



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 16 968 T2** 2007.06.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 456 190 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C07D 301/06** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 16 968.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/31668**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 804 397.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/048143**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **20.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.06.2007**

(30) Unionspriorität:
997152 **29.11.2001** **US**

(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:
**Lyondell Chemical Technology, L.P., Greenville,
Del., US**

(72) Erfinder:
GREY, A., Roger, West Chester, PA 19382, US

(74) Vertreter:
Schwabe, Sandmair, Marx, 81677 München

(54) Bezeichnung: **DIREKTES EPOXIDIERUNGSVERFAHREN UNTER ANWENDUNG EINES MIT EINEM BRO-
MIDHALTIGEN MITTEL VORBEHANDELTEN GEMISCHTEN KATALYSATORSYSTEMS**

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 eingelegt, 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

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Epoxidationsverfahren in der flüssigen Phase unter Verwendung eines gemischten Katalysatorsystems zur Herstellung von Epoxiden aus Wasserstoff, Sauerstoff und Olefinen. Das gemischte Katalysatorsystem enthält einen Titanzeolithen und einen geträgerten Palladiumkatalysator. Der geträgerte Palladiumkatalysator wird vor der Verwendung im Verfahren mit Bromid vorbehandelt. Überraschend führt das Verfahren zu einer erhöhten Aktivität bei der Olefinepoxidation.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Es sind bereits viele unterschiedliche Verfahren zur Herstellung von Epoxiden entwickelt worden. Im Allgemeinen werden Epoxide durch die Reaktion eines Olefins mit einem Oxidationsmittel in Gegenwart eines Katalysators hergestellt. Die Herstellung von Propylenoxid aus Propylen und einem Oxidationsmittel aus einem organischen Hydroperoxid wie Ethylbenzolhydroperoxid oder tert-Butylhydroperoxid ist eine kommerziell praktizierte Technologie. Dieses Verfahren wird in Gegenwart eines solubilisierten Molybdänkatalysators (siehe US-A-3,351,635) oder eines heterogenen Titandioxid-auf-Siliciumdioxid-Katalysators (siehe US-A-4,367,342) durchgeführt. Wasserstoffperoxid ist ein anderes Oxidationsmittel, das für die Herstellung von Epoxiden brauchbar ist. Die Olefinepoxidation unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und eines Titan-silicatzeolithen wird in US-A-4,833,260 gezeigt. Ein Nachteil beider dieser Verfahren besteht darin, dass das Oxidationsmittel vor der Reaktion mit Olefin erst hergestellt werden muss.

[0003] Eine weitere industriell angewandte Technologie ist die Direktepoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid durch die Reaktion mit Sauerstoff über einem Silberkatalysator. Unglücklicherweise hat sich der Silberkatalysator als nicht sehr brauchbar bei der Epoxidation höherer Olefine erwiesen. Daher konzentriert sich die Forschung derzeit auf die Direktepoxidation höherer Olefine mit Sauerstoff und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators. Man nimmt an, dass bei diesem Verfahren Sauerstoff und Wasserstoff in situ reagieren und ein Oxidationsmittel bilden. Daher verspricht die Entwicklung eines effizienten Verfahrens (und Katalysators) im Vergleich zu den industriellen Technologien, bei denen vorher hergestellte Oxidationsmittel verwendet werden, eine preiswertere Technologie.

[0004] Für die Verwendung bei der Direktepoxidation höherer Olefine sind viele unterschiedliche Katalysatoren vorgeschlagen worden. Für Reaktionen in der flüssigen Phase enthalten die Katalysatoren typischerweise Palladium auf einem Titanzeolithträger. Beispielsweise offenbart JP-4-352771 die Epoxidation von Propylenoxid aus der Reaktion von Propylen, Sauerstoff und Wasserstoff unter Verwendung eines Katalysators, der ein Metall der Gruppe VIII wie Palladium auf einem kristallinen Titansilicat enthält. Wie sich gezeigt hat, erzeugt die Oxidation von Olefinen in der Dampfphase Epoxide über auf Titanoxid geträgertem Gold (Au/TiO_2 oder $\text{Au/TiO}_2\text{-SiO}_2$; siehe z.B. US-A-5,623,090) und auf Titansilicaten geträgertem Gold (siehe z.B. die Internationale Anmeldung PCT WO 98/00413).

[0005] Gemischte Katalysatorsysteme für die Olefinepoxidation mit Wasserstoff und Sauerstoff sind ebenfalls offenbart worden. Beispielsweise beschreibt Beispiel 13 von JP 4-352771 die Verwendung eines Gemischs von Titansilicat und Pd/C für die Propylenepoxidation. US-A-6,008,388 beschreibt ebenfalls einen Katalysator, in dem typischerweise Palladium einem Titanzeolithen zugesetzt wird, um ein Katalysatorsystem herzustellen. Allerdings lehrt sie außerdem, dass das Palladium vor dem Mischen mit dem Zeolithen in einen Träger inkorporiert werden kann. Außerdem offenbart die gleichzeitig abhängige Anmeldung US-A-6,307,073 ein gemischtes Katalysatorsystem, das brauchbar bei der Olefinepoxidation ist und einen Titanzeolithen und einen goldhaltigen geträgerten Katalysator umfasst.

[0006] Ein Nachteil der beschriebenen Direktepoxidationskatalysatoren ist, dass sie alle entweder eine nicht ganz optimale Selektivität oder Produktivität aufweisen. Wie bei allen chemischen Verfahren ist es wünschenswert, neue Direktepoxidationsverfahren und Katalysatoren zu entwickeln.

[0007] In der Summe werden neue Verfahren und Katalysatoren für die Direktepoxidation von Olefinen gebraucht. Ich habe ein effektives, praktisches Epoxidationsverfahren gefunden, das gute Produktivität und Selektivität für Epoxid bietet.

Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Bei der Erfindung handelt es sich um ein Olefinepoxidationsverfahren, das die Umsetzung eines Olefins, Sauerstoffs und Wasserstoffs in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysatorgemischs umfasst. Das Katalysatorgemisch umfasst einen Titanzeolithen und einen geträgerten Palladiumkatalysator. Der geträgerte Palladiumkatalysator wird mit einem bromidhaltigen Mittel vorbehandelt. Überraschend hat sich gezeigt, dass das Verfahren im Vergleich zu einem Verfahren, das keine Bromierungsbehandlung einschließt, eine höhere Aktivität bei der Olefinepoxidation bietet.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet eine Katalysatormischung, die einen Titanzeolithen und einen geträgerten Palladiumkatalysator umfasst. Geeignete Titanzeolithen sind diejenigen kristallinen Materialien mit einer porösen molekularen Siebstruktur, in deren Gittergerüst Titanatome substituiert sind. Die Wahl des verwendeten Titanzeolithen hängt von verschiedenen Faktoren ab, darunter der Größe und Form des Olefins, das epoxidiert werden soll. Beispielsweise wird bevorzugt, einen Titanzeolithen mit relativ kleinen Poren wie Titansilicalit zu verwenden, wenn das Olefin ein niederes aliphatisches Olefin wie Ethylen, Propylen oder 1-Buten ist. Wenn das Olefin Propylen ist, ist die Verwendung eines TS-1-Titansilicaliten besonders vorteilhaft. Für ein voluminöses Olefin wie Cyclohexen wird möglicherweise ein Titanzeolith mit größeren Poren wie Titanzeolith mit einer mit Zeolith- β isomorphen Struktur bevorzugt.

[0010] Titanzeolithen umfassen die Klasse zeolithischer Substanzen, in der Titanatome für einen Teil der Siliciumatome im Gittergerüst eines Molekularsiebs substituiert sind. Solche Substanzen sind in der Technik bekannt.

[0011] Besonders bevorzugte Titanzeolithen umfassen die Klasse von Molekularsieben, die üblicherweise als Titansilicaliten bezeichnet werden, insbesondere "TS-1" (mit einer MFI-Topologie, die der von ZSM-5 Aluminosilicatzeolithen analog ist), "TS-2" (mit einer MEL-Topologie, die der von ZSM-11 Aluminosilicatzeolithen analog ist) und "TS-3" (wie im belgischen Patent Nr. 1,001,038 beschrieben).

[0012] Ebenfalls zur Verwendung geeignet sind die titanhaltigen Molekularsiebe mit Gerüststrukturen, die isomorph zu Zeolith- β , Mordenit, ZSM-48, ZSM-12 und MCM-41 sind. Die titanhaltigen Zeolithen enthalten vorzugsweise keine anderen Elemente als Titan, Silicium und Sauerstoff im Gittergerüst, obwohl auch kleinere Mengen an Bor, Eisen, Aluminium, Natrium, Kalium, Kupfer und dergleichen vorhanden sein können.

[0013] Bevorzugte titanhaltige Zeolithen haben im Allgemeinen eine Zusammensetzung, die der folgenden empirischen Formel $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ entspricht, in der x zwischen 0,0001 und 0,5000 ist. Stärker bevorzugt beträgt der Wert von x 0,01 bis 0,125. Das Molverhältnis von Si zu Ti im Gittergerüst des Zeolithen beträgt vorteilhafterweise 9,5:1 bis 99:1 (am meisten bevorzugt 9,5:1 bis 60:1). Die Verwendung von Zeolithen, die relativ reich an Titan sind, kann ebenfalls wünschenswert sein.

[0014] Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysatorgemisch enthält auch einen geträgerten Palladiumkatalysator. Der geträgerte Palladiumkatalysator umfasst Palladium und einen Träger. Der Träger ist vorzugsweise ein poröses Material. Träger sind in der Technik allgemein bekannt. Der Typ des verwendeten Trägers unterliegt keinen besonderen Einschränkungen. Beispielsweise kann der Träger aus anorganischen Oxiden, anorganischen Chloriden, Kohlenstoff und organischen Polymerharzen bestehen. Bevorzugte anorganische Oxide umfassen Oxide von Elementen der Gruppe 2, 3, 4, 5, 6, 13 oder 14. Besonders bevorzugte Träger aus einem anorganischen Oxid umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirconiumdioxid, Nioboxide, Tantaloxide, Molybdänoxide, Wolframoxide, amorphes Titandioxid-Siliciumdioxid, amorphes Zirconiumdioxid-Siliciumdioxid, amorphes Nioboxid-Siliciumdioxid und dergleichen. Bevorzugte organische Polymerharze umfassen Polystyrol, Styrol-Divinylbenzol-Copolymere, vernetzte Polyethylenimine und Polybenzimidazol. Geeignete Träger umfassen auch organische Polymerharze, die auf anorganische Oxidträger gepfropft wurden, wie z.B. Polyethylenimin-Siliciumdioxid. Bevorzugte Träger umfassen auch Kohlenstoff. Besonders bevorzugte Träger umfassen Kohlenstoff, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxide, Titandioxid, Zirconiumdioxid und Nioboxid.

[0015] Bevorzugt hat der Träger eine Oberfläche im Bereich von etwa 10 bis etwa 700 m^2/g , stärker bevorzugt von etwa 50 bis etwa 500 m^2/g und am meisten bevorzugt von etwa 100 bis etwa 400 m^2/g . Vorzugsweise liegt das Porenvolumen des Trägers im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 4,0 ml/g , stärker bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 3,5 ml/g und am meisten bevorzugt von etwa 0,8 bis etwa 3,0 ml/g . Vorzugsweise liegt die durchschnittliche

Teilchengröße des Trägers im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 500 µm, stärker bevorzugt von etwa 1 bis etwa 200 µm und am meisten bevorzugt von etwa 10 bis etwa 100 µm. Der durchschnittliche Porendurchmesser liegt typischerweise im Bereich von etwa 10 bis etwa 1000 Å, vorzugsweise von etwa 20 bis etwa 500 Å, am meisten bevorzugt etwa 50 bis etwa 350 Å.

[0016] Der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator enthält auch Palladium. Die typische Menge an im Katalysator vorhandenem Palladium liegt im Bereich von etwa 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%. Die Art, in der das Palladium in den Katalysator inkorporiert wird, gilt nicht als besonders kritisch. Beispielsweise kann das Palladium (z.B. Pd-Tetraaminbromid) durch Imprägnieren, Adsorption, Ionenaustausch, Ausfällung oder dergleichen auf den Träger aufgebracht werden.

[0017] Bezüglich der Wahl der als Palladiumquelle verwendeten Palladiumverbindung gibt es keine besonderen Einschränkungen. Beispielsweise umfassen geeignete Verbindungen die Nitrate, Sulfate, Halogenide (z.B. Chloride, Bromide), Carboxylate (z.B. Acetat) und Aminkomplexe von Palladium.

[0018] Ähnlich gilt auch der Oxidationszustand des Palladiums nicht als kritisch. Das Palladium kann in einem beliebigen Oxidationszustand von 0 bis +4 oder einer Kombination solcher Oxidationszustände vorliegen. Um den erwünschten Oxidationszustand bzw. die Kombination von Oxidationszuständen zu erreichen, kann die Palladiumverbindung nach der Zugabe des Katalysators ganz oder teilweise vorreduziert werden. Es kann jedoch auch ohne eine Vorreduzierung eine zufriedenstellende Katalysatorleistung erreicht werden.

[0019] Nach der Herstellung kann der Katalysator ggfs. in einem Gas wie Stickstoff, Helium, Vakuum, Wasserstoff, Sauerstoff, Luft oder dergleichen wärmebehandelt werden. Die Temperatur bei der Wärmebehandlung liegt typischerweise im Bereich von etwa 50 bis etwa 550°C.

[0020] Der Titanzeolith und der geträgerte Palladiumkatalysator können als Gemisch von Pulvern oder als Gemisch von Pellets im Epoxidationsverfahren verwendet werden. Außerdem können der Titanzeolith und der geträgerte Palladiumkatalysator vor der Verwendung bei der Epoxidation auch zusammen pelletisiert oder extrudiert werden. Wenn das Katalysatorgemisch zusammen pelletisiert oder extrudiert wird, kann es außerdem ein Bindemittel oder dergleichen umfassen und vor der Verwendung bei der Epoxidation zu jeder beliebigen Form geformt, sprühgetrocknet, gestaltet oder extrudiert werden. Das Gewichtsverhältnis von Titanzeolith zum geträgerten Palladiumkatalysator ist nicht besonders kritisch. Jedoch wird ein Verhältnis von Titanzeolith zum Edelmetallkatalysator von 0,01 bis 100 (Gramm Titanzeolith pro Gramm Edelmetallkatalysator) bevorzugt.

[0021] Der erfindungsgemäße geträgerte Palladiumkatalysator wird mit einem bromidhaltigen Mittel vorbehandelt. Der vorbehandelte Palladiumkatalysator wird dadurch hergestellt, dass man den Palladiumkatalysator mit einem bromidhaltigen Mittel in Kontakt bringt. Die Vorbehandlung erfolgt auf eine solche Weise, dass das Bromid effektiv in den geträgerten Palladiumkatalysator inkorporiert wird. Beispielsweise kann der geträgerte Palladiumkatalysator in Gegenwart eines Bromidmittels wie HBr gemischt werden. Die Wahl des Bromidmittels ist nicht kritisch, aber typische Bromidmittel umfassen HBr, Ammoniumbromid, Alkylammoniumbromide (z.B. Tetraalkylammoniumbromide) und Alkali- und Erdalkalimetallbromide. Besonders bevorzugte Bromidmittel umfassen HBr. Nach der Bromidvorbehandlung wird der geträgerte Katalysator vor der Verwendung bei der Epoxidationsreaktion typischerweise getrocknet.

[0022] Wir gehen nicht davon aus, dass die bei der Vorbehandlung verwendete Bromidmenge besonders kritisch ist, aber ein Minimum sollte ausreichen, um die Katalysatoraktivität im Vergleich zu dem gleichen Verfahren, das unter ähnlichen Bedingungen, aber unter Verwendung eines unbehandelten Katalysators durchgeführt wird, zu verbessern. Vorzugsweise reicht die Bromidmenge aus, um ein Br:Pd-Verhältnis im Bereich von 0,01 bis etwa 100 und am meisten bevorzugt im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 zur Verfügung zu stellen.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst das In-Kontakt-Bringen eines Olefins, Sauerstoffs und Wasserstoffs in einem Lösungsmittel in Gegenwart des Katalysatorgemischs. Geeignete Olefine umfassen jedes beliebige Olefin mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und im Allgemeinen 2 bis 60 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist das Olefin ein acyclisches Alken mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen; besonders gut ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Epoxidation von C₂-C₆-Olefinen geeignet. Es kann auch mehr als eine Doppelbindung vorliegen, wie z.B. in einem Dien oder Trien. Das Olefin kann ein Kohlenwasserstoff sein (d.h. nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthalten) oder kann funktionelle Gruppen wie Halogenid-, Carboxyl-, Hydroxyl-, Ether-, Carbonyl-, Cyano- oder Nitrogruppen oder dergleichen enthalten. Besonders gut ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Umwandlung von Propylen zu Propylenoxid geeignet.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert auch den Einsatz eines Lösungsmittels. Geeignete Lösungsmittel umfassen alle Chemikalien, die unter Reaktionsbedingungen flüssig sind, einschließlich sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe wie Alkohole, aromatische und aliphatische Lösungsmittel wie Toluol und Hexan, chlorierte aromatische und aliphatische Lösungsmittel wie Methylenchlorid und Chlorbenzol sowie Wasser, aber nicht darauf beschränkt. Bevorzugt werden mit Sauerstoff angereicherte Lösungsmittel, die mindestens ein Sauerstoffatom in ihrer chemischen Struktur enthalten. Geeignete mit Sauerstoff angereicherte Lösungsmittel umfassen Wasser und sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe wie Alkohole, Ether, Ester, Ketone und dergleichen. Bevorzugte mit Sauerstoff angereicherte Lösungsmittel umfassen niedere aliphatische C₁-C₄-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert-Butanol oder Gemische davon sowie Wasser. Es können auch fluorierte Alkohole verwendet werden. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser. Es ist auch möglich, Gemische der genannten Alkohole mit Wasser zu verwenden.

[0025] Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Puffer verwendet. Wenn er verwendet wird, wird der Puffer typischerweise dem Lösungsmittel zugesetzt, um eine Pufferlösung zu bilden. Die Pufferlösung wird in der Reaktion verwendet, um die Bildung von Glycolen während der Epoxidation zu hemmen. Puffer sind in der Technik allgemein bekannt.

[0026] In dieser Erfindung brauchbare Puffer sind alle geeigneten Salze von Oxyssäuren, deren Beschaffenheit und Anteile im Gemisch derart sind, dass der pH-Wert ihrer Lösungen im Bereich von 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 9 und stärker bevorzugt 5 bis 8 liegt. Geeignete Salze von Oxyssäuren enthalten ein Anion und ein Kation. Der Anionenanteil des Salzes kann Anionen wie Phosphat, Carbonat, Acetat, Citrat, Borat, Phthalat, Silicat, Aluminosilicat oder dergleichen umfassen. Der Kationenanteil des Salzes kann Kationen wie Ammonium, Alkylammoniumarten (z.B. Tetraalkylammonium), Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder dergleichen umfassen. Kationenbeispiele umfassen NH₄⁻, NBu₄ⁿ-, Li-, Na-, K-, Cs-, Mg- und Ca-Kationen. Stärker bevorzugte Puffer schließen Alkalimetallphosphatpuffer ein. Puffer enthalten vorzugsweise eine Kombination von mehr als einem geeigneten Salz. Typischerweise beträgt die Konzentration des Puffers etwa 0,0001 M bis etwa 1 M, vorzugsweise etwa 0,001 M bis etwa 0,1 M und am meisten bevorzugt etwa 0,005 M bis etwa 0,05 M.

[0027] Sauerstoff und Wasserstoff sind für das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls notwendig. Obwohl alle Sauerstoff- und Wasserstoffquellen geeignet sind, werden molekularer Sauerstoff und molekularer Wasserstoff bevorzugt. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im Bereich von H₂ zu O₂ von 1:10 bis 5:1 schwanken und ist bei 1:5 bis 2:1 besonders günstig. Das Molverhältnis von Sauerstoff zu Olefin beträgt üblicherweise 1:1 bis 1:20, bevorzugt 1:1,5 bis 1:10. Bei bestimmten Olefinen können relativ hohe Molverhältnisse von Sauerstoff zu Olefin (z.B. 1:1 bis 1:3) vorteilhaft sein.

[0028] Außer dem Olefin, Sauerstoff und Wasserstoff kann im Verfahren vorzugsweise ein inerte Träger verwendet werden. Als Trägergas kann jedes beliebige Inertgas verwendet werden. Geeignete Inertgas-träger umfassen neben Stickstoff und Kohlendioxid Edelgase wie Helium, Neon und Argon. Gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Methan, Ethan, Propan und n-Butan sind ebenfalls geeignet. Stickstoff und gesättigte C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe sind die bevorzugten inerten Trägergase. Es können auch Gemische der aufgeführten inerten Trägergase verwendet werden. Das Molverhältnis von Olefin zum Trägergas liegt üblicherweise im Bereich von 100:1 bis 1:10 und insbesondere 20:1 bis 1:10.

[0029] Speziell bei der erfindungsgemäßen Epoxidation von Propylen kann Propan so zugeführt werden, dass die Explosionsgrenzen von Gemischen von Propylen, Propan, Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines angemessenen Überschusses von Trägergas ohne Risiko vermieden werden können, so dass sich im Reaktor oder in den Beschickungs- oder Austragsleitungen kein explosives Gemisch bilden kann.

[0030] Die Menge des verwendeten Katalysators kann auf der Basis des Molverhältnisses des im Titanzeolithen (oder geträgerten Palladiumkatalysators) enthaltenen Titans (oder Palladiums) zum Olefin, das pro Zeiteinheit zugeführt wird, bestimmt werden. Typischerweise ist ausreichend Katalysator vorhanden, um pro Stunde ein molares Beschickungsverhältnis von Titan (Palladium) zu Olefin von 0,0001 bis 0,1 zur Verfügung zu stellen.

[0031] Beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Flüssigphase liegt das Katalysatorgemisch vorzugsweise in Form einer Suspension oder eines Festbettes vor. Das Verfahren kann bei einem Betriebsmodus von kontinuierlichem Strom, halbkontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, bei einem Druck von 1 bis 100 bar zu arbeiten. Die erfindungsgemäße Epoxidation wird bei einer Temperatur durchgeführt, die die gewünschte Olefinepoxidation bewirkt, vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis

250°C, stärker bevorzugt 20 bis 200°C.

[0032] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung lediglich veranschaulichen. Fachleute werden viele Abwandlungen erkennen, die vom Geist der Erfindung erfasst sind und im Rahmen der Ansprüche liegen.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung von Grundlösungen

[0033] 1A: Herstellung von Caesiumphosphatpuffer: Caesiumhydroxid (22,12 g) wird in entionisiertem Wasser (17,25 g) in einem Kunststoffbecher gelöst. In einem getrennten Behälter wird 85%ige Phosphorsäure (5,85 g) unter Kühlen zu 400 g entionisiertem Wasser gegeben. 25 g der Caesiumhydroxidlösung werden der Phosphorsäurelösung vorsichtig zugegeben. Nach der Zugabe wird dem Caesiumphosphatpuffer genügend entionisiertes Wasser zugesetzt, um ein Volumen von 500 ml zu ergeben. Der pH der Lösung wird mit 6,9 gemessen. 220 g der vorstehenden Lösung (pH = 6,9) werden dann mit 85%iger Phosphorsäure (1,01 g) behandelt, um eine Caesiumphosphatpufferlösung mit einem pH-Wert von 6,02 zu ergeben.

[0034] 1B: Herstellung einer HBr-Grundlösung: Bromwasserstoffsäure (0,124 g von 48 Gew.-%) werden zu 100 g entionisiertem Wasser zugegeben und gründlich gemischt.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung von Pd/Nb₂O₅-Katalysator

Katalysator 2A: Herstellung von Pd/Nb₂O₅

[0035] In einem Glasbecher wird Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ (3,5 g einer Lösung, die 10% Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ enthält) mit 16 g entionisiertem Wasser gemischt. In einem getrennten Becher wird Nioboxidpulver (12,5 g, von Reference Metals) in 40 g entionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Die Palladiumsalzlösung wird der Nioboxidaufschlammung unter Rühren über einen Zeitraum von 20 Minuten zugesetzt. Die resultierende Aufschlammung wird bei 23°C 2 Stunden gerührt; dann werden die Feststoffe durch Zentrifugieren getrennt. Die Feststoffe werden viermal durch Aufschlämmen in 80 g Wasser und Zentrifugieren gewaschen. Dann werden die Feststoffe in einem Vakuumofen bei 1 Torr und 50°C 4 Stunden getrocknet, um 8,6 g von Katalysator 2A zu ergeben. Die Elementaranalyse zeigte: Palladium = 0,99 Gew.-%, Stickstoff 0,18 Gew.-% und Niob = 68 Gew.-%.

Katalysator 2B: Pd/Nb₂O₅-Bromierung

[0036] 2 g Katalysator 2A (Pd/Nb₂O₅) werden mit 10 g der in Beispiel 1B hergestellten HBr-Grundlösung behandelt. Die Aufschlammung wird bei 23°C 30 Minuten gerührt und das Lösungsmittel durch Rotationsverdampfung entfernt. Die Feststoffe werden im Vakuum (0,5 Torr) bei 50°C 4 Stunden getrocknet. Die Elementaranalyse zeigt Palladium: 99 Gew.-%, Bromid: 0,33 Gew.-% und Stickstoff: 0,26 Gew.-%.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß): Pd/C-Katalysatorherstellung

Katalysator 3A: Pd/C-Herstellung

[0037] In einem 500 ml Rundbodenkolben wird Acticarbone 2LS Aktivkohle (16 g, Elf Atochem) in entionisiertem Wasser (50 g) und Methanol (150 ml) aufgeschlämmt. Dann wird der Kohlenstoffaufschlammung über einen Zeitraum von 20 Minuten Palladiumacetat (0,36 g) in Aceton (80 ml) zugegeben. Die resultierende Aufschlammung wird bei 50°C eine Stunde gerührt. Etwa die Hälfte des Lösungsmittels wird durch Rotationsverdampfung entfernt; dann werden die Aufschlammung filtriert und die Feststoffe gewaschen (dreimal mit 100 ml-Portionen entionisiertem Wasser), luftgetrocknet und in einem Vakuumofen bei 133 Pa (1 Torr) und 50°C 4 Stunden getrocknet. Die Elementaranalyse zeigt 0,93 Gew.-% Palladium.

Katalysator 3B: Pd/C-Bromierung

[0038] Ein 250 ml Rundbodenkolben wird mit 8 g Katalysator 3A (Pd/C) und 50 g entionisiertem Wasser beschickt. Wässriges HBr (30 g der Grundlösung aus Beispiel 1B) wird der Aufschlammung zugesetzt und bei 23°C eine Stunde lang gemischt. Die Feststoffe werden durch Filtration isoliert, mit 100 ml entionisiertem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und dann in einem Vakuumofen (1 Torr) bei 50°C 4 Stunden getrocknet.

Die Elementaranalyse zeigt Palladium: 0,93 Gew.-% und Bromid 0,51 Gew.-%.

Katalysator 3C: Pd/C-Doppelbromierung

[0039] Der mit Bromid behandelte Pd/C-Katalysator 3B (3 g) wird in 20 g Wasser aufgeschlämmt. Wässriges HBr (15 g der in Beispiel 1 hergestellten Grundlösung) wird der Aufschlämmung zugesetzt und bei 23°C eine Stunde gemischt. Die Feststoffe werden filtriert, mit 50 ml entionisiertem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und dann im Vakuum (1 Torr) bei 50°C 4 Stunden getrocknet. Die Elementaranalyse zeigt: Palladium: 0,78 Gew.-% und Bromid 1,2 Gew.-%.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß):

Herstellung eines Katalysators aus Pd/sulfoniertem Kohlenstoff

Katalysator 4A: Herstellung von Pd/sulfoniertem Kohlenstoff

[0040] Acticarbone 2LS Aktivkohle wird nach dem in Beispiel 1 und 2 von EP 0 978 316 A1 beschriebenen Verfahren vorbehandelt und sulfoniert. In einem 3-Hals-1-Liter-Kolben wird konzentrierte Salzsäure (90 g, 37 Gew.-% HCl) langsam zu entionisiertem Wasser (520 g) gegeben. Acticarbone 2LS Aktivkohle (26 g, Elf Atochem) wird dieser Lösung dann zugesetzt und die Aufschlämmung bei 80°C unter Mischen 2,5 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 23°C werden die Feststoffe filtriert, gewaschen (5 mal mit 100 ml-Portionen von entionisiertem Wasser) und dann bei 120°C 2 Stunden ofengetrocknet.

[0041] Die getrockneten Feststoffe werden in einen 3-Hals-250 ml-Rundbodenkolben umgefüllt. Dann wird über einen Zeitraum von 5 Minuten konzentrierte Schwefelsäure (80 ml) zugegeben. Die dicke Aufschlämmung wird 4 Stunden auf 140°C erwärmt, gekühlt und in einen 500 g entionisiertes Wasser enthaltenden Bechergläser umgefüllt. Die Feststoffe werden durch Filtration isoliert, gewaschen (8 mal mit 250 ml-Portionen entionisiertem Wasser) und luftgetrocknet.

[0042] Diese Feststoffe werden in einen 3-Hals-500 ml-Rundbodenkolben umgefüllt und in 140 g entionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Dann wird der Aufschlämmung Wasserstoffperoxid (24 g, 30 Gew.-% H₂O₂) zugesetzt und diese bei 70°C 2 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 23°C werden die Feststoffe filtriert, gewaschen (mit 150 ml entionisiertem Wasser) und dann bei 120°C 2 Stunden ofengetrocknet, um 22 g sulfonierten Kohlenstoff zu ergeben. Die Elementaranalyse zeigt 80 Gew.-% Kohlenstoff, 0,5 Gew.-% Schwefel, 0,39 Gew.-% Chlorid, 0,2 Gew.-% Silicium und 0,2 Gew.-% Stickstoff.

[0043] In einem 250 ml-Rundbodenkolben wird sulfonierter Kohlenstoff (6 g, wie oben) in entionisiertem Wasser (10 g) und Methanol (80 ml) aufgeschlämmt. Der Kohlenstoffaufschlämmung wird über einen Zeitraum von 5 Minuten Palladiumacetat (0,14 g) in Aceton (30 ml) zugesetzt. Die resultierende Aufschlämmung wird bei 23°C 30 Minuten gerührt und dann bei 50°C eine Stunde erwärmt. Etwa die Hälfte des Lösungsmittels wird durch Rotationsverdampfen entfernt. Dann werden die Aufschlämmung filtriert und die Feststoffe gewaschen (2 mal mit 50 ml-Portionen entionisiertem Wasser), luftgetrocknet und dann bei 110°C 2 Stunden getrocknet. Die Elementaranalyse zeigt 0,89 Gew.-% Palladium und 0,6 Gew.-% Schwefel.

Katalysator 4B: Bromierung von Pd/sulfoniertem Kohlenstoff

[0044] Palladium/sulfonierter Kohlenstoff (1,51 g) wie in Beispiel 4A hergestellt wird in 6 g der HBr-Grundlösung von Beispiel 1B aufgeschlämmt. Das Gemisch wird 30 Minuten gerührt, das Wasser wird durch Rotationsverdampfen entfernt und die Feststoffe werden bei 50°C 4 Stunden getrocknet. Die Elementaranalyse zeigt 1 Gew.-% Palladium, 0,64 Gew.-% Schwefel und 0,28 Gew.-% Bromid.

Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung eines Katalysators aus Pd/Natriumaluminosilicat

[0045] Katalysator 5A ist ein handelsüblicher Katalysator mit 2 Gew.-% Pd auf Natriumaluminosilicat und von Süd-Chemie erhältlich.

Katalysator 5B: Bromierung von Pd/Natriumaluminosilicat

[0046] Der Katalysator 5A (4 g) in dem von Süd-Chemie bezogenen Zustand wird mit 20 g der HBr-Grundlösung von Beispiel 1B 30 Minuten bei 23°C aufgeschlämmt. Das Wasser wird durch Rotationsverdampfen entfernt und die Feststoffe dann im Vakuum bei 50°C 4 Stunden getrocknet. Die Elementaranalyse zeigt 2,1 Gew.-% Palladium, 4,7 Gew.-% Natrium, 6,9 Gew.-% Aluminium und 0,29 Gew.-% Bromid.

Beispiel 6 – Epoxidationsreaktionen unter Verwendung von TS-1 und geträgerten Palladiumkatalysatoren 2A bis 5B

[0047] TS-1 kann nach jedem in der Literatur bekannten Verfahren hergestellt werden (siehe z.B. US-A-4,410,501, DiRenzo et al., "Microporous Materials" (1997), Band 10, 283, oder Edler et al., "J. Chem. Soc. Chem. Comm." (1995), 155. Der TS-1 wird vor der Verwendung 4 Stunden bei 550° calciniert.

[0048] Ein 300 cc Reaktor aus rostfreiem Stahl wird mit dem geträgerten Palladiumkatalysator (0,2 g), TS-1 (0,5 g, Titanmenge = 1,6 Gew.-%), entionisiertem Wasser (ca. 120 g) und 13 g eines Caesiumphosphatpuffers beschickt. Der Reaktor wird dann mit einer Beschickung, die aus 4% Wasserstoff, 4% Sauerstoff, 5% Propylen, 0,5% Methan und ansonsten Stickstoff besteht, bis auf 200 psig beladen. Der Druck im Reaktor wird über einen Gegendruckregler auf 200 psig gehalten, wobei die Beschickungsgase den Reaktor kontinuierlich mit 1480 cc/min (gemessen bei 23°C und 1 atm Druck) passieren. Um während des Durchlaufs im Reaktor einen konstanten Lösungsmittelspiegel aufrechtzuerhalten, werden die Sauerstoff-, Stickstoff- und Propylenbeschickungen durch ein 2 l-Gefäß aus rostfreiem Stahl (Sättiger) geleitet, das vor dem Reaktor liegt und 1,5 l Wasser enthält. Der Reaktor wird bei 1600 U/min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 60°C erwärmt (mit Ausnahme der Durchläufe 3K und 3L, die bei 45°C laufen), und das ausströmende Gas jede Stunde online durch GC analysiert. Die Flüssigkeit wird am Ende der 18-Stunden-Durchlaufs offline durch GC analysiert.

[0049] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst, wo Durchläufe mit den unbehandelten Katalysatoren 2A, 3A, 4A und 5A mit denen mit den Katalysatoren 2B, 3B, 3C, 4B und 5B, die alle mit Bromid vorbehandelt wurden, verglichen werden. Die Epoxidationsergebnisse zeigen, dass die Verwendung geträgerter Palladiumkatalysatoren, die mit Bromid vorbehandelt wurden, im Vergleich zu unbehandelten Katalysatoren alle eine höhere Aktivität bei der Olefinepoxidation entwickeln. Gleichzeitig ist die PO/POE-Selektivität kaum verändert. "POE" bedeutet PO-Äquivalente, die Propylenoxid (PO), Propylenglycol (PG), Dipropylenglycol (DPG) und Acetol einschließen.

Tabelle 1

Epoxidationsergebnisse für TS-1 + bromidbehandelten und unbehandelten Pd-Träger

Durchlauf Nr.	Katalysator	mit Bromid behandelt	Produktivität ¹⁾	PO/POE- Selektivität ²⁾
6A*	2A	nein	0,13	91
6B	2B	ja	0,19	90
6C*	3A	nein	0,17	76
6D	3B	ja	0,23	88
6E	3C	ja	0,30	84
6F*	4A	nein	0,095	95
6G	4B	ja	0,17	93
6H*	5A	nein	0,084	93
6I	5B	ja	0,10	94

¹⁾ Produktivität = g erzeugtes POE/g Katalysator pro Stunde

²⁾ PO/POE-Selektivität = Mol PO/(Mol PO + Mol Propylenglycole) × 100

* Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

1. Verfahren zum Produzieren eines Epoxids umfassend die Reaktion von einem Olefin, Wasserstoff und Sauerstoff in einem Lösungsmittel in der Anwesenheit einer Katalysatormischung umfassend einen Titanzeolith und einen getragenen Palladiumkatalysator umfassend Palladium und einen Träger, wobei der getragene Palladiumkatalysator mit einem bromidhaltigen Agens vorbehandelt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Titanzeolith Titansilicalit ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Titanzeolith TS-1 ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der getragene Katalysator 0,01 bis 10 Gewichtsprozent Palladium enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Träger Kohlenstoff, Titania, Zirconia, Niobiumoxide, Silica, Alumina, Silica-Alumina, Tantaloxide, Molybdenoxide, Wolframoxide, Titania-Silica, Zirconia-Silica, Niobia-Silica und deren Mischungen ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel ein oxygeniertes Lösungsmittel ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das oxygenierte Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Ethern, Estern, Ketonen, Wasser und deren Mischungen ausgewählt ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Olefin ein C₂-C₆-Olefin ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Olefin Propylen ist.
10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel einen Puffer enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das bromidhaltige Agens aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoffbromid, Ammoniumbromid, Alkylammoniumbromiden, Alkalimetallbromiden und Erdalkalimetallbromiden ausgewählt ist.
12. Verfahren umfassend die Reaktion von Propylen, Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser in der Anwesenheit einer Katalysatormischung umfassend ein Titansilicalit und einen getragenen Palladiumkatalysator umfassend Palladium und einen Träger, wobei der getragene Palladiumkatalysator mit einem bromidhaltigen Agens, aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoffbromid, Ammoniumbromid, Alkylammoniumbromiden, Alkalimetallbromiden und Erdalkalimetallbromiden ausgewählt, vorbehandelt ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Titansilicalit TS-1 ist.
14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der Träger Kohlenstoff, Titania, Zirconia, Niobiumoxide, Silica, Alumina, Silica-Alumina, Tantaloxide, Molybdenoxide, Wolframoxide, Titania-Silica, Zirconia-Silica, Niobia-Silica und deren Mischungen ist.
15. Verfahren nach Anspruch 12, wobei Wasser einen Puffer enthält umfassend ein Anion und ein Kation, wobei das Anion aus der Gruppe bestehend aus Phosphat, Carbonat, Acetat, Citrat, Borat, Phthalat, Silicat und Aluminosilicat ausgewählt ist und das Kation aus der Gruppe bestehend aus Ammonium, Alkylammonium, Alkalimetallen und Erdalkalimetallen ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen