

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 45/53
C07C 29/132



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98802426.8

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1102923C

[22] 申请日 1998.2.10 [21] 申请号 98802426.8
[30] 优先权
[32] 1997. 2. 11 [33] US [31] 60/037564
[32] 1997. 4. 30 [33] US [31] 60/045165
[86] 国际申请 PCT/US98/02926 1998.2.10
[87] 国际公布 WO98/34894 英 1998.8.13
[85] 进入国家阶段日期 1999.8.10
[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 J·D·德鲁林纳 N·赫龙
S·P·乔丹 K·库尔塔基斯
S·L·拉内 L·E·曼泽尔
B·E·斯马特
[56] 参考文献
CN1066839 1992.12.09 C07C27/12

CN1107829 1995.09.06 C07C27/12
US3941845 1976.03.02 C07C27/04
审查员 宗琦
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 氢过氧化物的分解方法
[57] 摘要

本发明涉及一种分解烷基或芳基氢过氧化物以生成含相应醇和酮的分解反应混合物的改进方法。改进涉及使氢过氧化物与有催化作用的含 Cr、Co、Zr、Ta、Si、Mg、Nb、Al、和 Ti 的特定组合的 Au、Ag、Cu、或溶胶-凝胶化合物的非均相催化剂接触，而使氢过氧化物分解，其中某些金属与氧化物，诸如氢氧化物、氧化物或其组合的一种无机基质相组合。催化剂还可载于合适的载体上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种分解氢过氧化物以生成含相应醇和酮的分解反应混合物的改进方法，其改进包括通过使氢过氧化物与催化剂量的选自元素金、银的非均相催化剂接触从而分解氢过氧化物。

2. 权利要求 1 的方法，其中非均相催化剂载于催化剂载体上。

3. 权利要求 2 的方法，其中催化剂载体选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、碳、 TiO_2 、 MgO 和二氧化锆。

4. 权利要求 1 的方法，其中氢过氧化物为环己基氢过氧化物。

5. 权利要求 1 的方法，其中分解反应温度为 80°C – 170°C ，分解反应压力为 69 kPa ~ 2760 kPa 。

6. 权利要求 5 的方法，其中反应压力为 276 kPa ~ 1380 kPa 。

7. 权利要求 1 的方法，其中反应混合物含 0.5–100 重量%环己基氢过氧化物。

8. 权利要求 1 的方法，其中方法在有环己烷的存在下进行。

9. 权利要求 1 的方法，其中方法是在添加氧的条件下进行。

10. 权利要求 2 的方法，其中催化剂为金。

11. 权利要求 10 的方法，其中金载于二氧化锆上。

12. 权利要求 10 的方法，其中金为催化剂和载体重量的 0.1–10 重量%。

13. 权利要求 10 的方法，其中 Pd 与金同时存在。

14. 权利要求 13 的方法，其中催化剂载体为氧化铝。

15. 一种分解氢过氧化物以生成含相应醇和酮的分解反应混合物的改进方法，其改进包括通过使氢过氧化物与催化剂量的溶胶-凝胶化合物的非均相金催化剂接触从而分解氢过氧化物；所述溶胶-凝胶化合物由 (a) 选自第一组的 Au、Cr、Co、和 Ti 的一种或多种和 (b) 选自第二组的 Zr、Ta、Nb、Si、Al、Mg 和 Ti 的一种或几种所组成，其中从 (b) 所选出的各种与一种氧化物组成组

合，并且其中第一组的各种不能与第二组的各种相同。

16. 权利要求 15 的方法，其中溶胶-凝胶化合物含 Cr 和/或 Co。

17. 权利要求 16 的方法，其中金催化剂的形式为含 Au 和 Cr 的溶胶-凝胶化合物。

18. 权利要求 15 的方法，其中氧化物是氢氧化物的一种无机基质、或氧化物的一种无机基质、或氢氧化物与氧化物组合的一种无机基质。

19. 权利要求 15 的方法，其中氢过氧化物为环己基氢过氧化物。

20. 权利要求 15 的方法，其中过程是在添加氧的条件下进行。

氢过氧化物的分解方法

5 发明领域

本发明一般涉及一种用于分解烷基或芳基的氢过氧化物以生成含相应醇和酮的混合物的改进催化方法。具体而言，本发明涉及使氢过氧化物与具有催化作用的 Au、Ag、Cu 的非均相催化剂或含有 Cr、Co、Zr、Ta、Si、Ti、Nb、Al 和 Mg 的特定组合的溶胶-凝胶化合物相接触，以分解氢
10 过氧化物的方法，其中某些金属与氧化物形成相组合。

发明背景

从环己烷制备环己醇和环己酮混合物的工业方法目前具有重大的商业价值，并在专利文献中有相当多的描述。根据典型的工业实践，环己烷被氧化以生成含环己基氢过氧化物的 (CHHP) 的反应混合物。所得的
15 CHHP 被分解，还可以在有催化剂存在下进行分解，以生成含环己醇和环己酮的反应混合物。在工业中，这种混合物被称为 K/A (酮/醇) 混合物，并易于氧化以生成己二酸，它是在制备某些缩聚物，特别是聚酰胺的重要反应剂。由于在这些和其它过程中消耗大量己二酸，所以改进乙二酸及其前质的制备方法可带来经济效益。

20 Druliner 等的美国专利 No. 4, 326, 084 公开了一种改进的催化方法，用于氧化环己烷以生成含 CHHP 的反应混合物，然后分解所得的 CHHP 以生成 K 和 A。其改进包括利用某些 1, 3-双(2-吡啶基亚氨基)异二氢吲哚的过渡金属配合物作环己烷氧化和 CHHP 分解的催化剂。按照这个专利，这些催化剂与用某些脂肪酸的钴 (II) 盐如 2-乙基己酸钴 (II) 的结果
25 相比，有较长的催化寿命、CHHP 转化为 K 和 A 较高、操作温度较低 (80-160 °C)、含不溶性金属的固体物的生成较少。

Druliner 等的美国专利 No. 4, 503, 257 公开了另一种改进的催化方法，用于氧化环己烷以生成含 CHHP 的反应混合物，然后分解所得的 CHHP 以生成含 K 和 A。其改进包括利用涂复于合适固体载体上的 Co_3O_4 、 MnO_2
30 或 Fe_3O_4 作催化剂在约 80 °C-130 °C 温度下及有分子氧存在时用于环己烷氧化和 CHHP 的分解。

Sanderson 等的美国专利 No. 5, 414, 163 公开了一种在液相中在有催化作用的氧化钛, 氧化锆或其混合物的催化下由叔-丁基氢过氧化物制备叔-丁醇的方法。

5 Sanderson 等的美国专利 Nos. 5, 414, 141, 5, 399, 794 和 5, 401, 889 公开了一种在液相中的叔-丁基过氧化氢在有催化作用的以载于氧化铝上的以金作分散剂的铂催化下由叔-丁基氢过氧化物制备叔-丁醇的方法。

Druliner 等的于 1996 年 11 月 3 日提交的美国专利临时申请 60/025, 368 (已于 1997 年 9 月 2 日编号为 PCT US97/15332) 中公开了使氢过氧化物与有催化作用的 Zr、Nb、Hf 和 Ti 的氢氧化物或氧化物的非均相催化剂接触的方法分解氢过氧化物。催化剂宜载于 SiO_2 、 Al_2O_3 、碳或 TiO_2 上。

为了克服现有技术所固有的缺点, 需对氢过氧化物分解为 K/A 的混合的过程进一步改进和选择方案。本领域技术人员可从下面的详细叙述中理解本发明的其它目的和优点。

15 发明概述

本发明提出了一种改进方法, 该方法中氢过氧化物分解以生成含相应醇和酮的分解反应混合物。其改进包括使氢过氧化物与选自 (1) Au (金)、(2) Ag (银)、(3) Cu (铜)、和 (4) 溶胶-凝胶化合物的有催化作用的非均相催化剂接触, 该化合物由 (a) 选自第一组的 Cr、Co、和 Ti 的一种或多种和 (b) 选自第二组的 Zr、Ta、Nb、Si、Al、Mg 和 Ti 的一种或多种所组成, 其中从 (b) 所选出的各种与一种氧化物组合, 而且其中第一组的各种不能与第二组的各种相同。宜采用氢氧化物的无机基质、或氧化物的无机基质、或氢氧化物与氧化物组合的无机基质作氧化物。此外, 催化剂还可以载于适宜的载体上, 诸如 SiO_2 、 Al_2O_3 、碳、氧化锆、MgO 或 TiO_2 。

25 优选实施方案的详细叙述

本发明提出一种在工业过程中进行氢过氧化物分解步骤的改进方法, 其中烷基或芳基化合物经氧化生成相应醇和酮的混合物。具体而言, 环己烷可经氧化生成含环己醇 (A) 和环己酮 (K) 的混合物。工业过程包括两个步骤: 第一步, 环己烷经氧化生成含 CHHP 的反应混合物; 第二步, CHHP 经分解生成含 K 和 A 的混合物。如前所述, 环己烷的氧化方法在文献中已有很多的描述, 本专业技术人员易于获得。

相对于应用均相金属催化剂如金属盐或金属/配位体混合物的方法，现有非均相催化方法的优点包括催化剂寿命较长、有用产物的产率提高、和不存在可溶性金属化合物。

这种改进方法亦可用于分解其它的烷基或芳基氢过氧化物，例如，叔-丁基氢过氧化物，环十二基氢过氧化物和异丙基苯氢过氧化物。

CHHP 分解过程可在各种各样的条件和各种各样的溶剂中，包括环己烷本身中进行。由于 CHHP 在工业上一般作为一种环己烷溶液从环己烷的催化氧化来制备，用于本发明的分解过程的适宜的和优选的溶剂为环己烷。这种混合物可采用从环己烷氧化过程的第一步得到的混合物，或者是采用经已知方法如蒸馏或水相萃取以去除羧酸和其它杂质等组分之后的混合物。

在 CHHP 分解原料混合物中的 CHHP 的优选浓度约为 0.5%(重量)-100%(即纯的)。在工业实践方法中优选范围约为 0.5%-3% (重量)。

本发明之方法的适宜反应温度范围约为 80°C-170°C。约 110°C-130°C 是典型的优选温度。反应压力宜在约 69 kPa-2760 kPa (10-400 Psi) 压力范围内，优选 276 kPa-1380 kPa (40-200 Psi)。反应时间与反应温度成反比关系，一般在约 2-30 分钟的范围内。

如前所述，本发明之非均相催化剂包括 Au、Ag、Cu (包括，但不限于 Au、Ag 和 Cu 的溶胶-凝胶化合物) 和某些非-Au/Ag/Cu 的溶胶-凝胶化合物，催化剂宜涂敷于适宜的固体载体上。本发明之方法亦可采用在其它金属 (例如 Pd) 存在下的 Au、Ag 或 Cu。金属对载体的比例约在 0.01-50%(重量) 范围内变化，优选约为 0.1-10%(重量)。适宜的目前的优选载体包括 SiO₂ (二氧化硅)、Al₂O₃ (氧化铝)、C (碳)、TiO₂ (二氧化钛)、MgO (氧化镁) 或 ZrO₂ (二氧化锆)。二氧化锆是特别优选的载体，载于二氧化锆上的 Au 是本发明特别优选的催化剂。

本发明的某些非均相催化剂已有生产厂家制备，或者它们能由合适的原料利用已知的方法制备。这些方法包括下面详细叙述的用于制备 Au/Ag/Cu 溶胶-凝胶化合物和其它非-Au/Ag/Cu 溶胶-凝胶化合物两者的溶胶-凝胶技术。载金催化剂可用任一已知的标准方法，例如蒸发技术或由胶体分散物涂敷方法获得分散良好的金。

特别是优选超细颗粒的金。这样细颗粒的金 (通常小于 10 nm) 的制

备可按照 Haruta, M., “金催化中颗粒尺寸相关性和载体的相关性”, 今日催化 (Catalysis Today) 36 (1997) 153-166 和 Tsubota 等., 催化剂的制备 V, pp. 695-704 (1991)。这种方法制备的金样品是粉紫色, 而不是金所有的典型青铜色, 若涂敷在合适载体上, 即可获得高度分散的金
5 催化剂。这种高度分散的金颗粒典型的粒径约为 3 nm-15 nm。

催化剂的固体载体, 包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、碳、 MgO 、二氧化锆或 TiO_2 , 可以是无定形的或结晶形的或者是无定形和结晶形的混合物。最佳平均粒度的选择与诸如反应停留时间和所需的反应流速等过程参数有关。一般说来, 所选平均粒度在约 0.005 mm-5 mm 范围内变化。优选的催化剂
10 表面积大于 $10 \text{ m}^2/\text{g}$, 因为在批式实验中催化剂表面积的增加与分解速度的增加直接相关。具有更大表面积的载体亦可采用, 但高表面积催化剂固有的脆性和保持合格的粒度分布带来的问题将确定催化剂载体的表面积的实际上限。

本发明的其它有用的催化剂包括与氧化物组合的金属 (包括金属离子), 该氧化物如氢氧化物的无机基质、或氧化物的无机基质、或氢氧化物与氧化物组合的无机基质。金属包括 Cr、Co、Zr、Ta、Nb、Al、Si、Ti 和 Mg, 它们以上面规定的组合方式存在。金属在基质中的摩尔百分比以及不同金属的数目和其相对比例皆可变化。它们同样可具有不同的氢氧化物含量, 它与煅烧温度和其它操作参数有关。过渡金属 Co 和 Cr
15 可以无机盐的形式存在, 而 Zr、Ta、Nb、Si、Al、Ti 和 Mg 可以氧化物、氢氧化物或其组合形式存在 (注: 为简化起见, 本文给出的分子式中未给出与阳离子相应的阴离子)。在涉及溶胶-凝胶化学的典型制备过程中, 金属在无机基质中共水解和/或被截留。金属的分散性和均匀度优于采用普通合成方法所能达到的程度。无机基质还可载于合适载体上, 诸如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、碳、 MgO 或 TiO_2 。这类优选的催化剂是含 Cr 和/或 Co
20 的催化剂。
25

溶胶-凝胶技术是一种方法, 其中先将诸如胶体、醇盐或金属盐的合适的前质材料溶解于一种溶剂中制成一种自由流动的流体溶液, 即“溶胶”, 然后向“溶胶”定量加入反应剂引发前质的反应性聚合。典型例子是溶解于乙醇的四乙氧基原硅酸盐 (TEOS), 加入水和痕量酸或碱作催化
30 剂引发水解。随聚合和交联的进行, 自由流动的溶胶的粘度增大, 最终变为刚性的“凝胶”。凝胶由所需物质的交联网络组成, 该物质将原始溶

剂包容在其开孔结构中。然后，凝胶经干燥，一般可采用在干空气气流中加热以生成干凝胶或采用液体 CO_2 超临界流体置换被截留的溶剂以生成气凝胶。这类气凝胶和干凝胶还可在升温 ($>200^\circ\text{C}$) 下煅烧，以产生具有很好的孔结构和相应的大表面积的产品。

- 5 在本发明的实施中，催化剂可在催化床中与 CHHP 接触，床的设置方式应使催化剂和反应物完全接触。另一种方案可利用已知的技术使催化剂与反应混合物成浆液。本发明之方法适用于批式或连续式的 CHHP 分解过程。这些过程可在各种各样的条件下进行。

10 向 CHHP 分解混合物添加空气或空气和惰性气体的混合物可提供过程反应物转化为 K 和 A 的较高的转化率，因为除 CHHP 分解以形成 K 和 A 外，部份环己烷还可直接氧化为 K 和 A。这种辅助过程被称为“环己烷参与”，并由 Druliner 等详细叙述于美国专利 No. 4, 326, 084 中，该专利的全部内容引此作本文参考。其中所述过程是在添加氧的条件下进行。

15 下面将用非限制性例子说明本发明之方法，在实例中除非另加说明，温度皆用摄氏度表示，百分比以重量百分数表示。

实验

实验 1 约 1.4% 的 Au 载于碳上

20 5 g 的 20-35 目 (0.5-0.85 mm) 的活性炭 (EM Science, Cherry Hill, NJ) 在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时。此物质然后浆液化成含有 1ml 浓 HCl 的在 10ml 水中含 0.1 g 三氯化金的溶液。该浆液在室温下搅拌 15 分钟，然后在旋转蒸发器中蒸干。回收的固体在 400°C 的流动氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时，经冷却后贮存于加盖密封的小玻璃瓶中以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。

实验 2 约 1.4% 的 Au 载于二氧化硅上

25 5 g 的 +8 目的表面积为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔隙体积为 1 cc/g 的硅胶 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时。此物质然后浆液化成含有 1ml 浓 HCl 的在 10ml 水中含 0.1 g 三氯化金的溶液。该浆液在室温下搅拌 15 分钟，然后在旋转蒸发器中蒸干。回收的固体在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时，经冷却后贮存于
30 加盖密封的小玻璃瓶中以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。

实验 3 约 14% 的 Au 载于二氧化硅上

- 5 g 粒度<2 微米的表面积为 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔隙体积为 1.6 cc/g 的硅胶 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时。此物质然后浆液化成含有 1ml 浓 HCl 的在 10ml 水中含 1.0 g 三氯化金的溶液。该浆液在室温下搅拌 15 分钟, 然后在旋转蒸发器中蒸干。
- 5 回收的固体在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时, 经冷却后贮存于加盖密封的小玻璃瓶中以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。

实验 4 纯二氧化硅对照物

- 5 g 的+8 目的表面积为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 和孔隙体积为 1 cc/g 的硅胶 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时。
- 10 此物质然后浆液化成含有 1ml 浓 HCl 的 10ml 水的溶液。该浆液在室温下搅拌 15 分钟, 然后在旋转蒸发器中蒸干。回收的固体在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时, 经冷却后贮存于加盖密封的小玻璃瓶中以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。

实验 5 约 1.4% 的 Au 载于 α -氧化铝上

- 15 5 g 的 6-12 目的 α -氧化铝球 (Calsicat, Erie, PA) 浆液化成含有 1ml 浓 HCl 的在 10ml 水中含 0.1 g 三氯化金的溶液。该浆液在室温下搅拌 15 分钟, 然后在旋转蒸发器中蒸干。回收的固体在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时, 经冷却后贮存于加盖密封的玻璃小瓶中以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。

- 20 实验 6 约 13% 的 Ag 载于二氧化硅上

- 5 g 的+8 目的表面积为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 和孔隙体积为 1 cc/g 的硅胶 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时。此物质然后浆液化成含有 1ml 浓 HNO_3 的在 10ml 水中含 1.0 g 硝酸银的溶液。该浆液在室温下搅拌 15 分钟, 然后在旋转蒸发器中蒸干。回收的
- 25 固体在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时, 经冷却至 200°C , 再在氢气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时, 然后贮存于加盖密封的小玻璃瓶中以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。

实验 7 约 4.5% 的 Cu 载于二氧化硅上

- 5 g 的+8 目的表面积为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 和孔隙体积为 1 cc/g 的硅胶 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 在 400°C 的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时。
- 30 此物质然后浆液化成含有 1ml 浓硝酸的在 10ml 水中含 1.0 g 硝酸铜的

溶液。该浆液在室温下搅拌 15 分钟, 然后在旋转蒸发器中蒸干。回收的固体在 400℃的氮气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时, 经冷却至 200℃, 再在氢气流 (100 ml/min) 中煅烧 1 小时, 然后贮存于加盖密封的玻璃小瓶中以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。

- 5 与实验 1-7 不同, 实验 8-13 按照 Tsubota 等的催化剂制备 V, PP 695-704 (1991) 的普通金沉积技术制备超细金粒. 与实验 1-7 的上载的催化剂青铜/金(较高负载)或褐/灰(较低负载)的颜色相比, 实验 8-13 的上载的催化剂为紫/粉红色。

实验 8 约 1%Au 载于 MgO 上

- 10 10 g 的-200 目的 MgO 粉末 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 被浆液化成含有 1ml 浓 HCl 的在 50ml 水中含 0.2 g 三氯化金的溶液。浆液的 pH 用碳酸钠溶液调到 9.6, 然后再添加 0.69g 柠檬酸钠。室温下搅拌 2 小时后, 该固体经过滤回收并用蒸馏水充分洗涤。回收的固体在 250℃的空气流 (100 ml/min) 中煅烧 5 小时, 经冷却后贮存在加盖密封的小玻璃瓶中以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。

实验 9 约 1%Au 载于 γ -氧化铝上

- 20 10 g 的-60 目的 γ -氧化铝粉末 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 被浆液化成含有 1ml 浓 HCl 的在 50ml 水中含 0.2 g 三氯化金的溶液。该浆液的 pH 用碳酸钠溶液调至 9.6, 然后再添加 0.69g 柠檬酸钠。室温下搅拌 2 小时后, 固体经过滤回收并用蒸馏水充分洗涤。回收的固体在 250℃的空气流 (100 ml/min) 中煅烧 5 小时, 经冷却后贮存在加盖密封的小玻璃瓶中以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。所得催化剂为紫/粉红色, X-射线衍射 (XRD) 确定金的粒度为 8 nm。

实验 10 约 1%Au 载于二氧化硅上

- 25 10 g 的+8 目二氧化硅颗粒 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 被浆液化成含有 1ml 浓 HCl 的在 50ml 中含 0.2 g 三氯化金的溶液。该浆液的 pH 用碳酸钠溶液调至 9.6, 然后添加 0.69g 柠檬酸钠。室温下搅拌 2 小时后, 固体用过渡回收并用蒸馏水充分洗涤。回收的固体在 250℃空气流 (100 ml/min) 中煅烧 5 小时, 经冷却后贮存在加盖密封的小玻璃瓶中
- 30 以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。

实验 11 约 1%Au 载于二氧化钛上

10 g 的-325 目的二氧化钛粉末 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 被浆液化成含有 1ml 浓 HCl 的在 50ml 水中含 0.2 g 三氯化金的溶液。该浆液的 pH 用碳酸钠溶液调至 7.0, 然后添加 1.5g 柠檬酸钠。室温下搅拌 2 小时后, 固体用过滤回收并用蒸馏水充分洗涤。回收的固体在 400℃ 空气流 (100 ml/min) 中煅烧 5 小时, 经冷却后贮存在加盖密封的小玻璃瓶中以用于作 CHHP 分解催化剂的试验。

实验 12 约 1%Au 载于二氧化锆上

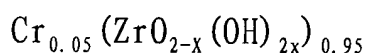
10 g 的-325 目二氧化锆 (Calsicat #96F-88A, Erie, PA) 被浆液化成在 50ml 水添加 1 滴浓 HCl 并含 0.2 g 氯化金的溶液。该浆液在缓慢地搅拌下用 0.1M 碳酸钠溶液将 pH 调至 9.6。再缓慢地搅拌悬浮液, 同时慢慢添加 0.69g 固体柠檬酸钠, 然后继续搅拌 2 小时。经过滤和用蒸馏水充分洗涤后, 固体在 250℃ 空气流中煅烧 5 小时。

实验 13 约 1%Au 和 0.1%Pd 载于氧化铝上

10 g 的-60 目的 γ -氧化铝被浆液化成在 50ml 水添加一滴浓 HCl 并含 0.2 g 金和 0.02g 钯的季胺氯化物溶液。在缓慢搅拌该浆液的过程中用 0.1M 碳酸钠溶液将 pH 调至 9.6。该浆液继续缓慢搅拌的同时慢慢添加 0.69g 固体柠檬酸钠, 然后再继续搅拌 2 小时。过滤和用蒸馏水充分洗涤后, 固体在 250℃ 的空气流中煅烧 5 小时。

试验 14

20 CrZrO



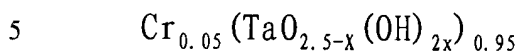
218 ml 乙醇 (Quantum Chemical, Newark, NJ 经仔细脱水) 在惰性气氛 N_2 的干箱内与 93.4g 正-丙醇锆 (溶于) 正丙醇, 70% (重量), Alfa 22989, Ward Hill, MA) 加合。5.24g 乙酰丙酮铬 (III) (Aldrich, 20,223-2, Ward Hill MA) 溶于 218 ml 乙醇并加到上述溶液中。在一个单独的容器中, 218 ml 乙醇与 20.5ml 水、2.45 ml 冰醋酸 (J. T. Baker, 6903-05 Phillipsburg, NJ) 以及 1.91 ml 70% (重量) 硝酸 (EM Sciences, Gibbstown NJ) 混合。

该水溶液逐滴加入锆的醇盐溶液中。在添加水溶液的过程中, 实验是在氮气流包围之下的树脂锅中进行。在水解过程中, 在观察到凝胶点之前, 锆的醇盐溶液中有一些无光泽的、可能是白色的颗粒物生成。无光泽的凝胶物质需在室温下老化至少 24 小时。

该物质使用前在 120 °C 的 1 大气压的空气中干燥。在某些实验中，该物质在 20,000 psi 下压制成片，并成粒经-10, +20 目网筛分。

实验 15

CrTaO

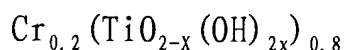


350 ml 乙醇(Quantum Chemical, Newark, NJ 经仔细脱水)在一惰性气氛 N₂ 的干箱中与 115g 钽的乙醇盐(Ta(OEt)₅, Aldrich, 33,91103, Milwaukee, WI)加合。5.24g 乙酰丙酮铬(III)(Aldrich 20,223-2, Ward Hill MA)溶于 350 ml 乙醇并加入醇盐溶液中。在另一容器中，350 ml
10 乙醇与 25.7ml 水、3.06 ml 冰醋酸(J. T. Baker, 6903-05 Phillipsburg, NJ)以及 2.39 ml 70% (重量) 硝酸(EM Sciences, Gibbstown NJ)混合。

该水溶液逐滴加入含可溶性乙酰丙酮铬的钽的醇盐溶液中。在添加过程中，该物质盛放于树脂锅中并置于氮气流包围之中。水解过程中生成透明暗紫色凝胶。在室温和氮气流中大约 7 天之后观察到清沏的凝胶
15 点。该物质使用前在 120°C 1 大气压空气中干燥。某些实验中，该物质在 20,000 psi 下压制成片，并成粒经-10, +20 目网筛分。

实验 16

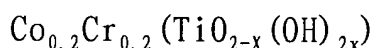
CrTiO



13.85 ml 含溶解于乙醇的正-丁醇钛[Aldrich, 24-411-2]的 60%(体积)的乙醇溶液在惰性的氮气氛中加到 50.08 ml 乙醇中。6.06 ml 的另一 1.5 摩尔氢氧化铬的醋酸盐[Aldrich, 31,810-8]的 1.5 摩尔(金属含量)水溶液缓慢加入乙醇溶液中，在缓慢搅拌中生成绿色胶体凝胶。该物质使用前在 120 °C 的空气中干燥。

25 实验 17

CoCrTiO



14.57 ml 含正-丁醇钛[Aldrich, 24-411-2]的 60%(体积)的乙醇溶液加到 52.68 ml 乙醇中。8.50 ml 1.5 摩尔的氢氧化铬的醋酸盐[Aldrich, 31,810-8]水溶液和 12.75 ml 1.0M 氯化钴[Alfa 12303]的水溶液加到醇
30 盐溶液中。在添加过程中玻璃容器在惰性氮气氛中经缓慢摇荡。形成的

凝胶物质使用之前在 120 °C 空气中干燥。

实验 18

TiSiO

$\text{TiO}_{0.1}\text{Si}_{0.9}(\text{O}_{2-x}(\text{OH})_{2x})$

- 5 1.915 ml 含溶于 60%(体积)乙醇的醇盐的四乙基原硅酸盐(Aldrich, 13,190-3)溶液加到 26.43 ml 正-丁醇钛(Aldrich, 24,411-2)溶液中,后者同样含溶于乙醇的 60%(体积)的醇盐。加入 67.43 ml 乙醇以便生成混合醇盐溶液。该溶液保存在氮气气氛中。

- 10 含 3.712 ml 水和 0.515 ml 冰醋酸(EM Sciences, X0409PS-1)的混合溶液加到醇盐溶液中。在添加水性组分的过程中,玻璃容器在惰性氮气气氛下摇荡。明胶状白色凝胶几乎是在添加时立即生成,并使其在室温下至少老化 24 小时。凝胶物质使用前在 120 °C 的空气中干燥。

实验 19

CoSiTiO

- 15 $\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.4}\text{Si}_{0.1}(\text{O}_{2-x}(\text{OH})_{2x})_{0.5}$

- 3.86 ml 60%(体积)TEOS、23.661 ml 60%(体积)正-丁醇钛和 16.45ml 乙醇用于生成醇盐溶液。在玻璃容器缓慢摇荡的同时向此溶液添加 3.74 ml 水、0.425 ml 冰醋酸和 51.879 ml 的溶于乙醇的 1.0M 氯化钴(II)溶液。自始至终采用氮气包围。生成一种红兰色明胶状物质。经过 24 小时在空气中老化之后,该物质用于 CHHP 分解试验前在 120 °C 下干燥。

实验 20

AuMgCrTiO

$\text{Au}_{0.00495}\text{Mg}_{0.0099}\text{Cr}_{0.00495}(\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x})_{0.98}$

- 25 46.14 ml 乙醇(Quantum Chemical, 290, Newark, NJ, 经仔细脱水)在惰性氮气气氛下与 20.214ml 含丁醇钛((Aldrich, 24,411-2)的 60%(体积)乙醇溶液加合。0.818ml 含 AuCl_3 (Aldrich, 33,404-9)的 0.219 M 水溶液(利用水和 HCl: Au 的摩尔比为 3:1 的 37%(重量)HCl 制备, E.M. Sciences, Gibbstown, NJ)与 2.00 ml 0.179 M 柠檬酸镁(Alfa 39368)水溶液、0.119 ml 1.5 M 氢氧化铬醋酸盐, $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ (Aldrich, 31,810-8)的水溶液和 0.709 ml 冰醋酸(J.T. Baker, 6903-05, Phillipsburg, NJ)一起同时加入。

该水溶液同时添加到醇盐溶液中。在添加过程中容器轻微摇荡，生成云状绿/白色明胶状物质。在空气中至少经 24 小时老化之后，该物质在 120℃ 的真空炉中干燥，再在 250℃ 的空气中煅烧 5 小时，然后用于 CHHP 分解试验。

5 实验 21

AuMgCrTiO

$\text{Au}_{0.0227}\text{Mg}_{0.0909}\text{Cr}_{0.0227}(\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x})_{0.8636}$

所用的程序和试剂与实验 20 所述相同，不同之处如下：

3.216 ml AuCl_3 溶液

10 15.243 ml 正丁醇钛溶液

15.749 ml 柠檬酸镁溶液

0.469 ml 氢氧化铬的醋酸盐溶液

34.789 ml 乙醇

0.535 ml 冰醋酸

15 生成一种云状绿/白色凝胶，并用与实验 20 所述的相同方式处理。

实验 22

AuMgCrZrO

$\text{Au}_{0.0095}\text{Mg}_{0.0476}\text{Cr}_{0.0952}(\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x})_{0.848}$

20 1.836 ml 乙醇 (Quantum Chemical, 290, Newark, NJ, 脱水) 在惰性氮气氛下与 65.530 ml 0.558 M 含正-丙醇锆 (Alfa, 22989) 的乙醇溶液加合，同时添加 1.827 ml 0.2248 M 含 AuCl_3 (Aldrich, 33,404-9) 的水溶液、11.408 的 0.180 M 柠檬酸镁 (Alfa, 39368) 水溶液以及 2.738 ml 的 1.5 M 氢氧化铬醋酸盐, $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ (Aldrich, 31,810-8) 水溶液。该水溶液同时加入醇盐溶液中。在添加过程中容器轻微摇荡，生成

25 一种云状黄/白色明胶状物质。在空气中至少经 24 小时老化之后，该物质在 120℃ 的真空炉中干燥，再在 250℃ 空气中煅烧 5 小时，然后用于 CHHP 分解试验。

实验 23

AuMgCrAlO

30 $\text{Au}_{0.0095}\text{Mg}_{0.0476}\text{Cr}_{0.0952}(\text{AlO}_{1.5-x}(\text{OH})_{2x})_{0.8476}$

将 69.574 ml 的 0.05M 异丙醇铝 (Aldrich, 22,904-7) 的乙醇溶液加

到反应容器中。第二步, 0.525 ml 的 0.0744 AuCl_3 的水溶液随 1.086 ml 的 0.18 M 柠檬酸镁 (Alfa 39368) 水溶液、0.361 ml 的 1.5 M 氢氧化铬的醋酸盐, $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ (Aldrich, 31,810-8) 的水溶液同时加入。该水溶液同时加到醇盐溶液中。在添加过程中容器轻微摇荡。生成云状
5 红色凝胶。至少在空气中老化 24 小时后, 该物质在 120℃ 的真空炉中干燥, 再在 250℃ 的空气中熔烧 5 小时, 然后用于 CHHP 分解试验。这种实验产生一种氢氧化物和氧化物的铝基混合物。

实验 24

AuMgCrAlO

10 $\text{Au}_{0.0952}\text{Mg}_{0.0476}\text{Cr}_{0.190}(\text{AlO}_{1.5-x}(\text{OH})_{2x})_{0.7524}$

所用之程序与实验 23 相同, 但体积变化为下。生成云状红色凝胶。

0.592 ml AuCl_3 溶液

69.552 ml 异丙醇铝溶液

1.223 ml 柠檬酸镁溶液

15 0.587ml 氢氧化铬的醋酸盐溶液

试验 25

AuCrAlO

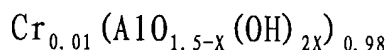
$\text{Au}_{0.01}\text{Cr}_{0.01}(\text{AlO}_{1.5-x}(\text{OH})_{2x})_{0.98}$

2500 ml 异丙醇 (Em Sciences, PX1835-6) 在惰性氮气氛的干箱中与
20 异丙醇铝 (Aldrich, 22, 904-7) 加合。固体异丙醇盐在 24 小时内溶于异丙醇中。在另一步骤中, 0.3731 g AuCl_3 (Aldrich, 33,404-9) 溶于 25 ml 乙醇 (Quantum Chemical, Newark, NJ, 经仔细脱水) 中。制备第三种溶液其含 0.246 g 的 $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ (氢氧化铬的醋酸盐, Aldrich, 31,810-8 和 0.85 ml 水 (与 8ml 乙醇混合))

25 铝的醇盐溶液放入树脂锅中, 并置于氮气流包围下。含三氯化金的溶液送入滴液漏斗并在搅拌下加入到异丙醇铝溶液中。含氢氧化铬醋酸盐的溶液然后加入到此混合溶液。随水解进行时, 溶液透明。在氮气下大约 24 小时之后出现凝胶点。最后该物质呈暗红色, 并在 120℃ 真空下干燥。干凝胶使用前再在 250℃ 的空气中煅烧 5 小时。

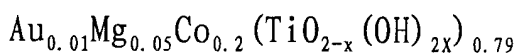
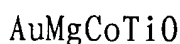
30 实验 26

CrAlO



所用之方法与实验 25 相同,不同之处在于未加金盐。10.213 g 的异丙醇铝与 1000 ml 异丙醇加合。0.1026 g 氢氧化铬的醋酸盐溶于 0.5 ml H_2O 中,然后用 3 ml 乙醇稀释。在 24 小时内出现凝胶点。最后的干凝胶在 120
5 $^{\circ}\text{C}$ 真空中干燥后呈绿色。该物质使用前在 250 $^{\circ}\text{C}$ 空气中煅烧。

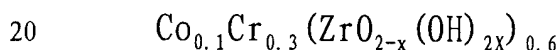
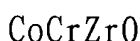
实验 27



在惰性氮气气氛下,将 14.878 ml 含正-丁醇钛(Aldrich, 24,441-3)的 60% (体积) 乙醇溶液加入到反应容器中。制备另一溶液其含 5.013 ml 的 0.0659 M AuCl_3 溶液(制备方式是将 AuCl_3 (Aldrich, 33,440-9)溶于乙醇)、33.033 ml 的 0.2M CoCl_2 的乙醇溶液(制备方式是将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fisher, C-371 溶于乙醇)和 9.176 ml 0.180 M 柠檬酸镁溶液(制备方式是将柠檬酸镁的五水合物溶解于水)。
10 的 60% (体积) 乙醇溶液加入到反应容器中。制备另一溶液其含 5.013 ml 的 0.0659 M AuCl_3 溶液(制备方式是将 AuCl_3 (Aldrich, 33,440-9)溶于乙醇)、33.033 ml 的 0.2M CoCl_2 的乙醇溶液(制备方式是将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fisher, C-371 溶于乙醇)和 9.176 ml 0.180 M 柠檬酸镁溶液(制备方式是将柠檬酸镁的五水合物溶解于水)。

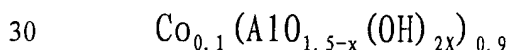
该三种溶液同时加入到醇盐溶液中。在添加过程中容器轻微摇荡。生成一种紫红色溶液;24 小时内出现凝胶点。在 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空中干燥后生成紫红色干凝胶。该物质使用前在 250 $^{\circ}\text{C}$ 的空气中煅烧。
15 该三种溶液同时加入到醇盐溶液中。在添加过程中容器轻微摇荡。生成一种紫红色溶液;24 小时内出现凝胶点。在 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空中干燥后生成紫红色干凝胶。该物质使用前在 250 $^{\circ}\text{C}$ 的空气中煅烧。

实验 28



5.1935 g 氯化钴(CoCl_2 , Alfa, 12303, 无水合物)、24.1328 g 氢氧化铬的醋酸盐($\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$, Alderich, 31,910-8)溶于 40 ml H_2O 和 183.51 ml 乙醇(经仔细脱水)中。在惰性气氛干箱中,78.6192 g 正-丙醇锆(Alfa, 22989)与 183.51 ml 乙醇加合,并置于氮气流包围的树脂锅中。含氯化钴和氢氧化铬醋酸盐的水溶液在搅拌下缓慢加入到锆的醇盐溶液中。一种云状粘稠凝胶几乎与水解同时生成。该物质按上面所述在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的真空中干燥。
20 5.1935 g 氯化钴(CoCl_2 , Alfa, 12303, 无水合物)、24.1328 g 氢氧化铬的醋酸盐($\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$, Alderich, 31,910-8)溶于 40 ml H_2O 和 183.51 ml 乙醇(经仔细脱水)中。在惰性气氛干箱中,78.6192 g 正-丙醇锆(Alfa, 22989)与 183.51 ml 乙醇加合,并置于氮气流包围的树脂锅中。含氯化钴和氢氧化铬醋酸盐的水溶液在搅拌下缓慢加入到锆的醇盐溶液中。一种云状粘稠凝胶几乎与水解同时生成。该物质按上面所述在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的真空中干燥。
25 含氯化钴和氢氧化铬醋酸盐的水溶液在搅拌下缓慢加入到锆的醇盐溶液中。一种云状粘稠凝胶几乎与水解同时生成。该物质按上面所述在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的真空中干燥。

实验 29

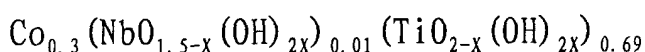


在惰性氮气气氛下,25.966 ml 氧化铝溶胶(Nyacol, Al-20, 20% (重
30 在惰性氮气气氛下,25.966 ml 氧化铝溶胶(Nyacol, Al-20, 20% (重

量) Al_2O_3 的水溶液) 与 7.97 ml 1.689M 氢氧化铬醋酸盐 (Aldrich, 31,810-8) 一道加入反应器中。几乎立即生成 (几分钟内) 暗墨色凝胶、该物质使用前按上面所述在真空中干燥。

实验 30

5 CoNbTiO

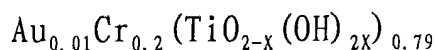


在惰性氮气氛下, 34.092 ml 无水乙醇与 1.52 ml 0.304M 乙醇铌的乙醇溶液一道加入到 18.182 ml 含正-丁醇钛 (Aldrich, 24,411-3) 的 60% (体积) 乙醇溶液中, 第二种溶液是用 NbCl_5 与乙醇 (Johnson-Matthey, 11548) 作用制备的。制备另外种的溶液其含 13.866 ml 的 1.0 M CoCl_2 的乙醇溶液 (制备方式是溶解 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa, 36544) 和 2.339 ml H_2O 。

该两种溶液同时加入到醇盐溶液中。在添加过程中容器轻微摇荡, 生成一种兰色溶液; 凝胶点可在 24 小时内出现, 在 120 °C 真空下干燥后, 生成一种兰色干凝胶。

15 实验 31

AuCrTiO

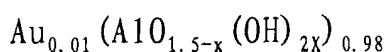


在惰性氮气氛下, 53.128 ml 的乙醇 (经仔细脱水) 加入到 33.235 ml 含正-丁醇钛 (Aldrich, 24,411-3) 的 60% (体积) 的乙醇溶液中。制备另一些溶液, 其含 22.726 ml 的 0.03247 M AuCl_3 溶液 (制备方式是将 AuCl_3 (Aldrich, 33,440-9) 溶于乙醇)、9.839 ml 的 1.5M 氢氧化铬醋酸盐溶液 (制备方式是将 $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ (Aldrich, 31,810-8) 溶于水)。

两种溶液同时加入到醇盐溶液中。在添加过程中容器轻微摇荡。生成暗绿/紫红溶液; 凝胶点可在 24 小时内出现, 在 120 °C 真空下干燥后, 生成一种暗绿紫红干凝胶。该物质在使用前在 250 °C 空气中煅烧 5 小时。

实验 32

AuAlO



所用方法与实验 25 相同, 不同之处是未加铬盐。10.213 g 的异丙醇铝与 1000 ml 异丙醇加合; 0.1548 g AuCl_3 溶于乙醇。凝胶点出现在 24

小时内, 在 120℃真空干燥后最终干凝胶呈暗红/紫红色。该物质在使用前在 250℃下煅烧。

实例

全部反应皆以间歇式反应器方式在 3.5 ml 的以隔膜和塑料盖密封的带搅拌的玻璃瓶中进行。玻璃瓶插入一铝块的加热器/搅拌器设备, 该设备可容纳 8 个玻璃瓶。搅拌采用涂敷特氟隆 (Teflon) 的搅拌棒。每个玻璃瓶先装入 1.5 ml 正辛烷或十一烷溶剂、大约 0.005 或 0.01 g 给定的碎催化剂、搅拌棒, 再将玻璃瓶封严。该容器经搅拌和加热约 10 分钟, 为确保达到所需的反应温度 125℃。其次, 在每个实例的开始, 注入 30 μL CHHP 基准溶液和 TCB (1, 2, 4-三氯苯) 或 CB (氯苯)、GC (气相色谱) 内标。基准溶液由 CHHP 中的约 20% (重量) TCB 或 CB 的混合物组成。CHHP 源含有达 2.0% (重量) 的环己醇和环己酮。0.5-10 分钟后将玻璃瓶从铝加热器/搅拌器上取下, 并使其冷至室温。

在例 1-10 中 (表 I) 中, 玻璃瓶直接用 15m 内径为 0.32mm 的 DB-17 毛细管柱分析 CHHP 残留量。柱的液相由甲基聚硅氧烷 (50% (重量) 酚) 组成。柱由 J. and W. Scientific, Folsom, California 提供。

GC 分析出的每份溶液中的 CHHP 量按下式计算:

$$\%(\text{重量}) \text{CHHP} = (\%(\text{面积}) \text{CHHP} / \%(\text{面积}) \text{TCB}) \times \%(\text{重量}) \text{TCB} \times \text{R. F. CHHP}$$

R. F. CHHP (CHHP 的 GC 反应因子) 由含有已知量的 CHHP 和 TCB 的标准溶液确定, 并按下式计算:

$$\text{R.F. CHHP} = \frac{\%(\text{重量}) \text{CHHP} / \%(\text{面积}) \text{CHHP}}{\%(\text{重量}) \text{TCB} / \%(\text{面积}) \text{TCB}}$$

%CHHP 分解 = $100 \times [1 - (\%(\text{面积}) \text{CHHP} / \%(\text{面积}) \text{TCB})_{\text{最终}} / (\%(\text{面积}) \text{CHHP} / \%(\text{面积}) \text{TCB})_{\text{初始}}]$

实例 1-10 (表 I) 中, 每个玻璃瓶中 CHHP 初始浓度约为 2.2% (重量)。GC 的 % (重量) CHHP_{初始} 和 CHHP_{最终} 数字皆是近似的, 因为在 GC 计算中所采用的 TCB 量/g 溶液是任意的, 全部皆等于 0.25 mg TCB/g 溶液。由于 1.5 ml 正辛烷和 30 μl CHHP/TCB 溶液的未加热的样品与每组装同样 CHHP/TCB 溶液的玻璃瓶所得到的 CHHP 分解产物一道分析, 因此

CHHP/TCB 比值的变化可准确计算。

实例 11-13 (表 II) 和实例 14-16 (表 III) 分批给出%叔-丁基氢过氧化物 ($t\text{-BuOOH}$) 和%异丙基苯氢过氧化物 (CumeneOOH) 在分别采用 1% Au/碳和 10% Au/SiO₂ 作催化剂的条件下的分解结果。 $t\text{-BuOOH}$ 和 CumeneOOH 的分析采用分析化学大全 (Comprehensive Analytical Chemistry), Elsevier Publishing Company, New York, Eds. C. L. Wilson, p 756, 1960 中所叙述的著名的碘量滴定方法。 $t\text{-BuOOH}$ 和 CumeneOOH 在正-辛烷中的初始和产品溶液在加入过量的 KI/醋酸溶液后, 在室温下在密封的玻璃瓶中搅拌 10 分钟, 并用 0.1 M Na₂S₂O₃ 溶液滴定分析其中由 $t\text{-BuOOH}$ 和 CumeneOOH 的存在所释放出的 I₂ 量。

实例 17-41 (表 IV 和 V) 按照实例 1-10 所述的方式进行。不同之处在于反应在 150℃ 下进行, 并且以氯苯代替 TCB 作 GC 内标, 以及以十一烷代替正-辛烷作溶剂。表 IV 和 V 中, 反应中的初始 CHHP 和最终 CHHP 的量是通过计算 CHHP GC 峰的面积除以氯苯 GC 峰的面积 (% (面积) CHHP / % (面积) CB) 而得到的。

表 I

例	催化剂	制备方法	近似 重量% CHHP	反应 温度℃	时间 分	重量% CHHP 起始	重量% CHHP 最终	% CHHP 分解
1	1.4% Au/ 碳, 0.0100	实验1	2.2	125	10	0.407	0.221	45.7
2	1.4% Au/ 碳, 0.0103	实验1	2.2	125	10	0.537	0.281	47.7
3	1.4% Au/SiO ₂ , 0.0101	实验2	2.2	125	10	0.407	0.391	3.9
4	1.4% Au/SiO ₂ , 0.0101	实验2	2.2	125	10	0.537	0.430	19.9
5	14% Au/SiO ₂ , 0.0102	实验3	2.2	125	10	0.407	0.154	62.2
6	14% Au/SiO ₂ , 0.0104	实验3	2.2	125	10	0.407	0.131	67.8
7	0% Au/SiO ₂ , 0.0103	实验4	2.2	125	10	0.407	0.379	6.9
8	1.4% Au/Al ₂ O ₃ , 0.0102	实验5	2.2	125	10	0.537	0.449	16.4
9	13% Ag/SiO ₂ , 0.0102	实验6	2.2	125	10	0.407	0.245	39.8
10	4.5% Cu/SiO ₂ , 0.0103	实验7	2.2	125	10	0.407	0.119	70.8

表II

例	催化剂 g	制备方法	反应 温度℃	时间 分	重量% t-BuOOH 起始	重量% t-BuOOH 最终	% t-BuOOH 分解
11	1.4% Au /碳 0.0102	实验1	125	10	0.35	0.20	44
12	14% Au/SiO ₂ , 0.0102	实验3	125	10	0.35	0.18	48
13	无		125	10	0.35	0.33	5

表III

例	催化剂 g	制备方法	反应 温度℃	时间 分	重量% t-Cumene- (OOH) 起始	重量% t-Cumene- (OOH) 最终	% t-Cumene- (OOH) 分解
14	1.4% Au/ 碳 0.0103	实验1	125	10	0.55	0.32	42
15	14% Au/SiO ₂ , 0.0103	实验3	125	10	0.55	0.30	45
16	无		125	10	0.55	0.54	2

表IV

例	催化剂 g	制备方法	近似 重量% CHHP	反应 温度℃	时间 分	CHHP/ CB 起始	CHHP/ CB 最终	% CHHP/ 分解
17	1%Au/MgO, 0.0102	实验8	2.2	150	5	3.41	3.29	3.5
18	1%Au/ γ -Al ₂ O ₃ , 0.0120	实验9	2.2	150	5	3.41	0	100
19	1%Au/SiO ₂ , 0.0101	实验10	2.2	150	5	3.41	0.91	73.3
20	1%Au/TiO ₂ , 0.0106	实验11	2.2	150	5	3.41	2.26	33.6
21	1% Au/ZrO ₂ , 0.0054	实验12	2	150	0.5	5.26	4.68	11.1
22	1% Au, 0.1% Pd/Al ₂ O ₃ , 0.0051	实验13	2	150	0.5	4.82	3.01	37.5

表V

例	催化剂 g	制备方法	近似 重量% CHHP	反应 温度℃	时间 分	CHHP/ CB 起始	CHHP/ CB 最终	% CHHP/ 分解
23	CrZrO, 0.0099	实验14	2	150	5.0	5.94	0.44	92.6
24	CrTaO, 0.0104	实验15	2	150	5.0	5.94	0.36	93.9
25	CrTiO, 0.0109	实验16	2	150	5.0	4.55	0.00	100
26	CoCrTiO, 0.0110	实验17	2	130	2.0	5.30	0.00	100
27	TiSiO, 0.0054	实验18	2	150	0.5	4.59	4.05	11.8
28	CoSiTiO, 0.0050	实验19	2	150	0.5	5.57	0.08	98.5
29	AuMgCrTiO, 0.0055	实验20	2	150	0.5	4.64	4.32	7.0
30	AuMgCrTiO, 0.0056	实验21	2	150	0.5	4.64	3.94	15.1
31	AuMgCrZrO, 0.0054	实验22	2	150	0.5	5.18	3.96	23.6
32	AuMgCrAlO, 0.0051	实验23	2	150	0.5	5.15	3.16	38.6
33	AuMgCrAlO, 0.0053	实验24	2	150	0.5	5.15	2.62	49.2
34	AuCrAlO, 0.0051	实验25	2	150	0.5	5.52	2.65	52
35	CrAlO, 0.0054	实验26	2	150	0.5	5.52	5.24	6.9
36	AuMgCoTiO, 0.0053	实验27	2	150	0.5	5.28	1.23	76.6
37	CoCrZrO, 0.0052	实验28	2	150	0.5	5.26	0.54	88.7
38	CrAlO, 0.0056	实验29	2	150	0.5	5.26	2.61	50.4
39	CoNbTiO, 0.0054	实验30	2	150	0.5	5.57	3.30	40.8
40	AuCrTiO, 0.0054	实验31	2	150	0.5	5.43	4.34	20
41	AuAlO, 0.0053	实验32	2	150	0.5	5.52	4.86	11.9

虽然上面的叙述描述了本发明的一些实施例子，但本专业技术人员应该理解，在不偏离本发明的精神或实质性属性的前提下，本发明能进行大量的修正，代替和重组。正如本发明的范围所指，应该以附录之权利要求为准，而不是以上述的说明为准。