



(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 I537424 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：101117696

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 18 日

(51)Int. Cl. : **C25B1/02 (2006.01)** **C25B1/16 (2006.01)**
 C25B1/26 (2006.01) **C25B9/00 (2006.01)**
 C25B15/08 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/19 美國 61/488,079
 2011/06/21 美國 61/499,499
 2011/08/05 美國 61/515,474
 2011/10/12 美國 61/546,461
 2011/10/28 美國 61/552,701
 2012/02/10 美國 61/597,404
 2012/03/29 美國 61/617,390

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

(72)發明人：阿爾布雷希特 托瑪斯 ALBRECHT, THOMAS A. (US)；吉列姆 萊恩 GILLIAM, RYAN J. (CA)；博格斯 布莱恩 BOGGS, BRYAN (US)；賽夫 凱爾 SELF, KYLE (US)；索拉斯 丹尼斯 SOLAS, DENNIS W. (US)；寇斯多斯基 麥克 KOSTOWSKYJ, MICHAEL (CA)；勒克萊爾 瑪格麗特 LECLERC, MARGARETE K. (DE)；苟勒 亞歷山大 GORER, ALEXANDER (IL)；魏斯 麥克約瑟夫 WEISS, MICHAEL JOSEPH (US)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

(56)參考文獻：

US 4376019

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：29 共 298 頁

(54)名稱

利用金屬氧化之電化學氫氧化物系統及方法

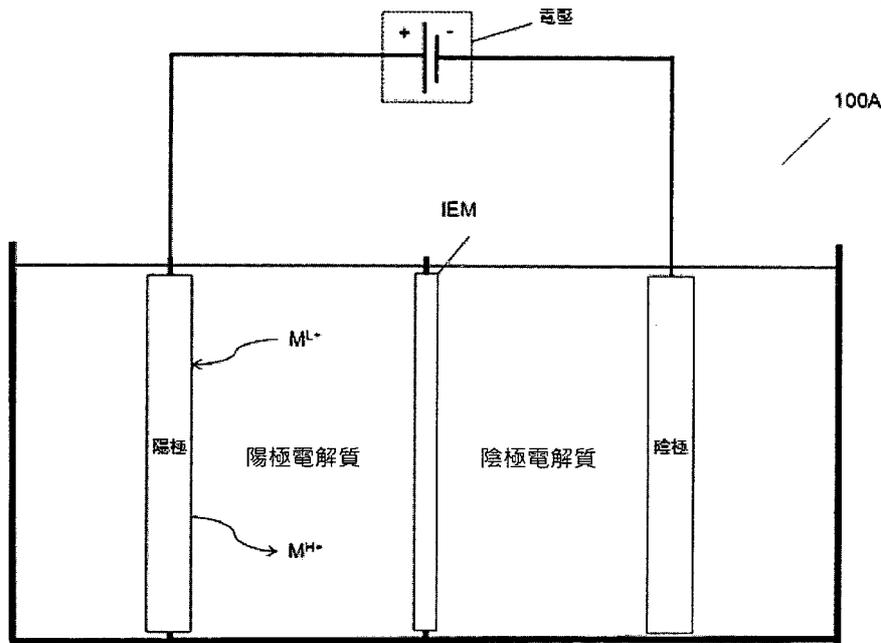
ELECTROCHEMICAL HYDROXIDE SYSTEMS AND METHODS USING METAL OXIDATION

(57)摘要

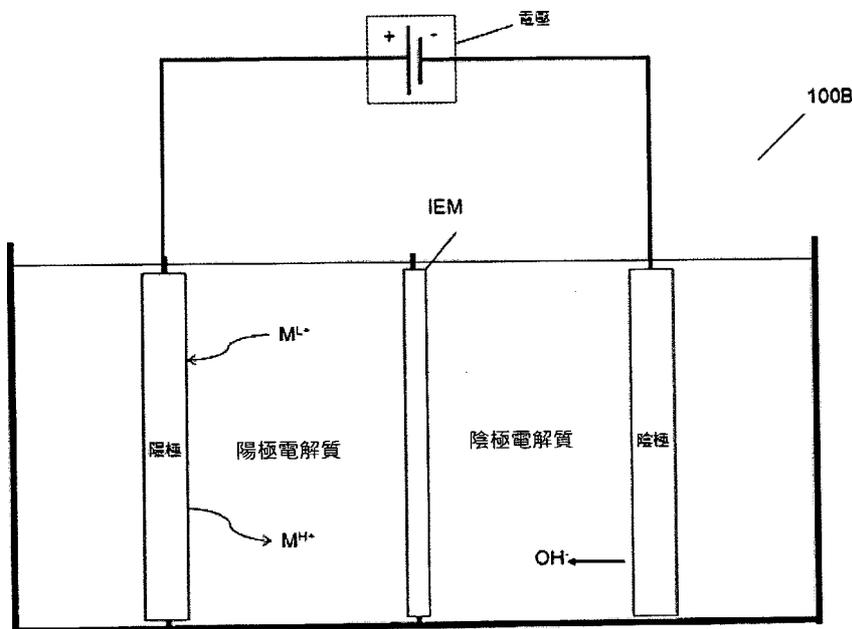
本發明提供用於電化學電解槽之方法及系統，該電化學電解槽包括陽極及陰極，其中使該陽極以使該金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態之方式與金屬離子接觸。使該呈較高氧化態之金屬離子與氫氣、不飽和烴及/或飽和烴反應，形成產物。

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 in a manner 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 hydrogen gas, an unsaturated hydrocarbon, and/or a saturated hydrocarbon to form products.

指定代表圖：



第 1A 圖



第 1B 圖

符號簡單說明：

100A . . . 電化學系統

100B . . . 電化學系統

200 . . . 電化學系統

400 . . . 電化學系統/系統

401 . . . 陰極電解質

402 . . . 陽極電解質

500 . . . 電化學系統

501 . . . 陰極電解質

502 . . . 陽極電解質

600 . . . 系統/電化學系統

800 . . . 系統/電化學系統

900 . . . 系統/電化學系統

1000 . . . 反應器系統

1100 . . . CuCl-HCl 電化學系統

1200 . . . 系統/電化學系統

1300 . . . 製程

六、發明說明：

【相關申請案之交叉引用】

本申請案主張 2011 年 5 月 19 日申請之美國臨時專利申請案第 61/488,079 號；2011 年 6 月 21 日申請之美國臨時專利申請案第 61/499,499 號；2011 年 8 月 5 日申請之美國臨時專利申請案第 61/515,474 號；2011 年 10 月 12 日申請之美國臨時專利申請案第 61/546,461 號；2011 年 10 月 28 日申請之美國臨時專利申請案第 61/552,701 號；2012 年 2 月 10 日申請之美國臨時專利申請案第 61/597,404 號；及 2012 年 3 月 29 日申請之美國臨時專利申請案第 61/617,390 號的優先權；該等美國臨時專利申請案在本發明中皆以全文引用之方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於利用金屬氧化之電化學氫氧化物系統及方法。

【先前技術】

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。

聚氯乙炔(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 可藉由氯乙炔單體聚合而製成，而氯乙炔單體可由二氯乙烷製得。二氯乙烷可藉由使用氯-鹼法製備之氯氣直接氯化乙炔而製得。

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】

在一種態樣中，提供一種方法，其包含使陽極與陽極電解質接觸，其中陽極電解質包含金屬離子；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；及使不飽和烴或飽和烴與包含呈較高氧化態之金屬離

子的陽極電解質在水性介質中反應，其中該水性介質包含超過 5 wt% 之水。

在一種態樣中，提供一種方法，其包含使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；及將配位基添加至陽極電解質中，其中該配位基與金屬離子相互作用。

在前述態樣之一些具體實例中，該方法進一步包含在陰極處形成鹼、水或氫氣。在前述態樣之一些具體實例中，該方法進一步包含在陰極處形成鹼。在前述態樣之一些具體實例中，該方法進一步包含在陰極處形成氫氣。在前述態樣之一些具體實例中，該方法進一步包含在陰極處形成水。在前述態樣之一些具體實例中，陰極為將氧氣及水還原成氫氧根離子之氧去極化陰極。在前述態樣之一些具體實例中，陰極為將水還原成氫氣及氫氧根離子之產生氫氣型陰極。在前述態樣之一些具體實例中，陰極為將鹽酸還原成氫氣之產生氫氣型陰極。在前述態樣之一些具體實例中，陰極為使鹽酸與氧氣反應形成水之氧去極化陰極。

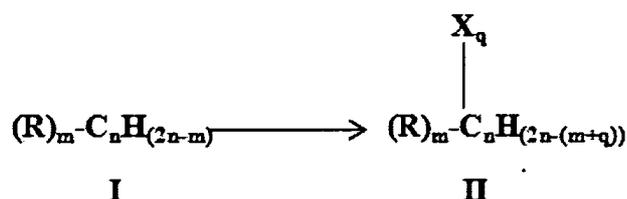
在前述態樣及具體實例之一些具體實例

解質反應，其中該反應於水性介質中進行。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，不飽和烴或飽和烴與包含呈較高氧化態之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進行鹵化或磺化，分別產生鹵烴或磺化烴，以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，使呈較低氧化態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽再循環回陽極電解質中。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質進一步包含呈較低氧化態之金屬離子。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，不飽和烴為式 I 之化合物，其在鹵化或磺化後得到式 II 之化合物：



其中 n 為 2 至 10；m 為 0 至 5；且 q 為 1 至 5；

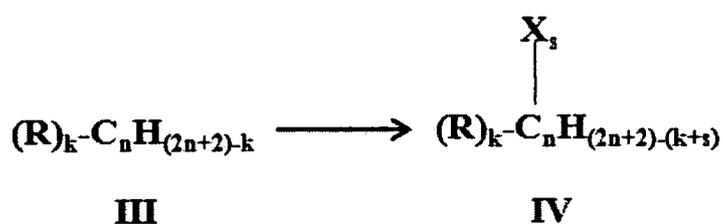
R 獨立地選自氫、鹵素、-COOR'、-OH 及 -NR'(R'')，其中 R' 及 R'' 獨立地選自氫、烷基及經

取代烷基；且

X 為選自氯、溴及碘之鹵素； $-\text{SO}_3\text{H}$ ；或 $-\text{OSO}_2\text{OH}$ 。

在一些具體實例中，m 為 0；n 為 2；q 為 2；且 X 為氯。在一些具體實例中，式 I 之化合物為乙烯、丙烯或丁烯且式 II 之化合物分別為二氯乙烷、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烷形成氯乙烯單體及自氯乙烯單體形成聚(氯乙烯)。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，飽和烴為式 III 之化合物，其在鹵化或磺化後得到式 IV 之化合物：



其中 n 為 2 至 10；k 為 0 至 5；且 s 為 1 至 5；

R 獨立地選自氫、鹵素、 $-\text{COOR}'$ 、 $-\text{OH}$ 及 $-\text{NR}'(\text{R}'')$ ，其中 R' 及 R'' 獨立地選自氫、烷基及經取代烷基；且

X 為選自氯、溴及碘之鹵素； $-\text{SO}_3\text{H}$ ；或 $-\text{OSO}_2\text{OH}$ 。

在一些具體實例中，式 III 之化合物為甲烷、乙烷或丙烷。

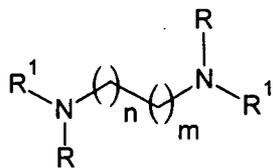
在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，水性介質包含 5 wt% 至 90 wt% 水。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，配位基產生一或多種特性，包括(但不限於)金屬離子對不飽和烴、飽和烴或氫氣的反應性增強；金屬離子對不飽和或飽和烴之鹵化作用的選擇性增強；鹵素自金屬離子向不飽和烴、飽和烴或氫氣之轉移增強；電化學電解槽之氧化還原電位降低；金屬離子在水性介質中的溶解性增強；金屬離子在電化學電解槽中向陰極電解質中之膜穿越性降低；對電化學電解槽及/或反應器之腐蝕減少；金屬離子在與氫氣反應後自酸性溶液之分離性增強；金屬離子自鹵化烴溶液之分離性增強；及其組合。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，配位基包括(但不限於)經取代或未經取代之膦、經取代或未經取代之冠醚、經取代或未經取代之脂族氮、經取代或未經取代之吡啶、經取代或未經取代之二腈，及其組合。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例

中，配位基具有式 A：

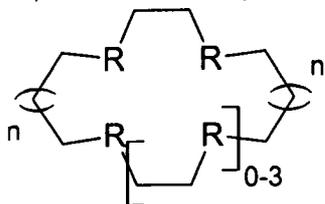


A

其中 n 及 m 獨立地為 0 至 2，且 R 及 R¹ 獨立地為 H、烷基或經取代烷基。

在一些具體實例中，經取代烷基為經一或多個選自烯基、鹵素、胺及經取代胺之基團取代的烷基。

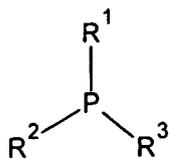
在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，配位基具有式 C：



C

其中 R 獨立地為 O、S、P 或 N；且 n 為 0 或 1。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，配位基具有式 D，或其氧化物：

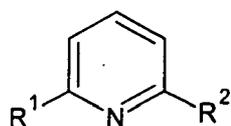


D

其中 R¹、R² 及 R³ 獨立地為 H、烷基、經取代

烷基、烷氧基、經取代烷氧基、芳基、經取代芳基、雜芳基、經取代雜芳基、胺、經取代胺、環烷基、經取代環烷基、雜環烷基及經取代雜環烷基。

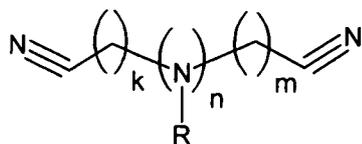
在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，配位基具有式 E：



E

其中 R¹及 R²獨立地為 H、烷基、經取代烷基、芳基、經取代芳基、雜芳基、經取代雜芳基、胺、經取代胺、環烷基、經取代環烷基、雜環烷基及經取代雜環烷基。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，配位基具有式 F：



F

其中 R 為氫、烷基或經取代烷基；n 為 0 至 2；m 為 0 至 3；且 k 為 1 至 3。

在一種態樣中，提供一種系統，該系統包含陽極，其與包含金屬離子之陽極電解質接觸，其

中該陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質接觸；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與不飽和烴或飽和烴在水性介質中反應，其中該水性介質包含超過 5 wt% 之水。

在一種態樣中，提供一種系統，該系統包含陽極，其與包含金屬離子之陽極電解質接觸，其中該陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；於陽極電解質中之配位基，其中該配位基經組態以與金屬離子相互作用；及陰極，其與陰極電解質接觸。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，該系統進一步包含於陽極電解質中之配位基，其中該配位基經組態以與金屬離子相互作用。

在前述系統態樣及具體實例之一些具體實例中，陰極為氣體擴散陰極，其經組態以使氧氣與水反應形成氫氧根離子。在前述系統態樣及具體實例之一些具體實例中，陰極為產生氫氣型陰極，其經組態以藉由還原水來形成氫氣及氫氧根離子。在前述系統態樣及具體實例之一些具體實

例中，陰極為產生氫氣型陰極，其經組態以將酸（諸如鹽酸）還原成氫氣。在前述系統態樣及具體實例之一些具體實例中，陰極為氣體擴散陰極，其經組態以使鹽酸與氧氣反應形成水。

在前述系統態樣及具體實例之一些具體實例中，陽極經組態而不形成氣體。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，系統進一步包含沈澱器，其經組態以使陰極電解質與二價陽離子接觸，從而形成碳酸鹽及/或碳酸氫鹽產物。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，系統進一步包含反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子及配位基之陽極電解質與不飽和烴或飽和烴在水性介質中反應。

在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，金屬離子為銅。在前述態樣及具體實例之一些具體實例中，不飽和烴為乙烯。

在另一態樣中，提供一種方法，該方法包含使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；及使陰極與陰極電解質接觸，其中陰極為將氧氣及水還原成氫

氧根離子的氧去極化陰極。

在另一態樣中，提供一種方法，該方法包含使陽極與陽極電解質接觸且在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸且在陰極電解質中產生氫氧根離子；及使陰極電解質與二氧化碳氣體或含有碳酸氫根/碳酸根離子之溶液接觸。

在另一態樣中，提供一種方法，該方法包含使陽極與陽極電解質接觸且在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；及藉由使用尺寸排阻膜(size exclusion membrane)或陰離子交換膜防止金屬離子自陽極電解質遷移至陰極電解質中。

在另一態樣中，提供一種方法，該方法包含使陽極與陽極電解質接觸且在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；及使陰極與陰極電解質接觸且在陰極處產生氫氧根離子及/或氫氣；及藉由使呈較高氧化態之金屬離子與氫氣反應產生酸。

在另一態樣中，提供一種方法，該方法包含施加小於 2.5 伏特之電壓；使陽極與陽極電解質接觸且在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化

由鐵、鉻、銅及錫組成之群。在一些具體實例中，金屬離子為銅。在一些具體實施中，金屬離子為錫。在一些具體實例中，金屬離子為鉻。在一些具體實例中，金屬離子為鐵。在一些具體實例中，金屬離子之較低氧化態為 1+、2+、3+、4+ 或 5+。在一些具體實例中，其中金屬離子之較高氧化態為 2+、3+、4+、5+ 或 6+。在一些具體實例中，金屬離子為銅，其在陽極腔室中自 Cu^+ 轉化為 Cu^{2+} 。在一些具體實例中，金屬離子為鐵，其在陽極腔室中自 Fe^{2+} 轉化為 Fe^{3+} 。在一些具體實例中，金屬離子為錫，其在陽極腔室中自 Sn^{2+} 轉化為 Sn^{4+} 。在一些具體實例中，金屬離子為鉻，其在陽極腔室中自 Cr^{3+} 轉化為 Cr^{6+} 。在一些具體實例中，金屬離子為鉻，其在陽極腔室中自 Cr^{2+} 轉化為 Cr^{3+} 。在一些具體實例中，在陽極處不使用或形成氣體。在一些具體實例中，在陽極腔室中不形成酸。在一些具體實例中，金屬離子呈金屬鹵化物之形式。在一些具體實例中，使視情況包含具有呈較低氧化態之金屬離子之金屬鹵化物的具有呈較高氧化態之金屬離子之金屬鹵化物與氫氣接觸，從而形成鹵化氫，諸如(但不限於)氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫或

氫碘酸，以及具有呈較低氧化態之金屬離子的金屬鹵化物。在一些具體實例中，使具有呈較低氧化態之金屬離子的金屬鹵化物再循環回陽極腔室中。在一些具體實例中，使視情況包含具有呈較低氧化態之金屬離子之金屬鹵化物的具有呈較高氧化態之金屬離子之金屬鹵化物與不飽和烴及/或飽和烴接觸，從而形成鹵烴以及具有呈較低氧化態之金屬離子的金屬鹵化物。在一些具體實例中，使具有呈較低氧化態之金屬離子之金屬鹵化物再循環回陽極腔室中。

在一些具體實例中，使視情況包含具有呈較低氧化態之金屬離子之金屬氯化物的具有呈較高氧化態之金屬離子之金屬氯化物與氫氣接觸，從而形成鹽酸以及具有呈較低氧化態之金屬離子的金屬氯化物。在一些具體實例中，使具有呈較低氧化態之金屬離子的金屬氯化物再循環回陽極腔室中。在一些具體實例中，使視情況包含具有呈較低氧化態之金屬離子之金屬氯化物的具有呈較高氧化態之金屬離子之金屬氯化物與不飽和烴接觸，從而形成氯烴(chlorohydrocarbon)以及具有呈較低氧化態之金屬離子的金屬氯化物。在一些具體實例中，使具

有呈較低氧化態之金屬離子的金屬氯化物再循環回陽極腔室中。在一些具體實例中，不飽和烴為乙烯且鹵烴(諸如氯烴)為二氯乙烷。在一些具體實例中，本文所述之方法進一步包括自二氯乙烷形成氯乙烯單體。在一些具體實例中，本文所述之方法進一步包括自氯乙烯單體形成聚(氯乙烯)。

在一些具體實例中，該方法進一步包括使陰極電解質與來自碳來源之碳接觸。在一些具體實例中，該方法進一步包括使陰極電解質與碳接觸，該碳選自來自工業製程之氣體二氧化碳或來自與來自工業製程之氣體二氧化碳接觸之氣體/液體接觸器的二氧化碳溶液。在一些具體實例中，該方法進一步包括使陰極電解質在與碳接觸後與二價陽離子接觸，形成碳酸鹽及/或碳酸氫鹽產物。在一些具體實例中，該方法包括在陽極與陰極之間施加 0.01 V 至 2.5 V 之電壓。

在一些具體實例中，在陽極腔室內部用不飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，在陽極腔室外部用不飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，用不飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子會產生氯

煙。在一些具體實例中，氯煙為二氯乙烷。在一些具體實例中，該方法進一步包括用乙烯處理 Cu^{2+} 離子，形成二氯乙烷。在一些具體實例中，該方法進一步包括處理二氯乙烷以形成氯乙烯單體。在一些具體實例中，該方法進一步包括處理氯乙烯單體以形成聚(氯乙烯)。

在另一態樣中，提供一種系統，該系統包含陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中該陽極腔室經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含氧去極化陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極腔室經組態以產生鹼。

在另一態樣中，提供一種系統，該系統包含陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極腔室經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極腔室，其包含陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極腔室經組態以產生鹼；及接觸器，其可操作地連接至陰極腔室且經組態以使來自碳來源之碳與陰極電解質接觸。

在另一態樣中，提供一種系統，該系統包含陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中

之金屬離子接觸，其中陽極腔室經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極腔室經組態以產生鹼；及尺寸排阻膜及/或陰離子交換膜，其經組態以防止金屬離子自陽極電解質遷移至陰極電解質中。

在另一態樣中，提供一種系統，該系統包含與陽極電解質接觸之陽極，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；與陰極電解質接觸之陰極；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使呈較高氧化態之金屬離子與氫氣反應形成酸。

在另一態樣中，提供一種系統，該系統包含與陽極電解質接觸之陽極，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；與陰極電解質接觸之陰極；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使呈較高氧化態之金屬離子與不飽和烴反應形成綠色鹵化烴。

在另一態樣中，提供一種系統，該系統包含與陽極電解質接觸之陽極，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；與陰極電解質接觸之陰極；於陽極電解質中之配位

基，其中該配位基經組態以與金屬離子相互作用；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使呈較高氧化態之金屬離子與不飽和烴在配位基存在下反應。

上述系統態樣之一些具體實例提供於本文中。在一些具體實例中，陰極為氣體擴散陰極。在一些具體實例中，陰極經組態以藉由還原水來形成氫氣。在一些具體實例中，系統進一步包括氧氣輸送系統，其可操作地連接至陰極腔室且經組態以向陰極腔室提供來自氧氣來源之氧氣。在一些具體實例中，金屬離子呈金屬氯化物之形式。在一些具體實例中，系統進一步包括反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使具有呈較高氧化態之金屬離子之金屬氯化物與不飽和烴接觸，形成氯烴。在一些具體實例中，系統進一步包括接觸器，其可操作地連接至陰極腔室且經組態以使來自碳來源之碳與陰極電解質接觸。在一些具體實例中，系統進一步包括接觸器，其可操作地連接至陰極腔室且經組態以使來自碳來源之碳與陰極電解質接觸，其中來自碳來源之碳選自來自工業製程之氣體二氧化碳或來自與來自工業製程之氣體二氧化碳接觸之氣體/

液體接觸器的二氧化碳溶液。在一些具體實例中，系統進一步包括沈澱器以使陰極電解質與鹼土金屬離子接觸，形成碳酸鹽及/或碳酸氫鹽產物。

在一種態樣中，提供一種系統，該系統包括陽極腔室，其中陽極腔室包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極腔室經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及不飽和烴輸送系統，其經組態以將不飽和烴輸送至陽極腔室。在一些具體實例中，不飽和烴為乙烯。在一些具體實例中，金屬離子為銅離子。

【實施方式】

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，其中將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態。

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及/或碳酸鉀及/或碳酸氫鉀或氫氧化

鈉及/或碳酸鈉及/或碳酸氫鈉或氫氧化鎂及/或碳酸鎂。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。

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。

當提供值之範圍時，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。

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(unrequited)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。

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。

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。

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。

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

在一種態樣中，提供關於在電化學電解槽之陽極腔室中將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態的系統及方法。所形成的具有較高氧化態之金屬離子可原樣使用或用於工業目的，諸如(但不限於)化學合成反應、還原反應等。在一種態樣中，本文所描述之電化學電解槽提供一種有效率及低電壓系統，其中由陽極所產生的具有較高氧化態之金屬化合物，諸如金屬鹵化物，例如金屬氯化物或金屬硫酸鹽可用於其他目的，諸如(但不限於)由氫氣產生氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫、氫碘酸或硫酸及/或由烴產生鹵

烴或磺化烴。

如本文所使用之「鹵烴(halohydrocarbons)」或「鹵化烴」包括經鹵基取代之烴，其中鹵基可為基於可允許價數可連接至烴的任何數目之鹵素。鹵素包括氟、氯、溴及碘。鹵烴之實例包括氯烴、溴烴及碘烴。氯烴包括(但不限於)單氯烴、二氯烴、三氯烴等。對於金屬鹵化物，諸如(但不限於)金屬溴化物及金屬碘化物，由陽極腔室所產生的具有較高氧化態之金屬溴化物或金屬碘化物可用於其他目的，諸如(但不限於)產生溴化氫或碘化氫及/或產生溴烴或碘烴，諸如(但不限於)單溴烴、二溴烴、三溴烴、單碘烴、二碘烴、三碘烴等。在一些具體實例中，呈較高氧化態之金屬離子可在商業市場中原樣出售。

如本文所使用之「磺化烴」包括基於可允許價數經一或多個 $-SO_3H$ 或 $-OSO_2OH$ 取代之烴。

本發明之電化學電解槽可為任何電化學電解槽，其中在陽極腔室中使呈較低氧化態之金屬離子轉化成呈較高氧化態之金屬離子。在該類電化學電解槽中，陰極反應可為在陰極腔室中形成或不形成鹼之任何反應。該類陰極消耗電子且進行任何反應，包括(但不限於)使水反應形成氫氧

根離子及氫氣，或使氧氣與水反應形成氫氧根離子，或還原酸(諸如鹽酸)之質子以形成氫氣，或使鹽酸之質子與氧氣反應形成水。

在一些具體實例中，電化學電解槽可包括在電解槽之陰極腔室中產生鹼。在陰極腔室中所產生的鹼可原樣用於商業目的或可用二價陽離子處理以形成含有二價陽離子之碳酸鹽/碳酸氫鹽。在一些具體實例中，在陰極腔室中所產生的鹼可用於隔離或捕捉二氧化碳。二氧化碳可存在於由各種工業設備所排放之煙道氣中。二氧化碳可以碳酸鹽及/或碳酸氫鹽產物形式隔離。在一些具體實例中，可自陽極腔室抽取具有呈較高氧化態之金屬的金屬化合物且用於為熟習此項技術者所知的任何工業製程。因此，陽極電解質及陰極電解質兩者均可用於產生可用於工業目的之產物，從而提供更經濟、較高效及能量密集程度較低的方法。

在一些具體實例中，由陽極腔室所產生的金屬化合物可原樣使用或可與氫氣、不飽和烴或飽和烴反應前純化，而分別產生氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫，或氫碘酸、硫酸，及/或鹵烴或磺化烴。在一些具體實例中，金屬化合

物可在產生氫氣處就地使用，及/或在一些具體實例中，可將自陽極腔室抽取的金屬化合物輸送至產生氫氣的地點，且由其形成氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫或氫碘酸。在一些具體實例中，金屬化合物可在電化學系統中形成且在產生或輸送有不飽和烴(諸如(但不限於)乙烯氣體)處就地使用，及/或在一些具體實例中，可將自陽極腔室抽取之金屬化合物輸送至產生或輸送有不飽和烴(諸如(但不限於)乙烯氣體)的地點，且由其形成鹵烴，例如氯烴。在一些具體實例中，將產生乙烯氣體之設施與本發明之電化學系統整合以同時產生呈較高氧化態之金屬化合物及乙烯氣體，且將其相互處理，形成諸如二氯乙烷(EDC)之產物。二氯乙烷(ethylene dichloride)亦可稱為 1,2-二氯乙烷、二氯乙烷(dichloroethane)、1,2-伸乙基二氯、二氯化乙二醇、氟裡昂 150(freon 150)、二氯乙烷(borer sol)、二氯乙烷(brocide)、二氯乙烷(destruxol borer-sol)、二氯乙烷(dichlor-mulsion)、荷蘭油(dutch oil)或西力生(granosan)。在一些具體實例中，將本發明之電化學系統與氯乙烯單體(VCM)生產設施或聚氯乙烯(PVC)生產設施整合，以致

將經由本發明之系統及方法所形成的 EDC 用於生產 VCM 及/或 PVC。

本文所述之電化學系統及方法與此項技術中已知之習知電化學系統相比提供一或多種優勢，包括(但不限於)不需要氣體擴散陽極；電解槽效率較高；電壓較低；無鉑陽極；隔離二氧化碳；綠色及環境友好型化學物質；及/或形成各種商業可行之產物。

本發明之系統及方法提供一種電化學電解槽，其產生各種產物，諸如(但不限於)在陽極處形成之金屬鹽，該等金屬鹽用於形成各種其他化學物質；在陰極處形成之鹼，鹼用於形成各種其他產物；及/或在陰極處形成之氫氣。所有該類產物已定義於本文中且可稱為「綠色化學物質」，因為該等化學物質係使用以低電壓或能量且以高效率操作之電化學電解槽所形成。相較於製備類似化學物質或產物之習知方法，本文所描述之低電壓或能量密集程度較低的方法將會使得二氧化碳排放較少。在一些具體實例中，藉由將煙道氣中之二氧化碳捕捉於在陰極處產生之鹼中而形成化學物質或產物，諸如(但不限於)碳酸鹽及碳酸氫鹽產物。由於該等碳酸鹽及碳酸氫鹽產

物可減少污染，且使得環境較清潔，所以其為「綠色化學物質」。

金屬

如本文所使用之「金屬離子」或「金屬」包括能夠自較低氧化態轉化成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、鐵、鎢、鋅、鎳、金、鎳、鈮、鉑、銻、鉍、錳、鎢、銻、鉬、鎢、鈳、鈳、鉛及其組合。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
$\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^-$	-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
$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TlO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	-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

金屬離子可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，使用諸如(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，使用諸如(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。

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。

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，若需要由氫氣與金屬化合物之間的反應得到 HCl，則使用金屬氯化物作為金屬化合物且使用氯化鈉作

為電解質。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。

在一些具體實例中，基於金屬於陽極電解質中之溶解度及/或將金屬自較低氧化態氧化成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，藉由氫氣與 Cr^{3+} 反應所形成的 HCl 量比用 Sn^{4+} 所形成之 HCl 量少，因為每個錫分子提供兩個氯原子。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，諸如(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，諸如酸、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。

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氫氣或烴進行之相應催化反應的產率及選擇性較高。

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，諸如(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。

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

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，諸如(但不限於)與氫氣、不飽和烴及/或飽和烴之反應。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。

因此，在一些具體實例中，提供如下方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；將配位

基添加至陽極電解質中，其中配位基與金屬離子相互作用；及使陰極與陰極電解質接觸。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；將配位基添加至陽極電解質中，其中配位基與金屬離子相互作用；及使陰極與陰極電解質接觸，其中該陰極產生氫氧根離子、水及/或氫氣。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；將配位基添加至陽極電解質中，其中配位基與金屬離子相互作用；使陰極與陰極電解質接觸，其中該陰極產生氫氧根離子、水及/或氫氣；及使含有配位基及呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與不飽和烴、氫氣、飽和烴或其組合接觸。

在一些具體實例中，提供如下方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬鹵化物自較低氧化態氧化成較高氧化態；將配位基添加至金屬鹵化物中，其中配位基與金屬離子相互作用；使陰極與陰極電解質接觸，其中該陰極產生氫氧根離子、水及/或氫氣；及用呈較高氧化態

之金屬鹵化物鹵化不飽和及/或飽和烴。在一些具體實例中，金屬鹵化物為金屬氯化物且鹵化反應為氯化。在一些具體實例中，該等方法含有產生氫氣型陰極。在一些具體實例中，該等方法含有氧去極化陰極。在一些具體實例中，該等方法中之不飽和烴為經取代或未經取代之烯烴 C_nH_{2n} ，其中 n 為 2-20(或炔烴或如本文進一步描述之式 I)，例如乙烯、丙烯、丁烯等。在一些具體實例中，該等方法中之飽和烴為經取代或未經取代之烷烴 C_nH_{2n+2} ，其中 n 為 2 至 20(或如本文進一步描述之式 III)，例如甲烷、乙烷、丙烷等。在一些具體實例中，該等方法中之金屬為金屬氯化物，諸如氯化銅。在一些具體實例中，該等方法可節省超過 100 kJ/mol 或超過 150 kJ/mol 或超過 200 kJ/mol 或 100-250 kJ/mol 之淨能量，或該方法可節省超過 1 V 電壓(如下文及第 8C 圖所描述)。在一些具體實例中，該等方法中之不飽和烴為 C_2-C_5 烯烴，諸如(但不限於)乙烯、丙烯、異丁烯、2-丁烯(順式及/或反式)、戊烯等，或 C_2-C_4 烯烴，諸如(但不限於)乙烯、丙烯、異丁烯、2-丁烯(順式及/或反式)等。在一些具體實例中，該等方法中之不飽和烴為乙烯且該等方法中之金

屬離子為諸如氯化銅之金屬氯化物。在該等方法中，乙烯鹵化形成 EDC。在一些具體實例中，該等方法中之飽和烴為乙烷且該等方法中之金屬離子為諸如氯化鉑或氯化銅之金屬氯化物。在該等方法中，乙烷鹵化形成氯乙烷或 EDC。

在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極，其與陽極電解質接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；於陽極電解質中之配位基，其中該配位基經組態以與金屬離子相互作用；及陰極，其與陰極電解質接觸。在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極，其與陽極電解質接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；於陽極電解質中之配位基，其中該配位基經組態以與金屬離子相互作用；及陰極，其與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以產生氫氧根離子、水及/或氫氣。在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極，其與陽極電解質接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；於陽極電解質中之配位基，其中該配位基經組態以與金屬離子相互作用；及陰極，其與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以形成氫

氧根離子、水及/或氫氣；及反應器，其經組態以使含有配位基及呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與不飽和烴、氫氣、飽和烴或其組合反應。在一些具體實例中，該等系統含有氧去極化陰極。在一些具體實例中，該等系統含有產生氫氣型陰極。在一些具體實例中，該等系統可節省超過 100 kJ/mol 或超過 150 kJ/mol 或超過 200 kJ/mol 或 100-250 kJ/mol 之淨能量，或該系統可節省超過 1 V 電壓(下文及第 8C 圖所述)。在一些具體實例中，該等系統中之不飽和烴為 C₂-C₅ 烯烴，諸如(但不限於)乙烯、丙烯、異丁烯、2-丁烯(順式及/或反式)、戊烯等，或 C₂-C₄ 烯烴，諸如(但不限於)乙烯、丙烯、異丁烯、2-丁烯(順式及/或反式)等。在一些具體實例中，該等系統中之不飽和烴為乙烯。在一些具體實例中，該等系統中之金屬為諸如氯化銅之金屬氯化物。在一些具體實例中，該等系統中之不飽和烴為乙烯且該等系統中之金屬離子為諸如氯化銅之金屬氯化物。在該等系統中，乙烯鹵化形成 EDC。在一些具體實例中，該等系統中之飽和烴為乙烷且該等系統中之金屬離子為諸如氯化鉑、氯化銅等之金屬氯化物。在該等系統中，乙烷鹵化形成氯乙烷

及/或 EDC。

在一些具體實例中，配位基引起以下一或多者：金屬離子對不飽和烴、飽和烴或氫氣的反應性增強；金屬離子對不飽和或飽和烴之鹵化作用的選擇性增強；鹵素自金屬離子向不飽和烴、飽和烴或氫氣之轉移增強；電化學電解槽之氧化還原電位降低；金屬離子在水性介質中的溶解性增強；金屬離子在電化學電解槽中向陰極電解質中之膜穿越性降低；對電化學電解槽及/或反應器之腐蝕減少；金屬離子在與氫氣反應後自酸性溶液之分離性(諸如尺寸排阻膜)增強；金屬離子自鹵化烴溶液之分離性(諸如尺寸排阻膜)增強；及其組合。

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。該等膜描述於下文中。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

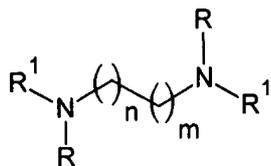
屬離子會減少對電化學電解槽及反應器中之金屬的腐蝕。在一些具體實例中，配位基連接於金屬離子會使得金屬離子之尺寸增加而足夠大以促成金屬離子在反應後與酸或鹵烴分離。在一些具體實例中，配位基配位基之存在及/或連接於金屬離子可防止在溶液中形成金屬離子之各種鹵化物質且有利於僅形成所需物質。舉例而言，在銅離子溶液中存在配位基可限制銅離子之各種鹵化物質(諸如(但不限於) $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 或 CuCl_2^0)形成，但有利於 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 離子形成。在一些具體實例中，在金屬離子溶液中存在及/或連接有配位基可因提供上文所述之一或多個優勢而降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

如本文所用之「配位基」包括任何能夠增強金屬離子之特性的配位基。在一些具體實例中，配位基包括(但不限於)經取代或未經取代之脂族磷、經取代或未經取代之芳族磷、經取代或未經取代之胺基磷、經取代或未經取代之冠醚、經取代或未經取代之脂族氮、經取代或未經取代之環狀氮、經取代或未經取代之脂族硫、經取代或未經取代之環狀硫、經取代或未經取代之雜環及經取代或未經取代之雜芳族化合物。第 20 圖、第

25A 圖及第 25B 圖中圖示配位基之一些實例。

經取代或未經取代之脂族氮

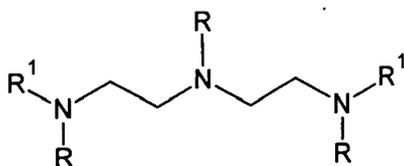
在一些具體實例中，配位基為式 A 之經取代或未經取代之脂族氮：



A

其中 n 及 m 獨立地為 0-2 且 R 及 R¹ 獨立地為 H、烷基或經取代之烷基。在一些具體實例中，烷基為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基或戊基。在一些具體實例中，經取代之烷基為經包括烯基、鹵素、胺、經取代胺及其組合之一或多個基團取代的烷基。在一些具體實例中，經取代之胺經選自氫及/或烷基之基團取代。第 20 圖中圖示配位基之一些實例。

在一些具體實例中，配位基為式 B 之經取代或未經取代之脂族氮：



B

其中 R 及 R¹ 獨立地為 H、烷基或經取代之烷基。在一些具體實例中，烷基為甲基、乙基、

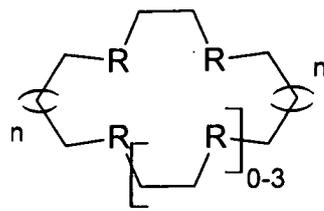
丙基、異丙基、丁基、異丁基或戊基。在一些具體實例中，經取代之烷基為經包括烯基、鹵素、胺、經取代胺及其組合之一或多個基團取代之烷基。在一些具體實例中，經取代之胺經選自氫及/或烷基之基團取代。

在一些具體實例中，配位基為式 B 之經取代或未經取代之脂族氮供體，其中 R 及 R¹ 獨立地為 H、C₁-C₄ 烷基或經取代之 C₁-C₄ 烷基。在一些具體實例中，C₁-C₄ 烷基為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或異丁基。在一些具體實例中，經取代之 C₁-C₄ 烷基為經包括烯基、鹵素、胺、經取代胺及其組合之一或多個基團取代的 C₁-C₄ 烷基。在一些具體實例中，經取代之胺經選自氫及/或 C₁-C₃ 烷基之基團取代。

可基於各種參數，包括(但不限於)金屬離子濃度、配位基溶解度等來選擇配位基濃度。經取代或未經取代脂族氮之配位基之一些實例係如第 20 圖中所圖示。

具有 O、S、P 或 N 雜原子之經取代或未經取代之冠醚

在一些具體實例中，配位基為式 C 之經取代或未經取代之冠醚：



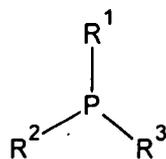
C

其中 R 獨立地為 O、S、P 或 N；且 n 為 0 或 1。

在一些具體實例中，配位基為式 C 之經取代或未經取代之冠醚，其中 R 為 O 且 n 為 0 或 1。在一些具體實例中，配位基為式 C 之經取代或未經取代之冠醚，其中 R 為 S 且 n 為 0 或 1。在一些具體實例中，配位基為式 C 之經取代或未經取代之冠醚，其中 R 為 N 且 n 為 0 或 1。在一些具體實例中，配位基為式 C 之經取代或未經取代之冠醚，其中 R 為 P 且 n 為 0 或 1。在一些具體實例中，配位基為式 C 之經取代或未經取代之冠醚，其中 R 為 O 或 S 且 n 為 0 或 1。在一些具體實例中，配位基為式 C 之經取代或未經取代之冠醚，其中 R 為 O 或 N 且 n 為 0 或 1。在一些具體實例中，配位基為式 C 之經取代或未經取代之冠醚，其中 R 為 N 或 S 且 n 為 0 或 1。在一些具體實例中，配位基為式 C 之經取代或未經取代之冠醚，其中 R 為 N 或 P 且 n 為 0 或 1。

經取代或未經取代之磷

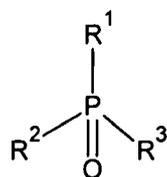
在一些具體實例中，配位基為式 D 之經取代或未經取代之磷或其氧化物：



D

其中 R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為 H、烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、芳基、經取代之芳基、雜芳基、經取代之雜芳基、胺、經取代之胺、環烷基、經取代之環烷基、雜環烷基及經取代之雜環烷基。

式 D 氧化物之實例為：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為 H、烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、芳基、經取代之芳基、雜芳基、經取代之雜芳基、胺、經取代之胺、環烷基、經取代之環烷基、雜環烷基及經取代之雜環烷基。

在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為烷基及經取代之烷基。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例

中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為烷基及經取代之烷基，其中經取代之烷基經選自烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經取代之胺的基團取代。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為烷基及經取代之烷基，其中經取代之烷基經選自烷氧基及胺之基團取代。

在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為烷氧基及經取代之烷氧基。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為烷氧基及經取代之烷氧基，其中經取代之烷氧基經選自烷基、經取代之烷基、胺及經取代之胺的基團取代。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為烷氧基及經取代之烷氧基，其中經取代之烷氧基經選自烷基及胺之基團取代。

在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為芳基及經取代之芳基。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為芳基及經取代之芳基，其中經取代之芳基經選自烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經取代之胺之基團取代。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體

實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為芳基、及經取代之芳基，其中經取代之芳基經選自烷基、烷氧基及胺之基團取代。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為芳基及經取代之芳基，其中經取代之芳基經選自烷基及烷氧基之基團取代。

在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為雜芳基及經取代之雜芳基。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為雜芳基及經取代之雜芳基，其中經取代之雜芳基經選自烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經取代之胺之基團取代。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為雜芳基及經取代之雜芳基，其中經取代之雜芳基經選自烷基、烷氧基及胺之基團取代。

在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為環烷基及經取代之環烷基。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為環烷基及經取代之環烷基，其中經取代之環烷基經選自烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經

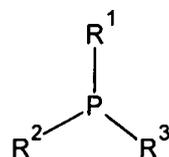
取代之胺之基團取代。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為環烷基及經取代之環烷基，其中經取代之環烷基經選自烷基、烷氧基及胺之基團取代。

在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為雜環烷基及經取代之雜環烷基。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為雜環烷基及經取代之雜環烷基，其中經取代之雜環烷基經選自烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經取代之胺之基團取代。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為雜環烷基及經取代之雜環烷基，其中經取代之雜環烷基經選自烷基、烷氧基及胺之基團取代。

在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為胺及經取代之胺。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為胺及經取代之胺，其中經取代之胺經選自烷基、經取代之烷基、烷氧基及經取代之烷氧基之基團取代。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3

獨立地為胺及經取代之胺，其中經取代之胺經選自烷基及烷氧基之基團取代。在式 D 之化合物或其氧化物之一些具體實例中， R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為胺及經取代之胺，其中經取代之胺經烷基取代。

在一些具體實例中，配位基為式 D 之經取代或未經取代之磷或其氧化物：

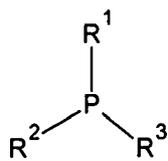


D

其中 R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為 H、烷基；經取代之烷基，其經選自烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經取代之胺的基團取代；芳基；經取代之芳基，其經選自烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經取代之胺的基團取代；雜芳基；經取代之雜芳基，其經選自烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經取代之胺的基團取代；胺；經取代之胺，其經選自烷基、經取代之烷基、烷氧基及經取代之烷氧基的基團取代；環烷基；經取代之環烷基，其經選自烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經取代之胺的基團取代；雜環烷基；及經取

代之雜環烷基，其經選自烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經取代之胺的基團取代。

在一些具體實例中，配位基為式 D 之經取代或未經取代之磷或其氧化物：

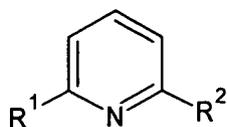


D

其中 R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地為 H、烷基；經取代之烷基，其經選自烷氧基及胺的基團取代；芳基；經取代之芳基，其經選自烷基、烷氧基及胺的基團取代；雜芳基；經取代之雜芳基，其經選自烷基、烷氧基及胺的基團取代；胺；經取代之胺，其經選自烷基及烷氧基的基團取代；環烷基；經取代之環烷基，其經選自烷基、烷氧基及胺的基團取代；雜環烷基；及經取代之雜環烷基，其經選自烷基、烷氧基及胺的基團取代。

經取代或未經取代之吡啶。

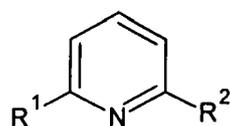
在一些具體實例中，配位基為式 E 之經取代或未經取代之吡啶：



E

其中 R^1 及 R^2 獨立地為 H、烷基、經取代之烷基、芳基、經取代之芳基、雜芳基、經取代之雜芳基、胺、經取代之胺、環烷基、經取代之環烷基、雜環烷基及經取代之雜環烷基。

在一些具體實例中，配位基為式 E 之經取代或未經取代之吡啶：



E

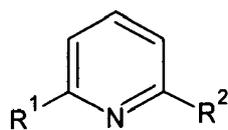
其中 R^1 及 R^2 獨立地為 H、烷基、經取代之烷基、雜芳基、經取代之雜芳基、胺及經取代之胺。

在一些具體實例中，配位基為式 E 之經取代或未經取代之吡啶，其中 R^1 及 R^2 獨立地為 H、烷基及經取代之烷基，其中經取代之烷基經選自烷氧基、經取代之烷氧基、胺及經取代之胺之基團取代。在一些具體實例中，配位基為式 E 之經取代或未經取代之吡啶，其中 R^1 及 R^2 獨立地為 H、烷基及經取代之烷基，其中經取代之烷基經選自胺及經取代之胺之基團取代，其中經取代之胺經烷基、雜芳基或經取代之雜芳基取代。

在一些具體實例中，配位基為式 E 之經取代或未經取代之吡啶，其中 R^1 及 R^2 獨立地為雜芳基及經取代之雜芳基。在一些具體實例中，配位基為式 E 之經取代或未經取代之吡啶，其中 R^1 及 R^2 獨立地為雜芳基；及經取代之雜芳基，其經烷基、烷氧基或胺取代。

在一些具體實例中，配位基為式 E 之經取代或未經取代之吡啶，其中 R^1 及 R^2 獨立地為胺及經取代之胺。在一些具體實例中，配位基為式 E 之經取代或未經取代之吡啶，其中 R^1 及 R^2 獨立地為胺及經取代之胺，其中經取代之胺經烷基、雜芳基或經取代之雜芳基取代。

在一些具體實例中，配位基為式 E 之經取代或未經取代之吡啶：

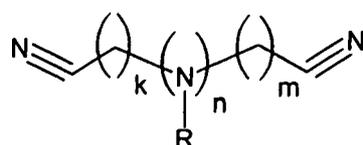


E

其中 R^1 及 R^2 獨立地為 H；烷基；經取代之烷基，其經選自胺及經取代之胺的基團取代；雜芳基；經取代之雜芳基，其經烷基、烷氧基或胺取代；胺；及經取代之胺，其經烷基、雜芳基或經取代之雜芳基取代。

經取代或未經取代之二腈

在一些具體實例中，配位基為式 F 之經取代或未經取代之二腈：



F

其中 R 為氫、烷基或經取代之烷基；n 為 0-2，m 為 0-3，且 k 為 1-3。

在一些具體實例中，配位基為式 F 之經取代或未經取代之二腈，其中 R 為氫；烷基；或經取代之烷基，其經烷氧基或胺取代；n 為 0-1，m 為 0-3，且 k 為 1-3。

在一些具體實例中，配位基為式 F 之經取代或未經取代之二腈，其中 R 為氫或烷基；n 為 0-1，m 為 0-3，且 k 為 1-3。

在一種態樣中，提供一種包含水性介質的組合物，該水性介質包含配位基，其選自經取代或未經取代之膦、經取代或未經取代之冠醚、經取代或未經取代之脂族氮、經取代或未經取代之吡啶、經取代或未經取代之二腈及其組合；及金屬離子。

在一種態樣中，提供一種包含水性介質的組

在一種態樣中，提供一種包含水性介質之組合物，該水性介質包含配位基，其選自經取代或未經取代之膦、經取代或未經取代之冠醚、經取代或未經取代之脂族氮、經取代或未經取代之吡啶、經取代或未經取代之二腈及其組合；金屬離子；鹽，其包含氯化鈉、氯化銨、硫酸鈉、硫酸銨、氯化鈣或其組合；及不飽和或飽和烴。

在一種態樣中，提供一種包含水性介質之組合物，該水性介質包含配位基，其選自經取代或未經取代之膦、經取代或未經取代之冠醚、經取代或未經取代之脂族氮、經取代或未經取代之吡啶、經取代或未經取代之二腈及其組合；金屬離子；鹽，其包含氯化鈉、氯化銨、硫酸鈉、硫酸銨、氯化鈣或其組合；及不飽和或飽和烴，其選自乙烯、丙烯、丁烯、乙烷、丙烷、丁烷及其組合。

在一種態樣中，提供一種包含水性介質之組合物，其包含配位基，其選自經取代或未經取代之膦、經取代或未經取代之冠醚、經取代或未經取代之脂族氮、經取代或未經取代之吡啶、經取代或未經取代之二腈及其組合；金屬離子，其選自鐵、鉻、銅、錫、銀、鈷、鈾、鉛、汞、鈇、

N,N-二異丙基胺基磷酸二第三丁酯；

胺基磷酸二乙酯；

六甲基磷醯胺；

二伸乙基三胺；

參(2-胺基乙基)胺；

N,N,N',N',N''-五甲基二伸乙三胺；

15-冠-5；

1,4,8,11-四硫雜環十四烷；及

其鹽或立體異構體。

在一些具體實例中，提供一種使用配位基之方法，其包含將配位基添加至包含金屬離子溶液之陽極電解質中及產生一或多種特性，包括(但不限於)金屬離子對不飽和烴、飽和烴或氫氣的反應性增強；金屬離子對不飽和或飽和烴之鹵化作用的選擇性增強；鹵素自金屬離子向不飽和烴、飽和烴或氫氣之轉移增強；電化學電解槽之氧化還原電位降低；金屬離子在水性介質中的溶解性增強；金屬離子在電化學電解槽中向陰極電解質中之膜穿越性降低；對電化學電解槽及/或反應器之腐蝕減少；金屬離子在與氫氣反應後自酸性溶液之分離性增強；金屬離子自鹵化烴溶液之分離性

增強；及其組合。

在一些具體實例中，提供一種方法，其包含改良電化學電解槽的效率，其中電化學電解槽包含陽極，該陽極與包含金屬離子之陽極電解質接觸，其中該陽極將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態。在一些具體實例中，效率與施加於電化學電解槽之電壓有關。

如本文所使用之「烯基」係指具有 2 至 10 個碳原子且在一些具體實例中具有 2 至 6 個碳原子或具有 2 至 4 個碳原子且具有至少 1 個乙烯基不飽和處 ($>C=C<$) 的直鏈或分支鏈烴基。例如，乙烯基、丙烯基、1,3-丁二烯基及其類似者。

如本文所使用之「烷氧基」係指 -O-烷基，其中烷基如本文所定義。烷氧基包括例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、第二丁氧基及正戊氧基。

如本文所使用之「烷基」係指具有 1 至 10 個碳原子且在一些具體實例中具有 1 至 6 個碳原子之單價飽和脂族烴基。「 C_x-C_y 烷基」係指具有 x 至 y 個碳原子之烷基。該術語包括例如直鏈及分支鏈烴基，諸如甲基 (CH_3-)、乙基 (CH_3CH_2-)、正丙基 ($CH_3CH_2CH_2-$)、異丙基 ($(CH_3)_2CH-$)、正丁

基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、異丁基 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$)、第二丁基 ($(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{CH}-$)、第三丁基 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-$)、正戊基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)及新戊基 ($(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$)。

如本文所使用之「胺基」或「胺」係指 $-\text{NH}_2$ 基團。

如本文所使用之「芳基」係指具有 6 至 14 個碳原子且無環雜原子且具有單環(例如苯基)或多個稠(稠合)環(例如萘基或蒽基)之芳族基。

如本文所使用之「環烷基」係指飽和或部分飽和環狀基，其具有 3 至 14 個碳原子，且無環雜原子，且具有單環或多環，包括稠合環、橋連環及螺環系統。環烷基之實例包括例如環丙基、環丁基、環戊基、環辛基及環己烯基。

如本文所使用之「鹵基」或「鹵素」係指氟、氯、溴及碘。

如本文所使用之「雜芳基」係指具有 1 至 6 個選自由氧、氮及硫組成之群之雜原子的芳族基，且包括單環(例如呋喃基)及多環系統(例如苯并咪唑-2-基及苯并咪唑-6-基)。雜芳基包括(但不限於)吡啶基、呋喃基、噻吩基、噻唑基、異噻唑基、三唑基、咪唑基、異噁唑基、吡咯基、吡唑

基、嗒咭基、嘓咗基、苯并呔喃基、四氫苯并呔喃基、異苯并呔喃基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并三唑基、吡啶基、異吡啶基、苯并噁唑基、喹啉基、四氫喹啉基、異喹啉基、喹唑啉基、苯并咪唑基、苯并異噁唑基或苯并噻吩基。

如本文所使用之「雜環烷基」係指飽和或部分飽和環狀基，其具有 1 至 5 個選自由氮、硫或氧組成之群的雜原子且包括單環及多環系統，包括稠合環、橋連環及螺環系統。雜環基包括(但不限於)四氫哌喃基、哌啶基、N-甲基哌啶-3-基、哌啶基、N-甲基吡咯啶-3-基、3-吡咯啶基、2-吡咯啶-1-基、嗎啉基及吡咯啶基。

如本文所使用之「經取代之烷氧基」係指-O-經取代之烷基，其中經取代之烷基如本文所定義。

如本文所使用之「經取代之烷基」係指烷基，其具有 1 至 5 個且在一些具體實例中具有 1 至 3 個或 1 至 2 個選自由烯基、鹵素、-OH、-COOH、胺基、經取代之胺基組成之群的取代基，其中該等取代基如本文所定義。

如本文所使用之「經取代之胺基」或「經取代之胺」係指-NR¹⁰R¹¹基團，其中 R¹⁰及 R¹¹係

獨立地選自由氫、烷基、經取代之烷基、芳基、經取代之芳基、雜芳基及經取代之雜芳基組成之群。

如本文所使用之「經取代之芳基」係指芳基，其經 1 至 8 個，且在一些具體實例中，經 1 至 5 個、1 至 3 個或 1 至 2 個選自由烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、胺、經取代之胺、烯基、鹵素、-OH 及 -COOH 組成之群的取代基取代，其中該等取代基如本文所定義。

如本文所使用之「經取代之環烷基」係指如本文所定義之環烷基，其具有 1 至 8 個或 1 至 5 個，或在一些具體實例中具有 1 至 3 個選自由烷基、經取代之烷基、烷氧基、經取代之烷氧基、胺、經取代之胺、烯基、鹵素、-OH 及 -COOH 組成之群的取代基，其中該等取代基如本文所定義。

如本文所使用之「經取代之雜芳基」係指雜芳基，其經 1 至 5 個或 1 至 3 個或 1 至 2 個選自由對於經取代之芳基所定義之取代基組成之群的取代基取代。

如本文所使用之「經取代之雜環烷基」係指如本文所定義之雜環基，其經 1 至 5 個或在一些具體實

例中經 1 至 3 個如對於經取代之環烷基所定義之取代基取代。

應瞭解，在上文所定義之所有經取代之基團中，藉由定義自身具有其他取代基之取代基所達成之聚合物(例如經取代之芳基具有經取代之芳基作為取代基，該取代基自身經經取代之芳基取代等)不意欲包括於本文中。在該等狀況下，該等取代之最大次數為 3 次。同樣，應瞭解，上述定義並非意欲包括不容許之取代型(例如甲基經 5 個氯基取代)。該等不容許的取代型已為熟習此項技術者所熟知。

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。

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。

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。

電化學方法及系統

在一種態樣中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及在陰極腔室中使陰極與陰極電

解質接觸。在一種態樣中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；及在陰極腔室中形成鹼、水及/或氫氣。在一種態樣中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及用不飽和或飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，用不飽和或飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子會形成鹵烴。在一些具體實例中，在陽極腔室內部用不飽和或飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，在陽極腔室外部用不飽和或飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，陰極為氧去極化陰極。

電化學電解槽之一些具體實例如圖式中所圖示且如本文所述。應瞭解，該等圖式僅出於說明目的且試劑及配置之變化完全處於本發明範疇內。本文所描述之所有電化學方法及系統不產生如在氯-鹼系統中所見之氯氣。所有與鹵化或磺化不飽和或飽和烴有關之系統及方法在催化反

應器中皆不使用氧氣。

在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；及在陰極處形成鹼、水及/或氫氣。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼、水及/或氫氣；及使包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與不飽和及/或飽和烴接觸以形成鹵化烴，或使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與氫氣接觸以形成酸，或兩者之組合。

在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極腔室經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含陰極，該陰極與陰極電解質接觸。在另一態樣中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其含有陽極，該陽極與陽極電解質

中之金屬離子接觸，其中陽極腔室經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其含有陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極腔室經組態以產生鹼、水及/或氫氣。在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼、水及/或氫氣；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和及/或飽和烴及/或氫氣接觸，以分別形成鹵化烴或酸。在另一態樣中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極腔室經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及不飽和及/或飽和烴輸送系統，其經組態以將不飽和及/或飽和烴輸送至陽極腔室中，其中陽極腔室亦經組態以使不飽和及/或飽和烴轉化成鹵化烴。

如第 1A 圖中所圖示，電化學系統 100A 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。

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

在陽極處所產生的電子用於驅使在陰極處之反應。該陰極反應可為此項技術中已知之任何反應。陽極腔室與陰極腔室可由離子交換膜(IEM)隔開，該離子交換膜可允許離子通過，諸如(但不限於)在一些具體實例中在陽極電解質為含有氯化鈉或硫酸鈉等之金屬鹵化物的情況下(鈉離子)通過到達陰極電解質中。在陰極處可能進行之一些反應包括(但不限於)水反應形成氫氧根離子及氫氣；氧氣與水反應形成氫氧根離子；還原 HCl 形成氫氣；或 HCl 與氧氣反應形成水。

如第 1B 圖所圖示，電化學系統 100B 包括陰

極腔室，其具有陰極，該陰極與陰極電解質接觸，在陰極電解質中形成氫氧根離子。電化學系統 100B 亦包括陽極腔室，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+})。陽極處所產生之電子可用於驅使陰極處之反應。陽極腔室與陰極腔室由離子交換膜(IEM)隔開，該離子交換膜在陽極電解質為氯化鈉、溴化鈉、碘化鈉、硫酸鈉、氯化銨等或含有金屬鹵化物之等效溶液的情況下可允許鈉離子通過到達陰極電解質中。在一些具體實例中，離子交換膜允許陰離子通過，諸如(但不限於)在陰極電解質為例如氯化鈉、溴化鈉、碘化鈉或硫酸鈉或等效溶液的情況下氯離子、溴離子、碘離子或硫酸根離子通過到達陽極電解質中。電解質鈉離子與在陰極電解質中之氫氧根離子組合形成氫氧化鈉。陰離子與金屬離子組合形成金屬鹵化物或金屬硫酸鹽。應理解，如第 1B 圖所圖示之形成氫氧化物之陰極僅出於說明目的，且其他陰極，諸如還原 HCl 形成氫氣之陰極或使 HCl 與氧氣反應形成水之陰極同樣適用於該等系統。該等陰極在

本文中已有所描述。

在一些具體實例中，本發明之電化學系統包括一或多個離子交換膜。因此，在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼、水及/或氫氣；及藉由至少一個離子交換膜分隔陰極與陽極。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼、水及/或氫氣；藉由至少一個離子交換膜分隔陰極與陽極；及使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和及/或飽和烴接觸形成鹵化烴，或使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與氫氣接觸形成酸，或兩者之組合。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(ACE)，或其組合。

在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電

解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極腔室，其包含陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以產生鹼、水及/或氫氣；及至少一個離子交換膜，其分隔陰極與陽極。在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極腔室，其包含陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以產生鹼、水及/或氫氣；至少一個離子交換膜，其分隔陰極與陽極；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和及/或飽和烴及/或氫氣接觸，以分別形成鹵化烴及酸。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(ACE)，或其組合。

如第 2 圖所圖示，電化學系統 200 包括與陰極電解質接觸之陰極及與陽極電解質接觸之陽極。陰極在陰極電解質中形成氫氧根離子，且陽極將金屬離子自較低氧化態(M^{L+})轉化成較高氧化態(M^{H+})。陽極與陰極由陰離子交換膜(AEM)

及陽離子交換膜(CEM)隔開。第三電解質(例如氯化鈉、溴化鈉、碘化鈉、硫酸鈉、氯化銨或其組合或等效溶液)安置於 AEM 與 CEM 之間。第三電解質中之鈉離子通過 CEM 而在陰極腔室中形成氫氧化鈉，且第三電解質中之鹵陰離子(諸如氯、溴或碘離子)或硫酸根陰離子通過 AEM 而在陽極腔室中形成金屬鹵化物或金屬硫酸鹽之溶液。接著將在陽極電解質中形成之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽輸送至反應器中以與氫氣或不飽和或飽和烴反應，分別產生氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫或氫碘酸及/或鹵烴。第三電解質在離子轉移之後可以耗盡之離子溶液形式自中間腔室抽取。舉例而言，在一些具體實例中，當第三電解質為氯化鈉溶液時，在鈉離子轉移至陰極電解質中且氯離子轉移至陽極電解質中之後，可自中間腔室抽取耗盡之氯化鈉溶液。該耗盡之鹽溶液可用於商業目的，或可輸送至陽極及/或陰極腔室中作為電解質，或濃縮以供再用作第三電解質。在一些具體實例中，該耗盡之鹽溶液可適用於製備脫鹽水。應瞭解，如第 2 圖所圖示之形成氫氧化物之陰極僅出於說明目的，且其他陰極，諸如還原 HCl 形成氫氣之陰極，或使 HCl

與氧氣反應形成水之陰極同樣適用於該等系統且已在本文中進一步描述。

在一些具體實例中，如第 2 圖所圖示的兩個離子交換膜可由如第 1A 圖及第 1B 圖所圖示的一個離子交換膜替換。在一些具體實例中，離子交換膜為如第 3A 圖所圖示的陰離子交換膜。在該等具體實例中，陰極電解質可為鹵化鈉、硫酸鈉或等效溶液且 AEM 允許陰離子通過到達陽極電解質中，但阻止陽極電解質中之金屬離子通過到達陰極電解質中。在一些具體實例中，離子交換膜為如第 3B 圖所圖示的陽離子交換膜。在該等具體實例中，陽極電解質可為鹵化鈉、硫酸鈉或含有金屬鹵化物溶液之等效溶液或等效溶液，且 CEM 允許鈉陽離子通過到達陰極電解質中，但阻止陽極電解質中之金屬離子通過到達陰極電解質中。在一些具體實例中，使用一個離子交換膜替代兩個離子交換膜可降低由多個 IEM 所產生之電阻且可使進行電化學反應之電壓較低。本文提供適合的陰離子交換膜之一些實例。

在一些具體實例中，本發明之電化學系統中所使用之陰極為產生氫氣型陰極。因此，在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室

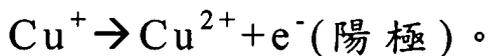
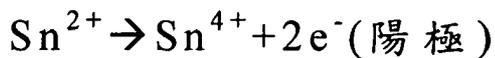
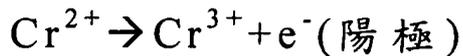
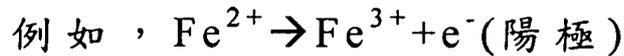
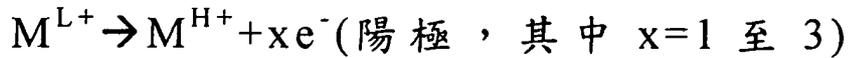
中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼及氫氣。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼及氫氣；及使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和或飽和烴接觸形成鹵化烴，或使包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與氫氣接觸形成酸，或兩者之組合。在一些具體實例中，該方法進一步包括藉由至少一個離子交換膜分隔陰極與陽極。在一些具體實例中，離子交換膜為陽離子交換膜 (CEM)、陰離子交換膜 (AEM) 或其組合。在一些具體實例中，上述方法包括不形成氣體之陽極。在一些具體實例中，該方法包括不使用氣體之陽極。

在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極

腔室，其包含陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以產生鹼及氫氣。在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以產生鹼及氫氣；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和或飽和烴及/或氫氣接觸，以分別形成鹵化烴及酸。在一些具體實例中，該系統經組態以在陽極處不產生氣體。在一些具體實例中，該系統經組態以在陽極處不使用氣體。在一些具體實例中，該系統進一步包括至少一個分隔陰極與陽極之離子交換膜。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。

舉例而言，如第 4A 圖所圖示，電化學系統 400 包括與陰極電解質 401 接觸之陰極，其中在陰極電解質中形成氫氧化物。該系統 400 亦包括陽極，該陽極與陽極電解質 402 接觸以將呈較低氧化態之金屬離子 (M^{L+}) 轉化成呈較高氧化態之

金屬離子(M^{H+})。在陰極及陽極處發生如下反應：



如第 4A 圖所圖示，電化學系統 400 包括在陰極處形成氫氧根離子及氫氣之陰極。氫氣可排出或捕捉及儲存用於商業目的。在一些具體實例中，可用陽極電解質中所形成的金屬鹵化物或金屬硫酸鹽對在陰極處所釋放之氫進行鹵化或磺化(包括硫酸酯化)，形成氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫、氫碘酸或硫酸。該反應詳細描述於本文中。陽極處所形成的 M^{H+} 與氯離子組合形成呈較高氧化態之金屬氯化物，諸如(但不限於) $FeCl_3$ 、 $CrCl_3$ 、 $SnCl_4$ 或 $CuCl_2$ 等。陰極處形成之氫氧根離子與鈉離子組合形成氫氧化鈉。

應瞭解，在本申請案中氯離子僅出於說明目的，且其他等效離子，諸如(但不限於)硫酸根、溴離子或碘離子亦完全處於本發明範疇之內，且在陽極電解質中產生相應之金屬鹵化物或金屬

硫酸鹽。亦應瞭解，本文所說明之圖式中所示的 MCl_n 為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。 MCl_n 中整數 n 僅表示金屬離子呈較低及較高氧化態，且可為 1 至 5 或 5 以上，視金屬離子而定。舉例而言，在一些具體實例中，當銅為金屬離子時， MCl_n 可為 $CuCl$ 與 $CuCl_2$ 之混合物。陽極電解質中之此銅離子混合物接著可與氫氣、不飽和烴及/或飽和烴接觸形成各別產物。

在一些具體實例中，本發明之電化學系統中所使用的陰極為不形成鹼之產生氫氣型陰極。因此，在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成氫氣。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成氫氣；及使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和或飽和烴接觸形成鹵化烴，或使

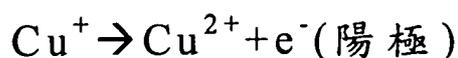
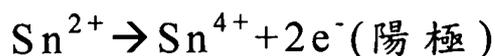
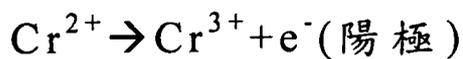
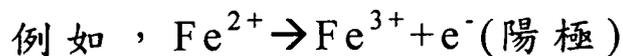
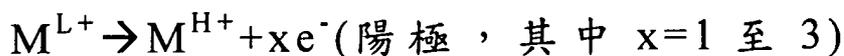
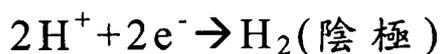
包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與氫氣接觸形成酸，或兩者之組合。在一些具體實例中，該方法進一步包括藉由至少一個離子交換膜來分隔陰極與陽極。在一些具體實例中，離子交換膜為陽離子交換膜 (CEM)、陰離子交換膜 (AEM) 或其組合。在一些具體實例中，上文所描述之方法包括不形成氣體之陽極。在一些具體實例中，該方法包括不使用氣體之陽極。

在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以產生氫氣。在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以產生氫氣；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和或飽和烴及/或氫氣接觸，分

別形成鹵化烴及酸。在一些具體實例中，該系統經組態而在陽極處不產生氣體。在一些具體實例中，該系統經組態而在陽極處不使用氣體。在一些具體實例中，該系統進一步包括至少一個分隔陰極與陽極之離子交換膜。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。

舉例而言，如第 4B 圖所圖示，電化學系統 400 包括與陰極電解質 401 接觸之陰極，其中在陰極電解質中將輸送至陰極電解質中之鹽酸轉化成氫氣。該系統 400 亦包括陽極，該陽極與陽極電解質 402 接觸，以將呈較低氧化態之金屬離子(M^{L+})轉化成呈較高氧化態之金屬離子(M^{H+})。

在陰極及陽極處發生如下反應：



如第 4B 圖所圖示，電化學系統 400 包括在陰極處形成氫氣之陰極。氫氣可排出或捕捉及儲

存用於商業目的。在一些具體實例中，可用陽極電解質中所形成的金屬鹵化物或金屬硫酸鹽對在陰極處所釋放之氫進行鹵化或磺化(包括硫酸酯化)，形成氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫、氫碘酸或硫酸。該反應詳細描述於本文中。陽極處所形成的 M^{H+} 與氯離子組合形成呈較高氧化態之金屬氯化物，諸如(但不限於) $FeCl_3$ 、 $CrCl_3$ 、 $SnCl_4$ 或 $CuCl_2$ 等。陰極處形成之氫氧根離子與鈉離子組合形成氫氧化鈉。

應瞭解，第 4B 圖中之一個 AEM 係僅出於說明目的，且該系統可經設計以具有 CEM，其中將 HCl 輸送至陽極電解質中且氫離子通過 CEM 到達陰極電解質中。在一些具體實例中，第 4B 圖所圖示之系統可含有 AEM 及 CEM 而具有容納氯化物鹽之中間腔室。亦應瞭解，本文所說明之圖式中所示的 MCl_n 為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。 MCl_n 中整數 n 僅表示金屬離子呈較低及較高氧化態，且可為 1 至 5 或 5 以上，視金屬離子而定。舉例而言，在一些具體實例中，當銅為金屬離子時， MCl_n 可為 $CuCl$ 與 $CuCl_2$ 之混合物。陽極電解質中之此銅離子混合物接著可與氫氣、不飽和烴及/或飽

和烴接觸形成各別產物。

在一些具體實例中，本發明之電化學系統中之陰極可為氣體擴散陰極。在一些具體實例中，本發明之電化學系統中之陰極可為在陰極處形成鹼之氣體擴散陰極。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；及使氣體擴散陰極與陰極電解質接觸。在一些具體實例中，氣體擴散陰極為氧去極化陰極(ODC)。在一些具體實例中，該方法包括在 ODC 處形成鹼。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；及使陰極與陰極電解質接觸，其中陰極為氧去極化陰極以將氧氣及水還原成氫氧根離子。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；在陰極腔室中使氣體擴散陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼；及使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和及/或飽和烴接觸形成鹵化烴，或使包含呈較高氧

化態之金屬離子之陽極電解質與氫氣接觸形成酸，或兩者之組合。在一些具體實例中，氣體擴散陰極不形成氣體。在一些具體實例中，該方法包括不形成氣體之陽極。在一些具體實例中，該方法包括不使用氣體之陽極。在一些具體實例中，該方法進一步包括藉由至少一個離子交換膜分隔陰極與陽極。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。

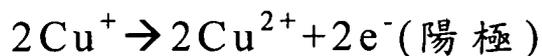
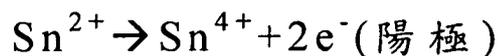
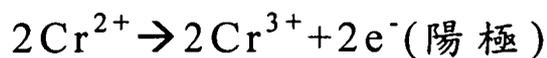
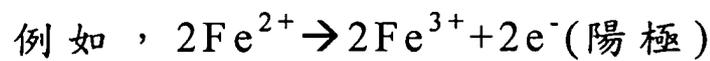
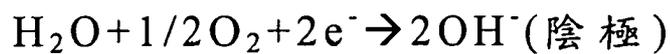
在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成或氧化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含氣體擴散陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以產生鹼。在一些具體實例中，氣體擴散陰極為氧去極化陰極 (ODC)。在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含氣體擴散陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以產生鹼；

及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和及/或飽和烴及/或氫氣接觸，分別形成鹵化烴及酸。在一些具體實例中，該系統經組態而在氣體擴散陰極處不產生氣體。在一些具體實例中，該系統經組態而在陽極處不產生氣體。在一些具體實例中，該系統經組態而在陽極處不使用氣體。在一些具體實例中，該系統進一步包括至少一個分隔陰極與陽極之離子交換膜。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。

如本文所使用之「氣體擴散陰極」或「氣體擴散電極」或其其他等效物包括任何能夠使氣體反應形成離子物質的電極。在一些具體實例中，如本文所使用之氣體擴散陰極為氧去極化陰極 (ODC)。該氣體擴散陰極可稱為氣體擴散電極、耗氧型陰極、氧還原型陰極、吸氧型陰極、氧去極化陰極及其類似者。

在一些具體實例中，如第 5A 圖所圖示，氣體擴散陰極 (例如 ODC) 與陽極在電化學電解槽中組合可使得在陰極腔室中產生鹼。在一些具體實例中，電化學系統 500 包括與陰極電解質 501 接

觸之氣體擴散陰極及與陽極電解質 502 接觸之陽極。陽極與陰極由陰離子交換膜 (AEM) 及陽離子交換膜 (CEM) 隔開。第三電解質 (例如鹵化鈉或硫酸鈉) 安置於 AEM 與 CEM 之間。在陽極及陰極處可發生如下反應。



在陽極處形成之 $\text{M}^{\text{H}+}$ 與氯離子組合形成金屬氯化物 MCl_n , 諸如 (但不限於) FeCl_3 、 CrCl_3 、 SnCl_4 或 CuCl_2 等。在陰極處所形成之氫氧根離子與鈉離子反應形成氫氧化鈉。陰極處之氧氣可為環境空氣或任何市售之氧氣來源。

相較於包括產生氫氣型陰極之方法及系統 (如第 4A 圖所圖示), 如本文所描述及第 5A 圖所圖示之含有氣體擴散陰極或 ODC 之方法及系統可節省電壓。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。在一些具體實例中，相較於無 ODC 之電化學電解槽或相較於具有產生氫氣型陰極之電化學電解槽，具有 ODC 之電化學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-1.5 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。

總電解槽電位可經由組合各半電解槽反應之能斯特方程式(Nernst equation)來確定：

$$E = E^{\circ} - RT \ln(Q) / n F$$

其中 E° 為標準還原電位， R 為通用氣體常數 (8.314 J/mol K)， T 為絕對溫度， n 為參與半電解槽反應的電子數， F 為法拉第常數 (Faraday's constant) (96485 J/V mol)，且 Q 為反應商，因此：

$$E_{\text{總}} = E_{\text{陽極}} - E_{\text{陰極}}$$

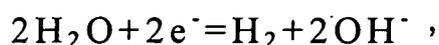
當如下在陽極處將呈較低氧化態之金屬氧化成呈較高氧化態之金屬時：



基於銅 II 物質之濃度變化 $E_{\text{陽極}}$ 可為 0.159 V 至 0.75 V。

當如下在陰極處將水還原成氫氧根離子及

氫氣(如第 4A 圖所圖示)時：

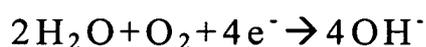


$E_{\text{陰極}} = -0.059 \text{ pH}_c$ ，其中 pH_c 為陰極電解質 pH 值
=14

$$E_{\text{陰極}} = -0.83$$

則 $E_{\text{總}}$ 為 0.989 至 1.53，視陽極電解質中銅離子之濃度而定。

當如下在 ODC 處將水還原成氫氧根離子(如第 5A 圖所圖示)時：



$$E_{\text{陰極}} = 1.224 - 0.059 \text{ pH}_c , \text{ 其中 } \text{pH}_c = 14$$

$$E_{\text{陰極}} = 0.4 \text{ V}$$

則 $E_{\text{總}}$ 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，相較於無 ODC 之電化學電解槽或相較於具有產生氫氣型陰極之電化學電解槽，在陰極腔室中使用 ODC 會產生約 1.5 V 或 0.5-2 V 或 0.5-1.5 V 或 1-1.5 V 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。

因此，在一些具體實例中，提供如下方法，其包括使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；使氧去極化陰極與陰極電解質接觸；將電壓

施加於陽極與陰極；在陰極處形成鹼；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及相較於產生氫氣型陰極或相較於無 ODC 之電解槽節省超過 0.5 V 或 0.5-1.5 V 之電壓。在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含氧去極化陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以產生鹼，其中該系統相較於具有產生氫氣型陰極之系統或相較於無 ODC 之系統節省超過 0.5 V 或 0.5-1.5 V 之電壓。在一些具體實例中，該等電壓節省量為理論電壓節省量，其可能視電解槽之歐姆電阻而變化。

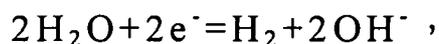
雖然含有氣體擴散陰極或 ODC 之方法及系統相較於含有產生氫氣型陰極之方法及系統可節省電壓，但兩個系統，亦即本發明之含有 ODC 之系統及含有產生氫氣型陰極之系統相較於此項技術中慣常已知之氯-鹼系統皆展示顯著之電壓節省。節省電壓繼而可使得耗電量較低且使得發電之二氧化碳排放較少。此可產生由本發明之高效且節省能量之方法及系統形成的較綠色之

化學物質，諸如氫氧化鈉、鹵化烴及/或酸。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。

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：



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)：



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。

在一些具體實例中，可用第一電解質調節 (conditioned) 電化學電解槽且可用第二電解質操作電化學電解槽。舉例而言，在一些具體實例中，用硫酸鈉作為電解質調節電化學電解槽及 AEM、CEM 或其組合，且在用硫酸鈉使電壓穩定之後，用氯化鈉作為電解質來操作電解槽。該使電化學電解槽穩定之說明性實例描述於本文實施例 13 中。因此，在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與第一陽極電解質接觸；在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；藉由至少一個離子交換膜分隔陰極與陽極；在陽極腔室中用第一陽極電解質調節離子交換膜；使陽極與包含金屬離子之第二陽極電解質接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；及在陰極處形成鹼、水及/或氫氣。在一些具體實例中，第一陽極電解質為硫酸鈉且第二陽極電解質為氯化鈉。在一些具體實例中，該方法進一步包含使包含呈較高氧化態之金屬

離子之第二陽極電解質與不飽和及/或飽和烴接觸形成鹵化烴，或使包含呈較高氧化態之金屬離子之第二陽極電解質與氫氣接觸形成酸，或其兩者之組合。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。

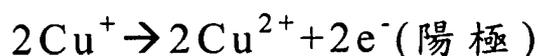
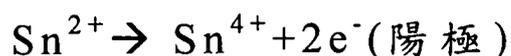
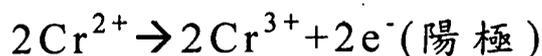
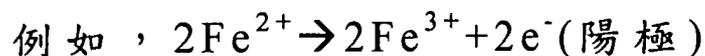
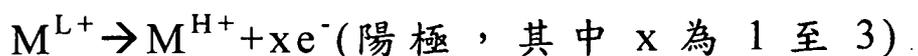
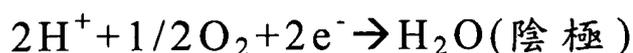
在一些具體實例中，本發明電化學系統中之陰極可為氣體擴散陰極，其使 HCl 與氧氣反應形成水。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；及使氣體擴散陰極與陰極電解質接觸。在一些具體實例中，氣體擴散陰極為氧去極化陰極(ODC)。在一些具體實例中，該方法包括在 ODC 處使 HCl 與氧氣反應形成水。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；及使陰極與陰極電解質接觸，其中陰極為氧去極化陰極以使氧氣與 HCl 反應形成水。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化

成較高氧化態；在陰極腔室中使氣體擴散陰極與陰極電解質接觸；在陰極處由 HCl 及氧氣形成水；及使包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與不飽和及/或飽和烴接觸形成鹵化烴，或使包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與氫氣接觸形成酸，或其兩者之組合。在一些具體實例中，氣體擴散陰極不形成氣體。在一些具體實例中，該方法包括不形成氣體之陽極。在一些具體實例中，該方法包括不使用氣體之陽極。在一些具體實例中，該方法進一步包括藉由至少一個離子交換膜分隔陰極與陽極。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。

在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化或氧化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含氣體擴散陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以由 HCl 產生水。在一些具體實例中，氣體擴散陰極為氧去極化陰極 (ODC)。在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包含陽極，該

陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及陰極腔室，其包含氣體擴散陰極，該陰極與陰極電解質接觸，其中陰極經組態以由 HCl 產生水；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和及/或飽和烴及/或氫氣接觸，分別形成鹵化烴及酸。在一些具體實例中，該系統經組態而在氣體擴散陰極處不產生氣體。在一些具體實例中，該系統經組態而在陽極處不產生氣體。在一些具體實例中，該系統經組態而在陽極處不使用氣體。在一些具體實例中，該系統進一步包括至少一個分隔陰極與陽極之離子交換膜。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。

在一些具體實例中，如第 5B 圖所圖示，將氣體擴散陰極 (例如 ODC) 與陽極在電化學電解槽中組合可使得在陰極腔室中產生水。在一些具體實例中，電化學系統 500 包括與陰極電解質 501 接觸之氣體擴散陰極及與陽極電解質 502 接觸之陽極。陽極及陰極發生如下反應：



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 ，諸如(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。應瞭解，第 5B 圖之一個 AEM 僅出於說明目的且該系統可經設計而具有 CEM，其中將 HCl 輸送至陽極電解質中且氫離子通過 CEM 到達陰極電解質中。在一些具體實例中，第 5B 圖所圖示的系統可含有 AEM 及 CEM 而具有容納氯化物鹽之中間腔室。

在一些具體實例中，本發明之電化學系統可與其他電化學電解槽組合用於高效且能量密集程度較低之系統。舉例而言，在一些具體實例中，如第 5C 圖所圖示，第 4B 圖之電化學系統 400 可與另一電化學電解槽組合，以將另一電化學電解槽中所形成的鹽酸施與系統 400 之陰極電解質中。系統 100A、100B(第 1B 圖)、200(第 2

圖)、400(第 4A 圖及第 4B 圖)、500(第 5A 圖及第 5B 圖)可替換電化學系統 400，例外為陰極隔室經修改以接收來自另一電化學電解槽之 HCl 且將其氧化以形成氫氣。氯離子自陰極電解質經由 AEM 遷移至陽極電解質中。此可使得系統之電壓得到總體改良，例如，系統之理論電解槽電壓可為 0.1 V 至 0.7 V。在一些具體實例中，當陰極為 ODC 時，理論電解槽電壓可為 -0.5 V 至 -1 V。在陽極電解質中產生 HCl 之電化學電解槽已描述於 2009 年 7 月 15 日申請之美國專利申請案第 12/503,557 號中，該申請案以全文引用的方式併入本文中。HCl 之其他來源在此項技術中為熟知的。來自 VCM 生產製程之 HCl 來源及將其整合於本發明之電化學系統中的實例圖示於以下第 8B 圖中。

在本文所述之方法及系統之一些具體實例中，將尺寸排阻膜(SEM)連同陰離子交換膜(AEM)一起使用或替代陰離子交換膜(AEM)。在一些具體實例中，AEM 表面塗有 SEM 層。在一些具體實例中，SEM 黏合或壓於 AEM 上。將 SEM 與 AEM 一起使用或替代 AEM 可因單獨或連接於配位基之金屬離子的尺寸較大而防止金屬離子或

連接配位基之金屬離子自陽極液遷移至陰極液中。此進一步防止金屬離子弄髒 CEM 或污染陰極液。應瞭解，此將 SEM 與 AEM 組合使用或替代 AEM 仍將促成氯離子自第三電解質遷移至陽極液中。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；及藉由使用尺寸排阻膜防止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，該方法進一步包括在陰極電解質中產生鹼之陰極，或在陰極電解質中產生鹼之氧去極化陰極，或在陰極電解質中產生水之氧去極化陰極，或產生氫氣之陰極。在一些具體實例中，該方法進一步包括使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和或飽和烴接觸形成鹵化烴，或使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與氫氣接觸形成酸，或其兩者之組合。在一些具體實例中，該等方法中之不飽和烴為乙烯。在一些具體實例中，該等方法中之金屬離子為氯化銅。在一些具體實例中，該等方法中之不飽和烴為乙烯且金屬離子為氯化銅。可由乙烯形成之鹵化烴之實例為二氯乙烷 EDC。

在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極，其與陽極電解質接觸且經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質接觸；及尺寸排阻膜，其安置於陽極與陰極之間且經組態以防止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，該系統進一步包括陰極，其經組態以在陰極電解質中產生鹼或在陰極電解質中產生水或產生氫氣。在一些具體實例中，該系統進一步包括氧去極化陰極，其經組態以在陰極電解質中產生鹼及/或水。在一些具體實例中，該系統進一步包括產生氫氣型陰極。在一些具體實例中，該系統進一步包括反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和或飽和烴接觸形成鹵化烴，或使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與氫氣接觸形成酸，或其兩者之組合。在一些具體實例中，該等系統中之不飽和烴為乙烯。在一些具體實例中，該等系統中之金屬離子為氯化銅。在一些具體實例中，該等系統中之不飽和烴為乙烯且金屬離子為氯化銅。可由乙烯形成之鹵化烴之實例為 EDC。

在一些具體實例中，如上文及本文所定義之尺寸排阻膜完全防止金屬離子遷移至陰極腔室或具有第三電解質之中間腔室中，或使遷移減少 100%，或 99%，或 95%，或 75%，或 50%，或 25%，或 25%-50%，或 50%-75%，或 50%-95%。

在一些具體實例中，本發明之方法及系統中所使用之 AEM 對有機化合物(諸如配位基或烴)具有抗性，從而 AEM 不與有機物相互作用及/或 AEM 不與金屬離子反應或吸收金屬離子。僅舉例而言，此可藉由使用不含可用於與有機物或金屬離子反應之自由基或陰離子的聚合物來達成。僅舉例而言，含有完全四級銨化之胺的聚合物可用作 AEM。本文已描述 AEM 之其他實例。

在一些具體實例中，使陽極電解質中所形成的具有較高氧化態之金屬進行反應，可產生相應之氧化產物(鹵化烴及/或酸)以及還原之呈較低氧化態之金屬。接著可將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。該等自呈較高氧化態之金屬離子再生呈較低氧化態之金屬離子的反應包括(但不限於)如本文所描述之與氫氣或烴反應。

與氫氣、不飽和烴及飽和烴反應

在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化成或氧化成較高氧化態；及用氫氣處理呈較高氧化態之金屬離子。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使陰極與陰極電解質接觸及在陰極電解質中形成鹼。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成鹼及/或氫氣。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成鹼、水及/或氫氣。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使氣體擴散陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成鹼。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼、水或氫氣；及用來自陰極之氫氣處理陽極電解質中之呈較高氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較

低氧化態轉化成較高氧化態；使氧去極化陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼或水；及用氫氣處理陽極電解質中之呈較高氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成水或氫氣；及用氫氣處理陽極電解質中之呈較高氧化態的金屬離子。在一些具體實例中，可在陰極腔室內部或陰極腔室外部用呈較高氧化態之金屬離子處理氫氣。在一些具體實例中，上文所描述的方法包括藉由用氫氣處理呈較高氧化態之金屬離子，形成氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫、氫碘酸及/或硫酸。在一些具體實例中，用氫氣處理呈較高氧化態之金屬離子，形成氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫、氫碘酸及/或硫酸及呈較低氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，使呈較低氧化態之金屬離子再循環回陽極腔室中。在一些具體實例中，對呈較低氧化態之金屬離子與酸之混合物進行酸阻滯(acid retardation)技術以將呈較低氧化態之金屬離子與酸分離，之後使呈較低氧化態之金

屬離子再循環回陽極腔室中。

在上文所描述的方法之一些具體實例中，該方法在陽極處不產生氯氣。

在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包括陽極，該陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸，其中陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與氯氣反應。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中陰極經組態以在陰極電解質中形成氯氣。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼及氯氣。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括氣體擴散陰極及陰極電解質，其中陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括氣體擴散陰極及陰極電解質，其中陰極經組態以在陰極電解質中形成

水。在一些具體實例中，提供如下系統，該等系統包括陽極腔室，其包括陽極及陽極電解質中之金屬離子，其中陽極經組態以在陽極腔室中將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼及/或氫氣；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與來自陰極之氫氣反應。在一些具體實例中，反應器可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與來自同一電化學電解槽之陰極的氫氣或與外部氫氣來源反應。在一些具體實例中，可在陰極腔室內部或陰極腔室外部用呈較高氧化態之金屬離子處理氫氣。在一些具體實例中，上文所描述的系統包括藉由使呈較高氧化態之金屬離子與氫氣反應或用氫氣處理呈較高氧化態之金屬離子，形成氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫、氫碘酸及/或硫酸。在一些具體實例中，用氫氣處理呈較高氧化態之金屬離子，形成氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫、氫碘酸及/或硫酸及呈較低氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，該系統

經組態以由呈較高氧化態之金屬離子及氫氣形成呈較低氧化態之金屬離子且將呈較低氧化態之金屬離子再循環回陽極腔室中。在一些具體實例中，該系統經組態以使用酸阻滯技術將呈較低氧化態之金屬離子與酸分離，該等酸阻滯技術為諸如(但不限於)離子交換樹脂、尺寸排阻膜及酸透析等。

在上文所描述系統之一些具體實例中，該系統中之陽極經組態而不產生氯氣。

在一些具體實例中，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所形成的具有較高氧化態之金屬可與氫氣反應，基於連接於金屬之陰離子形成相應產物。舉例而言，在氫氣與金屬鹵化物或金屬硫酸鹽反應之後，金屬氯化物、金屬溴化物、金屬碘化物或金屬硫酸鹽可分別產生相應之氯化氫、鹽酸、溴化氫、氫溴酸、碘化氫、氫碘酸或硫酸。在一些具體實例中，氫氣來自外部來源。在一些具體實例中，如第 4A 圖或第 4B 圖所圖示，與金屬鹵化物或金屬硫酸鹽反應之氫氣為在陰極處所形成的氫氣。在一些具體實例中，氫氣係獲自外部來

源與陰極處所形成的氫氣之組合。在一些具體實例中，金屬鹵化物或金屬硫酸鹽與氫氣反應，產生上文所描述的產物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用以產生呈較高氧化態之金屬離子。

第 5A 圖之電化學系統之實例係如第 6 圖所圖示。應瞭解，第 6 圖之系統 600 僅出於說明目的，且具有不同氧化態之其他金屬離子(例如鉻、錫等)及在陰極腔室中形成除鹼以外之產物(諸如水(如第 5B 圖中)或氫氣(如第 4A 圖或第 4B 圖中))之其他電化學系統同樣適用於該系統。在一些具體實例中，如第 6 圖所圖示，電化學系統 600 包括氧去極化陰極，其自水及氧氣產生氫氧根離子。系統 600 亦包括陽極，其將金屬離子自 2+ 氧化態轉化成 3+ 氧化態(或自 2+ 氧化態轉化成 4+ 氧化態，諸如 Sn 等)。M³⁺ 離子與氯離子組合形成 MCl₃。金屬氯化物 MCl₃ 接著與氫氣反應以將金屬離子還原成較低氧化態，形成 MCl₂。接著將 MCl₂ 再循環回陽極腔室中以轉化成 MCl₃。在該製程中產生鹽酸，該鹽酸可用於商業目的或可用於如本文所描述的其他製程中。在一些具體

實例中，由該方法所產生之 HCl 可用於溶解礦物質以產生二價陽離子，該等二價陽離子可用於如本文所描述的碳酸鹽沈澱製程中。在一些具體實例中，第 6 圖中之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽可如本文所述與不飽和或飽和烴反應，形成鹵烴或磺化烴(圖中未示)。在一些具體實例中，陰極不為氣體擴散陰極，但為如第 4A 圖或第 4B 圖所述的陰極。在一些具體實例中，系統 600 可適用於產生鹼之任何電化學系統。

本文提供使金屬化合物與氫氣進行反應之反應器的一些實例。舉例而言，諸如用於使呈較高氧化態之金屬離子(如圖式中所示而形成)與氫氣反應之反應塔之反應器圖示於第 7A 圖中。在一些具體實例中，如第 7A 圖所示，使陽極液通過反應塔。亦將含有氫氣之氣體輸送至反應塔。過量之氫氣可自反應塔排出，可收集過量之氫氣且輸送回反應塔中。在反應塔內部，含有呈較高氧化態之金屬離子(圖示為 FeCl_3)之陽極液可與氫氣反應，形成 HCl 及呈較低氧化態之金屬離子，亦即圖示為還原形式之 FeCl_2 。反應塔可視情況含有活性炭或活性碳，或者，活性碳可存在於反應塔外部。金屬離子與氫氣之反應可在活性

碳上進行，由該活性碳可再生還原之陽極液，或活性碳可僅充當移除氣體中之雜質的過濾器。可使用此項技術中已知之分離技術或酸阻滯技術對含有 HCl 及呈較低氧化態之金屬離子的還原之陽極液進行酸回收，該等技術包括(但不限於)離子交換樹脂、尺寸排阻膜及酸透析等，以自陽極液中分離 HCl。在一些具體實例中，本文所描述的配位基因連接至金屬離子之配位基的尺寸較大而可促成金屬離子自酸性溶液中分離。可使含有呈較低氧化態之金屬離子之陽極液再循環回電化學電解槽中且可收集 HCl。

作為反應器之另一實例，呈較高氧化態之金屬離子(如圖式中所示而形成)與氫氣的反應亦圖示於第 7B 圖中。如第 7B 圖所示，來自陽極腔室之含有呈較高氧化態之金屬離子(諸如(但不限於) Fe^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Cr^{3+} 等)之陽極液可用於與氫氣反應形成 HCl，或可用於洗滌含 SO_2 氣體以形成清潔之氣體或硫酸。在一些具體實例中，預期 NO_x 氣體可與呈較高氧化態之金屬離子反應形成硝酸。在一些具體實例中，如第 7B 圖所示，陽極液通過反應塔。亦將含有氫氣、 SO_2 及/或 NO_x 之氣體輸送至反應塔。過量氫氣可自反應塔排

出，可收集過量氫氣且輸送回反應塔。在釋放較清潔氣體至大氣之前，可使過量 SO_2 通過洗滌器。在反應塔內部，含有呈較高氧化態之金屬離子的陽極液可與氫氣及/或 SO_2 反應形成 HCl 及/或 H_2SO_4 及呈較低氧化態之金屬離子(亦即還原形式)。反應塔可視情況含有活性炭或活性碳，或者活性碳可存在於反應塔外部。金屬離子與氫氣或 SO_2 氣體之反應可在活性碳上進行，由該活性碳可再生還原之陽極液，或活性碳可僅充當移除氣體中之雜質的過濾器。可使用此項技術中已知之分離技術對含有 HCl 及/或 H_2SO_4 及呈較低氧化態之金屬離子的還原之陽極液進行酸回收，該等技術包括(但不限於)離子交換樹脂、尺寸排阻膜及酸透析等，以自陽極液中分離 HCl 及/或 H_2SO_4 。在一些具體實例中，本文所描述的配位基因連接至金屬離子之配位基的尺寸較大而可促成金屬離子自酸性溶液中分離。可使含有呈較低氧化態之金屬離子之陽極液再循環回電化學電解槽中且可收集 HCl 及/或 H_2SO_4 。在一些具體實例中，反應塔內的反應可在 50°C - 100°C 溫度下進行 1 至 10 小時。

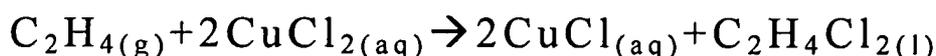
自含有金屬之陽極液分離出 HCl 之離子交換樹脂的實例係如第 7C 圖中所圖示。如第 7C 圖中所圖示，分離製程可包括使無機酸優先吸附/吸收至陰離子交換樹脂。在第一步驟中，使含有 HCl 及/或 H₂SO₄ 之陽極液通過離子交換樹脂，該離子交換樹脂吸附 HCl 及/或 H₂SO₄ 且接著分離出陽極液。可藉由用水洗滌樹脂使 HCl 及/或 H₂SO₄ 自樹脂重新再生。擴散透析可為另一自陽極液中分離酸之方法。在一些具體實例中，本文所述之配位基可因連接至金屬離子之配位基的尺寸較大而促成金屬離子自酸性溶液中分離。

在一些具體實例中，將製程中產生之鹽酸部分或完全用於溶解鐵屑以形成 FeCl₂ 及氫氣。可將製程中產生之 FeCl₂ 再循環回陽極腔室中以轉化成 FeCl₃。在一些具體實例中，氫氣可用於氫燃料電池中。該燃料電池隨後可用於發電以向本文所述之電化學設備供電。在一些具體實例中，將氫氣輸送至美國臨時申請案第 61/477,097 號中所述之電化學系統中，該申請案以全文引用之方式併入本文中。

在一些具體實例中，在呈較低氧化態之金屬離子存在或不存在下對鹽酸進行另一電化學製程，產生

氫氣及呈較高氧化態之金屬離子。該系統係如第 11 圖中所圖示。

在一些具體實例中，將製程中產生之鹽酸用於產生二氯乙烷，如下文所說明：

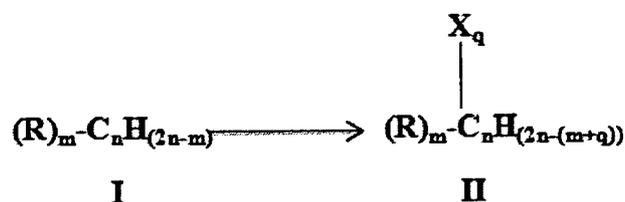


在一些具體實例中，可使在第 1A 圖、第 1B 圖、第 2 圖、第 3A 圖、第 3B 圖、第 4A 圖、第 4B 圖、第 5A 圖、第 5B 圖及第 5C 圖之電化學系統之陽極電解質中形成的具有較高氧化態之金屬與不飽和烴反應，基於連接至金屬之陰離子，形成相應鹵烴或磺化烴。舉例而言，在使不飽和烴與金屬鹵化物或金屬硫酸鹽反應後，金屬氯化物、金屬溴化物、金屬碘化物或金屬硫酸鹽等可產生相應氯烴、溴烴、碘烴或磺化烴。在一些具體實例中，金屬鹵化物或金屬硫酸鹽與不飽和烴反應，產生上述產物以及呈較低氧化態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽。接著可使呈較低氧化態之金屬離子再循環回電化學系統中以產生呈較高氧化態之金屬離子。

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 至 20 或 2 至 10 或 2 至 8 或 2 至 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。

在一些具體實例中，本文提供之方法及系統中之不飽和烴具有式 I，其在鹵化或磺化(包括硫酸酯化)後，產生式 II 化合物：



其中 n 為 2 至 10； m 為 0 至 5；且 q 為 1 至 5；

R 獨立地選自氫、鹵素、-COOR'、-OH 及 -NR'(R'')，其中 R' 及 R'' 獨立地選自氫、烷基及經

取代之烷基；且

X 為選自氟、氯、溴及碘之鹵素； $-\text{SO}_3\text{H}$ ；或 $-\text{OSO}_2\text{OH}$ 。

應瞭解，R 取代基可位於一個碳原子上或位於 1 個以上碳原子上，視 R 及碳原子之數目而定。僅舉例而言，當 n 為 3 且 m 為 2 時，取代基 R 可位於同一碳原子上或位於兩個不同碳原子上。

在一些具體實例中，本文提供之方法及系統中之不飽和烴具有式 I，其在鹵化後產生式 II 化合物，其中 n 為 2 至 10；m 為 0 至 5；且 q 為 1 至 5；R 獨立地選自氫、鹵素、 $-\text{COOR}'$ 、 $-\text{OH}$ 及 $-\text{NR}'(\text{R}'')$ ，其中 R' 及 R'' 獨立地選自氫、烷基及經取代之烷基；且 X 為選自氯、溴及碘之鹵素。

在一些具體實例中，本文提供之方法及系統中之不飽和烴具有式 I，其在鹵化後產生式 II 化合物，其中 n 為 2 至 5；m 為 0 至 3；且 q 為 1 至 4；R 獨立地選自氫、鹵素、 $-\text{COOR}'$ 、 $-\text{OH}$ 及 $-\text{NR}'(\text{R}'')$ ，其中 R' 及 R'' 獨立地選自氫及烷基；且 X 為選自氯及溴之鹵素。

在一些具體實例中，本文提供之方法及系統中之不飽和烴具有式 I，其在鹵化後產生式 II 化

合物，其中 n 為 2 至 5； m 為 0 至 3；且 q 為 1 至 4； R 獨立地選自氫、鹵素及 $-OH$ ，且 X 為選自氯及溴之鹵素。

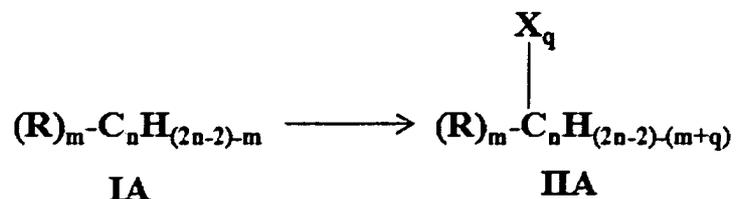
應瞭解，當 m 大於 1 時，取代基 R 可位於同一碳原子上或位於不同碳原子上。同樣，應瞭解，當 q 大於 1 時，取代基 X 可位於同一碳原子上或位於不同碳原子上。

在式 I 之上述具體實例之一些具體實例中， m 為 0 且 q 為 1 至 2。在該等具體實例中， X 為氯。

經取代或未經取代之烯烴(包括式 I)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。具有至少一個參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 至 10 或 2 至 8 或 2 至 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。

在一些具體實例中，本文提供之方法及系統中之不飽和烴具有式 IA，其在鹵化或磺化(包括

硫酸酯化)後，產生式 IIA 化合物：



其中 n 為 2 至 10；m 為 0 至 5；且 q 為 1 至 5；

R 獨立地選自氫、鹵素、-COOR'、-OH 及 -NR'(R'')，其中 R' 及 R'' 獨立地選自氫、烷基及經取代之烷基；且

X 為選自氟、氯、溴及碘之鹵素；-SO₃H；或 -OSO₂OH。

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。

應瞭解，R 取代基可位於一個碳原子上或位於 1 個以上碳原子上，視 R 及碳原子之數目而定。僅舉例而言，當 n 為 3 且 m 為 2 時，取代基 R 可位於同一碳原子上或位於兩個不同碳原子上。

在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化成或氧化成較高氧化態；及用不飽和烴處理包含呈

較高氧化態之金屬離子的陽極電解質。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成鹼。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成鹼、水及/或氫氣。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使氣體擴散陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成鹼或水。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼、水及/或氫氣；及用不飽和烴處理包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質。在一個具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；使氣體擴散陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼或水；及用不飽和烴處理包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質。在一個具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；使氣體擴散陰極

與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼；及用不飽和烴處理包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質。在一些具體實例中，可在陰極腔室內部或陰極腔室外部用呈較高氧化態之金屬離子處理不飽和烴。在一些具體實例中，用不飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子，產生氯烴、溴烴、碘烴或磺化烴及呈較低氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，使呈較低氧化態之金屬離子再循環回陽極腔室中。

在上述方法之一些具體實例中，陽極不產生氯氣。在上述方法之一具體些實例中，用呈較高氧化態之金屬離子處理不飽和烴不需要氧氣及/或氯氣。在上述方法之一些具體實例中，陽極不產生氯氣且用呈較高氧化態之金屬離子處理不飽和烴不需要氧氣及/或氯氣。

在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極腔室，其包括與陽極電解質中之金屬離子接觸的陽極，其中該陽極經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和烴反應。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括

陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼、水及/或氫氣。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼及/或氫氣。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括氣體擴散陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼或水。在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極腔室，其包括陽極及於陽極電解質中之金屬離子，其中該陽極經組態以在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼、水或氫氣；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與不飽和烴反應。在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極腔室，其包括陽極及於陽極電解質中之金屬離子，其中該陽極經組態以在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極腔室，其包括氣體擴散陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼；及反應器，其可操作地連

接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與不飽和烴反應。在一些具體實例中，可在陰極腔室內部或陰極腔室外部用呈較高氧化態之金屬離子處理不飽和烴。在一些具體實例中，用不飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子，產生氯烴、溴烴、碘烴或磺化烴及呈較低氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，該系統經組態以用不飽和烴自呈較高氧化態之金屬離子形成呈較低氧化態之金屬離子且將呈較低氧化態之金屬離子再循環回陽極腔室中。

在一些具體實例中，在上述方法及系統具體實例中且如本文所述之不飽和烴具有式 I 或為 C₂-C₁₀ 烯烴或 C₂-C₅ 烯烴。在如上所述之方法及系統之一些具體實例中，在上述具體實例中且如本文所述之不飽和烴為乙烯。由該不飽和烴形成之鹵烴具有式 II(如本文所述)，例如二氯乙烷、氯乙醇、丁基氯、二氯丁烷、氯丁醇等。在如上所述之方法及系統之一些具體實例中，金屬離子為本文所述之金屬離子，諸如(但不限於)銅、鐵、錫或鉻。

在上述系統之一些具體實例中，陽極經組態而不產生氯氣。在上述系統之一些具體實例中，

經組態以使不飽和烴與呈較高氧化態之金屬離子反應的反應器係經組態而不需要氧氣及/或氯氣。在上述方法之一些具體實例中，陽極經組態而不產生氯氣且反應器經組態而不需要氧氣及/或氯氣。

第 5A 圖之電化學系統之實例係如第 8A 圖中所圖示。應瞭解，第 8A 圖之系統 800 僅出於說明目的，且具有不同氧化態之其他金屬離子、其他不飽和烴，及其他在陰極腔室中形成除鹼以外之產物(諸如水或氫氣)的電化學系統同樣適用於該系統。在第 8A 圖中亦可替換成第 4A 圖或第 4B 圖之陰極。在一些具體實例中，如第 8A 圖中所圖示，電化學系統 800 包括氧去極化陰極，其自水及氧氣產生氫氧根離子。系統 800 亦包括陽極，其使金屬離子自 1+ 氧化態轉化成 2+ 氧化態。 Cu^{2+} 離子與氯離子組合形成 CuCl_2 。接著可使金屬氯化物 CuCl_2 與不飽和烴(諸如(但不限於)乙烯)反應以將金屬離子還原成較低氧化態，從而形成 CuCl 及二氯烴，諸如(但不限於)二氯乙烷。接著將 CuCl 再循環回陽極腔室中用以轉化成 CuCl_2 。

由本發明方法及系統形成之二氯乙烷可用於任何商業目的。在一些具體實例中，經由諸如

裂化/純化之製程使二氯乙烷形成氯乙烯單體(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或在陰極處形成氫氣或水。如第8B圖中，本發明之整合電化學系統經圖示而與VCM/PVC合成組合。本發明之任何電化學系統(諸如第1B圖、第2圖、第4A圖或第5A圖中圖示之系統)可用於形成 CuCl_2 ，該 CuCl_2 在與乙烯反應時，產生EDC。EDC裂化及後續加工VCM會產生HCl，可將HCl循環至第4B圖或第5B圖之任何電化學系統中，以進一步形成 CuCl_2 。應瞭解，可僅用第4B圖或第5B圖之系統(亦即，不併有第1B圖、第2圖、第4A圖或第5A圖之系統)進行整個製程。

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，產生二氯乙烷、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 10 wt%以上；或 20 wt%以上；或 30 wt%以上；或 40 wt%以上；或 50 wt%以上；或 60 wt%以上；或 70 wt%以上；或 80 wt%以上；或 90 wt%以上；或 95 wt%以上；或約 99 wt%；或約 10 wt%-99 wt%；或約 10 wt%-95 wt%；或約 15 wt%-95 wt%；或約 25 wt%-95 wt%；或約 50 wt%-95 wt%；或約 50 wt%-99 wt%二氯乙烷；或約 50 wt%-99.9 wt%二氯乙烷；或約 50 wt%-99.99 wt%二氯乙烷。在一些具體實例中，其餘重量百分比為氯乙醇之重量百分比。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 形成 0.001 wt%以下，或 0.01 wt%以下，或 0.1 wt%以下，或 0.5 wt%以下，或 1 wt%以下，或 5 wt%以下，或 10 wt%以下，或 20 wt%以下之氯乙醇。在一些具體實例中，0.001 wt%以下，或 0.01 wt%以下，或 0.1 wt%以下，或 0.5 wt%以下，或 1 wt%以下，或 5 wt%以下之金屬離子存在於 EDC 產物中。在一些具體實例中，0.001 wt%以下，或 0.01 wt%以下，或 0.1 wt%以下之氯乙醇及/或金屬離子存在於 EDC 產物中。

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)。

在一些具體實例中，不飽和烴為丙烯。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)，產生氯苯。在一些具體實例中，用乙炔處理呈較高氧化態之金屬離子 (諸如 CuCl_2)，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處理不飽和烴，形成包括 (但不限於) 以下之產物：二氯

乙烷、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。

在一些具體實例中，使用金屬離子由不飽和烴產生鹵化烴之產率，例如由乙烯產生 EDC 之產率或由丙烯產生 DCP 之產率或由丁烯產生二氯丁烯之產率大於 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，使用金屬離子由不飽和烴產生鹵化烴之選擇性，例如由乙烯產生 EDC 之產率或由丙烯產生 DCP 之產率或由丁烯產生二氯丁烯之產率大於 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，使用金屬離子由不飽和烴產生鹵化烴之 STY(時空產率)，例如由乙烯產生 EDC 之產率或由丙烯產生 DCP 之產率或由丁烯產生二氯丁烯之產率大於 3，或大於 4，或大於 5，或為 3 至 5，或 3 至 6，或 3 至 8。

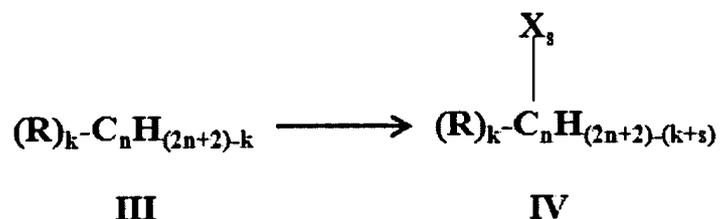
在一些具體實例中，可使在第 1A 圖、第 1B 圖、第 2 圖、第 3A 圖、第 3B 圖、第 4A 圖、第

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，形成相應之鹵烴或磺化烴。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，產生上述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。

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 至 20，或 2 至 10，或 2 至 8，或 2 至 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。

在一些具體實例中，本文提供之方法及系統

中之飽和烴具有式 III，其在鹵化或磺化(包括硫酸酯化)後，產生式 IV 化合物：



其中 n 為 2-10； k 為 0-5；且 s 為 1-5；

R 獨立地選自氫、鹵素、 $-\text{COOR}'$ 、 $-\text{OH}$ 及 $-\text{NR}'(\text{R}'')$ ，其中 R' 及 R'' 獨立地選自氫、烷基及經取代之烷基；且

X 為選自氟、氯、溴及碘之鹵素； $-\text{SO}_3\text{H}$ ；或 $-\text{OSO}_2\text{OH}$ 。

應瞭解， R 取代基可位於一個碳原子上或位於 1 個以上碳原子上，視 R 及碳原子之數目而定。僅舉例而言，當 n 為 3 且 k 為 2 時，取代基 R 可位於同一碳原子上或位於兩個不同碳原子上。

在一些具體實例中，本文提供之方法及系統中之飽和烴具有式 III，其在鹵化後產生式 IV 化合物：

其中 n 為 2-10； k 為 0-5；且 s 為 1-5；

R 獨立地選自氫、鹵素、 $-\text{COOR}'$ 、 $-\text{OH}$ 及 $-\text{NR}'(\text{R}'')$ ，其中 R' 及 R'' 獨立地選自氫、烷基及經

取代之烷基；且

X 為選自氯、溴及碘之鹵素。

在一些具體實例中，本文提供之方法及系統中之飽和烴具有式 III，其在鹵化後產生式 IV 化合物：

其中 n 為 2-5；k 為 0-3；且 s 為 1-4；

R 獨立地選自氫、鹵素、-COOR'、-OH 及 -NR'(R'')，其中 R' 及 R'' 獨立地選自氫及烷基；且 X 為選自氯及溴之鹵素。

在一些具體實例中，本文提供之方法及系統中之飽和烴具有式 III，其在鹵化後產生式 IV 化合物：

其中 n 為 2-5；k 為 0-3；且 s 為 1-4；

R 獨立地選自氫、鹵素及 -OH，且

X 為選自氯及溴之鹵素。

應瞭解，當 k 大於 1 時，取代基 R 可位於同一碳原子上或位於不同碳原子上。同樣，應瞭解，當 s 大於 1 時，取代基 X 可位於同一碳原子上或位於不同碳原子上。

在式 III 之上述具體實例之一些具體實例中，k 為 0 且 s 為 1 至 2。在該等具體實例中，X 為氯。

經取代或未經取代之烷烴(例如具有式 III 者)的實例包括(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、氯環戊烷等。

在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化或氧化成較高氧化態；及用飽和烴處理包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成鹼。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成鹼及氫氣。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成氫氣。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使氣體擴散陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成鹼。在該方法之一些具體實例中，該方法包括使氣體擴散陰極與陰極電解質接觸及在陰極處形成水。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自

較低氧化態轉化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼、水及/或氫氣；及用飽和烴處理包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質。在一些具體實例中，提供如下方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處將金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；使氣體擴散陰極與陰極電解質接觸；在陰極處形成鹼或水；及用飽和烴處理包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質。在一些具體實例中，可在陰極腔室內部或陰極腔室外部用呈較高氧化態之金屬離子處理飽和烴。在一些具體實例中，用飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子，產生鹵化烴或磺化烴(諸如氯烴、溴烴、碘烴或磺化烴)及呈較低氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，使呈較低氧化態之金屬離子再循環回陽極腔室中。在一些具體實例中，在上述具體實例中且如本文所述之飽和烴具有式 III(如本文所述)或為 C₂-C₁₀ 烷烴或 C₂-C₅ 烷烴。在一些具體實例中，在上述具體實例中且如本文所述之飽和烴為甲烷。在一些具體實例中，在上述具體實例中且如本文所述之飽和烴為乙烷。在一些具體實例中，在上述具體實例中且

如本文所述之飽和烴為丙烷。由該飽和烴形成之鹵烴具有式 IV(如本文所述)，例如氯甲烷、二氯甲烷、氯乙烷、二氯乙烷、氯丙烷、二氯丙烷等。

在上述方法之一些具體實例中，所用金屬離子為鉑、鈮、銅、鐵、錫及鉻。在上述方法之一些具體實例中，陽極不產生氯氣。在上述方法之一些具體實例中，用呈較高氧化態之金屬離子處理飽和烴不需要氧氣及/或氯氣。在上述方法之一些具體實例中，陽極不產生氯氣且用呈較高氧化態之金屬離子處理飽和烴不需要氧氣及/或氯氣。

在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極腔室，其包括與陽極電解質中之金屬離子接觸的陽極，其中該陽極經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與飽和烴反應。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極處形成鹼。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極處形成氫氣。在該等系統之一些具體實例中，該系統

包括陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極處形成鹼及氫氣。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括氣體擴散陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極處形成鹼。在該等系統之一些具體實例中，該系統包括氣體擴散陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極處形成水。在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極腔室，其包括陽極及於陽極電解質中之金屬離子，其中該陽極經組態以在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極腔室，其包括陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼、水及氫氣；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質與飽和烴反應。在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極腔室，其包括陽極及於陽極電解質中之金屬離子，其中該陽極經組態以在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極腔室，其包括氣體擴散陰極及陰極電解質，其中該陰極經組態以在陰極電解質中形成鹼或水；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化

態之金屬離子的陽極電解質與飽和烴反應。在一些具體實例中，可在陰極腔室內部或陰極腔室外部用呈較高氧化態之金屬離子處理飽和烴。在一些具體實例中，用飽和烴處理呈較高氧化態之金屬離子，產生氯烴、溴烴、碘烴或磺化烴及呈較低氧化態之金屬離子。在一些具體實例中，該系統經組態以用飽和烴自呈較高氧化態之金屬離子形成呈較低氧化態之金屬離子且將呈較低氧化態之金屬離子再循環回陽極腔室中。

在如上所述之方法及系統之一些具體實例中，金屬離子為本文所述之金屬離子，諸如(但不限於)鉑、鈮、銅、鐵、錫或鉻。

在上述系統之一些具體實例中，陽極經組態而不產生氯氣。在上述系統之一些具體實例中，經組態以使飽和烴與呈較高氧化態之金屬離子反應的反應器係經組態而不需要氧氣及/或氯氣。在上述方法之一些具體實例中，陽極經組態而不產生氯氣且反應器經組態而不需要氧氣及/或氯氣。

應瞭解，第 8A 圖中圖示之電化學系統之實例可經組態以藉由用飽和烴替換不飽和烴而用於飽和烴。因此，可使用適合之金屬離子，諸如

氯化鉑、氯化鈹、氯化銅等。

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烷，產生乙烷氯化物 (ethane chloride)、乙烷二氯化物 (ethane dichloride) 或其組合。在本文所述之方法及系統之一些具體實例中，由乙烷形成 10 wt% 以上；或 20 wt% 以上；或 30 wt% 以上；或 40 wt% 以上；或 50 wt% 以上；或 60 wt% 以上；或 70 wt% 以上；或 80 wt% 以上；或 90 wt% 以上；或 95 wt% 以上；或約 99 wt%；或約 10 wt%-99 wt%；或約 10 wt%-95 wt%；或約 15 wt%-95 wt%；或約 25 wt%-95 wt%；或約 50 wt%-95 wt%；或約 50 wt%-99 wt%；或約 50 wt%-99.9 wt%；或約 50 wt%-99.99 wt% 氯乙烷。在一些具體實例中，其餘重量百分比為氯乙醇及/或二氯乙烷之重量百分比。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，在反應中由剩餘產物形成 0.001 wt% 以下，或 0.01 wt% 以下，或 0.1 wt% 以下，或 0.5 wt% 以下，或 1 wt% 以下，或 5 wt% 以下，或 10 wt% 以下，或 20 wt% 以下之氯乙醇。在一些具體實例中，0.001 wt% 以下，或 0.01 wt% 以下，或 0.1 wt% 以下，或 0.5 wt% 以下，或 1 wt%

以下，或 5 wt% 以下之金屬離子存在於產物中。在一些具體實例中，0.001 wt% 以下，或 0.01 wt% 以下，或 0.1 wt% 以下之氯乙醇及/或金屬離子存在於產物中。

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 3 或大於 4 或大於 5，或為 3 至 5 或 3 至 6 或 3 至 8。

由本發明之方法及系統形成之諸如(但不限於)鹵化烴、酸、碳酸鹽及/或碳酸氫鹽的產物相較於由此項技術中慣常已知之方法及系統形成的相同產物而言較綠色。提供製備綠色鹵化烴之方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬氯化物自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；及用呈較高氧化

態之金屬氯化物鹵化不飽和或飽和烴，產生綠色鹵化烴。在一些具體實例中，提供由本文所述之方法形成的綠色鹵化烴。亦提供包括以下之系統：陽極，其與陽極電解質接觸，其中該陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質接觸；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使呈較高氧化態之金屬離子與不飽和或飽和烴反應形成綠色鹵化烴。

如本文所用之術語「較綠色」或「綠色」或其文法等效詞包括由本發明之方法及系統形成任何化學物質或產物相較於由此項技術中已知之方法形成相同化學物質或產物而言可節省較高能量或節省較高電壓。舉例而言，氯-鹼法為通常用於製備氯氣的方法，接著使用該氯氣來氯化乙烯，形成 EDC。由氯-鹼法製備 EDC 所需之能量高於由本發明之金屬氧化法製備 EDC 所需之能量。因此，由本發明方法及系統產生之 EDC 相較於由氯-鹼法產生之 EDC 而言較綠色。該能量節省圖示於第 8C 圖中，第 8C 圖圖示進行本發明方法之活化能障相較於氯-鹼法之活化能障。

如第 8C 圖中所圖示，將由氯-鹼法製備 EDC

所需之能量與由本發明方法及系統製備 EDC 所需之能量進行比較。製備 EDC 之方法分兩部分圖示。電化學部分，其中在本發明之系統 1 及系統 2 中進行銅氧化，相對於在氯-鹼法中進行氯產生。催化部分，其中在系統 1 及 2 中氯化銅(II)(由電化學產生)氯化乙烯，以及氯氣(由氯-鹼法產生)氯化乙烯(慣常已知)，形成 EDC。在系統 1 中，在配位基不存在下進行電化學反應且在系統 2 中，在配位基存在下進行電化學反應。在系統 1、系統 2 及氯-鹼法中，陰極為產生氫氣型陰極且用於電化學反應之電流密度為 300 mA/cm^2 。如第 8C 圖中所圖示，對於電化學反應，系統 1 比氯-鹼法節省超過 125 kJ/mol 之能量且系統 2 比氯-鹼法節省超過 225 kJ/mol 之能量。因此，相較於製備 EDC 之習知方法(諸如氯-鹼法)，由本發明之方法及系統製備綠色鹵化烴(諸如(但不限於)EDC)可節省高達 300 kJ/mol ；或高達 250 kJ/mol ；或 $50\text{-}300 \text{ kJ/mol}$ ；或 $50\text{-}250 \text{ kJ/mol}$ ；或 $100\text{-}250 \text{ kJ/mol}$ ；或 $100\text{-}200 \text{ kJ/mol}$ 之能量。此相當於系統 1 及 2 相較於氯-鹼法可節省每噸 EDC 1 百萬瓦小時以上或每噸 EDC 1 至 21 百萬瓦小時。其亦相當於相較於氯-鹼法節省超過 1 V

或 1 V 至 2 V (1 V \times 2 個電子為約 200 kJ/mol) 之電壓。

亦如第 8C 圖中所圖示，各系統 1 及 2 之反應之催化部分的理論能障較低，而兩個系統 1 及 2 之反應之催化部分的能障較高。系統 1 及系統 2 中之催化反應可在低能障點或高能障點或之間任何處發生，視條件(諸如(但不限於)濃度、反應器尺寸、流速等)而定。即使對於系統 1 及 2 中之催化反應存在一些能量輸入，其亦由電化學反應中顯著之能量節省所抵消，從而節省高達 100 kJ/mol；或 100 kJ/mol 以上；或 50-100 kJ/mol；或 0-100 kJ/mol 之淨能量。此相當於相較於氯-鹼法節省高達或超過每噸 EDC 1 百萬瓦小時或節省 0 V 至 1 V 或超過 1 V；或 1 V 至 2 V 電壓。應瞭解，氯-鹼法、系統 1 及系統 2 皆在水性介質中進行。在有機溶劑上操作電化學電解槽或催化系統(例如，其中藉由共沸蒸餾自電化學電解槽移除一些或所有水)將需要比習知方法甚至更高之能量而不會產生綠色鹵化烴。

第 8C 圖中亦進一步圖示使用配位基之系統 2 相較於未使用配位基之系統 1 可節省能量。

因此，提供製備綠色鹵化烴之方法，其包括

使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬氯化物自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；及用呈較高氧化態之金屬氯化物鹵化不飽和或飽和烴，產生綠色鹵化烴，其中該方法節省超過 100 kJ/mol，或超過 150 kJ/mol，或超過 200 kJ/mol，或 100-250 kJ/mol，或 50-100 kJ/mol，或 0-100 kJ/mol 之淨能量，或該方法節省超過 1 V 或 0 V-1 V 或 1 V-2 V 或 0 V-2 V 之電壓。亦提供包括以下之系統：陽極，其與陽極電解質接觸，其中該陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質接觸；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使呈較高氧化態之金屬離子與不飽和或飽和烴反應形成綠色鹵化烴，其中該系統節省超過 100 kJ/mol，或超過 150 kJ/mol，或超過 200 kJ/mol，或 100-250 kJ/mol，或 50-100 kJ/mol，或 0-100 kJ/mol 之淨能量，或該系統節省超過 1 V 或 0 V-1 V 或 1 V-2 V 或 0 V-2 V 之電壓。

本文所述之所有電化學系統及方法皆在 5 wt% 以上水或 6 wt% 以上水或水性介質中進行。在一種態樣中，該等方法及系統提供如下優勢：

電化學電解槽中之金屬氧化反應及電解槽外部之還原反應皆在水性介質中進行。本發明申請者驚人且出乎意料地發現在鹵化或磺化不飽和或飽和烴或氫氣中使用水性介質不僅使得產物之產率及選擇性較高(本文實例中所示)，且亦使得具有較低氧化態之還原之金屬離子在水性介質中產生，從而可將其再循環回電化學系統中。在一些具體實例中，由於可在水性介質中高效地操作該電化學電解槽，所以自將與不飽和或飽和烴或氫氣在水性介質中反應之含有呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質不需要移除或最小限度移除水(諸如經由共沸蒸餾)。因此，在電化學電解槽及催化系統中使用水性介質可提供本發明之高效且能量密集程度較低的整合系統及方法。

因此，在一些具體實例中，提供一種方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸，其中該陽極電解質包含金屬離子；在陽極處將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；及使不飽和或飽和烴與包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質在水性介質中反應，其中該水性介質包含 5 wt% 以上水，或 5.5 wt% 以

上，或 6 wt% 以上，或 5 wt%-90 wt%，或 5 wt%-95 wt%，或 5 wt%-99 wt% 水，或 5.5 wt%-90 wt%，或 5.5 wt%-95 wt%，或 5.5 wt%-99 wt% 水，或 6 wt%-90 wt%，或 6 wt%-95 wt%，或 6 wt%-99 wt% 水。在一些具體實例中，提供一種方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸，其中該陽極電解質包含金屬離子；在陽極處將金屬鹵化物或金屬硫酸鹽自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；及在水性介質中用呈較高氧化態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽鹵化或磺化不飽和或飽和烴，其中該水性介質包含 5 wt% 以上，或 5.5 wt% 以上，或 6 wt% 以上，或 5 wt%-90 wt%，或 5 wt%-95 wt%，或 5 wt%-99 wt% 水，或 5.5 wt%-90 wt%，或 5.5 wt%-95 wt%，或 5.5 wt%-99 wt% 水，或 6 wt%-90 wt%，或 6 wt%-95 wt%，或 6 wt%-99 wt% 水。不飽和烴(諸如式 I)、飽和烴(諸如式 III)、鹵化烴(諸如式 II 及 IV)、金屬離子等皆已詳細描述於本文中。

在一些具體實例中，提供一種方法，其包括使陽極與陽極電解質接觸；在陽極處將金屬鹵化物或金屬硫酸鹽自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；及使呈較高氧化

態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽與氫氣在水性介質中接觸，形成酸，諸如鹽酸或硫酸，其中該水性介質包含 5 wt% 以上水，或 5.5 wt% 以上，或 6 wt% 以上，或 5 wt%-90 wt%，或 5 wt%-95 wt%，或 5 wt%-99 wt% 水，或 5.5 wt%-90 wt%，或 5.5 wt%-95 wt%，或 5.5 wt%-99 wt% 水，或 6 wt%-90 wt%，或 6 wt%-95 wt%，或 6 wt%-99 wt% 水。在一些具體實例中，陰極產生氫氧根離子。

在上述方法之一些具體實例中，陰極產生水、鹼及/或氫氣。在上述方法之一些具體實例中，陰極為產生水之 ODC。在上述方法之一些具體實例中，陰極為產生鹼之 ODC。在上述方法之一些具體實例中，陰極產生氫氣。在上述方法之一些具體實例中，陰極為將氧氣及水還原成氫氧根離子之氧去極化陰極；陰極為將水還原成氫氣及氫氧根離子之產生氫氣型陰極；陰極為將鹽酸還原成氫氣之產生氫氣型陰極；或陰極為使鹽酸與氧氣反應形成水之氧去極化陰極。

在上述方法之一些具體實例中，金屬離子為本文所述之任何金屬離子。在上述方法之一些具體實例中，金屬離子選自由以下組成之群：鐵、鉻、銅、錫、銀、鈷、鈾、鉛、汞、鈇、鈹、鈦、

釘、鐵、鎊、鋅、鎘、金、鎳、鈮、鉑、銻、銻、錳、鎳、銻、鉬、鎢、鈳、鉍、鉳、鉛及其組合。在一些具體實例中，金屬離子選自由鐵、鉻、銅及錫組成之群。在一些具體實例中，金屬離子為銅。在一些具體實例中，金屬離子之較低氧化態為 1+、2+、3+、4+ 或 5+。在一些具體實例中，金屬離子之較高氧化態為 2+、3+、4+、5+ 或 6+。

在一些具體實例中，該方法進一步包括使至少一部分呈較低氧化態之金屬離子再循環回電化學電解槽中。在一些具體實例中，該方法在使呈較高氧化態之金屬離子與不飽和或飽和烴反應之前不進行水之共沸蒸餾。

在一些具體實例中，上述方法在陽極處不產生氯氣。在一些具體實例中，上述方法不需要氧氣及/或氯氣以將不飽和或飽和烴氯化成鹵化烴。

在一些具體實例中，提供包含以下之系統：陽極，其與包含金屬離子之陽極電解質接觸，其中該陽極經組態以將金屬離子自較低氧化態氧化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質接觸；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使包含呈較高氧化態之金屬離子之陽極電解質與不飽和烴或飽和烴在水性介質中反應，其中

該水性介質包含 5 wt% 以上水，或 5.5 wt% 以上，或 6 wt% 以上，或 5 wt%-90 wt%，或 5 wt%-95 wt%，或 5 wt%-99 wt% 水，或 5.5 wt%-90 wt%，或 5.5 wt%-95 wt%，或 5.5 wt%-99 wt% 水，或 6 wt%-90 wt%，或 6 wt%-95 wt%，或 6 wt%-99 wt% 水。在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極，其與陽極電解質接觸且經組態以在陽極處將金屬鹵化物或金屬硫酸鹽自較低氧化態氧化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質接觸；及反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使呈較高氧化態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽鹵化或在水性介質中磺化不飽和或飽和烴，其中該水性介質包含 5 wt% 以上水，或 5.5 wt% 以上，或 6 wt% 以上，或 5 wt%-90 wt%，或 5 wt%-95 wt%，或 5 wt%-99 wt% 水，或 5.5 wt%-90 wt%，或 5.5 wt%-95 wt%，或 5.5 wt%-99 wt% 水，或 6 wt%-90 wt%，或 6 wt%-95 wt%，或 6 wt%-99 wt% 水。

在一些具體實例中，提供包括以下之系統：陽極，其與陽極電解質接觸且經組態以在陽極處將金屬鹵化物或金屬硫酸鹽自較低氧化態氧化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質接觸；及

反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使呈較高氧化態之金屬鹵化物或金屬硫酸鹽與氫氣在水性介質中接觸，形成酸，諸如鹽酸或硫酸，其中該水性介質包含 5 wt%以上水，或 5.5 wt%以上，或 6 wt%以上，或 5 wt%-90 wt%，或 5 wt%-95 wt%，或 5 wt%-99 wt%水，或 5.5 wt%-90 wt%，或 5.5 wt%-95 wt%，或 5.5 wt%-99 wt%水，或 6 wt%-90 wt%，或 6 wt%-95 wt%，或 6 wt%-99 wt%水。

在上述系統之一些具體實例中，陰極經組態而產生氫氧根離子。在上述系統之一些具體實例中，陰極經組態而產生氫氣。在上述系統之一些具體實例中，陰極經組態而產生水。在上述系統之一些具體實例中，陰極為 ODC。在該等方法及系統之一些具體實例中，不需要共沸蒸餾水來減少陽極電解質中之水量。在一些具體實例中，該系統進一步包括分離器，其可操作地連接至反應器且自呈較低氧化態之金屬離子分離諸如酸或鹵化烴之產物。在一些具體實例中，該系統進一步包括再循環系統，其可操作地連接至電化學系統之分離器及陽極腔室且經組態以使至少一部分呈較低氧化態之金屬離子自分離器再循環回

電化學電解槽中。該再循環系統可為可用於輸送溶液之導管、管線、管等。適當控制閥及電腦控制系統可與該等再循環系統相連。

在一些具體實例中，上述系統經組態而不在陽極處產生氯氣。在一些具體實例中，上述系統經組態而不需要氧氣及/或氯氣以將不飽和或飽和煙氣化成鹵化煙。

在一些具體實例中，本文所述之電化學系統及方法包括水性介質，其含有 5 wt% 以上水。在一些具體實例中，水性介質包括 5 wt% 以上水；或 6 wt% 以上；或 8 wt% 以上水；或 10 wt% 以上水；或 15 wt% 以上水；或 20 wt% 以上水；或 25 wt% 以上水；或 50 wt% 以上水；或 60 wt% 以上水；或 70 wt% 以上水；或 80 wt% 以上水；或 90 wt% 以上水；或約 99 wt% 水；或 5 wt%-100 wt% 水；或 5 wt%-99 wt% 水；或 5 wt%-90 wt% 水；或 5 wt%-80 wt% 水；或 5 wt%-70 wt% 水；或 5 wt%-60 wt% 水；或 5 wt%-50 wt% 水；或 5 wt%-40 wt% 水；或 5 wt%-30 wt% 水；或 5 wt%-20 wt% 水；或 5 wt%-10 wt% 水；或 6 wt%-100 wt% 水；或 6 wt%-99 wt% 水；或 6 wt%-90 wt% 水；或 6 wt%-80 wt% 水；或 6 wt%-70 wt% 水；或 6 wt%-60

wt%水；或 6 wt%-50 wt%水；或 6 wt%-40 wt%水；或 6 wt%-30 wt%水；或 6 wt%-20 wt%水；或 6 wt%-10 wt%水；或 8 wt%-100 wt%水；或 8 wt%-99 wt%水；或 8 wt%-90 wt%水；或 8 wt%-80 wt%水；或 8 wt%-70 wt%水；或 8 wt%-60 wt%水；或 8 wt%-50 wt%水；或 8 wt%-40 wt%水；或 8 wt%-30 wt%水；或 8 wt%-20 wt%水；或 8 wt%-10 wt%水；或 10 wt%-100 wt%水；或 10 wt%-75 wt%水；或 10 wt%-50 wt%水；或 20 wt%-100 wt%水；或 20 wt%-50 wt%水；或 50 wt%-100 wt%水；或 50 wt%-75 wt%水；或 50 wt%-60 wt%水；或 70 wt%-100 wt%水；或 70 wt%-90 wt%水；或 80 wt%-100 wt%水。在一些具體實例中，水性介質可包含水溶性有機溶劑。

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 M-12 M；或 1 M-11 M；或 1 M-10 M；或 1 M-9 M；或 1 M-8 M；或 1 M-7 M；或 1 M-6 M；或 1 M-5 M；或 1 M-4 M；或 1 M-3 M；或 1 M-2 M；或 2

M-12 M; 或 2 M-11 M; 或 2 M-10 M; 或 2 M-9 M; 或 2 M-8 M; 或 2 M-7 M; 或 2 M-6 M; 或 2 M-5 M; 或 2 M-4 M; 或 2 M-3 M; 或 3 M-12 M; 或 3 M-11 M; 或 3 M-10 M; 或 3 M-9 M; 或 3 M-8 M; 或 3 M-7 M; 或 3 M-6 M; 或 3 M-5 M; 或 3 M-4 M; 或 4 M-12 M; 或 4 M-11 M; 或 4 M-10 M; 或 4 M-9 M; 或 4 M-8 M; 或 4 M-7 M; 或 4 M-6 M; 或 4 M-5 M; 或 5 M-12 M; 或 5 M-11 M; 或 5 M-10 M; 或 5 M-9 M; 或 5 M-8 M; 或 5 M-7 M; 或 5 M-6 M; 或 6 M-12 M; 或 6 M-11 M; 或 6 M-10 M; 或 6 M-9 M; 或 6 M-8 M; 或 6 M-7 M; 或 7 M-12 M; 或 7 M-11 M; 或 7 M-10 M; 或 7 M-9 M; 或 7 M-8 M; 或 8 M-12 M; 或 8 M-11 M; 或 8 M-10 M; 或 8 M-9 M; 或 9 M-12 M; 或 9 M-11 M; 或 9 M-10 M; 或 10 M-12 M; 或 10 M-11 M; 或 11 M-12 M。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。

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。

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 M 至 7 M 範圍內之呈較高氧化態之金屬離子、0.1 M 至 2 M 範圍內之呈較低氧化態之金屬離子，及 1 M 至 3 M 範圍內之氯化鈉。陽極電解質可視情況含有 0.01 M 至 0.1 M 鹽酸。在本文所述之方法及系統之一些具體實例中，與氫氣或不飽和或飽和烴反應之陽極電解質含有 4 M 至 7 M

範圍內之呈較高氧化態之金屬離子、0.1 M 至 2 M 範圍內之呈較低氧化態之金屬離子，及 1 M 至 3 M 範圍內之氯化鈉。陽極電解質可視情況含有 0.01 M 至 0.1 M 鹽酸。

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。

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。

本文提供之系統包括可操作地連接至陽極腔室之反應器。該反應器經組態以使陽極電解質中之金屬氯化物與氫氣或不飽和或飽和烴接觸。該反應器可為用於使陽極電解質中之金屬氯化物與氫氣或不飽和或飽和烴接觸的任何構件。該構件或該反應器在此項技術中為熟知的且包括(但不限於)管線、管道、貯槽、一系列貯槽、

容器、塔、導管及其類似物。該等反應器之一些實例在本文中描述於第 7A 圖、第 7B 圖、第 10A 圖及第 10B 圖中。反應器可裝備有一或多個控制器以控制溫度感測器、壓力感測器、控制機構、惰性氣體注射器等以監測、控制及/或促成反應。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之間的反應在反應器中於 100°C 至 200°C 或 100°C 至 175°C 或 150°C 至 175°C 之溫度及 100 psig 至 500 psig 或 100 psig 至 400 psig 或 100 psig 至 300 psig 或 150 psig 至 350 psig 之壓力下進行。在一些具體實例中，反應器之組件襯有鐵氟龍(Teflon)以防止組件腐蝕。用於使呈較高氧化態之金屬離子與氫氣進行反應之反應器的一些實例圖示於第 7A 圖及第 7B 圖中。

在一些具體實例中，可將不飽和或飽和烴施與陽極腔室中，其中具有呈較高氧化態之金屬的金屬鹵化物或金屬硫酸鹽與不飽和或飽和烴在陽極腔室內部反應形成各別產物。在一些具體實例中，可將不飽和或飽和烴施與陽極腔室中，其中具有呈較高氧化態之金屬的金屬氯化物與不飽和或飽和烴反應形成氯烴。該等系統包括不飽

和或飽和烴輸送系統，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以輸送不飽和或飽和烴至陽極腔室。不飽和或飽和烴可為固體、液體或氣體。不飽和或飽和烴可使用任何用於將不飽和或飽和烴自外部來源導引至陽極腔室之構件供應至陽極。該等用於將不飽和或飽和烴自外部來源導引至陽極腔室之構件或不飽和或飽和烴輸送系統在此項技術中為熟知的且包括(但不限於)管、貯槽、管道、導管及其類似物。在一些具體實例中，系統或不飽和或飽和烴輸送系統包括將不飽和或飽和烴自外部來源導引至陽極之管道。應瞭解，不飽和或飽和烴可自電解槽底部、電解槽頂部或側向導引至陽極。在一些具體實例中，不飽和或飽和烴氣體以不飽和或飽和烴氣體不與陽極液直接接觸的方式導引至陽極。在一些具體實例中，不飽和或飽和烴可經由多個入口埠導引至陽極。在本文提供之方法及系統中向陽極腔室提供不飽和或飽和烴之不飽和或飽和烴來源包括此項技術中已知之任何不飽和或飽和烴來源。該等來源包括(但不限於)商業級不飽和或飽和烴及/或生產不飽和或飽和烴之設備，諸如石油化學精煉工業。

在一些具體實例中，提供一種方法及系統，其中在產生不飽和或飽和烴之地點(諸如精煉設備)就地設立本發明之電化學電解槽以對不飽和或飽和烴進行鹵化，諸如氯化。在一些具體實例中，將來自電化學系統之含有金屬離子之陽極液輸送至形成不飽和或飽和烴之精煉設備以對不飽和或飽和烴進行鹵化，諸如氯化。在一些具體實例中，本發明之方法及系統可利用來自精煉設備之乙烯氣體而無需過濾或清潔乙烯氣體。通常，產生乙烯氣體之設備洗滌氣體以除去雜質。在本發明方法及系統之一些具體實例中，不需要且可避免該預先洗滌氣體。

在一些具體實例中，金屬產生與鹵化(諸如氯化反應)在同一陽極腔室中進行。該具體實例之說明性實例描繪於第 9 圖中。應瞭解，第 9 圖之系統 900 僅出於說明目的，且具有不同氧化態之其他金屬離子、其他不飽和或飽和烴、在陰極腔室中形成除鹼以外之產物(諸如水或氫氣)的其他電化學系統及其他不飽和或飽和烴氣體同樣可適用於該系統。在一些具體實例中，如第 9 圖中所圖示，電化學系統 900 包括位於 AEM 附近之陽極。系統 900 亦包括氣體擴散層(GDL)。陽極電

解質在一側與陽極接觸且在另一側與 GDL 接觸。在一些具體實例中，陽極可經定位以使得陽極液之電阻減至最小，例如陽極可經定位而接近 AEM 或黏合至 AEM。在一些具體實例中，陽極使呈較低氧化態之金屬離子轉化成呈較高氧化態之金屬離子。舉例而言，陽極使金屬離子自 1+ 氧化態轉化成 2+ 氧化態。 Cu^{2+} 離子與氯離子組合形成 CuCl_2 。使乙烯氣體加壓進入 GDL 一側之氣體腔室中。乙烯氣體接著擴散穿過氣體擴散層且與呈較高氧化態之金屬氯化物反應形成氯烴，諸如二氯乙烷。金屬氯化物 CuCl_2 隨後還原成較低氧化態，形成 CuCl 。在一些具體實例中，可抽取陽極電解質且可使用此項技術中熟知之分離技術自陽極電解質中分離二氯乙烷，該等分離技術包括(但不限於)過濾、真空蒸餾、分餾、分步結晶、離子交換樹脂等。在一些具體實例中，二氯乙烷之密度可能大於陽極電解質且可在陽極腔室內部形成獨立層。在該等具體實例中，可自電解槽底部移除二氯乙烷。在一些具體實例中，可將 GDL 一側之氣體腔室進行排氣以移除氣體。在一些具體實例中，可將陽極腔室進行排氣以移除氣體乙烯或氣體副產物。系統 900 亦包括氧去

極化陰極，其自水及氧氣產生氫氧根離子。可對氫氧根離子進行本文所述之任何碳酸鹽沈澱製程。在一些具體實例中，陰極不為氣體擴散陰極，而為如第 4A 圖及第 4B 圖中所述之陰極。在一些具體實例中，系統 900 可適用於產生鹼之任何電化學系統。

在本文所述之系統及方法之一些具體實例中，在陰極處不形成氣體。在本文所述之系統及方法之一些具體實例中，在陰極處形成氫氣。在本文所述之系統及方法之一些具體實例中，在陽極處不形成氣體。在本文所述之系統及方法之一些具體實例中，在陽極處不使用除氣體不飽和或飽和烴以外的氣體。

連接至電化學系統之反應器之另一說明性實例圖示於第 10A 圖中。如第 10A 圖中所圖示，電化學系統(電化學系統可為本文所述之任何電化學系統)之陽極腔室連接至反應器，該反應器亦連接至不飽和或飽和烴(實例在第 10A 圖中圖示為乙烯(C_2H_4))之來源。在一些具體實例中，電化學系統與反應器處於同一單元內部且在單元內部連接。將含有呈較高氧化態之金屬離子視情況連同呈較低氧化態之金屬離子之陽極電解質連

同乙烯一起饋送至預加應力（例如經磚襯）之反應器中。在反應器內部對乙烯進行氯化，形成二氯乙烷(EDC 或二氯乙烷 DCE)及呈較低氧化態之金屬離子。反應器可在 340°F 至 360°F 及 200 psig 至 300 psig 之範圍內操作。諸如(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之比率、DCE 及水蒸氣之分壓的其他反應器條件可經設置以確保高選擇性操作。反應熱可藉由使水汽化來移除。在一些具體實例中，在反應器中可能不需要冷卻表面且因此不需要溫度梯度或精密溫度控制。可在預加應力(例如經磚襯)之填充塔中用水使反應器排出氣體驟冷(在第 10A 圖中圖示為「驟冷」反應器)。離開塔之液體可能進一步冷卻且分離成水相與 DCE 相。水相可分出一部分再循環至塔中作為驟冷水且其餘部分可再循環至反應器或電化學系統中。DCE 產物可進一步冷卻且閃蒸以再分離出水及溶解之乙烯。此溶解之乙烯可如第 10A 圖中所示再循環。來自驟冷塔之未冷凝之氣體除移除惰性物質之吹洗流之外可再循環至反應器中。吹洗流可通過乙烯回收系統以保持乙烯之總體利用率較高(例如高達 95%)。可對乙烯氣體在實際

製程溫度、壓力及組成下之可燃性極限進行實驗測定。設備之構造材料可包括預加應力之磚襯、赫史特合金(Hastealloy)B及C、英高鎳、摻雜劑級鈦(例如 AKOT, II 級)、鈹、氟聚合樹脂(Kynar)、鐵氟龍、PEEK、玻璃或其他聚合物或塑膠。反應器亦可經設計以使陽極電解質連續流入及流出反應器。

連接至電化學系統之反應器之另一說明性實例係如第 10B 圖中所圖示。如第 10B 圖中所圖示，反應器系統 1000 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。煙可經由開口 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。煙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/或未反應之煙可經由管線 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。

本發明之一說明性具體實例係如第 11 圖中所示。如第 11 圖中所圖示，第 6 圖之電化學系統 600(或者第 4A 圖之系統 400)可與 CuCl-HCl 電化學系統 1100(亦圖示為第 4B 圖中之系統)整合。在 CuCl-HCl 電化學系統 1100 中，在陽極處之輸入物為 CuCl 及 HCl，產生 CuCl₂ 及氫離子。氫離子通過質子交換膜至陰極，在該陰極處其形成氫氣。在一些具體實例中，亦可使用氯離子傳導膜。在一些具體實例中，預期可在 0.5 V 或低於 0.5 V 下操作 CuCl-HCl 電解槽且可在 0 V 或低於 0 V 下操作系統 600。可能因電阻損耗而與預期電壓存在一些偏差。

在一種態樣中，在本文提供之系統及方法中，在陽極電解質中形成之 CuCl₂ 可用於產生銅。舉例而言，在本發明系統及方法中形成之 CuCl₂ 可用於自銅礦物中提取銅之瀝取法。僅舉例而言，黃銅礦為一種可在氯化物環境中藉助於氧化劑 Cu²⁺ 進行瀝取之銅礦物。二價銅可瀝取黃

銅礦及其他硫化物之銅。其他礦物質(諸如鐵、硫、金、銀等)可在銅瀝取後回收。在一些具體實例中，可將由本文所述之電化學電解槽產生之 CuCl_2 添加至銅精礦中。 Cu^{2+} 離子可氧化該銅礦物且形成 CuCl 。可將來自精礦之 CuCl 溶液送回至本文所述之電化學電解槽之陽極腔室中，該陽極腔室可使 CuCl 轉化成 CuCl_2 。接著可將 CuCl_2 餽送回至精礦中以進一步氧化銅礦物。在瀝取銅後，銀可連同鋅、鉛等進一步沈澱一起沈澱析出。可接著藉由用鹼處理而使銅以氧化銅形式沈澱出，該鹼可由電化學電解槽之陰極腔室產生。在銅以氧化物形式沈澱後，可使濾液 NaCl 回到電化學電解槽中。在陰極產生之氫氣可用於還原氧化銅以形成金屬銅(在高溫下)。可將熔融銅澆鑄成銅產品，如銅線桿(copper wire rod)。此方法可用於貧礦或用於各種類型之銅礦物。電化學設備可經安裝而接近於採石場或接近於選礦機以消除運輸廢品之成本且使得僅運輸有價值金屬產品成為可能。

本文所述之方法及系統可為分批方法或系統抑或連續流程方法或系統。

如本文態樣及具體實例中所述氫氣或不飽

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，該介質可為烴或氫氣原料之溶劑。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。

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氫氣或烴之間的反應時，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氫氣或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。

在一些具體實例中，呈較高氧化態之金屬離
子與氫氣或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。

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。

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。

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。

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。

在一些具體實例中，本文所述之電化學系統經設立而接近於生產不飽和或飽和烴或生產氫氣之設備。在一些具體實例中，本文所述之電化學系統經設立而接近於PVC設備。舉例而言，在一些具體實例中，電化學系統處於乙烯氣體、氫氣、氯乙烯單體及/或PVC設備附近100英里之半徑範圍內。在一些具體實例中，本文所述之電化學系統設立於乙烯設備內部或外部以使乙烯與金屬離子反應。在一些具體實例中，如上文所述之設備經改裝而具有本文所述之電化學系

統。在一些具體實例中，將含有呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質輸送至上文所述之設備所在地。在一些具體實例中，將含有呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質輸送至距上文所述之設備所在地之 100 英里範圍內。在一些具體實例中，本文所述之電化學系統經設立而接近於如上所述之設備且接近於二價陽離子來源，以使陰極電解質中產生之鹼與二價陽離子反應形成碳酸鹽/碳酸氫鹽產物。在一些具體實例中，本文所述之電化學系統經設立而接近於如上所述之設備，接近於二價陽離子來源及/或二氧化碳來源，從而陰極電解質中產生之鹼能夠隔離二氧化碳，形成碳酸鹽/碳酸氫鹽產物。在一些具體實例中，將由形成不飽和或飽和烴之精煉設備產生之二氧化碳用於電化學系統中或用於使碳酸鹽/碳酸氫鹽產物沈澱。因此，在一些具體實例中，本文所述之電化學系統經設立而接近於如上所述之設備，接近於二價陽離子來源及/或二氧化碳來源(諸如生產不飽和或飽和烴之精煉設備)，從而陰極電解質中產生之鹼能夠隔離二氧化碳，形成碳酸鹽/碳酸氫鹽產物。

任意量之鹵烴或磺化烴可由如本文所述之

呈較高氧化態之金屬氯化物與不飽和或飽和烴反應而產生。氯烴可用於化學及/或製造工業中。氯烴可用作化學中間物或溶劑。溶劑用途包括多種應用，包括金屬及織物清潔、提取脂肪及油，以及用於化學合成之反應介質。

在一些具體實例中，使諸如乙烯之不飽和烴與呈較高氧化態之金屬氯化物反應，形成二氯乙烷。二氯乙烷可用於達成多種目的，包括(但不限於)製備涉及塑膠、橡膠及合成紡織纖維之化學物質，諸如(但不限於)氯乙烯、三氯乙烯及四氯乙烯、偏二氯乙烯、三氯乙烷、乙二醇、二胺基乙烯、聚氯乙烯、耐綸、黏液螺螄、苯乙烯-丁二烯橡膠及各種塑膠；作為用作去油脂劑及油漆移除劑之溶劑；作為用於樹脂、柏油、瀝青、橡膠、脂肪、油、蠟、樹膠、攝影學、影印、化妝品、皮革清潔及藥物之溶劑；用於穀物、果樹、蘑菇栽培室、室內裝飾及地毯之燻蒸劑；作為浸漬劑；作為在製備各種有機化合物(諸如乙二胺)中作為中間物之構築嵌段試劑；作為消除乙烯及氯化物之氯來源；作為用於乾洗之 1,1,1-三氯乙烷的前驅體；作為加鉛燃料中之抗爆添加劑；用於提取香辛料，諸如胭脂紅、辣椒粉及薑黃；作為

農藥之稀釋劑；用於油漆、塗料及黏合劑中；及其組合。

在本文所述之方法及系統中，在一些具體實例中，在陽極腔室中不形成鹽酸。在本文所述之方法及系統中，在一些具體實例中，在陽極處不形成氣體。在本文所述之方法及系統中，在一些具體實例中，在陽極處不使用氣體。在本文所述之方法及系統中，在一些具體實例中，在陰極處形成氫氣。在本文所述之方法及系統中，在一些具體實例中，在陰極處不形成氫氣。

在一些具體實例中，電線連接於陰極與陽極之間以使電流通過電解槽。在該等具體實例中，電解槽可用作電池且經由電解槽產生之電流可用於產生鹼，自電解槽抽取該鹼。在一些具體實例中，電解槽之電阻可上升且電流可下降。在該等具體實例中，可將電壓施加於電化學電解槽。電解槽之電阻可能因各種原因而增加，包括(但不限於)電極腐蝕、溶液電阻、膜污染等。在一些具體實例中，可使用安培負載自電解槽汲取電流。

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 V 以下；或 1.2 V 以下；或 1.1 V 以下；或 1 V 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 0-1.2 V；或 0-1 V；或 0-0.5 V；或 0.5-1 V；或 0.5-2 V；或 0-0.1 V；或 0.1-1 V；或 0.1-2 V；或 0.01-0.5 V；或 0.01-1.2 V；或 1-1.2 V；或 0.2-1 V；或 0 V；或 0.5 V；或 0.6 V；或 0.7 V；或 0.8 V；或 0.9 V；或 1 V。

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。

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/cm^2 ；或至少 100 mA/cm^2 ；或至少 150 mA/cm^2 ；或至少 200 mA/cm^2 ；或至少 500 mA/cm^2 ；或至少 1000 mA/cm^2 ；或至少 1500 mA/cm^2 ；或至少 2000 mA/cm^2 ；或至少 2500 mA/cm^2 ；或 $100\text{-}2500 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $100\text{-}2000 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $100\text{-}1500 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $100\text{-}1000 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $100\text{-}500 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $200\text{-}2500 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $200\text{-}2000 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $200\text{-}1500 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $200\text{-}1000 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $200\text{-}500 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $500\text{-}2500 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $500\text{-}2000 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $500\text{-}1500 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $500\text{-}1000 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $1000\text{-}2500 \text{ mA/cm}^2$ ；或 $1000\text{-}2000$

mA/cm^2 ; 或 $1000-1500 \text{ mA}/\text{cm}^2$; 或 $1500-2500 \text{ mA}/\text{cm}^2$; 或 $1500-2000 \text{ mA}/\text{cm}^2$; 或 $2000-2500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

在一些具體實例中，當施加電流為 $100-250 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $100-150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $100-200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $100-300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $100-400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $100-500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $150-200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $200-150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $200-300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $200-400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $200-500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $600 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 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 $100-250 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $100-150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $150-200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 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 $100-250 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $100-150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $150-200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 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 $100-250 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $100-150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $150-200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 或 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 之電流或安培負載下操作電解槽。

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。

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陰極，在氣體擴散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鋁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。

陰極腔室中之鹼

可自陰極腔室抽取含有鹼之陰極電解質。可使用此項技術中已知之技術(包括(但不限於)擴散透析)自陰極電解質中分離鹼。在一些具體實例

中，本文提供之方法及系統中產生之鹼在商業上原樣使用或用於此項技術中已知之商業製程中。在方法及系統中形成之鹼的純度可視最終使用要求而變化。舉例而言，使用裝備有膜之電化學電解槽的本文提供之方法及系統可形成可實質上不含雜質之膜品質鹼。在一些具體實例中，純度較低之鹼亦可能因避免使用膜或因將碳添加至陰極電解質中而形成。在一些具體實例中，在陰極電解質中形成之鹼多於 2% w/w，或多於 5% w/w，或為 5-50% w/w。

在一些具體實例中，在陰極腔室中產生之鹼可如本文所述用於各種商業製程中。在一些具體實例中，適於該等用途之系統可操作地連接至電化學單元，或可將鹼輸送至適當位置供使用。在一些具體實例中，該等系統包括收集器，該收集器經組態以收集來自陰極腔室之鹼且將其連接至適當製程，其可為任何收集及加工鹼之構件，包括(但不限於)可收集、加工及/或輸送陰極腔室中產生之鹼以用於各種商業製程中之貯槽、收集器、管線等。

在一些具體實例中，陰極電解質中產生之諸如氫氧化鈉之鹼原樣用於商業目的或以此項技

術中熟知之多種方式處理。舉例而言，陰極液中形成之氫氧化鈉可用作化學工業、家庭及/或製造漿狀物、紙、紡織品、飲用水、肥皂、清潔劑及排水管清理劑中之鹼。在一些具體實例中，氫氧化鈉可用於造紙。氫氧化鈉連同硫化鈉一起可為用於在牛皮紙漿製程(Kraft process)中自纖維素纖維分離木質素之白液溶液之組分。其亦可用於漂白由製漿製程產生之棕色紙漿之製程之多個隨後階段中。此等階段可包括氧去木質素、氧化提取及簡單提取，在各階段結束時皆需要 pH 值 >10.5 之強鹼性環境。在一些具體實例中，氫氧化鈉可用於消化組織。此方法可能涉及將屠體置放於密封室中且接著將屠體放入氫氧化鈉與水之混合物中，此可使化學鍵斷裂而使軀體保持原樣。在一些具體實例中，氫氧化鈉可用於拜耳法(Bayer process)中，其中使用氫氧化鈉提煉含有氧化鋁之礦石(鋁礬土)以生產氧化鋁(alumina/aluminium oxide)。氧化鋁為可用於經由霍耳-埃魯特電解法(electrolytic Hall-Héroult process)生產鋁金屬之原料。可將氧化鋁溶解於氫氧化鈉中，以高鹼性紅泥形式留下在高 pH 值下可溶性較低之雜質(諸如鐵氧化物)。在一些具

體實例中，氫氧化鈉可用於肥皂製造製程中。在一些具體實例中，氫氧化鈉可用於製造生物柴油(biodiesel)，其中氫氧化鈉可用作使甲醇及三酸甘油酯轉酯化之催化劑。在一些具體實例中，氫氧化鈉可用作清洗劑，諸如(但不限於)不銹鋼及玻璃烤盤之去油脂劑。

在一些具體實例中，氫氧化鈉可用於製備食品。氫氧化鈉之食品用途包括(但不限於)洗滌水果及蔬菜或將水果及蔬菜化學去皮、巧克力及可可加工、產生焦糖著色、家禽浸燙、軟飲料加工及冰淇淋增稠。可將橄欖浸泡於氫氧化鈉中以其軟化，而可在烘焙將椒鹽卷餅(pretzel)及德國鹼液麵包卷(German lye roll)澆以氫氧化鈉溶液以使其鬆脆。在一些具體實例中，氫氧化鈉可在家庭中用作清理阻塞之排水管之排水管清理劑。在一些具體實例中，氫氧化鈉可用作使毛髮變直之鬆弛劑。在一些具體實例中，氫氧化鈉可用於石油精煉設備中且用於石油鑽探，因為其可增加黏度且防止重物質沈積。在化學工業中，氫氧化鈉可提供中和酸、水解、濃縮、皂化及置換具有氫氧根離子之有機化合物中之其他基團的作用。在一些具體實例中，氫氧化鈉可用於紡織

工業中。用氫氧化鈉溶液對纖維進行絲光處理可使得較大張力強度及一致光澤成為可能。其亦可自纖維移除蠟及油以使得纖維較易於接受漂白及染色。氫氧化鈉亦可用於製造黏液螺螄。在一些具體實例中，氫氧化鈉可用於製備可用作家用漂白劑及消毒劑之次氯酸鈉且可用於製備可用於防腐劑中且用於製造阿司匹靈(Aspirin)之苯酚鈉。

二氧化碳與陰極電解質之接觸

在一種態樣中，提供如本文所述之方法及系統，其包括使二氧化碳與陰極電解質在陰極腔室內部或在陰極腔室外部接觸。在一種態樣中，提供方法，其包括在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化或氧化成較高氧化態；在陰極腔室中使陰極與陰極電解質接觸；在陰極電解質中形成鹼；及使陰極電解質中之鹼與來自碳來源之碳(諸如來自二氧化碳來源之二氧化碳)接觸。在一些具體實例中，該等方法進一步包含原樣使用陽極腔室中形成之呈較高氧化態之金屬(如本文所述)或使用其與氫氣反應或與不飽和或飽和烴反應(如本文所述)。在一些具體實例中，提供

一種方法，其包含使陽極與陽極電解質接觸；將金屬離子在陽極處自較低氧化態氧化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質接觸；在陰極電解質中產生氫氧根離子；及使陰極電解質與包含二氧化碳之工業廢氣接觸或與包含碳酸氫根離子之二氧化碳溶液接觸。

在另一態樣中，提供系統，該等系統包括陽極腔室，其含有與陽極電解質中之金屬離子接觸之陽極，其中該陽極經組態以使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極腔室，其含有與陰極電解質接觸之陰極，其中該陰極經組態以產生鹼；及接觸器，其可操作地連接至陰極腔室且經組態以使來自碳來源之碳(諸如來自二氧化碳來源之二氧化碳)與陰極電解質中之鹼接觸。在一些具體實例中，該系統進一步包括反應器，其可操作地連接至陽極腔室且經組態以使呈較高氧化態之金屬離子與氫氣或與不飽和或飽和烴反應(如本文所述)。

在一些具體實例中，用陰極電解質處理來自碳來源之碳以形成於陰極電解質之鹼中溶解二氧化碳之溶液。陰極電解質中存在之鹼可促成二氧化碳溶解於溶液中。溶解有二氧化碳之溶液包

括碳酸、碳酸氫根、碳酸根或其任何組合。在該方法及系統中，來自碳來源之碳包括來自工業製程之氣體二氧化碳或來自與來自工業製程之氣體二氧化碳接觸之氣體/液體接觸器之二氧化碳溶液。該接觸器在本文中進一步定義。在包括接觸器之系統的一些具體實例中，陰極腔室除氫氧根離子之外亦包括碳酸氫根及碳酸根離子。

與來自碳來源之碳整合之電化學系統之說明性實例係如第 12 圖中所圖示。應瞭解，第 12 圖之系統 1200 僅用於說明目的，且具有不同氧化態之其他金屬離子(例如鉻、錫等)；本文所述之其他電化學系統(諸如第 1A 圖、第 1B 圖、第 2 圖、第 3A 圖、第 3B 圖、第 4A 圖、第 5A 圖、第 5C 圖、第 6 圖、第 8A 圖及第 8B 圖、第 9 圖及第 11 圖之電化學系統)；及除氯化鈉以外的第三電解質(諸如硫酸鈉)為同樣適用於此系統之變體。第 12 圖之電化學系統 1200 包括陽極與陰極，該陽極與該陰極由陰離子交換膜及陽離子交換膜分隔，形成容納第三電解質 NaCl 之第三腔室。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，接著將該呈較高氧化態之金屬用於在反應器中反應，諸如與氫氣反應或與不飽和

或飽和烴反應。由該等反應形成之產物係描述於本文中。雖然陰極在第 12 圖中係圖示為形成氫氣型陰極，但 ODC 同樣適用於此系統。陰極腔室與氣體/液體接觸器連接，該接觸器與氣體二氧化碳接觸。將含有鹼(諸如氫氧化物及/或碳酸鈉)之陰極電解質循環至氣體/液體接觸器中，使陰極電解質與氣體二氧化碳接觸，從而使得碳酸氫鈉/碳酸鈉溶液形成。接著將此溶解有二氧化碳之溶液循環至陰極腔室中，在該陰極腔室中，在陰極處形成之鹼使碳酸氫根離子轉化成碳酸根離子，使得陰極電解質之 pH 值小於 12。此隨後使得電解槽之電壓降至 2 V 以下。可將由此形成之碳酸鈉溶液再循環回氣體/液體接觸器中以與氣體二氧化碳進一步接觸或可取出由此形成之碳酸鈉溶液以進行如本文所述之碳酸鈣沈澱製程。在一些具體實例中，將氣體二氧化碳直接施與陰極腔室中而不在中間使用氣體/液體接觸器。在一些具體實例中，不將來自氣體/液體接觸器之碳酸氫鹽溶液施與陰極腔室中，而是用於使碳酸氫鹽產物沈澱。

如本文所述且如第 12 圖中所圖示之與使來自碳來源之碳與陰極電解質接觸相關的方法及

系統(當陰極為 ODC 或產生氫氣型陰極時)，相較於不使來自碳來源之碳與陰極電解質接觸之方法及系統而言可節省電壓。電壓節省隨後可使得耗電量較小及發電之二氧化碳排放較少。此可產生由本發明之高效及節能方法及系統形成之較綠色之化學物質，諸如碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸氫鈣/碳酸氫鎂或碳酸鈣/碳酸鎂、鹵化烴及/或酸。在一些具體實例中，使來自碳來源之碳(諸如二氧化碳氣體或來自氣體/液體接觸器之碳酸鈉/碳酸氫鈉溶液)與由陰極產生之鹼接觸的電化學電解槽，相較於不使碳與來自陰極(諸如 ODC 或產生氫氣型陰極)之鹼接觸之電化學電解槽的陰極半電解槽理論電壓節省量或總電解槽理論電壓節省量為 0.1 V 以上，或 0.2 V 以上，或 0.5 V 以上，或 1 V 以上，或 1.5 V 以上，或 0.1 V 至 1.5 V，或 0.1 V 至 1 V，或 0.2 V 至 1.5 V，或 0.2 V 至 1 V，或 0.5 V 至 1.5 V，或 0.5 V 至 1 V。在一些具體實例中，在陰極電解質 pH 值為 7 至 13，或 6 至 12，或 7 至 12，或 7 至 10，或 6 至 13 的情況下達成此電壓節省。

基於先前所闡明之能斯特方程式，當如下在陽極處將呈較低氧化態之金屬氧化成呈較高氧

化態之金屬時：



基於銅 II 物質之濃度的 $E_{\text{陽極}}$ 為 0.159 V 至 0.75 V。

當在陰極處將水還原成氫氧根離子及氫氣 (如第 4A 圖或第 12 圖中所圖示) 且使氫氧根離子與碳酸氫根離子 (諸如直接溶解於陰極電解質中之二氧化碳氣體或自氣體/液體接觸器循環至陰極電解質中之碳酸鈉/碳酸氫鈉溶液) 接觸形成碳酸根時，陰極電解質之 pH 值自 14 降低至 14 以下，如下所述：

$E_{\text{陰極}} = -0.059 \text{ pH}_c$ ，其中 pH_c 為陰極電解質之 pH 值 = 10

$E_{\text{陰極}} = -0.59$ 。

則 $E_{\text{總}}$ 為 0.749 至 1.29，視陽極電解質中銅離子濃度而定。相較於在不使產生氫氣型陰極與碳酸氫根/碳酸根離子接觸之情況下的 $E_{\text{陰極}} = -0.83$ ， $E_{\text{陰極}} = -0.59$ 相當於節省 200 mV 以上或 200 mV 至 500 mV 或 100 mV 至 500 mV。相較於在不使產生氫氣型陰極與碳酸氫根/碳酸根離子接觸之情況下的 $E_{\text{總}} = 0.989$ 至 1.53， $E_{\text{總}} = 0.749$ 至 1.29 相當於節省 200 mV 以上或 200 mV 至 1.2

V 或 100 mV 至 1.5 V。

同樣，當在 ODC 處將水還原成氫氧根離子 (如第 5A 圖中所圖示) 且使氫氧根離子與碳酸氫根離子 (諸如直接溶解於陰極電解質中之二氧化碳氣體或自氣體/液體接觸器循環至陰極電解質中之碳酸鈉/碳酸氫鈉溶液) 接觸形成碳酸根時，陰極電解質之 pH 值自 14 降低至 14 以下，如下所述：

$$E_{\text{陰極}} = 1.224 - 0.059 \text{ pH}_c, \text{ 其中 } \text{pH}_c = 10$$

$$E_{\text{陰極}} = 0.636 \text{ V}。$$

則 $E_{\text{總}}$ 為 -0.477 V 至 0.064 V，視陽極電解質中銅離子濃度而定。相較於在不使 ODC 與碳酸氫根/碳酸根離子接觸之情況下的 $E_{\text{陰極}} = 0.4$ ， $E_{\text{陰極}} = 0.636$ 相當於節省 100 mV 以上或 100 mV 至 200 mV 或 100 mV 至 500 mV 或 200 mV 至 500 mV。相較於在不使 ODC 與碳酸氫根/碳酸根離子接觸之情況下的 $E_{\text{總}} = -0.241$ 至 0.3， $E_{\text{總}} = -0.477 \text{ V}$ 至 0.064 V 相當於節省 200 mV 以上或 200 mV 至 1.2 V 或 100 mV 至 1.5 V。

如上所述，隨著使陰極電解質之 pH 值增加至 14 或 14 以上，陽極半電解槽電位與陰極半電解槽電位之間的差異將增加。隨著電解槽操作持

續時間延長而不添加 CO_2 或進行其他干預(例如用水稀釋)，所需之電解槽電位將繼續增加。在陰極 pH 值介於 7-13 之間或介於 7-12 之間的情況下操作電化學電解槽可顯著節省能量。

因此，對於陰極電解質之不同 pH 值，當跨越陽極與陰極施加之電壓為 2.9 V 以下，或 2.5 V 以下，或 2.1 V 以下，或 2.0 V，或 1.5 V 以下，或 1.0 V 以下，或 0.5 V 以下，或 0.5 V 至 1.5 V 時，在陰極電解質中產生氫氧根離子、碳酸根離子及/或碳酸氫根離子，而陰極電解質之 pH 值為 7 至 13 或 7 至 12 或 6 至 12 或 7 至 10。

在一些具體實例中，碳來源為任何氣體二氧化碳來源及/或任何提供溶解形式之二氧化碳或二氧化碳溶液的來源。溶解形式之二氧化碳或二氧化碳溶液包括碳酸、碳酸氫根離子、碳酸根離子或其組合。在一些具體實例中，供應至陰極之氧氣及/或二氧化碳氣體來自此項技術中已知的任何氧氣來源及二氧化碳氣體來源。氧氣來源與二氧化碳氣體來源可相同或可不同。氧氣來源及二氧化碳氣體來源之一些實例係如本文所述。

在一些具體實例中，可用二氧化碳氣體流及/或溶解形式之二氧化碳處理陰極腔室中產生之

鹼，形成碳酸鹽/碳酸氫鹽產物，其可原樣用於商業目的或可用二價陽離子(諸如(但不限於)鹼土金屬離子)處理，形成鹼土金屬碳酸鹽及/或碳酸氫鹽。

如本文所用之「來自碳來源之碳」包括氣體形式之二氧化碳或溶解形式之二氧化碳或二氧化碳溶液。來自碳來源之碳包括 CO_2 、碳酸、碳酸氫根離子、碳酸根離子或其組合。如本文所用之「碳來源」包括任何提供氣體及/或溶解形式之二氧化碳的來源。碳來源包括(但不限於)提供 CO_2 氣體流之廢物流或工業製程；提供含有 CO_2 、碳酸、碳酸氫根離子、碳酸根離子或其組合之溶液的氣體/液體接觸器；及/或碳酸氫鹽鹽水溶液。

在一些具體實例中，氣體 CO_2 為來自工業設備之廢物流或產物。工業設備之性質在此等具體實例中可不同。該等工業設備包括(但不限於)形成不飽和或飽和烴之精煉設備；發電設備(例如如 2008 年 12 月 24 日申請之題為「Methods of sequestering CO_2 」之國際申請案第 PCT/US08/88318 號中所詳細描述，其揭示內容以全文引用之方式併入本文中)；化學加工設備；

軋鋼機；造紙機；水泥設備(例如如美國臨時申請案第 61/088,340 號中所進一步詳細描述，其揭示內容以全文引用之方式併入本文中)；及其他產生 CO₂ 作為副產物之工業設備。廢物流意謂作為工業設備之作用製程之副產物產生的氣體流(或類似物流)。該氣體流可為實質上純 CO₂ 或包括 CO₂ 及一或多種其他氣體之多組分氣體流。在方法之具體實例中可用作 CO₂ 來源之多組分氣體流(含有 CO₂)包括還原條件流(例如合成氣、變換合成氣、天然氣及氫氣及其類似物)及氧化條件流(例如燃燒，諸如甲烷燃燒產生之煙道氣)。含有 NO_x、SO_x、VOCs、微粒及 Hg 之排出氣體將使此等化合物連同碳酸根一起併入沈澱之產物中。可根據本發明加以處理之相關特定多組分氣體流包括(但不限於)含氧燃燒發電設備煙道氣、渦輪增壓鍋爐產物氣體、煤氣化產物氣體、變換煤氣化產物氣體、厭氧消化器產物氣體、井口天然氣體流、轉化天然氣或甲烷水合物及其類似物。在氣體含有二氧化碳及氧氣兩者的情況下，可使用該氣體作為二氧化碳來源以及氧氣來源。舉例而言，由氧氣及甲烷燃燒而得到之煙道氣可含有氧氣且可提供二氧化碳氣體以及氧氣

之來源。

因此，廢物流可由多種不同類型之工業設備產生。適用於本發明之廢物流包括由燃燒化石燃料(例如煤、石油、天然氣)或天然存在之有機燃料沈積物(例如焦油砂、重油、油葉岩等)之人為燃料產品之工業設備產生的諸如煙道氣之廢物流。在一些具體實例中，適用於本發明之系統及方法的廢物流源自燃煤發電設備，諸如粉煤發電設備、超臨界煤發電設備、全量焚燒(mass burn)煤發電設備、流化床煤發電設備。在一些具體實例中，廢物流源自燃氣或燃油鍋爐及蒸汽渦輪機發電設備、燃氣或燃油鍋爐簡單循環燃氣渦輪機發電設備，或燃氣或燃油鍋爐複合循環燃氣渦輪機發電設備。在一些具體實例中，使用由燃燒合成氣(亦即由有機物質(例如煤、生物質等)氣化產生之氣體)之發電設備產生的廢物流。在一些具體實例中，使用來自整合氣化複合循環(IGCC)設備之廢物流。在一些具體實例中，使用由熱回收蒸汽發生器(HRSG)設備產生之廢物流產生根據本文提供之系統及方法的組合物。

由水泥設備產生之廢物流亦適用於本文提供之系統及方法。水泥設備廢物流包括來自濕法

及乾法設備之廢物流，該等設備可使用豎窯或旋轉窯且可包括預鍛燒爐。此等工業設備可各自焚燒單一燃料，或可依序或同時焚燒兩種或兩種以上燃料。

雖然二氧化碳可存在於平常環境空氣中，但考慮到其極低濃度，環境二氧化碳未必提供足夠二氧化碳以原樣形成在使來自碳來源之碳與陰極電解質接觸時所獲得之碳酸氫鹽及/或碳酸鹽。在系統及方法之一些具體實例中，電化學系統內部壓力可能大於環境空氣之環境大氣壓且因此通常可防止環境二氧化碳滲入陰極電解質中。

接觸系統或接觸器包括任何用於使來自碳來源之碳與陰極電解質在陰極腔室內部或陰極腔室外部接觸的構件。該等用於使碳與陰極電解質接觸之構件或經組態以使來自碳來源之碳與陰極腔室接觸之接觸器在此項技術中為熟知的，且包括(但不限於)注入器、管線、管道、導管及其類似物。在一些具體實例中，系統包括將碳導引至陰極腔室內部陰極電解質中的管道。應瞭解，當使來自碳來源之碳與陰極電解質在陰極腔室內部接觸時，可將碳自電解槽底部、電解槽

頂部、自電解槽之側面進口及/或自所有入口埠注入至陰極電解質中，視陰極腔室中所需之碳量而定。陰極腔室內部來自碳來源之碳的量可視溶液之流速、陰極電解質之所需 pH 值及/或電解槽大小而定。該將來自碳來源之碳的量最佳化完全處於本發明範疇內。在一些具體實例中，來自碳來源之碳選自來自工業製程之氣體二氧化碳或來自與來自工業製程之氣體二氧化碳接觸之氣體/液體接觸器之二氧化碳溶液。

在一些具體實例中，陰極腔室包括隔板以有助於促成於陰極腔室中二氧化碳氣體及/或二氧化碳溶液之輸送。在一些具體實例中，隔板可有助於防止二氧化碳氣體與氧氣混合及/或陰極腔室中之二氧化碳氣體與陽極腔室中之氫氣混合。在一些具體實例中，隔板產生含氣體形式之二氧化碳以及溶解形式之二氧化碳的陰極液。在一些具體實例中，本文提供之系統包括隔板，該隔板將陰極電解質分成第一陰極電解質部分與第二陰極電解質部分，其中包括溶解之二氧化碳的第二陰極電解質部分接觸陰極；且其中包括溶解之二氧化碳及氣體二氧化碳之第一陰極電解質部分在隔板下接觸第二陰極電解質部分。在系

統中，隔板位於陰極電解質中，從而使第一陰極電解質部分中之氣體(例如二氧化碳)與第二陰極電解質部分中之陰極電解質相隔離。因此，隔板可用作防止陰極上之氣體及/或來自陽極之氣體及/或蒸氣混合的構件。該隔板係描述於 2009 年 11 月 12 日申請之美國公開案第 2010/0084280 號中，該公開案在本發明中以全文引用之方式併入本文中。

在一些具體實例中，碳來源為提供溶解形式之二氧化碳或二氧化碳溶液之氣體/液體接觸器，該溶解形式之二氧化碳或二氧化碳溶液含有 CO_2 、碳酸、碳酸氫根離子、碳酸根離子或其組合。在一些具體實例中，充有部分或完全溶解之 CO_2 的溶液係藉由噴射 CO_2 氣體流或使 CO_2 氣體流擴散通過漿料或溶液以製得充有 CO_2 之水來製備。在一些具體實例中，充有 CO_2 之漿料或溶液包括如本文所述之由電化學電解槽之陰極電解質而獲得之質子移除劑。在一些具體實例中，氣體/液體接觸器可包括鼓泡室，其中使 CO_2 氣體鼓泡通過含有質子移除劑之漿料或溶液。在一些具體實例中，接觸器可包括噴灑塔，其中將含有質子移除劑之漿料或溶液噴灑於 CO_2 氣體或

在 CO₂ 氣體中循環。在一些具體實例中，接觸器可包括填料床以增加 CO₂ 氣體與含有質子移除劑之溶液之間接觸的表面積。舉例而言，氣體/液體接觸器或吸收器可容納碳酸鈉之漿料或溶液或填料床。噴射 CO₂ 通過此漿料或溶液或填料床，其中鹼性介質促成 CO₂ 溶解於溶液中。在 CO₂ 溶解後，溶液可含有碳酸氫鹽、碳酸鹽或其組合。在一些具體實例中，典型吸收器或接觸器流體溫度為 32°C 至 37°C。用於將 CO₂ 吸收於溶液中之吸收器或接觸器係描述於 2010 年 3 月 10 日申請之美國申請案第 12/721,549 號中，該申請案在本發明中以全文引用之方式併入本文中。可自氣體/液體接觸器抽取含有碳酸鹽/碳酸氫鹽物質之溶液以形成碳酸氫鹽/碳酸鹽產物。在一些具體實例中，可將碳酸鹽/碳酸氫鹽溶液轉移至含有鹼之陰極電解質中。鹼可實質上或完全使碳酸氫鹽轉化成碳酸鹽以形成碳酸鹽溶液。可將碳酸鹽溶液再循環回氣體/液體接觸器中或可自陰極腔室抽取碳酸鹽溶液且用二價陽離子處理，形成碳酸氫鹽/碳酸鹽產物。

在一些具體實例中，可將陰極電解質中產生之鹼輸送至氣體/液體接觸器中，在該氣體/液體接觸器

中二氧化碳氣體與鹼接觸。二氧化碳氣體在與鹼接觸後可形成碳酸、碳酸氫根離子、碳酸根離子或其組合。接著可將溶解形式之二氧化碳輸送回陰極腔室中，在該陰極腔室中鹼可使碳酸氫鹽轉化成碳酸鹽。碳酸鹽/碳酸氫鹽混合物接著可原樣用於商業目的或用二價陽離子(諸如鹼土金屬離子)處理，形成鹼土金屬碳酸鹽/碳酸氫鹽。

在一些具體實例中，系統包括陰極電解質循環系統，其適用於抽取及循環系統中之陰極電解質。在一些具體實例中，陰極電解質循環系統包括陰極腔室外部之氣體/液體接觸器，該氣體/液體接觸器適用於使來自碳來源之碳與循環之陰極電解質接觸且用於再循環系統中之電解質。由於可藉由自系統抽取及/或循環陰極電解質/來自碳來源之碳來調整陰極電解質之 pH 值，所以可藉由調整自系統移除、通過氣體/液體接觸器及/或再循環回陰極腔室中之陰極電解質的量來調整陰極電解質隔室之 pH 值。

在一些具體實例中，碳來源為碳酸氫鹽鹽水溶液。碳酸氫鹽鹽水溶液係如 2011 年 1 月 18 日申請之美國臨時申請案第 61/433,641 號及 2010 年 10 月 29 日申請之美國臨時申請案第

61/408,325 號中所述，該等申請案在本發明中以全文引用之方式併入本文中。如本文所用之「碳酸氫鹽鹽水溶液」包括任何含有碳酸氫根離子之鹽水。在一些具體實例中，鹽水為合成鹽水，諸如含有碳酸氫鹽(例如碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鋰等)之鹽水溶液。在一些具體實例中，鹽水為天然存在之碳酸氫鹽鹽水，例如地下鹽水，諸如天然存在之湖泊。在一些具體實例中，碳酸氫鹽鹽水由地下鹽水製成，該等地下鹽水為諸如(但不限於)碳酸鹽鹽水、鹼性鹽水、硬鹽水及/或鹼性硬鹽水。在一些具體實例中，碳酸氫鹽鹽水由礦物質製成，其中將礦物質壓碎且溶解於鹽水中且視情況進一步加工。礦物質可存在於湖泊表面下、表面上或底面。碳酸氫鹽鹽水亦可由蒸發鹽製成。碳酸氫鹽鹽水除碳酸氫根(HCO_3^-)之外亦可包括碳之其他氧陰離子，諸如(但不限於)碳酸(H_2CO_3)及/或碳酸根(CO_3^{2-})。

在本文所述之電化學電解槽之一些具體實例中，該系統經組態以藉由來自碳來源之碳(諸如 CO_2 、碳酸、碳酸氫根離子、碳酸根離子或其組合)與陰極電解質中之鹼(諸如氫氧化鈉)反應而產生碳酸根離子。在一些具體實例(未圖示)中，

可使來自碳來源之碳(諸如氣體形式之二氧化碳)與陰極液在陰極腔室內部接觸，且可自陰極腔室抽取含有氫氧根/碳酸根/碳酸氫根之陰極液且使其與陰極腔室外部之氣體/液體接觸器接觸。在該等具體實例中，可使來自氣體/液體接觸器之陰極液再返回與陰極液在陰極腔室內部接觸。

對於使來自碳來源之碳與陰極電解質在陰極腔室外部接觸的系統，可自陰極腔室抽取含有鹼之陰極電解質且可添加至經組態以容納來自碳來源之碳的容器中。容器可具有碳來源之輸入口(諸如管線或導管等)或與 CO₂ 氣體流、含有溶解形式之 CO₂ 的溶液及/或碳酸氫鹽鹽水相連通的管道。容器亦可與可產生、改質及/或儲存碳來源(諸如碳酸氫鹽鹽水溶液)之反應器形成流體連通。

對於使來自碳來源之碳與陰極電解質在陰極腔室內部接觸的系統，可自陰極腔室抽取含有鹼、碳酸氫根及/或碳酸根之陰極電解質且可如本文所述使其與鹼土金屬離子接觸，形成碳酸氫鹽/碳酸鹽產物。

電化學電解槽之組件

本文提供之方法及系統包括以下一或多個

組件。

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。諸如(但不限於)非晶形碳(諸如炭黑)、氟化碳(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。舉例而言，氧化鈦 Ti_4O_7 。在一些具體實例中，基於碳之材料向 GDE 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。

在一些具體實例中，本文所述之氣體擴散電極或一般電極含有有助於電化學解離，例如在陰極處還原氧之電催化劑。電催化劑之實例包括(但不限於)高分散金屬或鉑族金屬之合金，諸如鉑、鈮、鈳、鈳及鈳(例如塗有 PtIr 混合金屬氧化物之鈦篩或塗有鍍鋅鉑之鈦)；電催化金屬氧化物；有機金屬巨環化合物，及此項技術中熟知用於電化學還原氧之其他電催化劑。

在一些具體實例中，本文所述之電極與多孔均質複合結構以及異質分層型複合結構有關，其

中各層可具有不同物理及組成結構，例如孔隙率及防止溢流之導電基底，及喪失三相界面以及所得電極效能。

本文提供之電極可包括陽極及陰極，其在電極之陽極液或陰極液溶液側上或接近於電極之陽極液或陰極液溶液側處具有多孔聚合層，該等多孔聚合層可有助於減少滲透及電極污染。在接近於陽極液之複合電極層中可包括穩定聚合樹脂或膜，其包含由以下形成之樹脂：非離子聚合物，諸如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚砜等；或離子型帶電荷聚合物，如由聚苯乙烯磺酸形成之聚合物；苯乙烯與乙烯基苯之磺化共聚物；羧化聚合物衍生物；具有部分或完全氟化烴鏈之磺化或羧化聚合物；及胺化聚合物，如聚乙烯吡啶。在乾燥側面上亦可包括穩定微孔聚合物膜以抑制電解質滲透。在一些具體實例中，氣體擴散陰極包括此項技術中已知之塗有貴金屬（諸如金及/或銀）、貴金屬合金、鎳及其類似物之高表面積塗層的該等陰極。

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

質的電解質包括(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，其中術語「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。

在一些具體實例中，包括陰極電解質及/或陽極電解質及/或第三電解質之電解質(諸如鹹水)

包括如下之水，該水含有 1%以上氯化物內含物，諸如 NaCl；或 10%以上 NaCl；或 20%以上 NaCl；或 30%以上 NaCl；或 40%以上 NaCl；或 50%以上 NaCl；或 60%以上 NaCl；或 70%以上 NaCl；或 80%以上 NaCl；或 90%以上 NaCl；或 1%-99% NaCl；或 1%-95% NaCl；或 1%-90% NaCl；或 1%-80% NaCl；或 1%-70% NaCl；或 1%-60% NaCl；或 1%-50% NaCl；或 1%-40% NaCl；或 1%-30% NaCl；或 1%-20% NaCl；或 1%-10% NaCl；或 10%-99% NaCl；或 10%-95% NaCl；或 10%-90% NaCl；或 10%-80% NaCl；或 10%-70% NaCl；或 10%-60% NaCl；或 10%-50% NaCl；或 10%-40% NaCl；或 10%-30% NaCl；或 10%-20% NaCl；或 20%-99% NaCl；或 20%-95% NaCl；或 20%-90% NaCl；或 20%-80% NaCl；或 20%-70% NaCl；或 20%-60% NaCl；或 20%-50% NaCl；或 20%-40% NaCl；或 20%-30% NaCl；或 30%-99% NaCl；或 30%-95% NaCl；或 30%-90% NaCl；或 30%-80% NaCl；或 30%-70% NaCl；或 30%-60% NaCl；或 30%-50% NaCl；或 30%-40% NaCl；或 40%-99% NaCl；或 40%-95% NaCl；或 40%-90% NaCl；或 40%-80% NaCl；或 40%-70%

NaCl；或 40%-60% NaCl；或 40%-50% NaCl；或 50%-99% NaCl；或 50%-95% NaCl；或 50%-90% NaCl；或 50%-80% NaCl；或 50%-70% NaCl；或 50%-60% NaCl；或 60%-99% NaCl；或 60%-95% NaCl；或 60%-90% NaCl；或 60%-80% NaCl；或 60%-70% NaCl；或 70%-99% NaCl；或 70%-95% NaCl；或 70%-90% NaCl；或 70%-80% NaCl；或 80%-99% NaCl；或 80%-95% NaCl；或 80%-90% NaCl；或 90%-99% NaCl；或 90%-95% NaCl。在一些具體實例中，上述百分比適用於作為電解質之氯化銨、氯化鐵、溴化鈉、碘化鈉或硫酸鈉。本文所述之百分比包括 wt% 或 wt/wt% 或 wt/v%。應瞭解，本文所述之含有氯化鈉之所有電化學系統皆可替換為其他適合之電解質，諸如(但不限於)氯化銨、溴化鈉、碘化鈉、硫酸鈉或其組合。

在一些具體實例中，諸如鹼水、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，諸如鹼水、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。

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；或 5% w/w 以下；或 10% w/w 以下；或 15% w/w 以下；或 20% w/w 以下；或 25% w/w 以下；或 30% w/w 以下；或 40% w/w 以下；或 50% w/w 以下；或 60% w/w 以下；或 70% w/w 以下；或 80% w/w 以下；或 90% w/w 以下；或 95% w/w 以下；或 0.05%-1% w/w；或 0.5%-1% w/w；或 0.5%-5% w/w；或 0.5%-10% w/w；或 0.5%-20% w/w；或 0.5%-30% w/w；或 0.5%-40% w/w；或 0.5%-50% w/w；或 0.5%-60% w/w；或 0.5%-70% w/w；或 0.5%-80% w/w；或 0.5%-90% w/w；或 5%-8% w/w；或 5%-10% w/w；或 5%-20% w/w；或 5%-30% w/w；或 5%-40% w/w；或 5%-50%

w/w; 或 5%-60% w/w; 或 5%-70% w/w; 或 5%-80% w/w; 或 5%-90% w/w; 或 10%-20% w/w; 或 10%-30% w/w; 或 10%-40% w/w; 或 10%-50% w/w; 或 10%-60% w/w; 或 10%-70% w/w; 或 10%-80% w/w; 或 10%-90% w/w; 或 30%-40% w/w; 或 30%-50% w/w; 或 30%-60% w/w; 或 30%-70% w/w; 或 30%-80% w/w; 或 30%-90% w/w; 或 50%-60% w/w; 或 50%-70% w/w; 或 50%-80% w/w; 或 50%-90% w/w; 或 75%-80% w/w; 或 75%-90% w/w; 或 80%-90% w/w; 或 90%-95% w/w 之二價陽離子，包括(但不限於)鈣、鎂及其組合。

在一些具體實例中，陰極電解質包括(但不限於)氫氧化鈉、碳酸氫鈉、碳酸鈉或其組合。在一些具體實例中，陰極電解質包括(但不限於)氫氧化鈉或氫氧化鉀。在一些具體實例中，陰極電解質包括(但不限於)氫氧化鈉、二價陽離子或其組合。在一些具體實例中，陰極電解質包括(但不限於)氫氧化鈉、碳酸氫鈉、碳酸鈉、二價陽離子或其組合。在一些具體實例中，陰極電解質包括(但不限於)氫氧化鈉、碳酸氫鈣、碳酸鈣、碳酸氫鎂、碳酸鎂、碳酸鈣鎂或其組合。在一些具體實例

中，陰極電解質包括(但不限於)鹼水、氫氧化鈉、碳酸氫鹽鹽水溶液或其組合。在一些具體實例中，陰極電解質包括(但不限於)鹼水及氫氧化鈉。在一些具體實例中，陰極電解質包括(但不限於)淡水及氫氧化鈉。在一些具體實例中，陰極電解質包括缺乏鹼度之淡水或二價陽離子。在一些具體實例中，陰極電解質包括(但不限於)淡水、氫氧化鈉、碳酸氫鈉、碳酸鈉、二價陽離子或其組合。

在一些具體實例中，陽極電解質包括(但不限於)淡水及金屬離子。在一些具體實例中，陽極電解質包括(但不限於)鹼水及金屬離子。在一些具體實例中，陽極電解質包括金屬離子溶液。

在一些具體實例中，可使來自電解槽之耗乏之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 M-5 M；或 0 M-4.5 M；或 0 M-4 M；或 0 M-3.5 M；或 0 M-3 M；或 0 M-2.5 M；或 0 M-2 M；或 0 M-1.5 M；或 0 M-1 M；或 1 M-5 M；或 1 M-4.5 M；或 1 M-4 M；或 1 M-3.5 M；或 1 M-3 M；或 1 M-2.5 M；或 1 M-2 M；或 1 M-1.5 M；或 2 M-5 M；或 2 M-4.5 M；或 2 M-4 M；或 2 M-3.5 M；或 2 M-3 M；或 2 M-2.5 M；或 3 M-5 M；或 3 M-4.5 M；或 3 M-4 M；或 3 M-3.5 M；或 4 M-5 M；或 4.5 M-5 M 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。

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。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。在實例中提供一些已針對本發明方法及系統加以測試且已發現可防止金屬穿越的膜。

因此，本文提供如下方法，其包含使陽極與陽極電解質中之金屬離子在陽極腔室中接觸；在陽極處使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質在陰極腔室中接觸；在陰極處形成鹼、水或氫氣；及藉由使用陰離子交換膜防止金屬離子自陽極電解質遷移至陰極電解質中，其中該陰離子交換膜之歐姆電阻為 $3 \Omega\text{cm}^2$ 以下或 $2 \Omega\text{cm}^2$ 以下或 $1 \Omega\text{cm}^2$ 以下。在一些具體實例中，陰離子交換膜之歐姆電阻為 $1-3 \Omega\text{cm}^2$ 。在一些具體實例中，提供包含以下之方法：在陽極腔室中使陽極與陽極電解質中之金屬離子接觸；在陽極處使金屬離子自較低氧化態轉

化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質在陰極腔室中接觸；在陰極處形成鹼、水或氫氣；及藉由使用陰離子交換膜防止金屬離子自陽極電解質遷移至陰極電解質中，其中該陰離子交換膜截留來自陽極電解質之所有金屬離子之 80% 以上，或 90% 以上，或 99% 以上，或約 99.9%。

亦提供包含以下之系統：陽極，其與陽極電解質中之金屬離子在陽極腔室中接觸，其中該陽極經組態以在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質在陰極腔室中接觸，其中該陰極經組態以在陰極腔室中形成鹼、水或氫氣；及陰離子交換膜，其中該陰離子交換膜之歐姆電阻為 $3 \Omega\text{cm}^2$ 以下，或 $2 \Omega\text{cm}^2$ 以下，或 $1 \Omega\text{cm}^2$ 以下。在一些具體實例中，陰離子交換膜之歐姆電阻為 $1-3 \Omega\text{cm}^2$ 。在一些具體實例中，提供包含以下之系統：陽極，其與陽極電解質中之金屬離子在陽極腔室中接觸，其中該陽極經組態以在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質在陰極腔室中接觸，其中該陰極經組態以在陰極腔室中形成鹼、水或氫氣；及陰離子交換膜，其中該陰離子交換膜截留來自陽極電解

質之所有金屬離子之 80%以上，或 90%以上，或 99%以上，或約 99.9%。

本文亦提供如下方法，其包含使陽極與陽極電解質中之金屬離子在陽極腔室中接觸；在陽極處使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質在陰極腔室中接觸；在陰極處形成鹼；用陰離子交換膜分隔陽極電解質與鹽水隔室；藉由陽離子交換膜分隔陰極電解質與鹽水隔室；及藉由使用陰離子交換膜防止金屬離子自陽極電解質遷移至鹽水隔室中，該陰離子交換膜之歐姆電阻為 $3 \Omega\text{cm}^2$ 以下，或 $2 \Omega\text{cm}^2$ 以下，或 $1 \Omega\text{cm}^2$ 以下。在一些具體實例中，陰離子交換膜之歐姆電阻為 $1-3 \Omega\text{cm}^2$ 。在一些具體實例中，提供包含以下之方法：使陽極與陽極電解質中之金屬離子在陽極腔室中接觸；在陽極處使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；使陰極與陰極電解質在陰極腔室中接觸；在陰極處形成鹼；用陰離子交換膜分隔陽極電解質與鹽水隔室；藉由陽離子交換膜分隔陰極電解質與鹽水隔室；及藉由使用陰離子交換膜防止金屬離子自陽極電解質遷移至鹽水隔室中，該陰離子交換膜截留來自陽極電解質之所有金屬離子之 80%以

上，或 90% 以上，或 99% 以上，或約 99.9%。

亦提供包含以下之系統：陽極，其與陽極電解質中之金屬離子在陽極腔室中接觸，其中該陽極經組態以在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質在陰極腔室中接觸，其中該陰極經組態以在陰極腔室中形成鹼；陰離子交換膜，其分隔陽極電解質與鹽水隔室；及陽離子交換膜，其分隔陰極電解質與鹽水隔室，其中該陰離子交換膜之歐姆電阻為 $3 \Omega\text{cm}^2$ 以下，或 $2 \Omega\text{cm}^2$ 以下，或 $1 \Omega\text{cm}^2$ 以下。在一些具體實例中，陰離子交換膜之歐姆電阻為 $1-3 \Omega\text{cm}^2$ 。在一些具體實例中，提供包含以下之系統：陽極，其與陽極電解質中之金屬離子在陽極腔室中接觸，其中該陽極經組態以在陽極腔室中使金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態；陰極，其與陰極電解質在陰極腔室中接觸，其中該陰極經組態以在陰極腔室中形成鹼；陰離子交換膜，其分隔陽極電解質與鹽水隔室；及陽離子交換膜，其分隔陰極電解質與鹽水隔室，其中該陰離子交換膜截留自陽極電解質之所有金屬離子之 80% 以上，或 90% 以上，或 99% 以上，或約 99.9%。

上文所述之包含 AEM 之方法及系統進一步包括如本文所述用氫氣、不飽和烴或飽和烴處理包含呈較高氧化態之金屬離子的陽極電解質。

陽離子交換膜之實例包括(但不限於)由含有陰離子基團(例如磺酸基及/或羧酸基)之全氟化聚合物組成的陽離子膜。然而，應瞭解，在一些具體實例中，視需要限制或允許特定陽離子或陰離子物質在電解質之間遷移而定，可使用較具限制性且因此允許一種陽離子物質遷移而限制另一種陽離子物質遷移的陽離子交換膜，例如可使用允許鈉離子自陽極電解質遷移至陰極電解質中而限制其他離子自陽極電解質遷移至陰極電解質中的陽離子交換膜。同樣，在一些具體實例中，視需要限制或允許特定陰離子物質在電解質之間遷移而定，可使用較具限制性且因此允許一種陰離子物質遷移而限制另一種陰離子物質遷移的陰離子交換膜，例如可使用允許氯離子自陰極電解質遷移至陽極電解質中而限制氫氧根離子自陰極電解質遷移至陽極電解質中的陰離子交換膜。該等限制性陽離子及/或陰離子交換膜市售可得且可由一般技術者選擇。

在一些具體實例中，提供一種系統，其包含

位於陽極與陰極之間的一或多個陰離子交換膜及陽離子交換膜。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 0°C 至 100°C 或 100°C 以上之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 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，但在較高溫度下不穩定的膜：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异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。

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。

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化水。此水結合成水化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。

在一些具體實例中，來自碳來源之碳在與陰極電解質在陰極腔室內部接觸時與氫氧根離子反應且產生水及碳酸根離子，視陰極電解質之 pH 值而定。將來自碳來源之碳添加至陰極電解質中可降低陰極電解質之 pH 值。從而，視陰極電解質中所需之鹼度而定，可調整陰極電解質之 pH 值且在一些具體實例中維持在 6 至 12；7 至 14 或 14 以上；或 7 至 13；或 7 至 12；或 7 至 11；或 7 至 10；或 7 至 9；或 7 至 8；或 8 至 14 或 14 以上；或 8 至 13；或 8 至 12；或 8 至 11；或 8 至 10；或 8 至 9；或 9 至 14 或 14 以上；或 9 至 13；或 9 至 12；或 9 至 11；或 9 至 10；或 10 至 14 或 14 以上；或 10 至 13；或 10 至 12；或 10 至 11；或 11 至 14 或 14 以上；或 11 至 13；或 11 至 12；或 12 至 14 或 14 以上；或 12 至 13；或 13 至 14 或 14 以上。在一些具體實例中，可

將陰極電解質之 pH 值調整至 7-14 或 14 以上之間的任何值、小於 12 之 pH 值、pH 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 14.0 以上。

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 至 7；或 0 至 6；或 0 至 5；或 0 至 4；或 0 至 3；或 0 至 2；或 0 至 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，例如如在氣-鹼法中，可如本文所揭示將來自碳來源之碳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。

系統可經組態以藉由調變陽極電解質之 pH 值、陰極電解質之 pH 值、陰極電解質中之氫氧化物濃度、抽取及補充陽極電解質、抽取及補充

陰極電解質及/或添加至陰極電解質中之來自碳來源之碳的量來產生介於陽極電解質與陰極電解質之間任何所需之 pH 值差異。藉由調變陽極電解質與陰極電解質之間的 pH 值差異，可調變跨越陽極與陰極之電壓。在一些具體實例中，系統經組態以使陽極電解質與陰極電解質之間 pH 值相差至少 4 個 pH 單位；至少 5 個 pH 單位；至少 6 個 pH 單位；至少 7 個 pH 單位；至少 8 個 pH 單位；至少 9 個 pH 單位；至少 10 個 pH 單位；至少 11 個 pH 單位；至少 12 個 pH 單位；至少 13 個 pH 單位；至少 14 個 pH 單位；或 4-12 個 pH 單位；或 4-11 個 pH 單位；或 4-10 個 pH 單位；或 4-9 個 pH 單位；或 4-8 個 pH 單位；或 4-7 個 pH 單位；或 4-6 個 pH 單位；或 4-5 個 pH 單位；或 3-12 個 pH 單位；或 3-11 個 pH 單位；或 3-10 個 pH 單位；或 3-9 個 pH 單位；或 3-8 個 pH 單位；或 3-7 個 pH 單位；或 3-6 個 pH 單位；或 3-5 個 pH 單位；或 3-4 個 pH 單位；或 5-12 個 pH 單位；或 5-11 個 pH 單位；或 5-10 個 pH 單位；或 5-9 個 pH 單位；或 5-8 個 pH 單位；或 5-7 個 pH 單位；或 5-6 個 pH 單位；或 6-12 個 pH 單位；或 6-11 個 pH 單位；或 6-10 個 pH 單

位；或 6-9 個 pH 單位；或 6-8 個 pH 單位；或 6-7 個 pH 單位；或 7-12 個 pH 單位；或 7-11 個 pH 單位；或 7-10 個 pH 單位；或 7-9 個 pH 單位；或 7-8 個 pH 單位；或 8-12 個 pH 單位；或 8-11 個 pH 單位；或 8-10 個 pH 單位；或 8-9 個 pH 單位；或 9-12 個 pH 單位；或 9-11 個 pH 單位；或 9-10 個 pH 單位；或 10-12 個 pH 單位；或 10-11 個 pH 單位；或 11-12 個 pH 單位。在一些具體實例中，系統經組態以使陽極電解質與陰極電解質之間 pH 值相差至少 4 個 pH 單位。

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°C 至 70°C 下操作。

產生碳酸氫鹽及/或碳酸鹽產物

在一些具體實例中，本文提供之方法及系統經組態以處理在陰極電解質與來自碳來源之碳接觸後所獲得的碳酸鹽/碳酸氫鹽溶液。在一些具體實例中，用二價陽離子(諸如(但不限於)鈣及/或鎂)處理含有碳酸鹽及/或碳酸氫鹽之溶液，形成碳酸鈣及/或碳酸鎂及/或碳酸氫鈣及/或碳酸

氫鎂。該等製程之說明性具體實例提供於第 13 圖中。

如第 13 圖中所圖示，製程 1300 說明處理在陰極電解質與來自碳來源之碳接觸後所獲得之碳酸鹽/碳酸氫鹽溶液的方法及系統。在一些具體實例中，在沈澱器 1301 中使溶液進行沈澱。在一些具體實例中，溶液包括氫氧化鈉、碳酸鈉及/或碳酸氫鈉。在一些具體實例中，系統經組態以用鹼土金屬離子或二價陽離子(包括(但不限於)鈣、鎂及其組合)處理陰極電解質中之碳酸氫根及/或碳酸根離子。如本文所用之「二價陽離子」包括含有二價陽離子(諸如鹼土金屬離子)之任何固體或溶液或含有鹼土金屬之任何水性介質。鹼土金屬包括鈣、鎂、鋇、鋇等或其組合。二價陽離子(例如鹼土金屬陽離子，諸如 Ca^{2+} 及 Mg^{2+})可存在於工業廢物、海水、鹽水、硬水、礦物質及許多其他適合來源中。含有鹼土金屬之水包括淡水或鹹水，視使用水之方法而定。在一些具體實例中，用於製程中之水包括一或多種鹼土金屬，例如鎂、鈣等。在一些具體實例中，鹼土金屬離子以如下量存在：含有鹼土金屬離子之溶液的 1 wt%至 99 wt%；或 1 wt%至 95 wt%；或 1 wt%至

90 wt%；或 1 wt%至 80 wt%；或 1 wt%至 70 wt%；
或 1 wt%至 60 wt%；或 1 wt%至 50 wt%；或 1 wt%
至 40 wt%；或 1 wt%至 30 wt%；或 1 wt%至 20
wt%；或 1 wt%至 10 wt%；或 20 wt%至 95 wt%；
或 20 wt%至 80 wt%；或 20 wt%至 50 wt%；或
50 wt%至 95 wt%；或 50 wt%至 80 wt%；或 50 wt%
至 75 wt%；或 75 wt%至 90 wt%；或 75 wt%至
80 wt%；或 80 wt%至 90 wt%。在一些具體實例
中，鹼土金屬離子存在於鹹水，諸如海水中。在
一些具體實例中，二價陽離子之來源為硬水或天
然存在之硬鹽水。在一些具體實例中，富含鈣之
水可與鎂矽酸鹽礦物質（諸如橄欖石或蛇紋石）組
合。

在一些具體實例中，石膏（例如來自索耳未法
(Solvay process)）提供二價陽離子（諸如（但不限
於）鈣離子）之來源。在使用來自陰極腔室之碳酸
鹽/碳酸氫鹽溶液及來自石膏之鈣使碳酸鈣/碳酸
氫鈣沈澱後，可將含有硫酸鈉之上清液循環至本
文所述之電化學系統中。硫酸鈉溶液可與金屬硫
酸鹽（諸如硫酸銅）組合使用以將 Cu(I)離子在陽
極腔室中氧化成 Cu(II)離子且進一步用於磺化氫
氣或用於磺化不飽和或飽和烴。在該等具體實例

中，電化學系統與沈澱製程完全整合。該使用石膏作為鈣來源係描述於 2011 年 8 月 3 日申請之美國臨時申請案第 61/514,879 號中，該申請案以全文引用之方式完全併入本文中。

在某些地方，來自各種工業製程之工業廢物流提供適當之陽離子來源(以及在一些狀況下其他適用於該製程之物質，例如金屬氫氧化物)。該等廢物流包括(但不限於)採礦廢物；化石燃料焚燒灰(例如飛灰、底灰、鍋爐渣)；礦渣(例如鐵渣、磷渣)；水泥窯廢物(例如水泥窯粉塵)；石油精煉設備/石油化學精煉設備廢物(例如油田及甲烷層鹽水)；煤層廢物(例如氣體生產鹽水及煤層鹽水)；紙加工廢物；水軟化廢鹽水(例如離子交換排出物)；矽加工廢物；農業廢物；金屬表面處理廢物；高 pH 值紡織廢物；及苛性泥漿。在一些具體實例中，陽離子之水溶液包括量處於以下範圍內之鈣及/或鎂：10 ppm-50,000 ppm；或 10 ppm-10,000 ppm；或 10 ppm-5,000 ppm；或 10 ppm-1,000 ppm；或 10 ppm-100 ppm；或 50 ppm-50,000 ppm；或 50 ppm-10,000 ppm；或 50 ppm-1,000 ppm；或 50 ppm-100 ppm；或 100 ppm-50,000 ppm；或 100 ppm-10,000 ppm；或 100

ppm-1,000 ppm ; 或 100 ppm-500 ppm ; 或 1,000 ppm-50,000 ppm ; 或 1,000 ppm-10,000 ppm ; 或 5,000 ppm-50,000 ppm ; 或 5,000 ppm-10,000 ppm ; 或 10,000 ppm-50,000 ppm 。

淡水可為適當之陽離子(例如鹼土金屬陽離子，諸如 Ca^{2+} 及 Mg^{2+})來源。可使用多種適合之淡水來源，包括相對不含礦物質之來源至相對富含礦物質之來源範圍內的淡水來源。富含礦物質之淡水來源可為天然存在之淡水來源，包括多種硬水來源、湖泊或內海中之任一者。一些富含礦物質之淡水來源(諸如鹼湖或內海)(例如土耳其之 Lake Van)亦提供 pH 值調整劑之來源。富含礦物質之淡水來源亦可為人為淡水來源。舉例而言，可使缺乏礦物質(軟)水與陽離子(諸如鹼土金屬陽離子(例如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等))之來源接觸，產生適用於本文所述之方法及系統之富含礦物質之水。可使用任何適當方案(例如添加固體、懸浮液或溶液)將陽離子或其前驅體(例如鹽、礦物質)添加至淡水(或本文所述之任何其他類型之水)中。在一些具體實例中，將選自 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 之二價陽離子添加至淡水中。在一些具體實例中，將含有 Ca^{2+} 之淡水與鎂矽酸鹽(例如橄欖石或蛇

紋石)或其產物或經加工形式組合,得到包含鈣及鎂陽離子之溶液。

在使來自碳來源之碳與陰極電解質及二價陽離子接觸後獲得的沈澱物包括(但不限於)碳酸鈣、碳酸鎂、碳酸氫鈣、碳酸氫鎂、碳酸鈣鎂或其組合。在一些具體實例中,可對沈澱物進行一或多個步驟,包括(但不限於)混合、攪拌、溫度、pH值、沈澱、沈澱物之滯留時間、沈澱物去水、用水洗滌沈澱物、離子比率、添加劑之濃度、乾燥、碾磨、研磨、儲存、老化及固化,以製得本發明之碳酸鹽組合物。在一些具體實例中,沈澱條件為使得碳酸鹽產物呈介穩態形式(諸如(但不限於)球霰石、霰石、非晶形碳酸鈣或其組合)的沈澱條件。

沈澱器 1301 可為貯槽或一系列貯槽。接觸方案包括(但不限於)直接接觸方案,例如使一定體積之含有陽離子(例如鹼土金屬離子)之水流過一定體積之含有氫氧化鈉之陰極電解質;順流接觸方式,例如使單向流動之液相流之間接觸;及逆流方式,例如使反向流動之液相流之間接觸,及其類似方案。因此,接觸可經由使用可能適當之注入器、鼓泡器、流體文丘裡反應器(fluidic

Venturi reactor)、噴射器、氣體過濾器、噴霧器、塔盤或填充塔反應器及其類似物來達成。在一些具體實例中，接觸係藉由噴霧器達成。在一些具體實例中，接觸係經由填充塔達成。在一些具體實例中，將來自碳來源之碳添加至陽離子來源及含有氫氧化物之陰極電解質中。在一些具體實例中，將陽離子來源及含有鹼之陰極電解質添加至來自碳來源之碳中。在一些具體實例中，在沈澱器中將陽離子來源及來自碳來源之碳同時添加至含有鹼之陰極電解質中以進行沈澱。

在一些具體實例中，在已將來自碳來源之碳添加至陰極腔室內部之陰極電解質中時，將所抽取之包括氫氧化物、碳酸氫鹽及/或碳酸鹽之陰極電解質施與沈澱器中以與二價陽離子進一步反應。在一些具體實例中，在已將來自碳來源之碳及二價陽離子添加至陰極腔室內部之陰極電解質中時，將所抽取之包括氫氧化鈉、碳酸鈣、碳酸鎂、碳酸氫鈣、碳酸氫鎂、碳酸鈣鎂或其組合之陰極電解質施與沈澱器中以進行進一步處理。

使容納碳酸鈣、碳酸鎂、碳酸氫鈣、碳酸氫鎂、碳酸鈣鎂或其組合之溶液的沈澱器 1301 經受沈澱條件。在沈澱步驟中，使可為非晶形或結

晶化合物之碳酸鹽化合物沈澱。此等碳酸鹽化合物可形成包括碳酸、碳酸氫鹽、碳酸鹽或其混合物之反應產物。碳酸鹽沈澱物可為自行膠結組合物且可原樣儲存於母液中或可經進一步加工以製得水泥產品。或者，可對沈澱物進行進一步加工以得到水硬水泥或輔助膠結材料(SCM)組合物。自行膠結組合物、水硬水泥及 SCM 已描述於 2010 年 8 月 16 日申請之美國申請案第 12/857,248 號中，該申請案在本發明中以全文引用之方式併入本文中。

相關之一或多種條件或一或多種沈澱條件包括改變水之物理環境以產生所需沈澱產物的條件。該一或多種條件或沈澱條件包括(但不限於)溫度、pH 值、沈澱、沈澱物去水或分離、乾燥、碾磨及儲存中之一或多者。舉例而言，水之溫度可處於適用於使所需組合物進行沈澱之範圍內。舉例而言，可使水之溫度升高至適用於使所需碳酸鹽化合物進行沈澱之溫度。在該等具體實例中，水之溫度可為 5°C 至 70°C，諸如 20°C 至 50°C，且包括 25°C 至 45°C。因而，雖然一組既定沈澱條件可具有 0°C 至 100°C 範圍內之溫度，但在某些具體實例中可升高溫度以產生所需沈

澱物。在某些具體實例中，使用由低二氧化碳或零二氧化碳排放來源(例如太陽能源、風能源、水電能源等)產生之能量升高溫度。

在自溶液移除沈澱物之前沈澱物於沈澱器中之滯留時間可不同。在一些具體實例中，沈澱物於溶液中之滯留時間超過 5 秒，或為 5 秒至 1 小時，或 5 秒至 1 分鐘，或 5 秒至 20 秒，或 5 秒至 30 秒，或 5 秒至 40 秒。在不受任何理論限制下，預期沈澱物之滯留時間可能影響粒子尺寸。舉例而言，滯留時間較短可能得到尺寸較小之粒子或較分散之粒子，而滯留時間較長可能得到聚結或尺寸較大之粒子。在一些具體實例中，在本發明方法中，滯留時間可用於分單批或多批製得小尺寸以及大尺寸粒子，可將其分離或可使其保持混合以供方法之隨後步驟用。

沈澱物之性質亦可能受適當主要離子比率之選擇影響。主要離子比率可能對多晶型物形成有影響，從而碳酸鹽產物呈介穩態形式，諸如(但不限於)球霰石、霰石、非晶形碳酸鈣或其組合。在一些具體實例中，碳酸鹽產物亦可包括方解石。該等多晶型沈澱物係描述於 2010 年 8 月 16 日申請之美國申請案第 12/857,248 號中，該申請

案在本發明中以全文引用之方式併入本文中。舉例而言，鎂可使沈澱物中之球霰石及/或非晶形碳酸鈣穩定。沈澱速率亦可影響化合物多晶型相形成且可以某種方式加以控制以足以產生所需沈澱產物。最快沈澱可藉由用所需多晶型相對溶液進行接種來達成。在不接種的情況下，快速沈澱可藉由快速增加海水之 pH 值來達成。pH 值愈高，則沈澱可愈快速。

在一些具體實例中，自水產生所需沈澱物之條件的集合包括(但不限於)水之溫度及 pH 值，且在有些情況下，包括水中之添加劑濃度及離子物質。沈澱條件亦可包括諸如以下之因素：混合速率、攪動形式(諸如超音波)及晶種、催化劑、膜或基質之存在。在一些具體實例中，沈澱條件包括過飽和條件、溫度、pH 值及/或濃度梯度，或此等參數中之任一者循環或變化。用於根據本發明製備碳酸鹽化合物沈澱物之方案可為分批或連續方案。應瞭解，相較於分批系統，在連續流動系統中沈澱條件可不同以產生既定沈澱物。

在自水產生碳酸鹽沈澱物後，可將所得沈澱碳酸鹽組合物與母液分離或去水以產生沈澱產物，如第 13 圖之步驟 1302 處所圖示。或者，使

沈澱物原樣留在母液或母上清液中且用作膠結組合物。可使用任何適當方法分離沈澱物，包括機械方法，例如其中例如單獨藉由重力或在添加真空下自沈澱物排出總體過量水、機械壓縮、藉由自母液過濾沈澱物產生濾液等。分離總體水，產生濕去水沈澱物。去水台可為多個彼此連接以將漿料去水的去水台(例如並聯、串聯或其組合)。

上述方案產生沈澱物及母液之漿料。母液及/或漿料中之此沈澱物可產生自行膠結組合物。在一些具體實例中，進一步加工一部分或全部去水沈澱物或漿料，製得水硬水泥或 SCM 組合物。

必要時，可在沈澱後且在進一步加工前儲存由沈澱物及母液組成之組合物一定時段。舉例而言，可在 1°C 至 40°C (諸如 20°C 至 25°C) 範圍內之溫度下儲存組合物 1 天至 1000 天或 1000 天以上 (諸如 1 天至 10 天或 10 天以上) 範圍內的時段。

接著分離漿料組分。具體實例可包括處理母液，其中母液可能或可能不存在於作為產物之同一組合物中。可使用任何適當方案處置反應所得之母液。在某些具體實例中，可將其送至尾料池 1307 中以進行處置。在某些具體實例中，可將其於天然存在之水體(例如海洋、大海、湖泊或河流)

中處置。在某些具體實例中，可使母液返回至用於本發明方法之供水來源(例如海洋或大海)中。或者，可進一步加工母液，例如進行脫鹽方案，如 2008 年 6 月 27 日申請之美國申請案第 12/163,205 號中所進一步描述；其揭示內容在本發明中以引用方式併入本文中。

接著乾燥所得去水沈澱物以產生本發明之碳酸鹽組合物，如第 13 圖之步驟 1304 處所圖示。可藉由空氣乾燥沈澱物來達成乾燥。在空氣乾燥沈澱物時，必要時可在 -70°C 至 120°C 範圍內之溫度下進行空氣乾燥。在某些具體實例中，藉由冷凍乾燥(亦即凍乾)達成乾燥，其中冷凍沈澱物，降低周圍壓力且添加足夠熱以使得物質中之冷凍水直接自冷凍沈澱相昇華成氣體。在另一具體實例中，噴霧乾燥沈澱物來乾燥沈澱物，其中藉由將含有沈澱物之液體饋送通過熱氣(諸如來自發電設備之氣體廢物流)來將其乾燥，例如其中經由霧化器將液體進料抽汲至主要乾燥室中且使熱氣以與霧化器方向順流或逆流形式通過。視系統之特定乾燥方案而定，乾燥台可包括過濾元件、冷凍乾燥結構、噴霧乾燥結構等。乾燥步驟可排出空氣及精細物 1306。

在一些具體實例中，噴霧乾燥之步驟可包括分離不同尺寸之沈澱物粒子。必要時，可在乾燥之前洗滌來自 1302 之去水沈澱產物，如第 13 圖之步驟 1303 處所圖示。可用淡水洗滌沈澱物，例如以自去水沈澱物移除鹽(諸如 NaCl)。可適當地處置所用洗滌水，例如藉由將其尾料池中處置等。用於洗滌之水可含有金屬，諸如鐵、鎳等。

在一些具體實例中，將乾燥沈澱物精製、碾磨、老化及/或固化(如精製步驟 1305 中所示)，例如以提供所需物理特徵，諸如粒徑、表面積、 ζ 電位等，或以將一或多種組分添加至沈澱物中，諸如混合物、聚集體、輔助膠結材料等，產生碳酸鹽組合物。精製可包括多種不同方案。在某些具體實例中，對產物進行機械精製(例如研磨)，以獲得具有所需物理特性(例如粒徑等)的產物。可碾磨或研磨乾燥沈澱物以獲得所需粒徑。

在一些具體實例中，由本發明方法及系統形成之碳酸鈣沈澱物呈介穩態形式，包括(但不限於)球霰石、霰石、非晶形碳酸鈣或其組合。在一些具體實例中，由本發明方法及系統形成之碳酸鈣沈澱物呈介穩態形式，包括(但不限於)球霰石、非晶形碳酸鈣或其組合。含有碳酸鈣組合物之球

霰石在與水接觸後轉化成具有高壓縮強度之穩定多晶型，諸如霰石、方解石或其組合。

由此形成之碳酸鹽組合物或膠結性組合物具有來源於來自製程中所用之碳來源的碳之元素或標記。碳酸鹽組合物在固化及硬化後的壓縮強度為至少 14 MPa；或至少 16 MPa；或至少 18 MPa；或至少 20 MPa；或至少 25 MPa；或至少 30 MPa；或至少 35 MPa；或至少 40 MPa；或至少 45 MPa；或至少 50 MPa；或至少 55 MPa；或至少 60 MPa；或至少 65 MPa；或至少 70 MPa；或至少 75 MPa；或至少 80 MPa；或至少 85 MPa；或至少 90 MPa；或至少 95 MPa；或至少 100 MPa；或 14-100 MPa；或 14-80 MPa；或 14-75 MPa；或 14-70 MPa；或 14-65 MPa；或 14-60 MPa；或 14-55 MPa；或 14-50 MPa；或 14-45 MPa；或 14-40 MPa；或 14-35 MPa；或 14-30 MPa；或 14-25 MPa；或 14-20 MPa；或 14-18 MPa；或 14-16 MPa；或 17-35 MPa；或 17-30 MPa；或 17-25 MPa；或 17-20 MPa；或 17-18 MPa；或 20-100 MPa；或 20-90 MPa；或 20-80 MPa；或 20-75 MPa；或 20-70 MPa；或 20-65 MPa；或 20-60 MPa；或 20-55 MPa；或 20-50

MPa ; 或 20-45 MPa ; 或 20-40 MPa ; 或 20-35
MPa ; 或 20-30 MPa ; 或 20-25 MPa ; 或 30-100
MPa ; 或 30-90 MPa ; 或 30-80 MPa ; 或 30-75
MPa ; 或 30-70 MPa ; 或 30-65 MPa ; 或 30-60
MPa ; 或 30-55 MPa ; 或 30-50 MPa ; 或 30-45
MPa ; 或 30-40 MPa ; 或 30-35 MPa ; 或 40-100
MPa ; 或 40-90 MPa ; 或 40-80 MPa ; 或 40-75
MPa ; 或 40-70 MPa ; 或 40-65 MPa ; 或 40-60
MPa ; 或 40-55 MPa ; 或 40-50 MPa ; 或 40-45
MPa ; 或 50-100 MPa ; 或 50-90 MPa ; 或 50-80
MPa ; 或 50-75 MPa ; 或 50-70 MPa ; 或 50-65
MPa ; 或 50-60 MPa ; 或 50-55 MPa ; 或 60-100
MPa ; 或 60-90 MPa ; 或 60-80 MPa ; 或 60-75
MPa ; 或 60-70 MPa ; 或 60-65 MPa ; 或 70-100
MPa ; 或 70-90 MPa ; 或 70-80 MPa ; 或 70-75
MPa ; 或 80-100 MPa ; 或 80-90 MPa ; 或 80-85
MPa ; 或 90-100 MPa ; 或 90-95 MPa ; 或 14 MPa ;
或 16 MPa ; 或 18 MPa ; 或 20 MPa ; 或 25 MPa ;
或 30 MPa ; 或 35 MPa ; 或 40 MPa ; 或 45 MPa 。
舉例而言，在上述態樣及上述具體實例之一些具
體實例中，組合物在固化及硬化後的壓縮強度為
14 MPa 至 40 MPa ; 或 17 MPa 至 40 MPa ; 或 20

MPa 至 40 MPa；或 30 MPa 至 40 MPa；或 35 MPa 至 40 MPa。在一些具體實例中，本文所述之壓縮強度為 1 天或 3 天或 7 天或 28 天后之壓縮強度。包含例如鈣及鎂碳酸鹽及碳酸氫鹽之沈澱物在一些具體實例中可用作建築材料，例如用作水泥及混凝土，如 2008 年 5 月 23 日申請之共同讓渡之美國專利申請案第 12/126,776 號中所述，該專利申請案在本發明中以全文引用之方式併入本文中。

提出以下實例以提供一般技術者以關於如何進行及使用本發明之完整揭示及描述，而不意欲限制本發明者視為其發明之方面的範疇，亦不意欲表示以下實驗為所進行之所有或僅有實驗。除本文所述之修改之外，對本發明之各種修改對於熟習此項技術者而言亦將因上述描述及隨附圖式而變得顯而易見。該等修改屬於隨附申請專利範圍之範疇內。已努力確保所用數字(例如量、溫度等)的準確度，但應考慮到一些實驗誤差及偏差。除非另外指示，否則份數為重量份數，分子量為重量平均分子量，溫度以攝氏度計，且壓力為大氣壓或接近大氣壓。

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	=	二氯乙烷
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	=	鈰/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

實施例

實施例 1

此實例說明用於半電解槽反應之實驗配置及建議之實驗條件。在第 14 圖中所圖示之實驗配置中進行反應。對金屬鹽陽極液(氯化錫(ii)、氯化鉻(II)、氯化鐵(II)及氯化銅(I))進行循環伏安法。

實施例 2

在陰極液中以 CO₂ 節省電壓

此實例說明在不同電化學系統中於 0 V 下達成之最高電流密度。用於此實驗之條件為：陽極：6 cm² Pt 箔；陰極：6 cm² 氧去極化陰極；陽極液：0.5 M 以超純去離子水溶解之 Cr²⁺；鹽水：15.6 wt% 以超純去離子水溶解之 NaCl；陰極液：10 wt% 以超純去離子水溶解之 NaOH。溶液溫度在 70°C 保持恆定且使用 LS16 尺寸之蠕動管以 400 rpm 在電解槽中再循環。此實驗中所用之電化學系統為第 5A 圖之電化學系統 500，但其具有 2 隔室系統，其中僅使用一個離子交換膜(第 15 圖中之系統 A)；第 5A 圖之電化學系統 500，其具有 2 隔室系統且其中將 CO₂ 施與陰極液中(第 15 圖中之系統 B)；具有 3 隔室系統之第 5A

圖之電化學系統 500(第 15 圖中之系統 C)；及第 5A 圖之電化學系統 500，其具有 3 隔室系統且其中將 CO_2 施與陰極液中(第 15 圖中之系統 D)。

用 CO_2 使陰極液鼓泡直至 pH 值達到 12 以下且約 10 為止。如第 15 圖中所圖示，經由注入 CO_2 調整陰極液之 pH 值至在 0 V 下達成較高電流密度而改良總體效能。並且，相較於 3 隔室系統，對於 2 隔室而言，移除一個隔室及陽離子交換膜可改良結果。預期會使由膜及電解質所引起之歐姆損耗減少。

實施例 3

在陰極液中以 CO_2 節省電壓

此實例說明在不同電化學系統中於 0 V 下達成之最高電流密度。用於此實驗之條件為：陽極：6 cm^2 Pt 箔；陰極：6 cm^2 Pt 箔；陽極液：0.5 M 以超純去離子水溶解之 Cr^{2+} ；鹽水：15.6 wt% 以超純去離子水溶解之 NaCl；陰極液：10 wt% 以超純去離子水溶解之 NaOH。溶液溫度在 70°C 保持恆定且使用 LS16 尺寸之蠕動管以 400 rpm 在電解槽中再循環。

用於此實驗中之電化學系統為第 4A 圖之電化學系統 400，但其具有 2 隔室系統，其中僅使

用一個離子交換膜(第 16 圖中之系統 E);及第 4A 圖之電化學系統 400, 其具有 2 隔室系統且其中將 CO_2 施與陰極液中(第 16 圖中之系統 F)。應瞭解, 可如實施例 2 中所述對於 3 隔室系統設立相似實驗。

用 CO_2 使陰極液鼓泡直至 pH 值達到 12 以下且約 10 為止。如第 16 圖中所圖示, 經由注入 CO_2 調整陰極液之 pH 值會改良總體效能, 因為其在 150 mA/cm^2 下將電壓改良 300 mV。此處, 陰極反應產生氫氣, 可使用氫氣經由利用氫化使金屬離子再生(如第 6 圖中所圖示)。對於此測試, 恆電流性增加電流且記錄所產生之電解槽電壓。

實施例 4

用氫氣處理金屬

實驗 1: 鉻之氫化

此實施例說明氫化呈較高氧化態之鉻離子, 形成呈較低氧化態之鉻離子及鹽酸。第 17A 圖為對在 25°C 下用氫氣還原 0.46 M Cr^{3+} 溶液 8 小時後偵測到 Cr^{2+} 之存在的電化學循環伏安圖之圖示。製備 0.46 M Cr^{2+} 及 0.46 M Cr^{3+} 之兩種標準溶液且以電化學方式表徵。用於此實驗之條

件為：陽極：6 cm² Pt 箔；陰極：6 cm² Pt 箔；陽極液：0.46 M Cr²⁺、0.46 M Cr³⁺，及含有 Cr³⁺及 Cr²⁺的經還原溶液(以超純去離子水溶解)。溶液溫度在 70°下保持恆定。相對 Ag/AgCl 參考電極自 0 V 至 0.8 V 以 10 mV/s 掃描電壓。預期在此電壓範圍內觀測到 Cr²⁺氧化而 Cr³⁺標準品無氧化信號。由於觀測到 Cr²⁺標準品之氧化峰，所以使用循環伏安法測試已自 Cr³⁺還原成 Cr²⁺之溶液。如第 17A 圖中所圖示，還原之樣品展示 Cr²⁺之存在，指示 Cr³⁺經由氫化還原成 Cr²⁺。

實驗 2：銅之氫化

此實例說明氫化呈較高氧化態之銅離子，形成呈較低氧化態之銅離子及鹽酸。向 1 頸 100 ml 圓底燒瓶中添加 100 ml DI 水。使用 t 頸氣體進口配接器，抽吸水且用氮氣填充 5×。接著向此無氧水中添加 1.7 g(0.01 mol)CuCl₂·2H₂O(0.1 M CuCl₂·2H₂O)及磁性攪拌棒。向所得淡藍色液體中添加 300 mg 1% Pd/C 且在氮氣下快速攪拌混合物。接著由橡膠囊用 H₂ 氣體抽吸混合物 4×且最終在正 H₂ 壓力下保持快速攪拌。12 小時後停止攪拌器且移出約 2 mL 等分試樣且使用 5 ml 注射器經 0.2 μm 過濾圓盤過濾。所得濾液澄清。如第

17B 圖中所圖示，UV-VIS 展示 Cu(II)向 Cu(I)之轉化率為約 94%(上部曲線係關於反應之前的 Cu(II)且底部曲線係關於反應後之 Cu(II))，溶液呈明顯酸性(展示形成 HCl)。

實施例 5

由不飽和烴形成鹵烴

使用氯化銅由乙烯形成 EDC

實驗 1：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。實驗中所用之催化劑溶液為 200 mL 1 M NaCl、1 M CuCl₂ 及 0.5 mL 12.1 M HCl。此溶液為澄清及綠色溶液。將壓力容器加熱至 160°C 且將乙烯氣體通入容器中達至多 300 psi，歷時 30 分鐘。發現反應後溶液比起始溶液暗得多。用 50 mL 戊烷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 之戊烷萃取物進行氣相層析(GC)。第 18 圖圖示在 EDC 之滯留時間處之峰。其他小峰屬於戊烷。第 19 圖圖示反應前催化劑溶液之 CV 平坦且反應後溶液之 CV 展示在 0.4 V(對於半電解槽及參考電極)下氧化。對產物進

行 UV-Vis，得到 0.973 M 之 Cu^{2+} 濃度。

實驗 2：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 II 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 II

時間 (小時)	CuCl_2	CuCl	NaCl	$\text{HCl}(\text{M})$	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

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 5 M CuCl_2 、0.5 M CuCl 、1 M NaCl 及 0.03 M

HCl 溶液置放於玻璃襯裡之 450 mL 經攪拌壓力容器中。用 N₂ 吹洗封閉容器後，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。

實施例 6

使用配位基

對於研究接合銅系統，使用配位基 N,N,N,N-四甲基乙二胺(TMEDA)製得樣品。



配位基之各種其他實例圖示於第 20 圖中，其已描述於本文中。第 20 圖中圖示之任何配位基可用於本發明之催化反應中。配位基之其他實例亦說明於實施例 10 中。水溶液由以下組成：2.5 M NaCl、1.0 M CuCl₂、0.5 M CuCl 及 2.2 M TMEDA。在將配位基與溶液其餘部分混合後，棕色溶液快速變成暗藍色溶液，指示進行接合。用

二氯甲烷處理上述溶液(經稀釋)，繼而劇烈振盪，展示在相分離後，錯合物未進入萃取溶劑中。此效應為所需的，因為此在將萃取法用於自金屬離子分離有機產物時可減少金屬錯合物污染。溶液之 pH 值在添加配位基後自酸性變為輕度鹼性(pH 2.6 變為 pH 7.8)。此配位基對 pH 值之影響可有利於降低氯化銅催化劑系統之腐蝕性質。

實施例 7

用配位基節省電壓

使用實施例 6 之金屬-配位基溶液及實施例 1 之配置進行半電解槽反應。用於半電解槽反應之工作電極為 4 cm^2 Pt 網 52 篩目陽極；相對電極為 6 cm^2 Pt 箔；且參考電極為飽和甘汞電極(SCE)。燒杯中之溶液保持在 70°C 。在一個實驗中，溶液含有 2.5 M NaCl、1.0 M CuCl_2 及 0.5 M CuCl 且不含配位基。在其他實驗中，溶液含有 2.5 M NaCl、1.0 M CuCl_2 、0.5 M CuCl 及 2.2 M TMEDA(實例 6)。如第 21 圖中所圖示，當將配位基用於金屬溶液中時在 150 mA/cm^2 下觀測到約 200 mV 之電壓節省。

實施例 8

用配位基節省電壓

使用實施例 6 之金屬-配位基溶液及第 4A 圖之電解槽進行全電解槽反應。電解槽之組件為市售可得的且包括 Pt 網陽極；精細 Ni 網狀陰極；陰離子交換膜(如 AHA)；及陽離子交換膜(如 2100)。陰極液為 10 wt% NaOH。在第一實驗中，陽極液為 2.5 M NaCl、1.0 M CuCl_2 及 0.5 M CuCl 且無配位基，且在第二實驗中，陽極液為 2.5 M NaCl、1.0 M CuCl_2 、0.5 M CuCl 及 2.2 M TMEDA(實例 6)。第 22 圖圖示配位基之存在會降低氧化還原電位(在此實驗中為約 300 mV)，使得電解槽電壓降低。配位基溶液顏色亦顯著變化，此可能因 Cu^+ 氧化成 Cu^{2+} 所致。

實施例 9

陰離子交換膜

此實施例說明 AEM 之選擇對防止金屬離子穿越 AEM 至中間腔室中的影響。此實施例亦說明防止金屬離子穿越、污染膜及電阻增加的 AEM 之選擇。

直流電法

在此實驗中測試一系列陰離子交換膜，包括

來自 Astom Corporation 之 ACS、ACM 及 AHA；來自 FuMaTech 之 FAB 及 FAP；及來自 Asahi Glass 之 DSV。將 AEM 夾在含有 3 M CuCl_2 /1 M CuCl /4.6 M NaCl 之陽極液與容納 4.6 M NaCl 電解質之腔室之間。使用標準三電極配置，包括鉑網工作/相對電極及飽和甘汞電極 (SCE) 參考電極。將另外兩個 SCE 置於膜任一側上之路金毛細管 (luggin capillary) 中。施加 1、2、4、5、7.5、10 及 11 mA/cm^2 之小電流階躍且使用萬用表監測兩個 SCE 之間電位的變化。電流密度對電壓變化曲線之斜率等於通過平面之面電阻。結果圖示於第 23 圖中。第 23 圖中之電阻值包括 AEM 及溶液之電阻。ACS、ACM 及 FAB 展示最高電阻。預期此等 AEM 已針對增強之質子阻隔作用加以設計且需要強酸性介質以發揮適當功能。FAP、DSV 及 AHA 降低 5 Ωcm^2 以上。FAP 及 DSV 展示顯著的基於 Cu 之物質滲透的信號。發現 AHA 抵抗穿越最為有效且發現其具有最小電阻。

阻抗譜法

在此實驗中，使用雙 Pt 箔電極配置。將 AHA 膜夾於飽和鹽水溶液與基於 Cu 之電解質之間。頻率範圍在 20 mA 之幅度及 150 mA/cm^2 之 DC

信號下為 15,000 Hz 至 0.001 Hz。在存在 AHA 及不存在 AHA 的情況下操作電解槽且高頻率 x 截距的差值表示 AEM 面電阻。

AHA 於三種不同之基於 Cu 之電解質中之電阻係概述於表 III 中。溶液 A 為：4.6 M NaCl；溶液 B 為：0.5 M CuCl/2.5 M NaCl；溶液 C 為：4.5 M CuCl₂/0.5 M CuCl/2.5 M NaCl；且溶液 D 為：4.5 M CuCl₂/0.5 M CuCl。

表 III：AHA 在不同之基於 Cu 之溶液中之電阻量測結果的概述

化學	Ωcm^2 (溶液)	Ωcm^2 (AHA+ 溶液)	Ωcm^2 (AHA)	在 150mA/cm ² 下之電壓損耗
A-膜-A	1.28	3.14	1.86	0.28
A-膜-B	1.28/1.77	3.58	1.81-2.06	0.272-0.308
A-膜-C	1.28/2.8	4.96	2.16-2.92	0.324-0.438
A-膜-D	1.28/3.14	7.51	4.37-5.3	0.656-0.795

觀測到不含 CuCl₂ 之溶液 B 的電阻類似於未添加 CuCl_x 之單純 NaCl。溶液 C 展示 320 mV 至 430 mV 之電壓損耗。將 CuCl₂ 添加至陽極液中使得電阻小幅增加。預期此可能因通過 AEM 之溶液電阻發生變化所致。溶液 D 相當於不含 NaCl 之溶液 C，展示電壓損耗增加至 2 倍以上。預期銅物質發生變化，引起電阻增加。

銅氯化物錯合物之滲透或穿越

使用全電解槽組態量測 Cu 物質通過 AEM 之轉移。在 70°C 下將 4.5 M CuCl₂/0.5 M CuCl/2.5 M NaCl 之溶液饋入陽極液中，將 4.6 M NaCl 饋入中間隔室中，且將 10 wt% NaOH 饋入陰極液中。在 150 mA/cm² 及 300 mA/cm² 下以一系列流速操作電解槽。對於各流速(諸如 20 毫升/分鐘、40 毫升/分鐘等)，在測試前及在操作電解槽 30 分鐘後量測銅離子濃度。使用 UV-VIS 量測在測試前及測試後中間隔室中鹽水溶液中之 Cu 總量。接著將此值與通過之法拉第(faradaic)莫耳數相比較，得到截留百分比。結果概述於第 24 圖中。如第 24 圖中所圖示，在所有狀況下，AHA 膜對所有 Cu 物質皆提供 >99%±0.01% 截留作用。

實施例 10

使用配位基

向含有攪拌棒之 4 mL 螺旋蓋玻璃小瓶中添加 49 mg CuCl(0.5 mmol)。向此溶液中添加配位基連同 100 µl 水且在室溫下使反應混合物反應 2 至 3 小時。繼而，添加經加熱以完全溶解的 2 mL 6 M CuCl₂ 及 1 M NaCl 之儲備水溶液。用由 TEF 及聚矽氧製成之預切口隔片將小瓶加蓋。將小瓶置放於攪拌熱板頂部上之蛤殼式壓力反應器

中。將反應器內部之氛圍交換成 N_2 。以 620 rpm 開始攪拌且將反應器加熱至 $140^\circ C$ 。在達到該溫度後，將內部具有多個小瓶之反應器加壓至 350 psi 總壓。1 小時後，將反應器冷卻至 $30^\circ C$ 以下且緩慢排氣。用 1 mL 乙酸乙酯萃取反應混合物。藉由 GC(氣相層析)分析有機相之二氯乙烷及氯乙醇(ClEtOH)含量。第 25A 圖及表 IV 說明特定配位基、配位基量、反應條件及所形成之主要產物的量。亦包括不存在配位基之比較實施例。第 25B 圖圖示可用於催化反應中之配位基之其他實施例。表 IV 表明配位基不僅在反應中改良 EDC 之產率且亦改良選擇性。

表 IV

配位基編號	配位基量 (mmol)	藉由GC測定之 EDC(mg/ml)	藉由GC測定之 ClEtOH(mg/ml)	選擇性
無配位基	N/A	10.20	1.53	0.87
2	0.5	6.89	1.33	0.84
2	2	3.87	1.15	0.77
3	0.5	8.20	1.48	0.85
3	2	11.56	1.73	0.87
4	0.5	7.84	1.38	0.85
4	2	1.75	0.46	0.79
5	0.5	7.75	1.36	0.85
5	2	2.11	0.70	0.75
6	0.5	15.49	1.78	0.90
6	2	16.29	1.98	0.89
7	0.5	13.42	1.44	0.90
8	0.5	6.88	0.97	0.88
10	0.5	10.14	1.66	0.86
10	2	15.96	1.59	0.91

配位基編號	配位基量 (mmol)	藉由 GC 測定之 EDC(mg/ml)	藉由 GC 測定之 ClEtOH(mg/ml)	選擇性
11	0.5	11.10	1.93	0.85
11	2	12.22	2.01	0.86
12	0.5	9.75	1.50	0.87
12	2	1.06	0.45	0.70

實施例 11

在電化學電解槽中氧化鐵金屬

以實施例 1 中所示之配置使用鐵溶液進行半電解槽反應。用於半電解槽反應之工作電極為 6 cm^2 PtIr 152 篩目網；相對電極為 8 cm^2 Pt 箔；且參考電極為標準氫電極(SHE)Ag/AgCl。燒杯中之溶液保持在 70°C 。在實驗中，溶液含有 1 M FeCl_2 及 2.5 M NaCl 。如第 26 圖中所圖示，以 5 mV/s 之電壓掃描速率觀測到 Fe^{2+} 在陽極處氧化成 Fe^{3+} 。

實施例 12

電化學電解槽中之電解質

使用氯化鈉及氯化銨作為電解質進行全電解槽反應。電解槽之組件為市售可得的且包括 Pt 網陽極；PGM 網狀陰極；陰離子交換膜(如來自 Neosepta 之 AHA)；及陽離子交換膜(如 Dupont N2100)。陰極液為 10 wt% NaOH 。在第一實驗

中，陽極液為 4.5 M CuCl_2 /0.5 M CuCl /2.5 M NaCl 且在第二實驗中，陽極液為 4.5 M CuCl_2 /0.5 M CuCl /2.5 M NH_4Cl 。電解槽中之溶液保持在 70 °C。第 27 圖圖示雖然氯化鈉及氯化銨電解質在電化學電解槽中皆可良好地運作，但 NH_4Cl 陽極液在 300 mA/cm^2 下使操作電解槽電壓降低 200 mV 至 250 mV。預期此可能因陽極液之導電率增加使得跨越 AEM 之電阻較低所致。

實施例 13

在啟動電化學電解槽時調節 AEM

此實驗關於在啟動電化學電解槽之前調節 AEM。引入全電解槽中之初始溶液為 0.5 M Na_2SO_4 (作為陽極液)、引入中間隔室中之 4.6 M NaCl ，及 10 wt% NaOH (作為陰極液)。膜為來自 FuMaTech 之 FAS(作為陰離子交換膜)及來自 Dupont 之 N2100(作為陽離子交換膜)。接著以 300 mA/cm^2 操作電解槽。此時，陽極反應為氧氣析出且陰極反應為水還原。如第 28 圖中所圖示，觀測到約 4.5 V 之初始總電解槽電壓。在電壓穩定後，切換閥門且將 Na_2SO_4 自電解槽中清空，且接著將陽極液(4.5 M CuCl_2 /0.5 M CuCl /2.5 M NaCl)送至陽極腔室中。在此時段期間，將電解

槽恆定地保持在 300 mA/cm^2 下。陽極反應現為銅氧化，如第 28 圖中圖示為電解槽電壓急劇下降。黑色曲線展示在施加電壓之前在將銅電解質引入電解槽中(在未藉由硫酸鈉使初始電壓穩定的情況下)時的電壓。當在啟動時使用 Na_2SO_4 時可節省約 200 mV 電壓且在測試期間電壓顯著較穩定。在引入基於銅之電解質之前於工作電流密度下調節 AEM 對於電壓及穩定性而言可為有益的。

實施例 14

將來自催化反應器之水相再循環至電化學系統 中

此實施例說明將由催化反應器產生之 Cu(I) 溶液再循環至含有 PtIr 網電極之電化學電解槽中。將含有 4.5 M Cu(II) 、0.1 M Cu(I) 及 1.0 M NaCl 之溶液饋入帕爾釜式反應器(Parr bomb reactor)中，以在 160°C 及 330 psi 下反應 60 分鐘。在催化操作之前及之後經由陽極循環伏安法(CV)測試同一溶液以探尋有機殘餘物(諸如 EDC 或殘餘萃取劑)對陽極效能的影響。在 70°C 下以 10 mVs^{-1} 掃描速率(五個循環)進行各 CV 實驗(相對飽和甘汞電極(SCE)0.3 V 至 0.8 V)。

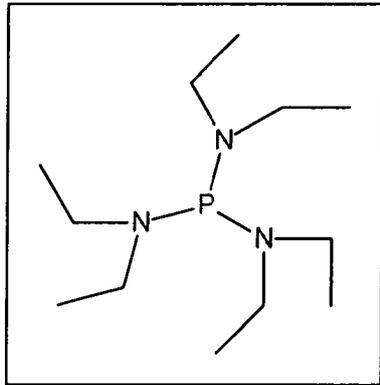
第 29 圖圖示在催化之前及之後(分別標記為之前及之後)PtIr 網電極(6 cm^2)在溶液中所產生之 V/I 反應。如第 29 圖中所圖示，如由能斯特方程式所預期，隨著 Cu(I)濃度增加，氧化還原電位(在零電流時之電壓)在催化後移至較低電壓。Cu(I)濃度因在催化反應期間產生 EDC 同時 Cu(I)再生而增加。催化前 CV 曲線因在低 Cu(I)濃度下質量轉移限制而達到靠近 0.5 A 之極限電流。在催化操作期間 Cu(I)產生由催化後動力學特性顯著改良所表明，在第 29 圖中圖示為在未達到極限電流的情況下較陡及線性 I/V 斜率。如由在催化後 CV 中所獲得之典型可逆 I/V 曲線所指示，殘餘 EDC 或其他有機物無明顯之負面影響。

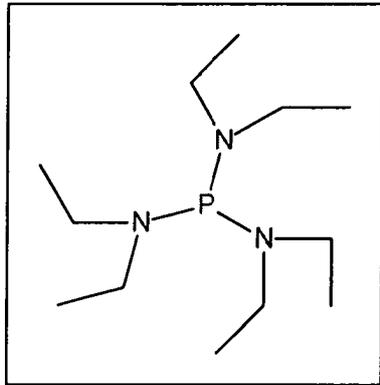
實施例 15

來自含有配位基之催化反應器之水相再循環

此實施例說明將來自催化反應器之含有配位基之 Cu(I)溶液再循環至電化學電解槽中。將在催化高通量反應器中測試之催化劑溶液之 2 mL 樣品送至三電極微電解槽中以經由陽極循環伏安法(CV)

進行電化學篩選來確定氧化還原電位與催化效能之間是否存在相關性。配位基為：



配位基 1 =  ; 且配位基 2 =



催化劑溶液含有 5.0 M Cu(II)/0.5 M Cu(I)/0.5 M 或 1 M 配位基 / 1 M NaCl。在陽極微半電解槽中經由循環伏安法測試此等配位基溶液以量測氧化還原電位。微電解槽由 PtIr 箔工作電極、Pt 箔相對電極及與作為參考電極之 Ag/AgCl 微電極之毛細管橋組成。將所有電極密封於 4 mL 小瓶中，加熱至 70°C 且以 100 rpm 攪拌。在 70°C 下以 10 mV s⁻¹ 掃描速率(五個循環)進行各 CV 實驗(相對 Ag/AgCl 參考電極 0.3 V 至 0.8 V)。

下表 V 展示對於五種再循環之催化溶液所獲得之電壓。結果指示配位基增強 EDC 產生且含有配位基之再循環至電化學電解槽中之催化溶液降低電化學電壓。表 V 展示含有配位基 1 之樣品(樣品 A 及 B)之氧化還原電位相較於無配位基等效系統 E

之氧化還原電位有所降低。含有配位基 2 之樣品 C 及 D 相較於無配位基樣品 E 而言具有相似之氧化還原電位。

表 V

樣品	配位基編號	濃度	CV
A	1	0.5	0.684
B	1	1	0.676
C	2	1	0.739
D	2	0.5	0.737
E	無配位基	N/A	0.728

【圖式簡單說明】

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勢：

第 1A 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 1B 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 2 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 3A 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 3B 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 4A 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 4B 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 5A 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 5B 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 5C 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 6 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 7A 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 7B 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 7C 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 8A 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 8B 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 8C 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 9 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 10A 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 10B 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 11 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 12 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 13 圖為本發明之一具體實例的圖示。

第 14 圖為如本文中之實施例 1 中所述之實驗配置。

第 15 圖為如本文中之實施例 2 中所述之說明性圖表。

第 16 圖為如本文中之實施例 3 中所述之說明性圖表。

第 17A 圖為本文中之實施例 4 中所述之用氫氣還原鉻之說明性圖表。

第 17B 圖為本文中之實施例 4 中所述之用氫氣還原銅之說明性圖表。

第 18 圖為如本文中之實施例 5 中所述之說明性圖表。

第 19 圖為如本文中之實施例 5 中所述之說明性圖表。

第 20 圖為如本文中之實施例 6 中所述之說明性具體實例。

第 21 圖為如本文中之實施例 7 中所述之說明性圖表。

第 22 圖為如本文中之實施例 8 中所述之說明性圖表。

第 23 圖圖示如實施例 9 中所述之陰離子交換膜之直接電流電阻量測結果的概述。

第 24 圖圖示如實施例 9 中所述由陰離子交換膜截留銅離子穿越。

第 25A 圖圖示用於實施例 10 中所述之反應中所用之配位基的幾個實例。

第 25B 圖圖示可用於實施例 10 中所述之可用於反應中之配位基的幾個實例。

第 26 圖為如本文中之實施例 11 中所述之說明性圖表。

第 27 圖為如本文中之實施例 12 中所述之說明性圖表。

第 28 圖為如本文中之實施例 13 中所述之說明性圖表。

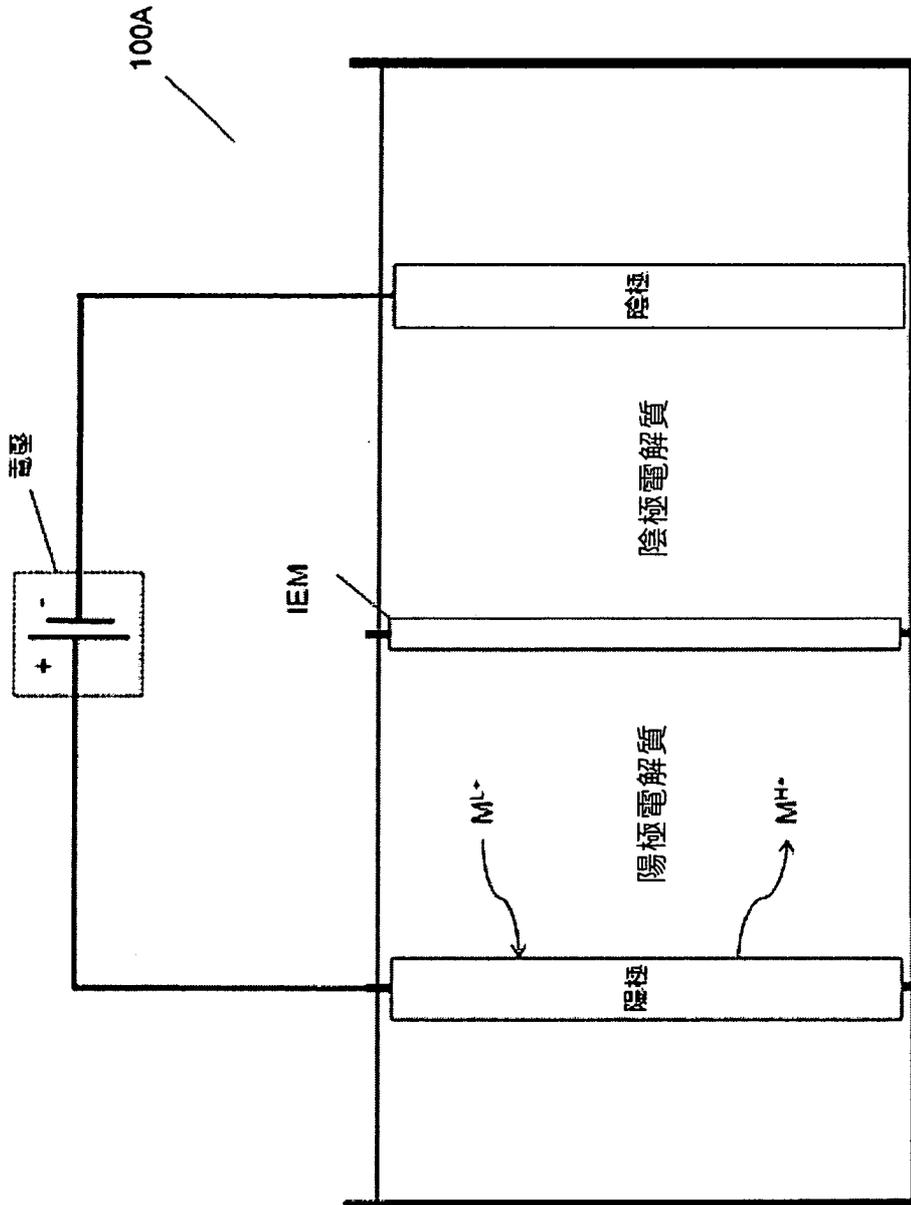
第 29 圖為如本文中之實施例 14 中所述之說明性圖表。

【主要元件符號說明】

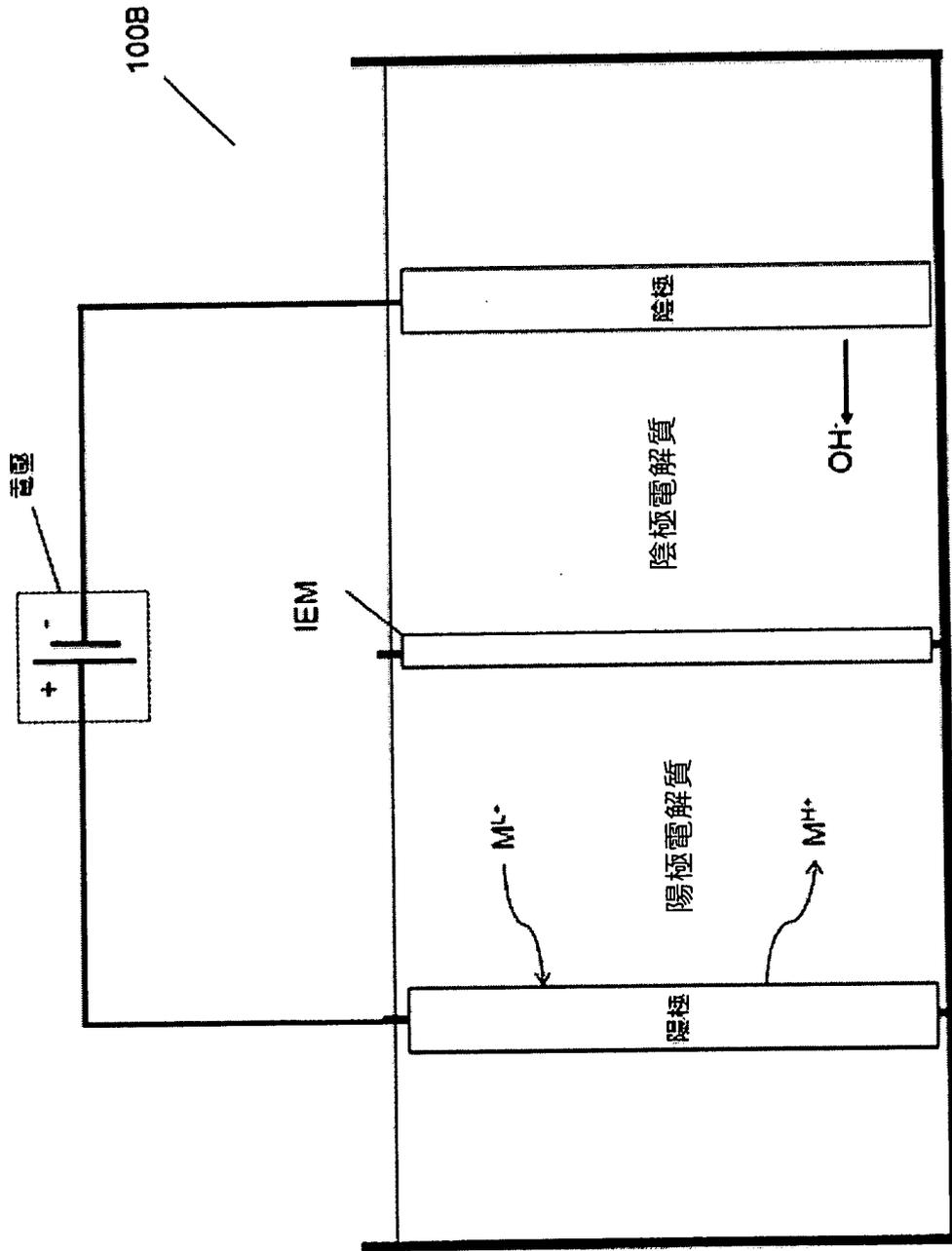
100A	電化學系統
100B	電化學系統
200	電化學系統
400	電化學系統/系統
401	陰極電解質
402	陽極電解質
500	電化學系統

- 501 陰極電解質
- 502 陽極電解質
- 600 系統/電化學系統
- 800 系統/電化學系統
- 900 系統/電化學系統
- 1000 反應器系統
- 1100 CuCl-HCl 電化學系統
- 1200 系統/電化學系統
- 1300 製程
- 1301 沈澱器
- 1302 步驟
- 1303 步驟
- 1304 步驟
- 1305 精製步驟
- 1306 空氣及精細物
- 1307 尾料池

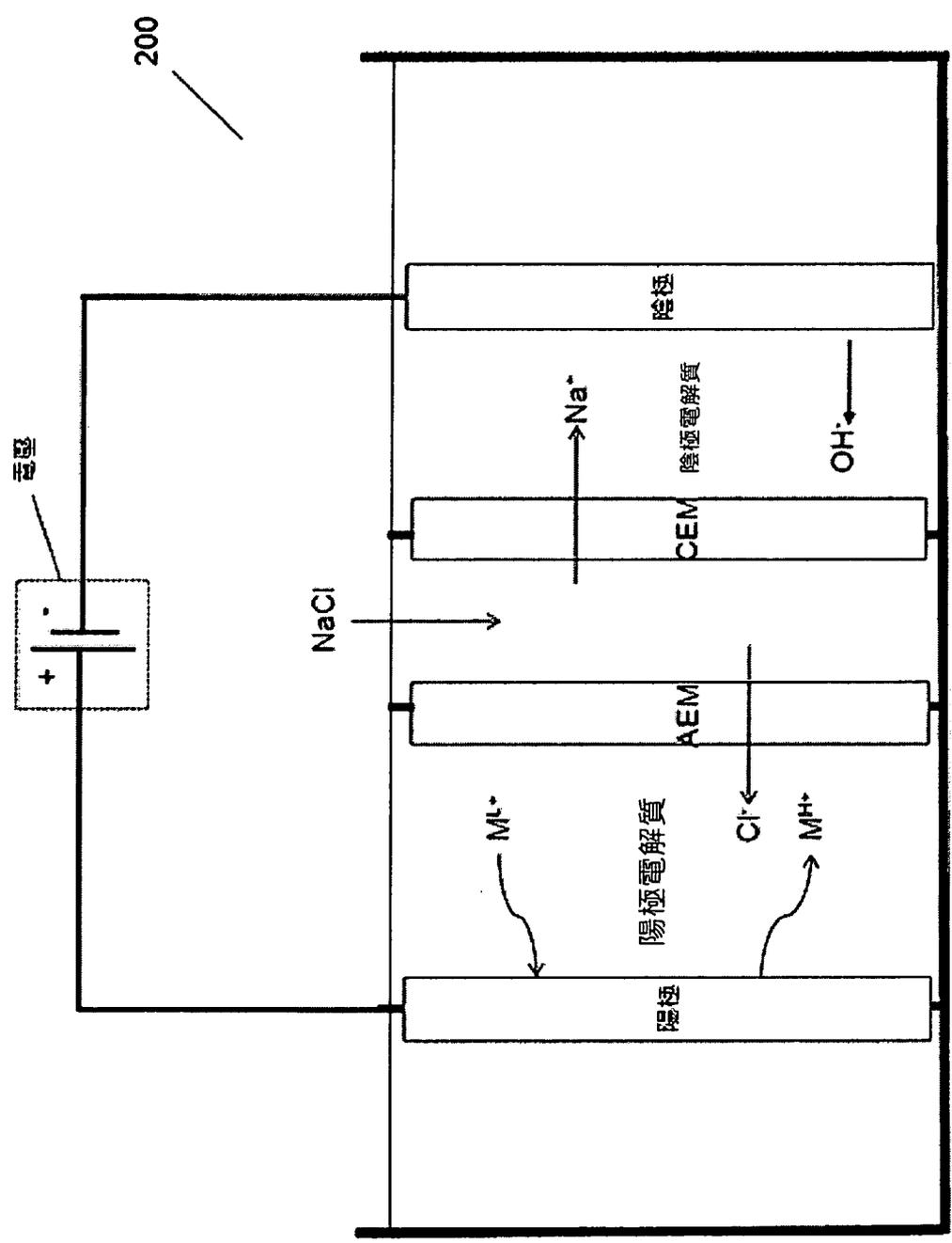
八、圖式：



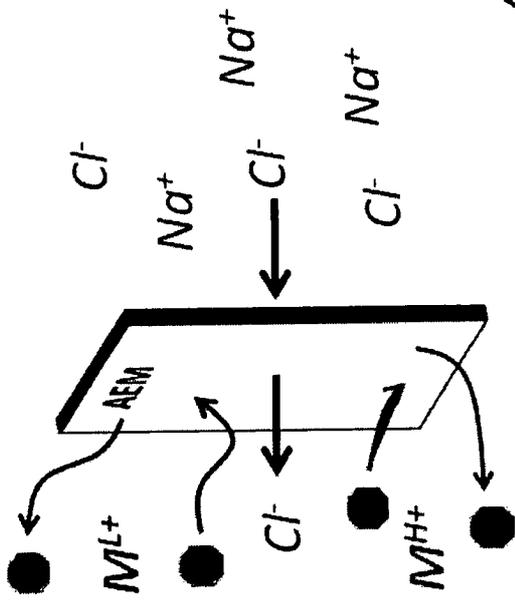
第 1A 圖



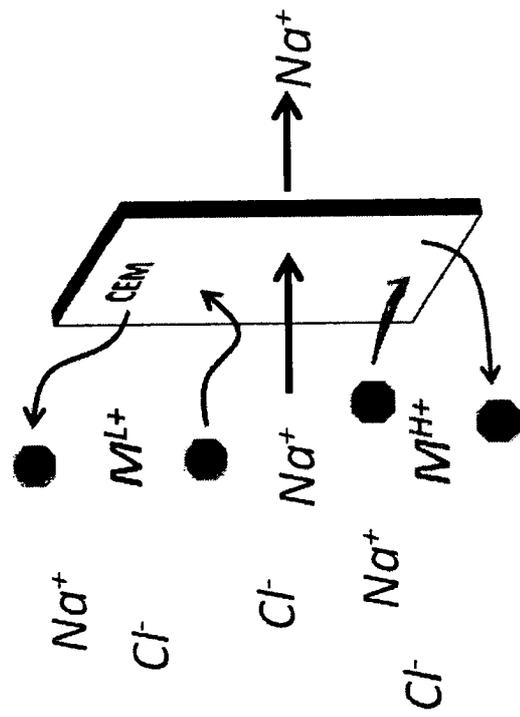
第 1B 圖



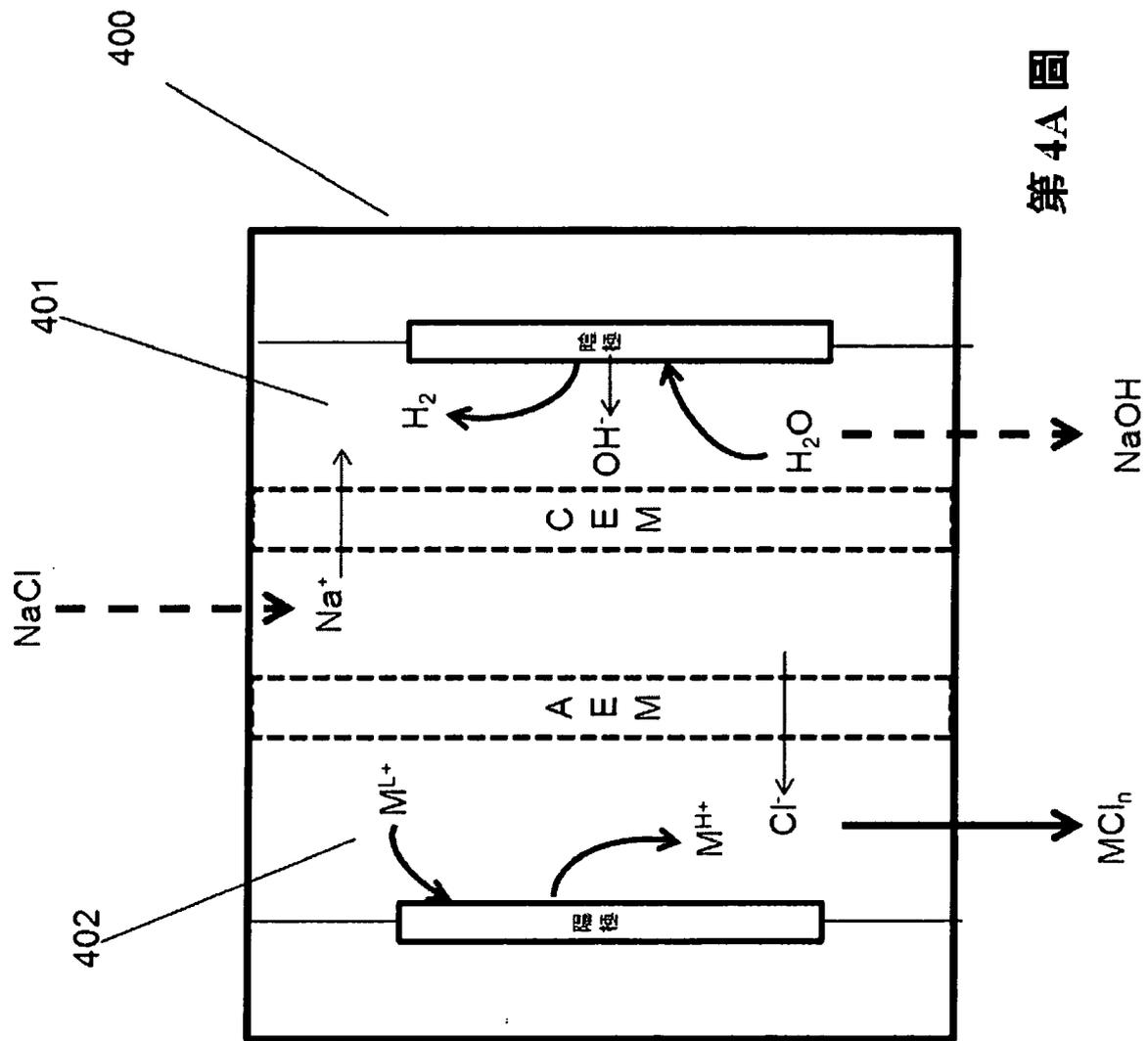
第 2 圖



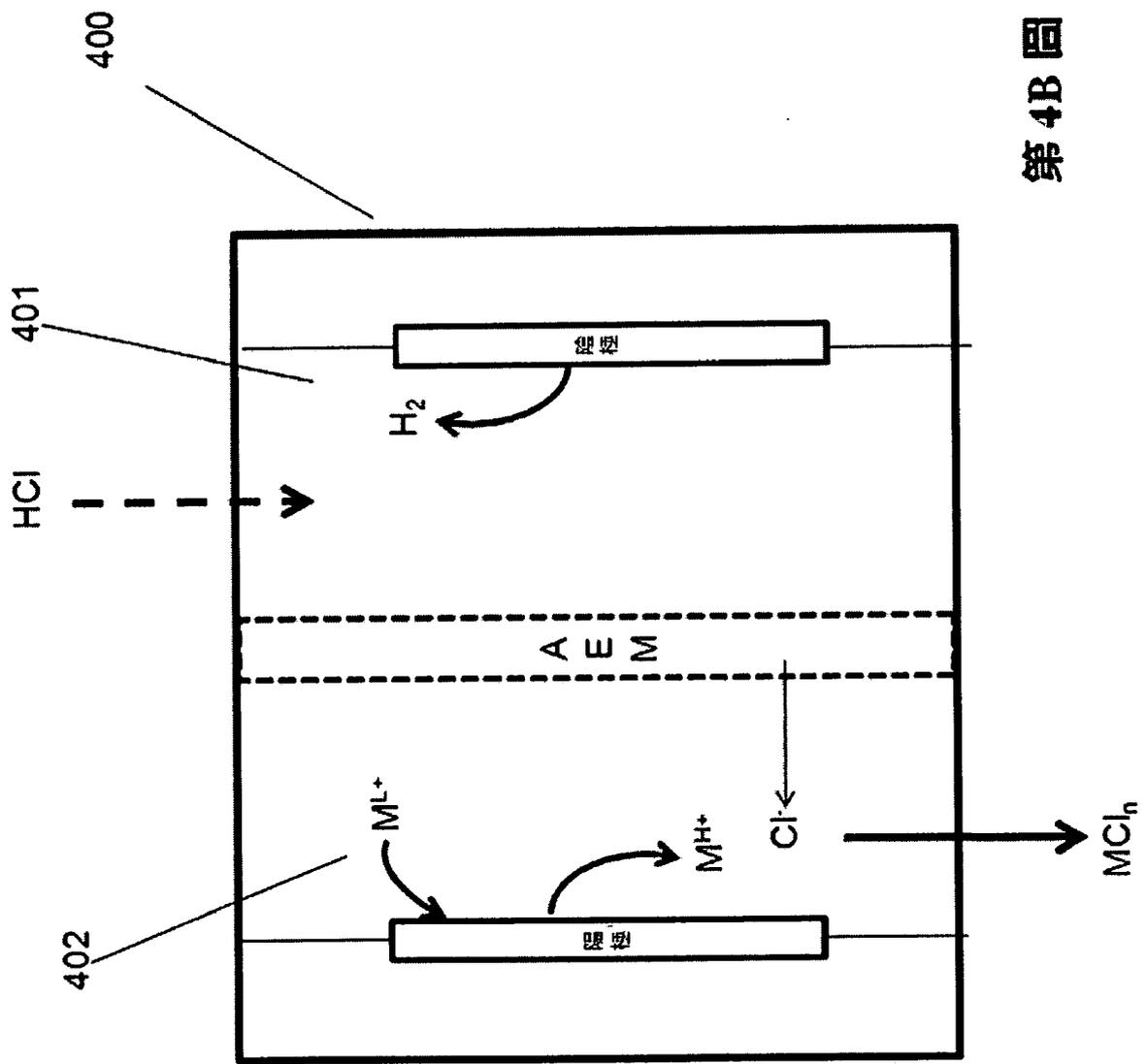
第3A圖



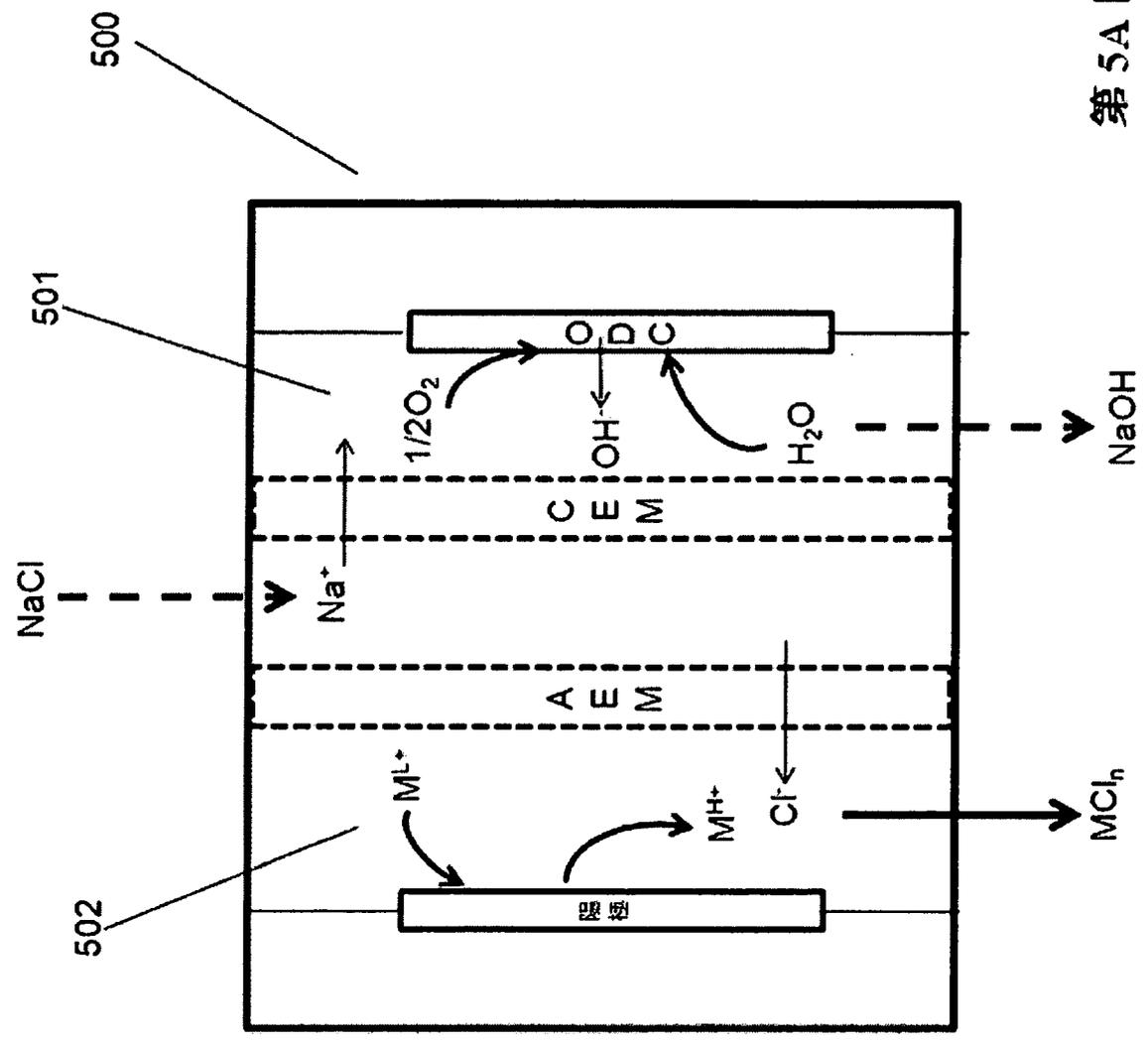
第3B圖



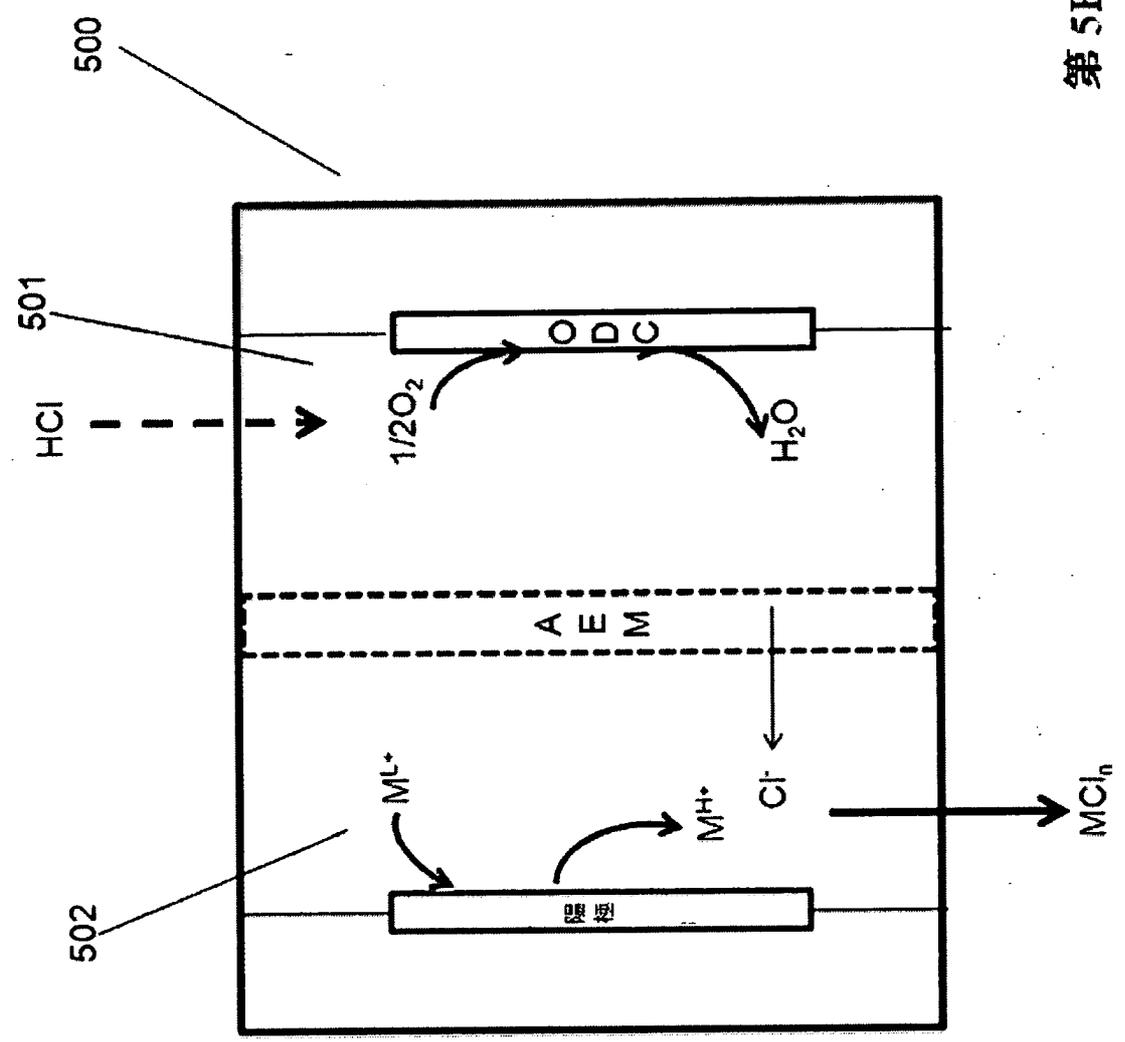
第4A圖



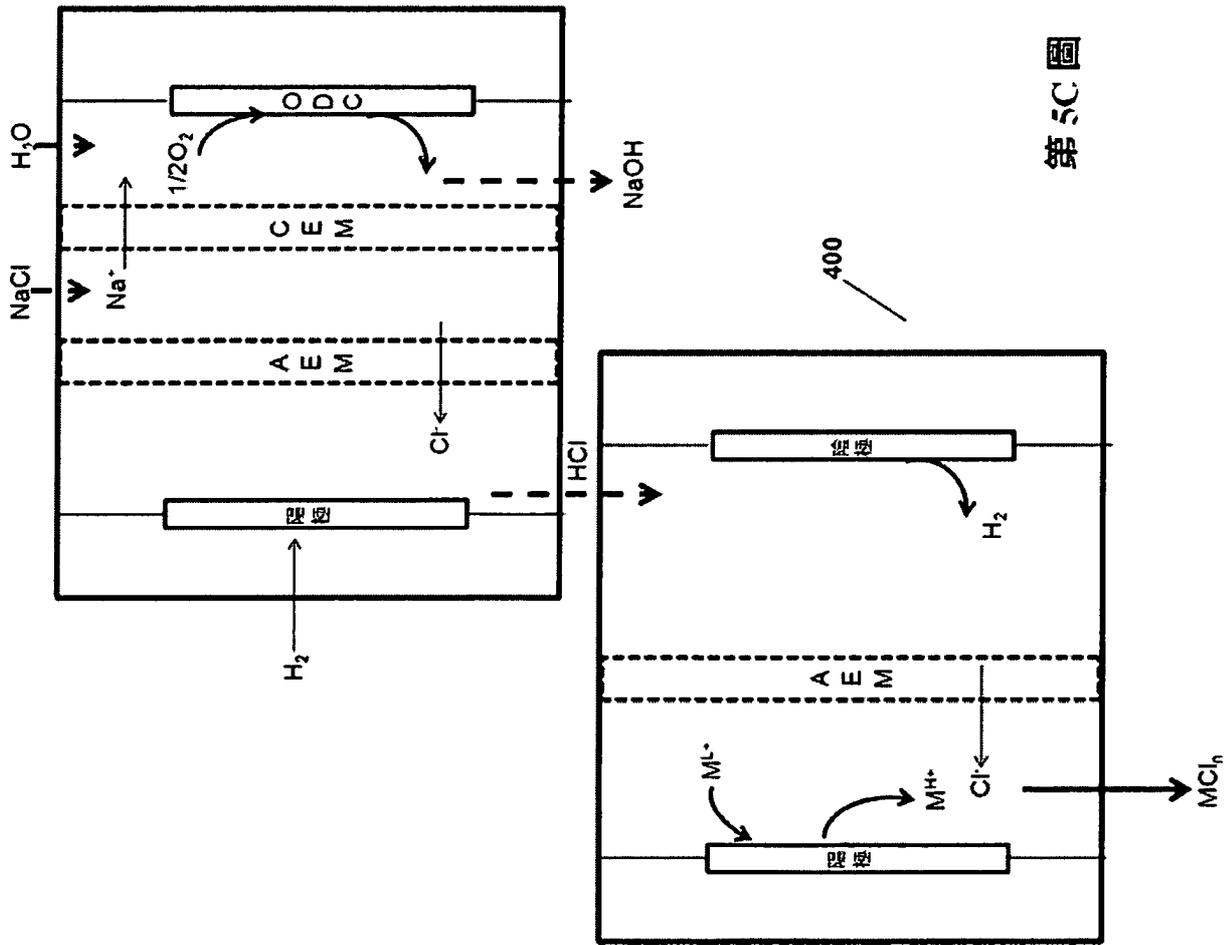
第4B圖



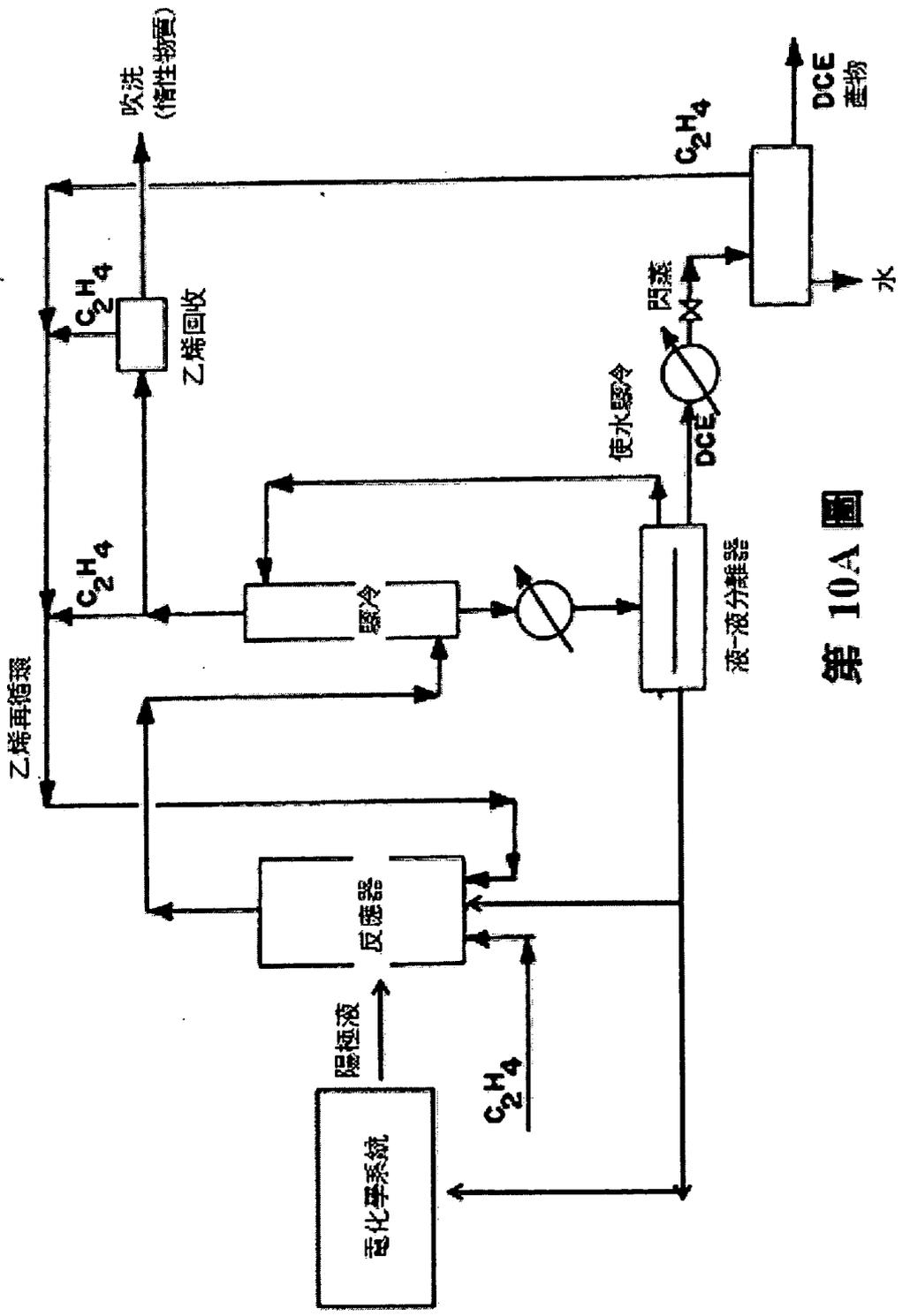
第 5A 圖



第 5B 圖

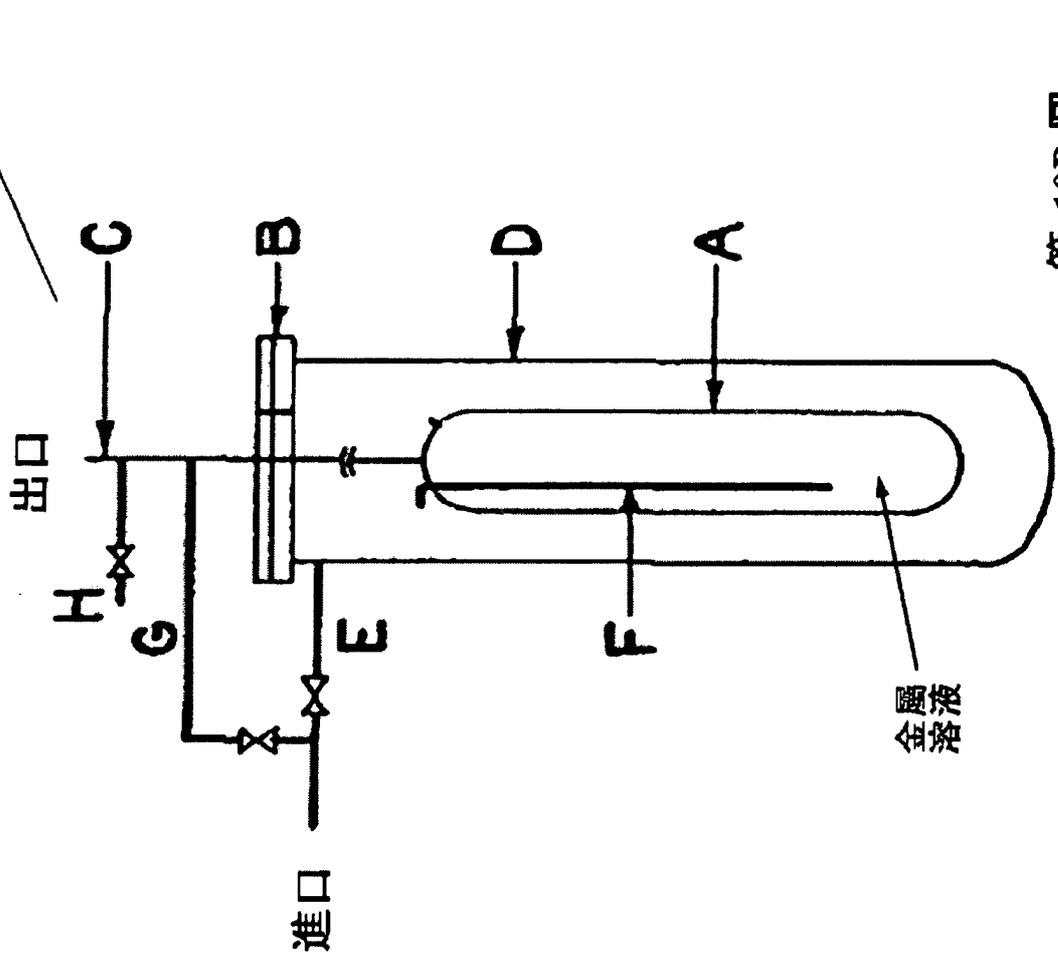


第5C圖

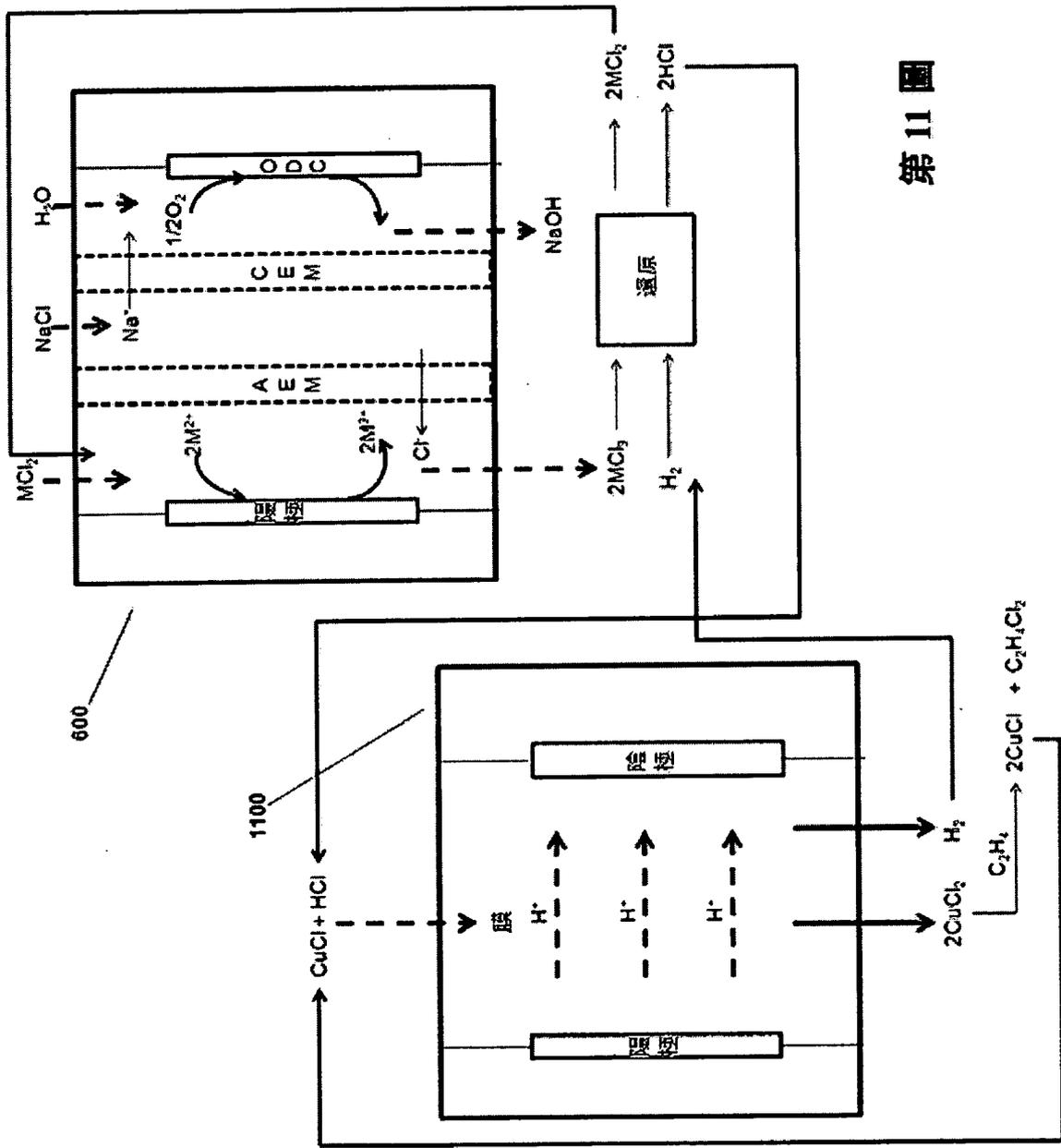


第 10A 圖

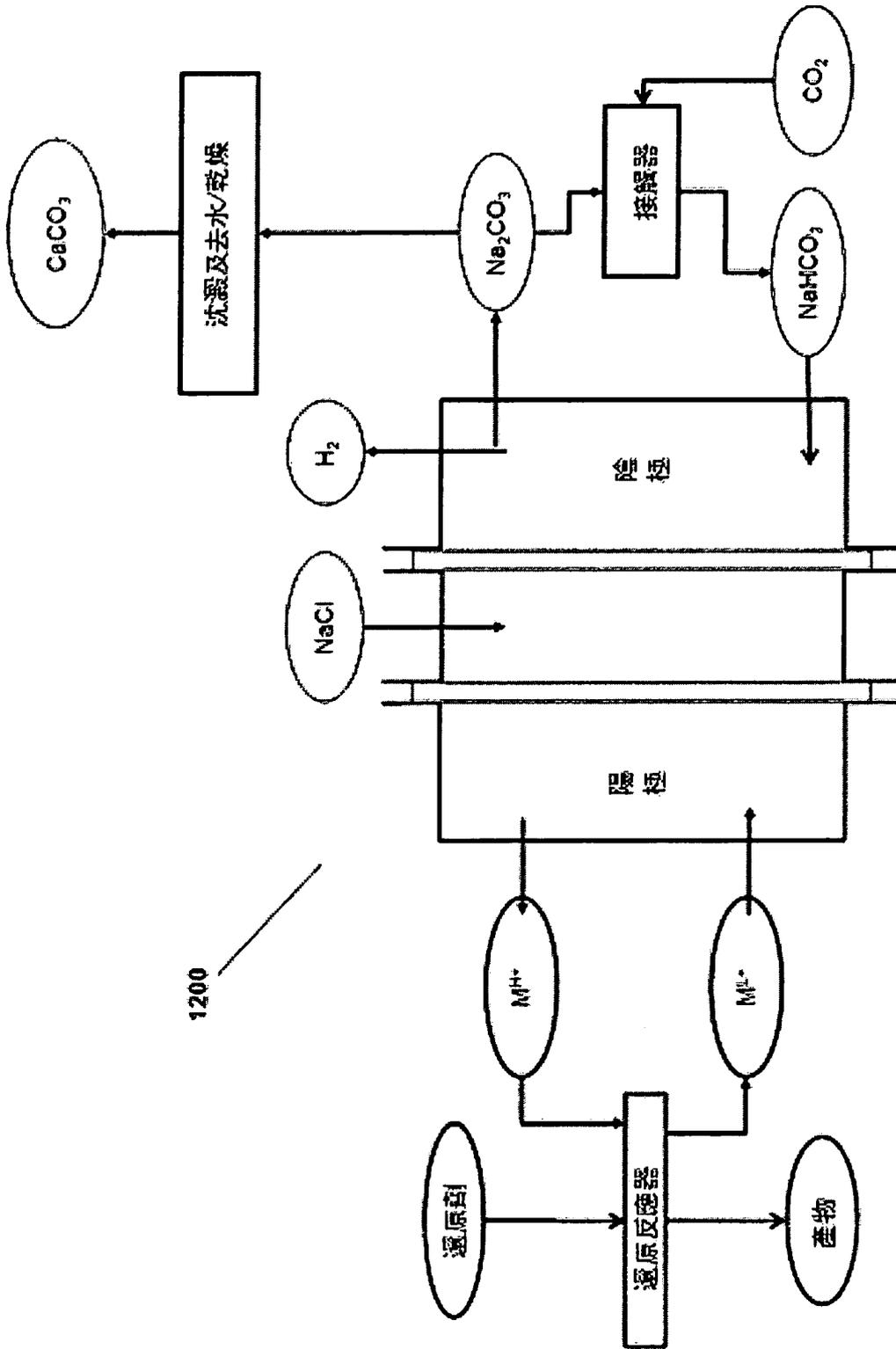
1000



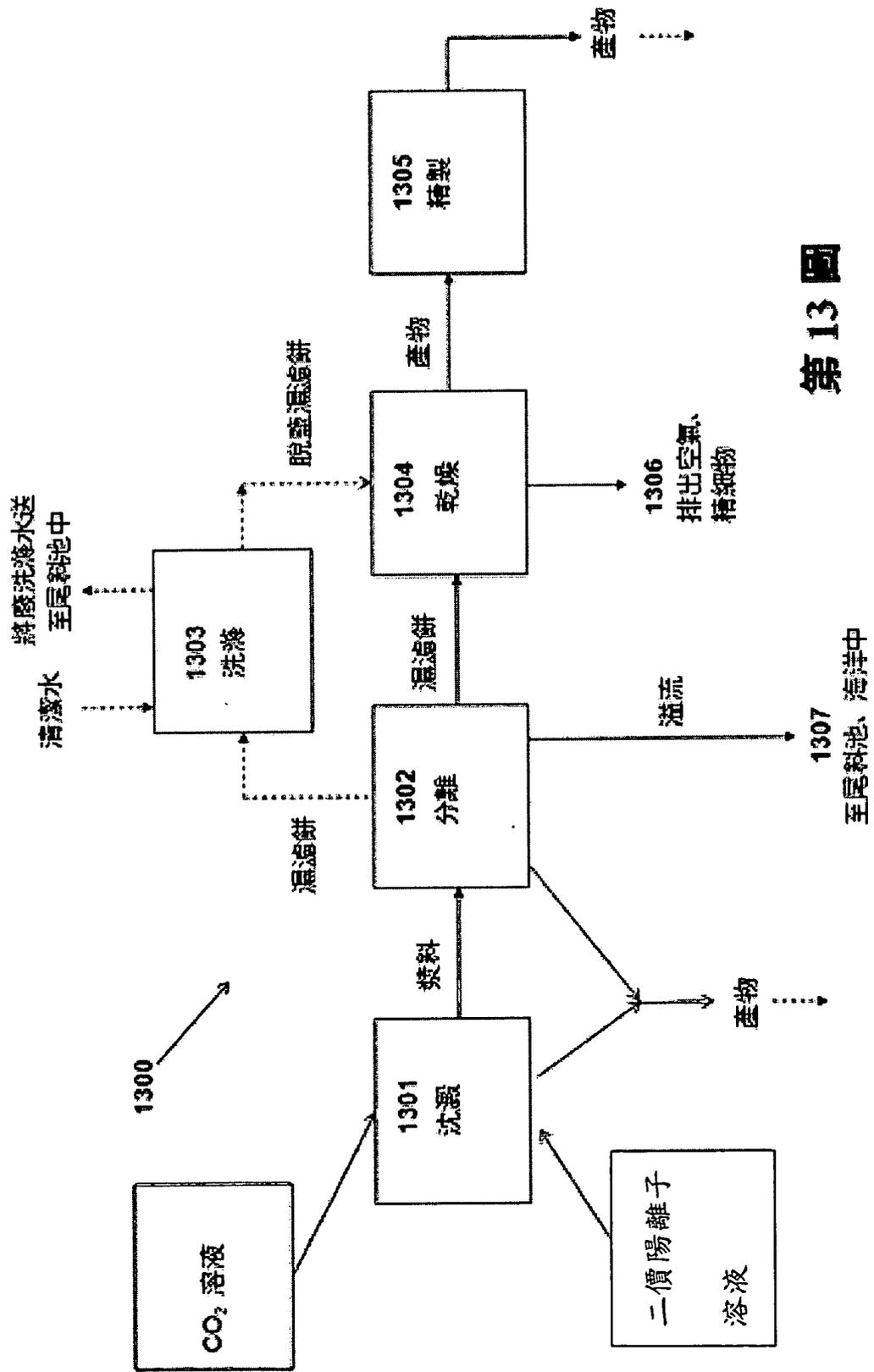
第 10B 圖



第 11 圖



第12圖



第 13 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 100A 電化學系統
- 100B 電化學系統
- 200 電化學系統
- 400 電化學系統/系統
- 401 陰極電解質
- 402 陽極電解質
- 500 電化學系統
- 501 陰極電解質
- 502 陽極電解質
- 600 系統/電化學系統
- 800 系統/電化學系統
- 900 系統/電化學系統
- 1000 反應器系統
- 1100 CuCl-HCl 電化學系統
- 1200 系統/電化學系統
- 1300 製程

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：101117696

※ 申請日期：101-5-18

※ IPC 分類：C25B 1/02 (2006.01)
 1/16 (2006.01)
 1/26 (2006.01)
 9/00 (2006.01)
 15/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

利用金屬氧化之電化學氫氧化物系統及方法
 ELECTROCHEMICAL HYDROXIDE SYSTEMS AND
 METHODS USING METAL OXIDATION

二、中文發明摘要：

本發明提供用於電化學電解槽之方法及系統，該電化學電解槽包括陽極及陰極，其中使該陽極以使該金屬離子自較低氧化態轉化成較高氧化態之方式與金屬離子接觸。使該呈較高氧化態之金屬離子與氫氣、不飽和烴及/或飽和烴反應，形成產物。

三、英文發明摘要：

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 in a manner 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 hydrogen gas, an unsaturated hydrocarbon, and/or a saturated hydrocarbon to form products.

鉍、鋳、鉛及其組合。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該金屬離子選自由鐵、鉻、銅及錫組成之群。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該金屬離子為銅。

7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該金屬離子之該較低氧化態為 1+、2+、3+、4+或 5+。

8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該金屬離子之該較高氧化態為 2+、3+、4+、5+或 6+。

9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該金屬離子為銅，其自 Cu^+ 轉化成 Cu^{2+} ；該金屬離子為鐵，其自 Fe^{2+} 轉化成 Fe^{3+} ；該金屬離子為錫，其自 Sn^{2+} 轉化成 Sn^{4+} ；該金屬離子為鉻，其自 Cr^{2+} 轉化成 Cr^{3+} ；該金屬離子為鉑，其自 Pt^{2+} 轉化成 Pt^{4+} ；或其組合。

10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中在該陽極處不使用或形成氣體。

11. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其進一步包含將配位基添加至該陽極電解質中，電解質其中該配位基與該金屬離子相互作用。

12. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其進一步包含使不飽和烴或飽和烴與包含該呈該較高氧化態之金屬離子、該鹼金屬離子及該配位基之該陽極電解質反應，其中該

反應在水性介質中進行。

13. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該不飽和烴或該飽和烴與包含該呈該較高氧化態之金屬離子與該鹼金屬離子之該陽極電解質的該反應為使用呈該較高氧化態之該金屬鹵化物或該金屬硫酸鹽進行的鹵化或磺化，分別產生鹵烴或磺化烴，以及呈該較低氧化態之該金屬鹵化物或該金屬硫酸鹽。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中使呈該較低氧化態之該金屬鹵化物或該金屬硫酸鹽再循環回該陽極電解質中。

15. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中包含該呈該較高氧化態之金屬離子的該陽極電解質進一步包含該呈該較低氧化態之金屬離子。

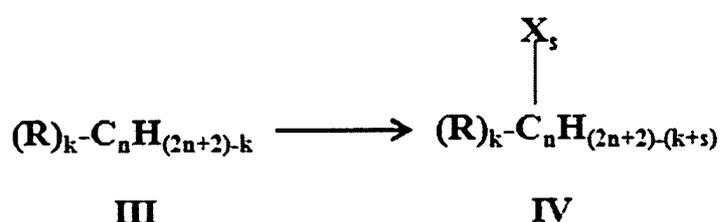
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該不飽和烴為乙烯，其與包含該呈較高氧化態之金屬離子的該陽極電解質反應而形成二氯化乙烯。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該反應進一步形成氯乙醇、三氯乙烷、水合三氯乙醛或其組合。

18. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該不飽和烴為乙烯、丙烯或丁烯，其與包含該呈較高氧化態之金屬離子的該陽極電解質反應而分別形成二氯乙烷、二氯丙烷或 1,4-二氯丁烷。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其進一步包含由該二氯乙烷形成氯乙烯單體且由該氯乙烯單體形成聚(氯乙烯)。

20. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該飽和烴為式 III 化合物，其在鹵化或磺化後得到式 IV 化合物：



其中 n 為 2 至 10；k 為 0 至 5；且 s 為 1 至 5；

R 獨立地選自氫、鹵素、-COOR'、-OH 及 -NR'(R'')，其中 R' 及 R'' 獨立地選自氫、烷基及經取代之烷基；且

X 為選自氯、溴及碘之鹵素；-SO₃H；或 -OSO₂OH。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該式 III 化合物為甲烷、乙烷或丙烷。

22. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該水性介質包含 5 wt% 至 90 wt% 水。

23. 一種用於申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之系統，其包含：

陽極，其與包含金屬離子與鹼金屬離子之陽極電解質接觸，其中該陽極經組態以將該金屬離子自較低氧化態

氧化成較高氧化態；

陰極，其與陰極電解質接觸；及

反應器，其可操作地連接至該陽極腔室且經組態以使包含該呈該較高氧化態之金屬離子與該鹼金屬離子之該陽極電解質與不飽和烴或飽和烴在水性介質中反應，其中該水性介質包含 5 wt% 以上水。

24. 如申請專利範圍第 23 項之系統，其進一步包含該陽極電解質中之配位基，其中該配位基經組態以與該金屬離子相互作用。

25. 如申請專利範圍第 23 項之系統，其中該陰極為氣體擴散陰極，其經組態以使氧氣與水反應形成氫氧根離子；陰極為產生氫氣型陰極，其經組態以藉由還原水形成氫氣及氫氧根離子；該陰極為產生氫氣型陰極，其經組態以將鹽酸還原成氫氣；或該陰極為氣體擴散陰極，其經組態以使鹽酸與氧氣反應形成水。

26. 如申請專利範圍第 23 至 25 項中任一項之系統，其中該陽極經組態而不形成氣體。

27. 如申請專利範圍第 23 至 25 項中任一項之系統，其進一步包含沈澱器，該沈澱器經組態以使該陰極電解質與二價陽離子接觸，形成碳酸鹽及/或碳酸氫鹽產物。

28. 如申請專利範圍第 23 至 25 項中任一項之系統，其

中該金屬離子為銅。

29. 如申請專利範圍第 23 至 25 項中任一項之系統，其中該不飽和烴為乙烯。

30. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該不飽和烴為 C2-C10 烯烴或該飽和烴為 C2-C10 烷烴，其中該不飽和烴或該飽和烴與包含該呈該較高氧化態之金屬離子之該陽極電解質之反應產生鹵烴或磺化烴，且該金屬離子呈較低氧化態。

31. 如申請專利範圍第 23 項之系統，其中該不飽和烴為 C2-C10 烯烴或該飽和烴為 C2-C10 烷烴，其中該反應器係裝配成使該不飽和烴或該飽和烴與包含該呈該較高氧化態之金屬離子之該陽極電解質反應而產生鹵烴或磺化烴，且該金屬離子呈較低氧化態。