

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 15/029

B01J 8/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99804561.6

[43] 公开日 2001年5月16日

[11] 公开号 CN 1295535A

[22] 申请日 1999.3.31 [21] 申请号 99804561.6

[30] 优先权

[32] 1998.4.11 [33] DE [31] 19816296.0

[86] 国际申请 PCT/EP99/02372 1999.3.31

[87] 国际公布 WO99/52820 德 1999.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.27

[71] 申请人 德古萨-于尔斯股份公司

地址 德国美因河畔法兰克福

[72] 发明人 比吉特·贝尔奇-弗朗克

托尔斯滕·巴尔杜夫

卡特林·贝克尔-巴尔凡茨 伊娜·黑默

于尔根·罗尔曼 吕迪格·许特

维尔纳·维尔德纳

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

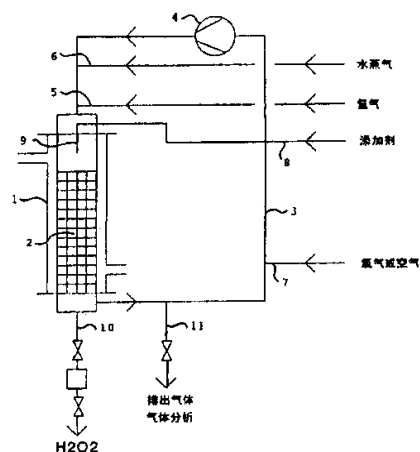
代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

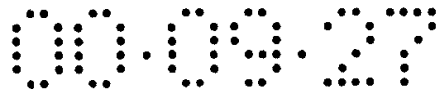
[54] 发明名称 直接合成过氧化氢的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在多相催化剂存在下由氢气和氧气直接合成过氧化氢水溶液的方法。根据该方法,将含有氢气和氧气气体混合物通入至含有催化剂的反应器中。所述的气体混合物是用水蒸气基本饱和和/或过饱和的(含有水雾)。将通入的气体(NL/h)与流出的液体(L/h)的比率调节至等于或大于 15000,优选为 20000—50000,且从反应器中出来的气体混合物用氢气、氧气和水蒸气进行补充后再循环使用。根据该方法,高浓度的过氧化氢溶液可不需任何进一步的浓缩步骤而得到。



ISSN 1008-4274



权利要求书

1. 一种由氢气和氧气直接合成而制备过氧化氢水溶液的方法，其中，含有氢气和氧气的气体混合物在有水存在的情况下，连续流过安装为固定床或者反应器壁的面漆的多相催化剂表面，生产出的过氧化氢水溶液从反应器底部流出，其特征在于将含有氢气和氧气以及在水蒸气中基本饱和和/或过饱和的气体混合物通入反应器，部分水蒸气冷凝和/或在反应器中聚结，通入气体(NL/h)与流出液体(L/h)的比率要大于15000，并且从反应器中出来的气体在对氢气、氧气和水蒸气进行浓缩以后再循环使用。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：将通入气体(NL/h)与流出液体(L/h)的比率调节到20,000—50,000。

3. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于：将在水蒸气中过饱和的气体混合物通入反应器。

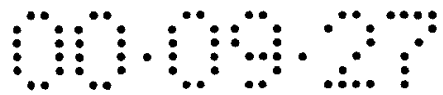
4. 根据权利要求1—3之一所述的方法，其特征在于：将氢气含量为3—5体积%和氧气含量为10—20体积%，优选为18—19体积%的气体混合物通入反应器。

5. 根据权利要求1—4之一所述的方法，其特征在于：所述反应在温度为20—70℃，压力为0.1—10MPa，优选为1—5MPa下进行。

6. 根据权利要求1—5之一所述的方法，其特征在于：多相催化剂含有元素周期表第8副族中的一种或多种金属，特别是含有选自于Ru，Rh，Pd和Pt的一种贵金属。

7. 根据权利要求1—6之一所述的方法，其特征在于：催化剂固定到活性炭，无机金属氧化物，特别是SiO₂，Al₂O₃，ZrO₂，TiO₂及硅酸盐，尤其是沸石结构的硅酸上。

8. 根据权利要求1—7之一所述的方法，其特征在于：固定在载体



上，平均粒径0.05—3mm的催化剂以固定床的形式安装在管式滴流床反应器中。

9. 根据权利要求1—8之一所述的方法，其特征在于：所述反应在一种酸，特别是无机酸，和/或一种卤化物，尤其为溴化物存在的条件下进行。



说明书

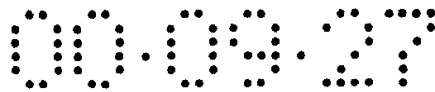
直接合成过氧化氢的方法

本发明涉及一种由氢气和氧气直接合成水溶液形式的过氧化氢的方法。合成反应是在有水存在的条件下，在多相催化剂上进行的。

许多文献中已报道过，在载体上的贵金属催化剂存在的条件下，在酸性水溶液介质中由氢气和氧气直接反应合成出过氧化氢，这些文献参见例如US 4009252和 4681751及EP 0274830。在这些文献所述的方法中，要使用包含如硫酸和/或盐酸等强酸的纯水性反应介质，以防生成的过氧化氢分解。用附着在活性炭上的Pd或含有Pd和/或Pt的其它多相催化剂催化反应。加入溴化物促进剂可以提高选择性。这种方法有许多问题，其中包括选择性太低和/或过氧化氢浓度太低，空间/时间产率太低以及催化剂损耗高和腐蚀性大。

许多文献旨在改进一般生产方法中所用的催化剂，以便减少催化剂的溶解和/或介质的腐蚀性，这些文献参见如EP-A 0366419，EP-A 0498 166，EP-A 0504 741和EP-A 0492 064。根据EP0 366 419，这种一般的生产方法是将含有氢气和氧气的气体混合物从安装在滴流床反应器的催化剂床上通过，同时含有硫酸和盐酸的水相同向地滴流过催化剂床；对水相进行循环。尽管这种使用固定在载体上的贵金属催化剂并在常温常压下反应的方法选择性高，但这个优点被过氧化氢浓度（0.15—0.3 %）过低的缺点抵消了。为了得到市售的过氧化氢溶液，必须进行昂贵的并因此降低利润的浓缩和/或蒸馏过程。

EP-A 0579 109提供了一种对已知方法的改进。这里，液相与含有氢气和氧气的气体混合物从以固定在活性炭、无机氧化物或硫酸盐上的贵金属为基础的催化剂床上同向滴流过。必须维持气相和液相的



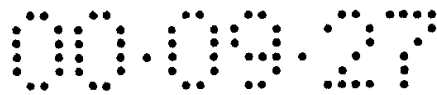
体积比在500—10000。例如，得到过氧化氢含量约 5wt.%的过氧化氢水溶液且对氢气具有好的选择性。这样得到的过氧化氢的浓度相对于市售的过氧化氢还是比较低的，通常也必须对其进行浓缩。

根据US5, 169, 618所述，含有氢气和氧气的气相(通常地其中氢气对氧气的分压比为1: 10)，与一种酸性水溶液相以脉冲流的形式通过一个固定催化剂床。从反应器中出来的气相和液相被浓缩且然后再循环使用。通过这种脉冲流体系，提高了氢气相对于催化剂的转化率，从而提高了时间/空间产率。通过这种方法，从循环系统中分离出过氧化氢含量高达20wt.%的水溶液是可能的。例如，在气相和液相的体积比在约100到150的情况下保持“脉冲流区”的确是可能的，但其工艺技术和控制方法是很昂贵的。因此有必要寻找一种更易于操作的工艺方法。

根据WO 97/32812所述的方法也要使用一个固定的催化剂床，但不需任何溶剂。流过固定床的反应混合物是过氧化氢的不饱和水溶液。生成的过氧化氢能够在反应器的分离口下流与反应气体分离。由于反应是在无液体存在的情况下发生的，所以反应率和产率高。其缺点是，为了防止水和过氧化氢在反应器中凝结，必须循环高体积量的气体。为了分离出过氧化氢，必须大大提高下流分离口的压力和/或降低温度。然而，压缩含有过氧化氢的气相是非常危险的，而且更重要的是在工业上压缩过程是很贵的。

本发明的目的是提供另一种典型的生产方法，根据这种方法，能够直接从反应器中分离出过氧化氢含量至少为10wt.%的过氧化氢水溶液。这种方法在工业上既安全又易于操作。

本发明的目的是通过一种由氢气和氧气直接合成而制备过氧化氢水溶液的方法而达到，在该方法中，含有氢气和氧气的气体混合物在有水存在的情况下，连续流过安装为固定床或者反应器壁的面漆的多



相催化剂表面，生产出的过氧化氢水溶液从反应器底部流出，其特征在于将含有氢气和氧气以及在水蒸气中基本饱和和/或过饱和的气体混合物通入反应器，部分水蒸气冷凝和/或在反应器中聚结，通入气体(N L/h)与流出液体(L/h)的比率要大于15000，并且从反应器中出来的气体在对氢气、氧气和水蒸气进行浓缩之后再循环使用。

在本发明所述的方法中，从催化剂床或沿着涂有催化剂的器壁滴流的液相是通过所用的气体混合物中的部分水蒸气冷凝和/或聚结产生的。如果用于水蒸气中基本饱和（“基本”这个词指水蒸气的饱和度为80—100%）的气体混合物，通过降低反应器中的温度，可以使反应在露点以下进行。适宜使用水蒸气基本饱和和/或过饱和的气体混合物。如果使用一种过饱和的（即包含了水雾的）气体混合物，可以保持反应器中的温度恒定。如果需要，可以通过继续降低温度的方法得到大量液体。可以根据反应器中的温度分布和/或气体混合物中水蒸气或水雾的含量确定冷凝反应生成的过氧化氢所必须的适当水量。

形成的气相和液相同向流过，用这种方法能够很容易地防止反应器溢流。为了达到高的时间/空间产率，不能将水滴加在催化剂床上，而要以水雾的形式通入，例如，通过压缩作为氧气源的空气可以获得这种水雾。因此，确保了一种均匀的反应步骤。通过使用在水蒸气中基本饱和和/或含有水雾的气体混合物，可以防止催化剂过热和选择性的降低，并能够直接获得所需浓度的过氧化氢水溶液。

所用的气体混合物中含有的反应性氢气和氧气仅部分地在反应器中反应。离开反应器的气体混合物在将氢气、氧气和水蒸气冷凝后被循环到反应器中。反应器中氢气的转化和过氧化氢的生成速率决定了气体的循环量。对于本发明，维持单位时间内通入的混合气体与流出液体的一定比率是必要的——这个比率应等于或优选大于15,000。特别优选的比率为20,000—50,000，更优选25,000—40,000。相对于气

相，液相的量比较小时，氢气和氧气在催化剂表面上的反应快，氢气生成过氧化氢的选择性高，并且生成的过氧化氢水溶液的浓度大，产率高。

为了安全起见，所使用的含有氢气、氧气、水蒸气和选择性地有惰性气体的气体混合物应该具有能够防止爆炸的合适配比。氢气的含量通常限定为6 体积%；优选为3—5体积%。气体混合物中氧气的含量按化学计量或多于化学计量。使用仅以或主要以空气形式存在的氧气是比较方便的。所使用的气体混合物中氧气的含量通常为10—20 体积%，特别是为18—19体积%。所要求的水蒸气与所用的空气等一起通入气体混合物中。水蒸气过饱和的气体混合物含有水雾。

可以从现有技术中得出符合本发明要求的温度和压力条件。因此反应温度范围为0—90℃，但优选温度范围为20—70℃。压力可以为大气压到10MPa。反应优选在0.5—5MPa进行。本发明的方法可以在低压下进行，例如，特别是可以在1—5MPa以下进行，这是本发明的一个独特的优点。

在本发明的方法中，可使用于该反应公知的催化剂。这些催化剂具有元素周期表中第1和/或第8副族的一种或多种元素，特别优选选自于由Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Au、Pd和Pt的元素的物质。催化活性元素通常固定到一特定的载体上，但是也可以以足够高活性表面积的形式涂附到一个具有沟槽的整体载体上或其它平板载体上。固定到载体上的贵金属催化剂是特别优选使用的，因为它们适合于以预定尺寸的固体块状使用在滴床反应器中。合适的载体颗粒粒径通常是约0.01—5mm，特别是0.05—2mm，承载的催化剂中贵金属的含量通常在0.01—10wt.%。

除了活性炭，合适的载体材料还有水不溶性氧化物，混合氧化物，硫酸盐，磷酸盐和碱土金属硅酸盐，Al，Si，Sn和3—6副族的金

属。活性炭通常为优选的载体，但是选用它时应该确保它对过氧化氢的分解作用应尽可能小。在氧化物中通常优选 SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , 在硫酸盐中优选硫酸钡。

当选择合适的载体材料时，根据特定实施方案，如果载体对生成的过氧化氢具有稳定生成的过氧化氢的效果的酸性中心是有利的。例如，该载体包括，无机酸，例如特别是固定形式的硫酸，磷酸或杂多酸，或酸性氧化物如 V_2O_5 等作为混合氧化物的组分。其它酸性载体有如沸石酸类的无机或有机离子交换剂例如酸性沸石，如ZSM5，且此外还有含有磺酸基的聚硅氧烷，和含有磺酸基或磷酸基的大孔隙有机离子交换剂。

根据另一实施方案，反应在酸性条件下，特别是在硫酸、盐酸或磷酸等无机酸存在的条件下进行。这些酸能够以液体的形式，如水溶液，使用到催化剂床上。另外，也可以将少量酸性气体如 SO_2 , SO_3 , NO_2 , HCl 加到气体混合物中，以减少过氧化氢的分解。已公知也可添加一些助催化剂，如卤化物特别是溴化物。可以将这些卤化物固定到催化剂载体上或者以粉末或溶液的形式在反应期间加入到体系中。

本发明所述方法中使用的反应器优选为滴流床反应器结构。管式反应器通过包裹在外围的冷凝套，散热很容易。在这种反应器中，气流从顶部通入，生成的过氧化氢水溶液和含有氢气、氧气及在水蒸气中饱和的气体在容器的底部排出。根据另一种实施方案，催化剂处于反应器中的金属或陶瓷壁的表面，例如按类似于平板形式的热交换器，安装和组装到平板上，或者在整体式催化剂装置中的槽沟表面上。

下面借助于实施例对本发明进行进一步的说明。

实施例

如图所示，在一个实验室滴流床反应器中测试本发明所述的方

法。

一个装有冷凝套的管式双层反应器1在内管包含一个催化剂床2。气体循环管路3包含循环所需的压缩机4，且它从反应器的下部开始，一直通入到反应器的顶部，以便气/液分离。用于通入氢气5，水蒸气6，氧气或空气7，且还有添加剂8的管路与气体循环管路连通；另外，添加剂也可以经由管路9以气体或液体的形式从反应器顶部加入。过氧化氢水溶液经由管路10从反应器底部流出。过量的气体经由管路11排出。

实验用反应器的内径为18mm，长度为400mm。催化剂填充量为100ml，且其为由活性炭上附有1%钨的挤压颗粒(1.8mm)。

从下表中可以看出反应条件和反应结果。使用由Messer Griesheim得到的压缩气体瓶中的合成空气作为以下所有实施例中的氧气组分（含21体积%氧气，其余为氮气）。反应在一种酸和一种溴化物存在的条件下进行，其中酸和溴化物以水溶液的形式计量加入。实验1-3是在没有气体循环的条件进行的，也即，将废气完全排出。实验4中的废气被冷凝为合成空气和氧气。为了排出惰性氮气要将部分废气排出。

表：

实施例号	1	2	3	4
有/无气体循环	无	无	无	有
所使用混合气体 (体 积%)	4.0	4.0	4.0	4.0
H ₂	20.0	20.0	20.0	15.0
O ₂	75.4	75.4	75.7	80.9
N ₂	0.62	0.62	0.32	0.06
H ₂ O				
水雾 (g/h)	-	30.3	17.6	65.3
液体添加剂 (g/h)	7.5	7.5	6	12
成分:				
H ₂ SO ₄ (mol/l)	0.05	0.1	0.05	0.1
NaBr (mol/l)	0.0005	0.001	0.0005	0.001
气体混合物流量Nl/h	2000	2000	1000	3334
压力(MPa)	2.0	2.0	1.0	5.0
温度:				
通入	50°C	50°C	25°C	25°C
排出	20°C	25°C	25°C	25°C
液体移出(ml/h)	23	70	26	104
H ₂ O ₂ 浓度 (wt. %)	30.5	29.1	9.7	26.4
气体 (Nl/h) 与液体 (l/h) 的体积比率	86103	29103	39103	32103

00.09.27

说明书附图

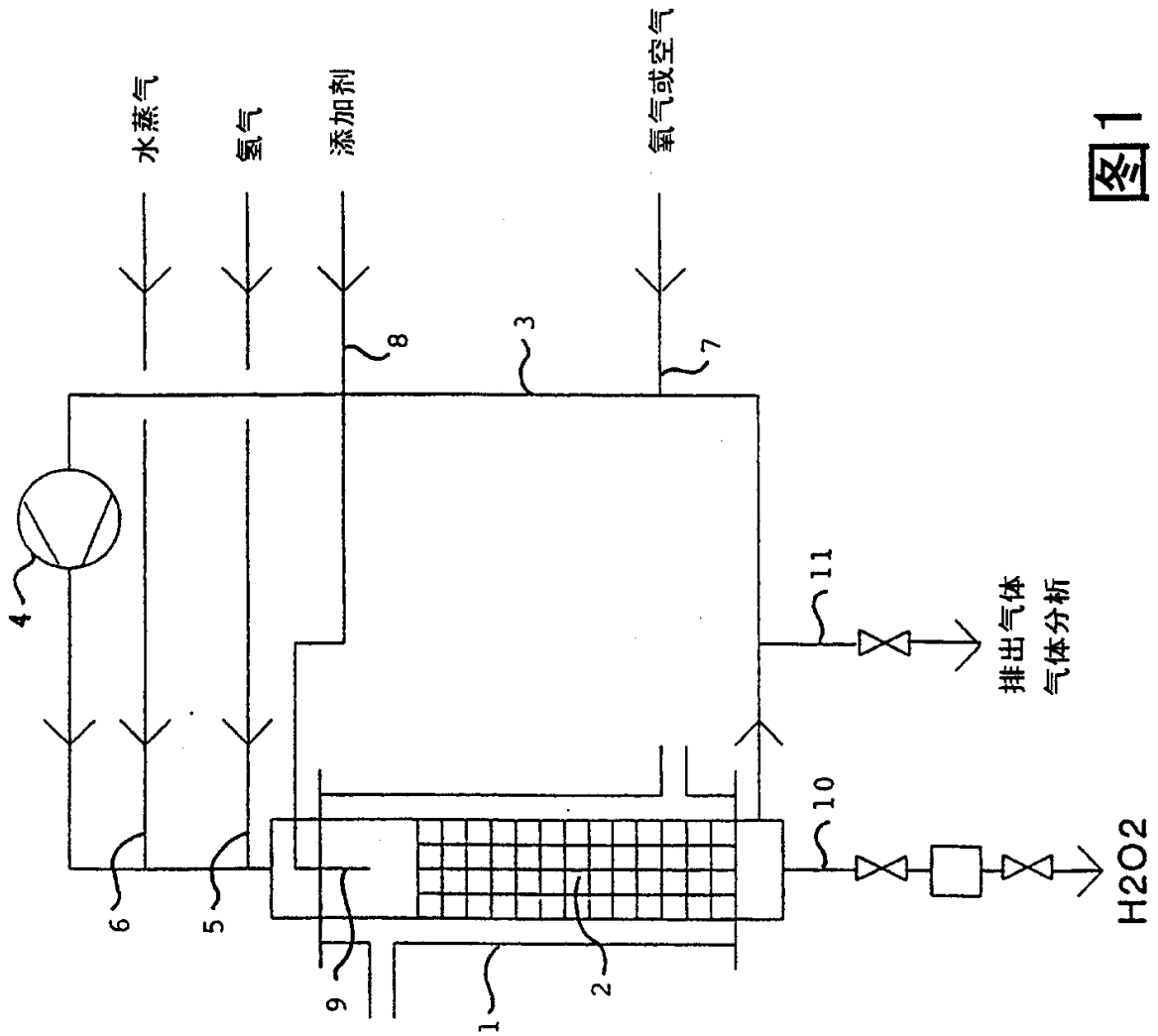


图1