



(72) DEVIC, MICHEL, FR

(72) DELAIS, LIONEL, FR

(71) ATOFINA, FR

(51) Int.Cl.⁶ C01B 15/029

(30) 1998/02/10 (98/01524) FR

(54) **PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE
DE PEROXYDE D'HYDROGENE DIRECTEMENT A PARTIR
D'HYDROGENE ET D'OXYGENE ET DISPOSITIF
PERMETTANT SA MISE EN OEUVRE**

(54) **METHOD FOR PREPARING AN AQUEOUS HYDROGEN
PEROXIDE SOLUTION DIRECTLY FROM HYDROGEN AND
OXYGEN AND IMPLEMENTING DEVICE**

(57) La présente invention concerne un procédé catalytique ainsi qu'un dispositif pour préparer, en toute sécurité, des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène à des concentrations élevées directement à partir d'hydrogène et d'oxygène. Plus particulièrement, elle a pour objet un procédé dans lequel l'hydrogène et l'oxygène sont injectés, dans le milieu aqueux, dans des proportions correspondant au domaine d'inflammabilité du mélange hydrogène-oxygène, et sont présents dans des proportions en dehors de la zone d'inflammabilité dans la phase gazeuse continue. L'invention a également pour objet un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.

(57) The invention concerns a catalytic process and a device for preparing, in absolute safety, aqueous hydrogen peroxide solutions at high concentration levels directly from hydrogen and oxygen. More particularly, it concerns a method whereby hydrogen and oxygen are injected, into the aqueous medium in proportions corresponding to the flammability range of the hydrogen-oxygen mixture, and are present in proportions outside the flammability range in the continuous gas phase. The invention also concerns a device for implementing said method.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01B 15/029	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/41190 (43) Date de publication internationale: 19 août 1999 (19.08.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00186 (22) Date de dépôt international: 29 janvier 1999 (29.01.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/01524 10 février 1998 (10.02.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DEVIC, Michel [FR/FR]; 22, rue Georges Clémenceau, F-69110 Saint Foy Lès Lyon (FR). DELAIS, Lionel [FR/FR]; 44, rue Saint Lazare, F-60300 Senlis (FR). (74) Mandataire: DANG, Doris; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR PREPARING AN AQUEOUS HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION DIRECTLY FROM HYDROGEN AND OXYGEN AND IMPLEMENTING DEVICE (54) Titre: PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE PEROXYDE D'HYDROGENE DIRECTEMENT A PARTIR D'HYDROGENE ET D'OXYGENE ET DISPOSITIF PERMETTANT SA MISE EN OEUVRE (57) Abstract The invention concerns a catalytic process and a device for preparing, in absolute safety, aqueous hydrogen peroxide solutions at high concentration levels directly from hydrogen and oxygen. More particularly, it concerns a method whereby hydrogen and oxygen are injected, into the aqueous medium in proportions corresponding to the flammability range of the hydrogen-oxygen mixture, and are present in proportions outside the flammability range in the continuous gas phase. The invention also concerns a device for implementing said method. (57) Abrégé La présente invention concerne un procédé catalytique ainsi qu'un dispositif pour préparer, en toute sécurité, des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène à des concentrations élevées directement à partir d'hydrogène et d'oxygène. Plus particulièrement, elle a pour objet un procédé dans lequel l'hydrogène et l'oxygène sont injectés, dans le milieu aqueux, dans des proportions correspondant au domaine d'inflammabilité du mélange hydrogène-oxygène, et sont présents dans des proportions en dehors de la zone d'inflammabilité dans la phase gazeuse continue. L'invention a également pour objet un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.		

**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE PEROXYDE
D'HYDROGÈNE DIRECTEMENT À PARTIR D'HYDROGÈNE ET D'OXYGÈNE
ET DISPOSITIF PERMETTANT SA MISE EN OEUVRE**

5 La présente invention concerne un procédé catalytique ainsi qu'un
dispositif pour préparer, en toute sécurité, des solutions aqueuses de
peroxyde d'hydrogène à des concentrations élevées directement à partir
d'hydrogène et d'oxygène. Plus particulièrement, elle a pour objet un
procédé dans lequel l'hydrogène et l'oxygène sont injectés, dans le milieu
10 aqueux, dans des proportions correspondant au domaine d'inflammabilité du
mélange hydrogène-oxygène, et sont présents dans des proportions en
dehors de la zone d'inflammabilité dans la phase gazeuse continue.
L'invention a également pour objet un dispositif pour la mise en oeuvre du
procédé.

15 Le mélange gazeux hydrogène et oxygène est connu pour être
inflammable, même explosif, lorsque l'hydrogène est présent à des
concentrations molaires comprises entre 4 et 94 % dans des conditions
normales de température et de pression, c'est à dire lorsque le rapport des
concentrations molaires hydrogène sur oxygène est supérieur à 0,0416.
20 (Encyclopédie des Gaz-Air Liquide, page 909).

Pour éviter tout risque d'explosion ou d'incendie, il est recommandé
soit d'opérer avec un rapport hydrogène/oxygène inférieur à la limite
inférieure d'inflammabilité, soit d'utiliser un gaz inerte tel que l'azote,
l'argon, l'hélium ou le néon (US 4 681 751, US 4 009 252, EP 0 787 681).

25 Or, pour obtenir des résultats satisfaisants il est nécessaire de
travailler avec un rapport hydrogène/oxygène situé dans la zone
d'inflammabilité. Ainsi le document US 4 009 252 divulgue un rapport
molaire hydrogène/oxygène compris entre 1/20 et 1/1,5 et de préférence
compris entre 1/10 et 1/2. De même le document US 4 336 239 nous
30 enseigne d'opérer en présence d'un rapport molaire hydrogène/oxygène
inférieur à 0,2 et de préférence compris entre 1/15 et 1/12.

Par synthèse directe d'une solution aqueuse de peroxyde
d'hydrogène, on entend désigner la synthèse de peroxyde d'hydrogène, à
partir d'hydrogène et d'oxygène, dans un milieu aqueux comprenant un
35 catalyseur.

La synthèse directe d'une solution aqueuse de peroxyde
d'hydrogène en continu ou discontinu dans un réacteur agité a fait l'objet de
nombreux travaux. Le réacteur comprend en général une zone aqueuse,

occupée par la solution de travail et le catalyseur, et une zone, occupée par les gaz, située au dessus de la zone aqueuse. Il est muni d'un système d'agitation permettant à la fois d'agiter la zone aqueuse et de disperser les gaz dans la phase aqueuse. Les réactifs, à savoir l'hydrogène et l'oxygène, ainsi que les gaz inertes sont injectés dans la zone des gaz.

Par solution de travail, on entend désigner le milieu aqueux, comprenant de l'eau, les acides, et éventuellement les inhibiteurs de décomposition ou les stabilisants de peroxyde d'hydrogène, dans lequel se forme le peroxyde d'hydrogène.

Il a été observé que lorsqu'on effectue la synthèse directe d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène dans un réacteur agité, comme décrit précédemment, le catalyseur projeté, sous l'effet de l'agitation, sur les parois du réacteur et l'axe de l'agitateur situés dans la zone des gaz, serait en contact direct avec les réactifs. Au cours de la synthèse, les particules de catalyseur dans la zone des gaz se dessèchent et vont provoquer spontanément, l'ignition du mélange gazeux hydrogène-oxygène si la concentration molaire de l'hydrogène est supérieure à 0,04.

C'est pourquoi dans l'exemple 1 du document US 4 279 883, illustrant la synthèse directe en continu d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène en réacteur agité, un mélange gazeux d'hydrogène, d'oxygène et d'azote sont introduits en continu dans la zone gazeuse du réacteur de façon à ce que les pressions partielles d'hydrogène, d'oxygène et d'azote dans les gaz recueillis à la sortie soient maintenues respectivement à 5, 49 et 113 atmosphères, c'est à dire une concentration molaire en hydrogène égale à 3 %. La fabrication industrielle d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, dans les conditions de sécurité selon le document US 4 279 883, est toutefois économiquement rédhibitoire étant donné la faible concentration de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène obtenue.

Pour être utilisable cette solution aqueuse nécessite une étape supplémentaire de concentration.

La synthèse directe d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène peut également être conduite dans un réacteur tubulaire constitué d'un tube de grande longueur (pipeline) rempli de solution de travail dans laquelle le catalyseur est mis en suspension et l'oxygène et l'hydrogène gazeux sont injectés sous forme de petites bulles dans des proportions au dessus de la limite inférieure d'inflammabilité du mélange hydrogène-oxygène (US 5 194 242). La sécurité d'un tel procédé n'est

assurée qu'à la condition de maintenir les réactifs gazeux dans le réacteur sous forme de petites bulles. Selon le document US 5 641 467, celles-ci ne peuvent être obtenues qu'avec une grande vitesse de circulation de la solution de travail.

5 Il a maintenant été trouvé un procédé catalytique et un dispositif permettant de préparer, en toute sécurité et de façon économique, dans un réacteur agité, des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène à des concentrations élevées directement à partir d'hydrogène et d'oxygène.

10 Ce procédé est caractérisé en ce que l'on injecte, sous forme de petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux, rendu acide par l'addition d'un acide minéral et comprenant un catalyseur à l'état dispersé, de l'hydrogène et de l'oxygène avec des débits molaires tels que le rapport de débit molaire d'hydrogène sur celui d'oxygène soit supérieur à 0,0416, et que l'on introduit dans la phase gazeuse continue et/ou dans la
15 partie supérieure du milieu réactionnel aqueux, de l'oxygène en quantité telle que le rapport molaire d'hydrogène sur oxygène dans la phase gazeuse continue soit inférieur à 0,0416.

Par petites bulles, on entend désigner, des bulles dont le diamètre moyen est inférieur à 3 mm.

20 Les injections d'hydrogène et d'oxygène, sous forme de petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux sont de préférence situées au fond du réacteur agité et sont de préférence contiguës pour que les bulles d'H₂ et O₂ se mélangent le plus rapidement possible.

25 Comme acide minéral, on peut citer par exemple l'acide sulfurique et l'acide orthophosphorique.

Le milieu réactionnel aqueux peut contenir, en outre, des stabilisants du peroxyde d'hydrogène, comme par exemple, les phosphonates ou l'étain, et des inhibiteurs de décomposition comme par exemple les halogénures. Le bromure est l'inhibiteur particulièrement préféré et il est avantageusement
30 utilisé en combinaison avec du brome à l'état libre (Br₂).

Selon l'invention, l'oxygène injecté sous forme de petites bulles dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux, et l'oxygène introduit dans la phase gazeuse continue et/ou dans la partie supérieure du milieu réactionnel aqueux peuvent contenir en outre de l'hydrogène en quantité
35 telle que le rapport de concentrations molaires d'hydrogène sur oxygène soit inférieur à 0,0416.

Selon la présente invention, on peut opérer aussi bien en continu qu'en semi-continu.

L'alimentation en oxygène, sous forme de petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux peut être assurée en partie ou en totalité par l'effluent gazeux à la sortie du réacteur.

On peut également utiliser l'effluent gazeux à la sortie du réacteur pour alimenter la phase gazeuse continue, et/ou la partie supérieure du milieu réactionnel aqueux. Dans ce cas, la composition de l'effluent gazeux peut être ajustée par ajout d'oxygène et éventuellement par élimination d'hydrogène, de manière à ce que le rapport des concentrations molaires d'hydrogène sur l'oxygène dans la phase gazeuse continue soit inférieur à 0,0416.

Le catalyseur généralement utilisé comprend au moins un élément choisi parmi les métaux du groupe IB et VIII du tableau périodique. Avantageusement l'or, le platine, le palladium, le ruthénium sont choisis. De préférence on utilise le palladium, le platine ou la combinaison palladium-platine ou mieux encore, le palladium ou la combinaison palladium-platine.

Dans le cas d'un catalyseur composite palladium-platine, le platine représente de préférence entre 1 et 50 % du poids total des métaux et mieux encore environ 2 %.

Selon l'invention le catalyseur peut également être supporté. Les supports généralement utilisés sont par exemple la silice, l'alumine, les silice-alumine et le dioxyde de titane.

Le catalyseur supporté ou non supporté est généralement mis en suspension dans le milieu réactionnel aqueux. De préférence on utilise un catalyseur supporté et mieux encore un catalyseur supporté contenant entre 0,2 et 2 % en poids de métal ou métaux par rapport au support.

La température et la pression régnant à l'intérieur du réacteur sont réglées pour optimiser la sélectivité de la réaction par rapport à l'hydrogène et la productivité en peroxyde d'hydrogène.

La température est généralement comprise entre 0 et 60°C et de préférence comprise entre 5 et 30°C.

La pression régnant à l'intérieur du réacteur est en général au dessus de la pression atmosphérique et de préférence comprise entre 30 et 100 bars et avantageusement comprise entre 40 et 60 bars.

Le rapport des débits molaires hydrogène/oxygène injectés dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux peut varier dans de larges limites. Il est de préférence compris entre 0,05 et 5 et plus particulièrement entre 0,2 et 1. Un rapport molaire voisin de 0,3 est avantageusement utilisé.

Lorsqu'on opère en semi-continu, la totalité de la solution de travail et tout le catalyseur sont introduits dans le réacteur avant le début de la synthèse directe et l'hydrogène et l'oxygène sont introduits en continu.

On peut également alimenter le réacteur en continu avec la solution
5 de travail à laquelle on a ajouté le catalyseur, et introduire en continu l'hydrogène et l'oxygène. Dans ce cas, la solution contenant le peroxyde d'hydrogène formé est extraite en continu du réacteur.

Le catalyseur est ensuite séparé, par filtration de la solution finale contenant le peroxyde d'hydrogène formé en semi-continu ou de la solution
10 de peroxyde d'hydrogène extraite en continu du réacteur, puis éventuellement réintroduit dans le réacteur.

Lorsque le réacteur est équipé d'un filtre, le catalyseur est maintenu en permanence dans le réacteur et la solution de peroxyde d'hydrogène est extraite et filtrée simultanément.

15 Un autre objet de l'invention est un dispositif permettant de fabriquer, en toute sécurité et de façon économique, des solutions aqueuses concentrées en peroxyde d'hydrogène directement à partir d'hydrogène et d'oxygène. Ce dispositif, comprenant un réacteur agité alimenté en continu ou discontinu en solution de travail, est caractérisé en ce que le réacteur est
20 muni (i) d'une ou plusieurs arrivée(s) d'hydrogène gazeux, sous forme de petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux ; (ii) d'une ou plusieurs arrivée(s) d'oxygène gazeux contenant éventuellement de l'hydrogène, sous forme de petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux, la ou les arrivée(s) d'oxygène dans la phase liquide sont
25 de préférence contiguës à celle(s) de l'hydrogène pour que les bulles d'H₂ et d'O₂ se mélangent rapidement ; (iii) d'un régulateur de pression permettant de maintenir constante la pression régnant à l'intérieur du réacteur en évacuant l'excès des réactifs gazeux non consommés, et (iv) d'une ou plusieurs arrivée(s) d'oxygène gazeux contenant éventuellement de
30 l'hydrogène, dans la phase gazeuse continue et/ou dans la partie supérieure du milieu réactionnel aqueux, asservie(s) par un analyseur du flux gazeux sortant du réacteur de façon à ce que le rapport molaire d'hydrogène sur l'oxygène dans la phase gazeuse continue soit inférieur à 0,0416.

Le réacteur est muni d'une sortie permettant l'extraction de la
35 solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène en continu ou semi-continu. Cette sortie est éventuellement équipée d'un filtre permettant de séparer le catalyseur de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

Selon l'invention, le flux gazeux sortant du réacteur peut être réinjecté dans le circuit alimentant la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux en oxygène. Ce flux gazeux après éventuel ajustement, de la teneur en hydrogène par ajout d'oxygène et éventuellement par élimination
5 d'hydrogène, par exemple à l'aide de membrane, peut également être réinjecté dans le circuit alimentant la phase gazeuse continue en oxygène et/ou la partie supérieure du milieu réactionnel aqueux. L'hydrogène ainsi séparé peut être réinjecté dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux.

10 De préférence au moins une arrivée d'hydrogène et au moins une arrivée d'oxygène, sous forme de petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux, sont situées au fond du réacteur agité.

Le réacteur peut être un autoclave de forme cylindrique, cylindroconique ou sphérique agité au moyen d'un axe vertical muni d'un ou
15 plusieurs mobiles d'agitation ou bien d'une ou plusieurs turbines.

D'une manière générale, tout réacteur habituellement utilisé lorsqu'un catalyseur en suspension est mis en jeu, et capable d'assurer un bon échange thermique et de maintenir les réactifs gazeux de la réaction
20 sous forme d'un nuage de petites bulles en plus grand nombre possible peut convenir.

L'agitation peut également être assurée par plusieurs mobiles ou turbines indépendantes actionnés chacun par un arbre d'agitation fixé au fond, ou sur le couvercle ou sur les côtés du réacteur. La turbine située dans la partie supérieure du milieu réactionnel aqueux peut être du type
25 "autoaspirante" c'est à dire qu'elle aspire la phase gazeuse continue du réacteur à partir de l'arbre d'agitation qui est creux, puis diffuse cette phase gazeuse dans le milieu réactionnel aqueux, ou de type "flasquée".

L'agitation peut être complétée par les dispositifs habituellement utilisés pour obtenir une bonne efficacité de l'agitation comme par exemple
30 un ou plusieurs contre-pales disposés verticalement et/ou radialement.

On utilise en général des échangeurs thermiques, tels que serpentins tubulaires, faisceaux de tubes verticaux ou bien ensemble de plaques verticales radiales ou bien spirales enroulées, pour assurer la régulation de la température du milieu réactionnel. Ces échangeurs sont de préférence situés
35 à l'intérieur du réacteur. Avantagusement on utilise un faisceau tubulaire vertical ou des spirales enroulées ou un faisceau de plaques verticales disposées radialement.

La température du milieu peut également être régulée en utilisant un réacteur à double enveloppe avec circulation d'eau.

Le réacteur selon l'invention est conçu de manière à ce que si l'agitation est accidentellement arrêtée, toutes les bulles de gaz puissent remonter et atteindre directement la phase gazeuse continue sous la seule action des forces de la gravité. Les différents dispositifs installés à l'intérieur du réacteur pour assurer les échanges thermiques et/ou l'agitation ne doivent pas faire obstacle à la remontée de bulles et provoquer la formation de poches de gaz à l'intérieur du milieu réactionnel aqueux.

Le réacteur peut être constitué de tout matériau compatible avec les réactifs utilisés. On peut par exemple employer les métaux comme les aciers inox type 304L ou 316L ou des alliages Hastelloy ou bien des métaux revêtus de polymères chimiquement résistants comme le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PTFE (polytetrafluoroéthylène), le PFA (copolymère de C_2F_4 et d'ether vinylique perfluoré), ou le FEP (copolymère de C_2F_4 et de C_3F_6).

Les alimentations en oxygène et en hydrogène, sous forme de petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux peuvent être assurées par des tubes, ou plaques en métal fritté, ou bien différents types de tuyère, permettant d'éjecter du gaz à grande vitesse et provoquer ainsi la formation de multiples petites bulles.

Un dispositif et un schéma de fonctionnement, illustrant un mode de réalisation du procédé de la présente invention, représentés à la Figure unique, sont décrits ci-après.

Le dispositif comprend un réacteur agité au moyen d'un axe vertical muni d'une turbine autoaspirante a et d'une turbine mélangeuse b. Au démarrage : le réacteur contient le catalyseur, mis en suspension dans la solution de travail, l'ensemble étant porté à la température de la réaction,

- l'oxygène introduit dans la phase gazeuse continue en 3 provient du flux 8, c'est à dire de l'oxygène non recyclé, et

- l'hydrogène injecté au fond du réacteur est alimenté par 2.

Un régulateur de pression i permet de maintenir la pression régnant à l'intérieur du réacteur constante, en évacuant l'excès des réactifs gazeux non consommés 9. De même la température du milieu réactionnel est maintenu constante grâce à l'échangeur e.

On introduit en continu dans le réacteur en 6, la solution de travail ; en 2 et 4 de l'hydrogène sous forme de petites bulles ; en 1 de l'oxygène sous forme de petites bulles ; en 3 de l'oxygène en quantité telle que la

8

concentration molaire d'hydrogène dans la phase gazeuse continue soit toujours inférieure à 4 %.

Le système d'alimentation en 3 est asservi par l'analyseur en ligne g, du flux gazeux 5, sortant du réacteur. L'alimentation d'oxygène en 3 est assurée par le flux 8 et par le flux 10, ce dernier provient de l'effluent gazeux à la sortie du réacteur après élimination de l'hydrogène sur membrane s. L'hydrogène ainsi éliminé assure l'alimentation partielle en hydrogène 4 dans la partie inférieure du milieu réactionnel.

L'oxygène 1, injecté dans la partie inférieure du milieu réactionnel provient intégralement de l'effluent gazeux à la sortie du réacteur et contient de l'hydrogène.

Tous les débits de gaz sont régulés à l'aide des débitmètres massiques, f. Les débits d'oxygène et d'hydrogène injectés dans la partie inférieure du milieu réactionnel sont tels que le rapport des débits molaires hydrogène/oxygène soit toujours supérieur à 0,0416.

Les tuyères d'injection d, permettent d'injecter les réactifs sous forme de petites bulles.

Le compresseur h assure le recyclage d'hydrogène et d'oxygène non consommés.

La solution aqueuse contenant le peroxyde d'hydrogène formé est simultanément séparée du catalyseur à l'aide du filtre c et extraite en continu en 7.

D'autres modes de réalisation sont donnés dans les exemples suivants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation du catalyseur

5

Le catalyseur utilisé contient 0,8 % en poids de palladium métallique et 0,04 % en poids de platine supportés sur une silice microporeuse. Il est préparé par imprégnation de la silice de la Société Aldrich (réf. 28,851-9) ayant les caractéristiques suivantes :

10

Taille moyenne des particules = 5 à 15 μm

Surface BET = 500 m^2/g

Volume des pores : 0,75 cm^3/g

Diamètre moyen des pores : 60Å,

15

avec une solution aqueuse contenant PdCl_2 et H_2PtCl_6 , suivi d'un séchage et enfin d'un traitement thermique sous balayage d'hydrogène à 300°C pendant 3 heures.

Le réacteur

20

Le réacteur est un autoclave, à double enveloppe à circulation d'eau, en acier inox d'une capacité 100 cm^3 et dont les parois internes sont revêtues de PTFE. Il est muni d'un agitateur à axe vertical avec une turbine à six pales radiales. Le réacteur est également muni de deux entrées en tuyau capillaire de PTFE situées au fond du réacteur et permettant d'injecter l'hydrogène et l'oxygène, sous forme de petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux. Il est, de plus, équipé d'une entrée située dans le couvercle de l'autoclave et qui permet d'introduire de l'oxygène de façon à ce que le rapport molaire d'hydrogène sur oxygène dans la phase gazeuse continue soit toujours inférieur à 0,0416 c'est à dire en dehors du domaine d'inflammabilité du mélange hydrogène-oxygène.

30

L'injection des réactifs dans le milieu aqueux ainsi que celle de l'oxygène dans la phase gazeuse continue sont régulées à l'aide des débitmètres massiques.

35

La pression régnant à l'intérieur du réacteur est maintenue constante grâce à un déverseur. L'hydrogène et l'oxygène constituant le flux gazeux sortant du réacteur sont dosés en ligne par chromatographie en phase gazeuse.

40

Préparation d'une solution aqueuse (I)

On prépare une solution aqueuse par ajout de 0,5 g H_3PO_4 , 2,5 g H_2SO_4 et 50 mg de bromure de sodium dans 1000 cm^3 d'eau distillée et
5 5 mg de Br_2 sous forme d'eau de brome à 1 %.

Mode opératoire général

On introduit dans l'autoclave 50 g de la solution aqueuse (I) et 0,3 g
10 de catalyseur puis on porte et on maintient le milieu réactionnel aqueux à la température désirée. On ouvre ensuite l'arrivée d'oxygène dans la phase gazeuse continue. La pression dans l'autoclave augmente jusqu'à la valeur choisie, puis elle est maintenue constante grâce au régulateur de pression.

L'hydrogène et l'oxygène sont ensuite injectés dans le milieu
15 réactionnel aqueux dans les proportions choisies, puis on dose toutes les 10 minutes l'hydrogène du flux gazeux sortant du régulateur de pression.

Après la durée de réaction souhaitée, on coupe l'arrivée d'hydrogène et d'oxygène dans le milieu réactionnel aqueux et on maintient l'injection d'oxygène dans la phase gazeuse continue jusqu'à la disparition totale
20 d'hydrogène dans cette dernière. On coupe alors l'arrivée d'oxygène, puis on décomprime le réacteur et enfin on récupère la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène récupérée est ensuite pesée, puis séparée du catalyseur par filtration sur un filtre. La solution
25 résultante est alors dosée par iodométrie, permettant ainsi de déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène.

La consommation d'hydrogène est mesurée par différence entre la quantité injectée et la quantité sortie du réacteur.

La sélectivité de la synthèse directe du peroxyde d'hydrogène par
30 rapport à l'hydrogène est définie comme étant le pourcentage du nombre de moles de peroxyde d'hydrogène formé sur le nombre de moles d'hydrogène consommé.

Les conditions opératoires et les résultats obtenus lors des différents essais (exemples 1 à 10) sont regroupés dans le tableau I.

Exemples 11 à 13

On utilise un réacteur, en acier inox type 316 L, de forme cylindrique de 98 mm de diamètre intérieur, de 200 mm de hauteur et d'une
5 capacité totale de 1500 cm³. Les parois internes du réacteur sont revêtues d'une couche de PTFE d'un millimètre d'épaisseur.

L'agitation est assurée par un arbre vertical muni d'une turbine flasquée dont l'aspiration est dirigée vers le bas. La turbine flasquée de 45 mm de diamètre, située au milieu du réacteur, est équipée de huit pales.

10 Une hélice axiale de 30 mm de diamètre, munie de six pales inclinées, est fixée au bout de l'arbre vertical près du fond du réacteur.

Le réacteur est également muni de quatre contrepales verticales et d'un échangeur thermique comptant un faisceau de 8 tubes verticaux dans lesquels circulent de l'eau à 17°C.

15 L'hydrogène et l'oxygène sont injectés dans la phase liquide à l'aide de deux tuyaux en acier inox, dont les arrivées sont contiguës et situées à proximité de l'hélice axiale.

On reprend le mode opératoire des exemples précédents à ceci près qu'on utilise 700 g de solution aqueuse (I) et 6 g de catalyseur.

20 Les conditions opératoires et les résultats obtenus lors des essais (exemples 11 à 13) sont regroupés dans le tableau II.

TABLEAU II

EXEMPLE	TEMPERATURE (°C)	DUREE (HEURE)	DEBIT H ₂ INJECTE DANS LE MILIEU AQUEUX NI/h	DEBIT O ₂ INJECTE DANS LE MILIEU AQUEUX NI/h	RAPPORT DE DEBITS H ₂ /O ₂ MILIEU AQUEUX	DEBIT O ₂ INJECTE DANS LA PHASE GAZEUSE CONTINUE NI/h	RAPPORT DE DEBITS H ₂ /O ₂ TOTAL INJECTE	CONCENTRA- TION H ₂ O ₂ DE LA SOLUTION %	SELECTIVITE PAR RAPPORT A H ₂ %
11	21	3	120	300	0,4	2850	0,04	20,1	83
12	21	3	80	160	0,5	1760	0,04	15,3	84
13	20	3	80	188	0,42	1760	0,039	16,2	85

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une solution aqueuse de peroxyde
5 d'hydrogène dans un réacteur agité, directement à partir d'hydrogène et
d'oxygène caractérisé en ce que l'on injecte, sous forme de petites bulles,
dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux, rendu acide par
l'addition d'un acide minéral et comprenant un catalyseur à l'état dispersé,
10 de l'hydrogène et de l'oxygène avec des débits tels que le rapport des
débits molaires hydrogène sur oxygène soit supérieur à 0,0416, et que l'on
introduit dans la phase gazeuse continue et/ou dans la partie supérieure du
milieu réactionnel aqueux, de l'oxygène en quantité telle que le rapport
molaire d'hydrogène sur oxygène dans la phase gazeuse continue soit
inférieur à 0,0416.

15 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les
injections d'hydrogène et d'oxygène sous forme de petites bulles, dans la
partie inférieure du milieu réactionnel aqueux sont situées au fond du
réacteur agité.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que les
20 arrivées d'hydrogène et d'oxygène dans la partie inférieure du milieu
réactionnel aqueux sont contiguës.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3
caractérisé en ce que le milieu réactionnel contient des stabilisants du
peroxyde d'hydrogène.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4
caractérisé en ce que le milieu réactionnel contient des halogénures.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que
l'halogénure est le bromure.

30 7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le bromure
est utilisé en combinaison avec le brome à l'état libre.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7
caractérisé en ce que le catalyseur contient du palladium.

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le
catalyseur contient du platine.

35 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce que le
catalyseur est supporté.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le
support est choisi parmi la silice, l'alumine et les silice-alumine.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que l'oxygène introduit dans la phase gazeuse continue et/ou dans la partie supérieure du milieu réactionnel aqueux contient de l'hydrogène.

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que l'oxygène injecté, sous forme de petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux contient de l'hydrogène.

10 14. Dispositif pour la préparation d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène directement à partir d'hydrogène et d'oxygène, comprenant un réacteur agité alimenté en continu ou discontinu en solution de travail caractérisé en ce que le réacteur est muni - d'une ou plusieurs arrivée(s) d'hydrogène gazeux, sous forme de petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux - d'une ou plusieurs arrivée(s) d'oxygène gazeux, contenant éventuellement de l'hydrogène, sous forme de
15 petites bulles, dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux, - d'un régulateur de pression permettant de maintenir constante la pression régnant à l'intérieur du réacteur en évacuant l'excès des réactifs gazeux non consommés et - d'une ou plusieurs arrivée(s) d'oxygène gazeux, contenant
20 éventuellement de l'hydrogène, dans la phase gazeuse continue et/ou dans la partie supérieure du milieu réactionnel aqueux, asservie(s) par un analyseur du flux gazeux sortant du réacteur de façon à ce que le rapport molaire hydrogène/oxygène dans la phase gazeuse continue soit inférieur à 0,0416.

25 15. Dispositif selon la revendication 14 caractérisé en ce que le réacteur est muni d'une sortie pour l'extraction de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

16. Dispositif selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que le flux gazeux sortant du réacteur est réinjecté dans le circuit alimentant la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux en oxygène.

30 17. Dispositif selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que le flux gazeux sortant du réacteur est réinjecté, après éventuel ajustement par ajout d'oxygène, et éventuellement par élimination d'hydrogène, dans le circuit alimentant en oxygène la phase gazeuse continue et/ou la partie supérieure du milieu réactionnel aqueux.

35 18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 17 caractérisé en ce qu'au moins une arrivée d'hydrogène et au moins une arrivée d'oxygène, sous forme de petites bulles, sont situées au fond du réacteur agité.

19. Dispositif selon l'une des revendications 14 à 18 caractérisé en ce que les arrivées d'oxygène et d'hydrogène dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux sont contiguës.

20. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 19
5 caractérisé en ce que l'agitation du réacteur est assurée par un ou plusieurs mobiles ou turbines indépendants.

21. Dispositif selon la revendication 20 caractérisé en ce que les turbines sont des turbines flasquées.

22. Dispositif selon la revendication 20 caractérisé en ce que les
10 turbines sont des turbines autoaspirantes.

23. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 22 caractérisé en ce que le réacteur agité est muni d'un échangeur thermique.

24. Dispositif selon la revendication 23 caractérisé en ce que
15 l'échangeur est un faisceau tubulaire vertical ou des spirales enroulées ou un faisceau de plaques verticales disposées radialement.

25. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 24 caractérisé en ce que toutes les petites bulles dans le milieu réactionnel aqueux remontent sous le seul effet de la gravité, à l'interface milieu aqueux/phase gazeuse continue lors de l'arrêt de l'agitation.

