

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑴

N° 82 19148

⑸ Procédé pour produire de l'acide glyoxylique par oxydation du glyoxal en solution aqueuse.

⑸ Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 59/153, 51/27.

⑵ Date de dépôt..... 16 novembre 1982.

⑶ ⑷ ⑸ Priorité revendiquée : JP, 16 novembre 1981, n° 183330/81.

⑸ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 20 du 20-5-1983.

⑺ Déposant : Société dite : DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. — JP.

⑺ Invention de : Tadayuki Mitani, Mamoru Endo et Takashi Hiramoto.

⑺ Titulaire : *Idem* ⑺

⑺ Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne un procédé pour produire de l'acide glyoxylique par oxydation du glyoxal en solution aqueuse.

On sait depuis longtemps que l'oxydation du glyoxal avec de l'acide nitrique dilué fournit de l'acide glyoxylique. Selon le procédé décrit dans le brevet DT n° 932 369, on obtient une solution aqueuse d'acide glyoxylique plus fortement concentrée par emploi d'acide nitrique à 30 à 50 % en poids.

L'oxydation par l'acide nitrique a été utilisée comme procédé industriel pour produire l'acide glyoxylique, mais, dans un tel procédé, pour effectuer la réaction de façon régulière et obtenir une conversion élevée du glyoxal, on utilise classiquement l'acide nitrique en une quantité très supérieure à la quantité théorique de 2/3 mole d'acide nitrique par mole de glyoxal. Classiquement, l'acide nitrique est présent à une concentration d'environ 5 % en poids ou plus dans la solution réactionnelle. Par exemple la concentration en acide nitrique de la solution est de 5 à 7 % en poids dans le procédé décrit dans le brevet non examiné JA 29441/1976 et de 4 à 10 % en poids dans le procédé décrit dans le brevet non examiné JA 80821/1976. Si on laisse la réaction de ces procédés se poursuivre après achèvement de l'addition de l'acide nitrique, la concentration de l'acide nitrique diminue quelque peu mais la solution aqueuse d'acide glyoxylique obtenue contient encore au moins 2 à 3 % en poids d'acide nitrique.

Généralement la présence d'acide nitrique comme impureté dans l'acide glyoxylique que l'on utilise comme matière de synthèse organique est désavantageuse. Une solution aqueuse d'acide glyoxylique convenant à la commercialisation doit généralement avoir une concentration en acide nitrique inférieure à 0,1 % en poids. Par conséquent, les solutions aqueuses d'acide glyoxylique contenant une quantité considérable (2 à 5 % en poids) d'acide nitrique ne conviennent pas telles quelles à la commercialisation et ces solutions doivent être soumises à un procédé de raffinage pour éliminer l'acide nitrique résiduel, par exemple un traitement avec une résine échangeuse d'ions ou une électrodialyse. Ce-

pendant ces procédés d'élimination de l'acide nitrique résiduel ont les inconvénients suivants. Le traitement avec une résine échangeuse d'ions nécessite un appareillage très coûteux et une quantité importante de résine échangeuse d'ions et le traitement par électrodialyse nécessite un équipement encore plus coûteux et le rendement du raffinage n'est que de 90 à 95 % ce qui entraîne une perte considérable d'acide glyoxylique.

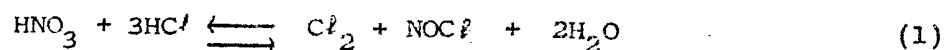
En ce qui concerne d'autres procédés d'oxydation du glyoxal par l'acide nitrique, on a proposé plusieurs procédés améliorés, par exemple un procédé comprenant un stade d'apport d'oxygène dans le système réactionnel (brevet non examiné JA 80821/1976) et un procédé utilisant un additif tel que l'acide sulfurique (brevet non examiné JA 103517/1973). Cependant, dans ces procédés, la situation est essentiellement la même en ce qu'une quantité considérable d'acide nitrique demeure dans la solution réactionnelle et que pour réduire la concentration en acide nitrique en dessous de 0,1 % en poids, un stade d'élimination de l'acide nitrique est nécessaire.

Pour ces raisons, la Demanderesse a effectué des recherches pour trouver un procédé de production d'acide glyoxylique capable de fournir une solution réactionnelle ayant une faible concentration en acide nitrique résiduel. La Demanderesse a découvert qu'en utilisant de l'acide nitrique comme source de formation d'un agent oxydant, au lieu de faire réagir directement l'acide nitrique avec le glyoxal et en oxydant le glyoxal avec une composition aqueuse d'agent oxydant obtenue par interaction entre l'acide nitrique et un acide fort non oxydant, cet acide fort étant présent dans la solution réactionnelle à une concentration de 6 à 40 % en poids, on peut facilement obtenir une solution aqueuse d'acide glyoxylique ayant une concentration en acide nitrique résiduel inférieure à 0,1 % en poids. L'invention repose sur ces découvertes.

La figure unique annexée est un graphique montrant la relation entre la concentration en acide chlorhydrique d'une part et la concentration en acide nitrique et la concentration

en acide glyoxylique d'autre part, de la solution réactionnelle, selon l'invention, comme déterminé dans les exemples.

Parmi les compositions aqueuses d'agent oxydant utiles dans l'invention, ces compositions étant obtenues à partir d'acide nitrique et d'un acide fort non oxydant ayant une concentration de 6 à 40 % en poids, certaines sont connues. Par exemple un mélange d'un volume d'acide nitrique concentré et de trois volumes d'acide chlorhydrique concentré est connu sous le nom d'eau régale. L'eau régale a un fort pouvoir d'oxydation et de dissolution car elle contient du chlore naissant et du chlorure de nitrosyle comme le montre le schéma réactionnel (1):



Dans la présente invention, comme il est nécessaire de maintenir la concentration en acide nitrique à une faible valeur, l'eau régale qui contient de l'acide nitrique à une forte concentration, n'est pas souhaitable. On préfère plutôt utiliser une composition aqueuse d'agent oxydant ayant la concentration la plus faible possible en acide nitrique et une concentration en acide chlorhydrique relativement élevée. On préfère plus particulièrement une composition ayant une concentration en acide chlorhydrique de 6 à 40 % en poids et une concentration en acide nitrique inférieure à 1 % en poids. Un mélange ayant une telle composition en acides a un excellent pouvoir oxydant mais, comme il est extrêmement dilué pour l'emploi comme agent oxydant, une quantité importante en est nécessaire pour effectuer l'oxydation du glyoxal et une telle quantité importante ne convient pas à l'emploi dans un procédé discontinu. Par conséquent, on préfère selon l'invention effectuer l'oxydation selon un procédé semi-continu comprenant le démarrage de la réaction avec une composition d'agent oxydant en une quantité bien inférieure à la quantité équivalente relative au glyoxal et la compensation de l'agent oxydant consommé par additions successives d'acide nitrique au mélange réactionnel. En pratique, ceci peut être réalisé par addition progressive d'acide nitrique à une so-

lution réactionnelle aqueuse contenant une grande quantité d'acide chlorhydrique.

Plus particulièrement, lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique à une solution réactionnelle contenant de
5 l'acide chlorhydrique à une forte concentration et du glyoxal, il se forme dans le système une composition d'agent oxydant qui oxyde immédiatement le glyoxal pour former l'acide glyoxylique. Une quantité d'agent oxydant suffisante pour compenser l'agent oxydant consommé par cette réaction est ensuite produite à partir
10 de l'acide chlorhydrique déjà présent en grande quantité dans le système et de l'acide nitrique nouvellement ajouté. Comme la quantité importante d'acide chlorhydrique déjà présente dans le système transforme immédiatement l'acide nitrique nouvellement ajouté en la composition d'agent oxydant précitée,
15 l'acide nitrique ne s'accumule jamais dans le système à une concentration supérieure à 1 % en poids. Même lorsque l'acide nitrique nouvellement ajouté a une concentration aussi élevée que celle des solutions utilisées dans les procédés de l'art antérieur, par exemple 40 à 50 % en poids d'acide nitrique, la
20 concentration de l'acide nitrique dans la solution réactionnelle demeure généralement à 0,1 % en poids ou moins dans le procédé de l'invention. Environ une heure après l'achèvement de l'addition de l'acide nitrique, on peut obtenir une solution aqueuse d'acide glyoxylique ayant une concentration en acide nitrique résiduel de 0,1 % en poids ou moins sans qu'un stade de
25 vieillissement de la solution par chauffage soit nécessaire. Dans le procédé de l'invention la concentration de l'acide chlorhydrique doit demeurer supérieure à 6 % en poids. La figure montre que pour des concentrations en acide chlorhydrique inférieures à 6 % en poids, la faible concentration d'acide
30 chlorhydrique provoque un accroissement, à des valeurs trop élevées pour être acceptables, de la concentration en acide nitrique résiduel.

Selon l'invention la réaction d'oxydation pour former
35 l'acide glyoxylique peut être effectuée avec une faible concentration en acide nitrique dans la solution réactionnelle, la

concentration en acide nitrique étant de l'ordre d'au plus un dixième (1/10) à l'achèvement de l'addition de l'acide nitrique ou même d'un millième (1/1000) après l'achèvement du vieillissement, par rapport à la concentration typique en acide nitrique résiduel d'une oxydation classique par l'acide nitrique telle que 5 % en poids.

Bien que l'efficacité du procédé de l'invention ait été décrite relativement au cas où l'acide fort non oxydant (HX) est l'acide chlorhydrique ($X = Cl$), on peut utiliser d'autres acides forts non oxydants à savoir les acides forts ($pK_a < 0$) qui sont complètement dissociés lorsqu'ils sont présents à une concentration de 6 à 40 % en poids en solution aqueuse tels que l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique dilué, et l'acide toluènesulfonique, et qui n'oxydent pas le glyoxal, c'est-à-dire des acides forts non oxydants différant des acides qui oxydent le glyoxal, tels que l'acide perchlorique. L'acide sulfurique concentré oxyde le glyoxal mais l'acide sulfurique dilué utilisé dans l'invention à une concentration de 6 à 40 % en poids dans une solution réactionnelle aqueuse, n'oxyde pas le glyoxal. Les acides faibles tels que l'acide acétique ne peuvent pas être utilisés dans l'invention et même des acides de force modérée tels que l'acide phosphorique, lorsqu'on les utilise à des concentrations d'environ 15 % en poids, ne sont pas efficace pour réduire à la faible valeur requise la concentration en acide nitrique de la solution réactionnelle.

Les acides forts tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué, lorsqu'on les utilise à des concentrations inférieures à environ 6 % en poids, telles que 3 % en poids, ne présentent pas cet effet de diminution de la concentration de l'acide nitrique. L'effet de diminution de la concentration en acide nitrique de la solution réactionnelle à 1 % en poids ou moins et l'obtention d'une solution aqueuse d'acide glyoxylique ayant une concentration finale en acide nitrique résiduel de 0,1 % en poids ou moins ne peuvent être obtenus que lorsqu'un acide fort non oxydant est présent dans le mélange réactionnel à une concentration supérieure à une certaine va-

leur. Cette concentration critique peut être déterminée à partir des valeurs expérimentales pour l'acide chlorhydrique illustrées par la figure. Lorsque l'acide fort non oxydant est l'acide chlorhydrique, la limite inférieure de la concentration critique est de 6 % en poids, pour une température de réaction de 40 °C, et, de préférence, on emploie des concentrations comprises dans la gamme de 7 à 20 % en poids.

Comme le montre l'exemple 4, une concentration en acide sulfurique d'environ 14 % en poids, s'est révélée être une concentration supérieure à la limite inférieure critique de la concentration. Il est prévu que pour des températures de réaction plus élevées, la limite inférieure critique de la concentration de l'acide fort non oxydant soit légèrement réduite, mais si on considère qu'environ 3 % en poids d'acide nitrique demeurent lorsqu'on fait vieillir la solution réactionnelle à 80 °C en présence d'environ 3 % en poids d'acide sulfurique, si bien que la faible concentration finale désirée en acide nitrique ne peut pas être obtenue, il semble qu'aux températures élevées, la limite inférieure critique de la concentration de l'acide fort non oxydant se situe dans une gamme qui n'est pas très inférieure à 6 % en poids. D'autre part, l'emploi d'une concentration excessivement élevée de l'acide fort non oxydant est inéconomique, si bien que la concentration est généralement de 40 % en poids ou moins. L'acide sulfurique a l'inconvénient de présenter un effet oxydant sur le glyoxal à des concentrations élevées. Par conséquent, selon l'invention, des concentrations de 40 % en poids ou moins sont appropriées.

Parmi les acides forts non oxydants précédemment indiqués l'acide chlorhydrique est le mieux approprié car il est facile de se le procurer, par exemple en grande quantité, comme sous-produit des réactions de chloration organiques, il a pour effet d'améliorer la sélectivité de la réaction d'obtention de l'acide glyoxylique, et lorsqu'une élimination de l'acide fort non oxydant est nécessaire, un procédé par évaporation peut être utilisé.

Le glyoxal est généralement disponible sous une forme

hydratée en solution aqueuse et dans l'invention on utilise le glyoxal sous forme d'une solution aqueuse contenant de préférence 5 à 40 % en poids de glyoxal, en particulier 5 à 30 % en poids. On peut utiliser les solutions aqueuses de glyoxal raffinées du commerce. On peut également utiliser des solutions aqueuses de glyoxal de qualité moindre. Par exemple même lorsqu'on utilise une solution aqueuse de glyoxal contenant une quantité importante d'acide glyoxylique formé comme sous-produit dans la production du glyoxal, l'acide glyoxylique peut être obtenu avec des rendements élevés sans les inconvénients observés lorsqu'on utilise une telle solution impure de glyoxal comme matière première dans un procédé classique d'oxydation par l'acide nitrique, tels que l'accumulation de l'acide nitrique, une mauvaise régulation de la réaction, un manque de sélectivité et similaires.

En ce qui concerne l'acide nitrique, sa qualité, sa concentration et son mode d'addition peuvent être semblables à ceux utilisés dans les procédés classiques d'oxydation par l'acide nitrique. Par exemple, on effectue la réaction en ajoutant progressivement à la solution réactionnelle de l'acide nitrique de qualité technique ayant une concentration d'environ 45 % en poids. Le pouvoir oxydant de l'acide nitrique est transféré à la composition aqueuse d'agent oxydant obtenue par l'interaction de l'acide nitrique avec la solution aqueuse de l'acide fort non oxydant, et le glyoxal est immédiatement oxydé. Les oxydes d'azote correspondant à l'acide nitrique consommé, apparaissent dans la portion de vapeur du réacteur et en sont éliminés sous forme d'un gaz de dégagement. Ces oxydes d'azote du gaz de dégagement peuvent être récupérés sous forme d'acide nitrique selon un procédé connu, tel que l'oxydation par l'air suivie du passage à travers une colonne d'absorption par l'eau.

On effectue la réaction à la température la plus souhaitable, de façon typique entre 20 et 70 °C. Si la concentration de l'acide fort non oxydant est suffisante, la concentration de l'acide nitrique dans la solution réactionnelle peut généralement être maintenue à 0,1 % en poids ou moins lorsqu'on ajoute

progressivement (goutte à goutte) de l'acide nitrique à 50 % en poids à une solution aqueuse de glyoxal. La quantité totale d'acide nitrique ajoutée peut être en léger excès par rapport à la quantité théorique ($2/3$ mole d'acide nitrique par mole de glyoxal). Par exemple on peut employer 0,7 à 0,8 mole d'acide nitrique par mole de glyoxal. Lorsqu'on utilise l'acide nitrique en excès, la concentration en acide nitrique de la solution réactionnelle s'élève légèrement à environ 0,5 % en poids à la fin de l'addition de l'acide nitrique mais la concentration en acide nitrique de la solution ne dépasse pas 1 % en poids. La concentration en acide nitrique continue à diminuer après l'achèvement de l'addition de l'acide nitrique et généralement elle atteint 0,005 à 0,03 % en poids en environ 1 heure. On peut donc obtenir sans purification une solution aqueuse d'acide glyoxylique ayant une concentration en acide nitrique résiduel de 0,01 % en poids ou moins. Dans les procédés classiques d'oxydation par l'acide nitrique, la conversion du glyoxal est à peine accrue par simple addition d'acide nitrique à environ 40 °C, même lorsque la réaction est favorisée par addition d'environ 0,1 mole d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, si bien qu'un stade de vieillissement est généralement réalisé par chauffage de la solution réactionnelle à environ 80 °C après l'achèvement de l'addition d'acide nitrique. Au contraire dans l'invention, le vieillissement par chauffage est inutile.

La figure est un graphique illustrant la relation entre la concentration en acide chlorhydrique d'une part et la concentration en acide nitrique et la concentration en acide glyoxylique d'autre part, de la solution réactionnelle obtenue par addition graduelle de 154 g d'acide nitrique à 45 % en poids à 435 g d'une solution aqueuse contenant du glyoxal à une concentration initiale de 20 % en poids et de l'acide chlorhydrique à une concentration initiale de 0 à 15 % en poids en 4 heures, avec une température de réaction de 40 °C, puis vieillissement de ce mélange réactionnel à la même température pendant une heure après achèvement de l'addition de l'acide nitrique. Ce graphique montre que lorsqu'on effectue la réaction d'oxydation du glyoxal

dans une quantité relativement importante d'acide chlorhydrique, la concentration en acide nitrique résiduel s'abaisse à environ un centième (1/100) de celle observée dans le cas où la concentration d'acide chlorhydrique est inférieure à $6 \pm 1 \%$, et que
5 divers types de réactions s'effectuent au voisinage de la concentration critique en acide chlorhydrique de $6 \pm 1 \%$. En d'autres termes, lorsque la concentration en acide chlorhydrique est inférieure à la valeur critique, la réaction d'oxydation semble être effectuée essentiellement par l'acide nitrique bien
10 que l'acide chlorhydrique ait un effet favorisant. Au contraire, lorsque la concentration en acide chlorhydrique est supérieure à la valeur critique de 6% , il se forme une composition aqueuse d'agent oxydant à partir de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique si bien que la réaction d'oxydation du glyoxal peut
15 s'effectuer bien que la concentration en acide nitrique soit trop faible pour suffire à elle seule à oxyder le glyoxal.

Une différence entre l'invention et l'art antérieur apparaît dans le gaz de dégagement du procédé. Dans l'art antérieur, la phase gazeuse est noire par suite d'une quantité im-
20 portante de NO_2 gazeux. Au contraire, la phase gazeuse du procédé selon l'invention est incolore car il n'y a pratiquement pas de production de NO_2 gazeux. Egalement, la teneur en N_2O du gaz de dégagement est remarquablement réduite dans l'invention alors qu'elle est de 20 à 30 % dans les procédés de l'art anté-
25 rieur.

Si on effectue des additions successives d'acide nitrique à une solution aqueuse de glyoxal en maintenant l'acide fort non oxydant à une concentration de 6% en poids ou plus dans le mélange réactionnel, la réaction peut s'effectuer sous une forme
30 telle que l'acide nitrique n'est pas présent dans la solution réactionnelle à une concentration supérieure à 1% en poids et on peut obtenir facilement une solution aqueuse d'acide glyoxylique ayant une concentration finale en acide nitrique résiduel de $0,1 \%$ en poids ou moins. Il est donc possible de supprimer le
35 stade d'élimination de l'acide nitrique résiduel, ce stade étant classiquement nécessaire, et d'utiliser directement la solution

aqueuse d'acide glyoxylique obtenue dans le procédé de l'invention dans des réactions ultérieures de synthèse.

De plus, lorsqu'on désire une solution d'acide glyoxylique ne contenant pas d'acide fort résiduel, on peut obtenir
5 cette solution en soumettant une solution aqueuse d'acide glyoxylique obtenue selon le procédé de l'invention à un traitement d'élimination de l'acide fort non oxydant par exemple une évaporation de l'acide chlorhydrique.

La majeure partie de l'acide nitrique utilisé comme
10 agent oxydant dans le procédé d'oxydation du glyoxal peut être récupérée à partir des oxydes d'azote dans le gaz formé comme sous-produit. Donc l'acide nitrique dont la récupération industrielle est impossible et qui est perdu, est essentiellement l'acide nitrique résiduel présent dans la solution réactionnel-
15 le après achèvement de la réaction. Un des inconvénients des procédés de l'art antérieur est que dans le gaz de dégagement, il apparaît du N_2O que l'on ne peut pas récupérer sous forme d'acide nitrique et qui est perdu. Selon l'invention, la concentration en acide nitrique résiduel est très faible dans le
20 mélange réactionnel et seule une très petite quantité de N_2O apparaît dans le gaz de dégagement. Ainsi dans l'invention la quasi-totalité des oxydes d'azote est constituée de NO. Pour cette raison, on peut récupérer l'acide nitrique avec un rendement élevé dans l'invention. Il en résulte que la quan-
25 tité d'acide nitrique ajoutée dans l'invention est inférieure d'environ un septième ou moins à la quantité nécessaire dans les procédés de l'art antérieur. Ceci est avantageux du point de vue économique. De plus, comme le problème de l'accumulation d'acide nitrique que l'on observe fréquemment dans les procédés
30 classiques d'oxydation par l'acide nitrique ne se posent pas dans le procédé de l'invention, il ne se produit pas de réaction incontrôlable ni de dégagement brusque d'une quantité importante de sous-produits gazeux contenant des NO_x . Donc l'invention est également extrêmement avantageuse du point de vue
35 de la régulation opératoire du procédé et de la préservation de l'environnement.

De plus lorsqu'on utilise l'acide chlorhydrique comme acide fort non oxydant, la sélectivité de la réaction de production de l'acide glyoxylique est améliorée par rapport aux procédés classiques d'oxydation par l'acide nitrique.

5 L'invention va être décrite de façon plus détaillée par les exemples illustratifs et exemples comparatifs suivants dans lesquels sauf indication contraire les pourcentages sont exprimés en poids.

Exemple 1

10 On forme en continu une composition aqueuse d'agent oxydant et en même temps on oxyde du glyoxal par chauffage de 397,5 g d'une solution aqueuse contenant 14,75 % de glyoxal, 1,52 % d'acide glyoxylique et 15,01 % d'acide chlorhydrique à 60 °C et addition graduelle de 111,4 g d'acide nitrique à 40,0 %
15 à la solution à 60 °C en 2,5 heures. Après achèvement de l'addition de l'acide nitrique, on agite la solution réactionnelle à 60 °C pendant une heure pour obtenir 857,7 g d'une solution aqueuse d'acide glyoxylique (13,45 %) ayant une concentration en acide nitrique résiduel de 0,02 %. Les autres composants principaux
20 contenus dans la solution sont l'acide chlorhydrique (12,03 %), l'acide oxalique (2,03 %) et le glyoxal (1,11 %). La conversion du glyoxal est de 90,8 %, la sélectivité de 87,3 % et le rendement, déterminé à partir des composés glyoxyliques (glyoxal + acide glyoxylique) est de 80,8 %. On récupère 0,49
25 mole d'acide nitrique dans le gaz de dégagement par emploi d'une oxydation par l'air et d'une colonne d'absorption dans l'eau.

Exemple 2

On ajoute goutte à goutte 154 g d'acide nitrique à 45 % à 435 g d'une solution aqueuse contenant 19,96 % de glyoxal,
30 0,49 % d'acide glyoxylique et 10,02 % d'acide chlorhydrique, à une température de 40 °C en 4 heures pour oxyder le glyoxal à 40 °C avec une composition d'agent oxydant formée in situ. Après maintien pendant une heure à la même température après l'achèvement de l'addition de l'acide nitrique, on obtient une solution
35 réactionnelle contenant 16,58 % d'acide glyoxylique et 0,007 % d'acide nitrique. Cette solution réactionnelle contient

également 0,84 % de glyoxal, 7,34 % d'acide chlorhydrique et 3,31 % d'acide oxalique. La conversion du glyoxal est de 94,7%, la sélectivité en acide glyoxylique de 84,7 % et le rendement de 82,1 %.

5 Exemple 3

On oxyde du glyoxal à 40 °C essentiellement comme décrit dans l'exemple 2, si ce n'est que la concentration initiale en acide chlorhydrique est de 14,89 %. Une heure après l'achèvement de l'addition de l'acide nitrique, on obtient une
10 solution aqueuse d'acide glyoxylique (16,07 %) ayant une concentration en acide nitrique résiduel de 0,005 %. La concentration finale de l'acide chlorhydrique est de 10,81 % et le rendement de l'acide glyoxylique est de 81,8 % (sélectivité 86,9%).

On effectue d'autres réactions dans les mêmes condi-
15 tions si ce n'est qu'on emploie diverses concentrations différentes en acide chlorhydrique. Les résultats obtenus figurent dans le tableau et la relation entre la concentration en acide chlorhydrique et la concentration en acide nitrique et la concentration en acide glyoxylique de la solution réactionnelle
20 sont illustrées par la figure.

TABLEAU I

	Composition de la solution réactionnelle			Résultats de la réaction	
	HCl (%)	HNO ₃ (%)	Acide glyoxylique	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Exemple 3	10,81	0,005	16,17	92,8	86,9
Exemple 2	7,34	0,007	16,58	94,7	84,7
Comparaison	5,59	0,40	15,86	95,1	81,9
Comparaison	4,27	1,79	15,91	89,4	89,0
Comparaison	2,29	3,25	14,16	78,5	88,8
Comparaison	0,93	5,02	10,09	60,7	82,4
Comparaison	0	8,37	8,34	39,9	environ 100

Exemple 4

On oxyde du glyoxal essentiellement comme décrit dans les exemples 2 et 3 si ce n'est qu'au lieu d'utiliser de l'acide chlorhydrique, on utilise une solution aqueuse contenant
5 de l'acide sulfurique (concentration initiale 14,16 %) et que la température de réaction est de 60 °C. Après une heure à 60 °C après l'achèvement de l'addition de l'acide nitrique, on obtient une solution aqueuse d'acide glyoxylique (13,57 %) ayant une concentration en acide nitrique de 0,011 %. La conversion du
10 glyoxal est de 97,5 % et la sélectivité en acide glyoxylique est de 66,8 %.

Exemple comparatif 1

On oxyde du glyoxal essentiellement comme décrit dans l'exemple 4, si ce n'est qu'au lieu d'utiliser de l'acide sul-
15 furique, on utilise une solution aqueuse d'acide phosphorique ayant une concentration initiale de 15,05 %. Après une heure à 60 °C après l'achèvement de l'addition de l'acide nitrique, on obtient une solution aqueuse d'acide glyoxylique (11,74 %) mais cette solution contient 3,04 % d'acide nitrique.

20 On effectue une autre réaction de façon semblable si ce n'est qu'on utilise au lieu de l'acide sulfurique du nitrate d'aluminium à la concentration initiale de 27,6 % (calculée en $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) avec une température de réaction de 40 °C. La solution aqueuse obtenue contient 10,67 % d'acide glyoxylique et
25 a une concentration d'acide nitrique de 7,61 %. Donc des additifs autres qu'un acide fort non oxydant, même en grande quantité, ne sont pas efficaces pour produire de l'acide glyoxylique ayant une faible concentration en acide nitrique comme on en obtient dans l'invention.

30 Exemple comparatif 2

On oxyde du glyoxal à 40 °C comme décrit dans l'exemple 3 si ce n'est qu'on emploie de l'acide chlorhydrique ayant une concentration initiale de 1,20 % (0,1mole par mole de glyoxal). Une heure après l'achèvement de l'addition de l'acide nitrique,
35 la solution réactionnelle contient 5,02 % d'acide nitrique et 5,91 % de glyoxal. La conversion du glyoxal n'est que de 60,7 %.

Donc l'emploi d'acide chlorhydrique en une quantité aussi faible que celle indiquée dans le brevet non examiné JA 103517/1973, c'est-à-dire 0,02 à 0,2 mole par mole de glyoxal, ou d'environ 0,2 à 2 % lorsqu'on l'exprime par la concentration de l'acide chlorhydrique dans la solution réactionnelle, ne convient pas à moins d'effectuer un vieillissement à température élevée car la conversion obtenue dans un tel procédé est extrêmement faible.

Exemple comparatif 3

On ajoute goutte à goutte 177 g d'acide nitrique à 45 % à 435 g d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à une concentration initiale de 3,19 % et du glyoxal à une concentration initiale de 20 %, à 40 °C pendant 4 heures puis on chauffe la solution réactionnelle à 80 °C et on la fait vieillir pendant une heure. La solution aqueuse d'acide glyoxylique produite (13,14 %) a une concentration en acide nitrique résiduel de 2,06 %. La conversion est de 90,9 % et la sélectivité de 74,2 %.

La concentration en acide nitrique résiduel est de 3,24 % lorsqu'on effectue une réaction d'oxydation semblable dans les mêmes conditions réactionnelles si ce n'est qu'on utilise au lieu d'acide sulfurique de l'acide phosphorique ayant une concentration initiale de 4,21 %. De plus, la concentration en acide nitrique résiduel est de 3,24 % lorsqu'on utilise du nitrate d'aluminium ayant une concentration initiale de 2,53 % dans des conditions identiques par ailleurs à celles indiquées ci-dessus. Par conséquent, comme l'indique l'art antérieur, il est confirmé que lorsqu'on utilise un acide ajouté, qu'il s'agisse ou non d'un acide fort, en une faible quantité, environ 2 à 3 % d'acide nitrique demeurent dans la solution réactionnelle obtenue après vieillissement à température élevée, ce résultat n'étant pas essentiellement différent de celui observé dans le procédé classique d'oxydation par l'acide nitrique.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour préparer de l'acide glyoxylique qui comprend l'oxydation du glyoxal avec une composition aqueuse d'agent oxydant obtenue à partir d'acide nitrique et d'un aci-
5 de fort non oxydant présent à une concentration de 6 à 40 % en poids dans le mélange réactionnel.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le-
dit acide fort non oxydant est l'acide chlorhydrique.

3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit
10 acide nitrique est ajouté progressivement audit mélange réac-
tionnel de façon à ce que la concentration dudit acide nitrique dans ledit mélange ne dépasse pas 1 % en poids pendant ledit stade d'oxydation.

4 - Procédé pour préparer une solution aqueuse d'acide
15 glyoxylique contenant moins de 0,1 % en poids d'acide nitrique qui comprend :

la formation d'une solution réactionnelle liquide aqueu-
se de glyoxal contenant en solution 6 à 40 % en poids d'un aci-
de fort non oxydant ayant un $pK_a < 0$, cet acide fort étant
20 complètement dissocié dans ladite solution ; et

l'addition d'acide nitrique à ladite solution réaction-
nelle en petites quantités successives pendant une période pro-
longée pour que la concentration dudit acide nitrique dans la-
dite solution réactionnelle ne dépasse pas 1 % en poids, pour
25 que ledit acide nitrique réagisse avec ledit acide fort non
oxydant pour former in situ dans ladite solution aqueuse, un
agent oxydant qui oxyde ledit glyoxal pour le transformer en
acide glyoxylique.

5 - Procédé selon la revendication 4, dans lequel ledit
30 acide fort non oxydant est choisi parmi l'acide chlorhydrique,
l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique dilué et l'acide to-
luènesulfonique.

6 - Procédé selon la revendication 4, dans lequel la
concentration dudit acide fort dans ladite solution réaction-
35 nelle est de 7 à 20 % en poids.

7 - Procédé selon la revendication 4, dans lequel ledit

acide fort non oxydant est l'acide chlorhydrique.

8 - Procédé selon la revendication 4, dans lequel ledit glyoxal est présent dans ladite solution réactionnelle aqueuse à une concentration initiale dans la gamme de 5 à 40 % en poids et la température de réaction est de 20 à 70 °C.

9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel l'acide nitrique ajouté à ladite solution est de l'acide nitrique aqueux contenant 40 à 50 % en poids d'acide nitrique et la quantité totale dudit acide nitrique ajouté est dans la gamme d'environ 2/3 à 0,8 mole d'acide nitrique par mole dudit glyoxal.

10 - Procédé selon la revendication 4, comprenant de plus un stade dans lequel on laisse reposer ladite solution réactionnelle pendant au moins une heure après l'achèvement de l'addition dudit acide nitrique.

1/1

