

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01816759.4

[51] Int. Cl.

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 23/62 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C23C 18/44 (2006.01)

C23C 18/18 (2006.01)

C01B 15/029 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年9月27日

[11] 授权公告号 CN 1276789C

[51] Int. Cl. (续)

C07B 31/00 (2006.01)

[22] 申请日 2001.10.1 [21] 申请号 01816759.4

[30] 优先权

[32] 2000.10.2 [33] DE [31] 10048844.7

[86] 国际申请 PCT/EP2001/011347 2001.10.1

[87] 国际公布 WO2002/028527 德 2002.4.11

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.2

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·菲谢尔 T·巴茨

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

通过无电沉积制备含铂族金属的催化剂的方法及其用于直接合成过氧化氢的用途

[57] 摘要

本发明涉及一种通过使至少一种铂族金属无电沉积到无孔非金属载体上来制备催化剂的方法。本发明还涉及通过本发明方法获得的催化剂，所述催化剂用于从元素直接合成过氧化氢和用于氢化有机化合物的用途，以及涉及一种使用所述催化剂制备过氧化氢的方法。

1. 一种制备在无孔非金属载体上的含至少一种铂族金属的催化剂的方法，该方法包括通过用还原剂和铂族金属盐处理来活化载体，和通过使含有铂族金属的至少一种化合物或一种配合物和至少一种还原剂的含水介质与载体接触，以使至少一种铂族金属无电沉积到活化的载体上。

2. 根据权利要求1的方法，其中所用的载体是无机材料，选自陶瓷材料、玻璃和其混合物。

3. 根据前述任一项权利要求的方法，其中在活化之前使载体的表面糙化。

4. 根据权利要求1或2的方法，其中所用的载体具有水银孔隙度测量法的孔体积不大于0.1毫升/克。

5. 根据权利要求1或2的方法，其中用于无电沉积的含水介质进一步含有至少一种过渡族6、7或1或铁族的金属或铋的化合物。

6. 根据权利要求1或2的方法，其中用于无电沉积的含水介质进一步含有至少一种能与铂族金属形成配合物的配体。

7. 根据权利要求1或2的方法，其中具有不大于+0.5伏特的标准电势的还原剂用于无电沉积。

8. 一种通过如权利要求1-7任一项所述方法获得的催化剂。

9. 根据权利要求8的催化剂，该催化剂是含无孔非金属载体和涂于其上的催化活性涂层的铂族金属催化剂，其中催化活性涂层含有平均颗粒直径小于约1微米且固定在载体表面上的离散的铂族金属颗粒。

10. 权利要求8或9的催化剂用于氢化有机化合物的用途。

11. 一种通过直接合成制备过氧化氢的方法，包括使如权利要求8或9所述的催化剂在液体介质中与氧气和氢气接触。

12. 权利要求11的方法，包括使催化剂与混合比为约5:1至100:1的氧气/氢气混合物在液体介质中接触。

通过无电沉积制备含铂族金属的催化剂的方法 及其用于直接合成过氧化氢的用途

本发明涉及一种通过使至少一种铂族金属无电沉积到无孔非金属载体上来制备催化剂的方法，涉及通过该方法获得的催化剂，以及涉及这些催化剂用于从元素（elements）直接合成过氧化氢和用于氢化无机和有机化合物的用途，以及涉及一种制备过氧化氢的方法和一种使用这些催化剂进行催化还原的方法。

作为催化活性物质的含铂族金属的催化剂以许多形式使用，并具有重要的工业意义，例如在有机化合物的还原或氢化中和在对来自工业和汽车的废气的催化纯化中。

对于工业应用，尽可能使用载附的铂族金属催化剂，其在常规的具有大表面积的催化惰性载体材料上仅仅具有少量的昂贵的贵金属，这些载体材料例如是碳、氧化铝、氧化硅、陶瓷或其它无机载体。将催化活性金属涂布在这些多孔载体上的操作通常通过用催化活性金属的盐或有机金属化合物的溶液浸渍这些载体、然后通过沉淀、水解、热处理、煅烧和/或活化来固定而进行。

EP-A-0 875 235 描述了一种通过使用还原剂和配合剂存在下从水溶液无电沉积贵金属来制备载附在多孔氧化载体上的贵金属催化剂的方法。

DE-A-44 12 463 描述了在非导电性基材表面被金属化溶液金属化之前用含有至少一种还原剂和至少一种保护胶体以及至少一种贵金属或贵金属化合物的胶态钨溶液对该表面预处理的用途。没有描述至少一种铂族金属沉积在无孔非金属载体上。此外，该文献没有提供关于制备催化剂的教导。

US 5,082,647 描述了一种直接合成过氧化氢的方法，其中使用在疏水性载体上含有至少一种 VIII 过渡族金属的催化剂。所用的疏水性载体材料

特别是苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯和丙烯的均聚物以及共聚物、疏水化的二氧化硅、聚四氟乙烯、氟化碳和已经通过用硅烷或用芴处理被疏水化的碳。疏水性载体的表面积至少为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

WO-A-99/32398 描述了一种直接合成过氧化氢的方法，其中使用在具有优选以每毫升反应器容积计小于 1m^2 的低 BET 表面积的载体上的催化剂。所提及的载体材料是无孔非金属，例如玻璃、石英和有机聚合物。关于催化剂的制备，简单地参考 EP-A-0 878 235、US5,338,531 和 J.R.Kosak “A new novel fixed bed catalyst for the direct combination of H_2 and O_2 to H_2O_2 (用于直接组合 H_2 和 O_2 生成 H_2O_2 的新型固定床催化剂)”, Chem.Ind. (Dekker), 1995, 第 62 卷, Catalysis of Organic Reactions (有机反应的催化)。但是，这些引用文献都没有描述在非金属无孔载体上的催化剂的制备方法。根据 WO-A-99/32398 的工作实施例，通过用氯化钨和六氯铂酸浸渍未预处理的玻璃棉、然后用氢气于 300°C 还原金属来制备催化剂。在随后用该催化剂在气相中制备过氧化氢的过程中，仅仅达到极低的约 $5\text{g}/\text{l} \times \text{h}$ 的时空产率。

本发明的目的是提供一种制备改进的非金属载附的铂族金属催化剂的方法。在该方法中应该保证昂贵的铂族金属基本上完全沉积和/或贵金属对非金属载体的良好粘合。此外，这些催化剂应该在氢化、特别是在从氢和氧直接合成 H_2O_2 中具有高的催化活性和选择性。这些催化剂应该优选具有改进的操作寿命。

我们已经发现该目的可以通过一种制备在无孔非金属载体上的含至少一种铂族金属的催化剂的方法来实现，该方法包括先活化载体，然后将至少一种铂族金属无电沉积到已经以此方式预处理的载体上。为了进行无电沉积，使含有铂族金属的至少一种化合物或一种配合物和至少一种还原剂的含水介质与载体接触。与现有技术公知的催化剂相比，根据本发明制备的催化剂具有优异的催化剂性能。另外，可以实现从该溶液基本上定量地沉积铂族金属。令人惊奇的是，也可达到铂族金属对所用的无孔非金属载体的良好粘合性。因此，根据本发明制备的催化涂层即使在例如合成过氧化氢中出现的严重的机械应力下也具有高耐磨性。一般来说，即使在长期

操作后也没有观察到机械脱离。

本发明提供一种制备在无孔非金属载体上的含至少一种铂族金属的催化剂的方法，该方法包括：

a) 如果需要，使载体表面糙化，

b) 通过对其表面可能已被糙化的载体进行处理、优选用还原剂和铂族金属盐进行处理来活化该载体，

c) 通过使含有铂族金属的至少一种化合物或一种配合物和至少一种还原剂的含水介质与载体接触，使至少一种铂族金属无电沉积到已经过步骤 b) 所述处理的载体上，和

d) 如果需要，使步骤 c) 中获得的催化剂活化。

根据本发明，无孔载体用于制备该催化剂。为了本发明的目的，无孔载体是具有水银 (Hg) 孔隙度测定法测得的孔体积不大于 1.0ml/g、优选不大于 0.1ml/g 和更优选不大于 0.05ml/g 的载体。孔体积与载体总体积之间的比率优选不大于 2%，更优选不大于 0.5%。

根据本发明使用的载体优选具有 BET 表面积不大于 5m²/g，特别不大于 0.2m²/g。

用作载体的非金属材料优选选自无机材料、塑料和混合物和其组合。

为了本发明的目的，术语“无机材料”包括非常常用的非金属无机材料，例如天然和合成的矿物、玻璃、陶瓷等。优选使用玻璃作为无机材料。优选由熔融二氧化硅或熔融石英制成的玻璃，以及基于碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐、硅硼酸盐、硅铝酸盐和硅酸铅的玻璃。进一步优选的无机载体材料是硼酸盐、磷酸盐、锆酸盐、硫属元素化合物和卤化物玻璃，例如由氟化铍制成的玻璃。

选自陶瓷材料的无机材料也优选用作载体。适宜的陶瓷材料可以从金属氧化物、硼化物、氮化物和/或碳化物制备。根据本发明所用的陶瓷材料可以是上釉或未上釉的，结晶或部分结晶的。在本发明的方法中，优选使用基于氧化铝、碳化硅、氮化硅、二氧化锆或其混合物的陶瓷。进一步优选的陶瓷是含有阳离子的那些，例如 Chelatit、滑石、堇青石、钙长石、富铝红柱石或铯榴石。陶瓷复合材料也是优选的。

根据进一步优选的实施方案，在本发明方法中使用塑料载体。

根据本发明使用的载体优选含有至少一种天然或合成的聚合物材料。

这些材料的例子是：

1. 单烯烃和二烯烃的聚合物，例如聚丙烯、聚异丁烯、聚-1-丁烯、聚 4-甲基-1-丁烯、聚异戊二烯或聚丁二烯，以及环烯烃例如环戊烯或降冰片烯的聚合物；以及聚乙烯（可以是交联或未交联的），例如高密度聚乙烯（HDPE）、具有高分子量的高密度聚乙烯（HDPE-HMW）、具有超高分子量的高密度聚乙烯（HDPE-UHMW）、中密度聚乙烯（MDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、线型低密度聚乙烯（LLDPE）、支化低密度聚乙烯（HP-LDPE）。
2. 在 1. 中所列聚合物的混合物，例如聚丙烯与聚异丁烯的混合物，聚丙烯与聚乙烯的混合物（例如 PP/HDPE、PP/LDPE），以及各种类型的聚乙烯的混合物（例如 LDPE/HDPE）。
3. 单烯烃和二烯烃彼此之间或与其它乙烯基单体的共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物，以及它们与其它聚合物的混合物，例如与聚酰胺的混合物。
4. 聚乙烯基芳族化合物，如聚苯乙烯、聚对甲基苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯。
5. 聚乙烯基芳族化合物（如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯）与二烯或丙烯酸类衍生物的共聚物，例如苯乙烯-丁二烯，苯乙烯-丙烯腈，苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯，苯乙烯-丁二烯-丙烯酸烷基酯和-甲基丙烯酸烷基酯，苯乙烯-马来酸酐，苯乙烯-丙烯腈-丙烯酸甲酯；苯乙烯共聚物与其它聚合物的高抗冲性混合物，所述其它聚合物例如是聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯-丙烯-二烯三元共聚物；以及苯乙烯的嵌段共聚物，例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯，苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯，苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯，或苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯。
6. 乙烯基芳族化合物（如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯）的接枝共聚物，例如在聚丁二烯上接枝苯乙烯，在聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上接枝苯乙烯，在聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯腈（甲基丙烯腈）；在聚丁二烯上接枝苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯；在聚丁二烯上接枝苯乙烯和马来酸酐；在聚丁二烯上接枝苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐；在

- 聚丁二烯上接枝丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺；在聚丁二烯上接枝苯乙烯和马来酰亚胺，在聚丁二烯上接枝苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，在乙烯-丙烯-二烯三元共聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈，在聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯上接枝苯乙烯和丙烯腈，在丙烯酸烷基酯-丁二烯共聚物上接枝苯乙烯和丙烯腈，以及它们与在 5. 中所提及的共聚物的混合物，例如公知的 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物。
7. 含卤素的聚合物，例如聚氯丁二烯，氯化橡胶，异丁烯-异戊二烯的氯化物和溴化共聚物（卤代丁基橡胶），氯化或氯磺化聚乙烯，乙烯与氯化乙烯的共聚物，表氯醇的均聚物和共聚物，特别是含卤素的乙烯基化合物的聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯；和其它共聚物，例如氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物，氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，或偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。
 8. 衍生自 α, β -不饱和酸及其衍生物的聚合物，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯，已用丙烯酸丁酯进行冲击改性的聚甲基丙烯酸酯，聚丙烯酰胺，和聚丙烯腈。
 9. 在 8. 中所述单体彼此之间或与其它不饱和单体的共聚物，例如丙烯腈-丁二烯共聚物，丙烯腈-丙烯酸烷基酯共聚物，丙烯腈-丙烯酸烷氧基烷基酯共聚物，丙烯腈-乙烯基卤共聚物，或丙烯腈-甲基丙烯酸烷基酯-丁二烯三元共聚物。
 10. 聚氨酯。
 11. 衍生自二胺和二羧酸和/或衍生自氨基酸或相应内酰胺的聚酰胺和共聚酰胺，例如聚酰胺 4，聚酰胺 6，聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12，聚酰胺 11，聚酰胺 12，芳族聚酰胺，例如衍生自对亚苯基二胺和己二酸；由六亚甲基二胺和间苯二甲酸和或对苯二甲酸制备的聚酰胺，以及如果需要的弹性体作为改性剂，例如聚-2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺。也合适的是上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键合或接枝的弹性体的嵌段共聚物；或上述聚酰胺与聚醚例如聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的嵌段共聚物。此外合适的聚酰胺是被 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺；

以及在加工期间缩合的聚酰胺（“RIM 聚酰胺体系”）。

12. 聚脲，聚酰亚胺，聚酰胺酰亚胺，聚醚酰亚胺，聚酯酰亚胺，聚乙内酰脲，和聚苯并咪唑。
13. 衍生自二羧酸和二醇和/或衍生自羟基羧酸或相应内酯的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二酯，聚-1,4-二羟甲基环己烷对苯二甲酸酯，聚羟基苯甲酸酯，以及从具有羟基端基的聚醚得到的嵌段聚酯；以及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。
14. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。
15. 例如从醛类和酚类、脲或蜜胺得到的交联聚合物，例如酚醛树脂、脲醛树脂以及蜜胺-甲醛树脂。
16. 从取代的丙烯酸酯例如环氧基丙烯酸酯、尿烷丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯得到的可交联的丙烯酸树脂。
17. 醇酸树脂，聚酯树脂，和丙烯酸酯树脂，通过蜜胺树脂、脲树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、多异氰酸酯或环氧树脂改性。
18. 从脂族、脂环族、杂环或芳族缩水甘油基化合物得到的交联环氧树脂，例如双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚通过常规固化剂例如酸酐或胺在促进剂存在或不存在下被交联的产物。

载体优选以颗粒、线形、片状或三维结构使用。术语“颗粒结构”包括从细色料到宏观颗粒的范围。它特别包括粒度为 0.25 纳米至 10 毫米的颗粒材料。线形结构特别是纤维、纤丝等。非金属载体优选以玻璃纤维或聚合物纤维的形式使用。片状结构特别是织造织物、针织织物、毡、非织造织物、网、垫等。三维结构是一般各种尺寸的成型体。

非金属载体优选以成型体的形式使用。成型体可以具有球、粒料、短挤出物、拉西环、鲍尔环、鞍形物、圆筒网填充件、Hacketten、螺环或单环的形状。

非金属载体也优选以织造织物的形式使用。织物可以进一步以整料的形式使用，即有序填料。

特别适宜的整料由多层波形、褶皱和/或光滑的织造织物制成，这些织物优选排列使得相邻层形成或多或少闭合的隧道。隧道的流体力学直径优

选为 1-10 毫米，特别是 1.5-3 毫米（根据 VDI-Wärmeatlas, LE 1 节的定义）。隧道可以是直的或弯曲的。优选使用形成光滑和波形或褶皱的隧道的多层织造织物。虽然成型体一般以疏松床的形式放置在反应器中，但是整料优选安装在反应器中，特别是以使得隧道倾向于反应介质的流动方向的方式安装。织造织物层本身优选平行于反应器中的流动方向安装。如果多个装置串联安装，则它们的安装使得流动隧道相对于流动方向交替地以不同方向倾斜。这些装置的安装优选使得两个相继装置的织造织物层彼此之间优选形成约 90 度角度。波形或褶皱的和如果需要的织造织物平面层的滚压组件也是合适的。

步骤 a)

一般来说，根据本发明使用的无孔非金属载体可以用于生产催化剂，这些催化剂的形式以其相应的生产方法获得。但是，如果需要，载体的表面也可以在随后的工艺步骤之前被糙化。

为了使载体表面糙化，可以使用机械和/或化学方法。由无机材料制成的载体（例如玻璃或陶瓷载体）的糙化优选通过公知的机械方法进行，例如通过使用硬度大于该载体硬度的材料进行研磨。合适的磨料是例如石英、刚玉、石榴子石、金刚砂和金刚石。合适的糙化玻璃或陶瓷球的方法是用细粉状磨料在转鼓中处理。磨料可以随后通过常规方法例如过筛或用水冲洗而从载体材料中分离出来。玻璃表面也可以通过喷砂被糙化。

其它合适的增加载体材料粗糙度的方法是用合适的化学品处理。无机材料的表面可以有利地用例如氢氟酸、碱水溶液或无机酸水溶液（例如盐酸、硝酸、磷酸）进行蚀刻。由塑料制成的载体可以有利地用攻击表面的化学品、优选氧化剂处理来糙化。适合于糙化塑料表面的化学品是例如硝酸、过氧化氢、氨等。优选使用约 10%浓度的硝酸，约 50%浓度的过氧化氢，或约 10%浓度的氨与约 10%浓度的过氧化氢的混合物，如果适宜的话，在高温下使用数小时。

步骤 b)

载体的“活化”是指在其表面上形成用于无电沉积的核的操作。用于

无电沉积的核通常是金属，优选铂族金属，更优选是钯。载体优选通过用还原剂和铂族金属盐处理来活化。

用还原剂和用铂族金属盐对载体的处理可以同时或相继进行。在这两种情况下，处理可以以一步或多步进行。如果需要，在处理之前可以清洁载体。相似地，清洁步骤可以在处理之后，或者在多步骤处理的情况下在每个处理步骤之后进行。

在第一个优选的实施方案中，在步骤 b) 中的载体处理使用含有至少一种还原剂和至少一种铂族金属盐的含水介质来进行。该处理可以以一步或多步中进行。

在另一个优选的实施方案中，在步骤 b) 中的载体处理分别使用至少一种还原剂和至少一种铂族金属盐来进行。在步骤 b) 中处理载体的方法包括以下子步骤：

b1) 如果合适，清洁载体，

b2) 用含有至少一种还原剂的含水介质处理载体，

b3) 用含有至少一种铂族金属盐的含水介质处理载体。

其中步骤 b2) 和 b3) 可以进行一次或多次。该处理可以从步骤 b2) 或从步骤 b3) 开始和结束。步骤 b2) 和 b3) 优选进行 1-10 次。

如果需要，处理步骤 b2) 和/或 b3) 之后可以是清洁步骤，例如通过使载体与冲洗溶液接触。

在处理步骤之前清洁载体的操作可以通过本领域技术人员公知的常规方法进行。这些方法包括例如用表面活性剂水溶液处理，和/或用有机溶剂和溶剂混合物处理，例如乙醇、乙醇/水混合物、乙酸乙酯、丙酮等。如果需要，清洁可以在超声波作用下进行。在处理步骤之后适用于清洁载体的冲洗溶液是例如用于处理步骤的纯含水介质，特别是水。

适用于处理步骤的含水介质是下面对于步骤 c) 描述的那些，在此引入作为参考。步骤 b) 优选使用基本上没有有机溶剂的含水介质进行。该介质优选进一步含有至少一种无机酸，特别是盐酸。步骤 b) 中所用的含水介质优选具有酸性 pH。特别优选 $\text{pH} < 6$ ，特别是 < 5 。

为了用还原剂处理载体（如果需要，同时用铂族金属盐处理），使用含有至少一种完全或部分溶解形式的还原剂的含水介质。合适的还原剂是下面对于步骤 c) 描述的那些，在此引入作为参考。优选用于步骤 b) 的还原剂是氯化锡（II）和氯化钛（III）。

适用于处理步骤 b) 中的载体的铂族金属盐是下面对于步骤 c) 描述的那些，在此引入作为参考。优选使用至少一种钨盐作为铂族金属盐。除了至少一种铂族金属盐之外，用于处理步骤 b) 中的载体的含水介质可以进一步含有至少一种铁族和/或过渡族 1 的其它金属盐。优选使用镍盐和银盐。

在优选的实施方案中，步骤 b) 中的载体处理通过使载体与具有氯化锡（II）含量为约 1-20g/l 且浓盐酸含量为约 1-50ml/l 的含水介质接触来进行。该处理优选在约 10-40℃ 下进行，特别是在室温下。用还原剂处理的持续时间优选是约 0.1-30 分钟，特别是 0.5-10 分钟。优选在用还原剂处理之后用水冲洗载体。然后使其与具有氯化钨含量为约 0.02-2g/l 且浓盐酸含量为约 0.1-10ml/l 的含水介质接触。该含水介质可以进一步含有其它金属盐，如上所述。用铂金属的处理相似地优选在约 10-40℃ 下进行，特别是在室温下。处理时间优选是约 0.1-30 分钟，特别是 0.5-10 分钟。然后，处理后的载体优选再次用水冲洗。

在进一步优选的实施方案中，将含有至少一种铂族金属盐和如果需要的至少一种铁族或过渡族 1 的其它金属盐的含水介质先供应用于步骤 b) 的载体处理，然后使载体与其接触。载体优选用该溶液处理约 24 小时。然后，处理后的载体优选用水冲洗。

在步骤 b) 中沉积到载体上的铂族金属的量相对于沉积在载体上的总量而言是小的。在步骤 b) 中沉积的铂族金属的量优选不大于载体上沉积总量的 10% 重量，特别优选不大于 1% 重量。

本发明方法的步骤 b) 中对载体的预处理帮助生产其中铂族金属能很好地与无孔载体材料粘合的催化剂。以此方式制得的催化涂层即使在严重的机械应力的情况下也显示高的耐磨性。如果需要，经过此方式预处理的载体随后可以用本领域技术人员公知的常规方法干燥。但是，该载体也可

以以湿态用于随后步骤 c) 的处理中。

步骤 c)

为了本发明的目的，铂族金属是元素周期表过渡族 8 的且非铁族的金属，即钌、铑、铱、钐、铱和铂。优选钌、铑、钐和铂，特别优选钐和铂。本发明的催化剂可以含有多种铂族金属。所述铂族金属的组合也是合适的，优选钐和铂的组合，钐和铑的组合，钐和铱的组合，钐、铂和铑的组合，钐、铂和铱的组合。特别优选钐和铂的组合。在包含钐的组合中，钐优选是主要铂族金属组分。基于铂族金属的总含量计，钐的比例则优选大于 40%重量，优选大于 60%重量，特别优选大于 80%重量。其它可以作为第二组分存在的铂族金属可以各自占铂族金属总含量的至多 30%重量，优选至多 20%重量，特别优选至多 15%重量。铂族金属优选含有 80-100%重量的钐和 0-20%重量的铂或铱。在大多数情况下，1-3 种上述铂族金属占铂族金属总用量的大于 95%重量。如果除了主要铂族金属之外还存在其它铂族金属，它们一般以大于 0.001%重量、优选大于 0.01%重量的量存在，例如约 0.1%重量、约 1%重量或约 5%重量的量。

本发明催化剂的催化活性组分也可以包含除铂族金属之外的其它元素作为添加剂组分或可能的杂质形式，这些添加剂组分例如能影响催化剂的活性和/或选择性，它们选自金属、非金属和其化合物。它们优选包括金属，例如钴、镍、铜、银、金、铬、钼、钨、锰、铈、铝、锡、铅、砷、锑和铋；非金属，例如硼、碳、硅、氮和磷。上述金属和非金属都可以以离子形式和非离子形式存在于催化活性涂层中。此外，催化活性组分可以进一步包含其它元素（金属和非金属）作为杂质，例如由于所用的催化活性组分含有杂质或由于在本发明方法中所用的组分的成分在生产本发明催化剂工艺期间被引入铂族金属涂层中，例如碱金属和碱土金属，磷、硼和卤素。

在步骤 c) 中所用的含水介质优选进一步包含至少一种过渡族 6、7 或 1 或铁族金属或铋的化合物。

添加剂组分可以以基于铂族金属含量计的 0.001-25%重量的量使用。用作助催化剂或掺杂剂的添加剂组分通常是基于铂族金属含量的

0.01-20%重量，优选0.1-15%重量，特别是0.5-10%重量。

在本发明方法中，铂族金属优选用作铂族金属配合物。优选使用其中铂族金属以氧化态+1至+4存在的铂族金属配合物。具有配位数4的配合物是优选的。

本发明方法优选用于生产其中钯是主要铂族金属组分的铂族金属催化剂。

为了生产含有钯的催化剂和特别是含有钯作为主要铂族金属组分的催化剂，优选钯(II)配合物。其中钯具有配位数4的钯(II)配合物是特别有用的。

优选铂族金属离子与具有大于1000、特别大于10000的配位形成常数的配体的组合。

合适的配体与对于钯配合物的反离子和对于非钯的铂族金属配合物的反离子的组合可以在电中性基础上进行选择。合适的带负电荷的配体是例如选自卤化物和假卤化物，例如氯化物、溴化物、碘化物、CN、OCN和SCN，C₁-C₆-羧酸例如甲酸、乙酸和丙酸及其盐；螯合配体，例如乙二胺四乙酸(EDTA)、次氨基三乙酸、1,2-二氨基环己烷四乙酸及其盐；氨基膦酸，例如次氨基亚甲基膦酸；二酮酸盐类，例如乙酰丙酮酸盐；羟基羧酸，例如乙醇酸、乳酸、酒石酸和葡糖酸，及其盐。电中性配体的适宜实例包括烷基脒类，例如乙脒；胺类，例如氨，伯-、仲-、叔-C₁-C₆-烷基胺，例如乙基胺、正丙基胺、异丙基胺、正丁基胺、叔丁基胺、己基胺、二甲基胺、二乙基胺、二异丙基胺、二正丁基胺、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、N,N-二甲基乙基胺、N,N-二甲基异丙基胺-和 N,N-二甲基丁基胺，二-、三-、四-和多元胺，例如乙二胺、二亚乙基三胺和三亚乙基四胺，非芳族和芳族环状胺，例如吡咯烷、哌啶、吗啉、哌嗪、吡咯及其正-C₁-C₆-烷基衍生物，吡啶和菲咯啉，膦类，例如叔 C₁-C₆-烷基膦和 C₆-C₁₂-芳基膦，特别是三苯基膦，以及硫化物，例如 C₁-C₆-单烷基-和-二烷基硫化物，C₆-C₁₂-单芳基-和-二芳基硫化物，以及含氧化合物，二- C₁-C₆-链烷醇，和酚类及其醚。

特别优选的配位配体是卤化物，氯化物和溴化物；胺类，特别是氨和三乙胺，氰化物和乙二胺四乙酸及其二-、三-或四-碱金属（例如钠）盐或铵盐。优选的反离子是碱金属，例如锂、钠和钾，碱土金属，例如镁和钙，亚硝酸盐，硝酸盐和铵。

合适的铂族金属配合物优选在室温(25℃)下在水中溶解至至少0.01%重量的程度。根据本发明，铂族金属配合物以这样的浓度用于含水介质中，使得该溶液的铂族金属含量通常在0.001-2克/升范围内，优选0.1-0.5克/升。

优选的钯配合物是 H_2PdHal_4 、 M_2PdHal_4 、 $M_2Pd(CN)_4$ 、 $(NH_4)_2PdHal_4$ 、 $Pd(NH_3)_4Hal_2$ 、 $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ 和 $Pd(NH_3)_4(CN)_2$ ，其中M是碱金属，特别是钠或钾，Hal是卤原子，特别是氯、溴或碘。

优选的其它铂族金属配合物是 $(NH_4)_2IrCl_6$ 、 H_2PtCl_4 、 $(NH_4)_2PtCl_4$ 、 Na_2PtCl_4 和 K_2PtCl_4 。

含水介质进一步含有至少一种完全或部分溶解形式的还原剂。适用于步骤b)和c)的还原剂是氧化还原电势低于所用铂族金属配合物的氧化还原电势的任何物质或混合物。优选在含水介质中具有标准电势低于+0.5伏特、更优选低于0伏特的物质。还原剂或还原剂混合物在室温(25℃)下在含水介质中溶解至至少1%重量、优选至少10%重量的程度。在本发明的优选的实施方案中，还原剂或还原剂混合物基本上完全溶解于含水介质中。

适宜的还原剂的实例是羧酸，例如甲酸，柠檬酸，乳酸，酒石酸，和特别是羧酸的盐，优选碱金属盐、碱土金属盐、铵盐和 C_1 - C_{10} 烷基铵盐，磷酸或次磷酸，磷酸或次磷酸的盐，特别是碱金属盐或碱土金属盐； C_1 - C_{10} 链烷醇，例如甲醇、乙醇和异丙醇；糖类，如单糖、二糖和低聚糖形式的醛糖和酮糖，特别是葡萄糖、果糖和乳糖；醛类，例如甲醛；硼氢化合物，例如硼氢化物、硼烷、金属硼酸盐和硼烷配合物，例如二硼烷、硼氢化钠和氨基硼烷，特别是三甲基氨基硼烷；胍和烷基胍类，例如甲基胍；连二亚硫酸氢盐和连二亚硫酸盐，特别是连二亚硫酸氢钠和连二亚硫酸氢钾，连二亚硫酸-钠、-钾和-锌；亚硫酸氢盐和亚硫酸盐，特别是亚硫酸氢-钠和

-钾，亚硫酸-钠、-钾和-钙；羟基胺和脲，以及它们的混合物。

对于步骤c)而言优选的还原剂是次亚磷酸钠和次亚磷酸钾、甲酸铵、三甲基胺-硼烷、硼氢化钠，连二亚硫酸钠和连二亚硫酸氢钠，以及甲酸铵和次亚磷酸钠的混合物。

一般来说，使用基于铂族金属和添加剂组分（例如助催化剂/掺杂剂）总量计的至少1氧化还原当量的还原剂。优选过量使用还原剂。特别优选的是还原剂与铂族金属之间的摩尔比是10:1至100:1，特别优选20:1至60:1，例如约30:1，约40:1或约50:1。

在步骤c)中，pH大于6的含水介质优选用于铂族金属的无电沉积。该pH优选在7-14的范围内，特别是8-12。为此，可能必要的是向含该铂族金属配合物和还原剂的含水介质中加入至少一种碱，以便达到所需的pH。为此，这些碱是能将含水介质的pH调节到所需值的所有物质或化合物。具体地说，使用具有配合物稳定性的碱，即具有至少一部分路易斯碱特性。碱优选选自金属氧化物；金属氢氧化物，特别是碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠和氢氧化钾；金属碳酸盐，特别是碱金属和碱土金属碳酸盐，例如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁和碳酸钙；含氮碱，特别是氨，伯胺、仲胺和叔胺，例如前面在含氮的配合配体中描述的那些。同样适宜的是缓冲体系，特别是包含前面提到的碱、前述碱的盐和/或适宜的酸的那些。特别优选的碱是氨和氢氧化钠。

为了本发明的目的，含水介质是在工艺条件下为液体的物质或混合物，并含有至少10%重量、优选至少30%重量和特别是至少50%重量的水。非水的部分优选选自至少部分溶于水或至少部分与水混溶的无机或有机物质。例如，非水物质选自有机溶剂： C_1 - C_{22} 链烷醇，特别是甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇类和己醇类； C_4 - C_8 环烷基醚类，例如四氢呋喃、吡喃、二噁烷和三噁烷； C_1 - C_{12} -二烷基醚类，例如二甲基醚、二丁基醚和甲基丁基醚，以及在无电沉积方法中使用的常规助剂。

含水介质优选含有小于40%、特别是小于30%和特别优选小于20%

的有机溶剂。

在本发明的优选实施方案中，含水介质基本上不含有机溶剂。

除了铂族金属的至少一种化合物或配合物和还原剂以外，含水溶液优选进一步含有至少一种配体（配位剂）。配体优选含有卤素、氮和/或磷原子。用于本发明目的的配位剂是铁或能在含水介质中稳定金属离子的化合物。一般来说，这些配位剂是给体或给体的盐。合适的给体通常具有游离电子对，其能与金属离子互相作用。具有上述杂原子作为给体的配位剂特别适合于本发明的方法。合适的配位剂的实例是上述作为铂族金属配位剂的化合物的金属盐，特别是碱金属和碱土金属盐。

特别有用的配位剂是氢卤酸，例如溴化氢、氯化氢和碘化氢；上述氢卤酸的金属盐，特别是碱金属和碱土金属盐，以及二卤化锡，二卤化锌，铵盐，例如氯化铵、溴化铵、碘化铵、亚硝酸铵、硝酸铵，羧酸和羟基羧酸的碱金属、碱土金属盐和铵盐，例如酒石酸钠和/或酒石酸钾。

一般来说，铂族金属配合物、还原剂、任何所用的碱和任何所用的配位剂可以按照任何顺序加入含水介质中。优选在加入还原剂之前将至少一部分碱加入含水介质中。

在本发明的一个实施方案中，步骤 c) 如下进行：先将铂族金属配合物和任何配位剂和/或碱加入含水介质中，然后加入还原剂。步骤 c) 中的温度通常为 0-100℃，优选 30-100℃，特别是 40-85℃。

活性组分，即铂金属或铂族金属以及任何存在的添加剂组分占催化剂总质量（载体+催化活性涂层）的 5×10^{-4} 至 5% 重量，特别是 10^{-3} 至 1% 重量，特别优选 0.01-1.0% 重量。

如果将额外的配位剂加入该溶液中，则其通常用量是基于铂族金属组分计的 0.1-10000 当量，优选 1-1000 当量，特别优选 10-600 当量。

例如，在步骤 c) 中，如果含水介质含有至少铂族金属配合物、还原剂、至少部分碱和如果需要的额外配位剂，则已活化的非金属载体先与含水介质接触。类似地，载体先与除铂族金属以外的所有上述组分接触。然后在反应温度或者例如至多低于 30℃ 的温度下加入铂族金属。为了本发明

的目的，“反应温度”是铂族金属沉积在载体上时的温度。

在本发明方法中，已经发现有利的是在步骤 c) 中铂族金属沉积在载体上期间通过例如泵抽或搅拌来保证反应溶液或反应混合物的充足循环。

铂族金属沉积到载体上所需的反应时间通常是 0.5-500 分钟，优选 1-300 分钟，特别优选 2-60 分钟。

在本发明方法中，所用的铂族金属的大于 70%重量、优选大于 80%重量和更优选大于 90%重量优选沉积在载体上。铂族金属通常如此牢固地粘接到金属载体上，从而当在催化反应中使用不会由于与液体和气体的接触而显著脱离。

如果需要，额外组分、特别是适合用作助催化剂或掺杂剂的元素可以与铂族金属一起引入到含水介质中，使得铂族金属的沉积和添加剂组分的引入基本上同时进行。添加剂组分向反应溶液中的添加也可以在铂族金属的沉积结束之时或结束之后进行，结果是添加剂组分被优先引入在活性组分的表面上。添加剂组分也可以在独立的第二步中涂在本发明的催化剂上，例如通过汽相沉积或通过从含水或不含水的介质进行无电沉积。当希望将添加剂组分特别涂在活性组分的表面上时，在独立的第二步中将添加剂组分涂在本发明的催化剂上是所希望的。此外，对于第二步，可以选择与本发明所用条件不同的沉积条件。

步骤 d)

在步骤 c) 中获得的催化剂然后在 0-500℃、优选 10-350℃下，在大气压至 200 巴表压范围内的压力下进行活化。活化可以例如在水和/或氢气存在下进行。它们可以以与惰性气体例如氮气的混合物形式使用。优选使用氢气进行活化。温度优选是 10-200℃，特别是 30-150℃。压力优选是 1-150 巴，特别是 10-100 巴，特别优选 30-70 巴。活化通常进行 0.1-10 小时，优选 1-5 小时。在本发明方法的优选实施方案中，催化剂的活化在含水反应介质存在下进行，这描述于下面根据本发明合成过氧化氢的叙述中。

在本发明方法的优选实施方案中，本发明的催化剂通过将至少 0.01-3 克/升、优选 0.05-0.3 克/升的至少一种铂族金属配合物（基于金属重量），

如果需要的 0.0001-0.3 克/升、优选 0.001-0.03 克/升的至少一种其它元素化合物以及基于铂族金属计的至少 20、优选 50 和特别优选至少 100 当量的配位剂以及至少 10-100、优选 20-80 和特别优选 40-60 当量的还原剂溶于含水介质中来制备。

本发明进一步提供通过上述方法获得的催化剂。

本发明还提供含有无孔非金属载体和涂于其上的催化活性涂层的铂族金属催化剂，其中催化活性涂层包含离散的铂族金属颗粒，其平均粒度小于约 1 微米，优选小于约 100 纳米，这些颗粒固定在载体表面上。铂族金属颗粒优选具有大于约 1 纳米的平均直径，并可以具有例如约 20-100 纳米的直径。离散的颗粒优选具有大约球形。

特别优选其中无孔非金属载体基本上由玻璃、陶瓷或聚合物组成的催化剂。

这些催化剂优选具有铂族金属含量为 0.01-50 克/千克载体。通过该方法获得的催化剂在从元素直接合成过氧化氢中的选择性大于 60%，特别是大于 70%，特别优选大于 80%。

本发明的催化剂优选用于有机和无机化合物的氢化，特别是用于有机化合物的氢化，有机化合物例如是烯烃，如乙烯、丙烯、乙炔或丁二烯，羰基化合物，例如醛类或酮类，和芳族化合物，例如苯，特别优选用于氧的氢化。

本发明进一步提供制备过氧化氢的方法，包括使在含水介质、优选在基本上水溶液中的上述催化剂与混合比为约 5: 1 至 100: 1、特别是 5: 1 至 30: 1 的氧/氢混合物接触。

本发明也提供本发明的催化剂用于从元素合成过氧化氢的方法，通过蒽醌法或类似的方法，和通过直接合成，即氧和氢在含水介质中的铂族金属催化剂上直接反应。合适的方法描述在例如 WO98/16463 中，将其引入本文作为参考。本发明的催化剂用于直接合成 H_2O_2 的用途是特别优选的。

适合于合成 H_2O_2 的反应器例如描述在 EP-A-068 862、EP-A-201 614 和 EP-A-448 884 中。特别优选管式反应器，其中根据本发明的催化剂作为床存在或以圆柱状催化剂单元的形式存在。如前所述，合适的载体形状可

以保证对于气体和液体的最佳流动条件。

在优选的实施方案中，该反应在流化反应器中用顺流的液体和气体进行。液相优选在催化剂床中从顶部向下滴流。在这里，气体可以以顺流或以逆流方向、优选以顺流方向流过反应器。

优选经由处于氧气或空气进料点下游的一个或多个中间进料点将氢气加入反应器中。反应气体和反应介质的空管速度优选在约 20-7000m/h 的范围内，特别优选 50-1400m/h。

作为反应介质，优选使用水和/或 C₁-C₃ 链烷醇，特别是水和/或甲醇。当水用作反应介质时，可以向其中加入最多 20%重量的醇、优选甲醇。当使用含醇的反应介质时，其可以包含最多 40%重量、优选最多 20%重量和特别优选最多 5%重量的水。非常特别优选使用水作为唯一的反应介质。为了使过氧化氢对分解稳定，向反应介质中加入酸，其 pKa 优选小于乙酸、特别是无机酸例如硫酸、磷酸或盐酸的 pKa。酸浓度通常是至少 10⁻⁴ 摩尔/升，优选 10⁻³ 至 10⁻¹ 摩尔/升。此外，通常还加入痕量的溴化物或氯化物，其浓度为 1-1000ppm，优选 5-700 ppm，特别优选 50-600 ppm。但是，也可以使用其它稳定剂，例如甲醛。

除了氢气和氧气以外，反应气体还可以含有惰性气体，例如氮气或稀有气体，通常具有 O₂: H₂ 比例为 2: 1 至 1000: 1。优选使用摩尔比为 5: 1 至 100: 1，特别是 20: 1 至 100: 1。在反应气体中所用的氧气也可以以空气的形式混合入反应气体中。

在优选的实施方案中，反应气体进行循环。在这种情况下，在新鲜的气体混合物中的摩尔比在化学计量关系左右，优选 1.5: 1 至 0.5: 1。在循环气体中的 O₂: H₂ 摩尔比应该为 5: 1 至 1000: 1，优选 20: 1 至 100: 1。该反应可以在大气压或在至多 200 巴的表压下进行。压力优选是 10-300 巴，特别是 10-80 巴。反应温度可以为 0-80℃，优选 5-60℃，特别是 25-55℃。优选选择在反应器内反应气体混合物中的以及循环气体中的反应气体分压，使得在反应条件下的氢气浓度低于最低爆炸极限。

所述方法使得有可能制备过氧化氢含量大于 2%重量、优选 3-25%重量的过氧化氢溶液。可以通过按照希望的方式设定料流来预先选择浓度。

形成过氧化氢的选择性例如是大于 65%，优选 $>70\%$ 。长期实验显示，即使在大于 40 天的操作时间之后，也没有观察到或者只观察到很少的催化剂活性和选择性降低。

本发明进一步提供一种在至少一种上述本发明催化剂存在下使含至少一个氢受体基团的无机或有机化合物与氢气反应进行催化还原的方法。

本发明的催化剂有利地用于氢化碳-碳双键和三键。

下面通过非限制性实施例说明本发明。

实施例

I. 催化剂的制备

催化剂 1:

将 850 毫升的直径为 1 毫米的碱石灰玻璃球与 850 毫升碳化硅磨料粉末在旋转烧瓶中混合 24 小时。将这些球倒在具有穿孔板的抽滤器上，用水洗掉磨料。然后把糙化的玻璃球放在 G3 玻璃料上。如此处理的玻璃球具有低于 Hg 孔隙度测量法检测极限的孔体积和 BET 表面积为 $0.024\text{m}^2/\text{g}$ 。制备 10 克氯化锡(II)和 20 毫升浓盐酸在 2 升水中的溶液，使其在 2 分钟内渗过。然后用 2 升水洗涤玻璃料上的球。然后使 0.4 克氯化钨和 2 毫升浓盐酸的 2 升水溶液再在 2 分钟内渗过玻璃球层，再次用水洗涤球。整个过程再重复 5 次。然后将活化的球在 75°C 和 100 毫巴下干燥过夜。

将活化后的玻璃球的 1/3 放在长度为 1 米和直径为 2.2 厘米的双壁玻璃管中。玻璃管与用于循环液体的蠕动泵和用于经由双层壁加热的恒温浴连接。将 14.2 克次亚磷酸钠、32.8 克氯化铵和 47.5 毫升的 25% 浓度的氨在 412 毫升水中的溶液放在该管中，开启循环泵，通过恒温浴将该管加热到内部温度 58°C 。然后加入 265 毫克的四氯化钨酸钠和 1 毫克的六氯铂酸在 10 毫升水中的溶液。剧烈产生气体，玻璃球立即变黑。在 5 分钟后，排出液体，用水洗涤球，并在 75°C 和 100 毫巴下干燥过夜。分析显示 87.4% 的钨和 77% 的铂已经沉积在载体上。每次使用另外 1/3 的活化催化剂重复进行涂布工序。最后，将所有三份混合得到催化剂 1。

催化剂 2:

用锡和钨进行的糙化和活化如上面对于催化剂 1 所述使用直径为 2 毫米的碱石灰玻璃球重复进行。糙化的玻璃球具有 Hg 孔隙度测量法的孔体积为 0.005 毫升/克和 BET 表面积为 $0.018\text{m}^2/\text{g}$ 。

将 270 毫升已活化的玻璃球放在涂布管中。加入 32.4 克次亚磷酸钠、72.9 克氯化铵和 108 毫升的 25% 浓度的氨在 540 毫升水中的溶液，将管的内容物加热到 42°C ，同时保持泵送循环。然后加入 542 毫克的四钨钨酸钠和 2.05 毫克六氯钨酸在 17 毫升水中的溶液，将管的内容物加热到 46°C ，同时继续保持循环。在 5 分钟后，排出液体，用水洗涤载附的催化剂。随后将催化剂在 75°C 和 100 毫巴下干燥过夜。将该工序再重复 2 次，并将所有三份混合得到催化剂样品 2。

催化剂 3:

如上面对于催化剂 1 所述对 1 毫米的玻璃球进行糙化和活化。

将 270 毫升已活化的玻璃球放在涂布管中。加入 168 毫克的四钨钨酸钠和 0.70 毫克六氯钨酸、80 毫克钨酸二钠、30.6 克氯化铵和 45 毫升的 25% 浓度的氨在 438 毫升水中的溶液，将管的内容物加热到 42°C ，同时保持循环。随后加入 13.6 克次亚磷酸钠在 14.6 克水中的溶液，将内容物进一步加热到 46°C 。在 5 分钟后，排出液体，用水洗涤这些球。随后的分析显示 88% 的钨和 39% 的钨已经沉积。使用另外 1/3 的活化催化剂以相同的方式重复进行该工序，随后将所有三份混合得到催化剂 3。分析显示钨含量是 180 毫克/千克。

催化剂 4:

在不存在六氯钨酸的情况下重复进行上面对于制备催化剂 1 所述的工序。分析显示钨含量是 115 毫克/千克。

催化剂 5:

在省略糙化步骤的情况下重复进行上面对于制备催化剂 3 所述的工

序。分析显示钨含量是 210 毫克/千克。

催化剂 6:

重复进行上面对于制备催化剂 3 所述的工序，但是该表面没有经过机械糙化，而是用氢氟酸蚀刻。

催化剂 7:

如上面对于催化剂 1 所述对 220 毫升的直径为 1 毫米的玻璃球进行糙化和活化。随后在涂布管中用 187.2 毫克的氯化钨和 10 毫升的 25%浓度的氨在 200 毫升水中的溶液处理载体，加热到 27℃，同时保持循环。分两份加入 200 毫克硼氢化钠在 10 毫升水中的溶液。20 分钟后，将该管的内容物加热到 40℃，在该温度下将反应溶液再循环 15 分钟。排出液体后，用水洗涤催化剂，并在 75℃和 100 毫巴下干燥。

分析显示 87%的钨已经沉积在载体上。

催化剂 8: 使用多孔载体的对比例

如上面对于催化剂 1 所述用锡和钨活化直径 1-1.5 毫米的 375 毫升 α -氧化铝球。然后将它们放在管式反应器中，并用 41.9 克氯化铵、18.6 克次亚磷酸钠和 62 毫升的 25%浓度的氨在 600 毫升水中的溶液处理，加热到 60℃。加入 346 毫克的四钨钨酸钠和 1.5 毫克六氯钨酸在 13 毫升水中的溶液，将管的内容物加热到 40℃。10 分钟后，排出液体，用水洗涤催化剂。

再一次重复进行该工序，将两份组合得到催化剂 8。

催化剂 9:

如对于催化剂 1 所述，用氯化钨和氯化锡对 700 毫升的由粒状滑石制成且直径为 2-3 毫米的球（具有 Hg 孔隙度测量法的孔体积为 0.011 毫升/克和 BET 表面积为 $0.031\text{m}^2/\text{g}$ ）处理 2 次。将 340 毫升已活化的球放在涂布反应器中。在加入 18.6 克次亚磷酸钠、41.9 克氯化铵和 62 毫升的 25%浓度的氨在 500 毫升水中的溶液之后，将反应器的内容物加热到 29℃，同

时保持泵送循环。然后加入 83.4 毫克的四氯化钨和 4.8 毫克六氯铂酸在 8 毫升水中的溶液，再次循环该混合物。在 15 分钟后，排出液体，用水洗涤催化剂直至不含盐，并在 75℃ 下减压干燥。再一次重复进行该工序，然后将两份混合得到催化剂 9。分析显示 95% 的钨和 100% 的铂已经沉积在载体上。

催化剂 10:

如对于催化剂 1 所述，用氯化钨和氯化锡对 700 毫升的直径为 1.5-2.5 毫米的滑石球（具有低于 Hg 孔隙度测量法检测极限的孔体积和 BET 表面积为 $0.005\text{m}^2/\text{g}$ ）处理 2 次。将 340 毫升已活化的球放在涂布反应器中。在加入 18.6 克次亚磷酸钠、41.9 克氯化铵和 62 毫升的 25% 浓度的氨在 500 毫升水中的溶液之后，将反应器的内容物加热到 44℃，同时保持泵送循环。然后加入 83.4 毫克的四氯化钨和 4.8 毫克六氯铂酸在 8 毫升水中的溶液，再次循环该混合物。在 20 分钟后，排出液体，用水洗涤催化剂直至不含盐，并在 75℃ 下减压干燥。再一次重复该工序，然后将两份混合得到催化剂 10。

催化剂 11:

如对于催化剂 1 所述，用锡和钨活化 740 毫升的直径为 1 毫米且长度为 1.1 毫米的聚苯乙烯挤出物（具有低于 Hg 孔隙度测量法检测极限的孔体积和 BET 表面积为 $0.029\text{m}^2/\text{g}$ ）。将一半载体放在涂布反应器中，加入 18.6 克次亚磷酸钠、41.9 克氯化铵和 62 毫升的 25% 浓度的氨在 620 毫升水中的溶液，将反应器的内容物加热到 42℃。然后加入 346 毫克的四氯化钨和 1.43 毫克六氯铂酸在 10 毫升水中的溶液，同时保持泵送循环。在 10 分钟后，排出液体，用水洗涤该挤出物。在搅拌的烧瓶中用如上所述相同的化学品处理另一半活化载体，其中在 1000rpm 下于 45℃ 搅拌该混合物。过滤出催化剂并用水洗涤。将两份混合并在 50℃ 和 100 毫巴下干燥。分析显示贵金属已经定量沉积。分析表明钨含量是 285 毫克/千克。

催化剂 12:

如对于催化剂 1 所述, 用锡和钨活化 840 毫升的 3 毫米的聚酰胺 6 粒料 (Ultramid® B3, 得自 BASF AG) (具有低于 Hg 孔隙度测量法检测极限的孔体积和 BET 表面积为 $0.027\text{m}^2/\text{g}$)。将 240 毫升粒料放在涂布管中, 加入 9.6 克次亚磷酸钠、21.6 克氯化铵和 32 毫升的 25% 浓度的氨在 160 毫升水中的溶液, 将该管的内容物加热到 45°C 。然后在保持泵送循环的同时, 加入 137 毫克的四氯化钨和 0.52 毫克六氯钨酸在 10 毫升水中的溶液, 随后加入 67.7 毫克钨酸二钠在 5 毫升水中的溶液。在 25 分钟后, 排出溶液, 用水洗涤该粒料。使用剩余的活化载体 (分两份) 重复进行涂布工序。最后将所有三份混合得到催化剂 12。

催化剂 13:

如对于催化剂 1 所述, 用锡和钨活化 750 毫升的 3mm 玻璃拉西环 (具有 Hg 孔隙度测量法检测的孔体积为 0.036 毫升/克和 BET 表面积为 $0.034\text{m}^2/\text{g}$)。将活化的拉西环的 1/3 放在长度为 1 米和直径为 2 厘米的双壁玻璃管中。玻璃管与用于循环液体的蠕动泵和用于经由双层壁加热的恒温浴连接。将 15.6 克次亚磷酸钠、35.1 克氯化铵和 52 毫升的 25% 浓度的氨在 430 毫升水中的溶液引入该管中, 开启循环泵, 通过恒温浴将该管加热到内部温度 46°C 。然后加入 250 毫克的四氯化钨和 1.1 毫克的六氯钨酸在 10 毫升水中的溶液。剧烈产生气体, 玻璃环立即变黑。在 5 分钟后, 排出液体, 用水洗涤该环, 并在 75°C 和 100 毫巴下干燥过夜。每次使用另外 1/3 的活化载体重复进行涂布工序。最后, 将所有三份混合得到催化剂 13。分析表明钨含量是 155 毫克/千克。

催化剂 14:

如上面对于催化剂 1 所述对 5 毫米的碱石灰玻璃球进行糙化和活化。将 115 毫升已活化的玻璃球放在涂布管中。加入 6.8 克次亚磷酸钠、15.3 克氯化铵和 23 毫升的 25% 浓度的氨在 228 毫升水中的溶液, 将管的内容物保持在 25°C , 同时保持泵送循环。然后加入 38.8 毫克的四氯化钨在 3.8 毫升水中的溶液, 继续泵送循环。在 12 分钟后, 排出液体, 用水洗涤

载附的催化剂。随后将催化剂在 75℃ 和 100 毫巴下干燥过夜。用另外 115 毫升活化的玻璃球重复进行该工序，并将两份混合得到催化剂 14。该催化剂的钯含量是 71 毫克/千克。

催化剂 15:

如上面对于催化剂 1 所述用氯化钯和氯化锡活化直径 1.5-2.5 毫米的 100 毫升滑石球。将活化的球放在涂布反应器中。加入 40 毫克六氯铂酸 9 1%浓度的水溶液)、21.6 克氯化铵和 32 毫升的 25%浓度的氨在 220 毫升水中的溶液后，将反应器的内容物保持在 24℃，同时保持泵送循环。随后分两份加入 200 毫克硼氢化钠在 7 毫升水中的溶液，再次循环该混合物。40 分钟后，排出液体，用水洗涤催化剂直至不含盐，并在 75℃ 下减压干燥。分析显示 60%的铂已经沉积在载体上。

II. 使用性能

在从氢和氧直接合成过氧化氢的过程(实施例 E1-E19)和在 2-乙基萹醌和氢化脱氢芳樟醇(hydrodehydrolinalool)的氢化(实施例 E20 和 E21)中检测催化剂的性能。

实施例 E1-E9 和 E11-E19, 对比例 CE10:

实施例 1

向内径 2.1 厘米和长度 2 米的双壁反应器中加入催化剂 1。在 40℃ 和 50 巴压力下，使 5 克/升的磷酸和 120 毫克/升的溴化氢的水溶液以 250 毫升/小时的速率滴流通过该催化剂床。同时，通过气体压缩器使 3%氢气和 97%氧气的混合物从催化剂床以 10400 标准升/小时的速率从顶部向下循环。气体混合物通过两个用于氢气和氧气的质流量计产生。用热导式检测器确定和调节其组成，在检测器上，小股子料流作为废气流通过。

反应生成过氧化氢和水所消耗的氢气量从气体的流入质量和从废气流计算。

离开反应管的产物混合物在分离器中从气体中分离出来，同时仍然处于压力下，并以液体形式从装置中排出。总料流与进料流平衡。液体产物

中的过氧化氢含量通过滴定检测。

基于氢气的选择性从流出料流的质量、过氧化氢含量和氢气的消耗量计算。时空产率由每单位时间内形成的过氧化氢量除以在管式反应器中690毫升催化剂床的体积来得到。

实施例 1-9 和 11-19 和对比例 10 使用与实施例 1 类似的方法进行。反应条件和反应结果列在表 1 中。

表 1

编号	催化剂 编号	液体流 (ml/h)	气体流 (标准 l/h)	T (°C)	选择性 (%)	时空产率 (g/lxh)	H ₂ O ₂ 浓度 (%)
E1	1	250	10400	40	61	58	13.1
E2	1	250	15600	40	65	63	13.9
E3	1	500	15600	41	71	77	9.4
E4	1	500	10400	49	64	95	11
E5	2	500	10400	38	83	61	7.5
E6	2	250	10400	40	69	55	12.5
E7	2	150	10400	40	65	48	16.9
E8	3	500	10400	40	59	61	7.4
E9	3	500	10400	50	52	88	10.1
CE10	8	500	10400	40	58	8	0.9
E11	10	1000	10400	50	84	91	5.3
E12	10	1000	10400	55	79	103	5.9
E13	10	500	10400	55	72	96	10.2
E14	11	250	10400	29	25	25	5.6
E15	13	250	15600	40	65	34	8.2
E16	13	500	15600	40	75	37	4.7
E17	13	250	15600	50	60	44	10.4
E18	13	500	10400	50	79	33	4.2
E19	9	500	10400	40	90	43	5.5

使用催化剂 8 的不属于本发明的对比例 10 证明,在现有技术中所述多孔载体上的催化剂的活性显著低于本发明的催化剂。

实施例 20: 2-乙基蒽醌的氢化

向内径 2.1 厘米和长度 2 米的双壁反应器中加入催化剂 4。在 40℃ 和 10 巴氢气压力下，使 13% 重量的 2-乙基蒽醌在 70% 重量烃混合物 (Shellsol®) 和 30% 重量四丁基脲混合物中的溶液以 2700 毫升/小时的速率连续滴流通过该催化剂床。

离开反应管的氢化溶液在分离器中从气体中分离出来，并以液体形式从装置中排出。

通过气相色谱分析流出的溶液表明相对于 2-乙基蒽醌的转化率是 73%，选择性是 99.9%。

实施例 21: 氢化脱氢芳樟醇的氢化

向直径 2 厘米的双壁反应器中放入催化剂 14 (152 毫升) 以及氢化脱氢芳樟醇。通过适宜的泵，使液体和氢气在 1.1 巴和 80℃ 下循环，在每种情况下的截面产量为 $200\text{m}^3/\text{m}^2$ 。乙炔醇被氢化成氢化芳樟醇，转化率是 15%/h，选择性大于 98%。