



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202330404 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 01 日

- (21) 申請案號：111137603 (22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 03 日
- (51) Int. Cl. : C01B32/935 (2017.01) C01B32/942 (2017.01)
 C07C1/32 (2006.01) C07C11/24 (2006.01)
 C25B1/14 (2006.01) C25B1/18 (2006.01)
- (30) 優先權：2021/10/04 日本 2021-163668
- (71) 申請人：學校法人同志社 (日本) THE DOSHISHA (JP)
 日本
 日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)
 日本
- (72) 發明人：後藤琢也 GOTO, TAKUYA (JP)；渡邊崇 WATANABE, TAKASHI (JP)；鈴木祐太 SUZUKI, YUTA (JP)；福田晴香 FUKUDA, HARUKA (JP)；山田敦也 YAMADA, ATSUYA (JP)；磯貝智弘 ISOGAI, TOMOHIRO (JP)；岸川洋介 KISHIKAWA, YOSUKE (JP)；山内昭佳 YAMAUCHI, AKIYOSHI (JP)
- (74) 代理人：洪武雄；陳昭誠
- 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：19 共 52 頁

(54) 名稱

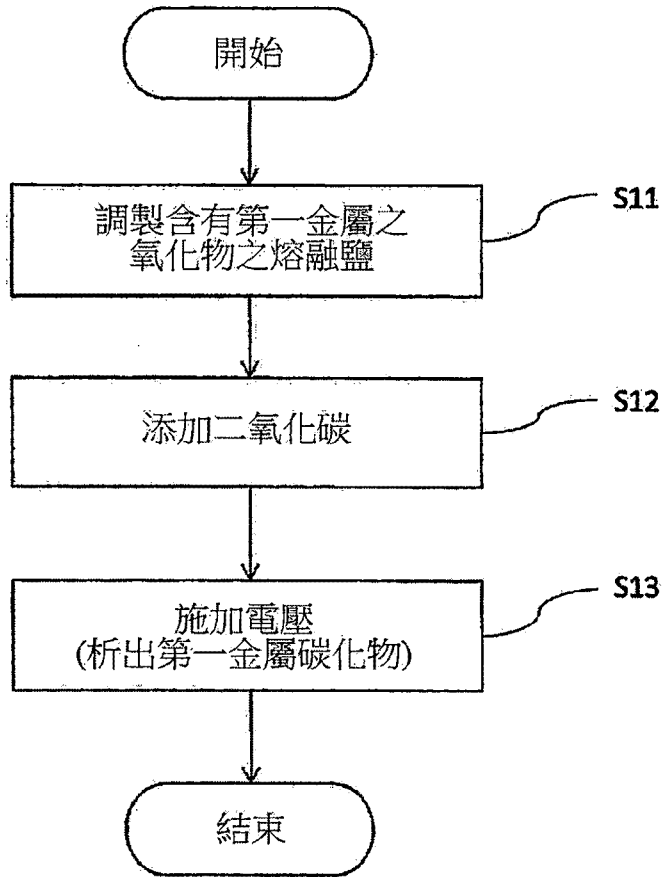
金屬碳化物及煙的製造方法，以及金屬碳化物組成物

(57) 摘要

本發明之課題為提供使用二氧化碳作為碳源且使用金屬氧化物作為金屬源之金屬碳化物的製造方法、及從使用二氧化碳作為碳源且使用金屬氧化物作為金屬源所得之金屬碳化物製造煙的方法、以及金屬碳化物組成物。本發明之解決手段為一種金屬碳化物的製造方法，係包括下列步驟：調製含有第一金屬之氧化物之熔融鹽；於前述熔融鹽添加二氧化碳；及向前述含有二氧化碳之熔融鹽施加電壓，獲得含有前述第一金屬之碳化物之析出物。又，本發明之解決手段為一種煙的製造方法，係包括下列步驟：使前述第一金屬之碳化物水解，獲得含有煙之氣體及前述第一金屬之氫氧化物。

This invention provides a method for producing metal carbide using carbon dioxide as carbon source and using metal oxide as metal source, and a method for producing hydrocarbon from a metal carbide obtained by using carbon dioxide as carbon source and using metal oxide as metal source, and metal carbide compositions. As a solution according to this invention, a method for producing metal carbide includes the following steps of: preparing a molten salt containing an oxide of a first metal; adding carbon dioxide to the molten salt, applying a voltage to the molten salt including the carbon dioxide, and obtaining a precipitate comprising a carbide of said first metal. Furthermore, this invention provides a method for producing hydrocarbons including the following steps of: hydrolyzing the carbide of the first metal, and obtaining a gas having hydrocarbon and a hydroxide of said first metal.

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 金屬碳化物及烴的製造方法，以及金屬碳化物組成物

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING METAL CARBIDE
AND HYDROCARBON, AND METAL CARBIDE
COMPOSITION

【中文】

本發明之課題為提供使用二氧化碳作為碳源且使用金屬氧化物作為金屬源之金屬碳化物的製造方法、及從使用二氧化碳作為碳源且使用金屬氧化物作為金屬源所得之金屬碳化物製造烴的方法、以及金屬碳化物組成物。本發明之解決手段為一種金屬碳化物的製造方法，係包括下列步驟：調製含有第一金屬之氧化物之熔融鹽；於前述熔融鹽添加二氧化碳；及向前述含有二氧化碳之熔融鹽施加電壓，獲得含有前述第一金屬之碳化物之析出物。又，本發明之解決手段為一種烴的製造方法，係包括下列步驟：使前述第一金屬之碳化物水解，獲得含有烴之氣體及前述第一金屬之氫氧化物。

【英文】

This invention provides a method for producing metal carbide using carbon dioxide as carbon source and using metal oxide as metal source, and a method for producing hydrocarbon from a metal carbide obtained by using carbon dioxide as carbon source and using metal oxide as metal source, and metal carbide compositions. As a solution according to this

invention, a method for producing metal carbide includes the following steps of: preparing a molten salt containing an oxide of a first metal; adding carbon dioxide to the molten salt, applying a voltage to the molten salt including the carbon dioxide, and obtaining a precipitate comprising a carbide of said first metal. Furthermore, this invention provides a method for producing hydrocarbons including the following steps of: hydrolyzing the carbide of the first metal, and obtaining a gas having hydrocarbon and a hydroxide of said first metal.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 金屬碳化物及烴的製造方法，以及金屬碳化物組成物

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING METAL CARBIDE
AND HYDROCARBON, AND METAL CARBIDE
COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於金屬碳化物及烴的製造方法、以及金屬碳化物組成物。

【先前技術】

【0002】 乙炔係作為各種有機化合物之原料的工業上重要的物質。乙炔通常藉由金屬碳化物(主要為碳化鈣)與水的反應而獲得。

【0003】 碳化鈣一般係藉由將生石灰(氧化鈣)與焦炭的混合物在電爐內加熱至高溫而獲得(例如專利文獻 1)。專利文獻 2 提出將焦炭預先壓塊再與生石灰混合。根據專利文獻 2 可更有效地獲得碳化鈣。專利文獻 3 提出將氯化鋰熔融電解而獲得金屬鋰，使金屬鋰與碳黑等碳粉末反應而製造碳化鋰之方法。非專利文獻 1 提出將氫氧化鋰進行熔融鹽電解而得金屬鋰，將金屬鋰與二氧化碳等碳源反應，製造碳化鋰，並將副產物之氫氧化鋰進行熔融鹽電解而回收之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻 1：日本特開昭 61-178412 號公報。

專利文獻 2：日本特開 2018-35328 號公報。

專利文獻 3：日本特開平 2-256626 號公報。

[非專利文獻]

【0005】

非專利文獻 1：McEnaney JM, Rohr BA, Nielander AC, Singh AR, King LA, Norskov JK, Jaramillo TF “A cyclic electrochemical strategy to produce acetylene from CO₂, CH₄, or alternative carbon sources.” Sustain Energy Fuels 4 : 2752-2759 (2020)。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 製造金屬碳化物時通常需要將原料加熱至 2000°C 以上。因此，除了能量效率較低，也有生成大量二氧化碳之問題。又，近年來以全球暖化對策之觀點來看係強烈要求利用二氧化碳作為碳源，但專利文獻 1 至 3 中，金屬碳化物之碳源還是使用碳本身。非專利文獻 1 中述說，二氧化碳雖然可舉出作為碳源之一，但使用二氧化碳作為碳源時會產生大量副產物，故以法拉第效率之觀點來看，較佳為使用石墨碳作為碳源。

【0007】 本揭示目的在於提供一種金屬碳化物的製造方法，係使用二氧化碳作為碳源，並使用金屬氧化物作為金屬源。本揭示也提供一種經的

製造方法，係由使用二氧化碳作為碳源並使用金屬氧化物作為金屬源所得之金屬碳化物製造煙。此外，本揭示提供金屬碳化物組成物。

[用以解決課題之手段]

【0008】 本揭示包括下述態樣。

[1] 一種金屬碳化物的製造方法，係包括下列步驟：

調製含有第一金屬之氧化物之熔融鹽；

於前述熔融鹽添加二氧化碳；及

向前述含有二氧化碳之熔融鹽施加電壓，獲得含有前述第一金屬之碳化物之析出物。

【0009】 [2] 如上述[1]所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述熔融鹽更含有第二金屬之鹵化物。

【0010】 [3] 如上述[2]所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述第一金屬與前述第二金屬相同。

【0011】 [4] 如上述[2]或[3]所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述鹵化物中的鹵素含有氯。

【0012】 [5] 如上述[2]或[3]所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述鹵化物中的鹵素含有氟。

【0013】 [6] 如上述[1]至[5]中任一項所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述析出物更含有選自由碳、前述第一金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物、氫化物及過氧化物、以及前述熔融鹽所含有之第一金屬以外之金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物及碳化物所組成的群組之至少 1 種。

【0014】 [7] 如上述[1]至[6]中任一項所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述第一金屬含有選自由鹼金屬及鹼土金屬所組成的群組之至少 1 種。

【0015】 [8] 如上述[1]至[7]中任一項所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述第一金屬含有選自由鋰、鈉、鉀及鈣所組成的群組之至少 1 種。

【0016】 [9] 一種烴的製造方法，係包括下列步驟：

調製含有第一金屬之氧化物之熔融鹽；

於前述熔融鹽添加二氧化碳；

向前述含有二氧化碳之熔融鹽施加電壓，獲得含有前述第一金屬之碳化物之析出物；及

將前述第一金屬之碳化物水解，獲得含有烴之氣體及前述第一金屬之氫氧化物。

【0017】 [10] 如上述[9]所述之烴的製造方法，其中更包括下列步驟：

將前述氫氧化物脫水，獲得前述第一金屬之氧化物；及

將所得前述氧化物再利用於前述熔融鹽的調製。

【0018】 [11] 如上述[9]或[10]所述之烴的製造方法，其中前述烴為乙炔。

【0019】 [12] 如上述[9]至[11]中任一項所述之烴的製造方法，其中前述氣體含有乙炔、及選自由乙烯、乙烷、甲烷及氫所組成的群組之至少 1 種。

【0020】 [13] 一種金屬碳化物組成物，係含有第一金屬之碳化物作為主成分，

且更含有選自由碳，前述第一金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物、氫化物及過氧化物、以及前述第一金屬以外之金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物及碳化物所組成的群組之至少 1 種。

[發明之功效]

【0021】根據本揭示可提供使用二氧化碳作為碳源且使用金屬氧化物作為金屬源之金屬碳化物的製造方法、從使用二氧化碳作為碳源且使用金屬氧化物作為金屬源所得之金屬碳化物製造烴的方法、以及金屬碳化物組成物。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖 1 係表示本揭示之金屬碳化物的製造方法的流程圖。

圖 2 係表示本揭示之烴的製造方法的流程圖。

圖 3 係表示本揭示之另一烴的製造方法的流程圖。

圖 4A 係表示實施例 1 所得水解物之 GC-MS 分析之結果的一部分的圖表。

圖 4B 係實施例 1 所得水解物之拉曼分光分析之結果的圖表。

圖 4C 係實施例 1 所得水解物之 XRD 分析之結果的圖表。

圖 5 係表示實施例 2 所得析出物之 XRD 分析之結果的圖表。

圖 6 係表示實施例 3 所得水解物之 GC-MS 分析之結果的一部分的圖表。

圖 7 係表示實施例 4 所得水解物之 GC-MS 分析之結果的一部分的圖表。

圖 8 係表示實施例 5 所得析出物之 XRD 分析之結果的圖表。

圖 9 係表示實施例 6 所得水解物之 GC-MS 分析之結果的圖表。

圖 10 係表示實施例 7 至 9 所生成氣體之 GC-MS 分析之結果的圖表。

圖 11 係表示用以製造實施例 10 中的金屬碳化物之通電時，作用極相對於參考電極的電位變化的圖表。

圖 12 係表示用以製造實施例 10 中的金屬碳化物之通電後之作用極的外觀照片。

圖 13 係表示用以製造實施例 11 中的金屬碳化物之通電後之作用極的外觀照片。

圖 14 係表示用以製造實施例 12 至 15 中的金屬碳化物之通電時，作用極相對於參考電極的電位變化的圖表。

圖 15 係表示用以製造實施例 13 中的金屬碳化物之通電後之作用極的外觀照片。

圖 16 係表示用以製造實施例 16 中的金屬碳化物之通電時，作用極相對於參考電極的電位變化的圖表。

圖 17 係表示用以製造實施例 16 中的金屬碳化物之通電後之作用極的外觀照片。

圖 18 係表示實施例 16 所得析出物之 XRD 分析之結果的圖表。

圖 19 係表示實施例 16 所再生之金屬氧化物之 XRD 分析之結果的圖表。

【實施方式】

【0023】 在本揭示之金屬碳化物的製造方法中，係對含有金屬氧化物及二氧化碳(CO₂)之熔融鹽施加電壓，獲得金屬碳化物。根據使用該熔融鹽之方法，可在 800°C以下之較低溫下迅速進行反應，可有效率地獲得金屬碳化物。此外，因為使用金屬氧化物，故二氧化碳在熔融鹽中的溶解度會變高。因此，可以更小的電解浴以高生產性、選擇性、安全性而獲得目的之金屬碳化物。又，可將被稱為是全球暖化原因之 CO₂ 有效活用作為碳源。

【0024】 本揭示包括將藉由上述方法獲得之金屬碳化物水解而獲得烴的方法。藉由該方法可有效率地獲得高純度的烴。又，可從 CO₂ 製造工業上重要的烴(較具代表性為乙炔)，故本揭示之方法以環境保護之觀點來看也非常有用。

【0025】 本揭示也包括將製造烴時的副產物的金屬氫氧化物再利用作為用以製造上述金屬碳化物之金屬源。藉此可構築一種回收系統，係包括使用第一金屬之氧化物製造第一金屬碳化物、及利用第一金屬碳化物製造烴。因此可有效活用資源。

【0026】 本揭示包括含有第一金屬之碳化物之碳化物組成物。該碳化物組成物可利用於烴的製造。

【0027】 [金屬碳化物的製造方法]

本揭示之金屬碳化物的製造方法包括下列步驟：調製含有第一金屬之氧化物之熔融鹽、於熔融鹽添加二氧化碳、及向含有二氧化碳之熔融鹽施

加電壓，獲得含有第一金屬之碳化物之析出物。圖 1 為表示本揭示之金屬碳化物的製造方法的流程圖。

【0028】 (I) 熔融鹽的調製(S11)

首先調製含有第一金屬之氧化物之熔融鹽。第一金屬之氧化物為目的之金屬碳化物之金屬源。方便上將電解浴所含有的金屬鹽(包括金屬氧化物)、包括其未完全電離時的狀態，合稱為熔融鹽。

【0029】 (第一金屬之氧化物)

第一金屬之氧化物無特別限定，可因應目的之金屬碳化物適當地選擇。其中，第一金屬較佳為選自由鹼金屬及鹼土金屬所組成的群組之至少 1 種。其原因為相較於其他金屬，鹼金屬及鹼土金屬的離子化能量較小且容易電離。

【0030】 鹼金屬可舉出選自由鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)、銣(Rb)、銫(Cs)及銣(Fr)所組成的群組之至少 1 種。較佳之鹼金屬可舉出選自由 Li、Na、K、Rb 及 Cs 所組成的群組之至少 1 種。尤其較佳為選自由 Li、Na、K 及 Cs 所組成的群組之至少 1 種。

【0031】 鹼土金屬可舉出選自由鈹(Be)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋇(Sr)、鋇(Ba)及鐳(Ra)所組成的群組之至少 1 種。較佳之鹼土金屬可舉出選自由 Mg、Ca、Sr 及 Ba 所組成的群組之至少 1 種。

【0032】 其中，若考慮第一金屬之氧化物對水之反應性，第一金屬較佳為 Li、Na、K 及 Ca。以便宜來看更佳為 Na 及 Ca，考慮安全性、毒性等操作性來看更佳為 Li 及 Ca。

【0033】以氫氧化物對水之溶解性較高來看，第一金屬較佳為 Li、Na、K 及 Cs。若第一金屬之氫氧化物對水之溶解性較高，則會提高後步驟中的第一金屬之回收效率。烴的製造方法中金屬碳化物會水解。此時會產生烴及副產物之第一金屬之氫氧化物。烴一般難溶於水，故可容易以氣體的方式取出。又，析出物所含有的碳會沉澱或浮游於水中。副產物之第一金屬之氫氧化物若溶解於水，則可藉由過濾更有效率地去除碳。若從濾液去除水，則可回收第一金屬之氫氧化物。若該第一金屬之氫氧化物脫水，則可獲得第一金屬之氧化物。亦即，第一金屬之氫氧化物對水之溶解性越高，則越容易回收第一金屬之氧化物。所得第一金屬之氧化物可再利用於上述熔融鹽的調製。另一方面，第一金屬之氫氧化物對水之溶解性越低，則可降低其回收所需能量。以減低能量之觀點來看，第一金屬較佳為 Ca。

【0034】熔融鹽所含有之第一金屬之氧化物之量並無特別限定。以反應效率之觀點來看，相對於電解浴中熔融鹽之總莫耳數，第一金屬之氧化物之莫耳數較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 2 莫耳%以上，特佳為 3 莫耳%以上。相對於電解浴中熔融鹽之總莫耳數，第一金屬之氧化物之莫耳數較佳為 20 莫耳%以下，更佳為 15 莫耳%以下，特佳為 10 莫耳%以下。一態樣中，第一金屬之氧化物之莫耳數相對於電解浴中熔融鹽之總莫耳數為 1 莫耳%以上 20 莫耳%以下。

【0035】(其他金屬鹽)

熔融鹽中較佳為含有第一金屬之氧化物以外之其他金屬鹽。其他金屬鹽在電解浴中主要作為電解質發揮功能。其他金屬鹽也容易熔融第一金屬

之氧化物。其他金屬鹽可舉出金屬(以下稱為第二金屬)之離子與其相對離子(以下稱為第二陰離子)的鹽。

【0036】 第二金屬與第一金屬可為相同或相異。第二金屬若與第一金屬相同則容易生成第一金屬之碳化物。第二金屬與第一金屬相同時，第二陰離子為氧化物離子以外者。

【0037】 其他金屬鹽只要可安定析出目的物質之金屬碳化物，則無特別限定。其中，其他金屬鹽較佳為以 800°C 以下之溫度熔融。

【0038】 第二金屬可舉例如鹼金屬、鹼土金屬、稀土類元素、鋁(Al)、鎵(Ga)、銦(In)、鉍(Tl)、鋅(Zn)、鎘(Cd)、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)。鹼金屬及鹼土金屬如上述。稀土類元素可舉出釷(Sc)，釷(Y)，鑷系元素及鈾系元素。其中以其他金屬鹽之熔融溫度容易較低此點來看，較佳為選自由鹼金屬及鹼土金屬所組成的群組之至少 1 種。

【0039】 第二陰離子可舉例如碳酸根離子(CO_3^{2-})、硫酸根離子、磷酸根離子、硝酸根離子、乙酸根離子、羧酸根離子、氧化物離子(O^{2-})、鹵素離子。其中以其他金屬鹽之熔融溫度容易較低此點來看，較佳為鹵素離子。鹵素的電子親和力較大。

【0040】 鹵素可舉出選自由氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)及砒(At)所組成的群組之至少 1 種。較佳之鹵素可舉出選自由 F、Cl、Br 及 I 所組成的群組之至少 1 種。特佳為 F 及/或 Cl。以可提高第一金屬之氧化物及/或 CO_2 之溶解度此點來看，較佳為 F。

【0041】以容易使 CO₂ 離子化此點來看，第二陰離子較佳為含有氧化物離子。第二金屬之氧化物可舉例如選自由與第一金屬相異之鹼金屬及鹼土金屬所組成的群組之至少 1 種金屬之氧化物。

【0042】其他金屬鹽具體而言可舉出 LiF、NaF、KF、RbF、CsF、LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、LiI、NaI、KI、RbI、CsI 等鹵化鹼金屬；MgF₂、CaF₂、SrF₂、BaF₂、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂ 等鹵化鹼土金屬、AlCl₃ 等稀土類元素之鹵化物、Li₂O、CaO 等第一金屬以外之金屬之氧化物、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃ 等金屬碳酸鹽、LiNO₃、NaNO₃、KNO₃ 等金屬硝酸鹽。其中較佳為選自由鋰鹽、鈉鹽及鉀鹽所組成的群組之至少 1 種。特佳為選自由 Li、Na 及 K 所組成的群組之至少 1 種的氯化物及/或氟化物。

【0043】其他金屬鹽可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。其中以容易降低熔融溫度此點來看，較佳為組合使用 2 種以上之其他金屬鹽。可舉例如複數種氯化物之組合，複數種氟化物之組合、及 1 種以上氯化物與 1 種以上氟化物的組合。具體例可舉出為 LiCl 與 KCl 的組合、LiCl 與 KCl 與 CaCl₂ 的組合、LiF 與 NaF 與 KF 的組合、NaF 與 NaCl 的組合、NaCl 與 KCl 與 AlCl₃ 的組合。

【0044】複數種金屬鹽之組合中，各金屬鹽之摻配比並無特別限定。例如 LiCl 與 KCl 的組合中，LiCl 之莫耳數相對於 LiCl 與 KCl 的合計莫耳數可為 30 莫耳%以上，也可為 45 莫耳%以上，也可為 50 莫耳%以上。LiCl 之莫耳數相對於 LiCl 與 KCl 的合計莫耳數可為 90 莫耳%以下，也可為 70

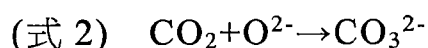
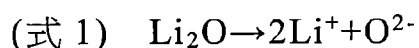
莫耳%以下，也可為 65 莫耳%以下。一態樣中，LiCl 之莫耳數相對於 LiCl 與 KCl 的合計莫耳數可為 45 莫耳%以上 90 莫耳%以下。

【0045】 (II) 二氧化碳之添加(S12)

接著於熔融狀態之熔融鹽添加含有二氧化碳之氣體。含有二氧化碳之氣體(以下稱為 CO₂ 氣體)係使之在氣體狀態與液體狀態之熔融鹽接觸。也可將 CO₂ 氣體吹入於電解浴之氣相部並與熔融鹽之液面接觸，也可將 CO₂ 氣體吹入於熔融鹽中。CO₂ 氣體可為 CO₂ 與惰性氣體(典型而言為氬)的混合氣體。可在施加電壓前於熔融鹽添加充分量之 CO₂ 氣體，也可一邊施加電壓一邊於熔融鹽添加 CO₂ 氣體。

【0046】 吹入的 CO₂ 不僅物理溶解於熔融鹽中，也會離子化並作為碳酸根離子(CO₃²⁻)溶解於電解浴中。在熔融鹽中，藉由第一金屬之氧化物的解離而生成第一金屬離子及氧化物離子(O²⁻)。CO₂ 例如與存在於熔融鹽中的上述氧化物離子反應而形成碳酸根離子(CO₃²⁻)。亦即，藉由第一金屬之氧化物可增加 CO₂ 於熔融鹽中之溶解量，並提高生產性。

【0047】 第一金屬為 Li 時，在熔融鹽中，藉由第一金屬之氧化物的解離而生成鋰離子(Li⁺)及氧化物離子(O²⁻)(式 1)。CO₂ 例如與上述氧化物離子反應而形成碳酸根離子(CO₃²⁻)(式 2)。



【0048】 CO₂ 氣體吹入量可因應第一金屬之氧化物的量而適當地設定。CO₂ 氣體吹入量例如考慮氣體於熔融鹽中之吸收效率而為熔融鹽所含有之第一金屬之氧化物的當量以上。作為第一金屬之氧化物之氧化鋰於熔

融鹽中含有 29.9g 時，CO₂ 氣體吹入量可為 44.0g 以上，也可為 440g 以上。藉由使用適量之 CO₂ 氣體而可抑制能量損失、或熔融鹽之溫度降低、分解反應等，又，可提高目的之碳化物的產率。

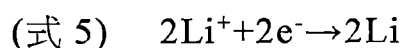
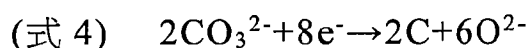
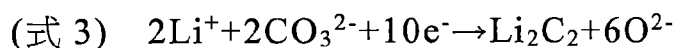
【0049】以促進 CO₂ 對熔融鹽之溶解此點來看，吹入的 CO₂ 氣體的氣泡徑較佳為較小。CO₂ 氣體之氣泡徑較佳為 10mm 以下，更佳為 1mm 以下。CO₂ 氣體的氣泡徑可為 100nm 以上，也可為 1μm 以上。CO₂ 氣體之氣泡徑例如可通過石英玻璃或高純度氧化鋁製多孔材料起泡、以攪拌機攪拌、施加振動、或照射超音波，藉此微細化。

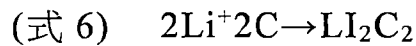
【0050】CO₂ 氣體較佳為事先預熱至熔融鹽之溫度附近。藉由預熱，容易抑制熔融鹽溫度降低而凝固。

【0051】(III) 電壓之施加(S13)

接著向熔融鹽施加電壓。藉此在陰極上使 CO₃²⁻ 還原，獲得含有第一金屬之碳化物(第一金屬碳化物)之析出物。含有第一金屬碳化物之析出物可析出於電位之低電極(陰極)表面。可在陰極上作為副產物生成碳。另一方面，可在陽極上生成氧及氯等鹵素氣體。

【0052】第一金屬為 Li 時，陰極會析出作為第一金屬之碳化鋰(Li₂C₂)(式 3)。在陰極上可藉由副反應生成碳及金屬鋰(式 4、5)。該副反應所產生的碳及金屬鋰的一部分或全部可進一步反應形成碳化鋰(式 6)。或者，金屬鋰可與物理溶解於熔融鹽之二氧化碳反應，形成碳化鋰(式 7)。

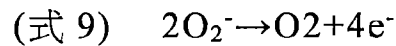




【0053】因應金屬之種類或條件，第一金屬之氧化物與二氧化碳進一步反應，可生成第一金屬之碳化物。例如第一金屬為 Li 時，可生成碳化鋰(式 8)。



【0054】另一方面，在陽極上 O^{2-} 被氧化而產生氧(式 9)。



【0055】第一金屬為 Na、K 或 Ca 時，也可藉由相同之反應而析出碳化鈉(Na_2C_2)、碳化鉀(K_2C_2)或碳化鈣(CaC_2)。其他第一金屬時亦同。

【0056】在陽極上 O^{2-} 被氧化而產生氧。在陽極上產生的氧被排出到氣相中。可回收該氧氣並利用於其他用途。

【0057】電壓的施加係在可維持熔融鹽之熔融狀態之溫度進行。電解浴之溫度例如可為 $350^\circ C$ 以上，也可為 $400^\circ C$ 以上。電解浴之溫度例如可為 $800^\circ C$ 以下，也可為 $700^\circ C$ 以下。根據本揭示，在該較低溫度進行反應，故能量效率較高。

【0058】可以陰極電位在碳析出電位(E_c)與第一金屬析出電位(E_m)之間之方式設定施加電壓。藉此可進一步提高第一金屬碳化物之選擇性。若陰極之電位過度高(貴)，則主要會析出碳，容易減少目的之第一金屬碳化物的生成量。若陰極之電位過低(卑)，則雖然會生成第一金屬碳化物，但熔融鹽中所含有金屬中，主要會析出該熔融鹽中之氧化還原電位最高的金屬。熔融鹽中存在該熔融鹽中的氧化還原電位接近的複數金屬時，也可析出

複數金屬之合金。例如熔融鹽含有 LiCl 與 KCl 與 Li₂O(5mol%)時，陰極電位可為 0.0V 以上 1.0V 以下(Li⁺/Li 基準)。電壓可為直流，也可為間歇性(脈衝電解)，也可重疊交流。電位 E_c 及 E_m 可在所使用熔融鹽中例如使用 Ni 電極進行循環伏安法測定而決定。

【0059】電流值可配合 CO₂ 的每單位時間供給量而適當地設定。電流值例如以減少熔融鹽中的 CO₂ 及 CO₃²⁻濃度之方式，設定相較於陰極每單位時間消費的 CO₂ 及 CO₃²⁻，使熔融鹽中之 CO₂ 及 CO₂ 與 O²⁻的反應所生成 CO₃²⁻較多。

【0060】陰極之材質並無特別限定。陰極之材料可舉例如 Ag、Cu、Ni、Pb、Hg、Tl、Bi、In、Sn、Cd、Au、Zn、Pd、Ga、Ge、Ni、Fe、Pt、Pd、Ru、Ti、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Zr 及該等的合金等金屬、以及玻璃碳、天然石墨等方性石墨、熱分解石墨、塑性成型碳及導電性鑽石等碳材料。

【0061】陽極之材質並無特別限定。陽極之材料可舉例如 Pt、導電性金屬氧化物、玻璃碳、天然石墨、等方性石墨、熱分解石墨、塑性成型碳、硼摻雜鑽石。導電性金屬氧化物製電極可舉例如稱為 ITO 電極之將銦與錫之混合氧化物於玻璃上製膜之透明導電性電極、稱為 DSA 電極(De Nora Permelec 股份有限公司商標)之將鈦、鉍等鉑族金屬之氧化物於鈦等基材上成膜的電極，近年來日本同志社大學所開發之 La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} 燒結電極等。其中以不易產生氧化反應所造成的消耗此點來看，較佳為氧化物系之陽極。

【0062】(金屬碳化物)

所得金屬碳化物主要為第一金屬之碳化物(第一金屬碳化物)。若考慮後步驟中的水解性等，第一金屬碳化物較佳為選自由 Li_2C_2 、 Na_2C_2 、 K_2C_2 及 CaC_2 所組成的群組之至少 1 種。

【0063】根據本揭示可以高的選擇率獲得第一金屬碳化物。第一金屬碳化物之選擇率係以第一金屬碳化物之質量相對於陰極上之析出物所含有之第一金屬之單體、含有第一金屬之化合物(含有第一金屬碳化物)及碳的合計質量所示。第一金屬碳化物之選擇率可為 60 質量%以上，也可為 80 質量%以上。第一金屬碳化物之選擇率可為 99 質量%以下，也可為 90 質量%以下。一態樣中，第一金屬碳化物之選擇率為 90 質量%以上 99.9 質量%以下。

【0064】含有第一金屬碳化物以外之第一金屬之化合物可舉例如第一金屬與第二陰離子的鹽(例如第一金屬之鹵化物)、第一金屬之碳酸鹽、第一金屬之氧化物、第一金屬之氫化物、第一金屬之過氧化物等。

【0065】(雜質)

析出物中可含有雜質。雜質為第一金屬碳化物以外之析出物。陰極上之析出物所含有之雜質可舉出例如選自由碳、固化之電解質(其他金屬鹽)、含有構成電極材料等裝置之金屬材料之化合物、熔融鹽或第一金屬之氧化物所含有之微量成分、第一金屬之單體、含有上述第一金屬碳化物以外之第一金屬之化合物、以及含有第二金屬之化合物所組成的群組之至少 1 種。

【0066】上述碳可含有選自由石墨、非晶質碳、玻璃狀碳、碳奈米管、鑽石、奈米鑽石、石墨烯等奈米碳材料所組成的群組之至少 1 種。含有第二金屬之化合物可舉出選自由第二金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物

及碳化物所組成的群組之至少 1 種。含有構成裝置之金屬材料之化合物可舉出選自由該金屬之鹵化物、氧化物、碳酸鹽、金屬、及該等的水合物所組成的群組之至少 1 種。

【0067】 例如第一金屬為 Li，其他金屬鹽使用 LiCl 與 KCl 的混合物，裝置之構成材料含有鎳時，析出物可含有選自由 Li、KCl、LiCl、Li₂CO₃、K₂CO₃、LiKC₂、HLiC₂、K₂C₂、NiCl₂ 所組成的群組之至少 1 種作為雜質。

【0068】 雜質量較佳為陰極上之全析出物之 40 質量%以下，更佳為 20 質量%以下，特佳為 10 質量%以下。雜質量可為全析出物之 10 質量%以上，也可為 1 質量%以上，也可為 0.1 質量%以上。一態樣中，雜質量為全析出物之 0.1 質量%以上 10 質量%以下。

【0069】 第一金屬碳化物、第一金屬之單體、含有第一金屬之化合物及其他雜質之存在確認及該等的定量例如可藉由析出物之拉曼分光分析及 X 射線繞射(XRD)分析而進行。

【0070】 [烴的製造方法]

本揭示包括從利用 CO₂ 而獲得之金屬碳化物製造烴的方法。亦即，本揭示之烴的製造方法包括下列步驟：調製含有第一金屬之氧化物之熔融鹽；於熔融鹽添加二氧化碳；向含有二氧化碳之熔融鹽施加電壓，獲得含有第一金屬之碳化物之析出物；及將第一金屬之碳化物水解，獲得含有烴及第一金屬之氫氧化物。圖 2 為表示本揭示之烴的製造方法的流程圖。

【0071】 (1) 熔融鹽的調製(S21)

以上述金屬碳化物的製造方法中的熔融鹽的調製(S11)相同方式而調製熔融鹽。

【0072】 (2) 二氧化碳之添加(S22)

以與上述金屬碳化物的製造方法中的二氧化碳之添加(S12)相同方式於熔融鹽添加 CO₂。

【0073】 (3) 電壓之施加(S23)

以與上述金屬碳化物的製造方法中的電壓之施加(S13)相同方式向熔融鹽施加電壓。藉此獲得含有第一金屬碳化物之析出物。

【0074】 (4) 金屬碳化物之水解(S24)

接著使第一金屬碳化物接觸水而水解。藉此獲得目的之含有烴的氣體。烴通常對水之溶解度較低。因此，所生成烴會迅速被排出到氣相中並被回收。

【0075】 可從析出物單離第一金屬碳化物並水解。單離例如可藉由粉碎析出物並利用比重差之方法而實施。或者可直接水解析出物。此時，析出物可含有之第二金屬之碳化物也會被水解並生成烴。

【0076】 獲得的烴可舉例如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔(C₂H₂)、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯。使用單離的第一金屬碳化物時、或析出物含有的雜質量(尤其是金屬之單體)較少時，可作為主成分獲得乙炔。主成分是指占回收的氣體全質量之 50 質量%以上的成分。乙炔是工業上重要的烴。

【0077】 獲得之氣體中除了烴以外可含有作為雜質之水蒸氣、氫、氮、氧。雜質量較佳為回收之氣體之 10 質量%以下，更佳為 1 質量%以下。雜質量可為回收之氣體之 0.0001 質量%以上，也可為 0.001 質量%以上。一態樣中，雜質量為回收之氣體之 0.0001 質量%以上 1 質量%以下。

【0078】獲得之氣體例如可含有乙炔與選自由乙烯、乙烷、甲烷及氫所組成的群組之至少 1 種。

【0079】烴及雜質之存在確認及該等的定量例如可藉由回收之氣體之氣相層析法質譜(GC-MS 分析)、具備氣體槽之傅立葉變換式紅外線吸收分光分析(FT-IR 分析)、紫外線-可見光吸收分光分析(UV-Vis 分析)而進行。

【0080】根據本揭示可提高與烴的生成相關的法拉第效率 e 。法拉第效率 e 例如可為 50%以上,也可為 80%以上。法拉第效率 e 例如可為 99.9%以下,也可為 99%以下。一態樣中,法拉第效率 e 為 50%以上 99.9%以下。

【0081】例如可用以下方式計算與 C_2H_2 生成相關的法拉第效率 e 。

首先由 GC-MS 分析所得波峰之合計面積及校正曲線而計算回收之氣體所含有 C_2H_2 之體積比例。接著由回收容器內之氣相所占體積及所計算氣體中 C_2H_2 所占體積比例而計算 C_2H_2 之生成體積。最後假設所產生 C_2H_2 為標準狀態($0^\circ C$, $101kPa$)並藉由下式計算法拉第效率 $e(\%)$ 。

【0082】

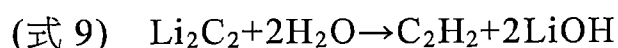
$$e[\%]=\frac{\text{實際測定之 } C_2H_2 \text{ 之生成量 [mol]}}{\text{由電量所求之 } C_2H_2 \text{ 之理論生成量 [mol]}} \times 100$$

$$= \frac{\frac{\text{所計算之 } C_2H_2 \text{ 之生成體積 [L]}}{\text{標準狀態的 } C_2H_2 \text{ 之體積 (22.4)[L/mol]}}}{\frac{\text{電解時之平均電流值 [A]} \times \text{電解時間 [s]}}{\text{法拉第常數(96485)[C/mol]} \times C_2H_2 \text{ 之電子數(10)[-]}}} \times 100$$

【0083】可因應析出物之質量而適當地設定與析出物接觸的水量。上述水量例如為析出物中所含有金屬碳化物及金屬的水解所需量以上。此外

可浸漬析出物整體，較佳為使用考慮水解時的發熱所造成的蒸發的水量。以容易回收第一金屬之氫氧化物此點來看，較佳為使用可使所生成氫氧化物全部溶解的量以上的水。但若使用過剩的量的水，則回收第一金屬之氫氧化物時之負荷容易變大。第一金屬為鋰時，相對於析出物之質量例如可為 10 倍以上，也可為 20 倍以上。上述水量相對於析出物之質量例如可為 100 倍以下，也可為 50 倍以下。

【0084】藉由第一金屬碳化物之水解而生成炔及第一金屬之氫氧化物。例如若水解碳化鋰，則會生成乙炔及氫氧化鋰(式 9)。



【0085】(回收系統)

本揭示包括將水解時副產物之第一金屬之氫氧化物作為氧化物回收而再利用作為用以製造第一金屬碳化物之金屬源。藉此可藉由循環化方法製造炔。

【0086】亦即本揭示之炔的製造方法進一步包括下列步驟：使生成之第一金屬之氫氧化物脫水，獲得第一金屬之氧化物；及將所得第一金屬之氧化物再利用於上述(1)熔融鹽的調製。圖 3 為表示本揭示之另一炔的製造方法(回收系統)的流程圖。

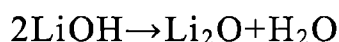
【0087】(5) 第一金屬之氫氧化物之脫水(S25)

使與炔一起生成的第一金屬之氫氧化物脫水，再生第一金屬之氧化物。

【0088】第一金屬之氫氧化物可因應對水之溶解度而沉澱於水解所使用的水中或溶解於水。析出物所含有雜質也可沉澱於水中或溶解於水。雜質較佳為在第一金屬之氫氧化物脫水前盡可能地去除。

【0089】第一金屬之氫氧化物在 20°C 對水之溶解度 S 為 10g/100gH₂O 以上時，首先，(i) 藉由過濾或離心分離去除沉澱於水中之雜質(較具代表性為碳)。接著，(ii) 由殘留水溶液藉由加熱等去除水，獲得第一金屬之氫氧化物，將所得第一金屬之氫氧化物藉由加熱脫水，作為氧化物而生成第一金屬。

【0090】例如氫氧化鋰之溶解度 S 為 12.8g/100gH₂O。因此，第一金屬為鋰時，首先藉由過濾去除沉澱的雜質。其後充分加熱濾液，則可藉由如以下反應式而獲得氧化鋰。



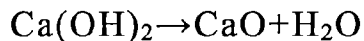
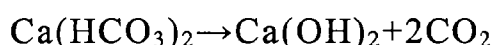
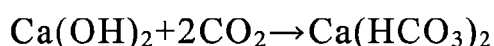
【0091】氫氧化物之溶解度 S 為 10g/100gH₂O 以上之第一金屬除了鋰以外可舉出鈉、鉀、銣、鉍等。

【0092】第一金屬之氫氧化物之溶解度 S 為 10g/100gH₂O 以上，又，第一金屬之碳酸鹽之溶解度 S 為第一金屬之氫氧化物之溶解度 S 的 1/2 以下時，可於含有第一金屬之氫氧化物之水中吹入當量之 CO₂，並使第一金屬作為碳酸鹽沉澱。此時，藉由加熱沉澱物並熱分解，可更有效率地獲得第一金屬之氧化物。例如碳酸鋰之溶解度 S 為 1.33g/100gH₂O，氫氧化鋰之溶解度 S 之約 1/10。因此，鋰暫時作為碳酸鹽而沉澱，藉此可有效率地獲得氧化物。沉澱於水中的碳酸鋰可藉由加熱而容易地熱分解為氧化鋰。

【0093】氫氧化物之溶解度 S 為 10g/100gH₂O 以上且碳酸鹽之溶解度 S 為氫氧化物之溶解度 S 的 1/2 以下之第一金屬可舉出鋰、鈉、鉀、鈣、鋇、鉍等。

【0094】第一金屬之氫氧化物之溶解度 S 為未達 $10\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ 且第一金屬形成碳酸氫鹽時，於含有第一金屬之氫氧化物之水中吹入過剩的 CO_2 ，可暫時生成第一金屬之碳酸氫鹽。第一金屬之碳酸氫鹽容易溶解於水。接著，與上述(i)及(ii)同樣地去除含有雜質之沉澱物。加熱殘留水溶液使第一金屬之碳酸氫鹽熱分解，藉此再次生成第一金屬之氫氧化物。最後使第一金屬之氫氧化物脫水，藉此作為氧化物而生成第一金屬。

【0095】例如氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)之溶解度 S 為 $0.17\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ ，且鈣形成碳酸氫鹽。因此，從氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)開始，藉由如以下反應式經過碳酸氫鹽鈣($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)及氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)，可獲得氧化鈣(CaO)。



【0096】含有第一金屬之氧化物之上述生成物中，可含有作為雜質的第二金屬之氧化物、第一、第二金屬之氫氧化物、過氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽及該等的水合物等。雜質量較佳為上述生成物總量之 20 質量%以下，更佳為 10 質量%以下。雜質量可為上述生成物總量之 0.1 質量%以上，也可為 1.0 質量%以上。一態樣中，雜質量為上述生成物總量之 0.1 質量%以上 20 質量%以下。雜質量若為上述範圍，則容易控制再利用過程(例如第一金屬碳化物之析出過程)中的副反應，可進一步提高法拉第效率。第一金屬之氧化物及雜質之存在確認及該等的定量例如可藉由析出物之拉曼分光分析及 X 射線繞射(XRD)分析而進行。

【0097】(6) 第一金屬之氧化物之再利用(S26)

將所得第一金屬之氧化物再利用於上述(1)熔融鹽的調製。藉此完成包括使用第一金屬之氧化物製造第一金屬碳化物、及利用第一金屬碳化物製造烴的循環。可再利用每個可含有雜質之上述生成物。

【0098】 [金屬碳化物組成物]

本揭示包括金屬碳化物組成物。金屬碳化物組成物係含有第一金屬之碳化物作為主成分，且進一步含有選自由碳、第一金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物、氫化物及過氧化物、以及第一金屬以外之金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物及碳化物所組成的群組之至少 1 種。金屬碳化物組成物例如可藉由本揭示之金屬碳化物的製造方法而獲得。此時，金屬碳化物組成物為陰極上所生成的析出物。第一金屬以外之金屬可舉出上述第二金屬。

【0099】 金屬碳化物組成物之主成分為第一金屬之碳化物。第一金屬如上述。主成分是指占金屬碳化物組成物之全質量之 50 質量%以上的成分。第一金屬之碳化物之含有比例較佳為金屬碳化物組成物之質量之 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上。第一金屬之碳化物之含有比例可為金屬碳化物組成物之質量之 99.9 質量%以下，也可為 99 質量%以下。一態樣中，第一金屬之碳化物之含有比例為金屬碳化物組成物之質量之 80 質量%以上 99.9 質量%以下。

【0100】 金屬碳化物組成物為藉由本揭示之金屬碳化物的製造方法而獲得時亦同樣地，金屬碳化物組成物係含有第一金屬之碳化物，且含有選自由碳、第一金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物、氫化物及過氧化物、以及第二金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物及碳化物所組成的群組之

至少 1 種。金屬碳化物組成物另外也可含有選自由固化電解質(其他金屬鹽)、構成裝置之材料之鹵化物、氧化物、金屬、及該等的水合物所組成的群組之至少 1 種。上述碳可含有選自由石墨、非晶質碳、玻璃狀碳、碳奈米管、鑽石、奈米鑽石、石墨烯等奈米碳材料所組成的群組之至少 1 種。

(實施例)

【0101】 [實施例 1]

(金屬碳化物之製造)

將 LiCl 與 KCl 以 LiCl/KCl=58.5 莫耳%/41.5 莫耳%之方式混合，於 200°C、100Pa 以下真空乾燥 24 小時以上。相對於 LiCl 及 KCl 之合計莫耳數秤量 5 莫耳%之 Li₂O 並添加於上述混合物，獲得混合鹽。將混合鹽分別收納於 4 個玻璃製容器，設置於電爐，將混合鹽加熱至 450°C。用上述方式而獲得 LiCl-KCl-Li₂O 之熔融鹽。

【0102】 接著，於該等容器的蓋子分別裝設作用極(1cm×1.5cm 之鎳板)、對極(線圈狀之鉑線)及參考電極(Ag⁺/Ag)，以該蓋子密封容器。分別於 4 個容器內之 450°C 之熔融鹽將 CO₂ 以流量 100mL/分鐘吹入 30 分鐘以上。接著，使用電位恆電流儀，一邊使相對於參考電極的作用極的電位維持於 0.09V 一邊施加電壓。施加時間分別為 10 分鐘、30 分鐘、1 小時及 2 小時。於作用極上確認到析出物。實驗操作皆在保持高純度氬環境之手套箱內進行。

【0103】 (烴之製造)

將析出物分別收納於密閉的 4 個試驗管。於該等試驗管在常溫下(23°C)少量多次地添加純水，進行析出物之水解。添加的水的總量為各 2.5ml。確

認在試驗管內產生發泡後，靜置試驗管直到發泡消失為止。接著使用氣密注射器採取試驗管內之氣體 100 μ l(微升)。

【0104】使用氣相層析法(GC)裝置相對於所得氣體進行 GC-MS 分析，確認作為主成分而生成 C₂H₂。又，確認副產出之甲烷、乙烷、氫。且含有作為雜質的水、二氧化碳、氮、氧及氫。一併確認各成分之生成量。占有於回收之氣體中的 C₂H₂ 的質量比例充分高於 50 質量%。

【0105】將施加電壓 1 小時所得之析出物水解，所得氣體之 GC-MS 分析之結果示於圖 4A。該 C₂H₂ 氣體生成的法拉第效率計算約為 25.2%。此時之電流之平均值為 359.4mA。

【0106】相對於 4 個水解物分別進行拉曼分光分析及 XRD 分析。分析結果示於圖 4B 及圖 4C。圖 4B 及圖 4C 中，電壓之施加時間為 10 分鐘、30 分鐘、1 小時及 2 小時，統整表示所得析出物之分析結果。從該等分析確認任一水解物皆至少含有 KCl、Ni、碳、Li₂CO₃。因此認為水解前之析出物中含有 Li₂C₂、及上述 KCl、Ni、碳、Li₂CO₃。水解物所占有雜質之質量比例充分低於 50 質量%。

【0107】(金屬氧化物之再生)

過濾上述水解後殘留的液體並去除沉澱物。接著充分加熱濾液而去除水並進行脫水反應，獲得固化物。對該固化物進行 XRD 分析，確認作為主成分而再生 Li₂O。乾燥藉由上述過濾所得之沉澱物，並進行拉曼分光分析及 XRD 分析。藉由該等分析確認沉澱物之主成分為碳，且含有微量的鎳。

【0108】[實施例 2]

(金屬碳化物之製造)

一邊將相對於參考電極的作用極的電位維持於 0.225V 一邊施加電壓 30 分鐘，除此之外以與實施例 1 相同方式而獲得析出物。此時之電流之平均值為 570mA。從所得析出物之 XRD 分析確認析出物中含有 Li_2C_2 ，且作為雜質至少含有 KCl、LiCl、Ni、碳、 Li_2O 、 Li_2CO_3 。所得析出物之 XRD 分析之結果示於圖 5。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0109】(炔之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認生成之氣體之主成分為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烷、氫，且含有作為雜質的水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量%。

【0110】(金屬氧化物之再生)

以與實施例 1 相同方式獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 Li_2O 。

【0111】[實施例 3]

(金屬碳化物之製造)

一邊將相對於參考電極的作用極的電位維持於 0.3V 一邊施加電壓 1 小時，除此之外以與實施例 1 相同方式而獲得析出物。此時之電流之平均值為 684mA。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析之結果確認析出物中含有 Li_2C_2 ，且至少含有作為雜質之 KCl、LiCl、Ni、碳、 Li_2O 、 Li_2CO_3 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0112】(炔之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認生成之氣體之主成分為 C_2H_2 。GC-MS 分析之結果示於圖 6。又，確認副產出之乙烷、氫，且含有作為雜質的水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量%。 C_2H_2 氣體生成的法拉第效率計算約為 54.7%。

【0113】(金屬氧化物之再生)

以與實施例 1 相同方式獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 Li_2O 。

【0114】[實施例 4]

(金屬碳化物之製造)

一邊將相對於參考電極的作用極的電位維持於 0.75V 一邊施加電壓 1 小時，除此之外以與實施例 1 相同方式而獲得析出物。此時之電流之平均值為 75mA。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 Li_2C_2 ，且至少含有作為雜質之 KCl、LiCl、Ni、碳、 Li_2O 、 Li_2CO_3 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0115】(烴之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體含有 C_2H_2 。GC-MS 分析之結果的一部分示於圖 7。

【0116】(金屬氧化物之再生)

以與實施例 1 相同方式獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 Li_2O 。

【0117】[實施例 5]

(金屬碳化物之製造)

將 LiCl 與 KCl 與 CaCl₂ 以 LiCl/KCl/CaCl₂=52.3 莫耳%/11.6 莫耳%/36.1 莫耳%之方式混合。秤量相對於 LiCl 與 KCl 與 CaCl₂ 的合計莫耳數維 3 莫耳%之 CaO，添加於上述混合物，獲得混合鹽。將混合鹽收納於容器，設置於電爐，將混合鹽加熱至 450°C。用上述方式而獲得 LiCl-KCl-CaCl₂-CaO 之熔融鹽。

【0118】 使用該熔融鹽、及一邊將相對於參考電極的作用極的電位維持於 0.4V 一邊施加電壓 30 分鐘，除此之外以與實施例 1 相同方式而獲得析出物。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC₂，且至少含有作為雜質之 LiCl、KCl、CaCl₂、Ni、碳、CaO、CaCO₃。所得析出物之 XRD 分析之結果示於圖 8。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0119】 (煙之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認生成之氣體之主成分為 C₂H₂。又，確認副產出之乙烷、氫，且含有作為雜質的水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C₂H₂ 的質量比例充分高於 50 質量%。

【0120】 (金屬氧化物之再生)

於上述水解之後殘留的液體吹入 CO₂。接著藉由過濾去除沉殿物。將殘留濾液充分加熱而去除水並進行脫水反應，獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO。

【0121】 [實施例 6]

(金屬碳化物之製造)

一邊將相對於參考電極的作用極的電位維持於 0.15V 一邊施加電壓 1 小時，除此之外以與實施例 5 相同方式而獲得析出物。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC_2 ，且至少含有作為雜質之 CaCl_2 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0122】(烴之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烷、氫。又，生成作為雜質之水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量%。GC-MS 分析之結果示於圖 9。

【0123】(金屬氧化物之再生)

以與實施例 5 相同方式而獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO 。

【0124】[實施例 7]**(金屬碳化物之製造)**

作用極使用鐵，一邊將相對於參考電極的作用極的電位維持於 0.80V 一邊施加電壓 2 小時，除此之外以與實施例 5 相同方式而獲得析出物。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC_2 ，且至少含有作為雜質之 CaCl_2 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0125】(烴之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烯、氫。生成作為雜質之水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量%。GC-MS 分析之結果示於圖 10(1)。

【0126】 (金屬氧化物之再生)

以與實施例 5 相同方式而獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO。

【0127】 [實施例 8]

(金屬碳化物之製造)

將相對於參考電極的作用極的電位維持於 0.40V，除此之外以與實施例 5 相同方式而獲得析出物。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC_2 ，且至少含有作為雜質之 $CaCl_2$ 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0128】 (烴之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烷、乙烯、氫。生成作為雜質之水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量%。GC-MS 分析之結果示於圖 10(2)。

【0129】 (金屬氧化物之再生)

以與實施例 5 相同方式而獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO。

【0130】 [實施例 9]

(金屬碳化物之製造)

將相對於參考電極的作用極的電位維持於 0.15V，除此之外以與實施例 5 相同方式而獲得析出物。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC_2 ，且至少含有作為雜質之 CaCl_2 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0131】(烴之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烷、乙烯、氫。生成作為雜質之水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量%。GC-MS 分析之結果示於圖 10(3)。

【0132】(金屬氧化物之再生)

以與實施例 5 相同方式而獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO 。

【0133】[實施例 10]

(金屬碳化物之製造)

將作用極與對極之間之電流值維持於-100mA，亦即將電流密度維持於 $-50\text{mA}/\text{cm}^2$ ，且通電至通電量到達 100C 為止，除此之外以與實施例 5 相同方式而獲得析出物。

【0134】通電時相對於參考電極的作用極的電位變化示於圖 11(1)。通電後之作用極之外觀示於圖 12。作用極表面可確認到黑色之析出物。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC_2 ，且至少含

有作為雜質之 CaCl_2 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量 %。

【0135】 (烴之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烷、乙烯、氫。生成作為雜質之水、二氧化碳、氮、氧及氫。 C_2H_2 氣體生成的法拉第效率計算約為 0.1%。

【0136】 (金屬氧化物之再生)

以與實施例 5 相同方式而獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO 。

【0137】 [實施例 11]

(金屬碳化物之製造)

作用極使用鐵，除此之外以與實施例 10 相同方式而獲得析出物。通電時相對於參考電極的作用極的電位變化示於圖 11(2)。通電後之作用極之外觀示於圖 13。作用極表面可確認到黑色之析出物。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC_2 ，且至少含有作為雜質之 CaCl_2 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量 %。

【0138】 (烴之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烷、乙烯、氫。生成作為雜質之水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量 %。 C_2H_2 氣體生成的法拉第效率計算約為 7.9%。

【0139】 (金屬氧化物之再生)

以與實施例 5 相同方式而獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO。

【0140】 [實施例 12]

(金屬碳化物之製造)

將 NaCl 與 KCl 與 CaCl₂ 以 NaCl/KCl/CaCl₂=33.4 莫耳%/11.6 莫耳%/55.0 莫耳%之方式混合，於 200°C、100Pa 以下真空乾燥 24 小時以上。秤量相對於 NaCl 與 KCl 與 CaCl₂ 之合計莫耳數為 3 莫耳%之 CaO，添加於上述混合物，獲得混合鹽。將混合鹽收納於派熱克斯(康寧公司商標)製容器並設置於電爐，將混合鹽加熱至 550°C。用上述方式而獲得 NaCl-KCl-CaCl₂-CaO 之熔融鹽。

【0141】 使用該熔融鹽，將電流密度維持於-100mA/cm²，除此之外以與實施例 11 相同方式而獲得析出物。通電時相對於參考電極的作用極的電位變化示於圖 14(1)。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC₂，且至少含有作為雜質之 CaCl₂。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0142】 (炔之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C₂H₂。又，確認副產出之乙烷、乙烯、氫。生成作為雜質之水、二氧化碳、氮、氧及氫。回收之氣體中的 C₂H₂ 的質量比例充分高於 50 質量%。C₂H₂ 氣體生成的法拉第效率計算約為 25%。

【0143】 (金屬氧化物之再生)

以與實施例 5 相同方式而獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO。

【0144】 [實施例 13]

(金屬碳化物之製造)

將電流密度維持於 $-200\text{mA}/\text{cm}^2$ ，除此之外以與實施例 12 相同方式而獲得析出物。通電時相對於參考電極的作用極的電位變化示於圖 14(2)。通電後之作用極之外觀示於圖 15。作用極表面可確認到黑色之析出物。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC_2 ，且至少含有作為雜質之 CaCl_2 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0145】 (烴之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烷、乙烯、氫。生成作為雜質之水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量%。 C_2H_2 氣體生成的法拉第效率計算約為 34%。

【0146】 (金屬氧化物之再生)

以與實施例 5 相同方式而獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO。

【0147】 [實施例 14]

(金屬碳化物之製造)

將電流密度維持於 $-300\text{mA}/\text{cm}^2$ ，除此之外以與實施例 12 相同方式而獲得析出物。通電時相對於參考電極的作用極的電位變化示於圖 14(3)。從

所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC_2 ，且至少含有作為雜質之 CaCl_2 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0148】 (之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烷、乙烯、氫。生成作為雜質之水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量%。 C_2H_2 氣體生成的法拉第效率計算約為 22%。

【0149】 (之再生)

以與實施例 5 相同方式而獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO 。

【0150】 [實施例 15]

(之製造)

將電流密度維持於 $-400\text{mA}/\text{cm}^2$ ，除此之外以與實施例 12 相同方式而獲得析出物。通電時相對於參考電極的作用極的電位變化示於圖 14(4)。從所得析出物之拉曼分光分析及 XRD 分析確認析出物中含有 CaC_2 ，且至少含有作為雜質之 CaCl_2 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0151】 (之製造)

以與實施例 1 相同方式水解析出物。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烷、乙烯、氫。生成作為雜質之水、二氧

化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量%。 C_2H_2 氣體生成的法拉第效率計算約為 8%。

【0152】(金屬氧化物之再生)

以與實施例 5 相同方式而獲得固化物。從所得固化物之 XRD 分析確認固化物含有作為主成分的 CaO 。

【0153】[實施例 16]

(金屬碳化物之製造)

使用相對於 $NaCl-KCl-CaCl_2-CaO$ 之熔融鹽事先添加相對於 $NaCl$ 與 KCl 與 $CaCl_2$ 之合計莫耳數為 7 莫耳%之 CaC_2 的熔融鹽，除此之外以與實施例 13 相同方式而獲得析出物。

【0154】 通電時相對於參考電極的作用極的電位變化係示於圖 16。通電後之作用極之外觀示於圖 17。作用極表面可確認到黑色之析出物。析出量係多，作用極因析出物而整體上變大。圖 17 中，作為參考而用虛線表示作用極原來的大小。所得析出物之 XRD 分析之結果示於圖 18。從圖 18 可確認析出物中含有 CaC_2 ，且至少含有作為雜質之碳、 $CaCl_2$ 。占有於析出物中的雜質的質量比例充分低於 50 質量%。

【0155】(烴之製造)

以與實施例 1 相同方式於析出物加入約 1cc 的水並水解。藉由 GC-MS 分析確認所生成氣體為 C_2H_2 。又，確認副產出之乙烷、乙烯、氫。生成作為雜質之水、二氧化碳、氮、氧及氫。占有於回收之氣體中的 C_2H_2 的質量比例充分高於 50 質量%。 C_2H_2 氣體生成的法拉第效率計算約為 68%。推

測使用於熔融鹽中事先添加 CaC_2 的熔融鹽，藉此可抑制析出於電極上的 CaC_2 溶解於熔融鹽中。

【0156】(金屬氧化物之再生)

將上述水解之後殘留的水溶液 1.14g 放入鋁箔杯，以 80°C 加熱 50 分鐘後，以 200°C 加熱 20 分鐘而蒸發乾固。將所得黑色之固形物 0.156g 收納於鎳製反應管，一邊以流量 500ml/分鐘流通氮氣，一邊歷時 3 小時升溫至 500°C ，保持 1 小時。一邊流通氮氣一邊冷卻至室溫，從反應管取出黑色之固形物 0.100g。將所得固形物迅速地載於 XRD 之試料板並進行 XRD 分析。所得結果示於圖 19。由圖 19 可確認含有 CaO 、電極材料之 Fe 、及熔融鹽之成分之 NaCl 。

【0157】 實施例 1 至 9 中進行定電位電解。實施例 10 至 16 中進行定電流電解。藉由任一電解法都可獲得目的之第一金屬之碳化物。

【0158】 如實施例 16 所示，可容易地從水解後之水溶液再生、回收原料之金屬氧化物(實施例 16 中為 CaO)。回收的金屬氧化物可再次利用作為金屬碳化物製造時之原料。藉此可構築回收系統並提供對環境友善的製程。(產業利用性)

【0159】 本揭示的製造方法可將成為全球暖化等原因的二氧化碳使用作為碳源，故可利用於各種領域，尤其是環境領域。

【0160】 本案根據 2021 年 10 月 4 日於日本國申請之日本特願 2021-163668 主張優先權，並將其記載所有內容作為參照援用於本說明書。

【符號說明】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種金屬碳化物的製造方法，係包括下列步驟：

調製含有第一金屬之氧化物之熔融鹽；

於前述熔融鹽添加二氧化碳；及

向前述含有二氧化碳之熔融鹽施加電壓，獲得含有前述第一金屬之碳化物之析出物。

【請求項2】 如請求項 1 所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述熔融鹽更含有第二金屬之鹵化物。

【請求項3】 如請求項 2 所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述第一金屬與前述第二金屬相同。

【請求項4】 如請求項 2 或 3 所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述鹵化物中的鹵素含有氯。

【請求項5】 如請求項 2 或 3 所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述鹵化物中的鹵素含有氟。

【請求項6】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述析出物更含有選自由碳、前述第一金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物、氫化物及過氧化物、以及前述熔融鹽所含有之第一金屬以外之金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物及碳化物所組成的群組之至少 1 種。

【請求項7】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述第一金屬含有選自由鹼金屬及鹼土金屬所組成的群組之至少 1 種。

【請求項8】如請求項 1 至 3 中任一項所述之金屬碳化物的製造方法，其中前述第一金屬含有選自由鋰、鈉、鉀及鈣所組成的群組之至少 1 種。

【請求項9】一種烴的製造方法，係包括下列步驟：

調製含有第一金屬之氧化物之熔融鹽；

於前述熔融鹽添加二氧化碳；

向前述含有二氧化碳之熔融鹽施加電壓，獲得含有前述第一金屬之碳化物之析出物；及

將前述第一金屬之碳化物水解，獲得含有烴之氣體及前述第一金屬之氫氧化物。

【請求項10】如請求項 9 所述之烴的製造方法，其更包括下列步驟：

將前述氫氧化物脫水，獲得前述第一金屬之氧化物；及

將所得之前述氧化物再利用於前述熔融鹽的調製。

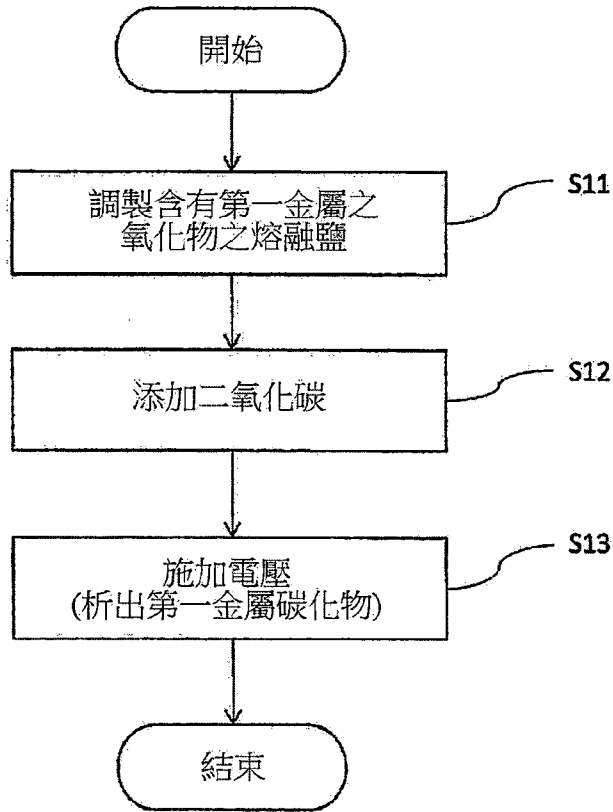
【請求項11】如請求項 9 或 10 所述之烴的製造方法，其中前述烴為乙炔。

【請求項12】如請求項 9 或 10 所述之烴的製造方法，其中前述氣體含有乙炔、及選自由乙烯、乙烷、甲烷及氫所組成的群組之至少 1 種。

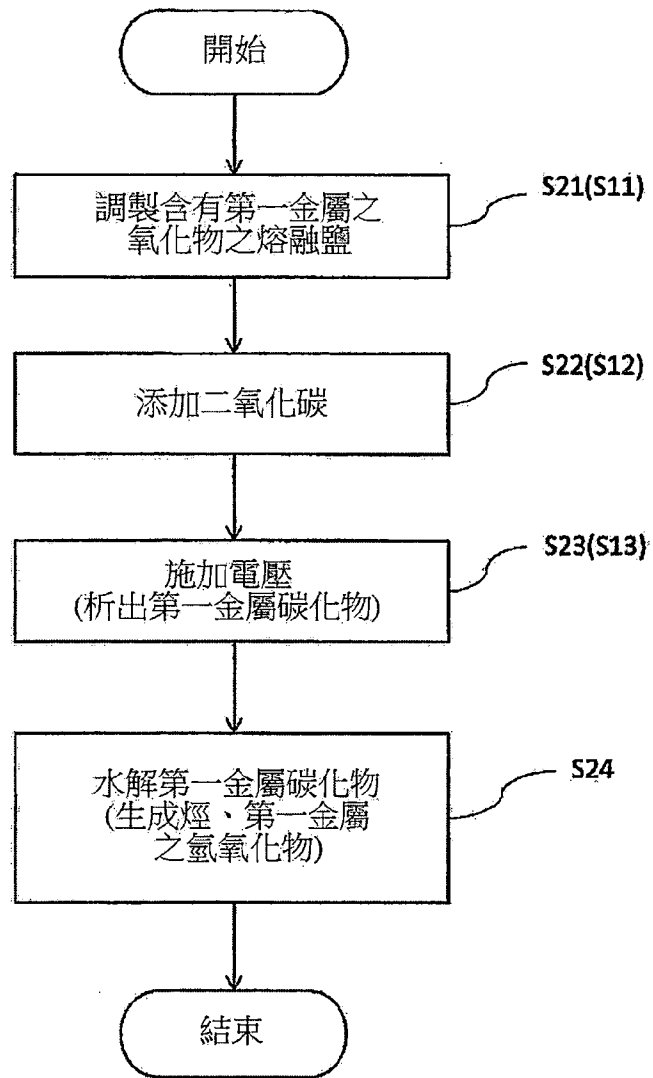
【請求項13】一種金屬碳化物組成物，係含有第一金屬之碳化物作為主成分，

且更含有選自由碳、前述第一金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物、氫化物及過氧化物、以及前述第一金屬以外之金屬之單體、鹵化物、碳酸鹽、氧化物及碳化物所組成的群組之至少 1 種。

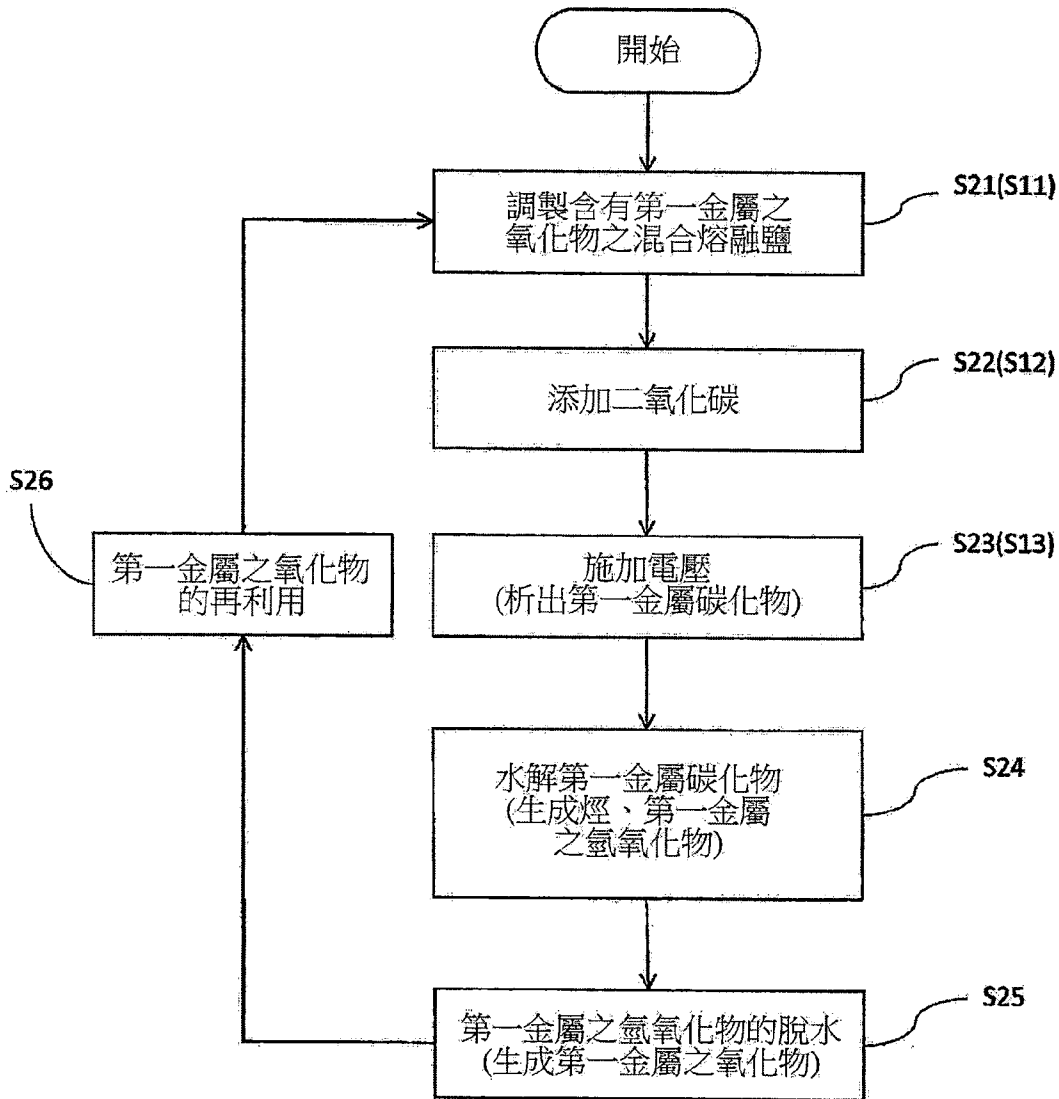
【發明圖式】



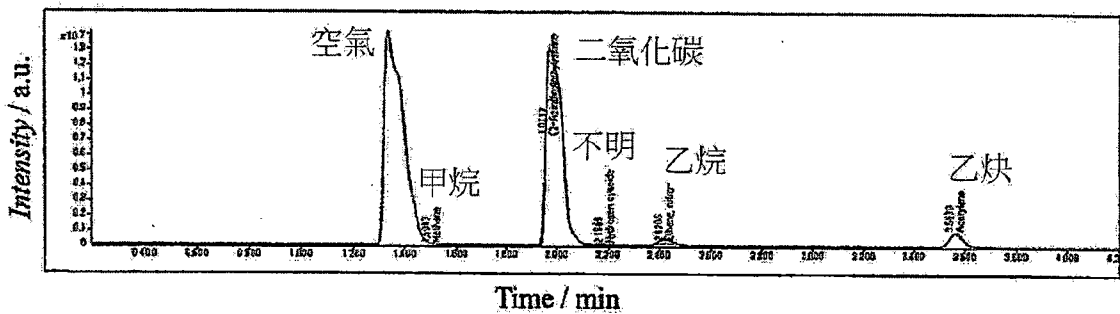
【圖1】



【圖2】

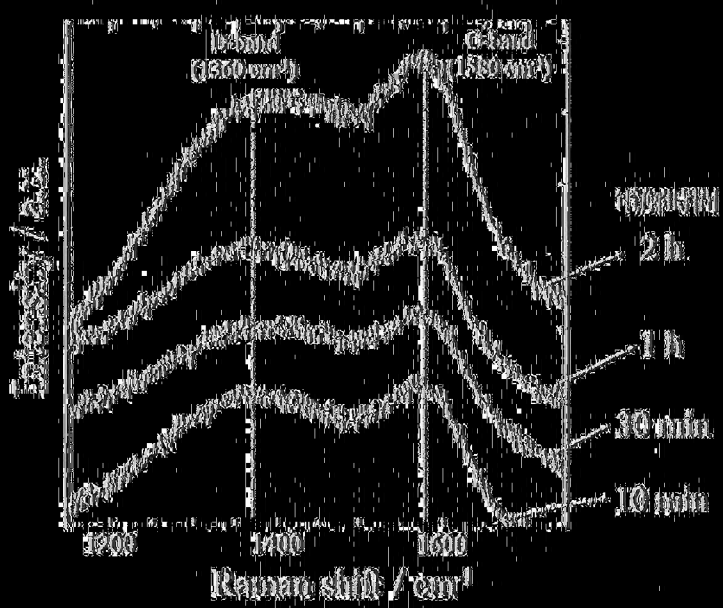


【圖3】

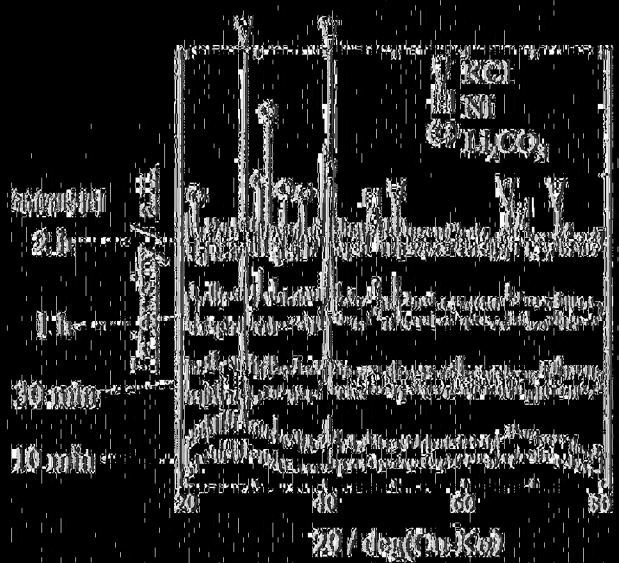


【圖4A】

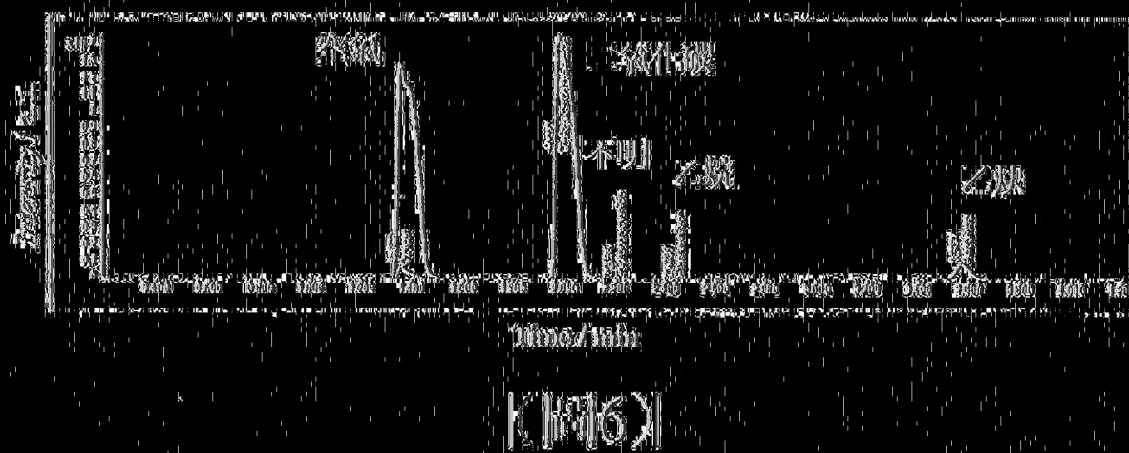
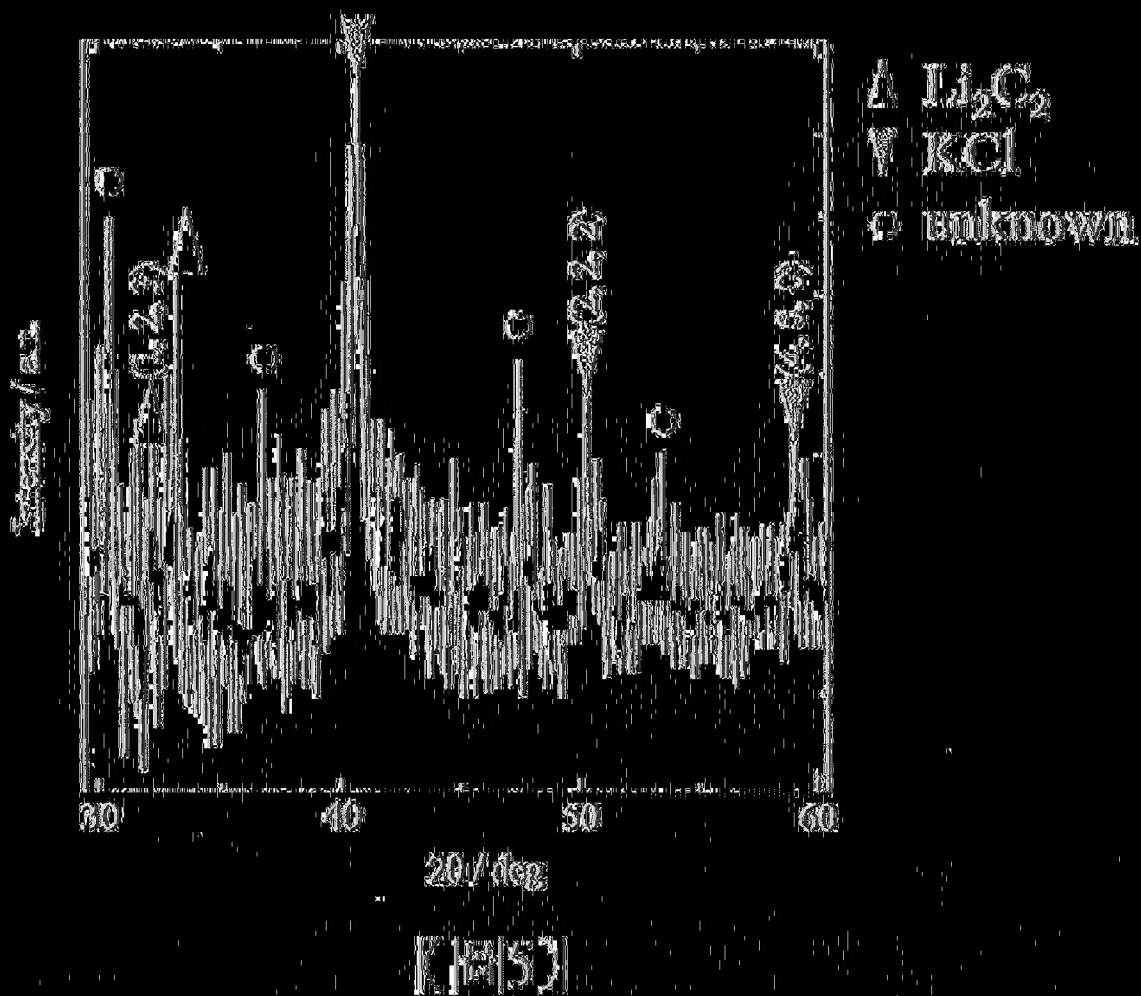
81
82
83
84

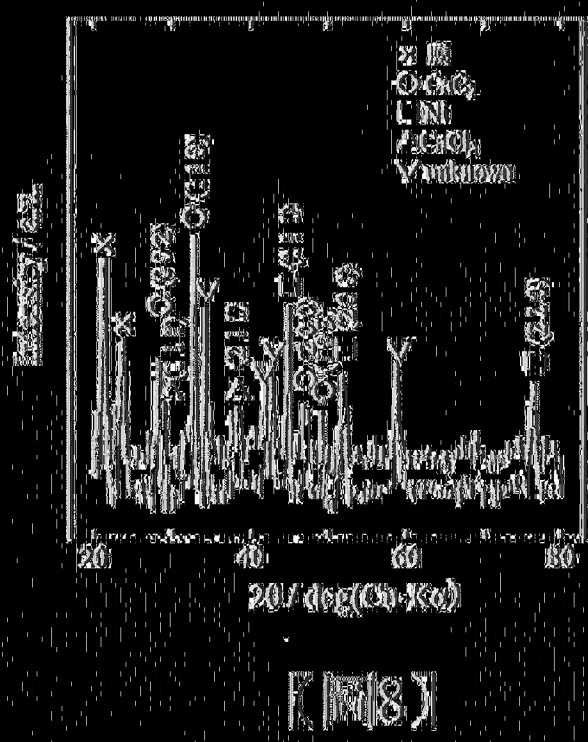
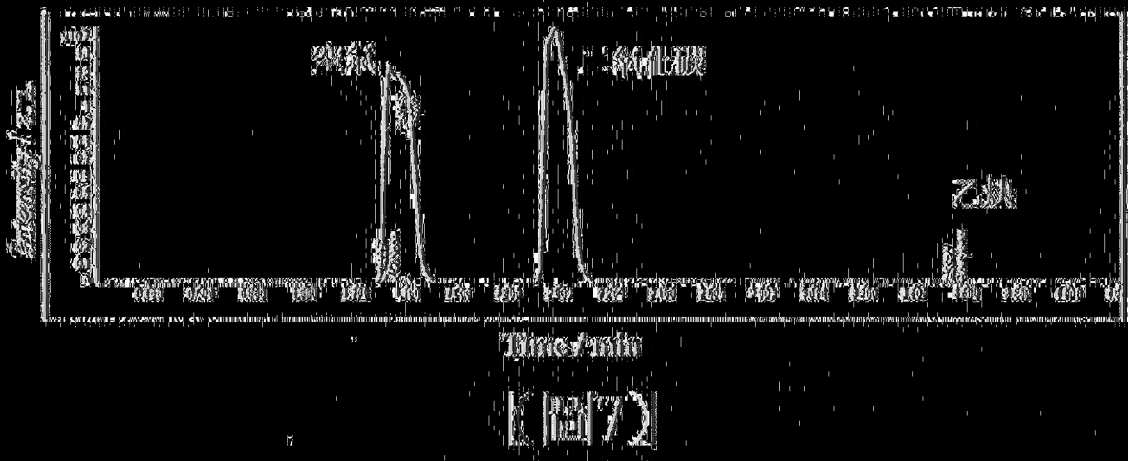


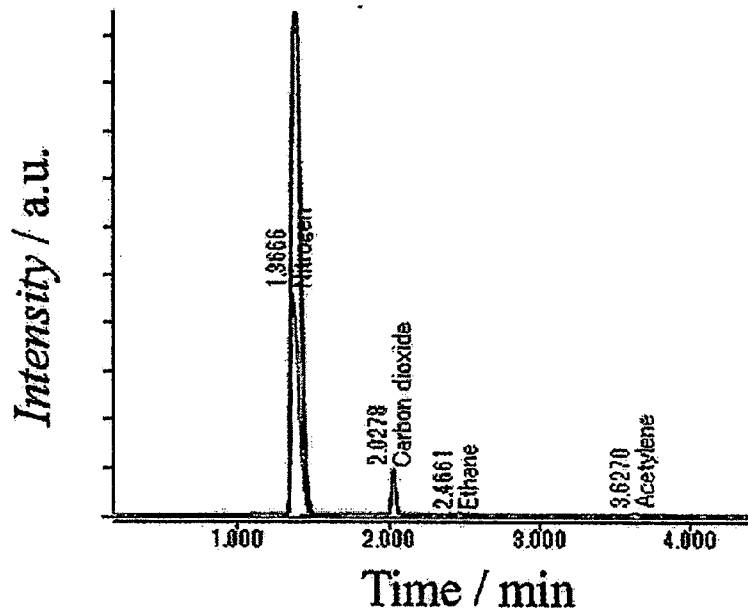
(M4B)



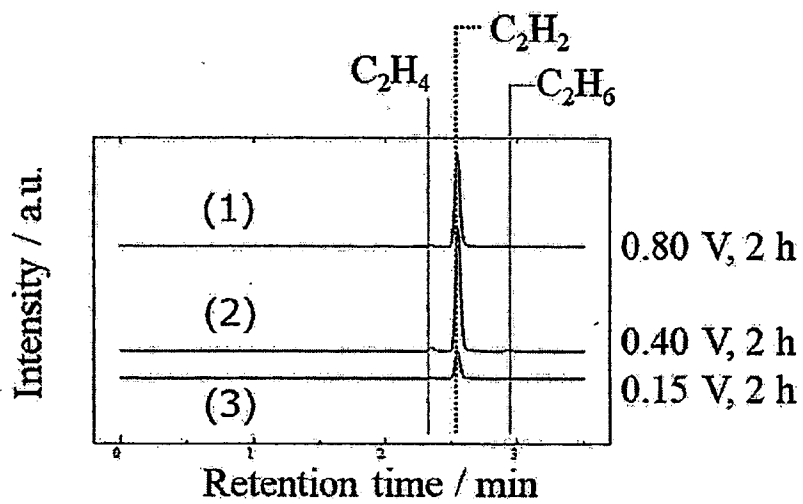
(M4C)



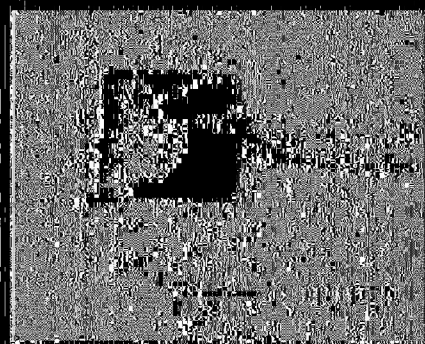




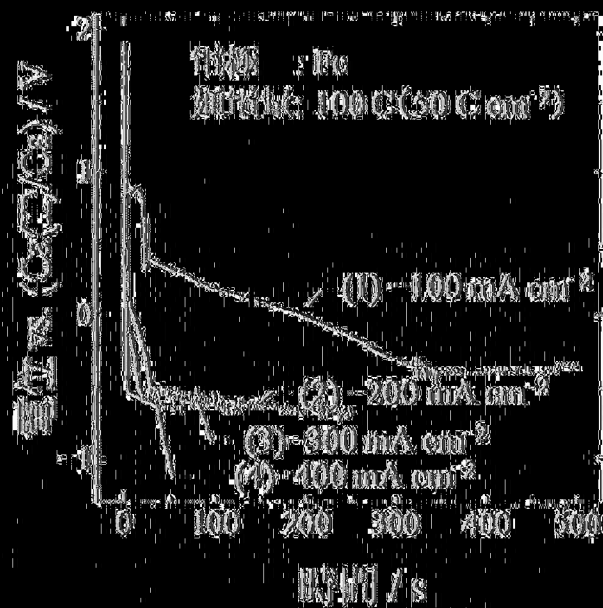
【圖9】



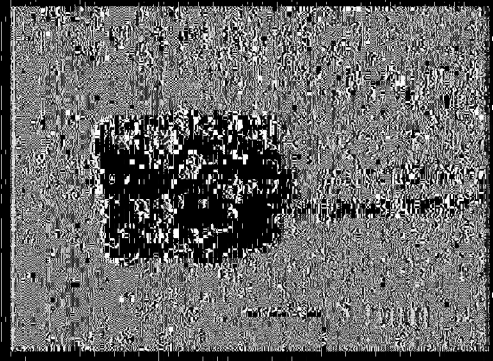
【圖10】



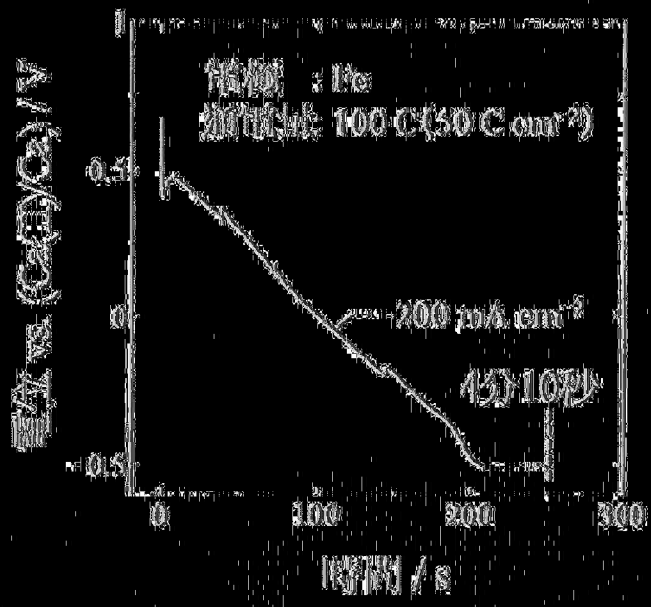
[IM13]



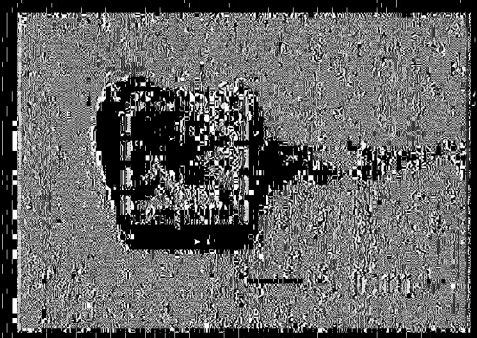
[IM14]



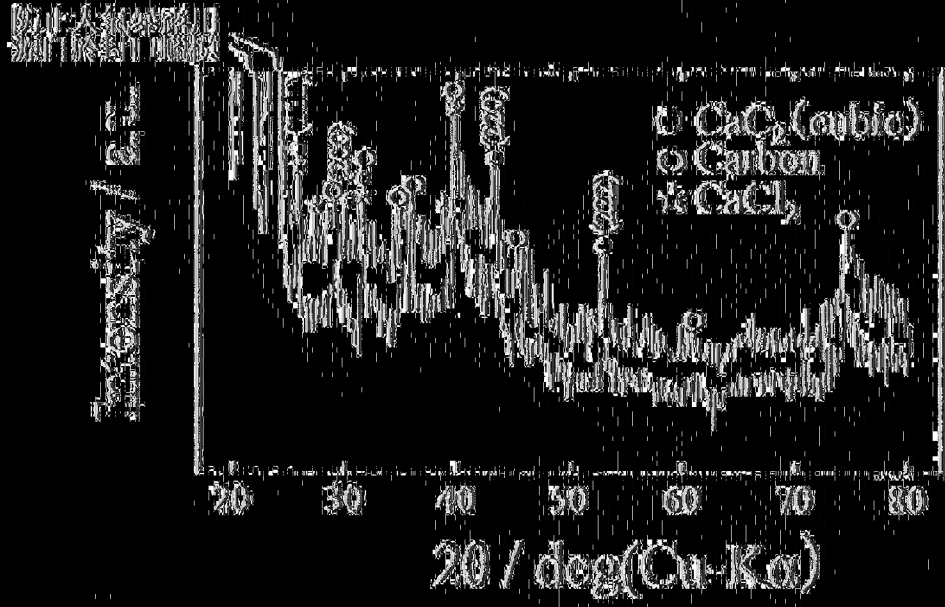
[Fig 15]



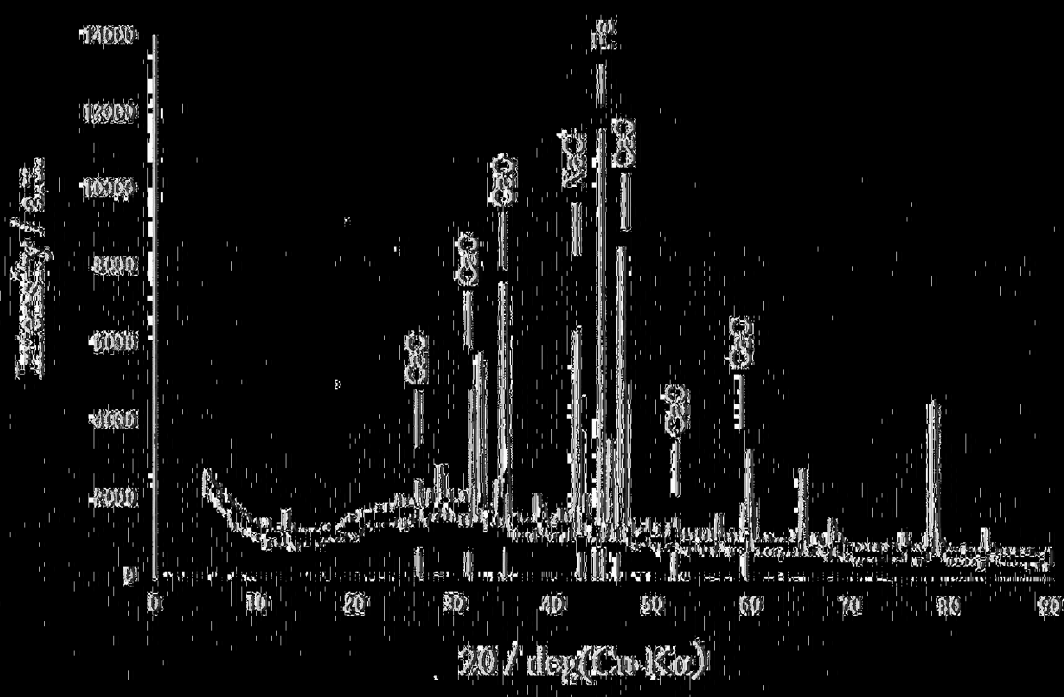
[Fig 16]



[Fig 17]



(Figure 18)



(Figure 19)