

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Oktober 2006 (19.10.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/108748 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 15/029 (2006.01) **C07D 301/12** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/060775

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. März 2006 (16.03.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
60/670,229 12. April 2005 (12.04.2005) US
102005016877.9 13. April 2005 (13.04.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HAAS, Thomas**
[DE/DE]; Lersnerstrasse 30a, 60322 Frankfurt (DE).
JAHN, Robert [CZ/DE]; Südring 35, 63517 Frankfurt
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **THIELE, Georg**; DEGUSSA
AG Intellectual Property Management - Patente und Mar-
ken Standort Hanau, Postfach 1345, 63403 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF HYDROGEN PEROXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERSTOFFPEROXID

(57) Abstract: Hydrogen peroxide is produced by reaction of hydrogen and oxygen in the presence of a noble metal catalyst in a liquid reaction medium, whereby the reaction is carried out in the presence of an alkyl sulphate. The noble metal catalyst displays a high and long-acting activity for the formation of hydrogen peroxide with an increased selectivity for formation of hydrogen peroxide with relation to the hydrogen charge in the presence of alkyl sulphate. Solutions of hydrogen peroxide in methanol obtained by said method are suitable for the epoxidation of olefins.

(57) Zusammenfassung: Wasserstoffperoxid wird durch Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators in einem flüssigen Reaktionsmedium hergestellt, wobei die Reaktion in Gegenwart eines Schwefelsäurealkylesters durchgeführt wird. In Gegenwart von Schwefelsäurealkylester zeigt der Edelmetallkatalysator eine hohe und lange anhaltende Aktivität für die Bildung von Wasserstoffperoxid mit einer erhöhten Selektivität der Wasserstoffperoxidbildung bezogen auf eingesetzten Wasserstoff. Nach dem Verfahren erhältliche Lösungen von Wasserstoffperoxid in Methanol eignen sich zur Verwendung zur Epoxidierung von Olefinen.

WO 2006/108748 A1

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid durch Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators in einem flüssigen Reaktionsmedium, wobei die Reaktion in Gegenwart eines Schwefelsäurealkylesters durchgeführt wird, sowie auf nach diesem Verfahren erhältliche Lösungen von Wasserstoffperoxid in Methanol und deren Verwendung zur Epoxidierung von Olefinen.

Es ist bekannt, Wasserstoffperoxid durch Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen herzustellen, indem das Gasgemisch in Gegenwart eines flüssigen wässrigen, wässrig-organischen oder organischen Reaktionsmediums an einem Edelmetallkatalysator umgesetzt wird. Die nach dem Direktsyntheseverfahren erhältlichen Wasserstoffperoxidlösungen sind von Interesse als Oxidationsmittel für die katalytische Oxidation von organischen Verbindungen.

Problematisch ist bei der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid die unerwünschte katalytische Aktivität der verwendeten Edelmetallkatalysatoren in der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff. Diese unerwünschte Aktivität des Katalysators lässt sich hemmen, indem dem flüssigen Reaktionsmedium eine starke Säure und ein Halogenid in einer ausreichenden Konzentration zugesetzt werden. Durch den für die Erzielung einer hohen Wasserstoffperoxid-Selektivität erforderlichen Zusatz an Säure und Halogenid

wird das flüssige Reaktionsmedium allerdings stark korrosiv gegenüber metallischen Werkstoffen, insbesondere gegenüber Edelstahl. Außerdem führt insbesondere der Gehalt an Säure bei der Verwendung der Wasserstoffperoxidlösung als
5 Oxidationsmittel für die katalytische Oxidation von organischen Verbindungen zu unerwünschten Nebenreaktionen und Folgereaktionen.

Ein Ansatz zur Lösung des Problems ist die Verwendung von
10 stark sauren Katalysatorträgern, wie sauren und supersauren Metalloxiden, bekannt aus EP 504 741, Aktivkohlen mit Sulfonsäuregruppen, bekannt aus EP 978 316, oder Ionenaustauscherharzen mit sauren Gruppen, bekannt aus EP 1 344 747. Edelmetallkatalysatoren auf stark sauren
15 Katalysatorträgern haben jedoch den praktischen Nachteil, dass der Katalysator bei der Herstellung von Wasserstoffperoxid rasch einen großen Teil der katalytischen Aktivität verliert.

20 Deshalb besteht weiterhin ein Bedarf an verbesserten Verfahren zur Direktsynthese von Wasserstoffperoxid, die eine hohe Selektivität der Wasserstoffperoxidbildung bei anhaltend hoher Aktivität des Katalysators auch ohne Zusatz von Säure oder bei nur geringen Säurekonzentrationen
25 gewährleisten.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass bei der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid an einem Edelmetallkatalysator in Gegenwart eines
30 Schwefelsäurealkylesters eine höhere Aktivität und Selektivität des Katalysators für die Wasserstoffperoxidbildung erzielt wird, ohne dass der Katalysator dabei an Aktivität verliert. In Gegenwart eines

Schwefelsäurealkylesters kann auch mit verringerter Säuremenge oder ohne Säurezusatz eine hohe Selektivität der Wasserstoffperoxidbildung erzielt werden.

5 Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid durch Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators in einem flüssigen Reaktionsmedium, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart
10 eines Schwefelsäurealkylesters durchgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine nach diesem Verfahren erhältliche Wasserstoffperoxidlösung, enthaltend von 2 bis 15 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
15 von 0,5 bis 20 Gew.-% Wasser,
von 60 bis 95 Gew.-% Methanol,
von 10^{-6} bis 10^{-2} mol/l Bromid und
von 10^{-6} bis 0,1 mol/l Dimethylsulfat und/oder Monomethylsulfat

20

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden durch Umsetzung eines Olefins mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines titanhaltigen Zeoliths als Katalysator unter Einsatz der
25 erfindungsgemäßen Wasserstoffperoxidlösung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid werden Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators in einem flüssigen
30 Reaktionsmedium umgesetzt, das einen Schwefelsäurealkylester enthält. Schwefelsäurealkylester

- im Sinne der Erfindung sind die Produkte der Veresterung von Schwefelsäure mit einem aliphatischen Alkohol. Geeignet sind dabei sowohl Schwefelsäuredialkylester als auch Schwefelsäuremonoalkylester, wobei
- 5 Schwefelsäuremonoalkylester auch in Form der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden können. Vorzugsweise werden Schwefelsäurealkylester eingesetzt, deren Alkylrest aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl ausgewählt ist. Besonders bevorzugt sind
- 10 Schwefelsäurealkylester mit Methyl als Alkylrest. Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich insbesondere Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Schwefelsäuremonomethylester, Ammoniummethylsulfat, Natriummethylsulfat und Kaliummethylsulfat.

15

- Die Menge an Schwefelsäurealkylester im flüssigen Reaktionsmedium wird entsprechend den anderen Komponenten des flüssigen Reaktionsmediums so gewählt, dass eine ausreichende Aktivität und Selektivität des Katalysators
- 20 erzielt wird und liegt vorzugsweise im Bereich von 10^{-6} mol/l bis 0,1 mol/l und besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 mol/l bis 0,1 mol/l. Liegt die Konzentration an Schwefelsäurealkylester unterhalb des bevorzugten Bereichs, dann wird in der Regel zum Erreichen einer ausreichenden
- 25 Selektivität der Zusatz einer starken Säure erforderlich, während in Gegenwart eines Schwefelsäurealkylester im bevorzugten Konzentrationsbereich auch ohne Zusatz einer starken Säure gearbeitet werden kann.

- 30 Das flüssige Reaktionsmedium kann ein wässriges, wässrig-organisches oder organisches Reaktionsmedium sein. Bei Verwendung eines wässrig-organischen oder organischen Reaktionsmediums wird als organische Komponente vorzugsweise ein alkoholisches Lösungsmittel eingesetzt,

wobei primäre Alkohole besonders bevorzugt sind.
Vorzugsweise wird ein Lösungsmittel aus der Reihe Methanol,
Ethanol, n-Propanol und n-Butanol und besonders bevorzugt
Methanol eingesetzt. Im Hinblick auf eine Verwendung der
5 Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel zur Oxidation
organischer Verbindungen ist es zweckmäßig, wenn der
Wassergehalt im Reaktionsmedium nach Möglichkeit niedrig
gehalten wird. Zweckmäßigerweise wird der Wassergehalt im
Reaktionsmedium auf maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise
10 10 Gew.-% begrenzt. Besonders bevorzugt wird als
Lösungsmittel Methanol mit einem Wassergehalt von 2 bis
10 Gew.-% verwendet.

Das zur Direktsynthese verwendete flüssige Reaktionsmedium
15 enthält vorzugsweise noch ein Halogenid gelöst in einer
Menge, die geeignet ist, um die Zersetzung von
Wasserstoffperoxid am Edelmetallkatalysator während der
Direktsynthese zu hemmen. Als Halogenide werden Bromid
und/oder Iodid und bevorzugt Bromid verwendet. Das flüssige
20 Reaktionsmedium enthält das Halogenid vorzugsweise in
einer Konzentration im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-2} mol/l,
besonders bevorzugt im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-3} mol/l und
insbesondere im Bereich von 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Liegt die
Halogenidkonzentration oberhalb des bevorzugten Bereichs,
25 dann wird die Stabilität der hergestellten
Wasserstoffperoxidlösung beeinträchtigt, liegt sie
unterhalb des bevorzugten Bereichs, dann wird in der Regel
nicht mehr eine ausreichende Wasserstoffperoxid-
Selektivität erreicht. Niedrigere Halogenidkonzentrationen
30 werden im Hinblick auf die Weiterverwendung der gebildeten
Wasserstoffperoxidlösung bevorzugt. Das Halogenid kann dem
Reaktionsmedium in Form eines Alkalimetall- oder
Erdalkalimetallsalzes zugesetzt werden, bevorzugt als NaBr
oder NaI. Ebenso kann das Halogenid auch in Form der

Halogenwasserstoffsäure, zum Beispiel als HBr oder HI zugesetzt werden.

- Das zur Direktsynthese verwendete flüssige Reaktionsmedium
- 5 kann gegebenenfalls zusätzlich noch eine starke Säure enthalten. Starke Säuren im Sinn der Erfindung sind dabei alle Säuren, die einen pK_a -Wert von weniger als 3 und vorzugsweise einen pK_a -Wert von weniger als 2 aufweisen. Geeignet sind insbesondere Mineralsäuren, wie
- 10 Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure. Ebenso einsetzbar sind auch im Medium lösliche Sulfonsäuren und Phosphonsäuren. Die Säurekonzentration im organischen oder organisch-wässrigen flüssigen Medium liegt vorzugsweise im Bereich von 0,0001 bis 0,5 mol/l und besonders bevorzugt im
- 15 Bereich von 0,001 bis 0,1 mol/l. Liegt die Säurekonzentration oberhalb des bevorzugten Bereichs, dann wird die Flüssigphase unerwünscht korrosiv, liegt sie unterhalb des bevorzugten Bereichs, dann kann es bei niedrigen Konzentrationen an Schwefelsäurealkylester zu
- 20 einer Abnahme der Wasserstoffperoxid-Selektivität kommen. Niedrigere Säurekonzentrationen werden im Hinblick auf die Weiterverwendung der gebildeten Wasserstoffperoxidlösung bevorzugt.
- 25 Die Reaktion wird vorzugsweise mit einem Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch durchgeführt, dessen Zusammensetzung so gewählt ist, dass das Gasgemisch nicht explosionsfähig ist. Bevorzugt wird ein Gasgemisch verwendet, das auch unter Berücksichtigung des sich
- 30 einstellenden Lösungsmittelpartialdrucks zuverlässig außerhalb der Explosionsgrenze liegt. Zweckmäßiger Weise enthält das Gasgemisch neben Wasserstoff und Sauerstoff auch ein oder mehrere Inertgase, vorzugsweise Stickstoff. Der Wasserstoffgehalt im Gasgemisch, wird auf maximal

6 Volumen-% begrenzt, vorzugsweise maximal 5 Volumen-%. Insbesondere liegt der Wasserstoffgehalt im Bereich von 3 bis 5 Volumen-%. Der Sauerstoffgehalt im Gasgemisch kann stöchiometrisch oder überstöchiometrisch sein und liegt
5 vorzugsweise im Bereich von 10 bis 50 Volumen-%, insbesondere 15 bis 45 Volumen-%. Wasserstoff und Sauerstoff werden vorzugsweise getrennt dem Reaktor zugeführt. Sauerstoff kann dabei sowohl in reiner Form, als auch in Form von Luft oder von mit Sauerstoff
10 angereicherter Luft zugeführt werden. Bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung kann das am Ausgang des Reaktors erhaltene Restgas ganz oder teilweise in den Reaktor zurückgeführt werden, um den Aufwand für die Rückgewinnung von nicht umgesetztem Wasserstoff zu
15 verringern.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können alle für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus dem Stand der Technik bekannten, ein oder mehrere Edelmetalle
20 enthaltenden Katalysatoren verwendet werden. Besonders geeignete Katalysatoren sind aus EP-A 1 038 833, Seite 3, Zeile 10 bis Seite 4, Zeile 14, aus US 6,168,775, Spalte 5, Zeile 65 bis Spalte 6, Zeile 64 und aus WO 2005/009611, Seite 34, Zeile 19 bis Seite 42, Zeile 20 bekannt.

25

Die katalytisch wirksame Komponente des Katalysators enthält ein oder mehrere Edelmetalle in reiner Form oder in Form von Legierungen. Bevorzugte Edelmetalle sind die Platinmetalle, insbesondere Palladium, sowie Gold .
30 Zusätzlich können Elemente aus der Reihe Rh, Ru, Ir, Cu und Ag anwesend sein. Besonders bevorzugte Katalysatoren enthalten als katalytisch wirksame Metalle mindestens 80 Gew.-% Palladium und 0 bis 20 Gew.-% Platin, sowie 0 bis

20 Gew.-% Gold und/oder 0 bis 5 Gew.-% Silber in legierter oder unlegierter Form.

Die Katalysatoren können sowohl trägerfrei, als auch
5 trägergebunden vorliegen, wobei trägergebundene Katalysatoren bevorzugt sind. Das oder die katalytisch wirksamen Edelmetalle können sich auf der Oberfläche eines Trägermaterials befinden und/oder als Partikel in
gleichmäßiger Verteilung innerhalb einer Schüttung eines
10 inerten Trägermaterials angeordnet sein.

Bei den Trägermaterialien handelt es sich um partikelförmige Materialien, wie Pulver, Extrudate, Granulate, oder andere aus einem pulverförmigen Material
15 gebildete Formkörper. Vorzugsweise werden oxidische oder silikatische Trägermaterialien verwendet, insbesondere Aluminiumoxid, Kieselsäure, Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Zeolithe. Alternativ können auch Träger auf Kohlenstoffbasis, wie zum Beispiel Aktivkohleträger
20 verwendet werden.

Es ist möglich, die in feinstverteilter Form vorliegende katalytische wirksame Komponente mit einem pulverförmigen Trägermaterial zu vermischen, das Gemisch zu
25 plastifizieren, zu verformen und die Formlinge durch eine Kalzination zu verfestigen. Gemäß einer Alternative ist es auch möglich, einen bereits vorgefertigten geformten Träger mit einer die feinstverteilte katalytisch wirksame
Komponente enthaltenden Suspension zu imprägnieren, wobei
30 ein sogenannter Schalenkatalysator erhalten wird. Bei der Applizierung des katalytisch wirksamen Materials auf bzw. in dem Trägermaterial können auch bekannte Bindemittel, wie Wasserglas, Calciumoxalat, Borsäure und andere glasbildende

Zusammensetzungen, zugegen sein. Üblicherweise schließt sich an das Aufbringen des katalytisch wirksamen Materials auf ein Trägermaterial ein Kalzinierschritt bei 300 bis 600°C an. Schließlich lassen sich die katalytisch wirksamen Trägerkatalysatoren auch durch Imprägnierung des Trägers mit einer Lösung, welche eine Verbindung der katalytisch wirksamen Metalle enthält, und sich anschließende Hydrier-, Kalzinier- und Waschschr

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei eine kontinuierliche Reaktionsführung bevorzugt wird. Der Edelmetallkatalysator kann dabei in beliebiger Form, insbesondere in Form einer Suspension oder in Form eines Festbetts eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird der Edelmetallkatalysator in Form eines Festbetts eingesetzt. Die Größe der Partikel im Festbett kann in weiten Bereichen, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 10 mm liegen. Bei Verwendung von Mischungen aus katalytisch aktiven und inaktiven Partikeln können auch katalytisch aktive Partikel mit einer Größe im Bereich von 0,02 bis 0,1 mm verwendet werden. Eine geringe Partikelgröße führt zu einem höheren Druckabfall, bei zu großer Partikelgröße nimmt die katalytisch wirksame Oberfläche ab. Partikelgrößen im Bereich von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,1 bis 2 mm und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 mm führen zu hohen Produktivitäten.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Reaktor verwendet, der ein oder mehrere Festbetten mit dem Edelmetallkatalysator enthält. Der Reaktor wird mit dem flüssigen Reaktionsmedium geflutet und

das Gasgemisch wird in dem im Reaktor enthaltenen flüssigen Reaktionsmedium in Form von Gasblasen verteilt. Der Reaktor wird dabei so konstruiert und betrieben, dass sich in dem Reaktor keine Gaspolster ausbilden, in denen das Gasgemisch dauerhaft in Kontakt mit der Reaktorwand oder mit Reaktoreinbauten aus Metall steht. Ein Beispiel für eine solche erfindungsgemäße Ausführungsform ist die Durchführung der Reaktion in einer Blasensäule, wobei das flüssige Reaktionsmedium und das Gasgemisch im unteren Teil der Blasensäule zugeführt werden und die hergestellte Wasserstoffperoxidlösung zusammen mit nicht umgesetztem Gas am höchsten Punkt des Blasensäulenreaktors entnommen wird. Der Blasensäulenreaktor enthält dabei ein Festbett aus trägergebunden Katalysatorpartikeln oder einem Gemisch aus katalysatorhaltigen und katalysatorfreien Partikeln, wobei die Einbauten, die das Katalysatorfestbett im Reaktor halten, so ausgebildet sind, dass sich an keiner Stelle ein Gaspolster ausbildet, das dauerhaft in Kontakt mit der Reaktorwand oder mit Einbauten aus Metall steht. Dauerhaft in Kontakt stehen bedeutet dabei, dass die Oberfläche über einen längeren Zeitraum nicht mit dem flüssigen Reaktionsmedium benetzt ist, sondern in unmittelbaren Kontakt mit der Gasphase steht. Vorzugsweise bleibt die Oberfläche an keiner Stelle des Reaktors länger als 30 Minuten vom flüssigen Medium unbenetzt, insbesondere nicht länger als 30 Sekunden. In der am meisten bevorzugten Ausführungsform wird das flüssige Reaktionsmedium so durch den Reaktor geführt, dass die Oberfläche des Reaktors an jeder Stelle ständig von dem flüssigen Reaktionsmedium benetzt wird.

Bei Verwendung eines Festbettkatalysators wird das flüssige Reaktionsmedium dem Reaktor vorzugsweise mit einer Rate zugeführt, die im Reaktor zu einer Querschnittsbelastung des Katalysators durch die Flüssigphase im Bereich von 0,3

bis 200 m/h bezogen auf den Leerquerschnitt des Reaktors führt. Vorzugsweise liegt die Querschnittsbelastung im Bereich von 0,3 bis 20 m/h und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 m/h. Im bevorzugten Bereich der
5 Querschnittsbelastung können Wasserstoffperoxidlösungen mit einem Wasserstoffperoxidgehalt von 4 bis 12 Gew.-% hergestellt werden, wobei gleichzeitig eine hohe Wasserstoffperoxid-Selektivität, eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute und eine hohe Katalysatorstandzeit erzielt werden.

10

Die Reaktionsbedingungen entsprechen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bezüglich Druck und Temperatur jenen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. So liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen im Bereich von 0 bis
15 90 °C, bevorzugt wird ein Temperaturbereich von 20 bis 50 °C. Der Druck liegt im allgemeinen im Bereich von Atmosphärendruck oder geringem Unterdruck bis etwa 10 MPa. Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 5 MPa durchgeführt.

20

In Gegenwart von Schwefelsäurealkylester zeigt der Edelmetallkatalysator eine hohe und lange anhaltende Aktivität für die Bildung von Wasserstoffperoxid mit einer erhöhten Selektivität der Wasserstoffperoxidbildung bezogen
25 auf eingesetzten Wasserstoff, auch bei Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen, die eine Zusammensetzung außerhalb des explosionsfähigen Bereichs aufweisen. Dabei können Reaktionsmedien eingesetzt werden, die geringere Gehalte an Halogeniden, wie Bromid
30 und/oder Iodid, sowie an starken Säuren enthalten, als bei Abwesenheit von Schwefelsäurealkylester.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich in besonders vorteilhafter Weise in ein Gesamtverfahren zur Oxidation eines organischen Substrats mit Wasserstoffperoxid integrieren, da die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren
5 hergestellten Wasserstoffperoxidlösungen geringere Mengen an Komponenten enthalten, die bei einer nachfolgenden Oxidationsreaktion zu unerwünschten Nebenreaktionen und Folgereaktionen führen können. Besonders vorteilhaft sind dabei nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte
10 Lösungen von Wasserstoffperoxid in Methanol, die von 2 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise von 5 bis 12 Gew.-% Wasserstoffperoxid, von 0,5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-% Wasser, von 60 bis 95 Gew.-% Methanol, von 10^{-6} bis 10^{-2} mol/l und vorzugsweise von 10^{-5} bis
15 10^{-3} mol/l Bromid, sowie von 10^{-6} mol/l bis 0,1 mol/l und vorzugsweise von 0,001 mol/l bis 0,1 mol/l Dimethylsulfat und/oder Monomethylsulfat enthalten. Die Lösungen können zusätzlich noch bis zu 0,1 mol/l einer starken Säure, vorzugsweise Schwefelsäure enthalten.

20

Die erfindungsgemäßen Lösungen von Wasserstoffperoxid in Methanol eignen sich insbesondere zur Epoxidierung von Olefinen, vorzugsweise von Propen, mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines titanhaltigen Zeoliths als Katalysator.
25 Die erfindungsgemäßen Lösungen von Wasserstoffperoxid in Methanol können dabei ohne weitere Behandlung oder Zusätze in die Reaktion eingesetzt werden und ergeben im Vergleich zu nach dem Stand der Technik durch Direktsynthese hergestellten Lösungen von Wasserstoffperoxid in Methanol
30 eine verbesserte Selektivität der Epoxidbildung und weniger Nebenprodukte durch Ringöffnungsreaktionen. Bei Verwendung von Lösungen, die zusätzlich eine starke Säure enthalten, wird der Gehalt an starker Säure vor der Verwendung zur Epoxidierung vorteilhaft durch Zusatz einer Base,
35 vorzugsweise von Ammoniak, ganz oder teilweise

neutralisiert. Die Epoxidierung kann unter den aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus EP-A 0 100 119, bekannten Reaktionsbedingungen und mit den bekannten titanhaltigen Zeolithkatalysatoren durchgeführt werden.

5 Vorzugsweise wird die Epoxidierung unter den in WO 02/085873 auf Seite 6, Zeile 17 bis Seite 11, Zeile 26 beschriebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, wobei die erfindungsgemäße Lösung von Wasserstoffperoxid in Methanol an Stelle der in WO 02/085873 verwendeten wässrigen

10 Wasserstoffperoxidlösungen eingesetzt wird.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele verdeutlicht.

15 Beispiele:

Beispiel 1

Die Direktsynthese wurde in einem Blasensäulenreaktor mit 16 mm Innendurchmesser und 40 cm Länge durchgeführt. Der

20 Reaktor enthielt ein Katalysatorfestbett mit einem Schüttungsvolumen von etwa 80 ml. Als Katalysator wurde eine Mischung aus katalytisch aktiven Metallpartikeln und inerten Partikeln eingesetzt. Katalytisch wirksame Partikel aus 95 % Pd und 5 % Au wurden in Analogie zu DE 199 12 733

25 hergestellt. Als Inertmaterial wurde granulatförmiges alpha-Aluminiumoxid der Firma Ceramtech AG mit der Bezeichnung „Stemalox-Sprühkorn, gebrannt 0 - 0,5 mm Al₂O₃-Gehalt 85%“ verwendet. Vor dem Einsatz wurde das Granulat durch Sieben von der Fraktion < 0,1 mm befreit. Das sehr

30 feinteilige metallische Katalysatorpulver wurde mit dem oxidischen Trägerpulver gemischt. Der Pd-Gehalt der

Mischung aus Katalysator- und inerten Partikeln betrug 0,25 Gew.-%.

- Der Reaktor wurde als gefluteter Blasensäulenreaktor mit Gleichstrom von Gas und Flüssigkeit bei einem Druck von
- 5 5 MPa (50 bar) und einer Reaktionstemperatur von 25 °C betrieben. Als flüssiges Reaktionsmedium wurde ein Gemisch aus 98 Gewichtsteilen Methanol und 2 Gewichtsteilen Wasser mit 0,0001 mol/l Natriumbromid, 0,01 mol/l Schwefelsäure und 0,01 mol/l Dimethylsulfat verwendet. Das flüssige
- 10 Reaktionsmedium wurde am unteren Ende des Reaktors mit 120 ml/h zugeführt. Aus der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit und dem Reaktorquerschnitt ergab sich eine Flüssigkeitsquerschnittsbelastung von 0,6 m/h. Gleichzeitig wurden am unteren Ende des Reaktors 230 Nl/h einer
- 15 Gasmischung aus 3 Vol.-% Wasserstoff, 20 Vol.-% Sauerstoff, sowie 77 Vol.-% Stickstoff eingespeist. Am oberen Ende des Reaktors wurde die gebildete Wasserstoffperoxidlösung zusammen mit nicht umgesetztem Gas so abgenommen, dass sich innerhalb des Reaktors kein Gaspolster ausbildete.
- 20 Nach 24 h Betrieb des Reaktors lag der Wasserstoffumsatz bei 49% und die entnommene Wasserstoffperoxidlösung enthielt 3,8 Gew.-% Wasserstoffperoxid. Die Selektivität der Wasserstoffperoxidbildung lag bei 71 % bezogen auf umgesetzten Wasserstoff. Die Katalysatoraktivität lag bei
- 25 10,6 g H₂O₂ / g Pd * h.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

Beispiel 1 wurde wiederholt, dem Reaktionsmedium wurde jedoch kein Dimethylsulfat zugesetzt.

- 30 Nach 24 h Betrieb des Reaktors lag der Wasserstoffumsatz bei 45% und die entnommene Wasserstoffperoxidlösung enthielt 3,12 Gew.-% Wasserstoffperoxid. Die Selektivität der Wasserstoffperoxidbildung lag bei 64 % bezogen auf

umgesetzten Wasserstoff. Die Katalysatoraktivität lag bei 8,5 g H₂O₂ / g Pd * h.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

- 5 Beispiel 2 wurde wiederholt, die Konzentration an Schwefelsäure wurde jedoch auf 0,001 mol/l verringert.

Nach 24 h Betrieb des Reaktors lag der Wasserstoffumsatz bei 45% und die entnommene Wasserstoffperoxidlösung enthielt 2,25 Gew.-% Wasserstoffperoxid. Die Selektivität
10 der Wasserstoffperoxidbildung lag bei 46 % bezogen auf umgesetzten Wasserstoff. Die Katalysatoraktivität lag bei 6,1 g H₂O₂ / g Pd * h.

Beispiel 4

- 15 Beispiel 1 wurde wiederholt, dem Reaktionsmedium wurde jedoch keine Schwefelsäure zugesetzt und die Konzentration an Dimethylsulfat wurde auf 0,02 mol/l erhöht.

Nach 24 h Betrieb des Reaktors lag der Wasserstoffumsatz bei 49% und die entnommene Wasserstoffperoxidlösung
20 enthielt 4,0 Gew.-% Wasserstoffperoxid. Die Selektivität der Wasserstoffperoxidbildung lag bei 74 % bezogen auf umgesetzten Wasserstoff. Die Katalysatoraktivität lag bei 11,0 g H₂O₂ / g Pd * h. Katalysatoraktivität und Selektivität der Wasserstoffperoxidbildung waren auch nach
25 72 h Betrieb des Reaktors unverändert.

Ein Vergleich der Beispiele 1 und 2 zeigt, dass in Gegenwart von Dimethylsulfat eine höhere Aktivität und Selektivität des Katalysators für die Bildung von

Wasserstoffperoxid erreicht wurde als bei sonst gleichen Bedingungen ohne Zusatz von Dimethylsulfat.

Beispiel 3 zeigt im Vergleich zu Beispiel 2, dass in
5 Abwesenheit eines Schwefelsäurealkylesters die Selektivität
der Wasserstoffperoxidbildung bei verringerter
Säurekonzentration stark abnimmt. Beispiel 4 zeigt dagegen,
dass in Gegenwart von Dimethylsulfat auch ohne Zusatz einer
starken Säure eine hohe Selektivität der
10 Wasserstoffperoxidbildung erzielt wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid durch
Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart
5 eines Edelmetallkatalysators in einem flüssigen
Reaktionsmedium,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktion in Gegenwart eines
Schwefelsäurealkylesters durchgeführt wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Schwefelsäurealkylester ein
Schwefelsäuredialkylester, ein
15 Schwefelsäuremonoalkylester oder ein Alkalimetall- oder
Ammoniumsalz eines Schwefelsäuremonoalkylesters ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass der Alkylrest des Schwefelsäurealkylesters aus der
Gruppe Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl gewählt wird
und vorzugsweise Methyl ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktion in einem wässrigen, wässrig-
organischen oder organischen Reaktionsmedium
durchgeführt wird, das ein Bromid und/oder Iodid gelöst
enthält.
30
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass das wässrig-organische oder organische

Reaktionsmedium ein Lösungsmittel aus der Reihe Methanol, Ethanol, n-Propanol und n-Butanol, vorzugsweise Methanol, enthält.

- 5 6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktion mit einem Wasserstoff und Sauerstoff
enthaltenden, nicht-explosiven Gasgemisch durchgeführt
wird.
- 10
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Edelmetallkatalysator metallisches Palladium
auf einem Trägermaterial enthält.
- 15
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktion in einem Reaktor durchgeführt wird, in
dem der Edelmetallkatalysator in Form von einem oder
20 mehreren Festbetten angeordnet ist und ein Wasserstoff
und Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch so durch den
Reaktor geleitet wird, dass die Oberfläche des Reaktors
an keiner Stelle dauerhaft in Kontakt mit dem durch den
Reaktor geleiteten Gasgemisch steht.
- 25
9. Wasserstoffperoxidlösung, enthaltend
von 2 bis 15 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
von 0,5 bis 20 Gew.-% Wasser,
von 60 bis 95 Gew.-% Methanol,
30 von 10^{-6} bis 10^{-2} mol/l Bromid und
von 10^{-6} bis 0,1 mol/l Dimethylsulfat und/oder
Monomethylsulfat.

10. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden durch Umsetzung
eines Olefins mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines
titanhaltigen Zeoliths als Katalysator,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass Wasserstoffperoxid in Form einer Lösung gemäß
Anspruch 9 eingesetzt wird.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/060775

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B15/029 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 987 316 A (BAYER AG) 22. März 2000 (2000-03-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 15-39 -----	1,9,10
A	EP 1 344 747 A (REPSOL QUIMICA S.A.) 17. September 2003 (2003-09-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1,9
A	EP 0 504 741 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 23. September 1992 (1992-09-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ----- -/-	1,9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juli 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/07/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/060775

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 143 688 A (THOMPSON ET AL) 7. November 2000 (2000-11-07) Spalte 5, Zeile 35 – Spalte 8, Zeile 9 -----	1,9
A	US 2003/083510 A1 (HAAS THOMAS ET AL) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Ansprüche -----	1,9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/060775

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0987316	A	22-03-2000	DE	19842053 A1	23-03-2000
			JP	2000087085 A	28-03-2000
			US	6245157 B1	12-06-2001
EP 1344747	A	17-09-2003	JP	2003267707 A	25-09-2003
			US	2003215383 A1	20-11-2003
EP 0504741	A	23-09-1992	CA	2063123 A1	21-09-1992
			DE	69200983 D1	09-02-1995
			DE	69200983 T2	08-06-1995
			US	5236692 A	17-08-1993
US 6143688	A	07-11-2000	AU	3902000 A	09-10-2000
			EP	1175261 A1	30-01-2002
			JP	2002539919 T	26-11-2002
			WO	0056449 A1	28-09-2000
US 2003083510	A1	01-05-2003	DE	10153546 A1	22-05-2003
			EP	1308416 A1	07-05-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/060775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B15/029 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 987 316 A (BAYER AG) 22 March 2000 (2000-03-22) cited in the application claims 15-39 -----	1,9,10
A	EP 1 344 747 A (REPSOL QUIMICA S.A) 17 September 2003 (2003-09-17) cited in the application claims; examples -----	1,9
A	EP 0 504 741 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC) 23 September 1992 (1992-09-23) cited in the application claims ----- -/--	1,9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 2006

Date of mailing of the international search report

26/07/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/060775

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 143 688 A (THOMPSON ET AL) 7 November 2000 (2000-11-07) column 5, line 35 - column 8, line 9 -----	1,9
A	US 2003/083510 A1 (HAAS THOMAS ET AL) 1 May 2003 (2003-05-01) claims -----	1,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/060775

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0987316	A	22-03-2000	DE 19842053 A1	23-03-2000
			JP 2000087085 A	28-03-2000
			US 6245157 B1	12-06-2001
EP 1344747	A	17-09-2003	JP 2003267707 A	25-09-2003
			US 2003215383 A1	20-11-2003
EP 0504741	A	23-09-1992	CA 2063123 A1	21-09-1992
			DE 69200983 D1	09-02-1995
			DE 69200983 T2	08-06-1995
			US 5236692 A	17-08-1993
US 6143688	A	07-11-2000	AU 3902000 A	09-10-2000
			EP 1175261 A1	30-01-2002
			JP 2002539919 T	26-11-2002
			WO 0056449 A1	28-09-2000
US 2003083510	A1	01-05-2003	DE 10153546 A1	22-05-2003
			EP 1308416 A1	07-05-2003