



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 110**

51 Int. Cl.:
C01B 15/029 (2006.01)
C07B 33/00 (2006.01)
B01J 31/10 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
C07D 301/12 (2006.01)
C07D 303/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03380019 .4**
96 Fecha de presentación : **03.02.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1443020**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2004**

54 Título: **Procedimiento integrado para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2010

73 Titular/es: **REPSOL QUÍMICA S.A.**
Paseo de la Castellana, 278-280
28046 Madrid, ES

72 Inventor/es: **Frutos, Pilar de;**
Padilla, Ana;
Riesco, José Manuel;
Campos Martín, José Miguel;
Blanco Brieva, Gema;
Cano Serrano, Encarnación;
Capel Sánchez, María del Carmen y
García Fierro, José Luis

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 339 110 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).

ES 2 339 110 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento integrado para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento integrado para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, en fase líquida, que comprende un primer paso para la síntesis directa de una solución no acídica de peróxido de hidrógeno y un segundo paso para la oxidación de un sustrato orgánico con la mezcla de la reacción del primer paso de acuerdo con las reivindicaciones.

Estado de la técnica

Las reacciones de oxidación selectiva constituyen una de las clases más importantes de las transformaciones químicas responsables de la producción de una gran variedad de productos químicos importantes, incluyendo alcoholes, compuestos de carbonilo, epóxidos, compuestos hidroxilados, ácidos, glicoles y glicol éteres, lactonas, oximas, y compuestos oxigenados de azufre y nitrógeno tales como sulfóxidos, sulfonas, nitronas, compuestos azoicos y otros N-óxidos. Para realizar estas transformaciones químicas de un modo eficaz, económico y seguro, se necesita un agente oxidante apropiado que se pueda comprar o producir para reaccionar con la materia prima química orgánica deseada, la cual se convierte después en el producto químico orgánico oxidado.

En los procedimientos de oxidación convencionales se plantean diversos problemas significativos. Algunos procedimientos industriales usan un gas que contiene oxígeno tal como aire u oxígeno puro. Pero con el uso de oxígeno combinado con materias primas químicas orgánicas se pueden lograr accidentalmente composiciones de tipo explosivo, representando, por tanto, un grave riesgo para la seguridad. Tales procedimientos de oxidación también pueden ser propensos a formar mezclas gaseosas explosivas. Los procedimientos oxidativos que usan oxígeno o aire también tienden a sufrir problemas de selectividad del producto relacionados con la sobre-oxidación de la materia prima química orgánica, produciendo normalmente óxidos de carbono no deseados (CO, CO₂).

Una alternativa atractiva al uso de oxígeno o aire como agente de oxidación consiste en el uso de hidroperóxidos orgánicos como agentes oxidantes. Estos compuestos de hidroperóxidos, generados típicamente mediante la oxidación de los productos intermedios apropiados con aire u O₂, se hacen reaccionar con materias primas químicas para formar productos oxigenados y subproductos orgánicos. Los procedimientos más comunes para producir óxido de propileno (OP) usan hidroperóxido de terc-butilo e hidroperóxido de etilbenceno como hidroperóxidos. Estos procedimientos provocan la formación de una cantidad mayor de coproductos de interés comercial con respecto al OP. Por ejemplo, el procedimiento a través de hidroperóxido de terc-butilo coproduce de 2,5 a 3,5 kg de alcohol terc-butílico por kg de OP, mientras que a través del hidroperóxido de etilbenceno coproduce de 2,2 a 2,5 kg de estireno por kg de OP. La presencia de estos coproductos no puede ser muy ventajosa si la demanda de OP y los respectivos coproductos no está equilibrada apropiadamente. Por ejemplo, cuando la demanda de estireno, o de metil terc-butil éter (MTBE) el cual se podría obtener a partir de alcohol terc-butílico, es alta, los aspectos económicos de este procedimiento son competitivos; de lo contrario estos procedimientos no resultan rentables.

En lugar de usar peróxidos orgánicos, el peróxido de hidrógeno es un conocido agente oxidante deseable. El subproducto de las reacciones de oxidación que usan peróxido de hidrógeno es típicamente agua, un compuesto seguro que se puede recuperar fácilmente y reutilizar o desechar. La cantidad de agua en relación al peso es mucho menor que la cantidad de subproducto orgánico cuando se emplean hidroperóxidos orgánicos, y por lo tanto supone un importante ahorro en los costes del procedimiento. Sin embargo, los anteriores intentos de desarrollar procedimientos de oxidación química selectiva se han tropezado con dificultades considerables. La producción convencional de peróxido de hidrógeno usa el procedimiento de la antraquinona, en donde la antraquinona primero se hidrogena a antrahidroquinona y después se autooxida para liberar peróxido de hidrógeno y la antraquinona para ser recirculados. El peróxido de hidrógeno se genera a bajas concentraciones en la solución, y es preciso manejar grandes flujos de antraquinona y antrahidroquinona con el fin de producir el producto de peróxido de hidrógeno deseado. Por consiguiente, tal peróxido de hidrógeno producido convencionalmente es por lo general muy caro para su uso comercial como agente oxidante para procedimientos de oxidación química selectiva.

Un segundo procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno comprende el uso de alcoholes secundarios tales como isopropanol y alcohol metilbencílico (documentos US 2.871.102, EP 378388, EP 1074548) o alcoholes secundarios de elevado punto de ebullición tales como diaril metanol (documento US 4.303.632) con oxígeno. Estos procedimientos conocidos, sin embargo, sufren las desventajas que derivan de la necesidad de trabajar a temperaturas de reacción altas (que generalmente oscilan entre 100° y 180°C), la oxidación parcial de la cetona que se forma como principal coproducto y la necesidad de usar un estabilizador del peróxido de hidrógeno (ácido ortofosfórico o pirofosfato sódico). Además, estos procedimientos se complican por la necesidad de separar y recuperar la cetona y los subproductos de la mezcla de la reacción después de usar la solución de peróxido de hidrógeno en un posterior procedimiento de epoxidación.

Una alternativa importante consiste en generar peróxido de hidrógeno directamente mediante la reacción catalítica de hidrógeno y oxígeno, lo cual evita el problema de acompañar grandes flujos de una solución de trabajo y puede reducir el coste del peróxido de hidrógeno. Estos procedimientos por lo general emplean un sistema catalítico que

ES 2 339 110 T3

consiste en un metal noble, particularmente metales del grupo del platino o mezclas de ellos, en forma de sales o como metales soportados, haciendo reaccionar los dos gases en un disolvente que consiste en un medio acuoso o en un medio acuoso orgánico. La técnica anterior incluye varias tecnologías catalíticas que convierten directamente el hidrógeno y el oxígeno en peróxido de hidrógeno, pero por lo general emplea una carga de hidrógeno/oxígeno en donde la concentración de hidrógeno es mayor al 10% en moles (documentos US 4.681.751, US 4.772.458, US 4.832.938 y US 5.338.531), el cual está muy por encima del límite de inflamabilidad del 4,5% en moles para tales mezclas y crea un grave peligro para el procedimiento. A concentraciones de la carga de hidrógeno inferiores al 4,5% en moles, los catalizadores de la técnica anterior no son lo suficientemente activos y selectivos como para generar el producto de peróxido de hidrógeno a una velocidad razonable (documentos WO 99/41190, WO 01/05498, WO 01/05501, US 6.168.775 B1). Las tecnologías de la técnica anterior requieren el uso de altas concentraciones de promotores en el medio de reacción, por ejemplo promotores ácidos, productos halogenados y/u otros aditivos. Esto hace que sea necesario añadir estabilizadores, con gravosas operaciones de purificación de la solución de H₂O₂ antes de su uso en las reacciones de oxidación.

Se conocen diversos procedimientos de oxidación para materias primas químicas orgánicas, que usan peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, en el documento US 4.701.428 se describe la hidroxilación de compuestos aromáticos y la epoxidación de olefinas tales como propileno, con H₂O₂, usando un catalizador de titanio silicalita. Además, en los documentos US 4.824.976, US 4.937.216, US 5.166.372, US 5.214.168, US 5.912.367, WO 94/238234 y WO 99/48884, se describe la epoxidación de diversas olefinas incluyendo propileno, usando catalizadores de compuestos de titanio.

El documento US-A-4007256 describe un procedimiento para la oxidación de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno directamente producido, obtenido por reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador soportado en una resina ácida libre de halógeno. En contraste con la presente invención, este procedimiento requiere la presencia de agua, un ácido fuerte y un compuesto orgánico nitrogenado, haciendo necesaria la adición de estabilizadores, con operaciones de purificación complejas de la disolución de peróxido antes de su utilización en las reacciones de oxidación.

El documento EP-A-0978316 describe un procedimiento para la oxidación de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno directamente producido, obtenido por reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador soportado en un carbono activado funcionalizado con grupos sulfónicos. Esto implica una síntesis difícil que conlleva varias etapas y da origen a productos de baja reproducción. De igual modo, es difícil controlar la cualidad del carbono de inicio. La presente invención obvia todos estos inconvenientes.

El documento US2001/016187 describe un procedimiento para la oxidación de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno directamente producido, obtenido por reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador que comprende por lo menos un metal noble tal como Pd en un soporte de carbono. El catalizador utilizado en este procedimiento es distinto en comparación con el que se utiliza en la presente invención.

El documento US-B1-6500969 describe un procedimiento para la oxidación de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno directamente producido, obtenido por reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador que comprende por lo menos un metal noble o un metal semidoble de los grupos VII a XII de la tabla periódica, soportado en carbono o en un óxido metálico inorgánico. De nuevo, el catalizador utilizado es distinto al que se emplea en la presente invención.

El documento GB-A-105623 introduce un método de obtención de soluciones no acídicas de peróxido de hidrógeno que comprende dos fases, con la presencia de un catalizador y ácidos fuertes. En una segunda fase, se añade un precipitante al ácido por lo que se separa un precipitado de la solución en el que no se encuentra presente ácido alguno.

En el documento EP 978316 se describe un procedimiento para la oxidación catalítica de un compuesto orgánico escogido entre: olefinas, hidrocarburos aromáticos, amoniaco y compuestos de carbonilo, incluyendo un primer paso para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno usando un metal del grupo VIII soportado sobre carbón activado funcionalizado con ácidos sulfónicos, y un segundo paso para la oxidación de dicho sustrato de compuesto orgánico con la mezcla de la reacción del primer paso, que contiene peróxido de hidrógeno, para obtener el producto oxidado deseado. Cuando la olefina es propileno, el mejor rendimiento total de óxido de propileno, basado en la carga de hidrógeno, que se puede lograr es de un 83%. Sin embargo se desea mucho obtener mayores rendimientos de compuestos orgánicos oxidados.

En el documento US 2001/0016187 se describe un procedimiento para la oxidación selectiva de materias primas químicas orgánicas usando un producto intermedio de peróxido de hidrógeno oxidante producido directamente, incluyendo un primer paso para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno usando un catalizador de metal noble soportado de fase controlada, concretamente un catalizador de Pd/negro de carbono, en un disolvente, en presencia de promotores ácidos y/o estabilizadores, tales como ácido sulfúrico, y un segundo paso para la oxidación de dicho sustrato del compuesto orgánico con la mezcla de la reacción del primer paso, que contiene peróxido de hidrógeno, para obtener el producto oxidado deseado. No se proporcionan datos acerca de la oxidación de ninguna materia prima química orgánica.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento integrado para la oxidación de compuestos orgánicos que comprende los siguientes pasos: Paso I, producción de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno en presencia de un alcohol, un glicol C₁-C₁₂ o mezclas de los mismos como disolvente, a temperatura que oscila entre -10°C y 100°C y a presión superior a la atmosférica y un catalizador que comprende al menos un metal noble o seminoble soportado sobre una resina ácida libre de halógenos; y Paso II, en donde la solución de peróxido de hidrógeno se mezcla directamente con un sustrato orgánico, un catalizador apropiado y, opcionalmente, un disolvente para producir el correspondiente compuesto oxidado según las reivindicaciones. El procedimiento integrado no requiere un paso de tratamiento y se adapta particularmente bien a la producción de óxido de propileno.

Breve descripción de la figura

La Figura 1 proporciona una visión de conjunto de una forma de realización preferida del procedimiento integrado y continuo de la invención. En la Figura se ilustra el esquema para la oxidación de compuestos orgánicos usando peróxido de hidrógeno generado por la reacción directa de oxígeno e hidrógeno. En el primer paso se hacen reaccionar hidrógeno y oxígeno (como oxígeno purificado o aire) sobre el catalizador de metal noble soportado, en presencia de un disolvente líquido, en un primer reactor o en una primera cámara de un reactor con depósito de doble cámara, para generar una solución líquida de peróxido de hidrógeno. La mezcla de la reacción resultante de este primer paso se combina, en el segundo paso del procedimiento, en un segundo reactor o en una segunda cámara de un reactor con depósito de doble cámara, con un compuesto orgánico que sufre la oxidación.

La mezcla de la reacción del segundo paso se fracciona después por cualquiera de los medios estándar de la técnica. Como resultado del fraccionamiento, se puede purificar el compuesto orgánico sin reaccionar y volver a hacerlo recircular hacia el reactor o la cámara correspondiente. El procedimiento de fraccionamiento puede hacer posible también el aislamiento del disolvente usado en la síntesis de peróxido de hidrógeno. Tal fraccionamiento se puede emplear como un procedimiento secundario, o como una parte integral de la purificación del producto (según se ilustra en la Figura 1). Este disolvente aislado en el procedimiento de fraccionamiento se puede hacer recircular para un uso posterior.

La figura representa los reactivos dentro de cajas, y las reacciones dentro de elipses. Las flechas indican los ingredientes necesarios y/o generados por los pasos individuales del procedimiento. Los principales reactivos y reacciones se muestran en negrita, al igual que las flechas que representan las principales adiciones (ingredientes necesarios) y productos asociados con los pasos individuales del procedimiento.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento eficaz para la oxidación selectiva de compuestos químicos orgánicos con peróxido de hidrógeno producido directamente, que comprende los siguiente pasos:

(i) preparación de una solución no acídica de peróxido de hidrógeno haciendo reaccionar hidrógeno y oxígeno en un alcohol, un glicol C₁-C₁₂ o mezclas de los mismos como disolvente, a una temperatura que oscila entre -10°C y 100°C y a presión superior a la atmosférica, en presencia de un primer catalizador que comprenda al menos un metal noble o seminoble y que pertenezca a los grupos VII a XI de la tabla periódica soportado sobre una resina ácida libre de halógenos;

(ii) recuperación de la mezcla de la reacción del paso (i) que contiene dicha solución no acídica de peróxido de hidrógeno; y

(iii) puesta en contacto de dicha solución no acídica de peróxido de hidrógeno sin ningún procedimiento previo de purificación con un compuesto químico orgánico, en presencia de un segundo catalizador para dar un producto oxidado.

La solución de reacción de la primera reacción (síntesis de peróxido de hidrógeno) se usa directamente como un reactivo para la segunda reacción (oxidación). No existe la necesidad de purificar o enriquecer los productos intermedios, o de extraer los subproductos de la producción de peróxido de hidrógeno. La segunda reacción emplea los productos de la primera reacción para oxidar un sustrato orgánico a temperatura y presión moderadamente elevadas. Esta reacción de oxidación se lleva a cabo en presencia de catalizadores apropiados. El producto oxidado se puede recuperar del medio de reacción de la segunda reacción.

La expresión "solución no acídica de peróxido de hidrógeno", según se usa en la presente descripción, quiere decir que aunque se use una cantidad catalítica de un promotor ácido, por ejemplo HBr, en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno en un disolvente, dicho compuesto se añade en una cantidad tal, que no sea suficiente para acidificar el pH de la solución de peróxido de hidrógeno resultante.

Según la presente invención, la reacción de generación de peróxido de hidrógeno junto con la reacción de oxidación se pueden llevar a cabo de forma continua, usando un reactor apropiado, tal como por ejemplo un reactor con depósito de doble cámara, permitiendo la adición controlada de la mezcla de reacción que contiene peróxido de hidrógeno, de la

ES 2 339 110 T3

primera reacción (en la primera cámara), a una segunda cámara. Esta segunda cámara alojaría la reacción de oxidación, con mezcla forzada de los contenidos y agitación dentro de la cámara de una suspensión de partículas catalizadoras. Se pueden añadir soluciones reactivas en combinación o secuencialmente. Por ejemplo, se pueden añadir al reactor, gradualmente, o la mezcla de la reacción generadora de peróxido de hidrógeno, o el compuesto químico orgánico, por ejemplo una olefina, o ambos reactivos.

El producto de la oxidación se puede separar de la mezcla de reacción mediante métodos estándar conocidos en la técnica, tales como la extracción líquido-líquido, extracción por destilación o destilación fraccionada. Estas operaciones se pueden llevar a cabo en la totalidad de la mezcla de reacción, y pueden seguir a la extracción de dicho segundo catalizador. Si no, el producto oxidado se puede separar de toda la mezcla de reacción o parte de ella, según un programa periódico, o de una parte de la reacción como un componente de una operación continua.

Otros componentes de la mezcla de la reacción de oxidación se pueden aislar por medios de fraccionamiento reconocidos, tales como destilación diferencial, como parte del procedimiento de purificación del producto o como un procedimiento distinto de fraccionamiento, que precede o sigue a la extracción del producto oxidado. El catalizador sólido se puede separar de la mezcla de la reacción de oxidación para su regeneración mediante procedimientos bien conocidos en la técnica, tales como el filtrado. La regeneración de los catalizadores se describe abajo con más detalle.

Los procedimientos integrados para la oxidación industrial de compuestos orgánicos que proporciona la invención resuelven un problema similar al que abordan, en parte, los procedimientos integrados descritos en la técnica anterior, según se describe arriba. Además, la presente invención incorpora mejoras en las reacciones que componen el procedimiento integrado que aumentan su velocidad, selectividad y compatibilidad, dando como resultado una mejora significativa del procedimiento en su totalidad. Algunas de estas mejoras, tales como el uso de catalizadores de metales nobles soportados sobre resina acídica libre de halógenos en la reacción generadora de peróxido, pueden dar soluciones no acídicas de peróxido de hidrógeno que se pueden usar directamente en el paso de la reacción de oxidación, sin purificación alguna o introducción de aditivos, y benefician la eficacia total del procedimiento integrado.

En particular, las distinciones que diferencian la presente invención de la solicitud de patente US nº 2001/016187, en la cual se describe también un procedimiento integrado para oxidar materias primas orgánicas, ilustran las importantes ventajas de la presente invención:

i. Al mejorar la actividad de la reacción generadora de peróxido, la presente invención permite mayores concentraciones de peróxido de hidrógeno a generar en la primera mezcla de reacción, la cual se usa después como solución oxidante para la reacción de oxidación. El rendimiento y la eficacia totales del procedimiento pueden, por tanto, aumentarse, a condición de que el peróxido de hidrógeno, a estas elevadas concentraciones, se pueda mantener en disolución en el disolvente orgánico escogido y de que se pueda evitar que reaccione con otros componentes de las reacciones que componen el procedimiento integrado. La presente invención aborda con éxito cada una de estas necesidades.

ii. No se necesitan concentraciones altas de promotores ácidos tales como ácidos inorgánicos (sulfúrico, fosfórico, nítrico, ...) o ácidos orgánicos (por ejemplo, ácidos sulfónicos), en la reacción generadora de peróxido de hidrógeno, evitando la producción de soluciones acídicas de peróxido de hidrógeno que son corrosivas y requieren el uso de equipos especiales.

iii. La capacidad de usar la mezcla de reacción del primer paso directamente como un ingrediente de la segunda reacción, proporcionando el peróxido para la oxidación, permite grandes ventajas en eficacia y rentabilidad, ya que no se necesita un paso intermedio para purificar o neutralizar el peróxido.

Los pasos de síntesis y oxidación del peróxido de hidrógeno se describirán abajo en detalle.

Paso de síntesis de peróxido de hidrógeno

En este paso, se hacen reaccionar hidrógeno y oxígeno (como oxígeno purificado o aire) sobre el catalizador de metal noble o seminoble soportado, en presencia de un alcohol, un glicol C₁-C₁₂ o sus mezclas en un reactor para generar una solución líquida de peróxido de hidrógeno no acídico a una temperatura que oscila entre -10°C y 100°C y a presión superior a la atmosférica. El reactor puede contener un lecho de catalizador fijo, fluidizado o de lodos. El medio líquido es un alcohol, por ejemplo, un alcohol C₁-C₁₂, un glicol C₁-C₁₂, o mezclas de ellos. Entre los disolventes orgánicos apropiados pueden incluirse diversos alcoholes, compuestos aromáticos y ésteres, o cualquier otro compuesto orgánico que sea inerte en las condiciones de la reacción. Los disolventes son preferiblemente alcoholes solubles en agua tales como: metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, terc-butanol, isobutanol y mezclas de ellos. En una forma de realización preferida, el disolvente se escoge entre el grupo formado por: alcoholes C₁-C₁₂, glicoles C₁-C₁₂, y mezclas de ellos. La concentración de hidrógeno en el reactor se mantiene por debajo del límite de inflamabilidad del 4,5% en moles. La concentración de la fase líquida del producto intermedio de peróxido de hidrógeno puede variar en un intervalo útil de 1 a 30% en peso. La concentración óptima de peróxido de hidrógeno depende de diversos factores, incluyendo el coste del hidrógeno, los requisitos de la separación, y la concentración óptima de peróxido para el mejor funcionamiento del reactor de oxidación de flujo descendente. En general, la concentración de H₂O₂ preferida será de 1 a 25% en peso, y más preferiblemente, será de 5 a 20% en peso.

ES 2 339 110 T3

El catalizador usado en el primer paso es un catalizador de metal noble o seminoble soportado sobre una resina
5 acídica libre de halógenos que, sólo produce, selectivamente, el producto intermedio del peróxido de hidrógeno, según
se describe en nuestra solicitud de patente europea pendiente n° 02380057.6. Se ha demostrado experimentalmente
que el catalizador de metal noble soportado sobre una resina acídica libre de halógenos produce directamente peróxido
de hidrógeno con una selectividad muy alta. Usando este catalizador en el reactor y a unas condiciones de reacción de
-10°C a 100°C, preferiblemente de 10 a 75°C, a una presión superior a la presión atmosférica, comprendida típicamente
entre 2 y 30 MPa, opcionalmente en presencia de un gas inerte, el primer paso de reacción del procedimiento producirá
el producto intermedio del peróxido de hidrógeno a una selectividad muy alta, típicamente, igual o superior al 80%.

10 La proporción molar de hidrógeno/oxígeno puede variar en un amplio intervalo y está comprendida preferiblemente
entre 1/1 y 1/100, más preferiblemente entre 1/10 y 1/50.

El soporte empleado en el catalizador usado en el procedimiento de la presente invención es una resina funcionali-
15 zada con grupos ácidos libres de halógenos. Preferiblemente, las resinas usadas en la preparación del catalizador que
va a usarse en la primera reacción se forman mediante la homopolimerización de monómeros o la copolimerización de
dos o más monómeros. Entre los ejemplos de resinas apropiadas como soporte en la presente invención, se incluyen:
polímeros estirénicos, acrílicos y metacrílicos o copolímeros de estireno-divinilbenceno. Estas resinas se funciona-
lizan con grupos ácidos libres de halógenos tales como: sulfónico, carboxílico, dicarboxílico, etc. (Encyclopedia of
20 Chemical technology Kirk Othmer 3ª Edición, Vol. 13, págs. 678 a 705, Wiley-Interscience, John Wiley and Sons,
1981). Además las resinas usadas en la presente invención pueden tener una parte inorgánica, por ejemplo, la resina
se deposita sobre un sólido inorgánico.

En una forma de realización particularmente preferida, la resina ácida libre de halógenos es una resina de copolí-
25 mero sulfonado de estireno-divinilbenceno.

El catalizador de la primera reacción comprende al menos un metal noble o un metal seminoble escogido entre los
grupos VII a XI de la tabla periódica soportado sobre la anterior resina.

Preferiblemente, dicho metal noble o seminoble se escoge entre el grupo formado por: paladio, platino, plata, oro,
30 rodio, iridio, rutenio, osmio y mezclas de ellos. El metal más preferido es el paladio, opcionalmente en combinación
con otro de los metales citados.

El catalizador se prepara preferiblemente añadiendo a la resina ácida no halogenada, un metal noble o un metal
35 seminoble perteneciente a los grupos VII a XI de la tabla periódica, preferiblemente: paladio, platino, plata, oro,
rodio, iridio, rutenio, osmio y mezclas de dos o más de estos metales. La cantidad de metal soportado puede variar
en un amplio intervalo, pero está comprendida preferiblemente entre 0,001 y 20% con respecto a la resina ácida no
halogenada, más preferiblemente entre 0,1 y 10%.

La adición del metal al soporte se puede llevar a cabo usando cualquiera de la técnicas de preparación conocidas de
40 catalizador metálico soportado, por ejemplo, impregnación, adsorción, intercambio iónico, etc. Para la impregnación,
es posible usar cualquier tipo de sal orgánica o inorgánica del metal que se va a impregnar, que sea soluble en el
disolvente usado en la adición del metal. Sales apropiadas son, por ejemplo, acetato, nitrato, haluro, oxalato, etc.

En una forma de realización particular, el primer paso comprende:

45 a) la alimentación de un reactor, que contiene el catalizador en un lecho fijo o dispersado en un medio líquido, con:

a1) una corriente líquida consistente en un alcohol o una mezcla de alcohol y agua, y

50 a2) una corriente gaseosa que contiene hidrógeno y oxígeno, y opcionalmente un gas inerte, en donde la con-
centración de hidrógeno es inferior al 4,5% en volumen; y

b) la extracción del reactor de:

55 b1) una corriente líquida compuesta por la corriente a1 y, además, el peróxido de hidrógeno y el agua produci-
dos por la reacción, y

b2) una corriente gaseosa compuesta por los gases sin reaccionar y gases inertes eventuales.

60 Cuando la primera reacción se lleva a cabo en un reactor de lodos, el catalizador preferiblemente se extrae de la
corriente de solución de peróxido usando las técnicas conocidas en la técnica tales como decantación, centrifugado,
filtrado, etc. En la forma de realización preferida de la invención, en donde se usa el catalizador en un lecho fijo, el
paso de separación, obviamente, es innecesario.

65 Aunque no sea necesario, en algunos casos puede ser deseable extraer una parte del disolvente o del agua del
efluente del primer reactor para generar una solución más concentrada de peróxido de hidrógeno.

La solución final no acídica de peróxido de hidrógeno pasa a un segundo paso de reacción catalítica.

ES 2 339 110 T3

Paso de oxidación

La mezcla de la reacción que contiene peróxido de hidrógeno de la reacción de síntesis de peróxido de hidrógeno se usa como oxidante para la reacción de oxidación en la que un compuesto orgánico sufre la oxidación por el peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador. La capacidad de usar la mezcla de reacción del primer paso directamente como ingrediente de la segunda reacción, proporcionando el peróxido para la oxidación, permite grandes ventajas en eficacia y rentabilidad, ya que no se necesita un paso intermedio para purificar el peróxido.

Se pueden usar diversos compuestos químicos orgánicos en el procedimiento global de la presente invención a fin de producir los compuestos químicos orgánicos oxidados deseados. Entre las clases principales de compuestos químicos orgánicos se incluyen: compuestos aromáticos, alcanos, compuestos de carbonilo y olefinas, así como compuestos que contengan una funcionalidad mixta y heteroátomos tales como azufre o nitrógeno, prefiriéndose los compuestos de olefina. Los principales grupos de compuestos químicos orgánicos oxidados son: alcoholes, epóxidos.

Abajo se relacionan algunos compuestos químicos orgánicos importantes, específicos y preferidos, y sus correspondientes productos oxidados que pueden ser procesados mediante el procedimiento de oxidación catalítica selectiva en dos pasos de la presente invención, usando el producto intermedio de peróxido hidrógeno como oxidante:

Propileno	Óxido de Propileno
Alcohol alílico	Glicidol
Cloruro de Alilo	Epiclorohidrina
Ciclohexeno	Óxido de Ciclohexeno
Ciclohexanona	Ciclohexanona Oxima
Benceno	Fenol
Fenol	Hidroquinona y Pirocatecol

Las olefinas son compuestos orgánicos más preferidos, siendo el propileno la materia prima más preferida para producir óxido de propileno.

Se alimenta un reactor, preferiblemente de forma continua, con la solución no acídica de peróxido de hidrógeno obtenida en el primer paso y un disolvente adicional, si es deseable, junto con una materia prima química orgánica escogida, en un reactor catalítico, el cual puede ser reactor de lecho fijo o de tipo lodo, que contiene un catalizador de oxidación conocido tal como TS-1, TS-2, $Ti\beta$, Ti-MCM-41, titanio sobre sílice amorfa, etc., o cualquier catalizador conocido capaz de oxidar compuestos orgánicos eficazmente con peróxido de hidrógeno. Para un reactor de lecho fijo, el tamaño de partícula preferido del catalizador será de 0,5 a 20 mm, y para un reactor fluidizado o de lodos, el tamaño preferido de catalizador será de 50 a 1.000 micrómetros. El reactor se mantiene a entre -30°C y 200°C de temperatura, preferiblemente a entre -10°C y 150°C de temperatura. La reacción de oxidación se lleva a cabo a una presión, normalmente superior a la presión atmosférica, suficiente para mantener la materia prima orgánica en fase líquida. En una forma de realización particular, la reacción de oxidación se lleva a cabo a una presión de entre 0,1 y 10 MPa, preferiblemente entre 0,1 y 5 MPa. Si el reactor es del tipo de lodos, la corriente líquida de efluente extraída del reactor contendrá materias primas sin reaccionar, disolvente y partículas del catalizador, y preferiblemente, el catalizador debería recuperarse mediante centrifugado, filtrado o cualquier medio apropiado, y reusarse. Para reactores de lecho fijo, no se necesita la recuperación y recirculación del catalizador. Tras cualquier recuperación del catalizador, la corriente líquida restante se hace pasar por una recuperación de materia prima orgánica; se podría hacer recircular de nuevo hacia el reactor este compuesto orgánico sin reaccionar junto con la materia prima de relleno suministrada. El paso de recuperación del compuesto orgánico sin reaccionar se puede llevar a cabo en una única torre de destilación, o puede incluir torres de destilación secuencial que trabajan a presiones progresivamente menores, tal como se desea.

La corriente restante pasa a la purificación del producto, donde se retira el producto para una purificación posterior tal como se desea. Se pasan los disolventes y todas las fracciones pesadas a una unidad de recuperación del disolvente. Si es necesario, el disolvente introducido en la oxidación del compuesto orgánico se hace recircular de nuevo hacia el reactor de oxidación. El disolvente líquido empleado en la solución de peróxido de hidrógeno se hace recircular de nuevo hacia el primer paso, mientras que las fracciones pesadas y el agua neta producida en el reactor se extraen para otro uso o para desecharlas.

ES 2 339 110 T3

A fin de ilustrar más a fondo la naturaleza de la invención, y la manera en la que ha de practicarse, se presentan los siguientes ejemplos:

5 Ejemplos

Ejemplo 1

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, un diámetro de poro de 70 nm, una porosidad de 0,3 ml/gr y un área de superficie específica BET de 35 m²/gr). En primer lugar, la resina se lavó tres veces con acetona, usando volúmenes iguales de disolvente y resina. A continuación, se prepara una suspensión de resina (4 gr) con 50 ml de metanol. A esta suspensión se le añade gota a gota una disolución de acetato de paladio (II) (86 mg) en acetona (20 ml). La suspensión se secó en un evaporador rotatorio bajo vacío, la temperatura del baño era de 45°C. El sólido obtenido se secó con aire a 110°C durante 2 horas.

Ejemplo 2

Se introducen 1,6 gr de un catalizador, preparado según se describe en el Ejemplo 1, dentro de un autoclave con 150 gr de metanol y 24 ppm de HBr. La mezcla se presurizó a 9,6 MPa(a) con nitrógeno y se estabilizó a 40°C. Después, el reactor se alimentó con la mezcla gaseosa de la reacción H₂:O₂:N₂ (3,6:46,4:50) con un flujo total de 2500 mlN/min y se conectó la agitación (1500 rpm) para iniciar la reacción. Tras 2h de reacción se alcanzó una concentración de peróxido de hidrógeno del 9,3% en peso. La selectividad del peróxido de hidrógeno era del 80%.

Ejemplo 3

Se usó una solución de peróxido de hidrógeno, preparada según se describe en el Ejemplo 2, en la epoxidación de 1-octeno sin ningún tipo de purificación previa. Se prepararon 1-octeno (0,1 moles), metanol (55 ml) y una solución de peróxido de hidrógeno preparada según se describe en el Ejemplo 2 (44 gr), se calentaron a 333°K (60°C). Después, se añadió 1 gr de catalizador TS-1 (preparado según se describe en J. A. Martens, Ph. Buskens, P. A. Jacobs, A. Van der Pol, J. H. C. van Hooff, C. Ferrini, H. W. Kouwenhoven, P. J. Kooyman y H. van Bekkum, Appl. Catal. A: General, 99, 71 (1993)). La transformación del H₂O₂ obtenido fue del 93% y el rendimiento de H₂O₂ fue del 90,5%, tras 1,5 horas de reacción. A partir del oct-1-eno convertido la selectividad por el epóxido fue del 50% y por los metiléteres, del 50%.

Ejemplo Comparativo 1

Una solución sintética de peróxido de hidrógeno, tal como muestra el Ejemplo 2 de la solicitud de patente US n° 2001/016187, 4,2% en peso de H₂O₂ y 1% en peso de H₂SO₄ en agua, se usó en la epoxidación de 1-octeno usando un catalizador TS-1 bajo las mismas condiciones de reacción del anterior Ejemplo 3. Se observó un rendimiento de H₂O₂ del 60%. No se detectó la formación de epóxidos. A partir del oct-1-eno convertido la selectividad por los metiléteres (2-metoxi-octan-1-ol y 1-metoxi-octan-2-ol) fue del 88% y por el 1,2-octanodiol, del 2%. Este ejemplo comparativo muestra que las soluciones de peróxido de hidrógeno obtenidas según la solicitud de patente US n° 2001/016187 no son adecuadas para epoxidar alcanos sin un pretratamiento de tales soluciones.

50 Ejemplo 4

Se usó una solución de peróxido de hidrógeno, preparada según se describe en el Ejemplo 2, en la epoxidación de 1-octeno sin ningún tipo de purificación previa. Se introdujeron en el reactor 0,2 moles de olefina, 11 gr de 2-metil-2-propanol y 1 gr de catalizador preparado según el Ejemplo 3 del documento WO 99/48884. La mezcla se calentó hasta 80°C y se añadieron gota a gota 6 gr de la solución de H₂O₂ durante 30 minutos. La transformación de H₂O₂ obtenida fue del 93% y el rendimiento del 95% tras una hora de reacción a partir del comienzo de la adición del peróxido de hidrógeno. El único producto detectado a partir del 1-octeno fue el epóxido.

60 Ejemplo 5

Se usó una solución de peróxido de hidrógeno, preparada según se describe en el Ejemplo 2, en la epoxidación de propileno sin ningún tipo de purificación previa. Esta solución se diluyó con terc-butanol como disolvente (corriente a). Un depósito del reactor continuo con agitación provisto de un filtro para mantener el catalizador dentro del reactor, se cargó con 13,88 gr de catalizador pulverizado, preparado según el Ejemplo 3 del documento WO 99/48884. El reactor se calentó hasta 70°C, después se alimentó el reactor de forma continua con 319,5 gr/h de propileno y 222,2 gr/h de corriente a. Tras 60 minutos, se obtuvo un 96% de conversión de H₂O₂ y un 95% de selectividad por el óxido de propileno basada en el peróxido de hidrógeno.

ES 2 339 110 T3

Ejemplo 6

Se mezcló 1 gr de titanio silicalita (TS-1), el mismo empleado en el Ejemplo 3, con 50 gr de una mezcla consistente en un 41% en peso de metanol, un 31% en peso de agua, un 20% en peso de ciclohexanona y un 8% en peso de amoníaco. Esta mezcla se suspendió en un reactor y se calentó a reflujo. Después, se añadieron de forma continua, durante 5 h, 3 gr de la solución de peróxido de hidrógeno preparada en el Ejemplo 1. La conversión del H_2O_2 fue del 100% y la selectividad por la ciclohexanona oxima fue del 99%.

10 Ejemplo 7

Se usó una solución de peróxido de hidrógeno, preparada según se describe en el Ejemplo 2, en la epoxidación de alcohol alílico sin ningún tipo de purificación previa. Se introdujeron en el reactor 22,6 gr de alcohol y 1 gr de catalizador preparado según el Ejemplo 3 del documento WO 99/48884. La mezcla se calentó hasta 80°C y se añadieron gota a gota, durante 30 minutos, 4 gr de la solución de H_2O_2 . La transformación de H_2O_2 obtenida fue del 100% y la especificidad para el epóxido, del 99,9%, tras una hora de reacción, a partir del comienzo de la adición del peróxido de hidrógeno.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 339 110 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos químicos orgánicos con peróxido de hidrógeno producido directamente, que comprende:
- 10 (i) preparación de una solución no acídica de peróxido de hidrógeno haciendo reaccionar hidrógeno y oxígeno en un alcohol, un glicol C₁-C₁₂ o mezclas de las mismas como disolventes a temperatura que oscila entre -10°C y 100°C y a una presión superior a la atmosférica, en presencia de un primer catalizador que comprenda al menos un metal noble o un metal seminoble perteneciente a los grupos VII a XI de la tabla periódica soportado sobre una resina ácida libre de halógenos;
- 15 (ii) recuperación de la mezcla de la reacción del paso (i) que contiene dicha solución no acídica de peróxido de hidrógeno; y
- 20 (iii) puesta en contacto de dicha solución no acídica de peróxido de hidrógeno sin ningún procedimiento de purificación previa con un compuesto químico orgánico, en presencia de un segundo catalizador para dar un producto oxidado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho metal noble o seminoble se escoge entre el grupo formado por: paladio, platino, plata, oro, rodio, iridio, rutenio, osmio y mezclas de ellos.
- 25 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en donde la cantidad de metal noble o seminoble o mezclas de los mismos en dicho catalizador oscila entre el 0,001% y el 20% en peso con respecto a la resina ácida libre de halógenos.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en donde la cantidad de metal noble o seminoble o mezclas de ellos, en dicho catalizador oscila entre 0,1% y 10% en peso con relación a la resina ácida libre de halógeno.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha resina ácida libre de halógeno es una resina de copolímero sulfonado de estireno y divinilbenceno.
- 35 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 en donde la temperatura de reacción entre el hidrógeno y el oxígeno en presencia de un alcohol, un glicol C₁-C₁₂ o sus mezclas como disolvente y catalizador oscila entre 10°C y 75°C.
- 40 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en donde la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno en presencia de un alcohol, un glicol C₁-C₁₂ o sus mezclas como un disolvente y un catalizador se lleva a cabo a una presión entre 2 y 30 MPa, opcionalmente en presencia de un gas inerte y con una proporción molar entre el hidrógeno y el oxígeno en fase gas que oscila entre 1/1 y 1/100.
- 45 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, en donde el segundo catalizador se escoge entre el grupo formado por: titanio silicalita-1 (TS-1), titanio silicalita-2 (TS-2), titanio soportado sobre sílice amorfa, y Ti-MCM-41.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, en donde la temperatura de reacción en el paso (iii) oscila entre -30°C y 200°C.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 9 en donde la temperatura de reacción en el paso (iii) oscila entre -10°C y 150°C.
11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, en donde la oxidación del compuesto orgánico se lleva a cabo a una presión de entre 0,1 y 10 MPa.
- 55 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en donde la oxidación del compuesto orgánico se lleva a cabo a una presión de entre 0,1 a 5 MPa.
13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, en donde la oxidación del compuesto orgánico se lleva a cabo en presencia de un disolvente adicional.
- 60 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, en donde el compuesto orgánico es un alqueno.
15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, en donde el compuesto orgánico se escoge entre: propileno, alcohol alílico, cloruro de alilo, ciclohexeno, ciclohexanona, benceno y fenol.

65

