

I229052

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

義大利 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ，☐有 ☒無主張優先權

2000.6.1 MI 2000A001218

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

五、發明說明（1）

本發明係關於過氧化氫（ H_2O_2 ）之連續製法。

本發明尤其是關於過氧化氫之醇或水-醇溶液的連續製法，及其直接應用於氧化法。

特別地，使用過氧化氫作為氧化劑之氧化法已為習知技術，其中本發明目的之醇或水-醇溶液的使用已證實為有用的。

例如烯烴之環氧化反應（EP-100,119），羰化合物之氫氧化反應（US 4,794,198），氮之氧化為羥胺（US 5,320,819），及芳族烴之烴化反應（US 4,369,783），這些製程實例以鈦矽沸石（titanium silicalite）為催化劑。

已知工業上製造 H_2O_2 液態溶液是利用複合二步驟法，在此方法中以蒽醌溶液（如丙基蒽醌或乙基蒽醌）在與水不相容之有機介質中為首先氫化，之後再以空氣氧化產生 H_2O_2 ，隨後於液相中萃取。

由於須混雜的複合製程單位，且在氧化相時分離及處理副產物之必要性，及於再利用前純化與恢復蒽醌溶液都需高額投資，故此方法十分昂貴。

由於這些原因，直接由 H_2 與 O_2 合成過氧化氫的方法已被研究，且由技術及經濟觀點來看似乎十分引人注目。

這些方法一般使用含有貴金屬（尤其是鉑族金屬或其混合物）之鹽類型式或作為枝架金屬的催化系統，兩種氣體於液體介質或液體-有機介質組成之溶劑中反應。

五、發明說明（2）

然而因以下原因已證實這些方法在工業比例上具體化是困難的：

- A) H_2 與 O_2 混合物的使用在濃度上處於爆炸範圍，依據 O_2 的壓力與濃度，當 H_2 濃度超出 4.5 至 6 體積%時，混合物如同變成炸藥一般；
- B) 即使於爆炸範圍外操作 H_2-O_2 混合物，使用高濃度的 O_2 在處理上亦是危險，且與易燃有機溶劑介質並不十分相容；
- C) 在使用於高濃度促進劑之反應介質中（如酸、經鹵化之促進劑及/或其他添加劑）造成催化系統或 H_2O_2 溶液不穩定，如此造成必須添加穩定劑，且在所製造的 H_2O_2 溶液使用前需昂貴的純化操作；
- D) 低產率及選擇性的反應或 H_2O_2 之溶液製造對於經濟工業開發而言是過於稀釋的。
- E) 在反應條件下，催化系統為低穩定度。

例如美國專利 3,361,533、4,009,2524 及 4,661,337 號述及 H_2O_2 的製造方法，其使用的氣態 H_2 與 O_2 混合物是典型包括於爆炸範圍內。

為避免這些安全上的問題，某些製程便使用設計精巧及複合的反應器。

美國專利 5,194,242 號述及於液態溶液中過氧化氫之連續製法，其包含使用適合的反應器，及相互混合 H_2 與 O_2 於爆炸範圍內之比率而飼入反應器，但離開反應器之氣流

五、發明說明（3）

則於此範圍之外。

美國專利 5,641,467 號述及由 H_2 與 O_2 連續製造過氧化氫之方法，其於 H_2/O_2 混合物之爆炸範圍內操作，使用的反應器具適合於製造十分細小及十分分散的連續氣泡，且在液態反應介質中相互分離而避免在反應器中任何可能之爆炸。

然而由工業觀點來看這些製程複雜，且其本質上的安全性令人懷疑。

另一方面，其他多數方法述及使用稀薄氫氣的 H_2 與 O_2 混合物，即顧及氣體混合物，而將 H_2 濃度低於 4~5 體積%，相同目的下，亦即避免由於使用爆炸性的 H_2-O_2 混合物所產生之安全問題。

然而，這些用法僅當在液態溶劑介質中操作才有可能，因此一般來說它們是針對液態 H_2O_2 溶液製造而言，故此方法在排除有機介質之存在下使用極高濃度之 O_2 。

例如美國專利 5,500,202 號述及由 H_2 與 O_2 連續製造過氧化氫液態溶液之方法，其於“滴流床”反應器中操作，進料方面使用之 $H_2/O_2/N_2$ 氣體混合物包含 4.6~6.2 體積%之 H_2 ，及 57~62 體積%之 O_2 ，因此離開反應器之混合物乃於爆炸範圍之外。

美國專利 4,279,883 號述及由 H_2 與 O_2 連續製造過氧化氫液態溶液之方法，其特徵在於溶液特殊的前處理及以 H_2 的催化劑，且其中氣體之混合物於反應器之排洩口保持在

五、發明說明（4）

3%之 H_2 與 30%之 O_2 的體積組成，剩餘之百分比組成爲 N_2 。

國際專利 WO 93/14025 號述及由 H_2 與 O_2 製造過氧化氫液態溶液之方法，其特徵在於使用特殊催化劑及催化活性之穩定劑，且在限制 H_2 而保持存在之氣體混合物在爆炸範圍外下進行，以純 O_2 之形式飼入或較佳的混以 N_2 ，而獲致個別體積%相當於 3.2/86.8/10.0 之較佳 $H_2/O_2/N_2$ 組成。

國際專利 WO 92/15520 號述及由 H_2 與 O_2 製造過氧化氫液態溶液之方法，其特徵在於使用特殊催化劑及催化活性之穩定劑，且在限制 H_2 而保持存在之氣體混合物在爆炸範圍外下進行，在無惰性氣體下以純 O_2 之形式飼入。

歐洲專利 EP-627,381 號述及由 H_2 與 O_2 製造過氧化氫液態溶液之方法，其特徵在於使用特殊催化劑，且在限制 H_2 而保持存在之氣體混合物在爆炸範圍外下進行，在如氮氣之惰性氣體存在下以純 O_2 之形式飼入，所以獲致個別體積%相當於 3/47/50 之較佳 $H_2/O_2/N_2$ 組成。

在這些所有的方法中都使用高濃度之 O_2 ，其與所使用之可燃性有機反應溶劑介質並不容易相容。

在其他申請案中，使用在爆炸範圍外之 H_2 與 O_2 混合物，且使用低濃度之 O_2 證實具有低反應產率及選擇性，或對於經濟的工業開發而言，所製造之 H_2O_2 溶液過稀。

例如美國專利 5,082,647 號述及由 H_2 與 O_2 製造過氧化

五、發明說明（5）

氫液態溶液之方法，其特徵在於使用特殊催化劑，且在滴流床反應器中進行，飼入之氣體混合物含有 3 體積%之 H_2 氣體。在實例中述及 5 小時之後，經反應器再循環之溶液含有 0.3%之 H_2O_2 。

建立直接由 H_2 與 O_2 合成 H_2O_2 的方法之目的，可在安全與經濟利益條件下被使用於工業比例上，但由以上所述說明了至今仍未達成。

尤其是在伴隨適當濃度的液態有機介質中，直接使用氧化法製造 H_2O_2 的穩定溶液之目的，於工業比例上及安全與經濟利益條件下似乎更難以達成。

例如美國專利 4,389,390 及 4,336,238 號述及由 H_2 與 O_2 連續製造過氧化氫液態溶液之方法，其使用垂直管狀催化裝填反應器，於氣體與液體等流量下操作，且使用 H_2/O_2 氣體混合物（包含 6.3 體積%之 H_2 與 95.7 體積%之 O_2 ）為進料。

歐洲專利 EP-787,681 及 EP-821,836 號述及在鹵化物及鉑族金屬存在下製造這些溶液的方法，其直接對於 H_2O_2 液態醇溶液之製造，及其使用於丙烯之環氧化反應，所使用之 $H_2/O_2/N_2$ 混合物具有個別體積%相當於 2.4/24/73.6 之組成，或使用稀釋 H_2 使空氣在爆炸限度外，其中所獲致之溶液中 H_2O_2 濃度範圍為 0.05~0.39 重量%。

國際專利 WO 98/16463 號亦述及直接對於含至少 2.5 重量%之 H_2O_2 液態醇溶液之製法，其於單一形式催化體中進

五、發明說明（6）

行，任意地在惰性氣體存在下使用 H_2 與 O_2 混合物，或限制 H_2 以達爆炸限度外之 H_2 與空氣之混合物。

然而此文件之說明實例皆包含使用 H_2 與純 O_2 混合物。此外，由實例可知當氣流飼入反應器在爆炸限度內時（ H_2 濃度相當於純 O_2 之 10 體積%），所獲致之 H_2O_2 為 4~7 重量%且關於 H_2 之選擇性為 70~82%；反之亦然，當使用之氣流飼入反應器在爆炸限度外時（ H_2 濃度相當於純 O_2 之 4 體積%），所獲致之 H_2O_2 不超過 2.7 重量%且計算關於 H_2 之選擇性低於 68%。

因此此方法都沒有克服了來自於使用 H_2-O_2 之爆炸性混合物及高濃度之 O_2 與可燃性有機反應介質相容性低之問題。

現已發現能夠克服上述習知技術之缺點，根據本發明使用鈀與鉑為基礎之二金屬催化劑作為活性成分，由醇或醇含量較多之醇-水混合物所組成之液體反應介質，及含有氫、氧與惰性氣體之氣流（其中氫濃度小於 4.5 體積%，氧濃度小於 21 體積%，剩餘為惰性氣體且總計為 100%），在高反應產率及選擇性與涵蓋反應期間高穩定性之催化活性下，製造濃度範圍在 2~10 重量%之 H_2O_2 醇或醇水溶液。

這些反應條件提供了實質的益處，尤其是：

- (1) 顧及氫-氧混合物與醇-氧混合物之處理，而在高安全條件下進行製法的可能性。事實上，操作低於 4.5 體積%之氫為良好處於 H_2-O_2 -惰性氣體混合物之爆炸範圍

五、發明說明（7）

之外。同樣地，當操作低於 21 體積%之氧時，來自於氣相中醇之存在的危險被減至最少，即在反應介質中減少燃料量。

此外，根據發明所製造之溶液中 H_2O_2 的濃度，其與有機溶劑連接並無不穩定的現象，此現象正常發生在更高的濃度。

(2)存在於液體反應介質中的酸與經鹵化之促進劑濃度最小化之可能性，這在催化劑系統之穩定性、所獲致 H_2O_2 溶液的穩定性及直接使用以上溶液於上述氧化法中皆具有助益的效果。

(3)製造具有組成物之過氧化氫溶液及適合於直接使用與經濟有效之氧化法的濃度，一般範圍在 2~10 重量%。

依此根據，本發明關於過氧化氫之醇或含醇量較高之水-醇溶液的連續製法，其包含：

(a)飼入反應器中，其含有的催化劑為含鈀及鉑、不均相且分散保持於液態反應介質中：

(i)一種液體流，其由包含酸促進劑及經鹵化之促進劑之醇或含醇量較高之醇-水混合物組成；

(ii)一種含氫、氧及惰性氣體之氣體流，特徵為氫濃度低於 4.5 體積%且氧濃度低於 21 體積%，其餘為惰性氣體且總計為 100%；

(b)由反應器移出：

(iii)一種由流(i)所組成之液體流，亦包含過氧化氫

五、發明說明（8）

及所反應產生的水，特徵在於過氧化氫溶液之濃度範圍在 2~10 重量%；及

(iv)一種氣體體流，事實上由不反應之氫及氧與惰性氣體組成。

所使用的反應器可為任適合於三相系統中操作連續及傳導反應者，所述三相系統例如氣相與液相間含有有效接觸，且催化劑保持分散（又稱為漿體系統）。

適合此目的之反應器如習知技術所述，例如攪拌反應器、氣泡反應器、具有內部或外部循環之氣升反應器。

反應器保持在適當的溫度及壓力，根據本發明目的之方法，溫度範圍一般為 -10~60℃，較佳為 0~40℃，壓力一般為 1~300 巴（bars），較佳為 40~150 巴。

液體介質於反應器內之留滯時間一般範圍在 0.05~5 小時，較佳為 0.10~2 小時。

能用於本發明目的之催化劑為含鈀及鉑為活性成分之不均相催化劑。

這些催化劑中，鈀含量一般以 0.1~3 重量%之範圍存在，鉑含量之範圍則為 0.01~1 重量%，鉑與鈀間之原子比範圍為 1/500~100/100。

較佳之鈀含量以 0.4~2 重量%之範圍存在，而鉑含量之範圍則為 0.02~0.5 重量%，鉑與鈀間之原子比範圍為 1/200~20/100。

除鈀及鉑之外，其他 VIII 族或 IB 族金屬可為活性成分

五、發明說明（9）

或促進劑，例如鈇、銻、銻及金，其濃度一般不高於鈇之濃度。

催化劑可藉由先驅物（例如由其鹽類或可溶性複合物溶液組成）開始沉澱及/或浸漬，而分散活性成分於惰性載體中，然後藉由熱及/或化學之習知預備技術處理與還原物質（如氫、甲酸鈉、檸檬酸鈉）還原成金屬態。

惰性載體典型地可由矽石、鋁氧土、矽石-鋁氧土、沸石、活性碳及其他習知技術之物質，本發明以使用活性碳製備催化劑較佳。

活性碳能被使用於本發明之目的，其選自化石或木、褐煤、泥煤或椰子之自然來源，具有表面積大於 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 及能至 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ ，尤其以大於 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 較佳。

較佳活性碳為具有低灰含量者。

義大利專利案 MI 98A01843 中所述之磺酸化活性碳亦有用於本目的。

在支持或浸漬金屬之前，活性碳可經如蒸餾水清洗處理或以酸、鹼或稀釋之氧化劑處理，例如醋酸、氫氯酸、碳酸鈉及過氧化氫。

催化劑一般以濃度範圍為 0.1~10 重量%分散於反應介質，較佳為 0.3~3 重量%。

液體流(i)由醇或 C_{1-3} 醇類混合物或這些醇類以較多含量與水混合所組成，醇含量較多的混合物表示混合物包含多於 50 重量%之醇或醇類混合物。 C_{1-3} 醇類中，甲醇對於

五、發明說明 (10)

本發明之目的較佳。混合物中，以含有至少 70 重量%之甲醇的甲醇與水混合物較佳。

液體流亦包含酸促進劑及經鹵化之促進劑。

酸促進劑可為在液態反應介質中能生成 H^+ 氫離子之任何物質，一般選自如硫酸、磷酸、硝酸之無機酸，或如磺酸之有機酸，以硫酸及磷酸較佳。酸之濃度範圍一般為每公斤溶液含 20~1000mg，較佳為每公斤溶液含 50~500mg。

經鹵化之促進劑可為在液態反應介質中能生成鹵素離子之任何物質，以能生成溴離子之物質較佳，這些物質一般選自氫溴酸及其能溶於反應介質之鹽類，例如鹼性溴鹽，以氫溴酸較佳。經鹵化之促進劑之濃度範圍一般為每公斤液體介質含 0.1~50mg，較佳為每公斤液體介質含 1~10mg。

在入口的氣體流(ii)含有濃度低於 4 體積%之氫及濃度低於 21 體積%之氧，其餘為惰性氣體（一般選自氮、氦、氬）且合計為 100%，惰性氣體一般選自氮、氦、氬，該氣體較佳為氮。

在氣體流(ii)中，氫濃度範圍較佳為 2~4 體積%，氧濃度範圍較佳為 6~15 體積%。

該流中氧能以使用原料、純的或大致為純的氧、含例如 21~90%之氧或空氣之高氧空氣加以供應，藉由加入適當濃度之惰性氣體之後，流之組成達上述定義所欲之值。

在反應器出口之液體流(iii)一般具有範圍在 2~10 重量

五、發明說明 (11)

%之過氧化氫濃度，較佳為 3~8 重量%。其亦包含與所飼入液體流等量之酸促進劑與經鹵化之促進劑一起導入，及與所飼入之液體流等量的水，其反應副產物所獲的之水亦被加入。後者只一般代表添加的濃度範圍在 0.5~2.5 重量%。

液體流 (iii)藉由習知的反應器外過濾技術與催化劑分離，例如藉由使用濾器塞子裝置於反應器內或反應混合物之特殊再循環。在此後者中，接連的過濾技術亦可方便的被使用。

液體流 (iii)除了添加穩定物質之必要性外，可穩定的保存，且其適合直接使用於氧化法下游，例如在氮及 H_2O_2 存在下將環己酮之氮氧化反應為環己酮-肟，及丙烯與 H_2O_2 氧化反應為氧化丙烯。

在反應器出口之氣體流 (iv)事實上由不反應之氮及氧與惰性氣體組成，通常含有氮之體積濃度等於或低於 2%且一般範圍為 0.5~1.5%，氧之體積濃度低於 18%且一般範圍為 6~12%。

本發明具體之方法中，在反應器出口之氣體流被回收飼入反應器中。自系統沖出後，將為了除去惰性氣體所必須之組分以過量方式與進料一同引入，特別是在以空氣做為氧之來源時。在此情況下，飼入反應器之氣體流 (ii)由上述流 (iv)再循環之組份組成，添加的氮及氧（或以空氣形式或高氮/高氧空氣形式）實質上等於反應所用完及沖

五、發明說明（12）

洗之量。

根據本發明方法之其他具體，離開於反應器之氣體流 (iv) 被飼入一個或多個隨後的反應器（操作類似前述），之後添加的氫及氧（或以空氣形式或高氫/高氧空氣形式）實質上等於單一反應器進行反應所使用完之量。

於以上條件下操作，可以在安全條件下製造過氧化氫，其具有反應產率範圍為每小時 30~200 g/每升反應介質，且對於 H_2O_2 形成之莫耳選擇性（由於氫被使用完）一般高於 65%。

下列實例為例示，但不限制本發明所述之範圍。

實例 1

載體之處理

將 50g 粉末狀之海岸松活性碳（CECA）及 500ml 蒸餾水轉換至 1 公升玻璃燒瓶內，經 80℃ 2 小時之後，將炭過濾出，且以 500ml 蒸餾水清洗。

然後將潮濕之碳轉換至 1 公升燒瓶內然後加入 500ml、2 重量%之 HCl 溶液，溫度加熱至 80℃，經 2 小時後，冷卻混合物且活性碳於濾網上以蒸餾水沖洗至氯化物被除去為止，回收沖洗後之活性碳且置於 120℃ 之烘箱 2 小時乾燥。

實例 2

1%Pd-1%Pt/C 催化劑之製備

10g 之活性碳以實例 1 所述處理，轉換至內含 100ml 蒸

五、發明說明 (13)

餾水及 0.32g Na_2CO_3 之 0.5 公升玻璃燒瓶中，懸浮液保持於室溫（20~25℃）並攪拌 10 分鐘。

含有 10 重量%Pd 之 H_2PdCl_6 溶液 0.1g 及 10 重量%之 H_2PtCl_6 溶液 0.1g 的液體溶液 10ml，隨後在超過約 10 分鐘間以滴定加入。

懸浮液保持於室溫 10 分鐘，然後於水浴中加熱 10 分鐘至 90℃，然後加入含有 0.85g 甲酸鈉於 10ml 水中之溶液且於 90℃持續攪拌 2 小時。

冷卻至室溫後，過濾懸浮液，回收之催化劑以蒸餾水沖洗至氯化物被除去為止，且置於 120℃之烘箱 2 小時。

實例 3

1%Pd/C 催化劑之製備

使用如實例 2 相同程序，但使用 10ml 的液體溶液含有 1.0g 10 重量%Pd 之 H_2PdCl_4 溶液。

實例 4

1%Pt/C 催化劑之製備

使用如實例 2 相同程序，但使用 10ml 的液體溶液含有 10 重量%Pd 之 H_2PtCl_6 溶液 1.0g。

實例 5

H_2O_2 之合成

使用微小實驗裝置，其組成爲體積 400ml 之哈斯托利 C（Hastelloy C）高壓鍋、配有恆溫器-調節系統、磁性拖曳攪拌系統、反應時壓力調節及控制系統、能連續移除含

五、發明說明（14）

有反應產物之液相的過濾器、反應發生之溶劑與促進劑混合物進料系統、氣體反應劑進料系統與連續之調節與控制儀器。

反應趨勢藉由連續分析進料及反應出口中氫及氧。

以過錳酸鉀滴定法確定反應器液體流出物中所形成的 H_2O_2 濃度，顧及到轉換的氫，一旦反應器中達到穩定態，則以反應器流出物中 H_2O_2 濃度與離開反應器之氫的分析為基礎計算選擇性。

如實例 2 所述製備之催化劑 1.2 g 及含 6 ppm 的 HBr 與 300 ppm 的 H_2SO_4 之甲醇：水（重量比 95/5）溶液 150 g 加入反應器中。

於不攪拌下，高壓鍋中於 100 巴下加壓由 3.6 體積%之 H_2 、11 體積%之 O_2 與 85.4 體積%之 N_2 組成之氣體混合物，然後開始攪拌至 800 revs/分鐘，壓力保持於相同氣體混合物之連續流（810 標準公升， N_1 ），具有如上定義組成物之甲醇：水溶液以 300g/小時同時飼入，反應器內溫度保持 8°C ，其結果如表 1 所示。

五、發明說明（15）

表 1

反應時間（小時）	H ₂ O ₂ 之重量%	H ₂ O ₂ 之莫耳選擇性（%）
10	6.8	67
100	6.9	70
200	7.0	71
300	6.9	69
400	7.1	71
500	7.2	73
600	7.1	72
700	7.3	74
800	7.2	73

實例 6（比較）

於催化劑 Pd/C 存在下合成過氧化氫

使用實例 3 所製備之催化劑重複實例 5。

所獲致之結果如表 2 所示。

表 2

反應時間（小時）	H ₂ O ₂ 之重量%	H ₂ O ₂ 之莫耳選擇性（%）
5	0.7	30
10	0.6	32

實例 7（比較）

於催化劑 Pt/C 存在下合成過氧化氫

使用實例 4 所製備之催化劑重複實例 5。

所獲致之結果如表 3 所示。

五、發明說明（16）

表 3

反應時間（小時）	H ₂ O ₂ 之重量%	H ₂ O ₂ 之莫耳選擇性（%）
5	1.5	20
10	1.3	24

實例 8（比較）

反應以實例 5 所述進行，但使用 150 g 之水置換水-醇混合物，所獲致之結果如表 4 所示。

表 4

反應時間（小時）	H ₂ O ₂ 之重量%	H ₂ O ₂ 之莫耳選擇性（%）
5	2	64
10	1.8	62
20	1.7	60
30	1.8	61

四、中文發明摘要（發明之名稱： 過氧化氫之連續製法

）

記述一種醇或水-醇溶液的過氧化氫之連續製法，其濃度範圍為 2~10%且直接使用於氧化法。

此方法於高度安全條件下操作，具有高產量且對於 H_2O_2 之形成有高度莫耳選擇性。

英文發明摘要（發明之名稱： Process for the continuous production of)
hydrogen peroxide

A process is described for the continuous production of alcoholic or hydro-alcoholic solutions of hydrogen peroxide in a concentration ranging from 2 to 10% by weight and their direct use in oxidation processes.

The process operates under high safety conditions and with a high productivity and molar selectivity towards the formation of H_2O_2 .

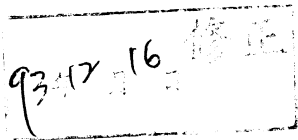
申請日期	90.6.22
案號	90115482
類別	COIB ^{15/02P} , BOIJ ^{27/13}

93年12月16日修正本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (93年12月修正)

一、發明 名稱	中 文	過氧化氫之連續製法
	英 文	Process for the continuous production of hydrogen peroxide
二、發明 創作人	姓 名	1. 裘瑟培帕帕拉托 (Giuseppe PAPARATTO) 2. 法蘭克利維堤 (Franco RIVETTI) 3. 皮耶羅安德里勾 (Pietro ANDRIGO) 4. 吉歐達諾德艾貝托 (Giordano DE ALBERTI)
	國 籍	1. ~ 4. 義大利
三、申請人	住、居所	1. 義大利米蘭席尼塞羅巴撒摩法撒利 7 號 2. 義大利米蘭歐利歐 28 號 3. 義大利諾法拉菲朗迪 3 號 4. 義大利貝斯納堤拉勾布萊恩索尼 4 號
	姓 名 (名稱)	1. 伊尼公司 (Eni S.p.A.) 2. 伊尼奇公司 (Enichem S.p.A.)
	國 籍	1. 義大利 2. 義大利
	住、居所 (事務所)	1. 義大利羅馬皮爾札爾依馬特泰 1 號 2. 義大利米蘭聖度納托皮薩波瑞尼 1 號
	代 表 人 姓 名	1. 馬可熱那利 (Dr. Marco Gennari) 2. 馬可熱那利 (Dr. Marco Gennari)



六、申請專利範圍

第 90115482 號「過氧化氫之連續製法」專利案

(93 年 12 月修正)

六 申請專利範圍

1. 一種醇或含醇量較高之水-醇溶液的過氧化氫之連續製法，其包含：

(a) 飼入反應器中，其含有的催化劑為含鈀及鉑、不均相且分散保持於液態反應介質中；其中鈀含量範圍為 0.1 至 3 重量%，鉑含量範圍為 0.01 至 1 重量%，鉑與鈀間之原子比範圍為 1/500 至 100/100；而其液態反應介質為：

(i) 一種液體流，其由包含酸促進劑及經鹵化之促進劑之醇或含醇量較高之醇-水混合物組成；

(ii) 一種含氫、氧及惰性氣體之氣體流，特徵為氫濃度範圍在 2~4.5 體積%且氧濃度範圍在 6~21 體積%，其餘為惰性氣體且總計為 100%；

(b) 由反應器移出：

(iii) 一種由流(i)所組成之液體流，亦包含過氧化氫及所反應產生的水，特徵在於過氧化氫之濃度範圍在 2~10 重量%；及

(iv) 一種氣體流，實質上由不反應之氫及氧與惰性氣體組成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中催化劑之鈀含量範圍為 0.4 至 2 重量%存在，鉑含量範圍為 0.02 至

六、申請專利範圍

- 0.5 重量%，鉑與鈀間之原子比範圍為 1/200 至 20/100。
- 3.如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中催化劑之除鈀及鉑之外，亦包含選自 VIII 族或 IB 族之其他金屬。
- 4.如申請專利範圍第 3 項之連續製法，其中金屬為鈦、銻、鉍或金。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中催化劑藉由沉澱及 / 或浸漬將活性成分分散於惰性載體上。
- 6.如申請專利範圍第 5 項之連續製法，其中惰性載體選自矽石、鋁氧土、矽石 - 鋁氧土、沸石、活性碳及以磺酸基加以官能化之活性碳。
- 7.如申請專利範圍第 6 項之連續製法，其中載體為選自化石或木、褐煤、泥煤或椰子之自然來源，且具有表面積大於 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 之活性碳。
- 8.如申請專利範圍第 7 項之連續製法，其中載體為具有表面積達 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ 之活性碳。
- 9.如申請專利範圍第 7 項之連續製法，其中載體為具有表面積大於 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 之活性碳。
- 10.如申請專利範圍第 7 項之連續製法，其中活性碳具有低灰含量。
- 11.如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中催化劑以濃度範圍為 0.1 至 10 重量%分散於反應介質中。
- 12.如申請專利範圍第 11 項之連續製法，其中催化劑以濃

六、申請專利範圍

度範圍為 0.3 至 3 重量%分散於反應介質中。

13. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中液體流(i)由醇或 C_{1-3} 醇類之混合物或醇含量高於 50 重量%之該醇類與水之混合物組成。
14. 如申請專利範圍第13 項之連續製法，其中醇為甲醇。
15. 如申請專利範圍第13 項之連續製法，其中混合物為含有至少 70 重量%之甲醇的甲醇與水之混合物。
16. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中經鹵化之促進劑為在反應介質中能生成鹵素離子之物質。
17. 如申請專利範圍第16 項之連續製法，其中經鹵化之促進劑為選自能生成溴離子之物質，可為氫溴酸及其能溶於反應介質之鹽類，其可為鹼性溴鹽。
18. 如申請專利範圍第17 項之連續製法，其中促進劑為氫溴酸。
19. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中經鹵化之促進劑之濃度範圍為每公斤溶液含 0.1 至 50mg。
20. 如申請專利範圍第17 項之連續製法，其中經鹵化之促進劑之濃度範圍為每公斤溶液含 1 至 10mg。
21. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中酸促進劑選自能在反應介質中生成 H^+ 氫離子之物質。
22. 如申請專利範圍第21 項之連續製法，其中酸促進劑可選自硫酸、磷酸、硝酸之無機酸，或為磺酸之有機酸。
23. 如申請專利範圍第22 項之連續製法，其中酸促進劑為硫

六、申請專利範圍

酸及磷酸。

24. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中酸促進劑之濃度範圍為每公斤溶液含 20 至 1000mg。
25. 如申請專利範圍第 24 項之連續製法，其中酸促進劑之濃度範圍為每公斤溶液含 50 至 500mg。
26. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中在氣體流(ii)中氫濃度範圍為 2 至 4.5 體積%，且氧濃度範圍為 6 至 15 體積%，其餘以選自氮、氦、氬之惰性氣體添補至 100%。
27. 如申請專利範圍第 26 項之連續製法，其中惰性氣體為氮。
28. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中在氣體流(ii)中做為原料使用之氧能以純的或實質為純的氧、含 21~90%之氧或空氣之高氧空氣加以供應，藉由添加適當濃度之惰性氣體之後，流之組成達所欲之值。
29. 如申請專利範圍第 28 項之連續製法，其中離開反應器之液體流(iii)具有過氧化氫之濃度範圍為 3 至 8 重量%。
30. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中藉由過濾技術將液體流(iii)與催化劑分離。
31. 如申請專利範圍第 30 項之連續製法，其中使用濾器塞子裝置於反應器內或藉由切向過濾進行過濾。
32. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中離開反應器之

六、申請專利範圍

氣體流(iv)實質上由不反應之氫及氧與惰性氣體組成，而含氫之體積濃度等於或低於2%，且氧之體積濃度低於18%。

33.如申請專利範圍第32項之連續製法，其中離開反應器之氣體流(iv)含氫之體積濃度範圍為0.5至1.5%，且氧之體積濃度範圍為6至12%。

34.如申請專利範圍第1項之連續製法，其中離開反應器之氣體流(iv)被回收飼入反應器中，自系統沖出後，將為除去惰性氣體所必須之組分以過量方式與進料一同引入，所添加的氫及氧在製程中會被用完。

35.如申請專利範圍第1項之連續製法，其中離開反應器之氣體流(iv)被飼入一個或多個依序排列的反應器，其操作類似申請專利範圍第1項中所述，之後每次添加的氫及氧之量實質上等於反應在單一反應器中進行時所用完之量。

36.如申請專利範圍第1項之連續製法，其中反應進行於溫度範圍-10至60℃。

37.如申請專利範圍第36項之連續製法，其中溫度範圍為0至40℃。

38.如申請專利範圍第1項之連續製法，其中反應進行於總壓力範圍1至300巴。

39.如申請專利範圍第38項之連續製法，其中總壓力範圍為40至150巴。

六、申請專利範圍

40. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中反應器為適於連續操作且於三相系統進行反應者，使氣相、液相與催化劑保持分散，獲得有效接觸。
41. 如申請專利範圍第 40 項之連續製法，其中反應器選自攪拌反應器、氣泡反應器或具有內部或外部循環之氣昇反應器。
42. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中液體介質留滯於反應器內之時間範圍為 0.05 至 5 小時。
43. 如申請專利範圍第 42 項之連續製法，其中液體介質留滯於反應器內之時間範圍為 0.1 至 2 小時。
44. 如申請專利範圍第 1 項之連續製法，其中液體流(iii)直接被使用於一物質之氧化製程，該物質係選自烯烴、芳族烴、氮及羰基化合物，其使用鈦矽沸石(titanium silicalite)為催化劑。