



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005443A3

NUMERO DE DEPOT : 09100941

Classif. Internat. : C01B B01J

Date de délivrance le : 27 Juillet 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 14 Octobre 1991 à 10H50 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY INTEROX
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MEYERS Liliane, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : SYNTHÈSE DIRECTE DE PEROXYDE D'HYDROGENE PAR CATALYSE HETEROGENE, CATALYSEUR POUR LADITE SYNTHÈSE ET PROCÉDE DE PREPARATION DUDIT CATALYSEUR.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 27 Juillet 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

Synthèse directe de peroxyde d'hydrogène par catalyse
hétérogène, catalyseur pour ladite synthèse et
procédé de préparation dudit catalyseur

La présente invention concerne un procédé pour la synthèse directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène. Elle s'adresse plus particulièrement à un procédé pour la synthèse de peroxyde d'hydrogène par catalyse hétérogène.

5 Elle concerne aussi un catalyseur pour ledit procédé ainsi qu'un procédé pour la fabrication de ce catalyseur.

Dans le brevet US-4279883 (TOKUYAMA SODA), on divulgue un procédé de synthèse directe de peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène en présence d'un catalyseur solide
10 métallique choisi parmi le palladium, le platine, le ruthénium ou un alliage de ces métaux dans un milieu réactionnel aqueux acide contenant un bromure à titre de promoteur ou d'inhibiteur de décomposition du peroxyde formé. Le métal du catalyseur peut être supporté sur un support approprié qui peut être choisi parmi une
15 gamme de supports très différents. Selon les exemples, on utilise l'acide silicique hydraté.

Dans ce procédé connu, un problème majeur à résoudre consiste à limiter la dissolution du catalyseur dans le milieu réactionnel acide et d'éviter autant que possible l'usure du
20 catalyseur par attrition.

La présente invention a pour objet un procédé de synthèse directe de peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène qui présente une efficacité élevée couplée à une faible dissolution dans le milieu réactionnel et un taux d'attrition peu
25 élevé.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la synthèse directe d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène par catalyse hétérogène dans un système triphasique selon lequel on fait réagir directement
30 l'hydrogène et l'oxygène à l'état gazeux sous une pression supé-

rieure à la pression atmosphérique à la surface d'un catalyseur hétérogène solide mis en suspension à l'état de granules dans une phase aqueuse liquide, le catalyseur étant constitué d'un composé métallique choisi parmi le palladium pur ou une association de
5 palladium avec au moins un autre métal noble et le composé métallique étant déposé sur un support comprenant au moins un composé choisi parmi le dioxyde de zirconium ou le dioxyde de zirconium superacide.

Par synthèse directe d'une solution aqueuse de peroxyde
10 d'hydrogène, on entend désigner la synthèse de solutions d' H_2O_2 dans l'eau à partir de ses éléments, à savoir l'oxygène et l'hydrogène. Selon l'invention, ces deux réactifs sont mis en oeuvre dans des conditions de température et de pression réglées pour qu'ils se présentent à l'état gazeux, la pression étant
15 toutefois choisie supérieure à la pression atmosphérique.

Le catalyseur conforme au procédé selon l'invention appartient à la classe des catalyseurs solides utilisés en catalyse hétérogène, c'est-à-dire une catalyse qui s'exerce à l'interface entre le solide catalytique et une ou plusieurs
20 autres phases contenant les réactifs. Selon l'invention, le catalyseur solide est maintenu en suspension sous forme de granules dans une phase aqueuse liquide capable de recueillir et de solubiliser le peroxyde d'hydrogène formé. Les deux réactifs gazeux, oxygène et hydrogène, sont mis en contact avec le
25 catalyseur en suspension dans la solution. Le catalyseur est par ailleurs constitué de palladium pur ou, de manière alternative et non préférée, d'une association de palladium avec un autre métal noble. Le palladium ou l'association de palladium est en outre déposé sur un support constitué d'un oxyde de zirconium ou d'un
30 oxyde de zirconium superacide. Par palladium pur, on entend désigner un métal titrant plus de 99,90 % en poids de palladium.

Lorsque le catalyseur est constitué d'une association de palladium avec un autre métal noble, il convient que l'autre
35 métal noble soit réparti de façon homogène dans la masse du palladium. La répartition homogène de l'autre métal noble peut être réalisée à l'échelle atomique, par exemple lorsque l'asso-

ciation se présente sous la forme d'un alliage homogène. La répartition de l'autre métal noble peut aussi être réalisée à une échelle plus macroscopique comme, par exemple, la dispersion de petits agglomérats de l'autre métal noble dans le palladium, ou encore la formation d'une fine couche d'enrobant de l'autre métal noble autour des grains de palladium. L'autre métal noble sera de préférence choisi parmi le platine, le rhodium et l'or. Il peut aussi consister en un mélange de ces métaux. Parmi ces métaux nobles, l'or est particulièrement préféré. La proportion en poids de l'autre métal noble dans l'association peut varier dans de larges limites. Il est avantageux qu'elle n'excède pas 80 % du poids total des métaux du catalyseur et, de préférence, 60 % du poids total de ces métaux.

Le support du catalyseur comprend, selon l'invention, au moins un composé choisi parmi le dioxyde de zirconium ou le dioxyde de zirconium superacide ou un mélange de ces oxydes. Par dioxyde de zirconium superacide on entend désigner du dioxyde de zirconium présentant à la surface de ses granules des sites acides de Lewis et/ou de Brönsted obtenus au moyen d'un pré-traitement thermique avec un sulfate inorganique. Le catalyseur de palladium pur déposé sur un support d'oxyde de zirconium a donné d'excellents résultats.

Le support du catalyseur peut aussi comprendre, en plus du composé choisi parmi le dioxyde de zirconium ou le dioxyde de zirconium superacide, un autre composé connu pour ses bonnes propriétés de support pour catalyseur. Des exemples de ces autres composés sont le SiO_2 , le SiC et l' Al_2O_3 . Le SiO_2 est préféré, en particulier les associations $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ et, parmi celles-ci, celles contenant plus de 50 % en poids de ZrO_2 et, de préférence, plus de 60 %. Par association, on entend désigner un mélange intime des deux composants à une échelle telle que plus de 95 % des granules de support contiennent chacun du ZrO_2 et du SiO_2 en proportions pondérales telles qu'elles ne s'écartent pas de plus de 20 % en poids de la valeur moyenne de la proportion du ZrO_2 et de la valeur moyenne de la proportion du SiO_2 dans la totalité des granules de support mis en oeuvre.

La proportion pondérale de palladium ou d'association de palladium avec un autre métal noble par rapport au support doit, dans le catalyseur conforme au procédé selon l'invention, se situer dans la gamme comprise entre 0,1 et 15 g de métaux nobles pour 100 g du poids total de métaux nobles et de support. De préférence, cette proportion se situera dans la gamme comprise entre 0,2 et 10 g de métal noble pour 100 g du poids total de catalyseur.

La granulométrie que présente le catalyseur exerce une influence sur les performances obtenues. Une diminution de la taille des granules de catalyseur a pour résultat l'augmentation de l'efficacité de celui-ci, c'est-à-dire la réduction de l'importance des phénomènes de diffusion intraparticulaire ainsi qu'une augmentation du taux de conversion des réactifs et une diminution de la sélectivité.

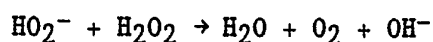
Le choix de la taille des particules de catalyseur sera donc le résultat d'une optimisation : cette taille devra être suffisamment petite pour assurer une bonne efficacité et une bonne conversion des réactifs mais ne pourra cependant devenir trop faible sous peine de donner lieu à des difficultés de filtration. En pratique, on sélectionnera des granules de catalyseur qui présentent un diamètre moyen dans la plage comprise entre 0,5 et 4000 μm et, de préférence, entre 1 et 200 μm . Par ailleurs, le volume poreux de ces granules de catalyseur doit être suffisamment élevé pour assurer une surface de contact solide - gaz élevée. Généralement, il convient de choisir des catalyseurs dont le volume poreux des granules est compris entre 0,01 et 1,5 cm^3/g et, de préférence, entre 0,1 et 1,2 cm^3/g .

La quantité optimale de catalyseur à mettre en oeuvre sera celle qui correspond à la limite entre la zone de contrôle chimique de la réaction et la zone de contrôle diffusionnel. En pratique, cette limite correspond généralement à une quantité de palladium ou d'association de palladium avec un autre métal noble comprise entre 50 et 150 mg Pd/l de phase liquide et, de préférence entre 75 et 110 mg Pd/l.

Outre leurs propriétés catalytiques pour la réaction de

synthèse directe du peroxyde d'hydrogène, les catalyseurs au palladium sont malheureusement aussi des catalyseurs de décomposition du peroxyde formé. Il est dès lors avantageux que la phase liquide contienne un composé capable d'empoisonner les sites de décomposition du peroxyde d'hydrogène présents à la surface du catalyseur. Les ions halogénures sont de bons représentants de ces composés. Leur concentration optimale doit être déterminée au moyen d'essais de laboratoire à la portée de l'homme du métier. Cette concentration doit être suffisante pour parvenir à empoisonner la majorité des sites de décomposition du catalyseur et, dans le même temps, pas trop élevée de façon à éviter autant que faire se peut la réaction d'oxydation de l'ion halogénure par le peroxyde d'hydrogène. Les ions chlorure, bromure et iodure conviennent pour inhiber les sites de décomposition du catalyseur. L'ion bromure a donné les meilleurs résultats en concentration comprise entre 0,05 et 3 mmoles/l de phase liquide et, de préférence, entre 0,1 et 2 mmoles/l.

Il est avantageux que la phase liquide contienne en outre un acide dans le but d'inhiber la décomposition spontanée non catalytique du peroxyde d'hydrogène, notamment celle qui s'effectue selon l'équation :



Toutefois, lorsque cette concentration est trop élevée, la solubilité des gaz dans la phase liquide diminue et l'acide peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène présent. Comme acides qui conviennent bien, on peut citer l'acide sulfurique et l'acide orthophosphorique. L'acide orthophosphorique est préféré en raison de l'absence de corrosion des surfaces métalliques. Le pH de la phase liquide se situe en général entre 0 et 4 et, de préférence, entre 0,5 et 1,5.

La température de la réaction est habituellement choisie à une valeur comprise entre 5 et 90°C et, de préférence entre 10 et 60°C.

La pression est choisie supérieure à la pression atmosphérique et est généralement comprise entre 50 et 200 bars et, de préférence entre 65 et 100 bars.

L'invention concerne aussi un catalyseur solide pour la production d'une phase aqueuse liquide de peroxyde d'hydrogène par catalyse hétérogène de la réaction de synthèse directe à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux dans un système triphasique. Selon l'invention, le catalyseur est constitué d'un composé métallique choisi parmi le palladium pur ou une association de palladium avec au moins un autre métal noble, le composé métallique étant déposé sur un support comprenant au moins un composé choisi parmi le dioxyde de zirconium et le dioxyde de zirconium superacide.

Les termes palladium pur, association de palladium avec un autre métal noble, superacide ont la même signification que celle qui a été explicitée ci-dessus dans la description du procédé de synthèse selon l'invention.

Le catalyseur solide selon l'invention comprend aussi les catalyseurs dont le support est constitué d'une association de dioxyde de zirconium ou de dioxyde de zirconium superacide avec un autre composé présentant de bonnes propriétés support de catalyseurs. Le terme association de dioxyde de zirconium ou de dioxyde de zirconium superacide avec un autre composé a également la même signification que celle explicitée plus haut dans la description du procédé de synthèse selon l'invention.

L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un catalyseur solide pour la production d'une phase aqueuse liquide de peroxyde d'hydrogène par catalyse hétérogène selon lequel, dans une première étape, on dissout un composé soluble de zirconium dans l'eau, dans une deuxième étape, on précipite l'hydroxyde de zirconium au moyen d'une solution aqueuse d'un composé alcalin, on filtre et on lave le précipité à l'eau, dans une troisième étape, on calcine le précipité pour obtenir des granules d'oxyde de zirconium, dans une quatrième étape, on imprègne les granules d'oxyde de zirconium au moyen d'une solution aqueuse acide d'un composé de palladium ou d'un mélange d'un composé de palladium avec au moins un composé d'un autre métal noble, puis on sèche les granules imprégnés et, dans une cinquième étape, on procède à la réduction du composé de

palladium ou du mélange de composé de palladium avec au moins un composé d'un autre métal noble par contact avec un courant gazeux contenant de l'hydrogène.

5 Tous les composés de zirconium solubles dans l'eau
conviennent bien pour fabriquer le catalyseur selon l'invention.
Le chlorure de zirconyle ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) a donné de bons résultats.

10 Dans la deuxième étape de fabrication du catalyseur, on peut
utiliser comme composé alcalin tout composé soluble dans l'eau et
capable de porter le pH à des valeurs alcalines. L'ammoniac en
solution dans l'eau convient bien.

15 Le composé de palladium ou d'un autre métal noble utilisé à
la quatrième étape de fabrication du catalyseur doit être soluble
dans l'eau en milieu acide. Tous les composés de palladium ou
d'un autre métal noble répondant à cette condition conviennent
bien. Les sels solubles de palladium sont préférés. Le chlorure
de palladium a donné de bons résultats. Les autres métaux nobles
éventuels sont également mis en oeuvre sous forme de composés
solubles dans l'eau en milieu acide et, de préférence sous forme
de sels solubles. Les chlorures ont donné aussi de bons
20 résultats.

25 Dans la cinquième étape de fabrication du catalyseur, le
courant gazeux contenant de l'hydrogène est habituellement un
mélange de gaz contenant plus de 5 % en volume d'hydrogène. De
bons résultats ont été obtenus avec un mélange d'azote et
d'hydrogène gazeux contenant 10 % en volume d'hydrogène.

30 Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'inven-
tion, sans pour autant en limiter la portée. Les exemples 2R, 3R,
4R, 8R, 9R et 10R sont donnés à titre de comparaison et ne sont
pas conformes à l'invention. Les exemples 1, 5 à 7 et 11 à 16 ont
été réalisés conformément à l'invention.

Exemple 1 : (Préparation du catalyseur)

35 Dans un becher de 1000 ml contenant 450 ml d'eau déminéra-
lisée, on a dissous 100 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (soit l'équivalent de
38,2 g de ZrO_2). Après avoir ajouté 60 ml d'une solution aqueuse
concentrée d'ammoniaque à 25 % en poids et porté ainsi le pH à
8,47 pour précipiter l'hydroxyde de zirconium, on a soumis la

suspension à une agitation au moyen d'un barreau magnétique durant 30 minutes.

On a ensuite mis le précipité à mûrir dans une étuve réglée à 50 °C pendant 1,5 heure puis laissé décanter 20 heures à
5 température ambiante.

Après filtration sous vide sur filtre en acétate de cellulose de 0,45 µm de section d'arrêt de marque MILLIPORE suivi de quatre lavages successifs à l'eau déminéralisée à 40 °C, on a séché le précipité pendant 4 jours à 100 °C en étuve à vide.
10 Après trois jours de séchage, le précipité a été broyé puis réintroduit en étuve pour parfaire le séchage. Il a ensuite été calciné dans un four pendant 3 heures à 600 °C.

On a alors pesé 3 g de la poudre calcinée d'oxyde de zirconium obtenue que l'on a mélangés avec 0,4 ml d'une solution
15 de PdCl_2 à 2 % en poids dans l' HCl N. On a ensuite séché à l'étuve sous vide durant 16 heures à 100 °C.

La poudre d'oxyde de zirconium imprégnée de PdCl_2 a ensuite été soumise à réduction du PdCl_2 à 150 °C sous un courant gazeux constitué d'un mélange d'hydrogène et d'azote contenant 10 %
20 d'hydrogène en volume pendant 1,2 heure. Après refroidissement à température ambiante, le catalyseur a été conservé dans un récipient en verre fermé.

Exemples 2R, 3R, 4R, 5, 6 et 7 : (Dissolution du support dans la solution de travail)

25 Dans un becher on a mélangé 40 mg de support de catalyseur avec 40 ml d'une solution 1,5 M en H_3PO_4 et 0,1 mM en NaBr. On a poursuivi l'agitation pendant 2 heures à 25 °C et on a ensuite dosé la quantité de métal dissoute dans la solution. Les résultats ont été les suivants :

Exemple No	Support	% de métal dissous par heure
2R	SiO ₂ .Al ₂ O ₃ (NORTON SA 3235)	27 (en Al)
3R	SiO ₂ (SOLVAY CATALYSTS K 2991)	0,2 (en Si)
4R	Al ₂ O ₃ α (JOHNSON MATTHEY CH 10372/01)	2,8 (en Al)
5	ZrO ₂ (HARSHAW Zr 0304 T1/8)	0,07 (en Zr)
6	ZrO ₂ selon l'exemple 1	0,09 (en Zr)
7	ZrO ₂ selon l'exemple 1	0,06 (en Zr)

Exemples 8R, 9R, 10R et 11 : (Résistance du support de catalyseur à l'attrition)

On a introduit 10 g de support de catalyseur dans le bol conique d'un mélangeur de marque HAMILTON BEACH équipé intérieurement de quatre déflecteurs constitués chacun d'un ensemble de 3 tiges verticales de section cylindrique de 3 mm de diamètre et d'un agitateur à hélice à quatre pales de 22 mm de diamètre entraîné par un moteur électrique tournant à 13000 tours/min. On a ensuite introduit dans le bol du mélangeur 500 ml de n-butanol et on a démarré l'agitation que l'on a poursuivi pendant 60 minutes.

A la fin de la période d'agitation, on a prélevé 50 ml de suspension de support de catalyseur dans le n-butanol, tout en maintenant l'agitation, au moyen d'une pipette jaugée de 50 ml dont on a introduit la pointe au ras d'un déflecteur en contrôlant la profondeur de prélèvement de manière à rester à un niveau supérieur à celui de l'hélice.

On a ensuite analysé la suspension prélevée au moyen d'un granulomètre à laser de marque MALVERN en utilisant le même solvant (n-butanol) que celui employé lors de l'usure du support de catalyseur dans le mélangeur. On a aussi recommencé l'analyse granulométrique d'une suspension de support de catalyseur frais n'ayant pas subi de traitement d'usure.

Les résultats de diamètre moyen fournis par le granulomètre

MALVERN ont été utilisés pour calculer un indice d'attrition défini comme suit :

$$\text{Indice d'attrition} = \frac{[D,v(0,5)]_i - [D,v(0,5)]_f}{[D,v(0,5)]_i} \times 100$$

où $[D,v(0,5)]_i$ représente le diamètre moyen initial avant usure correspondant à une fréquence de présence de 50 %, et $[D,v(0,5)]_f$ le même diamètre en fin d'essai, après usure.

Les résultats du calcul de l'indice d'attrition pour différents supports de catalyseur sont donnés au tableau qui suit.

No Exemple	Nature du support	Indice d'attrition, %
8R	Alumine α (JOHNSON MATTHEY CH 10372/01)	85
9R	Carbure de silicium (PECHINEY NO lot 60/1)	21
10R	Silice - Alumine (NORTON SA 3235)	21
11	Oxyde de zirconium selon l'exemple 1	11

Exemples 12 à 16 : (synthèse de H_2O_2)

Dans un tube à essai en verre on a pesé une certaine quantité de catalyseur et on a ajouté 40 ml d'une solution aqueuse contenant de l'acide orthophosphorique 0,0006 M en NaBr. On a ensuite procédé à la pesée du tube contenant la solution.

Le tube à essai a été introduit dans un autoclave thermostatisé muni d'un agitateur, d'un thermocouple et d'un tube d'alimentation en gaz en polytétrafluoréthylène qui plongent tous les trois dans la solution réactionnelle contenue dans le tube à essai.

Après fermeture de l'autoclave, on a admis de l'hydrogène et de l'oxygène en mélange dans l'autoclave de telle sorte que le mélange contenait 4,5 % en moles d'hydrogène (soit un rapport molaire O_2/H_2 de 21). Les deux gaz ont été prémélangés dans des débitmètres massiques.

La pression de la réaction a été maintenue à 80 bars au

moyen d'une vanne de régulation placée en aval de l'autoclave. Le débit du mélange gazeux a été fixé à 100 l/h dans les conditions normales, la vitesse d'agitation à 1200 tours par minute et la durée de l'essai à 120 minutes.

- 5 A la fin de l'essai, on a titré le peroxyde d'hydrogène par iodométrie et on a calculé la sélectivité de la réaction par rapport à l'hydrogène mis en oeuvre sur base du gain en poids de la solution.

- 10 La sélectivité par rapport à l'hydrogène mis en oeuvre est définie comme étant le nombre de moles de H_2O_2 formées par rapport au nombre de moles d'hydrogène consommées.

Exemple 12 :

Catalyseur : Pd sur ZrO_2 (2 % Pd) de marque HARSHAW et de type Zr 0304 T1/8

- 15 Température : 25°C

Concentration en H_3PO_4 : 0,1 M

Poids de catalyseur : 100 mg

Concentration pondérale en H_2O_2 en fin d'essai : 46 g/kg

Sélectivité par rapport à l'hydrogène : 85 %

- 20 Exemple 13 :

Catalyseur : Pd sur ZrO_2 (2 % Pd) préparé selon l'exemple 1

Température : 25°C

Concentration en H_3PO_4 : 0,05 M

Poids de catalyseur : 100 mg

- 25 Concentration pondérale en H_2O_2 en fin d'essai : 40 g/kg

Sélectivité par rapport à l'hydrogène : 83 %

Exemple 14 :

Catalyseur : Pd sur ZrO_2 (3 % Pd) de marque HARSHAW et de type Zr 0304 T1/8

- 30 Température : 35°C

Concentration en H_3PO_4 : 1,6 M

Poids de catalyseur : 67 mg

Concentration pondérale en H_2O_2 en fin d'essai : 43 g/kg

Sélectivité par rapport à l'hydrogène : 92 %

- 35 Exemple 15 :

Catalyseur : Pd sur ZrO_2 (3 % Pd) de marque HARSHAW et de type

Zr 0304 T1/8

Température : 45°C

Concentration en H_3PO_4 : 1,6 M

Poids de catalyseur : 67 mg

5 Concentration pondérale en H_2O_2 en fin d'essai : 60 g/kg

Sélectivité par rapport à l'hydrogène : 87 %

Exemple 16 :

Catalyseur : Pd sur ZrO_2 (3 % Pd) de marque HARSHAW et de type

Zr 0304 T1/8

10 Température : 55°C

Concentration en H_3PO_4 : 1,6 M

Poids de catalyseur : 67 mg

Concentration pondérale en H_2O_2 en fin d'essai : 67 g/kg

Sélectivité par rapport à l'hydrogène : 78 %

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour la synthèse directe d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène par catalyse hétérogène dans un système triphasique selon lequel on
5 fait réagir directement l'hydrogène et l'oxygène à l'état gazeux sous une pression supérieure à la pression atmosphérique à la surface d'un catalyseur hétérogène solide mis en suspension à l'état de granules dans une phase aqueuse liquide, le catalyseur étant constitué d'un composé métallique choisi parmi le palladium
10 pur ou une association de palladium avec au moins un autre métal noble, caractérisé en ce que le composé métallique est déposé sur un support comprenant au moins un composé choisi parmi le dioxyde de zirconium ou le dioxyde de zirconium superacide.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
15 le support est constitué de ZrO_2 .

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support est constitué de l'association $ZrO_2 - SiO_2$.

4 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur est constitué de palladium pur déposé sur un
20 support de ZrO_2 .

5 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur est constitué de palladium pur déposé sur un support d'une association $ZrO_2 - SiO_2$.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, dans le catalyseur, la quantité de
25 palladium ou d'association du palladium avec au moins un autre métal noble est comprise entre 0,1 et 15 g par 100 g du poids total de métal et de support et, de préférence, entre 0,2 et 10 g par 100 g de ce poids.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur se présente sous la forme de
30 petits granules dont le diamètre moyen est compris entre 0,5 et

4000 μm et le volume poreux est compris entre 0,1 et 1,2 cm^3/g .

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la phase aqueuse liquide contient des ions bromure en concentration comprise entre 0,05 et 3 mmoles/litre de phase aqueuse et que son pH est situé dans la plage comprise entre 0 et 4.

9 - Catalyseur solide pour la production d'une phase aqueuse liquide de peroxyde d'hydrogène par catalyse hétérogène de la réaction de synthèse directe à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux dans un système triphasique, selon lequel le catalyseur est constitué d'un composé métallique choisi parmi le palladium pur ou une association de palladium avec au moins un autre métal noble, caractérisé en ce que le composé métallique est déposé sur un support comprenant au moins un composé choisi parmi le dioxyde de zirconium ou le dioxyde de zirconium superacide.

10 - Procédé de préparation du catalyseur selon la revendication 9, caractérisé en ce que, dans une première étape, on dissout un composé soluble de zirconium dans l'eau, dans une deuxième étape, on précipite l'hydroxyde de zirconium au moyen d'une solution aqueuse d'un composé alcalin, on filtre et on lave le précipité à l'eau, dans une troisième étape, on calcine le précipité pour obtenir des granules d'oxyde de zirconium, dans une quatrième étape, on imprègne les granules d'oxyde de zirconium au moyen d'une solution aqueuse acide d'un composé de palladium ou d'un mélange d'un composé de palladium avec au moins un composé d'un autre métal noble, puis on sèche les granules imprégnés et, dans une cinquième étape, on procède à la réduction du composé de palladium ou du mélange de composé de palladium avec au moins un composé d'un autre métal noble par contact avec un courant gazeux contenant de l'hydrogène.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9100941
BO 3142

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 337 446 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) * page 2, ligne 21 - ligne 50 * * page 3, ligne 45 - ligne 56 * * page 4, ligne 12 - ligne 25 * * page 5, ligne 5 - ligne 12 * * revendications 1,5 *	9, 10	C01B15/029 B01J23/44
A	IDEM ---	1,2,4,6	
X	WORLD PATENTS INDEX LATEST Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-034442/05 & JP-A-63 283 752 (NIPPON PIONICS KK) 21 Novembre 1988 * abrégé *	9	
A	IDEM ---	1,2,4,7	
A	EP-A-0 342 047 (E.I. DU PONT ET DE NEMOURS AND COMPANY) * page 3, ligne 25 - page 4, ligne 65 * * revendications *	1,6,8	
	-----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C01B B01J
LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22 JUIN 1992	Examineur VAN DER POEL W.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9100941
BO 3142

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22/06/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0337446	18-10-89	US-A- 4921830 JP-A- 1299644	01-05-90 04-12-89
EP-A-0342047	15-11-89	US-A- 4889705 AU-A- 3475989	26-12-89 16-11-89