(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119411145 A
(43)申请公布日 2025.02.11

(21)申请号 202411168834.3

(22)申请日 2019.12.17

(30)优先权数据
62/781,149 2018.12.18 US
16/503,165 2019.07.03 US

(62)分案原申请数据
201980084050.3 2019.12.17

(71)申请人 普罗米修斯燃料公司
地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 罗伯特·麦金尼斯

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262
专利代理师 肖进贤 武晶晶

(51)Int.Cl.
C25B 9/19(2021.01)
C25B 3/03(2021.01)
C25B 3/07(2021.01)
C25B 3/26(2021.01)
C25B 3/25(2021.01)

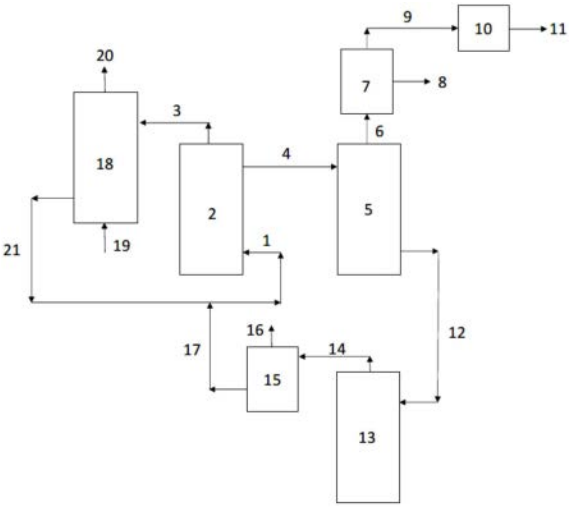
权利要求书2页 说明书32页 附图21页

(54)发明名称

用于燃料生产的方法和系统

(57)摘要

本公开内容提供了用于通过电化学还原从包含含碳材料(例如,二氧化碳)的流体流中生产碳产物的系统和方法。本公开内容的电化学还原系统和方法可以包括用于分离和催化过程的微结构或纳米结构的膜。电化学还原系统和方法可以利用可再生能源来产生包含一个或多个碳原子的碳产物(C1+产物),诸如燃料。这可以在基本上低(或接近零)的净负碳排放下进行。



CN 119411145 A

1.一种用于产生包含一个或多个碳原子的碳产物(C1+产物)的系统,其包括:

第一隔室;

第二隔室;以及

分离单元,其分离所述第一隔室和所述第二隔室,其中所述分离单元包括(i)阳极、(ii)阴极和(iii)包括多个孔的膜,其中所述多个孔被配置用于使所述第一隔室与所述第二隔室流体连通,

其中所述阴极和所述阳极被配置为:在所述阴极和所述阳极之间施加电压的同时,将所述含碳材料在所述第一隔室中还原为所述C1+产物,以及

其中所述多个孔被配置为将所述C1+产物从所述第一隔室引导到所述第二隔室。

2.根据权利要求1所述的系统,还包括与所述第一隔室流体连通的气体接触器,其中所述气体接触器被配置为使所述含碳材料与水接触以产生包含所述含碳材料的溶液。

3.根据权利要求1所述的系统,其中所述膜包括一种或多种选自碳纳米管、碳纳米球、碳纳米洋葱、石墨烯和多孔热解碳的材料。

4.根据权利要求1所述的系统,其中所述阴极还包含催化剂。

5.根据权利要求4所述的系统,其中所述催化剂包括金属纳米颗粒。

6.根据权利要求5所述的系统,其中所述金属纳米颗粒包括选自铜、镍、铂、铱、钌、钯、锡、银和金的金属。

7.根据权利要求4所述的系统,其中所述催化剂是N掺杂的。

8.根据权利要求1所述的系统,进一步包含电压源,所述电压源配置为供应所述电压。

9.一种使用含碳材料产生包含一个或多个碳原子的碳产物(C1+产物)的方法,所述方法包括:

(a)提供电化学系统,所述电化学系包括:第一隔室;第二隔室;以及分离单元,所述分离单元分离所述第一隔室和所述第二隔室,其中所述分离单元包括(i)阳极、(ii)阴极和(iii)包括多个孔的膜,其中所述多个孔使所述第一隔室与所述第二隔室流体连通;

(b)将包含所述含碳材料的电解质溶液引入所述第一隔室以使所述电解质溶液与所述阴极接触,其中所述阳极和所述阴极通过所述电解质溶液彼此电连通;

(c)在所述阴极和所述阳极之间施加电压的同时还原所述电解质溶液中的所述含碳材料以产生所述C1+产物,所述C1+产物通过所述多个孔被引导至所述第二隔室;以及

(d)从所述电化学系统的所述第二隔室中回收所述C1+产物。

10.一种使用含碳材料产生包含一个或多个碳原子的碳产物(C1+产物)的方法,所述方法包括:

(a)提供电化学系统,所述电化学系统包括:第一隔室;第二隔室,以及分离单元,所述分离单元包括(i)阳极、(ii)阴极和(iii)包括孔的微结构或纳米结构的膜,其中所述阴极包含催化剂,其中所述分离单元将所述第一隔室和所述第二隔室分离,并且其中所述第一隔室通过所述孔与所述第二隔室流体连通;

(b)将包含所述含碳材料的电解质溶液引入所述第一隔室以使所述电解质溶液与所述阴极接触,其中所述阳极和所述阴极通过所述电解质溶液彼此电连通;

(c)在所述阴极和所述阳极之间施加电压的同时使用所述催化剂还原所述电解质溶液中的所述含碳材料以产生所述C1+产物,所述C1+产物通过所述孔被引导至所述第二隔室;

以及

(d)从所述电化学系统的所述第二隔室中回收所述C1+产物。

用于燃料生产的方法和系统

[0001] 本申请是申请日为2019年12月17日、申请号为201980084050.3、发明名称为“用于燃料生产的方法和系统”的中国专利申请(其对应PCT申请的申请日为2019年12月17日、申请号为PCT/US2019/066787)的分案申请。

[0002] 交叉引用

[0003] 本申请要求于2018年12月18日提交的美国临时专利申请号62/781,149以及于2019年7月3日提交的美国专利申请号16/503,165的权益,这些申请中的每一个出于所有目的各自通过引用而整体并入本文。

背景技术

[0004] 大气中诸如一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO_2)的含碳化合物的含量不断增加。含碳化合物含量的这种增加可能会对全球温度产生不利影响,从而导致全球变暖。

发明内容

[0005] 本文认识到对从非石油来源生产燃料和其他化学商品的有效方法的需求增加。这种方法可以利用一氧化碳(CO)和/或二氧化碳(CO_2)作为生产有机分子的碳源,以最小化生产和消耗所生产的燃料和化学品的碳足迹。耐用化学产物(例如,聚合物)的生产甚至可能为使用大气一氧化碳和/或二氧化碳生产的产物产生净碳汇。

[0006] 一方面,提供一种用于产生包含一个或多个碳原子的碳产物(C1+产物)的系统,其包括第一隔室、第二隔室以及分离单元,其分离所述第一隔室和所述第二隔室,其中所述分离单元包括(i)阳极,(ii)阴极和(iii)包括多个孔的膜,其中所述多个孔被配置用于使所述第一隔室与所述第二隔室流体连通,其中所述阴极和所述阳极被配置为在所述阴极和所述阳极之间施加电压的同时,将所述含碳材料在所述第一隔室中还原为所述C1+产物,以及其中所述多个孔被配置为将所述C1+产物从所述第一隔室引导到所述第二隔室。

[0007] 在一些实施方案中,所述系统还包括与所述第一隔室流体连通的气体接触器,其中所述气体接触器被配置为使所述含碳材料与水接触以产生包含所述含碳材料的溶液。在一些实施方案中,所述膜包括一种或多种选自碳纳米管、碳纳米球、碳纳米洋葱、石墨烯和多孔热解碳的材料。

[0008] 在一些实施方案中,所述阴极还包含催化剂。在一些实施方案中,所述催化剂包括金属纳米颗粒。在一些实施方案中,所述金属纳米颗粒包括选自铜、镍、铂、铱、钌、钯、锡、银和金的金属。在一些实施方案中,催化剂是N掺杂的。

[0009] 在一些实施方案中,系统还包括经配置以供应所述电压的电压源。在一些实施方案中,所述电压源包括可再生电源。在一些实施方案中,所述电压源包括一个或多个选自光伏电源、风力电源、地热电源、水力电源、潮汐电源和核能电源的成员。

[0010] 在一些实施方案中,所述系统还包括在所述阴极和所述阳极之间的离子交换膜。

[0011] 在一些实施方案中,所述系统被配置为对所述C1+产物具有至少约70%的单程选择性。

[0012] 在一些实施方案中,所述多个孔中的孔具有小于或等于约5微米的孔径。在一些实施方案中,孔径小于或等于约500纳米。在一些实施方案中,孔径小于或等于约100纳米。在一些实施方案中,孔径小于或等于约50纳米。在一些实施方案中,孔径小于或等于约10纳米。在一些实施方案中,孔径小于或等于约5纳米。

[0013] 在一些实施方案中,所述C1+产物包含一个或多个选自甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的成员。

[0014] 在一些实施方案中,第一隔室包括阴极,且第二隔室包括阳极。在一些实施方案中,第一隔室包括阴极和膜。在一些实施方案中,分离单元还包括提取器。在一些实施方案中,提取器包括第二隔室和膜。

[0015] 在另一方面,提供了一种使用含碳材料产生包含一个或多个碳原子的碳产物(C1+产物)的方法,其包括提供电化学第一隔室;第二隔室;以及分离单元,所述分离单元分离所述第一隔室和所述第二隔室,其中所述分离单元包括(i)阳极,(ii)阴极和(iii)包括多个孔的膜,其中所述多个孔被配置用于使所述第一隔室与所述第二隔室流体连通,将包含所述含碳材料的电解质溶液引入所述第一隔室以使所述电解质溶液与所述阴极接触,其中所述阳极和所述阴极通过所述电解质溶液彼此电连通,并且其中在所述阴极和所述阳极之间施加电压,在所述阴极和所述阳极之间施加电压的同时还原所述电解质溶液中的所述含碳材料以产生所述C1+产物,所述C1+产物通过所述多个孔被引导至所述第二隔室以及从所述电化学系统的所述第二隔室中回收所述C1+产物。

[0016] 在一些实施方案中,所述阴极还包含催化剂。在一些实施方案中,所述催化剂用于还原所述电解质中的所述含碳材料。

[0017] 在一些实施方案中,含碳材料包括一氧化碳(CO)和/或二氧化碳(CO_2)。

[0018] 在一些实施方案中,所述电解质溶液包含由所述含碳材料与水的相互作用产生的水性物质。在一些实施方案中,所述水性物质包括一个或多个选自碳酸氢根离子、碳酸根离子和甲酸根离子的成员。

[0019] 在一些实施方案中,所述方法还包括在第二步骤之前,使用气体接触器将含碳材料引入水中。在一些实施方案中,所述膜包括一种或多种选自碳纳米管、碳纳米球、碳纳米洋葱、石墨烯和多孔热解碳的材料。

[0020] 在一些实施方案中,膜还包含催化剂。在一些实施方案中,所述催化剂包括金属纳米颗粒。在一些实施方案中,所述金属纳米颗粒包括选自铜、镍、铂、铱、钌、钯、锡、银和金的金属。在一些实施方案中,催化剂是N掺杂的。

[0021] 在一些实施方案中,所述电压由包括可再生电源的电源施加。在一些实施方案中,所述可再生电源包括一个或多个选自光伏发电、风力发电、地热发电、水力发电、潮汐发电和核能发电的成员。

[0022] 在一些实施方案中,所述方法进一步包括通过使用电化学产生的氢氧化物将所述含碳材料引入所述电化学系统。

[0023] 在一些实施方案中,阴极在约10°摄氏(C)至40℃的温度下工作。

[0024] 在一些实施方案中,在不存在蒸馏单元的情况下,从所述电化学还原系统回收所述C1+产物。

[0025] 在一些实施方案中,电化学系统进一步包括离子交换膜。

[0026] 在一些实施方案中,以至少约70%的单程选择性从所述电化学还原系统回收所述C1+产物。

[0027] 在一些实施方案中,所述阴极包括孔径不大于约5微米的孔。

[0028] 在一些实施方案中,所述C1+产物包含一个或多个选自甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的成员。

[0029] 在一些实施方案中,所述孔的平均横截面尺寸不超过约5微米。在一些实施方案中,所述平均横截面尺寸不超过约500纳米。在一些实施方案中,所述平均横截面尺寸不超过约100纳米。在一些实施方案中,所述平均横截面尺寸不超过约50纳米。在一些实施方案中,所述平均横截面尺寸不超过约10纳米。在一些实施方案中,所述平均横截面尺寸不超过约5纳米。

[0030] 在另一方面,提供了一种使用含碳材料产生包含一个或多个碳原子的碳产物(C1+产物)的方法,其包括提供电化学系统,其包括:第一隔室;第二隔室,以及分离单元,所述分离单元包括(i)阳极,(ii)阴极和(iii)包括孔的微结构或纳米结构的膜,其中所述阴极包含催化剂,其中所述分离单元将所述第一隔室和所述第二隔室分离,并且其中所述第一隔室通过所述孔与所述第二隔室流体连通,将包含所述含碳材料的电解质溶液引入所述第一隔室以使所述电解质溶液与所述阴极接触,其中所述阳极和所述阴极通过所述电解质溶液彼此电连通,并且其中在所述阴极和所述阳极之间施加电压,在所述阴极和所述阳极之间施加电压的同时使用所述催化剂还原所述电解质溶液中的所述含碳材料以产生所述C1+产物,所述C1+产物通过所述孔被引导至所述第二隔室以及从所述电化学系统的所述第二隔室中回收所述C1+产物。

[0031] 在一些实施方案中,含碳材料包括一氧化碳(CO)和/或二氧化碳(CO_2)。

[0032] 在一些实施方案中,阳极包含一种或多种催化剂。

[0033] 在一些实施方案中,所述电解质溶液包含由所述含碳材料与水的相互作用产生的水性物质。在一些实施方案中,所述水性物质包括一个或多个选自碳酸氢根离子、碳酸根离子和甲酸根离子的成员。

[0034] 在一些实施方案中,所述方法还包括在第二步骤之前,使用气体接触器将含碳材料引入水中。在一些实施方案中,气体接触器包括膜。在一些实施方案中,所述膜包括一种或多种选自碳纳米管、碳纳米球、碳纳米洋葱、石墨烯和多孔热解碳的纳米材料。

[0035] 在一些实施方案中,所述微结构或纳米结构的膜包括一种或多种选自碳纳米管、碳纳米球、碳纳米洋葱、石墨烯和多孔热解碳的材料。

[0036] 在一些实施方案中,微结构或纳米结构的膜还包含催化剂。在一些实施方案中,所述催化剂包括金属纳米颗粒。在一些实施方案中,所述金属纳米颗粒包括选自铜、镍、铂、铱、钌、钯、锡、银和金的金属。在一些实施方案中,催化剂是N掺杂的。

[0037] 在一些实施方案中,所述电压由包括可再生电源的电源施加。在一些实施方案中,所述可再生电源包括一个或多个选自光伏发电、风力发电、地热发电、水力发电、潮汐发电和核能发电的成员。

[0038] 在一些实施方案中,所述方法进一步包括通过使用电化学产生的氢氧化物将所述含碳材料引入所述电化学系统。

[0039] 在一些实施方案中,阴极在约10°摄氏(C)至40℃的温度下工作。

[0040] 在一些实施方案中,在不存在蒸馏单元的情况下,从所述电化学还原系统回收所述C1+产物。

[0041] 在一些实施方案中,所述电化学系统还包括被配置为使所述阴极和所述阳极之间的距离最小化的离子交换膜。

[0042] 在一些实施方案中,以至少约70%的单程选择性从所述电化学还原系统回收所述C1+产物。

[0043] 在一些实施方案中,所述阴极包含孔径不大于约5微米的孔。

[0044] 在一些实施方案中,所述C1+产物包含一个或多个选自甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的成员。

[0045] 在一些实施方案中,所述孔的平均横截面尺寸不超过约5微米。在一些实施方案中,所述平均横截面尺寸不超过约500纳米。在一些实施方案中,所述孔的平均横截面尺寸不超过约100纳米。在一些实施方案中,所述孔的平均横截面尺寸不超过约50纳米。在一些实施方案中,所述孔的平均横截面尺寸不超过约10纳米。在一些实施方案中,所述孔的平均横截面尺寸不超过约5纳米。

[0046] 本公开内容的另一方面提供了一种包括机器可执行代码的非暂时性计算机可读介质,所述机器可执行代码在由一个或多个计算机处理器执行时实现上文或本文其他各处所述的任何方法。

[0047] 本公开内容的另一方面提供了包括一个或多个计算机处理器以及与其耦合的计算机存储器的系统。所述计算存储器包括机器可执行代码,所述机器可执行代码在由所述一个或多个计算机处理器执行时实现上文或本文其他各处的任何方法。

[0048] 通过以下在其中仅示出和描述了本公开内容的说明性实施方案的详细描述,本公开内容的其他方面和优点将会对本领域技术人员而言变得显而易见。将认识到,本公开内容能够具有其他和不同的实施方案,并且其若干细节能够在各种明显的方面进行修改,所有这些都不脱离本公开内容。因此,附图和说明书本质上应被认为是说明性的,而不是限制性的。

[0049] 援引并入

[0050] 本说明书中所提及的所有出版物和专利申请均通过引用而并入本文,其程度如同具体地和单独地指出每一个单独的出版物或专利申请通过引用而并入一样。

附图说明

[0051] 本发明的新颖特征在所附的权利要求书中具体阐述。通过参考以下对其中利用到本发明原理的说明性实施方案加以阐述的详细描述以及附图(在本文也称为“图”),将会获得对本发明特征和优点的更好理解,在这些附图中:

[0052] 图1A描绘了包含纳米管的微结构或纳米结构的膜材料的横截面和面定向示意图。箭头表示可允许特定化学物质选择性通过的孔隙。

[0053] 图1B描绘了包含纳米洋葱的微结构或纳米结构的膜材料的横截面和面定向示意图。箭头表示可允许特定化学物质选择性通过的孔隙。

[0054] 图1C描绘了包含热解的多孔材料的微结构或纳米结构的膜材料的横截面和面定向示意图。箭头表示可允许特定化学物质选择性通过的孔隙。

[0055] 图1D描绘了包含类石墨烯的材料的微结构或纳米结构的膜材料的横截面和面定向示意图。箭头表示可允许特定化学物质选择性通过的孔隙。

[0056] 图2描绘了嵌入膜材料中的碳纳米管的图示。

[0057] 图3A描绘了以圆柱形形式(诸如中空纤维)构造的微结构或纳米结构的膜。

[0058] 图3B示出了包含碳纳米管的膜表面的小区域的详细图示。

[0059] 图4示出了本发明的代表性的类石墨烯材料。

[0060] 图5示出了如本公开内容提供的与碳纳米管缔合的催化剂纳米颗粒的图示。

[0061] 图6描绘了用于将CO或CO_2转化为烃的电化学还原系统的另一个实施方案的示意图。

[0062] 图7描绘了用于将CO或CO_2转化为烃的电化学还原系统的另一个实施方案的示意图。

[0063] 图8描绘了用于将CO或CO_2转化为烃的电化学还原系统的另一个实施方案的示意图。

[0064] 图9描绘了用于将CO或CO_2转化为烃的电化学还原系统的另一个实施方案的示意图。

[0065] 图10描绘了用于将CO或CO_2转化为烃的电化学还原系统的另一个实施方案的示意图。

[0066] 图11描绘了用于将CO或CO_2转化为烃的电化学还原系统的另一个实施方案的示意图。

[0067] 图12描绘了用于将CO或CO_2转化为烃的电化学还原系统的另一个实施方案的示意图。

[0068] 图13描绘了用于将CO或CO_2转化为烃的电化学还原系统的另一个实施方案的示意图。

[0069] 图14描绘了用于将CO或CO_2转化为烃的电化学还原系统的另一个实施方案的示意图。

[0070] 图15示出了用于本发明的计算机系统的示意图。

[0071] 图16A描绘了分离单元的示意图,该分离单元包括具有阴极的第一隔室和具有阳极的第二隔室。

[0072] 图16B描绘了包括第一隔室的分离单元的示意图,该第一隔室包含阴极。

[0073] 图16C描绘了分离单元的示意图,该分离单元包括提取器单元,该提取器单元包括膜和第二隔室。

具体实施方式

[0074] 尽管本文中已经示出并描述了本发明的各种实施方案,但对于本领域技术人员容易理解的是,这些实施方案仅以示例的方式提供。本领域技术人员在不脱离本发明的情况下可想到多种变化、改变和替代。应当理解,可采用本文所述的本发明实施方案的各种替代方案。

[0075] 每当术语“至少”、“大于”或“大于或等于”在一系列的两个或更多个数值中的第一个数值之前时,术语“至少”、“大于”或“大于或等于”应用于该系列数值中的每个数值。例

如,大于或等于1、2或3相当于大于或等于1、大于或等于2或者大于或等于3。

[0076] 每当术语“不超过”、“小于”或“小于或等于”在一系列两个或更多个数值中的第一个数值之前时,术语“不超过”、“小于”或“小于或等于”应用于该系列数值中的每个数值。例如,小于或等于3、2或1相当于小于或等于3、小于或等于2或者小于或等于1。

[0077] 如本文所用,术语“C1+”和“C1+化合物”通常是指包含一个或多个碳原子的化合物,例如,一个碳原子(C1)、两个碳原子(C2)等。C1+化合物包括但不限于烷烃(例如,甲烷、CH_4)、烯烃(例如,乙烯、C_2H_2)、炔烃和含有两个或更多个碳原子的芳族化合物。在一些情况下,C1+化合物包括醛、酮、酯和羧酸。C1+化合物的实例包括但不限于甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯等。

[0078] 如本文所用,术语“单元”通常是指单元操作,其是过程中的基本操作。单元操作可涉及物理变化或化学转化,例如,分离、结晶、蒸发、过滤、聚合、异构化、转化和其他反应。给定的过程可能需要一个或多个单元操作,才能从起始材料或原料中获得期望的产物。

[0079] 如本文所用,术语“含碳材料”通常是指包含至少一个碳原子的任何材料。在一些实例中,含碳材料是一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO_2)或CO和CO_2的混合物。含碳材料可以是衍生自CO和/或CO_2的材料,诸如碳酸氢盐或碳酸氢根离子。

[0080] 本文提供了用于从包括含碳材料(诸如一氧化碳(CO)和/或二氧化碳(CO_2))的源生产各种化学产物(包括烃燃料)的系统和方法。所述源可以是气体源或液体源。在一些情况下,包含CO或CO_2的气体源可以是直接从大气中抽出的空气。在其他情况下,包含CO或CO_2的气体源可以是废气,诸如来自燃烧过程的烟道气。在本发明中,可以将包含CO或CO_2的气流吸入到电化学还原系统中,该系统将CO或CO_2转化为烃。所描述的系统可以包括一种或多种另外的化学转化过程,该过程允许将源自CO或CO_2的烃转化成其他有价值的化学产物。

[0081] 本文还提供了用于将CO或CO_2转化为烃的电化学还原系统的各种配置。在一些情况下,电化学还原系统可以在环境温度下操作。电化学还原系统可包括一个或多个膜,该膜包含微结构或纳米结构的材料,诸如碳纳米管(CNT)或石墨烯。

[0082] 微结构材料可以具有约1微米至1000微米或1微米至100微米或1微米至10微米的尺寸。纳米结构材料可以具有约1纳米至1000纳米、1纳米至100纳米或1纳米至10纳米的尺寸。

[0083] 微结构材料可具有小于或等于1000微米、100微米、10微米、1微米或更小的尺寸。纳米结构材料可以具有小于或等于1000纳米、100纳米、10纳米、1纳米或更小的尺寸。

[0084] 在一些情况下,微结构或纳米结构的膜可以能够从混合气流中选择性地分离CO或CO_2。在其他情况下,微结构或纳米结构的膜可以能够从液体或气体介质中选择性地分离某些烃。本文还提供了微结构或纳米结构的膜,该膜包含用于将CO或CO_2转化为烃的催化剂。在一些情况下,微结构或纳米结构的膜可以被配置为包括电化学还原系统中的阳极或阴极。

[0085] 本文提供了可以通过本文描述的系统和方法生产的各种产物。电化学还原系统可产生链长不同的烷烃、烯烃、醇或其他有机分子。所描述的电化学还原系统的产物可以被进一步加工成其他燃料和化学产物,诸如聚合物。在电化学还原系统中使用的微结构或纳米结构的膜的选择性可以使化学产物以定制的分子量范围生产,并从加工副产物(例如,金属、盐和其他不希望的输入物或产物)中提高纯度。

[0086] 本文还提供了用于从包含CO或CO_2的气流生产化学品的各种规模的系统。在一些情况下,化学品可以从包括一个或多个CO或CO_2电化学还原系统的化工厂生产。在其他情况下,化学品可以作为较大设施的子系统(例如作为发电设施上的洗涤器)从CO或CO_2中产生。在其他情况下,可以使用小型或甚至微型装置来生产化学品。在一些情况下,利用包含CO或CO_2的气体源的电化学还原系统可以与可再生的发电源(例如,光伏电池)耦合,以产生化学生产的完全可持续的方法。在一些情况下,本文所述的系统和方法可以是净碳负值(即,它们螯合的碳多于其产生的碳)。在一些情况下,本文所述的系统可使化学生产过程的能量输入减少至少约50%。

[0087] 化学产物

[0088] 本文描述了通过电化学还原源自气体源的CO或CO_2产生的各种化学产物和反应混合物。化学产物可以包括从化学处理系统中输出的任何工艺流,或者不经过其他反应性工艺的任何工艺流。反应混合物可包括化学反应器、反应器系统范围内或化学反应器或反应器系统之间的工艺流中的任何工艺混合物、试剂或化合物。本发明的化学产物和反应混合物可包括有机分子,其中一个或多个组成碳原子衍生自CO或CO_2。在一些情况下,化学产物或反应混合物可能仅包含衍生自CO或CO_2的碳原子。在其他情况下,化学产物可包含衍生自CO或CO_2的碳原子和衍生自其他来源(例如,化石燃料)的碳原子。在一些情况下,本发明的化学产物可以具有与源自大气的CO或CO_2的碳同位素特征一致的独特的碳同位素特征。在一些情况下,本发明的化学产物和反应混合物可以具有与源自非大气源(诸如化石燃料的燃烧)的CO或CO_2的碳同位素特征一致的独特的碳同位素特征。化学产物或反应混合物的碳同位素特征可通过^{14}C:^{12}C或^{13}C:^{12}C的同位素比测量。在一些情况下,化学产物或反应混合物的同位素特征可以测量为碳的天然同位素比与所测量的同位素比之间的百分比差值。碳的天然同位素比和测量到的^{14}C的同位素比之间的百分比差值$\Delta^{14}C$可计算为:

[0089] $$\Delta^{14}C = \left[\frac{\left[\frac{^{14}C}{^{12}C}\right]_{测量}}{\left[\frac{^{14}C}{^{12}C}\right]_{标准}} - 1\right] x1000\%$$

[0090] 碳的天然同位素比和^{13}C的测量同位素比之间的百分比差值$\Delta^{13}C$可计算为:

[0091] $$\Delta^{13}C = \left[\frac{\left[\frac{^{13}C}{^{12}C}\right]_{测量}}{\left[\frac{^{13}C}{^{12}C}\right]_{标准}} - 1\right] x1000\%$$

[0092] 化学产物或反应混合物的$\Delta^{14}C$可以为约-100%、-10%、0%、5%、10%、20%、30%、40%、45%、50%或约100%。化学产物或反应混合物的$\Delta^{13}C$可以为约-40%、-35%、-30%、-28%、-26%、-24%、-22%、-20%、-15%、-10%、-8%或约-5%。

[0093] 本发明的化学产物或反应混合物可以包括气态、液态或固态物质。本发明的化学产物和反应混合物可以包括一种或多种有机化合物。化学产物和反应混合物可以在水中混溶或不混溶。化学产物和反应混合物可以是极性的或非极性的。化学产物和反应混合物可以是酸性、碱性或中性的。有机化合物可包括烷烃、烯烃、炔烃、环烷烃、环烯烃、环炔烃、取

代的烷烃、取代的烯烃、取代的炔烃、醇、酯、羧酸、醚、胺、酰胺、酰胺、芳族化合物、杂芳族化合物、硫化物、砜、硫酸盐、硫醇、醛、酮、酰胺和卤代化合物。化学产物和反应混合物可包括支链或直链化合物。化学产物和反应混合物可包含氧气、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丁烷、己烷、辛烷、癸烷、一氧化碳、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇和甲酸盐。化学产物和反应混合物可包括有机金属化合物。本公开内容的化学产物和反应混合物可以包括旨在用于消费者使用或工业用途的化合物,例如燃料、溶剂、添加剂、聚合物、食品添加剂、食品补充剂、药物、肥料、农用化学品、涂料、润滑剂和建筑材料。本公开内容的化学产物和反应混合物可以包含通过进一步加工产生的产物的前体、组分、取代物或底物。

[0094] 本公开内容的有机化合物可以包含一个或多个碳原子。在一些情况下,有机化合物可包含约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、35、40、45、50、55、60、65或约70个碳原子。在一些情况下,有机化合物可包含至少约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、35、40、45、50、55、60、65或约70个或更多个碳原子。在一些情况下,有机化合物可包含不超过约70、65、60、55、50、45、40、35、30、29、28、27、26、25、24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2个或更少的碳原子。本公开内容的有机化合物可包含一个或多个衍生自CO或CO_2的碳原子。在一些情况下,有机化合物可包含约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、35、40、45、50、55、60、65或约70个衍生自CO或CO_2的碳原子。在一些情况下,有机化合物可包含至少约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、35、40、45、50、55、60、65或约70个或更多个衍生自CO或CO_2的碳原子。在一些情况下,有机化合物可包含不超过约70、65、60、55、50、45、40、35、30、29、28、27、26、25、24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2个或更少的衍生自CO或CO_2的碳原子。

[0095] 本公开内容的化学产物或反应混合物可以包含一种以上的化学物质。化学产物或反应混合物可以是约2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或约100种可检测的化合物的混合物。化学产物或反应混合物可以是至少约2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或约100种或更多种可检测的化合物的混合物。化学产物或反应混合物可以是不超过约100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、29、28、27、26、25、24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、11、10、9、8、7、6、5、4或不超过约3种或更少的可检测的化合物的混合物。

[0096] 本公开内容的化学产物或反应混合物可包含占总化学产物或反应混合物的特定重量百分比或摩尔百分比的特定化合物。例如,特定的化学产物可包括至少约50wt%的乙醇。在另一个实例中,特定的化学产物可以包括不超过约1wt%的水。在一些情况下,至少约10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%或更多的化学产物或反应混合物可以是基于重量或摩尔的特定化合物。在一些情况下,不超过约99%、98%、97%、96%、95%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%或不超过

约10％或更少的化学产物或反应混合物是基于重量或摩尔的特定化合物。

[0097] 本公开内容的化学产物或反应混合物可包括在分子量或碳数的特定范围内的化合物。在一些情况下，至少约10％、15％、20％、25％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％、90％、95％、96％、97％、98％、99％或更多的化学产物或反应混合物可包括在特定分子量范围或碳数范围内的化合物。在一些情况下，不超过约99％、98％、97％、96％、95％、90％、85％、80％、75％、70％、65％、60％、55％、50％、45％、40％、35％、30％、25％、20％、15％或不超过约10％或更少的化学产物或反应混合物可包括在特定分子量范围或碳数范围内的化合物。化学产物或反应混合物可包括分子量范围为约15g/mol至约30g/mol、约15g/mol至约60g/mol、约15g/mol至约100g/mol、约15g/mol至约200g/mol、约15g/mol至约400g/mol、约15g/mol至约600g/mol、约15g/mol至约1000g/mol、约30g/mol至约60g/mol、约30g/mol至约100g/mol、约30g/mol至约200g/mol、约30g/mol至约400g/mol、约30g/mol至约600g/mol、约30g/mol至约1000g/mol、约60g/mol至约100g/mol、约60g/mol至约200g/mol、约60g/mol至约400g/mol、约60g/mol至约600g/mol、约60g/mol至约1000g/mol、约100g/mol至约200g/mol、约100g/mol至约400g/mol、约100g/mol至约600g/mol、约100g/mol至约1000g/mol、约200g/mol至约400g/mol、约200g/mol至约600g/mol、约200g/mol至约1000g/mol、约400g/mol至约600g/mol、约30g/mol至约1000g/mol、约30g/mol至约100g/mol、约30g/mol至约200g/mol、约30g/mol至约400g/mol、约30g/mol至约600g/mol、约400g/mol至约1000g/mol或约600g/mol至约1000g/mol的化合物。化学产物或反应混合物可包括碳数范围为约C1至约C2、约C1至约C3、约C1至约C4、约C1至约C5、约C1至约C6、约C1至约C8、约C1至约C10、约C1至约C20、约C1至约C30、约C1至约C40、约C2至约C3、约C2至约C4、约C2至约C5、约C2至约C6、约C2至约C8、约C2至约C10、约C2至约C20、约C2至约C30、约C2至约C40、约C3至约C4、约C3至约C5、约C3至约C6、约C3至约C8、约C3至约C10、约C3至约C20、约C3至约C30、约C3至约C40、约C4至约C5、约C4至约C6、约C4至约C8、约C4至约C10、约C4至约C20、约C4至约C30、约C4至约C40、约C5至约C6、约C5至约C8、约C5至约C10、约C5至约C20、约C5至约C30、约C5至约C40、约C6至约C8、约C6至约C10、约C6至约C20、约C6至约C30、约C6至约C40、约C8至约C10、约C8至约C20、约C8至约C30、约C8至约C40、约C10至约C20、约C10至约C30、约C10至约C40、约C20至约C30、约C20至约C40或约C30至约C40的化合物。

[0098] 本公开内容的化学产物或反应混合物可包含一种或多种杂质。杂质可源自反应物流，反应器污染物，产生的有机化合物、催化剂化合物的分解产物，或本文所述的电化学还原系统或其他化学转化系统中的副反应。化学产物或反应混合物可包含一种或多种有机杂质，诸如甲酸盐或更高分子量的醇。化学产物或反应混合物可包含碳或非碳纳米材料杂质。化学产物或反应混合物可包含一种或多种源于诸如催化剂降解或工艺设备的浸出和腐蚀来源的无机杂质。无机杂质可包括钠、镁、钾、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铝、硅、钇、锆、铌、钼、钌、铑、钯、银、镉、铟、锡、锑、钽、钨、锇、铂、金、汞和铅。无机杂质可以以氧化或还原的氧化态存在。无机杂质可以以有机金属配合物的形式存在。化学产物或反应混合物中的杂质可以通过任何常见的分析技术，诸如气相或液相色谱、质谱、红外或紫外-可见光谱、拉曼光谱、X射线光电子能谱分析、X射线衍射或其他方法来检测。一种或多种杂质的可检测量可以为至少约十亿分之一(ppb)、5ppb、10ppb、50ppb、100ppb、250ppb、500ppb、750ppb、百万分之一(ppm)、5ppm、10ppm、50ppm、100ppm或更多。一种或多种杂质的可检测量可以不超

过约100ppm、50ppm、10ppm、5ppm、1ppm、750ppb、500ppb、250ppb、100ppb、50ppb、10ppb、5ppb或不超过约1ppb或更少。

[0099] 化学产物可具有特定的纯度级别。在一些情况下,化学产物可具有足够的纯度以达到特定等级或标准。化学产物可以是ACS级、试剂级、USP级、NF级、实验室级、精制级或工业级。化学产物的纯度可超过共沸组合物,例如,>95%的乙醇。本发明的气态化学产物可以具有约N1.0、N2.0、N3.0、N4.0、N5.0、N6.0或更高的纯度等级。化学产物可以达到确定的国际标准的纯度级别。例如,甲醇纯度的ASTM D-1152/97标准。

[0100] 在一些情况下,来自电化学还原系统的化学产物或反应混合物可不含有可检测量的某些杂质。在一些情况下,化学产物或反应混合物可不含有可检测量的生物分子或其衍生物。化学产物或反应混合物可不包含可检测量的脂质、糖类、蛋白质、核酸、氨基酸、孢子、细菌、病毒、原生动物、真菌、动物或植物细胞,或它们的任何组分。

[0101] 化学进料

[0102] 电化学转化系统和相关系统可需要一种或多种进料流。进料流可包含固体、液体或气体。进料流可包含浆料、糊剂、粉末、颗粒或床料。在一些情况下,进料流可包含一种或多种化学反应物。在其他情况下,进料流可包含催化剂、助催化剂、活化剂、抑制剂、缓冲剂或反应性清除剂。在一些情况下,进料流可包含惰性物质。

[0103] 进料流可包含气体或气体混合物。在一些情况下,气流可包含CO、CO_2、氮气、一氧化氮、氧气、臭氧、氩气、氢气、氦气、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、硫化氢、硫氧化物、硅烷、芳族化合物、氯气、盐酸、硫酸、硝酸、水蒸气和其他气体。在一些情况下,气流可包括直接从大气中抽出的空气。在其他情况下,气流可包括来自工业或其他来源的废气。在一些情况下,气流可包含悬浮颗粒,诸如烟灰、花粉、孢子、粉尘和矿物质或灰烬。气流可包含气雾剂。气流可以被过滤或洗涤以去除颗粒或不需要的化学物质。气流可以在进入化学转化过程或其他过程之前经历一个或多个操作,以改变其组成或以其他方式制备气流以供利用。可以分离或纯化气流以富集特定组分(例如,CO_2)或除去不需要的组分(例如,硫化氢)。

[0104] 进料流可包含液体或液体混合物。在一些情况下,液体流可包含化学反应物。在其他情况下,液体流可包含携带化学反应物的溶剂。液体流可包含缓冲溶液,例如,碳酸氢盐溶液。液体流可包括一种或多种烷烃、烯烃、炔烃、环烷烃、环烯烃、环炔烃、取代的烷烃、取代的烯烃、取代的炔烃、醇、酯、羧酸、醚、胺、酰胺、芳族化合物、杂芳族化合物、硫化物、砜、硫酸盐、硫醇、醛、酮、酰胺和卤代化合物。

[0105] 液体进料流可包含水溶液。可以缓冲水溶液以维持特定的pH。进料流可以具有约0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13或约14的pH。进料流可以具有至少约0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或更高的pH。进料流可以具有不超过约14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0或更小的pH。

[0106] 进料流可以是多相流。进料流可包含夹带在液体中的气体或夹带在液体中的固体,诸如浆液。进料流可以以固相与液相、液相与气相或固相与气相之间的相平衡存在。

[0107] 进料流可包含一种或多种杂质或示踪化合物。进料流中的杂质可来自产生它们的过程或用于将进料流物质从生产输送到本公开内容的系统的运输方法。杂质可包括有机或无机化学物质、微粒(例如,污物、粉尘、铁锈或灰烬)和生物材料。杂质可能对电化学还原系统或相关系统的性能有害。无机杂质可包括钠、镁、钾、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、

铝、硅、钇、锆、铌、钼、钌、铑、钯、银、镉、铟、锡、锑、钽、钨、锇、铂、金、汞和铅。无机杂质可以以氧化或还原的氧化态存在。无机杂质可以以有机金属配合物的形式存在。在用于电化学还原系统或相关系统之前,进料流可以在用于去除一种或多种杂质之前被纯化。示踪化合物可包括在进料流中含量低但可检测的化学物质。示踪化合物可以存在于特定的进料流试剂中,或者可以在进料流进入转化或其他过程之前添加到进料流中。示踪化合物可以是惰性物质。示踪化合物可以是在某些过程中被选择性地转化、分离或以其他方式被改变并且不受其他过程影响的化合物。杂质或示踪化合物在进料流中可具有测量的浓度。化学产物中的杂质或示踪化合物可以通过任何常见的分析技术,诸如气相或液相色谱、质谱、红外或紫外-可见光谱、拉曼光谱、X射线光电子能谱分析、X射线衍射或其他方法来检测。一种或多种杂质或示踪化合物的可检测量可以为至少约1ppb、5ppb、10ppb、50ppb、100ppb、250ppb、500ppb、750ppb、1ppm、5ppm、10ppm、50ppm、100ppm或更多。一种或多种杂质或示踪化合物的可检测量可以不超过约100ppm、50ppm、10ppm、5ppm、1ppm、750ppb、500ppb、250ppb、100ppb、50ppb、10ppb、5ppb或不超过约1ppb或更少。

[0108] 结构化膜

[0109] 本公开内容可以提供包括微结构或纳米结构的膜的反应器和分离系统。可以使用微结构或纳米结构的膜来从包含多于一种化学物质的混合物中选择性地分离一种或多种化学物质。微结构或纳米结构的膜还可以在化学处理系统中提供附加的效用,该化学处理系统包括物理上分离的产物流并包括在电化学系统中的电阴极或阳极的组件。

[0110] 微结构或纳米结构的膜可包含一种或多种微米或纳米级材料特征(例如,包括阳性特征,诸如微米或纳米级结构和/或阴性特征,诸如微米和纳米级孔或微米和纳米级凹陷)。在一些情况下,膜可包含碳纳米管、碳纳米球、碳纳米洋葱、类石墨烯材料或热解多孔碳材料(参见图2和图4)。膜可包含由非碳材料合成的微结构或纳米结构材料。膜可包含掺杂有其他元素(诸如氮、硫和硼)的碳纳米材料。可以将微结构或纳米结构的材料包埋、固定或以其他方式结合到一种或多种其他基底或材料上以构成膜。包埋入基底或材料中的微结构或纳米结构材料可在结构化膜内产生孔。孔可以允许某些化学物质选择性地通过。膜中的其他基底或材料可以根据包括刚性、强度和电导率的材料特性来选择。微结构或纳米结构的膜中的其他基底或材料可包括聚合物,例如聚砜、金属和陶瓷。微米级或纳米级特征可以具有至少约0.4纳米(nm)、0.6nm、0.8nm、1nm、1.2nm、1.4nm、1.6nm、1.8nm、2.0nm、2.5nm、3.0nm、3.5nm、4.0nm、4.5nm、5.0nm、5.5nm、6.0nm、6.5nm、7.0nm、7.5nm、8.0nm、8.5nm、9.0nm、9.5nm、0nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm、100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1微米、10微米、100微米或更大的最大尺寸。在一些情况下,最大尺寸可以是至多约100微米、10微米、1微米、900nm、800nm、700nm、600nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm、90nm、80nm、70nm、60nm、50nm、40nm、30nm、20nm、10nm、9.5nm、9.0nm、8.5nm、8nm、7.5nm、7.0nm、6.5nm、6.0nm、5.5nm、5.0nm、4.5nm、4.0nm、3.5nm、3.0nm、2.5nm、2.0nm、1.8nm、1.6nm、1.4nm、1.2nm、1.0nm、0.8nm、0.6nm或0.4nm或更小。

[0111] 根据其应用,微结构或纳米结构的膜可包括特定的形状、结构。在一些情况下,膜可以具有诸如中空纤维膜形式的圆柱形结构(参见图3A和图3B),或具有基本上平坦的片状结构。膜可部分或完全封闭体积或空隙空间。朝向封闭的或空隙空间设置的膜的表面积可以定义为膜的腔侧。在一些情况下,跨膜的传质可以由膜的腔侧和非腔侧之间的化学势、压

力差或温度差来驱动。膜可以进一步包括附加结构,诸如将膜固定到所述系统的其他部分的框架或配件。

[0112] 微结构或纳米结构的膜可以由包埋的微材料或纳米材料组成,以便在膜内产生孔。可以基于其可产生的特征孔径来选择微材料或纳米材料。不受理论的束缚,孔可定义为固体材料内的空隙空间或体积,液体或气体分子可通过该空隙空间或体积流动或扩散。化学物质可以穿过碳纳米管(参见图1A)中的内径空间产生的孔,穿过纳米颗粒(例如,簇状纳米管或纳米洋葱)(参见图1B)之间的空间,穿过多孔碳(参见图1C)的孔,或者穿过类石墨烯材料(参见图1D)层之间的空间。微米或纳米材料可以具有足以允许化学物质通过材料中的空隙空间的特征长度尺度,诸如直径、孔径或层间距。在一些情况下,特征长度可以是至少约0.4纳米(nm)、0.6nm、0.8nm、1nm、1.2nm、1.4nm、1.6nm、1.8nm、2.0nm、2.5nm、3.0nm、4.0nm、5.0nm或更大。在一些情况下,特征长度可以不超过约5.0nm、4.0nm、3.0nm、2.5nm、2.0nm、1.8nm、1.6nm、1.4nm、1.2nm、1.0nm、0.8nm、0.6nm或约0.4nm或更小。孔的直径可以大于长度。孔的长度可以大于直径。孔的长宽比可以为约1:10、1:5、1:2、1:1、2:1、5:1、10:1、100:1或约1000:1。孔的长宽比可以至少为约1:10、1:5、1:2、1:1、2:1、5:1、10:1、100:1或约1000:1。孔的长宽比可以不超过约1000:1、100:1、10:1、5:1、2:1、1:1、1:2、1:5或约1:10或更小。孔可包括基本笔直的路径,诸如碳纳米管或水平的类石墨烯材料层之间的空间。在某些材料(诸如中孔或纳米孔碳)中,孔可具有对角、倾斜或弯曲的路径。

[0113] 膜可包括具有特征化的多孔结构的材料。材料可以包括纳米孔、中孔和微孔。在一些情况下,纳米孔可以表征为具有约2nm或更小的平均孔径。在一些情况下,中孔可以表征为具有在约2nm至约20nm之间的平均孔径。在一些情况下,微孔可以表征为具有约20nm或更大的平均孔径。膜可包括具有在整个孔径范围内的孔径的结构(例如,纳米孔和中孔)。膜可包括具有在特定的孔径分类内的孔径的结构(例如,仅中孔)。孔可以具有圆形、椭圆形、非圆形或不规则的孔形状或孔横截面轮廓。孔径可以表征为平均特征横截面尺寸(例如,孔径或横截面积)。膜可包含平均横截面尺寸至少为约0.5nm、1nm、5nm、10nm、15nm、20nm、30nm、40nm、50nm、100nm、250nm、500nm、1微米(μm)或至少约5μm或更大的孔(例如,微孔或纳米孔)。膜可包含平均横截面尺寸不超过约5μm、1μm、500nm、250nm、100nm、50nm、40nm、30nm、20nm、15nm、10nm、5nm、1nm、0.5nm或更小的孔。

[0114] 包含微结构或纳米结构材料的膜可允许一种或多种化学物质跨膜传质。包含微结构或纳米结构材料的膜可以对特定种类具有选择性。在一些情况下,包含微结构或纳米结构材料的膜可以选择性地从气流中转移CO或CO_2。在一些情况下,包含微结构或纳米结构材料的膜可以选择性地从气体混合物中转移气态乙烯或乙醇。在一些情况下,包含微结构或纳米结构材料的膜可以选择性地从水性液体混合物转移烃。包含微结构或纳米结构材料的膜可以通过扩散的或对流的传质来转移特定的化学物质。在一些情况下,可以通过施加外力或场来增强传质。在特定情况下,可以通过施加磁场或电场来驱动或增强传质。在其他情况下,传质可以通过压力梯度(例如,在膜的一侧上抽真空)来驱动。在一些情况下,可以通过反转施加的场或力来反转膜的选择性。在其他情况下,膜可具有单向或不变的传质选择性。

[0115] 微结构或纳米结构的膜可具有最佳或优选的操作温度和操作压力。在一些情况下,包括微结构或纳米结构的膜的系统可以在环境压力或温度下操作。在一些情况下,包括

微结构或纳米结构的膜的系统可以在升高的压力下或在真空或减压下操作。可以利用压力梯度来驱动跨膜系统的传质。可以在操作温度为约-30℃、-20℃、-10℃、0℃、5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、50℃、60℃、70℃或约80℃的系统中使用微结构或纳米结构的膜。可以在操作温度为至少约-30℃、-20℃、-10℃、0℃、5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、50℃、60℃、70℃或约80℃或更高的系统中使用微结构或纳米结构的膜。可以在操作温度不超过约80℃、75℃、70℃、65℃、60℃、55℃、50℃、45℃、40℃、35℃、30℃、25℃、20℃、15℃、10℃、5℃、0℃、-5℃、-10℃、-20℃或约-30℃或更低的系统中使用微结构或纳米结构的膜。

[0116] 可以在操作压力为约0bar、1bar、2bar、3bar、4bar、5bar、6bar、7bar、8bar、9bar、10bar、15bar、20bar、30bar、40bar、50bar或更高的系统中使用微结构或纳米结构的膜。可以在操作压力为至少约1bar、2bar、3bar、4bar、5bar、6bar、7bar、8bar、9bar、10bar、15bar、20bar、30bar、40bar、50bar或更高的系统中使用微结构或纳米结构的膜。可以在操作压力不超过约50bar、40bar、30bar、20bar、15bar、10bar、9bar、8bar、7bar、6bar、5bar、4bar、3bar、2bar、1bar或更低的系统中使用微结构或纳米结构的膜。

[0117] 微结构或纳米结构的膜可以能够允许特定流量的CO或CO_2穿过该膜。CO或CO_2的流量可以由跨膜的压力梯度来驱动。在一些情况下,压力梯度可以由在高于环境压力的压力下的包含CO或CO_2的气流驱动。在其他情况下,通过在膜的一侧(例如,腔侧)抽真空,可以存在压力梯度。微结构或纳米结构的膜可允许约0.1千克气体/m^2膜/hr(kg/m^2/hr)、0.5kg/m^2/hr、1kg/m^2/hr、2kg/m^2/hr、3kg/m^2/hr、4kg/m^2/hr、5kg/m^2/hr、6kg/m^2/hr、7kg/m^2/hr、8kg/m^2/hr、9kg/m^2/hr或约10kg/m^2/hr的CO或CO_2流量。微结构或纳米结构的膜可允许至少约0.1kg/m^2/hr、0.5kg/m^2/hr、1kg/m^2/hr、2kg/m^2/hr、3kg/m^2/hr、4kg/m^2/hr、5kg/m^2/hr、6kg/m^2/hr、7kg/m^2/hr、8kg/m^2/hr、9kg/m^2/hr或至少约10kg/m^2/hr的CO或CO_2流量。微结构或纳米结构的膜可允许不超过约10kg/m^2/hr、9kg/m^2/hr、8kg/m^2/hr、7kg/m^2/hr、6kg/m^2/hr、5kg/m^2/hr、4kg/m^2/hr、3kg/m^2/hr、2kg/m^2/hr、1kg/m^2/hr、0.5kg/m^2/hr或约0.1kg/m^2/hr或更少的CO或CO_2流量。

[0118] 微结构或纳米结构的膜可以能够允许特定流量的烃穿过该膜。烃的流量可以由跨膜的压力梯度来驱动。在一些情况下,压力梯度可以由在高于环境压力的压力下的包含烃的气体流或液体流驱动。在其他情况下,通过在膜的一侧(例如,腔侧)抽真空,可以存在压力梯度。微结构或纳米结构的膜可允许约0.1千克烃/m^2膜/hr(kg/m^2/hr)、0.5kg/m^2/hr、1kg/m^2/hr、2kg/m^2/hr、3kg/m^2/hr、4kg/m^2/hr、5kg/m^2/hr、6kg/m^2/hr、7kg/m^2/hr、8kg/m^2/hr、9kg/m^2/hr或约10kg/m^2/hr的烃流量。微结构或纳米结构的膜可允许至少约0.1kg/m^2/hr、0.5kg/m^2/hr、1kg/m^2/hr、2kg/m^2/hr、3kg/m^2/hr、4kg/m^2/hr、5kg/m^2/hr、6kg/m^2/hr、7kg/m^2/hr、8kg/m^2/hr、9kg/m^2/hr或至少约10kg/m^2/hr的烃流量。微结构或纳米结构的膜可允许不超过约10kg/m^2/hr、9kg/m^2/hr、8kg/m^2/hr、7kg/m^2/hr、6kg/m^2/hr、5kg/m^2/hr、4kg/m^2/hr、3kg/m^2/hr、2kg/m^2/hr、1kg/m^2/hr、0.5kg/m^2/hr或约0.1kg/m^2/hr或更少的烃流量。

[0119] 对一种或多种化学物质具有增强的选择性的膜可以增强化学转化率或转化系统的相平衡。不受理论的束缚,对膜的微结构或纳米结构成分的空隙或孔隙内的一种或多种化学物质的选择性富集可以增加空隙或孔隙内的一种或多种化学物质的体积浓度。在一些情况下,特定化学反应的动力学速率增强或相平衡的偏移可能是由一种或多种化学物质驱

动的,该化学物质在膜内的体积浓度高于其在膜任一侧的本体相浓度所预测的体积浓度。在特定情况下,一种或多种化学物质通过膜的选择性传质可能导致一种或多种化学物质在与膜表面相邻的边界层中的浓度增加。一种或多种化学物质的边界层浓度的增加可以增加一种或多种化学物质对沉积在膜表面的催化剂的利用度。在另一实例中,催化剂可沉积在膜内的微结构或纳米结构材料的空隙或孔隙内,从而允许通过整体流动将增加的一种或多种化学物质的传质直接转移至催化剂。

[0120] 膜对一种或多种化学物质的传质选择性可导致在包含这种膜的化学转化系统中对一个或多个化学反应的反应速率的可测量的提高。在一些情况下,一个或多个化学反应的反应速率可增加至少约5%、10%、20%、30%、40%、50%、75%、100%、150%、200%、500%或约1000%或更高。在一些情况下,由于诸如催化剂活性的电场增强的其他协同作用,一个或多个化学反应的反应速率可高于通过使用测得的反应物浓度所预测的速率。在一些情况下,膜对一种或多种化学物质的传质选择性可导致在包含这种膜的化学转化系统中对一个或多个不需要的化学反应(例如,副反应、降解反应)的反应速率的可测量的降低。在一些情况下,一个或多个不需要的化学反应的反应速率可降低至少约5%、10%、20%、30%、40%、50%、75%、100%、150%、200%、500%或约1000%或更高。

[0121] 包含微结构或纳米结构材料的膜可进一步包含一种或多种催化剂材料。催化剂材料可以附着、结合、沉积或功能化至微结构或纳米结构材料的表面。在一些情况下,催化剂可以位于膜的表面上。催化剂可以位于膜的特定区域或微结构或纳米结构的材料的特定区域中,以控制可能发生催化化学反应的位置。催化剂可以位于膜中的孔或孔状结构内。由催化剂催化的化学反应可发生在膜的特定区域上或在膜的孔或孔状空间内。催化剂可以包含金属原子、金属配合物或金属颗粒。催化剂可以包括金属,诸如钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铝、硅、钇、锆、铌、钼、钌、铑、钯、银、镉、铟、锡、锑、钽、钨、锇、铂、金、汞或铅。在一些情况下,掺杂的碳纳米材料可以包含催化剂。在特定情况中,N掺杂的碳纳米管可包含催化剂。在另一情况中,具有电沉积的铂、镍或铜纳米颗粒的碳纳米管可包含催化剂(参见图5)。膜可包含一种以上的催化剂。在一些情况下,一种或多种催化剂可以沉积在膜的一个或多个区域或表面上,并且一种或多种不同的催化剂可以沉积在膜的一个或多个不同区域或表面上。当在跨膜的特定方向上发生传质时,膜可以能够催化一个或多个化学反应,而当在跨膜的不同方向上发生传质时,膜可以能够催化一个或多个不同的化学反应。

[0122] 利用微结构或纳米结构的催化剂膜的电化学还原过程可以利用方法或组件来最小化催化剂中毒。可以恢复或再生包含催化剂的微结构或纳米结构的膜,以减轻催化剂中毒和其他不需要的物质沉积的影响。在一些情况下,可以从电化学还原系统中除去膜以进行催化剂再生。在其他情况下,可以用酸冲洗膜以溶解或除去催化剂颗粒,然后在膜表面或纳米颗粒表面上沉积新的催化剂颗粒。

[0123] 包含微结构或纳米结构材料的膜可具有增强的电性能。在一些方面,由于微结构或纳米结构材料的电性能,膜可以是导电的。在一些情况下,膜可以是半导体的(例如,具有特定手性的碳纳米管)。膜可被配置为充当电化学系统中的电极。膜可允许电流被传送至与其相关的一种或多种催化剂。电流可以增强催化剂对特定催化化学反应的反应性。在一些情况下,特定化学物质在跨微结构或纳米结构的膜上的选择性传质可以增加在膜电极处实现的电流密度。

[0124] 包含微结构或纳米结构材料的膜可用于各种目的。在一些情况下,膜可以允许化学物质从第一气体混合物到第二气体混合物的传质。在一些情况下,膜可以允许化学物质从气相到液相的传质。在一些情况下,膜可以允许化学物质从第一液体混合物到第二液体混合物的传质。在一些情况下,膜可以允许化学物质传质到可能发生化学反应的催化部位。在一些情况下,可以利用膜来进行化学分离和催化。在一些情况下,可通过定向施加电场或其他场或力使膜在分离和催化之间循环。在其他情况下,膜可以能够同时进行催化和进行化学分离。

[0125] 化学转化系统

[0126] 本公开内容的发明包括用于通过电化学还原将二氧化碳转化成其他化学物质(例如,C1+产物)的化学转化系统。可以在宽范围的处理规模上构思本发明的许多实施方案。CO或CO_2转换系统可包括微型燃料生产设备、每天生产数十至数百千克规模的特定化学品或燃料的独立化学品生产系统或每天数千千克或更大规模的化学品或燃料的工业规模生产。

[0127] 化学转化系统可以利用一种或多种微结构或纳米结构的膜来进行二氧化碳的电化学还原。化学转化系统可以包括一个或多个微结构或纳米结构的膜,以从气流中分离出二氧化碳并将二氧化碳提供给化学反应器。化学转化系统可以包括一个或多个微结构或纳米结构的膜,以分离由化学转化系统的单元操作产生的化学混合物。化学转化系统可以包括一个或多个微结构或纳米结构的膜,以进行二氧化碳到另一种化学物质(例如,甲酸盐、甲醇、乙醇)的催化电化学还原。化学转化系统可包括一个或多个微结构或纳米结构的膜,以进行一种或多种物质的一种或多种催化转化反应,所述一种或多种物质通过电化学还原二氧化碳而形成(例如,进一步还原CO或CO_2还原产物,诸如甲酸盐还原成甲醇或乙醇、甲醇和乙醇还原成丙醇、乙醇还原成丁醇等;乙醇脱水成乙烯)。

[0128] 化学转化系统可以包括一个或多个单元操作,以使用包含微结构或纳米结构材料的膜来分离化学物质。化学转化系统可以包括一个或多个单元操作,以使用包含微结构或纳米结构材料的膜使一种或多种化学物质反应。在一些情况下,化学转化系统可以利用微结构或纳米结构的膜单元操作进行不同的操作,诸如一种或多种化学物质的反应或一种或多种化学物质的分离。在一些情况下,化学转化系统可以利用单个微结构或纳米结构的膜单元操作进行多个操作,诸如一种或多种化学物质的同时反应和分离。在一些情况下,化学转化系统可以包括多个单元操作,所述多个单元操作包括包含微结构或纳米结构材料的膜。在一些情况下,多个单元操作可在特定的过程上冗余地工作,例如多个CO或CO_2至甲酸盐化学反应器。在其他情况下,多个单元操作可在执行一系列过程,例如被定制以生产具有不同分子量范围的烃的化学反应器。

[0129] 化学转化系统中的任何单元操作都可以设计为以间歇、半间歇或连续模式运行。化学转化系统中的任何单元操作都可以具有一个或多个进料流。化学转化系统中的任何单元操作都可以具有一个或多个产物流。化学转化系统中的单元操作可以利用一个或多个循环或吹扫流来控制其功能。在一些情况下,能够进行多个过程(例如,反应和分离)的单元操作可以连续地操作。在一些情况下,能够进行多个过程的单元操作可以在操作模式之间循环地操作。

[0130] 除了基于膜的单元操作之外,本发明的化学转化系统可以包括任何数量的附加操作。化学转化系统可以包括一个或多个用于分离的单元操作。分离单元的操作可包括蒸馏

塔、反应蒸馏塔、气体吸收塔、汽提塔、其他催化操作，诸如使用催化剂填充塔、闪蒸罐、增湿器、浸出单元、液-液萃取单元、干燥器、吸附系统、离子交换塔、膜分离单元、过滤单元、沉降单元和结晶单元。化学转化系统可以包括一个或多个用于热传递的单元操作。热传递单元操作可包括罩式加热器、筒式加热器、带式加热器、垫式加热器、电阻式加热器、辐射加热器、风扇式加热器、管壳式热交换器、板式热交换器、表面展宽热交换器、刮面式表面热交换器、冷凝器、汽化器和蒸发器。化学转化系统可包括一个或多个用于流体传输的单元操作。流体传输装置可包括管道、配管、配件、阀门、泵、风扇、鼓风机、压缩机、搅拌器、搅动器和搅拌机。抽水设备可以在高于大气压的压力下运行或用于抽真空。化学转化系统除电化学还原反应器外还可包含一个或多个化学反应单元。化学反应单元可包括活塞流反应器、连续搅拌釜反应器、填充床塔、流化床反应器和间歇反应器。化学反应器可用于各种升级和转化，包括脱氢、氢化、裂化、脱水、脱羧、羧化、胺化、脱胺、烷基化、脱烷基、氧化、还原、聚合和解聚。

[0131] 化学转化系统可具有一个或多个设备以用于过程控制或过程安全。化学转化系统可包含一个或多个热电偶、温度表、压力表、转子流量计、质量流量控制器、pH探针、化学分析仪、速度表、红外传感器、流量传感器、PID控制设备、PLC控制设备、排气阀、吹扫管线和循环管线。化学转化系统可以受到一个或多个计算机或计算机系统的操作控制。

[0132] 化学转化系统内的任何单元操作，包括中央电化学还原单元，都可以具有至少一个进料流或输入流。化学转化系统内的任何单元操作，包括中央电化学还原单元，都可以具有至少一个产物流或出口流。任何进料流或输入流以及产物流或出口流可包括一种或多种用于诸如流体转移、热转移、传质、化学反应或过程控制的过程的联机单元操作。

[0133] 包括一个或多个微结构或纳米结构的膜的化学转化系统可以减少或消除与一个或多个单元操作相关的能量消耗。例如，包括一个或多个微结构或纳米结构的膜的气体分离器可以消除对蒸馏塔或分离吸附系统以从空气中分离CO或CO_2的需要。在一些情况下，利用包含微结构或纳米结构膜的单元操作可以从电化学还原系统中除去一个或多个泵、压缩机、热交换器、分离器或反应器。利用一种或多种微结构或纳米结构的膜可以将加工步骤或加工组件的能耗降低至少约5％、10％、15％、20％、25％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％、90％、95％、99％或更多。

[0134] 化学转化系统可包括一个或多个能量产生装置。能量产生装置可包括可再生或清洁能量产生装置，诸如光伏电池、太阳能集热器、风力涡轮机、水力涡轮机、生物质燃烧系统和生物质气化炉。化学转化系统可以与诸如核电源或地热电源的能源直接电连接。可再生或清洁能源可以提供将CO或CO_2电化学还原为其他化学品所必需的电能。可再生或清洁能源可以提供执行生产化学产物所必需的任何其他单元操作所必需的电能。可再生或清洁能源可以包括太阳能电源(例如，光伏电池)、地热电源、水力电源、核能电源、潮汐电源、风力电源、生物质电源或其任何组合。在一些情况下，化学转化系统可以完全自我维持，即不需要外部电源供应。在其他情况下，与常规生产方法相比，化学转化系统可以减少化学生产过程的外部电力需求。在一些情况下，可以使用发电系统来利用非目标副产物，诸如利用燃料电池以用氧气转化氢、甲烷或CO来产生电能，这可用在电化学过程中。

[0135] 化学转化系统可将化学过程的外部电源需求减少至少约5％、10％、15％、20％、25％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％、90％、95％、

96％、97％、98％、99％或更多。在一些情况下,化学转化系统可以产生能量含量大于生产燃料所消耗的总外部能量的燃料。化学转化系统可以减少用于生产一种或多种化学品的碳足迹。

[0136] 化学转化系统可以减少化学生产过程中的净碳排放量。化学生产过程中的总碳排放量可减少至少约5％、10％、15％、20％、25％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％、90％、95％、96％、97％、98％、99％或更多。在一些情况下,化学生产过程可以是净碳负值,即产物中螯合的碳比生产产物释放的碳多。可以利用化学转化系统来减少另一化学过程的净碳排放量。在一些情况下,化学转化系统可以与废气源(例如,发电厂烟道气流)耦连,以使从废气源释放的总二氧化碳最小化。化学转化系统可以使另一个系统或来源的总碳排放量减少至少约5％、10％、15％、20％、25％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％、90％、95％、96％、97％、98％、99％或更多。

[0137] 化学还原系统和方法

[0138] 本公开内容提供了化学转化系统,其通过电化学还原系统将CO或CO_2转化为其他化学品(例如,C1+产物)。在一些情况下,电化学转化系统可通过电化学还原碳酸氢根离子而在液相中产生烃,碳酸氢根离子由CO或CO_2与水反应生成。电化学还原系统可通过捕获各种来源的CO或CO_2产生碳酸氢根离子,这些来源包括大气中的二氧化碳和来自工业或化学过程的废气。在一些情况下,化学还原系统可将CO或CO_2还原过程的能耗减少至少约5％、10％、15％、20％、25％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％、90％、95％、96％、97％、98％、99％或更多。在一些情况下,CO或CO_2还原系统可利用包含二氧化碳的进料流而无需进一步纯化。在一些情况下,CO或CO_2还原系统可以利用包含CO或CO_2的进料流,而无需富集进料流的CO或CO_2成分的额外的分离过程。电化学还原系统的进料流可以包含约0.01％、0.02％、0.03％、0.04％、0.05％、0.06％、0.07％、0.08％、0.09％、0.1％、0.2％、0.5％、1％、5％、10％、20％、50％、90％、95％或更多的基于摩尔的二氧化碳。电化学还原系统的进料流可以包含至少约0.01％、0.02％、0.03％、0.04％、0.05％、0.06％、0.07％、0.08％、0.09％、0.1％、0.2％、0.5％、1％、5％、10％、20％、50％、90％、95％或更多的基于摩尔的二氧化碳。电化学还原系统的进料流可以包含不超过约95％、90％、50％、20％、10％、5％、1％、0.5％、0.2％、0.1％、0.09％、0.08％、0.07％、0.06％、0.05％、0.04％、0.03％、0.02％或0.01％或更少的基于摩尔的二氧化碳。

[0139] 电化学还原系统可以基于用于电化学还原的可用表面积以特定的速率生产烃。电化学还原系统可以以约10千克/平方米/小时($kg/m^2/hr$)、20$kg/m^2/hr$、30$kg/m^2/hr$、40$kg/m^2/hr$、50$kg/m^2/hr$、60$kg/m^2/hr$、70$kg/m^2/hr$、80$kg/m^2/hr$、90$kg/m^2/hr$、100$kg/m^2/hr$、150$kg/m^2/hr$或约200$kg/m^2/hr$的速率生产烃。电化学还原系统可以以约10$kg/m^2/hr$、20$kg/m^2/hr$、30$kg/m^2/hr$、40$kg/m^2/hr$、50$kg/m^2/hr$、60$kg/m^2/hr$、70$kg/m^2/hr$、80$kg/m^2/hr$、90$kg/m^2/hr$、100$kg/m^2/hr$、150$kg/m^2/hr$或约200$kg/m^2/hr$或更大的速率生产烃。电化学还原系统可以以不超过约200$kg/m^2/hr$、150$kg/m^2/hr$、100$kg/m^2/hr$、90$kg/m^2/hr$、80$kg/m^2/hr$、70$kg/m^2/hr$、60$kg/m^2/hr$、50$kg/m^2/hr$、40$kg/m^2/hr$、30$kg/m^2/hr$、20$kg/m^2/hr$或10$kg/m^2/hr$或更小的速率生产烃。

[0140] 电化学还原系统可具有将CO或CO_2转化为一种或多种化学物质(例如,C1+产物)的

选择性。在一些情况下,选择性可以被定义为进入反应器、系统或单元的被转化为产物物质的碳原子的百分比。例如,50%的选择性可表明50%的进入的CO或CO_2分子在反应器、系统或单元中被转化为烃类物质。在一些情况下,选择性可以被定义为进入反应器、系统或单元的被转化为特定类别、重量范围、碳数范围或其他特性内的化学物质的碳原子的百分比。例如,50%的C1-C4的选择性可表明50%的进入的CO或CO_2分子被转化为C1至C4的烃产物。选择性可以是单程选择性。单程选择性可以被定义为进入反应器、系统或单元的单次通过反应器、系统或单元时转化为烃产物的碳原子的百分比。选择性可以是再循环的选择性。循环选择性可以被定义为进入反应器、系统或单元的两次或多次通过反应器、系统或单元时转化为烃产物的碳原子的百分比。

[0141] 电化学还原系统可具有约10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%或约99%的选择性。电化学还原系统可具有至少约10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%或约99%或更高的选择性。电化学还原系统可具有不超过99%、95%、90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%或10%或更低的选择性。

[0142] 用于将CO或CO_2转化为其他化学品的电化学还原系统可包括用于还原CO或CO_2可能必需的各种组件。组件可包括阴极、阳极、接触器、提取器、泵、气液分离器和离子交换膜。在一些情况下,根据装置的优选实施方案,某些组件可以包括在化学还原系统中或从化学还原系统中排除。在一些情况下,化学还原系统可以是执行CO或CO_2电化学还原中的所有过程的单个、独立或完全集成的系统。在其他情况下,电化学还原系统可以包括至少两个或更多个可操作地连接的共同执行CO或CO_2的电化学还原中的必要过程的单元操作。

[0143] 电化学还原系统可包括壳体。壳体可以为电化学还原系统提供各种功能,包括但不限于:固定组件(例如,膜)、物理容纳流体、分离单个单元内的不同流体、保持温度或压力和/或提供绝缘。壳体可以包括任何合适的材料,包括金属、陶瓷、耐火材料、绝缘材料、塑料和玻璃。壳体可包括电化学还原系统的一个单元(例如,阴极)。壳体可包括电化学还原系统的两个或更多个单元(例如,阴极和阳极)。完整的电化学还原系统可包含在单个壳体中。

[0144] 壳体可包括一个或多个壁。壳体可包括一个或多个隔室或腔室。壳体可以具有圆形、三角形、正方形、矩形、五边形、六边形或其部分形状或其形状组合的横截面。壳体可以是单件的或由多件(例如,焊接在一起的件)形成。壳体可以在其内部上包括涂层。这样的涂层可以防止与壳体的内部上的表面反应,诸如与该表面的腐蚀或氧化/还原反应。

[0145] 电化学还原系统可以包括阴极、阳极和电解质溶液,它们共同提供了将二氧化碳还原成其他化学物质所需的组分。电解质可包含盐水溶液,其具有用于电化学还原CO或CO_2的最佳离子强度和pH。电解质可包括包含碳酸氢根离子的盐水溶液。在一些情况下,电解质可包括碳酸氢钠或碳酸氢钾的水溶液。在一些情况下,碳酸氢根离子可在一种或多种催化剂的存在下解离,以产生用于还原反应的CO或CO_2分子。CO或CO_2在电解质溶液中的溶解可再生或保持碳酸氢根离子的最佳浓度。

[0146] 电化学还原系统可以被配置为在最佳处理温度下运行。电化学还原系统或其任何组件的工作温度可为约-30℃、-20℃、-10℃、0℃、5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、50℃、60℃、70℃或约80℃。电化学还原系统或其任何组件的工作温度可为至少约-30℃、-20℃、-10℃、0℃、5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、50℃、60℃、70℃或约80℃或更高。电化学还原系统或其任何组件的工作温度可不超过约80℃、75℃、70℃、65℃、

60℃、55℃、50℃、45℃、40℃、35℃、30℃、25℃、20℃、15℃、10℃、5℃、0℃、-5℃、-10℃、-20℃或约-30℃或更低。

[0147] 电化学还原系统可以被配置为在用于将CO或CO_2还原为还原产物的最佳电压下运行。电化学还原系统可以以堆叠或串联配置布置,以将系统电压调整为最佳值。电化学还原系统可具有约0.1伏(V)、0.2V、0.3V、0.4V、0.5V、0.75V、1.0V、2.0V、3.0V、4.0V、5.0V、10V、15V或约20V的工作电压。电化学还原系统可具有至少约0.1伏(V)、0.2V、0.3V、0.4V、0.5V、0.75V、1.0V、2.0V、3.0V、4.0V、5.0V、10V、15V或约20V或更高的工作电压。电化学还原系统可具有不超过约20V、15V、10V、5.0V、4.0V、3.0V、2.0V、1.0V、0.75V、0.5V、0.4V、0.3V、0.2V或约0.1V或更低的工作电压。

[0148] 电化学还原系统可以具有最佳的阴极电流密度。在一些情况下,阴极电流密度可以确定阴极处的CO或CO_2还原的速率。阴极的特征可在于整体电化学效率。整体电化学效率可以被定义为转化为化学能的电能百分比。阴极可具有约10毫安/平方厘米(mA/cm^2)、50mA/cm^2、100mA/cm^2、150mA/cm^2、200mA/cm^2、250mA/cm^2、300mA/cm^2、350mA/cm^2、400mA/cm^2、450mA/cm^2、500mA/cm^2、600mA/cm^2、700mA/cm^2、800mA/cm^2、900mA/cm^2或约1000mA/cm^2的阴极电流密度。阴极可具有至少约10mA/cm^2、50mA/cm^2、100mA/cm^2、150mA/cm^2、200mA/cm^2、250mA/cm^2、300mA/cm^2、350mA/cm^2、400mA/cm^2、450mA/cm^2、500mA/cm^2、600mA/cm^2、700mA/cm^2、800mA/cm^2、900mA/cm^2或约1000mA/cm^2或更高的阴极电流密度。阴极可具有不超过约1000mA/cm^2、900mA/cm^2、800mA/cm^2、700mA/cm^2、600mA/cm^2、500mA/cm^2、450mA/cm^2、400mA/cm^2、350mA/cm^2、300mA/cm^2、250mA/cm^2、200mA/cm^2、150mA/cm^2、100mA/cm^2、50mA/cm^2、10mA/cm^2或更低的阴极电流密度。

[0149] 电化学还原系统中的阴极可具有整体电化学效率。阴极可具有约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或更高的整体电化学效率。阴极可具有至少约5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或更高的整体电化学效率。阴极可具有不超过约95%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%、5%或更低的整体电化学效率。

[0150] 电解质可包含具有特定离子强度或摩尔浓度的溶液。电解质可以具有约0.01摩尔/升(M)、0.05M、0.1M、0.2M、0.3M、0.4M、0.5M、0.6M、0.7M、0.8M、0.9M、1.0M、1.1M、1.2M、1.3M、1.4M、1.5M、2.0M、2.5M或约3.0M的离子强度。电解质可以具有至少约0.01M、0.05M、0.1M、0.2M、0.3M、0.4M、0.5M、0.6M、0.7M、0.8M、0.9M、1.0M、1.1M、1.2M、1.3M、1.4M、1.5M、2.0M、2.5M或至少约3.0M或更高的离子强度。电解质可以具有不超过约3.0M、2.5M、2.0M、1.5M、1.4M、1.3M、1.2M、1.1M、1.0M、0.9M、0.8M、0.7M、0.6M、0.5M、0.4M、0.3M、0.2M、0.1M、0.05M或不超过约0.01M或更低的离子强度。电解质中的盐可以具有约0.01摩尔/升(M)、0.05M、0.1M、0.2M、0.3M、0.4M、0.5M、0.6M、0.7M、0.8M、0.9M、1.0M、1.1M、1.2M、1.3M、1.4M、1.5M、2.0M、2.5M或约3.0M的摩尔浓度。电解质中的盐可以具有至少约0.01M、0.05M、0.1M、0.2M、0.3M、0.4M、0.5M、0.6M、0.7M、0.8M、0.9M、1.0M、1.1M、1.2M、1.3M、1.4M、1.5M、2.0M、2.5M或至少约3.0M或更高的摩尔浓度。电解质中的盐可以具有不超过约3.0M、2.5M、2.0M、1.5M、1.4M、1.3M、1.2M、1.1M、1.0M、0.9M、0.8M、0.7M、0.6M、0.5M、0.4M、0.3M、0.2M、0.1M、0.05M或不超过约0.01M或更低的摩尔浓度。电解质中的盐可以具有在约0.01M至约0.1M、约

0.01M至约0.2M、约0.01M至约0.5M、约0.01M至约1.0M、约0.01M至约3.0M、约0.1M至约0.2M、约0.1M至约0.5M、约0.1M至约1.0M、约0.1M至约3.0M、约0.2M至约0.5M、约0.2M至约1.0M、约0.2M至约3.0M、约0.5M至约1.0M、约0.5M至约3.0M或约1.0M至约3.0M范围内的摩尔浓度。

[0151] 电解质可以具有用于电化学还原CO_2的最佳pH。电解质可以具有约0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13或约14的pH。电解质可以具有至少约0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或更高的pH。电解质可以具有不超过约14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0或更小的pH。电解质可以具有在约0至约2、约0至约3、约0至约4、约0至约5、约0至约7、约0至约10、约0至约14、约2至约3、约2至约4、约2至约5、约2至约7、约2至约10、约2至约14、约3至约4、约3至约5、约3至约7、约3至约10、约3至约14、约4至约5、约4至约7、约4至约10、约4至约14、约5至约7、约5至约10、约5至约14、约7至约10、约7至约14或约10至约14范围内的pH。

[0152] 电化学还原系统中的电解质可以是非水电解质。在一些情况下,电解质可包括具有溶解盐的离子液体。离子液体可包括但不限于基于34咪唑鎓的氟化阴离子离子液体、34乙酸咪唑鎓、34氟乙酸咪唑鎓、吡咯烷鎓离子液体或其任何组合。

[0153] 阳极可包含单质金属,诸如镍、锡或金。阳极可以包括丝网、金属泡沫或所选阳极材料的其他可渗透结构。阳极材料可以与阴离子交换膜材料或另一种防止与阴极接触的物理隔板有效接触。

[0154] 阴极可包含任何适当的材料。在一些情况下,阴极可包含铜纳米颗粒和/或N掺杂的碳纳米材料。在一些情况下,阴极可以包括微结构或纳米结构的膜材料。在一些情况下,阴极可包含一种或多种用于CO或CO_2的电化学还原或其他化学反应的催化剂。阴极材料可以与阴离子交换膜材料或另一种防止与阴极接触的物理隔板有效接触。在一些情况下,可以使阴极和阳极之间的距离最小化以减小电阻。在一些情况下,电解质在电极之间的强制对流可进一步减小电阻和/或可允许电极之间的更大距离。在一些情况下,电极可以位于不同的壳体中。在一些情况下,阳极和阴极之间可以具有最小的距离,其间具有离子选择性膜。在一些情况下,可以不使用离子选择性膜。

[0155] 电化学还原系统可包括一个或多个提取器单元。提取器单元可以包括从进料流中选择性地分离一种或多种化学物质的任何单元操作或分离单元。在一些情况下,提取器可包括膜分离器。在一些情况下,提取器可包含微结构或纳米结构的膜。在一些情况下,提取器可以提取一种或多种源自二氧化碳还原的化学物质。在一些情况下,提取器可以从电解质溶液中提取一种或多种源自CO或CO_2还原的化学物质。在其他情况下,提取器可分离源自二氧化碳电化学还原产物的后续反应的一种或多种化学物质。

[0156] 电化学还原系统可包括一个或多个接触器单元。接触器单元可以包括从进料流中选择性地分离一种或多种化学物质的任何单元操作或分离单元。在一些情况下,接触器可以包括气体吸附塔。在其他情况下,接触器可包括用于增加液体溶液表面积的填料和用于增加在液体界面处的气体通过的风扇。这样的接触器可以与冷却塔共享设计特征。在其他情况下,提取器可包括膜分离器。在一些情况下,提取器可包含微结构或纳米结构的膜。在一些情况下,接触器可以从进料流中提取一种或多种化学物质。在一些情况下,接触器可以从进料流中提取二氧化碳。在一些情况下,接触器可以从进料流中分离CO或CO_2并将CO或CO_2溶解在电解质溶液中。在一些情况下,进料流可以是空气。在一些情况下,进料流可在使用前进行过滤。在一些情况下,这种过滤可以去除颗粒物质和/或挥发性有机材料和/或各种

不期望的材料。气体接触器中CO或CO_2的吸收可通过在电化学还原系统中存在产生的氢氧根离子来增强。

[0157] 电化学还原系统可包括一个或多个离子交换膜。离子交换膜可包括阳离子交换膜、阴离子交换膜或双极膜。离子交换膜可以与阴极、阳极或阴极和阳极两者有效接触。在一些情况下,电化学还原系统可以不包含离子交换膜。在一些情况下,离子交换膜可以被配置为最小化阳极和阴极之间的距离。离子交换膜的厚度可以为约1μm、5μm、10μm、25μm、50μm、100μm、125μm、150μm、200μm、250μm、300μm、400μm、500μm、750μm、1mm或大于1mm。离子交换膜的厚度可以至少为约1μm、5μm、10μm、25μm、50μm、100μm、125μm、150μm、200μm、250μm、300μm、400μm、500μm、750μm、1毫米(mm)或更大。离子交换膜的厚度可以不超过约1mm、750μm、500μm、400μm、300μm、250μm、200μm、150μm、125μm、100μm、50μm、25μm、10μm、5μm、1μm或更小。

[0158] 电化学还原系统可包括一个或多个隔室或腔室。隔室或腔室可以被定义为发生传质的电化学还原系统内的封闭体积。例如,电化学还原系统可以包括其中产生C1+产物的第一隔室或腔室,以及其中从第一隔室中提取、分离或以其他方式转移C1+产物的第二隔室或腔室。图16A-图16C示出了在本发明的范围内的隔室或腔室的各种示例性构造。图16A描绘了电化学还原系统1000的示意图,其中第一隔室或腔室100包括阴极140,第二隔室或腔室200包括阳极160,其中阳极140和阴极160通过电压源130电耦合。第一隔室或腔室100通过微结构或纳米结构的膜150与第二隔室或腔室200分隔开,该微结构或纳米结构的膜150控制C1+产物从第一隔室或腔室100转移到第二隔室或腔室200。图16B描绘了包含阴极单元210和阳极单元220的电化学还原系统1000的示意图。阴极单元210包括包含阴极140的第一隔室或腔室100,该阴极140通过电压源130与阳极单元220中的阳极160电耦合。第一隔室或腔室100通过微结构或纳米结构的膜150与第二隔室或腔室200分隔开,该微结构或纳米结构的膜150控制C1+产物从第一隔室100转移到阴极单元210中的第二隔室或腔室200。图16C描绘了包括阴极单元210、阳极单元220和提取器230的电化学还原系统1000的示意图。阴极单元包括阴极140和第一隔室100。阴极140通过电压源130与阳极单元220中的阳极160电耦合。在阴极单元210的第一隔室或腔室中产生C1+产物,并通过流C1+将其转移到提取器中,该提取器包括第二隔室或腔室200。通过流过微结构或纳米结构的膜150,将C1+产物从流C1+转移到第二隔室或腔室200中。

[0159] 可以设想利用微结构或纳米结构的膜的化学还原系统的各种实施方案。在图6所描述的实施方案中,可以将具有最佳pH的电解质溶液(1)引入化学还原单元(2)中,其中将CO_2引入电解质中,并通过催化剂将其还原为有用的还原碳产物(reduced carbon product,RCP)。在一些情况下,在单独的单元操作中捕获CO_2,并将其以气体形式引入到化学还原单元中。在一些情况下,在单独的单元操作中捕获CO_2,并将其作为电解质的组分引入。在一些情况下,化学还原单元可以由各种壳体、罐、泵或用于运行该单元的其他元件组成。在一些情况下,可以使用单独的阴极电解液和阳极电解液储存器。在一些情况下,可以使用泵将阴极电解液和阳极电解液循环到电解堆中。在一些情况下,阴极电解液储存器也可以是气液分离器。在一些情况下,可以使用热交换器和冷却或加热系统来维持各种储存器、堆或其他单元元件中的期望温度。在一些情况下,化学还原单元(2)可以包括微结构或纳米结构的膜。微结构或纳米结构的膜可包含一种或多种催化剂。在其他情况下,催化过程可以包括常规的电化学“堆”,其包括在同一壳体内的阳极和阴极。在一些情况下,可以使用

离子交换膜。在一些情况下,可以使用各种催化膜,或者通过其他还原方法实现所期望的CO_2还原。氧气或其他氧化物质也可以通过这种方法产生并释放到大气中或用于有益用途。包含RCP的流(3)导入提取器(4),在提取器(4)中提取RCP。在一些情况下,RCP流是液体电解质。在一些情况下,RCP流是蒸气。在一些情况下,RCP流是从电解质上方的气体空间收集的蒸气。在一些情况下,气体空间是化学还原单元不可或缺的部分。在一些情况下,气体空间是气液分离器的一部分,气液分离器可位于单独的壳体中。在一些情况下,气液分离器也可以是阴极电解液储存器。在一些情况下,提取器可以包括膜提取器。膜提取器可以包含微结构或纳米结构的膜材料。由于压力或化学电势差(例如,由膜腔下游或膜背侧的真空所产生),可通过微结构或纳米结构的膜的孔或通道提取RCP,从而产生RCP产物流(5),该RCP产物流(5)被收集器单元冷凝或以其他方式收集。收集器单元可包括冷凝器。在一些情况下,收集器单元可包括热交换冷凝器、吸附单元或其他捕获过程。在其他情况下,收集器系统可以理解为是指各种产物捕获和/或进一步处理步骤中的任何一个,其可以包括但不限于冷凝、吸附、再加压、进一步反应(诸如用于长链烃的聚合或其他形成的进一步催化等)。收集的RCP可以被引导到进一步的处理或用于流(7)中。可以通过真空泵(9)将任何不可凝结、不可收集或有意收集不到的气体流(8)再压缩,并排出到环境中或收集起来以在产物流(10)中进一步使用。在一些情况下,未收集的气体可包括还原性物质,诸如H_2、CO、CH_4或其他气体,包括醇。在一些情况下,未收集的气体可得到有益的使用。在一些情况下,有益的使用可以包括在燃料电池或其他单元操作中发电,其可以使用由化学还原过程产生的O_2。在一些情况下,可以在真空泵之前使用未收集的气体。在一些情况下,可出售未收集的气体或将其用于生产次级产物。在RCP提取之后,含有RCP的流作为进料流(1)返回到化学还原单元,该流可能基本上耗尽RCP或者可能具有RCP的基线再循环浓度(如可需要优化工艺的各个特征或操作,诸如提取)。

[0160] 在另一个实施方案中,如图7所示,可以将电解质溶液(1)引导至化学还原单元(2),在该化学还原单元中,将CO或CO_2还原为RCP。将包含RCP的电解质溶液(3)引导至提取器(4),在提取器(4)中提取RCP。在一些情况下,提取器可以采用气液分离器,使得可以从电解质上方的蒸汽流中提取RCP。在一些情况下,提取器可以包括膜提取器。膜提取器可以包含微结构或纳米结构的膜材料。由于压力或化学电势差(例如,由膜腔下游或膜背侧的真空所产生),可通过微结构或纳米结构的膜的孔或通道提取RCP,从而产生RCP产物流(5),该RCP产物流(5)被收集器单元冷凝或以其他方式收集。收集器单元可包括冷凝器。在一些情况下,收集器单元可包括热交换冷凝器、吸附单元或其他捕获过程。在其他情况下,收集器系统可以理解为是指各种产物捕获和/或进一步处理步骤中的任何一个,其可以包括但不限于冷凝、吸附、再加压、进一步反应(诸如用于长链烃的聚合或其他形成的进一步催化等)。收集的RCP可以被引导到进一步的处理或用于流(7)中。可以通过真空泵(9)将任何不可凝结的或不可收集的气体流(8)再压缩,并排出到环境中或收集起来以在产物流(10)中进一步使用。可将大量消耗RCP或具有一定再循环浓度的电解质流引导至接触器(12)。接触器可包括用于从气体进料流中分离一种或多种气体的膜,或利用任何其他方法使气体与电解质流接触。接触器膜可包括微结构或纳米结构的膜。气体进料流可包含空气、废气或任何其他包含CO或CO_2的气体流(13)。在一些情况下,在化学还原单元中的电解质中形成的氢氧化物可以是电解质中捕获CO或CO_2的主要吸附物质。在一些情况下,可以通过添加氢氧化

物,诸如氢氧化钠或氢氧化钾,来控制接触器中的电解质流的pH值,用于最佳的CO或CO_2吸附。耗尽CO或CO_2的空气流可被引导至其他用途的大气吹扫。具有期望的pH和碳酸盐物质浓度的电解质溶液可以作为进料流(1)返回,以在化学还原系统中重新使用。

[0161] 在另一个实施方案中,如图8所描述,将电解质流引导至阴极单元。在一些情况下,阴极单元可以包括微结构或纳米结构的膜。在一些情况下,阴极单元可以包括微结构或纳米结构的膜,该微结构或纳米结构的膜包含具有铜纳米颗粒的氮掺杂的碳纳米材料(其可以包括在其制造过程中或之后将NCM进一步沉积到膜表面,以促进改进的电导率或其他特性)。在阴极单元处,CO或CO_2可以还原为RCP。RCP可以通过膜(2)(通过膜到达背面层或腔)提取,产生RCP产物流(3),并将其收集在冷凝器(4)中,并作为RCP产物流(5)而产生。任何不冷凝气体(6)可以通过真空泵(7)再压缩以维持系统真空或以其他方式处理,然后排放到环境中或随后用于一些其他用途(8)。阴极电解质出口流(9)被引导至接触器(10),该接触器(10)可以使电解质溶液与空气、废气或任何其他包含CO或CO_2的气体流(11)接触,以允许电解质吸附CO或CO_2。耗尽CO或CO_2的空气被引导至出口流(12)。将包含吸附的CO或CO_2的电解质流(13)引导至阳极单元(14)。在一些情况下,阳极单元与阴极单元位于相同的壳体中。在一些情况下,阴极和阳极之间的距离被最小化。在一些情况下,在阴极和阳极之间使用离子交换膜。阳极可包含膜。在一些情况下,阳极可以包括可以是任何类型的微结构或纳米结构的材料,诸如包含具有还原的纳米颗粒铂或类似催化剂(诸如镍、氧化铟或具有类似性能特征的其他材料)的碳纳米材料的膜。可以将电解质溶液从膜的一侧引导至另一侧,以增加向催化剂部位的传质。阳极单元中可产生氧气和氢气(以水合氢的形式,降低的pH),从而完成了电催化回路。阳极单元和阴极可以电连接。在一些情况下,阳极单元和阴极单元可以在单个化学还原单元内结合。如果流(13)中有任何残留的RCP,则它们可在阳极单元中被氧化。在一些情况下,在阳极后电解质流中具有一定数量的可氧化RCP物质可能是最佳的,以优化系统成本或性能。包含氧气和可通过降低溶液的pH值而释放的任何CO或CO_2的电解质溶液(15)可以被引导至气液分离器单元(VLS)(16),在此将气体引导至流(17)并将液体引导至流(18)。从VLS单元产生的液体可以被引导回到阴极单元以重新使用。在存在阳极和接触器的该实施方案和其他实施方案中,这两个操作的相对顺序通常是可互换的,因为接触器可以根据需要位于阳极之前或之后。如果接触器在阳极之后,氧气释放和CO或CO_2捕获可能在同一单元操作中实现。

[0162] 在另一个实施方案中,如图9所描述,将电解质溶液(1)引导至阴极单元(2)。在一些情况下,阴极单元可以包括微结构或纳米结构的膜。在一些情况下,阴极单元可以包括微结构或纳米结构的膜,该微结构或纳米结构的膜包含具有铜纳米颗粒的氮掺杂的碳纳米材料。阴极单元膜可具有轴向施加至纳米孔或通道中的水传输方向的外部电场,从而使RCP基本上被膜排斥,使得消耗大量RCP的电解质被引导至流(3),并且产生具有增加的RCP浓度的电解质流作为流(4)。流(4)的RCP浓度可以随更长的阴极膜进料通道增加(除去电解质溶液,同时保留在膜表面连续产生的RCP)。包含RCP的电解质流(4)可以被引导至提取器(5)。在一些情况下,提取器可以包括膜提取器。膜提取器可以包含微结构或纳米结构的膜材料。由于压力或化学电势差(例如,由膜腔下游或膜背侧的真空所产生),可通过微结构或纳米结构的膜的孔或通道提取RCP,从而产生RCP产物流(5),其被收集器单元冷凝或以其他方式收集,从而产生RCP产物流(8)。任何不冷凝的气体(9)可以通过真空泵(10)再压缩以维持系

统真空,或者经受任何其他处理方法,然后排放到环境中或随后用于一些有益的用途(11)。提取器电解质产物流(12)被引导至阳极(13),在阳极处可发生氧气产生和pH降低。在一些情况下,阳极单元与阴极单元位于相同的壳体中。在一些情况下,阴极和阳极之间的距离被最小化。在一些情况下,在阴极和阳极之间使用离子交换膜。含氧流(14)可被引导至VLS(15),产生气体出口流(16)和液体出口流(17)。耗尽RCP的电解质流(3)可被引导至接触器(18),在该接触器(18)中与空气和废气或任何其他包含CO_2的气体流(19)接触,从而使CO或CO_2吸附到电解质上,在CO或CO_2还原过程中发生的pH值的增加促进了这种吸附。减少CO或CO_2或耗尽CO或CO_2的空气可被引导至出口流(20)。可以将包含RCP和吸附的CO或CO_2的电解质溶液(21)与流(17)合并或混合,形成电解质流(1),以在阴极单元中重新使用。

[0163] 在另一个实施方案中,如图10所示,将电解质流(1)引导至包括膜的阴极单元(2)。在一些情况下,阴极可以包括微结构或纳米结构的膜。将包含CO或CO_2的气体进料流(3)从膜的背面引入到电解质中,使得其可以容易地被膜表面的催化剂利用。CO或CO_2可以是基本上纯的,并且视可能需要可以来自各种来源,包括从燃烧源、地热源、直接空气捕获或其他来源捕获。含RCP的电解质流(4)可被引导至提取器(5),其中RCP(6)被提取至收集器(7)并作为流(8)产生。不可冷凝气体(NCG)(9)被引导至真空泵(10),并被引导至流(11)。提取器后的电解质溶液(12)可以被引导至阳极(13)。在一些情况下,阳极单元与阴极单元位于相同的壳体中。在一些情况下,阴极和阳极之间的距离被最小化。在一些情况下,在阴极和阳极之间使用离子交换膜。可以将在阳极处产生的含氧溶液(14)引导至VLS(15),产生出口气体流(16)和出口液体流(17),它们可以再循环至阴极单元。

[0164] 在另一个实施方案中,如图11所示,可以从背侧或腔侧将电解质溶液(1)引导至包括膜的阴极单元。在一些情况下,阴极单元膜可包括微结构或纳米结构的膜。电解质溶液可流到活性催化剂表面,在该表面上,CO或CO_2被还原为RCP。通过以这种方式将理想pH下的反应物直接引入催化剂位点,可以期望催化剂使用的高效利用。含RCP的电解质流(3)被引导至提取器(4),在提取器(4)中RCP(5)被提取至收集器(6)并作为RCP产物流(7)产生。不可冷凝气体(NCG)(8)被引导至真空泵(9),并被引导至出口流(10)。提取器后的电解质溶液(11)被引导至阳极单元(12)。在一些情况下,阳极单元与阴极单元位于相同的壳体中。在一些情况下,阴极和阳极之间的距离被最小化。在一些情况下,在阴极和阳极之间使用离子交换膜。可在阳极单元(13)中产生的含氧溶液被引导至VLS(14),从而产生气体出口流(15)和液体出口流(16),该液体出口流(16)成为再循环的进料流(1)以重新使用。

[0165] 在另一个实施方案中,如图12所示,将包含CO或CO_2的电解质溶液(1)引导至提取催化膜(2),在提取催化膜(2)中可以产生RCP。含RCP的电解质流(3)可被引导至冷凝器(4),并作为RCP产物流(5)产生。NCG(6)被引导至真空泵(7)并成为出口流8。可大量消耗RCP或具有期望的最小RCP再循环浓度的提取器后电解质溶液被引导至离子交换膜(10),以允许从流(11)交换OH-阴离子(在阴离子交换膜的情况下)或H+离子(在质子(或阳离子)交换膜的情况下)以平衡催化回路继续运行所需的pH,并保护流(9)中的RCP免受与阳极或其紧邻环境接触时预计发生的氧化。离子交换的电解质流可以被引导至阳极单元(17)。在一些情况下,阳极单元与阴极单元位于相同的壳体中。在一些情况下,阴极和阳极之间的距离被最小化。在一些情况下,在阴极和阳极之间使用离子交换膜。在一些情况下,指示的流是扩散性的。在一些情况下,指示的流是旨在帮助减少边界层并改善传质的再循环流。如果需要,该

配置允许RCP的高循环浓度,这可以改善RCP提取和/或提供其他益处。平衡了pH的流(13)引导入接触器(14),在接触器(14)中从空气、废气或任何其他包含CO或CO_2的气流(15)中吸附CO或CO_2。耗尽CO或CO_2的空气可被引导至出口流(16)。可以引导重构的电解质流(1)以供在阴极单元中再使用。在阳极系统中,可产生氧气并且可降低pH。含氧溶液(18)可被引导至VLS(19),产生出口产物气体(20)和出口液体(21),它们可作为流(11)再循环以供重新使用。在使用接触器和离子交换膜的该实施方案和其他实施方案中,可以改变这些操作的相对顺序,例如,在离子交换之前具有接触器,反之亦然,这对于系统优化可能是有益的。

[0166] 在另一个实施方案中,如图13所示,将电解质溶液(1)引导至可产生RCP的阴极单元(2)。在一些情况下,阴极单元可以包括微结构或纳米结构的膜。在一些情况下,阴极单元可以包含催化剂,该催化剂包含具有铜纳米颗粒的氮掺杂的碳纳米材料。在一些情况下,阴极单元可以包括微结构或纳米结构的膜,该微结构或纳米结构的膜包含具有铜纳米颗粒的氮掺杂的碳纳米材料。含RCP的电解质流(3)被引导至提取器(4)。将基本上纯化的RCP流(5)引导至收集器,从而产生产物流(7)。NCG或其他未收集的物质(8)被引导至后续的分离单元或过程(诸如真空泵(9))成为出口流(10)。将提取器后电解质溶液(11)引导至离子交换(IX)膜(12),在其中平衡流(11)和流(13)之间的pH,产生电解质流(14)(阴极侧)和电解质流(15)(阳极侧)。流(15)被引导至阳极单元(16),该阳极单元(16)可产生富含氧化物质的流(17),该流(17)被引导至分离器装置(在此表示为VLS)(18),以将氧化物质与电解质流(20)分离,该电解质流(20)重新用作流(13)。流(14)被引导至接触器,在其中与CO或CO_2源(22)接触,从而产生耗尽的CO或CO_2的出口流(23)以及具有期望特性的电解质流(24),以再循环至阴极单元。在一些情况下,阳极单元与阴极单元位于相同的壳体中。在一些情况下,阴极和阳极之间的距离被最小化。在一些情况下,在阴极和阳极之间使用离子交换膜。在一些情况下,指示的流是扩散性的。在一些情况下,指示的流是旨在帮助减少边界层并改善传质的再循环流。

[0167] 在另一个实施方案中,如图14所示,将电解质溶液(1)引导至可产生RCP的阴极单元(2)。在一些情况下,阴极单元可以包括微结构或纳米结构的膜。在一些情况下,阴极单元可以包括微结构或纳米结构的膜,该微结构或纳米结构的膜包含具有铜纳米颗粒的氮掺杂的碳纳米材料。含RCP的电解质流(3)可以被引导至提取器(4)。可以将基本上纯化的RCP流(5)引导至收集器(6),从而产生RCP产物流(7)。NCG或其他未收集的物质(8)可以被引导至后续的分离单元或过程(诸如真空泵(9)),成为出口流(10)。可将提取器后电解质流(11)引导至离子交换(IX)膜(12),在其中可平衡在流(11)和流(13)之间的pH,产生流(14)(阴极侧)和流(15)(阳极侧)。流(15)可被引导至阳极单元(16),产生富含氧化物质的流(17),该流(17)可被引导至分离器装置(在此表示为VLS)(18),以将氧化物质与电解质流(20)分离,该电解质流(20)可重新用作流(13)。流(14)变成具有期望特性的电解质流(14)以供重新使用。可以将可能基本上纯的CO或CO_2源(21)引入阴极膜,使得其从膜的背面或腔侧引入活性催化部位,这可以导致反应物高的利用率和在催化剂部位的有效利用。在一些情况下,阳极单元与阴极单元位于相同的壳体中。在一些情况下,阴极和阳极之间的距离被最小化。在一些情况下,在阴极和阳极之间使用离子交换膜。在一些情况下,指示的流是扩散性的。在一些情况下,指示的流是旨在帮助减少边界层并改善传质的再循环流。

[0168] 应当理解,用于化学还原系统的任何所述实施方案的系统和方法可以用于化学还

原系统的任何其他实施方案中。例如,当合适时,可以将特定的阴极、阳极、收集器、提取器、接触器或气液系统应用于化学还原系统的任何实施方案。在一些情况下,各个实施方案的系统配置上的差异可有利于选择不同的系统组件以产生最佳的系统性能和处理条件。

[0169] 计算机系统

[0170] 本公开内容提供了被编程用于实现本公开内容的方法的计算机系统。图15示出了计算机控制系统1501,其被编程或以其他方式配置为控制化学还原系统或化学还原系统内的过程(例如,控制和平衡电解质流的pH)。计算机控制系统1501可调节本公开内容的方法的各个方面,例如,生产还原碳产物或监测潜在危险的操作条件的方法。计算机系统1501可以在用户的电子设备或者是相对于该电子设备远程定位的计算机系统上实现。电子设备可以是移动电子设备。

[0171] 计算机系统1501包括中央处理单元(CPU,本文也称为“处理器”和“计算机处理器”)1505,其可以是单核或多核处理器,或者是用于并行处理的多个处理器。计算机控制系统1501还包括存储器或存储位置1510(例如,随机存取存储器、只读存储器、闪速存储器)、电子存储单元1515(例如,硬盘)、用于与一个或多个其他系统通信的通信接口1520(例如,网络适配器)以及外围设备1525,诸如高速缓冲存储器、其他存储器、数据存储和/或电子显示适配器。存储器1510、存储单元1515、接口1520和外围设备1525通过诸如主板的通信总线(实线)与CPU 1505通信。存储单元1515可以是用于存储数据的数据存储单元(或数据存储库)。计算机控制系统1501可以借助于通信接口1520可操作地耦合至计算机网络(“网络”)1530。网络1530可以是互联网、因特网和/或外联网和/或与互联网通信的内联网和/或外联网。在一些情况下,网络1530是远程通信和/或数据网络。网络1530可以包括一个或多个计算机服务器,其可以实现分布式计算,诸如云计算。在一些情况下借助于计算机系统1501,网络1530可以实现对等网络,这可以使耦合至计算机系统1501的设备能够充当客户端或服务器。

[0172] CPU 1505可以执行一系列机器可读指令,该指令可以体现在程序或软件中。该指令可以存储在存储位置,诸如存储器1510中。可以将指令指向CPU 1505,该指令随后可以编程或以其他方式配置CPU 1505以实现本公开内容的方法。由CPU 1505所执行的操作的实例可以包括提取、解码、执行和回写。

[0173] CPU 1505可以是电路如集成电路的一部分。在该电路中可以包括系统1501的一个或多个其他组件。在一些情况下,该电路为专用集成电路(ASIC)。

[0174] 存储单元1515可以存储文件,诸如驱动程序、文库和保存的程序。存储单元1515可以存储用户数据,例如用户偏好和用户程序。在一些情况下,计算机系统1501可以包括一个或多个附加数据存储单元,该附加数据存储单元在计算机系统1501外部,诸如位于通过内联网或因特网与计算机系统1501通信的远程服务器上。

[0175] 计算机系统1501可以通过网络1530与一个或多个远程计算机系统通信。例如,计算机系统1501可以与用户(例如,控制浆料涂覆的衬底的制造的用户)的远程计算机系统通信。远程计算机系统的实例包括个人计算机(例如,便携式PC)、平板或平板型PC(例如,Apple®iPad、Samsung®Galaxy Tab)、电话、智能电话(例如,Apple®iPhone、支持Android的设备、Blackberry®)或个人数字助理。用户可以经由网络1530访问计算机系统1501。

[0176] 可以通过存储在计算机系统1501的电子存储位置上(例如在存储器1510或电子存储单元1515上)的机器(例如计算机处理器)可执行代码来实现如本文所述的方法。该机器可执行代码或机器可读代码可以以软件的形式提供。在使用期间,所述代码可以由处理器1505执行。在一些情况下,可以从存储单元1515检索该代码并将其存储在存储器1510上以备处理器1505访问。在一些情况下,可以排除电子存储单元1515,并且机器可执行指令存储在存储器1510上。

[0177] 所述代码可以被预编译并配置以供与具有适合执行该代码的处理器的机器一起使用,或者可以在运行期间被编译。该代码可以以编程语言提供,可以选择编程语言以使该代码能够以预编译或即时编译(as-compiled)的方式执行。

[0178] 本文提供的系统和方法的各方面,如计算机系统401,可体现在编程中。本技术的多个方面可以被认为是“产品”或“制品”,其通常为某种类型的机器可读介质上携带或体现的机器(或处理器)可执行代码和/或相关数据的形式。机器可执行代码可存储在电子存储单元如存储器(例如,只读存储器、随机存取存储器、闪速存储器)或硬盘上。“存储”型介质可包括计算机的任何或全部有形存储器、处理器等,或其相关模块,如各种半导体存储器、磁带驱动器、磁盘驱动器等,其可在任何时候为软件编程提供非暂时性存储。该软件的全部或部分有时可以通过因特网或各种其他电信网络进行通信。这样的通信,例如,可使软件能够从一个计算机或处理器加载到另一个计算机或处理器中,例如,从管理服务器或主机加载到应用服务器的计算机平台中。因此,可以承载软件元素的另一类型的介质包括光波、电波和电磁波,诸如跨本地设备之间的物理接口、通过有线和光学陆线网络以及通过各种空中链路而使用的光波、电波和电磁波。携载这类波的物理元件,诸如有线或无线链路、光学链路等,也可以被认为是承载软件的介质。如本文所用的,除非受限于非暂时性有形“存储”介质,否则诸如计算机或机器“可读介质”的术语是指参与向处理器提供指令以供执行的任何介质。

[0179] 因此,诸如计算机可执行代码等机器可读介质可以采取许多形式,包括但不限于有形存储介质、载波介质或物理传输介质。非易失性存储介质包括例如光盘或磁盘,诸如任何计算机中的任何存储设备等,诸如可以用于实现如附图中所示的数据库等。易失性存储介质包括动态存储器,诸如这样的计算机平台的主存储器。有形传输介质包括同轴缆线;铜线和光纤,包括构成计算机系统内总线的线。载波传输介质可以采取电信号或电磁信号或者声波或光波的形式,诸如在射频(RF)和红外(IR)数据通信期间生成的那些。因此,计算机可读介质的常见形式包括例如:软盘、柔性盘、硬盘、磁带、任何其他磁性介质、CD-ROM、DVD或DVD-ROM、任何其他光学介质、穿孔卡片纸带、任何其他具有孔洞图案的物理存储介质、RAM、ROM、PROM和EPROM、FLASH-EPROM、任何其他存储器芯片或匣盒、传送数据或指令的载波、传送这样的载波的电缆或链路,或者计算机可从中读取编程代码和/或数据的任何其他介质。这些计算机可读介质形式中的许多形式可以参与将一个或多个指令的一个或多个序列载送至处理器以供执行。

[0180] 计算机系统1501可以包括电子显示器1535或与电子显示器1535通信,电子显示器1535包括用户界面(UI)1540,该用户界面1540用于提供例如用于生产还原碳产物的参数。UI的实例包括但不限于图形用户界面(GUI)和基于网络的用户界面。

[0181] 可以通过一种或多种算法来实现本公开内容的方法和系统。算法可以在由中央处

理单元1505执行时通过软件实现。该算法可例如调节通过接触器单元的包含CO2的气流的流速,以优化电解质溶液的pH或碳酸氢盐浓度。作为另一个示例,该算法可调节施加到微结构或纳米结构的膜上的电场,以控制膜对特定化学物质的选择性。

[0182] 本发明提供了包括但不限于以下实施方式:

[0183] 1.一种用于产生包含一个或多个碳原子的碳产物(C1+产物)的系统,其包括:

[0184] 第一隔室;

[0185] 第二隔室;以及

[0186] 分离单元,其分离所述第一隔室和所述第二隔室,其中所述分离单元包括(i)阳极、(ii)阴极和(iii)包括多个孔的膜,其中所述多个孔被配置用于使所述第一隔室与所述第二隔室流体连通,

[0187] 其中所述阴极和所述阳极被配置为:在所述阴极和所述阳极之间施加电压的同时,将所述含碳材料在所述第一隔室中还原为所述C1+产物,以及

[0188] 其中所述多个孔被配置为将所述C1+产物从所述第一隔室引导到所述第二隔室。

[0189] 2.根据实施方式1所述的系统,还包括与所述第一隔室流体连通的气体接触器,其中所述气体接触器被配置为使所述含碳材料与水接触以产生包含所述含碳材料的溶液。

[0190] 3.根据实施方式1所述的系统,其中所述膜包括一种或多种选自碳纳米管、碳纳米球、碳纳米洋葱、石墨烯和多孔热解碳的材料。

[0191] 4.根据实施方式1所述的系统,其中所述阴极还包含催化剂。

[0192] 5.根据实施方式4所述的系统,其中所述催化剂包括金属纳米颗粒。

[0193] 6.根据实施方式5所述的系统,其中所述金属纳米颗粒包括选自铜、镍、铂、铱、钌、钯、锡、银和金的金属。

[0194] 7.根据实施方式4所述的系统,其中所述催化剂是N掺杂的。

[0195] 8.根据实施方式1所述的系统,进一步包含电压源,所述电压源配置为供应所述电压。

[0196] 9.根据实施方式8所述的系统,其中所述电压源包括可再生电源。

[0197] 10.根据实施方式8所述的系统,其中所述电压源包括一个或多个选自光伏电源、风力电源、地热电源、水力电源、潮汐电源和核能电源的成员。

[0198] 11.根据实施方式1所述的系统,还包括在所述阴极和所述阳极之间的离子交换膜。

[0199] 12.根据实施方式1所述的系统,其中所述系统被配置为对所述C1+产物具有至少约70%的单程选择性。

[0200] 13.根据实施方式1所述的系统,其中所述多个孔中的孔具有小于或等于约5微米的孔径。

[0201] 14.根据实施方式13所述的系统,其中所述孔径小于或等于约500纳米。

[0202] 15.根据实施方式14所述的系统,其中所述孔径小于或等于约100纳米。

[0203] 16.根据实施方式15所述的系统,其中所述孔径小于或等于约50纳米。

[0204] 17.根据实施方式16所述的系统,其中所述孔径小于或等于约10纳米。

[0205] 18.根据实施方式17所述的系统,其中所述孔径小于或等于约5纳米。

[0206] 19.根据实施方式1所述的系统,其中所述C1+产物包含一个或多个选自甲醇、乙

醇、丙醇和丁醇的成员。

[0207] 20.根据实施方式1所述的系统,其中所述第一隔室包括所述阴极,并且所述第二隔室包括所述阳极。

[0208] 21.根据实施方式1所述的系统,其中所述第一隔室包括所述阴极和所述膜。

[0209] 22.根据实施方式1所述的系统,其中所述分离还包括提取器。

[0210] 23.根据实施方式22所述的系统,其中所述提取器包括所述第二隔室和所述膜。

[0211] 24.一种使用含碳材料产生包含一个或多个碳原子的碳产物(C1+产物)的方法,所述方法包括:

[0212] (a)提供电化学系统,所述电化学系包括:第一隔室;第二隔室;以及分离单元,所述分离单元分离所述第一隔室和所述第二隔室,其中所述分离单元包括(i)阳极、(ii)阴极和(iii)包括多个孔的膜,其中所述多个孔使所述第一隔室与所述第二隔室流体连通;

[0213] (b)将包含所述含碳材料的电解质溶液引入所述第一隔室以使所述电解质溶液与所述阴极接触,其中所述阳极和所述阴极通过所述电解质溶液彼此电连通;

[0214] (c)在所述阴极和所述阳极之间施加电压的同时还原所述电解质溶液中的所述含碳材料以产生所述C1+产物,所述C1+产物通过所述多个孔被引导至所述第二隔室;以及

[0215] (d)从所述电化学系统的所述第二隔室中回收所述C1+产物。

[0216] 25.根据实施方式24所述的方法,其中所述阴极还包含催化剂。

[0217] 26.根据实施方式25所述的方法,其中所述催化剂用于还原所述电解质中的所述含碳材料。

[0218] 27.根据实施方式24所述的方法,其中所述含碳材料包括一氧化碳(CO)和/或二氧化碳(CO_2)。

[0219] 28.根据实施方式24所述的方法,其中所述电解质溶液包含由所述含碳材料与水的相互作用产生的水性物质。

[0220] 29.根据实施方式28所述的方法,其中所述水性物质包括一个或多个选自碳酸氢根离子、碳酸根离子和甲酸根离子的成员。

[0221] 30.根据实施方式24所述的方法,还包括在(b)之前,使用气体接触器将所述含碳材料引入水中。

[0222] 31.根据实施方式24所述的方法,其中所述膜包括一种或多种选自碳纳米管、碳纳米球、碳纳米洋葱、石墨烯和多孔热解碳的材料。

[0223] 32.根据实施方式24所述的方法,其中所述膜还包含催化剂。

[0224] 33.根据实施方式32所述的方法,其中所述催化剂包括金属纳米颗粒。

[0225] 34.根据实施方式33所述的方法,其中所述金属纳米颗粒包括选自铜、镍、铂、铱、钌、钯、锡、银和金的金属。

[0226] 35.根据实施方式32所述的方法,其中所述催化剂是N掺杂的。

[0227] 36.根据实施方式24所述的方法,其中所述电压由包括可再生电源的电源施加。

[0228] 37.根据实施方式36所述的方法,其中所述可再生电源包括一个或多个选自光伏发电、风力发电、地热发电、水力发电、潮汐发电和核能发电的成员。

[0229] 38.根据实施方式24所述的方法,其进一步包括通过使用电化学产生的氢氧化物将所述含碳材料引入所述电化学系统。

[0230] 39.根据实施方式24所述的方法,其中所述阴极在约10°摄氏(C)至40℃的温度下工作。

[0231] 40.根据实施方式24所述的方法,其中在不存在蒸馏单元的情况下,从所述电化学还原系统回收所述C1+产物。

[0232] 41.根据实施方式24所述的方法,其中所述电化学系统还包括离子交换膜。

[0233] 42.根据实施方式24所述的方法,其中以至少约70%的单程选择性从所述电化学还原系统回收所述C1+产物。

[0234] 43.根据实施方式24所述的方法,其中所述阴极包括孔径不大于约5微米的孔。

[0235] 44.根据实施方式24所述的方法,其中所述C1+产物包含一个或多个选自甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的成员。

[0236] 45.根据实施方式24所述的方法,其中所述孔的平均横截面尺寸不超过约5微米。

[0237] 46.根据实施方式45所述的方法,其中所述平均横截面尺寸不超过约500纳米。

[0238] 47.根据实施方式46所述的方法,其中所述平均横截面尺寸不超过约100纳米。

[0239] 48.根据实施方式47所述的方法,其中所述平均横截面尺寸不超过约50纳米。

[0240] 49.根据实施方式48所述的方法,其中所述平均横截面尺寸不超过约10纳米。

[0241] 50.根据实施方式49所述的方法,其中所述平均横截面尺寸不超过约5纳米。

[0242] 51.一种使用含碳材料产生包含一个或多个碳原子的碳产物(C1+产物)的方法,所述方法包括:

[0243] (a)提供电化学系统,所述电化学系统包括:第一隔室;第二隔室,以及分离单元,所述分离单元包括(i)阳极、(ii)阴极和(iii)包括孔的微结构或纳米结构的膜,其中所述阴极包含催化剂,其中所述分离单元将所述第一隔室和所述第二隔室分离,并且其中所述第一隔室通过所述孔与所述第二隔室流体连通;

[0244] (b)将包含所述含碳材料的电解质溶液引入所述第一隔室以使所述电解质溶液与所述阴极接触,其中所述阳极和所述阴极通过所述电解质溶液彼此电连通;

[0245] (c)在所述阴极和所述阳极之间施加电压的同时使用所述催化剂还原所述电解质溶液中的所述含碳材料以产生所述C1+产物,所述C1+产物通过所述孔被引导至所述第二隔室;以及

[0246] (d)从所述电化学系统的所述第二隔室中回收所述C1+产物。

[0247] 52.根据实施方式51所述的方法,其中所述含碳材料包括一氧化碳(CO)和/或二氧化碳(CO_2)。

[0248] 53.根据实施方式51所述的方法,其中所述阳极包含催化剂。

[0249] 54.根据实施方式51所述的方法,其中所述电解质溶液包含由所述含碳材料与水的相互作用产生的水性物质。

[0250] 55.根据实施方式54所述的方法,其中所述水性物质包括一个或多个选自碳酸氢根离子、碳酸根离子和甲酸根离子的成员。

[0251] 56.根据实施方式51所述的方法,还包括在(b)之前,使用气体接触器将所述含碳材料引入水中。

[0252] 57.根据实施方式56所述的方法,其中所述气体接触器包括膜。

[0253] 58.根据实施方式57所述的方法,其中所述膜包括一种或多种选自碳纳米管、碳纳

米球、碳纳米洋葱、石墨烯和多孔热解碳的纳米材料。

[0254] 59.根据实施方式51所述的方法,其中所述微结构或纳米结构的膜包括一种或多种选自碳纳米管、碳纳米球、碳纳米洋葱、石墨烯和多孔热解碳的材料。

[0255] 60.根据实施方式59所述的方法,其中所述微结构或纳米结构的膜还包含催化剂。

[0256] 61.根据实施方式60所述的方法,其中所述催化剂包括金属纳米颗粒。

[0257] 62.根据实施方式61所述的方法,其中所述金属纳米颗粒包括选自铜、镍、铂、铱、钌、钯、锡、银和金的金属。

[0258] 63.根据实施方式51所述的方法,其中所述催化剂是N掺杂的。

[0259] 64.根据实施方式51所述的方法,其中所述电压由包括可再生电源的电源施加。

[0260] 65.根据实施方式64所述的方法,其中所述可再生电源包括一个或多个选自光伏发电、风力发电、地热发电、水力发电、潮汐发电和核能发电的成员。

[0261] 66.根据实施方式51所述的方法,其进一步包括通过使用电化学产生的氢氧化物将所述含碳材料引入所述电化学系统。

[0262] 67.根据实施方式51所述的方法,其中所述阴极在约10°摄氏(C)至40℃的温度下工作。

[0263] 68.根据实施方式51所述的方法,其中在不存在蒸馏单元的情况下,从所述电化学还原系统回收所述C1+产物。

[0264] 69.根据实施方式51所述的方法,其中所述电化学系统还包括被配置为使所述阴极和所述阳极之间的距离最小化的离子交换膜。

[0265] 70.根据实施方式51所述的方法,其中以至少约70%的单程选择性从所述电化学还原系统回收所述C1+产物。

[0266] 71.根据实施方式51所述的方法,其中所述阴极包含孔径不大于约5微米的孔。

[0267] 72.根据实施方式51所述的方法,其中所述C1+产物包含一个或多个选自甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的成员。

[0268] 73.根据实施方式51所述的方法,其中所述孔的平均横截面尺寸不超过约5微米。

[0269] 74.根据实施方式73所述的方法,其中所述平均横截面尺寸不超过约500纳米。

[0270] 75.根据实施方式74所述的方法,其中所述孔的平均横截面尺寸不超过约100纳米。

[0271] 76.根据实施方式75所述的方法,其中所述孔的平均横截面尺寸不超过约50纳米。

[0272] 77.根据实施方式76所述的方法,其中所述孔的平均横截面尺寸不超过约10纳米。

[0273] 78.根据实施方式77所述的方法,其中所述孔的平均横截面尺寸不超过约5纳米。

[0274] 尽管本文已经示出并描述了本发明的优选实施方案,但对于本领域技术人员将会显而易见的是,这些实施方案仅以示例的方式提供。这并不意味着本发明受到本说明书中提供的具体实施例的限制。虽然已经参考前述说明书描述了本发明,但是本文中对实施方式的描述和阐述并不旨在解释为限制性意义。本领域技术人员在不脱离本发明的情况下现将想到多种变化、改变和替换。此外,应当理解,本发明的所有方面并不限于本文根据各种条件和变量所提出的具体描述、配置或相对比例。应当理解,在实践本发明的过程中可以采用对本文所描述的本发明实施方式的各种替代方案。因此,预计本发明还应涵盖任何这样的替代方案、修改、更改或等同物。以下述权利要求旨在限定本发明的范围,从而覆盖这些

权利要求范围内的方法和结构及其等同项。

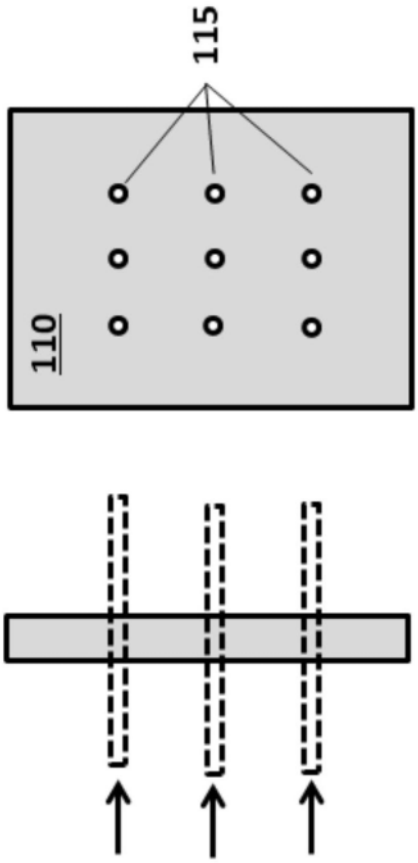


图1A



图1B

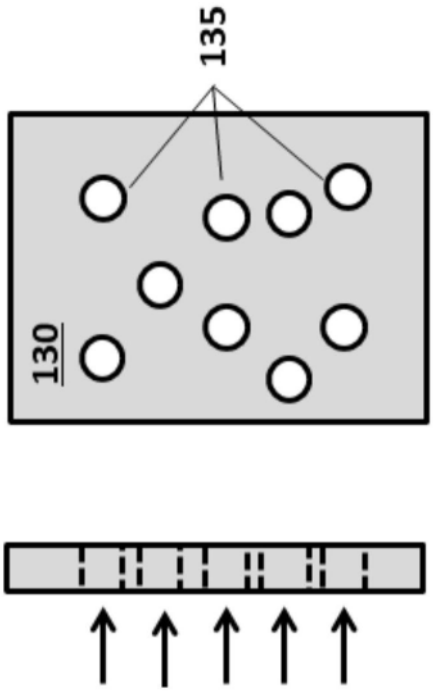


图1C

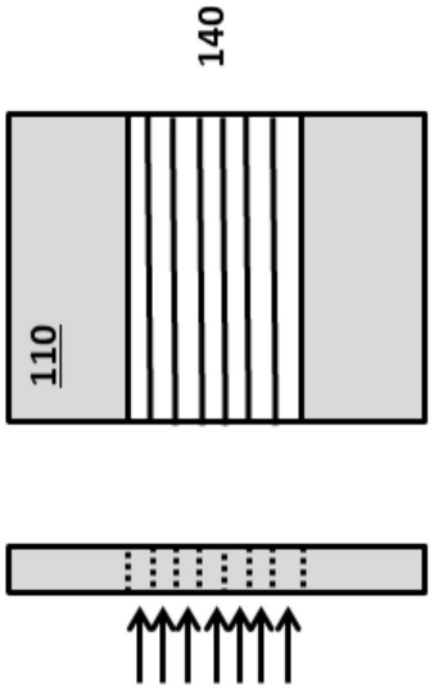


图1D

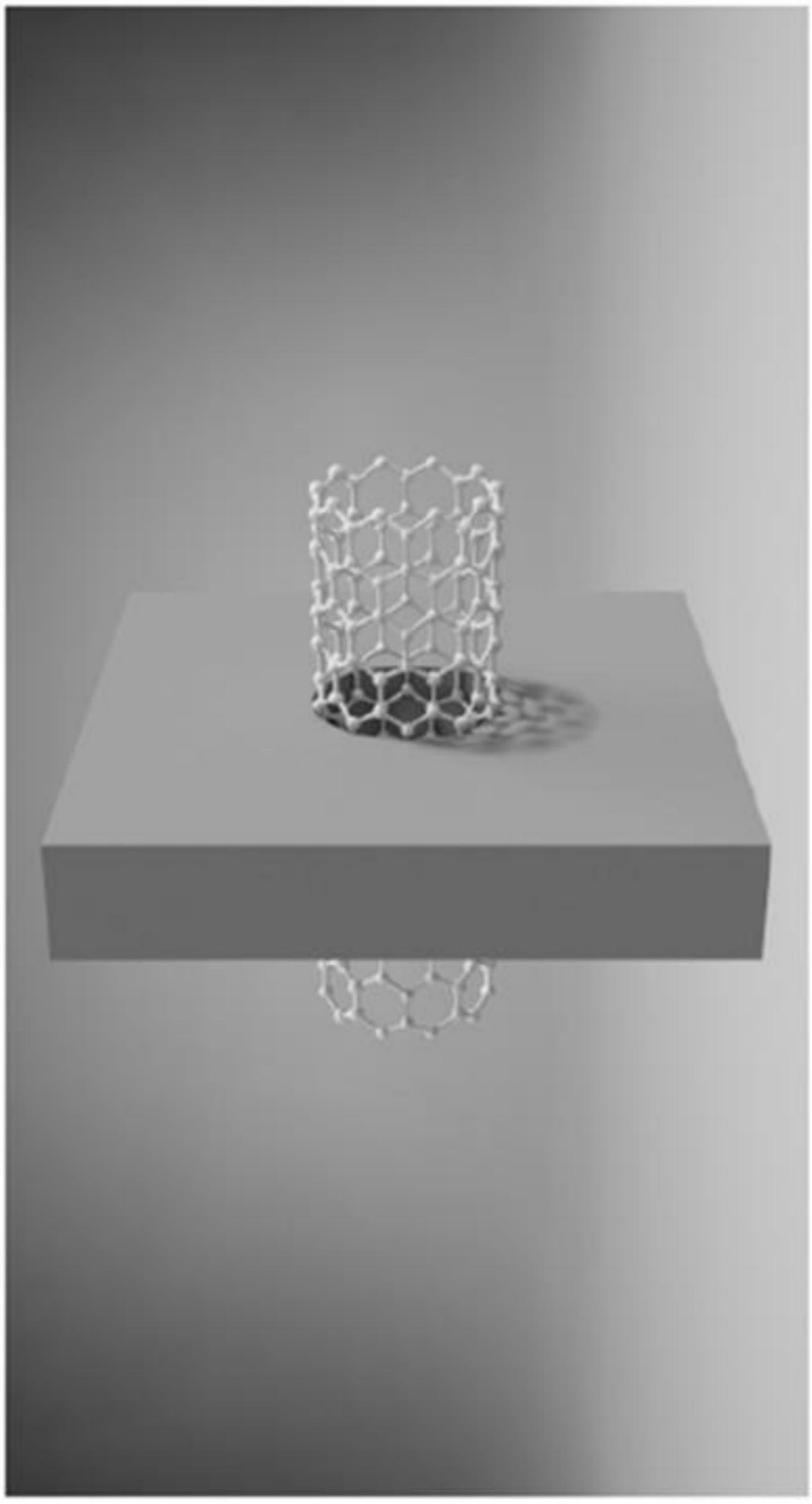


图2

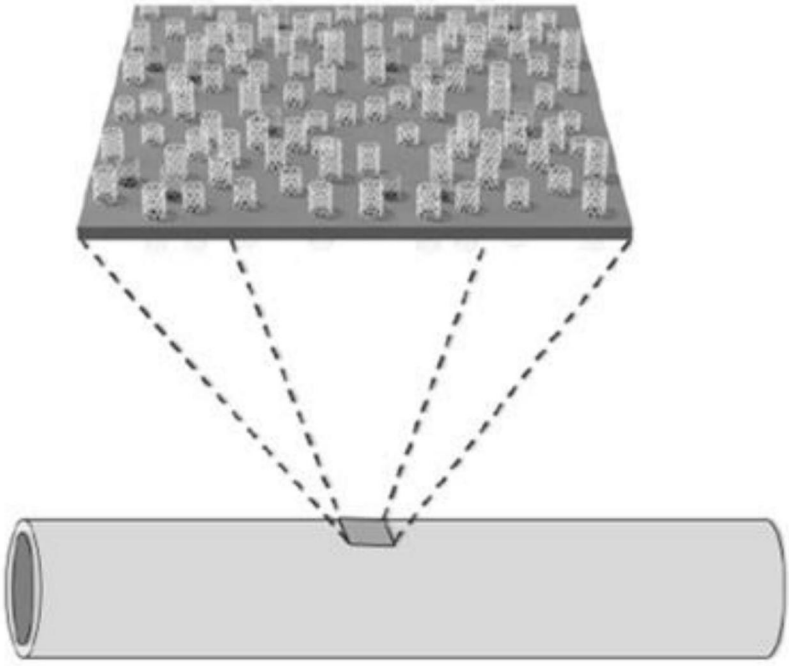


图3A

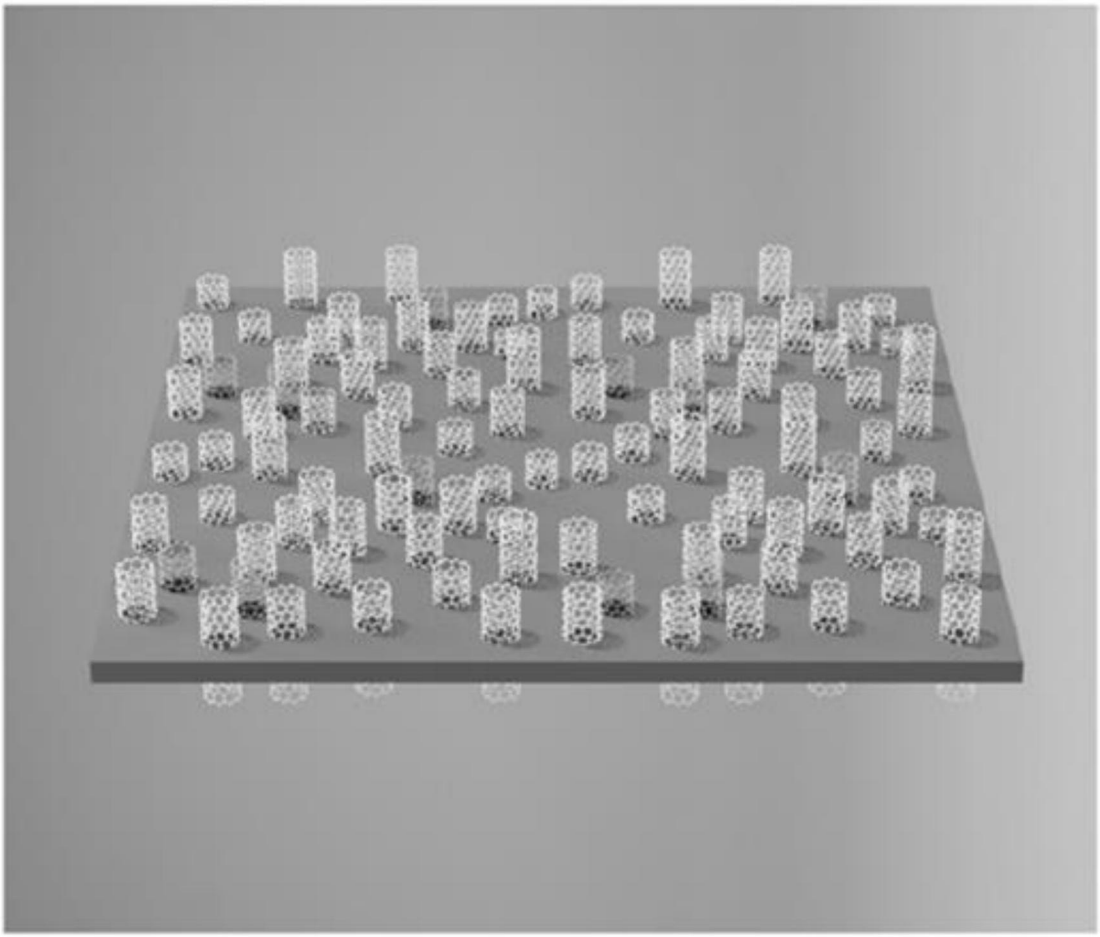


图3B

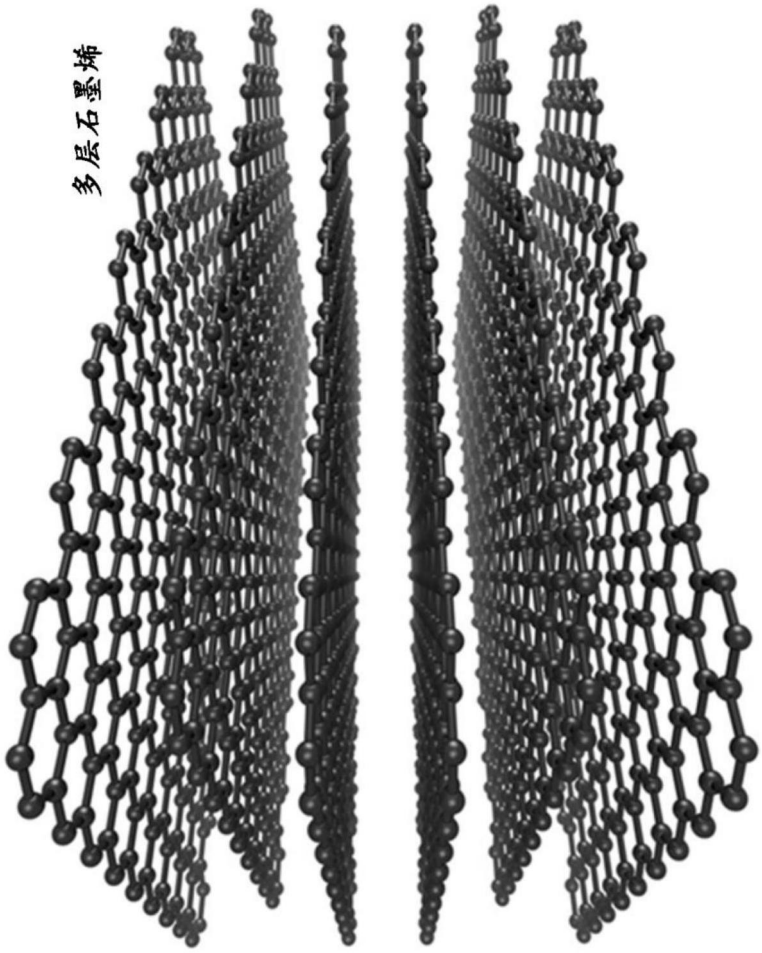


图4

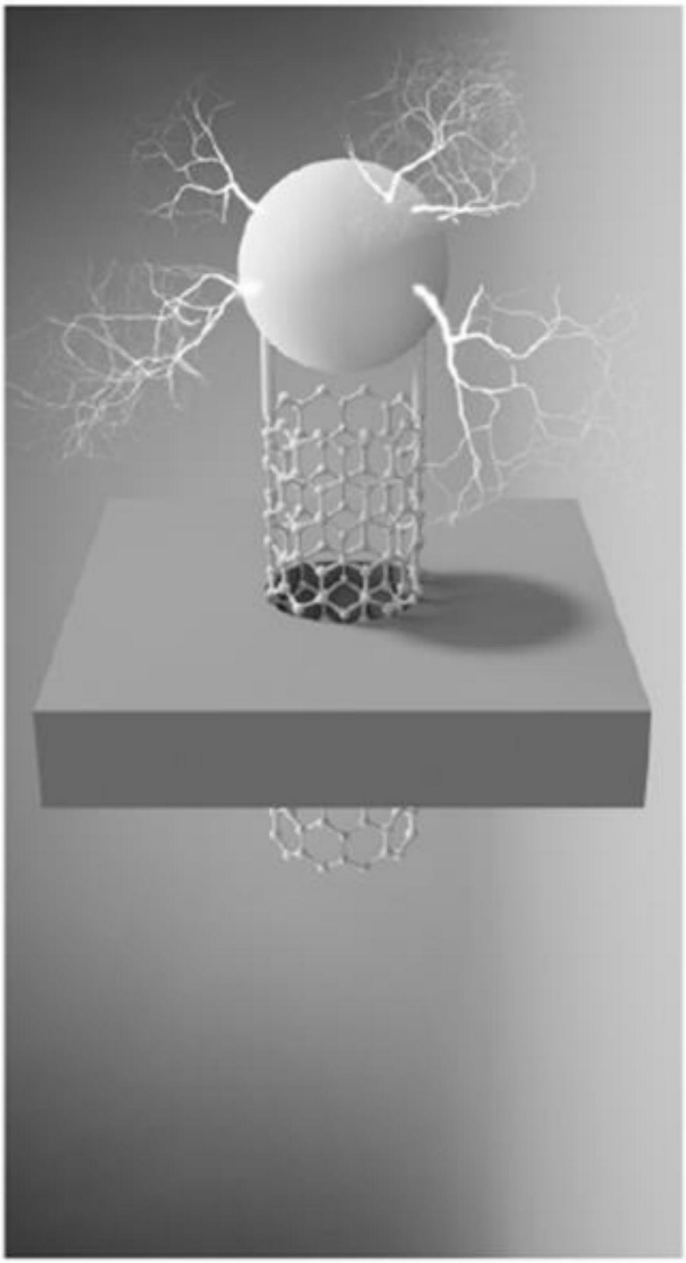


图5

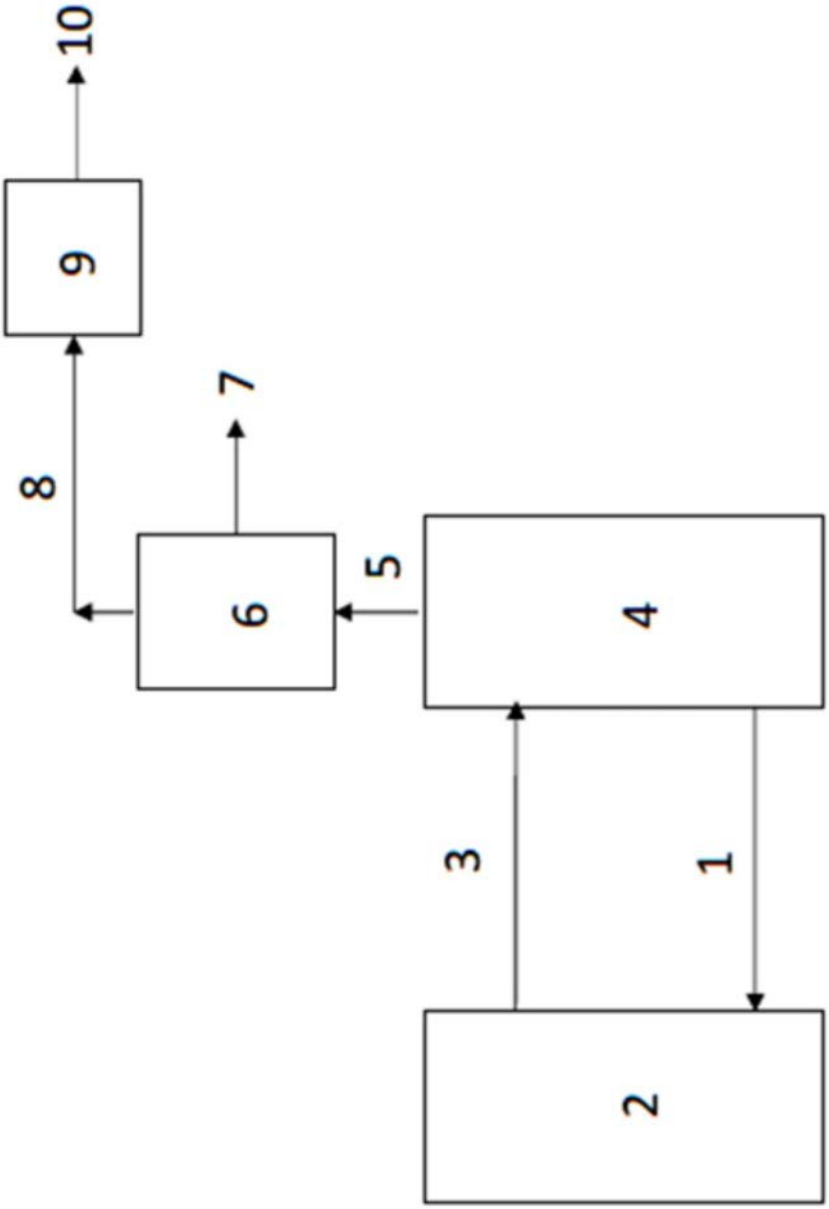


图6

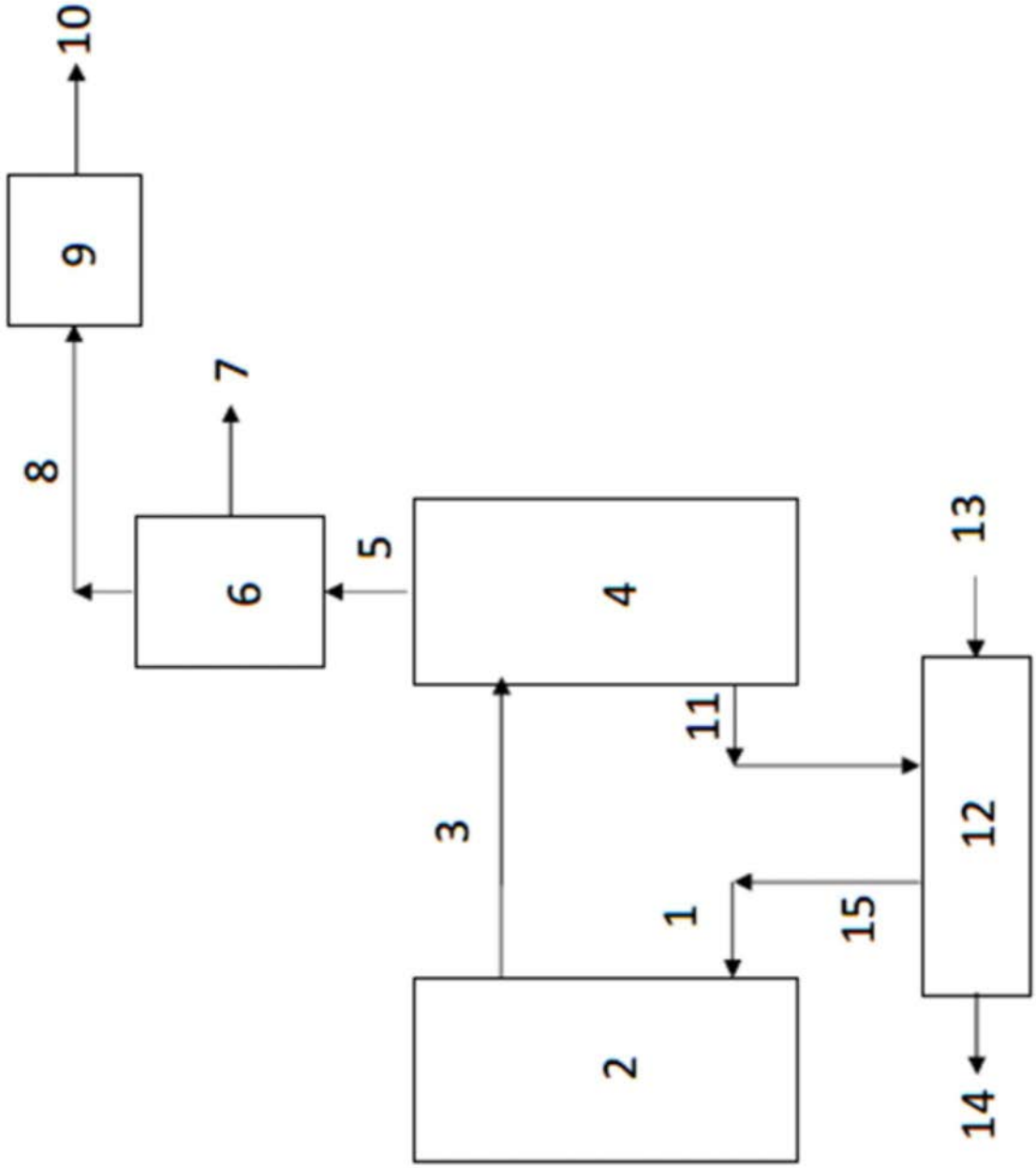


图7

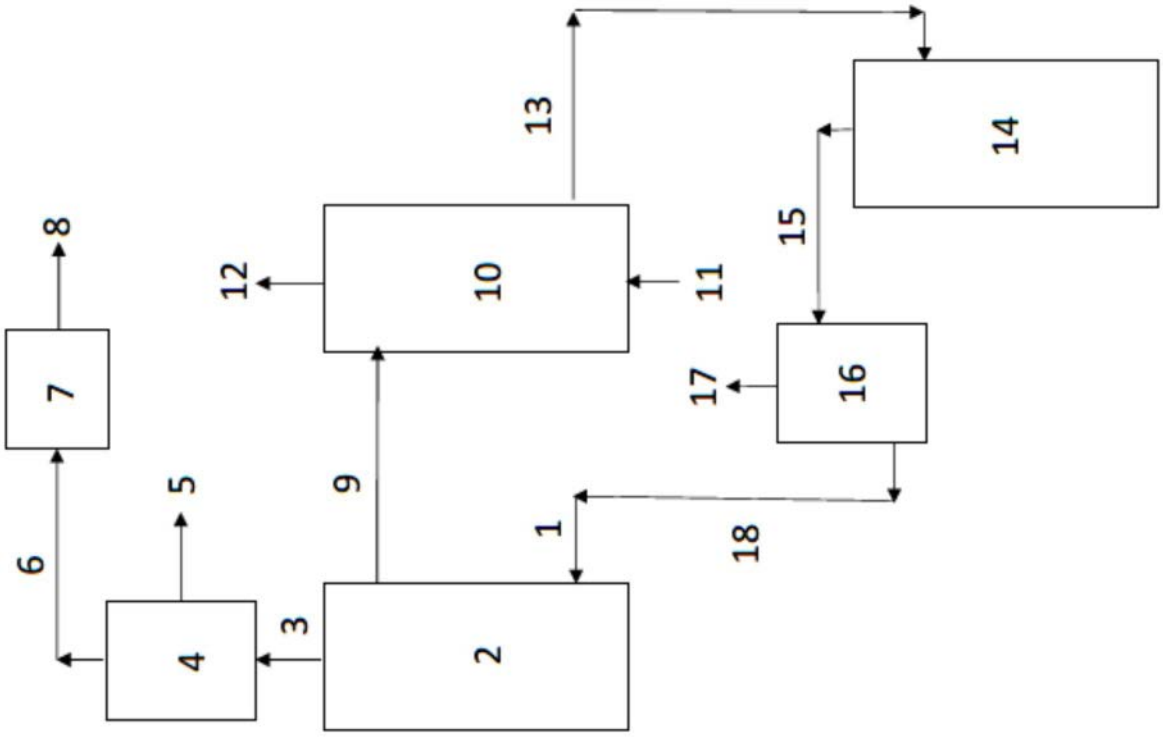


图8

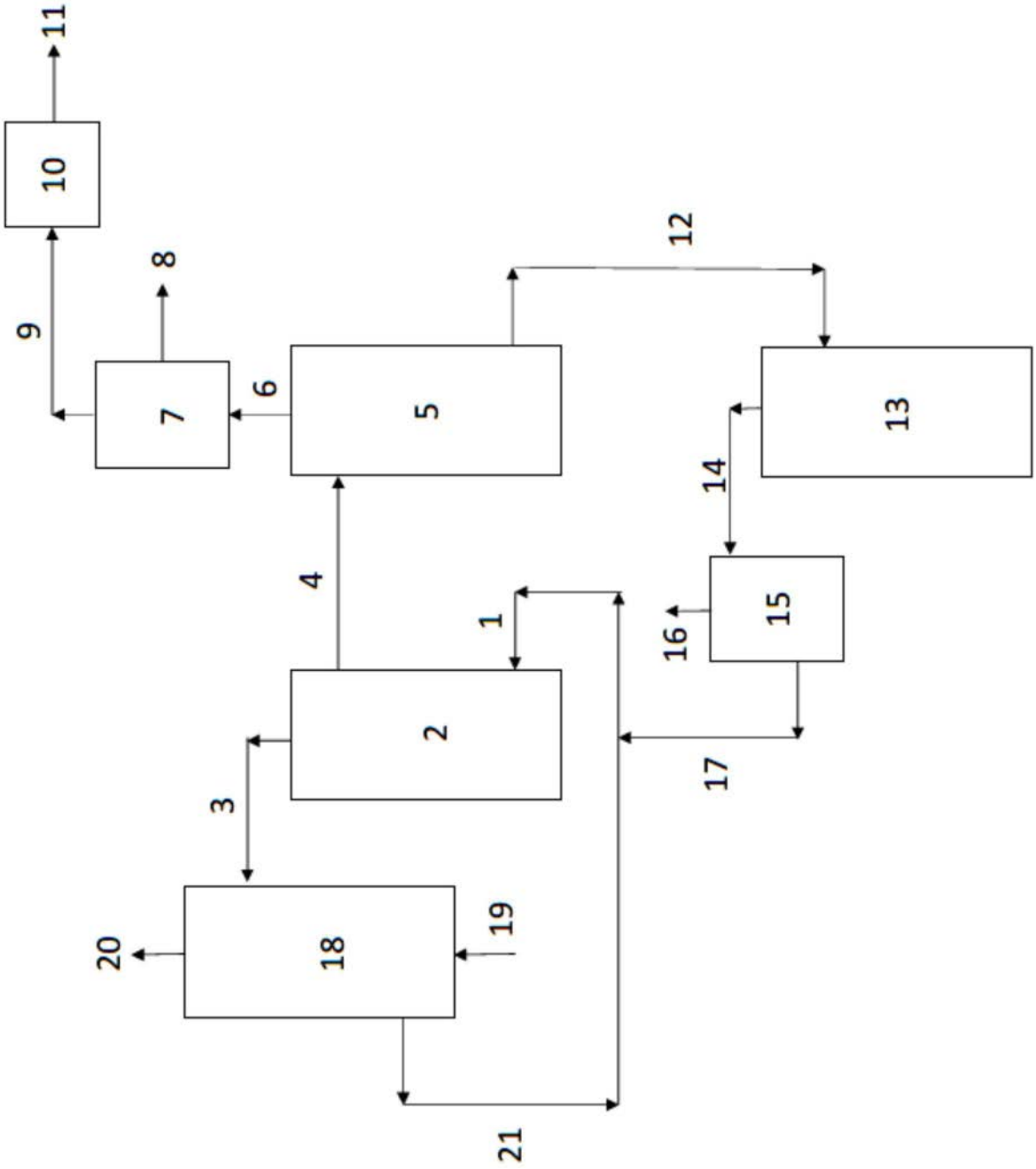


图9

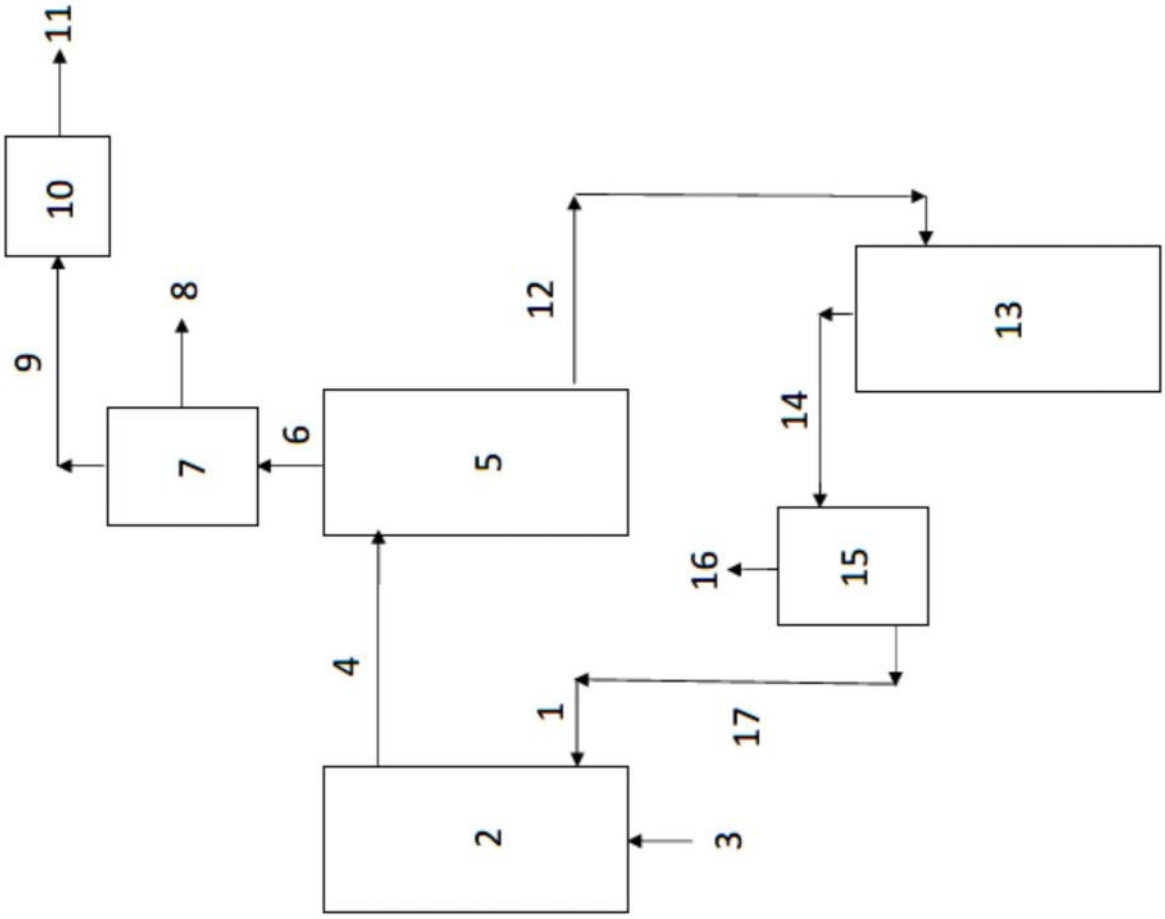


图10

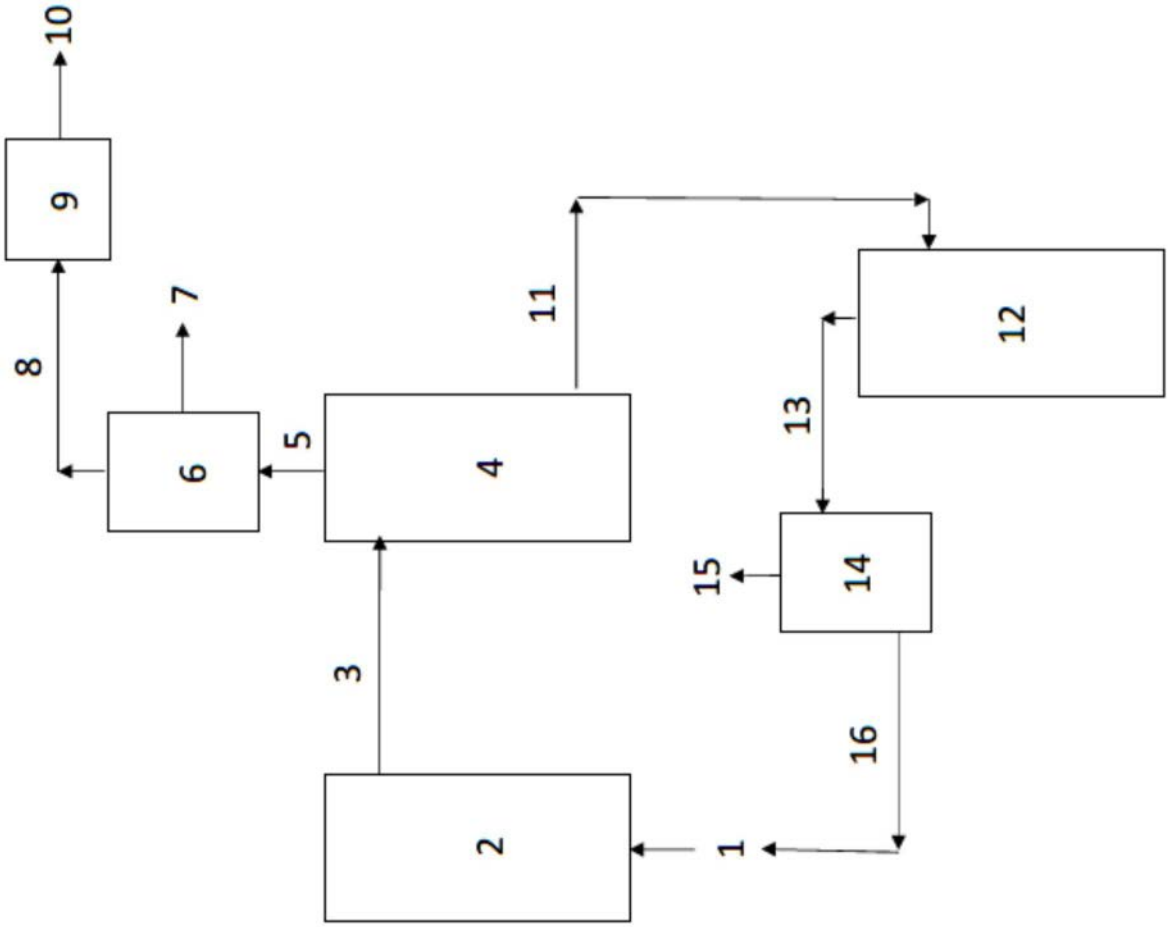


图11

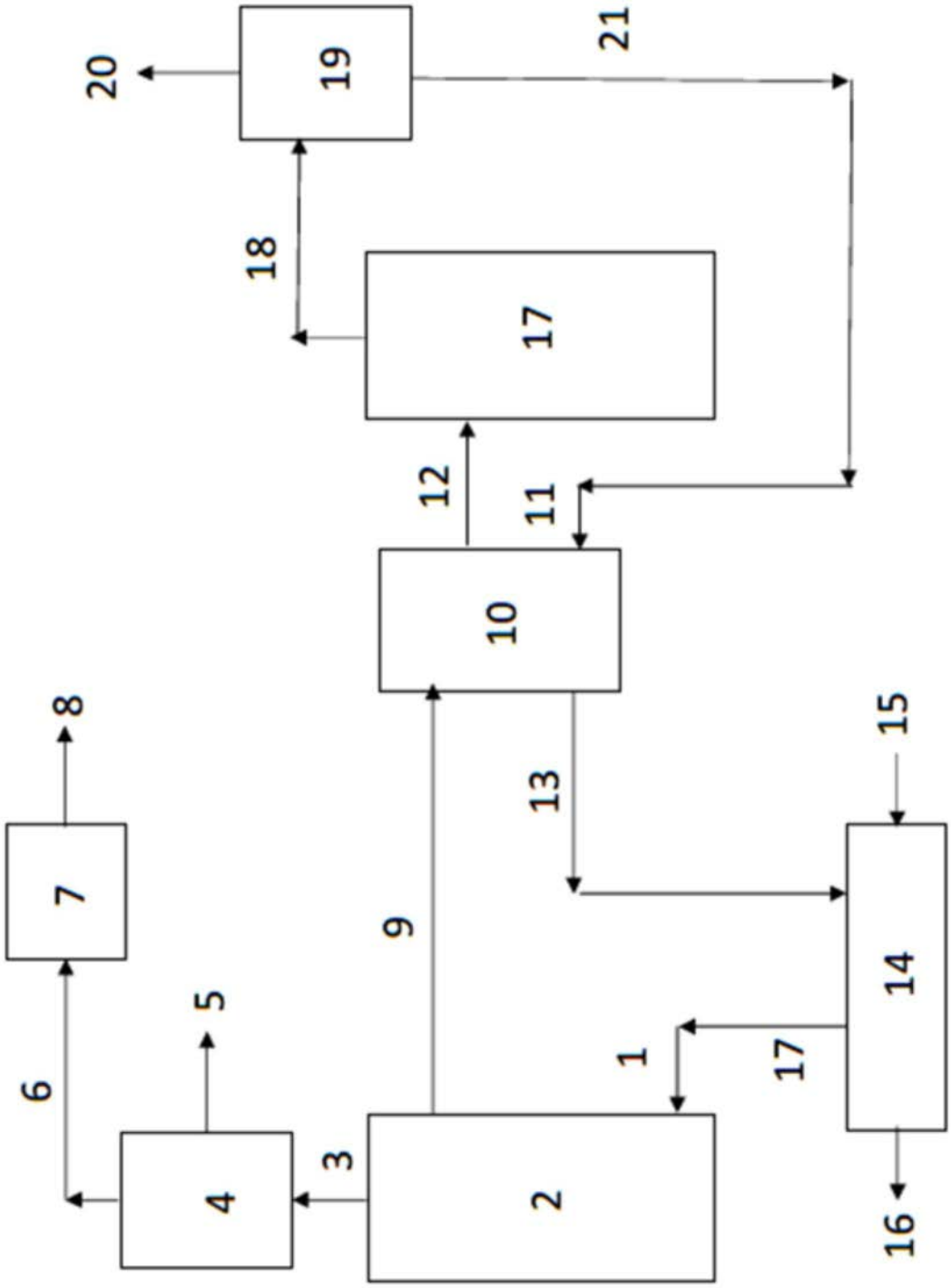


图12

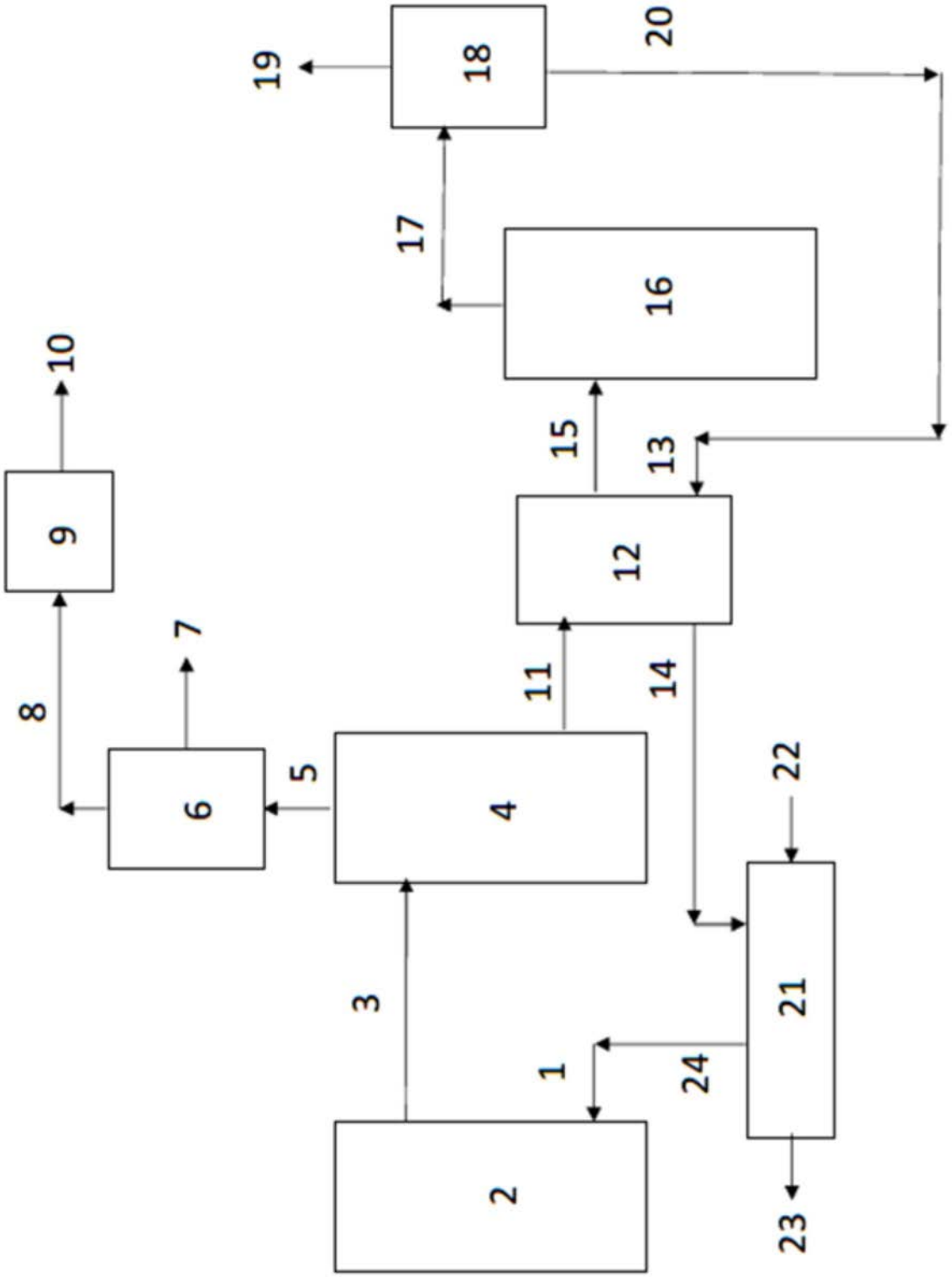


图13

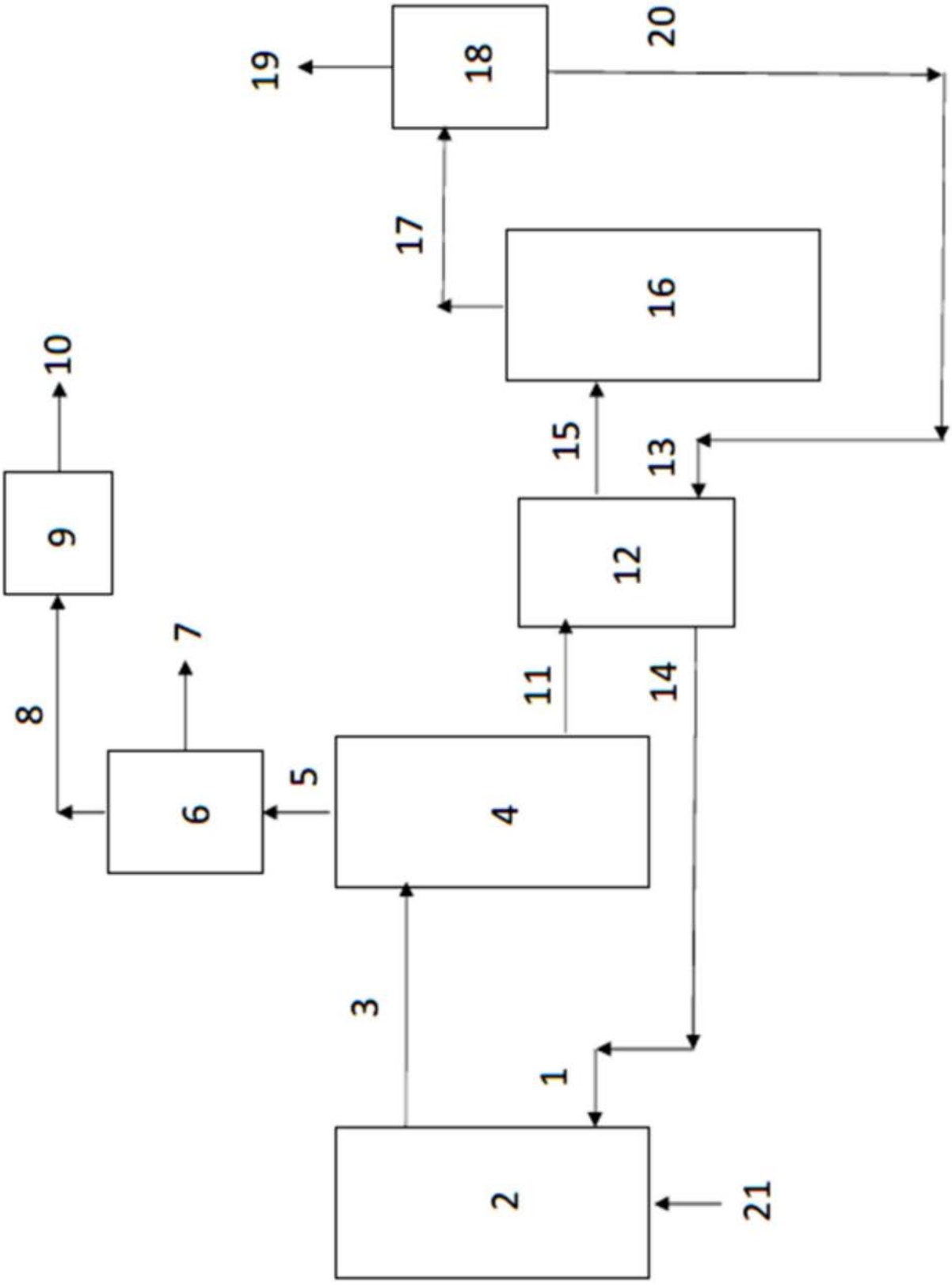


图14

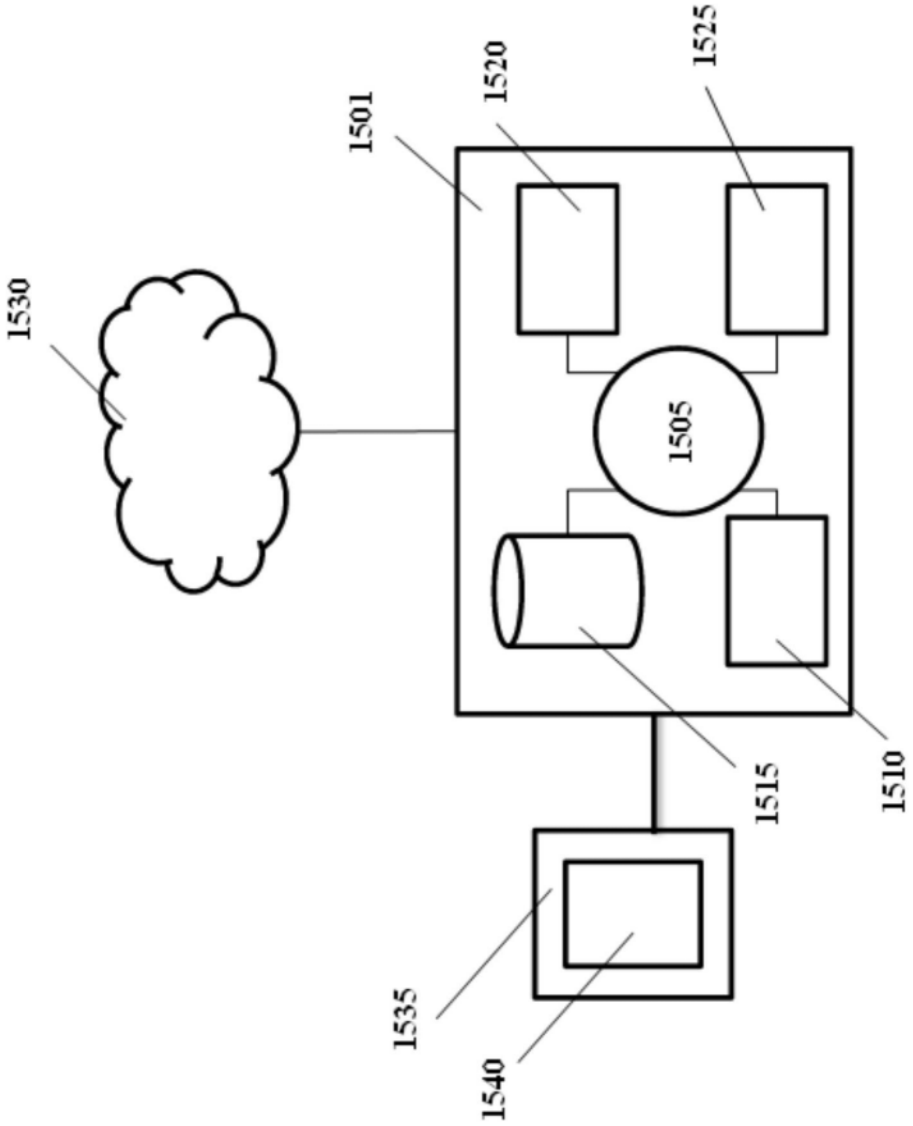


图15

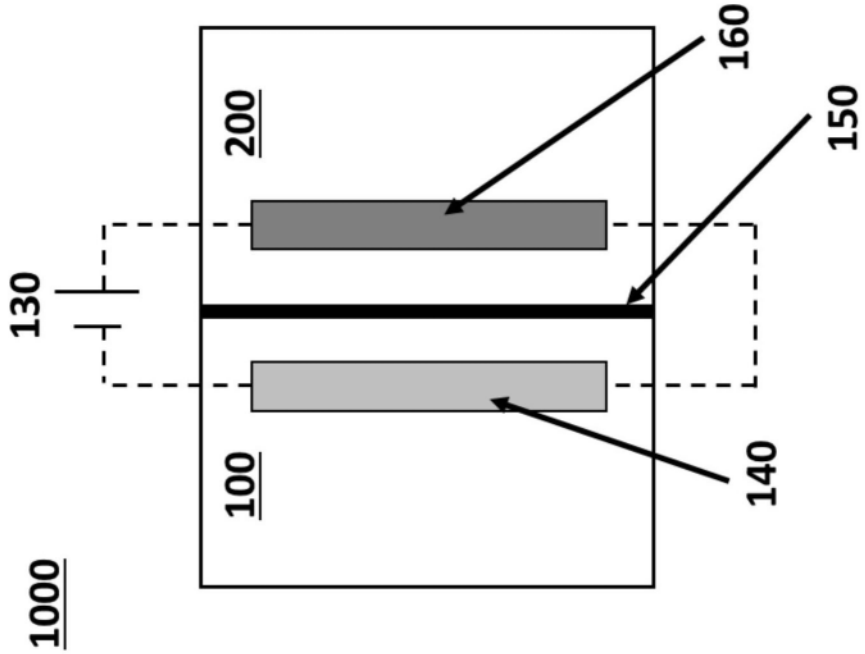


图16A

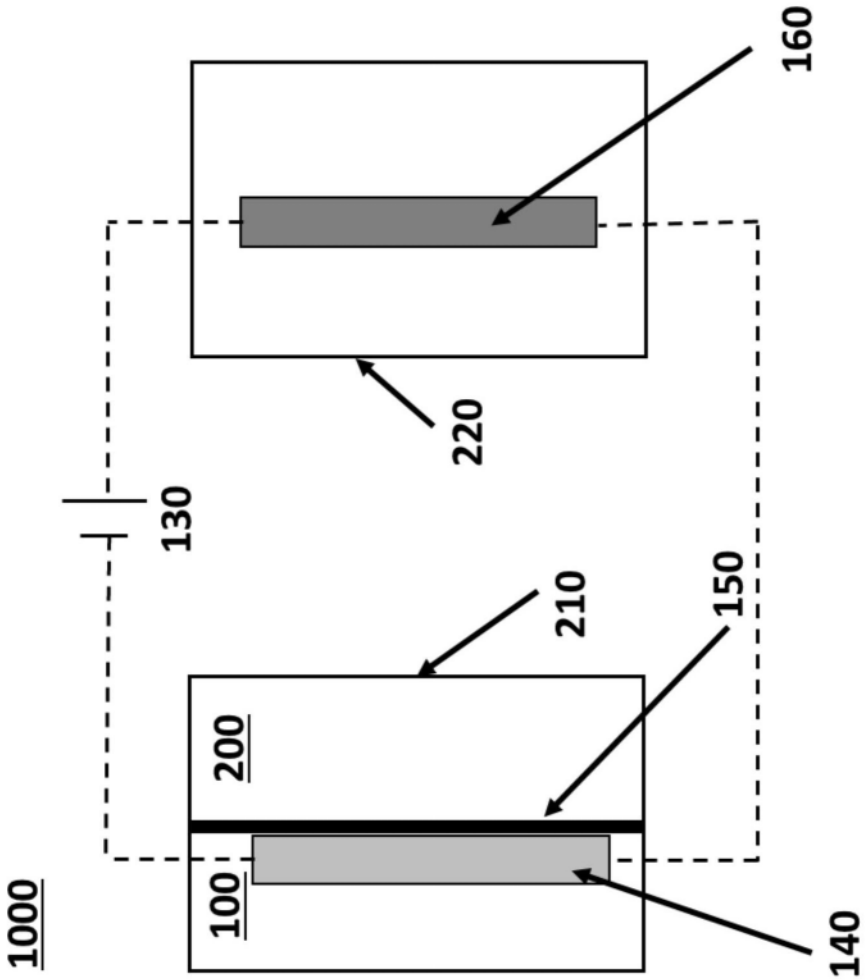


图16B

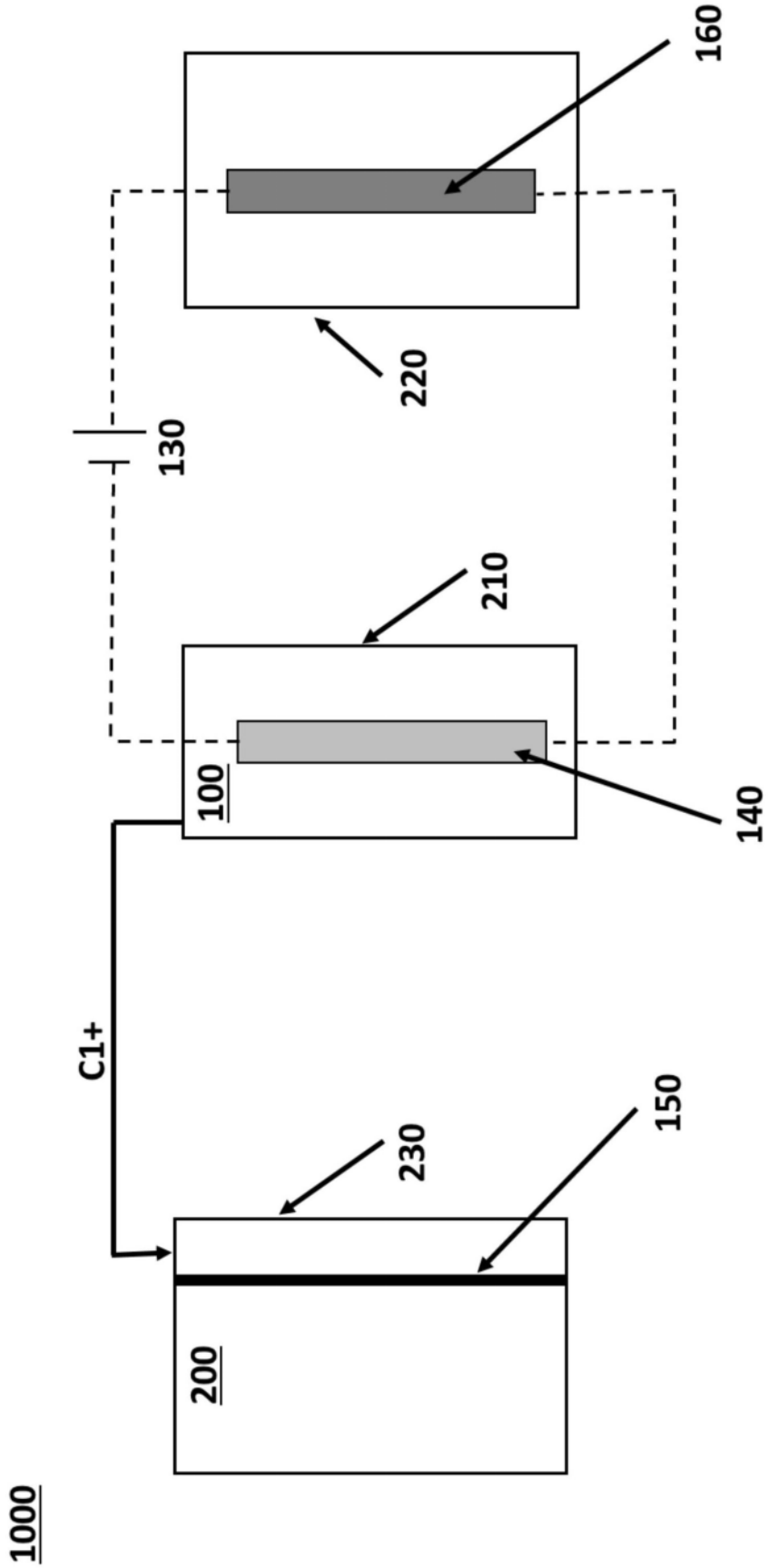


图16C