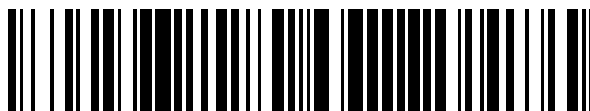


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 927**

51 Int. Cl.:

C07C 51/23 (2006.01)

C07C 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2016 PCT/EP2016/051348**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16120169**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2016 E 16701460 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3250544**

54 Título: **Procedimiento para la generación catalítica de ácido fórmico con una presión parcial de oxígeno inferior a 1 bar y regeneración del catalizador usado a este respecto**

30 Prioridad:

26.01.2015 EP 15152518

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

12.03.2020

73 Titular/es:

**OXFA GMBH (100.0%)
Alte Ziegelei
96110 Schesslitz, DE**

72 Inventor/es:

JBACH, HERMANN WOLF

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 747 927 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 generación catalítica de ácido fórmico con una presión parcial de oxígeno inferior a 1 bar y regeneración del catalizador usado a este respecto

5 La invención se refiere a un procedimiento para la generación catalítica de ácido fórmico y regeneración del catalizador usado a este respecto. Un procedimiento de este tipo se conoce por el documento EP 2 473 467 B1. A este respecto se lleva a contacto un ion polioxometalato que sirve como catalizador de fórmula general $[\text{PMo}_x\text{V}_y\text{O}_{40}]^{5-}$ a una temperatura por encima de 70 °C y por debajo de 120 °C con un alfa-hidroxialdehído, un ácido alfa-hidroxicarboxílico, un hidrato de carbono o un glicósido en una solución líquida en un recipiente, siendo $6 < x < 11$ y $1 < y < 6$ y $x + y = 12$, siendo x e y en cada caso un número entero. El catalizador reducido a este respecto se transfiere mediante oxidación de nuevo a su estado de partida.

15 De acuerdo con el documento EP 2 473 467 B1 es ventajoso cuando la puesta en contacto se realiza con una presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar. Cuanto más alta sea la presión parcial de oxígeno, más rápidamente se realiza la oxidación del catalizador reducido en el procedimiento. Se ha mostrado ahora sin embargo que los recipientes a presión de acero usados para la realización del procedimiento se corroen fuertemente durante la realización del procedimiento. Para evitar esto, pueden usarse aleaciones de níquel-cromo-molibdeno altamente estables frente a la corrosión, sin embargo proporcionalmente caras, tal como por ejemplo la denominada "Hastelloy C" de la empresa Haynes International, Inc., Kokomo, EE.UU.. Cuando el recipiente se fabrica a partir de una aleación de este tipo, debido a ello se vuelve la realización del procedimiento proporcionalmente cara. Por tanto, el objetivo de la presente invención es indicar una posibilidad más económica para la realización del procedimiento.

25 El objetivo se soluciona mediante las características de la reivindicación 1. Configuraciones convenientes resultan de las características de las reivindicaciones 2 a 12.

30 Se describe un procedimiento para la generación catalítica de ácido fórmico con una presión parcial de oxígeno inferior a 1 bar y la regeneración del catalizador usado a este respecto. en el que se lleva a contacto un ion polioxometalato que sirve como catalizador de fórmula general $[\text{PMo}_x\text{V}_y\text{O}_{40}]^{n-}$ a una temperatura por encima de 70 °C y por debajo de 120 °C con un alfa-hidroxialdehído, un ácido alfa-hidroxicarboxílico, un hidrato de carbono, un glicósido o un polímero que contiene una cadena de carbono con al menos un grupo OH unido a la cadena de carbono de manera repetida como sustituyente y/o con un átomo de O, N o S contenido en la cadena de carbono de manera repetida en una solución líquida en un recipiente, siendo $6 \leq x \leq 11$ y $1 \leq y \leq 6$ y $3 < n < 10$ y $x + y = 12$, siendo n, x e y en cada caso un número entero. En una configuración del procedimiento es $n = 3 + y$. La carga puede adoptar también otros valores de 4 a 9, dependiendo de las condiciones en la mezcla de reacción, tal como por ejemplo el valor de pH-Wert.

40 El catalizador reducido durante la reacción para la formación del ácido fórmico se transfiere mediante oxidación de nuevo a su estado de partida. En el sentido de la invención se entiende por un catalizador por tanto también una sustancia que se modifica durante el procedimiento mediante reducción y se transfiere mediante oxidación de nuevo a su estado de partida. La puesta en contacto en el recipiente se realiza con una presión parcial de oxígeno inferior a 1 bar. Para la oxidación del catalizador se desvía una parte de la solución líquida del recipiente, se solicita con oxígeno o una mezcla de gases que contiene oxígeno con una presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar, en particular de 5 a 500 bar, en particular de 10 a 500 bar, y a continuación se alimenta de nuevo al resto de la solución líquida. A este respecto se mantiene la presión parcial de oxígeno en el recipiente siempre por debajo de 1 bar. Para ello se reduce la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar que solicita a la parte de la solución líquida hasta un valor inferior a 5 bar, en particular inferior a 1 bar, antes de que se alimente la parte de la solución líquida de nuevo al resto de la solución líquida.

50 Es posible que la parte de la solución líquida que se encuentra bajo una presión parcial de oxígeno inferior a 5 bar, en particular inferior a 1 bar, se alimente de nuevo al resto de la solución líquida con una presión que se encuentra por encima de la presión bajo la que se encuentra el resto de la solución líquida. A este respecto se desgasifica la parte de la solución líquida alimentada debido a la presión más baja, con la que se ha solicitado el resto de la solución líquida. Para impedir que se produzca un aumento de la presión hasta 1 bar o más, debe poder escaparse el gas que sale del líquido en cantidad suficiente del recipiente. La alimentación de la parte de la solución líquida que se encuentra bajo una presión más alta con respecto al resto de la solución líquida, con esta presión con respecto al resto de la solución líquida puede configurarse debido a la diferencia de presión entre la parte y el resto de la solución líquida también como un flujo de entrada de la parte en el resto de la solución líquida y puede aprovecharse para un mezclado de la solución líquida. El flujo de entrada puede realizarse a través de boquillas configuradas de manera correspondiente, en particular que puede variar en la dirección de flujo y/o en su diámetro de salida. Mediante modificación del diámetro de salida puede modificarse la velocidad de flujo de salida de la parte de la solución líquida de la boquilla.

65 En el caso de la mezcla de gases que contienen oxígeno puede tratarse por ejemplo de aire. La mezcla de gases puede contener más del 10 % en volumen de oxígeno. La sollicitación con el oxígeno o la mezcla de gases puede realizarse por ejemplo mediante introducción por soplado del oxígeno o de la mezcla de gases en la parte de la

solución líquida.

La solución puede comprender un disolvente. La presencia de un disolvente no es necesaria cuando el alfa-hidroxialdehído, el ácido alfa-hidroxicarboxílico, el hidrato de carbono, el glicósido o el polímero se encuentran ya en forma líquida. Por un alfa-hidroxialdehído se entiende cualquier molécula en la que está unido un grupo OH directamente a un átomo de C, estando unido al átomo de C también directamente el átomo de C de un grupo aldehído. Por un ácido alfa-hidroxicarboxílico se entiende cualquier molécula en la que está unido un grupo OH directamente a un átomo de C, estando unido al átomo de C también directamente el átomo de C de un grupo carboxi. Por un alfa-hidroxialdehído y por un ácido alfa-hidroxicarboxílico puede entenderse también cualquier sustancia que contiene un alfa-hidroxialdehído o un ácido alfa-hidroxicarboxílico.

Los inventores de la presente invención han reconocido que la corrosión de un recipiente de acero usado para la realización del procedimiento conocido por el documento EP 2 473 467 B1 se favorece fuertemente mediante la interacción de la presión parcial de oxígeno elevada y la temperatura por encima de 70 °C y por debajo de 120 °C. Además han reconocido que para la oxidación eficaz del catalizador reducido no es necesario que la solicitud con oxígeno o una mezcla de gases que contiene oxígeno se realice con una presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar a una temperatura por encima de 70 °C y por debajo de 120 °C.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite enfriar la parte de la solución líquida y entonces exponerla a la presión parcial de oxígeno elevada, de modo que mediante esto otro recipiente en contacto con la parte de la solución líquida durante la sollicitación con el oxígeno o la mezcla de gases no está sujeto a ninguna corrosión muy elevada. Como alternativa puede prescindirse también del enfriamiento y sólo puede usarse otro recipiente proporcionalmente pequeño para la sollicitación con el oxígeno o la mezcla de gases. Los costes proporcionalmente altos para un material altamente estable frente a la corrosión no tienen tanta importancia para el otro recipiente proporcionalmente pequeño como en el caso de una facilitación del recipiente proporcionalmente grande, en el que se realiza la reacción catalítica con el alfa-hidroxialdehído, el ácido alfa-hidroxicarboxílico, el hidrato de carbono o el glicósido, constituido por un material de este tipo altamente estable frente a la corrosión. El recipiente en el que se realiza la reacción catalítica puede fabricarse a partir de un material muy favorable. Puede estar incluso abierto hacia arriba, ya que puede realizarse la reacción catalítica también con presión atmosférica. No es necesaria una estabilidad frente a la presión del recipiente.

Para la retención de sólidos distribuidos en el líquido puede estar previsto un filtro durante el desvío de la parte de la solución líquida del recipiente. Un filtro de este tipo puede impedir que los sólidos lleguen a la parte del dispositivo posterior en dirección de flujo para la realización del procedimiento y allí se añadan por ejemplo a válvulas u otras partes del dispositivo o incluso alteren su funcionamiento

En una configuración del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra el alfa-hidroxialdehído, el ácido alfa-hidroxicarboxílico, el hidrato de carbono, el glicósido o el polímero en la solución líquida en forma de sólidos distribuidos en ésta. Los sólidos pueden encontrarse finamente distribuidos o distribuidos de manera gruesa en la solución líquida.

En el caso del polímero puede tratarse de un poliéster, una poliamina o una poliamida, en particular poli(adipamida de hexametileno) (Nylon). El polímero puede ser un polímero sin plastificante. Los plastificantes pueden influir negativamente en la actividad del catalizador.

Los alfa-hidroxialdehídos, ácidos alfa-hidroxicarboxílicos, hidratos de carbono y glicósidos se producen en un gran número de materias primas renovables, tal como por ejemplo almidón, celulosa o hemicelulosa. Almidón, celulosa y hemicelulosa se producen en grandes cantidades como producto de plantas de cultivo o en la preparación de la madera industrial, por ejemplo para la fabricación de papel.

En el caso del alfa-hidroxialdehído, del ácido alfa-hidroxicarboxílico, del hidrato de carbono o del glicósido puede tratarse de un monosacárido, en particular de una aldosa, disacárido, oligosacárido o polisacárido, almidón, celulosa, hemicelulosa, glucosa, sacarosa, xilosa, celobiosa, xilano, un hetero-oligosacárido, un heteropolisacárido, ácido glicólico o ácido láctico o un material residual que contiene el alfa-hidroxialdehído, el ácido alfa-hidroxicarboxílico, el hidrato de carbono o el glicósido o materia prima, en particular renovable, en particular no tratada. No tratada significa a este respecto que la materia prima no se ha disgregado químicamente de manera previa. En el caso de la materia residual o la materia prima renovable puede tratarse de una planta, un hongo o bacterias o partes constituyentes de plantas, hongos o bacterias, madera, en particular en forma de harina de madera o virutas de madera, papel, en particular papel usado, algas, cianobacterias o ensilaje. El alfa-hidroxialdehído, el ácido alfa-hidroxicarboxílico, el hidrato de carbono o el glicósido puede comprender también una mezcla de al menos dos de las sustancias mencionadas o puede producirse a partir de al menos una de las sustancias mencionadas o la mezcla, tal como es esto el caso por ejemplo en lignito o turba.

Muchas de las materias primas mencionadas se producen como productos secundarios, por ejemplo en la fabricación de papel o procesamiento de madera. Éstas se encuentran a disposición con ello como materia de partida favorable para el procedimiento de acuerdo con la invención. El procedimiento de acuerdo con la invención

puede realizarse debido a ello de manera muy económica. A esto contribuye también la oxidación del catalizador reducido durante la reacción catalizada (= reoxidación), que permite un uso muy largo del catalizador.

5 La puesta en contacto en el recipiente puede realizarse con presión atmosférica, manteniéndose la presión de gas en el recipiente siempre con presión atmosférica. Debido a ello puede facilitarse el recipiente de manera muy económica, ya que éste no debe resistir ninguna presión elevada. A este respecto puede tratarse por ejemplo de un recipiente de plástico, que resiste la temperatura por encima de 70 °C y por debajo de 120 °C. Los problemas de corrosión mencionados anteriormente no se producen en el caso de un recipiente de plástico de este tipo. Por presión atmosférica se entiende a este respecto aquella presión del aire que impera en cada caso durante la
10 realización del procedimiento en el entorno del recipiente fuera de un edificio a la misma altura sobre el nivel del mar a la que se realiza el procedimiento.

En el recipiente puede hacerse reaccionar la solución con una presión parcial de oxígeno inferior a 1 bar, en particular con presión atmosférica, durante horas, días o incluso semanas. No es necesario limitar temporalmente el
15 tiempo de contacto con el recipiente para evitar una corrosión del recipiente.

Para mantener la presión de gas en el recipiente siempre con presión atmosférica puede presentar el recipiente una abertura que conduce hacia fuera, por ejemplo estando abierto sencillamente hacia arriba. Para impedir que en un recipiente de este tipo se escape también ácido fórmico producido en forma de vapor por esta abertura, puede
20 presentar el recipiente en la abertura un dispositivo de condensación, en el que puede condensar el vapor de ácido fórmico producido, de modo que un condensado producido debido a ello pueda fluir de vuelta o pueda gotearse de vuelta en el recipiente.

La oxidación del catalizador en la parte de la solución líquida puede realizarse dentro de algunos minutos o incluso
25 segundos. Por ejemplo es posible solicitar la parte de la solución líquida durante como máximo 10 minutos, en particular durante como máximo 5 minutos, en particular durante como máximo 2 minutos, en particular durante como máximo 1 minuto, en particular durante como máximo 40 segundos, en particular durante como máximo 30 segundos, en particular durante como máximo 20 segundos, en particular durante como máximo 10 segundos, en particular durante como máximo 5 segundos, con el oxígeno o la mezcla de gases con una presión parcial de
30 oxígeno de 1 a 500 bar.

La parte de la solución líquida puede desviarse de manera continua o en intervalos, en particular regulares, del recipiente, puede oxidarse con una presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar y a continuación puede alimentarse de nuevo al resto de la solución líquida de manera continua o en intervalos, en particular regulares. También la oxidación puede realizarse de manera continua o en intervalos, en particular regulares. Esto permite facilitar el catalizador contenido en el recipiente durante todo el procedimiento en cantidad suficiente en forma oxidada y con ellos adecuada para la reacción del alfa-hidroxialdehído, del ácido alfa-hidroxicarboxílico, del hidrato de carbono, del glicósido o del polímero, sin que para ello deba usarse una cantidad demasiado grande del catalizador proporcionalmente caro. Para la realización de la oxidación en intervalos es posible por ejemplo introducir la parte de
35 la solución líquida en otro recipiente, introducir por soplado allí el oxígeno o la mezcla de gases en la parte de la solución líquida y solicitar la parte de la solución líquida entonces, por ejemplo por medio de una prensa hidráulica, con una presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar durante hasta 5 minutos. A continuación puede desviarse la parte de la solución líquida tras la descompresión del otro recipiente y puede alimentarse de nuevo al resto de la solución líquida.
40

También todo el procedimiento puede realizarse de manera continua o en intervalos, en particular regulares. Para ello puede desviarse por ejemplo de manera continua o en intervalos, en particular regulares, otra parte de la solución líquida del recipiente, puede separarse ácido fórmico contenido en la misma, por ejemplo en forma de un formiato, y puede alimentarse la parte que queda de la solución líquida de nuevo al resto de la solución líquida. Un procedimiento adecuado para ello se ha descrito por ejemplo en la solicitud de patente internacional PCT/EP2014/074930 hasta ahora no publicada.
45

En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención se enfría la parte de la solución líquida antes de la solicitud con el oxígeno o la mezcla de gases y se expone a la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar a una temperatura de como máximo 95 °C, en particular como máximo 85 °C, en particular como máximo 75 °C, en particular como máximo 65 °C, en particular como máximo 55 °C, en particular como máximo 45 °C, en particular como máximo 35 °C, en particular como máximo 25 °C. Cuanto más se enfría la parte de la solución líquida y cuanto más baja sea la temperatura a la que la parte de la solución líquida se expone a la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar, más bajos son los requerimientos en el material del otro recipiente, en el que se realiza la solicitud con el oxígeno o la mezcla de gases, con respecto a su estabilidad frente a la corrosión. El enfriamiento puede realizarse por medio de un intercambiador de calor, que permite alimentar el calor retirado de la parte de la solución líquida a la parte de la solución líquida, antes de que ésta se alimente de nuevo al resto de la solución líquida. Esto puede realizarse por ejemplo con ayuda de una bomba de calor.
50

La parte de la solución líquida puede transportarse por medio de al menos una bomba, en particular una bomba de materias consistentes. El transporte puede realizarse antes y/o tras la solicitud con la presión parcial de oxígeno
55

de 1 a 500 bar. Una bomba de materias consistentes permite transportar la parte de la solución líquida, sin que deban separarse por filtración los sólidos distribuidos en la solución líquida.

5 La parte de la solución líquida se expone a la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar en otro recipiente. El otro recipiente puede estar configurado para ello de manera proporcionalmente pequeña. Para expone la parte de la solución líquida a la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar es adecuado por ejemplo un procedimiento conocido por el documento EP 0090128 A1 para la gasificación de líquido. Otra posibilidad de la gasificación consiste por ejemplo en dejar fluir la parte de la solución líquida por una superficie proporcionalmente grande que va a humectarse por la solución y a este respecto exponerla al oxígeno o a la mezcla de gases que contiene oxígeno con la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar. El oxígeno o la mezcla de gases que contiene oxígeno pueden fluir a este respecto en contracorriente con respecto a la solución.

15 La presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar que solicita a la parte de la solución líquida puede reducirse hasta por debajo de 1 bar, en particular hasta la presión parcial de oxígeno existente con la presión atmosférica, antes de que se alimente la parte de la solución líquida de nuevo al resto de la solución líquida.

20 En una configuración del procedimiento (no parte de la invención) se alimenta el oxígeno o la mezcla de gases a la parte de la solución líquida, el otro recipiente es una carcasa de un compactador helicoidal y se establece la presión parcial de oxígeno debido a que se compacta la parte de la solución líquida junto con el oxígeno o la mezcla de gases por medio del compactador helicoidal. El oxígeno o la mezcla de gases pueden estar contenidos a este respecto en la parte de la solución líquida en forma de burbujas de gas. En el caso de un compactador helicoidal se trata de un dispositivo, en el que por ejemplo una hélice transportadora giratoria en una carcasa presiona la solución líquida contra una salida limitada en el paso y debido a ello ejerce una presión sobre la solución. En lugar de una hélice transportadora pueden estar previstas también dos hélices transportadoras que engranan una en otra en una carcasa. El compactador helicoidal puede cumplir a este respecto también la función de la bomba o de la bomba de materias consistentes. En una configuración puede estar dotado el compactador helicoidal adicionalmente de un dispositivo de trituración – de manera similar a una picadora. Como dispositivo de trituración puede estar previsto por ejemplo un cuchillo giratorio directamente detrás de la salida, que tritura los sólidos eventualmente contenidos en la parte de la solución líquida, cuando éstos salen de la salida. Debido a ello es posible al mismo tiempo una trituración y una disgregación de los sólidos distribuidos en la solución. El compactador helicoidal puede estar fabricado de un material altamente estable frente a la corrosión, tal como por ejemplo la aleación “Hastelloy C” mencionada anteriormente.

35 De acuerdo con la invención es el otro recipiente una carcasa de una mezcladora estática, alimentándose el oxígeno o la mezcla de gases a la parte de la solución líquida, conduciéndose la parte de la solución líquida junto con el oxígeno o la mezcla de gases bajo la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar por la mezcladora estática o al menos por una parte de la mezcladora estática.

40 Para el establecimiento de la presión parcial de oxígeno existen a este respecto distintas posibilidades. Por ejemplo puede establecerse la presión parcial de oxígeno debido a que el oxígeno o la mezcla de gases se alimenta a la parte de la solución líquida y se presiona la parte de la solución líquida entonces junto con el oxígeno o la mezcla de gases por medio de otra bomba o la bomba y se compacta. El oxígeno o la mezcla de gases pueden estar contenidos a este respecto en la parte de la solución líquida en forma de burbujas de gas.

45 Es también posible poner el oxígeno o la mezcla de gases, por medio de otra bomba, bajo una presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar y alimentarlos a la parte de la solución líquida, manteniéndose la presión parcial de oxígeno en la parte de la solución líquida o reduciéndose sólo en tanto que ésta se encuentre todavía en de 1 a 500 bar. La contrapresión necesaria para el mantenimiento de la presión parcial de oxígeno en la parte de la solución líquida puede generarse por medio de la bomba o de una bomba adicional. Para alimentar el oxígeno o la mezcla de gases puede introducirse por soplado el oxígeno o la mezcla de gases mediante una o varias boquillas en el flujo de líquido de la parte de la solución líquida. La boquilla o las boquillas pueden estar dispuestas a este respecto en dirección de flujo tras la bomba o la bomba adicional para la generación de la contrapresión y antes de la mezcladora estática y/o la carcasa de la mezcladora estática. El oxígeno o la mezcla de gases pueden estar contenidos a este respecto en la parte de la solución líquida en forma de burbujas de gas.

55 Una velocidad de flujo adecuada, con la que se conduce la parte de la solución líquida por la mezcladora estática, depende a este respecto de la estructura de la mezcladora estática. Ésta puede seleccionarse de modo que en la mezcladora estática se produzca un mezclado intensivo de la parte de la solución líquida con el oxígeno o la mezcla de gases. Habitualmente se indica una velocidad de flujo adecuada para ello por parte del fabricante de la mezcladora estática. La mezcladora estática puede estar fabricada de un material altamente estable frente a la corrosión, tal como por ejemplo la aleación “Hastelloy C” mencionada anteriormente.

65 Durante o tras la reducción de la presión parcial de oxígeno que solicita a la parte de la solución líquida o después de que se haya alimentado la parte de la solución líquida de nuevo al resto de la solución líquida puede dejarse escapar o puede descargarse gas, que se desgasificó de la parte de la solución líquida o de la solución líquida, de un dispositivo adecuado para la realización del procedimiento. Cuando la parte de la solución líquida se alimenta al

resto de la solución líquida en el recipiente, puede escaparse a la atmósfera el gas desgasificado, cuando el recipiente está abierto para ello hacia la atmósfera o está cerrado con una válvula de sobrepresión, que impide un aumento de la presión hasta 1 bar y más.

5 A continuación se explica en detalle la invención por medio de un ejemplo de realización.

Muestran
la figura 1 una representación esquemática de un dispositivo adecuado para la realización del procedimiento (no parte de la invención) y

10 la figura 2 una representación esquemática de un dispositivo alternativo adecuado para la realización del procedimiento.

La figura 1 muestra un recipiente 10 con solución líquida 12 contenida en el mismo. La solución líquida 12 contiene el catalizador y un alfa-hidroxialdehído, un ácido alfa-hidroxicarboxílico, un hidrato de carbono, un glicósido o un polímero que contiene una cadena de carbono con al menos un grupo OH unido a la cadena de carbono de manera repetida como sustituyente y/o con un átomo de O, N o S contenido en la cadena de carbono de manera repetida. La solución líquida está calentada hasta una temperatura por encima de 70 °C y por debajo de 120 °C. En el recipiente 10 está prevista una descarga 16 con un filtro 14 conectado delante de ésta para la desviación de una parte de la solución líquida 12. Mediante la descarga 16 llega la parte de la solución líquida 12 a la carcasa 18 del compactador helicoidal. En éste, la hélice compactadora 20 accionada por el accionamiento 22 a través del eje de accionamiento 23 compacta la parte de la solución líquida 12 introducida en la carcasa 18 del compactador helicoidal con el aire 25 introducido en éste a través de boquillas 24 de alimentación de aire. La parte de la solución líquida 12 se presiona a este respecto contra la máscara perforada 26. A este respecto se establece en el compactador helicoidal una presión parcial de oxígeno claramente por encima de 1 bar. La presión depende de la resistencia que opone la máscara perforada 26 a la parte de la solución líquida 12 y de la concepción del compactador helicoidal, en particular del aumento de las hélices compactadoras 20 y del número de revoluciones con el que se hace girar la hélice compactadora 20 mediante el accionamiento 22. Detrás de la máscara perforada 26 se acumula la parte de la solución líquida 12 con presión parcial de oxígeno reducida, pudiéndose escapar gas 29 desgasificado mediante las boquillas de desgasificación 28. La parte de la solución líquida 12 llega entonces mediante la alimentación 30 de nuevo al resto de la solución líquida 12 en el recipiente 10. Para ello puede transportarse la parte de la solución líquida 12 por medio de una bomba, no representada en este caso, por la alimentación 30.

La figura 2 muestra un recipiente 10 con solución líquida 12 contenida en el mismo. La solución líquida 12 contiene el catalizador y un alfa-hidroxialdehído, un ácido alfa-hidroxicarboxílico, un hidrato de carbono, un glicósido o un polímero que contiene una cadena de carbono con al menos un grupo OH unido a la cadena de carbono de manera repetida como sustituyente y/o con un átomo de O, N o S contenido en la cadena de carbono de manera repetida. La solución líquida está calentada hasta una temperatura por encima de 70 °C y por debajo de 120 °C. En el recipiente 10 está prevista una descarga 16 con un filtro 14 conectado delante de ésta para la desviación de una parte de la solución líquida 12. Mediante la descarga 16 llega la parte de la solución líquida 12 a la bomba 31 y desde allí a través del conducto de unión 32 con presión elevada a la mezcladora estática 34. A través de boquillas 24 de alimentación de aire en la carcasa 33 de la mezcladora estática 34 se introduce aire 25 con una presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar en la mezcladora estática 34 y allí se mezcla con la parte de la solución líquida al atravesar la mezcladora estática 34. Mediante la bomba 31 se mantiene a este respecto en la mezcladora estática 34 una presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar. La parte de la solución líquida 12 se presiona a este respecto contra la máscara perforada 26. La presión parcial de oxígeno en la mezcladora estática 34 depende de la presión establecida por la bomba 31 y de la resistencia que opone la máscara perforada 26 a la parte de la solución líquida 12. Detrás de la máscara perforada 26 se acumula la parte de la solución líquida 12 con presión parcial de oxígeno reducida, pudiéndose escapar gas 29 desgasificado mediante las boquillas de desgasificación 28. La parte de la solución líquida 12 llega entonces mediante la alimentación 30 de nuevo al resto de la solución líquida 12 en el recipiente 10. Para ello puede transportarse la parte de la solución por medio de una bomba, no representada en este caso, por la alimentación 30.

Lista de números de referencia

55	10	recipiente
	12	solución líquida
	14	filtro
	16	descarga
	18	carcasa de un compactador helicoidal
60	20	hélice compactadora
	22	accionamiento
	23	árbol de accionamiento
	24	boquillas de alimentación de aire
	25	aire
65	26	máscara perforada
	28	boquillas de desgasificación

	29	gas
	30	alimentación
	31	bomba
	32	conducto de unión
5	33	carcasa de una mezcladora estática
	34	mezcladora estática

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la generación catalítica de ácido fórmico con una presión parcial de oxígeno inferior a 1 bar y regeneración del catalizador usado a este respecto, en el que se lleva a contacto un ion polioxometalato que sirve como catalizador de fórmula general $[PMo_xV_yO_{40}]^{n-}$ a una temperatura por encima de 70 °C y por debajo de 120 °C con un alfa-hidroxialdehído, un ácido alfa-hidroxicarboxílico, un hidrato de carbono, un glicósido o un polímero que contiene una cadena de carbono con al menos un grupo OH unido a la cadena de carbono de manera repetida como sustituyente y/o un átomo de O, N o S unido a la cadena de carbono de manera repetida en una solución líquida (12) en un recipiente (10), siendo $6 \leq x \leq 11$ y $1 \leq y \leq 6$ y $3 < n < 10$ y $x + y = 12$, siendo n, x e y en cada caso un número entero, en el que se transfiere el catalizador reducido a este respecto mediante oxidación de nuevo a su estado de partida, en el que la puesta en contacto en el recipiente (10) se realiza con una presión parcial de oxígeno inferior a 1 bar, en el que para la oxidación del catalizador se desvía una parte de la solución líquida (12) del recipiente (10), se solicita con oxígeno o una mezcla de gases que contiene oxígeno con una presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar y a continuación se alimenta de nuevo al resto de la solución líquida (12), en el que la presión parcial de oxígeno en el recipiente se mantiene siempre inferior a 1 bar, en el que la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar, que solicita a la parte de la solución líquida (12), se reduce hasta por debajo de 5 bar, antes de que la parte de la solución líquida (12) se alimente de nuevo al resto de la solución líquida (12), en el que la parte de la solución líquida (12) se expone a la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar en otro recipiente, en el que el otro recipiente es una carcasa (18) de una mezcladora estática, en el que el oxígeno o la mezcla de gases se alimenta a la parte de la solución líquida (12), en el que la parte de la solución líquida (12) junto con el oxígeno o la mezcla de gases se conduce bajo la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar por la mezcladora estática o al menos por una parte de la mezcladora estática.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alfa-hidroxialdehído, el ácido alfa-hidroxicarboxílico, el hidrato de carbono, el glicósido o el polímero en la solución líquida (12) se encuentran en forma de sólidos distribuidos en ésta.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero es un poliéster, una poliamina o una poliamida, en particular poli(adipamida de hexametileno).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la puesta en contacto en el recipiente (10) se realiza con presión atmosférica, manteniéndose la presión de gas en el recipiente siempre con presión atmosférica.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la parte de la solución líquida (12) se desvía de manera continua del recipiente (10), se oxida con una presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar y a continuación se alimenta de nuevo al resto de la solución líquida (12) de manera continua.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la oxidación se realiza de manera continua.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la parte de la solución líquida (12) se enfría antes de la sollicitación con el oxígeno o la mezcla de gases y se expone a la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar a una temperatura de como máximo 95 °C, como máximo 85 °C, como máximo 75 °C, como máximo 65 °C, como máximo 55 °C, como máximo 45 °C, como máximo 35 °C o como máximo 25 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la parte de la solución líquida (12) se transporta por medio de al menos una bomba o bomba de materias consistentes.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión parcial de oxígeno de 1 a 500 bar que solicita a la parte de la solución líquida (12) se reduce hasta por debajo de 1 bar o hasta la presión parcial de oxígeno existente con presión atmosférica, antes de que la parte de la solución líquida (12) se alimente de nuevo al resto de la solución líquida (12).
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que durante o tras la reducción de la presión parcial de oxígeno que solicita a la parte de la solución líquida (12) o después de que se haya alimentado la parte de la solución líquida (12) de nuevo al resto de la solución líquida (12) se deja escapar o se descarga gas (29), que se desgasifica de la parte de la solución líquida (12) o de la solución líquida (12), de un dispositivo adecuado para la realización del procedimiento.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero es un polímero sin plastificante.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que $n = 3 + y$.

Fig. 1

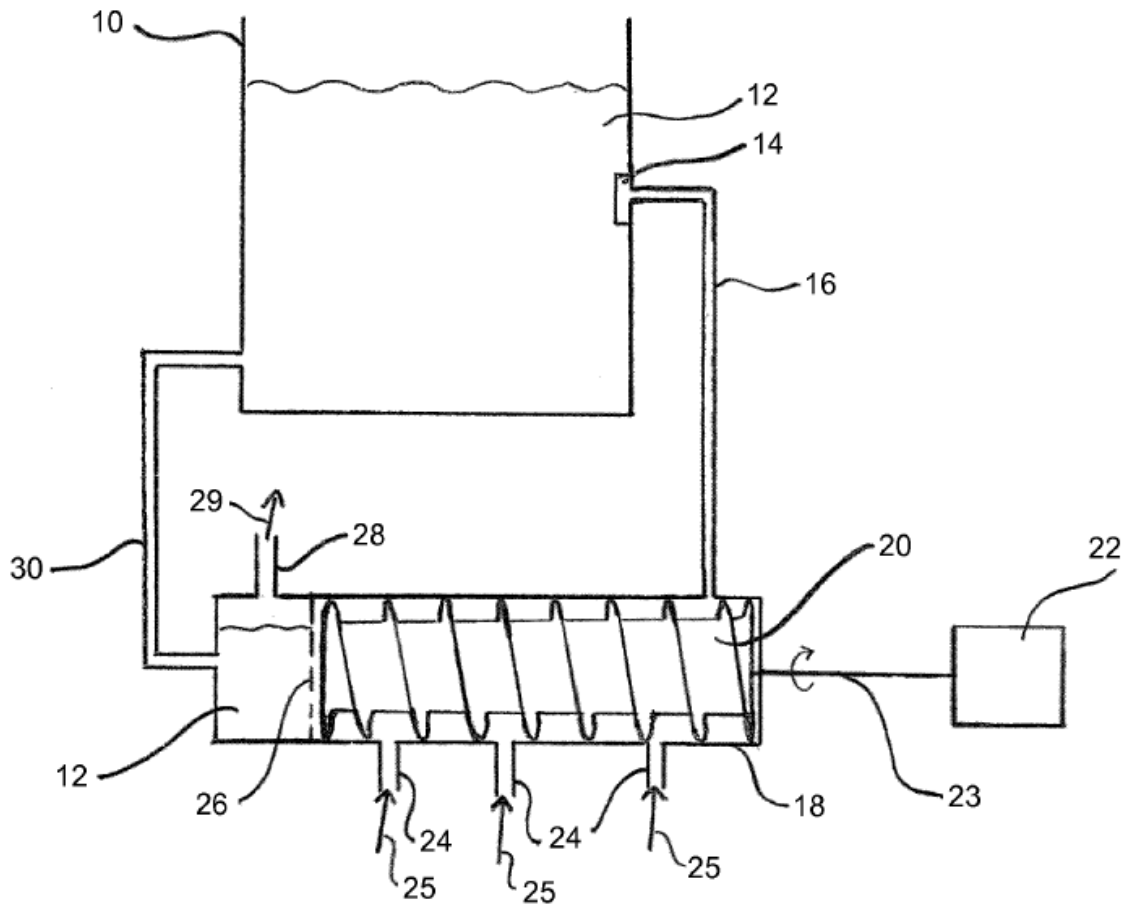


Fig. 2

