



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

(21) **PI0612885-8 A2**

(22) Data de Depósito: 02/06/2006
(43) Data da Publicação: 07/12/2010
(RPI 2083)



(51) *Int.Cl.:*
C25B 1/26
C25B 1/30

(54) Título: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E CLORATO**

(30) Prioridade Unionista: 30/06/2005 EP 05105885.7

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

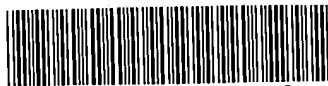
(72) Inventor(es): EDVINSSON-ALBERS, ROLF, ROSVALL, MAGNUS

(74) Procurador(es): Magnus Aspeby

(86) Pedido Internacional: PCT SE2006050183 de 02/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/004971 de 11/01/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E CLORATO. A invenção se refere a um processo para a produção de clorato de metal alcalino, compreendendo: provisão de uma célula eletroquímica compreendendo um anodo e um catodo em compartimentos de anodo e catodo separados; contato do catodo com um eletrólito compreendendo pelo menos um mediador orgânico e um ou mais ácidos orgânicos ou minerais; reação do mediador orgânico no catodo para formar pelo menos uma forma reduzida do mediador; reação da pelo menos uma forma reduzida do mediador com oxigênio, para formar peróxido de hidrogênio; contato do anodo com um anólito compreendendo cloreto de metal alcalino; reação do cloreto no anodo para formar cloro que é hidrolizado; e reação do cloro hidrolizado para formar clorato.

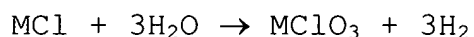


PI0612885-8

**"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E
CLORATO"**

A presente invenção se refere a um processo para a
5 produção de clorato de metal alcalino em uma célula
eletroquímica dividida.

Clorato de metal alcalino, e especialmente clorato de
sódio, é um químico importante, particularmente na
indústria de polpa e de papel como uma matéria prima para a
10 produção de dióxido de cloro que é amplamente usado para
alveijamento. O clorato de metal alcalino é
convencionalmente produzido por eletrólise de cloretos de
metal alcalino em células eletrolíticas não divididas
abertas providas com catodos envolvendo hidrogênio. A
15 reação química total que ocorre em tais células é



onde M é um metal alcalino. O processo é muito eficiente,
embora o gás hidrogênio envolvido no catodo crie alguma
sobre-voltagem, aumentando o consumo de energia.

20 O peróxido de hidrogênio é também amplamente usado na
indústria de polpa e de papel, e é geralmente produzido
pelo processo de antraquinona envolvendo hidrogenação e
oxidação de antraquinonas e/ou tetrahydro antraquinonas em
uma solução de operação. Embora muito eficiente, este
25 processo é complicado de operar, e requer equipamento
extensivo. Processos alternativos têm até agora se
comprovado competitivos, a menos que sob circunstâncias
muito especiais.

WO 2004/005583 revela produção de clorato de metal alcalino em uma célula eletrolítica dividida por um separador seletivo de cátion em um compartimento de anodo em que um anodo é disposto, e um compartimento de catodo em que eletrodo de difusão de gás é disposto. Oxigênio é introduzido no compartimento de catodo, e eletrolizado para produzir hidróxido de metal alcalino.

A produção eletroquímica de solução de peróxido de hidrogênio alcalino por redução de oxigênio em um catodo é revelada em, por exemplo, US 6322690.

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. Kalu and C. Oloman, "Simultaneous electrosynthesis of alkaline hydrogen peroxide and sodium chlorate" ("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"), 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 (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 hidrogênio.

JP 61-284591 e US 4067787 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.

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 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.

A redução eletroquímica de oxigênio em um catodo de carbono enxertado com antraquinona é revelada, por exemplo,
5 em WO 02/02846, Mirkhalaf, Fakhradin; Tammeveski, Kaido; Schiffrin, David J., "Substituent effects on the electrocatalytic reduction of oxygen on quinone-modified glassy carbon electrodes" ("Efeitos substituídos na redução eletrocatalítica de oxigênio em eletrodos de carbono vítreo
10 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 anodically pre-treated and chemically grafted glassy carbon electrodes in alkaline solutions" ("Redução eletroquímica
15 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;
20 Mirkhalaf, Fakhradin; Schiffrin, David J. "Oxygen 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),
25 159-166, revelam o uso de um catodo enxertado com fenantrenoquinona.

WO 03/004727 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.

É um objetivo da invenção proporcionar um processo eficiente para a produção de clorato de metal alcalino.

5 É outro objetivo da invenção proporcionar um processo que capacita produção simultânea de clorato de metal alcalino e peróxido de hidrogênio.

A invenção se refere a um processo para a produção de clorato de metal alcalino compreendendo:

10 provisão de uma célula eletroquímica compreendendo um anodo e um catodo em compartimentos de anodo e catodo separados;

contato do catodo com um católito compreendendo pelo menos um mediador orgânico e um ou mais ácidos orgânicos ou
15 minerais;

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

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

20 contato do anodo com um anólito compreendendo cloreto de metal alcalino;

reação do cloreto no anodo para formar cloro que é hidrolizado; e

reação do cloro hidrolizado para formar clorato.

25 Preferivelmente o peróxido de hidrogênio é separado a partir do católito como um produto, ou usado como um reagente para a produção de outros químicos sem separação a partir do eletrólito. Contudo, no caso do peróxido de

hidrogênio não ser necessário no local de produção, é também possível simplificar a destruição do peróxido de hidrogênio, por exemplo, por decomposição catalítica.

O anólito pode ter uma concentração de íons cloreto até saturação, preferivelmente de cerca de 30 a cerca de 300 g/l, mais preferivelmente de cerca de 50 a cerca de 250 g/l, mais preferivelmente de cerca de 80 a cerca de 200 g/l, calculada como cloreto de sódio. O anólito usualmente também compreende pelo menos algum clorato, preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 1200 g/l, calculado como clorato de sódio. Em uma concretização, o teor preferido é de cerca de 300 a cerca de 650 g/l, mais preferivelmente de cerca de 500 a cerca de 650 g/l, calculado como clorato de sódio. Em outra concretização, o teor preferido é de cerca de 1 a cerca de 50 g/l, mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 30 g/l, calculado como clorato de sódio.

De modo a estimular a hidrólise de cloro, o pH na massa do anólito é preferivelmente pelo menos cerca de 4, mais preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 10. É para ser compreendido que podem existir variações locais do pH, e, particularmente, que podem existir zonas locais tendo pH consideravelmente inferiores conforme prótons são formados.

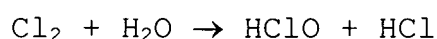
De modo a suprimir reações laterais indesejadas, é possível incluir cromato de metal alcalino, dicromato, ou outro tampão de pH adequado no anólito. Se cromato ou dicromato está presente no anólito, o teor deste é preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 10 g/l, mais preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 6 g/l,

calculado como cromato de sódio. Contudo, é também possível operar na ausência substancial de cromato no anólito.

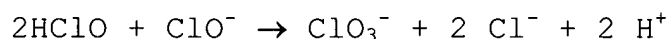
A menos que de outro modo citado, todas as concentrações em g/l se referem ao volume da solução atual.

5 A temperatura no anólito é preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 100°C, mais preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 90°C.

Adequadamente, muito do cloro gerado no compartimento de anodo é dissolvido na solução de anólito. O cloro
10 espontaneamente dissolvido suporta hidrólise parcial para formar ácido hipocloroso de acordo com a fórmula:



O ácido hipocloroso suporta desproporcionamento (em alguma literatura referida como auto-oxidação) em clorato,
15 de acordo com a fórmula total:



O desproporcionamento pode ocorrer na célula, em um reator de clorato separado, ou em uma combinação destes.

Preferivelmente, o anólito a partir do compartimento
20 de anodo, também referido como eletrólito de clorato, e usualmente compreendendo cloro e/ou ácido hipocloroso, é trazido para um reator de clorato para proceder com as reações de desproporcionamento para produzir clorato. O reator de clorato pode ser de qualquer tipo convencional,
25 por exemplo, conforme descrito em US 54 19818, e pode compreender um ou vários vasos de clorato.

Quando o desproporcionamento é completado a um grau suficiente, o eletrólito de clorato pode ser trazido para

um cristalizador para precipitar e retirar clorato de metal alcalino sólido. O licor mãe a partir da cristalização, usualmente contendo íons cloreto não-reagidos, hipoclorito, e clorato, é, em seguida, preferivelmente recirculado para o compartimento de anodo da célula eletroquímica para formar um anólito junto com cloreto de metal alcalino recentemente adicionado. É também possível usar o eletrólito de clorato como tal sem cristalização, por exemplo, como uma alimentação a um gerador de dióxido de cloro. Esta concretização é vantajosa em um processo integrado onde licor de gerador exaurido a partir da produção de dióxido de cloro é reciclado de volta para o compartimento de anodo da célula eletroquímica para a produção de cloreto.

A produção de clorato de metal alcalino pode ser realizada continuamente, em batelada, ou em uma combinação destes.

O mediador orgânico no católito é preferivelmente dissolvido em uma fase líquida contínua predominantemente aquosa ou em uma fase líquida contínua predominantemente orgânica, preferivelmente tendo uma condutividade elétrica sob 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. Contudo, é também possível para o mediador orgânico ser dissolvido em uma fase predominantemente orgânica emulsificada em uma fase contínua predominantemente aquosa.

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 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 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^- , $\text{HOO}^\cdot$ e HOO^- .

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 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 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 estabilidade. Exemplos específicos de naftoquinonas alquil

5 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 de substituintes úteis para controle da reatividade e

10 solubilidade de quinonas incluem $-\text{SO}_3\text{H}/-\text{SO}_3^-$, $-\text{OPO}_3\text{R}^-$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{OPh}$, $-\text{SPh}$, $-\text{SO}_2\text{Ph}$, $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NH}_2/\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}/-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2/-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PH}_2/-\text{NH}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$, $-\text{PRH}/-\text{PRH}_2^+$, $-\text{PR}_2/-\text{PR}_2\text{H}^+$ e $-\text{PR}_3^+$, R preferivelmente sendo, independentemente um do

15 outro, opcionalmente, alquil, alquenil ou aril substituído, ou hidrogênio. As antraquinonas podem ser simplesmente ou multiplamente substituídas com uma combinação dos substituintes acima, e/ou outros substituintes. É também possível usar derivados de quinona tendo substituintes de

20 suporte de carga comum impondo um caráter iônico da molécula. Exemplos específicos de derivados de quinona sem alquil substituído incluem antraquinona-2-sulfonato, 5,6,7,8-tetrahidro-9-10-antraquinona-2-sulfonato, antraquinona-2,6-disulfato, naftoquinona-2-sulfonato, 2-

25 metoxi-1,4-naftoquinona, 2-etoxi-1,4-naftoquinona, 2-amino-antraquinona, 2-amino-naftoquinona, 2-(alquil amino)-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 exemplo, naftoquinona-6-sulfonato ou 6-trialquilamônia

5 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, dimetil)amônio. As antraquinonas e naftoquinonas com os

10 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

15 tipos acima mencionados.

No caso, uma quinona é substituída e compreende um ou 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

20 1 a 8 átomos de carbono. Se mais do que um tal grupo está presente, eles são preferivelmente de comprimento de cadeia misturado. Os grupos alquil, alquenil e aril podem também serem substituídos, por exemplo, com um ou mais grupo hidroxil.

25 As quinonas, incluindo antraquinonas, tetrahidro antraquinonas, naftoquinonas, benzoquinonas e derivados 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 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 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.

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 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 reduzidas, no católito, 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 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 preferivelmente pelo menos cerca de 1 peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 3 peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 10 peso%.

Se o católito compreende uma fase contínua predominantemente aquosa que dissolve o mediador orgânico, esta fase preferivelmente compreende pelo menos cerca de 50 peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 peso% de água e outros componentes inorgânicos. É, em seguida, preferido que o mediador seja selecionado a partir daqueles com alta solubilidade na água, por exemplo, quinonas compreendendo um ou mais grupos hidrofílicos, tais como $-\text{SO}_3\text{H}/-\text{SO}_3^-$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2/\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_2/-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PH}_2/-\text{NH}_3^+$, $-\text{PRH}/-\text{PRH}_2^+$, $-\text{PR}_2/-\text{PR}_2\text{H}^+$ e $-\text{PR}_3^+$, R preferivelmente sendo, independentemente um do outro, hidrogênio, ou opcionalmente alquênio ou aril substituído.

Se o católito compreende uma fase contínua predominantemente orgânica que dissolve o mediador orgânico, esta fase preferivelmente compreende pelo menos cerca de 50 peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 80 peso% de componentes inorgânicos, e pode, em casos extremos, ser substancialmente livre de compostos

inorgânicos. Contudo, é preferido que pelo menos cerca de 5
peso%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 20 peso% de
componentes inorgânicos sejam incluídos. Tais componentes
inorgânicos podem, por exemplo, ser íons inorgânicos de
5 sais produzidos de ambos íons orgânicos e inorgânicos.

A fase líquida contínua do católito compreende
preferivelmente 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
10 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 do católito tem um pH abaixo
15 de 7. Se a fase líquida é predominantemente orgânica, o pH
se refere ao pH obtido na água mantida em equilíbrio com a
fase líquida predominantemente orgânica.

O sal pelo menos parcialmente orgânico pode ser
selecionado a partir do grupo de sais referidos como
20 líquidos iônicos, uma classe diversa de líquidos
substancialmente consistindo de íons. Um líquido iônico
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.
25 Alguns líquidos iônicos têm um ponto de fusão baixo, e
pressão de vapor desprezível perto de ou abaixo da
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 selecionado a partir de sais que somente são não
5 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, dos quais água é preferida. A razão de peso de sal para co-solvente é preferivelmente
10 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 orgânico que em si, ou em combinação com um co-solvente
15 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
20 kPa, mais preferivelmente abaixo de 0,1 kPa (excluindo a pressão parcial a partir de um co-solvente neutro opcional).

Um líquido com propriedades físicas adequadas pode compreender um ou uma mistura de dois ou mais sais pelo
25 menos parcialmente orgânicos, em combinação com co-solventes neutros, dos quais água é preferida. Ele pode também compreender ânions e 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 preferivelmente monovalentes. Exemplos de cátions incluem

5 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, isouronium, PR_4^+ , NR_4^+ , SR_3^+ , tetrametilamônio, colina,

10 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- NR_3^+] e [Q- PR_3^+], onde Q representa uma quinona tal como

15 antraquinona, naftoquinona ou benzoquinona, e R sendo conforme acima. Exemplos de ânions incluem hexafluorofosfato [HFP], tetrafluorborato [TBF], fluorsulfonato, hexafluorantimonato hexafluorarsenato, cloraluminato, bromoaluminato, bis(trifluormetilsulfonil)imida,

20 tris(trifluormetilsulfonil)metide, triclanometide, dicianamida, nanofluorbutanosulfonato, trifluormetano 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

25 sulfosuccinato, dietilenoglicolmonometiletersulfato, alquiloligoetersulfato, pivalato, tetraalquilborato, 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 $[Q-(O)-SO_3]$ e $[Q-(O)-PO_3R]$, onde Q representa uma quinona, tal como antraquinona, naftoquinona ou benzoquinona, (O) denota um
 5 oxigênio opcional (por exemplo, sulfato/sulfonato e fosfato/fosfanato), e R sendo conforme acima.

No caso, qualquer cátion ou ânion compreende um ou mais grupos alquil, alquenil ou aril opcionalmente substituído, sendo preferido que estes grupos
 10 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 preferivelmente de comprimento de cadeia misturado. Os
 15 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],
 20 [tetraalquilamônio], [trialquilfosfônio], [tetraalquilfosfônio], [alquilpiridinium], [colina], $[Q-NR_3^+]$ e $[Q-PR_3^+]$, em combinação com qualquer dos seguintes ânions; [sulfato], [fosfato], [alquil sulfato], [alquil sulfonato], [dialquil fosfato], [alquil fosfonato], $[Q-(O)-SO_3]$ e $[Q-(O)-PO_3R]$, onde Q, (O) e R são conforme definidos
 25 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 imidazolium][tisolato], [1-butil-3-metil
 imidazolium][antraquinona-2-sulfonato] ou [1-butil-3-metil
 5 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
 10 [Q-NR₃⁺][alquil sulfonato], tais como [5,6,7,8-tetrahidro
 antraquinona-2-aminium, N,N,N-(metil,
 dietil)][metilsulfonato]; [tetraalquifosfonio]
 [dialquifosfato], tais como qualquer de [etil tributil
 fosfonio][dietil fosfato], [fenil trietil
 15 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
 20 fosfinato] [tetrabutylamônio][metanosulfonato][1-etil-3-
 metil imidazolium][HFP], [tripentil sulfônio][dipentil,
 benzil amônio], [benzoquinona-2-aminium-N,N,N-dietil,
 fenil][5,6,7,8-tetrahidro-9,10-antraquinona-2-sulfonato],
 [colina][5-etoxi-1,4-naftoquinona-6-sulfato], [N-propil-
 25 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).

O católito compreende adicionalmente 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 hidrobrômico, ácido perclórico, ou ácido fosfórico.

O católito pode também compreender outros componentes. Por exemplo, uma fase líquida contínua predominantemente orgânica pode compreender um co-solvente neutro conforme mencionado anteriormente, preferivelmente água. A quantidade de co-solvente neutro é preferivelmente até cerca de 50 peso%, mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 20 peso%. Um teor particularmente preferido de co-solvente pode, por exemplo, ser de cerca de 1 peso% a cerca de 5 peso%, ou de cerca de 5 a cerca de 10 peso%. 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 estanoato 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 somente um compartimento para o anodo e um para o catodo, ou

compreender adicionalmente um ou vários compartimentos entre eles, por exemplo, uma pilha de eletrodiálise que faça com que qualquer eletrodiálise conhecida seja realizada. Os meios para separar os compartimentos podem
5 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, tais como membranas bipolares que capacitam à divisão de
10 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 partir de polímeros orgânicos, tais como PTFE,
15 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 partir de polímeros orgânicos, tais como PTFE,
20 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 cátion laminadas juntas, opcionalmente com uma
25 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 pode conter uma, duas ou mais fases líquidas. Em um sistema de fase líquida simples, existe somente uma fase de eletrólito líquida predominantemente orgânica, ou uma fase de eletrólito líquida predominantemente aquosa. Em um sistema com duas fases líquidas, as fases não-contínuas podem ser emulsificadas ou simplesmente misturadas na fase líquida contínua. 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.

No compartimento do catodo, a temperatura e a pressão podem ser as mesmas ou diferentes do compartimento de anodo, e são preferivelmente ajustadas de modo que o eletrólito seja líquido. Uma alta temperatura favorece a baixa viscosidade, alta condutividade elétrica e altas taxas de transferência de massa, 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 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.

A reação das uma ou mais formas reduzidas do mediador e oxigênio para produzir peróxido de hidrogênio pode ocorrer dentro da célula, ou em um vaso separado, ou como uma combinação dos dois, resultando na formação de peróxido de hidrogênio no católito e na 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, 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.

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 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 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 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

5 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

10 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.

15 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

20 a célula, ou uma combinação destes.

Em uma concretização, o peróxido de hidrogênio é evaporado a partir de uma fase predominantemente orgânica, preferivelmente junto com água e opcionalmente outras substâncias voláteis que podem estar presentes. A

25 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
5 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
10 extraído a partir da fase líquida predominantemente 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
15 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
20 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 outra concretização, o mediador e suas formas
25 reduzidas são dissolvidos em uma fase predominantemente aquosa. Se também a oxidação das formas reduzidas do mediador ocorre na fase predominantemente aquosa, o peróxido de hidrogênio pode ser separado por, por exemplo,

destilação. Outra opção é manter a fase predominantemente aquosa livre de oxigênio, e separada, por exemplo, por extração, as formas reduzidas do mediador em uma fase predominantemente orgânica, em seguida, efetuar a oxidação.

5 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.

10 A produção de peróxido de hidrogênio é preferivelmente operada 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

15 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 essencialmente vertical, o sopro de gás pode também criar

20 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 operação.

25 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

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.

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 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.

O anodo pode ser produzido por qualquer material adequado, por exemplo, titânio e liga de titânio. O anodo é preferivelmente revestido com, por exemplo, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{IrO}_2$. Particularmente preferido, os anodos são DASTM (anodo estável de dimensão).

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
5 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
10 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
15 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,
20 paládio, ou enxertados com catalisadores para antraquinonas.

O catodo e o anodo podem ser produzidos em várias formas geométricas e podem, por exemplo, tomarem a forma de uma chapa plana ou placa, uma superfície curvada, uma
25 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

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 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 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 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 predominantemente 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 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

5 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

10 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

15 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 separador de gás líquido 3 a partir do qual uma corrente de gás 8 é trazida para um condensador 4. O produto de

20 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 reciclado para qualquer ponto onde oxigênio pode ser usado, tal como o compartimento de célula 1, ou para o reator de

25 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 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 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 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 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 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 a ânion, e a membrana 27 é permeável a cátion. Em outra concretização, ambas as

membranas 26, 27 são permeáveis a 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

5 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

10 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,

15 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 várias composições, dependendo das reações desejadas. Os anólitos, incluindo produtos de reação, são retirados em

20 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. O compartimento intermediário 25 é alimentado através de uma corrente de admissão 38 com uma solução preferivelmente

25 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 em qualquer outro modo.

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 cloro que pode ser hidrolizado adicionalmente para formar ácido hipocloroso e, finalmente, clorato, o anólito é preferivelmente uma solução aquosa contendo NaCl, NaClO₃, ou os sais de potássio correspondentes KCl ou KClO₃, 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 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, por exemplo, como NaCl. Em quaisquer cátions de opção, normalmente Na^+ ou H^+ são transferidos a partir do compartimento intermediário 25
5 através da membrana seletiva de cátion 27 no compartimento de catodo 24.

Referindo-se à Figura 3, 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. 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 compartimento intermediário. Em todos outros aspectos, a célula é idêntica à célula da Figura 2, a descrição da qual
15 sendo referida.

Se a célula da Figura 3 é provida com uma membrana seletiva de cátion 27, e é usada em uma concretização onde cloreto reage no anodo 21 para formar cloro que é hidrolizado adicionalmente para formar clorato, o anólito é
20 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
25 cátions, tais como Na^+ ou H^+ , são transferidos através da 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 corrente reciclada 37. Em todos os aspectos, similar a manuseio do produto 34 e correntes de reciclo 37, a
5 operação é equivalente à concretização correspondente realizada na célula da Figura 2, a descrição da qual sendo referida.

Referindo-se à Figura 4, uma célula eletroquímica operada de acordo com a invenção compreende um anodo 21 em
10 um compartimento de anodo 23, e um catodo 22 em um compartimento de catodo 24. Contudo, em contraste à célula 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
15 membrana seletiva de ânion 26 e uma membrana seletiva de cátion 27 laminadas em cada lado de uma camada de 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
20 compartimento de anodo 23. Em todos outros aspectos, a célula é idêntica àquelas das Figuras 2 e 3, as descrições das quais sendo referidas.

Se a célula da Figura 4 é usada em uma concretização onde cloreto reage no anodo 21 para formar cloro que é
25 reagido adicionalmente para formar clorato, o anólito é 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 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 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.

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.

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 por peso.

Exemplo 1:

Uma solução contendo 50 ml do líquido iônico 1-butil-3-metil-imidazolium hexafluorofosfato [BMIM] [HFP] com 0,8 g de 2-etil-9,10-antraquinona (EAQ) foi derramada no compartimento de catodo de um reator pequeno. 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 um teor estimado de cerca de 3-5 peso%. No topo da fase orgânica, uma fase aquosa de 40 ml de H_2SO_4 0,5M 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 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 Calomel foi colocado no compartimento de catodo próximo ao catodo. O compartimento de catodo continha uma solução aquosa de 150 g/l de NaCl e 10 g/l de dicromato de sódio. A uma temperatura de 68°C, uma corrente de 0,2A foi colocada entre o anodo e o catodo. 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 gerado. No compartimento de anodo, cloreto foi oxidado a cloro, que eventualmente formou clorato. Após 20 minutos, o experimento foi terminado, e uma eficiência de corrente para formação de clorato foi calculada em 59%.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a produção de clorato de metal alcalino, caracterizado pelo fato de compreender:

5 provisão de uma célula eletroquímica compreendendo um anodo e um catodo em compartimentos de anodo e catodo separados;

 contato do catodo com um eletrólito compreendendo pelo menos um mediador orgânico e um ou mais ácidos orgânicos ou
10 minerais;

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

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

15 contato do anodo com um anólito compreendendo cloreto de metal alcalino;

 reação do cloreto no anodo para formar cloro que é hidrolizado; e

 reação do cloro hidrolizado para formar clorato.

20 2.- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração de íons cloretos no anólito é de cerca de 30 a cerca de 300 g/l, calculada como cloreto de sódio.

 3.- Processo, de acordo com qualquer uma das
25 reivindicações 1-2, caracterizado pelo fato de que o pH na massa do anólito é de cerca de 4 a cerca de 10.

 4.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizado pelo fato de que a célula

eletroquímica compreende pelo menos um compartimento entre os compartimentos de anodo e catodo.

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

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

7.- Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o mediador orgânico é selecionado a 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 fato de que o teor de mediador orgânico, incluindo as formas reduzidas, no católito, é pelo menos 1 peso%.

9.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizado pelo fato de que o católito compreende um sal pelo menos parcialmente orgânico, compreendendo pelo menos um tipo de cátion orgânico e/ou ânion orgânico.

10.- Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o teor do sal pelo menos

parcialmente orgânico no católito é de cerca de 20 peso% a cerca de 99 peso%.

11.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9-10, caracterizado pelo fato de que o sal
5 pelo menos parcialmente orgânico está presente junto com um co-solvente neutro, e a razão de peso de sal para co-solvente é de cerca de 1:1 a cerca de 1000:1.

12.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9-11, caracterizado pelo fato de que o co-
10 solvente neutro está presente no católito em uma quantidade até cerca de 50 peso%.

13.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9-12, caracterizado pelo fato de que o sal
pelo menos parcialmente orgânico que em si ou em combinação
15 com um co-solvente neutro, forma uma fase líquida a pressão atmosférica abaixo de 130°C.

14.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9-13, caracterizado pelo fato de que o sal
pelo menos parcialmente orgânico a 100°C tem uma pressão
20 parcial abaixo de cerca de 10 kPa.

15.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9-14, caracterizado pelo fato de que o sal
pelo menos parcialmente orgânico compreende um cátion selecionado a partir do grupo consistindo de 1-alkil-3-
25 metil imidazolium, 1-butyl-3-metil imidazolium [BMIM], 1-etil-3-metil imidazolium [EMIM], 1,2,3-trimetil imidazolium, N-alkilpyridinium, N-butyl piridinium [BPY], pirrolidinium, guanidinium e alkyl guanidinium,

isouronium, PR_4^+ , NR_4^+ , SR_3^+ , tetrametilamônio, colina, cocomonium, e misturas destes, R sendo, independentemente um do outro, opcionalmente alquil, alquenil ou aril substituído, ou hidrogênio.

5 16.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9-15, caracterizado pelo fato de que o sal pelo menos parcialmente orgânico compreende um cátion selecionado a partir do grupo de quinonas substituídas.

10 17.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9-16, caracterizado pelo fato de que o sal pelo menos parcialmente orgânico compreende um ânion selecionado a partir do grupo consistindo de hexafluorfosfato [HFP], tetrafluorborato [TBF], fluorsulfonato, hexafluorantimonato hexafluorarsenato, 15 cloraluminato, bromoaluminato, bis(trifluormetilsulfonil)-imida, tris(trifluormetilsulfonil)metide, tricianometide, dicianamida, nanofluorbutanosulfonato, trifluormetano sulfonato, 2,2,2,-trifluoretanosulfonato, nitrato, sulfato, RPO_4^{2-} , $R_2PO_4^-$, $R_2PO_2^-$ (por exemplo, um dialquilfosfinato), 20 perclorato, acetato, alquilsulfonato, bis(2-etilhexil)sódio sulfosuccinato, dietilenoglicolmonometiletersulfato, alquiloligoetersulfato, pivalato, tetraalquilborato, propionato, succinato, sacarinato, glicolato, estearato, lactato, malato, tartrato, citrato, ascorbato, glutamato, 25 benzoato, salicilato, metanosulfonato, toluenosulfonato, e misturas destes, R sendo independentemente um do outro, opcionalmente, alquil, alquenil ou aril substituído, ou hidrogênio.

18.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9-17, caracterizado pelo fato de que o sal pelo menos parcialmente orgânico compreende um ânion selecionado a partir do grupo consistindo de quinonas substituídas.

19.- Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9-18, caracterizado pelo fato de que o sal pelo menos parcialmente orgânico compreende um cátion selecionado a partir do grupo consistindo de [1,3-dialquilimidazolium], [trialquilamônio], [tetraalquilamônio], [trialquilmfosfônio], [tetraalquilmfosfônio], [alquilpiridinium], [colina], $[Q-NR_3^+]$ e $[Q-PR_3^+]$, e um ânion selecionado a partir do grupo consistindo de [sulfato], [fosfato], [alquil sulfato], [alquil sulfonato], [dialquil fosfato], [alquil fosfonato], $[Q-(O)-SO_3]$ e $[Q-(O)-PO_3R]$, 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.

Fig. 1

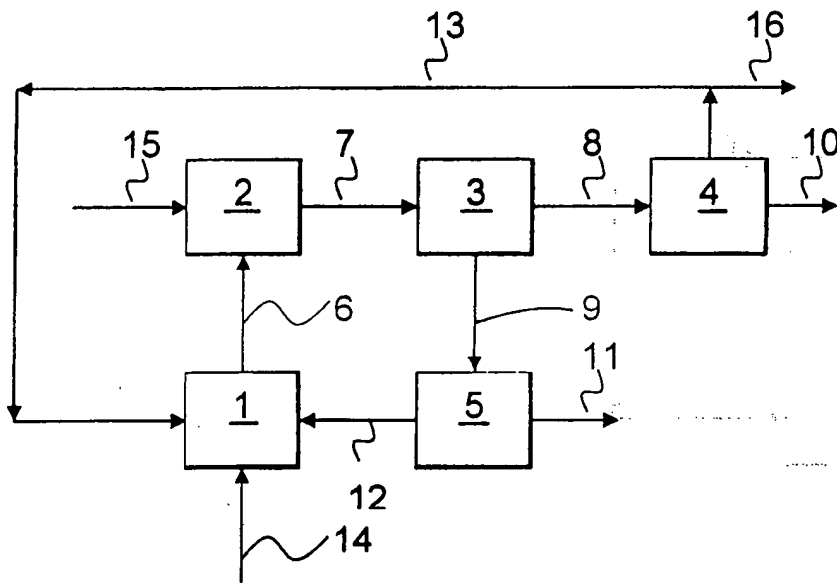
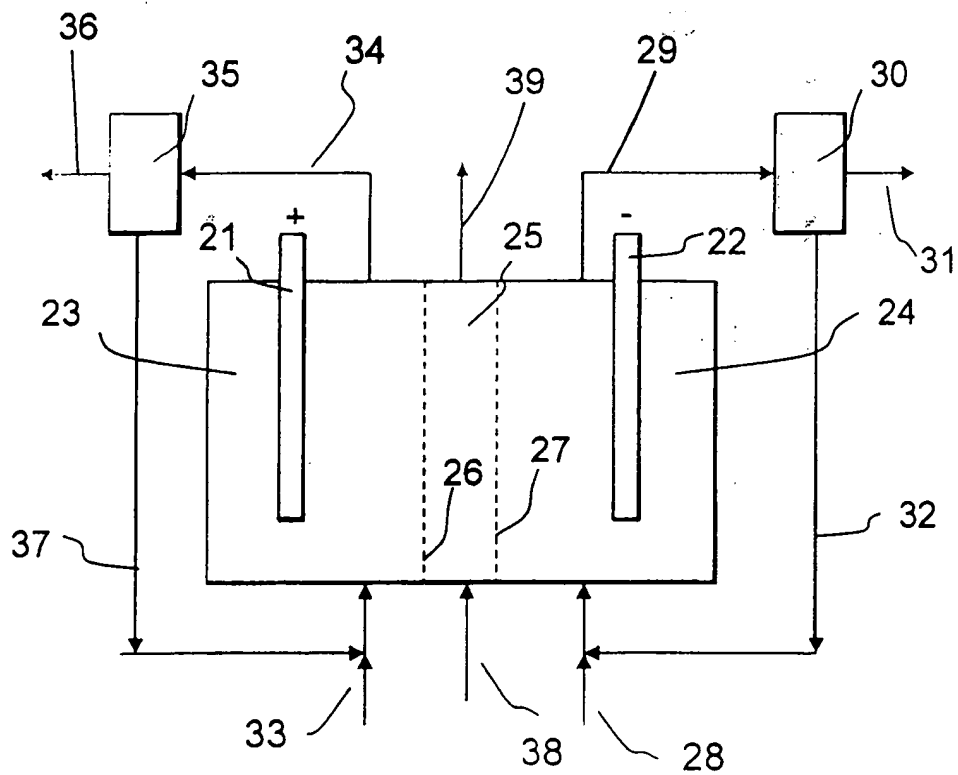


Fig. 2



2/2
Fig. 3

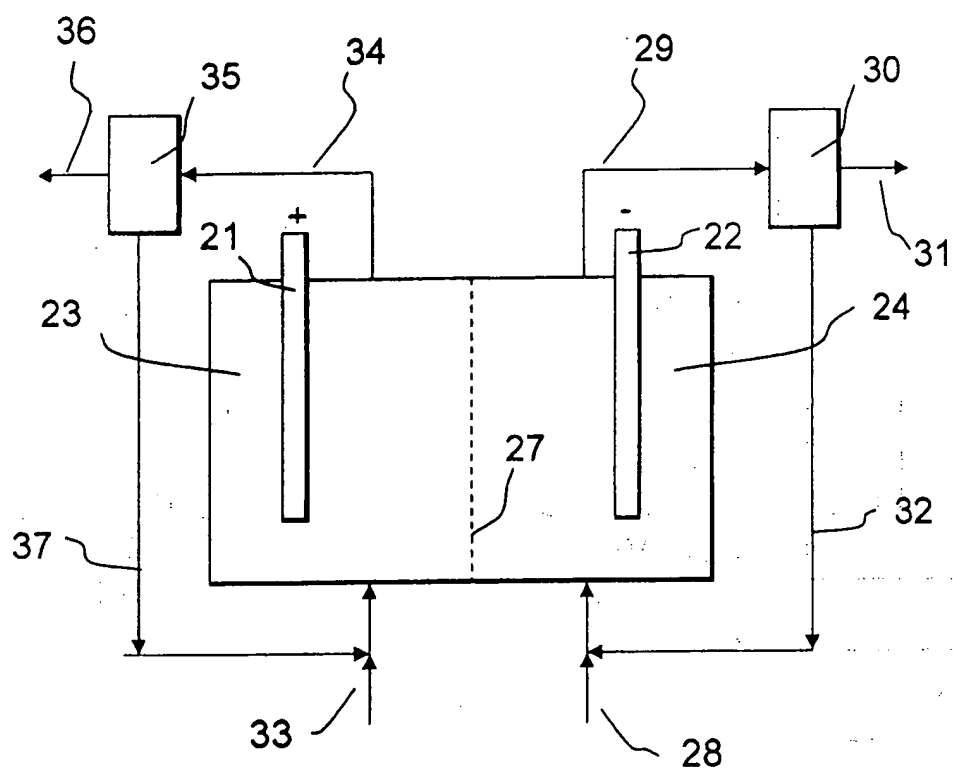
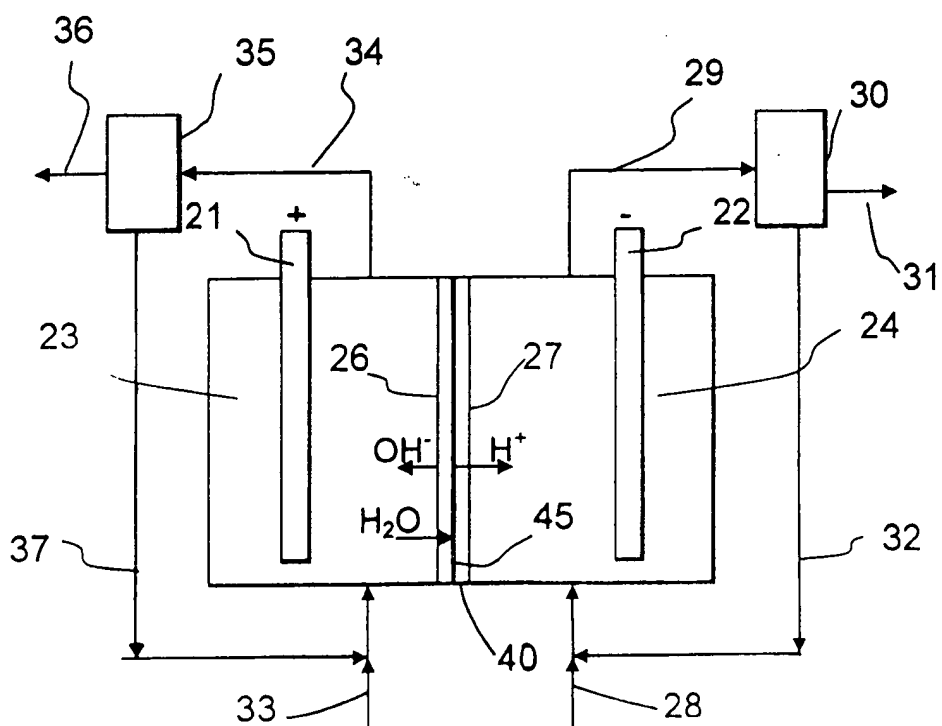


Fig. 4



RESUMO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E
CLORATO"

5

A invenção se refere a um processo para a produção de clorato de metal alcalino, compreendendo: provisão de uma célula eletroquímica compreendendo um anodo e um catodo em compartimentos de anodo e catodo separados; contato do
10 catodo com um eletrólito compreendendo pelo menos um mediador orgânico e um ou mais ácidos orgânicos ou minerais; reação do mediador orgânico no catodo para formar pelo menos uma forma reduzida do mediador; reação da pelo menos uma forma reduzida do mediador com oxigênio, para
15 formar peróxido de hidrogênio; contato do anodo com um anólito compreendendo cloreto de metal alcalino; reação do cloreto no anodo para formar cloro que é hidrolizado; e reação do cloro hidrolizado para formar clorato.