito/catolito que se pueden usar en el electroquímico de CO y/o formiato, y en electrolizadores de acidificación electroquímica (AE) en los procedimientos anteriormente descritos.

10 El cátodo de la celda electroquímica 110 y el electrolizador 140 de acidificación electroquímica pueden ser un electrodo de gran área superficial. El volumen en vacío para el cátodo puede ser aproximadamente del 30 % al 98 %. El área superficial del cátodo puede ser de 2 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> a 500 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> o superior. Las áreas superficiales se pueden definir además como un área total en comparación con el área de la placa posterior del distribuidor/conductor de corriente con un intervalo preferido de 2 a 1000 veces el área de la placa posterior del distribuidor/conductor de corriente.

15 El cátodo de la celda electroquímica 110 puede ser indio o estaño depositados en placas no electrolíticamente en una malla tejida, tamiz o estructura de fibras de cobre. Los compuestos intermetálicos de indio y cobre pueden formarse en la malla tejida, tamiz o estructura de fibras de cobre. Los compuestos intermetálicos pueden ser más duros que el metal blando de indio, y permitir mejores propiedades mecánicas además de las propiedades catalíticas utilizables.

20 En la reducción electroquímica de metales de dióxido de carbono que incluyen Pb, Sn, Hg, Tl, In, Bi y Cd entre otros se puede producir ácido fórmico (o formiato) como un producto de C<sub>1</sub> superior en soluciones acuosas. Las combinaciones de aleaciones de estos metales tales como Hg/Cu, Sn-Cd, Sn-Zn, Cu-Sn pueden formarse con varias eficacias de rendimiento. Una de las cuestiones puede ser que varios de estos metales, tales como Sn y Cu, puede ser que cambien la superficie y se desactive o pierda la actividad de conversión farádica en la producción de formiato. La superficie después puede tener que ser reactivada por una corriente o polaridad inversa. En la producción para la formación de compuestos químicos de C<sub>2+</sub>, tales como ácido oxálico y ácido glicólico, metales tales como Ti, Nb, Cr, Mo, Ag, Cd, Hg, Tl, An y Pb así como aleaciones de acero Cr-Ni-Mo entre muchos otros pueden resultar en la formación de estos productos de C<sub>2+</sub> superiores.

25 En otra realización, las superficies del cátodo pueden renovarse por la adición periódica de sales de indio o una mezcla de sales de indio/estaño durante el funcionamiento de la celda electroquímica. La celda electroquímica 110 puede funcionar a velocidad completa durante el funcionamiento, o puede funcionar temporalmente a una densidad de corriente más baja con o sin adición de dióxido de carbono durante la inyección de las sales metálicas.

30 En otra realización ejemplar, en la preparación de materiales del cátodo para la producción de compuestos químicos de C<sub>2+</sub>, también se puede usar la adición de sales metálicas que pueden reducirse en las superficies de la estructura del cátodo, tal como la adición de Ag, Au, Mo, Cd, Sn, etc. para proporcionar una superficie catalítica que puede ser difícil de preparar directamente durante la fabricación del cátodo o para la renovación de las superficies catalíticas.

35 El cátodo 412 para el electrolizador 140 de acidificación electroquímica puede incluir aceros inoxidables y electrodos de níquel. El cátodo 412 puede incluir revestimientos en el cátodo para reducir el sobrepotencial de hidrógeno.

Un intervalo de hidróxido de metal alcalino para el electrolizador 140 de acidificación electroquímica puede ser del 5 % al 50 % en peso y, más preferentemente, del 10 % al 45 % en peso. Los ejemplos de hidróxido de metal alcalino pueden ser NaOH, KOH, CsOH y similares.

40 Los materiales del cátodo para el cátodo de la celda electroquímica 110 para la producción de monóxido de carbono a partir de CO<sub>2</sub> pueden incluir metales preciosos y nobles, Cu, Ag, Au y sus óxidos, específicamente los óxidos de cobre. Otros metales de bloque d, tales como Zn y Ni, pueden ser selectivos para la reducción de CO en medios acuosos. Independientemente de la especificidad para CO como un producto de reducción de CO<sub>2</sub>, un cátodo para celda electroquímica 110 para un sistema acuoso para reducción de CO<sub>2</sub> a CO puede tener un sobrepotencial de hidrógeno elevado para evitar la formación de H<sub>2</sub> competidora.

45 Los aniones usados para la producción de CO en el cátodo pueden ser de cualquier especie estable a los potenciales de trabajo tales como sulfato, cloruro o bicarbonato. La reducción de CO<sub>2</sub> a CO puede favorecer un pH elevado debido a la limitada formación de H<sub>2</sub> competidora; sin embargo, puede haber un pH máximo práctico en alrededor de 8,5 para una solución de CO<sub>2</sub> saturada debido a la formación de ácido carbónico en disolución. Puede que no se haya observado límite inferior estricto. Dependiendo de la química del sistema, el pH de la región del catolito de la celda electroquímica 110 puede estar en el intervalo de 3 a 12. El pH puede ser una función de los catalizadores usados, de modo que no haya corrosión en la celda electroquímica 110 y en las condiciones de funcionamiento del catolito.

55 Los electrolitos para la celda electroquímica 110 para formar CO y formiatos pueden incluir bicarbonatos de metal alcalino, carbonatos, sulfatos y fosfatos, boratos, amonio, hidróxidos, cloruros, bromuros y otras sales orgánicas e inorgánicas. Los electrolitos pueden incluir también electrolitos no acuosos, tales como carbonato de propileno, ácido metanosulfónico, metanol y otros líquidos conductores iónicos, que pueden estar en una mezcla acuosa o como una



mezcla no acuosa en el catolito. La introducción de microburbujas de dióxido de carbono en la corriente del catolito puede mejorar la transferencia de dióxido de carbono a las superficies del cátodo.

Los electrolitos para la región del anolito de la celda electroquímica 110 pueden incluir: hidróxidos de metal alcalino, (por ejemplo, tales como KOH, NaOH, LiOH) además de hidróxido de amonio; ácidos inorgánicos, tales como sulfúrico, fosfórico y similares; ácidos orgánicos tales como ácido metanosulfónico tanto en soluciones no acuosas como acuosas; y sales de haluros alcalinos, tales como los tipos de cloruros, bromuros y de yodo tales como NaF, NaCl, NaBr, LiBr, KF, KCl, KBr, KI y NaI, así como sus formas de haluros de ácidos, tal como HCl, y HBr. Las sales de haluros alcalinos pueden producir, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo como el gas de haluro o productos acuosos disueltos de la región del anolito. También se puede utilizar metanol u otros líquidos no acuosos de hidrocarburos, y podrían formar algunos productos orgánicos oxidados a partir del anolito. La selección del anolito podría ser determinada por el producto de química de procedimiento y los requisitos para reducir la tensión total de la celda en funcionamiento. Por ejemplo, usando HBr como el anolito, con la formación de bromo en el ánodo, lo que requiere un potencial de tensión del ánodo significativamente inferior que la formación de cloro. Ácido yodhídrico, HI, puede formar yodo en las tensiones del potencial del ánodo incluso inferiores a aquellas del bromo.

Los caudales del área transversal del catolito pueden estar en el intervalo de 2 a 3000 gpm/pie<sup>2</sup> o más (0,0076 - 11,36 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>). Los caudales pueden estar en el intervalo de 0,002 a 20 pie/s (0,0006 a 6,1 m/s).

La región del catolito de la celda electroquímica 110 puede incluir al menos un catalizador. El catalizador puede ser un catalizador heterocíclico homogéneo que puede usarse en la región del catolito para mejorar el rendimiento farádico en formiato. Los catalizadores heterocíclicos homogéneos pueden incluir, por ejemplo, uno o más de piridina, 2-picolina de estaño, 4-hidroxipiridina, adenina, una amina heterocíclica que contiene azufre, una amina heterocíclica que contiene oxígeno, un azol, un bencimidazol, una bupiridina, un furano, un imidazol, especies relacionadas con imidazol con al menos un anillo de cinco miembros, un indol, una lutidina, metilimidazol, un oxazol, una fenantrolina, una pterina, una pteridina, piridina, una especie relacionada con piridina con al menos un anillo de seis miembros, un pirrol, una quinolina o un tiazol y mezclas de los mismos.

La celda electroquímica 110 en funcionamiento a una presión de funcionamiento superior en la región del catolito puede permitir que se disuelva más CO<sub>2</sub> disuelto en el electrolito acuoso. Normalmente, las celdas electroquímicas pueden funcionar a presiones de hasta aproximadamente 20 a 30 psig en diseños apilados multicelda, aunque con modificaciones, pueden funcionar a hasta 100 psig. El anolito de la celda electroquímica 110 puede funcionar también en el mismo intervalo de presión para minimizar el diferencial de presión en la membrana que separa las dos regiones del electrodo. Se pueden requerir diseños electroquímicos especiales para hacer funcionar unidades electroquímicas a presiones de funcionamiento superiores de hasta aproximadamente 60 a 100 atmósferas o superior, que pueden estar en el intervalo de funcionamiento de CO<sub>2</sub> líquido y CO<sub>2</sub> supercrítico.

En otra realización, una porción de la corriente de reciclado del catolito puede presurizarse por separado usando una restricción de flujo con contrapresión o usando una bomba 390 con inyección de CO<sub>2</sub> de modo que la corriente presurizada puede inyectarse después en la región del catolito de la celda electroquímica 110 y aumentado potencialmente la cantidad de CO<sub>2</sub> disuelto en la solución acuosa para mejorar el rendimiento de la conversión.

La región del catolito y la región del anolito de la celda electroquímica 110 pueden tener temperaturas de funcionamiento que pueden estar en el intervalo de -10 a 95 °C, más preferentemente 5 - 60 °C. La temperatura inferior puede limitarse por los electrolitos usados y sus puntos de congelación. En general, cuanto más baja es la temperatura, mayor es la solubilidad de CO<sub>2</sub> en la fase de solución acuosa del electrolito que puede resultar en la obtención de unas eficacias de conversión y de corriente superiores. No obstante, las tensiones de las celdas electroquímicas en funcionamiento pueden ser superiores, de modo que se puede requerir una optimización para producir los compuestos químicos al menor coste de funcionamiento.

La celda electroquímica 110 y el electrolizador 140 de acidificación electroquímica pueden ser electrolizadores de flujo directo, de espacio nulo, con un electrolito de catolito recirculante con varios materiales del cátodo de gran área superficial. Por ejemplo, se pueden emplear diseños de lecho percolador y de lecho fijo equicorriente inundado con varios materiales de cátodo de gran área superficial. El diseño de celdas apiladas puede ser bipolar y/o monopolar.

El ánodo de la celda electroquímica 110 y el electrolizador 140 de acidificación electroquímica pueden incluir uno o más revestimientos del ánodo. Por ejemplo, para anolitos de ácido y agua de oxidación en condiciones ácidas, los revestimientos electrocatalíticos pueden incluir: metal precioso y óxidos de metales preciosos tales como óxidos de rutenio y de iridio, así como platino y oro y sus combinaciones como metales y óxidos en sustratos metálicos de válvulas tales como titanio, tántalo, o niobio como se usan típicamente en la industria cloroalcalina o en otros procedimientos electroquímicos que pueden ser estables como ánodos. Para otros anolitos tales como electrolitos alcalinos o de hidróxido los revestimientos electrocatalíticos pueden incluir carbono, grafito, óxidos de cobalto, níquel, aceros inoxidable y sus aleaciones y combinaciones que pueden ser estables como ánodos en condiciones alcalinas.

Las membranas 330, 406a, 406b pueden ser membranas de tipo intercambio iónico y catiónico tales como aquellas que tienen gran eficacia de rechazo para aniones. Por ejemplo, las membranas perfluoradas de intercambio iónico

5 basadas en ácido sulfónico tales como las series N117 y N120 de la marca DuPont Nafion® no reforzadas, más preferentemente los tipos N324 y N424 reforzados con fibras de PTFE y membranas relacionadas similares fabricadas por compañías japonesas bajo los nombres comerciales del proveedor tales como Flemion®. Otras membranas perfluoradas multicapa de intercambio iónico usadas en la industria cloroalcalina y que tienen una construcción bicapa de una capa de membrana basada en ácido sulfónico unida a la capa de membrana basada en ácido carboxílico puede emplearse para funcionar eficazmente con un anolito y un catolito a un pH por encima de aproximadamente 2 o superior. Estas membranas pueden tener una eficacia de rechazo de aniones elevada. Estas pueden ser vendidas por DuPont bajo su marca registrada Nafion® como las series N900, tales como N90209, N966, N982 y las series 2000, tales como N2010, N2020 y N2030 y todos sus tipos y subtipos. Las membranas basadas en hidrocarburo, que pueden fabricarse a partir de varios materiales de intercambio iónico y catiónico, también pueden usarse si el rechazo de aniones no fuera tan crítico, como aquellas vendidos por Sybron bajo su nombre comercial Ionac®, AGC Engineering (Asahi Glass) bajo su nombre comercial Selemion® y Tokuyama Soda entre otros.

#### REALIZACIONES ALTERNATIVAS

15 Se pueden emplear soluciones de anolitos alternativas para generar productos químicos tales como bromo en la región del ánodo de la celda electroquímica 110, que se puede usar para bromar compuestos orgánicos como compuestos intermedios en la fabricación de etanol, etileno y otros compuestos químicos basados en la química del bromo. El uso de compuestos de azufre en la región del anolito, tales como sulfuro de sodio o SO<sub>2</sub> o el uso de compuestos orgánicos, y la realización de la oxidación parcial de compuestos orgánicos, tales como metanol, etc. se contemplan también.

20 Varios hidróxidos de metal alcalino pueden emplearse en la celda electroquímica 110 y/o en un reactor térmico 120, 130. Por ejemplo, pueden usarse hidróxidos de litio, sodio, potasio y rubidio y cesio. Además, pueden también usarse hidróxidos de metal alcalinotérreo.

25 Los reactores térmicos 120, 130 pueden realizar reacciones de condensación intermolecular térmicas utilizando hidróxidos de metal alcalino. Tales reacciones de condensación pueden incluir reacciones químicas en las que dos moléculas o fracciones (grupos funcionales) se combinan para formar una molécula individual, junto con la pérdida de una molécula pequeña. Cuando dos moléculas separadas pueden hacerse reaccionar, la condensación puede ser designada intermolecular. Puesto que la reacción ocurre a temperaturas elevadas, las reacciones pueden caracterizarse como "etapa de condensación intermolecular térmica". Si se pierde agua, las reacciones pueden caracterizarse como "etapa de deshidratación intermolecular térmica". Estas reacciones pueden ocurrir en una fase de solución acuosa, tal como con la reacción de CO con el hidróxido de metal alcalino, o como una fusión del ácido carboxílico de metal alcalino y el hidróxido de metal alcalino en la reacción térmica.

35 Los reactores térmicos 120, 130 pueden funcionar a aproximadamente 40 a 500 °C y más preferentemente a aproximadamente 50 - 450 °C. Las temperaturas de funcionamiento pueden depender de las temperaturas de descomposición del ácido carboxílico y la temperatura óptima para alcanzar los rendimientos máximos del producto carboxílico. Un tiempo de residencia de la reacción a las temperaturas de reacción óptimas puede estar en el intervalo de 5 segundos a horas, y el equipo elegido para realizar la reacción puede diseñarse para proporcionar la velocidad de calentamiento y enfriamiento requerida para obtener rendimientos de conversión óptimos. Esto puede incluir el uso de metal de rotación en frío que puede enfriar rápidamente el producto térmico caliente después de que el período de reacción térmica se haya completado.

40 Los reactores térmicos 120, 130 pueden funcionar en el aire o en atmósferas ricas en oxígeno, así como atmósferas de gas inerte, tal como nitrógeno, argón y helio. Las atmósferas de dióxido de carbono e hidrógeno pueden también emplearse para obtener el máximo rendimiento en la reacción, así como atmósferas de CO parciales. Los reactores térmicos 120, 130 pueden funcionar al vacío total o parcial.

45 Los intervalos de concentración de hidróxido de metal alcalino pueden ser del 2 % al 99 %, más preferentemente del 5 al 98 % en peso. El hidróxido alcalino puede darse en un exceso molar del ácido carboxílico de metal alcalino que se procesa térmicamente en la mezcla inicial de reacción o en un procedimiento continuo en el que se pueden mezclar juntos. Las proporciones molares anticipadas de ácido carboxílico de metal alcalino a hidróxido de metal alcalino pueden estar en el intervalo de 0,005 a 100, y más preferentemente de 0,01 a 50. Puede ser preferible usar la mínima cantidad posible de hidróxido de metal alcalino para que la reacción reduzca el consumo de hidróxido en el procedimiento.

55 El equipo que hace funcionar el procedimiento que puede ser empleado para los reactores térmicos 120, 130 puede incluir varios tipos disponibles en el mercado. Para la reacción de CO con hidróxido de metal alcalino, el equipo que puede usarse puede ser un equipo de funcionamiento discontinuo, en el que el gas puede inyectarse en una mezcla de solución del hidróxido alcalino. Esto se puede realizar también de forma continua, donde puede haber una entrada de alimentación de hidróxido de metal alcalino recién preparado en un reactor continuo de tanque agitado (RCTA) con una alimentación de CO en la solución a través de un difusor de gas en la solución. Como alternativa, se pueden usar torres rellenas de contracorriente en donde se puede inyectar CO en la torre a contracorriente en el flujo de hidróxido de metal alcalino.

5 Para un funcionamiento con oxalato de sodio, los reactores térmicos 120, 130 pueden incluir un equipo tal como hornos rotatorios, y reactores de flujo de pistón de paso único que se pueden usar si el procedimiento requiere el procesamiento térmico de una mezcla de formiato de metal alcalino e hidróxido alcalino como una mezcla sólida o fundida en caliente. Preferentemente, el equipo puede funcionar en una forma continua, proporcionando el tiempo de residencia requerido para que la reacción sea completada a las temperaturas seleccionadas, que puede ir seguido después de una sección de enfriamiento.

10 Se puede realizar también un procedimiento de condensación intermolecular térmica para producir ácidos carboxílicos con un contenido en carbono mayor, así como para convertir los ácidos carboxílicos en ésteres, amidas, cloruros de ácido y alcoholes. De forma adicional, los productos de ácido carboxílico pueden convertirse en los compuestos de haluro correspondientes usando bromo, cloro y yodo.

15 Se contempla que el procedimiento para la producción de ácido oxálico puede incluir varias etapas realizadas por los sistemas 100, 105, 200 y 205. Se puede considerar que la presente divulgación y muchas de sus consiguientes ventajas se entenderán por la descripción precedente, y será evidente que se pueden hacer diversos cambios en la forma, construcción y disposición de los componentes sin apartarse de la materia objeto divulgada o sin perder ninguna de sus ventajas materiales. La forma descrita puede ser simplemente explicativa.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de producción de ácido oxálico que comprende:
  - 5 recibir una alimentación de anolito en una región de anolito de una celda electroquímica que incluye un ánodo; recibir una alimentación de catolito que incluye dióxido de carbono y un hidróxido de metal alcalino en una región de catolito de la celda electroquímica que incluye un cátodo;
  - aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo suficiente para reducir el dióxido de carbono a al menos un producto de reducción;
  - convertir el al menos un producto de reducción y el hidróxido de metal alcalino en un oxalato de metal alcalino por medio de un reactor térmico;
  - 10 recibir un oxalato de metal alcalino en un electrolizador de acidificación electroquímica; y convertir un oxalato de metal alcalino en un ácido oxálico en un electrolizador de acidificación electroquímica.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la alimentación de anolito incluye
  - agua y ácido sulfúrico; o
  - agua y un haluro de hidrógeno.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el haluro de hidrógeno incluye bromuro de hidrógeno.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el hidróxido de metal alcalino incluye hidróxido de potasio.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el al menos un producto de reducción incluye monóxido de carbono o formiato de potasio.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la conversión del al menos un producto de reducción y el hidróxido de metal alcalino en un oxalato de metal alcalino en un reactor térmico comprende:
  - 20 generar un producto intermedio de formiato de metal alcalino.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el producto intermedio de formiato de metal alcalino es formiato de potasio.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la conversión del oxalato de metal alcalino en ácido oxálico en el electrolizador de acidificación electroquímica comprende:
  - 25 hacer pasar el oxalato de metal alcalino a través de una región de intercambio iónico del electrolizador de acidificación electroquímica unida por una o más membranas de intercambio iónico.
9. Un sistema de producción de un ácido oxálico que comprende:
  - 30 una celda electroquímica que tiene una región de anolito que incluye un ánodo y una región de catolito que incluye un cátodo separadas por al menos una membrana de intercambio iónico;
  - una entrada de alimentación de anolito acoplada de forma operacional a la región de anolito de la celda electroquímica;
  - una entrada de alimentación de anolito acoplada de forma operacional a la región de catolito de la celda electroquímica, incluyendo la alimentación de catolito dióxido de carbono e hidróxido de metal alcalino;
  - 35 un reactor térmico configurado para recibir un producto de reducción, generado por medio de una reacción de reducción en la región de catolito de la celda electroquímica, y el hidróxido de metal alcalino;
  - un electrolizador de acidificación electroquímica configurado para recibir un producto de oxalato de metal alcalino generado en el reactor térmico y generar ácido oxálico; y
  - 40 una fuente de potencial eléctrico conectada de forma operacional a la celda electroquímica y el electrolizador de acidificación electroquímica.
10. El sistema de la reivindicación 9, en el que la alimentación de anolito incluye
  - agua y ácido sulfúrico; o
  - agua y un haluro de hidrógeno.
11. El sistema de la reivindicación 10, en el que el haluro de hidrógeno incluye bromuro de hidrógeno.
- 45 12. El sistema de la reivindicación 9, en el que el hidróxido de metal alcalino incluye hidróxido de potasio.
13. El sistema de la reivindicación 9, en el que el reactor térmico configurado para recibir un producto de reducción, generado por medio de una reacción de reducción en la región de catolito de la celda electroquímica, y el hidróxido de metal alcalino comprende:
  - 50 un primer reactor térmico configurado para recibir un producto de reducción de monóxido de carbono y el hidróxido de metal alcalino y generar un producto de formiato de metal alcalino; y

un segundo reactor térmico configurado para recibir el producto de formiato de metal alcalino y un hidróxido de metal alcalino y generar un producto de oxalato de metal alcalino.

14. El sistema de la reivindicación 9, en el que el electrolizador de acidificación electroquímica configurado para recibir un producto de oxalato de metal alcalino comprende:

5 un electrolizador de acidificación electroquímica configurado para recibir un producto de oxalato de metal alcalino en una región de intercambio iónico del electrolizador de acidificación electroquímica al menos parcialmente unida por una o más membranas de intercambio iónico.

15. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que:

10 la alimentación de catolito recibida incluye hidróxido de potasio;  
el potencial eléctrico aplicado entre el ánodo y el cátodo es suficiente para reducir el dióxido de carbono en monóxido de carbono;  
el monóxido de carbono y el hidróxido de potasio se convierten en formiato de potasio por medio de un primer reactor térmico;  
15 el formiato de potasio se convierte en oxalato de potasio por medio de un segundo reactor térmico;  
el oxalato de potasio se recibe en un electrolizador de acidificación electroquímica; y  
el oxalato de potasio se convierte en ácido oxálico en un electrolizador de acidificación electroquímica.

16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la alimentación de anolito incluye agua y ácido sulfúrico.

17. El procedimiento de la reivindicación 15, que comprende además la recepción de una alimentación de hidróxido de potasio en el segundo reactor térmico.

20 18. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la conversión del oxalato de potasio en ácido oxálico en el electrolizador de acidificación electroquímica comprende:

hacer pasar el oxalato de potasio a través de una región de intercambio iónico del electrolizador de acidificación electroquímica unida por una o más membranas de intercambio iónico catiónico.

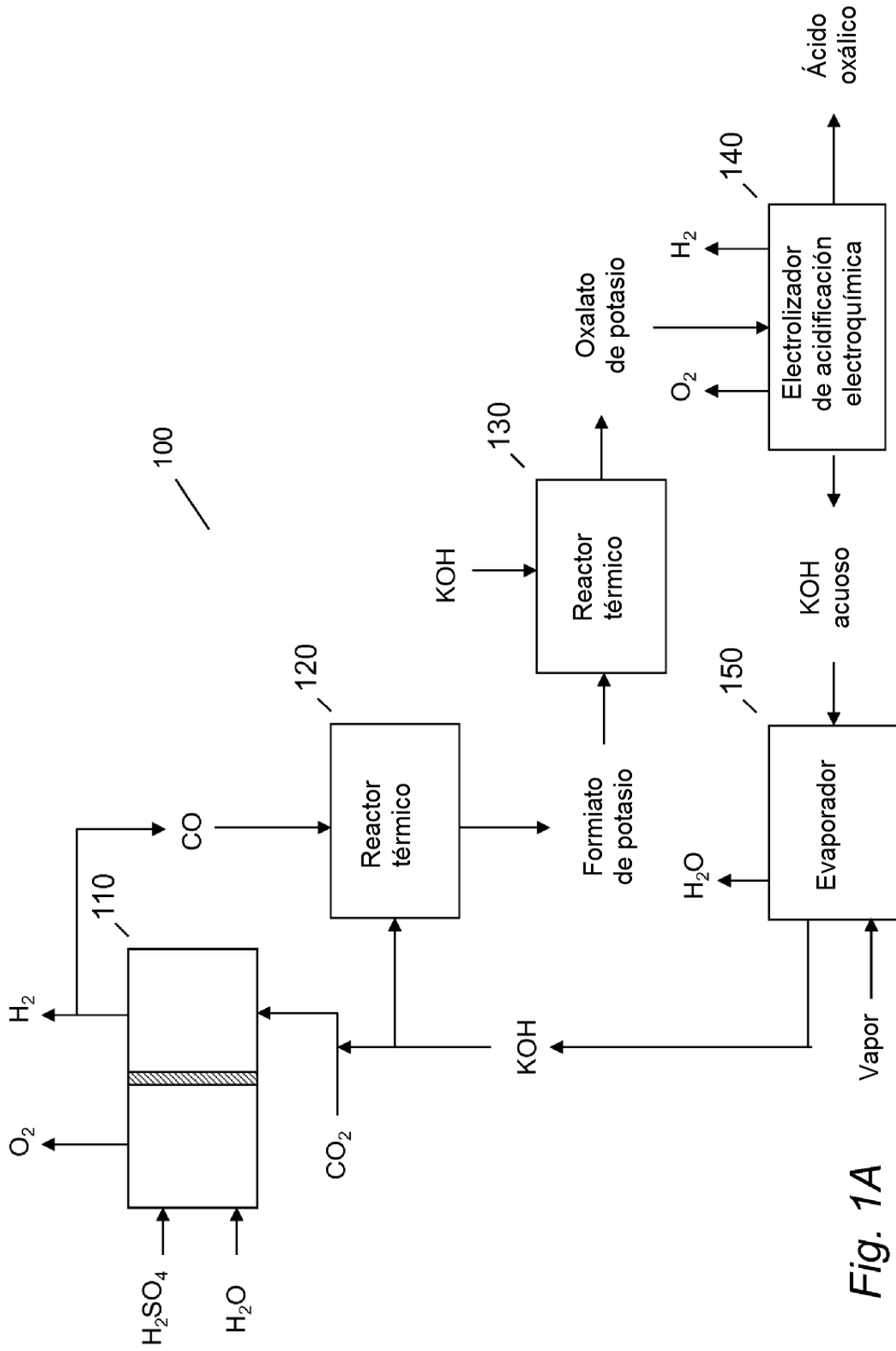


Fig. 1A

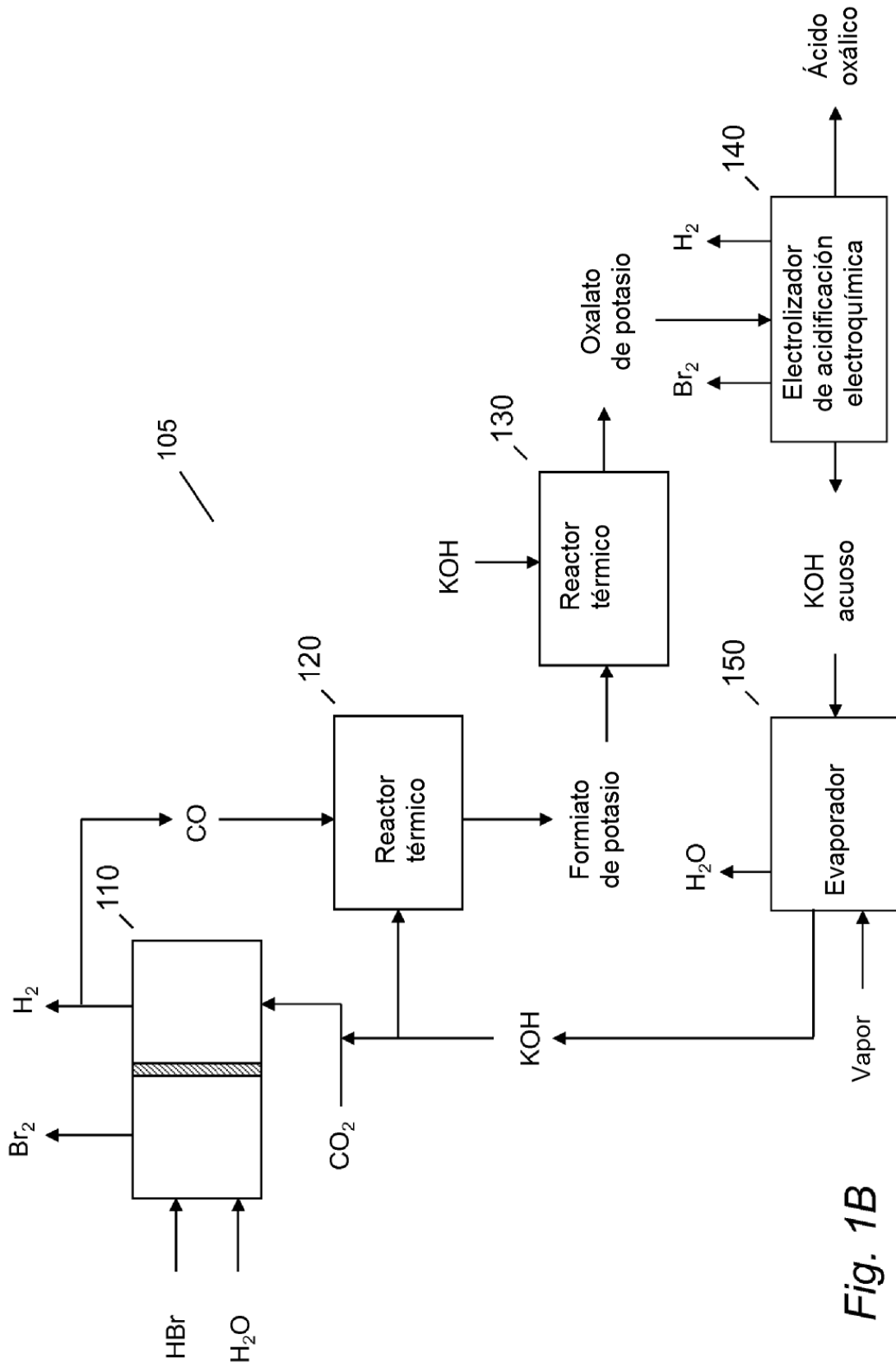


Fig. 1B

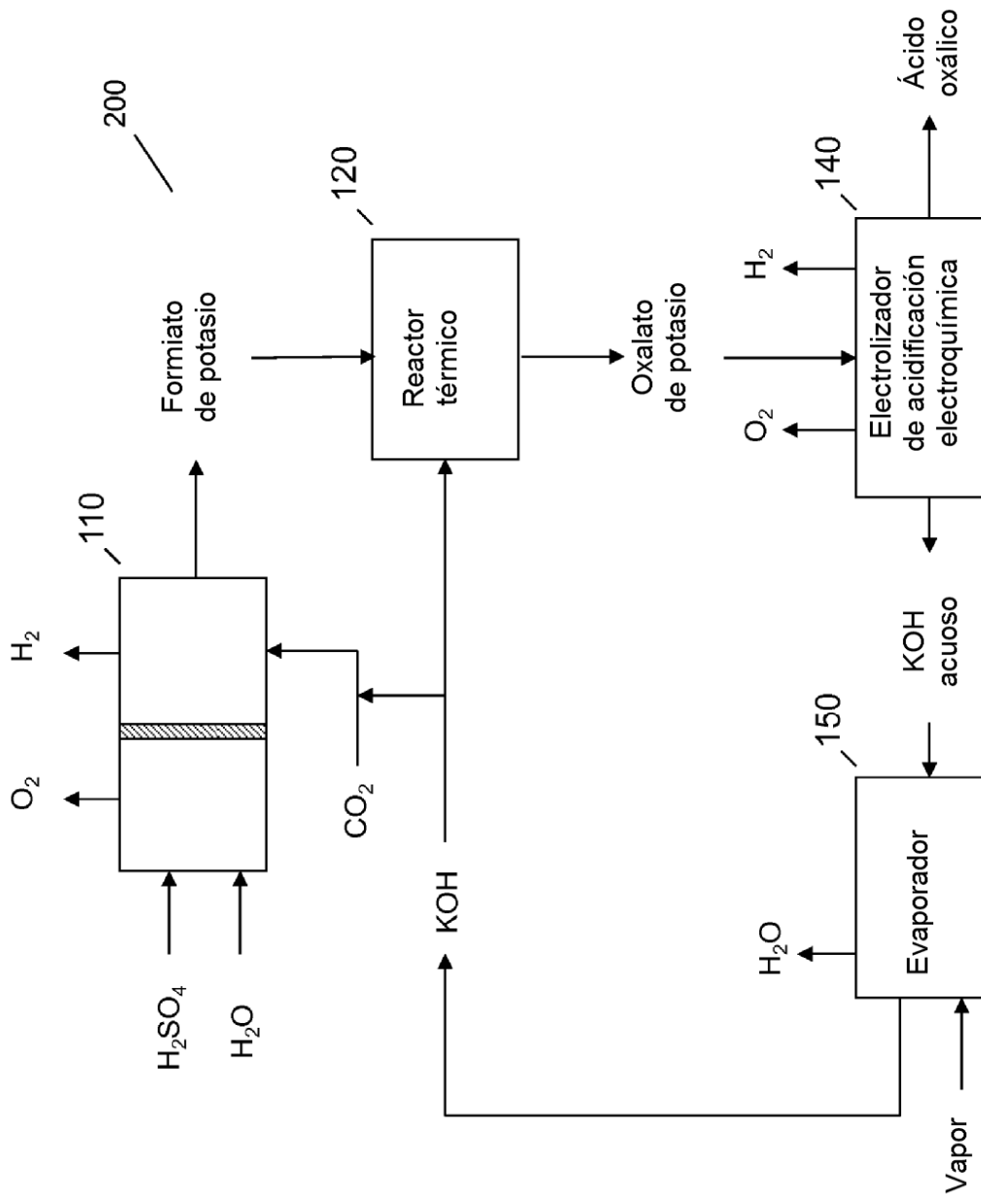


Fig. 2A



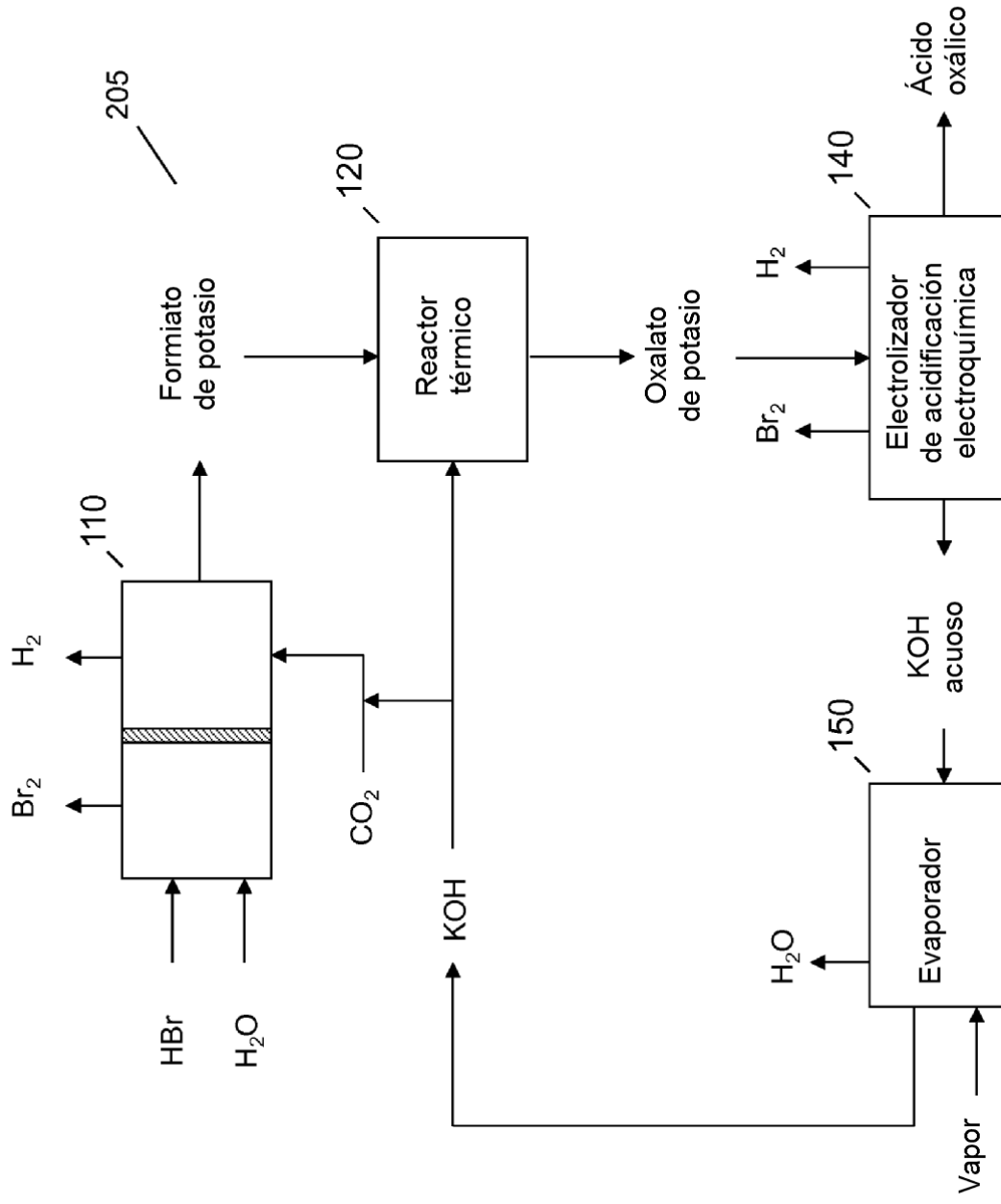


Fig. 2B

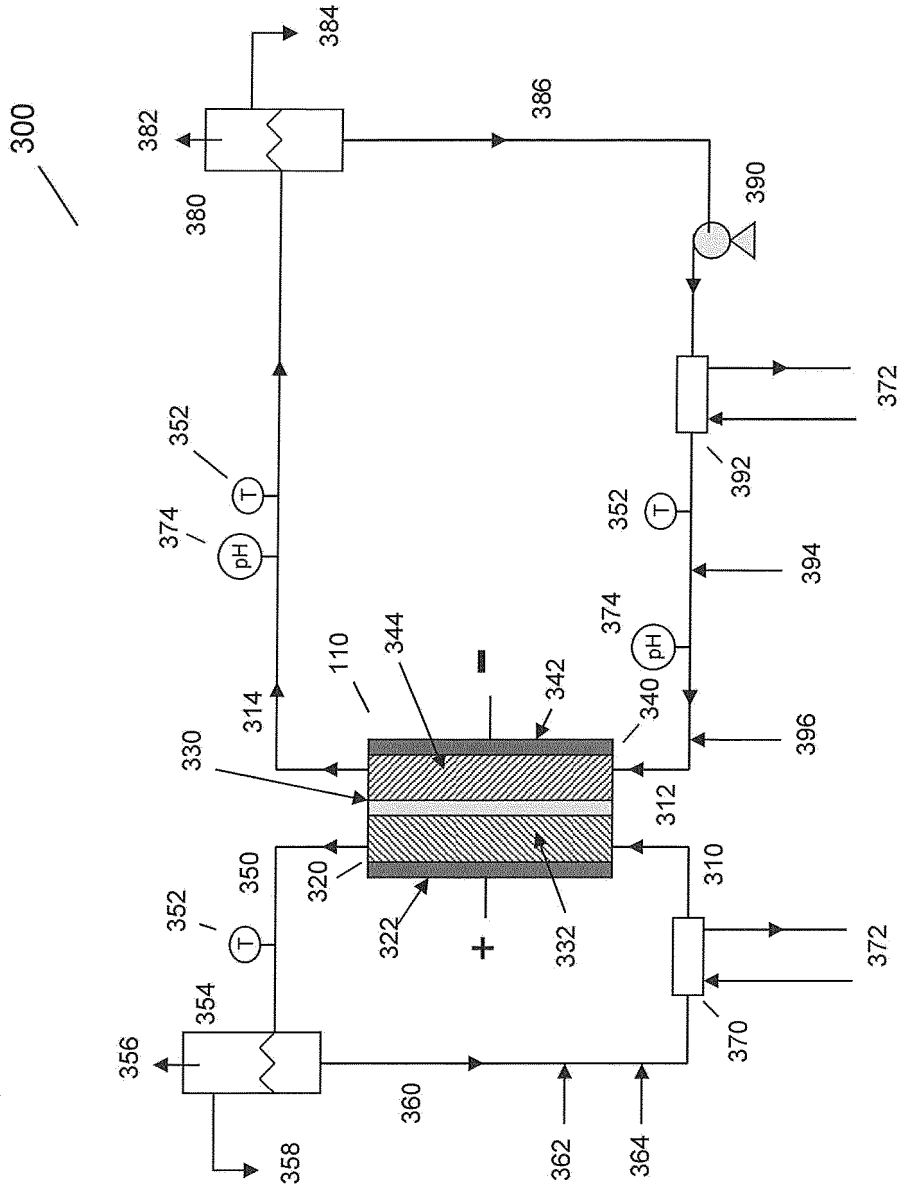


Fig. 3

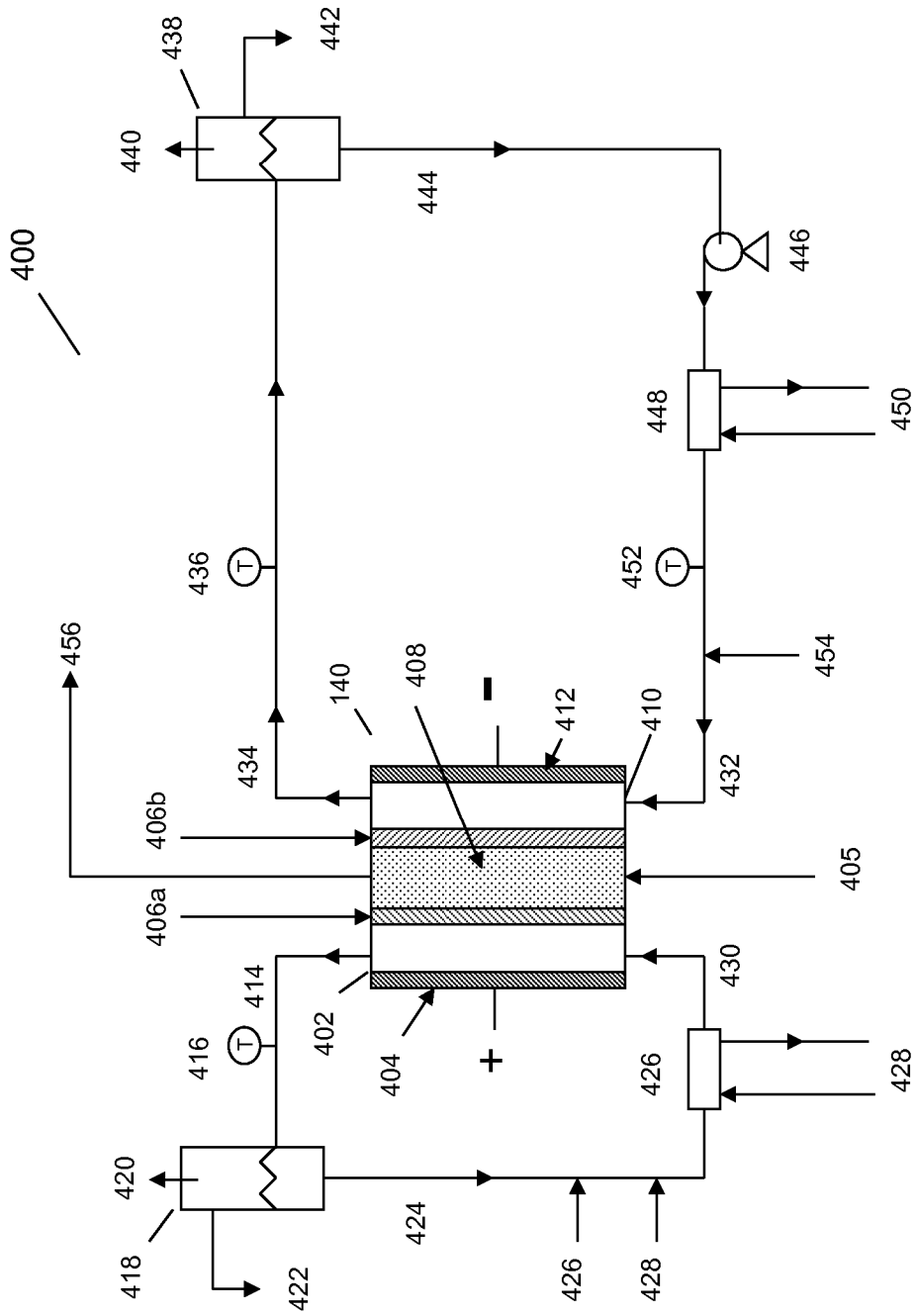


Fig. 4