



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104919088 A

(43) 申请公布日 2015.09.16

(21) 申请号 201380048389.0

(22) 申请日 2013.08.05

(30) 优先权数据

61/703, 229 2012. 09. 19 US

61/703, 158 2012. 09. 19 US

61/703, 175 2012. 09. 19 US

61/703, 231 2012. 09. 19 US

61/703, 232 2012. 09. 19 US

61/703, 234 2012. 09. 19 US

61/703, 238 2012. 09. 19 US

61/703,187 2012.09.19 US

61/715,060 2012.10.17 US

61/720, 670 2012. 10. 31 US

13/724, 339 2012. 12. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/053566 2013.08.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/046791 EN 2014.03.27

(71) 申请人 液体光有限公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 杰瑞·J·卡茨

(74) 专利代理机构 北京纽乐康知识产权代理事务
所（普通合伙）11210

代理人 田磊

(51) Int. Cl.

C25B 3/04(2006.01)

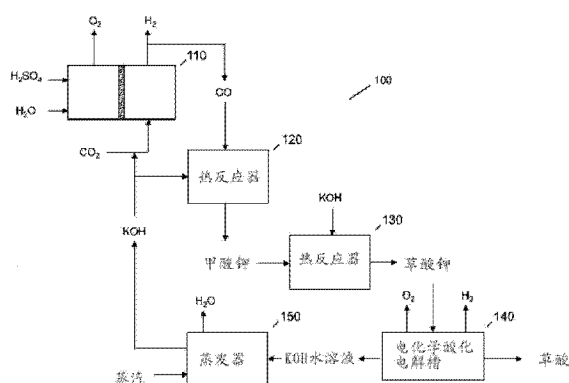
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

由二氧化碳生产羧酸的综合方法

(57) 摘要

本公开是一种用于包括羧酸及盐的羧基化学物的生产的方法和系统。一种草酸生产方法可包括在电化学电池带有阳极的阳极电解液区域接收阳极电解液供给,在电化学电池带有阴极的阴极电解液区域接收含有二氧化碳和碱金属氢氧化物的阴极电解液供给。方法还包括在阳极和阴极之间施加一电势足以通过热反应器还原二氧化碳为至少一种还原产物,并转化该还原产物及碱金属氢氧化物为碱金属草酸盐。该方法进一步包括在电化学酸化电解槽中接收碱金属草酸盐,并转化为草酸。



1. 一种生产草酸的方法,包括:

在电化学电池的阳极电解液区域接收一阳极电解液供给;

在所述电化学电池的阴极电解液区域接收一阴极电解液供给,所述阴极电解液供给包括二氧化碳和一碱金属氢氧化物;

在阳极和阴极之间施加一电势足以将所述二氧化碳还原为至少一种还原产物;

通过一热反应器将所述至少一种还原产物和所述碱金属氢氧化物转化为碱金属草酸盐;

在电化学酸化电解槽中接收所述碱金属草酸盐;和

在电化学酸化电解槽中将所述碱金属草酸盐转化为草酸。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述阳极电解液进料包括水和硫酸。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述阴极电解液进料包括水和卤化氢。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,所述卤化氢包括溴化氢。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述碱金属氢氧化物包括氢氧化钾。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述至少一种还原产物包括一氧化碳。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述至少一种还原产物包括甲酸钾。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在热反应器中将所述至少一种还原产物和所述碱金属氢氧化物转化为碱金属草酸盐包括:

生成一碱金属甲酸盐中间体产物。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中,所述碱金属甲酸盐中间体产物是甲酸钾。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述电化学酸化电解槽中将所述碱金属草酸盐转化为草酸包括:

使所述碱金属草酸盐穿过由一种或多种阳离子交换膜限定的所述电化学酸化电解槽的一离子交换区域。

11. 一种用于生产草酸的系统,包括:

一电化学电池,其具有包含一阳极的阳极电解液区和包含一阴极的阴极电解液区,所述阳极电解液区与阴极电解液区通过至少一种离子交换膜隔开;

一阳极电解液供给输入,其可操作地连接至所述电化学电池的所述阳极电解液区;

一阴极电解液供给输入,其可操作地连接至所述电化学电池的所述阴极电解液区,该阴极电解液供给包括二氧化碳和碱金属氢氧化物;

一热反应器,其被构形用以接收一还原产物和所述碱金属氢氧化物,所述还原产物在所述电化学电池的所述阴极电解液区通过还原反应生成;

一电化学酸化电解槽,其被构形用以接收在所述热反应器中产生的碱金属草酸盐产物并生成草酸;和

一电势源,其可操作地连接至所述电化学电池和所述电化学酸化电解槽。

12. 根据权利要求 11 所述的系统,其中,所述阳极电解液供给包括水和硫酸。

13. 根据权利要求 11 所述的系统,其中,所述阴极电解液供给包括水和卤化氢。

14. 根据权利要求 13 所述的系统,其中,所述卤化氢包括溴化氢。

15. 根据权利要求 11 所述的系统,其中,所述碱金属氢氧化物包括氢氧化钾。

16. 根据权利要求 11 所述的系统,其中,所述至少一种还原产物包括一氧化碳。

17. 根据权利要求 11 所述的系统,其中,所述至少一种还原产物包括甲酸钾。

18. 根据权利要求 11 所述的系统,其中,被构形用以接收一还原产物和所述碱金属氢氧化物,所述还原产物在所述电化学电池的所述阴极电解液区通过还原反应生成的所述热反应器包括:

一第一热反应器,其被构形用以接收一氧化碳还原产物和所述碱金属氢氧化物并产生一碱金属甲酸盐产物;和

一第二热反应器,其被构形用以接收所述碱金属甲酸盐产物和一碱金属氢氧化物并产生一碱金属草酸盐产物。

19. 根据权利要求 18 所述的系统,其中,所述碱金属甲酸盐产物包括甲酸钾。

20. 根据权利要求 11 所述的系统,其中,被构形用以接收在所述热反应器中产生的碱金属草酸盐产物并生成草酸的所述电化学酸化电解槽包括:

一电化学酸化电解槽,其被构形用以在由一种或多种阳离子交换膜至少部分限定的所述电化学酸化电解槽的一离子交换区接收一碱金属草酸盐产物。

21. 一种产生草酸的方法,包括:

在带有一阳极的电化学电池的阳极电解液区域接收阳极电解液供给;

在带有一阴极的所述电化学电池的阴极电解液区域接收阴极电解液供给,所述阴极电解液供给包括二氧化碳和氢氧化钾;

在所述阳极和所述阴极之间施加一电势足以使所述二氧化碳还原为一氧化碳;

通过一第一热反应器将所述一氧化碳和所述氢氧化钾转化为甲酸钾;

通过一第二热反应器将所述甲酸钾转化为草酸钾;

在一电化学酸化电解槽中接收所述草酸钾;和

在所述电化学酸化电解槽中将所述草酸钾转化为草酸。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中,所述阳极电解液供给包括水和硫酸。

23. 根据权利要求 21 所述的系统,进一步包括在所述第二热反应器中接收一氢氧化钾供给。

24. 根据权利要求 21 所述的系统,其中,在所述电化学酸化电解槽中将所述草酸钾转化为草酸包括:

使所述草酸钾穿过由一种或多种阳离子交换膜限定的所述电化学酸化电解槽的一离子交换区域。

由二氧化碳生产羧酸的综合方法

技术领域

[0001] 本发明总体涉及电化学反应领域,尤其涉及由二氧化碳制备羧酸的方法和/或系统。

背景技术

[0002] 在生产活动中,如发电、运输以及生产,化石燃料的燃烧每年都会产生数十亿吨的二氧化碳。自二十世纪七十年代以来的研究表明,大气中二氧化碳浓度的增加可能就是全球气候变化的原因,如海洋 pH 值的变化以及其它潜在的杀伤效应。世界各国,包括美国,都正在寻找减少二氧化碳排放的方法。

[0003] 一种实现方式是将二氧化碳转化为对经济有用的物质,比如燃料和工业化学品。如果使用再生能源的能量转化二氧化碳,减少二氧化碳的排放和将可再生能源转化为可以被存储以备后用的化学形态都是有可能的。电化学及光化学途径可以成为二氧化碳转换机制。

[0004] 优选实施例概述

本发明提供包括羧酸及盐的羧酸基化合物的生产的方法和系统。一种草酸生产方法可包括在电化学电池带有阳极的阳极电解液区域接收阳极电解液供给,在电化学电池带有阴极的阴极电解液区域接收含有二氧化碳和碱金属氢氧化物的阴极电解液供给。该方法可包括在阳极和阴极之间施加一足够电势,以通过热反应器还原二氧化碳为至少一种还原产物,并转化该还原产物及碱金属氢氧化物为碱金属草酸盐。该方法可进一步包括在电化学酸化电解槽接收碱金属草酸盐,并将该碱金属草酸盐转化为草酸。

[0005] 上述的概括说明和以下的详细说明都应该被理解是该发明的典型例子和起解释作用的例子,并不能限制本发明。包含在说明书内并组成说明书的一部分的图示,阐述了该发明的具体实施方案,并和概括说明共同解释该发明的原理。

[0006] 附图简要说明

通过参考下列附图,本领域技术人员可更好地理解本发明多个特点:

图 1A 描述根据本发明的实施例所述的以二氧化碳电化学产生一氧化碳为起始的草酸生产系统;

图 1B 描述根据本发明的实施例所述的利用阳极电解液中溴化氢联产溴的草酸生产系统;

图 2A 描述根据本发明的实施例所述的以二氧化碳电化学产生甲酸盐为起始的草酸生产系统;

图 2B 描述根据本发明的实施例所述的通过二氧化碳电化学产生甲酸盐并利用阳极电解液中卤化氢联产溴的草酸生产系统;

图 3 描述根据本发明的实施例所述的利用二氧化碳生产甲酸钾的系统;以及

图 4 描述根据本发明的实施例所述的草酸钾的电化学酸化系统。

具体实施方式

[0007] 将会详细介绍本发明的现有优选的实施方案,实施方案中的实施例通过附图阐明。

[0008] 本发明提供包括羧酸和羧酸盐的羧酸基化合物的生产方法和系统。该方法可通过电化学电池反应,利用二氧化碳原料制备一氧化碳或甲酸钠。可通过与碱金属氢氧化物的热反应,将例如两个甲酸钠分子结合为草酸钠产物。草酸钠随后可通过膜基电化学酸化过程转化为草酸,其中阳极处形成的质子(H^+ 离子)可被用于取代钠离子,阴极处钠离子可被捕获成为氢氧化钠,并被回收用作分子间缩合过程的碱金属氢氧化物。

[0009] 在详细解释本发明的任何实施方案之前,应该理解为下述的实施方案不能限制接下来的权利要求的范围。同样的,也应该理解为这里使用的措辞和术语是为了说明的目的而不应该被认为是限制。术语的应用,如“包含”、“由...组成”或“具有”以及各种变化都意味着包含其后列出来的内容以及其中同附加项一样的等价物。进一步的,除非有其它说明,技术术语按照传统用法使用。进一步的,相似的参考数据可以描述类似的组分和等价物。

[0010] 参见图 1A,描述根据本发明的实施例所述的以二氧化碳电化学产生甲酸盐为起始的生产二羧酸(如草酸)的系统 100。系统 100 可包含一电化学电池 110。该电化学电池 110(还可称为容器、电解槽或电池)可以作为分隔型电解槽使用。该分隔型电解槽可以是分隔型电化学电池和/或分隔型光电化学电池。该电池 110 可包括阳极电解液区域和阴极电解液区域。阳极电解液区域和阴极电解液区域可以为隔室、隔断或通常意义的密闭空间以及其它不违背本发明精神和范围的形式。

[0011] 阴极电解液区域可包括阴极。阳极电解液区域可包括阳极。能量源(图中未显示)可在电化学电池 110 的阳极与阴极之间产生一电势。该电势可为一直流电压。能量源可为电化学电池 110 提供一可变电压或恒定电流。分离器可选择性地控制阳极电解液区域和阴极电解液区域之间的离子流。该分离器可包括一离子导电膜或隔膜材料。

[0012] 当使用硫酸作为阳极电解液时,电化学电池 110 可进行电化学电池中二氧化碳的电化学还原反应,生成阴极产物一氧化碳和氢,以及阳极产物氧。

[0013] 电化学电池 110 生成的一氧化碳可与氢气分离,随后进入热反应器 120。该热反应器通过热分子间缩合反应使一氧化碳与碱金属氢氧化物(如 KOH)反应生成甲酸钾。该热反应器 120 可进行热分解反应或羰基化反应,这些反应将一氧化碳整合进有机和无机化学结构中。

[0014] 热反应器 120 生成的甲酸钾可被送至另一热反应器 130 中。热反应器 130 可利用能够促进反应的碱金属氢氧化物(如 KOH)进行一第二类似的热分子间缩合反应,以生成草酸钾。尽管图 1 中系统 100 描述了热反应器 120 和 130,但可预期,在其它不违背本发明精神和范围的情况下,系统 100 可使用单个热反应器。

[0015] 热反应器 130 生成的草酸钾可溶解于水中,并送至电化学酸化电解槽 140 中。电化学酸化电解槽 140 可生成二羧酸(如草酸)和 KOH,以及氧气和氢气副产物。电化学酸化电解槽 140 可以是包括至少三个区域的膜基装置,分别为一阳极区域,一个或多个中心离子交换区域,以及一阴极区域。可预计能量源(图中未显示)可在电化学酸化电解槽 140 的阳极与阴极之间产生一足以生成草酸的电势。草酸钾可穿过中心离子交换区域,在该区域钾离子被质子取代,且被取代的钾离子穿过邻近的膜进入阴极区域,生成 KOH。阳极反应可

利用酸,如硫酸,产生氧和氢离子。

[0016] 作为另一实施方案,由电化学酸化电解槽 140 所得的氢副产物可被用作燃料生产蒸汽,或用于可利用氢的副化学工艺中,如化学氢化过程。

[0017] 二羧酸,如草酸产物,可被净化为最后纯化产品,或作为化学中间体通过电化学还原或热化学过程被进一步处理,以生成另一产物,如单乙二醇。

[0018] 来自电化学酸化电解槽 140 的 KOH 水溶液可被送至蒸发器 150 中。蒸发器 150 可利用蒸汽或其它热源蒸发 KOH 水溶液中的水,将其转化成电化学电池 110 及热反应器 120 所需的水含量不高于 5% 的浓缩水溶液和 / 或固体。

[0019] 参见图 1B,描述根据本发明的实施例所述的利用阳极电解液中卤化氢,如溴化氢,联产溴的二羧酸,如草酸,的生产系统 105。系统 105 可通过低能耗的电化学过程,利用作为电化学电池 110 及电化学酸化电解槽 140 阳极区域中电解质的溴化氢,在明显低的阳极电势下生成溴及氢离子。溴随后可被用于例如生成溴代化学产物,如溴代有机化合物、溴乙烷,的反应中,然后再通过一系列热化学反应转化为醇,如乙醇,或转化为单乙二醇。可预期,在其它不违背本发明精神和范围的情况下,配备热反应器 120 和 130 的系统 105 可使用单个热反应器。

[0020] 参见图 2A,描述根据本发明的实施例所述的以二氧化碳电化学产生甲酸盐为起始的二羧酸,如草酸,的生产系统 200。系统 200 可作为图 1A 和 1B 所示的草酸生产系统 100 和 105 的替代系统。

[0021] 系统 200 可包括电化学电池 110。当使用硫酸作为阳极电解液时,电化学电池 110 可利用碳酸钾阴极给料进行二氧化碳的电化学还原反应,生成甲酸钾以及阳极产物氧,其中碳酸钾可来自二氧化碳与氢氧化钾的反应。

[0022] 甲酸钾可被送至热反应器 120 中。可在热反应器 120 中与碱金属氢氧化物(如氢氧化钾)发生热分子间缩合反应生成草酸钾。

[0023] 热反应器 120 中生成的草酸钾可溶解于水中,并送至电化学酸化电解槽 140 中。电化学酸化电解槽 140 可生成二羧酸(如草酸)和 KOH,以及氧气和氢气副产物。电化学酸化电解槽 140 可以是包括至少三个区域的膜基装置,分别为一阳极区域,一个或多个中心离子交换区域,以及一阴极区域。草酸钾可穿过中心离子交换区域,在该区域钾离子被质子取代,且被取代的钾离子穿过邻近的膜进入阴极区域,生成 KOH。阳极反应可利用酸(如硫酸)产生氧、氢离子。

[0024] 在另一实施方案中,由电化学酸化电解槽 140 所得的氢副产物可被用作燃料生产蒸汽,或用于可能需要利用氢的副工艺中,如化学氢化过程。

[0025] 二羧酸,如草酸产物,可被净化为最后纯化产品,或作为化学中间体通过电化学还原或热化学过程被进一步处理,以生成另一产物,如单乙二醇。

[0026] 来自电化学酸化电解槽 140 的 KOH 水溶液可被送至蒸发器 150 中。蒸发器 150 可利用蒸汽或其它热源蒸发 KOH 水溶液中的水,将其转化成电化学电池 110 及热反应器 120 所需的水含量不高于 5% 的浓缩水溶液和 / 或固体。

[0027] 参见图 2B,描述根据本发明的实施例所述的通过二氧化碳电化学产生甲酸盐并利用阳极电解液中卤化氢联产卤素,如溴的二羧酸(如草酸)生产系统 205。系统 205 可与系统 200 类似,利用作为电化学电池 110 及电化学酸化电解槽 140 阳极区域中电解质卤化氢,

如溴化氢。电化学电池 110 可在明显低的阳极电势下生产溴及氢离子。溴随后可被用于例如生成溴代化学产物,如溴代有机化合物、溴乙烷的反应中,然后再通过一系列热化学反应转化为醇,如乙醇,或转化为单乙二醇。

[0028] 参见图 3,描述根据本发明的实施例所述的利用二氧化碳生产甲酸盐(如甲酸钾)的系统 300。系统 300 可阐明图 2A 及 2B 电化学电池 110 碱金属甲酸盐生产中二氧化碳的电化学还原反应。电化学电池 110 可包括阳极电解液输入给料 310 及阴极电解液输入给料 312,以生成产物 314。产物 314 可为含有过量碳酸氢钾的甲酸钾溶液。阳极电解液区域 320 可具有一带有面向阳离子交换膜 330 的阳极催化剂涂层的钛阳极 322。阳极网筛 322 可以是具有阳极电催化剂涂层的折叠膨胀钛网筛,并为阳极 322 及阳离子交换膜 330 之间提供间隔和接触压力。阳离子交换膜 330 可选择性地控制阳极电解液 320 与阴极电解液 340 之间的离子流。

[0029] 阴极电解液 340 可具有安装的阴极 342,该阴极可以是在面向膜 330 的正面上具有活性电催化剂层的金属电极。高表面积阴极结构 344 可利用阴极 342 和阳离子膜 330 表面之间的直接接触压力被安装。

[0030] 如图 1A 及 2A,阳极电解液区域 320 给料可以是含有阳极电解液的物料流 310,阳极电解液包括硫酸电解质水溶液。物料流 310 可进入阳极电解液区域 320,并通过折叠阳极网筛 332 流过阳极 322 表面。代表性的阳极反应可以是水分解成氧气及氢离子(H^+)或质子。来自阳极电解液区域 320 的气体 and 液体混合物可随流 350 离开,流过用于检测该流中溶液温度的温度传感器 352,进入阳极电解液气/液分离器 354。在分离器 354 中,气体随流 356 排出,过量的阳极电解液溢出随流 358 带走。流 360 是阳极电解液分离器 354 中气体耗尽的出口流,其与添加至再循环流的去离子水原料流 362 和硫酸补给原料流 364 一起维持阳极电解液酸强度和体积。流 360 与添加的流 362 和 364 随后穿过一带有冷却水供应 372 的可选热交换器 370,成为投加至阳极电解液区域 320 的流 310。

[0031] 电化学电池 110 可包括阴极电解液区域 340,该区域含有具有面向膜 330 的电催化剂表面的阴极 342。高表面积阴极结构 344 可借助与阴极 342 的接触压力被安装在膜 330 和阴极 342 之间,该接触压力用于导通进入该结构的电流。高表面积结构 344 和膜 330 之间的界面可利用一薄膨胀塑料网绝缘子筛(图中未显示)将高表面积阴极材料与膜 330 的直接接触降到最小。

[0032] 原料流 312 可进入阴极电解液区域 340,流经高表面积结构 344 及阴极 342 表面,该处在施加的电流和电压下发生的二氧化碳、电解质及阴极材料之间的阴极还原反应产生出口流 314,该出口流含有甲酸盐。

[0033] 流 314 为来自阴极反应的出口溶液和气体混合物产物,其流过 pH 监测传感器 374 和温度传感器 352,再进入阴极电解液气/液分离器 380,在该分离器中,气体随流 382 排出,甲酸盐/电解质溢出随流 384 流出,气体耗尽流随流 386 离开该分离器。流 386 随后可进入阴极电解液循环泵 390,然后流经使用冷却水 372 的热交换器 392,再流过温度传感器 352。一新的阴极电解液电解质给料 394 可被计入流 386 中,用于根据 pH 传感器 374 监测所得的 pH,调节进入阴极电解液区域 340 的阴极电解液流 pH,控制产物溢流率以及设定甲酸盐产物浓度。二氧化碳流 396 可被计入进入阴极电解液区域 340 的流中,成为流 312。

[0034] 如图 1B 和 2B 所示的另一实施方案中,图 1A 和 2A 中的硫酸阳极电解液可被替换

为卤化氢,如溴化氢,在比阳极处氧气生成所需的低得多的电压电势下获得卤素(如溴)及氢离子。卤素随后可被用于,例如与烷烃(如乙烷)一起生成溴化物化学产物(如溴乙烷)的反应中,然后再通过一系列热化学反应转化为醇,如乙醇或转化为单乙二醇。

[0035] 参见图 4,描述根据本发明的实施例所述的草酸钾的电化学酸化系统 400。电化学酸化电解槽 140 可包括一阳极电解液区域 402,一以在两侧的阳离子交换膜 406a 和 406b 为边界的中心离子交换区域 408,以及一可生成碱金属氢氧化物(如 KOH)的阴极电解液区域 410。氢离子(H^+)或质子可在阳极电解液区域 402 中生成,然后当施加电势和电流至电池时,穿过邻近的膜 604a 进入中心离子交换区域 408。如图 1A-2B 的热反应器 120,130 中生成的碱金属草酸盐(如草酸钾)产物溶液 405,可穿过中心离子交换区域 408,在该区域中质子取代溶液流中的钾离子,从而酸化该溶液并形成二羧酸(如草酸)流 156,被取代的钾离子可穿过邻近的阳离子交换膜 406b 进入阴极电解液区域 410,在该区域中其与来自阴极处水还原反应的氢氧根离子(OH^-)结合,形成碱金属氢氧化物(如氢氧化钾)流 434。

[0036] 电化学酸化电解槽 140 可包括输入给料 430 和 432,并生成二羧酸(如草酸)456 溶液,在阳极电解液区域 402 中生成氧 420,以及在阴极电解液区域 410 中生成 KOH。阳极电解液区域 402 可具有一带有面向阳离子交换膜 406b 的阳极催化剂涂层的钛阳极 322。中心离子交换区域 408 可含有一塑料间隔网,以在中心离子交换区域维持阳离子交换膜 406a 和 406b 之间的间隔。可选择地,优选的材料可用作膜之间的阳离子交换材料,这样可提高离子交换区域溶液中电解质的电导率。阴极电解液区域 410 可包括阴极 412。

[0037] 阳极电解液区域 402 可具有包含硫酸的原料流输入 430,其流过阳极电解液区域 402,随含有气体和液体的流 414 流出,经过温度传感器 416 进入阳极电解液分离器 418 中,在该分离器中气体随流 420 流出和液体随流 422 溢出。气体耗尽流 424 可流出阳极电解液分离器 418,去离子水流 426 及硫酸补给流 428 可被计入流 424 中,以维持阳极电解液区域 402 中的酸电解质强度。流 424 可穿过具有冷却水供应 428 的可选择的热交换器 426,该冷却水供应 428 用于冷却或维持流 424 的温度,随后该流 424 进入阳极电解液区域 402 中,成为流 430。

[0038] 阴极电解液区域 410 可包括给料流 432,可以是阴极电解液回路中再循环的碱金属氢氧化物(如 KOH),其进入阴极电解液区域 410,流过阴极 412,可产生氢气和氢氧根离子(OH^-),并利用穿过膜 406b 的碱金属离子和阴极 412 处水还原生成的氢氧根离子的结合形成碱金属氢氧化物。阴极电解液区域 410 的出口流 434 可包含来自阴极反应的碱金属氢氧化物和氢气,其经过温度传感器 436,进入阴极电解液分离器 438,在该分离器中氢气 440 可从阴极电解液分离,离开阴极电解液分离器 438,成为循环流 444 和碱金属氢氧化物产物溢出流 442。循环流 444 可依次穿过可选择的循环泵 446,及使用冷却水供应 450 的可选择的热交换器 448。然后该流经过温度传感器 452,增加一去离子水补给流 454 以控制阴极电解液回路中碱金属氢氧化物浓度,随后重返阴极电解液区域 410 中,成为流 432。

[0039] 在另一个实施方案中,硫酸阳极电解液可被替换为溴化氢,在比阳极处氧气生成所需的低得多的电压电势下获得溴及氢离子。

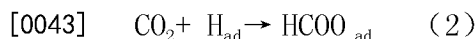
[0040] 甲酸盐二氧化碳还原化学过程

推测的阴极处二氧化碳的还原化学过程如下所示。

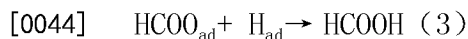
[0041] 来自水还原反应的氢原子可被吸附在电极处,如反应式(1)所示。



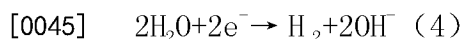
二氧化碳与吸附的氢原子在阴极表面发生还原反应,形成甲酸盐,可被吸附在该表面,如反应式(2)所示。



吸附在表面的甲酸盐然后与另一吸附的氢原子反应,生成甲酸,可被释放到溶液中,如反应式(3)所示。



在阴极处的竞争反应为水还原反应,可形成氢气以及氢氧根离子,如反应式(4)所示。

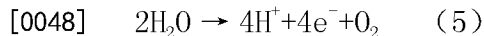


在本系统电化学电池的运作,阴极电解液溶液碳酸氢盐的添加以及酸性阳极电解液的使用中,可发现阴极电解液溶液的 pH 随时间降低,且在阴极电解液区域的输出流中出现两种类型的气泡—大气泡及低浓度的极小微泡。可以推测,大气泡可能是来自质子或氢离子与碳酸氢盐的分解反应所得的二氧化碳和水产物中的二氧化碳,极小微泡可能是副产物氢。可以推测,通过膜的氢离子或质子可能在电极材料内分解部分碳酸氢盐为二氧化碳和水,并可能非常接近电极表面,以提供更高的二氧化碳分压环境,从而在低的二氧化碳工作分压下,获得较高的电流效率,其中二氧化碳在工作常压下溶解于溶液中。

[0046] 电化学电池在高压下工作(高于大气压),也应能够提高电流效率且允许电池可在更高的电流密度下工作。

[0047] 阳极反应

阳极反应可能为水氧化成氧气及氢离子,如反应式(5)所示。



以下为本工艺各种优选及选择性的实施方案,分为不同类别。

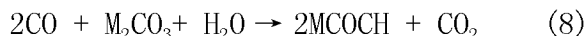
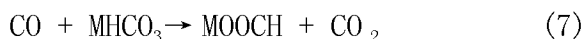
[0049] 一氧化碳生产甲酸盐

一氧化碳与氢氧化钾的热分子间反应,如下所示:



KOH 可被反应消耗。在合适的条件下,甲酸盐和草酸盐均可生成,并可减少工艺步骤。两者的生成需要各自的羧酸分离步骤。

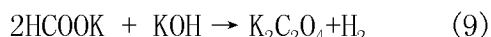
[0050] 一氧化碳可被选择性地吸附在碱金属碳酸盐及碳酸氢盐水溶液中,以生成甲酸盐,其中 M 为碱金属,如下所示:



这些反应不需要 M- 甲酸盐生成反应中使用的 MOH,如 NaOH 或 KOH。

[0051] 甲酸盐生产草酸盐

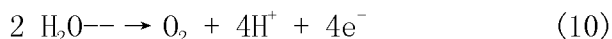
甲酸钾与氢氧化钾的热分子间反应,如下所示:



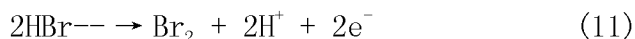
碳酸钠或碳酸钾也可用于转化甲酸盐为草酸盐的反应中,但其产率已被证明大大降低。在合适的操作条件下,产率可明显提高。

[0052] 阳极氧化反应

当阳极电解液使用硫酸时,阳极反应可以是水氧化产生氢离子和氧气,如下所示:



若阳极电解液使用溴化氢时,反应可以是溴化物氧化生成溴,如下所示:



电解槽构造

以下介绍上述过程中,电池构造、电极结构以及在电化学一氧化碳和 / 或甲酸盐及电化学酸化电解槽中使用的阳极 / 阴极电解液组分的各种典型组合。

[0053] 电化学电池 110 和电化学酸化电解槽 140 的阴极可以是高表面积电极。阴极空隙体积可以为 30-98%。阴极表面积可以为 $2-500\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 或更高。该表面积可进一步界定为总面积与电流分配器 / 导体背板的面积之比,优选范围 2-1000 倍。

[0054] 电化学电池 110 的阴极可以是被化学镀镉或锡的铜编织网、筛或纤维结构。在铜编织网、筛或纤维结构上可形成镉-铜金属间化合物。该金属间化合物比软镉金属更硬,除适用的催化性能外,具备更好的机械性能。

[0055] 在二氧化碳包括 Pb, Sn, Hg, Tl, In, Bi 及 Cd 金属的电化学还原反应可在水溶液中生成 C_1 主要产物甲酸(或甲酸盐)。这些金属的合金组合如 Hg/Cu, Sn-Cd, Sn-Zn 及 Cu-Sn, 可形成不同运行效率。其中一个问题可能是一些金属(如 Sn 和 Cu)在甲酸盐生产过程中可能发生表面改变和失活,或法拉第转换活性损失。之后,该表面可能需要利用反向电流或极性重新活化。在 C_{2+} 化合物(如草酸和乙醇酸)的生产中,金属,如 Ti, Nb, Cr, Mo, Ag, Cd, Hg, Tl, An 和 Pb 以及 Cr-Ni-Mo 钢合金可导致其它高碳产物 C_{2+} 的生成。

[0056] 在另一个实施方案中,电化学电池工作期间,阴极表面可通过定期添加新的镉盐或镉 / 锡盐混合物进行原位恢复。电化学电池 110 可全速率工作,或在具备或不具备二氧化碳补充的金属盐注入过程中,在较低电流密度下临时工作。

[0057] 在另一典型的实施方案中,制备 C_{2+} 化合物生产所需的阴极材料时,可添加能够减小阴极结构表面的金属盐,如添加 Ag, Au, Mo, Cd, Sn 等,以提供在阴极制造或催化表面恢复过程中难以直接制备的催化表面。

[0058] 电化学酸化电解槽 140 的阴极 412 可包括不锈钢和镍电极。阴极 412 可包括位于阴极上的以降低氢过电位的涂层。

[0059] 电化学酸化电解槽 140 的碱金属氢氧化物质量范围可为 5-50%,以重量计,优选 10-45%,以重量计。碱金属氢氧化物可以是 NaOH、KOH、CsOH 等等。

[0060] 用于二氧化碳生成一氧化碳的电化学电池 110 的阴极材料可包括贵金属, Cu, Ag, Au 及其氧化物,尤其是铜氧化物。可选择其它 d 区金属,如 Zn 和 Ni,用于水介质中一氧化碳的还原。不考虑二氧化碳还原产物一氧化碳的特异性,用于二氧化碳还原为一氧化碳的水系统的电化学电池 110 的阴极可具有高氢过电位,以防止氢气的竞争形成。

[0061] 用于在阴极生产一氧化碳的阴离子可以是工作电位下任何一种稳定的阴离子,例如,硫酸盐、氯化物或者重碳酸盐。由于与氢气形成的有限的竞争,二氧化碳还原为一氧化碳更易在高 pH 条件下发生,然而二氧化碳的饱和溶液存在一个在 8.5 左右的实际的 pH 最大值,这是因为溶解后碳酸的形成。可以看到的是,不存在严格的较低限制。根据系统的化学,电化学电池 110 阴极电解液区域的 pH 在 3-12 范围内。该 pH 可能具有使用催化剂的功能,例如在电化学电池 110 和阴极电解液作用的条件下,不存在腐蚀。

[0062] 用于生成一氧化碳和甲酸盐的电化学电池 110 的电解质可以包括碱金属重碳酸

盐,碳酸盐,硫酸盐,以及磷酸盐,硼酸盐,铵,氢氧化物,氯化物,溴化物,以及其它的有机和无机盐。该电解质还可以包括非水电解质,例如碳酸丙二酯,甲基磺酸,甲醇,以及其它的离子导电液体,它们可能是一种水溶液混合物,或者作为阴极电解液中的非水溶液混合物。二氧化碳微气泡引入阴极电解液流中可以促进将二氧化碳转化到阴极表面。

[0063] 电化学电池 110 阳极区的电解质可以包括:碱金属氢氧化物(例如,氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂)除了氢氧化铵之外,无机酸,例如硫酸、磷酸等;无机酸,例如在非水和含水溶液中的甲基磺酸;以及碱金属卤化盐,例如氯化物、溴化物以及碘化物类型,例如氟化钠、氯化钠、溴化钠、溴化锂,氟化钾、氯化钾、溴化钾、碘化钾和碘化钠,以及它们的酸性卤化物形式,例如氯化氢,以及溴化氢。碱金属卤化盐可以产生,例如氟、氯、溴或者碘的卤化氢或者是源自阳极电解液区的溶于水溶液的产物。甲醇或者其它的碳氢化合物无水液体也可以使用,并且它们将从阳极电解液中形成一些氧化有机产物。阳极电解液的选择将有过过程化学产物以及对降低总操作电池电压的需求而决定。例如,使用溴化氢作为阳极电解液,会在阳极形成溴,相比于形成氯,这需要一个显著的低阳极电压电势。氢碘酸、HI 可在阳极形成碘,其电势电压甚至比形成溴还低。

[0064] 阴极电解液横断面面积流率在 $2\text{--}3000\text{gpm/ft}^2$ ($0.0076\text{--}11.36\text{m}^3/\text{m}^2$) 范围或更大内变化,或者在更大的范围内变化。流动速度可以在 $0.002\text{--}20\text{ft/sec}$ ($0.0006\text{--}6.1\text{m/sec}$) 范围内变化。

[0065] 电化学电池 110 的阴极电解液区可以包括至少一种催化剂。这种催化剂可以是能够在阴极电解区利用以提高甲酸盐的法拉第产率的均相杂环催化剂。均相杂环催化剂可以包括,例如,吡啶、锡 2-甲基吡啶、4-羟基吡啶、腺嘌呤、含硫杂环胺、含氧杂环胺、唑、苯并咪唑、联吡啶、呋喃、咪唑、具有至少一个五元环的咪唑类、吡啶、二甲基吡啶、甲基咪唑、恶唑、邻二氮杂菲、蝶呤、蝶啶、吡啶、具有一个六元环的吡啶类、吡咯、喹啉、或者噻唑以及它们的混合物中的一种或者多种。

[0066] 在阴极电解液区的高操作压力下操作的电化学电池 110 可以允许将更多溶解的二氧化碳溶于水溶性电解液中。典型的,在多电池堆设计中,电化学电池能够在压力上升至大约 $20\text{--}30\text{psig}$ 的压力情况下操作,尽管有些修改,它们可以在升至 100psig 压力情况下操作。电化学电池 110 的阳极电解液能够在相同压力范围内操作以减少分隔两个电极区的膜的压力的不同。特殊的电化学电池设计需要在高压升至大约 $60\text{--}100$ 大气压或者更高的操作压力情况做电化学单元,这可以在液体二氧化碳和超临界二氧化碳操作范围内进行。

[0067] 在另一个实施例中,阴极电解液循环流的一部分可以利用具有背压的流量限制或者利用具有二氧化碳注入作用的泵 390 进行分压,以致于加压流可以被注入电化学电池 110 的阴极电解液区,并且能够潜在的增加水溶液中二氧化碳的溶解量,从而提高转化率。

[0068] 电化学电池 110 的阴极电解液区和阳极电解液区的操作温度可以在 $-10\text{--}95^\circ\text{C}$ 的范围内变化,更优选的温度范围是 $5\text{--}60^\circ\text{C}$ 。较低的温度可能被使用的电解液以及它们的凝固点所限制。总之,温度越低,二氧化碳溶于电解液水溶液相的溶解度越高,这可能获得较高的转化率和电流效率。然而,操作电化学电池电压可能更高,可能需要一个最佳的,从而在最低的使用成本条件下产生化合物。

[0069] 电化学电池 110 和电化学酸化电解槽 140 可以是零间隙,具有不同高表面积阴极材料的阴极电解液循环的导流槽。例如,具有不同高表面积阴极材料的填充顺流填料和喷

淋床的设计可以被使用。堆栈设计可以是偶极的和 / 或者单极的。

[0070] 电化学电池 110 的阳极和电化学酸化电解槽 140 可以包括一种或多种阳极涂层。例如,在酸性条件下的酸性阳极电解液和氧化水,电催化剂涂层可以包括:贵金属和贵金属氧化物,例如钌和铱的氧化物,以及铂和金以及作为阀金属基板上的金属和氧化物的它们的结合物,例如钛,钽,锆,铌,它们在氯碱工业或者其它电化学过程中,作为典型的阳极使用并且具有良好的稳定性。对于其它的阳极电解质,例如碱或者氢氧化物电解质电催化涂层可以包括碳,石墨,钴的氧化物,镍,不锈钢,以及它们的合金和结合物,它们在碱性条件下作为阳极是稳定的。

[0071] 膜 330、406a、406b 可以是阳离子交换型膜,例如它们对阴离子具有高截留效率。例如基于离子交换膜的全氟化磺酸,例如 DuPont Nafion® 品牌的 N117 和 N120 的未加强类型系列,更优选的 PTFE 纤维 N324 和 N424 的加强类型,以及相似的由例如 Flemion® 作为供应商的本公司生产制造的膜。其它的应用在氯碱工业的多层全氟离子交换膜可能具有基于膜层的碳酸结合到基于膜层的磺酸的双层结构,这样的膜的使用能够在 pH 值约为 2 或者更高的阳极电解液和阴极电解液中进行有效的操作。这些膜可以具有一个更高的阴离子抑制效率。这些膜由 DuPont 公司出售并以 Nafion® 作为它们 N900 系列的商标,例如 N90209, N966, N982, 以及 2000 系列,例如 N2010, N2020, N2030 以及它们所有的类型和子类型。如果没有获得理想的阴离子抑制,由不同阳离子交换材料制成的基于碳氢化合物的膜也可以使用,例如以 Ionac® 为商标由 Sybron 出售的那些膜,以 Selemion® 作为它们商标的贸易名称为 AGC 工程(朝日玻璃)出售的那些膜,以及 Tokuyama Soda 公司,和市场上的其它公司出售的膜。

[0072] 可选择施例

使用可选的阳极电解溶液在电化学电池 110 的阳极区产生化学产物,例如溴,从而生产乙醇、乙烯以及其它的基于溴化学过程的其它化合物。在阳极电解液区的硫化物的使用,例如硫化钠或者二氧化硫或者有机物的使用,以及导电有机物的部分氧化,例如甲醇等均是考虑到。

[0073] 不同的碱金属氢氧化物可以被用在电化学电池 110 和 / 或者热反应器 120, 130。例如,锂、钠、钾和铷,以及铯的氢氧化物可以被使用。进一步的,碱土金属的氢氧化物也可以被使用。

[0074] 热反应器 120, 130 可以利用碱金属氢氧化物进行分子间热缩合反应。这样的缩合反应可以包括两分子或者组分(官能团)结合,从而形成一个分子,并伴随着一个小分子损失的化学反应。当两个单独的分子发生反应,缩合可能发生在分子间。由于这一反应发生在升高的温度条件下,该反应可被定性为“热分子间缩合步骤”。如果损失的是谁,该反应则可以被定性为“热分子间脱水步骤”。这些反应可以发生在水溶液相,例如在热反应中,一氧化碳与碱金属氢氧化物的反应,或者一种熔融的碱金属羧酸以及碱金属氢氧化物。

[0075] 热反应器 120, 130 能够在大约 40-500℃ 条件下操作,并且更优选的温度范围是 50-450℃。该操作温度依赖于羧酸的分解温度,并且在最佳温度条件下,能够得到羧基产物的最高产率。在最佳反应温度条件下,反应的停留时间可在 5 秒至数小时之间变化,并且进行该反应的设备的选择以能够提高加热和冷却效率从而获得最佳的转化率为准。这可以包括冷旋转金属的使用,其可以在热反应完成之后使热产品快速的冷却。

[0076] 热反应器 120,130 可以在空气或者富氧气以及惰性气体,例如氮气,氩气和氦气氛中进行操作。二氧化碳和氢气以及部分一氧化碳气氛也可以使用,从而在反应中得到最高的产率。热反应器 120,130 可以在完全或者部分真空条件下操作。

[0077] 来自其它源的一氧化碳的使用,例如来自甲烷合成器产生的或者天然气转换的,均可以被使用。一氧化碳还可以来自其它源,例如工艺废水,其中将其从二氧化碳中分离出来。

[0078] 碱金属氢氧化物浓度范围为 2%-99%,以重量计,更优选的范围为 5-98%,以重量计。该碱金属氢氧化物,热处理过程碱金属羧酸,在最初的反应混合物或连续过程被同时混合。碱金属氢氧化物能够在初始反应混合物中经过热处理的过量碱金属羧酸中或连续过程条件下进行反应,在这些条件下,它们可以被共同混合。碱金属羧酸相对于碱金属氢氧化物的预期摩尔比范围在 0.005-100 范围内,并且更优选范围是 0.01-50。可能最好使用尽可能最少碱土金属氢氧化物用于反应,从而降低反应过程中氢氧化物的消耗。

[0079] 用于热反应器 120,130 的该过程的操作设备可以包括不同的市售的类型。如一氧化碳与碱土金属氢氧化物反应,可以使用的设备可以是可间歇操作设备,其中气体可以被注入碱性氢氧化物的混合溶液中。也可以以连续的方式进行操作,其中新鲜的碱土金属氢氧化物以进料输入连续搅拌釜式反应器(CSTR),一氧化碳以进料输入溶液中,它们经过一气体扩散器进入到溶液中。此外,可以使用逆流填料塔,其中一氧化碳可以被注入进塔中逆流至碱金属氢氧化物的流动中。

[0080] 对于草酸钠的操作,如果过程需要碱金属甲酸盐和作为固体或者热熔混合物的碱性氢氧化物的混合物的热处理过程,热反应器 120,130 可以包括设备,例如回转窑,以及单通的塞流反应器。优选的,该设备可以连续方式操作,并随后接着冷却区,为反应提供所需的停留时间,以在选定的温度条件下完成反应。

[0081] 热分子间缩合过程可以进行以产生高碳含量的羧酸,并将羧酸转化为酯、酰胺、酰基氯和醇类。此外,利用溴、氯和碘也可以将该羧酸产物转化为相应的卤化物。

[0082] 可以预见的是,该二羧酸的生产方法,例如草酸,可以包括由系统 100、105、200 和 205 进行的不同的步骤。可以认为可以通过上述的描述来理解本公开和很多伴随的优点,在不脱离公开的主题或不牺牲所有的实质优势条件下所作出的组件形式、结构和布置上的各种改变是显而易见的。上述形式仅仅是它的一个解释性的实施例,权利要求的目的是围绕或包含这些变化。

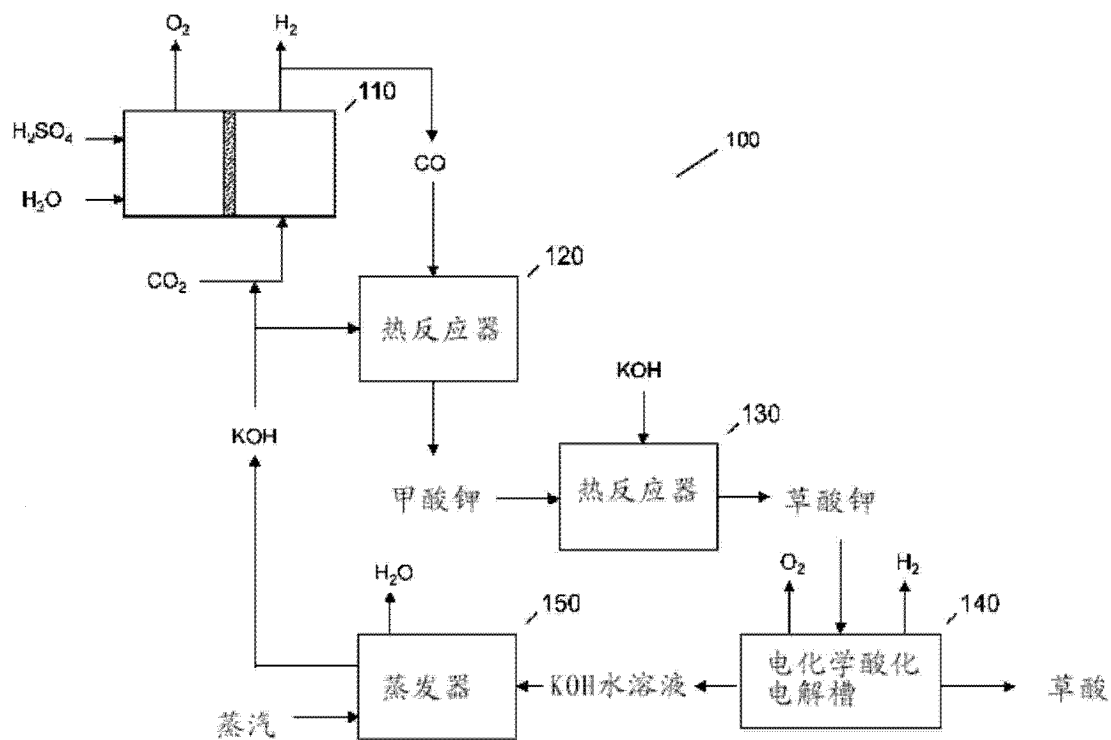


图 1A

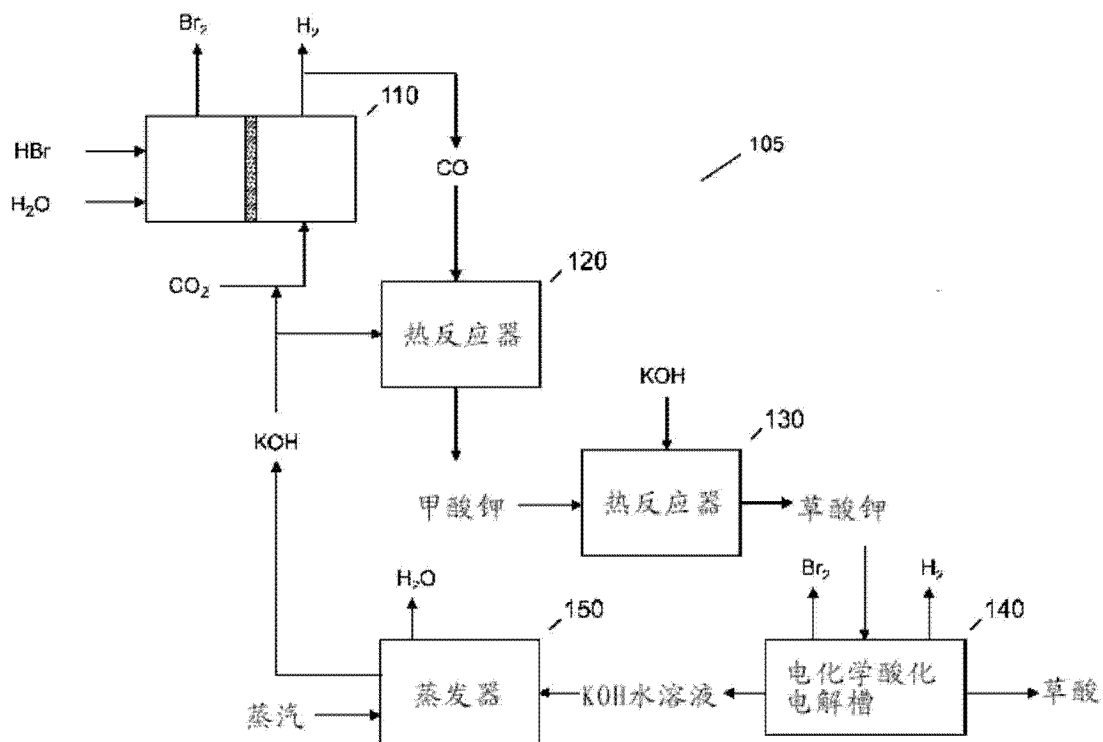


图 1B

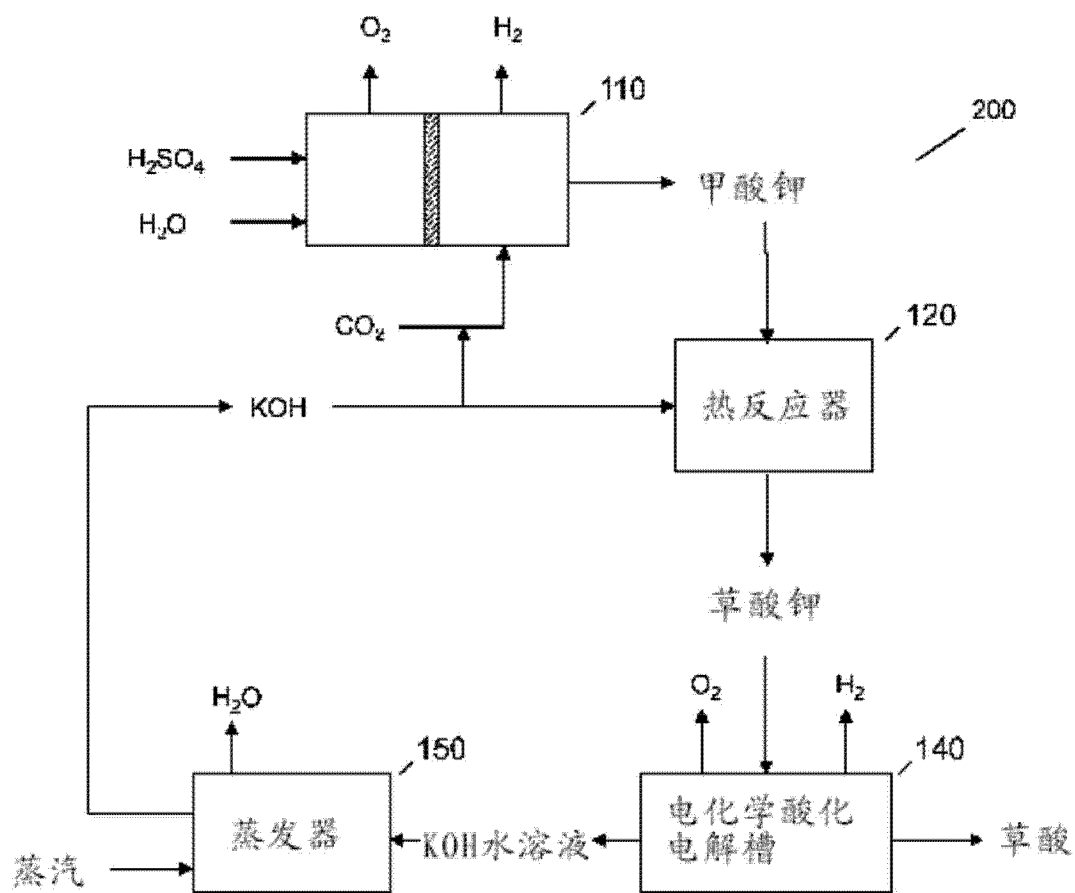


图 2A

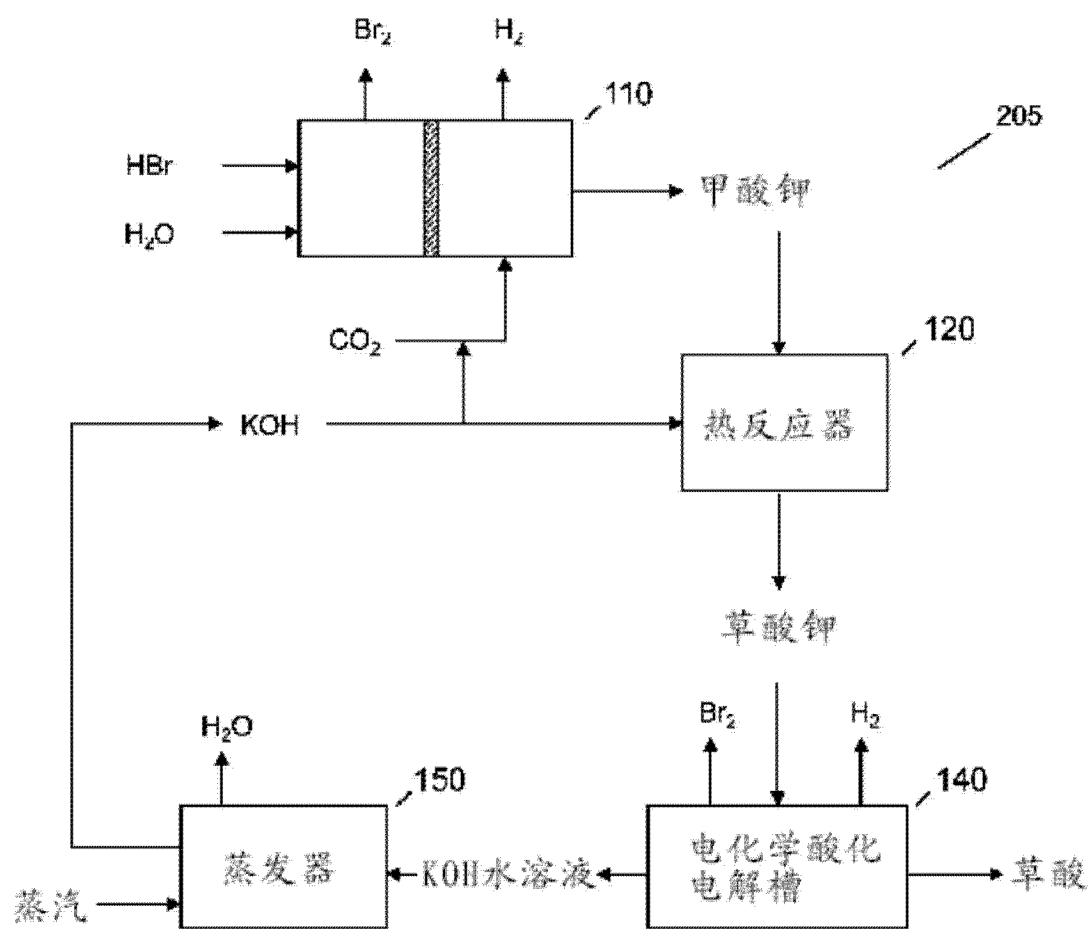


图 2B

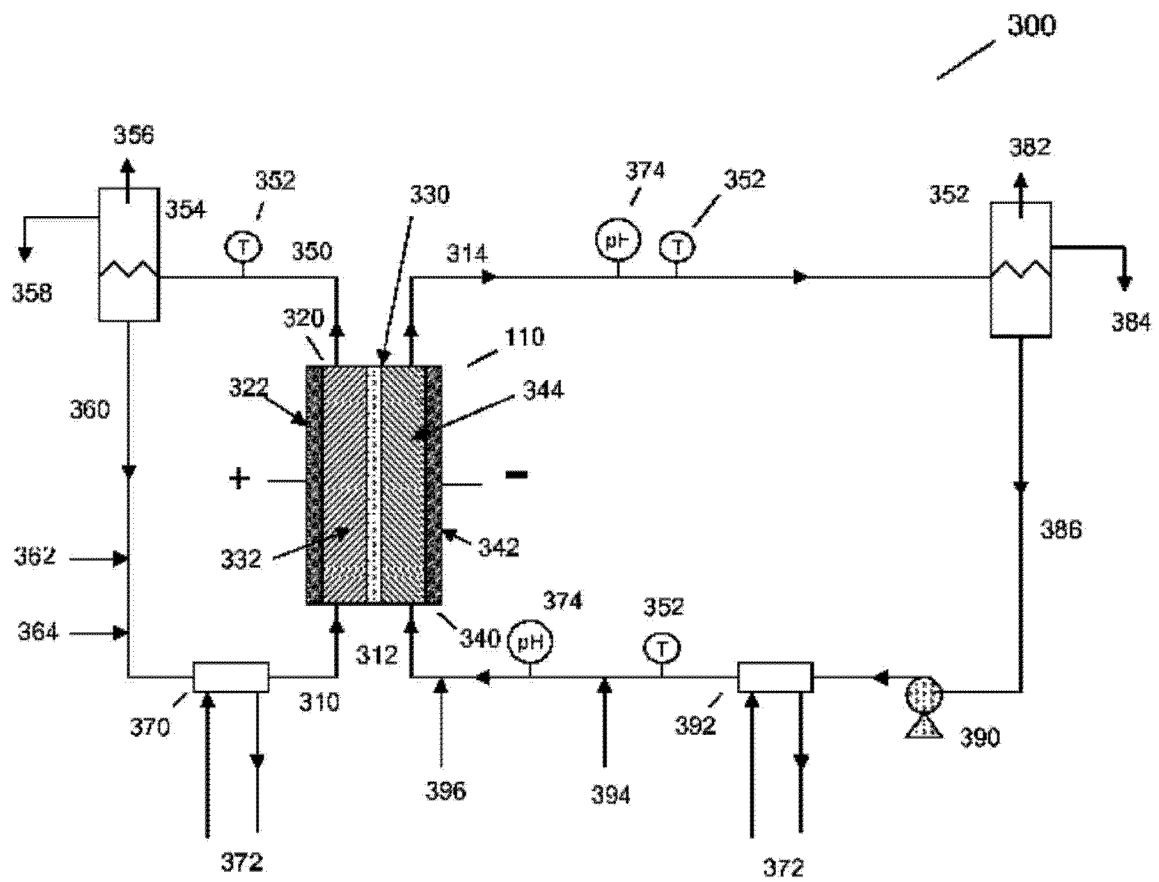


图 3

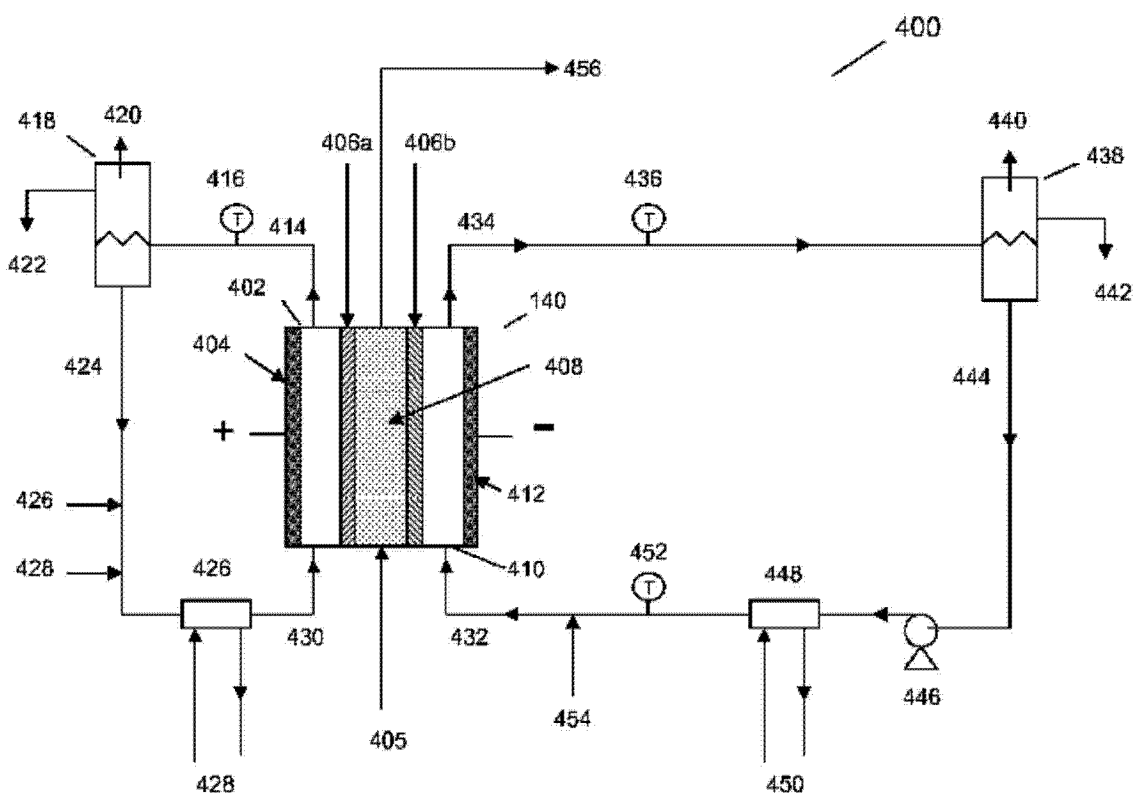


图 4