

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **024710**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.10.31

(51) Int. Cl. **H01M 2/14** (2006.01)

(21) Номер заявки
201391646

(22) Дата подачи заявки
2012.05.17

(54) **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА И СПОСОБЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

(31) **61/488,079; 61/499,499; 61/515,474;
61/546,461; 61/552,701; 61/597,404;
61/617,390**

(56) **US-A1-20090029199
US-A1-20070292762
US-A-6146787
US-A1-20090087698**

(32) **2011.05.19; 2011.06.21; 2011.08.05;
2011.10.12; 2011.10.28; 2012.02.10;
2012.03.29**

(33) **US**

(43) **2014.09.30**

(86) **PCT/US2012/038438**

(87) **WO 2012/158969 2012.11.22**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КАЛЕРА КОРПОРЕЙШН (US)

(72) Изобретатель:
**Албрехт Томас А., Гиллиам Райан
Дж., Боггс Брайан, Селф Кайл,
Солас Деннис У., Костовский
Майкл, Леклерк Маргарет К., Горер
Александр, Уэйсс Майкл (US)**

(74) Представитель:
Поликарпов А.В. (RU)

(57) Обеспечены способы и устройства для электрохимической ячейки, включающей анод и катод, в которой анод приводят в контакт с ионом металла, что переводит ион металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления. Ион металла в более высокой степени окисления вступает в реакцию с газообразным водородом, ненасыщенным углеводородом и/или насыщенным углеводородом с образованием продуктов.

B1

024710

**024710
B1**

Перекрестные ссылки на родственные заявки

Заявитель испрашивает приоритет на основании предварительной заявки на патент США № 61/488079, зарегистрированной 19 мая 2011 г., предварительной заявки на патент США № 61/499499, зарегистрированной 21 июня 2011 г., предварительной заявки на патент США № 61/515474, зарегистрированной 5 августа 2011 г., предварительной заявки на патент США № 61/546461, зарегистрированной 12 октября 2011 г., предварительной заявки на патент США № 61/552701, зарегистрированной 28 октября 2011 г., предварительной заявки на патент США № 61/597404, зарегистрированной 10 февраля 2012 г., и предварительной заявки на патент США № 61/617390, зарегистрированной 29 марта 2012 г.; все указанные предварительные заявки во всей полноте включены в текст настоящего описания посредством ссылок.

Уровень техники

Во многих химических процессах для проведения химической реакции, например для нейтрализации кислоты или для буферирования pH раствора или для осаждения нерастворимого гидроксида из раствора, может требоваться гидроксид натрия (едкий натр, каустическая сода). Одним из способов получения гидроксида натрия является получение с помощью электрохимического устройства. При электрохимическом получении гидроксида натрия, например, с помощью хлорщелочного процесса, можно быть использовано большое количество энергии, соли и воды.

Поливинилхлорид, обычно известный как ПВХ, может быть третьим по объемам производства пластиком, после полиэтилена и полипропилена. ПВХ широко применяют в строительстве, поскольку он является прочным, дешевым и легко обрабатываемым. ПВХ можно получить полимеризацией мономера винилхлорида, который, в свою очередь, можно получить из этилендихлорида. Этилендихлорид можно получить прямым хлорированием этилена с использованием газообразного хлора, полученного в хлорщелочном процессе.

Получение хлора и гидроксида натрия путем электролиза водных растворов хлорида натрия или солевого раствора является одним из электрохимических процессов, требующих большого потребления энергии. Общая потребность в энергии, необходимой для проведения этого процесса в хлорщелочной промышленности, составляет, например, в США приблизительно 2%, а в Японии приблизительно 1% от общего количества вырабатываемой электроэнергии. Такое большое потребление энергии может привести к высоким выбросам диоксида углерода из-за сжигания ископаемого топлива. Таким образом, необходимо принять меры для снижения потребности в электроэнергии, чтобы снизить загрязнение окружающей среды и глобальное потепление.

Краткое описание изобретения

В одном аспекте обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анодным электролитом (анолитом), при этом анолит содержит ион металла; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с катодным электролитом (католитом); и проведение реакции ненасыщенного углеводорода или насыщенного углеводорода с анолитом, содержащим ион металла в более высокой степени окисления, в водной среде; при этом водная среда содержит более 5 мас.% воды.

В одном аспекте обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анолитом; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом и добавление лиганда к анолиту, при этом лиганд взаимодействует с ионом металла.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов способ дополнительно включает образование щелочи, воды или газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов способ дополнительно включает образование щелочи на катоде. В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов способ дополнительно включает образование газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов способ дополнительно включает образование воды на катоде. В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов катод представляет собой катод с кислородной деполяризацией, который восстанавливает кислород и воду до гидроксид-ионов. В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов катод представляет собой катод, производящий газообразный водород, на котором происходит восстановление воды до газообразного водорода и гидроксид-ионов. В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов катод представляет собой катод, производящий газообразный водород, на котором происходит восстановление хлористо-водородной кислоты до газообразного водорода. В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов катод представляет собой катод с кислородной деполяризацией, на котором хлористо-водородная кислота реагирует с газообразным кислородом с получением воды.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения перечень ионов металла включает, не ограничиваясь этим, железо, хром, медь, олово, серебро, кобальт, уран, свинец, ртуть, ванадий, висмут, титан, рутений, осмий, европий, цинк, кадмий, золото, никель, палладий, платину, родий, иридий, марганец, технеций, рений, молибден, вольфрам, ниобий, тантал, цирконий, гафний и их сочетания. В некоторых воплощениях перечень ионов металла включает, не ограничиваясь этим, железо, хром, медь и олово. В некоторых воплощениях ион металла представляет собой медь. В некоторых во-

площениях более низкая степень окисления иона металла равна 1+, 2+, 3+, 4+ или 5+. В некоторых воплощениях более высокая степень окисления металла равна 2+, 3+, 4+, 5+ или 6+. В некоторых воплощениях ион металла представляет собой медь, которая переходит из Cu^+ в Cu^{2+} ; ион металла представляет собой железо, которое переходит из Fe^{2+} в Fe^{3+} ; ион металла представляет собой олово, которое переходит из Sn^{2+} в Sn^{4+} ; ион металла представляет собой хром, который переходит из Cr^{2+} в Cr^{3+} ; ион металла представляет собой платину, которая переходит из Pt^{2+} в Pt^{4+} ; или их сочетание.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения газ не используют или он не образуется на аноде.

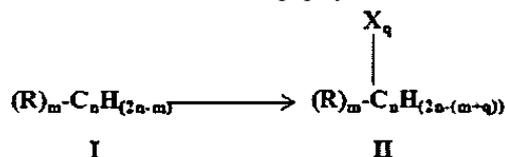
В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения данный способ дополнительно включает добавление лиганда к анолиту; при этом лиганд взаимодействует с ионом металла.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения данный способ дополнительно включает проведение реакции ненасыщенного углеводорода или насыщенного углеводорода с анолитом, содержащим ион металла в более высокой степени окисления и лиганд; при этом реакция идет в водной среде.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения реакция ненасыщенного углеводорода или насыщенного углеводорода с анолитом, содержащим ион металла в более высокой степени окисления, представляет собой галогенирование или сульфирование с использованием галогенида или сульфата металла, находящегося в более высокой степени окисления, и приводит к образованию галогенированного или сульфированного углеводорода, соответственно, и галогенида или сульфата металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях галогенид или сульфат металла в более низкой степени окисления рециркулируют обратно в анолит.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения анолит, содержащий ион металла в более высокой степени окисления, дополнительно содержит ион металла в более низкой степени окисления.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения ненасыщенный углеводород представляет собой соединение с формулой I, которое после проведения галогенирования или сульфирования приводит к образованию соединения с формулой II



где n равно 2-10;

m равно 0-5;

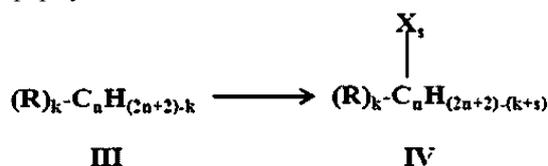
q равно 1-5;

R выбран независимо из водорода, галогена, $-\text{COOR}'$, $-\text{OH}$ и $-\text{NR}'(\text{R}'')$, где R' и R'' выбраны независимо из водорода, алкила и замещенного алкила;

X представляет собой галоген, выбранный из хлора, брома и йода; $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{OSO}_2\text{OH}$.

В некоторых воплощениях m равно 0; n равно 2; q равно 2 и X представляет собой хлор. В некоторых воплощениях соединение с формулой I представляет собой этилен, пропилен или бутилен; а соединение с формулой II представляет собой этилендихлорид, пропилендихлорид или 1,4-дихлорбутан соответственно. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает образование мономера винилхлорида из этилендихлорида и образование поли(винилхлорида) из мономера винилхлорида.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения насыщенный углеводород представляет собой соединение с формулой III, а в результате галогенирования или сульфирования образуется соединение с формулой IV



где n равно 2-10;

k равно 0-5;

s равно 1-5;

R независимо выбирают из водорода, галогена, $-\text{COOR}'$, $-\text{OH}$ и $-\text{NR}'(\text{R}'')$, где R' и R'' независимо выбирают из водорода, алкила и замещенного алкила;

X представляет собой галоген, выбранный из хлора, брома и йода; $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{OSO}_2\text{OH}$.

В некоторых воплощениях соединение с формулой III представляет собой метан, этан или пропан.

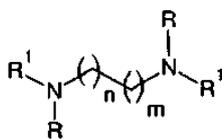
В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения водная среда со-

держит от 5 до 90 мас.% воды.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения лиганд обеспечивает одно или более из следующих свойств, включая, не ограничиваясь этим, повышенную реакционную способность иона металла в отношении ненасыщенного углеводорода, насыщенного углеводорода или газообразного водорода; повышенную селективность иона металла в отношении галогенирования ненасыщенных или насыщенных углеводородов; повышенный перенос галогена от иона металла к ненасыщенному углеводороду, насыщенному углеводороду или газообразному водороду; пониженный окислительно-восстановительный потенциал электрохимической ячейки; повышенную растворимость иона металла в водной среде; пониженный переход иона металла через мембрану в катодит электрохимической ячейки; пониженную коррозию электрохимической ячейки и/или реактора; повышенное отделение иона металла от кислого раствора после реакции с газообразным водородом; повышенное отделение иона металла от раствора галогенированного углеводорода; и их сочетание.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения лиганд включает, не ограничиваясь этим, замещенный или незамещенный фосфин, замещенный или незамещенный краун-эфир, замещенное или незамещенное алифатическое азотсодержащее соединение, замещенный или незамещенный пиридин, замещенный или незамещенный динитрил и их сочетания.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения лиганд имеет формулу A



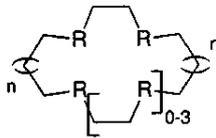
A

в которой n и m независимо равны 0-2;

R и R¹ независимо представляют собой H, алкил или замещенный алкил.

В некоторых воплощениях замещенный алкил представляет собой алкил, замещенный одной или большим числом групп, выбранных из алкенила, галогена, амина и замещенного амина.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения лиганд имеет формулу C

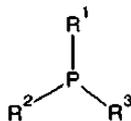


C

в которой R независимо представляет собой O, S, P или N;

n равно 0 или 1.

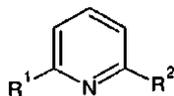
В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения лиганд имеет формулу D или является оксидом этого соединения



D

где R¹, R² и R³ независимо представляют собой H, алкил, замещенный алкил, алкоксигруппу, замещенную алкоксигруппу, арил, замещенный арил, гетероарил, замещенный гетероарил, амин, замещенный амин, циклоалкил, замещенный циклоалкил, гетероциклоалкил и замещенный гетероциклоалкил.

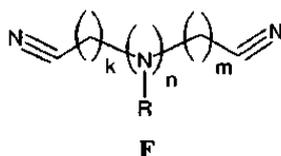
В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения лиганд имеет формулу E



E

в которой R¹ и R² независимо представляют собой H, алкил, замещенный алкил, арил, замещенный арил, гетероарил, замещенный гетероарил, амин, замещенный амин, циклоалкил, замещенный циклоалкил, гетероциклоалкил и замещенный гетероциклоалкил.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения лиганд имеет формулу F



в которой R представляет собой водород, алкил или замещенный алкил;

n равно 0-2;

m равно 0-3;

k равно 1-3.

В одном из аспектов обеспечено устройство, включающее анод в контакте с анолитом, содержащим ион металла; при этом анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; катод в контакте с католитом; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с ненасыщенным углеводородом или насыщенным углеводородом в водной среде; при этом водная среда содержит более 5 мас.% воды.

В одном аспекте обеспечено устройство, включающее анод в контакте с анолитом, содержащим ион металла; причем анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; лиганд в анолите, при этом лиганд способен взаимодействовать с ионом металла; и катод в контакте с католитом.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения устройство дополнительно включает лиганд в анолите; при этом лиганд способен взаимодействовать с ионом металла.

В некоторых воплощениях аспектов и примеров воплощения вышеупомянутого устройства катод представляет собой газодиффузионный катод, выполненный с возможностью проведения реакции газообразного кислорода и воды с образованием гидроксид-ионов. В некоторых воплощениях аспектов и примеров воплощения вышеупомянутого устройства катод представляет собой катод, производящий газообразный водород, выполненный с возможностью образования газообразного водорода и гидроксид-ионов посредством восстановления воды. В некоторых воплощениях аспектов и примеров воплощения вышеупомянутого устройства катод представляет собой катод, производящий газообразный водород, выполненный с возможностью восстановления кислоты, например, хлористо-водородной кислоты, до газообразного водорода. В некоторых воплощениях аспектов и примеров воплощения вышеупомянутого устройства катод представляет собой газодиффузионный катод, выполненный с возможностью проведения реакции хлористо-водородной кислоты и кислорода с образованием воды.

В некоторых воплощениях аспектов и примеров воплощения вышеупомянутого устройства анод выполнен таким образом, что газ не образуется.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения устройство дополнительно включает осадитель, выполненный с возможностью осуществления контакта католита с двухвалентными катионами, с образованием продукта в виде карбоната и/или бикарбоната.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения устройство дополнительно включает реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления и лиганд, с ненасыщенным углеводородом или насыщенным углеводородом, в водной среде.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения ионом металла является медь. В некоторых воплощениях вышеупомянутых аспектов и примеров воплощения ненасыщенным углеводородом является этилен.

В другом аспекте обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анолитом; окисление иона металла на аноде, от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; и приведение катода в контакт с католитом; при этом катод представляет собой катод с кислородной деполаризацией и окисляет кислород и воду до гидроксид-ионов.

В другом аспекте обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анолитом и окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом и получение гидроксид-ионов в католите; и приведение катода в контакт с газообразным диоксидом углерода или раствором, содержащим ионы бикарбоната/карбоната.

В другом аспекте обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анолитом и окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом; и предотвращение миграции ионов металла из анолита в католит путем применения размерно-эксклюзионной мембраны или анионообменной мембраны.

В другом аспекте обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анолитом и окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; и приведение катода в контакт с католитом и получение гидроксид-ионов и/или газообразного водорода на катоде; и получение кислоты путем проведения реакции иона металла в более высокой степени окисле-

ния с газообразным водородом.

В другом аспекте обеспечен способ, включающий подачу напряжения ниже 2,5 В; приведение анода в контакт с анолитом и окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; и приведение катода в контакт с католитом; при этом катод производит гидроксид-ионы, газообразный водород или воду.

В другом аспекте обеспечен способ получения "зеленого" (полученного по экологически безопасной технологии) галогенированного углеводорода, включающий приведение анода в контакт с анолитом и окисление хлорида металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом; и галогенирование ненасыщенного углеводорода хлоридом металла в более высокой степени окисления с целью получения "зеленого" галогенированного углеводорода.

В одном аспекте обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анолитом и окисление хлорида металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом; галогенирование ненасыщенного углеводорода хлоридом металла в более высокой степени окисления; и добавление лиганда к хлориду металла, при этом лиганд взаимодействует с ионом металла.

В тексте данного описания приведены несколько примеров воплощения описанных выше аспектов. В некоторых воплощениях катод представляет собой газодиффузионный катод. В некоторых воплощениях катод образует газообразный водород при восстановлении воды или хлористо-водородной кислоты. В некоторых воплощениях ион металла выбирают из группы, состоящей из железа, хрома, меди, олова, серебра, кобальта, урана, свинца, ртути, ванадия, висмута, титана, рутения, осмия, европия, цинка, кадмия, золота, никеля, палладия, платины, родия, иридия, марганца, технеция, рения, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, циркония, гафния и их сочетания. В некоторых воплощениях ион металла выбирают из группы, состоящей из железа, хрома, меди и олова. В некоторых воплощениях ионом металла является медь. В некоторых воплощениях ионом металла является олово. В некоторых воплощениях ионом металла является хром. В некоторых воплощениях ионом металла является железо. В некоторых воплощениях более низкая степень окисления иона металла равна 1+, 2+, 3+, 4+ или 5+. В некоторых воплощениях более высокая степень окисления иона металла равна 2+, 3+, 4+, 5+ или 6+. В некоторых воплощениях ион металла представляет собой медь, которая превращается в анодном отсеке из Cu^+ в Cu^{2+} . В некоторых воплощениях ион металла представляет собой железо, которое превращается в анодном отсеке из Fe^{2+} в Fe^{3+} . В некоторых воплощениях ион металла представляет собой олово, которое превращается в анодном отсеке из Sn^{2+} в Sn^{4+} . В некоторых воплощениях ион металла представляет собой хром, который превращается в анодном отсеке из Cr^{3+} в Cr^{6+} . В некоторых воплощениях ион металла представляет собой хром, который превращается в анодном отсеке из Cr^{2+} в Cr^{3+} . В некоторых воплощениях на аноде не используют газ, или газ на аноде не образуется. В некоторых воплощениях в анодном отсеке не образуется кислота. В некоторых воплощениях ион металла находится в форме галогенида металла. В некоторых воплощениях галогенид металла с ионом металла в более высокой степени окисления, возможно содержащий галогенид металла с ионом металла в более низкой степени окисления, приводят в контакт с газообразным водородом, с получением галогенида водорода, например, не ограничиваясь этим, хлористого водорода, хлористо-водородной кислоты, бромистого водорода, бромисто-водородной кислоты, йодистого водорода или иодисто-водородной кислоты, а также галогенида металла с ионом металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях галогенид металла с ионом металла в более низкой степени окисления рециркулируют обратно в анодный отсек. В некоторых воплощениях галогенид металла с ионом металла в более высокой степени окисления, возможно содержащий галогенид металла с ионом металла в более низкой степени окисления, приводят в контакт с ненасыщенным углеводородом и/или насыщенным углеводородом, чтобы получить галогенированный углеводород и галогенид металла с ионом металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях галогенид металла с ионом металла в более низкой степени окисления рециркулируют обратно в анодный отсек.

В некоторых воплощениях хлорид металла с ионом металла в более высокой степени окисления, возможно содержащий хлорид металла с ионом металла в более низкой степени окисления, приводят в контакт с газообразным водородом, чтобы получить хлористо-водородную кислоту и хлорид металла с ионом металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях хлорид металла с ионом металла в более низкой степени окисления рециркулируют обратно в анодный отсек. В некоторых воплощениях хлорид металла с ионом металла в более высокой степени окисления, возможно содержащий хлорид металла с ионом металла в более низкой степени окисления, приводят в контакт с ненасыщенным углеводородом, с образованием хлорированного углеводорода и хлорида металла с ионом металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях хлорид металла с ионом металла в более низкой степени окисления рециркулируют обратно в анодный отсек. В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород представляет собой этилен, а галогенированный углеводород, например хлорированный углеводород, представляет собой этилендихлорид. В некоторых воплощениях описанных в данном документе способ дополнительно включает образование мономера винилхлорида из этилендихлорида. В

некоторых воплощениях описанный в данном документе способ дополнительно включает образование поли(винилхлорида) из мономера винилхлорида.

В некоторых воплощениях способ дополнительно включает приведение католита в контакт с углеродом из источника углерода. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает приведение католита в контакт с углеродом, выбранным из газообразного диоксида углерода, полученного в промышленном процессе, или раствора диоксида углерода из газожидкостного контактора, находящегося в контакте с газообразным диоксидом углерода из промышленного процесса. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает, после приведения в контакт с углеродом, приведение католита в контакт с двухвалентными катионами для образования продукта - карбоната и/или бикарбоната. В некоторых воплощениях способ включает приложение напряжения от 0,01 до 2,5 В между анодом и катодом.

В некоторых воплощениях обработка иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, ненасыщенным углеводородом происходит внутри анодного отсека. В некоторых воплощениях обработка иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, ненасыщенным углеводородом происходит вне анодного отсека. В некоторых воплощениях обработка иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, ненасыщенным углеводородом приводит к образованию хлорированного углеводорода. В некоторых воплощениях хлорированный углеводород представляет собой этилендихлорид. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает обработку ионов Cu^{2+} этиленом с образованием этилендихлорида. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает обработку этилендихлорида с образованием мономера винилхлорида. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает обработку мономера винилхлорида с образованием поли(винилхлорида).

В другом аспекте обеспечено устройство, включающее анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анодный отсек выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий катод с кислородной деполяризацией в контакте с католитом, при этом катодный отсек выполнен с возможностью получения щелочи.

В другом аспекте обеспечено устройство, включающее анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анодный отсек выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катодный отсек, включающий катод в контакте с католитом, при этом катодный отсек выполнен с возможностью получения щелочи; и контактное устройство, функционально соединенное с катодным отсеком и выполненное с возможностью осуществления контакта углерода из источника углерода с католитом.

В другом аспекте обеспечено устройство, включающее анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анодный отсек выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий катод в контакте с католитом, при этом катодный отсек выполнен с возможностью получения щелочи; и размерно-экслюзионную мембрану и/или анионообменную мембрану, выполненную с возможностью предотвращения миграции иона металла из анолита в католит.

В другом аспекте обеспечено устройство, включающее анод в контакте с анолитом, при этом анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; катод в контакте с католитом; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, с газообразным водородом, с образованием кислоты.

В другом аспекте обеспечено устройство, включающее анод в контакте с анолитом, при этом анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; катод в контакте с католитом; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, с ненасыщенным углеводородом, с образованием "зеленого" галогенированного углеводорода.

В другом аспекте обеспечено устройство, включающее анод в контакте с анолитом, при этом анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; катод в контакте с католитом; лиганд в анолите, при этом лиганд способен взаимодействовать с ионом металла; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, с ненасыщенным углеводородом в присутствии этого лиганда.

Некоторые воплощения аспектов описанного выше устройства представлены в данном описании. В некоторых воплощениях катод представляет собой газодиффузионный катод. В некоторых воплощениях катод выполнен с возможностью получения газообразного водорода при восстановлении воды. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает систему выделения газообразного кислорода, функционально соединенную с катодным отсеком и выполненную с возможностью обеспечения газообразного кислорода из источника газообразного кислорода в катодный отсек. В некоторых воплощениях ион металла находится в форме хлорида металла. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью

осуществления контакта хлорида металла и иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, с ненасыщенным углеводородом с образованием хлорированного углеводорода. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает контактное устройство, функционально соединенное с катодным отсеком и выполненное с возможностью осуществления контакта углерода из источника углерода с католитом. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает контактное устройство, функционально соединенное с катодным отсеком и выполненное с возможностью осуществления контакта углерода из источника углерода с католитом; при этом углерод из источника углерода выбирают из газообразного диоксида углерода из промышленного процесса или раствора диоксида углерода из газожидкостного контактора, в контакте с газообразным диоксидом углерода из промышленного процесса. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает осадитель для приведения католита в контакт с ионами щелочно-земельного металла с образованием продукта -карбоната и/или бикарбоната.

В одном аспекте обеспечено устройство, включающее анодный отсек, в котором анодный отсек включает анод в контакте с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анодный отсек выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления, и систему подачи ненасыщенного углеводорода, выполненную с возможностью подачи ненасыщенного углеводорода в анодный отсек. В некоторых воплощениях ненасыщенным углеводородом является этилен. В некоторых воплощениях ионом металла является ион меди.

Краткое описание чертежей

Новые отличительные особенности настоящего изобретения приведены, в частности, в прилагаемой формуле изобретения. Лучше понять отличительные особенности и преимущества настоящего изобретения можно со ссылкой на нижеследующее подробное описание, в котором приведены иллюстративные примеры воплощения, в которых использованы принципы настоящего изобретения, и сопровождающие чертежи, в которых представлено следующее.

Фиг. 1А представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 1В представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 2 представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 3А представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 3В представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 4А представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 4В представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 5А представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 5В представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 5С представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 6 представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 7А представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 7В представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 7С представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 8А представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 8В представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 8С представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 9 представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 10А представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 10В представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 11 представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 12 представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 13 представляет собой иллюстрацию одного из примеров воплощения данного изобретения.

Фиг. 14 представляет собой схему экспериментальной установки, описанной в данном тексте в примере 1.

Фиг. 15 представляет собой схему экспериментальной установки, описанной в данном тексте в примере 2.

Фиг. 16 представляет собой схему экспериментальной установки, описанной в данном тексте в примере 3.

Фиг. 17А представляет собой приведенный в качестве иллюстрации график для восстановления хрома газообразным водородом, описанного в данном тексте в примере 4.

Фиг. 17В представляет собой приведенный в качестве иллюстрации график для восстановления меди газообразным водородом, описанного в данном тексте в примере 4.

Фиг. 18 представляет собой приведенный для иллюстрации график, описанный в данном тексте в примере 5.

Фиг. 19 представляет собой приведенный для иллюстрации график, описанный в данном тексте в примере 5.

Фиг. 20 представляет собой иллюстративный пример воплощения, описанный в данном тексте в примере 6.

Фиг. 21 представляет собой приведенный для иллюстрации график, описанный в данном тексте в примере 7.

Фиг. 22 представляет собой приведенный для иллюстрации график, описанный в данном тексте в примере 8.

Фиг. 23 иллюстрирует сводные данные по измерениям сопротивления по постоянному току анионообменных мембран, как описано в примере 9.

Фиг. 24 иллюстрирует подавление перехода иона меди за счет анионообменных мембран, как описано в примере 9.

Фиг. 25А иллюстрирует несколько примеров лигандов, применяемых в реакции, описанной в примере 10.

Фиг. 25В иллюстрирует несколько примеров лигандов, которые можно использовать в реакции, описанной в примере 10.

Фиг. 26 представляет собой приведенный для иллюстрации график, описанный в данном тексте в примере 11.

Фиг. 27 представляет собой приведенный для иллюстрации график, описанный в данном тексте в примере 12.

Фиг. 28 представляет собой приведенный для иллюстрации график, описанный в данном тексте в примере 13.

Фиг. 29 представляет собой приведенный для иллюстрации график, описанный в данном тексте в примере 14.

Подробное описание изобретения

В данном описании раскрыты устройства и способы, связанные с окислением иона металла на аноде в анодном отсеке, где ион металла окисляют от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления.

Как понятно специалисту в данной области, данное электрохимическое устройство и способ можно организовать с применением альтернативного, эквивалентного солевого раствора, например, раствора хлорида калия или раствора хлорида натрия или раствора хлорида магния или раствора сульфата натрия или раствора хлорида аммония, для получения эквивалентного щелочного раствора, например, гидроксида калия и/или карбоната калия и/или бикарбоната калия или гидроксида натрия и/или карбоната натрия и/или бикарбоната натрия или гидроксида магния и/или карбоната магния в католите. Соответственно, такие эквиваленты входят в объем данной патентной заявки, в той степени, в которой такие эквиваленты основаны на данном устройстве и способе, или предполагаются ими.

Перед тем, как данное изобретение будет описано более подробно, следует понять, что данное изобретение не ограничено конкретными описанными примерами воплощения, так как такие примеры, конечно, могут изменяться. Также следует понимать, что применяемая в тексте данного описания терминология предназначена только для описания конкретных примеров воплощения, и не предполагают, что она ограничивает данное изобретение, поскольку объем данного изобретения ограничен только прилагаемой формулой изобретения.

Там, где приведен диапазон величин, следует понимать, что каждое промежуточное значение, до десятой доли единицы нижнего предела, если в контексте ясно не указано иное, между верхним и нижним пределами данного диапазона, а также любое другое приведенное или промежуточное значение в указанном диапазоне, включены в данное изобретение. Верхние и нижние пределы этих меньших по величине диапазонов независимо могут быть включены в эти меньшие по величине диапазоны, и также включены в данное изобретение, за исключением какого-либо конкретно исключенного предела в указанном диапазоне. Если указанный диапазон включает один или оба предела, диапазоны, исключаяющие любой или оба из этих включенных пределов, также включены в данное изобретение.

Некоторые диапазоны, которые представлены в тексте данного описания численными значениями, можно определить как "приблизительные" численные величины. Термин "приблизительный" должен обеспечить строгое основание для точного числа, перед которым оно стоит, а также величины, которая близка или приблизительно равна числу, перед которым стоит этот термин. При определении того, является ли какая-либо величина близкой или приблизительно равной конкретно указанной величине, близкая или приближенная нескомпенсированная величина может представлять собой величину, которая в контексте, в котором она представлена, обеспечивает, по существу, эквивалент конкретно указанной величины.

Если не указано иное, все технические и научные термины, применяемые в тексте данного описания, имеют такой смысл, который обычно подразумевают специалисты в области, к которой относится данное изобретение. Хотя при осуществлении или проверке данного изобретения можно также применять любые методы и материалы, сходные с методами и материалами, описанными здесь, или эквивалентные им, далее будут описаны представительные иллюстративные методы и материалы.

Все публикации и патенты, процитированные в данном описании, включены в данное описание посредством ссылок, как если бы было конкретно и индивидуально указано, что каждая отдельная публикация или патент включена посредством ссылки, и они включены в текст данного описания посредством

ссылки, чтобы раскрыть и описать способы и/или материалы, в связи с которыми эти публикации процитированы. Цитирование любой публикации производят для ее описания до даты регистрации, и это не следует рассматривать как допущение, что настоящее изобретение не имеет право на патентование из-за того, что эта публикация датирована задним числом благодаря предшествующему изобретению. Кроме того, приведенные даты публикаций могут отличаться от фактических дат публикации, которые могут потребовать независимого подтверждения.

Следует отметить, что используемые в тексте данного описания и в прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа включают и множественное число, если в контексте ясно не указано иное. Кроме того, следует отметить, что формула изобретения может быть составлена таким образом, чтобы исключить любой необязательный элемент. В таком качестве, предполагают, что это утверждение служит предпосылкой для использования такой исключительной терминологии, как "исключительно", "только" и т.п., в связи с перечислением элементов формулы изобретения или использованием "отрицательного" ограничения.

Как будет понятно специалистам при чтении данного описания, каждый из индивидуальных примеров воплощения, описанных и проиллюстрированных в данном тексте, включает дискретные компоненты и отличительные особенности, которые с легкостью можно отделить от отличительных особенностей любого из нескольких других примеров воплощения или объединить с ними, не выходя за пределы объема или сущности настоящего изобретения. Любой процитированный способ можно осуществить в процитированном порядке событий, или в любом другом порядке, который является логически возможным.

Композиции, способы и устройства.

В одном аспекте обеспечены способы и устройства, которые относятся к окислению ионов металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления в анодном отсеке электрохимической ячейки. Полученные ионы металла в более высокой степени окисления можно использовать в том виде, как они получены, или можно использовать их для коммерческих целей, например, не ограничиваясь этим, для реакций химического синтеза, реакций восстановления и т.д. В одном аспекте описанные в данном тексте электрохимические ячейки обеспечивают эффективное и низковольтное устройство, в котором полученное на аноде соединение металла, например, галогенид металла, например, хлорид металла, или сульфат металла, с более высокой степенью окисления, можно использовать для других целей, например, не ограничиваясь этим, для получения хлористого водорода, хлористо-водородной кислоты, бромистого водорода, бромисто-водородной кислоты, йодистого водорода, йодисто-водородной кислоты или серной кислоты из газообразного водорода, и/или для получения галогенированных или сульфированных углеводородов из углеводородов.

Термин "галогенированные углеводороды", применяемый в тексте данного описания, включают углеводороды, замещенные галогеном, где галоген может представлять собой любое количество галогенов, которые могут быть присоединены к углеводороду, исходя из допустимой валентности. Галогены включают фтор, хлор, бром и йод. Примеры галогенированных углеводородов включают хлорпроизводные углеводородов, бромпроизводные углеводородов и иодпроизводные углеводородов. Хлорпроизводные углеводородов включают, не ограничиваясь этим, монохлоруглеводороды, дихлоруглеводороды, трихлоруглеводороды и т.д. Что касается галогенидов металлов, таких как, не ограничиваясь этим, бромид металла и иодид металла, то бромид или иодид металла с более высокой степенью окисления, полученный в анодном отсеке, можно использовать для других целей, например, не ограничиваясь этим, для получения бромистого водорода или йодистого водорода, и/или получения бромпроизводных или иодпроизводных углеводородов, например, не ограничиваясь этим, монобромуглеводородов, дибромуглеводородов, трибромуглеводородов, моноиодуглеводородов, диiodуглеводородов, триiodуглеводородов и т.д. В некоторых воплощениях ион металла в более высокой степени окисления может быть продан в том виде, как он есть, на коммерческом рынке.

Термин "сульфированные углеводороды", применяемый в тексте данного описания, включает углеводороды, замещенные одной или большим количеством групп $-SO_3H$ или $-OSO_2OH$, исходя из допустимой валентности.

Электрохимическая ячейка по данному изобретению может представлять собой любую электрохимическую ячейку, в которой ион металла в более низкой степени окисления превращается в анодном отсеке в ион металла в более высокой степени окисления. В таких электрохимических ячейках катодная реакция может быть любой реакцией, в которой образуется или не образуется щелочь в катодном отсеке. Такой катод поглощает электроны и осуществляет какую-либо реакцию, включая, не ограничиваясь этим, реакцию воды с образованием гидроксид-ионов и газообразного водорода, или реакцию газообразного кислорода и воды с образованием гидроксид-ионов, или восстановление протонов из кислоты, например, хлористо-водородной кислоты, с образованием газообразного водорода, или реакцию протонов из хлористо-водородной кислоты и газообразного кислорода с образованием воды.

В некоторых воплощениях электрохимические ячейки могут включать получение щелочи в катодном отсеке ячейки. Щелочь, полученную в катодном отсеке, можно использовать как таковую, для коммерческих целей, или можно обработать ее двухвалентными катионами с получением содержащих двухвалентные катионы карбонатов/бикарбонатов. В некоторых воплощениях щелочь, полученную в катод-

ном отсеке, можно использовать для изоляции или улавливания диоксида углерода. Диоксид углерода может присутствовать в топочных газах, выделяемых различными промышленными предприятиями. Диоксид углерода можно изолировать в форме продуктов - карбонатов и/или бикарбонатов. В некоторых воплощениях соединение металла, с металлом в более высокой степени окисления, можно отобрать из анодного отсека и использовать для любого коммерческого процесса, который известен специалистам. Таким образом, как анолит, так и католит можно использовать для получения продуктов, которые можно применять в коммерческих целях, таким образом обеспечивая более экономичный, эффективный и менее энергоемкий процесс.

В некоторых воплощениях соединение металла, полученное в анодном отсеке, можно применять в том виде, в каком оно получено, или его можно подвергнуть очистке перед тем, как провести его реакцию с газообразным водородом, ненасыщенным углеводородом или насыщенным углеводородом для получения хлористого водорода, хлористо-водородной кислоты, бромистого водорода, бромисто-водородной кислоты, йодистого водорода или йодисто-водородной кислоты, серной кислоты и/или галогенированного углеводорода или сульфированного углеводорода соответственно. В некоторых воплощениях соединение металла можно использовать в месте образования газообразного водорода и/или, в некоторых воплощениях, соединение металла, отобранное из анодного отсека, можно перенести в место, где образуется газообразный водород, и из него получают хлористый водород, хлористо-водородную кислоту, бромистый водород, бромисто-водородную кислоту, йодистый водород или йодисто-водородную кислоту. В некоторых воплощениях соединение металла может быть получено в электрохимическом устройстве и использовано в месте, где получают (или куда транспортируют) ненасыщенный углеводород, например, не ограничиваясь этим, газообразный этилен; и/или в некоторых воплощениях соединение металла, отобранное из анодного отсека, может быть перенесено в место, где получают (или куда транспортируют) ненасыщенный углеводород, например, не ограничиваясь этим, газообразный этилен, и из него образуется галогенированный углеводород, например хлорированный углеводород. В некоторых воплощениях устройство, генерирующее газообразный этилен, объединяют с электрохимическим устройством по данному изобретению, чтобы одновременно производить соединение металла в более высокой степени окисления и газообразный этилен, и проводить реакцию между ними с образованием продукта, например, этилендихлорида (ЭДХ). Этилендихлорид также может быть известен как 1,2-дихлорэтан, дихлорэтан, 1,2-этилендихлорид, дихлорид гликоля, фреон 150, бурильный раствор (borer sol), броцид (brocide), destruxol borer-sol, дихлор-эмульсия, голландское масло (dutch oil) или гранозан (granosan). В некоторых воплощениях электрохимическое устройство по данному изобретению объединяют с установкой для получения мономера винилхлорида (МВХ) или установкой для получения поливинилхлорида (ПВХ), так, чтобы использовать ЭДХ, полученный с помощью устройств и способов по данному изобретению, при производстве МВХ или ПВХ.

Описанные в данном тексте электрохимические устройства и способы обеспечивают одно или более преимуществ по сравнению с традиционными электрохимическими устройствами, известными в уровне техники, включая (но не ограничиваясь этим) отсутствие необходимости использования газодиффузионного анода; более высокую эффективность ячейки; более низкие напряжения; аноды, не содержащие платины; изоляцию диоксида углерода; "зеленые" и безопасные для окружающей среды химические реагенты; и/или получение различных представляющих коммерческую ценность продуктов.

Устройства и способы по данному изобретению обеспечивают электрохимическую ячейку, которая производит различные продукты, например (но не ограничиваясь этим), соли металлов, получаемые на аноде; соли металлов, применяемые для получения различных других химикатов; щелочь, получаемую на катоде; щелочь, применяемую для получения различных других продуктов; и/или газообразный водород, получаемый на катоде. Все такие продукты были определены в тексте данного описания, и их можно назвать "зелеными химикатами", так как такие химикаты получают с использованием электрохимической ячейки, которая работает при низком напряжении или энергии и с высокой эффективностью. Описанный в данном тексте низковольтный или менее энергоемкий процесс может приводить к меньшим выбросам диоксида углерода по сравнению с традиционными способами изготовления сходных химикатов или продуктов. В некоторых воплощениях химикаты или продукты получают путем улавливания диоксида углерода из топочного газа щелочью, образованной на катоде, например (но не ограничиваясь этим), так получают продукты - карбонаты и бикарбонаты. Такие продукты - карбонаты и бикарбонаты - являются "зелеными химикатами", так как они снижают выбросы и обеспечивают более чистую окружающую среду.

Металл.

Термины "ион металла" или "металл", применяемые в тексте данного описания, включают любой ион металла, который можно перевести из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления. Примеры ионов металла включают, не ограничиваясь этим, железо, хром, медь, олово, серебро, кобальт, уран, свинец, ртуть, ванадий, висмут, титан, рутений, осмий, европий, цинк, кадмий, золото, никель, палладий, платину, родий, иридий, марганец, технеций, рений, молибден, вольфрам, ниобий, тантал, цирконий, гафний и их сочетания. В некоторых воплощениях ионы металла включают, не ограничиваясь этим, железо, медь, олово, хром или их сочетания. В некоторых воплощениях ион металла

представляет собой медь. В некоторых воплощениях ион металла представляет собой олово. В некоторых воплощениях ион металла представляет собой железо. В некоторых воплощениях ион металла представляет собой хром. В некоторых воплощениях ион металла представляет собой платину. Термин "степень окисления", применяемый в данном тексте, включает степень окисления атома в веществе. Например, в некоторых воплощениях степень окисления представляет собой общий заряд иона. Некоторые примеры реакций ионов металлов на аноде приведены ниже в табл. I (СВЭ означает стандартный водородный электрод). Также приведены теоретические значения анодного потенциала. Следует понимать, что, в зависимости от условий, pH, концентраций электролитов и т.д., реальные величины могут несколько отличаться от этих значений, и такие отклонения также входят в объем данного изобретения.

Таблица I

Анодная реакция	Анодный потенциал, В (относительно СВЭ)
$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	-1,98
$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{e}^-$	-1,82
$\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^-$	-1,69
$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	-1,44
$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-1,33
$\text{Ti}^+ \rightarrow \text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^-$	-1,25
$\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,91
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	-0,77
$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	-0,34
$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	-0,27
$\text{Bi}^+ \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 2\text{e}^-$	-0,20
$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	-0,19
$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	-0,16
$\text{UO}_2^+ \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{e}^-$	-0,16
$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$	-0,15
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightarrow \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{e}^-$	-0,10
$\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-$	+0,26
$\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{e}^-$	+0,35
$\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$	+0,42
$\text{U}^{3+} \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{e}^-$	+0,52

Ион металла может присутствовать в виде соединения металла или в виде сплава металла или в виде их сочетания. В некоторых воплощениях соединенный с металлом анион является таким же, как анион электролита. Например, в случае использования хлорида натрия или калия в качестве электролита, в качестве соединения металла используют хлорид металла, например, не ограничиваясь этим, хлорид железа, хлорид меди, хлорид олова, хлорид хрома и т.д. Например, в случае использования сульфата натрия или калия в качестве электролита, в качестве соединения металла используют сульфат металла, например, не ограничиваясь этим, сульфат железа, сульфат меди, сульфат олова, сульфат хрома и т.д. Например, в случае использования бромида натрия или калия в качестве электролита, в качестве соединения металла используют бромид металла, например, не ограничиваясь этим, бромид железа, бромид меди, бромид олова и т.д.

В некоторых воплощениях анион электролита может частично или полностью отличаться от аниона металла. Например, в некоторых воплощениях анионом электролита может быть сульфат, в то время как анионом металла может быть хлорид. В таких воплощениях может быть желательно иметь меньшую концентрацию ионов хлорида в электрохимической ячейке. Например, в некоторых воплощениях более высокая концентрация хлорид-ионов в анолите, из-за присутствия хлорида электролита и хлорида металла, может приводить к появлению нежелательных ионных частиц в анолите. Этого можно избежать при использовании электролита, который содержит ионы, отличные от хлорида. В некоторых воплощениях анолит может представлять собой сочетание ионов, сходных с анионом металла, и анионов, отличных от иона металла. Например, если анионом металла является хлорид, анолит может представлять собой смесь сульфат-ионов, а также хлорид-ионов. В таких воплощениях может быть желательно иметь достаточную концентрацию хлорид-ионов в электролите, чтобы растворить соль металла, но не настолько высокую, чтобы вызвать образование нежелательных ионных частиц.

В некоторых воплощениях электролит и/или соединение металла выбирают исходя из желательного конечного продукта. Например, если при реакции между газообразным водородом и соединением металла желательно получить HCl, то в качестве соединения металла используют хлорид металла, а в качестве электролита используют хлорид натрия. Например, если при реакции между соединением металла и углеводородом желательно получить бромированный углеводород, то в качестве соединения металла используют бромид металла, а в качестве электролита используют бромид натрия или калия.

В некоторых воплощениях ионы металла, применяемые в электрохимических устройствах, описанных в данном тексте, можно выбрать исходя из растворимости металла в анолите и/или напряжений ячейки, желательных для окисления металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления. Например, напряжение, необходимое для окисления Cr^{2+} до Cr^{3+} может быть ниже, чем

напряжение, необходимое для перевода Sn^{2+} в Sn^{4+} ; однако количество HCl , образующееся при реакции газообразного водорода с Cr^{3+} , может быть ниже, чем количество HCl , образующееся в случае Sn^{4+} , поскольку на одну молекулу олова получают два атома хлора. Таким образом, в некоторых воплощениях, в которых могут быть желательны более низкие напряжения на ячейке, можно использовать окисление иона металла, которое приводит к более низкому напряжению на ячейке, например Cr^{2+} (но не ограничиваясь им). Например, для реакций, в которых диоксид углерода улавливают щелочью, получаемой в катоде, может быть желательна более низкое напряжение. В некоторых воплощениях, где может быть желательна получение большего количества продукта, например, хлористо-водородной кислоты, можно использовать ион металла, например (но не ограничиваясь этим), Sn^{2+} , который приводит к более высокому количеству продукта, хотя при этом можно применять относительно более высокие напряжения. Например, напряжение ячейки для системы с оловом может быть выше по сравнению с системой с хромом, однако концентрация кислоты, образованной в случае Sn^{4+} , может компенсировать более высокое напряжение системы. Следует понимать, что продукты, полученные с помощью устройств и способов, описанных в данном тексте, например, кислота, галогенированные углеводороды, сульфированные углеводороды, карбонаты, бикарбонаты и т.д., все еще представляют собой "зеленые" химикаты, поскольку они изготовлены посредством менее энергоемких процессов по сравнению с затратами энергии, необходимыми для известных традиционных способов получения таких же продуктов.

В некоторых воплощениях в анолите могут присутствовать как ион металла в более низкой степени окисления, так и ион металла в более высокой степени окисления. В некоторых воплощениях может быть желательна иметь в анолите ион металла как в более низкой степени окисления, так и в более высокой степени окисления. Подходящие соотношения иона металла в более низкой степени окисления и более высокой степени окисления в анолите описаны в данном тексте. Смесь иона металла в более низкой степени окисления с ионом металла в более высокой степени окисления может способствовать понижению напряжения в электрохимических устройствах и повышению выхода и селективности соответствующих каталитических реакций с газообразным водородом или углеводородами.

В некоторых воплощениях ион металла в анолите представляет собой смесь ионов металла. Например, анолит, содержащий ион меди в более низкой степени окисления и ион меди в более высокой степени окисления, может также содержать ион другого металла, например, не ограничиваясь этим, железо. В некоторых воплощениях присутствие второго иона металла в анолите, в сочетании с каталитической реакцией, может давать преимущества в отношении снижения общей энергии электрохимической реакции.

Некоторыми примерами соединений металлов, которые можно использовать в устройствах и способах по данному изобретению включают, не ограничиваясь этим, сульфат меди(II), нитрат меди(II), хлорид меди(I), бромид меди(I), иодид меди(I), сульфат железа(III), нитрат железа(III), хлорид железа(II), бромид железа(II), иодид железа(II), сульфат олова(II), нитрат олова(II), хлорид олова(II), бромид олова(II), иодид олова(II), сульфат хрома(III), нитрат хрома(III), хлорид хрома(II), бромид хрома(II), иодид хрома(II), хлорид цинка(II), бромид цинка(II) и т.д.

Лиганды.

В некоторых воплощениях в сочетании с ионом металла используют добавку, например, лиганд, чтобы повысить эффективность окисления иона металла внутри анодного отсека и/или улучшить каталитические реакции иона металла внутри/вне анодного отсека, например (но не ограничиваясь этим) реакции с газообразным водородом, с ненасыщенным углеводородом и/или с насыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях в анолит добавляют лиганд вместе с металлом. В некоторых воплощениях лиганд присоединен к иону металла. В некоторых воплощениях лиганд присоединен к иону металла ковалентной, ионной и/или координационной связями. В некоторых воплощениях лиганд присоединен к иону металла за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Соответственно, в некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с анолитом; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; добавление лиганда к анолиту, при этом лиганд взаимодействует с ионом металла; и приведение катода в контакт с католиком. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с анолитом; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; добавление лиганда к анолиту, при этом лиганд взаимодействует с ионом металла; и приведение катода в контакт с католиком, при этом катод производит гидроксид-ионы, воду и/или газообразный водород. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с анолитом; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; добавление лиганда к анолиту, при этом лиганд взаимодействует с ионом металла; приведение катода в контакт с католиком, при этом катод производит гидроксид-ионы, воду и/или газообразный водород; и приведение анолита, содержащего лиганд и ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным углеводородом, газообразным водородом, насыщенным углеводородом или их сочетанием.

В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с анолитом; окисление галогенида металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; добавление лиганда к галогениду металла, при этом лиганд взаимодействует с ионом

металла; приведение катода в контакт с католиком, при этом катод производит гидроксид-ионы, воду и/или газообразный водород; и галогенирование ненасыщенного и/или насыщенного углеводорода галогенидом металла в более высокой степени окисления. В некоторых воплощениях галогенид металла представляет собой хлорид металла, а реакция галогенирования представляет собой хлорирование. В некоторых воплощениях такие способы включают катод, производящий газообразный водород. В некоторых воплощениях такие способы включают катод с кислородной деполяризацией. В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в таких способах представляет собой замещенный или незамещенный алкен, такой как C_nH_{2n} , где n равно 2-20, (или алкин, или соединение с формулой I, как это дополнительно описано в данном тексте), например, этилен, пропилен, бутен и т.д. В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в таких способах представляет собой замещенный или незамещенный алкан, такой как C_nH_{2n+2} , где n равно 2-20 (или соединение с формулой III, как это дополнительно описано в данном тексте), например, метан, этан, пропан и т.д. В некоторых воплощениях металл в таких способах представляет собой хлорид металла, например хлорид меди. В некоторых воплощениях такие способы приводят к общей экономии энергии более 100 кДж/моль или более 150 кДж/моль или более 200 кДж/моль или от 100 до 250 кДж/моль; или данный способ приводит к экономии напряжения более 1 В (как описано ниже и на фиг. 8С). В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в таких способах представляет собой алкен C_2-C_5 , например, не ограничиваясь этим, этилен, пропилен, изобутилен, 2-бутен (цис- и/или транс-), пентен и т.д.; или алкен C_2-C_4 , например, не ограничиваясь этим, этилен, пропилен, изобутилен, 2-бутен (цис- и/или транс-) и т.д. В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в таких способах представляет собой этилен, а ион металла в таких способах представляет собой хлорид металла, например, хлорид меди. В таких способах галогенирование этилена приводит к образованию ЭДХ. В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в таких способах представляет собой этан, а ион металла в таких способах представляет собой хлорид металла, например, хлорид платины или хлорид меди. В таких способах галогенирование этана приводит к образованию хлорэтана или ЭДХ.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анод в контакте с анолитом; при этом анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; лиганд в анолите, при этом лиганд способен взаимодействовать с ионом металла; и катод в контакте с католиком. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анод в контакте с анолитом, при этом анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; лиганд в анолите, при этом лиганд способен взаимодействовать с ионом металла; и катод в контакте с католиком, при этом катод выполнен с возможностью производства гидроксид-ионов, воды и/или газообразного водорода. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анод в контакте с анолитом, при этом анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; лиганд в анолите, при этом лиганд способен взаимодействовать с ионом металла; и катод в контакте с католиком, при этом катод выполнен с возможностью образования гидроксид-ионов, воды и/или газообразного водорода; и реактор, выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего лиганд и ион металла в более высокой степени окисления, с ненасыщенным углеводородом, газообразным водородом, насыщенным углеводородом или их сочетанием. В некоторых воплощениях такие устройства включают катод с кислородной деполяризацией. В некоторых воплощениях такие устройства включают катод, производящий газообразный водород. В некоторых воплощениях такие устройства приводят к общей экономии энергии более 100 кДж/моль или более 150 кДж/моль или более 200 кДж/моль или от 100 до 250 кДж/моль; или это устройство приводит к экономии напряжения более чем 1В (что описано ниже и на фиг. 8С). В некоторых воплощениях ненасыщенным углеводородом в таких устройствах является алкен C_2-C_5 , например, не ограничиваясь этим, этилен, пропилен, изобутилен, 2-бутен (цис- и/или транс-), пентен и т.д.; или алкен C_2-C_4 , например, не ограничиваясь этим, этилен, пропилен, изобутилен, 2-бутен (цис- и/или транс-) и т.д. В некоторых воплощениях ненасыщенным углеводородом в таких устройствах является этилен. В некоторых воплощениях металл в таких устройствах представляет собой хлорид металла, например, хлорид меди. В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в таких устройствах представляет собой этилен, а ион металла в таких устройствах представляет собой хлорид металла, например, хлорид меди. В таких устройствах галогенирование этилена приводит к образованию ЭДХ. В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в таких устройствах представляет собой этан, а ион металла в таких устройствах представляет собой хлорид металла, например хлорид платины, хлорид меди и т.д. В таких устройствах галогенирование этана приводит к образованию хлорэтана и/или ЭДХ.

В некоторых воплощениях наличие лиганда приводит к одному или более из следующих явлений: повышенной реакционной способности иона металла по отношению к ненасыщенному углеводороду, насыщенному углеводороду или газообразному водороду; повышенной селективности иона металла по отношению к галогенированию ненасыщенных или насыщенных углеводородов; повышенному переносу галогена от иона металла к ненасыщенному углеводороду, насыщенному углеводороду или газообразному водороду; пониженному окислительно-восстановительному потенциалу электрохимической ячейки; повышенной растворимости иона металла в водной среде; пониженному переходу иона металла через

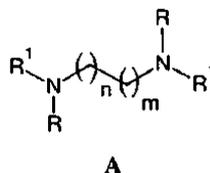
мембрану в катодит электрохимической ячейки; пониженной коррозии электрохимической ячейки и/или реактора; повышенному отделению иона металла от кислого раствора после проведения реакции с газообразным водородом (например, в случае размерно-экслюзионных мембран); повышенному отделению иона металла от раствора галогенированного углеводорода (например, в случае размерно-экслюзионных мембран); и к их сочетанию.

В некоторых воплощениях присоединение лиганда к иону металла увеличивает размер иона металла в достаточной степени для того, чтобы предотвратить его миграцию через ионообменные мембраны в ячейке. В некоторых воплощениях в электрохимической ячейке можно использовать анионообменную мембрану в сочетании с размерно-экслюзионной мембраной, так, чтобы предотвратить миграцию иона металла, присоединенного к лиганду, из анолита в катодит. Такие мембраны описаны ниже. В некоторых воплощениях присоединение лиганда к иону металла увеличивает растворимость иона металла в водной среде. В некоторых воплощениях присоединение лиганда к иону металла уменьшает коррозию металлов в электрохимической ячейке, а также в реакторе. В некоторых воплощениях присоединение лиганда к иону металла увеличивает размер иона металла в достаточной степени для того, чтобы облегчить отделение иона металла от кислоты или от галогенированного углеводорода после реакции. В некоторых воплощениях присутствие и/или присоединение лиганда к иону металла может предотвратить образование различных галогенированных ионов металла в растворе и способствовать образованию только желательных частиц. Например, присутствие лиганда в растворе иона меди может ограничивать образование различных галогенированных ионов меди, например, не ограничиваясь этим, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ или CuCl_2^0 , но способствовать образованию иона $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. В некоторых воплощениях присутствие и/или присоединение лиганда в растворе иона металла снижает общее напряжение ячейки путем обеспечения одного или более из описанных выше преимуществ.

Термин "лиганд", применяемый в тексте данного описания, включает любой лиганд, способный улучшить свойства иона металла. В некоторых воплощениях лиганд включает, не ограничиваясь этим, замещенный или незамещенный алифатический фосфин, замещенный или незамещенный ароматический фосфин, замещенный или незамещенный аминифосфин, замещенный или незамещенный краун-эфир, замещенное или незамещенное алифатическое азотсодержащее соединение, замещенное или незамещенное циклическое азотсодержащее соединение, замещенное или незамещенное алифатическое серусодержащее соединение, замещенное или незамещенное циклическое серусодержащее соединение, замещенное или незамещенное гетероциклическое соединение и замещенное или незамещенное гетероароматическое соединение. Некоторые примеры лигандов проиллюстрированы на фиг. 20, 25А и 25В.

Замещенное или незамещенное алифатическое азотсодержащее соединение.

В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенное или незамещенное алифатическое азотсодержащее соединение с формулой А

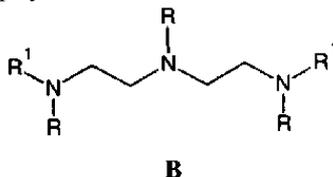


где n и m независимо равны 0-2;

R и R¹ независимо представляют собой H, алкил или замещенный алкил.

В некоторых воплощениях алкил представляет собой метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил или пентил. В некоторых воплощениях замещенный алкил представляет собой алкил, замещенный одной или более группами, включая алкенил, галоген, амин, замещенный амин и их сочетание. В некоторых воплощениях замещенный амин замещен группой, выбранной из водорода и/или алкила. Некоторые примеры лигандов проиллюстрированы на фиг. 20.

В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенное или незамещенное алифатическое азотсодержащее соединение с формулой В



где R и R¹ независимо представляют собой H, алкил или замещенный алкил.

В некоторых воплощениях алкил представляет собой метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил или пентил. В некоторых воплощениях замещенный алкил представляет собой алкил, замещенный одной или более групп, включая алкенил, галоген, амин, замещенный амин и их сочетания. В некоторых воплощениях замещенный амин замещен группой, выбранной из водорода и/или алкила.

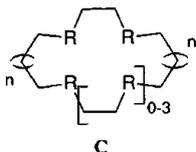
В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенное или незамещенное алифатическое

ское азотсодержащее донорное соединение с формулой В, в котором R и R¹ независимо представляют собой H, алкил C₁-C₄, или замещенный алкил C₁-C₄. В некоторых воплощениях алкил C₁-C₄ представляет собой метил, этил, пропил, изопропил, бутил или изобутил. В некоторых воплощениях замещенный алкил C₁-C₄ представляет собой алкил C₁-C₄, замещенный одной или более группами, включая алкенил, галоген, амин, замещенный амин и их сочетание. В некоторых воплощениях замещенный амин замещен группой, выбранной из водорода и/или алкила C₁-C₃.

Концентрацию лиганда можно выбрать исходя из различных параметров, включая (но не ограничиваясь этим) концентрацию иона металла, растворимость лиганда и т.д. Некоторые примеры лигандов, которые представляют собой замещенные или незамещенные алифатические азотсодержащие соединения, проиллюстрированы на фиг. 20.

Замещенные или незамещенные краун-эфиры с гетероатомами O, S, P или N.

В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный краун-эфир с формулой С



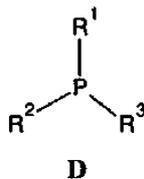
где R независимо представляет собой O, S, P или N;

n равно 0 или 1.

В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный краун-эфир с формулой С, в которой R представляет собой O, а n равно 0 или 1. В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный краун-эфир с формулой С, в которой R представляет собой S, а n равно 0 или 1. В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный краун-эфир с формулой С, в которой R представляет собой N, а n равно 0 или 1. В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный краун-эфир с формулой С, в которой R представляет собой P, а n равно 0 или 1. В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный краун-эфир с формулой С, в которой R представляет собой O или S, а n равно 0 или 1. В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный краун-эфир с формулой С, в которой R представляет собой O или N, а n равно 0 или 1. В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный краун-эфир с формулой С, в которой R представляет собой N или S, а n равно 0 или 1. В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный краун-эфир с формулой С, в которой R представляет собой N или P, а n равно 0 или 1.

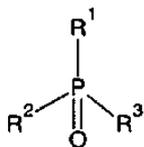
Замещенные или незамещенные фосфины.

В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный фосфин с формулой D или его оксид



где R¹, R² и R³ независимо представляют собой H, алкил, замещенный алкил, алкоксигруппу, замещенную алкоксигруппу, арил, замещенный арил, гетероарил, замещенный гетероарил, амин, замещенный амин, циклоалкил, замещенный циклоалкил, гетероциклоалкил и замещенный гетероциклоалкил.

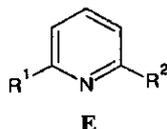
Примером оксида соединения с формулой D является



где R¹, R² и R³ независимо представляют собой H, алкил, замещенный алкил, алкоксигруппу, замещенную алкоксигруппу, арил, замещенный арил, гетероарил, замещенный гетероарил, амин, замещенный амин, циклоалкил, замещенный циклоалкил, гетероциклоалкил и замещенный гетероциклоалкил.

В некоторых воплощениях соединения с формулой D или его оксида R¹, R² и R³ независимо представляют собой алкил и замещенный алкил. В некоторых воплощениях соединения с формулой D или его оксида R¹, R² и R³ независимо представляют собой алкил и замещенный алкил, при этом замещенный алкил замещен группой, выбранной из алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, аминогруппы и замещенной аминогруппы. В некоторых воплощениях соединения с формулой D или его оксида R¹, R² и R³

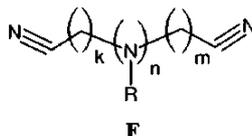
формулой E



где R^1 и R^2 независимо представляют собой H; алкил; замещенный алкил, замещенный группой, выбранной из амина и замещенного амина; гетероарил; замещенный гетероарил, замещенный алкилом, алкоксигруппой или амином; и замещенный амин, замещенный алкилом, гетероарилом или замещенным гетероарилом.

Замещенные или незамещенные динитрилы.

В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный динитрил с формулой F



где R представляет собой водород, алкил или замещенный алкил;

n равно 0-2;

m равно 0-3;

k равно 1-3.

В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный динитрил с формулой F, в которой R представляет собой водород, алкил или замещенный алкил, замещенный алкоксигруппой или амином; n равно 0-1; m равно 0-3; a k равно 1-3.

В некоторых воплощениях лиганд представляет собой замещенный или незамещенный динитрил с формулой F, в которой R представляет собой водород или алкил; n равно 0-1; m равно 0-3; a k равно 1-3.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; и иона металла.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; и ион металла, выбранный из железа, хрома, меди, олова, серебра, кобальта, урана, свинца, ртути, ванадия, висмута, титана, рутения, осмия, европия, цинка, кадмия, золота, никеля, палладия, платины, родия, иридия, марганца, технеция, рения, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, циркония, гафния и их сочетания.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; ион металла; и соль.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; ион металла, выбранный из железа, хрома, меди, олова, серебра, кобальта, урана, свинца, ртути, ванадия, висмута, титана, рутения, осмия, европия, цинка, кадмия, золота, никеля, палладия, платины, родия, иридия, марганца, технеция, рения, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, циркония, гафния и их сочетания; и соль.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; ион металла, выбранный из железа, хрома, меди, олова, серебра, кобальта, урана, свинца, ртути, ванадия, висмута, титана, рутения, осмия, европия, цинка, кадмия, золота, никеля, палладия, платины, родия, иридия, марганца, технеция, рения, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, циркония, гафния и их сочетания; и соль, включающую хлорид натрия, хлорид аммония, сульфат натрия, сульфат аммония, хлорид кальция или их сочетание.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; ион металла; и соль,

включающую хлорид натрия, хлорид аммония, сульфат натрия, сульфат аммония, хлорид кальция или их сочетание.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; ион металла; соль; и ненасыщенный или насыщенный углеводород.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; ион металла, выбранный из железа, хрома, меди, олова, серебра, кобальта, урана, свинца, ртути, ванадия, висмута, титана, рутения, осмия, европия, цинка, кадмия, золота, никеля, палладия, платины, родия, иридия, марганца, технеция, рения, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, циркония, гафния и их сочетания; соль; и ненасыщенный или насыщенный углеводород.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; ион металла, выбранный из железа, хрома, меди, олова, серебра, кобальта, урана, свинца, ртути, ванадия, висмута, титана, рутения, осмия, европия, цинка, кадмия, золота, никеля, палладия, платины, родия, иридия, марганца, технеция, рения, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, циркония, гафния и их сочетания; соль, включающую хлорид натрия, хлорид аммония, сульфат натрия, сульфат аммония, хлорид кальция или их сочетание; и ненасыщенный или насыщенный углеводород.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; ион металла; соль, включающую хлорид натрия, хлорид аммония, сульфат натрия, сульфат аммония, хлорид кальция или их сочетание; и ненасыщенный или насыщенный углеводород.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; ион металла; соль, включающую хлорид натрия, хлорид аммония, сульфат натрия, сульфат аммония, хлорид кальция или их сочетание; и ненасыщенный или насыщенный углеводород, выбранный из этилена, пропилена, бутилена, этана, пропана, бутана и их сочетания.

В одном из аспектов обеспечена композиция, включающая водную среду, содержащую лиганд, выбранный из замещенного или незамещенного фосфина, замещенного или незамещенного краун-эфира, замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения, замещенного или незамещенного пиридина, замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания; ион металла, выбранный из железа, хрома, меди, олова, серебра, кобальта, урана, свинца, ртути, ванадия, висмута, титана, рутения, осмия, европия, цинка, кадмия, золота, никеля, палладия, платины, родия, иридия, марганца, технеция, рения, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, циркония, гафния и их сочетания; и соль, включающую хлорид натрия, хлорид аммония, сульфат натрия, сульфат аммония, хлорид кальция или их сочетание; и ненасыщенный или насыщенный углеводород, выбранный из этилена, пропилена, бутилена, этана, пропана, бутана и их сочетания.

В некоторых воплощениях способов и устройств, обеспеченных в тексте данного описания, лиганд представляет собой:

- сульфированный батокуприн;
- пиридин;
- трис-(2-пиридилметил)амин;
- глутаронитрил;
- иминодиацетонитрил;
- малононитрил;
- нитрил янтарной кислоты;
- трис-(диэтиламино)фосфин;
- трис-(диметиламино)фосфин;
- три(2-фурил)фосфин;
- трис-(4-метоксифенил)фосфин;
- бис-(диэтиламино)фенилфосфин;
- триамид трис-(N,N-тетраметилен)фосфорной кислоты;

ди-трет-бутил-N,N-диизопропилфосфорамидит;
 диэтилфосфорамидат;
 гексаметилфосфорамид;
 диэтилентриамин;
 трис-(2-аминоэтил)амин;
 N,N,N',N',N''-пентаметилдиэтилентриамин;
 15-краун-5;
 1,4,8,11-тетрациклотетрадекан и
 их соли или стереоизомеры.

В некоторых воплощениях обеспечен способ применения лиганда, включающий добавление лиганда к анолиту, содержащему раствор иона металла, и приводящий к появлению одного или более свойств, включая, не ограничиваясь этим, повышенную реакционную способность иона металла по отношению к ненасыщенному углеводороду, насыщенному углеводороду или газообразному водороду; повышенную селективность иона металла по отношению к галогенированию ненасыщенного или насыщенного углеводорода; повышенный перенос галогена от иона металла к ненасыщенному углеводороду, насыщенному углеводороду или газообразному водороду; пониженный окислительно-восстановительный потенциал электрохимической ячейки; повышенную растворимость иона металла в водной среде; пониженный перенос иона металла через мембрану в катодит электрохимической ячейки; пониженную коррозию электрохимической ячейки и/или реактора; повышенное отделение иона металла от кислого раствора после реакции с газообразным водородом; повышенное отделение иона металла от раствора галогенированного углеводорода; и их сочетание.

В некоторых воплощениях обеспечен способ, включающий повышение эффективности электрохимической ячейки, в котором электрохимическая ячейка включает анод в контакте с анолитом, содержащим ион металла, где анод окисляет ион металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления. В некоторых воплощениях эффективность связана с напряжением, подаваемым на электрохимическую ячейку.

Термин "алкенил", применяемый в тексте данного описания, относится к линейному или разветвленному углеводородному остатку, включающему от 2 до 10 атомов углерода, а в некоторых воплощениях от 2 до 6 атомов углерода или от 2 до 4 атомов углерода, и имеющему по меньшей мере одну ненасыщенную винильную группу ($>C=C<$). Например, этенил, пропенил, 1,3-бутадиенил и т.п.

Термин "алкоксигруппа", применяемый в тексте данного описания, относится к группе -O-алкил, где термин "алкил" определен ниже в данном описании. Алкоксигруппа включает, в качестве примера, метокси-, этокси-, н-пропокси-, изопропокси-, н-бутокси-, трет-бутокси-, втор-бутокси- и н-пентоксигруппы.

Термин "алкил", применяемый в тексте данного описания, относится к одновалентным насыщенным алифатическим углеводородным группам, включающим от 1 до 10 атомов углерода и, в некоторых воплощениях, от 1 до 6 атомов углерода. Термин "C_x-C_y алкил" относится к алкильным группам, включающим от x до y атомов углерода. Этот термин включает, в качестве примера, линейные и разветвленные углеводородные группы, такие как метил (CH₃-), этил (CH₃CH₂-), н-пропил (CH₃CH₂CH₂-), изопропил ((CH₃)₂CH-), н-бутил (CH₃CH₂CH₂CH₂-), изобутил ((CH₃)₂CHCH₂-), втор-бутил ((CH₃)(CH₃CH₂)CH-), трет-бутил ((CH₃)₃C-), н-пентил (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂-) и неопентил ((CH₃)₃CCCH₂-).

Термин "аминогруппа" или "амин", применяемый в тексте данного описания, относится к группе -NH₂.

Термин "арил", применяемый в тексте данного описания, относится к ароматической группе из 6-14 атомов углерода, не содержащей гетероатомов в кольце и имеющей единственное кольцо (например, фенил) или несколько конденсированных (объединенных) колец (например, нафтил или антрил).

Термин "циклоалкил", применяемый в тексте данного описания, относится к насыщенной или частично насыщенной циклической группе из 3-14 атомов углерода, не содержащей гетероатомов в кольце и имеющей единственное кольцо или несколько колец, включая конденсированные, соединенные мостиковыми связями и спирокольцевые системы. Примеры циклоалкильных групп включают, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклооктил и циклогексенил.

Термин "гало" или "галоген", применяемый в тексте данного описания, относится к фтору, хлору, бром и иоду.

Термин "гетероарил", применяемый в тексте данного описания, относится к ароматической группе, содержащей 1-6 гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из кислорода, азота и серы, и включает системы с единственным кольцом (например, фуранил) и с несколькими кольцами (например, бензимидазол-2-ил и бензимидазол-6-ил). Гетероарил включает, не ограничиваясь этим, пиридил, фуранил, тиенил, тиазолил, изотиазолил, триазолил, имидазолил, изоксазолил, пирролил, пиразолил, пиридазинил, пиримидинил, бензофуранил, тетрагидробензофуранил, изобензофуранил, бензотиазолил, бензоизотиазолил, бензотриазолил, индолил, изоиндолил, бензоксазолил, хинолил, тетрагидрохинолинил, изохинолил, хиназолинонил, бензимидазолил, бензизоксазолил или бензотиенил.

Термин "гетероциклоалкил", применяемый в тексте данного описания, относится к насыщенной

или частично насыщенной циклической группе, включающей от 1 до 5 гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из азота, серы или кислорода, и включает системы с одним кольцом или с несколькими кольцами, включая конденсированные, соединенные мостиковой связью и спирокольцевые системы. Гетероциклоалкил включает, не ограничиваясь этим, тетрагидропиранил, пиперидинил, N-метилпиперидин-3-ил, пиперазинил, N-метилпирролидин-3-ил, 3-пирролидинил, 2-пирролидон-1-ил, морфолинил и пирролидинил.

Термин "замещенная алкоксигруппа", применяемый в тексте данного описания, относится к группе -O-замещенный алкил, в которой термин "замещенный алкил" определен ниже в тексте данного описания.

Термин "замещенный алкил", применяемый в тексте данного описания, относится к алкильной группе, включающей от 1 до 5, а в некоторых воплощениях от 1 до 3 или от 1 до 2 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкенила, галогена, -ОН, -СООН, аминогруппы, замещенной аминогруппы, причем указанные заместители определены в тексте данного описания.

Термин "замещенная аминогруппа" или "замещенный амин", применяемый в тексте данного описания, относится к группе $-NR^{10}R^{11}$, где R^{10} и R^{11} независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, замещенного алкила, арила, замещенного арила, гетероарила и замещенного гетероарила.

Термин "замещенный арил", применяемый в тексте данного описания, относится к арильной группе, которая замещена 1-8, а в некоторых воплощениях 1-5, 1-3 или 1-2 заместителями, выбранными из группы, состоящей из алкила, замещенного алкила, алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, амина, замещенного амина, алкенила, галогена, -ОН и -СООН, причем указанные заместители определены в тексте данного описания.

Термин "замещенный циклоалкил", применяемый в тексте данного описания, относится к циклоалкильной группе, как она определена в тексте данного описания, имеющей от 1 до 8 или от 1 до 5 или, в некоторых воплощениях, от 1 до 3 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкила, замещенного алкила, алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, амина, замещенного амина, алкенила, галогена, -ОН и -СООН, причем указанные заместители определены в тексте данного описания.

Термин "замещенный гетероарил", применяемый в тексте данного описания, относится к гетероарильным группам, которые замещены 1-5 или 1-3 или 1-2 заместителями, выбранными из группы, состоящей из заместителей, определенных для замещенного арила.

Термин "замещенный гетероциклоалкил", применяемый в тексте данного описания, относится к циклическим группам, как они определены в тексте данного описания, которые замещены от 1 до 5 или, в некоторых воплощениях, от 1 до 3 заместителей, как они определены для замещенного циклоалкила.

Следует понимать, что во всех определенных выше замещенных группах в это понятие не предполагают включать полимеры, полученные при определении заместителей, которые сами содержат заместители (например, замещенный арил, имеющий в качестве заместителя замещенную арильную группу, которая сама по себе замещена замещенной арильной группой, и т.д.). В таких случаях максимальное число таких заместителей равно трем. Подобным образом, следует понимать, что не предполагают, чтобы приведенные выше определения включали недопустимые случаи замещения (например, метил, замещенный 5 атомами хлора). Такие недопустимые случаи замещения хорошо известны специалистам.

В некоторых воплощениях концентрация лиганда в электрохимической ячейке зависит от концентрации иона металла, находящегося в более низкой и/или более высокой степени окисления. В некоторых воплощениях концентрация лиганда составляет от 0,25 до 5 М; или от 0,25 до 4 М; или от 0,25 до 3 М; или от 0,5 до 5 М; или от 0,5 до 4 М; или от 0,5 до 3 М; или от 0,5 до 2,5 М; или от 0,5 до 2 М; или от 0,5 до 1,5 М; или от 0,5 до 1 М; или от 1 до 2 М; или от 1,5 до 2,5 М; или от 1,5 до 2 М.

В некоторых воплощениях отношение концентрации лиганда и концентрации иона Cu(I) составляет от 1:1 до 4:1; или от 1:1 до 3:1; или от 1:1 до 2:1; или равно 1:1; или 2:1; или 3:1; или 4:1.

В некоторых воплощениях раствор, применяемый в каталитической реакции, т.е. реакции иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, и раствор, применяемый в электрохимической реакции, содержат концентрацию иона металла в более высокой степени окисления, например Cu(II), от 4,5 до 7 М, концентрацию иона металла в более низкой степени окисления, например Cu(I), от 0,25 до 1,5 М, и концентрацию лиганда от 0,25 до 6 М. В некоторых воплощениях концентрация хлорида натрия в растворе может влиять на растворимость лиганда и/или иона металла, на выход и селективность каталитической реакции, и/или на эффективность электрохимической ячейки. Соответственно, в некоторых воплощениях, концентрация хлорида натрия в растворе составляет от 1 до 3 М. В некоторых воплощениях раствор, применяемый в каталитической реакции, т.е. в реакции иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, и раствор, применяемый в электрохимической реакции, содержат концентрацию иона металла в более высокой степени окисления, например Cu(II), от 4,5 до 7 М, концентрацию иона металла в более низкой степени окисления, например Cu(I), от 0,25 до 1,5 М, концентрацию лиганда от 0,25 до 6 М и концентрацию хлорида натрия от 1 до 3 М.

Электрохимические способы и устройства.

В одном аспекте обеспечены способы, включающие приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите анодного отсека; перевод иона металла в анодном отсеке из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и приведение катода в контакт с католиком в катодном отсеке. В одном из аспектов обеспечены способы, включающие приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке; перевод иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления в анодном отсеке; приведение катода в контакт с католиком в катодном отсеке; и получение щелочи, воды и/или газообразного водорода в катодном отсеке. В одном из аспектов обеспечены способы, включающие приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке; перевод иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления в анодном отсеке; и обработку иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, ненасыщенным или насыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях обработка иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, ненасыщенным или насыщенным углеводородом приводит к образованию галогенированных углеводородов. В некоторых воплощениях обработку иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, ненасыщенным или насыщенным углеводородом проводят внутри анодного отсека. В некоторых воплощениях обработку иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, ненасыщенным или насыщенным углеводородом проводят вне анодного отсека. В некоторых воплощениях катод представляет собой катод с кислородной деполаризацией.

Некоторые воплощения электрохимических ячеек проиллюстрированы на чертежах и описаны в данном тексте. Следует понимать, что чертежи приведены только для иллюстративных целей, и изменения в реагентах и аппаратурном оформлении также входят в объем данного изобретения. Все электрохимические способы и устройства, описанные в данном тексте, не производят газообразный хлор, как это происходит в установках для получения хлора и щелочи. Все устройства и способы, связанные с галогенированием или сульфированием ненасыщенного или насыщенного углеводорода, не используют газообразный кислород в каталитическом реакторе.

В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; перевод или окисление иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода в контакт с католиком в катодном отсеке; и образование щелочи, воды и/или газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католиком в катодном отсеке; образование щелочи, воды и/или газообразного водорода на катоде; и приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным и/или насыщенным углеводородом, чтобы получить галогенированный углеводород, или приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с газообразным водородом, чтобы получить кислоту, или сочетание обоих этих процессов.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анодный отсек выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий катод в контакте с католиком. В другом аспекте обеспечены устройства, включающие анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анодный отсек выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий катод в контакте с католиком, при этом катодный отсек выполнен с возможностью получения щелочи, воды и/или газообразного водорода. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий катод в контакте с католиком, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи, воды и/или газообразного водорода в католите; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью осуществления контакта анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с ненасыщенным и/или насыщенным углеводородом и/или газообразным водородом, чтобы получить галогенированный углеводород или кислоту соответственно. В другом аспекте обеспечены устройства, включающие анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анодный отсек выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и систему подачи ненасыщенного и/или насыщенного углеводорода, выполненную с возможностью подачи ненасыщенного и/или насыщенного углеводорода в анодный отсек; при этом анодный отсек также выполнен с возможностью превращения ненасыщенного и/или насыщенного углеводорода в галогенированный углеводород.

Как проиллюстрировано на фиг. 1А, электрохимическое устройство 100А включает анодный отсек с анодом в контакте с анолитом, где анолит содержит ионы металла в более низкой степени окисления (представленные как M^{L+}), которые превращаются на аноде в ионы металла в более высокой степени

окисления (представленные как M^{H+}). Ион металла может быть в форме сульфата, хлорида, бромида или иодида.

Применяемая в тексте данного описания "более низкая степень окисления", представленная в M^{L+} как $L+$, включает более низкую степень окисления металла. Например, более низкая степень окисления иона металла может составлять $1+$, $2+$, $3+$, $4+$ или $5+$. Применяемая в тексте данного описания "более высокая степень окисления", представленная в M^{H+} как $H+$, включает более высокую степень окисления металла. Например, более высокая степень окисления иона металла может составлять $2+$, $3+$, $4+$, $5+$ или $6+$.

Электроны, генерируемые на аноде, используют для проведения реакции на катоде. Катодная реакция может представлять собой любую реакцию, известную в уровне техники. Анодный и катодный отсеки могут быть разделены ионообменной мембраной (ИОМ), которая может позволять прохождение ионов, например, в некоторых воплощениях, ионов натрия (не ограничиваясь этим) в катоде, если анолит представляет собой хлорид натрия или сульфат натрия и т.д., содержащий галогенид металла. Некоторые реакции, которые могут протекать на катоде, включают, не ограничиваясь этим, реакцию воды с образованием гидроксид-ионов и газообразного водорода, реакцию газообразного кислорода и воды с образованием гидроксид-ионов, восстановление HCl с образованием газообразного водорода, или реакцию HCl и газообразного кислорода с образованием воды.

Как проиллюстрировано на фиг. 1В, электрохимическое устройство 100В включает катодный отсек с катодом, находящимся в контакте с католиком, который производит гидроксид-ионы в катоде. Электрохимическое устройство 100В также включает анодный отсек с анодом, находящимся в контакте с анолитом; при этом анолит содержит ионы металла в более низкой степени окисления (представленные как M^{L+}), которые превращаются на аноде в ионы металла в более высокой степени окисления (представленные как M^{H+}). Электроны, генерируемые на аноде, используют для проведения реакции на катоде. Анодный и катодный отсеки разделены ионообменной мембраной (ИОМ), которая позволяет ионам натрия переходить в катоде, если анолит представляет собой хлорид натрия, бромид натрия, иодид натрия, сульфат натрия, хлорид аммония и т.д., или эквивалентный раствор, содержащий галогенид металла. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана позволяет переходить в анолит анионам, например, не ограничиваясь этим, хлорид-ионам, бромид-ионам, иодид-ионам или сульфат-ионам, если катоде представляет собой, например, хлорид натрия, бромид натрия, иодид натрия или сульфат натрия, или эквивалентный раствор. Ионы натрия соединяются с гидроксид-ионами в катоде с образованием гидроксида натрия. Анионы соединяются с ионами металла с образованием галогенида или сульфата металла. Следует понимать, что катод, на котором образуется гидроксид, как изображено на фиг. 1В, приведен только для иллюстрации; и для таких устройств в равной степени применимы другие катоды, например, катод, восстанавливающий HCl с образованием газообразного водорода, или катод, на котором происходит реакция как HCl , так и газообразного кислорода, с образованием воды. Такие катоды также описаны в данном тексте.

В некоторых воплощениях электрохимические устройства по данному изобретению включают одну или более ионообменных мембран. Соответственно, в некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католиком в катодном отсеке; образование щелочи, воды и/или газообразного водорода на катоде; и разделение катода и анода по меньшей мере одной ионообменной мембраной. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католиком в катодном отсеке; образование щелочи, воды и/или газообразного водорода на катоде; разделение катода и анода по меньшей мере одной ионообменной мембраной; и приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, чтобы получить галогенированный углеводород, или приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с газообразным водородом, чтобы получить кислоту, или сочетание обоих этих процессов. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с находящимся в анолите ионом металла, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катодный отсек, включающий катод в контакте с католиком, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи, воды и/или газообразного водорода; и по меньшей мере одну ионообменную мембрану, разделяющую катод и анод. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катодный отсек, включающий катод в контакте с католиком, при этом катод выполнен с

возможностью получения щелочи, воды и/или газообразного водорода; по меньшей мере одну ионообменную мембрану, разделяющую катод и анод; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью приведения анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным и/или насыщенным углеводородом и/или газообразным водородом, чтобы получить галогенированный углеводород и кислоту соответственно. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание.

Как проиллюстрировано на фиг. 2, электрохимическое устройство 200 включает катод в контакте с католитом и анод в контакте с анолитом. Катод образует гидроксид-ионы в католите, а анод переводит ионы металла из более низкой степени окисления (M^{L+}) в более высокую степень окисления (M^{H+}). Анод и катод разделены анионообменной мембраной (АОМ) и катионообменной мембраной (КОМ). Третий электролит (например, хлорид натрия, бромид натрия, иодид натрия, сульфат натрия, хлорид аммония, или их сочетание, или эквивалентный раствор) расположен между АОМ и КОМ. Ионы натрия из третьего электролита переходят через КОМ с образованием гидроксида натрия в катодном отсеке; а галогенид-ионы, например, хлорид-, бромид- или иодид-ионы, или сульфат-ионы, переходят из третьего электролита через АОМ с образованием раствора галогенида металла или сульфата металла в анодном отсеке. Затем галогенид металла или сульфат металла, полученный в анолите, подают в реактор для проведения реакции с газообразным водородом или ненасыщенным или насыщенным углеводородом, чтобы получить хлористый водород, хлористо-водородную кислоту, бромистый водород, бромисто-водородную кислоту, йодистый водород или иодисто-водородную кислоту и/или галогенированные углеводороды соответственно. Третий электролит, после переноса ионов, можно отобрать из средней камеры в качестве обедненного по ионам раствора. Например, в некоторых воплощениях, если третий электролит представляет собой раствор хлорида натрия, то после переноса ионов натрия в католит и переноса ионов хлорида в анолит из средней камеры можно отобрать обедненный раствор хлорида натрия. Обедненный раствор можно использовать для коммерческих целей, или его можно перенести в анодный и/или катодный отсек в качестве электролита или сконцентрировать для повторного использования в качестве третьего электролита. В некоторых воплощениях обедненный солевой раствор может быть полезным для получения обессоленной воды. Следует понимать, что катод, на котором образуется гидроксид, как показано на фиг. 2, приведен только для иллюстративных целей, и равным образом в этих устройствах можно применять другие катоды, например, катод, восстанавливающий HCl для получения газообразного водорода, или катод, на котором реагируют как HCl, так и газообразный кислород, с получением воды; такие катоды также описаны в данном тексте.

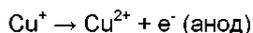
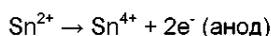
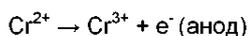
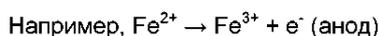
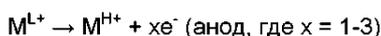
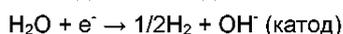
В некоторых воплощениях две ионообменные мембраны, изображенные на фиг. 2, можно заменить одной ионообменной мембраной, как показано на фиг. 1A или 1B. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой анионообменную мембрану, как проиллюстрировано на фиг. 3A. В таких воплощениях католит может представлять собой галогенид натрия, сульфат натрия или эквивалентный раствор, а АОМ является такой, чтобы она позволяла анионам переходить в анолит, но предотвращала переход ионов металла из анолита в католит. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану, как проиллюстрировано на фиг. 3B. В таких воплощениях анолит может представлять собой галогенид натрия, сульфат натрия или эквивалентный раствор, содержащий раствор галогенида металла или эквивалентный раствор, а КОМ является такой, чтобы она позволяла ионам натрия переходить в католит, но предотвращала переход ионов металла из анолита в католит. В некоторых воплощениях применение одной ионообменной мембраны вместо двух ионообменных мембран может уменьшить сопротивление, создаваемое многочисленными ИОМ, и может способствовать протеканию электрохимической реакции при более низких напряжениях. В тексте данного описания приведены некоторые примеры подходящих анионообменных мембран.

В некоторых воплощениях катод, применяемый в электрохимических устройствах по данному изобретению, является катодом, на котором образуется газообразный водород. Соответственно, в некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом в катодном отсеке; образование щелочи и газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом в катодном отсеке; образование щелочи и газообразного водорода на катоде; и приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, чтобы получить галогенированный углеводород, или приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с газообразным водородом, чтобы получить кислоту, или сочетание обоих этих процессов. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает разделение катода и анода по меньшей мере одной ионообменной мембраной. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание. В неко-

торых воплощениях процитированный выше способ включает анод, на котором не образуется газ. В некоторых воплощениях способ включает анод, на котором не используют газ.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий катод в контакте с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи и газообразного водорода. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий катод в контакте с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи и газообразного водорода; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью осуществления контакта анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с ненасыщенным или насыщенным углеводородом и/или газообразным водородом, чтобы получить галогенированный углеводород и кислоту соответственно. В некоторых воплощениях устройство выполнено таким образом, что газ не используют на аноде. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает по меньшей мере одну ионообменную мембрану, разделяющую катод и анод. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание.

Например, как проиллюстрировано на фиг. 4А, электрохимическое устройство 400 включает катод в контакте с католитом 401, причем в католите образуется гидроксид. Устройство 400 также включает анод в контакте с анолитом 402, который превращает ионы металла, находящиеся в более низкой степени окисления (M^{L+}), в ионы металла, находящиеся в более высокой степени окисления (M^{H+}). Далее приведены реакции, которые происходят на катоде и на аноде:



Как проиллюстрировано на фиг. 4А, электрохимическое устройство 400 включает катод, на котором образуются гидроксид-ионы и газообразный водород. Газообразный водород можно выпустить или уловить и хранить для коммерческих целей. В некоторых воплощениях водород, выделенный на катоде, можно подвергнуть галогенированию и сульфированию (включая сульфатирование) галогенидом металла или сульфатом металла, образованным в анолите, с получением хлористого водорода, хлористоводородной кислоты, бромистого водорода, бромистоводородной кислоты, йодистого водорода, иодистоводородной кислоты или серной кислоты. Такая реакция подробно описана в данном тексте. M^{H+} , образованный на аноде, соединяется с хлорид-ионами с образованием хлорида металла в более высокой степени окисления, например, не ограничиваясь этим, $FeCl_3$, $CrCl_3$, $SnCl_4$ или $CuCl_2$ и т.д. Гидроксид-ион, образованный на катоде, соединяется с ионами натрия с образованием гидроксида натрия.

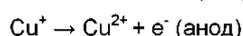
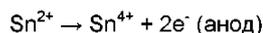
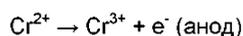
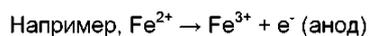
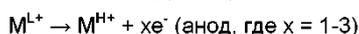
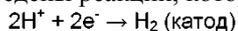
Следует понимать, что хлорид-ионы в данном применении приведены только для иллюстративных целей, и что другие эквивалентные ионы, например (не ограничиваясь этим) сульфат, бромид или иодид, также входят в объем данного изобретения и могут привести к образованию соответствующего галогенида металла или сульфата металла в анолите. Также следует понимать, что MCl_n , изображенный на приведенных здесь в качестве иллюстрации чертежах, представляет собой смесь иона металла в более низкой степени окисления и иона металла в более высокой степени окисления. Целое число n в MCl_n просто представляет ион металла в более низкой степени окисления и более высокой степени окисления и может составлять от 1 до 5 или более, в зависимости от иона металла. Например, в некоторых воплощениях, где ионом металла является медь, MCl_n может представлять собой смесь $CuCl$ и $CuCl_2$. Эту смесь ионов меди в анолите можно затем привести в контакт с газообразным водородом, ненасыщенным углеводородом и/или насыщенным углеводородом с получением соответствующих продуктов.

В некоторых воплощениях катод, применяемый в электрохимических устройствах по данному изобретению, является катодом, производящим газообразный водород, на котором не образуется щелочь. Соответственно, в некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом в катодном отсеке; получение газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более

высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом в катодном отсеке; получение газообразного водорода на катоде; и приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, чтобы получить галогенированный углеводород, или приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с газообразным водородом, чтобы получить кислоту, или сочетание обоих этих процессов. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает разделение катода и анода по меньшей мере одной ионообменной мембраной. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание. В некоторых воплощениях процитированный выше способ включает анод, на котором не образуется газ. В некоторых воплощениях способ включает анод, на котором не используют газ.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий катод в контакте с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения газообразного водорода. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий катод в контакте с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения газообразного водорода; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью приведения анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным или насыщенным углеводородом и/или газообразным водородом, чтобы получить галогенированный углеводород и кислоту соответственно. В некоторых воплощениях устройство выполнено таким образом, что на аноде не образуется газ. В некоторых воплощениях устройство выполнено таким образом, что на аноде не используют газ. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает по меньшей мере одну ионообменную мембрану, разделяющую катод и анод. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание.

Например, как проиллюстрировано на фиг. 4В, электрохимическое устройство 400 включает катод в контакте с католитом 401, причем хлористо-водородная кислота, подаваемая в католит, превращается в католите в газообразный водород. Устройство 400 также включает анод в контакте с анолитом 402, который превращает ионы металла в более низкой степени окисления (M^{L+}) в ионы металла в более высокой степени окисления (M^{H+}). Далее приведены реакции, которые происходят на катоде и на аноде:



Как проиллюстрировано на фиг. 4В, электрохимическое устройство 400 включает катод, на котором образуется газообразный водород. Газообразный водород можно выпускать или улавливать и хранить для коммерческих целей. В некоторых воплощениях водород, выделяющийся на катоде, можно подвергнуть галогенированию или сульфированию (включая сульфатирование) галогенидом металла или сульфатом металла, образованным в анолите, для получения хлористого водорода, хлористо-водородной кислоты, бромистого водорода, бромисто-водородной кислоты, йодистого водорода, йодисто-водородной кислоты или серной кислоты. Такая реакция подробно описана в данном тексте. M^{H+} , образованный на аноде, соединяется с хлорид-ионами с образованием хлорида металла в более высокой степени окисления, например, не ограничиваясь этим, $FeCl_3$, $CrCl_3$, $SnCl_4$ или $CuCl_2$ и т.д. Гидроксид-ион, образованный на катоде, объединяется с ионами натрия с образованием гидроксида натрия.

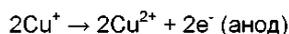
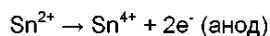
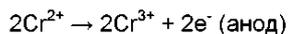
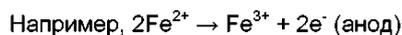
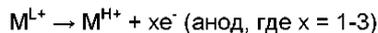
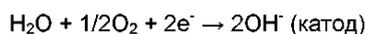
Следует понимать, что одна АОМ, показанная на фиг. 4В, приведена только для иллюстративных целей, и можно сконструировать устройство, которое включает КОМ, при этом в анолит подают HCl , а ионы водорода проходят через КОМ в католит. В некоторых воплощениях устройство, проиллюстрированное на фиг. 4В, может содержать как АОМ, так и КОМ, а средняя камера содержит хлоридную соль. Также следует понимать, что MCl_n , показанный на приведенных в тексте данного описания чертежах, представляет собой смесь иона металла в более низкой степени окисления и иона металла в более высокой степени окисления. Целое число n в MCl_n просто представляет собой ион металла в более низкой степени окисления и более высокой степени окисления и может составлять 1-5 или более, в зависимости от иона металла. Например, в некоторых воплощениях, где ионом металла является медь, MCl_n может представлять собой смесь $CuCl$ и $CuCl_2$. Эту смесь ионов меди в анолите можно затем привести в контакт с газообразным водородом, ненасыщенным углеводородом и/или насыщенным углеводородом, чтобы получить соответствующие продукты.

В некоторых воплощениях катод в электрохимических устройствах по данному изобретению может быть газодиффузионным катодом. В некоторых воплощениях катод в электрохимических устройствах по данному изобретению может быть газодиффузионным катодом, на котором образуется щелочь. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; и приведение газодиффузионного катода в контакт с католитом. В некоторых воплощениях газодиффузионный катод представляет собой катод с кислородной деполяризацией (ККД). В некоторых воплощениях способ включает образование щелочи на ККД. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с анолитом; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; и приведение катода в контакт с католитом, при этом катод представляет собой катод с кислородной деполяризацией, который восстанавливает кислород и воду до гидроксид-ионов. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение газодиффузионного катода в контакт с католитом в катодном отсеке; образование щелочи на катоде; и приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным и/или насыщенным углеводородом, чтобы получить галогенированный углеводород, или приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с газообразным водородом, чтобы получить кислоту, или сочетание обоих этих процессов. В некоторых воплощениях на газодиффузионном катоде не образуется газ. В некоторых воплощениях способ включает анод, на котором не образуется газ. В некоторых воплощениях способ включает анод, на котором не используют газ. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает разделение катода и анода по меньшей мере одной ионообменной мембраной. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анод выполнен с возможностью превращения или окисления иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий газодиффузионный катод в контакте с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи. В некоторых воплощениях газодиффузионный катод представляет собой катод с кислородной деполяризацией (ККД). В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий газодиффузионный катод в контакте с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью осуществления контакта анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с ненасыщенным и/или насыщенным углеводородом и/или газообразным водородом, чтобы получить галогенированный углеводород и кислоту соответственно. В некоторых воплощениях устройство выполнено таким образом, что на газодиффузионном катоде не образуется газ. В некоторых воплощениях устройство выполнено таким образом, что на аноде не образуется газ. В некоторых воплощениях устройство выполнено таким образом, что на аноде не используют газ. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает по меньшей мере одну ионообменную мембрану, разделяющую катод и анод. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание.

Термины "газодиффузионный катод" или "газодиффузионный электрод" или другие их эквиваленты, применяемые в тексте данного описания, включают любой электрод, на котором может протекать реакция газа с образованием ионных частиц. В некоторых воплощениях газодиффузионный катод, применяемый в тексте данного описания, представляет собой катод с кислородной деполяризацией (ККД). Такой газодиффузионный катод можно назвать газодиффузионным электродом, катодом, потребляющим кислород, катодом, восстанавливающим кислород, катодом, дышащим кислородом, катодом с кислородной деполяризацией и т.п.

В некоторых воплощениях, как проиллюстрировано на фиг. 5А, сочетание газодиффузионного катода (например, ККД) и анода в электрохимической ячейке может привести к образованию щелочи в катодном отсеке. В некоторых воплощениях электрохимическое устройство 500 включает газодиффузионный катод в контакте с католитом 501 и анод в контакте с анолитом 502. Анод и катод разделены анионообменной мембраной (АОМ) и катионообменной мембраной (КОМ). Третий электролит (например, галогенид натрия или сульфат натрия) расположен между АОМ и КОМ. Далее приведены реакции, которые могут происходить на аноде и катоде:



M^{H+} , образованный на аноде, объединяется с хлорид-ионами с образованием хлорида металла MCl_n , например, не ограничиваясь этим, FeCl_3 , CrCl_3 , SnCl_4 или CuCl_2 и т.д. Гидроксид-ион, образованный на катоде, реагирует с ионами натрия с образованием гидроксида натрия. Кислород на катоде может быть из атмосферного воздуха или из любого коммерчески доступного источника кислорода.

Способы и устройства, содержащие газодиффузионный катод или ККД, как описано в данном тексте и проиллюстрировано на фиг. 5А, могут приводить к снижению напряжения по сравнению со способами и устройствами, которые включают катод, на котором образуется газообразный водород (как проиллюстрировано на фиг. 4А). Снижение напряжения, в свою очередь, может приводить к меньшему потреблению электроэнергии и меньшему выделению диоксида углерода при производстве электроэнергии. Это может приводить к получению более "зеленых" химикатов, таких как гидроксид натрия, галогенированные углеводороды и/или кислоты, которые получены с применением эффективных и энергосберегающих способов и устройств по данному изобретению. В некоторых воплощениях электрохимическая ячейка с

ККД дает теоретическое снижение напряжения более 0,5 В, или более 1 В, или более 1,5 В, или от 0,5 до 1,5 В по сравнению с электрохимической ячейкой без ККД или по сравнению с электрохимической ячейкой с катодом, на котором выделяется газообразный водород. В некоторых воплощениях снижения напряжения достигают при рН католита от 7 до 15, или от 7 до 14, или от 6 до 12, или от 7 до 12, или от 7 до 10.

Общее напряжение на ячейке можно определить, используя сочетание уравнений Нернста для каждой из полуреакций, протекающих в ячейке

$$E = E^\circ - RT \ln(Q)/nF$$

где E° - стандартный потенциал восстановления;

R - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К));

T - абсолютная температура;

n - число электронов, участвующих в данной полуреакции;

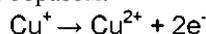
F - постоянная Фарадея (96485 Дж/(В·моль));

Q - коэффициент реакции;

так что

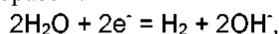
$$E_{\text{общ}} = E_{\text{анод}} - E_{\text{катод}}$$

Если металл, находящийся в более низкой степени окисления, окисляется на аноде до металла в более высокой степени окисления следующим образом:



$E_{\text{анод}}$ в зависимости от изменения концентрации ионов меди(II), может составлять от 0,159 до 0,75 В.

Если вода восстанавливается на катоде до гидроксид-ионов и газообразного водорода (как проиллюстрировано на фиг. 4А) следующим образом:

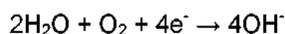


$E_{\text{катод}} = -0,059 \text{ рН}_k$, где рН_k - это рН католита = 14.

$E_{\text{катод}} = -0,83 \text{ В}$.

Таким образом, $E_{\text{общ}}$ составляет от 0,989 до 1,53 В, в зависимости от концентрации ионов меди в анолите.

Если вода восстанавливается до гидроксид-ионов на ККД (как проиллюстрировано на фиг. 5А) следующим образом:



$E_{\text{катод}} = 1,224 - 0,059 \text{ рН}_k$, где $\text{рН}_k = 14$;

$E_{\text{катод}} = 0,4 \text{ В}$,

тогда $E_{\text{общ}}$ составляет от -0,241 до 0,3 В, в зависимости от концентрации ионов меди в анолите.

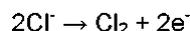
Таким образом, применение ККД в катодном отсеке дает теоретическое снижение потенциала в катодном отсеке или теоретическое снижение напряжения в ячейке, составляющее приблизительно 1,5 В или от 0,5 до 2В или от 0,5 до 1,5 В или от 1 до 1,5 В, по сравнению с электрохимической ячейкой без ККД или по сравнению с электрохимической ячейкой с катодом, на котором образуется газообразный водород.

Соответственно, в некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение

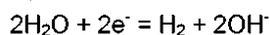
анода в контакт с ионом металла в анолите; приведение катода с кислородной деполяризацией в контакт с католиком; приложение напряжения на анод и катод; образование щелочи на катоде; превращение иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления на аноде; и снижение напряжения более чем на 0,5 В или от 0,5 до 1,5 В по сравнению с катодом, на котором образуется газообразный водород, или по сравнению с ячейкой без ККД. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий катод с кислородной деполяризацией в контакте с католиком, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи; при этом устройство обеспечивает снижение напряжения более чем на 0,5 В или от 0,5 до 1,5 В по сравнению с устройством с катодом, на котором образуется газообразный водород, или по сравнению с устройством без ККД. В некоторых воплощениях снижение напряжения представляет собой теоретическое снижение напряжения, которое может изменяться в зависимости от омического сопротивления ячейки.

В то время как способы и устройства, содержащие газодиффузионный катод или ККД, приводят к снижению напряжения по сравнению со способами и устройствами, содержащими катод, на котором образуется газообразный водород, оба устройства по данному изобретению, т.е. устройства, содержащие ККД, и устройства, содержащие катод, на котором образуется газообразный водород, обеспечивают значительное снижение напряжения по сравнению с традиционной хлорщелочной системой, известной в данной области. В свою очередь снижение напряжения может приводить к меньшему потреблению электроэнергии и меньшим выбросам диоксида углерода при получении электроэнергии. Это может приводить к получению более "зеленых" химикатов, например, гидроксида натрия, галогенированных углеводородов и/или кислот, которые получают с применением эффективных и энергосберегающих способов и устройств по данному изобретению. Например, снижение напряжения является благоприятным при получении галогенированных углеводородов, например, ЭДХ, который обычно получают посредством реакции этилена с газообразным хлором, получаемым с помощью хлорщелочного процесса, требующего высокого напряжения. В некоторых воплощениях электрохимическое устройство по данному изобретению (ячейки с двумя или тремя отсеками, с катодом, на котором образуется газообразный водород, или ККД) дают теоретическое снижение напряжения более 0,5 В, или более 1 В, или более 1,5 В, и от 0,5 до 3В, по сравнению с хлорщелочным процессом. В некоторых воплощениях этого снижения напряжения достигают при рН католита от 7 до 15, или от 7 до 14, или от 6 до 12, или от 7 до 12, или от 7 до 10.

Например, теоретическое значение $E_{\text{анод}}$ в хлорщелочном процессе составляет приблизительно 1,36 В, при протекании следующей реакции:



Теоретическое значение $E_{\text{катод}}$ в хлорщелочном процессе составляет приблизительно -0,83 В (при рН > 14), при протекании следующей реакции:



Таким образом, теоретическое значение $E_{\text{общ}}$ для хлорщелочного процесса составляет 2,19 В. Теоретическое значение $E_{\text{общ}}$ для катода, на котором образуется газообразный водород, в устройстве по данному изобретению составляет от 0,989 до 1,53 В, а $E_{\text{общ}}$ для ККД в устройстве по данному изобретению составляет от -0,241 до 0,3 В, в зависимости от концентрации ионов меди в анолите. Таким образом, электрохимические устройства по данному изобретению обеспечивают теоретическое снижение напряжения в катодном отсеке или теоретическое снижение напряжения в ячейке более чем на 3 В, или более чем на 2 В, или от 0,5 до 2,5 В, или от 0,5 до 2,0 В, или от 0,5 до 1,5 В, или от 0,5 до 1,0, или от 1 до 1,5 В, или от 1 до 2 В, или от 1 до 2,5 В, или от 1,5 до 2,5 В, по сравнению с хлорщелочной системой.

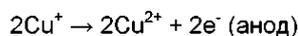
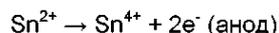
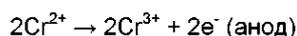
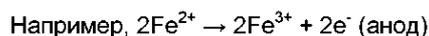
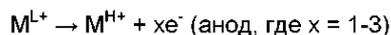
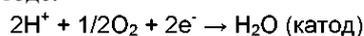
В некоторых воплощениях электрохимическую ячейку можно кондиционировать с первым электролитом, и можно эксплуатировать со вторым электролитом. Например, в некоторых воплощениях электрохимическую ячейку и АОМ, КОМ или их сочетание кондиционируют с сульфатом натрия в качестве электролита, а после стабилизации напряжения с сульфатом натрия ячейка может работать с хлоридом натрия в качестве электролита. Иллюстративный пример такой стабилизации электрохимической ячейки приведен здесь в примере 13. Соответственно, в некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с первым анолитом в анодном отсеке; приведение катода в контакт с католиком в катодном отсеке; разделение катода и анода по меньшей мере одной ионообменной мембраной; кондиционирование ионообменной мембраны с первым анолитом в анодном отсеке; приведение анода в контакт со вторым анолитом, содержащим ион металла; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; и получение щелочи, воды и/или газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях первый анолит представляет собой сульфат натрия, а второй анолит представляет собой хлорид натрия. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает приведение второго анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным и/или насыщенным углеводородом, чтобы получить галогенированный углеводород, или приведение второго анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с газообразным водородом, чтобы получить кислоту, или сочетание

обоих этих процессов. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание.

В некоторых воплощениях катод в электрохимических устройствах по данному изобретению может быть газодиффузионным катодом, который реагирует с HCl или газообразным кислородом с получением воды. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла в анолите; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; и приведение газодиффузионного катода в контакт с католиком. В некоторых воплощениях газодиффузионный катод представляет собой катод с кислородной деполяризацией (ККД). В некоторых воплощениях способ включает проведение на ККД реакции HCl и газообразного кислорода с получением воды. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с анолитом; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; и приведение катода в контакт с католиком, при этом катод является катодом с кислородной деполяризацией, на котором проходит реакция кислорода и HCl с получением воды. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение газодиффузионного катода в контакт с католиком в катодном отсеке; образование воды на катоде из HCl и газообразного кислорода; и приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным и/или насыщенным углеводородом, чтобы получить галогенированный углеводород, или приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с газообразным водородом, чтобы получить кислоту, или сочетание обоих этих процессов. В некоторых воплощениях на газодиффузионном катоде не образуется газ. В некоторых воплощениях способ включает анод, на котором не образуется газ. В некоторых воплощениях способ включает анод, на котором не используют газ. В некоторых воплощениях способ дополнительно включает разделение катода и анода по меньшей мере одной ионообменной мембраной. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью превращения или окисления иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий газодиффузионный катод в контакте с католиком, при этом катод выполнен с возможностью получения воды из HCl. В некоторых воплощениях газодиффузионный катод представляет собой катод с кислородной деполяризацией (ККД). В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и катодный отсек, включающий газодиффузионный катод в контакте с католиком, при этом катод выполнен с возможностью получения воды из HCl; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью осуществления контакта анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, и ненасыщенного и/или насыщенного углеводорода и/или газообразного водорода, чтобы получить галогенированный углеводород и кислоту соответственно. В некоторых воплощениях устройство выполнено таким образом, что на газодиффузионном катоде не образуется газ. В некоторых воплощениях устройство выполнено таким образом, что на аноде не образуется газ. В некоторых воплощениях устройство выполнено таким образом, что на аноде не используют газ. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает по меньшей мере одну ионообменную мембрану, разделяющую катод и анод. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой катионообменную мембрану (КОМ), анионообменную мембрану (АОМ) или их сочетание.

В некоторых воплощениях, как проиллюстрировано на фиг. 5B, сочетание газодиффузионного катода (например, ККД) и анода в электрохимической ячейке может привести к образованию воды в катодном отсеке. В некоторых воплощениях электрохимическое устройство 500 включает газодиффузионный катод в контакте с католиком 501 и анод в контакте с анолитом 502. Далее приведены реакции, которые могут идти на аноде и на катоде:



$\text{M}^{\text{H}+}$, образованный на аноде, соединяется с хлорид-ионами с образованием хлорида металла MCl_n, например, не ограничиваясь этим, FeCl₃, CrCl₃, SnCl₄ или CuCl₂ и т.д. Кислород на катоде может быть из

атмосферного воздуха или из любого коммерчески доступного источника кислорода. Следует понимать, что одна АОМ, изображенная на фиг. 5В, приведена только для иллюстрации, и устройство можно сконструировать таким образом, что оно включает КОМ, а в анолит подают HCl, и ионы водорода проходят через КОМ к католигу. В некоторых воплощениях устройство, проиллюстрированное на фиг. 5В, может содержать как АОМ, так и КОМ, а средний отсек может содержать хлоридную соль.

В некоторых воплощениях электрохимические устройства по данному изобретению можно объединить с другими электрохимическими ячейками для получения эффективной системы с низкой энергоемкостью. Например, в некоторых воплощениях, как проиллюстрировано на фиг. 5С, электрохимическое устройство 400, изображенное на фиг. 4В, можно объединить с другой электрохимической ячейкой таким образом, что хлористо-водородную кислоту, образованную в другой электрохимической ячейке, подают в католит устройства 400. Электрохимическое устройство 400 можно заменить устройством 100А (фиг. 1А), 100В (фиг. 1В), 200 (фиг. 2), 400 (фиг. 4А), 500 (фиг. 5А и 5В), за исключением того, что катодный отсек модифицирован таким образом, чтобы принимать HCl из другой электрохимической ячейки и окислять ее с получением газообразного водорода. Хлорид-ионы мигрируют из католита в анолит через АОМ. Это может привести к общему повышению напряжения в устройстве, например, теоретическое напряжение ячейки в устройстве может составлять от 0,1 до 0,7 В. В некоторых воплощениях, если катод представляет собой ККД, теоретическое напряжение ячейки может составлять от -0,5 до -1В. Электрохимические ячейки, производящие HCl в анолите, описаны в заявке на патент США № 12/503557, зарегистрированной 15 июля 2009 г., которая во всей полноте включена в текст данного описания посредством ссылки. Другие источники HCl хорошо известны в уровне техники. Пример источника HCl в виде процесса получения мономера винилхлорида (МВХ) и его интеграции в электрохимическое устройство по данному изобретению проиллюстрирован ниже на фиг. 8В.

В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных в данном тексте, в сочетании с анионообменной мембраной (АОМ) или вместо нее применяют размерно-эксклюзионную мембрану (РЭМ). В некоторых воплощениях поверхность АОМ покрывают слоем РЭМ. В некоторых воплощениях РЭМ приклеивают или напрессовывают на АОМ. Применение РЭМ совместно с АОМ или вместо АОМ может предотвратить миграцию иона металла или иона металла, соединенного с лигандом, из анолита в католит вследствие большого размера иона металла как такового или соединенного с лигандом. Это может дополнительно предотвращать засорение КОМ или загрязнение католита ионом металла. Следует понимать, что это использование РЭМ в сочетании с АОМ или вместо АОМ дополнительно облегчит миграцию хлорид-ионов из третьего электролита в анолит. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с анолитом; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католигом; и предотвращение миграции ионов металла из анолита в католит с помощью применения размерно-эксклюзионной мембраны. В некоторых воплощениях этот способ дополнительно включает катод, который производит щелочь в католите, или катод с кислородной деполяризацией, который производит щелочь в католите, или катод с кислородной деполяризацией, который производит воду в католите, или катод, который производит газообразный водород. В некоторых воплощениях этот способ дополнительно включает приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, чтобы получить галогенированный углеводород, или приведение анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с газообразным водородом, чтобы получить кислоту, или сочетание обоих этих процессов. В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в таких способах представляет собой этилен. В некоторых воплощениях ион металла в таких способах представляет собой хлорид меди. В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в таких способах представляет собой этилен, а ион металла представляет собой хлорид меди. Примером галогенированного углеводорода, который можно получить из этилена, является этилендихлорид, ЭДХ.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анод, находящийся в контакте с анолитом и выполненный с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; катод в контакте с католигом; и размерно-эксклюзионную мембрану, расположенную между анодом и катодом и выполненную с возможностью предотвращения миграции ионов металла из анолита в католит. В некоторых воплощениях это устройство дополнительно включает катод, который выполнен с возможностью получения щелочи в католите или получения воды в католите или получения газообразного водорода. В некоторых воплощениях это устройство дополнительно включает катод с кислородной деполяризацией, который выполнен с возможностью получения щелочи и/или воды в католите. В некоторых воплощениях это устройство дополнительно включает катод, на котором образуется газообразный водород. В некоторых воплощениях это устройство дополнительно включает реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью приведения анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, чтобы получить галогенированный углеводород, или для приведения анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, в контакт с газообразным водородом, чтобы получить кислоту, или сочетания обоих этих процессов. В

некоторых воплощениях ненасыщенным углеводородом в таких устройствах является этилен. В некоторых воплощениях ионом металла в таких устройствах является хлорид меди. В некоторых воплощениях ненасыщенным углеводородом в таких устройствах является этилен, а ионом металла является хлорид меди. Примером галогенированного углеводорода, который можно получить из этилена, является ЭДХ.

В некоторых воплощениях размерно-экслюзионная мембрана, как она определена выше в тексте данного описания, полностью предотвращает миграцию иона металла в катодный отсек или в средний отсек с третьим электролитом, или снижает миграцию на 100%, или на 99%, или на 95%, или на 75%, или на 50%, или на 25%, или на 25-50%, или на 50-75%, или на 50-95%.

В некоторых воплощениях АОМ, применяемая в способах и устройствах по данному изобретению, является стойкой по отношению к органическим соединениям (таким как лиганды или углеводороды), так что АОМ не взаимодействует с органическими веществами и/или АОМ не реагирует с ионами металла или не абсорбирует их. Этого можно достичь, только в качестве примера, путем использования полимера, который не содержит свободных радикалов или анионов, способных к реакции с органическими веществами или с ионами металлов. Только для примера, в качестве АОМ можно использовать полимер, содержащий полностью кватернизованный (четвертичный) амин. Другие примеры АОМ описаны в данном тексте.

В некоторых воплощениях металл, полученный в более высокой степени окисления, в анолите подвергают реакциям, которые могут привести к соответствующим продуктам окисления (галогенированный углеводород и/или кислота), а также к металлу, восстановленному до более низкой степени окисления. Ион металла в более низкой степени окисления можно затем рециркулировать обратно в электрохимическое устройство для образования иона металла в более высокой степени окисления. Такие реакции, проводимые с целью регенерации иона металла в более низкой степени окисления из иона металла в более высокой степени окисления, включают, не ограничиваясь этим, реакции с газообразным водородом или углеводородами, описанные в данном тексте.

Реакция с газообразным водородом, ненасыщенным углеводородом и насыщенным углеводородом.

В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; превращение или окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; и обработку иона металла в более высокой степени окисления газообразным водородом. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение катода в контакт с католиком и образование щелочи в католите. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение катода в контакт с католиком и образование щелочи и/или газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение катода в контакт с католиком и образование щелочи, воды и/или газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение газодиффузионного катода в контакт с католиком и получение щелочи на катоде. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; превращение иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода в контакт с католиком; образование щелочи, воды или газообразного водорода на катоде; и обработку иона металла в более высокой степени окисления, находящегося в анолите, газообразным водородом с катода. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; превращение иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода с кислородной деполяризацией в контакт с католиком; образование щелочи или воды на катоде; и обработку иона металла в более высокой степени окисления, находящегося в анолите, газообразным водородом. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; превращение иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода в контакт с католиком; образование воды или газообразного водорода на катоде; и обработку иона металла в более высокой степени окисления, находящегося в анолите, газообразным водородом. В некоторых воплощениях обработку иона металла в более высокой степени окисления газообразным водородом можно проводить внутри катодного отсека или вне катодного отсека. В некоторых воплощениях вышеупомянутые способы включают образование хлористого водорода, хлористоводородной кислоты, бромистого водорода, бромисто-водородной кислоты, йодистого водорода, иоди-сто-водородной кислоты и/или серной кислоты путем обработки иона металла в более высокой степени окисления газообразным водородом. В некоторых воплощениях обработка иона металла в более высокой степени окисления газообразным водородом приводит к образованию хлористого водорода, хлористоводородной кислоты, бромистого водорода, бромисто-водородной кислоты, йодистого водорода, иоди-сто-водородной кислоты и/или серной кислоты и иона металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях ион металла в более низкой степени окисления рециркулируют обратно в анодный отсек. В некоторых воплощениях смесь иона металла в более низкой степени окисления и кислоты подвергают воздействию технологий удаления кислоты, чтобы отделить ион металла в более низкой степени окисления от кислоты перед тем, как ион металла в более низкой степени окисления рециркулируют об-

ратно в анодный отсек.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых способов в данном способе не образуется газообразный хлор на аноде.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с газообразным водородом. В некоторых воплощениях этих устройств устройство включает катодный отсек, включающий катод с католиком, при этом катод выполнен с возможностью образования щелочи в католите. В некоторых воплощениях данных устройств устройство включает катодный отсек, включающий катод с католиком, при этом катод выполнен с возможностью получения газообразного водорода в католите. В некоторых воплощениях данных устройств устройство включает катодный отсек, включающий катод с католиком, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи и газообразного водорода в католите. В некоторых воплощениях данных устройств устройство включает катодный отсек, включающий катод с католиком, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи в католите. В некоторых воплощениях данных устройств устройство включает газодиффузионный катод с католиком, при этом катод выполнен с возможностью получения воды в католите. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод с ионом металла в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла в анодном отсеке из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катодный отсек, включающий катод с католиком, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи и/или газообразного водорода в католите; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с газообразным водородом с катода. В некоторых воплощениях реактор функционально соединен с анодным отсеком и выполнен с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с газообразным водородом с катода той же электрохимической ячейки или с газообразным водородом из внешнего источника. В некоторых воплощениях обработка иона металла в более высокой степени окисления газообразным водородом может происходить внутри катодного отсека или вне катодного отсека. В некоторых воплощениях вышеупомянутые устройства включают образование хлористого водорода, хлористо-водородной кислоты, бромистого водорода, бромисто-водородной кислоты, йодистого водорода, йодисто-водородной кислоты и/или серной кислоты путем проведения реакции или обработки иона металла в более высокой степени окисления газообразным водородом. В некоторых воплощениях обработка иона металла в более высокой степени окисления газообразным водородом приводит к образованию хлористого водорода, хлористо-водородной кислоты, бромистого водорода, бромисто-водородной кислоты, йодистого водорода, йодисто-водородной кислоты и/или серной кислоты и иона металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях устройство выполнено с возможностью получения иона металла в более низкой степени окисления из иона металла в более высокой степени окисления и газообразного водорода, и рециркуляции иона металла в более низкой степени окисления обратно в анодный отсек. В некоторых воплощениях устройство выполнено с возможностью отделения иона металла в более низкой степени окисления от кислоты с применением технологий удаления кислоты, например, не ограничиваясь этим, ионообменной смолы, размерно-эксклюзионных мембран, кислотного диализа и т.д.

В некоторых воплощениях вышеупомянутых устройств анод в устройстве выполнен таким образом, что на нем не образуется газообразный хлор.

В некоторых воплощениях можно провести реакцию металла, полученного в более высокой степени окисления в анолите электрохимических устройств, изображенных на фиг. 1А, 1В, 2, 3А, 3В, 4А, 4В, 5А и 5В, с газообразным водородом, чтобы получить соответствующие продукты, в зависимости от аниона, связанного с металлом. Например, хлорид металла, бромид металла, йодид металла или сульфат металла после проведения реакции газообразного водорода с галогенидом или сульфатом металла могут приводить к образованию соответствующего хлористого водорода, хлористо-водородной кислоты, бромистого водорода, бромисто-водородной кислоты, йодистого водорода, йодисто-водородной кислоты или серной кислоты соответственно. В некоторых воплощениях газообразный водород поступает из внешнего источника. В некоторых воплощениях, например, проиллюстрированных на фиг. 4А или 4В, газообразный водород, реагирующий с галогенидом или сульфатом металла, представляет собой газообразный водород, образованный на катоде. В некоторых воплощениях газообразный водород получают путем сочетания водорода из внешнего источника и газообразного водорода, полученного на катоде. В некоторых воплощениях реакция галогенида или сульфата металла с газообразным водородом приводит к образованию описанных выше продуктов, а также галогенида или сульфата металла в более низкой степени окисления. Ион металла в более низкой степени окисления можно затем рециркулировать обратно в электрохимическое устройство для получения иона металла в более высокой степени окисления.

Пример электрохимического устройства, изображенного на фиг. 5А, проиллюстрирован на фиг. 6. Следует понимать, что устройство 600, изображенное на фиг. 6, приведено только для иллюстративных

целей; для данного устройства в равной степени применимы другие ионы металлов с другими степенями окисления (например, хром, олово и т.д.) и другие электрохимические устройства, в катодном отсеке которых образуются продукты, отличные от щелочи, например, вода (как на фиг. 5B) или газообразный водород (как на фиг. 4A или 4B). В некоторых воплощениях, как проиллюстрировано на фиг. 6, электрохимическое устройство 600 включает катод с кислородной деполаризацией, который производит гидроксид-ионы из воды и кислорода. Устройство 600 также включает анод, который превращает ионы металла из степени окисления 2^+ в степень окисления 3^+ (или из степени окисления 2^+ в степень окисления 4^+ , например, для Sn и т.д.). Ионы M^{3+} соединяются с хлорид-ионами с образованием MCl_3 . Затем хлорид металла MCl_3 реагирует с газообразным водородом, в результате чего происходит восстановление иона металла до более высокой степени окисления с образованием MCl_2 . MCl_2 затем рециркулирует обратно в анодный отсек, чтобы превратить его в MCl_3 . В этом процессе образуется хлористо-водородная кислота, которую можно использовать для коммерческих целей или можно применять в других процессах, как описано в данном тексте. В некоторых воплощениях HCl, полученную этим способом, можно использовать для растворения минералов, чтобы получить двухвалентные катионы, которые можно применять в процессах осаждения карбонатов, как описано в данном тексте. В некоторых воплощениях можно провести реакцию галогенида металла или сульфата металла (фиг. 6) с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, как описано в данном тексте (не показано на чертежах). В некоторых воплощениях катод не является газодиффузионным катодом, но представляет собой катод, описанный на фиг. 4A или 4B. В некоторых воплощениях устройство 600 можно применить к любому электрохимическому устройству, которое производит щелочь.

В тексте данного описания представлены некоторые примеры реакторов, в которых проводят реакцию соединения металла с газообразным водородом. В качестве примера на фиг. 7A проиллюстрирован реактор, например, реакционная колонна для проведения реакции иона металла в более высокой степени окисления (полученного, как показано на чертежах) с газообразным водородом. В некоторых воплощениях, как проиллюстрировано на фиг. 7A, анолит пропускают через реакционную колонну. Газ, содержащий водород, также подают в реакционную колонну. Избыток газообразного водорода можно выпустить из реакционной колонны; его можно собрать и снова переместить в реакционную колонну. Внутри реакционной колонны анолит, содержащий ионы металла в более высокой степени окисления (проиллюстрированные как $FeCl_3$), может реагировать с газообразным водородом с образованием HCl и ионов металла в более низкой степени окисления, т.е. восстановленной формы, проиллюстрированной как $FeCl_2$. Реакционная колонна может содержать активированный уголь или углерод, или, в качестве альтернативы, активированный уголь может присутствовать вне реакционной колонны. Реакция иона металла с газообразным водородом может происходить на активированном угле, из которого можно регенерировать восстановленный анолит; или активированный уголь может просто играть роль фильтра для удаления примесей из газов. Восстановленный анолит, содержащий HCl и ионы металла в более низкой степени окисления, можно подвергнуть процессу извлечения кислоты с использованием методов разделения или технологий удаления кислоты, известных на существующем уровне техники, включая, не ограничиваясь этим, применение ионообменной смолы, размерно-эксклюзионных мембран и диализа кислоты и т.д., для отделения HCl от анолита. В некоторых воплощениях лиганды, описанные в данном тексте, могут облегчить отделение иона металла от кислого раствора из-за большого размера лиганда, присоединенного к иону металла. Анолит, содержащий ион металла в более низкой степени окисления, можно рециркулировать обратно в электрохимическую ячейку, а HCl можно собрать.

В качестве другого примера реактора, реакция иона металла в более высокой степени окисления (полученного, как показано на чертежах) с газообразным водородом также проиллюстрирована на фиг. 7B. Как проиллюстрировано на фиг. 7B, анолит из анодного отсека, содержащий ионы металла в более высокой степени окисления, например, не ограничиваясь этим, Fe^{3+} , Sn^{4+} , Cr^{3+} и т.д., можно использовать для проведения реакции с газообразным водородом с образованием HCl, или можно использовать для промывки содержащего SO_2 газа, чтобы получить чистый газ или серную кислоту. В некоторых воплощениях предполагают, что можно провести реакцию газов NO_x с ионами металла в более высокой степени окисления с получением азотной кислоты. В некоторых воплощениях, как это проиллюстрировано на фиг. 7B, анолит пропускают через реакционную колонну. Газ, содержащий водород, SO_2 и/или NO_x , также подают в реакционную колонну. Избыток газообразного водорода можно выпустить из реакционной колонны; его можно собрать и снова перенести в реакционную колонну. Избыток SO_2 можно пропустить через скруббер, перед выпуском более чистого газа в атмосферу. Внутри реакционной колонны анолит, содержащий ионы металла в более высокой степени окисления, может реагировать с газообразным водородом и/или SO_2 с образованием HCl и/или H_2SO_4 и ионов металла в более низкой степени окисления, т.е. в восстановленной форме. Реакционная колонна может содержать активированный уголь или углерод или, в альтернативном случае, активированный уголь может присутствовать вне реакционной колонны. Реакция иона металла с газообразным водородом или газообразным SO_2 может происходить на активированном угле, из которого можно регенерировать восстановленный анолит, или активированный уголь может просто действовать как фильтр для удаления примесей из газов. Из восстановленного анолита, содержащего HCl и/или H_2SO_4 и ионы металла в более низкой степени окисления, можно

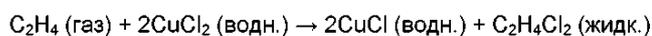
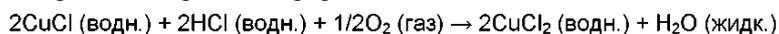
извлечь кислоту с использованием способов разделения, известных на существующем уровне техники, включая, не ограничиваясь этим, применение ионообменной смолы, размерно-эксклюзионных мембран и диализа кислоты и т.д., для отделения HCl и/или H₂SO₄ от анолита. В некоторых воплощениях лиганды, описанные в данном тексте, могут облегчить отделение иона металла от кислого раствора из-за большого размера лиганда, присоединенного к иону металла. Анолит, содержащий ион металла в более низкой степени окисления, можно рециркулировать обратно в электрохимическую ячейку, а HCl и/или H₂SO₄ можно собрать. В некоторых воплощениях реакция внутри реакционной колонны может занять от 1 до 10 ч при температуре 50-100°C.

Пример применения ионообменной смолы для отделения HCl от содержащего металл анолита приведен на фиг. 7C. Как проиллюстрировано на фиг. 7C, процесс разделения может включать предпочтительную адсорбцию/абсорбцию неорганической кислоты на анионообменной смоле. На первой стадии анолит, содержащий HCl и/или H₂SO₄, пропускают через ионообменную смолу, которая адсорбирует HCl и/или H₂SO₄, и таким образом отделяет их от анолита. HCl и/или H₂SO₄ можно снова регенерировать из смолы путем промывки смолы водой. Другим способом отделения кислоты от анолита может быть диффузионный диализ. В некоторых воплощениях описанные здесь лиганды могут облегчать отделение иона металла от кислого раствора из-за большого размера лиганда, присоединенного к иону металла.

В некоторых воплощениях хлористо-водородную кислоту, полученную в процессе, частично или полностью используют для растворения лома черных металлов, чтобы получить FeCl₂ и газообразный водород. FeCl₂, полученный в процессе, можно рециркулировать обратно в анодный отсек для превращения в FeCl₃. В некоторых воплощениях газообразный водород можно использовать в водородных топливных элементах. Топливный элемент, в свою очередь, можно использовать для получения электричества для питания описанного здесь электрохимического устройства. В некоторых воплощениях газообразный водород переносят в электрохимические устройства, описанные в Предварительной заявке на патент США № 61/477097, которая во всей своей полноте включена в текст данного описания посредством ссылки.

В некоторых воплощениях хлористо-водородную кислоту с ионом металла в более низкой степени окисления или без него подвергают другому электрохимическому процессу, с целью получения газообразного водорода и иона металла в более высокой степени окисления. Такое устройство проиллюстрировано на фиг. 11.

В некоторых воплощениях хлористо-водородную кислоту, полученную в процессе, используют для получения этилендихлорида, как проиллюстрировано ниже:

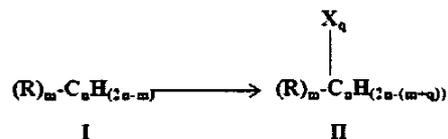


В некоторых воплощениях можно провести реакцию полученного металла в более высокой степени окисления в анолите электрохимического устройства, изображенного на фиг. 1A, 1B, 2, 3A, 3B, 4A, 4B, 5A, 5B и 5C, с ненасыщенными углеводородами, чтобы получить соответствующие галогенированные углеводороды или сульфированные углеводороды, в зависимости от аниона, присоединенного к металлу. Например, хлорид металла, бромид металла, иодид металла или сульфат металла и т.д. могут образовать соответствующие хлорированные углеводороды, бромированные углеводороды, иодированные углеводороды или сульфированные углеводороды после реакции ненасыщенных углеводородов с галогенидом металла или сульфатом металла. В некоторых воплощениях реакция галогенида металла или сульфата металла с ненасыщенными углеводородами приводит к получению описанных выше продуктов, а также галогенида или сульфата металла в более низкой степени окисления. Ион металла в более низкой степени окисления затем можно рециркулировать обратно в электрохимическое устройство для получения иона металла в более высокой степени окисления.

Термин "ненасыщенный углеводород", применяемый в тексте данного описания, включает углеводород с ненасыщенным углеродом или углеводород с по меньшей мере одной двойной и/или по меньшей мере одной тройной связью между соседними атомами углерода. Ненасыщенный углеводород может быть линейным, разветвленным или циклическим (ароматическим или неароматическим). Например, углеводород может быть олефиновым, ациклическим, неароматическим, например, циклогексаном, ароматической группой или замещенным ненасыщенным углеводородом, например, не ограничиваясь этим, галогенированным ненасыщенным углеводородом. Углеводороды с по меньшей мере одной двойной связью можно назвать олефинами или алкенами, и они могут иметь общую формулу незамещенного алкена C_nH_{2n}, где n равно 2-20 или 2-10 или 2-8 или 2-5. В некоторых воплощениях один или более атомов водорода в алкене можно дополнительно заместить другими функциональными группами, например, не ограничиваясь этим, галогеном (включая хлор, бром, йод и фтор), карбоксильной группой (-COOH), гидроксильной группой (-OH), аминогруппами и т.д. Ненасыщенные углеводороды включают все изомерные формы ненасыщенности, например, не ограничиваясь этим, цис- и транс-изомеры, E и Z изомеры, позиционные изомеры и т.д.

В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в обеспеченных здесь способах и устройствах имеет формулу I, которая после галогенирования или сульфирования (включая сульфатирование)

дает соединение с формулой II



где n равно 2-10;

m равно 0-5;

q равно 1-5;

R независимо выбран из водорода, галогена, -COOR', -OH и -NR'(R''), где R' и R'' независимо выбраны из водорода, алкила и замещенного алкила;

X представляет собой галоген, выбранный из фтора, хлора, брома и йода; -SO₃H или -OSO₂OH.

Следует понимать, что заместители R могут находиться на одном атоме углерода или на более чем одном атоме углерода, в зависимости от количества R и атомов углерода. Только в качестве примера, если n равно 3, а m равно 2, заместители R могут находиться на одном и том же атоме углерода, или на двух различных атомах углерода.

В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в обеспеченных в тексте данного описания способах и устройствах имеет формулу I, которая после галогенирования дает соединение с формулой II, в которой n равно 2-10; m равно 0-5; q равно 1-5; R независимо выбран из водорода, галогена, -COOR', -OH и -NR'(R''), где R' и R'' независимо выбраны из водорода, алкила и замещенного алкила; а X представляет собой галоген, выбранный из хлора, брома и йода.

В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в обеспеченных в тексте данного описания способах и устройствах имеет формулу I, которая после галогенирования приводит к соединению с формулой II, в которой n равно 2-5; m равно 0-3; а q равно 1-4; R независимо выбран из водорода, галогена, -COOR', -OH и -NR'(R''), где R' и R'' независимо выбраны из водорода и алкила; а X представляет собой галоген, выбранный из хлора и брома.

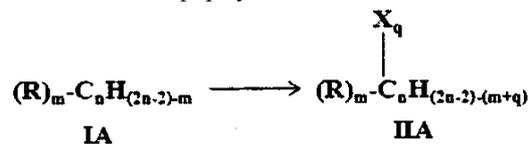
В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в обеспеченных в тексте данного описания способах и устройствах имеет формулу I, которая после галогенирования приводит к соединению с формулой II, в которой n равно 2-5; m равно 0-3; а q равно 1-4; R независимо выбран из водорода, галогена, и -OH, а X представляет собой галоген, выбранный из хлора и брома.

Следует понимать, что если m больше 1, то заместители R могут находиться на одном и том же атоме углерода или на различных атомах углерода. Подобным образом, следует понимать, что если q больше 1, то заместители X могут находиться на одном и том же атоме углерода или на различных атомах углерода.

В некоторых воплощениях для описанных выше примеров воплощения с формулой I m равно 0, а q равно 1-2. В таких воплощениях X представляет собой хлор.

Примеры замещенных или незамещенных алкенов, имеющих формулу I, включают, не ограничиваясь этим, этилен, хлорэтилен, бромэтилен, иодэтилен, пропилен, хлорпропилен, гидроксипропилен, 1-бутилен, 2-бутилен (цис- или транс-), изобутилен, 1,3-бутадиен, пентилен, гексен, циклопропилен, циклобутилен, циклогексен и т.д. Углеводороды с по меньшей мере одной тройной связью можно называть алкинами, и они могут иметь общую формулу незамещенного алкина C_nH_{2n-2}, где n равно 2-10 или 2-8 или 2-5. В некоторых воплощениях один или более атомов водорода в алкине можно дополнительно заместить другими функциональными группами, например, не ограничиваясь этим, галогеном, карбоксильной группой, гидроксильной группой и т.д.

В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в обеспеченных в тексте данного описания способах и устройствах имеет формулу IA, которая после галогенирования или сульфирования (включая сульфатирование) приводит к соединению с формулой IIA



где n равно 2-10;

m равно 0-5;

q равно 1-5;

R независимо выбран из водорода, галогена, -COOR', -OH и -NR'(R''), где R' и R'' независимо выбраны из водорода, алкила и замещенного алкила; и

X представляет собой галоген, выбранный из фтора, хлора, брома и йода; -SO₃H или -OSO₂OH.

Примеры замещенных или незамещенных алкинов включают, не ограничиваясь этим, ацетилен, пропилен, хлорпропин, бромпропин, бутин, пентин, гексин и т.д.

Следует понимать, что заместители R могут находиться на одном атоме углерода или на более чем

одном из атомов углерода, в зависимости от количества R и атомов углерода. Только в качестве примера, если n равно 3, а m равно 2, то заместители R могут находиться на одном и том же атоме углерода или на двух различных атомах углерода.

В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; превращение или окисление иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и обработку анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, ненасыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение катода в контакт с католитом и получение щелочи на катоде. В некоторых воплощениях способа способ включает приведение катода в контакт с католитом и получение щелочи, воды и/или газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение газодиффузионного катода в контакт с католитом и получение щелочи или воды на катоде. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; превращение иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода в контакт с католитом; получение щелочи, воды и/или газообразного водорода на катоде; и обработку анолита, включающего ион металла в более высокой степени окисления, ненасыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; перевод иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение газодиффузионного катода в контакт с католитом; получение щелочи или воды на катоде; и обработку анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, ненасыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; превращение иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение газодиффузионного катода в контакт с католитом; получение щелочи на катоде; и обработку анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, ненасыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях обработку ненасыщенного углеводорода ионом металла в более высокой степени окисления можно проводить внутри катодного отсека или вне катодного отсека. В некоторых воплощениях обработка иона металла в более высокой степени окисления ненасыщенным углеводородом приводит к получению хлорированных, бромированных, йодированных или сульфированных углеводородов и иона металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях ион металла в более низкой степени окисления рециркулируют обратно в анодный отсек.

В некоторых воплощениях описанных выше способов на аноде не получают газообразный хлор. В некоторых воплощениях описанных выше способов обработка ненасыщенного углеводорода ионом металла в более высокой степени окисления не требует газообразного кислорода и/или газообразного хлора. В некоторых воплощениях описанных выше способов на аноде не получают газообразный хлор, а обработка ненасыщенного углеводорода ионом металла в более высокой степени окисления не требует газообразного кислорода и/или газообразного хлора.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с ненасыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях устройств устройство включает катодный отсек, включающий катод с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения в католите щелочи, воды и/или газообразного водорода. В некоторых воплощениях устройств устройство включает катодный отсек, включающий катод с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения в католите щелочи и/или газообразного водорода. В некоторых воплощениях устройств устройство включает газодиффузионный катод с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения в католите щелочи или воды. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла в анодном отсеке из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катодный отсек, включающий катод с католитом, при этом катод выполнен с возможностью образования в католите щелочи, воды или газообразного водорода; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с ненасыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла в анодном отсеке из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катодный отсек, включающий газодиффузионный катод с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи в католите; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с ненасыщенным угле-

водородом. В некоторых воплощениях обработку иона металла в более высокой степени окисления ненасыщенным углеводородом можно проводить внутри катодного отсека или вне катодного отсека. В некоторых воплощениях обработка иона металла в более высокой степени окисления ненасыщенным углеводородом приводит к получению хлорированных, бромированных, иодированных или сульфированных углеводородов и иона металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях устройство выполнено с возможностью получения иона металла в более низкой степени окисления посредством реакции иона металла в более высокой степени окисления с ненасыщенным углеводородом и рециркуляции иона металла в более низкой степени окисления обратно в анодный отсек.

В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород в вышеупомянутых воплощениях способа и устройства, как описано в данном тексте, имеет формулу I или представляет собой алкен C_2-C_{10} или алкен C_2-C_5 . В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных выше, ненасыщенный углеводород в вышеупомянутых воплощениях, как описано в данном тексте, представляет собой этилен. Галогенированный углеводород, полученный из такого ненасыщенного углеводорода, имеет формулу II (как описано в данном тексте), например, этилендихлорид, хлорэтанол, бутилхлорид, дихлорбутан, хлорбутанол и т.д. В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных выше, ион металла представляет собой ион металла, описанный в данном тексте, например, не ограничиваясь этим, медь, железо, олово или хром.

В некоторых воплощениях описанных выше устройств анод выполнен таким образом, что на нем не образуется газообразный хлор. В некоторых воплощениях описанных выше устройств реактор, выполненный с возможностью проведения реакции ненасыщенного углеводорода с ионом металла в более высокой степени окисления, выполнен таким образом, что он не требует газообразного кислорода и/или газообразного хлора. В некоторых воплощениях описанных выше способов анод выполнен таким образом, что на нем не образуется газообразный хлор, а реактор выполнен таким образом, что он не требует газообразного кислорода и/или газообразного хлора.

Пример электрохимического устройства, изображенного на фиг. 5A, проиллюстрирован на фиг. 8A. Следует понимать, что устройство 800, изображенное на фиг. 8A, приведено только для иллюстрации, и равным образом для данного устройства применимы другие ионы металла с другими степенями окисления, другие ненасыщенные углеводороды и другие электрохимические устройства, образующие в катодном отсеке продукты, отличные от щелочи, например, воду или газообразный водород. В устройстве, изображенном на фиг. 8A, также можно использовать катод, изображенный на фиг. 4A или 4B. В некоторых воплощениях, как проиллюстрировано на фиг. 8A, электрохимическое устройство 800 включает катод с кислородной деполяризацией, который производит гидроксид-ионы из воды и кислорода. Устройство 800 также включает анод, который превращает ионы металла из степени окисления $1+$ в степень окисления $2+$. Ионы Cu^{2+} объединяются с хлорид-ионами с образованием $CuCl_2$. Хлорид металла $CuCl_2$ затем может реагировать с ненасыщенным углеводородом, например, не ограничиваясь этим, с этиленом, что приводит к восстановлению иона металла до более низкой степени окисления с образованием $CuCl$ и дихлорированного углеводорода, например, не ограничиваясь этим, этилендихлорида. $CuCl$ затем рециркулируют обратно в анодный отсек для превращения в $CuCl_2$.

Этилендихлорид, полученный с помощью способов и устройств по данному изобретению, можно использовать для коммерческих целей. В некоторых воплощениях этилендихлорид подвергают превращению в мономер винилхлорида (МВХ) с помощью таких процессов, как крекинг/очистка. Мономер винилхлорида можно применять в производстве поливинилхлорида. В некоторых воплощениях хлористоводородную кислоту, образованную в ходе превращения ЭДХ в МВХ, можно отделить и провести ее реакцию с ацетиленом с целью дополнительного получения МВХ.

В некоторых воплощениях HCl , полученную в процессе образования МВХ, можно направить в одно или более электрохимических устройств, описанных в данном тексте, в которых HCl используют в катодите или анолите, для получения газообразного водорода или воды на катоде. На фиг. 8A проиллюстрировано объединенное электрохимическое устройство по данному изобретению в сочетании с синтезом МВХ/ПВХ. Любое из электрохимических устройств по данному изобретению, например, устройство, проиллюстрированное на фиг. 1B, 2, 4A или 5A, можно использовать для получения $CuCl_2$, который при реакции с этиленом дает ЭДХ. Крекинг ЭДХ с последующей переработкой МВХ дает HCl , которую можно направить в любое из электрохимических устройств, изображенных на фиг. 4B или 5B, для дополнительного получения $CuCl_2$. Следует понимать, что процесс в целом можно проводить только с помощью устройства, изображенного на фиг. 4B или 5B (т.е. без включения устройств, изображенных на фиг. 1B, 2, 4A или 5A).

В некоторых воплощениях хлорирование этилена в водной среде хлоридом металла в более высокой степени окисления приводит к получению этилендихлорида, хлорэтанола или их сочетания. В некоторых воплощениях описанных здесь способов и устройств из этилена образуется более 10 мас.%, или более 20 мас.%, или более 30 мас.%, или более 40 мас.%, или более 50 мас.%, или более 60 мас.%, или более 70 мас.%, или более 80 мас.%, или более 90 мас.%, или более 95 мас.%, или приблизительно 99 мас.%, или приблизительно 10-99 мас.%, или приблизительно 10-95 мас.%, или приблизительно 15-95 мас.%, или приблизительно 25-95 мас.%, или приблизительно 50-95 мас.%, или приблизительно 50-99

мас.% этилендихлорида, или приблизительно 50-99,9 мас.% этилендихлорида, или приблизительно 50-99,99 мас.% этилендихлорида. В некоторых воплощениях оставшийся массовый процент составляет хлорэтанол. В некоторых воплощениях в реакции не образуется хлорэтанол. В некоторых воплощениях в реакции образуется менее 0,001 мас.% хлорэтанола, или менее 0,01 мас.%, или менее 0,1 мас.%, или менее 0,5 мас.%, или менее 1 мас.%, или менее 5 мас.%, или менее 10 мас.%, или менее 20 мас.%; при этом остаток составляет ЭДХ. В некоторых воплощениях в продукте-ЭДХ присутствует менее 0,001 мас.%, или менее 0,01 мас.%, или менее 0,1 мас.%, или менее 0,5 мас.%, или менее 1 мас.%, или менее 5 мас.% иона металла. В некоторых воплощениях в продукте-ЭДХ присутствует менее 0,001 мас.%, или менее 0,01 мас.%, или менее 0,1 мас.% хлорэтанола и/или иона металла.

В некоторых воплощениях продукт-ЭДХ, содержащий ион металла, можно подвергнуть стадии промывки, которая может включать промывку органическим растворителем или пропускание продукта-ЭДХ через колонну для удаления ионов металла. В некоторых воплощениях продукт-ЭДХ можно очистить посредством перегонки, в ходе которой можно отделить любые побочные продукты, такие как хлораль (CCl₃CHO) и/или хлоральгидрат (2,2,2-трихлорэтан-1,1-диол), если они образуются.

В некоторых воплощениях ненасыщенным углеводородом является пропен. В некоторых воплощениях ион металла в более высокой степени окисления, например, CuCl₂, обрабатывают пропеном, чтобы получить дихлорид пропана (C₃H₆Cl₂) или дихлорпропан (ДХП), который можно использовать для того, чтобы получить хлористый аллил (C₃H₅Cl). В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород представляет собой бутен или бутилен. В некоторых воплощениях ион металла в более высокой степени окисления, например CuCl₂, обрабатывают бутеном, чтобы получить дихлорбутан (C₄H₈Cl₂) или дихлорбутен (C₄H₆Cl₂), которые можно использовать для получения хлоропрена (C₄H₅Cl). В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород представляет собой бензол. В некоторых воплощениях ион металла в более высокой степени окисления, например CuCl₂, обрабатывают бензолом, чтобы получить хлорбензол. В некоторых воплощениях ион металла в более высокой степени окисления, например CuCl₂, обрабатывают ацетиленом, чтобы получить хлорацетилен, дихлорацетилен, винилхлорид, дихлорэтен, тетра-хлорэтен или их сочетание. В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород обрабатывают хлоридом металла в более высокой степени окисления, чтобы получить продукт, включающий, не ограничиваясь этим, этилендихлорид, хлорэтанол, хлорпропен, оксид пропилена (впоследствии дегидрохлорированный), хлористый аллил, метилхлорид, трихлорэтилен, тетрахлорэтен, хлорбензол, 1,2-дихлорэтан, 1,1,2-трихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, пентахлорэтан, 1,1-дихлорэтен, хлорфенол, хлорированный толуол и т.д.

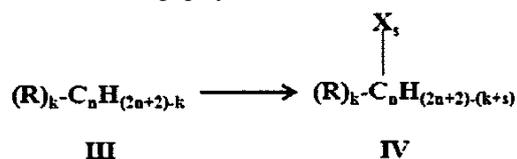
В некоторых воплощениях выход галогенированного углеводорода, полученного из ненасыщенного углеводорода, например выход ЭДХ из этилена, или выход ДХП из пропилена, или дихлорбутена из бутена, с использованием ионов металла, составляет более 90 мас.%, или более 95 мас.%, или от 90 до 95 мас.%, или от 90 до 99 мас.%, или от 90 до 99,9 мас.% В некоторых воплощениях селективность галогенированного углеводорода, полученного из ненасыщенного углеводорода, например, выход ЭДХ из этилена, или выход ДХП из пропилена, или дихлорбутена из бутена, с использованием ионов металла, составляет более 80 мас.%, или более 90 мас.%, или от 80 до 99 мас.% В некоторых воплощениях выход продукта за один проход в единицу времени на единицу объема контактного пространства (объемная производительность) для галогенированного углеводорода, полученного из ненасыщенного углеводорода, например, для ЭДХ из этилена, или для ДХП из пропилена, или для дихлорбутена из бутена, с использованием ионов металла, составляет более 3, или более 4, или более 5, или от 3 до 5, или от 3 до 6, или от 3 до 8.

В некоторых воплощениях можно провести реакцию металла с более высокой степенью окисления, образованного в анолите электрохимических устройств, изображенных на фиг. 1А, 1В, 2, 3А, 3В, 4А, 4В, 5А и 5В, с насыщенными углеводородами, чтобы получить соответствующие галогенированные углеводороды или сульфированные углеводороды, в зависимости от аниона, связанного с металлом. Например, хлорид металла, бромид металла, иодид металла или сульфат металла и т.д. может привести к получению соответствующих хлорированных углеводородов, бромированных углеводородов, иодированных углеводородов или сульфированных углеводородов после проведения реакции насыщенных углеводородов с галогенидом металла или сульфатом металла. В некоторых воплощениях реакция галогенида металла или сульфата металла с насыщенными углеводородами приводит к получению описанных выше продуктов, а также галогенида металла или сульфата металла в более низкой степени окисления. Затем ион металла в более низкой степени окисления можно рециркулировать обратно в электрохимическое устройство для получения иона металла в более высокой степени окисления.

Термин "насыщенный углеводород", применяемый в тексте данного описания, включает углеводород, не содержащий ненасыщенных атомов углерода или углеводородов. Углеводород может быть линейным, разветвленным или циклическим. Например, углеводород может представлять собой замещенные или незамещенные алканы и/или замещенные или незамещенные циклоалканы. Углеводороды могут иметь общую формулу незамещенного алкана C_nH_{2n+2}, где n равно 2-20, или 2-10, или 2-8, или 2-5. В некоторых воплощениях один или более атомов водорода в алкане или в циклоалканах можно дополнительно заменить другими функциональными группами, например, не ограничиваясь этим, галогеном

(включая хлор, бром, иод и фтор), карбоксильной группой (-COOH), гидроксильной группой (-OH), аминами и т.д.

В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в обеспеченных в тексте данного описания способах и устройствах имеет формулу III, которая после галогенирования или сульфирования (включая сульфатирование) приводит к соединению формулы IV



где n равно 2-10;

k равно 0-5;

s равно 1-5;

R независимо выбирают из водорода, галогена, -COOR', -OH и -NR'(R''), где R' и R'' независимо выбирают из водорода, алкила или замещенного алкила;

X представляет собой галоген, выбранный из фтора, хлора, брома и йода; -SO₃H или -OSO₂OH.

Следует понимать, что заместители R могут находиться на одном атоме углерода или более чем на одном атоме углерода, в зависимости от количества R и атомов углерода. Только в качестве примера, если n равно 3, а k равно 2, то заместители R могут находиться на одном и том же атоме углерода или на двух различных атомах углерода.

В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в способах и устройствах, обеспеченных в тексте данного описания, имеет формулу III, которая после галогенирования приводит к соединению с формулой IV, где n равно 2-10; k равно 0-5; s равно 1-5; R независимо выбран из водорода, галогена, -COOR', -OH и -NR'(R''), где R' и R'' независимо выбраны из водорода, алкила и замещенного алкила; и X представляет собой галоген, выбранный из хлора, брома и йода.

В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в способах и устройствах, обеспеченных в тексте данного описания, имеет формулу III, которая после галогенирования приводит к соединению с формулой IV, где n равно 2-5; k равно 0-3; a равно 1-4; R независимо выбран из водорода, галогена, -COOR', -OH и -NR'(R''), где R' и R'' независимо выбраны из водорода и алкила; и X представляет собой галоген, выбранный из хлора и брома.

В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в обеспеченных в тексте данного описания способах и устройствах имеет формулу III, которая после галогенирования приводит к соединению с формулой IV, где n равно 2-5; k равно 0-3; a s равно 1-4; R независимо выбран из водорода, галогена и -OH, и X представляет собой галоген, выбранный из хлора и брома.

Следует понимать, что если k больше 1, то заместители R могут находиться на одном и том же атоме углерода или на различных атомах углерода. Подобным образом, следует понимать, что если s больше 1, то заместители X могут находиться на одном и том же атоме углерода или на различных атомах углерода.

В некоторых воплощениях описанных выше примеров воплощения формулы III k равно 0, s равно 1-2. В таких воплощениях X представляет собой хлор.

Примеры замещенных или незамещенных алканов, например с формулой III, включают, не органичиваясь этим, метан, этан, хлорэтан, бромэтан, иодэтан, пропан, хлорпропан, гидроксипропан, бутан, хлорбутан, гидроксипропан, пентан, гексан, циклогексан, циклопентан, хлорциклопентан и т.д.

В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; превращение или окисление иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и обработку анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, насыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение катода в контакт с катодитом, и образование щелочи на катоде. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение катода в контакт с катодитом и получение щелочи и газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение катода в контакт с катодитом и получение газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение газодиффузионного катода в контакт с катодитом и получение щелочи на катоде. В некоторых воплощениях данного способа способ включает приведение газодиффузионного катода в контакт с катодитом и получение воды на катоде. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; перевод иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода в контакт с катодитом; образование щелочи, воды и/или газообразного водорода на катоде; и обработку анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, насыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях обеспечены способы, которые включают приведение анода в контакт с ионом металла, находящимся в анолите, в анодном отсеке; перевод иона металла на аноде из более низкой степени

окисления в более высокую степень окисления; приведение газодиффузионного катода в контакт с католином; образование щелочи или воды на катоде; и обработку анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, насыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях обработку иона металла в более высокой степени окисления насыщенным углеводородом можно проводить внутри катодного отсека или вне катодного отсека. В некоторых воплощениях обработка иона металла в более высокой степени окисления насыщенным углеводородом приводит к получению галогенированного углеводорода или сульфированного углеводорода, например, хлорированного, бромированного, иодированного или сульфированного углеводорода и иона металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях ион металла в более низкой степени окисления рециркулирует обратно в анодный отсек. В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в вышеупомянутых воплощениях, как описано в данном тексте, имеет формулу III (как описано в данном тексте) или представляет собой алкан C_2-C_{10} или алкан C_2-C_5 . В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в вышеупомянутых воплощениях, как описано в данном тексте, представляет собой метан. В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в вышеупомянутых воплощениях, как описано в данном тексте, представляет собой этан. В некоторых воплощениях насыщенный углеводород в вышеупомянутых воплощениях, как описано в данном тексте, представляет собой пропан. Галогенированный углеводород, полученный из такого насыщенного углеводорода, имеет формулу IV (как описано в данном тексте) и представляет собой, например, хлорметан, дихлорметан, хлорэтан, дихлорэтан, хлорпропан, дихлорпропан и т.д.

В некоторых воплощениях описанных выше способов, используемым ионом металла является платина, палладий, медь, железо, олово и хром. В некоторых воплощениях описанных выше способов на аноде не образуется газообразный хлор. В некоторых воплощениях описанных выше способов обработка насыщенного углеводорода ионом металла в более высокой степени окисления не требует газообразного кислорода и/или газообразного хлора. В некоторых воплощениях описанных выше способов на аноде не образуется газообразный хлор, а обработка насыщенного углеводорода ионом металла в более высокой степени окисления не требует газообразного кислорода и/или газообразного хлора.

В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод в контакте с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с насыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях данных устройств устройство включает катодный отсек, включающий катод с католином, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи на катоде. В некоторых воплощениях данных устройств устройство включает катодный отсек, включающий катод с католином, при этом катод выполнен с возможностью получения газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях данных устройств устройство включает катодный отсек, включающий катод с католином, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи и газообразного водорода на катоде. В некоторых воплощениях данных устройств устройство включает газодиффузионный катод с католином, при этом устройство выполнено с возможностью получения щелочи на катоде. В некоторых воплощениях данных устройств устройство включает газодиффузионный катод с католином, при этом катод выполнен с возможностью получения воды на катоде. В некоторых воплощениях обеспечены системы, которые включают анодный отсек, включающий анод с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла в анодном отсеке из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катодный отсек включающий катод с католином, при этом катод выполнен с возможностью образования в католите щелочи, воды и газообразного водорода; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с насыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, которые включают анодный отсек, включающий анод с ионом металла, находящимся в анолите, при этом анод выполнен с возможностью перевода в анодном отсеке иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катодный отсек, включающий газодиффузионный катод с католином, при этом катод выполнен с возможностью образования в католите щелочи или воды; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с насыщенным углеводородом. В некоторых воплощениях обработку иона металла в более высокой степени окисления насыщенным углеводородом можно проводить внутри катодного отсека или вне катодного отсека. В некоторых воплощениях обработка иона металла в более высокой степени окисления насыщенным углеводородом приводит к образованию хлорированных, бромированных, иодированных или сульфированных углеводородов и иона металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях устройство выполнено с возможностью образования иона металла в более низкой степени окисления из иона металла в более высокой степени окисления посредством реакции с насыщенным углеводородом, и подачи иона металла в более низкой степени окисления обратно в анодный отсек.

В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных выше, ион металла представляет со-

бой ион металла, описанный в данном тексте, например, не ограничиваясь этим, платину, палладий, медь, железо, олово или хром.

В некоторых воплощениях описанных выше устройств анод выполнен таким образом, что на нем не образуется газообразный хлор. В некоторых воплощениях описанных выше устройств реактор, выполненный с возможностью проведения реакции насыщенного углеводорода с ионом металла в более высокой степени окисления, выполнен таким образом, что он не требует газообразного кислорода и/или газообразного хлора. В некоторых воплощениях описанных выше способов анод выполнен таким образом, чтобы на нем не образуется газообразный хлор, а реактор выполнен таким образом, что он не требует газообразного кислорода и/или газообразного хлора.

Следует понимать, что пример электрохимического устройства, проиллюстрированного на фиг. 8А, может быть выполнен с возможностью использования насыщенных углеводородов путем замены ненасыщенного углеводорода насыщенным углеводородом. Соответственно, можно использовать подходящие ионы металла, такие как хлорид платины, хлорид палладия, хлорид меди и т.д.

В некоторых воплощениях хлорирование этана в водной среде хлоридом металла в более высокой степени окисления приводит к образованию хлорэтана, дихлорэтана или их сочетания. В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных в данном тексте, из этана образуется более 10 мас.%, или более 20 мас.%, или более 30 мас.%, или более 40 мас.%, или более 50 мас.%, или более 60 мас.%, или более 70 мас.%, или более 80 мас.%, или более 90 мас.%, или более 95 мас.%, или приблизительно 99 мас.%, или приблизительно 10-99 мас.%, или приблизительно 10-95 мас.%, или приблизительно 15-95 мас.%, или приблизительно 25-95 мас.%, или приблизительно 50-95 мас.%, или приблизительно 50-99 мас.%, или приблизительно 50-99,9 мас.%, или приблизительно 50-99,99 мас.% хлорэтана. В некоторых воплощениях оставшиеся массовые проценты составляет хлорэтанол и/или этилендихлорид. В некоторых воплощениях в реакции не образуется хлорэтанол. В некоторых воплощениях в реакции в составе остального продукта образуется менее 0,001 мас.%, или менее 0,01 мас.%, или менее 0,1 мас.%, или менее 0,5 мас.%, или менее 1 мас.%, или менее 5 мас.%, или менее 10 мас.%, или менее 20 мас.% хлорэтанола. В некоторых воплощениях в продукте присутствует менее 0,001 мас.%, или менее 0,01 мас.%, или менее 0,1 мас.%, или менее 0,5 мас.%, или менее 1 мас.%, или менее 5 мас.% иона металла. В некоторых воплощениях в продукте присутствует менее 0,001 мас.%, или менее 0,01 мас.%, или менее 0,1 мас.% хлорэтанола и/или иона металла.

В некоторых воплощениях выход галогенированного углеводорода из насыщенного углеводорода, например, выход хлорэтана или ЭДХ из этана, при использовании ионов металла, составляет более 90 мас.%, или более 95 мас.%, или от 90 до 95 мас.%, или от 90 до 99 мас.%, или от 90 до 99,9 мас.%. В некоторых воплощениях селективность по отношению к галогенированному углеводороду, полученному из насыщенного углеводорода, например, выход хлорэтана или ЭДХ из этана, при использовании ионов металла, составляет более 80 мас.%, или более 90 мас.%, или от 80 до 99 мас.%. В некоторых воплощениях выход продукта за один проход в единицу времени на единицу объема контактного пространства (объемная производительность) для галогенированного углеводорода из насыщенного углеводорода составляет более 3, или более 4, или более 5, или от 3 до 5, или от 3 до 6, или от 3 до 8.

Продукты, например, не ограничиваясь этим, галогенированный углеводород, кислота, карбонат и/или бикарбонат, полученные с помощью способов и устройств по данному изобретению, являются более "зелеными", чем такие же продукты, полученные с помощью традиционных способов и устройств, известных в уровне техники. Обеспечены способы получения "зеленого" галогенированного углеводорода, которые включают приведение анода в контакт с анолитом; окисление хлорида металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом; и галогенирование ненасыщенного или насыщенного углеводорода хлоридом металла в более высокой степени окисления для получения "зеленого" галогенированного углеводорода. В некоторых воплощениях обеспечен "зеленый" галогенированный углеводород, полученный способами, описанными в данном тексте. Также обеспечено устройство, которое включает анод в контакте с анолитом, в котором анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; катод в контакте с католитом; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции иона металла в более высокой степени окисления с ненасыщенным или насыщенным углеводородом для получения "зеленого" галогенированного углеводорода.

Термины "более зеленый" или "зеленый" или его грамматические эквиваленты, применяемые в тексте данного описания, включают любое химическое вещество или продукт, полученный с помощью способов или устройств по данному изобретению, которые обеспечивают более высокую экономию энергии или большее снижение напряжения по сравнению с таким же химическим веществом или продуктом, полученным способами, известными в уровне техники. Например, хлорщелочной процесс является процессом, который обычно используют для получения газообразного хлора, а газообразный хлор затем используют для хлорирования этилена с получением ЭДХ. Количество энергии, необходимое для получения ЭДХ по хлорщелочному способу, выше, чем количество энергии, необходимое для получения ЭДХ способом окисления металла по данному изобретению. Таким образом, ЭДХ, полученный с помощью

способов и устройств по данному изобретению, является более "зеленым", чем ЭДХ, полученный с помощью хлорщелочного способа. Такая экономия энергии проиллюстрирована на фиг. 8С, который иллюстрирует активационные барьеры для осуществления способов по данному изобретению в сравнении с активационными барьерами для хлорщелочного способа.

Как проиллюстрировано на фиг. 8С, проведено сравнение энергии, необходимой для получения ЭДХ хлорщелочным способом, и энергии, необходимой для получения ЭДХ с помощью способов и устройств по данному изобретению. Способ получения ЭДХ проиллюстрирован в двух частях. Электрохимическая часть, где окисление меди происходит в устройстве 1 и Устройстве 2 по данному изобретению, в сравнении с получением хлора, происходящим в хлорщелочном способе. Каталитическая часть, где хлорид меди(II) (полученный электрохимическим способом) хлорирует этилен в устройствах 1 и 2, и газообразный хлор (полученный хлорщелочным способом) хлорирует этилен (известный способ) с получением ЭДХ. В устройстве 1 электрохимическую реакцию проводят в отсутствии лиганда, а в устройстве 2 электрохимическую реакцию проводят в присутствии лиганда. В устройстве 1,

Устройстве 2 и в хлорщелочном способе катод представляет собой катод, на котором образуется газообразный водород, а плотность тока для электрохимической реакции составляет 300 mA/cm^2 . Как проиллюстрировано на фиг. 8С для электрохимической реакции, Устройство 1 обеспечивает экономию энергии более 125 кДж/моль по сравнению с хлорщелочным способом, а Устройство 2 обеспечивает экономию энергии более 225 кДж/моль по сравнению с хлорщелочным способом. Таким образом, можно получить экономию энергии до 300 кДж/моль ; или до 250 кДж/моль ; или от 50 до 300 кДж/моль ; или от 50 до 250 кДж/моль ; или от 100 до 250 кДж/моль ; или от 100 до 200 кДж/моль при получении "зеленого" галогенированного углеводорода, например, не ограничиваясь этим, ЭДХ, с помощью способов и устройств по данному изобретению, по сравнению с традиционным способом получения ЭДХ, например, хлорщелочным способом. Это приводит к экономии более чем $1 \text{ МВт}\cdot\text{ч}$ на тонну ЭДХ, или от 1 до $21 \text{ МВт}\cdot\text{ч}$ на тонну ЭДХ для устройств 1 и 2 по сравнению с хлорщелочным способом. Это также соответствует снижению напряжения более чем на 1 В или от 1 до 2 В ($1 \text{ В} \times 2$ электрона составляет приблизительно 200 кДж/моль) по сравнению с хлорщелочным способом.

Как также проиллюстрировано на фиг. 8С, каталитическая часть реакции имеет низкий теоретический барьер для каждого устройства 1 и 2 и высокий барьер для двух Устройств 1 и 2. Каталитическая реакция в устройстве 1 и устройстве 2 может происходить в точке низкого барьера или в точке высокого барьера или в любой точке между ними, в зависимости от условий, например, не ограничиваясь этим, концентрации, размера реактора, расходов и т.д. Даже если имеется некоторый подвод энергии для каталитических реакций в устройстве 1 и 2, он будет скомпенсирован благодаря значительной экономии энергии в электрохимической реакции, так что суммарная экономия энергии составляет до 100 кДж/моль , или более 100 кДж/моль , или от 50 до 100 кДж/моль , или от 0 до 100 кДж/моль . Это соответствует до $1 \text{ МВт}\cdot\text{ч}$ на тонну ЭДХ или более, или снижению напряжения на $0-1 \text{ В}$ или более чем на 1 В или на $1-2 \text{ В}$, по сравнению с хлорщелочным способом. Следует понимать, что и хлорщелочной способ и устройство 1 и устройство 2 работают в водной среде. Электрохимическая ячейка или каталитическая система, работающая в органическом растворителе (например, при частичном или полном удалении воды из электрохимической ячейки азеотропной перегонкой), может потребовать даже большего количества энергии, чем традиционный способ, и при этом не будет получаться "зеленый" галогенированный углеводород.

Также фиг. 8С дополнительно иллюстрирует экономию энергии в устройстве 2, которую дает изменение лиганда, по сравнению с устройством 1, где лиганд не используют.

Соответственно, обеспечены способы получения "зеленого" галогенированного углеводорода, которые включают приведение анода в контакт с анолитом; окисление хлорида металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом; и галогенирование ненасыщенного или насыщенного углеводорода хлоридом металла в более высокой степени окисления для получения "зеленого" галогенированного углеводорода; при этом данный способ приводит к суммарной экономии энергии более 100 кДж/моль ; или более 150 кДж/моль ; или более 200 кДж/моль ; или от 100 до 250 кДж/моль ; или от 50 до 100 кДж/моль ; или от 0 до 100 кДж/моль ; или данный способ приводит к снижению напряжения более чем на 1 В или на $0-1 \text{ В}$ или на $1-2 \text{ В}$ или на $0-2 \text{ В}$. Также обеспечено устройство, которое включает анод в контакте с анолитом, при этом анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; катод в контакте с католитом; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции иона металла в более высокой степени окисления с ненасыщенным или насыщенным углеводородом для получения "зеленого" галогенированного углеводорода; при этом устройство приводит к суммарной экономии энергии более 100 кДж/моль , или более 150 кДж/моль , или более 200 кДж/моль , или от 100 до 250 кДж/моль , или от 50 до 100 кДж/моль , или от 0 до 100 кДж/моль ; или устройство приводит к снижению напряжения более чем на 1 В или на $0-1 \text{ В}$ или на $1-2 \text{ В}$ или на $0-2 \text{ В}$.

Все электрохимические устройства и способы, описанные в данном тексте, работают в среде, со-

державшей более 5 мас.%, воды или более 6 мас.%, воды, или в водной среде. В одном из аспектов данные способы и устройства обеспечивают преимущество в отношении проведения реакции окисления металла в электрохимической ячейке и проведения реакции восстановления вне ячейки, и то и другое в водной среде. Заявители неожиданно обнаружили, что использование водной среды при галогенировании или сульфировании ненасыщенного или насыщенного углеводорода или газообразного водорода не только приводит к высокому выходу продукта и высокой селективности по продукту (что показано в приведенных здесь примерах), но также приводит к получению в водной среде восстановленного иона металла в более низкой степени окисления, который можно рециркулировать обратно в электрохимическое устройство. В некоторых воплощениях, поскольку электрохимическая ячейка эффективно работает в водной среде, из анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, который реагирует с ненасыщенным или насыщенным углеводородом или газообразным водородом в водной среде, не требуется удалять воду (например, с помощью азеотропной перегонки), или требуется минимальное удаление воды. Таким образом, использование водной среды как в электрохимической ячейке, так и в каталитической системе обеспечивает эффективные и менее энергоемкие устройства и способы по данному изобретению.

Соответственно, в некоторых воплощениях обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анолитом, при этом анолит содержит ион металла; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом; и проведение реакции ненасыщенного или насыщенного углеводорода с анолитом, содержащим ион металла в более высокой степени окисления, в водной среде; при этом водная среда содержит более 5 мас.%, воды, или более 5,5 мас.%, или более 6 мас.%, или от 5 до 90 мас.%, или от 5 до 95 мас.%, или от 5 до 99 мас.%, воды, или от 5,5 до 90 мас.%, или от 5,5 до 95 мас.%, или от 5,5 до 99 мас.%, воды, или от 6 до 90 мас.%, или от 6 до 95 мас.%, или от 6 до 99 мас.% воды. В некоторых воплощениях обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анолитом, при этом анолит содержит ион металла; окисление галогенида металла или сульфата металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом; и галогенирование или сульфирование ненасыщенного или насыщенного углеводорода галогенидом металла или сульфатом металла в более высокой степени окисления в водной среде; при этом водная среда содержит более 5 мас.%, или более 5,5 мас.%, или более 6 мас.%, или от 5 до 90 мас.%, или от 5 до 95 мас.%, или от 5 до 99 мас.%, воды, или от 5,5 до 90 мас.%, или от 5,5 до 95 мас.%, или от 5,5 до 99 мас.%, воды, или от 6 до 90 мас.%, или от 6 до 95 мас.%, или от 6 до 99 мас.% воды. Ненасыщенные углеводороды (например, с формулой I), насыщенные углеводороды (например, с формулой III), галогенированные углеводороды (например, с формулами II и IV), ионы металла и т.д. подробно описаны в данном тексте.

В некоторых воплощениях обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анолитом; окисление галогенида металла или сульфата металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом; и приведение галогенида металла или сульфата металла в более высокой степени окисления в контакт с газообразным водородом в водной среде с получением кислоты, например, хлористо-водородной кислоты или серной кислоты; при этом водная среда содержит более 5 мас.%, воды, или более 5,5 мас.%, или более 6 мас.%, или от 5 до 90 мас.%, или от 5 до 95 мас.%, или от 5 до 99 мас.%, воды, или от 5,5 до 90 мас.%, или от 5,5 до 95 мас.%, или от 5,5 до 99 мас.%, воды, или от 6 до 90 мас.%, или от 6 до 95 мас.%, или от 6 до 99 мас.% воды. В некоторых воплощениях катод производит гидроксид-ионы.

В некоторых воплощениях описанных выше способов на катоде получают воду, щелочь и/или газообразный водород. В некоторых воплощениях описанных выше способов катод представляет собой ККД, производящий воду. В некоторых воплощениях описанных выше способов катод представляет собой ККД, производящий щелочь. В некоторых воплощениях описанных выше способов катод производит газообразный водород. В некоторых воплощениях описанных выше способов катод представляет собой катод с кислородной деполяризацией, который восстанавливает кислород и воду до гидроксид-ионов; катод представляет собой производящий газообразный водород катод, который восстанавливает воду до газообразного водорода и гидроксид-ионов; катод представляет собой производящий газообразный водород катод, который восстанавливает хлористо-водородную кислоту до газообразного водорода; или катод представляет собой катод с кислородной деполяризацией, на котором происходит реакция хлористо-водородной кислоты и газообразного кислорода с образованием воды.

В некоторых воплощениях описанных выше способов ион металла представляет собой любой ион металла, описанный в данном тексте. В некоторых воплощениях описанных выше способов ион металла выбирают из группы, состоящей из железа, хрома, меди, олова, серебра, кобальта, урана, свинца, ртути, ванадия, висмута, титана, рутения, осмия, европия, цинка, кадмия, золота, никеля, палладия, платины, родия, иридия, марганца, технеция, рения, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, циркония, гафния и их сочетания. В некоторых воплощениях ион металла выбирают из группы, состоящей из железа, хрома, меди и олова. В некоторых воплощениях ионом металла является медь. В некоторых воплощениях более низкая степень окисления иона металла составляет 1+, 2+, 3+, 4+ или 5+. В некоторых воплощениях более высокая степень окисления иона металла составляет 2+, 3+, 4+, 5+ или 6+.

В некоторых воплощениях способ дополнительно включает рециркуляцию по меньшей мере части иона металла в более низкой степени окисления обратно в электрохимическую ячейку. В некоторых воплощениях в данном способе не проводят азеотропную перегонку воды перед осуществлением реакции иона металла в более высокой степени окисления с ненасыщенным или насыщенным углеводородом.

В некоторых воплощениях в описанных выше способах на аноде не образуется газообразный хлор. В некоторых воплощениях описанные выше способы не требуют газообразного кислорода и/или газообразного хлора для хлорирования ненасыщенного или насыщенного углеводорода до хлорированного углеводорода.

В некоторых воплощениях обеспечено устройство, включающее анод в контакте с анолитом, содержащим ион металла, при этом анод выполнен с возможностью окисления иона металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; катод в контакте с католитом; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, с ненасыщенным углеводородом или насыщенным углеводородом, в водной среде; при этом водная среда содержит более 5 мас.% воды, или более 5,5 мас.%, или более 6 мас.%, или от 5 до 90 мас.%, или от 5 до 95 мас.%, или от 5 до 99 мас.%, воды, или от 5,5 до 90 мас.%, или от 5,5 до 95 мас.%, или от 5,5 до 99 мас.%, воды, или от 6 до 90 мас.%, или от 6 до 95 мас.%, или от 6 до 99 мас.% воды. В некоторых воплощениях обеспечено устройство, включающее анод, находящийся в контакте с анолитом и выполненный с возможностью окисления на аноде галогенида металла или сульфата металла от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; катод в контакте с католитом; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения галогенирования или сульфирования ненасыщенного или насыщенного углеводорода галогенидом или сульфатом металла в более высокой степени окисления в водной среде; при этом водная среда содержит более 5 мас.% воды, или более 5,5 мас.%, или более 6 мас.%, или от 5 до 90 мас.%, или от 5 до 95 мас.%, или от 5 до 99 мас.%, воды, или от 5,5 до 90 мас.%, или от 5,5 до 95 мас.%, или от 5,5 до 99 мас.%, воды, или от 6 до 90 мас.%, или от 6 до 95 мас.%, или от 6 до 99 мас.% воды.

В некоторых воплощениях обеспечено устройство, включающее анод в контакте с анолитом, выполненный с возможностью окисления галогенида металла или сульфата металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; катод в контакте с католитом; и реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью осуществления контакта галогенида или сульфата металла в более высокой степени окисления с газообразным водородом в водной среде с образованием кислоты, например, хлористо-водородной кислоты или серной кислоты; при этом водная среда содержит более 5 мас.% воды, или более 5,5 мас.%, или более 6 мас.%, или от 5 до 90 мас.%, или от 5 до 95 мас.%, или от 5 до 99 мас.%, воды, или от 5,5 до 90 мас.%, или от 5,5 до 95 мас.%, или от 5,5 до 99 мас.%, воды, или от 6 до 90 мас.%, или от 6 до 95 мас.%, или от 6 до 99 мас.% воды.

В некоторых воплощениях описанных выше устройств катод выполнен с возможностью получения гидроксид-иона. В некоторых воплощениях описанных выше устройств катод выполнен с возможностью получения газообразного водорода. В некоторых воплощениях описанных выше устройств катод выполнен с возможностью получения воды. В некоторых воплощениях описанных выше устройств катод представляет собой ККД. В некоторых воплощениях таких способов и устройств не требуется азеотропная перегонка воды для снижения количества воды в анолите. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает сепаратор, функционально соединенный с реактором, который отделяет продукт, например, кислоту или галогенированный углеводород, от иона металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает систему рециркуляции, функционально соединенную с сепаратором и анодным отсеком электрохимического устройства, выполненную с возможностью рециркуляции по меньшей мере части иона металла в более низкой степени окисления из сепаратора обратно в электрохимическую ячейку. Такая система рециркуляции может представлять собой трубопровод, трубу, трубку и т.д., которые можно использовать для перемещения растворов. С такими системами рециркуляции могут быть связаны соответствующие регулирующие клапаны и системы компьютерного контроля.

В некоторых воплощениях описанные выше устройства выполнены таким образом, что на аноде не образуется газообразный хлор. В некоторых воплощениях описанные выше устройства выполнены таким образом, что они не требуют газообразного кислорода и/или газообразного хлора для хлорирования ненасыщенного или насыщенного углеводорода до галогенированного углеводорода.

В некоторых воплощениях описанные в данном тексте электрохимические устройства и способы включают водную среду, содержащую более 5 мас.% воды. В некоторых воплощениях водная среда включает более 5 мас.% воды, или более 6 мас.%, или более 8 мас.% воды, или более 10 мас.% воды, или более 15 мас.% воды, или более 20 мас.% воды, или более 25 мас.% воды, или более 50 мас.% воды, или более 60 мас.% воды, или более 70 мас.% воды, или более 80 мас.% воды, или более 90 мас.% воды, или приблизительно 99 мас.% воды, или от 5 до 100 мас.% воды, или от 5 до 99 мас.% воды, или от 5 до 90 мас.% воды, или от 5 до 80 мас.% воды, или от 5 до 70 мас.% воды, или от 5 до 60 мас.% воды, или от 5

до 50 мас.% воды, или от 5 до 40 мас.% воды, или от 5 до 30 мас.% воды, или от 5 до 20 мас.% воды, или от 5 до 10 мас.% воды, или от 6 до 100 мас.% воды, или от 6 до 99 мас.% воды, или от 6 до 90 мас.% воды, или от 6 до 80 мас.% воды, или от 6 до 70 мас.% воды, или от 6 до 60 мас.% воды, или от 6 до 50 мас.% воды, или от 6 до 40 мас.% воды, или от 6 до 30 мас.% воды, или от 6 до 20 мас.% воды, или от 6 до 10 мас.% воды, или от 8 до 100 мас.% воды, или от 8 до 99 мас.% воды, или от 8 до 90 мас.% воды, или от 8 до 80 мас.% воды, или от 8 до 70 мас.% воды, или от 8 до 60 мас.% воды, или от 8 до 50 мас.% воды, или от 8 до 40 мас.% воды, или от 8 до 30 мас.% воды, или от 8 до 20 мас.% воды, или от 8 до 10 мас.% воды, или от 10 до 100 мас.% воды, или от 10 до 75 мас.% воды, или от 10 до 50 мас.% воды, или от 20 до 100 мас.% воды, или от 20 до 50 мас.% воды, или от 50 до 100 мас.% воды, или от 50 до 75 мас.% воды, или от 50 до 60 мас.% воды, или от 70 до 100 мас.% воды, или от 70 до 90 мас.% воды, или от 80 до 100 мас.% воды. В некоторых воплощениях водная среда может включать водорастворимый органический растворитель.

В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных в данном тексте, общее количество иона металла в анолите или количество меди в анолите или количество железа в анолите или количество хрома в анолите или количество олова в анолите или количество платины или количество иона металла, которое находится в контакте с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, составляет от 1 до 12 М, или от 1 до 11 М, или от 1 до 10 М, или от 1 до 9 М, или от 1 до 8 М, или от 1 до 7 М, или от 1 до 6 М, или от 1 до 5 М, или от 1 до 4 М, или от 1 до 3 М, или от 1 до 2 М, или от 2 до 12 М, или от 2 до 11 М, или от 2 до 10 М, или от 2 до 9 М, или от 2 до 8 М, или от 2 до 7 М, или от 2 до 6 М, или от 2 до 5 М, или от 2 до 4 М, или от 2 до 3 М, или от 3 до 12 М, или от 3 до 11 М, или от 3 до 10 М, или от 3 до 9 М, или от 3 до 8 М, или от 3 до 7 М, или от 3 до 6 М, или от 3 до 5 М, или от 3 до 4 М, или от 4 до 12 М, или от 4 до 11 М, или от 4 до 10 М, или от 4 до 9 М, или от 4 до 8 М, или от 4 до 7 М, или от 4 до 6 М, или от 4 до 5 М, или от 5 до 12 М, или от 5 до 11 М, или от 5 до 10 М, или от 5 до 9 М, или от 5 до 8 М, или от 5 до 7 М, или от 5 до 6 М, или от 6 до 12 М, или от 6 до 11 М, или от 6 до 10 М, или от 6 до 9 М, или от 6 до 8 М, или от 6 до 7 М, или от 7 до 12 М, или от 7 до 11 М, или от 7 до 10 М, или от 7 до 9 М, или от 7 до 8 М, или от 8 до 12 М, или от 8 до 11 М, или от 8 до 10 М, или от 8 до 9 М, или от 9 до 12 М, или от 9 до 11 М, или от 9 до 10 М, или от 10 до 12 М, или от 10 до 11 М, или от 11 до 12 М. В некоторых воплощениях общее количество иона металла в анолите, как описано выше, представляет собой количество иона металла в более низкой степени окисления плюс количество иона металла в более высокой степени окисления, или общее количество иона металла в более высокой степени окисления, или общее количество иона металла в более низкой степени окисления.

В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных в данном тексте, анолит, содержащий ион металла, может содержать смесь иона металла в более низкой степени окисления и иона металла в более высокой степени окисления. В некоторых воплощениях может быть желательным иметь в анолите смесь иона металла в более низкой степени окисления и иона металла в более высокой степени окисления. В некоторых воплощениях анолит, который приводят в контакт с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, содержит ион металла в более низкой степени окисления и ион металла в более высокой степени окисления. В некоторых воплощениях ион металла в более низкой степени окисления и ион металла в более высокой степени окисления присутствуют в таком соотношении, чтобы протекала реакция иона металла с ненасыщенным или насыщенным углеводородом с образованием галогенированного или сульфированного углеводорода. В некоторых воплощениях отношение иона металла в более высокой степени окисления к иону металла в более низкой степени окисления составляет от 20:1 до 1:20, или от 14:1 до 1:2, или от 14:1 до 8:1, или от 14:1 до 7:1, или от 2:1 до 1:2, или от 1:1 до 1:2, или от 4:1 до 1:2, или от 7:1 до 1:2.

В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных в данном тексте, анолит в электрохимических устройствах и способах по данному изобретению содержит ион металла в более высокой степени окисления в диапазоне от 4 до 7 М, ион металла в более низкой степени окисления в диапазоне от 0,1 до 2 М и хлорид натрия в диапазоне от 1 до 3 М. Анолит может содержать от 0,01 до 0,1 М хлористоводородной кислоты. В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных в данном тексте, анолит, вступающий в реакцию с газообразным водородом или с ненасыщенным или насыщенным углеводородом, содержит ион металла в более высокой степени окисления в диапазоне от 4 до 7 М, ион металла в более низкой степени окисления в диапазоне от 0,1 до 2 М и хлорид натрия в диапазоне от 1 до 3 М. Анолит может содержать от 0,01 до 0,1 М хлористоводородной кислоты.

В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных в данном тексте, анолит может содержать другой катион, в дополнение к иону металла. Другой катион включает, не ограничиваясь этим, ионы щелочных металлов и/или ионы щелочно-земельных металлов, например, не ограничиваясь этим, литий, натрий, кальций, магний и т.д. Содержание другого катиона, добавленного к анолиту, может составлять от 0,01 до 5 М или от 0,01 до 1 М или от 0,05 до 1 М или от 0,5 до 2 М или от 1 до 5 М.

В некоторых воплощениях способов и устройств, описанных в данном тексте, анолит может содержать кислоту. Кислоту можно добавлять к анолиту, чтобы довести pH анолита до 1 или 2 или менее. Кислота может представлять собой хлористоводородную или серную кислоту.

Устройства, обеспеченные в тексте данного описания, включают реактор, функционально соеди-

ненный с анодным отсеком. Реактор выполнен с возможностью приведения хлорида металла, содержащегося в анолите, в контакт с газообразным водородом или ненасыщенным или насыщенным углеводородом. Реактор может представлять собой любое средство осуществления контакта хлорида металла, содержащегося в анолите, с газообразным водородом или ненасыщенным или насыщенным углеводородом. Такие средства или такой реактор хорошо известны в уровне техники и включают, не ограничиваясь этим, трубы, каналы, емкости, серии емкостей, контейнеры, колонны, трубопроводы и т.п. Некоторые примеры таких реакторов изображены на фиг. 7А, 7В, 10А и 10В. Реактор может быть снабжен одним или более блоками управления для контроля за датчиками температуры, датчиками давления, управляющими механизмами, инжекторами инертного газа и т.д., чтобы отслеживать, регулировать и/или облегчать протекание реакции. В некоторых воплощениях реакцию между хлоридом металла, в котором металл находится в более высокой степени окисления, и ненасыщенным или насыщенным углеводородом проводят в реакторе при температуре от 100 до 200°C или от 100 до 175°C или от 150 до 175°C и давлении 0,7-3,4 МПа (100-500 фунт/кв.дюйм), или 0,7-2,8 МПа (100-400 фунт/кв.дюйм), или 0,7-2,1 МПа (100-300 фунт/кв.дюйм), или 1,0-2,4 МПа (150-350 фунт/кв.дюйм). В некоторых воплощениях компоненты реактора облицованы тефлоном, чтобы предотвратить коррозию этих компонентов. Некоторые примеры реакторов для проведения реакции иона металла, находящегося в более высокой степени окисления, с газообразным водородом проиллюстрированы на фиг. 7А и 7В.

В некоторых воплощениях ненасыщенный и насыщенный углеводород можно регулируемо направлять в анодный отсек, где галогенид или сульфат металла в более высокой степени окисления реагирует с ненасыщенным или насыщенным углеводородом с образованием соответствующих продуктов внутри анодного отсека. В некоторых воплощениях ненасыщенный или насыщенный углеводород можно регулируемо направлять в анодный отсек, где хлорид или сульфат металла в более высокой степени окисления реагирует с ненасыщенным или насыщенным углеводородом с образованием хлорированного углеводорода. Такие устройства включают систему подачи ненасыщенного или насыщенного углеводорода, которая функционально соединена с анодным отсеком и выполнена с возможностью подачи ненасыщенного или насыщенного углеводорода в анодный отсек. Ненасыщенный или насыщенный углеводород может представлять собой твердое вещество, жидкость или газ. Ненасыщенный или насыщенный углеводород можно подавать на анод, используя любые средства перемещения ненасыщенного или насыщенного углеводорода из внешнего источника в анодный отсек. Такие средства перемещения ненасыщенного или насыщенного углеводорода из внешнего источника в анодный отсек, или система подачи ненасыщенного или насыщенного углеводорода, хорошо известны в уровне техники и включают, не ограничиваясь этим, трубы, емкости, каналы, трубопроводы и т.п. В некоторых воплощениях устройство или система подачи ненасыщенных или насыщенных углеводородов включает трубопровод, который направляет ненасыщенный или насыщенный углеводород из внешнего источника к аноду. Следует понимать, что ненасыщенный или насыщенный углеводород можно направлять к аноду со дна ячейки, из верхней части ячейки или сбоку. В некоторых воплощениях ненасыщенный или насыщенный газообразный углеводород направляют к аноду таким образом, что ненасыщенный или насыщенный газообразный углеводород не находится в непосредственном контакте с анолитом. В некоторых воплощениях ненасыщенный или насыщенный углеводород можно направить к аноду через многочисленные входные отверстия. Источник ненасыщенного или насыщенного углеводорода, который обеспечивает поступление ненасыщенного или насыщенного углеводорода в анодный отсек в способах и устройствах, обеспеченных в тексте данного описания, включает любой источник ненасыщенного или насыщенного углеводорода, известный в уровне техники. Такие источники включают, без ограничений, имеющиеся в продаже ненасыщенные или насыщенные углеводороды и/или установки для получения ненасыщенных или насыщенных углеводородов, например, предприятия нефтехимической промышленности.

В некоторых воплощениях обеспечены способы и устройства, в которых электрохимические ячейки по данному изобретению монтируют в месте получения ненасыщенного или насыщенного углеводорода, например, на нефтеперерабатывающем предприятии, для проведения галогенирования, например, хлорирования, ненасыщенного или насыщенного углеводорода. В некоторых воплощениях содержащий ион металла анолит из электрохимического устройства транспортируют на нефтеперерабатывающее предприятие, где получают ненасыщенный или насыщенный углеводород, для проведения галогенирования, например, хлорирования, ненасыщенного или насыщенного углеводорода. В некоторых воплощениях способов и устройств по данному изобретению можно использовать газообразный этилен из нефтеперерабатывающих предприятий, без необходимости фильтрации или очистки газообразного этилена. Обычно установки для получения газообразного этилена очищают газ в скруббере, чтобы избавиться от примесей. В некоторых воплощениях способов и устройств по данному изобретению такая предварительная очистка газа в скруббере не является необходимой, и ее можно избежать.

В некоторых воплощениях получение металла и процессы галогенирования, например, реакция хлорирования, происходят в одном и том же анодном отсеке. Иллюстративный пример такого воплощения приведен на фиг. 9. Следует понимать, что устройство 900, изображенное на фиг. 9, приведено только для иллюстративных целей, и для данного устройства в равной степени применимы ионы других металлов в других степенях окисления, другие ненасыщенные или насыщенные углеводороды, другие

электрохимические устройства, в катодном отсеке которых образуются продукты, отличные от щелочи, например, вода или газообразный водород, а также другие ненасыщенные или насыщенные газообразные углеводороды. В некоторых воплощениях, как проиллюстрировано на фиг. 9, электрохимическое устройство 900 включает анод, расположенный вблизи АОМ. Устройство 900 также включает газодиффузионный слой (ГДС). Анолит находится в контакте с анодом на одной стороне и с ГДС на другой стороне. В некоторых воплощениях анод может быть расположен таким образом, чтобы минимизировать сопротивление анолита; например, анод может быть расположен вблизи АОМ или граничить с АОМ. В некоторых воплощениях анод превращает ионы металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления. Например, анод превращает ионы металла из степени окисления 1+ в степень окисления 2+. Ионы Cu^{2+} объединяются с хлорид-ионами с образованием CuCl_2 . Газообразный этилен сжимают в газовой камере на одной стороне ГДС. Затем газообразный этилен диффундирует через газодиффузионный слой и реагирует с хлоридом металла в более высокой степени окисления с образованием хлорированного углеводорода, например, этилендихлорида. В свою очередь, хлорид металла CuCl_2 подвергают восстановлению до более низкой степени окисления с образованием CuCl . В некоторых воплощениях анолит можно отобрать, и этилендихлорид можно отделить от анолита с использованием технологий разделения, хорошо известных в уровне техники, включая, не ограничиваясь этим, применение фильтрации, перегонки под вакуумом, фракционной перегонки, фракционной кристаллизации, ионообменной смолы и т.д. В некоторых воплощениях этилендихлорид может иметь большую плотность, чем анолит, и может образовывать отдельный слой внутри анодного отсека. В таких воплощениях этилендихлорид можно удалять со дна ячейки. В некоторых воплощениях газовая камера на одной стороне ГДС может иметь выпускное отверстие для удаления газа. В некоторых воплощениях анодный отсек может иметь выпускное отверстие для удаления газообразного этилена или газообразных побочных продуктов. Устройство 900 также включает катод с кислородной деполяризацией, который производит гидроксид-ионы из воды и кислорода. Гидроксид-ионы могут участвовать в любом из процессов осаждения карбонатов, описанных в данном тексте. В некоторых воплощениях катод не является газодиффузионным катодом, а представляет собой катод, описанный на фиг. 4А или 4В. В некоторых воплощениях устройство 900 можно применять к любому электрохимическому устройству, которое производит щелочь.

В некоторых воплощениях описанных в данном тексте устройств и способов на катоде не образуется газ. В некоторых воплощениях описанных в данном тексте устройств и способов на катоде образуется газообразный водород. В некоторых воплощениях описанных в данном тексте устройств и способов на аноде не образуется газ. В некоторых воплощениях описанных в данном тексте устройств и способов на аноде не используют другого газа кроме газообразного ненасыщенного или насыщенного углеводорода.

Другой иллюстративный пример реактора, соединенного с электрохимическим устройством, приведен на фиг. 10А. Как проиллюстрировано на фиг. 10А, анодный отсек электрохимического устройства (электрохимическое устройство может представлять собой любое электрохимическое устройство, описанное в данном тексте) соединен с реактором, который также соединен с источником ненасыщенного или насыщенного углеводорода; на фиг. 10А пример проиллюстрирован этиленом (C_2H_4). В некоторых воплощениях электрохимическое устройство и реактор находятся внутри одного и того же блока и соединены внутри этого блока. Анолит, содержащий ион металла в более высокой степени окисления, возможно, вместе с ионом металла в более низкой степени окисления, подают, совместно с этиленом, в предварительно напряженный (например, футерованный огнеупорным слоем) реактор. Хлорирование этилена происходит внутри реактора с образованием этилендихлорида (ЭДХ) (или дихлорэтана (ДХЭ)) и иона металла в более низкой степени окисления. Реактор может работать в диапазоне 171-182°C (340-360°F) и 1,4-2,1 МПа (200-300 фунт/кв.дюйм). Для обеспечения работы с высокой селективностью в реакторе могут быть заданы и другие условия, такие как (не ограничиваясь этим) концентрация иона металла, отношение иона металла в более низкой степени окисления к иону металла в более высокой степени окисления, парциальные давления ДХЭ и паров воды. Тепло реакции можно отводить за счет испарения воды. В некоторых воплощениях в реакторе может не требоваться охлаждающая поверхность и, таким образом, может не требоваться создание градиентов температуры или строгий контроль температуры. Выходящие из реактора газы можно быстро охлаждать водой в предварительно напряженной (например, футерованной огнеупорным слоем) насадочной колонне (что показано на фиг. 10А как "быстрое охлаждение"). Жидкость, выходящую из колонны, можно дополнительно охладить и разделить на водную фазу и фазу ДХЭ. Водную фазу можно разделить, причем часть рециркулируют в колонну в качестве охлаждающей воды, а оставшуюся часть можно рециркулировать в реактор или в электрохимическое устройство. Продукт - ДХЭ можно дополнительно охладить и быстро испарить, чтобы отделить большее количество воды и растворенного этилена. Этот растворенный этилен можно рециркулировать, как показано на фиг. 10А. Несконденсированные газы из охлаждающей колонны можно рециркулировать в реактор, за исключением продувочного потока для удаления инертных веществ. Продувочный поток может проходить через устройство извлечения этилена, чтобы сохранять коэффициент общего использования этилена высоким, например 95%. Можно провести экспериментальное определение пределов воспламеняемости газообразного этилена при фактических рабочих температуре, давлении и составах. Конструкционный материал установки может включать предварительно напряженную огнеупорную футеровку,

Hastealloy В и С, инконель, титан с легирующими добавками (например, АК0Т, Grade II), тантал, поливинилиденфторид (Купаг), тефлон, полиэфирэфиркетон (РЕЕК), стекло или другие полимеры или пластмассы. Реактор можно также сконструировать таким образом, чтобы анолит непрерывно втекал в реактор и вытекал из него.

Другой иллюстративный пример реактора, соединенного с электрохимическим устройством, приведен на фиг. 10В. Как показано на фиг. 10В, реакторное устройство 1000 представляет собой стеклянную емкость А, подвешенную на верхней части металлического фланца В, присоединенного к выпускной линии С посредством металлической шаровой муфты, приваренной к верхней части фланца. Стеклянный реактор заключен в нагреваемую электричеством металлическую оболочку D. Подвод тепла и температуру можно регулировать автоматическим регулятором температуры. Углекислый газ можно вводить в металлическую оболочку через отверстие Е и через стеклянную трубку F, нижняя часть которой закрыта пористым стеклянным фильтром. Такая схема может обеспечивать выравнивание давления с обеих сторон стеклянного реактора. Углекислый газ может контактировать с раствором металла (металла в более высокой степени окисления), находящимся в нижней части реактора, и может барботировать через эту среду. Летучие продукты, пары воды и/или непрореагировавший

углекислый газ могут выходить по линии С, которую можно снабдить клапаном Н, способным понижать давление до атмосферного. Выходящие газы могут проходить через соответствующую систему улавливания для удаления продукта. Устройство также можно оснастить байпасом G, который позволяет газу проходить через зону давления, не проходя через среду водного раствора металла. В некоторых воплощениях восстановленные ионы металла в более низкой степени окисления, которые остаются в емкости, подвергаются электролизу, как описано в данном тексте, чтобы регенерировать ионы металла в более высокой степени окисления.

Иллюстративный пример воплощения данного изобретения приведен на фиг. 11. Как проиллюстрировано на фиг. 11, электрохимическое устройство 600, изображенное на фиг. 6 (или, в качестве альтернативы, устройство 400, изображенное на фиг. 4А), можно объединить с электрохимическим устройством 1100 CuCl-HCl (также проиллюстрированным в качестве устройства на фиг. 4В). В электрохимическом устройстве 1100 CuCl-HCl на анод подают CuCl и HCl, что приводит к образованию CuCl₂ и ионов водорода. Ионы водорода проходят через протонообменную мембрану к катоду, где образуется газообразный водород. В некоторых воплощениях можно также использовать пропускающие хлорид мембраны. В некоторых воплощениях предполагают, что ячейка CuCl-HCl может работать при напряжении 0,5 В или менее, а устройство 600 может работать при напряжении 0 В или менее. Из-за потерь за счет сопротивления напряжение может в некоторой степени отличаться от предполагаемого напряжения.

В одном из аспектов в устройствах и способах, обеспеченных в тексте данного описания, CuCl₂, образованный в анолите, можно использовать для получения меди. Например, CuCl₂, полученный в устройствах и способах по данному изобретению, можно использовать для процесса выщелачивания при извлечении меди из медных минералов. Только в качестве примера, минералом, который можно выщелачивать в хлоридной среде с помощью окислителя, Cu²⁺, является халькопирит. Двухвалентная медь может выщелачивать медь их халькопирита и других сульфидов. После того как медь выщелочена, можно извлечь другие минералы, такие как железо, серу, золото, серебро и т.д. В некоторых воплощениях CuCl₂, полученный с помощью описанной здесь электрохимической ячейки, можно добавлять к концентрату медного минерала. Ионы Cu²⁺ могут окислять медный минерал и образовывать CuCl. Раствор CuCl, полученный из концентрата, можно подавать обратно в анодный отсек электрохимической ячейки, описанной в данном тексте, где можно превратить CuCl в CuCl₂. Затем CuCl₂ можно подавать обратно в минеральный концентрат для дальнейшего окисления медного минерала. После того как медь выщелочена, можно провести цементацию серебра, наряду с дополнительным осаждением цинка, свинца и т.д. Затем медь можно осадить в виде оксида меди посредством обработки щелочью; при этом щелочь может быть получена в катодном отсеке электрохимической ячейки. После осаждения меди в виде оксида, фильтрат NaCl можно возратить в электрохимическую ячейку. Газообразный водород, полученный на катоде, можно использовать для восстановления оксида меди с получением металлической меди (при высокой температуре). Затем из расплавленной меди можно отлить медные изделия, например стержень для получения медной проволоки. Этот способ можно применять для низкокачественных руд или для различных типов медных минералов. Электрохимическую установку можно расположить вблизи карьера или вблизи обогатительной установки, что устраняет расходы на транспортировку отходов и позволяет транспортировать только представляющие ценность продукты, т.е. металл.

Способы и устройства, описанные в данном тексте, могут быть периодическими способами или устройствами или способами или устройствами с непрерывным потоком.

Реакцию газообразного водорода или ненасыщенного или насыщенного углеводорода с ионом металла в более высокой степени окисления, как описано здесь в аспектах и воплощениях, проводят в водной среде. В некоторых воплощениях такая реакция может идти в неводной жидкой среде, которая может представлять собой растворитель для сырья - углеводорода или газообразного водорода. Жидкая среда или растворитель могут быть водными или неводными. При этом подходящие неводные растворители представляют собой полярные и неполярные апротонные растворители, например диметилформа-

мид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), галогенированные углеводороды, например дихлорметан, четыреххлористый углерод и 1,2-дихлорэтан, и органические нитрилы, например ацетонитрил. Органические растворители могут содержать атом азота, способный формировать химическую связь с металлом, находящимся в более низкой степени окисления, и, таким образом, придавать повышенную стабильность иону металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях органическим растворителем является ацетонитрил.

В некоторых воплощениях, если органический растворитель используют для реакции иона металла в более высокой степени окисления с газообразным водородом или углеводородом, может потребоваться удаление воды из среды, содержащей металл. Как таковой ион металла, полученный из описанного здесь электрохимического устройства, может содержать воду. В некоторых воплощениях воду можно удалить из среды, содержащей ион металла, с помощью азеотропной перегонки смеси. В некоторых воплощениях растворитель, содержащий ион металла в более высокой степени окисления и газообразный водород или ненасыщенный или насыщенный углеводород, может содержать 5-90 мас.%, или 5-80 мас.%, или 5-70 мас.%, или 5-60 мас.%, или 5-50 мас.%, или 5-40 мас.%, или 5-30 мас.%, или 5-20 мас.%, или 5-10 мас.%, воды в реакционной среде. Количество воды, которое является допустимым в реакционной среде, может зависеть от конкретного носителя галогенида в этой среде; например, допустимое количество воды для хлорида меди(II) будет больше, чем для хлорида железа(III). Такой азеотропной перегонки можно избежать, если в реакциях используют водную среду.

В некоторых воплощениях реакция иона металла в более высокой степени окисления с газообразным водородом или ненасыщенным или насыщенным углеводородом может происходить при температуре реакции от 50 до 350°C. В водной среде реакцию можно проводить при давлении выше атмосферного, до 6,9 МПа (1000 фунт/кв.дюйм) или менее, чтобы поддерживать реакционную среду в жидкой фазе при температуре от 50 до 200°C, обычно от приблизительно 120 до приблизительно 180°C.

В некоторых воплощениях реакция иона металла в более высокой степени окисления с ненасыщенным или насыщенным углеводородом может включать носитель галогенида. В некоторых воплощениях отношение галогенида металла к общему количеству иона металла в более высокой степени окисления составляет 1:1; или больше чем 1:1; или 1,5:1; или больше чем 2:1; или по меньшей мере 3:1. Таким образом, например, это отношение в растворах галогенида меди(II) в концентрированной хлористоводородной кислоте может составлять приблизительно 2:1 или 3:1. В некоторых воплощениях из-за высокой скорости использования носителя галогенида может быть желательным использовать галогениды металла в высокой концентрации и применять насыщенные или близкие к насыщенным растворы галогенидов металлов. Если требуется, растворы можно забуферивать, чтобы поддерживать pH на требуемом уровне в ходе реакции галогенирования.

В некоторых воплощениях к раствору, содержащему ион металла в более высокой степени окисления, можно добавить негалогенидную соль металла. Добавленная соль может быть растворима в растворе галогенида металла. Примеры подходящих солей для введения в растворы хлорида меди(II) включают, не ограничиваясь этим, сульфат меди, нитрат меди и тетрафторборат меди. В некоторых воплощениях можно добавить галогенид металла, отличный от галогенида металла, используемого в данных способах и устройствах. Например, к системам с хлоридом меди(II) во время галогенирования ненасыщенного углеводорода можно добавить хлорид железа(III).

Сырье - ненасыщенный или насыщенный углеводород - можно подавать в емкость для галогенирования непрерывно или периодически. Эффективное галогенирование может зависеть от достижения тесного контакта между сырьем и ионом металла в растворе; и реакцию галогенирования можно проводить способом, подобранным для повышения или максимизации такого контакта. Раствор иона металла можно взбалтывать путем перемешивания или встряхивания или любым желаемым способом, например, реакцию можно проводить в колонне, например, в колонне с насадкой, или в реакторе с орошаемым слоем, или в реакторах, описанных в данном тексте. Например, если ненасыщенный или насыщенный углеводород является газообразным, можно использовать технику противотока, при которой ненасыщенный или насыщенный углеводород пропускают через колонну или реактор снизу вверх, а раствор иона металла пропускают через колонну или реактор сверху вниз. В дополнение к улучшению контакта ненасыщенного или насыщенного углеводорода и иона металла в растворе, описанная здесь технология также может повысить скорость растворения ненасыщенного или насыщенного углеводорода в растворе, что может быть желательным в случае, когда раствор является водным, а растворимость ненасыщенного или насыщенного углеводорода в воде является низкой. Растворению сырья также может способствовать повышенное давление.

Можно использовать смеси насыщенных, ненасыщенных углеводородов и/или частично галогенированных углеводородов. В некоторых воплощениях частично галогенированные продукты способа по данному изобретению, которые способны к дальнейшему галогенированию, можно рециркулировать в реакционную емкость через стадию извлечения продукта, и, если это приемлемо, через стадию регенерации иона металла в более низкой степени окисления. В некоторых воплощениях реакцию галогенирования можно продолжать вне емкости для проведения реакции галогенирования, например, в отдельной емкости для регенерации, и следует тщательно контролировать реакцию, чтобы избежать чрезмерного

галогенирования ненасыщенного или насыщенного углеводорода.

В некоторых воплощениях описанные здесь электрохимические устройства располагают рядом с установкой, производящей ненасыщенный или насыщенный углеводород, или производящей газообразный водород. В некоторых воплощениях описанные здесь электрохимические устройства устанавливают рядом с установкой для получения ПВХ. Например, в некоторых воплощениях электрохимическое устройство находится в радиусе 100 миль от установки для получения газообразного этилена, газообразного водорода, мономера винилхлорида и/или ПВХ. В некоторых воплощениях описанные здесь электрохимические устройства устанавливают внутри или вне установки для получения этилена, чтобы проводить реакцию этилена с ионом металла. В некоторых воплощениях описанные выше устройства модифицированы с помощью описанных в данном тексте электрохимических устройств. В некоторых воплощениях анолит, содержащий ион металла в более высокой степени окисления, транспортируют к месту нахождения описанных выше установок. В некоторых воплощениях анолит, содержащий ион металла в более высокой степени окисления, транспортируют, в пределах 100 миль, к месту нахождения описанных выше установок. В некоторых воплощениях описанные здесь электрохимические устройства располагают вблизи описанных выше установок, вблизи источника двухвалентных катионов и/или источника диоксида углерода, так, чтобы можно было изолировать диоксид углерода щелочью, полученной в катодите, с образованием карбонатных/бикарбонатных продуктов. В некоторых воплощениях описанные здесь электрохимические устройства располагают вблизи описанных выше установок, вблизи источника двухвалентных катионов и/или источника диоксида углерода, так, чтобы можно было изолировать диоксид углерода щелочью, полученной в катодите, с образованием карбонатных/бикарбонатных продуктов. В некоторых воплощениях описанные здесь электрохимические устройства располагают вблизи описанных выше установок, вблизи источника двухвалентных катионов и/или источника диоксида углерода, например, нефтеперерабатывающих предприятий, производящих ненасыщенный или насыщенный углеводород, так, чтобы можно было изолировать диоксид углерода щелочью, полученной в катодите, с образованием карбонатных/бикарбонатных продуктов.

При реакции хлорида металла в более высокой степени окисления с ненасыщенными или насыщенными углеводородами, описанной в данном тексте, можно получить любое количество галогенированных или сульфированных углеводородов. Хлорированные углеводороды можно использовать в химической и/или обрабатывающей промышленности. Хлорированные углеводороды можно использовать в качестве химических полупродуктов или растворителей. Применение растворителей включает широкое разнообразие применений, включая очистку металлов и тканей, экстракцию жиров и масел и использование в качестве реакционной среды для химических синтезов.

В некоторых воплощениях ненасыщенный углеводород, например этилен, вступает в реакцию с хлоридом металла в более высокой степени окисления с получением этилендихлорида. Этилендихлорид можно использовать для ряда назначений, включая, не ограничиваясь этим, получение химических веществ, входящих в состав пластмасс, резины и волокон синтетических тканей, например, не ограничиваясь этим, винилхлорида, три- и тетрахлорэтилена, винилиденхлорида, трихлорэтана, этиленгликоля, диаминэтилена, поливинилхлорида, нейлона, вязкого волокна, бутадиен-стирольного каучука и различных пластмасс; в качестве растворителя, применяемого для обезжиривания и для удаления краски; в качестве растворителя для смол, асфальта, битума, резины, жиров, масел, восков, камеди, в фотографии, фотокопировании, косметике, лекарственных средствах и для очистки кожи; фумигантов для зерна, средств для опыления фруктовых деревьев, удаления грибка в домах, обработки обивочных материалов и ковров; в качестве реактива для травления; в качестве реагента для стеновых блоков; в качестве промежуточного продукта при получении различных органических соединений, таких как этилендиамин; в качестве источника хлора с устранением этена и хлорида; в качестве предшественника для 1,1,1-трихлорэтана, который применяют для сухой чистки; в качестве противодетонационной добавки в этилированных топливах; его применяют при экстрагировании пряностей, таких как аннатто, паприка и куркума; в качестве разбавителя для пестицидов; в красках, покрытиях и адгезивах; и в их сочетаниях.

В способах и устройствах, описанных в данном тексте, в некоторых воплощениях в анодном отсеке не образуется хлористо-водородная кислота. В способах и устройствах, описанных в данном тексте, в некоторых воплощениях на аноде не образуется газ. В способах и устройствах, описанных в данном тексте, в некоторых воплощениях на аноде не используют газ. В способах и устройствах, описанных в данном тексте, в некоторых воплощениях на катоде образуется газообразный водород. В способах и устройствах, описанных в данном тексте, в некоторых воплощениях на катоде не образуется газообразный водород.

В некоторых воплощениях катод и анод соединены проводом, чтобы через ячейку проходил ток. В таких воплощениях ячейка может действовать как источник тока, и ток, генерируемый в ячейке, можно использовать для получения щелочи, которую отбирают из ячейки. В некоторых воплощениях сопротивление ячейки может возрастать, а ток может уменьшаться. В таких воплощениях к электрохимической

ячейке можно прикладывать напряжение. Сопротивление ячейки может возрастать по различным причинам, включая, не ограничиваясь этим, коррозию электродов, сопротивление раствора, засорение мембраны и т.д. В некоторых воплощениях ток можно отводить из ячейки, используя токовую нагрузку.

В некоторых воплощениях устройства, обеспеченные в тексте данного описания, приводят к снижению до нуля напряжения в устройствах, вырабатывающих щелочь, по сравнению с хлорщелочным процессом или хлорщелочным процессом с ККД или любым другим процессом, в котором окисляют ионы металла в анодном отсеке от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления. В некоторых воплощениях описанные здесь устройства работают при напряжении менее 2 В, или менее 1,2 В, или менее 1,1 В, или менее 1 В, или менее 0,9 В, или менее 0,8 В, или менее 0,7 В, или менее 0,6 В, или менее 0,5 В, или менее 0,4 В, или менее 0,3 В, или менее 0,2 В, или менее 0,1 В, или при 0 В, или от 0 до 1,2 В, или от 0 до 1 В, или от 0 до 0,5 В, или от 0,5 до 1 В, или от 0,5 до 2 В, или от 0 до 0,1 В, или от 0,1 до 1 В, или от 0,1 до 2 В, или от 0,01 до 0,5 В, или от 0,01 до 1,2 В, или от 1 до 1,2 В, или от 0,2 до 1 В, или при 0 В, или 0,5 В, или 0,6 В, или 0,7 В, или 0,8 В, или 0,9 В, или 1 В.

Термин "напряжение", применяемый в тексте данного описания, включает напряжение или напряжение смещения, прикладываемое к электрохимической ячейке или отбираемое от электрохимической ячейки, которое обеспечивает протекание требуемой реакции между анодом и катодом в электрохимической ячейке. В некоторых воплощениях требуемой реакцией может быть перенос электрона между анодом и катодом, таким образом, чтобы в католите образовывался щелочной раствор, вода или газообразный водород, а на аноде окислялся ион металла. В некоторых воплощениях требуемой реакцией может быть перенос электрона между анодом и катодом, таким образом, чтобы в анолите образовывался ион металла в более высокой степени окисления из иона металла в более низкой степени окисления. Напряжение можно прикладывать к электрохимической ячейке с помощью любого средства подачи тока между анодом и катодом электрохимической ячейки. Такие средства хорошо известны в уровне техники и включают, без ограничения, такие устройства как аккумулятор, топливный элемент, устройство, работающее от солнечного света, устройство, приводимое в движение ветром, и их сочетания. Тип источника электрической энергии для обеспечения тока может представлять собой любой источник энергии, известный специалистам. Например, в некоторых воплощениях можно приложить напряжение, присоединяя аноды и катоды ячейки к внешнему источнику постоянного тока (DC). Источник энергии может быть источником переменного тока (AC), выпрямляемого до постоянного тока. Источник постоянного тока может иметь регулятор напряжения и тока, чтобы подавать на электрохимическую ячейку необходимую величину напряжения.

В некоторых воплощениях ток, прилагаемый к электрохимической ячейке, составляет по меньшей мере 50 мА/см², или по меньшей мере 100 мА/см², или по меньшей мере 150 мА/см², или по меньшей мере 200 мА/см², или по меньшей мере 500 мА/см², или по меньшей мере 1000 мА/см², или по меньшей мере 1500 мА/см², или по меньшей мере 2000 мА/см², или по меньшей мере 2500 мА/см², или от 100 до 2500 мА/см², или от 100 до 2000 мА/см², или от 100 до 1500 мА/см², или от 100 до 1000 мА/см², или от 100 до 500 мА/см², или от 200 до 2500 мА/см², или от 200 до 2000 мА/см², или от 200 до 1500 мА/см², или от 200 до 1000 мА/см², или от 200 до 500 мА/см², или от 500 до 2500 мА/см², или от 500 до 2000 мА/см², или от 500 до 1500 мА/см², или от 500 до 1000 мА/см², или от 1000 до 2500 мА/см², или от 1000 до 2000 мА/см², или от 1000 до 1500 мА/см², или от 1500 до 2500 мА/см², или от 1500 до 2000 мА/см², или от 2000 до 2500 мА/см².

В некоторых воплощениях ячейка работает при напряжении от 0 до 3 В, при приложении тока от 100 до 250 мА/см², или от 100 до 150 мА/см², или от 100 до 200 мА/см², или от 100 до 300 мА/см², или от 100 до 400 мА/см², или от 100 до 500 мА/см², или от 150 до 200 мА/см², или от 200 до 150 мА/см², или от 200 до 300 мА/см², или от 200 до 400 мА/см², или от 200 до 500 мА/см², или 150 мА/см², или 200 мА/см², или 300 мА/см², или 400 мА/см², или 500 мА/см², или 600 мА/см². В некоторых воплощениях ячейка работает при напряжении от 0 до 1 В. В некоторых воплощениях ячейка работает при напряжении от 0 до 1,5 В, при приложении тока от 100 до 250 мА/см², или от 100 до 150 мА/см², или от 150 до 200 мА/см², или 150 мА/см², или 200 мА/см². В некоторых воплощениях ячейка работает при напряжении от 0 до 1 В, при токовой нагрузке от 100 до 250 мА/см², или от 100 до 150 мА/см², или от 150 до 200 мА/см², или 150 мА/см², или 200 мА/см². В некоторых воплощениях ячейка работает при напряжении 0,5 В при токе или токовой нагрузке от 100 до 250 мА/см², или от 100 до 150 мА/см², или от 150 до 200 мА/см², или 150 мА/см², или 200 мА/см².

В некоторых воплощениях устройства и способы, обеспеченные в данном описании, дополнительно включают фильтр и/или прокладку между анодом и ионообменной мембраной и/или между катодом и ионообменной мембраной. Электрохимические устройства, содержащие фильтры и/или прокладки, описаны в предварительной заявке на патент США № 61/442573, зарегистрированной 14 февраля 2011 г., которая во всей своей полноте включена в данное описание посредством ссылки.

Устройства, описанные здесь, применимы или могут быть использованы для любого из способов, описанных в данном тексте. В некоторых воплощениях обеспеченные здесь устройства дополнительно включают систему обеспечения или подачи газообразного кислорода, функционально соединенное с катодным отсеком. Система подачи газообразного кислорода выполнена с возможностью подачи газооб-

разного кислорода к газодиффузионному катоду. В некоторых воплощениях система подачи газообразного кислорода выполнена с возможностью доставки газа к газодиффузионному катоду, на котором идет каталитическая реакция восстановления газа до гидроксид-ионов. В некоторых воплощениях газообразный кислород и воду восстанавливают до гидроксид-ионов; непрореагировавший в устройстве газообразный кислород отводят и рециркулируют к катоду. Газообразный кислород можно подавать на катод с использованием любых средств подачи газообразного кислорода от внешнего источника к катоду. Такие средства подачи газообразного кислорода от внешнего источника к катоду, или система подачи газообразного кислорода, хорошо известны в уровне техники и включают, не ограничиваясь этим, трубы, каналы, трубопроводы и т.п. В некоторых воплощениях устройство или система подачи газообразного кислорода включает канал, который направляет газообразный кислород от внешнего источника к катоду. Следует понимать, что газообразный кислород можно направить на катод со дна ячейки, из верхней части ячейки или сбоку. В некоторых воплощениях газообразный кислород направляют к обратной стороне катода, где газообразный кислород не контактирует непосредственно с католитом. В некоторых воплощениях газообразный кислород можно направить на катод через многочисленные входные отверстия. Источник кислорода, который обеспечивает подачу газообразного кислорода к газодиффузионному катоду в способах и устройствах, обеспеченных в тексте данного описания, включает любой источник кислорода, известный в уровне техники. Такие источники включают, без ограничений, атмосферный воздух; имеющийся в продаже газообразный кислород в баллонах; газообразный кислород, полученный фракционной перегонкой сжиженного воздуха; газообразный кислород, полученный пропусканием воздуха через слой цеолитов; газообразный кислород, полученный при электролизе воды; кислород, полученный путем пропускания воздуха через керамические мембраны на основе диоксидов циркония под действием либо высокого давления, либо электрического тока; химические генераторы кислорода; газообразный кислород, полученный из жидкого кислорода, хранящегося в изолированных цистернах; или сочетание этих источников. В некоторых воплощениях источник кислорода может также обеспечивать газообразный диоксид углерода. В некоторых воплощениях кислород из источника газообразного кислорода можно подвергнуть очистке перед подачей в катодный отсек. В некоторых воплощениях кислород из источника газообразного кислорода используют в катодном отсеке без предварительной обработки.

Щелочь в катодном отсеке.

Католит, содержащий щелочь, можно отобрать из катодного отсека. Щелочь можно отделить от католита, используя методы, известные в уровне техники, включая, не ограничиваясь этим, диффузионный диализ. В некоторых воплощениях щелочь, полученная с помощью способов и устройств, обеспеченных в данном описании, применяют как есть в коммерческих целях или используют в коммерческих процессах, известных в уровне техники. Чистота щелочи, полученной с помощью данных способов и устройств, может изменяться в зависимости от требований конечного применения. Например, обеспеченные в данном описании способы и устройства, в которых применяют электрохимическую ячейку, снабженную мембранами, могут образовать щелочь, имеющую качество, получаемое при мембранной очистке, которая может, по существу, не содержать примесей. В некоторых воплощениях также можно получать менее чистую щелочь, не применяя мембраны или добавляя углерод в католит. В некоторых воплощениях щелочь, полученная в католите, имеет концентрацию более 2 мас.%, или более 5 мас.%, или от 5 до 50 мас.%.

В некоторых воплощениях щелочь, полученную в катодном отсеке, можно использовать в различных коммерческих процессах, как описано в данном тексте. В некоторых воплощениях устройство, пригодное для такого применения, можно функционально соединить с электрохимическим блоком, или же щелочь можно транспортировать в соответствующее место для использования. В некоторых воплощениях устройства включают коллектор, выполненный с возможностью отбора щелочи из катодного отсека и ее подачи в соответствующий процесс, который может представлять собой любые средства отбора и обработки щелочи, включая, не ограничиваясь этим, баки, коллекторы, трубопроводы и т.п., которые могут собирать, перерабатывать и/или транспортировать щелочь, полученную в катодном отсеке, для использования в различных коммерческих процессах.

В некоторых воплощениях щелочь, например гидроксид натрия, полученную в католите, используют в коммерческих целях в том виде, как она получена, или обрабатывают различными способами, хорошо известными в уровне техники. Например, гидроксид натрия, образованный в католите, можно использовать в качестве основания в химической промышленности, в домашнем хозяйстве и/или при получении целлюлозы, бумаги, текстиля, питьевой воды, мыла, поверхностно-активных веществ и очистителя канализационных труб. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать при изготовлении бумаги. Наряду с сульфидом натрия гидроксид натрия может быть компонентом раствора белого щелока, применяемого для отделения лигнина от волокон целлюлозы в процессе Крафта. Также он может быть полезен на некоторых более поздних стадиях процесса отбеливания бурой древесной массы, получаемой в процессе варки целлюлозы. Эти стадии могут включать кислородную делигнификацию, окислительную экстракцию и простую экстракцию; все эти процессы могут требовать сильной щелочной среды с $\text{pH} > 10,5$ в конце стадии. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать для вываривания тканей. Этот процесс может включать помещение туши в герметичную камеру, с после-

дующим помещением туши в смесь гидроксида натрия и воды, которая может разрушить химические связи, поддерживающие целостность тела. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать в процессе Байера, где гидроксид натрия используют при рафинировании содержащих алюминий руд (бокситов) для получения оксида алюминия. Оксид алюминия является сырьем, которое можно использовать для получения металлического алюминия с помощью электролитического способа Hall-Heroult. Оксид алюминия можно растворить в гидроксиде натрия, оставляя в осадке примеси, которые менее растворимы при высоком pH, например, оксиды железа, в форме высокощелочного красного шлама. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать в процессах изготовления мыла. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать в процессе изготовления биодизельного топлива, в котором гидроксид натрия можно использовать как катализатор для перэтерификации метанола и триглицеридов. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать в качестве очищающего средства, например, не ограничиваясь этим, обезжиривающего средства для стальной и стекляннной жаропрочной посуды.

В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать в приготовлении пищи. Применение гидроксида натрия для приготовления пищи включает, не ограничиваясь этим, мытье или химическую очистку от кожуры фруктов и овощей, переработку шоколада и какао, производство карамельных красителей, обваривание домашней птицы, производство прохладительных напитков и загущение мороженого. Оливки можно замачивать в гидроксиде натрия, чтобы размягчить их, в то время как претцели и немецкие щелочные рогалики можно глазировать раствором гидроксида натрия перед выпечкой, чтобы сделать их хрустящими. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать в домашнем хозяйстве, в качестве средства для прочистки труб, для очистки забитых стоков. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать в качестве распрямителя для выпрямления волос. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать на нефтеперерабатывающих предприятиях и при бурении нефтяных скважин, так как он может повысить вязкость и предотвратить осаждение тяжелых материалов. В химической промышленности гидроксид натрия может обеспечить функции нейтрализации кислот, гидролиза, конденсации, омыления и замещения других групп в органических соединениях гидроксильными ионами. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать в текстильной промышленности. Мерсеризация волокна раствором гидроксида натрия может позволить получить более высокую прочность на растяжение и придать блеск. Он также может удалять воски и масла с волокна, чтобы сделать волокно более восприимчивым к отбеливанию и крашению. Гидроксид натрия также можно использовать при получении вискозного волокна. В некоторых воплощениях гидроксид натрия можно использовать для получения гипохлорита натрия, который можно применять в качестве отбеливателя и дезинфицирующего средства в домашнем хозяйстве; и для получения фенолята натрия, который можно использовать в антисептиках и для производства аспирина.

Контакт диоксида углерода с католитом.

В одном из аспектов, как описано в данном тексте, обеспечены способы и устройства, которые включают приведение диоксида углерода в контакт с католитом либо внутри катодного отсека, либо вне катодного отсека. В одном из аспектов обеспечены способы, включающие приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке; перевод или окисление иона металла в анодном отсеке из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода в контакт с католитом в катодном отсеке; получение щелочи в католите; и приведение щелочи в католите в контакт с углеродом из источника углерода, например, с диоксидом углерода из источника диоксида углерода. В некоторых воплощениях способы дополнительно включают применение металла в более высокой степени окисления, образованного в анодном отсеке, в том виде, как он получен (как описано в данном тексте), или применение его для проведения реакции с газообразным водородом или реакции с ненасыщенными или насыщенными углеводородами (как описано в данном тексте). В некоторых воплощениях обеспечен способ, включающий приведение анода в контакт с анолитом; окисление иона металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; приведение катода в контакт с католитом; получение гидроксид-ионов в католите; и приведение католита в контакт с промышленным отходящим газом, содержащим диоксид углерода, или с раствором диоксида углерода, содержащим бикарбонат-ионы.

В другом аспекте обеспечены устройства, включающие анодный отсек, содержащий анод в контакте с ионом металла в анолите; при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катодный отсек, включающий катод в контакте с католитом, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи; и контактный аппарат, функционально соединенный с катодным отсеком и выполненный с возможностью приведения углерода из источника углерода, например, диоксида углерода из источника диоксида углерода, в контакт со щелочью, находящейся в католите. В некоторых воплощениях устройство дополнительно включает реактор, функционально соединенный с анодным отсеком и выполненный с возможностью проведения реакции иона металла в более высокой степени окисления с газообразным водородом или с ненасыщенными или насыщенными углеводородами (как описано в данном тексте).

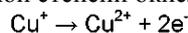
В некоторых воплощениях углерод из источника углерода обрабатывают католитом, чтобы полу-

чить раствор диоксида углерода, растворенного в щелочи католита. Щелочь, присутствующая в католите, может облегчить растворение диоксида углерода в растворе. Раствор с растворенным диоксидом углерода включает угольную кислоту, бикарбонат, карбонат или любое их сочетание. В таком способе и устройстве углерод из источника углерода включает газообразный диоксид углерода из промышленного процесса или раствор диоксида углерода из газожидкостного контактора, который находится в контакте с газообразным диоксидом углерода из промышленного процесса. Такой контактный аппарат дополнительно определен в тексте данного описания. В некоторых воплощениях устройств, включающих контактный аппарат, катодный отсек включает, в дополнение к гидроксид-ионам, ионы бикарбоната и карбоната.

Иллюстративный пример электрохимического устройства, объединенного с углеродом из источника углерода, проиллюстрирован на фиг. 12. Следует понимать, что устройство 1200, изображенное на фиг. 12, приведено только для иллюстративных целей; и другие ионы металлов с другими степенями окисления (например, хром, олово и т.д.), другие электрохимические устройства, описанные в данном тексте, например, электрохимические устройства, изображенные на фиг. 1А, 1В, 2, 3А, 3В, 4А, 5А, 5С, 6, 8А, 8В, 9 и 11, и третий электролит, отличный от хлорида натрия, например, сульфат натрия, являются вариантами, которые в равной степени применимы к этому устройству. Электрохимическое устройство 1200, изображенное на фиг. 12, включает анод и катод, разделенные анионообменной мембраной и катионообменной мембраной, создающими третий отсек, содержащий третий электролит, NaCl. Ион металла окисляют в анодном отсеке от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления; и металл в более высокой степени окисления затем используют для проведения реакций в реакторе, например, реакции с газообразным водородом или реакции с ненасыщенным или насыщенным углеводородом. Продукты, полученные в результате таких реакций, описаны в данном тексте. Для иллюстрации на фиг. 12 приведен катод, на котором образуется газообразный водород, хотя ККД в равной мере применим к данному устройству. Катодный отсек соединен с газожидкостным контактором, который находится в контакте с газообразным диоксидом углерода. Католит, содержащий щелочь, например гидроксид и/или карбонат натрия, циркулирует через газожидкостный контактор, который приводит католит в контакт с газообразным диоксидом углерода, в результате чего получают раствор бикарбоната натрия/карбоната натрия. Этот раствор растворенного диоксида углерода затем циркулируют в катодный отсек, где полученная на катоде щелочь превращает ионы бикарбоната в ионы карбоната, доводя рН католита до величины ниже 12. Это, в свою очередь, снижает напряжение ячейки до величины менее 2 В. Полученный таким образом раствор карбоната натрия можно рециркулировать обратно в газожидкостный контактор для дополнительного контакта с газообразным диоксидом углерода, или его можно отобрать для проведения процесса осаждения карбоната кальция, как описано в данном тексте. В некоторых воплощениях газообразный диоксид углерода направляют непосредственно в катодный отсек, без промежуточного применения газожидкостного контактора. В некоторых воплощениях раствор бикарбоната из газожидкостного контактора не направляют в катодный отсек, но вместо этого применяют для осаждения продукта - бикарбоната.

Способы и устройства, связанные с приведением углерода из источника углерода в контакт с католиком (если катод представляет собой ККД или катод, производящий газообразный водород), как описано в данном тексте и проиллюстрировано на фиг. 12, могут привести к снижению напряжения по сравнению со способами и устройствами, в которых не осуществляют контакт углерода из источника углерода с католиком. Снижение напряжения, в свою очередь, может привести к меньшему потреблению электричества и к меньшим выбросам диоксида углерода при получении электроэнергии. Это может привести к получению более "зеленых" химикатов, например, карбоната натрия, бикарбоната натрия, бикарбоната или карбоната кальция/магния, галогенированных углеводородов и/или кислот, которые получают с помощью эффективных и энергосберегающих способов и устройств по данному изобретению. В некоторых воплощениях электрохимическая ячейка, в которой углерод из источника углерода (например, газообразный диоксид углерода или раствор карбоната/бикарбоната натрия из газожидкостного контактора) контактирует со щелочью, полученной на катоде, имеет теоретическое снижение напряжения катодного полуэлемента или теоретическое снижение общего напряжения ячейки более 0,1 В, или более 0,2 В, или более 0,5 В, или более 1 В, или более 1,5 В, или от 0,1 до 1,5 В, или от 0,1 до 1 В, или от 0,2 до 1,5 В, или от 0,2 до 1 В, или от 0,5 до 1,5 В, или от 0,5 до 1 В, по сравнению с электрохимической ячейкой, в которой углерод не контактирует со щелочью, образованной на катоде, например, ККД или катоде, на котором образуется газообразный водород. В некоторых воплощениях этого снижения напряжения достигают при рН католита от 7 до 13, или от 6 до 12, или от 7 до 12, или от 7 до 10, или от 6 до 13.

Исходя из уравнения Нернста, разъясненного ранее, если металл в более низкой степени окисления окисляют на аноде до металла в более высокой степени окисления следующим образом:



$E_{\text{анода}}$, в зависимости от концентрации ионов меди(II), составляет 0,159-0,75 В.

Если вода восстанавливается на катоде до гидроксид-ионов и газообразного водорода (как проиллюстрировано на фиг. 4А или фиг. 12), и гидроксид-ионы контактируют с бикарбонат-ионами (например, с газообразным диоксидом углерода, растворенным непосредственно в католите, или с раствором карбо-

ната/бикарбоната натрия из газожидкостного контактора, направленным в катодит) с получением карбоната, то pH катодита снижается от 14 до величины менее 14, следующим образом:

$$E_{\text{катода}} = -0,059 \text{ pH}_k; \text{ где } \text{pH}_k \text{ представляет собой pH катодита} = 10$$

$$E_{\text{катода}} = -0,59$$

Тогда $E_{\text{общ.}}$ составляет от 0,749 до 1,29, в зависимости от концентрации ионов меди в анолите. $E_{\text{катода}} = -0,59$ дает снижение напряжения более 200 мВ, или от 200 мВ до 500 мВ, или от 100 до 500 мВ, по отношению к $E_{\text{катода}} = -0,83$ для катода, производящего газообразный водород, который не находится в контакте с ионами бикарбоната/карбоната. $E_{\text{общ.}} =$ от 0,749 до 1,29 дает снижение напряжения более 200 мВ, или от 200 мВ до 1,2 В, или от 100 мВ до 1,5 В, по отношению к $E_{\text{общ.}} =$ от 0,989 до 1,53 для катода, производящего газообразный водород, который не находится в контакте с ионами бикарбоната/карбоната.

Подобным образом, если вода восстанавливается до гидроксид-ионов на ККД (как проиллюстрировано на фиг. 5А), а гидроксид-ионы контактируют с бикарбонат-ионами (например, с газообразным диоксидом углерода, растворенным непосредственно в катодите, или с раствором карбоната/бикарбоната натрия из газожидкостного контактора, направленным в катодит) с получением карбоната, то pH катодита снижается от 14 до величины менее 14, следующим образом:

$$E_{\text{катода}} = 1,224 - 0,059 \text{ pH}_k, \text{ где } \text{pH}_k = 10$$

$$E_{\text{катода}} = 0,636 \text{ В}$$

Тогда $E_{\text{общ.}}$ составляет от -0,477 до 0,064 В, в зависимости от концентрации ионов меди в анолите. $E_{\text{катода}} = 0,636$ дает снижение напряжения более 100 мВ, или от 100 мВ до 200 мВ, или от 100 до 500 мВ, или от 200 до 500 мВ, по отношению к $E_{\text{катода}} = 0,4$ для катода с кислородной деполяризацией (ККД), который не находится в контакте с ионами бикарбоната/карбоната. $E_{\text{общ.}} =$ от -0,477 до 0,064 В дает снижение напряжения более 200 мВ, или от 200 мВ до 1,2 В, или от 100 мВ до 1,5 В, по отношению к $E_{\text{общ.}} =$ от -0,241 до 0,3 для ККД, который не находится в контакте с ионами бикарбоната/карбоната.

Как описано выше, при увеличении pH катодита до 14 или выше, разница между потенциалом анодного полуэлемента и потенциалом катодного полуэлемента будет возрастать. При увеличении продолжительности работы ячейки без добавления CO_2 или другого воздействия, например, разбавления водой, необходимый потенциал ячейки будет продолжать увеличиваться. Работа электрохимической ячейки с pH на катоде от 7 до 13 или от 7 до 12 обеспечивает значительную экономию энергии.

Таким образом, при различных значениях pH катодита, в катодите образуются гидроксид-ионы, карбонат-ионы и/или бикарбонат-ионы, если напряжение, подаваемое между анодом и катодом составляет менее 2,9, или менее 2,5, или менее 2,1, или 2,0, или менее 1,5, или менее 1,0, или менее 0,5, или от 0,5 до 1,5 В, в то время как pH в катодите равно от 7 до 13, или от 7 до 12, или от 7 до 10.

В некоторых воплощениях источником углерода является любой источник газообразного диоксида углерода и/или любой источник, который обеспечивает растворенную форму или раствор диоксида углерода. Растворенная форма диоксида углерода или раствор диоксида углерода включает угольную кислоту, бикарбонат-ионы, карбонат-ионы или их сочетание. В некоторых воплощениях газообразный кислород и/или газообразный диоксид углерода, подаваемый на катод, происходит из любого источника кислорода и источника газообразного диоксида углерода, известного в уровне техники. Источник газообразного кислорода и источник газообразного диоксида углерода может быть одним и тем же, или они могут быть различными. Некоторые примеры источника газообразного кислорода и источника газообразного диоксида углерода описаны в данном тексте.

В некоторых воплощениях щелочь, полученную в катодном отсеке, можно обработать газообразным потоком диоксида углерода и/или растворенной формой диоксида углерода, чтобы получить карбонатные/бикарбонатные продукты, которые можно использовать для коммерческих целей в том виде, как они получены, или их можно обработать двухвалентными катионами, например, не ограничиваясь этим, ионами щелочно-земельных металлов, с получением карбонатов и/или бикарбонатов щелочно-земельных металлов.

Применяемый в данном тексте термин "углерод из источника углерода" включает газообразную форму диоксида углерода или растворенную форму или раствор диоксида углерода. Углерод из источника углерода включает CO_2 , угольную кислоту, бикарбонат-ионы, карбонат-ионы или их сочетание. Применяемый в данном тексте термин "источник углерода" включает любой источник, который обеспечивает газообразную и/или растворенную форму диоксида углерода. Источники углерода включают, не ограничиваясь этим, отходящие потоки производственных процессов, которые обеспечивают газообразный поток CO_2 ; газожидкостный контактор, который обеспечивает раствор, содержащий CO_2 , угольную кислоту, бикарбонат-ионы, карбонат-ионы или их сочетание; и/или бикарбонатный солевой раствор.

В некоторых воплощениях газообразный CO_2 представляет собой отходящий поток или продукт промышленной установки. В этих воплощениях природа промышленной установки может изменяться. Промышленные установки включают, не ограничиваясь этим, нефтеперерабатывающие предприятия, которые производят ненасыщенные или насыщенные углеводороды; энергетические установки (напри-

мер, как подробно описано в международной заявке PCT/US08/88318, озаглавленной "Methods of sequestering CO₂", зарегистрированной 24 декабря 2008 г., текст которой во всей полноте включен в текст данного описания посредством ссылки), химические перерабатывающие предприятия, сталелитейные заводы, бумажные фабрики, цементные заводы (например, как это описано более подробно в предварительной заявке на патент США № 61/088340, описание которой во всей полноте включено в текст данного описания посредством ссылки), и другие промышленные предприятия, которые производят CO₂ в качестве побочного продукта. Под отходящим потоком подразумевают поток газа (или аналогичный поток), который получают в качестве побочного продукта активного процесса промышленного предприятия. Этот газообразный поток может представлять собой, по существу, чистый CO₂ или многокомпонентный газообразный поток, который включает CO₂ и один или более дополнительных газов. Многокомпонентные газообразные потоки (содержащие CO₂), которые можно использовать в качестве источника CO₂ в воплощениях данных способов, включают потоки, находящиеся как в восстановленном (например, синтез-газ, синтез-газ после конверсии, природный газ, водород и т.п.), так и в окисленном (например, топочные газы от процесса сгорания, например, сгорания метана) состоянии. Если отходящие газы содержат NO_x, SO_x, летучие органические соединения, частицы и Hg, то эти соединения, вместе с карбонатом, будут входить в состав осажденного продукта. Представляющие интерес конкретные многокомпонентные газообразные потоки, которые можно обработать в соответствии с объектом данного изобретения, включают, не ограничиваясь этим, содержащий кислород топочный газ из энергоустановок, работающих на сжигании топлива; газообразный продукт из бойлера с турбонаддувом; газообразный продукт газификации угля; газообразный продукт газификации угля после конверсии; газообразный продукт анаэробного реактора ферментативного разложения; поток природного газа из устья скважины; природный газ после риформинга или гидраты метана и т.п. В случае, если газ содержит как диоксид углерода, так и газообразный кислород, газ можно использовать и как источник диоксида углерода, и как источник кислорода. Например, топочные газы, полученные при сжигании кислорода и метана, могут содержать газообразный кислород и могут обеспечивать источник как газообразного диоксида углерода, так и газообразного кислорода.

Таким образом, отходящие потоки можно получать от различных типов промышленных установок. Подходящие для данного изобретения отходящие потоки включают отходящие потоки, например, топочный газ, полученный в промышленной установке, которая сжигает ископаемые виды топлива (например, уголь, нефть, природный газ) или антропогенные топливные продукты из существующих в природе месторождений органического топлива (например, битуминозные пески, тяжелые нефти, нефтеносные сланцы и т.д.). В некоторых воплощениях отходящий поток, пригодный для устройств и способов по данному изобретению, поступает из энергоустановки, работающей на угле, например энергоустановки, работающей на угольной пыли; энергоустановки, работающей на угле в сверхкритических условиях, энергоустановки, работающей на сжигании массивного угля; энергоустановки с псевдооживленным угольным слоем. В некоторых воплощениях источником отходящего потока является работающий на газе или нефти бойлер и энергоустановки, работающие с паровой турбиной; энергоустановки с газовой турбиной с простым циклом, у которых бойлер работает на газе или нефти; или энергоустановки с газовой турбиной с комбинированным циклом, у которых бойлер работает на газе или нефти. В некоторых воплощениях используют отходящие потоки от энергоустановок, которые сжигают синтез-газ (т.е. газ, который получают газификацией органических веществ, например, угля, биомассы и т.д.). В некоторых воплощениях используют отходящие потоки от установок с комбинированным циклом с внутрицикловой газификацией угля. В некоторых воплощениях для создания композиций в соответствии с устройствами и способами, обеспеченными в тексте данного описания, применяют отходящие потоки от парового генератора с рекуперацией тепла.

Отходящие потоки цементных заводов также пригодны для устройств и способов, обеспеченных в тексте данного описания. Отходящие потоки цементных заводов включают отходящие потоки установок, работающих как по влажному, так и по сухому способу; и эти установки могут применять шахтные печи или вращающиеся печи, и могут включать декарбонизаторы. Каждая из этих промышленных установок может сжигать один вид топлива, или может сжигать два или более видов топлива, последовательно или одновременно.

Хотя диоксид углерода может присутствовать в обычном атмосферном воздухе, ввиду очень низкой его концентрации диоксид углерода из атмосферного воздуха не может обеспечить достаточно диоксида углерода, чтобы достичь образования бикарбоната и/или карбоната при контакте углерода из источника углерода с католитом. В некоторых воплощениях устройства и способа давление внутри электрохимического устройства может быть выше, чем внешнее атмосферное давление, и, следовательно, обычно можно предотвратить просачивание атмосферного диоксида углерода в католит.

Контактное устройство или контактор включает любые средства для приведения углерода из источника углерода в контакт с католитом внутри катодного отсека или вне катодного отсека. Такие средства приведения углерода в контакт с католитом или контакторы, выполненные с возможностью приведения углерода из источника углерода в контакт с катодным отсеком, хорошо известны в уровне техники и включают, не ограничиваясь этим, инжекторы, трубы, каналы, трубопроводы и т.п. В некоторых во-

площениях устройство включает канал, который направляет углерод в катодит, находящийся внутри катодного отсека. Следует понимать, что если углерод из источника углерода приводят в контакт с катодитом внутри катодного отсека, углерод можно вводить в катодит со дна ячейки, с верхней стороны ячейки, из бокового входного отверстия ячейки и/или из всех входных отверстий, в зависимости от требуемого количества углерода в катодном отсеке. Количество углерода из источника углерода внутри катодного отсека может зависеть от расхода раствора, требуемого рН католита и/или размера ячейки. Такая оптимизация количества углерода, подаваемого из источника углерода, находится в пределах объема данного изобретения. В некоторых воплощениях углерод из источника углерода выбирают из газообразного диоксида углерода из промышленного процесса или раствора диоксида углерода из газообразного диоксида углерода из промышленного процесса, который находится в контакте с газообразным диоксидом углерода из промышленного процесса.

В некоторых воплощениях катодный отсек включает перегородку, которая помогает облегчить подачу газообразного диоксида углерода и/или раствора диоксида углерода в катодный отсек. В некоторых воплощениях перегородка может помочь предотвратить смешивание газообразного диоксида углерода с газообразным кислородом и/или смешивание газообразного диоксида углерода в катодном отсеке с газообразным водородом в анодном отсеке. В некоторых воплощениях перегородка приводит к получению католита, содержащего как газообразную форму диоксида углерода, так и растворенную форму диоксида углерода. В некоторых воплощениях обеспеченное здесь устройство включает перегородку, которая разделяет катодит на первую часть католита и вторую часть католита, где вторая часть католита, включающая растворенный диоксид углерода, контактирует с катодом, и где первая часть католита, включающая растворенный диоксид углерода и газообразный диоксид углерода, контактирует со второй частью католита под перегородкой. В этом устройстве перегородка расположена в катодите таким образом, чтобы газ, например диоксид углерода в первой части католита, был изолирован от католита во второй части католита. Таким образом, перегородка может служить в качестве средства предотвращения смешивания газов на катоде и/или газов и/или паров, поступающих с анода. Такая перегородка описана в публикации США № 2010/0084280, зарегистрированной 12 ноября 2009 г., которая во всей полноте включена в текст данного описания посредством ссылки.

В некоторых воплощениях источником углерода является газообразный контактор, который обеспечивает растворенную форму или раствор диоксида углерода, содержащий CO_2 , угольную кислоту, бикарбонат-ионы, карбонат-ионы или их сочетание. В некоторых воплощениях раствор, в который введен частично или полностью растворенный CO_2 , получают путем барботирования или рассеивания потока газообразного CO_2 через суспензию или раствор, чтобы получить содержащую CO_2 воду. В некоторых воплощениях суспензия или раствор, в которые введен CO_2 , включает удаляющий протон агент, полученный из католита электрохимической ячейки, как описано в данном тексте. В некоторых воплощениях газообразный контактор может включать пузырьковую камеру, в которой газообразный CO_2 барботируют через суспензию или раствор, содержащий удаляющий протон агент. В некоторых воплощениях контактор может включать колонну с распылительным орошением, в которой суспензию или раствор, содержащий удаляющий протон агент, распыляют в газообразном CO_2 , или раствор циркулирует через газообразный CO_2 . В некоторых воплощениях контактор может включать неподвижный слой насадки для увеличения площади поверхности контакта между газообразным CO_2 и раствором, содержащим удаляющий протон агент. Например, газообразный контактор или абсорбер может содержать суспензию или раствор или неподвижный слой насадки из карбоната натрия. CO_2 барботируют через эту суспензию или раствор или неподвижный слой насадки, при этом щелочная среда облегчает растворение CO_2 в растворе. После растворения CO_2 раствор может содержать бикарбонат, карбонат или их сочетание. В некоторых воплощениях типичная температура текучей среды в абсорбере или контакторе составляет 32-37°C. Абсорбер или контактный аппарат для поглощения CO_2 раствором описан в заявке на патент США № 12/721549, зарегистрированной 10 марта 2010 г., которая во всей полноте включена в текст данного описания посредством ссылки. Раствор, содержащий частицы карбоната/бикарбоната, можно отобрать из газообразного контактора для получения бикарбонатных/карбонатных продуктов. В некоторых воплощениях карбонатный/бикарбонатный раствор можно перенести в катодит, содержащий щелочь. Щелочь может по существу или полностью превратить бикарбонат в карбонат с получением карбонатного раствора. Карбонатный раствор можно рециркулировать обратно в газообразный контактор, или его можно отобрать из катодного отсека и обработать двухвалентными катионами с получением бикарбонатных/карбонатных продуктов.

В некоторых воплощениях щелочь, полученную в катодите, можно направить в газообразный контактор, где газообразный диоксид углерода контактирует со щелочью. После приведения в контакт со щелочью газообразный диоксид углерода может привести к образованию угольной кислоты, бикарбонат-ионов, карбонат-ионов или их сочетания. Растворенную форму диоксида углерода можно затем направить обратно в катодный отсек, где щелочь может превратить бикарбонат в карбонат. Затем смесь карбонат/бикарбонат можно использовать для коммерческих целей в том виде, как она получена, или обработать ее двухвалентными катионами, например, ионами щелочно-земельных металлов, с получением карбонатов/бикарбонатов щелочно-земельных металлов.

В некоторых воплощениях устройство включает систему циркуляции католита, выполненную с возможностью отбора и циркуляции католита в устройстве. В некоторых воплощениях система циркуляции католита включает газожидкостный контактор, находящийся вне катодного отсека, который выполнен с возможностью осуществления контакта углерода из источника углерода с циркулирующим католитом, и рециркуляции электролита в устройстве. Поскольку рН католита можно регулировать путем отбора и/или циркуляции католита/углерода из источника углерода из устройства, рН отсека, содержащего католит, можно регулировать, регулируя количество католита, удаленного из устройства, пропущенного через газожидкостный контактор, и/или рециркулируемого обратно в катодный отсек.

В некоторых воплощениях источником углерода является бикарбонатный солевой раствор. Бикарбонатный солевой раствор является таким, как описано в предварительной заявке на патент США № 61/433641, зарегистрированной 18 января 2011 г., и в предварительной заявке на патент США № 61/408325, зарегистрированной 29 октября 2010 г., которые во всей полноте включены в текст данного описания посредством ссылки. Используемый в данном тексте термин "бикарбонатный солевой раствор" включает любой солевой раствор, содержащий ионы бикарбоната. В некоторых воплощениях солевой раствор является синтетическим соевым раствором, например, соевым раствором, содержащим бикарбонат, например, бикарбонат натрия, бикарбонат калия, бикарбонат лития и т.д. В некоторых воплощениях солевой раствор является соевым раствором природного происхождения, например, подземным соевым раствором, например, из существующих в природе озер. В некоторых воплощениях бикарбонатный солевой раствор делают из подземных соевых растворов, таких как, не ограничиваясь этим, карбонатные соевые растворы, щелочные соевые растворы, твердые соевые растворы и/или щелочные твердые соевые растворы. В некоторых воплощениях бикарбонатный солевой раствор делают из минералов; при этом минералы дробят и растворяют в соевом растворе и, возможно, дополнительно обрабатывают. Минералы можно обнаружить ниже поверхности, на поверхности или под поверхностью озер. Бикарбонатный солевой раствор можно также сделать из эвапорита (осадочной соли). Бикарбонатный солевой раствор может включать другие оксианионы углерода, в дополнение к бикарбонату (HCO_3^-), например, не ограничиваясь этим, угольную кислоту (H_2CO_3) и/или карбонат (CO_3^{2-}).

В некоторых воплощениях электрохимических ячеек, описанных в данном тексте, устройство выполнено с возможностью получения карбонат-ионов путем реакции углерода, например, CO_2 , угольной кислоты, бикарбонат-ионов, карбонат-ионов или их сочетания, из источника углерода, со щелочью, например, гидроксидом натрия, из католита. В некоторых воплощениях (не показанных на чертежах) углерод из источника углерода, например, газообразную форму диоксида углерода, можно привести в контакт с католитом внутри катодного отсека, и католит, содержащий гидроксид/карбонат/бикарбонат, можно отобрать из катодного отсека и привести в контакт с помощью газожидкостного контактора вне катодного отсека. В таких воплощениях католит из газожидкостного контактора можно снова привести в контакт с католитом внутри катодного отсека.

Для устройств, где углерод из источника углерода контактирует с католитом вне катодного отсека, можно отобрать католит, содержащий щелочь, из катодного отсека и добавить его в контейнер, содержащий углерод из источника углерода. Контейнер может иметь входное отверстие для источника углерода, например, трубу или трубопровод и т.д., или трубопровод в соединении с газообразным потоком CO_2 , раствором, содержащим растворенную форму CO_2 , и/или бикарбонатным соевым раствором. Контейнер может также находиться в гидравлическом соединении с реактором, где можно получать, модифицировать и/или хранить источник углерода, такой как, например, бикарбонатный солевой раствор.

Для устройств, где углерод из источника углерода приводят в контакт с католитом внутри катодного отсека, католит, содержащий щелочь, бикарбонат и/или карбонат, можно отобрать из катодного отсека и привести в контакт с ионами щелочно-земельных металлов, как описано в данном тексте, с получением бикарбонатных/карбонатных продуктов.

Компоненты электрохимической ячейки.

Способы и устройства, обеспеченные в тексте данного описания, включают один или более из следующих компонентов.

В некоторых воплощениях анод может содержать устойчивую к коррозии электропроводную подложку. Например, не ограничиваясь этим, аморфный углерод, например, сажу; фторированные углероды, такие как специально фторированные углероды, описанные в Патенте США № 4908198, поступающие в продажу под торговым названием SFC™ углероды. Другие примеры электропроводных материалов основы включают, не ограничиваясь этим, субстехиометрические оксиды титана, такие как субстехиометрические оксиды титана с фазой Магнели (Magneli), имеющие формулу TiO_x , в которых x находится в диапазоне от приблизительно 1,67 до приблизительно 1,9. Например, оксид титана Ti_4O_7 . В некоторых воплощениях материалы на основе углерода обеспечивают механическую основу для ГДЭ, или их используют в смеси с материалами, для улучшения электропроводности; но их нельзя применять в качестве подложки катализатора для предотвращения коррозии.

В некоторых воплощениях газодиффузионные электроды или обычные электроды, описанные в данном тексте, содержат электрокатализатор, который способствует электрохимической диссоциации, например, восстановлению кислорода на катоде. Примеры электрокатализаторов включают, не ограни-

чиваясь этим, высокодисперсные металлы или сплавы металлов платиновой группы, таких как платина, палладий, рутений, родий и иридий (например, титановая сетка, покрытая смешанным оксидом Pt-Ir; или титан, покрытый нанесенной гальваническим способом платиной); оксиды электрокаталитических металлов; металлоорганические макроциклические соединения, и другие электрокатализаторы, хорошо известные в уровне техники для электрохимического восстановления кислорода.

В некоторых воплощениях описанные здесь электроды относятся к пористым однородным композитным структурам, а также к гетерогенным, слоистого типа, композитным структурам, в которых каждый слой может иметь различное физическое и композиционное строение, например, пористость и электропроводную основу, с целью предотвращения затопления электрода и потери трехфазной поверхности раздела, и вытекающих из этого характеристик электрода.

Обеспеченные в тексте данного описания электроды могут включать аноды и катоды, имеющие пористые полимерные слои на поверхности электрода, обращенной к раствору анолита или католита, или вблизи нее, что может способствовать снижению проникновения и засорения электрода. В слой композитного электрода, расположенный в непосредственной близости с анолитом, могут быть включены стабильные полимерные смолы или пленки, содержащие смолы, сформированные из неионных полимеров, например, полистирола, поливинилхлорида, полисульфона и т.д., или заряженные полимеры ионного типа, подобные тем, которые сформированы из полистиролсульфоновой кислоты, сульфированных сополимеров стирола и винилбензола, карбоксилированных производных полимеров, сульфированных или карбоксилированных полимеров, имеющих частично или полностью фторированные углеводородные цепи, и аминированных полимеров, таких как поливинилпиридин. На сухой стороне можно также включить пленки из стабильных микропористых полимеров, чтобы замедлить проникновение электролита. В некоторых воплощениях газодиффузионные катоды включают катоды, известные в уровне техники, на которые нанесены покрытия с высокой площадью поверхности из благородных металлов, например, золота и/или серебра, сплавов благородных металлов, никеля и т.п.

В некоторых воплощениях электролит, включая католит или катодный электролит и/или анолит или анодный электролит, или третий электролит, расположенный между АОМ и КОМ, в устройствах и способах, обеспеченных в тексте данного описания, включает, не ограничиваясь этим, соленую или пресную воду. Соленая вода включает, не ограничиваясь этим, морскую воду, рассол и/или жесткую воду. В некоторых воплощениях католит в устройствах и способах, обеспеченных в тексте данного описания, включает, не ограничиваясь этим, морскую воду, пресную воду, рассол, жесткую воду, гидроксид, например, гидроксид натрия, или их сочетание. Термин "соленая вода" используют в его обычном смысле, и он относится к ряду различных типов водных текучих сред, отличных от пресной воды, причем термин "соленая вода" включает, не ограничиваясь этим, жесткую воду, морскую воду и рассол (включая подземные солевые растворы природного происхождения или антропогенные подземные солевые растворы и созданные человеком солевые растворы, например, сточные воды предприятий, работающих на геотермальных водах, сточные воды опреснительных установок и т.д.), а также другие солевые растворы, имеющие минерализацию выше, чем у пресной воды. Рассол представляет собой воду, насыщенную солью или близкую к насыщению по соли, и имеющую минерализацию, составляющую 50 частей на тысячу или выше. Жесткая вода представляет собой воду, которая является более соленой, чем пресная вода, но не такой соленой, как морская вода, и имеет минерализацию в диапазоне от 0,5 до 35 частей на тысячу. Морская вода представляет собой воду из моря или океана и имеет минерализацию в диапазоне от 35 до 50 частей на тысячу. Источником соленой воды может быть существующий в природе источник, например, море, океан, озеро, болото, лиман, лагуна и т.д., или же источник, созданный человеком. В некоторых воплощениях обеспеченные в данном описании устройства включают соленую воду из наземных солевых растворов. В некоторых воплощениях в обедненную соленую воду, отобранную из электрохимических ячеек, добавляют соль и рециркулируют обратно в электрохимическую ячейку.

В некоторых воплощениях электролит, включая католит, и/или анолит, и/или третий электролит, например соленая вода, включает воду, содержащую более 1% хлорида, например NaCl, или более 10% NaCl, или более 20% NaCl, или более 30% NaCl, или более 40% NaCl, или более 50% NaCl, или более 60% NaCl, или более 70% NaCl, или более 80% NaCl, или более 90% NaCl, или от 1 до 99% NaCl, или от 1 до 95% NaCl, или от 1 до 90% NaCl, или от 1 до 80% NaCl, или от 1 до 70% NaCl, или от 1 до 60% NaCl, или от 1 до 50% NaCl, или от 1 до 40% NaCl, или от 1 до 30% NaCl, или от 1 до 20% NaCl, или от 1 до 10% NaCl, или от 10 до 99% NaCl, или от 10 до 95% NaCl, или от 10 до 90% NaCl, или от 10 до 80% NaCl, или от 10 до 70% NaCl, или от 10 до 60% NaCl, или от 10 до 50% NaCl, или от 10 до 40% NaCl, или от 10 до 30% NaCl, или от 10 до 20% NaCl, или от 20 до 99% NaCl, или от 20 до 95% NaCl, или от 20 до 90% NaCl, или от 20 до 80% NaCl, или от 20 до 70% NaCl, или от 20 до 60% NaCl, или от 20 до 50% NaCl, или от 20 до 40% NaCl, или от 20 до 30% NaCl, или от 30 до 99% NaCl, или от 30 до 95% NaCl, или от 30 до 90% NaCl, или от 30 до 80% NaCl, или от 30 до 70% NaCl, или от 30 до 60% NaCl, или от 30 до 50% NaCl, или от 30 до 40% NaCl, или от 30 до 30% NaCl, или от 40 до 99% NaCl, или от 40 до 95% NaCl, или от 40 до 90% NaCl, или от 40 до 80% NaCl, или от 40 до 70% NaCl, или от 40 до 60% NaCl, или от 40 до 50% NaCl, или от 50 до 99% NaCl, или от 50 до 95% NaCl, или от 50 до 90% NaCl, или от 50 до 80% NaCl, или от 50 до 70% NaCl, или от 50 до 60% NaCl, или от 60 до 99% NaCl, или от 60 до 95% NaCl, или от 60 до 90% NaCl, или от 60 до

80% NaCl, или от 60 до 70% NaCl, или от 70 до 99% NaCl, или от 70 до 95% NaCl, или от 70 до 90% NaCl, или от 70 до 80% NaCl, или от 80 до 99% NaCl, или от 80 до 95% NaCl, или от 80 до 90% NaCl, или от 90 до 99% NaCl, или от 90 до 95% NaCl. В некоторых воплощениях вышеупомянутый процентный состав применяют к хлориду аммония, хлориду железа, бромиду натрия, иодиду натрия или сульфату натрия в качестве электролита. Приведенные здесь процентные составы включают мас.%, или % мас./мас., или % мас./об. Следует понимать, что во всех описанных здесь электрохимических устройствах, которые содержат хлорид натрия, электролит можно заменить другими подходящими электролитами, например, не ограничиваясь этим, хлоридом аммония, бромидом натрия, иодидом натрия, сульфатом натрия или их сочетанием.

В некоторых воплощениях католит, например соленая вода, пресная вода и/или гидроксид натрия, не включает ионы щелочно-земельных металлов или двухвалентные катионы. Применяемый в тексте данного описания термин "двухвалентные катионы" включает ионы щелочно-земельных металлов, например, не ограничиваясь этим, кальция, магния, бария, стронция, радия и т.д. В некоторых воплощениях католит, например соленая вода, пресная вода и/или гидроксид натрия, включает менее 1 мас.%, двухвалентных катионов. В некоторых воплощениях католит, например морская вода, пресная вода, рассол, жесткая вода и/или гидроксид натрия, включает менее 1 мас.%, двухвалентных катионов. В некоторых воплощениях католит, например морская вода, пресная вода, рассол, жесткая вода и/или гидроксид натрия, содержит двухвалентные катионы, включая, но не ограничиваясь этим, кальция, магния и их сочетание. В некоторых воплощениях католит, например морская вода, пресная вода, рассол, жесткая вода и/или гидроксид натрия, содержит менее 1 мас.%, двухвалентных катионов, включая, но не ограничиваясь этим, кальция, магния и их сочетание.

В некоторых воплощениях католит, например морская вода, пресная вода, рассол, жесткая вода и/или гидроксид натрия, содержит менее 1% мас./мас., или менее 5% мас./мас., или менее 10% мас./мас., или менее 15% мас./мас., или менее 20% мас./мас., или менее 25% мас./мас., или менее 30% мас./мас., или менее 40% мас./мас., или менее 50% мас./мас., или менее 60% мас./мас., или менее 70% мас./мас., или менее 80% мас./мас., или менее 90% мас./мас., или менее 95% мас./мас., или от 0,05 до 1% мас./мас., или от 0,5 до 1% мас./мас., или от 0,5 до 5% мас./мас., или от 0,5 до 10% мас./мас., или от 0,5 до 20% мас./мас., или от 0,5 до 30% мас./мас., или от 0,5 до 40% мас./мас., или от 0,5 до 50% мас./мас., или от 0,5 до 60% мас./мас., или от 0,5 до 70% мас./мас., или от 0,5 до 80% мас./мас., или от 0,5 до 90% мас./мас., или от 5 до 8% мас./мас., или от 5 до 10% мас./мас., или от 5 до 20% мас./мас., или от 5 до 30% мас./мас., или от 5 до 40% мас./мас., или от 5 до 50% мас./мас., или от 5 до 60% мас./мас., или от 5 до 70% мас./мас., или от 5 до 80% мас./мас., или от 5 до 90% мас./мас., или от 10 до 20% мас./мас., или от 10 до 30% мас./мас., или от 10 до 40% мас./мас., или от 10 до 50% мас./мас., или от 10 до 60% мас./мас., или от 10 до 70% мас./мас., или от 10 до 80% мас./мас., или от 10 до 90% мас./мас., или от 30 до 40% мас./мас., или от 30 до 50% мас./мас., или от 30 до 60% мас./мас., или от 30 до 70% мас./мас., или от 30 до 80% мас./мас., или от 30 до 90% мас./мас., или от 50 до 60% мас./мас., или от 50 до 70% мас./мас., или от 50 до 80% мас./мас., или от 50 до 90% мас./мас., или от 75 до 80% мас./мас., или от 75 до 90% мас./мас., или от 80 до 90% мас./мас., или от 90 до 95% мас./мас. двухвалентных катионов, включая, но не ограничиваясь этим, кальция, магния и их сочетание.

В некоторых воплощениях католит включает, не ограничиваясь этим, гидроксид натрия, бикарбонат натрия, карбонат натрия или их сочетание. В некоторых воплощениях католит включает, не ограничиваясь этим, гидроксид натрия или калия. В некоторых воплощениях католит включает, не ограничиваясь этим, гидроксид натрия, двухвалентные катионы или их сочетание. В некоторых воплощениях католит включает, не ограничиваясь этим, гидроксид натрия, бикарбонат натрия, карбонат натрия, двухвалентные катионы или их сочетание. В некоторых воплощениях католит включает, не ограничиваясь этим, гидроксид натрия, бикарбонат кальция, карбонат кальция, бикарбонат магния, карбонат магния, карбонат кальция-магния или их сочетание. В некоторых воплощениях католит включает, не ограничиваясь этим, соленую воду, гидроксид натрия, бикарбонатный солевой раствор, или их сочетание. В некоторых воплощениях католит включает, не ограничиваясь этим, соленую воду и гидроксид натрия. В некоторых воплощениях католит включает, не ограничиваясь этим, пресную воду и гидроксид натрия. В некоторых воплощениях католит включает пресную воду, не содержащую щелочности или двухвалентных катионов. В некоторых воплощениях католит включает, не ограничиваясь этим, пресную воду, гидроксид натрия, бикарбонат натрия, карбонат натрия, двухвалентные катионы или их сочетание.

В некоторых воплощениях анолит включает, не ограничиваясь этим, пресную воду и ионы металла. В некоторых воплощениях анолит включает, не ограничиваясь этим, соленую воду и ионы металла. В некоторых воплощениях анолит включает раствор иона металла.

В некоторых воплощениях обедненную соленую воду из ячейки можно рециркулировать обратно в ячейку. В некоторых воплощениях католит включает 1-90%, 1-50%, или 1-40, или 1-30%, или 1-15%, или 1-20% или 1-10%, или 5-90%, или 5-50%, или 5-40%, или 5-30%, или 5-20%, или 5-10%, или 10-90%, или 10-50%, или 10-40%, или 10-30%, или 10-20%, или 15-20%, или 15-30%, или 20-30% раствора гидроксида натрия. В некоторых воплощениях анолит включает 0-5 М, или 0-4,5 М, или 0-4 М, или 0-3,5 М, или 0-3 М, или 0-2,5 М, или 0-2 М, или 0-1,5 М, или 0-1 М, или 1-5 М, или 1-4,5 М, или 1-4 М, или 1-3,5 М, или

1-3 М, или 1-2,5 М, или 1-2 М, или 1-1,5 М, или 2-5 М, или 2-4,5 М, или 2-4 М, или 2-3,5 М, или 2-3 М, или 2-2,5 М, или 3-5 М, или 3-4,5 М, или 3-4 М, или 3-3,5 М, или 4-5 М, или 4,5-5 М раствор иона металла. В некоторых воплощениях на аноде не образуется газообразный кислород. В некоторых воплощениях на аноде не образуется газообразный хлор.

В некоторых воплощениях католит и анолит разделены, частично или полностью, ионообменной мембраной. В некоторых воплощениях ионообменная мембрана представляет собой анионообменную мембрану или катионообменную мембрану. В некоторых воплощениях катионообменные мембраны в электрохимической ячейке, как она описана в данном тексте, являются обычными, и их можно приобрести, например, у Asahi Kasei (Токуо, Japan); или у Membrane International of Glen Rock, NJ; или у DuPont (США). Примеры КОМ включают, не ограничиваясь этим, N2030WX (Dupont), F8020/F8080 (Flemion) и F6801 (Aciplex). КОМ, которые являются желательными в способах и устройствах по данному изобретению, обладают минимальными омическими потерями, более чем 90% селективностью и высокой стабильностью в концентрированной щелочи. АОМ в способах и устройствах по данному изобретению подвергаются воздействию анолитов - концентрированных растворов солей металлов - и потоков насыщенного солевого раствора. Желательно, чтобы АОМ позволяли иону соли, например, хлорид-иону, проходить в анолит, но препятствовали уходу ионов металла из анолита. В некоторых воплощениях соли металлов могут формировать различные ионные частицы (катионные, анионные и/или нейтральные), включая, но не ограничиваясь этим, MCl^+ , MCl_2^- , MCl_2^0 , M^{2+} и т.д., и желательно, чтобы такие комплексы не проходили через АОМ и не забивали мембраны. В примерах обеспечены несколько мембран, которые были испытаны для способов и устройств по данному изобретению и которые, как было обнаружено, препятствуют прохождению металлов.

Соответственно, в тексте данного описания обеспечены способы, включающие приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке; перевод иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода в контакт с католитом в катодном отсеке; образование щелочи, воды или газообразного водорода на катоде; и предотвращение миграции ионов металла из анолита в католит путем использования анионообменной мембраны; при этом анионообменная мембрана обладает омическим сопротивлением менее $3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, или менее $2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, или менее $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. В некоторых воплощениях анионообменная мембрана обладает омическим сопротивлением от 1 до $3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. В некоторых воплощениях обеспечены способы, включающие приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке; перевод иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода в контакт с католитом в катодном отсеке; образование щелочи, воды или газообразного водорода на катоде; и предотвращение миграции ионов металла из анолита в католит путем использования анионообменной мембраны; при этом анионообменная мембрана задерживает более 80%, или более 90%, или более 99%, или приблизительно 99,9% всех ионов металла из анолита.

Также обеспечены устройства, содержащие анод в контакте с ионом металла в анолите в анодном отсеке, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла в анодном отсеке из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катод в контакте с католитом в катодном отсеке, при этом катод выполнен с возможностью образования в катодном отсеке щелочи, воды или газообразного водорода; и анионообменную мембрану, при этом анионообменная мембрана имеет омическое сопротивление менее $3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, или менее $2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; или менее $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. В некоторых воплощениях анионообменная мембрана имеет омическое сопротивление от 1 до $3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, включающие приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла в анодном отсеке из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катод в контакте с католитом в катодном отсеке, при этом катод выполнен с возможностью образования в катодном отсеке щелочи, воды или газообразного водорода; и анионообменную мембрану, при этом анионообменная мембрана задерживает более 80%, или более 90%, или более 99%, или приблизительно 99,9% ионов металла из анолита.

Также в тексте данного описания обеспечены способы, включающие приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке; перевод иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода в контакт с католитом в катодном отсеке; образование щелочи на катоде; отделение анолита от отсека, содержащего солевой раствор, анионообменной мембраной; отделение католита от отсека, содержащего солевой раствор, катионообменной мембраной; и предотвращение миграции ионов металла из анолита в отсек, содержащий солевой раствор, путем использования анионообменной мембраны, которая имеет омическое сопротивление менее $3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; или менее $2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; или менее $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. В некоторых воплощениях анионообменная мембрана имеет омическое сопротивление от 1 до $3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. В некоторых воплощениях обеспечены способы, включающие приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке; перевод иона металла на аноде из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; приведение катода в контакт с католитом в катодном отсеке; получение щелочи на катоде; отделение анолита от отсека, содержащего солевой раствор, анионообменной мембраной; отделение католита от отсека, содер-

жащего солевой раствор, катионообменной мембраной; и предотвращение миграции ионов металла из анолита в отсек, содержащий солевой раствор, путем использования анионообменной мембраны, которая задерживает более 80%, или более 90%, или более 99%, или приблизительно 99,9% всех ионов металла из анолита.

Также обеспечены устройства, включающие анод в контакте с ионом металла в анолите в анодном отсеке, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла в анодном отсеке из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катод в контакте с католиком в катодном отсеке, при этом катод выполнен с возможностью получения щелочи в катодном отсеке; анионообменную мембрану, отделяющую анолит от отсека, в котором находится солевой раствор; и катионообменную мембрану, отделяющую католит от отсека, в котором находится солевой раствор; при этом анионообменная мембрана имеет омическое сопротивление менее $3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, или менее $2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, или менее $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. В некоторых воплощениях анионообменная мембрана имеет омическое сопротивление от 1 до $3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. В некоторых воплощениях обеспечены устройства, включающие приведение анода в контакт с ионом металла в анолите в анодном отсеке, при этом анод выполнен с возможностью перевода иона металла в анодном отсеке из более низкой степени окисления в более высокую степень окисления; катод в контакте с католиком в катодном отсеке, при этом катод выполнен с возможностью образования щелочи в катодном отсеке; анионообменную мембрану, отделяющую анолит от отсека, в котором находится солевой раствор; и катионообменную мембрану, отделяющую католит от отсека, в котором находится солевой раствор; при этом анионообменная мембрана задерживает более 80%, или более 90%, или более 99%, или приблизительно 99,9% от всех ионов металла из анолита.

Описанные выше способы и устройства, включающие АОМ, дополнительно включают обработку анолита, содержащего ион металла в более высокой степени окисления, газообразным водородом, ненасыщенным углеводородом или насыщенным углеводородом, как описано в данном тексте.

Примеры катионообменных мембран включают, не ограничиваясь этим, катионную мембрану, состоящую из перфторированного полимера, содержащего анионные группы, например, сульфоновые группы и/или карбоксильные группы. Однако можно понять, что в некоторых воплощениях, в зависимости от необходимости ограничивать или допускать миграцию конкретных катионных или анионных частиц между электролитами, можно использовать катионообменную мембрану с более высокими ограничительными свойствами, которая, таким образом, позволяет мигрировать только одному виду катионов, в то же время ограничивая миграцию других видов катионов, как, например, катионообменная мембрана, которая позволяет миграцию ионов натрия в католит из анолита, в то же время ограничивая миграцию других ионов из анолита в католит. Подобным образом, в некоторых воплощениях, в зависимости от необходимости ограничивать или допускать миграцию конкретных видов анионов между электролитами, можно использовать анионообменную мембрану, которая обладает более высокими ограничительными свойствами и, таким образом, позволяет миграцию одних видов анионов, в то же время ограничивая миграцию других видов анионов, как, например, анионообменная мембрана, которая позволяет хлорид-ионам мигрировать в анолит из католита, в то же время ограничивая миграцию гидроксид-ионов из католита в анолит. Такие ограничивающие катионообменные и анионообменные мембраны имеются в продаже, и специалист может их выбрать.

В некоторых воплощениях обеспечено устройство, включающее одну или более анионообменных мембран и катионообменных мембран, расположенных между анодом и катодом. В некоторых воплощениях мембраны следует выбирать таким образом, чтобы они при необходимости могли работать в кислом и/или щелочном растворе электролита. Другие желательные характеристики мембран включают высокую селективность в отношении ионов, низкое ионное сопротивление, высокую прочность на продавливание и высокую стабильность в кислом растворе электролита в диапазоне температур от 0 до 100°C или выше, или в щелочном растворе в таком же диапазоне температур. В некоторых воплощениях желательно, чтобы ионообменная мембрана предотвращала перенос иона металла из анолита в католит. В некоторых воплощениях можно применять мембрану, которая является стабильной в диапазоне от 0 до 90°C , или от 0 до 80°C , или от 0 до 70°C , или от 0 до 60°C , или от 0 до 50°C , или от 0 до 40°C , или от 0 до 30°C , или от 0 до 20°C , или от 0 до 10°C , или выше. В некоторых воплощениях можно использовать мембрану, которая является стабильной в диапазоне от 0 до 90°C , или от 0 до 80°C , или от 0 до 70°C , или от 0 до 60°C , или от 0 до 50°C , или от 0 до 40°C , но нестабильной при более высоких температурах. Для других воплощений может быть полезно использовать специфичные в отношении определенных ионов ионообменные мембраны, которые допускают миграцию одного типа катионов, но не других; или миграцию одного типа анионов, но не других, чтобы получить требуемый продукт или продукты в электролите. В некоторых воплощениях мембрана может быть стабильной и работоспособной в устройстве, в течение требуемой продолжительности времени, например, в течение нескольких дней, недель или месяцев или лет, при температурах в диапазоне от 0 до 90°C , или от 0 до 80°C , или от 0 до 70°C , или от 0 до 60°C , или от 0 до 50°C , или от 0 до 40°C , или от 0 до 30°C , или от 0 до 20°C , или от 0 до 10°C и выше и/или ниже. В некоторых воплощениях, например, мембраны могут быть стабильными и функциональными в течение по меньшей мере 1 дня, по меньшей мере 5 дней, 10 дней, 15 дней, 20 дней, 100 дней,

1000 дней, 5-10 лет или больше, при температурах электролита 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5°C и больше или меньше.

Омическое сопротивление мембран может влиять на падение напряжения на аноде и катоде, например, по мере того как омическое сопротивление мембран возрастает, напряжение на аноде и катоде может увеличиваться, и наоборот. Мембраны, которые можно использовать, включают, не ограничиваясь этим, мембраны с относительно низким омическим сопротивлением и относительно высокой подвижностью ионов; и мембраны с относительно высокими характеристиками по гидратации, которые возрастают с температурой, таким образом снижая омическое сопротивление. Выбирая мембраны с более низким омическим сопротивлением, известные в уровне техники, можно понизить падение напряжения на аноде и катоде при конкретной температуре.

По мембранам могут быть распределены ионные каналы, включающие кислотные группы. Эти ионные каналы могут идти от внутренней поверхности матрицы до внешней поверхности, а кислотные группы могут эффективно связывать воду в обратимой реакции в виде гидратационной воды. Это связывание воды в виде гидратационной воды может протекать в соответствии с кинетикой реакции первого порядка, так, что скорость реакции пропорциональна температуре. Следовательно, мембраны можно выбирать таким образом, чтобы обеспечить относительно низкое омическое и ионное сопротивление, в то же время обеспечивая повышенную прочность и сопротивление в системе в диапазоне рабочих температур.

В некоторых воплощениях углерод из источника углерода при приведении в контакт с католиком внутри катодного отсека реагирует с гидроксид-ионами и производит воду и карбонат-ионы, в зависимости от pH католита. Добавление углерода из источника углерода к католику может снизить pH католита. Таким образом, в зависимости от степени щелочности, требуемой в католите, pH католита можно регулировать и, в некоторых воплощениях, поддерживать в диапазоне от 6 до 12, от 7 до 14 или выше, или от 7 до 13, или от 7 до 12, или от 7 до 11, или от 7 до 10, или от 7 до 9, или от 7 до 8, или от 8 до 14 или выше, или от 8 до 13, или от 8 до 12, или от 8 до 11, или от 8 до 10, или от 8 до 9, или от 9 до 14 или выше, или от 9 до 13, или от 9 до 12, или от 9 до 11, или от 9 до 10, или от 10 до 14 или выше, или от 10 до 13, или от 10 до 12, или от 10 до 11, или от 11 до 14 или выше, или от 11 до 13, или от 11 до 12, или от 12 до 14 или выше, или от 12 до 13, или от 13 до 14 или выше. В некоторых воплощениях pH католита можно регулировать до любого значения от 7 до 14 или выше; или менее чем 12; или 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 и/или выше.

Подобным образом в некоторых воплощениях устройства pH анолита регулируют и поддерживают в диапазоне от 0 до 7; или от 0 до 6; или от 0 до 5; или от 0 до 4; или от 0 до 3; или от 0 до 2; или от 0 до 1. Так как напряжение на аноде и катоде может зависеть от нескольких факторов, включая разность pH между анолитом и католиком (как можно определить по хорошо известному уравнению Нернста), в некоторых воплощениях pH анолита можно регулировать до величины от 0 до 7, включая 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; и 7, в зависимости от требуемого рабочего напряжения на аноде и катоде. Таким образом, в эквивалентных системах, если желательно снизить используемую энергию и/или напряжение на аноде и катоде, например, как в хлорщелочном процессе, то для достижения требуемой разности pH между анолитом и католиком к католику можно добавить углерод из источника углерода, как это описано в данном тексте.

Устройство может быть выполнено с возможностью создания любой требуемой разности pH между анолитом и католиком путем изменения pH анолита, pH католита, концентрации гидроксида в католите, отбора и восполнения анолита, отбора и восполнения католита и/или количества углерода из источника углерода, добавленного в католит. Путем изменения разности pH между анолитом и католиком можно регулировать напряжение на аноде и на катоде. В некоторых воплощениях устройство выполнено с возможностью получения разности pH между анолитом и католиком, составляющей по меньшей мере 4 единицы pH, по меньшей мере 5 единиц pH, по меньшей мере 6 единиц pH, по меньшей мере 7 единиц pH, по меньшей мере 8 единиц pH, по меньшей мере 9 единиц pH, по меньшей мере 10 единиц pH, по меньшей мере 11 единиц pH, по меньшей мере 12 единиц pH, по меньшей мере 13 единиц pH, по меньшей мере 14 единиц pH, или от 4 до 12 единиц pH, или от 4 до 11 единиц pH, или от 4 до 10 единиц pH, или от 4 до 9 единиц pH, или от 4 до 8 единиц pH, или от 4 до 7 единиц pH, или от 4 до 6 единиц pH, или от 4 до 5 единиц pH, или от 3 до 12 единиц pH, или от 3 до 11 единиц pH, или от 3 до 10 единиц pH, или от 3 до 9 единиц pH, или от 3 до 8 единиц pH, или от 3 до 7 единиц pH, или от 3 до 6 единиц pH, или от 3 до 5 единиц pH, или от 3 до 4 единиц pH, или от 5 до 12 единиц pH, или от 5 до 11 единиц pH, или от 5 до 10 единиц pH, или от 5 до 9 единиц pH, или от 5 до 8 единиц pH, или от 5 до 7 единиц pH, или от 5 до 6 единиц pH, или от 6 до 12 единиц pH, или от 6 до 11 единиц pH, или от 6 до 10 единиц pH, или от 6 до 9 единиц pH, или от 6 до 8 единиц pH, или от 6 до 7 единиц pH, или от 7 до 12 единиц pH, или от 7 до 11 единиц pH, или от 7 до 10 единиц pH, или от 7 до 9 единиц pH, или от 7 до 8 единиц pH, или от 8 до 12 единиц pH, или от 8 до 11 единиц pH, или от 8 до 10 единиц pH, или от 8 до 9 единиц pH, или от 9 до 12 единиц pH, или от 9 до 11 единиц pH, или от 9 до 10 единиц pH, или от 10 до 12 единиц pH, или от 10 до 11 единиц pH, или от 11 до 12 единиц pH. В некоторых воплощениях устройство выполнено с возможностью получения разности pH между анолитом и католиком, составляющей по меньшей мере 4 единицы

pH.

В некоторых воплощениях в способах и устройствах, обеспеченных в тексте данного описания, анолит и католит в электрохимической ячейке работают при комнатной температуре или при повышенных температурах, например, при температуре выше 40°C, или выше 50°C, или выше 60°C, или выше 70°C, или выше 80°C, или от 30 до 70°C.

Получение бикарбонатных и/или карбонатных продуктов.

В некоторых воплощениях способы и устройства, обеспеченные в тексте данного описания, выполнены с возможностью обработки карбонатного/бикарбонатного раствора, полученного после того, как католит приводят в контакт с углеродом из источника углерода. В некоторых воплощениях раствор, содержащий карбонат и/или бикарбонат, обрабатывают двухвалентными катионами, например, не ограничиваясь этим, кальцием и/или магнием, чтобы получить карбонат и/или бикарбонат кальция и/или магния. Иллюстративный пример воплощения таких процессов приведен на фиг. 13.

Как проиллюстрировано на фиг. 13, процесс 1300 иллюстрирует способы и устройства для обработки карбонатного/бикарбонатного раствора, полученного после того, как католит приведен в контакт с углеродом из источника углерода. В некоторых воплощениях раствор подвергают осаждению в осадителе 1301. В некоторых воплощениях раствор включает гидроксид натрия, карбонат натрия и/или бикарбонат натрия. В некоторых воплощениях устройство выполнено с возможностью обработки ионов бикарбоната и/или карбоната в католите ионом щелочно-земельного металла или двухвалентным катионом, включая, не ограничиваясь этим, кальций, магний и их сочетание. Термин "двухвалентный катион", применяемый в тексте данного описания, включает любое твердое вещество или раствор, которые содержат двухвалентный катион, например, ионы щелочно-земельного металла, или любую водную среду, содержащую щелочно-земельные металлы. Щелочноземельные металлы включают кальций, магний, стронций, барий и т.д., или их сочетания. Двухвалентные катионы (например, катионы щелочно-земельных металлов, такие как Ca^{2+} и Mg^{2+}) можно обнаружить в промышленных стоках, морской воде, солевых растворах, жесткой воде, минералах и многих других подходящих источниках. Содержащая щелочно-земельные металлы вода включает пресную воду или соленую воду, в зависимости от способа использования воды. В некоторых воплощениях вода, применяемая в данном процессе, включает один или более щелочно-земельных металлов, например, магний, кальций и т.д. В некоторых воплощениях ионы щелочно-земельных металлов присутствуют в количестве от 1 до 99 мас.%, или от 1 до 95 мас.%, или от 1 до 90 мас.%, или от 1 до 80 мас.%, или от 1 до 70 мас.%, или от 1 до 60 мас.%, или от 1 до 50 мас.%, или от 1 до 40 мас.%, или от 1 до 30 мас.%, или от 1 до 20 мас.%, или от 1 до 10 мас.%, или от 20 до 95 мас.%, или от 20 до 80 мас.%, или от 20 до 50 мас.%, или от 50 до 95 мас.%, или от 50 до 80 мас.%, или от 50 до 75 мас.%, или от 75 до 90 мас.%, или от 75 до 80 мас.%, или от 80 до 90 мас.%, от раствора, содержащего ионы щелочно-земельных металлов. В некоторых воплощениях ионы щелочно-земельных металлов присутствуют в соленой воде, например, в морской воде. В некоторых воплощениях источником двухвалентных катионов является жесткая вода или жесткие рассолы природного происхождения. В некоторых воплощениях обогащенные кальцием воды можно объединить с минералами, включающими силикат магния, такими как оливин или серпентин.

В некоторых воплощениях источником двухвалентных катионов, например, не ограничиваясь этим, ионов кальция, является гипс (например, из процесса Сольве). После осаждения карбоната/бикарбоната кальция с использованием карбонатного/бикарбонатного раствора из катодного отсека и кальция из гипса, маточный раствор, содержащий сульфат натрия, можно направить в описанные здесь электрохимические устройства. Раствор сульфата натрия можно использовать в сочетании с сульфатом металла, например, сульфатом меди, так что ионы Cu(I) окисляются в анодном отсеке до ионов Cu(II) , и в дальнейшем их используют для сульфирования газообразного водорода или для сульфирования ненасыщенных или насыщенных углеводородов. В таких воплощениях электрохимическая система полностью интегрирована с процессом осаждения. Такое применение гипса в качестве источника кальция описано в предварительной заявке на патент США № 61/514879, зарегистрированной 3 августа 2011 г., которая во всей полноте включена в текст данного описания посредством ссылки.

В некоторых местах удобные источники катионов обеспечивают промышленные стоки от различных промышленных процессов (а также, в некоторых случаях, другие материалы, пригодные в данном процессе, например, гидроксид металла). Такие стоки включают, не ограничиваясь этим, отходы горнодобывающей промышленности; золу от сжигания ископаемого топлива (например, зольная пыль, зольный остаток, топочный шлак); шлак (например, железный шлак, фосфорный шлак); отходы печи для обжига цемента (например, цементная пыль); отходы нефтеперерабатывающих/нефтехимических предприятий (например, пластовые рассолы нефтяных и метановых месторождений); отходы угольных пластов (например, рассолы, применяемые при получении газа и угля); отходы производства бумаги; солевой раствор, получаемый в качестве отходов при умягчении воды (например, стоки из ионообменной колонны); отходы переработки кремния; сельскохозяйственные сточные воды; отходы переработки металлов; стоки текстильных предприятий с высоким pH; и щелочной шлам. В некоторых воплощениях водный раствор катионов включает кальций и/или магний в количествах в диапазоне от 10 до 50000 ч./млн, или от 10 до 10000 ч./млн, или от 10 до 5000 ч./млн, или от 10 до 1000 ч./млн, или от 10 до 100 ч./млн, или от

50 до 50000 ч./млн, или от 50 до 10000 ч./млн, или от 50 до 1000 ч./млн, или от 50 до 100 ч./млн, или от 100 до 50000 ч./млн, или от 100 до 10000 ч./млн, или от 100 до 1000 ч./млн, или от 100 до 500 ч./млн, или от 1000 до 50000 ч./млн, или от 1000 до 10000 ч./млн, или от 5000 до 50000 ч./млн, или от 5000 до 10000 ч./млн, или от 10000 до 50000 ч./млн.

Удобным источником катионов (например, катионов щелочно-земельных металлов, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+}) может быть пресная вода. Можно использовать любое количество подходящих источников пресной воды, включая источники пресной воды в диапазоне от источников, относительно свободных от минералов, до источников, относительно обогащенных минералами. Обогащенные минералами источники пресной воды могут существовать в природе, включая любой из большого количества источников жесткой воды, озер или внутренних морей. Некоторые обогащенные минералами источники пресной воды, такие как щелочные озера или внутренние моря (например, озеро Ван в Турции), также обеспечивают источник модифицирующего pH агента. Обогащенные минералами источники пресной воды также могут быть антропогенными. Например, обедненную по минералам (мягкую) воду можно привести в контакт с источником катионов, таких как катионы щелочно-земельных металлов (например, Ca^{2+} , Mg^{2+} и т.д.), с получением обогащенной минералами воды, которая пригодна для описанных здесь способов и устройств. Катионы или их предшественники (например, соли, минералы) можно добавлять к пресной воде (или любому описанному здесь типу воды) с использованием любого традиционного метода (например, добавление твердых веществ, суспензий или растворов). В некоторых воплощениях к пресной воде добавляют двухвалентные катионы, выбранные из Ca^{2+} и Mg^{2+} . В некоторых воплощениях пресную воду, содержащую Ca^{2+} , объединяют с силикатами магния (например, оливином или серпентином), или продуктами, или формами их переработки, с получением раствора, содержащего катионы кальция и магния.

Осадок, полученный после приведения углерода из источника углерода в контакт с католитом и двухвалентными катионами, включает, не ограничиваясь этим, карбонат кальция, карбонат магния, бикарбонат кальция, бикарбонат магния, карбонат кальция-магния или их сочетание. В некоторых воплощениях осадок можно подвергнуть воздействию одной или более стадий, включая, но не ограничиваясь этим, смешивание, перемешивание, воздействие температуры и pH, осаждение, время выдержки при осаждении, обезвоживание осадка, промывку осадка водой, соотношение ионов, концентрацию добавок, сушку, размол, измельчение, хранение, старение и отверждение, чтобы получить карбонатную композицию по данному изобретению. В некоторых воплощениях условия осаждения являются такими, что карбонатные продукты представляют собой метастабильные формы, такие как, но не ограничиваясь этим, ватерит, арагонит, аморфный карбонат кальция или их сочетание.

Осадитель 1301 может представлять собой емкость или серию емкостей. Метод приведения в контакт включает, не ограничиваясь этим, методы прямого приведения в контакт, например, протекание определенного объема воды, содержащей катионы, например, ионы щелочно-земельного металла, через определенный объем католита, содержащего гидроксид натрия; средства осуществления контакта в прямом потоке, например, контакт между потоками жидких фаз, текущими в одном направлении; и средства осуществления контакта в противотоке, например, контакт между потоками жидких фаз, текущими в противоположных направлениях; и т.п. Таким образом, контакт может быть достигнут посредством использования устройств для нагнетания, барботеров, реакторов Вентури для текучих сред, распылителей, газовых фильтров, реакторов в виде колонн с распылением, тарелками или неподвижным слоем насадки и т.п., как будет удобно. В некоторых воплощениях контакт осуществляют путем распыления. В некоторых воплощениях контакт осуществляют с применением насадочной колонны. В некоторых воплощениях углерод из источника углерода добавляют к источнику катионов и католиту, содержащему гидроксид. В некоторых воплощениях источник катионов и католит, содержащий щелочь, добавляют к углероду из источника углерода. В некоторых воплощениях для проведения осаждения как источник катионов, так и углерод из источника углерода одновременно добавляют к католиту, содержащему щелочь, в осадителе.

В некоторых воплощениях, в которых углерод из источника углерода был добавлен к католиту внутри катодного отсека, отобранный католит, содержащий гидроксид, бикарбонат и/или карбонат, направляют в осадитель для проведения дальнейшей реакции с двухвалентными катионами. В некоторых воплощениях, в которых углерод из источника углерода и двухвалентные катионы были добавлены к католиту внутри катодного отсека, отобранный католит, содержащий гидроксид натрия, карбонат кальция, карбонат магния, бикарбонат кальция, бикарбонат магния, карбонат кальция-магния или их сочетание, направляют в осадитель для последующей обработки.

Осадитель 1301, содержащий раствор карбоната кальция, карбоната магния, бикарбоната кальция, бикарбоната магния, карбоната кальция-магния или их сочетание, подвергают воздействию условий осаждения. На стадии осаждения осаждаются карбонатные соединения, которые могут быть аморфными или кристаллическими. Эти карбонатные соединения могут образовать продукт реакции, включающий угольную кислоту, бикарбонат, карбонат или их смесь. Карбонатный осадок может быть цементирующим соединением, и его можно как хранить в маточном растворе, так и дополнительно обрабатывать с получением вяжущих продуктов. В альтернативном случае осадок можно подвергнуть дополнительной обработке с получением гидравлического цемента или дополнительных композиций из вяжущих мате-

риалов. Цементирующиеся композиции, гидравлические цементы и дополнительные композиции из вяжущих материалов описаны в заявке на патент США № 12/857248, зарегистрированной 16 августа 2010 г., которая во всей полноте включена в текст данного описания посредством ссылки.

Одно или более условий, или одно или более условий осаждения, о которых идет речь, включают условия, которые изменяют физическую среду воды, чтобы получить требуемый продукт осаждения. Такое одно или более условий осаждения включают, не ограничиваясь этим, одно или более из следующих условий: температура, pH, осаждение, обезвоживание или отделение осадка, сушка, размол и хранение. Например, температура воды может находиться в пределах, подходящих для того, чтобы произошло осаждение требуемой композиции. Например, температуру воды можно увеличить до величины, подходящей для того, чтобы произошло осаждение требуемого карбонатного соединения (соединений). В таких воплощениях температура воды может составлять от 5 до 70°C, например от 20 до 50°C, включая диапазон от 25 до 45°C. В то время как данный набор условий осаждения может иметь диапазон температуры от 0 до 100°C, в некоторых воплощениях температуру можно поднять для получения требуемого продукта осаждения. В некоторых воплощениях температуру поднимают, используя энергию, получаемую от источников с низкой или нулевой эмиссией диоксида углерода, например, солнечных источников энергии, ветряков, гидроэлектрических источников энергии и т.д.

Время пребывания осадка в осадителе до удаления осадка из раствора может изменяться. В некоторых воплощениях время пребывания осадка в растворе составляет более 5 с, или от 5 с до 1 ч, или от 5 с до 1 мин, или от 5 до 20 с, или от 5 до 30 с или от 5 до 40 с. Не ограничиваясь какой-либо теорией, предполагают, что время пребывания осадка может влиять на размер частиц. Например, более короткое время пребывания может дать более мелкий размер частиц или более дисперсные частицы, тогда как более длительное время пребывания может дать агломерированные частицы или частицы большего размера. В некоторых воплощениях время пребывания в способе по данному изобретению можно использовать для того, чтобы получить частицы малого размера, а также частицы большого размера в одной или нескольких партиях, которые можно разделить, или можно оставить их смешанными, для последующих стадий способа.

На природу осадка также может влиять выбор соответствующего соотношения основных ионов. Отношение основных ионов может оказывать влияние на образование полиморфного продукта, так, чтобы карбонатные продукты представляли собой метастабильные формы, например, но не ограничиваясь этим, ватерит, арагонит, аморфный карбонат кальция или их сочетание. В некоторых воплощениях карбонатные продукты могут также включать кальцит. Такие полиморфные осадки описаны в заявке на патент США № 12/857248, зарегистрированной 16 августа 2010 г., которая во всей полноте включена в текст данного описания посредством ссылки. Например, магний может стабилизировать ватерит и/или аморфный карбонат кальция в осадке. Скорость осаждения также может влиять на образование полиморфной фазы соединения, и ее можно контролировать способом, достаточным для получения требуемого продукта осаждения. Наиболее быстрого осаждения можно достичь путем введения в раствор зародышей требуемой полиморфной фазы. Без введения зародышей быстрого осаждения можно достичь быстрым повышением pH морской воды. Чем выше pH, тем более быстрым может быть осаждение.

В некоторых воплощениях набор условий для получения требуемого осажденного продукта из водной фазы включает, не ограничиваясь этим, температуру воды и pH, а в некоторых случаях - концентрации добавок и ионных частиц в воде. Условия осаждения могут также включать такие факторы, как скорость перемешивания, виды возмущения, например, ультразвук, и присутствие затравочных кристаллов, катализаторов, мембран или субстратов. В некоторых воплощениях условия осаждения включают условия пересыщения, температуру, pH и/или градиенты концентрации, или циклирование, или изменение любого из этих параметров. Методы, применяемые для получения осадков карбонатных соединений по данному изобретению, могут быть периодическими или непрерывными. Можно понять, что условия осаждения для получения данного осадка в системе с непрерывным потоком могут отличаться от условий в системе периодического действия.

После получения карбонатного осадка из воды полученную осажденную карбонатную композицию можно отделить от маточного раствора или подвергнуть обезвоживанию, чтобы получить продукт в виде осадка, как проиллюстрировано на стадии 1302 на фиг. 13. В альтернативном случае осадок оставляют в маточном растворе и используют в качестве вяжущей композиции. Отделения осадка можно достигнуть, применяя любой традиционный подход, включая механический подход, например, когда основную массу избыточной воды сливают с осадка, например, либо только под действием силы тяжести, либо с помощью вакуума, механического отжима, путем отфильтровывания осадка от маточного раствора с получением фильтрата и т.д. Отделение основной массы воды дает влажный, обезвоженный осадок. Установка обезвоживания может представлять собой любое количество установок обезвоживания, соединенных друг с другом для обезвоживания суспензии (например, параллельно, последовательно или комбинированным образом).

Указанный выше метод приводит к получению суспензии из осадка и маточного раствора. Этот осадок в маточном растворе и/или в суспензии может дать цементирующуюся композицию. В некоторых воплощениях часть или все количество обезвоженного осадка или суспензии дополнительно обрабаты-

вают, чтобы получить гидравлический цемент или дополнительные композиции из вяжущих материалов.

Если требуется, композиции, состоящие из осадка и маточного раствора, можно хранить в течение некоторого периода времени после осаждения и перед последующей обработкой. Например, композицию можно хранить в течение периода времени в диапазоне от 1 до 1000 дней или дольше, например, от 1 до 10 дней или дольше, при температуре в диапазоне от 1 до 40°C, например от 20 до 25°C.

Затем компоненты суспензии разделяют. Воплощения могут включать обработку маточного раствора, если маточный раствор может или не может присутствовать в той же самой композиции, что и продукт. Полученный в реакции маточный раствор может быть размещен в виде отходов с использованием любого подходящего метода. В некоторых воплощениях его можно направить для размещения в бассейн-отстойник 1307. В некоторых воплощениях его можно разместить в существующем в природе объеме воды, например, в океане, море, озере или реке. В некоторых воплощениях маточный раствор возвращают в источник, подающий воду для способов по данному изобретению, например, в океан или море. В альтернативном случае маточный раствор можно дополнительно переработать, например, в соответствии с методом обессоливания, как дополнительно описано в заявке на патент США № 12/163205, зарегистрированной 27 июня 2008 г., описание которой включено с текст данного описания посредством ссылки.

Полученный обезвоженный осадок затем сушат, чтобы получить карбонатную композицию по данному изобретению, как проиллюстрировано на стадии 1304 на фиг. 13. Сушку можно проводить посредством воздушной сушки осадка. При проведении воздушной сушки осадка ее можно проводить при температуре в диапазоне от -70 до 120°C, по желанию. В некоторых воплощениях сушку проводят сублимационной сушкой (т.е. лиофилизацией); при этом осадок замораживают, давление окружающей среды понижают, и подводят достаточное количество тепла, чтобы замороженная в материале вода могла сублимироваться из замороженного осадка непосредственно в газовую фазу. В еще одном воплощении для того, чтобы высушить осадок, применяют распылительную сушку; при этом жидкость, которая содержится в осадке, высушивают путем подачи ее через горячий газ (например, поток газообразных отходов от энергоустановки), например, если жидкость прокачивают через распылитель в основную сушильную камеру, а горячий газ пропускают прямооток или противоток по отношению к направлению распылителя. В зависимости от конкретного метода сушки в устройстве, сушильная установка может включать фильтрующий элемент, устройство для сублимационной сушки, устройство для распылительной сушки и т.д. Со стадии сушки могут выходить воздух и мелкие частицы 1306.

В некоторых воплощениях стадия распылительной сушки может включать разделение частиц различного размера, находящихся в осадке. Если это желательно, обезвоженный продукт в виде осадка со стадии 1302 можно промыть перед сушкой, как проиллюстрировано на стадии 1303 на фиг. 13. Осадок можно промывать пресной водой, например, чтобы удалить соли (такие как NaCl) из обезвоженного осадка. Исползованную промывную воду можно разместить в качестве отходов, как принято, например, размещая ее в прудах-отстойниках и т.д. Вода, применяемая для промывки, может содержать металлы, например, железо, никель и т.д.

В некоторых воплощениях высушенный осадок очищают, измельчают, состаривают и/или отверждают (как показано на стадии 1305 очистки), например, чтобы обеспечить требуемые физические характеристики, такие как размер частиц, площадь поверхности, дзета-потенциал и т.д., или чтобы добавить к осадку один или более компонентов, таких как примеси, агрегаты, дополнительные вяжущие материалы и т.д., с целью получения карбонатной композиции. Очистка может включать большое разнообразие различных методов. В некоторых воплощениях продукт подвергают механическому рафинированию, например, измельчению, чтобы получить продукт с требуемыми физическими свойствами, например, размерами частиц и т.д. Высушенный осадок можно размолоть или измельчить для получения требуемого размера частиц.

В некоторых воплощениях осадок карбоната кальция, полученный с помощью способов и устройств по данному изобретению, представляет собой метастабильную форму, включая, но не ограничиваясь этим, ватерит, арагонит, аморфный карбонат кальция или их сочетание. В некоторых воплощениях осадок карбоната кальция, полученный с помощью способов и устройств по данному изобретению, находится в метастабильной форме, включая, но не ограничиваясь этим, ватерит, аморфный карбонат кальция или их сочетание. Содержащая ватерит композиция из карбоната кальция после приведения в контакт с водой превращается в стабильную полиморфную форму, такую как арагонит, кальцит или их сочетание, с высокой прочностью на сжатие.

Карбонатная композиция или вяжущая композиция, полученная таким образом, имеет элементы или маркеры, которые происходят из углерода из источника углерода, применяемого в процессе. Эти карбонатные композиции после схватывания и затвердевания имеют прочность на сжатие по меньшей мере 14 МПа, или по меньшей мере 16 МПа, или по меньшей мере 18 МПа, или по меньшей мере 20 МПа, или по меньшей мере 25 МПа, или по меньшей мере 30 МПа, или по меньшей мере 35 МПа, или по меньшей мере 40 МПа, или по меньшей мере 45 МПа, или по меньшей мере 50 МПа, или по меньшей мере 55 МПа, или по меньшей мере 60 МПа, или по меньшей мере 65 МПа, или по меньшей мере 70 МПа, или по меньшей мере 75 МПа, или по меньшей мере 80 МПа, или по меньшей мере 85 МПа, или по

меньшей мере 90 МПа, или по меньшей мере 95 МПа, или по меньшей мере 100 МПа, или от 14 до 100 МПа, или от 14 до 80 МПа, или от 14 до 75 МПа, или от 14 до 70 МПа, или от 14 до 65 МПа, или от 14 до 60 МПа, или от 14 до 55 МПа, или от 14 до 50 МПа, или от 14 до 45 МПа, или от 14 до 40 МПа, или от 14 до 35 МПа, или от 14 до 30 МПа, или от 14 до 25 МПа, или от 14 до 20 МПа, или от 14 до 18 МПа, или от 14 до 16 МПа, или от 17 до 35 МПа, или от 17 до 30 МПа, или от 17 до 25 МПа, или от 17 до 20 МПа, или от 17 до 18 МПа, или от 20 до 100 МПа, или от 20 до 90 МПа, или от 20 до 80 МПа, или от 20 до 75 МПа, или от 20 до 70 МПа, или от 20 до 65 МПа, или от 20 до 60 МПа, или от 20 до 55 МПа, или от 20 до 50 МПа, или от 20 до 45 МПа, или от 20 до 40 МПа, или от 20 до 35 МПа, или от 20 до 30 МПа, или от 20 до 25 МПа, или от 30 до 100 МПа, или от 30 до 90 МПа, или от 30 до 80 МПа, или от 30 до 75 МПа, или от 30 до 70 МПа, или от 30 до 65 МПа, или от 30 до 60 МПа, или от 30 до 55 МПа, или от 30 до 50 МПа, или от 30 до 45 МПа, или от 30 до 40 МПа, или от 30 до 35 МПа, или от 40 до 100 МПа, или от 40 до 90 МПа, или от 40 до 80 МПа, или от 40 до 75 МПа, или от 40 до 70 МПа, или от 40 до 65 МПа, или от 40 до 60 МПа, или от 40 до 55 МПа, или от 40 до 50 МПа, или от 40 до 45 МПа, или от 50 до 100 МПа, или от 50 до 90 МПа, или от 50 до 80 МПа, или от 50 до 75 МПа, или от 50 до 70 МПа, или от 50 до 65 МПа, или от 50 до 60 МПа, или от 50 до 55 МПа, или от 60 до 100 МПа, или от 60 до 90 МПа, или от 60 до 80 МПа, или от 60 до 75 МПа, или от 60 до 70 МПа, или от 60 до 65 МПа, или от 70 до 100 МПа, или от 70 до 90 МПа, или от 70 до 80 МПа, или от 70 до 75 МПа, или от 80 до 100 МПа, или от 80 до 90 МПа, или от 80 до 85 МПа, или от 90 до 100 МПа, или от 90 до 95 МПа, или 14 МПа, или 16 МПа, или 18 МПа, или 20 МПа, или 25 МПа, или 30 МПа, или 35 МПа, или 40 МПа, или 45 МПа. Например, в некоторых воплощениях вышеприведенных аспектов и воплощений композиция после схватывания и отверждения обладает прочностью на сжатие от 14 МПа до 40 МПа, или от 17 МПа до 40 МПа, или от 20 МПа до 40 МПа, или от 30 МПа до 40 МПа, или от 35 МПа до 40 МПа. В некоторых воплощениях описанная здесь прочность на сжатие представляет собой прочность на сжатие через 1 день, или через 3 дня, или через 7 дней, или через 28 дней.

Осадки, содержащие, например, карбонаты и бикарбонаты кальция и магния, в некоторых воплощениях можно использовать в качестве строительных материалов, например, в качестве цементов и наполнителей, как описано в принадлежащей тому же правообладателю заявке на патент США № 12/126776, зарегистрированной 23 мая 2008 г., которая во всей полноте включена в текст данного описания посредством ссылки.

Последующие примеры приведены для того, чтобы обеспечить специалистам полное раскрытие и описание того, каким образом можно осуществить и применить данное изобретение; они не предполагают ограничение объема того, что авторы изобретения рассматривают в качестве своего изобретения; также не предполагается, что приведенные далее эксперименты представляют собой все проведенные эксперименты или являются единственными проведенными экспериментами. Различные модификации данного изобретения, в дополнение к тем, которые описаны в данном тексте, будут очевидны для специалистов из вышеприведенного описания и сопровождающих чертежей. Такие модификации входят в объем прилагаемой формулы изобретения. Были сделаны усилия по обеспечению точности в отношении приведенных чисел (например, количеств, температуры и т.д.); но следует принять во внимание некоторые экспериментальные погрешности и отклонения. Если не указано иное, доли представляют собой массовые доли; молекулярная масса представляет собой среднemasсовую молекулярную массу; температура приведена в градусах Цельсия; а давление равно атмосферному или близко к нему.

В примерах и в других разделах данного описания применяемые сокращения имеют следующие значения:

AOM	=	Анионообменная мембрана
Ag	=	Серебро
Ag/AgCl	=	Серебро/хлорид серебра
см ²	=	Квадратный сантиметр
СEtOH	=	Хлорэтанол
ЦВ	=	Циклическая вольтамперометрия
ДИ	=	Деионизированный
ЭДХ	=	Этилендихлорид
г	=	Грамм
HCl	=	Хлористоводородная кислота
ч	=	Час
Гц	=	Герц
М	=	Молярный
мА	=	Миллиампер
мА/см ²	=	Миллиампер / сантиметр квадратный
мг	=	Миллиграмм
мин	=	Минута
ммоль	=	Миллимоль
моль	=	Моль
мкл	=	Микролитр
мкм	=	Микрометр
мл	=	Миллилитр
мл/мин	=	Миллилитр/минута
мВ	=	Милливольт
мВ/с или мВс ⁻¹	=	Милливольт/секунда
NaCl	=	Хлорид натрия
NaOH	=	Гидроксид натрия
нм	=	Нанометр
Осм ²	=	Ом × сантиметр квадратный
Pd/C	=	Палладий/углерод
Pt	=	Платина
Pt-Ir	=	Платина-иридий
об/мин	=	Оборотов в минуту
STY	=	Объемная производительность
В	=	Вольт
масс./об.	=	Масса/объем
масс./масс.	=	Масса/масса

Примеры

Пример 1.

Данный пример иллюстрирует экспериментальную установку и предложенные условия эксперимента для реакции в полуэлементе. Реакцию проводят в экспериментальной установке, проиллюстрированной на фиг. 14. Циклическую вольтамперометрию проводят в анолитах, содержащих соль металла (хлорид олова(II), хлорид хрома(II), хлорид железа(II) и хлорид меди(I)).

Пример 2. Снижение напряжения при наличии CO₂ в католите.

Данный пример иллюстрирует самую высокую плотность тока, достигаемую при 0 В в различных электрохимических устройствах. Условия, используемые для этого эксперимента, были следующими: анод: 6 см² Pt фольга; катод: 6 см² катод с кислотной деполяризацией; анолит: 0,5 М Cr²⁺, растворенный в ультрачистой деионизированной воде; солевой раствор: 15,6 мас.% NaCl, растворенный в ультрачистой деионизированной воде; католит: 10 мас.% NaOH, растворенный в ультрачистой деионизированной воде. Температуры раствора поддерживали постоянными при 70°C; раствор рециркулировали в ячейке при 400 об/мин с использованием перистальтической трубки марки LS16. Электрохимические устройства, используемые в этом эксперименте, представляли собой электрохимическое устройство 500, изображенное на фиг. 5А, но с двумя отсеками, где использовали только одну ионообменную мембрану (устройство А на фиг. 15); электрохимическое устройство 500, изображенное на фиг. 5А, с двумя отсеками и подачей CO₂ в католит (устройство В на фиг. 15); электрохимическое устройство 500, изображенное на фиг. 5А, с тремя отсеками (устройство С на фиг. 15); и электрохимическое устройство 500, изображенное на фиг. 5А, с тремя отсеками и подачей CO₂ в католит (устройство D на фиг. 15).

Через католит барботировали CO₂ до тех пор, пока значение рН не достигало менее 12 и приблизительно 10. Как проиллюстрировано на фиг. 15, регулирование рН католита с помощью введения CO₂ улучшало общую производительность, так как при 0 В достигали более высокой плотности тока. Кроме того, удаление отсека и катионообменной мембраны для устройства с двумя отсеками улучшало результаты по сравнению с устройством с тремя отсеками. Предполагают, что происходит снижение омических потерь за счет мембраны и электролита.

Пример 3. Снижение напряжения при наличии CO_2 в катодите.

Этот пример иллюстрирует наивысшую плотность тока, достигаемую при 0 В в различных электрохимических устройствах. Условия, используемые для этого эксперимента, были следующими: анод: 6 см^2 Pt фольга; катод: 6 см^2 Pt фольга; анолит: $0,5 \text{ М Cr}^{2+}$, растворенный в ультрачистой деионизированной воде; солевой раствор: $15,6 \text{ мас.}\%$ NaCl, растворенный в ультрачистой деионизированной воде; католит: $10 \text{ мас.}\%$ NaOH, растворенный в ультрачистой деионизированной воде. Температуры раствора поддерживали постоянными при 70°C ; раствор рециркулировали в ячейке при 400 об/мин с использованием перистальтической трубки марки LS16.

Электрохимические устройства, используемые в этом эксперименте, представляли собой электрохимическое устройство 400, изображенное на фиг. 4А, но с двумя отсеками, в котором использовали только одну ионообменную мембрану (устройство Е на фиг. 16); и электрохимическое устройство 400, изображенное на фиг. 4А, с двумя отсеками и подачей CO_2 в католит (устройство F на фиг. 16). Следует понимать, что аналогичный эксперимент можно провести для устройства с тремя отсеками, как описано в примере 2.

Через католит барботировали CO_2 до тех пор, пока значение рН не достигало менее 12 и приблизительно 10. Как проиллюстрировано на фиг. 16, регулирование рН католита с помощью введения CO_2 улучшало общую производительность, так как это улучшало напряжение на 300 мВ при 150 мА/см^2 . В данном случае катодная реакция производила водород, который можно использовать для регенерации иона металла посредством применения реакции с водородом (как проиллюстрировано на фиг. 6). Для этого испытания ток увеличивали гальваностатически, и регистрировали полученное напряжение ячейки.

Пример 4. Обработка металла газообразным водородом.

Эксперимент 1. Реакция хрома с водородом.

Этот пример иллюстрирует реакцию иона хрома в более высокой степени окисления с водородом с образованием иона хрома в более низкой степени окисления и хлористо-водородной кислоты. Фиг. 17А является иллюстрацией электрохимических циклических вольтамперограмм, выявляющих присутствие Cr^{2+} после восстановления $0,46 \text{ М}$ раствора Cr^{3+} водородом при 25°C в течение 8 ч. Были приготовлены и электрохимически охарактеризованы два стандартных раствора: $0,46 \text{ М Cr}^{2+}$ и $0,46 \text{ М Cr}^{3+}$. Условия, применяемые для этого эксперимента, были следующими: анод: 6 см^2 Pt фольга; катод: 6 см^2 Pt фольга; анолит: $0,46 \text{ М Cr}^{2+}$, $0,46 \text{ М Cr}^{3+}$ и восстановленный раствор, содержащий Cr^{3+} и Cr^{2+} , растворенные в ультрачистой деионизированной воде. Температуру раствора поддерживали постоянной при 70°C . Развертку напряжения подавали от 0 до $0,8 \text{ В}$ относительно электрода сравнения Ag/AgCl, со скоростью 10 мВ/с . В этом диапазоне напряжения предполагали увидеть окисление стандарта Cr^{2+} при отсутствии сигналов окисления стандарта Cr^{3+} . Поскольку наблюдали пик окисления для стандарта Cr^{2+} , раствор, восстановленный от Cr^{3+} до Cr^{2+} , был протестирован с использованием циклической вольтамперометрии. Как проиллюстрировано на фиг. 17А, восстановленный образец показал присутствие Cr^{2+} , что указывает на восстановление Cr^{3+} до Cr^{2+} при реакции с водородом.

Эксперимент 2. Реакция меди с водородом.

Этот пример иллюстрирует реакцию иона меди в более высокой степени окисления с водородом с получением иона меди в более низкой степени окисления и хлористо-водородной кислоты. В круглодонную колбу объемом 100 мл с одним горлом добавляли 100 мл ДИ воды. С использованием Т-образного адаптера для ввода газа воздух над водой отсасывали из колбы и пятикратно заполняли колбу азотом. Затем к этой не содержащей кислорода воде добавляли $1,7 \text{ г}$ ($0,01 \text{ моль}$) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (получали $0,1 \text{ М}$ раствор $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и стержень магнитной мешалки. К полученной светло-голубой жидкости добавляли 300 мг 1% Pd/C, и эту смесь интенсивно перемешивали в атмосфере азота. Затем атмосферу в колбе 4 раза отсасывали и замещали газообразным H_2 из резиновой камеры и окончательно хранили под положительным давлением H_2 при интенсивном перемешивании. Через 12 ч мешалку выключили, и аликвоту приблизительно 2 мл отобрали и профильтровали через $0,2 \text{ мкм}$ фильтрующий диск, используя 5 мл пипетку. Полученный фильтрат был прозрачным. Как проиллюстрировано на фиг. 17В, спектроскопия в УФ и видимой областях показала приблизительно 94% превращение Cu(II) в Cu(I) (верхняя кривая соответствует Cu(II) до проведения реакции, а нижняя кривая соответствует Cu(II) после проведения реакции), при этом раствор стал заметно кислым (что указывает на образование HCl).

Пример 5. Получение галогенированного углеводорода из ненасыщенного углеводорода.

Получение ЭДХ из этилена с использованием хлорида меди.

Эксперимент 1. Этот эксперимент направлен на образование этилендихлорида (ЭДХ) из этилена с использованием хлорида меди(II).

Эксперимент проводили в сосуде высокого давления. Сосуд высокого давления включал внешнюю рубашку, внутри которой находился катализатор, т.е. раствор хлорида меди(II), и входное отверстие для барботирования газообразного этилена через раствор хлорида меди(II). Раствор катализатора, используемый в эксперименте, представлял собой 200 мл 1 М NaCl , 1 М CuCl_2 и $0,5 \text{ мл}$ $12,1 \text{ М HCl}$. Этот раствор был прозрачным и зеленым. Сосуд высокого давления нагревали до 160°C , и газообразный этилен пропускали в сосуд до давления $2,1 \text{ МПа}$ (300 фунт/кв.дюйм) в течение 30 мин. После проведения реак-

ции было обнаружено, что раствор стал значительно темнее, чем исходный раствор. Продукт, полученный в растворе, экстрагировали 50 мл пентана и затем отделяли с использованием делительной воронки. Пентановый экстракт, содержащий ЭДХ, исследовали с помощью газовой хроматографии (ГХ). Фиг. 18 иллюстрирует пик при времени удержания ЭДХ. Другие небольшие пики принадлежат пентану. Фиг. 19 показывает, что на ЦВ раствора катализатора перед проведением реакции не было пиков, а ЦВ раствора после проведения реакции показывала наличие окисления при 0,4 В (для полужаечки и электрода сравнения). Спектрометрия продукта в УФ и видимой областях дала концентрацию Cu^{2+} 0,973 М.

Эксперимент 2. Этот эксперимент направлен на образование этилендихлорида (ЭДХ) из этилена с использованием хлорида меди(II). Эксперимент проводили в сосуде высокого давления. Сосуд высокого давления включал внешнюю рубашку, внутри которой находился катализатор, т.е. раствор хлорида меди(II), и входное отверстие для барботирования газообразного этилена через раствор хлорида меди(II). Концентрация реагентов была такой, как указано ниже в табл. II. В ходе экспериментов сосуд высокого давления нагревали до 160°C, и газообразный этилен пропускали в сосуд, содержащий 200 мл раствора, под давлением 2,1 МПа (300 фунт/кв.дюйм), в течение 30 мин-1 ч. Перед сбросом давления и открытием сосуда охлаждали до 4°C. Продукт, полученный в растворе, экстрагировали этилацетатом и затем отделяли с использованием делительной воронки. Этилацетатный экстракт, содержащий ЭДХ, подвергали газохроматографическому (ГХ) анализу.

Таблица II

Время, ч	CuCl_2	CuCl	NaCl	HCl , М	ЭДХ, мг	Хлор- этанол, мг	Коефф. использ. Cu (ЭДХ)	Об. произв. (STY)	Масс. селект.: ЭДХ/ (ЭДХ+ CIEON), %
0,5	6	0,5	1	0,03	3909,26	395,13	8,77%	0,526	90,82%
0,5	4,5	0,5	2,5	0,03	3686,00	325,50	11,03%	0,496	91,89%

Образование дихлорпропана из пропилена с использованием хлорида меди.

Этот эксперимент направлен на получение 1,2-дихлорпропана (ДХП) из пропилена с использованием хлорида меди(II). Эксперимент проводили в сосуде высокого давления. Сосуд высокого давления включал внешнюю рубашку, внутри которой находился катализатор, т.е. раствор хлорида меди(II), и входное отверстие для барботирования газообразного этилена через раствор хлорида меди(II). В облицованный стеклом сосуд высокого давления с мешалкой объемом 450 мл помещали 150 мл раствора 5 М CuCl_2 , 0,5 М CuCl , 1 М NaCl и 0,03 М HCl . После продувки закрытого сосуда азотом его нагревали до 160°C. После достижения этой температуры в сосуд добавляли пропилен, чтобы повысить давление относительно исходно существующего давления, главным образом из-за водяного пара, до 0,90 МПа (130 фунт/кв.дюйм). Через 15 мин добавляли дополнительное количество пропилена, чтобы повысить давление от 0,83 до 0,97 Мпа (от 120 до 140 фунт/кв.дюйм). Еще через 15 мин давление составляло 0,93 МПа (135 фунт/кв.дюйм). В этот момент реактор охлаждали до 14°C, сбрасывали давление и открывали реактор. Для промывки деталей реактора использовали этилацетат, а затем его использовали в качестве растворителя при экстракции. Продукт анализировали с помощью газовой хроматографии, которая показала наличие 0,203 г 1,2-дихлорпропана, который был обнаружен в фазе этилацетата.

Пример 6. Применение лиганда.

С целью исследования системы меди, связанной с лигандом, был изготовлен образец с использованием лиганда - N,N,N,N-тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА).



Различные другие примеры лигандов, которые были описаны в данном тексте, проиллюстрированы на фиг. 20. Любой из лигандов, проиллюстрированных на фиг. 20, можно использовать в каталитических реакциях по данному изобретению. Другие примеры лигандов также проиллюстрированы в примере 10. Водный раствор имел следующий состав: 2,5 М NaCl , 1,0 М CuCl_2 , 0,5 М CuCl и 2,2 М ТМЭДА. При смешивании лиганда с остальным раствором коричневатый цвет раствора быстро изменялся на темно-синий, что указывает на присоединение лиганда (образование комплекса). Обработка вышеупомянутого (разбавленного) раствора дихлорметаном с последующим энергичным встряхиванием показала, что, после разделения фаз, комплекс не перешел в экстракционный растворитель. Этот эффект является желательным, так как это может снизить загрязнение комплекса металла, если для отделения органических продуктов от ионов металла используют метод экстракции. При добавлении лиганда pH раствора изменялся от кислого до слегка щелочного (от 2,6 до 7,8 pH). Это влияние лиганда на pH может быть благоприятным для уменьшения коррозионной природы каталитической системы на основе хлорида меди(II).

Пример 7. Снижение напряжения за счет лиганда.

Реакцию в полуэлементе проводили с использованием раствора металл-лиганд из примера 6 и установки из примера 1. Рабочий электрод для проведения реакции в полуэлементе представлял собой анод из Pt сетки 52 меш, площадью 4 см²; противэлектрод представлял собой Pt фольгу площадью 6 см²; а электродом сравнения являлся насыщенный каломельный электрод (НКЭ). Раствор в лабораторном стакане выдерживали при 70°C. В одном из экспериментов раствор содержал 2,5 М NaCl, 1,0 М CuCl₂ и 0,5 М CuCl, и не содержал лиганда. В другом эксперименте раствор содержал 2,5 М NaCl, 1,0 М CuCl₂, 0,5 М CuCl и 2,2 М ТМЭДА (пример 6). Как проиллюстрировано на фиг. 21, при 150 мА/см² наблюдали снижение напряжения приблизительно на 200 мВ, если в растворе металла использовали лиганд.

Пример 8. Снижение напряжения за счет лиганда.

Полная реакция в ячейке была проведена с использованием раствора металл-лиганд из примера 6 и ячейки, изображенной на фиг. 4А. Компоненты ячейки доступны в продаже; они включали анод из Pt сетки; катод из мелкой Ni сетки; анионообменную мембрану, такую как АНА; и катионообменную мембрану, такую как 2100. Катод представлял собой 10 мас.%, раствор NaOH. В первом эксперименте анолит представлял собой 2,5 М NaCl, 1,0 М CuCl₂ и 0,5 М CuCl, и не содержал лиганда; а во втором эксперименте анолит представлял собой 2,5 М NaCl, 1,0 М CuCl₂, 0,5 М CuCl и 2,2 М ТМЭДА (пример 6). Фиг. 22 иллюстрирует, что присутствие лиганда снижало окислительно-восстановительный потенциал (в этом эксперименте приблизительно на 300 мВ), что приводило к снижению напряжения на ячейке. Цвет раствора лиганда также резко изменялся, что могло произойти из-за окисления Cu⁺ до Cu²⁺.

Пример 9. Анионообменная мембрана.

Этот пример иллюстрирует влияние выбора АОМ на предотвращение прохождения ионов металла через АОМ в средний отсек. Этот пример также иллюстрирует выбор АОМ, которая предотвращает переход ионов металла, забивание мембраны и увеличение сопротивления.

Метод постоянного тока.

В этом эксперименте была испытана серия анионообменных мембран, включая ACS, ACM и АНА от Astom Corporation; FAB и FAP от FuMaTech; и DSV от Asahi Glass. Анионообменную мембрану помещали между анолитом, содержащим 3 М CuCl₂/1 М CuCl/4,6 М NaCl, и камерой, содержащей электролит 4,6 М NaCl. Использовали стандартную трехэлектродную конструкцию, включающую рабочий/вспомогательный электрод из платиновой сетки и насыщенный каломельный электрод (НКЭ) в качестве электрода сравнения. Два дополнительных НКЭ были помещены в капилляре Луггина с каждой стороны мембраны. Подавали небольшие ступени тока 1; 2; 4; 5; 7,5; 10 и 11 мА/см²; для регистрации изменения потенциала между этими двумя НКЭ использовали мультиметр. Наклон зависимости плотности тока от изменения напряжения равняется сопротивлению прохождению тока через площадь поверхности мембраны. Результаты проиллюстрированы на фиг. 23. Величины сопротивления на фиг. 23 включают сопротивление АОМ и раствора. ACS, ACM и FAB показали самое высокое сопротивление. Предполагают, что эти АОМ были сконструированы для повышенного блокирования протонов, и для соответствующего функционирования они требуют сильноокислой среды. FAP, DSV и АНА имели сопротивление, которое было ниже более чем на 5 Ом·см². FAP и DSV проявляли заметные признаки проникновения частиц на основе Си. Было обнаружено, что АНА является наиболее эффективной в отношении предотвращения прохождения через мембрану, и обладает самым низким сопротивлением.

Метод импедансной спектроскопии.

В этом эксперименте использовали сборку из двух электродов из Pt фольги. Мембрану АНА помещали между насыщенным солевым раствором и электролитом на основе Си. Частотный диапазон составлял от 15000 Гц до 0,001 Гц с амплитудой 20 мА, а сигнал постоянного тока составлял 150 мА/см². Эксперимент проводили с ячейкой, содержащей мембрану АНА, и без нее; и разность величин в точках пересечения с осью X в высокочастотной области представляла собой удельное сопротивление АОМ на единицу площади.

Сопротивление АНА в трех различных электролитах на основе Си сведено в табл. III. Раствор А: 4,6 М NaCl; раствор В: 0,5 М CuCl/2,5 М NaCl; раствор С: 4,5 М CuCl₂/0,5 М CuCl/2,5 М NaCl; и раствор D: 4,5 М CuCl₂/0,5 М CuCl.

Таблица III
Совокупность результатов измерений сопротивления мембраны АНА
в различных растворах на основе Си

Химический состав	Ом·см ² для раствора	Ом·см ² для АНА + раствор	Ом·см ² для АНА	Снижение напряжения при 150мА/см ²
А-мембрана-А	1,28	3,14	1,86	0,28
А-мембрана-В	1,28/1,77	3,58	1,81-2,06	0,272-0,308
А-мембрана-С	1,28/2,8	4,96	2,16-2,92	0,324-0,438
А-мембрана-Д	1,28/3,14	7,51	4,37-5,3	0,656-0,795

Наблюдали, что раствор В, в котором не было CuCl₂, имел сопротивление, сходное с раствором, содержащим только NaCl, без добавленного CuCl_x. Раствор С показал снижение напряжения на 320-430

мВ. Добавление CuCl_2 в анолит дает небольшое увеличение сопротивления. Предполагают, что это может быть результатом изменения сопротивления раствора в АОМ. Раствор D, который эквивалентен раствору C, но при отсутствии NaCl , показал более чем двукратное увеличение снижения напряжения. Предполагают, что к увеличению сопротивления могло привести изменение природы содержащих медь частиц.

Проницаемость или способность Cu -хлоридных комплексов к проникновению через мембрану.

Для измерения прохождения содержащих Cu частиц через АОМ использовали полную конфигурацию ячейки. В анолит подавали раствор 4,5 М $\text{CuCl}_2/0,5$ М $\text{CuCl}/2,5$ М NaCl ; в промежуточный отсек подавали 4,6 М NaCl ; и в катодит подавали 10 мас.% NaOH , при 70°C. Ячейка работала при 150 мА/см² и 300 мА/см², при нескольких значениях расходов. Для каждого расхода (например, 20 мл/мин, 40 мл/мин и т.д.) концентрацию иона меди измеряли перед проведением испытаний и после работы ячейки в течение 30 мин. Для измерения общего содержания Cu в солевом растворе в промежуточном отсеке, до и после проведения испытания, использовали спектрометрию в УФ и видимой областях. Это значение затем сравнивали с количеством электричества (числом молей по Фарадею), пропущенным для получения некоторого процента задержания. Результаты представлены на фиг. 24. Как проиллюстрировано на фиг. 24, мембрана АНА обеспечивала более 99%±0,01% задержание всех содержащих Cu частиц, во всех случаях.

Пример 10. Использование лиганда.

В стеклянную пробирку объемом 4 мл с завинчивающейся крышкой, содержащую стержень магнитной мешалки, добавили 49 мг (0,5 ммоль) CuCl . К этому раствору добавили лиганд вместе с 100 мкл воды, и реакционной смеси позволили реагировать в течение 2-3 ч при комнатной температуре. Затем добавили 2 мл водного раствора 6 М CuCl_2 и 1 М NaCl , который нагревали до полного растворения. Пробирку закрыли предварительно надсеченной мембраной, изготовленной из ТЕФ и силикона. Пробирку поместили в двухстворчатый реактор высокого давления, помещенный на плитку магнитной мешалки с нагревом. Атмосфера внутри реактора была заменена на N_2 . Перемешивание начинали при 620 об/мин, и реактор нагревали до 140°C. После достижения температуры реакции давление в реакторе с многочисленными пробирками внутри довели до общего давления 2,4 МПа (350 фунт/кв. дюйм). Через 1 ч реактор охладили до температуры ниже 30°C и медленно сбросили давление. Реакционную смесь экстрагировали 1 мл этилацетата. Органическую фазу анализировали с помощью газовой хроматографии (ГХ) на содержание этилендихлорида и хлорэтанола (ClEtOH). Фиг. 25А и табл. IV иллюстрируют конкретный лиганд, количество лиганда, условия проведения реакции и количество образованных основных продуктов. Приведен также сравнительный пример без лиганда. Фиг. 25В иллюстрирует другие примеры лигандов, которые можно использовать в каталитической реакции. Табл. IV демонстрирует, что лиганд не только повышает выход ЭДХ в реакции, но и повышает селективность.

Таблица IV

№ лиганда	Кол-во лиганда, ммоль	ЭДХ (методом ГХ), мг/мл	ClEtOH (методом ГХ), мг/мл	Селективность
Лиганда нет	н/опр.	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
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

Пример 11. Окисление железа в электрохимической ячейке.

Реакция в полуэлементе была проведена с использованием раствора железа, с установкой, показанной в примере 1. Рабочий электрод для реакции в полуэлементе представлял собой сетку из Pt-Ir, 152 меш, 6 см²; противоэлектрод представлял собой Pt фольгу площадью 8 см²; и электрод сравнения представлял собой стандартный водородный электрод (СВЭ) Ag/AgCl . Раствор в лабораторном стакане выдерживали при 70°C. В этом эксперименте раствор содержал 1 М FeCl_3 и 2,5 М NaCl . Как проиллюстрировано на фиг. 26, окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} на аноде наблюдали при скорости развертки напряжения 5 мВ/с.

Пример 12. Электролиты в электрохимической ячейке.

Полную реакцию в ячейке проводили с использованием хлорида натрия и хлорида аммония в качестве электролитов. Компоненты ячейки доступны в продаже; они включали анод из Pt сетки; сетчатый катод PGM; анионообменную мембрану АНА от Neosepta; и катионообменную мембрану Dupont N2100. Катодит представлял собой 10 мас.%, раствор NaOH. В первом эксперименте анолит представлял собой 4,5 М CuCl₂/0,5 М CuCl/2,5 М NaCl, а во втором эксперименте анолит представлял собой 4,5 М CuCl₂/0,5 М CuCl/2,5 М NH₄Cl. Раствор в ячейке выдерживали при 70°C. Фиг. 27 иллюстрирует, что, хотя оба электролита, как хлорид натрия, так и хлорид аммония, хорошо работали в электрохимической ячейке, анолит NH₄Cl понижал рабочее напряжение ячейки на 200-250 мВ/см² при 300 мА/см². Предполагают, что это может происходить из-за повышенной электропроводности анолита, которая приводила к более низкому сопротивлению АОМ.

Пример 13. Кондиционирование АОМ при запуске электрохимической ячейки.

Этот эксперимент был связан с кондиционированием АОМ перед запуском электрохимической ячейки. Исходными растворами, вводимыми в полную ячейку, были 0,5 М Na₂SO₄ в качестве анолита, 4,6 М NaCl в промежуточном отсеке и 10 мас.%, раствор NaOH в качестве катодита. Мембраны представляли собой FAS от FuMaTech в качестве анионообменной мембраны и N2100 от Dupont в качестве катионообменной мембраны. Затем ячейку запускали при 300 мА/см². В этот момент анодная реакция представляла собой выделение кислорода, а катодная реакция представляла собой восстановление воды. Как проиллюстрировано на фиг. 28, наблюдали начальное общее напряжение на ячейке приблизительно 4,5 В. После стабилизации напряжения открывали клапан и выпускали Na₂SO₄ из ячейки, а затем в анодный отсек подавали анолит (4,5 М CuCl₂/0,5 М CuCl/2,5 М NaCl). В течение этого времени ячейку постоянно поддерживали при 300 мА/см². Теперь анодная реакция представляла собой окисление меди, как проиллюстрировано на фиг. 28 в виде резкого снижения напряжения ячейки. Черная кривая изображает напряжение при введении медного электролита в ячейку (без начальной стабилизации напряжения сульфатом натрия) перед подачей напряжения. При использовании Na₂SO₄ при запуске снижение напряжения составляло приблизительно 200 мВ, и напряжение было значительно более стабильным в продолжение испытания. Кондиционирование АОМ при рабочей плотности тока перед введением электролита на основе меди может быть благоприятным для напряжения и стабильности.

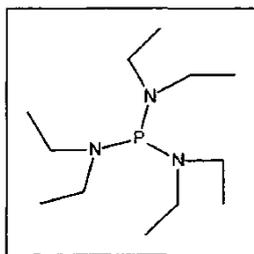
Пример 14. Рециркуляция водной фазы из каталитического реактора в электрохимическое устройство.

Этот пример иллюстрирует рециркуляцию раствора Cu(I), полученного в каталитическом реакторе, в электрохимическую ячейку, содержащую электрод из Pt-Ir сетки. Раствор, содержащий 4,5 М Cu(II), 0,1 М Cu(I) и 1,0 М NaCl, загружали в реактор ("бомба Парра") на 60 мин, реакцию проводили при 160°C и 2,3 МПа (330 фунт/кв.дюйм). Тот же самый раствор проверяли с помощью анодной циклической вольт-амперометрии (ЦВ) до и после протекания каталитической реакции, для определения влияния остаточных органических веществ, например, ЭДХ, или остаточного экстрагента на характеристики анода. Каждый ЦВ эксперимент проводили при 70°C со скоростью развертки 10 мВс⁻¹, в течение пяти циклов, от 0,3 до 0,8 В относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ).

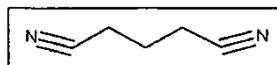
Фиг. 29 иллюстрирует полученный вольт-амперный отклик электрода из Pt-Ir сетки (6 см²) в растворах до и после каталитической реакции (обозначенных, соответственно, "до" и "после"). Как проиллюстрировано на фиг. 29, окислительно-восстановительный потенциал (напряжение при нулевом токе) после каталитической реакции смещался в направлении более низких величин, как следует из уравнения Нернста при увеличении концентрации Cu(I). Увеличение концентрации Cu(I) происходило из-за образования ЭДХ с регенерацией Cu(I) в ходе каталитической реакции. Кривая ЦВ до каталитической реакции достигает предельного тока около 0,5 А из-за ограничений по массопереносу при низкой концентрации Cu(I). Образование Cu(I) в ходе каталитической реакции было отмечено заметным улучшением кинетического поведения после каталитической реакции, проиллюстрированным на фиг. 29 в виде более пологого и линейного наклона зависимости тока от напряжения, без достижения предельного тока. Не было замечено отрицательного влияния остаточного ЭДХ или других органических веществ, на что указывает типичная обратимая вольт-амперная кривая, полученная в ЦВ после каталитической реакции.

Пример 15. Рециркуляция водной фазы из каталитического реактора, содержащего лиганд.

Этот пример иллюстрирует рециркуляцию раствора Cu(I), содержащего лиганд, из каталитического реактора в электрохимическую ячейку. 2 мл образца раствора катализатора, после проведения испытания в высокопроизводительном каталитическом реакторе, направляли в трехэлектродную микроячейку для электрохимической проверки с помощью анодной циклической вольтамперометрии (ЦВ), с целью выявления существования корреляции между окислительно-восстановительным потенциалом и рабочими характеристиками катализатора. Лиганды были следующими:



Лиганд №1



Лиганд №2

Раствор катализатора содержал 5,0 М Cu(II)/0,5 М Cu(I)/0,5 М или 1 М лиганда/1 М NaCl. Эти растворы лигандов были испытаны в анодном микрополуэлементе с помощью циклической вольтамперометрии, с целью измерения окислительно-восстановительного потенциала. Микроячейка состояла из рабочего электрода (Pt-Ir фольга); противоиэлектрода (Pt фольга) и капиллярного мостика к Ag/AgCl микроэлектроду в качестве электрода сравнения. Все электроды были впаены в 4-мл сосуд, нагретый до 70°C и перемешиваемый со скоростью 100 об/мин. Каждый ЦВ эксперимент проводили при 70°C со скоростью развертки 10 мВс⁻¹, в течение пяти циклов, от 0,3 до 0,8 В относительно электрода сравнения Ag/AgCl.

Приведенная ниже табл. V показывает напряжения, полученные для пяти каталитических рециркулируемых растворов. Результаты указывают, что лиганд улучшает получение ЭДХ, и рециркулируемый в электрохимическую ячейку раствор катализатора, содержащий лиганд, снижает электрохимическое напряжение. Табл. V показывает, что окислительно-восстановительный потенциал образцов, содержащих лиганд № 1 (образцы А и В), имел пониженное значение по сравнению с эквивалентной системой Е без лиганда. Образцы С и D, которые содержали лиганд № 2, имели сходный окислительно-восстановительный потенциал по сравнению с не содержащим лиганда образцом Е.

Таблица V

Образец	№ лиганда	Концентрация	ЦВ
А	1	0,5	0,684
В	1	1	0,676
С	2	1	0,739
Д	2	0,5	0,737
Е	Лиганд отсутствует	н/опр.	0,728

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Электрохимический способ галогенирования или сульфирования ненасыщенного углеводорода или насыщенного углеводорода, включающий

приведение анода в контакт с анолитом, при этом анолит содержит галогенид металла или сульфат металла и соленую воду;

приложение напряжения к аноду и катоду и окисление иона металла галогенида металла или сульфата металла на аноде от более низкой степени окисления до более высокой степени окисления;

приведение катода в контакт с католиком;

проведение галогенирования или сульфирования ненасыщенного углеводорода или насыщенного углеводорода анолитом, содержащим ион металла галогенида металла или сульфата металла в более высокой степени окисления, в водной среде; при этом водная среда содержит более 5 мас.% воды.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий добавление лиганда к анолиту.

3. Способ по п.1 или 2, дополнительно включающий образование щелочи, воды или газообразного водорода на катоде.

4. Способ по любому из предшествующих пп.1-3, в котором катод выбран из катода с кислородной деполяризацией, который восстанавливает кислород и воду до гидроксид-ионов; производящего газообразный водород катода, который восстанавливает воду до газообразного водорода и гидроксид-ионов; производящего газообразный водород катода, который восстанавливает хлористо-водородную кислоту до газообразного водорода; и катода с кислородной деполяризацией, на котором происходит реакция хлористо-водородной кислоты и газообразного кислорода с образованием воды.

5. Способ по любому из предшествующих пп.1-4, в котором ион металла в галогениде металла или сульфате металла выбирают из группы, состоящей из железа, хрома, меди, олова, серебра, кобальта, урана, свинца, ртути, ванадия, висмута, титана, рутения, осмия, европия, цинка, кадмия, золота, никеля, палладия, платины, родия, иридия, марганца, технеция, рения, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, циркония, гафния и их сочетания.

6. Способ по любому из предшествующих пп.1-5, в котором ион металла в галогениде металла или сульфате металла выбирают из группы, состоящей из железа, хрома, меди и олова.

7. Способ по любому из предшествующих пп.1-6, в котором ион металла в галогениде металла или сульфате металла представляет собой медь.

8. Способ по любому из предшествующих пп.1-7, в котором более низкая степень окисления иона металла в галогениде металла или сульфате металла равна 1+, 2+, 3+, 4+ или 5+.

9. Способ по любому из предшествующих пп.1-8, в котором более высокая степень окисления иона металла в галогениде металла или сульфате металла равна 2+, 3+, 4+, 5+ или 6+.

10. Способ по любому из предшествующих пп.1-9, в котором ион металла в галогениде металла или сульфате металла выбран из меди, которая превращается из Cu^+ в Cu^{2+} ; железа, которое превращается из Fe^{2+} в Fe^{3+} ; олова, которое превращается из Sn^{2+} в Sn^{4+} ; хрома, который превращается из Cr^{2+} в Cr^{3+} ; платины, которая превращается из Pt^{2+} в Pt^{4+} ; и их сочетания.

11. Способ по любому из предшествующих пп.1-10, в котором на аноде не используют газ или не получают газа.

12. Способ по любому из пп.1 или 3-11, в котором галогенирование или сульфирование с использованием иона металла галогенида металла или сульфата металла в более высокой степени окисления приводит к получению галогенированного углеводорода или сульфированного углеводорода соответственно и иона металла галогенида металла или сульфата металла в более низкой степени окисления.

13. Способ по п.12, в котором ион металла галогенида металла или сульфата металла в более низкой степени окисления рециркулируют обратно в анолит.

14. Способ по любому из предшествующих пп.1-13, в котором анолит, содержащий ион металла галогенида металла или сульфата металла в более высокой степени окисления, дополнительно включает ион металла галогенида металла или сульфата металла в более низкой степени окисления.

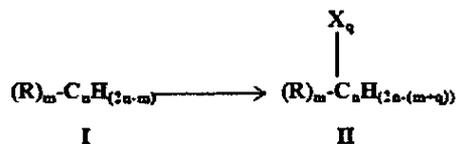
15. Способ по п.1, в котором ненасыщенный углеводород представляет собой этилен, который вступает в реакцию с анолитом, содержащим ион металла галогенида металла в более высокой степени окисления, с образованием этилендихлорида.

16. Способ по п.15, в котором в реакции галогенирования дополнительно образуется хлорэтанол, трихлорэтан, хлораль, хлоральгидрат или их сочетания.

17. Способ по любому из пп.1 или 3-14, в котором ненасыщенный углеводород представляет собой этилен, пропилен или бутилен, который вступает в реакцию с анолитом, содержащим ион металла галогенида металла в более высокой степени окисления, с образованием этилендихлорида, пропилендихлорида или 1,4-дихлорбутана соответственно.

18. Способ получения поливинилхлорида, включающий получение этилендихлорида способом по п.1, в котором галогенид металла представляет собой хлорид металла, а ненасыщенный углеводород представляет собой этилен, и дополнительно включающий образование мономера винилхлорида из полученного этилендихлорида и образование поливинилхлорида из мономера винилхлорида.

19. Способ по любому из пп.1 или 3-14, в котором ненасыщенный углеводород представляет собой соединение формулы I, которое после галогенирования или сульфирования превращается в соединение формулы II



где n равно 2-10;

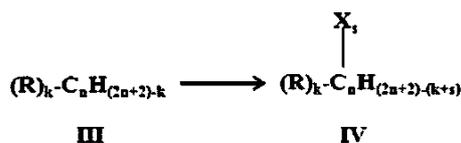
m равно 0-5;

q равно 1-5;

R независимо выбирают из водорода, галогена, $-\text{COOR}'$, $-\text{OH}$ и $-\text{NR}'(\text{R}'')$, где R' и R'' независимо выбраны из водорода, алкила, содержащего от 1 до 10 атомов углерода, и замещенного алкила, содержащего от 1 до 10 атомов углерода и имеющего от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкенила, галогена, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, аминогруппы и замещенной аминогруппы;

X представляет собой галоген, выбранный из хлора, брома и йода; $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{OSO}_2\text{OH}$.

20. Способ по любому из пп.1 или 3-14, в котором насыщенный углеводород представляет собой соединение формулы III, которое после галогенирования или сульфирования превращается в соединение формулы IV



где n равно 2-10;

k равно 0-5;

s равно 1-5;

R независимо выбирают из водорода, галогена, $-\text{COOR}'$, $-\text{OH}$ и $-\text{NR}'(\text{R}'')$, где R' и R'' независимо выбраны из водорода, алкила, содержащего от 1 до 10 атомов углерода, и замещенного алкила, содержащего

го от 1 до 10 атомов углерода и имеющего от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкенила, галогена, -ОН, -СООН, аминогруппы и замещенной аминогруппы;

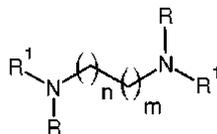
X представляет собой галоген, выбранный из хлора, брома и йода; -SO₃H или -OSO₂OH.

21. Способ по п.20, в котором соединение формулы III представляет собой этан или пропан.

22. Способ по любому из пп.1 или 3-21, в котором водная среда содержит от 5 до 90 мас.% воды.

23. Способ по любому из пп.2-22, в котором лиганд выбирают из группы, состоящей из замещенного или незамещенного фосфина; замещенного или незамещенного краун-эфира; замещенного или незамещенного алифатического азотсодержащего соединения; замещенного или незамещенного пиридина; замещенного или незамещенного динитрила и их сочетания.

24. Способ по любому из пп.2-23, в котором лиганд имеет формулу A

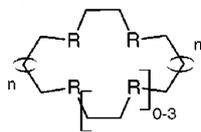


A

где n и m независимо равны 0-2;

R и R¹ независимо представляют собой H, алкил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода, или замещенный алкил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода и имеющий от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкенила, галогена, -ОН, -СООН, аминогруппы и замещенной аминогруппы.

25. Способ по любому из пп.2-23, в котором лиганд имеет формулу C

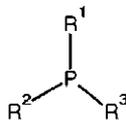


C

где R независимо представляет собой O, S, P или N;

n равно 0 или 1.

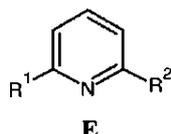
26. Способ по любому из пп.2-23, в котором лиганд имеет формулу D или является оксидом этого соединения



D

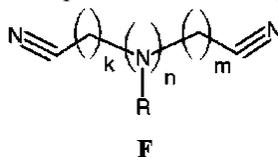
где R¹, R² и R³ независимо представляют собой H, алкил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода, замещенный алкил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода и имеющий от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкенила, галогена, -ОН, -СООН, аминогруппы и замещенной аминогруппы, алкоксигруппы, которая представляет собой -О-алкил, где алкил содержит от 1 до 10 атомов углерода, замещенную алкоксигруппу, которая представляет собой -О-алкил, где алкил содержит от 1 до 10 атомов углерода и имеет от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкенила, галогена, -ОН, -СООН, аминогруппы и замещенной аминогруппы, арил, содержащий от 6 до 14 атомов углерода, замещенный арил, содержащий от 6 до 14 атомов углерода и имеющий от 1 до 8 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкила, замещенного алкила, алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, аминогруппы, замещенной аминогруппы, алкенила, галогена, -ОН и -СООН, гетероарил, включающий от 1 до 6 гетероатомов, замещенный гетероарил, включающий от 1 до 6 гетероатомов и имеющий от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкила, замещенного алкила, алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, аминогруппы, замещенной аминогруппы, алкенила, галогена, -ОН и -СООН, амин, замещенный амин, который представляет собой группу -NR¹⁰R¹¹, где R¹⁰ и R¹¹ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, замещенного алкила, арила, замещенного арила, гетероарила и замещенного гетероарила, циклоалкил, содержащий от 3 до 14 атомов углерода, замещенный циклоалкил, содержащий от 3 до 14 атомов углерода и имеющий от 1 до 8 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкила, замещенного алкила, алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, аминогруппы, замещенной аминогруппы, алкенила, галогена, -ОН и -СООН, гетероциклоалкил, включающий от 1 до 5 гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из азота, серы и кислорода, и замещенный гетероциклоалкил, включающий от 1 до 5 гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из азота, серы и кислорода, и имеющий от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкила, замещенного алкила, алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, аминогруппы, замещенной аминогруппы, алкенила, галогена, -ОН и -СООН.

27. Способ по любому из пп.2-23, в котором лиганд имеет формулу E



где R^1 и R^2 независимо представляют собой H, алкил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода, замещенный алкил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода и имеющий от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкенила, галогена, -ОН, -СООН, аминогруппы и замещенной аминогруппы, арил, содержащий от 6 до 14 атомов углерода, замещенный арил, содержащий от 6 до 14 атомов углерода и имеющий от 1 до 8 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкила, замещенного алкила, алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, аминогруппы, замещенной аминогруппы, алкенила, галогена, -ОН и -СООН, гетероарил, включающий от 1 до 6 гетероатомов, замещенный гетероарил, включающий от 1 до 6 гетероатомов и имеющий от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкила, замещенного алкила, алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, аминогруппы, замещенной аминогруппы, алкенила, галогена, -ОН и -СООН, гетероциклоалкил, включающий от 1 до 5 гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из азота, серы и кислорода, и замещенный гетероциклоалкил, включающий от 1 до 5 гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из азота, серы и кислорода, и имеющий от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкила, замещенного алкила, алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, аминогруппы, замещенной аминогруппы, алкенила, галогена, -ОН и -СООН, гетероциклоалкил, включающий от 1 до 5 гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из азота, серы и кислорода, и имеющий от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкила, замещенного алкила, алкоксигруппы, замещенной алкоксигруппы, аминогруппы, замещенной аминогруппы, алкенила, галогена, -ОН и -СООН.

28. Способ по любому из пп.2-23, в котором лиганд имеет формулу F



где R представляет собой водород, алкил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода, или замещенный алкил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода и имеющий от 1 до 5 заместителей, выбранных из группы, состоящей из алкенила, галогена, -ОН, -СООН, аминогруппы и замещенной аминогруппы;

n равно 0-2;

m равно 0-3;

k равно 1-3.

29. Способ по п.1, в котором насыщенный углеводород представляет собой метан.

30. Устройство для осуществления способа по п.1, включающее

источник энергии для приложения напряжения к аноду и катоду;

анод в контакте с анолитом, содержащим галогенид металла или сульфат металла и соленую воду;

катод в контакте с католитом;

реактор, функционально соединенный с анодным отсеком;

средства подачи ненасыщенного углеводорода или насыщенного углеводорода и водной среды в реактор; при этом водная среда содержит более 5 мас.% воды.

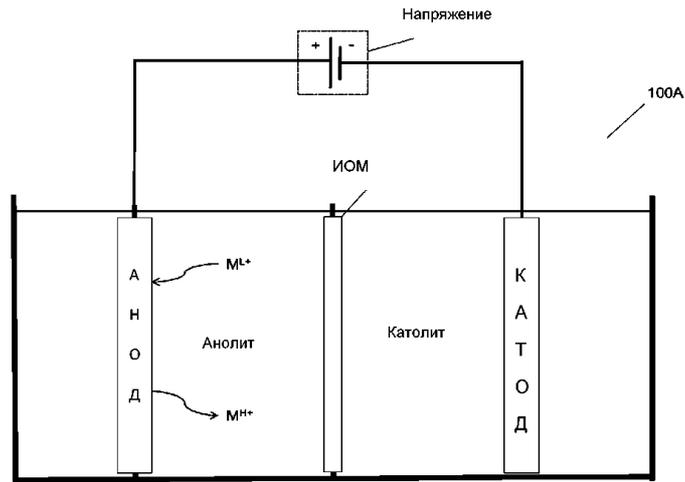
31. Устройство по п.30, в котором анолит дополнительно содержит лиганд, при этом лиганд способен взаимодействовать с ионом металла.

32. Устройство по любому из пп.30 или 31, в котором катод выбран из катода с кислородной деполаризацией, который восстанавливает кислород и воду до гидроксид-ионов; производящего газообразный водород катода, который восстанавливает воду до газообразного водорода и гидроксид-ионов; производящего газообразный водород катода, который восстанавливает хлористо-водородную кислоту до газообразного водорода; и катода с кислородной деполаризацией, на котором происходит реакция хлористо-водородной кислоты и газообразного кислорода с образованием воды.

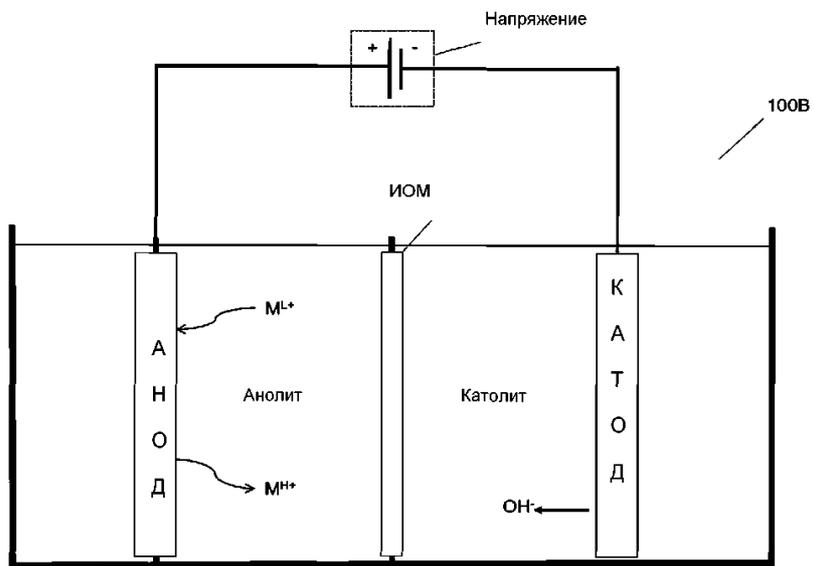
33. Устройство по любому из пп.30-32, в котором анод выполнен таким образом, что на нем не образуется газ.

34. Устройство по любому из пп.30-33, в котором галогенид металла представляет собой хлорид меди.

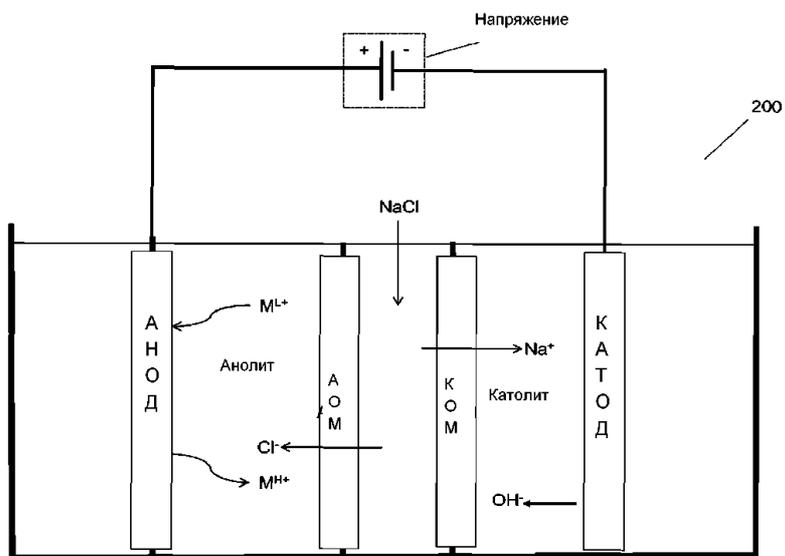
35. Устройство по любому из пп.30-34, в котором ненасыщенный углеводород представляет собой этилен.



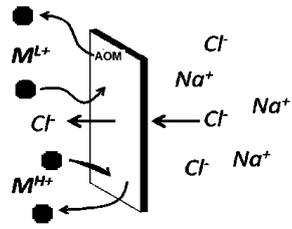
Фиг. 1А



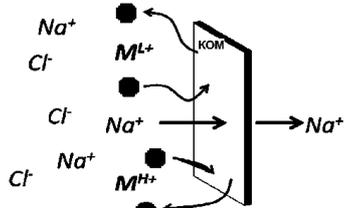
Фиг. 1В



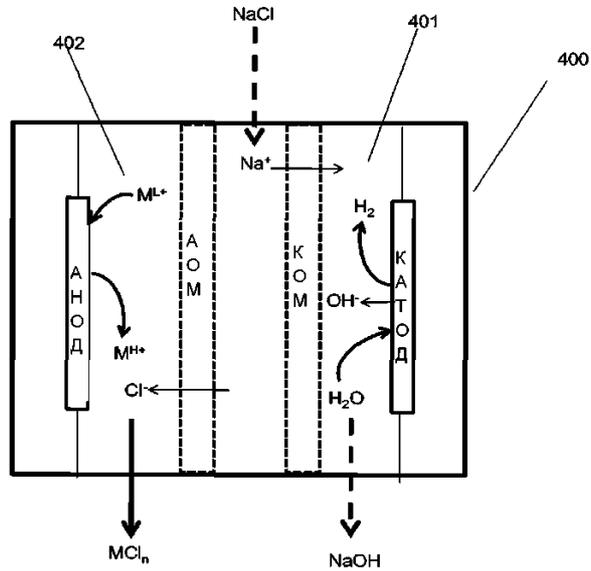
Фиг. 2



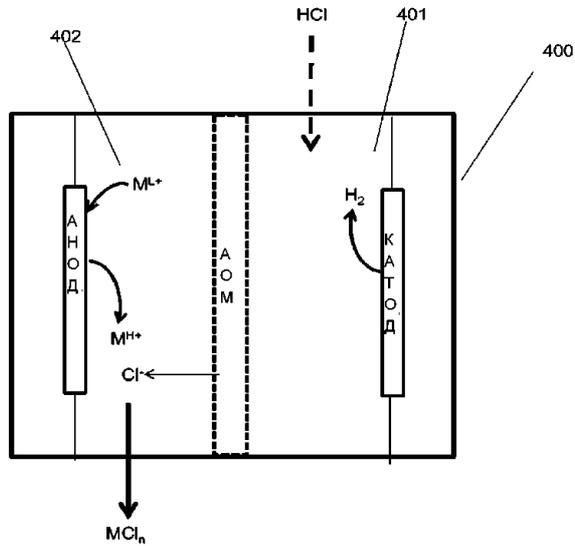
Фиг. 3А



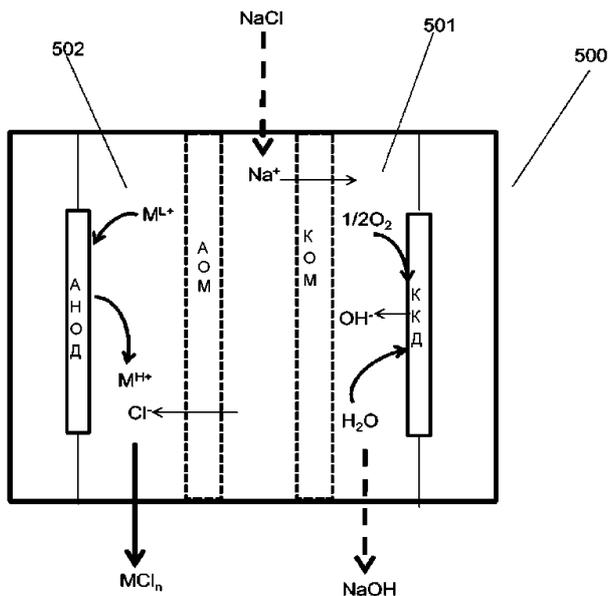
Фиг. 3В



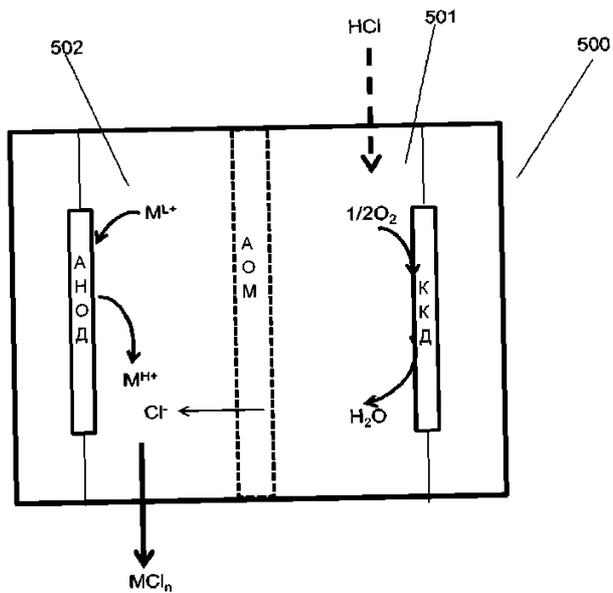
Фиг. 4А



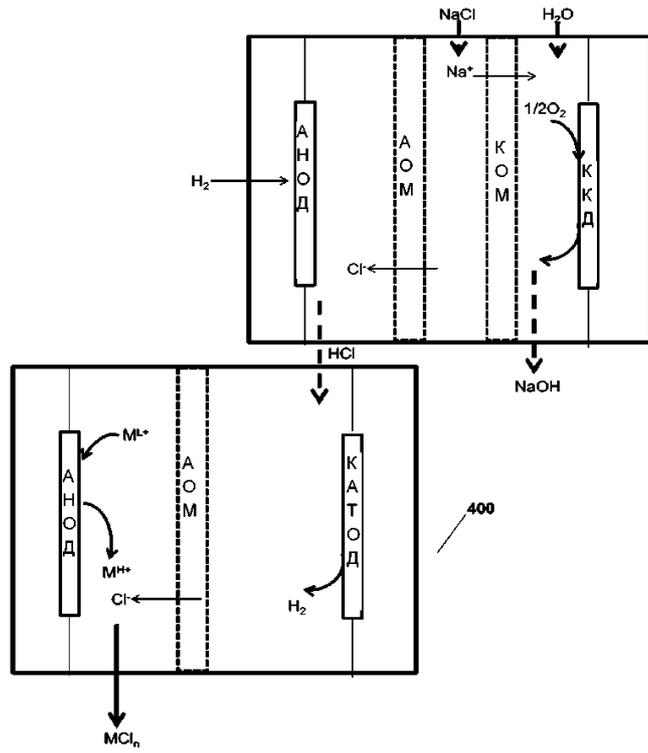
Фиг. 4В



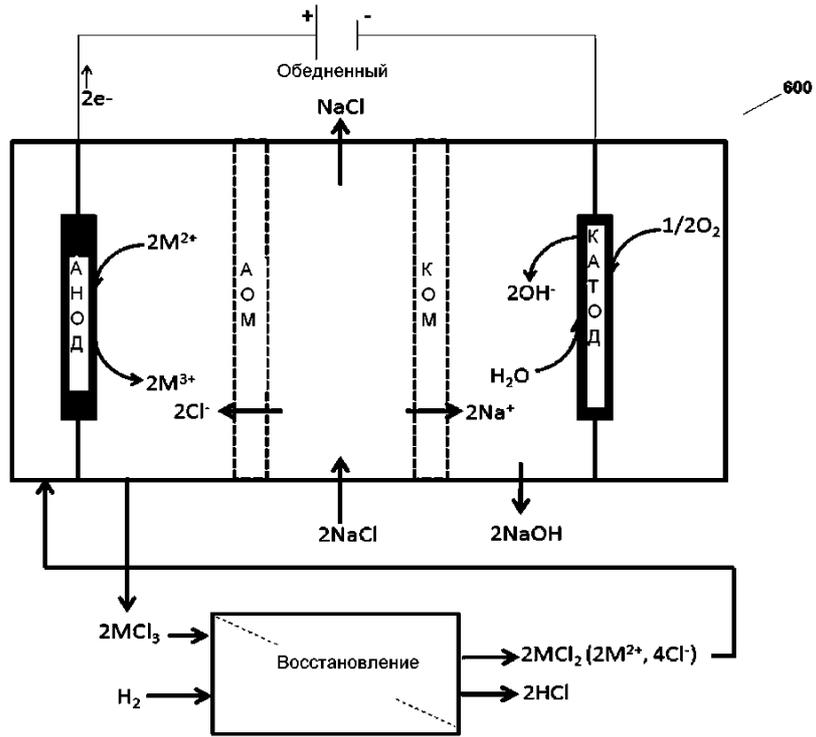
Фиг. 5А



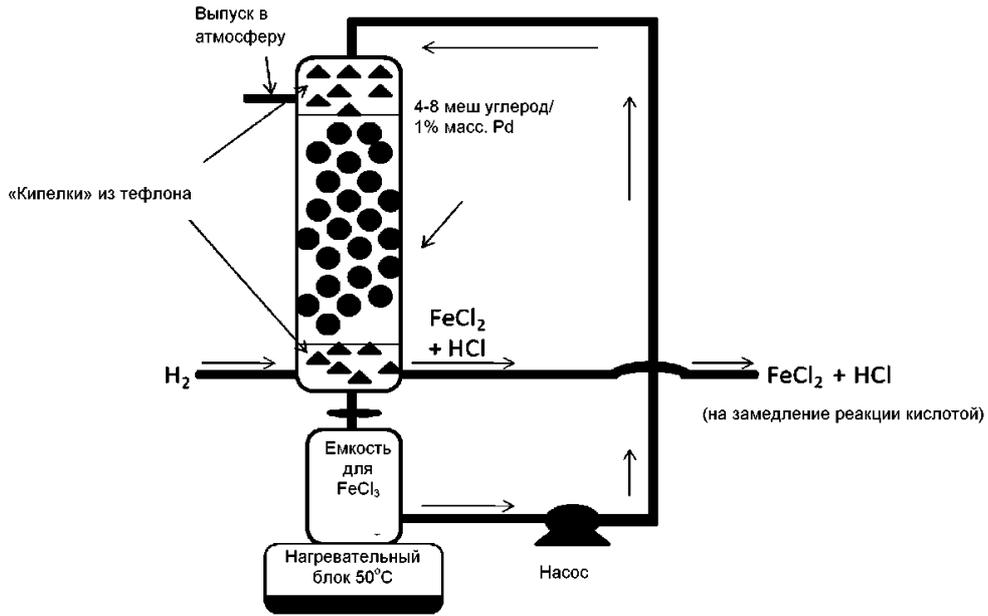
Фиг. 5В



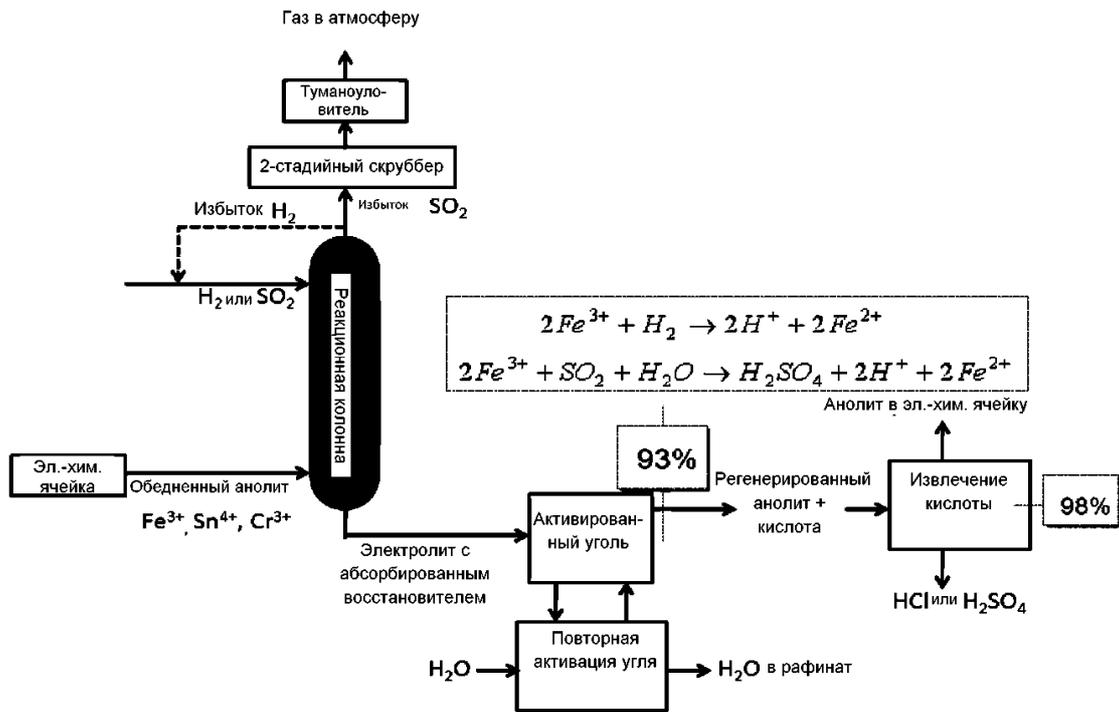
Фиг. 5С



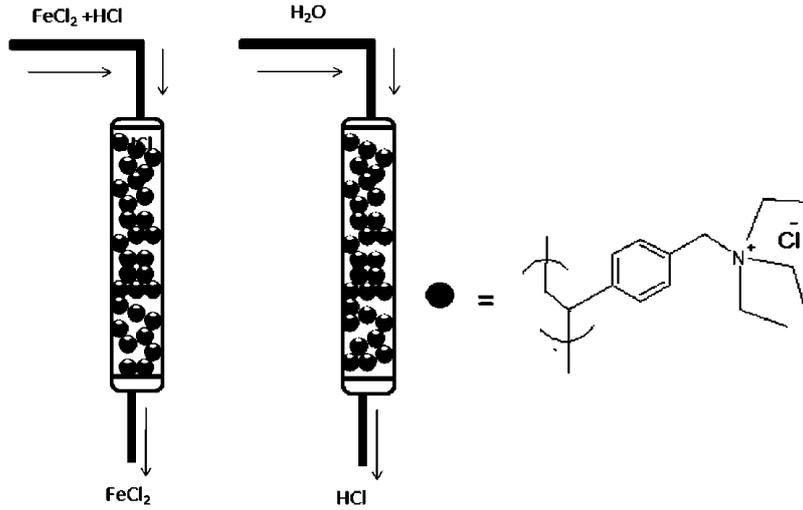
Фиг. 6



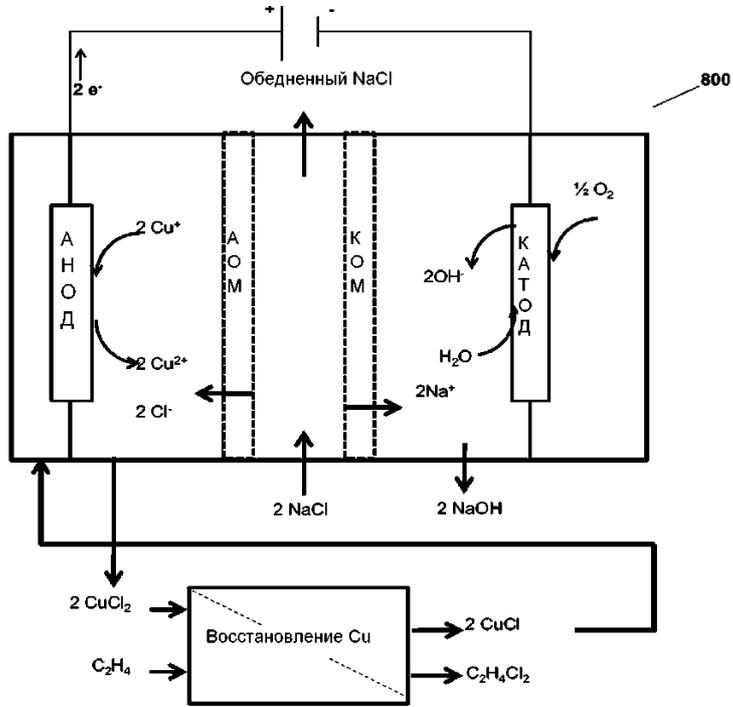
Фиг. 7А



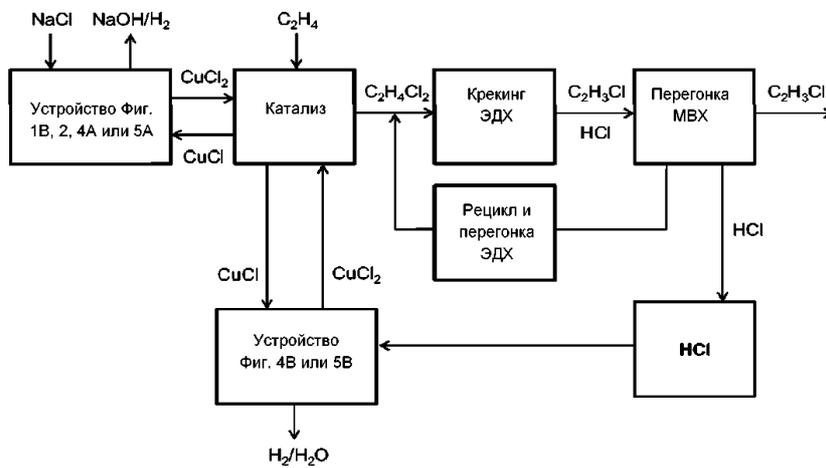
Фиг. 7В



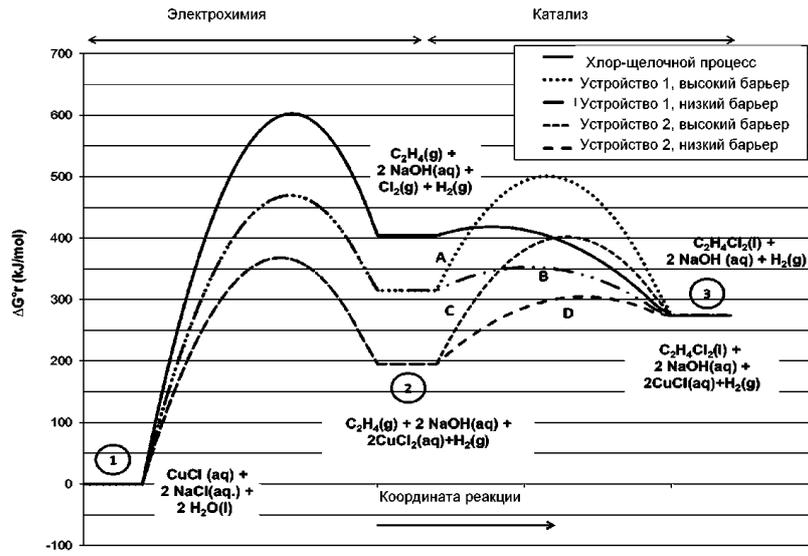
Фиг. 7С



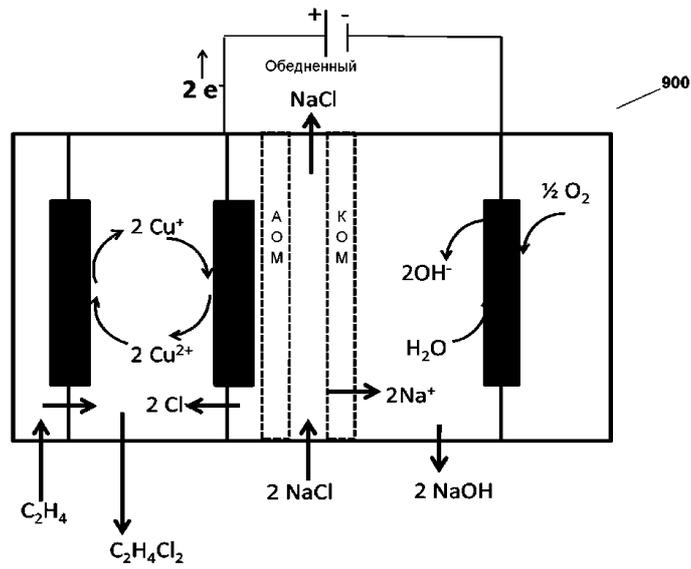
Фиг. 8А



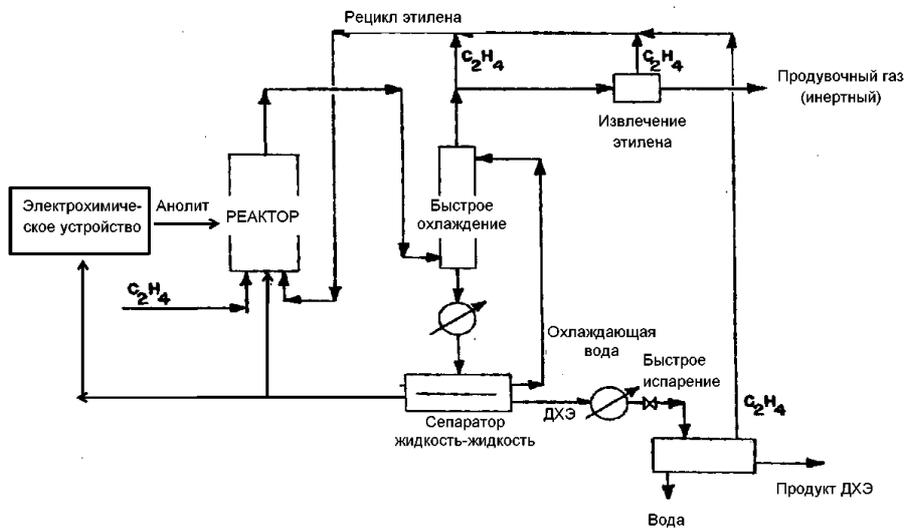
Фиг. 8В



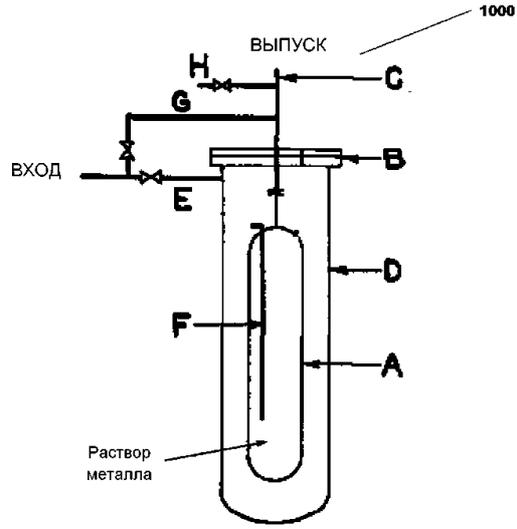
Фиг. 8С



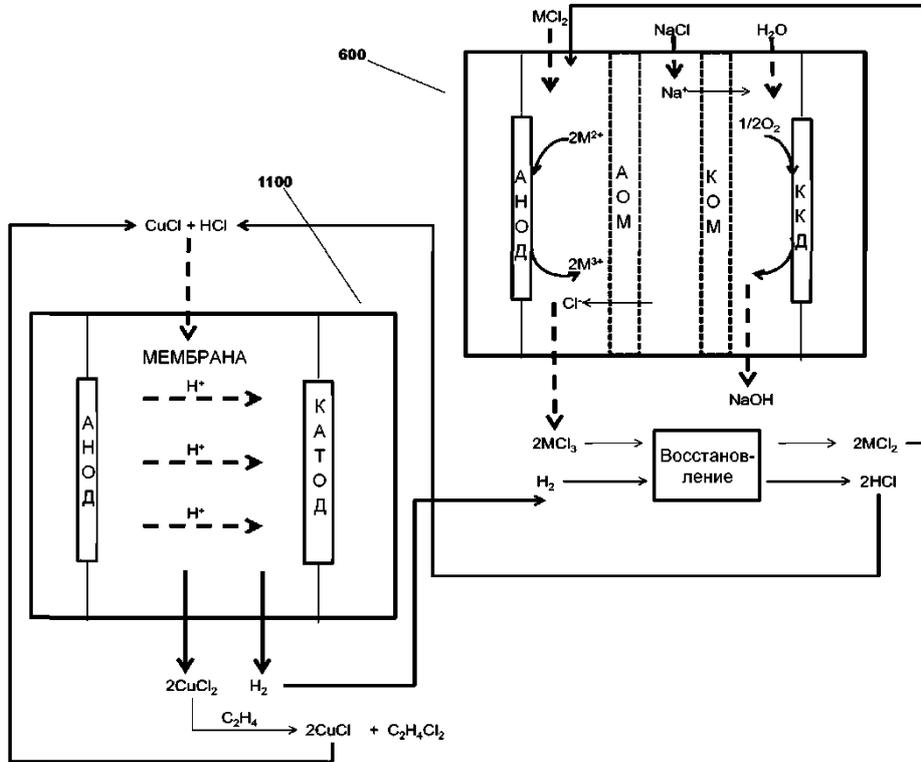
Фиг. 9



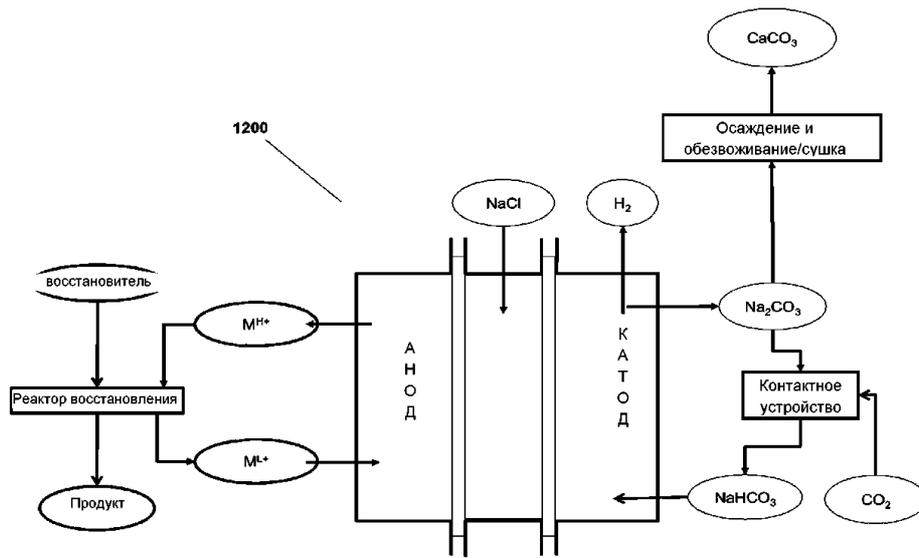
Фиг. 10А



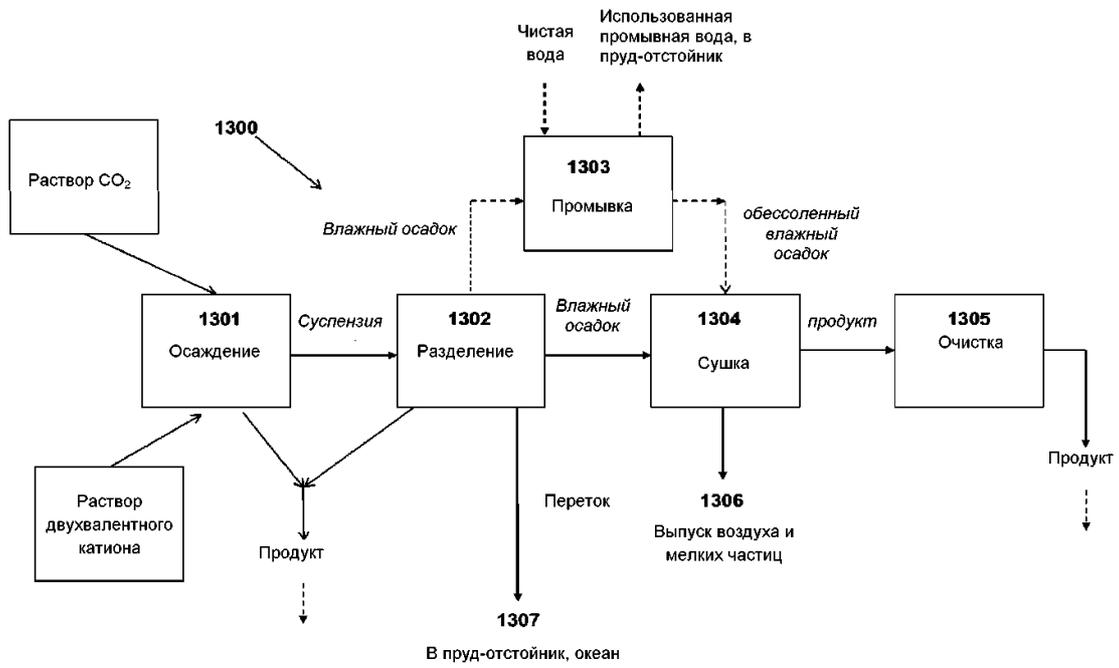
Фиг. 10В



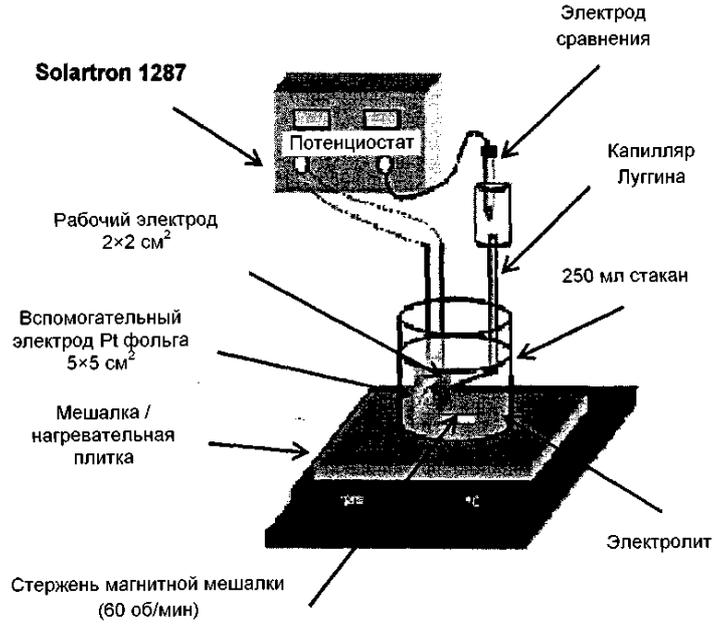
Фиг. 11



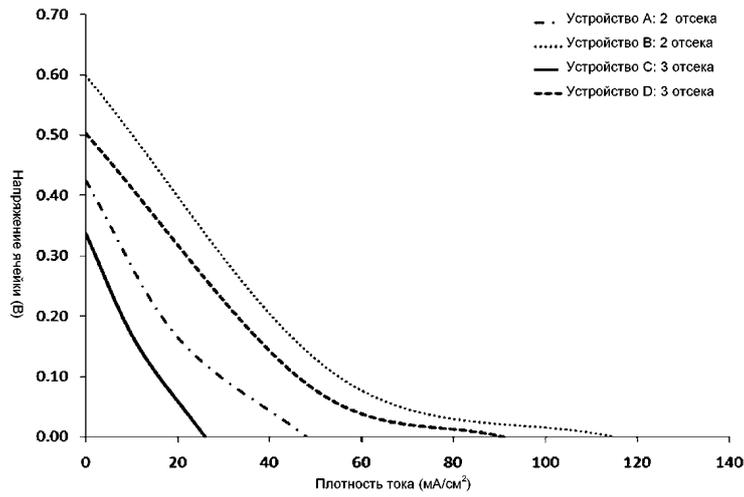
Фиг. 12



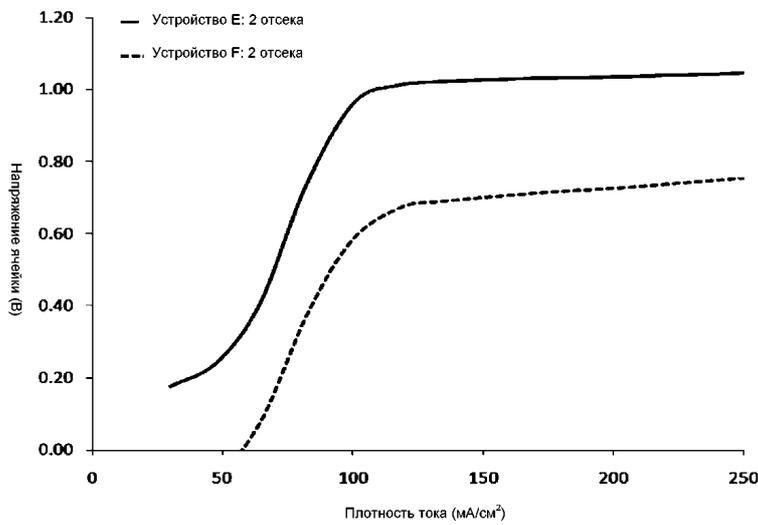
Фиг. 13



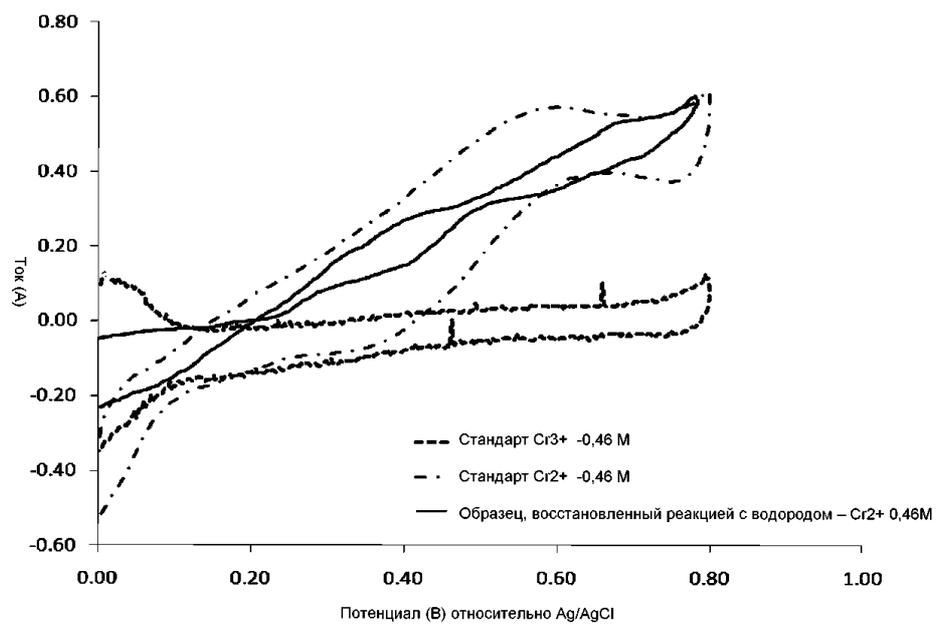
Фиг. 14



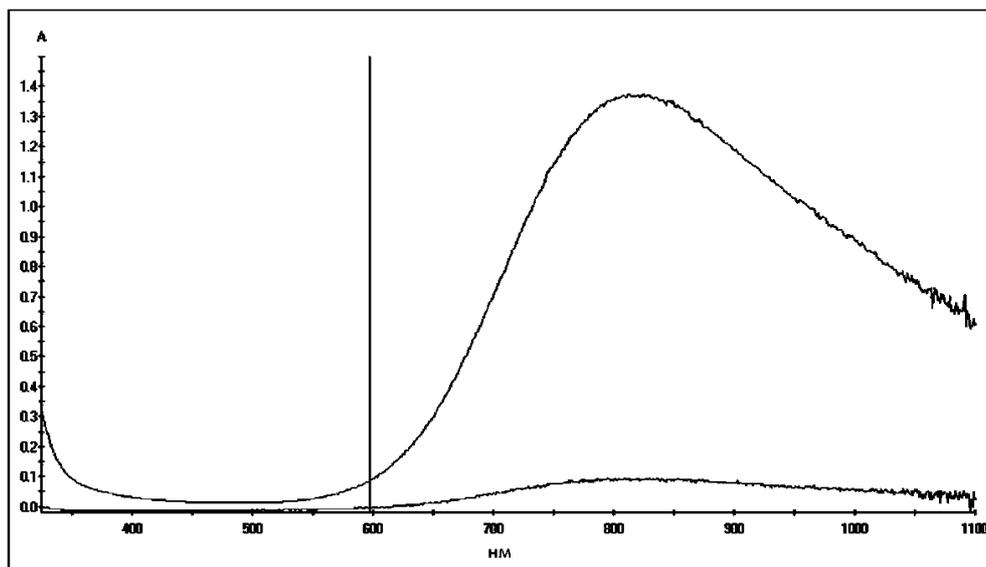
Фиг. 15



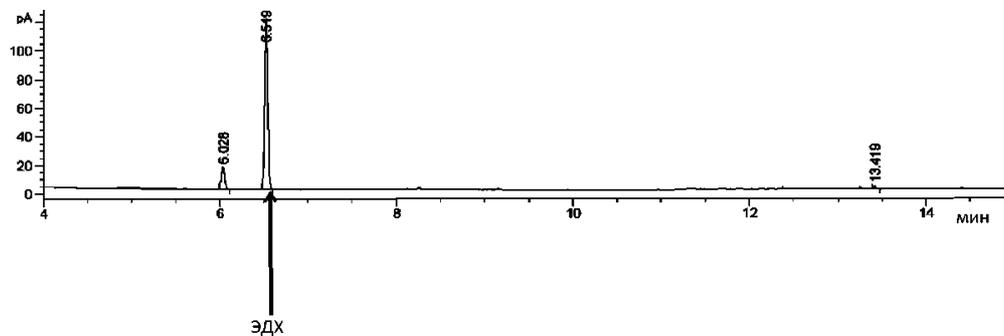
Фиг. 16



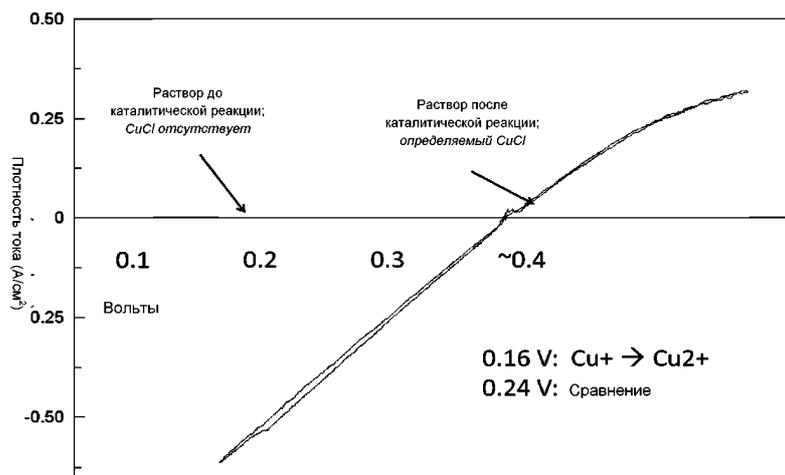
Фиг. 17А



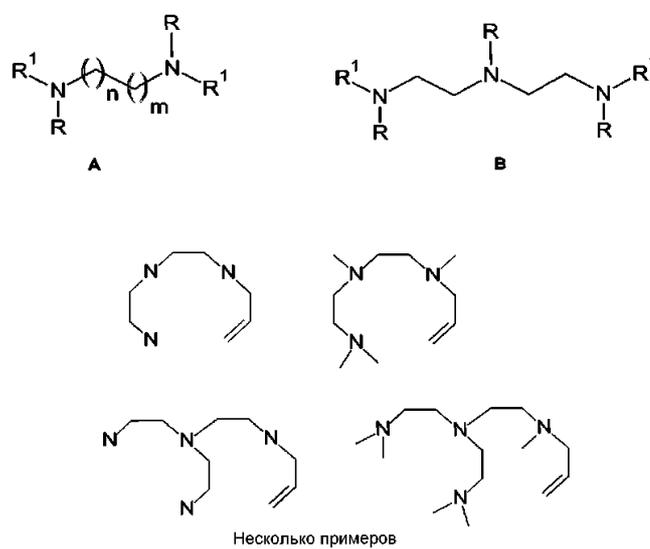
Фиг. 17В



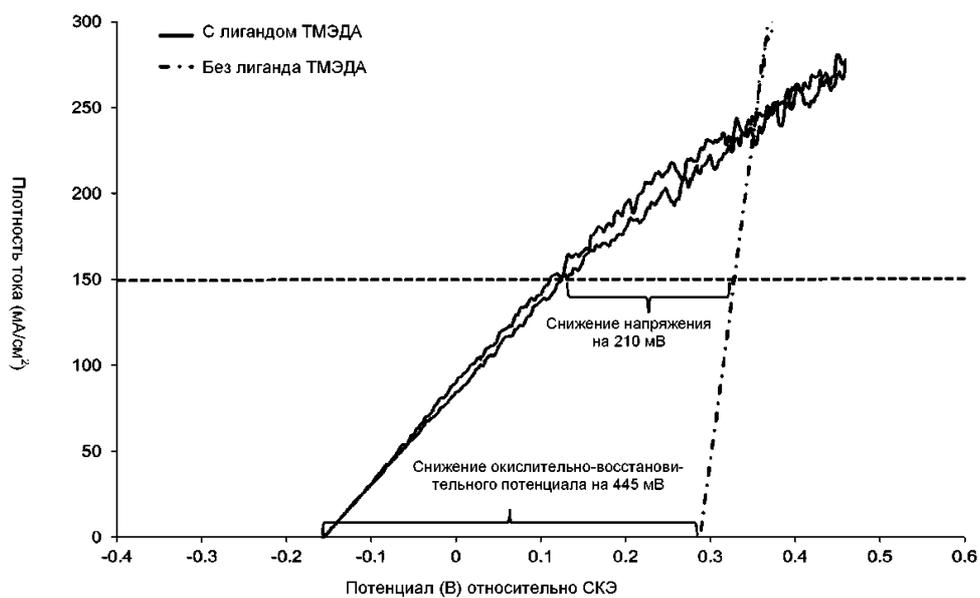
Фиг. 18



Фиг. 19

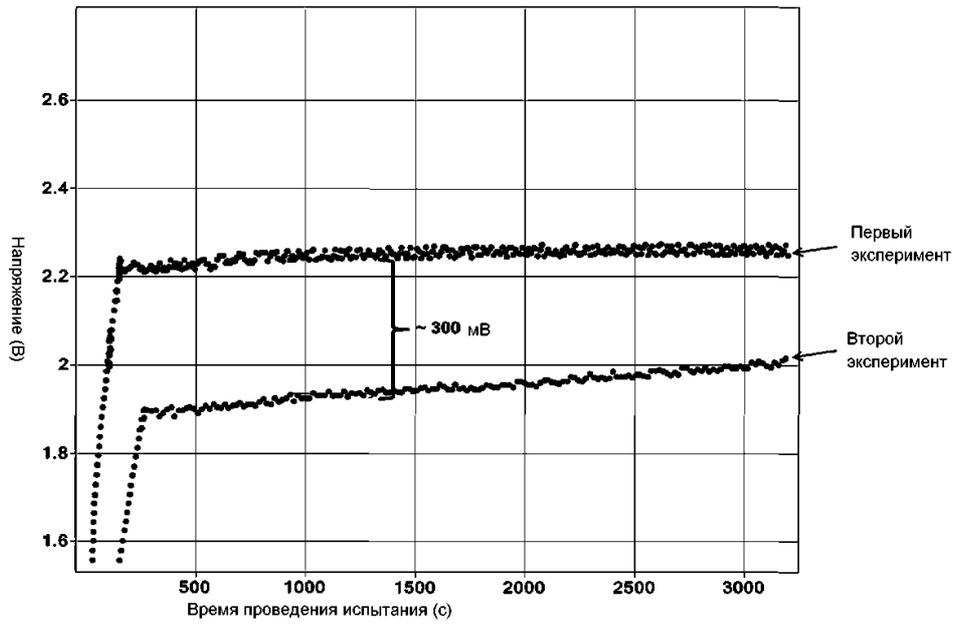


Фиг. 20

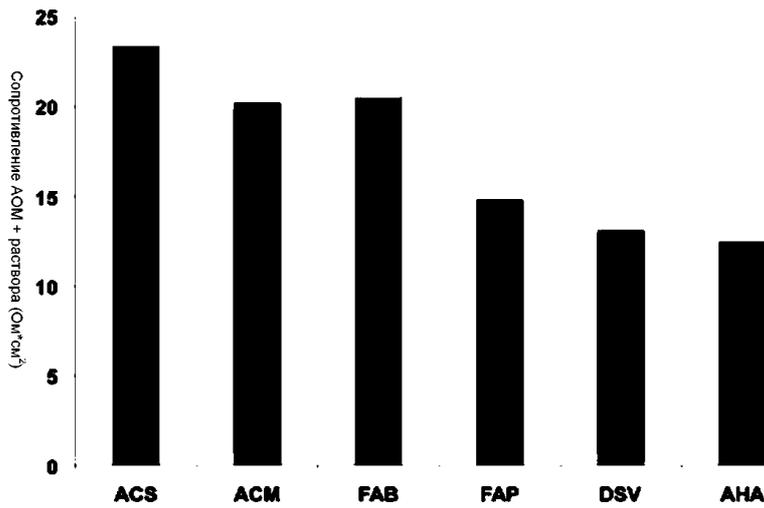


Фиг. 21

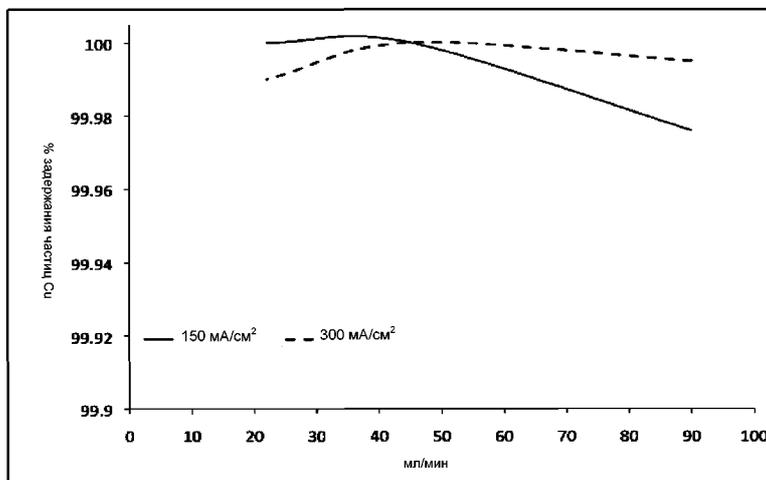
График разброса данных



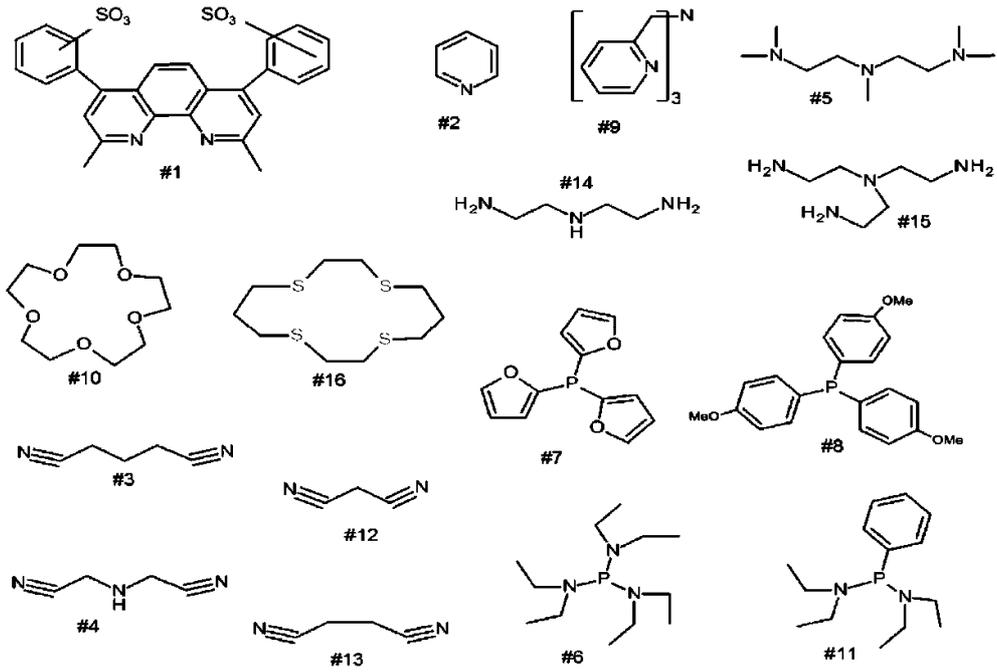
Фиг. 22



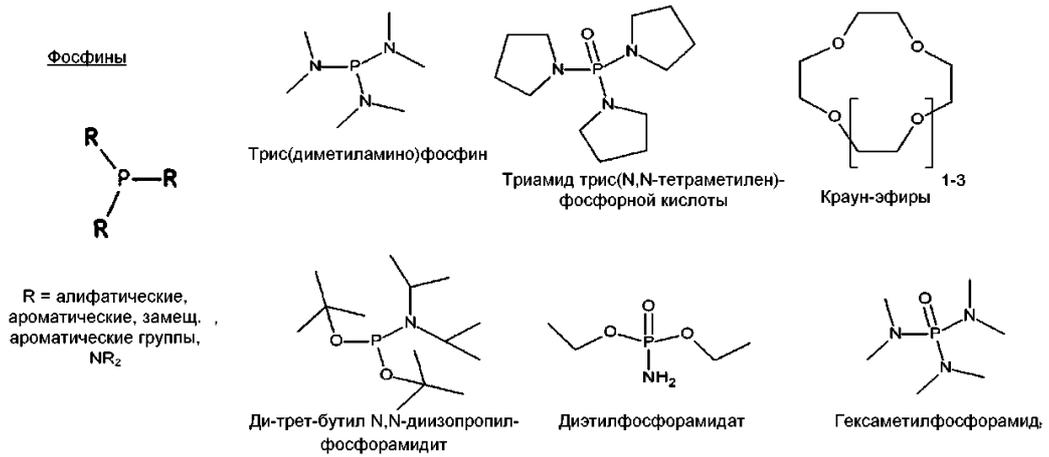
Фиг. 23



Фиг. 24

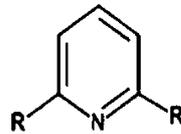
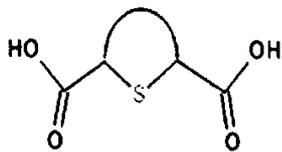


Фиг. 25А



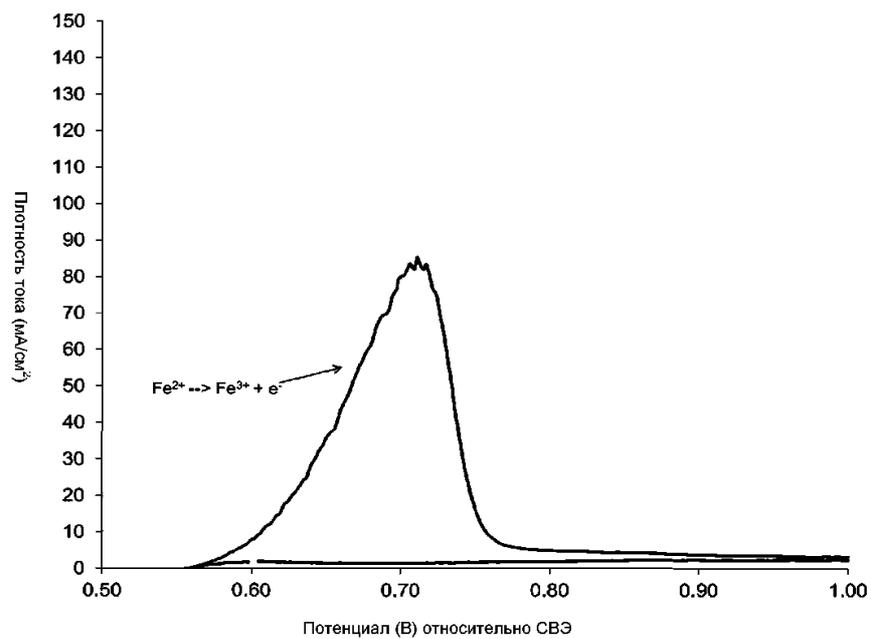
S-доноры с карбоксильными группами

Лиганды на основе пиридина

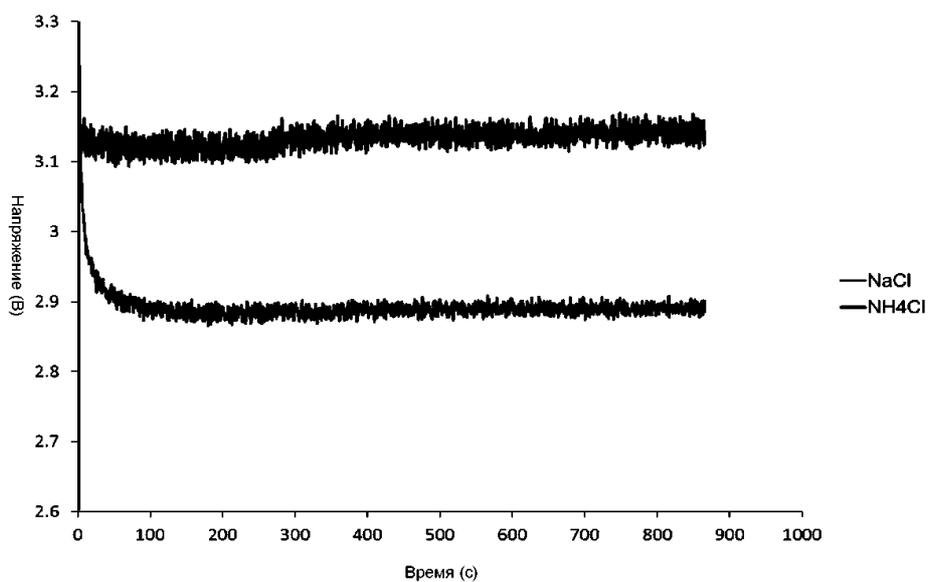


R = CH₂NR₂, C₅H₅N, H, и т. д.

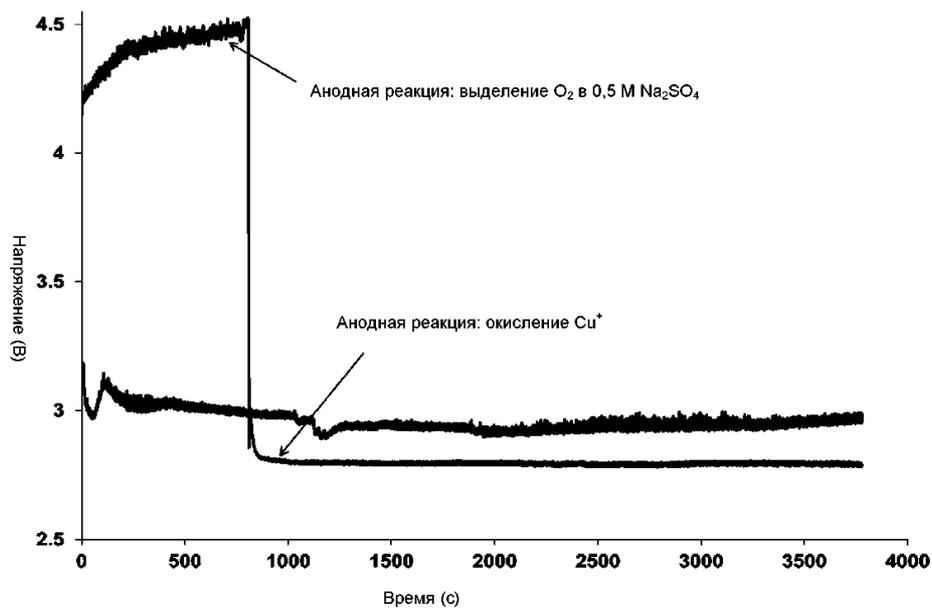
Фиг. 25В



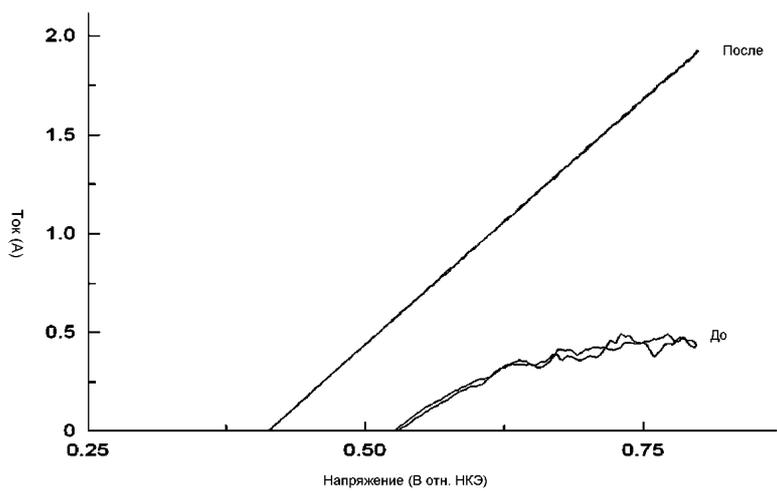
Фиг. 26



Фиг. 27



Фиг. 28



Фиг. 29

