



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104641021 B

(45)授权公告日 2019.02.12

(21)申请号 201380048712.4

(22)申请日 2013.08.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104641021 A

(43)申请公布日 2015.05.20

(30)优先权数据

- 61/703,238 2012.09.19 US
- 61/703,175 2012.09.19 US
- 61/703,232 2012.09.19 US
- 61/703,234 2012.09.19 US
- 61/703,231 2012.09.19 US
- 61/703,158 2012.09.19 US
- 61/703,229 2012.09.19 US
- 61/703,187 2012.09.19 US
- 61/720,670 2012.10.31 US
- 13/724,231 2012.12.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.19

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/053607 2013.08.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/046798 EN 2014.03.27

(73)专利权人 阿凡田知识中心有限公司
地址 荷兰阿姆斯特丹

(72)发明人 凯尔·娣美 杰瑞·J·卡茨
艾米丽·巴顿·科尔
保罗·马捷斯基翠克
纳瑞杨纳帕·希炜三卡
安德鲁·B·博卡斯里

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限
责任公司 11287

代理人 王田

(51)Int.Cl.
G25B 9/10(2006.01)
G25B 3/02(2006.01)

(56)对比文件

WO 20091145624A1 ,2009.12.03,权利要求
1-3,12,15,说明书具体实施例。

WO 20091145624A1 ,2009.12.03,权利要求
1-3,12,15,说明书具体实施例。

US 2011/0114502AL ,2011.05.19,说明书
第42—43段,权利要求5。

WO 2006130631A2 ,2006.12.07,全文。

CN 102282295A ,2011.12.14,全文。

审查员 徐楠楠

权利要求书2页 说明书9页 附图5页

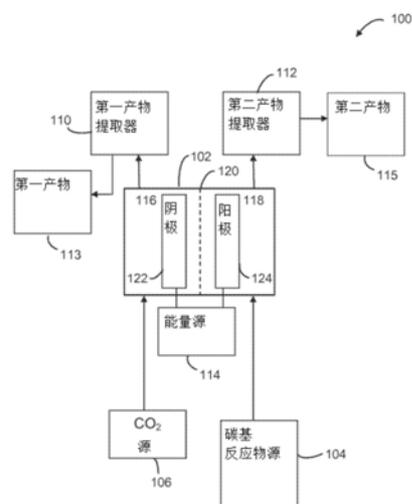
(54)发明名称

利用醇共氧化的二氧化碳电化学还原

(57)摘要

本公开是一种从具有阴极的电化学电池的第一区域生产第一产物和从具有阳极的电化学电池的第二区域中生产第二产物的方法和/或系统。该方法可包括使含醇和二氧化碳的阴极电解液接触电化学电池的第一区域的步骤,另一个步骤则是包括含醇的阳极电解液与电化学电池的第二区域接触。方法包括在阴极与阳极之间施加一电势足以生产自第一区域可重获的第一产物和自从第二区域可重获的第二产物。

CN 104641021 B



1. 一种从含有阴极的电化学电池的第一区域生产第一产物和从含有阳极的所述电化学电池的第二区域生产第二产物的方法,该方法包括以下步骤:

使所述第一区域接触包含二氧化碳的一阴极电解液;

使所述第二区域接触一阳极电解液,所述阳极电解液包含醇或苯酚;和

在所述阳极与所述阴极之间施加一电势足以产生自所述第一区域可重获的第一产物和自所述第二区域可重获的第二产物;以及

从所述第一区域提取第一产物和从所述第二区域提取第二产物,其中所提取的第二产物通过端口来呈现以用于后续的其他设备和/或进程来存储和/或消费,

其中:

所述阳极包括阀金属基体和和在所述阀金属基体上的电催化涂层;

其中所述阀金属基体包括钛、钽、锆或铌中的至少一种,且

其中所述电催化涂层:

-包括选自钨氧化物和铈氧化物的金属氧化物;和/或

-包括选自铂或金的金属;和/或

-包括选自铂氧化物或金氧化物的金属氧化物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阳极电解液不含卤离子。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述醇包括以下至少一种:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-正丁醇、异丁醇、异丙醇、苯甲醇、丙烯醇和多元醇。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二产物包括醛和/或羧酸。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二产物包括以下中的至少一种:甲醛、甲酸、乙醛、乙酸、乙醇醛、乙二醛、乙醇酸、水合乙醛酸、草酸、二羟丙酮、2,3-二羟基丙酸、多元醇醛、多元醇酮、多元醇羧酸、丙酮、丙醛、丙酸、正丁醛、丁酸、丁酮、对苯二酚、1,2-二羟基苯、2,5-环己二烯-1-酮、苯醌、马来酸、苯甲醛、苯甲酸、丙烯醛和丙烯酸。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一产物包括以下至少一种:一氧化碳、甲酸、甲醛、甲醇、草酸盐、草酸、乙醛酸、乙醇酸、乙二醛、乙醇醛、乙二醇、乙酸、乙醛、乙醇、乙烯、甲烷、乙烷、乳酸、丙酸、丙酮、异丙醇、正丙醇、1,2-丙二醇、丙烷、正丁醇和仲丁醇。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阴极和所述阳极被一离子渗透屏障隔离。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述离子渗透屏障包括聚合的或无机陶瓷基离子渗透屏障中的一种。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述离子渗透屏障包括以下中的至少一种:

-固体聚合物导体电解质材料和全氟磺酸基膜、

-钠超导离子导电型陶瓷、或

-锆-氧化钇和β-氧化铝基陶瓷。

10. 根据权利要求1、2和5-9中任一项所述的方法,其包括:

在所述电化学电池的所述第一区域接收二氧化碳和甲醇的进料;

使所述第一区域与含有二氧化碳和甲醇的一阴极电解液接触;

在所述电化学电池的所述第二区域接收甲醇的进料;

使所述第二区域与含甲醇的一阳极电解液接触;和

在所述阳极和所述阴极之间施加一电势足以产生自所述第一区域可重获的所述第一

产物和自所述第二区域可重获的所述第二产物。

11. 一种电化学联产产物的系统, 包括:

一电化学电池, 其包括:

第一区域;

与所述第一区域相关联的阴极;

第二区域;

与所述第二区域相关联的阳极;

用于选择性地控制所述第一区域和所述第二区域之间的离子流动的分离子器;

二氧化碳源, 所述二氧化碳源与所述第一区域连通以提供二氧化碳给所述第一区域;

醇源或苯酚源, 所述醇源或所述苯酚源与所述第二区域连通以提供醇或苯酚给所述第二区域;

能量源, 所述能量源用于施加跨越所述阳极和所述阴极的电流, 其中当电流被施加时, 第一产物自所述第一区域可重获以及第二产物自所述第二区域可重获;

第一产物提取器和第二产物提取器,

其中:

所述阳极包括阀金属基体和和在所述阀金属基体上的电催化涂层,

其中所述阀金属基体包括钛、钽、锆或铌中的至少一种, 且

其中所述电催化涂层:

--包括选自钌氧化物和铱氧化物的金属氧化物; 和/或

-包括选自铂或金的金属; 和/或

-包括选自铂氧化物或金氧化物的金属氧化物。

12. 根据权利要求11所述的系统, 其中所述第二区域不含卤离子。

13. 根据权利要求11所述的系统, 其中所述醇包括以下至少一种: 甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-正丁醇、异丁醇、异丙醇、苯甲醇、丙烯醇和多元醇。

14. 根据权利要求11所述的系统, 其中所述阴极电解液包括以下中的一种或多种: 水、甲醇、乙醇、乙腈、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、丙酮、四氢呋喃、N,N-二甲基乙酰胺、二甲氧基乙烷、二甘醇、二甲酯、丁腈、1,2-二氟苯、 γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、环丁砜、1,4-二恶烷、硝基苯、硝基甲烷、醋酸酐、离子液体。

利用醇共氧化的二氧化碳电化学还原

技术领域

[0001] 本发明总体涉及电化学反应领域,尤其涉及利用醇共氧化的二氧化碳电化学还原的方法和/或系统。

背景技术

[0002] 在诸如发电、运输和制造产生数十亿吨二氧化碳活动过程中的化石燃料的燃烧活动,自20世纪70年代开始的研究表明,大气中增长的二氧化碳浓度是改变全球气候的主要原因,同时也改变了海洋和其它潜在破坏性影响的pH值。包括美国在内的世界上各个国家,都在寻找方法去减少排放二氧化碳。

[0003] 减排的机理是将二氧化碳转化为对经济有用的物质,比如燃料和工业化学品。如果使用再生能源的能量转化二氧化碳,减少二氧化碳的排放和将可再生能源转化为可以被存储以备后用的化学形态都是有可以的。

发明内容

[0004] 本发明涉及一种从具有阴极的电化学电池的第一区域生产第一产物和从具有阳极的所述电化学电池的第二区域生产第二产物的方法和/或系统。该方法可包括使所述第一区域接触含有二氧化碳和可选的醇的阴极电解液的步骤,该方法的另一个步骤可包括使所述电化学电池的所述第二区域接触含有醇的阳极电解液。此外,该方法可包括在所述阴极与阳极之间施加以电势足以生产自第一区域可重获的第一产物和自第二区域可重获的第二产物。

[0005] 应当理解上述的总体描述以及下文的详细描述都仅仅是示例和举例说明,而不是必要地限制本公开。所附图加入说明书并作为其一部分,说明本公开的主题。说明书与附图一起用于解释本公开的原理。

[0006] 附图简要说明

[0007] 通过参考下列附图,本领域技术人员可更好地理解本发明多个特点,其中:

[0008] 图1A描述本发明一个实施例所述的系统的框图;

[0009] 图1B描述本发明一个实施例所述的系统的框图;

[0010] 图2描述本发明另一个实施例所述的系统的框图;

[0011] 图3描述本发明一个附加实施例所述的系统的框图;

[0012] 图4描述本发明另一个附加实施例所述的系统的框图;

[0013] 图5描述本发明一个实施例所述的的产物电化学联产方法的流程图;

[0014] 图6描述本发明另一个实施例所述的产物电化学联产方法的流程图。

具体实施方式

[0015] 现在将详细介绍公开的主题,其在所附图中进行阐明。

[0016] 总体参考图1-6,公开了利用供给至阳极的诸如醇的碳基反应物的电化学联产

物的方法和/或系统。可以预见的是产物的电化学生产物可包括在电化学电池的阴极侧的第一产物的生产,例如,二氧化碳还原为碳基产物以包括一、二、三和四碳化学物,在电化学电池阳极的第二产物联产,例如氧化的碳基产物,其中阳极电解液含有醇。

[0017] 在详细解释本发明的任何实施方案之前,应该理解为下文的描述和图示的结构或功能的详述的实施例不是限制本申请。不同的实施例能够以不同的方式实践或实施。也应该理解为这里使用的措辞和术语是为了说明的目的而不应该被认为是限制。术语的应用,如“包含”、“由…组成”或“具有”以及各种变化都意味着包含其后列出来的内容以及其中同附加项一样的等价物。进一步的,除非有其它说明,技术术语按照传统用法使用。

[0018] 参照图1A,图1A为本公开实施例所述的系统100的框图。系统(或装置)100通常包括电化学电池(也称为容器、电解槽或电池)102、碳基反应物源104、二氧化碳源106、第一产物提取器110和第一产物113,第二产物提取器112、第二产物115和能量源114。

[0019] 电化学电池102可作为一分隔式电池实施,分隔式电池可以是分隔的电化学电池和/或分隔的光电化学电池,电化学电池102可包括第一区域116和第二区域118。第一区域116和第二区域118可以指的是隔段、区段或通总体封闭的空间以及部脱离本公开范围和目的类似物。第二区域118可包括阳极124。第一区域116可包括阴极电解液,其中二氧化碳溶解在阴极电解液中。诸如吡啶、咪唑、二甲基吡啶或联吡啶的杂环催化剂也可以在阴极电解液中。第二区域118可包括含有醇的阳极电解液。所述阳极电解液可以无卤离子。能量源114可在阳极124和阴极122之间产生一电势。该电势可以是直流电压。能量源114可被构形用以实施可变电压或可变电流源。分离器120可选择性地控制第一区域116和第二区域118之间的离子流动。分离器120可包括离子传导膜或隔片膜材料。

[0020] 电化学电池102一般可运行以在第一区域116将二氧化碳还原至自第一区域116可重获的第一产物113,同时产生自第二区域118可重获的第二产物115。阴极122可以还原二氧化碳成为可包含一种或多种化合物的第一产物113。通过第一产物提取器110自第一区域116可重获的所述第一产物113的例子可包含一氧化碳、甲酸、甲醛、甲醇、草酸盐、草酸、乙醛酸、乙醇酸、乙二醛、乙醇醛、乙二醇、乙酸、乙醛、乙醇、乙烯、甲烷、乙烷、乳酸、丙酸、丙酮、异丙醇、正丙醇、1,2-丙二醇、丙烷、正丁醇和仲丁醇。

[0021] 二氧化碳源106可以将提供二氧化碳给电化学电池102的第一区域116,在一些实施例中,二氧化碳被直接导入包含阴极122的第一区域116。

[0022] 第一产物提取器110可以是一有机产物和/或无机产物提取器,第一产物提取器110一般运行以从第一区域116将第一产物113提取(分离)出来,所提取的第一产物113可以通过系统100的端口来呈现以用于后续的设备或/或进程来存储和/或消费。

[0023] 第二产物提取器112可以从第二区域118提取第二产物115。所提取的第二产物115可能通过系统100的端口呈现以用于其它设备和/或进程的后续存储和/或消费。

[0024] 第二区域118发生的阳极侧的反应可包括碳基反应物104,例如醇,可以气相、液相或作为混合溶液相反应物形式供给第二区域118。该发生在第二区域118的反应可以包括各种氧化反应,例如伯醇氧化至醛或仲醇氧化至酮。从第二区域118可重获的第二产物可以也包括羧酸或同时包括羧酸和醛。该羧酸可包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸或丙烯酸。从第二区域118可重获的第二产物115的例子以及提供给第二区域118的碳基反应物列于下表。

供给阳极的化学物	氧化产物
甲醇	甲醛、甲酸
乙醇	乙醛、乙酸
乙二醇	乙醛酸, 乙二醛, 乙醇酸, 乙醛酸, 草酸
丙三醇	甘油醛, 二羟基丙酮, 2,3-二羟基丙酸
多元醇	多元醇醛, 多元醇酮, 多元醇羧酸
异丙醇	2-丙酮(丙酮)
正丙醇	丙醛、丙酸
正丁醇	丁醛、丁酸
仲丁醇	丁酮
苯酚	对苯二酚 1-2 二氢苯 (邻苯二酚) 2,5 环己二烯-1-酮苯醌, 马来酸, 草酸
苯醇	苯甲醛、苯甲酸
丙烯醇	丙烯醛、丙烯酸

[0025]

[0026] 表1

[0027] 在图1B所示的一个实施例中,第一区域116内发生的阴极侧的反应也可以接收醇的供给。在这个实施例中,除了二氧化碳源106之外,该醇被提供给第一区域116。该醇可以作为第一区域116中二氧化碳的溶剂,并且该醇和二氧化碳源106可以溶液供给。

[0028] 二醇或二元醇或多元醇也可以作为电池中的溶剂和反应物。例如,乙二醇或丙三醇可以是电化学电池中的溶剂,并且阴极反应包括二氧化碳或其它碳基化合物的还原将发生在乙二醇或丙三醇中。在阳极,乙二醇将被氧化至一种产物或多种产物,例如,乙二醛或乙醛酸,并且丙三醇将被氧化成一种或多种产物,例如,丙三醇醛、甘油酸、乙醇酸、二羟丙酮或2,3-二羟基丙酸。其它多元醇将被应用并被氧化成相应的多元醇醛、多元醇酮和多元醇羧酸。

[0029] 通过第一产物113和第二产物115的联产,针对于每个第一产物113和第二产物115的总能量需求可以都减少百分之五十或者更多。除此之外,电化学电池102可以同时生产两个或者更多高选择性的产物。

[0030] 本公开优选的实施例是利用甲醇进料至阳极和阴极,以在阴极制备诸如乙酸的有机化学物,并同时阳极制备甲醛。参考图2,显示了乙酸210和甲醛212联产的系统200。诸如甲醇220的醇在第二区域118氧化产生用于在第一区116还原二氧化碳的质子和电子。第二区域118中氧化反应产生的氢可与二氧化碳和醇源104提供给第一区域116的甲醇反应,以选择性地生产乙酸盐或乙酸210。

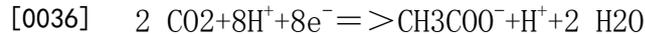
[0031] 甲醛212由二氧化碳与由醇源104提供的甲醇在第二区域118产生。因此醇源104既应用于第二产物(甲醛212)的氧化反应,又用于来自于碳基反应物的氢转移至第一区域116用以二氧化碳还原。该醇可以作为二氧化碳还原的主要氢源。第一区域116和第二区域118都可以利用作为阴极电解液或阳极电解液的部分的醇源104提供的甲醇。

[0032] 在一个实施例中,当第一产物是乙酸210,第二产物是来自醇源104提供的甲醇的甲醛212,则产物的摩尔比可以是1乙酸:4甲醛,因为来自二氧化碳的乙酸生产是一个8电子过程,而来自甲醇的甲醛生产是2电子过程。具体地,阳极反应是:

[0033] $4 \text{CH}_3\text{OH} = > 4 \text{CH}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$

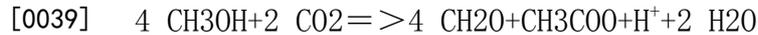
[0034] 在阳极反应中,甲醇由醇源104提供,并且甲醇被氧化为甲醛,形成2个氢离子,其穿过分隔第一区域116与第二区域118的分离器/膜。

[0035] 阴极反应是乙酸盐或乙酸的形成,如下所示:



[0037] 在阴极反应中,来自第二区域118的氢离子穿过所述膜到第一区域116,以与二氧化碳反应形成乙酸或乙酸盐。

[0038] 图2所述的系统的实施例中甲醇与二氧化碳生成甲醛的联合反应是:



[0040] 甲醇与二氧化碳生成甲醛的联合反应可以通过阳极材料、阳极材料形态、半电池电位、流速和甲醇进料中水含量以及其它因素的选择进行控制。

[0041] 在一个实施例中,按重量计,离开第二区域的甲醛产物的浓度在1-50%,更优选为10-40%,以重量计。甲醇浓度可以决定阳极电解液电导率并且浓度足以维持第二区域中低电压。优选地,浓度范围为1-100%,且更优选为5-90%。

[0042] 图2的系统200所示的是甲醇反应物,应该预想到其它类型的醇可以是由醇源104提供以生产各种类型产物(第一产物和第二产物),如表1中所示的期望产物。进一步预想,其它类型的产物可以通过电化学电池的阳极和阴极联产,而不脱离本公开的范围和内容。

[0043] 第一区域116发生的反应可以发生在阴极电解液中,阴极电解液可以包括水、甲醇、乙醇、乙腈,碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、乙腈、丙酮、四氢呋喃、N,N-二甲基乙酰胺、二甘醇二甲酯、丁腈、1,2-氟苯、 γ -丁内酯、丁酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、环丁砜、1,4-二氧杂环己烷、硝基苯、硝基甲烷、乙酸酐、离子液体或的其它二氧化碳可溶解于其中的阴极电解液。醇源104和二氧化碳源106可以溶液被提供。碳基反应源104和二氧化碳源106也可被构形用以提供给溶液中的醇和二氧化碳给阴极电解液。

[0044] 发生在第二区域118的反应可以是气相,例如,诸如甲烷的气相。在第二区域118发生的反应就可以也发生在液相中。

[0045] 第二区域118中也可以使用催化剂来促进反应。例如,金属或金属氧化物催化剂可以被加入到阳极124中,为了降低阳极124电位和/或增加阳极124电流密度,除了提高氧化反应获得期望产物的选择性。催化剂的例子可以包括过渡金属的金属和金属氧化物以及它们的合金和混合物,包括W、Mo、V、Fe、Ru、Ir、Au和Pt。这些催化剂可沉积在阳极结构表面和/或位于无机或碳基载体上第二区域内的单独载体上。另外,催化剂也由其它形式或组成,以适用于醇的氧化,例如,沉积在导电金属或无机载体上的掺硼金刚石膜。

[0046] 参见图3-4,为本公开实施例所述的系统300、400的框图。系统300、400提供了图1A、1B和图2中系统100、200另一个实施例,以联产第一产物和第二产物。

[0047] 详细参见图3,第一区域116可以产生第一产物氢气310,其在反应器330中与二氧化碳332结合,进行反向水煤气变换反应。该通过反应器330进行的反向水煤气变换反应可以产生水334和一氧化碳336。一氧化碳336与氢气在反应器338中结合。反应器338可导致反应,例如费-托合成,以还原二氧化碳至产物340。产物340可包括有甲烷、甲醇、烃、乙二醇。反应器338中也可包括在无机载体结构上的诸如铁、钴、钨的过渡金属以及作为催化剂的其它过渡金属氧化物,可促进低温低压下一氧化碳与氢的反应。

[0048] 第二区域118可从甲醇304反应物联产甲醛312。应该预想到甲醇304可包括甲醇或其它醇,例如不脱离本公开范围或内容的乙醇、苯酚、异丙醇、丙醇、正丁醇、异丁醇、异丙醇、苄醇和烯丙醇的其它醇。甲醛312可以指任何种类的醛或羧酸,例如包括不脱离本公开范围或内容的甲酸、乙醛、乙酸、2-丙酮(丙酮)、对苯二酚,1-2二氢苯(邻苯二酚)、2,5-环己二烯-1-酮、苯醌、马来酸、草酸、丙醛、丙酸、丁醛、丁酸、丁酮、丙酮、苯甲醛、苯甲酸、丙烯醛和丙烯酸。

[0049] 参见图4所示,第一区域116可产生二氧化碳的第一产物410,其在反应器430中与水432结合进行水煤气变换反应。通过反应器430发生的水煤气变换反应产生二氧化碳434和氢气436。一氧化碳410和氢气436可在反应器438中结合。反应器438可通过例如费-托合成法的方法产生反应,并通过利用氢气436还原一氧化碳至甲烷、甲醇、烃、乙二醇、烯烃。

[0050] 二氧化碳434可以是反应器430中水煤气变换反应的副产物和可再循环回收至第一区域116。反应器438也可以包括在无机载体结构上的例如铁、钴、钨的过渡金属以及其它作为催化剂的过渡金属氧化物,其促进低温低压下一氧化碳与氢的反应。

[0051] 第二区域118可以从甲醇404反应物联产甲醛412。应该预想甲醇404可以包括甲醇或其它醇,例如乙醇、异丙醇、苯酚、正丙醇、正丁醇、异丁醇、异丙醇、苄醇,和烯丙基醇,而不脱离本公开的范围和内容。甲醛412也可以指任何种类的醛或羧酸,例如包括不脱离本公开范围或内容的甲酸、乙醛、乙酸、2-丙酮(丙酮)、对苯二酚,1-2二氢苯(邻苯二酚)、2,5-环己二烯-1-酮、苯醌、马来酸、草酸、丙醛、丙酸、丁醛、丁酸、丁酮、丙酮、苯甲醛、苯甲酸、丙烯醛和丙烯酸。

[0052] 参见图5,图中显示了与本公开一个实施例所述的电化学联产产物的优选方法500的流程图。该方法500通过图1A,1B和图2中所示的系统100和系统200来执行。方法500包括从具有阴极的电化学电池的第一区域中产生第一产物以及从具有阳极的电化学电池的第二区域中产生第二产物。

[0053] 产物的电化学联产产物方法500包括使包括二氧化碳和醇的阴极电解液接触第一区域的步骤510。该方法500进一步包括使包括醇的阳极电解液接触第二区域的步骤520。该方法500进一步包括在阳极和阴极之间施加一电势足以产生自第一区域可重获的第一产物和自第二区域可重获的第二产物530。有利地,在第一区域产生的第一产物自所述第一区域可重获,以及在第二区域产生的第二产物自第二区域可重获。

[0054] 参见图6,图中显示了与本公开一个实施例所述的电化学联产产物的优选方法600的流程图,该方法600通过图1A,1B和图2中所示的系统100和系统200来执行。方法600包括从具有阴极的电化学电池的第一区域中产生第一产物以及从具有阳极的所述电化学电池的第二区域中产生第二产物。

[0055] 该方法600包括在电化学电池的第一区域接收二氧化碳和甲醇的进料的步骤610。进一步的,该方法包括使含有二氧化碳和甲醇的阴极电解液接触第一区域的步骤620。该方法600也包括在第二区域接收甲醇的进料的步骤630,以及包括使第二区接触含有甲醇的阳极电解液的步骤640。该方法还包括在阳极和阴极之间施加以电势足以产生自第一区域可重获的第一产物和自第二区域可重获的第二产物的步骤650。

[0056] 应该预想到接收进料可以包括用于接收反应物供给的各种机制,不论是连续、近似连续或批量部分。同样的,反应物(例如醇或二氧化碳)可以与附加反应物、阳极电解液或

阴极电解液联合进料,或可以单独被进料提供给第一区域或第二区域。

[0057] 进一步预想到,电化学电池的结构和操作可以被调整以提供所需结果。例如,电化学电池可以在高压下运行,例如高于大气压的压力,其可以提高电流效率并允许电化学电池早高电流密度下运行。

[0058] 第一产物和第二产物可以与其它产物混合。例如,第二产物可以包括甲醇/甲醛混合物或甲醇/羧酸混合物。这些混合物通过传统的分离技术在电化学电池外部被分离,这些常规技术包括蒸馏和酯化。

[0059] 在一个实施例中,阳极的法拉第电流效率可以达到90到100%,醋酸盐法拉第电流效率可能在25和100%之间。阳极电解液和阴极电解液的流动循环为反应提供了足够的流动。选择生产不同的产物,例如甲醛替代甲酸,来自甲醇氧化的CO、CO₂,流速可以不同。

[0060] 此外,阴极和阳极可以包括空隙容积在30%到98%范围之间的高表面积,该表面积可以是在2cm²/cm³至500cm²/cm³之间或更高。应该预想到该表面积也可以被定义为与电流分配器/导体背板相比较的总面积,具有优选2x到1000x或更大范围。

[0061] 阳极可以包括采用具有50cm²/cm³或更大具体表面积的碳毡的聚合的结合碳电流分配器阳极,该碳毡填补了阴极背板和膜之间的间隙,导致零间隙阳极。

[0062] 阴极可以包括大量高表面积材料,其中包括铜、不锈钢、碳、硅,其可进一步涂覆一层材料,该材料可以是导电金属或半导体。非常薄的塑料屏可以结合在膜的阴极侧以防止膜接触到高表面积的阴极结构。该高表面积的阴极结构可以机械性地被压在阴极电流分配器背板上,并且该高表面积是由具有相同的表面组合物作为高表面积的阴极的物质构成。对于电化学还原反应,阴极电极可以是适当导电电极,例如Al、Au、Ag、Bi、C、Cd、Co、Cr、Cu、铜合金(如,黄铜和青铜)、Ga、Hg、Mo、Nb、Ni、NiCo₂O₄、镍合金(例如,镍625,NiHX)、铁镍合金、Pb、Pd合金(例如,PdAg)、Pt、Pt合金(例如,PtRh)、Rh、Sn、Sn合金(例如,SnAg、SnPb、SnSb)、Ti、V、W、Zn、不锈钢(SS)(例如,SS 2205,SS 304,SS 316,SS 321)、奥氏体钢、铁素体不锈钢、双相钢、马氏体钢、镍铬合金(例如,NiCr 60:16(含Fe))、埃尔吉洛伊非磁性合金(例如,Co-Ni-Cr),退化掺杂n-Si、退化的掺杂n-Si:As、退化掺杂n-Si:B、退化掺杂n-Si、退化掺杂n-Si:As和退化掺杂n-Si:B。其它导电电极可以实现满足特定应用的标准。对于半导体,例如p-GaAs,p-GaP,p-InN,p-InP,p-CdTe,p-GaInP₂和p-Si,或n型半导体,如GaAs,n-GaP,n-InN,n-InP,n-CdTe,n-GaInP₂和n-Si。其它半导体电极可以实现一个特定的应用程序满足的标准,其中包括但不限于:CoS,MoS₂,TiB,WS₂,SnS,Ag₂S,CoP₂,Fe₃P,Mn₃P₂,MoP,Ni₂Si,MoSi₂,WSi₂,CoSi₂,Ti₄O₇,SnO₂,GaAs,GaSb和CdSe。

[0063] 阴极电解液具有pH范围为1-12,最好为4-10。所选的运行pH可以对电化学电池102工作使用的任何催化剂起作用。优选地,可选择防止在电化学电池102中腐蚀的阴极电解液和催化剂。阴极电解液可包括均相催化剂,如吡啶、2-甲基吡啶等等。阴极电解质可以包括碱金属碳酸氢盐、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、硼酸盐和氢氧化物。可以使用诸如碳酸丙烯酯、甲基磺酸、甲醇或其它离子导电液体的非水溶剂,而不用水。该电解质可包括Na₂SO₄,KCl,NaNO₃,NaCl,NaF,NaClO₄,KClO₄,K₂SiO₃,CaCl₂,胍盐阳离子,氢正离子,碱金属阳离子,铵根阳离子,烷基铵阳离子,四烷基铵阳离子,卤素阴离子,烷基胺,碳酸盐,硼酸盐,胍盐衍生物,亚硝酸盐,硝酸盐,磷酸盐,多磷酸盐,高氯酸盐,硅酸盐,硫酸盐和氢氧化物中的一种或多种。

[0064] 阴极可以包括均相催化剂。含芳香杂环胺催化剂可以包括但不限于未取代的和取代的吡啶和咪唑。取代的吡啶和咪唑可包括,但不限于单和双取代的吡啶和咪唑。例如,合适的催化剂可以包括直链或支链低级烷基(如C1-C10)单和双取代化合物,如2-甲基吡啶,4-叔丁基吡啶,2,6-二甲基吡啶(2,6-卢剔啶);联吡啶,如4,4'-联吡啶;氨基取代吡啶,如4-二甲氨基吡啶;以及羟基取代吡啶(如4-羟基吡啶)和取代或未取代喹啉或异喹啉。该催化剂还可适当地包括取代或未取代二氮杂环胺,如吡嗪,邻二氮杂苯和嘧啶。其它催化剂一般包括唑,咪唑,吡唑,恶唑,噻唑,取代类和复杂多环胺,如腺嘌呤,蝶呤,蝶啶,苯并咪唑,菲咯啉等。

[0065] 在一个实施例中,阴极电解液/阳极电解液流量可包括阴极电解液/阳极电解液横截面积流量范围,如2-3000gpm/ft²或更高(0.0076-11.36m³/m²)。流速范围可为0.002-20ft/sec(0.0006-6.1m/sec)。电化学电池阴极电解液在更高工作压力下运行,可使更多溶解二氧化碳溶解在水溶液中。通常,在多电池堆设计中,电化学电池可以在约20-30psig的压力下工作,然而通过改性,工作压力可增至100psig。电化学电池可以在相同的压力范围操作阳极电解液,以降低用于分离两个区域的分离器120或薄膜上的压差至最小。可以采用特殊电化学设计,以使电化学单元在约60-100个大气压或更高的工作压力下工作,其在液体二氧化碳和超临界二氧化碳工作范围内。

[0066] 阴极电解液可以在-10到95℃温度范围内工作,最好是5-60℃。更低的温度将受所使用的阴极电解液及其冰点所限。一般来说,温度越低,二氧化碳在阴极电解液的水溶液中溶解度越高,这将有助于获得更高的转换效率和电流效率。缺点是运行电化学电池的电压可能更高,因此以最低的运营成本生产化合物需要进一步优化。此外,阴极电解液需要冷却,因此可以使用一外部热交换器,使阴极电解液的部分或全部流经该外部热交换器并利用冷却水带走热量以及控制阴极电解液温度。

[0067] 阳极电解液工作温度范围可与阴极电解液相同,0到95℃温度内。此外,阳极电解液需要冷却,因此可以使用一外部热交换器,使阳极电解液的部分或全部流经该外部热交换器并利用冷却水带走热量以及控制阳极电解液温度。

[0068] 该电化学电池可包括各种类型设计。这些设计包括电极与膜之间空隙为有限或零的零缝隙设计,利用各种高表面积阴极材料具备再循环阴极电解液电解质的旁流及流经式设计。该电化学电池可包括使用各种高表面积阴极材料的浸入式顺流和逆流填充滴流床设计。同时,该电化学电池还可使用双极堆式电池及高压电池设计。

[0069] 阳极可包括适于基础阳极结构表面的电催化涂层。例如,对于酸性阳极电解液和氧化水生成氧气,优选的电催化涂层可包括在如钛、钽、锆或铌的贱金属基体上的贵金属氧化物,如钌、铱氧化物,以及为金属和氧化物形式的铂和金及其组合。对于溴和碘阳极化学,碳和石墨特别适合用作阳极。也可以使用聚合物结合的碳材料。对于其它阳极电解液,包括碱性或氢氧化物电解液,阳极可包括碳、钴氧化物、不锈钢、过渡金属及其合金和组合。可以使用高表面积阳极结构,其有助于促进阳极表面反应。高表面积阳极基材可以是由纤维、粉末烧结、烧结网等构成的网状,也可以是烧结的,焊接的,或与电流分配器背板机械连接的,其普遍用于双极电化学电池组件。此外,高表面积网状阳极结构还可包含一些额外使用的催化剂所处的及靠近阳极表面结构的电催化活性表面的区域,来增强和促进可能发生在远离阳极表面的本体溶液中的反应,如溴与被引入到阳极电解液的碳基反应物之间的反应。

阳极结构可以是分级的,以便密度在垂直或水平方向可变,使来自阳极结构的气体更容易逸出。在这种分级下,可能出现混合在阳极结构中的材料颗粒的分布,该阳极结构可包含用于碳基反应物本体反应的催化剂。

[0070] 分离器,也称为膜,位于第一区域116及第二区域118之间,可包括阳离子交换膜。最好是具有高阴离子排斥效率的阳离子交换膜。该阳离子交换膜可包括全氟磺酸基离子交换膜,如杜邦Nafion®未增强型N117和N120系列,优选聚四氟乙烯纤维增强的N324和N424型,以及日本公司名下供应商生产的类似相关膜,如旭硝子商品Flemion®。其它在氯碱工业中应用的多层全氟离子交换膜具有磺酸基膜层与羧酸基膜层结合的双层结构,其可与阳极电解液和阴极电解液在pH约为2或更高的条件下高效工作。这些膜具有更高的阴离子排斥效率。其为杜邦出售的Nafion®N900系列,如N90209,N966,N982,和2000系列,如N2010,N2020,N2030及其所有类型和子类型。如果阴离子排斥不合乎要求,还可以使用由各种阳离子交换材料制备的碳氢化合物基膜,如美国盛邦Ionac®,旭硝子Selemion®,Tokuyama Soda及其它。也可使用陶瓷基膜,包括对于各类化学品在宽pH范围内化学稳定的并可选择性地传输钠离子的钠超离子导体,组成为 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$,以及基于钛氧化物、锆氧化物和钇氧化物及 β 氧化铝的其它陶瓷基于导电膜。可供使用的替代膜具有不同骨架结构,如除冠醚基膜以外,聚磷腈及磺化聚磷腈膜。优选地,膜或分离器对于阳极电解液和阴极电解液具有化学耐性,且工作温度低于 600°C ,最好低于 500°C 。

[0071] 阴极或阳极可以包括水溶剂、非水溶剂或者溶剂混合物,该溶剂混合物包含一种或多种质子或非质子极性溶剂,例如甲醇,乙醇,乙腈,碳酸丙烯酯,碳酸乙烯酯,碳酸二甲酯,碳酸二乙酯,二甲亚砜,二甲基甲酰胺,乙腈,丙酮,四氢呋喃,N,N-二甲基乙酰胺,乙二醇二甲醚,二甘醇二甲酯,丁腈,1,2-二氟苯, γ -丁内酯,N-甲基-2-吡咯烷酮,噻吩烷,1,4-二氧杂环乙烷,硝基苯,硝基甲烷,无水醋酸和离子性液体。水溶剂可以包括大于5%的水。非水溶剂可以包括少于5%水。

[0072] 在从阳极反应的第二区域形成第二产物的生成率,如甲醇向甲醛的氧化,预想与电化学电池应用的法拉第电流成比例。输入或供给到第二区域的碳基反应物的速率应该按应用电化学电池应用的法拉第电流或安培数率的比例来供给。在施加电流的情况下,阳极反应的效率将以醇氧化产物的摩尔的形式决定最大理论形成。预想到醇供给的摩尔比率与理论上醇氧化产物的摩尔相比可以在500:1至2:1的范围之内,优选在200:1到10:1的范围之内,其中醇是在理论的阳极反应的过剩范围内。在预想操作模式,操作中阳极电解液中的醇过剩。提取器的运行和选择分离方法,例如分馏---生产的实际产物,以及需要反应的选择将决定在第二区域中基于应用法拉第电流率的碳基反应物的最佳摩尔比率。任何未反应的成分可以再循环至第二区域。

[0073] 同样,在第一(阴极电解液)室中形成的电化学还原二氧化碳的产物生成率,如 CO ,预想与施加至电化学电池的电流成比例。进入第一室中的二氧化碳源的输入比率应该以应用电流比率输入。阴极反应的效率将决定在施加电流的二氧化碳还原产物摩尔最大理论形成。可以预见的是比相对于形成二氧化碳还原产物的理论摩尔的二氧化碳的进料比率基于施加的电流,范围为100:1至2:1,优选在50:1至5:1,其中二氧化碳是在阴极反应的理论需要的过量。二氧化碳过量可以在提取器中被分离并再循环至第二室。

[0074] 在本公开中,公开的方法作为操作指南或者装置可读软件的一部分被实施。进而,

可以理解的是,具体的顺序或者公开方法中步骤的层次结构是示例性方法的例子。基于设计参数选择,可以理解的是,当存在在公开的主题中时,具体的顺序或者方法中步骤的层次结构可以被重排。所附的方法权利要求在示例顺序中不同步骤的现有原理并不意味着是对具体顺序或者现有层次的限定。

[0075] 可以相信的是,本公开以及伴随它的许多优点可根据前面的描述进行理解,并且在脱离公开的主题或不牺牲所有的实质优势条件下所作出的组件形式、结构和布置上的各种改变是显而易见的。上述形式仅仅是它的一个解释性的实施例,权利要求的目的包含或包括这些变化。

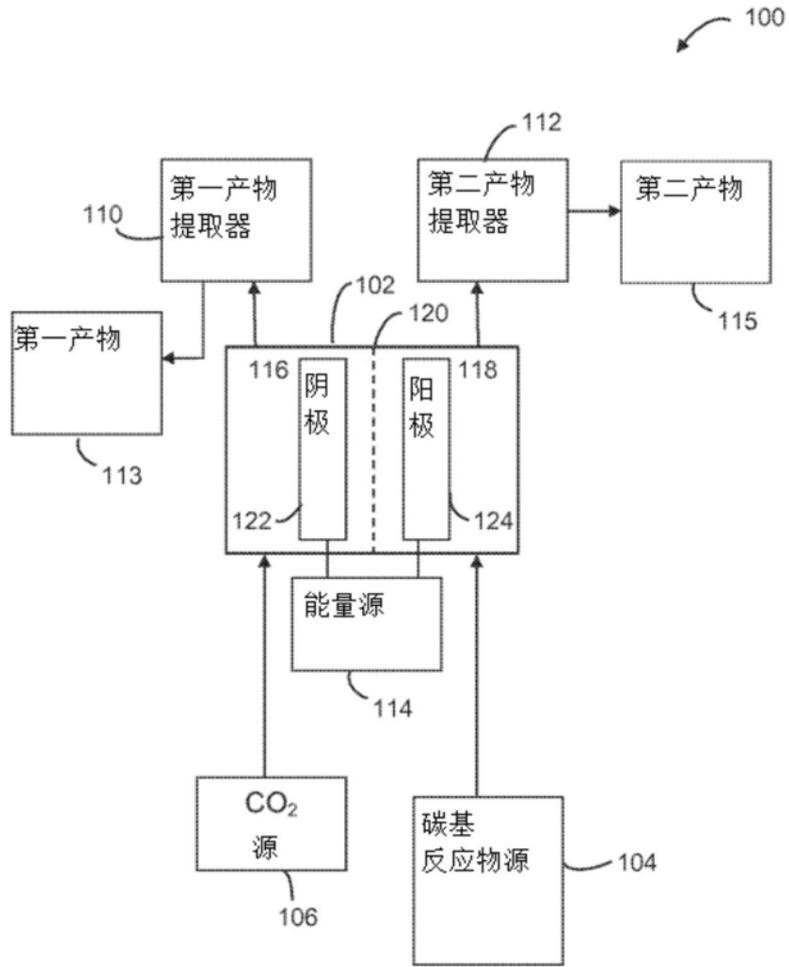


图1A

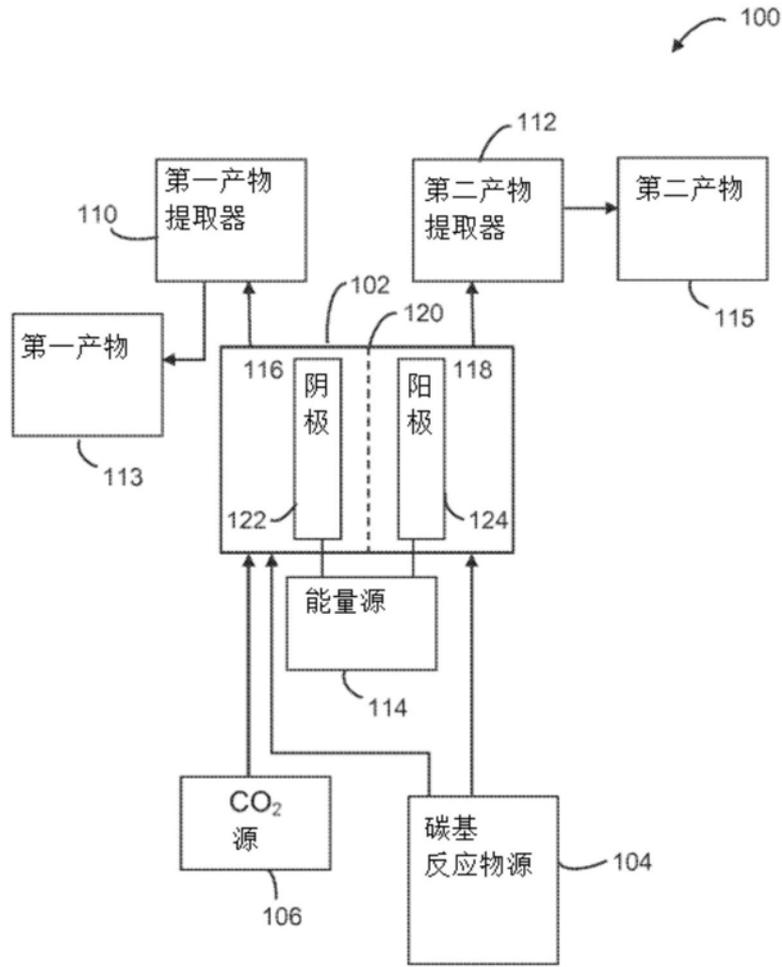


图1B

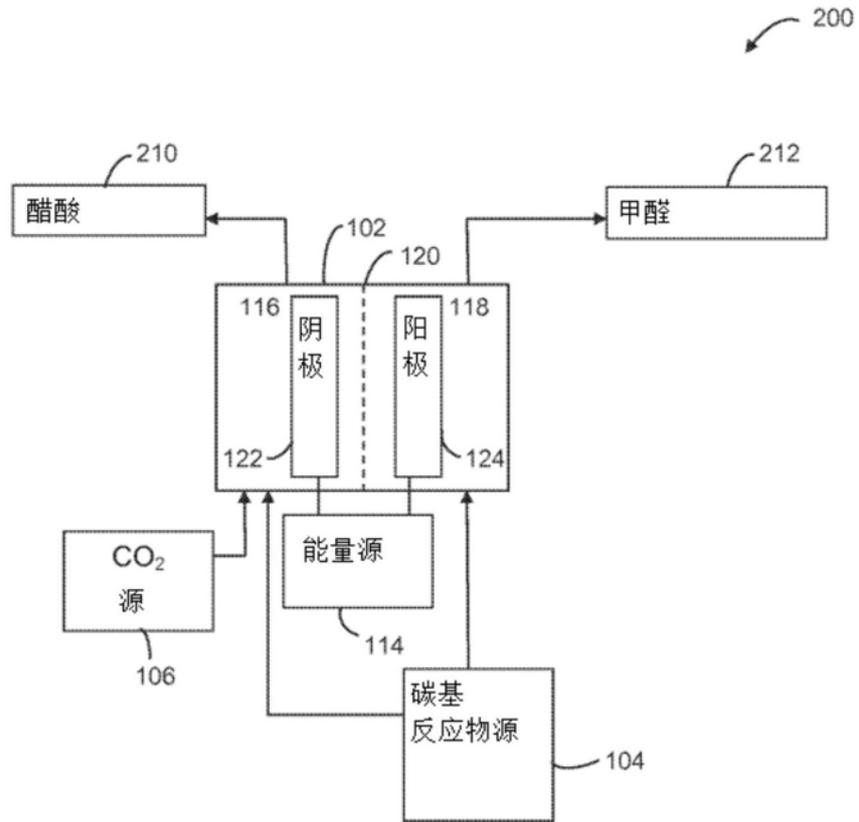


图2

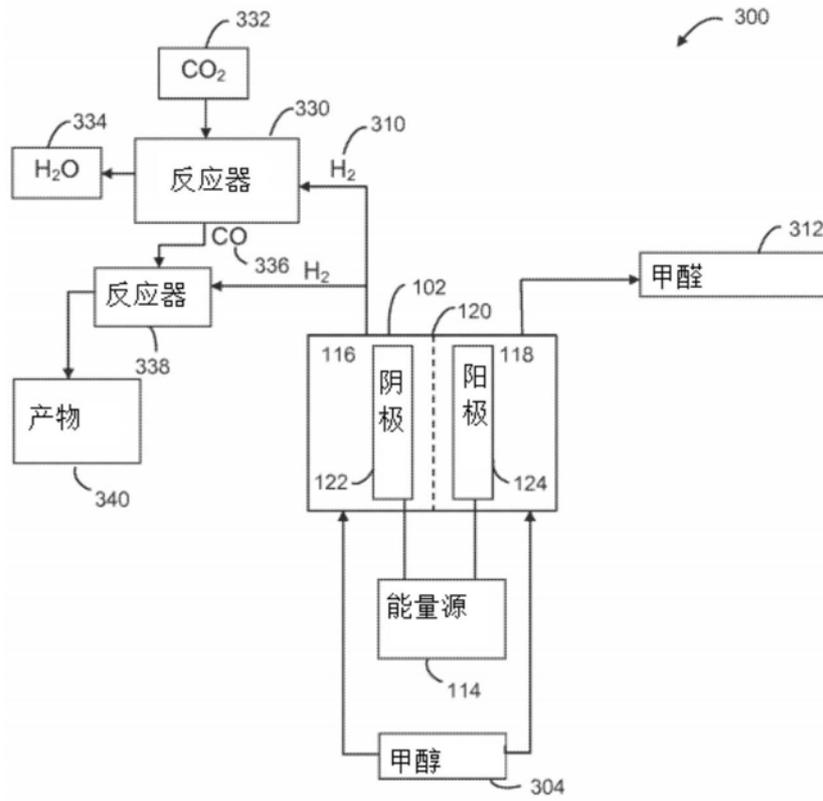


图3

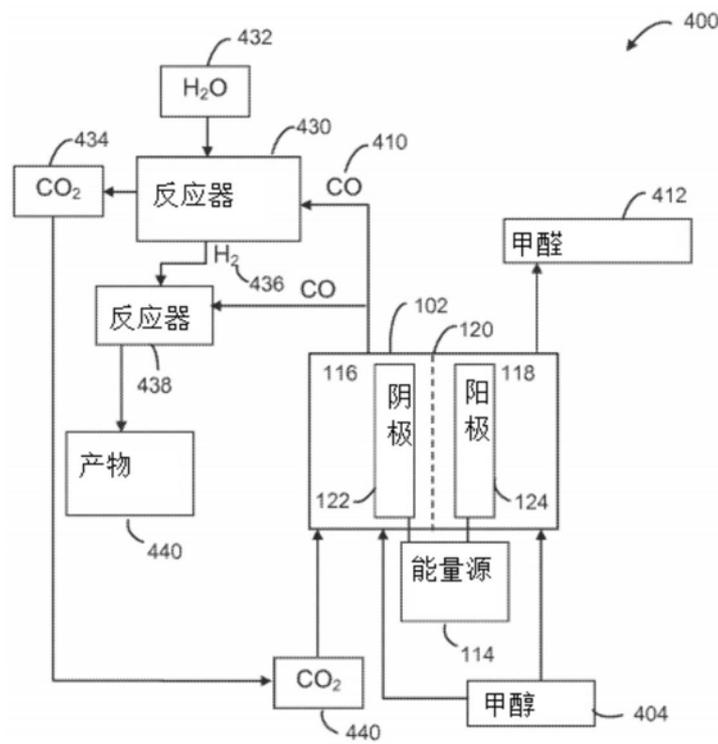


图4

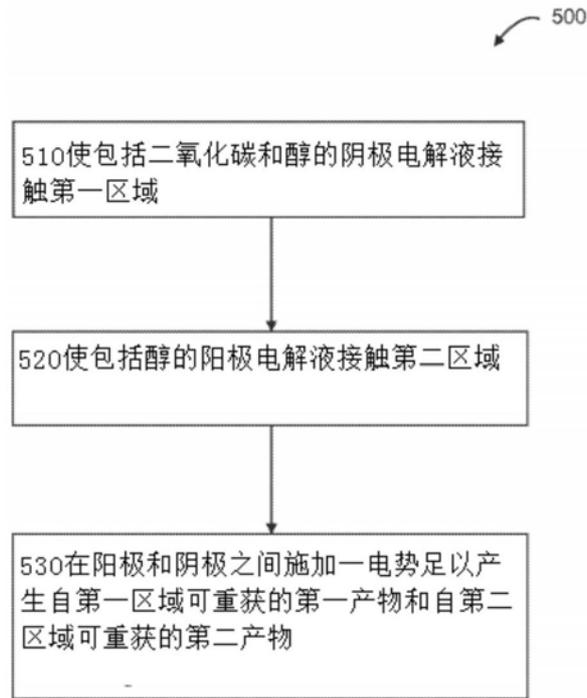


图5

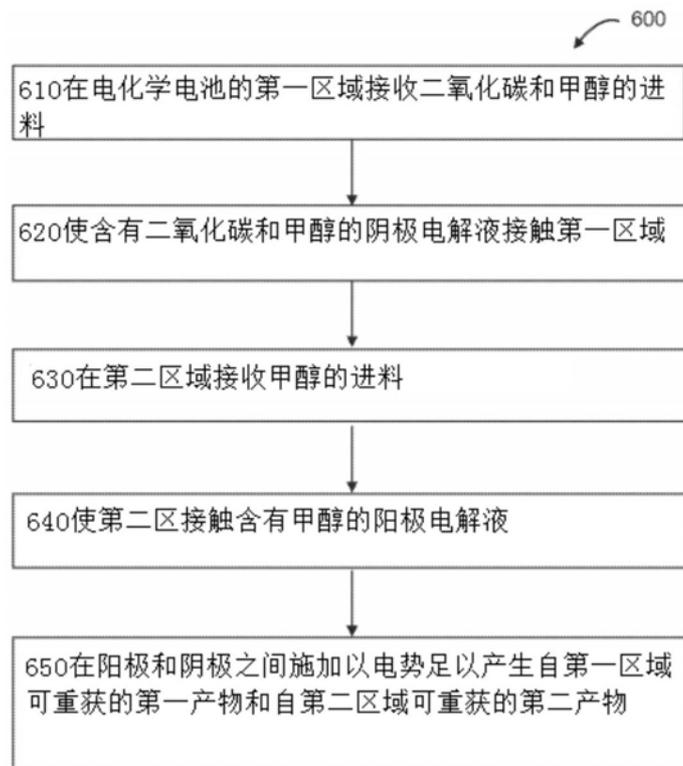


图6