



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I633206 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：103125776

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 29 日

(51)Int. Cl. : *C25B1/46 (2006.01)* *C25B9/10 (2006.01)*
C25B13/02 (2006.01) *B01J8/06 (2006.01)*
C07B39/00 (2006.01) *C07C17/02 (2006.01)*
C07C19/045 (2006.01)

(30)優先權：2013/07/31 美國 61/860,705
 2014/01/14 美國 61/927,167
 2014/03/13 美國 61/952,685

(71)申請人：卡利拉股份有限公司 (美國) CALERA CORPORATION (US)
 美國

(72)發明人：魏斯 麥克喬斯夫 WEISS, MICHAEL JOSEPH (US)；吉列姆 瑞安 GILLIAM, RYAN J. (CA)；賽夫 凱爾 SELF, KYLE (US)；瑪利安史奇 加爾 MARIANSKY, GAL (US)；勒克萊爾 瑪格麗特 LECLERC, MARGARETE K (DE)；西普查德勒 利亞茲穆罕默德 SHIPCHANDLER, RIYAZ MOHAMMED (US)；納格 雅各 NAGAR, JACOB (IL)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希

(56)參考文獻：

TW 201313958A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：33 項 圖式數：16 共 122 頁

(54)名稱

使用金屬氧化物之電化學氫氧化物系統及方法

ELECTROCHEMICAL HYDROXIDE SYSTEMS AND METHODS USING METAL OXIDATION

(57)摘要

提供一種包含陽極與陰極的電化學電解槽之方法及系統，其中陽極與金屬離子接觸並將金屬離子自呈較低氧化態轉換為呈較高氧化態。呈較高氧化態之金屬離子與不飽和及/或飽和烴反應以形成產物。於此提供產物及呈較高氧化態與呈較低氧化態之金屬離子的分離及/或純化作用。

There are provided methods and systems for an electrochemical cell including an anode and a cathode where the anode is contacted with a metal ion that converts the metal ion from a lower oxidation state to a higher oxidation state. The metal ion in the higher oxidation state is reacted with an unsaturated hydrocarbon and/or a saturated hydrocarbon to form products. Separation and/or purification of the products as well as of the metal ions in the lower oxidation state and the higher oxidation state, is provided herein.

指定代表圖：

符號簡單說明：
100A . . . 電化學系統

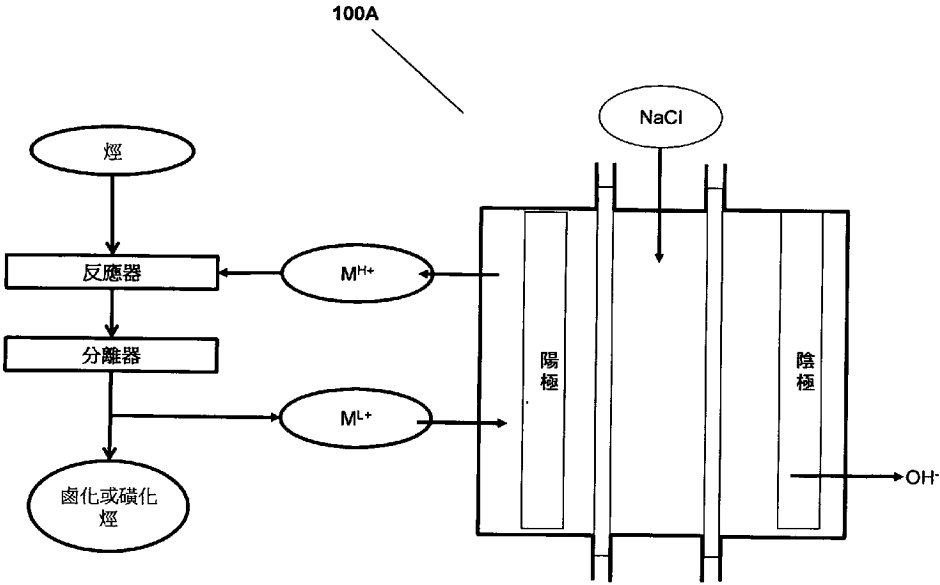


圖1A

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

使用金屬氧化物之電化學氫氧化物系統及方法

ELECTROCHEMICAL HYDROXIDE SYSTEMS AND METHODS
USING METAL OXIDATION

【技術領域】

[0001] 本申請案主張 2013 年 7 月 31 日申請之美國專利申請案 No. 61/860,705、2014 年 7 月 14 日申請之美國臨時專利申請案 No. 61/927,167，以及 2014 年 3 月 13 日申請之美國專利申請案 No. 61/952,685 之優先權，在本揭露中以其整體內容合併於此作為參考。

【政府支持】

[0002] 於此描述的作品在由能源部所授予的獎勵編碼：DE-FE0002472 下，係全部或部分受政府支持。政府具有本發明中的某些權利。

【先前技術】

[0003] 在許多化學方法中，可能需要苛性鈉來達成化學反應，諸如中和酸，或緩衝溶液之 pH 值，或使不溶性氫氧化物自溶液中沈澱。一種可製成苛性鈉之方法藉由電化學系統來達成。在諸如經由氯-鹼法以電化學方式製備苛性鈉中，可能使用大量能量、鹽及水。

[0004] 聚氯乙烯(通常稱為 PVC)可能為繼聚乙烯及聚丙烯之後第三大廣泛製造之塑膠。由於 PVC 耐久、成本低且易於操作，所以其廣泛用於建築中。PVC 可藉由氯乙烯單體聚合而製成，而氯乙烯單體可由二氯化乙烯製得。二氯化乙烯可藉由使用由氯-鹼法製備之氯氣直接氯化乙烯而製得。

[0005] 藉由電解氯化鈉水溶液或鹽水來製備氯及苛性鈉為一種需要消耗高能量之電化學方法。由氯-鹼工業維持該製程所需之總能量例如在美國佔所產生之總電力的約 2%且在日本佔所產生之總電力的約 1%。高能量消耗可能會導致因焚燒化石燃料而引起的高二氧化碳排放。因此，需致力於降低

電力需求以減少環境污染及全球變暖。

【發明內容】

[0006] 一方面，提供一種系統，包括一含有陽極腔室之電化學系統，陽極腔室內之陽極與含有金屬離子的陽極電解質接觸，於此陽極經組態以將呈較低氧化態之金屬離子轉化為呈較高氧化態；反應器可操作地連接至陽極腔室且經組態後與含有較高金屬氧化態之陽極電解質接觸，與飽和及/或不飽和烴形成一種或多種有機化合物，其包含鹵化或磺化烴和呈較低氧化態的金屬離子，其中反應器具有介於 2-40 之長度:直徑比。

[0007] 在上述方面之具體實例中，該反應器經組態後產生鹵化或磺化烴具有大於 0.5 STY (時空產率)或 80%以上選擇性。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應器具有介於 20-40 之長度/直徑比。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應器為一填充床反應器或一滴流床反應器。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應器具有填充材料，其中包括規整性填料、非規整性填料或兩者之組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，規整性填料包括波紋狀的薄金屬板或金屬絲網。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，非規整性填料包括拉西環 (raschig rings)、鮑爾環 (pall rings)、萊辛環 (lessing rings)、邁克爾比阿爾茨基環 (michael bialecki rings)、馬鞍型填料 (berl saddles)、矩鞍環 (intalox saddles)、異鞍環 (super intalox saddles)、泰勒環 (tellerette® rings)或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，規整性填料之直徑與系反應器之直徑。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，非規整性填料之大小係介於約 $\frac{1}{4}$ 英吋至 5 英吋。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，不飽和烴為乙烯、鹵化烴為二氯化乙烯、金屬離子為氯化銅或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，電化學系統進一步包括一陰極與陰極電解質接觸之陰極腔室，陽極腔室與陰極腔室由陰離子交換膜分隔，陰離子交換膜包括聚合物之增強材料且其厚度介於 20-130um 之間。

[0008] 另一方面，提供一種系統，包括一含有陽極腔室之電化學系統，陽極腔室內之陽極與含有金屬離子的陽極電解質接觸，於此陽極經組態以將呈較低氧化態之金屬離子轉化為較高氧化態；反應器可操作地連接至陽極

腔室且經組態後使水性介質中之不飽和烴或飽和烴與含有呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質產生反應以形成一種或多種有機化合物，其中包括鹵化或磺化烴及呈較低氧化態之金屬離子；分離器經組態後從水性介質中分離或純化出一種或多種有機化合物，其中包括鹵化或磺化烴。在上述方面之一些具體實例中，該反應器為分離反應器。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該分離器包括分離反應器系統、壓縮-冷卻系統、液-液分離系統、汽-液分離系統、洗滌系統、淨化子流程系統、吸附劑或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應器為反應分離器。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應分離反應器係一種反應性蒸餾器、反應性萃取器或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，液-液分離系統包含傾析器、萃取劑、或其組合；汽-液分離系統包括驟餾塔、蒸餾塔或其組合；淨化子流程系統包括傾析器、吸附劑、蒸餾塔、或其組合；及/或洗滌器包括內含鹼性物質之管柱。

[0009] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，分離器經組態後以產生鹵化或磺化烴具約大於 90% 的產率及/或約大於 90% 的純度。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，分離後得到之水性介質含有金屬離子及少於約 1% 或無有機化合物。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應器為滴流反應器。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應器為填充床反應器。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應器之長度/直徑比率約介於 2-30 之間；或介於 4-25 之間；或介於 6-15 之間；或介於 2:1-10:1 之間或約 3:1 或約 4:1。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應器具有填充性材料，其包括規整性或非規整性填料。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，規整性填料包括波紋狀的薄金屬板或金屬絲網。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，非規整性填料包括拉西環 (raschig rings)、鮑爾環 (pall rings)、萊辛環 (lessing rings)、邁克爾比阿爾茨基環 (michael bialecki rings)、馬鞍型填料 (berl saddles)、矩鞍環 (intalox saddles)、異鞍環 (super intalox saddles)、泰勒環 (tellerette® rings) 或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，非規整性填料之大小係介於約 ¼ 英吋至 5 英吋。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，不飽和烴為乙烯及鹵化烴為 EDC。在上述方面及具體實例之一些具體實例

中，該金屬離子為銅。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該電化學系統係由含鈦之耐腐蝕性材料構成。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該電化學系統包括雙極電解槽。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該系統進一步包括一個或多個熱交換器。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該一個或多個熱交換器經組態後可在陽極電解質、不飽和或飽和烴、含呈較低及較高氧化態金屬離子之水性介質、蒸氣、水或其組合間進行熱交換。

[0010] 在上述系統之一些具體實例中，不飽和烴(諸如乙烯)、飽和烴(諸如通式 III)、鹵化烴、金屬離子等都已在本文中詳細敘述。在上述系統之一些具體實例中，金屬離子為銅、不飽和烴為乙烯、有機化合物包括 EDC、或其組合。

[0011] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，陽極與陰極由含有增強材料之陰離子交換膜分隔，陰離子交換膜厚度介於 20-130um、20-75um 或 50-100um 之間。此膜已經在本文詳加敘述。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，陰離子交換膜自陽極電解質分隔第三電解質。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，陽極與陰極更進一步地被陽離子交換膜分隔，其自陰極電解質分隔第三電解質。

[0012] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該分離器更進一步包含一再循環系統，其可操控地與陽極連接以再循環水性介質至陽極電解質，水性介質含有呈較低氧化態之金屬離子。

[0013] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該陽極為一增強擴散陽極，諸如但不限於多孔陽極。多孔陽極如本文所述可以是平的或波紋狀的。

[0014] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，分離器更進一步地包含自活性碳、氧化鋁、活性矽石、聚合物，及其組合選擇的吸附劑

[0015] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該系統的陽極電解質更進一步地包含配位基，其經組態後可與金屬離子進行交互作用。

[0016] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該陰極為一氣體擴散型陰極，經組態後將氧氣與水反應形成氫氧離子。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該陰極為一氫氣型陰極，其經組態後藉由還原水以形成氫氣及氫氧離子。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該陰極為一

氫氣生產型陰極，其經組態後以還原酸(例如鹽酸)製造氫氣。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該陰極為一氣體擴散型陰極，其經組態後反應鹽酸及氧以形成水。

[0017] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該陽極經組態後無法形成氣體。

[0018] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，一個沉澱器經組態後以二價陽離子連結了陰極電解質，形成碳酸鹽及/或碳酸氫鹽產物。

[0019] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該金屬離子為銅。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，不飽和烴為乙烯。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，其一種或多種有機化合物選自二氯化乙烯、2-氯乙醇、二氯乙醛、三氯乙醛或其組合。

[0020] 一方面，提供一種方法，包括以含有金屬離子之陽極電解質與陽極接觸；將位於正極之金屬離子自低氧化態氧化至高氧化態；不飽和烴及飽和烴與陽極電解質進行反應，其水性介質中含有呈較高氧化態之金屬離子，以形成一種或多種有機化合物，其包括鹵化或磺化烴及呈較低氧化態之金屬離子，其中該反應在一種或多種有利於產生鹵化或磺化烴的條件下，具有大於約 0.5 的 STY (時空產率)。在上述方面之一些具體實例中，其一種或多種反應條件包括溫度介於 100-200°C、壓力介於 200-300psgi 或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，其一種或多種反應條件包括金屬離子濃度、呈較低氧化態之金屬離子及呈較高氧化態之金屬離子於陽極電解質中的比例、不飽和或飽和烴之分壓、水蒸氣之分壓、陽極電解質之流速、不飽和或飽和烴之流速、陽極電解質之密度、陽極電解質之黏度、反應時間或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，其金屬離子濃度約介於 1-8 M，比例約介於 1:8-1:5 kg/h，陽極電解質之流速約介於 150-300 kg/h，或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，一種或多種有利於產生鹵化或磺化烴的反應條件，具有約大於 80%的選擇性。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該不飽和烴為乙烯，鹵化烴為二氯化乙烯，金屬離子為氯化銅或其組合。

[0021] 另一方面，提供一種方法，包括以陽極電解質與陽極接觸，其中陽極及電解質含有金屬離子；在陽極將呈較低氧化態之金屬離子氧化為呈較高

氧化態之金屬離子；不飽和烴及飽和烴與陽極電解質進行反應，其水性介質中含有呈較高氧化態之金屬離子，以形成一種或多種有機化合物，其包括鹵化或磺化烴及呈較低氧化態之金屬離子；自水性介質中分離及純化一種或多種有機化合物，其中包括鹵化或磺化烴。在上述方面之一些具體實例中，分離及純化包括反應分離程序、壓縮-冷卻程序、液-液分離程序、汽-液分離程序、洗滌程序、純化子方程序、吸附作用或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應步驟包括反應分離。

[0022] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，反應分離包括反應蒸餾、反應萃取或其組合。

[0023] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該液-液分離程序包括傾析、萃取或其組合；該汽-液分離程序包括驟餾、蒸餾或其組合；該純化子方程序包括傾析、吸附作用、蒸餾或其組合；及/或洗滌器包含與鹼進行處理。

[0024] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該分離和純化產生的鹵化烴具有大於約 90%之產率及/或大於約 90%之純度。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，其分離與純化產生之水性介質，其包括金屬離子及少於 1%或無有機化合物。

[0025] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該方法進一步包含一個或多個介於陽極電解質之熱交換器、不飽和烴或飽和烴、含有呈較低及較高氧化態之金屬離子、蒸氣、水或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該不飽和烴為乙烯及鹵化烴為 EDC。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該金屬離子為銅。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該反應產生 EDC 具有大約或多於 0.1 的 STY 或多於 95%的選擇性。

[0026] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該方法進一步包括在陰極形成鹼、水或氫氣。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該方法進一步包含在陰極形成鹼。在上述方面之一些具體實例中，該方法進一步包含在陰極形成氫氣。在上述方面之一些具體實例中，該方法進一步包含在陰極形成水。在上述方面之一些具體實例中，該陰極為一將氧及水還原成氫氧離子之氧氣去極化陰極。在上述方面之一些具體實例中，該陰極為一氫氣生產型陰極，其將水還原成氫氣或氫氧離子。在上述方面之一些具

體實例中，該陰極為一氫氣生產型陰極，其將鹽酸還原成氫氣。在上述方面之一些具體實例中，該陰極為一氧氣去極化陰極，其與鹽酸及氧氣反應形成水。

[0027] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該再循環至陽極電解質的水性介質，其包括少於 10000ppm 或少於 1000ppm 或少於 800ppm 或少於 500ppm 或少於 250ppm 或少於 100ppm 或少於 50ppm 或少於 10ppm 或少於 1ppm 的有機化合物。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該水性介質包含介於 5-95wt%或 5-90wt%或 5-99wt%的水。

[0028] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，金屬離子包括(但不限於)鐵、鉻、銅、錫、銀、鈷、鎢、鉛、汞、釩、鉍、鈦、鈮、銨、鋅、鎳、金、鎳、鈹、鉑、銻、銱、錳、鎘、銻、鉬、鎢、鈳、鈾、鋁、鎂、鈣及其組合。在一些具體實例中，金屬離子包括(但不限於)鐵、鉻、銅及錫。在一些具體實例中，金屬離子為銅。在一些具體實例中，金屬離子之呈較低氧化態可為 1+、2+、3+、4+、或 5+。在一些具體實例中，金屬離子之呈較高氧化態可為 2+、3+、4+、5+或 6+。在一些具體實例中，該金屬離子為銅，其從 Cu⁺轉換為 Cu²⁺，該金屬離子為鐵，其從 Fe²⁺轉換為 Fe³⁺，該金屬離子為錫，其從 Sn²⁺轉換為 Sn⁴⁺，該金屬離子為鉻，其從 Cr²⁺轉換為 Cr³⁺，該金屬離子為鉑，其從 Pt²⁺轉換為 Pt⁴⁺或其組合。

[0029] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，陽極不使用氣體或不產生氣體。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該方法進一步包括在陽極電解質加入配位基，其與金屬離子進行交互作用。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該方法進一步包含不飽和烴或飽和烴與含有呈較低氧化態之金屬離子及配位基的陽極電解質在水性介質中進行反應。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，不飽和烴或飽和烴與含有呈較高氧化態金屬離子之陽極電解質的反應，為使用呈較高氧化態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽為鹵化或磺化作用，分別產生一鹵烴或一硫烴及呈較低氧化態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽。在一些具體實例中，呈較低氧化態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽會在循環至陽極電解質。

[0030] 在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該包含呈較高氧化態金屬離子之陽極電解質更進一步含有呈較低氧化態之金屬離子。在上述方面

及具體實例之一些具體實例中，不飽和烴為乙烯、丙烯或丁烯，及磺化烴為二氯化乙烯、二氯丙烷或 1,4-二氯丁烷。在一些具體實例中，該方法進一步包含自二氯乙烯形成氯乙烯單體及自氯乙烯單體形成聚氯乙烯。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，飽和烴為甲烷、乙烷或丙烷。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，其一種或多種有機化合物包括二氯化乙烯、氯乙醇、二氯乙醛、三氯乙醛或其組合。在上述方面及具體實例之一些具體實例中，該方法進一步包含與一增強擴散陽極接觸，諸如但不限於具陽極電解質之多孔陽極。該增強擴散陽極，諸如但不限於已經被本文敘述之多孔陽極。

【圖式簡單說明】

[0031] 本發明之新穎特徵在隨附申請專利範圍中特定闡述。可藉由參考以上闡述利用本發明之原理之說明性具體實例的實施方式及以下隨附圖式來更好地瞭解本發明之特徵及優點：

[0032] 圖 1A 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0033] 圖 1B 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0034] 圖 2 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0035] 圖 3A 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0036] 圖 3B 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0037] 圖 4A 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0038] 圖 4B 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0039] 圖 5 圖解增強擴散陽極之範例，諸如但不限於本文所述之多孔陽極。

[0040] 圖 6 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0041] 圖 7 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0042] 圖 8 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0043] 圖 9A 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0044] 圖 9B 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0045] 圖 9C 為於此所提供的某些實施例的圖式。

[0046] 圖 10 為不同吸附劑之解說圖表，如本文範例 3 中所述。

[0047] 圖 11 為吸附及再生作用之解說圖表，如本文範例 3 中所述。

[0048] 圖 12 為陰離子交換膜(AEMs)之解說圖表，如本文範例 5 中所述。

[0049] 圖 13 為反應器型態對產物 STY (時空產率)之影響的解說圖表，如本文範例 9 所述。

[0050] 圖 14 說明分離實施例，如本文範例 11 中所述。

[0051] 圖 15 說明分離實施例，如本文範例 11 中所述。

[0052] 圖 16 說明分離實施例，如本文範例 11 中所述。

【實施方式】

[0053] 本文揭示與在陽極腔室中與由陽極氧化金屬離子有關之系統及方法，其中將金屬離子自呈較低氧化態氧化為呈較高氧化態。

[0054] 如所屬領域中具有一般技術者所瞭解，本發明電化學系統及方法可經組態而在陰極電解質中以替代性等效鹽溶液，例如氯化鉀溶液或氯化鈉溶液或氯化鎂溶液或硫酸鈉溶液或氯化銨溶液，來製備等效鹼性溶液，例如於陰極電解質中之氫氧化鉀或氫氧化鈉或氫氧化鎂。因此，由於此等等效物係基於本發明之系統及方法或由本發明之系統及方法所暗示，所以此等等效物在本申請案之範疇內。

[0055] 在更詳細描述本發明之前，應瞭解本發明不限於所述之特定具體實例，因而當然可有所變化。亦應瞭解本文所使用之術語僅出於描述特定具體實例之目的，而不意欲具限制性，因為本發明之範疇應僅由隨附申請專利範圍所限制。

[0056] 當提供數值之範圍時，應瞭解在該範圍上限及下限與該規定範圍內之任何其他規定值或居中值之間的各居中值(除非上下文另外明確規定，否則至下限之單位的十分之一)涵蓋於本發明中。此等較小範圍之上限及下限可獨立地包括在較小範圍內且亦涵蓋於本發明中，只要該規定範圍內未明確排除任何極限值即可。當規定範圍包括一或兩個極限值時，不包括彼等所包括之極限值中之任一者或兩者的範圍亦包括於本發明中。

[0057] 本文中以數值呈現之某些範圍可視作以「約」修飾之數值。「約」對其之後的確切數字以及接近於或約為該術語之後之數字的數字提供文字支持。在確定一個數字是否接近於或約為特定所述之數字時，要看近似或接近單一之數(係經上下文提及者)可提供特定描述數之實質上等效數。

[0058] 除非另外定義，否則本文所使用之所有技術及科學術語具有與一般熟習本發明所屬技術者通常所瞭解相同的含義。儘管任何與本文所述之方法及材料相似或等效之方法及材料亦可用於實踐或測試本發明，但現在描述代表性說明性方法及材料。

[0059] 本發明說明書中引用之所有公開案及專利以引用之方式併入本文中，如同已特定地及個別地指示各個別公開案或專利以引用方式併入一般，且以引用方式併入本文中以揭示及描述與所引用公開案之方法及/或材料。任何公開案之引用係指其揭示先於申請日期及不應該理解為承認本發明無權先於依靠之前發明之該公開案。此外，所提供得公開案日期可能不同於實際公開日期，其可需要獨立地證實。

[0060] 應注意的係，除非上下文另作明確指示，否則如本文與申請專利範圍中所用，「一個」、「一種」及「該」之單數冠詞包括複數參考。應進一步注意，該申請專利範圍可經起草以排除任何可選元素。因而，對使用排它性的術語如「單獨」、「僅僅」及其有關專利範圍元素之描述類似詞語，或使用「否定」限制，該陳述意欲用作先決基礎。

[0061] 在閱讀本揭示後，如對熟習此項技術者而言顯而易見，經本文所描述與說明之各具體實例具有離散組分及特徵，離散組分及特徵在不脫離本發明之範圍與精神下可易於與任何其他若干具體實例之特徵分離或結合。任何經描述之方法可以描述事件的順序或邏輯上可能任何其他順序進行。

組合物、方法及系統

[0062] 有提供方法及系統，其涉及在電化學電解槽之陽極腔室中將金屬離子自呈較低氧化態氧化為呈較高氧化態；使用呈較高氧化態之金屬離子以自烴產生鹵烴或磺化烴；自金屬離子溶液中分離/純化出鹵烴或磺化烴；及金屬離子再循環至電化學電解槽中。一方面，本文所述之電化學電解槽所提供一高效率及低電壓系統中，金屬化合物諸如金屬鹵化物，例如由陽極製造的具呈較高氧化態的金屬氯化物或金屬硫酸鹽可用於用途上，諸如但不限自烴高產率及高選擇性地產生鹵烴或磺化烴。

[0063] 在一些具體實例中，有提供方法其包括一陽極與金屬離子接觸，其位於陽極腔室之陽極電解質內；在陽極將金屬離子自呈較低氧化態氧化成呈較高氧化態；陰極與陰極電解質在陰極腔室中接觸；在陰極形成鹼、水

及/或氫氣；與陽極電解質接觸，陽極電解質內包含呈較高氧化態之金屬離子與一飽和及/或不飽和烴形成鹵化或磺化烴，及形成含呈較低氧化態金屬離子之金屬溶液；以及自金屬離子溶液分離及/或純化鹵化或磺化烴。在一些具體實例中，分離的金屬溶液含有呈較低氧化態之金屬離子及可視情況包括呈較高氧化態之金屬離子，經再循環回到陽極電解質中。

[0064] 在一些具體實例中，提供包含一陽極腔室的系統，陽極腔室內含一與金屬離子在陽極電解質中接觸的陽極，其中所述之陽極經組態後金屬離子自呈較低氧化態氧化為呈較高氧化態；以及一包含陰極與陰極電解質接觸之陰極腔室，其中該陰極經組態後於陰極電解質中形成鹼、水及/或氫氣；一反應器可操作地與陽極腔室連接及經組態後與陽極電解質接觸，陽極電解質包含呈較高氧化態之金屬離子與飽和及/或不飽和烴形成鹵化或磺化烴以及內含呈較低氧化態金屬離子之金屬離子溶液；以及一分離器用以自金屬離子溶液中分離及/或純化鹵化或磺化烴。在一些具體實例中，該系統進一步包括一再循環系統將分離金屬溶液，其包含呈較低氧化態之金屬離子及視情況包含呈較高氧化態之金屬離子，再循環至陽極電解質中。

[0065] 一說明性範例為一電化學系統生產出具有呈較高氧化態金屬離子的陽極電解質，其與反應器系統結合自烴及呈較高氧化態之金屬離子中產生鹵烴或硫烴，反應器進一步地與分離系統結合自金屬溶液中分離出鹵烴或硫烴，如圖 1A 所示。圖 1A 中的電化學系統 100A，其包含被陰離子交換膜分隔的陽極與陰極，及由陽離子交換膜創造之第三腔室，其包含第三電解質 NaCl。陽極腔室包括與所述陽極接觸的陽極與陽極電解質。陰極腔室包括與所述陰極接觸的陰極與陰極電解質。金屬離子在陽極腔室內自呈較低氧化態 M^{L+} 被氧化為呈較高氧化態 M^{H+} ，呈較高氧化態之金屬離子隨後被用於反應器之反應中，例如與烴反應，例如與不飽和或飽和烴形成鹵烴或硫烴。呈較高氧化態之金屬離子結果被還原為呈較低氧化態之金屬離子。金屬離子溶液再循環回電化學系統的陽極電解質前，金屬離子溶液在反應器中已自鹵烴或硫烴(有機物)中分離。應瞭解，除了流出陽極腔室之金屬離子溶液比進入陽極電解質之金屬離子溶液具有較多量的高氧化態金屬離子，進入陽極電解質與流出陰極電解質之金屬溶液混合了較高及呈較低氧化態之金屬離子。

[0066] 本文中描述此類反應形成的產物。應瞭解，圖 1A 之系統 100A 僅供說明之用，及金屬離子具有不同的氧化態(例如鉻、錫等)；其它電化學系統在本文中描述；該第三電解質非氯化鈉如硫酸鈉；及其他陰極產生之多變化的水及/或氫氣同樣適用於此系統。也應瞭解，該反應器可能是一個或多個反應器的組合，以及分離器可能是一個或多個分離器或分離裝置的組合。該反應器與分離器已在本文詳加敘述。在一些具體實例中，由陽極腔室產生的金屬化合物可為原樣使用或先經過純化後再與不飽和烴或飽和烴反應形成鹵烴或硫烴。舉例來說，在一些具體實例中，在呈較高氧化態之金屬化合物/溶液經乙烯處理後產生鹵烴類產物，諸如二氯化乙烯(EDC)。二氯化乙烯也可稱為 1,2-二氯乙烷、二氯乙烷、1,2-二氯化乙烯、乙二醇二氯(glycol dichloride)及氟氯烷 150 等等。在一些具體實例中，本發明之電化學系統與氯乙烯單體(VCM)或聚氯乙烯(PVC)生產設備整合，如此一來藉由本發明之系統及方法生產的 EDC 可用於製造 VCM 及/或 PVC。

[0067] 於本文所提供的系統和方法中，金屬離子在與反應器進行反應的前後可被分離及/或純化。同樣地，反應器製造的產物在進入商業用途前也可能進行有機分離及/或純化。於本文所提供的系統和方法中，該分離及/或純化可包含一種或多種自金屬離子溶液分離或純化的有機化合物；有機化合物的相互分離和純化；以及自呈較高氧化態之金屬離子分離及純化出呈較低氧化態之金屬離子，以提高有機物的總產率，提高有機物的選擇性，提高有機物的純度，提高系統的效率，提高整個系統溶液的易用性，提高金屬溶液在電化學及反應過程中的重複使用，及提高整體流程的經濟性。

[0068] 以下提供方法與系統之細節，包括，但不限於金屬離子、配位體、電化學電解槽、陽極、陰極及薄膜；該反應器系統與電化學系統進行整合；以及分離系統自金屬離子溶液中分離及選擇性的純化出有機化合物，自副產物中分離及選擇性純化出有機化合物，分離及選擇性純化出呈較低氧化態之金屬化合物並與呈較高氧化態之金屬化合物混合。應瞭解，以下所提供的一個或多個部分可以和本文所述之方法與系統結合。也應瞭解，在每個部分中的各種具體實例可與一個或多個在其它部分描述的具體實例結合，其在本文所提供的方法及系統中。

電化學組合物、方法及系統

電化學電解槽

[0069] 本發明之系統及方法提供一能夠生產各種產物的電化學電解槽，諸如但不限於在陰極形成的金屬鹽類，金屬鹽類用於形成其他化學物；在陽極形成的鹼用於形成其他產物，及/或在陰極形成氫氣。所有這類產物已被本文所定義，可以稱為綠色化學物質，因為此類化學物質是由電化學電解槽使用低電壓或低能量及具有高效率生產而成。本文中所述低電壓或更少能量之密集方法，與傳統方法製造類似的化學物質或產物相比具有較低的二氧化碳排放量。在一些具體實例中，化學物質或產物由獲取的二氧化碳形成，其來自於陰極之鹼生產的烟道氣，諸如但不限於碳酸鹽及碳酸氫鹽產物。這類的碳酸鹽及碳酸氫鹽為綠色化學物質，因其減少汙染及提供更乾淨的環境。

[0070] 本文提供之電化學電解槽可為任何電化學電解槽，其陽極腔室中呈較低氧化態之金屬離子被轉換為呈較高氧化態。在此類電化學電解槽中，陰極反應在陰極腔室內可以為形成或不形成鹼之任何反應。此類陰極消耗電子及執行任何反應，包含但不限於，水形成氫氧離子及氫氣之反應，或氧氣和水形成氫氧離子，或自酸(如鹽酸)中還原質子以形成氫氣，或來自鹽酸的質子與氧氣反應形成水。

[0071] 在一些具體實例中，電化學電解槽包含在電解槽的陰極腔室中產生鹼。陰極腔室生成的鹼可原樣用於商業用途或以二價陽子進行處理形成二價陽離子包括碳酸鹽/碳酸氫鹽。在一些具體實例中，在陰極腔室形成之鹼可用於螯合或捕捉二氧化碳。二氧化碳可以存在於各種工業裝置排放的烟道氣。二氧化碳可以碳酸鹽及/或碳酸氫鹽之產物形式被螯合下來。因此，陽極電解質與陰極電解質皆可生成用於商業用途之產物，從而提供一種更經濟、高效率且耗能較少的密集型生產方法。

[0072] 在本文中所描述之電化學系統及方法在本領域中與傳統方法相比提供一種或多種優勢，包含但不限於，不需要氣體擴散型陽極；更高的電解槽效能；較低的電壓；鉑陽極；二氧化碳螯合；綠色及環保的化學物質；及/或形成各種商業上可行的產品。

[0073] 在本文提供用於方法與系統之電化學電解槽的一些具體實例，如在圖中及本文中所式。應瞭解，附圖僅供說明之用及各式試劑和設置都在本

發明範圍之內。本文描述之所有電化學系統及方法不會在陰極產生氣體(如氯氣)，如在氯-鹼系統中發現的氣體。所有涉及不飽和烴或飽和烴之鹵化或磺化反應的系統及方法，其催化反應器不使用氧氣。

[0074] 如第 1A 圖中所圖示，電化學系統 100B 包括陽極腔室，其具有陽極，該陽極與陽極電解質接觸，其中陽極電解質含有呈較低氧化態之金屬離子(表示為 M^{L+})，該等金屬離子由陽極轉化成呈較高氧化態之金屬離子(表示為 M^{H+})。該金屬離子可呈硫酸鹽、氯化物、溴化物或碘化物之形式。

[0075] 如本文所使用之表示為 M^{L+} 中之 L+ 的「呈較低氧化態」包括金屬之呈較低氧化態。舉例而言，金屬離子之呈較低氧化態可為 1+、2+、3+、4+ 或 5+。如本文所使用之表示為 M^{H+} 中之 H+ 的「呈較高氧化態」包括金屬之呈較高氧化態。舉例而言，金屬離子之呈較高氧化態可為 2+、3+、4+、5+ 或 6+。

[0076] 在陽極生成的電子係用於驅動在陰極的反應。陰極反應可已是本領域中已知的任何反應。陽極腔室與陰極腔室由離子交換膜(IEM)分隔，其可以允許離子通過，諸如但不限於在一些具體實例中陰極電解質的鈉離子(若陽極電解質為氯化鈉)、溴化鈉、碘化鈉、硫酸鈉或銨離子(若陽極電解質為氯化銨)等。或一含金屬鹵化物之當量溶液。陰極可能會發生一些反應，諸如但不限於水反應形成氫氧離子及氫氣；氧氣與水反應形成氫氧離子；還原鹽酸產生氫氣；或鹽酸與水反應形成水。

[0077] 在一些具體實例中，電化學系統包括一陰極與陰極電解質接觸之陰極腔室，其在陰極電解質內產生氫氧離子。在一些具體實例中，離子交換膜與允許陰離子通過，諸如但不限於氯離子、溴離子、碘離子、陽極電解質的硫酸鈉，若陰極電解質為下列物質，例如氯化鈉、溴化鈉、碘化鈉、硫酸鈉或一當量溶液等。鈉離子與氫氧離子在陰極電解質中結合形成氫氧化鈉。陰離子與金屬離子結合形成金屬鹵化物或金屬硫酸鹽。應瞭解，其他的陰極，諸如還原鹽酸形成水之陰極或還原鹽酸和氧氣形成水之陰極皆適用於本系統。此類陰極已在本文中敘述。

[0078] 在一些具體實例中，本發明之電化學系統包含一個或多個離子交換膜。在一些具體實例中，該離子交換膜為陽離子交換膜(CEM)、陰離子交換膜(AEM)；或其組合。

[0079] 如圖 2 所示(或如圖 1A 所示)，電化學系統 200 包含一與陰極電解質接觸之陰極及一與陽極電解質接觸之陽極。陰極在陰極電解質形成氫氧離子及陽極將低氧化態金屬離子(M^{L+})轉換成高氧化態(M^{H+})。陽極與陰極由一陰離子交換膜(AEM)及一陽離子交換膜(CEM)相隔。第三電解質(例如氯化鈉、溴化鈉、硫酸鈉、氯化銨、或其組合或一當量溶液)配置於 AEM 及 CEM 之間。鈉離子自第三電解質通過 CEM 在陰極腔室中形成氫氧化鈉，及鹵素諸如氯化物、溴化或碘化物離子、或硫酸鹽陰離子，自第三電解質通過 AEM 在陽極腔室中形成金屬鹵化物或金屬硫酸鹽溶液。在陽極腔室形成之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽被送至反應器中與不飽和或飽和烴分別產生鹵烴或硫烴。第三電解質經過離子轉移後可作為耗乏離子溶液自中間腔室取出。舉例而言，在某些具體實例中第三電解質為氯化鈉溶液，其經過將鈉離子轉移到至陰極電解質及氯離子轉移至陽極電解質後，產生之耗乏氯化鈉離子溶液可自中間腔室取出。耗乏鹽類溶液可被用於商業用途或轉移至陽極及/或陰極腔室作為電解質，或濃縮後以重新作為第三電解質。在一些具體實例中，耗乏鹽類溶液可用於製備脫鹽水。應瞭解該形成氫氧化物之陰極，如圖 2 所示，僅供說明之用，及其他陰極例如還原鹽酸形成氫氣之陰極或還原鹽酸和氧氣形成水之陰極也同樣適用於該系統，並已進一步在本文中描述。

[0080] 在一些具體實例中，在本文描述的離子交換膜為一種陰離子交換膜，如圖 3A 所示。在此類具體實例中，該陰極電解質(或第三腔室之第三電解質)可為鈉鹵化物、硫酸鈉或一當量溶液，以及該 AEM 允許陰離子到陽極電解質的通路卻阻止金屬離子自陽極電解質至陰極電解質的通路(或至第三腔室之第三電解質)。在一些具體實例中，本文所述之離子交換膜為一種陽離子交換膜，如圖 3B 所示。在此類具體實例中，陽極電解質(或第三腔室內的第三電解質)可為鈉鹵化物、硫酸鈉或含金屬鹵化物溶液之當量溶液或一當量溶液，以及該 CEM 許鈉陽離子到陰極電解質的通路卻阻止金屬離子自陽極電解質至陰極電解質的通路。在一些具體實例中，AEM 與 CEM 在電化學系統中可以連結在一起。在一些具體實例中，使用一個離子交換膜而非兩個可減少多個 IEMs 提供的阻力，以及使用低電壓即可啟動電化學系統。本文進一步提供了合適的陰離子交換膜範例。

[0081] 本文提供之方法與系統中，電化學電解槽為一膜電解槽。電化學電解槽可能為單一個電解槽或是串聯或並聯而成的電解槽組。電化學電解槽可能是由 5 或 6 或 50 或 100 或更多的電解槽以串聯或並聯的方式堆疊而成。每個電解槽含有一個陽極、一個陰極及一個離子交換膜，如圖 1A、1B 或 2 所示。

[0082] 在一些具體實例中，本文提供之電解槽為單極式電解槽。在單極電解槽中電極以並聯的方式連接，如圖 4A 所示其所有的陰極與陽極皆為並聯。此類單極式電解槽在高電流量及低電壓下進行操作。在一些具體實例中，本文提供之電解槽為雙極式電解槽。在雙極電解槽中電極以串聯的方式連接，如圖 4B 所示其所有的陰極與陽極皆為串聯。此類雙極式電解槽在低電流量及高電壓下進行操作。在一些具體實例中，該電解槽為單極式電解槽及雙極式電解槽之組合，可稱為混合式電解槽。應瞭解圖 4A 及 4B 顯示之三個電解槽的堆疊僅供說明之用以及此堆疊可能為兩個或多個電解槽之組合。

[0083] 如上所述，在雙極式電解槽之一些具體實例中，電解槽以串聯堆疊的方式構成整體電解槽，並具有兩種電連接方式。在雙極式電解槽中，一單極板稱為雙極板可作為陰極與陽極的底板。電解質溶液可透過共通的歧管及收集器與電解槽堆液壓地連接。從外部壓縮電解槽堆疊以密封所有結構與板材，其通常被稱為壓濾機設計。在一些具體實例中，雙極式電解槽還可以設計為單獨密封的串聯式電解槽，並以連續接觸形成電連接，其通常稱為裝置設計。若為單極式電解槽的情況下則裝置設計也可為並聯方式連接。

[0084] 在一些具體實例中，有效面積的規模指示出電解槽的大小。在一些具體實例中，本文中所用之電解槽的有效範圍為 0.5-1.5m 高及 0.4-3m 寬。各個間隔的厚度為 0.5-50mm。

[0085] 在本文所提供之方法與系統使用的電解槽，係由耐腐蝕性材料製成。在金屬溶液(例如銅)及不同溫度下對多種材料(如範例 4 中所述)進行腐蝕性測試。材料包含但不限於聚偏二氟乙烯、氟化橡膠、聚醚醚酮、氯化乙丙烯、纖維強化塑膠、海拉爾(halar)、耐高溫複合材料(PEI)、全氟完氧基、四氟乙烯共聚物、太拿(tyvar)、強化纖維(以 derakane 441-400 樹脂作為塑料



塗層)、石墨、阿科特(Akot)、鋁、赫史特合金 C2000、鈦 Gr.7、鈦 Gr.2 或其組合。在一些具體實例中，這些材料可用於製作電化學電解槽及/或其組件，包含但不限制於槽體材質、管材、熱交換器、幫浦、反應器、電解槽外殼、電解槽架構、電極、測量儀表、閥以及所有工業廠原料的其他平衡。在一些具體實例中，該材料可用於製作電化學電解槽及/或其組件，包含但不限於鈦 Gr.2。

金屬

[0086] 如本文所使用之「金屬離子」或「金屬」包括能夠自呈較低氧化態轉化為呈較高氧化態的任何金屬離子。金屬離子之實例包括(但不限於)鐵、鉻、銅、錫、銀、鈷、鈾、鉛、汞、釩、鈹、鈦、鈮、銲、鎢、鋅、鎳、金、鎳、鈱、鉑、銻、銨、錳、鎘、銻、鉬、鎢、銻、鉭、鎢、鎢、鉍、鉕、鎢、鎢及其組合。在一些具體實例中，金屬離子包括但不限於鐵、銅、錫、鉻或其組合。在一些具體實例中，金屬離子為銅。在一些具體實例中，金屬離子為錫。在一些具體實例中，金屬離子為鐵。在一些具體實例中，金屬離子為鉻。在一些具體實例中，金屬離子為鉑。如本文所使用之「氧化態」包括物質中原子之氧化程度。舉例而言，在一些具體實例中，氧化態為離子上之淨電荷。金屬離子在陽極處之反應的一些實例如下表 I 中所示(SHE 為標準氫電極)。陽極電位之理論值亦經展示。應瞭解，此等電壓可能視條件、pH 值、電解質濃度等而出現某種變化，且該等變化完全處於本發明之範疇內。

表 I

陽極反應	陽極電位 (V 相對 SHE)
$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	-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

[0087] 金屬離子能以金屬化合物或金屬合金或其組合的形式存在。在一些具體實例中，連接於金屬之陰離子與電解質之陰離子相同。舉例而言，在使用氯化鈉或氯化鉀作為電解質時，使用諸如(但不限於)氯化鐵、氯化銅、氯化錫、氯化鉻等之金屬氯化物作為金屬化合物。舉例而言，在使用硫酸鈉或硫酸鉀作為電解質時，使用例如但不限於硫酸鐵、硫酸銅、硫酸錫、硫酸鉻等之金屬硫酸鹽作為金屬化合物。舉例而言，在使用溴化鈉或溴化鉀作為電解質時，使用例如但不限於溴化鐵、溴化銅、溴化錫等之金屬溴化物作為金屬化合物。

[0088] 在一些具體實例中，電解質之陰離子可能與金屬之陰離子部分或完全不同。舉例而言，在一些具體實例中，電解質之陰離子可為硫酸根，而金屬之陰離子可為氯離子。在該類具體實例中，可能需要使電化學電解槽中之氯離子濃度較低。舉例而言，在一些具體實例中，因電解質之氯離子及金屬之氯離子而使得陽極電解質中之氯離子濃度較高則會導致在陽極電解質中產生不合需要之離子物質。此可藉由使用含有除氯離子以外之離子的電解質來避免。在一些具體實例中，陽極電解質可為與金屬陰離子相似之離子與不同於金屬離子之陰離子的組合。舉例而言，當金屬陰離子為氯離子時，陽極電解質可為硫酸根離子與氯離子之混合物。在該類具體實例

中，可能需要電解質中有足夠濃度的氯離子來溶解金屬鹽，但該濃度不足以高到產生不合需要的離子物質。

[0089] 在一些具體實例中，基於所需之最終產物來選擇電解質及/或金屬化合物。舉例而言，若需要由金屬化合物與烴之間的反應得到溴化烴，則使用金屬溴化物作為金屬化合物且使用溴化鈉或溴化鉀作為電解質。

[0090] 在一些具體實例中，基於金屬於陽極電解質中之溶解度及/或將金屬自呈較低氧化態氧化成呈較高氧化態所需的電解槽電壓來選擇用於本文所述之電化學系統中之金屬離子。舉例而言，將 Cr^{2+} 氧化成 Cr^{3+} 所需的電壓可比將 Sn^{2+} 氧化成 Sn^{4+} 所需的電壓低，然而，藉由不飽和或飽和烴與 Cr^{3+} 反應所形成的鹵化烴量比用 Sn^{4+} 所形成之鹵化烴量少，因為每個錫分子得到兩個氯原子。因此，在一些具體實例中，在可能需要較低電解槽電壓時，可利用使得電解槽電壓較低之金屬離子氧化，諸如(但不限於) Cr^{2+} 。舉例而言，在進行由陰極電解質所產生之鹼捕捉二氧化碳的反應時，可能需要較低電壓。在一些具體實例中，在需要較大量產物(諸如鹽酸)時，可使用使得產物量較大、儘管可能使用相對較高電壓的金屬離子，例如但不限於 Sn^{2+} 。舉例而言，相較於鉻系統，用於錫系統的電解槽電壓可能較高，然而，用 Sn^{4+} 所形成之酸的濃度可抵償較高之系統電壓。應瞭解由本文所述之系統及方法所形成的產物，諸如鹵烴、磺化烴、碳酸鹽、碳酸氫鹽等仍為綠色化學物質，因為其係由相較於慣常已知之製備相同產物之方法所需的能量輸入而言能量密集程度較低的方法所製備。

[0091] 在一些具體實例中，呈較低氧化態之金屬離子與呈較高氧化態之金屬離子皆存在於陽極電解質中。在一些具體實例中，可能需要在陽極電解質中具有呈較低氧化態及呈較高氧化態之金屬離子。本文已描述陽極電解質中呈較低氧化態之金屬離子與呈較高氧化態之金屬離子的適合比率。呈較低氧化態之金屬離子與呈較高氧化態之金屬離子混合可有助於使得電化學系統之電壓較低且使得用烴進行之相應催化反應的產率及選擇性較高。

[0092] 在一些具體實例中，陽極電解質中之金屬離子為混合之金屬離子。舉例而言，含有呈較低氧化態之銅離子及呈較高氧化態之銅離子的陽極電解質亦可含有其他金屬離子，例如但不限於鐵。在一些具體實例中，陽極電解質中存在第二金屬離子可有利於降低電化學反應與催化反應之總能

量。

[0093] 可用於本發明之系統及方法中之金屬化合物之一些實例包括但不限於硫酸銅(II)、硝酸銅(II)、氯化銅(I)、溴化銅(I)、碘化銅(I)、硫酸鐵(III)、硝酸鐵(III)、氯化鐵(II)、溴化鐵(II)、碘化鐵(II)、硫酸錫(II)、硝酸錫(II)、氯化錫(II)、溴化錫(II)、碘化錫(II)、硫酸鉻(III)、硝酸鉻(III)、氯化鉻(II)、溴化鉻(II)、碘化鉻(II)、氯化鋅(II)、溴化鋅(II)等。

配位基

[0094] 在一些具體實例中，將添加劑(諸如配位基)連同金屬離子一起使用來改良陽極腔室內部金屬離子氧化之效率及/或改良陽極腔室內部/外部金屬離子之催化反應，例如但不限於與不飽和烴及/或與飽和烴之反應。在一些具體實例中，將配位基連同金屬一起添加至陽極電解質中。在一些具體實例中，配位基連接至金屬離子。在一些具體實例中，配位基藉由共價鍵、離子鍵及/或配位鍵連接於金屬離子。在一些具體實例中，配位基經由凡得瓦引力(vanderwaal attraction)連接於金屬離子。

[0095] 在一些具體實例中，配位基造成以下一個或多個結果：增強金屬離子對飽和烴或飽和烴之反應能力、增強金屬離子對不飽和或飽和烴的鹵化作用之選擇性、增強鹵素自金屬離子轉移至不飽和烴或飽和烴、降低電化學電解槽之還原電位、提高金屬離子的水溶性、降低金屬離子在電化學電解槽內穿越膜至陰極電解質中、減少電化學電解槽及/或反應器之腐蝕性、增強與烴類反應後自有機溶液中分離金屬離子、增強分離鹵化烴溶液中(例如吸附劑)的金屬離子或其組合。

[0096] 在一些具體實例中，配位基連接於金屬離子會使得金屬離子之尺寸增加而足夠大以防止其在電解槽中遷移通過離子交換膜。在一些具體實例中，在電化學電解槽中陰離子交換膜防止連接於配位基之金屬離子自陽極電解質遷移至陰極電解質中。該等膜描述於下文中。在一些具體實例中，在電化學電解槽中陰離子交換膜可連同尺寸排阻膜一起使用，以防止連接於配位基之金屬離子自陽極電解質遷移至陰極電解質中。在一些具體實例中，配位基連接於金屬離子會使得金屬離子在水性介質中之溶解性增強。在一些具體實例中，配位基連接於金屬離子會減少對電化學電解槽及反應器中之金屬的腐蝕。在一些具體實例中，配位基連接於金屬離子會使得金

屬離子之尺寸增加而足夠大以促成金屬離子在反應後與酸或鹵烴分離。在一些具體實例中，配位基配位基之存在及/或連接於金屬離子可防止在溶液中形成金屬離子之各種鹵化物質且有利於僅形成所需物質。舉例而言，在銅離子溶液中存在配位基可限制銅離子之各種鹵化物質，例如但不限於 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 或 CuCl_2^0 形成，卻有利於 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 離子形成。在一些具體實例中，在金屬離子溶液中存在及/或連接有配位基可因提供上文所述之一或多個優勢而降低電解槽之總電壓。

[0097] 本文所用配位基包含任何能增強金屬離子性質之配位基。在一些具體實例中，配位基包含但不限於經取代或未經取代的脂族磷類、經取代或未經取代的芳香磷類、經取代或未經取代的氨基磷類、經取代或未經取代的冠醚、經取代或未經取代的脂肪族氮類、經取代或未經取代的循環氮、經取代或未經取代的脂肪族硫類、經取代或未經取代的循環硫、經取代或未經取代的雜環類、經取代或未經取代的芳香族雜環類。

[0098] 配位基係更詳細地說明於 2013 年 3 月 13 日申請之美國專利申請案 No. 13/799,131，其全部內容合併於此作為參考。

[0099] 在一些具體實例中，電化學電解槽中配位基之濃度視呈較低及/或較高氧化態之金屬離子之濃度而定。在一些具體實例中，配位基濃度為 0.25 M-5 M，或 0.25 M-4 M，或 0.25 M-3 M，或 0.5 M-5 M，或 0.5 M-4 M，或 0.5 M-3 M，或 0.5 M-2.5 M，或 0.5 M-2 M，或 0.5 M-1.5 M，或 0.5 M-1 M，或 1 M-2 M，或 1.5 M-2.5 M，或 1.5 M-2 M。

[0100] 在一些具體實例中，配位基濃度與銅(I)離子濃度之比率為 1:1 至 4:1，或 1:1 至 3:1，或 1:1 至 2:1，或 1:1，或 2:1，或 3:1，或 4:1。

[0101] 在一些具體實例中，催化反應，亦即呈較高氧化態之金屬離子與不飽和或飽和烴之反應中所使用之溶液及電化學反應中所使用之溶液含有 4.5 M-7 M 濃度之呈較高氧化態之金屬離子，諸如銅(II)；0.25 M-1.5 M 濃度之呈較低氧化態之金屬離子，諸如銅(I)；及 0.25 M-6 M 濃度之配位基。在一些具體實例中，溶液中氯化鈉之濃度可影響配位基及/或金屬離子之溶解度；催化反應之產率及選擇性；及/或電化學電解槽之效率。因此，在一些具體實例中，溶液中氯化鈉之濃度為 1 M-3 M。在一些具體實例中，催化反應，亦即呈較高氧化態之金屬離子與不飽和烴或飽和烴之反應中所使用之

溶液及電化學反應中所使用之溶液含有 4.5 M-7 M 濃度之呈較高氧化態之金屬離子，諸如銅(II)；0.25 M-1.5 M 濃度之呈較低氧化態之金屬離子，諸如銅(I)；0.25 M-6 M 濃度之配位基；及 1 M-3 M 濃度之氯化鈉。

陽極

[0102] 在一些具體實例中，陽極可含有腐蝕穩定性導電基底支撐物。例如但不限於非晶形碳，諸如炭黑、氟化碳，諸如美國專利第 4,908,198 號中所述且可以商標 SFC™ 碳得到之特定氟化碳。導電基底材料之其他實例包括但不限於低於化學計量之鈦氧化物，諸如具有式 TiO_x 之 Magneli 相低於化學計量之鈦氧化物，其中 x 在約 1.67 至約 1.9 範圍內。低氧化鈦的一些例子包括但不限於氧化鈦 Ti_4O_7 。基於電導性之材料亦包括但不限於金屬鈦酸鹽，例如 $M_xTi_yO_z$ ，例如 $M_xTi_4O_7$ 等。在一些具體實例中，基於碳之材料提供機械支撐或作為摻合材料以增強導電性，但未必用作防止腐蝕之催化劑載體。

[0103] 在一些具體實例中，陽極未塗覆一層電催化劑。在一些具體實例中，於本文中所述之氣體擴散型電極或一般電極(包括陽極及/陰極)含有輔助電化學解離的電催化劑，例如在陰極還原氧氣或在陽極氧化金屬離子。電催化劑之實例，包含但不限於高分散之金屬或鉑族金屬合金，諸如鉑、鈀、鈳、銻、銦，或其組合，諸如鉑銻合金、鉑鈳合金、具有 PtIr 金屬混合氧化物塗層之鈦網或渡銦鉑塗層之鈦金屬；電催化金屬氧化物，諸如但不限於 IrO_2 ；金、鈳、碳、石墨、有機金屬大環化合物和其他本領域所熟知的電催化劑。

[0104] 在一些具體實例中，本文所述之電極與多孔均勻複合型結構以及多層異構複合型結構中，每一層都可能由獨特的物理及成分組成，例如多孔性及導電性防止積水、三項界面的損失以及由此產生的電極性能。

[0105] 在一些具體實例中，本文所提供之電極可能包含具有多孔聚合物層之陽極及陰極或與鄰近於電極的陽極液或陰極液旁，可以幫助減少滲透及電極汙染。穩定的高分子樹脂或薄膜可以被包含在鄰近於陽極液的複合電極層內其包含由非離子型聚合物組成之樹脂，例如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醚等等，或是像從聚苯乙烯磺酸形成之離子型帶電聚合物、苯乙烯和乙炔基苯磺化共聚物、羧基化聚合物衍生物、磺基或羧基化聚合物具有部分

或完全氟化的烴鏈及胺化聚合物，例如聚乙烯吡啶。穩定的微孔聚合物薄膜也被包含在乾燥面以防止電解質的滲透。在一些具體實例中，氣體擴散型陰極包含本領域已知之陰極，其塗覆有貴金屬之高表面積塗層，例如金及/或銀、貴金屬合金、鎳及其類似物。

[0106] 在一些具體實例中，本文提供之方法與系統包含該等陽極，其允許增強在陽極內或周圍之電解質的擴散性。申請者發現，陽極之形狀及/或幾何形狀可能影響在陽極周圍之電解質的流量或流速，從而可能由此提高質量轉移或減少電解槽的電壓。在一些具體實例中，本文提供之方法與系統包含該等陽極其為擴散增強陽極。本文使用之“擴散增強”陽極其增強在陽極內或周圍電解質的擴散性從而增強陽極的反應。在一些具體實例中，擴散增強陽極為多孔陽極。本文使用之“多孔陽極”包括內部含有孔隙之陽極。擴散增強陽極諸如但不限於，本文使用之多孔陽極相較於非擴散性或非多孔性陽極在電化學系統內具有幾項優勢，包含但不限於具有較高的表面積；增加活性部位；降低電壓；用陽極電解質減少或移除電阻；增加電流密度；增加陽極電解質的紊流；及/或改善質量轉移。

[0107] 擴散增強陽極諸如但不限於，多孔陽極可能為平坦的、不平坦的或其組合。舉例而言，在一些具體實例中，擴散增強陽極諸如但不限於平坦形式之多孔陽極，其包含但不限於擴大的平坦形式、多孔板、網狀結構等。在一些具體實例中，擴散增強陽極包含但不限於為含有延展網狀之陽極或為平坦延展網狀陽極。

[0108] 在一些具體實例中，擴散增強陽極例如，但不限於該多孔陽極為不平坦或具有波紋幾何形狀。在一些具體實例中，陽極之波紋幾何形狀可提供額外的陽極電解質紊流優勢以及增進在陽極的能量轉移。本文使用之“波紋狀”或“波紋幾何形狀”或“波紋狀陽極”包含一平坦的或非平坦的陽極。波紋幾何形狀陽極，包含但不限於不平坦的、擴展型不平坦的、階梯、波狀起伏、波浪狀、三維(3-D)、壓紋、溝槽、褶狀物、皺摺、脊狀凸起、褶帶、褶邊、皺紋、編織網及穿孔標籤樣式等。

[0109] 平坦的及波紋幾何形狀之擴散增強陽極的一些實例，諸如但不限於如圖 5 所示之多孔陽極。此等實例僅供說明之用以及任何其他此等幾何形狀的變化皆包含在本發明範圍內。圖 5 之圖型 A 為平坦擴張型陽極之實例

以及圖 5 之圖型 A 為波紋狀陽極之實例。

[0110] 在前述方法及具體實例之一些具體實例中，使用擴散增強陽極，諸如但不限於使用多孔陽極節省的電壓介於 10-500mV、或介於 50-250mV、或介於 100-200mV、或介於 200-400mV、或介於 25-450mV、或介於 250-350mV、或介於 100-500mV，相較於使用非擴散型或非多孔型陽極。

[0111] 在前述方法及具體實例之一些具體實例中，使用波紋狀陽極節省的電壓介於 10-500mV、或介於 50-250mV、或介於 100-200mV、或介於 200-400mV、或介於 20-450mV、或介於 250-350mV、或介於 100-500mV，相較於使用平坦型多孔陽極。

[0112] 擴散增強陽極諸如但不限於，多孔陽極的特點為具有各種參數，包含但不限於網格數為網格每英吋的行數；孔隙大小；線或線徑的厚度；開孔面積百分率；波紋的振幅；波紋的重複週期等。此等擴散增強陽極之特點，諸如但不限於該多孔陽極可能影響多孔陽極的性質，諸如但不限於增加用於陽極反應之表面積；減少溶液電阻；減少在陽極和陰極施加的電壓；增強陽極電解質的紊流；及/或改善在陽極處的質量轉移。

[0113] 在前述方法及具體實例之一些具體實例中，擴散增強陽極諸如但不限於該多孔陽極具有孔隙開孔大小(如圖 5 所示)的範圍介於 2x1mm 至 20x10mm；或介於 2x1mm 至 10x5mm；或介於 2x1mm 至 5x5mm；或介於 1x1mm 至 20x10mm；或介於 1x1mm 至 10x5mm；或介於 1x1mm 至 5x5mm；或介於 5x1mm 至 10x5mm；介於 10x5mm 至 20x10mm 及其類似物。應瞭解多孔陽極之孔隙大小也可能取決於孔隙的幾何形狀。舉例而言，孔隙的幾何形狀可以為菱形或方形。菱形幾何形狀之孔隙大小可以為，例如 3x10mm 以 3mm 作為菱形的寬 10mm 作為菱形的長，或反之亦然。方形幾何形狀之孔隙大小為，例如每邊 3mm。該織網可以為帶有方形孔隙之網狀物以及該擴展型網狀物可以為帶有菱形孔隙之網狀物

[0114] 在前述方法及具體實例之一些具體實例中，擴散增強陽極諸如但不限於該多孔陽極可以具有孔隙導線厚度或網狀厚度(如圖 5 所示)之範圍介於 0.5mm 至 5mm；或介於 0.5mm 至 4mm；或介於 0.5mm 至 3mm；或介於 0.5mm 至 2mm；或介於 0.5mm 至 1mm；或介於 1mm 至 5mm；或介於 1mm 至 4mm；或介於 1mm 至 3mm；或介於 1mm 至 2mm；或介於 2mm 至 5mm；或介於

2mm 至 4mm;或介於 2mm 至 3mm;或介於 0.5mm 至 2.5mm;或介於 0.5mm 至 1.5mm;或介於 1mm 至 1.5mm;或介於 1mm 至 2.5mm;或介於 2.5mm 至 3mm;或 0.5mm;或 1mm;或 2mm;或 3mm。

[0115] 在前述方法及具體實例之一些具體實例中，當擴散增強陽極，例如但不限於多孔陽極為波紋狀陽極，則該波紋狀陽極可具有波紋振幅(如圖 5 所示)範圍介於 1mm 至 8mm;或介於 1mm 至 7mm;或介於 1mm 至 6mm;或介於 1mm 至 5mm;或介於 1mm 至 4mm;或介於 1mm 至 4.5mm;或介於 1mm 至 3mm;或介於 1mm 至 2mm;或介於 2mm 至 8mm;或介於 2mm 至 6mm;或介於 2mm 至 4mm;或介於 2mm 至 3mm;或介於 3mm 至 8mm;或介於 3mm 至 7mm;或介於 3mm 至 5mm;或介於 3mm 至 4mm;或介於 4mm 至 8mm;或介於 4mm 至 5mm;或介於 5mm 至 7mm;或介於 5mm 至 8mm。

[0116] 在前述方法及具體實例之一些具體實例中，當擴散增強陽極，例如但不限於多孔陽極為波紋狀陽極，則該波紋狀陽極可具有波紋週期(未顯示於圖中)範圍介於 2mm 至 35mm;或介於 2mm 至 32mm;或介於 2mm 至 30mm;或介於 2mm 至 25mm;或介於 2mm 至 20mm;或介於 2mm 至 16mm;或介於 2mm 至 10mm;或介於 5mm 至 35mm;或介於 5mm 至 30mm;或介於 5mm 至 25mm;或介於 5mm 至 20mm;或介於 5mm 至 16mm;或介於 5mm 至 10mm;或介於 15mm 至 35mm;或介於 15mm 至 30mm;或介於 15mm 至 25mm;或介於 15mm 至 20mm;或介於 20mm 至 35mm;或介於 25mm 至 30mm;或介於 25mm 至 35mm;或介於 25mm 至 30mm。

[0117] 在一些具體實例中，擴散增強陽極諸如但不限於，多孔陽極由導電的基底金屬製成，例如塗覆或未塗覆電催化劑之鈦金屬。導電基底材料之其他實例包括但不限於低於化學計量之鈦氧化物，諸如具有式 TiO_x 之 Magneli 相低於化學計量之鈦氧化物，其中 x 在約 1.67 至約 1.9 範圍內。低氧化鈦的一些例子包括但不限於氧化鈦 Ti_4O_7 。基於電導性之材料亦包括但不限於金屬鈦酸鹽，例如 $\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ ，例如 $\text{M}_x\text{Ti}_4\text{O}_7$ 等。在本文詳述之電催化劑實例及包含但不限制於高度分散金屬或鉑族金屬合金，例如鉑、鈮、鈳、銻、鉍、或其組合諸如鉑銻合金、鉑鈳合金、具有 PtIr 金屬混合氧化物塗層之鈦網或渡銦鉑塗層之鈦金屬；電催化金屬氧化物，諸如但不限於 IrO_2 ；金、鈷、碳、石墨、有機金屬大環化合物和其他本領域所熟知的電催化劑

用於還原氧或氧化金屬。擴散增強陽極諸如但不限於該多孔陽極可以為市售或以適當的金屬製作而成。電極可使用本領域中已知的方法流程塗覆電催化劑。舉例而言，金屬可以浸在溶液內以用於塗覆或進行下一步程序例如加熱、噴砂等等。此等用於製作陽極及塗覆催化劑之方法為本領域熟知的技術。

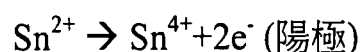
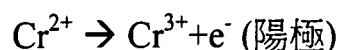
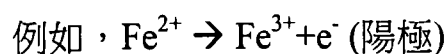
[0118] 在本文描述之方法和系統之一些具體實例中，紊流促進器使用於陽極以提高陽極處的質量轉移。舉例而言，隨著電化學電解槽得電流密度增加，可以得到質量轉移控制陽極反應速率的結果。陽極液的層流可能會導致電阻或擴散問題。為了提高陽極處的質量轉移從而降低電解槽電壓的，紊流促進器可以使用於陽極室中。本文所使用的“紊流促進器”包含電解槽陽極室內的組件其提供紊流。在一些具體實例中，紊流促進器可提供在陽極的背面，亦即在電化學電解槽內的陽極與牆面之間及/或在一些具體實例中，紊流促進器可被提供於陽極與陰離子交換膜之間。僅示例如圖 1A、1B、2、4A、4B 所示在陽極與離子交換膜之間具有紊流促進器，例如陰離子交換膜，及/或陽極與電解槽外壁之間具有紊流促進器。

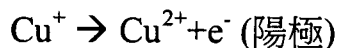
[0119] 紊流促進器之一實例為使陽極室內氣體的起泡。該氣體可以為不與陽極液的成分發生反應的任何氣體。舉例而言，氣體包含但不限於空氣、氮氣、氬氣及其類似物。在陽極氣體的起泡可攪拌起陽極電解質以及提升在陽極的質量轉移。質量轉移的提高可減少電解槽的電壓。紊流促進器之其他實例包含但不限於結合陽極旁的碳布、結合陽極旁的碳/石墨毛毯、陽極旁的延展型塑膠製品、陽極旁的漁網、前述的組合及其類似物。

陰極

[0120] 本文提供之任何陽極可以結合使用於上述任何陽極。在一些具體實例中，在本發明之電化學系統中使用的陽極為一氫氣製造陽極。

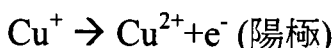
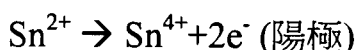
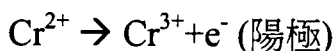
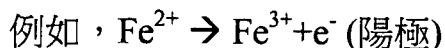
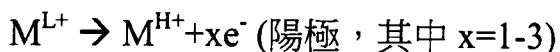
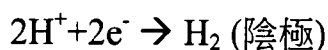
[0121] 在陰極及陽極處發生如下反應：





[0122] 在陰極形成之氫氣氣體可以被排放出去或捕獲及儲存以用於商業目的。在陽極形成的 $\text{M}^{\text{H}+}$ 會與鹵離子或硫酸根離子結合，例如氯離子呈較高氧化態下形成金屬氯化物，諸然但不限於 FeCl_3 , CrCl_3 , SnCl_4 , or CuCl_2 等等。在陰極形成的氫氣離子與鈉離子結合形成氫氧化鈉。應瞭解在本申請案中的氯離子僅供說明之用，以及其他相等的離子例如但不限於硫酸鹽、溴化物、碘化物皆包含在發明範圍內以及在陽極電解質中產生相應的金屬鹵化物或金屬碳酸鹽。

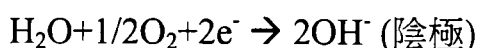
[0123] 在一些具體實例中，在本發明之電化學系統中使用的陰極為一不會產生鹼的的氫氣生產型陰極。在陰極與陽極處發生如下反應：

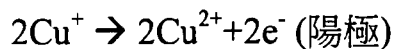
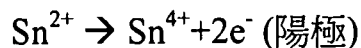
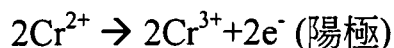
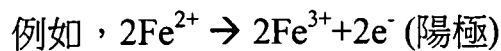
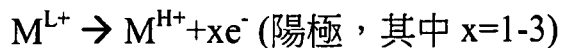


[0124] 在陰極形成之氫氣氣體可以被排放出去或捕獲及儲存以用於商業目的。在陽極形成的 $\text{M}^{\text{H}+}$ 會與鹵離子或硫酸根離子結合，例如氯離子呈較高氧化態下形成金屬氯化物，諸然但不限於 FeCl_3 、 CrCl_3 、 SnCl_4 或 CuCl_2 等等。

[0125] 在一些具體實例中，在本發明之電化學系統的陰極可以為氣體擴散型陰極。在一些具體實例中，在本發明之電化學系統的陰極可以為氣體擴散型陰極其在陰極處形成鹼。如本文中所使用，該“氣體擴散型陰極”或“氣體擴散型電極”或其他等效物包括能夠反應氣體形成離子物質之任何電極。在一些具體實例中，在本文使用之氣體擴散型陰極為氧去極化陰極（ODC）。此等氣體擴散型陰極可稱為氣擴散電極、氧氣消耗陰極、氧氣減少陰極、氧呼吸陰極、氧去極化陰極及其類似物。

[0126] 在陰極及陽極處發生如下反應：





[0127] 在陰極處形成之 M^{H+} 與鹵離子及硫酸根離子結合, 例如氯離子形成金屬氯化物 MCl_n 諸如但不限於 $FeCl_3$ 、 $CrCl_3$ 、 $SnCl_4$ 或 $CuCl_2$ 等。在陰極處形成之氫氧離子與鈉離子反應形成氫氧化鈉。陰極處產生之氧氣可作為大氣或市售之氧氣來源。

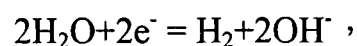
[0128] 本文描述之包含型陰極或 ODC 的方法與系統, 與包含氫氣生產型陰極之方法與系統相比可節省電壓。節省電壓繼而可使得耗電量較低且使得發電之二氧化碳排放較少。此可產生由本發明之高效且節省能量之方法及系統形成的較綠色之化學物質, 諸如氫氧化鈉、鹵化烴及/或酸。

[0129] 雖然含有氣體擴散型陰極或 ODC 之方法及系統相較於含有產生氫氣型陰極之方法及系統可節省電壓, 但兩個系統, 亦即本發明之含有 ODC 之系統及含有產生氫氣型陰極之系統相較於此項技術中慣常已知之氯-鹼系統皆展示顯著之電壓節省。節省電壓繼而可使得耗電量較低且使得發電之二氧化碳排放較少。此可產生由本發明之高效且節省能量之方法及系統形成的較綠色之化學物質, 諸如氫氧化鈉、及/或鹵化烴。舉例而言, 節省電壓在生產鹵化烴(諸如 EDC)方面可為有利的, EDC 通常藉由使乙烯與由消耗高電壓之氯-鹼法所產生的氯氣反應而形成。在一些具體實例中, 相較於氯-鹼法, 本發明之電化學系統(具有產生氫氣型陰極或 ODC 之 2 隔室或 3 隔室電解槽)理論上節省超過 0.5 V, 或超過 1 V, 或超過 1.5 V, 或 0.5 V-3 V 之電壓。在一些具體實例中, 此電壓節省在陰極電解質 pH 值為 7-15, 或 7-14, 或 6-12, 或 7-12, 或 7-10 的情況下達成。

[0130] 舉例而言, 氯-鹼法中進行如下反應之理論 $E_{\text{陽極}}$ 為約 1.36 V :



[0131] 氯-鹼法中進行如下反應之理論 $E_{\text{陰極}}$ 為約 -0.83 V (在 pH 值 > 14 下) :

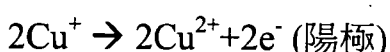
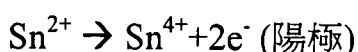
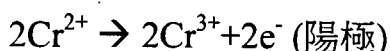
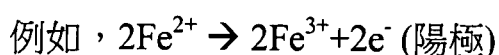
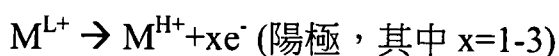
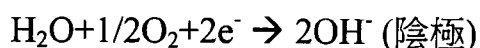


[0132] 氯-鹼法之理論 $E_{\text{總}}$ 則為 2.19 V。在本發明系統中具有產生氫氣型陰

極的情況下理論 $E_{\text{總}}$ 為 0.989 V 至 1.53 V，且在本發明系統中具有 ODC 的情況下 $E_{\text{總}}$ 為 -0.241 V 至 0.3 V，視陽極電解質中銅離子之濃度而定。因此，相較於氯-鹼系統，本發明之電化學系統所產生的陰極腔室之理論電壓節省量或電解槽之理論電壓節省量大於 3 V，或大於 2 V，或為 0.5 V-2.5 V 或 0.5 V-2.0 V，或 0.5 V-1.5 V，或 0.5 V-1.0 V，或 1 V-1.5 V，或 1 V-2 V，或 1 V-2.5 V，或 1.5 V-2.5 V。

[0133] 在一些具體實例中，在本發明之電化學方法中的陰極為可使鹽酸與氧氣反應產生水的氣體擴散型陰極。

[0134] 在陰極及陽極處發生如下反應：



[0135] 陽極處所形成的 $\text{M}^{\text{H}+}$ 與氯離子組合形成金屬氯化物 MCl_n ，例如但不限於 FeCl_3 、 CrCl_3 、 SnCl_4 或 CuCl_2 等。陰極處之氧氣可為環境空氣或任何市售之氧氣來源。

在陰極腔室之鹼

[0136] 含鹼之陰極電解質可能抽取自陰極腔室，在一些具體實例中，本文提供之方法與系統產生的鹼可用於商業或用在本領域已知的商業方法中。形成在所述方法與系統中鹼的純度可根據最終用途的要求而有所不同。舉例而言，本文提供之方法與系統中使用可形成膜質量鹼的配備薄膜電化學電解槽其可大幅地減少雜質。在一些具體實例中，避免使用薄膜或於陰極電解質中加入碳可能產生較不純的鹼。在一些具體實例中，可使用本領域的已知技術自陰極電解質中分離鹼，包含但不限於擴散透析法。在一些具體實例中，於陰極電解質形成之鹼可能多於 2% w/w 或多於 5%w/w 或多於 5-50%w/w。

[0137] 在一些具體實例中，該系統中包含收集器，收集器經組態後可自陰極腔室收集鹼以及用適當的方法連接後其可作為收集和處理鹼的任何裝

置，包含但不限於水箱、收集器、管道等等，其能夠收集、處理及/或自陰極腔室中轉移產生的鹼以用於各式商業用途。

[0138] 在一些具體實例中，形成在陰極電解質中的鹼可用於製造產品，諸如但不限於藉由二氧化碳與鹼反應形成的碳酸鹽及/或碳酸氫鹽。二氧化碳的此類接觸、二氧化碳的來源以及形成碳酸鹽及/或碳酸氫鹽的產物皆更詳細地說明於 2013 年 3 月 13 日申請之美國專利申請案 No. 13/799,131，其全部內容合併於此作為參考。

離子交換膜

[0139] 在一些具體實例中，陰極電解質與陽極電解質由離子交換膜部分或完全分離。在一些具體實例中，離子交換膜為陰離子交換膜或陽離子交換膜。在一些具體實例中，如本文所揭示之電化學電解槽中之陽離子交換膜為習知陽離子交換膜且可自例如 Asahi Kasei, Tokyo, Japan；或 Membrane International, Glen Rock, NJ，或 DuPont, USA 獲得。CEM 之實例包括(但不限於)N2030WX(Dupont)、F8020/F8080(Flemion)及 F6801(Aciplex)。本發明方法及系統中所需之 CEM 具有極小電阻損耗、90%以上選擇性及於濃苛性鹼中之高穩定性。本發明之方法及系統中 AEM 暴露於濃金屬鹽陽極液及飽和鹽水流。需要 AEM 允許鹽離子，諸如氯離子通過到達陽極液中，但截留陽極液中之金屬離子物質(圖 3A)。在一些具體實例中，金屬鹽可形成各種離子物質(陽離子、陰離子及/或中性者)，包括但不限於 MCl^+ 、 MCl_2^- 、 MCl_2^0 、 M^{2+} 等，且合乎需要的是，該等錯合物不可通過 AEM 或不污染膜。

[0140] 在一些具體實例中，本文提供之方法與系統所使用的 AEM 為本質上的抵抗有機化合物(例如在循環金屬溶液中的配位體或烴)，使 AEM 不與有機化合物反應及/或 AEM 不反應或吸收金屬離子。在一些具體實例中，此方法可以實現，僅作示例說明通過使用不含自由基或陰離子之聚合物其可與有機物或金屬離子反應。僅供示例之用，包含聚合物之完全季銨鹽化(quaternized)的胺類可作為 AEM 使用。

[0141] 在一些具體實例中，在本文提供之方法與系統中使用的膜為經由強化材料增強及具有一定厚度的離子聚合物膜。舉例而言，在一些具體實例中，膜的厚度介於 20-130 μm ；或介於 20-110 μm ；或介於 20-110 μm ；或介於 20-80 μm ；或介於 20-75 μm ；或介於 20-60 μm ；或介於 20-50 μm ；或

介於 20-40 μm ；或介於 20-35 μm 。在一些具體實例中，膜經由材料增強諸如但不限於聚合物，例如聚乙烯(PET)、聚丙烯(PP)、聚醚醚酮(PK)以及玻璃纖維(GF)。應瞭解其他用於增強 AEM 的聚合物亦在本發明範圍內。在一些具體實例中，本文提供之方法與系統中使用的膜可承受高溫諸如但不限於高於 70°C，例如介於 70-200°C；或介於 70-175°C；或介於 70-150°C；或介於 70-100°C。一些由 FumaTech 在 Fumasep 系列販售的膜可以使用于本文提供的方法與系統中。該範例包含但不限於 FAS-PK-130、FAS-PK-75、FAS-PK-50、FAS-PP-20、FAS-PP-130、FAS-PP-75、FAS-PP-50、FAS-PP-20、FAS-PET-130、FAS-PET-75、FAS-PET-50、FAS-PET-20、FAS-GF-75、FAS-GF-50、FAS-GF-20、FAA-PK-130、FAA-PK-75、FAA-PK-50、FAA-PP-20、FAS-PP-130、FAA-PP-75、FAA-PP-50、FAA-PP-20、FAA-PET-130、FAA-PET-75、FAA-PET-50、FAA-PET-20、FAA-GF-75、FAA-GF-50、FAA-GF-20。在一些具體實例中，用本發明之方法與系統中的膜厚度為介於 20-75 μm ，例如 FAA-PP-75。上述膜的術語包括 FAA 或 FAS 加固材料厚度。本文中實例 5 所提供為一些經過本發明之方法與系統測試的膜。

[0142] 因此，本文提供在陽極腔室內陽極電解質中的陽極與金屬離子接觸的方法；於陽極處將金屬離子自呈較低氧化態轉換為呈較高氧化態；陰極與陰極腔室內之陰極電解質接觸；在陰極形成鹼、水或氧氣；以及使用陰離子交換膜其包含強化材料及介於 20-130 μm 的厚度。在一些具體實例中，上述方法進一步包括呈較高氧化態之金屬離子與飽和或不飽和烴形成鹵烴或硫烴。在一些具體實例中，上述方法進一步包含使用本文所述之反應器構型。如本文所述，分離及/或純化後金屬離子溶液可再循環回陽極電解質中。在此類具體實例中，AEM 如上所述防止金屬溶液殘留的有機物污染膜。本文亦提供在陽極腔室內陽極電解質中的陽極與金屬離子接觸的方法；於陽極處將金屬離子自呈較低氧化態轉換為呈較高氧化態；陰極與陰極腔室內之陰極電解質接觸；在陰極處產生鹼；用陰離子交換膜分隔陽極電解質與鹽水室(或如上所述之第三電解質)；用陽離子交換膜分隔陰極電解質與鹽水室；使用包含強化材料及厚度介於 20-130 μm 的陰離子交換膜以避免金屬離子自陽極電解質遷移至鹽水室中。

[0143] 在上述方法之一些具體實例中，強化材料選自但不限於高分子材料例如聚乙烯、聚丙烯、聚醚醚酮與玻璃纖維。在上述方法及具體實例之一些具體實例中，AEM 的厚度介於 20-75 μm 或介於 50-100 μm 。在上述方法及具體實例之一些具體實例中，陰離子交換膜具有 $1-3\Omega\text{cm}^2$ 的歐姆電阻。在上述方法及具體實例之一些具體實例中，陰離子交換膜截留自陽極電解質進入第三腔室或鹽水室或陰極電解質大於 80%、或大於 90%、或大於 99%、或大於 99.9% 的總金屬離子量。在上述方法及具體實例之一些具體實例中，陰離子交換膜的操作溫度大於 70°C 。

[0144] 本文亦提供在陽極腔室內陽極電解質中的陽極與金屬離子接觸的系統，其中陽極經組態後可在陽極腔室內將呈較低氧化態之金屬離子轉換為呈較高氧化態；陰極在陰極腔室內與陰極電解質接觸其經組態後可在陰極腔室內產生鹼、水或氫氣；以及陰離子交換膜其包含強化材料及介於 20-130 μm 或介於 20-75 μm 或介於 50-100 μm 之厚度。本文亦提供在陽極腔室內陽極電解質中的陽極與金屬離子接觸的系統，其中陽極經組態後可在陽極腔室內將呈較低氧化態之金屬離子轉換為呈較高氧化態；陰極在陰極腔室內與陰極電解質接觸其經組態後可在陰極腔室內產生鹼；陰離子交換膜分隔陽極電解質與鹽水室(或第三電解質)；陽離子交換膜分隔陰極電解質與鹽水室；其中陰離子交換膜其包含強化材料及介於 20-130 μm 或介於 20-75 μm 或介於 50-100 μm 的厚度。

[0145] 在上述系統之一些具體實例中，強化材料選自但不限於高分子材料例如聚乙烯、聚丙烯、聚醚醚酮與玻璃纖維。在上述系統及具體實例之一些具體實例中，AEM 的厚度介於 50-100 μm 。在上述系統及具體實例之一些具體實例中，陰離子交換膜經組態後此類 AEM 具有 $1-3\Omega\text{cm}^2$ 的歐姆電阻。在上述系統及具體實例之一些具體實例中，陰離子交換膜經組態後此類 AEM 可截留自陽極電解質進入第三腔室或鹽水室或陰極電解質大於 80%、或大於 90%、或大於 99%、或大於 99.9% 的總金屬離子量。在上述系統及具體實例之一些具體實例中，陰離子交換膜的操作溫度大於 70°C 。

[0146] 陽離子交換膜之實例包含但不限於，陽離子交換膜由含有陰離子雜團的全氟化聚合物構成，例如磺酸及/或羧酸基團。然而，可以理解在一些具體實例中，根據不同的需求以限制或允許特定陽離子或陰離子物質在電

解質間轉移，陰離子交換膜的限制性更強，從而允許一種陽離子的遷移而限制另一種陽離子可以被用作為，例如可使用陰離子交換膜其允許鈉離子自陽極電解質遷移至陰極電解質內同時限制其他離子從陽極電解質遷移到陰極電解質(圖 3B)。同樣地，在一些具體實例中，根據不同的需求以限制或允許特定陰離子物質在電解質間轉移，陰離子交換膜的限制性更強，從而允許一種陰離子物質的遷移而限制另一種陰離子物質可以被用作為，例如可使用陰離子交換膜其允許氯離子自陰極電解質遷移至陽極電解質內同時限制氫離子從陰極電解質遷移到陽極電解質。此等限制型陽離子交換膜為市售並可由本領域中一般技術人員來選擇。

[0147] 在一些具體實例中，應酌情選擇該等膜，從而其可在酸性及/或鹼性電解溶液中起作用。膜之其他合乎需要之特徵包括高離子選擇性、低離子電阻、高碎裂強度，及在室溫至 150°C 或更高的溫度範圍內於酸性電解溶液中或在相似溫度範圍內於鹼性溶液中具高穩定性。在一些具體實例中，需要離子交換膜防止金屬離子自陽極液轉移至陰極液中。在一些具體實例中，可使用在以下範圍內穩定之膜：0°C 至 150°C；0°C 至 90°C；或 0°C 至 80°C；或 0°C 至 70°C；或 0°C 至 60°C；或 0°C 至 50°C；或 0°C 至 40°C；或 0°C 至 30°C；或 0°C 至 20°C；或 0°C 至 10°C。在一些具體實例中，可使用在以下範圍內穩定的膜：0°C 至 90°C；或 0°C 至 80°C；或 0°C 至 70°C；或 0°C 至 60°C；或 0°C 至 50°C；或 0°C 至 40°C。對於其他具體實例，可能適用的是，利用允許一種類型之陽離子遷移而不允許另一類型之陽離子遷移；或允許一種類型之陰離子遷移而不允許另一類型之陰離子遷移的離子特異性離子交換膜來在電解質中達成所需產物。在一些具體實例中，在系統中膜可在以下範圍內之溫度下保持穩定且具功能性達所需持續時間，例如數天、數週或數月或數年：0°C 至 90°C；或 0°C 至 80°C；或 0°C 至 70°C；或 0°C 至 60°C；或 0°C 至 50°C；或 0°C 至 40°C；或 0°C 至 30°C；或 0°C 至 20°C；或 0°C 至 10°C，及較高及/或較低溫度。在一些具體實例中，舉例而言，膜可在 100°C、90°C、80°C、70°C、60°C、50°C、40°C、30°C、20°C、10°C、5°C 及較高或較低之電解質溫度下保持穩定且具功能性達至少 1 天、至少 5 天、10 天、15 天、20 天、100 天、1000 天、5 年-10 年或 10 年以上。

[0148] 膜之歐姆電阻可能影響跨越陽極與陰極之電壓降，例如隨著膜之歐姆電阻增加，跨越陽極與陰極之電壓可能增加，反之亦然。可使用之膜包括(但不限於)歐姆電阻相對較低且離子遷移率相對較高之膜；以及水化特徵相對較高之膜，該等水化特徵隨溫度而增強且從而降低歐姆電阻。藉由選擇此項技術中已知之歐姆電阻較低之膜，可降低在規定溫度下跨越陽極與陰極的電壓降。

[0149] 在整個膜中可散佈包括酸基之離子通道。此等離子通道可自基質之內表面延伸至外表面且酸基可容易地在可逆反應中將水結合成水合水。此水結合成水合水可遵循一級反應動力學，從而反應速率與溫度成正比。因此，膜可經選擇以提供相對較低之歐姆電阻及離子電阻，同時在系統中針對一定範圍之操作溫度提供改良之強度及電阻。

電解質

[0150] 在本文所述之方法及系統之一些具體實例中，含有金屬離子之陽極電解質可含有呈較低氧化態之金屬離子與呈較高氧化態之金屬離子的混合物。在一些具體實例中，可能需要在陽極電解質中具有呈較低氧化態之金屬離子與呈較高氧化態之金屬離子的混合物。在一些具體實例中，與不飽和或飽和烴接觸之陽極電解質含有呈較低氧化態之金屬離子及呈較高氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，呈較低氧化態之金屬離子與呈較高氧化態之金屬離子以一比率存在，以使得金屬離子與不飽和或飽和烴進行反應形成鹵烴或磺化烴。在一些具體實例中，呈較高氧化態之金屬離子與呈較低氧化態之金屬離子的比率為 20:1 至 1:20；或 14:1 至 1:2；或 14:1 至 8:1；或 14:1 至 7:1；或 2:1 至 1:2；或 1:1 至 1:2；或 4:1 至 1:2；或 7:1 至 1:2。

[0151] 在本文所述之方法及系統之一些具體實例中，本發明之電化學系統及方法中之陽極電解質含有 4 -7M 範圍內之呈較高氧化態之金屬離子、0.1-2M 範圍內之呈較低氧化態之金屬離子，及 1 -3M 範圍內之氯化鈉。陽極電解質可視情況含有 0.01-0.1M 鹽酸。在本文所述之方法及系統之一些具體實例中，與不飽和或飽和烴反應之陽極電解質含有 4 -7M 範圍內之呈較高氧化態之金屬離子、0.1-2M 範圍內之呈較低氧化態之金屬離子，及 1-3M 範圍內之氯化鈉。陽極電解質可視情況含有 0.01-0.1M 鹽酸。

[0152] 在一些具體實例中，陽極電解質含有呈較低氧化態之金屬離子及可

忽略的或低量的成較高氧化態之金屬離子的高電壓效率。在呈較高氧化態之金屬離子被送入反應器與烴類反應前，可加以補充到自電化學電解槽排出的金屬溶液內。在金屬溶液從反應器循環回電化學電解槽前，呈較高氧化態之金屬離子可以被移除或分離以及含有呈較低氧化態之金屬離子的溶液可以加入電化學電解槽中。此等在電化學電解槽之前及之後的分離及/或純化金屬溶液在以下詳述。

[0153] 在本文所述之方法及系統之一些具體實例中，陽極電解質除金屬離子之外亦可含有另一陽離子。其他陽離子包括但不限於鹼金屬離子及/或鹼土金屬離子，諸如但不限於鋰、鈉、鈣、鎂等。添加至陽極電解質中之其他陽離子之量可為 0.01 M-5 M；或 0.01 M-1 M；或 0.05 M-1 M；或 0.5 M-2 M；或 1 M-5 M。

[0154] 在本文所述之方法及系統之一些具體實例中，陽極電解質可含有酸。可將酸添加至陽極電解質中以使陽極液之 pH 值達到 1 或 2 或更低。酸可為鹽酸或硫酸。

[0155] 在一些具體實例中，本文提供之電化學系統及方法中的電解質包含水性介質其含有多於 5wt% 的水。在一些具體實例中，水性介質包含多於 5wt% 的水；或多於 5.5wt% 的水；或多於 6wt% 的水；或多於 20wt% 的水；或多於 50wt% 的水；或多於 80wt% 的水；或多於 90wt% 的水；或約 99wt% 的水；或介於 5-100wt% 的水；或介於 5-99wt% 的水；或介於 5-90wt% 的水；或介於 5-70wt% 的水；或介於 5-50wt% 的水；或介於 5-20wt% 的水；或介於 5-10wt% 的水；或介於 6-100wt% 的水；或介於 6-99wt% 的水；或介於 6-90wt% 的水；或介於 6-50wt% 的水；或介於 6-10wt% 的水；或介於 10-100wt% 的水；或介於 10-75wt% 的水；或介於 10-50wt% 的水；或介於 20-100wt% 的水；或介於 20-50wt% 的水；或介於 50-100wt% 的水；或介於 50-75wt% 的水；或介於 50-60wt% 的水；或介於 70-100wt% 的水；或介於 70-90wt% 的水；或介於 80-100wt% 的水。在一些具體實例中，水性介質可包括水溶性有機溶劑。

[0156] 在本文所述之方法及系統之一些具體實例中，陽極電解質中金屬離子之總量，或陽極電解質中銅之量，或陽極電解質中鐵之量，或陽極電解質中鉻之量，或陽極電解質中錫之量，或鉑之量或與不飽和或飽和烴接觸之金屬離子之量為 1-12M；或 1-11M；或 1-10M；或 1-9M；或 1-8M；或

1-7M；或 1-6M；或 1-5M；或 1-4M；或 1-3M；或 1-2M；或 2-12M；或 2-11M；或 2-10M；或 2-9M；或 2-8M；或 2-7M；或 2-6M；或 2-5M；或 2-4M；或 2-3M；或 3-12M；或 3-11M；或 3-10M；或 3-9M；或 3-8M；或 3-7M；或 3-6M；或 3-5M；或 3-4M；或 4-12M；或 4-11M；或 4-10M；或 4-9M；或 4-8M；或 4-7M；或 4-6M；或 4-5M；或 5-12M；或 5-11M；或 5-10M；或 5-9M；或 5-8M；或 5-7M；或 5-6M；或 6-12M；或 6-11M；或 6-10M；或 6-9M；或 6-8M；或 6-7M；或 7-12M；或 7-11M；或 7-10M；或 7-9M；或 7-8M；或 8-12M；或 8-11M；或 8-10M；或 8-9M；或 9-12M；或 9-11M；或 9-10M；或 10-12M；或 10-11M；或 11-12M。在一些具體實例中，如上所述陽極電解質中之離子總量為呈較低氧化態之金屬離子的量加上呈較高氧化態之金屬離子的量；或呈較高氧化態之金屬離子之總量；或呈較低氧化態之金屬離子之總量。

[0157] 在一些具體實例中，電化學電解槽內之呈較低氧化態金屬離子的濃度介於 0.5M 至 2M 或介於 0.5M 至 1M 以及呈較高氧化態金屬離子的濃度介於 4M 至 5M。在一些具體實例中，反應器內之呈較低氧化態金屬離子的濃度介於 0.5M 至 2M 或介於 1M 至 2M 以及呈較高氧化態金屬離子的濃度介於 4M 至 5M。在一些具體實例中，在電化學電解槽以及反應器中呈較低氧化態金屬離子的濃度介於 0.5M 至 2M 以及呈較高氧化態金屬離子之濃度介於 4M 至 5M。

[0158] 在一些具體實例中，在本文提供之系統及方法中，包括陰極液或陰極電解質及/或陽極液或陽極電解質或安置於 AEM 與 CEM 之間的第三電解質的水系電解液包括但不限於鹹水或淡水。鹹水包括(但不限於)海水、鹽水及/或半鹹水。在一些具體實例中，本文提供之系統及方法中陰極電解質包括但不限於海水、淡水、鹽水、半鹹水、氫氧化物，諸如氫氧化鈉或其組合。鹹水在其習知意義上用以指除淡水以外的多種不同類型水性流體，其中鹹水包括但不限於半鹹水、海水及鹽水(包括天然存在之地下鹽水或人為地下鹽水及人造鹽水，例如地熱設備廢水、脫鹽廢水等)以及鹽度大於淡水之其他生理食鹽水。鹽水為以鹽飽和或幾乎飽和之水且鹽度為 50 ppt(千分率)或 50 ppt 以上。半鹹水為鹽度大於淡水，但鹽度不如海水的水，其鹽度在 0.5 ppt 至 35 ppt 範圍內。海水為來自大海或海洋之水且鹽度在 35 ppt 至

50 ppt 範圍內。鹹水來源可為天然存在之來源(諸如大海、海洋、湖泊、沼澤、三角灣、瀉湖等)或人造來源。在一些具體實例中，本文提供之系統包括來自陸地鹽水之鹹水。在一些具體實例中，將自電化學電解槽中抽取之耗乏之鹹水補充以鹽且再循環回電化學電解槽中。

[0159] 在一些具體實例中，電解質包含陰極電解質及/或陽極電解質及/或第三電解質，例如鹽水包括含有超過 1% 氯離子含量的水，例如氯化鈉；超過 10% 的氯化鈉；超過 50% 的氯化鈉；超過 70% 的氯化鈉；或介於 1-99% 的氯化鈉；或介於 1-70% 的氯化鈉；或介於 1-50% 的氯化鈉；或介於 1-10% 的氯化鈉；或介於 10-99% 的氯化鈉；或介於 10-50% 的氯化鈉；或介於 20-99% 的氯化鈉；或介於 20-50% 的氯化鈉；或介於 30-99% 的氯化鈉；或介於 30-50% 的氯化鈉；或介於 40-99% 的氯化鈉；或介於 40-50% 的氯化鈉；或介於 50-90% 的氯化鈉；或介於 60-99% 的氯化鈉；或介於 70-99% 的氯化鈉；或介於 80-99% 的氯化鈉；或介於 90-99% 的氯化鈉；或介於 90-95% 的氯化鈉。在一些具體實例中，上述列舉的百分比適用於氯化銨、氯化鐵、溴化鈉、碘化鈉或硫酸鈉作為電解質。在本文列舉的百分比包含 wt% 或 wt/wt% 或 wt/v%。應瞭解本文所述之所有含有氯化鈉的電化學系統可以被適當的電解質替換，諸如但不限於氯化銨、溴化鈉、碘化鈉、硫酸鈉或其組合。

[0160] 在一些具體實例中，諸如鹹水、淡水及/或氫氧化鈉之陰極電解質不包括鹼土金屬離子或二價陽離子。如本文所用之二價陽離子包括鹼土金屬離子，諸如但不限於鈣、鎂、鋇、鋇、鐳等。在一些具體實例中，諸如鹹水、淡水及/或氫氧化鈉之陰極電解質包括 1% w/w 以下二價陽離子。在一些具體實例中，諸如海水、淡水、鹽水、半鹹水及/或氫氧化鈉之陰極電解質包括 1% w/w 以下二價陽離子。在一些具體實例中，諸如海水、淡水、鹽水、半鹹水及/或氫氧化鈉之陰極電解質包括二價陽離子，包括但不限於鈣、鎂及其組合。在一些具體實例中，諸如海水、淡水、鹽水、半鹹水及/或氫氧化鈉之陰極電解質包括 1% w/w 以下二價陽離子，包括但不限於鈣、鎂及其組合。

[0161] 在一些具體實例中，陽極電解質包含但不限於淡水及金屬離子。在一些具體實例中，陽極電解質包含但不限於鹹水及金屬離子。在一些具體實例中，陽極電解質包含金屬離子溶液。

[0162] 在一些具體實例中，可使來自電解槽之耗乏鹼水循環回電解槽中。在一些具體實例中，陰極電解質包括 1%-90%；1%-50%；或 1%-40%；或 1%-30%；或 1%-15%；或 1%-20%；或 1%-10%；或 5%-90%；或 5%-50%；或 5%-40%；或 5%-30%；或 5%-20%；或 5%-10%；或 10%-90%；或 10%-50%；或 10%-40%；或 10%-30%；或 10%-20%；或 15%-20%；或 15%-30%；或 20%-30% 氫氧化鈉溶液。在一些具體實例中，陽極電解質包括 0-6M；或 0-4.5M；或 0-4M；或 0-3.5M；或 0-3M；或 0-2.5M；或 0-2M；或 0-1.5M；或 0-1M；或 1-5M；或 1-4.5M；或 1-4M；或 1-3.5M；或 1-3M；或 1-2.5M；或 1-2M；或 1-1.5M；或 2-5M；或 2-4.5M；或 2-4M；或 2-3.5M；或 2-3M；或 2-2.5M；或 3-5M；或 3-4.5M；或 3-4M；或 3-3.5M；或 4-5M；或 4.5-5M 金屬離子溶液。在一些具體實例中，陽極不形成氧氣。在一些具體實例中，陽極不形成氯氣。

[0163] 在一些具體實例中，本文提供之方法中電化學電解槽受到第一電解質的調節並且與第二電解質進行操作可防止低電流密度下膜受到金屬鹽類的污染。舉例而言在一些具體實例中，電化學電解槽及 AEM、CEM 或其組合受到鈉鹽混合物的調節，諸如但不限於硫酸鈉與亞鐵鹽，諸如但不限於硫酸亞鐵作為電解質並與該混合電解質的電壓穩定後，電化學電解槽可與氯化鈉/金屬氯化物電解質進行操作。申請人意外地且出乎意料地發現，電解槽只受到單一鈉鹽調節時，諸如但不限於單獨使用硫酸鈉時導致氧氣的產生，其可能對陽極材料有害。然而，使用硫酸鹽諸如但不限於除去硫酸鈉之硫酸亞鐵可藉由防止水分解為氧氣及將進行氧化還原作用之亞鐵離子取代為三價鐵離子，以避免生成氧氣。使用硫酸鈉與硫酸亞鐵混合物的額外優勢為電解槽之使用電壓低於陽極處生成氧氣的電解槽。因此，當產生氧氣需要高壓整流器時低壓整流器可以反向使用。應瞭解只要與金屬鹽的陽極電位低於操作電解槽的電位，其他金屬鹽即可用於代替硫酸亞鐵。亦需要無法污染 AEMs 的金屬鹽。此類金屬之實例包含但不限於亞錫鹽、亞硝酸鹽、亞硒酸、亞硫酸鹽、任何鉻鐵礦、任何亞磷酸鹽、亞鐵氰化物或其組合。該支持電解質如硫酸鈉可以為任何鹽類其可溶於水性介質中，但不參與陽極反應。此種鹽類之實例包含但不限於氯化物或硫酸鹽或任何鹼金屬或任何鹼土金屬。

[0164] 因此，在一些具體實例中，提供包含在陽極腔室內陽極與第一陽極電解質接觸之方法，其中第一電解質為兩種鹽類的組合。在陽極腔室內用第一電解質調節離子交換膜；陽極與包含第三金屬離子之第二陽極電解質進行接觸。以及於陽極處使呈較低氧化態之第三金屬離子氧化為呈較高氧化態，其中離子交換膜與第一電解質的調節可避免膜受第二電解質在低電流密度下金屬的污染。在一些具體實例中，上述方法包含陰極在陰極腔室內與陰極電解質接觸以及由至少一個離子交換膜隔開陽極與陰極。在一些具體實例中，上述方法與具體實例包含在陰極形成鹼、水及/或氫氣。在一些具體實例中，上述方法與具體實例包含含有兩種金屬鹽類混合物的第一電解質，其為鈉鹽與亞鐵鹽之混合；第二電解質為氯化鈉；以及在第二電解質內的第三金屬離子為銅。在一些具體實例中，所述方法進一步包括與第二陽極電解質接觸，其含有呈較高氧化態之金屬離子與不飽和及/或飽和烴反應形成鹵化烴。在一些具體實例中，離子交換膜為陽離子交換膜 (CEM)、陰離子交換膜(AEM)或其組合。

[0165] 根據在陰極電解質中鹼度的需求，陰極電解質之 pH 值可被調整或在一些具體實例中可維持在介於 6 及 12；或介於 7 及 14 或更大的值；或介於 7 及 13；或介於 7 及 12；或介於 7 及 11；或介於 10 及 14 或更大的值；或介於 10 及 13；或介於 10 及 12；或介於 10 及 11。在一些具體實例中，陰極電解質的 pH 值可被調節至 7 及 14 之間或更大的值，pH 值少於 12，pH 值為 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 及/或更大的值。

[0166] 同樣，在系統之一些具體實例中，調整陽極電解質之 pH 值且維持在 0-7；或 0-6；或 0-5；或 0-4；或 0-3；或 0-2；或 0-1。由於跨越陽極與陰極之電壓可能視若干因素而定，包括陽極電解質與陰極電解質之間 pH 值的差異(如可由此項技術中熟知之能斯特方程式所確定)，所以在一些具體實例中，可將陽極電解質之 pH 值調整至 0-7 之間的值，包括 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5 及 7，視所需之跨越陽極與陰極之操作電壓而定。因此，在等效系統中，當需要降低所用能量及/或跨越陽極與陰極之電壓時，例如如在氯-鹼法中，可如本文所揭示將二氧化碳或含有已溶解二氧化碳之溶液添加至陰極電解質中以達成介於陽極電解

質與陰極電解質之間所需之 pH 值差異。

[0167] 該系統經組態後可透過調整陽極電解質之 pH 值、陰極電解質之 pH 值、陰極電解質內氫氧化物的濃度、抽取及補充陽極電解質、及/或抽取及補充陰極電解質，以產生在陽極電解質與陰極電解質之間任何所以的 pH 值差異。藉由調節在陽極電解質與陰極電解質之間的 pH 值差異，通過陽極與陰極的電壓可以進行調整。在一些具體實例中，系統經組後產生至少 4 個 pH 值單位的 pH 差異；至少 5 個 pH 值單位；至少 6 個 pH 值單位；至少 7 個 pH 值單位；至少 8 個 pH 值單位；至少 9 個 pH 值單位；或介於 4-12 個 pH 值單位；或介於 4-9 個 pH 值單位；或介於 3-12 個 pH 值單位；或介於 3-9 個 pH 值單位；或介於 5-12 個 pH 值單位；或介於 5-9 個 pH 值單位；或介於 6-12 個 pH 值單位；或介於 6-9 個 pH 值單位；或介於 7-12 個 pH 值單位；或介於 7-9 個 pH 值單位；或介於 8-12 個 pH 值單位；或介於 8-9 個 pH 值單位；介於陽極電解質與陰極電解質之間。在一些具體實例中，該系統經組態後產生介於陽極電解質與陰極電解質之間至少 4 個 pH 值單位的 pH 差異。

[0168] 在一些具體實例中，在本文提供之方法及系統中，電化學電解槽中之陽極電解質及陰極電解質在室溫下或在高溫下，諸如在高於 40°C，或高於 50°C，或高於 60°C，或高於 70°C，或高於 80°C，或 30-70°C 下，或 70-150°C 下操作。

[0169] 在一些具體實例中，相較於氯-鹼法或使用 ODC 之氯-鹼法或任何其他在陽極腔室中將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態之方法，本文提供之系統產生可產生鹼之低至零電壓系統。在一些具體實例中，本文所述之系統在以下電壓下操作：2.5 V 以下；或 2 V 以下；或 1.2V 以下；或 1.1V 以下；或 1V 以下；或 0.9 V 以下；或 0.8 V 以下；或 0.7 V 以下；或 0.6 V 以下；或 0.5 V 以下；或 0.4 V 以下；或 0.3 V 以下；或 0.2 V 以下；或 0.1 V 以下；或零電壓；或 0-1.2V；或 0-1V；或 0-0.5V；或 0.5-1V；或 0.5-2V；或 0-0.1V；或 0.1-1V；或 0.1-2V；或 0.01-0.5V；或 0.01-1.2V；或 1-1.2V；或 0.2-1V；或 0V；或 0.5V；或 0.6V；或 0.7V；或 0.8V；或 0.9V；或 1V。

[0170] 如本文所用之「電壓」包括施加於電化學電解槽或自電化學電解槽

汲取之驅使電化學電解槽中陽極與陰極之間進行所需反應的電壓或偏壓。在一些具體實例中，所需反應可為陽極與陰極之間的電子轉移，從而在陰極電解質中形成鹼溶液、水或氫氣且在陽極處氧化金屬離子。在一些具體實例中，所需反應可為陽極與陰極之間的電子轉移，從而在陽極電解質中由呈較低氧化態之金屬離子形成呈較高氧化態之金屬離子。可藉由任何用於跨越電化學電解槽之陽極與陰極施加電流之構件將電壓施加於電化學電解槽。該等構件在此項技術中為熟知的且包括(但不限於)諸如以下之裝置：電源、燃料電池、由日光供電之裝置、由風供電之裝置以及其組合。提供電流之電源類型可為任何為熟習此項技術者所知之電源。舉例而言，在一些具體實例中，可藉由將電解槽之陽極及陰極連接至外部直流(DC)電源來施加電壓。電源可為整流成 DC 之交流電(AC)。DC 電源可具有可調整電壓及電流以將所需量之電壓施加至電化學電解槽。

[0171] 在一些具體實例中，施加於電化學電解槽之電流為至少 50 mA/cm²；或至少 100 mA/cm²；或至少 150 mA/cm²；或至少 200 mA/cm²；或至少 500 mA/cm²；或至少 1000 mA/cm²；或至少 1500 mA/cm²；或至少 2000 mA/cm²；或至少 2500 mA/cm²；或 100-2500 mA/cm²；或 100-2000 mA/cm²；或 100-1500 mA/cm²；或 100-1000 mA/cm²；或 100-500 mA/cm²；或 200-2500 mA/cm²；或 200-2000 mA/cm²；或 200-1500 mA/cm²；或 200-1000 mA/cm²；或 200-500 mA/cm²；或 500-2500 mA/cm²；或 500-2000 mA/cm²；或 500-1500 mA/cm²；或 500-1000 mA/cm²；或 1000-2500 mA/cm²；或 1000-2000 mA/cm²；或 1000-1500 mA/cm²；或 1500-2500 mA/cm²；或 1500-2000 mA/cm²；或 2000-2500 mA/cm²。

[0172] 在一些具體實例中，當施加電流為 100-250 mA/cm² 或 100-150 mA/cm² 或 100-200 mA/cm² 或 100-300 mA/cm² 或 100-400 mA/cm² 或 100-500 mA/cm² 或 150-200 mA/cm² 或 200-150 mA/cm² 或 200-300 mA/cm² 或 200-400 mA/cm² 或 200-500 mA/cm² 或 150 mA/cm² 或 200 mA/cm² 或 300 mA/cm² 或 400 mA/cm² 或 500 mA/cm² 或 600 mA/cm² 時在 0 V 至 3 V 之電壓下操作電解槽。在一些具體實例中，電解槽在 0 V 至 1 V 下操作。在一些具體實例中，當施加電流為 100-250 mA/cm² 或 100-150 mA/cm² 或 150-200 mA/cm² 或 150 mA/cm² 或 200 mA/cm² 時在 0 V 至 1.5 V 下操作電

解槽。在一些具體實例中，在 0 V 至 1 V 下於 100-250 mA/cm² 或 100-150 mA/cm² 或 150-200 mA/cm² 或 150 mA/cm² 或 200 mA/cm² 之安培負載下操作電解槽。在一些具體實例中，在 0.5 V 下於 100-250 mA/cm² 或 100-150 mA/cm² 或 150-200 mA/cm² 或 150 mA/cm² 或 200 mA/cm² 之電流或安培負載下操作電解槽。

[0173] 在一些具體實例中，本文提供之系統及方法進一步在陽極與離子交換膜及/或陰極與離子交換膜之間包括滲濾器及/或間隔物。含有滲濾器及/或間隔物之電化學系統係描述於 2011 年 2 月 14 日申請之美國臨時申請案第 61/442,573 號中，該申請案在本發明中以全文引用之方式併入本文中。

[0174] 本文提供之系統適用於或可用於本文所述之一或多種方法中之任一者。在一些具體實例中，本文提供之系統進一步包括可操作地連接至陰極腔室之氧氣供應或輸送系統。氧氣輸送系統經組態以向氣體擴散型陰極提供氧氣。在一些具體實例中，氧氣輸送系統經組態以將氣體輸送至氣體擴散型陰極，在氣體擴散型陰極處催化氣體還原成氫氧根離子。在一些具體實例中，氧氣及水還原成氫氧根離子；回收系統中未反應之氧氣；且再循環至陰極。可使用任何將氧氣自外部來源導引至陰極之構件將氧氣供應至陰極。該等用於將氧氣自外部來源導引至陰極之構件或氧氣輸送系統在此項技術中為熟知的且包括但不限於管線、管道、導管及其類似物。在一些具體實例中，系統或氧氣輸送系統包括將氧氣自外部來源導引至陰極之管道。應瞭解，氧氣可自電解槽底部、電解槽頂部或側向導引至陰極。在一些具體實例中，將氧氣導引至陰極之背面，在此處氧氣不與陰極液直接接觸。在一些具體實例中，氧氣可經由多個入口埠導引至陰極。在本文提供之方法及系統中向氣體擴散型陰極提供氧氣之氧氣來源包括此項技術中已知之任何氧氣來源。該等來源包括但不限於環境空氣、來自氣缸之商業級氧氣、藉由分餾液化空氣獲得之氧氣、藉由使空氣通過沸石床所獲得之氧氣、由水電解而獲得之氧氣、藉由在高壓或高電流下迫使空氣通過基於二氧化鋯之陶瓷膜所獲得之氧氣、化學氧氣產生器、絕緣槽車中呈液體形式之氧氣，或其組合。在一些具體實例中，氧氣來源亦可提供二氧化碳氣體。在一些具體實例中，來自氧氣來源之氧氣在施與陰極腔室中之前可經純化。在一些具體實例中，來自氧氣來源之氧氣原樣用於陰極腔室中。

與不飽和烴或飽和烴反應

[0175] 在一些具體實例中，使圖 1A、1B、2、4A、4B 中電化學系統之陽極電解質內生成呈較高氧化態之金屬，基於陰離子會連接在金屬的原理，呈較高氧化態之金屬與飽和或不飽和烴反應形成相應的鹵烴或磺化烴。舉例而言如金屬氯化物、金屬溴化物、金屬碘化物、金屬硫酸鹽等，經不飽和烴與金屬鹵化物或金屬硫化物反應後產生相應之氯烴、溴烴、碘烴或磺化烴。在一些具體實例中，金屬鹵化物或金屬硫酸鹽與飽和烴反應，以產生產物以及呈較低氧化態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽。接著可使呈較低氧化態之金屬離子再循環回電化學系統中以產生呈較高氧化態之金屬離子。金屬離子在循環回電化學電解槽前的分離及純化會在下文詳加說明。

[0176] 本文使用之“鹵烴”或“鹵代烴”包含鹵基(halo)取代烴，鹵基基於可允許價數與烴類連接的原則可為任何數目之鹵素。鹵素包含氟、氯、溴、碘。鹵烴之實例包含氯烴、溴烴、碘烴。氯烴包含但不限於單氯烴、雙氯烴、三氯烴。金屬鹵化物諸如但不限於金屬氯化物、金屬溴化物、金屬碘化物，由陽極腔室產生的呈較高氧化態之金屬氯化物、金屬溴化物、金屬碘化物可用於其它用途，諸如但不限於用於生產氯烴、溴烴、碘烴，諸如但不限於單氯烴、雙氯烴、三氯烴、單溴烴、雙溴烴、三溴烴、單碘烴、雙碘烴、三碘烴等。鹵基或磺基烴的烴為從產生鹵基或磺基烴中的任何烴類。舉例而言，EDC 為通過乙烯的雙鍵上加入氯原子生成的鹵化烴或通過將乙烷之氫原子替換為氯原子所生成的鹵化烴。

[0177] 如本文所使用之「磺化烴」包括基於可允許價數經一或多個-SO₃H 或-OSO₂OH 取代之烴。

[0178] 如本文所用之「不飽和烴」包括具有不飽和碳之烴或在相鄰碳原子之間具有至少一個雙鍵及/或至少一個參鍵的烴。不飽和烴可為直鏈、分支鏈或環狀烴(芳族或非芳族)。舉例而言，烴可為烯烴、炔烴、非芳族烴(諸如環己烯)、芳族烴或經取代之不飽和烴，諸如但不限於鹵化不飽和烴。具有至少一個雙鍵之烴可稱作烯烴(olefin)或烯烴(alkene)且可具有未經取代之烯烴之通式 C_nH_{2n}，其中 n 為 2-20 或 2-10 或 2-8 或 2-5。在一些具體實例中，烯烴上之一或多個氫可進一步經其他官能基取代，諸如(但不限於)鹵素(包括氯、溴、碘及氟)、羧酸(-COOH)、羥基(-OH)、胺等。不飽和烴包括所有

不飽和異構形式，諸如(但不限於)順式及反式異構體、E 型及 Z 型異構體、位置異構體等。

[0179] 經取代或未經取代之烯烴之實例包括但不限於乙烯、氯乙烯、溴乙烯、碘乙烯、丙烯、氯丙烯、羥基丙烯、1-丁烯、2-丁烯(順式或反式)、異丁烯、1,3-丁二烯、戊烯、己烯、環丙烯、環丁烯、環己烯等。

[0180] 具有至少一個三鍵之烴可稱作炔烴且可具有未經取代之炔烴之通式 C_nH_{2n-2} ，其中 n 為 2-10 或 2-8 或 2-5。在一些具體實例中，炔烴上之一或多個氫可進一步經其他官能基取代，諸如但不限於鹵素、羧酸、羥基等。經取代或未經取代之炔烴之實例包括但不限於乙炔、丙炔、氯丙炔、溴丙炔、丁炔、戊炔、己炔等。

[0181] 在一些具體實例中，在上述方法及系統具體實例中及本文所述之不飽和烴為 C2-C10 烯烴或 C2-C8 烯烴或 C2-C6 烯烴或 C2-C5 烯烴或 C2-C4 烯烴或 C2-C3 烯烴。在一些具體實例中，在上述方法及系統具體實例中及本文所述之不飽和烴為 C2-C10 炔烴或 C2-C8 炔烴或 C2-C6 炔或 C2-C5 炔烴或 C2-C4 炔烴或 C2-C3 炔烴。在本文所述方法與系統之一些具體實例中，本文描述之不飽和烴為乙烯。由此類不飽和烴生成之鹵烴為，例如二氯化乙烯(EDC)、氯乙醇、氯丁烷、二氯丁烷、氯丁醇等。

[0182] 在一些方法及系統之具體實例中，陽極不產生氯氣。在一些方法及系統之具體實例中，不飽和烴與呈較高氧化態之金屬離子的處理不需要氧氣及/或氯氣。在一些方法及系統之具體實例中，陽極不產生氯氣以及不飽和烴與呈較高氧化態之金屬離子的處理不需要氧氣及/或氯氣。

[0183] 圖 2 電化學系統之實例如 6 中所示。應瞭解，圖 6 之系統 600 僅供說明之用，及其它具不同氧化態之金屬離子、其它不飽和烴以及其它在電化學系統中除鹼之外生成的產物，例如陰極腔室內的水或氫氣，皆適用於此系統。在一些具體實例中，如圖 6 所示電化學系統 600 包含能使水及氧反應產生氫氧離子的氧去極化陰極。該系統 600 亦包含將金屬離子自氧化態 1+轉變為 2+的陽極。 Cu^{2+} 離子與氯離子形成 $CuCl_2$ 。金屬氯化物 $CuCl_2$ 在與不飽和烴進行反應，諸如但不包含乙烯經將金屬離子還原為較低氧化態以產生 $CuCl$ 及雙氯烴。諸如但不包含二氯乙烯。 $CuCl$ 再循環回陽極腔室轉化成 $CuCl_2$ 。應瞭解，如本文所述含有 $CuCl_2$ 之陽極電解質進入反應器，

與乙烯也可能包含 CuCl_2 反應後自反應器排出含 CuCl 及含有 CuCl 之金屬溶液。

[0184] 由本發明方法及系統形成之二氯化乙烯可用於任何商業目的。在一些具體實例中，經由諸如裂化/純化之製程使二氯化乙烯形成氯乙烯單體 (VCM)。可使用氯乙烯單體產生聚氯乙烯。在一些具體實例中，可分離在使 EDC 轉化成 VCM 期間形成之鹽酸且使其與乙炔反應以進一步形成 VCM。在一些具體實例中，可將在 VCM 形成製程中產生之 HCl 循環至本文所述之一或多個電化學系統中，其中將 HCl 用於陰極或陽極電解質中以在陰極處形成氫氣或水。

[0185] 在一些具體實例中，在水性介質中用呈較高氧化態之金屬氯化物氯化乙烯，產生二氯化乙烯、氯乙醇或其組合。在本文所述之方法及系統之一些具體實例中，由乙烯形成 10wt% 以上；或 20wt% 以上；或 30wt% 以上；或 40wt% 以上；或 50wt% 以上；或 60wt% 以上；或 70wt% 以上；或 80wt% 以上；或 90wt% 以上；或 95wt% 以上；或約 99wt%；或約 10-99wt%；或約 10-95wt%；或約 15-95wt%；或約 25-95wt%；或約 50-95wt%；或約 50-99wt%；或約 50-99.9wt%；或約 50-99.99wt% 二氯化乙烯。在一些具體實例中，其餘重量百分比可為氯乙醇，其選擇性地含有其他次要的副產物。在一些具體實例中，在反應中不形成氯乙醇。在一些具體實例中，在反應中由剩餘 EDC (亦可包含其他次要的副產物) 形成 0.001 wt% 以下，或 0.01wt% 以下，或 0.1wt% 以下，或 0.5wt% 以下，或 1wt% 以下，或 5wt% 以下，或 10wt% 以下，或 20wt% 以下之氯乙醇。在一些具體實例中，0.001wt% 以下，或 0.01wt% 以下，或 0.1wt% 以下，或 0.5wt% 以下，或 1wt% 以下，或 5wt% 以下之金屬離子存在於 EDC 產物中。在一些具體實例中，0.001wt% 以下，或 0.01wt% 以下，或 0.1wt% 以下之氯乙醇及/或金屬離子存在於 EDC 產物中。如於此所描述者，亦可形成其他副產物。

[0186] 在一些具體實例中，可對含有金屬離子之 EDC 產物進行洗滌步驟，其可包括用有機溶劑沖洗 EDC 產物或使 EDC 產物通過管柱以移除金屬離子。在一些具體實例中，可藉由蒸餾純化 EDC 產物，其中可分離可能形成之任何副產物，諸如 1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、1,1-二氯化乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、三氯乙醛 (CCl_3CHO) 及/或水合三氯乙醛

(2,2,2-三氯乙烷-1,1-二醇)，若被形成，則可分離。如下所述，有機產物之分離及純化被描述並繪示於圖 9A、9B 及 9C。

[0187] 在一些具體實例中，不飽和烴為 C3 烯烴，例如丙烯。在一些具體實例中，用丙烯處理呈較高氧化態之金屬離子，諸如 CuCl_2 ，產生二氯化丙烷 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$) 或二氯丙烷 (DCP)，其可用於製備烯丙基氯 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$)。在一些具體實例中，不飽和烴為 C4 烯烴，丁烷或丁烯。在一些具體實例中，用丁烯處理呈較高氧化態之金屬離子，諸如 CuCl_2 ，產生二氯化丁烷 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$) 或二氯丁烯 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$)，其可用於製備氯丁二烯 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$)。在一些具體實例中，不飽和烴為造成對應鹵素產物的 C5 烯烴，例如戊烯，或為 C6 烯烴，例如己烯。在一些具體實例中，不飽和烴為芳香烴，例如苯。在一些具體實例中，用苯處理呈較高氧化態之金屬離子，諸如 CuCl_2 ，以產生氯苯。在一些具體實例中，用 C2 烯烴，例如乙炔處理呈較高氧化態之金屬離子，諸如 CuCl_2 ，以產生氯乙炔、二氯乙炔、氯乙烯、二氯乙烯、四氯乙烯或其組合。在一些具體實例中，用呈較高氧化態之金屬氯化物來處理適當的不飽和烴，以形成包括但不限於以下之產物：二氯化乙烯、氯乙醇、氯丙烯、環氧丙烷(進一步去氯化氫化)、烯丙基氯、氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、五氯乙烷、1,1-二氯乙烯、氯酚、氯化甲苯等。

[0188] 在一些具體實例中，自不飽和烴反應成鹵化烴的產氯(例如使用本文所述之反應器)例如使用之金屬離子自乙烯生成 EDC 之產率、或使用之金屬離子自丙烯生成 DCP 之產率、或自丁烯生成二氯丁烯之產率大於 90% 或大於 95% 或介於 90-95% 或介於 90-99% 或介於 90-99.9%，以重量計。在一些具體實例中，由不飽和烴生成的鹵化烴之選擇性，例如自乙烯生成 EDC 之選擇性、或自丙烯生成 DCP 之選擇性、或自丁烯生成二氯丁烯之選擇性，使用之金屬離子大於 80% 或大於 90% 或介於 80-99% 的重量。在一些具體實例中，由不飽和烴生成的鹵化烴之 STY(時空產率)，例如自乙烯生成 EDC 之 STY、或自丙烯生成 DCP 之 STY、或自丁烯生成二氯丁烯之 STY 等。使用之金屬離子大於 0.1、或大於 0.5、或為 1、或大於 1、或大於 2、或大於 3、或大於 4、或大於 5、或介於 0.1-3、或介於 0.5-3、或介於 0.5-2、或介於 0.5-1、或介於 3-5、或介於 3-6、或介於 3-8。本文使用之 STY 為每時

間單位每反應器體積產量。舉例而言，產物的產量以毫升表示，時間單位為小時，體積為公升(例如參見範例 9)。反應器之體積可能為標稱之體積，例如填充床反應器中，維持填充床之容器體積即為反應器體積。消耗不飽和烴或飽和烴以形成產物的消耗量也可表示為 STY。僅作為實例，在一些具體時實例中，二氯化乙稀產物之 STY 可由乙烯於反應中消耗的量推導(例如參見範例 10)。選擇性為消耗的不飽和或飽和烴之產物/毫升的毫升數(僅例如毫升 EDC 產生/毫升消耗之乙烯)。產率可為產物分離的量。純度可為所有產品的產品/總額的量(僅例如形成有機產物之 EDC/總量的量)。

[0189] 在一些具體實例中，可使在第 1A 圖、第 1B 圖、第 2 圖、第 3A 圖、第 3B 圖、第 4A 圖、第 4B 圖、第 5A 圖及第 5B 圖之電化學系統之陽極電解質中形成的具有較高氧化態之金屬與飽和烴反應，基於連接至金屬之陰離子形成相應的鹵烴或磺化烴。舉例而言，在使飽和烴與金屬鹵化物或金屬硫酸鹽反應後，金屬氯化物、金屬溴化物、金屬碘化物或金屬硫酸鹽等可產生相應之氯烴、溴烴、碘烴或磺化烴。在一些具體實例中，金屬鹵化物或金屬硫酸鹽與飽和烴反應，以產生產物以及呈較低氧化態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽。接著可使呈較低氧化態之金屬離子再循環回電化學系統中以產生呈較高氧化態之金屬離子。

[0190] 如本文所用之「飽和烴」包括不具有不飽和碳或烴的烴。烴可為直鏈、分支鏈或環狀烴。舉例而言，烴可為經取代或未經取代之烷烴及/或經取代或未經取代之環烷烴。烴可具有未經取代之烷烴之通式 C_nH_{2n+2} ，其中 n 為 2-20，或 2-10，或 2-8，或 2-5。在一些具體實例中，烷烴或環烷烴上之一或多個氫可進一步經其他官能基取代，諸如(但不限於)鹵素(包括氯、溴、碘及氟)、羧酸(-COOH)、羥基(-OH)、胺等。

[0191] 經取代或未經取代之烷烴 C_nH_{2n+2} 之實例，其中 n 為 2-20，或 2-10，或 2-8，或 2-6，或 2-5，其包含但不限於甲烷，乙烷，氯乙烷，溴乙烷，碘乙烷，丙烷、氯丙烷、羥基丙烷、丁烷、氯丁烷、羥基丁烷、戊烷、己烷、環己烷、環戊烷、氯環戊烷、辛烷、癸烷等。

[0192] 應瞭解圖 6 所示電化學系統之實例通過用飽和烴取代不飽和烴經組態後為飽和烴。因此，可以使用適當的金屬離子如氯化鉑、氯化鈮、氯化銅等。

[0193] 在一些具體實例中，乙烷與呈較高氧化態之金屬氯化物在水性介質中之氯化作用，造成氯化乙烷、二氯化乙烷及其組合。在上述方法及系統之一些具體實例中，自乙烷形成超過 10wt%；或超過 20wt%，或超過 30wt%，或超過 40wt%，或超過 50wt%，或超過 60wt%，或超過 70wt%，或超過 80wt%，或超過 90wt%，或超過 95wt%，或超過 99wt%，或約介於 10-99wt%，或約介於 10-95wt%，或約介於 15-95wt%，或約介於 25-95wt%，或約介於 50-95wt%，或約介於 50-99wt%，或約介於 50-99.9wt%，或約介於 50-99.99wt% 的氯乙烷(乙烷氯化物)。在一些具體實例中，剩餘的重量百分比是氯乙醇及/或二氯化乙烯包括其他次要的副產物。在一些具體實例中，反應中不形成氯乙醇。在一些具體實例中，少於 0.001wt% 或少於 0.01wt% 或少於 0.1wt% 或少於 0.5wt% 或少於 1wt% 或少於 5wt% 或少於 10wt% 或少於 20wt% 的氯乙醇與其餘產品在反應中形成。在一些具體實例中，少於 0.001wt% 或少於 0.01wt% 或少於 0.1wt% 或少於 0.5wt% 或少於 1wt% 或少於 5wt% 的金屬離子存在於產物中。在一些具體實例中，少於 0.001wt% 或少於 0.01wt% 或少於 0.1wt% 的氯乙醇及/或金屬離子存在於產物中。

[0194] 在一些具體實例中，使用金屬離子由飽和烴產生鹵化烴之產率，例如由乙烷產生氯乙烷或 EDC 之產率大於 90 重量% 或大於 95 重量%，或為 90 重量% 至 95 重量%，或 90 重量% 至 99 重量%，或 90 重量% 至 99.9 重量%。在一些具體實例中，使用金屬離子由飽和烴產生鹵化烴之選擇性，例如由乙烷產生氯乙烷或 EDC 之產率大於 80 重量% 或大於 90 重量%，或為 80 重量% 至 99 重量%。在一些具體實例中，由飽和烴產生鹵化烴之 STY(時空產率) 大於 0.1 或 1、或大於 0.5、或大於 1、或大於 2、或大於 3、或大於 4、或大於 5、或為 0.3-3、或為 0.5-3、或為 0.5-2、或為 0.5-1、或為 3-5 或為 3-6 或為 3-8。

[0195] 本文提供之系統包含可操作地與連接陽極腔室的反應器，其執行鹵化或磺化反應。本文提供之“反應器”可以為執行本文提供之鹵化或磺化反應的任何容器或單位。反應器經組態後使金屬氯化物或金屬磺化物在陽極電解質內與不飽和或飽和烴接觸。反應器可以為使金屬氯化物或金屬磺化物在陽極電解質內與不飽和或飽和烴接觸的任何裝置。此類裝置或反應器已在本領域中習知包含但不限於管線、管柱、管道、輸送管、槽、連續的槽、

容器、塔、導管及其相似物。此類反應器之一些實例在本文的圖 7、8 詳述。反應器之構成亦會在下文描述。反應器可配備一個或多個控制器以控制溫度感測器、壓力感測器、控制機制、惰性氣體噴射器等，進行監控、控制，及／或促進反應執行。

[0196] 反應器與電化學系統連接之說明實例顯示於圖 7。如圖 7 所示，電化學系統之陽極腔室(電化學系統可以為本文所述之任何電學系統)與反應器連接其亦被連接至不飽和或飽和烴的來源，如圖 7 所示之乙烯(C_2H_4)實例。在一些具體實例中，電化學系統與反應器在相同的裝置內並在裝置內部連接。陽極電解質含有呈較高氧化態之金屬離子視情況地與較低氧化態之金屬離子，隨著乙烯被餽送到預應力的(例如磚砌)反應器中。乙烯的綠化作用發生在反應器內，以形成二氯化乙烯(EDC 或二氯乙烷 DCE)及呈較低氧化態金屬離子。

[0197] 反應器流出的氣體可用水(如驟冷反應器在圖中 7 所示)在預應力(例如磚砌)填充塔內驟冷。流出塔的液體也許進一步冷卻或分離成水相或 EDC 相。水相可被分為部分在循環製塔的驟冷水，其餘可再循環回反應器或電化學系統。EDC 的產物可被進一步冷卻並閃蒸分離出更多的水與溶解的乙烯。如圖 7，溶解的乙烯可被再循環。除了用清洗氣流除去惰性氣體，從驟冷塔冷凝的氣體可再循環至反應器中。清洗氣流可通過乙烯回收系統以保持高乙烯總體使用率，例如高達 95%。實驗測定可由乙烯氣體實際過程的溫度、壓力及構成的可燃性極限組成。設備的建構材料包含預應力磚砌(brick linings)、Hastealloys B 和 C、鉻鎳鐵合金、參雜鈦(例如 AKOT, Grade II)、鈹、Kynar、特夫綸、聚醚醚酮、玻璃、或其它聚合物或塑膠。反應器也可被設計為陽極電解質不斷流進流出的反應器。

[0198] 連接至電化學系統之反應器之另一說明性實例係如圖 8 所示。如圖 8 所描繪，反應器系統 800 為玻璃容器 A，自金屬凸緣 B 之頂部部分懸掛下來，藉助於焊接至凸緣頭之金屬球形支座連接至排放管線 C。玻璃反應器包裹於電加熱金屬殼 D 中。熱輸入及溫度可藉由自動溫度調整器控制。烴可經由開口 E 且經由玻璃管 F 引入金屬殼中，該玻璃管 F 可裝有燒結玻璃腳。此配置可使玻璃反應器之兩側壓力均衡。烴可在反應器底部與金屬溶液(呈較高氧化態之金屬)接觸且可鼓泡通過介質。揮發性產物、水蒸氣及／

或未反應之烴可經由管線 C 離開，該管線 C 視情況裝備有可使壓力降低至大氣壓之閥門 H。排放氣體可通過適當截留系統以移除產物。該裝置亦可裝有旁路配置 G，其允許氣體通過壓力區而不通過水性金屬介質。在一些具體實例中，如本文所述對留在容器中之還原之呈較低氧化態之金屬離子進行電解，使呈較高氧化態之金屬離子再生。

[0199] 申請人發現反應器的條件可以具高選擇性、高產率、高 STY 的產生鹵化烴諸如但不限於 EDC，來選擇。

[0200] 在一些具體實例中，具有呈較高氧化態之金屬離子的金屬氯化物與不飽和或飽和烴的反應在本文提供之反應器中執行，其反應條件包含但不限於溫度介於 100-200°C 或介於 100-175°C 或介於 150-185°C 或介於 150-175°C；壓力介於 100-500psig 或介於 100-400psig 或介於 100-300psig 或介於 150-350psig 或介於 200-300psig 或其組合。本發明提供之反應器經組態後的操作溫度介於 100-200°C 或介於 100-185°C 或介於 150-200°C 或介於 150-175°C；壓力介於 100-500psig 或介於 100-400psig 或介於 100-300psig 或介於 150-350psig 或介於 200-300psig 或其組合。在一些具體實例中，反應器的組件內襯特夫綸以防止組件腐蝕。在一些具體實例中，本文提供之反應器的反應條件包含但不限於溫度與壓力的範圍介於 35-180°C，或介於 135-175°C，或介於 140-180°C，或介於 140-170°C，或介於 140-160°C，或介於 150-180°C，或介於 150-170°C，或介於 150-160°C，或介於 155-165°C，或 140°C，或 150°C，或 160°C，或 170°C 及 200-300 psig。在一些具體實例中，本文提供之反應器的反應條件包含但不限於溫度與壓力的範圍介於 135-180°C，或介於 135-175°C，或介於 140-180°C，或介於 140-170°C，或介於 140-160°C，或介於 150-180°C 及 200-300 psig。在一些具體實例中，上述之溫度與壓力的條件產生氯化烴諸如但不限於 EDC，具高選擇性、高產率、及/或高 STY。舉例而言，在一些具體實例中，在上述之溫度與壓力的條件下產生氯化烴具有大於 0.1 STY 或大於 0.5 STY 或介於 0.1-5 STY，或介於 0.5-3 STY，或介於 0.5-2，或介於 0.5-1，或大於 80% 選擇性或介於 80-99% 選擇性。

[0201] 一種或多種其他反應條件包含但不限於金屬離子濃度、呈較低氧化態之金屬離子與呈較高氧化態之金屬離子在陽極電解質內的比例、不飽和

或飽(例如乙烯)烴與水蒸氣的分壓、陽極電解質流速、不飽和或飽和烴流速、密度(金屬鹽的函數)、黏度、及/或反應時間，可被設置為確保高選擇性、高產率、高 STY 的操作。各種反應條件已經顯示於實例部分。舉例而言，金屬離子濃度與呈較低氧化態之金屬離子與呈較高氧化態之金屬離子在陽極電解質內的比例已在本文之簡介及實例中說明。陽極液之流速已在範例 9 及 10 描繪，流速介於 150-300 kg/h；或介於 150-500 kg/h；或介於 150-1000 kg/h；或介於 150-250 kg/h。

[0202] 可透過蒸發水或熱交換器裝置移除反應熱。在一些具體實例中，反應器不需要冷卻表面，從而可以不需要溫度梯度或靠近溫度控制。

[0203] 在一些具體實例中，提供一種方法包括以陽極電解質與陽極接觸，其中陽極及電解質含有金屬離子；在陽極將呈較低氧化態之金屬離子氧化為呈較高氧化態之金屬離子；不飽和烴及飽和烴與陽極電解質進行反應，其水性介質中含有呈較高氧化態之金屬離子，以形成一種或多種有機化合物，其包括鹵化或磺化烴及呈較低氧化態之金屬離子，其中該反應具有一個或一個以上對生產鹵化或磺化烴有利的條件，具有大於 0.1 STY 或大於 0.5 STY 或介於 0.1-5 STY，或介於 0.5-3 STY，或大於 80% 選擇性或介於 80-99% 選擇性。在上述具體實例之一一些具體實例中，一種或多種反應條件包含溫度介於 100-200°C，或介於 150-250°C，壓力介於 100-300psig，或介於 200-300psig，金屬離子濃度例如介於 1-8M 或介於 3-8M，呈較低氧化態之金屬離子與呈較高氧化態之金屬離子在陽極電解質內的比例、不飽和或飽和烴之分壓，水蒸氣之分壓，陽極電解質之流速例如介於 150-300 kg/h，不飽和或飽和烴之流速，陽極電解質或水性介質之密度，陽極電解質之黏性，反應時間，或其組合。在上述具體實例之一一些具體實例中，該方法進一步包含陰極與陰極電解質接觸以在陰極電解質內產生鹼、水、及/或氫離子。在上述具體實例之一一些具體實例中，生成鹵化烴產物的反應條件具有介於 0.3-1；或介於 0.5-2；或介於 0.5-1；或介於 0.5-3 之 STY。在上述具體實例之一一些具體實例中，生成鹵化或磺化烴產物的反應條件具有大於 80%；或介於 80-99%；或介於 80-99.9%；或介於 90-99.9%；或介於 95-99.9% 之選擇性。在上述具體實例之一一些具體實例中，生成鹵化或磺化烴產物的反應條件具有大於 80%；或介於 80-99%；或介於 80-99.9%；或介於 90-99.9%；

或介於 95-99.9%之產率。在上述具體實例之一些具體實例中，生成鹵化或磺化烴產物的反應條件具有大於 90% 密度(所有產物的鹵化烴產物/產量的量)或大於 95%或大於 99%或大於 99.9% 純度。在上述具體實例之一些具體實例中，進一步包含自金屬離子溶液分離及/或純化鹵化或磺化烴。在上述具體實例之一些具體實例中，進一步包含再循環分離的含有較低氧化態金屬離子或視情形含有較高氧化態金屬離子之金屬溶液回到陽極電解質中。在上述具體實例之一些具體實例中，金屬離子、不飽和及/或飽和烴、及/或含有鹵化或磺化烴的一種或多種有機化合物，皆詳述於本文中。在上述具體實例之一些具體實例中，金屬離子為銅。在上述具體實例之一些具體實例中，不飽和烴為乙烯。在上述具體實例之一些具體實例中，磺化烴為 EDC。

[0204] 此外，申請者發現反應器的設計和配置可能以具有能夠高選擇性、高產率、高純度、和/或高 STY 的產生鹵化、磺化烴等，諸如但不限于 EDC，的方式來選擇。反應器的配置包含但不限於反應器的設計，例如長度/直徑比、液體及氣體的流速、建造的材料、填充材料與類型若反應器為填充塔、滴流床反應器或其組合。在一些具體實例中，系統可包括一個反應器或一系列多個彼此相連的反應器或個別分開操作。反應器可以是填充床，諸如但不限於凹形器皿、管線、管柱或其他容器填滿填充材料。反應器可為滴流床反應器。在一些具體實例中，填充床反應器包含將反應器經組態後其含有金屬離子之水性介質以及不飽和或飽和烴在反應器內為逆流流動，或包含一反應器其含有金屬離子之水性介質自反應器頂部流入以及乙烯氣體自底部加壓進入，例如但不限于 250psi。在一些具體實例中，在後者的情況下，乙烯氣體可能會受到壓力的方式只有當乙烯氣體消耗和壓力下降時，更多的乙烯氣體流入反應器。滴流床反應器包括一反應器其含有金屬離子之水性介質及不飽和或飽和烴(例如乙烯氣體)在反應器內順流流動。

[0205] 可將不飽和或飽和烴原料連續或間歇地餽送至鹵化容器中。高效鹵化可依賴於原料與溶液中之金屬離子之間達成緊密接觸且可藉由經設計以改良該接觸或使該接觸達到最大之技術進行鹵化反應。可藉由攪拌或振盪或任何所需技術攪動金屬離子溶液，例如可在管柱(諸如填充管柱)或滴流床反應器或本文所述之反應器中進行反應。舉例而言，在不飽和或飽和烴為

氣體時，可使用對流技術，其中不飽和或飽和烴向上通過管柱或反應器且金屬離子溶液向下通過管柱或反應器。除增強不飽和或飽和烴與溶液中之金屬離子接觸之外，本文所述之技術亦可增強不飽和或飽和烴在溶液中之溶解速率，此在溶液為水溶液且不飽和或飽和烴之水溶性較低的狀況下可為合乎需要的。亦可藉由較高壓力協助原料溶解。

[0206] 在一些具體實例中，反應器(可為滴流床或填充反應器)之組態方式為反應器的長度(或直徑)/直徑比介於 2-40(例如 2:1 至 40:1)；或介於 2-35；或介於 2-30；或介於 2-20；或介於 2-15；或介於 2-10；或介於 2-5；或介於 3-40；或介於 3-35；或介於 3-30；或介於 3-20；或介於 3-10；或介於 3-5；或介於 4-40；或介於 4-35；或介於 4-30；或介於 4-20；或介於 4-10；或介於 4-5；或介於 6-40；或介於 6-35；或介於 6-30；或介於 6-20；或介於 6-10；或介於 10-40；或介於 10-35；或介於 10-30；或介於 10-25；或介於 10-20；或介於 10-15；或介於 15-40；或介於 15-35；或介於 15-30；或介於 15-25；或介於 20-40；或介於 20-35；或介於 20-30；或介於 20-25；或介於 25-40；或介於 25-35；或介於 25-30；或介於 30-40。在一些具體實例中，上述直徑為該反應器的內徑。舉例而言，在一些具體實例中，反應器之長度/半徑比為介於 2-15；或 2-20；或 2-25；或 10-15；或 10-25；或 20-25；或 20-30；或 30-40；或 35-40；或 4-25；或 6-15；或介於 2:1-40:1；或介於 2:1-10:1；或介於 3:1 或大約 4:1。

[0207] 在本文描述之各種填充材料的各種形狀、大小、結構、濕潤特性、形式極其類似物可使用在於填充床或滴流床反應器。填充材料包含但不限於聚合物(例如特夫倫 PTFE)、陶瓷、玻璃、金屬、天然物(木材或樹皮)、或其組合。在一些具體實例中，填充材料可為規整性材料或鬆散的或非規整性的或隨機的填充或其組合。本文使用之“規整性填料”包括非流動的(unflowable)波紋金屬板或金屬絲網。在一些具體實例中，規整性填充材料可為單獨的或成堆的完全裝配於反應器的直徑中。本文所述之“非規整性填料”或“鬆散性填料”或“隨機性填料”包含流動的空隙填充式填充材料。

[0208] 鬆散性或非規整性的或隨機性填充材料之實例包含但不限於拉西環(raschig rings)(例如陶瓷材料)、鮑爾環(pall rings)(例如在金屬或塑膠)、萊辛

環(lessing rings)、邁克爾比阿爾茨基環(michael bialecki rings)(例如在金屬)、馬鞍型填料(berl saddles)、矩鞍環(intalox saddles)(例如陶瓷)、異鞍環(super intalox saddles)、泰勒環(tellerette® rings)(例如聚合材料的螺旋形)等。

[0209] 在一些具體實例中，非規整性填充材料的大小為多樣化的，其大小約介於 2mm 至約 5 英寸或約介於 $\frac{1}{4}$ 英寸至約 5 英寸。在一些具體實例中，填充材料的大小為約介於 2mm 至約 5 英寸；或約 2mm 至約 4 英寸；或約 2mm 至約 3 英寸；或約 2mm 至約 2 英寸；或約 2mm 至約 1 英寸；或約 2mm 至約 $\frac{1}{2}$ 英寸；或約 2mm 至約 $\frac{1}{4}$ 英寸；或約 $\frac{1}{4}$ 英寸至約 5 英寸；或約 $\frac{1}{4}$ 英寸至約 4 英寸；或約 $\frac{1}{4}$ 英寸至約 3 英寸；或約 $\frac{1}{4}$ 英寸至約 2 英寸；或約 $\frac{1}{4}$ 英寸至約 1 英寸；或約 $\frac{1}{4}$ 英寸至約 $\frac{1}{2}$ 英寸；或約 $\frac{1}{3}$ 英寸至約 5 英寸；或約 $\frac{1}{3}$ 英寸至約 2 英寸；或約 $\frac{1}{2}$ 英寸至約 5 英寸；或約 $\frac{1}{2}$ 英寸至約 4 英寸；或約 $\frac{1}{2}$ 英寸至約 3 英寸；或約 $\frac{1}{2}$ 英寸至約 2 英寸；或約 $\frac{1}{2}$ 英寸至約 1 英寸；或約 1 英寸至約 5 英寸；或約 1 英寸至約 4 英寸；或約 1 英寸至約 3 英寸；或約 1 英寸至約 2 英寸；或約 1 英寸至約 $\frac{1}{2}$ 英寸；或約 1 英寸至約 $\frac{1}{4}$ 英寸；或約 2 英寸至約 5 英寸；或約 3 英寸至約 5 英寸；或約 4 英寸至約 5 英寸。在一些具體實例中，填充材料的大小為約介於 $\frac{1}{4}$ 英寸至約 4 英寸；或約 $\frac{1}{2}$ 英寸至約 3 英寸；或約 1 英寸至約 2 英寸。

[0210] 規整性填充材料之實例包含但不限於具特定表面積之不同形狀的薄金屬板或金屬絲網(蜂窩形狀)。規整性材料可作為一個圈環或一層或一疊圈環或多層，其具有直徑可裝配到所述反應器的直徑中。該圈環可以是一個單獨的圈環或一疊圈環能完全填滿反應器。在一些具體實例中，反應器內之規整性填料所遺留的空隙可被非規整性填充材料填滿。

[0211] 規整性填充材料之實例包含但不限於 Flexipac®, Intalox®, Flexipac® HC®。規整性填充材料波紋片可以排列成十字形狀以製造汽相的流動通道。波紋片的交點可以創建液相與汽相的混合點。規整性填充材料可以繞管柱(反應器)軸旋轉以提供各方向的交叉混合及蒸汽的擴散及液體的流動。規整性填充材料可以各種不同波紋大小使用以及填料形態被優化達到反應器所需的最高效率、容量、及壓降。規整性填充材料以結構材料組成，諸如但不限於鈦、不銹鋼合金、碳鋼、鋁、鎳合金、銅合金、鋅、熱塑性塑膠等。在規整性填充材料內的波紋卷曲可以為任何大小，諸如但不限於 Y

指定填充材料具有自水平線的 45°傾角或 X 指定填充材料具有自水平線的 60°傾角。X 填料可對相同的表面積提供每個理論階段更低的壓降。規整性填料之特定表面積為介於 0-800 m²/m³；或介於 75-350 m²/m³；或介於 200-800 m²/m³；或介於 150-800 m²/m³；或介於 500-800 m²/m³。

[0212] 在一些具體實例中，上述之規整性或非規整性填充材料用於本文所述之產品的分離及純化的蒸餾法或驟溜塔。

[0213] 此外，在一些具體實例中提供包括一含有陽極腔室之電化學系統，陽極腔室內之陽極與含有金屬離子的陽極電解質接觸，於此陽極經組態以將呈較低氧化態之金屬離子轉化為呈較高氧化態；反應器可操作地連接至陽極腔室且經組態後與含有較高金屬氧化態之陽極電解質接觸，與飽和及/或不飽和烴形成一種或多種有機化合物，其包含鹵化或磺化烴和呈較低氧化態的金屬離子，其中反應器具有介於 2-40、或 2-30、或 4-25、或 2-10、或 15-40、或 30-40 (例如 30:1-40:1)之長度:直徑比。在上述具體實例之一些具體實例中，電化學系統進一步包括一陰極與陰極電解質接觸之陰極腔室，其中陰極經組態後在陰極電解質內以形成鹼、水及/或氫氣。在上述具體實例之一些具體實例中，該反應器為填充床反應器或滴流床反應器。在上述具體實例之一些具體實例中，該反應器充滿填充材料包含但不限於規整性填充料、非規整性填充料或其組合。鬆散的或非規整性的或隨機的填充材料之實例包含但不限於拉西環 (raschig rings)(例如陶瓷材料)、鮑爾環 (pall rings)(例如在金屬或塑膠)、萊辛環 (lessing rings)、邁克爾比阿爾茨基環 (michael bialecki rings)(例如在金屬)、馬鞍型填料 (berl saddles)、矩鞍環 (intalox saddles)(例如陶瓷)、異鞍環 (super intalox saddles)、泰勒環 (tellerette® rings)(例如聚合材料的螺旋形)等。規整性填充材料之實例包含但不限於不同形狀之波紋狀薄金屬板或金屬絲網(蜂窩結構)。在上述具體實例之一些具體實例中，非規整性填充材料的大小為多樣化的，其大小約介於 2mm 至約 5 英寸；或介於 3mm 至約 ¼ 英寸；或介於 ¼ 英寸至約 ½ 英寸。在上述具體實例之一些具體實例中，反應器經組態後生產鹵化或磺化烴具有大於 0.5；或介於 0.3-1；或介於 0.5-2；或介於 0.5-1；或介於 0.5-3 之 STY。在上述具體實例之一些具體實例中，反應器經組態後生產鹵化或磺化烴具有大於 80%；或約介於 80-99%；或約介於 80-99.9%；或約介 90-99.9%；或

約介 95-99.9%之選擇性。在上述具體實例之一些具體實例進一步包含從吮離子溶液中分離及/或純化鹵化或磺化烴之分離器。在上述具體實例之一些具體實例進一步包含將分離的金屬離子溶液其含有呈較低氧化態之金屬離子及視情況的含有成較高氧化態之金屬離子，再循環回陽極電解質之循環系統。在上述具體實例之一些具體實例中，金屬離子、不飽和及/或飽和烴、及/或一種或多種包含鹵化烴之有機化合物已在本文中詳述。在上述具體實例之一些具體實例中，金屬離子為銅。在上述具體實例之一些具體實例中，不飽和烴為乙烯。在上述具體實例之一些具體實例中，飽和烴為乙烷。在上述具體實例之一些具體實例中，鹵化烴為 EDC。

[0214] 反應器形態與填充性材料之各種實例已在本文詳述。

[0215] 在一些具體實例中，反應器可被組態以進行產物之形成反應及分離。本文在下文提供此種反應器之分離與純化部分的詳細描述。

[0216] 本文所述之方法與系統可以為批式程序或系統或連續流量方法或系統。

[0217] 本文所述之所有電化學系及反應器系統及方法皆在大於 5wt%水或大於 6wt%水或水性介質中進行反應。在一方面，該方法及系統提供在電化學電解槽內進行金屬氧化反應及在電解槽外進行還原作用，所有反應皆在水性介質中執行之優點。在不飽和或飽和烴之鹵化或磺化作用中使用水性介質不僅導致產物的高產率、高選擇性(如本文之實例所示)，也導致在水性介質中產生呈較低氧化態之金屬離子，其會再循環回電化學系統中。在一些具體實例中，由於電化學電解槽在水性介質中有效的運行，含有呈較高氧化態金屬離子之陽極電解質在水性介質中與不飽和或飽和烴反應不需要移除或最小量移除水(如通過共沸蒸餾)。因此，在本發明中電化學電解槽與催化系統中使用水性介質，提供高效及更少的能量密集整合系統及方法。

[0218] 如本文態樣及具體實例中所述不飽和或飽和烴與呈較高氧化態之金屬離子在水性介質中進行反應。在一些具體實例中，該反應可在非水性液體介質中進行，該介質可為烴原料之溶劑。液體介質或溶劑可為水性或非水性。適合之非水性溶劑為極性及非極性非質子溶劑，例如二甲基甲醯胺(DMF)、二甲亞砜(DMSO)；鹵化烴，僅例示如二氯甲烷、四氯化碳及 1,2-二氯乙烷；及有機腈，例如乙腈。有機溶劑可含有氮原子，該氮原子能夠

與呈較低氧化態之金屬形成化學鍵，從而賦予呈較低氧化態之金屬離子增強之穩定性。在一些具體實例中，乙腈為有機溶劑。

[0219] 在一些具體實例中，當將有機溶劑用於呈較高氧化態之金屬離子與烴之間的反應時，可能需要自含有金屬之介質移除水。如所指，由本文所述之電化學系統獲得的金屬離子可能含有水。在一些具體實例中，可藉由使混合物共沸蒸餾而自含有金屬離子之介質移除水。在一些具體實例中，反應介質中含有呈較高氧化態之金屬離子及不飽和或飽和烴之溶劑可含有 5 重量%至 90 重量%；或 5 重量%至 80 重量%；或 5 重量%至 70 重量%；或 5 重量%至 60 重量%；或 5 重量%至 50 重量%；或 5 重量%至 40 重量%；或 5 重量%至 30 重量%；或 5 重量%至 20 重量%；或 5 重量%至 10 重量% 之水。反應介質中可容許之水含量可視介質中之特定鹵化物載體而定，例如對於氯化銅而言，可容許之水含量大於氯化鐵。當在反應中使用水性介質時，可避免該共沸蒸餾。

[0220] 在一些具體實例中，呈較高氧化態之金屬離子與不飽和或飽和烴可在反應溫度為 50 °C 以上高至 350 °C 時進行反應。在水性介質中，可在高達 1000 psi 或 1000 psi 以下之表壓(super atmospheric pressure)下進行反應以在 50 °C 至 200 °C，通常約 120 °C 至約 180 °C 之溫度下維持反應介質呈液相。

[0221] 在一些具體實例中，呈較高氧化態之金屬離子與不飽和或飽和烴之反應可包括鹵化物載體。在一些具體實例中，鹵離子:呈較高氧化態之金屬離子總量之比率為 1:1；或大於 1:1；或 1.5:1；或大於 2:1 及/或至少 3:1。因此，舉例而言，濃鹽酸中之鹵化銅溶液中的比率可為約 2:1 或 3:1。在一些具體實例中，因鹵化物載體之高使用率，可能需要使用高濃度之金屬鹵化物且使用飽和或接近飽和之金屬鹵化物溶液。必要時，可將溶液緩衝以在鹵化反應期間將 pH 值維持在所需水準。

[0222] 在一些具體實例中，可將金屬之非鹵化物鹽添加至含有呈較高氧化態之金屬離子的溶液中。所添加之金屬鹽可溶於金屬鹵化物溶液中。適於併入氯化銅溶液中之鹽的實例包括(但不限於)硫酸銅、硝酸銅及四氟硼酸銅。在一些具體實例中，可添加與用於方法及系統中之金屬鹵化物不同的金屬鹵化物。舉例而言，在鹵化不飽和烴時可將氯化鐵添加至氯化銅系統中。

[0223] 可使用飽和、不飽和烴及/或部分鹵化烴之混合物。在一些具體實例中，可將本發明方法之能夠進一步鹵化之部分鹵化產物再循環至反應容器中直至產物回收階段且適當時直至呈較低氧化態之金屬離子再生階段。在一些具體實例中，鹵化反應可在鹵化反應容器外部，例如在獨立再生容器中繼續，且可能需要注意控制反應以避免不飽和或飽和烴過度鹵化。

產物與金屬之分離與純化

[0224] 在一些具體實例中，本文所述之自金屬離子中分離及純化鹵化烴及/或其他有機產物(如本文所述，在飽和或不飽和烴與呈較高氧化態之金屬離子的反應中及/或後形成的產物)以及金屬離子溶液回到電化學電解槽其金屬離子的分離及純化(例如圖 1A)。在一些具體實例中，在金屬離子溶液在循環至電化學電解槽前，可能需要自含有金屬離子之水性介質中移除有機物以避免電化學電解槽內膜的污染。如上所述，含有金屬離子之水性介質與不飽和或飽和烴反應後含有有機產物，其包含但不限於鹵化烴及其他副產物(以微量的形式出現)。舉例而言，含呈較高氧化態之金屬離子與乙烯反應形成呈較低氧化態之金屬離子與二氯化乙烯。亦可形成其他副產物諸如但不限於氯乙醇、二氯乙醛、三氯乙醛(氯醛)等。此處提供在水性介質中自金屬離子分離及純化有機產物以及含有金屬離子之水性介質再循環回電化學電解槽前分離及純化金屬離子溶液(包含呈較高氧化態之金屬離子與呈較低氧化態之金屬離子)之方法與系統。水性介質為呈較高氧化態之金屬離子與呈較低氧化態之金屬離子之混合，呈較低及較高氧化態金屬離子的比例將根據自電化學電解槽(其較低氧化態轉換為較高氧化態)之水性介質以及與烴反應後(其較高氧化態轉換為較低氧化態)之水性介質而變化。

[0225] 圖 9A 所示為提供之方法及系統的一些具體實例。應瞭解圖 9A 之流程圖的一個或多個步驟可以被省略或合併一個或多個步驟以執行本發明之方法及系統。步驟的順序可經更改或修改以達到易用性、更低成本、高純度及選擇性之產物。相似的步驟亦可使用於烴形成磺化烴之磺化作用。在步驟 A 中，烴(圖示為乙烯)於反應器中受到鹵化作用，如本文及圖 6-8 所示。鹵化烴(圖示為二氯化乙烯)連同金屬鹽 MCl_n 可以在步驟 B 中進行分離及純化。應瞭解本文圖中所示之 MCl_n 為呈較低氧化態與呈較高氧化態金屬離子之混合。 MCl_n 的整數 n 僅表示呈較低氧化態之金屬離子及根據金屬離子

可為 1-5 不等。舉例而言，在一些具體實例中，其中銅為金屬離子， MCl_n 可為 $CuCl$ and $CuCl_2$ 之混合。銅離子在陽極電解質之混合物隨後與不飽和烴及/或飽和烴接觸以形成各自的產物。

[0226] 在反應器內的反應及反應器構成之一些實例已在本文中詳述。

[0227] 因此，在一些具體實例中，提供一種方法，包括以陽極電解質與陽極接觸，其中陽極電解質含有金屬離子；於陽極處將呈較低氧化態之金屬離子氧化為呈較高氧化態之金屬離子；不飽和烴及飽和烴與陽極電解質進行反應，其水性介質中含有呈較高氧化態之金屬離子，以形成一種或多種有機化合物，其包括鹵化或磺化烴及呈較低氧化態之金屬離子；自水性介質中分離及純化一種或多種有機化合物，其中包括鹵化或磺化烴。因此，提供包括一含有陽極腔室之電化學系統，陽極腔室內之陽極與含有金屬離子的陽極電解質接觸，於此陽極經組態以將呈較低氧化態之金屬離子轉化為呈較高氧化態；反應器可操作地連接至陽極腔室且經組態後與含有較高金屬氧化態之陽極電解質接觸，與飽和及/或不飽和烴形成一種或多種有機化合物，其包含鹵化和呈較低氧化態的金屬離子；分離器經組態後從水中分離或純化出一種或多種有機化合物，其中包括鹵化或磺化烴。本文使用之“分離器”包含一個或多個容器或單位，經組態後可自水性金屬離子溶液中分離有機化合物(例如鹵化或磺化烴)。分離器可進一步純化有機化合物與水性金屬離子溶液。分離與純化方法以及系統經組態以執行分離與純化(分離器)方法之各式實例如下文所述。

[0228] 在一些具體實例中，如圖 9A 所示，反應器之鹵化反應的步驟 A 可與產物分離反應的步驟 B 結合，在本文中稱為“反應性分離”或“反應分離”。如本文使用之“反應性分離反應器”或“反應分離反應器”包含烴以及部分或完全分離之鹵化或磺化產物的反應。如本文使用之“反應性分離反應器”或“反應分離反應器”包含經組態之反應器，其進行烴以及部分或完全分離之鹵化或磺化產物的反應。反應分離以及反應分離器之實例在本文中描述。在一些具體實例中，產物的分離可為部分或完全分離，然而產物分離的某些元素會與反應結合。反應性分離使反應器易於操作及分離、降低成本、及提高選擇性。在一些具體實例中，反應性分離進行一系列過程可有利於反應，其一旦形成產物後即經歷下一步反應以形成副產

物。舉例而言，EDC 一旦自乙烯中產生即進行下一步反應以形成氯乙醇及本文所述之其他副產品。在此等反應中，反應性分離有利於減少 EDC 之分離成本及達到高選擇性的目的。

[0229] 因此，在一些具體實例中，提供一種方法，包括以陽極電解質與陽極接觸，其中陽極電解質含有金屬離子；於陽極處將呈較低氧化態之金屬離子氧化為呈較高氧化態之金屬離子，導致不飽和或飽和烴與含有呈較高氧化態之金屬離子於水性介質中產生反應分離，以自含有呈較低氧化態與較高氧化之金屬離子之水性介質中形成或分離一種或多種含有機化合物，其包含鹵化或磺化烴。在上述方法之一些具體實例中，該方法進一步包含將含有呈較低氧化態與較高氧化之金屬離子之水性介質再循環回陽極電解質中。在上述方法之一些具體實例中，不飽和烴、飽和烴、鹵化烴、金屬離子皆在本文中詳述。在上述方法之一些具體實例中，金屬離子為銅，不飽和烴為乙烯以及有機化合物其包含 EDC。在上述方法之一些具體實例中，反應性分離包括但不限於反應蒸餾(氣-液分離)、反應萃取(液-液分離)、或其組合。

[0230] 在上述方法之一些具體實例中，不飽和或飽和烴與含有呈較高氧化態之金屬離子於水性介質中的反應分離，以自含有呈較低氧化態與較高氧化之金屬離子之水性介質中形成或分離一種或多種含有機化合物，其包含鹵化或磺化烴，為反應蒸餾。在反應蒸餾中，低沸點的產物一旦在反應器中生成即在汽相中從反應器去除。僅作為示例，EDC(83.6°C)具有比水低(100°C)的沸點，其能以蒸氣的形式自含有液相之金屬氯化物中去除。氯乙醇可能為 EDC 製造過程中主要的副產物，其沸點高於水並會留在液相中。因此，反應蒸餾可用於自副產物中分離出所需要的產物。反應蒸餾程序可以由其他因素來輔助。僅示例溶解的鹽類存在於液相時可透過沸點提升效果提高水的沸點。此外，EDC 可與水產生低沸點共沸物其可能增加 EDC 之有效揮發度。這些因素還可能有助於所需產物的反應性蒸餾諸如，例如 EDC。在一些具體實例中，從反應器中含有的有機產物之蒸汽相，例如但不限於 EDC 也可含有未反應的反應物氣體，例如乙烯。在此類具體實例中，可參考本文下文所述之圖 9B 使用壓縮-冷卻程序自乙烯中去除 EDC。

[0231] 在一些具體實例中，提供一種系統，包括一含有陽極腔室之電化學

系統，陽極腔室內之陽極與含有金屬離子的陽極電解質接觸，於此陽極經組態以將呈較低氧化態之金屬離子轉化為較高氧化態；以及一反應分離反應器可操作地連接至陽極腔室且經組態後使水性介質中之不飽和烴或飽和烴與含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質產生反應分離，以自含有呈較低及較高氧化態之金屬離子的水性介質中形成及分離一種或多種鹵化或磺化烴的有機化合物。在上述系統之一些具體實例中，不飽和烴、飽和烴、鹵化烴、金屬離子等皆在本文中詳述。在上述系統之一些具體實例中，金屬離子為銅，不飽和烴為乙烯以及包含 EDC 之有機化合物。

[0232] 在上述系統之一些具體實例中，反應分離反應器可操作地連接至陽極腔室且經組態後使水性介質中之不飽和烴或飽和烴與含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質產生反應分離，以自含有呈較低及較高氧化態之金屬離子的水性介質中形成及分離一種或多種鹵化或磺化烴的有機化合物，為反應蒸餾反應器。在一些具體實例中，該反應蒸餾反應器可能與各種協助反應蒸餾方法之組件進行組態。舉例而言，反應蒸餾反應器可以為攪拌槽且包含噴布器，其帶有自頂端移除之汽相。反應器可在溫度介於 140-175°C 及壓力介於 10-20 atm 或介於 12-18 atm 下操作。在一些具體實例中，反應蒸餾反應器可包含一個沒有乙烯分佈器的氣體運移攪拌器。在一些具體實例中，反應蒸餾反應器可進一步包含氣體運移攪拌器，以增加汽-液的接觸。在一些具體實例中，反應蒸餾反應器可作為填充床，其金屬溶液可從反應器頂部流入並從底部流出以及乙烯自底部流入反應器以及產物流出反應器之頂部。在一些具體實例中，反應蒸餾反應器可作為托架或層板塔，其金屬溶液可從反應器頂部流入並從底部流出以及乙烯自底部流入反應器以及產物流出反應器之頂部。因此，在一些具體實例中，反應蒸餾反應器包含之組件例如但不限於攪拌槽、乙烯分佈器、氣體運移攪拌器、填充床、托架或層板塔、或其組合。

[0233] 在上述方法之一些具體實例中，不飽和或飽和烴與於水性介質中含呈較高氧化態金屬離子之陽極電解質的反應分離，以自含呈較低氧化態之水性介質中形成或分離一種或多種有機化合物其中包含鹵化或磺化烴，為反應純化。在反應純化中，有機產物在水相中的溶解度低，致使有機產物從水相中萃取。僅示例，EDC 在水中具有相對較低的溶解度，EDC 趨向於

形成獨立有機相，其密度通常小於含鹽的水相以及可作為獨立相去除。

[0234] 在上述系統之一些具體實例中，反應分離反應器可操作地連接至陽極腔室且經組態後使水性介質中之不飽和烴或飽和烴與含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質產生反應分離，以自含有呈較低及較高氧化態之金屬離子的水性介質中形成及分離一種或多種包含鹵化或磺化烴的有機化合物，為反應蒸餾萃取器。在一些具體實例中，反應萃取反應器可與各式協助反應萃取方法的組件進行組態。舉例而言，反應萃取反應器可以為攪拌槽且包含噴布器，其帶有自頂端移除之汽相。反應器可在溫度介於 140-175°C 及壓力介於 10-20 atm 或介於 12-18 atm 下操作。在一些具體實例中，反應萃取反應器可包含一個沒有乙烯分佈器的氣體運移攪拌器。在一些具體實例中，反應萃取反應器可作為填充床，其金屬溶液及萃取劑可從反應器頂部流入並從底部流出以及乙烯自底部流入反應器以及產物流出反應器之頂部。在一些具體實例中，反應蒸餾反應器可作為托架或層板塔，其金屬溶液可從反應器頂部流入並從底部流出以及乙烯自底部流入反應器以及產物隨著在汽相中的乙烯流出反應器之頂部。

[0235] 含 EDC 與其他副產物之有機相可自反應器底層移除，其亦包含作為下層的液相。此反應器之進料可包含乙烯、含水 MCl_n 、萃取劑及有機產物，例如在萃取劑中萃取 EDC(以下所述之液-液分離)。舉例而言，反應萃取反應器可與傾析器集成，其可為與反應器連接的單獨容器。液相與汽相接著進入傾析器中其中產生該相的最終分離以致流出液包括含有 MCl_n 之液相液體、液體有機相、及視情況含有乙烯之汽相、EDC、水、和其他有機化合物。傾析器可附屬於反應器或作為獨立的容器與反應器連接。接著該有機液相使用傾析器以分離成有機層與水層。在一些具體實例中，反應萃取反應器可作為托架或層板塔，其金屬溶液與有機萃取劑可從反應器頂部流入並從底部流出以及乙烯自底部流入反應器以及產物連同汽相中的乙烯流出反應器之頂部。含 EDC 與其他副產物之有機相可自反應器底層移除，其亦包含作為下層的液相。接著該有機液相使用傾析器以分離成有機層與水層。因此，在一些具體實例中，反應蒸餾反應器包含之組件例如但不限於攪拌槽、乙烯分佈器、氣體運移攪拌器、填充床、托架或層板塔、或其組合。選擇性地沿著傾析器接附在反應器或者從反應器分離的容器。如上述

所理解，反應分離反應器為蒸餾反應器與萃取反應器的組合。在一些具體實例中，反應分離反應器可操作地與下述的壓縮-冷卻系統連接。

[0236] 圖 9 所示之步驟 B 中，在水流送入有機雜質分離步驟 C 前有機產物的最大數量可被移除(50%或 90%或 95%的質量)。在步驟 B 中，分離出的有機產物可以進行純化以提高用於商業用途的有機產物之純度。在一些具體實例中，可省略步驟 B 且有機產物可在步驟 C 中分離。在一些具體實例中，步驟 A 為鹵化作用與分離 B 的組合並可能會或可能不會導致步驟 B 更進一步的分離與純化。

[0237] 步驟 B 詳細示於圖 9B。在步驟 B 中，有機產物可自液相中移除並更進一步使用各式方法進行純化，諸如但不限於壓縮-冷卻程序、液-液分離程序、汽-液分離程序、洗滌程序、純化子過程、及其組合。因此，在一些具體實例中，提供一種方法，包括以陽極電解質與陽極接觸，其中陽極電解質含有金屬離子；於陽極處將呈較低氧化態之金屬離子氧化為呈較高氧化態之金屬離子；不飽和或飽和烴與含有呈較高氧化態之金屬離子於水性介質中產生反應，以形成一種或多種包含鹵化烴之有機化合物與成較低氧化態之金屬離子；以及使用分離或純化一種或多種包含鹵化烴之有機化合物的方程序包含但不限於反應分離程序、壓縮-冷卻程序、液-液分離程序、汽-液分離程序、洗滌程序、純化子過程、及其組合。在上述方程序之一些具體實例中，該方法進一步包含將含有呈較高氧化態之金屬離子及呈較低氧化態之金屬離子的水性介質再循環回陽極電解質中。在上述方法之一些具體實例中，不飽和烴、飽和烴、金屬離子等皆已在本文中詳述。在上述方法之一些具體實例中，金屬離子為銅，不飽和烴為乙烯以及包含 EDC 之鹵化烴。在上述方法之一些具體實例中，該方法包含如上所述之反應分離，及/或在下文進一步描述其餘的有機分離(步驟 C 中的吸附劑)。

[0238] 在一些具體實例中，分離與純化方程序的順序可依使用最少的熱需求及具最大的經濟效益分離出最大量產物的方法來選擇。舉例而言，在一些具體實例中，反應器排出的水流可先進行汽-液分離程序，其蒸氣被分離及冷凝並隨後進行液-液分離程序以達到高純度、高經濟與效率的高產率產物。在一些具體實例中，提供一種方程序，包括以陽極電解質與陽極接觸，其中陽極電解質含有金屬離子；於陽極處將呈較低氧化態之金屬離子氧化

為呈較高氧化態之金屬離子；不飽和或飽和烴與含有呈較高氧化態之金屬離子於水性介質中產生反應，以形成一種或多種包含鹵化烴之有機化合物與呈較低氧化態之金屬離子；並使用汽-液分離程序隨後再使用液-液分離程序以分離或純化一種或多種包含鹵化烴之有機化合物。

[0239] 一些具體實例中，提供一種系統，包括一含有陽極腔室之電化學系統，陽極腔室內之陽極與含有金屬離子的陽極電解質接觸，於此陽極經組態以將呈較低氧化態之金屬離子轉化為較高氧化態；反應器可操作地連接至陽極腔室且經組態後使水性介質中之不飽和烴或飽和烴與含有呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質產生反應以形成一種或多種有機化合物，其中包括鹵化烴及呈較低氧化態之金屬離子；分離器經組態後從水性介質中分離或純化出一種或多種包括鹵化烴之有機化合物，其中分離器包含但不限於反應分離反應器系統、壓縮-冷卻系統、液-液分離器系統、汽-液分離器系統、洗滌系統、純化子流程系統、或其組合。一些具體實例中，提供一種系統，包括一含有陽極腔室之電化學系統，陽極腔室內之陽極與含有金屬離子的陽極電解質接觸，於此陽極經組態以將呈較低氧化態之金屬離子轉化為較高氧化態；反應器可操作地連接至陽極腔室且經組態後使水性介質中之不飽和烴或飽和烴與含有呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質產生反應以形成一種或多種有機化合物，其中包括鹵化烴及呈較低氧化態之金屬離子；分離器經組態後從水性介質中分離或純化出一種或多種包括鹵化烴之有機化合物，其中分離器包含汽-液分離器系統可操作地與反應器連接而緊隨其後的為液-液分離器系統可操作地與汽-液分離器系統連接。

[0240] 在上述系統之一些具體實例中，不飽和烴、飽和烴、鹵化烴、金屬離子等皆已在本文中詳述。在上述系統之一些具體實例中，金屬離子為銅、不飽和烴為乙烯以及含有 EDC 之有機化合物。在上述系統之一些具體實例中，該系統進一步包含上述之反應分離反應器(例如蒸餾反應器或萃取反應器)，及/或進一步在下文描述其餘的有機分離器(步驟 C 中的吸附劑)。

[0241] 在步驟 B 中，汽相中之有機產物可能包含烴類反應物，例如乙烯可被回收並再循環回反應器中。反應器包括含有蒸氣流與液體流的排出流，其能夠個別進行分離與純化。舉例而言，包含乙烯、水、EDC 及揮發性副產物的蒸氣流可自反應器中移除並輸送至壓縮-冷卻系統 I 經組態後產生壓

縮-冷卻程序，其蒸氣流被壓縮到高於該反應器的壓力，隨後進行冷卻(或以相反的順序即冷卻後再壓縮)為了壓縮 EDC、水、及作為液相的副產物。本文使用之“壓縮-冷卻程序”或“壓縮-冷卻系統”包括任何用於壓縮或冷卻汽相以冷凝成液相。壓縮壓力可介於 150-900 psig、或介於 250-800 psig、或介於 400-600 psig。冷卻溫度可介於 75-225°C、或介於 100-200°C、或介於 125-175°C。相分離可允許液相的分離其可進一步被輸送到子流程系統 IV 系統中。在一些具體實例中，來自 I 的液相可被輸送液-液分離程序 II 中。乙烯包含少量 EDC、水、副產物可作為蒸汽流再循環至反應器中。壓縮冷卻系統可為任何經組態後可增加蒸汽流壓力及減少溫度之系統。僅示例，蒸汽相在反應器壓力中可被冷卻至 25-35°C，冷凝相可被分離再經壓縮以彌補壓力的損失。

[0242] 在一些具體實例中，離開反應器或汽-液分離器及/或壓縮-冷卻分離器之液體流可被輸送至液-液分離系統 II 中經組態後產生液-液分離反應，其中富含有機物之液體流可自含有金屬鹽的水流中分離。本文使用之“液-液分離器程序”或“液-液分離器系統”包含能夠部分或完全自水溶液中分離有機液體的任何方法或系統。在該等方法中，可除去大量的有機物。在一些具體實例中，液-液分離可為用於去除低揮發性化合物的有效工具，其通常難以被汽-液分離去除。舉例而言，氯乙醇(CE)具有高於水的標準沸點。在沒有侷限下，兩個用於液-液分離器的選項包含但不限於在清晰器的反應器中形成之有機物可允許被分離為一個獨立相；在萃取裝置中額外的有機物(萃取劑)被輸送至液-液分離中以協助具高親水性有機物的移除。清晰器之溫度可為介於反應器與電化學電解槽間的溫度，例如介於 70-175°C 或介於 90-150°C 或介於 120-140°C。該被輸送到萃取裝置的有機物可具有的要求包含但不限於自水相中分離形成一相、高親和性的有機成分、從其他有機物與水相中以低成本分離、可能透過不同的揮發性(沸點)及相對於與水性金屬氯化物系統反應的相對惰性。CE 可作為與水具高親和性(傾向於留在水箱中)的萃取劑之實例。其他萃取劑實例包含但不限於乙酸乙脂、任合酮或醇、EDC、一氯乙酸(MCA)、二氯醋酸(MCA)、三氯醋酸(DCA)、4-10 個碳原子之烷烴例如庚烷或己烷、4-10 個碳原子之環烷烴例如環己烷或其組合。任何本領域已知之萃取劑皆可用於本文提供的萃取裝置中。無論是在清晰器

或萃取的情況下，有機相可被移除並輸送至純化子流程 **IV** 以分離成例如 EDC 及副產物及水相，可視情況地持續到汽-液分離裝置 **III**。在一些具體實例中，包含金屬離子的水相可直接輸送到電化學系統中或輸送至洗滌器 **IVA** 中。

[0243] 本文使用之“汽-液分離器程序”或“汽-液分離器系統”包含可自液體流中分離揮發性成分作為蒸汽流之任何方法或過程。在一些具體實例中，來自反應器之液體相可直接輸送至汽-液反應器系統。汽液分離系統 **III** 可為蒸餾塔或驟沸桶(單級蒸餾)。在驟沸桶中揮發性物質例如 EDC 可以蒸汽流的形式離開容器。剩餘的液相可作為蒸汽流持續到有機雜質分離。除了水及溶解的鹽，該液體流包含殘留的有機物。驟沸裝置在壓力介於 0.5-20 atm 或介於 1-5 atm 以及溫度介於 70-175°C 下操作。蒸餾塔類似於驟沸桶但提供多階段以及塔頂之冷凝器與塔底之再沸器以達到更高的有機物去除率及更高的保水水相。塔的配置包含但不限於位於頂部之精餾冷凝塔及底部無再沸器、塔具有冷凝器與再沸器以及只有再沸器之汽提塔。塔可在介於 0.5-20 atm 壓力下進行操作。在一些具體實例中，蒸餾塔可為只高於饋給處之具有填料/托架的精餾塔；低於饋給處之具有填料/托架的汽提塔；低於及高於饋給處之具有填料/托架的塔。

[0244] 上述之各式過程分離及純化步驟及相應系統的組合可以再進行組合。舉例而言，液-液分離步驟中的純化可與汽-液分離步驟中的蒸餾結合；液-液分離步驟中的純化可與汽-液分離步驟中的驟沸結合；液-液分離步驟中的傾析器可與汽-液分離步驟中的蒸餾結合；或液-液分離步驟中的傾析器可與汽-液分離步驟中的蒸餾結合。在一些具體時實例中，來自反應器的液體流可省略液-液分離步驟並直接進行汽液分離，例如驟沸或蒸餾。在一些具體時實例中，進行液-液分離步驟與汽-液分離步驟再重複液-液分離步驟。在一些具體時實例中，反應步驟可以相反使汽-液分離步驟先於液-液分離步驟進行。在給定的過程中，圖 9B 中每個步驟在過程中可根據有機產物以及需要被分離的雜質而重複一次以上。任何上述之組合可或不可與壓縮-冷卻裝置結合。此外，任何上述之組合可或不可與反應分離反應器結合。應瞭解本文所述之各式分離與純化系統之組合可以相結合以達到高純度的有機產物及整個過程的高效率，所有該等具體實例接包含在本發明範圍中。

[0245] 分離與純化系統或方法之組合在下面的表 II 中列出：

表 II

	液-液分離		汽-液分離		壓縮-冷卻
	萃取	傾析器	蒸餾	驟沸	
1	X		X		X
2	X			X	X
3		X	X		X
4		X		X	X
5			X		X
6				X	X
7	X		X		
8	X			X	
9		X	X		
10		X		X	
11			X		
12				X	

[0246] 應瞭解表 II 中所示之用於分離與純化流出反應器之水流的方法與系統並無任何特定順序並且包含經過汽-液分離後進行液-液分離再接著執行壓縮-冷卻，或經過液-液分離後進行汽-液分離再執行壓縮-冷卻，或經過壓縮冷卻後進行汽液分離再接著執行液液分離，或經過汽-液分離後進行壓縮-冷卻再執行液-液分離等。任何上述之方法與系統可視情況與淳化子流程結合。

[0247] 如上所述，自壓縮-冷卻流程 I、液-液分離流程 II 及/或汽-液分離流程 III 獲得的有機液相可在純化子流程系統中經受純化子流程 IV。本文使用之“純化子流程”或“純化子流程系統”包含任何進一步降低有機物含水量的方法或系統。舉例而言，液相可經受傾析器、脫水、蒸餾或其組合。所述脫水與蒸餾過程可視情況地重複進行以獲得最佳效果。脫水與蒸餾的順序也有所不同。舉例而言，液相可先進行蒸餾再脫水並再進行二次蒸餾；

或脫水-蒸餾-蒸餾-脫水；或脫水-蒸餾-蒸餾；或蒸餾-蒸餾-脫水；等。脫水處理可大幅地減少液相中的水以及蒸餾可從其他副產物中移除有機物，例如 EDC。進行脫水可使用的吸附劑包含但不限於分子篩。蒸餾可在例如蒸餾塔中進行。傾析器已在上文說明。

[0248] 在一些具體實例中，自壓縮-冷卻流程 **I**、液-液分離流程 **II** 及/或汽-液分離流程 **III** 獲得的有機液相可在視情況地經受純化子流程 **IV** 前先經受洗滌流程 **IVA**。本文使用之“洗滌程序”或“洗滌系統”包括導致或經組態後使鹼與某些有機副產物反應或分離產物的任何方法或系統。僅示例，洗滌器可為一個塔或一個槽或一個或多個塔之集合，其塔內含有鹼，例如但不限於氫氧化物，例如僅示例苛性鹼(NaOH)其經組態後可與一些有機副產物反應以形成其他易於分離之產物。在一些具體實例中，氫氧化鈉係從系統的電化學電解槽之陰極室中獲得。舉例而言，由乙烯形成 EDC 過程中產生之氯乙醛可以苛性鹼進行處理以形成甲酸鈉及/或氯甲烷 例如但不限於氯甲烷、二氯甲烷、氯仿等。來自洗滌器之水流可被饋給至副產物分離塔，其中較重的雜質例如但不限於氯乙醇、甲酸鈉等可作為底部的產物離開。在該塔的塔頂可進一步在塔中進行分餾以移除雜質，例如氯乙醇。分餾塔之液相可反饋給液-液分離器裝置 **II** 例如傾析器用以移除富含 EDC 之液相可被送至純化子流程裝置中 **IV** 之實例。

[0249] 任意數量的壓縮冷卻流程/系統 **I**、液液分離流程/系統 **II**、汽液分離流程/系統 **III**、洗滌流程/系統 **IVA** 及/或純化子流程/系統 **IV** 組合可被採用在產品的分離與純化，只要鹵化烴被分離量超過 80%或超過 90%或超過 95%或介於 80-90%之間或介於 80-99.9%之間。在一些具體實例中，各式系統之組合可使產物之純度大於 80%、或大於 90%、或大於 95%、或大於 80-99%、或大於 80-99.9%。在一些具體實例中，各式系統之組合可使液相或金屬離子溶液具有 0.1% 或小於 1%之有機化合物、或介於 0.001%-1%之有機化合物。在一些具體實例中，金屬離子溶液可再循環回電化學系統中。

[0250] 如圖 9 所示，進行步驟 **B** 之後接著進行步驟 **C**，在一些具體實例中，可使用吸附劑自金屬離子水性介質中分離剩餘的有機產物。在一些具體實例中，步驟 **C** 可被省略以及來自步驟 **B** 的水性介質可直接進入電化學電解槽中。

[0251] 本文使用之“吸附劑”包含與有機化合物具高親和力及與金屬離子具有無或極低親和力的化合物。在一些具體實例中，該吸附劑為無或極低親水性，此外與金屬離子亦為無或低親和性。因此，吸附劑為疏水性化合物其吸附有機物但排斥金屬離子及水。本文使用之“有機物”或“有機化合物”或“有機產物”包含任何有碳的化合物。

[0252] 在一些具體實例中，上述方法包含使用吸附劑諸如但不限於活性炭、礬土、活性矽石、聚合物等，以從金屬離子溶液中移除有機產物。這些吸附劑為可商購的。可用於本方法之活性炭的實例包含但不限於粉末狀活性炭、顆粒狀活性炭、擠製活性炭、珠狀活性炭、浸漬碳棒、塗覆碳之聚合物、炭布等。在上下文提到的吸附劑中使用的“吸附聚合物”或“聚合物”包含與有機化合物具有高親和性但對於金屬離子與水為無或極低親和性之聚合物。可作為吸附劑使用的聚合物之實例包含但不限於聚烯烴。本文使用之“聚烯烴”或“聚烯”包含生產自石蠟(烯烴)的聚合物單體。石蠟或烯烴可為脂肪族化合物或芳香族化合物例如包含但不限於聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基戊烯、聚丁烯、聚烯烴彈性體、聚異丁烯、乙烯-丙烯橡膠、聚甲基丙烯酸脂、聚(甲基丙烯酸甲脂)、聚(甲基丙烯酸異丁脂)、及其類似物。

[0253] 在一些具體實例中，本文使用之吸附劑可自含有金屬離子、有機化合物及水的水性介質中吸附大於 90% w/w 之有機化合物；或大於 95% w/w 之有機化合物；或大於 99% w/w；或大於 99.99% w/w 之有機化合物；或大於 99.999% w/w 之有機化合物。在一些具體實例中，吸附劑自含有金屬離子、有機化合物、及水的水性介質中吸附少於 2% w/w 之金屬離子；或少於 1% w/w 之金屬離子；或少於 0.1% w/w 之金屬離子；或少於 0.01% w/w 之金屬離子；或少於 0.001% w/w 之金屬離子。在一些具體實例中，本文使用之吸附劑不會自水性介質中吸附金屬離子。

[0254] 在一些具體實例中，使用本文提供之通過吸附劑獲得的水性介質及/或使用分離/純化系統後獲得的水性介質(以及其被再循環回電化學電解槽中)中包含少於 1000ppm 或少於 800ppm 或少於 500ppm 或少於 250ppm 或少於 100ppm 或少於 50ppm 或少於 10ppm 或少於 1ppm 的有機化合物。

[0255] 吸附劑可以任何形狀與形式使用且為可商購的。舉例而言，在一些

方法及系統具體實例中，該吸附劑為粉末、板片、網目、珠粒、布、纖維、丸狀、薄片、塊狀、及其類似物。在一些方法及系統具體實例中，吸附劑可為床或填充塔及其類似物之形式。在一些方法及系統具體實例中，該吸附劑可為一系列填充吸附劑材料的床或塔之形式。舉例而言，在一些方法及系統具體實例中，吸附劑為一個或多個填充塔(配置為並聯或串聯)，其包含活性炭粉末、聚苯乙烯珠粒或聚苯乙烯粉末。

[0256] 在一些方法及系統具體實例中，吸附劑吸附有機產物後可使用各式吸附技術進行再生(圖 9A 之步驟 E)，包含但不限於使用惰性液體(例如水)進行清洗、改變化學條件例如 pH 值、增加溫度、降低分壓、降低濃度、在高溫下以惰性氣體進行清洗，例如但不限於使用蒸汽、氮氣、氫氣或大於 100°C 之空氣等進行清洗。在一些具體實例中，流出電化學電解槽系統之陽極電解質(比進入陽極電解質之金屬離子溶液具有更高濃度的呈較高氧化態之金屬離子)在送入反應器與不飽和或飽和烴進行反應前，可被用於再生吸附劑或吸附塔。使用陽極電解質進行吸附劑之再生可減少反應過程中需要的外部液體量，從而有利於該方法的整體經濟效益。如下文所述，使用陽極電解質進行再生過程可協助整個系統之熱集成。

[0257] 在一些方法及系統之具體實例中，吸附劑進行吸附程序可再處理、焚燒、丟棄。在一些方法及系統之具體實例中，吸附劑進行吸附程序後可再重複使用。在一些方法及系統之具體實例中，吸附劑被丟棄以前可重複使用於多個吸附作用和再生循環中。在一些方法及系統之具體實例中，吸附劑被丟棄之前可重複使用一、二、三、四、五、或更多次數的吸附作用及再生循環。

[0258] 在一些具體實例中，圖 9B 所示為在液-液分離流程/系統 II 中的傾析器內移除有機產物及雜質，其允許吸附作用的逆流/再生以反饋回反應器中維持水/鹽類的平衡並避免任何流失。

[0259] 在一些具體實例中，本文所述之電化學電解槽系統、反應器及分離/純化系統為了提高系統的熱效率與經濟效益可與熱交換器結合。本文使用之“熱交換程序”或“熱交換系統”包括導致或經組態後造成過程中水流的加熱或冷卻之方法或系統。在系統中使用較少量的外部水流為有益的因其降低該方法之能量負載或能源消耗。熱效率也可使該方法更環保並在過

程中形成較綠色之化學物質。

[0260] 在本文所述方法及系統之一些具體實例中，在電化學系統中之平均溫度(並因此進入及流出含金屬離子之陽極電解質的溫度)介於 55-105°C、或介於 65-100°C、或介於 70-95°C、或介於 0-95°C、或介於 70-85°C、或 70°C、或 80°C、或 85°C、或 or 90°C。在一些具體實例中，反應器之平均度(因此對於進入反應器的陽極電解質和乙烯氣體及從反應器離開的水溶液中包含一種或多種的鹵化烴有機化合物和金屬離子)介於 135-180°C、或介於 135-175°C、或介於 140-180°C、或介於 140-170°C、或介於 140-160°C、或介於 150-180°C、或介於 150-170°C、或介於 150-160°C、或介於 155-165°C、或 140°C、或 150°C、或 160°C、或 170°C。電化學系統與反應器間的熱梯度允許在反應過程中流入與排出電化學及反應器系統間水流進行熱交換，以降低整體過程過系統之熱需求。除了電化學反應法及反應器過程間的溫度梯度，可依據反應過程中的熱力需求使熱量在多個流程步驟中被釋放或吸收。這可能在過程中產生更熱或更冷的系統，該熱量可在過程中交換以減少過程中所需之整體外部熱量。

[0261] 在一些具體實例中，本文所述之電化學電解槽系統、反應器、分離/純化系統可透過熱交換器連接，此方法可使整個過程自我維持並不需額外的熱源。在一些具體實例中，在該方法的過程中用於生產每噸有機化合物的總熱交換不超過 1 噸的水流或不超過 0.7 噸的水流或不超過 0.5 噸的水流。舉例而言，在一些具體實例中，該方法用於生產每噸 EDC 的過程中所需之總熱整合不超過 1 噸的水流或不超過 0.7 噸的水流或不超過 0.5 噸的水流。整體系統的氣流可被集成一個方法其中來自一個方法中的水流可依據溫度需求加熱或冷卻另一方法中的水流。

[0262] 因此，在一些具體實例中，提供一包含陽極與含有金屬離子的陽極電解質接觸之方法，於陽極處將呈較低氧化態之金屬離子氧化為呈較高氧化態，使不飽和或飽和烴與含呈較低氧化態金屬離子的陽極電解質在水性介質中反應，以形成一種或多種含鹵化或磺化烴之有機化合物及呈較低氧化態之金屬離子，分離及純化含鹵化或磺化烴之一種或多種有機化合物，及在流入或排出的水流過程之間整合一個或多個熱交換。在一些具體實例中，提供一包含陽極與含有金屬離子的陽極電解質接觸之方法，於陽極處

將呈較低氧化態之金屬離子氧化為呈較高氧化態，使不飽和或飽和烴與含呈較低氧化態金屬離子之陽極電解質在水性介質中反應，以形成一種或多種含鹵化或磺化烴之有機化合物及呈較低氧化態之金屬離子，分離及純化含鹵化或磺化烴之一種或多種有機化合物使用之程序包含但不限於，壓縮-冷卻程序、液-液分離程序、汽-液分離程序、洗滌程序、純化子流程、及其組合、以及在流入或流出的水流過程之間整合一個或多個熱交換。

[0263] 在一些具體實例中，上述方法之流入及排出的水流包含但不限於陽極電解質、不飽和或飽和烴、含成較低氧化態金屬離子之水性介質、蒸汽、水、或其組合。在一些具體實例中，介於方法中流入及排出水流間的一個或多個熱交換包含介於自電化學方法中流出的陽極電解質與自包含鹵化或磺化烴及金屬離子之一種或多種有機化合物的反應器中排出的水性介質間的熱交換。在上述具體實例之一一些具體實例中，在流入及排出水流過程間之一個或多個熱交換的整合減少生產每噸有機化合物產物的外部熱需求至少於 1 噸的水流。在一些具體實例中，在上述具體實例之一一些具體實例中，在流入與排出水流過程間的一個或多個熱交換整合，可減少生產每噸 EDC 的熱需求至少於 1 噸的水流。各式在流入與排出水流過程間的一個或多個熱交換整合之實例在下文詳述。

[0264] 在前述方法之一一些具體實例中，該方法進一步包括將含呈較低及較高氧化態金屬離子之水性介質再循環回陽極電解質中。在前述方法之一一些具體實例中，不飽和烴、飽和烴、鹵化烴、金屬離子等皆已在本文中詳述。在前述方法之一一些具體實例中，金屬離子為銅，不飽和烴為乙烯及飽和烴為 EDC。在上述方法之一一些具體實例中，該方法進一步包含上述之反應分離作用，及/或剩餘的有機分離作用(在步驟 C 的吸附作用)如下文詳述。

[0265] 在一些具體實例中，提供一系統其包含使陽極與含有金屬離子之陽極電解質接觸，其中陽極經組態後可將呈較低氧化態之金屬離子氧化為較高氧化態；反應器可操作地與陽極腔室連接且經組態後造成不飽和烴或飽和烴在水性介質中與含有呈較高氧化態金屬離子之陽極電解質產生反應，以形成含鹵化或磺化烴之一種或多種有機化合物與呈較低氧化態的金屬離子；分離器經組態後以分離及純化包含鹵化或磺化烴之一種或多種化合物；以及一個或多個熱交換裝置經組態後造成系統中流入及排出水流間的

熱交換。在一些具體實例中，提供一系統其包括陽極與含有金屬離子之陽極電解質接觸，其中該陽極經組態後可將呈較低氧化態之金屬離子氧化為呈較高氧化態；反應器可操作地與陽極腔室連接並經組態後造成不飽和或飽和烴在水性介質中與含較高氧化態金屬離子之陽極電解質的反應，以形成含鹵化或磺化烴之一種或多種有機化合物與呈較低氧化態的金屬離子；分離器經組態後以分離及純化包含鹵化或磺化烴之一種或多種化合物所使用之系統包含但不限於壓縮-冷卻系統、液-液分離器系統、汽-液分離器系統、洗滌系統、純化子流程系統、及其組合。以及一個或多個熱交換裝置經組態後造成系統中流入及排出水流間的熱交換。在上述具體實例之一些具體實例中，一個或多個熱交換裝置經組態後交換陽極電解質、不飽和或飽和烴、含呈較低氧化態金屬離子之水性介質、蒸汽、水或其組合間的熱能。

[0266] 在一些具體實例中，在流入與排出水流過程間的一個或多個熱交換裝置，包含在自電化學系統流出之陽極電解質與自反應器流出含有一種或多種包含鹵化烴之有機化合物及金屬離子間的熱交換裝置。在上述具體實例之一些具體實例中，在流入與排出水流過程間的一個或多個熱交換裝置，可將生產每噸有機化合物／產物的熱需求減少至少於 1 噸的蒸汽。舉例而言，在上述具體實例之一些具體實例中，在流入與排出水流過程間的一個或多個熱交換裝置，可將生產每噸 EDC 的熱需求減少至少於 1 噸的蒸汽。各式在系統內流入與排出之水流間的一種或多種熱交換裝置在下文中詳述。

[0267] 在上述系統之一些具體實例中，不飽和烴、飽和烴、鹵化烴、金屬離子等皆已在本文中詳述。在上述系統之一些具體實例中，金屬離子為銅，不飽和烴為乙烯及有機化合物包含 EDC。在上述系統之一些具體實例中，該系統進一步包含如上所述之反應分離反應器(例如蒸餾反應器或萃取反應器)，及/或如在下文中進一步描述之剩餘的有機分離器(反應步驟 C 之吸附劑)。

[0268] 熱交換系統可為經組態後交換水流間熱量的任何裝置。熱交換裝置可為雙壁空心管、管線或水槽讓兩股水流互相逆流通過以壁分隔的管道而進行熱交換。在一些具體實例中，管道包含一個或多個更小的管道，使得

逆流的水流通過幾個中空管內的一個主要管道。管道或管線的材料為可防腐蝕，例如由鈦製成。在一些具體實例中，內管係由鈦製成而非外管或反之亦然取決於通過管道的水流。舉例而言，自電化學系統含有金屬離子之水流需要抗腐蝕的材質但攜帶熱水的管道則不需抗腐蝕的材質。

[0269] 在沒有限制下，系統的流入與排出之水流間的一種或多種熱交換裝置之一些實例在本文中詳述。而催化反應器排出之較熱的水流可用於加熱自電化學系統排出之相對較冷的水流(並冷卻本身)，在本發明的分離/凈化系統中，自電化學系統與反應器排出的熱水流可用於加熱乙烯氣體及/或蒸餾塔或其他塔器。同樣地乙烯氣體在系統中可用於冷卻該蒸餾塔的冷凝器部分。另一熱水流實例為電化學系統陰極室製造的氫氧化鈉溶液，其可用於加熱進入反應器的乙烯氣體、加熱進入汽液分離系統的蒸餾器之溶液、加熱洗滌系統的分餾蒸餾塔、或其組合。在一些具體實例中，可能需要冷水用以冷卻水流例如冷卻蒸餾塔的冷凝器部分。在一些具體實例中，水流可用於加熱水流，但如上所述在系統或方法中生產每噸有機產物不需要超過一噸的水流。

[0270] 本發明的系統與方法之說明性實例包含但不限於電化學電解槽、反應器、分離及純化系統包含但不限於液液分離 **II** (如圖 **9B**)、汽液分離 **III**、洗滌 **IVA**、純化子流程 **IV**、吸附劑、及熱交換裝置顯示於圖 **9C** 中。應瞭解圖 **9C** 僅供於說明之用並顯示出乙烯為不飽和烴之實例。如本文所述的此方法可用於不飽和或飽和烴。在圖中另外所示的組件也僅用於說明目的。此等分離/純化及熱交換裝置之各式實例包含系統之順序及/或一些系統的添加或移除，皆適用於方法中並全部在本發明範圍內。

[0271] 如圖 **9C** 所示氯化鈉 **1** 及水 **2** 與富含 CuCl 水性介質之再循環水流 **31** 可被饋給入電化學程序中，在電解槽溫度介於 $55\text{-}105^\circ\text{C}$ 、或介於 $65\text{-}100^\circ\text{C}$ 、或介於 $70\text{-}95^\circ\text{C}$ 、或介於 $80\text{-}95^\circ\text{C}$ 、或介於 $70\text{-}85^\circ\text{C}$ 、或 70°C 、或 80°C 、或 85°C 、或 90°C 生產氫氧化鈉水溶液 **3** 與氫氣 **5**。熱氫氧化鈉溶液具有熱量其可用於熱交換器以加熱其他水流，例如但不限於乙烯或蒸餾塔。

[0272] 在電化學電解槽之陽極腔室中，水流 **31** 內的 CuCl 被轉換成 CuCl_2 。 CuCl_2 可在熱交換器 **HX03** 中與流出液 **15** 進行熱交換以加熱。 CuCl_2 水流可被一系列熱交換器加熱以達到進入反應器的最佳溫度。在一些具體實例

中， CuCl_2 水流可通過吸附床去除有機物(例如二氯化乙烯及氯乙醇與其他副產物)以再生耗盡的吸附床， CuCl_2 水流可被泵送通過熱交換器至反應器中(未顯示在圖中)。該等水流 10 可視情況地被水流加熱(若需要更高的熱度)並餽送到 EDC 生產反應器中。乙烯作為水流 12 被送到方法中。冷卻水流 12 需要熱量以達到反應器溫度進而使用於提供此方法別處的冷卻。可透過冷卻 NaOH 或 EDC 產物 29 以到加熱水流 12 的目的。在一些具體實例中，乙烯可另外用蒸汽加熱。

[0273] 在 HX03 熱交換後，含一種或多種有機化合物及金屬離子之冷卻反應器流出液 15 可使用傾析器進行液-液分離程序，當有機相被分離為 18。水相 19 可經受汽-液分離程序並通過蒸餾塔，其中有機物在塔頂流被清除，剩餘的含鹽水流 30 在作為水流 31 回到電化學電解槽前可先通過吸附塔進一步減少有機物含量。

[0274] 來自傾析器 18 及有機氣提塔塔頂流 20 的有機相可被餽送至洗滌器，例如苛性鹼洗滌器 21，其中 NaOH 可與副產物反應諸如但不限於氯乙醛，生成產物例如水甲酸鈉及氯甲烷(例如氯化甲烷、二氯甲烷、氯仿)。應了解除了氫氧化鈉的任何化學物質皆依據反應及有機產物的需要而使用。苛性鹼洗滌器之產物可餽送至副產物分離塔，其較重的雜質例如但不限於氯乙醇及甲酸鈉可作為底部產物 23 離開。來自洗滌系統之塔頂流 24(洗滌器及副產物移除塔)可被送至含有蒸餾塔、傾析器及脫水塔的純化子流程系統。

[0275] 在一些具體實例中，可以驟餾替換洗滌器(洗滌器及副產物移除塔)，其中有機物可透過焚燒移除以及液相被送至副產物移除塔中。

[0276] 塔頂流 24 可在蒸餾塔中進行分餾，產生含有氯乙醇之塔頂流 25 其可被焚燒或作為產品出售。塔的底部，水流 26 可被餽送至傾析器，傾析器可移除含有低於 2 wt% 水的 EDC 富含相 28。EDC 相可在乾燥床上進行脫水以形成更純的 EDC 相。舉例而言，乾燥床可為分子篩。含一些 EDC 之水 27 可饋送回副產物移除塔，水最終會與水流 23 離開以進行處理，以及 EDC 可在塔頂流 24 中被大幅地回收。在一些具體實例中，水 27 被送至膜或活性炭床以已從剩餘的副產物中去除水分其可進一步進行焚燒。

[0277] 而該圖顯示水流及乙烯反應形成 EDC 的組件，圖中的多變化包含其

他分離與純化系統，多個熱交換裝置，其他水流的流入及流出皆包含在本發明範圍內。

[0278] 回顧圖 9A 在步驟 C 之後為步驟 D，其中在一些具體實例中，金屬鹽與呈較低氧化態之金屬離子從金屬鹽與呈較高氧化態之金屬離子中被分離。在一些具體實例中，步驟 B 可被省略使來自步驟 B 之水性介質可或不可在進入電化學電解槽前經過步驟 C。如本文所述，金屬鹽水溶液經過有機產物的分離後被送回電化學電解槽中自金屬離子自呈較低氧化態氧化為呈較高氧化態之金屬離子。申請者意外且驚訝地發現所需的呈較低氧化態之金屬離子及呈較高氧化態之金屬離子的濃度及/或比例，電化學系統不同於反應器系統。僅示例，觀察到電化學系統在較高濃度的低氧化態之金屬離子下以低電壓運行，例如觀察到反應器系統在較高濃度的高氧化態金屬離子下運行例如較高濃度的 Cu(II)，具有高 Cu(I)濃度及較高選擇性。因此在一些具體實例中，在將主要含有呈較低氧化態之金屬離子的金屬離子溶液饋送至電化學系統前，呈較高氧化態之金屬離子可部分或完全地自呈較低氧化態之金屬離子中分離。如圖 9A 所示，金屬離子溶液被饋送回反應器系統前可先補充更多呈較高氧化態之金屬離子。

[0279] 因此在一些具體實例中，係提供一種方法其中包括讓陽極與含有金屬離子之陽極電解質接觸，以將呈較低氧化態之金屬離子氧化為呈較高氧化態之金屬離子，使不飽和烴或飽和烴與含有呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質在水性介質中產生反應，以形成一種或多種包含鹵化烴的有機化合物及呈較低氧化態之金屬離子，以在將含有呈較低氧化態之金屬離子的水性介質再循環回陽極電解質前先自呈較高氧化態之金屬離子中分離呈較低氧化態之金屬離子。在上述方法之一些具體實例中，再循環回陽極電解質的水性介質內主要包含呈較低氧化態之金屬離子以及不含有或低濃度(少於 3M、或少於 2M 或少於 1M 或少於 0.5M)的呈較高氧化態之金屬離子。在上述方法之一些具體實例中，不飽和烴、飽和烴、鹵化烴、金屬離子等皆已在本文中詳述。在上述方法之一些具體實例中，金屬離子為銅，不飽和烴為乙烯以及有機化合物包含 EDC。在上述方法之一些具體實例中，如上述之方法包含反應分離及/或如上述之剩餘的有機物分離(步驟 C)。在上述方法之一些具體實例中，該方法進一步包含分離及純化(步驟 B)一種或多種

包含鹵化烴之有機化合物，使用之方法包含但不限於壓縮-冷卻程序、液-液分離、汽-液分離及其組合。

[0280] 在一些具體實例中，提供一系統其包括陽極與含有金屬離子之陽極電解質接觸，陽極經組態後可將呈較低氧化態之金屬離子氧化為呈高氧化態；反應器可操作地與陽極腔室連接且經組態後使不飽和烴或飽和烴與含有呈較高氧化態金屬離子之陽極電解質在水性介質中產生反應，以產生一種或多種包含鹵化烴之有機化合物及呈較低氧化態之金屬離子；以及金屬分離器經組態後可在含有呈較高氧化態金屬離子之水性介質再循環回陽極電解質前先將呈較低氧化態之金屬離子自呈較高氧化態之金屬離子中分離。在上述系統之一些具體實例中，金屬分離器經組態後以分離金屬離子使再循環回陽極電解質的水性介質內主要包含呈較低氧化態之金屬離子以及不含有或低濃度(少於 3M、或少於 2M 或少於 1M 或少於 0.5M)的呈較高氧化態之金屬離子。在上述系統之一些具體實例中，不飽和烴、飽和烴、鹵化烴、金屬離子等皆已在本文中詳述。在上述系統之一些具體實例中，金屬離子為銅、不飽和烴為乙烯以及有機化合物包含 EDC。在上述系統之一些具體實例中，該系統進一步包含上述之反應分離反應器，及/或在下文進一步描述之剩餘有機物分離器(吸附劑)。在上述系統之一些具體實例中，該系統進一步包含分離器經組態後以分離及純化一種或多種包含鹵化烴之有機化合物，使用之系統包含但不限於壓縮-冷卻系統、液-液分離器、汽-液分離器及其組合。

[0281] 金屬分離或金屬分離器系統包含但不限於沈澱、納濾、動力溶解、或其組合。在一些具體實例中，金屬離子藉由沈澱技術分離。在本文提供之方法及系統中，電化學電解槽的運行溫度低於反應器。因此，自反應器排出之金屬溶液饋送至電化學系統前需先進行冷卻。在一些具體實例中，金屬離子的冷卻可能導致金屬離子的沈澱。依據呈較地氧化態之金屬離子與呈較高氧化態之金屬離子的溶解度差異，在兩種不同氧化態中的金屬離子可被分離。僅示例，在 Cu(I)/Cu(II)溶液系統中反應器可在~150°C 下操作，而電化學系統在更低的溫度下操作，例如~70°C。因此，銅溶液饋給至電化學電解槽前須先進行冷卻。據觀察銅鹽溶液的冷卻導致 Cu(II) 鹽相比於 Cu(I)鹽產生沈澱 (在下文的**實驗實例 6** 中詳述)。以此獲得的 Cu(I)鹽溶液可

被饋給至電化學電解槽中。含有 Cu(II)之固體可用於補充流出電化學電解槽及流入反應器之金屬溶液。

[0282] 在一些具體實例中，金屬離子可藉由使用納濾進行分離。納濾(NF)為一種膜過濾法其在壓力差大幅低於反滲透壓下可使用擴散作用通過膜。NF 膜具有在中性 pH 值帶負電的輕微帶電性表面。這種表面電荷在膜的運輸機制及分離特性扮演重要的角色。僅舉例說明，Sterlitech CF042 的膜電解槽為實驗室規模的交叉流過濾裝置。在此裝置中單片矩形狀的 NF 膜安裝在電解槽的底部以及聚四氟乙烯(PTEE)的支持膜可作為滲透物載體。在典型的操作中，饋給流自饋給容器中被泵送到位於電解槽底部的饋送入口。流量持續通過歧管進入膜腔中。溶液一旦進入空腔中以切線方式流過膜表面。部分溶液滲透過膜並流經位於電解槽頂部的滲透物載體。流入電解槽體頂部的中心的滲透流被收集在歧管中，然後流出與收集容器連接的滲透物出口。含有被膜排斥物質的集中流持續掃掠過膜之後自集中管流出回到饋給容器中。其他 NF 膜之實例沒有限制包含 Dow NF (中性)、Dow NF90 (中性)、Dow NF270 (中性)、TriSep XN45 (中性)、Koch HFM-183 (正電荷)、Koch HFP-707 (負電荷)、CEM 2030、FAA130、及 FAS130。

[0283] 在一些具體實例中，金屬離子藉由動力學或短暫的溶解技術進行分離。在該技術中具有不同溶解動力學的金屬離子可被分離。舉例而言，Cu(I)溶解比 Cu(II)快。本文所述之實例 7 可使用其溶解動力學以自 Cu(II)中分離 Cu(I)。

[0284] 在一些具體實例中，在本發明系統中的反應器及/或分離器組件包含控制站，其經組態後可控制引入反應器中的烴的量、含有機物及金屬離子之水性介質引入分離器的量、通過吸附劑進行吸附作用的時間、反應器與分離器的溫度及壓力條件、流出及流入反應器與分離器的流速、在分離器中吸附劑的再生時間、水性介質回到電化學電解槽的時間及流速等。

[0285] 控制站可包含一組閥門或多閥門系統其可為手動、機械、或數位控制，或者可以採用任何其他方便的流動調節器協定。在某些實例中控制站可包含電腦界面(其由電腦輔助管理或完全由電腦控制)經組態後提供用戶輸入及輸出參數以控制數量與條件，如上所述。

[0286] 本發明之方法與系統可包含一個或多個檢測器以配置用於監測乙烯

氣體的流量或水性介質中金屬離子的濃度或水性介質中有機物的濃度等。檢測項目可包含但不限於收集壓力、溫度及水性介質與氣體的組成之數據。偵測器可為任何便利的裝置經組態後以進行檢測，舉例而言壓力感測器(例如電磁壓力感測器、電位壓力感測器等)、溫度感測器(例如電阻溫度感測器、熱電偶、氣體溫度計、熱組器、高溫計、紅外線輻射感測器等)、體積感測器(例如地球物理繞射斷層掃描、X 射線斷層掃描、水聲測量等)、及用於確定水性介質及氣體之化學組成的裝置(例如紅外線光譜儀、核磁共振光譜儀、紫外可見光分光光度計、高效液相層析儀、電感耦合等離子體發射光譜儀、電感耦合等離子體質譜儀、離子色譜儀、X 射線繞射儀、汽相層析儀、汽相層析-質譜儀、流動注入分析、閃爍計數器、酸量滴定、及光焰發射光譜儀等)。

[0287] 在一些具體實例中，檢測器亦可包含電腦界面其經組態後提供用戶收集水性介質、金屬離子及/或有機物的數據。舉例而言，檢測器可確定水性介質、金屬離子及/或有機物之濃度以及電腦界面可提供水性介質、金屬離子及/或有機物的成分隨著時間變化的摘要。在一些具體實例中，摘要可被儲存為電腦的可讀文件或可列印出作為用戶的可讀文檔。

[0288] 在一些具體實例中，檢測器可作為監測設備其可收集水性介質、金屬離子及/或有機物的實時數據(例如內部溫度、壓力等)。在一些具體實例中，該檢測器可為一個或多個檢測器其經組態後可在固定的時間間距內確定水性介質、金屬離子及/或有機物的參數，例如每 1 分鐘、每 5 分鐘、每 10 分鐘、每 30 分鐘、每 60 分鐘、每 100 分鐘、每 200 分鐘、每 500 分鐘確定其參數。

[0289] 提供以下實例以供本領域之技術人員如何製作與使用本發明的告知與詳述，並且不旨在限制什麼為發明人視為其發明範圍也並非意在表示以下的實驗為全部或唯一進行的實驗。除了本文描述的，那些發明多變化的修飾將從前面的描述和附圖中變得淺而易見此領域的技術。該等修改亦落入附加的申請專利範圍內。一些修飾方式落於專利聲明書的範疇。已努力地確認其使用數字上的準確性(如數量、溫度等)但是一些實驗錯誤和偏差值也應該被估算在內。除非另有說明，部分以重量說明，分子量是以平均分子重量計重，溫度以攝氏記之，壓力是以一或接近一大氣壓記之。

[0290] 在實例中及別處，縮寫具有以下含義：

AEM	=	陰離子交換膜
Ag	=	銀
Ag/AgCl	=	銀/氯化銀
cm ²	=	平方公分
ClEtOH	=	氯乙醇
CV	=	循環伏安法
DI	=	去離子
EDC	=	二氯化乙烯
g	=	公克
HCl	=	鹽酸
hr	=	小時
Hz	=	赫茲
M	=	莫耳濃度
mA	=	毫安
mA/cm ²	=	毫安/平方公分
mg	=	毫克
min	=	分鐘
mmol	=	毫莫耳
mol	=	莫耳
μl	=	微升
μm	=	微米
mL	=	毫升
ml/min	=	毫升/分鐘
mV	=	毫伏
mV/s 或 mVs ⁻¹	=	毫伏/秒
NaCl	=	氯化鈉
NaOH	=	氫氧化鈉

nm	=	奈米
Ωcm^2	=	歐姆平方公分
Pd/C	=	鈀/碳
Pt	=	鉑
PtIr	=	鉑銱
rpm	=	轉/分鐘
STY	=	時空產率
V	=	電壓
w/v	=	重量/體積
w/w	=	重量/重量

範例

範例 1

由不飽和烴形成鹵烴

使用氯化銅由乙烯形成 EDC

[0291] 此實驗係關於使用氯化銅由乙烯形成二氯乙烷(EDC)。在壓力容器中進行實驗。壓力容器含有容納催化劑(亦即氯化銅溶液)之外夾套及使乙烯氣體在氯化銅溶液中鼓泡的進口。反應物之濃度係如下表 I 中所示。在實驗中將壓力容器加熱至 160°C 且在 300 psi 下將乙烯氣體通入容納 200 mL 溶液之容器中，歷時 30 分鐘至 1 小時。在排氣及開放之前將容器冷卻至 4°C。用乙酸乙酯萃取溶液中形成之產物且接著使用分液漏斗分離。對含有 EDC 之乙酸乙酯萃取物進行氣相層析(GC)。

表 I

時間 (小時)	CuCl ₂	CuCl	NaCl	HCl (M)	EDC (mg)	氯-乙 醇 (mg)	Cu 利 用率 (EDC)	STY	質量選擇性： EDC/(EDC+ClEtOH)%
0.5	6	0.5	1	0.03	3,909.26	395.13	8.77%	0.526	90.82%
0.5	4.5	0.5	2.5	0.03	3,686.00	325.50	11.03%	0.496	91.89%

使用氯化銅由丙烯形成二氯丙烷

[0292] 此實驗係關於使用氯化銅由丙烯形成 1,2-二氯丙烷(DCP)。在壓力容器中進行實驗。壓力容器含有容納催化劑(亦即氯化銅溶液)之外夾套及使丙烯氣體在氯化銅溶液中鼓泡的進口。將 150 mL 5M CuCl_2 、0.5M CuCl 、1M NaCl 及 0.03M HCl 溶液置放於玻璃襯裡之 450 mL 經攪拌壓力容器中。在用 N_2 吹淨封閉容器後，將其加熱至 160°C 。在達到此溫度後，將丙烯添加至容器中以使壓力自主要歸因於水蒸氣的自生壓力升高至 130 psig 之壓力。15 分鐘後，再添加丙烯以使壓力自 120 psig 升高至 140 psig。再過 15 分鐘後，壓力為 135 psig。此時，將反應器冷卻至 14°C ，降低壓力且開放。使用乙酸乙酯沖洗反應器零件且接著用作萃取溶劑。藉由氣相層析分析產物，展示在乙酸乙酯相中回收 0.203 g 1,2-二氯丙烷。

範例 2

電化學反應之低壓

[0293] 此實例說明當波紋陽極及 PK 膜使用於電化學電解槽中的電化學反應之低電壓。在 40cm^2 有效面積實驗室電解槽上的電解槽配置具有鈦基波紋板與塗覆鈦之陽極網進行橋接、具鉑族金屬催化劑塗層的 Ni flynetj 網狀陽極、FAA-3-PK-30 陰離子交換膜(FuMA-Tech)及 N2030 陽離子交換膜(Dupont)。電解槽的環境條件係陽極液由 4.5 M CuCl_2 、1.5M CuCl 、2.5M NaCl 組成，以 300g/ NaCl 作鹽水饋給至 pH2 且含有 30wt% 的氫氧化鈉陰極液。電化學電解槽的操作溫度為 90°C 。電化學反應的運作時間為 30 分鐘。這些條件在 3kA/m^2 達到 2.35V 的電解槽電壓。

範例 3

有機物對吸附劑之吸附作用

[0294] 在該實驗中，使用不同吸附劑對於金屬水溶液中的有機物之吸附作用進行測試。測試的吸附劑為：活性炭(Aldrich，20-60 網目)、球狀 PMMA ((聚(甲基丙烯酸甲脂)GPC 平均 $M_w \sim 120,000$ ，Aldrich 公司) 及球狀 PBMA ((聚(甲基丙烯酸異丁脂)平均 $M_w \sim 130,000$ ，Aldrich 公司) (PMMA 及 PBMA 在圖 10 中示為 PXMA)及交聯 PS (Dowex Optipore® L-493，Aldrich 公司)。PS (Dowex Optipore® L-493，Aldrich 公司)為具有 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 的表面積、4.6nm 的平均孔徑、500g/bead 的平均抗碎強度的 20-50 之網目。

[0295] 靜態吸附實驗在 20 mL 螺旋蓋小瓶中進行。含有 4M $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 、

1M CuCl₂ 及 2M NaCl 之水溶液儲備液參雜少量的二氯化乙烯(EDC)、氯乙醇(CE)、二氯乙醛(DCA)及三氯乙醛(TCA)。該溶液的有機物含量可透過使用 1 mL 的 EtOAc 萃取水溶液並分析 EtOAc 萃取劑的有機物濃度進行分析。6 mL 儲備溶液與不同量的吸附劑材料於特定時間內在 90°C 下攪拌，如圖 10 中的曲線圖所示。過濾後，已處理水溶液的有機物含量可透過有機相的萃取及 GCMS 分析技術進行分析。觀察到隨著吸附劑材料量的增加，獲得的有機物含量也越來越少。使用交聯 PS 進行吸附可觀察到最高的減少量。

[0296] 在本實驗中，吸附劑的再生能力為測試一個給定的吸附劑材料 (Dowex Optipore® 495-L) 自含有 Cu 之溶液中反覆地吸附有機物，使用冷水與熱水洗滌材料，乾燥材料再使用洗滌過的材料進行吸附作用。該實驗的結果顯示於圖 11 中。據觀察即使經過二次再生吸附材料的吸收率表現依然與未使用過的材料相同。亦觀察到使用 Dowex 材料進行有機物的吸附後 Cu 濃度的紫外線測量並沒有明顯的變化。使用未使用過的材料可觀察到整體的 Cu 濃度降低 10% 左右，而使用再生材料可觀察到整體的 Cu 濃度僅降低 1% 至 2% 之間。這些結果指出之優勢為聚合吸附材料作為聚合材料反覆使用於自含銅離子之溶液中吸附有機物，且即使經過多次的使用循環仍不會保留大部份的 Cu 離子。因此吸附材料之吸附容量耗盡後可進行再生，且再生後之吸附材料可再用於吸附作用。

[0297] 觀察到吸附與去吸附作用之剖面圖與時間會受到流速、溫度、塔尺寸或其他因素影響。這些可用來優化自引出端水流在進入電化學電解槽前移除有機物之技術。

範例 4

電化學電解槽之腐蝕測試

[0298] 使用廣泛的金屬與聚合物(見表 2)在 90°C 及 160°C 之高度濃縮的氯化銅溶液中進行腐蝕試驗。選擇的材料也以 5 mg/mL 的二氯乙烷(EDC)進行測試。10 天後與 1000 小時後測量重量的變化。這些材料皆適用於槽體材料、管道、熱交換器、泵、反應器、電池外殼、電池框架、電極、儀表、閥門、及所有其他植物材料的平衡。

表 2. 氯化銅溶液中長期腐蝕試驗之總結

材料	CuCl ₂ /CuCl/NaCl (mol/L)	T °C	起始 (g) 10 天	最終 (g) 10 天	起始 (g) 1000 小時	最終 (g) 1000 小時
聚二氟亞乙烯	4.5/0.5/2.5	90	0.7948	0.7954	1.3233	1.3244
聚二氟亞乙烯	5.5/0.5/2.5 +5 mg/mL EDC	90	0.3955	0.3961	0.4235	0.4238
聚二氟亞乙烯	4.5/0.5/2.5	160	0.4791	0.4805	0.5941	0.5988 (嚴重 腐蝕)
氟化橡膠™	4.5/0.5/2.5	90	1.3341	1.3513	1.2879	1.3287
聚醚醚酮	4.5/0.5/2.5	90	0.4798	0.4802	0.8595	0.8607
聚醚醚酮	4.5/0.5/2.5	160	0.3262	0.3265	0.4792	0.4795
氟化乙烯丙烯	4.5/0.5/2.5	90	1.3692	1.3693	1.6849	1.6849
纖維增強塑料	4.5/0.5/2.5	90	1.028	1.0371	1.1164	1.1334
海拉爾 (Halar)™	4.5/0.5/2.5	90	0.7125	0.7125	0.74	0.7402
聚醚酰亞胺 (Ultem) (PEI)	4.5/0.5/2.5	90	0.8079	0.8093	0.8566	0.8579
全氟烴基	4.5/0.5/2.5	90	0.4149	0.415	0.3931	0.3931
四氟乙烯共聚 物(Tefzel)™	4.5/0.5/2.5	90	1.0066	1.0064	1.0066	1.0058
太拿(Tivar)™	4.5/0.5/2.5	90	0.4725	0.4729	0.4725	0.4727
以 derakane 441-400 樹脂塗	4.5/0.5/2.5	90	4.4412	4.4476	4.4412	4.4444

材料	CuCl ₂ /CuCl/NaCl (mol/L)	T °C	起始 (g) 10 天	最終 (g) 10 天	起始 (g) 1000 小時	最終 (g) 1000 小時
覆的強化纖維						
石墨	5.5/0.5/2.5	160	1.7623	2.002	1.7196	1.9908
石墨	5.5/0.5/2.5 + 5 mg/mL EDC	160	1.7526	1.971	1.7198	1.9694
阿科特(Akot)	4.5/0.5/2.5	160	0.4554	0.4555	0.4604	0.46
鈹	4.5/0.5/2.5	160	3.3288	3.3288	3.3272	3.3272
赫史特合金 C2000	4.5/0.5/2.5	160	1.3384	0	1.3292	0
鈦 Gr. 7	4.5/0.5/2.5	160	0.9148	0.9148	0.8225	0.8186
鈦 Gr. 2	4/0.9/2.5	90	7.189	7.189	-	-
鈦 Gr. 2	4/0.9/2.5 + 0.02M HCl	90	2.5906	2.59	-	-
鈦 Gr. 2	4/0.9/2.5	160	2.2913	2.291	-	-

[0299] 鈦 Gr. 2 可作為上述許多應用程序的優先候選材料。進行陽極極化測試以評估測試環境中的腐蝕速率。在標準三電極電解槽中與鈦 Gr.2 工作電極、鉑金屬絲網反向電極、飽和甘汞電極參考電極執行動電位掃描。腐蝕電位(E_{corr})確定為 0.94V 相對於在 90°C 之 4.5M CuCl₂/2.5M NaCl 溶液中的 SHE。該電位以 0.5mVs 的速率自 0.55V 至 1.2V 被掃描。塔菲爾定律(β)及電阻(R)為從 V 對於對數(i)的圖表(由動電位掃描產生)中測量。使用等式(1)計算腐蝕速率為 < 0.5 mpy(密耳/年)，其通常被認為係高穩定的操作條件。

$$R = \beta_a \beta_c / [2.3 * i_{corr} * (\beta_a + \beta_c)]$$

Eq(1)

範例 5

AEMs 在電化學電解槽中之測試

[0300] 在此項研究中，對 FuMA-Tech's Fumasep 系列之陰離子交換膜(AEMs) 進行測試。所選的 AEMs 為 FAS 及 FAA 之形式，其厚度範圍從 20 μm 到 130 μm 及具有不同的增強材料包含聚乙烯(PET)、聚丙烯(PP)、玻璃纖維、及聚醚醚酮(PK)。採用交流電阻抗測量貫通面面積電阻。測試設置係透過二極流過電解槽其具有鉑-箔電極及 4.91 cm^2 的有效面積。所施加的直流電流為 5 mA 其具有 1 mA 的交流振幅。掃描頻率係介於 35 kHz 及 10^{-3} Hz。測試溶液為 25°C 之 40g/L NaCl。該結果總結於圖 12。最小電阻見於 FAA-PP-75。據觀察，電阻為離子聚合物、增強材料、厚度、及其組合的函數。

範例 6

金屬鹽的沈澱分離

[0301] 在此項研究中，使用沈澱技術分離不同氧化態之金屬鹽。溶液的起始組成為 0.9M 的 Cu(I)/4.55M 的 Cu(II)/XM，其 X = 1M, 2.5M 及 4M 之 [NaCl]。將固體秤重並放入燒杯中。去離子水加到溶液體積 100 ml 並加熱到 90°C。攪拌 30 分鐘後將樣品取出進行滴定測量([Cu(II)]及[總 Cu])。熱混合物之後在室溫約 4 小時以冷卻。形成沈澱物後透過過濾將沈澱物自剩餘的溶液分離出來。兩種材料(滲透液及過濾的固體)使用 Cu(I)/Cu(II)/總 Cu 滴定測量法來進行分析，以評估使用沈澱/溶解作用而可自 Cu(II)中分離 Cu(I)。

[0302] 冷卻液中的 Cu(I)濃度被認為與原始溶液大致相同。冷卻液的絕對 [Cu(II)]濃度小於起始[Cu(II)]的~25-30%。因此，冷卻液中的 CuI:CuII 比例在 0.9M/4.5M 增加到 0.9M/3M。固體濾液的 Cu(I):Cu(II)比例兩倍少於冷卻液及 1.5 倍少於熱混合液，即更少的 Cu(I)在固體沈澱中。基於此結果，觀察到可使用在低溫下自固相分離液相：離心或多重過濾，以提高 Cu(I)/Cu(II) 的分離效率。

[0303] 在接下來的一系列實驗中，製備三種不同的 Cu(I)/Cu(II)/NaCl 混合物 100ml (1M/3.5M/2.5M, 1M/4.5M/2.5M, and 1M/5.5M/2.5M)。將混合物充分攪拌並加熱至 90°C 進行完全溶解。之後自各個混合物中取 4 ml 的樣品並進行滴定以確認 Cu(I)及 Cu(II)之濃度。冷卻約 4 小時後，所有三種混合物部分固化。藉由進行簡單過濾及滲透液體與殘留固體的滴定使液相自固體

中分離。

[0304] 據觀察，熱溶液混合物與冷卻上清液中的 Cu(I)濃度大致相同，其意味所有的 Cu(I)留在液相中。冷卻上清液之 Cu(II)濃度自熱混合濃度下降 (3.5M 至 2.4M、4.5M 至 2.7M、最大降幅為 5.5M 至 2.8M)。根據滴定與視覺外觀的結果(藍色晶體)，固體沈澱物為純 Cu(II)並可能帶有一些低量的 NaCl。可忽略的 Cu(I)可被呈現為低量的雜質。此結果被 XRD 證實。

[0305] 通過沈澱技術接收金屬的催化性能(與烴進行反應以形成鹵化烴)之結果已進行測試。催化活性被認為與金屬離子所得到的結果一致，而非與透過沈澱作用得到的結果相同。溶液內具有 1.46g 金屬的樣品在反應器氮@ 160°C 下運行 60 分鐘加壓至 200 PSI w/乙烯 t= 60 分鐘壓力為 230 PSI。萃取有機相 w/ 2mL 之 EtOAc。結果表明 EDC 的形成伴隨著副產物。

[0306] 在另一項實驗中，相比於冷卻至室溫，金屬溶液冷卻至 90°C。1M/6.5M/2.5M 之混合物加熱至 150°C 30 分鐘以進行平衡，然後將溫度降至 90°C，使用預熱的過濾注射器將液體與固體分離。所得溶液再進行滴定。觀察到固體樣品中不含有 Cu(I)。過濾後液相的濃度為富含 Cu(I)並帶有大約 3M 濃度的 Cu(II)。

範例 7

由動能溶解分離的金屬鹽類

[0307] 在此項實驗中，濃度 0.9M/4.5M/2.5M 之 Cu(I)/Cu(II)/NaCl 混合物置入燒杯中。水在 20°C 被引入至 100ml。10 ml 之樣品在 1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘及 30 分鐘後進行採樣。觀察到 Cu(I)之濃度在 1 分鐘時接近零並在 30 分鐘後上升至約 0.3M，而 Cu(II)之濃度在 1 分鐘時接近 1.2M 並在 30 分鐘後上升至約 1.8M。溶液顏色的改變亦觀察到可作為時間的函數。因此發現 Cu(I):Cu(II)之比例隨著時間增加。

範例 8

電化學電解槽的啟動

[0308] 在啟動電化學電解槽期間，電流密度從零增加到設計的電流密度諸如，例如 300 mA/cm²。當達到較高的操作電流密度時陽極液被切換到包含鹵化金屬的處理溶液，例如氯化銅。一般情況下電化學電解槽的啟動溶液為硫酸鈉其可避免 AEM 受到金屬污染，例如在低電流密度下包含實體的

銅。然而，單獨使用硫酸鈉被認為會導致陽極處產生氧。氧被認為對陽極材料有害。該實驗表明硫酸亞鐵與硫酸鈉聯用可抑制氧的生成及導致低電壓。Fe (++) =0.1 至飽和的任何濃度皆可使用。將溶液酸化以防止從空氣中的氧得到氧化並加入 Na₂SO₄ 以改善該溶液之電導率。以下表 3 提供用於含硫酸亞鐵及不含硫酸亞鐵實驗的電解槽電壓與溶液成分。

表 3

陽極電解質之組成	材料與條件	用於啟動之電解槽電壓 @300 mA/cm ²	用於作用條件之電解槽電壓 @300 mA/cm ²	觀測
0.5M Na ₂ SO ₄	波紋陽極， AEM=FAA-130， 3mm 之鹽水差距	>4	2.9	啟動期間陽極形成氣體
0.5M Na ₂ SO ₄ , 1M FeSO ₄ , 0.8% H ₂ SO ₄	波紋+橋接陽極 (波紋陽極頂部的平坦延展網狀)， AEM=FAA-70，及 1mm 之鹽水差距	2.1	2.5	啟動期間陽極無任何氣體

範例 9

反應器組態及反應條件

[0309] 設置一反應器以執行乙烯鹵化成 EDC 之作用。水性金屬溶液包含約 38-40 wt%之 CuCl₂、4.9-5.1 wt%之 CuCl 及 8.5 wt%之 NaCl (陽極液)對應於約 4.4-4.6M 之 Cu(II)Cl₂、0.4-0.6M 之 Cu(I)Cl、2.2-2.3M 之 NaCl，用於反應器的反應。金屬溶液之密度由科裡奧利(Coriolis)儀表在 90°C 測量。金屬溶液在非金屬槽中預熱至 90°C 並泵送通過設置為 180-195°C 之油加熱器進入反應器與乙烯進行加壓。催化反應器為鈦滴流床反應器。反應器之尺寸及填充材料在下表 4 中詳述。金屬溶液之流速及在反應器中得到之時間平均溫度與壓力參數亦示於表 4 中。將乙烯餽送至反應器中以維持恆定的壓



力。液相其包含金屬溶液和從反應器中剩下的產物透過一個位於反應器底部的液體量控制閥以確定反應器底部含有 2-5L 的液體量。

[0310] 包含金屬溶液與產物之液相在汽-液分離器(V-L 分離器)中可解壓至 10-20 psig。將蒸汽冷卻至 5°C 分別進行去除及冷凝並由液-液分離器(傾析器)收集蒸汽的冷凝水。應瞭解此過程可視情況地包含在 V-L 分離器中隨後進行減壓的蒸汽的第一冷卻。EDC 產物在傾析器內自水相中被分離。對來自傾析器中含有少量產物的水相進行量測。

[0311] 在 V-L 分離器中之液相透過分離器底部的水位調節閥離開分離器並被收集至非金屬槽中。對包含少量產物的金屬溶液進行測定。金屬溶液進入反應器以前須先再循環回起始非金屬槽中。

表 4

實驗 #	1	2	3	4	5	6
反應器長度或高度[英寸]	75	75	98	56	102	102
反應器直徑[英寸]	6	6	4	4	3	3
填充材料大小	1/2"	1/4"	1/4"	1/4"	1/4"	3mm
填充材料幾何體	陶瓷鞍型	陶瓷拉西環	陶瓷拉西環	陶瓷拉西環	陶瓷拉西環	玻璃球體
反應時間	2 h	1.8 h	1.4 h	2 h	0.75 h	2 h
時間平均反應器溫度 [°C]	164	162	160	161	162	161
時間平均反應器壓力[psig]	246	245	246	252	263	267
平均陽極液流速[kg/h]	180	220	216	235	200	230
密度[g/ml]	1.52	1.54	1.53	1.56	1.53	1.53

分離 EDC 總 量之 STY [mol/l/h]	0.04	0.08	0.12	0.15	0.32	0.26
---------------------------------	------	------	------	------	------	------

[0312] 時空產率(STY)是以從 EDC 相和從壓縮水相和金屬溶液中計算的產物而決定。產物的總量除以目標狀態之反應時間及標稱的填充反應器容量以填充床的半徑和高度決定。

[0313] 如表 4 及圖 13 所示，STY 同反應器的長度或長度/半徑的比例逐漸地增加。這顯示反應器的長度或長度/半徑的比率及 STY 的鹵化產物之間的相關性。亦觀察到，該填充材料的類型以及包裝材料的尺寸也影響了產品的 STY(實驗 1 和 2 或 5 和 6)。因此，反應器的配置包括但不限於長度、長度/半徑的比率、填充材料類型、填充材料大小或其組合，影響產品形成之 STY。

範例 10

反應器組態及反應條件

[0314] 一個反應器被設置進行乙烯形成 EDC 之鹵化作用。一個水性金屬溶液大約包含 39-47wt%的 CuCl₂、4.9-6.5wt%的 CuCl 和 8-9wt%NaCl 對應到大約 4-5.3M的 CuCl₂、0.5-1.2M的 CuCl 和 2.2-2.5M 的 NaCl (陽極液)被用於反應器中的反應。金屬溶液的密度被以科里奧利(Coriolis)儀表在 90°C 時測量。每一項實驗中，金屬溶液在非金屬槽中預熱至 90°C 並泵送通過設置為 175-195°C 之油加熱器進入以乙烯加壓之反應器。催化反應器為鈦滴流床反應器以溫度探針如壓力探針一樣位於入口和出口。使用的反應器尺寸和填充材料在表格 5 及 6 中描述。反應器中金屬溶液(陽極液)的流速和所經時間的平均溫度和壓力儀亦在表格 5 和 6 中說明。乙烯被餽送至反應器中以維持一恆定壓力。液相其包含金屬溶液和從反應器中剩下的產物透過一個位於反應器底部的液體量控制閥以確定反應器底部含有 2-5L 的液體量。

[0315] 從反應器離開之液相包含金屬溶液和產物可在汽-液分離器(V-L 分離器)減壓至 10-20 psig。將蒸汽冷卻至 5°C 分別進行去除及冷凝並由液-液分離器(傾析器)收集蒸汽的冷凝水。EDC 產物在傾析器內自水相中被分離。對含有少量產物的水相進行量測。

[0316] 剩餘的金屬溶液(除去蒸汽之後)透過分離器底部的液面控制閥離開 V-L 分離器並被收集至非金屬槽中。對含有少量產物之金屬溶液進行測定。

表 5

實驗 #	7			
反應器長度或高度 [英寸]	102	102	102	102
反應器直徑[英寸]	3	3	3	3
填充材料大小	1/4"	1/4"	1/4"	1/4"
填充材料幾何體	陶瓷拉西 環	陶瓷拉西 環	陶瓷拉西 環	陶瓷拉西 環
時間平均反應器壓 力[psig]	266-267	266-268	266-269	266-270
時間平均反應器溫 度 [°C]	172	167	163	159
平均陽極液流速 [kg/h]	240	240	240	240
密度 [g/ml]	1.64	1.64	1.64	1.64
基於消耗乙烯之 STY[mol/l/h]	0.78	0.66	0.61	0.52

表 6

實驗 #	8			
反應器長度或高度 [英寸]	102	102	102	102
反應器直徑[英寸]	3	3	3	3
填充材料大小	1/4"	1/4"	1/4"	1/4"
填充材料幾何體	陶瓷拉西 環	陶瓷拉西 環	陶瓷拉西 環	陶瓷拉西 環
時間平均反應器壓	266-267	266-268	266-269	266-270

實驗 #	8			
力[psig]				
時間平均反應器溫度 [°C]	169	170	170	169
平均陽極液流速 [kg/h]	130	175	240	280
密度 [g/ml]	1.65	1.65	1.65	1.65
基於消耗乙烯之 STY [mol/l/h]	0.51	0.65	0.81	0.86

[0317] 實驗#7 及#8 描述兩個單獨參數變化的實驗。在這些實驗中，乙烯透過排氣孔流入及流出反應器之流量在穩定條件下使用流量計以 20-40 分鐘的週期進行測量。所消耗的總乙烯量為在穩定狀態的一段時間內由流入反應器之總乙烯減去流出反應器之總乙烯的量決定。STY 係由乙烯的總莫耳量除以穩定條件下的時間週期及標稱的填充反應器體積決定。

[0318] 如在表格 5 中所示，實驗#7 反應器的溫度被提高(其他儀器保持固定)，乙烯的反應性或乙烯的消耗量增加。乙烯的消耗量可以直接地關聯到 EDC 產物的 STY 會和乙烯消耗的量一樣高，越高的乙烯消耗會形成越高量的 EDC。因此，反應器的溫度與產物的 STY 直接相關。整個流程在實驗#7 中的選擇性平均超過所有溫度狀態為 86.6mol%(每 mol EDC/mol 乙烯)。

[0319] 在表格六中也有說明增加金屬溶液（陽極液）對於反應器在乙烯的反應力或乙烯消耗的影響。可觀察到陽極液至反應器的流量增加，乙烯的消耗量也增加。如以上解釋，乙烯的消耗量可直接地關聯到 EDC 產物之 STY，越高的乙烯消耗形成越多的 EDC。因此陽極液流入反應器的流量是直接地關聯到產物的 STY。整個流程在實驗#8 中的選擇性平均超過所有流動狀態為 85.6mol%(每 mol EDC/mol 乙烯)。

範例 11
有機產物之分離與純化

[0320] 圖 14 顯示反應器與分離作用之圖表其使用多級蒸餾塔以自反應產



物流中回收二氯化乙烯。含有 Cu(I)Cl 及 Cu(II)Cl_2 混合物之水性銅溶液(1)被餽送至滴流床反應器之頂部。乙烯(2)被餽送至反應器之底部及/或底部。反應器由 3" 40 號管來加以建構(內部絕緣體，高 8.5')，以 $\frac{1}{4}$ " 的拉西環進行填充。溫度由預熱銅饋給(1)進行控制，以及壓力透過饋給加壓的乙烯(2)控制以保持壓力的設定點。該反應器產物(3)，其包含銅溶液、反應器中的 EDC 產物、和其他氯代有機副產物饋給至蒸餾塔頂端以開始進行汽-液分離程序。透過熱油循環通過線圈(再沸器)使蒸汽在蒸餾塔底部產生，線圈在塔底部與銅溶液接觸。控制離開塔的銅溶液之流速以保持溶液液面高於線圈。在塔中上升之蒸汽及在塔中下降之液體銅間的接觸移除自流入餾出物水流(4)的銅溶液中的輕質成分(有機物)。餾出物水流在冷凝器中被冷凝及冷卻並流入分離容器中，其中非冷凝的蒸汽/氣體可被分離。液體水流自分離容器流入液-液分離容器中。在液-液分離容器中餾出物被分成兩個相，其一為較沈重的有機相包含主要的 EDC，其可作為產品；另一為較輕的水相其可被再循環回塔之頂部或輸送至執行進一步程序。

[0321] 蒸餾塔以 3" 40 號管來加以建構，並具有一個包含 $\frac{3}{8}$ " 矩鞍陶瓷填料的 5' 的填裝部分。熱輸入到蒸餾塔再沸器的量係從測量熱油的流速及流入與流出的溫度進行計算。蒸餾塔中的壓力係透過控制通氣孔的流速已進行控制。

[0322] **實驗 1**：圖 14 中描述之分離系統係用於分離試驗。水性銅溶液(1)的 280 kg/hr，其包含 Cu(I)Cl 及 Cu(II)Cl_2 之混合物，被餽送至反應器頂端。餽送溫度為多變的，其在 2.5 小時的運行過程中介於 165-174°C，而出口溫度相對應地為 152-164°C。乙烯藉由壓力控制被饋送至反應器底端，控制反應器壓力至 270 psig。蒸餾塔之壓力維持在 15 psig，以及再沸器之溫度維持在 127°C。餾出物水相沒有再循環回塔中，而具有相同質量速率的去離子水代替被饋送入塔之頂端，以在水流 7 中維持與水流 1 相同的銅濃度。

[0323] 水流 5 及 7 進行定期取樣並使用氣相層析法分析 EDC、2-氯乙醇 (CE)、一氯乙醛 (MCA)、二氯乙醛(DCA)、及三氯乙醛 (TCA)。EDC 產量被計算。

[0324] 圖 15 說明每公升對比於上述組成物在底部和水餾出物流過整個流程的時間其以克為單位的濃度。上端之圖表表示底部流的濃度，下方之圖

表表示水溜出物流的濃度。

[0325] 表 7 顯示出實驗期間結合餾出物水流(4)及底部水流(7)之各成分的總質量。回收計算%顯示出通過蒸餾塔之每個成分的回收/移除百分比。每一個組成的移除百分比是以餾出物的組成重量除以在底部的全部重量及餾出物。

[0326] 發現 DC、MCA、DCA、及 TCA 在餾出物中被完全移除。對於 CE 處除率則較低。蒸餾塔之 Aspen Plus 模型顯示可預計 MCA 及 DCA 之去除百分率高於 CE。因此可預料在底部水流中之 DCA 及 MCA 係源於 CE 在蒸餾塔再沸器中反應，並非從反應器饋送至塔中。

表 7

	EDC	CE	MCA	DCA	TCA
餾出物中之總克數 (5)+(6)	1010.78	50.73	0.06	1.86	70.32
底部水流中之總克數 (7)	0.33	66.61	0.00	0.00	0.00
餾出物中之回收% [(5)+(6)]/[(5)+(6)+(7)]	99.97%	43.24%	100.00%	100.00%	100.00%

[0327] 實驗 2：圖 14 描述之分離系統係用於分離實驗中。在此實驗中，類似的條件用作為實驗 1，除了饋送溫度在運行的 3.5 小時期間為多變的並介於 167-171°C，以及出口溫度相對應地為 155-161°C。進一步的例外為餾出物水相(5)再循環回塔中以及取樣液-液分離器中最後運行的水相。觀察到 EDC、DCA、TCA 在餾出物中被完全回收。對於 CE，移除係低於先前的例子其不回收水相。

表 8

	EDC	CE	MCA	DCA	TCA
餾出物中之總克數 (5)+(6)	1189.23	8.92	0.00	0.38	1.59
底部水流中之總克數	0.00	49.06	6.19	0.00	0.00



(7)					
餾出物中之回收% [(5)+(6)]/[(5)+(6)+(7)]	100.00%	15.39%	0.00%	100.00%	99.79%

[0328] 實驗 3：圖 14 描述之具有某些修飾的分離系統係用於分離實驗中。蒸餾塔被替換為一個單級驟餾塔容器。用於驟沸之熱量係由閃陷入驟沸容器的熱加壓反應器水流提供，其保持在 15 psig。驟沸容器之溫度為 119°C。所用之反應器建造出具有相同填充材料的 4” 40 號管。

[0329] 流量為 180 kg/hr 的液態銅溶液，其包含 Cu(I)Cl 及 Cu(II)Cl₂ 正之混合物以三十分鐘為一運行流程饋給至反應器的頂端，在最後一小時的流程，流量增至為 260kg/hr。兩小時的運行過程中饋給溫度為 159°C 與出口溫度 161°C 相對應。乙烯藉由壓力控制饋送至反應器底部，控制反應器壓力至 270 psig。驟沸容器的壓力維持在 15 psig。餾出物水相(5)不再循環回塔中。

[0330] 水流 5 及 7 進行定期取樣並使用氣相層析法分析 EDC、2-氯乙醇 (CE)、一氯乙醛 (MCA)、二氯乙醛(DCA)、及三氯乙醛 (TCA)。EDC 產量被計算。

[0331] 圖 16 說明每公升對比於上述組成物在底部和水餾出物流過整個流程的時間其以克為單位的濃度。上端的圖表表示底部流的濃度，下方的圖表表示水溜出物流的濃度。

[0332] 表 9 指出實驗中每一個組成物在組合餾出流和底部流的總重量。每一個組成物的去除百分比是以在餾出物中的組成物重量除以底部和餾出物的組合重量。

表 9

	EDC	CE	MCA	DCA	TCA
餾出物中之總克數 (5)+(6)	412.71	4.20	0.00	0.13	1.39
底部水流中之總克數 (7)	21.85	37.43	0.00	0.00	0.00

餾出物中之回收%					
$[(5)+(6)]/[(5)+(6)+(7)]$	94.97%	10.10%	n/a	100.00%	100.00%

[0333] 觀察到 EDC 及 CE 的移除小於先前使用蒸餾塔的實例。此現象也可見於圖 16 中其底部水流(7)之 EDC 濃度高於前述實例以及餾出物(5)中之 CE 濃度則較低。

【符號說明】

- 100A 電化學系統
- 100B 電化學系統
- 200 電化學系統
- 600 電化學系統
- 800 反應器系統

I633206

發明摘要

※ 申請案號：103125776

※ 申請日：103/07/29

※IPC 分類：
C25B 1/46 (2006.01)
C25B 9/10 (2006.01)
C25B 13/02 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)
C07B 39/00 (2006.01)
C07C 17/02 (2006.01)
C07C 19/045 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

使用金屬氧化物之電化學氫氧化物系統及方法

ELECTROCHEMICAL HYDROXIDE SYSTEMS AND METHODS
USING METAL OXIDATION

【中文】

提供一種包含陽極與陰極的電化學電解槽之方法及系統，其中陽極與金屬離子接觸並將金屬離子自呈較低氧化態轉換為呈較高氧化態。呈較高氧化態之金屬離子與不飽和及/或飽和烴反應以形成產物。於此提供產物及呈較高氧化態與呈較低氧化態之金屬離子的分離及/或純化作用。

【英文】

There are provided methods and systems for an electrochemical cell including an anode and a cathode where the anode is contacted with a metal ion that converts the metal ion from a lower oxidation state to a higher oxidation state. The metal ion in the higher oxidation state is reacted with an unsaturated hydrocarbon and/or a saturated hydrocarbon to form products. Separation and/or purification of the products as well as of the metal ions in the lower oxidation state and the higher oxidation state, is provided herein.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1A。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100A 電化學系統

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種系統，包含：

含有一陽極腔室的一電化學系統，該陽極腔室包含與含有金屬離子之陽極電解質接觸的一陽極，其中該陽極經組態來將呈一較低氧化態之該金屬離子轉化為呈一較高氧化態；

一反應器，係可操作地連接至該陽極腔室且經組態來讓在一水性介質中的一飽和或不飽和烴與含有該較高金屬氧化態之該金屬離子的該陽極電解質接觸，以形成包含鹵化或磺化烴及呈該較低氧化態之金屬離子的一或更多有機化合物，其中該反應器經組態來排出一蒸氣流與一液體流；以及

一分離器，係經組態來從該水性介質中分離或純化出包括鹵化或磺化烴的該一或更多有機化合物，其中該分離器包含一氣-液分離系統，該氣-液分離系統操作地連接至該反應器及經組態以分離自該反應器排出之該液體流成為一蒸氣流與一液體流；

一液-液分離系統，該液-液分離系統操作地連接至該氣-液分離系統及經組態以分離自該氣-液分離系統排出之該液體流；

一洗滌系統，該洗滌系統操作地連接至該氣-液分離系統及／或操作地連接至該液-液分離系統，及經組態使一鹼性物質與自該氣-液分離系統排出之該液體流及／或自該液-液分離系統排出之該液體流反應，

以致能由該水性介質中分離出該一或更多有機化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該分離器更包含反應分離反應器系統、壓縮-冷卻系統、淨化子流程系統、吸附劑，或其組合。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之系統，其中該氣-液分離系統包含一驟沸桶、蒸餾桶或其組合。

4. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該分離器更包含一壓縮-冷卻系統，該壓縮-冷卻系統操作地連接至該反應器及經組態冷凝自該反應器排出

之該蒸氣流成為一液體流，以致能由該水性介質中分離出該一或更多有機化合物。

5. 如申請專利範圍第 4 項之系統，其中該壓縮-冷卻系統係更操作地連接至該液-液分離系統，該液-液分離系統經組態以分離自該壓縮-冷卻系統排出之該液體流，以致能由該水性介質中分離出該一或更多有機化合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該液-液分離系統包含一傾析器、一萃取劑或其組合。
7. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該鹼性物質係 NaOH。
8. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其更包含一副產物分離塔操作地連接至該洗滌系統及經組態自該洗滌系統之該液體流分離出較重的雜質。
9. 如申請專利範圍第 8 項之系統，其更包含一分餾塔，該分餾塔操作地連接至該副產物分離塔及經組態分餾塔頂流產物以移除輕雜質。
10. 如申請專利範圍第 1 項之系統，其更包含一純化子流程系統，該純化子流程系統操作地連接至該洗滌系統及／或操作地連接至該液-液分離系統，及經組態自該洗滌系統排出之該液體流及／或自該液-液分離系統排出之該液體流移除含水量。
11. 如申請專利範圍第 10 項之系統，其中該純化子流程系統包含一傾析器、一吸附劑、一蒸餾塔或其組合。
12. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之系統，其中該反應器為一反應分離反應器。
13. 如申請專利範圍第 12 項之系統，其中該反應分離反應器係一反應性蒸餾器、反應性萃取器，或其組合。

- 14.如申請專利範圍第 10 項之系統，其中該液-液分離系統包含傾析器、萃取劑，或其組合；該汽-液分離系統包括驟驟沸桶、蒸餾塔，或其組合；該淨化子流程系統包括傾析器、吸附劑、蒸餾塔，或其組合；及/或該洗滌系統包括內含鹼性物質之管柱。
- 15.如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該分離器經組態來產生具有大於 90%之產率及/或大於 90%之純度的該鹵化或磺化烴。
- 16.如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該鹵化烴為 EDC(ethylene dichloride) 及該分離器經組態來產生具有大於 90%之產率及/或大於 90%之純度的該 EDC。
- 17.如申請專利範圍第 1 項之系統，其中分離後得到的該水性介質含有該金屬離子，以及少於 1%的或甚至無有機化合物。
- 18.如申請專利範圍第 1 項之系統，其中該不飽和烴為乙烯、該鹵化烴為 EDC、且該金屬離子為氯化銅。
- 19.一種方法，包括：
- 讓一陽極與一陽極電解質接觸，其中該陽極電解質含有金屬離子；在該陽極將呈一較低氧化態之金屬離子氧化為呈一較高氧化態之金屬離子；
- 讓一不飽和烴及飽和烴與一水性介質中含有呈該較高氧化態之金屬離子的該陽極電解質進行反應，以形成包括鹵化或磺化烴及呈該較低氧化態之金屬離子的一或更多有機化合物，其中該反應形成一蒸氣流與一液體流；
- 以及
- 自該水性介質中分離與純化包括鹵化或磺化烴的該一或更多有機化合物，其中該分離與純化包含汽-液分離程序，以分離自該反應而出之該液體流成為一蒸氣流與一液體流；

一接續該汽-液分離程序之液-液分離程序，以分離自該汽-液分離程序排出之該液體流；

一接續該汽-液分離程序及／或接續該液-液分離程序之洗滌程序，該洗滌程序包含使一鹼性物質與自該汽-液分離程序排出之該液體流及／或自該液-液分離程序排出之該液體流反應，

以致能由該水性介質中分離出該一或更多有機化合物。

20.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該汽-液分離程序包含藉由蒸餾或驟沸自該液體流分離出揮發性成分作為蒸汽流。

21.如申請專利範圍第 19 項或第 20 項之方法，其中該分離及純化包括反應分離程序、壓縮-冷卻程序、純化子程序、吸附作用，或其組合。

22.如申請專利範圍第 19 項之方法，其更包含一壓縮-冷卻程序，該壓縮-冷卻程序冷凝自該反應而出之該蒸氣流成為一液體流，以致能由該水性介質中分離出包括鹵化或磺化烴的該一或更多有機化合物。

23.如申請專利範圍第 22 項之方法，其中來自該壓縮-冷卻程序之該液體流係從屬於一液-液分離程序以由該水性介質中分離出包括鹵化或磺化烴的該一或更多有機化合物。

24.如申請專利範圍第 19 項或第 23 項之方法，其中該液-液分離程序包含傾析來自該汽-液分離程序及／或該壓縮-冷卻程序之該液體流，及選擇地使用一萃取劑以萃取該液體流，以致能由該水性介質中分離出包括鹵化或磺化烴的該一或更多有機化合物。

25.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該鹼性物質係 NaOH。

26.如申請專利範圍第 19 項之方法，其更包含供給來自該洗滌程序之該液體流至一副產物分離塔以移除較重的雜質，以及供給來自該副產物分離塔

之該液體流至一分餾塔以移除輕雜質。

- 27.如申請專利範圍第 19 項之方法，其更包含一接續該洗滌程序及／或接續該液-液分離程序之純化子程序，該純化子程序自該洗滌程序排出之該液體流及／或自該液-液分離程序排出之該液體流移除含水量。
- 28.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該純化子程序包含傾析、脫水、蒸餾或其組合。
- 29.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該液-液分離程序包括傾析、萃取，或其組合；該汽-液分離程序包括驟沸、蒸餾，或其組合；該純化子程序包括傾析、吸附作用、蒸餾，或其組合；及/或該洗滌程序包含與鹼性物質進行處理。
- 30.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該不飽和烴為乙烯、該鹵化烴為 EDC、及該金屬離子為銅。
- 31.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該分離與純化產生具有大於 90% 之產率及/或大於 90%之純度的該鹵化烴。
- 32.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該鹵化烴為 EDC(ethylene dichloride) 及該方法產生具有大於 90%之產率及/或大於 90%之純度的該 EDC。
- 33.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該分離與純化產生含有該金屬離子，以及少於 1%或甚至無有機化合物的該水性介質。