(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0056627
(43) 공개일자 2015년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 3/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 3/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7009788
(22) 출원일자(국제) 2013년08월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년04월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/053566
(87) 국제공개번호 WO 2014/046791
국제공개일자 2014년03월27일
(30) 우선권주장
61/703,229 2012년09월19일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
리퀴드 라이트 인코포레이티드
미국 뉴저지주 08852 몬머쓰 정션 수트 121 디어 파크 드라이브 11
(72) 발명자
케이저 제리 제이
미국 플로리다주 33160 노쓰 마이애미 비치 3785 엔이 167번 스트리트
(74) 대리인
제일특허법인

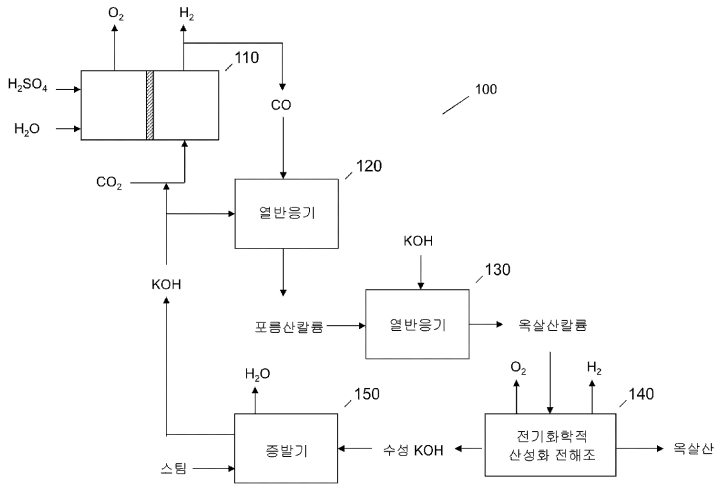
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소로부터 카복실산을 생산하기 위한 통합 공정**

(57) 요 약

본 발명의 개시내용은 카복실산 및 염을 비롯한 카복실산계 화학물질을 생산하기 위한 방법 및 시스템에 관한 것이다. 옥살산을 생산하기 위한 방법은 애노드를 포함하는 전기화학 전지의 애노드액 영역에 애노드액 공급물을 수용하는 단계 및 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 캐소드액 영역에 이산화탄소 및 알칼리금속 수산화물을 포함하는 캐소드액 공급물을 수용하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 방법은 이산화탄소를 적어도 하나의 환원 생성물로 환원시키기에 충분한 전위를 애노드와 캐소드사이에 인가하는 단계 및 적어도 하나의 환원 생성물 및 알칼리금속 수산화물을 열반응기를 통하여 알칼리금속 옥살레이트로 전환하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 방법은 알칼리금속 옥살레이트를 전기화학적 산성화 전해조에 수용하는 단계 및 알칼리금속 옥살레이트를 전기화학적 산성화 전해조에서 옥살산으로 전환하는 단계를 더 포함할 수 있다.

대 표 도



(30) 우선권주장

61/703,158 2012년09월19일 미국(US)
61/703,175 2012년09월19일 미국(US)
61/703,231 2012년09월19일 미국(US)
61/703,232 2012년09월19일 미국(US)
61/703,234 2012년09월19일 미국(US)
61/703,238 2012년09월19일 미국(US)
61/703,187 2012년09월19일 미국(US)
61/715,060 2012년10월17일 미국(US)
61/720,670 2012년10월31일 미국(US)
13/724,339 2012년12월21일 미국(US)

명 세 서

청구범위

청구항 1

애노드를 포함하는 전기화학 전지의 애노드액 영역에 애노드액 공급물을 수용하는 단계;

캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 캐소드액 영역에 이산화탄소 및 알칼리금속 수산화물을 포함하는 캐소드액 공급물을 수용하는 단계;

이산화탄소를 적어도 하나의 환원 생성물로 환원시키는데 충분한 전위를 애노드와 캐소드사이에 인가하는 단계;

열반응기를 통하여 적어도 하나의 환원 생성물 및 알칼리금속 수산화물을 알칼리금속 옥살레이트로 전환하는 단계;

전기화학적 산성화 전해조에 상기 알칼리금속 옥살레이트를 수용하는 단계; 및

전기화학적 산성화 전해조에서 상기 알칼리금속 옥살레이트를 옥살산으로 전환하는 단계

를 포함하는, 옥살산을 생산하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 애노드액 공급물이 물 및 황산을 포함하는, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 애노드액 공급물이 물 및 할로겐화수소를 포함하는, 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 할로겐화수소가 브롬화수소를 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리금속 수산화물이 수산화칼륨을 포함하는, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 환원 생성물이 일산화탄소를 포함하는, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 환원 생성물이 포름산칼륨을 포함하는, 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

열반응기에서 적어도 하나의 환원 생성물 및 알칼리금속 수산화물을 알칼리금속 옥살레이트로 전환하는 단계가 알칼리금속 포르메이트 중간 생성물을 생성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 알칼리금속 포르메이트 중간체가 포름산칼륨인, 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

전기화학적 산성화 전해조에서 알칼리금속 옥살레이트를 옥살산으로 전환하는 단계가, 상기 알칼리금속 옥살레이트를 하나 이상의 양이온 교환막에 의해 한정된 전기화학적 산성화 전해조의 이온 교환 영역에 통과시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 11

적어도 하나의 이온 교환막에 의해 분리된, 애노드를 포함하는 애노드액 영역 및 캐소드를 포함하는 캐소드액 영역을 갖는 전기화학 전지;

상기 전기화학 전지의 애노드액 영역에 작동가능하게 결합된 애노드액 공급물 입구;

상기 전기화학 전지의 캐소드액 영역에 작동가능하게 결합된 캐소드액 공급물 입구(이때, 캐소드액 공급물은 이산화탄소 및 알칼리금속 수산화물을 포함한다);

상기 전기화학 전지의 캐소드액 영역에서 환원 반응을 통하여 생성된 환원 생성물, 및 알칼리금속 수산화물을 수용하도록 구성된 열반응기;

상기 열반응기에서 생성된 알칼리금속 옥살레이트 생성물을 수용하고 옥살산을 생성하도록 구성된 전기화학적 산성화 전해조; 및

상기 전기화학 전지 및 상기 전기화학적 산성화 전해조에 작동가능하게 연결된 전위의 공급원

을 포함하는, 옥살산을 생산하기 위한 시스템.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 애노드액 공급물이 물 및 황산을 포함하는, 시스템.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 애노드액 공급물이 물 및 할로겐화수소를 포함하는, 시스템.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 할로겐화수소가 브롬화수소를 포함하는, 시스템.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 알칼리금속 수산화물이 수산화칼륨을 포함하는, 시스템.

청구항 16

제 11 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 환원 생성물이 일산화탄소를 포함하는, 시스템.

청구항 17

제 11 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 환원 생성물이 포름산칼륨을 포함하는, 시스템.

청구항 18

제 11 항에 있어서,

상기 전기화학 전지의 캐소드액 영역에서 환원 반응을 통하여 생성된 환원 생성물, 및 알칼리금속 수산화물을 수용하도록 구성된 열반응기가,

일산화탄소 환원 생성물 및 알칼리금속 수산화물을 수용하고 알칼리금속 포르메이트 생성물을 생성하도록 구성된 제 1 열반응기; 및

상기 알칼리금속 포르메이트 생성물 및 알칼리금속 수산화물을 수용하고 알칼리금속 옥살레이트 생성물을 생성하도록 구성된 제 2 열반응기

를 포함하는, 시스템.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 알칼리금속 포르메이트 생성물이 포름산칼륨을 포함하는, 시스템.

청구항 20

제 11 항에 있어서,

상기 알칼리금속 옥살레이트 생성물을 수용하도록 구성된 전기화학적 산성화 전해조가, 하나 이상의 양이온 교환막에 의해 적어도 부분적으로 한정된 전기화학적 산성화 전해조의 이온 교환 영역에 알칼리금속 옥살레이트 생성물을 수용하도록 구성된 전기화학적 산성화 전해조를 포함하는, 시스템.

청구항 21

애노드를 포함하는 전기화학 전지의 애노드액 영역에 애노드액 공급물을 수용하는 단계;

캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 캐소드액 영역에 이산화탄소 및 수산화칼륨을 포함하는 캐소드액 공급물을 수용하는 단계;

이산화탄소를 일산화탄소로 환원시키는데 충분한 전위를 애노드와 캐소드사이에 인가하는 단계;

제 1 열반응기를 통하여 일산화탄소 및 수산화칼륨을 포름산칼륨으로 전환하는 단계;

제 2 열반응기를 통하여 포름산칼륨을 옥살산칼륨으로 전환하는 단계;

전기화학적 산성화 전해조에 상기 옥살산칼륨을 수용하는 단계; 및

전기화학적 산성화 전해조에서 상기 옥살산칼륨을 옥살산으로 전환하는 단계

를 포함하는, 옥살산을 생산하는 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 애노드액 공급물이 물 및 황산을 포함하는, 방법.

청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 제 2 열반응기에 수산화칼륨의 공급물을 수용하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

전기화학적 산성화 전해조에서 옥살산칼륨을 옥살산으로 전환하는 단계가, 상기 옥살산칼륨을 하나 이상의 양이온 교환막에 의해 한정된 전기화학적 산성화 전해조의 이온 교환 영역에 통과시키는 단계를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로는 전기화학반응 분야에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 이산화탄소로부터 카복실산을 생산하기 위한 방법 및/또는 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 발전, 운송 및 제조등과 같은 활동에 있어서 화석 연료를 연소시킴으로써 매년 수십억톤의 이산화탄소가 생성된다. 1970년대 이후의 연구 활동은 대기중 이산화탄소의 농도 증가가 지구의 기후 변화, 해양의 pH 변화 및 기타 다른 잠재적인 손상 효과에 책임이 있을 수 있음을 보여준다. 미국을 비롯한 세계 각국은 이산화탄소의 배출량을 완화시키기 위한 방법을 모색하고 있다.

[0003] 하나의 실시방법은 이산화탄소를 연료 및 공업용 화학물질과 같은 경제적으로 가치있는 물질로 전환할 수 있다. 재생 자원으로부터의 에너지를 사용하여 이산화탄소를 전환시킬 수 있다면, 이산화탄소 배출을 완화시키고 재생 에너지를 추후에 사용하기 위하여 저장될 수 있는 화학물질 형태로 전환하는 것이 모두 가능해질 것이다. 전기화학적 경로 및 광화학적 경로가 이산화탄소 전환을 위한 메카니즘일 수 있다.

발명의 내용

[0004] 본 발명의 개시내용은 카복실산 및 염을 비롯한 카복실산계 화학물질을 생산하기 위한 방법 및 시스템에 관한 것이다. 옥살산을 생산하는 방법은 애노드를 포함하는 전기화학 전지의 애노드액(anolyte) 영역에 애노드액 공급물을 수용하는 단계 및 캐소드를 포함하는 전기화학 전지의 캐소드액(catholyte) 영역에 이산화탄소 및 알칼리금속 수산화물을 포함하는 캐소드액 공급물을 수용하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 방법은 이산화탄소를 적어도 하나의 환원 생성물로 환원시키기에 충분한 전위를 애노드와 캐소드사이에 인가하는 단계 및 적어도 하나의 환원 생성물 및 알칼리금속 수산화물을 열반응기(thermal reactor)를 통하여 알칼리금속 옥살레이트로 전환하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 방법은 알칼리금속 옥살레이트를 전기화학적 산성화 전해조(electrochemical acidification electrolyzer)에 수용하는 단계 및 알칼리금속 옥살레이트를 전기화학적 산성화 전해조에서 옥살산으로 전환하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0005] 전술한 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명 모두 본 발명의 개시내용을 단지 예시하고 설명하기 위한 것이지 필수적으로 제한하는 것이 아님을 알 것이다. 명세서내에 포함되어 그의 일부를 구성하는 첨부 도면은 본 발명의 요지를 예시한다. 그와 함께, 설명 및 도면은 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 한다.

도면의 간단한 설명

[0006] 본 기술분야의 전문가들은 첨부된 도면을 참조하면 본 발명의 많은 잇점들은 더 잘 이해할 수 있을 것이다:

도 1a는 본 발명의 실시태양에 따라 이산화탄소로부터 일산화탄소를 전기화학적으로 생성시키는 단계로부터 출발하는, 옥살산을 생산하기 위한 시스템을 도시한 것이고;

도 1b는 본 발명의 실시태양에 따라 애노드액중에 HBr을 사용하여 브롬을 공동 생산하는, 옥살산을 생산하기 위한 시스템을 도시한 것이고;

도 2a는 본 발명의 실시태양에 따라 이산화탄소를 사용하여 포르메이트를 전기화학적으로 생성시키는 단계로부터 출발하는, 옥살산을 생산하기 위한 시스템을 도시한 것이고;

도 2b는 본 발명의 실시태양에 따라 이산화탄소를 사용하고 애노드액중에 할로겐 할라이드를 사용하여 포르메이트를 전기화학적으로 생성시키는 단계를 통하여 옥살산을 생산하기 위한 시스템을 도시한 것이고;

도 3은 본 발명의 실시태양에 따라 이산화탄소를 사용하여 칼륨 포르메이트를 형성하기 위한 시스템을 도시한 것이며;

도 4는 본 발명의 실시태양에 따라 칼륨 옥살레이트를 전기화학적으로 산성화하기 위한 시스템을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 이제부터 첨부된 도면에 도시되어 있는 도면을 참조하여 개시된 주제를 상세하게 설명할 것이다.

[0008] 본 발명은 카복실산 및 그의 염을 비롯한 카복실산계 화학물질을 생산하기 위한 방법 및 시스템에 관한 것이다. 이러한 방법은 이산화탄소 공급 원료로부터 일산화탄소, CO, 또는 포름산나트륨을 생산하기 위하여 전기화학전지 반응을 이용할 수 있다. 알칼리금속 수산화물과의 열 반응은, 예를 들면, 2개의 포름산나트륨 분자를 옥살산나트륨 생성물로 결합하는데 이용될 수 있다. 이어서, 옥살산나트륨은 멤브레인 기반의 전기화학적 산성화 공정에 의해 옥살산으로 전환될 수 있으며, 이때 애노드에서 형성된 양자(H^+ 이온)는 나트륨 이온을 치환하는데 사용될 수 있으며, 나트륨 이온은 캐소드에서 수산화나트륨으로서 포획될 수 있으며 이는 재순환되어 분자간 축합 공정 단위 작업에서 사용되는 알칼리금속 수산화물로서 이용될 수 있다.

[0009] 본 발명의 특정 실시태양들을 상세하게 설명하기 전에, 이러한 실시태양들이 이하의 설명에서 설명되거나 도면에서 도시된 바와 같은 상세한 구조나 기능에 대하여 용도가 국한되지 않을 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 다른 실시태양들은 다양한 방식으로 실시되거나 실행될 수 있다. 또한, 본원에서 사용되는 어구 및 용어는 설명을 위한 것이지 제한 요소로서 간주되어서는 안되는 것으로 이해되어야 한다. 본원에서 사용하는 "포함하는(including)", "포함하는(comprising)", 또는 "갖는(having)"과 같은 용어 및 그의 변형 용어들은 일반적으로는 이후에 열거되는 항목 및 그의 등가물 뿐만 아니라 부수적인 항목들을 포함한다는 의미이다. 또한, 달리 명시되지 않는 한, 기술적인 용어들은 통상적인 용법에 따라 사용될 수 있다. 또한, 유사한 참조 번호는 유사한 구성요소 및 그들의 등가물을 기술할 수 있는 것으로 생각된다.

[0010] 도 1a를 참조하여 보면, 본 발명의 실시태양에 따라 이산화탄소로부터 포르메이트를 전기화학적으로 생성시키는 단계로부터 출발하는, 옥살산과 같은 디카복실산을 생산하기 위한 시스템(100)이 도시되어 있다. 시스템(100)은 전기화학 전지(110)를 포함할 수 있다. (또한 컨테이너, 전해조, 또는 전지로도 지칭되는) 전기화학 전지(110)는 분할된 전지(divided cell)로서 구현될 수 있다. 분할된 전지는 분할된 전기화학 전지 및/또는 분할된 광-전기화학 전지일 수 있다. 전기화학 전지(110)는 애노드액 영역 및 캐소드액 영역을 포함할 수 있다. 애노드액 영역 및 캐소드액 영역은 본 발명의 범주 및 의도를 벗어나지 않고서 구획, 부분, 또는 일반적으로는 밀폐된 공간을 지칭할 수 있다.

[0011] 캐소드액 영역은 캐소드를 포함할 수 있다. 애노드액 영역은 애노드를 포함할 수 있다. (도시되지 않은) 에너지 공급원은 전기화학 전지(110)의 애노드와 캐소드 사이에서 전위를 발생시킬 수 있다. 전위는 DC 전압일 수 있다. 에너지 공급원은 전기화학 전지(110)에 가변 전압 또는 정전류를 공급하도록 구성될 수 있다. 격리판(separator)은 애노드액 영역과 캐소드액 영역 사이의 이온의 흐름을 선택적으로 제어할 수 있다. 격리판은 이온 전도성 멤브레인 또는 격막 물질을 포함할 수 있다.

[0012] 전기화학 전지(110)는 애노드액으로서 황산(H_2SO_4)을 사용할 경우 전기화학 전지내에서 이산화탄소의 전기화학적 환원을 수행하여 캐소드 생성물로서 일산화탄소(CO)와 수소 및 애노드 생성물로서 산소를 생성하도록 작동할 수 있다.

[0013] 전기화학 전지(110)로부터 생성된 CO는 수소로부터 분리된 다음 열반응기(120)로 전달될 수 있다. 열반응기는 열분자간 축합 공정을 통하여 일산화탄소를 KOH와 같은 알칼리금속 수산화물과 반응시켜 포름산칼륨을 형성시킬 수 있다. 열반응기(120)는 CO를 유기 및 무기 화학 구조에 통합시키는 반응일 수 있는 열분해 반응 또는 카보닐화 반응을 수행하도록 작동할 수 있다.

[0014] 열반응기(120)로부터 형성된 포름산칼륨은 또 다른 열반응기(130)로 전달될 수 있다. 열반응기(130)는 반응을 촉진하여 옥살산칼륨을 생산할 수 있는 알칼리금속 수산화물(예를 들면 KOH)과의 제 2 의 유사한 열분자간 축합 반응을 수행할 수 있다. 도 1의 시스템(100)이 열반응기(120) 및 열반응기(130)를 도시하고 있지만, 본 발명의 범주 및 의도를 벗어나지 않고서도 단일의 열반응기가 시스템(100)과 함께 사용될 수 있는 것으로 고려된다.

[0015] 열반응기(130)로부터의 옥살산칼륨은 물에 용해될 수 있으며, 전기화학적 산성화 전해조(140)로 전달될 수 있다. 전기화학적 산성화 전해조(140)는 옥살산과 같은 디카복실산 및 KOH를 산소 및 수소 부산물과 함께 생산할 수 있다. 전기화학적 산성화 전해조(140)는 애노드 영역, 하나 이상의 중심 이온교환 영역 및 캐소드 영역을

포함하는 적어도 3개의 영역을 포함하는 멤브레인 기반 유닛일 수 있다. (도시되지 않은) 에너지 공급원은 전기화학적 산성화 전해조(140)의 애노드와 캐소드사이에서 옥살산을 생산하기에 충분한 전위를 생성할 수 있는 것으로 고려된다. 옥살산칼륨은 중심 이온교환 영역을 통과할 수 있으며, 여기에서 칼륨 이온이 양자로 치환되고, 대체된 칼륨 이온은 인접한 멤브레인을 통하여 캐소드 영역으로 전달되어 KOH를 형성할 수 있다. 애노드 반응은 산소 및 수소 이온을 생성하는 황산과 같은 산을 사용할 수 있다.

[0016] 전기화학적 산성화 전해조(140)로부터 생성되는 수소 부산물은, 다른 대안적 실시태양으로서, 스팀을 생산하기 위한 연료로서 사용될 수 있거나 또는 화학적 수소화 공정과 같은 수소를 이용할 수 있는 부 화학 공정에서 사용될 수 있다.

[0017] 옥살산 생성물과 같은 디카복실산은 정제된 최종 제품을 생산하기 위하여 정제될 수 있거나, 또는 전기화학적 환원 공정 또는 열화학적 공정을 이용하여 모노에틸렌 글리콜과 같은 또 다른 생성물을 생산하기 위한 화학 중간체로서 추가로 처리될 수 있다.

[0018] 전기화학적 산성화 전해조(140)로부터 생성되는 수성 KOH는 증발기(150)로 전달될 수 있다. 증발기(150)는 스팀 또는 또 다른 가열원을 사용하여 수성 KOH 생성물로부터 물을 증발시켜 이를 전기화학 전지(110) 및 열반응기(120)내에서 요구되는 5% 이하의 물 함량을 갖는 농축 수용액 및/또는 고체로 전환시킬 수 있다.

[0019] 도 1b를 참조하여 보면, 본 발명의 실시태양에 따라 브롬을 공동 생산하기 위하여 애노드액중에 HBr과 같은 할로겐화수소를 사용하는, 옥살산과 같은 디카복실산을 생산하기 위한 시스템(105)이 도시되어 있다. 시스템(105)은 전기화학 전지(110) 및 전기화학적 산성화 전해조(140)의 애노드 영역내에 애노드액으로서 HBr을 사용하고 상당히 낮은 애노드 전위에서 브롬 및 수소 이온을 생산하는 저에너지 집약적 전기화학적 공정으로 작동할 수 있다. 이어서, 브롬은, 예를 들면, 브롬화된 유기 화합물과 같은 브롬화된 화학적 생성물, 예를 들면, 브로모에탄을 생성한 다음, 에탄올과 같은 알콜로 전환될 수 있거나, 또는 연속적인 열화학 반응으로 모노에틸렌 글리콜로 전환될 수 있는 반응에 사용될 수 있다. 열반응기(120) 및 열반응기(130)와 함께 도시된 시스템(105)은 본 발명의 범주 및 의도를 벗어나지 않고서도 단일의 열반응기와 함께 사용될 수 있는 것으로 고려된다.

[0020] 도 2a를 참조하여 보면, 본 발명의 실시태양에 따라 이산화탄소를 사용하여 포르메이트를 전기화학적으로 생성시키는 단계로부터 출발하는, 옥살산과 같은 디카복실산을 생산하기 위한 시스템(200)이 도시되어 있다. 시스템(200)은 도 1a 및 도 1b의 시스템(100, 105)에 의해 생산되는 바와 같은 옥살산을 생산하기 위한 다른 대안적 시스템을 제공할 수 있다.

[0021] 시스템(200)은 전기화학 전지(110)를 포함할 수 있다. 전기화학 전지(110)는 애노드액으로서 황산(H_2SO_4)을 사용할 경우 CO_2와 KOH와의 반응으로부터 형성될 수 있는 탄산칼륨 캐소드 원료와 이산화탄소와의 전기화학적 환원을 수행하여 애노드 생성물로서 산소와 함께 포름산칼륨을 생성하도록 작동할 수 있다.

[0022] 포름산칼륨은 열반응기(120)로 전달될 수 있다. 열반응기(120)는 알칼리금속 수산화물(예를 들면 KOH)과 열분자간 축합 반응을 수행하여 옥살산칼륨을 생성할 수 있다.

[0023] 열반응기(120)로부터의 옥살산칼륨은 물에 용해될 수 있으며, 전기화학적 산성화 전해조(140)로 전달될 수 있다. 전기화학적 산성화 전해조(140)는 옥살산과 같은 디카복실산 및 KOH를 산소 및 수소 부산물과 함께 생산할 수 있다. 전기화학적 산성화 전해조(140)는 애노드 영역, 하나 이상의 중심 이온교환 영역 및 캐소드 영역을 포함하는 적어도 3개의 영역을 포함하는 멤브레인 기반 유닛일 수 있다. 옥살산칼륨은 중심 이온교환 영역을 통과할 수 있으며, 여기에서 칼륨 이온이 양자로 치환되고, 대체된 칼륨 이온은 인접한 멤브레인을 통하여 캐소드 영역으로 전달되어 KOH를 형성할 수 있다. 애노드 반응은 산소 및 수소 이온을 생성하는 황산과 같은 산을 사용할 수 있다.

[0024] 전기화학적 산성화 전해조(140)로부터 생성되는 수소 부산물은, 다른 대안적 실시태양으로서, 스팀을 생산하기 위한 연료로서 사용될 수 있거나 또는 화학적 수소화 공정에서와 같은 수소를 이용할 수 있는 부공정에서 사용될 수 있다.

[0025] 옥살산 생성물과 같은 디카복실산은 정제된 최종 제품을 생산하기 위하여 정제될 수 있거나, 또는 전기화학적 환원 공정 또는 열화학적 공정을 이용하여 모노에틸렌 글리콜과 같은 또 다른 생성물을 생산하기 위한 화학 중간체로서 추가로 처리될 수 있다.

[0026] 전기화학적 산성화 전해조(140)로부터 생성되는 수성 KOH는 증발기(150)로 전달될 수 있다. 증발기(150)는 스팀 또는 또 다른 가열원을 사용하여 수성 KOH 생성물로부터 물을 증발시켜 이를 전기화학 전지(110) 및 열반응기

(120)내에서 요구되는 5% 이하의 물 함량을 갖는 농축 수용액 및/또는 고체로 전환시킬 수 있다.

[0027] 도 2b를 참조하여 보면, 본 발명의 실시태양에 따라 이산화탄소를 사용하고 브롬과 같은 할로겐을 공동 생산하기 위하여 애노드액중에 할로겐 할라이드를 사용하는, 포르메이트의 전기화학적 생성을 통하여 옥살산과 같은 디카복실산을 생산하기 위한 시스템(205)이 도시되어 있다. 시스템(205)은 시스템(200)과 유사할 수 있으며, 이때 시스템(205)은 전기화학 전지(110) 및 전기화학적 산성화 전해조(140)의 애노드 영역내에 애노드액으로서 HBr과 같은 할로겐화수소를 사용할 수 있다. 전기화학 전지(110)는 상당히 낮은 애노드 전위에서 브롬 및 수소 이온을 생성할 수 있다. 이어서, 브롬은, 예를 들면, 브로모에탄과 같은 브롬화된 화학적 생성물을 생성한 다음, 에탄올과 같은 알콜로 전환될 수 있거나, 또는 연속적인 열화학 반응으로 모노에틸렌 글리콜로 전환될 수 있는 반응에 사용될 수 있다.

[0028] 도 3을 참조하여 보면, 본 발명의 실시태양에 따라 이산화탄소를 사용하여 포름산칼륨과 같은 포르메이트를 생산하기 위한 시스템(300)이 도시되어 있다. 시스템(300)은 도 2a 및 도 2b의 전기화학 전지(110)에 도시된 바와 같은 알칼리금속 포르메이트의 생산시의 이산화탄소의 전기화학적 환원을 예시할 수 있다. 전기화학 전지(110)는 생성물(314)을 생산하기 위하여 애노드액 투입 원료(310) 및 캐소드액 투입 원료(312)를 포함할 수 있다. 생성물(314)은 과량의 중탄산칼륨($KHCO_3$)을 함유하는 포름산칼륨의 용액일 수 있다. 애노드액 영역(320)은 양이온 교환막(330)과 대면하는 애노드 전극 촉매 코팅을 갖는 티타늄 애노드(322)를 가질 수 있다. 애노드 메쉬 스크린(332)은 애노드 전기화학적 촉매 코팅을 가진 접혀지고 확장된 티타늄 스크린일 수 있으며, 애노드(322)와 양이온 교환막(332)사이에서 이격되어 접촉 압력을 제공할 수 있다. 양이온 교환막(330)은 애노드액 영역(320)사이의 이온의 흐름을 캐소드액 영역(340)으로부터 선택적으로 제어할 수 있다.

[0029] 캐소드액 영역(340)은 멤브레인(330)과 대면하는 전면측상의 전기화학적 활성 촉매층을 가진 금속 전극일 수 있는 실장된 캐소드(342)를 가질 수 있다. 고표면적 캐소드 구조체(344)는 캐소드(342)와 양이온막(330)의 표면사이에 직접 접촉 압력으로 장착시킬 수 있다.

[0030] 도 1a 및 도 2a에 도시되어 있는 바와 같이, 공급 애노드액 영역(320)은 황산 전해질 수용액을 포함하는 애노드액을 포함할 수 있는 스트림(310)일 수 있다. 스트림(310)은 접혀진 애노드 스크린(332)을 통하여 애노드(322)의 표면에 의해 애노드액 영역(320)으로 유입되어 흐를 수 있다. 애노드 반응은 전형적으로는 물을 산소(O_2)와 수소 이온(H^+) 또는 양자로 분할시킬 수 있다. 애노드액 영역(320)으로부터의 개스 및 액체 혼합물은 스트림내의 용액 온도를 감시하는 온도 센서(352)에 의해 애노드액 개스/액체 디스인게이저(disengager)(354)내로 흐르는 스트림(350)으로서 이탈할 수 있다. 디스인게이저(354)내에서, 개스는 스트림(356)으로서 배기될 수 있으며, 과량의 애노드액 오버플로우(overflow)는 스트림(358)로서 이탈할 수 있다. 스트림(360)은 애노드액 산 강도 및 부피를 유지하기 위하여 재순환 스트림에 첨가된 탈이온수 공급 스트림(362) 및 황산 보충 공급 스트림(364)을 함유한 디스인게이저(354)로부터의 개스-고갈된 출구 스트림일 수 있다. 이어서, 스트림(362 및 364)이 첨가된 스트림(360)은 냉각수 공급장치(372)를 가진 임의의 열교환기(370)을 통과한 다음 양극액 영역(320)내로 공급하는 스트림(310)이 될 수 있다.

[0031] 전기화학 전지(110)는 멤브레인(330)과 대면하는 전기화학적 촉매 표면을 갖는 캐소드(342)를 포함하는 캐소드액 영역(340)을 포함할 수 있다. 구조체내로 전류를 전도하기 위하여 캐소드(342)와의 접촉 압력에 의존하는 고표면적 캐소드 구조체(344)가 멤브레인(330)과 캐소드(342)사이에 장착될 수 있다. 고표면적 캐소드 구조체(344)와 멤브레인(330)사이의 계면은 고표면적 캐소드 물질과 멤브레인(330)과의 직접 접촉을 최소화하기 위하여 (도시되지 않은) 얇은 확장된 플라스틱 메쉬 절연체 스크린을 사용할 수 있다.

[0032] 공급 스트림(312)은 캐소드액 영역(340)으로 공급하여 고표면적 구조체(344)를 통하여 캐소드(342)의 표면을 가로질러 흐를 수 있으며, 여기에서 인가된 전류와 전압 전위에서의 이산화탄소, 전해질 및 캐소드 물질사이의 캐소드 환원 반응은 포르메이트를 포함하는 출구 스트림(314)을 생성한다.

[0033] 스트림(314)은 pH 감시 센서(374) 및 온도 센서(352)에 의해 흐르고 이어서 캐소드액 개스/액체 디스인게이저(380)내로 흐르는 캐소드 반응으로부터의 출구 용액 및 개스 혼합 생성물일 수 있으며, 여기에서 개스는 스트림(382)으로서 배출되고 포르메이트/전해질 오버플로우는 스트림(384)로서 배출되며, 개스-고갈된 스트림은 스트림(386)으로서 디스인게이저를 이탈한다. 이어서, 스트림(386)은 캐소드액 재순환 펌프(390)의 입구로 유입된 다음, 냉각수(372)를 사용하는 열교환기(392)를 통과한 다음 온도 센서(352)를 통과할 수 있다. 새로운 캐소드액 전해질 원료(394)는 캐소드액 유동 스트림의 pH를 캐소드액 영역(340)에 맞추어 조정하여 생성물 오버플로우 속도를 제어하고 포르메이트 생성물 농도를 pH 센서(374)에 의해 감시되는 pH로 설정하는데 사용될 수 있는 스

트림(386)내로 계량될 수 있다. 이산화탄소 유동 스트림(396)은 스트림(312)로서 캐소드액 영역(340)으로 유입되는 유동 스트림내로 계량될 수 있다.

[0034] 도 1b 및 2b에 도시되어 있는 바와 같은 대안적 실시태양에서, 도 1a 및 2a에 도시된 황산 애노드액은 애노드에서 산소의 생성시보다 훨씬 더 낮은 전압 전위에서 할라이드(예를 들면 브롬) 및 수소 이온을 생성하는 할로겐화수소(예를 들면 HBr)가 애노드액으로서 대체될 수 있다. 이어서, 할라이드는, 예를 들면, 에탄과 같은 알칸과의 반응으로 브로모에탄과 같은 할라이드 화학 생성물을 생성한 다음, 알콜(예를 들면 에탄올)로 전환될 수 있거나 또는 연속적인 열화학 반응으로 모노에틸렌 글리콜로 전환될 수 있는 반응에 사용될 수 있다.

[0035] 도 4를 참조하여 보면, 본 발명의 실시태양에 따른 옥살산칼륨의 전기화학적 산성화를 위한 시스템(400)이 도시되어 있다. 전기화학적 산성화 전해조(140)는 애노드액 영역(402), 양측상에서 양이온 교환막(406a 및 406b)에 의해 한정된 중심 이온교환 영역(408), 및 알칼리금속 수산화물(예를 들면 KOH)이 형성될 수 있는 캐소드액 영역(410)을 포함할 수 있다. 수소 이온(H^+) 또는 양자가 애노드액 영역(402)내에서 생성될 수 있으며, 이어서 이는 전위 및 전류가 전지에 인가될 수 있는 경우에 인접한 멤브레인(406a)을 통하여 중심 이온 교환 영역내로 전달될 수 있다. 도 1a 내지 2b의 열반응기(120, 130)내에서 생성된 것과 같은 알칼리금속 옥살레이트(예를 들면 옥살산칼륨) 생성물 용액(405)은 중심 이온 교환 영역(408)을 통과할 수 있으며, 여기에서 양자가 용액 스트림중의 칼륨 이온을 대체함으로써 용액을 산성화시켜 옥살산과 같은 디카복실산 스트림(456)을 형성하며, 대체된 칼륨 이온은 인접한 양이온 교환막(406b)을 통하여 캐소드액(410)내로 전달될 수 있으며, 여기에서 그들은 캐소드에서 물 환원반응으로부터 형성되는 수산 이온(OH^-)과 결합되어 알칼리금속 수산화물(예를 들면 KOH) 스트림(434)을 형성한다.

[0036] 전기화학적 산성화 전해조(140)는 입구 원료(430 및 432)를 포함할 수 있으며, 디카복실산(예를 들면 옥살산)(456), 애노드액 영역(402)으로부터의 산소(420), 및 캐소드액 영역(410)으로부터의 KOH(442)의 용액을 생성할 수 있다. 애노드 영역(402)은 양이온 교환막(406a)과 대면하는 애노드 전극 촉매 코팅을 가진 티타늄 애노드(404)를 포함할 수 있다. 중심 이온 교환 영역(408)은 중심 이온 교환 영역내에서 양이온 교환막(406a 및 406b)사이의 거리를 유지하기 위하여 플라스틱 메쉬 스페이서를 함유할 수 있다. 임의적으로, 바람직한 물질은 이온교환 영역 용액중의 전해질 전도도가 증가될 수 있도록 멤브레인 사이에서 양이온 교환 물질이 사용될 수 있다. 캐소드액 영역(410)은 캐소드(412)를 포함할 수 있다.

[0037] 애노드액 영역(402)은, 애노드액 영역(402)을 통해 흐르고 개스 및 액체를 포함하는 스트림(414)으로서 배출될 수 있는, 황산을 포함하는 입구 원료 스트림(430)을 가질 수 있으며, 이는 온도 센서(416)에 의해 애노드액 디스인게이저(418)내로 전달되고 거기에서 개스는 스트림(420)으로서 배출되고 액체는 스트림(422)로서 오버플로우된다. 개스-고갈된 스트림(424)은 애노드액 디스인게이저(418)로부터 배출될 수 있으며, 애노드액(402)중의 산 전해질 농도를 유지하기 위하여 탈이온수 스트림(426) 뿐만 아니라 황산 보충용 스트림(428)이 스트림(424)내로 계량될 수 있다. 스트림(424)은 스트림(424) 온도를 냉각하거나 유지하기 위하여 냉각수 공급장치(428)를 가질 수 있는 임의의 열교환기(426)를 통과할 수 있으며, 스트림(424)은 스트림(430)으로서 애노드액 영역(402)으로 도입된다.

[0038] 캐소드액 영역(410)은 캐소드액 루프내로 알칼리금속 수산화물(예를 들면 KOH)을 재순환시킬 수 있고, 캐소드액 영역(410)으로 도입되어 캐소드(412)에 의해 흐를 수 있고, 수소 개스와 수산 이온(OH^-)을 생성할 수 있으며, 물의 환원으로부터 캐소드(412)에서 형성된 수산 이온을 가진 멤브레인(406b)을 횡단하는 알칼리금속 이온의 조합으로부터 알칼리금속 수산화물을 형성하는 원료 스트림(432)을 포함할 수 있다. 캐소드 영역(410)에서의 출구 스트림(434)은 캐소드 반응으로부터의 알칼리금속 수산화물 및 수소 개스를 함유할 수 있으며, 온도 센서(436)에 이어 캐소드액 디스인게이저(438)를 통과할 수 있고, 여기에서 수소 개스는 재순환 스트림(444) 및 알칼리금속 수산화물 생성물 오버플로우 스트림(442)으로서 캐소드액 디스인게이저(438)에서 배출되는 캐소드액 용액으로부터 분리될 수 있다. 재순환 스트림(444)은 임의의 재순환 펌프(446)를 통과한 다음 냉각수 공급장치(450)를 사용하는 임의의 열교환기(448)를 통과할 수 있다. 이어서, 스트림은 온도 센서(452)를 통과한 다음, 캐소드액 재순환 루프내의 알칼리금속 수산화물 농도를 제어하기 위하여 스트림에 첨가되는 탈이온수 첨가 스트림(454)을 가질 수 있으며, 이어서 스트림(432)으로서 캐소드액 영역(410)으로 재도입된다.

[0039] 대안적 실시태양에서, 황산 애노드액은 애노드액으로서의 HBr으로 대체될 수 있으며, 이는 애노드에서 산소의 생성시보다 훨씬 더 낮은 전압 전위에서 브롬 및 수소 이온을 생성한다.

[0040] 포르메이트 CO_2 환원 화학반응

[0041] 캐소드에서의 CO_2 환원의 가상적인 화학반응은 다음과 같을 수 있다.

[0042] 수소 원자는 하기 반응식(1)에서 나타낸 바와 같이 물의 환원시에 전극에서 흡착될 수 있다.

[0043] $H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$ (1)

[0044] 이산화탄소는 하기 반응식(2)에서와 같이 캐소드 표면에서 흡착 수소 원자에 의해 환원되어 표면상에 흡착될 수 있는 포르메이트를 형성할 수 있다.

[0045] $CO_2 + H_{ad} \rightarrow HCOO_{ad}$ (2)

[0046] 이어서, 표면상에 흡착된 흡착 포르메이트는 하기 반응식(3)에서와 같이 또 다른 흡착 수소 원자와 반응하여 용액중으로 방출될 수 있는 포름산을 형성한다.

[0047] $HCOO_{ad} + H_{ad} \rightarrow HCOOH$ (3)

[0048] 캐소드에서의 경쟁 반응은 하기 반응식(4)에서와 같이 수소 개스 뿐만 아니라 수산 이온이 형성될 수 있는 물의 환원 반응일 수 있다.

[0049] $2H_20 + 2e^- \rightarrow H_2 + 20H^-$ (4)

[0050] 본 발명 시스템에서의 전기화학 전지의 작동을 관찰하는 경우, 캐소드액 용액에 중탄산염을 첨가하고 산성 애노드액을 사용하면, 캐소드액 용액의 pH가 시간에 따라 감소하고 2가지 타입의 버블 - 캐소드액 영역의 출구 스트림내의 큰 버블 및 저농도의 매우 미세한 버블 - 이 캐소드액 출구 스트림내에서 관찰된다는 사실에 주목해야 한다. 큰 버블은 중탄산염이 CO_2와 물로 양자 또는 수소 이온 분해될 때의 CO_2로 구성될 수 있으며, 매우 미세한 버블은 부산물 수소일 수 있는 것으로 가정할 수 있다. 멤브레인을 통과하는 수소 이온 또는 양자는 전극 물질 내에서 및 가능하게는 전극 표면에 매우 밀접한 위치에서 중탄산염의 일부를 CO_2 및 물로 분해시키고, 더 높은 CO_2 분압 환경을 제공하며, 주변 작동 압력에서 용액중에 용해된 CO_2의 낮은 작동 분압에서 더 높은 전류 효율을 초래할 수 있는 것으로 가정할 수 있다.

[0051] (대기압 이상의) 높은 압력에서 전기화학 전지를 작동시키는 것도 또한 전류 효율을 증가시키고 더 높은 전류 밀도에서 전지의 작동을 허용해야만 한다.

[0052] 애노드 반응

[0053] 애노드 반응은 하기 반응식(5)에 나타나 있는 바와 같이 물에서 산소 및 수소 이온으로의 산화 반응일 수 있다.

[0054] $2H_20 \rightarrow 4H^+ + 4e^- + 0_2$ (5)

[0055] 아래 반응식은 다른 범주에서 정리된 공정의 다양한 바람직하고 대안적인 실시태양일 수 있다.

[0056] CO로부터 포르메이트의 형성

[0057] 포름산칼륨 CO와 KOH와의 열 분자간 반응은 하기와 같을 수 있다:

[0058] $CO + KOH \rightarrow HCOOK$ (6)

[0059] KOH는 반응시에 소모될 수 있다. 적절한 조건하에서, 포르메이트 및 옥살레이트가 모두 생성될 수 있으며, 이는 공정 단계의 수를 감소시킬 수 있다. 이들 양자의 생성은 이러한 카복실산을 서로 분리할 것을 필요로 한다.

[0060] 일산화탄소도 또한 하기 반응식에서와 같이 알칼리금속 탄산염 및 중탄산염 수용액중에 선택적으로 흡수되어 포르메이트를 형성할 수 있으며, 이때 하기 반응식에서 M은 알칼리금속이다:

[0061] $CO + MHCO_3 \rightarrow MOOCH + CO_2$ (7)

[0062] $2CO + M_2CO_3 + H_20 \rightarrow 2MCOCH + CO_2$ (8)

[0063] 이러한 반응은 M-포르메이트의 형성 반응에서 NaOH 또는 KOH와 같은 MOH가 필요하지 않을 수 있다.

[0064] 포르메이트로부터 옥살레이트의 형성

[0065] 포름산칼륨과 KOH와의 열 분자간 반응은 하기와 같을 수 있다:

[0066] $2HCOOK + KOH \rightarrow K_2C_2O_4 + H_2$ (9)

[0067] 탄산나트륨 또는 탄산칼륨이 또한 포르메이트를 옥살레이트로 전환하는데 사용될 수도 있지만, 수율이 현저하게 낮은 것으로 나타났다. 적절한 조건하에서, 수율이 현저하게 개선될 수 있다.

[0068] 애노드 산화 반응

[0069] 애노드액중에 황산을 사용하는 경우의 애노드 반응은 하기에서와 같이 수소 이온 및 산소를 생성하는 물의 산화 반응일 수 있다:

[0070] $2H_20 \text{ ---> } 0_2 + 4H^+ + 4e^-$ (10)

[0071] 브롬화수소산(HBr)이 애노드액중에 사용될 수 있는 경우, 반응은 하기에서와 같이 브로마이드에서 브롬으로의 산화 반응일 수 있다:

[0072] $2HBr \text{ ---> } Br_2 + 2H^+ + 2e^-$ (11)

[0073] 전해조 구조

[0074] 전지 구조, 전극 구조, 및/또는 애노드액/캐소드액 조성의 하기의 본 발명의 다양한 예시적 조합이 상술된 공정에서 전기화학적 CO 및/또는 포르메이트, 및 전기화학적 산성화(EA) 전해조에서 사용될 수 있다.

[0075] 전기화학 전지(110) 및 전기화학적 산성화 전해조(140)의 캐소드는 고표면적 전극일 수 있다. 캐소드에 대한 공극용적(void volume)은 약 30% 내지 98%일 수 있다. 캐소드의 표면적은 2 ㎠/㎤ 내지 500 ㎠/㎤ 또는 그 이상일 수 있다. 표면적은 또한 전류 분배기/도체 백 플레이트 면적과 비교되는 총 면적으로서 정의될 수 있으며, 바람직한 범위는 전류 분배기/도체 백 플레이트 면적의 2배 내지 1000배이다.

[0076] 전기화학 전지(110)의 캐소드는 구리 직조 메쉬, 스크린 또는 섬유 구조물상의 무전해 도금된 인듐 또는 주석일 수 있다. 인듐-구리 금속간 화합물은 구리 직조 메쉬, 스크린 또는 섬유 구조물상에 형성될 수 있다. 금속간 화합물은 연질의 인듐 금속보다 더 경질일 수 있으며, 사용가능한 촉매 특성 이외에도 더 우수한 기계적 특성을 허용할 수 있다.

[0077] 이산화탄소의 전기화학적 환원에서, 다른 것들 중에서도 Pb, Sn, Hg, Tl, In, Bi, 및 Cd를 포함하는 금속들은 수용액중의 주요 C_1 생성물로서 포름산(또는 포르메이트)를 생성할 수 있다. Hg/Cu, Sn-Cd, Sn-Zn, Cu-Sn과 같은 이러한 금속들의 합금 조합은 다양한 성능 효율로 형성할 수 있다. 쟁점중의 하나는 Sn 및 Cu와 같은 많은 금속들이 포르메이트 생성시에 표면이 변화하여 비활성화되거나 패러데이 전환 활성을 상실할 수 있다는 것일 수 있다. 그러면 표면은 역전류 또는 극성에 의해 재활성화해야만 할 수 있다. 옥살산 및 글리콜산과 같은 C_{2+} 화학물질의 생산시에, 많은 다른 것들 중에서도 Ti, Nb, Cr, Mo, Ag, Cd, Hg, Tl, An, 및 Pb와 같은 금속 뿐만 아니라 Cr-Ni-Mo 강철 합금은 이러한 고급 C_{2+} 생성물의 형성을 초래할 수 있다.

[0078] 다른 실시태양에서, 캐소드 표면은 전기화학 전지의 작동중에 인듐 염 또는 인듐/주석 염의 혼합물을 동일 반응계에서 주기적으로 첨가하여 재생시킬 수 있다. 전기화학 전지(110)는 작동중에 최대 속도에서 작동할 수 있거나 또는 금속 염을 주입하는 중에 특정의 이산화탄소를 첨가하면서 또는 첨가 없이 낮은 전류 밀도에서 일시적으로 작동할 수 있다.

[0079] 또 다른 예시적인 실시태양에서, C_{2+} 화학물질의 생산을 위한 캐소드 물질을 제조하는 경우, 캐소드 구조물의 표면상에서 환원될 수 있는 금속 염을 첨가하는 것은 또한, 예를 들면 Ag, Au, Mo, Cd, Sn 등을 첨가하여 캐소드 제작 도중에 또는 촉매 표면의 재생을 위하여 직접 제조하기 어려울 수 있는 촉매 표면을 제공하는데 사용될 수 있다.

[0080] 전기화학적 산성화 전해조(140)를 위한 캐소드(412)는 스테인레스강 및 니켈 전극을 포함할 수 있다. 캐소드(412)는 수소 과전압을 감소시키기 위하여 캐소드상에 코팅을 포함할 수 있다.

[0081] 전기화학적 산성화 전해조(140)를 위한 알칼리금속 수산화물 범위는 5 중량% 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 10 중량% 내지 45 중량%일 수 있다. 알칼리금속 수산화물의 예는 NaOH, KOH, CsOH 등일 수 있다.

[0082] CO_2 로부터 일산화탄소를 생산하기 위한 전기화학 전지(110)의 캐소드용의 캐소드 물질은 Cu, Ag, Au와 같은 귀금속 및 그들의 산화물, 구체적으로는 구리의 산화물을 포함할 수 있다. Zn 및 Ni와 같은 다른 d-블럭 금속은 수성 매질내에서의 CO 환원에 선택적일 수 있다. CO_2 환원 생성물로서의 CO에 대한 특이성과 관계없이, CO_2를 CO로 환원하기 위한 수성 시스템용의 전기화학 전지(110)를 위한 캐소드는 경쟁적인 H_2 형성 반응을 억제하기 위하여 높은 수소 과전압을 가질 수 있다.

[0083] 캐소드에서 CO 생산에 사용되는 음이온은 황산염, 염화물 또는 중탄산염과 같은 작업 전위에서 안정한 특정 종일 수 있다. CO로의 CO_2 환원은 제한된 경쟁적인 H_2 형성 반응으로 인하여 높은 pH가 유리할 수 있지만; 용해시의 카본산의 형성으로 인하여 포화된 CO_2 용액에 대한 실질적인 최대 pH는 약 8.5일 수 있다. 관찰될 수 있는 엄격한 하한이 전혀 없을 수 있다. 시스템의 화학물질에 따라, 전기화학 전지(110)의 캐소드액 영역의 pH는 3 내지 12의 범위일 수 있다. pH는 전기화학 전지(110) 및 캐소드액 작동 조건에서 전혀 부식이 없도록 사용되는 촉매의 함수일 수 있다.

[0084] CO 및 포르메이트를 형성하기 위한 전기화학 전지(110)용의 전해질은 알칼리금속 중탄산염, 탄산염, 황산염 및 인산염, 붕산염, 암모늄, 수산화물, 염화물, 브롬화물, 및 다른 유기 및 무기 염을 포함할 수 있다. 또한, 이러한 전해질은, 캐소드액중에서 수성 혼합물이거나 비-수성 혼합물일 수 있는, 프로필렌 카보네이트, 메탄설폰산, 메탄올, 및 기타 다른 이온 전도성 액체와 같은 비-수성 전해질을 포함할 수도 있다. 캐소드액 스트림내로 이산화탄소의 미세 버블을 도입하면 캐소드 표면으로의 이산화탄소 전달을 개선할 수 있다.

[0085] 전기화학 전지(110)의 애노드액 영역을 위한 전해질은 다음의 것들을 포함할 수 있다: 수산화암모늄 이외에도 알칼리금속 수산화물(예를 들면, KOH, NaOH, LiOH); 황산, 인산 등과 같은 무기 산; 비-수성 용액 및 수용액중의 메탄설폰산과 같은 유기 산; 및 염화물, 브롬화물, 및 요오드 타입의 염, 예를 들면 NaF, NaCl, NaBr, LiBr, KF, KCl, Kbr, KI, 및 NaI 와 같은 알칼리금속 할라이드 염, 뿐만 아니라 HCl 및 HBr 과 같은 그들의 산 할라이드 형태. 알칼리금속 할라이드 염은, 예를 들면, 애노드액 영역으로부터 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 할라이드 개스 또는 용해된 수성 생성물로서 생성할 수 있다. 메탄올 또는 다른 탄화수소 비-수성 액체도 또한 사용될 수 있으며, 그들은 애노드액으로부터 일부 산화된 유기 생성물을 형성한다. 애노드액의 선택은 총 작동 전지 전압을 낮추기 위한 공정 화학 생성물 및 요건에 의해 결정된다. 예를 들면, 애노드액으로서 HBr을 사용하면, 애노드에서 브롬의 형성시에 염소 형성시보다 현저히 낮은 애노드 전압 전위를 필요로 한다. 요오드화수소산(HI)은 브롬보다 훨씬 더 낮은 애노드 전위 전압에서 요오드를 형성할 수 있다.

[0086] 캐소드액 단면적 유량(Catholyte cross sectional area flow rate)은 2 내지 3,000 gpm/ft^2(0.0076 - 11.36 m^3/m^2) 이상의 범위일 수 있다. 유속은 0.002 내지 20 ft/sec(0.0006 내지 6.1 m/sec)의 범위일 수 있다.

[0087] 전기화학 전지(110)의 캐소드액 영역은 적어도 하나의 촉매를 포함할 수 있다. 촉매는 포르메이트에 대한 패러데이 수율을 개선하기 위하여 캐소드액 영역에 사용될 수 있는 균질 헤테로사이클릭 촉매일 수 있다. 균질 헤테로사이클릭 촉매는, 예를 들면, 피리딘, 주석 2-피콜린, 4-하이드록시 피리딘, 아데닌, 황을 함유하는 헤테로사이클릭 아민, 산소를 함유하는 헤테로사이클릭 아민, 아졸, 벤즈이미다졸, 비피리딘, 퓨란, 이미다졸, 적어도 하나의 5-원 고리를 가진 이미다졸 관련 종, 인돌, 루티딘, 메틸이미다졸, 옥사졸, 페난트롤린, 프테린, 프테리딘, 피리딘, 적어도 하나의 6-원 고리를 가진 피리딘 관련 종, 피롤, 퀴놀린, 또는 티아졸, 및 이들의 혼합물중의 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0088] 캐소드액 영역내의 높은 작동 압력에서 전기화학 전지(110)를 작동시키면 용해된 CO_2를 수성 전해질중에 더 많이 용해시킬 수 있다. 전형적으로, 전기화학 전지는 다중-셀 스택 디자인에서 약 20 내지 30 psig 이하의 압력에서 작동할 수 있지만, 변형된 경우 그들은 100 psig 이하에서 작동할 수 있다. 전기화학 전지(110) 애노드액도 또한 2개의 전극 영역을 분리하는 멤브레인상에서의 압력 전위를 최소화시키기 위하여 동일한 압력 범위에서 작동될 수 있다. 특이한 전기화학 디자인은 액체 CO_2 및 초임계 CO_2 작동 범위일 수 있는 약 60 내지 100 기압 이상의 높은 작동 압력에서 전기화학 장치를 작동시키는 것이 요구될 수 있다.

[0089] 다른 실시태양에서, 캐소드액 재순환 스트림의 일부는 가압된 스트림이 전기화학 전지(110)의 캐소드액 영역내로 주입된 다음 전환 수율을 향상시키기 위하여 수용액중의 용해된 CO_2의 양을 잠재적으로 증가시킬 수 있도록

역압 흐름 제한을 사용하거나 또는 CO_2 분사 펌프(390)를 사용하여 별도로 가압시킬 수 있다.

[0090] 전기화학 전지(110)의 캐소드액 영역 및 애노드액 영역은 -10 내지 95℃, 보다 바람직하게는 5 내지 60℃의 범위일 수 있는 작동 온도를 가질 수 있다. 더 낮은 온도는 사용되는 전해질 및 그들의 빙점에 의해 제한될 수 있다. 일반적으로, 온도가 더 낮아지면, 더 높은 전화율 및 전류 효율을 초래할 수 있는 전해질의 수용액 상내의 CO_2의 용해도는 더 높아진다. 그러나, 작동하는 전기화학 전지 전압이 더 높아질 수 있음으로써, 최저 작동 비용으로 화학물질을 생산하기 위하여 최적화가 요구될 수 있다.

[0091] 전기화학 전지(110) 및 전기화학적 산성화 전해조(140)는 다양한 고표면적 캐소드 물질을 함유한 재순환 캐소드액 전해질을 가진 제로 갭 관류식 전해조(zero gap, flow-through electrolyzer)일 수 있다. 예를 들면, 다양한 고표면적 캐소드 물질을 가진 침수식 병류 패킹된 트리클 베드 디자인(trickle bed design)이 사용될 수 있다. 스택 전지 디자인은 쌍극성 및/또는 단극성일 수 있다.

[0092] 전기화학 전지(110) 및 전기화학적 산성화 전해조(140)의 애노드는 하나 이상의 애노드 코팅을 포함할 수 있다. 예를 들면, 산성 조건하에서의 산성 애노드액 및 산화수의 경우, 전기화학적 촉매 코팅은 귀금속 및 루테늄 및 이리듐 산화물과 같은 귀금속 산화물, 뿐만 아니라 백금과 금 및 애노드로서 안정할 수 있는 클로르 알칼리 산업(chlor alkali industry) 또는 다른 전기화학적 공정에서 전형적으로 사용되는 티타늄, 탄탈륨 또는 니오븀과 같은 귀금속 기판상의 금속 및 산화물로서의 그들의 조합을 포함할 수 있다. 알칼리 또는 수산화물 전해질의 경우, 전기화학적 촉매 코팅은 탄소, 그래파이트, 코발트 산화물, 니켈, 스테인레스강, 및 알칼리성 조건하에서 애노드로서 안정할 수 있는 그들의 합금 및 조합을 포함할 수 있다.

[0093] 멤브레인(330, 406a, 406b)은 음이온에 대해 높은 거부 효율을 갖는 멤브레인과 같은 양이온 이온 교환형 멤브레인일 수 있다. 예를 들면, 듀퐁(DuPont)사의 나피온®(Nafion®) 브랜드 비강화된 타입의 N117 및 N120 계열과 같은 과불소화된 설폰산계 이온교환막이 바람직하며, PTFE 섬유 보강된 N324 및 N424 타입, 및 일본 회사들이 플레미온®(Flemion®)과 같은 공급자 상표로 제조한 유사한 관련 멤브레인이 보다 바람직하다. 클로르 알칼리 산업에서 사용되고 카복실산계 멤브레인 층에 결합된 설폰산계 멤브레인 층의 이층 구조를 갖는 다른 다층 과불소화 이온 교환막은 약 2 또는 그 이상의 pH에서 애노드액 및 캐소드액으로 효과적으로 작동시키는데 사용될 수 있다. 이들 멤브레인은 더 높은 음이온 거부 효율을 가질 수 있다. 이들은 나피온®이란 상표명으로 N90209, N966, N982와 같은 N900 계열, 및 N2010, N2020, 및 N2030과 같은 2000 계열 및 그들의 모든 타입 및 아류 타입으로서 듀퐁사에 의해 판매될 수 있다. 요낙®(Ionac®)이란 상품명으로 시브론(Sybron)사에 의해 판매되는 멤브레인, 셀레미온®(Selemion®)이란 상품명으로 AGC 엔지니어링(아사히 가라스)사에 의해 판매되는 멤브레인, 및 다른 것들 중에서도 도쿠야마 소다(Tokuyama Soda)사에 의해 판매되는 멤브레인과 같은, 다양한 양이온 교환 물질로부터 제조될 수 있는 탄화수소계 멤브레인도 또한 음이온 거부 효율이 중요하지 않을 수 있는 경우에 사용될 수 있다.

[0094] 대안적 실시태양

[0095] 브롬 화합물에 기초하여 에탄올, 에틸렌, 및 다른 화합물을 제조하는 경우에 중간체로서 유기 물질을 브롬화하는데 사용될 수 있는, 전기화학 전지(110)의 애노드 영역에서 브롬과 같은 화학 생성물을 생성시키기 위하여 대안적 애노드액 용액이 사용될 수 있다. 애노드액 영역에서 황화나트륨 또는 SO_2와 같은 황 화합물을 사용하거나 또는 유기 물질을 사용하고, 메탄올 등과 같은 유기 물질의 부분 산화를 실행하는 방법도 또한 고려된다.

[0096] 다양한 알칼리금속 수산화물이 전기화학 전지(110) 및/또는 열반응기(120, 130)에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘의 수산화물이 사용될 수 있다. 또한, 알칼리토금속 수산화물이 사용될 수도 있다.

[0097] 열반응기(120, 130)는 알칼리금속 수산화물을 사용하여 열 분자간 축합 반응을 수행할 수 있다. 이러한 축합 반응은, 2개의 분자 또는 잔기(작용기)가 결합하여 소분자를 손실하면서 하나의 단일 분자를 형성하는 화학 반응을 포함할 수 있다. 2개의 별개의 분자가 반응할 수 있는 경우, 축합은 분자간 축합이라 말할 수 있다. 반응이 승온에서 일어나기 때문에, 반응은 "열 분자간 축합 단계"로서 특징지어 질 수 있다. 물이 손실된 경우, 반응은 "열 분자간 탈수 단계"로서 특징지어 질 수 있다. 이들 반응은 CO와 알칼리금속 수산화물과의 반응에서와 같이, 또는 열반응에서 알칼리금속 카복실산 및 알칼리금속 수산화물의 용융물과 같이 수용액 상에서 일어날 수 있다.

[0098] 열반응기(120, 130)는 약 40 내지 500℃, 보다 바람직하게는 약 50 내지 450℃에서 작동할 수 있다. 작동 온도는 카복실산의 분해 온도 및 카복실산을 최고의 수율로 수득하기 위한 최적 온도에 의존할 수 있다. 최적 반응 온도에서의 반응의 체류시간은 시간당 5초의 범위일 수 있으며, 반응을 수행하기 위하여 선택되는 장치는 최적의 전환 수율을 얻는데 요구되는 가열 속도 및 냉각 속도를 제공하도록 설계될 수 있다. 이는 열반응 주기가 완결된 후에 고온 열반응 생성물을 급속하게 냉각할 수 있는 차가운 회전 금속의 사용을 포함할 수 있다.

[0099] 열반응기(120, 130)는 공기중에서 또는 산소가 풍부한 대기중에서 뿐만 아니라 질소, 아르곤 및 헬륨과 같은 불활성 개스 대기중에서 작동할 수 있다. 이산화탄소 및 수소 대기도 또한 반응시에 최고의 수율 뿐만 아니라 부분 CO 대기를 수득하기 위하여 사용될 수 있다. 열반응기(120, 130)는 완전 진공 또는 부분 진공하에서 작동될 수 있다.

[0100] 메탄 또는 천연 개스를 개질하여 합성 개스를 생산할 때와 같이 다른 공급원으로부터의 CO를 사용하는 방법이 이용될 수 있다. CO는 또한 공정 폐수와 같은 다른 공급원으로부터 생산될 수도 있으며, 이때 그것은 이산화탄소로부터 분리될 수 있다.

[0101] 알칼리금속 수산화물 농도 범위는 2 중량% 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 5 중량% 내지 98 중량%일 수 있다. 알칼리금속 수산화물은 초기 반응 혼합물에서 또는 그들이 함께 혼합될 수 있는 연속 공정에서 열적으로 처리된 몰 과량의 알칼리금속 카복실산에서 실행할 수 있다. 알칼리금속 수산화물에 대한 알칼리금속 카복실산의 예상 몰비는 0.005 내지 100, 보다 바람직하게는 0.01 내지 50의 범위일 수 있다. 공정에서 수산화물의 소비를 감소시키기 위하여 반응에 대해 가능한 최소량의 알칼리금속 수산화물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0102] 열반응기(120, 130)에 이용될 수 있는 공정 작동 장비는 상업적으로 입수가능한 다양한 타입을 포함할 수 있다. 알칼리금속 수산화물과의 CO 반응을 위하여, 사용될 수 있는 장비는 개스가 알칼리금속 수산화물의 용액 혼합물 내로 분사될 수 있는 배취식 작동 장비일 수 있다. 이는 또한 연속 방식으로 실시될 수도 있으며, 이때 CO가 개스 확산기를 통하여 용액내로 공급되는 연속식 교반 탱크 반응기(CSTR)내에 새로운 알칼리금속 수산화물의 공급물 입구가 있을 수 있다. 다른 방법으로, CO가 알칼리금속 수산화물의 흐름에 대해 향류식으로 탑내로 분사될 수 있는 향류식 충전탑이 사용될 수 있다.

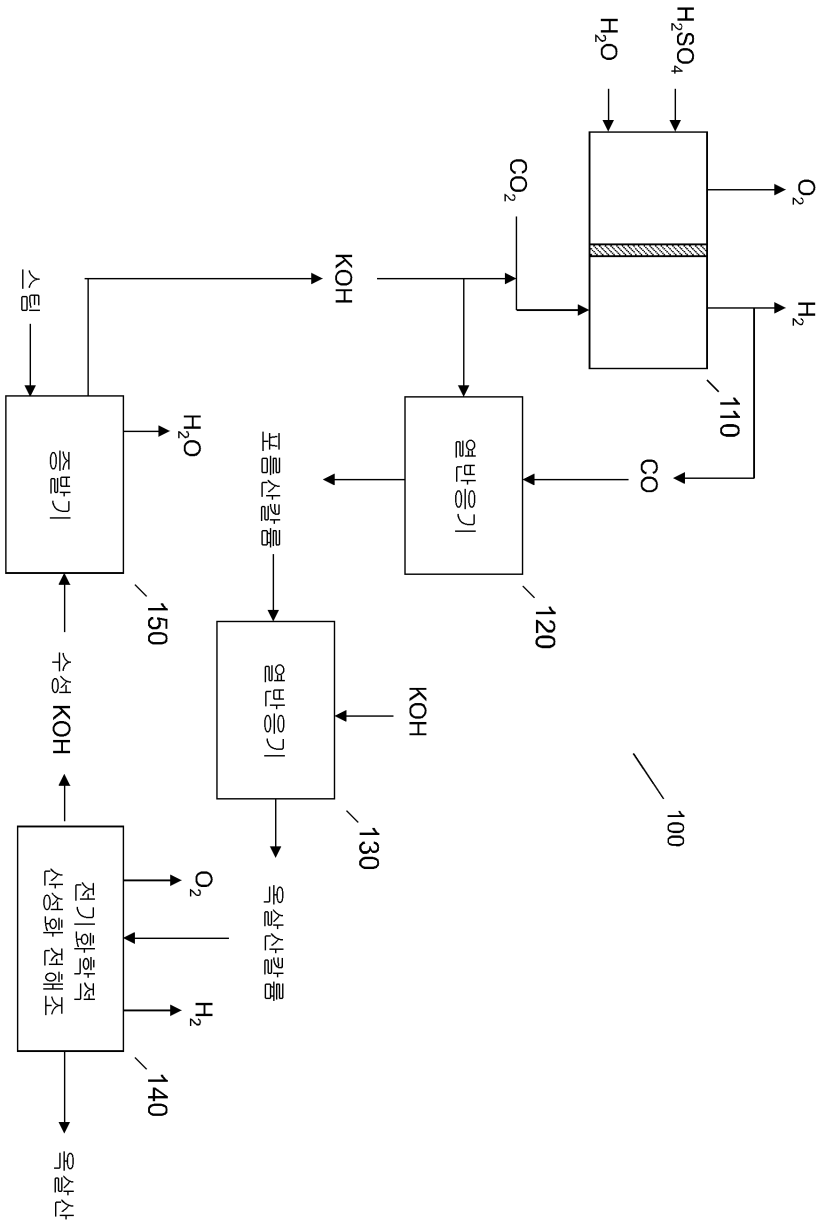
[0103] 옥살산나트륨 작동의 경우, 열반응기(120, 130)는 회전 가마(rotary kiln), 및 공정이 고체 또는 고온 용융 혼합물로서의 알칼리금속 포르메이트 및 알칼리금속 수산화물의 혼합물의 열처리를 요구하는 경우에 사용될 수 있는 단일 패스식 플러그 흐름 반응기(single pass plug flow reactor)와 같은 장비를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 장비는 선택된 온도에서 반응 완결후 냉각부로 보내질 수 있도록 반응에 요구되는 체류시간을 제공하는 연속 양식으로 작동된다.

[0104] 열 분자간 축합 공정은 또한 고탄소 함량 카복실산을 생산할 뿐만 아니라 카복실산을 에스테르, 아미드, 산 클로라이드 및 알콜로 전환하기 위하여 실시될 수도 있다. 또한, 카복실산 생성물은 브롬, 염소 및 요오드를 사용하여 상응하는 할라이드 화합물로 전환 시킬 수도 있다.

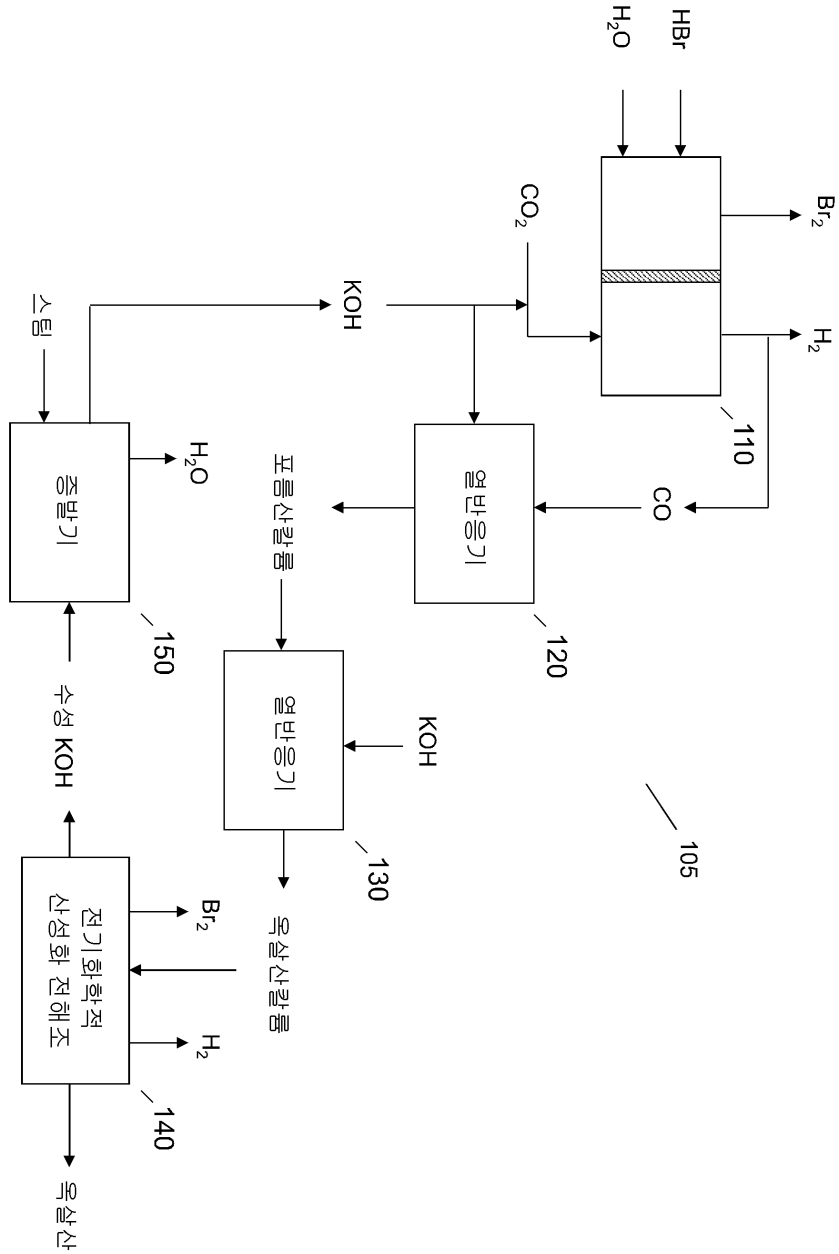
[0105] 옥살산과 같은 디카복실산의 생산 방법은 시스템(100, 105, 200 및 205)에 의해 수행되는 다양한 단계들을 포함할 수 있는 것으로 고려된다. 본 발명 및 그의 부수적인 다수의 잇점들은 전술한 설명에 의해 이해될 것이라 생각할 수 있으며, 다양한 변경은 개시된 요지를 벗어나지 않고서 또는 그의 물질들의 모든 잇점들을 희생시키지 않고서도 구성요소의 형태, 구성 및 배치에서 이루어질 수 있다는 것은 자명할 것이다. 기술된 형태는 단지 예시적일 수 있다.

도면

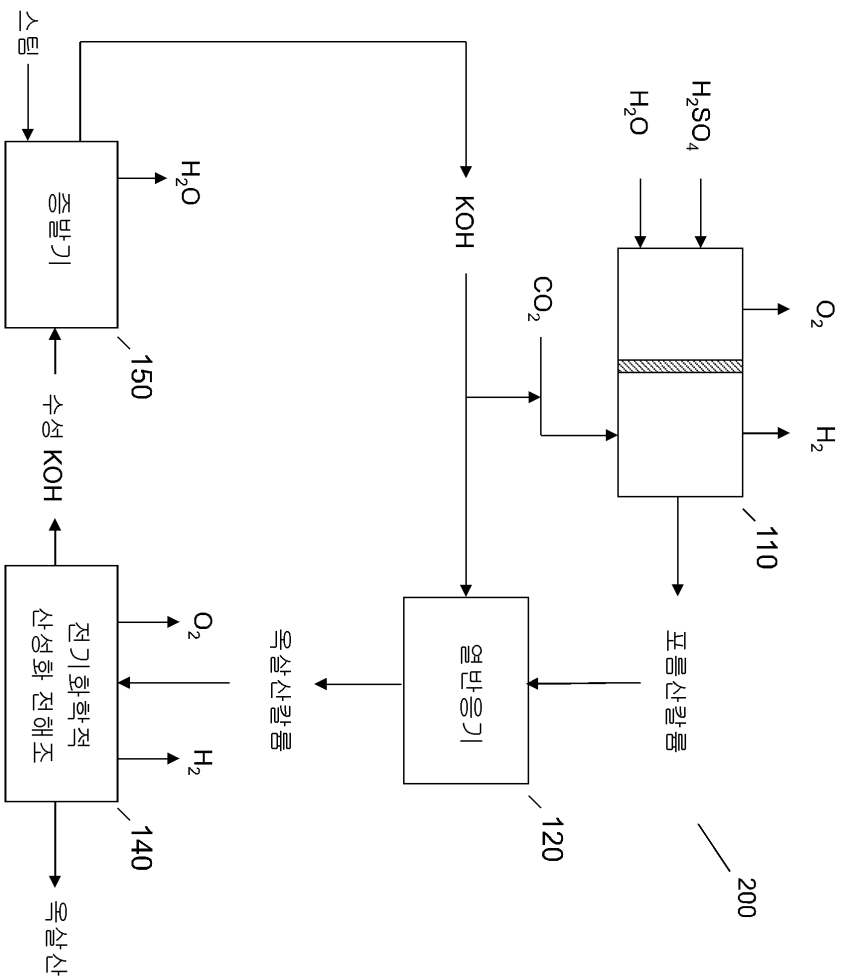
도면1a


H_2O
H_2SO_4
CO_2
O_2
H_2
110
KOH
스팀
증발기
H_2O
150
포름산칼륨
역반응기
CO
120
역반응기
KOH
130
100
수성 KOH
전기화학적
산성화 전해조
O_2
H_2
140
옥살산칼륨
옥살산

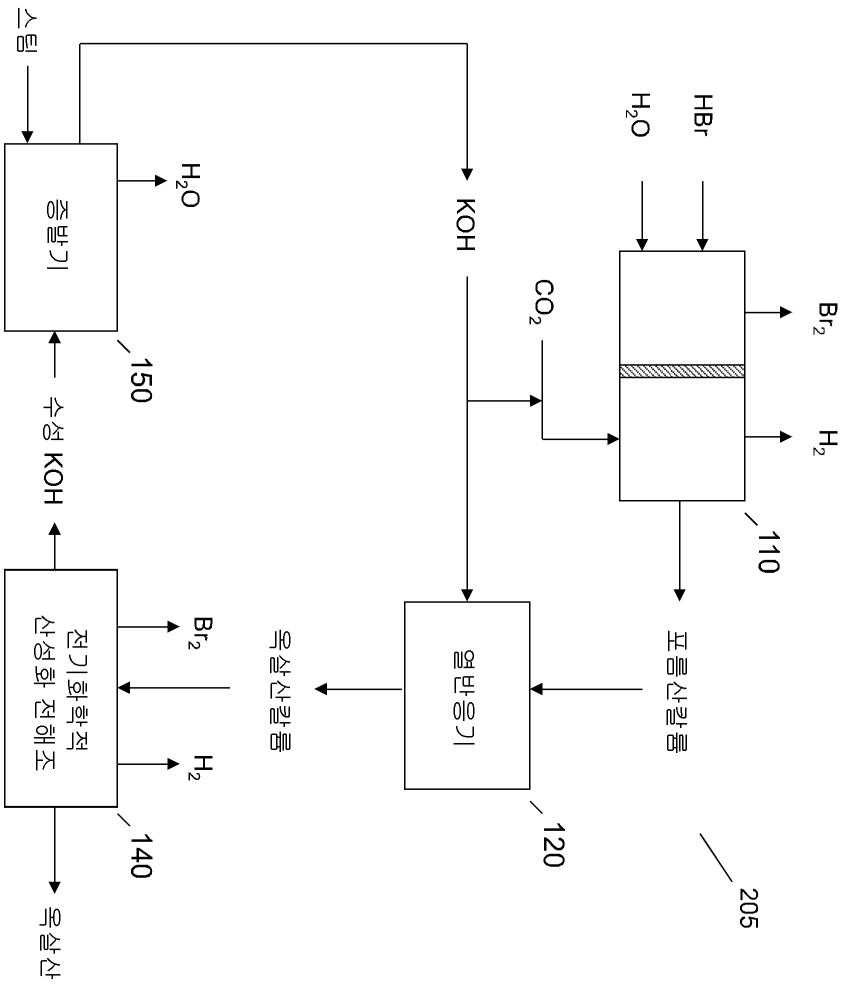
도면1b


H_2O
HBr
Br_2
CO_2
H_2
110
KOH
스팀
CO
증발기
H_2O
포름산칼륨
열반응기
120
150
열반응기
KOH
105
수성 KOH
130
전기화학적
산성화 전해조
Br_2
옥살산칼륨
H_2
140
옥살산

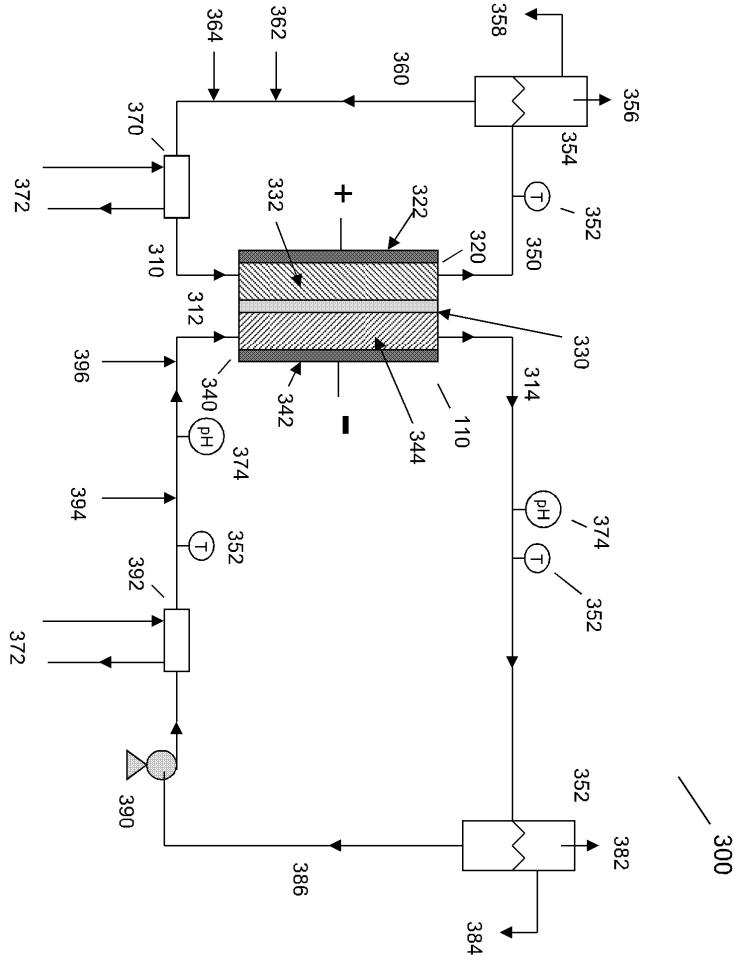
도면2a


스팀
증발기
150
H_2O
수성 KOH
전기화학적
산성화 전해조
140
O_2
H_2
옥살산
옥살산칼륨
KOH
열반응기
120
포름산칼륨
CO_2
H_2O
H_2SO_4
110
O_2
H_2
200

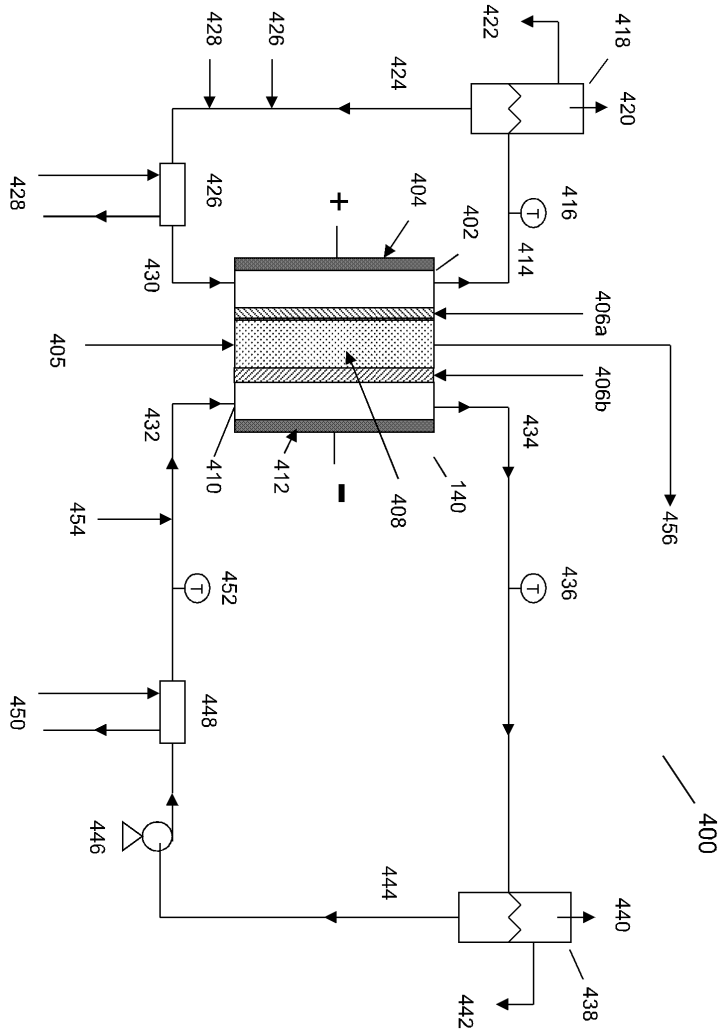
도면2b


스팀
증발기
150
H_2O
수성 KOH
전기화학적
산성화 전해조
140
Br_2
H_2
옥살산
KOH
H_2O
HBr
CO_2
Br_2
H_2
110
옥살산칼륨
열반응기
120
포름산칼륨
205

도면3


364
362
358
360
356
370
354
372
332
322
352
310
320
350
312
330
396
340
342
314
344
110
374
394
352
392
372
390
352
382
386
384
300

도면4


428
426
424
422
418
420
428
426
404
402
416
414
430
406a
405
406b
432
410
412
408
140
434
456
454
452
436
450
448
446
444
440
442
438
400