



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93114940.1

[51]Int.Cl⁵

C01B 15/029

[43]公开日 1994年6月8日

[22]申请日 93.11.20

[30]优先权

[32]92.11.20[33]JP[31]312168/92

[32]93.2.26 [33]JP[31]38588/93

[71]申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 平山秀二 广本和彦 门前博之
近藤信幸 石上春树 石村善正

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 全 菁

B01J 23/64

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 过氧化氢的制备方法

[57]摘要

在反应介质中,通过氢和氧接触制造过氧化氢的方法中,使用在铌氧化物、铌复合氧化物、钽氧化物、钽复合氧化物、钽氧化物,或钨氧化物上载持有铂族金属的铂族金属催化剂。

权 利 要 求 书

1. 过氧化氢的制造方法,其特征在于,在反应介质中通过氢和氧的接触制造过氧化氢的方法中,使用从铌氧化物,铌复合氧化物、钽氧化物,钽复合氧化物,钼氧化物,以及钨氧化物中选择出来的氧化物载体上载持的铂族金属催化剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述铌氧化物和钽氧化物,是分别将铌酸和钽酸在300—700℃温度下加热处理而制成。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述铂族金属催化剂,是通过离子交换法将铂族金属载持在铌酸和钽酸上后,加热处理而制成。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述铌氧化物,钽氧化物、钼氧化物、钨氧化物被分散在其它氧化物中。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,将所述铂族金属催化剂在300—700℃加热处理后使用。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述反应介质是含有溴化物离子或氯化物离子和氢离子的水性介质。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述氧化物载体是铌氧化物或铌复合氧化物。

说 明 书

过氧化氢的制备方法

本发明涉及在反应介质中通过氢和氧的接触制备过氧化氢的方法。

以前,作为过氧化氢的制备方法,已知的有蒽醌法、电解法、异丙醇的氧化法等方法,工业上主要采用蒽醌法。即,此方法为,通过非水溶剂体系中对蒽醌衍生物进行还原和氧化,将生成了的过氧化氢用水萃取,蒸馏而得到产品。然而,该制备方法由于工艺复杂,或蒽醌溶液的变质等原因,因此不能说是理想的过氧化氢的制备方法。

作为解决上述问题的方法,多数建议是通过氢和氧直接制备过氧化氢的方法。例如,在特公昭 56—47121 号文献中,使用在含水硅酸载体中含有 5% 钨的催化剂,在酸性水溶液中制备过氧化氢。但是,在这类反应体系中,必须避免作为催化剂的钨从载体中溶解出来,因此,有催化剂的使用寿命问题。美国专利第 4,681,651 号中,在载体上使用活性炭来制备含有钨的金属催化剂,而制备过氧化氢。活性炭对钨的吸附力强,虽然相对地可以抑制其溶出,但是也不令人满意。在特开平 3—103310 号中,通过使反应介质中存在有氨基酸,

减少反应装置中铁离子的溶出,以谋求改善氢转化成过氧化氢的选择性,但也不能说很理想。作为催化剂的载体,分别在特开平 4—238802 号中使用氧化铈,在特开平 4—285003 号中使用氧化镧,在特开平 5—17106 号中使用结晶硅或高硅沸石,另外在特开平 5—70107 号中使用氧化锆和氧化钒的复合氧化物,来改善氢转化成过氧化氢的选择性。但是,以上所述均未达到实用性催化剂的水平。此外,一般认为,在增大催化剂量时,氢转化成过氧化氢的选择性显著降低。或者,因为必须避免氢气的爆炸,要求反应在氢气浓度为 4% 以下实施。已知在这类条件下,催化剂容易受到氧化,这将带来活性,选择性下降的问题。

本发明的目的在于,解决上述铂族金属的溶出,或催化剂活性,选择性低下等问题,提供在反应介质中接触性为高活性且高选择性的过氧化氢制备方法。

上述目的通过按本发明的过氧化氢制备方法而完成,本发明的特征在于,在反应介质中通过氢和氧的接触制备过氧化氢的方法中,使用了载持在载体上的铂族金属催化剂,该载体由选自铌氧化物,铌复合氧化物,钽氧化物,钽复合氧化物,钼氧化物及钨氧化物的至少 1 种氧化物构成。

本发明中,作为催化剂载体使用的铌氧化物,已知有 NbO 、 Nb_2O_3 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 等铌的原子价为 2—5 价的氧化物,但是其中稳定的氧化物是 Nb_2O_5 ,在本发明的方法中,可优选使用 Nb_2O_5 。

此外,钽氧化物也已知有 TaO 、 Ta_2O_3 、 TaO_2 、 Ta_2O_5 等钽的原子价为 2—5 价的氧化物,但其中稳定的氧化物为 Ta_2O_5 。在本发明中,可优选使用 Ta_2O_5 。

进而,本发明中,钼氧化物或钨氧化物作为载体使用也是有效的。作为钼氧化物,可以优选使用 MoO_3 ,作为钨化物,可优选使用 WO_3 。

铌氧化物一般按如下方法制备,通常以氧化物,烷氧基化合物,硝酸盐,酒石酸盐等可溶性铌化合物的溶液为原料,通过加碱或加水分解而制备。另外, Nb_2O_5 的水合物($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$)称为铌酸,其表面同时具有布仑斯惕酸点和路易斯酸点两方面,而己知这些酸点通过加热处理可以增减。因此,加热铌酸可以生成铌氧化物,在本发明中使用的铌氧化物,优选在 300—700℃ 下对铌酸进行热处理后所得的氧化物。通过加热处理,消灭强酸点,减少酸量,完成高选择性过氧化氢的制备。温度在 300℃ 以下时因为脱水不充分,酸点有残留,所以不好(还有,酸点少好,但为零也不好)。温度在 700℃ 以上,比表面积减少,在任何场合作为载体都是不适当的。加热处理在空气气氛下,惰性气体气氛下或还原性气体气氛下均可。

本发明所使用的铌氧化物的比表面积没有特别地限制,但优选使用 $100m^2/g$ 以上的氧化物。这种铌氧化物由于可以高度分散催化剂成分,所以可适宜地用于本发明方法。

本发明方法中使用的铌氧化物既可单独作载体使用,也可将铌

氧化物分散在其他载体,优选 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 等中使用。例如在铈可溶性化合物的溶液中浸渍载体,铈的可溶性化合物和二氧化硅,氧化铝或钛的可溶性化合物的混合溶液,例如可将烷氧基或氧化物混合溶液的水解所得的沉淀物,进行加热处理来制备。这时,所得到的铈氧化物与 SiO_2 , Al_2O_3 或 TiO_2 等的复合氧化物可以形成这些氧化物的混合物,或者称为复合氧化物(*mixed oxide*)的化合物。本发明中,包含所有这些可能性,统称为复合氧化物。

钽氧化物与铈氧化物性质上类似。钽氧化物与铈氧化物同样,也可以由可溶性钽化合物的溶液来制备。优选的钽氧化物,可通过加热作为 Ta_2O_5 的水合物($\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)的钽酸而得到。加热处理的条件也可与铈酸的加热处理相同。因此,钽酸的加热温度也优选 $300-700^\circ\text{C}$ 。

另外,钽氧化物除了可单独作为载体使用之外,还可将其分散到 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 等之中使用。进一步地,也可以制备成与铈复合氧化物同样的钽复合氧化物。

钼氧化物及钨酸可以使用公知的物质,市售的商品。钼酸或钨酸作载体使用时,也可获得与铈氧化物等相同的效果。

按照本发明的方法,由氢和氧的接触来制备过氧化氢时,催化剂成分必须是铂族金属、铂族元素优选钯,铂,铑,特别优选钯。

铂族金属的使用量,相对载体为 $0.1-10$ 重量%,优选 $0.5-8$ 重量%。

将铂族金属载持在载体上可以公知的方法进行，但是为了高活性且高选择性地制备过氧化氢，将铂族金属高度分散在铈氧化物等载体表面，并使铂族金属的粒径微细，是有利的。

例如，通常是将载体在可溶性钼化合物的溶液中浸渍后，可用氢，肼，醇等还原而成为催化剂。适宜地，由五乙氧基铈溶液的水解而得的铈氧化物干燥后，浸渍于氯化钼的盐酸溶液中，用氢还原。这时，还原温度优选常温—300℃。用此方法制备的催化剂，铂族金属在铈氧化物表面高度分散，铂族金属的粒径微细。另外，因为催化剂发挥了耐酸性，耐氧化性，因此，没有显示出由于铂族金属的溶出，氧化等引起的性能劣化。因此，可以获得良好的钼催化剂。

另外，在本发明中，通过离子交换法来载持铂族金属是有效的。离子交换法是通过铂酸的，钼酸等的酸的表面氢氧基和铂族金属络合盐的离子交换而进行催化剂的载持。

作为铂族金属前体的铂族金属络合盐，阳离子中必须含有铂族金属。例如，可以适宜地使用 $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ （四氨钼(II)氯化物）、 $[Pd(C_2H_8N_2)_2]Cl_2$ （双〔亚乙基二胺基〕钼(II)氯化物）等。

在离子交换法中有效的铈酸，钼酸等酸的布伦斯惕酸点很多，因此，希望使用在100—400℃范围内进行热处理的，或者不进行加热的。另外，使用的酸量适宜在0.01mmol/g以上，优选0.5mmol/g以上。

具体地说，采取如下的制备法可适宜地获得铂族金属催化剂。

即,在 $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ 水溶液中浸渍铈酸等酸数小时,进行过滤,水洗至不能检测出 Cl^- 离子后,干燥固体,用氢还原之。还原温度最好为在常温— $300^\circ C$ 的范围。进一步地,还原也可以采用肼,醇等还原剂用湿式法进行。

这样制得的催化剂的铂族金属粒径在 $1-2nm$ 的范围内,与用氯化物通过浸渍法制备的催化剂相比,其粒径充分地小。此外分散性也好。这大概是,因为离子交换法利用了铈酸,钼酸等酸的氢氧根和铂族金属络合离子的离子交换反应,所以难以发生铂族金属的凝集。另外,由于铈酸,钼酸等酸对微细的铂族金属的吸附力强,因而改善了催化剂寿命。这样,就可以获得适宜的钯催化剂。

如此用离子交换法制备的铂族催化剂也可进一步在 $300-700^\circ C$ 加热处理后使用。通过加热处理,消灭了强酸点,减少了酸量,因此,可以完成高选择性的过氧化氢的制备。若在 $300^\circ C$ 以下,则催化剂中尚存有酸点,在 $700^\circ C$ 以上,则催化剂比表面积减少,两种情况对催化剂性能都是不利的。加热处理可在惰性气氛下或还原性气氛下进行。

铈氧化物或铈复合氧化物等作为铂族元素的载体,其有效的理由还不明确。

但是,如果对加热铈酸得到铈氧化物的情况进行讨论,已知具有异聚酸结构的铈氧化物 NbO_6 ,具有呈单晶胞的层状结构,嵌入到具有高表面积的铈酸层间的 Pd 盐被还原,生成高分散的金属 Pd ,其后

通过进一步的高温热处理，铈酸相转移至铈氧化物，结晶结构也稳定了，酸量也急剧减少。这时，高分散的 *Pd* 受热也发生变化，可以推定粒径范围变小了。由于发生了铈氧化物结构的稳定化，酸量的减少，*Pd* 粒径分布变化等原因，可以认为 *Pd* 的耐氧化性也提高了，催化性能改善了。此外，虽然存在于载体表面附近的微粒 *Pd* 容易受到氧化，但因为铈氧化物中的 *Pd* 主要存在于层间而被稳定，所以可以推测在反应气氛下难以受到氧化，对钽氧化物的情况，也认为与此相同。

本发明为通过氢和氧的接触制备过氧化氢的方法，其中使用了如上所述制备的铈，钽，钼，钨的氧化物或复合氧化物作为载体的铂族催化剂。

关于反应介质，通常选用水，添加了各种稳定剂的体系也适用。例如，盐酸水溶液，氢溴酸水溶液，磷酸水溶液，硫酸水溶液等。特别地，优选使用盐酸水溶液，氢溴酸水溶液。另外，代替盐酸水溶液，也可使用作为氯化物离子成分的氯化钠，氯化钾等和作为氢离子成分的硫酸，磷酸等的混合水溶液的组合物。还有，代替溴化氢水溶液，也可以采用作为溴化物离子成分的溴化钠，溴化钾等和作为氢离子成分的硫酸，磷酸等的混合水溶液的组合物。只要不与生成的过氧化氢反应，还可以添加作为稳定剂的有机化合物，如醇，羧酸，胺，酸酰胺等。稳定剂的浓度选择 $0.001-5\text{mol/l}$ ，优选 $0.01-1\text{mol/l}$ 。

关于氢和氧的供给方法,也无特别限制,可采用通过配管直接吹入溶剂中,或从气相吸收等方法。关于氢和氧的混合比,可选用任意的比例,但氧/氢之比(体积比)%为2以上对反应的选择性是有利的。另外,氢和氧的混合气体的爆炸范围(氢浓度4.7%—93.9%)很宽,从安全性考虑希望在爆炸范围外进行。但即使在爆炸范围之内,当然也能进行。例如可将氢和氧的混合气体用氮等惰性气体稀释后再进行反应。

本发明中所用的铂族催化剂的催化剂量,选择铂族金属在反应介质中的重量比为1ppm—1000ppm,优选5ppm—600ppm。所使用的铂族催化剂的催化剂粒径无特别的限制,但作为反应形态在使用催化剂悬浊法流通式时,优选使用1—1000 μ m的粒径范围。

在进行反应时,关于压力无特殊限制,可以在从大气压至加压下的范围内进行。通常已知,本反应的反应速度与氢分压在某一范围内成正比,加压进行反应是有利的。另外,温度通常选择0 $^{\circ}$ C—30 $^{\circ}$ C的范围。但在溶剂的凝固点为0 $^{\circ}$ C以下时,也可以在0 $^{\circ}$ C以下的温度下进行反应。

作为反应形态,可以采用催化剂固定床流通式,催化剂悬浊法流通式,或间歇式等方法进行反应。另外,视情况也可采用液滴相的反应形式。

作为反应器的材质,可采用具有耐酸性的材料。另外,由于生成的过氧化氢易被铁,锰等微量的重金属分解,所以希望采用无重金属

溶出的材质。具体地说,使用的反应器内表面至少被钛,特氟隆等被覆为最好。

按照本反应,可以通过氢和氧的接触,选择率好地制备浓度高的过氧化氢,在工业上是极其有效的。

实施例 1

(催化剂制备)

将五乙氧基铌($Nb(OC_2H_5)_5$)50g 溶解在甲醇 50ml 中,搅拌下,滴加水 260ml。放置 2 小时后,过滤析出的沉淀,于 110°C 干燥 5 小时,获得 23g 氧化铌,它的 *BET* 比表面积为 300m²/g。

铌的载持按以下方法进行。将氯化铌 0.5g 溶解在 1N 盐酸中,并添加用上述方法制得的氧化铌 10.0g。加热的同时充分搅拌,使水分蒸发。然后,于 200°C 进行 3 小时的氢还原,氮气中,在 500°C 下焙烧 2 小时,则获得 3% 铌/氧化铌(相对于载体的铌的重量比)催化剂。焙烧后的 *BET* 比表面积为 10m²/g。

(反应方法)

在备有温度计、气体注入管、搅拌翼片的 500ml 四口长颈烧瓶中,添加 0.2N 盐酸 200ml,并在氮气中添加由上述方法制成的 3% 铌/氧化铌催化剂 700mg,将反应液冷却至 5°C,使由氢 3%,氧 47%,氮 50%组成的混合气体流过。反应开始后,每隔 1 小时用 1/40N 高锰酸钾滴定,结果如下所示(过氧化氢:积蓄浓度用 ppm 表示)。

时间	第 1 小时	第 2 小时	第 3 小时	第 4 小时	第 5 小时
过氧化氢	980	1860	2860	3720	4570

过氧化氢的积蓄浓度,成线性持续地增加。

比较例 1

除使用 A 社制造的 5%钨/活性炭之外,按与实施例 1 同样方法进行反应。反应开始后,每隔 1 小时用 1/40N 高锰酸钾滴定,结果如下所示(过氧化氢:积蓄浓度用 ppm 表示)。

时间	第 1 小时	第 2 小时	第 3 小时	第 4 小时	第 5 小时
过氧化氢	600	720	720	730	740

过氧化氢的积蓄浓度,在第 2 小时之后不再增加。

实施例 2

除了是在氢气中,于 500℃进行钨载持后的焙烧外,按与实施例 1 同样方法制备催化剂并进行反应。反应开始后,每隔 1 小时用 1/40 N 高锰酸钾滴定,结果如下所示(过氧化氢:积蓄浓度用 ppm 表示)。

时间	第 1 小时	第 2 小时	第 3 小时	第 4 小时	第 5 小时
过氧化氢	800	1650	2430	3250	3990

过氧化氢的积蓄浓度,成线性持续地增加。

实施例 3

在容积为 100ml 的钛制高压釜中, 添加由实施例 1 制成的 3% 钼/氧化钨催化剂 500mg、0. 1N 盐酸 50ml。然后, 注入由氢 3%, 氧 47%、氮 50% 组成的混合气体, 使总压为 50kg/cm²。将高压釜冷却至 10℃, 反应中保持在该温度下, 以 1000cm³/分钟流速使混合气体流通 3 小时。将反应液用 1N 高锰酸钾滴定时, 过氧化氢的积蓄浓度为 4. 65%。氢基准的选择率为 95. 3%。所谓氢基准的选择率, 是指消耗的氢中用于生成过氧化氢的氢的比例。

实施例 4

除了使用由实施例 2 制得的 3% 钼/氧化钨催化剂外, 按与实施例 3 同样方法进行反应。过氧化氢浓度为 4. 37%, 氢基准的选择率为 82. 3%。

实施例 5

除了将反应压力定为 100kg/cm² 以外, 按与实施例 4 同样方法进行反应。过氧化氢浓度为 7. 90%, 氢基准的选择率为 75. 1%。

实施例 6

除了将混合气体的流速定为 2000cm³/分钟外, 按与实施例 5 同样方法进行反应。过氧化氢浓度为 9. 75%, 氢基准的选择率为 76. 2%。

实施例 7

除了以 180cm³/分钟的流速将氢气吹入反应液中, 并以

2300cm³/分钟的流速将氧化气体供入高压釜的气相部位外,按照与实施例 6 同样方法进行反应。

过氧化氢浓度为 18.0%,氮基的选择率为 56.3%。而且,高压釜中气相部位的氢浓度保持在 3.2%以避免爆炸范围,从而可安全地进行反应。

实施例 8

(催化剂制备)

将 B 社制造的铈酸(*BET* 比表面积:180m²/g)在空气中 400℃ 下焙烧 5 小时。焙烧后的 *BET* 比表面积为 90m²/g。此外,将上述方法焙烧的氧化铈悬浮在不中并用碱滴定求得的酸量,为 0.23mmol/g。铈的载持按下述方法进行。将氯化铈 0.5g 溶解在 1N 盐酸中,并添加用上述方法制得的铈酸 10.0g。加热的同时进行充分搅拌,使水份蒸发。然后,于 200℃ 进行 3 小时的氢还原,获得 3%铈/氧化铈(相对于载体的铈的重量比)催化剂。

(反应方法)

在备有温度计、气体注入管、搅拌翼片的 500ml 四口长颈烧瓶中,添加 0.2N 盐酸 200ml,并在氮气中添加按上述方法制成的 3%铈/氧化铈催化剂 700mg。将反应液冷却至 5℃,使由氢 3%、氧 47%、氮 50%组成的混合气体流过。反应开始后,每隔 1 小时用 1/40N 高锰酸钾滴定,结果如下所示(过氧化氢:积蓄浓度用 ppm 表示)。

时间	第 1 小时	第 2 小时	第 3 小时	第 4 小时	第 5 小时
过氧化氢	650	1320	1880	2330	2580

比较例 2

除了不将 B 社制造的铌酸于空气中进行焙烧,而是直接载持钨进行还原处理外,按与实施例 8 同样方法制得催化剂,进行与实施例 8 同样的反应。反应开始后,每隔 1 小时用 1/40N 高锰酸钾滴定,结果如下所示(过氧化氢:积蓄浓度用 ppm 表示)。

时间	第 1 小时	第 2 小时	第 3 小时	第 4 小时	第 5 小时
过氧化氢	410	750	1320	1520	1950

实施例 9

除了在 80°C 下进行钨的还原处理外,按与实施例 8 同样方法制得催化剂,进行与实施例 8 同样的反应。反应开始后,每隔 1 小时用 1/40N 高锰酸钾滴定,结果如下所示(过氧化氢:积蓄浓度用 ppm 表示)。

时间	第 1 小时	第 2 小时	第 3 小时	第 4 小时	第 5 小时
过氧化氢	490	950	1510	2100	2470

实施例 10

在按照实施例 8 同样方法制得的氧化铌上载持钨。将氯化钨酸

六水合物 0.5g 溶解在 1N 盐酸中, 添加铈酸 6.0g。加热的同时进行充分搅拌, 使水分蒸发。然后, 于 200℃ 进行 3 小时氢还原, 获得 3%/钨/氧化铈(相对于载体的钨的重量比)催化剂。

使用该催化剂, 按与实施例 8 同样方法进行反应。反应开始后, 每隔 1 小时用 1/40N 高锰酸钾滴定, 结果如下所示(过氧化氢: 积蓄浓度用 ppm 表示)。

时间	第 1 小时	第 2 小时	第 3 小时	第 4 小时	第 5 小时
过氧化氢	350	710	1110	1440	1640

实施例 11

(催化剂制备)

将五氯化铈 5.0g, 四氯化硅 21.0g 溶解在甲醇中, 添加 28% 的氨水 73.5g 中和后, 过滤析出的氧化物。用甲醇/水洗涤直至滤液中检测不出氯离子。然后, 在氮气中于 400℃ 焙烧 2 小时, 继而于 500℃ 空气中焙烧 2 小时, 制得铈/硅复合氧化物。此物的 BET 比表面积 $425\text{m}^2/\text{g}$ 。

钨的载持按下述方法进行。将氯化钨 1.0g 溶解在 1N 盐酸中, 并添加按上述方法制得的复合氧化物 10.0g。加热的同时进行充分搅拌, 使水分蒸发。然后, 于 200℃ 进行 3 小时的氢还原, 获得 6% 钨/铈硅复合氧化物(相对于载体的钨的重量比)催化剂。

(反应方法)

在容积为 100ml 的钛制高压釜中,添加用上述方法制得的 6%钨/钨/硅复合氧化物催化剂 250mg、0.1N 盐酸 50ml,然后注入由氢 3%、氧 47%、氮 50%组成的混合气体,使总压力为 50kg/cm²。将高压釜冷却至 10℃,反应中保持在该温度下,以 1000cm³/分钟的流速使混合气体流通 3 小时。将反应液用 1N 高锰酸钾滴定,过氧化氢的积蓄浓度为 1.90%。氮基准的选择率为 85.3%。

实施例 12

(催化剂制备)

用离子交换法进行催化剂制备。将 B 社制造的钨酸 30g 浸渍在 2.15g [Pd(NH₃)₄]Cl₂ 溶于 30ml 水的溶液中,3 小时后,滤出固体,充分水洗直至检测不出 Cl⁻ 离子。于 110℃ 干燥 20 小时除去水分后,在 200℃ 进行 3 小时氢还原,然后在氮气中,于 500℃ 焙烧 2 小时,获得 3%钨/氧化钨(相对于载体的钨的重量比)催化剂。

(反应方法)

按与实施例 5 同样方法进行反应。过氧化氢积蓄浓度为 7.47%,氮基准的选择率为 99.3%。

实施例 13

除了使用将实施例 2 制得的 3%钨/氧化钨催化剂 500mg、氯化钠 0.3g 溶于其中的 1N 硫酸 50ml 外,按与实施例 6 相同方法进行反应。过氧化氢浓度为 5.20%。氮基准的选择率为 84.1%。

实施例 14

除了使用 0.1N 氢溴酸 50ml, 按与实施例 6 同样方法进行反应。过氧化氢的积蓄浓度为 7.72%。氢基准的选择率为 98.2%。

实施例 15

除了使用将实施例 2 制成的 3% 钽/铌酸催化剂 500mg, 溴化钠 0.57g 溶于其中的 1N 硫酸 50ml 外, 按照与实施例 6 同样的方法进行反应。过氧化氢的积蓄浓度为 6.69%。氢基准的选择率为 99.9%。

实施例 16

将五乙氧基钽 ($Ta(OC_2H_5)_5$) 9.28g 投入乙醇 100ml 和水 30ml 的混合物中, 于室温搅拌 1 小时, 浓缩、蒸馏出溶剂后, 在 110°C 干燥 5 小时, 获得 4.6g 氧化钽。该物的 BET 比表面积为 73.6m²/g。

钽的载持按下述方法进行, 将氯化钽 0.1 溶解在 1N 盐酸中, 添加按上述方法制得的氧化钽 2.0g。加热的同时充分进行搅拌, 使水分蒸发。氮气中, 于 150°C 干燥 2 小时, 然后在 80°C 进行 3 小时氢还原, 获得 3% 钽/氧化钽(相对于载体的钽的重量比) 催化剂。

除了使用按上述方法制得的 3% 钽/氧化钽催化剂外, 按照与实施例 3 同样的方法进行反应。过氧化氢浓度为 3.90%。氢基准的选择率为 75.4%。

实施例 17

将氯化钽 0.5g 溶解在 1N 盐酸中, 并添加氧化钽 10.0g。加热的同时充分进行搅拌, 使水分蒸发。然后, 于 200°C 进行 3 小时氢还原, 获得 3% 钽/氧化钽(相对于载体的钽的重量比) 催化剂。

除了使用按上述方法制得的 3%钼/氧化钼催化剂外,按照与实施例 3 同样的方法进行反应。过氧化氢浓度为 4.10%。氢基准的选择率为 83.0%。

实施例 18

将氯化钼 0.5g 溶解在 1N 盐酸中,并添加氧化钨 10.0g。加热的同时充分进行搅拌,使水分蒸发。然后,于 200℃进行 3 小时氢还原,获得 3%钼/氧化钨(相对于载体的钼的重量比)催化剂。

除了使用按上述方法制得的 3%钼/氧化钨催化剂外,按照与实施例 3 同样的方法进行反应。过氧化氢浓度为 3.50%。氢基准的选择率为 88.0%。

实施例 19

(催化剂制备)

将五氯化钼 6.6g、四氯化硅 21.0g 溶解在甲醇中,添加 28%的氨水 73.5g 中和后,过滤析出的氧化物。用甲醇/水洗涤直至滤液中检测不出氯离子。然后,在氮气中于 400℃焙烧 2 小时,继而在 500℃,空气中焙烧 2 小时,制得钼/硅复合氧化物。此物的 BET 比表面积为 230m²/g。

钼的载持按下述方法进行。将氯化钼 1.0g 溶解在 1N 盐酸中,添加按上述方法制得的复合氧化物 10.0g。加热的同时充分搅拌使水分蒸发。然后,在 200℃进行 3 小时氢还原,获得 6%钼/钼/硅复合氧化物(相对于载体的钼的重量比)催化剂。

(反应方法)

在容积为 100ml 的钛制高压釜中, 添加用上述方法制得的 6% 钼/钽/硅复合氧化物催化剂 250mg、0.1N 盐酸 50ml。然后, 注入由氢 3%、氧 47%、氮 50% 组成的混合气体, 使总压为 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 。将高压釜冷却至 10°C , 反应中保持在该温度下, 以 $1000\text{cm}^3/\text{分钟}$ 的流速使混合气体流通 3 小时。将反应液用 1N 高锰酸钾滴定, 过氧化氢的积蓄浓度为 1.57%, 氢基的选择率为 83.4%。

本发明用于过氧化氢的制造中是极其有效的, 与先有技术的催化剂相比, 其选择率高, 可以制出高浓度的过氧化氢。