



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003131961/15, 29.04.2002

(24) Дата начала действия патента: 29.04.2002

(30) Приоритет: 17.05.2001 (пп.1-35) IT MI2001A001016

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2005

(45) Опубликовано: 20.02.2006 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5965101 A, 12.10.1999. RU 2099278 C1, 20.12.1997. RU 2131395 C1, 10.06.1999. US 4279883 A, 21.07.1981. US 4335092 A, 15.06.1982. US 4772458 A, 20.09.1988. US 5500202 A, 19.03.1996. US 5641467 A, 24.06.1997. EP 0978316 A1, 09.02.2000.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 17.12.2003

(86) Заявка РСТ:
EP 02/04862 (29.04.2002)

(87) Публикация РСТ:
WO 02/092502 (21.11.2002)

Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ",
пат.пов. А.В.Поликарпову

(72) Автор(ы):

ПАПАРАТТО Джузеппе (IT),
ДЕ АЛЬБЕРТИ Джордано (IT),
Д'АЛОИЗИО Рино (IT)

(73) Патентообладатель(ли):

Эни С.п.А. (IT),
Полимери Эуропа С.п.А. (IT)

(54) ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

(57) Реферат:

Описан способ получения пероксида водорода из водорода и кислорода в растворителе для реакции, содержащем галогенированный промотор и/или кислотный промотор, в присутствии гетерогенного катализатора на основе одного или более металлов платиновой группы, где растворитель для реакции состоит из: (1) спирта

или смеси спиртов; (2) алифатического простого эфира общей формулы (I); и (3), возможно, воды. Смесь растворителей может также содержать один или более C₅-C₃₂ углеводородов. Изобретение позволяет повысить безопасность, продуктивность и молярную селективность в отношении образования H₂O₂. 34 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2003131961/15, 29.04.2002
(24) Effective date for property rights: 29.04.2002
(30) Priority: 17.05.2001 (cl.1-35) IT MI2001A001016
(43) Application published: 20.04.2005
(45) Date of publication: 20.02.2006 Bull. 5
(85) Commencement of national phase: 17.12.2003
(86) PCT application:
EP 02/04862 (29.04.2002)
(87) PCT publication:
WO 02/092502 (21.11.2002)

Mail address:
191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24,
"NEVINPAT", pat.pov. A.V.Polikarpovu

(72) Inventor(s):
PAPARATTO Dzhuzeppe (IT),
DE AL'BERTI Dzhordano (IT),
D'ALOIZIO Rino (IT)

(73) Proprietor(s):
Ehni S.p.A. (IT),
Polimeri Ehuropa S.p.A. (IT)

(54) DIRECT SYNTHESIS OF HYDROGEN PEROXIDE IN MULTICOMPONENT SOLVENT SYSTEM

(57) Abstract:

FIELD: inorganic chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method for production of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen in reaction solvent containing halogenated promoter and/or acid promoter, in presence of heterogeneous catalyst based on at least one platinum group metal. Said solution comprises 1)

alcohol or alcohol mixture; 2) aliphatic ether of general formula I (is given in the specification); and 3) optionally water. Solution mixture optionally contains at least one C₅-C₃₂-hydrocarbons.

EFFECT: method of improved safety, yield and molar selectivity.

35 cl, 1 tbl, 9 ex

Данное изобретение относится к способу получения пероксида водорода (H_2O_2) из водорода и кислорода, в котором в качестве растворителя для реакции используют смесь, состоящую из одного или более спиртов, алифатического эфира общей формулы (I) и, возможно, воды.

5 Пероксид водорода представляет собой промышленно важный продукт, который широко используют в качестве отбеливателя в текстильной и бумажной промышленности, в качестве биоцида в сфере охраны окружающей среды, а также в химической промышленности в процессах окисления.

В качестве примеров этих процессов окисления можно привести процессы с использованием титанового силикалита в качестве катализатора, такие как эпоксидирование олефинов (EP 100119), аммоксимирование карбонильных соединений (US 4794198), окисление аммиака до гидроксилamina (US 5320819) и гидроксилирование ароматических углеводородов (US 4369783).

Известен промышленный двухстадийный комплексный способ производства водного раствора H_2O_2 .

В соответствии с этим способом раствор антрахинона, такого как бутилантрахинон или этилантрахинон, в органической среде, не смешиваемой с водой, сначала гидрируют, а затем окисляют воздухом для получения H_2O_2 , который затем экстрагируют водной фазой.

Однако этот способ обладает значительными недостатками, вытекающими из необходимости работы с большими объемами реагентов, большого числа необходимых стадий, относительно высокой стоимости промежуточных продуктов и получения неактивных побочных продуктов.

Для преодоления этих недостатков были изучены способы прямого синтеза пероксида водорода из H_2 и O_2 . Как правило, эти способы осуществляются путем реакции двух газов в растворителе, состоящем из водной среды или водно-органической среды, в присутствии каталитической системы, состоящей из благородного металла, в частности металлов платиновой группы или их смесей, в виде солей или в виде металлов, нанесенных на подложку.

Среди способов этого типа те из них, которые представляются наиболее привлекательными с технической и экономической точек зрения, осуществляют в спиртовой или в водно-спиртовой среде, например в метаноле или метаноле с водой, как это описано, например, в патенте США 4335092, в патентной заявке WO 98/16463, в европейской патентной заявке EP 787681, и более подробно в европейской патентной заявке EP 978316 и в итальянских патентных заявках M 12000 A 001218, M 12000 A 001219 и M 12000 A 1881.

Фактически, при прочих равных условиях более высокие скорости реакции и более высокая селективность наблюдаются при работе в водной среде.

Высокоэффективные характеристики реакции, в свою очередь, приводят к:

а) возможности осуществлять способ в совершенно безопасных условиях далеко за пределами зоны взрывоопасности смесей H_2 - O_2 , при этом способ не создает проблем с технико-экономической точки зрения;

б) возможности использовать в реакционной среде чрезвычайно низкие количества промоторов (галогенидов и кислот), что благотворно влияет на стабильность каталитической системы и на получение стабильных растворов пероксида водорода такой концентрации, которая подходит для непосредственного использования и экономически оправдана в процессах окисления.

Наконец, концентрация полученного пероксида водорода может достигнуть приемлемых в промышленности величин, так как температура кипения и теплота испарения правильно подобранного спирта ниже, чем у воды.

В настоящее время было обнаружено, что возможно дополнительно усовершенствовать эти способы в отношении селективности и с экономической точки зрения путем использования в качестве растворителя для реакции системы, включающей один или более спиртов, алифатический простой эфир и, возможно, воду.

Полученные растворы H_2O_2 можно использовать непосредственно в процессах окисления, в которых в качестве катализатора применяют титановый силикалит, так как компоненты смеси растворителей совместимы с указанными процессами.

5 Более того, при использовании этой системы растворителей концентрация полученного пероксида водорода может достигать приемлемых в промышленности величин, так как теплота испарения правильно подобранного простого эфира ниже, чем у воды или спирта.

Фактически, в то время как для перегонки воды или, например, метанола необходимо соответственно 9717 калорий/моль (примерно равно 540 калорий/грамм) и 8426 калорий/моль (примерно равно 263,3 калорий/моль), то для перегонки, например, метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) необходимо 7290 калорий/моль, что равно 82,8 калорий/г.

10 В соответствии с этим задачей данного изобретения является способ получения пероксида водорода исходя из водорода и кислорода в растворителе для реакции, содержащем галогенированный промотор и/или кислотный промотор, в присутствии гетерогенного катализатора на основе металла платиновой группы, где растворитель для реакции состоит из:

- (1) спирта или смеси спиртов;
- (2) алифатического простого эфира; и
- (3) возможно, воды.

Примеры спиртов, подходящих для целей данного изобретения, выбраны из спиртов, 20 имеющих от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода.

Среди спиртов C_1 - C_4 предпочтительны метанол, этанол, трет-бутанол (ТБС) или их смеси. Метанол особенно предпочтителен.

Алифатические простые эфиры выбирают из эфиров, имеющих общую формулу (I)

$$R-O-R_1 \quad (I)$$

25 где R и R_1 - это алкильные группы, одинаковые или различные, имеющие от 1 до 6 атомов углерода. В соединениях формулы (I) R - это предпочтительно метил, а R_1 -трет-алкил. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) особенно предпочтителен.

Количество спирта или смеси спиртов находится в пределах от 10 до 99,9 мас.% по отношению к смеси растворителей, предпочтительно от 20 до 80 мас.% по отношению к 30 используемому для реакции растворителю.

Количество простых эфиров, которое используют в реакции, связано с видом используемого спирта (спиртов) и обычно находится в пределах от 0,1 до 90 мас.%, предпочтительно от 20 до 80 мас.% по отношению к используемому для реакции растворителю.

35 Количество воды, если она есть, находится в пределах от 0 до 50 мас.% по отношению к смеси растворителей, предпочтительно от 2 до 30 мас.% по отношению к используемому для реакции растворителю.

В соответствии с вариантом осуществления предлагаемого способа используемый для реакции растворитель может также содержать один или более C_5 - C_{32} углеводородов.

40 Эти углеводороды обычно выбирают из парафинов, циклопарафинов или ароматических соединений.

Предпочтительно, чтобы такие парафиновые углеводороды были выбраны, например, из углеводородов, которые имеют от 5 до 18 атомов углерода и могут быть линейными или разветвленными.

45 Примерами указанных парафиновых углеводородов являются н-гексан, н-гептан, н-октан, н-декан или их разветвленные изомеры.

Примерами циклопарафиновых углеводородов являются циклогексан, декалин или их производные, замещенные одной или более алкильными группами, содержащими от 1 до 6 атомов углерода. Типичными примерами указанных соединений являются 50 метилциклогексан, этилциклогексан или диметилциклогексан.

Ароматические углеводороды, подходящие для целей данного изобретения, предпочтительно выбирают из ароматических углеводородов, имеющих от 6 до 24 атомов углерода.

Примерами ароматических углеводородов являются бензол, нафталин, алкилбензолы и алкилнафталины с одной или более линейными или разветвленными алкильными цепями, имеющими от 1 до 18, предпочтительно от 6 до 12 атомов углерода. Примерами алкилбензолов являются толуол, ксилолы (орто-, мета- и пара-), этилбензол и кумол.

5 Используемое в реакции количество углеводородов связано с типом используемого спирта (спиртов) и обычно находится в пределах от 0,01 до 40 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 20 мас.% по отношению ко всей реакционной смеси.

Катализатор, который можно использовать для целей изобретения, представляет собой гетерогенный катализатор, содержащий один или более металлов платиновой группы в
10 качестве активных компонентов.

Примерами этих металлов являются палладий, платина, рутений, родий, иридий и золото. Предпочтительны такие металлы, как палладий и платина.

В норме палладий присутствует в этих катализаторах в количестве, находящемся в пределах от 0,1 до 5 мас.%, а платина - в количестве, находящемся в пределах от 0,01
15 до 1 мас.%, при этом атомное отношение между платиной и палладием находится в пределах от 0,1/99,9 до 50/50.

Предпочтительно, чтобы палладий присутствовал в количестве, находящемся в пределах от 0,2 до 3 мас.%, а платина - в количестве, находящемся в пределах от 0,02 до 0,5 мас.%, при этом атомное отношение между платиной и палладием находится в
20 пределах от 1/99 до 30/70.

В дополнение к палладию и платине другие металлы, такие как, например, рутений, родий, иридий и золото, могут присутствовать в качестве активных компонентов или промоторов в концентрациях, как правило, не превышающих концентрацию палладия.

Катализатор может быть приготовлен путем диспергирования активных компонентов на
25 инертный носитель посредством осаждения и/или пропитки исходя из предшественников, состоящих, например, из растворов их солей или растворимых комплексов, с последующим восстановлением до металлического состояния путем термической и/или химической обработки восстановителями, такими как водород, формиат натрия, цитрат натрия, при помощи препаративных методик, хорошо известных специалистам.

30 В соответствии с вариантом осуществления данного изобретения катализатор можно получить путем последовательного и попеременного диспергирования предшественников отдельных металлических компонентов катализатора на носитель, как это описано и заявлено в патентной заявке IT MI2000-A001219.

Инертный носитель обычно может состоять из активированного угля, диоксида кремния,
35 оксида алюминия, алюмосиликата, цеолитов и других материалов, хорошо известных специалистам. Активированный уголь предпочтителен при изготовлении катализаторов, пригодных для данного изобретения.

Виды активированного угля, которые могут быть использованы для изобретения, выбирают из активированных углей ископаемого происхождения или активированных углей
40 из природных источников, происходящих, например из древесины, лигнита, торфа или кокосового ореха, имеющих площадь поверхности более 100 м²/г, предпочтительно более 300 м²/г; особенно предпочтителен уголь с площадью поверхности более 600 м²/г. Предпочтительны виды активированного угля с низким содержанием золы.

Для этой цели можно использовать сульфированные виды активированного угля,
45 описанные в европейской патентной заявке EP 978316.

Перед нанесением металлов на подложку или пропиткой ими активированный уголь можно подвергнуть обработке, например, промыть дистиллированной водой или обработать кислотами, основаниями или разбавленными окислителями, например уксусной кислотой, соляной кислотой, карбонатом натрия и пероксидом водорода.

50 Обычно катализатор диспергируют в реакционной среде при концентрации в пределах от 0,1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,3 до 3 мас.% по отношению к используемому для реакции растворителю.

Кислотный промотор может представлять собой любое вещество, способное

генерировать ионы водорода H^+ в используемом для реакции растворителе, и его обычно выбирают из неорганических кислот, таких как серная, фосфорная, азотная кислоты, или органических кислот, таких как сульфоновые кислоты. Предпочтительны серная и фосфорная кислоты.

5 Концентрация кислоты обычно находится в интервале от 20 до 1000 мг на кг используемого для реакции растворителя, предпочтительно - от 50 до 500 мг на кг используемого для реакции растворителя.

Галогенированный промотор может представлять собой любое вещество, способное генерировать галогенид-ионы в растворителе, используемом для реакции.

10 Предпочтительны вещества, способные генерировать бромид-ионы. Эти вещества обычно выбирают из бромоводородной кислоты и ее солей, растворимых в реакционной среде, например бромида натрия, бромида калия, бромида аммония или бромата натрия. Предпочтительны бромоводородная кислота, бромид натрия и бромид калия.

Концентрация галогенированного промотора обычно находится в пределах от 0,1 до 50 мг на кг используемого для реакции растворителя, предпочтительно - от 1 до 10 мг на кг используемого для реакции растворителя.

Получение пероксида водорода осуществляют путем реакции кислорода и водорода в используемом для реакции растворителе в присутствии катализатора и промоторов и в присутствии или в отсутствие инертного газа, который выбирают из азота, гелия и аргона. Предпочтительным газом является азот.

Молярное отношение H_2/O_2 в подаваемой смеси находится в пределах от 1/1 до 1/100, предпочтительно от 1/2 до 1/15, а концентрацию водорода в газовой фазе, контактирующей с используемым для реакции растворителем, преимущественно поддерживают на уровне ниже 4,5 мол.%, что находится за пределами взрывоопасности смеси, состоящей из H_2 , O_2 и, возможно, инертного газа.

25 В соответствии с вариантом осуществления предлагаемого способа реакцию можно проводить с использованием воздуха вместо чистого кислорода.

Реакцию обычно проводят при температурах в пределах от -5 до 90°C, предпочтительно - от 2 до 50°C, и при общем давлении, превышающем атмосферное, предпочтительно в пределах от 30 до 300 бар (от 3 до 30 МПа).

Предлагаемый способ можно осуществлять периодически или, что предпочтительно, непрерывно, в реакторе, подходящем для этой цели и выбранном из реакторов, известных специалистам.

35 Осуществляя процесс при указанных выше условиях, можно получать пероксид водорода в безопасных условиях, при этом производительность реакции обычно находится в пределах от 30 до 200 г H_2O_2 (в расчете на 100% H_2O_2) на литр реакционной среды в час и при молярной селективности образования H_2O_2 в пределах от 60 до 90% относительно использованного водорода.

40 Растворы полученного таким образом пероксида водорода можно использовать непосредственно в процессах окисления, которые включают использование H_2O_2 без сложной промежуточной обработки, такой как удаление кислот и растворителей.

45 Более того, предлагаемый способ подходит для получения водных растворов H_2O_2 для промышленного использования, что достигают путем удаления органических компонентов из реакционной среды, например, отгонкой; эти компоненты могут быть возвращены в процесс синтеза.

Предлагаемый способ дает возможность превращения реагентов в H_2O_2 с высокими степенью превращения и селективностью, при этом получают растворы H_2O_2 без содержания кислот или с содержанием только следовых количеств кислот и/или солей.

50 Нижеследующие примеры, единственной целью которых является более подробное описание данного изобретения, никак не следует рассматривать в качестве ограничения объема изобретения.

ПРИМЕР 1

Обработка подложки

50 г активированного угля в форме древесного угля морской сосны в виде порошка (СЕСА) и 500 мл дистиллированной воды помещают в стеклянную колбу объемом 1 литр. По истечении 2 часов при температуре 80°C активированный уголь фильтруют и промывают 500 мл дистиллированной воды.

Затем активированный уголь, все еще влажный, помещают в стеклянную колбу объемом 1 литр и после добавления 500 мл 2 мас.% раствора HCl температуру поднимают до 80°C. Примерно через 2 часа смесь охлаждают и активированный уголь промывают дистиллированной водой на фильтре до исчезновения хлоридов. Промытый активированный уголь извлекают и сушат в печи при 120°C в течение 2 часов.

ПРИМЕР 2

Получение катализатора 1% Pd - 0,1% Pt/C

10 г активированного угля, обработанного, как описано в примере 1, помещают в стеклянную колбу объемом 0,5 литра, содержащую 100 мл дистиллированной воды и 0,32 г Na₂CO₃. Суспензию перемешивают при комнатной температуре 20-25°C в течение 10 минут.

10 мл водного раствора, содержащего 1,0 г раствора Na₂PdCl₄ с концентрацией Pd 10 мас.% и 0,1 г раствора H₂PtCl₆ с концентрацией 10 мас.%, последовательно добавляют по каплям в течение примерно 10 минут.

Суспензию выдерживают при комнатной температуре в течение 10 минут, а затем нагревают до 90°C в течение 10 минут. Затем добавляют раствор, содержащий 0,85 г формиата натрия в 10 мл воды, и продолжают перемешивание при 90°C в течение 2 часов.

После охлаждения до комнатной температуры суспензию фильтруют, промывают выделенный катализатор дистиллированной водой до исчезновения хлоридов и сушат в печи при 120°C в течение 2 часов.

ПРИМЕР 3 (сравнительный)

Синтез пероксида водорода

Использовали опытную микроустановку, состоящую из автоклава Hastelloy C объемом 350 мл, снабженную регулируемой термостатирующей системой, перемешивающей системой на основе магнитной мешалки, системой регулировки и контроля давления во время реакции, фильтром для непрерывного удаления жидкой фазы, содержащей продукты реакции, системой подачи смеси растворителей и промоторов, в которой протекает реакция, системой подачи газообразных реагентов и рядом регулирующих и контролирующих приборов. В реактор помещают 0,6 г катализатора, полученного, как описано в примере 1, и 100 г раствора метанол/вода (97/3 по массе), содержащего 6 ppm HBr и 200 ppm H₂SO₄.

Автоклав опрессовывают без перемешивания при 100 бар (10 МПа) газовой смесью, состоящей из 3,6% H₂, 11% O₂ и 85,4% N₂ по объему. Затем начинают перемешивание со скоростью до 800 об/мин, давление поддерживают непрерывным потоком 700 нормальных литров (норм. л/час) той же самой газовой смеси, с одновременной подачей 300 г/час раствора метанол/вода, имеющего описанный выше состав и содержащего 6 ppm (млн.ч) HBr и 200 ppm H₂SO₄.

Температуру внутри реактора поддерживают на уровне 8°C. За ходом реакции следят путем непрерывного анализа водорода и кислорода в подаваемой смеси и на выходе из реактора.

Концентрацию образующегося H₂O₂ в выходящей из реактора жидкости определяют титрованием перманганатом калия. Селективность по отношению к прореагировавшему водороду вычисляют на основании концентрации H₂O₂ в продуктах реакции и на основании анализа покидающего реактор H₂, как только в реакторе достигнуто стационарное состояние.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

ПРИМЕР 4

Повторили пример 3, причем в реактор подавали жидкую смесь, состоящую из 92% метанола, 5% МТБЭ и 3% воды и содержащую 6 ppm HBr и 200 ppm H₂SO₄. Результаты

приведены в таблице 1.

ПРИМЕР 5

Повторили пример 3, причем в реактор подавали жидкую смесь, состоящую из 77% метанола, 20% МТБЭ и 3% воды и содержащую 6 ppm HBr и 200 ppm H₂SO₄. Результаты приведены в таблице 1.

ПРИМЕР 6

Повторили пример 3, причем в реактор подавали жидкую смесь, состоящую из 47% метанола, 50% МТБЭ и 3% воды и содержащую 6 ppm HBr и 200 ppm H₂SO₄. Результаты приведены в таблице 1.

ПРИМЕР 7

Повторили пример 3, причем в реактор подавали жидкую смесь, состоящую из 27% метанола, 70% МТБЭ и 3% воды и содержащую 6 ppm HBr и 200 ppm H₂SO₄. Результаты приведены в таблице 1.

ПРИМЕР 8

Повторили пример 3, причем в реактор подавали жидкую смесь, состоящую из 17% метанола, 80% МТБЭ и 3% воды и содержащую 6 ppm HBr и 200 ppm H₂SO₄. Результаты приведены в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1				
№ примера	Длительность реакции, ч	МТБЭ, %	H ₂ O ₂ , мас. %	Селективность по отношению к H ₂ O ₂ , молярные %
3	50	0	5,6	74
4	50	5	5,4	77
5	50	20	5,5	80
6	50	50	5,5	82
7	50	70	5,7	78
8	50	80	5,2	75

ПРИМЕР 9

Повторили пример 3, причем в реактор подавали жидкую смесь, состоящую из 42% метанола, 50% МТБЭ, 5% циклогексана, 3% воды и содержащую 6 ppm HBr и 200 ppm H₂SO₄.

Через 50 часов протекания реакции получили 5,7% H₂O₂ с селективностью 85%.

Формула изобретения

1. Способ получения пероксида водорода из водорода и кислорода в растворителе для реакции, содержащем галогенированный промотор и/или кислотный промотор, в присутствии гетерогенного катализатора на основе одного или более металлов платиновой группы, где растворитель для реакции состоит из (1) спирта или смеси спиртов; (2) алифатического простого эфира и, (3) возможно, воды; причем спирт выбирают из спиртов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, а алифатический простой эфир выбирают из простых эфиров, описываемых общей формулой (I)



где R и R₁, одинаковые или различные, представляют собой алкильные группы, имеющие от 1 до 6 атомов углерода.

2. Способ по п.1, в котором спирт выбирают из спиртов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода.

3. Способ по п.2, в котором спирт представляет собой метанол.

4. Способ по п.1, в котором количество спирта или смеси спиртов находится в пределах от 10 до 99,9 мас.% по отношению к растворителю для реакции.

5. Способ по п.1, в котором в соединениях, имеющих формулу (I), R представляет собой метил, а R₁ - трет-алкил.

6. Способ по п.1, в котором простой эфир представляет собой метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ).

7. Способ по п.1, в котором количество алифатического простого эфира, имеющего общую формулу (I), находится в пределах от 0,1 до 90 мас.% по отношению к

растворителю для реакции.

8. Способ по п.1, в котором количество воды находится в пределах от 0 до 50 мас.% по отношению к растворителю для реакции.

9. Способ по п.1, в котором растворитель для реакции включает один или
5 более C₅-C₃₂ углеводородов, которые выбирают из парафинов, циклопарафинов и ароматических соединений.

10. Способ по п.9, в котором парафины выбирают из парафинов, имеющих от 5 до 18 атомов углерода.

11. Способ по п.9, в котором циклопарафины выбирают из циклогексана, декалина или
10 их производных, замещенных одной или более алкильными группами, имеющими от 1 до 6 атомов углерода.

12. Способ по п.9, в котором ароматические углеводороды выбирают из ароматических углеводородов, имеющих от 6 до 24 атомов углерода.

13. Способ по п.12, в котором ароматические углеводороды выбирают из бензола,
15 нафталина, алкилбензолов и алкилнафталинов с одной или более линейными или разветвленными алкильными цепями, имеющими от 1 до 18 атомов углерода.

14. Способ по п.9, в котором количество углеводородов находится в пределах от 0,01 до 40 мас.% по отношению к растворителю для реакции.

15. Способ по п.1, в котором металлические компоненты катализатора выбирают из
20 палладия, платины, рутения, родия, иридия и золота.

16. Способ по п.15, в котором металлические компоненты катализатора представляют собой палладий и платину.

17. Способ по п.16, в котором катализатор содержит палладий в количестве, находящемся в пределах от 0,1 до 5 мас.%, а платину - в количестве, находящемся в
25 пределах от 0,01 до 1 мас.%, при этом атомное отношение платина/палладий находится в пределах от 0,1/99,9 до 50/50.

18. Способ по п.17, в котором катализатор содержит палладий в количестве, находящемся в пределах от 0,2 до 3 мас.%, а платину - в количестве, находящемся в
30 пределах от 0,02 до 0,5 мас.%, при этом атомное отношение платина/палладий находится в пределах от 1/99 до 30/70.

19. Способ по п.1, в котором носитель выбирают из активированного угля, активированного угля, модифицированного сульфоновыми функциональными группами, диоксида кремния, оксида алюминия, алюмосиликата и цеолитов.

20. Способ по п.19, в котором носителем является активированный уголь с низким
35 содержанием золы и площадью поверхности более 100 м²/г.

21. Способ по п.1, в котором катализатор используют при концентрации, находящейся в пределах от 0,1 до 10 мас.% по отношению к растворителю для реакции.

22. Способ по п.1, в котором кислотный промотор выбирают из веществ, способных генерировать ионы водорода H⁺ в растворителе для реакции.

23. Способ по п.22, в котором кислотный промотор выбирают из неорганических кислот, таких, как серная, фосфорная, азотная кислоты, или из органических кислот, таких, как
40 сульфоновые кислоты.

24. Способ по п.23, в котором кислотный промотор представляет собой серную или фосфорную кислоту.

25. Способ по п.1, в котором концентрация кислотного промотора находится в пределах
45 от 20 до 1000 мг на кг растворителя для реакции.

26. Способ по п.1, в котором галогенированный промотор выбирают из веществ, способных генерировать галоген-ионы в растворителе для реакции.

27. Способ по п.26, в котором галогенированный промотор выбирают из веществ,
50 способных генерировать бромид-ионы, таких, как бромоводородная кислота и ее соли, растворимые в реакционной среде, такие, как бромиды щелочных металлов, бромид аммония или бромат натрия.

28. Способ по п.27, в котором соединение представляет собой бромоводородную

кислоту, бромид натрия или бромид калия.

29. Способ по п.1, в котором концентрация галогенированного промотора находится в пределах от 0,1 до 50 мг на кг растворителя для реакции.

5 30. Способ по п.1, в котором реакцию проводят при температуре в пределах от -5 до 90 °С.

31. Способ по п.1, в котором общее давление находится в пределах от 30 до 300 бар (от 3 до 30 МПа).

32. Способ по п.1, в котором молярное соотношение водород/кислород в исходной смеси находится в пределах от 1/1 до 1/100.

10 33. Способ по п.1, в котором реакцию проводят в присутствии инертного газа, который выбирают из азота, гелия и аргона.

34. Способ по п.1, в котором концентрацию водорода в газовой фазе, контактирующей с растворителем для реакции, поддерживают на уровне ниже, чем 4,5 мол.%.

15 35. Способ по п.1, в котором раствор пероксида водорода используют непосредственно в процессе окисления субстрата, который выбирают из олефинов, ароматических углеводородов, аммиака и карбонильных соединений, с использованием титанового силикалита в качестве катализатора.

20

25

30

35

40

45

50