



(21) 申请号 202280066996.9

岸川洋介 山内昭佳

(22) 申请日 2022.10.03

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

(30) 优先权数据

公司 11322

2021-163668 2021.10.04 JP

专利代理师 龙淳 崔仁娜

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2024.04.02

C25B 1/14 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C01B 32/935 (2006.01)

PCT/JP2022/037022 2022.10.03

C01B 32/942 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C07C 1/32 (2006.01)

W02023/058619 JA 2023.04.13

C07C 11/24 (2006.01)

C25B 1/18 (2006.01)

(71) 申请人 学校法人同志社

地址 日本

申请人 大金工业株式会社

(72) 发明人 后藤琢也 渡边崇 铃木祐太

福田晴香 山田敦也 矶贝智弘

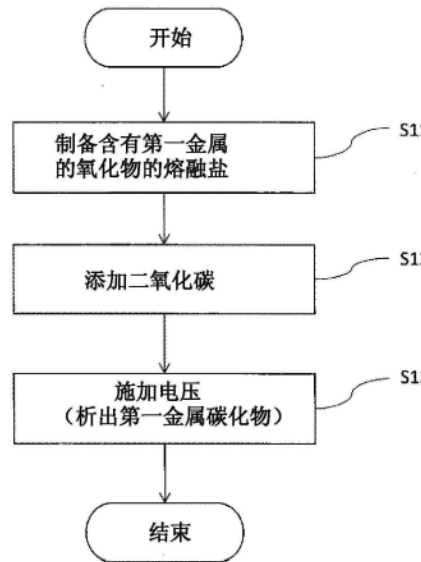
权利要求书1页 说明书18页 附图13页

(54) 发明名称

金属碳化物和烃的制造方法以及金属碳化物组合物

(57) 摘要

本发明提供一种作为碳源使用二氧化碳且作为金属源使用金属氧化物的金属碳化物的制造方法、和从作为碳源使用二氧化碳且作为金属源使用金属氧化物得到的金属碳化物制造烃的方法、以及金属碳化物组合物。金属碳化物的制造方法包括：制备含有第一金属的氧化物的熔融盐的步骤；向上述熔融盐中添加二氧化碳的步骤；和对含有上述二氧化碳的熔融盐施加电压，得到含有上述第一金属的碳化物的析出物的步骤。烃的制造方法还包括将上述第一金属的碳化物水解，得到含有烃的气体和上述第一金属的氢氧化物的步骤。



1. 一种金属碳化物的制造方法,其特征在于,包括:
制备含有第一金属的氧化物的熔融盐的步骤;
向所述熔融盐中添加二氧化碳的步骤;和
对含有所述二氧化碳的熔融盐施加电压,得到含有所述第一金属的碳化物的析出物的步骤。
2. 如权利要求1所述的金属碳化物的制造方法,其特征在于:
所述熔融盐中还含有第二金属的卤化物。
3. 如权利要求2所述的金属碳化物的制造方法,其特征在于:
所述第一金属与所述第二金属相同。
4. 如权利要求2或3所述的金属碳化物的制造方法,其特征在于:
所述卤化物中的卤素包含氯。
5. 如权利要求2或3所述的金属碳化物的制造方法,其特征在于:
所述卤化物中的卤素包含氟。
6. 如权利要求1~3中任一项所述的金属碳化物的制造方法,其特征在于:
所述析出物中还含有选自碳、所述第一金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物、氢化物和过氧化物、以及所述熔融盐所含的第一金属以外的金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物和碳化物中的至少一种。
7. 如权利要求1~3中任一项所述的金属碳化物的制造方法,其特征在于:
所述第一金属含有选自碱金属和碱土金属中的至少一种。
8. 如权利要求1~3中任一项所述的金属碳化物的制造方法,其特征在于:
所述第一金属含有选自锂、钠、钾和钙中的至少一种。
9. 一种烃的制造方法,其特征在于,包括:
制备含有第一金属的氧化物的熔融盐的步骤;
向所述熔融盐中添加二氧化碳的步骤;
对含有所述二氧化碳的熔融盐施加电压,得到含有所述第一金属的碳化物的析出物的步骤;和
将所述第一金属的碳化物水解,得到含有烃的气体和所述第一金属的氢氧化物的步骤。
10. 如权利要求9所述的烃的制造方法,其特征在于,还包括:
将所述氢氧化物脱水,得到所述第一金属的氧化物的步骤;和
将所得到的所述氧化物再利用于所述熔融盐的制备的步骤。
11. 如权利要求9或10所述的烃的制造方法,其特征在于:
所述烃为乙炔。
12. 如权利要求9或10所述的烃的制造方法,其特征在于:
所述气体含有乙炔、以及选自乙烯、乙烷、甲烷和氢中的至少一种。
13. 一种金属碳化物组合物,其特征在于:
含有作为主成分的第一金属的碳化物,
还含有选自碳、所述第一金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物、氢化物和过氧化物、以及所述第一金属以外的金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物和碳化物中的至少一种。

金属碳化物和烃的制造方法以及金属碳化物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及金属碳化物和烃的制造方法以及金属碳化物组合物。

背景技术

[0002] 乙炔作为各种有机化合物的原料,是工业上非常重要的物质。乙炔通常通过金属碳化物(主要是碳化钙)与水的反应获得。

[0003] 碳化钙通常通过将生石灰(氧化钙)与焦炭的混合物在电炉内加热至高温来获得(例如专利文献1)。专利文献2中提出了将焦炭预先制成煤砖后再与生石灰混合的方案。根据专利文献2,由此能够更有效地得到碳化钙。专利文献3中提出了通过将氯化锂熔融电解得到的金属锂与炭黑等碳粉末反应,制造碳化锂的方法。非专利文献1中提出了通过将氢氧化锂熔融盐电解得到的金属锂与二氧化碳等碳源进行反应,制造碳化锂,将副产的氢氧化锂再利用用于熔融盐电解的方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开昭61—178412号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2018—35328号公报

[0008] 专利文献3:日本特开平2—256626号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:McEnaney JM,Rohr BA,Nielander AC,Singh AR,King LA,Norskov JK,Jaramillo TF“A cyclic electrochemical strategy to produce acetylene from CO_2 , CH_4 , or alternative carbon sources.”Sustain Energy Fuels 4:2752—2759(2020)

发明内容

[0011] 发明要解决的技术问题

[0012] 在制造金属碳化物时,通常需要将原料加热至 2000°C 以上。因此,存在不仅能效低,还产生大量二氧化碳的问题。另外,从近年来的全球变暖对策的观点出发,强烈需要作为碳源使用二氧化碳,但在专利文献1~3中,作为金属碳化物的碳源,仅是使用碳本身。在非专利文献1中,虽然作为碳源之一列举了二氧化碳,但还记载了在使用二氧化碳作为碳源的情况下,会产生大量的副产物,因此从法拉第效率的观点出发,优选使用石墨碳作为碳源。

[0013] 本发明的目的在于提供一种金属碳化物的制造方法,其中,作为碳源使用二氧化碳且作为金属源使用金属氧化物。本发明还提供一种制造烃的方法,其中,从作为碳源使用二氧化碳且作为金属源使用金属氧化物得到的金属碳化物制造烃。本发明还提供一种金属碳化物组合物。

[0014] 用于解决技术问题的技术方案

[0015] 本发明包括以下的方式。

[0016] [1]一种金属碳化物的制造方法,其中,包括:制备含有第一金属的氧化物的熔融盐的步骤;向上述熔融盐中添加二氧化碳的步骤;和对含有上述二氧化碳的熔融盐施加电压,得到含有上述第一金属的碳化物的析出物的步骤。

[0017] [2]如上述[1]所述的金属碳化物的制造方法,其中,上述熔融盐中还含有第二金属的卤化物。

[0018] [3]如上述[2]所述的金属碳化物的制造方法,其中,上述第一金属与上述第二金属相同。

[0019] [4]如上述[2]或[3]所述的金属碳化物的制造方法,其中,上述卤化物中的卤素包含氯。

[0020] [5]如上述[2]或[3]所述的金属碳化物的制造方法,其中,上述卤化物中的卤素包含氟。

[0021] [6]如上述[1]~[5]中任一项所述的金属碳化物的制造方法,其中,上述析出物中还含有选自碳、上述第一金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物、氢化物和过氧化物、以及上述熔融盐所含的第一金属以外的金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物和碳化物中的至少一种。

[0022] [7]如上述[1]~[6]中任一项所述的金属碳化物的制造方法,其中,上述第一金属含有选自碱金属和碱土金属中的至少一种。

[0023] [8]如上述[1]~[7]中任一项所述的金属碳化物的制造方法,其中,上述第一金属含有选自锂、钠、钾和钙中的至少一种。

[0024] [9]一种烃的制造方法,其中,包括:制备含有第一金属的氧化物的熔融盐的步骤;向上述熔融盐中添加二氧化碳的步骤;对含有上述二氧化碳的熔融盐施加电压,得到含有上述第一金属的碳化物的析出物的步骤;和将上述第一金属的碳化物水解,得到含有烃的气体和上述第一金属的氢氧化物的步骤。

[0025] [10]如上述[9]所述的烃的制造方法,其中,还包括:将上述氢氧化物脱水,得到上述第一金属的氧化物的步骤;和将所得到的上述氧化物再用于上述熔融盐的制备的步骤。

[0026] [11]如上述[9]或[10]所述的烃的制造方法,其中,上述烃为乙炔。

[0027] [12]如上述[9]~[11]中任一项所述的烃的制造方法,其中,上述气体含有乙炔、以及选自乙烯、乙烷、甲烷和氢中的至少一种。

[0028] [13]一种金属碳化物组合物,其中,含有作为主成分的第一金属的碳化物,还含有选自碳、上述第一金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物、氢化物和过氧化物、以及上述第一金属以外的金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物和碳化物中的至少一种。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,能够提供作为碳源使用二氧化碳且作为金属源使用金属氧化物的金属碳化物的制造方法、和从作为碳源使用二氧化碳且作为金属源使用金属氧化物得到的金属碳化物制造烃的方法、以及金属碳化物组合物。

附图说明

[0031] 图1是示出本发明所涉及的金属碳化物的制造方法的流程图。

- [0032] 图2是示出本发明所涉及的烃的制造方法的流程图。
- [0033] 图3是示出本发明所涉及的其他烃的制造方法的流程图。
- [0034] 图4A是示出实施例1所得到的水解物的GC-MS分析结果的一部分的图。
- [0035] 图4B是示出实施例1所得到的水解物的拉曼分光分析结果的图。
- [0036] 图4C是示出实施例1所得到的水解物的XRD分析结果的图。
- [0037] 图5是示出实施例2所得到的析出物的XRD分析结果的图。
- [0038] 图6是示出实施例3所得到的水解物的GC-MS分析结果的一部分的图。
- [0039] 图7是示出实施例4所得到的水解物的GC-MS分析结果的一部分的图。
- [0040] 图8是示出实施例5所得到的析出物的XRD分析结果的图。
- [0041] 图9是示出实施例6所得到的水解物的GC-MS分析结果的图。
- [0042] 图10是示出在实施例7~9中生成的气体的GC-MS分析结果的图。
- [0043] 图11是示出在实施例10中为了制造金属碳化物而进行通电时,相对于参比电极的工作电极的电位变化的图。
- [0044] 图12是示出在实施例10中为了制造金属碳化物而进行通电后,工作电极的外观的照片。
- [0045] 图13是示出在实施例11中为了制造金属碳化物而进行通电后,工作电极的外观的照片。
- [0046] 图14是示出在实施例12~15中为了制造金属碳化物而进行通电时,相对于参比电极的工作电极的电位变化的图。
- [0047] 图15是示出在实施例13中为了制造金属碳化物而进行通电后,工作电极的外观的照片。
- [0048] 图16是示出在实施例16中为了制造金属碳化物而进行通电时,相对于参比电极的工作电极的电位变化的图。
- [0049] 图17是示出在实施例16中为了制造金属碳化物而进行通电后,工作电极的外观的照片。
- [0050] 图18是示出实施例16所得到的析出物的XRD分析结果的图。
- [0051] 图19是示出在实施例16中再生的金属氧化物的XRD分析结果的图。

具体实施方式

[0052] 在本发明的金属碳化物的制造方法中,对含有金属氧化物和二氧化碳(CO₂)的熔融盐施加电压,得到金属碳化物。根据该使用熔融盐的方法,能够在800°C以下的相对低温下,使反应迅速进行,高效地得到金属碳化物。并且,由于使用金属氧化物,二氧化碳在熔融盐中的溶解度变高。因此,能够利用更小的电解浴以更高的生产性、选择性、安全性得到目的金属碳化物。而且,能够将被认为是全球变暖的原因的CO₂有效地用作碳源。

[0053] 本发明还包括将通过上述方法得到的金属碳化物水解而得到烃的步骤。根据该方法,能够高效地得到高纯度的烃。而且,由于能够从CO₂制造工业上重要的烃(代表性的有乙炔),所以本发明的方法从环境保全的观点而言也非常有用。

[0054] 本发明包括:将制造烃时副产的金属氢氧化物作为用于制造上述金属碳化物的金属源进行再利用的步骤。由此,能够构筑起一个循环利用系统,其中包括:使用第一金属的

氧化物的第一金属碳化物的制造;和利用第一金属碳化物的烃的制造。因此,能够有效利用资源。

[0055] 本发明包括含有第一金属的碳化物的碳化物组合物。该碳化物组合物能够用于烃的制造。

[0056] [金属碳化物的制造方法]

[0057] 本发明所涉及的金属碳化物的制造方法包括:制备含有第一金属的氧化物的熔融盐的步骤;向熔融盐添加二氧化碳的步骤;和对含有二氧化碳的熔融盐施加电压,得到含有第一金属的碳化物的析出物的步骤。图1是示出本发明所涉及的金属碳化物的制造方法的流程图。

[0058] (I) 熔融盐的制备 (S11)

[0059] 首先,制备含有第一金属的氧化物的熔融盐。第一金属的氧化物是目的金属碳化物的金属源。方便起见,将电解浴中所含的金属盐(含有金属氧化物),将其未完全电离的情况包括在内,称为熔融盐。

[0060] (第一金属的氧化物)

[0061] 第一金属的氧化物没有特别限定,可以根据目的金属碳化物适当选择。其中,第一金属优选为选自碱金属和碱土金属中的至少一种。这是因为碱金属和碱土金属与其他金属相比,离子化能量小,容易电离。

[0062] 作为碱金属,可以列举选自锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)和钫(Fr)中的至少一种。作为优选的碱金属,可以列举选自Li、Na、K、Rb和Cs中的至少一种。特别优选为选自Li、Na、K和Cs中的至少一种。

[0063] 作为碱土金属,优选为选自铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)和镭(Ra)中的至少一种。作为优选的碱土金属,可以列举选自Mg、Ca、Sr和Ba中的至少一种。

[0064] 其中,考虑到第一金属的氧化物与水的反应性时,第一金属优选为Li、Na、K和Ca。从廉价的方面考虑,更优选为Na和Ca,从安全性、毒性等操作性的方面考虑,更优选为Li和Ca。

[0065] 从氢氧化物在水中的溶解性高的方面考虑,第一金属优选为Li、Na、K和Cs。第一金属的氢氧化物在水中的溶解性高时,在后工序中的第一金属的再利用效率提高。在烃的制造方法中,金属碳化物被水解。此时,与烃一同,副生成第一金属的氢氧化物。烃通常难溶于水,因此能够容易地以气体方式取出。另外,析出物所含的碳在水中沉淀或悬浮。副产的第一金属的氢氧化物溶解在水中时,能够通过过滤高效去除碳。从滤液中去除水,则能够回收第一金属的氢氧化物。将该第一金属的氢氧化物脱水,则能够得到第一金属的氧化物。也就是说,第一金属的氢氧化物在水中的溶解性越高,则越容易回收第一金属的氧化物。所得到的第一金属的氧化物能够再用于上述熔融盐的制备。另一方面,第一金属的氢氧化物在水中的溶解性越低,则越能够降低回收时所需的能耗。从降低能耗的观点出发,第一金属优选为Ca。

[0066] 熔融盐所含的第一金属的氧化物的量没有特别限定。从反应效率的观点出发,相对于电解浴中熔融盐的总摩尔数,第一金属的氧化物的摩尔数优选为1摩尔%以上,更优选为2摩尔%以上,特别优选为3摩尔%以上。相对于电解浴中熔融盐的总摩尔数,第一金属的氧化物的摩尔数优选为20摩尔%以下,更优选为15摩尔%以下,特别优选为10摩尔%以下。

在一个方式中,相对于电解浴中熔融盐的总摩尔数,第一金属的氧化物的摩尔数为1摩尔%以上20摩尔%以下。

[0067] (其他金属盐)

[0068] 熔融盐中优选含有第一金属的氧化物以外的其他金属盐。其他金属盐在电解浴中主要发挥作为电解质的功能。其他金属盐还能够使第一金属的氧化物容易熔融。作为其他金属盐,可以列举金属(以下称为第二金属)的离子与其抗衡离子(以下称为第二阴离子)的盐。

[0069] 第二金属与第一金属可以相同,也可以不同。第二金属与第一金属相同时,容易生成第一金属的碳化物。在第二金属与第一金属相同的情况下,第二阴离子为氧化物离子以外的离子。

[0070] 其他金属盐只要能够使作为目的物质的金属碳化物稳定析出,就没有特别限定。其中,其他金属盐优选在800℃以下的温度熔融。

[0071] 作为第二金属,可以列举例如碱金属、碱土金属、稀土元素、铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)、锌(Zn)、镉(Cd)、金(Au)、银(Ag)、铜(Cu)。碱金属和碱土金属如上所述。作为稀土元素,可以列举钪(Sc)、钇(Y)、镧系元素和铪系元素。其中,从其他金属盐的熔融温度容易降低的方面考虑,优选选自碱金属和碱土金属中的至少一种。

[0072] 作为第二阴离子,可以列举例如碳酸离子(CO_3^{2-})、硫酸离子、磷酸离子、硝酸离子、乙酸离子、羧酸离子、氧化物离子(O_2^-)、卤素离子。其中,从其他金属盐的熔融温度容易降低的方面考虑,优选卤素离子。卤素的电子亲和力大。

[0073] 作为卤素,可以列举选自氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)和砹(At)中的至少一种。作为优选的卤素,可以列举选自F、Cl、Br和I中的至少一种。特别优选F和/或Cl。从能够提高第一金属的氧化物和/或 CO_2 的溶解度的方面考虑,优选为F。

[0074] 从 CO_2 容易离子化的方面考虑,优选第二阴离子含有氧化物离子。作为第二金属的氧化物,可以列举例如选自与第一金属不同的碱金属和碱土金属中的至少一种金属的氧化物。

[0075] 作为其他金属盐,具体可以列举LiF、NaF、KF、RbF、CsF、LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、LiI、NaI、KI、RbI、CsI等卤化碱金属; MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 、 BaCl_2 、 MgBr_2 、 CaBr_2 、 SrBr_2 、 BaBr_2 、 MgI_2 、 CaI_2 、 SrI_2 、 BaI_2 等卤化碱土金属、 AlCl_3 等稀土元素的卤化物、 Li_2O 、 CaO 等第一金属以外的金属的氧化物、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等金属碳酸盐、 LiNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 等金属硝酸盐。其中,优选选自锂盐、钠盐和钾盐中的至少一种。特别优选选自Li、Na和K中的至少一种的氯化物和/或氟化物。

[0076] 其他金属盐能够单独使用1种,或者组合2种以上使用。其中,从容易降低熔融温度的方面考虑,优选组合2种以上其他金属盐使用。例如可以列举多种氯化物的组合、多种氟化物的组合、和1种以上氯化物与1种以上氟化物的组合。作为具体例,可以列举LiCl与KCl的组合、LiCl、KCl与 CaCl_2 的组合、LiF与NaF与KF的组合、NaF与NaCl的组合、NaCl与KCl与 AlCl_3 的组合。

[0077] 在多种金属盐的组合中,各金属盐的配合比没有特别限定。例如在LiCl与KCl的组合中,相对于LiCl与KCl的合计摩尔数,LiCl的摩尔数可以为30摩尔%以上、可以为45摩尔%以上、可以为50摩尔%以上。相对于LiCl与KCl的合计摩尔数,LiCl的摩尔数可以为90

摩尔%以下、可以为70摩尔%以下、可以为65摩尔%以下。在一个方式中,相对于LiCl与KCl的合计摩尔数、LiCl的摩尔数可以为45摩尔%以上90摩尔%以下。

[0078] (II) 二氧化碳的添加(S12)

[0079] 之后,向熔融状态的熔融盐中添加含有二氧化碳的气体。含有二氧化碳的气体(以下有时称为CO₂气体)以气体状态与液体状态的熔融盐接触。可以将CO₂气体吹入电解浴的气相部,使其与熔融盐的液面接触,也可以将CO₂气体吹入熔融盐中。CO₂气体也可以是CO₂与不活泼气体(典型的为氩)的混合气体。可以在施加电压前,将充分量的CO₂气体添加至熔融盐中,也可以一边施加电压,一边将CO₂气体添加至熔融盐。

[0080] 吹入的CO₂不仅可以物理溶解于熔融盐中,也可以通过离子化,以碳酸离子(CO₃²⁻)的形式溶解在电解浴中。在熔融盐中,通过第一金属的氧化物的解离,生成第一金属离子和氧化物离子(O²⁻)。CO₂例如可以与存在于熔融盐中的上述氧化物离子反应,形成碳酸离子(CO₃²⁻)。即,由于第一金属的氧化物,CO₂在熔融盐中的溶解量增加,能够提高生产性。

[0081] 在第一金属为Li的情况下,在熔融盐中,通过第一金属的氧化物的解离,生成锂离子(Li⁺)和氧化物离子(O²⁻) (式1)。CO₂例如与上述氧化物离子反应,成为碳酸离子(CO₃²⁻) (式2)。

[0082] (式1) $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{O}^{2-}$

[0083] (式2) $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

[0084] CO₂气体的吹入量根据第一金属的氧化物的量适当设定即可。例如考虑到气体在熔融盐中的吸收效率时,CO₂气体的吹入量为熔融盐所含的第一金属的氧化物的当量以上。作为第一金属的氧化物,在熔融盐中含有29.9g的氧化锂的情况下,CO₂气体的吹入量可以为44.0g以上,可以为440g以上。通过使用适量的CO₂气体,能够抑制能耗、熔融盐的温度降低、分解反应等,还能够提高目的碳化物的收率。

[0085] 从能够促进CO₂向熔融盐的溶解的方面考虑,吹入的CO₂气体的气泡直径希望较小。CO₂气体的气泡直径优选为10mm以下,更优选为1mm以下。CO₂气体的气泡直径可以为100nm以上,可以为1μm以上。CO₂气体的气泡直径能够利用例如通过石英玻璃、高纯度氧化铝制多孔材料进行鼓泡、或者通过使用搅拌机搅拌、施加振动、或照射超声波的方式进行微细化。

[0086] CO₂气体优选预先加热至熔融盐的温度附近。通过预热,容易抑制熔融盐的温度降低而凝固。

[0087] (III) 施加电压(S13)

[0088] 接着,对熔融盐施加电压。由此,CO₃²⁻在阴极上被还原,得到含有第一金属的碳化物(第一金属碳化物)的析出物。含有第一金属碳化物的析出物析出于电位低的电极(阴极)的表面。作为副产物,会在阴极上生成碳。另一方面,在阳极上会生成氧和氯等卤素气体。

[0089] 在第一金属为Li的情况下,阴极析出作为第一金属的碳化锂(Li₂C₂) (式3)。在阴极上,由于副反应,会生成碳和金属锂(式4、5)。该副反应产生的碳和金属锂的一部分或全部通过进一步反应,可以成为碳化锂(式6)。或者,金属锂可以与物理溶解于熔融盐中的二氧化碳反应而成为碳化锂(式7)。

[0090] (式3) $2\text{Li}^+ + 2\text{CO}_3^{2-} + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2 + 6\text{O}^{2-}$

[0091] (式4) $2\text{CO}_3^{2-} + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{C} + 6\text{O}^{2-}$

[0092] (式5) $2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}$

[0093] (式6) $2\text{Li}+2\text{C}\rightarrow\text{Li}_2\text{C}_2$

[0094] (式7) $2\text{Li}+2\text{CO}_2\rightarrow\text{Li}_2\text{C}_2+2\text{O}_2$

[0095] 因金属的种类、条件,还可以由第一金属的氧化物与二氧化碳反应而生成第一金属的碳化物。例如在第一金属为Li的情况下,会产生碳化锂(式8)。

[0096] (式8) $\text{Li}_2\text{O}+2\text{CO}_2\rightarrow\text{Li}_2\text{C}_2+5/2\text{O}_2$

[0097] 另一方面,在阳极上, O_2^- 被氧化而产生氧(式9)。

[0098] (式9) $2\text{O}_2^-\rightarrow\text{O}_2+4\text{e}^-$

[0099] 在第一金属为Na、K或Ca的情况下,通过同样的反应,会析出碳化钠(Na_2C_2)、碳化钾(K_2C_2)或碳化钙(CaC_2)。其他的第一金属的情况也是相同。

[0100] 在阳极上, O_2^- 被氧化而产生氧。在阳极上产生的氧被排出至气相中。也能够回收该氧气,用于其他用途。

[0101] 电压的施加在能够维持熔融盐的熔融状态的温度下进行。电解浴的温度例如可以为350℃以上,可以为400℃以上。电解浴的温度例如可以为800℃以下,可以为700℃以下。根据本发明,能够在这样的相对低温下进行反应,因此能效高。

[0102] 设定施加电压,以使得阴极电位在析出碳的电位(E_c)与析出第一金属的电位(E_m)之间。由此,能够更加提高第一金属碳化物的选择性。阴极的电位过高(偏不活泼)时,主要析出碳,目的的第一金属碳化物的生成量容易减少。阴极的电位过低(偏活泼)时,虽然生成第一金属碳化物,但熔融盐中所含的金属之中,该熔融盐中的氧化还原电位最高的金属主要地析出。在熔融盐中,存在该熔融盐中的氧化还原电位相近的多种金属的情况下,有时也会析出多种金属的合金。例如,熔融盐含有LiCl、KCl和 Li_2O (5mol%)的情况下,阴极电位为0.0V以上1.0V以下(Li^+/Li 基准)即可。电压可以是直流,也可以是间歇的(脉冲电解),还可以重叠交流。电位 E_c 和 E_m 可以通过在所使用的熔融盐中例如使用Ni电极进行循环伏安法测定来确定。

[0103] 电流值根据 CO_2 的每单位时间的供给量适当设定即可。关于电流值,例如,为了不使熔融盐中的 CO_2 和 CO_3^{2-} 浓度减少,以熔融盐中的 CO_2 和 CO_2 与 O_2^- 的反应生成的 CO_3^{2-} 多于每单位时间在阴极消耗的 CO_2 和 CO_3^{2-} 的方式进行设定。

[0104] 阴极的材质没有特别限定。作为阴极的材料,例如可以列举Ag、Cu、Ni、Pb、Hg、Tl、Bi、In、Sn、Cd、Au、Zn、Pd、Ga、Ge、Ni、Fe、Pt、Pd、Ru、Ti、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Zr和它们的合金等金属以及玻璃碳、天然石墨、各向同性石墨、热解石墨、塑性成型碳和导电性金刚石等碳材料。

[0105] 阳极的材质没有特别限定。作为阳极的材料,例如可以列举Pt、导电性金属氧化物、玻璃碳、天然石墨、各向同性石墨、热解石墨、塑性成型碳、掺硼金刚石。作为导电性金属氧化物制的电极,例如可以列举:被称为ITO电极的、将铟和锡的混合氧化物在玻璃上制膜而成的透明导电性电极;被称为DSA电极(De Nora Permelec电极株式会社商标)的、将钌、铱等铂族金属的氧化物在钛等基材上成膜而成的电极;近年由同志社大学开发的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 烧结电极等。其中,从难以因氧化反应而发生消耗的方面考虑,优选氧化物系的阳极。

[0106] (金属碳化物)

[0107] 所得到的金属碳化物主要是第一金属的碳化物(第一金属碳化物)。考虑到后续工

序中的水解性等时,第一金属碳化物优选为选自 Li_2C_2 、 Na_2C_2 、 K_2C_2 和 CaC_2 中的至少一种。

[0108] 根据本发明,能够以高选择率得到第一金属碳化物。第一金属碳化物的选择率以第一金属碳化物的质量相对于阴极上的析出物所含的第一金属的单质、含有第一金属的化合物(包括第一金属碳化物)和碳的合计质量的值表示。第一金属碳化物的选择率可以为60质量%以上,可以为80质量%以上。第一金属碳化物的选择率可以为99质量%以下,可以为90质量%以下。在一个方式中,第一金属碳化物的选择性为90质量%以上99.9质量%以下。

[0109] 作为第一金属碳化物以外的含有第一金属的化合物,例如可以列举第一金属与第二阴离子的盐(例如第一金属的卤化物)、第一金属的碳酸盐、第一金属的氧化物、第一金属的氢化物、第一金属的过氧化物等。

[0110] (杂质)

[0111] 析出物中可以含有杂质。杂质是第一金属碳化物以外的析出物。作为阴极上的析出物所含的杂质,例如可以列举碳、固化的电解质(其他金属盐)、含有构成电极材料等装置的金属材料的化合物、熔融盐或第一金属的氧化物所含微量成分、第一金属的单质、上述第一金属碳化物以外的含有第一金属的化合物、以及含有第二金属的化合物中的至少一种。

[0112] 上述碳可以含有选自石墨、非晶碳、玻璃状碳、碳纳米管、金刚石、纳米金刚石、石墨烯等纳米碳材料中的至少一种。作为含有第二金属的化合物,可以列举选自第二金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物和碳化物中的至少一种。作为含有构成装置的金属材料的化合物,可以列举选自该金属的卤化物、氧化物、碳酸盐、金属、和它们的水合物中的至少一种。

[0113] 例如,在第一金属为Li、作为其他金属盐使用LiCl与KCl的混合物、装置的构成材料含有镍的情况下,在析出物中,作为杂质可以含有选自Li、KCl、LiCl、 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 、 LiKC_2 、 HLiC_2 、 K_2C_2 、 NiCl_2 中的至少一种。

[0114] 杂质质量优选为阴极上的全部析出物的40质量%以下,更优选为20质量%以下,特别优选为10质量%以下。杂质质量可以为全部析出物的10质量%以上,可以为1质量%以上,可以为0.1质量%以上。在一个方式中,杂质质量可以为全部析出物的0.1质量%以上10质量%以下。

[0115] 确认第一金属碳化物、第一金属的单质、含有第一金属的化合物和其他的杂质是否存在以及这些物质的定量例如能够通过析出物的拉曼分光分析和X射线衍射(XRD)分析进行。

[0116] [烃的制造方法]

[0117] 本发明包括从利用 CO_2 得到的金属碳化物制造烃的方法。即,本发明所涉及的烃的制造方法包括:制备含有第一金属的氧化物的熔融盐的步骤;向熔融盐添加二氧化碳的步骤;对含有二氧化碳的熔融盐施加电压,得到含有第一金属的碳化物的析出物的步骤;和将第一金属的碳化物水解,得到烃和第一金属的氢氧化物的步骤。图2是示出本发明所涉及的烃的制造方法的流程图。

[0118] (1) 熔融盐的制备(S21)

[0119] 与上述的金属碳化物的制造方法中的熔融盐的制备(S11)同样地,制备熔融盐。

[0120] (2) 二氧化碳的添加(S22)

[0121] 与上述的金属碳化物的制造方法中的二氧化碳的添加(S12)同样地,在熔融盐中

添加CO₂。

[0122] (3) 施加电压 (S23)

[0123] 与上述的金属碳化物的制造方法中的施加电压 (S13) 同样地,对熔融盐施加电压。由此,能够得到含有第一金属碳化物的析出物。

[0124] (4) 金属碳化物的水解 (S24)

[0125] 之后,使第一金属碳化物与水接触,进行水解。由此,得到含有作为目的的烃的气体。通常,烃在水中的溶解度低。因此,所生成的烃被迅速地排出至气相中,从而被回收。

[0126] 也可以从析出物分离出第一金属碳化物后进行水解。分离能够通过例如将析出物粉碎后,利用比重差的方法来实施。或者,也可以将析出物直接水解。这种情况下,析出物中可含有的第二金属的碳化物也会水解,生成烃。

[0127] 作为所得到的烃,可以列举例如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔 (C₂H₂)、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯。在使用分离后的第一金属碳化物的情况或者在析出物所含的杂质(尤其是金属的单质)较少的情况下,作为主成分,能够得到乙炔。主成分是指,占据回收气体总质量的50质量%以上的成分。乙炔是工业上重要的烃。

[0128] 所得到的气体中,除烃之外,作为杂质还可以含有水蒸气、氢、氮、氧。杂质优选为回收气体的10质量%以下,更优选为1质量%以下。杂质可以为回收气体的0.0001质量%以上,可以为0.001质量%以上。在一个方式中,杂质优选为回收气体的0.0001质量%以上1质量%以下。

[0129] 所得到的气体可以含有例如乙炔、以及选自乙烯、乙烷、甲烷和氢中的至少一种。

[0130] 关于确认烃和杂质是否存在和它们的定量,例如能够通过回收气体进行气体色谱质量分析 (GC-MS分析)、具备气体测量器的傅里叶变换式红外吸收光谱分析 (FT-IR分析)、紫外-可视吸收光谱分析 (UV-Vis分析) 而进行。

[0131] 根据本发明,能够提高关于烃的生成的法拉第效率e。法拉第效率e例如为50%以上,可以为80%以上。法拉第效率e例如可以为99.9%以下,可以为99%以下。在一个方式中,法拉第效率e为50%以上99.9%以下。

[0132] 例如,关于C₂H₂生成的法拉第效率e能够通过以下方式算出。

[0133] 首先,根据从GC-MS分析得到的峰的合计面积和校正曲线,算出回收气体所含的C₂H₂的体积比例。之后,根据回收容器内的气相所占体积、和算出的气体中C₂H₂所占体积比例,算出C₂H₂的生成体积。最后,假设产生的C₂H₂处于标准状态 (0°C, 101kPa), 利用以下公式算出法拉第效率e (%)。

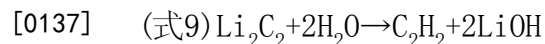
$$e[\%] = \frac{\text{实际测定的 C}_2\text{H}_2 \text{ 的生成量}[\text{mol}]}{\text{根据电量求得的 C}_2\text{H}_2 \text{ 的理论生成量}[\text{mol}]} \times 100$$

$$[0134] \quad = \frac{\frac{\text{算出的 C}_2\text{H}_2 \text{ 的生成体积}[\text{L}]}{\text{标准状态下的 C}_2\text{H}_2 \text{ 的体积}(22.4)[\text{L}/\text{mol}]}}{\frac{\text{电解时的平均电流值}[\text{A}] \times \text{电解时间}[\text{s}]}{\text{法拉第常数}(96485)[\text{C}/\text{mol}] \times \text{C}_2\text{H}_2 \text{ 的电子数}(10)}]} \times 100$$

[0135] 与析出物接触的水的量可以根据析出物的质量适当设定。上述的水的量例如为析出物中所含的金属碳化物和金属的水解所需的量以上的量。而且,水的使用量希望是,能够浸渍析出物整体、且考虑了由于水解时的发热所导致的蒸发的量。从容易回收第一金属的

氢氧化物的方面考虑,希望使用能够使生成的氢氧化物全部溶解的量以上的水。但是,在使用过剩量的水时,回收第一金属的氢氧化物时的负担容易变大。在第一金属为锂的情况下,相对于析出物的质量,例如可以为10倍以上,可以为20倍以上。上述水的量相对于析出物的质量例如为100倍以下,可以为50倍以下。

[0136] 通过第一金属碳化物的水解,与炔一同也生成第一金属的氢氧化物。例如,在使碳化锂水解时,与乙炔一同生成氢氧化锂(式9)。



[0138] (循环利用系统)

[0139] 本发明还包括将水解时副生成的第一金属的氢氧化物以氧化物的形式进行回收,作为用于制造第一金属碳化物的金属源进行再利用的步骤。由此,能够利用可循环的方法制造炔。

[0140] 即,本发明的炔的制造方法还包括:将所生成的第一金属的氢氧化物脱水,得到第一金属的氧化物的步骤;和将所得到的第一金属的氧化物再用于上述(1)熔融盐的制备的步骤。图3是示出本发明所涉及的其他的炔的制造方法(循环利用系统)的流程图。

[0141] (5) 第一金属的氢氧化物的脱水(S25)

[0142] 将与炔一同生成的第一金属的氢氧化物脱水,再生得到第一金属的氧化物。

[0143] 第一金属的氢氧化物能够根据在水中的溶解度,沉淀于用于水解的水中或者溶解于水中。析出物所含杂质也可以沉淀于水中或者溶解于水中。关于杂质,希望在使第一金属的氢氧化物脱水之前,尽可能多地去除。

[0144] 第一金属的氢氧化物在20℃的对水的溶解度S为10g/100gH₂O以上的情况下,首先,(i)将沉淀于水中的杂质(代表的有碳)通过过滤或离心分离去除。之后,(ii)通过加热等从残留的水溶液中去除水,得到第一金属的氢氧化物,通过加热使所得到的第一金属的氢氧化物脱水,将第一金属生成为氧化物。

[0145] 例如,氢氧化锂的溶解度S为12.8g/100gH₂O。因此,在第一金属为锂的情况下,首先通过过滤去除沉淀的杂质。之后,将滤液充分加热,则通过以下的反应式得到氧化锂。



[0147] 作为氢氧化物的溶解度S为10g/100gH₂O以上的第一金属,除锂之外,可以列举钠、钾、铷、铯等。

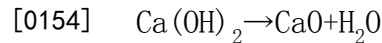
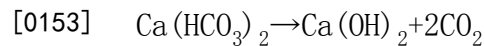
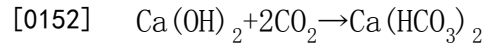
[0148] 在第一金属的氢氧化物的溶解度S为10g/100gH₂O以上,并且第一金属的碳酸盐的溶解度S为第一金属的氢氧化物的溶解度S的2分之一以下的情况下,可以向含有第一金属的氢氧化物的水中吹入当量的CO₂,使第一金属以碳酸盐形式沉淀。这种情况下,通过将沉淀物加热进行热分解,能够更高效地得到第一金属的氧化物。例如,碳酸锂的溶解度S为1.33g/100gH₂O,是氢氧化锂的溶解度S的大约10分之一。因此,通过使锂先以碳酸盐形式沉淀,能够高效率地以氧化物形式获得。沉淀在水中的碳酸锂能够通过加热,容易地热分解成氧化锂。

[0149] 作为氢氧化物的溶解度S为10g/100gH₂O以上,并且碳酸盐的溶解度S为氢氧化物的溶解度S的2分之一以下的第一金属,可以列举锂、钠、钾、钙、锶、钡等。

[0150] 在第一金属的氢氧化物的溶解度S低于10g/100gH₂O,并且第一金属可以形成碳酸氢盐的情况下,也可以向含有第一金属的氢氧化物的水中吹入过剩的CO₂,先生成第一金属

的碳酸氢盐。第一金属的碳酸氢盐容易溶解于水。之后,与上述(i)和(ii)同样地,去除含有杂质的沉淀物。通过将残留的水溶液加热而使第一金属的碳酸氢盐热分解,能够再次生成第一金属的氢氧化物。最后,通过将第一金属的氢氧化物脱水,第一金属以氧化物的形式生成。

[0151] 例如,氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)的溶解度S为 $0.17\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$,并且钙能够形成碳酸氢盐。因此,从氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)通过以下的反应式,经过碳酸氢钙($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)和氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$),能够得到氧化钙(CaO)。



[0155] 含有第一金属的氧化物的上述生成物中,作为杂质,可以含有第二金属的氧化物、第一、第二金属的氢氧化物、过氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐和它们的水合物等。杂质质量优选为上述生成物总量的20质量%以下,更优选为10质量%以下。杂质质量可以为上述生成物总量的0.1质量%以上,可以为1.0质量%以上。在一个方式中,杂质质量为上述生成物总量的0.1质量%以上20质量%以下。杂质质量在上述范围内时,容易抑制再利用过程(例如第一金属碳化物的析出过程)中的副反应,能够进一步提高法拉第效率。确认第一金属的氧化物和杂质是否存在和它们的定量例如可以通过析出物的拉曼分光分析和X射线衍射(XRD)分析来进行。

[0156] (6) 第一金属的氧化物的再利用(S26)

[0157] 将所得到的第一金属的氧化物再利用于上述(1)熔融盐的制备。由此,完成循环,该循环包括使用第一金属的氧化物的第一金属碳化物的制造、和利用第一金属碳化物的烃的制造。也可以将可以含有杂质的上述生成物整体进行再利用。

[0158] [金属碳化物组合物]

[0159] 本发明包括金属碳化物组合物。金属碳化物组合物含有作为主成分的第一金属的碳化物,还含有选自碳、第一金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物、氢化物和过氧化物、以及第一金属以外的金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物和碳化物中的至少一种。金属碳化物组合物例如能够通过本发明的金属碳化物的制造方法得到。这种情况下,金属碳化物组合物是在阴极上生成的析出物。作为第一金属以外的金属,可以列举上述第二金属。

[0160] 金属碳化物组合物的主成分为第一金属的碳化物。第一金属与上述相同。主成分是指占据金属碳化物组合物的总质量的50质量%以上的成分。第一金属的碳化物的含有比例优选为金属碳化物组合物的质量的80质量%以上,更优选为90质量%以上。第一金属的碳化物的含有比例可以为金属碳化物组合物的质量的99.9质量%以下,可以为99质量%以下。在一个方式中,第一金属的碳化物的含有比例可以为金属碳化物组合物的质量的80质量%以上99.9质量%以下。

[0161] 在通过本发明的金属碳化物的制造方法得到金属碳化物组合物的情况下也同样,金属碳化物组合物中,与第一金属的碳化物一同,还含有选自碳、第一金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物、氢化物和过氧化物、以及第二金属的单质、卤化物、碳酸盐、氧化物和碳化物中的至少一种。此外,金属碳化物组合物还可以含有选自固化的电解质(其他金属盐)、构成装置的材料卤化物、氧化物、金属和它们的水合物中的至少一种。上述碳可以含有选自

石墨、非晶碳、玻璃状碳、碳纳米管、金刚石、纳米金刚石、石墨烯等纳米碳材料中的至少一种。

[0162] 实施例

[0163] [实施例1]

[0164] (金属碳化物的制造)

[0165] 将LiCl和KCl以成为LiCl/KCl=58.5摩尔%/41.5摩尔%的方式混合,在200℃、100Pa以下真空干燥24小时以上。称量相对于LiCl和KCl的合计摩尔数为5摩尔%的Li₂O,加入至上述混合物中,得到混合盐。将混合盐分别放入4个玻璃制容器,放入电炉中,将混合盐加热至450℃。由此得到LiCl—KCl—Li₂O的熔融盐。

[0166] 之后,在这些容器的盖上分别安装工作电极(1cm×1.5cm的镍板)、对极(线圈状的铂线)和参比电极(Ag⁺/Ag),利用这样的盖将容器密闭。向4个容器内的450℃的熔融盐分别将CO₂以流量100mL/分钟吹入30分钟以上。之后,使用恒电位/恒电流仪,一边将相对于参比电极的工作电极电位维持在0.09V,一边施加电压。施加时间分别设为10分钟、30分钟、1小时和2小时。在工作电极上确认到析出物。实验操作全部在保持高纯度氩气氛的手套箱内进行。

[0167] (烃的制造)

[0168] 将析出物分别收纳在密闭的4个试管中。向这些试管中,在常温下(23℃)逐次添加少量纯水,进行析出物的水解。所添加的水的总量分别为2.5ml。在确认到试管内产生气泡后,静置试管至看不到发泡。之后,使用气密针筒,采集试管内的气体100μl(微升)。

[0169] 使用气体色谱(GC)装置,对所得到的气体进行GC—MS分析,确认到作为主成分生成C₂H₂。还确认到副生成甲烷、乙烷、氢。此外,作为杂质,还含有水、二氧化碳、氮、氧和氩。各成分的生成量也一并进行确认。在回收气体中,C₂H₂所占的质量比例充分多于50质量%。

[0170] 将施加电压1小时后得到的析出物水解而得到的气体的GC—MS分析的结果示于图4A。关于该C₂H₂气体生成,算出法拉第效率为约25.2%。此时的电流的平均值为359.4mA。

[0171] 对于4份水解物,分别进行拉曼分光分析和XRD分析。将分析结果示于图4B和图4C。在图4B和图4C中,一并示出将电压施加时间设定为10分钟、30分钟、1小时和2小时而得到的析出物的分析结果。从这些分析可以确认,全部水解物中都至少含有KCl、Ni、碳、Li₂CO₃。因此可以认为,在水解前的析出物中,与Li₂C₂一同,含有上述KCl、Ni、碳、Li₂CO₃。水解物中杂质所占的质量比例充分小于50质量%。

[0172] (金属氧化物的再生)

[0173] 将上述水解后所残留的液体过滤,去除沉淀物。之后,将滤液充分加热,去除水的同时进行脱水反应,得到固化物。对该固化物进行XRD分析,确认到作为主成分再生得到Li₂O。将通过上述过滤得到的沉淀物干燥,并进行拉曼分光分析和XRD分析。通过这些分析,确认到沉淀物的主成分为碳,并含有微量的镍。

[0174] [实施例2]

[0175] (金属碳化物的制造)

[0176] 一边将相对于参比电极的工作电极电位维持在0.225V,一边施加电压30分钟,除此以外,与实施例1同样地得到析出物。此时的电流的平均值为570mA。从所得到的析出物的XRD分析确认到,析出物中含有Li₂C₂,并且作为杂质至少含有KCl、LiCl、Ni、碳、Li₂O、Li₂CO₃。

将所得到的析出物的XRD分析结果示于图5。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0177] (烃的制造)

[0178] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析,确认到所生成的气体的主成分为 C_2H_2 。还确认到副生成乙烷、氢。此外,作为杂质,还含有水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中 C_2H_2 所占的质量比例充分多于50质量%。

[0179] (金属氧化物的再生)

[0180] 与实施例1同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有 Li_2O 。

[0181] [实施例3]

[0182] (金属碳化物的制造)

[0183] 一边将相对于参比电极的工作电极电位维持在0.3V,一边施加电压1小时,除此以外,与实施例1同样地得到析出物。此时的电流的平均值为684mA。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析的结果确认到,析出物中含有 Li_2C_2 ,并且作为杂质至少含有KCl、LiCl、Ni、碳、 Li_2O 、 Li_2CO_3 。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0184] (烃的制造)

[0185] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析确认到所生成的气体的主成分为 C_2H_2 。将GC-MS分析结果示于图6。还确认到副生成乙烷、氢。此外,作为杂质,还含有水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中 C_2H_2 所占的质量比例充分多于50质量%。关于 C_2H_2 气体的生成,算出法拉第效率为约54.7%。

[0186] (金属氧化物的再生)

[0187] 与实施例1同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有 Li_2O 。

[0188] [实施例4]

[0189] (金属碳化物的制造)

[0190] 一边将相对于参比电极的工作电极电位维持在0.75V,一边施加电压1小时,除此以外,与实施例1同样地得到析出物。此时的电流的平均值为75mA。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有 Li_2C_2 ,并且作为杂质至少含有KCl、LiCl、Ni、碳、 Li_2O 、 Li_2CO_3 。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0191] (烃的制造)

[0192] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析,确认到所生成的气体中含有 C_2H_2 。将GC-MS分析结果的一部分示于图7。

[0193] (金属氧化物的再生)

[0194] 与实施例1同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有 Li_2O 。

[0195] [实施例5]

[0196] (金属碳化物的制造)

[0197] 将LiCl、KCl和 $CaCl_2$ 以成为 $LiCl/KCl/CaCl_2=52.3$ 摩尔%/11.6摩尔%/36.1摩尔%的方式混合。称量相对于LiCl、KCl与 $CaCl_2$ 的合计摩尔数成为3摩尔%的CaO,加入至上

述混合物中,得到混合盐。将混合盐装入容器后放入电炉中,将混合盐加热至450℃。由此得到LiCl—KCl—CaCl₂—CaO的熔融盐。

[0198] 使用该熔融盐,并且,一边将相对于参比电极的工作电极电位维持在0.4V,一边施加电压30分钟,除此以外,与实施例1同样地得到析出物。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有CaC₂,并且作为杂质至少含有LiCl、KCl、CaCl₂、Ni、碳、CaO、CaCO₃。将所得到的析出物的XRD分析结果示于图8。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0199] (烃的制造)

[0200] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC—MS分析,确认到所生成的气体的主成分为C₂H₂。还确认到副生成乙烷、氢。此外,作为杂质,还含有水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中C₂H₂所占的质量比例充分多于50质量%。

[0201] (金属氧化物的再生)

[0202] 向上述水解后残留的液体中,吹入CO₂。之后,将沉淀物通过过滤去除。将残留的滤液充分加热,去除水的同时进行脱水反应,得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认,固化物中作为主成分含有CaO。

[0203] [实施例6]

[0204] (金属碳化物的制造)

[0205] 一边将相对于参比电极的工作电极电位维持在0.15V,一边施加电压1小时,除此以外,与实施例5同样地得到析出物。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有CaC₂,并且作为杂质至少含有CaCl₂。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0206] (烃的制造)

[0207] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC—MS分析,确认到生成的气体为C₂H₂。还确认到副生成乙烷、氢。此外,作为杂质,还生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中C₂H₂所占的质量比例充分多于50质量%。将GC—MS分析结果示于图9。

[0208] (金属氧化物的再生)

[0209] 与实施例5同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有CaO。

[0210] [实施例7]

[0211] (金属碳化物的制造)

[0212] 作为工作电极使用铁,并且,一边将相对于参比电极的工作电极电位维持在0.80V,一边施加电压2小时,除此以外,与实施例5同样地得到析出物。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有CaC₂,并且作为杂质至少含有CaCl₂。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0213] (烃的制造)

[0214] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC—MS分析,确认到所生成的气体为C₂H₂。还确认到副生成乙烯、氢。此外,作为杂质,生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中C₂H₂所占的质量比例充分多于50质量%。将GC—MS分析结果示于图10(1)。

[0215] (金属氧化物的再生)

[0216] 与实施例5同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有CaO。

[0217] [实施例8]

[0218] (金属碳化物的制造)

[0219] 将相对于参比电极的工作电极电位维持在0.40V,除此以外,与实施例5同样地得到析出物。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有CaC₂,并且作为杂质至少含有CaCl₂。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0220] (烃的制造)

[0221] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析,确认到所生成的气体为C₂H₂。还确认到副生成乙烷、乙烯、氢。此外,作为杂质,生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中C₂H₂所占的质量比例充分多于50质量%。将GC-MS分析结果示于图10(2)。

[0222] (金属氧化物的再生)

[0223] 与实施例5同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有CaO。

[0224] [实施例9]

[0225] (金属碳化物的制造)

[0226] 将相对于参比电极的工作电极电位维持在0.15V,除此以外,与实施例5同样地得到析出物。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有CaC₂,并且作为杂质至少含有CaCl₂。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0227] (烃的制造)

[0228] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析,确认到所生成的气体为C₂H₂。还确认到副生成乙烷、乙烯、氢。此外,作为杂质,生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中C₂H₂所占的质量比例充分多于50质量%。将GC-MS分析结果示于图10(3)。

[0229] (金属氧化物的再生)

[0230] 与实施例5同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有CaO。

[0231] [实施例10]

[0232] (金属碳化物的制造)

[0233] 一边将工作电极与对极之间的电流值维持在-100mA,即,将电流密度维持在一50mA/cm²,一边进行通电至通电量达到100C,除此以外,与实施例5同样地得到析出物。

[0234] 将通电时相对于参比电极的工作电极电位变化示于图11(1)。将通电后的工作电极的外观示于图12。在工作电极的表面能够确认到黑色的析出物。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有CaC₂,并且作为杂质至少含有CaCl₂。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0235] (烃的制造)

[0236] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析,确认到生成的气体为C₂H₂。还确认到副生成乙烷、乙烯、氢。此外,作为杂质,生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。关于C₂H₂气体的生成,算出法拉第效率为约0.1%。

[0237] (金属氧化物的再生)

[0238] 与实施例5同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有CaO。

[0239] [实施例11]

[0240] (金属碳化物的制造)

[0241] 作为工作电极使用铁,除此以外,与实施例10同样地得到析出物。将通电时相对于参比电极的工作电极电位变化示于图11(2)。将通电后的工作电极的外观示于图13。在工作电极的表面能够确认到黑色的析出物。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有 CaC_2 ,并且作为杂质至少含有 CaCl_2 。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0242] (烃的制造)

[0243] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析,确认到所生成的气体为 C_2H_2 。还确认到副生成乙烷、乙烯、氢。此外,作为杂质,生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中 C_2H_2 所占的质量比例充分多于50质量%。关于 C_2H_2 气体的生成,算出法拉第效率为约7.9%。

[0244] (金属氧化物的再生)

[0245] 与实施例5同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有CaO。

[0246] [实施例12]

[0247] (金属碳化物的制造)

[0248] 将NaCl、KCl和 CaCl_2 以成为 $\text{NaCl}/\text{KCl}/\text{CaCl}_2=33.4$ 摩尔%/11.6摩尔%/55.0摩尔%的方式混合,在200℃、100Pa以下真空干燥24小时以上。称量相对于NaCl、KCl与 CaCl_2 的合计摩尔数成为3摩尔%的CaO,加入至上述混合物中,得到混合盐。将混合盐装入Pyrex(康宁公司商标)制容器中,放入电炉中,将混合盐加热至550℃。由此得到NaCl-KCl- CaCl_2 -CaO的熔融盐。

[0249] 使用该熔融盐,并且,将电流密度维持在 $-100\text{mA}/\text{cm}^2$,除此以外,与实施例11同样地得到析出物。将通电时相对于参比电极的工作电极电位变化示于图14(1)。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有 CaC_2 ,并且作为杂质至少含有 CaCl_2 。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0250] (烃的制造)

[0251] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析,确认到所生成的气体为 C_2H_2 。还确认到副生成乙烷、乙烯、氢。此外,作为杂质,生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中 C_2H_2 所占的质量比例充分多于50质量%。关于 C_2H_2 气体的生成,算出法拉第效率为约25%。

[0252] (金属氧化物的再生)

[0253] 与实施例5同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有CaO。

[0254] [实施例13]

[0255] (金属碳化物的制造)

[0256] 将电流密度维持在 $-200\text{mA}/\text{cm}^2$,除此以外,与实施例12同样地得到析出物。将通

电时相对于参比电极的工作电极电位变化示于图14(2)。将通电后的工作电极的外观示于图15。在工作电极的表面能够确认到黑色的析出物。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有 CaC_2 ,并且作为杂质至少含有 CaCl_2 。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0257] (烃的制造)

[0258] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析,确认到所生成的气体为 C_2H_2 。还确认到副生成乙烷、乙烯、氢。此外,作为杂质,生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中 C_2H_2 所占的质量比例充分多于50质量%。关于 C_2H_2 气体的生成,算出法拉第效率为约34%。

[0259] (金属氧化物的再生)

[0260] 与实施例5同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有 CaO 。

[0261] [实施例14]

[0262] (金属碳化物的制造)

[0263] 将电流密度维持在 $-300\text{mA}/\text{cm}^2$,除此以外,与实施例12同样地得到析出物。将通电时相对于参比电极的工作电极电位变化示于图14(3)。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有 CaC_2 ,并且作为杂质至少含有 CaCl_2 。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0264] (烃的制造)

[0265] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析,确认到所生成的气体为 C_2H_2 。还确认到副生成乙烷、乙烯、氢。此外,作为杂质,生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中 C_2H_2 所占的质量比例充分多于50质量%。关于 C_2H_2 气体的生成,算出法拉第效率为约22%。

[0266] (金属氧化物的再生)

[0267] 与实施例5同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有 CaO 。

[0268] [实施例15]

[0269] (金属碳化物的制造)

[0270] 将电流密度维持在 $-400\text{mA}/\text{cm}^2$,除此以外,与实施例12同样地得到析出物。将通电时相对于参比电极的工作电极电位变化示于图14(4)。从所得到的析出物的拉曼分光分析和XRD分析确认到,析出物中含有 CaC_2 ,并且作为杂质至少含有 CaCl_2 。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0271] (烃的制造)

[0272] 与实施例1同样地,将析出物水解。通过GC-MS分析,确认到所生成的气体为 C_2H_2 。还确认到副生成乙烷、乙烯、氢。此外,作为杂质,生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中 C_2H_2 所占的质量比例充分多于50质量%。关于 C_2H_2 气体的生成,算出法拉第效率为约8%。

[0273] (金属氧化物的再生)

[0274] 与实施例5同样地得到固化物。通过所得到的固化物的XRD分析确认到,固化物中作为主成分含有 CaO 。

[0275] [实施例16]

[0276] (金属碳化物的制造)

[0277] 使用向NaCl—KCl—CaCl₂—CaO的熔融盐中预先添加相对于NaCl、KCl与CaCl₂的合计摩尔数为7摩尔%的CaC₂的熔融盐,除此以外,与实施例13同样地得到析出物。

[0278] 将通电时相对于参比电极的工作电极电位变化示于图16。将通电后的工作电极的外观示于图17。在工作电极的表面能够确认到黑色的析出物。析出量较多,工作电极因析出物而整体上变大。图17中,作为参考,用虚线表示出工作电极原本的大小。将所得到的析出物的XRD分析结果示于图18。从图18可知析出物中含有CaC₂,并且作为杂质至少含有碳、CaCl₂。析出物中杂质所占的质量比例充分少于50质量%。

[0279] (烃的制造)

[0280] 与实施例1同样地,向析出物添加约1cc的水来使其水解。通过GC—MS分析,确认到所生成的气体为C₂H₂。还确认到副生成乙烷、乙烯、氢。此外,作为杂质,生成了水、二氧化碳、氮、氧和氩。回收气体中C₂H₂所占的质量比例充分多于50质量%。关于C₂H₂气体的生成,算出法拉第效率为约68%。可以认为这是因为,通过使用预先向熔融盐中添加了CaC₂的熔融盐,从而抑制了在电极上析出的CaC₂向熔融盐中的溶解。

[0281] (金属氧化物的再生)

[0282] 将上述水解后的残留的水溶液1.14g放入铝杯中,在80℃加热50分钟后,在200℃加热20分钟,使其蒸发干固。将所得到的黑色的固体成分0.156g收纳在镍制反应管中,一边以流量500ml/分钟流通氮气,一边历时3小时升温至500℃,保持1小时。一边流通氮气,一边冷却至室温,将黑色的固体成分0.100g从反应管中取出。迅速将所得到的固体成分放在XRD的样品板上,进行XRD分析。将所得到的结果示于图19。从图19确认到,含有CaO、作为电极材料的Fe和作为熔融盐的成分的NaCl。

[0283] 在实施例1~9中,进行定电位电解。在实施例10~16中,进行定电流电解。无论是哪一种电解法,都得到了目的的第一金属的碳化物。

[0284] 如实施例16所示,从水解后的水溶液,能够容易地再生、回收作为原料的金属氧化物(在实施例16中为CaO)。所回收的金属氧化物能够作为制造金属碳化物时的原料进行再次利用。由此,能够建构一种循环利用系统,提供对环境友好的工艺。

[0285] 产业上的可利用性

[0286] 本发明的制造方法使用成为全球变暖等的原因的二氧化碳作为碳源,因此在各种领域、尤其是在环境领域很有用。

[0287] 本发明主张基于2021年10月4日在日本申请的日本特愿2021—163668的优先权,其全部记载内容通过参照援引于本说明书中。

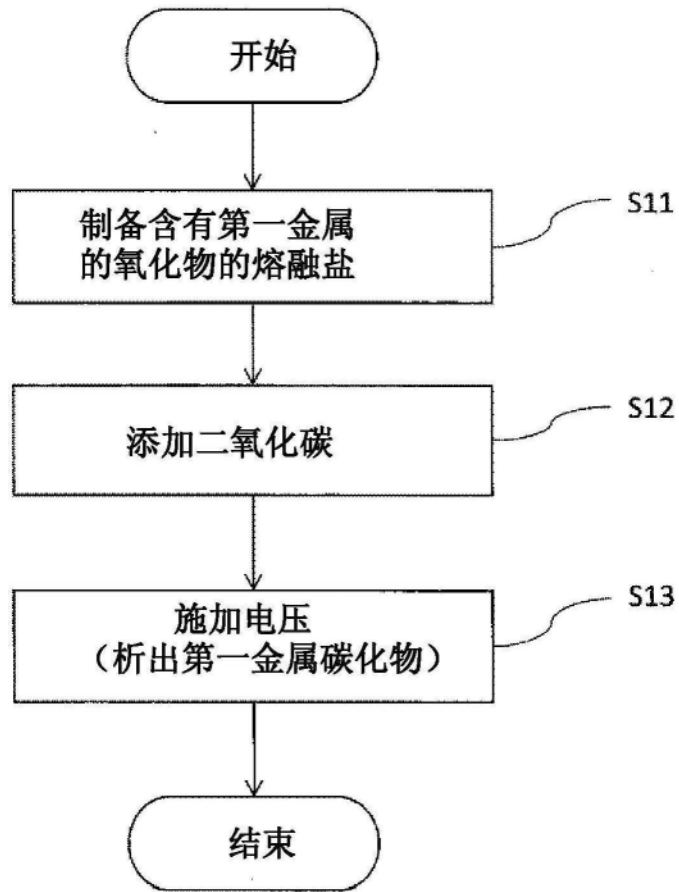


图1

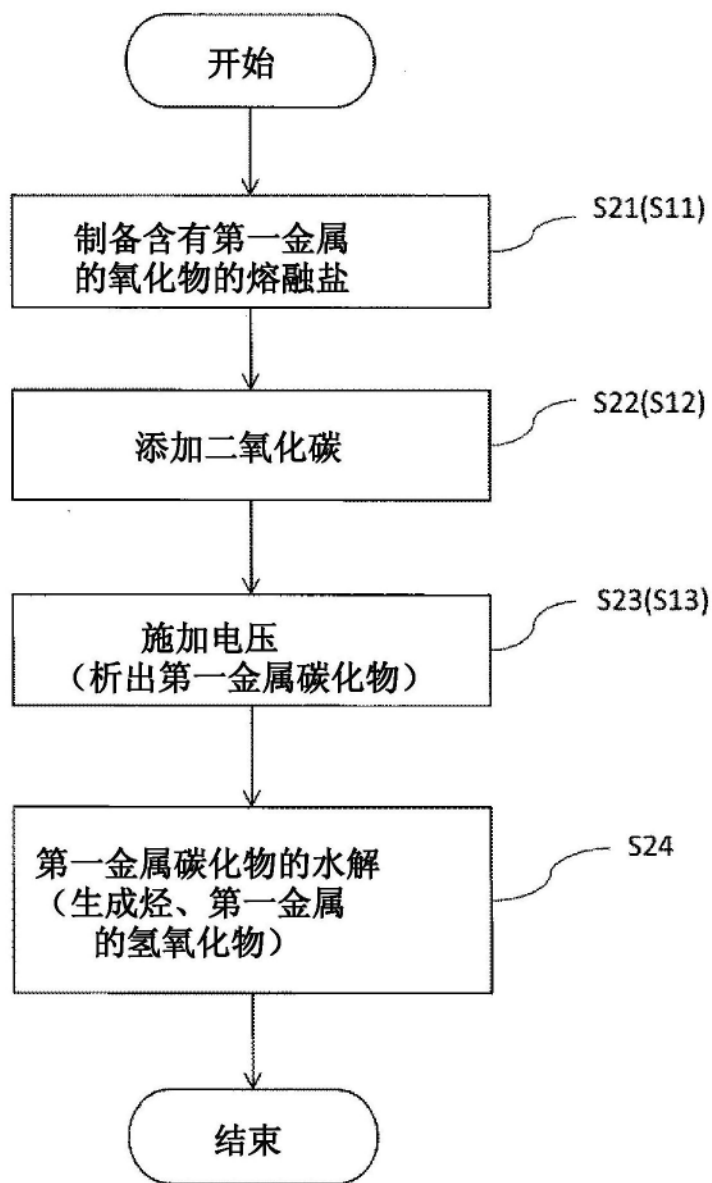


图2

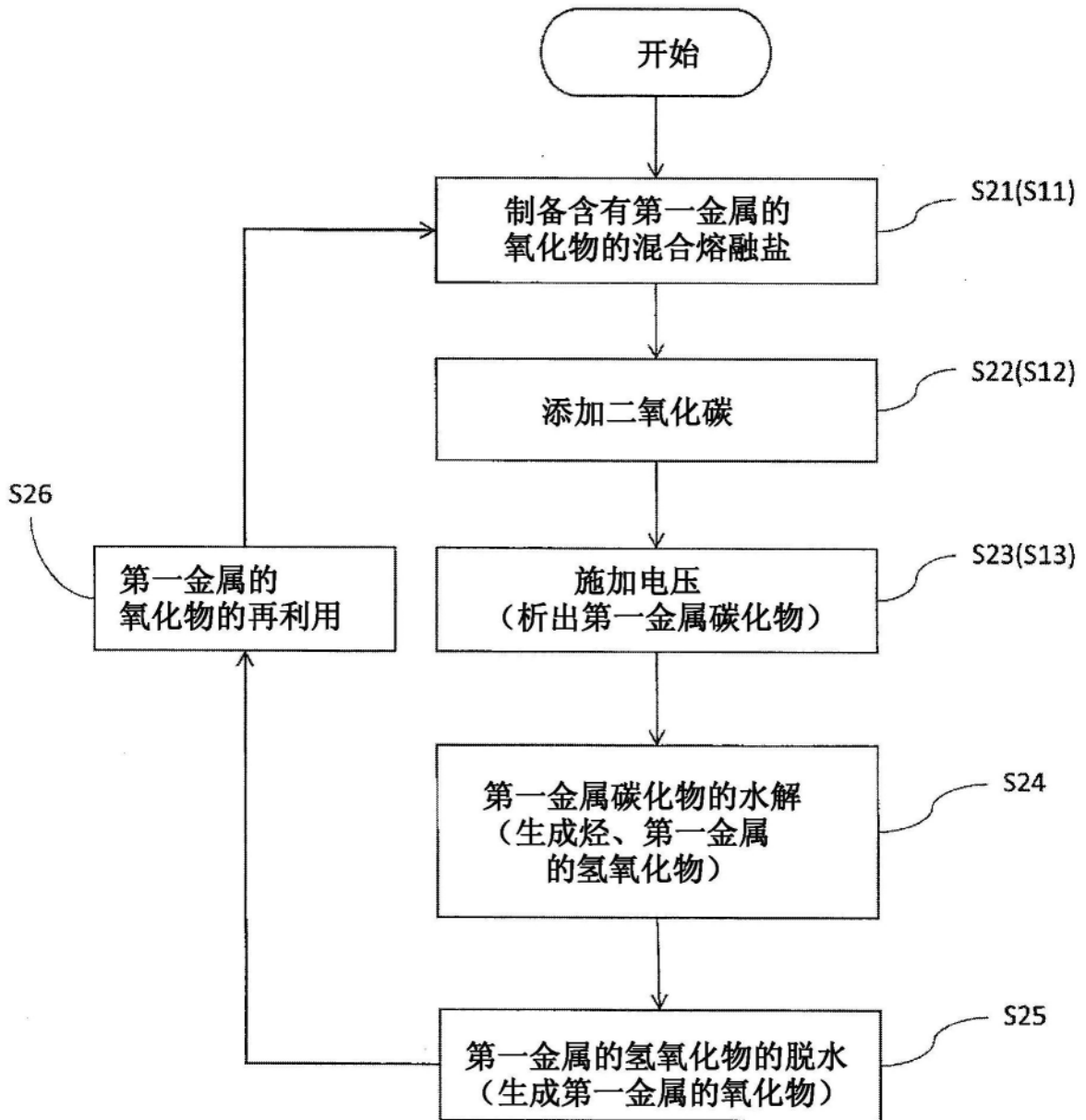


图3

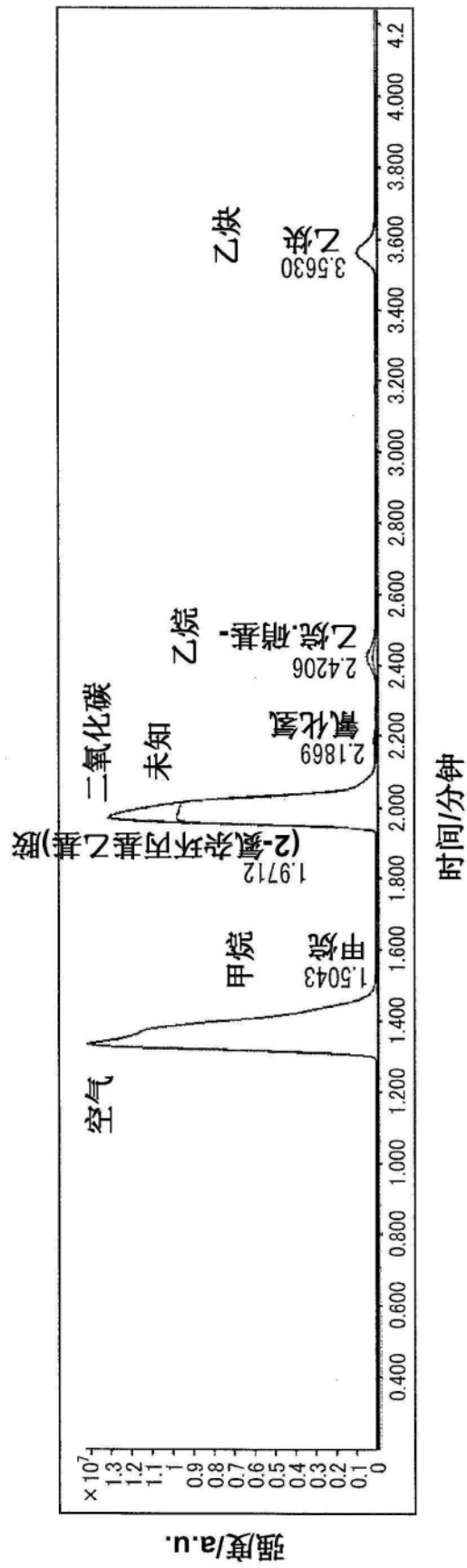


图4A

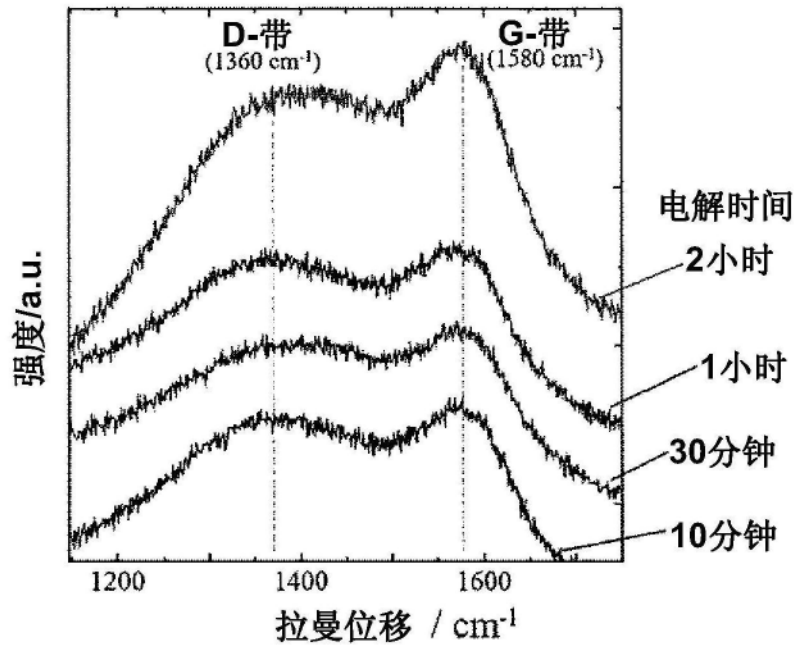


图4B

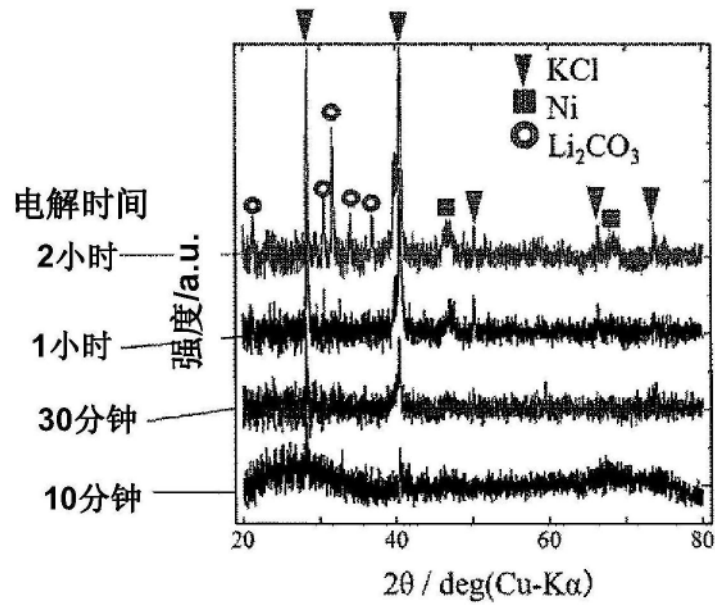


图4C

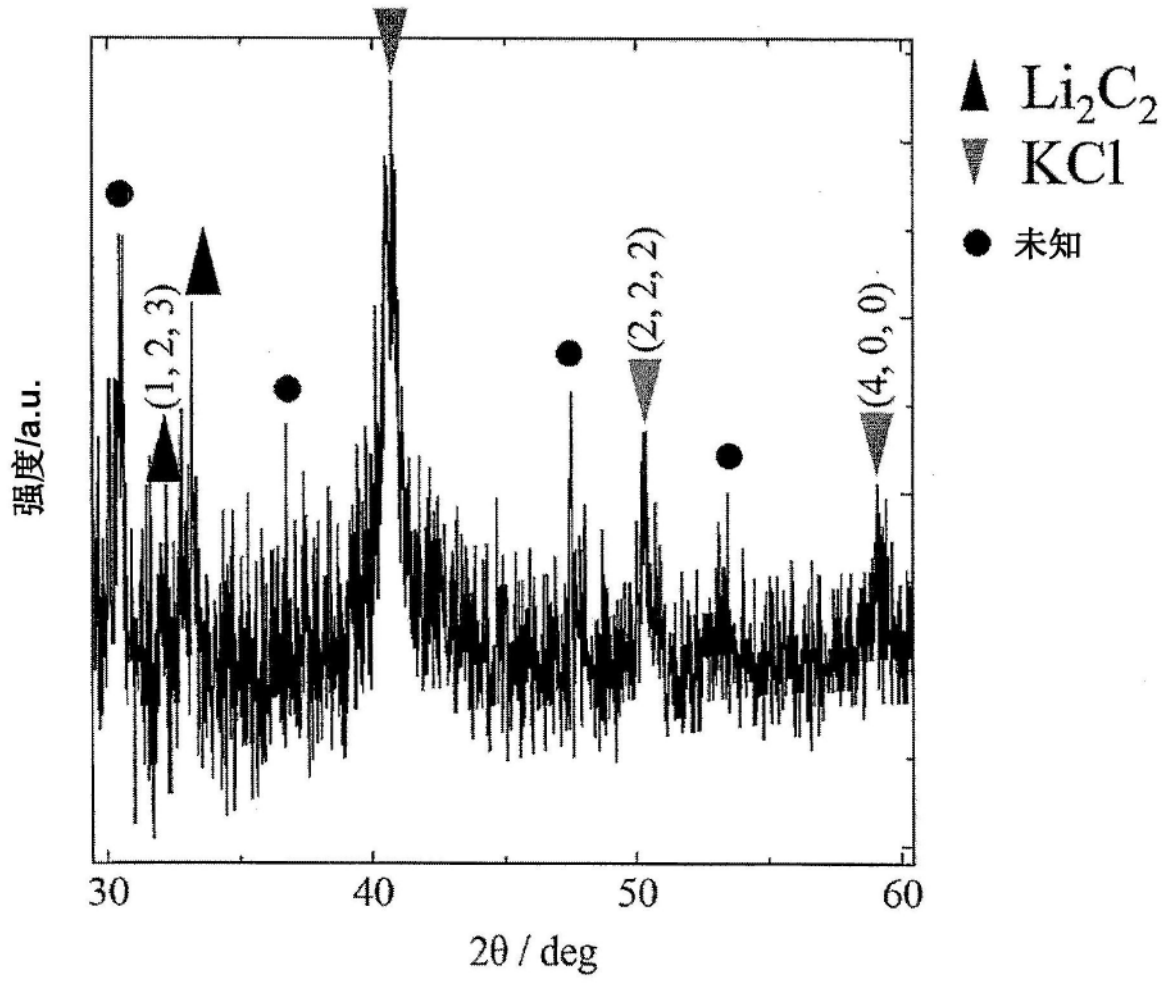


图5

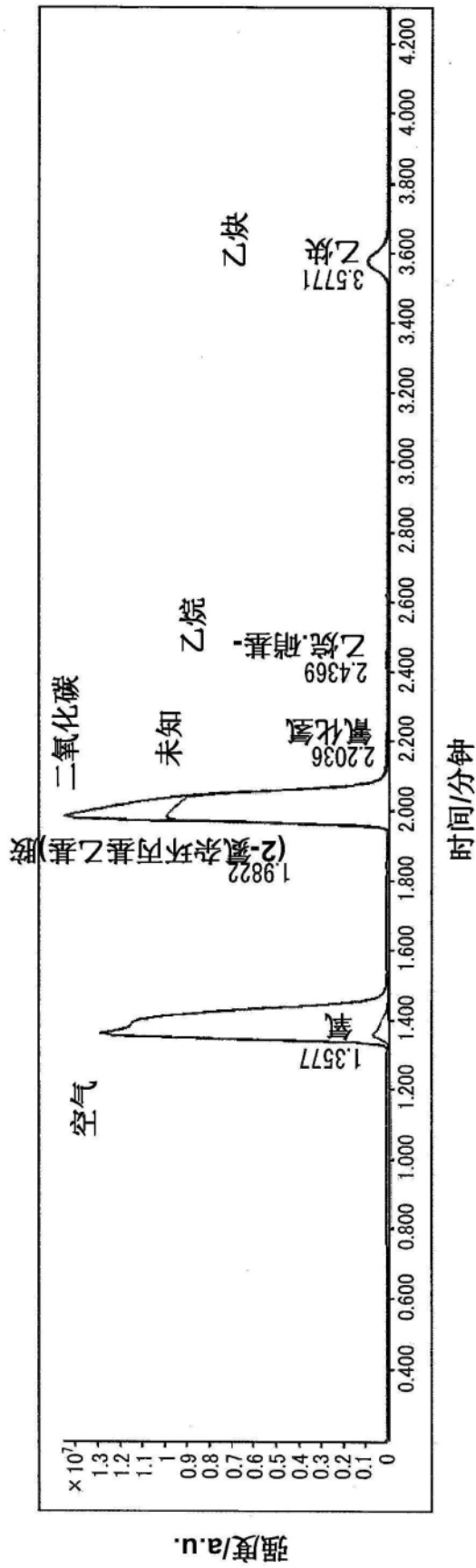


图6

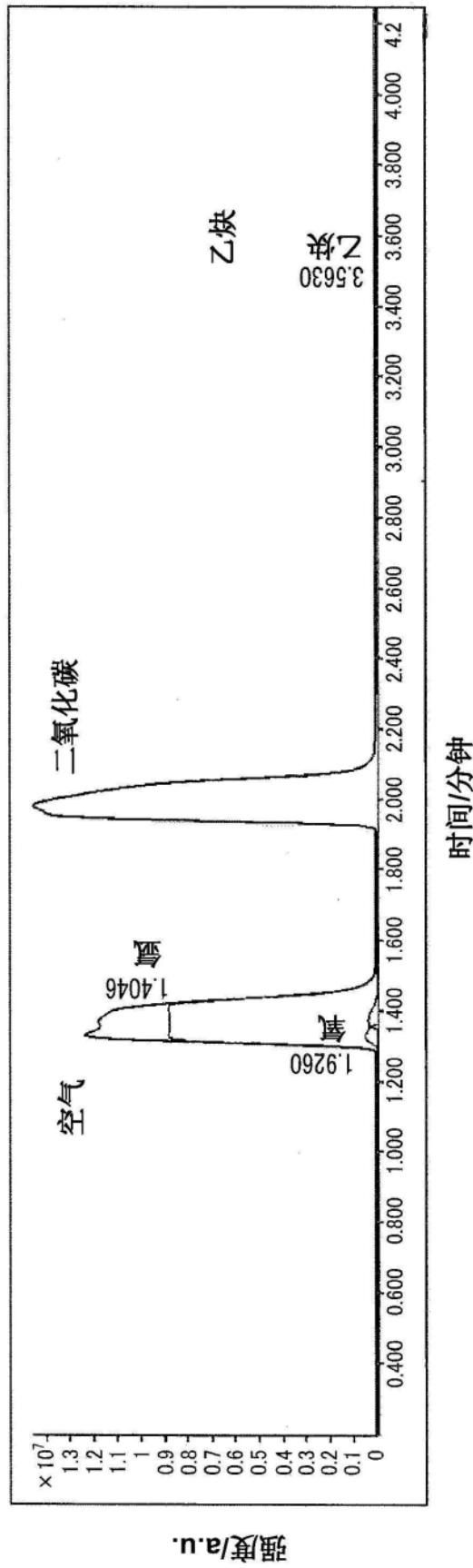


图7

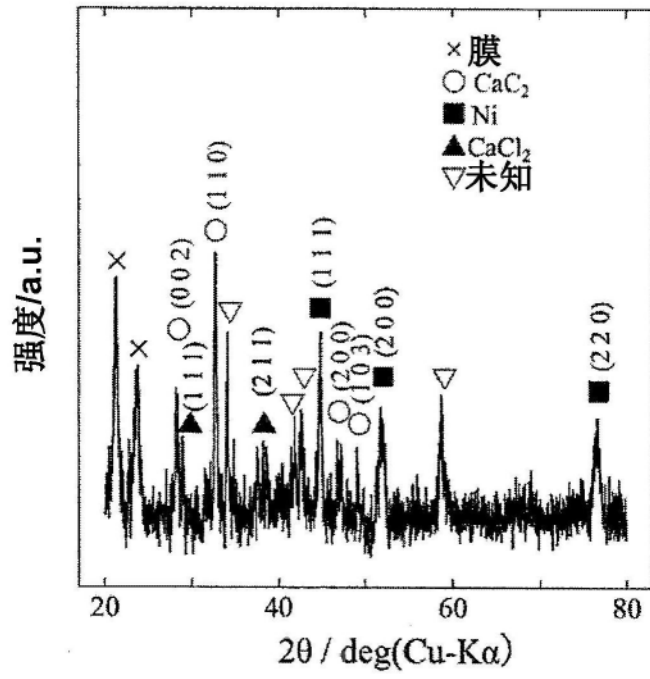


图8

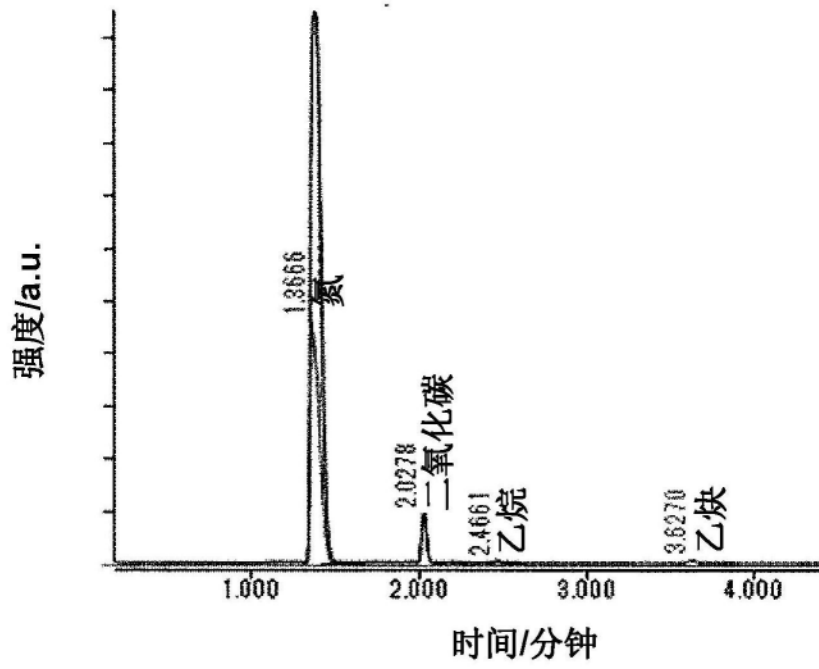


图9

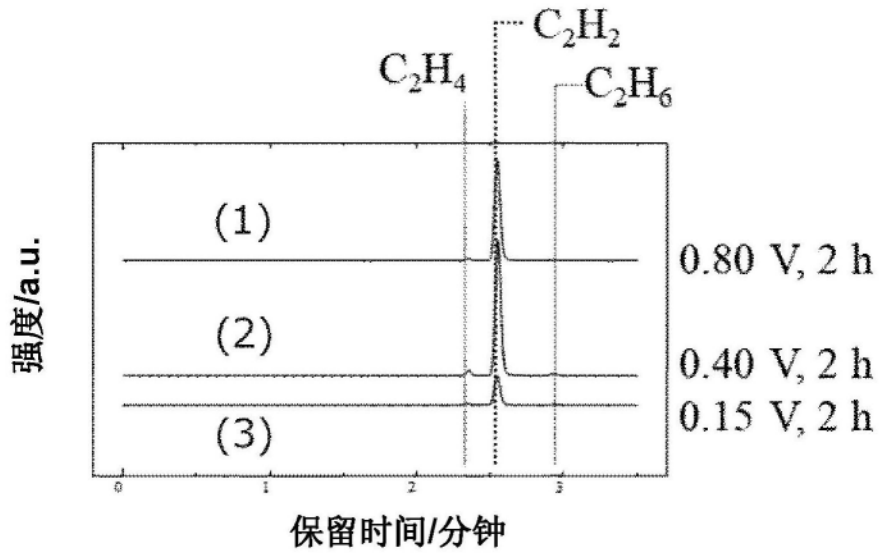


图10

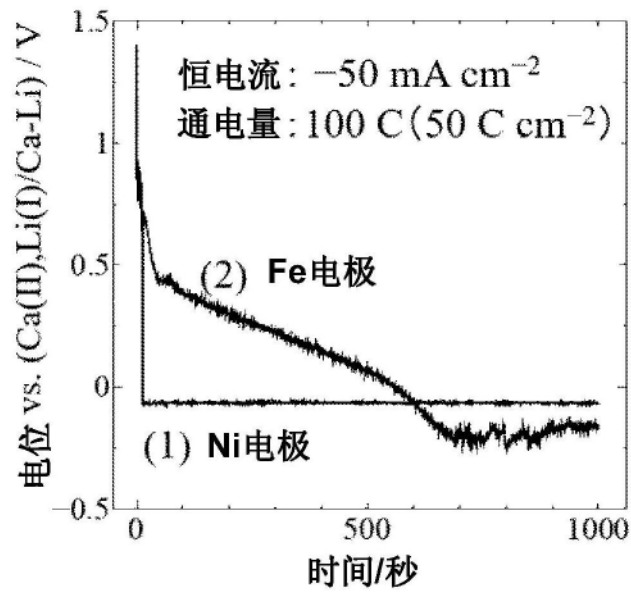


图11

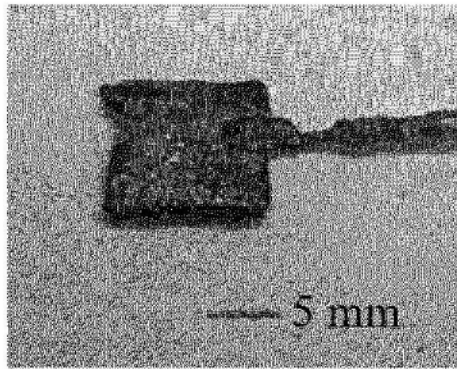


图12

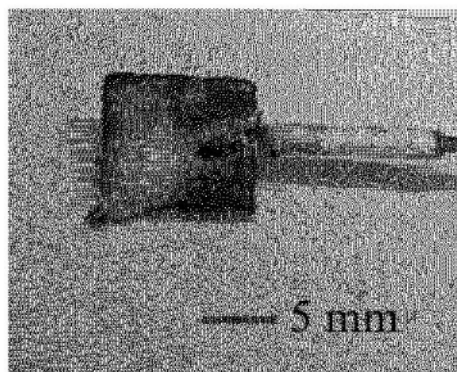


图13

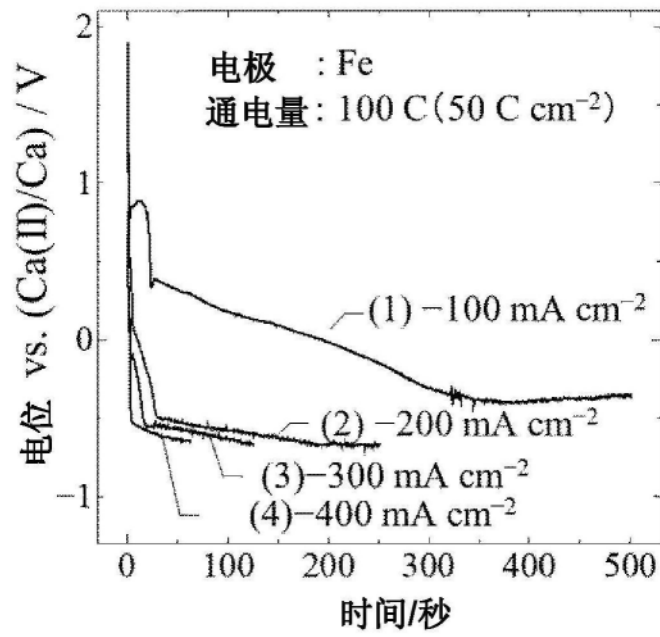


图14

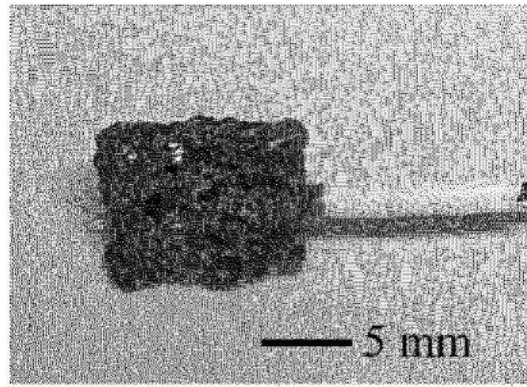


图15

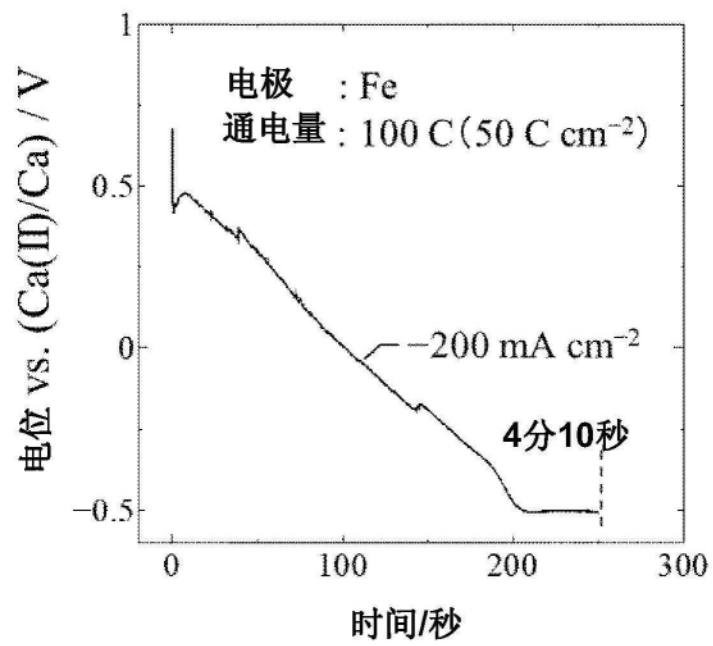


图16

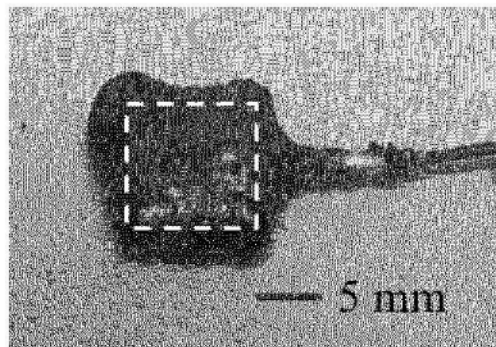


图17

来自大气暴露
防止用密封膜

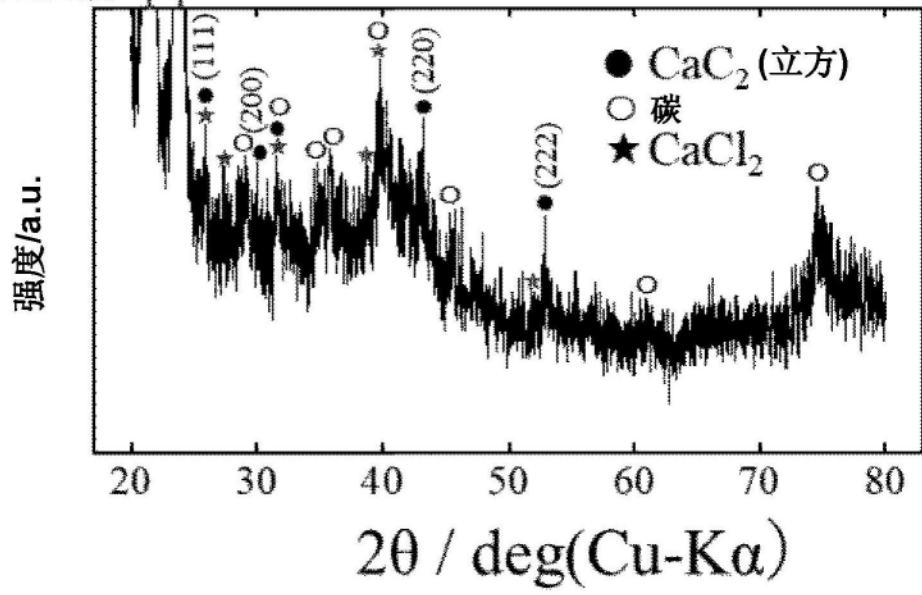


图18

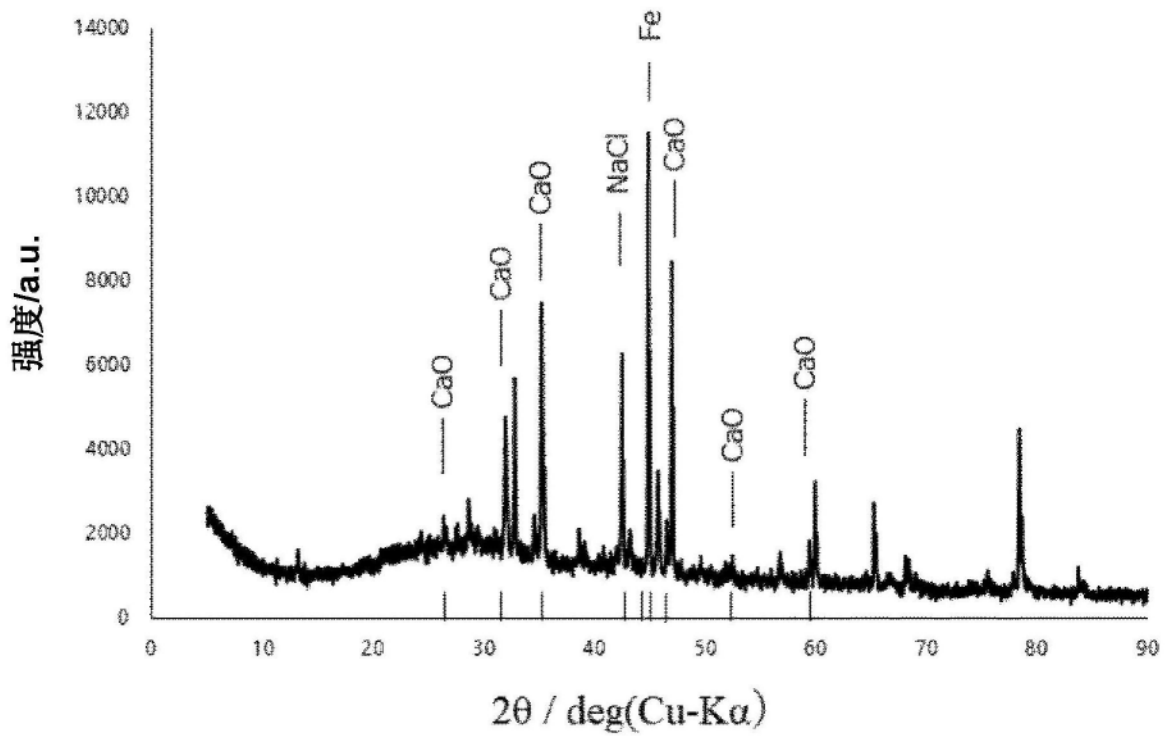


图19