



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК  
*C01B 15/029* (2006.01)  
*B01J 23/42* (2006.01)  
*B01J 23/44* (2006.01)  
*B01J 31/06* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2004102390/15**, **30.07.2002**

(24) Дата начала действия патента: **30.07.2002**

(30) Приоритет: **02.08.2001** (пп.1-48) **IT MI01A001688**

(43) Дата публикации заявки: **10.05.2005**

(45) Опубликовано: **27.01.2006** Бюл. № 03

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 99/02264 A1**, **21.01.1999**. **RU 2142953 C1**, **20.12.1999**. **RU 2162472 C2**, **27.01.2001**. **GB 1058845 A**, **15.02.1967**. **US 4794198 A**, **27.12.1988**. **US 5320819 A**, **14.06.1994**. **US 6210651 B1**, **03.04.2001**. **EP 100119 A1**, **08.02.1984**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **02.03.2004**

(86) Заявка РСТ:  
**EP 02/08546** (**30.07.2002**)

(87) Публикация РСТ:  
**WO 03/014014** (**20.02.2003**)

Адрес для переписки:  
**193036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ", пат.пов. А.В.Поликарпову, рег.№ 0009**

(72) Автор(ы):  
**ПАПАРАТТО Джузеппе (IT),**  
**ДЕ АЛЬБЕРТИ Джордано (IT),**  
**Д'АЛОИЗИО Рино (IT),**  
**БУЦЦОНИ Роберто (IT)**

(73) Патентообладатель(ли):  
**Эни С.п.А. (IT),**  
**Полимери Эуропа С.п.А. (IT)**

## (54) КАТАЛИЗАТОР И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в текстильной, бумажной, химической промышленности и для охраны окружающей среды при получении отбеливателей, биоцидов и компонентов окислительных процессов. Катализатор состоит из одного или более металлов платиновой группы в качестве активного компонента, одного или более полиолефинов и носителя из активированного угля. Предпочтительно полиолефины имеют молекулярную массу выше 400 и выбраны из гомополимеров этилена и сополимеров этилена с альфа-олефинами; гомополимеров пропилена и сополимеров пропилена с альфа-олефинами; гомополимеров бутадиена и сополимеров со

стиролом и другими олефинами; гомополимеров изопрена и сополимеров с другими олефинами; этилен-пропиленовых сополимеров; этилен-пропилен-диолефиновых тройных сополимеров; термопластичных эластомеров, получаемых из блок-сополимеров бутадиена и/или изопрена и стирола, гидрированных и негидрированных. Пероксид водорода получают в присутствии указанного катализатора из водорода и кислорода в реакционном растворителе, содержащем галогенированный и/или кислотный промотор. Изобретение позволяет повысить степень превращения и селективность процесса, получить водные растворы  $H_2O_2$  с содержанием кислот и/или солей на уровне следовых количеств. 2 н. и 46 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C01B 15/029* (2006.01)*B01J 23/42* (2006.01)*B01J 23/44* (2006.01)*B01J 31/06* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004102390/15, 30.07.2002**(24) Effective date for property rights: **30.07.2002**(30) Priority: **02.08.2001 (cl.1-48) IT MI01A001688**(43) Application published: **10.05.2005**(45) Date of publication: **27.01.2006 Bull. 03**(85) Commencement of national phase: **02.03.2004**(86) PCT application:  
**EP 02/08546 (30.07.2002)**(87) PCT publication:  
**WO 03/014014 (20.02.2003)**

Mail address:  
**193036, Sankt-Peterburg, a/ja 24,  
"NEVINPAT", pat.pov. A.V.Polikarpovu, reg.№  
0009**

(72) Inventor(s):

**PAPARATTO Dzhuzeppe (IT),  
DE AL'BERTI Dzhordano (IT),  
D'ALOIZIO Rino (IT),  
BUTsTsONI Roberto (IT)**

(73) Proprietor(s):

**Ehni S.p.A. (IT),  
Polimeri Ehuropa S.p.A. (IT)**

**(54) CATALYST USED FOR HYDROGEN PEROXIDE SYNTHESIS**

(57) Abstract:

FIELD: textile, paper and chemical industries; protection of environment in production of bleachers, biocides and components of oxidizing processes.

SUBSTANCE: proposed catalyst contains one or more metals of platinum group used as active component, one or more polyolefines and activated carbon carrier. It is preferably, that polyolefines have molecular mass above 400 and are selected from ethylene homopolymers and ethylene copolymers with alpha-olefines, propylene homopolymers and propylene copolymers with alpha olefines, butadiene homopolymers and copolymers with styrene and other olefines,

isoprene homopolymers and copolymers with other olefines, ethylene-propylene copolymers, ethylene-propylene diolefine three-component copolymers, thermoplastic elastomers obtained from butadiene and/or isoprene and styrene block-copolymers, both hydrogenized and non-hydrogenized. Hydrogen peroxide is produced in presence of said catalyst from hydrogen and oxygen in reaction solvent containing halogenated and/or acid promoter. Proposed catalyst makes it possible to increase degree of conversion and selectivity of process, to obtain aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions at content of acids and/or salts at level of trace amount.

EFFECT: enhanced efficiency.

48 cl, 1 tbl, 18 ex

Настоящее изобретение относится к новому катализатору, способу прямого синтеза пероксида водорода ( $H_2O_2$ ) из водорода и кислорода, в котором используют указанный катализатор, и к использованию раствора этого пероксида водорода для окисления, катализируемого титановым силикалитом.

5 Пероксид водорода является коммерчески важным соединением, широко используемым в качестве отбеливающего агента в текстильной и бумажной промышленности, в качестве биоцида в области охраны окружающей среды и в окислительных процессах в химической промышленности.

10 Примерами таких окислительных процессов являются процессы с использованием титанового силикалита в качестве катализатора, такие как эпоксидирование олефинов (EP 100119), аммоксимирование карбонильных соединений (патент США 4794198), окисление аммиака до гидроксилamina (патент США 5320819) и гидроксильирование ароматических углеводов (патент США 4369783).

15 Промышленное производство водных растворов  $H_2O_2$  с помощью сложного двухступенчатого способа уже известно.

В этом способе раствор антрахинона, такого как бутилантрахинон или этилантрахинон, в органической среде, не смешиваемой с водой, сначала гидрируют, а затем окисляют воздухом с образованием  $H_2O_2$ , который затем экстрагируют водной фазой.

20 Этот способ, однако, имеет ряд существенных недостатков, возникающих вследствие необходимости работать с большими объемами реагентов, большого количества требуемых операций, относительно высокой стоимости реагентов и образования побочных продуктов.

Для преодоления этих недостатков был исследован способ прямого синтеза пероксида водорода из  $H_2$  и  $O_2$ . Такие способы обычно осуществляют путем проведения реакции 25 между двумя газами в растворителе, состоящем из водной среды или водно-органической среды в присутствии подходящей каталитической системы.

30 Среди способов этого типа с технической и экономической точки зрения достаточно привлекательным кажутся способы, проводимые в спиртовой или водно-спиртовой среде, например, в метаноле или смеси метанол - вода, описанные, например, в патенте США 4335092, в международной патентной заявке WO 98/16463, в европейской патентной заявке EP 787681 и, в особенности, в европейской патентной заявке EP 978316 и в итальянских патентных заявках MI 2000 A001218, MI 2000 A001219 и MI 2000 A001881.

В тех же, по существу, условиях по сравнению с работой в водной среде наблюдали более высокие скорости реакции и ее селективность.

35 Высокая эффективность реакции, в свою очередь, ведет к:

i) возможности осуществления способа в более безопасных условиях, далеко за пределами взрываемости смесей  $H_2$ - $O_2$ , не снижая при этом технико-экономических показателей;

40 ii) возможности использования чрезвычайно низких количеств промоторов (галогенидов и кислот) в реакционной среде, что благотворно действует на стабильность каталитической системы и образование стабильных растворов пероксида водорода с концентрацией пероксида водорода, экономически выгодной для прямого использования этих растворов в процессах окисления.

45 Наконец, концентрация получаемых растворов пероксида водорода приближается к коммерчески используемым значениям, поскольку температура кипения и теплота испарения правильно выбранного спирта меньше соответствующих констант воды.

Эти способы обычно осуществляют в присутствии каталитической системы, состоящей из благородного металла, в частности, металлов платиновой группы или их смесей, в форме солей или в виде металлов, нанесенных на носители.

50 В настоящее время обнаружено, что можно еще более усовершенствовать способ с точки зрения стоимости и селективности, используя гетерогенный катализатор, состоящий из одного или более металлов платиновой группы, одного или более полиолефинов и носителя.

Использование полиолефинов также позволяет улучшить механические характеристики катализатора и облегчает его отделение фильтрованием из реакционной системы.

Таким образом, задачей настоящего изобретения является гетерогенный катализатор, состоящий из одного или более металлов платиновой группы, одного или более полиолефинов и носителя.

Задачей настоящего изобретения также является способ получения пероксида водорода из водорода и кислорода с использованием указанного катализатора. Кроме того, задачей настоящего изобретения является применение растворов пероксида водорода, полученных вышеуказанным способом, в процессе окисления, катализируемого титановым силикалитом.

Катализатор, который может быть использован для целей настоящего изобретения, представляет собой гетерогенный катализатор, состоящий из:

- (a) одного или более металлов платиновой группы в качестве активных компонентов;
- (b) одного или более полиолефинов и
- (c) носителя.

Примерами металлов платиновой группы являются: палладий, платина, рутений, родий и иридий. Предпочтительными металлами являются платина и палладий.

В этих катализаторах палладий обычно присутствует в количестве от 0,01 до 4 мас.%, а платина - в количестве от 0,001 до 1 мас.%; атомное соотношение между палладием и платиной находится в интервале от 0,1/99,9 до 50/50.

Палладий предпочтительно присутствует в количестве от 0,05 до 2 мас.%, а платина - в количестве от 0,005 до 0,5 мас.%; атомное соотношение между палладием и платиной находится в интервале от 1/99 до 30/70.

В дополнение к палладию и платине в качестве активных компонентов или промоторов могут присутствовать и другие металлы, такие как рутений, родий, иридий и золото, в концентрациях, не превышающих концентрацию палладия.

Полиолефины, которые можно использовать в способе согласно настоящему изобретению, имеют молекулярную массу выше 400 и выбраны из:

- гомополимеров этилена и сополимеров этилена с альфа-олефинами;
- гомополимеров пропилена и сополимеров пропилена с альфа-олефинами;
- гомополимеров бутадиена и сополимеров со стиролом и другими олефинами;
- гомополимеров изопрена и сополимеров с другими олефинами;
- этилен/пропиленовых сополимеров (ЭПК);
- этилен/пропилен/диолефиновых терполимеров (тройных сополимеров) (ЭПДМ);
- термопластичных эластомеров, получаемых из блок-сополимеров бутадиена и/или изопрена и стирола, гидрированных и негидрированных.

Предпочтительными полиолефинами являются аморфные полиолефины, поскольку они более растворимы и, следовательно, их легче диспергировать на носителе.

Для целей настоящего изобретения особенно предпочтительными являются каучуки и, в целом, коммерчески доступные бутадиен-стирольные сополимеры (синтетический каучук; GRS, SBR); этилен-пропиленовые сополимеры (EPM, EPR), этилен-пропилен-диеновые сополимеры (каучуки ЭПДМ, EPDM), стирол-бутадиен-стирольные сополимеры (термопластичные каучуки SBR); изобутилен-изопреновые сополимеры (бутилкаучуки).

Полиолефины, которые можно использовать для целей настоящего изобретения, могут быть получены любым способом, известным в этой области техники.

Количество используемого полиолефина находится в интервале от 0,1 до 20 мас.%, предпочтительно от 1 до 10 мас.% от массы катализатора.

Обычно инертный носитель может состоять из активированного угля, оксида кремния, оксида алюминия, алюмосиликата, цеолитов и других материалов, хорошо известных в данной области техники. Для приготовления катализатора, применяемого для данного изобретения, предпочтительно используют активированный уголь.

Активированные угли, которые могут быть применены для целей настоящего изобретения, выбирают из ископаемых углей или углей природного происхождения,

получаемых, например, из дерева, лигнита, торфа или кокосовых орехов и имеющих площадь поверхности более 100 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно более 300 м<sup>2</sup>/г; особенно предпочтительными являются угли с площадью поверхности, превышающей 600 м<sup>2</sup>/г. Предпочтительными активированными углями являются активированные угли с низкой зольностью.

Для этой цели также могут быть использованы сульфонированные активированные угли, описанные в европейской патентной заявке EP 978316.

Перед осаждением металлов или полиолефинов активированный уголь может быть подвергнут обработке, такой как промывка дистиллированной водой или обработка кислотами, основаниями или разбавленными окислителями, например уксусной кислотой, хлороводородной (соляной) кислотой, карбонатом натрия или пероксидом водорода.

Катализатор может быть получен диспергированием активных компонентов на инертном носителе или носителе, предварительно обработанном полиолефином, путем осаждения или пропитки его предшественниками, состоящими, например, из растворов их солей или растворимых комплексов, с последующим восстановлением до металлического состояния при помощи термической и/или химической обработки восстановителями, такими как водород, формиат натрия, цитрат натрия, или с помощью других препаративных методик, известных в данной области техники.

В соответствии с одним из вариантов выполнения настоящего изобретения катализатор может быть приготовлен последовательным и поочередным диспергированием на носителе предшественников отдельных металлических компонентов катализатора, как описано и заявлено в патентной заявке IT MI2000-A001219.

Полиолефин обычно растворяют в подходящем растворителе, и полученный раствор используют для пропитки носителя.

Предпочтительно применяют методику сухой пропитки, которая заключается в приведении смеси полиолефинов в контакт с носителем в закрытом реакторе при 100-120°C в течение 2-3 часов для ускорения осаждения полимера на поверхности. По окончании процедуры растворитель испаряют при температуре 140°C в течение 3-4 часов.

Примеры растворителей, пригодных для целей настоящего изобретения, выбирают из парафинов, ароматических углеводородов и циклопарафинов. Предпочтительно используют н-гептан, толуол, декалин, н-декан.

Последовательность, в которой металлы платиновой группы (а) и полиолефины (b) вводят в контакт с носителем при приготовлении катализатора, не является особенно критичной.

Однако если используют количество полиолефина, превышающее 5 мас.%, смесь полиолефинов предпочтительно диспергировать на носителе после осаждения металла, образующего активную фазу.

Катализатор в соответствии с настоящим изобретением особенно полезен для способа приготовления пероксида водорода из водорода и кислорода в реакционном растворителе (растворителе для проведения реакции), содержащем галогенированный промотор и/или кислотный промотор.

Катализатор обычно диспергируют в реакционной среде в концентрациях, находящихся в интервале от 0,1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,3 до 3 мас.% от массы реакционного растворителя.

Реакционный растворитель состоит из одного или более спиртов или водно-спиртовой смеси, к которой могут быть добавлены алифатический простой эфир и/или один или более C<sub>5</sub>-C<sub>32</sub> углеводородов.

Примеры спиртов, подходящих для целей настоящего изобретения, выбирают из спиртов, содержащих от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода.

Среди C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> спиртов предпочтительными являются метанол, этанол, трет-бутанол (ТБ) или их смеси. Особенно предпочтителен метанол. Среди предпочтительных смесей наиболее предпочтительна смесь метанола с водой.

Количество спирта (спиртов) находится в интервале от 30 до 99 мас.% от массы смесей, предпочтительно от 50 до 98 мас.%.

Алифатические простые эфиры выбирают из эфиров, имеющих общую формулу:  

$$R-O-R_1 \quad (I)$$

5 где R и R<sub>1</sub> - одинаковые или различные алкильные группы, содержащие от 1 до 6 атомов углерода. В соединениях формулы (I) R - предпочтительно метил, а R<sub>1</sub> - третичный алкил. Особенно предпочтителен метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ).

Количество простых эфиров, используемое в смеси растворителей, зависит от типа используемого спирта (спиртов) и обычно находится в интервале от 0 до 70 мас.%,  
 10 предпочтительно от 10 до 60 мас.% от массы растворителя реакции.

В соответствии с одним из вариантов выполнения способа согласно настоящему изобретению растворитель реакции также может содержать один или более C<sub>5</sub>-C<sub>32</sub> углеводородов.

15 Эти углеводороды обычно выбирают из парафинов, циклопарафинов или ароматических соединений.

Примеры парафиновых углеводородов предпочтительно выбирают из линейных или разветвленных углеводородов, имеющих от 5 до 18 атомов углерода.

Примерами указанных парафиновых углеводородов являются n-гексан, n-гептан, n-октан, n-декан или их разветвленные изомеры.

20 Примерами циклопарафиновых парафиновых углеводородов являются циклогексан, декалин или их производные, замещенные одной или более алкильной группой, имеющей от 1 до 6 атомов углерода. Типичными примерами этих соединений являются метилциклогексан, этилциклогексан или диметилциклогексан.

Ароматические углеводороды, подходящие для целей настоящего изобретения,  
 25 предпочтительно выбирают из углеводородов, имеющих от 6 до 24 атомов углерода.

Примерами ароматических углеводородов являются бензол, нафталин, алкилбензолы и алкилнафталины с одной или более линейными или разветвленными алкильными группами, имеющими от 1 до 18, предпочтительно от 6 до 12 атомов углерода.

30 Примерами алкилбензолов являются толуол, ксилолы (орто-, мета- и пара-), этилбензол и кумол.

Количество углеводородов, используемое в реакции, зависит от типа используемого спирта (спиртов), и обычно находится в интервале от 0 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 10 мас.% от массы реакционного растворителя.

35 Кислотным промотором может быть любое вещество, способное генерировать ионы водорода H<sup>+</sup> в реакционном растворителе, и его обычно выбирают из неорганических кислот, таких как серная, фосфорная, азотная кислота, или из органических кислот, таких как сульфоновые кислоты. Предпочтительными являются серная и фосфорная кислоты.

40 Концентрация кислоты обычно находится в интервале от 20 до 1000 мг на кг реакционного растворителя и предпочтительно от 50 до 500 мг на кг реакционного растворителя.

45 Галогенированным промотором может быть любое вещество, способное генерировать галогенид-ионы в реакционном растворителе. Предпочтительными являются вещества, способные генерировать бромид-ионы. Эти вещества обычно выбирают из бромоводородной кислоты и ее солей, растворимых в реакционной среде, например, бромида натрия, бромида калия, бромида аммония или бромата натрия. Особенно предпочтительны бромоводородная кислота, бромид натрия и бромид калия.

50 Концентрация галогенированного промотора обычно находится в интервале от 0,1 до 50 мг на кг реакционного растворителя и предпочтительно от 1 до 10 мг на кг реакционного растворителя.

Получение пероксида водорода проводят путем осуществления реакции кислорода с водородом в реакционном растворителе в присутствии катализатора и промоторов и в присутствии или в отсутствие инертного газа, выбираемого из азота, гелия, аргона.

Предпочтительным газом является азот.

Молярное отношение  $H_2/O_2$  в загрузке находится в интервале от 1/1 до 1/100, предпочтительно от 1/2 до 1/15, а концентрацию водорода в газовой фазе, находящейся в контакте с растворителем реакции, удобно поддерживать на уровне менее 4,5 мол.%, за пределами взрываемости смеси, состоящей из  $H_2$ ,  $O_2$  и, возможно, инертного газа.

В соответствии с одним из вариантов выполнения способа согласно настоящему изобретению реакцию можно проводить с использованием воздуха вместо чистого кислорода.

Реакцию обычно проводят при температуре, находящейся в интервале от  $-5$  до  $90^\circ C$ , предпочтительно от  $2$  до  $50^\circ C$ , особенно предпочтительна температура от  $20$  до  $40^\circ C$ , и при общем давлении выше атмосферного давления, предпочтительно находящемся в интервале от  $10$  до  $300$  бар ( $1-30$  МПа), причем особенно предпочтительно давление  $30-100$  бар ( $3-10$  МПа).

Способ в соответствии с настоящим изобретением можно осуществлять в периодическом режиме или предпочтительно в непрерывном режиме, с использованием реактора, подходящего для целей изобретения и выбираемого из реакторов, известных в данной области техники.

Работая в вышеуказанных условиях, можно получать пероксид водорода в безопасных условиях при производительности реакции, обычно находящейся в интервале от  $30$  до  $200$  г  $H_2O_2$  (выраженных как  $H_2O_2$  при 100% концентрации) на литр реакционной среды, и с молярной селективностью по отношению к образованию  $H_2O_2$ , находящейся в интервале от  $60$  до  $90\%$  от использованного количества водорода.

Получаемые таким образом растворы пероксида водорода могут быть непосредственно использованы для окисления, в котором участвует  $H_2O_2$ , без трудоемкой промежуточной обработки, такой как удаление кислот или растворителей.

Кроме того, способ в соответствии с настоящим изобретением пригоден для приготовления водных растворов  $H_2O_2$ , имеющих коммерческий титр, посредством удаления из реакционной среды, например путем перегонки, органических компонентов, которые затем могут быть возвращены в синтез.

Способ в соответствии с настоящим изобретением позволяет превратить реагенты в  $H_2O_2$  с высокой степенью превращения и селективностью, с получением водных растворов  $H_2O_2$ , не содержащих кислот или содержащих только следы кислот и/или солей.

Для более полного описания настоящего изобретения представлены следующие примеры, никак не ограничивающие объем настоящего изобретения.

#### Пример 1

Обработка носителя из активированного угля

$150$  г активированного угля, полученного из приморской сосны, в порошковой форме (SECA/2S/E) и  $1500$  мл дистиллированной воды загрузили в двухлитровую стеклянную колбу, снабженную рубашкой, холодильником и мешалкой, нагреваемую на масляной бане, регулируемой с помощью термореле. Через  $2$  часа при  $80^\circ C$  активированный уголь отфильтровали и промыли дистиллированной водой.

Все еще влажный активированный уголь затем загрузили в двухлитровую стеклянную колбу, описанную выше, и после добавления  $1500$  мл 5%-ного (мас.) раствора соляной кислоты температуру подняли до  $80^\circ C$ . Приблизительно через  $2$  часа смесь охладили, и активированный уголь промыли на фильтре дистиллированной водой до удаления хлорид-ионов. Промытый активированный уголь собирали и сушили в сушильном шкафу при  $120^\circ C$  в течение  $3$  часов.

#### Пример 2 (сравнительный)

Приготовление катализатора Pt-Pd/C (ПР2)

(а)  $900$  мл дистиллированной воды,  $2,8$  г  $Na_2CO_3$  и затем  $80$  г активированного угля, приготовленного в примере 1, загрузили в стеклянный реактор, оборудованный, как описано в Примере 1, Суспензию выдерживали при комнатной температуре ( $20-25^\circ C$ ) при перемешивании в течение  $10$  минут.

Затем в течение примерно 10 минут по каплям прибавляли раствор 8 г  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  с массовой концентрацией Pd, равной 10%, в 100 мл дистиллированной воды, и полученную суспензию выдерживали при комнатной температуре в течение 10 минут, а затем нагревали на водяной бане в течение 10 минут до  $90^\circ\text{C}$ . Затем прибавили раствор, содержащий 0,76 г формиата натрия в 100 мл дистиллированной воды, и перемешивание продолжали при  $90^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

После охлаждения до комнатной температуры суспензию отфильтровали, собранный катализатор промыли дистиллированной водой до удаления хлорид-ионов и сушили в сушильном шкафу при  $120^\circ\text{C}$  в течение 3 часов.

(b) Полученный таким образом катализатор поместили в двухлитровый реактор, оборудованный, как описано выше, и обрабатывали с помощью процедуры, описанной в пункте (a), но с использованием раствора 0,404 г  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (8 мас.% Pt) вместо раствора  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ .

После сушки при  $120^\circ\text{C}$  получили катализатор (ПР2), содержащий 0,97% Pd и 0,038% Pt на активированном угле.

Пример 3

Приготовление активированных углей, функционализированных сульфоновыми группами (C-SO<sub>3</sub>H)

80 г активированного угля, полученного, как описано в Примере 1, загрузили в двухлитровый стеклянный реактор, снабженный рубашкой, холодильником и мешалкой, нагреваемый на масляной бане, регулируемой с помощью термореле, и в течение 20 минут туда прибавили по каплям 240 г 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После гомогенизации смеси легким перемешиванием ее нагревали при  $140^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

Смесь охладили до комнатной температуры и в течение 10 минут прибавили 200 г колотого льда (из дистиллированной воды), смесь оставили охлаждаться, добавили еще 1000 мл дистиллированной воды, содержимое реактора извлекли и отфильтровали. Обработанный таким образом активированный уголь промыли до исчезновения сульфатных ионов из промывных вод.

Элементный анализ показал, что обработанный таким образом активированный уголь содержит 0,38% S.

Пример 4 (сравнительный)

Приготовление катализатора Pd-Pt/C-SO<sub>3</sub>H (ПР4)

Применяли процедуру, описанную в Примере 2, но использовали в качестве носителя 8 г активированного угля, функционализированного, как описано в Примере 3. Получили катализатор (ПР4), который, согласно элементному анализу, содержал 0,039% Pt, 0,98% Pd и 0,35% S.

Пример 5

Приготовление катализатора Pt-Pd/C+2,9% полистирола

8 г катализатора ПР2 загрузили в 200-мл стеклянную вакуумную колбу, которую продували азотом в течение 15 минут для удаления воздуха.

0,24 г полистирола (ПС, среднемассовая молекулярная масса  $M_w$  120000) растворили при  $70^\circ\text{C}$  в 100-мл колбе Эрленмейера, содержащей 24 г толуола. Полученный раствор затем прибавили по каплям в течение 5 минут, поддерживая ток азота, в колбу, содержащую катализатор ПР2. Колбу, содержащую катализатор, к которому был добавлен полимер, присоединили к роторному испарителю и медленно нагревали с обратным холодильником до  $110^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Толуол отогнали в небольшом вакууме, катализатор вылили в 100 мл стакан и сушили в сушильном шкафу при  $140^\circ\text{C}$  в течение 3 часов.

Получили катализатор (ПР5), который, согласно элементному анализу, содержал (Pt-Pd/C) + 2,9% ПС (0,036% Pt, 0,94% Pd).

Пример 6

Приготовление катализатора Pt-Pd/C-SO<sub>3</sub>H+3% ПС (ПР6)

Применяли процедуру, описанную в Примере 5, но использовали катализатор ПР4,



приготовленный в Примере 4.

Получили катализатор (ПР6), который, согласно элементному анализу, содержал Pt-Pd/C-SO<sub>3</sub>H+3% ПС (0,035% Pt, 0,93% Pd и 0,36% S).

Пример 7

5 Приготовление катализатора Pt-Pd/C (ЭПК) (ПР8)

Применяли процедуру, описанную в Примере 5, но вместо полистирола использовали 0,24 г этилен-пропиленового сополимера с 65% этилена и 35% пропилена (ЭПК, этилен-пропиленовый каучук) со средней молекулярной массой 110000. Получили катализатор (ПР8), который, согласно элементному анализу, содержал Pt-Pd/(C+2,9% ЭПК) (0,036% Pt, 0,94% Pd).

Пример 8

Приготовление катализатора Pt-Pd/C-SO<sub>3</sub>H (ЭПК) (ПР10)

Применяли процедуру, описанную в Примере 7, но использовали 8 г катализатора ПР4, полученного в Примере 4.

15 Получили катализатор (ПР10), который, согласно элементному анализу, содержал Pt-Pd/(C-SO<sub>3</sub>H+2,9% ЭПК) (0,036% Pt, 0,95% Pd и 0,37% S).

Примеры 9-10

Были повторены Примеры 5 и 6 с использованием 0,24 г бутадиен-стирольного сополимера (SBR, БСК: 75/25) со средней молекулярной массой 120000,

20 вместо C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> сополимера.

Получили, соответственно, катализаторы (ПР12 и ПР14), которые, согласно элементному анализу, содержали:

ПР12: Pt-Pd/(C+2,9% БСК) (0,036% Pt, 0,95% Pd).

ПР14: Pt-Pd/(C-SC<sub>3</sub>H+2,9% БСК) (0,036% Pt, 0,94 Pd и 0,36 S).

25 Примеры 11-18

Синтез пероксида водорода

Использовали микропилотную установку, состоящую из автоклава Hastelloy C, объемом 400 мл, снабженного системой терморегулирования, магнитной системой перемешивания, системой контроля и регулирования давления в течение реакции, фильтром для 30 постоянного удаления жидкой фазы, содержащей продукты реакции, системой подачи смеси растворителя и промоторов, в которой происходит реакция, системой подачи газообразных реагентов, и серии инструментов контроля и управления.

Ход реакции отслеживали с помощью постоянного анализа концентраций водорода и кислорода на входе и выходе реактора.

35 Концентрацию образующегося H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в потоке жидкости, выходящем из реактора, определяли титрованием перманганатом калия. Селективность по прореагировавшему водороду рассчитывали на основании концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в потоке жидкости, выходящем из реактора, и на основании количества H<sub>2</sub>, выходящего из реактора, в установившихся стационарных условиях.

40 В реактор загружали 1,0 г катализатора, приготовленного, как описано в Примерах 2, 4 и 5-8, и 100 г раствора метанол/вода (97/3, мас.), содержащего 6 частей на миллион HBr (6 мг/кг) и 200 частей на миллион H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (200 мг/кг).

В автоклав без перемешивания нагнетали давление 60 бар газовой смеси, состоящей из 3,6% H<sub>2</sub>, 11% O<sub>2</sub> и 85,4% N<sub>2</sub>. Затем начинали перемешивание, доводя скорость до 800 45 об/мин; давление поддерживали постоянным потоком той же самой газовой смеси с расходом 916 литров, приведенных к нормальным условиям (норм.л.), с одновременной подачей 400 г/ч раствора метанол/вода, имеющего вышеуказанный состав и содержащего 6 частей на миллион HBr и 200 частей на миллион H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Температуру внутри реактора поддерживали 25°C.

50 Результаты, полученные после 50 часов протекания реакции, показаны в Таблице 1.

Таблица 1		
Катализатор	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	Селективность, %
ПР2 Pt-Pd/C	5,3	64

ПР4 Pt-Pd/C-SO <sub>3</sub> H	5,7	70
ПР5 Pt-Pd/C + 3% ПС	5,6	73
ПР6 Pt-Pd/C-SO <sub>3</sub> H + 3% ПС	5,9	80
ПР8 Pt-Pd/(C+ЭПК)	5,6	71
ПР10 Pt-Pd/(C-SO <sub>3</sub> H+ЭПК)	6,0	78
ПР12 Pt-Pd/(C+SBR(25-75))	5,8	74
ПР14 Pt-Pd/((C-SO <sub>3</sub> H+SBR(25-75)))	5,8	81

5

### Формула изобретения

- 10 1. Катализатор, применяемый для синтеза пероксида водорода из кислорода и водорода, состоящий из
- (а) одного или более металлов платиновой группы в качестве активных компонентов;
  - (б) одного или более полиолефинов и
  - (с) носителя, состоящего из активированного угля.
- 15 2. Катализатор по п.1, в котором металлические компоненты катализатора - это палладий и платина.
3. Катализатор по п.2, в котором количество палладия находится в интервале от 0,01 до 4 мас.%, а количество платины находится в интервале от 0,001 до 1 мас.%, при этом атомное соотношение палладий/платина находится в интервале от 0,1/99,9 до 50/50.
- 20 4. Катализатор по п.3, в котором количество палладия находится в интервале от 0,05 до 2 мас.%, а количество платины находится в интервале от 0,005 до 0,5 мас.%, при этом атомное соотношение палладий/платина находится в интервале от 1/99 до 30/70.
5. Катализатор по п.2, в котором в дополнение к палладию и платине в качестве активных компонентов или промоторов могут также присутствовать и другие металлы, такие, как рутений, родий, иридий и золото, в концентрациях, не превышающих
- 25 концентрацию палладия.
6. Катализатор по п.1, в котором полиолефины имеют молекулярную массу выше 400 и выбраны из
- гомополимеров этилена и сополимеров этилена с альфа-олефинами;
  - 30 гомополимеров пропилена и сополимеров пропилена с альфа-олефинами;
  - гомополимеров бутадиена и сополимеров со стиролом и другими олефинами;
  - гомополимеров изопрена и сополимеров с другими олефинами;
  - этилен-пропиленовых сополимеров (ЭПК);
  - этилен-пропилен-диолефиновых тройных сополимеров (ЭПДМ);
  - 35 термопластичных эластомеров, получаемых из блоксополимеров бутадиена и/или изопрена и стирола, гидрированных и негидрированных.
7. Катализатор по п.1, в котором количество полиолефина находится в интервале от 0,1 до 20% от массы катализатора.
8. Катализатор по п.1, в котором активированный уголь имеет низкую зольность и
- 40 площадь поверхности более 100 м<sup>2</sup>/г.
9. Катализатор по п.8, в котором активированный уголь имеет площадь поверхности более 300 м<sup>2</sup>/г.
10. Катализатор по п.9, в котором активированный уголь имеет площадь поверхности более 600 м<sup>2</sup>/г.
- 45 11. Катализатор по п.1, приготовленный диспрегированием активных компонентов на инертном носителе или носителе, предварительно обработанном полиолефинами с помощью осаждения и/или пропитки.
12. Катализатор по п.11, приготовленный последовательным и поочередным диспергированием предшественников отдельных металлических компонентов катализатора
- 50 на инертном носителе или носителе, предварительно обработанном полиолефинами.
13. Способ получения пероксида водорода из водорода и кислорода в реакционном растворителе, содержащем галогенированный промотор и/или кислотный промотор, в присутствии катализатора по пп.1-12.

14. Способ по п.13, в котором реакционный растворитель состоит из одного или более спиртов или водно-спиртовой смеси, возможно содержащей алифатический простой эфир и/или один или более  $C_5$ - $C_{32}$  углеводородов.

15. Способ по п.14, в котором спирт выбирают из спиртов, содержащих от 1 до 6 атомов углерода,

16. Способ по п.15, в котором спирт представляет собой метанол.

17. Способ по п.14, в котором количество спирта (спиртов) находится в интервале от 30 до 99% от массы смеси.

18. Способ по п.14, в котором алифатический простой эфир выбирают из эфиров, определяемых общей формулой (I)

$R-O-R_1$ ,

где R и  $R_1$  - одинаковые или различные алкильные группы, содержащие от 1 до 6 атомов углерода.

19. Способ по п.18, в котором в соединениях формулы (I) R- метил, а  $R_1$  - третичный алкил.

20. Способ по п.19, в котором простой эфир представляет собой метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ).

21. Способ по п.14, в котором количество алифатического простого эфира, имеющего общую формулу (I), находится в интервале от 0 до 70% от массы реакционного растворителя.

22. Способ по п.14, в котором  $C_5$ - $C_{32}$  углеводороды выбирают из парафинов, циклопарафинов и ароматических соединений.

23. Способ по п.22, в котором парафиновые углеводороды выбирают из парафиновых углеводородов, имеющих от 5 до 18 атомов углерода.

24. Способ по п.22, в котором ароматические углеводороды выбирают из ароматических углеводородов, имеющих от 6 до 24 атомов углерода.

25. Способ по п.14, в котором количество углеводородов находится в интервале от 0 до 20% от массы реакционного растворителя.

26. Способ по п.13, в котором катализатор используют в концентрации, находящейся в пределах от 0,1 до 10% от массы реакционного растворителя.

27. Способ по п.26, в котором катализатор используют в концентрации, находящейся в пределах от 0,3 до 3% от массы реакционного растворителя.

28. Способ по п.13, в котором кислотный промотор выбирают из веществ, способных генерировать ионы водорода  $H^+$  в реакционном растворителе.

29. Способ по п.28, в котором кислотный промотор выбирают из неорганических кислот, таких, как серная, фосфорная, азотная кислота, или из органических кислот, таких, как сульфоновые кислоты.

30. Способ по п.29, в котором кислотный промотор представляет собой серную кислоту или фосфорную кислоту.

31. Способ по п.13, в котором концентрация кислотного промотора находится в интервале от 20 до 1000 мг на 1 кг реакционного растворителя.

32. Способ по п.31, в котором концентрация кислотного промотора находится в интервале от 50 до 500 мг на 1 кг реакционного растворителя.

33. Способ по п.13, в котором галогенированный промотор выбирают из веществ, способных генерировать галогенид-ионы в реакционном растворителе.

34. Способ по п.33, в котором галогенированный промотор выбирают из веществ, способных генерировать бромид-ионы, таких, как бромоводородная кислота и ее соли, растворимые в реакционной среде, такие, как бромиды щелочных металлов, бромид аммония или бромат натрия.

35. Способ по п.34, в котором вещество представляет собой бромоводородную кислоту, бромид натрия и бромид калия.

36. Способ по п.13, в котором концентрация галогенированного промотора находится в интервале от 0,1 до 50 мг на 1 кг реакционного растворителя.

37. Способ по п.36, в котором концентрация галогенированного промотора находится в интервале от 1 до 10 мг на 1 кг реакционного растворителя.

38. Способ по п.13, в котором реакцию проводят при температуре, находящейся в интервале от -5 до 90°C.

5 39. Способ по п.13, в котором реакцию проводят при общем давлении выше атмосферного давления.

40. Способ по п.39, в котором общее давление находится в интервале от 10 до 300 бар (от 1 до 30 МПа).

10 41. Способ по п.13, в котором молярное отношение водород/кислород в загрузке находится в интервале от 1/1 до 1/100.

42. Способ по п.13, в котором реакцию проводят в присутствии инертного газа, выбираемого из азота, гелия и аргона.

43. Способ по п.42, в котором инертный газ представляет собой азот.

15 44. Способ по п.13, в котором концентрацию водорода в газовой фазе, находящейся в контакте с реакционным растворителем, поддерживают на уровне менее 4,5 мол.%.

45. Способ по п.13, в котором реакцию проводят с использованием воздуха в качестве источника кислорода.

46. Способ по п.13, в котором реакцию проводят в периодическом режиме или в непрерывном режиме.

20 47. Способ по п.13, в котором раствор пероксида водорода используют непосредственно для окисления субстрата, выбираемого из олефинов, ароматических углеводородов, аммиака и карбонильных соединений, с использованием титанового силикалита в качестве катализатора.

25 48. Способ по п.13, в котором раствор пероксида водорода используют для получения водных растворов  $H_2O_2$ , имеющих коммерческий титр, посредством удаления из реакционной среды органических компонентов, которые могут быть возвращены в синтез.

30

35

40

45

50