

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 420**

51 Int. Cl.:
C01B 15/029 (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02019947 .7**
96 Fecha de presentación: **05.09.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1308416**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2003**

54 Título: **SÍNTESIS DIRECTA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y SU INTEGRACIÓN EN PROCESOS DE OXIDACIÓN.**

30 Prioridad:
30.10.2001 DE 10153546

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.03.2012

73 Titular/es:
**Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:
**Haas, Thomas;
Stochniol, Guido y
Rollmann, Jürgen**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 376 420 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

Síntesis directa de peróxido de hidrógeno y su integración en procesos de oxidación

- 5 La invención se dirige a un procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno mediante síntesis directa, en el que se hacen reaccionar hidrógeno y oxígeno en presencia un catalizador de metal noble unido a un soporte o exento de un soporte, el cual está dispuesto en un lecho fijo, y un disolvente alcohólico. Otro objeto se refiere a la integración del procedimiento de acuerdo con la invención en procesos de oxidación.
- 10 Es conocido preparar peróxido de hidrógeno según el proceso de las antraquinonas. En este caso, un derivado de antraquinona se hidrogena en fase orgánica, en una etapa siguiente se oxida con un gas con contenido en oxígeno y, a continuación, a partir de la fase orgánica se extrae con agua o disolución diluida de peróxido de hidrógeno. La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, así obtenida, se concentra habitualmente hasta una concentración en el intervalo de 30 a 80% en peso.
- 15 Mientras que en procesos de blanqueo en la fabricación de papel, así como en procedimientos de depuración de aguas residuales pasan a emplearse disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno, para la realización de procesos de oxidación de sustratos orgánicos utilizando peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador es a menudo necesario transformar la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno primeramente en una fase orgánica.
- 20 Conforme a ello, existe una demanda creciente de disoluciones de peróxido de hidrógeno orgánicas u orgánico-acuosas, las cuales puedan ser aportadas directamente, es decir, sin un previo aislamiento de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, a un proceso de oxidación, el cual se lleva a cabo esencialmente en fase orgánica.
- 25 El documento EP 0 978 316 A1 enseña un procedimiento integrado para un proceso de oxidación catalítico de un sustrato orgánico, cuya primera etapa consiste en preparar peróxido de hidrógeno mediante síntesis directa a partir de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble unido a un soporte y de un disolvente orgánico. La disolución orgánica de peróxido de hidrógeno obtenida en esta primera etapa se pone en contacto, en una segunda etapa que le sigue directamente a la primera, con el sustrato orgánico a oxidar en presencia de un catalizador de oxidación. En el marco del tratamiento de la mezcla de reacción de la etapa de oxidación, se recupera
- 30 el disolvente empleado en la síntesis directa de H_2O_2 y se recicla a la primera etapa. El catalizador para la síntesis directa es un metal del grupo VIII, en particular paladio, sobre un soporte de carbón activo, el cual presenta grupos ácido sulfónico. El catalizador se emplea en forma suspendida, a saber en una cantidad en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-2} mol de metal por cada medio de reacción. El disolvente en la síntesis directa es preferiblemente metanol. En el caso de los sustratos orgánicos a oxidar se trata de olefinas, hidrocarburos aromáticos, amoniaco y compuestos de carbonilo, los cuales se oxidan en presencia de un catalizador de silicalita de titanio. Un inconveniente de este procedimiento estriba en que en el caso del material de soporte para el catalizador empleado en la síntesis directa se trata de un carbón activo modificado, cuya preparación es compleja. Además de ello, el procedimiento requiere complejas medidas de filtración y de retorno del catalizador en suspensión. En una instalación técnica para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno utilizando un lecho de catalizador a base de este catalizador unido a
- 40 carbón activo en lugar del correspondiente catalizador en suspensión se podría producir una oxidación indeseada y, eventualmente, incontrolada del carbón activo por medio del ácido percarboxílico formado como producto secundario y podría conducir a un aumento del potencial de riesgo.
- 45 Un procedimiento asimismo integrado, que comprende una síntesis directa para la preparación de peróxido de hidrógeno y una epoxidación de una olefina, es conocido por el documento DE-OS 198 571 37 A1. En este caso, la síntesis directa tiene lugar en un medio alcohólico o acuoso-alcohólico, en particular metanol, el cual contiene en calidad de estabilizador un ácido mineral y un haluro de metal alcalino. Como se muestra en los ejemplos, con el empleo de un catalizador en suspensión y de una mezcla gaseosa de O_2/H_2 (92:8) se pueden obtener disoluciones metanólicas de peróxido de hidrógeno con un contenido en H_2O_2 en el intervalo de 2 a 6% en peso, y emplear en
- 50 una etapa de epoxidación. Lo desventajoso de este procedimiento es que las mencionadas elevadas concentraciones de H_2O_2 evidentemente sólo pueden obtenerse cuando a través del medio de reacción se conduzca una corriente de gas a base de oxígeno e hidrógeno, la cual se encuentra ya en el intervalo de explosión. Por norma general, en procesos técnicos se intenta, sin embargo, trabajar por fuera del intervalo de explosión, con el fin de evitar complejos dispositivos técnicos de seguridad para la realización del procedimiento.
- 55 En la patente de EE.UU. 5.840.934 que se refiere asimismo a la síntesis directa para la preparación de peróxido de hidrógeno y una epoxidación de una olefina que sigue a la anterior, la concentración de H_2O_2 de la disolución metanólica de peróxido de hidrógeno obtenida en la síntesis directa en presencia de un catalizador de paladio y ácido sulfúrico así como bromuro de sodio en calidad de estabilizadores, se indica con un valor de 0,15 ó 0,35% en peso. En este caso, la síntesis directa tiene lugar por fuera del límite de explosión. En virtud de la baja concentración de H_2O_2 en la disolución metanólica de peróxido de hidrógeno, la epoxidación tiene lugar en presencia de una gran cantidad del disolvente, lo cual conduce a un bajo rendimiento de espacio-tiempo y, con ello, a costes de
- 60

funcionamiento incrementados.

La patente de EE.UU. 4.336.238 describe un procedimiento para la preparación de disoluciones de H_2O_2 en disolución orgánica-acuosa en presencia de un catalizador de soporte de Pd/C, el cual pasa a emplearse como catalizador en suspensión o como catalizador en lecho fijo. La mezcla gaseosa indicada en los ejemplos a base de H_2 y O_2 se encuentra siempre en el intervalo explosivo, lo cual es un inconveniente esencial. Bajo las condiciones de funcionamiento elegidas, con un catalizador en lecho fijo se consigue ciertamente una elevada productividad (kg de H_2O_2 /kg de Pd-h), pero la concentración de H_2O_2 se encuentra por debajo de 2% en peso. Otros inconvenientes de este procedimiento son la rápida desactivación del catalizador así como la evacuación del metal noble. En este documento se representa también la influencia de la concentración del ácido sobre la selectividad, la concentración de H_2O_2 y la actividad del catalizador. La actividad de un catalizador desactivado se puede aumentar de nuevo debido a que la concentración de ácido del medio acuoso-orgánico y/o la temperatura de reacción se aumentan claramente a lo largo de un intervalo de tiempo de varias horas. A continuación de esta activación parcial, la concentración del ácido y/o la temperatura pueden devolverse de nuevo a un valor que sea favorable en relación con la preparación de una disolución con una concentración elevada de H_2O_2 . Lo desventajoso de este procedimiento es que se deben cumplir los requisitos, de tomar medidas complejas para la reactivación del catalizador así como para la recuperación de metal noble extraído con la disolución de H_2O_2 , así como los problemas de seguridad provocados por el material de soporte de carbón activo.

Conforme al documento EP 0 049 806 A1, en la síntesis directa conocida por la patente de EE.UU. 4.336.238 se puede aumentar el rendimiento en H_2O_2 y reducir la extracción de Pd, cuando en lugar de agua se utiliza metanol como disolvente. Para la estabilización del peróxido de hidrógeno en metanol se añade sin embargo a éste formaldehído. La presencia de formaldehído en la disolución metanólica de peróxido de hidrógeno es desventajosa, sin embargo, en relación con el uso de la disolución orgánica de peróxido de hidrógeno, así obtenida, en calidad de agente oxidante, ya que pueden producirse reacciones secundarias y/o una disminución del rendimiento referido al peróxido de hidrógeno.

Conforme al documento DE-OS 196 427 70 se pueden obtener disoluciones orgánicas de peróxido de hidrógeno con un contenido en peróxido de hidrógeno de al menos 2,5% en peso mediante síntesis directa utilizando mezclas de H_2/O_2 por fuera del intervalo explosivo, llevando a cabo la reacción en presencia de un alcohol C_1 a C_3 como medio de reacción en cuerpos moldeados de catalizador especiales, en particular cuerpos moldeados monolíticos. Para la preparación de las disoluciones metanólicas de peróxido de hidrógeno a modo de ejemplo con 5,6 a 7% en peso de peróxido de hidrógeno se conduce sin embargo una mezcla gaseosa por encima del catalizador que cae en el intervalo de explosión. Los cuerpos moldeados de catalizador monolíticos son caros.

Como se deduce de los Ejemplos 1 y 2, en este procedimiento se produce, en el caso de un funcionamiento continuo, una fuerte desactivación del catalizador.

El documento US 5 500 202 da a conocer un procedimiento para preparación de disolución de peróxido de hidrógeno, en el que una disolución acuosa gotea por encima de un catalizador de lecho fijo sobre el que se conducen también H_2 y O_2 .

Misión de la presente invención es indicar otro procedimiento para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno que permita la preparación de disoluciones acuosa-orgánicas y orgánicas de peróxido de hidrógeno con un contenido en H_2O_2 de al menos 3% en peso, para cuya preparación pueda sin embargo evitarse de forma fiable el empleo o la aparición de mezclas gaseosas en el intervalo de explosión. Otra misión se dirige a configurar el procedimiento de modo que el catalizador, durante la reacción de hidrógeno y oxígeno, presente una elevada selectividad y, al mismo tiempo, una larga duración y una elevada productividad del catalizador. De acuerdo con otra misión, el procedimiento debería adecuarse también para la integración en un procedimiento para la oxidación de un sustrato orgánico con peróxido de hidrógeno.

Estos y otros problemas tal como se deducen de la descripción que sigue a continuación, se resuelven mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Se encontró un procedimiento para la preparación de una disolución orgánica u orgánica-acuosa de peróxido de hidrógeno mediante síntesis directa, en el que hidrógeno y oxígeno se conducen, en presencia de metanol, por encima de un lecho fijo a base de partículas de catalizador ligadas a un soporte o una mezcla a base de partículas con contenido en catalizador y exentas de catalizador, caracterizado porque se emplea una mezcla gaseosa no explosiva con contenido en H_2 y O_2 y un medio de reacción con contenido en metanol con un contenido en agua de hasta 20% en peso y un medio de reacción que contiene un bromuro y/o yoduro, con una sollicitación en sección transversal de al menos 0,3 m/h, se hace pasar por encima del lecho fijo, en que la mezcla de gas-líquido se conduce en isocorriente por encima del lecho fijo del catalizador, o se deja que el medio de reacción gotee por

encima del lecho fijo del catalizador, y la mezcla gaseosa se conduce en isocorriente o en contracorriente a través del lecho fijo del catalizador.

5 Mediante la realización de la reacción de acuerdo con la invención, conforme a la reivindicación principal así como de las formas de realización preferidas conforme a las reivindicaciones subordinadas, es posible obtener, en la síntesis directa y por fuera del intervalo explosivo, desde el comienzo una elevada concentración de peróxido de hidrógeno en el respectivo disolvente. Además, mediante las condiciones de reacción de acuerdo con la invención, se pueden obtener elevadas duraciones del catalizador. En el modo de proceder en lecho de goteo particularmente preferido y un lecho de catalizador que contiene un material oxídico como soporte o agente diluyente, no se podía 10 comprobar extracción alguna de Pd. Sorprendentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención no se produce, a pesar de una elevada sollicitación en sección transversal, expulsión alguna de paladio ni una disminución de la actividad del catalizador ni reducción de la duración del catalizador.

15 La sollicitación máxima en sección transversal depende, en particular, de la granulación del lecho fijo de catalizador así como del modo de funcionamiento, a saber, modo de proceder en lecho de burbujas o de goteo. En el caso del modo de proceder en lecho de goteo preferido, el cual puede ser hecho funcionar, con respecto al gas, en isocorriente o en contracorriente con el líquido, la sollicitación en sección transversal se encuentra por debajo del valor en el que el líquido se acumula sobre/en el lecho fijo. En el caso del modo de proceder en lecho de goteo, la sollicitación máxima en sección transversal con una granulación habitual del lecho fijo se encuentra la mayoría de las 20 veces por debajo de 10 m/h, mayormente se encuentra en el intervalo de 0,3 a 5 m/h, en particular de 0,3 a 2 m/h. Una sollicitación en sección transversal mayor que 2 m/h requiere un tamaño de partículas generalmente en torno a o mayor que 2 mm. En el caso de un tamaño de partículas del lecho fijo en el intervalo de 0,1 a 0,5 mm, es particularmente adecuada una sollicitación en sección transversal en el intervalo de 0,4 a 1 m/h en el caso de un modo de proceder en lecho de goteo en isocorriente.

25 La sollicitación en sección transversal del líquido de acuerdo con la invención se puede realizar tanto en un medio acuoso-orgánico como también en un medio orgánico, tal como, en particular, un medio alcohólico que puede contener una determinada cantidad de agua, en particular igual a o menor que 20% en peso. El procedimiento de acuerdo con la invención tiene, en la preparación de disoluciones orgánicas de peróxido de hidrógeno con eventualmente un bajo contenido en agua, la ventaja de que disoluciones de este tipo con una concentración de 30 peróxido de hidrógeno en el intervalo de preferiblemente 4 a 10% en peso, pueden utilizarse directamente como agente oxidante para la realización de procesos de oxidación de sustratos orgánicos tales como, en particular, para la epoxidación de olefinas.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea metanol el cual puede disolver el peróxido de hidrógeno formado en la síntesis directa así como el agua formada como producto secundario. En relación con el empleo de la disolución orgánica de peróxido de hidrógeno, es conveniente que el contenido en agua en el disolvente orgánico se mantenga, a ser posible, bajo. El contenido en agua en el medio orgánico se limita a como máximo 20% en peso, preferiblemente a 10% en peso.

40 En el caso del catalizador empleado en la síntesis directa de acuerdo con la invención puede tratarse de un catalizador con contenido en metales nobles conocido por el estado conocido de la técnica, el cual puede presentarse tanto exento de soporte como también ligado a un soporte. Se prefieren particularmente catalizadores que están ligados a un soporte. El componente catalíticamente activo del catalizador contiene uno o varios metales 45 nobles en forma pura o en forma de aleaciones. Metales nobles preferidos son los metales del platino, en particular paladio y platino, así como oro. Adicionalmente, pueden estar presentes elementos de la serie de Rh, Ru, Ir, Cu y Ag. Catalizadores particularmente preferidos contienen como metal catalíticamente activo al menos 80% en peso de paladio y 0-20% en peso de platino, así como 0-20% en peso de oro y/o 0-5% en peso de plata en forma aleada o no aleada. Conforme a una forma de realización particularmente preferida, se utiliza un lecho fijo de catalizador, cuyas 50 partículas catalíticamente activas se prepararon mediante un procedimiento de pirólisis por rociado o a la llama conforme al documento EP 1 038 833 A1.

55 Las partículas de metales nobles catalíticamente activas pueden encontrarse en la superficie de un material de soporte y/o distribuidas uniformemente dentro de una carga de un material de soporte inerte.

60 En el caso de los soportes se trata de materiales en forma de partículas tales como polvos, productos extrudidos, granulados u otros cuerpos moldeados formados por un material en forma de polvo, exceptuando cuerpos moldeados monolíticos. Es posible mezclar el componente catalíticamente activo, presente en forma finisimamente dividida, con un material de soporte en forma de polvo, plastificar la mezcla, conformarla y consolidar las piezas moldeadas en bruto mediante una calcinación. De acuerdo con una alternativa, también es posible impregnar un soporte conformado pre-acabado con una suspensión con contenido en el componente catalíticamente activo, finisimamente dividido, obteniéndose un denominado catalizador con distribución de cáscara de huevo. En el caso

de la aplicación del material catalíticamente activo sobre o en el material de soporte también pueden estar presentes agentes aglutinantes conocidos tales como vidrio soluble, oxalato de calcio, ácido bórico y otras composiciones formadoras de vidrio. Habitualmente, a la aplicación del material catalíticamente activo sobre un material de soporte le sigue una etapa de calcinación a 300 hasta 600°C. Finalmente, los catalizadores de soporte catalíticamente activos también se pueden obtener mediante impregnación del soporte con una disolución que contiene un compuesto de los metales catalíticamente activos, y etapas de hidrogenación, calcinación y lavado que siguen a la anterior.

De manera particularmente preferida, se utiliza un catalizador ligado a un soporte, en donde el o los metales catalíticamente activos y, eventualmente, uno o varios promotores han sido aplicados sobre el material de soporte de manera en sí conocida, o partículas de metales nobles catalíticamente activas se han depositado, ya durante la preparación del material de soporte, sobre la superficie del mismo (véase el documento EP 1 038 833 A1).

En el caso del material de soporte oxídico o silicático preferido se trata, en particular, de óxido de aluminio, ácido silícico, dióxido de titanio, dióxido de zirconio y zeolitas. El tamaño de las partículas en el lecho fijo puede oscilar dentro de amplios intervalos, en particular de 0,1 a 10 mm; un tamaño menor de partículas conduce a una mayor caída de presión, y en el caso de un tamaño de partículas demasiado grande, disminuye la superficie catalíticamente activa. Una granulación en el intervalo de 0,1 a 5 mm, en particular de 0,1 a 2 mm y, de manera particularmente preferida, de 0,1 a 0,5 mm conduce a elevadas productividades.

Tal como se conoce generalmente por el estado conocido de la técnica, la síntesis directa tiene lugar, en general, en presencia de estabilizadores adecuados para peróxido de hidrógeno, con el fin de evitar o, al menos reducir, una descomposición del mismo durante y/o después de la preparación. Entre los estabilizadores están preferiblemente presentes ácidos fuertes, en particular un ácido mineral tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico; también se pueden emplear ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y ácidos carboxílicos solubles en el medio. La concentración del ácido en el medio líquido orgánico u orgánico-acuoso, el cual absorbe el peróxido de hidrógeno formado, puede oscilar dentro de amplios intervalos, en particular en el intervalo de 1 a 0,0001 equivalentes/1. En la práctica, se emplean la mayoría de las veces 0,1 a 0,001 equivalentes de ácido por 1 de medio. Concentraciones de ácidos más bajas se prefieren con relación a la utilización ulterior de la disolución de peróxido de hidrógeno formada.

En otra clase de estabilizadores que se han acreditado en la síntesis directa de acuerdo con la invención, se trata de haluros, en particular de bromuro y yoduro. Haluros de este tipo, que están contenidos en una concentración en el intervalo de 10^{-1} a 10^{-7} equivalentes/1, en particular de 10^{-2} a 10^{-6} equivalentes/1 en el medio líquido, se emplean a menudo conjuntamente con un estabilizador de ácidos. De manera particularmente preferida se emplean 0,001 a 0,0001 equivalentes de bromuro y 0,02 a 0,05 equivalentes de un ácido mineral, en particular ácido sulfúrico.

Con el empleo de un reactor de lecho fijo, la mezcla de gas-líquido puede conducirse sobre el lecho fijo en isocorriente. Conforme a una forma de realización alternativa, se puede dejar que una disolución acuosa-orgánica u orgánica que contiene los estabilizadores, gotee por encima del lecho del catalizador, y el gas de reacción se conduce en isocorriente o en contracorriente a través del lecho de catalizador. A pesar de que en el procedimiento de acuerdo con la invención es en principio posible emplear una mezcla gaseosa que contenga hidrógeno y oxígeno, que se encuentra en el intervalo explosivo, se utiliza preferiblemente una mezcla gaseosa que, también teniendo en cuenta la presión parcial del disolvente que se ajuste, se encuentre de manera fiable por fuera del límite de explosión. El contenido en hidrógeno en la mezcla gaseosa a utilizar, la cual contiene convenientemente también gases inertes, se delimita a valores en torno a/por debajo de 6% en volumen, preferiblemente en torno a/por debajo de 5% en volumen. En particular, el contenido en H_2 se encuentra en el intervalo de 3 a 5% en volumen. El contenido en oxígeno en la mezcla gaseosa puede ser estequiométrico o superior al estequiométrico. Convenientemente, el oxígeno se emplea exclusivamente o de forma predominante en forma de aire. El contenido en oxígeno en la mezcla gaseosa a emplear se encuentra, por lo general, en el intervalo de 10 a 50% en volumen, en particular de 15 a 30% en volumen.

Las condiciones con relación a la presión y temperatura, corresponden a aquellas que son conocidas del estado conocido de la técnica. Así, la temperatura de reacción se encuentra, por lo general, en el intervalo de 0 a 90°C; se prefiere un intervalo de temperaturas de 20 a 50°C. La presión se encuentra, por lo general, en el intervalo de la presión atmosférica o una depresión menor de hasta aproximadamente 10 MPa. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,5 a 5 MPa.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede integrar, de manera particularmente ventajosa, en un procedimiento global para la oxidación de un sustrato orgánico con peróxido de hidrógeno. Conforme a ello, se encontró un procedimiento para la oxidación catalítica de un sustrato orgánico de la serie de las olefinas, hidrocarburos aromáticos, que pueden presentar uno o varios sustituyentes de la serie de los grupos alquilo, alcoxi e hidroxilo, y compuestos carbonilo con una disolución orgánica de peróxido de hidrógeno que puede contener hasta

20% en peso de agua, pero preferiblemente menos de 10% en peso de agua. La oxidación tiene lugar en presencia de un catalizador de oxidación, en particular de uno de la serie de las silicalitas de titanio o vanadio así como otros compuestos de vanadio, molibdeno y/o wolframio. En calidad de agente oxidante se utiliza una disolución alcohólica de peróxido de hidrógeno, eventualmente con contenido en agua y preparada inmediatamente antes de la oxidación,
5 la cual fue generada según el procedimiento precedentemente descrito.

La invención se explica mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplos:

10 Prescripción general:
Como catalizadores se emplearon mezclas de partículas de metales y partículas inertes. Partículas catalíticamente activas a base de 95% de Pd y 5% de Au se prepararon en analogía al documento DE 199 12 733. Como material inerte se utilizó óxido de alfa-aluminio en forma de granulado de la firma Ceramtech AG con la denominación "Stemalox-Sprühkorn, gebrannt 0 – 0,5 mm A1203-Gehalt 85%". Antes del empleo, el granulado se liberó mediante tamizado de la fracción de < 0,1 mm. El polvo de catalizador metálico muy finamente dividido se mezcló con un polvo de soporte oxidico.

20 El contenido en Pd de la mezcla a base de partículas de catalizador y partículas inertes ascendió, en el caso de los ensayos con agua como disolvente, a 2,5% en peso, en el caso de los ensayos con metanol como disolvente, a 0,25% en peso.

25 Todos los ensayos para la síntesis directa, a excepción del Ejemplo 2, se llevaron a cabo en un reactor de lecho de goteo con un diámetro interno de 16 mm y una longitud de 40 cm. La masa de catalizador empleada ascendió a 148 g con un volumen de material a granel de aproximadamente 80 ml. La presión ascendió a 5 MPa (50 bar), la velocidad de flujo del medio de reacción líquido, es decir, del disolvente para H₂O₂, ascendió a 30 – 120 ml/h, la del gas a 230 NI/h. El gas consistía en 3% en volumen de hidrógeno, 20% en volumen de oxígeno así como 77% en volumen de nitrógeno y se condujo en isocorriente al medio de reacción líquido que goteaba por encima del lecho fijo. La temperatura de reacción ascendió a 25°C. El disolvente para H₂O₂ contenía, además, bromuro de sodio y H₂SO₄.

Ejemplo Comparativo 1:

35 Como disolvente en la entrada del reactor de lecho de goteo se eligió agua con 0,001 mol/l de bromuro y 0,01 mol/l de ácido sulfúrico. La velocidad de flujo del disolvente para H₂O₂ ascendió a 120 ml/h, la del gas a 230 NI/h. A partir de la velocidad de flujo del líquido y de la sección transversal del reactor resulta una sollicitación en sección transversal del líquido de 0,6 m/h.

40 La conversión de H₂ ascendió al 70%. La selectividad de H₂O₂ respecto al H₂ que había reaccionado ascendió a 71%. La concentración de H₂O₂ en el extremo del reactor era de 4,95% en peso. La productividad de paladio ascendió a 1,6 g de H₂O₂/g de Pd/h.

Ejemplo 1:

45 Como disolvente en la entrada del reactor de lecho de goteo se eligió metanol con 0,0002 mol/l de bromuro y 0,01 mol/l de ácido sulfúrico. La velocidad de flujo del disolvente para H₂O₂ ascendió a 120 ml/h, la del gas a 230 NI/h. A partir de la velocidad de flujo del líquido y de la sección transversal del reactor resulta una sollicitación en sección transversal del líquido de 0,6 m/h.

50 Al cabo de 10 h, la conversión de H₂ ascendió al 67%. La selectividad de H₂O₂ respecto al H₂ que había reaccionado ascendió a 72%. La concentración de H₂O₂ en el extremo del reactor era de 5,11% en peso. La productividad de paladio ascendió a 13,8 g de H₂O₂/g de Pd·h. Estos valores permanecían inalterados incluso después de un tiempo de ensayo de 2000 h. El catalizador proporcionó, por consiguiente, también después de un largo tiempo de funcionamiento, una elevada productividad. En la disolución metanólica de peróxido de hidrógeno no pudo detectarse Pd alguno (límite de detección 0,01 ppm).

Ejemplo 2:

60 El ensayo se llevó a cabo en un reactor de lecho de goteo con un diámetro interno de 8,8 mm y una longitud de 40 cm. La masa de catalizador empleada ascendió a 30 g con un volumen de material a granel de aproximadamente 17,5 ml.

5 Como disolvente en la entrada del reactor de lecho de goteo se eligió metanol con 0,0002 mol/l de bromuro y 0,01 mol/l de ácido sulfúrico. La velocidad de flujo del disolvente para H₂O₂ ascendió a 30 ml/h, la del gas a 55 NI/h. A partir de la velocidad de flujo del líquido y de la sección transversal del reactor resulta una sollicitación en sección transversal del líquido de 0,5 m/h.

10 La conversión de H₂ ascendió al 68%. La selectividad de H₂O₂ respecto al H₂ que había reaccionado ascendió a 70%. La concentración de H₂O₂ en el extremo del reactor era de 4,9% en peso. La productividad de paladio ascendió a 16,5 g de H₂O₂/g de Pd·h.

Ejemplo Comparativo 2:

15 Como disolvente en la entrada del reactor de lecho de goteo se eligió metanol con 0,0002 mol/l de bromuro y 0,01 mol/l de ácido sulfúrico. La velocidad de flujo del disolvente para H₂O₂ ascendió a 30 ml/h, la del gas a 230 NI/h. A partir de la velocidad de flujo del líquido y de la sección transversal del reactor resulta una sollicitación en sección transversal del líquido de 0,15 m/h.

20 La conversión de H₂ ascendió al 47%. La selectividad de H₂O₂ respecto al H₂ que había reaccionado ascendió a 29%. La concentración de H₂O₂ en el extremo del reactor era de 5,88% en peso. La productividad de paladio ascendió a 4,1 g de H₂O₂/g de Pd·h.

Ejemplo Comparativo 3:

25 Como disolvente en la entrada del reactor de lecho de goteo se eligió agua con 0,001 mol/l de bromuro y 0,01 mol/l de ácido sulfúrico. La velocidad de flujo del disolvente para H₂O₂ ascendió a 93 ml/h, la del gas a 232 NI/h. A partir de la velocidad de flujo del líquido y de la sección transversal del reactor resulta una sollicitación en sección transversal del líquido de 0,47 m/h.

30 La conversión de H₂ ascendió al 68%. La selectividad de H₂O₂ respecto al H₂ que había reaccionado ascendió a 57%. La concentración de H₂O₂ en el extremo del reactor era de 5,16% en peso. La productividad de paladio ascendió a 1,4 g de H₂O₂/g de Pd·h.

35 Tal como se deduce de los Ejemplos 1 y 2 en comparación con los Ejemplos Comparativos 1 y 3, la productividad de paladio en el procedimiento de acuerdo con la invención es aproximadamente 10 veces superior que en el procedimiento que utiliza agua como disolvente. Esto conduce a un menor empleo del costoso paladio. La comparación del Ejemplo Comparativo 2 con los Ejemplos 1 y 2 demuestra que una sollicitación en sección transversal del líquido por debajo de 0,3 m/h conduce a una productividad de paladio esencialmente menor.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de una disolución orgánica u orgánica-acuosa de peróxido de hidrógeno mediante síntesis directa, en el que hidrógeno y oxígeno se conducen, en presencia de metanol, por encima de un lecho fijo a base de partículas de catalizador ligadas a un soporte o una mezcla a base de partículas con contenido en catalizador y exentas de catalizador, caracterizado porque se emplea una mezcla gaseosa no explosiva con contenido en H_2 y O_2 y un medio de reacción con contenido en metanol con un contenido en agua de hasta 20% en peso y un medio de reacción que contiene un bromuro y/o yoduro, con una sollicitación en sección transversal de al menos 0,3 m/h, se hace pasar por encima del lecho fijo, en que la mezcla de gas-líquido se conduce en isocorriente por encima del lecho fijo del catalizador, o se deja que el medio de reacción gotee por encima del lecho fijo del catalizador, y la mezcla gaseosa se conduce en isocorriente o en contracorriente a través del lecho fijo del catalizador.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un lecho fijo de catalizador, cuyas partículas presentan un diámetro menor que 2 mm, en particular menor que 0,5 mm.
- 20 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el lecho fijo del catalizador se hace funcionar en un modo de proceder de lecho de goteo, y el medio de reacción se añade al lecho fijo con una sollicitación en sección transversal en el intervalo de 0,3 a 2 m/h, en particular de 0,4 a 1 m/h.
- 25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza un medio de reacción en el que por cada l contiene 10^{-2} a 10^{-7} equivalentes, en particular 10^{-2} a 10^{-6} equivalentes de bromuro.
- 30 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza un medio de reacción que contiene un ácido de la serie de los ácidos minerales, exceptuado ácido clorhídrico, de los ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos en una cantidad de 0,1 a 0,001 equivalentes/l.
- 35 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utiliza un catalizador fijado a un soporte, en el que en el caso del material de soporte se trata de un material oxidico o silicático, en particular un material de la serie Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y zeolitas, y en el caso del metal catalíticamente activo se trata de uno o varios metales nobles, en particular de aquellos de la serie de paladio, platino y oro, y pueden estar presentes elementos de la serie Rh, Ru, Ir, Cu y Ag en calidad de promotores.
- 40 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza un lecho fijo que se compone esencialmente de partículas de metales nobles, en particular partículas de Pd o partículas a base de Pd y uno o varios promotores tales como, en particular, Pt y/u oro, y partículas a base de un material oxidico o silicático.
- 45 8.- Procedimiento para la oxidación catalítica de un sustrato orgánico de la serie de las olefinas, hidrocarburos aromáticos, que pueden presentar sustituyentes de la serie alquilo, alcoxi e hidroxilo, y compuestos de carbonilo con una disolución orgánica de peróxido de hidrógeno, caracterizado porque una mezcla gaseosa no explosiva con contenido en H_2 y O_2 y un medio de reacción con contenido en metanol con un contenido en agua de hasta 20% en peso y un medio de reacción que contiene un bromuro y/o yoduro, se hace pasar en isocorriente, con una sollicitación en sección transversal de al menos 0,3 m/h, por encima de un lecho fijo, a base de partículas de catalizador fijadas a un soporte o una mezcla a base de partículas con contenido en catalizador y exentas de catalizador, y la disolución de peróxido de hidrógeno orgánica, así preparada, que puede contener adicionalmente hasta 20% en peso de agua, se hace reaccionar con el sustrato orgánico en presencia de un catalizador de oxidación de la serie de las silicalitas de titanio, compuestos de vanadio, molibdeno y/o wolframio, en el que la disolución orgánica de peróxido de hidrógeno se prepara inmediatamente antes de la reacción con el sustrato orgánico.