

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 564**

51 Int. Cl.:

B01J 31/10	(2006.01)	B01J 31/08	(2006.01)
B01J 31/06	(2006.01)		
B01J 23/42	(2006.01)		
B01J 23/44	(2006.01)		
B01J 27/053	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		
B01J 37/02	(2006.01)		
B01J 37/16	(2006.01)		
B01J 37/30	(2006.01)		
C01B 15/029	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2014** **E 14193473 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017** **EP 2875861**

54 Título: **Método para preparar un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico con Pt-Pd dispersado tratadas con ácido sulfúrico**

30 Prioridad:

26.11.2013 KR 20130144273

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.07.2017

73 Titular/es:

SK INNOVATION CO., LTD. (50.0%)
(Seorin-dong, SK Bldg.) 26 Jongro Jongro-gu
Seoul 110-110, KR y
SK GLOBAL CHEMICAL CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

HONG, SUK JOON;
KWON, YONG TAK;
LEE, HWA JUNG;
KIM, TAE JIN y
CHOO, DAE HYUN

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 621 564 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para preparar un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico con Pt-Pd dispersado tratadas con ácido sulfúrico

5

1. Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un método para preparar un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico que contienen partículas de Pt-Pd dispersadas (insertadas o unidas) como componente de metal, adecuado para su uso en la producción de peróxido de hidrógeno. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a un método para preparar un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico cargadas con Pt-Pd para su uso en la producción de peróxido de hidrógeno, en el que se forman multicapas de electrolito polimérico sobre un soporte de resina aniónica, se tratan con ácido sulfúrico y luego se cargan con partículas de Pt-Pd, manteniendo de ese modo una alta actividad durante un largo período de tiempo, y a un método para producir directamente peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno usando un catalizador preparado mediante el método anterior.

10

15

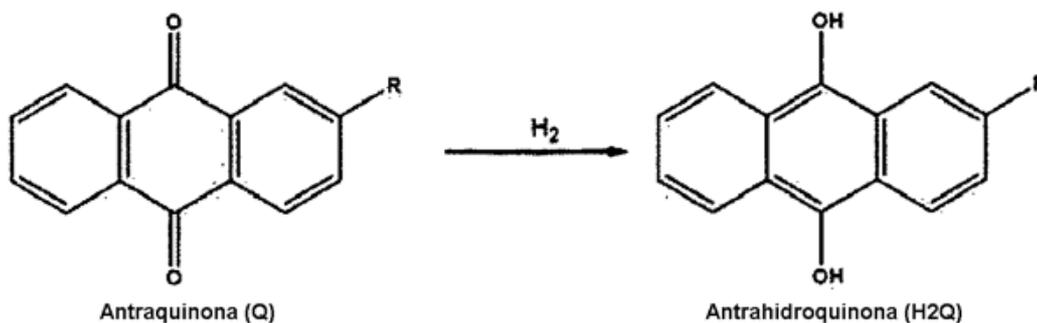
2. Descripción de la técnica relacionada

20

El peróxido de hidrógeno es ligeramente ácido y es un líquido incoloro miscible con agua, y por tanto se utiliza ampliamente como oxidante, agente blanqueador, etc. Normalmente es útil para la producción de peróxido de hidrógeno un procedimiento con antraquinona, mediante el cual se produce el 95% o más del suministro total de peróxido de hidrógeno, como se conoce actualmente. Un procedimiento con antraquinona se lleva a cabo mediante reacción cíclica de hidrogenación de antraquinona y oxidación como se ilustra a continuación.

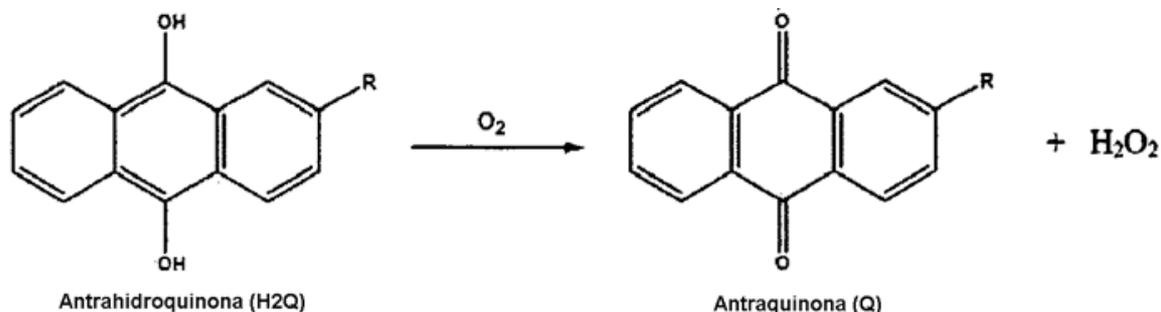
25

- Hidrogenación (reacción entre hidrógeno y antraquinona (Q) para producir antrahidroquinona (H2Q))



30

- Oxidación (oxidación de antrahidroquinona (H2Q) para producir H₂O₂)



35

Además de eso, filtración, extracción de peróxido de hidrógeno y similares están implicados entre la hidrogenación y la oxidación.

40

Como se mencionó anteriormente, la antraquinona actúa como portador, de modo que el oxígeno y el hidrógeno no entran en contacto directo el uno con el otro. Por ejemplo, la técnica modificada del procedimiento anterior se da a conocer en la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2009/291844, en la que se forma peróxido de hidrógeno a partir de agua y oxígeno mediante reacción cíclica de quinina-hidroquinona en presencia de tensión aplicada.

Sin embargo, un procedimiento con antraquinona implica una pluralidad de reacciones en las que se forman

subproductos mediante reacciones secundarias a través de etapas individuales, requiriendo por tanto regeneración de la disolución de antraquinona y separación y refinado de peróxido de hidrógeno a partir de la disolución de antraquinona [J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, págs. 6962 (2006)]. Por consiguiente, la producción de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento con antraquinona requiere altos costes de energía y procesamiento, disminuyendo la competitividad del precio del peróxido de hidrógeno de manera indeseable.

Con el objetivo de solucionar los problemas con el procedimiento con antraquinona, está en marcha una investigación sobre la producción directa de peróxido de hidrógeno a partir de oxígeno e hidrógeno sin formación de subproductos distintos de agua (Liu *et al.*, *Angew Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 6221-6224).

Sin embargo, este método tiene los siguientes problemas: en primer lugar, una mezcla de oxígeno e hidrógeno tiene un alto riesgo de explosión debido a un intervalo de explosión muy amplio dependiendo de la razón de mezclado de los mismos. Cuando la concentración de hidrógeno en el aire a 1 atm es del 4 al 75% en moles, la explosión puede producirse mediante una fuente de ignición, y cuando se usa oxígeno en lugar de aire, la concentración de hidrógeno explosiva puede ampliarse adicionalmente hasta del 4 al 94% en moles. A medida que la presión es más alta, tal intervalo de concentración puede volverse más amplio, y por tanto, también puede aumentar el potencial de explosión (C. Samanta, V.R. Choudhary, *Catal. Commun.*, vol. 8, págs. 73 (2007)). En la producción directa de peróxido de hidrógeno usando reactivos de hidrógeno y oxígeno, la razón de mezclado de hidrógeno y oxígeno puede ajustarse en el intervalo seguro, y un gas inerte tal como nitrógeno o dióxido de carbono puede usarse para disminuir la concentración de hidrógeno y oxígeno. En segundo lugar, incluso cuando se produce peróxido de hidrógeno, que es muy inestable, puede descomponerse fácilmente en agua y oxígeno, y un catalizador útil para la producción de peróxido de hidrógeno también puede volverse eficiente para la síntesis de agua, haciendo difícil obtener selectividad de peróxido de hidrógeno alta. Para la producción de peróxido de hidrógeno a partir de oxígeno e hidrógeno, están estudiándose catalizadores de alta actividad y aditivos de haluro y de ácido fuerte para solucionar los problemas anteriores.

En este sentido, se ha desarrollado la producción directa de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno usando un catalizador obtenido cargando un metal precioso sobre cualquier soporte tal como alúmina, sílice o carbono (V.R. Choudhary, C. Samanta, T.V. Choudhary, *Appl. Catal. A*, vol. 308, págs. 128 (2006)). Con el fin de aumentar la selectividad de peróxido de hidrógeno, se conocen la adición de un ácido a un disolvente para inhibir la descomposición del peróxido de hidrógeno, y la adición de iones de halógeno a un disolvente o catalizador para impedir la formación de agua a partir de oxígeno e hidrógeno (Y.-F. Han, J.H. Lunsford, *Catal. Lett.*, vol. 99, págs. 13 (2005); Y.-F. Han, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, vol. 230, págs. 313 (2005); documento WO 2001/5501). Aunque un aditivo tal como iones de halógeno o ácido puede servir para aumentar la selectividad de peróxido de hidrógeno, puede provocar problemas de corrosión o puede disolver el metal tal como Pd cargado sobre un soporte, deteriorando de manera no deseable la actividad del catalizador y requiriendo separación y refinado tras la producción de peróxido de hidrógeno. Por tanto, el uso de tal aditivo puede suprimirse si es posible.

El presente solicitante propuso un método para producir peróxido de hidrógeno (publicación de solicitud de patente coreana n.º 2010-122654), en la que puede obtenerse directamente peróxido de hidrógeno con alto rendimiento a partir de oxígeno e hidrógeno usando un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico configuradas de modo que partículas de metal (oro, platino, paladio, rutenio, rodio, iridio, plata, níquel, cobre, cobalto, titanio, osmio, etc.) se unen (insertan) sobre un portador (soporte), en presencia de un disolvente de reacción sin la adición de un promotor ácido.

Sin embargo, la patente anterior simplemente da a conocer el uso de Pd solo como componente de metal. Basándose en los resultados de prueba de la producción de peróxido de hidrógeno durante un largo período de tiempo (por ejemplo 1000 h o más), cuando se usa un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico que contienen solo Pd, puede mantenerse una alta selectividad de hidrógeno y rendimiento de peróxido de hidrógeno, pero la conversión de hidrógeno puede disminuirse. Mientras tanto, con la finalidad de superar los problemas como anteriormente, los presentes inventores han realizado intentos para probar la actividad de reacción de larga duración (por ejemplo 1000 h o más) usando un catalizador de metal binario Pt-Pd, dando como resultado una alta conversión de hidrógeno y rendimiento de peróxido de hidrógeno, pero una selectividad de hidrógeno reducida.

Para la reacción de síntesis de peróxido de hidrógeno mediante reacción directa de hidrógeno y oxígeno, se requiere un catalizador que pueda mantener altas actividades catalíticas (conversión de hidrógeno, selectividad de hidrógeno y rendimiento de peróxido de hidrógeno) durante un largo período de tiempo.

60 Sumario de la invención

Por tanto, una realización de la presente divulgación está destinada a proporcionar un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico, que permite producir peróxido de hidrógeno mediante reacción directa de hidrógeno y oxígeno mientras que se mantienen altas actividades catalíticas (conversión de hidrógeno, selectividad de hidrógeno y rendimiento de peróxido de hidrógeno) durante un largo período de tiempo, en comparación con los catalizadores de multicapas de electrolito polimérico convencionales.

Otra realización de la presente divulgación está destinada a proporcionar a método para producir directamente peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno en presencia del catalizador que tiene las multicapas de electrolito polimérico como anteriormente.

5 Según un primer aspecto, se proporciona un método para preparar un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico, que incluye:

10 a) formar secuencialmente una capa de electrolito polimérico catiónico y una capa de electrolito polimérico aniónico sobre un soporte aniónico para formar multicapas de electrolito polimérico;

b) tratar las multicapas de electrolito polimérico formadas en la etapa a) con ácido sulfúrico; y

15 c) cargar o insertar un precursor de Pt y un precursor de Pd en las multicapas de electrolito polimérico tratadas con ácido sulfúrico en la etapa b), y reducir el precursor de Pt y el precursor de Pd mediante un reductor para formar partículas de metal de Pt-Pd dispersadas en las multicapas de electrolito polimérico,

en el que la razón atómica de Pt/Pd en las partículas de metal de Pt-Pd reducidas es de 0,02 a 0,15.

20 En una realización a modo de ejemplo, la etapa a) puede repetirse dos o más veces.

En una realización a modo de ejemplo, la etapa a) puede realizarse poniendo en contacto secuencial una disolución de electrolito polimérico catiónico y una disolución de electrolito polimérico aniónico con el soporte aniónico.

25 Según un segundo aspecto, se proporciona un método para producir peróxido de hidrógeno, que incluye:

hacer reaccionar hidrógeno y oxígeno usando el catalizador que tiene las multicapas de electrolito polimérico preparadas como anteriormente.

30 En una realización a modo de ejemplo, este método puede realizarse en una reacción en fase líquida usando un disolvente que contiene 100 ppm o menos de un aditivo halogenado y sustancialmente libre de un promotor ácido.

En una realización a modo de ejemplo, este método puede realizarse a una temperatura de reacción de aproximadamente 20 a 60°C y a una presión de reacción de aproximadamente 35 a 70 bar.

35 Según realizaciones de la presente divulgación, un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico se prepara de tal manera que las multicapas de electrolito polimérico se forman sobre un soporte aniónico y luego se tratan con ácido sulfúrico, y luego se dispersan partículas de metal de Pt-Pd a una razón predeterminada en las multicapas de electrolito polimérico, permitiendo por tanto que se produzca peróxido de hidrógeno con alta conversión de hidrógeno, selectividad de hidrógeno y rendimiento de peróxido de hidrógeno durante un largo período de tiempo, en comparación con los catalizadores de multicapas de electrolito polimérico convencionales (especialmente, un catalizador dado a conocer en la solicitud de patente coreana n.º 2009-41657).

45 Descripción de realizaciones específicas

Las presentes realizaciones pueden lograrse mediante la siguiente descripción. La siguiente descripción debe entenderse como que da a conocer realizaciones de la presente invención, y la presente invención no se limita necesariamente a las mismas.

50 Soporte aniónico

En una realización, un soporte tiene una carga eléctrica predeterminada para facilitar la adsorción de un electrolito polimérico catiónico, y puede estar compuesto por un material de resina aniónica. La resina aniónica a modo de ejemplo puede incluir una resina polimérica que tiene, en una cadena lateral de la misma, un grupo funcional aniónico seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido fosfórico y un grupo ácido fosfónico. Una resina polimérica que tiene un grupo funcional ácido sulfónico (SO₃H) es particularmente útil. Los ejemplos de la resina polimérica que tiene un grupo funcional aniónico pueden incluir polímeros basados en flúor, bencimidazol, poliestireno, poliimida, polieterimida, poli(sulfuro de fenileno), polisulfona, polietersulfona, polietercetona, polietertercetona y polifenilquinoxalina, que pueden usarse solos o en combinación. Los ejemplos específicos de los mismos pueden incluir poli(ácido perfluorosulfónico) (bajo el nombre comercial Nafion[®]), poli(ácido perfluorocarboxílico), un copolímero de tetrafluoroetileno que tiene un grupo ácido sulfónico y fluorovinil éter, sulfuro de polietercetona desfluorado, arilcetona, poli[2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibencimidazol] y poli(2,5-bencimidazol). En una realización a modo de ejemplo, un soporte aniónico formado a partir del polímero mencionado anteriormente puede tener una forma esférica, con un diámetro de aproximadamente 0,1 a 5 mm y particularmente de aproximadamente 0,3 a 1,5 mm.

Formación de multicapas de electrolito polimérico

En una realización, un electrolito polimérico, que se proporciona en forma de multicapas sobre la superficie del soporte aniónico, incluye un electrolito polimérico catiónico y un electrolito polimérico aniónico, y se prepara de tal manera que una capa de electrolito polimérico catiónico y una capa de electrolito polimérico aniónico se forman secuencialmente sobre un soporte.

Los ejemplos del electrolito polimérico catiónico pueden incluir, pero no se limitan a, hidrocioruro de polialilamina (PAH), polidialildimetilamonio, polietilenimina y poli(acrilamida-co-dialildimetilamonio), que pueden usarse solos o en combinación. PAH es particularmente útil.

Los ejemplos del electrolito polimérico aniónico pueden incluir, pero no se limitan a, poli(sulfonato de 4-estireno) (PSS), poli(ácido acrílico), poli(acrilamida, poli(ácido vinilfosfónico), poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-11-propanosulfónico), poli(ácido anetolsulfónico) y poli(sulfonato de vinilo), que pueden usarse solos o en combinación. PSS es particularmente útil.

La resistencia del enlace iónico del electrolito polimérico puede controlarse seleccionando apropiadamente el electrolito polimérico catiónico o aniónico. Durante los posteriores procedimientos, cuando un precursor de Pt y un precursor de Pd se reducen (a elementos) usando un reductor, puede controlarse el tamaño de las partículas de metal. Además, el grosor de las multicapas de electrolito polimérico puede ajustarse controlando el peso molecular del electrolito polimérico, por lo cual puede controlarse la concentración y el tamaño de partícula de los metales (Pt y Pd) insertados. En una realización, el peso molecular (M_w) del electrolito polimérico puede estar en el intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 500 a 500.000, particularmente de aproximadamente 1.000 a 300.000 y más particularmente de aproximadamente 20.000 a 100.000. En este sentido, PAH puede tener un M_w de, por ejemplo, aproximadamente 500 a 300.000, particularmente de aproximadamente 1.000 a 100.000 y más particularmente de aproximadamente 2.000 a 60.000. Además, PSS puede tener un M_w de, por ejemplo, aproximadamente 5.000 a 500.000, particularmente de aproximadamente 10.000 a 100.000 y más particularmente de aproximadamente 40.000 a 80.000. Tales intervalos numéricos son simplemente ilustrativos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

En una realización a modo de ejemplo, las multicapas de electrolito polimérico pueden formarse preparando cada una de una disolución de electrolito polimérico catiónico y una disolución de electrolito polimérico aniónico, y poniendo en contacto secuencial estas disoluciones con un soporte aniónico. Como tal, el disolvente para su uso en la preparación de la disolución de electrolito polimérico tiene una polaridad suficiente para disolver el electrolito polimérico catiónico y el aniónico, y los ejemplos del mismo pueden incluir agua, n-hexano, etanol, trietilamina, tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), acetato de etilo, alcohol isopropílico, acetona, acetonitrilo, benceno, alcohol butílico, cloroformo, dietil éter y mezclas de los mismos. Más particularmente, una disolución de electrolito polimérico puede estar en forma de una disolución acuosa. La disolución de electrolito polimérico puede tener una concentración de, por ejemplo, aproximadamente 0,01 a 500 mM, particularmente de aproximadamente 0,1 a 100 mM y más particularmente de aproximadamente 1 a 10 mM.

La disolución de electrolito polimérico catiónico puede tener un pH de, por ejemplo, aproximadamente 5 a 9 y particularmente de aproximadamente 6 a 9, y la disolución de electrolito polimérico aniónico puede tener un pH de, por ejemplo, aproximadamente 2 a 7 y particularmente de aproximadamente 4 a 6. El grosor de las multicapas de electrolito polimérico puede ajustarse controlando el pH de la disolución del electrolito polimérico, y de ese modo puede controlarse la concentración y el tamaño de partícula del metal (Pt-Pd) dispersado (insertado).

En una realización a modo de ejemplo, la formación secuencial de la capa de electrolito polimérico catiónico y la capa de electrolito polimérico aniónico puede repetirse dos o más veces. Aunque solo puede formarse una única combinación de la multicapa de electrolito polimérico catiónico y el aniónico sobre el soporte, puede repetirse una etapa de apilamiento para formar dos o más combinaciones. Como tal, el número de combinaciones de las multicapas puede fijarse en, por ejemplo, de 2 a 30, y particularmente de 2 a 15. En esta realización, cuando las partículas Pt-Pd se unen (insertan) entre las capas de electrolito polimérico en lugar de a la superficie del soporte, puede obtenerse una alta actividad. Aunque un aumento en el número de combinaciones de las multicapas de electrolito polimérico puede aumentar la conversión de peróxido de hidrógeno, cuando el número de combinaciones de las mismas supera un determinado número, la magnitud de la mejora en la conversión puede volverse insignificante. Por tanto, este número puede ajustarse en el intervalo anterior.

Tratamiento con ácido sulfúrico

Una realización de la presente divulgación se caracteriza porque se realiza un tratamiento con ácido sulfúrico tras la formación de las multicapas de electrolito polimérico sobre el soporte aniónico. Aunque la presente invención no está restringida a ninguna teoría en particular, en comparación con cuando el tratamiento con ácido sulfúrico se realiza en primer lugar sobre un soporte y luego se forman las multicapas de electrolito polimérico o cuando el tratamiento se lleva a cabo con un ácido (por ejemplo ácido nítrico) distinto de ácido sulfúrico, el tratamiento como en esta realización puede servir para complementar el soporte aniónico con un grupo ácido y también para complementar la

capa de electrolito polimérico con un grupo funcional aniónico y un grupo ácido de manera que pueden aumentarse tanto la selectividad de hidrógeno como el rendimiento de peróxido de hidrógeno.

5 Se proporciona ácido sulfúrico en forma de una disolución acuosa que tiene una concentración de, por ejemplo, aproximadamente 0,05 a 8 M, particularmente de aproximadamente 0,1 a 4 M y más particularmente de aproximadamente 0,2 a 1,0 M. Además, el tratamiento con ácido sulfúrico puede realizarse una o al menos dos veces, y puede llevarse a cabo ventajosamente un lavado tras el tratamiento con ácido sulfúrico (tras cada tratamiento con ácido sulfúrico cuando se realiza el tratamiento con ácido sulfúrico dos o más veces). En una realización a modo de ejemplo, se pone en contacto ácido sulfúrico con el soporte que tiene las multicapas de electrolito polimérico a de aproximadamente 20 a 120°C y particularmente a de 25 a 60°C durante de aproximadamente 5 a 600 min y particularmente de aproximadamente 10 a 60 min. Como tal, el tratamiento con ácido sulfúrico puede ponerse en práctica con agitación para que haya un contacto más uniforme.

15 Dispersión (inserción) de partículas de metal de Pt-Pd

En una realización de la presente divulgación, tanto Pt como Pd como metales activos se dispersan uniformemente en forma de partículas de tamaño nanométrico en las multicapas de electrolito polimérico. Como tal, el componente de metal está en un estado reducido (es decir en un estado elemental). Con este fin, los precursores de Pt y Pd se insertan en las multicapas de electrolito polimérico, y luego se reducen mediante un reductor y por tanto se convierten en partículas de metal. Los ejemplos del precursor de Pt pueden incluir, pero no se limitan a, ácido tetracloroplatinico (II) (H_2PtCl_4), ácido hexacloroplatinico (IV) (H_2PtCl_6), tetracloroplatinato de potasio (II) (K_2PtCl_4), hexacloroplatinato de potasio (IV) (H_2PtCl_6) y mezclas de los mismos. Además, los ejemplos del precursor de Pd pueden incluir, pero no se limitan a, cloruro de paladio ($PdCl_2$), tetracloropaladato de sodio (Na_2PdCl_4), sulfato de paladio ($PdSO_4$), ácido tetracloropaládico (II) (H_2PdCl_4), tetracloropaladato de potasio (K_2PdCl_4) y mezclas de los mismos.

En una realización a modo de ejemplo, los precursores de Pt y Pd pueden proporcionarse en forma de una disolución. También es útil una disolución de precursor obtenida ajustando el pH de la disolución usando un ácido o una base así como un disolvente típico tal como agua (agua destilada). La concentración de los precursores de Pt y Pd en la disolución puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,05 a 10 mM, particularmente de aproximadamente 0,2 a 5 mM y más particularmente de aproximadamente 0,5 a 2 mM. Además, el pH de la disolución de precursor de Pt y de Pd puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 1 a 6, particularmente de aproximadamente 1 a 5 y más particularmente de aproximadamente 2 a 4.

35 La disolución de precursor se pone en contacto con el soporte que tiene las multicapas de electrolito polimérico. Como tal, la impregnación puede realizarse de modo que los precursores de Pt y Pd en la disolución puedan insertarse suficientemente en el soporte. En este sentido, el tiempo de contacto típico con la disolución de precursor de puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 a 180 min y particularmente de aproximadamente 10 a 60 min.

40 Como se mencionó anteriormente, los precursores de Pt y Pd insertados en las multicapas de electrolito polimérico se convierten en elementos de metal mediante un reductor. El reductor puede incluir hidrógeno y un reductor químico conocido en la técnica, y puede seleccionarse entre materiales que difícilmente podrían dejar algún residuo o impureza durante el procedimiento de reducción. Los ejemplos del reductor pueden incluir, pero no se limitan a, borohidruro de sodio ($NaBH_4$), hidrazina (N_2OH_4), formiato de sodio ($HCOONa$), bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) e hidrógeno (H_2), que pueden usarse solos o en combinación de dos o más. Borohidruro de sodio ($NaBH_4$) o hidrógeno (H_2) son particularmente útiles.

50 Mediante la reacción de reducción como anteriormente, los precursores de Pt y Pd tienen nanopartículas (elementales) reducidas, y pueden proporcionarse en forma de dispersión uniforme por todas las multicapas de electrolito polimérico que tienen un grosor predeterminado. El tamaño (tamaño de partícula) medio de las partículas de Pt-Pd puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 1 a 1000 nm, particularmente de aproximadamente 1 a 500 nm y más particularmente de aproximadamente 1 a 100 nm. El Pd-Pt así sintetizado puede proporcionarse en forma de una aleación y/o una combinación de partículas de metal individuales.

55 Las multicapas de electrolito polimérico resultantes pueden formar una estructura fisicoquímicamente estable en virtud de interacción electrostática, enlaces de hidrógeno, interacción de van der Waals y/o enlace covalente entre capas individuales de las mismas, y las partículas de Pt-Pd insertadas en las multicapas de electrolito polimérico pueden estar presentes en forma encapsulada o embebida. Además, las partículas de Pt-Pd insertadas están fuertemente enlazadas a las multicapas de electrolito polimérico mediante interacción electrostática, enlaces de hidrógeno, interacción de van der Waals y/o enlace covalente. En comparación con cuando se carga un metal sobre un soporte típico (alúmina, etc.), el catalizador de la invención puede suprimir eficazmente el deterioro de actividades debido a la disolución durante la síntesis del peróxido de hidrógeno.

65 La cantidad total del componente de metal en el catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico con Pt-Pd dispersado puede ser, por ejemplo, de aproximadamente el 0,01 al 5% en peso, particularmente de

aproximadamente el 0,1 al 0,5% en peso y más particularmente de aproximadamente el 0,2 al 0,4% en peso. La razón atómica de Pt/Pd puede ser de aproximadamente 0,02 a 0,15, particularmente de aproximadamente 0,03 a 0,13 y más particularmente de 0,05 a 0,1. Si la cantidad relativa de Pt es excesivamente alta, el peróxido de hidrógeno producido puede descomponerse de manera activa, disminuyendo así la selectividad de hidrógeno y el rendimiento de peróxido de hidrógeno. Por tanto, tras la preparación de la disolución de precursor de Pt/Pd, las respectivas cantidades de precursor pueden ajustarse apropiadamente en consideración a la razón atómica de Pt/Pd de las partículas de metal finales.

Producción de peróxido de hidrógeno

Una realización de la presente divulgación se refiere a un método para producir directamente peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno en presencia del catalizador preparado como anteriormente. Como tal, la reacción puede llevarse a cabo en un medio líquido, especialmente un medio líquido sustancialmente libre de un promotor ácido (es decir reacción líquida). Los ejemplos del medio de reacción (disolvente) pueden incluir metanol, etanol y/o agua. El reactor puede incluir un reactor tubular, un reactor de lecho fijo, un reactor de ebullición o un reactor de suspensión, como se conoce en la técnica. Dependiendo del tipo de reactor, el catalizador puede prepararse en forma de perlas o esferas. Como tal, el reactor puede equiparse con una camisa de enfriamiento de modo que la temperatura de reacción se mantiene constante.

Tras la síntesis del peróxido de hidrógeno, los reactivos de oxígeno e hidrógeno pueden usarse en forma de una mezcla de gas diluida con gas inerte (nitrógeno) para reducir el riesgo de explosión. En una realización a modo de ejemplo, la razón en volumen de oxígeno y nitrógeno con respecto a hidrógeno tras la reacción puede ser de aproximadamente 5 a 18 (particularmente de aproximadamente 12 a 15) y de aproximadamente 10 a 30 (particularmente de aproximadamente 17 a 20), respectivamente. Además, la razón de velocidad del gas total: el disolvente en la reacción puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 500 a 10.000 y particularmente de aproximadamente 1.200 a 5.000. La presión de reacción puede ser de aproximadamente 35 a 70 bar (particularmente de aproximadamente 45 a 60 bar) y la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 20 a 60°C (particularmente de aproximadamente 30 a 50°C).

En una realización a modo de ejemplo, para impedir la corrosión en el reactor tras la reacción, puede añadirse una pequeña cantidad de un aditivo halogenado al sistema de reacción, si es necesario, sin el uso de un ácido. Los ejemplos del aditivo halogenado pueden incluir ácido bromhídrico, bromuro de sodio (NaBr) y bromuro de potasio (KBr), y la cantidad del aditivo halogenado puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 100 ppm o menos, particularmente de aproximadamente 1 a 100 ppm y más particularmente de aproximadamente 5 a 50 ppm, basado en el peso del medio de reacción. Especialmente, la cantidad del aditivo halogenado puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 a 20 ppm.

Como se mencionó anteriormente, en el catalizador preparado según la realización de la presente divulgación, las actividades catalíticas iniciales (conversión de hidrógeno, selectividad de hidrógeno y rendimiento de peróxido de hidrógeno) son iguales o mayores que las de los catalizadores de multicapas de electrolito polimérico convencionales. Especialmente, tales actividades catalíticas pueden mantenerse incluso tras un largo período de tiempo. Por ejemplo, tras 1000 h, la conversión de hidrógeno y la selectividad de hidrógeno iniciales pueden disminuirse en, por ejemplo, aproximadamente el 2% o menos (particularmente en aproximadamente el 0,2% o menos) y aproximadamente el 5% o menos (particularmente en aproximadamente el 2% o menos), respectivamente. Además, la conversión de hidrógeno, la selectividad de hidrógeno y el rendimiento de peróxido de hidrógeno son aproximadamente del 98% o más, aproximadamente del 75% o más y aproximadamente del 8% o más, respectivamente.

Puede obtenerse una mejor comprensión de la presente invención a través de los siguientes ejemplos, que se exponen para ilustrar, pero no deben interpretarse como limitativos de la presente invención.

Preparación de disolución de electrolito polimérico y disolución de precursor de metal

Se prepararon una disolución acuosa 10 mM de PAH (hidrocloruro de polialilamina; M_w : 56.000) (pH 6) y una disolución acuosa 10 mM de PSS (poli(sulfonato de 4-estireno); M_w : 56.000) (pH 6), respectivamente. Además, se usaron un precursor de Pd, K_2PdCl_4 , y un precursor de Pt, K_2PtCl_4 , a una razón de 9,5:0,5 (basado en el átomo de metal), y así se preparó una disolución 1 mM de precursor de Pt-Pd. Esta disolución de precursor tenía un pH de 3. Como tal, se ajustó el pH usando ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. Para las pruebas posteriores, se prepararon disoluciones de precursor de Pt-Pd usando el precursor de Pt y el precursor de Pd a diferentes razones.

Por separado, para comparar, se prepararon respectivamente una disolución de precursor de Pt y una disolución de precursor de Pd, con una concentración de 1 mM y un pH de 3.

Ejemplo 1

Se añadieron 10 g de una resina aniónica que tiene un grupo funcional ácido sulfónico a 300 ml de agua destilada y

se lavó tres veces durante 10 min. Se retiró el agua destilada para el lavado y se colocaron 300 ml de una disolución acuosa de PAH en un vaso de precipitados que contenía la resina aniónica lavada y se agitó durante 30 min. Se retiró la disolución acuosa de PAH que permanecía en el vaso de precipitados, seguido por lavar tres veces durante 5 min con 300 ml de agua destilada. Se colocaron 300 ml de una disolución acuosa de PSS en el vaso de precipitados que contenía la resina aniónica que tenía la capa de PAH y se agitó durante 30 min, y se retiró la disolución de PSS que permanecía en el vaso de precipitados, seguido por lavar tres veces durante 5 min con 300 ml de agua destilada, obteniendo de ese modo una estructura multicapa configurada de tal manera que se formaron secuencialmente PAH y PSS sobre la resina aniónica.

Se colocó una disolución 0,5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (disponible de Fluka) en el vaso de precipitados que contenía la estructura multicapa y se agitó durante 30 min. Se retiró la disolución de ácido sulfúrico que permanecía en el vaso de precipitados, seguido por lavar tres veces durante 5 min con 300 ml de agua destilada.

Se añadió la estructura de capa tratada con ácido sulfúrico como anteriormente a 250 ml de una disolución acuosa de precursor de Pt-Pd y se agitó durante 30 min, tras lo cual se retiró la disolución de precursor que permanecía en el vaso de precipitados, seguido por lavar tres veces durante 5 min con 300 ml de agua destilada.

Se añadió la estructura de capa que tenía precursores de Pt-Pd insertados (impregnados) a 300 ml de agua destilada, se redujo mientras se añadían lentamente 20 ml de gotitas de una disolución acuosa 50 mM de $NaBH_4$ (disponible de Sigma-Aldrich) con agitación, y luego se agitó adicionalmente durante 30 min. Se retiró la disolución reductora restante, seguido por lavar tres veces durante 5 min con 300 ml de agua destilada, obteniendo así un catalizador que tenía partículas de Pt-Pd dispersadas en multicapas de electrolito polimérico. Basándose en los resultados analíticos mediante ICP, la cantidad de metales activos (Pt-Pd) en el catalizador obtenido fue del 0,3% en peso, y la razón atómica de Pt/Pd fue de 5/95. Además, el tamaño de partícula de los metales activos fue de 5 nm.

Usando el catalizador preparado mediante los procedimientos anteriores, se hicieron reaccionar oxígeno e hidrógeno para producir así peróxido de hidrógeno, como se describe a continuación.

Se colocaron 10 cc del catalizador en un reactor tubular realizado por los propios inventores dotado de una camisa de agua de refrigeración, y se lavó con metanol durante 3 h a 25°C y 1 bar. Posteriormente, se usó metanol que contenía 15 ppm de HBr como disolvente en lugar de metanol solo y se aumentó la presión de reacción hasta 50 bar, tras lo cual se llevó a cabo la reacción en la condición de que una razón en volumen de hidrógeno:oxígeno:nitrógeno fuese de 3:40:57 y una razón de velocidad de gas total:disolvente se mantuviese a aproximadamente 3200. Se midieron la conversión de hidrógeno, selectividad de hidrógeno y rendimiento de peróxido de hidrógeno en la reacción inicial, tras 100 h y tras 1000 h. Como tal, se calculó el rendimiento de peróxido de hidrógeno mediante titulación y se analizó la selectividad de hidrógeno mediante cromatografía de gases. Se muestran los resultados en la tabla 1 a continuación.

Ejemplos comparativos 1 y 2

Se prepararon los catalizadores de la misma forma que en el ejemplo 1, con la excepción de que una disolución de precursor de Pd (ejemplo comparativo 1) y una disolución de precursor de Pt (ejemplo comparativo 2) se usaron solas, en lugar de disolución de precursor de Pt-Pd, y no se realizó tratamiento con ácido sulfúrico. Usando los catalizadores así preparados, se produjo peróxido de hidrógeno de la misma manera que en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un catalizador que tenía Pt-Pd dispersado en multicapas de electrolito polimérico de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que no se realizó el tratamiento con ácido sulfúrico. Usando el catalizador así preparado, se produjo peróxido de hidrógeno de la misma manera que en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó un catalizador que tenía Pd dispersado en multicapas de electrolito polimérico de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que solo se usó un precursor de Pd. Usando el catalizador así preparado, se produjo peróxido de hidrógeno. Se muestran los resultados en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

Catalizador	Inicial			100 h			1000 h		
	Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂	Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂	Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂
Ej. c. 1	100%	76%	>8% en peso	100%	76%	>8% en peso	85%	73%	>8% en peso
Ej. c. 2	70%	25%	4,5% en peso	39%	7,9%	0,6% en peso	-	-	-
Ej. c. 3	100%	78%	>8% en peso	100%	78%	>8% en peso	97	60%	>8% en peso
Ej. c. 4	100%	76%	>8% en peso	100%	75%	>8% en peso	89%	74%	>8% en peso
Ej. 1	100%	78%	>8% en peso	100%	78%	>8% en peso	100%	77%	>8% en peso

5 Como resulta evidente a partir de la tabla 1, en el ejemplo comparativo 1 usando el catalizador de Pd sin tratamiento con ácido sulfúrico, se mantuvieron la selectividad de hidrógeno y el rendimiento del peróxido de hidrógeno para ser similares a los de la reacción inicial con el tiempo, pero se redujo la conversión de hidrógeno. En el ejemplo comparativo 2 usando el catalizador de Pt sin tratamiento con ácido sulfúrico, todos de la conversión de hidrógeno, selectividad de hidrógeno y rendimiento de peróxido de hidrógeno fueron bajos respecto a la reacción inicial, y se deterioraron drásticamente las actividades catalíticas a pesar de un lapso de un ligero período de tiempo. En el ejemplo comparativo 3 usando el catalizador binario de Pt-Pd sin tratamiento con ácido sulfúrico, se mantuvieron la conversión de hidrógeno y el rendimiento de peróxido de hidrógeno para ser similares a los de la reacción inicial con el tiempo, pero se redujo notablemente la selectividad de hidrógeno. Además en el ejemplo comparativo 4 usando el catalizador de Pd tratado con ácido sulfúrico, se mantuvo el rendimiento de peróxido de hidrógeno con el tiempo, pero se redujeron la conversión de hidrógeno y la selectividad de hidrógeno.

10 Por el contrario, en el ejemplo 1 usando el catalizador binario de Pt-Pd tratado con ácido sulfúrico, la conversión de hidrógeno, selectividad de hidrógeno y rendimiento de peróxido de hidrógeno fueron superiores respecto a la reacción inicial y se mantuvieron altas actividades catalíticas incluso tras una reacción de larga duración.

Evaluación de actividad de larga duración

20 Usando los catalizadores de los ejemplos comparativos 1, 3 y 4 y el ejemplo 1, se evaluó la actividad de larga duración. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

Catalizador	Inicial			1000 h			Actividad de larga duración		
	Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂	Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂	Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂
Ej. c. 1	100%	76%	>8% en peso	85%	73%	>8% en peso	-	-	-
Ej. c. 3	100%	78%	>8% en peso	97%	60%	>8% en peso	-	-	-
Ej. c. 4	100%	76%	>8% en peso	89%	74%	>8% en peso	1300 h		
							44%	22%	1,5% en peso
Ej. 1	100%	78%	>8% en peso	100%	77%	>8% en peso	3000 h		
							91%	75%	>8% en peso

Como resulta evidente a partir de la tabla 2, en el ejemplo comparativo 4 usando el catalizador de Pd tratado con ácido sulfúrico, se redujeron la conversión de hidrógeno, selectividad de hidrógeno y rendimiento de peróxido de hidrógeno hasta el punto de ser inapropiados para su uso en procedimientos comerciales tras 1300 h. Sin embargo, el catalizador binario de Pt-Pd tratado con ácido sulfúrico (ejemplo 1) mantuvo altas actividades catalíticas incluso tras 3000 h.

Evaluación del efecto dependiendo de la razón atómica de Pt/Pd

Se prepararon catalizadores que tienen Pt-Pd dispersado en multicapas de electrolito polimérico de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se cambió la razón atómica de Pt/Pd mientras que se mantuvo constante la cantidad total del metal binario (Pt-Pd) insertado en el catalizador, y se produjo peróxido de hidrógeno usando los catalizadores preparados. Se muestran los resultados en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

Catalizador		500 h		
Razón atómica de Pt/Pd		Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂
0,005 (para comparación)		100%	75%	>8% en peso
0,01 (para comparación)		100%	77%	>8% en peso
0,05 (inventivo)		100%	78%	>8% en peso
0,10 (inventivo)	100%	78%	>8% en peso	
0,40 (para comparación)	100%	65%	>8% en peso	

Como resulta evidente a partir de la tabla 3, cuando la razón atómica de Pt/Pd era inferior o superior a un nivel predeterminado, se mantuvieron la conversión de hidrógeno y el rendimiento de peróxido de hidrógeno hasta cierto punto, pero disminuyó la selectividad de hidrógeno.

Evaluación del efecto dependiendo de la secuencia de tratamiento con ácido sulfúrico

Ejemplo comparativo 5

Se añadieron 10 g de una resina aniónica que tenía un grupo funcional ácido sulfónico a 300 ml de agua destilada y se lavó tres veces durante 10 min. Se retiró el agua destilada para su uso en el lavado, y se añadió una disolución 0,5 M de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (disponible de Fluka) a un vaso de precipitados que contenía la resina aniónica lavada y se agitó durante 30 min. A continuación, se retiró la disolución de ácido sulfúrico que permanecía en el vaso de precipitados, seguido por lavar tres veces durante 5 min con 300 ml de agua destilada. Posteriormente, se colocaron 300 ml de una disolución acuosa de PAH en el vaso de precipitados que contenía la resina aniónica tratada con ácido sulfúrico, y luego se agitó durante 30 min. Se retiró la disolución acuosa de PAH que permanecía en el vaso de precipitados, seguido por lavar tres veces durante 5 min con 300 ml de agua destilada. Se colocaron 300 ml de una disolución acuosa de PSS en el vaso de precipitados que contenía la resina aniónica que tenía la capa de PAH, y luego se agitó durante 30 min. Se retiró la disolución acuosa de PSS que permanecía en el vaso de precipitados, seguido por lavar tres veces durante 5 min con 300 ml de agua destilada, obteniendo así una estructura configurada de modo que se formaron PAH y PSS secuencialmente sobre la resina aniónica tratada con ácido sulfúrico. Posteriormente, se llevaron a cabo la inserción y la reducción del precursor de Pt-Pd como en el ejemplo 1, preparando así un catalizador que tenía Pt-Pd dispersados en multicapas de electrolito polimérico, y se produjo peróxido de hidrógeno usando tal catalizador. Se muestran los resultados en la tabla 4 a continuación.

[Tabla 4]

Catalizador	Inicial			1000 h		
	Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂	Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂
Ej. c. 5	100%	76%	>8% en peso	88%	73%	>8% en peso
Ej. 1	100%	78%	>8% en peso	100%	77%	>8% en peso

Como resulta evidente a partir de la tabla 4, en comparación con el ejemplo 1, en el ejemplo comparativo 5 donde se trató el soporte aniónico con ácido sulfúrico y luego se formaron las multicapas de electrolito polimérico sobre el mismo, la conversión de hidrógeno y el rendimiento de peróxido de hidrógeno fueron similares, pero disminuyó la selectividad de hidrógeno. Se considera que esto se debe a que el grupo ácido complementado al soporte aniónico y el grupo ácido y el grupo funcional aniónico complementado a la capa de electrolito polimérico contribuyen a un aumento en la selectividad.

Evaluación del efecto dependiendo del tipo de ácido

Ejemplo comparativo 6

- 5 Se preparó un catalizador que tenía Pt-Pd dispersado en multicapas de electrolito polimérico de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se realizó tratamiento con ácido nítrico en lugar del tratamiento con ácido sulfúrico, y se produjo peróxido de hidrógeno usando el catalizador preparado. Se muestran los resultados en la tabla 5 a continuación.

[Tabla 5]

Catalizador	Inicial			1000 h			Rendimiento de H ₂ O ₂	Selectividad de H ₂	Conversión de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂	Selectividad de H ₂	Conversión de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂
	Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂	Conversión de H ₂	Selectividad de H ₂	Rendimiento de H ₂ O ₂							
Ej. c. 6	100%	76%	>8% en peso	98%	75%	>8% en peso	68%	1500 h	6,7% en peso	65%	91%	>8% en peso	
				100%	77%	>8% en peso							3000 h
Ej. 1	100%	78%	>8% en peso	100%	77%	>8% en peso	91%	75%	>8% en peso				

Como resulta evidente a partir de la tabla 5, en comparación con el catalizador de Pt-Pd tratado con ácido nítrico, el catalizador de Pt-Pd tratado con ácido sulfúrico fue similar en términos de las actividades catalíticas distintas de la selectividad de hidrógeno tras la reacción inicial, pero todas de las actividades catalíticas fueron significativamente superiores con el tiempo.

- 5 Por consiguiente, pueden utilizarse fácilmente las modificaciones o variaciones de la presente invención por los expertos habituales en la técnica, y también debe entenderse que están dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico, que comprende:
 - 5 a) formar secuencialmente una capa de electrolito polimérico catiónico y una capa de electrolito polimérico aniónico sobre un soporte aniónico para formar multicapas de electrolito polimérico;
 - b) tratar las multicapas de electrolito polimérico de la etapa a) con ácido sulfúrico; y
 - 10 c) cargar o insertar un precursor de Pt y un precursor de Pd en las multicapas de electrolito polimérico tratadas con ácido sulfúrico en la etapa b), y reducir el precursor de Pt y el precursor de Pd mediante un reductor para formar partículas de metal de Pt-Pd dispersadas en las multicapas de electrolito polimérico,
 - 15 en el que una razón atómica de Pt/Pd en las partículas de metal de Pt-Pd reducidas es de 0,02 a 0,15.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el soporte aniónico tiene un grupo funcional ácido sulfónico.
3. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa a) se repite dos o más veces.
- 20 4. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa a) se realiza poniendo en contacto secuencial una disolución de electrolito polimérico catiónico y una disolución de electrolito polimérico aniónico con el soporte aniónico.
5. Método según la reivindicación 1, en el que el electrolito polimérico catiónico es hidrocloreto de polialilamina, polidialildimetilamonio, polietilenimina, poli(acrilamida-co-dialildimetilamonio) o una combinación de los mismos.
- 25 6. Método según la reivindicación 1, en el que el electrolito polimérico aniónico es poli(sulfonato de 4-estireno), poli(ácido acrílico), poli(acrilamida), poli(ácido vinilfosfónico), poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico), poli(ácido anetolsulfónico), poli(sulfonato de vinilo) o una combinación de los mismos.
- 30 7. Método según la reivindicación 4, en el que un disolvente para la disolución del electrolito polimérico catiónico y la disolución del electrolito polimérico aniónico es agua, n-hexano, etanol, trietilamina, tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), acetato de etilo, alcohol isopropílico, acetona, acetonitrilo, benceno, alcohol butílico, cloroformo, dietil éter, o una mezcla de los mismos.
- 35 8. Método según la reivindicación 1, en el que el ácido sulfúrico usado en la etapa b) es una disolución acuosa de ácido sulfúrico con una concentración de 0,05 a 8 M.
- 40 9. Método según la reivindicación 8, en el que la etapa b) se realiza poniendo en contacto la disolución acuosa de ácido sulfúrico con las multicapas de electrolito polimérico a de 20 a 120°C durante de 5 a 600 min.
10. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa c) comprende poner en contacto una disolución que contiene el precursor de Pt y el precursor de Pd con el soporte que tiene las multicapas de electrolito polimérico,
- 45 en el que el precursor de Pt y el precursor de Pd en la disolución tienen una concentración de 0,05 a 10 mM.
11. Método según la reivindicación 10, en el que la disolución que contiene el precursor de Pt y el precursor de Pd tiene un pH de 1 a 6.
- 50 12. Método según la reivindicación 1, en el que una cantidad de las partículas de metal de Pt-Pd reducidas en el catalizador es del 0,01 al 5% en peso.
13. Método según la reivindicación 1, en el que la razón atómica de Pt/Pd en las partículas de metal de Pt-Pd reducidas es de 0,05 a 0,1.
- 55 14. Método según la reivindicación 1, en el que las partículas de metal de Pt-Pd reducidas tienen un tamaño de 1 a 100 nm.
- 60 15. Método para producir peróxido de hidrógeno, que comprende:

hacer reaccionar hidrógeno y oxígeno usando un catalizador que tiene multicapas de electrolito polimérico preparadas mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 65 16. Método según la reivindicación 15, en el que la reacción se realiza en una reacción en fase líquida usando un disolvente que contiene 100 ppm o menos de un aditivo halogenado y libre de un promotor ácido.

17. Método según la reivindicación 15, en el que la reacción se realiza a una temperatura de reacción de 20 a 60°C y a una presión de reacción de 35 a 70 bar.