



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 08 384 T2 2006.09.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 412 287 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 08 384.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP02/08546

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 767 292.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/014014

(86) PCT-Anmeldetag: 30.07.2002

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 20.02.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.04.2004

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 28.12.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.09.2006

(51) Int Cl.⁸: C01B 15/029 (2006.01)

C01B 21/26 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 31/06 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

C07C 249/04 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI20010168 02.08.2001 IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(73) Patentinhaber:

Polimeri Europa S.p.A., Brindisi, IT; ENI S.p.A.,
Rom/Roma, IT

(72) Erfinder:

PAPARATTO, Giuseppe, I-20092 Cinisello
Balsamo, IT; DE ALBERTI, Giordano, I-21010
Besnate, IT; D'ALOISIO, Rino, I-28100 Novara, IT;
BUZZONI, Roberto, I-10099 San Mauro Torinese, IT

(74) Vertreter:

Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336
München

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR UND DESSEN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON WASSERSTOFFPEROXID

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen neuen Katalysator, auf ein Verfahren für die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) aus Wasserstoff und Sauerstoff, das den Katalysator verwendet, sowie auf die Verwendung einer Wasserstoffperoxidlösung in durch Titansilicalit katalysierten Oxidationsverfahren.

[0002] Wasserstoffperoxid ist eine wirtschaftlich wichtige Verbindung, welche als Bleichmittel in der Textil- und Papierindustrie, als Biozid in dem Umweltsektor und in Oxidationsverfahren in der chemischen Industrie breit angewendet wird.

[0003] Beispiele für diese Oxidationsverfahren sind solche unter Einsatz von Titansilicalit als Katalysatoren, wie beispielsweise die Epoxidierung von Olefinen (EP 100,119), die Ammoniakierung von Carbonylverbindungen (US 4,794,198), die Oxidation von Ammoniak zu Hydroxylamin (US 5,320,819) sowie die Hydroxylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen (US 4,369,783).

[0004] Die industrielle Produktion von wässrigen Lösungen von H_2O_2 mittels eines komplexen Zwei-schritt-Verfahrens ist bekannt.

[0005] Bei diesem Verfahren wird zunächst eine Lösung von Anthrachinon, wie beispielsweise Butylanthrachinon oder Ethylanthrachinon, in einem mit Wasser unmischbaren organischen Medium hydriert und dann mit Luft oxidiert, um H_2O_2 , welches dann in einer wässrigen Phase extrahiert wird, herzustellen.

[0006] Allerdings weist dieses Verfahren wesentliche, aus der Notwendigkeit des Arbeitens mit großen Volumina an Reagenzien, den zahlreichen benötigten Schritten, den relativ hohen Kosten der Zwischenprodukte und der Bildung von Nebenprodukten resultierende Nachteile auf.

[0007] Um diese Nachteile zu lösen, wurden Verfahren für die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid aus H_2 und O_2 untersucht. Diese Verfahren werden im Allgemeinen durch Reagieren von zwei Gasen in einem Lösemittel bestehend aus einem wässrigen Medium oder einem wässrigen-organischen Medium in der Gegenwart eines geeigneten katalytischen Systems ausgeführt.

[0008] Unter den Verfahren dieser Art erscheinen unter einem technischen und einem wirtschaftlichen Gesichtspunkt aus gesehen solche attraktiv, welche, wie beispielsweise in dem US Patent 4,335,092, in der Patentanmeldung WO 98/16463, in der europäischen Patentanmeldung EP 787681 und insbesondere in der europäischen Patentanmeldung EP 978316 und in dem italienischen Patent IT 1 318 549, IT 1 318 550 und IT 1 318 679 (korrespondierend zu den Anmeldungen MI 2000 A001218, MI 2000 A001219 und MI 2000 A001881) beschrieben, in einem Alkohol oder einem Alkohol-wässrigen Medium, beispielsweise in Methanol oder in Methanol-Wasser, ablaufen.

[0009] Mit denselben Bedingungen wurden tatsächlich, wenn verglichen mit dem Arbeiten in einem wässrigen Medium, höhere Reaktionsraten und Selektivitäten beobachtet.

[0010] Die hohe Reaktionsleistung führt wiederum zu:

- i) der Möglichkeit des Ausführens des Verfahrens unter hohen Sicherheitsbedingungen ausreichend außerhalb der Explosivitätszone von H_2-O_2 -Mischungen, ohne dieses aus einem technischökonomischen Gesichtspunkt zu gefährden;
- ii) der Möglichkeit des Verwendens extrem geringer Mengen an Promotoren (Halogenen und Säuren) in dem Reaktionsmedium mit vorteilhaften Effekten auf die Stabilität des Katalysatorsystems und der Bildung von Wasserstoffperoxidlösungen, welche stabil sind und eine angemessene Konzentration für die direkte und ökonomische Verwendung in Oxidationsprozessen aufweisen.

[0011] Schließlich wird die Konzentration der Lösungen des produzierten Wasserstoffperoxids bis zu kommerziell einsetzbaren Werten erleichtert, weil der Siedepunkt und die Verdampfungswärme des entsprechend ausgewählten Alkohols geringer sind als die von Wasser.

[0012] Diese Verfahren werden im Allgemeinen in der Gegenwart eines katalytischen Systems bestehend aus einem Edelmetall, insbesondere Metallen der Platin-Gruppe oder deren Mischungen, in der Form von Salzen oder als getragene Metalle ausgeführt.

[0013] Es wurde nunmehr herausgefunden, dass es möglich ist, diese Verfahren unter Einsatz eines heterogenen Katalysators bestehend aus einem oder mehreren Metallen der Platin-Gruppe, einem oder mehreren Polyolefinen und einem Träger bestehend aus Aktivkohle hinsichtlich der Selektivität und Kosten weiter zu verbessern.

[0014] Der Einsatz von Polyolefinen erlaubt des weiteren die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Katalysators und erleichtert dessen Filtration aus der Reaktionsmischung.

[0015] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung bezieht sich daher auf einen heterogenen Katalysator bestehend aus einem oder mehreren Metallen der Platin-Gruppe, einem oder mehreren Polyolefinen und einem aus Aktivkohle bestehenden Träger.

[0016] Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid ausgehend von Wasserstoff und Sauerstoff, welches den Katalysator einsetzt.

[0017] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von wie zuvor beschrieben in einem durch Titansilicalit katalysierten Oxidationsverfahren erhaltenen Lösungen von Wasserstoffperoxid.

[0018] Der Katalysator, welcher für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, ist ein heterogener Katalysator bestehend aus:

- (a) einem oder mehreren Metallen aus der Platin-Gruppe als aktive Komponenten;
- (b) einem oder mehreren Polyolefinen; und
- (c) einem aus Aktivkohle bestehenden Träger.

[0019] Beispiele von Metallen der Platin-Gruppe sind: Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium und Iridium. Bevorzugte Metalle sind Palladium und Platin.

[0020] In diesen Katalysatoren liegt das Palladium normalerweise in einer Menge in einem Bereich zwischen 0,01 und 4 Gew.-% und das Platin in einer Menge in einem Bereich zwischen 0,001 und 1 Gew.-% mit einem atomaren Verhältnis zwischen Platin und Palladium im Bereich zwischen 0,1/99,9 und 50/50 vor.

[0021] Das Palladium liegt vorzugsweise in einer Menge in einem Bereich zwischen 0,05 und 2 Gew.-% und das Platin in einer Menge in einem Bereich zwischen 0,005 und 0,5 Gew.-% mit einem atomaren Verhältnis zwischen Platin und Palladium in einem Bereich zwischen 1/99 und 30/70 vor.

[0022] Zusätzlich zu Palladium und Platin können andere Metalle, wie beispielsweise Ruthenium, Rhodium, Iridium und Gold, als aktive Komponenten oder Promotoren in einer Konzentration, welche im Allgemeinen nicht höher als die des Palladiums liegt, vorliegen.

[0023] Die Polyolefine, welche in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, haben ein Molekulargewicht von mehr als 400 und sind ausgewählt aus:

- Homopolymeren von Ethylen und Copolymeren von Ethylen mit alpha-Olefinen;
- Homopolymeren von Propylen und Copolymeren von Propylen mit alpha-Olefinen;
- Homopolymeren von Butadien und Copolymeren mit Styrol und anderen Olefinen;
- Homopolymeren von Isopren und Copolymeren mit anderen Olefinen;
- Ethylen/Propylen (EPR) Copolymeren;
- Ethylen/Propylen/Diolefins (EPDM)-Terpolymeren;
- thermoplastischen Elastomeren abgeleitet von hydriertem und nicht hydriertem Butadien und/oder hydriertem und nicht hydriertem Isopren und hydrierten und nicht hydrierten Styrol-Block-Copolymeren.

[0024] Die bevorzugten Polyolefine sind amorphe Polyolefine, weil diese löslicher und daher einfacher in dem aus Aktivkohle bestehenden Träger zu dispergieren sind.

[0025] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Kautschuke bevorzugt und im Allgemeinen kommerzielle Copolymeren von Butadien-Styrol (synthetischer Kautschuk; GRS, SBR); Ethylen-Propylen (EPM, EPR)-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere (EPDM-Kautschuke), Styrolbutadien-Styrol (SBR thermoplastische Kautschuke); Isobutyl-Isopren (Butyl-Kautschuke).

[0026] Die Polyolefine, welche für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, können

gemäß jedem der auf diesem technischen Gebiet bekannten Verfahren hergestellt werden.

[0027] Die Menge an eingesetztem Polyolefin liegt in einem Bereich zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% bezogen auf den Katalysator. Aktivkohle wird für die Herstellung der in der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Katalysatoren eingesetzt.

[0028] Aktivkohlen, welche für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, werden ausgewählt aus solchen von fossilen oder natürlichen Ursprung abgeleitet beispielsweise aus Holz, Braunkohle, Torf oder Kokosnuss und aufweisend eine Oberfläche von mehr als 100 m²/g, vorzugsweise von mehr als 300 m²/g, und ein Kohlenstoff mit einer Oberfläche von mehr als 600 m²/g ist insbesondere bevorzugt. Bevorzugte Aktivkohlen sind solche mit einem geringen Aschegehalt.

[0029] Die sulfonierten in der europäischen Patentanmeldung EP 978316 beschriebenen Aktivkohlen können für diesen Zweck eingesetzt werden.

[0030] Vor der Ablagerung von Metallen oder Polyolefinen kann die Aktivkohle eine Behandlung, wie beispielsweise dem Waschen mit destilliertem Wasser oder einer Behandlung mit Säuren, Basen oder verdünnten Oxidationsmitteln, wie beispielsweise Essigsäure, Salzsäure, Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid, unterzogen werden.

[0031] Der Katalysator kann durch Dispergieren der aktiven Komponenten auf einem aus Aktivkohle bestehenden oder mit dem Polyolefin vorbehandelten Träger mittels Präzipitation und/oder Imprägnierung ausgehend von Vorläufern bestehend beispielsweise aus Lösungen von deren Salzen oder löslichen Komplexen sowie anschließendes Reduzieren des metallischen Zustandes mittels thermischer und/oder chemischer Behandlung mit reduzierenden Verbindungen, wie beispielsweise Wasserstoff, Natriumformiat, Natriumcitrat oder durch auf diesem Gebiet gut bekannte préparative Techniken hergestellt werden.

[0032] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der Katalysator durch Dispergieren in Reihe und Alternieren der Vorläufer der einzelnen Metallkomponenten des Katalysators auf dem aus Aktivkohle bestehenden Träger, wie in dem italienischen Patent IT 1 318 550 (korrespondierend zu der Anmeldung IT MI2000-A001219) beschrieben und beansprucht, hergestellt werden.

[0033] Das Polyolefin wird im Allgemeinen in einem geeigneten Lösemittel gelöst und die resultierende Lösung wird eingesetzt, um den aus Aktivkohle bestehenden Träger zu imprägnieren.

[0034] Vorzugsweise wird eine trockene Imprägnierungstechnik eingesetzt, welche aus in Kontakt bringen der Polyolefmischung mit dem aus Aktivkohle bestehenden Träger in einem geschlossenen Reaktor für 2 bis 3 Stunden bei 100 bis 120°C, um die Ablagerung des Polymers auf der Oberfläche zu erleichtern, besteht. Am Ende wird das Lösemittel für 3 bis 4 Stunden bei einer Temperatur von 140°C verdampft.

[0035] Beispiele für diesen Zweck geeignete Lösemittel der vorliegenden Erfindung sind ausgewählt aus Paraffinen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Cycloparaffinen. N-Heptan, Toluol, Dekalin und N-Dekan werden bevorzugt eingesetzt.

[0036] Bei der Herstellung des Katalysators ist die Reihenfolge, in der die Metalle aus der Platin-Gruppe (a) und die Polyolefine (b) in Kontakt mit dem aus Aktivkohle bestehenden Träger gebracht werden, nicht besonders kritisch.

[0037] Wenn allerdings eine Menge an Polyolefinen von mehr als 5 Gew.-% eingesetzt wird, ist es bevorzugt, die Mischung von Polyolefinen auf dem aus Aktivkohle bestehenden Träger nach Ablagerung der die aktive Phase bildenden Metalle zu dispergieren.

[0038] Der Katalysator gemäß der vorliegenden Patentanmeldung ist insbesondere vorteilhaft in einem Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff in einem Reaktionslösemittel enthaltend einen halogenierten Promotor und/oder einen Säurepromotor.

[0039] Der Katalysator ist normalerweise in dem Reaktionsmedium in einer Konzentration in einem Bereich zwischen 0,1 und 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,3 und 3 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionslösemittel, dispergiert.

[0040] Das Reaktionslösemittel besteht aus einem oder mehreren Alkoholen oder einer Alkohol-Wassermischung, zu welcher optional ein aliphatischer Ether und/oder ein oder mehrere C₅-C₃₂-Kohlenwasserstoffe zu gegeben werden.

[0041] Beispiele für geeignete Alkohole für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind ausgewählt aus solchen mit 1 bis 6, vorzugsweise mit 1 bis 4, Kohlenstoffatomen.

[0042] Unter C₁-C₄-Alkoholen sind Methanol, Ethanol, Terbutanol (TBA) oder deren Mischungen bevorzugt. Methanol ist insbesondere bevorzugt. Unter der bevorzugten Mischung ist eine Mischung aus Methanol und Wasser.

[0043] Die Menge an Alkohol(en) liegt, bezogen auf die Mischungen, in einem Bereich zwischen 30 und 99 Gew.-% und vorzugsweise in einem Bereich zwischen 50 und 98 Gew.-%.

[0044] Die aliphatischen Ether sind ausgewählt aus solchen mit der allgemeinen Formel (I)



worin R und R₁ gleich oder verschiedenen Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind. In den Verbindungen mit der Formel (I) ist R vorzugsweise Methyl und R₁ vorzugsweise ein Ter-Alkyl. Methylterbutylether (MTBE) ist insbesondere bevorzugt.

[0045] Die Menge an Ethern, welche in der Lösemittelmischung eingesetzt werden, hängt von der Art des/der angesetzten Alkohol(e) ab und liegt im Allgemeinen in einem Bereich zwischen 0 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 60 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionslösemittel.

[0046] Gemäß einer Ausführungsform des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung kann das Reaktionslösemittel des Weiteren ein oder mehrere C₅-C₃₂-Kohlenwasserstoffe enthalten.

[0047] Diese Kohlenwasserstoffe sind normalerweise ausgewählt aus Paraffinen, Cycloparaffinen oder aromatischen Verbindungen.

[0048] Beispiele von paraffinischen Kohlenwasserstoffen sind vorzugsweise ausgewählt aus solchen mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen und können linear oder verzweigt sein.

[0049] Beispiele der paraffinischen Kohlenwasserstoffe sind n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Dekan oder deren verzweigte Isomere.

[0050] Beispiele von cyclo-paraffinischen Kohlenwasserstoffen sind Cyclohexan, Dekalin oder deren mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituierten Derivate. Typische Beispiele solcher Verbindungen sind Methylcyclohexan, Ethylcyclohexan oder Dimethylcyclohexan.

[0051] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignete aromatische Kohlenwasserstoffe sind bevorzugt ausgewählt aus solchen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen.

[0052] Beispiele für aromatische Kohlenwasserstoffe sind Benzol, Naphthalin, Alkylbenzole und Alkylnaphthaline mit einer oder mehreren Alkylketten, welche linear oder verzweigt sind, mit 1 bis 18, vorzugsweise 6 bis 12, Kohlenstoffatomen.

[0053] Beispiele für Alkylbenzole sind Toluol, Xylol (ortho, meta und para), Ethylbenzol und Cumol.

[0054] Die Menge an Kohlenwasserstoffen, welche in der Reaktion eingesetzt wird, hängt von der Art des/der eingesetzten Alkohol(e) ab und liegt im Allgemeinen in einem Bereich zwischen 0 und 20 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionslösemittel.

[0055] Der Säurepromotor kann jede zum Erzeugen von H⁺-Wasserstofionen in dem Reaktionslösemittel fähige Verbindung sein und ist im Allgemeinen ausgewählt aus anorganischen Säuren, wie beispielsweise Schwefel-, Phosphor-, Salpetersäure, oder aus organischen Säuren, wie beispielsweise Sulfonsäuren. Schwefelsäure und Phosphorsäure sind bevorzugt.

[0056] Die Konzentration der Säure liegt im Allgemeinen in einem Bereich zwischen 20 und 1.000 mg pro kg des Reaktionslösemittels und bevorzugt in einem Bereich zwischen 50 und 500 mg pro kg des Reaktionslösemittels.

[0057] Der halogenierte Promotor kann jede zum Erzeugen von Halogenionen in dem Reaktionslösemittel fähige Verbindung sein. Zum Erzeugen von Bromidionen geeignete Verbindungen sind bevorzugt. Diese Verbindungen sind im Allgemeinen ausgewählt aus Bromwasserstoffsäure und deren in dem Reaktionsmedium löslichen Salzen, beispielsweise Natriumbromid, Kaliumbromid, Ammoniumbromid oder Natriumbromat. Bromwasserstoffsäure, Natriumbromid und Kaliumbromid sind insbesondere bevorzugt.

[0058] Die Konzentration des halogenierten Promotors liegt im Allgemeinen in einem Bereich zwischen 0,1 und 50 mg/kg des Reaktionslösemittels und vorzugsweise in einem Bereich zwischen 1 und 10 mg pro kg des Reaktionslösemittels.

[0059] Die Herstellung von Wasserstoffperoxid wird durch Reagieren von Sauerstoff und Wasserstoff in dem Reaktionslösemittel in der Gegenwart des Katalysators und der Promotoren und in der Gegenwart oder Abwesenheit eines Inertgases ausgewählt aus Stickstoff, Helium und Argon ausgeführt. Stickstoff ist das bevorzugte Gas.

[0060] Das molare Verhältnis H_2/O_2 in der Zuführung liegt in einem Bereich zwischen 1/1 und 1/100, vorzugsweise zwischen 1/2 und 1/15, und die Konzentration an Wasserstoff in der Gasphase in Kontakt mit dem Reaktionslösemittel wird herkömmlicherweise bei einem Wert von weniger als 4,5% molar außerhalb der Explosionsgrenzen der Mischung bestehend aus H_2 , O_2 und optional einem Inertgas aufrechterhalten.

[0061] Gemäß einer Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung kann die Reaktion unter Einsatz von Luft anstelle von reinem Sauerstoff ausgeführt werden.

[0062] Die Reaktion wird typischerweise bei Temperaturen in einem Bereich zwischen –5° und 90°C, vorzugsweise zwischen 2 und 50°C und besonders bevorzugt zwischen 20 und 40°C, sowie bei einem Gesamtdruck von mehr als dem atmosphärischen Druck, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 1 und 30 MPa (10 bis 300 bar) und besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 MPa (30 bis 100 bar), ausgeführt.

[0063] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann chargenweise oder bevorzugt kontinuierlich unter Einsatz eines für die Zwecke geeigneten und aus solchen in dem technischen Gebiet beschriebenen, ausgewählten Reaktors ausgeführt werden.

[0064] Beim Arbeiten unter den vorgenannten Bedingungen ist es möglich, Wasserstoffperoxid unter Sicherheitsbedingungen mit einer Reaktionsproduktivität normalerweise im Bereich zwischen 30 und 200 g an H_2O_2 (ausgedrückt als H_2O_2 bei 100%) pro Liter an Reaktionsmedium pro Stunde und mit einer molaren Selektivität für die Bildung von H_2O_2 , bezogen auf den eingesetzten Wasserstoff, in einem Bereich zwischen 60% und 90% herzustellen.

[0065] Die so erhaltenen Lösungen von Wasserstoffperoxid können ohne mühsame Zwischenproduktverarbeitung, wie beispielsweise die Entfernung von Säuren und Lösemitteln, direkt in den Oxidationsverfahren eingesetzt werden, welche die Verwendung von H_2O_2 umfassen.

[0066] Ferner ist das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung durch die Entfernung der organischen Komponenten aus dem Reaktionsmedium, beispielsweise durch Destillation, welche zu der Synthese zurückgeführt werden können, für die Herstellung von wässrigen Lösungen von H_2O_2 mit einem kommerziellen Titer geeignet.

[0067] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erlaubt es, dass die Reagenzien mit hohen Umsätzen und Selektivitäten unter Erhalten von H_2O_2 -Lösungen ohne Azidität oder enthaltend lediglich Spuren an Azidität und/oder Salzen zu H_2O_2 umgesetzt werden.

[0068] Die nachfolgenden Beispiele, welche lediglich den Zweck haben, die vorliegende Erfindung detailliert zu beschreiben, sollten in keiner Weise als deren Schutzbereich beschränkend betrachtet werden.

BEISPIEL 1

Behandlung des Aktivkohle-Trägers

[0069] 150 g Aktivkohle aus maritimer Kiefer-Holzkohle in Pulverform (CECA/2S/E) und 1.500 ml destilliertes Wasser werden in einem ummantelten 2-Liter Glaskolben, welcher mit einem Ölbad thermostatreguliert und mit einem Kühlern und Rührer ausgestattet ist, eingefüllt. Nach 2 Stunden bei 80°C wird die Aktivkohle gefiltert und mit destilliertem Wasser gewaschen.

[0070] Die noch immer feuchte Aktivkohle wird dann in einen zuvor beschriebenen 2 Liter Glaskolben eingefüllt und nach Zugabe von 1.500 ml einer Lösung mit 5 Gew.-% an HCl wird die Temperatur auf 80°C gebracht. Nach ungefähr 2 Stunden wird die Mischung abgekühlt und die Aktivkohle wird auf einem Filter mit destilliertem H₂O gewaschen, bis die Chloride eliminiert wurden. Die gewaschene Aktivkohle wird zurückgewonnen und in einem Ofen für 3 Stunden bei 120°C getrocknet.

BEISPIEL 2 (vergleichend)

Herstellung eines Pt-Pd/C-Katalysators (Bsp. 2)

(a) 900 ml destilliertes Wasser, 2,8 g Na₂CO₃ und nachfolgend 80 g der in Beispiel 1 hergestellten Aktivkohle werden in einen Glasreaktor mit den in Beispiel 1 beschriebenen Charakteristika eingefüllt. Die Suspension wird unter Röhren für 10 Minuten bei Raumtemperatur (20–25°C) gehalten.

Eine Lösung von 8 g Na₂PdCl₄ mit 10 Gew.-% an Pd in 100 ml destilliertem Wasser werden nachfolgend tropfenweise über eine Zeitspanne von ungefähr 10 Minuten zugefügt und die resultierende Suspension wird bei Raumtemperatur für 10 Minuten gehalten und wird dann in einem Wasserbad für 10 Minuten auf 90°C erhitzt. Eine Lösung enthaltend 0,76 g Natriumformiat in 100 ml destilliertem Wasser wird dann zugefügt und das Röhren wird für 2 Stunden bei 90°C fortgesetzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension gefiltert und der wiedergewonnene Katalysator wird mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die Chloride eliminiert wurden, und in einem Ofen für 3 Stunden bei 120°C getrocknet.

(b) Der so erhaltene Katalysator wird in einen zuvor beschriebenen 2-Liter Reaktor getan und der in (a) beschriebenen Prozedur folgend behandelt, aber unter Einsatz einer Lösung von 0,404 g H₂PtCl₆ (8 Gew.-% an Pt) anstelle der Lösung von Na₂PdCl₄.

[0071] Nach dem Trocknen bei 120°C wird ein 0,97% Pd und 0,038% Pt auf Aktivkohle enthaltender Katalysator (EX2) erhalten.

BEISPIEL 3

Herstellung von mit Sulfongruppen (C-SO₃H) funktionalisierten Aktivkohlen

[0072] 80 g der wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellten Aktivkohle werden in einen ummantelten 2-Liter Glasreaktor eingefüllt, der mit einem ölerhitzten Bad thermostatreguliert und mit einem Kühlern sowie einer Rührvorrichtung ausgestattet ist, und 240 g an H₂SO₄ mit 96% werden über 20 Minuten tropfenweise zugefügt. Nach dem Homogenisieren der Mischung unter leichtem Röhren wird diese für 2 Stunden auf 140°C erhitzt.

[0073] Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 200 g gemahlenes Eis (aus destilliertem Wasser) werden über 10 Minuten zugefügt, die Mischung wird abkühlen gelassen, weitere 1.000 ml an destilliertem Wasser werden zugefügt und die Inhalte des Reaktors werden wiedergewonnen und filtriert. Die so behandelte Aktivkohle wird gewaschen, bis die Sulfationen in Lösung eliminiert sind.

[0074] Gemäß einer Elementaranalyse enthält die so behandelte Aktivkohle 0,38% an S.

BEISPIEL 4 (vergleichend)

Herstellung eines Pd-Pt/C-SO₃H-Katalysators (Bsp. 4)

[0075] Dieselbe wie in Beispiel 2 beschriebene Prozedur wird angewandt, aber unter Einsatz von 8 g an wie in Beispiel 3 spezifiziert funktionalisierter Aktivkohle als Träger. Der Katalysator (Bsp. 4) wird erhalten, welcher gemäß Analyse enthält: 0,039% Pt; 0,98 Pd; 0,35% S.

BEISPIEL 5

Herstellung eines Pt/Pd/C+2,9%polySTY-Katalysators

[0076] 8 g des Katalysators Bsp. 2 werden in einen 200 ml Glasvakuumkolben gefüllt und mit Stickstoff für 15 Minuten gespült, um Luft zu eliminieren.

[0077] 0,24 g Polystyrol (Durchschnittsmolekulargewicht: 120.000) werden bei 70°C in einem 100 ml Erlenmeyer-Kolben enthaltend 24 g Toluol gelöst. Die resultierende Lösung wird dann tropfenweise über 5 Minuten unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes in den Kolben enthaltend den Katalysator Bsp. 2 zugefügt. Der den Katalysator enthaltende Kolben, zu dem das Polymer zugefügt wurde, wird unter einem rotierenden Verdampfer getan und wird für 3 Stunden bei 110°C langsam rückflusserhitzt. Das Toluol wird unter einem leichten Vakuum destilliert, der Katalysator wird in ein 100 ml Glas gegossen und in einem Ofen für 3 Stunden bei 140°C getrocknet.

[0078] Der Katalysator (Bsp. 5) wird erhalten und enthält gemäß Analyse: (Pt-Pd/C)+2,9%polySTY (0,036% Pt; 0,94% Pd).

BEISPIEL 6

Herstellung des Katalysators Pt-Pd/C-SO₃H+3%polySTY (Bsp. 6)

[0079] Dieselbe wie in Beispiel 5 beschriebene Prozedur wird angewandt, aber unter Einsatz des in Beispiel 4 hergestellten Katalysators Bsp.4.

[0080] Der Katalysator (Bsp. 6) wird erhalten enthaltend gemäß Analyse: Pt-Pd/C-SO₃H+3%polySTY (0,035% Pt; 0,93% Pd und 0,36% S).

BEISPIEL 7

Herstellung des Katalysators Pt-Pd/C (C₂-co-C₃) (Bsp. 8)

[0081] Dieselbe wie in Beispiel 5 beschriebene Prozedur wird angewandt, aber unter Einsatz von 0,24 g an 65% Ethylen-35% Propylen-Copolymer (EPR Kautschuk) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 110.000 anstelle von Polystyrol. Der Katalysator (Bsp. 8) wird erhalten enthaltend gemäß Analyse: Pt-Pd/(C+2,9%C₂-co-C₃) (0,036% Pt; 0,94% Pd).

BEISPIEL 8

Herstellung des Katalysators Pt-Pd/C-SO₃H (C₂-co-C₃) (Bsp. 10)

[0082] Dieselbe Prozedur wie in Beispiel 7 beschrieben wird angewandt, aber unter Einsatz von 8 g des Katalysators Bsp. 4 aus Beispiel 4. Der Katalysator (Bsp. 10) wird erhalten, enthaltend gemäß Analyse: Pt-Pd/(C-SO₃H+2,9%C₂-co-C₃) (0,036% Pt; 0,95% Pd; 0,37% S).

BEISPIELE 9–10

[0083] Die Beispiele 5 und 6 werden unter Einsatz von 0,24 g an Butadien-Styrol-Copolymer (SBR: 75/25) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 120.000 anstelle des C₂-C₃-Copolymers wiederholt.

[0084] Die Katalysatoren (Bsp. 12 und Bsp. 14) werden erhalten, enthaltend gemäß Analyse:
Bsp. 12: Pt-Pd/(C+2,9%SBR) (0,036% Pt, 0,95% Pd).
Bsp. 14: Pt-Pd/(C-SO₃H +2,9%SBR) (0,036% Pt; 0,94% Pd; 0,36% S).

BEISPIELE 11–18

Synthese von Wasserstoffperoxid

[0085] Eine Mikropilotanlage bestehend aus Hastelloy C Autoklaven mit einem Volumen von 400 ml ausgestattet mit einem Thermostatregulationssystem, einem magnetischen Rührsystem, einem Regulations- und

Kontrollsysten des Druckes während der Reaktion, einem Filter für die kontinuierliche Entfernung der flüssigen Phase enthaltend die Reaktionsprodukte, einem Zufuhrsystem der Mischung an Lösemittel und Promotoren, in denen die Reaktion stattfindet, einem Zuführungssystem für die gasförmigen Reagenzien und einer Reihe von Regulations- und Kontrollinstrumenten wird eingesetzt.

[0086] Der Reaktionsverlauf wird durch kontinuierliches Analysieren des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in der Zuführung und an dem Auslass des Reaktors verfolgt.

[0087] Die Konzentration an H_2O_2 , welche gebildet wird, wird in dem flüssigen Abfluss des Reaktors durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Die Selektivität mit Bezug zu dem umgesetzten Wasserstoff wird auf der Basis der Konzentration an H_2O_2 in dem Reaktionsabfluss und auf der Basis der Analyse des den Reaktor verlassenden H_2 , sobald der stationäre Zustand erreicht wurde, berechnet.

[0088] 1,0 g des wie in den Beispielen 2, 4 und 5–8 beschrieben hergestellten Katalysators sowie 100 g an Methanol : Wasser-Lösung (97/3 pro Gewicht) enthaltend 6 ppm an HBr (6 mg/kg) sowie 200 ppm an H_2SO_4 (200 mg/kg) werden in den Reaktor eingefüllt.

[0089] Der Autoklav wird ohne Rühren bei 6 MPa (60 bar) mit einer gasförmigen Mischung bestehend aus 3,6% H_2 , 11% O_2 und 85,4% N_2 mit Druck beaufschlagt. Danach wird das Rühren mit 800 UpM gestartet, der Druck wird mit einem kontinuierlichen Strom von 916 normalen Liter (N1) derselben gasförmigen Mischung mit der gleichzeitigen Zuführung an 400 g/Stunde einer Methanol : Wasser-Lösung mit der wie zuvor definierten Zusammensetzung und enthaltend 6 ppm an HBr und 200 ppm an H_2SO_4 aufrechterhalten. Die Temperatur innerhalb des Reaktors wird bei 25°C gehalten.

[0090] Die nach 50 Stunden Reaktion erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Katalysator	H_2O_2 %	Selektivität %
Bsp. 2 Pt-Pd/C	5,3	64
Bsp. 4 Pt-Pd/C-SO ₃ H	5,7	70
Bsp. 5 Pt-Pd/C + 3 % polysty	5,6	73
Bsp. 6 Pt-Pd/C-SO ₃ H + 3 % polysty	5,9	80
Bsp. 8 Pt-Pd/(C+(C ₂ -co-C ₃))	5,6	71
Bsp. 10 Pt-Pd/(C-SO ₃ H+(C ₂ -co-C ₃))	6,0	78
Bsp. 12 Pt-Pd/(C+SBR(25-75))	5,8	74
Bsp. 14 Pt-Pd/((C-SO ₃ H(SBR(25-75))	5,8	81

Patentansprüche

1. Katalysator einsetzbar für die Synthese von Wasserstoffperoxid ausgehend von Wasserstoff und Sauerstoff bestehend aus:

- (a) ein oder mehreren Metallen aus der Platin-Gruppe als wirksame Bestandteile,
- (b) ein oder mehreren Polyolefinen sowie
- (c) einem Träger bestehend aus Aktivkohle.

2. Katalysator nach Anspruch 1, wobei die Metallkomponenten des Katalysators ausgewählt sind aus Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium und Iridium.

3. Katalysator nach Anspruch 2, wobei die Metallkomponenten des Katalysators Palladium und Platin sind.

4. Katalysator nach Anspruch 3, wobei die Menge an Palladium zwischen 0,01 und 4 Gew.-% und die Menge an Platin zwischen 0,001 und 1 Gew.-% beträgt mit einem atomaren Verhältnis Platin/Palladium zwischen

0,1/99,9 und 50/50.

5. Katalysator nach Anspruch 4, wobei die Menge an Palladium zwischen 0,05 und 2 Gew.-% und die Menge an Platin zwischen 0,005 und 0,5 Gew.-% beträgt mit einem atomaren Verhältnis von Platin/Palladium zwischen 1/99 und 30/70.

6. Katalysator nach Anspruch 3, wobei zusätzlich zu Palladium und Platin andere Metalle, beispielsweise Ruthenium, Rhodium, Iridium und Gold, ebenfalls als wirksame Bestandteile oder Promotoren in einer Konzentration, welche nicht höher ist als die des Palladiums, anwesend sein können.

7. Katalysator nach Anspruch 1, wobei die Polyolefine ein Molekulargewicht von mehr als 400 aufweisen und ausgewählt sind aus:

- Homopolymeren aus Ethylen sowie Copolymeren aus Ethylen mit alpha-Olefinen,
- Homopolymeren von Propylen sowie Copolymeren von Propylen mit alpha-Olefinen,
- Homopolymeren von Butadien sowie Copolymeren mit Styrol und anderen Olefinen,
- Homopolymeren von Isopren sowie Copolymeren mit anderen Olefinen,
- Ethylen/Propylen-(EPR)Copolymeren,
- Ethylen/Propylen/Diolefins-(EPDM)Terpolymeren,
- thermoplastischen Elastomeren abgeleitet von Butadien und/oder von Isopren und Styrol-Blockcopolymeren, sowohl hydriert als auch nicht-hydriert.

8. Katalysator nach Anspruch 7, wobei die Polyolefine amorphe Polyolefine sind.

9. Katalysator nach Anspruch 7, wobei die Polyolefine ausgewählt sind aus Kautschuken und Copolymeren von Butadien-Styrol (synthetischer Kautschuk, GRS, SBR), Ethylen-Propylen-(EPM, EPR)Copolymeren, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymeren (EPDM Kautschuken), Styrol-Butadien-Styrol (SBR thermoplastischen Kautschuken), Isobutyl-Isopren (Butyl-Kautschuken).

10. Katalysator nach Anspruch 1, wobei die Menge an Polyolefin bezogen auf den Katalysator zwischen 0,1 und 20 Gew.-% beträgt.

11. Katalysator nach Anspruch 10, wobei die Menge an Polyolefin bezogen auf den Katalysator zwischen 1 und 10 Gew.-% beträgt.

12. Katalysator nach Anspruch 1, wobei die Aktivkohle einen geringen Ascheanteil und eine Oberfläche von mehr als 100 m²/g aufweist.

13. Katalysator nach Anspruch 12, wobei die Aktivkohle eine Oberfläche von mehr als 300 m²/g aufweist.

14. Katalysator nach Anspruch 13, wobei die Aktivkohle eine Oberfläche von mehr als 600 m²/g aufweist.

15. Katalysator nach Anspruch 1, hergestellt durch Dispergieren der wirksamen Bestandteile auf einem inerten Träger bestehend aus Aktivkohle oder vorbehandelt mit Polyolefinen mittels Präzipitation und/oder Imprägnierung.

16. Katalysator nach Anspruch 15, hergestellt durch Dispergieren der Vorläufer der einzelnen Metallkomponenten des Katalysators der Reihe nach und alternierend auf einem inerten Träger bestehend aus Aktivkohle oder vorbehandelt mit Polyolefinen.

17. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff in einem Reaktionslössemittel enthaltend einen halogenierten Promotor und/oder einen sauren Promotor in der Gegenwart eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Reaktionslössemittel aus einem oder mehreren Alkoholen oder einer Mischung aus Alkohol/Wasser optional enthaltend einen aliphatischen Ether und/oder ein oder mehrere C₅-C₃₂-Kohlenwasserstoffe besteht.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der Alkohol ausgewählt ist aus solchen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei der Alkohol ausgewählt ist aus solchen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei der Alkohol ausgewählt ist aus Methanol, Ethanol, tertiärem Butanol (TBA) oder deren Mischungen.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei der Alkohol Methanol ist.

23. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Menge an Alkohol(en) bezogen auf die Mischung zwischen 30 und 99 Gew.-% beträgt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei die Menge an Alkohol(en) bezogen auf die Mischung zwischen 50 und 98 Gew.-% beträgt.

25. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der aliphatische Ether ausgewählt ist aus solchen definiert durch die allgemeine Formel (I)

R-O-R₁,

wobei R und R₁, gleich oder verschieden, Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei in den Verbindungen mit der Formel (I) R Methyl und R₁ ein tertiäres Alkyl ist.

27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei der Ether Methyl-t-butylether (MTBE) ist.

28. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Menge an aliphatischem Ether mit der allgemeinen Formel (I) bezogen auf das Reaktionslösemittel zwischen 0 und 70 Gew.-% beträgt.

29. Verfahren nach Anspruch 28, wobei die Menge an aliphatischem Ether mit der allgemeinen Formel (I) bezogen auf das Reaktionslösemittel zwischen 10 und 60 Gew.-% beträgt.

30. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die C₅-C₃₂-Kohlenwasserstoffe ausgewählt sind aus Paraffinen, Cycloparaffinen sowie aromatischen Verbindungen.

31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei die paraffinischen Kohlenwasserstoffe linear oder verzweigt sein können.

32. Verfahren nach Anspruch 31, wobei die paraffinischen Kohlenwasserstoffe ausgewählt sind aus solchen mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen.

33. Verfahren nach Anspruch 32, wobei die paraffinischen Kohlenwasserstoffe ausgewählt sind aus N-Hexan, N-Heptan, N-Oktan, N-Dekan oder deren verzweigten Isomeren.

34. Verfahren nach Anspruch 30, wobei die cycloparaffinischen Kohlenwasserstoffe ausgewählt sind aus Cyclohexan, Dekalin oder deren Derivaten substituiert mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei die substituierten Cycloparaffine ausgewählt sind aus Methylcyclohexan, Ethylcyclohexan und Dimethylcyclohexan.

36. Verfahren nach Anspruch 30, wobei die aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgewählt sind aus solchen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen.

37. Verfahren nach Anspruch 36, wobei die aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgewählt sind aus Benzol, Naphthalin, Alkylbenzolen sowie Alkylnaphthalinen mit einer oder mehreren linearen oder verzweigten Alkylketten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen.

38. Verfahren nach Anspruch 37, wobei die Alkylbenzole und Alkylnaphthaline eine lineare oder verzweigte Alkylkette mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen aufweisen.

39. Verfahren nach Anspruch 38, wobei die Alkylbenzole ausgewählt sind aus Toluol, Xylool (ortho, meta sowie para), Ethylbenzol und Cumol.

40. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Menge an Kohlenwasserstoffen bezogen auf das Reaktionslösemittel zwischen 0 und 20 Gew.-% beträgt.

41. Verfahren nach Anspruch 40, wobei die Menge an Kohlenwasserstoffen bezogen auf das Reaktionslösemittel zwischen 0,1 und 10 Gew.-% beträgt.

42. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der Katalysator bezogen auf das Reaktionslösemittel in einer Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.-% eingesetzt wird.

43. Verfahren nach Anspruch 42, wobei der Katalysator bezogen auf das Reaktionslösemittel in einer Konzentration zwischen 0,3 und 3 Gew.-% eingesetzt wird.

44. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der saure Promotor ausgewählt ist aus in dem Reaktionslösemittel zum Erzeugen von H⁺-Wasserstoffionen fähigen Verbindungen.

45. Verfahren nach Anspruch 44, wobei der saure Promotor ausgewählt ist aus anorganischen Säuren, wie Schwefel-, Phosphor-, Salpetersäure, oder aus organischen Säuren, wie Sulfonsäuren.

46. Verfahren nach Anspruch 45, wobei der saure Promotor Schwefelsäure oder Phosphorsäure ist.

47. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Konzentration des sauren Promotors zwischen 20 und 1000 mg pro kg des Reaktionslösemittels beträgt.

48. Verfahren nach Anspruch 47, wobei die Konzentration des sauren Promotors zwischen 50 und 500 mg pro kg des Reaktionslösemittels beträgt.

49. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der halogenierte Promotor ausgewählt ist aus zum Erzeugen von Halogenionen in dem Reaktionslösemittel fähigen Substanzen.

50. Verfahren nach Anspruch 49, wobei der halogenierte Promotor ausgewählt ist aus Substanzen fähig zum Generieren von Bromidionen, wie Bromwasserstoffsäure und deren in dem Reaktionsmedium löslichen Salzen, wie Alkalibromiden, Ammoniumbromid oder Natriumbromat.

51. Verfahren nach Anspruch 50, wobei die Verbindung Bromwasserstoffsäure, Natriumbromid oder Kaliumbromid ist.

52. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Konzentration des halogenierten Promotors zwischen 0,1 und 50 mg pro kg des Reaktionslösemittels beträgt.

53. Verfahren nach Anspruch 52, wobei die Konzentration des halogenierten Promotors zwischen 1 und 10 mg pro kg des Reaktionslösemittels beträgt.

54. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Reaktion bei einer Temperatur zwischen –5 und 90°C ausgeführt wird.

55. Verfahren nach Anspruch 54, wobei die Temperatur zwischen 2 und 50°C beträgt.

56. Verfahren nach Anspruch 55, wobei die Temperatur zwischen 20 und 40°C beträgt.

57. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Reaktion bei einem höheren als dem atmosphärischen Druck liegenden Gesamtdruck ausgeführt wird.

58. Verfahren nach Anspruch 57, wobei der Gesamtdruck zwischen 1 und 30 MPa (10 bis 300 bar) beträgt.

59. Verfahren nach Anspruch 58, wobei der Gesamtdruck 3 bis 10 MPa (30 bis 100 bar) beträgt.

60. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das molare Verhältnis von Wasserstoff/Sauerstoff in dem Startma-

terial zwischen 1/1 und 1/100 beträgt.

61. Verfahren nach Anspruch 60, wobei das molare Verhältnis Wasserstoff/Sauerstoff in dem Startmaterial zwischen 1/2 und 1/15 beträgt.

62. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Reaktion in der Gegenwart eines inerten Gases ausgewählt aus Stickstoff, Helium und Argon, durchgeführt wird.

63. Verfahren nach Anspruch 62, wobei das Inertgas Stickstoff ist.

64. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Konzentration an Wasserstoff in der Gasphase in Kontakt mit dem Reaktionslösemittel auf einem Wert von weniger 4,5% molar aufrechterhalten wird.

65. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Reaktion unter Einsatz von Luft als Sauerstoffquelle durchgeführt wird.

66. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Reaktion chargeweise oder kontinuierlich durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen