

申請日期	91.7.31
案 號	91110179
類 別	CO1B15/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	觸媒及其在過氧化氫合成之用途
	英 文	Catalyst and its use in the synthesis of hydrogen peroxide
二、發明 創作人	姓 名	1.古西普帕帕拉托(Giuseppe PAPARATTO) 2.佐丹奴迪亞伯提(Giordano DE ALBERTI) 3.瑞諾德阿羅西歐(Rino D'ALOISIO) 4.羅伯托布索尼(Roberto BUZZONI)
	國 籍	1.-4.皆屬義大利
	住、居所	1.義大利米蘭西尼賽羅巴沙摩瓦沙瑞路 7 號 2.義大利瓦瑞斯比斯納特拉勾布倫索尼 4 號 3.義大利諾瓦拉羅曼提諾路 25/E 號 4.義大利托瑞諾聖摩羅托瑞尼斯 4 月 25 路 72A 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	1.因恩愛公司(ENI S. p. A.) 2.波里梅立歐洲公司(POLIMERI EUROPA S. p. A.)
	國 籍	1.-2.皆屬義大利
	住、居所 (事務所)	1.義大利羅馬比薩 E 馬帝 1 號 2.義大利布林希底費米 4 號
	代 表 人 姓 名	1.薩爾瓦托波度納羅(Salvatore Bordonaro) 2.薩爾瓦托波度納羅(Salvatore Bordonaro)

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

2001.08.02 MI2001A001688

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

五、發明說明（1）

本發明係關係一種新的觸媒，一種使用該觸媒經由氫和氧直接合成過氧化氫(H_2O_2)之方法，和過氧化氫在用矽酸鈦作觸媒之氧化方法中之用途。

過氧化氫在商業上是重要的化合物，廣泛應用於紡織品和紙張工業中作為漂白，在環境部門中作為殺蟲劑，且在化學工業中用於氧化過程。

這些氧化方法之實例，如利用矽酸鈦作觸媒，使烯烴環氧化(EP 100,119)、羰基化合物之氫氧化作用(US 4,794,198)、氮之氧化作用成為羥胺(US 5,320,819)和芳香族烴之羥化作用(US 4,369,783)。

已知利用錯合物兩步驟方法在工業上生產 H_2O_2 水溶液。

在此法中，蔥醌溶液，其如丁基蔥醌或乙基蔥醌，在有機介質內與水為不能混合，須先氫化，然後以空氣氧化而產生 H_2O_2 ，隨後萃取至水相中。

然而此法具有實質上之缺點，衍生自必須用大量的製劑操作，需要許多步驟，各種中間物之相對高成本以及副產品之形成。

為了克服這些弱點，已研究多種經由 H_2 和 O_2 直接合成過氧化氫之方法。這些方法一般為進行於在適合的觸媒系統中，在水性介質或水-有機介質所成溶劑中，使兩種氣體反應。

在此類型之方法中，其作用於醇或醇-水介質者，例如在甲醇中或在甲醇-水之介質中者，例如載於 USP

五、發明說明（2）

4,335,092、專利申請案 WO 98/16463、歐洲專利申請案 EP 78 7681、及更特殊地如：歐洲專利申請案 EP 978316 和義大利專利申請案 MI 2000 A001218、MI 2000 A001219 和 MI 2000 A001881，在技術和經濟觀點呈現吸引力。

在實際上之相同情形，較高反應速率和選擇性已見於在水性介質中為操作。

高反應功效依序如下：

- i) 在高安全性；遠在 H_2-O_2 混合物爆炸性區域之外；
尤因技術—經濟觀點使致危險情形下進行此方法之可能性；
- ii) 在反應介質中使用極低量之促進劑（鹵化物或酸），
在觸媒系統有良好的穩定性，和過氧化氫溶液之形成為穩定及有恰好適當的濃度而經濟上有效的應用於氧化方法之可能性。

最後，若適當選擇沸點與蒸散熱均比水低之醇，則所產過氧化氫溶液之濃度，易於提高商業上之有效價值。

這些方法一般進行於有含貴重金屬之觸媒系統中，特別是鉑系金屬或其混合物，在鹽之形式或為受支持之金屬。

現已發現可以進一步改良此等方法，就選擇性與成本而論，使用含有一或多種鉑系金屬、一或多種聚烯烴和一種載體之不均勻性觸媒。

聚烯烴之使用也使觸媒之機械性質改良，並易從反應

五、發明說明 (3)

混合物過濾。

因此本發明目的之一係關於含有一或多種鉑系金屬、一或多種聚烯烴和一種載體所成之不均性觸媒。

本發明之另一項目的係關於一種用於自氫和氧開始，利用該觸媒而產生過氧化氫之方法。

本發明之再一目的關係如上所述以矽酸鈦為觸媒之氧化方法所得過氧化氫溶液之用途。

可以用於本發明各項目標之觸媒是一種不均勻性觸媒，含有：

- (a)一或多種作為活性成分之鉑系金屬；
- (b)一或多種聚烯烴；和
- (c)一種載體。

鉑系金屬之例為：鈀、鉑、釷、銨和銥。較佳之金屬為鈀和鉑。

在此等觸媒中，鈀通常以自 0.01 至 4 重量%範圍之量存在，而鉑在 0.001 至 1 重量%範圍之量，鉑與鈀之原子比範圍為自 0.1/99.9 至 50/50。

較佳者，鈀以自 0.05 至 2 重量%範圍之量存在，而鉑為在自 0.005 至 0.5 重量%之用量範圍存在，鉑與鈀間之原子比範圍為自 1/99 至 30/70。

除鈀和鉑之外，其他金屬如釷、銨、銥和金可以存在作為活性之成分或促進劑，其濃度通常不高於鈀者。

可用於本發明方法之聚烯烴具有高於 400 之分子量，且係選自：

五、發明說明（4）

- 乙烯之均聚物和乙烯與 α 烯烴之共聚物；
- 丙烯之均聚物和丙烯與 α 烯烴之共聚物；
- 丁二烯之均聚物和苯乙烯與其他烯烴之共聚物；
- 異戊二烯之均聚物和與其他烯烴之共聚物；
- 乙烯/丙烯(EPR)共聚物；
- 乙烯/丙烯/二烯烴(EPDM)三共聚物；
- 一種已氫化和未氫化之熱塑性彈性體，衍生自丁二烯及/或異戊二烯和苯乙烯之嵌塊共聚物。

較佳之聚烯烴為非晶質聚烯烴，因其為較具可溶性因而較易分散於載體上。

用於本發明目的者，橡膠為特別合適，而且一般為商業上丁二烯-苯乙烯之共聚物（合成橡膠；GRS(丁苯橡膠)、SBR(合成丁二烯橡膠)）；乙烯-丙烯（EPM(乙烯丙烯共聚物)、EPR(乙丙橡膠)）共聚物；乙烯-丙烯-二烯共聚物（EPDM(三元乙丙橡膠)橡膠）、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物（SBR熱塑性橡膠）；異丁烯-異戊二烯共聚物（丁基橡膠）。

可用於本發明目的之聚烯烴可以依業者已知之任何方法製成。

所用聚烯烴之量相對於觸媒，其範圍自 0.1 至 20 重量%，較佳自 1 至 10 重量%。

惰性載體通常構自於活性碳、矽石、礬土矽石-礬土、沸石、和業者習知之其他材料。活性碳比較適合用於本發明觸媒之製備。

五、發明說明（5）

適合本發明目的所用之活性碳是選自化石或天然來源，例如由木材、褐煤、泥煤、椰子，且具有高於 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 之表面積者，較佳高於 $300 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，又以高於 $600 \text{ 米}^2/\text{克}$ 之表面積之碳為特別適合。較佳之活性碳為具有低灰份者。

在歐洲專利申請案 EP 978316 中所述之礦化活性碳可以用於此項目的。

在金屬或聚烯烴澱積之前，活性碳可以經由蒸餾水洗滌之處理；或用酸、鹼或經稀釋之氧化劑，例如乙酸、鹽酸、碳酸鈉和過氧化氫等之處理。

觸媒可以製自於將活性成分分散於惰性載體上，或用聚烯烴作預處理，利用沈積及/或浸漬，由包含例如其鹽類溶液或可溶性錯合物之先質開始，然後以熱處理及/或用還原物質如氫、甲酸鈉、檸檬酸鈉等作化學處理；或以業者熟知之製備技術，使還原至金屬態。

根據本發明之一具體例，觸媒可以依序分散並變更在載體上之單一金屬成分之觸媒先質而製成，如專利申請案 IT MI2000-A001219 中之申請專利範圍所記述。

聚烯烴一般是溶於適合之溶劑。並用所成溶液浸漬載體。

最好用乾浸技術，包括在一封閉反應器內置入聚烯烴混合物使於 $100-120^\circ\text{C}$ 與載體接觸，經 2-3 小時，以使聚合物易於澱積於表面。最後，在 140°C 之溫度蒸發溶劑 3-4 小時。

五、發明說明（6）

適於本發明目的之溶劑，例如選自鏈烷烴、芳香族烴和環狀鏈烷烴。正庚烷、甲苯、萘烷、正癸烷為比較合用。

在觸媒之製備中，其對使(a)鉑系金屬和(b)聚烯烴與載體接觸之順序並不特別重要。

然若所用聚烯烴之量高於5重量%，則最好在所澱積金屬形成活性相之後分散聚烯烴混合物至載體上。

本發明觸媒在一種含有鹵化促進劑及/或酸促進劑等之反應溶劑中，從氫和氧製成過氧化氫之方法，為特別有利。

觸媒一般分散於反應基質是以0.1至10重量%之濃度範圍，較佳為0.3至3重量%，相對於反應溶劑。

反應溶劑包含一或多種醇類或一種醇-水混合物，可視需要加入一種脂肪族醚及/或一或多種C₅-C₃₂烴類。

適於本發明目的之醇類，例如選自具有1至6，較佳為1至4個碳原子者。

在C₁-C₄之醇類中，甲醇、乙醇、三丁醇(TBA)或其混合物為較佳。甲醇特別適合。在較佳之混合物中以甲醇與水之混合物為佳。

醇(類)之量，相對於混合物為30至99重量%範圍內，較佳自50至98重量%。

脂肪族醚選自具有通式(I)者。



其中R和R₁可相同或不同，為具1至6個碳原子之烷

五、發明說明 (7)

基。在具式(I)之化合物中，R 較佳為甲基而 R₁ 為三-烷基。甲基-三-丁基醚(MTBE)為特別適宜。

用於溶劑混合物內之醚，其量隨所用醇類之型式而定，通常相對於反應溶劑自 0 至 70 重量%範圍內，較佳為 10 至 60 重量%。

根據本發明方法之一具體例，反應溶劑也可含有一或多種 C₅-C₃₂ 烴類。

這些烴類一般選自鏈烷烴、環狀鏈烷烴或芳香族化合物。

鏈烷烴例如較佳選自具有 5 至 18 個碳原子者，且可為直鏈或分支。

鏈烷烴之例為正己烷、正庚烷、正辛烷、正癸烷或其分支異構物。

環狀鏈烷烴之例為環己烷、萘烷或其被以一或多個有自 1 至 6 個碳原子烷基取代之衍生物。此等化合物之典型事例為甲基-環己烷、乙基-環己烷或二甲基-環己烷。

適合本發明的之芳香族烴較佳選自具有 6 至 24 個碳原子者。

芳香族烴之例為苯、萘、烷基苯和烷基萘，具有一或多個烷基鏈，為直鏈或分支，具有 1 至 18 個，較佳自 6 至 12 個碳原子。

烷基苯之例，如甲苯、二甲苯（鄰、間與對）、乙基苯和異丙基苯。

用於反應中烴類之量隨所用醇(類)之型式而定，且一

五、發明說明（8）

般相對於反應溶劑在自 0 至 20 重量 % 範圍內，較佳自 0.1 至 10 重量 %。

在反應溶劑中之酸促進劑可為任何能夠產生 H^+ 氫離子之物質，且一般選自無機酸如硫酸、磷酸、硝酸；或選自有機酸如磺酸。硫酸和磷酸為較佳。

酸之濃度一般範圍為每公斤反應溶劑 20 至 1000 毫克，且較佳為每公斤反應溶劑自 50 至 500 毫克。

在反應溶劑內鹵化促進劑可為任何能夠產生鹵化離子之物質。能夠產生溴化離子之物質為較佳。此等物質一般係選自氫溴酸及其可溶於反應介質內之鹽，例如溴化鈉、溴化鉀、溴化銨或溴酸鈉。氫溴酸、溴化鈉和溴化鉀為特別合適。

鹵化促進劑之濃度範圍一般為每公斤反應溶劑自 0.1 至 50 毫克，且較佳自 1 至 10 毫克每公斤反應溶劑。

過氧化氫之生產是藉由氧和氫反應於有觸媒和促進劑之反應溶劑內，且於存在或不存在選自氮、氬、氙等惰性氣體之中。氮為較佳之氣體。

在進料中 H_2/O_2 之莫耳比範圍為自 1/1 至 1/100，較佳自 1/2 至 1/15，且在氣相中與反應溶劑接觸之氫濃度是依習知技藝維持在低於 4.5 莫耳%，在含 H_2 、 O_2 與視需要之惰性氣體之混合物的爆發極限以外。

根據本發明方法之一具體例，反應可以進行於利用空氣替代純氧。

反應典型的進行於自 -5° 至 $90^\circ C$ 範圍之溫度，較佳自

五、發明說明（9）

2 至 50℃，自 20℃ 至 40℃ 範圍之溫度為特別合宜，且總壓力高於大氣壓力，較佳自 10 至 300 巴之範圍，30-100 巴為特佳。

根據本發明之方法可以進行於批式；或連續使用適於此項目的之一種反應器；或選自現行技術所記述者。

在以上各條件下操作，在安全狀況可產生過氧化氫，其反應生產率範圍通常為每小時每公升反應介質可獲得 30 至 200 克之 H_2O_2 （以 100%之 H_2O_2 表示）且其莫耳選擇性在氫耗盡時趨向於形成 H_2O_2 ，其範圍為 60%至 90%。

如此所得過氧化氫溶液可直接用於氧化方法，其包括使用 H_2O_2 而無須繁重的中間操作，如酸和溶劑之去除。

另外，本發明之方法適合用於生產 H_2O_2 水溶液而具商業價值，從反應介質除去有機成分，例如用蒸餾方法，使可再循環用於合成作用。

本發明方法能使各試劑被轉換成為 H_2O_2 時有高轉化率與選擇性，且獲得 H_2O_2 溶液而無酸性或僅含微量酸性及/或鹽類。

下列各實施例具有比較詳細說明本發明之獨特目的，決不應視為對於範圍之限制。

實施例 1

活性碳載體之處理

以 150 克粉狀海岸松木炭之活性碳 (CECA/2S/E) 和 1500 毫升蒸餾水加入於一 2 公升有套層之玻璃燒瓶內，係使用油浴加熱和裝備之冷卻器與攪拌器調節恆溫。於

五、發明說明 (10)

80°C 兩小時後，過濾活性碳並用蒸餾水清洗。

在活性碳仍潮濕之時，加入於上述之 2 公升玻璃燒瓶內，在加入 1500 毫升 5 重量 % 之 HCl 溶液後，溫度升高至 80°C。2 小時後，冷卻混合物並用蒸餾水在過濾器上清洗活性碳，直至氯化物已被排出為止。回收經清洗之活性碳並於 120°C 之烘爐乾燥 3 小時。

實施例 2 (比較例)

觸媒 Pt-Pd/C(EX2)之製備

(a)將 900 毫升蒸餾水、2.8 克 Na_2CO_3 和 80 克後來製自實施例 1 之活性碳加入至玻璃反應器內，其為具有如實施例 1 所述之特點。懸浮液保存於室溫 (20-25°C)，攪拌 10 分鐘。

隨後經過約 10 分鐘期間逐滴入一種由 8 克 Na_2PdCl_4 與 10 重量 % 之 Pd 於 100 毫升蒸餾水內所成之溶液，懸浮液在室溫保持約 10 分鐘，然後於水浴中加熱 10 分鐘至 90°C。然後加入含 0.76 克甲酸鈉於 100 毫升蒸餾水中之溶液，並於 90°C 連續攪拌 2 小時。

在冷卻至室溫後，過濾懸浮液，並用水洗滌收回之觸媒直至氯化物已被排出，在 120°C 烘箱內乾燥於 3 小時。

(b)如是所得之觸媒被置於上述之 2 公升反應器內，並依在 (a)所述程序處理，但用以 0.404 克 H_2PtCl_6 (Pt 為 8 重量 %) 之溶液替代 Na_2PdCl_4 之溶液。

於 120°C 乾燥後，所得觸媒 (EX2) 於活性碳上含 0.97%

五、發明說明 (11)

之 Pd 和 0.038%Pt。

實施例 3

製備有磺酸基(C-SO₃H)官能之活性碳

將 80 克如實施例 1 所述製成之活性碳加入至一有套層之 2 公升玻璃反應器內，用油-加熱浴和所裝備之冷卻器與攪拌器調節恆溫，於 20 分鐘中逐滴加入 240 克 96%之硫酸。稍微攪拌使混合物均勻，加熱 2 小時至 140℃。

此混合物冷卻至室溫，於 10 分鐘中加入 200 克碎冰（製自蒸餾水）靜置冷卻此混合物，另再加 1000 毫升蒸餾水，回收反應器內容物並予過濾。如是所處理之活性碳被洗滌直至溶液內之硫酸根離子已被排出。

經元素分析，如此處理之活性碳含 0.38%之 S。

實施例 4 (比較例)

觸媒 Pd-Pt/C-SO₃H(EX4)之製備

採取與實施例 2 所述相同之程序，但用如實施例 3 所訂活性碳官能化之載體 8 克。獲得觸媒(EX4)，經分析含有：0.039%Pt，0.98%Pd，0.35%S。

實施例 5

觸媒 Pt-Pd/C+2.9%poly STY(聚苯乙烯)之製備

將 8 克 EX2 觸媒加入一 200 毫升玻璃真空燒瓶內，並用氮沖刷 15 分鐘至空氣被清除。

在 70℃溶解 0.24 克聚苯乙烯（平均分子量 MW 為 120,000）於容有 24 克甲苯之 100 毫升錐瓶內。然後將

五、發明說明（12）

所得溶液於 5 分鐘中逐滴加入至含 EX2 觸媒之燒瓶內，保持氮氣流。已加入聚合物而含有觸媒之燒瓶被置於旋轉蒸發器下，並緩慢加熱迴流至 110°C 3 小時。在輕度真空下蒸餾出甲苯，將觸媒傾入一 100 毫升玻璃瓶內，並於 140°C 烘箱內乾燥 3 小時。

獲得觸媒 (EX5)，經分析含有：(Pt-Pd/C)+2.9% poly STY(0.036%Pt；0.94% Pd)。

實施例 6

觸媒 Pt-Pd/C-SO₃H+3% poly STY(EX6)之製備

採用與實施例 5 所述相同之程序，但用實施例 4 所製之觸媒 EX4。

所得觸媒 (EX6)經分析含有：Pt-Pd/C-SO₃H+3% poly STY(0.035%Pt；0.93%Pd 和 0.36%S)。

實施例 7

觸媒 Pt-Pd/C(C₂-co-C₃)(EX8)之製備

採取與實施例 5 所述相同之程序，但用平均分子量為 110000 之乙烯 65%與丙烯 35%之共聚物(EPR 橡膠)0.24 克代替聚苯乙烯。所得觸媒 (EX8)經分析含有：Pt-Pd/(C+2.9%C₂-co-C₃)(0.036%Pt；0.94%Pd)。

實施例 8

觸媒 Pt-Pd/C-SO₃H(C₂-co-C₃)(EX10)之製備

採用與實施例 7 所述相同之程序，但用 8 克實施例 4 之觸媒 EX4。所得觸媒 (EX10)經分析含有：Pt-Pd/(C-SO₃H+2.9%C₂-co-C₃)(0.036%Pt；0.95%Pd；0.37%S)。

五、發明說明 (13)

實施例 9-10

用 0.24 克平均分子量為 120,000 之丁二烯-苯乙烯共聚物 (SBR:75/25) 代替 C_2-C_3 共聚物而重複實施例 5 和 6。

分別獲得之觸媒 (EX12 和 EX14) 經分析含有：

EX12：Pt-Pd/(C+2.9% SBR)(0.036% Pt；0.95% Pd)。

EX14：Pt-Pd/(C-SO₃H+2.9% SBR)(0.036% Pt；0.94% Pd；0.36% S)。

實施例 11-18

過氧化氫之合成

使用微型先導廠，包括容積 400 毫升之 Hastelloy C 壓力釜，裝配有恆溫調節系統，磁阻攪拌系統，反應中壓力之調控及調節系統，持續移去含有反應生成物之液相之過濾器，參與反應之溶劑與促進劑混合物之饋入系統，氣體料劑之饋入系統，一系列調節與控制儀器。

反應趨勢是根據在反應器之饋入和出口中氫與氧之連續分析。

所形成 H₂O₂ 之濃度是用高錳酸鉀滴定由反應品排出液體而決定。關於被轉化之氫之選擇性是在達到穩定狀態時以反應流放物中 H₂O₂ 濃度為基礎，並以離開反應器之 H₂ 之分析為基礎而計算。

將實施例 2、4 和 5-8 所述製成之觸媒 1.0 克，和 100 克之甲醇：水溶液（97/3 重量比）中含有 6ppm 之 HBr（6 毫克/公斤）和 200ppm 之 H₂SO₄（200 毫克/公斤）

五、發明說明 (14)

者，加入反應器。

用含有 3.6% H_2 ，11% O_2 和 85.4% N_2 之氣態混合物，壓力釜在不攪拌下加壓至 60 巴。然後啟動攪拌至 800 轉/分。以含 916 標準公升(N1)之相同氣態混合物之連續氣流維持壓力，同時以 400 克/小時饋入具有如上所界定之組成，含有 6 ppm HBr 和 200 ppm H_2SO_4 之甲醇之水溶液。

反應 50 小時後所得結果列於表 1。

表 1

觸媒	H_2O_2 %	選擇性 %
EX2 Pt-Pd/C	5.3	64
EX4 Pt-Pd/C- SO_3H	5.7	70
EX5 Pt-Pd/C+3%polySTY	5.6	73
EX6 Pt-Pd/C- SO_3H +3%polySTY	5.9	80
EX8 Pt-Pd/(C+(C_2 -co- C_3))	5.6	71
EX10 Pt-Pd/(C- SO_3H +(C_2 -co- C_3))	6.0	78
EX12 Pt-Pd/(C+SBR(25-75))	5.8	74
EX14 Pt-Pd/((C- SO_3H (SBR(25-75)))	5.8	81

四、中文發明摘要（發明之名稱：觸媒及其在過氧化氫合成之用途）

本發明係關於一種觸媒，其由下列所組成：

- (a)一或多種作為活性成分之鉑系金屬；
- (b)一或多種聚烯烴；和
- (c)一種載體。

本發明亦關於使用該觸媒從氫和氧合成過氧化氫(H_2O_2)之方法，以及過氧化氫溶液在用矽酸鈦作為觸媒之氧化方法中之用途。

本方法於高安全狀況下以高生產力和克分子選擇性朝向形成 H_2O_2 而運轉。

英文發明摘要（發明之名稱：Catalyst and its use in the synthesis of hydrogen peroxide）

The present invention relates to a catalyst consisting of:

- (a) one or more metals of the platinum group as active components;
- (b) one or more polyolefins; and
- (c) a carrier.

The invention also relates to a process for the synthesis of hydrogen peroxide (H_2O_2) from hydrogen and oxygen which uses said catalyst and the use of the hydrogen peroxide solution in oxidation processes catalyzed by titanium silicalite.

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

六、申請專利範圍

第 091117179 號「觸媒及其在過氧化氫合成之用途」專利案
(93 年 11 月修正)

六、申請專利範圍

1. 一種用於由氫及氧開始合成過氧化氫之觸媒，其含有：
 - (a) 一或多種作為活性成分之鉑系金屬，其中觸媒之金屬成分選自鈀、鉑、鈱、銻及銥；
 - (b) 一或多種聚烯烴，該聚烯烴具有高於 400 的分子量且聚烯烴之量相對於觸媒在 0.1 至 20 重量%之範圍內；及
 - (c) 一種載體，該載體係選自活性碳、以磺酸基官能基化之活性碳、矽石、礬土、矽石·礬石和沸石。
2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中觸媒之金屬成分為鈀及鉑。
3. 如申請專利範圍第 2 項之觸媒，其中鈀之量在 0.01 至 4 重量%範圍內而鉑之量在 0.001 至 1 重量%範圍內，鉑/鈀之原子比為 0.1/99.9 至 50/50 之範圍內。
4. 如申請專利範圍第 3 項之觸媒，其中鈀之量在 0.05 至 2 重量%範圍內而鉑之量在 0.005 至 0.5 重量%範圍內，鉑/鈀之原子比在 1/99 至 30/70 範圍內。
5. 如申請專利範圍第 2 項之觸媒，其中除鈀與鉑外，其他金屬例如鈱、銻、銥和金也可以存在作為活性成分或促進劑，其濃度不高於鈀者。
6. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中聚烯烴係選自：

六、申請專利範圍

- 乙烯均聚物和乙烯與 α 烯烴之共聚物；
 - 丙烯均聚物和丙烯與 α 烯烴之共聚物；
 - 丁二烯均聚物和苯乙烯與其他烯烴之共聚物；
 - 異戊二烯之均聚物及與其他烯烴之共聚物；
 - 乙烯/丙烯 (EPR) 共聚物；
 - 乙烯/丙烯/二烯烴 (EPDM) 三共聚物；
 - 一種已氫化和未氫化之熱塑性彈性體，其衍生自丁二烯及/或異戊二烯及苯乙烯嵌塊共聚物。
7. 如申請專利範圍第 6 項之觸媒，其中之聚烯烴為非晶質之聚烯烴。
 8. 如申請專利範圍第 6 項之觸媒，其中之聚烯烴選自橡膠和丁二烯-苯乙烯之共聚物（合成橡膠、GRS(丁苯橡膠)、SBR(合成丁二烯橡膠)）；乙烯-丙烯（EPM(乙烯丙烯共聚物)、EPR(乙丙橡膠)共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物（EPDM(三元乙丙)橡膠）、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物（SBR 熱塑性橡膠）；異丁烯-異戊二烯共聚物（丁基橡膠）。
 9. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中聚烯烴之量相對於觸媒在 1 至 10 重量%之範圍內。
 10. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中載體為一種具有低灰量及表面積高於 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 之活性碳。
 11. 如申請專利範圍第 10 項之觸媒，其中之活性碳具有高於 $300 \text{ 米}^2/\text{克}$ 之表面積。

六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第 11 項之觸媒，其中之活性碳具有高於 600 米²/克之表面積。
13. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其係製自分散各活性成分於惰性載體上，或用聚烯烴以沈澱及 / 或浸漬之方法作預處理。
14. 如申請專利範圍第 13 項之觸媒，其係製自於在惰性載體上之觸媒依序分散及改變其單一金屬成分之先質，或用聚烯烴作預處理。
15. 一種由氫和氧產生過氧化氫之方法，其係在反應溶劑中含有鹵化促進劑及 / 或酸促進劑，於如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之觸媒存在下反應，其中反應溶劑含有一或多種醇或一種醇 - 水混合物，視需要包含一種脂肪族醚及 / 或一或多種 C₅-C₃₂ 烴類，醇類之量相對於混合物在 30 至 99 重量%範圍內，烴類之量相對於反應溶劑為 0 至 20 重量%之範圍內，所用觸媒相對於反應溶劑之濃度在 0.1 至 10 重量%範圍內，酸促進劑選自在反應溶劑中能產生 H⁺氫離子之物質，鹵化促進劑選自在反應溶劑中能產生鹵素離子之物質，該反應係於 -5 至 90℃ 之溫度範圍內，及高於大氣壓力之總壓力下進行且在進料中氫 / 氧之莫耳比率範圍為 1/1 至 1/100。
16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中之醇選自具有 1 至 6 個碳原子者。
17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中之醇選自具有 1

六、申請專利範圍

至 4 個碳原子者。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中之醇選自甲醇、乙醇、三丁醇(TBA)或其混合物。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中之醇為甲醇。

20. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中醇類之量相對於混合物在 50 至 98 重量%範圍內。

21. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中之脂肪族醚是選自以通式(I)所定義者：



其中 R 和 R_1 可相同或不同，為具有 1 至 6 個碳原子之烷基。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中在具有式(I)之化合物內，R 為甲基而 R_1 為一種三烷基。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中之醚為甲基-三丁基醚(MTBE)。

24. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中具有通式(I)之脂肪族醚之量相對於反應溶劑在 0 至 70 重量%範圍內。

25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中具有通式(I)之脂肪族醚之量相對於反應溶劑在 10 至 60 重量%範圍內。

26. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中 C_5-C_{23} 烴類是選自鏈烷烴、環狀鏈烷烴和芳香族化合物。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中之鏈烷烴可為直鏈或分支。

六、申請專利範圍

28. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中之鏈烷烴選自具有 5 至 18 個碳原子者。
29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中之鏈烷烴為選自正己烷、正庚烷、正辛烷、正癸烷或其分支之異構物。
30. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中之環狀烷烴選自環己烷、萘烷、或其由一或多個具有 1 至 6 個碳原子之烷基所取代之衍生物。
31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中被取代之環狀鏈烷烴是選自甲基環己烷、乙基-環己烷和二甲基-環己烷。
32. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中芳香族烴是選自具有 6 至 24 個碳原子者。
33. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中芳香族烴選自具有 1 至 18 個碳原子且有一或多個直鏈或分支烷基鏈之苯、萘、烷基苯和烷基萘者。
34. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中烷基苯和烷基萘具有自 6 至 12 個碳原子之直鏈或分支烷基鏈者。
35. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中之烷基苯選自甲基、二甲苯（鄰、間、對）、乙苯和異丙苯。
36. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中烴類之量相對於反應溶劑為 0.1 至 10 重量%之範圍內。
37. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中所用觸媒相對於反應溶劑之濃度在 0.3 至 3 重量%範圍內。

六、申請專利範圍

38. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中之酸促進劑選自無機酸如硫酸、磷酸、硝酸或有機酸如磺酸。
39. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中之酸促進劑為硫酸或磷酸。
40. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中酸促進劑濃度之範圍在每公斤反應溶劑中為 20 至 1000 毫克。
41. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中酸促進劑濃度之範圍在每公斤反應溶劑中為 50~500 毫克。
42. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中鹵化促進劑選自可溶於反應介質中如鹼性溴化物、溴化鉍或溴酸鈉，而能產生溴離子之物質，如氫溴酸及其鹽類。
43. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中之化合物為氫溴酸、溴化鈉或溴化鉀。
44. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中鹵化促進劑濃度之範圍在每公斤反應溶劑中為 0.1 至 50 毫克。
45. 如申請專利範圍第 44 項之方法，其中鹵化促進劑濃度之範圍在每公斤反應溶劑中為 1 至 10 毫克。
46. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中之溫度範圍為 2 至 50℃。
47. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中之溫度範圍為 20 至 40℃。
48. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中總壓力為自 10 至 300 巴之範圍內。

六、申請專利範圍

49. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中總壓力範圍為自 30 至 100 巴。
50. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中在進料中氫 / 氧之莫耳比率範圍為 1/2 至 1/15。
51. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中反應進行於有選自氮、氬、氫之一種惰氣中。
52. 如申請專利範圍第 51 項之方法，其中之惰氣為氮。
53. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中在與反應溶劑接觸之氣相氫之濃度保持在低於 4.5 莫耳%之值。
54. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中反應是用空氣作為氧源而進行。
55. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中反應是以批式或連續而進行。