

①9



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①1 Número de publicación: **2 332 080**

②1 Número de solicitud: 200802181

⑤1 Int. Cl.:

**C07C 55/06** (2006.01)

**C07C 51/27** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **22.07.2008**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2010**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**25.01.2010**

⑦1 Solicitante/s: **LABORATORIO JAER, S.A.**  
**c/ Barcelona, 411**  
**08620 San Vicens dels Horts, Barcelona, ES**

⑦2 Inventor/es: **Ochoa Gómez, José Ramón;**  
**Martí Sanromà, Gabriel;**  
**Gómez Jiménez de Aberasturi, Olga;**  
**Ramírez López, Camilo Augusto y**  
**Torrecilla Soria, Jesús**

⑦4 Agente: **Arias Sanz, Juan**

⑤4 Título: **Procedimiento para obtener ácido oxálico a partir de glicerol.**

⑤7 Resumen:

Procedimiento para obtener ácido oxálico a partir de glicerol.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido oxálico mediante oxidación de glicerol con ácido nítrico. Adicionalmente y de manera opcional, el procedimiento puede incluir en el medio de reacción un ácido inorgánico adicional, un iniciador y/o un catalizador.

ES 2 332 080 A1

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para obtener ácido oxálico a partir de glicerol.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener ácido oxálico, un compuesto con numerosas aplicaciones tales como, por ejemplo, el control de la varroasis en el campo de la apicultura.

10 **Antecedentes de la invención**

El estado de la técnica refleja que el ácido oxálico puede obtenerse según diferentes procedimientos, tales como:

- 15 a) Calcinación de formiato de sodio o de calcio. Este procedimiento es muy engorroso pues el ácido oxálico se obtiene en forma de oxalato de sodio o de calcio. Debido a ello su aislamiento en forma libre exige la neutralización del oxalato con ácido sulfúrico y la posterior separación del ácido oxálico por cristalización en el caso de partir del formiato de sodio, o la separación previa por precipitación del sulfato de calcio y la cristalización del ácido oxálico del filtrado obtenido tras filtrar la suspensión de sulfato de calcio en el caso de partir del formiato de calcio.
- 20 b) Oxidación de hidratos de carbono, tales como los contenidos en las molasas, con ácido nítrico en presencia de pentóxido de vanadio como catalizador y de un ácido inorgánico tal como el ácido sulfúrico, tal y como, por ejemplo, se describe en las patentes GB 510057, US 2057019 y US 3536754.
- 25 c) Oxidación del etilenglicol con ácido nítrico en presencia de un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico y en presencia o no de pentóxido de vanadio, tal y como, por ejemplo, se describe en las patentes US 3531520, US 3678107 y US 3691232.
- 30 d) Oxidación de óxido de etileno con ácido nítrico, tal como en la patente US 3864393.
- e) Oxidación de propileno con ácido nítrico en presencia o no de ácido sulfúrico, tal como en la patente DE 742053, o con dióxido de nitrógeno líquido, tal como en la patente US 3081345.
- 35 f) Oxidación de etileno empleando una mezcla de ácido nítrico/ácido sulfúrico/agua en proporciones definidas.
- 40 g) Como subproducto en la obtención de ácido glioxílico por oxidación del glioxal con ácido nítrico o monóxido de nitrógeno en presencia o no de oxígeno molecular y de un ácido-inorgánico, tal como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, como, por ejemplo, se describe en las patentes US 4146731, US 5091566 y US 5138096.

En los últimos años la producción de glicerol ha aumentado espectacularmente debido a la producción de biodiesel, pues por cada tonelada de éste se producen aproximadamente 110 kg de glicerol. Como consecuencia de esta situación el precio del glicerol ha disminuido espectacularmente, convirtiéndolo en un producto químico de base a partir del cual se pueden sintetizar productos químicos que actualmente se obtienen a partir de materias primas de origen fósil.

Sin embargo, no hay ningún procedimiento descrito en la técnica anterior para obtener ácido oxálico a partir de glicerol, procedimiento que tendría la ventaja de que utilizaría una materia prima renovable, al contrario que en los procedimientos anteriormente descritos, con la excepción del que usa hidratos de carbono como materia prima, que parten de materias primas procedentes de fuentes fósiles.

**Sumario de la invención**

55 En su aspecto principal, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido oxálico mediante oxidación de glicerol con ácido nítrico.

En una realización particular de la invención, la oxidación se lleva a cabo en presencia de un ácido inorgánico adicional, preferiblemente ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o una mezcla de ambos.

60 En otra realización particular de la invención, la oxidación se lleva a cabo en presencia de un iniciador.

En otra realización particular de la invención, la oxidación se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

65 En una realización particular adicional de la invención, el ácido oxálico se aísla concentrando la masa de reacción por evaporación, enfriando a continuación el concentrado para cristalizar el ácido oxálico en forma de dihidrato y finalmente filtrando y lavando con agua fría ( $\leq 10^{\circ}\text{C}$ ) los cristales obtenidos.

Finalmente, en otra realización particular de la invención, las aguas madres obtenidas tras la filtración de los cristales de ácido oxálico dihidrato pueden opcionalmente utilizarse en un nuevo procedimiento según la invención.

### Descripción detallada de la invención

5 Tal y como se ha mencionado anteriormente, la materia prima del procedimiento de la invención es glicerol. El glicerol utilizado puede ser puro o impuro. En el contexto de la presente invención glicerol puro es el glicerol cuya pureza es mayor o igual que 98% en peso. Por otra parte, en el contexto de la presente invención glicerol impuro es el glicerol cuya pureza es menor que 98% en peso, tal como, por ejemplo, el directamente obtenido de la síntesis de biodiesel, cuya pureza está comprendida entre 80 y 85% en peso. La solicitud WO 2006/043281 y referencias citadas en la misma describen procedimientos para la producción de biodiesel.

10 La concentración de glicerol en el medio de reacción está comprendida preferiblemente entre 2 y 30% en peso, más preferiblemente entre 5 y 20% en peso.

15 En los intervalos indicados en la presente invención, como por ejemplo los intervalos de temperatura y de concentración, están incluidos los extremos.

20 En el procedimiento de la invención se utiliza ácido nítrico como agente oxidante. En el procedimiento de la invención se puede utilizar ácido nítrico de diferente riqueza, tal como por ejemplo ácido nítrico comercial al 65% en peso. La concentración de ácido nítrico en el medio de reacción está comprendida preferiblemente entre 2 y 60% en peso, aún más preferiblemente entre 5 y 30% en peso.

25 En una realización particular de la invención, la oxidación se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un ácido inorgánico adicional, preferiblemente ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o una mezcla de ambos. En el procedimiento de la invención se pueden utilizar ácidos inorgánicos adicionales de diferente riqueza, tal como por ejemplo ácido sulfúrico comercial al 96% en peso o ácido clorhídrico comercial al 37% en peso. La concentración de ácido inorgánico en el medio de reacción, si se usa, está comprendida preferiblemente entre 10 y 50% en peso, más preferiblemente entre 10 y 30% en peso.

30 En la presente invención, se entiende por catalizador una sustancia que incrementa la velocidad de la oxidación, debido a que disminuye la energía de activación de la reacción, permaneciendo inalterado al finalizar la misma. Por otra parte, en la presente invención se entiende por iniciador una sustancia que ayuda a que la oxidación comience, siendo consumido en el transcurso de la misma. El glicerol, en sí mismo, actúa como iniciador. No obstante, cuando en el texto de la presente solicitud aparezca el término iniciador, se entiende que se trata de una sustancia distinta de glicerol.

35 En otra realización particular de la invención, la oxidación se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un iniciador. Como iniciadores se pueden usar, por ejemplo, nitrito de sodio ( $\text{NaNO}_2$ ), ácido fórmico o formaldehído. La concentración de iniciador en el medio de reacción, si se usa, está comprendida preferiblemente entre 0,01 y 5% en peso. El glicerol es también un iniciador de la reacción y, por lo tanto, en una realización preferida de la invención no se usa ningún iniciador adicional.

45 En otra realización particular de la invención, la oxidación se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un catalizador. Como catalizadores pueden usarse, por ejemplo, compuestos de vanadio, tales como, pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), trióxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ), dióxido de vanadio ( $\text{VO}_2$ ) y monovanadato de vanadio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ). La concentración de catalizador en el medio de reacción, si se usa, está comprendida preferiblemente entre 0,001 y 0,1% en peso.

50 Por tanto, la oxidación de glicerol con ácido nítrico puede ser llevada a cabo en presencia de distintos productos: ácido inorgánico adicional y/o iniciador y/o catalizador.

55 En una realización particular, la temperatura de reacción está comprendida entre 45°C y 95°C, preferiblemente entre 60 y 80°C.

El modo de operación puede ser discontinuo o semicontinuo, siendo éste el preferible. En este último caso puede procederse según una cualquiera de las siguientes formas alternativas:

- 60 a) Adición del glicerol o de una mezcla glicerol/agua sobre el resto de los reaccionantes;
- b) Adición del ácido nítrico sobre el resto de los reaccionantes;
- c) Adición del glicerol y del ácido nítrico a la vez e independientemente sobre el resto de los componentes de la masa de reacción;
- 65 d) Adición de la mezcla de glicerol y del ácido inorgánico (o mezcla de ácidos inorgánicos) sobre el resto de los reaccionantes;

## ES 2 332 080 A1

- e) Adición de la mezcla de glicerol y del ácido inorgánico (o mezcla de ácidos inorgánicos), por una parte, y del ácido nítrico por la otra, a la vez e independientemente, sobre el resto de los componentes de la masa de reacción; o
- 5 f) Adición del ácido inorgánico (o mezcla de ácidos inorgánicos) y del ácido nítrico a la vez e independientemente sobre el resto de los componentes de la masa de reacción.

En el modo de operación discontinuo puede procederse según la patente US 2057119.

10 Finalizada la reacción, según una realización particular el ácido oxálico se aísla concentrando la masa de reacción por evaporación, preferentemente a vacío, enfriando a continuación el concentrado para cristalizar el ácido oxálico en forma de dihidrato y finalmente filtrando y lavando con agua fría ( $\leq$  aproximadamente 10°C) los cristales obtenidos.

15 En cualquiera de los modos de operación anteriormente mencionados, las aguas madres obtenidas tras la filtración de los cristales de ácido oxálico dihidrato pueden opcionalmente utilizarse en un nuevo procedimiento según la invención.

Según otra realización particular de la invención, los óxidos nitrosos generados durante la oxidación pueden reutilizarse mediante oxidación a ácido nítrico (caso del  $\text{NO}_2$  o de su dímero  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) o a  $\text{NO}_2$  ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) y ácido nítrico (caso del  $\text{NO}$ ), utilizando métodos bien conocidos en la técnica y que se incorporan a esta memoria a modo de referencia:

- 20 a) Externamente, poniendo los gases en contacto en una torre de absorción con una corriente que contiene ácido nítrico, por ejemplo el filtrado obtenido tras separar por filtración el ácido oxálico precipitado en la masa de reacción de la reacción precedente, en presencia de oxígeno o aire, tal y como se describe, por ejemplo, en las patentes US 3536754 y US 3691232; o
- 25 b) Internamente, en el propio medio de reacción en el curso de ésta, introduciendo oxígeno o aire en el reactor y trabajando a una presión superior a la atmosférica tal como, por ejemplo, se describe en las patentes US 3864393, US 3678107, US 4146731 y US 5091566. En este modo de operación, pueden usarse cantidades de  $\text{HNO}_3$  muy por debajo de las estequiométricas pues se está regenerando continuamente en el propio medio de reacción.

30 El ácido oxálico cristaliza con dos moléculas de agua, produciéndose por encima de 100°C la pérdida del agua de cristalización. No obstante, la forma anhidra en contacto con la atmósfera vuelve en pocas horas, dependiendo de la humedad del ambiente, a la forma de dihidrato. Por tanto, mediante el procedimiento de la invención es posible obtener la forma hidratada y, tras calentamiento a 100°C, la forma anhidra.

35 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que sólo se describen a modo de ejemplo y no deben considerarse como limitativos de la misma.

### 40 Ejemplos

#### Ejemplo 1

45 En un reactor de vidrio de fondo redondo de tres bocas equipado con un embudo de adición, un termómetro, un agitador magnético y un condensador de reflujo se cargaron 121,15 g de  $\text{HNO}_3$  al 65% en peso y 55,76 g de  $\text{HCl}$  al 37% en peso. La mezcla se calentó a 80°C con agitación, temperatura a la que se inició la adición de una mezcla formada por 23 g de glicerol al 99% en peso y 25 g de agua. La adición se realizó en 45 minutos manteniéndose la temperatura entre 80 y 86°C. Durante la misma se observó el desprendimiento de una cantidad apreciable de  $\text{NO}_x$  de color amarillo.

50 Finalizada la adición, se realizó un seguimiento de la concentración de ácido oxálico por espectrofotometría visible midiendo la absorbancia a 440 nm de una disolución formada por 1 mL de la masa de reacción y 10 mL de una disolución de sulfato férrico 0,16M en ácido sulfúrico 1M. A las 3 horas de reacción (desde el inicio de la adición) cesó significativamente el incremento de la absorbancia así como el desprendimiento de óxidos nitrosos. Se añadieron entonces 43 g de  $\text{HNO}_3$  al 65% en peso y se subió la temperatura a 95°C iniciándose de nuevo la reacción que

55 finalmente se dio por terminada a las 5 horas, pues en la última hora la absorbancia permaneció constante.

La masa de reacción se concentró en un rotavapor a vacío a 85°C hasta un volumen de 70 mL. La disolución concentrada fue incolora y transparente. Se enfrió en baño de agua/hielo a 8°C precipitando un sólido blanco que se filtró a vacío y se lavó con 10 mL de agua a 8°C. El sólido húmedo se secó a 40°C toda la noche. Se obtuvieron 8,86 g de un sólido blanco cristalino que se identificó como ácido oxálico dihidrato por su espectro IR (en pastilla de  $\text{KBr}$ ) y su punto de fusión: 100-101,5°C. El rendimiento aislado fue 28,6% sobre el teórico con respecto al glicerol. El volumen total de las aguas de filtrado y lavado fue 55 mL y la concentración de ácido oxálico dihidrato en las mismas 20 g/L por lo que el rendimiento global fue 31,6% sobre el teórico con respecto al glicerol.

65

## ES 2 332 080 A1

### Ejemplo 2

En un reactor de vidrio de fondo redondo de tres bocas equipado con un embudo de adición, un termómetro, un agitador magnético y un condensador de reflujo se cargaron 170 g de ácido nítrico al 65% en peso y 55,76 g de HCl al 37% en peso. La mezcla se calentó a 50°C con agitación, temperatura a la que se inició la adición de una mezcla formada por 23 g de glicerol al 99% en peso y 25 g de agua. La adición se realizó en 1 hora y durante la misma la temperatura subió paulatinamente hasta 78°C observándose además el desprendimiento de una cantidad apreciable de NO<sub>x</sub> de color amarillo. Finalizada la adición, la reacción se mantuvo a una temperatura comprendida entre 60 y 80°C monitorizándose su avance por el método descrito en el ejemplo 1. A las 2,5 h de reacción (desde el inicio de la adición), cesó el incremento de la absorbancia. A partir de ese momento se aumentó la temperatura hasta 86,5°C aumentando significativamente el desprendimiento de óxidos nitrosos así como la absorbancia. A las 3,5 horas de reacción se aumentó la temperatura a 95°C dando por finalizada la reacción a las 4,5 h, momento en el que se estabilizó la absorbancia y cesó el desprendimiento de óxidos nitrosos.

La masa de reacción, que había perdido 74 g, se concentró en un rotavapor a vacío a 85°C hasta un volumen de 84 mL. La disolución concentrada fue incolora y transparente. Se enfrió en baño de agua/hielo a 8°C precipitando un sólido blanco que se filtró a vacío y se lavó con 2 x 5 mL de agua a 8°C. El sólido húmedo se secó a 40°C toda la noche. Se obtuvieron 7,27 g de ácido oxálico dihidrato. El rendimiento aislado fue 23,1% sobre el teórico con respecto al glicerol. El volumen total de las aguas de filtrado y lavado fue 90 mL y la concentración de ácido oxálico dihidrato en las mismas 20 g/L por lo que el rendimiento global fue 28,8% sobre el teórico con respecto al glicerol.

### Ejemplo 3

En un reactor de vidrio de fondo redondo de cuatro bocas equipado con dos embudos de adición, un termómetro, un agitador magnético y un condensador de reflujo se cargaron 54 g de ácido nítrico al 65% en peso y 55,76 g de HCl al 37% en peso. La mezcla se calentó a 50°C con agitación, temperatura a la que se inició la adición de una mezcla formada por 23 g de glicerol al 99% en peso y 25 g de agua por una parte y, por otra, de 116 g de HNO<sub>3</sub> al 65% en peso. La adición se realizó en 50 minutos y durante la misma la temperatura subió paulatinamente hasta 66°C para a continuación aumentar aún más el desprendimiento de óxidos nitrosos subiendo la temperatura como consecuencia de la exotermicidad de la reacción hasta 80°C. La reacción se mantuvo a dicha temperatura hasta las 3,7 h de reacción (desde el inicio de la adición), tiempo en el que la absorbancia se estabilizó. Se subió entonces la temperatura a 94°C dándose por finalizada la reacción a las 5 h, momento en el que se estabilizó la absorbancia y cesó el desprendimiento de óxidos nitrosos.

La masa de reacción, que había perdido 77,3 g, se concentró en un rotavapor a vacío a 85°C hasta un volumen de 85 mL. La disolución concentrada fue incolora y transparente. Se enfrió en baño de agua/hielo a 8°C precipitando un sólido blanco que se filtró a vacío y se lavó con 2 x 5 mL de agua a 8°C. El sólido húmedo se secó a 40°C toda la noche. Se obtuvieron 9,1 g de ácido oxálico dihidrato. El rendimiento aislado fue 28,9% sobre el teórico con respecto al glicerol. El volumen total de las aguas de filtrado y lavado fue 84 mL y la concentración de ácido oxálico dihidrato en las mismas 20 g/L por lo que el rendimiento global fue 34,5% sobre el teórico con respecto al glicerol.

### Ejemplo 4

En un reactor de vidrio de fondo redondo de tres bocas equipado con un embudo de adición, un termómetro, un agitador magnético y un condensador de reflujo se cargaron 23 g de glicerol al 99% en peso, 55,76 g de HCl al 37% en peso y 25 g de agua. La mezcla se calentó a 90°C con agitación, temperatura a la que se inició la adición de 170 g de NO<sub>3</sub>H al 65% en peso. La adición se realizó en 3,5 h tras las cuales la reacción se mantuvo otras 2,5 h a una temperatura comprendida entre 80 y 90°C, momento en el que se dio por finalizada la reacción a pesar de que ésta continuaba como así lo demostraba el continuo desprendimiento de óxido de nitrógeno. En ese momento, el peso de la masa de reacción había disminuido 52,7 g, cantidad muy inferior a la de los otros ejemplos, índice de que el consumo de ácido nítrico fue claramente inferior.

La masa de reacción se concentró en un rotavapor a vacío a 85°C hasta un volumen de 53 mL. La disolución concentrada fue ligeramente amarilla y transparente. Se enfrió en baño de agua/hielo a 8°C precipitando un sólido blanco que se filtró a vacío y se lavó con 3 x 5 mL de agua a 8°C. El sólido húmedo se secó a 40°C toda la noche. Se obtuvieron 8,5 g de ácido oxálico dihidrato. El rendimiento aislado fue 27,9% sobre el teórico con respecto al glicerol. El volumen total de las aguas de filtrado y lavado fue 65 mL y la concentración de ácido oxálico dihidrato en las mismas 20 g/L por lo que el rendimiento global fue 32,1% sobre el teórico con respecto al glicerol.

### Ejemplo 5

En un reactor de vidrio de fondo redondo de tres bocas equipado con un embudo de adición, un termómetro, un agitador magnético y un condensador de reflujo se cargaron 23 g de glicerol al 99% en peso, 31,1 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96% en peso y 49,7 g de agua. La mezcla se calentó a 70°C con agitación, temperatura a la que se inició la adición de 170 g de NO<sub>3</sub>H al 65% en peso. La adición se realizó en 2,5 h. A los 39 min, cuando se llevaban adicionados 40 mL de

## ES 2 332 080 A1

HNO<sub>3</sub> al 65%, la reacción se inició violentamente subiendo la temperatura hasta 95°C en 1 minuto, tras lo cual volvió a descender hasta 69°C, manteniéndose entre 70 y 80°C hasta el final de la adición. Al finalizar la adición, la reacción se mantuvo entre 75 y 90°C otras 3,5 h, momento en el que se dio por finalizada la reacción.

- 5 La masa de reacción se concentró en un rotavapor a vacío a 85°C hasta un volumen de 45 mL. Se enfrió en baño de agua/hielo a 8°C precipitando un sólido blanco que se filtró a vacío y se lavó con 3 x 5 mL de agua a 8°C. El sólido húmedo se secó a 40°C toda la noche. Se obtuvieron 15 g de ácido oxálico dihidrato. El rendimiento aislado fue 47,6% sobre el teórico con respecto al glicerol. El volumen total de las aguas de filtrado y lavado fue 65 mL y la concentración de ácido oxálico dihidrato en las mismas 1120 g/L por lo que el rendimiento global fue 49,3% sobre el teórico con respecto al glicerol. El rendimiento global respecto al reactivo limitante, ácido nítrico, fue 84,1%.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 332 080 A1

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de ácido oxálico mediante oxidación de glicerol con ácido nítrico.
- 5 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el glicerol se selecciona entre glicerol puro y glicerol cuya riqueza esta comprendida entre 80 y 85% en peso.
3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de glicerol en el medio de reacción está comprendida entre 2 y 30% en peso, preferiblemente entre 5 y 20% en peso.
- 10 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de ácido nítrico en el medio de reacción está comprendida entre 2 y 60% en peso, preferiblemente entre 5 y 30% en peso.
- 15 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se realiza en presencia de un ácido inorgánico adicional.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el ácido inorgánico adicional es ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o una mezcla de ambos.
- 20 7. Un procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 6, en el que la concentración en el medio de reacción del ácido inorgánico adicional o de la mezcla de ácidos inorgánicos adicionales está comprendida entre 10 y 50% en peso, preferiblemente entre 10 y 30% en peso.
- 25 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se realiza en presencia de un iniciador.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que el iniciador es nitrito de sodio, ácido fórmico o formaldehído.
- 30 10. Un procedimiento según las reivindicaciones 8 ó 9, en el que la concentración del iniciador en el medio de reacción está comprendida entre 0,01 y 5% en peso.
11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se realiza en presencia un catalizador.
- 35 12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador se selecciona de compuestos de vanadio, preferiblemente entre pentóxido de vanadio, trióxido de vanadio, dióxido de vanadio y monovanadato de amonio.
- 40 13. Un procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12, en el que la concentración del catalizador en el medio de reacción está comprendida entre 0,001 y 0,1% en peso.
14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 45°C y 9.5°C, preferiblemente entre 60 y 80°C.
- 45 15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el modo de operación es discontinuo o semicontinuo.
- 50 16. Un procedimiento según la reivindicación 15, en el que si el modo de operación es semicontinuo se procede según una cualquiera de las siguientes formas alternativas:
  - a) Adición del glicerol o de una mezcla glicerol/agua sobre el resto de los reaccionantes;
  - b) Adición del ácido nítrico sobre el resto de los reaccionantes;
  - 55 c) Adición del glicerol y del ácido nítrico a la vez e independientemente sobre el resto de los componentes de la masa de reacción;
  - d) Adición de la mezcla de glicerol y del ácido inorgánico o mezcla de ácidos inorgánicos sobre el resto de los reaccionantes;
  - 60 e) Adición de la mezcla de glicerol y del ácido inorgánico o mezcla de ácidos inorgánicos, por una parte, y del ácido nítrico por la otra, a la vez e independientemente, sobre el resto de los componentes de la masa de reacción; o
  - 65 f) Adición del ácido inorgánico o mezcla de ácidos inorgánicos y del ácido nítrico a la vez e independientemente sobre el resto de los componentes de la masa de reacción.

## ES 2 332 080 A1

17. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido nítrico se regenera continuamente *in situ* en el medio de reacción manteniendo en el reactor una atmósfera de aire o de oxígeno, de tal modo que la presión parcial de oxígeno es superior a 1 atm.

5 18. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido oxálico se aísla de la masa de reacción concentrando la masa de reacción por evaporación, preferentemente a vacío y a una temperatura inferior a 90°C; enfriando a continuación el concentrado para cristalizar el ácido oxálico en forma de dihidrato; y finalmente filtrando y lavando con agua enfriada a una temperatura de o inferior a aproximadamente 10°C los cristales obtenidos.

10 19. Un procedimiento según la reivindicación 18, en el que las aguas madres obtenidas tras la filtración de los cristales de ácido oxálico dihidrato se utilizan en un nuevo procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 332 080

② Nº de solicitud: 200802181

③ Fecha de presentación de la solicitud: **22.07.2008**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C07C 55/06** (2006.01)  
**C07C 51/27** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑥ Documentos citados   | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| A         | US 3536754 A1 (FUCHS, G.H. & WATSON, W.E.) 27.10.1970, columna 1, líneas 13-24; columna 5, líneas 8-34; ejemplo 1.   | 1-19                       |
| A         | US 6049004 A1 (KIELY, D.E. & PONDER, G.) 11.04.2000, columna 3, líneas 3-34; columna 2, líneas 34-40; reivindicaciones.  | 1-19                       |
| A         | CARRETTIN, S. et al. "Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts". Physical Chemistry Chemical Physics 2003, Volumen 5, Número 6, páginas 1329-1336. Ver página 1329, resumen y esquema 1; página 1331, columna 1, párrafo 2; página 1334, columna 2 y tabla 5.                       | 1-19                       |
| A         | LUQUE, R. et al. "Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials". Applied Catalysis B: Environmental 2008, Volumen 82, Números 3-4, páginas 157-162. [Disponible en línea el 2 de Febrero de 2008]. Ver página 158, columna 1, párrafo 1; página 161, apartado 3.3, esquema 2. | 1-19                       |

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

**Fecha de realización del informe**  
30.11.2009

**Examinador**  
G. Esteban García

**Página**  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, REGISTRY, HCAPLUS, BIOSIS, MEDLINE, NPL, XPESP, PUBMED, WOK

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.11.2009

**Declaración**

|  |                       |           |
|--|-----------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>             | Reivindicaciones 1-19 | <b>SÍ</b> |
|  | Reivindicaciones      | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b> | Reivindicaciones 1-19 | <b>SÍ</b> |
|  | Reivindicaciones      | <b>NO</b> |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación                          | Fecha Publicación |
|-----------|--|-------------------|
| D01       | US 3536754 A1  | 27-10-1970        |
| D02       | US 6049004 A1  | 11-04-2000        |
| D03       | Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, Vol. 5, N° 6, pp. 1329-1336    | 2003              |
| D04       | Appl. Catal. B: Environ. 2008, Vol. 82, N°s 3-4, pp. 157-162 | 02-02-2008        |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de ácido oxálico mediante oxidación de glicerol con ácido nítrico.

El documento D01 divulga un procedimiento para la preparación de ácido oxálico por oxidación de hidratos de carbono con ácido nítrico (columna 1, líneas 13-24), cuya optimización se consigue con la utilización de vanadio como catalizador, expresado como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en concentraciones que van del 0,001 al 0,05% y en presencia de ácido sulfúrico, cuya concentración en las aguas madres se ajusta antes de añadir los hidratos de carbono (ver columna 5, líneas 8-34). En un ejemplo concreto, sobre las aguas madres de ácido oxálico obtenidas en una operación anterior, que contienen ácido sulfúrico y vanadio, a 65°C, se añade almidón, y una vez calentada la mezcla de reacción a 71-74°C, se lleva a cabo la adición de ácido nítrico durante un periodo de 4,5 horas, de forma que la concentración final de los componentes en la mezcla sean las siguientes: aproximadamente 8% de almidón, 17% de ácido nítrico, 32% de ácido sulfúrico y 0,07% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente se produce la precipitación de los cristales de ácido oxálico, que se separan de las aguas madres (ver ejemplo I).

El procedimiento divulgado en D01 y el reivindicado en la solicitud se diferencian en que, en el primero, los productos de partida empleados para la obtención de ácido oxálico son hidratos de carbono, mientras que en la solicitud se utiliza glicerol.

El documento D02 divulga un procedimiento para la síntesis y aislamiento de ácidos orgánicos por oxidación de alcoholes, tales como glicerol, con ácido nítrico (ver columna 3, líneas 3-34), junto con un método para eliminar del medio de reacción otros productos de oxidación, como por ejemplo, ácido oxálico (ver columna 2, líneas 34-40).

Aunque en este documento se menciona el ácido oxálico como uno de los posibles productos de oxidación de alcoholes, en ningún caso se trata del producto principal de dicha oxidación, sino más bien de un producto residual.

El documento D03 recoge un estudio sobre la oxidación de soluciones acuosas de glicerol utilizando nanopartículas de Pd, Pt y Au soportadas en grafito y carbón activado como catalizadores (ver página 1329, resumen), siendo el ácido oxálico uno de los productos de dicha oxidación (ver página 1329, esquema 1). Así, el ácido oxálico es, junto con ácido glicérico y gliceraldehído, el producto mayoritario de la oxidación cuando se utiliza Pd como catalizador (ver página 1331, columna 1, párrafo 2). Por otro lado, la oxidación de glicerol utilizando un 5% en peso de Pt/C como catalizador, en presencia de NaNO<sub>3</sub>, conduce casi exclusivamente a ácido oxálico (ver página 1334, columna 2 y tabla 5).

El documento D04 divulga la oxidación de glicerol con agua oxigenada utilizando un material "Starbon" soportado en Pd y microondas, siendo los productos principales de la reacción ácido glicólico y ácido oxálico (página 158, columna 1, párrafo 1). El ácido oxálico fue el producto mayoritario a tiempos de reacción largos (ver página 161, apartado 3.3, esquema 2).

Por tanto, los documentos citados D01-D04 muestran sólo el estado de la técnica del campo al que pertenece la invención. Ninguno de ellos, tomado solo o en combinación con los otros, revela ni contiene sugerencia alguna que dirija al experto en la materia hacia un procedimiento para la obtención de ácido oxálico mediante oxidación de glicerol con ácido nítrico (reivindicación independiente 1).

En consecuencia, se considera que la invención definida en las reivindicaciones 1-19 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.