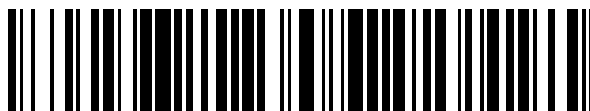


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 875**

51 Int. Cl.:
C01B 15/029 (2006.01)
B01J 31/10 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02380057 .6**
96 Fecha de presentación: **14.03.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1344747**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2003**

54 Título: **Procedimiento de obtención de peróxido de hidrógeno**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.04.2012

73 Titular/es:
REPSOL QUÍMICA S.A.
PASEO DE LA CASTELLANA 278-280
E-28046 MADRID, ES

72 Inventor/es:
De Frutos Escrig, Pilar;
Campos Martín, José Miguel;
García Fierro, José Luis;
Cano Serrano, Encarnación y
Blanco Brieva, Gema

74 Agente/Representante:
García-Cabrerizo y del Santo, Pedro

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).

ES 2 378 875 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de peróxido de hidrógeno

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una disolución de peróxido de hidrógeno mediante la reacción directa de hidrógeno y oxígeno en presencia de un disolvente y de un catalizador que comprende, al menos, un metal noble o semi-noble soportado sobre una resina ácida que no contiene halógenos.

Antecedentes de la invención

El peróxido de hidrógeno es un producto comercial de elevada importancia que se utiliza ampliamente como agente blanqueante en la industria textil o papelera, como agente desinfectante y como producto básico en la industria química, por ejemplo, en la producción de compuestos peroxídicos (perborato sódico, percarbonato sódico, peróxidos metálicos o ácidos percarboxílicos), en reacciones de oxidación (fabricación de óxidos de amina), epoxidación e hidroxilación (fabricación de plastificantes y estabilizantes). Se utiliza, además, para la limpieza de superficies en la industria de semiconductores, el pulido químico de superficies de cobre, latón y otras aleaciones de cobre, el grabado de circuitos electrónicos, etc.

El método industrial actualmente más utilizado de producción de peróxido de hidrógeno es la autooxidación de alquilantrahidroquinonas. Este proceso, que se compone de una serie de etapas de reducción, oxidación, extracción, purificación y concentración, es muy complicado lo que provoca que la inversión y los costes variables sean muy elevados. Una alternativa muy atractiva a este proceso es la producción del peróxido de hidrógeno directamente por reacción entre el hidrógeno y el oxígeno en presencia de catalizadores de metales del grupo del platino, utilizando concentraciones de hidrógeno explosivas (patentes norteamericanas US 4.681.751, US 4.772.458, US 4.832.938, US 5.338.531), fuera del límite de explosividad (WO 99/41190, WO 01/05498, WO 01/05501, US 6.168.775 B1). Sin embargo, en estos procesos es necesaria una elevada concentración de iones H^+ y Br^- en el medio de reacción para obtener concentraciones elevadas de peróxido de hidrógeno. Esos iones se obtienen a partir de ácidos fuertes, tales como sulfúrico, fosfórico, clorhídrico o nítrico y bromuros inorgánicos. Sin embargo, el trabajo con disoluciones con una concentración alta de ácidos requiere el uso de equipos especiales para resistir la corrosión. Por otra parte, la presencia de disoluciones ácidas e iones halogenados favorece la disolución de los metales activos (grupo del platino) lo que provoca, en primer lugar, la desactivación del catalizador y, debido a que la concentración de los metales disueltos es muy baja, su recuperación se hace inviable.

Para evitar estos inconvenientes se han propuesto procedimientos alternativos sin la presencia de iones de halógenos y/o ácidos en el medio de reacción. Por ejemplo, en la patente europea EP 492064 se propone el uso de un catalizador basado en paladio soportado sobre una resina funcionalizada con halógenos, el medio de reacción es agua con un agente estabilizante del peróxido de hidrógeno, pero las concentraciones alcanzadas de H_2O_2 fueron solamente alrededor del 0,58% en peso. Otra alternativa (EP 504741), es el uso de catalizadores de paladio soportado sobre sólidos inorgánicos de carácter superácido, tales como óxidos de molibdeno, zirconio o wolframio, sin embargo, la concentración de peróxido de hidrógeno alcanzada no supera el 1% en peso. En la patente europea EP 978316, se describe un procedimiento para la obtención de disoluciones de peróxido de hidrógeno utilizando catalizadores de paladio soportado en carbón activo funcionalizado con grupos sulfónicos. Sin embargo, dicho método requiere una gran cantidad de etapas, es muy complicado controlar la calidad de los carbones activos de partida y los catalizadores son difícilmente reproducibles.

Así pues, existe la necesidad de disponer de nuevos catalizadores que permitan la obtención de peróxido de hidrógeno mediante reacción directa de hidrógeno y oxígeno en presencia de los citados catalizadores, fácilmente preparables y reproducibles, y de un disolvente, para obtener disoluciones de peróxido de hidrógeno no corrosivas de elevada concentración y con elevada selectividad.

Compendio de la invención

Un objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento para la obtención de disoluciones de peróxido de hidrógeno mediante la reacción directa de hidrógeno y oxígeno en presencia de un disolvente y de un catalizador que comprende un metal noble o semi-noble soportado, que solucione la totalidad o parte de los inconvenientes mencionados previamente en relación con los procedimientos del estado de la técnica.

Los inventores han observado que dicho objetivo puede cumplirse mediante el empleo de un catalizador que comprende, al menos, un metal noble o semi-noble soportado sobre una resina que (i) contiene, al menos, un grupo funcional ácido y (ii) no contiene halógenos. Un procedimiento como el proporcionado por esta invención permite obtener disoluciones de peróxido de hidrógeno, no corrosivas, de elevada concentración, y con elevada selectividad del hidrógeno.

Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento de obtención de una disolución de peróxido de hidrógeno mediante reacción directa de hidrógeno y oxígeno en presencia de un disolvente y de un catalizador que comprende, al menos, un metal noble o semi-noble soportado sobre una resina ácida que no contiene halógenos.

El procedimiento de acuerdo con esta invención utiliza catalizadores que comprenden, al menos, un metal noble o semi-noble soportado sobre una resina ácida que no contiene halógenos, a diferencia del procedimiento descrito en la patente EP 492064, que describe la utilización de catalizadores de paladio soportado sobre una resina funcionalizada con halógenos. Los inventores, sorprendentemente, han descubierto que utilizando catalizadores que comprenden, al menos, un metal noble o semi-noble soportado sobre una resina ácida que no contiene halógenos y utilizando las condiciones de reacción aquí descritas se pueden obtener disoluciones de peróxido de hidrógeno no corrosivas, de elevada concentración (por ejemplo, igual o superior al 1% en peso, preferentemente igual o superior al 3% en peso, más preferentemente igual o superior al 5% en peso) y elevada selectividad del hidrógeno (por ejemplo, igual o superior al 50%) por la reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno.

El soporte empleado en los catalizadores utilizados en el procedimiento de esta invención comprende una resina funcionalizada con grupos ácidos que no contiene halógenos. Las resinas utilizadas en esta invención se forman por la reacción de homopolimerización de monómeros o por la copolimerización de dos o más monómeros. A modo ilustrativo, dicha resina incluye polímeros estirénicos, acrílicos, metacrílicos, o copolímeros de estireno-divinilbenceno. Estas resinas se pueden funcionalizar con diferentes tipos de grupos ácidos tales como grupos sulfónicos, carboxílicos, dicarboxílicos, etc. (Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer 3rd Edition, Vol. 13, p. 678-705, Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, 1981). Además, las resinas empleadas en esta invención pueden presentar una parte de carácter inorgánico, de tal forma que se pueden depositar las resinas sobre la superficie de un sólido inorgánico. Estas resinas se pueden conseguir fácilmente a nivel industrial.

En una realización particular, dicha resina ácida libre de halógenos es un copolímero de estireno y divinilbenceno sulfonado.

El catalizador se prepara por adición al soporte (resina ácida no halogenada) de un metal noble o semi-noble perteneciente a los grupos VII al XI del sistema periódico, preferentemente paladio, platino, plata, oro, rodio, iridio, rutenio, osmio, o una mezcla de 2 o más de estos metales. Entre los más preferidos se encuentran el paladio o una mezcla del paladio con otro metal, por ejemplo, platino. La cantidad de metal soportado se puede encontrar entre 0,001 y 10% en peso respecto al soporte, preferentemente entre el 0,1 y 5% en peso respecto al soporte. La adición del metal se puede realizar por cualquiera de las técnicas conocidas de preparación de catalizadores de metales soportados, tales como por ejemplo: impregnación, adsorción, intercambio iónico, etc. Para la impregnación, se puede utilizar cualquier tipo de sal, orgánica o inorgánica del metal a impregnar, que sea soluble en el disolvente utilizado en la adición del metal, tal como acetato, nitrato, haluro, oxalato, etc.

La formación del peróxido de hidrógeno se realiza por reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno en el seno de un disolvente en presencia del catalizador y, opcionalmente, con adición de un gas inerte. Como gas inerte se puede utilizar, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, etc. La presión de trabajo normalmente es superior a la atmosférica, y preferiblemente entre 2 y 30 MPa. La relación molar entre el hidrógeno y el oxígeno está comprendida entre 1/1 y 1/100. La concentración de hidrógeno en la fase gas en contacto con el medio de reacción debe estar preferiblemente por debajo del 4,16% molar, para mantener la operación fuera de los límites de explosividad de las mezclas entre el hidrógeno y el oxígeno.

Los disolventes que se pueden utilizar en esta invención son aquellos compuestos que presenten un carácter inerte en las condiciones de operación durante la reacción de formación del peróxido de hidrógeno por reacción directa entre el hidrógeno y el oxígeno. Como disolventes, en el marco de esta invención, se pueden citar agua, alcoholes C₁-C₁₂, glicoles C₁-C₁₂ o sus mezclas. Entre los alcoholes se pueden utilizar alcoholes alifáticos tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-propanol, 2-metil-1-propanol, 1-pentanol, etc.; alcoholes cicloalifáticos tales como ciclohexanol, ciclooctanol, etc.; y alcoholes aromáticos tales como 1-feniletanol, 2-feniletanol, etc. Entre los glicoles se pueden utilizar etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, etc.

La reacción del oxígeno con el hidrógeno se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre -10°C y 100°C, preferiblemente entre 10°C y 75°C.

El procedimiento de esta invención se puede llevar a cabo en continuo, semicontinuo o discontinuo, por las técnicas convencionales, por ejemplo en un reactor de tanque agitado con las partículas de catalizador en suspensión, en un reactor de tanque agitado tipo cestilla, etc. Una vez que la reacción ha alcanzado los niveles de conversión deseados, el catalizador se puede separar por diferentes procedimientos conocidos, como, por ejemplo, por filtración si se utiliza el catalizador en suspensión, lo que permitiría su posterior reutilización. En este caso, la cantidad de

catalizador utilizada corresponde a la necesaria para obtener una concentración de 0,01% a 10% en peso respecto del disolvente y preferiblemente entre 0,1% y 5% en peso.

La reacción se puede realizar, asimismo, en un reactor de lecho fijo, de acuerdo con procedimientos conocidos. Para ello se hace circular sobre el lecho del catalizador el disolvente y la corriente gaseosa de oxígeno e hidrógeno, en presencia o no de un gas inerte, en paralelo o en contra corriente, en las condiciones de temperatura y presión indicadas anteriormente.

La reacción de obtención del peróxido de hidrógeno de acuerdo con esta invención se puede realizar, si se desea, en presencia de un promotor para mejorar el rendimiento en H_2O_2 . Estos promotores, que en general son compuestos de halógenos, pueden ser, por ejemplo, compuestos de bromo tales como ácido bromhídrico, bromuro sódico, bromuro potásico o bromuro amónico, o compuestos de cloro tales como ácido clorhídrico, cloruro sódico, cloruro potásico o cloruro amónico. La cantidad de promotor empleada, en su caso, para la puesta en práctica de esta invención no es crítica y puede situarse entre 10^{-7} y 10^{-2} moles por litro, preferiblemente entre 10^{-6} y 10^{-4} moles por litro.

Si se desea, se puede añadir también al medio de reacción un agente estabilizante del peróxido de hidrógeno. Como agentes estabilizantes del peróxido de hidrógeno se pueden citar ácidos inorgánicos tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, etc.; ácidos orgánicos tales como ácido aminometilfosfórico, etc.; aminoácidos tales como leucina, etc.; sales del ácido fosfórico tales como pirofosfato sódico, etc.; agentes quelantes tales como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), etc.; agentes tensioactivos tales como alquilbencilsulfonatos, etc. Estos estabilizantes pueden usarse individualmente o en mezclas de dos o más de ellos. Los estabilizantes preferidos en esta invención son ácido aminometilfosfórico, ácido 1-hidroxietileno-1,1-difosfórico, ácido etilendiaminotetrametilfosfórico, las sales sódicas de estos compuestos y el pirofosfato sódico. La concentración de estabilizante depende del tipo de estabilizante y de la concentración de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, es preferible mantener la concentración de estabilizante lo suficientemente baja como para evitar la disolución del metal del catalizador y/o la corrosión del reactor utilizado. En general, la cantidad de estabilizante adicionada es menor del 0,5% en peso respecto al disolvente y preferiblemente por debajo de 500 ppm.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y no deben ser considerados limitativos del alcance de la misma.

Ejemplos

Los Ejemplos 1 a 3 ilustran la preparación de un catalizador según la invención, mientras que los Ejemplos 4 a 8 ilustran la obtención de disoluciones de peróxido de hidrógeno según la invención.

Ejemplo 1

Se preparó un catalizador a partir de una resina comercial funcionalizada con grupos sulfónicos, Lewatit K2621® (Bayer AG) (resina macroporosa, no halogenada, con una capacidad de intercambio de 1,4 eq/l, diámetro de poro 70 nm, porosidad 0,6 ml/g y un área específica BET 40 m²/g). En primer lugar, se procedió al lavado de la resina con acetona tres veces, utilizando un volumen de disolvente igual al de la resina. A continuación, se preparó una suspensión de la resina (4 g) con 50 ml de metanol. Sobre esta suspensión, se adicionó gota a gota una disolución de acetato de paladio (II) (86 mg) en acetona (20 ml). La suspensión se concentró hasta la mitad del disolvente en un evaporador rotativo a vacío, la temperatura del baño fue de 45°C. La disolución se filtró y el sólido obtenido se lavó y se secó al aire a 110°C durante 2 horas. El contenido de paladio fue del 1,34% en peso.

Ejemplo 2

Se preparó un catalizador a partir de una resina comercial funcionalizada con grupos sulfónicos, Lewatit K2641® (Bayer AG) (resina macroporosa, no halogenada, con una capacidad de intercambio de 4,8 eq/l, diámetro de poro 70 nm, porosidad 0,3 ml/g y un área específica BET 35 m²/g). En primer lugar se procedió al lavado de la resina con acetona tres veces, utilizando un volumen de disolvente igual al de la resina. A continuación, se preparó una suspensión de la resina (4 g) con 50 ml de metanol. Sobre esta suspensión, se adicionó gota a gota una disolución de acetato de paladio (II) (86 mg) en acetona (20 ml). La suspensión se concentró hasta la mitad del disolvente en un evaporador rotativo a vacío, la temperatura del baño fue de 45°C. La disolución se filtró y el sólido obtenido se lavó y se secó al aire a 110°C durante 2 horas. El contenido de paladio fue del 1,49% en peso.

Ejemplo 3

Se preparó un catalizador a partir de una resina comercial funcionalizada con grupos sulfónicos, Lewatit K2621® (Bayer AG) (resina macroporosa, no halogenada, con una capacidad de intercambio de 1,4 eq/l, diámetro de poro 70 nm, porosidad 0,6 ml/g y un área específica BET 40 m²/g). En primer lugar se procedió al lavado de la resina con acetona tres veces, utilizando un volumen de disolvente igual al de la resina. A continuación, se preparó una suspensión de la resina (4 g) con 50 ml de metanol. Sobre esta suspensión, se adicionó gota a gota una disolución de acetato de paladio (II) (86 mg) y nitrato de tetraminplatino (II) (12 mg) en acetona (20 ml). La suspensión se

concentró hasta la mitad del disolvente en un evaporador rotativo a vacío, la temperatura del baño fue de 45°C. La disolución se filtró y el sólido obtenido se lavó y se secó al aire a 110°C durante 2 horas. El contenido de paladio fue del 1,37% en peso y el de platino del 0,15% en peso.

Ejemplo 4

1,6 g de catalizador del Ejemplo 1 se pusieron en el interior de un autoclave con 150 mg de una mezcla metanol:agua (96:4) y 24 ppm de HBr, y se estabilizó la temperatura de la mezcla a 40°C. Se presurizó el sistema con una mezcla de H₂:O₂:N₂ (2:48:50) con un flujo de 2.500 mlN/min hasta 10 MPa(a) sin agitación, y se puso en marcha la agitación (1.500 rpm) para iniciar la reacción. Al cabo de 2 h de reacción se alcanzó una concentración de peróxido de hidrógeno de 5,3% en peso. La selectividad del hidrógeno fue del 76%.

Ejemplo 5

0,8 g de catalizador del Ejemplo 1 se pusieron en el interior de un autoclave con 150 mg de una mezcla metanol:agua (96:4) y 12 ppm de HBr, y se estabilizó la temperatura de la mezcla a 40°C. Se presurizó el sistema con una mezcla de H₂:O₂:N₂ (2:48:50) con un flujo de 2.500 mlN/min hasta 10 MPa(a) sin agitación, y se puso en marcha la agitación (1.500 rpm) para iniciar la reacción. Al cabo de 2 h de reacción se alcanzó una concentración de peróxido de hidrógeno de 4,9% en peso. La selectividad del hidrógeno fue del 72%.

Ejemplo 6

0,8 g de catalizador del Ejemplo 2 se pusieron en el interior de un autoclave con 150 mg de una mezcla metanol:agua (96:4) y 12 ppm de HBr, y se estabilizó la temperatura de la mezcla a 40°C. Se presurizó el sistema con una mezcla de H₂:O₂:N₂ (2:48:50) con un flujo de 2.500 mlN/min hasta 10 MPa(a) sin agitación, y se puso en marcha la agitación (1.500 rpm) para iniciar la reacción. Al cabo de 2 h de reacción se alcanzó una concentración de peróxido de hidrógeno de 5,8% en peso. La selectividad del hidrógeno fue del 77%.

Ejemplo 7

0,8 g de catalizador del Ejemplo 2 se pusieron en el interior de un autoclave con 150 mg de una mezcla isobutanol:agua (96:4) y 12 ppm de HBr, y se estabilizó la temperatura de la mezcla a 40°C. Se presurizó el sistema con una mezcla de H₂:O₂ (3,6:96,4) con un flujo de 2.500 mlN/min hasta 5 MPa(a) sin agitación, y se puso en marcha la agitación (1.500 rpm) para iniciar la reacción. Al cabo de 1 h de reacción se alcanzó una concentración de peróxido de hidrógeno de 1,4% en peso. La selectividad del hidrógeno fue del 58%.

Ejemplo 8

0,8 g de catalizador del Ejemplo 3 se pusieron en el interior de un autoclave con 150 mg de una mezcla metanol:agua (96:4) y 6 ppm de HBr, y se estabilizó la temperatura de la mezcla a 40°C. Se presurizó el sistema con una mezcla de H₂:O₂:N₂ (2:48:50) con un flujo de 2.500 mlN/min hasta 10 MPa(a) sin agitación, y se puso en marcha la agitación (1.500 rpm) para iniciar la reacción. Al cabo de 2 h de reacción se alcanzó una concentración de peróxido de hidrógeno de 5,0% en peso. La selectividad del hidrógeno fue del 74%.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de obtención de una disolución de peróxido de hidrógeno por reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un disolvente seleccionado a partir del grupo que comprende alcoholes o glicoles $C_1 - C_{12}$ o sus mezclas con agua y de un catalizador que comprende, al menos, un metal noble o semi-noble soportado sobre una resina ácida que no contiene halógenos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho metal noble o semi-noble se selecciona del grupo formado por paladio, platino, plata, oro, rodio, iridio, rutenio, osmio y sus mezclas.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho metal noble o semi-noble es paladio o una mezcla de paladio con platino.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad de metal noble o semi-noble, o de sus mezclas, en dicho catalizador está comprendida entre 0,001% y 10% en peso respecto a la resina ácida, y, preferentemente, entre 0,1% y 5% en peso respecto a la resina ácida.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha resina ácida es un copolímero de estireno y divinilbenceno sulfonado.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura de reacción entre el hidrógeno y el oxígeno en presencia de un disolvente y del catalizador está comprendida entre -10°C y 100°C , preferentemente entre 10°C y 75°C .
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno en presencia de un disolvente y un catalizador se lleva a cabo a una presión superior a la atmosférica, preferentemente entre 2 y 30 Mpa, opcionalmente en presencia de un gas inerte, y con una relación molar entre el hidrógeno y el oxígeno en la fase gas comprendida entre 1/1 y 1/100.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la adición de un promotor de la formación de peróxido de hidrógeno y/o de un agente estabilizante del peróxido de hidrógeno.