

# $O_2/CO$ 与 $H_2O$ 反应制备 $H_2O_2$ 研究进展

贾荣利 马忠龙 米镇涛 刘昌俊<sup>#</sup>

(天津大学化工学院 <sup>#</sup>天津大学一碳化工国家重点实验室 天津 300072)

**摘 要**  $O_2/CO$  与  $H_2O$  反应合成  $H_2O_2$  是一种可替代氢氧直接化合法的  $H_2O_2$  制备方法。本文对这一方法目前的研究情况,从反应介质、催化剂、反应条件几方面进行了总结,提出这一方法存在的缺陷,并对这一反应今后研究的方向提出了自己的看法。

**关键词**  $O_2/CO$  与  $H_2O$  反应 反应介质 催化剂 反应条件

## The Research Progress on the Synthesis of Hydrogen Peroxide from Carbon Monoxide, Water and Oxygen

Jia Rongli, Ma Zhonglong, Mi Zhentao, Liu Changjun<sup>#</sup>

(School of Chemical Engineering and Technology, <sup>#</sup>State Key Laboratory of  $C_1$  Chemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** The synthesis of hydrogen peroxide from carbon monoxide, water and oxygen is an alternative method for the synthesis of that from hydrogen and oxygen. This paper introduces the situation of this kind of synthesis, including reaction medium, catalyst and reaction conditions etc. The limitation of this synthetic method has been pointed out and the ways for further research on this synthesis have been suggested.

**Key words** Reaction of  $O_2/CO$  and  $H_2O$ , Reaction medium, Catalyst, Reaction conditions

过氧化氢是一种绿色氧化剂<sup>[1]</sup>,主要应用于造纸工业,在环境保护方面也有广阔的应用前景<sup>[2]</sup>。近年来过氧化氢的制备方法和生产工艺不断改进,逐渐淘汰了生产方式陈旧、能量消耗高的氧阴极法和存在安全问题的异丙醇法。而蒽醌法经过不断研究改进已经成为目前  $H_2O_2$  生产的主要方法。但是蒽醌法工艺流程复杂、生产成本较高,限制了  $H_2O_2$  的应用。同时人们正在进行氢氧直接化合法的研究,这是一种符合“原子经济”的、绿色的  $H_2O_2$  生产方法,工业化前景乐观,但它仍需解决生产安全、 $H_2O_2$  收率等问题。作为氢氧直接化合法的一种可替代方法<sup>[3]</sup>,  $O_2/CO$  与  $H_2O$  反应制备  $H_2O_2$  可以在很大程度上降低反应的危险性,  $O_2$  和  $CO$  在操作条件下(没有明火)形成比较安全的混合气体。该法是上世纪 70 年代末在国外首先发展起来的  $H_2O_2$  制备的新方法<sup>[4]</sup>,研究较少,国内也尚未见到有关开展此项研究开发工作的报道。

### 1 $O_2/CO$ 与 $H_2O$ 反应制备 $H_2O_2$ 方法研究情况

$O_2/CO$  与  $H_2O$  反应制备  $H_2O_2$  早在 1979 年就有文献报道,随后的一些学者主要集中在贵金属催化剂性能改进的研究上。大多数的文献、专利中所描述的催化剂是均相催化剂,工作液中含有有机溶剂和水,催化剂溶于有机溶剂,反应在有机相中发生。水既参加反应,也可以萃取

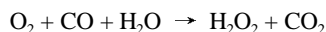
贾荣利 男, 26 岁, 化学工艺专业硕士研究生。 E-mail: jiarongli@eyou.com

2002-02-28 收稿, 2002-04-26 修回

出生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

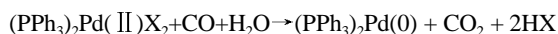
### 1.1 反应的总体叙述

1979 年, Zudin 等<sup>[4]</sup>发现在三苯膦钯配合物的存在下,  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应可以生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

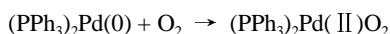


这一反应的  $\Delta G^0 = -134 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[7]</sup>, 热力学上该反应是能够发生的。Zudin 认为这一反应的反应机理如下:

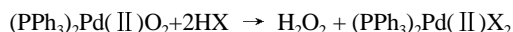
(1)  $\text{Pd}(\text{II})$  配合物被  $\text{CO}$  还原成  $\text{Pd}(0)$  配合物, 同时产生  $\text{CO}_2$



(2)  $\text{Pd}(0)$  配合物被  $\text{O}_2$  氧化生成过氧化  $\text{Pd}(\text{II})$  配合物



(3) 过氧化  $\text{Pd}(\text{II})$  配合物与酸  $\text{HX}(\text{X}^- \text{ 是一种结合力较弱的配位离子, 如 } \text{CF}_3\text{COO}^-, \text{AcO}^- \text{ 等; 称 HX 为酸助催化剂})$  反应, 产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  和原始的  $\text{Pd}(\text{II})$  配合物



### 1.2 催化剂及反应介质

多年来人们大都采用均相催化剂催化此反应, 只有在文献[5]中提到了使用固体催化剂: 1(wt)%Pt/石墨作为催化剂, 在  $25^\circ\text{C}$  下反应 8h 后, 工作液中含  $0.02 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 5(wt)%Pd/ $\text{CaCO}_3$  和 1(wt)%Ru/石墨也能得到同样的催化效果, 但并没有进行深入地研究。

均相催化的反应体系主要由催化剂、有机溶剂和水等组成。Zudin、Brill、Jacobson、Bianchi 等对  $\text{O}_2/\text{CO}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应制备  $\text{H}_2\text{O}_2$  进行了深入研究, 在催化剂及配位体、助催化剂、有机溶剂和助溶剂等的选择及其存在形式等方面作了大量的工作。

Zudin 等<sup>[4]</sup>首先揭示了三苯膦钯配合物可以催化  $\text{O}_2/\text{CO}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。在快速搅拌下, 水和二氯甲烷形成二相体系, 有机相中加入  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  和  $\text{PPh}_3$ , 形成配合物; 水相是 3% 的  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  溶液, 能够作为颜色指示剂显示  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成, 同时又可以萃取有机相中生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 降低  $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化分解。但反应过程中催化剂活性较低, 转化数(即 TON: 每 1mol 钯催化剂能够催化生成过氧化氢的摩尔数)仅为 5, 而且很快失活, 失活的主要原因是磷配位体的氧化和金属钯的沉淀析出。

Brill 等<sup>[5]</sup>用铂族元素(主要是钯)作为催化剂对该法进行了研究。结果表明, 在丙酮溶剂中  $\text{PdCl}_2$ (不含配位体)的催化效果较好, 催化剂的转化数是 2.4。Brill 等认为使用三苯膦作为配位体对过氧化氢有分解作用。但是反应是在均相体系中进行, 催化剂不易与产物分离, 损失量较大。

接下来研究者对催化剂又作了进一步的改进, 将更稳定的三苯膦作为配位体, 延长了催化剂的使用寿命, 催化剂转化数也达到了 78。Jacobson<sup>[6]</sup>使用  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  作为催化剂, 以三苯膦配位体, 用一种没有配位作用的无机酸(例如, 硫酸、三氟乙酸、全氟磺酸等)作为助催化剂。配位体的使用量要大于钯的量, 配位体/钯(摩尔比)  $\geq 10/1$ 。无机酸的负离子与钯、配位体形成配合物, 其形式是  $[\text{PdL}_2]^{2+}2\text{X}^-$ 。反应是在二相系统(溶剂/水)中进行。溶剂能够溶解钯配合物, 与水不互溶或者是微溶, 例如二氯甲烷、1, 2, 4-三氯苯、二氯乙烷等。使用一个配位体/催化剂的摩尔比为 80:1 的体系, 室温下反应 2h 后能获得 1.2% 的过氧化氢溶液。但是配位体同样容易被氧化, 催化剂体系的稳定性较差。

长期以来在  $\text{O}_2/\text{CO}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  制备  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应中使用的催化剂主要是贵金属钯。Bianchi 等<sup>[7]</sup>曾使用其它金属(如 Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pt、Cu、Ag 等)作为催化剂, 但这些金属的催化

效果并不理想,或者是在反应条件下不稳定。Bianchi 等<sup>[7]</sup>也是使用钯配合物催化剂,在有机相中加入钯盐(如醋酸钯、硝酸钯、硫酸钯等,多使用醋酸钯)及配位体,形成钯配合物催化剂。另外加入一种阴离子对金属只有微弱定位作用的酸作为助催化剂,促使形成型如  $L_mMX_n$  的配合物,这样可以提高催化剂的活性。使用的助催化剂主要有硫酸、全氟酸( $C_nF_{2n+1}COOH$ ,  $n=5\sim9$ )等。

配位体的选择对催化剂的活性、稳定性等有非常大的影响。研究已经表明氮配位体在许多同类的反应中能够有效地代替传统的磷配位体。氮配位体在反应过程中不易被氧化,使用量也大大降低。Bianchi 等<sup>[7]</sup>对一系列能与 Pd 形成单齿或多齿配合物的含 N 化合物(吡啶、菲咯啉等杂环化合物及其衍生物)进行了实验研究,发现二齿氮配位体对这一反应有较好的催化效果<sup>[8]</sup>。配位体要求有合适的分子空间结构,杂环上取代基的位置要适当。如果配位体的结构中有较大的取代基团邻近 N 基体,由于它们对邻近 N 基体的阻碍效应,则很难形成稳定的配合物,而是生成了很快就分解的不稳定的 Pd(0)配合物。同时,取代基的种类也对催化剂有较大的影响。例如,吸电子取代基团就对催化剂活性有很严重的负面影响。

表 1 配位体的影响  
Tab.1 Effect of the ligand

配位体	酸	TOF(h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
1,10-菲咯啉	硫酸	0 <sup>c</sup>
2,2'-联吡啶	硫酸	0 <sup>c</sup>
4,7-二苯基-1,10-菲咯啉	硫酸	0 <sup>c</sup>
2,9-二甲基-1,10-菲咯啉	硫酸	4 <sup>d</sup>
2,9-二正丁基-1,10-菲咯啉	硫酸	0 <sup>e</sup>
2,9-二苯基-1,10-菲咯啉	硫酸	0 <sup>e</sup>
2,9-二氯-1,10-菲咯啉	硫酸	32
2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉	硫酸	431

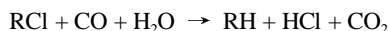
配位体/酸/Pd (摩尔比): 4/40/1; 溶剂: 三氯苯/1-丁醇/水 (V/V/V): 35/25/40; 温度: 70℃;  $p_{CO}$ : 600kPa;  $P_{O_2}$ : 6500 kPa; <sup>b</sup> 转化率(每摩尔 Pd 每小时产生  $H_2O_2$  的摩尔数); <sup>c</sup> 发现稳定的红色化合物形成; <sup>d</sup> 配合物可以溶于水相; <sup>e</sup> 观察到还原 Pd 的沉淀。

从表 1 中可以看出,由于配位体 2、9 位置上取代基团性质的差异,反应有三种不同的情况。1,10-菲咯啉、2,2'-联吡啶、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉的 2、9 位置上没有取代基,在一氧化碳存在下与 Pd 形成了稳定的红色配合物沉淀,从而使催化剂失活。配位体有大的取代基团,例如 2,9-二正丁基-1,10-菲咯啉、2,9-二苯基-1,10-菲咯啉,由于他们对邻近 N 基体的空间阻碍作用,形成了不稳定的 Pd(0)配合物,并且很快分解成钯。而 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉有很好的空间结构,使得 Pd 对于过氧化氢的合成有很好的催化能力。2,9-二氯-1,10-菲咯啉的转化率很低,是因为这样的吸电子取代基团对催化剂活性有很严重的负面影响。而 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉则形成溶于水的配合物,在反应条件下根本没有活性。

选择合适的酸作为助催化剂可以明显地改善催化剂的活性。全氟辛酸的疏水作用可以使溶于水相的 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉钯配合物转移到有机相,催化剂的 TOF(转化率)也由 4 增加到 681。其它的含氟酸(如全氟磺酸等)则分解配合物,还原出金属钯。而具有强定位作用的  $Cl^-$  形成了不发生反应的稳定的配合物,不能起到催化作用。

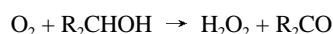
有机溶剂与水不互溶或者微溶,形成两相系统,催化剂以配合物的形式溶于有机相,而反应生成的过氧化氢溶于水相。这样就减少了配位体与过氧化氢接触的机会,降低了配位体被氧化的可能性;而且,通过倾析法就可以将催化剂从产物中分离出来。溶剂要求能够溶解钯配合物,其使用量由溶解催化剂的能力而定。选用适当的有机溶剂也可以抑制过氧化氢的分解。可以用作溶剂的有机物有苯、甲苯、氯苯、二氯甲烷、氯仿、三氯苯等。

有机溶剂对反应也有一定的影响。Bianchi 等<sup>[8]</sup>发现氯代有机物在过氧化氢的合成上有很好的促进效果,但却导致催化剂很快失活。原因是可能存在下面的副反应:



使用 1, 2, 4-三氯苯作为溶剂时,通过 GLC-MS 分析,的确发现一氯苯、二氯苯逐渐积累。说明反应过程中产生了 HCl。即使  $\text{Cl}^-/\text{Pd}$ (摩尔比) $\geq 4/1$ ,也会形成稳定的钯配合物,使催化剂失去活性。但是不含有氯取代基的有机溶剂却不能起到良好的促进效果。这种情况下, Bianchi 等<sup>[8]</sup>在非卤代有机溶剂中加入一定的盐酸( $\text{Cl}:\text{Pd}$  摩尔比=1:1),明显地提高了催化剂的稳定性。

助溶剂通常是醇类。作为有机介质的第二种组成成分,助溶剂对催化剂活性、稳定性起着一定的作用。Bianchi 等<sup>[9]</sup>研究发现使用不溶于水的醇可以明显地增加反应速率。伯醇和仲醇在反应过程中部分(10h 后的转化率为 2%)被氧化为相应的羰基衍生物,发生了如下的副反应:



这个反应是由钯配合物催化的。使用叔醇(2-甲基-2-丁醇)作为助溶剂可以避免此副反应的发生。

### 1.3 反应条件

Bianchi 等<sup>[8]</sup>的研究表明:温度增加,催化剂的转化率也随之明显增加,但温度过高会导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加速分解和配位体的氧化;反应气体的组成在低于最低爆炸极限( $\text{CO}$  摩尔分率 12.5%)时,增加  $\text{CO}$  的摩尔分率可以加速反应的进行;但高于 9%后配合物变得不稳定,出现钯沉淀;而高于最高爆炸极限(94%  $\text{CO}$  摩尔分率)时,钯沉淀立即析出。

## 2 存在的问题

虽然人们对  $\text{O}_2/\text{CO}$  和水反应法生产过氧化氢的研究已经取得了一定的成果,但是仍然存在以下几个问题。

### (1) 催化剂的转化率低

到目前为止,所使用的催化剂的催化活性都不是很理想,转化率比较低。Zudin 的催化剂的转化数为 5, Brill 为 2.4, Jacobson 为 78, Bianchi 是 681。

### (2) 使用的是贵金属催化剂

当前的实验研究中均是采用贵金属钯作为催化剂,在工作液中使用的钯盐主要有  $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{PdCl}_2$  等。虽然有人曾寻找过其它的金属(包括贵金属和非贵金属)作为此反应的催化剂,但效果均不理想。

### (3) 多数为均相反应

大多数文献所描述的  $\text{O}_2/\text{CO}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应制备  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应都是在均相下进行,催化剂溶于

反应液中。为了提高催化剂的转化率, 需要选择适当的有机物(如菲咯啉、吡啶等化合物以及衍生物)作为配位体、无机酸作为助催化剂, 与钨形成配合物。配位体、无机酸的选择工作是相当繁琐的, 而同时也增加了有机溶剂的选择难度。虽然目前在一定程度上提高催化剂的转化率, 但也使得工作液中的成分变得复杂(有机配位体、酸助催化剂、有机溶剂、助溶剂等), 不利于工业化生产。另外, 无论是在间歇反应还是连续反应中, 催化剂的回收与再生都比较困难, 不可避免地造成了贵金属催化剂的浪费。催化剂与配位体的回收还要涉及分离、萃取等单元操作过程, 使工艺更加复杂, 增加操作费用。

### 3 $O_2/CO$ 与 $H_2O$ 反应制备 $H_2O_2$ 研究前景及方向

作为氢氧直接化合法的一种可替代的方法,  $O_2/CO$  与  $H_2O$  反应制备  $H_2O_2$  亦有其优点, 即反应条件下高压气体发生危险的可能性较氢氧直接化合法低, 这一方法值得人们进行深入研究。该法首先需要解决的问题是如何提高催化剂活性及催化剂的非均相化, 研制与开发具有高活性、适合工业化生产的催化剂是今后研究的主要方向。而且催化剂的非均相化, 不但有利于工业化生产, 还可以减少工作液成分复杂和不易于分离等问题。文献[5]中虽提到了非均相催化剂, 但并没有进行深入研究。其次, 寻找非贵金属代替贵金属作为活性组分, 仍然需要进一步探索。第三, 如何降低反应的压力、使反应条件变得比较温和也是研究这一反应努力的方向。

### 参考文献

- [1] Sanderson W R. Pure Appl. Chem., 2000, 72(7):1289~1304.
- [2] Hancu D, Beckman E J. Green Chemistry, 2001, 3:80~86.
- [3] Hooper R, Potter K N, Margaret S M. Green Chemistry, 2001,3:57~60.
- [4] Zudin V N, Likholobov V A, Ermakov Y A. Kinet. Katal., 1979,20(6):1599~1600.
- [5] Brill. USP: 4462978, 1984.
- [6] Jacobson. USP: 4711772, 1987.
- [7] Bianchi. USP: 5783164, 1998.
- [8] Bianchi D, Bortolo R, Aloisio R D et al. J. Mol. Catal. A:Chem., 1999, 150:87~94.
- [9] Bianchi D, Bortolo R, Aloisio R D et al. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38(5):706~708.