



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 317 520**

(51) Int. Cl.:

C01B 15/029 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06725089 .4**

(96) Fecha de presentación : **16.03.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1871707**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2008**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno.**

(30) Prioridad: **13.04.2005 DE 10 2005 016 877
12.04.2005 US 670229 P**

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

(72) Inventor/es: **Jahn, Robert y
Haas, Thomas**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 317 520 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno.

5 El invento se dirige a un procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno por reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble y en el seno de un medio líquido de reacción, siendo llevada a cabo la reacción en presencia de un éster alquílico de ácido sulfúrico, así como a las soluciones de peróxido de hidrógeno en metanol que son obtenibles según este procedimiento, y a su utilización para la epoxidación de olefinas.

10 Es conocido preparar peróxido de hidrógeno mediante una síntesis directa a partir de mezclas gaseosas que contienen hidrógeno y oxígeno, haciéndose reaccionar la mezcla gaseosa en presencia de un medio de reacción líquido acuoso, acuoso-orgánico u orgánico, con ayuda de un catalizador de metal noble. Las soluciones de peróxido de hidrógeno, obtenibles según el procedimiento de síntesis directa, tienen interés como agentes oxidantes para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos.

15 En el caso de la síntesis directa de peróxido de hidrógeno plantea problemas la indeseada actividad catalítica de los catalizadores de metales nobles que se utilizan, en la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno para formar agua y oxígeno. Esta indeseada actividad del catalizador se puede inhibir añadiendo al medio líquido de reacción un ácido fuerte y un halogenuro en una concentración suficiente. Mediante la adición, que es necesaria para la consecución 20 de una alta selectividad para el peróxido de hidrógeno, de un ácido y de un halogenuro, el medio líquido de reacción se vuelve no obstante fuertemente corrosivo frente a materiales metálicos, en particular frente a un acero inoxidable. Además, en particular el contenido de ácido, en el caso de la utilización de la solución de peróxido de hidrógeno como agente oxidante para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos, conduce a reacciones secundarias y reacciones secuenciales indeseadas.

25 Un enfoque para la resolución del problema es la utilización de soportes de catalizadores de carácter fuertemente ácido, tales como óxidos metálicos ácidos y superácidos, que se conocen a partir del documento de patente europea EP 504.741, carbonos activos con grupos de ácidos sulfónicos, que se conocen a partir del documento EP 978.316, o resinas intercambiadoras de iones con grupos ácidos, que se conocen a partir del documento EP 1.344.747. Unos catalizadores de metales nobles sobre soportes de catalizador fuertemente ácidos tienen, sin embargo, la desventaja en la práctica de que el catalizador, en el caso de la preparación de peróxido de hidrógeno, pierde rápidamente una gran parte de la actividad catalítica.

30 Por consiguiente, sigue subsistiendo una necesidad de procedimientos mejorados para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno, que garanticen una alta selectividad para la formación de peróxido de hidrógeno junto a una actividad persistentemente alta del catalizador, incluso sin la adición de un ácido, o en el caso de unas concentraciones del ácido solamente pequeñas.

35 Por fin, se encontró con sorpresa que, en el caso de la síntesis directa de peróxido de hidrógeno con ayuda de un catalizador de metal noble en presencia de un éster alquílico de ácido sulfúrico, se consiguen una actividad y una selectividad más altas del catalizador para la formación de peróxido de hidrógeno, sin que en este caso el catalizador pierda en actividad. En presencia de un éster alquílico de ácido sulfúrico se puede conseguir, también con una cantidad disminuida del ácido o sin la adición de ningún ácido, una alta selectividad para la formación de peróxido de hidrógeno.

40 Es objeto del invento, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno mediante reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble, en el seno de un medio líquido de reacción, que está caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un éster alquílico de ácido sulfúrico.

45 Es objeto del invento además una solución de peróxido de hidrógeno, obtenible de acuerdo con este procedimiento, que contiene

de 2 a 15% en peso de peróxido de hidrógeno,

de 0,5 a 20% en peso de agua,

50 de 60 a 95% en peso de metanol,

de 10^{-6} a 10^{-2} moles/l de un bromuro y

55 de 10^{-6} a 0,1 moles/l de sulfato de dimetilo y/o de sulfato de monometilo.

Es objeto del invento además un procedimiento para la preparación de epóxidos por reacción de una olefina con peróxido de hidrógeno en presencia de una zeolita que contiene titanio como catalizador, mediando empleo de la solución de peróxido de hidrógeno conforme al invento.

60 En el caso del procedimiento conforme al invento para la preparación de peróxido de hidrógeno, se hacen reaccionar hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble y en el seno de un medio de reacción líquido, que contiene un éster alquílico de ácido sulfúrico. Son ésteres alquílicos de ácido sulfúrico en el sentido del invento los

ES 2 317 520 T3

productos de la esterificación de ácido sulfúrico con un alcohol alifático. En tal caso son adecuados tanto los ésteres dialquílicos de ácido sulfúrico como también los ésteres monoalquílicos de ácido sulfúrico, pudiéndose emplear los ésteres monoalquílico de ácido sulfúrico también en forma de las sales de metales alcalinos o de amonio. De manera preferida, se emplean unos ésteres alquílicos de ácido sulfúrico, cuyo radical alquilo está seleccionado entre el

5 conjunto formado por metilo, etilo, n-propilo y n-butilo. Son especialmente preferidos los ésteres alquílicos de ácido sulfúrico con metilo como radical alquilo. Para el procedimiento conforme al invento son adecuados en particular el sulfato de dimetilo, el sulfato de dietilo, el éster monometílico de ácido sulfúrico, el metil-sulfato de amonio, el metil-sulfato de sodio y el metil-sulfato de potasio.

10 La cantidad del éster alquílico de ácido sulfúrico en el medio líquido de reacción se escoge de un modo correspondiente a los otros componentes del medio líquido de reacción, de tal manera que se consigan una actividad y una selectividad suficientes del catalizador, y está situada de manera preferida en el intervalo de 10^{-6} mol/l a 0,1 mol/l y de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,001 mol/l a 0,1 mol/l. Si la concentración del éster alquílico de ácido sulfúrico está situada por debajo del intervalo preferido, entonces, por regla general, para la consecución de
15 una suficiente selectividad se necesita la adición de un ácido fuerte, mientras que, en presencia de un éster alquílico de ácido sulfúrico en el intervalo preferido de concentraciones, se puede trabajar incluso sin la adición de un ácido fuerte.

20 El medio líquido de reacción puede ser un medio de reacción acuoso, acuoso-orgánico u orgánico. En el caso de la utilización de un medio de reacción acuoso-orgánico u orgánico, como componente orgánico se emplea de manera preferida un disolvente alcohólico, siendo preferidos especialmente los alcoholes primarios.

25 De manera preferida se emplea un disolvente tomado de la serie de metanol, etanol, n-propanol y n-butanol, y de manera especialmente preferida se emplea metanol. En lo que se refiere a una utilización de la solución de peróxido de hidrógeno como agente oxidante para la oxidación de compuestos orgánicos, es conveniente que el contenido de agua en el medio de reacción se mantenga en lo posible bajo. Convenientemente, el contenido de agua en el medio de reacción se limita a como máximo 20% en peso, de manera preferida a 10% en peso. De manera especialmente preferida, se utiliza como disolvente un metanol con un contenido de agua de 2 a 10% en peso.

30 El medio de reacción utilizado para la síntesis directa contiene de manera preferida además un halogenuro disuelto en una cantidad, que es apropiada como para inhibir la descomposición de peróxido de hidrógeno en presencia del catalizador de metal noble durante la síntesis directa. Como halogenuros se utilizan un bromuro y/o yoduro y preferiblemente un bromuro. El medio líquido de reacción contiene el halogenuro preferiblemente en una concentración situada en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-2} moles/l, de manera especialmente preferida en el intervalo de 10^{-5} a 10^{-3} moles/l, y en particular en el intervalo de 10^{-5} a $5 \cdot 10^{-4}$ moles/l. Si la concentración del halogenuro está situada por encima del
35 intervalo preferido, entonces se perjudica la estabilidad de la solución de peróxido de hidrógeno que se ha preparado, y si ella se encuentra por debajo del intervalo preferido, entonces por regla general ya no se consigue ninguna suficiente selectividad para peróxido de hidrógeno. Unas concentraciones más bajas del halogenuro se prefieren en atención a la utilización ulterior de la solución de peróxido de hidrógeno que se ha formado. El halogenuro se puede añadir al medio de reacción en forma de una sal de un metal alcalino o de un metal alcalino-térreo, de manera preferida como
40 NaBr o NaI. Asimismo, el halogenuro se puede añadir también en forma de un hidrácido halogenado, por ejemplo como HBr o HI.

45 El medio líquido de reacción, que se utiliza para la síntesis directa, puede contener eventualmente de modo adicional además un ácido fuerte. Son ácidos fuertes en el sentido en este invento todos los ácidos que tienen un valor del pK_a de menos que 3 y de manera preferida un valor del pK_a de menos que 2. Son apropiados en particular unos ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico. Se pueden emplear también unos ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos que son solubles en el medio. La concentración del ácido en el medio líquido orgánico u orgánico-acuoso está situada de manera preferida en el intervalo de 0,0001 a 0,5 moles/l, y de manera especialmente preferida en el de 0,001 a 0,1 moles/l. Si la concentración del ácido está situada por encima del intervalo preferido,
50 entonces la fase líquida se vuelve indeseadamente corrosiva, y si está situada por debajo del intervalo preferido, entonces en el caso de bajas concentraciones del éster alquílico de ácido sulfúrico se puede llegar a una disminución de la selectividad para peróxido de hidrógeno. Unas concentraciones más bajas del ácido se prefieren en atención a la utilización ulterior de la solución de peróxido de hidrógeno que se forma.

55 La reacción se lleva a cabo de manera preferida con una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno y oxígeno, cuya composición se escoge de tal manera que la mezcla gaseosa no sea capaz de explotar. De manera preferida, se utiliza una mezcla gaseosa, que también tomando en consideración de la presión parcial del disolvente que se ajusta, está situada de una manera confiable fuera del límite de explosión. De manera conveniente, la mezcla gaseosa, junto a hidrógeno y oxígeno, contiene uno o varios gases inertes, preferiblemente nitrógeno. El contenido de hidrógeno en la mezcla gaseosa es limitado a como máximo 6% en volumen, de manera preferida a como máximo 5% en volumen. En particular, el contenido de hidrógeno está situado en el intervalo de 3 a 5% en volumen. El contenido de oxígeno en la mezcla gaseosa puede ser estequiométrico o superior al estequiométrico y está situado de manera preferida en el intervalo de 10 a 50% en volumen, en particular de 15 a 45% en volumen. El hidrógeno y el oxígeno se aportan al reactor preferiblemente por separado. El oxígeno se puede aportar en tal caso tanto en forma pura, como también en forma de aire o de aire enriquecido con oxígeno. En el caso de una realización continua de la reacción, el gas residual obtenido a la salida del reactor se puede devolver total o parcialmente al reactor, con el fin de disminuir el gasto para la recuperación del hidrógeno que no ha relacionado.

ES 2 317 520 T3

Para el procedimiento conforme al invento se pueden utilizar todos los catalizadores que contienen uno o varios metales nobles, que son conocidos a partir del estado de la técnica para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno. Unos catalizadores especialmente apropiados son conocidos a partir del documento de solicitud de patente europea EP-A 1.038.833 desde la página 3, línea 10 hasta la página 4, línea 14, del documento de patente de los EE.UU.

5 US 6.168.775 desde la columna 5, línea 65 hasta la columna 6, línea 64, y del documento de solicitud de patente internacional WO 2005/009611 desde la página 34, línea 19 hasta la página 42, línea 20.

El componente eficaz catalíticamente del catalizador, contiene uno o varios metales nobles en forma pura o en forma de aleaciones. Metales nobles preferidos son los metales del grupo de platino, en particular el paladio, así como 10 el oro. Adicionalmente pueden estar presentes unos elementos tomados de la serie de Rh, Ru, Ir, Cu y Ag. Unos catalizadores especialmente preferidos contienen, en calidad de metales eficaces catalíticamente, por lo menos 80% en peso de paladio y de 0 a 20% en peso de platino, así como de 0 a 20% en peso de oro y/o de 0 a 5% en peso de plata, en una forma aleada o no aleada.

15 Los catalizadores pueden tanto estar exentos de soporte, como también presentarse unidos a un soporte, siendo preferidos los catalizadores que están unidos a un soporte. El o los metales nobles eficaces catalíticamente pueden encontrarse sobre la superficie de un material de soporte y/o pueden estar dispuestos en forma de partículas en una distribución uniforme dentro de una carga a granel de un material de soporte inerte.

20 En el caso de los materiales de soporte se trata de materiales en forma de partículas, tales como polvos, materiales extrudidos, granulados, u otros cuerpos moldeados que se forman a partir de un material pulverulento. De manera preferida, se utilizan materiales de soporte oxídicos o silícaticos, en particular óxido de aluminio, ácido silícico, dióxido de titanio, dióxido de zirconio y zeolitas. Alternativamente, se pueden utilizar también soportes sobre la base de carbono, tales como por ejemplo soportes de carbón activo.

25 Es posible mezclar el componente eficaz catalíticamente, que se presenta en una forma finísimamente dividida, con un material de soporte pulverulento, plastificar la mezcla, conformarla y consolidar los cuerpos moldeados mediante una calcinación. De acuerdo con una alternativa, también es posible impregnar un soporte conformado ya producido previamente, con una suspensión que contiene los componentes eficaces catalíticamente finísimamente distribuidos, 30 obteniéndose un denominado catalizador de cáscara. En el caso de la aplicación del material eficaz catalíticamente sobre o respectivamente dentro del material de soporte, pueden estar presentes también unos agentes aglutinantes conocidos, tales como un vidrio soluble, oxalato de calcio, un ácido bórico y otras composiciones que forman vidrio. Usualmente, a la aplicación del material eficaz catalíticamente sobre un material de soporte le sigue una etapa de 35 calcinación a 300 hasta 600°C. Finalmente, los catalizadores con soporte eficaces catalíticamente se pueden obtener también por medio de una impregnación del soporte con una solución, que contiene un compuesto de los metales eficaces catalíticamente, y por unas etapas de hidrogenación, calcinación y lavado que le siguen.

40 El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo tanto de un modo continuo como también de un modo discontinuo, siendo preferida una realización continua de la reacción. El catalizador de metal noble se puede emplear en tal caso en una forma arbitraria, en particular en forma de una suspensión o en forma de un lecho sólido.

45 De manera preferida, el catalizador de metal noble se emplea en forma de un lecho sólido. El tamaño de las partículas en el lecho sólido puede encontrarse en amplios intervalos, en particular en el intervalo de 0,1 a 10 mm. En el caso de la utilización de mezclas a base de partículas catalíticamente activas e inactivas se pueden utilizar también unas partículas catalíticamente activas con un tamaño situado en el intervalo de 0,02 a 0,1 mm. Un pequeño tamaño de partículas conduce a una más alta disminución de la presión, y en el caso de un tamaño demasiado grande de las partículas disminuye la superficie eficaz catalíticamente. Unos tamaños de partículas situados en el intervalo de 0,1 a 5 mm, en particular en el de 0,1 a 2 mm y de manera especial preferida en el de 0,1 a 0,5 mm, conducen a unas altas productividades.

50 En una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, se utiliza un reactor, que contiene uno o varios lechos sólidos con el catalizador de metal noble. El reactor es inundado con el medio líquido de reacción y la mezcla gaseosa se distribuye en forma de burbujas gaseosas en el medio de reacción líquido que está contenido en el reactor. El reactor está construido y se hace funcionar en tal caso de una manera tal que en el reactor no se forman colchones de gas de ningún tipo, en los cuales la mezcla gaseosa esté permanentemente en contacto con la pared del reactor o con construcciones internas del reactor a base de un metal. Un ejemplo de una tal forma de realización conforme al invento es la realización de la reacción en una columna de burbujas, aportándose el medio líquido de reacción y la mezcla gaseosa a la parte inferior de la columna de burbujas y siendo retirada la solución de peróxido de hidrógeno, que se ha preparado, en común con el gas que no haya reaccionado, en el sitio más alto del reactor 55 de columna de burbujas. El reactor de columna de burbujas contiene en tal caso un lecho sólido a base de partículas de catalizador unidas a un soporte o una mezcla de partículas que contienen un catalizador y de partículas libres de catalizador, estando estructuradas las construcciones internas, que sostienen en el reactor al lecho sólido de catalizador, de tal manera que en ningún sitio se forme un colchón de gas, que esté permanentemente en contacto con la pared del reactor o con construcciones internas a base de metal. El concepto "está permanentemente en contacto" significa 60 en este contexto que la superficie no es mojada durante un prolongado período de tiempo con el medio líquido de reacción, sino que está en contacto directo con la fase gaseosa. De manera preferida, la superficie no permanece en ningún sitio del reactor durante más tiempo que 30 minutos sin ser mojada por el medio líquido, en particular no más de 30 segundos. En la forma de realización preferida en la mayor parte de los casos, el medio líquido de reacción es 65

ES 2 317 520 T3

conducido a través del reactor, de tal manera que la superficie del reactor es mojada en cualquier sitio constantemente por el medio líquido de reacción.

- En el caso de la utilización de un catalizador de lecho sólido, el medio líquido de reacción es aportado al reactor 5 preferiblemente con un caudal, que conduce en el reactor a una carga por sección transversal del catalizador a través de la fase líquida, que está situada en el intervalo de 0,3 a 200 m/h, referida a la sección transversal vacía del reactor. De manera preferida, la carga por sección transversal está situada en el intervalo de 0,3 a 20 m/h y de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 a 10 m/h. En el intervalo preferido de la carga por sección transversal, se pueden preparar unas soluciones de peróxido de hidrógeno con un contenido de peróxido de hidrógeno de 4 a 12% en peso, 10 consiguiéndose al mismo tiempo una alta selectividad para peróxido de hidrógeno, un alto rendimiento de espacio y tiempo y un alto período de tiempo en servicio del catalizador.

Las condiciones de reacción se corresponden en el caso del procedimiento conforme al invento, en lo que se refiere 15 a la presión y a las temperaturas, con las que ya son conocidas en el estado de la técnica. Así, la temperatura de reacción está situada por lo general en el intervalo de 0 a 90°C, y se prefiere un intervalo de temperaturas de 20 a 50°C. La presión está situada por lo general en el intervalo de desde la presión atmosférica o una pequeña depresión hasta 20 aproximadamente 10 MPa. De manera preferida, la reacción se lleva a cabo a una presión situada en el intervalo de 0,5 a 5 MPa.

- En presencia de ésteres alquílicos de ácido sulfúrico, el catalizador de metal noble muestra una actividad alta y 25 largamente persistente para la formación de peróxido de hidrógeno con una selectividad aumentada para la formación de peróxido de hidrógeno, referida al hidrógeno empleado, también en el caso de la utilización de mezclas gaseosas que contienen hidrógeno y oxígeno, las cuales tienen una composición situada fuera del intervalo capaz de explotar. En este caso se pueden emplear unos medios de reacción que tienen unos contenidos de halogenuros, tales como un 25 bromuro y/o yoduro, así como de ácidos fuertes, que son menores que en el caso de la ausencia de ésteres alquílicos de ácido sulfúrico.

El procedimiento conforme al invento se puede integrar de un modo especialmente ventajoso en un procedimiento 30 global para la oxidación de un substrato orgánico con peróxido de hidrógeno, puesto que las soluciones de peróxido de hidrógeno, que se han preparado con el procedimiento conforme al invento contienen unas cantidades de componentes que son menores que en el caso de una subsiguiente reacción de oxidación, y pueden conducir a reacciones secundarias y reacciones secuenciales indeseadas. Son especialmente ventajosas en este contexto las soluciones de peróxido de hidrógeno en metanol, que han sido preparadas según el procedimiento conforme al invento, las cuales contienen de 2 35 a 15% en peso y de manera preferida de 5 a 12% en peso de peróxido de hidrógeno, de 0,5 a 20% en peso y de manera preferida de 2 a 10% en peso de agua, de 60 a 95% en peso de metanol, de 10^{-6} a 10^{-2} moles/l y de manera preferida de 10^{-5} a 10^{-3} moles/l de un bromuro, así como de 10^{-6} moles/l a 0,1 moles/l, y de manera preferida 0,001 moles/l a 0,1 moles/l de sulfato de dimetilo y/o sulfato de monometilo. Las soluciones pueden contener adicionalmente además hasta 0,1 moles/l de un ácido fuerte, de manera preferida ácido sulfúrico.

- Las soluciones de peróxido de hidrógeno en metanol, conformes al invento, son apropiadas en particular para 40 la epoxidación de olefinas, preferiblemente de propeno, con peróxido de hidrógeno en presencia de una zeolita que contiene titanio como catalizador. Las soluciones de peróxido de hidrógeno en metanol, conformes al invento, se pueden emplear en tal caso sin ningún tratamiento adicional o sin adiciones a la reacción, y en comparación con las soluciones de peróxido de hidrógeno en metanol, que se han preparado por síntesis directa de acuerdo con el estado 45 de la técnica, proporcionan una selectividad mejorada para la formación de epóxidos y menos cantidad de productos secundarios producidos por reacciones de apertura del anillo. En el caso de la utilización de unas soluciones, que adicionalmente contienen un ácido fuerte, el contenido de ácido fuerte se neutraliza total o parcialmente, antes de la utilización para la epoxidación, de manera ventajosa mediante la adición de una base, de manera preferida de amoníaco. La epoxidación se puede llevar a cabo en las condiciones de reacción que se conocen a partir del estado 50 de la técnica, por ejemplo a partir del documento EP-A 0.100.119, y con los conocidos catalizadores de zeolitas que contienen titanio. De manera preferida, la epoxidación se lleva a cabo en las condiciones de reacción que se describen en el documento WO 02/085873 desde la página 6, línea 17 hasta la página 11, línea 26, empleándose la solución de peróxido de hidrógeno en metanol, conforme al invento, en lugar de las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno que se utilizan en el documento WO 02/085873.

55 El invento es explicado mediante los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos.

Ejemplos

60 Ejemplo 1

La síntesis directa se llevó a cabo en un reactor de columna de burbujas con un diámetro interno de 16 mm y una longitud de 40 cm. El reactor contenía un lecho sólido de catalizador con un volumen a granel de aproximadamente 80 ml. Como catalizador se empleó una mezcla de partículas metálicas activas catalíticamente y de partículas inertes. 65 Las partículas a base de 95% de Pd y 5% de Au, eficaces catalíticamente, se prepararon por analogía al documento DE 199.12.733. Como material inerte se utilizó un alfa-óxido de aluminio en forma de granulado de la entidad Ceramtech AG con la denominación “Stemalox-Sprühkorn, gebrannt 0-0,5 mm Al₂O₃ Gehalt 85%” [Grano atomizado Stemalox, calcinado, contenido de Al₂O₃ de 0-0,5 mm 85%]. Antes del empleo, el granulado fue liberado por tamizado de la

ES 2 317 520 T3

fracción < 0,1 mm. El polvo metálico de catalizador, muy finamente dividido, se mezcló con el polvo oxídico de soporte. El contenido de Pd de la mezcla de partículas de catalizador e inertes fue de 0,25% en peso.

El reactor se hizo funcionar como reactor de columna de burbuja inundado con una isocorriente del gas y del líquido a una presión de 5 mPa (50 bares) y a una temperatura de reacción de 25°C. Como medio líquido de reacción se utilizó una mezcla de 98 partes en peso de metanol y de 2 partes en peso de agua con 0,0001 moles/l de bromuro de sodio, 0,01 moles/l de ácido sulfúrico y 0,01 moles/l de sulfato de dimetilo. El medio líquido de reacción fue aportado con un caudal de 120 ml/h al extremo inferior del reactor. A partir de la velocidad de circulación del líquido y de la sección transversal del reactor, se estableció una carga por sección transversal de líquido de 0,6 m/h. Al mismo tiempo, se alimentaron por el extremo inferior del reactor 230 NI [litros en condiciones normales]/h de una mezcla gaseosa de 3% en volumen de hidrógeno, de 20% en volumen de oxígeno así como de 77% en volumen de nitrógeno. Junto al extremo superior del reactor, la solución formada de peróxido de hidrógeno se retiró, juntamente con el gas que no había reaccionado, de tal manera que dentro del reactor no se formaba ningún colchón de gas.

Después de un funcionamiento durante 24 h del reactor, el grado de conversión del hidrógeno estaba situado en 49% y la solución retirada de peróxido de hidrógeno contenía 3,8% en peso de peróxido de hidrógeno. La selectividad para la formación de peróxido de hidrógeno estaba situada en 71%, referida al hidrógeno que había reaccionado. La actividad del catalizador estaba situada en 10,6 g de H₂O₂/g de Pd * h.

20 Ejemplo 2

(Que no es conforme al invento)

El Ejemplo 1 se repitió, pero al medio de reacción no se le añadió nada de sulfato de dimetilo.

Después de un funcionamiento del reactor durante 24 h, el grado de conversión del hidrógeno estaba situado en 45% y la solución retirada de peróxido de hidrógeno contenía 3,12% en peso de peróxido de hidrógeno. La selectividad para la formación de peróxido de hidrógeno estaba situada en 64% referida al hidrógeno que había reaccionado. La actividad del catalizador estaba situada en 8,5 g de H₂O₂/g de Pd * h.

30 Ejemplo 3

(Que no es conforme al invento)

Se repitió el Ejemplo 2, pero la concentración de ácido sulfúrico se hizo disminuir a 0,001 moles/l.

Después de un funcionamiento del reactor durante 24 h, el grado de conversión de hidrógeno estaba situado en 45% y la solución retirada de peróxido de hidrógeno contenía 2,25% en peso de peróxido de hidrógeno. La selectividad para la formación de peróxido de hidrógeno estaba situada en 46%, referida al hidrógeno que había reaccionado. La actividad del catalizador estaba situada en 6,1 g de H₂O₂/g de Pd * h.

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 1, pero al medio de reacción no se le añadió nada de ácido sulfúrico y la concentración de sulfato de dimetilo se aumentó hasta 0,02 moles/l.

Después de un funcionamiento del reactor durante 24 h, el grado de conversión de hidrógeno estaba situado en 49% y la solución retirada de peróxido de hidrógeno contenía 4,0% en peso de peróxido de hidrógeno. La selectividad para la formación de peróxido de hidrógeno estaba situada en 74%, referida al hidrógeno que había reaccionado. La actividad del catalizador estaba situada en 11,0 g de H₂O₂/g de Pd * h. La actividad del catalizador y la selectividad para la formación de peróxido de hidrógeno estaban inalteradas incluso después de un funcionamiento del reactor durante 72 h.

Una comparación de los Ejemplos 1 y 2 muestra que, en presencia de sulfato de dimetilo, se consiguieron una actividad y una selectividad del catalizador para la formación de peróxido de hidrógeno, que son más altas que en unas condiciones por lo demás iguales, sin la adición de sulfato de dimetilo.

El Ejemplo 3 muestra, en comparación con el Ejemplo 2, que, en ausencia de un éster alquílico de ácido sulfúrico, la selectividad para la formación de peróxido de hidrógeno, con una concentración disminuida del ácido, disminuye grandemente. El Ejemplo 4 muestra, por el contrario, que en presencia de sulfato de dimetilo, incluso sin la adición de un ácido fuerte, se consiguió una alta selectividad para la formación de peróxido de hidrógeno.

ES 2 317 520 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno, por reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia
5 de un catalizador de metal noble y en el seno de un medio líquido de reacción,
caracterizado porque
la reacción se lleva a cabo en presencia de un éster alquílico de ácido sulfúrico.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque
el éster alquílico de ácido sulfúrico es un éster dialquílico de ácido sulfúrico, un éster monoalquílico de ácido sulfúrico o una sal de un metal alcalino o de amonio de un éster monoalquílico de ácido sulfúrico.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2,
caracterizado porque
el radical alquilo del éster alquílico de ácido sulfúrico se selecciona entre el conjunto formado por metilo, etilo, n-propilo y n-butilo, y es preferiblemente metilo.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque
la reacción se lleva a cabo en un medio de reacción acuoso, acuoso-orgánico u orgánico, que contiene disuelto un
25 bromuro y/o yoduro.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4,
caracterizado porque
el medio de reacción acuoso-orgánico u orgánico contiene un disolvente tomado de la serie de metanol, etanol, n-propanol y n-butanol, de manera preferida metanol.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,
caracterizado porque
la reacción se lleva a cabo con una mezcla gaseosa no explosiva, que contiene hidrógeno y oxígeno.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado porque
el catalizador de metal noble contiene paladio metálico sobre un material de soporte.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado porque
la reacción se lleva a cabo en un reactor en el que el catalizador de metal noble está dispuesto en forma de uno
50 o varios lechos sólidos, y una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno y oxígeno se conduce a través del reactor, de
manera tal que la superficie del reactor no está en ningún sitio permanentemente en contacto con la mezcla gaseosa
conducida a través del reactor.
- 55 9. Solución de peróxido de hidrógeno, que contiene
de 2 a 15% en peso de peróxido de hidrógeno,
de 0,5 a 20% en peso de agua,
60 de 60 a 95% en peso de metanol,
de 10^{-6} a 10^{-2} moles/l de un bromuro y

ES 2 317 520 T3

de 10^{-6} a 0,1 moles/l de sulfato de dimetilo y/o sulfato de monometilo.

10. Procedimiento para la preparación de epóxidos por reacción de una olefina con peróxido de hidrógeno en presencia de una zeolita que contiene titanio como catalizador,

5

caracterizado porque

se emplea peróxido de hidrógeno en una solución de acuerdo con la reivindicación 9.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65