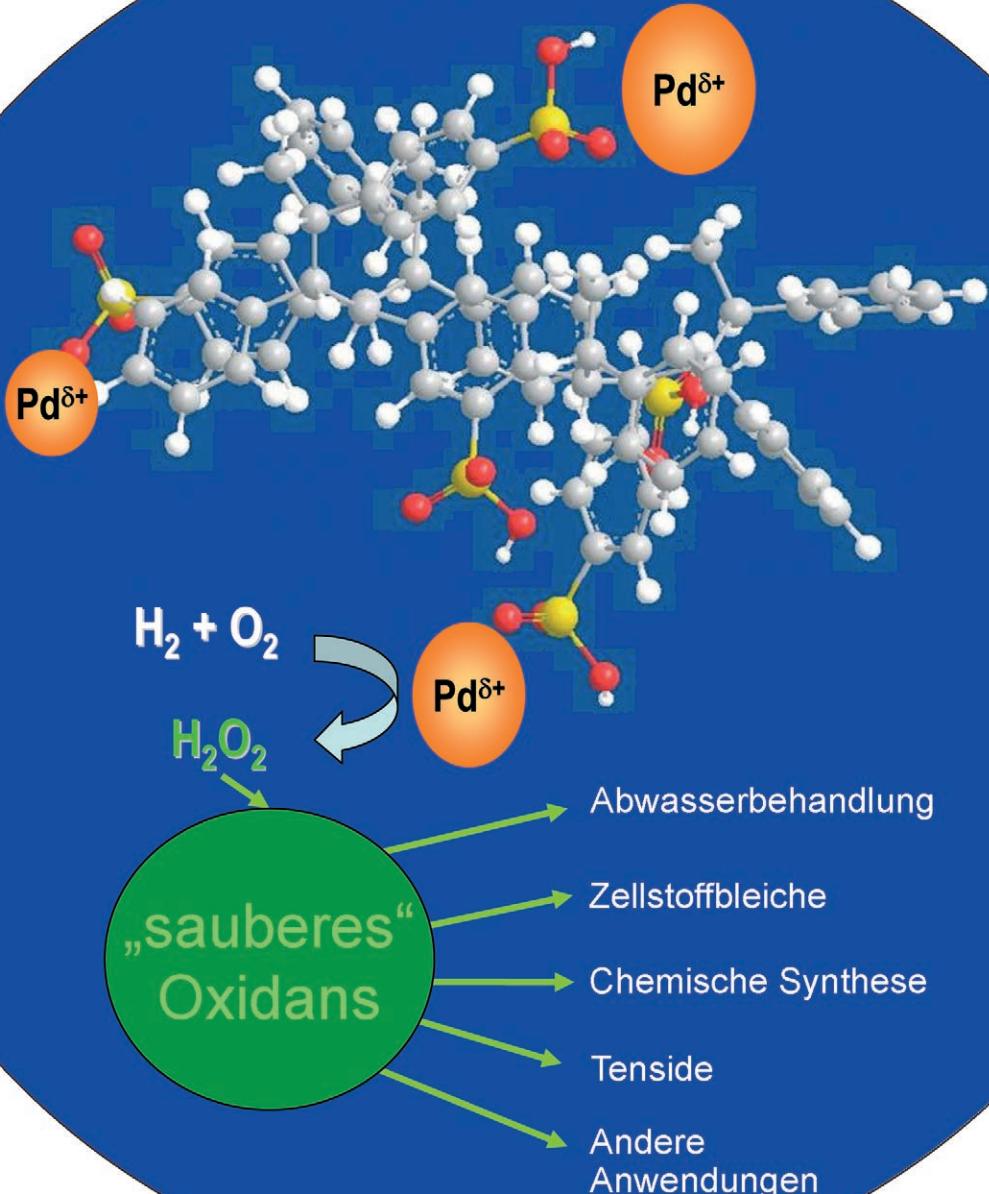


Wasserstoffperoxid-Synthese: Perspektiven jenseits des Anthrachinon-Verfahrens

Jose M. Campos-Martin, Gema Blanco-Brieva und Jose L. G. Fierro*

Stichwörter:

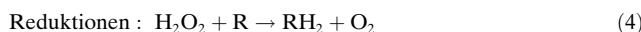
Direktsynthese ·
Flüssigphasenreaktionen ·
Nachhaltige Chemie ·
Oxidationen ·
Wasserstoffperoxid



Wasserstoffperoxid (H_2O_2) wird in vielen Industriezweigen eingesetzt, vor allem in der chemischen Industrie und im Umweltschutz. Das einzige Abbauprodukt bei seiner Verwendung als Oxidationsmittel ist Wasser, weshalb es eine große Rolle bei umweltfreundlichen Verfahren in der chemischen Industrie spielt. Die großtechnische Synthese von Wasserstoffperoxid erfolgt im Anthrachinon (AO)-Prozess, der selbst aber kaum als ein „grünes“ Verfahren angesehen werden kann. Er umfasst die schrittweise Hydrierung und Oxidation eines in einem Gemisch organischer Lösungsmittel gelösten Alkyl-anthrachinons mit anschließender Abtrennung des Wasserstoffperoxids durch Flüssig-flüssig-Extraktion. Der AO-Prozess ist ein mehrstufiges Verfahren mit beträchtlichem Energieverbrauch und Abfallaufkommen, was sich auf seine Umweltverträglichkeit und die Produktionskosten negativ auswirkt. Transport, Lagerung und Handhabung von H_2O_2 als Industriechemikalie sind mit Sicherheitsproblemen und erheblichen Kosten verbunden. Aus diesen Gründen werden neue, umweltfreundlichere Methoden zur Herstellung von Wasserstoffperoxid erforscht. Dieser Aufsatz beschäftigt sich insbesondere mit der direkten Synthese von Wasserstoffperoxid aus O_2 und H_2 mithilfe von Katalysatoren sowie den bei der Bildung und Zersetzung von Wasserstoffperoxid wirksamen Faktoren.

1. Chemie des Wasserstoffperoxids

1818 identifizierte Thenard das Reaktionsprodukt einer Mischung aus Bariumperoxid und Salpetersäure als Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Diese Verbindung ist ein vielseitiges, über den gesamten pH-Bereich wirksames Oxidationsmittel mit hohem Oxidationspotential ($E_o = 1.763$ V bei pH 0, $E_o = 0.878$ V bei pH 14), wobei Wasser als einziges Coprodukt entsteht. Die Gleichungen (1)–(5) fassen Reaktionen zusammen, an denen Wasserstoffperoxid je nach Substrat beteiligt sein kann: Zersetzung, Oxidationen, Additionen, Reduktionen und Substitutionen.



Bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid [Gl. (1)] werden gasförmiger Sauerstoff sowie Wärme ($100.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) freigesetzt, sodass diese Reaktion gesteuert werden muss. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur, der Peroxid-Konzentration sowie von vorhandenen Verunreinigungen und Stabilisatoren ab. Peroxid zersetzt sich in Gegenwart vieler Substanzen, z. B. der meisten Übergangsmetalle und ihrer Verbindungen sowie bestimmter organischer

Aus dem Inhalt

1. Chemie des Wasserstoffperoxids	7117
2. Bedarf in einem expandierenden Markt	7118
3. Großtechnische Herstellung	7120
4. Neue Ansätze	7124
5. Weitere Methoden	7133
6. Zusammenfassung und Ausblick	7134

Verbindungen, die die Zersetzung katalysieren. Auch das Enzym Katalase, dessen Hauptfunktionen im Organismus die Zerstörung toxischer Stoffwechselprodukte und der Abbau von oxidativem Stress sind, kann H_2O_2 katalytisch zersetzen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit einer H_2O_2 -Lösung lässt sich durch Abfangen von Verunreinigungen und Zusatz von Stabilisatoren minimieren. Als Che-

latbildner für katalytisch wirksame Verunreinigungen wird häufig Natriumpyrophosphat verwendet. Eine andere Möglichkeit ist der Zusatz von Natriumstannat, das ein Schutzkolloid bildet.

Wasserstoffperoxid ist ein starkes Oxidationsmittel [Gl. (2)], das viele anorganische und organische Substrate in Flüssigphasenreaktionen unter sehr milden Reaktionsbedingungen oxidieren kann. In der flüssigen Phase addiert Wasserstoffperoxid an Metallperoxide (M_2O_2 , M = Alkalimetall; oder $M'\text{O}_2$, M' = Erdalkalimetall), Salze von Sauerstoffsäuren, Zirconylacetat, Percarbonate, Harnstoff (Bildung von Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukt, UHP) und Stickstoffverbindungen unter Bildung kristalliner Peroxyhydrate [Gl. (3)]. Gegenüber stärker oxidierenden Verbindungen wie KMnO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, NaClO und Cl_2 wirkt Wasserstoffperoxid als ein starkes Reduktionsmittel [Gl. (4)]. KMnO_4 und $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ werden als Standard für die volumetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxid genutzt. In Substitutionsreaktionen von Wasserstoffperoxid mit organischen Verbindungen [Gl. (5)] entstehen Peroxoverbindungen, die in der organischen Synthese und einer Reihe spezieller Anwendungen weit verbreitet sind.

[*] Dr. J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, Prof. Dr. J. L. G. Fierro
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC
Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid (Spanien)
Fax: (+34) 91-585-4800
E-Mail: jl.fierro@icp.csic.es
Homepage: <http://www.icp.csic.es/eac/index.htm>

2. Bedarf in einem expandierenden Markt

Die Synthese von Wasserstoffperoxid erfolgt fast ausschließlich im Anthrachinon-Prozess (AO-Prozess), der Wasserstoff und Luftsauerstoff sowie ein Anthrachinonderivat (normalerweise 2-Ethylanthrachinon) als „Reaktionsträger“ im Reaktionskreislauf verwendet.^[1,2] Das roh erzeugte Wasserstoffperoxid wird nach der Synthese gereinigt und konzentriert und gewöhnlich mit Stabilisatorzusätzen als wässrige Lösung in Konzentrationen von 35, 50 oder 70 Gew.-% vertrieben. Bei bestimmten Anwendungen, etwa in Waschmitteln, werden festes Natriumperborat oder Natriumpercarbonat als stabile Vorstufen für Wasserstoffperoxidlösungen eingesetzt. Durch sein geringes Molekulargewicht ist Wasserstoffperoxid ein effizienteres Oxidationsmittel als z.B. Salpetersäure oder Natriumhypochlorit (Tabelle 1). Bei

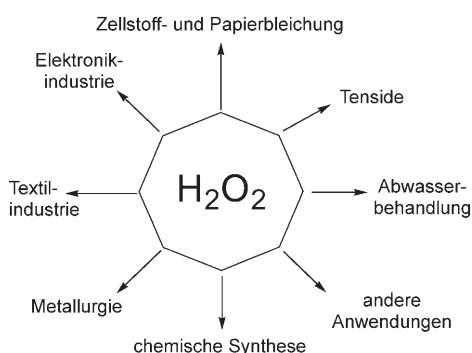


Abbildung 1. Hauptanwendungen von Wasserstoffperoxid.

Tabelle 1: Gebräuchliche industriell verwendete Oxidationsmittel.

Oxidationsmittel	aktiver Sauerstoff (Gew.-%)	Nebenprodukt
H_2O_2	47.1	H_2O
tBuOOH	17.8	tBuOH
HNO_3	25.0	NO_x , N_2O , N_2
N_2O	36.4	N_2
NaClO	21.6	NaCl
NaClO_2	35.6	NaCl
NaBrO	13.4	NaBr
„ KHSO_5 “ ^[a]	10.5	KHSO_4
NaIO_4	29.9 ^[b]	NaI
PhIO	7.3	PhI

[a] Stabilisiert und vermarktet als „Tripelsalz“ $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (Oxone). [b] Unter der Annahme, dass alle vier Sauerstoffatome übertragen werden.

korrekter Handhabung sind H_2O_2 -Lösungen sicher und chemisch stabil. Ein wichtiger Vorteil des Wasserstoffperoxids ist, dass es in Wasser und vielen organischen Lösungsmitteln oder reinen Substraten löslich ist. H_2O_2 ist umweltfreundlich, da bei seiner Zersetzung nur Wasser und Sauerstoff entstehen. Es ist eines der saubersten und gleichzeitig eines der am vielseitigsten einsetzbaren chemischen Oxidationsmittel (Abbildung 1), dessen einziges Abbauprodukt Wasser ist. Diese Eigenschaften prädestinieren Wasserstoffperoxid als umweltschonendes Oxidationsmittel für viele großtechnische Verfahren, z.B. in der Zellstoff- und Papierbleichung, Tex-

tilbehandlung, Abwasserbehandlung, für chemische Oxidationen sowie in Waschmitteln.

Der Einsatz als Bleichchemikalie für Zellstoff und Papier ist eines der wichtigsten Anwendungsgebiete.^[3–6] Solche Verfahren ersetzen Bleichverfahren auf der Basis von Chlor und tragen so zur Halogenentlastung von Abwassern bei. Die Verwendung als Zellstoffbleiche beruht darauf, dass das Wasserstoffperoxid-Anion (HO_2^-) unter alkalischen Bedingungen verschiedene in den Ligninstrukturen vorhandene Chromophore beseitigt. Auf eine ähnliche Art wie es für das Bleichen von Teeblecken beschrieben wurde, neigen insbesondere Carbonylstrukturen zur Reaktion mit nucleophilem HO_2^- . Außer zum Bleichen der farbigen Ligninrückstände in Zell- und Holzstoff wird Wasserstoffperoxid auch zum Bleichen von Altpapierstoff verwendet. Dabei wird die Druckfarbe oft durch die Kombination von H_2O_2 mit reduktiven Bleichschritten unter Verwendung von Natriumdithionit entfernt.

Wasserstoffperoxid ist auch ein häufig eingesetztes Bleichmittel in der Textilindustrie. Gegenüber den ebenfalls verbreiteten Reagentien Natriumhypochlorit und Natrium-hydrosulfat bietet es den Vorteil, nicht korrosiv zu wirken, kontinuierliche Verfahren zu ermöglichen und keine schwerwiegenden Toxizitäts- oder Abwasserprobleme zu verursachen.

Zunehmend werden Hypochlorit-Bleichmittel durch farbchekte Wäschebleichmittel auf Wasserstoffperoxid-Basis verdrängt. Letztere enthalten Natriumpercarbonat oder Natriumperborat als stabile Vorstufen, die bei Lösung in Wasser



Jose M. Campos-Martin, geboren 1968 in Valencia, studierte Chemische Verfahrenstechnik an der Universität Valencia (B.S. 1991) und promovierte am Institut für Katalyse und Petrochemie in Madrid bei Prof. J. L. G. Fierro und Dr. A. Guerrero-Ruiz über die Konvertierung von Synthesegas zu höheren Alkoholen und Kohlenwasserstoffen über kupfermodifizierten Katalysatoren. Es folgten mehrere Forschungsaufenthalte und Stipendiate, u.a. bei Repsol-YPF. Seine derzeitigen Forschungsinteressen gelten der Entwicklung und Optimierung katalytischer Prozesse, speziell im Bereich der Petrochemie.



Gema Blanco-Brieva, geboren 1974 in Madrid, studierte Chemie an der Autonomen Universität Madrid (B.S. 1997) und forschte anschließend im Rahmen eines gemeinsam geführten Projekts des Instituts für Katalyse und Petrochemie in Madrid und der Firma Repsol-YPF (M.S. 2002). Zurzeit arbeitet sie am Institut für Katalyse und Petrochemie an ihrer Promotion über die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid.

Wasserstoffperoxid freisetzen. Natriumperborat wird in Waschmittelformulierungen immer häufiger durch Natriumpercarbonat ersetzt, dessen Lösungstemperatur in Wasser niedriger ist. Wasch- oder Bleichmittelzusammensetzungen mit Natriumpercarbonaten oder -perboraten haben hervorragende Fleckentfernungseigenschaften, sie frischen Farben auf und führen – anders als Hypochlorit-Bleichmittel – nicht zur Vergilbung oder Nachdunkelung der Fasern. Natriumpercarbonat/Natriumperborat ist auch ein wirkungsvolles Desinfektionsmittel gegen Bakterien und Viren.

In der Abwasserklärung wird Wasserstoffperoxid zur Beseitigung des in der Kanalisation gebildeten Schwefelwasserstoffs (H_2S) eingesetzt. Die wichtigste Umweltanwendung von Wasserstoffperoxid ist die Behandlung von Industrieabfällen und -abwässern. Cyanide, Thiocyanate, Nitrite, Chloride, Hypochlorite und organisches Material lassen sich durch H_2O_2 -Behandlung äußerst wirksam beseitigen.^[7] In nassoxidativen Verfahren („Advanced Oxidation Processes“) dient Wasserstoffperoxid als Quelle für Hydroxylradikale,^[8] dem nach Fluor zweitstärksten zur Verfügung stehenden Oxidationsmittel. Nach ihrer Absorption in einer wässrigen Waschflüssigkeit können Oxide des Stickstoffs und Schwefels, Mercaptane sowie verschiedene andere toxische und geruchsintensive Bestandteile von Abgasen durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid entfernt werden. Beispiele hierfür sind die Entfernung von NO_x in Beizprozessen, die Desodorierung gasförmiger Abprodukte von Tierkadavern sowie die Oxidation von Schwefeldioxid. Als wirksame Sauerstoffquelle wird Wasserstoffperoxid zur biologischen Behandlung sowie zur Behandlung von Blähgeschlämmen und zur Verhinderung von Denitrifikation in Absetzbecken eingesetzt. Eine neuere Entwicklung ist die biologische In-situ-Sanierung kontaminierten Boden. Dabei wird z.B. eine Kombination aus Mikroorganismen und Nährstoffen gemeinsam mit dem als Sauerstoffquelle dienenden Wasserstoffperoxid in den Boden injiziert.

Die Anwendungen von Wasserstoffperoxid in der chemischen Industrie sind vielfältig. Es wird entweder direkt oder über die Bildung einer Peroxocarbonsäure in der Synthese vieler organischer und anorganischer Verbindungen eingesetzt, z.B. von Hydrazinen, Dicyan, Chlorcyan, Brom, Iodsäure, hochreinem Eisensulfat, Perboraten und Percarbonaten. Zu den typischen Anwendungen von Wasserstoffperoxid in der organischen Synthese gehören Oxidatio-



Jose L. G. Fierro studierte an der Universität Oviedo und promovierte 1976 an der Universität Complutense in Madrid. 1978 nahm er eine Tätigkeit am Institut für Katalyse und Petrochemie in Madrid auf und wurde dort 1985 zum Research Scientist und 1988 zum Professor befördert. Bei mehreren Postdoc-Aufenthalten beschäftigte er sich mit NMR-Studien mikro- und mesoporöser Systeme, dem Sauerstoffisotopenaustausch auf Metallocid-Halbleitern und dem rationalen Design heterogener Katalysatoren für die Erdölraffination. Seine derzeitigen Forschungen gelten der heterogenen Katalyse, Methoden der Verfahrenstechnik, der Umweltkatalyse und der Materialchemie.

nen,^[9–26] Epoxidierungen, Hydroxylierungen,^[27–29] Oxyhalogenierungen (Flammschutzmittel)^[30] und die Verwendung als Initiator von Emulsionspolymerisationen (Benzylperoxid, Laurylperoxid).^[31]

Einige metallurgische Verfahren basieren auf der Verwendung von Wasserstoffperoxid.^[32] Beispiele sind die Gewinnung und Reinigung von Uran, die Goldgewinnung, die Förderung und Trennung von Chrom, Kupfer, Cobalt, Wolfram, Molybdän und anderen Metallen sowie die Metallveredelung (Ätzen, Edelstahlbeizen, Oberflächenveredelung von Nichteisenmetallen). Ein Anwendungsgebiet für hochreines Wasserstoffperoxid ist die Reinigung von Germanium- und Silicium-Halbleiterwafern und die Fertigung von gedruckten Leiterplatten in der Elektronikindustrie. Für die besonderen Anforderungen der Elektronik- und Halbleiterindustrie steht Wasserstoffperoxid in hohen Reinheitsgraden zur Verfügung, mit summierten kationischen Verunreinigungen von < 10 ppb (parts per billion), < 1 ppb, < 0.1 ppb und < 0.01 ppb. Mithilfe von Wasserstoffperoxid lassen sich Schwefelwasserstoff, schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe, Stickstoffoxide und Schwefeldioxid aus Abgasen entfernen, die bei chemischen und pharmazeutischen Synthesen, der Herstellung von Graphit, Titandioxid und Schwefelsäure und der Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe entstehen.

Die Weltjahresproduktion an Wasserstoffperoxid beträgt etwa 2.2 Millionen Tonnen,^[6] wobei 50 % der Produktion in die Zellstoff- und Papierbleiche und 10 % in die Textilbleiche gehen. Allerdings unterscheiden sich die Zahlen regional. In Europa sind die chemische Synthese, hauptsächlich die Waschmittelproduktion, mit einem Anteil von 43 % sowie die Zellstoff- und Papierbleiche mit 41 % (Abbildung 2) wich-

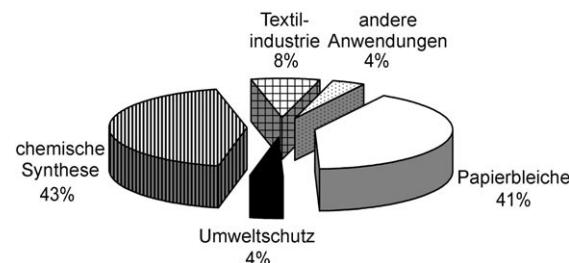


Abbildung 2. Verbrauchssegmente für Wasserstoffperoxid im europäischen Markt.

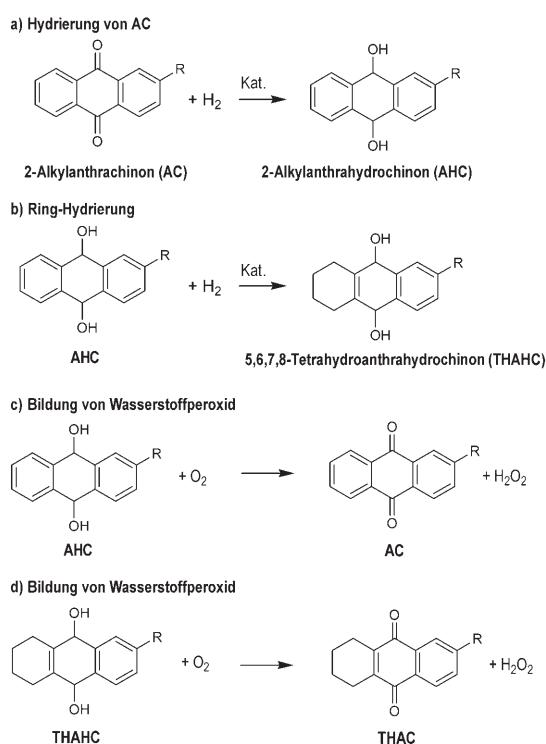
tigste Abnehmer. Für letztgenannten Bereich wird in den nächsten Jahren eine leichten Zunahme der Nachfrage erwartet. Die kommerzielle Einführung des integrierten HPPO-Verfahrens („Hydrogen Peroxide–Propylene Oxide“), bei dem das für die Epoxidierung von Propylen notwendige Wasserstoffperoxid am Produktionsstandort erzeugt wird, sollte für einen starken Anstieg des Anteils der chemischen Synthese sorgen. BASF und Dow Chemical haben für 2008 die Produktionsaufnahme einer HPPO-Anlage mit einer Jahreskapazität von etwa 2×10^5 Tonnen angekündigt.^[33] Die meisten Segmente des japanischen Wasserstoffperoxid-Marktes sind ausgereift, und wie in Europa stammt die Hauptnachfrage hier von der Zellstoff- und Papierproduktion und der chemischen Synthese. Durch die

Einführung des Verfahrens zur Herstellung von Caprolactam nach Sumitomo wird aber auch hier die Nachfrage aus der chemischen Synthese steigen. In den USA sind die Verhältnisse etwas anders. Etwa 59 % der Nachfrage nach Wasserstoffperoxid stammen dort aus der Zellstoff- und Papierbleiche, während die organische und anorganische Synthese zusammen nur auf einen Anteil von etwa 13 % kommen und Ätzanwendungen in der Elektronik etwa 5 % ausmachen.

3. Großtechnische Herstellung

3.1. Anthrachinon-Autoxidation

Der industrielle Anthrachinon-Autoxidationsprozess (1 Tonne H_2O_2 pro Tag) wurde in den 1940er Jahren zuerst in Deutschland von der IG Farbenindustrie eingeführt. Alle in den nächsten fünf Jahrzehnten weltweit in Betrieb genommenen Anthrachinon-Anlagen folgten dem gleichen Verfahrenskonzept. Allerdings gab es dabei wichtige Verbesserungen aller vier Hauptschritte des Verfahrens, d. h. der Hydrierung, Oxidation, Extraktion des Wasserstoffperoxids und Behandlung der Arbeitslösung. Abbildung 3 zeigt die Verfahrensschritte in einem vereinfachten Flussdiagramm. Die Hauptreaktionen des auf Riedl und Pfleiderer zurückgehenden Anthrachinon-Prozesses,^[34] auf dem der weitaus größte Teil der Wasserstoffperoxid-Produktion beruht, sind in Schema 1 dargestellt. Das 2-Alkylanthrachinon (AC; gewöhnlich 2-Ethylanthrachinon), das in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst ist, wird katalytisch zum entsprechenden Anthrachinol oder Hydroanthrachinon (AHC) hydriert (Schema 1a). Die als Nebenre-



Schema 1. Anthrachinon-Autoxidationsreaktionen.

aktion auftretende Hydrierung des unsubstituierten aromatischen AC-Rings ergibt 5,6,7,8-Tetrahydroanthrachinon (Schema 1b). Die AHC-haltige Lösung wird vom Hydrierungskatalysator abgetrennt und mit Luft unter Rückgewinnung des ursprünglichen Anthrachinons und Bildung äquimolarer Mengen Wasserstoffperoxid oxidiert (Schema 1c,d).^[1,2] In einer Gegenstromkolonne wird das Wasserstoffperoxid mit entmineralisiertem Wasser aus der organischen Arbeitslösung extrahiert, wobei normalerweise eine Lösung mit 30 Gew.-% H_2O_2 entsteht. Zur Entfernung von Verunreinigungen wird das wässrige H_2O_2 anschließend destilliert und die Konzentration bis auf 70 % erhöht. Das Lösungsmittel-Anthrachinon-Gemisch wird in den Prozess zurückgeführt. Die Gleichungen a-d in Schema 1 geben die an diesem Prozess beteiligten Reaktionen nur stark vereinfacht wieder. Bedingt durch eine Reihe von Nebenreaktionen kommt es zu einem Nettoverbrauch an Anthrachinon.

Ein Vorteil des AO-Verfahrens ist die sehr hohe Wasserstoffperoxid-Ausbeute pro Zyklus. Seine größten Nachteile sind die Nebenreaktionen, die eine Regeneration von Lösung und Hydrierungskatalysator erforderlich machen, sowie die zur Entfernung organischer Verunreinigungen aus dem Wasserstoffperoxidprodukt notwendigen Trennungsschritte. Ungeachtet der sehr hohen Wasserstoffperoxid-Ausbeute pro Zyklus gibt es in der Literatur Verbesserungsvorschläge für jeden einzelnen Verfahrensschritt.

3.1.1. Hydrierung

Die AC-haltige Arbeitslösung wird über einem Katalysator bei Temperaturen von 40 bis 50 °C mit einem Wasserstoffpartialdruck von bis zu 4 bar hydriert. Zur Verminderung

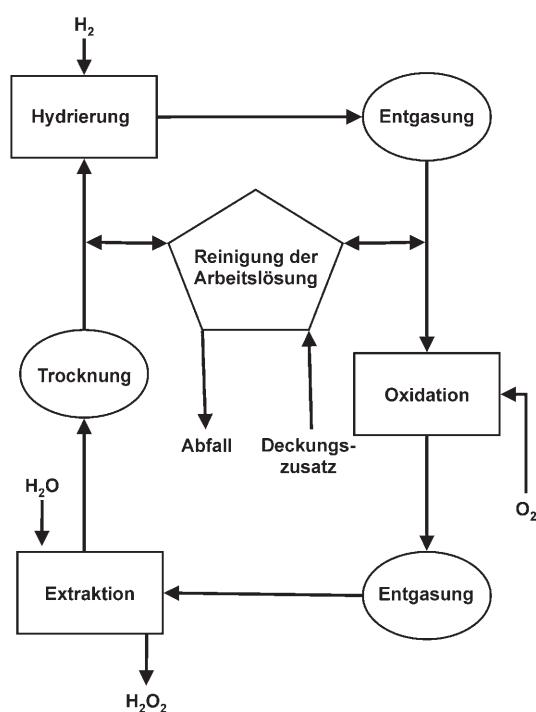


Abbildung 3. Blockschema des Anthrachinon-Verfahrens zur Synthese von Wasserstoffperoxid.

sekundärer Hydrierungsreaktionen wird der Hydrierungsgrad (der Umsatz von AC zu AHC) sorgfältig überwacht und unter 60% gehalten. Für den Hydrierungsschritt werden Nickel und trägerfixierte Pd-Katalysatoren verwendet.^[35,36]

Zur Reduktion von AC wurden ursprünglich Raney-Nickel-Katalysatoren eingesetzt, die als zwei schwerwiegende Nachteile zu Überhydrierung und rascher Desaktivierung führten. Eine zweite Generation von Katalysatoren – nun auf Palladiumbasis – ergab zwar bessere Selektivitäten, konnte aber ebenfalls die Bildung von hydrierten Nebenprodukten nicht gänzlich vermeiden (zusätzlicher Wasserstoff- und Anthrachinonverbrauch). Wünschenswert war daher ein hochselektiver Katalysator, der ausschließlich die Carbonylgruppe hydriert und den aromatischen Ring unangetastet lässt. Diese Funktion erfüllt eine neuere Katalysatorgeneration auf der Basis von chemisch reduzierten nanoskaligen amorphen Ni-B-^[37,38] und Ni-Cr-B-Legierungen.^[39]

Die amorphen Ni-B-Legierungen haben sich bei der AC-Hydrierung als sehr leistungsfähig erwiesen.^[37] Man kann ihre Hydrierungsaktivität durch die Beimengung von La bis zu einem La/Ni-Atomverhältnis von 0.034 steigern. Der effizientere Hydrierungsschritt führt zur Verbesserung des Gesamtprozesses. Die überlegene Leistung dieser Ni-B-Katalysatoren wird vor allem mit ihrer amorphen Struktur, die als vorteilhaft für Hydrierungsreaktionen gilt,^[40,41] in Verbindung gebracht. Die Steigerung der Aktivität wird mit einer verbesserten Dispersion von Ni in Gegenwart von La begründet, wodurch für die Hydrierung mehr aktive Zentren zur Verfügung stehen.

Chrombeimengungen erhöhen die Stabilität von Ni-B-Katalysatoren, wie der relativ konstante Verlauf der AC- und THAHC-Konzentrationen in Abbildung 4 zeigt. Ein stabiles

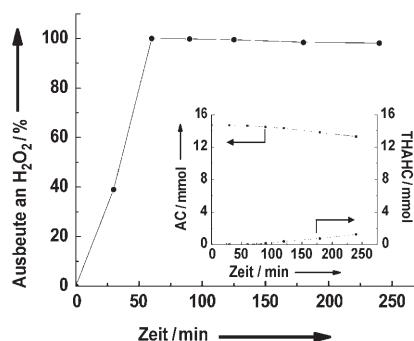
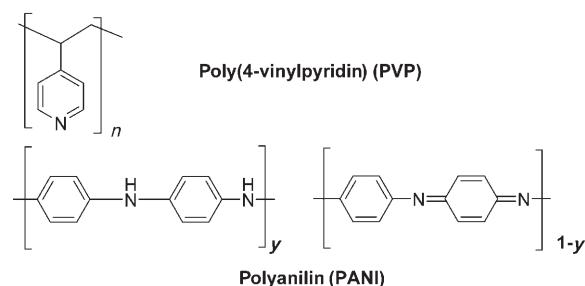


Abbildung 4. Ausbeute an H_2O_2 sowie die nach der Oxidation in der Arbeitslösung vorliegenden Mengen an AC und THAHC als Funktion der Zeit.^[43]

Reaktionssystem verhindert die Bildung von Nebenprodukten und führt zu sehr guten Ausbeuten an H_2O_2 .^[36] Die H_2O_2 -Ausbeute steigt anfangs über eine Reaktionszeit von 60 min hinweg sehr schnell bis auf 100% an und fällt danach sehr langsam ab. Die Cr^{III} -Spezies fungiert als Lewis-Säure und kann die Carbonylgruppe durch Aufnahme des einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffs aktivieren.^[41] Diese Aktivierung begünstigt den nucleophilen Angriff des dissoziativ auf dem Nickel adsorbierten Wasserstoffs am Kohlenstoff,

woraus eine größere Hydrierungsaktivität der Carbonylgruppe und damit eine höhere Selektivität bei der Hydrierung von AC zu AHC folgt.

Im Hydrierungsschritt des Anthrachinon-Prozesses werden meist Palladiumkatalysatoren auf Al_2O_3 -, SiO_2 - und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Trägern eingesetzt.^[36] Die Selektivität trägerfixierter Pd-Katalysatoren kann durch Zugabe von Promotoren oder die Wahl eines geeigneten Trägermaterials verbessert werden. Eine neue Generation von Hydrierungskatalysatoren, sowohl für Suspensions- als auch für Festbettverfahren, sind Palladiumkatalysatoren mit funktionalisierten Harzen als Trägermaterial.^[42,43] In der Patentliteratur^[44] wird auch ein Pd^{2+} -Polyethylenimin-System beschrieben. Für die AC-Hydrierung geeignet sind die Trägermaterialien Poly(4-vinylpyridin) (PVP) und Polyanilin (PANI) (Schema 2) mit



Schema 2. Polymerträger für Hydrierungskatalysatoren.

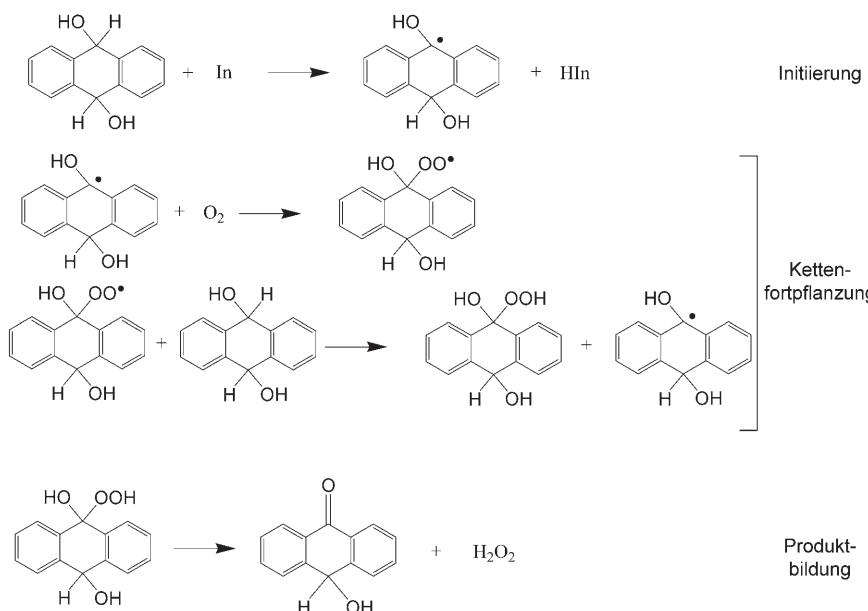
einem Pd-Anteil von 1 bis 10%.^[45,46] Die höchsten Aktivitäten bei gleichzeitig geringster Neigung zum AHC-Abbau zeigen sehr kleine Pd^0 -Partikel, die durch Reduktion von auf den Polymerkörnern abgeschiedenem Palladiumhydroxid (oder -oxid) entstehen.

Eine weitere wesentliche Verbesserung des Hydrierungsschrittes basiert auf dem von Solvay entwickelten Konzept des Schaumregimes.^[47] Die Hydrierung erfolgt bei moderaten Temperaturen (50–70°C), wobei die Oberflächengeschwindigkeit des Hydriergases zwischen 3 und 10 cm s^{-1} beträgt und die der Flüssigkeit zwischen 0.5 und 1.0 cm s^{-1} , wobei das Verhältnis Flüssigkeit/Gas unter 0.15 liegt. Trotz der hier erreichten hohen Geschwindigkeiten der Hydrierung wird eine Degradation der Arbeitslösung durch Überhydrierung vermieden. Die Hydrierungsreaktion lässt sich auch durch den Einsatz von Mikrowellenstrahlung verbessern. Ein Beispiel ist das bei Kemira entwickelte Verfahren,^[48] das 5% Pd/C als Katalysator und eine AC/THAHC-haltige Arbeitslösung in einem Gemisch aus 70% aromatischem Kohlenwasserstoff sowie Trioctylphosphat und Tetrabutylharnstoff verwendet.

3.1.2. Oxidation

Das Hydrochinon wird durch ein Oxidationsmittel – gewöhnlich Luft – oxidiert, wobei Wasserstoffperoxid entsteht und AC regeneriert wird. Die Oxidation mit Luftsauerstoff wird nichtkatalytisch bei 30–60°C nahe am Atmosphärendruck durchgeführt, indem der Sauerstoff durch die Lösung geleitet wird. Diese Reaktion verläuft über einen gut belegten

Radikalkettenmechanismus (Schema 3).^[49] Zuerst wird ein tertiäres Wasserstoffatom des AHC durch einen Initiator, z. B. eine Verunreinigung des Wasserstoffperoxids, abstrahiert. Das erzeugte Radikal reagiert mit dem Sauerstoff unter



Schema 3. H_2O_2 -Synthese im AO-Verfahren: Oxidation von Anthrahydrochinon.

Bildung eines Hydroperoxyradikals, das mit einem zweiten AHC-Molekül zu einem unbeständigen Alkoholhydroperoxid und einem AHC-Radikal reagiert. Ersteres Produkt zersetzt sich zu einem Keton und Wasserstoffperoxid, während das AHC-Radikal erneut in den Reaktionskreislauf eintritt. Ein leicht verbessertes Verfahren, das bei Degussa vorgeschlagen wurde, verwendet ein sekundäres Amin als Katalysator für die Oxidation einer THAHC-haltigen Arbeitslösung.^[50] Die Oxidationsreaktion wird durch die Zugabe von 0.1 Gew.-% eines wenig wasserlöslichen sekundären Amins wie Di-*n*-octylamin zur Arbeitslösung beschleunigt. Das Wasserstoffperoxid wird mit Wasser extrahiert, und die Ausbeute beträgt 95 % der theoretischen Menge an Wasserstoffperoxid.

Die Oxidation von THAHC ist eine weitere Schlüsselreaktion bei der großtechnischen Synthese von Wasserstoffperoxid. Diese Reaktion unter Beteiligung von molekularem Sauerstoff erfolgt an der Gas-flüssig-Grenzfläche, und ihre Geschwindigkeit hängt stark vom Sauerstofftransport durch den Flüssigkeitsfilm ab.^[51,52] In den Reaktoren sollten demzufolge die Ausdehnung der Grenzfläche und der Flüssigkeitshalt maximiert werden. Eine kinetische Gleichung zweiter Ordnung scheint für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten hinreichend zu sein. Es ist möglich, dass der Sauerstoff mit dem Hydrochinon einen Komplex bildet, woraufhin die Bildung zweier Radikale erfolgt, die, wie in Schema 3 gezeigt, rasch unter Entstehung des entsprechenden Hydroperoxids reagieren. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre die Bildung der Radikale, und die Reaktionsgeschwindigkeiten könnten mit Gleichung (6)

ausgedrückt werden, wobei K_e die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Komplexes, k die echte Geschwindigkeitskonstante und $[C_R]$ die Konzentration des THAHC-Radikals ist.

$$r = k [\text{Komplex}] = k K_e [C_R] [\text{O}_2] \quad (6)$$

Initiierung

Aus Experimenten, die bei unterschiedlichen Temperaturen unter Batchbedingungen ausgeführt wurden,^[54] wurde eine Aktivierungsenergie von 62.7 kJ mol^{-1} berechnet. Dies bestätigt, dass der Radikalmechanismus nach Gleichung (6) zuverlässiger als der klassische Mechanismus der Autoxidation ist.

3.1.3. Extraktion

Es gibt mehrere Verfahren zur Abtrennung des Wasserstoffperoxids von der Arbeitslösung. Am häufigsten wird die Extraktion mit Wasser angewendet. Die Wasserstoffperoxid-Konzentration in der Arbeitslösung beträgt zwischen 0.8 und 1.9 Gew.-%, und effiziente Extraktoren ermöglichen eine Gewinnung zu 95 %. Die Wasserstoffperoxid-Konzentration des Rohproduktes liegt zwischen 25 und 45 %. In weiteren Schritten werden die für eine Vermarktung erforderliche Reinheit und Konzentration erreicht.

Ein außerordentlich nützliches Konzept zur Verknüpfung der AHC-Oxidation mit der Abtrennung des Wasserstoffperoxids in einem einzigen Schritt ist das unlängst entwickelte Verfahren der reaktiven Trennung.^[54-59] Es ermöglicht eine höhere Ausbeute an H_2O_2 , und durch die unmittelbare Abtrennung treten die Nebenprodukte nicht in das Gleichgewicht der chemischen Reaktion ein. Die Technologie der reaktiven Trennung führt damit zu wesentlichen Einsparungen an Investitions- und Betriebskosten. Wenn die Sauerstoff-oxidation von AHC und die Extraktion des Wasserstoffperoxids aus der AC-Arbeitslösung in einer Siebbodenkolonne durchgeführt werden, erhöhen sich Umsatz von AHC und die Effizienz der Extraktion mit der Leerrohrgeschwindigkeit des Gases.^[60] Ursache könnte die verlängerte Kontaktzeit zwischen dem Sauerstoff (Reaktivgas) und der dispergierten Phase (reaktive flüssige Phase) aufgrund ihrer oszillierenden Bewegung und/oder eines größeren Haftinhalts der beiden Phasen sein.^[61] Andererseits nimmt der Stofftransportkoeffizient an der Gas-flüssig-Grenzfläche bei größerer Strömungsgeschwindigkeit des Reaktivgases zu,^[62,63] sodass offensichtlich die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion erhöht wird und der Umsatz von AHC steigt.

3.2. Oxidation von Alkoholen

3.2.1. 2-Propanol

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Wasserstoffperoxid ist die partielle Oxidation primärer oder sekundärer Alkohole, bei der ein Aldehyd oder Keton als Coprodukt

entsteht.^[64,65] Grundlage dieses Flüssigphasenprozesses ist die Autoxidation von 2-Propanol (Schema 4). Shell Chemical haben ein solches Verfahren von 1957 bis 1980 betrieben. Bei mäßigen Temperatur- und Druckverhältnissen (90–140 °C,



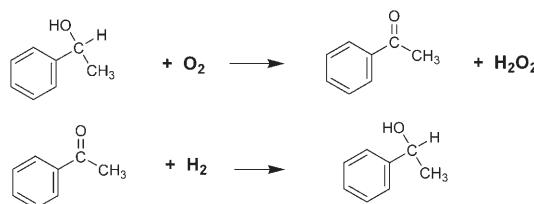
Schema 4. H_2O_2 -Synthese durch Oxidation von sekundärem Alkohol.

10–20 bar) wird das (2-Propanol)-Wasser-Azeotrop, in dem sich das Wasserstoffperoxid befindet, von einem Gasstrom mit einem O_2 -Gehalt von 80–90 % oxidiert. Um die Bildung von Essigsäure und anderen Nebenprodukten zu minimieren, wird der Umsatz von 2-Propanol pro Zyklus auf maximal 15 % begrenzt, und es werden mehrere aufeinanderfolgende Oxidationsschritte bei abnehmenden Temperaturen durchgeführt. Um die Zersetzung des gebildeten Wasserstoffperoxids zu vermeiden, muss der Reaktionsbehälter mit emailliertem oder passiviertem Stahl ausgekleidet sein. Das Produktgemisch mit nichtumgesetztem 2-Propanol, Aceton und Wasserstoffperoxid wird durch Verdampfen getrennt. Wasser und organische Stoffe werden dann weiter destilliert, sodass Aceton und 2-Propanol in den Kreislauf zurückgeführt werden können. Das am Boden des Verdampfers erhaltene Wasserstoffperoxid wird mit Wasser auf eine Konzentration unter 50 % verdünnt und anschließend in einer Gegenstromextraktionskolonne weiter gereinigt. Durch Oxidation eines Alkohols erzeugtes Wasserstoffperoxid ist dem Produkt des AO-Prozesses qualitativ unterlegen, da es wegen der Löslichkeit des Alkohols in der Peroxidphase schwierig ist, zu einem hohen H_2O_2 -Reinheitsgrad zu gelangen.

3.2.2. Methylbenzylalkohol

Lyondell Chemical (früher Arco Chemical) und Repsol Química haben parallel ein Verfahren entwickelt, das auf der Oxidation eines Methylbenzylalkohols (MBA) beruht (Schema 5). Der Ausgangspunkt für diesen Ansatz war die Verwendung von MBA, das als ein Nebenprodukt des von diesen Firmen betriebenen Propylen/Oxid/Styrol-Prozesses anfällt.

Die Oxidation von MBA in der flüssigen Phase wird gewöhnlich ohne Katalysator bei Temperaturen von 120 bis 180 °C und Drücken zwischen 3 und 10 bar durchgeführt.^[66] Das Patent gibt einen MBA-Umsatz von 32 % und eine H_2O_2 -Selektivität von 97 % an.^[66] Der erzielte Wasserstoffperoxid-Anteil der flüssigen Phase von etwa 7.5 % liegt beträchtlich

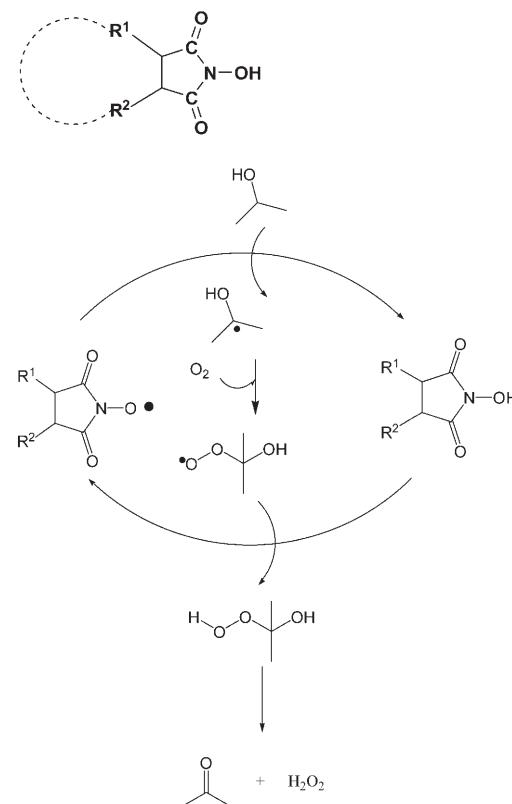


Schema 5. H_2O_2 -Synthese durch Oxidation von Methylbenzylalkohol (MBA).

über den Werten, die mit den herkömmlichen Anthrachinon-Verfahren nach der Oxidation erreicht werden. Um das Wasserstoffperoxidprodukt in gewünschter Konzentration zu erhalten, wird der flüssige Wasserstoffperoxidstrom den Extraktions- und Destillationseinheiten zugeführt. Das Destillat wird hydriert, sodass aus Acetophenon wieder Methylbenzylalkohol erhalten wird.

Zwar sieht das ursprüngliche Konzept eine nichtkatalytische Oxidation des Methylbenzylalkohols^[53] zu Wasserstoffperoxid und Acetophenon vor, die Oxidation kann aber auch mit einem Katalysator durchgeführt werden. Mehrere Nickel(II)-(β-Diketon)-Komplexe kommen hierfür als homogene Katalysatoren in Betracht, da sie die Zersetzung von Wasserstoffperoxid nicht katalysieren.^[67] Allgemein gilt, dass die Zugabe von Nickel zu einem höheren Umsatz des Alkohols führt, während die Ausbeute an Wasserstoffperoxid von den verwendeten Liganden abhängt. Cyclische β-Diketone wie 2-Acetyl-cyclopentanoat oder 2-Acetyl-cyclohexanoat ergeben eine höhere Ausbeute an Wasserstoffperoxid und eine höhere Selektivität für H_2O_2 , während Nickelkomplexe mit basischen Liganden die Oxidationsreaktion hemmen.

Ein neueres Patent^[68] gibt an, dass Wasserstoffperoxid effizient durch Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines *N*-Hydroxyimids hergestellt werden kann (Schema 6). Dabei begünstigt das *N*-Hydroxyimid die Bildung von Radikalen aus dem sekundären Alkohol.^[69] Zur Steigerung von Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität kann der Imid-Katalysator auch in Verbindung mit einem Promotor eingesetzt werden. Viele Verbindungen, z. B. organische Carbonylverbindungen,

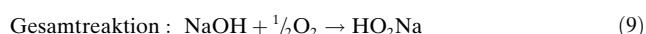
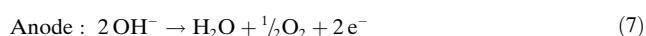


Schema 6. Erzeugung des *N*-Hydroxyimids und vorgeschlagener Verlauf der katalytischen Oxidation eines sekundären Alkohols.

Übergangsmetallsalze und organische Salze von Elementen der Gruppen 15 und 16, fungieren als Promotoren. Eine wesentliche Verbesserung dieses Verfahrens wird durch Zusatz eines reaktiven Lösungsmittels erreicht, das die Cooxidation von MBA ermöglicht.^[67,70,71] Cooxidationen von Kohlenwasserstoffen waren zwar seit langem bekannt,^[72–75] zur Oxidation sekundärer Alkohole aber noch nicht angewendet worden. Die Methode liefert hohe H₂O₂-Konzentrationen und eine sehr hohe Selektivität für H₂O₂ bezüglich des verbrauchten MBA (> 99%).^[70,71]

3.3. Elektrochemische Synthese

Wasserstoffperoxid lässt sich durch Elektrolyse einer verdünnten NaOH-Lösung in einer elektrochemischen Zelle gewinnen (Dow-Verfahren). Die Anoden- und Kathodenreaktionen sind in den Gleichungen (7)–(9) angegeben:



Die Synthese von alkalischem Peroxid mit einem H₂O₂/NaOH-Gewichtsverhältnis von 1:1.7 erfolgt durch kathodische Reduktion von Sauerstoff an einer Rieselbettkathode. Diese besteht aus mit Industrieruß (carbon black) überzogenen Graphitstücken und einem Fluorkohlenstoffbinder und ermöglicht den Transport des O₂ bei Atmosphärendruck.^[76,77] Eine mit 2.3 V und 62 mA cm⁻² betriebene Zelle ergibt ein NaOH/HO₂⁻-Gewichtsverhältnis von 1.6–1.8:1 bei einer Stromausbeute von 90%. In Kombination mit einer Ionenaustauschmembran ergibt diese Kathode eine 2.1-proz. (w/w) HO₂⁻-Lösung in 5.0% (w/w) NaOH bei 95% Stromausbeute.^[78] Der Anolyt – eine NaOH-Lösung in entmineralisiertem Wasser – wird dem Anodenraum der Zelle zugeführt und mit einer Na₄edta-Lösung als Chelatbildner für Schwermetalle versetzt. Der Zufluss des Chelatbildners wird so geregelt, dass seine Konzentration im Elektrolyt über 0.002% liegt. Diese Alkaliperoxid-Technologie eignet sich am besten für Anwendungen wie in der Zellstoffbleiche, für die eine Trennung des Peroxids vom Ätznatron im Produkt nicht erforderlich ist, und ein integriertes elektrochemisches Syntheseverfahren für die Zellstoffbleiche ist auch patentiert worden.^[79]

Ebenfalls berichtet wurde über die Entwicklung einer neuartigen elektrochemischen Membranzelle mit einer Schwefelsäurelösung als Elektrolyt.^[80] Der Einsatz von Poly(4-vinylpyridinium-*p*-toluolsulfonat) (PVPPTS) verbessert die Leistung der Zelle, und man erhält eine höhere Stromdichte, geringere Zellspannung und höhere Peroxidkonzentration.

3.4. Vergleich der großtechnischen Verfahren

Das AO-Verfahren hat alle Konkurrenzverfahren (Oxidation primärer und sekundärer Alkohole, elektrochemische

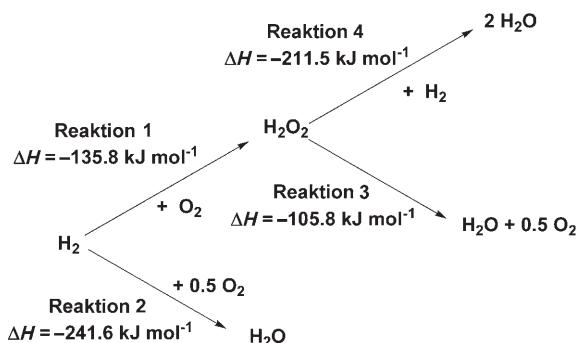
Verfahren) verdrängt und liefert heute mehr als 95 % der Weltproduktion an H₂O₂. Ein wesentlicher Grund hierfür ist, dass das AO-Verfahren eine kontinuierliche Produktion von H₂O₂ bei mäßigen Temperaturen ohne einen Kontakt zwischen O₂ und H₂ innerhalb des Prozesses ermöglicht. Die Stofftransportlimitierung in den Hydrierungs- und Oxidationsreaktoren sowie das Auftreten organischer Verunreinigungen bei der Flüssig-flüssig-Extraktion bedingen aber gleichzeitig auch eine gewisse Ineffizienz des AO-Prozesses. Dies erfordert eine aufwändige Technik und höhere Temperaturen, als bei einem kinetisch kontrollierten Prozess notwendig wären. Da die Steuerung des H₂/AC-Verhältnisses und der Verweildauer des Anthrachinons während des Hydrierungsschrittes schwierig ist, kommt es leicht zur Bildung von Nebenprodukten (überhydriertem Anthrachinon und Lösungsmittel), die kontinuierlich dem Reaktionszyklus entzogen werden müssen. Ein weiteres Problem besteht darin, dass sich Arbeitslösung und Wasser in der Strippkollonne gegenseitig verunreinigen. Zudem ist der Verteilungskoeffizient von H₂O₂ zwischen Wasser und der organischen Phase nicht optimal, und eine Destillation sowohl des konzentrierten als auch des gereinigten H₂O₂ ist notwendig, was mit einem beträchtlichen Energieaufwand verbunden ist.^[1,2]

4. Neue Ansätze

Um das Potenzial von Wasserstoffperoxid voll nutzen zu können, wird ein einfaches Syntheseverfahren benötigt, das sich direkt am Einsatzort anwenden lässt. Dies ist das Ziel der neuesten Entwicklungen, die auf die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid aus H₂ und O₂ abzielen.

4.1. Direktsynthese

Ein alternativer Weg der H₂O₂-Synthese ohne die Beteiligung von Anthrachinon ist die direkte Synthese aus Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators. Ein wirklicher Durchbruch in der H₂O₂-Chemie wäre eine Ein-topfsequenz aus direkter Synthese des H₂O₂ aus den Elementen^[81] und seiner unmittelbaren Verwendung in einer Oxidationsreaktion.^[28,82] Die Reaktion H₂ + O₂ → H₂O₂ ist im Prinzip die einfachste Methode zur Bildung von Wasserstoffperoxid und sollte deshalb geringere Investitions- und Betriebskosten ermöglichen. Durch das Auftreten gleichzeitig oder nacheinander ablaufender Reaktionen, die alle thermodynamisch begünstigt und stark exotherm sind, ergibt sich jedoch ein kompliziertes Reaktionsschema (Schema 7). Zu diesen unerwünschten Reaktionen zählen: a) die Bildung von Wasser (Reaktion 2), b) die Zersetzung von H₂O₂ (Reaktion 3) und c) die Reduktion von H₂O₂ (Reaktion 4). Abhängig vom verwendeten Katalysator, den Promotoren, eventuell vorhandenen Additiven und den Reaktionsbedingungen, kann jede dieser Reaktionen bevorzugt sein. Die katalytische Flüssigphasenoxidation von Wasserstoff zur Herstellung von Wasserstoffperoxid ist zwar schon seit 1914 bekannt^[83] – und es existieren dafür inzwischen sogar einige

Schema 7. An der Direktsynthese von H_2O_2 beteiligte Reaktionen.

Patente^[84–118] –, aber zur praktischen Umsetzung dieses Verfahren ist es bisher nicht gekommen.

Bei der Direktsynthese von Wasserstoffperoxid treten zwei wesentliche Hindernisse auf. Erstens sind Wasserstoff/Sauerstoff-Gemische über einen weiten Konzentrationsbereich explosiv,^[88] sodass entweder das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff sorgfältig gesteuert oder ein Verdünner wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Argon zugesetzt werden muss. Die Zusammensetzung mit der besten Selektivität für H_2O_2 liegt im Bereich der explosiven O_2/H_2 -Gemische (5:1 bis 20:1), sodass aus Sicherheitsgründen große Mengen Stickstoff zugesetzt werden müssen, was natürlich die Produktivität stark beeinträchtigt.^[84] Eine Strategie, um den direkten Kontakt zwischen O_2 und H_2 zu vermeiden, beruht auf der Verwendung katalytischer Membranreaktoren, in denen reine Gase eingesetzt werden können. Katalysatoren, die die Wasserstoffperoxid-Bildung bewirken, sind auch in der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser und der Zersetzung von Wasserstoffperoxid aktiv. Damit ergibt sich als ein weiteres Hauptproblem, hohe Selektivitäten für Wasserstoffperoxid gegenüber Wasser zu erreichen.^[119–122] Da reines Wasserstoffperoxid außerordentlich instabil ist und zu Wasser und Sauerstoff zerfällt, benötigt man ein geeignetes Lösungsmittel für die Reaktion von H_2 und O_2 zu Wasserstoffperoxid. Da nun drei Phasen – nämlich Gase (H_2 und O_2), eine Flüssigkeit (Lösungsmittel) und ein Feststoff (Katalysator) – erforderlich sind, wird das Verfahren sehr kompliziert. In zahlreichen Studien wurde deshalb versucht, die Barriere für den Stofftransport zwischen der Gasphase und dem Lösungsmittel zu senken. Eine innovative Idee zur Bewältigung der dem Prozess inhärenten Transportlimitierungen ist z. B. der Vorschlag, Mikroblasen aus H_2 und O_2 einzusetzen.^[109]

Die beschriebenen Probleme scheinen jedoch beherrschbar zu sein, da Degussa-Headwaters den Bau einer Anlage für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid in Verbindung mit der Produktion von Propylenoxid für das Jahr 2007 angekündigt hat.^[123] Die Patente der beteiligten Unternehmen lassen darauf schließen, dass ein großtechnisches Verfahren mit einem aktiven Katalysator auf der Basis von Palladium-Nanopartikeln auf Kohlenstoff und dem entsprechenden Lösungsmittel (im Allgemeinen einem Alkohol) sowie bei Verwendung von Wasserstoffkonzentrationen außerhalb des Flammbarkeitsbereichs möglich ist.

4.1.1. Katalysatoren

Die Literatur enthält Beschreibungen von Katalysatoren auf der Basis von Edelmetallen oder Kombinationen von Edelmetallen, und als Träger kommen Substrate wie Al_2O_3 , SiO_2 und Kohlenstoff in Betracht.^[96,119–124] In den meisten Fällen ist Palladium das Metall der Wahl. Um die Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Basen zu verzögern oder ganz zu verhindern, werden dem Reaktionsmedium neben dem heterogenen Katalysator oft noch Säuren zugesetzt.^[119] Ein anderer Ansatz beruht auf der Zugabe von Katalysatorgiften, d. h. Halogeniden, die die Wasserbildung verzögern und zu einem Anstieg der Selektivität für Wasserstoffperoxid führen.^[125] Zwar sorgen Halogenide für eine gute Selektivität für die H_2O_2 -Bildung, aber auch für einen verzögerten Wasserstoffumsatz.^[119,121] Dies lässt vermuten, dass die Halogenidionen an den Metallzentren adsorbieren, die die Oberflächenreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff vermitteln.^[126] Am häufigsten werden Chloride^[101] und Bromide^[111] verwendet. Die Verwendung von Wasserstoffhalogeniden als Promotoren liegt auf der Hand, denn sie kombinieren die Säurefunktion des Protons mit der Wirkung des Anions auf die H_2 - und O_2 -aktivierenden Katalysatorzentren.^[90,91,125] Als Stabilisator von Wasserstoffperoxid wird häufig Phosphorsäure verwendet, die neben ihrer stabilisierenden Wirkung auch die Säurefunktion aufweist.^[114] Besondere Vorrangurungen sind nötig, um Korrosionsschäden beim Betrieb mit hoch konzentrierten Säurelösungen zu vermeiden. Die Anwesenheit von Säurelösungen und Halogenidionen begünstigt außerdem das Auflösen des aktiven Metalls,^[127,128] mit der Desaktivierung des Katalysators als Hauptfolge. Es wird angenommen, dass kolloidales Pd am katalytischen Zyklus der Palladiumkatalysatoren beteiligt ist, der zum Teil homogen sein kann. Obwohl ein solches System im Grundsatz sehr interessant ist, wäre die Handhabung des Kolloids innerhalb eines großtechnischen Verfahren schwierig, da seine Rückgewinnung angesichts der sehr geringen Konzentration an gelöstem Metall nicht praktikabel wäre.

Man verwendet deshalb oft saure Träger, die die Konzentration der anorganischen Säure absenken, sodass eine geringere Korrosionswirkung besteht. Von den festen Säuren werden eine Supersäure aus Wolframoxid auf einem Zirconiumdioxid-Substrat,^[99] saure Trägermaterialien wie Molybdänoxid auf Zirconiumdioxid, Vanadiumoxid auf Zirconiumdioxid, trägerfixierte Schwefelsäure-Katalysatoren^[97,118,129] und fluoriertes Aluminiumoxid^[119] häufig erwähnt. Allerdings ergeben diese Methoden sehr geringe Ausbeuten an Wasserstoffperoxid. Dagegen wurde zuletzt über ausgezeichnete Ausbeuten mit neutralen Lösungen und heterogenen Katalysatoren aus funktionalisierten Kohlenstoffen mit Sulfonsäuregruppen^[123] oder sulfonierten Polystyrolharzen (PS- SO_3H) berichtet.^[130–133] Die PS- SO_3H -Harze haben einen hohen Vernetzungsgrad, und ihre spezifische Oberfläche liegt im mittleren Bereich bei etwa $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Keine dieser beiden Eigenschaften scheint für die Flüssigphasenreaktion nachteilig zu sein. Die Harze quellen in Gegenwart des Lösungsmittels auf, was den Zugang der Reaktanten (H_2 und O_2) zu den aktiven Zentren ermöglicht.^[134]

PS-SO₃H-Ionenaustauscherharze mit verankerten Pd^{II}-Ionen (1.34–1.49 Gew.-% Pd) sind hoch effiziente Katalysatoren für die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid bei 40 °C mit Methanol als Lösungsmittel. Der Wasserstoffverbrauch ist in allen Fällen recht hoch (> 90%), und die H₂O₂-Konzentration hängt linear von der Reaktionszeit ab, was nahelegt, dass die Reaktion mit konstanter Geschwindigkeit abläuft (Abbildung 5). Die Geschwindigkeit der Wasserstoff-

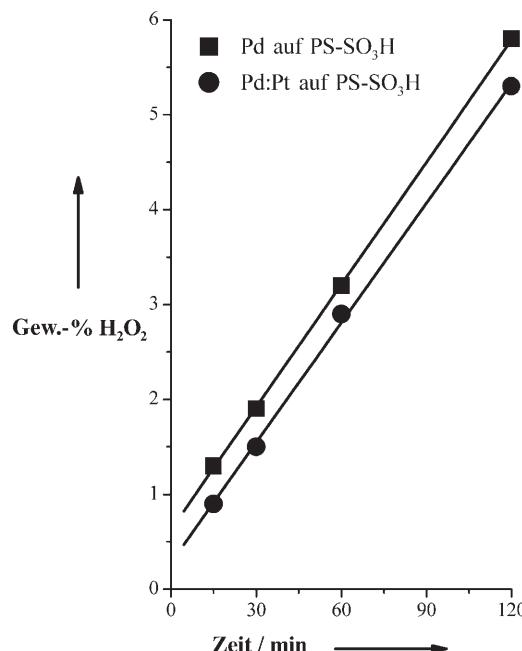


Abbildung 5. Die zeitliche Veränderung der Wasserstoffperoxid-Konzentration bei der Direktreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff bei 313 K.^[132]

peroxid-Bildung ist außerordentlich groß, nahe 1100 mmol-(H₂O₂)h⁻¹g(Pd)⁻¹, und sie liegt um fast zwei Größenordnungen über dem Wert für Verfahren mit säurefreien Lösungsmitteln.^[135] Die hohe Leistung dieses katalytischen Systems ergibt sich aus der Fähigkeit der Sulfongruppen des Harzes, mit den Pd^{II}-Ionen in Wechselwirkung zu treten und diese, wie durch Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen wurde, ohne weitere Reduktion zu metallischem Palladium zu stabilisieren. Der Pd-3d_{5/2}-Peak zeigt eine Komponente bei 336.5 eV, den PdO-Clustern zugeordnet, und eine zweite bei 338.2 eV, die Pd^{II}-Ionen in Wechselwirkung mit den SO₃H-Gruppen des Harzes zugeordnet wird (Abbildung 6). Der Anteil dieser Spezies ist vom verwendeten Harz abhängig, sodass das Harz mit der größten Oberflächendichte an Sulfongruppen die meisten Pd^{II}-SO₃H-Wechselwirkungen eingeht. Die Photoelektronenspektroskopie liefert also einen direkten Nachweis der Wechselwirkung zwischen kleinen Palladiumpartikeln und den Sulfongruppen des Harzes.^[132] Diese Wechselwirkung führt zu einer positiven Ladung an den Pd-Partikeln, die die Selektivität für Wasserstoffperoxid begünstigt.

Für die Optimierung des Katalysators scheint eine geeignete Modifizierung des Trägersubstrats ebenfalls große

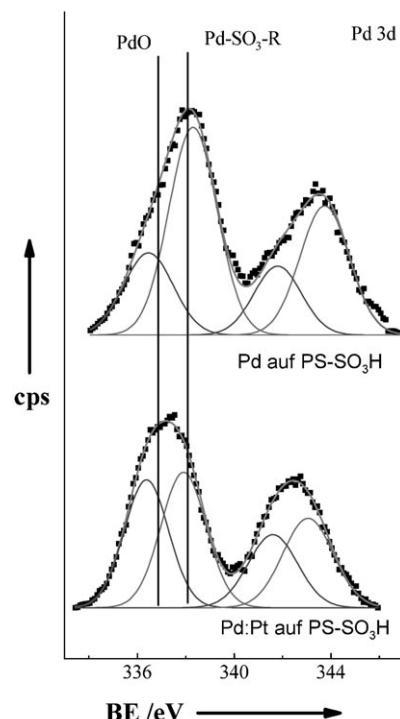


Abbildung 6. Photoelektronenspektrum der Pd-3d-Region von Katalysatoren mit PS-SO₃H-Austauscherharz als Trägermaterial.^[132] cps = Signale pro Sekunde, BE = Bindungsenergie.

Bedeutung zu haben. So eignen sich hydrophobe Substrate besonders gut, da sie den Stofftransport nach erfolgter Bildung von Wasserstoffperoxid erleichtern. Damit werden Sekundärreaktionen des Wasserstoffperoxids, wie die Hydrierung oder die Zersetzung zu Wasser, minimiert. Zu solchen modifizierten Trägermaterialien gehören mit Fluor behandelte Kohlenstoff,^[101] anorganische Trägermaterialien wie Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, Zeolithe usw., auf denen eine dünne Schicht eines hydrophoben Polymers abgeschieden wird,^[137] sowie mit Sulfonsäure funktionalisierter Kohlenstoff.^[138]

Für die direkte Synthese von H₂O₂ werden meist Katalysatoren auf Palladium-Basis verwendet. Ihre Aktivierung umfasst eine sanfte und sorgfältig kontrollierte Reduktion unter Ausbildung kleiner metallischer Pd-Cluster auf der Trägeroberfläche. Eine neue Studie geht davon aus, dass Katalysatoren mit Palladium-Nanopartikeln, die viele Pd-Atome mit geringem Koordinationsgrad enthalten, aktiv und selektiv für Wasserstoffperoxid sind (Abbildung 7).^[118,139] Wegen ihres Elektronenmangels sind diese Plätze für Wechselwirkungen mit einem im Reaktionsmedium vorhandenen Promotor besonders prädestiniert. Mit der besonderen Struktur dieser Pd-Partikel könnte auch die beobachtete Promotorwirkung bei Zusatz kleiner Mengen eines Zweitmetalls zusammenhängen.^[91,118,140] Wegen des geringen Anteils des Promotors kann man annehmen, dass die Leistungsverbesserung nicht aus der Bildung einer Legierung zwischen Pd und dem zweiten Metall resultiert.

Kürzlich wurde gezeigt, dass eine hohe Selektivität für H₂O₂ in Gegenwart kationischer Palladiumspezies erzielt werden kann. In diesem Fall ist die Reduktion des Katalysa-

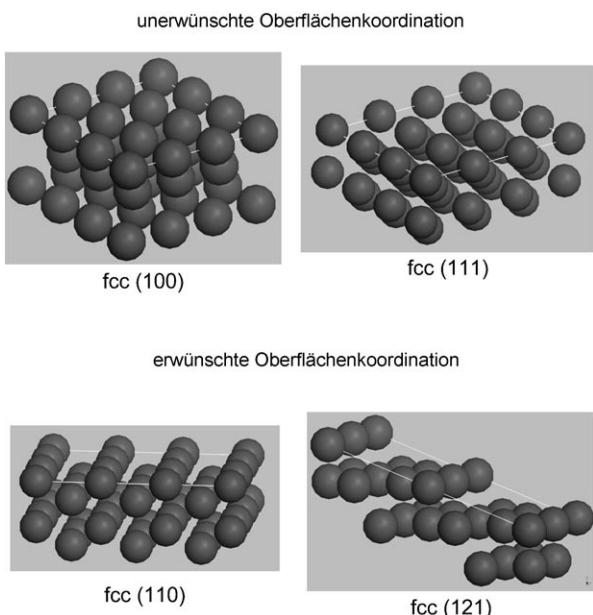


Abbildung 7. Für die Direktsynthese von H_2O_2 aus H_2 und O_2 erwünschte und unerwünschte Koordination an der Oberfläche von Metallpartikeln.

tors vor dem Katalysatortest nicht notwendig,^[123–132] und die Selektivität für H_2O_2 verbessert sich nach Oxidation des Katalysators mit Sauerstoff^[136] oder Behandlung mit einer Säure nach Imprägnierung.^[117,138] Diese Beobachtung wird damit erklärt, dass die reduzierten Pd-Spezies leicht H_2O_2 bilden, aber gleichzeitig auch das gebildete H_2O_2 mit hoher Geschwindigkeit zu H_2O zu oxidieren können, wogegen eine sanfte Oxidationsbehandlung des Katalysators den Metallcharakter der Metallpartikel in einem gewissen Maß unterdrückt, was zu einer größeren Netto Geschwindigkeit der H_2O_2 -Bildung führt.^[142]

Die In-situ-Erzeugung von H_2O_2 aus O_2/H_2 -Gemischen über trägerfixierten Au-Katalysatoren wurde mit Blick auf eine mögliche Kombination mit der Oxidation von Propen zu Propenoxid untersucht.^[143,144] Das vermutliche Oxidationsmittel bei dieser Reaktion ist eine auf der Metalloberfläche erzeugte Hydroperoxid-Spezies. Dies stützt die Auffassung, wonach Gold ein aktives Metall für die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid ist. Untersuchungen der Energetik der an der Synthese von Wasserstoffperoxid über Edelmetallkatalysatoren (Pd, Pt, Ag und Au) beteiligten Elementarreaktionen auf der Grundlage des BOC-MP-Modells (bond order conservation Morse potential) ergaben, dass die Wasserstoffperoxid-Bildung auf Gold-Katalysatoren mit der größten Selektivität erfolgt.^[145] Diese Voraussage wurde später auch experimentell bestätigt, wobei als Trägermaterial für die Goldpartikel Aluminiumoxid,^[146] Siliciumoxid,^[147] Titanoxid^[148] und Eisenoxid^[145] verwendet wurden. Dieses katalytische Verhalten war auch Gegenstand theoretischer Studien. Diese zeigen, dass kleine Goldcluster geeignete Zentren für die direkte Synthese von Wasserstoffperoxid sind.^[149–153] Es wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Bildung mit steigendem Durchmesser der Au-Nanopartikel ab-

nimmt.^[147] Diesen Trend bestätigte die Untersuchung eines mit der Imprägnierungsmethode hergestellten Au/SiO₂-Katalysators mit mittlerem Durchmesser der Au-Nanopartikel von etwa 30 nm, der lediglich H_2O_2 , in keinem Fall jedoch Wasserstoffperoxid erzeugte.^[147]

Beträchtliche Verbesserungen der H_2O_2 -Ausbeute sind durch Au-Katalysatoren mit Zweitmetallen erreichbar. Die Kombination von Gold und Palladium,^[135,146,148,154,155] mit der Geschwindigkeiten der H_2O_2 -Erzeugung erreicht werden, die über der Summe der Geschwindigkeiten der einzelnen Monometallsysteme liegt, ist hier zweifellos die beste Option.^[133,135,146,148,154,155] Ein Atomverhältnis der beiden Metalle von 1:1 ergibt die besten Resultate.^[135,146,154] Man hat die Wirkung solcher Pd:Au-Legierungen damit erklärt, dass die Pd-Atome innerhalb der Goldmatrix isoliert sind, wobei diese isolierten Atome die aktivsten katalytischen Zentren sein sollen.^[156] Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass sowohl die Selektivität als auch die Bildungsgeschwindigkeit von H_2O_2 weit hinter den Anforderungen für eine großtechnische Anwendung zurückbleiben.

4.1.2. Lösungsmittel

Wasser ist das am besten geeignete Lösungsmittel für die Wasserstoffperoxid-Synthese, da es die größtmögliche Verfahrenssicherheit garantiert, nicht toxisch, nicht entflammbar und mit Wasserstoffperoxid sehr gut mischbar ist. Ein schwerwiegender Nachteil ist die sehr geringe Löslichkeit der gasförmigen Reaktanten H_2 und O_2 in Wasser, was die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxidproduktion stark beschränkt. Wegen dieses Nachteils werden noch weitere Lösungsmittel eingesetzt, darunter Zweiphasengemische aus Wasser und einem fluorierten Lösungsmittel, die sich durch hohes Lösungsvermögen für Sauerstoff und Wasserstoff auszeichnen.^[157,158] Mitsubishi hat auch über ein Verfahren zur direkten Erzeugung von H_2O_2 unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels berichtet.^[159] Allerdings ist die Verunreinigung der wässrigen Phase durch organisches Lösungsmittel ein noch ungelöstes Problem.

Ferner eignet sich CO_2 als Lösungsmittel für einen Betrieb unter flüssigen oder überkritischen Bedingungen. H_2 und O_2 sind in beliebigen Anteilen mit CO_2 mischbar, und selbst bei unterkritischen Bedingungen ist die Löslichkeit von H_2 und O_2 in CO_2 sehr viel höher als in organischen Lösungsmitteln oder Wasser. Überkritische Bedingungen werden jedoch bevorzugt, um Stofftransportlimitierungen zwischen Gasphase und flüssiger Phase zu umgehen.^[160] Zudem reagiert $\text{CO}_2\text{-H}_2$ bei Temperaturen unterhalb 100°C über einem Pd-Katalysator nicht zu CO .^[161,162] Weiterhin ist die Löslichkeit von Wasserstoffperoxid in CO_2 gering, sodass gebildetes H_2O_2 aus der Lösung ausgetrieben wird und ein Zweiphasensystem auftritt. Mit der beschriebenen Methode gelang die Direktsynthese von H_2O_2 mit CO_2 -löslichen Pd^{II}- oder Pd⁰-Katalysatoren.^[163–165]

Gemische aus Wasserstoffperoxid und einem organischen Lösungsmittel sind von praktischer Bedeutung, da man sie als Sauerstoffquelle in Oxidationsreaktionen mit H_2O_2 verwenden kann.^[9–32] Organische Lösungsmittel, insbesondere Alkohole, sollten für die Synthesereaktion besser geeignet sein

als Wasser, da sie H_2 und O_2 besser lösen.^[166–168] Mit einem trägerfixierten Palladium-Katalysator auf einem Hafniumphosphat-Viologenphosphonat-Material wurden mehrere organische Lösungsmittel (Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Dioxan und Aceton) sowie Wasser als flüssige Phase getestet.^[169] Die organischen Lösungsmitteln ergaben unterschiedliche Geschwindigkeiten der H_2O_2 -Bildung, obgleich die Leistung des Systems vom Stofftransport an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas limitiert zu sein scheint. Höchste Reaktionsgeschwindigkeiten ergaben sich mit Methanol. Wird als flüssige Phase Wasser verwendet, so hängen die Ergebnisse stark von der dem Reaktionsmedium zugesetzten Säure ab (zur direkten Erzeugung von H_2O_2 ist stets eine Säure nötig). Mit HCl war die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Bildung in Wasser, zumindest anfangs, mit den Werten beim Einsatz organischer Lösungsmittel vergleichbar. Jedoch ergeben Lösungsmittel wie Methanol,^[170] Aceton^[114] und Acetonitril^[171] einen größeren H_2 -Umsatz und eine höhere Selektivität für H_2O_2 . Lösungsmittel wie Toluol und Hexan erhöhen die Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff in der flüssigen Phase^[119] und sorgen deshalb für eine größere Reaktionsgeschwindigkeit, allerdings beeinträchtigen sie auch die Selektivität für H_2O_2 . Dies unterstreicht, dass die Löslichkeit der gasförmigen Reaktanten O_2 und H_2 zwar ein wichtiger Faktor für die Erzeugung von Wasserstoffperoxid ist, dass aber die katalytisch aktive Phase im Reaktionsmedium eine entscheidende Rolle spielt.^[172] Ist die Konzentration des H_2 -Gases nämlich zu hoch, so wird die Palladiumkomponente zu Pd^0 reduziert, das die Zersetzung/Hydrierung von Wasserstoffperoxid begünstigt.^[142] Eine kleine Konzentration wäre hingegen mit einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit verbunden.

Die Hauptaufgabe des Lösungsmittels besteht darin, die Löslichkeit des Wasserstoffs in der flüssigen Phase zu erhöhen, es kann aber auch noch auf andere Weise wirksam sein. Lösungsmittel wie Ethanol (oder davon abgeleitete oxidierte Spezies) und Acetonitril neigen zur Koordination mit Palladium und können deshalb als Inhibitoren der Reaktion zur Bildung von Wasser auftreten.^[173,174] Eine weitere interessante Beobachtung ist die vollständige Unterdrückung von Pd-Kolloiden in der Flüssigkeit bei Verwendung organischer Lösungsmittel.^[173,174] Dies bestätigt, dass das trägerfixierte Pd im Wesentlichen der aktive Katalysator ist, und erklärt, warum in Industriekontoren durch Einsatz von Lösungsmitteln eine höhere Stabilität der Katalysatoren erreicht wird.

4.1.3. Membranen

Ein neuer, eleganter Ansatz auf der Basis von Membrankatalysatoren vermeidet Sauerstoff/Wasserstoff-Gemische und die damit verbundenen Sicherheitsprobleme. Die beiden Reaktanten bleiben dabei durch die Membran voneinander getrennt.^[136,137,141,175–179] Insbesondere eignen sich dichte Palladiummembranen für die Flüssigphasensynthese von Wasserstoffperoxid aus H_2 und O_2 .^[136] Eine zweite wichtige Funktion der Membranen besteht darin, einem Katalysator auf den Poren der Oberfläche, die mit der O_2 -haltigen flüssigen Phase in Kontakt steht, atomaren Wasserstoff zuzuführen.

Eine beträchtliche Erhöhung der Selektivität für H_2O_2 gelang mit einer speziellen Pd-Membran mit einer dünnen Schicht aus metallischem Pd, das auf der stabilen Oberfläche einer Pd-Ag-Legierung auf α - oder γ - Al_2O_3 abgeschieden wurde.^[136] Diese deutliche Verbesserung ist eine Folge der Volumenoxidation der Pd-Schicht. Die Bedeckung der oxidierten Pd-Schicht mit einer hydrophoben Polymermembran ergibt eine weitere leichte Verbesserung der H_2O_2 -Selektivität. Diese Membran ist nur für H-Atome durchlässig, während molekulares H_2 nicht auf die andere Seite der Membran gelangt, auf der das O_2 -Gas durch die flüssige Phase geleitet wird (0.02 M H_2SO_4).^[136] Da H-Atome reaktiver sind als molekulares H_2 , reagieren die permeierten H-Atome auf der Katalysatoroberfläche mit molekularem Sauerstoff zu H_2O_2 , das anschließend in der wässrigen Phase verbleibt. Der hydrophobe Charakter der Polymerschicht soll einen weiteren Kontakt des gebildeten H_2O_2 mit der Katalysatoroberfläche verhindern. Diese Bauweise ergibt einen vollständigen Verbrauch des H_2 , was darauf schließen lässt, dass der H_2 -Transport durch die Membran für die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die Bildung von H_2O_2 z.B. durch die Änderung des Druckes auf der H_2 -Seite zu beeinflussen. Für mögliche Anwendungen ist, neben Umsatz und Selektivität, auch die in der Flüssigphase erreichte H_2O_2 -Konzentration maßgeblich. Zwar vermeidet man mit Membranen explosive Gemische, aber für eine großtechnische Anwendung ist die wesentlich durch den Stofftransport bestimmte Geschwindigkeit der H_2O_2 -Bildung zu gering.

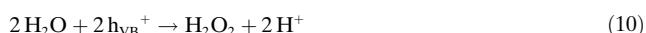
4.2. Photokatalyse

Photokatalytische Reaktionen über Halbleiteroxiden sind in den vergangenen Jahren gründlich untersucht worden.^[175] Gewöhnlich entstehen bei UV-Bestrahlung auf der Oberfläche von Halbleiteroxiden reaktive Sauerstoffspezies wie OH^- , O_2^- und H_2O_2 .^[180–184] Bei TiO_2 -Halbleitern bewirkt die Bestrahlung der TiO_2 -Partikel mit einer Energie über 3.23 eV ($\lambda > 385$ nm für Anatas) in wässriger Suspension, dass ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben wird, wobei im Valenzband ein positiv geladenes Elektronenloch (Defektelektron) entsteht. Das Defektelektron (h^+) oxidiert H_2O zu einem OH^- -Radikal, und das Elektron reduziert O_2 zu O_2^- . Auf einem TiO_2 -Partikel bilden somit die Kante des Valenzbandes das Oxidations- und das Leitungsband das Reduktionszentrum. Wasserstoffperoxid entsteht durch Disproportionierung eines Superoxidradikals sowie durch Rekombination von Hydroxylradikalen an der Grenzfläche der Flüssigkeit und/oder in der Lösung.^[185,186] Sowohl die Anatas- als auch die Rutilform von TiO_2 sind photoaktiv, ihre Reaktivität ist aber recht verschieden. Da die Anatasphase bei niedrigeren Temperaturen als Rutil gebildet wird, muss bei ihr mit einer höheren Dichte an Oberflächenfehlstellen gerechnet werden. Dies könnte auch der Grund für die beobachtete größere katalytische Aktivität von Anataspulver für die Produktion von Wasserstoffperoxid sein.

Die H_2O_2 -Konzentrationen, die auf solchen mit UV-Licht bestrahlten TiO_2 -Oberflächen beobachtet wurden, bewegten

sich im Mikromolbereich. Fügt man der Suspension mit den TiO_2 -Partikeln aber ein wenig Cu^{II} -Lösung hinzu, so kann sich die Produktion von H_2O_2 um das 20fache erhöhen. Von 0 bis 50 μM Cu^{II} nimmt die H_2O_2 -Konzentration stetig zu und pegelt sich dann auf einen konstanten Wert ein. Bei Bestrahlung einer mit O_2 gespülten Suspension werden Cu^{2+} -Ionen von der Oberfläche der Cu/TiO_2 -Partikel gelöst, während sich beim Spülen mit Stickstoff Cu^{2+} -Ionen auf der Oberfläche der TiO_2 -Partikel abscheiden.^[187] Man nimmt an, dass gelöster Sauerstoff mit dem photogenerierten Elektron unter Bildung von O_2^- -Spezies reagiert.

Es wurden zwei Alternativmechanismen der H_2O_2 -Bildung vorgeschlagen.^[188, 189] Im ersten Fall ist eine Oxidation von H_2O durch das photogenerierte Defektelektron entsprechend Gleichung (10) beteiligt. Der andere Mechanismus beruht auf der Reduktion des gelösten O_2 durch das photogenerierte Elektron nach Gleichung (11), wobei h_{VB}^+ und e_{CB}^- das photogenerierte Defektelektron im Valenzband bzw. das Elektron im Leitungsband sind.



Aus der in Gegenwart bzw. in Abwesenheit von O_2 über Cu^{II} -Ionen produzierten Menge an Wasserstoffperoxid lässt sich auf den beteiligten Mechanismus schließen. Eine Bildung von H_2O_2 erfolgt nur dann, wenn O_2 durch die $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ -Suspension geleitet wird, während seine Bildung unter O_2 -freien Bedingungen unterbleibt.^[183] Dieses Ergebnis bestätigt, dass der Mechanismus der H_2O_2 -Bildung die Reduktion von O_2 durch das photogenerierte e_{CB}^- einschließt (Abbildung 8).

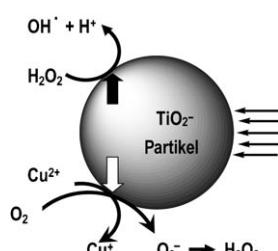


Abbildung 8. Photokatalytische Bildung von H_2O_2 und OH^- in Gegenwart von Kupfer(II)-Ionen.

Die hauptsächlichen Spezies bei photokatalytischen Reaktionen auf TiO_2 -Oberflächen sind OH^- , H_2O_2 und O_2^- . Das OH^- -Radikal ist die reaktivste dieser Spezies. OH^- -Radikale entstehen aus H_2O_2 auch bei der Fenton-Reaktion in Gegenwart von Fe^{2+} [Gl. (12)].^[190]



Der Tandemprozess bestehend aus der H_2O_2 -Bildung durch das $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ -System und der Zersetzung von H_2O_2 in OH^- -Radikale in der Fenton-Reaktion kann zur Oxidation organischer Substrate in der flüssigen Phase genutzt werden. Auf ähnliche Weise tritt auch bei der photokatalytischen

Oxidation aromatischer Verbindungen durch TiO_2 der Effekt auf, dass sich die Quantenausbeute in Gegenwart von Cu^{II} um den Faktor 16 erhöht.^[190] Wird dem Reaktionssystem aber H_2O_2 zugesetzt, so bildet sich ein Peroxokomplex auf der TiO_2 -Oberfläche, der die Fähigkeit des TiO_2 zur Photokatalyse hemmt.

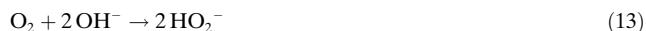
Wie erwähnt, gehen die plausibelsten Mechanismen für die H_2O_2 -Bildung von einer Reduktion des O_2 mit einem Elektron des Leitungsbandes aus.^[182, 183] Über diverse Einflussgrößen wie die Gegenwart von Anionen oder die Art und Konzentration des Defektelektronenfängers ist allerdings nur wenig bekannt. Entsteht H_2O_2 hauptsächlich durch Disproportionierung von Superoxidradikalen, so wird seine Bildungsgeschwindigkeit pH-abhängig sein. Im photokatalytischen Oxidationsmechanismus organischer Substrate haben insbesondere auf der Oberfläche von TiO_2 -Partikeln adsorbierte F^- -Ionen einen starken Einfluss.^[191, 192] Der Photoabbau von Phenol im $\text{TiO}_2\text{/F}$ -System erfolgt fast ausschließlich über eine durch freie OH-Radikale vermittelte Oxidation. Auf reinem TiO_2 resultieren demgegenüber 10 % des Photoabbaus aus direkter Defektelektronenoxidation und 90 % aus dem adsorbierten OH. Es wurde berichtet, dass die UV-Bestrahlung wässriger Suspensionen von fluoriertem TiO_2 in Gegenwart von Sauerstoff sowie eines Defektelektronenfängers zur Bildung von H_2O_2 mit einer stationären Konzentration von bis zu 1.3 mm führt, wenn die TiO_2 -Oberfläche vollständig mit Fluoridionen bedeckt ist.^[193] Eine mögliche Funktion des inerten Liganden besteht darin, die Bildung von Peroxo- und Superoxo-Spezies auf der Oberfläche zu hemmen.

4.3. Brennstoffzellen

Die großtechnische Produktion von Wasserstoffperoxid durch Elektrolyse reicht bis in das Jahr 1895 zurück.^[194] Damals hatte das Consortium für Elektrochemische Industrie die Elektrolyse von Schwefelsäure untersucht, wobei Peroxomonosulfat und Peroxodisulfat erhalten wurden. Durch anschließende Hydrolyse wurden hochkonzentrierte Wasserstoffperoxidlösungen einer hohen Reinheit und Stabilität erhalten, sodass ein wirtschaftlich verwertbares Verfahren vorlag. Elektrolytisch hergestelltes Wasserstoffperoxid wird heute als Bleichchemikalie in der Zellstoff- und Papierindustrie verwendet. Die Produktion erfolgt durch Elektrolyse von O_2 in Alkalilösungen in einer elektrochemischen Zelle mit Kohlenstoffkathode.^[76, 77] Eine elektrochemische Vor-Ort-Produktion von Wasserstoffperoxid für den Einsatz in technischen Prozessen erfordert eine Herstellungsmethode mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, großer Effizienz und geringen Kosten.

Wasserstoffperoxid kann durch Zweielektronenreduktion von O_2 in sauren und alkalischen Medien mit verschiedenen dreidimensionalen Elektroden (z.B. Kohlebett, vernetzter glasartiger Kohlenstoff (reticulated vitreous carbon, RVC) und Gasdiffusionselektroden) erzeugt werden. Wie in den Gleichungen (7) und (8) in Abschnitt 3.3 dargestellt ist, wird das Hydroperoxid-Ion HO_2^- (die konjugierte Base von Wasserstoffperoxid) in alkalischer Medium durch anodische

Oxidation von OH^- und kathodische Reduktion von O_2 erzeugt. Gleichung (13) fasst die gesamte Vierelektronenreaktion dieses elektrolytischen Prozesses zusammen:



Die elektrochemische Erzeugung von HO_2^- in alkalischer Lösung gemäß Gleichung (13) wurde für großtechnische Anwendungen entwickelt.^[34,35,195] Dabei lag die Ausbeute einer kleinen, mit einer Zellspannung von 1.6 V und 100 mA cm^{-2} bei 60°C betriebenen Zelle mit Graphitfilz-Kathode bei 2 % (w/w) HO_2^- , die Stromausbeute betrug 75 %.^[195]

Eine vielversprechende Alternative ist die Produktion von Wasserstoffperoxid mit preiswerteren Brennstoffzellen, zu deren Betrieb man, anders als bei der Elektrolyse, keine elektrische Energie benötigt. Es sind einige Verfahren zur direkten und kontinuierlichen Produktion von Wasserstoffperoxid in Brennstoffzellen vorgeschlagen worden. Die einfachste Bauart besteht aus einer geteilten Brennstoffzelle mit Elektrolytmembran (Nafion 117), deren Anodenfläche – dem Ort der H_2 -Oxidation – mit abgeschiedenem Pt belegt ist. Auf der Kathodenfläche – dem Ort der O_2 -Reduktion zu Wasserstoffperoxid – befindet sich Graphit oder ein Au-Netz.^[196] Für eine mit der Kathode in Kontakt stehende 0.1 M HCl -Lösung wurde eine Stromdichte von $10\text{--}30 \text{ mA cm}^{-2}$ erreicht. Während eines dreistündigen Betriebes geht die Stromausbeute von 100 % auf 70 % zurück. Bei einer anderen Bauart der geteilten Brennstoffzelle befindet sich eine Membran – ein polyfluoriertes Monomer mit Sulfonsäuregruppen – zwischen einer H_2 -Diffusionsanode und einer O_2 -Diffusionskathode mit verschiedenen Katalysatoren, und ein Wasserstrom mit dem O_2 wird direkt in die Kathode geleitet. Mit diesem System werden Stromausbeuten unter 70 % erreicht.^[197]

Ein Nachteil dieser Bauarten ist, dass die O_2 -Konzentration im Kathodenraum als limitierender Faktor wirkt. Zur Lösung dieses Problems wurde ein neues Konzept für Brennstoffzellen entwickelt,^[198] das eine Dreiphasengrenze (feste Kathode/wässriger Elektrolyt/gasförmiges O_2) für die Bildung des Wasserstoffperoxids vorsieht. Mit einer porösen, aus Mikrokohlefasern (vapor-grown carbon fiber, VGCF) hergestellten Membranelektrode kann ein O_2 -Druck bis zu 1 bar am aktiven Zentrum an der Dreiphasengrenze erreicht werden.^[199] Dadurch wird die Reduktion von O_2 zu H_2O_2 verstärkt, während der nachfolgende Abbau von H_2O_2 zu H_2O minimiert wird. Bei der Zufuhr von reinem O_2 (1 bar) zur Kathode wird nach 2 h bei einer hohen Stromdichte von etwa 90 % eine H_2O_2 -Konzentration bis zu 6 Gew.-% erreicht. Verwendet man Luft statt des reinen O_2 , so verringern sich sowohl die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Bildung als auch die Stromdichte leicht, ohne dass sich die Leistung der Zelle ändert. Für die industrielle Produktion von H_2O_2 nach dieser Methode bringt der Ersatz von O_2 durch Luft einen wesentlichen Kostenvorteil.

Ein weiterer Entwurf, der für die Vor-Ort-Produktion von HO_2^- geeignet ist, besteht aus einer ungeteilten Alkali-brennstoffzelle (AFC) mit H_2 -Diffusionsanode und einer kommerziellen O_2 -Diffusionselektrode.^[200] An der Anode wird H_2 -Gas in einer Zweielektronenreaktion [Gl. (14)] zu

Wasser oxidiert, und an der Kathode wird O_2 -Gas zu HO_2^- reduziert. Den gesamten Zweielektronenprozess der AFC beschreibt Gleichung (15).



Wie bei einem elektrolytischen System wird 1 mol OH^- pro mol gebildetes HO_2^- verbraucht. Bei kontinuierlicher Zuführung frischer KOH -Lösung mit 20 mL min^{-1} in die Zelle wird ein quasi-stationäres Verhalten beobachtet, und bei 20°C und mit 1.0 M KOH sind Stromdichten nahe 100 mA cm^{-2} und eine Stromausbeute von nahezu 100 % erreichbar.^[201] Geringere Elektrolytflüsse führen jedoch zu verminderter Elektrogeneration von HO_2^- . Bei einer Abnahme des Flusses von 20 auf 2.1 mL min^{-1} verringern sich die durchschnittlichen Stromdichten um 27 % und die Stromausbeute um 11 %. Dieser Verlust der Zelleistung kann auf die Adsorption von HO_2^- auf der Anodenoberfläche und seine anschließende, von der Pt-Anode katalysierte Zersetzung zu O_2 zurückgehen.

Ein anderer wichtiger Parameter bei der HO_2^- -Erzeugung ist der Außenwiderstand zwischen den Elektroden, der die Zellspannung und die Stromdichte der Fluss-AFC steuert. Bei Außenwiderständen über 100Ω üben sämtliche experimentelle Parameter nur einen geringfügigen Einfluss auf die Spannungs-Stromdichte-Kurven aus. Zellspannungen über 0.650 V führen dabei immer zu Stromdichten unter 10 mA cm^{-2} , was darauf hindeutet, dass der Zellprozess hauptsächlich durch die Ladungstransferreaktionen beschränkt wird.^[201] Bei einer Verringerung des Außenwiderstandes von 100 auf 0.10Ω kann die Aktivierung zusätzlich vom Stofftransport und von Ohmschen Verlusten beeinflusst werden.

Ein neuartiger Ansatz für die Produktion von Wasserstoffperoxid aus H_2 und Luft bei gleichzeitiger Stromerzeugung in einer Brennstoffzelle beruht auf der Verwendung von Kohleelektroden mit oberflächenverankerten Chinonderivaten.^[202] Im klassischen Anthrachinon-Verfahren (Abschnitt 3.1) wird das Chinon in einem Lösungsmittel katalytisch zum entsprechenden Hydroanthrachinon hydriert, das anschließend mit Luft oxidiert werden kann, sodass das ursprüngliche Anthrachinon, bei gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffperoxid, zurückerhalten wird (siehe Schema 1). Es besteht nun die Möglichkeit, die Chinonmoleküle auf der Oberfläche einer Glaskohlenstoffelektrode zu befestigen (Abbildung 9). Sauerstoff wird in alkalischen Medien durch Anthrachinon (AC) und insbesondere Phenanthrenchinon (PC) zum Superoxidradikal reduziert. Diese Reduktion wird durch das Semichinon-Anion des Anthrachinons oder des Phenanthrenchinons ($\text{AC}^\cdot-$, $\text{PC}^\cdot-$) vermittelt, die durch elektrochemische Reduktion des Chinons entstehen. Es wurde vorgeschlagen, dass diese Semichinone die Adsorptionsstellen für Sauerstoff liefern, sodass der erste Schritt der O_2 -Reduktion in alkalischer Lösung in der Bildung von Superoxid besteht. Anschließend wird das adsorbierte Superoxid weiter zu Peroxid reduziert.^[203] Höchstwahrscheinlich sind an diesem Reaktionsmechanismus teilweise reduzierte

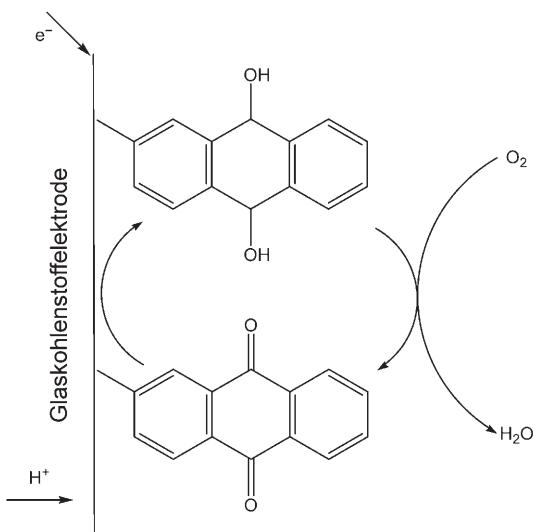


Abbildung 9. Verankerung eines Chinons an der Oberfläche einer Glaskohlenstoffelektrode für die elektrochemische Synthese von H_2O_2 .

$\text{C}=\text{O}$ -Oberflächengruppen beteiligt, und man kann spekulieren, dass die sehr aktiven nativen Oberflächengruppen des Glaskohlenstoffs mit der *o*-Chinonfunktion wechselwirken.^[204]

In situ in einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle aus O_2 und H_2 hergestelltes H_2O_2 kann für die direkte Hydroxylierung von Benzol zu Phenol in der flüssigen Phase^[205] oder der Gasphase^[206] genutzt werden, wobei gleichzeitig Strom erzeugt wird. Die wesentlichen Stufen dieses Prozesses sind die elektrochemische Bildung von Wasserstoffperoxid an der Kathode durch O_2 -Reduktion und die anschließende chemische Reaktion mit einem organischen Substrat.^[207] Abbildung 10 zeigt die Funktionsweise einer solchen Membranelektrode. Die elektrochemische Reduktion des Sauerstoffs erfolgt auf zwei Wegen, die hauptsächlich durch den Elektrokatalysator und das Elektrodenpotential bestimmt werden: direkte Vierelektronenreduktion von O_2 zu H_2O [Gl. (16)] und Zweielektronenreduktion von O_2 zu H_2O_2 [Gl. (17)].^[208]



Die Geschwindigkeit der Phenolbildung hängt von der Stromstärke ab und erreicht bei 60°C und 600 mA einen Maximalwert von $0.17\text{ mmol min}^{-1}$ (oder $0.25\text{ }\mu\text{mol min}^{-1}$ bei 900 mA und 80°C), um bei noch höherer Stromstärke wieder abzunehmen (Abbildung 10, unten).^[209] Elektrochemisch betrachtet steuert die Stromstärke – als ein kinetischer Parameter – die Reaktionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion, wogegen die Spannung – als ein thermodynamischer Parameter – den Ausschlag darüber gibt, welche Reaktion stattfindet. Man vermutet, dass die beobachtete Abhängigkeit der Phenolbildung eng mit der In-situ-Bildung des H_2O_2 zusammenhängt. Bei höheren Spannungen kann die O_2 -Reduktion über den Peroxid-Pfad erfolgen. Die Menge des in

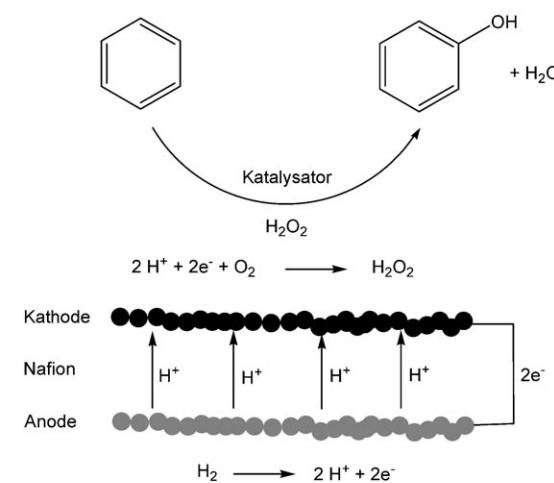


Abbildung 10. Oben: Reaktionsschema für die Phenolsynthese in einer Protonenaustauschmembranbrennstoffzelle (PEMFC, proton exchange membrane fuel cell) mit in situ hergestelltem H_2O_2 . Unten: Einfluss der Stromstärke auf die Geschwindigkeit der Phenolbildung bei 60°C . Kathode: Palladiumschwarz, Anode: Platinschwarz.^[209]

situ gebildeten H_2O_2 wächst mit der Stromstärke an, was zu einer höheren Geschwindigkeit der Phenolbildung führt.

4.4. Synthese aus $\text{CO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen

Die Herstellung von H_2O_2 ist nicht nur in einer Direktsynthese aus H_2/O_2 -Gemischen möglich, sondern auch aus Gemischen von Kohlenmonoxid, Sauerstoff und Wasser [Gl. (18)], zunächst in Gegenwart von Metallkomplexen.^[210]



Die Reaktion ist thermodynamisch begünstigt, ihre freie Enthalpie ist stark negativ ($\Delta G^\circ = -134.2\text{ kJ mol}^{-1}$). Eine erste Umsetzung dieses Konzepts gelang mithilfe von homogenen Palladiumtriphenylphosphat-Komplexen. Die erreichten Umsatzzahlen (TON) (mol hergestelltes H_2O_2 je mol Pd)

waren allerdings nicht höher als 5 und schien für eine technische Anwendung ungeeignet zu sein. Außerdem wird das System infolge der Oxidation von Phosphatliganden und der anschließenden Bildung kolloidaler Palladium-Nanopartikel in der flüssigen Phase rasch deaktiviert. Mit dem stabileren Triphenylarsan wurde eine deutliche Verbesserung erzielt ($TON = 87$),^[211] wenngleich die praktische Anwendung in weiter Ferne liegt.

Die Oxidation der Liganden bleibt weitgehend unterdrückt, wenn die Reaktion in einem Zweiphasenmedium in Gegenwart von Palladiumkomplexen mit zweizähnigen Phenanthrolinliganden stattfindet.^[212–214] Die H_2O_2 -Bildung hängt stark von der Art der Substitution an den 2,9-Positionen des Phenanthrolinliganden ab. Liganden mit sperrigen Substituenten wie 2,9-Di-*n*-butyl-1,10-phenanthrolin oder 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin bilden wegen der sterischen Hinderung in Nachbarschaft des N-Donoratoms keine zweikernigen Spezies. Stattdessen werden lösliche Pd^0 -Komplexe gebildet, die rasch dissoziieren und zur Bildung kolloidaler Pd-Nanopartikel führen. Auf der anderen Seite erreicht man mit den Liganden 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin und 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin die größten Reaktionsgeschwindigkeiten für die H_2O_2 -Bildung. Die elektronenziehenden Cl-Substituenten in 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin führen hingegen zu niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Palladiumphenanthrolin-Komplexe sind am stabilsten, wenn halogenfreie Lösungsmittel verwendet werden und dem Reaktionsgemisch HCl zugesetzt wird (Cl/Pd äquimolar), womit man die Bildung kolloidaler Pd^0 -Partikel verhindert. Unter diesen Reaktionsbedingungen können H_2O_2 -Konzentrationen von bis zu 8 Gew.-% der wässrigen Phase erreicht werden.^[212] Außerdem kann der Katalysator leicht aus der organischen Phase zurückgewonnen und in den nachfolgenden Reaktionszyklen ohne größeren Aktivitätsverlust eingesetzt werden. Allerdings ist über den Reaktionsmechanismus nur wenig bekannt. Man nimmt an, dass der Pd^{II} -Komplex durch CO über ein Palladiumhydrid-Intermediat zu einem Pd^0 -Komplex reduziert wird (Schema 8).^[215] Die nachfolgende Oxidation der Pd^0 -Spezies zu einer Pd^{II} -Peroxospezies und schließlich, in saurem Medium, zu Wasserstoffperoxid war bereits zuvor bekannt.^[216] Ähnliche,

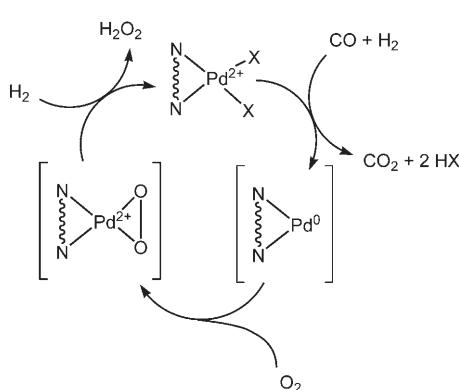
durch Phosphanliganden stabilisierte Komplexe waren zwar schon lange bekannt,^[216] über analoge Stickstoffkomplexe war aber noch nicht berichtet worden.^[216,217] Kohlenmonoxid^[218] und Kohlendioxid^[219] werden in die O-O-Bindung des $[(PPh_3)_2Pd(\eta^2-O_2)]$ -Komplexes, jeweils unter Bildung von $[(PPh_3)_2Pd(\eta^2-CO_2)]$, eingeschoben. Wahrscheinlich bildet CO_2 zuerst einen Percarbonat-Komplex $[(PPh_3)_2Pd(\eta^2-CO_4)]$, der durch Oxidation eines PPh_3 -Liganden in $[(PPh_3)_2Pd(\eta^2-CO_3)]$ umgewandelt wird. Obwohl beide Insertionen plausibel sind, bildeten die entsprechenden N,N-Chelatkomplexe des Palladiums kein H_2O_2 , sondern verbrauchten lediglich CO und Disauerstoff ($2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$).^[217] Hauptaufgaben für die Weiterentwicklung dieser Methode der H_2O_2 -Synthese sind die genaue Erforschung des Mechanismus sowie die Optimierung der Liganden.

Vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit haben bis jetzt heterogene Katalysatoren für die Herstellung von H_2O_2 aus $CO/O_2/H_2O$ -Gemischen erfahren. Zwar ist die Aktivität von Palladium auf einem Calciträger und von Ruthenium auf einem Graphiträger ausreichend, aber die erreichte Selektivität für H_2O_2 ist noch sehr unbefriedigend.^[220] Nichtedelmetallkatalysatoren wie Nickel auf Seltenerdmetall-modifiziertem Aluminiumoxid^[221] und Kupfer auf einem Aluminiumoxidträger^[222] zeigen ebenfalls gute Eigenschaften. Mit dem Ni-La-B/ Al_2O_3 -Katalysator mit einem La/Ni-Atomverhältnis von 1:15^[221] beträgt die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Bildung $0.07 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, was mit dem Wert eines $Pd/CaCO_3$ -Katalysators ($0.100 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) vergleichbar ist. Unter Reaktionsbedingungen wird dieser Katalysator aber nach einigen Stunden infolge der Vergiftung durch Wasser und des Verlustes seiner oberflächenaktiven Nickelspezies deaktiviert, da die aktive NiO -Spezies mit dem H_2O des Mediums zu katalytisch inaktivem $Ni(OH)_2$ reagiert. Diese Spezies reagiert weiter mit der als Stabilisator für H_2O_2 zugesetzten Phosphorsäure zu Ni-Phosphat, das langsam gelöst wird. Der Cu/Al_2O_3 -Katalysator katalysiert die H_2O_2 -Bildung sogar dreimal schneller ($0.326 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) als der $Pd/CaCO_3$ -Katalysator ($0.100 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Trägerfixierte Edelmetalle wie Pd und Au sind zwar die besten Kandidaten für die H_2O_2 -Direktsynthese aus H_2O_2 -Gemischen,^[223] aber bei $CO/O_2/H_2O$ -Gemischen ist die Situation anders. In den wenigen bekannten Studien über den Einsatz von Cu/Al_2O_3 -Systemen bei der H_2O_2 -Synthese aus $CO/O_2/H_2O$ -Gemischen wird ihr überlegenes Leistungsvermögen mit einem zweistufigen Reaktionsmechanismus in Zusammenhang gebracht. Dieser umfasst die CO-Konvertierung [Gl. (19)] und die anschließende Reaktion von O_2 mit dem erzeugten H_2 .



Damit wird plausibel, weshalb der in der großtechnischen CO-Konvertierung häufig eingesetzte Kupferkatalysator eine bessere Leistung für die H_2O_2 -Synthese ergibt als andere trägerfixierte Metalle.^[224]

Die katalytische Aktivität des Cu/Al_2O_3 -Systems für die Zielreaktion ist u.a. vom eingesetzten Lösungsmittel abhängig. Aceton erscheint hier am besten geeignet, da es eine hohe Geschwindigkeit der H_2O_2 -Bildung ermöglicht ($0.326 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), obgleich die mögliche Bildung explosi-



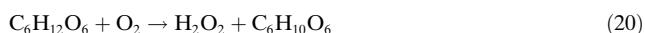
Schema 8. Reaktionsmechanismus der Wasserstoffperoxid-Synthese aus $CO/O_2/H_2O$ -Gemischen mit Palladium-(N-N)-Katalysatoren (N-N ist ein zweizähniger Stickstoffligand).

ver Peroxide zu beachten ist. Eine Untersuchung des verwandten Pd/Al₂O₃-Systems hat gezeigt, dass das Reaktionsmedium einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der H₂O₂-Synthese aus H₂/O₂-Gemischen hat. Der Transport des Reaktanten von der gasförmigen zur flüssigen Phase scheint dabei der geschwindigkeitsbestimmende Prozess zu sein.^[225] Zusätzlich hängt die Katalysatorleistung von der Größe der Kupferkristallite ab. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit wird mit Kupferpartikeln von 12 nm durchschnittlichem Durchmesser erzielt. Ihre Herstellung erfolgt durch Nassreduktion der Cu²⁺-Vorstufe mit einer wässrigen Lösung von KBH₄ bei KOH-Reduktion.^[222]

5. Weitere Methoden

5.1. Biologisch inspirierte Verfahren

In lebenden Organismen entsteht Wasserstoffperoxid entweder durch Einelektronenreduktion von Disauerstoff oder als Nebenprodukt von Autoxidationsreaktionen. Die Synthese erfolgt enzymatisch, und organische Substrate werden häufig durch Disauerstoff oxidiert. Oft wird der Reduktionsschritt des Sauerstoffs von zwei parasitären Reaktionen überlagert, die zu einem Verlust an Reaktionsprodukt führen: Bei einem pH-Wert über 7 wird H₂O₂ zu O₂ oxidiert, und bei einem pH-Wert unter 7 wird es zu OH⁻ reduziert. H₂O₂ kann außerdem durch Disproportionierung in OH⁻ und O₂ verlorengehen. Das Enzym Galactose-Oxidase ist ein flexibler Biokatalysator, der neben der Oxidation der primären OH-Gruppen der Galactose in das entsprechende Aldehyd auch die Umsetzung einfacher primärer Alkohole ermöglicht.^[226,227] Die enzymatische Oxidation organischer Substrate ist ein konzeptionell einfacher und sicherer Weg zur Herstellung von Wasserstoffperoxid unter sehr milden Bedingungen [Gl. (20)]. So katalysiert das Flavoenzym Glucose-Oxidase die Oxidation von β -D-Glucose durch molekularen Sauerstoff zu δ -D-Gluconolacton bei gleichzeitiger Bildung der äquimolekularen Menge Wasserstoffperoxid.



Die wenigsten der vielen Oxidoreduktasen sind dafür ausgelegt, signifikante H₂O₂-Konzentrationen $\geq 1\%$ zu erzeugen.^[228] In lebenden Organismen wird H₂O₂ häufig durch Reduktion von Disauerstoff durch Oxygenasen gebildet, wobei zwangsläufig das Enzym Katalase mitentsteht, das H₂O₂ mit hoher Geschwindigkeit und ohne die Freisetzung anderer aktiver Oxidationsmittel zerstört. Peroxidasen katalysieren viele organische Oxidationen, wobei die Entfernung phenolhaltiger Stoffe^[229,230] und die Rückgewinnung wichtiger industriell genutzter Azofarbstoffe^[231-233] aus wässrigen Lösungen hervorzuheben sind. Allerdings arbeiten Peroxidasen in der Natur mit geringen Peroxidkonzentrationen und sind außerdem nicht besonders oxidationsbeständig (immobilierte Enzyme sind generell kurzlebig). Interessanterweise hat Novo Nordisk Peroxidasen entwickelt (ARP-Enzyme), die selbst bei hoher H₂O₂-Konzentration überlebensfähig sind. Damit bietet sich die Möglichkeit, Peroxidasen unter

Bedingungen einzusetzen, die einer praktischen Anwendung näher kommen. Die Instabilität der Peroxidasen in der Reaktion wird durch Coimmobilisierung mit Glucose-Oxidase etwas vermindert.^[234] Für die Reaktion sowie für eine mögliche Rückgewinnung des Enzyms und seine Rückführung in den Kreislauf ist die Immobilisierung von Glucose-Oxidase auf anorganischen Substraten eine attraktive Option. Zu den bisher untersuchten Methoden der Immobilisierung von Glucose-Oxidase gehören Sol-Gel-Verfahren^[235,236] und die chemische Bindung an eine Siliciumoxidoberfläche.^[237] Beim Sol-Gel-Verfahren wird das Enzym physikalisch in der Matrix verteilt, sodass in wässriger Phase ein guter Zugang des Substrats zum Enzym besteht. Mit dieser Methode erreicht man eine sehr hohe Geschwindigkeit der Epoxidierung von 4-Styrolsulfonsäure (Abbildung 11). Bei der Wiederaufberei-

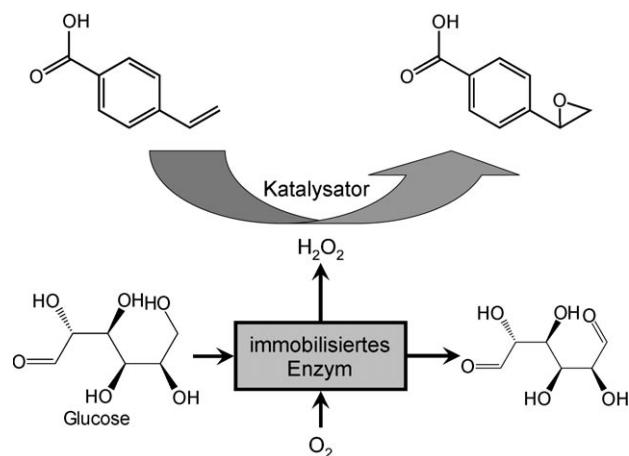


Abbildung 11. Reaktionen mit immobilisierter Glucose-Oxidase.

tung des Sol-Gels geht das Enzym jedoch verloren, und das System wird inaktiviert. Eine viel wirksamere Methode ist die kovalente Bindung von Enzymen an ein SiO₂-Substrat.^[238] In anderen Fällen, so bei Ligninasen, ist die Selbstzerstörung ein normaler Bestandteil der Wirkungsweise. Es ist vorstellbar, dass dieser Nachteil durch die Verwendung von Zellen anstelle isolierter Enzyme überwunden werden könnte. In der chemischen Industrie finden solche Verfahren derzeit aber kaum Anwendung. Weiterhin bewirken die niedrige Konzentrationsgrenze und das hohe Molekulgewicht des Enzyms, dass die Flächenausbeute gering und die Rückgewinnung/Rezyklierung des Enzyms schwierig ist. Demzufolge sind Peroxidasen keine besonders attraktiven Katalysatoren für eine großtechnische Oxidation. Dies gilt insbesondere für Häm-basierte Systeme. Vanadium- und Molybdänenzyme sind zwar widerstandsfähiger, aber dafür auch weniger aktiv bei Substraten, die für eine industrielle Anwendung interessant sind.

5.2. Plasma

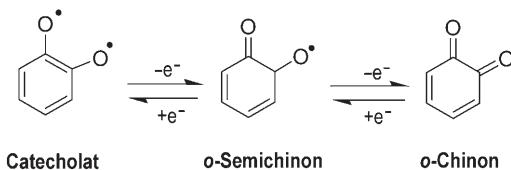
H₂O₂ kann aus Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen mit Hilfe von Plasma- und anderen physikalischen Verfahren her-

gestellt werden. Die Aktivierung von H_2 - und O_2 -Molekülen in einem Nichtgleichgewichtsplasma durch stille elektrische Entladung unter Atmosphärendruck ergibt H_2O_2 und H_2O .^[239, 240] Diese Methode bietet einige Vorteile, da außer H_2 und O_2 keine weiteren Reagenzien beteiligt sind und die mit einer optimalen Selektivität für H_2O_2 verbundene Stöchiometrie weit von explosiven H_2/O_2 -Gemischen entfernt ist.^[239] Bei der Plasmamethode gibt es, anders als bei heterogen katalysierten Dreiphasenreaktionen, keine Stofftransportlimitierung.

Die stille elektrische Entladung (dielectric barrier discharge, DBD) bei Atmosphärendruck ermöglicht recht hohe H_2O_2 -Ausbeuten bei der Gasreaktion von H_2/O_2 -Plasma, diese sind aber stark von der Reaktorkonfiguration abhängig.^[241] Mit der geeigneten Reaktorkonfiguration kann aus einem H_2/O_2 -Gemisch mit 3.6 % O_2 (die Untergrenze der explosiven Gemische liegt bei 6 %), das mit 10 L h^{-1} eingespeist wird, eine Produktslösung erhalten werden, deren H_2O_2 -Konzentration fast linear mit der Zeit zunimmt. Die so bei Entladungszeiten von 1, 3 und 11 h erreichten H_2O_2 -Konzentrationen liegen bei 1.5, 4.1 bzw. 14.3 Gew.-%.

5.3. Sauerstoffreduktion

Übergangsmetallkomplexe mit Catechol- und Semichinon-Liganden gehen leicht Elektronentransfers zwischen dem Metall und den Chelatliganden ein und zeigen daher ausgeprägte Redoxeigenschaften.^[242] Seit langem ist bekannt, dass diese Redoxeigenschaften in manchen enzymkatalysierten Reaktionen eine Rolle spielen, z.B. bei der Ribonukleotid-Reduktase^[243] und Galactose-Oxidase.^[244] Die Redoxeigenschaft von Catecholat-Komplexen ergibt sich aus der relativ leichten Oxidation des Catechols zum Semichinon und *o*-Chinon (Schema 9).



Schema 9. Oxidation von Catecholat zu Semichinon und *o*-Chinon.

Komplexe mit höherwertigem Mangan wurden wegen ihrer Schlüsselrolle bei der Bildung von photosynthetischem Sauerstoff eingehend untersucht.^[245] Bei diesen Mn-Catecholat-Komplexen besteht eine Valenztautomerie zwischen Mn^{IV} -Catechol und Mn^{II} -Semichinon, und die wechselseitige Umwandlung kann bereits durch geringe Temperaturänderungen ausgelöst werden. Da Catecholat zur Polymerisation und zur Oxidation durch Luftsauerstoff neigen, ist die Synthese dieser Komplexe schwierig, und es sind nur wenige Beispiele bekannt.^[246, 247]

Die Komplexe $(Bu_4N)_2[Mn(Cl_4Cat)_3]$ (**1**) und $(Bu_4N)[Mn(Cl_4Cat)_2](H_2O)(EtOH)$ (**2**) vermitteln die H_2O_2 -Bildung aus den Substraten Disauerstoff und Hydroxylamin in Acetonitril/Wasser-Gemischen bei Umgebungsbedingun-

gen. Mit einer größeren Menge des Komplexes erhöht sich auch die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Bildung, bei Konzentrationen über $10\text{ }\mu\text{m}$ zerstellt sich das H_2O_2 aber rasch, was auf eine langsame, durch Mangan katalysierte Zersetzung des H_2O_2 schließen lässt. Mit den Komplexen **1** und **2** ergeben sich ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten der H_2O_2 -Bildung, was darauf hinweist, dass weder die Oxidationsstufe des Mangans noch die labilen Koordinationsstellen am Mn-Zentrum für die Katalysewirkung von Bedeutung sind. Die Umsatzzahlen von ca. $10\,000\text{ h}^{-1}$ (mol H_2O_2 je mol Mn) übertreffen die des großtechnischen Anthrachinon-Prozesses.

Die Komplexe **1** und **2** enthalten Mn^{III} - bzw. Mn^{IV} -Ionen, die in Gegenwart von Hydroxylamin reduziert werden. Die entstehenden Mn^{II} -Komplexe wirken dann als die aktiven Katalysatoren.^[248] Es gibt Hinweise, dass Hydroxylamin die $Mn^{III/IV}$ -Zentren manganhaltiger Katalasen hochwirksam zu Mn^{II}_2 -Zentren reduziert.^[249] Dies könnte die gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Mn^{III} - und Mn^{IV} -Komplexe bei der H_2O_2 -Bildung erklären. Weiteren Aufschluss über den Reaktionsmechanismus gibt die Beobachtung, dass labile Liganden am zentralen Mangan-Ion die Reaktivität kaum beeinflussen. Scheinbar erfolgt die H_2O_2 -Bildung über einen Outer-Sphere-Mechanismus, bei dem O_2 und NH_2OH nicht an das Mn^{II} -Ion koordinieren.^[250] Für die Bildung von Wasserstoffperoxid durch Reduktion von gebundenem O_2 durch koordiniertes Catechol wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem NH_2OH als Opferreduktionsmittel fungiert und den Katalysator aus der oxidierten Chinonform regeneriert.^[242] Dieser Mechanismus kann mit den kinetischen Studien an den Komplexen **1** und **2** in Einklang gebracht werden, wenn man annimmt, dass die Reduktion von O_2 durch das Hydroxylamin über ein wasserstoffverbrücktes Schlüsselintermediat verläuft.

Die mögliche Zweielektronenoxidation der Catecholat-Liganden zu Semichinon- und Chinonspezies, die elektronischen Eigenschaften der Ringsubstituenten des Catecholats und die Eigenschaften des Mangan-Zentrums mit den stabilen Oxidationsstufen Mn^{II} , Mn^{III} und Mn^{IV} verleihen diesen Komplexen enzymähnlichen Charakter. Dies versetzt sie in die Lage, O_2 -Moleküle für die Reduktion zu Wasserstoffperoxid durch Amine mit niedrigem Molekulargewicht (wie Hydroxylamin und Hydrazin) zu aktivieren.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Da Wasser das einzige Nebenprodukt bei Oxidationen mit Wasserstoffperoxid ist, wird H_2O_2 oft als Schlüsselchemikalie einer „grünen“ Chemie betrachtet. Der Anthrachinon-Prozess zur Synthese von H_2O_2 ist kommerziell deshalb so erfolgreich, weil hier bei mäßigen Temperaturen H_2O_2 kontinuierlich und ohne einen direkten Kontakt zwischen O_2 und H_2 produziert wird. Gegenüber anderen Verfahren (Oxidation primärer und sekundärer Alkohole, elektrochemische Verfahren) weist er etliche Vorteile, aber auch einige Nachteile auf. Zum einen unterliegen der Hydrierungs- und der Oxidationsschritt einer Stofftransportlimitierung, und zum zweiten wird das gewonnene H_2O_2 bei der Flüssig-flüssig-Extraktion durch organische Verbindungen verunreinigt,

wodurch hohe Investitionen für Aufreinigungsanlagen notwendig werden. Diese Nachteile treten bei neuen Methoden der H_2O_2 -Synthese nicht auf.

Ein vielversprechender neuerer Ansatz ist die Synthese von H_2O_2 aus $\text{CO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen ($\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$). Dieses Verfahren ist eine interessante Option für Fälle, in denen Kohlenmonoxid zur Verfügung steht. Da neben Wasserstoffperoxid auch Kohlendioxid entsteht, kann man allerdings kaum von einem „grünen“ Verfahren sprechen. Eine ausgereifte technische Lösung für die Flüssigphasenreaktion in Gegenwart von Palladiumkomplexen erfordert die Optimierung der Liganden sowie eingehende Untersuchungen des Reaktionsmechanismus. Vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit haben bisher heterogene Katalysatoren für $\text{CO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische erfahren. Zwar sind die verwendeten Systeme ausreichend aktiv, ihre Selektivität für H_2O_2 ist aber noch sehr unbefriedigend. Ein Hauptproblem betrifft die Desaktivierung der Katalysatoren durch nicht-umgesetztes Wasser. Eine beträchtliche Verbesserung der Leistung, speziell von Kupferkatalysatoren, wurde mit einer Modifizierung der flüssigen Phase erreicht. Der Mechanismus der Zweischrittreaktion umfasst zuerst die CO-Konvertierung ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) und im Anschluss die Reaktion des gebildeten H_2 mit dem gelösten O_2 . Stofftransportlimierungen sind unvermeidlich,^[225] die Transportgeschwindigkeit des Sauerstoffs zum katalytischen Zentrum kann aber durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels gesteigert werden.

Eine zweifellos noch größere Herausforderung ist auf längere Sicht die Synthese von H_2O_2 über Halbleiteroberflächen in Gegenwart von Wasser bei Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht. Da die Bildung des H_2O_2 eine Reduktion von O_2 durch das photogenerierte Elektron im Leitungsband einschließt, ist ein präzises Halbleiter-Design die Voraussetzung für eine Steigerung der Effizienz. Zum einen muss eine hohe Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband erreicht werden, zum andern muss man die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren im Feststoff weitgehend verhindern. Dies kann mit neuen Halbleitermaterialien oder durch Dotieren konventioneller Halbleiter realisiert werden.

Die biologisch inspirierte Synthese von Wasserstoffperoxid unter sehr milden Bedingungen ist ein konzeptionell einfacher und sicherer Ansatz. Allerdings ist die Lebensdauer immobilisierter Peroxidasen bei hohen Wasserstoffperoxidkonzentrationen begrenzt, was dem möglichen Einsatz von Enzymen unter Praxisbedingungen wiederum Grenzen setzt. Abhilfe könnten die bei Novo Nordisk entwickelten Peroxidasen (ARP-Enzyme) schaffen, die bei hohen H_2O_2 -Konzentrationen beständig sind. Bestimmte Enzyme ermöglichen die Oxidation der OH-Gruppen von Monosacchariden oder primären Alkoholen in die entsprechenden Aldehyde, wobei äquimolare Mengen H_2O_2 bei einer Selektivität nahe 100% entstehen. Da diese Reaktionen aber stöchiometrisch geführt werden, entsteht eine große Menge an Abfallprodukten, sodass ein solches Verfahren nur bei einer perfekten Rückgewinnung vertretbar wäre. Ein entscheidender Vorteil biomimetischer Reaktionen ist ihre Selektivität. Hieraus könnten sich einige industrielle Verfahren ableiten, z.B. Kupplungsreaktionen von in situ hergestelltem H_2O_2 oder

Epoxidierungen von Olefinen. Präzises Design und die Optimierung der Liganden könnten zu einer verbesserten Stabilität beitragen. Eine Nutzung von Oxidoreduktasen wird dennoch schwierig sein, da diese selten zu einer signifikanten H_2O_2 -Konzentration ($\geq 1\%$) führen. In Organismen wird H_2O_2 häufig durch Reduktion von Disauerstoff durch Oxygenasen erzeugt, wobei aber zwangsläufig das Enzym Katalase entsteht, das H_2O_2 rasch zerstört, ohne dass andere aktive Oxidationsmittel gebildet würden. Viele organische Oxidationen unter Beteiligung von H_2O_2 werden durch Peroxidasen katalysiert. Diese arbeiten ebenfalls mit geringen Peroxidkonzentrationen, sind nicht sehr oxidationsbeständig und haben deshalb eine deutlich begrenzte Lebensdauer.

Die direkte Reaktion $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ist konzeptionell eindeutig die interessanteste Methode zur Produktion von Wasserstoffperoxid und mittelfristig wohl auch die Methode der Wahl. Da keine Extraktion nötig ist und die Reinigungsschritte einfacher geführt werden können, wären die Investitions- und Betriebskosten geringer als beim AO-Verfahren.

Die Direktsynthese von H_2O_2 dürfte von großer Bedeutung für die chemische Grundstoffindustrie sein, wie das Beispiel des integrierten HPPO-Verfahrens belegt. Durch die Herstellung von H_2O_2 am Produktionsstandort ließen sich die mit dem Transport und der Handhabung von konzentriertem Wasserstoffperoxid verbundenen Kosten und Gefahren stark reduzieren. Die Direktsynthese wurde in den letzten 25 Jahren in etlichen Chemiefirmen erforscht, und die Zahl der Patente auf diesem Gebiet wächst ständig. Allerdings gelang es mit keinem der verfügbaren Verfahren, Produktivität und Sicherheit auf befriedigende Weise in Einklang zu bringen. Eine mögliche Lösung der Sicherheitsproblematik bietet die Verwendung von katalytischen Membranen. Hierbei kommen die beiden Ströme nicht miteinander in Kontakt, sodass die reinen Ausgangsstoffe O_2 und H_2 ohne Verdünnungsmittel verwendet werden können. Wegen der geringen Permeationsgeschwindigkeiten sind die Produktausbeuten zu niedrig und gegenüber herkömmlichen Systemen nicht konkurrenzfähig.

Die meisten Katalysatorformulierungen verwenden Palladium als das katalytisch aktive Metall. Neben einem heterogenen Katalysator enthält das Reaktionsmedium oft Säuren, die eine Zersetzung von Wasserstoffperoxid verzögern oder verhindern sollen. Unter diesen Bedingungen wird Palladium teilweise gelöst, wobei eine kolloidale Suspension entsteht und der Katalysator desaktiviert wird. Zwar ist ein solches System vom Grundsatz her sehr interessant, aber in einem großtechnischen Verfahren wäre das Kolloid schwierig zu handhaben, und seine Rückgewinnung wäre wegen der sehr geringen Konzentration an gelöstem Metall nicht durchführbar. Allerdings wurde zuletzt über ausgezeichnete Wasserstoffperoxid-Ausbeuten mit neutralen Lösungen und heterogenen Katalysatoren aus funktionalisierten Kohlenstoffen mit Sulfonsäuregruppen^[123] oder Sulfonsäure-funktionalisierten Polystyrolharzen berichtet.^[130–132] Es wurde gezeigt, dass es in Systemen mit auf Sulfonsäure-modifizierten Dinvinylenzol-vernetzten Polystyrolharzen abgeschiedenem Palladium zur Wechselwirkung zwischen den kleinen Palladiumpartikeln und den Sulfonsäuregruppen des Harzes

kommt.^[132] Durch diese Wechselwirkung ergibt sich auf den metallischen Pd-Partikeln eine positive Ladung, was zu einer höheren Selektivität für Wasserstoffperoxid führt.

Vermutlich wird die Industrie ihre Aufmerksamkeit in Zukunft stärker auf anorganische Katalysatoren für die Synthese von Wasserstoffperoxid richten, insbesondere für die Herstellung von Feinchemikalien. Komplexe und Enzyme dürften kaum großtechnische Bedeutung erlangen, obgleich sich ihre Stabilität weiter verbessern sollte. Die Zukunft wird zeigen, ob die vorhergesagten Entwicklungen tatsächlich eintreten.

Wir danken unseren Kollegen Dr. J. A. Delgado-Oyagüe und Dr. M. P. de Frutos für ihre Mitarbeit sowie Repsol-YPF und CICyT (Spanien) (Projekt: ENE2004-07345-c03-01/ALT) für die Unterstützung unserer Forschungen. J.M.C.M. dankt dem spanischen Ministerium für Wissenschaft und Technologie (Ramon y Cajal Program) für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 25. Oktober 2005,
veränderte Fassung am 26. Mai 2006
Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] G. Goor, W. Kunkel, O. Weiberg in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A13* (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, G. Schulz), VCH, Weinheim, **1989**, S. 443–466.
- [2] J. R. Kirchner in *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 13* (Hrsg.: M. Grayson, D. Eckroth), 3. Aufl., Wiley, New York, **1979**, S. 12–38.
- [3] W. H. Hart, S. J. Hsieh, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp.* **1998**, 319, 73–76.
- [4] S. Ljunggren, *J. Pulp Pap. Sci.* **1986**, 12, J54–J55.
- [5] C. W. Walker, J. T. McDonough, J. R. Dinus, K. E. Eriksson, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp.* **1998**, 94, 57–60.
- [6] R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 212–229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 206–222.
- [7] K. Kosaka, H. Yamada, K. Shishida, S. Echigo, R. A. Minear, H. Tsuno, S. Matsui, *Water Res.* **2001**, 35, 3587–3594.
- [8] C. B. Chidambara Raj, H. L. Quen, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60, 5305–5311.
- [9] M. Taramaso, G. Perego, B. Notari (Enichem), US4410501, **1983** [*Chem. Abstr.* **1983**, 95, 206272]. (Bedingt durch das große Interesse der Industrie an der Wasserstoffperoxidsynthese, enthält dieser Aufsatz viele Zitate zur Patentliteratur. Ein geeigneter „freier“ Zugang zu dieser Literatur findet sich u.a. im WWW unter: <http://www.espacenet.com/>.)
- [10] M. A. Cambor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 589–590.
- [11] M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, 140, 71–83.
- [12] P. T. Taney, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321–323.
- [13] R. Hutter, D. C. M. Dutroit, T. Mallat, M. Schneider, A. Baiker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 163–164.
- [14] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159–162.
- [15] R. van Grieken, J. L. Sotelo, C. Martos, J. L. G. Fierro, M. López-Granados, R. Mariscal, *Catal. Today* **2000**, 61, 49–54.
- [16] M. C. Capel-Sánchez, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, M. P. de Frutos, A. P. Polo, *Chem. Commun.* **2000**, 855–856.
- [17] M. C. Capel-Sánchez, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A* **2003**, 246, 69–77.
- [18] M. C. Capel-Sánchez, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Catal.* **2003**, 217, 195–202.
- [19] J.-M. Brégeault, *Dalton Trans.* **2003**, 3289–3302.
- [20] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.* **2003**, 1977–1986.
- [21] D. E. De Vos, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 457–473.
- [22] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2457–2473.
- [23] J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sánchez, J. L. G. Fierro, *Green Chem.* **2004**, 6, 557–562.
- [24] A. Campanella, M. A. Baltanas, M. C. Capel-Sánchez, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Green Chem.* **2004**, 6, 330–334.
- [25] P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knözinger, *Adv. Catal.* **2004**, 48, 1–169.
- [26] M. C. Capel-Sánchez, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **2005**, 234, 488–495.
- [27] D. H. Bremner, A. E. Burgess, L. Feng-Bin, *Appl. Catal. A* **2000**, 203, 111.
- [28] S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, *Science* **2002**, 295, 105–107.
- [29] P. Jiajian, S. Feng, G. Yanlong, D. Youquan, *Green Chem.* **2003**, 5, 224–226.
- [30] A. G. J. Ligtenbarg, R. Hage, B. L. Feringa, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 237, 89–101.
- [31] C. D. Immanuel, F. J. Doyle III, C. F. Cordeiro, S. S. Sundaram, *AIChE J.* **2003**, 49, 1392–1404.
- [32] S. R. Jennings, D. J. Dollhopf, W. P. Inskeep, *Appl. Geochem.* **2000**, 15, 35–243.
- [33] *Hydrocarbon Process.* **2006**, 85(1), 29.
- [34] H.-J. Riedl, G. Pfleiderer (I.G. Farbenindustrie AG), US2158525, **1939** [*Chem. Abstr.* **1939**, 33, 49337].
- [35] R. Edvinsson Albers, M. Nyström, M. Siverström, A. Sellin, A. C. Dellve, U. Andersson, W. Herrmann, T. Berglin, *Catal. Today* **2001**, 69, 247–252.
- [36] Y. Hou, Y. Wang, F. He, S. Han, Z. Mi, W. Wu, E. Min, *Matt. Lett.* **2004**, 58, 1267–1272.
- [37] B. Liu, M. Qiao, J. Wang, K. Fan, *Chem. Commun.* **2002**, 1236–1237.
- [38] X. Chen, H. Hu, B. Liu, M. Qiao, K. Fan, H. He, *J. Catal.* **2003**, 220, 254–257.
- [39] M. Kralik, A. Biffis, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 177, 113–257.
- [40] A. Molnar, G. V. Smith, M. Bartok, *Adv. Catal.* **1989**, 36, 329–383.
- [41] P. Gallezot, P. J. Cerino, B. Blanc, G. Flèche, P. Fuertes, *J. Catal.* **1994**, 146, 93–102.
- [42] A. Biffis, R. Ricoveri, S. Campestrini, M. Kralik, K. Jereqabek, B. Corain, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2962–2967.
- [43] M. Shibata, T. Masumoto, *Prep. Catal.* **1987**, 4, 353–359.
- [44] S. Dietol (Peroxid Chemie GmbH), DE 3538816, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, 107, 61501].
- [45] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 177, 149–164.
- [46] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, M. Kloc, *Catal. Lett.* **2000**, 64, 41–47.
- [47] D. Vandenberg, J.-P. Ganhy, N. Vanlautem (Solvay), WO9940024, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, 131, 131938].
- [48] A. Reijo, P. Juhani (Kemira Chemicals Oy), EP1245534, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 281446].
- [49] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [50] T. Haas, J. Glenneberg, R. Wagner, R. Van Heertum (Degussa AG), WO02076886, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, 137, 265163].
- [51] E. Santacesaria, R. Ferro, S. Ricci, S. Carra, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 155–159.
- [52] E. Santacesaria, M. Di Serio, A. Russo, U. Leone, R. Velotti, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54, 2799–2806.
- [53] T. H. James, A. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 98–104.
- [54] K. D. Samant, K. M. Ng, *AIChE J.* **1998**, 44, 1363–1381.

- [55] K. D. Samant, K. M. Ng, *AIChE J.* **1998**, *44*, 2212–2228.
- [56] K. D. Samant, K. M. Ng, *Chem. Eng. Technol.* **1999**, *22*, 877–890.
- [57] J. Sheikh, L. S. Kershenbaum, E. Alpay, *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53*, 2933–2939.
- [58] R. Krishna, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 1491–1504.
- [59] S. Lü, Z. Mi, L. Wang, Y. Wand, Z. Zhu, S. Fu, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 6298–6306.
- [60] M. Sovilj, G. Knezevic, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1994**, *59*, 2235–2243.
- [61] P. V. Dankwerts, *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill, New York, **1970**.
- [62] A. M. Dehkordi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 681–684.
- [63] A. M. Dehkordi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 2512–2520.
- [64] C. R. Harris (E. I. Du Pont de Nemours and Company), US2479111, **1949** [*Chem. Abstr.* **1949**, *44*, 5600].
- [65] F. F. Rust (N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij), DE935303, **1955** [*Chem. Abstr.* **1955**, *53*, 3613].
- [66] D. W. Leyshon, R. J. Jones, R. N. Cochran (ARCO Chemical Technology), US5254326, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *120*, 11302].
- [67] A. Padilla-Polo, Dissertation, Universität Alcalá de Henares (Spanien), **1997**.
- [68] Y. Ishii, T. Nakano (Daicel Chemical Industries), WO2000046145, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 152720].
- [69] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1051–1071.
- [70] J. A. Delgado-Oyague, M. P. de Frutos, A. Padilla-Polo (Repsol Química S.A.), EP0839760, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 296617].
- [71] M. P. de Frutos, A. Padilla-Polo, J. M. Campos-Martin (Repsol Química S.A.), EP1074548, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 147993].
- [72] G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1047–1054.
- [73] D. G. Hendry, G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2368–2371.
- [74] C. Parlant, *Rev. Inst. Fr. Pet. Ann. Combust. Liq.* **1964**, *19*, 1–9.
- [75] C. Chevriaud, *Rev. Inst. Fr. Pet. Ann. Combust. Liq.* **1966**, *21*, 1488–1494.
- [76] P. C. Foller, R. T. Bombard, *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 613–627.
- [77] P. C. Foller, R. J. Allen, R. T. Bombard, R. Vora, *Proceedings of the 5th International Forum on Electrolysis in the Chemical Industry*, Electrosynthesis Inc., Fort Lauderdale, **1991**.
- [78] K. Henricson (Ahlstrom Oy), WO9321106, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *120*, 109762].
- [79] R. Gopal (Electrosynthesis Co. Inc.), US2003019758, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, *138*, 114047].
- [80] „Hydrogen Peroxide“: E. T. Guenter in *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Vol 27 (Hrsg.: J. J. McKetta, W. A. Cunningham), Marcel Dekker, New York, **1988**, S. 27–43.
- [81] M. G. Clerici, P. Ingallina, *Catal. Today* **1998**, *41*, 351–364.
- [82] W. Hölderich, *Appl. Catal. A* **2000**, *194*–*195*, 487–496.
- [83] H. Henkel, W. Weber (Henkel & CIE), US1108752, **1914** [*Chem. Abstr.* **1914**, *8*, 23927].
- [84] J. S. Campbell (ICI Ltd.), GB1056123, **1967** [*Chem. Abstr.* **1967**, *66*, 67450].
- [85] P. N. Dyer, F. Moseley (Air Products & Chemicals Inc.), DE2710279, **1977** [*Chem. Abstr.* **1977**, *88*, 25030].
- [86] Y. Izumi, H. Miyazaki, S. Kawahara (Tokuyama Soda KK), DE2655920, **1977** [*Chem. Abstr.* **1977**, *87*, 186651].
- [87] F. Moseley, P. N. Dyer (Air Products & Chemicals, Inc), US4336240, **1982** [*Chem. Abstr.* **1982**, *97*, 111978].
- [88] L. W. Gosser (E.I. Du Pont de Nemours and Company), EP132294, **1985** [*Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 134404].
- [89] W. F. Brill (The Halcon SD Group, Inc.), US4661337, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 42558].
- [90] L. W. Gosser, J.-A. T. Schwartz (E.I. Du Pont de Nemours and Company), EP342047, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, *112*, 39260].
- [91] L. W. Gosser, J.-A. T. Schwartz (E.I. Du Pont de Nemours and Company), US4832938, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 117783].
- [92] L. W. Gosser, J.-A. T. Schwartz (E.I. Du Pont de Nemours and Company), JP63156005, **1988** [*Chem. Abstr.* **1988**, *109*, 193175].
- [93] C. Pralus, J.-P. Schirrmann (Atochem ELF SA), EP364374, **1990** [*Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 219903].
- [94] K. T. Chuang (Atomic Energy of Canada, Ltd.), EP366419, **1990** [*Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 43438].
- [95] L. W. Gosser, M. A. Paoli (E.I. DuPont de Nemours and Company), US5135731, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 215646].
- [96] M. J. Maraschino (Kerr-McGee Corporation), US5169618, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *118*, 105878].
- [97] H. Nagashima, Y. Ishiuchi, Y. Hiramatsu (Mitsubishi Gas Chemical Co), EP504741, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 215651].
- [98] H. Nagashima, M. Ishiuchi, Y. Hiramatsu, M. Kawakami (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP0570107, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 11587].
- [99] M. A. Paoli (E.I. DuPont de Nemours & Co.), WO9204277, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *116*, 217480].
- [100] H. Nagashima, Y. Ishiuchi, Y. Hiramatsu, M. Kawakami (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP05270806, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *120*, 110872].
- [101] K. T. Chuang, B. Zhou (EKA Nobel AB), WO9314025, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *120*, 274643].
- [102] H. Nagashima, M. Ishiuchi, M. Kawakami, Y. Hiramatsu (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP06191804, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 283113].
- [103] J. Van Weynbergh, J.-P. Schoeberchts, J.-C. Colery (Solvay Interrox), WO9215520, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 215653].
- [104] J.-C. Colery, J. Van Weynbergh (Solvay Interrox), EP537836, **1993** [*Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 11583].
- [105] H. Nagashima, T. Tomita, M. Ishiuchi, M. Kawakami (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP07069604, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 294725].
- [106] T. Tomita, H. Nagashima, M. Ishiuchi, M. Kawakami (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP07069605, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 294726].
- [107] M. Kawakami, M. Ishiuchi, H. Nagashima, T. Tomita, Y. Hiramatsu (Mitsubishi Gas Chemical Co), JP08002904, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 264972].
- [108] M. E. Thompson, J. L. Snover, V. Joshi, L. A. Vermuelen (Princeton University), US5480629, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 121344].
- [109] H. A. Huckins (Princeton Advanced Technologies), US5641467, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 110968].
- [110] S. P. Webb, J. A. McIntyre (Dow Chemical Co), US5800796, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 191152].
- [111] J. Wanngard (EKA Chemicals AB), EP0816286, **1998** [*Chem. Abst.* **1998**, *128*, 129921].
- [112] F. Goto, K. Tanaka, T. Sasaki (Sumitomo Chemical Co), US5965101, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 40582].
- [113] M. E. Thompson, V. V. Krishnan, A. G. Dokoutchaev, F. Abdel-Razzaq, S. Rice (University of Southern California), WO9949971, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 248853].
- [114] M. Devic, L. Delais (Atofina), WO9941190, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 159392].
- [115] H. A. Huckins (Advanced Peroxide Technology, Inc.), US6042804, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 224461].
- [116] M. Devic (Atofina), WO0105498, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 133655].
- [117] M. Devic, D. Dang (Atofina), WO0105501, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 106456].
- [118] B. Zhou, L.-K. Lee (Hydrocarbon Technologies, Inc.), US6168775, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 47481].

- [119] R. Burch, P. R. Ellis, *Appl. Catal. B* **2003**, *42*, 203–211.
- [120] V. R. Choudhary, S. D. Sansare, A. G. Gaikwad, *Catal. Lett.* **2002**, *84*, 81–87.
- [121] S. Chinta, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2004**, *225*, 249–255.
- [122] J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2003**, *216*, 455–460.
- [123] *Focus Catal.* **2004**, *11*, 3; *Focus Catal.* **2004**, *12*, 6; *Focus Catal.* **2005**, *5*, 5–6.
- [124] G. Paparatto, R. d'Aloisio, G. De Alberti, P. Furlan, V. Arca, R. Buzón (Enichem S.p.a.), EP0978316, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 142643].
- [125] V. R. Choudhary, C. Samanta, *J. Catal.* **2006**, *238*, 28–38.
- [126] Q. Liu, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2006**, *239*, 237–243.
- [127] D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2002**, *206*, 173–176.
- [128] D. P. Dissanayake, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2003**, *214*, 113–120.
- [129] S. Melada, R. Rioda, F. Menegazzo, F. Pinna, G. Strukul, *J. Catal.* **2006**, *239*, 422–430.
- [130] M. P. de Frutos, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, E. Cano-Serrano, G. Blanco-Brieva (Repsol Quimica S.A.), EP1344747, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, *139*, 247564].
- [131] M. P. de Frutos, A. Padilla, J. M. Riesco, J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, M. C. Capel-Sanchez, J. L. G. Fierro (Repsol Quimica S.A.), EP1443020, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, *141*, 158948].
- [132] G. Blanco-Brieva, E. Cano-Serrano, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Chem. Commun.* **2004**, 1184–1185.
- [133] C. Burato, P. Centomo, M. Rizzoli, A. Biffis, S. Campestrini, B. Corain, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 255–259.
- [134] B. Corain, M. Kralik, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *173*, 99–115.
- [135] P. Landon, P. J. Collier, A. F. Carley, D. Chadwick, A. J. Papworth, A. Burrows, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1917–1923.
- [136] V. R. Choudhary, A. G. Gaikwad, S. D. Sansare, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1826–1829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1776–1779.
- [137] V. R. Choudhary, S. D. Sansare, A. G. Gaikwad (Council of Scientific and Industrial Research), US6346228, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, *137*, 199594].
- [138] G. Paparatto, G. De Alberti, R. D'Aloisio, R. Buzzoni (ENI S.P.A./Polimeri Europa S.P.A.), WO031014014, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, *138*, 172784].
- [139] B. Zhou, M. Rueter (Hydrocarbon Technologies, Inc.) US20040018143, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, *140*, 96308].
- [140] U. Lückhoff, H. Paucksch, G. Luft (Solvay Interox) DE4127918, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 215650].
- [141] B. Bertsch-Frank, I. Hemme, L. Von Hippel, S. Katusic, J. Rollmann (Degussa-Hüls AG), EP1127839, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, *135*, 182681].
- [142] A. G. Gaikwad, S. D. Sansare, V. R. Choudhary, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *181*, 143–149.
- [143] T. V. Choudhary, D. W. Goodman, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 25–34.
- [144] M. Haruta, *CATTECH* **2002**, *6*, 102–115.
- [145] P. Paredes Olivera, E. M. Patrito, H. Sellers, *Surf. Sci.* **2004**, *313*, 25–40.
- [146] P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 2058–2058.
- [147] M. Okumura, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Catal. Lett.* **2003**, *32*, 822–823.
- [148] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Hering, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Catal.* **2005**, *236*, 69–79.
- [149] D. H. Wells, Jr., W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10597–10603.
- [150] N. S. Phala, G. Klatt, E. van Steen, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 33–37.
- [151] D. H. Wells, Jr., W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Catal.* **2004**, *225*, 69–77.
- [152] E. M. Fernández, P. Ordejón, L. C. Balbás, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *408*, 252–257.
- [153] M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, K. Yamaguchi, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 37–44.
- [154] T. Ishihara, Y. Ohura, S. Yoshida, Y. Hata, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 215–221.
- [155] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Hering, M. Watanabe, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4595–4600.
- [156] M. Chen, D. Kumar, C.-W. Yi, D. W. Goodman, *Science* **2005**, *310*, 291–293.
- [157] I. T. Horvath, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641–650.
- [158] F. Moseley, P. N. Dyer (Air Products & Chemicals Inc), EP38701, **1981** [*Chem. Abstr.* **1981**, *96*, 71283].
- [159] M. Kawakami, Y. Ishiuchi, H. Nagashima, T. Tomita, Y. Hiramatsu (Mitsubishi Gas Chemical Co), EP623552, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *122*, 13132].
- [160] A. Baiker, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 453–473.
- [161] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Lancz, *J. Catal.* **1985**, *95*, 567–577.
- [162] A. Erdöhelyi, M. Pásztor, F. Solymosi, *J. Catal.* **1986**, *98*, 166–177.
- [163] D. Hâncu, J. Green, E. J. Beckman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *41*, 4466–4474.
- [164] D. Hâncu, E. J. Beckman, *Green Chem.* **2001**, *3*, 80–86.
- [165] D. Hâncu, J. Green, E. J. Beckman, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 757–764.
- [166] N. C. Patel, V. Abovsky, S. Watanasiri, *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *185*, 397–405.
- [167] R. Fernandez-Prinia, J. L. Alvarez, A. H. Harvey, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, *32*, 903–916.
- [168] O. H. Graaf, H. J. Smit, E. J. Stamhuls, A. A. C. M. Beenackers, *J. Chem. Eng. Data* **1992**, *37*, 146–158.
- [169] V. V. Krishnan, A. G. Dokoutchaev, M. E. Thompson, *J. Catal.* **2000**, *196*, 366–374.
- [170] A. I. Dalton, Jr., R. W. Skinner (Air Products & Chemicals Inc), EP0049806, **1982** [*Chem. Abstr.* **1982**, *97*, 25902].
- [171] L. Kim, G. W. Schoenthal (Shell Oil Co.), DE2615625, **1976** [*Chem. Abstr.* **1976**, *86*, 92663].
- [172] B. Zhou, M. A. Rueter, L.-K. Lee, P. B. Pehrine (Hydrocarbon Technologies, Inc.), US2003/0232004, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, *137*, 142559].
- [173] Y.-F. Han, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **2005**, *230*, 313–316.
- [174] Y.-F. Han, J. H. Lunsford, *Catal. Lett.* **2005**, *99*, 13–19.
- [175] G. Centi, R. Dittmeyer, S. Perathoner, M. Reif, *Catal. Today* **2003**, *79*–80, 139–149.
- [176] G. D. Vulpescu, M. Ruitenberg, L. L. van Lieshout, L. A. Correia, D. Meyer, P. P. A. C. Pex, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 347–351.
- [177] S. Abate, G. Centi, S. Melada, S. Perathoner, F. Pinna, G. Strukul, *Catal. Today* **2005**, *104*, 323–328.
- [178] S. Melada, F. Pinna, G. Strukul, S. Perathoner, G. Centi, *J. Catal.* **2005**, *235*, 241–248.
- [179] S. Melada, F. Pinna, G. Strukul, S. Perathoner, G. Centi, *2006*, *237*, 213–219.
- [180] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, *1*, 1–21.
- [181] R. Cai, K. Hashimoto, A. Fujishima, K. Kubota, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *326*, 345–350.
- [182] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 798–806.
- [183] R. Cai, K. Kubota, A. Fujishima, *J. Catal.* **2003**, *219*, 214–218.
- [184] H. Goto, Y. Hanada, T. Ohno, M. Matsumura, *J. Catal.* **2004**, *225*, 223–229.
- [185] K. Makkino, M. M. Mossoba, P. Riesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3537–3539.
- [186] C. Petrier, M. F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, V. Renaudin, N. Gondrexon, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10514–10520.

- [187] N. S. Foster, D. N. Richard, A. K. Carl, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 350–356.
- [188] M. L. Hair, J. R. Harbour, *Adv. Chem. Ser.* **1980**, *184*, 173–183.
- [189] R. Cai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *360*, 237–245.
- [190] M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, *Nature* **1981**, *293*, 206–208.
- [191] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pellizzetti, *Langmuir* **2000**, *16*, 2632–2642.
- [192] H. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4086–4093.
- [193] V. Maurino, C. Minero, G. Mariella, E. Pellizzetti, *Chem. Commun.* **2005**, 2027–2029.
- [194] K. Elbs, O. Schönherr, *Z. Elektrochem.* **1895**, *1*, 468.
- [195] C. Oloman, A. P. Watkinson, *J. Appl. Electrochem.* **1979**, *9*, 117–123.
- [196] K. Otsuka, I. Yamanaka, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 319–322.
- [197] S. P. Webb, J. A. McIntyre, *Proceedings of The Power of Electrochemistry, 10th International Forum of Electrolysis in the Chemical Industry*, Electrosynthesis Inc., Clearwater Beach, **1996**.
- [198] I. Yamanaka, T. Onizawa, S. Takenaka, K. Otsuka, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3781–3783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3653–3655.
- [199] I. Yamanaka, T. Hashimoto, K. Otsuka, *Chem. Lett.* **2002**, 852–853.
- [200] F. Alcaide, E. Brillas, P. L. Cabot, J. Casado, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *45*, 3444–3449.
- [201] E. Brillas, F. Alcaide, P. L. Cabot, *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 331–340.
- [202] K. Vaik, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. Mirkhalaf, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *564*, 159–166.
- [203] M. S. Hossain, D. Tryk, E. Yeager, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1733–1737.
- [204] P. Chen, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3958–3965.
- [205] K. Otsuka, K. Hosokawa, I. Yamanaka, Y. Wada, A. Morikawa, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1485–1488.
- [206] I. Yamanaka, T. Akimoto, K. Otsuka, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2545–2549.
- [207] V. L. Kornienko, G. A. Kolyagin, *Russ. J. Electrochem.* **2003**, *38*, 1308–1316.
- [208] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 162–193.
- [209] R. Cai, S. Song, B. Ji, W. Yang, G. Sun, Q. Xin, *Catal. Today* **2005**, *104*, 200–204.
- [210] V. V. Zudin, V. A. Likholobov, Y. I. Yermakov, *Kinet. Katal.* **1979**, *20*, 1559–1600.
- [211] F. E. Jacobson (BOC), US 4711772, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *108*, 40590].
- [212] D. Bianchi, R. Bortolo, R. D'Aloisio, M. Ricci, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 734–736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 706–708.
- [213] D. Bianchi, R. Bortolo, R. D'Aloisio, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *150*, 87–94.
- [214] C. Querci, R. D'Aloisio, R. Bortolo, M. Ricci, D. Bianchi, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *176*, 95–100.
- [215] A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry. Fundamental Concepts and Applications*, Wiley, New York, **1986**, S. 280, 343.
- [216] G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 92–93.
- [217] W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3349–3351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3157–3158.
- [218] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 136–143.
- [219] C. J. Nyman, C. E. Wymore, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 561–563.
- [220] W. F. Brill (Halcon SD Group Inc.), DE 334466, **1984** [*Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 93741].
- [221] Z. I. Ma, R. L. Jia, C. L. Liu, Z. T. Mi, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 884–885.
- [222] W. L. Feng, Y. Cao, N. Yi, W. L. Dai, K. N. Fan, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1431–1433.
- [223] M. Okumura, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 822–823.
- [224] R. M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro in *Metal Oxides: Chemistry and Applications* (Hrsg.: J. L. G. Fierro), Taylor & Francis, New York, **2005**, Kap. 14, S. 463–490.
- [225] P. G. T. Fogg, W. Gerrard, *Solubility of Gases in Liquids*, Wiley, New York, **1991**.
- [226] P. Chauduri, M. Hess, U. Flörke, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2340–2343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2217–2220.
- [227] Y. Wang, J. L. Dubois, B. Hedman, K. O. Hodson, T. P. D. Stark, *Science* **1998**, *279*, 537–540.
- [228] W. R. Sanderson, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1289–1304.
- [229] M. D. Aitken, *Chem. Eng. J.* **1993**, *52*, B49–B58.
- [230] A. M. Klibanov, T. M. Tu, K. P. Scott, *Science* **1983**, *221*, 259–261.
- [231] J. S. Cao, L. Wei, Q. Huang, L. Wang, S. Han, *Chemosphere* **1999**, *38*, 565–571.
- [232] S. Nam, P. G. Tratnyek, *Water Res.* **2000**, *34*, 1837–1845.
- [233] S. V. Mohan, K. K. Prasad, N. C. Rao, P. N. Sarma, *Chemosphere* **2005**, *58*, 1097–1105.
- [234] F. van de Velde, N. D. Lourenco, M. Bakker, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Biotechnol. Bioeng.* **2000**, *69*, 286–291.
- [235] B. Dunn, J. M. Miller, B. C. Dave, J. S. Valentine, J. I. Zink, *Acta Mater.* **1998**, *46*, 737–741.
- [236] J. Li, L. S. Chia, N. K. Goh, S. N. Tan, H. Ge, *Sens. Actuators B* **1997**, *40*, 135–141.
- [237] K. H. Tong, K. Y. Wong, T. H. Chang, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6009–6014.
- [238] C. J. Liu, W. Y. Yu, S. G. Li, C. M. Che, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7364–7369.
- [239] B. K. Morinaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 345–348.
- [240] M. Venugopalan, R. A. Jones, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 133–160.
- [241] J. Zhou, H. Guo, X. Wang, M. Guo, J. Zhao, L. Chen, W. Gong, *Chem. Commun.* **2005**, 1631–1633.
- [242] G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331–341.
- [243] G. J. Gerfen, B. F. Bellew, S. Un, J. M. Bollinger, J. Stubbe, R. G. Griffin, D. G. Singel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6420–6421.
- [244] M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 6974–6980, zit. Lit.
- [245] W. Ruttinger, C. G. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1–24.
- [246] J. R. Hartmann, B. M. Foxman, S. R. Cooper, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1381–1387.
- [247] C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 358–442.
- [248] T. S. Sheriff, P. Carr, B. Piggott, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *348*, 115–122.
- [249] A. Gelasco, S. Bensiek, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3301–3304.
- [250] T. S. Sheriff, P. Carr, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. Lesin, M. E. Light, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2494–2502.