



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105220174 B

(45)授权公告日 2018.11.30

(21)申请号 201510608323.3

(22)申请日 2012.05.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105220174 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(30)优先权数据

- 61/488,079 2011.05.19 US
- 61/499,499 2011.06.21 US
- 61/515,474 2011.08.05 US
- 61/546,461 2011.10.12 US
- 61/552,701 2011.10.28 US
- 61/597,404 2012.02.10 US
- 61/617,390 2012.03.29 US

(62)分案原申请数据

201280003908.7 2012.05.17

(73)专利权人 卡勒拉公司
地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 T·A·阿尔布雷希特

R·J·吉利亚姆 B·博格斯
K·塞尔夫 丹尼斯·W·索拉
M·科斯托维斯基
马格里特·K·莱克勒克
A·戈里尔 迈克尔·魏斯

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 郑霞

(51)Int.Cl.

- G25B 1/20(2006.01)
- G25B 9/00(2006.01)
- G25B 11/02(2006.01)
- G25B 1/02(2006.01)
- G25B 15/08(2006.01)

(56)对比文件

US 4376019 A,1983.03.08,

审查员 叶志康

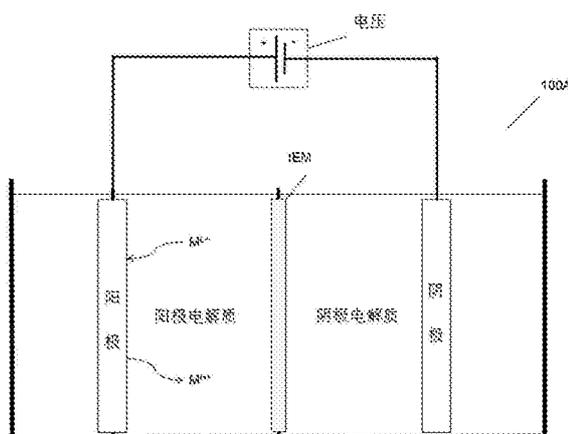
权利要求书4页 说明书84页 附图40页

(54)发明名称

利用金属氧化的电学氢氧化物系统和方
法

(57)摘要

本发明提供了用于包含阳极和阴极的电化学电池的方法和系统,其中所述阳极与金属离子接触,将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态。处于较高氧化态的金属离子与氢气、不饱和烃和/或饱和烃反应形成产物。



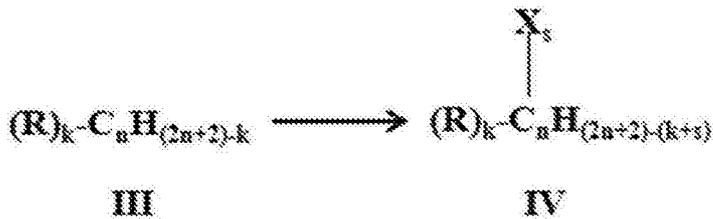
离子的阳极电解质反应生成二氯乙烯。

14. 如权利要求13所述的方法,其中所述反应进一步生成氯乙醇、三氯乙醛、水合三氯乙醛、或其组合物。

15. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述不饱和烃为乙烯、丙烯或丁烯,其与包含较高氧化态的金属离子的阳极电解质反应分别生成二氯化乙烯、二氯化丙烯或1,4-二氯丁烷。

16. 如权利要求15所述的方法,进一步包括由所述二氯化乙烯形成氯乙烯单体以及由所述氯乙烯单体形成聚氯乙烯。

17. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述饱和烃为式III化合物,其在卤化或磺化后产生式IV化合物:



其中,n为2-10;k为0-5;且s为1-5;

R独立地选自氢、卤素、-COOR'、-OH和-NR' (R''),其中R'和R''独立地选自氢、烷基和取代的烷基;且

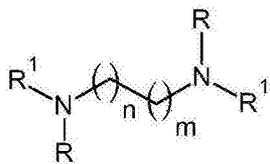
X为选自氯、溴和碘的卤素,-SO₃H,或-OSO₂OH。

18. 如权利要求17所述的方法,其中所述式III化合物为甲烷、乙烷或丙烷。

19. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述水性介质包含5-90wt%的水。

20. 如权利要求10所述的方法,其中所述配体选自取代的或未取代的膦、取代的或未取代的冠醚、取代的或未取代的脂肪族含氮化合物、取代的或未取代的吡啶、取代的或未取代的二腈及其组合。

21. 如权利要求10所述的方法,其中所述配体具有式A:

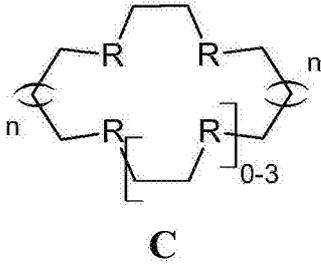


A

其中n和m独立地为0-2,且R和R¹独立地为H、烷基或取代的烷基。

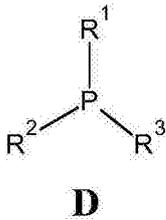
22. 如权利要求21所述的方法,其中所述取代的烷基为被一个或多个选自烯基、卤素、胺和取代的胺的基团所取代的烷基。

23. 如权利要求10所述的方法,其中所述配体具有式C:



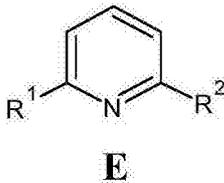
其中R独立地为O、S、P或N；且n为0或1。

24. 如权利要求10所述的方法，其中所述配体具有式D或为其氧化物：



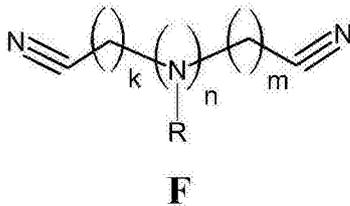
其中R¹、R²和R³独立地为H、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、胺、取代的胺、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基和取代的杂环烷基。

25. 如权利要求10所述的方法，其中所述配体具有式E：



其中R¹和R²独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、胺、取代的胺、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基和取代的杂环烷基。

26. 如权利要求10所述的方法，其中所述配体具有式F：



其中R为氢、烷基或取代的烷基；n为0-2；m为0-3；且k为1-3。

27. 一种在水性介质中生成卤代烃或磺基烃的系统，其包含：

与在水性介质中包含金属离子和碱金属离子的阳极电解质接触的阳极，其中所述阳极配置为将所述金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态，且所述水性介质包含超过5wt%的水；

与阴极电解质接触的阴极，其中所述阴极是气体扩散阴极；以及

反应器，其可操作地连接至所述阳极室，并且配置为使包含所述处于较高氧化态的金属离子以及碱金属离子的所述阳极电解质与不饱和烃或饱和烃在水性介质中反应以生成卤代烃或磺基烃，其中所述水性介质包含超过5wt%的水。

28. 如权利要求27所述的系统，进一步包含处于所述阳极电解质中的配体，其中所述配

体配置为与所述金属离子相互作用。

29. 如权利要求27或28所述的系统,其中所述气体扩散阴极使氧气与水反应形成氢氧根离子;或配置为使盐酸与氧反应以形成水。

30. 如权利要求27或28所述的系统,其中所述金属离子为铜,且所述不饱和烃为乙烯。

利用金属氧化的电化学氢氧化物系统和方法

[0001] 本申请是2012年5月17日提交的发明名称为“利用金属氧化的电化学氢氧化物系统和方法”的第201280003908.7号中国专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求提交于2011年5月19日的美国临时专利申请61/488,079、提交于2011年6月21日的美国临时专利申请61/499,499、提交于2011年8月5日的美国临时专利申请61/515,474、提交于2011年10月12日的美国临时专利申请61/546,461、提交于2011年10月28日的美国临时专利申请61/552,701、提交于2012年2月10日的美国临时专利申请61/597,404和提交于2012年3月29日的美国临时专利申请61/617,390的优先权,上述所有申请在此通过引用整体并入本公开内容中。

背景技术

[0004] 在许多化学过程中,可能需要苛性钠来完成化学反应,例如,来中和酸,或缓冲溶液的pH,或从溶液中沉淀不溶性氢氧化物。可用来生产苛性钠的一种方法是经由电化学系统。在以电化学方式例如通过氯碱法生产苛性钠时,可能使用大量的能量、盐和水。

[0005] 聚氯乙烯一般称作PVC,它可能是第三大最广泛生产的塑料,仅次于聚乙烯和聚丙烯。PVC在建筑中广泛使用,因为它耐用、便宜且易于工作。PVC可通过氯乙烯单体的聚合来制造,而氯乙烯单体可由二氯化乙烯制造。二氯化乙烯可通过使用由氯碱法制造的氯气直接氯化乙烯来制造。

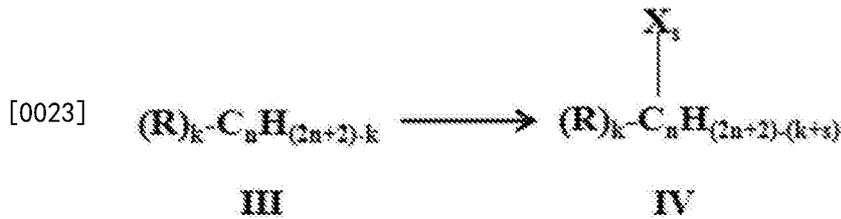
[0006] 通过电解氯化钠水溶液或盐水生产氯和苛性钠是需要高能耗的电化学过程之一。为维持氯碱工业的这一过程,总能量需求是例如产生的总电力的约2%(美国)和约1%(日本)。高能耗可能与由于燃烧化石燃料而导致的高二氧化碳排放相关。因此,需要满足电力需求的减少以减少环境污染和减缓全球变暖。

发明内容

[0007] 一方面,提供了一种方法,其包括:使阳极与阳极电解质接触,其中该阳极电解质包含金属离子;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;并且在水性介质中使不饱和烃或饱和烃与包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质反应,其中该水性介质包含超过5wt%的水。

[0008] 一方面,提供了一种方法,其包括:使阳极与阳极电解质接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;和向阳极电解质中加入配体,其中该配体与该金属离子相互作用。

[0009] 在前述方面的一些实施方案中,该方法进一步包括在阴极处形成碱、水或氢气。在前述方面的一些实施方案中,该方法进一步包括在阴极处形成碱。在前述方面的一些实施方案中,该方法进一步包括在阴极处形成氢气。在前述方面的一些实施方案中,该方法进一步包括在阴极处形成水。在前述方面的一些实施方案中,阴极是将氧和水还原成氢氧根离子的氧去极化阴极。在前述方面的一些实施方案中,阴极是将水还原成氢气和氢氧根离子



[0024] 其中, n为2-10; k为0-5; 且s为1-5;

[0025] R独立地选自氢、卤素、-COOR'、-OH和-NR' (R''), 其中R' 和R'' 独立地选自氢、烷基和取代的烷基; 且

[0026] X是选自氯、溴和碘的卤素; -SO₃H; 或-OSO₂OH。

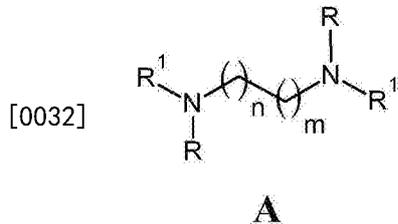
[0027] 在一些实施方案中, 式III化合物是甲烷、乙烷或丙烷。

[0028] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中, 水性介质包含5-90wt%的水。

[0029] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中, 配体引起一种或多种特性, 包括但不限于金属离子针对不饱和烃、饱和烃或氢气的反应性增强, 金属离子针对不饱和烃或饱和烃卤化的选择性增强, 卤素从金属离子向不饱和烃、饱和烃或氢气的转移增强, 电化学电池的氧化还原电势降低, 金属离子在水性介质中的溶解度提高, 金属离子向电化学电池中的阴极电解质的膜跨越减少, 电化学电池和/或反应器的腐蚀减少, 与氢气反应后金属离子与酸溶液的分离增强, 金属离子与卤代烃溶液的分离增强, 及其组合。

[0030] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中, 配体包括但不限于取代或未取代的膦、取代或未取代的冠醚、取代或未取代的脂肪族含氮化合物、取代或未取代的吡啶、取代或未取代的二脒及其组合。

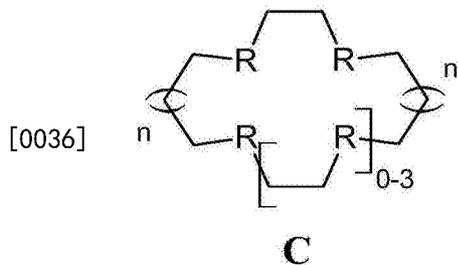
[0031] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中, 配体为式A化合物:



[0033] 其中n和m独立地为0-2, 且R和R¹独立地是H、烷基或取代的烷基。

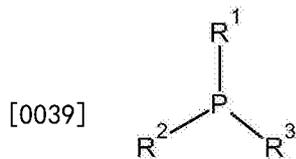
[0034] 在一些实施方案中, 取代的烷基是被一个或多个选自烯基、卤素、胺和取代的胺的基团所取代的烷基。

[0035] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中, 配体为式C化合物:



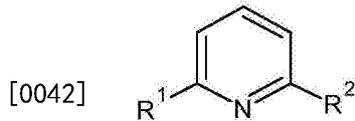
[0037] 其中R独立地是O、S、P或N; 且n为0或1。

[0038] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中, 配体为式D化合物或其氧化物:

**D**

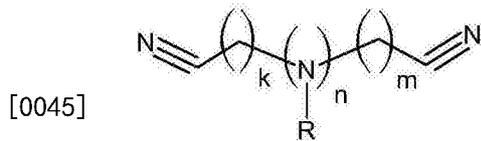
[0040] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是H、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、胺、取代的胺、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基和取代的杂环烷基。

[0041] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中，配体为式E化合物：

**E**

[0043] 其中 R^1 和 R^2 独立地是H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、胺、取代的胺、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基和取代的杂环烷基。

[0044] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中，配体为式F化合物：

**F**

[0046] 其中R是氢、烷基或取代的烷基；n为0-2；m为0-3；且k为1-3。

[0047] 一方面，提供了一种系统，其包含：与包含金属离子的阳极电解质接触的阳极，其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态；与阴极电解质接触的阴极；和反应器，该反应器可操作地连接至阳极室，并且配置为在水性介质中使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃或饱和烃反应，其中该水性介质包含超过5wt%的水。

[0048] 一方面，提供了一种系统，其包含：与包含金属离子的阳极电解质接触的阳极，其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态；处于阳极电解质中的配体，其中该配体配置为与金属离子相互作用；和与阴极电解质接触的阴极。

[0049] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中，该系统进一步包含处于阳极电解质中的配体，其中该配体配置为与金属离子相互作用。

[0050] 在前述系统的方面及实施方案的一些实施方案中，阴极是配置为使氧气和水反应形成氢氧根离子的气体扩散阴极。在前述系统的方面及实施方案的一些实施方案中，阴极是配置为通过还原水形成氢气和氢氧根离子的氢气生成阴极。在前述系统的方面及实施方案的一些实施方案中，阴极是配置为将酸例如盐酸还原成氢气的氢气生成阴极。在前述系统的方面及实施方案的一些实施方案中，阴极是配置为使盐酸和氧反应形成水的气体扩散阴极。

[0051] 在前述系统的方面及实施方案的一些实施方案中，阳极被配置为不形成气体。

[0052] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中,该系统进一步包含配置为使阴极电解质与二价阳离子接触以形成碳酸盐和/或碳酸氢盐产物的沉淀器。

[0053] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中,该系统进一步包含反应器,该反应器可操作地连接至阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子和配体的阳极电解质与不饱和烃或饱和烃在水性介质中反应。

[0054] 在前述方面及实施方案的一些实施方案中,金属离子是铜。在前述方面及实施方案的一些实施方案中,不饱和烃是乙烯。

[0055] 另一方面,提供了一种方法,其包括:使阳极与阳极电解质接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;和使阴极与阴极电解质接触,其中该阴极是将氧和水还原成氢氧根离子的氧去极化阴极。

[0056] 另一方面,提供了一种方法,其包括:使阳极与阳极电解质接触并在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触并在阴极电解质中生成氢氧根离子;和使阴极电解质与二氧化碳气体或含碳酸氢根/碳酸根离子的溶液接触。

[0057] 另一方面,提供了一种方法,其包括:使阳极与阳极电解质接触并在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;和使用尺寸排阻膜或阴离子交换膜防止金属离子从阳极电解质向阴极电解质迁移。

[0058] 另一方面,提供了一种方法,其包括:使阳极与阳极电解质接触并在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;和使阴极与阴极电解质接触并在阴极处生成氢氧根离子和/或氢气;并通过使处于较高氧化态的金属离子与氢气反应来生成酸。

[0059] 另一方面,提供了一种方法,其包括:施加低于2.5伏特的电压;使阳极与阳极电解质接触并在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;和使阴极与阴极电解质接触,其中阴极生成氢氧根离子、氢气或水。

[0060] 另一方面,提供了制备绿色卤代烃的方法,其包括:使阳极与阳极电解质接触并在阳极处将金属氯化物从较低氧化态氧化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;和用处于较高氧化态的金属氯化物卤化不饱和烃以生成绿色卤代烃。

[0061] 一方面,提供了一种方法,其包括:使阳极与阳极电解质接触并在阳极处将金属氯化物从较低氧化态氧化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;用处于较高氧化态的金属氯化物卤化不饱和烃;和向金属氯化物中加入配体,其中该配体与金属离子相互作用。

[0062] 本文提供了上述方面的一些实施方案。在一些实施方案中,阴极是气体扩散阴极。在一些实施方案中,阴极通过还原水或盐酸形成氢气。在一些实施方案中,金属离子选自铁、铬、铜、锡、银、钴、铀、铅、汞、钒、铋、钛、钆、钨、铈、铉、铊、铋、铌、铍、钼、钨、钽、钨、钽、钨、钽及其组合。在一些实施方案中,金属离子选自铁、铬、铜和锡。在一些实施方案中,金属离子是铜。在一些实施方案中,金属离子是锡。在一些实施方案中,金属离子是铬。在一些实施方案中,金属离子是铁。在一些实施方案中,金属离子的较低氧化态是 $1+$ 、 $2+$ 、 $3+$ 、 $4+$ 或 $5+$ 。在一些实施方案中,其中金属离子的较高氧化态是 $2+$ 、 $3+$ 、 $4+$ 、 $5+$ 或 $6+$ 。在一些实施方案中,金属离子是在阳极室中从 Cu^+ 转化为 Cu^{2+} 的铜。在一些实施方案中,金属离子是在阳极室中从 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 的铁。在一些实施方案中,金属离子是在阳极室中从 Sn^{2+} 转化为 Sn^{4+} 的锡。在一些实施方案中,金属离子是在阳极室中从 Cr^{3+} 转化为 Cr^{6+} 的铬。在一些实施方案中,金属离子是在阳极室中从 Cr^{2+} 转化为 Cr^{3+} 的铬。在一些实施方案中,在阳极处

不使用或形成气体。在一些实施方案中,在阳极室中未形成酸。在一些实施方案中,金属离子处于金属卤化物形式。在一些实施方案中,含有处于较高氧化态的金属离子的金属卤化物(其任选地包含含有处于较低氧化态的金属离子的金属卤化物)与氢气接触以形成卤化氢,例如但不限于氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢或氢碘酸,以及含有处于较低氧化态的金属离子的金属卤化物。在一些实施方案中,含有处于较低氧化态的金属离子的金属卤化物再循环回到阳极室中。在一些实施方案中,含有处于较高氧化态的金属离子的金属卤化物(其任选地包含含有处于较低氧化态的金属离子的金属卤化物)与不饱和烃和/或饱和烃接触,以形成卤代烃和含有处于较低氧化态的金属离子的金属卤化物。在一些实施方案中,含有处于较低氧化态的金属离子的金属卤化物再循环回到阳极室中。

[0063] 在一些实施方案中,含有处于较高氧化态的金属离子的金属氯化物(其任选地包含含有处于较低氧化态的金属离子的金属氯化物)与氢气接触,以形成盐酸和含有处于较低氧化态的金属离子的金属氯化物。在一些实施方案中,含有处于较低氧化态的金属离子的金属氯化物再循环回到阳极室中。在一些实施方案中,含有处于较高氧化态的金属离子的金属氯化物(其任选地包含含有处于较低氧化态的金属离子的金属氯化物)与不饱和烃接触,以形成氯代烃和含有处于较低氧化态的金属离子的金属氯化物。在一些实施方案中,含有处于较低氧化态的金属离子的金属氯化物再循环回到阳极室中。在一些实施方案中,不饱和烃是乙烯,而卤代烃例如氯代烃是二氯化乙烯。在一些实施方案中,本文描述的方法进一步包括由二氯化乙烯形成氯乙烯单体。在一些实施方案中,本文描述的方法进一步包括由氯乙烯单体形成聚(氯乙烯)。

[0064] 在一些实施方案中,该方法进一步包括使阴极电解质与来自碳源的碳接触。在一些实施方案中,该方法进一步包括使阴极电解质与碳接触,该碳选自来自工业过程的气态二氧化碳或来自与来自工业过程的气态二氧化碳接触的气/液接触器的二氧化碳溶液。在一些实施方案中,该方法进一步包括使阴极电解质在与碳接触后与二价阳离子接触,以形成碳酸盐和/或碳酸氢盐产物。在一些实施方案中,该方法包括在阳极和阴极之间施加0.01至2.5V的电压。

[0065] 在一些实施方案中,用不饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子在阳极室内进行。在一些实施方案中,用不饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子在阳极室外进行。在一些实施方案中,用不饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子产生氯代烃。在一些实施方案中,该氯代烃是二氯化乙烯。在一些实施方案中,该方法进一步包括用乙烯处理 Cu^{2+} 离子以形成二氯化乙烯。在一些实施方案中,该方法进一步包括处理二氯化乙烯以形成氯乙烯单体。在一些实施方案中,该方法进一步包括处理氯乙烯单体以形成聚(氯乙烯)。

[0066] 另一方面,提供了一种系统,其包含:含有与阳极电解质中的金属离子接触的阳极的阳极室,其中该阳极室配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和包含与阴极电解质接触的氧去极化阴极的阴极室,其中该阴极室配置为生成碱。

[0067] 另一方面,提供了一种系统,其包含:含有与阳极电解质中的金属离子接触的阳极的阳极室,其中该阳极室配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;包含与阴极电解质接触的阴极的阴极室,其中该阴极室配置为生成碱;和可操作地与阴极室连接的接触器,该接触器配置为使来自碳源的碳与阴极电解质接触。

[0068] 另一方面,提供了一种系统,其包含:含有与阳极电解质中的金属离子接触的阳极

的阳极室,其中该阳极室配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;包含与阴极电解质接触的阴极的阴极室,其中该阴极室配置为生成碱;和配置为防止金属离子从阳极电解质向阴极电解质迁移的尺寸排阻膜和/或阴离子交换膜。

[0069] 另一方面,提供了一种系统,其包含:与阳极电解质接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;与阴极电解质接触的阴极;和反应器,该反应器可操作地连接至阳极室,并且配置为使处于较高氧化态的金属离子与氢气反应以形成酸。

[0070] 另一方面,提供了一种系统,其包含:与阳极电解质接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;与阴极电解质接触的阴极;和反应器,该反应器可操作地连接至阳极室,并且配置为使处于较高氧化态的金属离子与不饱和烃反应形成绿色卤代烃。

[0071] 另一方面,提供了一种系统,其包含:与阳极电解质接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;与阴极电解质接触的阴极;处于阳极电解质中的配体,其中该配体配置为与该金属离子相互作用;和反应器,该反应器可操作地连接至阳极室,并且配置为使处于较高氧化态的金属离子与不饱和烃在配体的存在下反应。

[0072] 本文提供了上述系统方面的一些实施方案。在一些实施方案中,阴极是气体扩散阴极。在一些实施方案中,阴极配置为通过还原水形成氢气。在一些实施方案中,该系统进一步包含可操作地与阴极室连接并且配置为将氧气从氧气来源提供到阴极室中的氧气递送系统。在一些实施方案中,金属离子为金属氯化物的形式。在一些实施方案中,该系统进一步包含反应器,该反应器可操作地连接至阳极室,并且配置为使含有处于较高氧化态的金属离子的金属氯化物与不饱和烃接触以形成氯代烃。在一些实施方案中,该系统进一步包含接触器,该接触器可操作地连接至阴极室,并且配置为使来自碳源的碳与阴极电解质接触。在一些实施方案中,该系统进一步包含接触器,该接触器可操作地连接至阴极室,并且配置为使来自碳源的碳与阴极电解质接触,其中该来自碳源的碳选自来自工业过程的气态二氧化碳或来自与来自工业过程的气态二氧化碳接触的气/液接触器的二氧化碳溶液。在一些实施方案中,该系统进一步包含沉淀器,以使阴极电解质与碱土金属离子接触以形成碳酸盐和/或碳酸氢盐产物。

[0073] 一方面,提供了一种系统,其包括:阳极室,其中该阳极室包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极室配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和配置为将不饱和烃递送到阳极室的不饱和烃递送系统。在一些实施方案中,不饱和烃是乙烯。在一些实施方案中,金属离子是铜离子。

附图说明

[0074] 本发明的新特征在所附的权利要求书中具体阐述。通过参考以下对利用本发明原理的说明性实施方案加以阐述的详细描述及其附图,可更好地理解本发明的特征和优点,在这些附图中:

[0075] 图1A是本发明的一个实施方案的图示。

[0076] 图1B是本发明的一个实施方案的图示。

[0077] 图2是本发明的一个实施方案的图示。

- [0078] 图3A是本发明的一个实施方案的图示。
- [0079] 图3B是本发明的一个实施方案的图示。
- [0080] 图4A是本发明的一个实施方案的图示。
- [0081] 图4B是本发明的一个实施方案的图示。
- [0082] 图5A是本发明的一个实施方案的图示。
- [0083] 图5B是本发明的一个实施方案的图示。
- [0084] 图5C是本发明的一个实施方案的图示。
- [0085] 图6是本发明的一个实施方案的图示。
- [0086] 图7A是本发明的一个实施方案的图示。
- [0087] 图7B是本发明的一个实施方案的图示。
- [0088] 图7C是本发明的一个实施方案的图示。
- [0089] 图8A是本发明的一个实施方案的图示。
- [0090] 图8B是本发明的一个实施方案的图示。
- [0091] 图8C是本发明的一个实施方案的图示。
- [0092] 图9是本发明的一个实施方案的图示。
- [0093] 图10A是本发明的一个实施方案的图示。
- [0094] 图10B是本发明的一个实施方案的图示。
- [0095] 图11是本发明的一个实施方案的图示。
- [0096] 图12是本发明的一个实施方案的图示。
- [0097] 图13是本发明的一个实施方案的图示。
- [0098] 图14是如本文实施例1中描述的实验装置。
- [0099] 图15是如本文实施例2中描述的说明图。
- [0100] 图16是如本文实施例3中描述的说明图。
- [0101] 图17A是在本文实施例4中描述的使用氢气还原铬的说明图。
- [0102] 图17B是在本文实施例4中描述的使用氢气还原铜的说明图。
- [0103] 图18是如本文实施例5中描述的说明图。
- [0104] 图19是如本文实施例5中描述的说明图。
- [0105] 图20是如本文实施例6中描述的说明性实施方案。
- [0106] 图21是如本文实施例7中描述的说明图。
- [0107] 图22是如本文实施例8中描述的说明图。
- [0108] 图23示出了如实施例9所述的,对阴离子交换膜的直流电阻测量的总结。
- [0109] 图24示出了如实施例9所述的,对铜离子跨越阴离子交换膜的截留(rejection)。
- [0110] 图25A示出了在实施例10中描述的反应中使用的配体的几个示例。
- [0111] 图25B示出了可在实施例10中描述的反应中使用的配体的几个示例。
- [0112] 图26是如本文实施例11中描述的说明图。
- [0113] 图27是如本文实施例12中描述的说明图。
- [0114] 图28是如本文实施例13中描述的说明图。
- [0115] 图29是如本文实施例14中描述的说明图。

具体实施方式

[0116] 本文公开了与阳极室中阳极氧化金属离子相关的系统和方法,该金属离子在阳极室中被从较低氧化态氧化为较高氧化态。

[0117] 如本领域普通技术人员可理解的,本发明的电化学系统和方法可配置有替代的、等价的盐溶液,例如氯化钾溶液或氯化钠溶液或氯化镁溶液或硫酸钠溶液或氯化铵溶液,以在阴极电解质中生成等价的碱溶液,例如氢氧化钾和/或碳酸钾和/或碳酸氢钾或氢氧化钠和/或碳酸钠和/或碳酸氢钠或氢氧化镁和/或碳酸镁。因此,就此类等价物基于本发明的系统和方法或由本发明的系统和方法所提出而言,这些等价物在本申请的范围内。

[0118] 在更详细地描述本发明之前,应当理解,本发明不限于所描述的具体实施方案,其本身当然可以变化。也应当理解,本文使用的术语仅用于描述特定实施方案的目的,而非旨在限定,因为本发明的范围仅由所附权利要求来限定。

[0119] 当提供值的范围时,应当理解,在此范围的上限和下限之间的每个居间值(精确到下限单位的十分之一,除非上下文另外明确地指出)以及在所述范围内的任何其它所指出的或居间的值都包含在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括在较小范围中,而且也包含在本发明内,除了所述范围内任何具体排除的限值。当所述范围包括限值中的一个或两个时,排除这些所含限值中的任何一个或两个的范围也被包括在本发明中。

[0120] 本文以数值提出的某些范围可被解释为“大约”的数值。“大约”在此用于对其之后的准确数字以及与该术语之后的数字接近或近似的数字提供字面支持。在确定一个数字是否接近或近似于具体列举的数字时,靠近或近似的未列举(unrequited)的数值可以是在它所出现的上下文中提供与具体列举的数值基本相等的值的数值。

[0121] 除非另外定义,否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员所一般理解的相同的含义。现在描述代表性的说明性方法和材料,但是与本文描述的这些方法和材料类似或等同的任何方法和材料也可在本发明的实践或检验中使用。

[0122] 本说明书中所引用的所有出版物和专利都通过引用并入本文,犹如每个单独的出版物或专利特别地和单独地被指出通过引用而并入,并通过引用并入本文以公开和描述与所引用的出版物有关的方法和/或材料。任何出版物的引用应针对其在申请日之前的公开内容,而且不应解释为承认本发明由于在先发明而没有资格早于此出版物。此外,所提供的出版日期可能与实际出版日期不同,实际出版日期可能需要独立确认。

[0123] 应当指出,除非上下文另外明确指出,否则本文及所附权利要求中使用的单数形式“一个”、“一种”和“该”包括指代物的复数形式。应当进一步指出,权利要求书可撰写为排除任何可选的要素。因此,本声明旨在作为使用与权利要求要素列举有关的排他性术语如“独自地”、“仅”等或使用“否定”限制的在先基础。

[0124] 本领域技术人员在阅读本公开内容时应当明白,本文描述和说明的每一单独的实施方案具有单独的组分和特征,该组分和特征可易于与其它几个实施方案中任一个的特征分开或组合,而不背离本发明的范围或精神。任何列举的方法可以按所列举事件的顺序或按逻辑上可能的任何其它顺序进行。

[0125] 组合物、方法和系统

[0126] 一方面,提供了与金属离子在电化学电池的阳极室中从较低氧化态氧化为较高氧

化态有关的方法和系统。形成的具有较高氧化态的金属离子可原样使用或用于商业用途，例如但不限于化学合成反应、还原反应等。一方面，本文描述的电化学电池提供了高效且低电压的系统，其中金属化合物如金属卤化物，例如由阳极生成的具有较高氧化态的金属氯化物或金属硫酸盐，可用于其它目的，例如但不限于由氢气生成氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢、氢碘酸或硫酸，和/或由烃生成卤代烃或磺基烃。

[0127] 如本文所用的“卤代烃”或“卤化烃”包括卤素取代的烃，其中卤素可以是能够基于容许的化合价而连接于烃上的任何数目的卤素。卤素包括氟、氯、溴和碘。卤代烃的示例包括氯代烃、溴代烃和碘代烃。氯代烃包括但不限于单氯代烃、二氯代烃、三氯代烃等。对于金属卤化物，例如但不限于金属溴化物和金属碘化物，由阳极室生成的具有较高氧化态的金属溴化物或金属碘化物可用于其它目的，例如但不限于生成溴化氢或碘化氢和/或生成溴代烃或碘代烃，例如但不限于单溴代烃、二溴代烃、三溴代烃、单碘代烃、二碘代烃、三碘代烃等。在一些实施方案中，处于较高氧化态的金属离子可在商业市场上原样出售。

[0128] 如本文所用的“磺基烃”包括基于容许的化合价被一个或多个 $-SO_3H$ 或 $-OSO_2OH$ 取代的烃。

[0129] 本发明的电化学电池可以是任何电化学电池，其中处于较低氧化态的金属离子在阳极室中被转化为处于较高氧化态的金属离子。在此类电化学电池中，阴极反应可以是在阴极室中形成或不形成碱的任何反应。这样的阴极消耗电子并进行任何反应，包括但不限于水形成氢氧根离子和氢气的反应，或氧气和水形成氢氧根离子的反应，或来自酸例如盐酸的质子还原以形成氢气，或来自盐酸的质子和氧气形成水的反应。

[0130] 在一些实施方案中，电化学电池可包括在电池的阴极室中生成碱。在阴极室中生成的碱可原样用于商业用途，或可用二价阳离子处理以形成含二价阳离子的碳酸盐/碳酸氢盐。在一些实施方案中，在阴极室中生成的碱可用于截存或捕获二氧化碳。二氧化碳可存在于由多种工业工厂排放的烟道气中。二氧化碳可以以碳酸盐和/或碳酸氢盐产物的形式截存。在一些实施方案中，可从阳极室中取出含有处于较高氧化态的金属的金属化合物，并将其用于任何本领域技术人员已知的工业化生产过程。因此，阳极电解质和阴极电解质二者都可用于生产可用于商业用途的产物，从而提供更经济的、高效的且低能耗的工艺。

[0131] 在一些实施方案中，由阳极室生成的金属化合物可原样使用，或者可在与氢气、不饱和烃或饱和烃反应分别生成氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢或氢碘酸、硫酸和/或卤代烃或磺基烃之前进行纯化。在一些实施方案中，金属化合物可在生成氢气的地方就地使用，和/或在一些实施方案中，可将从阳极室取出的金属化合物转移到生成氢气的位置，并由其形成氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢或氢碘酸。在一些实施方案中，金属化合物可在电化学系统中形成并就地使用，例如但不限于乙烯气体的不饱和烃在此处生成或转移到此处，和/或在一些实施方案中，从阳极室取出的金属化合物可转移到例如但不限于乙烯气体的不饱和烃所生成或转移到的位置，并由其形成卤代烃例如氯代烃。在一些实施方案中，乙烯气体生成设施与本发明的电化学系统集成，以同时产生处于较高氧化态的金属化合物和乙烯气体，并使它们互相处理以形成产物，例如二氯化乙烯(EDC)。二氯化乙烯也可被称作1,2-二氯乙烷、二氯乙烷、1,2-二氯化乙烯、甘醇二氯化物、氟利昂150、borer sol、brocide、destruxol borer-sol、dichlor-mulsion、荷兰油或granosan。在一些实施方案中，本发明的电化学系统与氯乙烯单体(VCM)生产设施或聚氯乙烯(PVC)生产设施集成，

阳极反应	阳极电势 (V, 相对于 SHE)
$Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} + e^-$	-1.98
$Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e^-$	-1.82
$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e^-$	-1.69
$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$	-1.44
$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	-1.33
$Ti^+ \rightarrow Ti^{3+} + 2e^-$	-1.25
$Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+} + 2e^-$	-0.91
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$	-0.77
$V^{3+} + H_2O \rightarrow VO^{2+} + 2H^+ + e^-$	-0.34
$U^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + e^-$	-0.27
$Bi^+ \rightarrow Bi^{3+} + 2e^-$	-0.20
$Ti^{3+} + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$	-0.19
$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$	-0.16
$UO_2^+ \rightarrow UO_2^{2+} + e^-$	-0.16
$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$	-0.15
$Ru(NH_3)_6^{2+} \rightarrow Ru(NH_3)_6^{3+} + e^-$	-0.10
$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^-$	+0.26
$Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+} + e^-$	+0.35
$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e^-$	+0.42
$U^{3+} \rightarrow U^{4+} + e^-$	+0.52

[0137] 金属离子可作为金属化合物或金属合金或其组合存在。在一些实施方案中,连接于金属的阴离子与电解质的阴离子相同。例如,氯化钠或氯化钾用作电解质时,例如但不限于氯化铁、氯化铜、氯化锡、氯化铬等金属氯化物用作金属化合物。例如,硫酸钠或硫酸钾用作电解质时,例如但不限于硫酸铁、硫酸铜、硫酸锡、硫酸铬等金属硫酸盐用作金属化合物。例如,溴化钠或溴化钾用作电解质时,例如但不限于溴化铁、溴化铜、溴化锡等金属溴化物用作金属化合物。

[0138] 金属离子可作为金属化合物或金属合金或其组合存在。在一些实施方案中,连接于金属的阴离子与电解质的阴离子相同。例如,氯化钠或氯化钾用作电解质时,例如但不限于氯化铁、氯化铜、氯化锡、氯化铬等金属氯化物用作金属化合物。例如,硫酸钠或硫酸钾用作电解质时,例如但不限于硫酸铁、硫酸铜、硫酸锡、硫酸铬等金属硫酸盐用作金属化合物。例如,溴化钠或溴化钾用作电解质时,例如但不限于溴化铁、溴化铜、溴化锡等金属溴化物用作金属化合物。

[0139] 在一些实施方案中,电解质的阴离子可部分或完全与金属的阴离子不同。例如,在一些实施方案中,电解质的阴离子可以是硫酸根,而金属的阴离子可以是氯离子。在此类实施方案中,在电化学电池中可能需要具有较低浓度的氯离子。例如,在一些实施方案中,由于电解质的氯离子和金属的氯离子而引起的阳极电解质中的较高氯离子浓度,可导致阳极电解质中不想要的离子种类。这可以通过利用含有除氯离子以外的离子的电解质而避免。在一些实施方案中,阳极电解质可以是与金属阴离子类似的离子和与金属离子不同的阴离子的组合。例如,当金属阴离子是氯离子时,阳极电解质可以是硫酸根离子和氯离子的混合物。在此类实施方案中,电解质中可能需要具有足够浓度的氯离子以溶解金属盐,但不能高到会引起不想要的离子种类形成。

[0140] 在一些实施方案中,基于所需的最终产物选择电解质和/或金属化合物。例如,如果想从氢气和金属化合物之间的反应得到HCl,则将金属氯化物用作金属化合物,并将氯化钠用作电解质。例如,如果想从金属化合物和烃之间的反应得到溴化烃,则将金属溴化物用作金属化合物,并将溴化钠或溴化钾用作电解质。

[0141] 在一些实施方案中,可基于金属在阳极电解质中的溶解度和/或金属从较低氧化态氧化为较高氧化态所需的电池电压来选择在本文描述的电化学系统中使用的金属离子。例如,将 Cr^{2+} 氧化为 Cr^{3+} 所需的电压可能低于 Sn^{2+} 到 Sn^{4+} 所需的电压,但是,氢气与 Cr^{3+} 反应形成的HCl的量可能低于与 Sn^{4+} 形成的HCl,因为从每个锡分子获得两个氯原子。因此,在一

些实施方案中,在可能需要较低的电池电压时,可使用导致较低的电池电压的金属离子氧化,例如但不限于 Cr^{2+} 。例如,对于其中二氧化碳被由阴极电解质生成的碱所捕获的反应,可能需要较低的电压。在一些实施方案中,当可能需要更高量的产物例如盐酸时,可使用导致更高量的产物的金属离子,例如但不限于 Sn^{2+} ,即使电压相对较高。例如,锡系统的电池电压可能比铬系统更高,但是用 Sn^{4+} 形成的酸的浓度可能抵消该系统的较高电压。应当理解,通过本文描述的系统和方法形成的产物,例如酸、卤代烃、磺基烃、碳酸盐、碳酸氢盐等仍然是“绿色”化学品,因为与制造相同产物的常规已知方法所需的能量输入相比,它们是通过更低能耗的工艺制造的。

[0142] 在一些实施方案中,阳极电解质中同时存在处于较低氧化态的金属离子和处于较高氧化态的金属离子。在一些实施方案中,阳极电解质中可能需要具有处于较低氧化态和较高氧化态的两种金属离子。阳极电解质中处于较低和较高氧化态的金属离子的合适比例已在本文中描述。混合的处于较低氧化态的金属离子与处于较高氧化态的金属离子可能有助于较低的电化学系统中的电压,以及在与氢气或烃的相应催化反应中的高产率和选择性。

[0143] 在一些实施方案中,阳极电解质中的金属离子是混合的金属离子。例如,包含处于较低氧化态的铜离子和处于较高氧化态的铜离子的阳极电解质还可包含另一种金属离子,例如但不限于铁。在一些实施方案中,阳极电解质中第二金属离子的存在可有利于降低与催化反应结合的总能量。

[0144] 可在本发明的系统和方法中使用的金属化合物的一些示例包括但不限于硫酸铜(II)、硝酸铜(II)、氯化亚铜(I)、溴化亚铜(I)、碘化亚铜(I)、硫酸铁(III)、硝酸铁(III)、氯化亚铁(II)、溴化亚铁(II)、碘化亚铁(II)、硫酸亚锡(II)、硝酸亚锡(II)、氯化亚锡(II)、溴化亚锡(II)、碘化亚锡(II)、硫酸铬(III)、硝酸铬(III)、氯化亚铬(II)、溴化亚铬(II)、碘化亚铬(II)、氯化锌(II)、溴化锌(II)等。

[0145] 配体

[0146] 在一些实施方案中,添加剂例如配体与金属离子一起使用,以提高阳极室内金属离子氧化的效率和/或改善金属离子在阳极室内/外的催化反应,例如但不限于与氢气、与不饱和烃和/或与饱和烃的反应。在一些实施方案中,配体和金属一起加入阳极电解质中。在一些实施方案中,配体与金属离子连接。在一些实施方案中,配体通过共价键、离子键和/或配位键与金属离子连接。在一些实施方案中,配体通过范德华吸引力与金属离子连接。

[0147] 因此,在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极电解质接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;向阳极电解质中加入配体,其中该配体与金属离子相互作用;和使阴极与阴极电解质接触。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极电解质接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;向阳极电解质中加入配体,其中该配体与金属离子相互作用;和使阴极与阴极电解质接触,其中该阴极生成氢氧根离子、水和/或氢气。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极电解质接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;向阳极电解质中加入配体,其中该配体与金属离子相互作用;使阴极与阴极电解质接触,其中该阴极生成氢氧根离子、水和/或氢气;和使含有配体和处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃、氢气、饱和烃或其组合接触。

[0148] 在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极电解质接触;在阳极处将金属卤化物从较低氧化态氧化为较高氧化态;向金属卤化物中加入配体,其中该配体与金属离子相互作用;使阴极与阴极电解质接触,其中该阴极生成氢氧根离子、水和/或氢气;和用处于较高氧化态的金属卤化物卤化不饱和烃和/或饱和烃。在一些实施方案中,金属卤化物是金属氯化物,且卤化反应是氯化反应。在一些实施方案中,此类方法含有氢气生成阴极。在一些实施方案中,此类方法含有氧去极化阴极。在一些实施方案中,此类方法中的不饱和烃是取代或未取代的烯烃,如 C_nH_{2n} ,其中 n 为2-20(或炔烃,或如本文进一步描述的式I),例如乙烯、丙烯、丁烯等。在一些实施方案中,此类方法中的饱和烃是取代或未取代的烷烃,如 C_nH_{2n+2} ,其中 n 为2-20(或如本文进一步描述的式III),例如甲烷、乙烷、丙烷等。在一些实施方案中,此类方法中的金属是金属氯化物,例如氯化铜。在一些实施方案中,此类方法导致超过100kJ/mol或超过150kJ/mol或超过200kJ/mol或100-250kJ/mol的净能量节省,或该方法导致超过1V的电压节省(在下文和图8C中描述)。在一些实施方案中,此类方法中的不饱和烃是 C_2 - C_5 烯烃,例如但不限于乙烯、丙烯、异丁烯、2-丁烯(顺式和/或反式)、戊烯等,或 C_2 - C_4 炔烃,例如但不限于乙烯、丙烯、异丁烯、2-丁烯(顺式和/或反式)等。在一些实施方案中,此类方法中的不饱和烃是乙烯,并且此类方法中的金属离子是金属氯化物,例如氯化铜。在此类方法中,乙烯的卤化形成EDC。在一些实施方案中,此类方法中的饱和烃是乙烷,并且此类方法中的金属离子是金属氯化物,例如氯化铂或氯化铜。在此类方法中,乙烷的卤化形成氯乙烷或EDC。

[0149] 在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:与阳极电解质接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;处于阳极电解质中的配体,其中该配体配置为与金属离子相互作用;和与阴极电解质接触的阴极。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:与阳极电解质接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;处于阳极电解质中的配体,其中该配体配置为与金属离子相互作用;和与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为生成氢氧根离子、水和/或氢气。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:与阳极电解质接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;处于阳极电解质中的配体,其中该配体配置为与金属离子相互作用;和与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为形成氢氧根离子、水和/或氢气;和反应器,其配置为使包含配体和处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃、氢气、饱和烃或其组合反应。在一些实施方案中,此类系统包含氧去极化阴极。在一些实施方案中,此类系统包含氢气生成阴极。在一些实施方案中,此类系统导致超过100kJ/mol或超过150kJ/mol或超过200kJ/mol或100-250kJ/mol的净能量节省,或该系统导致超过1V的电压节省(在下文和图8C中描述)。在一些实施方案中,此类系统中的不饱和烃是 C_2 - C_5 烯烃,例如但不限于乙烯、丙烯、异丁烯、2-丁烯(顺式和/或反式)、戊烯等,或 C_2 - C_4 炔烃,例如但不限于乙烯、丙烯、异丁烯、2-丁烯(顺式和/或反式)等。在一些实施方案中,此类系统中的不饱和烃是乙烯。在一些实施方案中,此类系统中的金属是金属氯化物,例如氯化铜。在一些实施方案中,此类系统中的不饱和烃是乙烯,且此类系统中的金属离子是金属氯化物,例如氯化铜。在此类系统中,乙烯的卤化形成EDC。在一些实施方案中,此类系统中的饱和烃是乙烷,且此类系统中的金属离子是金属氯化物,例如氯化铂、氯化铜等。在此类系统中,乙烷的卤化形成氯乙烷和/或EDC。

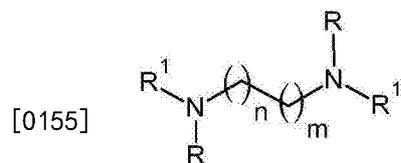
[0150] 在一些实施方案中,配体引起以下一种或多种特性:金属离子针对不饱和烃、饱和烃或氢气的反应性增强,金属离子针对不饱和烃或饱和烃卤化的选择性增强,卤素从金属离子向不饱和烃、饱和烃或氢气的转移增强,电化学电池的氧化还原电势降低,金属离子在水性介质中的溶解度提高,金属离子向电化学电池中的阴极电解质的膜跨越减少,电化学电池和/或反应器的腐蚀减少,与氢气反应后金属离子与酸溶液的分选(例如尺寸排阻膜)增强,金属离子与卤代烃溶液的分选(例如尺寸排阻膜)增强,及其组合。

[0151] 在一些实施方案中,配体与金属离子的连接足够大地增加了金属离子的尺寸,得以阻止其穿过电池中的离子交换膜迁移。在一些实施方案中,电化学电池中阴离子交换膜可以与尺寸排阻膜一起使用,使得与配体连接的金属离子从阳极电解质向阴极电解质的迁移得到阻止。此类膜在下文中描述。在一些实施方案中,配体与金属离子的连接增加了金属离子在水性介质中的溶解度。在一些实施方案中,配体与金属离子的连接减少了电化学电池以及反应器中金属的腐蚀。在一些实施方案中,配体与金属离子的连接足够大地增加了金属离子的尺寸,得以促进反应后金属离子与酸或与卤代烃的分选。在一些实施方案中,配体的存在和/或与金属离子的连接可阻止溶液中金属离子的多种卤化种类的形成,而仅有利于所需种类的形成。例如,铜离子溶液中配体的存在可限制铜离子的多种卤化种类例如但不限于 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 或 CuCl_2^0 的形成,而有利于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 离子的形成。在一些实施方案中,配体在金属离子溶液中的存在和/或连接通过提供一个或多个上述优点降低了电池的总电压。

[0152] 如本文所用的“配体”包括任何能够增强金属离子的特性的配体。在一些实施方案中,配体包括但不限于取代或未取代的脂肪族膦、取代或未取代的芳香族膦、取代或未取代的氨基膦、取代或未取代的冠醚、取代或未取代的脂肪族含氮化合物、取代或未取代的环状含氮化合物、取代或未取代的脂肪族含硫化合物、取代或未取代的环状含硫化合物、取代或未取代的杂环化合物和取代或未取代的杂芳族化合物。配体的一些示例在图20、25A和25B中示出。

[0153] 取代或未取代的脂肪族含氮化合物

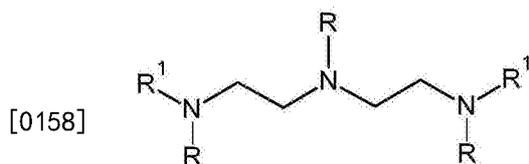
[0154] 在一些实施方案中,配体是式A的取代或未取代的脂肪族含氮化合物:



A

[0156] 其中n和m独立地为0-2,且R和R¹独立地是H、烷基或取代的烷基。在一些实施方案中,烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基或戊基。在一些实施方案中,取代的烷基是被一个或多个基团(包括烯基、卤素、胺、取代的胺及其组合)所取代的烷基。在一些实施方案中,取代的胺被选自氢和/或烷基的基团所取代。配体的一些示例在图20中示出。

[0157] 在一些实施方案中,配体是式B的取代或未取代的脂肪族含氮化合物:

**B**

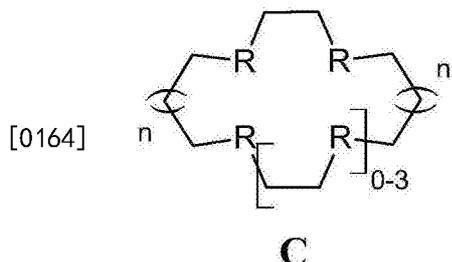
[0159] 其中R和R¹独立地是H、烷基或取代的烷基。在一些实施方案中,烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基或戊基。在一些实施方案中,取代的烷基是被一个或多个基团(包括烯基、卤素、胺、取代的胺及其组合)所取代的烷基。在一些实施方案中,取代的胺被选自氢和/或烷基的基团所取代。

[0160] 在一些实施方案中,配体是式B的取代或未取代的脂肪族氮供体,其中R和R¹独立地是H、C₁-C₄烷基或取代的C₁-C₄烷基。在一些实施方案中,C₁-C₄烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或异丁基。在一些实施方案中,取代的C₁-C₄烷基是被一个或多个基团(包括烯基、卤素、胺、取代的胺及其组合)所取代的C₁-C₄烷基。在一些实施方案中,取代的胺被选自氢和/或C₁-C₃烷基的基团所取代。

[0161] 配体的浓度可基于多种参数来选择,包括但不限于金属离子浓度、配体溶解度等。为取代或未取代的脂肪族含氮化合物的配体的一些示例如图20所示。

[0162] 含O、S、P或N杂原子的取代或未取代的冠醚

[0163] 在一些实施方案中,配体是式C的取代或未取代的冠醚:

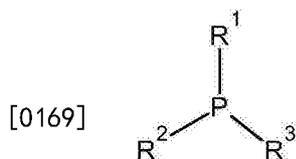


[0165] 其中R独立地是O、S、P或N;且n为0或1。

[0166] 在一些实施方案中,配体是式C的取代或未取代的冠醚,其中R是O,且n为0或1。在一些实施方案中,配体是式C的取代或未取代的冠醚,其中R是S,且n为0或1。在一些实施方案中,配体是式C的取代或未取代的冠醚,其中R是N,且n为0或1。在一些实施方案中,配体是式C的取代或未取代的冠醚,其中R是P,且n为0或1。在一些实施方案中,配体是式C的取代或未取代的冠醚,其中R是O或S,且n为0或1。在一些实施方案中,配体是式C的取代或未取代的冠醚,其中R是O或N,且n为0或1。在一些实施方案中,配体是式C的取代或未取代的冠醚,其中R是N或S,且n为0或1。在一些实施方案中,配体是式C的取代或未取代的冠醚,其中R是N或P,且n为0或1。

[0167] 取代或未取代的膦

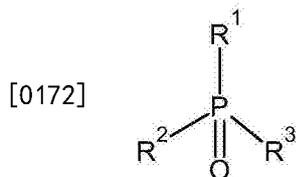
[0168] 在一些实施方案中,配体是式D的取代或未取代的膦,或其氧化物:



D

[0170] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是H、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、胺、取代的胺、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基和取代的杂环烷基。

[0171] 式D的氧化物的示例是：



[0173] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是H、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、胺、取代的胺、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基和取代的杂环烷基。

[0174] 在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是烷基和取代的烷基。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是烷基和取代的烷基，其中取代的烷基被选自烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是烷基和取代的烷基，其中取代的烷基被选自烷氧基和胺的基团所取代。

[0175] 在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是烷氧基和取代的烷氧基。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是烷氧基和取代的烷氧基，其中取代的烷氧基被选自烷基、取代的烷基、胺和取代的胺的基团所取代。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是烷氧基和取代的烷氧基，其中取代的烷氧基被选自烷基和胺的基团所取代。

[0176] 在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是芳基和取代的芳基。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是芳基和取代的芳基，其中取代的芳基被选自烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是芳基和取代的芳基，其中取代的芳基被选自烷基、烷氧基和胺的基团所取代。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是芳基和取代的芳基，其中取代的芳基被选自烷基和烷氧基的基团所取代。

[0177] 在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是杂芳基和取代的杂芳基。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是杂芳基和取代的杂芳基，其中取代的杂芳基被选自烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是杂芳基和取代的杂芳基，其中取代的杂芳基被选自烷基、烷氧基和胺的基团所取代。

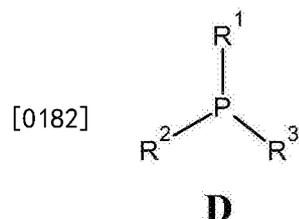
[0178] 在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是环烷基和取代的

环烷基。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是环烷基和取代的环烷基，其中取代的环烷基被选自烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是环烷基和取代的环烷基，其中取代的环烷基被选自烷基、烷氧基和胺的基团所取代。

[0179] 在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是杂环烷基和取代的杂环烷基。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是杂环烷基和取代的杂环烷基，其中取代的杂环烷基被选自烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是杂环烷基和取代的杂环烷基，其中取代的杂环烷基被选自烷基、烷氧基和胺的基团所取代。

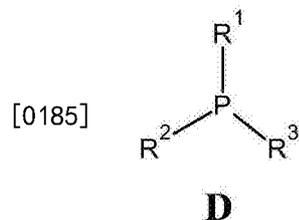
[0180] 在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是胺和取代的胺。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是胺和取代的胺，其中取代的胺被选自烷基、取代的烷基、烷氧基和取代的烷氧基的基团所取代。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是胺和取代的胺，其中取代的胺被选自烷基和烷氧基的基团所取代。在式D化合物或其氧化物的一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是胺和取代的胺，其中取代的胺被烷基取代。

[0181] 在一些实施方案中，配体是式D的取代或未取代的磷，或其氧化物：



[0183] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是H；烷基；被选自烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代的取代烷基；芳基；被选自烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代的取代芳基；杂芳基；被选自烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代的取代杂芳基；胺；被选自烷基、取代的烷基、烷氧基和取代的烷氧基的基团所取代的取代胺；环烷基；被选自烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代的取代环烷基；杂环烷基；和被选自烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代的取代杂环烷基。

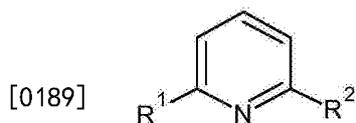
[0184] 在一些实施方案中，配体是式D的取代或未取代的磷，或其氧化物：



[0186] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是H；烷基；被选自烷氧基和胺的基团所取代的取代烷基；芳基；被选自烷基、烷氧基和胺的基团所取代的取代芳基；杂芳基；被选自烷基、烷氧基和胺的基团所取代的取代杂芳基；胺；被选自烷基和烷氧基的基团所取代的取代胺；环烷基；被选自烷基、烷氧基和胺的基团所取代的取代环烷基；杂环烷基；和被选自烷基、烷氧基和胺的基团所取代的取代杂环烷基。

[0187] 取代或未取代的吡啶

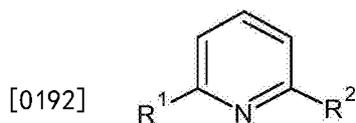
[0188] 在一些实施方案中,配体是式E的取代或未取代的吡啶:



E

[0190] 其中R¹和R²独立地是H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、胺、取代的胺、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基和取代的杂环烷基。

[0191] 在一些实施方案中,配体是式E的取代或未取代的吡啶:



E

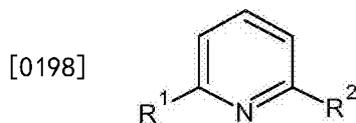
[0193] 其中R¹和R²独立地是H、烷基、取代的烷基、杂芳基、取代的杂芳基、胺和取代的胺。

[0194] 在一些实施方案中,配体是式E的取代或未取代的吡啶,其中R¹和R²独立地是H、烷基和取代的烷基,其中取代的烷基被选自烷氧基、取代的烷氧基、胺和取代的胺的基团所取代。在一些实施方案中,配体是式E的取代或未取代的吡啶,其中R¹和R²独立地是H、烷基和取代的烷基,其中取代的烷基被选自胺和取代的胺的基团所取代,其中取代的胺被烷基、杂芳基或取代的杂芳基所取代。

[0195] 在一些实施方案中,配体是式E的取代或未取代的吡啶,其中R¹和R²独立地是杂芳基和取代的杂芳基。在一些实施方案中,配体是式E的取代或未取代的吡啶,其中R¹和R²独立地是杂芳基和被烷基、烷氧基或胺所取代的取代杂芳基。

[0196] 在一些实施方案中,配体是式E的取代或未取代的吡啶,其中R¹和R²独立地是胺和取代的胺。在一些实施方案中,配体是式E的取代或未取代的吡啶,其中R¹和R²独立地是胺和取代的胺,其中取代的胺被烷基、杂芳基或取代的杂芳基所取代。

[0197] 在一些实施方案中,配体是式E的取代或未取代的吡啶:



E

[0200] 其中R¹和R²独立地是H;烷基;被选自胺和取代的胺的基团所取代的取代烷基;杂芳基;被烷基、烷氧基或胺所取代的取代杂芳基;胺;和被烷基、杂芳基或取代的杂芳基所取代的取代胺。

[0201] 取代或未取代的二腈

[0202] 在一些实施方案中,配体是式F的取代或未取代的二腈:

镍、钯、铂、铑、铈、镉、铟、铊、铋、钨、铌、钽、锆、铪及其组合的金属离子；盐；和不饱和烃或饱和烃。

[0215] 一方面，提供了包含水性介质的组合物，其包含选自取代或未取代的膦、取代或未取代的冠醚、取代或未取代的脂肪族含氮化合物、取代或未取代的吡啶、取代或未取代的二腈及其组合的配体；选自铁、铬、铜、锡、银、钴、铀、铅、汞、钒、铋、钛、钇、钼、铈、金、镍、钯、铂、铑、铈、镉、铟、铊、铋、钨、铌、钽、锆、铪及其组合的金属离子；包括氯化钠、氯化铵、硫酸钠、硫酸铵、氯化钙或其组合的盐；和不饱和烃或饱和烃。

[0216] 一方面，提供了包含水性介质的组合物，其包含选自取代或未取代的膦、取代或未取代的冠醚、取代或未取代的脂肪族含氮化合物、取代或未取代的吡啶、取代或未取代的二腈及其组合的配体；金属离子；包括氯化钠、氯化铵、硫酸钠、硫酸铵、氯化钙或其组合的盐；和不饱和烃或饱和烃。

[0217] 一方面，提供了包含水性介质的组合物，其包含选自取代或未取代的膦、取代或未取代的冠醚、取代或未取代的脂肪族含氮化合物、取代或未取代的吡啶、取代或未取代的二腈及其组合的配体；金属离子；包括氯化钠、氯化铵、硫酸钠、硫酸铵、氯化钙或其组合的盐；和选自乙烯、丙烯、丁烯、乙烷、丙烷、丁烷及其组合的不饱和烃或饱和烃。

[0218] 一方面，提供了包含水性介质的组合物，其包含选自取代或未取代的膦、取代或未取代的冠醚、取代或未取代的脂肪族含氮化合物、取代或未取代的吡啶、取代或未取代的二腈及其组合的配体；选自铁、铬、铜、锡、银、钴、铀、铅、汞、钒、铋、钛、钇、钼、铈、金、镍、钯、铂、铑、铈、镉、铟、铊、铋、钨、铌、钽、锆、铪及其组合的金属离子；包括氯化钠、氯化铵、硫酸钠、硫酸铵、氯化钙或其组合的盐；和选自乙烯、丙烯、丁烯、乙烷、丙烷、丁烷及其组合的不饱和烃或饱和烃。

[0219] 在本文提供的方法和系统的一些实施方案中，配体是：

[0220] 磺化的浴铜灵 (bathocuprine)；

[0221] 吡啶；

[0222] 三(2-吡啶基甲基)胺；

[0223] 戊二腈；

[0224] 亚氨基二乙腈；

[0225] 丙二腈；

[0226] 琥珀腈；

[0227] 三(二乙基氨基)膦；

[0228] 三(二甲基氨基)膦；

[0229] 三(2-咪唑基)膦；

[0230] 三(4-甲氧基苯基)膦；

[0231] 双(二乙基氨基)苯基膦；

[0232] 三(N,N-四亚甲基)磷酸三酰胺；

[0233] N,N-二异丙基亚磷酰胺二叔丁酯；

[0234] 氨基磷酸二乙酯 (diethylphosphoramidate)；

[0235] 六甲基磷酰胺；

[0236] 二亚乙基三胺；

[0237] 三(2-氨基乙基)胺;

[0238] N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺;

[0239] 15-冠-5;

[0240] 1,4,8,11-四硫杂环十四烷;和

[0241] 其盐或立体异构体。

[0242] 在一些实施方案中,提供了使用配体的方法,包括向包含金属离子溶液的阳极电解质中加入配体,从而引起一种或多种特性,包括但不限于:金属离子针对不饱和烃、饱和烃或氢气的反应性增强,金属离子针对不饱和烃或饱和烃卤化的选择性增强,卤素从金属离子向不饱和烃、饱和烃或氢气的转移增强,电化学电池的氧化还原电势降低,金属离子在水性介质中的溶解度提高,金属离子向电化学电池中的阴极电解质的膜跨越减少,电化学电池和/或反应器的腐蚀减少,与氢气反应后金属离子与酸溶液的分​​离增强,金属离子与卤代烃溶液的分​​离增强,及其组合。

[0243] 在一些实施方案中,提供了包括改善电化学电池的效率的方法,其中该电化学电池包含与包含金属离子的阳极电解质接触的阳极,其中该阳极将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态。在一些实施方案中,效率与施加于电化学电池的电压相关。

[0244] 如本文所用的“烯基”是指直链或支链烃基,其具有2-10个碳原子,而在一些实施方案中,具有2-6个碳原子或2-4个碳原子,并且具有至少1个乙烯基不饱和位置($>C=C<$)。例如乙烯基、丙烯基、1,3-丁二烯基等。

[0245] 如本文所用的“烷氧基”是指-O-烷基,其中烷基是本文所定义的。举例来说,烷氧基包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、仲丁氧基和正戊氧基。

[0246] 如本文所用的“烷基”是指一价饱和脂肪族烃基,其具有1-10个碳原子,而在一些实施方案中,具有1-6个碳原子。“ C_x-C_y 烷基”是指具有x至y个碳原子的烷基。举例来说,该术语包括直链和支链烃基,例如甲基(CH_3-)、乙基(CH_3CH_2-)、正丙基($CH_3CH_2CH_2-$)、异丙基($(CH_3)_2CH-$)、正丁基($CH_3CH_2CH_2CH_2-$)、异丁基($(CH_3)_2CHCH_2-$)、仲丁基($(CH_3)(CH_3CH_2)CH-$)、叔丁基($(CH_3)_3C-$)、正戊基($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$)和新戊基($(CH_3)_3CCH_2-$)。

[0247] 如本文所用的“氨基”或“胺”是指 $-NH_2$ 基团。

[0248] 如本文所用的“芳基”是指具有6-14个碳原子且不含环杂原子的芳香族基团,其具有单环(例如苯基)或多个缩合(稠合)环(例如萘基或蒽基)。

[0249] 如本文所用的“环烷基”是指具有3-14个碳原子且不含环杂原子的饱和或部分饱和的环状基团,其具有单环或包括稠环、桥环和螺环体系的多环。环烷基的示例包括例如环丙基、环丁基、环戊基、环辛基和环己烯基。

[0250] 如本文所用的“卤代”或“卤素”是指氟代、氯代、溴代和碘代。

[0251] 如本文所用的“杂芳基”是指具有1-6个选自氧、氮和硫的杂原子的芳香族基团,且包括单环(例如呋喃基)和多环体系(例如苯并咪唑-2-基和苯并咪唑-6-基)。杂芳基包括但不限于吡啶基、呋喃基、噻吩基、噻唑基、异噻唑基、三唑基、咪唑基、异噁唑基、吡咯基、吡唑基、哒嗪基、嘧啶基、苯并呋喃基、四氢苯并呋喃基、异苯并呋喃基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并三唑基、吲哚基、异吲哚基、苯并噁唑基、喹啉基、四氢喹啉基、异喹啉基、喹啉酮基、苯并咪唑基、苯并异噁唑基或苯并噻吩基。

[0252] 如本文所用的“杂环烷基”是指具有1-5个选自氮、硫或氧的杂原子的饱和或部分

饱和的环状基团,且包括单环和多环体系,包括稠环、桥环和螺环体系。杂环基包括但不限于四氢吡喃基、哌啶基、N-甲基哌啶-3-基、哌嗪基、N-甲基吡咯烷-3-基、3-吡咯烷基、2-吡咯烷酮-1-基、吗啉基和吡咯烷基。

[0253] 如本文所用的“取代的烷氧基”是指-O-取代的烷基,其中取代的烷基如本文所定义。

[0254] 如本文所用的“取代的烷基”是指具有1-5个取代基,而在一些实施方案中具有1-3个或1-2个取代基的烷基,该取代基选自烯基、卤素、-OH、-COOH、氨基、取代的氨基,其中所述取代基如本文所定义。

[0255] 如本文所用的“取代的氨基”或“取代的胺”是指-NR¹⁰R¹¹基团,其中R¹⁰和R¹¹独立地选自氢、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基和取代的杂芳基。

[0256] 如本文所用的“取代的芳基”是指被1-8个取代基,而在一些实施方案中被1-5个、1-3个或1-2个取代基取代的芳基,该取代基选自烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、胺、取代的胺、烯基、卤素、-OH和-COOH,其中所述取代基如本文所定义。

[0257] 如本文所用的“取代的环烷基”是指具有1-8个或1-5个取代基,或在一些实施方案中具有1-3个取代基的如本文所定义的环烷基,该取代基选自烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、胺、取代的胺、烯基、卤素、-OH和-COOH,其中所述取代基如本文所定义。

[0258] 如本文所用的“取代的杂芳基”是指被1-5个或1-3个或1-2个取代基取代的杂芳基,该取代基选自对于取代的芳基所定义的取代基。

[0259] 如本文所用的“取代的杂环烷基”是指被1-5个取代基,或在一些实施方案中被1-3个取代基取代的如本文所定义的杂环基团,该取代基如对于取代的环烷基所定义的。

[0260] 应当理解,在所有上面定义的取代的基团中,通过以其自身具有的进一步取代基定义取代基而得到的聚合物(例如,具有取代的芳基作为取代基的取代芳基,其自身被取代的芳基所取代,等等)不打算包含于此。在此情况下,此类取代的最大数目是3个。同样地,应当理解,以上定义不打算包括不容许的取代模式(例如,用5个氯基团取代的甲基)。此类不容许的取代模式是熟练技术人员所熟知的。

[0261] 在一些实施方案中,电化学电池中的配体浓度取决于处于较低和/或较高氧化态的金属离子的浓度。在一些实施方案中,配体浓度为0.25M-5M;或0.25M-4M;或0.25M-3M;或0.5M-5M;或0.5M-4M;或0.5M-3M;或0.5M-2.5M;或0.5M-2M;或0.5M-1.5M;或0.5M-1M;或1M-2M;或1.5M-2.5M;或1.5M-2M。

[0262] 在一些实施方案中,配体浓度与Cu(I)离子浓度之比为1:1至4:1;或1:1至3:1;或1:1至2:1;或者为1:1,或2:1,或3:1,或4:1。

[0263] 在一些实施方案中,催化反应(即处于较高氧化态的金属离子与不饱和烃或饱和烃的反应)中使用的溶液,和电化学反应中使用的溶液,包含浓度为4.5M-7M的处于较高氧化态的金属离子例如Cu(II),浓度为0.25M-1.5M的处于较低氧化态的金属离子例如Cu(I),和浓度为0.25M-6M的配体。在一些实施方案中,溶液中的氯化钠浓度可影响配体和/或金属离子的溶解度;催化反应的产率和选择性;和/或电化学电池的效率。因此,在一些实施方案中,溶液中氯化钠的浓度为1M-3M。在一些实施方案中,催化反应(即处于较高氧化态的金属离子与不饱和烃或饱和烃的反应)中使用的溶液,和电化学反应中使用的溶液,包含浓度为4.5M-7M的处于较高氧化态的金属离子例如Cu(II),浓度为0.25M-1.5M的处于较低氧化态

的金属离子例如Cu(I),浓度为0.25M-6M的配体,和浓度为1M-3M的氯化钠。

[0264] 电化学方法和系统

[0265] 一方面,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和在阴极室中使阴极与阴极电解质接触。一方面,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;在阴极室中使阴极与阴极电解质接触;和在阴极室中形成碱、水和/或氢气。一方面,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和用不饱和烃或饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子。在一些实施方案中,用不饱和烃或饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子导致形成卤代烃。在一些实施方案中,用不饱和烃或饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子在阳极室内进行。在一些实施方案中,用不饱和烃或饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子在阳极室外进行。在一些实施方案中,阴极是氧去极化阴极。

[0266] 电化学电池的一些实施方案如附图所示并在本文中描述。应当理解,附图仅用于说明目的,并且试剂和设置的变化完全在本发明的范围内。本文描述的所有电化学方法和系统都不像在氯碱系统中所见的那样生成氯气。所有与不饱和烃或饱和烃的卤化或磺化相关的系统和方法在催化反应器中都不使用氧气。

[0267] 在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态转化为或氧化为较高氧化态;和在阴极室中使阴极与阴极电解质接触;和在阴极处形成碱、水和/或氢气。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;在阴极室中使阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱、水和/或氢气;和使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃和/或饱和烃接触以形成卤代烃,或使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与氢气接触以形成酸,或二者的组合。

[0268] 在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极室配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和阴极室,其包含与阴极电解质接触的阴极。另一方面,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极室配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和阴极室,其包含与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极室配置为生成碱、水和/或氢气。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和阴极室,其包含与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱、水和/或氢气;和反应器,其可操作地连接至阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃和/或饱和烃和/或氢气接触,以分别形成卤代烃或酸。另一方面,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极室配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和配置为将不饱和烃和/或饱和烃递送到阳极室的不饱和烃和/或饱和烃递送系统,其中该阳极室也配置为将不饱和烃和/或饱和烃转化为卤代烃。

[0269] 如图1A所示,电化学系统100A包括具有与阳极电解质接触的阳极的阳极室,其中该阳极电解质含有处于较低氧化态的金属离子(表示为 M^{L+}),其被阳极转化为处于较高氧化态的金属离子(表示为 M^{H+})。金属离子可为硫酸盐、氯化物、溴化物或碘化物形式。

[0270] 如本文所用的,以 M^{L+} 中的L+表示的“较低氧化态”包括金属的较低氧化态。例如,金属离子的较低氧化态可以是1+、2+、3+、4+或5+。如本文所用的,以 M^{H+} 中的H+表示的“较高氧化态”包括金属的较高氧化态。例如,金属离子的较高氧化态可以是2+、3+、4+、5+或6+。

[0271] 在阳极处产生的电子用来驱动在阴极的反应。阴极反应可以是本领域已知的任何反应。阳极室和阴极室可用离子交换膜(IEM)隔开,该离子交换膜可允许离子通过其进入阴极电解质,例如但不限于,在一些实施方案中,如果阳极电解质是含有金属卤化物的氯化钠或硫酸钠等的话,离子交换膜可允许钠离子通过。可在阴极发生的一些反应包括但不限于水反应以形成氢氧根离子和氢气,氧气和水反应以形成氢氧根离子,HCl还原以形成氢气,或HCl和氧气反应以形成水。

[0272] 如图1B所示,电化学系统100B包括具有与阴极电解质接触的阴极的阴极室,该阴极在阴极电解质中形成氢氧根离子。电化学系统100B也包括具有与阳极电解质接触的阳极的阳极室,其中阳极电解质含有处于较低氧化态的金属离子(表示为 M^{L+}),其被阳极转化为处于较高氧化态的金属离子(表示为 M^{H+})。在阳极处产生的电子用来驱动在阴极的反应。阳极室和阴极室被离子交换膜(IEM)隔开,如果阳极电解质是氯化钠、溴化钠、碘化钠、硫酸钠、氯化铵等或含有金属卤化物的等价溶液,则该离子交换膜允许钠离子通过其进入阴极电解质。在一些实施方案中,如果阴极电解质是例如氯化钠、溴化钠、碘化钠或硫酸钠或等价溶液,则离子交换膜允许阴离子例如但不限于氯离子、溴离子、碘离子或硫酸根离子通过其进入阳极电解质。钠离子与阴极电解质中的氢氧根离子结合形成氢氧化钠。阴离子与金属离子结合形成金属卤化物或金属硫酸盐。应当理解,如图1B所示的氢氧根形成阴极仅用于说明目的,并且其它阴极,例如还原HCl形成氢气的阴极或使HCl和氧气反应形成水的阴极,同样适用于该系统。此类阴极已在本文中描述。

[0273] 在一些实施方案中,本发明的电化学系统包括一个或多个离子交换膜。因此,在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;在阴极室中使阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱、水和/或氢气;和用至少一个离子交换膜隔离阴极和阳极。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;在阴极室中使阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱、水和/或氢气;用至少一个离子交换膜隔离阴极和阳极;和使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃和/或饱和烃接触以形成卤代烃,或使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与氢气接触以形成酸,或二者的组合。在一些实施方案中,离子交换膜是阳离子交换膜(CEM)、阴离子交换膜(AEM)或其组合。

[0274] 在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;阴极室,其包含与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为生成碱、水和/或氢气;和隔离阴极和阳极的至少一个离子交换膜。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低

氧化态转化为较高氧化态；阴极室，其包含与阴极电解质接触的阴极，其中该阴极配置为生成碱、水和/或氢气；隔离阴极和阳极的至少一个离子交换膜；和反应器，其可操作地连接至阳极室，并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃和/或饱和烃和/或氢气接触，以分别形成卤代烃和酸。在一些实施方案中，离子交换膜是阳离子交换膜 (CEM)、阴离子交换膜 (AEM) 或其组合。

[0275] 如图2所示，电化学系统200包括与阴极电解质接触的阴极和与阳极电解质接触的阳极。阴极在阴极电解质中形成氢氧根离子，而阳极将金属离子从较低氧化态 (M^{L+}) 转化为较高氧化态 (M^{H+})。阳极和阴极用阴离子交换膜 (AEM) 和阳离子交换膜 (CEM) 隔离。将第三电解质 (例如氯化钠、溴化钠、碘化钠、硫酸钠、氯化铵或其组合或等价溶液) 放置在AEM和CEM之间。来自第三电解质的钠离子穿过CEM并在阴极室中形成氢氧化钠，而来自第三电解质的卤素阴离子例如氯、溴或碘离子或硫酸根阴离子穿过AEM并在阳极室中形成金属卤化物或金属硫酸盐溶液。在阳极电解质中形成的金属卤化物或金属硫酸盐然后被递送到反应器中与氢气或不饱和烃或饱和烃反应，以分别生成氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢或氢碘酸和/或卤代烃。离子转移后，第三电解质可作为消耗的 (depleted) 离子溶液从中间室中取出。例如，在一些实施方案中，当第三电解质是氯化钠溶液时，则在钠离子转移到阴极电解质和氯离子转移到阳极电解质之后，可从中间室中取出消耗的氯化钠溶液。消耗的盐溶液可用于商业用途，或可转移到阳极室和/或阴极室作为电解质，或经浓缩以重新用作第三电解质。在一些实施方案中，消耗的盐溶液可用于制备脱盐水。应当理解，如图2所示的氢氧根形成阴极仅用于说明目的，并且其它阴极，例如还原HCl形成氢气的阴极或使HCl和氧气反应形成水的阴极，同样适用于该系统并且已在本文中进一步描述。

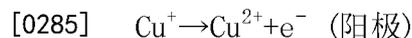
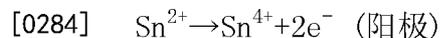
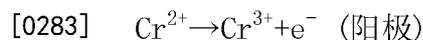
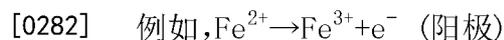
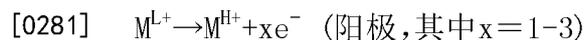
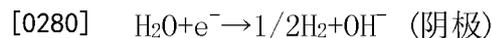
[0276] 在一些实施方案中，如图2所示的两个离子交换膜可以替换为如图1A或1B所示的一个离子交换膜。在一些实施方案中，离子交换膜是如图3A所示的阴离子交换膜。在此类实施方案中，阴极电解质可以是卤化钠、硫酸钠或等价溶液，并且AEM允许阴离子通过其进入阳极电解质，但阻止金属离子从阳极电解质通过其进入阴极电解质。在一些实施方案中，离子交换膜是如图3B所示的阳离子交换膜。在此类实施方案中，阳极电解质可以是卤化钠、硫酸钠或包含金属卤化物溶液或等价溶液的等价溶液，而CEM允许钠阳离子通过其进入阴极电解质，但阻止金属离子从阳极电解质通过其进入阴极电解质。在一些实施方案中，使用一个离子交换膜而不是使用两个离子交换膜可降低多重IEM所带来的电阻，并且可有助于降低用于运行电化学反应的电压。本文中提供了合适的阴离子交换膜的一些示例。

[0277] 在一些实施方案中，在本发明的电化学系统中使用的阴极是氢气生成阴极。因此，在一些实施方案中，提供了包括以下步骤的方法：在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触；在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态；在阴极室中使阴极与阴极电解质接触；在阴极处形成碱和氢气。在一些实施方案中，提供了包括以下步骤的方法：在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触；在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态；在阴极室中使阴极与阴极电解质接触；在阴极处形成碱和氢气；和使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃或饱和烃接触以形成卤代烃，或使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与氢气接触以形成酸，或二者的组合。在一些实施方案中，该方法进一步包括用至少一个离子交换膜隔离阴极和阳极。在一些实施方案中，离子交换膜是阳离子交换膜 (CEM)、阴离子交换膜 (AEM) 或其组合。在一些实施方案

中,上面列举的方法包括不形成气体的阳极。在一些实施方案中,该方法包括不使用气体的阳极。

[0278] 在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和阴极室,其包含与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为生成碱和氢气。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和阴极室,其包含与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为生成碱和氢气;和反应器,其可操作地连接至阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃或饱和烃和/或氢气接触,以分别形成卤代烃和酸。在一些实施方案中,该系统配置为在阳极处不生成气体。在一些实施方案中,该系统配置为在阳极处不使用气体。在一些实施方案中,该系统进一步包括隔离阴极和阳极的至少一个离子交换膜。在一些实施方案中,离子交换膜是阳离子交换膜(CEM)、阴离子交换膜(AEM)或其组合。

[0279] 例如,如图4A所示,电化学系统400包括与阴极电解质401接触的阴极,其中在该阴极电解质中形成氢氧根。系统400也包括与阳极电解质402接触的阳极,该阳极将处于较低氧化态的金属离子(M^{L+})转化为处于较高氧化态的金属离子(M^{H+})。以下是在阴极和阳极处发生的反应:



[0286] 如图4A所示,电化学系统400包括阴极,在该阴极处形成氢氧根离子和氢气。氢气可被排出或捕获并储存以用于商业用途。在一些实施方案中,在阴极处释放的氢气可用在阳极电解质中形成的金属卤化物或金属硫酸盐进行卤化或磺化(包括硫酸化),以形成氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢、氢碘酸或硫酸。该反应在本文中详细描述。在阳极处形成的 M^{H+} 与氯离子结合形成处于较高氧化态的金属氯化物,例如但不限于 $FeCl_3$ 、 $CrCl_3$ 、 $SnCl_4$ 或 $CuCl_2$ 等。在阴极处形成的氢氧根离子与钠离子结合形成氢氧化钠。

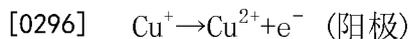
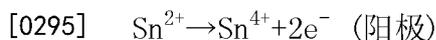
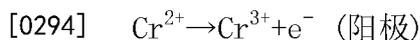
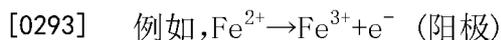
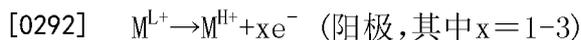
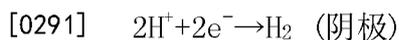
[0287] 应当理解,本申请中的氯离子仅用于说明目的,其它等价离子例如但不限于硫酸根、溴离子或碘离子也完全在本发明的范围内,并将在阳极电解质中产生相应的金属卤化物或金属硫酸盐。还应当理解,本文所示的附图显示中的 MCl_n 是处于较低氧化态的金属离子和处于较高氧化态的金属离子的混合物。 MCl_n 中的整数 n 仅表示金属离子处于较低和较高氧化态,可以是1-5或更大,这取决于金属离子。例如,在一些实施方案中,当铜是金属离子时, MCl_n 可以是 $CuCl$ 和 $CuCl_2$ 的混合物。阳极电解质中铜离子的这一混合物然后可与氢气、不饱和烃和/或饱和烃接触以形成各自的产物。

[0288] 在一些实施方案中,在本发明的电化学系统中使用的阴极是不形成碱的氢气生成阴极。因此,在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;在阴极室

中使阴极与阴极电解质接触；在阴极处形成氢气。在一些实施方案中，提供了包括以下步骤的方法：在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触；在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态；在阴极室中使阴极与阴极电解质接触；在阴极处形成氢气；和使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃或饱和烃接触以形成卤代烃，或使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与氢气接触以形成酸，或二者的组合。在一些实施方案中，该方法进一步包括用至少一个离子交换膜隔离阴极和阳极。在一些实施方案中，离子交换膜是阳离子交换膜 (CEM)、阴离子交换膜 (AEM) 或其组合。在一些实施方案中，上面列举的方法包括不形成气体的阳极。在一些实施方案中，所述方法包括不使用气体的阳极。

[0289] 在一些实施方案中，提供了包括以下组件的系统：阳极室，其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极，其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态；和阴极室，其包含与阴极电解质接触的阴极，其中该阴极配置为生成氢气。在一些实施方案中，提供了包括以下组件的系统：阳极室，其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极，其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态；和阴极室，其包含与阴极电解质接触的阴极，其中该阴极配置为生成氢气；和反应器，其可操作地连接至阳极室，并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃或饱和烃和/或氢气接触，以分别形成卤代烃和酸。在一些实施方案中，该系统配置为在阳极处不生成气体。在一些实施方案中，该系统配置为在阳极处不使用气体。在一些实施方案中，该系统进一步包括隔离阴极和阳极的至少一个离子交换膜。在一些实施方案中，离子交换膜是阳离子交换膜 (CEM)、阴离子交换膜 (AEM) 或其组合。

[0290] 例如，如图4B所示，电化学系统400包括与阴极电解质401接触的阴极，其中递送到该阴极电解质的盐酸在该阴极电解质中转换为氢气。系统400也包括与阳极电解质402接触的阳极，该阳极将处于较低氧化态的金属离子 (M^{L+}) 转化为处于较高氧化态的金属离子 (M^{H+})。以下是在阴极和阳极处发生的反应：



[0297] 如图4B所示，电化学系统400包括阴极，在阴极处形成氢气。氢气可被排出或捕获并储存用于商业用途。在一些实施方案中，在阴极处释放的氢气可用在阳极电解质中形成的金属卤化物或金属硫酸盐进行卤化或磺化 (包括硫酸化)，以形成氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢、氢碘酸或硫酸。该反应在本文中详细描述。在阳极处形成的 M^{H+} 与氯离子结合形成处于较高氧化态的金属氯化物，例如但不限于 $FeCl_3$ 、 $CrCl_3$ 、 $SnCl_4$ 或 $CuCl_2$ 等。在阴极处形成的氢氧根离子与钠离子结合形成氢氧化钠。

[0298] 应当理解，图4B中的一个AEM仅用于说明目的，该系统可被设计为具有CEM，使HCl递送到阳极电解质中且氢离子穿过CEM进入阴极电解质。在一些实施方案中，图4B中所示的系统可同时包含AEM和CEM，且中间室含有氯盐。还应当理解，本文所示的附图中显示的 MCl_n

是处于较低氧化态的金属离子和处于较高氧化态的金属离子的混合物。 MCl_n 中的整数 n 仅表示金属离子处于较低和较高氧化态,可以是1-5或更大,这取决于金属离子。例如,在一些实施方案中,当铜是金属离子时, MCl_n 可以是 $CuCl$ 和 $CuCl_2$ 的混合物。阳极电解质中铜离子的这一混合物然后可与氢气、不饱和烃和/或饱和烃接触以形成各自的产物。

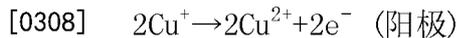
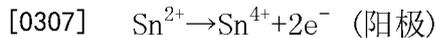
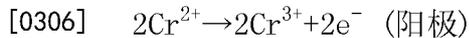
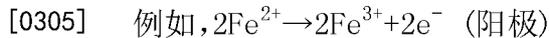
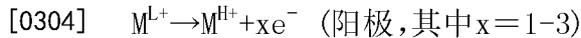
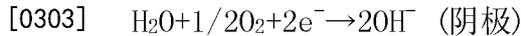
[0299] 在一些实施方案中,本发明的电化学系统中的阴极可以是气体扩散阴极。在一些实施方案中,本发明的电化学系统中的阴极可以是在阴极处形成碱的气体扩散阴极。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;和使气体扩散阴极与阴极电解质接触。在一些实施方案中,气体扩散阴极是氧去极化阴极(ODC)。在一些实施方案中,该方法包括在ODC处形成碱。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极电解质接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;和使阴极与阴极电解质接触,其中该阴极是将氧和水还原成氢氧根离子的氧去极化阴极。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;在阴极室中使气体扩散阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱;和使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃和/或饱和烃接触以形成卤代烃,或使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与氢气接触以形成酸,或二者的组合。在一些实施方案中,气体扩散阴极不形成气体。在一些实施方案中,该方法包括不形成气体的阳极。在一些实施方案中,该方法包括不使用气体的阳极。在一些实施方案中,该方法进一步包括用至少一个离子交换膜隔离阴极和阳极。在一些实施方案中,离子交换膜是阳离子交换膜(CEM)、阴离子交换膜(AEM)或其组合。

[0300] 在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为或氧化为较高氧化态;和阴极室,其包含与阴极电解质接触的气体扩散阴极,其中该阴极配置为生成碱。在一些实施方案中,气体扩散阴极是氧去极化阴极(ODC)。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和阴极室,其包含与阴极电解质接触的气体扩散阴极,其中该阴极配置为生成碱;和反应器,其可操作地连接至阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃和/或饱和烃和/或氢气接触,以分别形成卤代烃和酸。在一些实施方案中,该系统配置为在气体扩散阴极处不生成气体。在一些实施方案中,该系统配置为在阳极处不生成气体。在一些实施方案中,该系统配置为在阳极处不使用气体。在一些实施方案中,该系统进一步包括隔离阴极和阳极的至少一个离子交换膜。在一些实施方案中,离子交换膜是阳离子交换膜(CEM)、阴离子交换膜(AEM)或其组合。

[0301] 如本文所用的“气体扩散阴极”或“气体扩散电极”或它的其它等同物包括任何能够使气体反应形成离子种类的电极。在一些实施方案中,如本文所用的气体扩散阴极是氧去极化阴极(ODC)。该气体扩散阴极可称为气体扩散电极、耗氧阴极、氧还原阴极、吸氧阴极、氧去极化阴极等。

[0302] 在一些实施方案中,如图5A所示,电化学电池中气体扩散阴极(例如ODC)和阳极的组合可导致在阴极室中产生碱。在一些实施方案中,电化学系统500包括与阴极电解质501

接触的气体扩散阴极和与阳极电解质502接触的阳极。用阴离子交换膜(AEM)和阳离子交换膜(CEM)隔离阳极和阴极。将第三电解质(例如卤化钠或硫酸钠)放置于AEM和CEM之间。以下是可在阳极和阴极处发生的反应。



[0309] 在阳极处形成的 M^{H} 与氯离子结合形成金属氯化物 MCl_n , 例如但不限于 FeCl_3 、 CrCl_3 、 SnCl_4 或 CuCl_2 等。在阴极处形成的氢氧根离子与钠离子反应形成氢氧化钠。在阴极处的氧可以是大气或任何可以商购获得的氧源。

[0310] 如本文描述和图5A所示的含有气体扩散阴极或ODC的方法和系统, 与包括氢气生成阴极的方法和系统(如图4A所示)相比, 可导致电压节省。电压节省转而可导致较低的耗电和较少的因发电引起的二氧化碳排放。这可以产生较为绿色的化学品如氢氧化钠、卤代烃和/或酸的生成, 它们通过本发明的高效且节能的方法和系统形成。在一些实施方案中, 与不含ODC的电化学电池相比或与含有氢气生成阴极的电化学电池相比, 含有ODC的电化学电池具有超过0.5V或超过1V或超过1.5V或为0.5-1.5V的理论电压节省。在一些实施方案中, 该电压节省是用7-15或7-14或6-12或7-12或7-10的阴极电解质pH实现的。

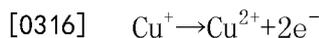
[0311] 总电池电势可通过对每个半电池反应的能斯特方程的组合来确定:

[0312] $E = E^\circ - RT \ln(Q) / n F$

[0313] 其中, E° 是标准还原电势, R 是通用气体常数(8.314J/mol K), T 是绝对温度, n 是半电池反应中涉及的电子数, F 是法拉第常数(96485J/V mol), 且 Q 是反应商, 所以:

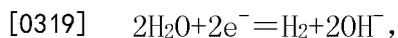
[0314] $E_{\text{总}} = E_{\text{阳极}} - E_{\text{阴极}}$

[0315] 当处于较低氧化态的金属在阳极处被如下氧化为处于较高氧化态的金属时:



[0317] 基于II价铜种类的变化浓度, $E_{\text{阳极}}$ 可以为0.159-0.75V。

[0318] 当水在阴极处被如下还原成氢氧根离子和氢气(如图4A所示)时:

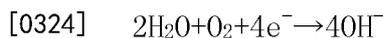


[0320] $E_{\text{阴极}} = -0.059\text{pH}_c$, 其中 pH_c 是阴极电解质的 $\text{pH} = 14$

[0321] $E_{\text{阴极}} = -0.83$

[0322] 那么 $E_{\text{总}}$ 为0.989-1.53, 这取决于阳极电解质中的铜离子浓度。

[0323] 当水在ODC处被如下还原成氢氧根离子(如图5A所示)时:



[0325] $E_{\text{阴极}} = 1.224 - 0.059\text{pH}_c$, 其中 $\text{pH}_c = 14$

[0326] $E_{\text{阴极}} = 0.4\text{V}$

[0327] 那么 $E_{\text{总}}$ 为-0.241至0.3V, 这取决于阳极电解质中的铜离子浓度。

[0328] 因此, 与不含ODC的电化学电池相比或与含有氢气生成阴极的电化学电池相比, 在阴极室中使用ODC带来了约1.5V或0.5-2V或0.5-1.5V或1-1.5V的阴极室中的理论电压节省

或电池中的理论电压节省。

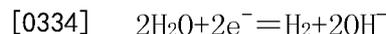
[0329] 因此,在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;使氧去极化阴极与阴极电解质接触;对阳极和阴极施加电压;在阴极处形成碱;在阳极处将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和与氢气生成阴极相比或与不含ODC的电池相比节省超过0.5V或为0.5-1.5V的电压。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和阴极室,其包含与阴极电解质接触的氧去极化阴极,其中该阴极配置为生成碱,其中与含有氢气生成阴极的系统相比或与不含ODC的系统相比,该系统提供了超过0.5V或为0.5-1.5V的电压节省。在一些实施方案中,电压节省是可根据电池中的欧姆电阻而变化的理论电压节省。

[0330] 虽然含有气体扩散阴极或ODC的方法和系统与含有氢气生成阴极的方法和系统相比导致电压节省,但这两种系统,即本发明的含有ODC的系统和含有氢气生成阴极的系统,与本领域常规已知的氯碱系统相比都显示显著的电压节省。电压节省转而可导致较少的耗电和较少的因发电所引起的二氧化碳排放。这可以导致较为绿色的化学品例如氢氧化钠、卤代烃和/或酸的生成,它们通过本发明的高效且节能的方法和系统形成。例如,电压节省在卤代烃例如EDC的生产中是有益的,EDC一般通过使乙烯与由高电压消耗的氯碱法生产的氯气反应而形成。在一些实施方案中,本发明的电化学系统(具有氢气生成阴极或ODC的2或3隔室电池)与氯碱法相比具有超过0.5V或超过1V或超过1.5V或为0.5-3V的理论电压节省。在一些实施方案中,该电压节省是用7-15或7-14或6-12或7-12或7-10的阴极电解质pH实现的。

[0331] 例如,氯碱法中的理论 $E_{\text{阳极}}$ 为约1.36V,经历如下反应:



[0333] 氯碱法中的理论 $E_{\text{阴极}}$ 为约-0.83V(在 $\text{pH} > 14$ 下),经历如下反应:



[0335] 氯碱法的理论 $E_{\text{总}}$ 则为2.19V。本发明系统中的氢气生成阴极的理论 $E_{\text{总}}$ 为0.989至1.53V,而本发明系统中的ODC的 $E_{\text{总}}$ 则为-0.241至0.3V,这取决于阳极电解质中的铜离子浓度。因此,与氯碱系统相比,本发明的电化学系统带来阴极室中的理论电压节省或电池中的理论电压节省,为大于3V或大于2V或为0.5-2.5V或0.5-2.0V或0.5-1.5V或0.5-1.0V或1-1.5V或1-2V或1-2.5V或1.5-2.5V。

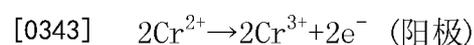
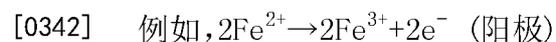
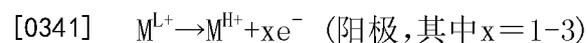
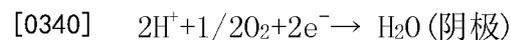
[0336] 在一些实施方案中,该电化学电池可以用第一电解质来调节,并且可用第二电解质运行。例如,在一些实施方案中,电化学电池和AEM、CEM或其组合以硫酸钠作为电解质来调节,并且在用硫酸钠使电压稳定后,电池可以用氯化钠作为电解质来运行。本文实施例13中描述了电化学电池的这种稳定的说明性实例。因此,在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极室中的第一阳极电解质接触;使阴极与阴极室中的阴极电解质接触;用至少一个离子交换膜隔离阴极和阳极;用阳极室中的第一阳极电解质调节该离子交换膜;使阳极与包含金属离子的第二阳极电解质接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;和在阴极处形成碱、水和/或氢气。在一些实施方案中,第一阳极电解质是硫酸钠且第二阳极电解质是氯化钠。在一些实施方案中,该方法进一步包括使包含处于较高氧化态的金属离子的第二阳极电解质与不饱和烃和/或饱和烃接触以形成卤代烃,

或者使包含处于较高氧化态的金属离子的第二阳极电解质与氢气接触以形成酸,或二者的组合。在一些实施方案中,该离子交换膜是阳离子交换膜 (CEM)、阴离子交换膜或其组合。

[0337] 在一些实施方案中,本发明的电化学系统中的阴极可以是使HCl与氧气反应形成水的气体扩散阴极。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;和使气体扩散阴极与阴极电解质接触。在一些实施方案中,气体扩散阴极是氧去极化阴极 (ODC)。在一些实施方案中,该方法包括在ODC处使HCl与氧气反应形成水。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极电解质接触,在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;和使阴极与阴极电解质接触,其中阴极是使氧气与HCl反应形成水的氧去极化阴极。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;在阴极室中使气体扩散阴极与阴极电解质接触;在阴极处由HCl和氧气形成水;和使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃和/或饱和烃接触以形成卤代烃,或者使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与氢气接触以形成酸,或二者的组合。在一些实施方案中,气体扩散阴极不形成气体。在一些实施方案中,该方法包括不形成气体的阳极。在一些实施方案中,该方法包括不使用气体的阳极。在一些实施方案中,该方法进一步包括用至少一个离子交换膜隔离阴极和阳极。在一些实施方案中,该离子交换膜是阳离子交换膜 (CEM)、阴离子交换膜 (AEM) 或其组合。

[0338] 在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,该阳极室包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为使金属离子从较低氧化态转化为或氧化为较高氧化态;和阴极室,该阴极室包含与阴极电解质接触的气体扩散阴极,其中该阴极配置为由HCl产生水。在一些实施方案中,该气体扩散阴极是氧去极化阴极 (ODC)。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,该阳极室包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为使金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和阴极室,该阴极室包含与阴极电解质接触的气体扩散阴极,其中该阴极配置为由HCl产生水;和反应室,其可操作地连接至阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃和/或饱和烃和/或氢气接触,以分别形成卤代烃和酸。在一些实施方案中,该系统配置为在气体扩散阴极处不产生气体。在一些实施方案中,该系统配置为在阳极处不产生气体。在一些实施方案中,该系统配置为在阳极处不使用气体。在一些实施方案中,该系统进一步包括隔离阴极和阳极的至少一个离子交换膜。在一些实施方案中,该离子交换膜是阳离子交换膜 (CEM)、阴离子交换膜 (AEM) 或其组合。

[0339] 在一些实施方案中,如图5B所示,电化学电池中的气体扩散阴极(例如ODC)和阳极的组合可导致在阴极室中生成水。在一些实施方案中,电化学系统500包括与阴极电解质501接触的气体扩散阴极和与阳极电解质502接触的阳极。以下是可在阳极和阴极处发生的反应。



[0344] $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$ (阳极)

[0345] $2\text{Cu}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (阳极)

[0346] 在阳极处形成的 $\text{M}^{\text{H}+}$ 与氯离子结合以形成金属氯化物 MCl_n ,例如但不限于 FeCl_3 、 CrCl_3 、 SnCl_4 或 CuCl_2 等。阴极处的氧可以是大气或任何可商购获得的氧源。应当理解,图5B中的一个AEM仅用于说明目的,该系统可被设计成具有CEM, HCl被递送到阳极电解质中并且氢离子穿过CEM进入阴极电解质。在一些实施方案中,图5B示出的系统可含有AEM和CEM,中间室含有氯盐。

[0347] 在一些实施方案中,本发明的电化学系统可与其它电化学电池结合以形成高效且低能耗的系统。例如,在一些实施方案中,如图5C所示,图4B的电化学系统400可与另一电化学电池结合,从而使得在该另一电化学电池中形成的盐酸被提供给系统400的阴极电解质。电化学系统400可被系统100A(图1A)、100B(图1B)、200(图2)、400(图4A)、500(图5A和图5B)替代,不同之处在于阴极隔室经过修改以接受来自另一电化学电池的HCl并将其氧化以形成氢气。氯离子从阴极电解质穿过AEM迁移到阳极电解质。这可导致系统电压的总体改善,例如,系统的理论电池电压可为0.1-0.7V。在一些实施方案中,当阴极是ODC时,理论电池电压可为-0.5至-1V。在阳极电解质中产生HCl的电化学电池已在2009年7月15日提交的美国专利申请12/503,557中描述,该申请通过引用整体并入本文。其它HCl来源为本领域所熟知。下面的图8B示出了来自VCM生产工艺的HCl来源的实例及其向本发明的电化学系统中的集成。

[0348] 在本文描述的方法和系统的一些实施方案中,尺寸排阻膜(SEM)连同阴离子交换膜(AEM)一起使用或代替AEM使用。在一些实施方案中,AEM表面包被有一层SEM。在一些实施方案中,SEM粘合在或压在AEM上。由于单独的或连接到配体的金属离子的尺寸较大,将SEM与AEM一起使用或代替AEM使用能够阻止金属离子或连接配体的金属离子从阳极电解质迁移到阴极电解质。这可进一步阻止CEM被金属离子污染或阴极电解质被金属离子污染。应当理解,将SEM与AEM结合使用或代替AEM使用仍将促进氯离子由第三电解质迁移到阳极液中。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:使阳极与阳极电解质接触,在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;和通过使用尺寸排阻膜阻止金属离子由阳极电解质向阴极电解质的迁移。在一些实施方案中,该方法进一步包括在阴极电解质中产生碱的阴极,或在阴极电解质中产生碱的氧去极化阴极,或在阴极电解质中产生水的氧去极化阴极,或氢气生成阴极。在一些实施方案中,该方法进一步包括使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃或饱和烃接触以形成卤代烃,或使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与氢气接触以形成酸,或二者的组合。在一些实施方案中,此类方法中的不饱和烃是乙烯。在一些实施方案中,此类方法中的金属离子是氯化铜。在一些实施方案中,此类方法中的不饱和烃是乙烯且金属离子是氯化铜。可由乙烯形成的卤代烃的实例是二氯化乙烯,EDC。

[0349] 在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:与阳极电解质接触且配置为将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态的阳极;与阴极电解质接触的阴极;和设置在阳极和阴极之间且配置为阻止金属离子由阳极电解质向阴极电解质迁移的尺寸排阻膜。在一些实施方案中,该系统进一步包括配置为在阴极电解质中产生碱或在阴极电解质中产生水或氢气生成阴极。在一些实施方案中,该系统进一步包括配置为在阴极电解质中产生碱和/

或水的氧去极化阴极。在一些实施方案中,该系统进一步包括氢气生成阴极。在一些实施方案中,该系统进一步包括反应器,其可操作地连接到阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃或饱和烃接触以形成卤代烃,或使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与氢气接触以形成酸,或者二者的组合。在一些实施方案中,此类系统中的不饱和烃是乙烯。在一些实施方案中,此类系统中的金属离子是氯化铜。在一些实施方案中,此类系统中的不饱和烃是乙烯且金属离子是氯化铜。可由乙烯形成的卤代烃的实例是EDC。

[0350] 在一些实施方案中,如上文及此处定义的尺寸排阻膜完全阻止金属离子向阴极室或具有第三电解质的中间室迁移,或使迁移减少100%;或99%;或95%或75%;或50%;或25%;或25%-50%;或50%-75%;或50%-95%。

[0351] 在一些实施方案中,在本发明方法和系统中使用的AEM抵抗有机化合物(例如配体或烃),从而使得AEM不与有机物相互作用,和/或AEM不与金属离子反应或吸附金属离子。仅举例而言,这可通过使用不含可用于与有机物或与金属离子反应的自由基或阴离子的聚合物来实现。仅举例而言,包含完全季化(quaternized)的胺的聚合物可用作AEM。本文已描述了AEM的其它实例。

[0352] 在一些实施方案中,在阳极电解质中形成的具有较高氧化态的金属经历可产生相应的氧化产物(卤代烃和/或酸)以及处于还原的较低氧化态的金属的反应。处于较低氧化态的金属离子然后可再循环回到电化学系统以用于生成处于较高氧化态的金属离子。由处于较高氧化态的金属离子再生处于较低氧化态的金属离子的此类反应包括但不限于如本文所述的与氢气或烃的反应。

[0353] 与氢气、不饱和烃和饱和烃的反应

[0354] 在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处使金属离子从较低氧化态转化为或氧化为较高氧化态;和用氢气处理处于较高氧化态的金属离子。在该方法的一些实施方案中,该方法包括使阴极与阴极电解质接触和在阴极电解质中形成碱。在该方法的一些实施方案中,该方法包括使阴极与阴极电解质接触和在阴极处形成碱和/或氢气。在该方法的一些实施方案中,该方法包括使阴极与阴极电解质接触和在阴极处形成碱、水和/或氢气。在该方法的一些实施方案中,该方法包括使气体扩散阴极与阴极电解质接触和在阴极处形成碱。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处使金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱、水或氢气;和用来自阴极的氢气处理阳极电解质中的处于较高氧化态的金属离子。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处使金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;使氧去极化阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱或水;和用氢气处理阳极电解质中的处于较高氧化态的金属离子。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处使金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成水或氢气;和用氢气处理阳极电解质中的处于较高氧化态的金属离子。在一些实施方案中,用处于较高氧化态的金属离子处理氢气可以在阴极室内或阴极室外进行。在一些实施方案中,以上列举的方法包括通过用氢气处理处于较高氧化态的金属

离子以形成氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢、氢碘酸和/或硫酸。在一些实施方案中，用氢气处理处于较高氧化态的金属离子导致形成氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢、氢碘酸和/或硫酸和处于较低氧化态的金属离子。在一些实施方案中，处于较低氧化态的金属离子再循环回到阳极室。在一些实施方案中，处于较低氧化态的金属离子和酸的混合物经历酸阻滞(acid retardation)技术，以在处于较低氧化态的金属离子再循环回到阳极室之前将处于较低氧化态的金属离子与酸分离。

[0355] 在以上列举的方法的一些实施方案中，该方法在阳极处不产生氯气。

[0356] 在一些实施方案中，提供了包括以下组件的系统：阳极室，其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极，其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态；和反应器，其可操作地连接到阳极室，并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与氢气反应。在该系统的一些实施方案中，该系统包括阴极室，该阴极室包含阴极和阴极电解质，其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱。在该系统的一些实施方案中，该系统包括阴极室，该阴极室包含阴极和阴极电解质，其中该阴极配置为在阴极电解质中形成氢气。在该系统的一些实施方案中，该系统包括阴极室，该阴极室包含阴极和阴极电解质，其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱和氢气。在该系统的一些实施方案中，该系统包括气体扩散阴极和阴极电解质，其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱。在该系统的一些实施方案中，该系统包括气体扩散阴极和阴极电解质，其中该阴极配置为在阴极电解质中形成水。在一些实施方案中，提供了包括以下组件的系统：阳极室，其包含阳极和阳极电解质中的金属离子，其中该阳极配置为在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态；包含阴极和阴极电解质的阴极室，其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱和/或氢气；和反应器，其可操作地连接到阳极室，并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与来自阴极的氢气反应。在一些实施方案中，该反应器可操作地连接到阳极室，并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与来自同一电化学电池的阴极的氢气或与外部来源的氢气反应。在一些实施方案中，用处于较高氧化态的金属离子处理氢气可以在阴极室内或阴极室外进行。在一些实施方案中，以上列举的系统包括通过使处于较高氧化态的金属离子与氢气反应或用氢气处理处于较高氧化态的金属离子，以形成氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢、氢碘酸和/或硫酸。在一些实施方案中，用氢气处理处于较高氧化态的金属离子导致形成氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢、氢碘酸和/或硫酸和处于较低氧化态的金属离子。在一些实施方案中，该系统配置为用氢气使处于较高氧化态的金属离子形成处于较低氧化态的金属离子，并使处于较低氧化态的金属离子再循环回到阳极室。在一些实施方案中，该系统配置为使用酸阻滞技术，例如但不限于离子交换树脂、尺寸排阻膜和酸透析等将处于较低氧化态的金属离子与酸分离。

[0357] 在以上列举的系统的一些实施方案中，该系统中的阳极配置为不产生氯气。

[0358] 在一些实施方案中，在图1A、图1B、图2、图3A、图3B、图4A、图4B、图5A和图5B的电化学系统的阳极电解质中形成的具有较高氧化态的金属可与氢气反应，以基于附于金属上的阴离子形成相应的产物。例如，在氢气与金属卤化物或金属硫酸盐反应之后，由金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物或金属硫酸盐可分别生成相应的氯化氢、盐酸、溴化氢、氢溴酸、碘化氢、氢碘酸或硫酸。在一些实施方案中，氢气来自外部来源。在一些实施方案中，如图4A或图4B所示，与金属卤化物或金属硫酸盐反应的氢气是在阴极处形成的氢气。在一些

实施方案中,氢气是从外部来源和在阴极处形成的氢气的组合获得的。在一些实施方案中,金属卤化物或金属硫酸盐与氢气的反应导致生成上述产物以及处于较低氧化态的金属卤化物或金属硫酸盐。处于较低氧化态的金属离子然后可再循环回到电化学系统,以用于生成处于较高氧化态的金属离子。

[0359] 图5A的电化学系统的一个实例如图6所示。应当理解,图6的系统600仅用于说明目的,具有不同氧化态的其它金属离子(例如,铬、锡等)和在阴极室中形成除碱之外的产物如水(如图5B中)或氢气(如图4A或4B中)的其它电化学系统同样适用于该系统。在一些实施方案中,如图6所示,电化学系统600包括由水和氧产生氢氧根离子的氧去极化阴极。系统600也包括使金属离子从2+氧化态转化为3+氧化态(或从2+氧化态到4+氧化态,例如Sn等)的阳极。 M^{3+} 离子与氯离子结合形成 MCl_3 。金属氯化物 MCl_3 然后与氢气反应,经历金属离子向较低氧化态的还原以形成 MCl_2 。 MCl_2 然后再循环回到阳极室以转化为 MCl_3 。该过程中生成盐酸,其可用于商业用途或可在如本文描述的其它过程中使用。在一些实施方案中,通过此方法生成的HCl可用于溶解矿物质以生成可在如本文描述的碳酸盐沉淀过程中使用的二价阳离子。在一些实施方案中,如本文所述(未在图中示出),图6中的金属卤化物或金属硫酸盐可与不饱和烃或饱和烃反应以形成卤代烃或磺基烃。在一些实施方案中,阴极不是气体扩散阴极,而是如图4A或图4B中所示的阴极。在一些实施方案中,系统600可应用于任何产生碱的电化学系统。

[0360] 本文提供了进行金属化合物与氢气的反应的反应器的一些实例。作为一个例子,图7A示出了一种反应器,例如用于处于较高氧化态的金属离子(如图7A所示形成的)与氢气反应的反应塔。在一些实施方案中,如图7A所示,阳极电解液穿过反应塔。含氢气的气体也被递送到反应塔。过量的氢气可从反应塔排出,其可被收集并转移回到反应塔。在反应塔内,含有处于较高氧化态的金属离子(以 $FeCl_3$ 示出)的阳极电解液可与氢气反应,以形成HCl和处于较低氧化态的,即还原型金属离子,以 $FeCl_2$ 示出。反应塔可任选地含有活性炭或碳,或者备选地,活性炭可存在于反应塔之外。金属离子与氢气的反应可在活性炭上发生,由活性炭可再生还原的阳极电解液,或者活性炭可能只是充当过滤器用于从气体中除去杂质。使用本领域已知的分离技术或酸阻滞技术,包括但不限于离子交换树脂、尺寸排阻膜和酸透析等,使含有HCl和处于较低氧化态的金属离子的还原的阳极电解液可经历酸回收,从而从阳极电解液中分离HCl。在一些实施方案中,由于与金属离子连接的配体的尺寸较大,所以本文描述的配体可促进金属离子与酸溶液分离。含有处于较低氧化态的金属离子的阳极电解液可再循环回到电化学电池,并且可收集HCl。

[0361] 作为反应器的另一个例子,图7B中也示出了处于较高氧化态的金属离子(如图7B所示形成的)与氢气的反应。如图7B所示,来自阳极室且包含处于较高氧化态的金属离子例如但不限于 Fe^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Cr^{3+} 等的阳极电解液可用于与氢气反应以形成HCl,或者可用于洗涤含 SO_2 的气体以形成清洁气体或硫酸。在一些实施方案中,预期 NO_x 气体可与处于较高氧化态的金属离子反应以形成硝酸。在一些实施方案中,如图7B所示,阳极电解液穿过反应塔。含氢气、 SO_2 和/或 NO_x 的气体也被递送到反应塔。过量的氢气可从反应塔排出,其可被收集并转移回反应塔。过量的 SO_2 可穿过洗涤器(scrubber),之后较清洁的气体释放到大气中。在反应塔内,含有处于较高氧化态的金属离子的阳极电解液可与氢气和/或 SO_2 反应,以形成HCl和/或 H_2SO_4 和处于较低氧化态的,即还原型金属离子。反应塔可任选地含有活性炭或碳,

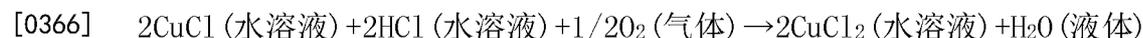
或者备选地,活性炭可存在于反应塔之外。金属离子与氢气或SO₂气体的反应可在活性炭上发生,由活性炭可再生还原的阳极电解液,或者活性炭可能只是充当过滤器用于从气体中除去杂质。使用本领域已知的分离技术,包括但不限于离子交换树脂、尺寸排阻膜和酸透析等,含有HCl和/或H₂SO₄和处于较低氧化态的金属离子的还原性阳极电解液可经历酸回收,从而从阳极电解液中分离HCl和/或H₂SO₄。在一些实施方案中,由于与金属离子连接的配体的尺寸较大,所以本文描述的配体可促进金属离子与酸溶液的分离。含有处于较低氧化态的金属离子的阳极电解液可再循环回到电化学电池,并且可收集HCl和/或H₂SO₄。在一些实施方案中,反应塔内的反应可在50℃-100℃的温度下发生1-10小时。

[0362] 用于从含金属的阳极电解液中分离出HCl的离子交换树脂的一个实例如图7C所示。如图7C所示,分离过程可包括无机酸选择性吸附/吸附到阴离子交换树脂上。在第一步中,含HCl和/或H₂SO₄的阳极电解液穿过离子交换树脂,该离子交换树脂吸附HCl和/或H₂SO₄,然后分离出阳极电解液。可通过用水洗涤树脂使HCl和/或H₂SO₄从树脂上再生回来。扩散透析可以是另一种用于从阳极电解液中分离酸的方法。在一些实施方案中,由于与金属离子连接的配体的尺寸较大,所以本文描述的配体可促进金属离子与酸溶液的分离。

[0363] 在一些实施方案中,在该过程中生成的盐酸部分地或完全地用于溶解铁屑以形成FeCl₂和氢气。在该过程中生成的FeCl₂可再循环回到阳极室以转化为FeCl₃。在一些实施方案中,氢气可用于氢燃料电池中。燃料电池又可用于发电以给本文所述的电化学法供电。在一些实施方案中,氢气被转移至美国临时申请61/477,097中描述的电化学系统中,该申请通过引用完整并入本文。

[0364] 在一些实施方案中,含有或不含处于较低氧化态的金属离子的盐酸经历另一电化学过程以生成氢气和处于较高氧化态的金属离子。这样的系统如图11中所示。

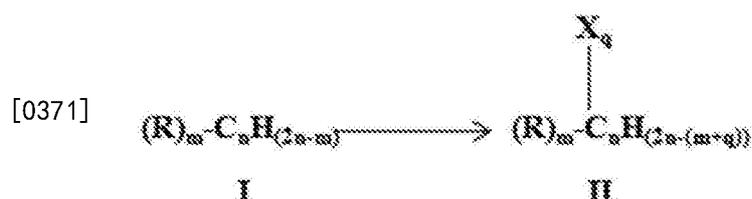
[0365] 在一些实施方案中,如下所示,在该过程中生成的盐酸用于生成二氯化乙烯:



[0368] 在一些实施方案中,在图1A、图1B、图2、图3A、图3B、图4A、图4B、图5A、图5B和图5C的电化学系统的阳极电解质中形成的具有较高氧化态的金属可与不饱和烃反应,以基于附于金属上的阴离子形成相应的卤代烃或磺基烃。例如,在不饱和烃与金属卤化物或金属硫酸盐反应之后,由金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物或金属硫酸盐等可生成相应的氯代烃、溴代烃、碘代烃或磺基烃。在一些实施方案中,金属卤化物或金属硫酸盐与不饱和烃的反应导致生成上述产物以及处于较低氧化态的金属卤化物或金属硫酸盐。处于较低氧化态的金属离子然后可再循环回到电化学系统以用于生成处于较高氧化态的金属离子。

[0369] 如本文所用的“不饱和烃”包括具有不饱和碳的烃或在相邻的碳原子间具有至少一个双键和/或至少一个叁键的烃。不饱和烃可以是直链的、支链的或环形的(芳香族的或非芳香族的)。例如,烃可以是烯属烃、炔属烃、非芳香族烃如环己烯、芳基或取代的不饱和烃,例如但不限于卤代不饱和烃。具有至少一个双键的烃可被称为烯烃或烯,并且可具有未取代烯的通式C_nH_{2n},其中n为2-20或2-10或2-8或2-5。在一些实施方案中,烯上的一个或多个氢可进一步被其它官能团例如但不限于卤素(包括氯、溴、碘和氟)、羧酸(-COOH)、羟基(-OH)、胺等取代。不饱和烃包括不饱和性的所有同分异构形式,例如但不限于顺式和反式异构体、E和Z异构体、位置异构体等。

[0370] 在一些实施方案中,本文提供的方法和系统中的不饱和烃具有式I,其在卤化或磺化(包括硫酸化)之后产生式II化合物:



[0372] 其中,n为2-10;m为0-5;且q为1-5;

[0373] R独立地选自氢、卤素、-COOR'、-OH和-NR' (R''),其中R'和R''独立地选自氢、烷基和取代的烷基;且

[0374] X是选自氟、氯、溴和碘的卤素;-SO₃H;或-OSO₂OH。

[0375] 应当理解,R取代基可在一个碳原子上或在多于1个碳原子上,这取决于R和碳原子的数目。仅举例而言,当n为3且m为2时,取代基R可在同一碳原子上或在两个不同的碳原子上。

[0376] 在一些实施方案中,本文提供的方法和系统中的不饱和烃具有式I,其在卤化之后产生式II化合物,其中,n为2-10;m为0-5;且q为1-5;R独立地选自氢、卤素、-COOR'、-OH和-NR' (R''),其中R'和R''独立地选自氢、烷基和取代的烷基;且X是选自氯、溴和碘的卤素。

[0377] 在一些实施方案中,本文提供的方法和系统中的不饱和烃具有式I,其在卤化之后产生式II化合物,其中,n为2-5;m为0-3;且q为1-4;R独立地选自氢、卤素、-COOR'、-OH和-NR' (R''),其中R'和R''独立地选自氢和烷基;且X是选自氯和溴的卤素。

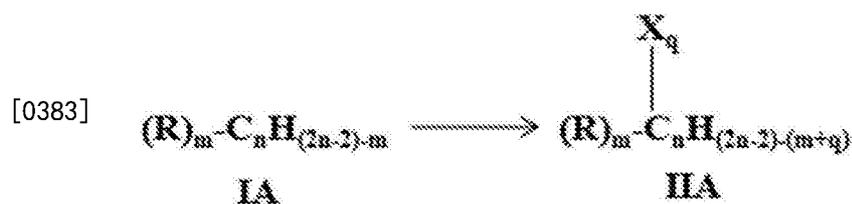
[0378] 在一些实施方案中,本文提供的方法和系统中的不饱和烃具有式I,其在卤化之后产生式II化合物,其中,n为2-5;m为0-3;且q为1-4;R独立地选自氢、卤素和-OH,且X是选自氯和溴的卤素。

[0379] 应当理解,当m大于1时,取代基R可在同一碳原子上或在不同碳原子上。同样地,应当理解,当q大于1时,取代基X可在同一碳原子上或在不同碳原子上。

[0380] 在式I的上述实施方案的一些实施方案中,m为0且q为1-2。在此类实施方案中,X为氯。

[0381] 包括式I在内的饱和或不饱和烯烃的实例包括但不限于乙烯、氯乙烯、溴乙烯、碘乙烯、丙烯、氯丙烯、羟基丙烯、1-丁烯、2-丁烯(顺式或反式)、异丁烯、1,3-丁二烯、戊二烯、己烯、环丙烯、环丁烯、环己烯等。具有至少一个叁键的烃可被称为炔烃,并且可具有不饱和炔烃的通式C_nH_{2n-2},其中n为2-10或2-8或2-5。在一些实施方案中,炔烃上的一个或多个氢可进一步被其它官能团例如但不限于卤素、羧酸、羟基等取代。

[0382] 在一些实施方案中,本文提供的方法和系统中的不饱和烃具有式IA,其在卤化或磺化(包括硫酸化)之后产生式IIA化合物:



[0384] 其中,n为2-10;m为0-5;且q为1-5;

[0385] R独立地选自氢、卤素、-COOR'、-OH和-NR'(R''),其中R'和R''独立地选自氢、烷基和取代的烷基;且

[0386] X是选自氟、氯、溴和碘的卤素;-SO₃H;或-OSO₂OH。

[0387] 取代的或未取代的炔烃的实例包括但不限于乙炔、丙炔、氯丙炔、溴丙炔、丁炔、戊炔、己炔等。

[0388] 应当理解,R取代基可在一个碳原子上或在多于1个碳原子上,这取决于R和碳原子的数目。仅举例而言,当n为3且m为2时,取代基R可在同一碳原子上或在两个不同的碳原子上。

[0389] 在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态转化为或氧化为较高氧化态;和用不饱和烃处理包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质。在该方法的一些实施方案中,该方法包括使阴极与阴极电解质接触并在阴极处形成碱。在该方法的一些实施方案中,该方法包括使阴极与阴极电解质接触并在阴极处形成碱、水和/或氢气。在该方法的一些实施方案中,该方法包括使气体扩散阴极与阴极电解质接触并在阴极处形成碱或水。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处使金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱、水和/或氢气;和用不饱和烃处理包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处使金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;使气体扩散阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱或水;和用不饱和烃处理包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处使金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;使气体扩散阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱;和用不饱和烃处理包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质。在一些实施方案中,用处于较高氧化态的金属离子处理不饱和烃可以在阴极室内或阴极室外进行。在一些实施方案中,用不饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子产生氯代烃、溴代烃、碘代烃或磺基烃和处于较低氧化态的金属离子。在一些实施方案中,处于较低氧化态的金属离子再循环回到阳极室。

[0390] 在上述方法的一些实施方案中,阳极不产生氯气。在上述方法的一些实施方案中,用处于较高氧化态的金属离子处理不饱和烃不需要氧气和/或氯气。在上述方法的一些实施方案中,阳极不产生氯气,并且用处于较高氧化态的金属离子处理不饱和烃不需要氧气和/或氯气。

[0391] 在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;和反应器,其可操作地连接到阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃反应。在该系统的一些实施方案中,该系统包括阴极室,其包含阴极和阴极电解质,其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱、水和/或氢气。在该系统的一些实施方案中,该系统包括阴极室,其包含阴极和阴极电解质,其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱和/或氢气。在该系统的一些实施方案中,该系统包括气体扩散阴极和阴极电解质,其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱或水。在一些实施方案中,提供了包括以下组

件的系统:阳极室,其包含阳极和阳极电解质中的金属离子,其中该阳极配置为在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;包含阴极和阴极电解质的阴极室,其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱、水或氢气;和反应器,其可操作地连接到阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃反应。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含阳极和阳极电解质中的金属离子,其中该阳极配置为在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;包含气体扩散阴极和阴极电解质的阴极室,其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱;和反应器,其可操作地连接到阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与不饱和烃反应。在一些实施方案中,用处于较高氧化态的金属离子处理不饱和烃可以在阴极室内或阴极室外进行。在一些实施方案中,用不饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子产生氯代烃、溴代烃、碘代烃或磺基烃和处于较低氧化态的金属离子。在一些实施方案中,该系统配置为用不饱和烃由处于较高氧化态的金属离子形成处于较低氧化态的金属离子,并使处于较低氧化态的金属离子再循环回到阳极室。

[0392] 在一些实施方案中,在前述方法和系统实施方案中的及如本文所述的不饱和烃具有式I,或是C2-C10烯炔或C2-C5烯炔。在如上所述的方法和系统的一些实施方案中,在前述实施方案中的及如本文所述的不饱和烃是乙烯。由此类不饱和烃形成的卤代烃具有式II(如本文所述),例如,二氯化乙烯、氯乙醇、丁基氯、二氯丁烷、氯丁醇等。在如上所述的方法和系统的一些实施方案中,该金属离子是本文描述的金属离子,例如但不限于铜、铁、锡或铬。

[0393] 在上述系统的一些实施方案中,阳极配置为不产生氯气。在上述系统的一些实施方案中,配置为使不饱和烃与处于较高氧化态的金属离子反应的反应器被配置为不需要氧气和/或氯气。在上述方法的一些实施方案中,阳极配置为不产生氯气,且反应器配置为不需要氧气和/或氯气。

[0394] 图5A的电化学系统的一个实例如图8A所示。应当理解,图8A的系统800仅用于说明目的,具有不同氧化态的其它金属离子、其它不饱和烃和在阴极室内形成除碱以外的产物如水或氢气的其它电化学系统同样适用于该系统。图4A或图4B的阴极也可替换至图8A中。在一些实施方案中,如图8A所示,电化学系统800包括由水和氧生成氢氧根离子的氧去极化阴极。系统800也包括使金属离子从1+氧化态转化为2+氧化态的阳极。 Cu^{2+} 离子与氯离子结合形成 CuCl_2 。金属氯化物 CuCl_2 然后可与不饱和烃例如但不限于乙烯反应,经历金属离子向较低氧化态的还原以形成 CuCl 和二氯化烃,例如但不限于二氯化乙烯。 CuCl 然后再循环回到阳极室以转化为 CuCl_2 。

[0395] 由本发明方法和系统形成的二氯化乙烯可用于任何商业用途。在一些实施方案中,二氯化乙烯经过诸如裂解/纯化的过程经历氯乙烯单体(VCM)的形成。该氯乙烯单体可用于聚氯乙烯的生产。在一些实施方案中,在EDC向VCM转化期间形成的盐酸可被分离并与乙炔反应以进一步形成VCM。

[0396] 在一些实施方案中,在VCM形成过程中生成的HCl可循环到一个或多个本文所述的电化学系统中,其中在阴极或阳极电解质中使用HCl以在阴极处形成氢气或水。如图8B所示,本发明的集成的电化学系统与VCM/PVC合成结合示出。本发明的任何电化学系统如图1B、图2、图4A或图5A所示的系统可用于形成 CuCl_2 ,当 CuCl_2 与乙烯反应时产生EDC。EDC的裂

解和VCM的后续加工产生HCl, HCl可循环到图4B或图5B的任一电化学系统中以进一步形成CuCl₂。应当理解, 整个过程可以仅在图4B或图5B的系统中进行(即, 未并入图1B、图2、图4A或图5A的系统)。

[0397] 在一些实施方案中, 在水性介质中用处于较高氧化态的金属氯化物对乙烯进行氯化得到二氯化乙烯、氯乙醇或其组合。在本文描述的方法和系统的一些实施方案中, 由乙烯形成超过10wt%, 或超过20wt%, 或超过30wt%, 或超过40wt%, 或超过50wt%, 或超过60wt%, 或超过70wt%, 或超过80wt%, 或超过90wt%, 或超过95wt%, 或约99wt%, 或约10-99wt%, 或约10-95wt%, 或约15-95wt%, 或约25-95wt%, 或约50-95wt%, 或约50-99wt%的二氯化乙烯, 或约50%-99.9wt%的二氯化乙烯, 或约50%-99.99wt%的二氯化乙烯。在一些实施方案中, 剩余的重量百分比是氯乙醇的重量百分比。在一些实施方案中, 反应中无氯乙醇形成。在一些实施方案中, 反应中有少于0.001wt%或少于0.01wt%或少于0.1wt%或少于0.5wt%或少于1wt%或少于5wt%或少于10wt%或少于20wt%的氯乙醇形成, 剩余的为EDC。在一些实施方案中, 少于0.001wt%或少于0.01wt%或少于0.1wt%或少于0.5wt%或少于1wt%或少于5wt%的金属离子存在于EDC产物中。在一些实施方案中, 少于0.001wt%或少于0.01wt%或少于0.1wt%的氯乙醇和/或金属离子存在于EDC产物中。

[0398] 在一些实施方案中, 含有金属离子的EDC产物可经历洗涤步骤以除去金属离子, 该步骤可包括用有机溶剂冲洗或使EDC产物穿过柱。在一些实施方案中, EDC产物可通过蒸馏纯化, 其中任何副产物例如三氯乙醛(CCl₃CHO)和/或水合三氯乙醛(2,2,2-三氯乙烷-1,1-二醇)(如果形成的话)均可被分离。

[0399] 在一些实施方案中, 不饱和烃是丙烯。在一些实施方案中, 用丙烯处理处于较高氧化态的金属离子例如CuCl₂以得到丙烷二氯化物(C₃H₆Cl₂)或二氯丙烷(DCP), 后者可用于制备氯丙烯(C₃H₅Cl)。在一些实施方案中, 不饱和烃是丁烷或丁烯。在一些实施方案中, 用丁烯处理处于较高氧化态的金属离子例如CuCl₂以得到二氯丁烷(C₄H₈Cl₂)或二氯丁烯(C₄H₆Cl₂), 后者可用于制备氯丁二烯(C₄H₅Cl)。在一些实施方案中, 不饱和烃是苯。在一些实施方案中, 用苯处理处于较高氧化态的金属离子例如CuCl₂以得到氯苯。在一些实施方案中, 用乙炔处理处于较高氧化态的金属离子例如CuCl₂以得到氯乙炔、二氯乙炔、氯乙烯、二氯乙烯、四氯乙烯或其组合。在一些实施方案中, 用处于较高氧化态的金属氯化物处理不饱和烃以形成产物, 包括但不限于二氯化乙烯、氯乙醇、氯丙烯、氧化丙烯(进一步脱氯化氢)、烯丙基氯、氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、1,1-二氯乙烯、氯酚、氯化甲苯等。

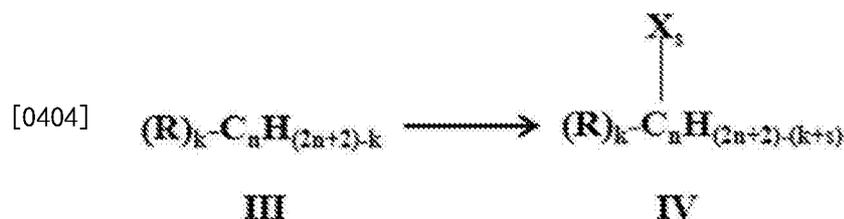
[0400] 在一些实施方案中, 使用金属离子由不饱和烃生成卤代烃的产率, 例如由乙烯生成EDC的产率或由丙烯生成DCP的产率, 或者由丁烯生成二氯丁烯的产率大于90%或大于95%或为90%-95%或90%-99%或90%-99.9%重量比。在一些实施方案中, 使用金属离子由不饱和烃生成卤代烃的选择性, 例如由乙烯生成EDC的产率或由丙烯生成DCP的产率, 或者由丁烯生成二氯丁烯的产率大于80%或大于90%或为80%-99%重量比。在一些实施方案中, 使用金属离子由不饱和烃生成卤代烃的STY(时空产率), 例如由乙烯生成EDC的产率或由丙烯生成DCP的产率, 或者由丁烯生成二氯丁烯的产率大于3或大于4或大于5或为3-5或3-6或3-8。

[0401] 在一些实施方案中, 在图1A、图1B、图2、图3A、图3B、图4A、图4B、图5A和图5B的电化

学系统的阳极电解质中形成的具有较高氧化态的金属可与饱和烃反应,以基于附于金属上的阴离子形成相应的卤代烃或磺基烃。例如,在饱和烃与金属卤化物或金属硫酸盐反应之后,由金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物或金属硫酸盐等可产生相应的氯代烃、溴代烃、碘代烃或磺基烃。在一些实施方案中,金属卤化物或金属硫酸盐与饱和烃的反应导致生成上述产物以及处于较低氧化态的金属卤化物或金属硫酸盐。处于较低氧化态的金属离子然后可再循环回到电化学系统以用于生成处于较高氧化态的金属离子。

[0402] 如本文所用的“饱和烃”包括不含不饱和碳或炔的烃。所述烃可以是直链的、支链的或环形的。例如,所述烃可以是取代或未取代的链烷和/或取代或未取代的环烷烃。所述烃可具有未取代的链烷的通式 C_nH_{2n+2} ,其中 n 为2-20或2-10或2-8或2-5。在一些实施方案中,链烷或环烷烃上的一个或多个氢可进一步被其它官能团例如但不限于卤素(包括氯、溴、碘和氟)、羧酸(-COOH)、羟基(-OH)、胺等取代。

[0403] 在一些实施方案中,本文提供的方法和系统中的饱和烃具有式III,其在卤化或磺化(包括硫酸化)之后产生式IV化合物:



[0405] 其中, n 为2-10; k 为0-5;且 s 为1-5;

[0406] R独立地选自氢、卤素、-COOR'、-OH和-NR'(R''),其中R'和R''独立地选自氢、烷基和取代的烷基;且

[0407] X是选自氟、氯、溴和碘的卤素;-SO₃H;或-OSO₂OH。

[0408] 应当理解,R取代基可在一个碳原子上或在多于1个碳原子上,这取决于R和碳原子的数目。仅举例而言,当 n 为3且 k 为2时,取代基R可在同一碳原子上或在两个不同的碳原子上。

[0409] 在一些实施方案中,本文提供的方法和系统中的饱和烃具有式III,其在卤化之后产生式IV化合物:

[0410] 其中, n 为2-10; k 为0-5;且 s 为1-5;

[0411] R独立地选自氢、卤素、-COOR'、-OH和-NR'(R''),其中R'和R''独立地选自氢、烷基和取代的烷基;且

[0412] X是选自氯、溴和碘的卤素。

[0413] 在一些实施方案中,本文提供的方法和系统中的饱和烃具有式III,其在卤化之后产生式IV化合物:

[0414] 其中, n 为2-5; k 为0-3;且 s 为1-4;

[0415] R独立地选自氢、卤素、-COOR'、-OH和-NR'(R''),其中R'和R''独立地选自氢和烷基;且

[0416] X是选自氯和溴的卤素。

[0417] 在一些实施方案中,本文提供的方法和系统中的饱和烃具有式III,其在卤化之后产生式IV化合物:

[0418] 其中, n 为2-5; k 为0-3; 且 s 为1-4;

[0419] R 独立地选自氢、卤素和-OH, 且

[0420] X 是选自氯和溴的卤素。

[0421] 应当理解, 当 k 大于1时, 取代基 R 可在同一碳原子上或在不同碳原子上。同样地, 应当理解, 当 s 大于1时, 取代基 X 可在同一碳原子上或在不同碳原子上。

[0422] 在式III的上述实施方案的一些实施方案中, k 为0且 s 为1-2。在此类实施方案中, X 为氯。

[0423] 取代或未取代的链烷, 例如式III的链烷的实例包括但不限于甲烷、乙烷、氯乙烷、溴乙烷、碘乙烷、丙烷、氯丙烷、羟丙烷、丁烷、氯丁烷、羟丁烷、戊烷、己烷、环己烷、环戊烷、氯代环戊烷等。

[0424] 在一些实施方案中, 提供了包括以下步骤的方法: 在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触; 在阳极处将金属离子从较低氧化态转化为或氧化为较高氧化态; 和用饱和烃处理包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质。在该方法的一些实施方案中, 该方法包括使阴极与阴极电解质接触并在阴极处形成碱。在该方法的一些实施方案中, 该方法包括使阴极与阴极电解质接触并在阴极处形成碱和氢气。在该方法的一些实施方案中, 该方法包括使阴极与阴极电解质接触并在阴极处形成氢气。在该方法的一些实施方案中, 该方法包括使气体扩散阴极与阴极电解质接触并在阴极处形成碱。在该方法的一些实施方案中, 该方法包括使气体扩散阴极与阴极电解质接触并在阴极处形成水。在一些实施方案中, 提供了包括以下步骤的方法: 在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触; 在阳极处使金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态; 使阴极与阴极电解质接触; 在阴极处形成碱、水和/或氢气; 和用饱和烃处理包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质。在一些实施方案中, 提供了包括以下步骤的方法: 在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触; 在阳极处使金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态; 使气体扩散阴极与阴极电解质接触; 在阴极处形成碱或水; 和用饱和烃处理包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质。在一些实施方案中, 用处于较高氧化态的金属离子处理饱和烃可以在阴极室内或阴极室外进行。在一些实施方案中, 用饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子得到卤代烃或磺基烃如氯代烃、溴代烃、碘代烃或磺基烃和处于较低氧化态的金属离子。在一些实施方案中, 处于较低氧化态的金属离子再循环回到阳极室。在一些实施方案中, 前述实施方案中的和本文描述的饱和烃具有式III (如本文所述), 或是C₂-C₁₀链烷或C₂-C₅链烷。在一些实施方案中, 前述实施方案中的和本文描述的饱和烃是甲烷。在一些实施方案中, 前述实施方案中的和本文描述的饱和烃是乙烷。在一些实施方案中, 前述实施方案中的和本文描述的饱和烃是丙烷。由此类饱和烃形成的卤代烃具有式IV (如本文所述), 例如, 氯甲烷、二氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、氯丙烷、二氯丙烷等。

[0425] 在上述方法的一些实施方案中, 使用的金属离子是铂、钯、铜、铁、锡和铬。在上述方法的一些实施方案中, 阳极不产生氯气。在上述方法的一些实施方案中, 用处于较高氧化态的金属离子处理饱和烃不需要氧气和/或氯气。在上述方法的一些实施方案中, 阳极不产生氯气, 且用处于较高氧化态的金属离子处理饱和烃不需要氧气和/或氯气。

[0426] 在一些实施方案中, 提供了包括以下组件的系统: 阳极室, 其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极, 其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;

和反应器,其可操作地连接到阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与饱和烃反应。在该系统的一些实施方案中,该系统包括阴极室,该阴极室包含阴极和阴极电解质,其中该阴极配置为在阴极处形成碱。在该系统的一些实施方案中,该系统包含阴极室,该阴极室包含阴极和阴极电解质,其中该阴极配置为在阴极处形成氢气。在该系统的一些实施方案中,该系统包括阴极室,该阴极室包含阴极和阴极电解质,其中该阴极配置为在阴极处形成碱和氢气。在该系统的一些实施方案中,该系统包括气体扩散阴极和阴极电解质,其中该阴极配置为在阴极处形成碱。在该系统的一些实施方案中,该系统包括气体扩散阴极和阴极电解质,其中该阴极配置为在阴极处形成水。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含阳极和阳极电解质中的金属离子,其中该阳极配置为在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;包含阴极和阴极电解质的阴极室,其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱、水和氢气;和反应器,其可操作地连接到阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与饱和烃反应。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含阳极和阳极电解质中的金属离子,其中该阳极配置为在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;包含气体扩散阴极和阴极电解质的阴极室,其中该阴极配置为在阴极电解质中形成碱或水;和反应器,其可操作地连接到阳极室,并且配置为使包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质与饱和烃反应。在一些实施方案中,用处于较高氧化态的金属离子处理饱和烃可以在阴极室内或阴极室外进行。在一些实施方案中,用饱和烃处理处于较高氧化态的金属离子得到氯代烃、溴代烃、碘代烃或磺基烃和处于较低氧化态的金属离子。在一些实施方案中,该系统配置为用饱和烃由处于较高氧化态的金属离子形成处于较低氧化态的金属离子,并使处于较低氧化态的金属离子再循环回到阳极室。

[0427] 在如上所述的方法和系统的一些实施方案中,所述金属离子是本文描述的金属离子,例如但不限于铂、钯、铜、铁、锡或铬。

[0428] 在上述系统的一些实施方案中,阳极配置为不产生氯气。在上述系统的一些实施方案中,配置为使饱和烃与处于较高氧化态的金属离子反应的反应器被配置为不需要氧气和/或氯气。在上述方法的一些实施方案中,阳极配置为不产生氯气,且反应器配置为不需要氧气和/或氯气。

[0429] 应当理解,图8A示出的电化学系统的实例可通过用饱和烃代替不饱和烃而配置用于饱和烃。因此,可使用合适的金属离子,例如氯化铂、氯化钯、氯化铜等。

[0430] 在一些实施方案中,在水性介质中用处于较高氧化态的金属氯化物对乙烷进行氯化得到氯乙烷、二氯乙烷或其组合。在本文描述的方法和系统的一些实施方案中,由乙烷形成超过10wt%,或超过20wt%,或超过30wt%,或超过40wt%,或超过50wt%,或超过60wt%,或超过70wt%,或超过80wt%,或超过90wt%,或超过95wt%,或约99wt%,或约10%-99wt%,或约10%-95wt%,或约15%-95wt%,或约25%-95wt%,或约50%-95wt%,或约50%-99wt%,或约50%-99.9wt%,或约50%-99.99wt%的氯乙烷。在一些实施方案中,剩余的重量百分比为氯乙醇和/或二氯化乙烯的重量百分比。在一些实施方案中,反应中无氯乙醇形成。在一些实施方案中,反应中有少于0.001wt%或少于0.01wt%或少于0.1wt%或少于0.5wt%或少于1wt%或少于5wt%或少于10wt%或少于20wt%的氯乙醇形成,其余为产物。在一些实施方案中,少于0.001wt%或少于0.01wt%或少于0.1wt%或少于

0.5wt%或少于1wt%或少于5wt%的金属离子存在于产物中。在一些实施方案中,少于0.001wt%或少于0.01wt%或少于0.1wt%的氯乙醇和/或金属离子存在于产物中。

[0431] 在一些实施方案中,使用金属离子由饱和烃生成卤代烃的产率,例如由乙烷生成氯乙烷或EDC的产率大于90%或大于95%或为90%-95%或90%-99%或90%-99.9%重量比。在一些实施方案中,使用金属离子由饱和烃生成卤代烃的选择性,例如由乙烷生成氯乙烷或EDC的产率大于80%或大于90%或为80%-99%重量比。在一些实施方案中,由饱和烃生成卤代烃的STY(时空产率)大于3或大于4或大于5或为3-5或3-6或3-8。

[0432] 由本发明方法和系统形成的产物,例如但不限于卤代烃、酸、碳酸盐和/或碳酸氢盐,要比由本领域常规已知的方法和系统形成的相同产物更为绿色。提供了制备绿色卤代烃的方法,其包括使阳极与阳极电解质接触;在阳极处将金属氯化物由较低氧化态氧化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;和用处于较高氧化态的金属氯化物卤化不饱和和饱和烃,以产生绿色卤代烃。在一些实施方案中,提供了由本文描述的方法形成的绿色卤代烃。也提供了包括以下组件的系统:与阳极电解质接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子由较低氧化态氧化为较高氧化态;与阴极电解质接触的阴极;和反应器,其可操作地连接到阳极室,并且配置为使处于较高氧化态的金属离子与不饱和烃或饱和烃反应以形成绿色卤代烃。

[0433] 如本文所用的术语“更为绿色”或“绿色的”或其语法等同物包括由本发明的方法和系统形成的任何化学品或产物,与由本领域已知的方法形成的相同化学品或产物相比,其具有更高的能量节省或电压节省。例如,氯碱法是通常用于生产氯气、然后利用该氯气对乙烯进行氯化以形成EDC的工艺。由氯碱法生成EDC所需的能量要高于由本发明的金属氧化方法生成EDC所需的能量。因此,由本发明的方法和系统产生的EDC要比由氯碱法产生的EDC更为绿色。这样的能量节省在图8C中示出,图8C示出了实施本发明方法的活化垒(activation barriers)与氯碱法的活化垒的对比。

[0434] 如图8C所示,对由氯碱法生成EDC所需的能量和由本发明的方法和系统生成EDC所需的能量进行了比较。生成EDC的过程分两部分示出。一为电化学部分,其中在本发明的系统1和系统2中发生铜氧化,与之相比,在氯碱法中发生氯气生成。一为催化部分,其中在系统1和2中氯化铜(II)(通过电化学生成)对乙烯进行氯化,而(由氯碱法生成的)氯气对乙烯进行氯化(常规已知的)以形成EDC。在系统1中,电化学反应在不存在配体的情况下进行,而在系统2中,电化学反应在存在配体的情况下进行。在系统1、系统2和氯碱法中,阴极是氢气生成阴极,且电化学反应的电流密度为300mA/cm²。如图8C所示,对于电化学反应,系统1相对于氯碱法具有超过125kJ/mol的能量节省,且系统2相对于氯碱法具有超过225kJ/mol的能量节省。因此,通过本发明的方法和系统产生绿色卤代烃例如但不限于EDC,与通过常规工艺例如氯碱法来产生EDC相比,可具有多达300kJ/mol,或多达250kJ/mol,或50-300kJ/mol,或50-250kJ/mol,或100-250kJ/mol,或100-200kJ/mol的能量节省。对于系统1和2,与氯碱法相比,这转换为超过1兆瓦时/吨EDC或1-21兆瓦时/吨EDC的节省。这也与相比于氯碱法超过1V或1-2V(1Vx2电子为大约200kJ/mol)的电压节省相关。

[0435] 同样如图8C所示,该反应的催化部分对于系统1和2中的每一个具有理论上的低垒,而对于系统1和2两个系统具有理论上的高垒。系统1和系统2中的催化反应可发生在低垒点或高垒点或其间的任何点,这取决于例如但不限于浓度、反应器尺寸、流速等条件。即

使系统1和2中的催化反应存在一些能量输入,其将被电化学反应中的明显的能量节省所抵消,使得存在多达100kJ/mol或超过100kJ/mol或为50-100kJ/mol或0-100kJ/mol的净能量节省。这转换为与氯碱法相比多达或超过1兆瓦时/吨EDC,或者0-1V或超过1V或为1-2V的电压节省。应当理解,氯碱法、系统1和系统2全部在水性介质中进行。在有机溶剂(例如,通过共沸蒸馏从电化学电池中除去一些或全部水)上运行的电化学电池或催化系统将需要比常规方法更高的能量,并且将不产生绿色卤代烃。

[0436] 在图8C中还进一步示出了使用配体的系统2与不使用配体的系统1相比的能量节省。

[0437] 因此,提供了制备绿色卤代烃的方法,其包括使阳极与阳极电解质接触;在阳极处将金属氯化物从较低氧化态氧化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;和用处于较高氧化态的金属氯化物卤化不饱和烃或饱和烃以产生绿色卤代烃,其中该方法导致超过100kJ/mol或超过150kJ/mol或超过200kJ/mol或为100-250kJ/mol或50-100kJ/mol或0-100kJ/mol的净能量节省,或者该方法导致超过1V或为0-1V或1-2V或0-2V的电压节省。还提供了包括以下组件的系统:与阳极电解质接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子由较低氧化态氧化为较高氧化态;与阴极电解质接触的阴极;和反应器,其可操作地连接到阳极室,并且配置为使处于较高氧化态的金属离子与不饱和烃或饱和烃反应以形成绿色卤代烃,其中该系统导致超过100kJ/mol或超过150kJ/mol或超过200kJ/mol或为100-250kJ/mol或50-100kJ/mol或0-100kJ/mol的净能量节省,或者该系统导致超过1V或为0-1V或1-2V或0-2V的电压节省。

[0438] 本文描述的所有电化学系统和方法在大于5wt%的水或大于6wt%的水或水性介质中进行。一方面,所述方法和系统具有在电化学电池中进行金属氧化反应和在电池外进行还原反应(全部在水性介质中)的优点。申请人惊奇地且意外地发现,在不饱和烃或饱和烃或氢气的卤化或磺化中使用水性介质,不仅导致产物的高产率和选择性(本文实施例中显示),而且导致水性介质中处于较低氧化态的还原金属离子的生成,该金属离子可以再循环回到电化学系统。在一些实施方案中,由于电化学电池在水性介质中高效地运行,所以不需要从包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质中除去水或只需最低限度地除去水(例如通过共沸蒸馏),所述金属离子在水性介质中与不饱和烃或饱和烃或氢气反应。因此,在电化学电池和催化系统中使用水性介质提供了本发明的高效且低能耗的集成系统和方法。

[0439] 因此,在一些实施方案中,提供了一种方法,其包括:使阳极与阳极电解质接触,其中该阳极电解质包含金属离子,在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态,使阴极与阴极电解质接触,以及在水介质中使不饱和烃或饱和烃与包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质反应,其中该水性介质包含超过5wt%的水,或超过5.5wt%或超过6wt%或5-90wt%或5-95wt%或5-99wt%的水,或5.5-90wt%或5.5-95wt%或5.5-99wt%的水,或6-90wt%或6-95wt%或6-99wt%的水。在一些实施方案中,提供了一种方法,其包括:使阳极与阳极电解质接触,其中该阳极电解质包含金属离子,在阳极处将金属氯化物或金属硫酸盐从较低氧化态氧化为较高氧化态,使阴极与阴极电解质接触,以及在水性介质中用处于较高氧化态的金属氯化物或金属硫酸盐卤化或磺化不饱和烃或饱和烃,其中该水性介质包含超过5wt%或超过5.5wt%或超过6wt%或5-90wt%或5-95wt%或5-99wt%的

处将金属卤化物或金属硫酸盐从较低氧化态氧化为较高氧化态的阳极,与阴极电解质接触的阴极,和反应器,该反应器可操作地连接到阳极室,并且配置为在水性介质中使处于较高氧化态的金属卤化物或金属硫酸盐与氢气接触以形成酸如盐酸或硫酸,其中该水性介质包含超过5wt%的水,或超过5.5wt%或超过6wt%或5-90wt%或5-95wt%或5-99wt%的水,或5.5-90wt%或5.5-95wt%或5.5-99wt%的水,或6-90wt%或6-95wt%或6-99wt%的水。

[0447] 在上述系统的一些实施方案中,阴极配置为产生氢氧根离子。在上述系统的一些实施方案中,阴极配置为产生氢气。在上述系统的一些实施方案中,阴极配置为产生水。在上述系统的一些实施方案中,阴极是ODC。在此类方法和系统的一些实施方案中,不需要对水进行共沸蒸馏来减少阳极电解质中的水量。在一些实施方案中,该系统进一步包括可操作地连接到反应器的分离器,该分离器将产物如酸或卤代烃与处于较低氧化态的金属离子分离。在一些实施方案中,该系统进一步包括可操作地连接到该分离器的再循环系统,并且该电化学系统的阳极室配置为将至少一部分处于较低氧化态的金属离子从分离器再循环回到电化学电池。这样的再循环系统可以是可用于转移溶液的导管、管道、管子等。合适的控制阀和计算机控制系统可与该再循环系统相结合。

[0448] 在一些实施方案中,上述系统配置为在阳极处不产生氯气。在一些实施方案中,上述系统配置为不需要氧气和/或氯气来将不饱和烃或饱和烃氯化为卤代烃。

[0449] 在一些实施方案中,本文描述的电化学系统和方法包括含有超过5wt%水的水性介质。在一些实施方案中,该水性介质包含超过5wt%的水;或超过6wt%;或超过8wt%的水;或超过10wt%的水;或超过15wt%的水;或超过20wt%的水;或超过25wt%的水;或超过50wt%的水;或超过60wt%的水;或超过70wt%的水;或超过80wt%的水;或超过90wt%的水;或约99wt%的水;或5-100wt%的水;或5-99wt%的水;或5-90wt%的水;或5-80wt%的水;或5-70wt%的水;或5-60wt%的水;或5-50wt%的水;或5-40wt%的水;或5-30wt%的水;或5-20wt%的水;或5-10wt%的水;或6-100wt%的水;或6-99wt%的水;或6-90wt%的水;或6-80wt%的水;或6-70wt%的水;或6-60wt%的水;或6-50wt%的水;或6-40wt%的水;或6-30wt%的水;或6-20wt%的水;或6-10wt%的水;或8-100wt%的水;或8-99wt%的水;或8-90wt%的水;或8-80wt%的水;或8-70wt%的水;或8-60wt%的水;或8-50wt%的水;或8-40wt%的水;或8-30wt%的水;或8-20wt%的水;或8-10wt%的水;或10-100wt%的水;或10-75wt%的水;或10-50wt%的水;或20-100wt%的水;或20-50wt%的水;或50-100wt%的水;或50-75wt%的水;或50-60wt%的水;或70-100wt%的水;或70-90wt%的水;或80-100wt%的水。在一些实施方案中,该水性介质可包含水溶性有机溶剂。

[0450] 在本文描述的方法和系统的一些实施方案中,阳极电解质中的总金属离子的量,或阳极电解质中铜的量,或阳极电解质中铁的量,或阳极电解质中铬的量,或阳极电解质中锡的量,或铂的量,或与不饱和烃或饱和烃接触的金属离子的量为1-12M;或1-11M;或1-10M;或1-9M;或1-8M;或1-7M;或1-6M;或1-5M;或1-4M;或1-3M;或1-2M;或2-12M;或2-11M;或2-10M;或2-9M;或2-8M;或2-7M;或2-6M;或2-5M;或2-4M;或2-3M;或3-12M;或3-11M;或3-10M;或3-9M;或3-8M;或3-7M;或3-6M;或3-5M;或3-4M;或4-12M;或4-11M;或4-10M;或4-9M;或4-8M;或4-7M;或4-6M;或4-5M;或5-12M;或5-11M;或5-10M;或5-9M;或5-8M;或5-7M;或5-6M;或6-12M;或6-11M;或6-10M;或6-9M;或6-8M;或6-7M;或7-12M;或7-11M;或7-10M;或7-9M;或7-8M;或8-12M;或8-11M;或8-10M;或8-9M;或9-12M;或9-11M;或9-10M;或10-12M;或

10-11M;或11-12M。在一些实施方案中,本文描述的阳极电解质中的总离子量为处于较低氧化态的金属离子的量加上处于较高氧化态的金属离子的量;或处于较高氧化态的金属离子的总量;或处于较低氧化态的金属离子的总量。

[0451] 在本文所述方法和系统的一些实施方案中,包含金属离子的阳极电解质可含有处于较低氧化态的金属离子和处于较高氧化态的金属离子的混合物。在一些实施方案中,可以期望在阳极电解质中具有处于较低氧化态的金属离子和处于较高氧化态的金属离子的混合物。在一些实施方案中,与不饱和烃或饱和烃接触的阳极电解质包含处于较低氧化态的金属离子和处于较高氧化态的金属离子。在一些实施方案中,处于较低氧化态的金属离子和处于较高氧化态的金属离子以某一比例存在,使得发生金属离子与不饱和烃或饱和烃形成卤代烃或磺基烃的反应。在一些实施方案中,处于较高氧化态的金属离子与处于较低氧化态的金属离子的比例为20:1至1:20;或14:1至1:2;或14:1至8:1;或14:1至7:1;或2:1至1:2;或1:1至1:2;或4:1至1:2;或7:1至1:2。

[0452] 在本文所述方法和系统的一些实施方案中,本发明电化学系统和方法中的阳极电解质含有4-7M的处于较高氧化态的金属离子、0.1-2M的处于较低氧化态的金属离子和1-3M的氯化钠。该阳极电解质可任选地含有0.01-0.1M盐酸。在本文所述的方法和系统的一些实施方案中,与氢气或不饱和烃或饱和烃反应的阳极电解质含有4-7M的处于较高氧化态的金属离子、0.1-2M的处于较低氧化态的金属离子和1-3M的氯化钠。该阳极电解质可任选地含有0.01-0.1M盐酸。

[0453] 在本文所述方法和系统的一些实施方案中,阳极电解质除金属离子以外还可含有另一种阳离子。其它阳离子包括但不限于碱金属离子和/或碱土金属离子,例如但不限于锂、钠、钙、镁等。加入到阳极电解质中的其它阳离子的量可以为0.01-5M;或0.01-1M;或0.05-1M;或0.5-2M;或1-5M。

[0454] 在本文所述方法和系统的一些实施方案中,阳极电解质可含有酸。可将酸加入到阳极电解质中以使阳极电解液的pH达到1或2或更小。该酸可以是盐酸或硫酸。

[0455] 本文提供的系统包括可操作地连接到阳极室的反应器。该反应器配置为使阳极电解质中的金属氯化物与氢气或不饱和烃或饱和烃接触。该反应器可以是用于使阳极电解质中的金属氯化物与氢气或不饱和烃或饱和烃接触的任何装置。此类装置或此类反应器是本领域熟知的,并且包括但不限于管子、导管、罐、一系列罐、容器、塔、管道等。本文的图7A、图7B、图10A和图10B描述了此类反应器的一些实例。反应器可配备有一个或多个控制器来控制温度传感器、压力传感器、控制机构、惰性气体注射器等,从而监测、控制和/或促进反应。在一些实施方案中,含有处于较高氧化态的金属离子的金属氯化物与不饱和烃或饱和烃的反应在反应器中于100-200℃或100-175℃或150-175℃的温度和100-500psig或100-400psig或100-300psig或150-350psig的压力下进行。在一些实施方案中,反应器的组件内衬特氟龙(Teflon),以避免组件被腐蚀。图7A和图7B示出了用于进行处于较高氧化态的金属离子与氢气的反应的反应器的一些实例。

[0456] 在一些实施方案中,可向阳极室提供不饱和烃或饱和烃,其中在阳极室内含有处于较高氧化态的金属的金属氯化物或金属硫酸盐与不饱和烃或饱和烃反应以形成各自的产物。在一些实施方案中,可向阳极室提供不饱和烃或饱和烃,其中含有处于较高氧化态的金属的金属氯化物与不饱和烃或饱和烃反应以形成氯代烃。此类系统包括不饱和烃或饱和

烃递送系统,该递送系统可操作地连接到阳极室,并且配置为将不饱和烃或饱和烃递送到阳极室。该不饱和烃或饱和烃可以是固体、液体或气体。可使用用于将不饱和烃或饱和烃从外部来源引导到阳极室的任何装置将不饱和烃或饱和烃供应给阳极。用于将不饱和烃或饱和烃从外部来源引导到阳极室的此类装置或不饱和烃或饱和烃递送系统是本领域熟知的,并且包括但不限于管子、罐、导管、管道等。在一些实施方案中,该系统或不饱和烃或饱和烃递送系统包括将不饱和烃或饱和烃从外部来源引导到阳极的导管。应当理解,可将不饱和烃或饱和烃从电池底部、电池顶部或侧面引导到阳极。在一些实施方案中,将不饱和烃或饱和烃气体以使得不饱和烃或饱和烃气体不与阳极电解液直接接触的方式引导到阳极。在一些实施方案中,可通过多个入口将不饱和烃或饱和烃引导到阳极。在本文提供的方法和系统中,向阳极室提供不饱和烃或饱和烃的不饱和烃或饱和烃来源包括本领域已知的任何不饱和烃或饱和烃来源。此类来源包括但不限于商品级的不饱和烃或饱和烃和/或不饱和烃或饱和烃生产厂,例如石化精炼企业。

[0457] 在一些实施方案中,提供了如下的方法和系统,其中将本发明的电化学电池设立在生产不饱和烃或饱和烃的现场,例如精炼厂,以进行不饱和烃或饱和烃的卤化如氯化。在一些实施方案中,将来自电化学系统的含金属离子的阳极电解液运送到形成不饱和烃或饱和烃的精炼厂以进行不饱和烃或饱和烃的卤化,例如氯化。在一些实施方案中,本发明的方法和系统可利用来自精炼厂的乙烯气体,而不需要过滤或净化乙烯气体。通常,生产乙烯气体的工厂洗涤该气体以除去杂质。在本发明的方法和系统的一些实施方案中,不需要且可避免气体的这种预先洗涤。

[0458] 在一些实施方案中,金属生成和卤化如氯化反应在同一阳极室中发生。图9示出了此类实施方案的说明性实例。应当理解,图9的系统900仅用于说明目的,具有不同氧化态的其它金属离子、其它不饱和烃或饱和烃、在阴极室中形成除碱以外的产物如水或氢气的其它电化学系统和其它不饱和烃或饱和烃气体同样适用于该系统。在一些实施方案中,如图9所示,电化学系统900包括位于靠近AEM的位置的阳极。系统900也包括气体扩散层(GDL)。阳极电解质在一侧与阳极接触,而在另一侧与GDL接触。在一些实施方案中,阳极可位于使阳极电解液的电阻最小化的位置,例如,阳极可位于靠近AEM的位置或与粘合至AEM。在一些实施方案中,阳极将处于较低氧化态的金属离子转化为处于较高氧化态的金属离子。例如,阳极将金属离子从1+氧化态转化为2+氧化态。 Cu^{2+} 离子与氯离子结合形成 CuCl_2 。乙烯气体被压入GDL一侧的气体室内。乙烯气体然后通过气体扩散层扩散并与处于较高氧化态的金属氯化物反应以形成氯代烃,例如二氯化乙烯。金属氯化物 CuCl_2 转而经历向较低氧化态的还原以形成 CuCl 。在一些实施方案中,可取出阳极电解质,并且可使用本领域熟知的分离技术(包括但不限于过滤、真空蒸馏、分馏、分级结晶、离子交换树脂等)从阳极电解质中分离二氯化乙烯。在一些实施方案中,二氯化乙烯可能比阳极电解质更稠密且可以在阳极室内形成隔离层。在此类实施方案中,可从电池底部移出二氯化乙烯。在一些实施方案中,可打开GDL一侧的气体室以除去气体。在一些实施方案中,可打开阳极室以除去气态乙烯或气态副产物。系统900也包括由水和氧产生氢氧根离子的氧去极化阴极。氢氧根离子可经历本文描述的任何碳酸盐沉淀过程。在一些实施方案中,阴极不是气体扩散阴极,而是如图4A或图4B所示的阴极。在一些实施方案中,系统900可应用于任何产生碱的电化学系统。

[0459] 在本文描述的系统和方法的一些实施方案中,在阴极处无气体形成。在本文描述

的系统和方法的一些实施方案中,在阴极处形成氢气。在本文描述的系统和方法的一些实施方案中,在阳极处无气体形成。在本文描述的系统和方法的一些实施方案中,在阳极处不使用除气态不饱和烃或饱和烃以外的气体。

[0460] 图10A示出了与电化学系统相连的反应器的另一说明性实例。如图10A所示,该电化学系统(电化学系统可以是本文描述的任何电化学系统)的阳极室与反应器相连,该反应器也与不饱和烃或饱和烃来源相连,图10A中示出的不饱和烃或饱和烃的实例为乙烯(C_2H_4)。在一些实施方案中,该电化学系统和反应器在同一单元内并且在该单元内相连。将含有处于较高氧化态的金属离子且任选地含有处于较低氧化态的金属离子的阳极电解质与乙烯一起供应给预加应力的(例如,砖衬的)反应器。乙烯的氯化在反应器内发生以形成二氯化乙烯(EDC或二氯乙烷DCE)和处于较低氧化态的金属离子。该反应器可在 $340-360^{\circ}F$ 和 $200-300\text{psig}$ 范围内运行。可设定其它反应器条件,例如但不限于金属离子浓度、处于较低氧化态的金属离子与处于较高氧化态的金属离子的比例、DCE和水蒸气的分压,以确保高选择性运行。可通过蒸发水除去反应热。在一些实施方案中,在反应器中可能不需要冷却表面,因此可以不需要温度梯度或严格温度控制。可在预加应力的(例如,砖衬的)填料塔中用水骤冷反应器排出气体(在图10A中显示为“骤冷”反应器)。离开塔的气体可进一步冷却并分离成水相和DCE相。可分开水相,一部分再循环到塔中作为骤冷水,而剩余部分可再循环到反应器或电化学系统中。DCE产物可进一步冷却并闪蒸以分离出更多的水和溶解的乙烯。该溶解的乙烯可如图10A所示进行再循环。除了用于除去惰性气体的吹扫气流之外,来自骤冷塔的未凝结的气体可再循环到反应器。吹扫气流可穿过乙烯回收系统以保持乙烯的整体利用率较高,例如高达95%。可对乙烯气体在实际加工温度、压力和组成下的可燃极限进行实验测定。工厂的建筑材料可包括预加应力的砖内衬、Hastealloys B和C、铬镍铁合金(inconel)、掺杂级钛(例如AKOT, II级)、钼、聚偏氟乙烯(Kynar)、特氟龙、PEEK、玻璃、或其它聚合物或塑料。反应器也可设计为使阳极电解质持续流动进出反应器。

[0461] 与电化学系统相连的反应器的另一说明性实例如图10B所示。如图10B所示,反应器系统1000是玻璃容器A,容器A借助于焊接到法兰头的金属球窝(metal ball socket)从金属法兰B的顶部悬吊下来,法兰B与排出管线C相连。该玻璃反应器装在电加热金属外壳D内。可通过自动温度调节器来控制热输入和温度。可通过开口E并通过玻璃管F将烃引入金属壳内,玻璃管F可以配备有烧结玻璃座。这种设置可在玻璃反应器的两侧提供压力均衡。烃可在反应器底部与金属溶液(处于较高氧化态的金属)接触,并且可穿过介质鼓泡。挥发性产物、水蒸气和/或未反应的烃可经由管线C离开,管线C任选地配备有阀H,阀H可使压力降至大气压。排出的气体可穿过合适的捕获系统以移出产物。该装置也可安装有旁通装置G,其允许气体穿过压力区,而不穿过水性金属介质。在一些实施方案中,留在容器中的处于较低氧化态的还原金属离子如本文所述经过电解以再生处于较高氧化态的金属离子。

[0462] 本发明的说明性实施方案如图11所示。如图11所示,图6的电化学系统600(或备选地,图4A的系统400)可与 $CuCl-HCl$ 电化学系统1100(也图示为图4B中的系统)集成。在 $CuCl-HCl$ 电化学系统1100中,在阳极处输入的是 $CuCl$ 和 HCl ,其导致生成 $CuCl_2$ 和氢离子。氢离子穿过质子交换膜到达阴极,在阴极处其形成氢气。在一些实施方案中,也可使用氯化物传导膜。在一些实施方案中,预期 $CuCl-HCl$ 电池可在 $0.5V$ 或更低电压下运行,且系统600可在 $0V$ 或更低电压下运行。由于电阻损耗可发生与预期电压的一定偏差。

[0463] 一方面,在本文提供的系统和方法中,在阳极电解质中形成的 CuCl_2 可用于铜的生产。例如,在本发明系统和方法中形成的 CuCl_2 可用于浸出法以从铜矿物中提取铜。仅举例而言,黄铜矿是可在氯化物环境中借助于氧化剂 Cu^{2+} 被浸出的铜矿物。二价铜可浸出黄铜矿及其它硫化物的铜。一旦铜被浸出,可回收其它矿物质如铁、硫、金、银等。在一些实施方案中,可将由本文描述的电化学电池产生的 CuCl_2 添加到铜矿物浓缩物中。 Cu^{2+} 离子可氧化铜矿物并形成 CuCl 。可将来自该浓缩物的 CuCl 溶液反向供应到本文所述的电化学电池的阳极室,该阳极室可将 CuCl 转化为 CuCl_2 。然后可将 CuCl_2 反向供应到矿物浓缩物以进一步氧化铜矿物。一旦铜被浸出,银可被置换出来,同时锌、铅等进一步沉淀。然后通过用可由该电化学电池的阴极室产生的碱进行处理,可使铜作为铜氧化物沉淀出来。在铜作为氧化物沉淀后,滤液 NaCl 可返回到该电化学电池中。在阴极处产生的氢气可用于还原铜氧化物以形成金属铜(在高温下)。熔融铜可浇铸成铜制品如铜线材。这种方法可用于贫矿石或多种类型的铜矿物。电化学工厂可靠近采石场或靠近选矿厂(concentrator),以消除废弃产物的运输成本并允许仅运输有价值的金属产品。

[0464] 本文所述的方法和系统可以是批处理方法或系统或者是连续流方法或系统。

[0465] 如本文的方面和实施方案所述,氢气或不饱和烃或饱和烃与处于较高氧化态的金属离子的反应在水性介质中进行。在一些实施方案中,该反应可以在非水性液体介质中进行,该介质可以是烃或氢气原料的溶剂。该液体介质或溶剂可以是水性的或非水性的。合适的非水性溶剂是极性和非极性非质子溶剂,例如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、卤代烃(仅举例而言,二氯甲烷、四氯化碳和1,2-二氯乙烷)和有机腈类例如乙腈。有机溶剂可含有能够与处于较低氧化态的金属形成化学键从而使处于较低氧化态的金属离子具有增强的稳定性的氮原子。在一些实施方案中,该有机溶剂是乙腈。

[0466] 在一些实施方案中,当有机溶剂用于处于较高氧化态的金属离子与氢气或烃之间的反应时,可能需要从含金属的介质中除去水。因此,从本文描述的电化学系统获得的金属离子可能含有水。在一些实施方案中,可通过对混合物进行共沸蒸馏从包含金属离子的介质中除去水。在一些实施方案中,包含处于较高氧化态的金属离子和氢气或不饱和烃或饱和烃的溶剂可在反应介质中含有5%-90%,或5%-80%,或5%-70%,或5%-60%,或5%-50%,或5%-40%,或5%-30%,或5%-20%,或5%-10%重量比的水。反应介质中可容许的水量可取决于介质中的具体卤化物载体,例如,氯化铜可容许的水量大于氯化铁可容许的水量。当在反应中使用水性介质时,可避免这种共沸蒸馏。

[0467] 在一些实施方案中,处于较高氧化态的金属离子与氢气或不饱和烃或饱和烃的反应可在反应温度超过 50°C 直到 350°C 时发生。在水性介质中,反应可在高达1000psi或更低的超大气压力下进行,以在 50°C - 200°C 、通常约 120°C 至约 180°C 的温度下维持反应介质为液相。

[0468] 在一些实施方案中,处于较高氧化态的金属离子与不饱和烃或饱和烃的反应可包含卤化物载体。在一些实施方案中,卤素离子:处于较高氧化态的金属离子总量的比例为1:1;或大于1:1;或1.5:1;或大于2:1;和或至少3:1。因此,例如,卤化铜溶液在浓盐酸中的比例可以为约2:1或3:1。在一些实施方案中,由于卤化物载体的高使用率,可能期望使用高浓度的金属卤化物和使用饱和或接近饱和的金属卤化物溶液。如果需要的话,在卤化反应期间可缓冲溶液以维持pH在期望的水平。

[0469] 在一些实施方案中,可向包含处于较高氧化态的金属离子的溶液中添加金属的非卤盐。添加的金属盐可以在该金属卤化物溶液中可溶。适合加入氯化铜溶液中的盐的实例包括但不限于硫酸铜、硝酸铜和四氟硼酸铜。在一些实施方案中,可添加与所述方法和系统中使用的金属卤化物不同的金属卤化物。例如,可在不饱和烃卤化时向氯化铜系统中添加氯化铁。

[0470] 可连续或间歇地向卤化容器中供应不饱和烃或饱和烃原料。高效的卤化可依赖于达到溶液中原料与金属离子的紧密接触,并且可通过为改善或最大化这种接触而设计的技术来进行卤化反应。可通过搅拌或振动或任何期望的技术搅动金属离子溶液,例如,反应可以在诸如填料塔的塔或滴流床反应器或本文描述的反应器中进行。例如,当不饱和烃或饱和烃是气体时,可使用逆流技术,其中不饱和烃或饱和烃向上穿过塔或反应器,而金属离子溶液向下穿过塔或反应器。除了增强溶液中不饱和烃或饱和烃与金属离子的接触以外,本文描述的技术也可增强不饱和烃或饱和烃在溶液中的溶解速率,在溶液是水溶液且饱和烃或饱和烃的水溶性低的情况下这可能是令人满意的。较高的压力也可有助于原料的溶解。

[0471] 可使用饱和、不饱和烃和/或部分卤化烃的混合物。在一些实施方案中,能够进一步卤化的本发明方法的部分卤化产物可通过产物回收阶段以及(如果合适的话)较低氧化态金属离子再生阶段再循环到反应容器。在一些实施方案中,卤化反应可在卤化反应容器外,例如在单独的再生容器中继续,并且可能需要小心地控制该反应以避免不饱和烃或饱和烃的过卤化。

[0472] 在一些实施方案中,将本文描述的电化学系统设立在生产不饱和烃或饱和烃或生产氢气的工厂附近。在一些实施方案中,将本文描述的电化学系统设立在PVC厂附近。例如,在一些实施方案中,电化学系统在乙烯气体、氢气、氯乙烯单体和/或PVC工厂附近100英里的半径范围内。在一些实施方案中,将本文描述的电化学系统设立在乙烯厂内或厂外以便使乙烯与金属离子反应。在一些实施方案中,用本文描述的电化学系统对如上所述的工厂进行改造。在一些实施方案中,将包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质运送到上述工厂的地点。在一些实施方案中,将包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质运送到上述工厂地点的100英里范围内。在一些实施方案中,将本文描述的电化学系统设立在如上所述的工厂附近以及二价阳离子来源附近,使得在阴极电解质中生成的碱与二价阳离子反应以形成碳酸盐/碳酸氢盐产物。在一些实施方案中,将本文描述的电化学系统设立在如上所述的工厂附近、二价阳离子来源和/或二氧化碳来源附近,使得在阴极电解质中生成的碱能够截存二氧化碳以形成碳酸盐/碳酸氢盐产物。在一些实施方案中,由形成不饱和烃或饱和烃的精炼厂生成的二氧化碳在电化学系统中使用或在碳酸盐/碳酸氢盐产物的沉淀中使用。因此,在一些实施方案中,将本文描述的电化学系统设立在如上所述的工厂附近、二价阳离子来源和/或二氧化碳来源如生产不饱和烃或饱和烃的精炼厂附近,使得在阴极电解质中生成的碱能够截存二氧化碳以形成碳酸盐/碳酸氢盐产物。

[0473] 任何数目的卤代烃或磺基烃可如本文所述由处于较高氧化态的金属氯化物与不饱和烃或饱和烃的反应生成。氯代烃可在化学和/或制造工业中使用。氯代烃可用作化学中间体或溶剂。溶剂用途包括众多的应用,包括金属和织物清洁、油脂提取和用于化学合成的反应介质。

[0474] 在一些实施方案中,不饱和烃如乙烯与处于较高氧化态的金属氯化物反应形成二氯化乙烯。二氯化乙烯可用于多种用途,包括但不限于生产涉及塑料、橡胶和合成纤维纺织品的化学制品,例如但不限于氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯、偏氯乙烯、三氯乙烷、乙二醇、二氨基乙烯、聚氯乙烯、尼龙、粘液丝(viscose rayon)、丁苯橡胶和多种塑料;作为用作脱脂剂和脱漆剂的溶剂;作为用于树脂、柏油、沥青、橡胶、脂肪、油、蜡、树胶、像片、影印、化妆品、皮革清洗和药物的溶剂;用于谷物、果园、蘑菇房、室内装饰品和地毯的熏蒸剂;作为酸洗剂;作为结构单元试剂,如多种有机化合物如乙二胺的生产中的中间体;作为清除乙烯和氯化物的氯源;作为在干洗中使用的1,1,1-三氯乙烷的前体;作为加铅燃料中的抗爆添加剂;用于提取香料如胭脂树橙、辣椒粉和姜黄;作为杀虫剂的稀释液;在油漆、涂料和粘合剂中使用;及其组合。

[0475] 在本文描述的方法和系统中,在一些实施方案中,在阳极室中无盐酸形成。在本文描述的方法和系统中,在一些实施方案中,在阳极处无气体形成。在本文描述的方法和系统中,在一些实施方案中,在阳极处不使用气体。在本文描述的方法和系统中,在一些实施方案中,在阴极处形成氢气。在本文描述的方法和系统中,在一些实施方案中,在阴极处无氢气形成。

[0476] 在一些实施方案中,在阴极和阳极之间连接电线以供电流穿过电池。在此类实施方案中,电池可充当电池组(battery),且通过电池产生的电流可用于生成碱,所述碱从电池中取出。在一些实施方案中,电池的电阻可以增大,而电流可以降低。在此类实施方案中,可向该电化学电池施加电压。电池的电阻可由于各种原因而增大,包括但不限于电极腐蚀、溶液电阻、膜污染等。在一些实施方案中,可使用安培负载从电池中汲取电流。

[0477] 在一些实施方案中,与氯碱法或使用ODC的氯碱法或在阳极室中将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态的任何其它方法相比,本发明提供的系统导致低电压至零电压的生产碱的系统。在一些实施方案中,本文描述的系统在低于2V;或低于1.2V;或低于1.1V;或低于1V;或低于0.9V;或低于0.8V;或低于0.7V;或低于0.6V;或低于0.5V;或低于0.4V;或低于0.3V;或低于0.2V;或低于0.1V;或在0电压;或0-1.2V;或0-1V;或0-0.5V;或0.5-1V;或0.5-2V;或0-0.1V;或0.1-1V;或0.1-2V;或0.01-0.5V;或0.01-1.2V;或1-1.2V;或0.2-1V;或0V;或0.5V;或0.6V;或0.7V;或0.8V;或0.9V;或1V的电压下运行。

[0478] 如本文所用的“电压”包括施加于电化学电池或从电化学电池汲取的、驱动该电化学电池阳极与阴极之间的期望反应的电压或偏压。在一些实施方案中,该期望反应可以是阳极与阴极之间的电子转移,使得在阴极电解质中形成碱性溶液、水或氢气且金属离子在阳极处被氧化。在一些实施方案中,该期望反应可以是阳极与阴极之间的电子转移,使得在阳极电解质中由处于较低氧化态的金属离子形成处于较高氧化态的金属离子。可通过任何跨越电化学电池的阳极和阴极施加电流的手段将电压施加于电化学电池。此类手段是本领域已熟知的,包括但不限于诸如电源、燃料电池、太阳能驱动装置、风能驱动装置等装置及其组合。提供电流的电源类型可以是本领域技术人员已知的任何电源。例如,在一些实施方案中,可通过将电池的阳极和阴极连接到外部直流(DC)电源上来施加电压。电源可以是经整流为DC的交流电(AC)。DC电源可具有可调节的电压和电流,以向电化学电池施加必要量的电压。

[0479] 在一些实施方案中,施加于电化学电池的电流为至少50mA/cm²;或至少100mA/cm²;

或至少150mA/cm²;或至少200mA/cm²;或至少500mA/cm²;或至少1000mA/cm²;或至少1500mA/cm²;或至少2000mA/cm²;或至少2500mA/cm²;或100-2500mA/cm²;或100-2000mA/cm²;或100-1500mA/cm²;或100-1000mA/cm²;或100-500mA/cm²;或200-2500mA/cm²;或200-2000mA/cm²;或200-1500mA/cm²;或200-1000mA/cm²;或200-500mA/cm²;或500-2500mA/cm²;或500-2000mA/cm²;或500-1500mA/cm²;或500-1000mA/cm²;或1000-2500mA/cm²;或1000-2000mA/cm²;或1000-1500mA/cm²;或1500-2500mA/cm²;或1500-2000mA/cm²;或2000-2500mA/cm²。

[0480] 在一些实施方案中,当施加的电流为100-250mA/cm²或100-150mA/cm²或100-200mA/cm²或100-300mA/cm²或100-400mA/cm²或100-500mA/cm²或150-200mA/cm²或200-150mA/cm²或200-300mA/cm²或200-400mA/cm²或200-500mA/cm²或150mA/cm²或200mA/cm²或300mA/cm²或400mA/cm²或500mA/cm²或600mA/cm²时,电池在0-3V电压下运行。在一些实施方案中,电池在0-1V下运行。在一些实施方案中,当施加的电流为100-250mA/cm²或100-150mA/cm²或150-200mA/cm²或150mA/cm²或200mA/cm²时,电池在0-1.5V下运行。在一些实施方案中,电池在100-250mA/cm²或100-150mA/cm²或150-200mA/cm²或150mA/cm²或200mA/cm²的安培负载下于0-1V运行。在一些实施方案中,电池在100-250mA/cm²或100-150mA/cm²或150-200mA/cm²或150mA/cm²或200mA/cm²的电流或安培负载下于0.5V运行。

[0481] 在一些实施方案中,本文提供的系统和方法进一步包括阳极与离子交换膜和/或阴极与离子交换膜之间的渗滤器(percolator)和/或间隔区。包含渗滤器和/或间隔区的电化学系统在于2011年2月14日提交的美国临时申请61/442,573中描述,该申请在此通过引用整体并入本公开内容中。

[0482] 本文提供的系统适用于或可用于本文所述的任意一种或多种方法。在一些实施方案中,本文提供的系统进一步包括可操作地连接到阴极室的氧气供应或递送系统。该氧气递送系统配置为向气体扩散阴极提供氧气。在一些实施方案中,该氧气递送系统配置为向气体扩散阴极递送气体,在该气体扩散阴极处该气体被催化还原为氢氧根离子。在一些实施方案中,氧气和水被还原为氢氧根离子;系统中未反应的氧气被回收;并再循环到阴极。可使用用于将氧气从外部来源引导到阴极的任何装置向阴极供应氧气。用于将氧气从外部来源引导到阴极的此类装置或氧气递送系统是本领域熟知的,包括但不限于管子、导管、管道等。在一些实施方案中,该系统或氧气递送系统包括将氧气从外部来源引导到阴极的导管。应当理解,可将氧气从电池底部、电池顶部或侧面引导到阴极。在一些实施方案中,将氧气引导到阴极背面,在此处氧气不与阴极电解液直接接触。在一些实施方案中,可通过多个入口将氧气引导到阴极。在本文提供的方法和系统中向气体扩散阴极提供氧气的氧气来源包括本领域已知的任何氧气来源。此类来源包括但不限于环境空气、来自气瓶(cylinders)的商品级氧气、通过液化空气的分级蒸馏获得的氧气、通过使空气穿过沸石床获得的氧气、通过水的电解获得的氧气、通过高压或电流强制空气通过基于二氧化锆的陶瓷膜而获得的氧气、化学氧气发生器、作为绝缘罐车(insulated tanker)中的液体的氧气,或其组合。在一些实施方案中,氧气来源也可提供二氧化碳气体。在一些实施方案中,来自氧气来源的氧气可在提供给阴极室之前进行纯化。在一些实施方案中,在阴极室中原样使用来自氧气来源的氧气。

[0483] 阴极室中的碱

[0484] 含碱的阴极电解质可以从阴极室中取出。可使用本领域已知的技术,包括但不限

于扩散透析,将碱从阴极电解质中分离。在一些实施方案中,将在本文提供的方法和系统中产生的碱原样用于商业上或用于本领域已知的工业化生产过程中。在所述方法和系统中形成的碱的纯度可根据最终使用需求而变化。例如,本文提供的使用配备有膜的电化学电池的方法和系统可形成可能基本上无杂质的膜品质碱。在一些实施方案中,还可通过避免使用膜或通过向阴极电解质中添加碳来形成较低纯度的碱。在一些实施方案中,在阴极电解质中形成的碱多于2%w/w或多于5%w/w或为5-50%w/w。

[0485] 在一些实施方案中,在阴极室产生的碱可用于如本文所述的各种工业化生产过程中。在一些实施方案中,适合这类用途的系统可与电化学单元可操作地连接,或可将碱运送到适当的位点以供使用。在一些实施方案中,系统包括配置为从阴极室收集碱并将其连接到适当的过程的收集器,该收集器可以是收集和/或处理碱的任何装置,包括但不限于能够收集、处理和/或转移在阴极室中产生的碱以供各种工业化生产过程使用的罐、收集器、管道等。

[0486] 在一些实施方案中,将在阴极电解质中产生的碱,如氢氧化钠,原样用于商业用途或以本领域熟知的多种方法进行处理。例如,在阴极电解液中形成的氢氧化钠可用作化学工业、家用的碱和/或纸浆、纸、纺织品、饮用水、肥皂、洗涤剂 and 排水管清洁剂的制造中的碱。在一些实施方案中,氢氧化钠可用于造纸中。氢氧化钠连同硫化钠可以是牛皮纸浆制法(Kraft process)中用于将木质素与纤维素纤维分开的白液(white liquor)溶液的成分。其在漂白由制浆过程产生的棕色纸浆的过程的后几个阶段中也可能是有用的。这些阶段可包括氧去木质化、氧化提取和简单提取,所有这些阶段在阶段的最后均可能需要 $\text{pH} > 10.5$ 的强碱性环境。在一些实施方案中,氢氧化钠可用于对组织进行消化。该过程可包括将尸体放入密封室中,之后将尸体放入氢氧化钠和水的混合物中,这可使保持身体完整的化学键断裂。在一些实施方案中,氢氧化钠可用于拜耳法,其中氢氧化钠在含矾土的矿石(铝土矿)的精炼中使用,以生产矾土(氧化铝)。矾土是可用于经由Hall-Héroult电解法生产金属铝的原料。矾土可溶解在氢氧化钠中,在形成高碱性红泥后留下在高 pH 下溶解度较低的杂质,如氧化铁。在一些实施方案中,氢氧化钠可用于肥皂制造工艺中。在一些实施方案中,氢氧化钠可用于生物柴油的生产中,其中氢氧化钠可用作甲醇和甘油三酯的反式酯化的催化剂。在一些实施方案中,氢氧化钠可用作清洁剂,诸如但不限于,不锈钢和玻璃烘焙用品的脱脂剂。

[0487] 在一些实施方案中,氢氧化钠可用在食品制作中。氢氧化钠的食品用途包括但不限于,水果和蔬菜的洗涤或化学去皮、巧克力和可可的加工、焦糖着色生产、家禽浸烫、软饮料加工和增稠冰淇淋。可将橄榄浸于氢氧化钠中以使其软化,而椒盐脆饼干和德国碱液卷可在烘焙使其变脆之前用氢氧化钠使表面光滑。在一些实施方案中,氢氧化钠在家庭中可用作排水管清洁剂用于清理堵塞的排水管。在一些实施方案中,氢氧化钠可用作拉直头发的顺发剂。在一些实施方案中,氢氧化钠可用于炼油厂和用于石油钻井,因为其可增加粘度并防止重物沉陷。在化学工业中,氢氧化钠可提供酸的中和、水解、凝结、皂化以及氢氧根离子对有机化合物中其它基团的置换等功能。在一些实施方案中,氢氧化钠可用于纺织工业。用氢氧化钠溶液对纤维进行丝光处理可得到更大的张力强度和一致的光泽。还可从纤维中去除蜡和油以使得纤维更易于接受漂白和染色。氢氧化钠还可用在粘液丝的生产中。在一些实施方案中,氢氧化钠可用于制备可用作家用漂白剂和消毒剂的次氯酸钠,以及用于制

备可用于防腐剂和用于阿司匹林生产中的苯酚钠。

[0488] 二氧化碳与阴极电解质的接触

[0489] 在一方面,提供了本文所述的方法和系统,其包括使二氧化碳在阴极室内或在阴极室外与阴极电解质接触。在一方面,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为或氧化为较高氧化态;在阴极室中使阴极与阴极电解质接触;在阴极室中形成碱;以及使阴极电解质中的碱与来自碳源的碳(如来自二氧化碳来源的二氧化碳)接触。在一些实施方案中,该方法进一步包括原样使用(如本文所述的)在阳极室中形成的处于较高氧化态的金属,或将其用于与氢气反应或与(如本文所述的)不饱和烃或饱和烃反应。在一些实施方案中,提供了一种方法,该方法包括:使阳极与阳极电解质接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;使阴极与阴极电解质接触;在阴极电解质中产生氢氧根离子;以及使阴极电解质与含有二氧化碳的工业废气或与含有碳酸氢根离子的二氧化碳溶液接触。

[0490] 在另一方面,提供了包括以下组件的系统:阳极室,其包含与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;阴极室,其包含与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为产生碱;和接触器,其可操作地连接至阴极室,并且配置为使来自碳源的碳如来自二氧化碳来源的二氧化碳与阴极电解质中的碱接触。在一些实施方案中,该系统进一步包括反应器,该反应器可操作地连接至阳极室,并且配置为使处于较高氧化态的金属离子与氢气或与(如本文所述的)不饱和烃或饱和烃反应。

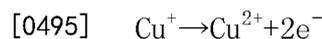
[0491] 在一些实施方案中,用阴极电解质处理来自碳源的碳以形成在阴极电解质的碱中溶解了二氧化碳的溶液。阴极电解质中存在的碱可促进二氧化碳在溶液中的溶解。含有溶解的二氧化碳的溶液包括碳酸、碳酸氢盐、碳酸盐或其任意组合。在这样的方法和系统中,来自碳源的碳包括来自工业过程的气态二氧化碳或来自气/液接触器的二氧化碳溶液,该接触器与来自工业过程的气态二氧化碳接触。本文进一步定义了这种接触器。在包括接触器的系统的一些实施方案中,除了氢氧根离子之外,阴极室还包含碳酸氢根离子和碳酸根离子。

[0492] 与来自碳源的碳集成的电化学系统的一个示例性实例如图12中所示。应当理解,图12的系统1200仅用于说明目的,具有不同氧化态的其它金属离子(例如,铬、锡等),本文所述的其它电化学系统,如图1A、1B、2、3A、3B、4A、5A、5C、6、8A、8B、9和11的电化学系统,以及除氯化钠之外的第三电解质,如硫酸钠,都是同样适用于该系统的变化形式。图12的电化学系统1200包括被阴离子交换膜和阳离子交换膜隔开的阳极和阴极,从而创造出含有第三电解质NaCl的第三室。在阳极室中将金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态,而后该处于较高氧化态的金属用于在反应器中反应,如与氢气反应或与不饱和烃或饱和烃反应。本文描述了由此类反应形成的产物。在图12中将阴极示为氢气形成阴极,但是ODC同样适用于该系统。阴极室与气/液接触器连接,后者与气态二氧化碳接触。含有碱如氢氧化物和/或碳酸钠的阴极电解质循环至气/液接触器,使得阴极电解质与气态二氧化碳接触,导致碳酸氢钠/碳酸钠溶液的形成。这种溶解了二氧化碳的溶液然后循环至阴极室,在阴极室中,在阴极处形成的碱将碳酸氢根离子转化为碳酸根离子,使得阴极电解质的pH小于12。这转而使得电池的电压下降至低于2V。如此形成的碳酸钠溶液可再循环回到气/液接触器以进一步

与气态二氧化碳接触,或将其取出以进行本文所述的碳酸钙沉淀过程。在一些实施方案中,气态二氧化碳直接供应至阴极室内,而无需中间使用气/液接触器。在一些实施方案中,来自气/液接触器的碳酸氢盐溶液不供应至阴极室,而是用于碳酸氢盐产物的沉淀。

[0493] 与来自碳源的碳不与阴极电解质接触的方法和系统相比,如本文所述和如图12所示的、涉及来自碳源的碳与阴极电解质(当阴极是ODC或氢气生成阴极时)接触的方法和系统可导致电压节省。电压节省继而可导致较低的耗电和较少的因发电引起的二氧化碳排放。这可导致产生由本发明的高效、节能的方法和系统形成的更为绿色的化学品,如碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢钙/碳酸氢镁或碳酸钙/碳酸镁、卤代烃和/或酸。在一些实施方案中,其中来源于碳源(如二氧化碳气体或来自气/液接触器的碳酸钠/碳酸氢钠溶液)的碳与阴极产生的碱接触的电化学电池,与其中碳不与来自阴极如ODC或氢气生成阴极的碱接触的电化学电池相比,具有超过0.1V,或超过0.2V,或超过0.5V,或超过1V,或超过1.5V,或为0.1-1.5V,或0.1-1V,或0.2-1.5V,或0.2-1V,或0.5-1.5V,或0.5-1V的理论阴极半电池电压节省或理论全电池电压节省。在一些实施方案中,这种电压节省是用7-13,或6-12,或7-12,或7-10,或6-13的阴极电解质pH实现的。

[0494] 基于之前阐明的能斯特方程,当在阳极处处于较低氧化态的金属被如下氧化为处于较高氧化态的金属时:



[0496] 基于II价铜种类的浓度, $E_{\text{阴极}}$ 为0.159-0.75V。

[0497] 当在阴极处水被还原为氢氧根离子和氢气(如图4A或图12中所示),并且氢氧根离子与碳酸氢根离子(如直接溶解在阴极电解质中的二氧化碳气体或自气/液接触器循环至阴极电解质中的碳酸钠/碳酸氢钠溶液)进行接触以形成碳酸盐时,阴极电解质的pH从14下降至小于14,如下:

$$[0498] \quad E_{\text{阴极}} = -0.059\text{pH}_c, \text{其中pH}_c \text{为阴极电解质的pH} = 10$$

$$[0499] \quad E_{\text{阴极}} = -0.59$$

[0500] 根据阳极电解质中铜离子的浓度, $E_{\text{总}}$ 为0.749至1.29。对于不与碳酸氢根离子/碳酸根离子接触的氢气生成阴极来说, $E_{\text{阴极}} = -0.59$ 与 $E_{\text{阴极}} = -0.83$ 相比节省超过200mV或200mV-500mV或100-500mV。对于不与碳酸氢根离子/碳酸根离子接触的氢气生成阴极来说, $E_{\text{总}} = 0.749-1.29$ 与 $E_{\text{总}} = 0.989-1.53$ 相比节省超过200mV或200mV-1.2V或100mV-1.5V。

[0501] 同样,当水在ODC处被还原为氢氧根离子(如图5A中所示),并且氢氧根离子与碳酸氢根离子(如直接溶解在阴极电解质中的二氧化碳气体或自气/液接触器循环至阴极电解质中的碳酸钠/碳酸氢钠溶液)进行接触以形成碳酸盐时,阴极电解质的pH从14下降至小于14,如下:

$$[0502] \quad E_{\text{阴极}} = 1.224 - 0.059\text{pH}_c, \text{其中pH}_c = 10$$

$$[0503] \quad E_{\text{阴极}} = 0.636\text{V}$$

[0504] 根据阳极电解质中铜离子的浓度, $E_{\text{总}}$ 为-0.477至0.064V。对于不与碳酸氢根离子/碳酸根离子接触的ODC来说, $E_{\text{阴极}} = 0.636$ 与 $E_{\text{阴极}} = 0.4$ 相比节省超过100mV或100mV-200mV或100-500mV或200-500mV。对于不与碳酸氢根离子/碳酸根离子接触的ODC来说, $E_{\text{总}} = -0.477-0.064\text{V}$ 与 $E_{\text{总}} = -0.241-0.3$ 相比节省超过200mV或200mV-1.2V或100mV-1.5V。

[0505] 如上所述,当将阴极电解质增加至pH 14或更高时,阳极半电池电势和阴极半电池

电势之间的差将增大。在无CO₂添加或其它干预如用水稀释的情况下,随着电池工作持续时间的增加,所需的电池电势将持续增加。阴极pH为7-13或7-12的电化学电池的运行提供了显著的节能。

[0506] 因此,对于不同的阴极电解质pH值,当施加于阳极和阴极之间的电压低于2.9,或低于2.5,或低于2.1,或2.0,或低于1.5,或低于1.0,或低于0.5,或为0.5-1.5V,同时阴极电解质的pH为7-13或7-12或6-12或7-10时,在阴极电解质中产生氢氧根离子、碳酸根离子和/或碳酸氢根离子。

[0507] 在一些实施方案中,碳源是二氧化碳的任何气体来源和/或提供二氧化碳的溶解形式或溶液的任何来源。二氧化碳的溶解形式或二氧化碳的溶液包括碳酸、碳酸氢根离子、碳酸根离子或其组合。在一些实施方案中,提供至阴极的氧气和/或二氧化碳气体来自于本领域已知的任何氧源和二氧化碳气体源。氧气来源和二氧化碳气体来源可以是相同的或可以是不同的。氧气来源和二氧化碳气体来源的一些实例如本文所述。

[0508] 在一些实施方案中,阴极室中产生的碱可用二氧化碳气流和/或二氧化碳的溶解形式来处理以形成碳酸盐/碳酸氢盐产物,该产物可原样用于商业用途,或可用二价阳离子例如但不限于碱土金属离子处理以形成碱土金属碳酸盐和/或碱土金属碳酸氢盐。

[0509] 如本文所用的“来自碳源的碳”包括二氧化碳的气态形式或二氧化碳的溶解形式或溶液。来自碳源的碳包括CO₂、碳酸、碳酸氢根离子、碳酸根离子或其组合。如本文所用的“碳源”包括提供二氧化碳的气态形式和/或溶解形式的任何来源。碳源包括但不限于提供CO₂气流的废物流或工业过程;提供含有CO₂、碳酸、碳酸氢根离子、碳酸根离子或其组合的溶液的气/液接触器;和/或碳酸氢盐盐水溶液。

[0510] 在一些实施方案中,气态CO₂是来自工业工厂的废物流或产物。在这些实施方案中工业工厂的性质可以改变。工业工厂包括但不限于,形成不饱和烃或饱和烃的精炼厂、发电厂(例如,在于2008年12月24日提交的名称为“Methods of sequestering CO₂”的国际申请PCT/US08/88318中详细描述,该申请的公开内容通过引用整体并入本文)、化学加工厂、轧钢厂、造纸厂、水泥厂(例如,在序列号为61/088,340的美国临时申请中进一步详细描述,该申请的公开内容通过引用整体并入本文)以及产生CO₂副产物的其它工业工厂。废物流是指作为工业工厂活动过程的副产物而产生的气流(或类似的流)。该气流可以是基本纯的CO₂或包括CO₂和一种或多种其它气体的多组分气流。在该方法的实施方案中可用作CO₂源的多组分气流(含有CO₂)包括还原气,例如,合成气、转化的合成气、天然气和氢气等,以及氧化条件气流,例如,来自燃烧如甲烷燃烧的烟道气。含有NO_x、SO_x、VOCs、微粒和Hg的废气将与沉淀产物中的碳酸盐一起合并这些化合物。可根据本发明处理的感兴趣的特定多组分气流包括但不限于,含氧的火力发电厂烟道气、涡轮增压锅炉产物气体、煤气化产物气体、转化的煤气化产物气体、厌氧消化池产物气体、井口天然气流、重整天然气或甲烷水合物等。在气体含有二氧化碳和氧气二者的情况下,该气体可用作二氧化碳源和氧源。例如,由氧和甲烷的燃烧得到的烟道气可含有氧气,并且可提供二氧化碳气体和氧气的来源。

[0511] 因此,废物流可由多种不同类型的工业工厂产生。适用于本发明的废物流包括由燃烧化石燃料(例如,煤、石油、天然气)或天然存在的有机燃料沉积物(例如,焦油砂、重油、油页岩等)的人为燃料产物的工业工厂产生的废物流如烟道气。在一些实施方案中,适合本发明的系统和方法的废物流来源于燃煤发电厂,如煤粉发电厂、超临界燃煤发电厂、集中焚

烧燃煤发电厂、流化床燃煤发电厂。在一些实施方案中,废物流来源于燃气或燃油锅炉和汽轮机发电厂、燃气或燃油锅炉简单循环燃气轮机发电厂或燃气或燃油锅炉联合循环燃气轮机发电厂。在一些实施方案中,使用由燃烧合成气(即由例如煤、生物质等有机物的气化产生的气体)的发电厂产生的废物流。在一些实施方案中,使用来自整体煤气化联合循环(IGCC)工厂的废物流。在一些实施方案中,根据本文提供的系统和方法使用由余热回收蒸汽发生器(HRSG)工厂产生的废物流产生组合物。

[0512] 由水泥厂产生的废物流也适合于本文提供的系统和方法。水泥厂废物流包括来自湿法和干法工厂的废物流,这些工厂可采用竖窑或回转窑,并且可包括预煅烧炉。这些工业工厂可各自燃烧单一燃料或可相继地或同时地燃烧两种或多种燃料。

[0513] 虽然二氧化碳可存在于普通的环境空气中,但鉴于其非常低的浓度,环境二氧化碳可能无法提供足够的二氧化碳以实现如当来自碳源的碳与阴极电解质接触时获得的碳酸氢盐和/或碳酸盐的形成。在该系统和方法的一些实施方案中,电化学系统内部的压力可高于环境空气中的环境大气压力,并因此通常可防止环境二氧化碳渗入阴极电解质中。

[0514] 接触系统或接触器包括用于使来自碳源的碳与阴极室内部或阴极室外部的阴极电解质接触的任何装置。这类用于使碳与阴极电解质接触的装置,或配置为使来自碳源的碳与阴极室接触的接触器,是本领域熟知的,包括但不限于注射器、管、导管、管道等。在一些实施方案中,该系统包括将碳引导至阴极室内的阴极电解质中的导管。应当理解,当来自碳源的碳与阴极室内的阴极电解质接触时,可根据阴极室内所需的碳量自电池底部、电池顶部、电池中的侧向入口和/或所有入口将碳注入阴极电解质。阴极室内来自碳源的碳的量可取决于溶液的流速、阴极电解质的所需pH和/或电池的尺寸。对来自碳源的碳的量的这种优化完全在本发明的范围内。在一些实施方案中,来自碳源的碳选自来自工业过程的气态二氧化碳或来自与来自工业过程的气态二氧化碳接触的气/液接触器的二氧化碳溶液。

[0515] 在一些实施方案中,阴极室包括帮助促进二氧化碳气体和/或二氧化碳溶液在阴极室内的输送的隔区。在一些实施方案中,隔区可帮助防止二氧化碳气体与氧气混合和/或阴极室内的二氧化碳气体与阳极室内的氢气混合。在一些实施方案中,隔区导致阴极液含有二氧化碳的气态形式和二氧化碳的溶解形式。在一些实施方案中,本文提供的系统包括将阴极电解质分为第一阴极电解质部分和第二阴极电解质部分的隔区,其中包含溶解的二氧化碳的第二阴极电解质部分接触阴极;并且其中包含溶解的二氧化碳和气态二氧化碳的第一阴极电解质部分接触隔区下的第二阴极电解质部分。在该系统中,隔区位于阴极电解质中,以使得第一阴极电解质部分中的气体(例如,二氧化碳)与第二阴极电解质部分中的阴极电解质隔离开。因此,隔区可充当防止阴极上的气体和/或来自阳极的气体和/或蒸汽混合的装置。这种隔区在2009年11月12日提交的美国公开2010/0084280中有所描述,该申请在此通过引用整体并入本公开内容中。

[0516] 在一些实施方案中,碳源是提供含有CO₂、碳酸、碳酸氢根离子、碳酸根离子或其组合的二氧化碳溶解形式或溶液的气/液接触器。在一些实施方案中,通过将CO₂气流喷射或扩散穿过浆液或溶液以制成含CO₂的水,从而制得含有部分或充分溶解的CO₂的溶液。在一些实施方案中,含有CO₂的浆液或溶液包含如本文所述从电化学电池的阴极电解质获得的质子去除剂。在一些实施方案中,气/液接触器可包括气泡室,在气泡室中CO₂气体通过含有质子去除剂的浆液或溶液鼓泡。在一些实施方案中,接触器可包括喷淋塔,在喷淋塔中含有质

子去除剂的浆液或溶液喷淋或循环穿过CO₂气体。在一些实施方案中,接触器可包括填充床以增大CO₂气体与含有质子去除剂的溶液之间的接触表面积。例如,气/液接触器或吸收器可包含碳酸钠的浆液或溶液或填充床。CO₂喷射穿过该浆液或溶液或填充床,在此处碱性介质促进CO₂在溶液中的溶解。CO₂溶解之后,溶液可包含碳酸氢盐、碳酸盐或其组合。在一些实施方案中,典型的吸收器或接触器流体温度为32-37℃。用于在溶液中吸收CO₂的吸收器或接触器在2010年3月10日提交的序列号为12/721,549的美国申请中有所描述,该申请在此通过引用整体并入本公开内容中。可从气/液接触器中取出含有碳酸盐/或碳酸氢盐种类的溶液以形成碳酸氢盐/碳酸盐产物。在一些实施方案中,可将碳酸盐/碳酸氢盐溶液转移至含有碱的阴极电解质中。该碱可将碳酸氢盐基本上或全部转化为碳酸盐以形成碳酸盐溶液。碳酸盐溶液可再循环回到气/液接触器,或可从阴极室取出并用二价阳离子处理以形成碳酸氢盐/碳酸盐产物。

[0517] 在一些实施方案中,在阴极电解质中产生的碱可递送至气/液接触器,在该接触器中二氧化碳气体与碱进行接触。二氧化碳气体与碱接触后可导致形成碳酸、碳酸氢根离子、碳酸根离子或其组合。之后可将二氧化碳的溶解形式递送回阴极室,在该阴极室中碱可将碳酸氢盐转化为碳酸盐。而后碳酸盐/碳酸氢盐混合物可原样用于商业用途,或用二价阳离子如碱土金属离子处理以形成碱土金属碳酸盐/碳酸氢盐。

[0518] 在一些实施方案中,该系统包括适用于取出并在系统中循环阴极电解质的阴极电解质循环系统。在一些实施方案中,阴极电解质循环系统包括在阴极室外的气/液接触器,该气/液接触器适合于使来自碳源的碳与循环的阴极电解质接触,以及用于再循环系统中的电解质。由于可通过从系统取出和/或循环阴极电解质/来自碳源的碳来调节阴极电解质的pH,所以可通过调节从系统中取出的、通过气/液接触器的和/或再循环回到阴极室内的阴极电解质的量来调节阴极电解质隔室的pH。

[0519] 在一些实施方案中,碳源是碳酸氢盐盐水溶液。碳酸氢盐盐水溶液在2011年1月18日提交的美国临时申请61/433,641和2010年10月29日提交的美国临时申请61/408,325中有所描述,二者在此通过引用整体并入本公开内容中。如本文所用的“碳酸氢盐盐水溶液”包括任何包含碳酸氢根离子的盐水。在一些实施方案中,盐水是合成盐水,例如含有碳酸氢盐如碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂等的盐水溶液。在一些实施方案中,盐水是天然存在的碳酸氢盐盐水,例如,地下盐水如天然存在的湖水。在一些实施方案中,碳酸氢盐盐水由地下盐水(例如但不限于,碳酸盐盐水、碱性盐水、硬盐水和/或碱性硬盐水)制成。在一些实施方案中,碳酸氢盐盐水由矿物质制成,其中将矿物质压碎并溶解在盐水中并且任选地进行进一步处理。矿物质可在湖泊的表面下、表面上或次表层发现。碳酸氢盐盐水还可由蒸发盐制成。碳酸氢盐盐水除碳酸氢根离子(HCO₃⁻)之外还可包含碳的其它含氧阴离子,例如但不限于碳酸(H₂CO₃)和/或碳酸根离子(CO₃²⁻)。

[0520] 在本文所述的电化学电池的一些实施方案中,该系统配置为通过来自碳源的碳如CO₂、碳酸、碳酸氢根离子、碳酸根离子或其组合与来自阴极电解质的碱如氢氧化钠反应而产生碳酸根离子。在一些实施方案中(未在图中示出),来自碳源的碳如二氧化碳的气态形式可与阴极室内的阴极电解液接触,并且可从阴极室中取出含有氢氧化物/碳酸盐/碳酸氢盐的阴极电解液并与阴极室外的气/液接触器接触。在此类实施方案中,来自气/液接触器的阴极电解液可以再次与阴极室内的阴极电解液接触。

[0521] 对于在其中来自碳源的碳与阴极室外的阴极电解质接触的系统,可从阴极室中取出含有碱的阴极电解质并且可将其加入至配置为含有来自碳源的碳的容器中。该容器可具有碳源输入部件,如管或管道等或与CO₂气流、含有CO₂溶解形式的溶液和/或碳酸氢盐盐水连通的管线。该容器还可与在其中可产生、改性和/或储存碳源如碳酸氢盐盐水溶液的反应器处于流体连通。

[0522] 对于在其中来自碳源的碳与阴极室内的阴极电解质接触的系统,可从阴极室中取出含有碱、碳酸氢盐和/或碳酸盐的阴极电解质,并可如本文所述使其与碱土金属离子接触以形成碳酸氢盐/碳酸盐产物。

[0523] 电化学电池的组件

[0524] 本文提供的方法和系统包括一个或多个以下组件。

[0525] 在一些实施方案中,阳极可包含耐腐蚀的导电底座支架。例如但不限于,无定形碳如炭黑、氟化碳,如在美国专利4,908,198中描述以及可在商标SFC™碳下得到的特别氟化的碳。导电底座材料的其它实例包括但不限于,亚化学计量的钛氧化物,如具有式TiO_x的Magneli相亚化学计量的钛氧化物,其中x为约1.67至约1.9。例如,钛氧化物Ti₄O₇。在一些实施方案中,碳基材料为GDE提供机械支持,或者作为混合材料来提高导电性,但无法用作催化剂载体来防腐蚀。

[0526] 在一些实施方案中,本文所述的气体扩散电极或普通电极包含用于帮助电化学离解例如在阴极处的氧还原的电催化剂。电催化剂的实例包括但不限于,铂族金属如铂、钯、钌、铑和铱的高度分散的金属或合金(例如,涂覆有PtIr混合金属氧化物的钛网或涂覆有镀锌铂的钛);电催化金属氧化物;有机金属大环化合物,和用于氧的电化学还原的本领域众所周知的其它电催化剂。

[0527] 在一些实施方案中,本文所述的电极涉及多孔均质复合结构以及非均质分层型复合结构,其中每一层可具有不同的物理和成分构成,例如多孔性,以及导电底座,用以防止溢流和丧失三相界面以及由此产生的电极性能。

[0528] 本文提供的电极可包括在电极的阳极电解液或阴极电解液溶液侧之上或与之相邻的具有多孔聚合物层的阳极和阴极,这可帮助降低渗透和电极污染。稳定的聚合物树脂或膜可包括在与阳极电解液邻近的复合电极层内,其包括由非离子聚合物(如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚砜等)或离子型带电聚合物(如由聚苯乙烯磺酸、苯乙烯和乙烯基苯的磺化共聚物、羧化聚合物衍生物、具有部分或完全氟化的烃链的磺化或羧化聚合物以及氮化聚合物如聚乙烯基吡啶形成的聚合物)形成的树脂。还可在干侧包括稳定的微孔聚合物膜以抑制电解质渗透。在一些实施方案中,气体扩散阴极包括涂覆有贵金属如金和/或银、贵金属合金、镍等的高表面积涂层的本领域已知的这类阴极。

[0529] 在一些实施方案中,在本文提供的系统和方法中的电解质(包括阴极电解液或阴极电解质和/或阳极电解液或阴极电解质,或置于AEM与CEM之间的第三电解质)包括但不限于咸水或淡水。咸水包括但不限于海水、盐水和/或半咸水。在一些实施方案中,本文提供的系统和方法中的阴极电解质包括但不限于海水、淡水、盐水、半咸水、氢氧化物如氢氧化钠或其组合。“咸水”以其常规意义使用,是指除淡水外的许多不同类型的含水流体,其中术语“咸水”包括但不限于半咸水、海水和盐水(包括天然存在的地下盐水或人为地下盐水以及人造盐水,例如,地热工厂废水、脱盐废水等)以及具有高于淡水的盐度的其它盐水。盐水是

用盐饱和或接近饱和的水,并且具有50ppt(千分率)或更高的盐度。半咸水是比较淡水更咸但没有海水咸的水,具有0.5-35ppt的盐度。海水是来自大海或海洋的水,并且具有35-50ppt的盐度。咸水源可以是诸如大海、海洋、湖泊、沼泽、河口、潟湖等的天然存在的来源或人造来源。在一些实施方案中,本文提供的系统包括来自陆地盐水的咸水。在一些实施方案中,向从电化学电池中取出的消耗的咸水补充盐并且将其再循环回到电化学电池中。

[0530] 在一些实施方案中,电解质(包括阴极电解质和/或阳极电解质和/或第三电解质,如咸水)包括含有含量超过1%的氯化物如NaCl;或超过10%的NaCl;或超过20%的NaCl;或超过30%的NaCl;或超过40%的NaCl;或超过50%的NaCl;或超过60%的NaCl;或超过70%的NaCl;或超过80%的NaCl;或超过90%的NaCl;或1-99%的NaCl;或1-95%的NaCl;或1-90%的NaCl;或1-80%的NaCl;或1-70%的NaCl;或1-60%的NaCl;或1-50%的NaCl;或1-40%的NaCl;或1-30%的NaCl;或1-20%的NaCl;或1-10%的NaCl;或10-99%的NaCl;或10-95%的NaCl;或10-90%的NaCl;或10-80%的NaCl;或10-70%的NaCl;或10-60%的NaCl;或10-50%的NaCl;或10-40%的NaCl;或10-30%的NaCl;或10-20%的NaCl;或20-99%的NaCl;或20-95%的NaCl;或20-90%的NaCl;或20-80%的NaCl;或20-70%的NaCl;或20-60%的NaCl;或20-50%的NaCl;或20-40%的NaCl;或20-30%的NaCl;或30-99%的NaCl;或30-95%的NaCl;或30-90%的NaCl;或30-80%的NaCl;或30-70%的NaCl;或30-60%的NaCl;或30-50%的NaCl;或30-40%的NaCl;或40-99%的NaCl;或40-95%的NaCl;或40-90%的NaCl;或40-80%的NaCl;或40-70%的NaCl;或40-60%的NaCl;或40-50%的NaCl;或50-99%的NaCl;或50-95%的NaCl;或50-90%的NaCl;或50-80%的NaCl;或50-70%的NaCl;或50-60%的NaCl;或60-99%的NaCl;或60-95%的NaCl;或60-90%的NaCl;或60-80%的NaCl;或60-70%的NaCl;或70-99%的NaCl;或70-95%的NaCl;或70-90%的NaCl;或70-80%的NaCl;或80-99%的NaCl;或80-95%的NaCl;或80-90%的NaCl;或90-99%的NaCl;或90-95%的NaCl的水。在一些实施方案中,以上所述的百分比适用于作为电解质的氯化铵、氯化铁、溴化钠、碘化钠或硫酸钠。本文所述的百分比包括wt%或wt/wt%或wt/v%。应当理解,本文所述的所有电化学系统含有的氯化钠可用其它合适的电解质(例如但不限于,氯化铵、溴化钠、碘化钠、硫酸钠或其组合)代替。

[0531] 在一些实施方案中,阴极电解质如咸水、淡水和/或氢氧化钠不包含碱土金属离子或二价阳离子。如本文所用的二价阳离子包括碱土金属离子,例如但不限于钙、镁、钡、锶、镭等。在一些实施方案中,阴极电解质如咸水、淡水和/或氢氧化钠包含低于1%w/w的二价阳离子。在一些实施方案中,阴极电解质如海水、淡水、盐水、半咸水和/或氢氧化钠包含低于1%w/w的二价阳离子。在一些实施方案中,阴极电解质如海水、淡水、盐水、半咸水和/或氢氧化钠包含二价阳离子,该二价阳离子包括但不限于钙、镁及其组合。在一些实施方案中,阴极电解质如海水、淡水、盐水、半咸水和/或氢氧化钠包含低于1%w/w的二价阳离子,该二价阳离子包括但不限于钙、镁及其组合。

[0532] 在一些实施方案中,阴极电解质如海水、淡水、盐水、半咸水和/或氢氧化钠包含低于1%w/w;或低于5%w/w;或低于10%w/w;或低于15%w/w;或低于20%w/w;或低于25%w/w;或低于30%w/w;或低于40%w/w;或低于50%w/w;或低于60%w/w;或低于70%w/w;或低于80%w/w;或低于90%w/w;或低于95%w/w;或0.05-1%w/w;或0.5-1%w/w;或0.5-5%w/w;或0.5-10%w/w;或0.5-20%w/w;或0.5-30%w/w;或0.5-40%w/w;或0.5-50%w/w;或

0.5-60%w/w;或0.5-70%w/w;或0.5-80%w/w;或0.5-90%w/w;或5-8%w/w;或5-10%w/w;或5-20%w/w;或5-30%w/w;或5-40%w/w;或5-50%w/w;或5-60%w/w;或5-70%w/w;或5-80%w/w;或5-90%w/w;或10-20%w/w;或10-30%w/w;或10-40%w/w;或10-50%w/w;或10-60%w/w;或10-70%w/w;或10-80%w/w;或10-90%w/w;或30-40%w/w;或30-50%w/w;或30-60%w/w;或30-70%w/w;或30-80%w/w;或30-90%w/w;或50-60%w/w;或50-70%w/w;或50-80%w/w;或50-90%w/w;或75-80%w/w;或75-90%w/w;或80-90%w/w;或90-95%w/w的二价阳离子,该二价阳离子包括但不限于钙、镁及其组合。

[0533] 在一些实施方案中,阴极电解质包括但不限于氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸钠或其组合。在一些实施方案中,阴极电解质包括但不限于氢氧化钠或氢氧化钾。在一些实施方案中,阴极电解质包括但不限于氢氧化钠、二价阳离子或其组合。在一些实施方案中,阴极电解质包括但不限于氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸钠、二价阳离子或其组合。在一些实施方案中,阴极电解质包括但不限于氢氧化钠、碳酸氢钙、碳酸钙、碳酸氢镁、碳酸镁、碳酸钙镁或其组合。在一些实施方案中,阴极电解质包括但不限于咸水、氢氧化钠、碳酸氢盐盐水溶液或其组合。在一些实施方案中,阴极电解质包括但不限于咸水和氢氧化钠。在一些实施方案中,阴极电解质包括但不限于淡水和氢氧化钠。在一些实施方案中,阴极电解质包括无碱度或二价阳离子的淡水。在一些实施方案中,阴极电解质包括但不限于淡水、氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸钠、二价阳离子或其组合。

[0534] 在一些实施方案中,阳极电解质包括但不限于淡水和金属离子。在一些实施方案中,阳极电解质包括但不限于咸水和金属离子。在一些实施方案中,阳极电解质包括金属离子溶液。

[0535] 在一些实施方案中,来自电池的消耗的咸水可循环回到电池。在一些实施方案中,阴极电解质包括1-90%;1-50%;或1-40%;或1-30%;或1-15%;或1-20%;或1-10%;或5-90%;或5-50%;或5-40%;或5-30%;或5-20%;或5-10%;或10-90%;或10-50%;或10-40%;或10-30%;或10-20%;或15-20%;或15-30%;或20-30%的氢氧化钠溶液。在一些实施方案中,阳极电解质包括0-5M;或0-4.5M;或0-4M;或0-3.5M;或0-3M;或0-2.5M;或0-2M;或0-1.5M;或0-1M;或1-5M;或1-4.5M;或1-4M;或1-3.5M;或1-3M;或1-2.5M;或1-2M;或1-1.5M;或2-5M;或2-4.5M;或2-4M;或2-3.5M;或2-3M;或2-2.5M;或3-5M;或3-4.5M;或3-4M;或3-3.5M;或4-5M;或4.5-5M的金属离子溶液。在一些实施方案中,阳极不形成氧气。在一些实施方案中,阳极不形成氯气。

[0536] 在一些实施方案中,阴极电解质和阳极电解质被离子交换膜部分地或完全地隔开。在一些实施方案中,离子交换膜是阴离子交换膜或阳离子交换膜。在一些实施方案中,如本文所公开的在电化学电池中的阳离子交换膜是常规的,并且可从例如日本东京的Asahi Kasei或美国的Membrane International of Glen Rock,NJ或DuPont得到。CEM的实例包括但不限于N2030WX (Dupont)、F8020/F8080 (Flemion) 和F6801 (Aciplex)。在本发明的方法和系统中理想的CEM具有最小的电阻损耗、大于90%的选择性以及在高腐蚀性中的高稳定性。本发明的方法和系统中的AEM暴露于浓金属盐阳极电解液和饱和盐水流。期望AEM允许盐离子如氯离子穿过其进入阳极电解液但截留来自阳极电解液的金属离子种类。在一些实施方案中,金属盐可形成多种离子种类(阳离子、阴离子和/或中性离子),包括但不限于 $MC1^+$ 、 $MC1_2^-$ 、 $MC1_2^0$ 、 M^{2+} 等,并且期望这类复合物不穿过AEM或不污染膜。实施例中提供了一

些已经针对本发明的方法和系统进行过测试、发现其能阻止金属跨越的膜。

[0537] 因此,本文提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;在阴极室中使阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱、水或氢气;以及通过使用阴离子交换膜阻止金属离子从阳极电解质向阴极电解质迁移,其中该阴离子交换膜具有小于 $3\ \Omega\ \text{cm}^2$ 或小于 $2\ \Omega\ \text{cm}^2$ 或小于 $1\ \Omega\ \text{cm}^2$ 的欧姆电阻。在一些实施方案中,阴离子交换膜具有 $1-3\ \Omega\ \text{cm}^2$ 的欧姆电阻。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;在阴极室中使阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱、水或氢气;以及通过使用阴离子交换膜阻止金属离子从阳极电解质向阴极电解质迁移,其中该阴离子交换膜截留来自阳极电解质的所有金属离子中的大于80%或大于90%或大于99%或约99.9%。

[0538] 还提供了包括以下组件的系统:在阳极室中与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;在阴极室中与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为在阴极室中形成碱、水或氢气;以及阴离子交换膜,其中该阴离子交换膜具有小于 $3\ \Omega\ \text{cm}^2$ 或小于 $2\ \Omega\ \text{cm}^2$ 或小于 $1\ \Omega\ \text{cm}^2$ 的欧姆电阻。在一些实施方案中,阴离子交换膜具有 $1-3\ \Omega\ \text{cm}^2$ 的欧姆电阻。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:在阳极室中与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;在阴极室中与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为在阴极室中形成碱、水或氢气;以及阴离子交换膜,其中该阴离子交换膜截留来自阳极电解质的所有金属离子中的大于80%或大于90%或大于99%或约99.9%。

[0539] 本文还提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;在阴极室中使阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱;利用阴离子交换膜将阳极电解质与盐水隔室隔开;用阳离子交换膜将阴极电解质与盐水隔室隔开;以及通过使用具有小于 $3\ \Omega\ \text{cm}^2$ 或小于 $2\ \Omega\ \text{cm}^2$ 或小于 $1\ \Omega\ \text{cm}^2$ 欧姆电阻的阴离子交换膜阻止金属离子从阳极电解质向盐水隔室迁移。在一些实施方案中,阴离子交换膜具有 $1-3\ \Omega\ \text{cm}^2$ 的欧姆电阻。在一些实施方案中,提供了包括以下步骤的方法:在阳极室中使阳极与阳极电解质中的金属离子接触;在阳极处将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;在阴极室中使阴极与阴极电解质接触;在阴极处形成碱;利用阴离子交换膜将阳极电解质与盐水隔室隔开;用阳离子交换膜将阴极电解质与盐水隔室隔开;以及通过使用截留来自阳极电解质的所有金属离子中的大于80%或大于90%或大于99%或约99.9%的阴离子交换膜阻止金属离子从阳极电解质向盐水隔室的迁移。

[0540] 还提供了包括以下组件的系统:在阳极室中与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为在阳极室中将金属离子从较低氧化态转化为较高氧化态;在阴极室中与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为在阴极室中形成碱;将阳极电解质与盐水隔室隔开的阴离子交换膜;以及将阴极电解质与盐水隔室隔开的阳离子交换膜,其中该阴离子交换膜具有小于 $3\ \Omega\ \text{cm}^2$ 或小于 $2\ \Omega\ \text{cm}^2$ 或小于 $1\ \Omega\ \text{cm}^2$ 的欧姆电阻。在一些实施方案中,该阴离子交换膜具有 $1-3\ \Omega\ \text{cm}^2$ 的欧姆电阻。在一些实施方案中,提供了包括以下组件的系统:在阳极室中与阳极电解质中的金属离子接触的阳极,其中该阳极配置为在阳极室中将金属

离子从较低氧化态转化为较高氧化态;在阴极室中与阴极电解质接触的阴极,其中该阴极配置为在阴极室中形成碱;将阳极电解质与盐水隔室隔开的阴离子交换膜;以及将阴极电解质与盐水隔室隔开的阳离子交换膜,其中该阴离子交换膜截留来自阳极电解质的所有金属离子中的大于80%或大于90%或大于99%或约99.9%。

[0541] 以上所述的包含AEM的方法和系统进一步包括如本文所述用氢气、不饱和烃或饱和烃处理包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质。

[0542] 阳离子交换膜的实例包括但不限于由含有阴离子基团例如磺酸基和/或羧基的全氟化聚合物组成的阳离子膜。然而,在一些实施方案中,可以意识到,根据限制或允许特定阳离子或阴离子种类在电解质之间迁移的需要,可使用限制性更大并因此允许一种阳离子迁移同时限制另一种阳离子迁移的阳离子交换膜,例如,可使用允许钠离子从阳极电解质迁移至阴极电解质同时限制其它离子从阳极电解质迁移至阴极电解质的阳离子交换膜。同样,在一些实施方案中,根据限制或允许特定阴离子种类在电解质之间迁移的需要,可使用限制性更大并因此允许一种阴离子迁移同时限制另一种阴离子迁移的阴离子交换膜,例如,可使用允许氯离子从阴极电解质迁移至阳极电解质同时限制氢氧根离子从阴极电解质迁移至阳极电解质的阴离子交换膜。此类限制性阳离子交换膜和/或阴离子交换膜是可购买到的,并且可由本领域普通技术人员进行选择。

[0543] 在一些实施方案中,提供了一种系统,其包括位于阳极和阴极之间的一个或多个阴离子交换膜和阳离子交换膜。在一些实施方案中,应该对膜进行选择以使得它们可在酸性和/或碱性电解质溶液中适当发挥作用。膜的其它期望特性包括在0°C至100°C或更高的温度下在酸性电解质溶液中或在可使用的相似温度范围内在碱性溶液中的高离子选择性、低离子阻抗、高爆裂强度和高稳定性。在一些实施方案中,期望离子交换膜阻止金属离子从阳极电解液向阴极电极液转运。在一些实施方案中,可使用在0°C至90°C,或0°C至80°C,或0°C至70°C,或0°C至60°C,或0°C至50°C,或0°C至40°C,或0°C至30°C,或0°C至20°C,或0°C至10°C,或更高范围内稳定的膜。在一些实施方案中,可使用在0°C至90°C;或0°C至80°C;或0°C至70°C;或0°C至60°C;或0°C至50°C;或0°C至40°C范围内稳定但在更高温度下不稳定的膜。对于其它实施方案,利用允许一种阳离子迁移而不允许另一种阳离子离子迁移,或允许一种阴离子迁移而不允许另一种阴离子迁移的离子特异性离子交换膜可能是有用的,以在电解质中获得一种产物或多种所需产物。在一些实施方案中,在0°C至90°C;或0°C至80°C;或0°C至70°C;或0°C至60°C;或0°C至50°C;或0°C至40°C;或0°C至30°C;或0°C至20°C;或0°C至10°C以及更高和/或更低的温度下,在系统中在期望的时间长度例如数天、数周或数月或数年内,膜可以是稳定并具有功能性的。在一些实施方案中,例如,在100°C、90°C、80°C、70°C、60°C、50°C、40°C、30°C、20°C、10°C、5°C以及更高或更低的电解质温度下,在至少1天、至少5天、10天、15天、20天、100天、1000天、5-10年或更长的时间内,膜可以是稳定并具有功能性的。

[0544] 膜的欧姆电阻可影响阳极和阴极之间的电压降,例如,随着膜的欧姆电阻增加,阳极和阴极之间的电压可增加,反之亦然。可使用的膜包括但不限于具有相对低的欧姆电阻和相对高的离子迁移率的膜;以及具有随着温度而增加的相对高的水合特性并因此欧姆电阻降低的膜。通过选择本领域已知的具有较低欧姆电阻的膜,可降低在特定温度下的阳极和阴极之间的电压降。

[0545] 包括酸根的离子通道可散布在膜中。这些离子通道可以从基质的内表面延伸至外表面,并且酸根可以容易地在可逆反应中结合水而成为水合水。这种作为水合水的水的结合可以遵循一级反应动力学,使得反应速率与温度成正比。因此,可选择膜以提供相对低的欧姆电阻和离子阻抗,同时在工作温度范围内在系统中提供改善的强度和电阻。

[0546] 在一些实施方案中,当与阴极室内的阴极电解质接触时,来自碳源的碳与氢氧根离子反应并且根据阴极电解质的pH产生水和碳酸根离子。将来自碳源的碳加入阴极电解质中可降低阴极电解质的pH。因此,根据阴极电解质中所需的碱度,可调节阴极电解质的pH,并且在一些实施方案中,可将其保持在6-12;7-14或更高;或7-13;或7-12;或7-11;或7-10;或7-9;或7-8;或8-14或更高;或8-13;或8-12;或8-11;或8-10;或8-9;或9-14或更高;或9-13;或9-12;或9-11;或9-10;或10-14或更高;或10-13;或10-12;或10-11;或11-14或更高;或11-13;或11-12;或12-14或更高;或12-13;或13-14或更高。在一些实施方案中,可将阴极电解质的pH调节至7-14之间的任何值或更高,低于12的pH,pH 7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5、11.0、11.5、12.0、12.5、13.0、13.5、14.0和/或更高。

[0547] 同样,在该系统的一些实施方案中,调节阳极电解质的pH并且将其保持在0-7;或0-6;或0-5;或0-4;或0-3;或0-2;或0-1。阳极和阴极之间的电压可依赖于几个因素,包括阳极电解质和阴极电解质之间的pH差(如可通过本领域公知的能斯特方程确定的),因此在一些实施方案中,可根据阳极和阴极之间所需的工作电压将阳极电解质的pH调节至0-7之间的值,包括0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5和7。因此,在希望减少使用的能量和/或降低阳极和阴极之间的电压的等效系统中,例如,如在氯碱法中,可将来自碳源的碳加入如本文所公开的阴极电解质中,从而在阳极电解质与阴极电解质之间获得所需的pH差。

[0548] 该系统可配置为通过调节阳极电解质的pH、阴极电解质的pH、阴极电解质中氢氧化物的浓度、阳极电解质的取出或补充、阴极电解质的取出或补充和/或加入阴极电解质中的来自碳源的碳的量,而在阳极电解质与阴极电解质之间产生任何所需的pH差。通过调节阳极电解质与阴极电解质之间的pH差,可以调节阳极和阴极之间的电压。在一些实施方案中,该系统配置为在阳极电解质与阴极电解质之间产生至少4个pH单位;至少5个pH单位;至少6个pH单位;至少7个pH单位;至少8个pH单位;至少9个pH单位;至少10个pH单位;至少11个pH单位;至少12个pH单位;至少13个pH单位;至少14个pH单位;或4-12个pH单位;或4-11个pH单位;或4-10个pH单位;或4-9个pH单位;或4-8个pH单位;或4-7个pH单位;或4-6个pH单位;或4-5个pH单位;或3-12个pH单位;或3-11个pH单位;或3-10个pH单位;或3-9个pH单位;或3-8个pH单位;或3-7个pH单位;或3-6个pH单位;或3-5个pH单位;或3-4个pH单位;或5-12个pH单位;或5-11个pH单位;或5-10个pH单位;或5-9个pH单位;或5-8个pH单位;或5-7个pH单位;或5-6个pH单位;或6-12个pH单位;或6-11个pH单位;或6-10个pH单位;或6-9个pH单位;或6-8个pH单位;或6-7个pH单位;或7-12个pH单位;或7-11个pH单位;或7-10个pH单位;或7-9个pH单位;或7-8个pH单位;或8-12个pH单位;或8-11个pH单位;或8-10个pH单位;或8-9个pH单位;或9-12个pH单位;或9-11个pH单位;或9-10个pH单位;或10-12个pH单位;或10-11个pH单位;或11-12个pH单位的pH差。在一些实施方案中,该系统配置为在阳极电解质与阴极电解质之间产生至少4个pH单位的pH差。

[0549] 在一些实施方案中,在本文提供的方法和系统中,电化学电池中的阳极电解质和

阴极电解质在室温或升高的温度下,例如在高于40℃,或高于50℃,或高于60℃,或高于70℃,或高于80℃,或30-70℃下操作。

[0550] 碳酸氢盐和/或碳酸盐产物的产生

[0551] 在一些实施方案中,本文提供的方法和系统配置为处理在阴极电解质与来自碳源的碳接触后获得的碳酸盐/碳酸氢盐溶液。在一些实施方案中,用例如但不限于钙和/或镁的二价阳离子处理含有碳酸盐和/或碳酸氢盐的溶液,从而形成碳酸钙和/或碳酸镁和/或碳酸氢钙和/或碳酸氢镁。在图13中提供了此类过程的一个示例性实施方案。

[0552] 如图13中所示,过程1300说明了用于处理在阴极电解质与来自碳源的碳接触后获得的碳酸盐/碳酸氢盐溶液的方法和系统。在一些实施方案中,溶液在沉淀器1301中经历沉淀。在一些实施方案中,溶液包括氢氧化钠、碳酸钠和/或碳酸氢钠。在一些实施方案中,该系统配置为利用碱土金属离子或二价阳离子(包括但不限于钙、镁及其组合)处理阴极电解质中的碳酸氢根离子和/或碳酸根离子。如本文所用的“二价阳离子”包括含有二价阳离子如碱土金属离子的任何固体或溶液,或含有碱土金属的任何水性介质。碱土金属包括钙、镁、锶、钡等或其组合。二价阳离子(例如,碱土金属阳离子,如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})可见于工业废物、海水、盐水、硬水、矿物质和许多其它合适的来源中。根据使用水的方法,含有碱土金属的水包括淡水或咸水。在一些实施方案中,在该过程中使用的水包含一种或多种碱土金属,例如,镁、钙等。在一些实施方案中,碱土金属离子的含量为含有碱土金属离子的溶液的1%-99%wt;或1%-95%wt;或1%-90%wt;或1%-80%wt;或1%-70%wt;或1%-60%wt;或1%-50%wt;或1%-40%wt;或1%-30%wt;或1%-20%wt;或1%-10%wt;或20%-95%wt;或20%-80%wt;或20%-50%wt;或50%-95%wt;或50%-80%wt;或50%-75%wt;或75%-90%wt;或75%-80%wt;或80%-90%wt。在一些实施方案中,碱土金属离子存在于咸水如海水中。在一些实施方案中,二价阳离子来源为硬水或天然存在的硬盐水。在一些实施方案中,富含钙的水可与镁硅酸盐矿物如橄榄石或蛇纹石相结合。

[0553] 在一些实施方案中,石膏(例如,来自氨碱法(Solvay process))提供了二价阳离子(例如但不限于钙离子)来源。使用来自阴极室的碳酸盐/碳酸氢盐溶液和来自石膏的钙沉淀碳酸钙/碳酸氢钙之后,可使含有硫酸钠的上清液循环至本文所述的电化学系统中。硫酸钠溶液可与金属硫酸盐如硫酸铜结合使用,使得Cu(I)离子在阳极室中被氧化为Cu(II)离子,并且进一步用于氢气的碘化或用于不饱和烃或饱和烃的碘化。在这类实施方案中,电化学系统与沉淀过程完全整合。石膏作为钙来源的这种用途在2011年8月3日提交的美国临时申请61/514,879中有所描述,该申请通过引用整体并入本文。

[0554] 在一些地点,来自多个工业过程的工业废物流提供了阳离子(以及在一些情况下,在该过程中有用的其它材料,例如金属氢氧化物)的方便的来源。这类废物流包括但不限于采矿废物;化石燃料燃烧灰分(例如,飞灰、底灰、锅炉渣);炉渣(例如,铁渣、磷渣);水泥窑废物(例如,水泥窑粉尘);炼油厂/石化精炼厂废物(例如,油田和甲烷层盐水);煤层废物(例如,产气盐水和煤层盐水);纸加工废物;水软化废盐水(例如,离子交换流出液);硅加工废物;农业废物;金属加工废物;高pH纺织废物;以及碱渣。在一些实施方案中,阳离子的水溶液包含10-50,000ppm;或10-10,000ppm;或10-5,000ppm;或10-1,000ppm;或10-100ppm;或50-50,000ppm;或50-10,000ppm;或50-1,000ppm;或50-100ppm;或100-50,000ppm;或100-10,000ppm;或100-1,000ppm;或100-500ppm;或1,000-50,000ppm;或1,000-10,

000ppm;或5,000-50,000ppm;或5,000-10,000ppm;或10,000-50,000ppm含量的钙和/或镁。

[0555] 淡水可以是阳离子(例如,碱土金属阳离子,如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})的方便来源。可以使用许多合适的淡水源,包括从相对无矿物质的来源到相对富含矿物质的来源的淡水源。富含矿物质的淡水源可以是天然存在的,包括许多硬水源、湖泊或内海中的任一个。一些富含矿物质的淡水源如碱性湖泊或内海(例如,土耳其的凡湖(Lake Van))还提供了pH改性剂来源。富含矿物质的淡水源还可以是人为的。例如,矿物质贫乏的(软)水可与阳离子如碱土金属阳离子(例如, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)源接触,以产生适合本文所述的方法和系统的富含矿物质的水。可使用任何方便的方案(例如,添加固体、悬浮液或溶液)将阳离子或其前体(例如,盐、矿物质)加入至淡水(或本文所述的任何其它类型的水)中。在一些实施方案中,将选自 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的二价阳离子加入淡水中。在一些实施方案中,含有 Ca^{2+} 的淡水与镁的硅酸盐(例如橄榄石或蛇纹石)或其产物或加工形式结合,产生含有钙和镁阳离子的溶液。

[0556] 来自碳源的碳与阴极电解质和二价阳离子接触后获得的沉淀物包括但不限于碳酸钙、碳酸镁、碳酸氢钙、碳酸氢镁、碳酸钙镁或其组合。在一些实施方案中,沉淀物可经历一个或多个步骤,包括但不限于混合、搅拌、温度、pH、沉淀、沉淀物的滞留时间、沉淀物的脱水、用水洗涤沉淀物、离子比例、添加剂的浓度、干燥、粉碎、研磨、储存、老化和固化,以制得本发明的碳酸盐组合物。在一些实施方案中,沉淀条件使得碳酸盐产物为亚稳态形式,例如但不限于球霏石、文石、无定形碳酸钙或其组合。

[0557] 沉淀器1301可以是一个罐或一系列罐。接触方案包括但不限于直接接触方案,例如,使一定体积的含有阳离子例如碱土金属离子(例如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})的水流动通过一定体积的含有氢氧化钠的阴极电解质;并流接触方法,例如,在单向流动的液相流之间接触;以及逆流方法,例如,在反向流动的液相流之间接触,等等。因此,可能方便的是,可通过使用注入器、鼓泡器、射流文丘里反应器、喷雾器、气体过滤器、喷射器、托盘或填充柱反应器等完成接触。在一些实施方案中,接触是通过喷射。在一些实施方案中,接触是通过填充柱。在一些实施方案中,将来自碳源的碳加入到阳离子源和含有氢氧化物的阴极电解质中。在一些实施方案中,将阳离子源与含有碱的阴极电解质加入到来自碳源的碳中。在一些实施方案中,在用于沉淀的沉淀器中将阳离子源和来自碳源的碳二者同时加入到含有碱的阴极电解质中。

[0558] 在已将来自碳源的碳加入阴极室内的阴极电解质中的一些实施方案中,将包括氢氧化物、碳酸氢盐和/或碳酸盐的取出的阴极电解质供应到沉淀器中用于和二价阳离子进一步反应。在已将来自碳源的碳和二价阳离子加入阴极室内的阴极电解质中的一些实施方案中,将包括氢氧化钠、碳酸钙、碳酸镁、碳酸氢钙、碳酸氢镁、碳酸钙镁或其组合的取出的阴极电解质供应到沉淀器中用于进一步处理。

[0559] 含有碳酸钙、碳酸镁、碳酸氢钙、碳酸氢镁、碳酸钙镁或其组合的溶液的沉淀器1301经受沉淀条件。在沉淀步骤中,碳酸盐化合物得到沉淀,其可以是无定形的或结晶的。这些碳酸盐化合物可形成包括碳酸、碳酸氢盐、碳酸盐或其混合物在内的反应产物。碳酸盐沉淀物可以是自胶结组合物,并且可以原样储存在母液中,或可以进一步处理以制得水泥产物。或者,沉淀物可以经受进一步的处理以得到水硬水泥或辅助性胶结材料(SCM)组合物。自胶结组合物、水硬水泥和SCM已在2010年8月16日提交的序列号为12/857,248的美国申请中有所描述,该申请通过引用整体并入本公开内容中。

[0560] 感兴趣的一种或多种条件或者一种或多种沉淀条件包括改变水的物理环境以产

生所需的沉淀产物的那些条件。这样的一种或多种条件或沉淀条件包括但不限于,一个或多个温度、pH、沉淀、沉淀物的脱水或分离、干燥、粉碎和储存。例如,水温可在适合发生期望组合物的沉淀的范围内。例如,可将水温提高至适合发生期望的碳酸盐化合物沉淀的水平。在这类实施方案中,水温可为5-70℃,如20-50℃,包括25-45℃。同样,虽然给定的一组沉淀条件可具有0-100℃的温度,但在某些实施方案中,可将温度升高以产生期望的沉淀物。在某些实施方案中,使用由低或零二氧化碳排放的来源,例如太阳能、风能源、水电能源等生成的能量来升高温度。

[0561] 在从溶液中取出沉淀物前该沉淀物在沉淀器中的滞留时间可以变化。在一些实施方案中,沉淀物在溶液中的滞留时间超过5秒,或为5秒至1小时,或5秒至1分钟,或5秒至20秒,或5秒至30秒,或5秒至40秒。不受任何理论所限制,预期沉淀物的滞留时间可影响颗粒的大小。例如,较短的滞留时间可得到较小尺寸的颗粒或更分散的颗粒,而较长的滞留时间可得到凝聚的或较大尺寸的颗粒。在一些实施方案中,本发明的过程中的滞留时间可用于单批或多批制造小尺寸以及大尺寸的颗粒,这些颗粒可以分离或可保持混合以用于该过程之后的步骤。

[0562] 沉淀物的性质还可受到适当主要离子比例选择的影响。主要离子比例可影响多晶型物的形成,使得碳酸盐产物为亚稳态形式,例如但不限于球霰石、文石、无定形碳酸钙或其组合。在一些实施方案中,碳酸盐产物还可包括方解石。这类多晶型沉淀物在2010年8月16日提交的序列号为12/857,248的美国申请中有所描述,该申请通过引用整体并入本公开内容中。例如,镁可稳定化沉淀物中的球霰石和/或无定形碳酸钙。沉淀速率也可影响化合物多晶型相的形成,并且可以以足以产生期望的沉淀产物的方式受控制。通过用期望的多晶型相对溶液进行引晶,可以实现最快的沉淀。在不引晶的情况下,可通过快速增加海水的pH来实现快速沉淀。pH越高,沉淀可越快。

[0563] 在一些实施方案中,一组从水中产生所需沉淀物的条件包括但不限于水的温度和pH,以及(在一些情况下)添加剂的浓度和水中的离子种类。沉淀条件还可包括诸如混合速率、搅拌形式(如超声)以及晶种、催化剂、膜或基底的存在之类的因素。在一些实施方案中,沉淀条件包括过饱和条件、温度、pH和/或浓度梯度,或者循环或改变任意这些参数。根据本发明用于制备的碳酸盐化合物沉淀物的方案可以是分批方案或连续方案。将会意识到,在连续流动系统中产生给定沉淀物的沉淀条件与分批系统相比可能是不同的。

[0564] 如图13的步骤1302所示,自水中产生碳酸盐沉淀物后,可将得到的沉淀的碳酸盐组合物从母液中分离或脱水以产生沉淀物产物。或者,将沉淀物原样留在母液或母液上清液中,并将其用作胶结组合物。可使用任何方便的方法来实现沉淀物的分离,所述方法包括机械方法,例如,将大部分过量的水从沉淀中排出,例如通过单独的重力或施加真空、机械加压、通过从母液中过滤沉淀物以产生滤液等。大量水的分离产生湿的脱水沉淀物。脱水站可以是彼此连接的任何数量的脱水站以使浆液脱水(例如,平行、串联或其组合)。

[0565] 上述方案导致沉淀物浆液和母液的产生。母液和/或浆液中的这种沉淀物可以产生自胶结组合物。在一些实施方案中,将一部分或全部脱水沉淀物或浆液进一步处理以制备水硬水泥或SCM组合物。

[0566] 当需要时,可在沉淀后和进一步处理前将由沉淀物和母液组成的组合物储存一段时间。例如,组合物可在1-40℃如20-25℃的温度下储存1-1000天或更长的时间段,如1-10

天或更长。

[0567] 之后可将浆液组分分离。实施方案可包括母液的处理,其中母液可与产物存在或不存在于相同的组合物中。得到的反应母液可使用任何方便的方案来处理。在某些实施方案中,可将其送至尾渣池1307进行处理。在某些实施方案中,可将其在天然存在的水体,例如海洋、大海、湖泊或河流中进行处理。在某些实施方案中,将母液返至本发明方法的给水源,例如海洋或大海。或者,母液可进一步处理,例如,经受如在2008年6月27日提交的序列号为12/163,205的美国申请中进一步描述的脱盐方案;该申请在此通过引用并入本公开内容中。

[0568] 之后如图13的步骤1304所示干燥得到的脱水沉淀物以产生本发明的碳酸盐组合物。可通过风干沉淀物来完成干燥。当风干沉淀物时,风干可以根据需要在-70-120°C的温度下进行。在某些实施方案中,通过冷冻干燥(即冻干法)来实现干燥,当冷冻沉淀物时,降低环境压力并加入足够的热量,以使得材料中冷冻的水从冷冻的沉淀物相直接升华为气体。在又一个实施方案中,将沉淀物进行喷雾干燥以干燥沉淀物,其中含有沉淀物的液体是通过将其输送穿过热气体(如来自发电厂的气态废物流)而进行干燥的,例如,其中通过喷雾器将液体物料泵送至主干燥室,并且热气体相对于喷雾器方向并流或逆流通过。根据系统的具体干燥方案,干燥站可包括过滤元件、冷冻干燥结构、喷雾干燥结构等。干燥步骤可排出空气和细料1306。

[0569] 在一些实施方案中,喷雾干燥步骤可包括不同大小的沉淀物颗粒的分离。如图13的步骤1303所示,当需要时,在干燥之前可洗涤来自1302的脱水的沉淀物产物。可用淡水洗涤沉淀物,例如,以从脱水的沉淀物去除盐(如NaCl)。如果方便的话,可将用过的洗涤用水进行处理,例如,通过在尾渣池中将其处理等。洗涤用水可含有如铁、镍等金属。

[0570] 在一些实施方案中,将干燥的沉淀物进行精制、粉碎、老化和/或固化(如在精制步骤1305中示出的),例如,以提供期望的物理性质,如粒度、表面积、 ζ 电势等,或向沉淀物中加入一种或多种成分,如掺加剂、集料、辅助性胶结材料等,以产生碳酸盐组合物。精制可包括多种不同的方案。在某些实施方案中,产物经历机械精制,例如,研磨,从而获得具有期望的物理性质例如粒度等的产物。可将干燥的沉淀物粉碎或研磨以获得期望的粒度。

[0571] 在一些实施方案中,通过本发明的方法和系统形成的碳酸钙沉淀物处于亚稳态形式,包括但不限于球霰石、文石、无定形碳酸钙或其组合。在一些实施方案中,通过本发明的方法和系统形成的碳酸钙沉淀物处于亚稳态形式,包括但不限于球霰石、无定形碳酸钙或其组合。含有球霰石的碳酸钙组合物在与水接触之后转化为具有高压压缩强度的稳定的多晶型物形式,如文石、方解石或其组合。

[0572] 如此形成的碳酸盐组合物或胶结组合物具有源于该过程中使用的来自碳源的碳的元素或标记。碳酸盐组合物在固化(setting)和硬化之后具有至少14MPa;或至少16MPa;或至少18MPa;或至少20MPa;或至少25MPa;或至少30MPa;或至少35MPa;或至少40MPa;或至少45MPa;或至少50MPa;或至少55MPa;或至少60MPa;或至少65MPa;或至少70MPa;或至少75MPa;或至少80MPa;或至少85MPa;或至少90MPa;或至少95MPa;或至少100MPa;或14-100MPa;或14-80MPa;或14-75MPa;或14-70MPa;或14-65MPa;或14-60MPa;或14-55MPa;或14-50MPa;或14-45MPa;或14-40MPa;或14-35MPa;或14-30MPa;或14-25MPa;或14-20MPa;或14-18MPa;或14-16MPa;或17-35MPa;或17-30MPa;或17-25MPa;或17-20MPa;或17-18MPa;或

+、3+、4+或5+。

[0591] 9.如前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述金属离子的较高氧化态是2+、3+、4+、5+或6+。

[0592] 10.如前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述金属离子是从 Cu^+ 转化为 Cu^{2+} 的铜,所述金属离子是从 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 的铁,所述金属离子是从 Sn^{2+} 转化为 Sn^{4+} 的锡,所述金属离子是从 Cr^{2+} 转化为 Cr^{3+} 的铬,所述金属离子是从 Pt^{2+} 转化为 Pt^{4+} 的铂,或其组合。

[0593] 11.如前述实施方案中任一项所述的方法,其中在所述阳极处不使用或形成气体。

[0594] 12.如实施方案1或3-11中任一项所述的方法,进一步包括向所述阳极电解质中加入配体,其中所述配体与所述金属离子相互作用。

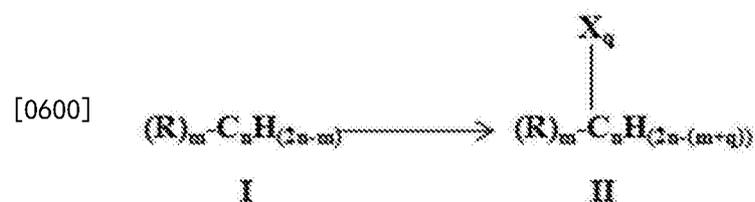
[0595] 13.如实施方案2-12中任一项所述的方法,进一步包括使不饱和烃或饱和烃与包含所述处于较高氧化态的金属离子和所述配体的所述阳极电解质反应,其中所述反应在水性介质中进行。

[0596] 14.如实施方案1或3-13中任一项所述的方法,其中所述不饱和烃或所述饱和烃与包含所述处于较高氧化态的金属离子的所述阳极电解质的反应是使用处于较高氧化态的金属卤化物或金属硫酸盐分别产生卤代烃或磺基烃以及处于较低氧化态的金属卤化物或金属硫酸盐的卤化反应或磺化反应。

[0597] 15.如实施方案14所述的方法,其中处于较低氧化态的所述金属卤化物或所述金属硫酸盐再循环回到所述阳极电解质。

[0598] 16.如前述实施方案中任一项所述的方法,其中所述包含处于较高氧化态的金属离子的阳极电解质进一步包含处于较低氧化态的金属离子。

[0599] 17.如实施方案1或3-16中任一项所述的方法,其中所述不饱和烃是式I化合物,其在卤化或磺化后产生式II化合物:



[0601] 其中,n为2-10;m为0-5;且q为1-5;

[0602] R独立地选自氢、卤素、 $-\text{COOR}'$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NR}'$ (R''),其中 R' 和 R'' 独立地选自氢、烷基和取代的烷基;且

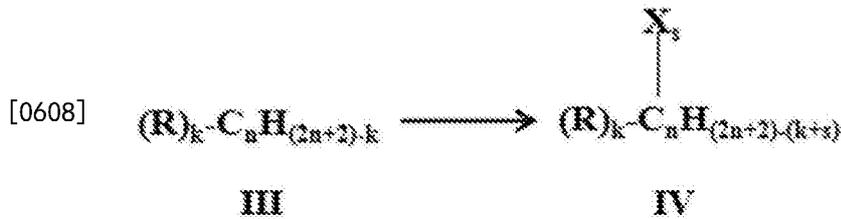
[0603] X为选自氯、溴和碘的卤素; $-\text{SO}_3\text{H}$;或 $-\text{OSO}_2\text{OH}$ 。

[0604] 18.如实施方案17所述的方法,其中m为0;n为2;q为2;且X为氯。

[0605] 19.如实施方案1或3-17中任一项所述的方法,其中所述式I化合物为乙烯、丙烯或丁烯,而所述式II化合物分别为二氯化乙烯、二氯化丙烯或1,4-二氯丁烷。

[0606] 20.如实施方案19所述的方法,进一步包括由所述二氯化乙烯形成氯乙烯单体以及由所述氯乙烯单体形成聚(氯乙烯)。

[0607] 21.如实施方案1或3-16中任一项所述的方法,其中所述饱和烃为式III化合物,其在卤化或磺化后产生式IV化合物:



[0609] 其中, n为2-10; k为0-5; 且s为1-5;

[0610] R独立地选自氢、卤素、-COOR'、-OH和-NR' (R''), 其中R' 和R'' 独立地选自氢、烷基和取代的烷基; 且

[0611] X为选自氯、溴和碘的卤素; -SO₃H; 或-OSO₂OH。

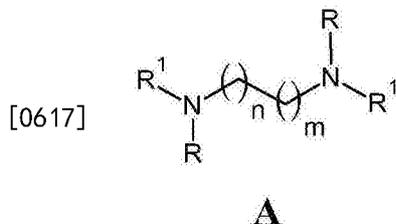
[0612] 22. 如实施方案21所述的方法, 其中所述式III化合物为甲烷、乙烷或丙烷。

[0613] 23. 如实施方案1或3-22中任一项所述的方法, 其中所述水性介质包含5-90wt%的水。

[0614] 24. 如实施方案2-23中任一项所述的方法, 其中所述配体引起一种或多种特性, 该特性选自: 所述金属离子针对所述不饱和烃、饱和烃或氢气的反应性增强, 所述金属离子针对所述不饱和烃或饱和烃的卤化的选择性增强, 所述卤素从所述金属离子向所述不饱和烃、饱和烃或氢气的转移增强, 所述电化学电池的氧化还原电势降低, 所述金属离子在所述水性介质中的溶解度提高, 所述金属离子向所述电化学电池中的所述阴极电解质的膜跨越减少, 所述电化学电池和/或所述反应器的腐蚀减少, 与氢气反应后所述金属离子与酸溶液的分​​离增强, 所述金属离子与所述卤代烃溶液的分​​离增强, 及其组合。

[0615] 25. 如实施方案2-24中任一项所述的方法, 其中所述配体选自取代的或未取代的膦、取代的或未取代的冠醚、取代的或未取代的脂肪族含氮化合物、取代的或未取代的吡啶、取代的或未取代的二腈及其组合。

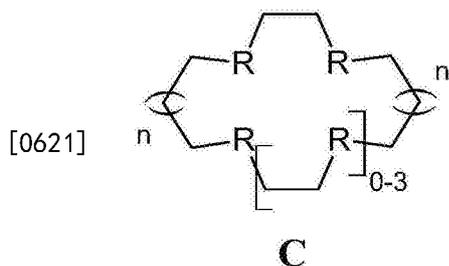
[0616] 26. 如实施方案2-25中任一项所述的方法, 其中所述配体具有式A:



[0618] 其中n和m独立地为0-2, 且R和R¹独立地为H、烷基或取代的烷基。

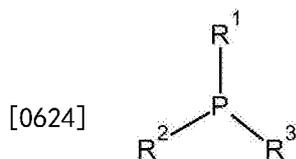
[0619] 27. 如实施方案26所述的方法, 其中所述取代的烷基为被一个或多个选自烯基、卤素、胺和取代的胺的基团所取代的烷基。

[0620] 28. 如实施方案2-25中任一项所述的方法, 其中所述配体具有式C:



[0622] 其中R独立地为O、S、P或N; 且n为0或1。

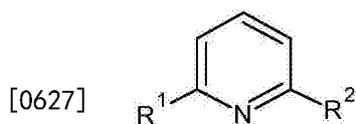
[0623] 29. 如实施方案2-25中任一项所述的方法, 其中所述配体具有式D或为其氧化物:



D

[0625] 其中R¹、R²和R³独立地为H、烷基、取代的烷基、烷氧基、取代的烷氧基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、胺、取代的胺、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基和取代的杂环烷基。

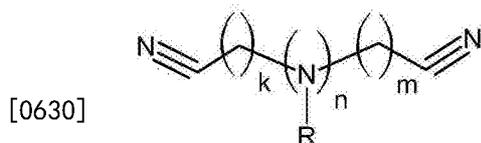
[0626] 30. 如实施方案2-25中任一项所述的方法, 其中所述配体具有式E:



E

[0628] 其中R¹和R²独立地为H、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、杂芳基、取代的杂芳基、胺、取代的胺、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基和取代的杂环烷基。

[0629] 31. 如实施方案2-25中任一项所述的方法, 其中所述配体具有式F:



F

[0631] 其中R为氢、烷基或取代的烷基; n为0-2; m为0-3; 且k为1-3。

[0632] 32. 一种系统, 其包含:

[0633] 与包含金属离子的阳极电解质接触的阳极, 其中所述阳极配置为将所述金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;

[0634] 与阴极电解质接触的阴极; 以及

[0635] 反应器, 其可操作地连接至所述阳极室, 并且配置为使包含所述处于较高氧化态的金属离子的所述阳极电解质与不饱和烃或饱和烃在水性介质中反应, 其中所述水性介质包含超过5wt%的水。

[0636] 33. 一种系统, 其包含:

[0637] 与包含金属离子的阳极电解质接触的阳极, 其中所述阳极配置为将所述金属离子从较低氧化态氧化为较高氧化态;

[0638] 处于所述阳极电解质中的配体, 其中所述配体配置为与所述金属离子相互作用;

[0639] 与阴极电解质接触的阴极。

[0640] 34. 如实施方案32所述的系统, 进一步包含处于所述阳极电解质中的配体, 其中所述配体配置为与所述金属离子相互作用。

[0641] 35. 如实施方案32-34中任一项所述的系统, 其中所述阴极是配置为使氧气与水反

应形成氢氧根离子的气体扩散阴极；所述阴极是配置为通过还原水而形成氢气和氢氧根离子的氢气生成阴极；所述阴极是配置为将盐酸还原为氢气的氢气生成阴极；或者所述阴极是配置为使盐酸与氧反应以形成水的气体扩散阴极。

[0642] 36. 如实施方案32-35中任一项所述的系统，其中所述阳极配置为不形成气体。

[0643] 37. 如实施方案32-36中任一项所述的系统，进一步包含配置为使所述阴极电解质与二价阳离子接触以形成碳酸盐和/或碳酸氢盐产物的沉淀器。

[0644] 38. 如实施方案33-37中任一项所述的系统，进一步包含反应器，该反应器可操作地连接至所述阳极室，并且配置为使包含所述处于较高氧化态的金属离子和所述配体的所述阳极电解质与不饱和烃或饱和烃在水性介质中反应。

[0645] 39. 如实施方案32-38中任一项所述的系统，其中所述金属离子为铜。

[0646] 40. 如实施方案32或34-39中任一项所述的系统，其中所述不饱和烃为乙烯。

[0647] 提出以下实施例是为了给本领域普通技术人员提供关于如何实施和使用本发明的完整公开内容和描述，而并非意在限制本发明人视为其发明的范围，也并非意在表示以下实验是进行的所有实验或仅有的实验。基于前述说明和附图，除了本文所述的内容之外，对本发明的各种修改对于本领域技术人员来说也将是显而易见的。这些修改落在所附权利要求的范围内。已经努力确保使用的数字（例如量、温度等）的准确度，但是应该考虑到一些实验误差和偏差。除非另有说明，份数是重量份数，分子量是重均分子量，温度为摄氏度，而压力为大气压或接近大气压。

[0648] 在实施例中和其它地方，缩写词具有以下含义：

[0649]

AEM	=	阴离子交换膜
Ag	=	银
Ag/AgCl	=	银/氯化银
cm ²	=	平方厘米
ClEtOH	=	氯乙醇
CV	=	循环伏安法
DI	=	去离子的
EDC	=	二氯化乙烯
g	=	克

[0650]

HCl	=	盐酸
hr	=	小时
Hz	=	赫兹
M	=	摩尔
mA	=	毫安
mA/cm ²	=	毫安/平方厘米
mg	=	毫克
min.	=	分钟
mmol	=	毫摩尔

mol	=	摩尔
μl	=	微升
μm	=	微米
mL	=	毫升
ml/min	=	毫升/分钟
mV	=	毫伏
mV/s或mVs ⁻¹	=	毫伏/秒
NaCl	=	氯化钠
NaOH	=	氢氧化钠
nm	=	纳米
Ω cm ²	=	欧姆平方厘米
Pd/C	=	钯/碳
Pt	=	铂
PtIr	=	铂铱
rpm	=	每分钟转速
STY	=	时空产率
V	=	电压
w/v	=	重量/体积
w/w	=	重量/重量

[0651] 实施例

[0652] 实施例1

[0653] 该实施例阐述了半电池反应的实验设置和提出的实验条件。反应在图14所示的实验设置中进行。循环伏安法在金属盐阳极电解液(氯化亚锡(ii)、氯化亚铬(II)、氯化亚铁(II)和氯化亚铜(I))中进行。

[0654] 实施例2

[0655] 阴极电解液中的CO₂带来的电压节省

[0656] 该实施例阐述了在不同电化学系统中于0V下获得的最高电流密度。该实验使用的条件为:阳极:6cm²铂箔;阴极:6cm²氧去极化阴极;阳极电解液:用超纯去离子水溶剂化的0.5M Cr²⁺;盐水:用超纯去离子水溶剂化的15.6wt%NaCl;阴极电解液:用超纯去离子水溶剂化的10wt%NaOH。溶液温度保持恒定在70℃,并且在电池中使用LS16尺寸的蠕动管以400rpm再循环。在该实验中使用的电化学系统为:图5A的电化学系统500,但具有2隔室系统,其中仅使用了一个离子交换膜(图15中的系统A);图5A的电化学系统500,具有2隔室系统,并且其中向阴极电极液供应CO₂(图15中的系统B);图5A的电化学系统500,具有3隔室系统(图15中的系统C);以及图5A的电化学系统500,具有3隔室系统,并且其中向阴极电解液供应CO₂(图15中的系统D)。

[0657] 向阴极电解液中进行CO₂鼓泡,直至pH达到小于12并接近10。如图15中所示,通过CO₂注入调节阴极电解液的pH改善了整体性能,因为在0V时获得了较高的电流密度。此外,对于2隔室系统,去除隔室和阳离子交换膜相比3隔室系统改善了结果。预期存在膜和电解质引起的欧姆损耗的降低。

[0658] 实施例3

[0659] 阴极电解液中的CO₂引起的电压节省

[0660] 该实施例阐述了在不同电化学系统中于0V下获得的最高电流密度。用于该实验的条件为：阳极：6cm²铂箔；阴极：6cm²铂箔；阳极电解液：用超纯去离子水溶剂化的0.5M Cr²⁺；盐水：用超纯去离子水溶剂化的15.6wt% NaCl；阴极电解液：用超纯去离子水溶剂化的10wt% NaOH。溶液温度保持恒定在70℃，并且在电池中使用LS16尺寸的蠕动管以400rpm再循环。

[0661] 在该实验中使用的电化学系统为：图4A的电化学系统400，但具有2隔室系统，其中仅使用了一个离子交换膜（图16中的系统E）；和图4A的电化学系统400，具有2隔室系统，并且其中向阴极液供应CO₂（图16中的系统F）。应该理解，可针对3隔室系统设置类似实验，如实施例2中所述。

[0662] 向阴极电解液中进行CO₂鼓泡，直至pH达到小于12并接近10。如图16中所示，通过CO₂注入调节阴极电解液的pH改善了整体性能，因为其在150mA/cm²下将电压提高了300mV。这里，阴极反应产生可通过利用氢化而用于金属离子再生的氢（如图6中所示）。对于该试验，恒定地增加电流并记录得到的电池电压。

[0663] 实施例4

[0664] 用氢气对金属的处理

[0665] 实验1：铬的氢化

[0666] 该实施例阐述了处于较高氧化态的铬离子的氢化以形成处于较低氧化态的铬离子和盐酸。图17A是在25℃下用氢气还原0.46M的Cr³⁺溶液8小时后检测Cr²⁺存在的电化学循环伏安曲线的图示。制备并电化学表征0.46M Cr²⁺和0.46M Cr³⁺两种标准溶液。该实验使用的条件为：阳极：6cm²铂箔；阴极：6cm²铂箔；阳极电解液：0.46M Cr²⁺、0.46M Cr³⁺和用超纯去离子水溶剂化的含有Cr³⁺和Cr²⁺的还原的溶液。溶液温度保持恒定在70℃。相对于Ag/AgCl参比电极，电压以10mV/s从0V扫描到0.8V。预期在该电压范围内看到Cr²⁺氧化，而无Cr³⁺标准的氧化信号。因为看到了Cr²⁺标准的氧化峰，所以使用循环伏安法来检测已经从Cr³⁺还原为Cr²⁺的溶液。如图17A中所示，还原的样品显示存在Cr²⁺，这表明Cr³⁺通过氢化还原为Cr²⁺。

[0667] 实验2：铜的氢化

[0668] 该实施例阐述了处于较高氧化态的铜离子的氢化以形成处于较低氧化态的铜离子和盐酸。向100ml的单颈圆底烧瓶中加入100ml DI水。使用t-颈进气口转接器向水中送气，并用5X的氮气填充。之后向此无氧水中加入1.7g (0.01mol)的CuCl₂·2H₂O (0.1M CuCl₂·2H₂O)和磁力搅拌棒。向得到的淡蓝色液体中加入300mg 1%Pd/C，并在氮气下快速搅拌该混合物。之后从橡胶气囊向该混合物输送4X的氢气，最后保持在H₂正压下快速搅拌。12h后停止搅拌器，利用5ml的注射器取出约2ml的试样，并通过0.2μm的滤片过滤。得到的滤液是澄清的。如图17B中所示，UV-VIS显示约94%的Cu(II)转化为Cu(I)（顶部曲线为反应前的Cu(II)，底部曲线为反应后的Cu(II)），以及显著的酸性溶液（显示HCl的形成）。

[0669] 实施例5

[0670] 由不饱和烃形成卤代烃

[0671] 使用氯化铜由乙烯形成EDC

[0672] 实验1：本实验涉及使用氯化铜由乙烯形成二氯化乙烯(EDC)。本实验在压力容器

中进行。该压力容器包含含有催化剂即氯化铜溶液的外层夹套和用于将乙烯气体鼓入氯化铜溶液中的进气口。在该实验中使用的催化剂溶液为200mL 1M NaCl、1M CuCl₂和0.5mL 12.1M HCl。该溶液为澄清绿色。将压力容器加热至160°C并且向该容器中通入乙烯气体直至300psi 30分钟。发现反应后的溶液比起始溶液深得多。用50mL戊烷萃取溶液中形成的产物，之后用分液漏斗分离。对含有EDC的戊烷萃取物进行气相色谱分析(GC)。图18示出了在EDC滞留时间处的峰。其它小峰属于戊烷。图19显示反应前催化剂溶液的CV为平的，而反应后溶液的CV表明在0.4V时氧化(对于半电池和参比电极)。产物的UV-Vis给出Cu²⁺浓度为0.973M。

[0673] **实验2:** 本实验涉及使用氯化铜由乙烯形成二氯化乙烯(EDC)。本实验在压力容器中进行。该压力容器包含含有催化剂即氯化铜溶液的外层夹套和用于将乙烯气体鼓入氯化铜溶液中的进气口。反应物的浓度如下面的表II中所示。在本实验中将压力容器加热至160°C，并且在300psi下向含有200mL溶液的容器中通入乙烯气体30min至1hr。在排气和打开前将容器冷却至4°C。用乙酸乙酯萃取溶液中形成的产物，之后使用分液漏斗分离。对含有EDC的乙酸乙酯萃取物进行气相色谱分析(GC)。

[0674] 表II

[0675]

时间 (小时)	CuCl ₂	CuCl	NaCl	HCl (M)	EDC (mg)	氯乙醇 (mg)	Cu 利用 (EDC)	STY	质量选择性: EDC / (EDC + ClEtOH) %
0.5	6	0.5	1	0.03	3,909.26	395.13	8.77%	0.526	90.82%
0.5	4.5	0.5	2.5	0.03	3,686.00	325.50	11.03%	0.496	91.89%

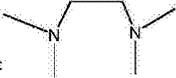
[0676] 使用氯化铜由丙烯形成二氯丙烷

[0677] 本实验涉及使用氯化铜由丙烯形成1,2-二氯丙烷(DCP)。本实验在压力容器中进行。该压力容器包含含有催化剂即氯化铜溶液的外层夹套和用于将丙烯气体鼓入氯化铜溶液中的进气口。将150mL 5M CuCl₂、0.5M CuCl、1M NaCl和0.03M HCl的溶液置于450mL内衬玻璃的搅拌压力容器中。在用N₂吹扫该密闭容器后，将其加热至160°C。达到该温度后，将丙烯加入容器中以将来自自生压力(主要是由于水蒸气)的压力升高至130psig的压力。15分钟后，加入更多的丙烯以将压力从120psig升高至140psig。再过15分钟后，压力为135psig。此时，将反应器冷却至14°C，减压并打开。使用乙酸乙酯冲洗反应器部件，之后将其用作萃取溶剂。通过气相色谱法分析产物，其显示在乙酸乙酯相中回收了0.203g的1,2-二氯丙烷。

[0678] 实施例6

[0679] 配体的使用

[0680] 为了研究连接的铜体系，使用配体N,N,N,N-四甲基乙二胺(TMEDA)制备样品。

[0681] TMEDA=  N,N,N,N-四甲基乙二胺

[0682] 图20中示出了配体的其它多种实例，它们在本文中已经描述。图20中所示的任何配体均可用于本发明的催化反应中。在实施例10中还阐述了配体的其它实例。水溶液由以下成分组成：2.5M NaCl、1.0M CuCl₂、0.5M CuCl和2.2M TMEDA。将配体与溶液的其余部分混合之后，褐色溶液很快变为深蓝色溶液，这表明发生了连接。用二氯甲烷处理(稀释)上述

溶液,然后剧烈摇动,表明在相分离后,络合物未进入萃取溶剂。这种效果是期望的,因为当用萃取方法从金属离子中分离有机产物时,这可以降低金属络合物污染。在加入配体后,溶液的pH从酸性变为微碱性(pH从2.6到7.8)。配体对pH的这种影响可有利于降低氯化铜催化体系的腐蚀性质。

[0683] 实施例7

[0684] 配体引起的电压节省

[0685] 使用实施例6的金属-配体溶液和实施例1的设置来进行半电池反应。用于半电池反应的工作电极为 4cm^2 铂网52目阳极;对电极为 6cm^2 铂箔;且参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。将烧杯中的溶液保持在 70°C 。在一个实验中,溶液含有 2.5M NaCl 、 1.0M CuCl_2 和 0.5M CuCl ,而不含配体。在另一个实验中,溶液含有 2.5M NaCl 、 1.0M CuCl_2 、 0.5M CuCl 和 2.2M TMEDA (实施例6)。如图21中所示,当在金属溶液中使用配体时,在 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 观察到约 200mV 的电压节省。

[0686] 实施例8

[0687] 配体引起的电压节省

[0688] 使用实施例6的金属-配体溶液和图4A的电池进行全电池反应。电池的组件是可购买到的,并且包括铂网阳极;细镍网阴极;阴离子交换膜为AHA;而阴离子交换膜为2100。阴极电解液为 $10\text{wt}\%\text{NaOH}$ 。在第一实验中,阳极电解液为 2.5M NaCl 、 1.0M CuCl_2 和 0.5M CuCl ,无配体,而在第二实验中,阳极电解液为 2.5M NaCl 、 1.0M CuCl_2 、 0.5M CuCl 和 2.2M TMEDA (实施例6)。图22表明配体的存在降低了氧化还原电势(在本实验中约 300mV),这导致电池电压的降低。配体溶液的颜色也发生了显著变化,这可能是由于 Cu^+ 氧化为 Cu^{2+} 。

[0689] 实施例9

[0690] 阴离子交换膜

[0691] 本实施例阐述了AEM选择对阻止金属离子跨过AEM到达中间室的影响。本实施例还阐述了阻止金属离子跨越、膜污染以及电阻增加的AEM选择。

[0692] 直流电方法

[0693] 在本实验中测试了一系列阴离子交换膜,包括来自Astom Corporation的ACS、ACM和AHA,来自FuMaTech的FAB和FAP,以及来自Asahi Glass的DSV。AEM夹在含有 $3\text{M CuCl}_2/1\text{M CuCl}/4.6\text{M NaCl}$ 的阳极电解液与含有 4.6M NaCl 电解质的室的中间。使用包括铂网工作电极/对电极和饱和甘汞电极(SCE)参比的标准三电极设置。将另外两个SCE放置在膜的任一侧上的卢金毛细管中。应用 1 、 2 、 4 、 5 、 7.5 、 10 和 $11\text{mA}/\text{cm}^2$ 的小电流阶跃,并使用万用表监测两个SCE之间电势的变化。电流密度相对于电压变化的斜率等于跨平面面积电阻(through plane area resistance)。结果在图23中示出。图23中的电阻值包括AEM和溶液电阻。ACS、ACM和FAB显示出最高的电阻。预期这些AEM已设计用于增强的质子阻断并且需要强酸性介质来发挥适当的功能。FAP、DSV和AHA具有超过 $5\ \Omega\ \text{cm}^2$ 的降低。FAP和DSV显示出明显的Cu基种类渗透迹象。发现AHA针对跨越最有效,并且发现其具有最小的电阻。

[0694] 阻抗谱方法

[0695] 在本实验中,使用了双铂箔电极设置。AHA膜夹在饱和盐水溶液与Cu基电解质之间。在 20mA 振幅和 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ DC信号下,频率范围为 $15,000\text{Hz}$ - 0.001Hz 。在有或无AHA的情况下运行电池,并且高频率x-拦截的差异代表AEM面积电阻。

[0696] 三种不同Cu基电解质中的AHA电阻总结于表III中。溶液A为：4.6M NaCl；溶液B为：0.5M CuCl₂/2.5M NaCl；溶液C为4.5M CuCl₂/0.5M CuCl/2.5M NaCl；溶液D为：4.5M CuCl₂/0.5M CuCl。

[0697] 表III：不同Cu基溶液中AHA电阻测量结果总结

[0698]

化学	$\Omega \text{ cm}^2$ 溶液	$\Omega \text{ cm}^2$ AHA+溶液	$\Omega \text{ cm}^2$ AHA	在150mA/cm ² 下的V损耗
A-膜-A	1.28	3.14	1.86	0.28
A-膜-B	1.28/1.77	3.58	1.81-2.06	0.272-0.308
A-膜-C	1.28/2.8	4.96	2.16-2.92	0.324-0.438
A-膜-D	1.28/3.14	7.51	4.37-5.3	0.656-0.795

[0699] 观察到无CuCl₂的溶液B与没有添加CuCl_x的纯NaCl具有相似的电阻。溶液C显示出320-430mV的电压损耗。将CuCl₂加入到阳极电解液中产生了电阻的小幅增加。预期这可能是由于溶液穿过AEM的阻抗的变化。与无NaCl的溶液C等同的溶液D显示出超过2倍的电压损耗增加。预期可能是铜种类形成的变化导致电阻增加。

[0700] Cu-氯络合物的渗透性或跨越

[0701] 使用全电池配置测量穿过AEM的Cu种类转运。在70°C下，将4.5M CuCl₂/0.5M CuCl/2.5M NaCl溶液加入阳极电解液中，将4.6M NaCl加入中间隔室中，并且将10wt%NaOH加入到阴极电解液中。电池在150mA/cm²和300mA/cm²和一系列流速下运行。对于每种流速（如20ml/min、40ml/min等），在测试前和运行电池30min后测量铜离子的浓度。在测试前和测试后，使用UV-VIS测量中间隔室中盐水溶液中的总Cu。之后将该值与通过的感应电流摩尔数进行比较，以获得截留百分比。结果总结在图24中。如图24所示，AHA膜在所有情况下都提供全部Cu种类中>99%+/-0.01%的截留。

[0702] 实施例10

[0703] 配体的使用

[0704] 向含搅拌棒的4mL螺帽玻璃小瓶中加入49mg CuCl (0.5mmo1)。向该溶液中加入配体以及100 μ l水，让反应混合物在室温下反应2-3小时。接着加入2mL加热完全溶解的6M CuCl₂和1M NaCl的储备水溶液。将小瓶用由TEF和硅树脂制成的预切开的隔膜盖住。将小瓶放置在位于搅拌热板顶部的蛤壳式压力反应器中。将反应器内部的空气置换为N₂。在620rpm下开始搅拌，并将反应器加热至140°C。达到温度之后，将内有多数小瓶的反应器增压至350psi的总压力。1小时之后，将反应器冷却至低于30°C并缓慢排气。用1mL乙酸乙酯萃取反应混合物。通过GC(气相色谱法)分析有机相中二氯化乙烯和氯乙醇(C1EtOH)的含量。图25A和表IV示出了具体配体、配体的量、反应条件和形成的主要产物的量。还包括没有配体的比较例。图25B示出了可在催化反应中使用的配体的其它实例。表IV表明配体不但提高了反应中EDC的产率，而且还提高了选择性。

[0705] 表IV

[0706]

配体 #	配体的量 mmol	经 GC 测定的 EDC 含量 mg/ml	经 GC 测定的 ClEtOH 含量 mg/ml	选择性
无配体	N/A	10.20	1.53	0.87
2	0.5	6.89	1.33	0.84
2	2	3.87	1.15	0.77
3	0.5	8.20	1.48	0.85
3	2	11.56	1.73	0.87
4	0.5	7.84	1.38	0.85

[0707]

配体 #	配体的量 mmol	经 GC 测定的 EDC 含量 mg/ml	经 GC 测定的 ClEtOH 含量 mg/ml	选择性
4	2	1.75	0.46	0.79
5	0.5	7.75	1.36	0.85
5	2	2.11	0.70	0.75
6	0.5	15.49	1.78	0.90
6	2	16.29	1.98	0.89
7	0.5	13.42	1.44	0.90
8	0.5	6.88	0.97	0.88
10	0.5	10.14	1.66	0.86
10	2	15.96	1.59	0.91
11	0.5	11.10	1.93	0.85
11	2	12.22	2.01	0.86
12	0.5	9.75	1.50	0.87
12	2	1.06	0.45	0.70

[0708] 实施例11

[0709] 电化学电池中铁金属的氧化

[0710] 利用实施例1中所示的设置使用铁溶液进行半电池反应。用于半电池反应的工作电极为 $6\text{cm}^2\text{PtIr}$ 152目网；对电极为 8cm^2 铂箔；而参比电极为标准氢电极(SHE) Ag/AgCl 。烧杯中的溶液保持在 70°C 。在实验中，溶液含有 1M FeCl_2 和 2.5M NaCl 。如图26所示，在 5mV/s 的电压扫描速率下在阳极处观察到 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。

[0711] 实施例12

[0712] 电化学电池中的电解质

[0713] 使用氯化钠和氯化铵作为电解质进行全电池反应。电池组件可购买到，包括铂网阳极；PGM网阴极；阴离子交换膜为来自Neosepta的AHA；阳离子交换膜为Dupont N2100。阴极电解液为 $10\text{wt}\%\text{NaOH}$ 。在第一实验中，阳极电解液为 $4.5\text{M CuCl}_2/0.5\text{M CuCl}/2.5\text{M NaCl}$ ，而在第二实验中，阳极电解液为 $4.5\text{M CuCl}_2/0.5\text{M CuCl}/2.5\text{M NH}_4\text{Cl}$ 。电池中的溶液保持在 70°C 。图27说明虽然在电化学电池中氯化钠和氯化铵电解质工作良好，但是在 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 下 NH_4Cl 阳极电解液使得电池工作电压降低了 $200\text{--}250\text{mV}$ 。预期这可能是由于阳极电解液导电性的增加导致了较低的穿过AEM的电阻。

[0714] 实施例13

[0715] 电化学电池启动时的AEM调节

[0716] 本实验涉及在电化学电池启动前AEM的调节。引入全电池中的初始溶液为：0.5M Na_2SO_4 作为阳极电解液，将4.6M NaCl 加入中间隔室中，10wt% NaOH 作为阴极电解液。膜为作为阴离子交换膜的来自FuMaTech的FAS和作为阳离子交换膜的来自Dupont的N2100。之后在 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 运行电池。此时，阳极反应为析出氧，阴极反应为水还原。如图28中所示，观察到初始总电池电压为约4.5V。一旦电压稳定，切换阀门， Na_2SO_4 自电池中流出，而后将阳极电解液（4.5M $\text{CuCl}_2/0.5\text{M}$ $\text{CuCl}/2.5\text{M}$ NaCl ）输送到阳极室中。在此期间将电池恒定保持在 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 。如图28中所示，随着电池电压的急剧下降，现在的阳极反应为铜氧化。黑色曲线表示当在施加电压之前将铜电解质引入电池中时（没有用硫酸钠对初始电压进行稳定）的电压。当在启动时使用 Na_2SO_4 时具有约200mV的电压节省，并且在测试持续期间电压显著更稳定。在引入铜基电解质之前在工作电流密度下对AEM的调节对于电压和稳定性可能是有利的。

[0717] 实施例14

[0718] 水相从催化反应器再循环至电化学系统

[0719] 本实施例阐述了由催化反应器产生的Cu (I) 溶液再循环至含有PtIr网电极的电化学电池。含有4.5M Cu (II)、0.1M Cu (I) 和1.0M NaCl 的溶液装入Parr bomb反应器中在 160°C 和330psi下反应60min。在进行催化之前和之后通过阳极循环伏安法 (CV) 测试同一溶液以探寻有机残留物如EDC或残留萃取剂对阳极性能的影响。每个CV实验在 70°C 和 10mVs^{-1} 的扫描速率下进行五次循环，相对于饱和甘汞电极 (SCE) 为0.3-0.8V。

[0720] 图29示出了在催化之前和之后（分别标记为前和后）溶液中得到的PtIr网电极（ 6cm^2 ）的V/I响应。如图29所示，氧化还原电势（在零电流时的电压）转变为较低的催化后电压，如由针对Cu (I) 浓度增加的能斯特方程所预期的。Cu (I) 浓度的增加是由于在催化反应期间EDC的产生以及Cu (I) 的再生。由于在低Cu (I) 浓度时的传质限制，催化前CV曲线达到接近0.5A的极限电流。催化后动力学行为的显著改善表明了催化运行期间的Cu (I) 生成，在图29中显示为陡峭的线性I/V斜率，而没有达到极限电流。在催化后CV中得到的典型的可逆I/V曲线表明，残留EDC或其它有机物明显无负面影响。

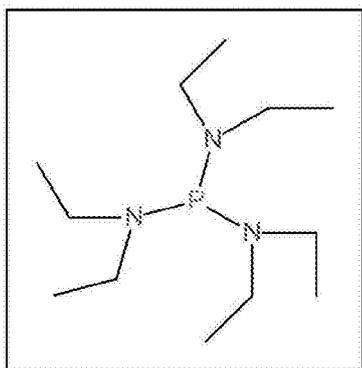
[0721] 实施例15

[0722] 水相从含有配体的催化反应器的再循环

[0723] 本实施例阐述了含有配体的Cu (I) 溶液从催化反应器向电化学电池的再循环。将催化高通量反应器中测试的催化剂溶液的2mL样品送至三电极微电池中，通过阳极循环伏安法 (CV) 进行电化学筛选，从而确定在氧化还原电势与催化性能之间是否存在相关性。配体是：

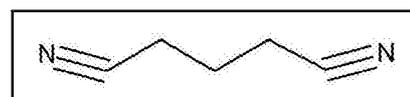
[0724]

配体#1=



而

配体#2=



[0725] 催化剂溶液含有5.0M Cu(II)/0.5M Cu(I)/0.5M或1M配体/1M NaCl。在阳极微半电池中通过循环伏安法测试这些配体溶液以测量氧化还原电势。微电池由PtIr箔工作电极、铂箔对电极和通往作为参比的Ag/AgCl微电极的毛细管桥组成。将所有电极密封至4mL的小瓶内，加热至70℃并在100rpm下搅拌。每个CV实验在70℃和10mV s⁻¹扫描速率下进行5次循环，相对于Ag/AgCl参比电极为0.3-0.8V。

[0726] 下面的表V示出了对五种催化再循环溶液获得的电压。结果表明，配体增强了EDC产生，含有配体的催化溶液再循环至电化学电池，降低了电化学电压。表V表明，含有配体#1的样品(样品A和B)的氧化还原电势与等价的无配体体系E相比具有降低的氧化还原电势。含有配体#2的样品C和D与无配体的样品E相比具有相似的氧化还原电势。表V

[0727]

样品	配体#	浓度/mol	CV
A	1	0.5	0.684
B	1	1	0.676
C	2	1	0.739
D	2	0.5	0.737
E	无配体	N/A	0.728

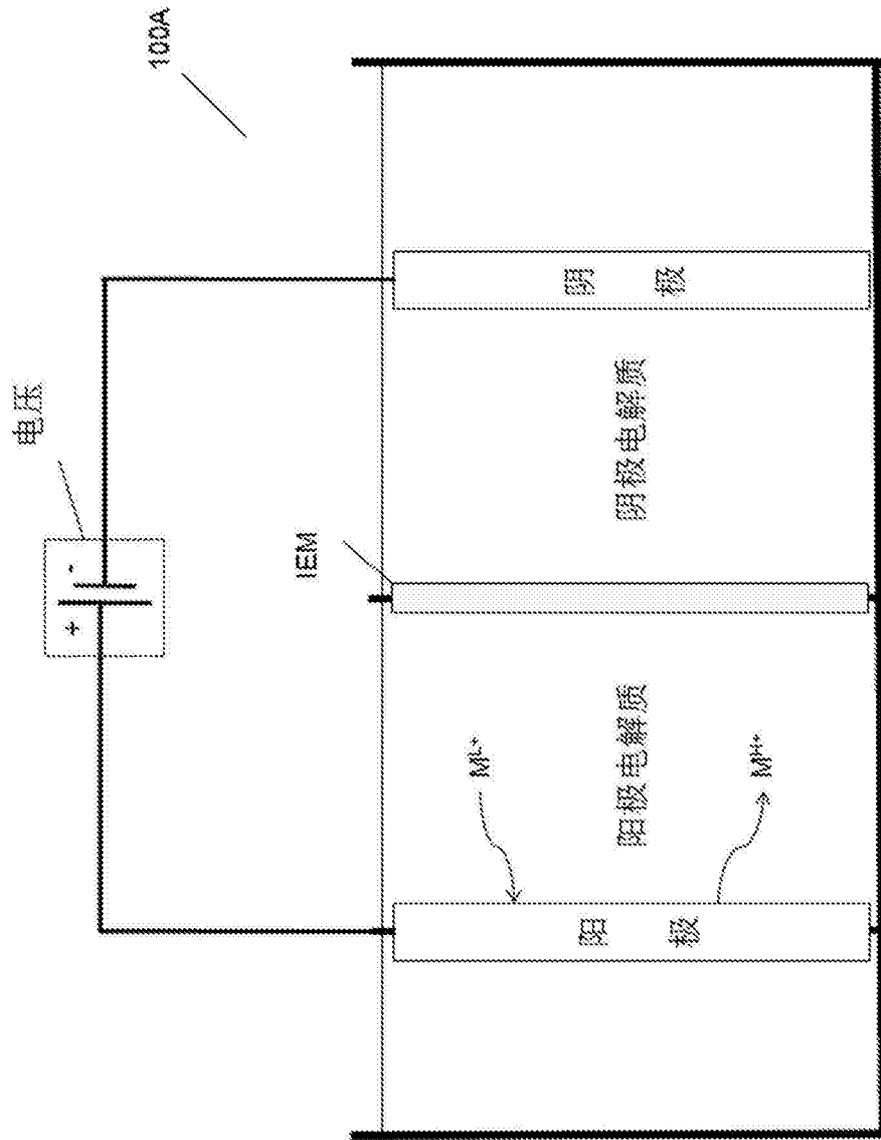


图1A

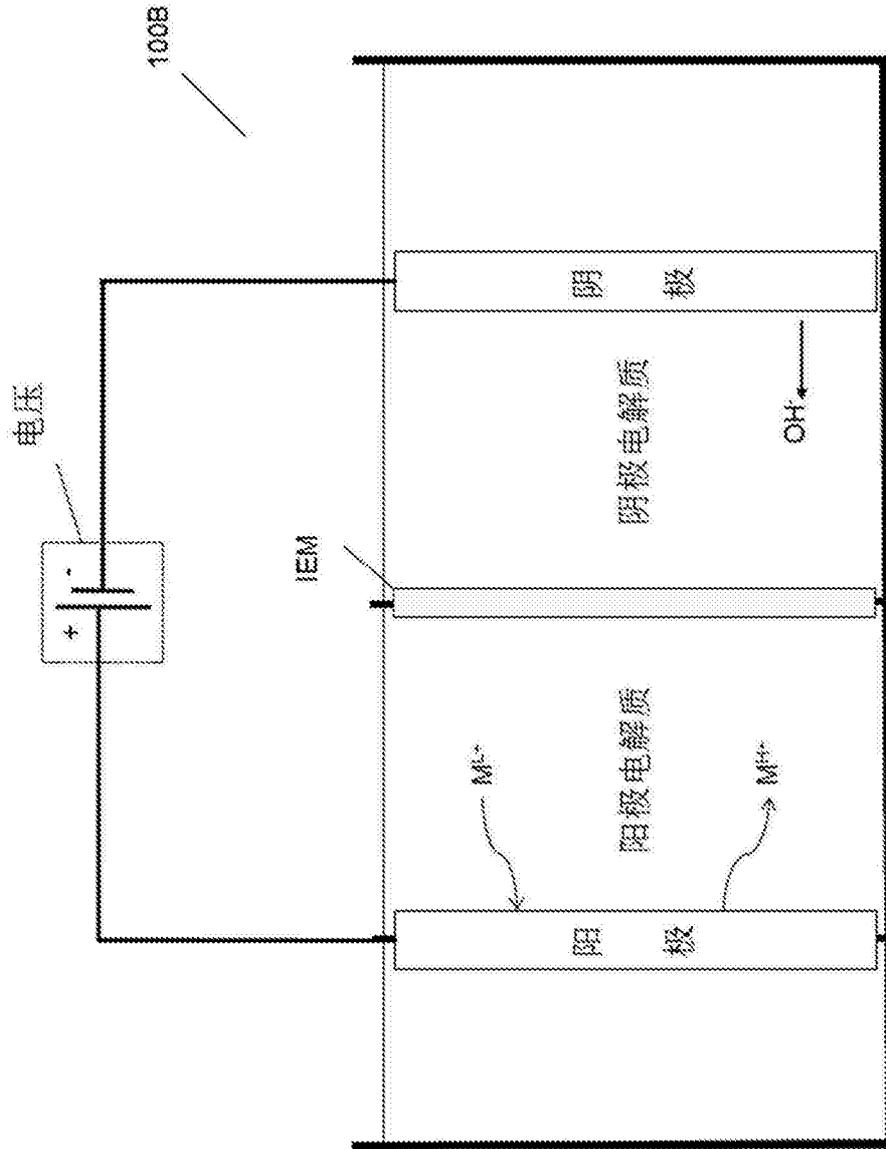


图1B

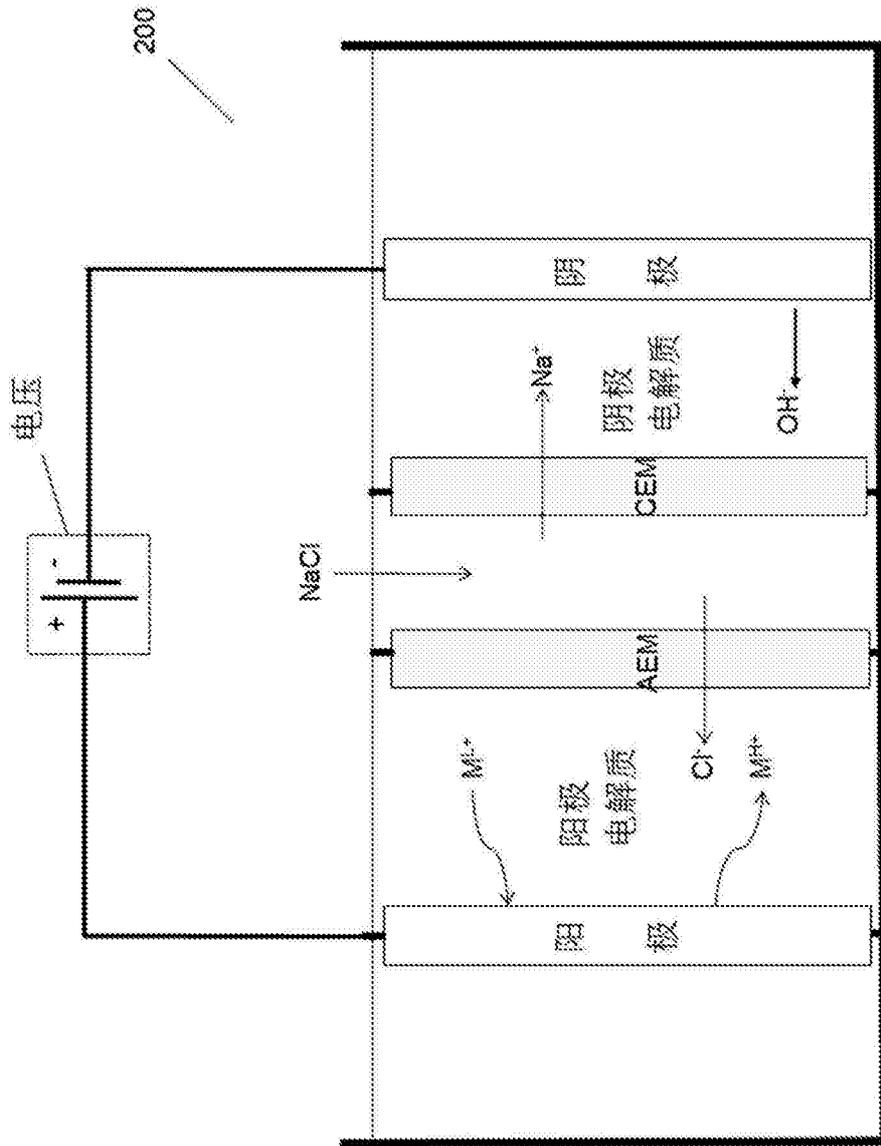


图2

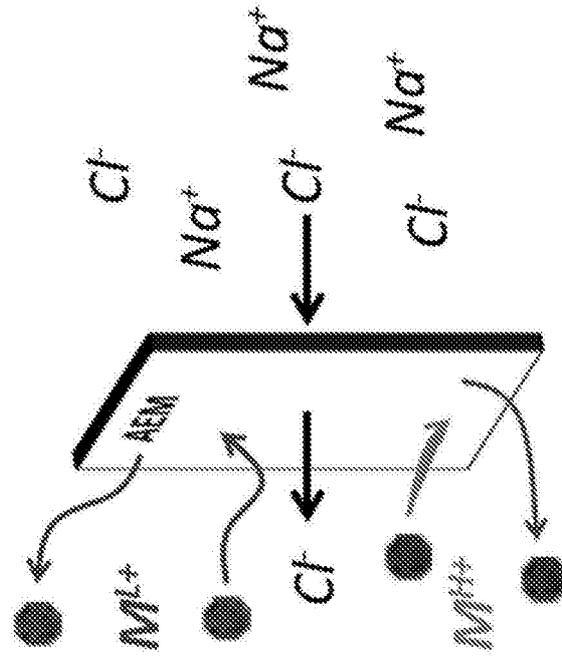


图3A

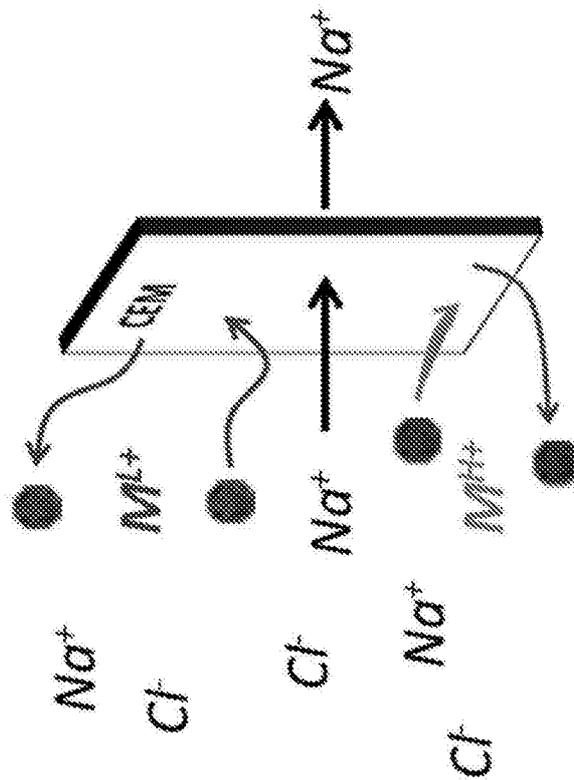


图3B

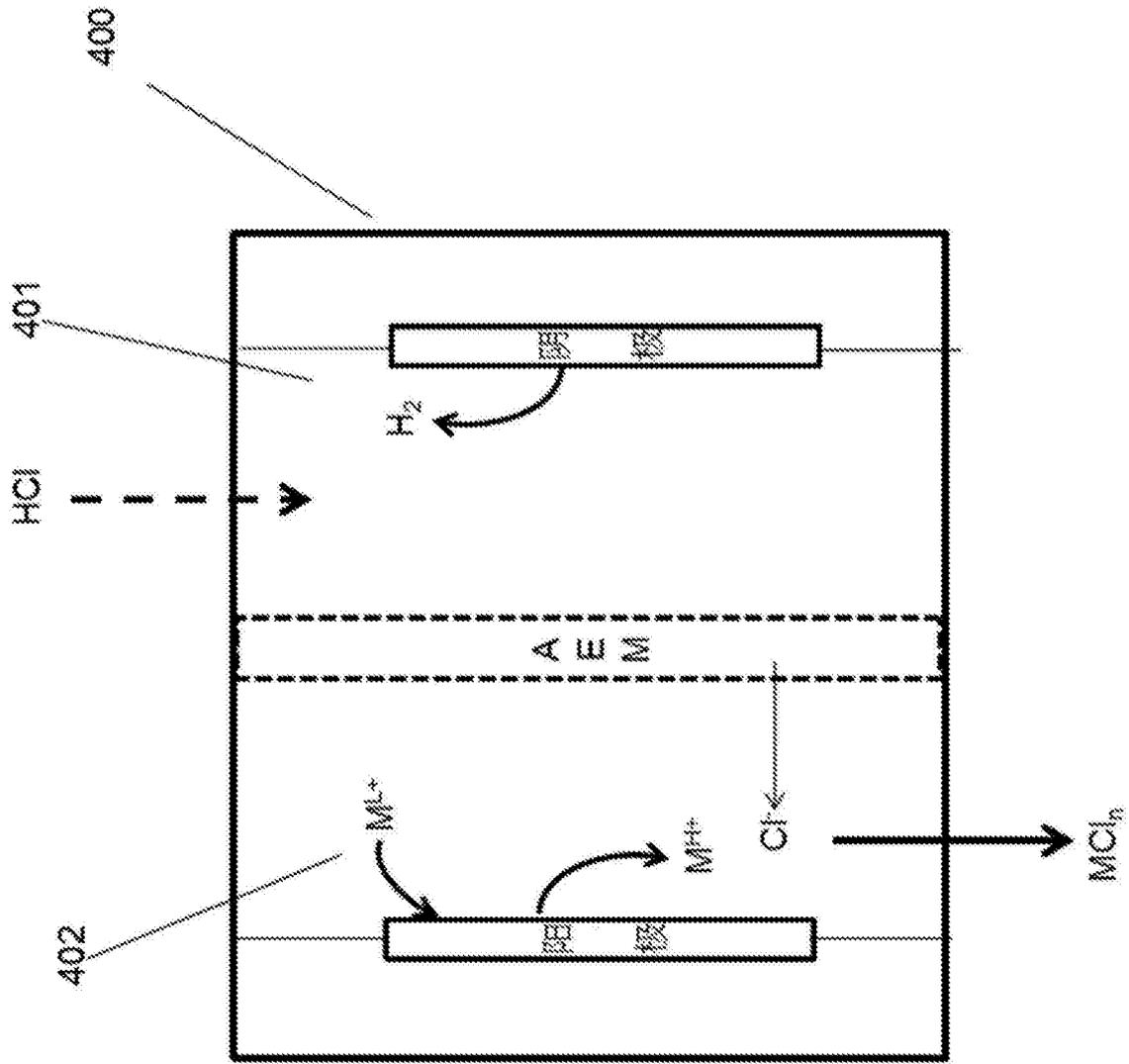


图4B

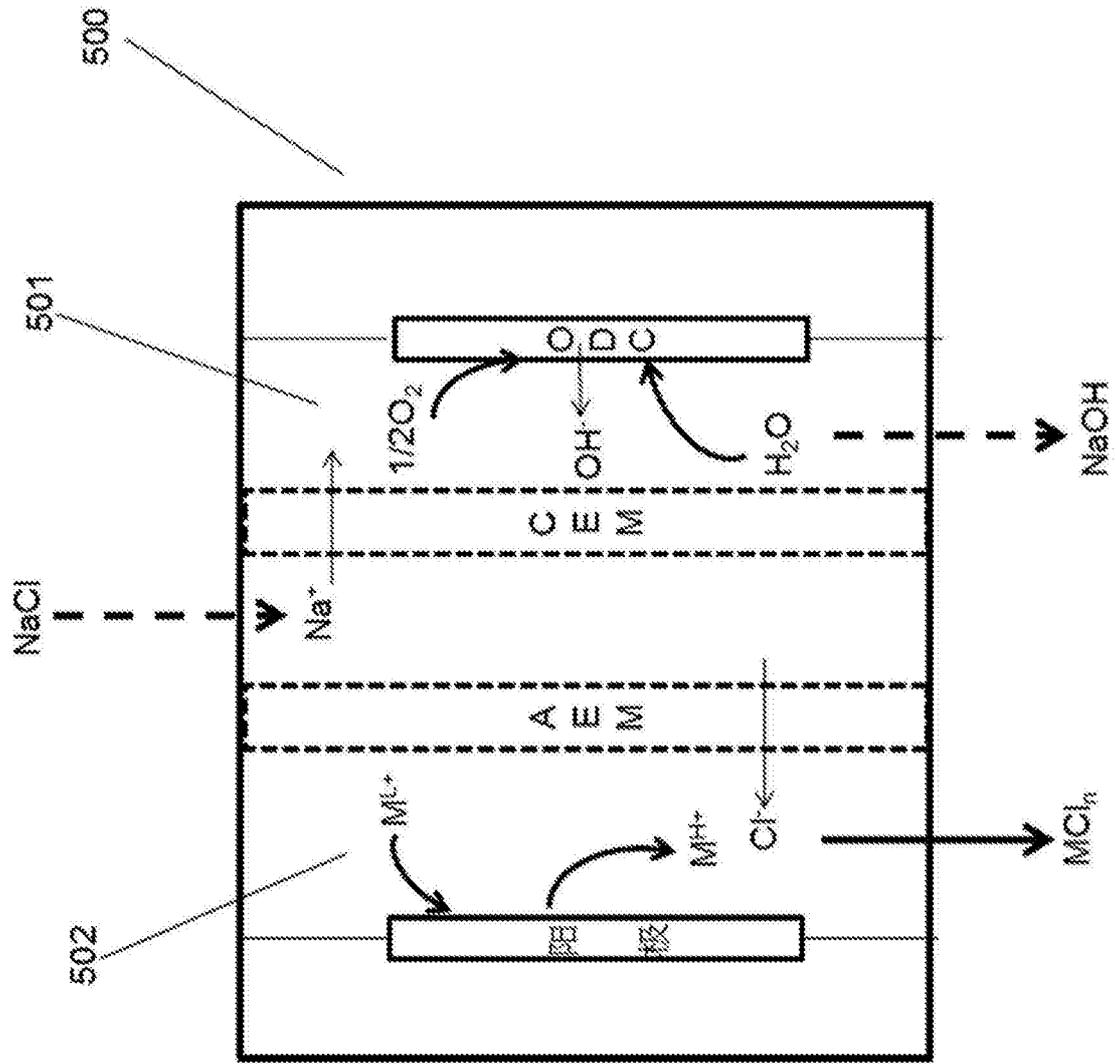


图5A

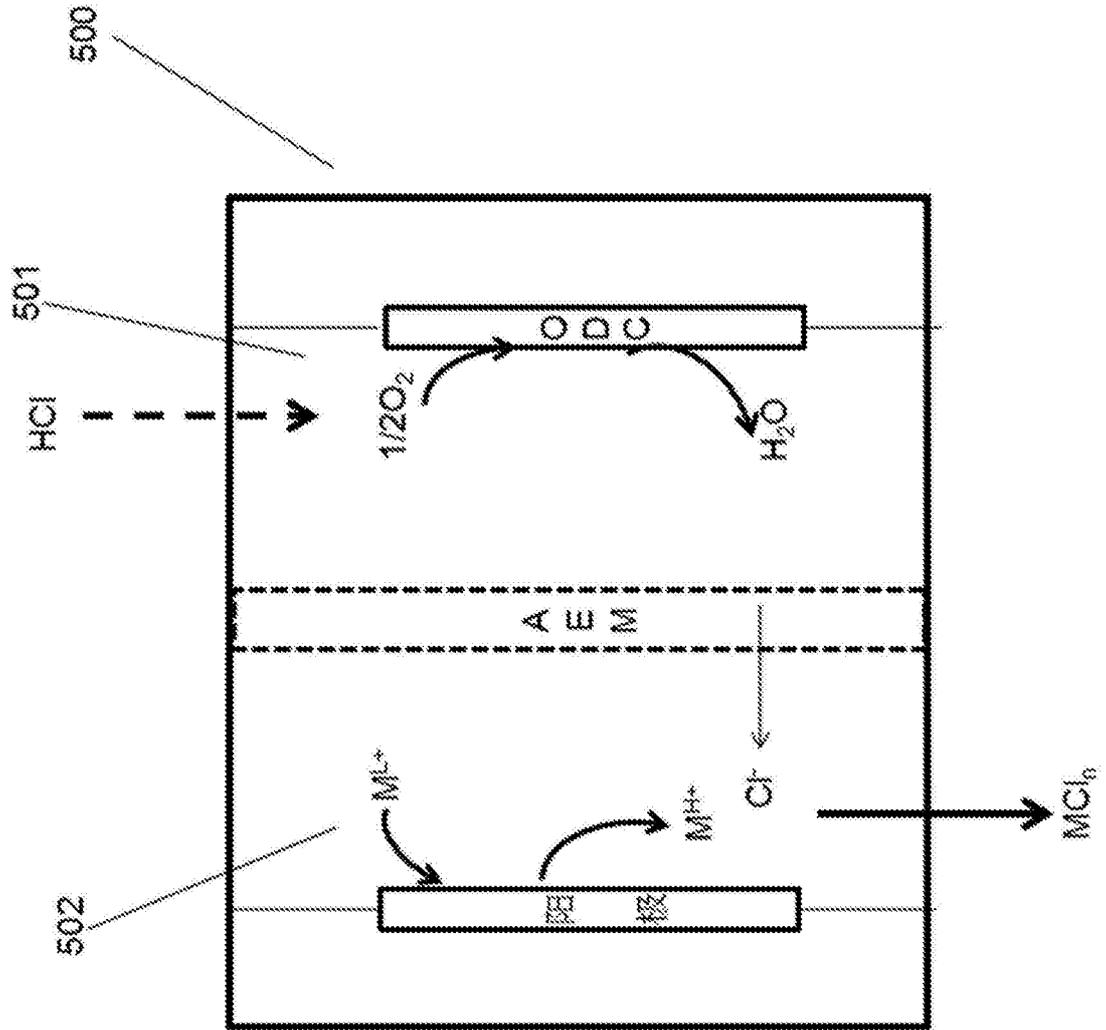


图5B

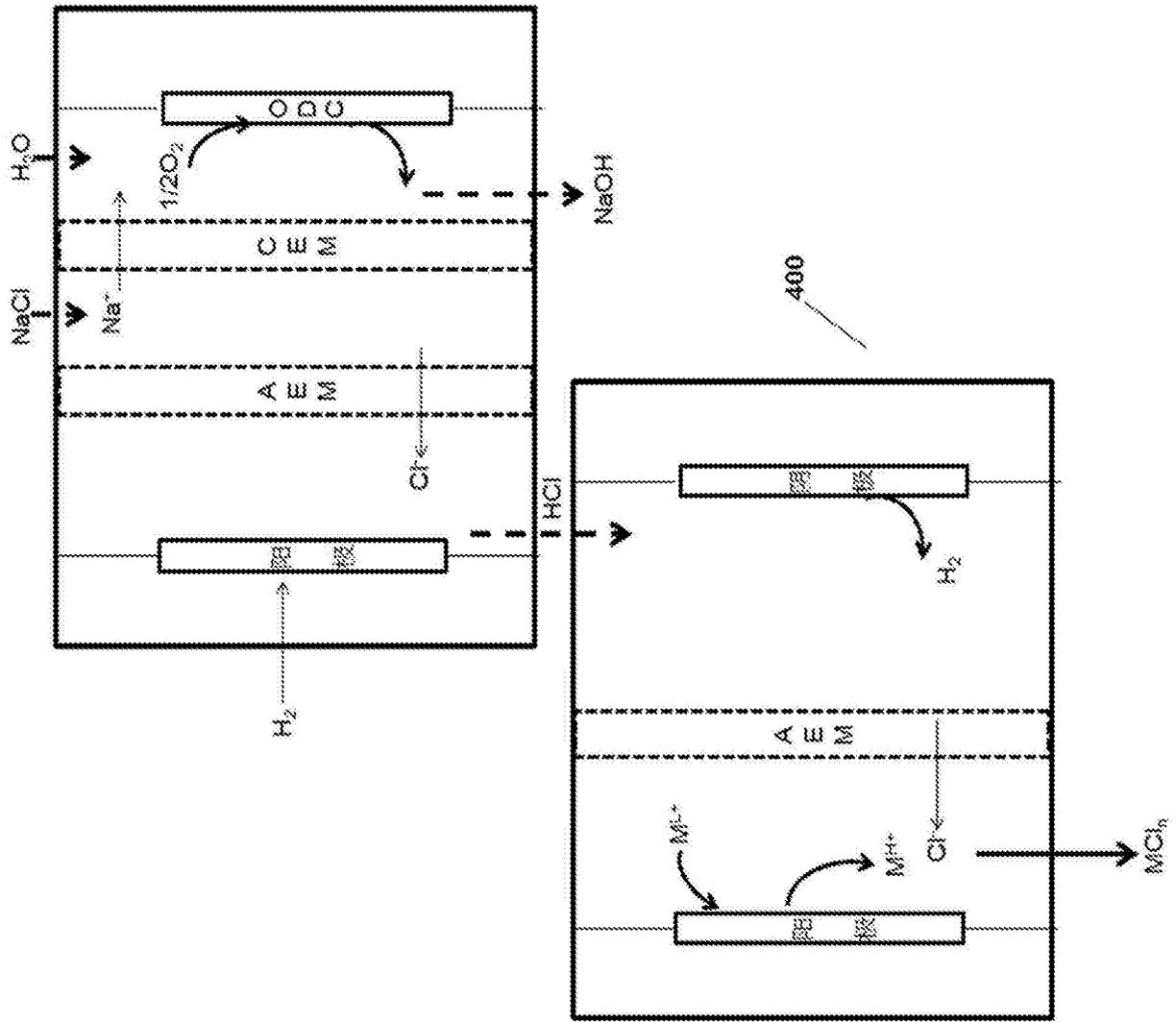


图5C

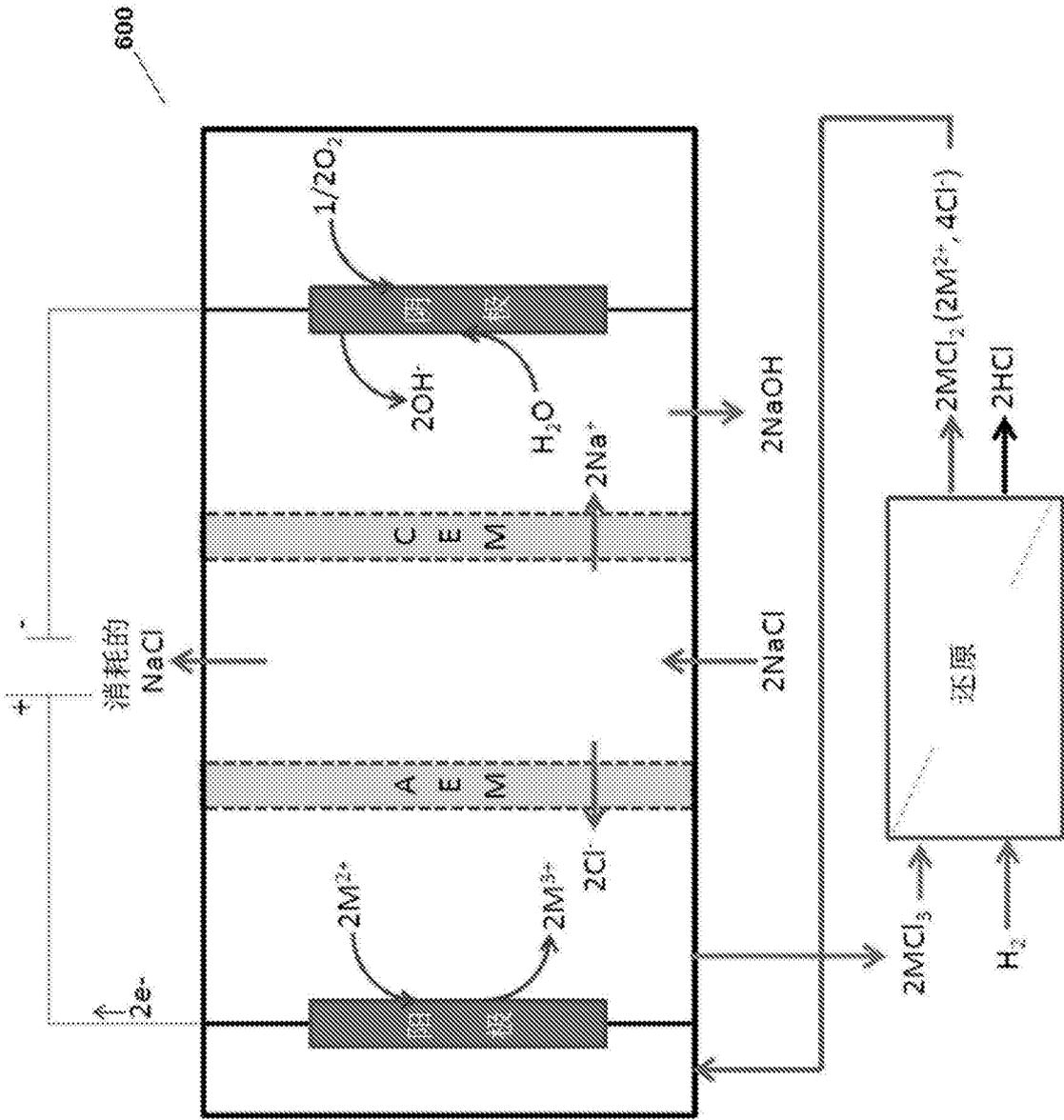


图6

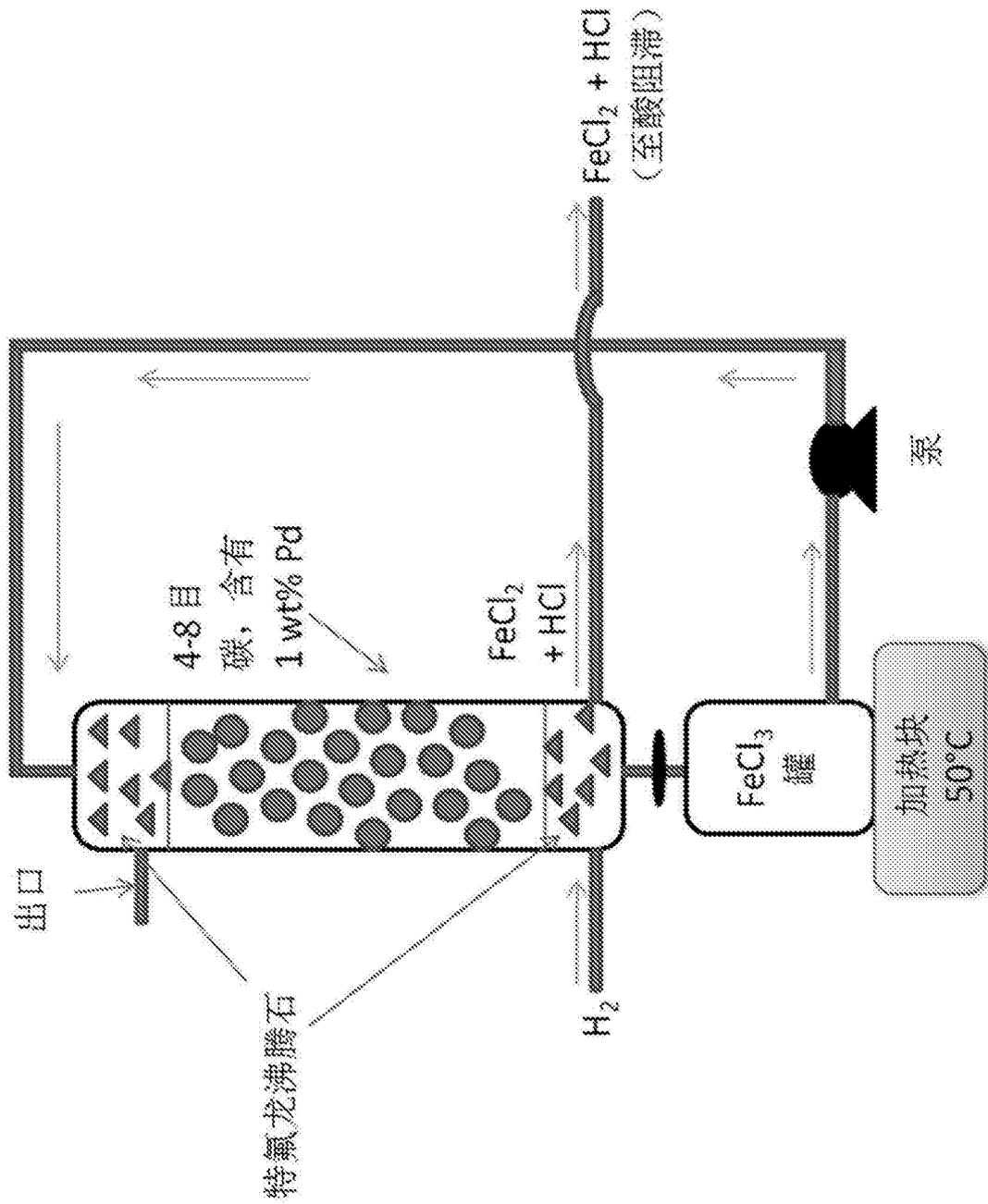


图7A

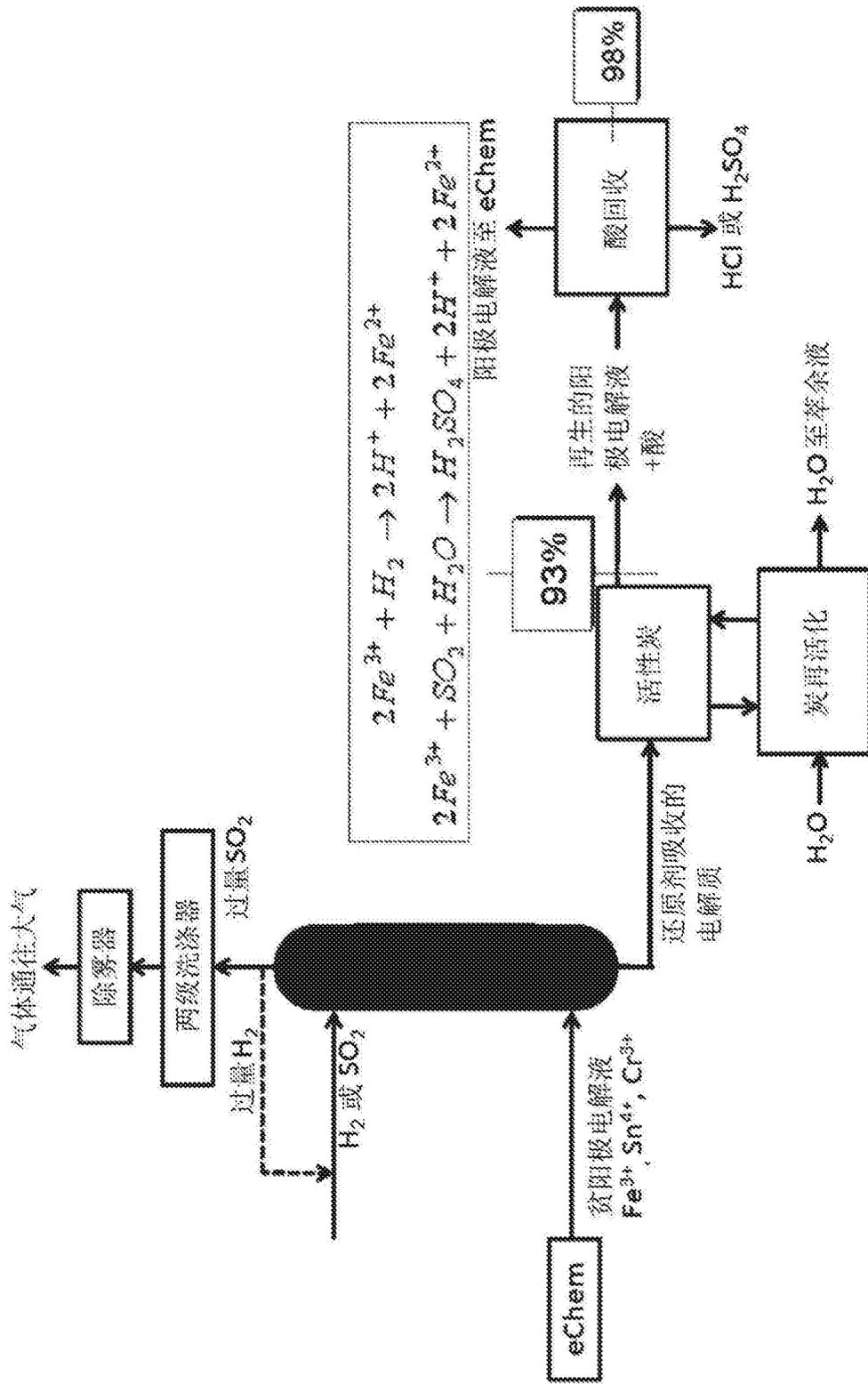


图7B

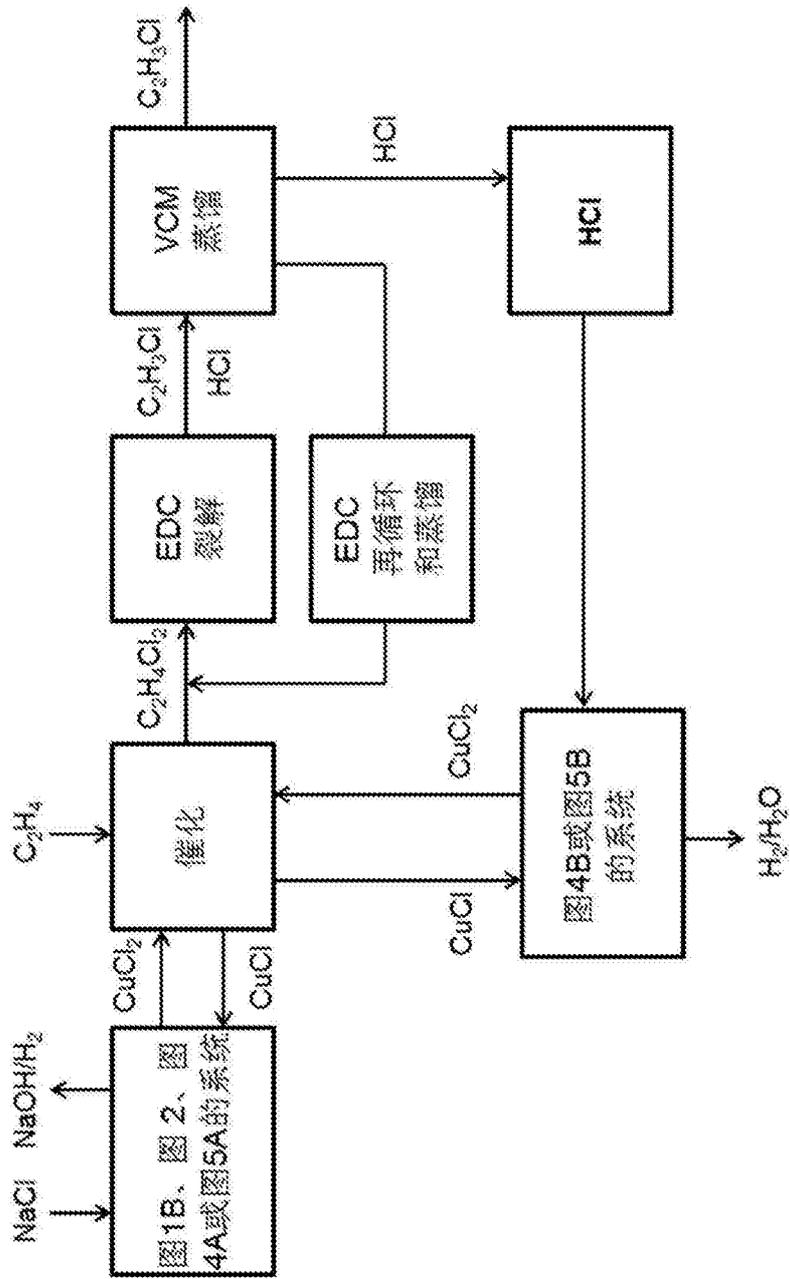


图8B

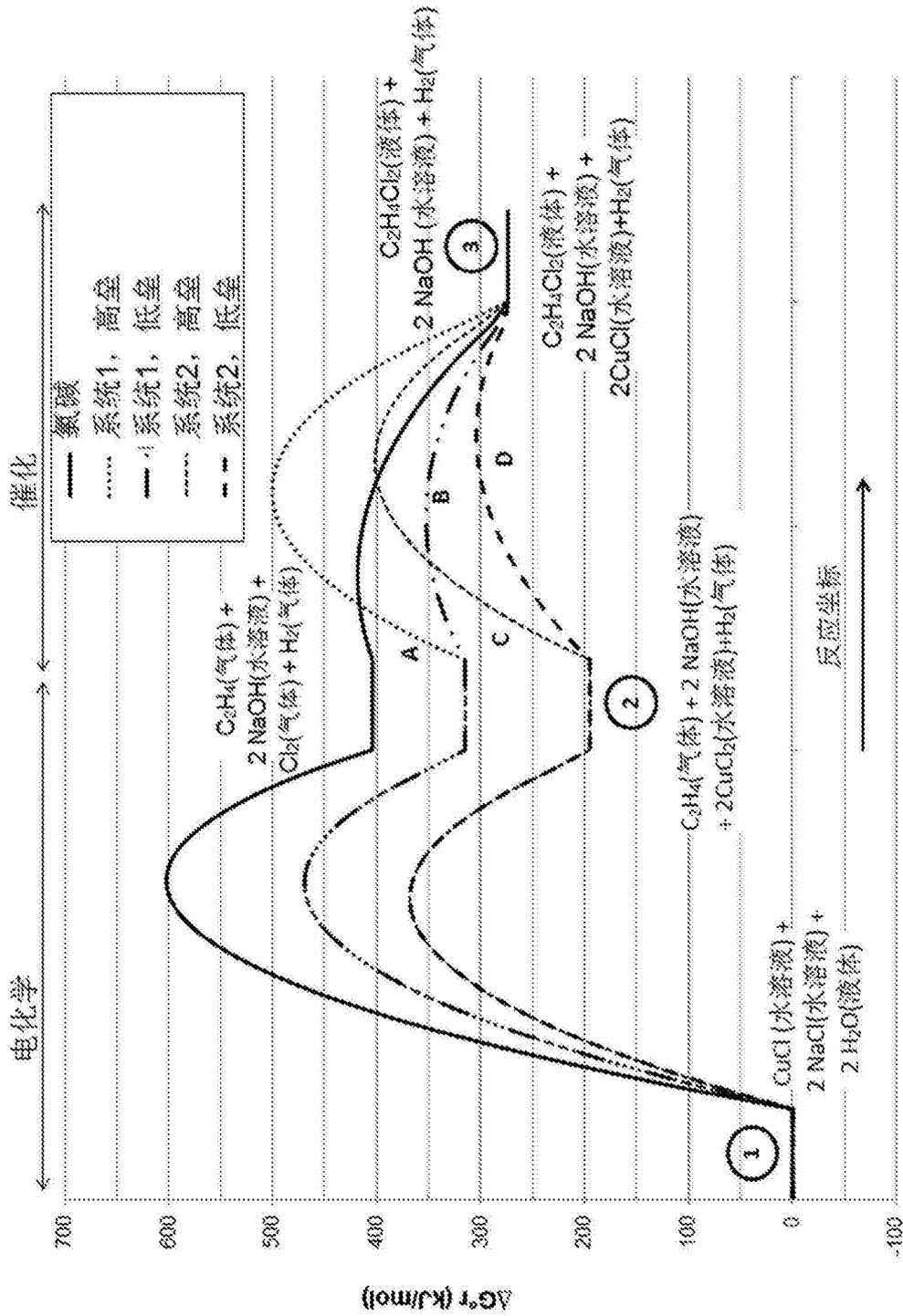


图8C

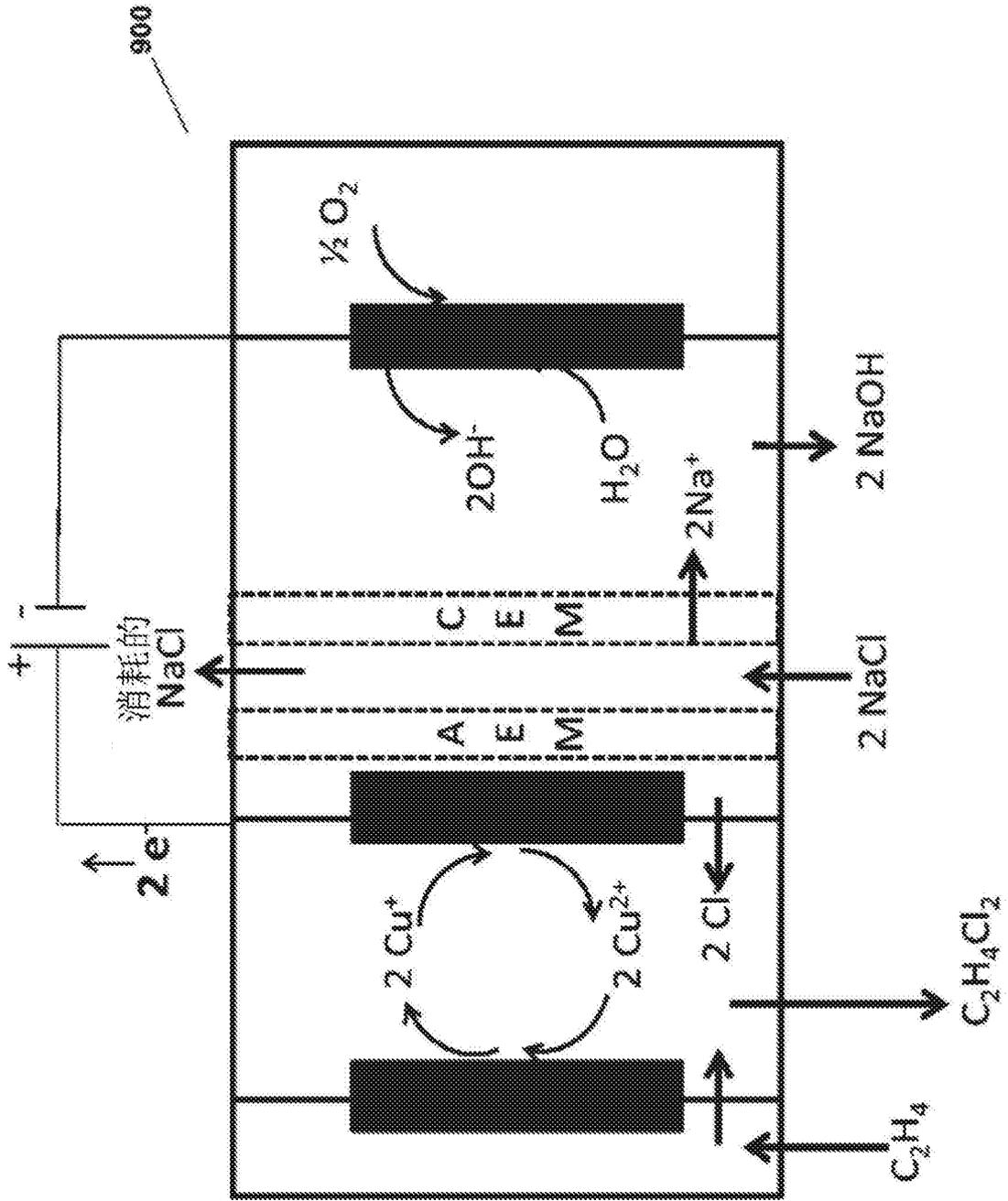


图9

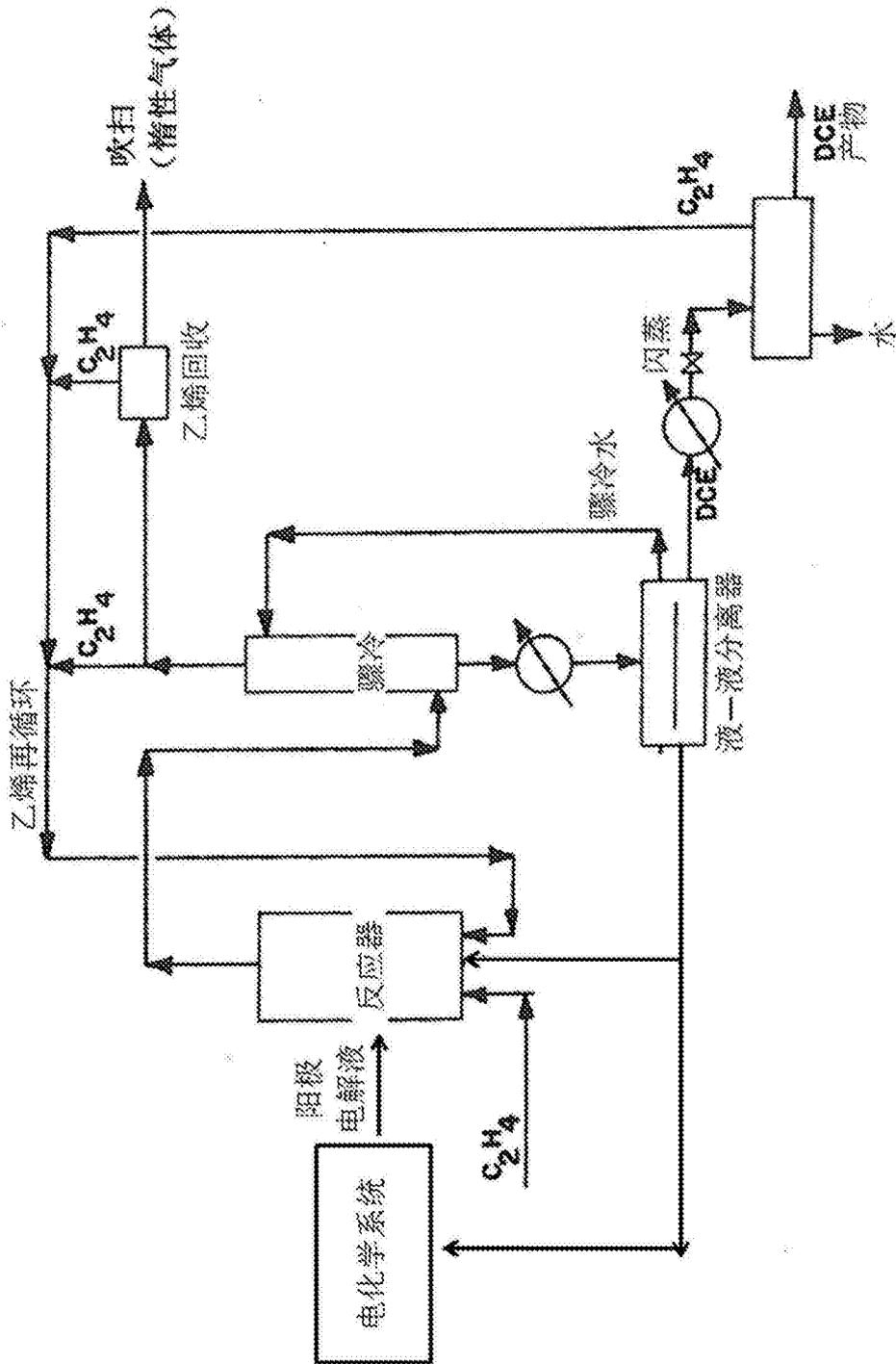


图10A

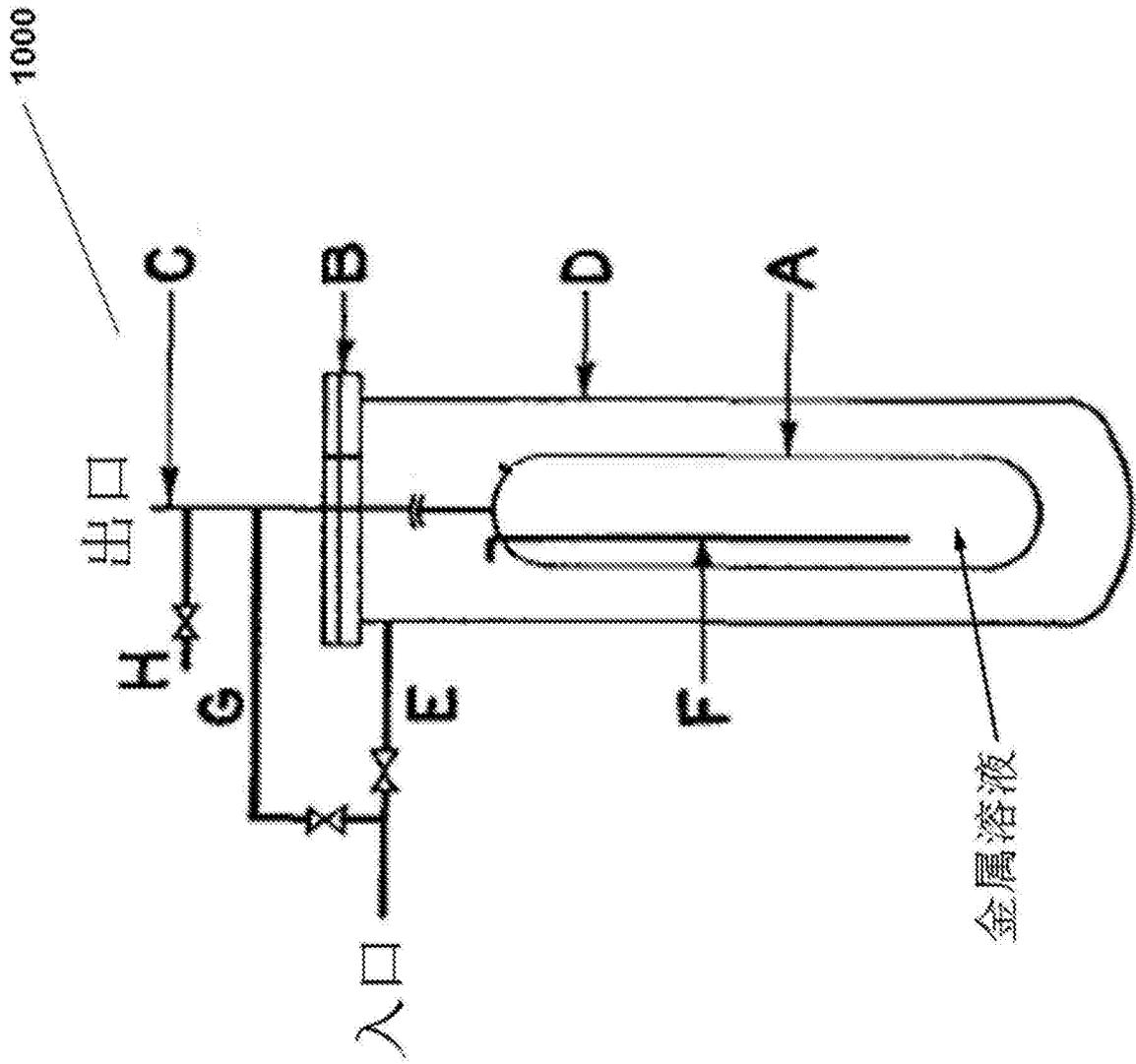


图10B

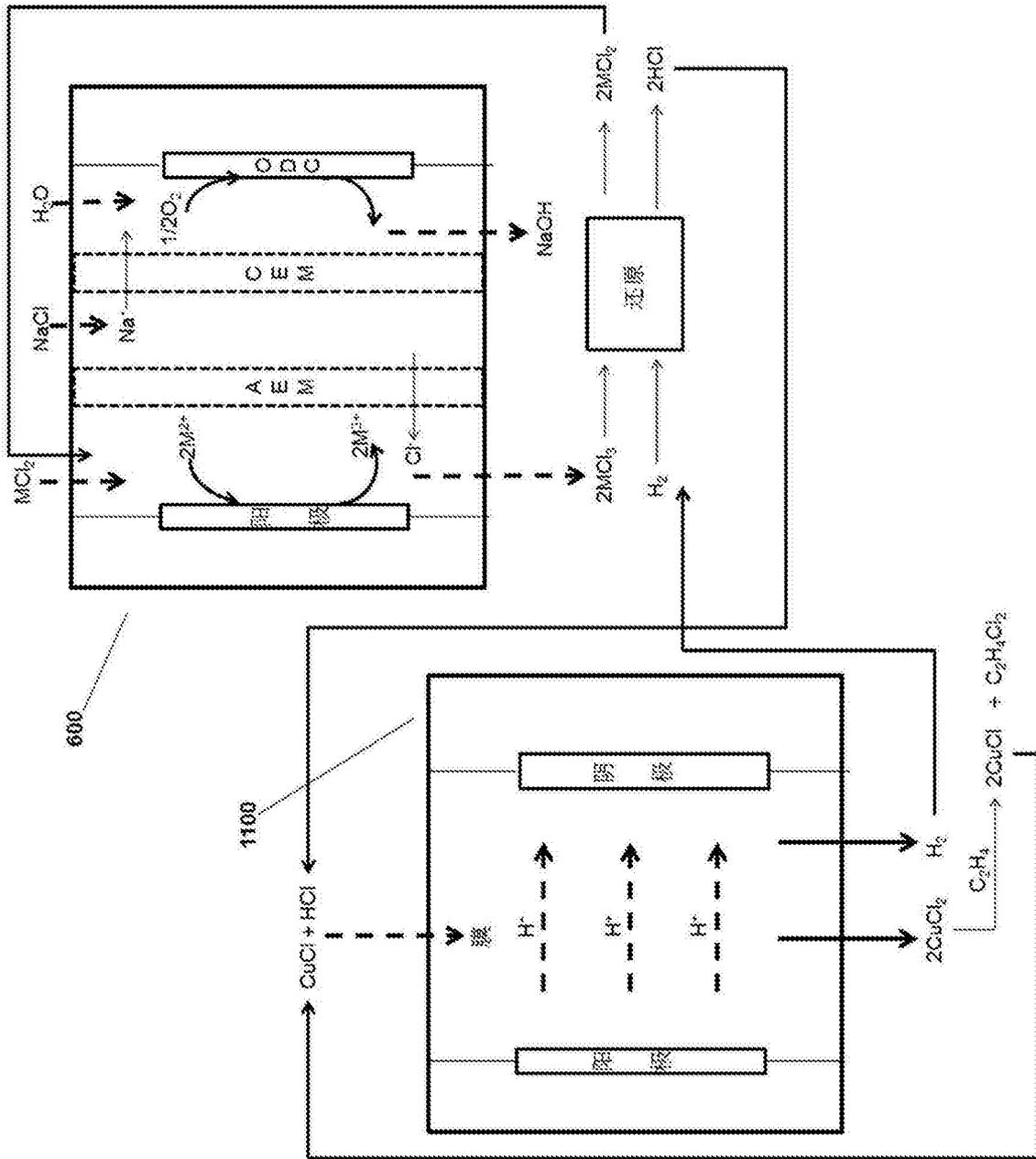


图11

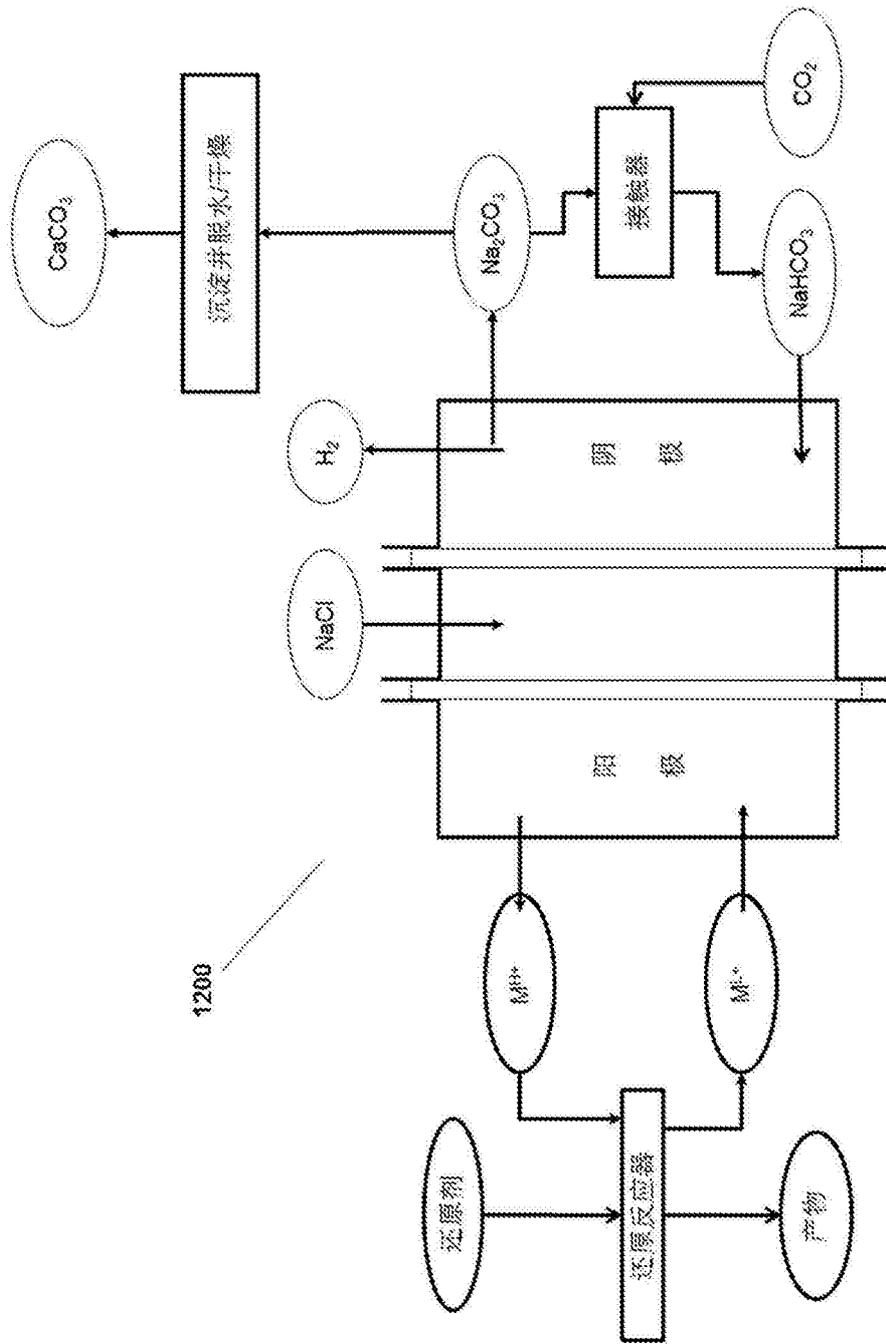


图12

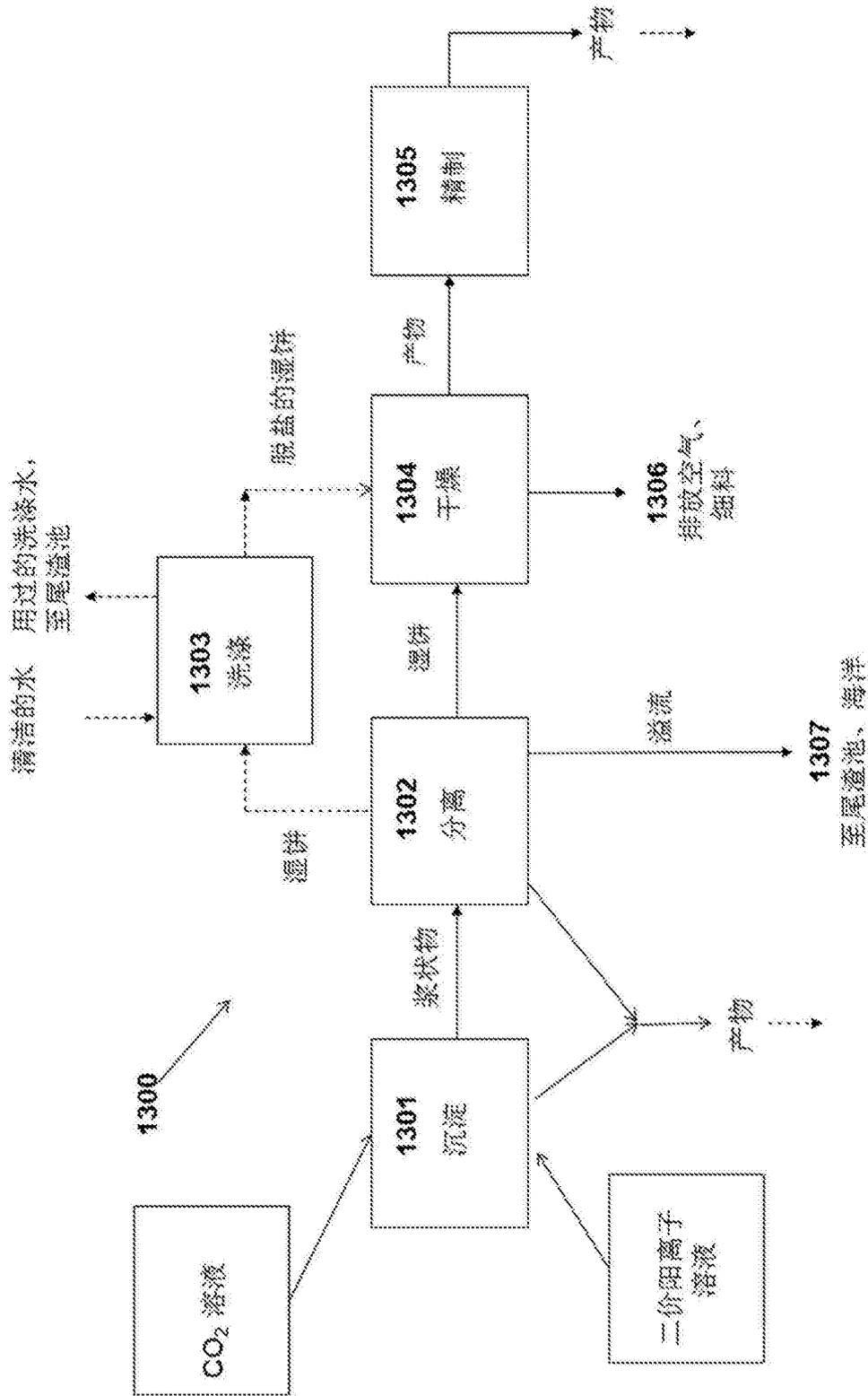


图13

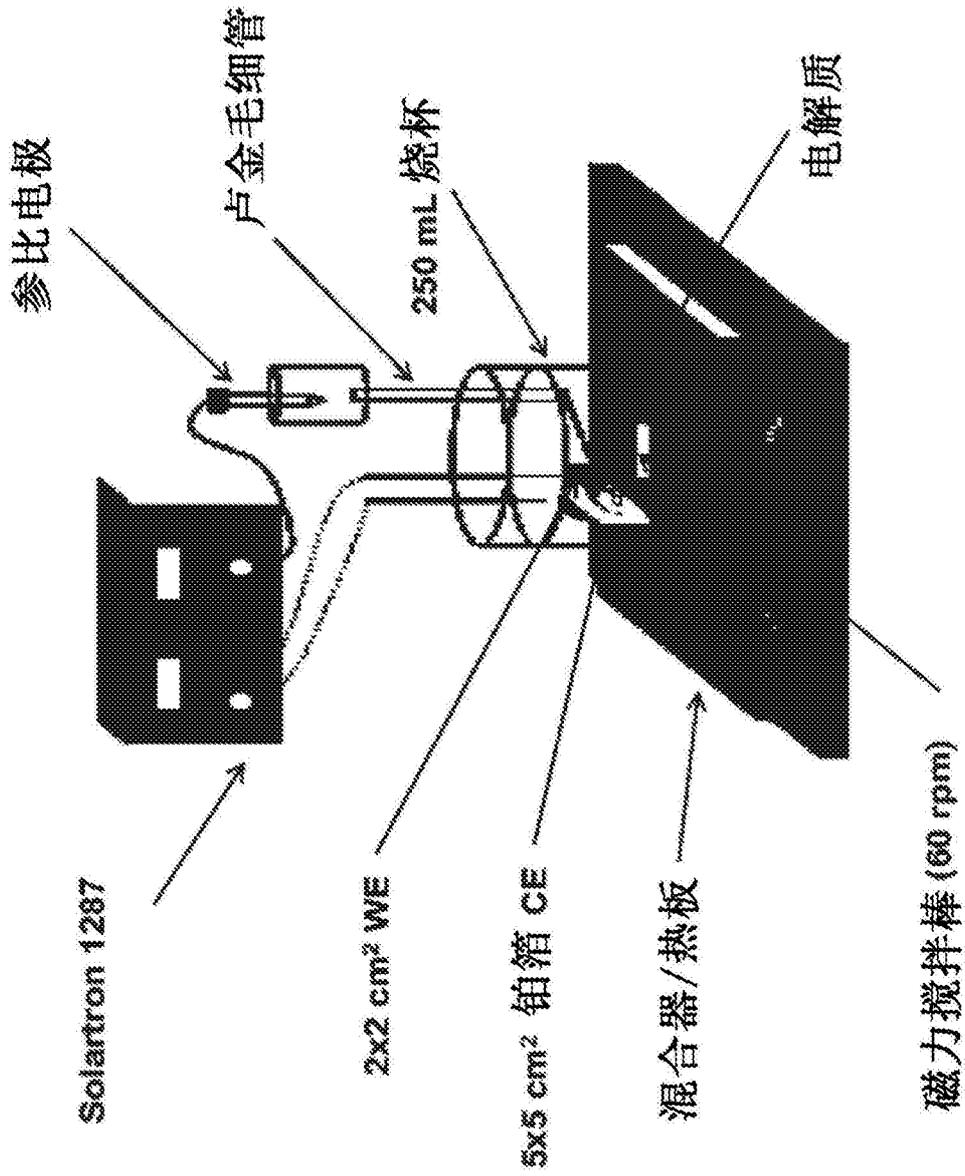


图14

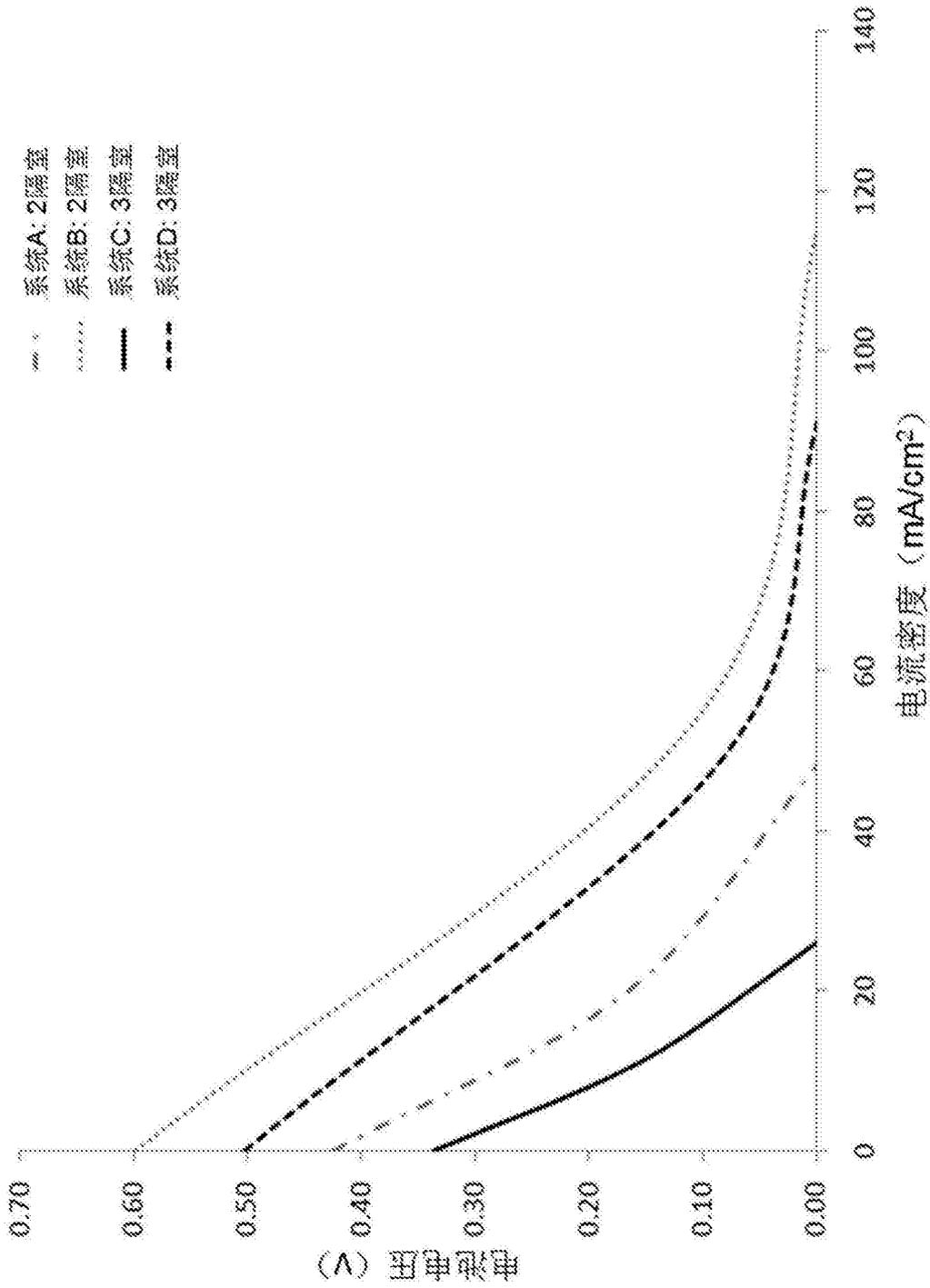


图15

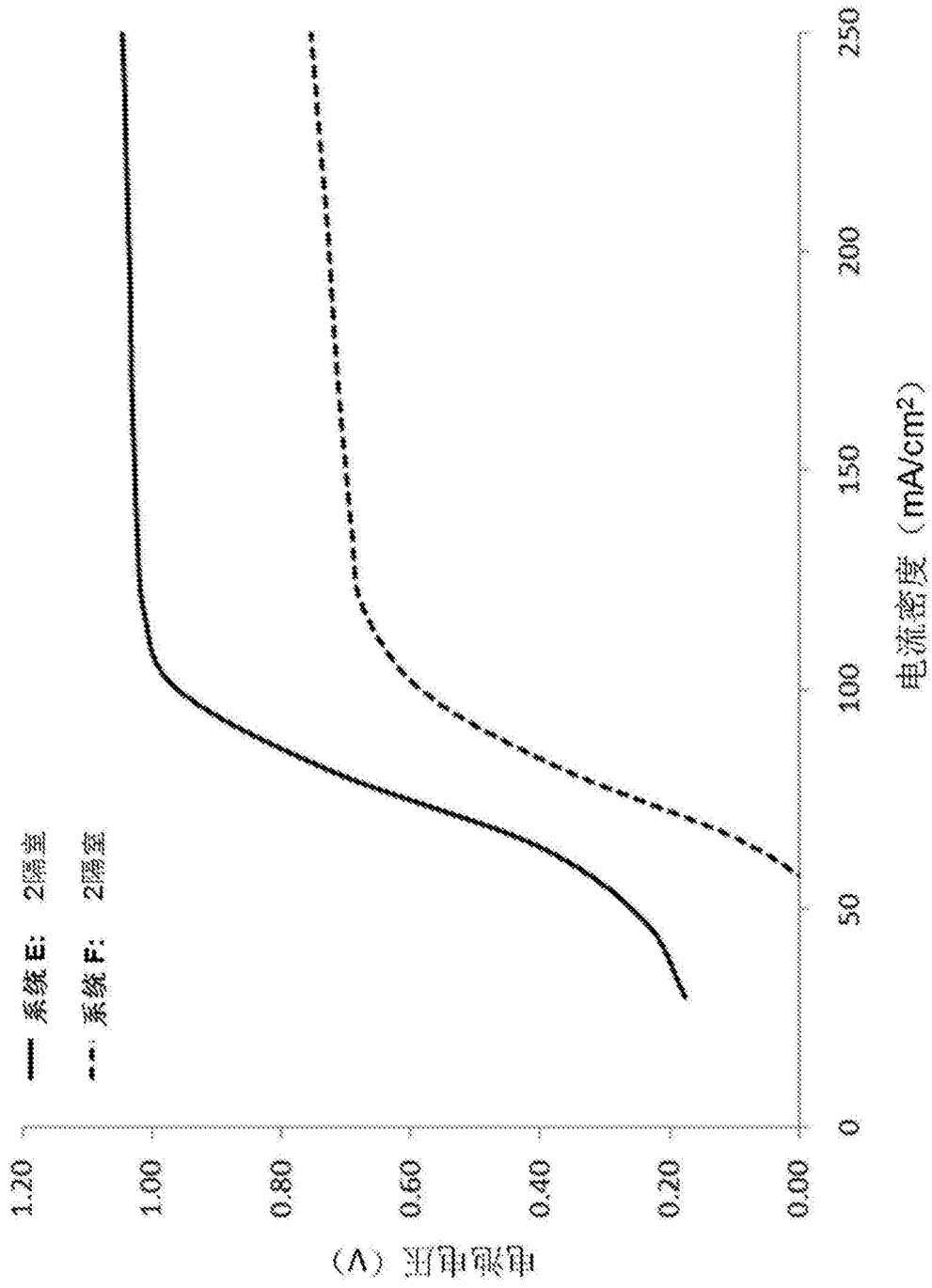


图16

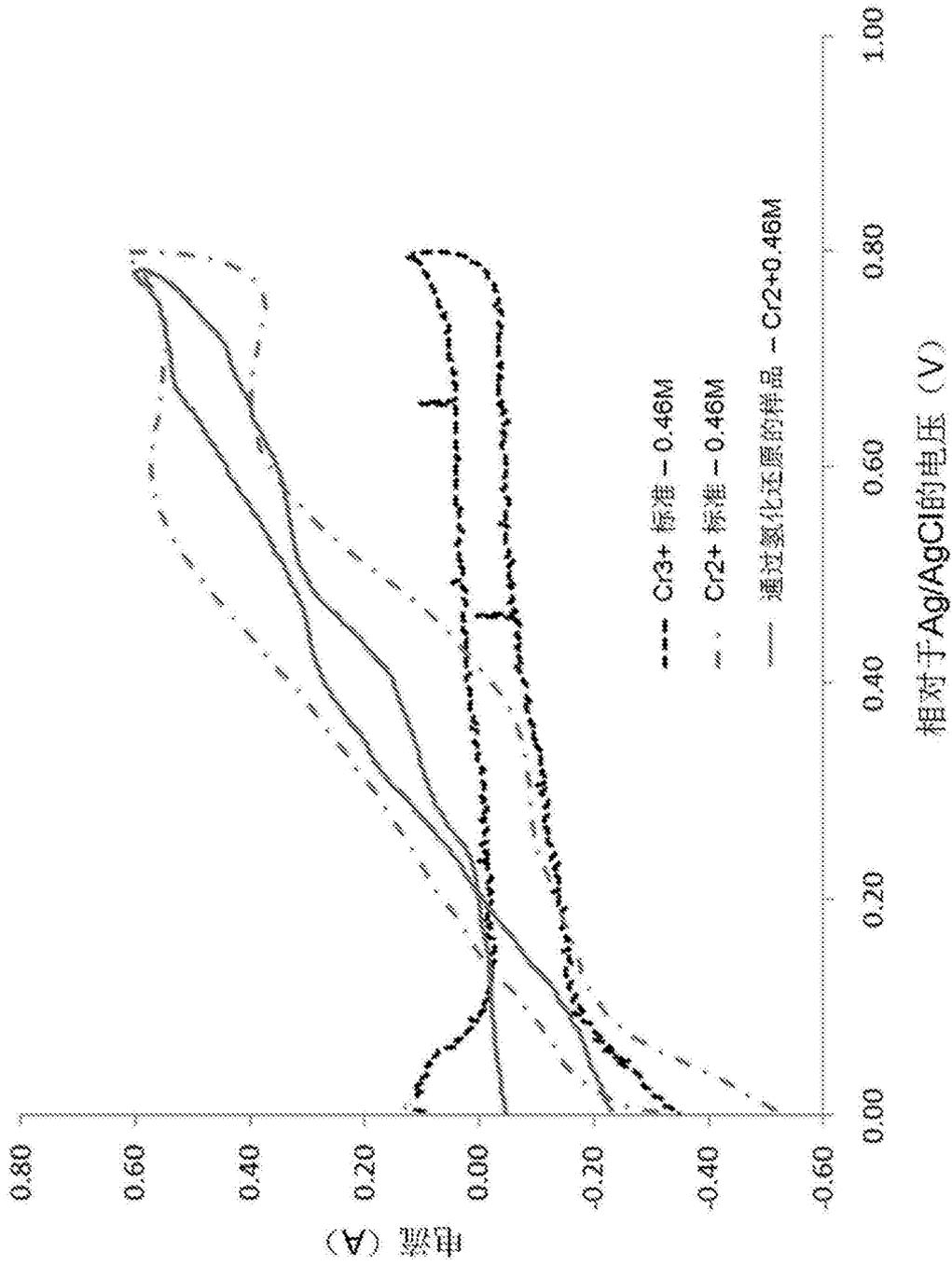


图17A

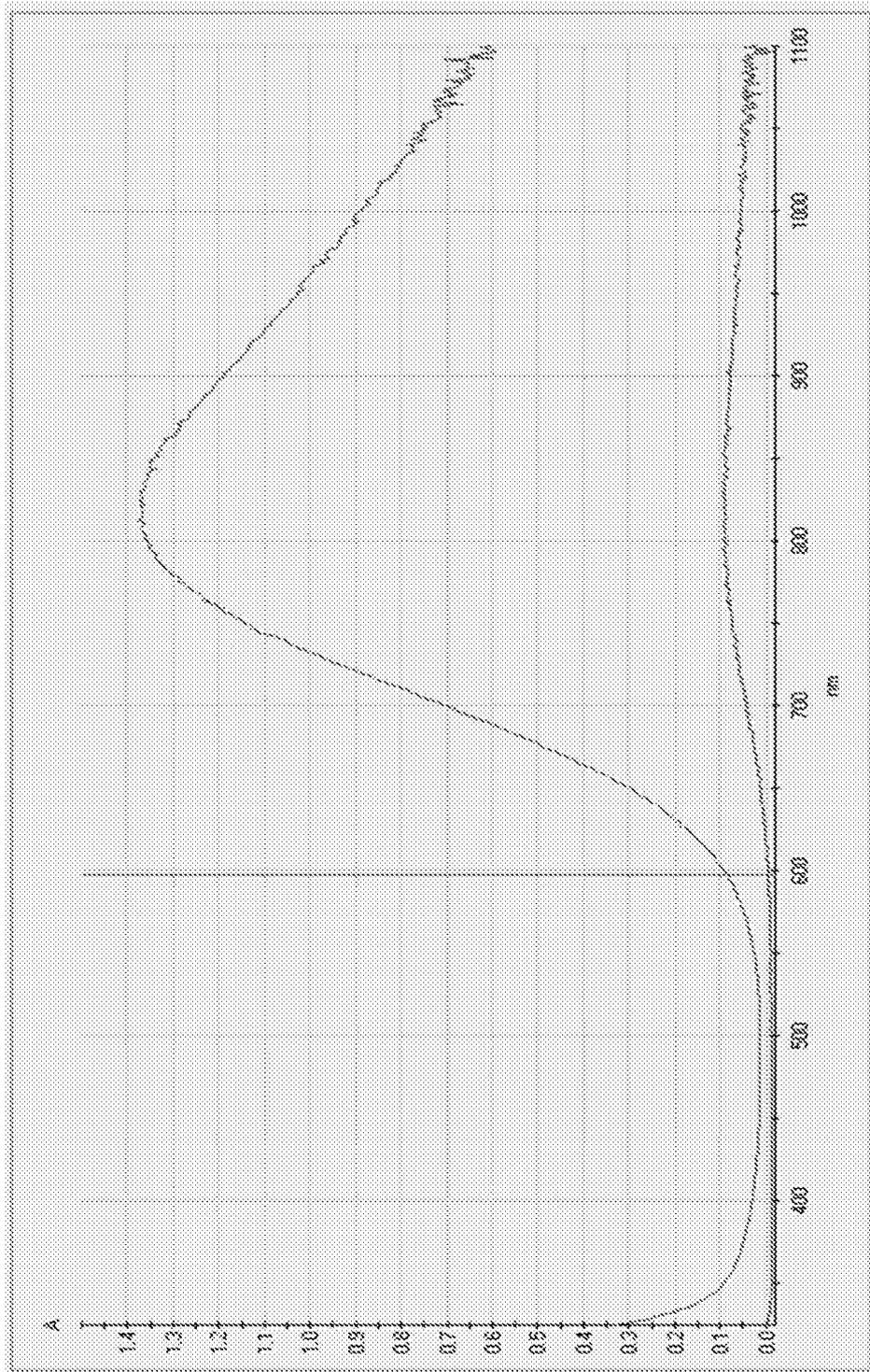


图17B

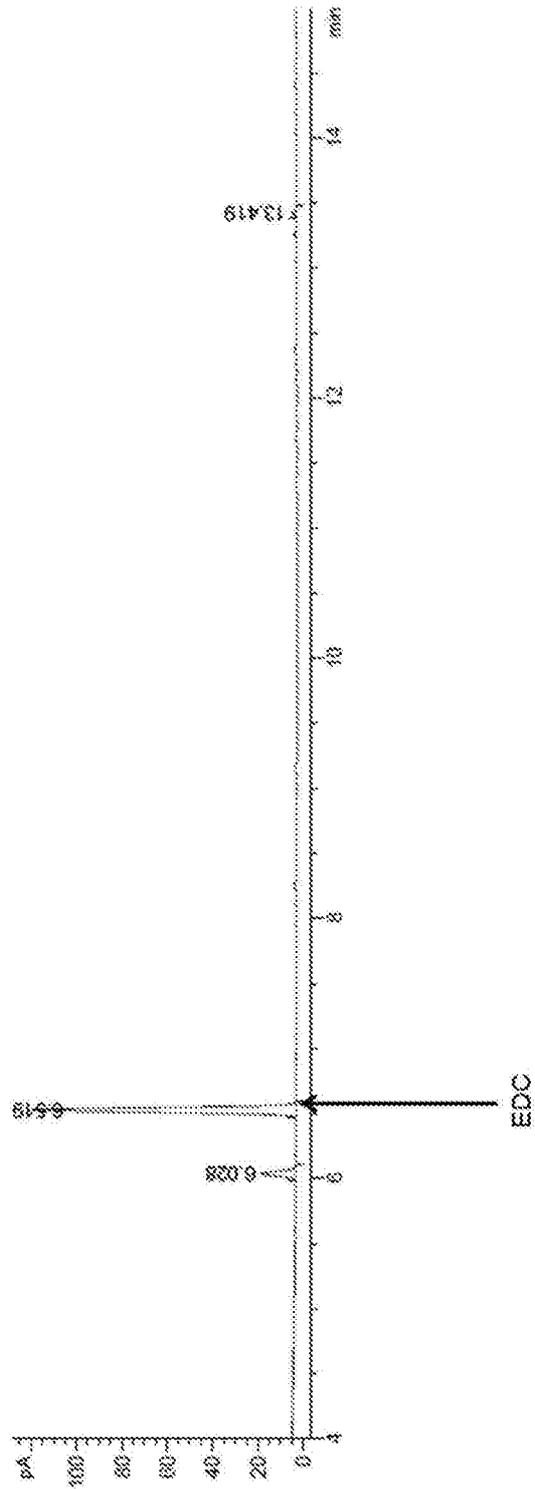


图18

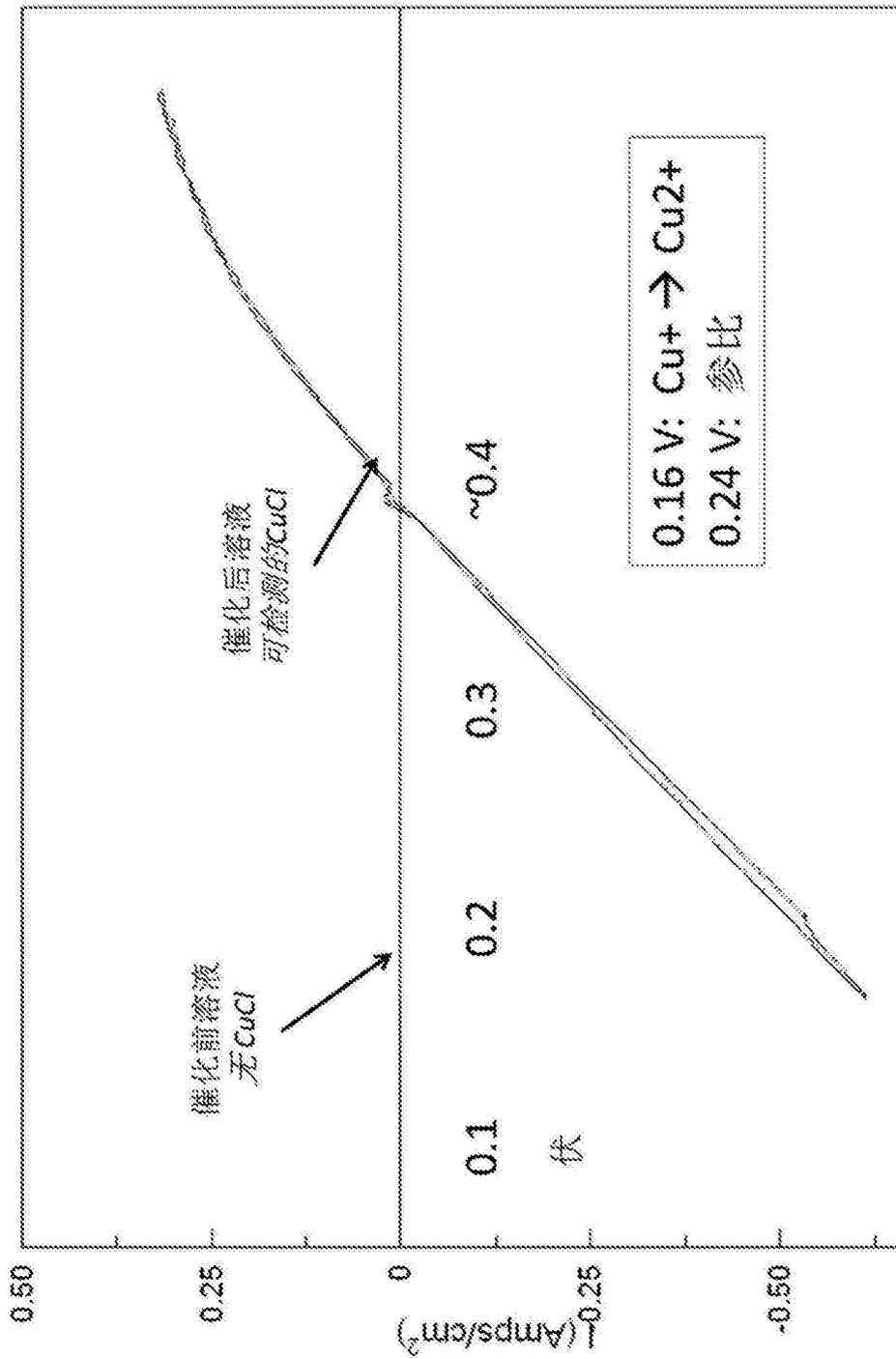


图19

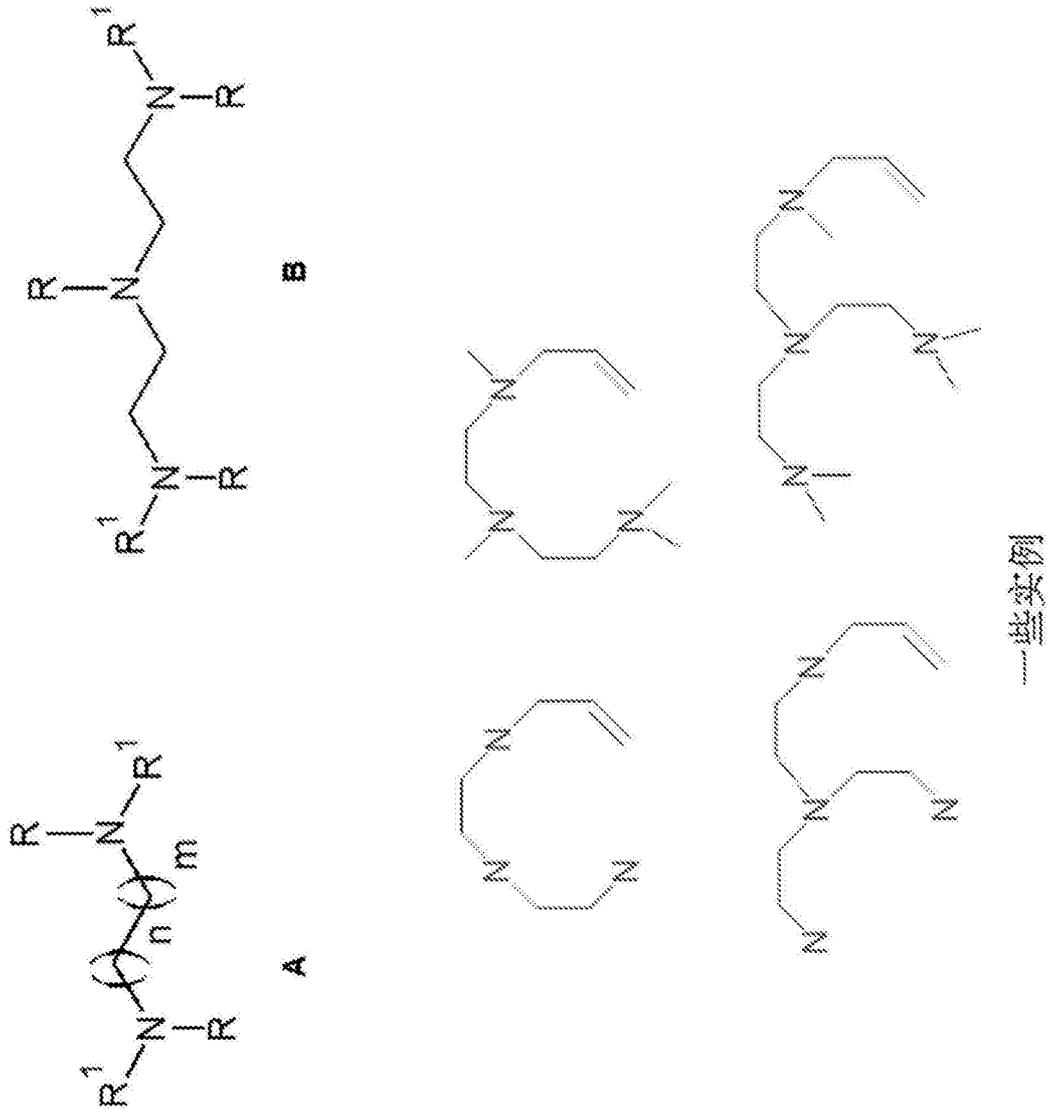


图20

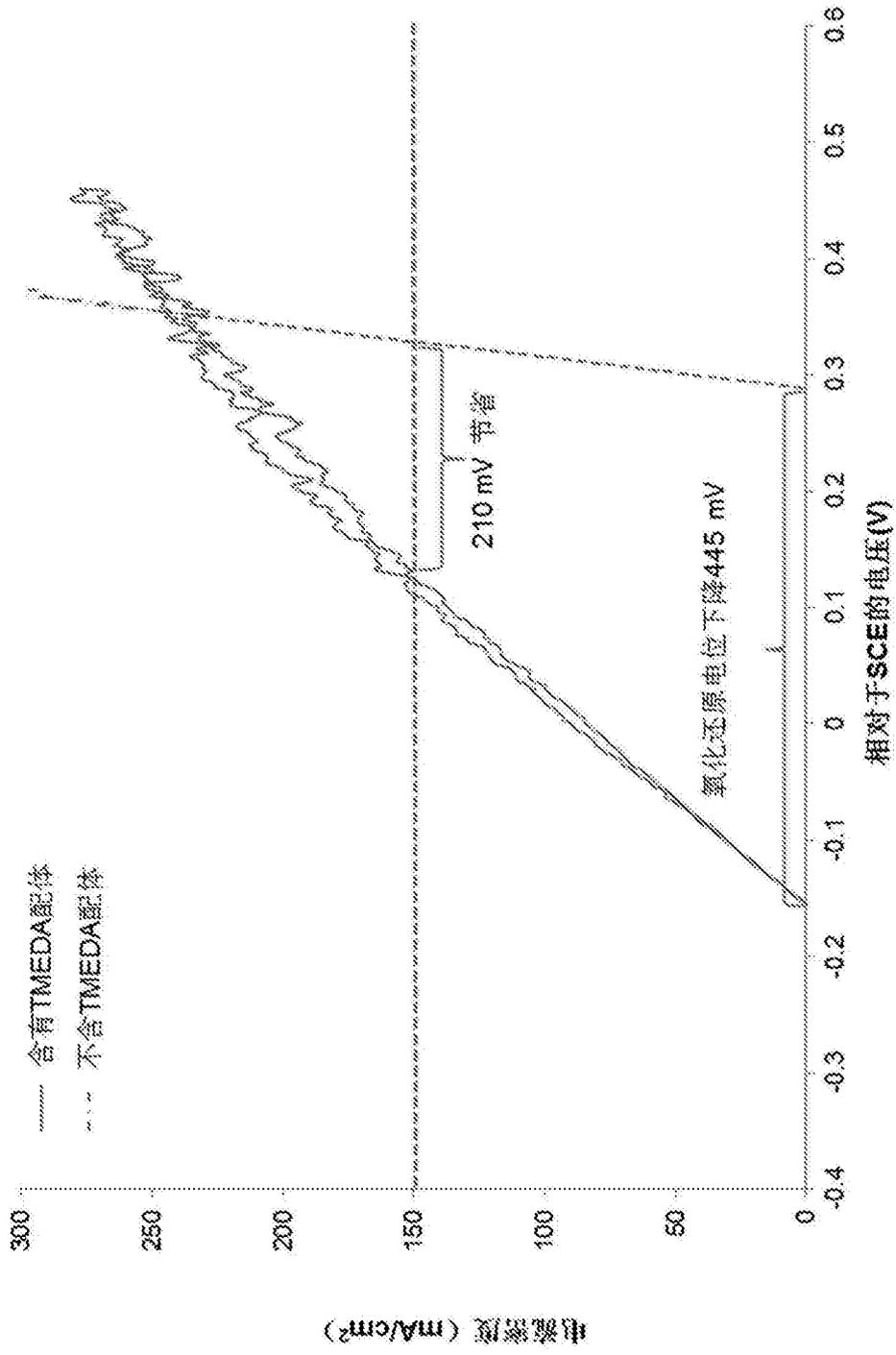


图21

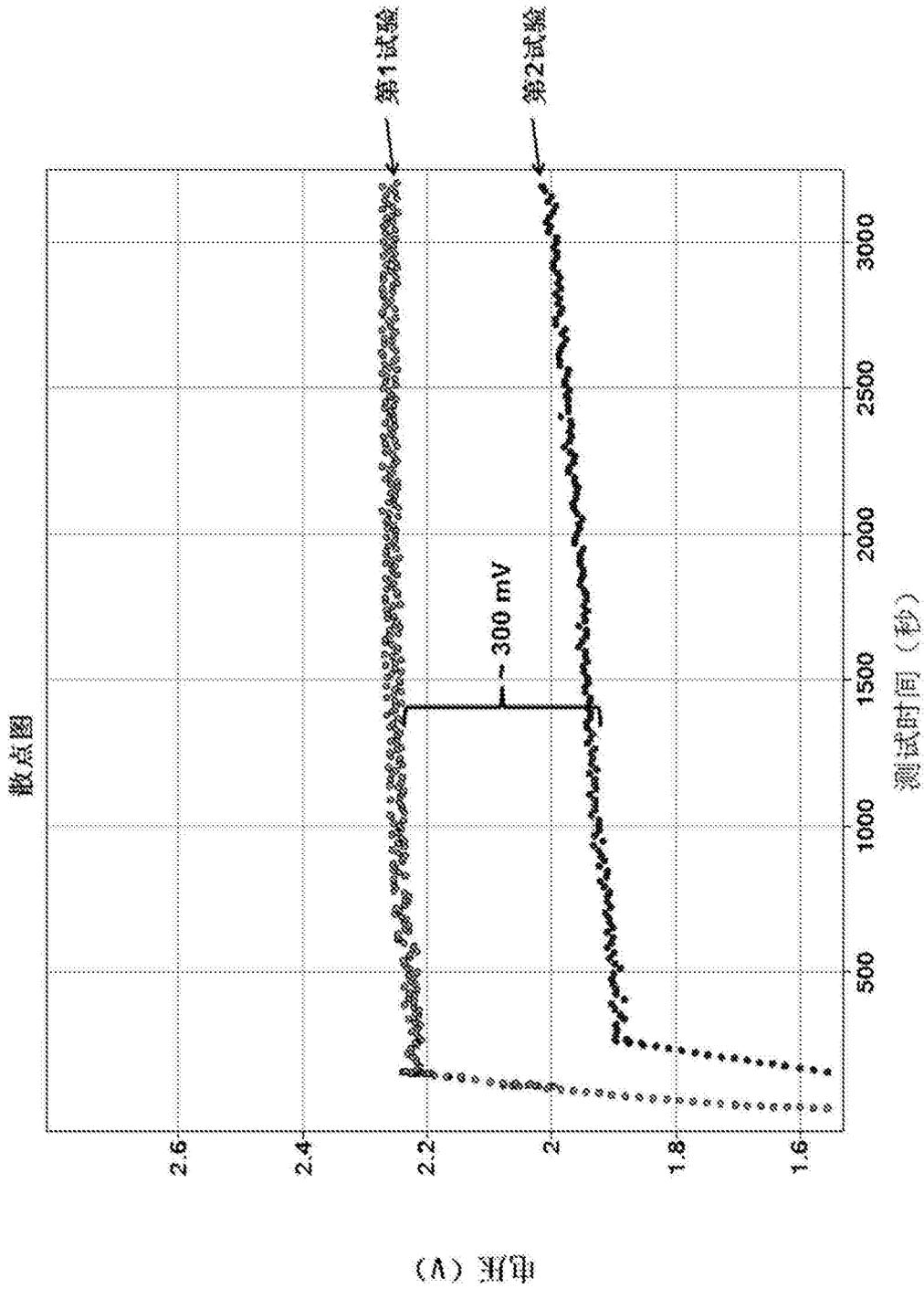


图22

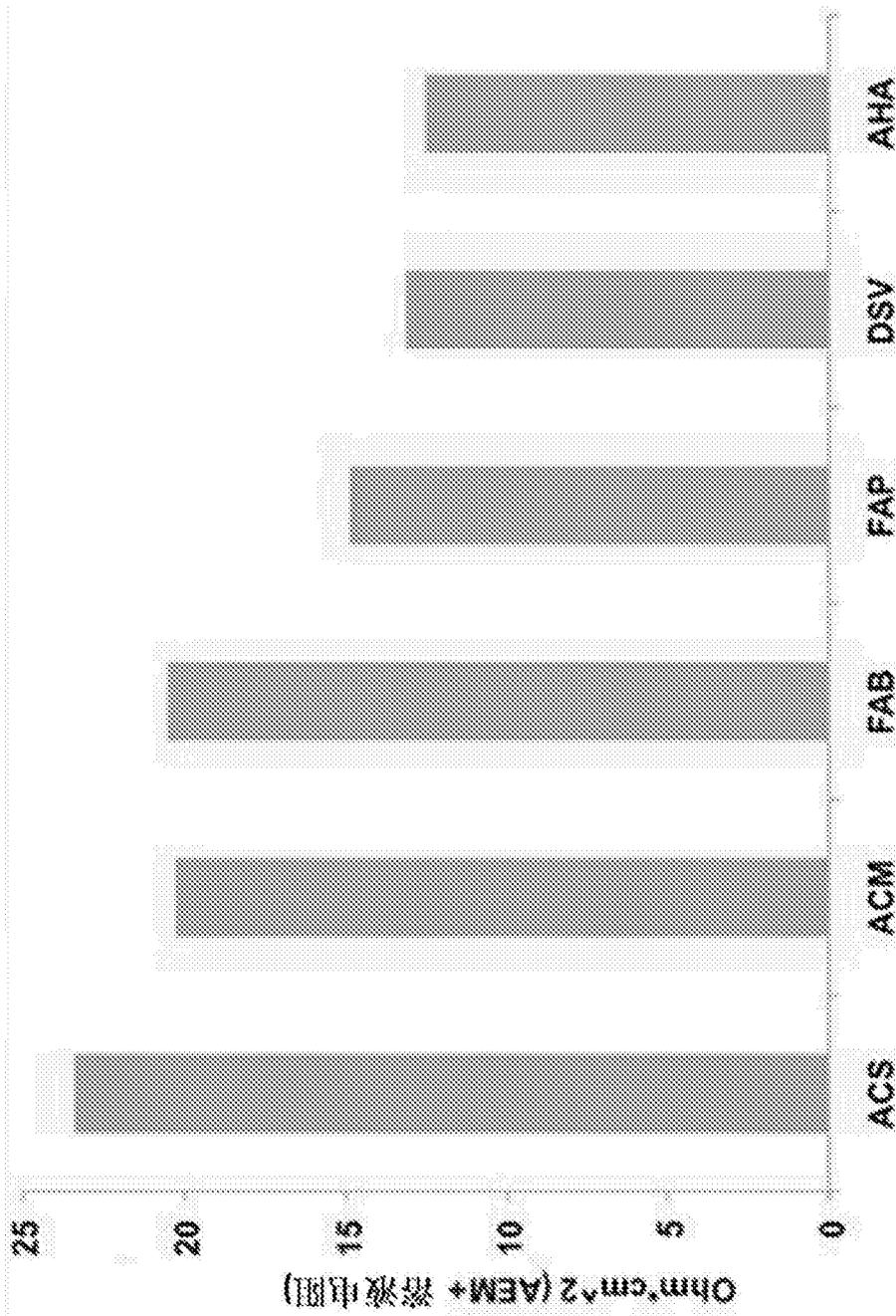


图23

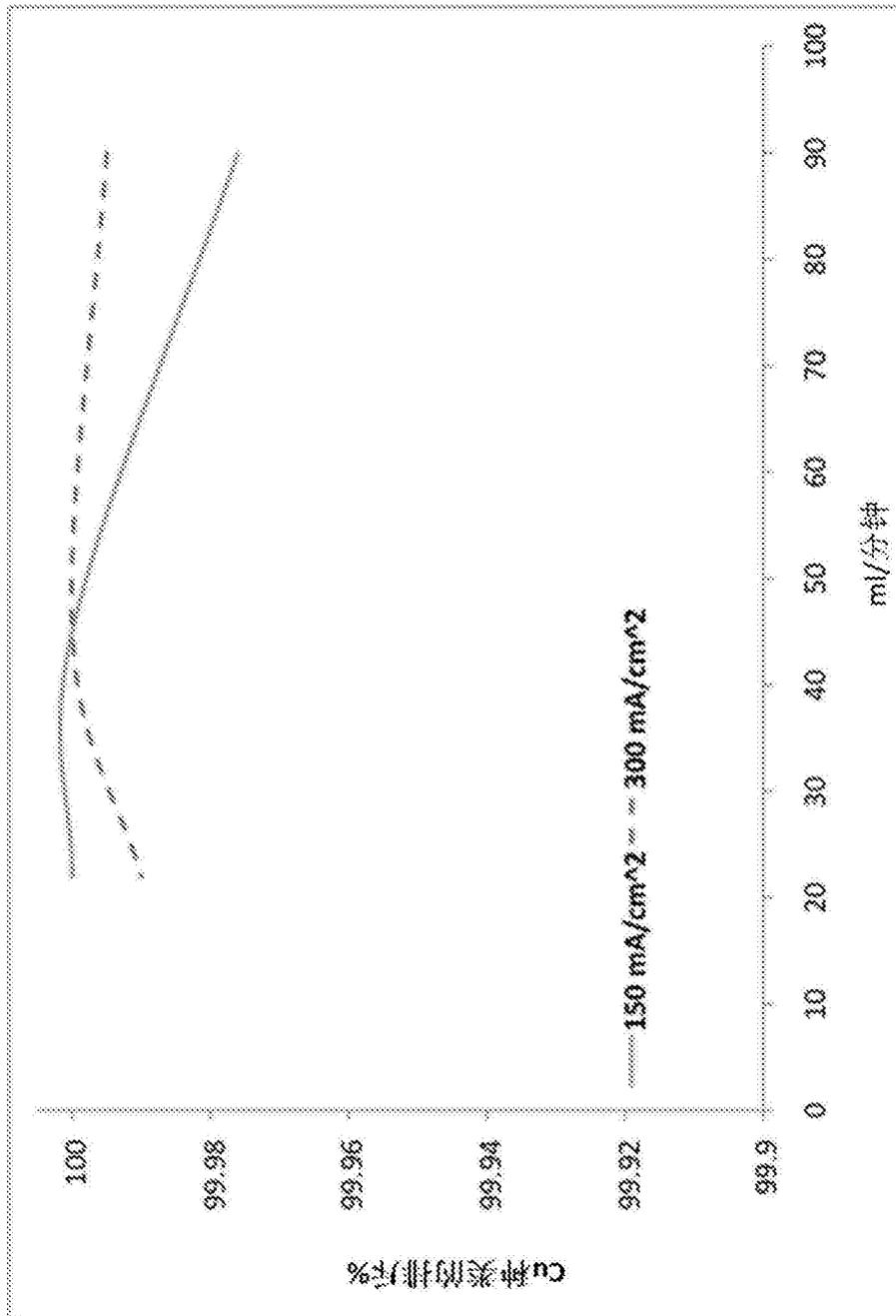


图24

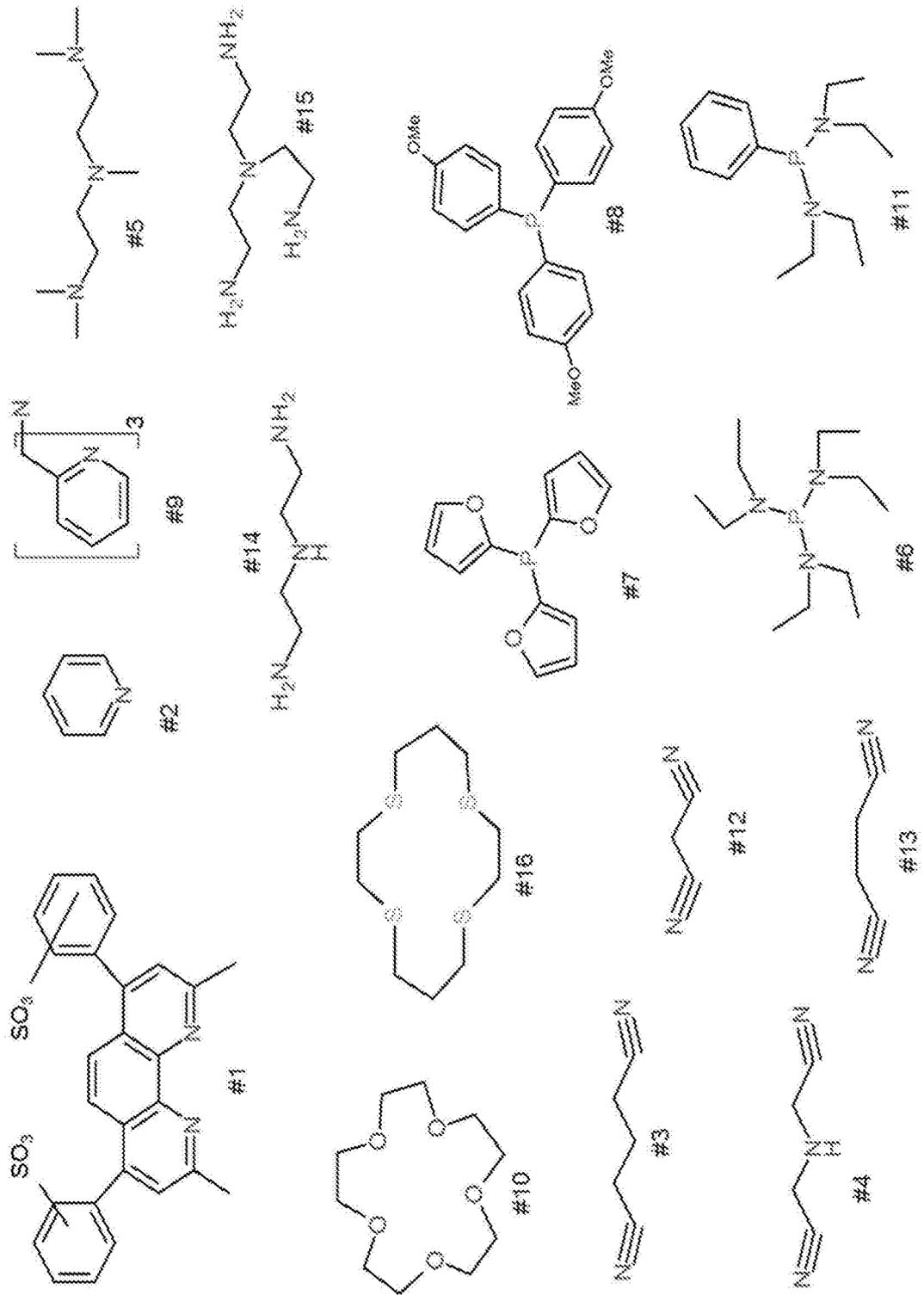


图25A

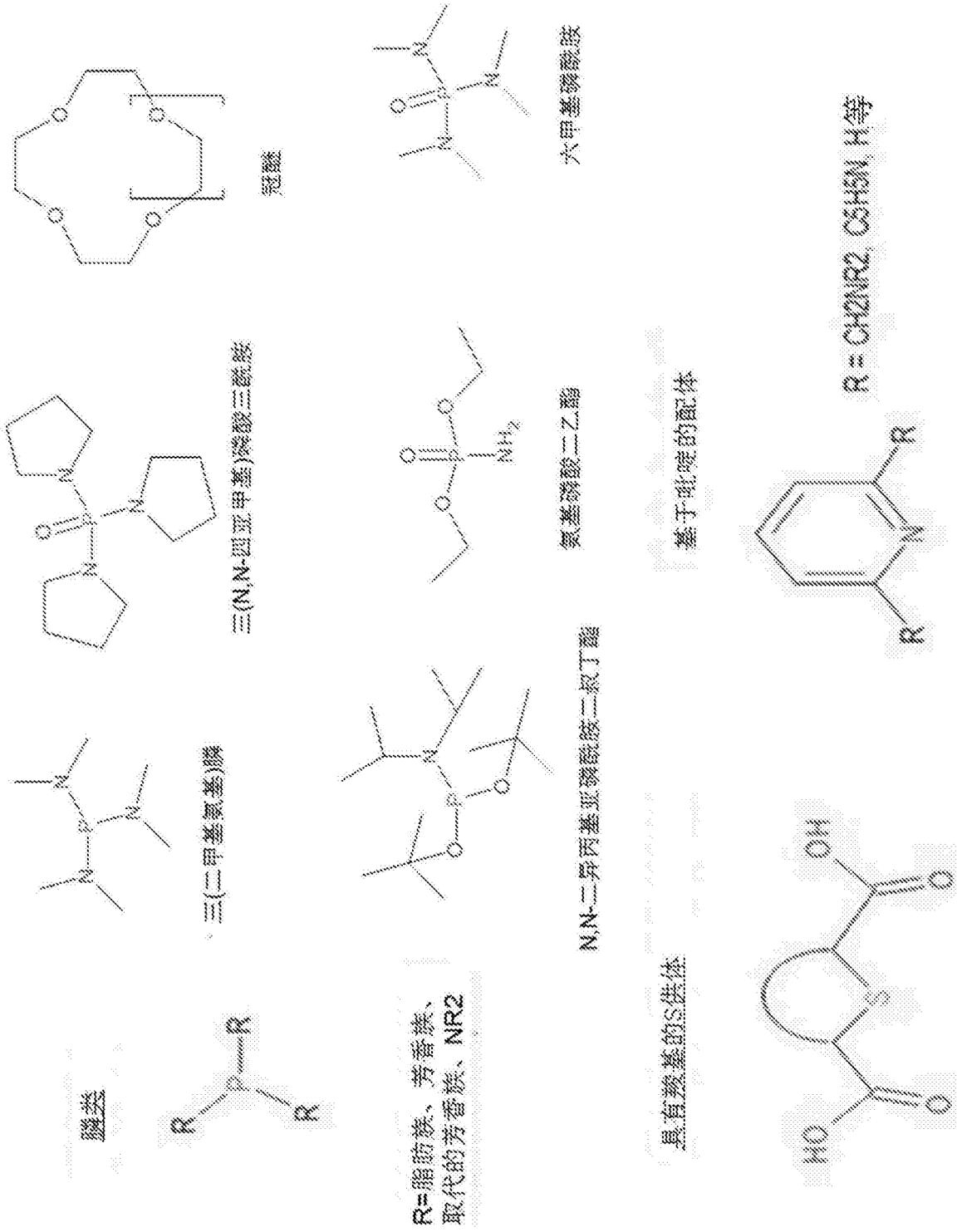


图25B

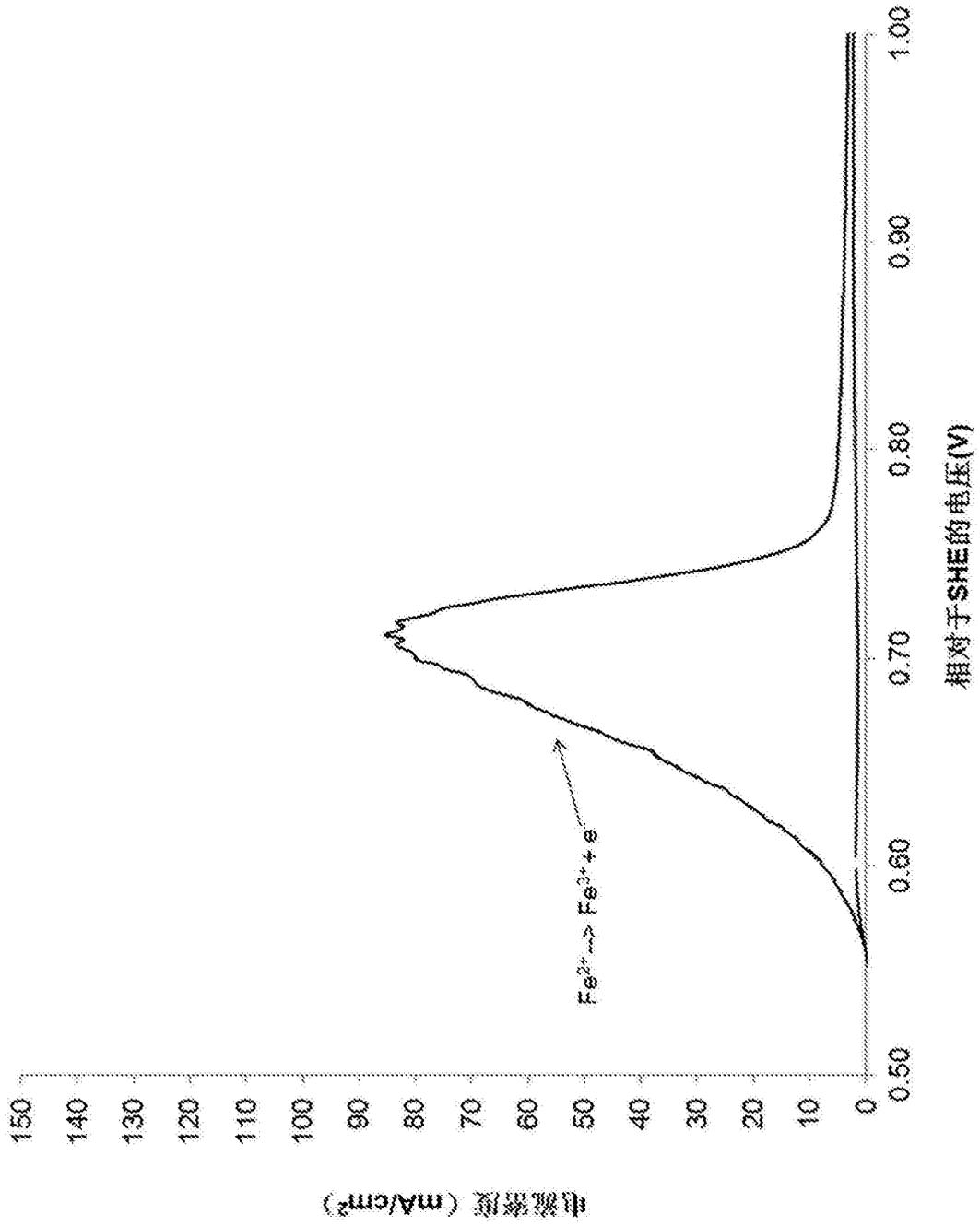


图26

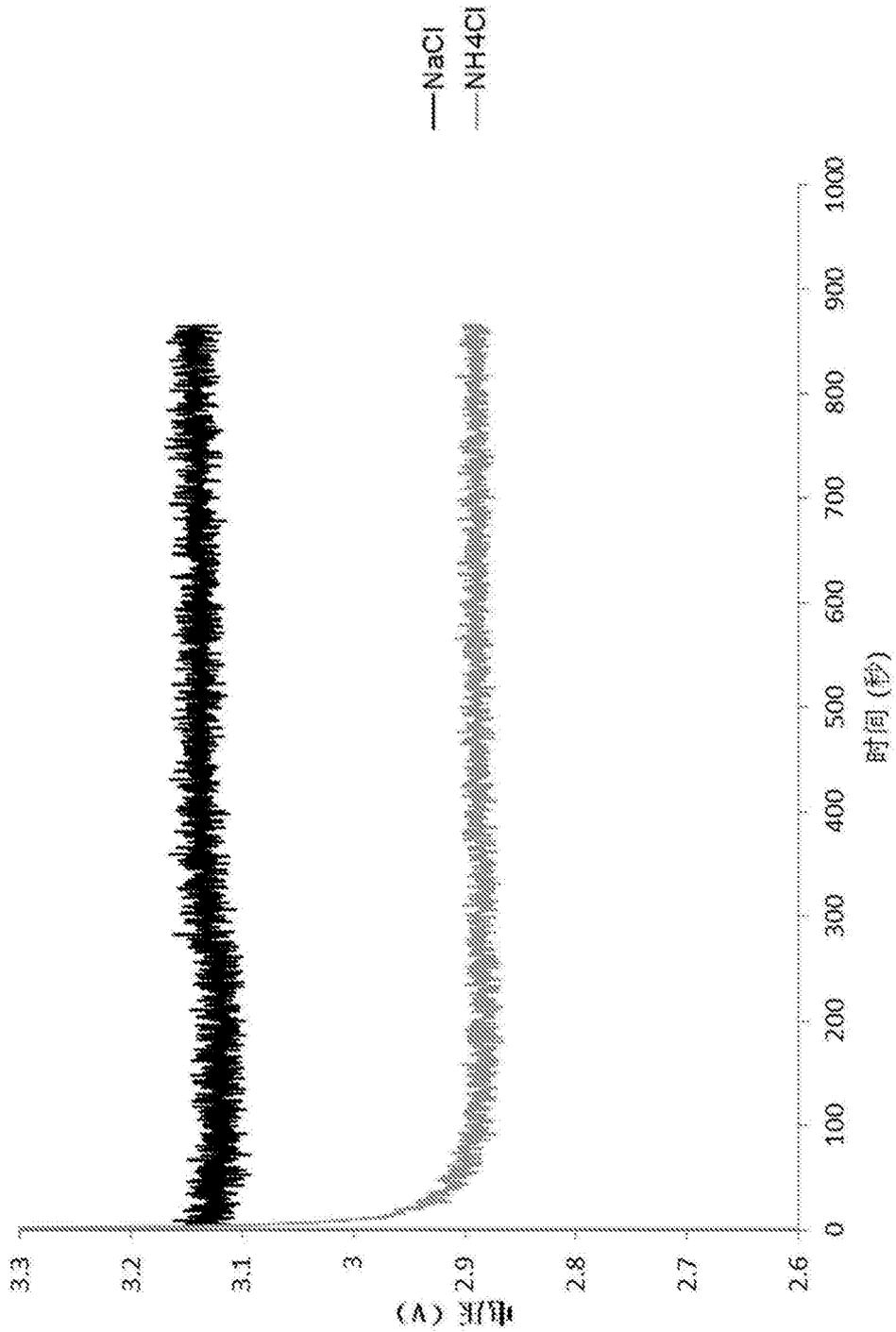


图27

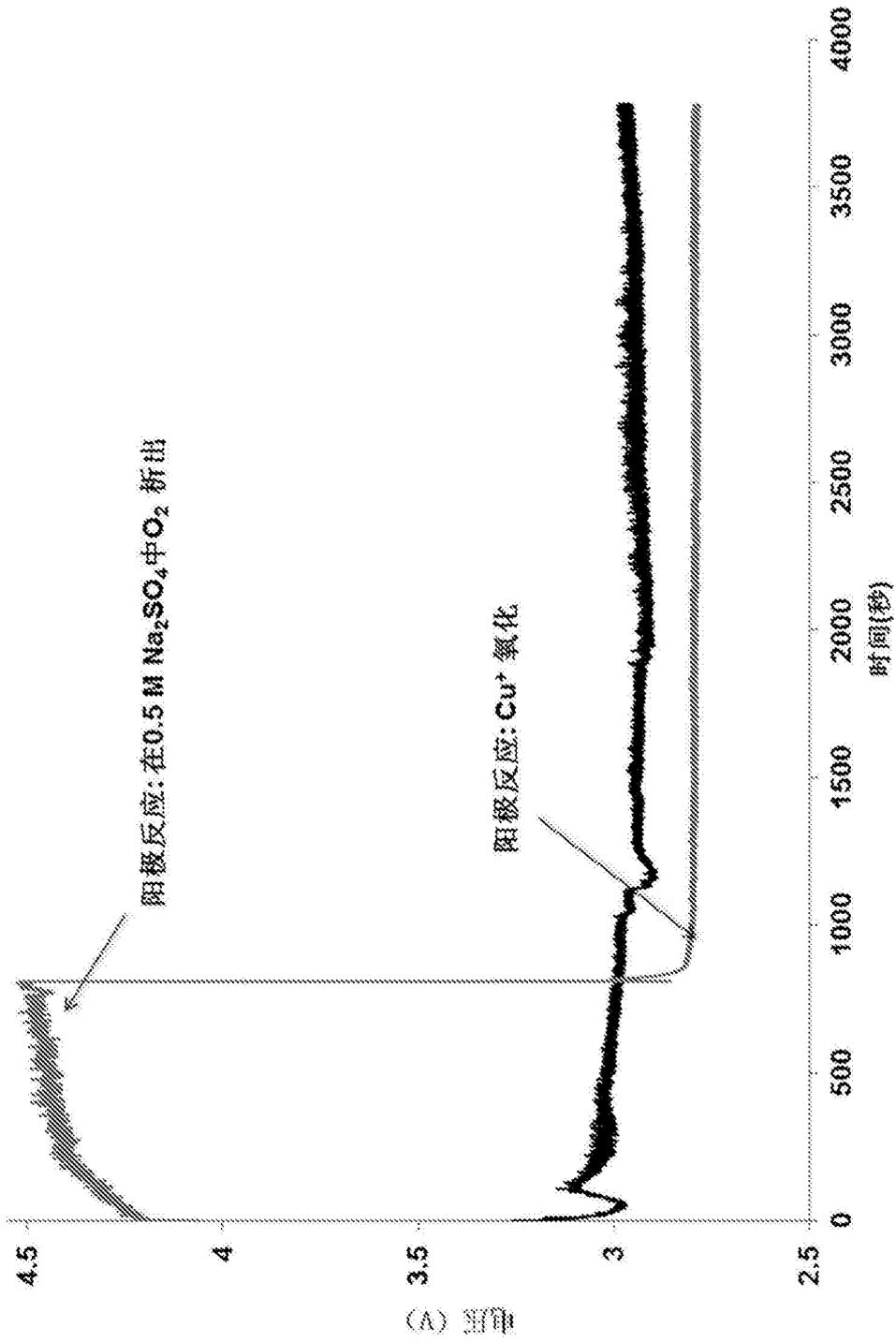


图28

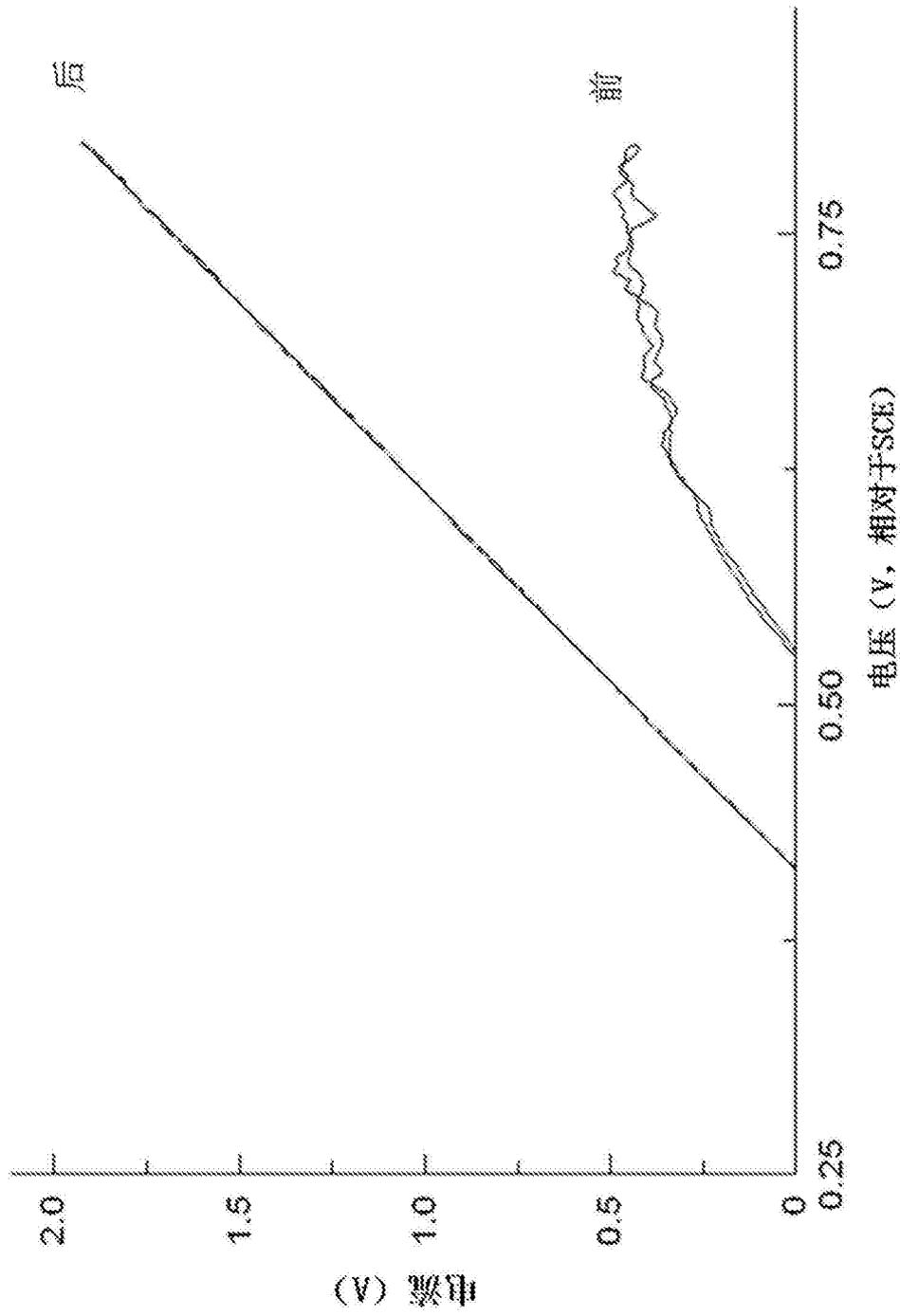


图29