



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0613480-7 B1

(22) Data do Depósito: 02/06/2006

(45) Data de Concessão: 07/03/2017



(54) Título: ELETROSÍNTESE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

(51) Int.Cl.: C25B 1/30

(30) Prioridade Unionista: 30/06/2005 EP 05105907.9

(73) Titular(es): AKZO NOBEL N.V.

(72) Inventor(es): ROLF EDVINSSON-ALBERS; MAGNUS ROSVALL

"ELETROSÍNTESE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO"

A presente invenção se refere a um processo para a produção de peróxido de hidrogênio pela reação de um
5 mediador orgânico em um catodo, para formar um mediador reduzido, e reagindo o mediador reduzido com oxigênio para formar peróxido de hidrogênio.

O processo mais comum para produção comercial de peróxido de hidrogênio é o processo de antraquinona
10 envolvendo hidrogenação e oxidação alternada de antraquinonas e/ou tetrahydro antraquinonas em uma solução de operação. Embora muito eficiente, este processo é complicado de operar, e requer equipamento extensivo. Processos alternativos têm até agora se comprovado
15 competitivo para produção em grande escala de peróxido de hidrogênio.

A produção eletroquímica de solução de peróxido de hidrogênio alcalina pela redução de oxigênio em um catodo é revelada, por exemplo, em US 6 322 690.

20 A produção eletroquímica de solução de peróxido de hidrogênio alcalina pela redução de oxigênio em um catodo e produção simultânea de clorato de sódio, é revelada em E. E. Kalu and C. Oloman, "Simultaneous electrosynthesis of alkaline hydrogen peroxide and sodium chlorate"
25 ("Eletrosíntese simultânea de peróxido de hidrogênio alcalino e clorato de sódio"), Journal of Applied Electrochemistry 20 (1990), 932-940.

E. L. Gyenge and C. W. Oloman revelam em "Electrosynthesis of hydrogen peroxide in acidic solutions by mediated oxygen reduction in a three-phase (aqueous/organic/gaseous) system Part I: Emulsion structure, electrode kinetics and batch electrolysis" ("Eletrosíntese de peróxido de hidrogênio em soluções ácidas por redução de oxigênio mediado em um sistema de três fases (aquosa/orgânica/gasosa) Parte I; Estrutura de emulsão, cinéticas de eletrodo e eletrólise de batelada")
5 Journal of Applied Electrochemistry (2003), 33(8), 655-663 e "Electrosynthesis of hydrogen peroxide in acidic solutions by mediated oxygen reduction in a three-phase (aqueous/organic/gaseous) system Part II: Experiments in flow-by fixed-bed electrochemical cells with three-phase flow" ("Eletrosíntese de peróxido de hidrogênio em soluções ácidas por redução de oxigênio mediada em um sistema de três fases (aquosa/orgânica/gasosa) Parte II: Experimentos em células eletroquímicas em fluxo por leito fixo com um fluxo de três fases"), Journal of Applied Electrochemistry
15 (2003), 33(8), 665-674, produção de peróxido de hidrogênio por eletroredução de 2-etil-9,10-antraquinona à antrahidroquinona correspondente dissolvida em uma fase orgânica emulsificada em água. A antrahidroquinona é reagida com oxigênio gasoso para obter peróxido de
20 hidrogênio.
25

US 4 515 664 revela um método de formar eletroliticamente peróxido de hidrogênio em uma célula eletrolítica de eletrólito de polímero sólido.

JP 61-284 591 e US 4 067 787 revelam produção de peróxido de hidrogênio pela redução de um derivado de antraquinona solúvel em água em uma solução aquosa, seguida por reação com oxigênio.

5 A. Huissoud and P. Tissot revelam em "Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone on reticulated vitreous carbon and mediated formation of hydrogen peroxide" ("Redução eletroquímica de 2-etil-9,10-antraquinona em carbono vítreo reticulado e formação
10 mediada de peróxido de hidrogênio"), Journal of Applied Electrochemistry (1998), 28(6), 653-657, redução eletroquímica de 2-etil-9,10-antraquinona em dimetoxietano compreendendo 5% de água e 0,1 mole/litro de tetraetil amônio tetrafluorborato.

15 A redução eletroquímica de oxigênio em um catodo de carbono enxertado com antraquinona é revelada, por exemplo, em WO 02/02846, Mirkhalaf, Fakhradin; Tammeveski, Kaido; Schiffrin, David J., "Substituent effects on the electrocatalytic reduction of oxygen on quinone-modified
20 glassy carbon electrodes" ("Efeitos substituídos na redução eletrocatalítica de oxigênio em eletrodos de carbono vítreo modificados por quinona"), Phys. Chem. Chem. Phys. (2004), 6(6), 1321-1327, e Vaik, Katri; Schiffrin, David J; Tammeveski, Kaido; "Electrochemical reduction of oxygen on
25 anodically pre-treated and chemically grafted glassy carbon electrodes in alkaline solutions" ("Redução eletroquímica de oxigênio em eletrodos de carbono vítreo anodicamente pré-tratado e quimicamente enxertado em soluções

alcalinas"), *Electrochemistry Communications* (2004), 6(1), 1-5.

Vaiki, Katri; Sarapuu, Ave; Tammeveski, Kaido; Mirkhalaf, Fakhradin; Schiffrin, David J. "Electrochemical
5 reduction on phenanthrenequinone-modified glassy carbon electrodes in 0,1 M KOH" ("Redução de oxigênio em eletrodos de carbono vítreo modificado por fenantrenoquinona em KOH 0,1M"), *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2004), 564(1-2), 159-166, revelam o uso de um catodo enxertado com
10 fenantrenoquinona.

WO 03/0044727 revela eletrosíntese de compostos orgânicos por transformação eletroquímica de um composto na presença de um eletrólito compreendendo líquido iônico à temperatura ambiente e recuperação do produto.

15 É um objetivo da invenção proporcionar um processo para a produção de peróxido de hidrogênio que pode ser realizado em equipamento comparativamente simples.

É outro objetivo da invenção proporcionar um processo para a produção de peróxido de hidrogênio envolvendo
20 redução eletroquímica de um mediador.

É ainda outro objetivo da invenção proporcionar um processo para a produção de peróxido de hidrogênio por redução eletroquímica indireta de oxigênio sem a necessidade de contactar um catodo com oxigênio gasoso.

25 De acordo com a invenção, tornou-se possível preencher estes objetivos em um processo para a produção de peróxido de hidrogênio compreendendo:

provisão de uma célula eletroquímica compreendendo um anodo e um catodo;

contato do catodo com um eletrólito compreendendo pelo menos um mediador orgânico dissolvido em uma fase líquida
5 contínua pelo menos parcialmente orgânica compreendendo um sal pelo menos parcialmente orgânico e um co-solvente neutro, referido sal compreendendo pelo menos um tipo de cátion orgânico e/ou um ânion orgânico, referida fase líquido contínua tendo uma condutividade elétrica sob
10 condições de processo de pelo menos cerca de 0,1 S/m, mais preferivelmente pelo menos cerca de 1 S/m, mais preferivelmente pelo menos cerca de 3 S/m;

reação do mediador orgânico no catodo para formar pelo menos uma forma reduzida do mediador; e

15 reação da pelo menos uma forma reduzida do mediador com oxigênio, para formar peróxido de hidrogênio.

O mediador orgânico é uma substância capaz de ser eletroquimicamente reagida em um catodo para produzir uma ou várias formas reduzidas, que, por sua vez, são capazes
20 de reagirem com oxigênio preferivelmente molecular, e serem convertidas de volta à forma original, capacitando, desse modo, um processo cíclico. A reação das formas reduzidas do mediador com oxigênio preferivelmente ocorre na presença de prótons. Contudo, na ausência de uma fonte de próton
25 adequada, é possível formar sais de peróxido, por exemplo, Na_2O_2 , que subsequenteiramente podem ser hidrolizados para produzir peróxido de hidrogênio. Sem estar ligado a qualquer teoria, acredita-se que o esquema de reação que

produz peróxido de hidrogênio compreende a transferência de dois elétrons e dois prótons que ocorre em reações separadas ou combinadas simultâneas, e acredita-se envolver como espécies intermediárias: O_2^- , $HOO^\cdot$ e HOO^- .

5 Exemplos de classes de substâncias orgânicas que formam sistemas redox, e úteis como mediadores, incluem quinonas, flavoquinonas, derivados de piridina, tal como nicotineamidas, e cetonas.

As quinonas úteis incluem moléculas contendo uma
 10 porção de (benzo)quinona (formas orto- ou para-) das quais antraquinonas, tetrahydro antraquinonas, naftoquinonas, benzoquinonas e derivados destas são preferidas. Antraquinonas, naftoquinonas e benzoquinonas são preferivelmente substituídas, por exemplo, alquil
 15 substituído similar a 2-alkil-9,10-antraquinonas. Exemplos específicos incluem 2-etil-9,10-antraquinona, 2-terc-butil-9,10-antraquinona, 2-hexenil-9,10-antraquinona, misturas eutéticas de alquil-9,10-antraquinonas, misturas de 2-amil-9,10-antraquinonas, todas das quais tendo alta
 20 estabilidade. Exemplos específicos de naftoquinonas alquil substituídas incluem 2-metil-1,4-naftoquinona, 2-etil-1,4-naftoquinona, 2-propil-1,4-naftoquinona, 2-terc-butil-1,4-naftoquinona, 2-terc-amil-1,4-naftoquinona, 2-iso-amil-1,4-naftoquinona, 2,3-dimetil-1,4-naftoquinona. Outros exemplos
 25 de substituintes úteis para controle da reatividade e solubilidade de quinonas incluem $-SO_3H/-SO_3^-$, $-OPO_3R^-$, $-NO_2$, $-OCH_3$, $-SO_2CH_3$, $-OPh$, $-SPh$, $-SO_2Ph$, $-COOH/-COO^-$, $-CN$, $-OH$, $-COCH_3$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-CF_3$, $-NH_2/NH_3^+$, $-NRH/-NRH_2^+$, $-NR_2/-$

NR_3H^+ , $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PH}_2/-\text{NH}_3^+$, $-\text{SR}_3^+$, $-\text{PRH}/-\text{PRH}_2^+$, $-\text{PR}_2/-\text{PR}_2\text{H}^+$ e $-\text{PR}_3^+$, R preferivelmente sendo, independentemente um do outro, opcionalmente, alquil, alquenil ou aril substituído, ou hidrogênio. As antraquinonas podem ser simplesmente ou

5 multiplamente substituídas com uma combinação dos substituintes acima, e/ou outros substituintes. É também possível usar derivados de quinona tendo substituintes de suporte de carga comum impondo um caráter iônico da molécula. Exemplos específicos de derivados de quinona sem

10 alquil substituído incluem antraquinona-2-sulfonato, 5,6,7,8-tetrahidro-9-10-antraquinona-2-sulfonato, antraquinona-2,6-disulfato, naftoquinona-2-sulfonato, 2-metoxi-1,4-naftoquinona, 2-etoxi-1,4-naftoquinona, 2-amino-antraquinona, 2-amino-naftoquinona, 2-(alquil amino)-

15 antraquinona, 2-(dialquil amino)-antraquinona, 2-(trialquil amônio)-antraquinona, 2-(alquil amino)-naftoquinona, 2-(dialquil amino)-naftoquinona, 2-(trialquil amônio)-naftoquinona. As naftoquinonas podem, por exemplo, serem substituídas em qualquer posição no anel lateral, por

20 exemplo, naftoquinona-6-sulfonato ou 6-trialquilamônia naftoquinona. Um substituinte em cada anel pode também ser vantajoso, tais como 6-amil-naftoquinona-2-sulfonato ou 6-etil-2-trietilamônio naftoquinona. Exemplos correspondentes para benzoquinona são benzoquinona-2-sulfonato e 2-(etil,

25 dimetil)amônio. As antraquinonas e naftoquinonas com os anéis laterais parcialmente hidrogenados, por exemplo, 1,2,3,4-tetrahidro antraquinona, 5,6,7,8-tetrahidro-2-etil-antraquinona, 5,6,7,8-tetrahidroftoquinona, podem também

serem usadas. Isto também se aplica a quinonas antra- e nafto-substituídas, incluindo aquelas correspondentes aos tipos acima mencionados.

No caso, uma quinona é substituída e compreende um ou
5 mais grupos alquil, alquenil ou aril substituído, sendo preferido que estes grupos independentemente um dos outros tenham de 1 a 12 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 8 átomos de carbono. Se mais do que um tal grupo está presente, eles são preferivelmente de comprimento de cadeia
10 misturado. Os grupos alquil, alquenil e aril podem também serem substituídos, por exemplo, com um ou mais grupo hidroxil.

As quinonas, incluindo antraquinonas, tetrahydro antraquinonas, naftoquinonas, benzoquinonas e derivados
15 destas, podem ser reduzidas a hidroquinonas correspondentes pela adição sucessiva de dois elétrons e dois prótons. Em seguida a quinona e a hidroquinona, um número de formas intermediárias é acreditado estarem presentes e ativas, similar ao radical de semi-quinona e ao ânion de
20 semiquinona, bem como as formas de base da hidroquinona ácida. Todas estas formas reduzidas podem reagir com oxigênio, e contribuem para a reação total que produz peróxido de hidrogênio e a quinona original.

Outros sistemas mediadores capazes de reduzir oxigênio
25 a superóxido e, subsequente, peróxido de hidrogênio, incluem flavoquinona, por exemplo, flavin (ver, por exemplo, H. Tatsumi e outros em "Mechanistic study of the autooxidation of reduced flavin and quinone compounds"

("Estudo mecanístico da auto-oxidação de flavin reduzida e compostos de quinona") em Journal of Electroanalytical Chemistry (1988), 443, 236-242), e derivados de piridina similares a nicotinamida e derivados desta.

5 Sistemas mediadores adicionais são formados por cetonas e seus álcoois correspondentes. A cetona pode ser eletroquimicamente reduzida ao álcool correspondente, que reage com oxigênio para formar peróxido de hidrogênio e a cetona original. Álcoois secundários são preferidos e
10 particularmente álcoois fenílicos. Álcoois úteis incluem isopropil álcool, benzil álcool, difenilmetanol, metilfenilmetanol. Álcoois secundários também contendo um grupo suportando uma carga podem também serem usados.

 O teor de mediador orgânico, incluindo formas
15 reduzidas, na fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica, é preferivelmente pelo menos cerca de 0,1 peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 1 peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 3 peso%. Ele é limitado para cima somente pela solubilidade, que depende do
20 mediador usado e da composição da fase líquida, mas, em muitos casos, sendo maior do que cerca de 10 peso% ou cerca de 30 peso%, ou ainda mais alto. Em uma concretização onde uma parte significativa do peróxido de hidrogênio é formada fora da célula, o teor de mediador orgânico é
25 preferivelmente pelo menos cerca de 1 peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 3 peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 10 peso%.

A fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica compreende preferivelmente pelo menos cerca de 20 peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 50 peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 peso%, e pode, em casos extremos, ser substancialmente livre de componentes inorgânicos. Contudo, é preferido que pelo menos cerca de 5 peso%, preferivelmente pelo menos cerca de 20 peso% de componentes inorgânicos sejam incluídos. Tais componentes inorgânicos podem, por exemplo, serem íons inorgânicos de sais produzidos de ambos íons orgânico e inorgânico.

A fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica compreende um sal pelo menos parcialmente orgânico, compreendendo pelo menos um tipo de cátion orgânico e/ou ânion orgânico. O teor deste na fase líquida contínua é preferivelmente de cerca de 20 peso% a cerca de 99 peso%, mais preferivelmente de cerca de 40 peso% a cerca de 95 peso%, mais preferivelmente de cerca de 60 peso% a cerca de 90 peso%.

A fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica compreende um co-solvente neutro, tal como água, ou um álcool molecular baixo, similar a metanol, etanol, propanol ou misturas destes, dos quais água é preferida. O teor destes é preferivelmente até cerca de 50 peso%, mais preferivelmente de cerca de 1 peso% a cerca de 20 peso%. Um teor particularmente preferido pode, por exemplo, ser de cerca de 1 peso% a cerca de 5 peso%, ou de cerca de 5 a cerca de 10 peso%.

O sal pelo menos parcialmente orgânico pode ser selecionado a partir do grupo de sais referidos como líquidos iônicos, uma classe diversa de líquidos substancialmente consistindo de íons. Um líquido iônico
5 pode ser simples, e conter um tipo simples de ânions e um tipo simples de cátions, ou pode ser complexo, e conter uma mistura de ânions diferentes e/ou cátions diferentes. Alguns líquidos iônicos têm um ponto de fusão baixo, e pressão de vapor desprezível perto de ou abaixo da
10 temperatura ambiente, e são freqüentemente referidos como líquidos iônicos de temperatura ambiente. Tais líquidos iônicos usualmente permanecem líquidos sobre uma faixa de temperatura grande.

O sal pelo menos parcialmente orgânico pode também ser
15 selecionado a partir de sais que somente são não classificados como líquidos iônicos, mas têm tais propriedades quando presentes juntos com um co-solvente neutro, tal como água ou um álcool molecular baixo similar a metanol, etanol ou propanol. A razão de peso de sal para
20 co-solvente é preferivelmente de cerca de 1:1 a cerca de 1000:1, mais preferivelmente de cerca de 2:1 a cerca de 100:1, mais preferivelmente de cerca de 5:1 a cerca de 20:1.

É preferido usar um sal pelo menos parcialmente
25 orgânico que em si, ou em combinação com um co-solvente neutro, forma uma fase líquida à pressão atmosférica abaixo de cerca de 130°C, preferivelmente abaixo de 100°C, mais preferivelmente abaixo de cerca de 80°C. Adicionalmente, a

pressão parcial do sal a 100°C é preferivelmente abaixo de cerca de 10 kPa, mais preferivelmente abaixo de cerca de 1 kPa, mais preferivelmente abaixo de 0,1 kPa (excluindo a pressão parcial a partir de um co-solvente neutro
5 opcional).

Um líquido com propriedades físicas adequadas pode compreender um ou uma mistura de dois ou mais sais pelo menos parcialmente orgânicos, em combinação com co-solventes neutros. Ele pode também compreender ânions e
10 cátions que sozinho não formam sais com propriedades adequadas.

O sal pelo menos parcialmente orgânico pode ser formado a partir de várias combinações de cátions e ânions, entre os quais um tipo de íon é orgânico. Os íons são
15 preferivelmente monovalentes. Exemplos de cátions incluem 1-alquil-3-metil imidazolium, 1-butil-3-metil imidazolium [BMIM], 1-etil-3-metil imidazolium [EMIM], 1,2,3-trimetil imidazolium, N-alquilpiridinium, N-butil piridinium [BPY], pirrolidinium, guanidinium e alquil guanidinium,
20 isouronium, PR_4^+ , NR_4^+ , SR_3^+ , tetrametilamônio, colina, cocomonium, e misturas destes, R preferivelmente sendo, independentemente um do outro, opcionalmente alquil, alquenil ou aril substituído, ou hidrogênio. Outros exemplos incluem quinonas substituídas aqui denotadas [Q-
25 NR_3^+] e [Q- PR_3^+], onde Q representa uma quinona tal como antraquinona, naftoquinona ou benzoquinona, e R sendo conforme acima. Exemplos de ânions incluem hexafluorfosfato [HFP], tetrafluorborato [TBF], fluorsulfonato,

hexafluorantimonato hexafluorarsenato, cloraluminato,
 bromoaluminato, bis(trifluormetilsulfonil)imida,
 tris(trifluormetilsulfonil)metide, tricianometide,
 dicianamida, nanofluorbutanosulfonato, trifluormetano
 5 sulfonato, 2,2,2,-trifluoretanosulfonato, nitrato, sulfato,
 RPO_4^{2-} , R_2PO_4^- , R_2PO_2^- (por exemplo, um dialquilsfosfinato),
 perclorato, acetato, alquilsulfonato, bis(2-etilhexil)sódio
 sulfosuccinato, dietilenoglicolmonometiletersulfato,
 alquiloligoetersulfato, pivalato, tetraalquilborato,
 10 propionato, succinato, sacarinato, glicolato, estearato,
 lactato, malato, tartrato, citrato, ascorbato, glutamato,
 benzoato, salicilato, metanosulfonato, toluenosulfonato, e
 misturas destes, R sendo conforme acima. Outros exemplos
 incluem quinonas substituídas aqui denotadas $[\text{Q}-(\text{O})-\text{SO}_3]$ e
 15 $[\text{Q}-(\text{O})-\text{PO}_3\text{R}]$, onde Q representa uma quinona, tal como
 antraquinona, naftoquinona ou benzoquinona, (O) denota um
 oxigênio opcional (por exemplo, sulfato/sulfonato e
 fosfato/fosfanato), e R sendo conforme acima.

No caso, qualquer cátion ou ânion compreende um ou
 20 mais grupos alquil, alquenil ou aril opcionalmente
 substituído, sendo preferido que estes grupos
 independentemente uns dos outros, têm de 1 a 12 átomos de
 carbono, mais preferivelmente de 1 a 8 átomos de carbono.
 Se de mais do que um tal grupo está presente, eles são
 25 preferivelmente de comprimento de cadeia misturado. Os
 grupos alquil, alquenil e aril podem também serem
 substituídos, por exemplo, com um ou mais grupo hidroxil.

Exemplos de sais úteis para a presente invenção incluem qualquer combinação dos seguintes cátions: [1,3-dialquil imidazolium], [trialquilamônio], [tetraalquilamônio], [trialquilfosfônio], [tetraalquilfosfônio], [alquilpiridinium], [colina], [Q-NR₃⁺] e [Q-PR₃⁺], em combinação com qualquer dos seguintes ânions; [sulfato], [fosfato], [alquil sulfato], [alquil sulfonato], [dialquil fosfato], [alquil fosfonato], [Q-(O)-SO₃] e [Q-(O)-PO₃R], onde Q, (O) e R são conforme definidos
 10 acima.

Combinações específicas de grupos incluem [1,3-dialquil imidazolium] [alquil sulfonato], tais como qualquer um de [1-butil-3-metil imidazolium][metil-SO₃⁻], [1-etil-3-metil imidazolium][etil sulfonato], [1-hexil-3-metil
 15 imidazolium][tisolato], [1-butil-3-metil imidazolium][antraquinona-2-sulfonato] ou [1-butil-3-metil imidazolium][5-terc-amil-naftoquinona-2-sulfonato]; [tetraalquilamônio][Q-(O)-SO₃], tais como qualquer um de [metil, trietil amônio], [5-terc-amil-naftoquinona-2-sulfonato], [metil, di-etil, butil amônio][antraquinona-2-sulfonato] ou [colina][5-amil-benzoquinona-2-sulfonato]; ou [Q-NR₃⁺][alquil sulfonato], tais como [5,6,7,8-tetrahidro antraquinona-2-aminium, N,N,N-(metil, dietil)][metil sulfonato];
 20 [tetraalquilfosfonio][dialquilfosfato], tais como qualquer de [etil tributil fosfonio][dietil fosfato], [fenil trietil fosfonio][diisobutil fosfato].

Não estando ligado às combinações específicas de grupos, uma multiplicidade de combinações são possíveis, tais como um de [triisobutil(metil) fosfonio][tisolato], [trihexil(tetradecil)fosfonio][bis 2,4,4,-trimetilfenil fosfinato] [tetrabutílamônio][metanosulfonato][1-etil-3-metil imidazolium][HFP], [tripentil sulfônio][dipentil, benzil amônio], [benzoquinona-2-aminium-N,N,N-diethyl, fenil][5,6,7,8-tetrahidro-9,10-antraquinona-2-sulfonato], [colina][5-etoxi-1,4-naftoquinona-6-sulfato], [N-propil-piridinium][sacarinato].

Em adição aqueles acima mencionados, também outros tipos de líquidos iônicos ou sais comercialmente disponíveis ou, de outro modo, conhecidos, tendo tais propriedades em combinação com um co-solvente, podem ser usados.

Pode ser possível usar-se um sal onde pelo menos um dos íons também funciona como um mediador que é reagido no catodo a uma forma reduzida e, desse modo, precipita no processo cíclico para geração de peróxido de hidrogênio. Neste caso, o mediador usado pode parcialmente ou totalmente consistir de íons a partir de um tal sal. Exemplos incluem sais compreendendo um cátion ou um ânion de uma quinona substituída ou um derivado de nicotinamida, tal como aquele mencionado acima.

O uso de um sal pelo menos parcialmente orgânico, conforme acima descrito, na fase contínua do eletrólito, envolve as vantagens de combinar alta solubilidade de mediadores orgânicos similares a quinonas com boa

condutividade elétrica. Outra vantagem é a inflamabilidade muito baixa que permite que a reação com oxigênio seja efetuada seguramente em concentrações mais altas de oxigênio, e temperatura mais alta do que seria o caso de solventes inflamáveis convencionais. É também fácil separar peróxido de hidrogênio a partir deste, por exemplo, por evaporação e extração, e, desse modo, obtendo-se peróxido de hidrogênio ou de alta pureza, ou em uma mistura com um composto selecionado para processamento adicional, por exemplo, água. Outro exemplo é uma mistura de peróxido de metanol/hidrogênio para uso como reagente em uma reação de epoxidação. O uso de líquidos iônicos para formar um meio adequado para efetuar reações envolvendo peróxido de hidrogênio foi revelado em B. Chhikara et al. em "Oxidação de álcoois com peróxido de hidrogênio catalisado por um novo complexo de fosfotungstato baseado em íon imidazolium em líquido iônico", Journal of Catalysis 230 (2005, 436-439).

A fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica do eletrólito pode também compreender outros componentes. Exemplos incluem um ou mais ácidos orgânicos ou minerais similares a ácido fórmico, ácido acético, ácido monocloro acético, ácido benzóico, ácidos sulfônicos, ácidos fosfóricos, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido hidrolórico, ácido hidrobromico, ácido perclórico, ou ácido fosfórico. Exemplos de outros aditivos opcionais incluem estabilizadores de peróxido de hidrogênio, emulsificadores, inibidores de corrosão, agentes anti-

espumantes, tampões, intensificadores de condutividade, redutores de viscosidade, etc. Exemplos de estabilizadores de peróxido de hidrogênio incluem aqueles comumente usados, tais como ácido fosfórico, agentes de complexação baseados em ácido fosfórico, colóides protetores similares a estanato de metal alcalino e purificadores de radical similares a piridina ácidos carboxílicos. Exemplos de agentes de complexação baseados em ácido fosfórico incluem 1-hidroxi-etilideno-1,1-ácido difosfórico, 1-aminoetano-1,1-ácido difosfórico, aminotri (ácido metilenofosfônico), etileno diamina tetra (ácido metilenofosfônico), hexametileno diamina tetra (ácido metilenofosfônico), dietilenotriamina penta (ácido metilenofosfônico), dietilenotriamina hexa (ácido metilenofosfônico), 1-aminoalcanato-1,1-ácidos difosfônicos (tais como morfolinometano ácido difosfórico, N,N-dimetil aminodimetil ácido difosfônico, aminometil ácido difosfônico), produtos de reação e sais destes, preferivelmente sais de sódio.

É preferido que a fase líquida pelo menos parcialmente orgânica tenha uma viscosidade em condições de operação abaixo de cerca de 100 mPas, mais preferivelmente abaixo de cerca de 30 mPas, e mais preferivelmente abaixo de cerca de 10 mPas. Adicionalmente, devido aos riscos inerentes de manuseio de peróxido de hidrogênio substancialmente puro, o produto recuperado é preferivelmente uma mistura de peróxido de hidrogênio com água ou álcoois moleculares baixos, por exemplo, metanol. A pressão parcial a 100°C dos componentes líquidos que não formam parte da mistura de

produto deve preferivelmente ser abaixo de 10 kPa, mais preferivelmente abaixo de cerca de 1 kPa, mais preferivelmente abaixo de 0,1 kPa.

A célula eletroquímica pode compreender um
5 compartimento simples para o anodo e o catodo, ou ser dividida, e compreendendo compartimentos de anodo e catodo separados, opcionalmente com um ou vários compartimentos entre eles, por exemplo, uma pilha de eletrodiálise que faça com que qualquer eletrodiálise conhecida seja
10 realizada. Os meios para separar os compartimentos podem ser uma barreira física não-seletiva, por exemplo, uma membrana porosa ou diafragma, ou pode ser seletivamente permeável para certas espécies, tais como cátions ou ânions. Também uma combinação de membranas pode ser usada,
15 tais como membranas bipolares que capacitam à divisão de água em prótons e íons hidróxido. Barreiras não-seletivas podem, por exemplo, serem produzidas de asbestos, cerâmicas, vidro, poliolefinas, PTFE, PVC, etc. Membranas seletivas de cátion podem, por exemplo, serem produzidas a
20 partir de polímeros orgânicos, tais como PTFE, poliestireno, estireno/divinilbenzeno, ou vinilpiridina/divinilbenzeno modificado com grupos ácidos similares a sulfonato, carboxilato ou fosfonato. Membranas seletivas de ânion podem, por exemplo, serem produzidas a
25 partir de polímeros orgânicos, tais como PTFE, poliestireno, estireno/divinilbenzeno, ou vinilpiridina/divinilbenzeno modificado com grupos básicos similares a amônia quaternária. Uma membrana bipolar pode

compreender uma membrana permeável a ânion e uma membrana permeável a cation laminadas juntas, opcionalmente com uma camada de catalisador entre elas. As membranas seletivas de íon e bipolares são comercialmente disponíveis, por exemplo, sob as marcas comerciais Naflon®, Flemium™, Neosepta bipolar®.

O eletrólito no compartimento de catodo, ou célula se compartimento de catodo não separado está presente, pode conter uma, duas ou mais fases líquidas. Em um sistema de fase líquida simples, existe somente uma fase de eletrólito de líquido pelo menos parcialmente orgânico, embora espécies inorgânicas possam ser incluídas para a extensão que elas sejam solúveis neste. Em um sistema com duas fases líquidas, existe também uma fase predominantemente líquida que pode ser emulsificada ou simplesmente misturada na fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica. Se existem mais do que uma fase líquida simples, os componentes no eletrólito estarão distribuídos entre as fases dependendo de suas propriedades de solubilidade. Em adição à fase líquida ou fases, gás e/ou sólidos podem estar presentes.

Se uma célula de compartimento simples é usada, o mesmo eletrólito está normalmente contactando ambos o anodo e o catodo. De modo a deixar eletrólitos de composição diferente contactarem o anodo e o catodo, uma célula dividida pode ser usada. Contudo, isto pode também ser alcançado sem qualquer barreira física na célula pelo uso de composições anólicas e católicas que formam fases

líquidas separadas e, opcionalmente, usando-se uma diferença na densidade para formar camadas diferentes que contactam o anodo e o catodo, respectivamente. É também possível usar diferenças nas propriedades de umedecimento para formar uma camada aquosa em uma superfície de anodo
5 hidrofílica, e uma camada orgânica em uma superfície de catodo hidrofóbica. As superfícies de eletrodo podem ser propositadamente modificadas para criar as condições de umedecimento adequadas. De modo a impedir que uma película
10 líquida delgada seja vagarosamente dissolvida nas mesmas, pode ser vantajoso assegurar que a fase líquida adjacente seja saturada com os componentes da fase líquida que compõem a película. Um modo de assegurar isto é proporcionar uma emulsão daquela segunda fase. Moléculas
15 que enxertam quimicamente a superfície é outro método para controlar a composição próxima à superfície do eletrodo.

No eletrólito que contacta o anodo, pelo menos um componente é oxidado. Existem várias concretizações possíveis que podem ser escolhidas pela seleção da
20 composição do eletrólito e do material do anodo.

Em uma concretização adequada para ambos o compartimento simples e as células divididas, água é reagida no anodo para formar oxigênio e prótons. O oxigênio e os prótons gerados podem ser usados na reação com o
25 mediador reduzido para formar peróxido de hidrogênio. Se a célula é dividida, o anólito preferivelmente compreende uma solução de NaOH ou KOH. O pH é preferivelmente acima de cerca de 7, por exemplo, de cerca de 8 a acerca de 14.

Preferivelmente, a temperatura é de cerca de 20 a cerca de 100°C, mais preferivelmente cerca de 30 a cerca de 90°C.

Em outra concretização, mais adequado para uma célula dividida, o eletrólito em contato com o anodo compreende ions cloreto que são reagidos no anodo em cloro. O cloro formado pode ser separado como tal, ou hidrolizado em água para formar ácido hipocloroso que pode ser adicionalmente reagido para formar clorato. O anólito preferivelmente compreende uma solução de NaCl ou KCl, possivelmente em combinação com os cloratos correspondentes, NaClO₃ ou KClO₃. Se o pH é abaixo de cerca de 4, o produto predominante é Cl₂. Em pH mais alto, o Cl₂ formado é hidrolizado, e ácido hipocloroso é formado. Um pH de cerca de 4 a cerca de 10 na massa do anólito é preferido para produção de clorato de metal alcalino, tal como clorato de sódio, que, desse modo, pode ser produzido simultaneamente com peróxido de hidrogênio. Preferivelmente, a temperatura é de cerca de 20 a cerca de 100°C, mais preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 90°C.

Em ainda outra concretização, mais adequado para uma célula dividida, ácido sulfúrico, álcali ou bisulfato de amônio ou sulfato no eletrólito é eletrolizado no anodo em ácido Caro's, ácido peroxosulfúrico H₂SO₅, ou ácido peroxidisulfúrico, H₂S₂O₅, ou ácido peroxidisulfúrico, H₂S₂O₈, ou o sal peroxo correspondente. Estas espécies podem ser usadas como tal, por exemplo, em alvejamento, ou serem hidrolizadas em água para produzir peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, ou o sal alcalino correspondente. O

anólito preferivelmente compreende uma solução aquosa do sulfato. O pH depende da escolha do cátion, se é H^+ , o pH é preferivelmente abaixo de cerca de 3, se é NH_4^+ , o pH é preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 9, se é um metal
5 alcalino similar a Na^+ , o pH pode ser acima de cerca de 8.

Em ainda outra concretização, mais adequado para uma célula dividida, um ácido carboxílico ou um sal deste é oxidado na presença de água para produzir o perácido e prótons correspondentes. Os ácidos carboxílicos possíveis
10 incluem ácido fórmico, ácidos acéticos, ácido propiônico e ácido benzóico. O anólito preferivelmente compreende uma solução aquosa de um ácido carboxílico, similar a ácido peracético, em um pH preferivelmente entre 3 a 8, ou o sal alcalino, similar a acetato de potássio ou sódio em um pH
15 entre 8 e 12.

Em ainda outra concretização, mais adequado para uma célula dividida, metanol ou outra substância orgânica similar a etanol, gás natural de formaldeído é usado no anólito, preferivelmente em mistura com água, e é oxidado
20 para produzir principalmente dióxido de carbono e prótons. Esta reação de anodo como tal é bem conhecida e usada em células de combustível de metanol diretas, e contribui para o abaixamento da voltagem da célula e, desse modo, do consumo de energia total. O anólito preferivelmente
25 compreende uma mistura de metanol e água, e o pH é preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 7.

Em ainda outra concretização, mais adequado para uma célula dividida, hidrogênio é oxidado no anodo,

preferivelmente um eletrodo de difusão de gás, na presença de água, para produzir prótons que podem ser transportados ao catodo, via uma membrana permeável de cátion. Também esta reação é conhecida para células combustíveis, e
5 contribui para reduzir a energia elétrica necessária para acionar as reações totais. O anólito preferivelmente compreende ácido fosfórico, e preferivelmente tem um pH de cerca de 1 a cerca de 6.

Em ainda outra concretização, uma membrana bipolar que
10 efetua divisão de água é usada para separar os compartimentos anódicos e catódicos. Os hidróxidos formados dentro da membrana são transportados para o compartimento de anodo, enquanto os prótons formados são transportados para o compartimento de catodo onde eles podem reagir para
15 formar peróxido de hidrogênio ou qualquer das formas reduzidas de mediador envolvidas, por exemplo, hidroquinona, ou qualquer das formas intermediárias do mediador. No anodo qualquer reação, incluindo aquelas mencionadas acima, pode ocorrer, por exemplo, com um
20 anólito compreendendo qualquer de NaOH, KOH ou NH_3 , e tendo um pH preferido de cerca de 8 a cerca de 14, ou compreendendo íons cloreto, e tendo um pH preferido de cerca de 5,5 a cerca de 8. Uma reação possível é oxidar hidrogênio em um eletrodo de difusão de gás em um anólito,
25 preferivelmente compreendendo KOH, e preferivelmente tendo um pH de cerca de 8 a cerca de 14.

Também outras reações anódicas são possíveis dentro do escopo da invenção, tais como destruição de vários produtos

de despejo, oxidação eletroquímica de licor branco para produzir, por exemplo, polisulfitos ou dióxido de enxofre, oxidação indireta de antraceno em antraquinona, ou naftaleno em naftoquinona, por exemplo, usando-se pares
5 redox Cr(III)/Cr(VI) ou Ce(III)/Ce(IV) , ou eletrólise de licor negro fraco, por exemplo, para gerar oxigênio.

Na célula, a temperatura e a pressão são preferivelmente ajustadas de modo que o eletrólito seja líquido. Uma alta temperatura favorece a baixa viscosidade,
10 enquanto uma baixa temperatura favorece a estabilidade de peróxido de hidrogênio e componentes no eletrólito. Normalmente a temperatura é preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 200°C, mais preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 150°C, mais preferivelmente de cerca de 60 a cerca de
15 100°C. A pressão é preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 30000 kPa, mais preferivelmente de cerca de 80 a cerca de 2000 kPa, mais preferivelmente de cerca de 100 a cerca de 800 kPa. Se a célula compreende mais do que um compartimento, as condições podem ser as mesmas, ou
20 diferentes nos vários compartimentos, embora seja preferido operar dentro das faixas acima nos compartimentos de célula.

A reação das uma ou mais formas reduzidas do mediador e oxigênio para produzir peróxido de hidrogênio pode
25 ocorrer dentro da célula, ou em um vaso separado, ou como uma combinação dos dois, resultando na formação de peróxido de hidrogênio na fase pelo menos parcialmente orgânica do eletrólito, e reformação do mediador para tomar parte em

outro ciclo de reação. Normalmente oxigênio molecular é adicionado ao eletrólito compreendendo mediador reduzido, mas parte dele pode vir do oxigênio gerado nas reações anódicas, e transportada através do eletrólito na célula, 5 opcionalmente via uma membrana, ou ser isolado como corrente separada, e re-introduzido na célula. O oxigênio molecular pode ser adicionado dissolvido em um líquido, ou na forma de qualquer gás contendo oxigênio, tal como ar, ar enriquecido de oxigênio, ou oxigênio substancialmente puro.

10 A adição de pelo menos parte do oxigênio como um gás diretamente na célula envolve a vantagem de aperfeiçoar a agitação, e pode também criar uma elevação de gás para transporte de eletrólito fora da célula, contribuindo alternativamente para retirar peróxido de hidrogênio a 15 partir do eletrólito. A adição de oxigênio diretamente na célula pode fazer com que o ciclo catalítico total do mediador seja completado no interior da célula, eliminando substancialmente a necessidade de retirada de uma corrente compreendendo uma forma reduzida do mediador, e alimentando 20 uma corrente compreendendo um mediador. As reações para produzir peróxido de hidrogênio são facilitadas pela presença de prótons que podem se originar a partir de qualquer fonte disponível, tal como água, hidroquinona, prótons gerados no anodo, e qualquer ácido que tenha sido 25 adicionado ao eletrólito. Se a reação com oxigênio ocorre em um vaso separado, as condições similares à temperatura, pressão, etc, podem ser as mesmas ou diferentes daquelas que prevalecem na célula. A temperatura é preferivelmente

ambiente, por exemplo, cerca de 20°, a um limite superior determinado, ou pela inflamabilidade do solvente, ou pela estabilidade do peróxido de hidrogênio, por exemplo, até cerca de 70°C. A pressão é preferivelmente de cerca de atmosférica até cerca de 5 barg. Geralmente é preferido usar uma coluna de bolha, ou acondicionada ou com placas de peneira. Preferivelmente gás contendo oxigênio é alimentado no fundo, e o líquido flui ou ascendentemente ou descendentemente.

10 Vários métodos podem ser usados para separação de peróxido de hidrogênio a partir do eletrólito, tal como evaporação, extração, ou tecnologias baseadas em membrana. A separação pode ocorrer na célula, em equipamento separado do qual o eletrólito remanescente é reciclado de volta para a célula, ou uma combinação destes.

15 Em uma concretização, o peróxido de hidrogênio é evaporado a partir da fase pelo menos parcialmente orgânica do eletrólito, preferivelmente junto com água e opcionalmente outras substâncias voláteis que podem estar presentes. A evaporação pode ser efetuada diretamente a partir da célula, ou a partir de um vaso separado, por exemplo, por retirada com qualquer gás, por exemplo, oxigênio, ar ou nitrogênio, ou por destilação a pressão atmosférica ou sub-atmosférica. Uma pressão de vapor baixa do sal pelo menos parcialmente orgânico e outras espécies orgânicas opcionalmente presentes no eletrólito e não formando parte da mistura de produto desejada, facilita o uso de técnicas de evaporação para separação de peróxido de

hidrogênio. Nesta concretização é possível obter-se um peróxido de hidrogênio contendo a corrente de produto de alta pureza sem etapas de purificação extensivas.

Em outra concretização, o peróxido de hidrogênio é extraído a partir da fase líquida pelo menos parcialmente orgânica por qualquer solvente adequado, tal como água ou metanol. Todas as tecnologias de extração comumente usadas podem ser usadas, tais como um ou vários misturadores-assentadores, colunas de placa de peneira, colunas de leito acondicionadas. Se um eletrólito também compreendendo uma fase predominantemente aquosa é usado, peróxido de hidrogênio será automaticamente enriquecido nesta fase, que pode ser retirado como um produto, alternativamente ser submetido à destilação, ou outro tipo de purificação, e reciclado de volta para a célula.

Em uma concretização adicional, separação baseada em membrana é usada. Exemplos de tais processos incluem extração de membrana, pervaporização e nanofiltração.

Em ainda uma outra concretização, peróxido de hidrogênio não é retirado a partir do eletrólito, mas é usado diretamente como um reagente na produção de outros químicos. O eletrólito que permanece após tais reações pode, em seguida, ser reciclado para a célula.

O processo é preferivelmente operado continuamente, ou com eletrólito que flui através da célula, ou por separação continuamente de peróxido de hidrogênio a partir do eletrólito na célula. É preferido servir para agitação adequada, particularmente ao redor do catodo, por exemplo,

por sopro de gás, agitação mecânica, circulação de eletrólito, ou combinações destes. O sopro de gás é preferivelmente feito com oxigênio ou gás contendo oxigênio, tal como ar. Em uma célula com um fluxo
5 essencialmente vertical, o sopro de gás pode também criar uma elevação de gás que aumenta o transporte de eletrólito através da célula alternativamente retirando peróxido de hidrogênio, opcionalmente junto com água, ou qualquer outro componente que seja volátil na temperatura e pressão de
10 operação.

De modo a evitar acúmulo prejudicial de impurezas dos químicos de alimentação ou degradação de produtos formados em reações laterais, pode, em alguns casos, ser recomendável drenar-se parte do eletrólito a partir do
15 sistema, e/ou efetuar-se purificação com vários métodos similares a eletrodialise, adsorção, recristalização, precipitação, lavagem, troca de íon, evaporação, ou retirada, usando-se um gás transportador, regeneração reativa com ácido/base ou etapas redutivas/oxidativas.

20 Como o gás hidrogênio pode ser formado como uma reação lateral no catodo, pode ser apropriado incluir um analisador de gás e um dispositivo para inundar com gás inerte.

A temperatura pode ser controlada por qualquer meio
25 adequado, por exemplo, por trocadores de calor em qualquer fluxo apropriado. Arrefecimento também pode ser efetuado por evaporação, por exemplo, na célula eletroquímica, e condensação subsequente do vapor. Se arrefecimento

evaporativo é efetuado por água, pode ser apropriado adicionar-se água especificamente para esta proposta.

Vários tipos de catodo podem ser usados. É preferido que o catodo seja produzido de um material que suprime reações parasíticas similares à evolução de hidrogênio, redução direta de oxigênio à água, e destruição do mediador orgânico, do líquido iônico ou do peróxido de hidrogênio formado. Em muitos casos é preferido usar-se um catodo com uma superfície hidrofóbica. Exemplos de materiais para o catodo incluem materiais baseados em carbono similares a diamante dopado com boro, grafite, carbono vítreo, grafite pirolítico altamente orientado, carbono reticulado e polímeros condutivos. Exemplos de polímeros condutivos incluem poli(para)fenileno, polipirrole, politiofeno e polianilina. O polímero condutivo pode ser aplicado como uma película delgada, com uma espessura preferida de cerca de 0,1 a cerca de 100 μm , em qualquer substrato adequado, tal como Pt ou aço inoxidável. A película de polímero pode ser preparada por síntese química ou preferivelmente por eletrosíntese. Um exemplo específico é um catodo obtido por eletrosíntese de uma película de polipirrole em aço inoxidável. Outros exemplos de materiais de catodo incluem metais similares a ferro, aço, chumbo, níquel, titânio ou platina, ou óxidos de metal condutivos, tais como PbO_2 , NiO_2 , Ti_4O_7 , NiCO_2 ou RuO_2 . Ainda outros exemplos incluem catodos eletrocatalíticos de um material similar a titânio ou liga de titânio revestida, totalmente ou parcialmente, com partículas de metais nobre similares a ouro, platina,

paládio, ou enxertados com catalisadores para antraquinonas.

Também o anodo pode ser produzido de muitos tipos de material. Embora muitos metais como tal não sejam
5 termodinamicamente estáveis, óxidos de, por exemplo, platina, chumbo, níquel, titânio, tântalo e nióbio, são úteis. Também grafite e anodos eletrocatalíticos similares a DAS (anodo dimensionalmente estável) podem ser usados, preferivelmente obtidos pelo revestimento de um material
10 similar a titânio ou uma liga de titânio com metais catalíticos e/ou óxidos de metal.

Para oxidação de água em pH alto, preferivelmente de cerca de 8 a cerca de 15, materiais preferidos são aço ou níquel revestido com depósitos de alta área superficial de
15 níquel ou outro metal catalítico, similar a paládio, ou óxidos misturados de tipo spinell ou perovskite. Para oxidação de água em pH baixo, preferivelmente de cerca de -1 a cerca de 7, anodos de DAS são preferidos, por exemplo, titânio ou uma liga de titânio revestida com Ta_2O_5/IrO_2 .

20 Para oxidação de cloro, anodos de DAS são preferidos, tais como titânio ou liga de titânio revestida com, por exemplo, RuO_2/TiO_2 , RuO_2/TiO_2IrO_2 /ou Pt/Ir.

Para oxidação de sulfato e bisulfato, materiais preferidos são Pt, Pt-Ta-Ag e PbO_2 .

25 Para oxidação de ácidos carboxílicos em ácidos percarboxílicos, materiais preferidos são Pt, Au ou Carbono.

Para oxidação de metanol, materiais preferidos são óxidos misturados de tipo spinell ou perovskite, opcionalmente contendo qualquer de Pt e Ru.

Para oxidação de hidrogênio, materiais preferidos são
5 carbono ligado por PTFE em combinação com um ou mais metais nobres, carbono ou feltro de grafite revestido com um ou mais metais nobres, ou óxidos misturados de tipo spinell ou perovskite.

O catodo e o anodo podem ser produzidos em várias
10 formas geométricas e podem, por exemplo, tomarem a forma de uma chapa plana ou placa, uma superfície curvada, uma superfície torcida, uma placa puncionada, uma tela de fio tecido, uma chapa de malha expandida, uma haste, ou um tubo. Contudo, o anodo e o catodo preferivelmente têm uma
15 forma planar, mais preferivelmente na forma de uma chapa, malha ou placa.

Qualquer desenho de célula convencional pode ser usado, preferivelmente com distância mais curta possível entre o anodo e o catodo. Uma célula dividida pode, por
20 exemplo, ser do tipo "folga zero", onde pelo menos um dos eletrodos é prensado contra uma membrana que divide a célula.

Uma planta de produção típica inclui uma multiplicidade de células para alcançar a taxa de produção
25 desejada. As células podem ser dispostas em um modo monopolar ou bipolar em um eletrolizador de acordo com qualquer desenho convencional.

Algumas concretizações da invenção serão agora adicionalmente descritas em conjunto com os desenhos esquemáticos em anexo. Contudo, o escopo da invenção não é limitado a estas reivindicações. A Figura 1 mostra uma
5 configuração esquemática da parte de processo catódico, enquanto as Figuras 2, 3 e 4 mostram desenhos esquemáticos de várias células eletroquímicas.

Referindo-se à Figura 1, uma redução eletroquímica do mediador ocorre em uma fase contínua pelo menos
10 parcialmente orgânica de um eletrólito em um compartimento de célula 1, que pode ser um compartimento de catodo ou uma célula de compartimento simples. Uma corrente de alimentação 14 proporciona o compartimento de célula 1 com quaisquer substâncias que são consumidas no processo, tal
15 como oxigênio, ou retiradas em qualquer corrente de produto não reciclada, tal como água, ou um gás inerte similar a nitrogênio. Se o oxigênio está presente, uma reação entre a forma reduzida ou formas do mediador e oxigênio a peróxido de hidrogênio ou peróxido de metal alcalino pode também
20 ocorrer no compartimento de célula 1. Se esta reação procede a uma extensão suficientemente grande, é suficiente remover o peróxido de hidrogênio junto com, por exemplo, água em uma corrente 6. Se a reação a peróxido de hidrogênio ou peróxido de metal alcalino é incompleta, o
25 eletrólito é retirado, e a reação completada para a extensão desejada em um reator de oxidação 2 onde oxigênio adicional 15 pode ser suprido. Uma corrente resultante 7 contém peróxido de hidrogênio, ou um peróxido de metal

alcalino em uma ou várias formas, dependendo das condições usadas, por exemplo, como um vapor, ou dissolvido em uma fase líquida. Se ambas uma fase de gás e pelo menos uma fase líquida estão presentes, elas são trazidas para um
5 separador de gás líquido 3 a partir do qual uma corrente de gás 8 é trazida para um condensador 4. O produto de peróxido de hidrogênio 10 é retirado a partir do condensador 4, enquanto o gás remanescente 13, por exemplo, oxigênio, vapor, e outros componentes opcionais, é, ou
10 reciclado para qualquer ponto onde oxigênio pode ser usado, tal como o compartimento de célula 1, ou para o reator de oxidação 2, ou esgotado via 16. Uma corrente de líquido 9 a partir do separador 3 é reciclada para o compartimento de célula 1. Se a corrente de líquido 9 contém peróxido de
15 hidrogênio, ela é primeiro trazida para um separador 5, que, por exemplo, pode ser uma unidade de extração, ou uma unidade de separação de membrana. Aqui a corrente 5 é separada em uma corrente de produto 11 contendo peróxido de hidrogênio e uma corrente de reciclo 12 que compõe o
20 eletrólito pelo menos parcialmente orgânico.

As várias unidades ilustradas na Figura 1 podem ser combinadas em uma multiplicidade de modos. Por exemplo, o oxigênio pode ser introduzido no compartimento de célula 1 em vários modos, por exemplo, separadamente, ou junto com
25 qualquer alimentação de líquido ou corrente reciclada. O oxigênio pode também ser introduzido em uma posição acima dos eletrodos de modo a separar as reações eletroquímicas e a oxidação. O reator de oxidação 2 e o separador de gás

líquido 3 podem ser combinados, por exemplo, pelo uso de uma coluna de bolha. Se as condições de operação são ajustadas de modo que nenhum gás se forma, e somente uma fase líquida é retirada a partir do compartimento de célula 5 1, o separador de gás líquido 3 e o condensador 4 podem ser omitidos.

Referindo-se à Figura 2, uma célula eletroquímica, operada de acordo com a invenção, compreende um anodo 21 em um compartimento de anodo 23, e um catodo 22 em um 10 compartimento de catodo 24. A célula pode também compreender um compartimento intermediário 25 separado a partir dos compartimentos de anodo e catodo 23, 24 por membranas seletivas de íon 26, 27. Em uma concretização, a membrana 26 é permeável à ânion, e a membrana 27 é 15 permeável à cátion. Em outra concretização, ambas as membranas 26, 27 são permeáveis à cátion. O compartimento de catodo 24 retém um católito compreendendo um mediador orgânico de acordo com a invenção. Gás contendo oxigênio é alimentado através da corrente de admissão 28 para o 20 compartimento de catodo 24, e uma corrente de descarga 29 compreendendo peróxido de hidrogênio e/ou mediador reduzido é trazida para uma unidade 30 onde processamento adicional ocorre. Tal processamento adicional pode incluir oxidação de mediador reduzido para obter peróxido de hidrogênio e 25 separação deste, resultando em uma corrente de produto 31 compreendendo peróxido de hidrogênio e, opcionalmente, outras espécies, tal como água, que pode permanecer no produto final, e outros que podem ser separados mais tarde,

e uma corrente reciclada 32 compreendendo, por exemplo, católito com um mediador orgânico obtido por oxidação das formas reduzidas deste. O compartimento de anodo 23 é alimentado com uma corrente de alimentação 33 que pode ter
5 várias composições, dependendo das reações desejadas. Os anólitos, incluindo produtos de reação, são retirados em uma corrente de descarga 34 em um separador de produto 35 do qual um produto 36 é retirado, e o eletrólito remanescente 37 reciclado para o compartimento de anodo 23.
10 O compartimento intermediário 25 é alimentado através de uma corrente de admissão 38 com uma solução preferivelmente aquosa, a composição da qual dependendo das reações totais desejadas. Uma corrente de descarga 39 a partir do compartimento intermediário 25 pode ser reciclada, ou usada
15 em qualquer outro modo.

Se a célula da Figura 2 é usada em uma concretização onde ambas as membranas 26, 27 são seletivas de cátion, e água é reagida no anodo 21 para formar oxigênio e prótons, o anólito é preferivelmente composto de água e um
20 eletrólito adequado, tal como KOH ou NaOH. O oxigênio é retirado junto com anólito através da corrente de descarga 34, e é separado deste no separador 35. O anólito remanescente 37 é recirculado para o compartimento de anodo 23, enquanto o oxigênio pode ser transferido para o
25 compartimento de catodo 24, ou para uma unidade separada para oxidação de mediador reduzido, para formar peróxido de hidrogênio. Os prótons a partir do anólito são transferidos para o compartimento intermediário 25 através da membrana

seletiva de cátion 26. O compartimento intermediário 25 é preferivelmente alimentado através da corrente de admissão 38 com uma solução preferivelmente aquosa contendo prótons ou cátions similares a íons de sódio que podem ser transferidos através da membrana seletiva de cátion 27 para o compartimento de catodo 24. Exemplos de tais soluções são solventes similares a água contendo HCl , $\text{H}_x\text{PO}_3^{(4-x)-}$, $\text{H}_x\text{SO}_4^{(2-x)-}$, NaClO_3 , ou ácido acético.

Se a célula da Figura 2 é usada em uma concretização onde a membrana 26 é seletiva de ânion, a membrana 27 é seletiva de cátion, e cloreto é reagido no anodo para formar cloreto que pode ser hidrolizado adicionalmente para formar clorato, o anólito sendo preferivelmente uma solução aquosa contendo NaCl , NaClO_3 , ou os sais de potássio correspondentes KCl ou KClO_3 , e, opcionalmente, um tampão tal como cromato, dicromato, ou qualquer outro sal adequado. Uma corrente de produto 34 de anólito é retirada e trazida para o separador de produto 35, onde clorato de metal alcalino é cristalizado e retirado 36, enquanto o eletrólito remanescente é reciclado 37 para o compartimento de anodo 23. É também possível proporcionar uma unidade (não mostrada) para reações adicionais para formar clorato na corrente de produto retirada 34 antes da cristalização. Em uma opção, o compartimento intermediário 39 é preferivelmente alimentado através da corrente de admissão 38 com um solvente similar a água contendo HCl ou NaCl , e íons cloretos são transferidos através da membrana seletiva de ânion 26 para o compartimento de anodo 23 onde eles são

consumidos no anodo 21, para formar cloro em uma primeira etapa. Em seguida, Na^+ ou K^+ são alimentados para o compartimento de catodo 23 através da corrente de admissão 33, por exemplo, na forma de NaOH ou KOH . Em outra opção, o

5 compartimento intermediário 25 é alimentado através da corrente de admissão 38 com OH^- , por exemplo, como NaOH ou KOH , os íons hidróxidos serão transferidos através da membrana seletiva de ânion 26, e íons cloretos são, em seguida, alimentados através da corrente de admissão 33,

10 por exemplo, como NaCl . Em quaisquer cátions de opção, normalmente Na^+ ou H^+ são transferidos a partir do compartimento intermediário 25 através da membrana seletiva de cátion 27 no compartimento de catodo 24.

Referindo-se à Figura 3, uma célula eletroquímica

15 operada de acordo com a invenção compreende um anodo 21 em um compartimento de anodo 23, e um catodo 22 em um compartimento de catodo 24. Contudo, em contraste à célula da Figura 2, existe somente uma membrana de íon seletiva 27, que preferivelmente é seletiva de cátion, e não existe

20 compartimento intermediário. Em todos outros aspectos, a célula é idêntica à célula da Figura 2, a descrição da qual sendo referida.

Se a célula da Figura 3 é provida com uma membrana seletiva de cátion 27, e é usada em uma concretização onde

25 cloreto reage no anodo 21 para formar cloro que é hidrolizado adicionalmente para formar clorato, o anólito é preferivelmente uma solução aquosa compreendendo NaCl , NaClO_3 , ou os sais de potássio correspondentes KCl ou KClO_3 ,

e um tampão tal como cromato, ou qualquer outro sal adequado. NaCl ou KCl é alimentado para o compartimento de anodo 23 através da corrente de admissão 33, enquanto cátions, tais como Na^+ ou H^+ , são transferidos através da
5 membrana 27 no compartimento de catodo 24. De modo a compensar a perda de Na^+ ou K^+ através da membrana 27, e neutralizar H^+ formado nas reações anódicas, pode ser apropriado adicionar algum NaOH ou KOH em qualquer posição adequada, por exemplo, à corrente de admissão 33 ou à
10 corrente reciclada 37. Em todos os aspectos, similar a manuseio do produto 34 e correntes de reciclo 37, a operação é equivalente à concretização correspondente realizada na célula da Figura 2, a descrição da qual sendo referida.

15 Se a célula na Figura 3 é provida com uma membrana seletiva de cátion 27, e é usada em uma concretização para destruição de produtos de despejo, tais como SO_2 , esta é alimentada ao compartimento de anodo junto com água através da corrente 33, e oxidada no anodo 21 para formar ácido
20 sulfúrico que se dissolve na água e retirado através da corrente de produto 34. Quaisquer prótons ou outros cátions presentes passam através da membrana 27 no compartimento de catodo 24.

25 Se a célula na Figura 3 é provida com uma membrana seletiva de cátion 27, e usada em uma concretização onde hidrogênio é oxidado a prótons em um anodo de difusão de gás 21 provido com um catalisador, os prótons são transferidos através da membrana 27 no compartimento de

catodo 24, e facilitam a formação de peróxido de hidrogênio. O anólito, por exemplo, compreendendo ácido fosfórico, pode circular através do compartimento de anodo 23 sem retirada de qualquer produto, e a unidade de
5 separação 35 pode, em seguida, ser omitida.

Referindo-se à Figura 4, uma célula eletroquímica operada de acordo com a invenção compreende um anodo 21 em um compartimento de anodo 23, e um catodo 22 em um compartimento de catodo 24. Contudo, em contraste à célula
10 da Figura 2, o compartimento intermediário é substituído por uma membrana bipolar 40 que separa os compartimentos de célula 23, 24. A membrana bipolar 40 compreende uma membrana seletiva de ânion 26 e uma membrana seletiva de cátion 27 laminadas em cada lado de uma camada de
15 catalisador 45. Água a partir do anólito passa na camada de catalisador onde ela é dividida em prótons que passam no compartimento de catodo 24, e íons hidróxidos que passam no compartimento de anodo 23. Em todos outros aspectos, a célula é idêntica às aquelas das Figuras 2 e 3, as descrições
20 das quais sendo referidas.

Se a célula da Figura 4 é usada em uma concretização onde água é reagida no anodo 21 para formar oxigênio e prótons, o anólito é preferivelmente composto de água e um eletrólito adequado, tal como NaOH e KOH, e oxigênio é
25 retirado junto com anólito através da corrente de descarga 34. No interior da membrana bipolar, a água é dividida em prótons e íons hidróxidos. Os prótons se movem no compartimento de catodo 24, e facilitam a oxidação de

mediador reduzido para formar peróxido de hidrogênio, enquanto os íons hidróxidos se movem no compartimento de anodo 23, e são neutralizados pelos prótons a partir das reações anódicas. Em outros aspectos, similares a manuseio de produto 34 e correntes de reciclo 37, a operação é
5 equivalente à concretização correspondente realizada na célula da Figura 2, a descrição da qual sendo referida.

Se a célula da Figura 4 é usada em uma concretização onde cloreto reage no anodo 21 para formar cloro que é reagido adicionalmente para formar clorato, o anólito é
10 preferivelmente uma solução aquosa compreendendo NaCl, NaClO₃, ou os sais de potássio correspondentes KCl ou KClO₃, e um tampão, tal como cromato, ou qualquer outro sal adequado. NaCl ou KCl é alimentado para o compartimento de anodo 23 através da corrente de admissão 33. No interior da
15 membrana bipolar, a água é dividida em prótons e íons hidróxidos. Os prótons se movem no compartimento de catodo 34, e facilitam a oxidação de mediador reduzido para formar peróxido de hidrogênio, enquanto os íons hidróxidos se movem no compartimento de anodo 23, facilitando a hidrólise de cloro. Em outros aspectos, similares a manuseio de
20 produto 34 e correntes de reciclo 37, a operação é equivalente às concretizações correspondentes realizadas na célula da Figura 2, a descrição da qual sendo referida.

25 Em todas as concretizações descritas nas Figuras 2-4, o processo catódico pode ser o mesmo, isto é, redução do mediador no catodo 22, e transferência de cátions H⁺ ou Na⁺ a partir do compartimento intermediário 25, ou a partir do

compartimento de anodo 23 através da membrana seletiva de
cátion 27. Se oxigênio é formado e retirado a partir do
compartimento de anodo 23, ele pode ser transferido para o
compartimento de catodo 24, ou para uma unidade separada
5 para oxidação da forma reduzida do mediador formado no
compartimento de catodo 24.

A invenção será agora descrita através dos exemplos
que se seguem. Se, de outro modo não citado, todas as
partes e percentagens se referem a partes e percentagens
10 por peso.

Exemplo 1:

Uma solução contendo 25 ml do líquido iônico 1-butil-
3-metil-imidazolium hexafluorofosfato [BMIM] [HFP] com 0,1 g
15 de 2-etil-9,10-antraquinona (EAQ) como mediador foi
derramada em um reator pequeno e aquecida a 60°C. Gás
nitrogênio saturado com água foi purgado na solução por 30
minutos para dissolver gases na solução, e para saturar a
solução com água a uma concentração estimada de cerca de 3-
20 5 peso%. No topo da fase orgânica, uma fase aquosa contendo
H₂SO₄ 0,05M foi adicionada para suprir prótons. Um catodo de
malha de platina circular com um diâmetro de 3 cm foi
colocado na fase orgânica, e um anodo de malha de platina
foi colocado em um compartimento separado contendo 10 mM de
25 solução aquosa de NaOH. Os compartimentos de anodo e catodo
foram separados com uma membrana cerâmica não-seletiva
(diafragma). O católito foi agitado por uma barra magnética
localizada na fase orgânica no compartimento de catodo.

Para manter rasto do potencial catódico, um eletrodo de referência (Metrohm 6.0726.110 Ag/AgCl) foi colocado no compartimento de catodo próximo ao catodo.

Como um primeiro teste, uma corrente em torno de 30 mA
5 foi aplicada através da célula por 10 minutos, que deu um aumento de potencial ao redor de 1 V vs. ref. No compartimento de anodo, oxigênio foi formado. O catodo tornou-se avermelhado na cor, que foi suspeitado ser um complexo de uma forma reduzida de EAQ. Após isto, a
10 concentração de peróxido de hidrogênio foi medida, que deu zero mg/l. O oxigênio foi, em seguida, purgado através da solução, e uma concentração de peróxido de hidrogênio de 5 mg/l foi observada na fase de água no compartimento de catodo.

15 A partir destes resultados, pode ser concluído que oxigênio não foi reduzido no catodo para formar peróxido de hidrogênio; ao invés, deve ter sido EAQ que foi primeiro reduzido e, em seguida, reagido com oxigênio para formar peróxido de hidrogênio.

20

Exemplo 2:

Em uma configuração similar como no Exemplo 1, um sistema de duas fases foi usado como católito, uma fase inferior de 50 ml [BMIM] [HFP] tendo um teor de água
25 estimado de cerca de 3-5 peso%, e com 0,8 de EAQ dissolvido na mesma, e uma fase superior de 40 ml de solução de H_2SO_4 0,5M. Um catodo de malha de aço de cerca de 13 cm² foi localizado na fase inferior, enquanto oxigênio foi

continuamente borbulhado na fase superior. Um compartimento de anodo com 10 mM de NaOH, conforme descrito no Exemplo 1, foi imerso na solução. À uma temperatura de 68°C, uma corrente de 0,2A foi colocada entre o anodo e o catodo por 5 30 minutos, que criou uma solução quase negra devido a EAQ reduzida. O peróxido de hidrogênio foi, em seguida, medido na fase de água, e usado como uma base para calcular uma eficiência de corrente para formação de peróxido de hidrogênio, que foi 22% (isto é, não incluindo peróxido de 10 hidrogênio remanescente na fase de [BMIM] [HFP]).

Exemplo 3:

A mesma configuração e condições como no Exemplo 1 foram usadas, exceto que o ácido na fase aquosa no 15 compartimento de catodo foi mudado para 2 peso% de ácido fosforoso, e um eletrodo de referência Calomel foi usado ao invés de Ag/AgCl. Uma corrente foi aplicada entre o anodo e o catodo, e uma composição de peróxido de hidrogênio foi observada. Após 100 minutos, a concentração de peróxido de 20 hidrogênio na fase aquosa foi medida e verificada ser ao redor de 250 mg/l.

Exemplo 4:

A mesma configuração e condições como no Exemplo 2 25 foram usadas, com a exceção que o compartimento de anodo continha uma solução aquosa de 150 g/l de NaCl e 10 g/l de dicromato de sódio. Durante o experimento, umas poucas gotas de NaOH (1M) foram adicionadas ao anólito para manter

o pH entre 6 e 7. No compartimento de catodo, peróxido de hidrogênio foi formado, conforme descrito no Exemplo 2. No compartimento de anodo, cloreto foi oxidado a cloro, que eventualmente formou clorato. Após 20 minutos, o
5 experimento foi terminado, e uma eficiência de corrente para formação de clorato foi calculada em 59%.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a produção de peróxido de hidrogênio, caracterizado por compreender:

5 - provisão de uma célula eletroquímica compreendendo um ânodo e um cátodo;

 - contato do catodo com um eletrólito compreendendo pelo menos um mediador orgânico dissolvido em uma fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica
10 compreendendo um sal pelo menos parcialmente orgânico e um co-solvente neutro, referido sal compreendendo pelo menos um tipo de cátion orgânico e/ou um ânion orgânico, o teor do sal pelo menos parcialmente orgânico na referida fase líquida contínua sendo de 20% em peso a 99% em peso, e
15 referida fase líquida contínua tendo uma condutividade elétrica, sob condições de processo, de pelo menos 0,1 S/m;

 - reação do mediador orgânico no catodo para formar pelo menos uma forma reduzida do mediador; e

 - reação da pelo menos uma forma reduzida do mediador
20 com oxigênio, para formar peróxido de hidrogênio.

2.- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo co-solvente neutro estar presente na fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica do eletrólito em uma quantidade até 50% em peso.

25 3.- Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo co-solvente neutro estar presente na fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica do

eletrólito em uma quantidade de 1 a 20% em peso.

4.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizado pelo co-solvente ser água.

5 5.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado pelo mediador orgânico ser selecionado a partir do grupo consistindo em quinonas, flavoquinonas, derivados de piridina, e cetonas.

6.- Processo, de acordo com a reivindicação 5,
10 caracterizado pelo mediador orgânico ser selecionado a partir do grupo consistindo em quinonas contendo uma porção de (benzo)quinona.

7.- Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo mediador orgânico ser selecionado a
15 partir do grupo consistindo de antraquinonas, tetrahydro antraquinonas, naftoquinonas, benzoquinonas e derivados destas.

8.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7, caracterizado pelo teor de mediador
20 orgânico, incluindo as formas reduzidas, na fase líquida pelo menos parcialmente orgânica, ser pelo menos 1% em peso.

9.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizado pelo sal pelo menos
25 parcialmente orgânico em si ou em combinação com um co-solvente neutro formar uma fase líquida a pressão atmosférica abaixo de 130°C.

10.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-9, caracterizado pelo sal pelo menos parcialmente orgânico a 100°C ter uma pressão parcial abaixo de 10 kPa.

5 11.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-10, caracterizado pelo sal pelo menos parcialmente orgânico compreender um cátion selecionado a partir do grupo consistindo de 1-alquil-3- metil imidazolium, 1-butil-3-metil imidazolium [BMIM], 1- etil-3-
10 metil imidazolium [EMIM], 1,2,3-trimetil imidazolium, N-alquilpiridinium, N-butil piridinium [BPY], pirrolidinium, guanidinium e alquil guanidinium, isouronium, PR_4^+ , NR_4^+ , SR_3^+ , tetrametilamônio, colina, cocomonium, e misturas destes, R sendo, independentemente
15 um do outro, opcionalmente alquil, alquenil ou aril substituído, ou hidrogênio.

12.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-11, caracterizado pelo sal pelo menos parcialmente orgânico compreender um cátion selecionado a
20 partir do grupo de quinonas substituídas.

13.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-12, caracterizado pelo sal pelo menos parcialmente orgânico compreender um ânion selecionado a partir do grupo consistindo de hexafluorofosfato [HFP],
25 tetrafluorborato [TBF], fluorsulfonato, hexafluorantimonato hexafluorarsenato, cloraluminato, bromoaluminato, bis(trifluormetil-sulfonil)ímida,

tris(trifluormetilsulfonil)metide, triclanometíde,
 dicianamida, nanofluorbutanosulfonato, trifluormetano
 sulfonato, 2,2,2,-trifluoretanosulfonato, nitrato, sulfato,
 RPO_4^{2-} , R_2PO_4^- , R_2PO_2^- (por exemplo, um dialquílfosfinato),
 5 perclorato, acetato, alquilsulfonato, bis(2-etílhexil)sódio
 sulfosuccinato, dietilenoglicol- monometiletersulfato,
 alquiloligoetersulfato, pivalato, tetraalquilborato,
 propionato, succinato, sacarinato, glicolato, estearato,
 lactato, malato, tartrato, citrato, ascorbato, glutamato,
 10 benzoato, salicilato, metanosulfonato, toluenosulfonato, e
 misturas destes, R sendo independentemente um do outro,
 opcionalmente, alquil, alquenil ou aril substituído, ou
 hidrogênio.

14.- Processo, de acordo com qualquer uma das
 15 reivindicações 1-13, caracterizado pelo sal pelo menos
 parcialmente orgânico compreender um ânion selecionado a
 partir do grupo consistindo de quinonas substituídas.

15.- Processo, de acordo com qualquer uma das
 reivindicações 1-14, caracterizado pelo sal pelo menos
 20 parcialmente orgânico compreender um cátion selecionado a
 partir do grupo consistindo de [1,3- dialquílimidazolium],
 [trialquilamônio], [tetraalquil- amônio],
 [trialquilsfônio], [tetraalquilsfônio],
 [alquilpiridinium], [colina], $[\text{Q-NR}_3^+]$ e $[\text{Q-PR}_3^+]$, e um
 25 ânion selecionado a partir do grupo consistindo de
 [sulfato], [fosfato], [alquil sulfato], [alquil sulfonato],
 [dialquil fosfato], [alquil fosfonato] , $[\text{Q-(O)-SO}_3]$ e $[\text{Q-}$

(O)-PO₃R] , onde Q é uma quinona, (O) é um oxigênio opcional, e R é, independentemente um do outro, opcionalmente, alquil, alquenil ou aril substituído, ou hidrogênio.

5 16.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-15, caracterizado pela célula eletroquímica compreender compartimento separado de ânodo e cátodo.

10 17.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-16, caracterizado pelo eletrólito no compartimento de cátodo, ou célula se compartimento de catodo não separado está presente, conter uma fase líquida simples.

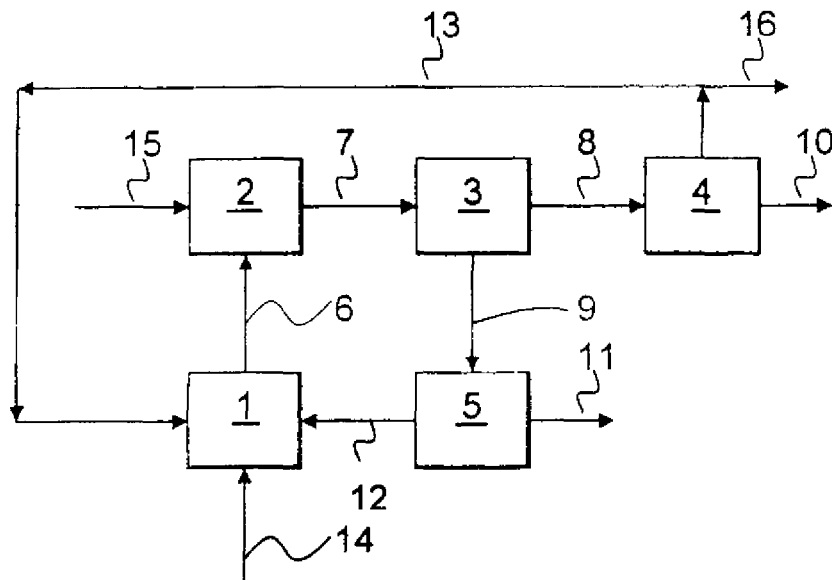
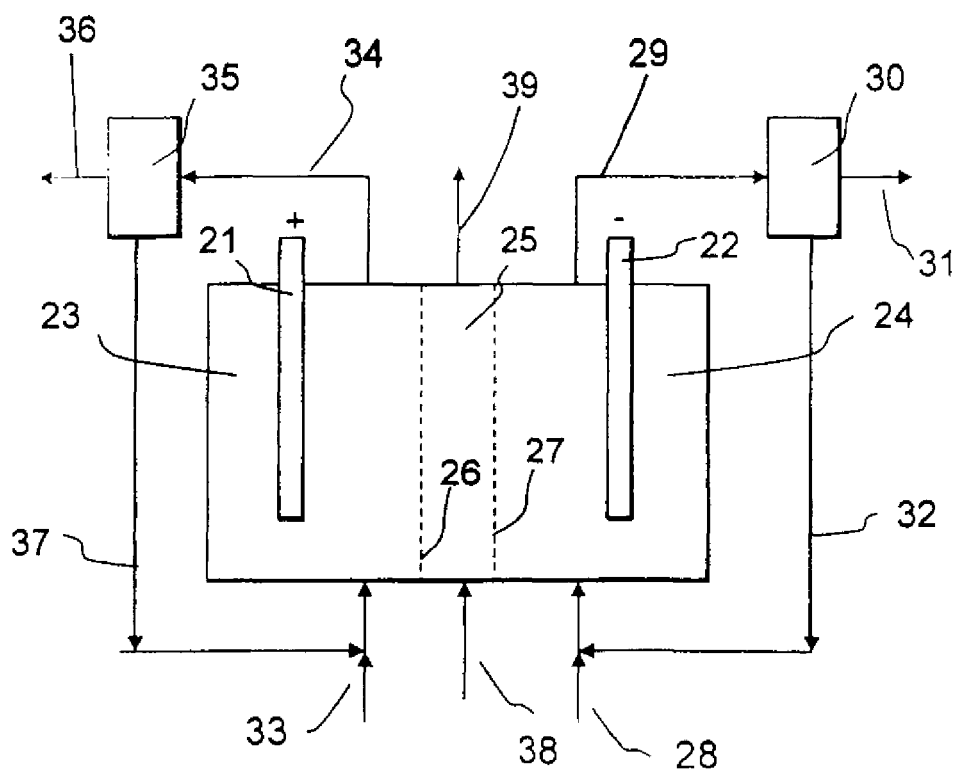
15 18.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-17, caracterizado pelo oxigênio molecular ser adicionado à fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica do eletrólito compreendendo mediador reduzido, resultando na formação de peróxido de hidrogênio no eletrólito.

20 19.- Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por pelo menos parte do oxigênio ser adicionada à fase líquida contínua pelo menos parcialmente orgânica do eletrólito compreendendo mediador reduzido como um gás diretamente na célula eletroquímica.

25 20.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-19, caracterizado pelo peróxido de hidrogênio ser evaporado a partir da fase fase líquida

continua pelo menos parcialmente orgânica do eletrólito.

21.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-20, caracterizado pelo peróxido de hidrogênio ser extraído a partir da fase líquida contínua
5 pelo menos parcialmente orgânica.

Fig. 1**Fig. 2**

2 / 2
Fig. 3

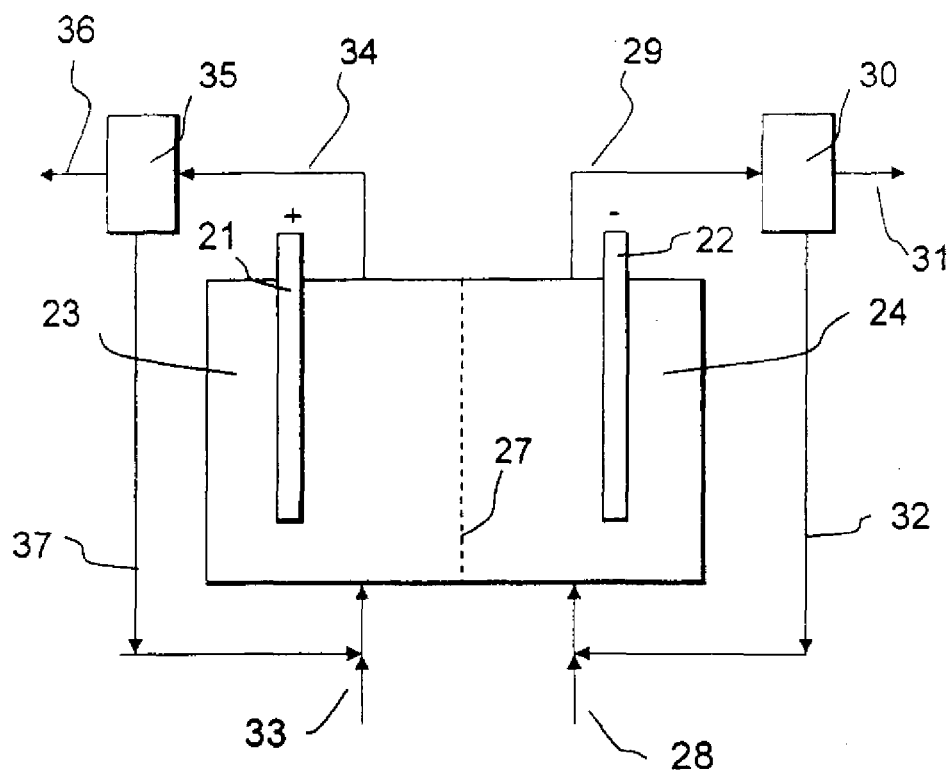


Fig. 4

