

公 告 本

申請日期	88. 8. 5
案 號	88113371
類 別	C0/B15/029

A4
C4

467866

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	新觸媒、過氧化氫的製法及其在氧化法之用途
	英 文	NEW CATALYST, PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROGEN PEROXIDE AND ITS USE IN OXIDATION PROCESSES
二、發明人 創作	姓 名	1. 吉西派帕帕拉透 (Giuseppe PAPARATTO) 2. 瑞諾狄阿羅伊西歐 (Rino D'ALOISIO) 3. 吉歐丹諾狄阿貝堤 (Giordano DE ALBERTI) 4. 皮諾佛爾南 (Piero FURLAN) 5. 菲特瑞歐阿爾卡 (Vittorio ARCA) 6. 羅貝透布諾尼 (Roberto BUZZONI) 7. 勞爾梅達 (Laura MEDA)
	國 籍	1.-7. 皆屬義大利
	住、居所	1. 義大利米蘭辛尼西羅巴沙莫伐沙瑞路7號 2. 義大利諾伐拉羅曼堤諾路25E號 3. 義大利伐拉西貝斯那特路3/D號 4. 義大利翠菲索其瑞達路3/D號 5. 義大利菲尼亞奇歐吉亞透瑞尼路154號 6. 義大利透瑞諾山毛羅透瑞尼路72/A號 7. 義大利諾伐拉傑里安特法拉里諾路81B號
三、申請人	姓 名 (名稱)	伊尼奇公司 Enichem S.p.A.
	國 籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利米蘭聖度納托皮薩波瑞尼1號
	代 表 人 姓 名	馬可熱那利 Marco GENNARI

裝

訂

線

467866

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：
義大利

案號：

，☐有 ☒無主張優先權

1998年8月5日 MI98A001843

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

本發明是關於一種支撐在用磺酸基官能化之酸性活性碳上面之Ⅷ族金屬觸媒；使用所謂觸媒並以氫氣和氧氣合成過氧化氫之方法；以及使用過氧化氫溶液於利用矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)催化之氧化法中之應用。

過氧化氫是一種用途相當廣泛之重要商品，例如於紡織工業及製紙業中作為漂白劑，在環保領域中作為殺生物劑，以及在化學工業上的應用。

所屬技術領域中過氧化氫特別的應用是在一系列的利用矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)催化之氧化反應中之應用；例如烯烴之環氧化反應(EP-100.119)，羰基化合物之氨氧化反應(US 4.794.198)，氨氧化成羥胺之反應(US 5.320.819)，芳烴之羥化反應(US 4.369.783)。

就過氧化氫而言，一般來說係利用烷基萸醌之氧化還原交替反應原理之合成法製得。

然而，這些方法有相當多的缺點，包括操作時需使用大量試劑、步驟繁複、中間產物及不活性副產物的產生導致成本提高等。

因此所屬技術領域中有人提出合成過氧化氫之其他方法，這些方法係使用貴金屬(以鈀為較佳)觸媒系統，所謂貴金屬係支撐在擔體上面，而且係以氫氣和氧氣直接合成氧化氫。

例如，美國專例第 4.772.458 號中所描述的過氧化氫合成法係使用支撐在擔體上面的鈀觸媒，所謂反應係在氫離子和溴離子在存在的情況下(兩者莫耳比至少為

五、發明說明(>)

2:1)於水中進行。

H^+ 和 Br^- 離子係由強酸(例如硫酸、磷酸、鹽酸或硝酸)和溴鹽之化合物所提供。

為製得高濃度過氧化氫，酸的濃度通常是介於 2.5-10 g/l 之間。

高濃度酸的使用除了會產生一些技術性的問題之外，例如熱壓釜的腐蝕，還會產生像觸媒之活性相(金屬)在反應介質中溶解之嚴重問題，結果將造成觸媒本身活性和壽命的降低。

此外，就目前的再循環法而言，要回收溶解在反應介質中的金屬是有困難的。

此外，上述程序是在臨界條件下進行，也就是 H_2 濃度 $> 5\%$ (通常為 18%)(相對於反應混合物基底)，因此是在 H_2/O_2 混合物之爆炸極限範圍內進行。

美國專例第 4,889,705 號中提出的是一種合成過氧化氫之改良方法，其中 H^+ 和 Br^- 離子係由溴化氫直接提供，根據此方法，為製得過氧化氫， Br^- 離子之濃度需在 10^{-4} 莫耳/升以上，高濃度鹵化物的使用使得觸媒金屬和製得之過氧化氫深液兩者都發生不安定性之問題。

為克服上述缺點，替代的方法是反應介質中不要含有酸性和/或溴離子。

例如，歐洲專利申請 EP-492,064 號中提出一種以氫氣和氧氣合成過氧化氫之方法，其中使用的觸媒係一種支撐在鹵化樹脂上面之鈀觸媒，尤其是支撐在溴化苯乙烯/

五、發明說明()

二 乙 烯 苯 樹 脂 上 面 之 觸 媒 。

反應係在從硫酸、磷酸或硝酸之群中選出之酸存在的情況下於水中進行。然而，依此方法製得之過氧化氫濃度只在 0.58% 左右。

歐洲專利申請 EP-504741 號中提出一種以氫氣和氧氣合成過氧化氫之方法，其中使用的觸媒係支撐在從鉬、鈳或氧化錫群中選出之酸或過酸擔體上面之鈀或鉑觸媒。

反應係在從溴鹽群中選出之助催化劑(相對於反應混合物基底，其濃度為 0.1 毫莫耳/升)存在的情況下於水中進行。根據此方法製得之過氧化氫濃度不會高於 1%。

美國專例第 5,320,921 號中提出一種以氫氣和氧氣合成過氧化氫之方法，其中使用的觸媒為支撐在雜多酸上面之水不深性鈀觸媒。此反應係在溴離子(相對於溴化鈉基底，濃度 0.5 毫莫耳/升)存在的情況下於水中進行。製得過氧化氫之濃度約 1.1%。

以上所屬技術領域之方法，過氧化氫產率都不夠高，因此工業規模之應用很難引起興趣。

因此在過氧化氫之製法仍有待進一步的改良。

在所屬技術領域中，目前已經發現只要利用簡單易行的方法，也就是使用支撐在用磺酸基官能化之酸性活性碳上面之 VIII 族金屬觸媒就能夠滿足上述需求。

當使用含有酸性官能基的官能化活性碳時，因為其中酸性官能基係直接與表面附著，而且不會在反應介質中

五、發明說明(4)

釋出，故有很明顯的優點存在，尤其是：

(I)可使用極低濃度之鹵化物($< 10^{-4}$ 莫耳/升)；

(II)可在微量游離酸($H^+ < 10^{-4}$ 莫耳/升)存在或不含游離酸的情況下進行反應；

(III)安定觸媒之製備；溶液中貴金屬之濃度在3ppb(十億分之一)以下；

(IV)安定過氧化氫溶液之製備；

(V)高濃度過氧化氫溶液之製備。

在隨後應用此種過氧化氫溶液於氧化法中的優點是不需要中間處理步驟，例如去除溶劑步驟。尤其當使用本發明高濃度過氧化氫時，由於不需要濃縮步驟，因此可直接應用在利用矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)催化之氧化反應中。

當直接應用在上述反應中時，微量存在的鹵化物和酸並不是缺點，因為如此在下游程序中可使得鹽類或酸的添加量減至最低程度。

本發明第一個特徵是使用支撐在用磺酸基官能化之酸性活性碳上面之VIII族金屬觸媒。

本發明進一步的目的是提供一種用磺酸基官能化之酸性活性碳之製法。

本發明另外還包括用磺酸基官能化之活性碳，以及其在做為金屬觸媒之擔體方面之應用。

本發明另一目的是提供一種以氫氣和氧氣為起始原料製造過氧化氫之方法，反應係在助催化劑和支撐在擔體

五、發明說明(5)

上面之Ⅷ族金屬觸媒存在的情況下於溶劑中進行，特徵是所謂擔體為用磺酸基官能化之活性碳。

本發明同時也提出以上述製得之過氧化氫溶液在利用矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)催化物的氧化法中之應用。

本發明其他目的從以下敘述和申請專利範圍部份可獲得更進一步的了解。

適用於本發明之活性碳例子包括在市面上可以買到的表面積至少 $100\text{ m}^2/\text{g}$ ($300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上較佳)之活性碳。

活性碳之型態可為粉狀、粒狀、片狀、等等。

活性碳可直接使用或先用稀溶液洗滌預處理過，通常是用 1-10 重量%的鹽酸水溶液在 $50-80^\circ\text{C}$ 之溫度預處理。

官能化係採用磺酸化劑，以從硫酸， SO_3 或發煙硫酸之群中選出者為較佳。

在進行活性碳之官能化時，通常磺酸化劑與活性碳之重量比係介於 1:20 到 20:1 之間，而以介於 1:5 到 5:1 之間為較佳。

官能化反應溫度係介於 $50-350^\circ\text{C}$ 之間，而以介於 $70-200^\circ\text{C}$ 之間為較佳，反應時間係根據反應溫度和磺酸化劑種類而定。

處理過的活性碳接著用水洗滌，直到洗滌水變成中性為止，然後用氧化劑進行後處理。適用的氧化劑為 1-4 重量之過氧化氫稀釋水溶液，磺酸化活性碳對過氧化氫溶液之重量比係介於 1:10 到 1:100 之間，而以介於 1:20

五、發明說明(6)

到 1:50 之間為較佳。

所得懸浮液在 30-100℃(50-70℃為較佳)之溫度下攪拌 1-4 小時。然後過濾，洗滌，直到洗滌水中氧化劑完全消失為止，隨即在 100-120℃之溫度乾燥。

利用光電子光譜術(XPS)分析官能化活性碳，結果顯示有 C-SO₃H 基之特性峰存在。

此種方法能夠提供固體樣品(約 5nm 範圍內)表面上之化學物種，某些元素之氧化態，以及特定原子之配位子等資訊，事實上信號位置係依電子與外在環境之交換狀況而定。

在體積分法中(1257 μm²×5nm)，硫之靈敏度極限可測出約為 50ppm，此分析是在超高真空中(10⁻¹⁰托)進行，物理吸附在表面上的物種先被去除掉之後，對實質上化學結合之物種進行分析。

由於樣品具良好的導電性，此項分析不致受到表面靜電荷之影響，因此在“結合能”軸上顯示之尖峰位置不受誤差影響，而且其已經使用適當的內標準校準過。

除了氫無法測定之外，半定量分析(原子%)提供在上述靈敏度極限範圍內所有元素的原子濃度。

圖示簡單說明

圖 1 和圖 2 顯示的是硫單獨放大的特性峰圖。可以看出磺酸化活性碳樣品中的硫呈約 3eV(結合能)範圍之對稱形狀；這表示在表面上有單一但很不均勻之物種存在，特性峰最大值(168.4±0.2eV)之位置與參考書(Handbook of XPS, ed J.Chastain, PE Corporation, MO

五、發明說明(7)

USA, 1992, pp.60-61)所載之數據比較很明確地表示有磺酸型($-\text{SO}_2\text{OH}$)硫物種之存在，其預期值在 167-169eV 之間，此物種不致與硫化物型硫(161-163eV)或硫酸鹽型硫(169-171eV)混淆。

根據以下所述實施例方法製得之官能化活性碳中硫含量相對於擔體基底，係介於 0.3-0.5 重量%之間。

然而，依起始擔體材料或操作條件而定，硫含量之值可能會有高低變化。就本發明目的而言，硫含量介於 0.1-1.0 重量%之間已經足夠。

本發明觸媒係依上述方法將 VIII 族金屬支撐在官能化活性碳上面製得。

VIII 族金屬之例子係從下述之群中選出(不僅限於這些)：鈀、鉑、鈦、銻、銻、或其混合物。其中以鈀或鉑為較佳，又以鈀為特性。

支撐在官能化活性碳上面金屬之含量係介於 0.05-5 重量%之間，而以介於 0.1-1 重量%之間為較佳。

製備本發明觸媒時，係利用可溶性金屬鹽進行浸漬或吸附，必要時可根據傳統技術，利用氫氣或化學還原劑對金屬進行還原處理。

金屬鹽係以從乙酸鹽、鹵化物和草酸鹽群中選出者為較佳。

本發明觸媒特別適用於在從鹵化化合物群中選出之助僅化劑存在的情況下於溶劑中進行的以氫氣和氧氣直接製備過氧化氫之方法。

五、發明說明 (8)

以催化量表示的觸媒用量相對於每升反應介質基底，觸媒中金屬含量一般係介於 10^{-6} - 10^{-2} 莫耳之間，而以 10^{-4} - 10^{-3} 莫耳之間為較佳。

反應溶劑係從下述群中選出：水、醇類、或其混合物。

醇類的例子包括甲醇、乙醇和異丙醇，其中以甲醇為較佳。

水/醇混合物中水與醇之重量比係介於 99/1 到 1/99 之間，而以介於 90/10 到 5/95 之間為較佳。

助催化劑的例子係從下述群中選出：溴化合物，例如氫溴酸、溴化鈉、溴化鉀、溴酸鈉或溴化鉍，或氯化化合物，例如氯化鈉、氯化鉀或氯化鉍。

就本發明目的而言，較適用的是溴化合物，其中特佳的是氫溴酸、溴化鈉和溴化鉀。

助催化劑之用量通常是使得每升反應介質中鹵離子之含量在 10^{-7} 莫耳以上，而以介於 10^{-6} - 10^{-4} 莫耳之間為較佳。

在製備過氧化氫時，先是在觸媒和助催化劑存在的情況下(有無惰性氣體，例如氮氣之存在均可)使氫氣和氧氣在反應介質中進行反應，通常其總壓高於一大氣壓，並且以介於 50-300 大氣壓為較佳。

H_2/O_2 之莫耳比係介於 1/1 到 1/100 之間，而以介於 1/5 到 1/50 之間為較佳。液體反應介質接觸的氫氣濃度相對於反應混合物基底，一般係維持在 4.5 莫耳 % 以下，此值係在 H_2/O_2 混合物爆炸極限範圍之外。

五、發明說明(9)

根據本發明實施例，進行反應時可使用空氣來取代純氧。

反應溫度一般是介於 0-90℃ 之間，而以介於 15-50℃ 之間為較佳。

反應結束後回收含過氧化氫之溶液，然後過濾分離及回收觸媒，之後即再循環到下一步反應當中。

本發明方法可根據傳統技術以批式或連續方式進行。

製得之過氧化氫溶液可直接使用，但必要時可再進一步濃縮，利用蒸餾去除溶劑。

依本發明方法可製得高轉化率及高選擇率之過氧化氫，製得之過氧化氫溶液不具有酸性或僅含微量的酸或鹽類。

如此製得之過氧化氫溶液可直接應用於氧化法中，而不必需要複雜的中間處理操作，例如酸和溶劑之去除步驟。

依本發明方法製得之過氧化氫溶液特別可直接使用於如以上專利所述利用矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)催化之氧化法中，由於以下性質，本發明方法與最適反應條件有相當高的吻合度：

—過氧化氫溶液之濃度：

—過氧化氫溶液不具有酸性或僅含微量的酸性或鹽類；

—溶劑介質之組成中包括水、醇類或其混合物，其比例範圍很寬。

五、發明說明(10)

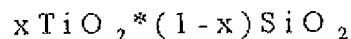
使用過氧化氫溶液於氧化法中之程序包括以下步驟：

- (a) 於支撐在用磺酸基官能化之酸性活性碳上面之Ⅷ族金屬觸媒存在的情況下，在含有助催化劑之溶劑中以氫氣和氧氣進行反應製備過氧化氫；
- (b) 回收含過氧化氫之反應混合物；
- (c) 在矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)觸媒存在的情況下，使含有過氧化氫之反應混合物與從烯烴、芳烴、氨和羰基化合物群中選出之基質接觸，而得到所要之溶液產物；
- (d) 回收步驟(c)之反應混合物中之氧化產物；
- (e) 步驟(c)中可能尚未反應之基質，和步驟(a)及(c)中之反應溶劑予以再循環。

適用於本發明之活性碳例子可從下述群中選出：美國專利第 4,410,501 號中所述 MFI 結構之活性碳，或用三價金屬(例如鋁、鐵、硼或鎳)改質之此類活性碳(參見歐洲專利第 226,257, 226,258 和 266,825 號)。

如比利時專利第 1,001,038 號中所述具 MFI 或 MFI/MEL 中間結構之活性碳也適用。

適用於本發明之較佳觸媒，為如以下化學式所示之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)：



其中 x 代表介於 0.0001-0.04 之間之數字。

上述矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)可根據美國專利第 4,410,501 號中所述反應製備，其中也明確描述其

五、發明說明(11)

結構特性。

觸媒之用量和反應條件係根據被氧化的基質而定。

特別來說，可根據歐洲專利 EP-100.119 號中所述反應進行烯烴之環氧化反應。使用本發明過氧化氫之水/醇溶液的優點是可使得烯烴之環氧化反應之選擇率提高。同時由於其為高濃度，不含酸和/或鹽類，不致干擾環氧化反應，使程序操作得以簡單化。事實上，依本發明方法製得之過氧化氫溶液只具微量的酸性(pH 約 4-6，比市售過氧化氫為高)，而且不含任何穩定劑。

在氫氧化反應的例子中，(使用環己酮，過氧化氫，氫製備環己酮肟)，係使用過氧化氫之甲醇溶液來代替第三丁醇(TBA)，因此使得環己酮肟之分離和溶劑(甲醇)之再循環簡單化，因為甲醇不像 TBA，不會與水形成共沸混合物。

本發明以下將參照各例子做更詳盡之說明。然而，這些例子對本發明並無任何限制。

實施例 1

活性碳之官能化

將 20g 粉狀海上松木活性碳裝入內含 600ml 5 重量%鹽酸水溶液之 1 升玻璃燒瓶中。攪拌懸浮液使溫度升高到 80℃，維持在 80℃ 2.5 小時。然後冷卻到室溫(20-25℃)，隨即過濾懸浮液，並用蒸餾水洗滌以回收活性碳，直到氯化物完全去除為止，然後在 120℃ 烘箱中乾燥 2 小時。

所得活性碳裝入 250ml 玻璃燒瓶中，以約 2-3 分鐘的

五、發明說明(12)

時間緩緩加入 40ml 之 96% 硫酸中，碳/酸混合物均質化之後在油浴中以 8 小時的時間加熱到 120℃。反應結束後冷卻到室溫，所得活性碳緩緩倒入含 500ml 蒸餾水之 1 升玻璃瓶中。過濾回收性碳，用蒸餾水洗滌，直到洗滌水變成中性為止。

所得活性碳與 150ml 過氧化氫水溶液(3.5 重量%)形成懸浮液。在 70℃ 下攪拌加熱 2 小時。然後過濾，並用水洗滌，直到洗滌水中完全不含過氧化氫為止，所得磺酸化活性碳回收之後在 120℃ 烘箱中乾燥 2 小時。

用 X-射線感應式光電子光譜術(XPS)分析，結果顯示有 C-SO₃H 信號之特性峰存在(圖 1)。

XPS 分析得到之原子%結果示於表 1 中。

表 1

樣品	C	O	S	Cl	Si	Na
1	88.7%	10.7%	0.12%	0.3%	0.1%	0.06%

對於磺酸化活性碳樣品(Nr.1)進行元素分析。結果以 mg/kg 表示，示於表 3 中，顯示其中硫含量為 0.39 重量%。

實施例 2

活性碳之官能化

重複實施例 1 相同程序，但其中磺酸化反應係在 140℃ 溫度下進行 4 小時的時間。

用 X-射線感應式光電子光譜術(XPS)分析，結果顯示有 C-SO₃H 信號之特性峰存在(圖 2)。

五、發明說明(13)

XPS 分析得到之原子%結果示於表 2 中。

表 2

樣品	C	O	S	Cl	Si	Na
2	90.3%	9.1%	0.14%	0.3%	0.1%	0.08%

對於磺酸化活性碳樣品(Nr.2)進行元素分析。結果以 mg/kg 表示，示於表 3 中，顯示其中硫含量為 0.48 重量%。

實施例 3

觸媒之製備

將 50ml 甲醇和 4g 實施例 1 製得之活性碳裝入 250ml 玻璃燒瓶中。

以 2-3 分鐘的時間將乙酸鈮之丙酮溶液(86g 之 Aldrich 98% 乙酸鈮溶於 20ml 丙酮中)滴入攪拌好的懸浮液中。所得溶液在 40-50℃ 浴中用旋轉蒸發器(rotovapor)濃縮 10-20 分鐘去除約 30-50% 溶劑。然後用泵過濾，水洗，空氣乾燥之後，於 110℃ 烘箱中乾燥 2 小時。所得觸媒含 1% 鈮，係支撐在官能化活性碳上面。

實施例 4

觸媒之製備

重複實施例 3 相同程序，但使用 4g 實施例 2 製得之活性碳。所得觸媒含 1% 鈮，係支撐在官能化活性碳上面。

實施例 5(比較例)

重複實施例 3 相同程序製備觸媒，但使用未官能化粉狀海上松木活性碳(CECA)。

五、發明說明(14)

實施例 6

過氧化氫之製備

將 23mg 實施例 4 製得之觸媒 (2×10^{-6} 莫耳鈹) 和 9g 水 / 甲醇溶液 (水 : 甲醇重量比 = 1:8, 其中含 6ppm HBr, 亦即每升反應混合物中含 6×10^{-5} 莫耳 Br^-) 裝入 100ml AISI 316 不鏽鋼熱壓釜中, 釜中裝有圓筒形玻璃容器、鐵弗龍磁力攪拌器、氣壓計和熱交換裝置。

熱壓釜以恆溫器調整控制在 30°C , 關好之後裝入預先準備好之混合氣體, 其中含 4 體積 % H_2 , 4 體積 % O_2 和 92 體積 % N_2 , 總壓為 65 大氣壓, 以 900rpm 的速度攪拌 1 小時, 每隔 15 分鐘用含上述組成之氣體混合物替換氣體相。

接著將熱壓釜減壓, 過濾內含物去除觸媒, 取一部份溶液進行分析, 用過錳酸鉀滴定, 以測定過氧化氫濃度, 結果證實其濃度相對於反應混合物基底, 為 2.9 重量 %。提高溶液重量和過氧化氫濃度, 轉化氫之選擇率為 50%。

實施例 7

過氧化氫之合成

重複實施例 6 相同操作條件進行反應, 但使用 23mg 實施例 4 製得之觸媒。所得溶液中含 3.1 重量過氧化氫。提高溶液重量和過氧化氫濃度, 轉化氫之選擇率為 58%。

實施例 8(比較例)

過氧化氫之合成

重複實施例 6 相同操作條件進行反應, 但使用 23mg

五、發明說明(15)

實施例 5 製得之觸媒。所得溶液中含 0.25 重量過氧化氫。提高溶液重量和過氧化氫濃度，轉化氫之選擇率為 7%。

實施例 9

過氧化氫之連續式製備

反應係在 300ml 耐熱耐蝕鎳基合金碳鋼(Hastelloy C steel)熱壓釜中進行，釜中裝有能夠在試驗中維持 0-2000rpm 轉速之磁力攪拌器、壓力控制器、恆溫套和氣體流速控制器。

將 0.45g 實施例 4 製得之觸媒(4.2×10^{-5} 莫耳 鈀)和 150g 含 4ppm 溴化氫之水(相對於反應混合物基底，含 5×10^{-5} 莫耳 Br^-)裝入熱壓釜中。

在未攪拌情況下將熱壓釜加壓到 100 大氣壓，其中的氣體混合物含有 3.6 體積 % H_2 ，46.4 體積 % O_2 和 50 體積 % N_2 。然後以高達 1400rpm 的轉速攪拌，壓力維持在 100 大氣壓，連續流動的氣體流速等於 300 升/小時。

每隔 15 分鐘取離開反應器之一部份氣體相進行氣相層析分析。試驗過程中氫氣轉化率維持不變(45%)。

在 18℃ 下反應 4 小時之後，過氧化氫之濃度等於 12.5 重量 %。轉化氫之選擇率等於 60%。

溶液中 SO_4^{2-} 離子之含量等於 2.5ppm。

實施例 10

重複實施例 9 程序，但使用的反應介質為 150g 水/甲醇混合物(其中水：甲醇重量比 = 10:90，含 3ppm 溴化

五、發明說明(16)

氫，亦即每升反應混合物中含 3×10^{-5} 莫耳 Br^- 。

過氧化氫之製備係在 15°C 下進行。試驗過程中氫氣轉化率維持不變(80%)。

反應 2 小時之後，過氧化氫之濃度等於 13.1 重量%。轉化氫之選擇率等於 75%。

溶液中 SO_4^{2-} 離子之含量等於 2.5 ppm。

實施例 11

反應係在 380 ml 耐熱耐蝕鎳集合金碳鋼(Hastelloy C steel)熱壓釜中進行，釜中裝有磁力攪拌器、壓力控制器、恆溫套和氣體流速控制器。

將 0.60 g 實施例 3 製得之觸媒(5.6×10^{-5} 莫耳 鈀)和 200 g 含 5 ppm 溴化氫之水(相對於反應混合物基底，含 6.2×10^{-5} 莫耳 Br^-)裝入熱壓釜中。

在未攪拌情況下將熱壓釜加壓到 95 大氣壓，其中的氣體混合物含有 3.6 體積% H_2 ，36.4 體積% O_2 和 60 體積% N_2 。然後以高達 1400 rpm 的轉速攪拌，壓力維持在使氣體混合物連續流動之情況。

試驗過程中，係以連續方式(120 g/hr)饋入含 5 ppm 溴化氫之水溶液，並隨時加入必要體積之液體以維持熱壓釜在固定液位。反應在 25°C 下進行 8 小時。

每隔 15 分鐘取離開反應器之一部份氣體相及每隔 1 小時取液體相進行氣相層析分析。

實施例 12

重複實施例 11 相同程序，但使用的反應介質為水/甲

五、發明說明(17)

醇混合物(其中水：甲醇重量比 = 4:96)，反應溫度為 20℃，水/甲醇混合物係以 200g/hr 之速率連續饋入。

試驗過程中氫氣轉化率維持不變(85%)。

反應 4 小時之後進行採樣，過氧化氫溶液之濃度等於 5.8 重量%。在整個持續 20 小時之試驗過程中，此濃度值維持不變狀態。氫氣選擇率等於 84%。20 小時之後溶液中 SO_4^{2-} 離子之濃度低於 1ppm。

實施例 13

重複實施例 12 相同程序，但使用實施例 4 製得之觸媒，且反應時間延長到 60 小時。

經 60 小時反應之後，氫氣轉化率維持在 88%，過氧化氫濃度維持在 6.2 重量%，且氫氣之選擇率等於 86%。30 小時之後，反應流出物中 SO_4^{2-} 濃度等於 0。

實施例 14

丙烯之氧化

溶於 500g 甲醇中之 5g 矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)TS-1(EniChem，鈦含量等於 2.05 重量%)在裝有可造成氣體效果之機械攪拌器及恆溫系統(包括浸在反應溶液中之內部盤管及外部循環夾套)之 1 升反應器中形成懸浮液。

利用恆溫器將系統溫度調節控制維持在 40℃，並用丙烯加壓到 1.2 大氣壓(整個反應過程中壓力維持固定)，如實施例 13 所述製得之 266g 6.22%過氧化氫溶液以連續方式加入，添加速率係維持在 15 分鐘內完全將氧化劑

五、發明說明(18)

添加完畢為準。

經此段過程之後，取反應溶液樣品。

殘餘過氧化氫進行碘還原滴定，反應產物則利用氣相層析術定量分析，結果如下：

過氧化氫轉化率 = 96%

環氧丙烷選擇率 = 97%

實施例 15

環己酮之氫氧化

在裝有可造成氣體效果之機械攪拌器及恆溫系統(包括浸在反應溶液中之內部盤管及外部循環夾套)之 1 升熱壓釜中將 10g 矽/鈦氧化物(titanium-silicalite) TS-1(EniChem, 鈦含量等於 2.5 重量%)溶於含下述組成之混合物中形成懸浮液：

一 甲醇	41 重量 %
一 水	31 重量 %
一 環己酮	20 重量 %
一 氫	8 重量 %

利用恆溫器將系統溫度調節控制維持在 80℃，並用氮氣加壓到 1.5 大氣壓，如實施例 13 所述製得之 67.5g(6.22%)過氧化氫溶液用 5 分鐘的時間連續加入。

經此段過程之後，取反應溶液樣品。

殘餘過氧化氫進行碘還原滴定，反應產物則利用氣相層析術定量分析，結果如下：

過氧化氫轉化率 = 92.5%

五、發明說明(19)

環氧丙烷選擇率 = 96%

定量分析過氧化氫之轉化率。

表 3

元 素	直接使用之 CECA 活性碳	活性碳 #1	活性碳 #2
B	20	< 1	< 1
Na	200	17	20
Mg	2,000	47	47
Al	350	60	100
Si (1)	300	400	380
P	1,300	57	64
S (1)	200	3,900	4,800
Cl (1)	100	< 100	< 100
K	3,800	68	90
Ca	6,800	90	80
Ti	3	< 1	< 1
Cr	1	< 1	< 1
Mn	215	4	4
Fe	140	30	17
Co	< 1	< 1	< 1
Ni	< 1	< 1	< 1
Cu	5	2	8
Zn	3	8	3
Rb	8	< 1	< 1
Sr	17	< 1	< 1
Nb	< 1	< 1	< 1
Mo	1	2	< 1
Pd	< 1	< 1	< 1
Ag	< 1	< 1	< 1
Ba	11	< 1	< 1
Ta	< 1	< 1	< 1
Hg (2)	0.11	1.3	1.3
Pb	< 1	< 1	< 1
其 他	< 1	< 1	< 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

新觸媒、過氧化氫的製法及其在
氧化法之用途

本發明提出一種觸媒，其係一種支撐在用磺酸基官能化之酸性活性碳上面之Ⅷ族金屬觸媒；使用所謂觸媒並以氫氣和氧氣合成過氧化氫之方法；以及使用過氧化氫溶液於利用矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)催化之氧化法中之應用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：NEW CATALYST, PROCESS FOR THE PRODUCTION
OF HYDROGEN PEROXIDE AND ITS USE IN
OXIDATION PROCESSES

The present invention relates to a catalyst consisting of a metal of the VIII group supported on acid activated carbon functionalized with sulfonic groups, a process for the synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen which uses said catalyst and the use of the hydrogen peroxide solution in oxidation processes catalyzed by titanium-silicalite.

訂

線

467866

A8
B8
C8
D8

90.2.19

公告本

六、申請專利範圍

修正

備充

第 088113371 號「新觸媒、過氧化氫的製法及其在氧化法之用途」專利案 (90 年 2 月修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種觸媒，可使用於以氫氣和氧氣為起始原料直接合成過氧化氫之製法中，該製法係使用支撐在擔體上面之Ⅷ族金屬觸媒，且該擔體係指用磺酸基官能化之酸性活性碳。
2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中Ⅷ族金屬係從下述群中選出：鈀、鉑、鈳、銻、銻或其混合物。
3. 如申請專利範圍第 2 項之觸媒，其中金屬為鈀。
4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中Ⅷ族金屬之含量相對於擔體基底，係介於 0.05-5 重量%之間。
5. 如申請專利範圍第 4 項之觸媒，其中Ⅷ族金屬之含量相對於擔體基底，係介於 0.1-1 重量%之間。
6. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中官能化活性碳中含有 0.1-1 重量%硫。
7. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其係由一方法所獲得，包括：
 - a) 在 50-350℃溫度範圍內使活性碳與磺酸化劑接觸，其中磺酸化劑與活性碳之重量比係介於 1:20 到 20:1 之間；
 - b) 用水洗滌官能化活性碳，直到洗滌水變成中性為止；
 - c) 在 30-100℃之溫度範圍內用氧化劑處理步驟 b) 中得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

像

修正	
年 月 日	補充
90.2.19	

六、申請專利範圍

到之磺酸化活性碳；

d)洗滌步驟 c)中得到之官能化活性碳，直到洗滌水中氧化劑完全去除為止，然後在 100-120℃之溫度乾燥；

e)將Ⅷ族金屬支撐在用磺酸基官能化之活性碳上面。

8.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中步驟 a')係在步驟 a)之前進行，且步驟 a')中活性碳係在 50-80℃溫度範圍內用 1-5 重量%鹽酸水溶液進行洗滌。

9.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中在步驟 a)中，磺酸化劑與活性碳之重量比係介於 1:5 到 5:1 之間，溫度則介於 70-200℃之間。

10.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中磺酸化劑係從下述群中選出：硫酸， SO_3 和發煙硫酸。

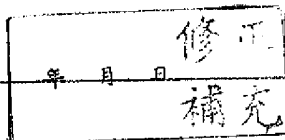
11.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中步驟 c)中使用的過氧化氫水溶液之濃度係介於 1-4 重量%之間，且磺酸化活性碳與過氧化氫水溶液之重量比係介於 1:10 到 1:100 之間。

12.如申請專利範圍第 11 項之觸媒，其中磺酸化活性碳與過氧化氫水溶液之重量比係介於 1:20 到 1:50 之間。

13.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中步驟 c)之溫度係介於 50-70℃之間。

14.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中酸性活性碳係經磺酸基官能化，做為金屬觸媒之擔體使用。

15.一種直接製備過氧化氫之方法，其係於支撐在擔體上



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

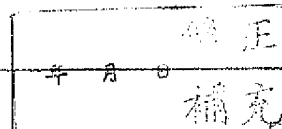
象

六、申請專利範圍

90.2.19

之Ⅷ族金屬觸媒存在的情況下，在含有助催化劑之溶劑中以氫氣和氧氣互相反應製得，其中所謂擔體為用磺酸基官能化之活性碳。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中Ⅷ族金屬觸媒係從下述群中選出：鈮、鉑、鈳、銥、銱或其混合物。
17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中之金屬為鈮。
18. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中之助催化劑為含一鹵素原子之化合物。
19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中之含一鹵素原子之化合物係從下述群中選出：氫溴酸、溴化鈉、溴化鉀、溴酸鈉或溴化銨，或氯化化合物，例如氯化鈉、氯化鉀或氯化銨。
20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中之化合物為氫溴酸、溴化鈉和溴化鉀。
21. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中助催化劑之含量係使鹵離子濃度為每升反應介質中含 10^{-7} 莫耳以上。
22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中助催化劑之含量係使鹵離子濃度為每升反應介質中含 10^{-6} - 10^{-4} 莫耳。
23. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中之反應介質係從下述群中選出：水、醇類或其混合物。
24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中之醇類係從下述群中選出：甲醇、乙醇和異丙醇。
25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中之醇類為甲醇。
26. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中之反應介質為水

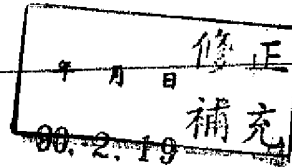


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍

90. 2. 19

- /醇混合物，其中水與醇之重量比係介於 99:1 到 1:99 之間。
27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中水與醇之重量比係介於 90:10 到 5:95 之間。
 28. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其反應係在 0-70℃ 之溫度範圍內進行。
 29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其反應溫度係介於 15-50℃ 之間。
 30. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其反應係在總壓高於一大氣壓之條件下進行，且其中氫氣與氧氣之莫耳比係介於 1:1 到 1:100 之間。
 31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其總壓係介於 50-300 大氣壓之間，且其中氫氣與氧氣之莫耳比係介於 1:5 到 1:50 之間。
 32. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中進行之反應係採用空氣做為氧氣源。
 33. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中觸媒之用量相對於每升反應介質基底，觸媒中金屬含量係介於 10^{-6} - 10^{-2} 莫耳之間。
 34. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中觸媒之用量相對於每升反應介質基底，觸媒中金屬含量係介於 10^{-4} - 10^{-3} 莫耳之間。
 35. 一種基質之催化氧化法，包括以下步驟：
 - (a) 於支撐在用磺酸基官能化之酸性活性碳上面之 VIII 族



六、申請專利範圍

金屬觸媒存在的情況下，在含有助催化劑之溶劑中以氫氣和氧氣進行反應製備過氧化氫；

(b)回收含過氧化氫之反應混合物；

(c)在矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)觸媒存在的情況下，使含有過氧化氫之反應混合物與從烯烴、芳烴、氨和羰基化合物群中選出之基質接觸，而得到所要之溶液產物；

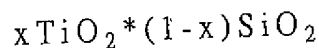
(d)回收步驟(c)之反應混合物中之氧化產物；

(e)步驟(c)中可能尚未反應之基質，和步驟(a)及(c)中之反應溶劑予以再循環。

36如申請專利範圍第 35 項之方法，其中步驟(c)所使用之觸媒係從下述群中選出：具 MFI 結構之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)，具 MEL 結構之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)或 MFI/MEL 中間結構之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)。

37如申請專利範圍第 36 項之方法，其中具 MFI 結構之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)係使用從下述群中選出之三價金屬進行改質：鋁、鐵、硼或鎵。

38如申請專利範圍第 35 項之方法，其觸媒為如下化學式所示之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)：

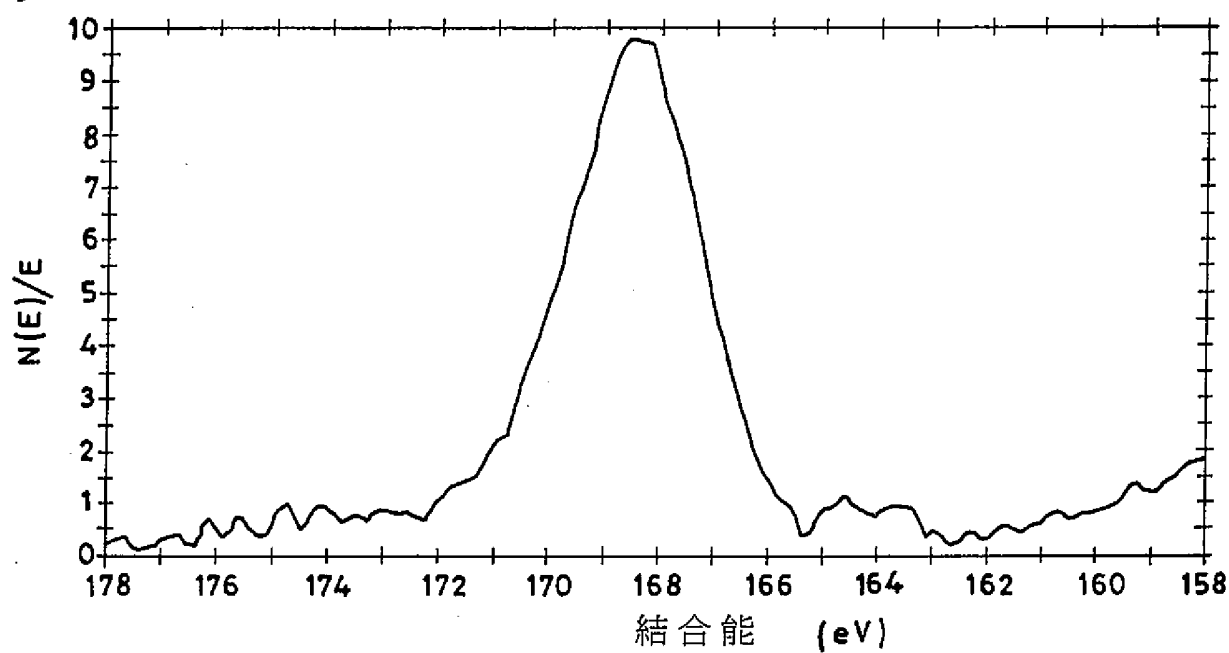


其中 x 代表介於 0.0001-0.04 之間之數字。

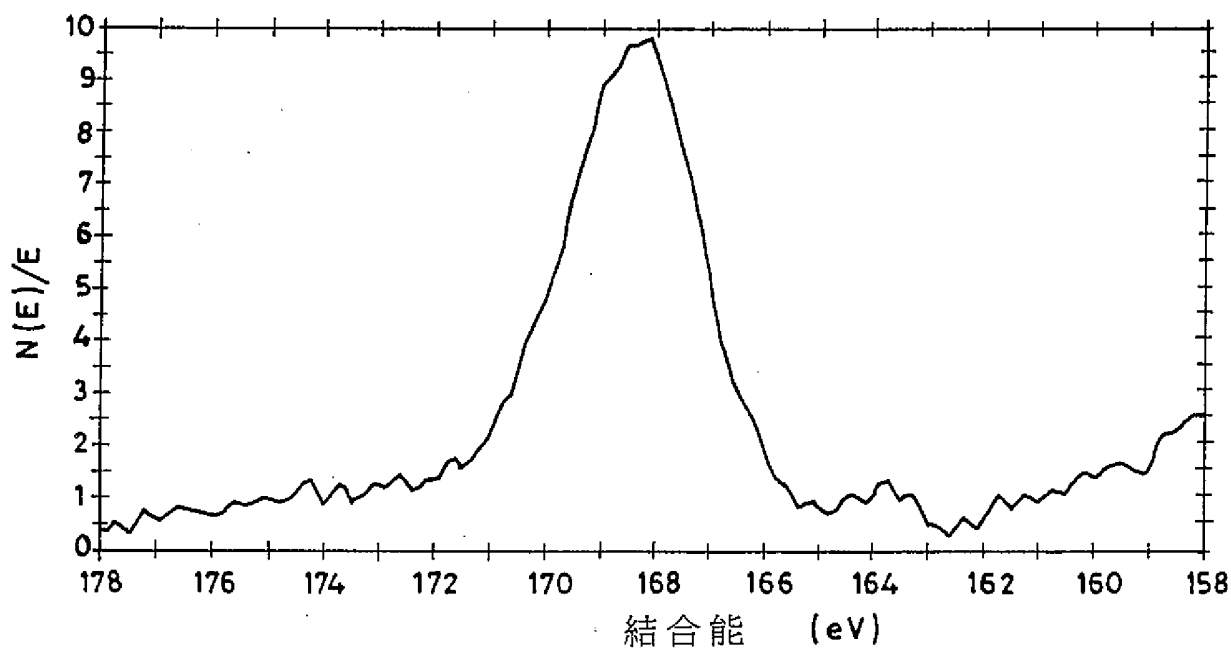
39如申請專利範圍第 35 項之方法，其中所謂方法係採連續方式進行。

467866
公告本

88113371



第 1 圖



第 2 圖

467866

A8
B8
C8
D8

90.2.19

公告本

六、申請專利範圍

修正

備充

第 088113371 號「新觸媒、過氧化氫的製法及其在氧化法之用途」專利案 (90 年 2 月修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種觸媒，可使用於以氫氣和氧氣為起始原料直接合成過氧化氫之製法中，該製法係使用支撐在擔體上面之Ⅷ族金屬觸媒，且該擔體係指用磺酸基官能化之酸性活性碳。
2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中Ⅷ族金屬係從下述群中選出：鈀、鉑、鈳、銻、銻或其混合物。
3. 如申請專利範圍第 2 項之觸媒，其中金屬為鈀。
4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中Ⅷ族金屬之含量相對於擔體基底，係介於 0.05-5 重量%之間。
5. 如申請專利範圍第 4 項之觸媒，其中Ⅷ族金屬之含量相對於擔體基底，係介於 0.1-1 重量%之間。
6. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中官能化活性碳中含有 0.1-1 重量%硫。
7. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其係由一方法所獲得，包括：
 - a) 在 50-350℃溫度範圍內使活性碳與磺酸化劑接觸，其中磺酸化劑與活性碳之重量比係介於 1:20 到 20:1 之間；
 - b) 用水洗滌官能化活性碳，直到洗滌水變成中性為止；
 - c) 在 30-100℃之溫度範圍內用氧化劑處理步驟 b) 中得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

像

修正	
年 月 日	補充
90.2.19	

六、申請專利範圍

到之磺酸化活性碳；

d)洗滌步驟 c)中得到之官能化活性碳，直到洗滌水中氧化劑完全去除為止，然後在 100-120℃之溫度乾燥；

e)將Ⅷ族金屬支撐在用磺酸基官能化之活性碳上面。

8.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中步驟 a')係在步驟 a)之前進行，且步驟 a')中活性碳係在 50-80℃溫度範圍內用 1-5 重量%鹽酸水溶液進行洗滌。

9.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中在步驟 a)中，磺酸化劑與活性碳之重量比係介於 1:5 到 5:1 之間，溫度則介於 70-200℃之間。

10.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中磺酸化劑係從下述群中選出：硫酸， SO_3 和發煙硫酸。

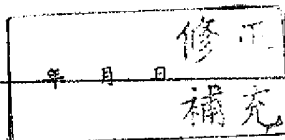
11.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中步驟 c)中使用的過氧化氫水溶液之濃度係介於 1-4 重量%之間，且磺酸化活性碳與過氧化氫水溶液之重量比係介於 1:10 到 1:100 之間。

12.如申請專利範圍第 11 項之觸媒，其中磺酸化活性碳與過氧化氫水溶液之重量比係介於 1:20 到 1:50 之間。

13.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中步驟 c)之溫度係介於 50-70℃之間。

14.如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中酸性活性碳係經磺酸基官能化，做為金屬觸媒之擔體使用。

15.一種直接製備過氧化氫之方法，其係於支撐在擔體上

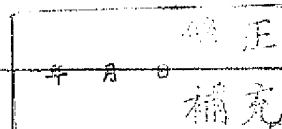


六、申請專利範圍

90.2.19

之Ⅷ族金屬觸媒存在的情況下，在含有助催化劑之溶劑中以氫氣和氧氣互相反應製得，其中所謂擔體為用磺酸基官能化之活性碳。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中Ⅷ族金屬觸媒係從下述群中選出：鈀、鉑、鈳、銥、銱或其混合物。
17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中之金屬為鈀。
18. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中之助催化劑為含一鹵素原子之化合物。
19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中之含一鹵素原子之化合物係從下述群中選出：氫溴酸、溴化鈉、溴化鉀、溴酸鈉或溴化銨，或氯化化合物，例如氯化鈉、氯化鉀或氯化銨。
20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中之化合物為氫溴酸、溴化鈉和溴化鉀。
21. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中助催化劑之含量係使鹵離子濃度為每升反應介質中含 10^{-7} 莫耳以上。
22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中助催化劑之含量係使鹵離子濃度為每升反應介質中含 10^{-6} - 10^{-4} 莫耳。
23. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中之反應介質係從下述群中選出：水、醇類或其混合物。
24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中之醇類係從下述群中選出：甲醇、乙醇和異丙醇。
25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中之醇類為甲醇。
26. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中之反應介質為水

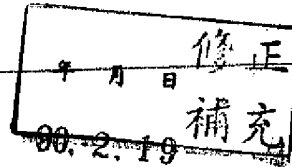


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍

90. 2. 19

- /醇混合物，其中水與醇之重量比係介於 99:1 到 1:99 之間。
27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中水與醇之重量比係介於 90:10 到 5:95 之間。
 28. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其反應係在 0-70℃ 之溫度範圍內進行。
 29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其反應溫度係介於 15-50℃ 之間。
 30. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其反應係在總壓高於一大氣壓之條件下進行，且其中氫氣與氧氣之莫耳比係介於 1:1 到 1:100 之間。
 31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其總壓係介於 50-300 大氣壓之間，且其中氫氣與氧氣之莫耳比係介於 1:5 到 1:50 之間。
 32. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中進行之反應係採用空氣做為氧氣源。
 33. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中觸媒之用量相對於每升反應介質基底，觸媒中金屬含量係介於 10^{-6} - 10^{-2} 莫耳之間。
 34. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中觸媒之用量相對於每升反應介質基底，觸媒中金屬含量係介於 10^{-4} - 10^{-3} 莫耳之間。
 35. 一種基質之催化氧化法，包括以下步驟：
 - (a) 於支撐在用磺酸基官能化之酸性活性碳上面之 VIII 族



六、申請專利範圍

金屬觸媒存在的情況下，在含有助催化劑之溶劑中以氫氣和氧氣進行反應製備過氧化氫；

(b)回收含過氧化氫之反應混合物；

(c)在矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)觸媒存在的情況下，使含有過氧化氫之反應混合物與從烯烴、芳烴、氨和羰基化合物群中選出之基質接觸，而得到所要之溶液產物；

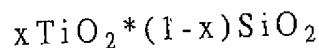
(d)回收步驟(c)之反應混合物中之氧化產物；

(e)步驟(c)中可能尚未反應之基質，和步驟(a)及(c)中之反應溶劑予以再循環。

36如申請專利範圍第 35 項之方法，其中步驟(c)所使用之觸媒係從下述群中選出：具 MFI 結構之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)，具 MEL 結構之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)或 MFI/MEL 中間結構之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)。

37如申請專利範圍第 36 項之方法，其中具 MFI 結構之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)係使用從下述群中選出之三價金屬進行改質：鋁、鐵、硼或鎵。

38如申請專利範圍第 35 項之方法，其觸媒為如下化學式所示之矽/鈦氧化物(titanium-silicalite)：



其中 x 代表介於 0.0001-0.04 之間之數字。

39如申請專利範圍第 35 項之方法，其中所謂方法係採連續方式進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線