

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 098**

51 Int. Cl.:

C25B 3/02	(2006.01)
C25B 3/04	(2006.01)
C25B 9/00	(2006.01)
C25B 9/08	(2006.01)
C25B 15/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2013 PCT/US2013/053580**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14046793**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2013 E 13838376 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2897907**

54 Título: **Co-producción electroquímica de productos con reactivo a base de carbono alimentado al ánodo**

30 Prioridad:

19.09.2012 US 201261703229 P
 19.09.2012 US 201261703158 P
 19.09.2012 US 201261703175 P
 19.09.2012 US 201261703231 P
 19.09.2012 US 201261703232 P
 19.09.2012 US 201261703234 P
 19.09.2012 US 201261703238 P
 19.09.2012 US 201261703187 P
 31.10.2012 US 201261720670 P
 21.12.2012 US 201213724647

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2019

73 Titular/es:

AVANTIUM KNOWLEDGE CENTRE B.V. (100.0%)
Zekeringstraat 29
1014 BV Amsterdam, NL

72 Inventor/es:

TEAMEY, KYLE y
KACZUR, JERRY J.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 703 098 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Co-producción electroquímica de productos con reactivo a base de carbono alimentado al ánodo

Campo técnico

5 La presente divulgación se refiere en general al campo de las reacciones electroquímicas y, más en particular, a procedimientos para la co-producción electroquímica que productos químicos con un reactivo a base de carbono alimentado al ánodo.

Antecedentes

10 La combustión de combustibles fósiles en actividades como la generación de electricidad, transporte y fabricación produce miles de millones de toneladas de dióxido de carbono anualmente. La investigación desde la década de 1970 indica que es posible que el aumento de las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera sea el responsable del cambio climático de la Tierra, el cambio del pH de los océanos y otros efectos potencialmente dañinos. Los países de todo el mundo, incluyendo los Estados Unidos, están buscando formas para mitigar las emisiones de dióxido de carbono.

15 Un mecanismo para mitigar las emisiones es convertir el dióxido de carbono en materiales económicamente valiosos como combustibles y productos químicos industriales. Si se convierte el dióxido de carbono utilizando energía de fuentes renovables, serán posibles tanto la mitigación de las emisiones de dióxido de carbono como la conversión de energía renovable en una forma química que se pueda almacenar para su uso posterior.

20 La patente estadounidense US 2012/0228147 describe un procedimiento y un sistema para la producción electroquímica de al menos ácido fórmico. El cloro y las sustancias químicas oxidativamente desprendidas pueden ser también subproductos en algunas configuraciones.

La patente estadounidense US 4334967 describe un procedimiento para preparar 1,2-dicloroetano por electrolisis de una solución acuosa al 12-36 % de ácido clorhídrico.

Sumario de las realizaciones preferentes

25 La presente divulgación incluye un procedimiento para producir un primer producto de una primera región de una célula electroquímica que tiene un cátodo y un segundo producto de una segunda región de la célula electroquímica que tiene un ánodo. El procedimiento incluye una etapa de contacto de una primera región con un catolito que comprende dióxido de carbono. El procedimiento incluye otra etapa de contacto de la segunda región con un anolito que comprende un reactivo reciclado y al menos uno entre alcano, haloalcano, alqueno, haloalqueno, compuesto aromático, compuesto haloaromático, compuesto heteroaromático o compuesto halo-heteroaromático. Además, el
30 procedimiento incluye una etapa de aplicación de un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo suficiente para producir un primer producto recuperable desde la primera región y un segundo producto recuperable desde la segunda región. El reactivo reciclado incluye una sal haluro, que se recupera desde el segundo producto a través de otro reactor.

35 Debe entenderse que tanto la descripción general expuesta como la descripción detallada a continuación son ilustrativas y sirven únicamente para explicar sin restringir necesariamente la presente divulgación. Los dibujos adjuntos, que se incorporan en la memoria descriptiva y que constituyen parte de ella ilustran la materia objeto de la divulgación. En conjunto, las descripciones y los dibujos sirven para explicar los principios de la divulgación.

Breve descripción de los dibujos

40 Las personas especializadas en la materia podrán entender mejor las numerosas ventajas de la presente divulgación haciendo referencia a las figuras adjuntas en las que:

FIG. 1 es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con una realización de la presente divulgación;
FIG. 2A es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con otra realización de la presente divulgación;
FIG. 2B es un diagrama de bloques de un sistema no de acuerdo con la presente invención;
Fig. 3A es un diagrama de bloques de un sistema no de acuerdo con la presente invención;
45 FIG. 3B es un diagrama de bloques de un sistema no de acuerdo con la presente invención;
Fig. 4A es un diagrama de bloques de un sistema no de acuerdo con la presente invención;
FIG. 4B es un diagrama de bloques de un sistema no de acuerdo con la presente invención;
FIG. 5 es un diagrama de flujo de un procedimiento de co-producción electroquímica de productos de acuerdo con una realización de la presente divulgación; y
50 FIG. 6 es un diagrama de flujo de un procedimiento de co-producción electroquímica de productos de acuerdo con otra realización de la presente divulgación.

Descripción detallada

A continuación, se hará referencia en detalle a la materia objeto desvelada que se ilustra en los dibujos adjuntos.

Haciendo referencia general a las figuras 1-6, se desvelan sistemas y procedimientos de co-producción electroquímica de productos con un reactivo a base de carbono alimentado al ánodo. Se contempla que la co-producción electroquímica de productos puede incluir la producción de un primer producto, como la reducción de dióxido de carbono en productos a base de carbono para que incluya uno, dos, tres y cuatro productos químicos de carbono, en el lado del cátodo de una célula electroquímica, con la co-producción de un segundo producto, como un producto a base de carbono oxidado, en el ánodo de la célula electroquímica, en la que el anolito comprende un reactivo a base de carbono y un reactivo reciclado, en la que el reactivo reciclado es un haluro AX. AX puede ser un compuesto en el que A es Li, Na, K, Cs, Mg, Ca u otro metal, o R_4P^+ , R_4N^+ en el que R es independientemente alquilo o arilo – o un catión; y X es F, Cl, Br, I, ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , y/o un anión; y mezclas del mismo.

Un reactivo a base de carbono puede incluir un compuesto de carbono oxidable. Entre los reactivos a base de carbono se incluyen por ejemplo metano, etano, etileno, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, propano, propeno, butano, 1-buteno, 2-buteno, isobutano, acetato de etilo, propionitrilo, propionato de metilo, propionato de etilo, otros alcanos, alcanos sustituidos, haloalcanos, alquenos, alquenos sustituidos, haloalquenos, compuestos aromáticos, haloaromáticos, heteroaromáticos y halo-heteroaromáticos.

Antes de explicar cualquier realización de la divulgación en detalle, debe entenderse que es posible que las realizaciones no se limiten en su aplicación a los detalles de la estructura o la función tal como se expone en las siguientes descripciones o se ilustra en las figuras. Es posible poner en práctica o realizarse diferentes realizaciones de diversas formas. Asimismo, debe entenderse que los términos y expresiones utilizados en el presente documento tienen como fin la descripción y no deben considerarse como limitantes. Debe interpretarse que el uso de expresiones como “que incluye”, “que comprende” o “que tiene”, así como variaciones de los mismos utilizados en el presente documento abarca de forma general el artículo enumerado a continuación y sus equivalentes, así como otros artículos más. Asimismo, a no ser que se indique lo contrario, los términos técnicos pueden utilizarse de acuerdo con el uso convencional. Se contempla además que los números de referencia iguales pueden describir componentes similares y sus equivalentes.

Haciendo referencia a la Fig. 1, se muestra un diagrama de bloque de un sistema 100 de acuerdo con una realización de la presente divulgación. El sistema (o aparato) 100 incluye generalmente una célula electroquímica (denominada también recipiente, electrolizador o célula) 102, una fuente de reactivo a base de carbono 104, una fuente de dióxido de carbono 106, un reactor 108, un primer extractor de producto 110 y un primer producto 113, un segundo extractor de producto 112, segundo producto 115, y una fuente de energía 114. La célula electroquímica 102 puede implementarse como una célula dividida. La célula dividida puede ser una célula dividida electroquímica y/o una célula fotoelectroquímica dividida. La célula electroquímica 102 puede incluir una primera región 116 y una segunda región 118. Se puede hacer referencia a la primera región 116 y la segunda región 118 como compartimento, sección, espacio generalmente cerrado, y similares sin alejarse del ámbito y la intención de la presente divulgación. La primera región 116 puede incluir un cátodo 122. La segunda región 118 puede incluir un ánodo 124. La primera región 116 puede incluir un catolito con lo cual el dióxido de carbono se disuelve en el catolito. La segunda región 118 puede incluir un anolito que puede incluir un reactivo a base de carbono y un reactivo reciclado. Una fuente de AX puede estar operativamente conectada a la segunda región 118. La fuente de energía 114 puede generar un potencial eléctrico entre el ánodo 124 y el cátodo 122. El potencial eléctrico puede ser una tensión CC. La fuente de energía 114 puede estar configurada para suministrar una tensión variable o una corriente constante a la célula electroquímica 102. El separador 120 puede controlar selectivamente el flujo de iones entre la primera región 116 y la segunda región 118. El separador 120 puede incluir una membrana conductora de iones o material de diafragma.

La célula electroquímica 102 está operativa generalmente para reducir dióxido de carbono en la primera región 116 en un primer producto 113 recuperable desde la primera región 116 al mismo tiempo que produce un segundo producto 115 recuperable desde la segunda región 118. El cátodo 122 puede reducir el dióxido de carbono en un primer producto 113 que puede incluir uno o más compuestos. Entre los ejemplos del primer producto 113 recuperable desde la primera región mediante el primer extractor de producto 110 se pueden incluir CO, ácido fórmico, formaldehído, metanol, metano, oxalato, ácido oxálico, ácido glioxílico, glioxilato, ácido glicólico, glicolato, glioxal, glicolaldehído, etilen glicol, ácido acético, acetato, acetaldehído, etanol, etano, etileno, ácido láctico, lactato, ácido propanoico, propionato, acetona, isopropanol, 1-propanol, 1,2-propilen glicol, propano, propileno, 1-butanol, 2-butanona, 2-butanol, butano, butano, un ácido carboxílico, un carboxilato, una cetona, un aldehído y un alcohol.

La fuente de dióxido de carbono 106 puede proporcionar dióxido de carbono a la primera región 116 de la célula electroquímica 102. En algunas realizaciones, se introduce directamente el dióxido de carbono en la región 116 que contiene el cátodo 122. Se contempla que fuente de dióxido de carbono pueda incluir una fuente de múltiples gases en la que se ha filtrado el dióxido de carbono desde los múltiples gases.

El primer extractor de producto 110 puede implementar un extractor de producto orgánico y/o producto inorgánico. El primer extractor de producto 110 está operativo generalmente para extraer (separar) el primer producto 113 de la

primera región 116. El primer producto extraído 113 puede presentarse a través de un puerto del sistema 100 para posterior almacenamiento y/o consumo de otros dispositivos y/o procedimientos.

5 El lado del ánodo de la reacción que tiene lugar en la segunda región 118 puede incluir un reactivo a base de carbono, que puede ser un reactivo en fase gaseosa, fase líquida o fase de solución y un reactivo reciclado suministrado a la segunda región 118. El segundo producto 115 recuperable desde la segunda región 118 puede derivarse de diversas oxidaciones como la oxidación de un producto químico orgánico del reactivo a base de carbono en otro producto químico orgánico. Las oxidaciones pueden ser directas, como la conversión de etano en etanol en el ánodo. También pueden ser indirectas como la conversión de etano en etanol utilizando un halógeno producido en el ánodo. El reactivo reciclado puede incluir un haluro de hidrógeno o una sal de haluro que puede recuperarse desde el segundo producto 115 a través de otro reactor 108. Por ejemplo, el reactivo reciclado puede incluir AX en el que A es Li, Na, K, Cs, Mg, Ca u otro metal o R_4P^+ , R_4N^+ -- en el que cada R es independientemente alquilo o arilo -- o un catión; y X es F, Cl, Br, I o un anión; y mezclas de los mismos. En la tabla a continuación se indican ejemplos.

TABLA 1

Alimentación química al ánodo	Producto(s) de oxidación
Metano	Metanol, bromuro de metilo, cloroformo
Metanol	Dibromometano, formaldehído, alfa bromoéteres, dialcoxi metano
Etano	Bromuro de etilo, etanol, etileno u otros productos químicos de C2
Eteno (Etileno)	Cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, tetrafluoroetileno
Propano	Bromuro de propilo, propileno, propanol u otros productos químicos de C3
Propeno	Bromuro de alilo de, alcohol alílico, haluro de alilo, otros productos químicos de C3
Butano	Bromuro de butilo, buteno, butadieno, butanol u otros productos químicos de C4
Buteno	Butadieno, halo-1-butenos, halo-2-butenos, otros productos químicos halo-C4
Isobutano	Isobutileno, halo-isobutilenos, alcoholes de isobutilo
Etilbenceno	Estireno
Acetato de etilo	Acetato de vinilo
Propionato de metilo, Propionato de etilo	Acrilato de metilo, acrilato de etilo
Propionitrilo	Acrilonitrilo
Benceno	Clorobenceno, bromobenceno, fenol
Tolueno	Alcohol bencílico, benzaldehído, ácido benzoico
Xileno	Ácido tereftálico
Alcanos	Haloalcanos, polihaloalcanos, perhaloalcanos
Haloalcanos	Polihaloalcanos, perhaloalcanos
Alquenos	Haloalquenos, polihaloalquenos, perhaloalquenos
Haloalquenos	Polihaloalquenos, perhaloalquenos
Haluros (F-, Cl-, Br-, I-)	Halógenos (F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)
Haluros de hidrógeno (HF, HCl, HBr, HI)	Halógenos (F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂)

15 El segundo extractor de producto 112 puede extraer el segundo producto 115 de la segunda región 118. El segundo producto extraído 115 puede presentarse a través de un puerto del sistema 100 para posterior almacenamiento y/o consumo de otros dispositivos y/o procedimientos. Se contempla que se pueda implementar en el primer extractor de producto 110 y/o el segundo extractor de producto 112 una célula electroquímica 102 o puede estar situada a distancia de la célula electroquímica 102. Por otra parte, se contempla que se pueda implementar en el primer extractor de producto 110 y/o el segundo extractor de producto 112 diversos mecanismos y proporcionar procedimientos de separación deseados, como destilación fraccionada, sin alejarse del ámbito y la intención de la presente divulgación.

25 Asimismo, el segundo producto 115 puede presentarse a otro reactor, como por ejemplo un reactor 108, en el que un reactivo reciclado 117 es un subproducto de una reacción del segundo producto 115 recuperado de la segunda región 118 de la célula electroquímica 102. Un tercer producto 119 producido por el reactor 108 como subproducto adicional de una reacción en el reactor 108 puede incluir un alcohol, alqueno u otros tipos de compuestos diversos. El reactivo reciclado 117 puede volverse a reciclar para la segunda región 118 como material de alimentación de entrada para la segunda región 118 de la célula electroquímica 102. Se contempla la posibilidad además de suministrar una fuente adicional de reactivo reciclado como material de alimentación de entrada para la segunda región 118 de la célula electroquímica 102 sin alejarse del ámbito y la intención de la presente divulgación.

A través de la co-producción de un primer producto 113 y un segundo producto 115, es posible reducir los requisitos de energía globales para fabricar el primer producto 113 y el segundo producto 115 en un 50 % o más. Por otra

parte, la célula electroquímica 102 puede ser capaz de producir simultáneamente dos o más productos con alta selectividad.

Una realización preferente de la presente divulgación puede incluir la producción de productos químicos orgánicos, como productos de reducción de dióxido de carbono en el cátodo al mismo tiempo que simultáneamente utiliza haluro de hidrógeno o sal de haluro alimentado al ánodo para su uso en una oxidación indirecta de reactivos a base de carbonos. Haciendo referencia a la FIG. 2A, se muestra el sistema 200 para la co-producción de un producto de reducción de dióxido de carbono 210 y un alcohol 218, a través de un compuesto halogenado 212. La oxidación de AX 220 en el que A es Li, Na, K, Cs, Mg, Ca u otro metal o R_4P^+ , R_4N^+ -- en el que cada R es independientemente alquilo o arilo -- o un catión; y X es F, Cl, Br, I o un anión; y mezclas de los mismos (denominado en adelante de forma general AX), produce protones y electrones que se utilizan para reducir dióxido de carbono. Se puede hacer reaccionar el halógeno que resulta de la reacción de oxidación en la segunda región 118, como por ejemplo Br_2 , con un reactivo a base de carbono, como etano o propano, proporcionado por la fuente del reactivo a base de carbono 104 para producir selectivamente un compuesto halogenado 212. El compuesto halogenado 212, como bromoetano, puede aislarse o puede suministrarse al reactor 214 que puede reaccionar con agua desde la fuente de agua 216 para producir un alcohol 218, como etanol. Si bien se muestra alcohol 218, se contempla la posibilidad de producir a través del reactor 214 otros tipos diversos de productos, como alqueno. En una realización, un subproducto de la halogenación de un alcano suministrado por la fuente de reactivo a base de carbono 104 y la posterior conversión a un alcohol 218 es un reactivo reciclado 220, como bromuro de hidrógeno.

Se puede volver a reciclar AX 220 a la segunda región 118 de la célula electroquímica 102 ya sea como un gas anhidro puro o en una fase líquida. La fase gaseosa puede ser preferente por lo general para reducir al mínimo los requisitos de energía. De esta forma, se reciclan bromo o un halógeno similar, al tiempo que se produce un producto de reacción de dióxido de carbono 210 en la primera región 116 a partir de CO_2 . Por tanto, se utiliza halógeno tanto para oxidar los reactivos a base de carbono, como por ejemplo alcanos, alquenos y compuestos aromáticos, en el producto deseado como para transferir iones o protones de hidrógeno desde el reactivo a base de carbono a la primera región para la reducción de CO_2 . El reactivo a base de carbono puede servir como fuente de hidrógeno primaria para la reducción de CO_2 . Se contempla la posibilidad de suministrar una fuente adicional de AX 222 además del reactivo reciclado AX 220 como material de alimentación de entrada para la segunda región 118 de la célula electroquímica 102 sin alejarse del ámbito y la intención de la presente divulgación.

El sistema 200 de la FIG. 2 puede emplearse con diversos tipos de reactivos a base de carbono, incluyendo diversos tipos de alcanos, alquenos y compuestos aromáticos para producir varios tipos de productos (primer producto y segundo producto) según se desee y se muestra a modo ilustrativo en la Tabla 1. Asimismo, puede convertirse un compuesto halogenado 212 en varios tipos de productos, incluyendo perhalocarbono, cloruro de vinilo, dicloroetano, cloruro de alilo, clorofenol, bromobenceno, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, difluorometano o pentafluoroetano. Se contempla asimismo, la co-producción de otros tipos de productos a través del ánodo y el cátodo de una célula electroquímica sin alejarse del ámbito y la intención de la presente divulgación.

Haciendo referencia a la FIG. 2B, un diagrama de bloque de un sistema 200 que no es de acuerdo con la invención reivindicada. De manera similar a la realización mostrada en la FIG. 2A, la FIG. 2B es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con una realización más de la presente divulgación en la que la fuente de reactivo a base de carbono puede suministrar un alcano, como por ejemplo etano y el compuesto halogenado producido en la segunda región 118 puede ser bromoetano 213. El producto de reducción de dióxido de carbono puede ser ácido acético 211. Se puede suministrar bromoetano 213 al reactor 214 y hacer reaccionar con agua desde la fuente de agua 216 para producir HBr 221 que se recicla como un material de alimentación de entrada a la primera región 118 y etanol 219. En una realización de la divulgación, cuando el producto de reacción de dióxido de carbono es ácido acético 211 y se proporciona etano a través de la fuente de reactivo a base de carbono 104, entonces las relaciones molares del producto pueden ser 1 ácido acético: 4 etanol ya que la producción de ácido acético a partir de CO_2 es un proceso de 8 electrones y etanol de etano es un proceso de dos electrones. Las relaciones en masa pueden ser 1:3.

Se contempla que las reacciones que tienen lugar en la primera región 116 tengan lugar en un catolito que puede incluir agua, metanol, acetonitrilo, carbonato de propileno, líquidos iónicos u otros catolitos. Las reacciones que tienen lugar en la segunda región 118 pueden estar en fase gaseosa, por ejemplo en el caso de reactivo en fase gaseosa 118 como metano o un haluro de hidrógeno. La reacción en la segunda región 118 puede tener lugar también en fase líquida, como por ejemplo en el caso de un haluro en solución.

En otra realización, la reacción de la segunda región 118 puede incluir la introducción de benceno en fase gaseosa en el anolito con HBr gaseoso, en el que HBr se convierte en bromo, que reacciona con el benceno para producir bromobenceno. Puede emplearse un catalizador para promover la reacción, como por ejemplo, catalizador a base de hierro o aluminio, que podría incorporarse en la estructura del ánodo, especialmente, si es un material a base de carbono de área superficial superior. Es más preferente generar el bromo en la segunda región 118 desde HBr gaseoso, HBr acuoso o NaBr y hacer reaccionar después el benceno como un líquido o como un gas con el bromo en un reactor que contiene, por ejemplo, catalizador de bromuro de aluminio o bromuro de hierro sobre un soporte orgánico o de carbono.

El bromobenceno puede convertirse entonces en fenoles por reacción con una solución de hidróxido sódico, similar a la hidrólisis de clorobenceno con NaOH a presión. Por otra parte, puede hacerse reaccionar bromobenceno con ácido nítrico para formar p-nitro-bromobenceno, que se puede hacer reaccionar después tras varias etapas de procesamiento químico para dar p-metoxifenol. Pueden producirse otros productos químicos utilizando bromobenceno como materia prima en bruto.

Otras muchas reacciones entre bromo y las sustancias orgánicas enumeradas en la Tabla 1 pueden requerir catalizadores o un iniciador de radicales para conseguir el índice de bromación deseado. Dichos catalizadores pueden estar situados en la estructura del ánodo o en la segunda región 118 en la que se hacen reaccionar el bromo y la sustancia orgánica para formar un compuesto intermedio bromado. Por ejemplo, el catalizador puede ser un catalizador soluble disuelto en una fase en solución dentro de la segunda región 118.

Por otra parte, se ha demostrado que la luz ultravioleta (UV) es un activador para las reacciones de bromación, en las que el bromo forma un radical y forma una reacción en cadena al bromar las sustancias orgánicas. Son posibles los diseños para aplicar luz UV en la célula electroquímica 102 en sí utilizando guías de luz de vidrio de cuarzo, además de utilizar un sistema de tuberías de vidrio en los conductos de salida del producto en los reactores químicos en los que se hace reaccionar el bromo y la sustancia orgánica. Pueden utilizarse diferentes longitudes de onda para moderar las reacciones para controlar mejor, así como también es posible el uso de diodos de emisión de luz (LED) o láseres de diferentes longitudes de onda de luz.

Haciendo referencia a las figuras 3A, 3B, 4A y 4B ninguna de las cuales es de acuerdo con la invención reivindicada, se muestran diagramas de bloque de los sistemas 300, 400. Los sistemas 300, 400 proporcionan otras realizaciones de los sistemas 100, 200 de las figuras 1-2 para co-producir un primer producto y un segundo producto.

Haciendo referencia específicamente a la FIG. 3A, la primera región 116 de la célula electroquímica 102 puede producir un primer producto de H_2 310 que se combina con dióxido de carbono 332 en un reactor 330 que puede llevar a cabo una reacción de desplazamiento de gas de agua inversa. Dicha reacción de desplazamiento de gas de agua inversa realizada por el reactor 330 puede producir agua 334 y monóxido de carbono 336. El monóxido de carbono 336 junto con H_2 310 puede combinarse en el reactor 338. El reactor 338 puede causar una reacción utilizando H_2 310 desde la primera región 116 de la célula electroquímica 102, como por ejemplo una reacción de tipo Fischer-Tropsch, para reducir monóxido de carbono en un producto 340. El producto 340 puede incluir metano, metanol, hidrocarburos, glicoles, olefinas. El agua 306, que puede incluir un haluro de hidrógeno, puede ser un producto adicional producido por la primera región 116 y puede reciclarse como un material de alimentación de entrada para la primera región 116. El reactor 338 puede incluir también metales de transición como hierro, cobalto y rutenio, así como otros óxidos de metal de transición como catalizadores y estructuras de soporte inorgánico que pueden promover la reacción de CO con hidrógeno a bajas temperaturas y presiones.

La segunda región 118 puede co-producir un compuesto halogenado 312, como bromoetano, a partir de un reactivo a base de carbono, como por ejemplo un alcano 304 y un reactivo reciclado de haluro de hidrógeno 320, como HBr. Puede aislarse el compuesto halogenado 312 o puede suministrarse a un reactor de deshidrohalogenación 314 para generar subproductos como un alqueno 318, por ejemplo, etileno y un reactivo reciclado de haluro de hidrógeno 320, como HBr, que se vuelve a reciclar como un material de alimentación de entrada a la segunda región 118. Se contempla que el alcano 304 pueda ser otro tipo de reactivo a base de carbono, incluyendo diversos tipos de alcanos, alquenos o compuestos aromáticos mientras que el compuesto halogenado 312 puede referirse también a otro tipo de compuesto halogenado que se puede suministrar al reactor de deshidrohalogenación 314 para producir varios tipos de alquenos, alcoholes, glicoles u olefinas sin alejarse del ámbito o la intención de la presente divulgación. Haciendo referencia a la FIG. 3B, se contempla que la segunda región 118 pueda co-producir un bromoetano 313, a partir de un reactivo a base de carbono, como por ejemplo un etano 305. Se puede aislar el bromoetano 313 o puede suministrarse al reactor de deshidrohalogenación 314 para generar productos como etileno 319 y HBr 321 que se vuelve a reciclar como un material de alimentación de entrada a la segunda región 118.

Haciendo referencia a la FIG. 4A, la primera región 116 de la célula electroquímica 102 puede producir un primer producto de monóxido de carbono 410 que se combina con agua 432 en un reactor 430 que puede realizar una reacción de desplazamiento de gas de agua. Dicha reacción de desplazamiento de gas de agua realizada por el reactor 430 puede producir dióxido de carbono 434 y H_2 436. Se puede combinar el monóxido de carbono 410 y H_2 436 en el reactor 438. El reactor 438 puede causar una reacción, como por ejemplo una reacción de tipo Fischer-Tropsch, para reducir el monóxido de carbono en un producto 440. El producto 440 puede incluir metano, metanol, hidrocarburos, glicoles, olefinas utilizando H_2 436 a partir de la reacción de desplazamiento de gas de agua. El dióxido de carbono 434 puede ser un subproducto de reacción de desplazamiento de gas de agua del reactor 430 y puede reciclarse como un material de alimentación de entrada para la primera región 116. Agua 406, que puede incluir un haluro de hidrógeno, puede ser un producto adicional producido por la primera región 116 y puede reciclarse como otro material de alimentación de entrada para la primera región 116. El reactor 438 puede incluir también metales de transición como hierro y cobre, así como otros óxidos de metales de transición como catalizadores sobre estructuras de soporte inorgánicas que pueden promover la reacción de CO con hidrógeno a temperaturas y presiones más bajas.

La segunda región 118 de la célula electroquímica 102 puede co-producir un compuesto halogenado 412, como por ejemplo bromoetano, a partir de un reactivo a base de carbono como por ejemplo un alcano 404 y un reactivo reciclado de haluro de hidrógeno 420, como HBr. Se puede aislar el compuesto halogenado 412, o se puede suministrar al reactor de deshidrohalogenación 414 para generar un alqueno 418, como por ejemplo etileno y un reactivo reciclado de haluro de hidrógeno 420, como HBr, que se vuelve a reciclar como un material de alimentación de entrada para la segunda región 118. Se contempla que el reactivo a base de carbono, como por ejemplo un alcano 404, pueda ser cualquier tipo de alcano, alqueno o compuesto aromático mientras que el compuesto halogenado puede hacer referencia a cualquier tipo de compuesto halogenado que se pueda suministrar a un reactor de deshidrohalogenación 414 para producir varios tipos de alcoholes, glicoles u olefinas sin alejarse del ámbito o la intención de la presente divulgación.

Haciendo referencia a la FIG. 4B, se contempla que la segunda región 118 puede co-producir un bromoetano 413, a partir de un reactivo a base de carbono, como por ejemplo un etano 405. Se puede aislar bromoetano 413 o se puede suministrar a un reactor de deshidrohalogenación 414 para generar productos como etileno 419 y HBr 421 que se vuelven a reciclar como material de alimentación de entrada para la segunda región 118.

Haciendo referencia a la FIG. 5 se muestra un diagrama de flujo de un procedimiento 500 de co-producción electroquímica de productos de acuerdo con una realización de la presente divulgación. Se contempla la posibilidad de realizar el procedimiento 500 a través de un sistema 100 y un sistema 200 tal como se muestra en las figuras 1-2. El procedimiento 500 puede incluir producir un primer producto a partir de una primera región de una célula electroquímica que tiene un cátodo y un segundo producto a partir de una segunda región de la célula electroquímica que tiene un ánodo.

El procedimiento 500 de co-producción electroquímica de productos puede incluir una etapa de contacto de una primera región de una célula electroquímica con un catolito que incluye dióxido de carbono 510. A continuación, el procedimiento 500 puede incluir el contacto de una segunda región de una célula electroquímica con un anolito que incluye un reactivo reciclado y al menos uno entre alcano, haloalcano, alqueno, haloalqueno, compuesto aromático, compuesto haloaromático, compuesto heteroaromático o compuesto halo-heteroaromático 520. El procedimiento 500 puede incluir también la aplicación de un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo suficiente para producir un primer producto recuperable desde la primera región y un segundo producto recuperable desde la segunda región 530. Ventajosamente, un primer producto producido en la primera región se puede recuperar desde la primera región y un segundo producto producido en la segunda región se puede recuperar desde la segunda región.

Haciendo referencia a la FIG. 6, se muestra un diagrama de flujo de un procedimiento 600 de co-producción electroquímica de productos de acuerdo con otra realización de la presente divulgación. Se contempla la posibilidad de realizar el procedimiento 600 a través de un sistema 100 y un sistema 200 tal como se muestra en las figuras 1-2. El procedimiento 600 puede incluir las etapas para producir un primer producto desde una primera región de una célula electroquímica que tiene un cátodo y un segundo producto desde una segunda región de la célula electroquímica que tiene un ánodo.

El procedimiento 600 puede incluir una etapa de recibir un material de alimentación de dióxido de carbono en la primera región de la célula electroquímica 610. El procedimiento 600 puede incluir el contacto de la primera región con un catolito que comprende dióxido de carbono 620. A continuación, el procedimiento 600 puede incluir recibir un material de alimentación de un reactivo reciclado y al menos un alcano en la segunda región de la célula electroquímica, el reactivo reciclado es AX en el que X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos, y A se selecciona del grupo que consiste en H, Li, Na, K, Cs y mezclas de los mismos 630. El procedimiento 600 puede incluir además el contacto de la segunda región con un anolito que comprende el reactivo reciclado y el al menos un alcano 640. El procedimiento 600 puede incluir además aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo suficiente para producir un primer producto recuperable desde la primera región y un segundo producto recuperable desde la segunda región 650.

Se contempla que recibir un material de alimentación puede incluir varios mecanismos para recibir un suministro de un producto, ya sea continuo, casi continuo o en porciones discontinuas.

Se contempla además que la estructura y el funcionamiento de la célula electroquímica 102 puede ajustarse para proporcionar los resultados deseados. Por ejemplo, la célula electroquímica 102 puede funcionar a presiones más altas, como por ejemplo una presión por encima de la presión atmosférica que puede aumentar la eficiencia de la corriente y permitir el funcionamiento de la célula electroquímica a densidades de corriente más altas.

Por otra parte, el cátodo 122 y ánodo 124 pueden incluir una estructura de electrodo de área superficial superior con un volumen de hueco que puede oscilar entre 30 % y 98 %. El porcentaje volumen de hueco de electrodo puede referirse al porcentaje de espacio vacío que no ocupa el electrodo en un espacio de volumen total del electrodo. La ventaja de utilizar un electrodo de volumen del hueco superior es que la estructura tiene una caída de presión más baja para el flujo líquido a través de la estructura. El área superficial específica de la estructura base del electrodo puede ser de $2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ a $500 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ o más alta. El área superficial específica del electrodo es una relación del área superficial de la estructura del electrodo base dividido por el volumen físico total de todo el electrodo. Se contempla que las áreas superficiales se definan también como un área total del sustrato base del electrodo en

comparación con el área geométrica proyectada del distribuidor de corriente/conductor de nuevo a la placa, con un intervalo preferente de 2x a 1000 x o más. El área superficial activa total real de la estructura del electrodo va en función de las propiedades del catalizador de electrodo depositado sobre la estructura de electrodo física que puede ser de 2 a 1000 veces mayor en área superficial de la estructura base del electrodo física.

5 El cátodo 122 puede seleccionarse entre una serie de materiales de área superficial superior para incluir cobre, acero inoxidable, metales de transición y sus aleaciones y óxidos, carbono, y silicio, que pueden revestirse además con una capa de material que puede ser un metal conductor o semiconductor. La estructura base del cátodo 122 puede ser en forma de materiales fibrosos, reticulados o en polvo sinterizados fabricados de metales, carbono y otros materiales conductores incluyendo polímeros. Los materiales pueden ser una pantalla de plástico muy fina que se incorpora contra el lado del cátodo de la membrana para evitar que la membrana 120 toque directamente la estructura de cátodo de área superficial superior. La estructura del cátodo de área superficial superior puede presionarse mecánicamente contra el distribuidor de corriente del cátodo de nuevo a la placa, que puede estar compuesta de un material que tiene la misma composición superficial que el cátodo de área superficial superior.

15 Por otra parte, el cátodo 122 puede ser un electrodo conductor adecuado como aleaciones de Al, Au, Ag, Bi, C, Cd, Co, Cr, Cu, Cu (p.ej., latón y bronce), aleaciones de Ga, Hg, In, Mo, Nb, Ni, NiCO₂O₄, aleaciones de Ni (p.ej., Ni 625, NiHX), aleaciones de Ni-Fe, aleaciones de Pb, Pd (p.ej., PdAg), aleaciones de Pt, Pt (p.ej., PtRh), aleaciones de Rh, Sn, Sn (p.ej., SnAg, SnPb, SnSb), Ti, V, W, Zn, acero inoxidable (SS) (p.ej., SS 2205, SS 304, SS 316, SS 321), acero inoxidable austenítico, acero ferrítico, acero dúplex, acero martensítico, Nichrome (p.ej., NiCr 60:16 (con Fe)), elgiloy (p.ej., Co-Ni-Cr), p-Si adulterado degenerativamente, p-Si:As adulterado degenerativamente, p-Si:B adulterado degenerativamente, n-Si adulterado degenerativamente, n-Si:As adulterado degenerativamente y n-Si:B adulterado degenerativamente. Estos metales y sus aleaciones pueden utilizarse como revestimientos catalíticos sobre varios sustratos de metal. Pueden implementarse otros electrodos conductores para satisfacer los criterios de una aplicación en particular. Para las reducciones fotoelectroquímicas, el cátodo 122 puede ser un electrodo semiconductor de tipo p como p-GaAs, p-GaP, p-InP, p-CdTe, p-GaInP₂ y p-Si o un semiconductor de tipo n como n-GaAs, n-GaP, n-InN, n-InP, n-CdTe, n-GaInP₂ y n-Si. Pueden aplicarse otros electrodos semiconductores para satisfacer los criterios de una aplicación en particular incluyendo, pero sin limitarse a ellos, CoS, MoS₂, TiB, WS₂, SnS, Ag₂S, CoP₂, Fe₃P, Mn₃P₂, MoP, Ni₂Si, MoSi₂, WSi₂, CoSi₂, Ti₄O₇, SnO₂, GaAs, GaSb, Ge, y CdSe.

20 El catalito puede incluir un intervalo de pH de 1 a 12, preferentemente de pH 4 a pH 10. El pH operativo seleccionado puede ir en función de los catalizadores que se utilicen en el funcionamiento de la célula electroquímica 102. Preferentemente, el catalito y los catalizadores pueden seleccionarse para evitar la corrosión en la célula electroquímica 102. El catalito puede incluir catalizadores homogéneos. Los catalizadores homogéneos se definen como aminas heterocíclicas aromáticas y pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, piridinas e imidazoles sustituidas y sin sustituir. Entre las piridinas e imidazoles sin sustituir se incluyen, pero sin limitarse a ellas piridinas e imidazoles mono- y di-sustituidas. Por ejemplo, entre los catalizadores adecuados se pueden incluir alquilo inferior de cadena lineal o cadena ramificada (p.ej., Cl-C10), compuestos mono- y di sustituidos como 2-metilpiridina, 4-terc-butil piridina, 2,6 dimetilpiridina, (2,6-lutidina); bipyridinas, como 4,4'-bipyridina; piridinas amino-sustituidas, como 4-dimetilamino piridina; y piridinas hidroxil-sustituidas (p.ej., 4-hidroxi-piridina) y quinoleínas o isoquinoleínas sustituidas y sin sustituir. Los catalizadores también pueden incluir adecuadamente aminas dinitrogen heterocíclicas sustituidas o sin sustituir como pirazina, piridazina y pirimidina. Otros catalizadores incluyen generalmente azoles, imidazoles, indoles, oxazoles, tiazoles, especies sustituidas y aminas de varios anillos complejas como adenina, pterina, pteridina, bencimidazol, fenontrolina y similares.

30 El catalito puede incluir un electrolito. Los electrolitos de catalito pueden incluir bicarbonatos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, boratos e hidróxidos de metal alcalino. El electrolito puede comprender uno o más entre Na₂SO₄, KCl, NaNO₃, NaCl, NaF, NaClO₄, KClO₄, K₂SiO₃, CaCl₂, un catión de guanidinio, un catión de H, un catión de metal alcalino, un catión de amonio, un catión de alquil amonio, un catión de tetraalquil amonio, un anión de haluro, una alquil amina, un borato, un carbonato, un derivado de guanidinio, un nitrito, un nitrato, un fosfato, un polifosfato, un perclorato, un silicato, un sulfato y un hidróxido. En una realización, puede ser preferente sales bromuro como NaBr o KBr.

35 El catalito puede incluir además un disolvente acuoso o no acuoso. Un disolvente acuoso puede incluir más de 5 % de agua. Un disolvente no acuoso puede incluir como máximo 5 % de agua. Un disolvente puede contener uno o más entre agua, un disolvente prótico o un disolvente polar aprótico. Entre los disolventes representativos se incluyen metanol, etanol, acetonitrilo, propileno carbonato, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, sulfoxido de dimetilo, dimetilformamida, acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, N,N-dimetilacetamida, dimetoxietano, éster dimetilico de dietilen glicol, butironitrilo, 1,2-difluorobenceno, γ-butirolactona, N-metil-2-pirrolidona, sulfolano, 1,4-dioxano, nitrobenzono, nitrometano, anhídrido acético, líquidos iónicos y mezclas de los mismos.

40 En una realización, un caudal de catalito/anólito puede incluir un intervalo de caudal del área transversal decatalito/anólito de 0,0076 - 11.36 m³/m² o más (2 - 3.000 gpm/ft²). El intervalo de velocidad de flujo puede ser de 0,0006 a 6,1 m/s (0,002 a 20 ft/s). El funcionamiento del catalito de la célula electroquímica a una presión de funcionamiento mayor permite que se disuelva más dióxido de carbono en la solución acuosa. Normalmente, las células electroquímicas pueden funcionar a presiones de aproximadamente 1,36-2,04 atmósferas (20 a 30 psig) en

diseños de apilamiento de multi-célula, si bien, con modificaciones, las células pueden funcionar a hasta 6,80 atmósferas (100 psig). La célula electroquímica puede poner en funcionamiento el anolito en el mismo intervalo de presión para reducir al mínimo el diferencial de presión en el separador 120 o la membrana que separa las dos regiones. Es posible emplear diseños electroquímicos especiales para poner en funcionamiento las unidades electroquímicas a presiones de funcionamiento superiores de aproximadamente 60 a 100 atmósferas o más, lo cual es en el intervalo operativo de CO₂ líquido y CO₂ supercrítico.

En otra realización, se puede presurizar por separado una porción de una corriente de reciclaje del catolito utilizando una restricción del flujo con contrapresión y utilizando una bomba, con inyección de CO₂, de manera que la corriente presurizada se inyecta entonces en la región del catolito de la célula electroquímica que puede aumentar la cantidad de CO₂ disuelto en la solución acuosa para aumentar el rendimiento de conversión. Por otra parte, puede llevarse a cabo la generación de micro-burbujas de dióxido de carbono a través de varios medios en la corriente de reciclaje de catolito para maximizar la solubilidad del dióxido de carbono en la solución.

El catolito puede ponerse en funcionamiento a un intervalo de temperatura de -10 a 95 °C, más preferentemente de 5 – 60 °C. La temperatura más baja estará limitada por los catolitos utilizados y sus puntos de congelación. En general, cuanto más baja sea la temperatura, mayor será la solubilidad del CO₂ en la fase en solución acuosa del catolito, lo cual ayudará a obtener una mayor conversión y eficiencias de corriente. El inconveniente es que las tensiones de la célula electroquímica en funcionamiento pueden ser mayores, de manera que existe una optimización que podría realizarse para producir los productos químicos con el coste de operación mínimo. Por otra parte, el catolito puede requerir el enfriamiento, de manera que se puede emplear un intercambiador de calor externo, haciendo fluir una porción o todo el catolito a través del intercambiador de calor y utilizando agua de refrigeración para eliminar el calor y controlar la temperatura del catolito.

Las temperaturas de funcionamiento del anolito pueden estar en los mismos intervalos que los intervalos para el catolito y pueden estar comprendidas en el intervalo de 0 °C a 95 °C. Por otra parte, el anolito puede requerir refrigeración, de manera que se puede emplear un intercambiador de calor externo, haciendo fluir una porción o todo el anolito a través del intercambiador de calor y utilizando agua de refrigeración para eliminar el calor y controlar la temperatura del anolito.

Las células electroquímicas pueden incluir varios tipos de diseños. Dichos diseños pueden incluir diseños de cero huecos con un hueco finito o cero entre los electrodos y la membrana, diseños de flujo lineal y flujo cruzado con un electrolito de catolito en circulación que utiliza varios materiales de cátodo de área superficial superior. La célula electroquímica puede incluir una co-corriente inundada o una contra-corriente empaquetada y diseños de lecho de goteo con los distintos materiales de cátodo de área superficial superior. Asimismo, se pueden emplear diseños de célula apilada bipolar y diseños de célula a alta presión para las células electroquímicas.

Los electrodos del ánodo pueden ser los mismos que los electrodos del cátodo o diferentes. El ánodo puede incluir revestimientos electrocatalíticos aplicados en las superficies de la estructura del ánodo base. Los anolitos pueden ser los mismos que los catolitos o diferentes. Los electrolitos del anolito pueden ser los mismos que los electrolitos del catolito o diferentes. El anolito puede comprender un disolvente. El disolvente del anolito puede ser el mismo que el disolvente del catolito o diferente. Por ejemplo, para HBr, anolitos ácidos y oxígeno generador de agua oxidante, los revestimientos electrocatalíticos preferentes pueden incluir óxidos de metales preciosos como óxido de rutenio e iridio, así como platino y oro y sus combinaciones como metales y óxidos en los sustratos del metal de la válvula como titanio, tántalo, circonio o niobio. Para la química del ánodo de bromo y yodo, son particularmente útiles para su uso como ánodos carbono y grafito. El material es posible utilizar también material de carbono unido polimérico. Para otros anolitos, que comprenden electrolitos alcalinos o de hidróxido, los ánodos pueden incluir carbono, óxidos de cobalto, aceros inoxidables, metales de transición y sus aleaciones y combinaciones. Pueden utilizarse estructuras de ánodo de área superficial superior que ayuden a promover las reacciones en las superficies del ánodo. El material base del ánodo de área superficial superior puede presentarse en una forma compuesto reticulada de fibras, polvo sinterizado, pantallas sinterizadas y similares, o puede estar sinterizado, soldado o conectado mecánicamente con un distribuidor de corriente de vuelta a la placa que se utiliza normalmente en los ensamblajes de células electroquímicas bipolares. Por otra parte, la estructura del ánodo reticulada del área superficial superior puede contener áreas en las que puede tener lugar la aplicación adicional de catalizadores en las superficies electrocatalíticamente activas de la estructura superficial del ánodo, o cerca de ellas, para potenciar o promover las reacciones que pueden tener lugar en la solución en volumen fuera de la superficie del ánodo, como la reacción entre el bromo y el reactivo a base de carbono que se introduce en el anolito. La estructura del ánodo puede graduarse para que la densidad pueda variar en la dirección vertical u horizontal para permitir un escape de gases más fácil desde la estructura del ánodo. En esta gradación, puede haber una distribución de partículas de materiales mezcladas en la estructura del ánodo que puede contener catalizadores, como por ejemplo catalizadores de haluro de metal o de óxido de metal como haluros de hierro, haluros de zinc, haluros de aluminio, haluros de cobalto, para las reacciones entre el bromo y el reactivo a base de carbono. Para otros anolitos que comprenden electrolitos alcalinos o de hidróxido, los ánodos pueden incluir carbono, óxidos de cobalto, aceros inoxidables y sus aleaciones y combinaciones.

El separador 120, también llamado membrana, entre una primera región 118 y una segunda región 118, puede incluir membranas de tipo de intercambio iónico. Las membranas de intercambio de cationes – iones que tiene una alta eficiencia de rechazo para los aniones son preferentes. Entre los ejemplos de membranas de intercambio de cationes – iones se pueden incluir membranas de intercambio iónico a base de ácido sulfónico perfluorado, como los tipos sin reforzar de la marca DuPont Nafion® serie N117 y N120, más preferentes los tipos N324 y N424 de fibra reforzada de PTFE y membranas relacionadas similares fabricadas por empresas japonesas con los nombres comerciales del proveedor como AGC Engineering (Asahi Glass) con la marca comercial Flemion®. Otras membranas de intercambio iónico perfluoradas de varias capas utilizadas en la industria de cloro alcalino pueden tener una construcción de dos capas de una capa de membrana a base de ácido sulfónico unida a una capa de membrana a base de ácido carboxílico, que funciona eficientemente con un anolito y un catolito por encima de pH de aproximadamente 2 o superior. Estas membranas pueden tener una eficiencia de rechazo de iones superior. Están distribuidas por DuPont con la marca comercial Nafion® como serie N900, como las series N90209, N966, N982 y 2000, como N2010, N2020, y N2030 y todos sus tipos y subtipos. Pueden utilizarse membranas a base de hidrocarburos que están hechas de varios materiales de intercambio de cationes, cuando no es deseable el rechazo de aniones, como por ejemplo los distribuidos por Sybron con la marca comercial Ionac®, AGC Engineering (Asahi Glass) con la marca comercial Selemion®, y Tokuyama Soda, entre otros en el mercado. Pueden emplearse también membranas de base cerámica, incluyendo las designadas con la marca comercial NASICON (para conductores superiónicos de sodio) que son químicamente estables a lo largo de un amplio intervalo de pH para varios productos químicos y transportan selectivamente iones de sodio, cuya composición es $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{SixP}_{3-x}\text{O}_{12}$, así como también otras membranas conductoras de base cerámica a base de óxidos de titanio, óxidos de zirconio y óxidos de itrio y óxidos de aluminio. Otras membranas alternativas que pueden utilizarse son aquellas que tienen estructuras principales diferentes como membranas de polifosfaceno y polifosfaceno sulfonado además de membranas a base de éter de corona. Preferentemente, la membrana o separador es químicamente resistente al anolito y el catolito y funciona a temperaturas de menos de 600 grados C, más preferentemente menos de 500 grados C.

Se contempla que la velocidad de generación de reactivo formado en el compartimiento del anolito desde la reacción en el ánodo, como por ejemplo, la oxidación de HBr en bromo, sea proporcional a la corriente aplicada en la célula electroquímica 102. La velocidad de entrada o alimentación del reactivo a base de carbono, por ejemplo etano, en la región del anolito 118 deberá alimentarse en proporción con el reactivo generado. La relación molar del reactivo a base de carbono al reactivo del ánodo generado, como por ejemplo Br_2 puede estar en el intervalo de 100:1 a 1:10, y más preferentemente en el intervalo de 50:1 a 1:5. La producción del producto del anolito en este intervalo puede ser tal que la corriente de producción contenga menos o que no contenga bromo en la producción del producto para el segundo extractor de producto 112 o puede contener bromo sin reaccionar. El funcionamiento del extractor 112 y su procedimiento de separación seleccionado, por ejemplo destilación fraccionada, los productos reales producidos y la selectividad de la región deseada, determinarán la relación molar óptima entre el reactivo a base de carbono y el reactivo generado en el compartimiento del ánodo. Cualquiera de los componentes sin reaccionar puede reciclarse a la segunda región 118.

De manera similar, se contempla que la velocidad de generación del producto de reacción del dióxido de carbono electroquímico 210, como por ejemplo CO, sea proporcional a la corriente aplicada a la célula electroquímica 102. La velocidad de entrada o de alimentación de la fuente de dióxido de carbono 106 en la primera región 116 deberá alimentarse en proporción a la corriente aplicada. La eficiencia de reacción del cátodo determinará la formación teórica máxima en moles del producto de reacción de dióxido de carbono 210. Se contempla que la relación entre el dióxido de carbono alimentado y las moles teóricas del producto de reducción de dióxido de carbono formado potencialmente de dióxido de carbono se encuentre en el intervalo de 100:1 a 2:1, preferentemente en el intervalo de 50:1 a 5:1, en la que el dióxido de carbono se encuentra en exceso del teórico requerido para la reacción del cátodo. El exceso de dióxido de carbono se separará a continuación en el extractor 110 y se volverá a reciclar a la primera región 116.

Se desvela además un sistema (que no es de acuerdo con la invención reivindicada) para la co-producción electroquímica de productos, que comprende:

50 una célula electroquímica que incluye:

- una primera región;
- un cátodo asociado con la primera región;
- una segunda región;
- un ánodo asociado con la segunda región; y

55 un separador para controlar selectivamente el flujo de iones entre la primera región y la segunda región;

una fuente de dióxido de carbono, la fuente de dióxido de carbono en comunicación fluida con la primera región para suministrar dióxido de carbono a la primera región;

una fuente de reactivo a base de carbono, la fuente de reactivo a base de carbono en comunicación fluida con la segunda región para suministrar un reactivo a base de carbono a dicha segunda región;

60 una fuente de reactivo reciclado, la fuente de reactivo reciclado en comunicación fluida con la segunda región para suministrar un reactivo reciclado a la segunda región, el reactivo reciclado es AX en el que X se selecciona

- del grupo que consiste en F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos, y A se selecciona del grupo que consiste en H, Li, Na, K, Cs y mezclas de los mismos; y
 una fuente de energía para aplicar una corriente a través del ánodo y el cátodo, en la que se aplica la corriente, un primer producto recuperable desde la primera región y un segundo producto es recuperable desde la segunda región.
- 5
- En este sistema, preferentemente el reactivo a base de carbono incluye al menos uno entre un alcano, haloalcano, alqueno, haloalqueno, compuesto aromático, compuesto halo-aromático, compuesto heteroaromático o compuesto halo-heteroaromático.
- 10
- En este sistema, preferentemente, el primer producto recuperable desde la primera región incluye un producto de reacción de dióxido de carbono.
- En este sistema, preferentemente, el segundo producto recuperable desde la segunda región incluye un compuesto halogenado.
- En este sistema, preferentemente el separador controla selectivamente un flujo de iones entre la primera región y la segunda región a una temperatura de menos de 600 grados C.
- 15
- En este sistema, preferentemente, el separador incluye una barrera permeable a iones.
- En este sistema, preferentemente, la barrera permeable a los iones incluye al menos uno entre un material electrolito conductor de polímero sólido y una membrana a base de ácido sulfónico perfluorado, un conductor iónico superconductor de sodio de tipo cerámico.
- 20
- En la presente divulgación, los procedimientos desvelados pueden implementarse como grupos de instrucciones o un software que puede leer un dispositivo. Asimismo, se entiende que el orden o jerarquía específica de las etapas de los procedimientos desvelados son ejemplos de enfoques ilustrativos. Sobre la base de preferencias de diseño, debe entenderse que el orden o la jerarquía específica de las etapas del procedimiento pueden ordenarse sin dejar de mantenerse dentro de la materia objeto que se desvela. Las reivindicaciones del procedimiento adjuntas presentan elementos de las distintas etapas en un orden como muestra y no necesariamente significa que esté limitado al orden o jerarquía presentados.
- 25
- Se cree que la presente divulgación y muchas de sus ventajas asociadas se entenderán con la descripción expuesta y será evidente que es posible introducir varios cambios en la forma, construcción y disposición de los componentes sin por ello alejarse de la materia objeto que se desvela o sin sacrificar ninguna de sus ventajas materiales. La forma descrita es meramente explicativa y se pretende que las siguientes reivindicaciones abarquen e incluyan dichos cambios.
- 30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un primer producto de una primera región de una célula electroquímica que tiene un cátodo y un segundo producto de una segunda región de la célula electroquímica que tiene un ánodo, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 5 poner en contacto la primera región con un catolito que comprende dióxido de carbono;
poner en contacto la segunda región con un anolito que comprende un reactivo reciclado y al menos uno entre un alcano, haloalcano, alqueno, haloalqueno, compuesto aromático, compuesto haloaromático, compuesto heteroaromático o compuesto halo-heteroaromático; y
10 aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo suficiente para producir un primer producto recuperable de la primera región y un segundo producto recuperable de la segunda región,
- en el que el reactivo reciclado incluye una sal de haluro, que se recupera del segundo producto a través de otro reactor.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de haluro es AX en la que A se selecciona del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs y mezclas de los mismos y X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho primer producto incluye al menos uno entre CO, ácido fórmico, formaldehído, metanol, metano, oxalato, ácido oxálico, ácido glioxílico, glioxilato, ácido glicólico, glicolato, glioxal, glicolaldehído, etilen glicol, ácido acético, acetato, acetaldehído, etanol, etano, etileno, ácido láctico, lactato, ácido propanoico, propionato, acetona, isopropanol, 1-propanol, 1,2-propilen glicol, propano, propileno, 1-
20 butanol, 2-butanona, 2-butanol, butano, butano, un ácido carboxílico, un carboxilato, una cetona, un aldehído y un alcohol.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo producto incluye un polihaloalqueno, perhaloalqueno, polihaloalcano o perhaloalcano.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo producto incluye un compuesto halogenado; y opcionalmente comprende además:
- 25 separar el compuesto halogenado de la segunda región; y
convertir el compuesto halogenado a un compuesto diferente; y opcionalmente, en el que el compuesto diferente incluye al menos uno entre un reactivo reciclado, un alcohol, un alqueno o mezclas de los mismos.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catolito de la primera región comprende además un disolvente seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno, agua, metanol, etanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido y pirrolidonona.
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catolito de la primera región y el anolito de la segunda región están separados por una barrera permeable a ion que funciona a una temperatura inferior a 600 grados C, opcionalmente, en la que la barrera permeable a ion incluye una barrera permeable a ion polimérica o inorgánica cerámica.
- 35 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catolito está en fase líquida y el anolito está en fase gaseosa.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5-8, que comprende además las etapas de:
- 40 recibir un material de alimentación de dióxido de carbono en la primera región de la célula electroquímica;
recibir un material de alimentación de un reactivo reciclado y al menos un alcano en la segunda región de la célula electroquímica;
en el que el reactivo reciclado es AX en la que X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos, y A se selecciona del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs y mezclas de los mismos;
- 45 poner en contacto la segunda región con un anolito que comprende el reactivo reciclado y el al menos un alcano.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el primer producto recuperable de la primera región incluye ácido acético.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el segundo producto recuperable de la segunda región incluye un compuesto halogenado formado a partir del reactivo reciclado y el al menos un alcano.

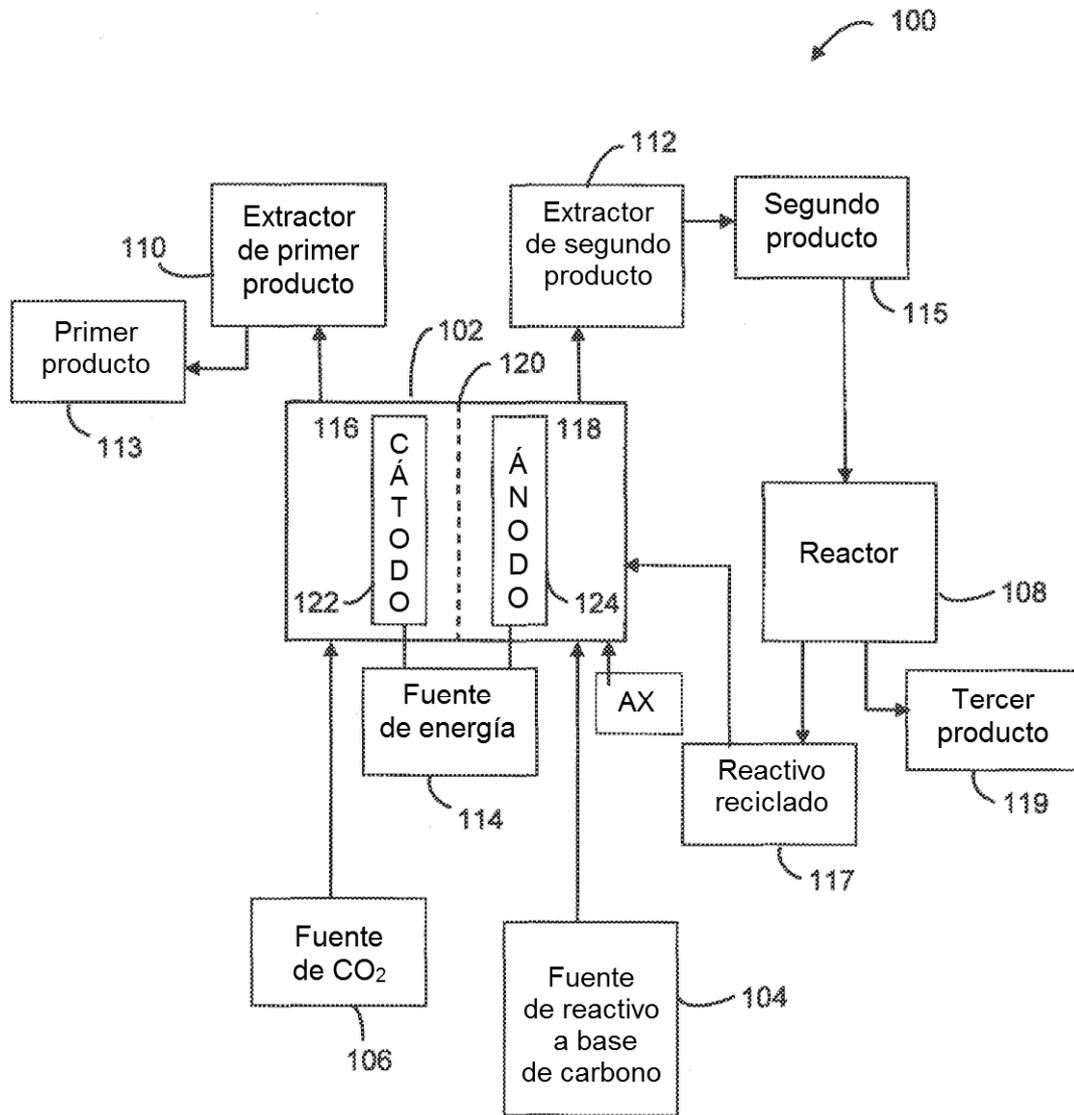


FIG. 1

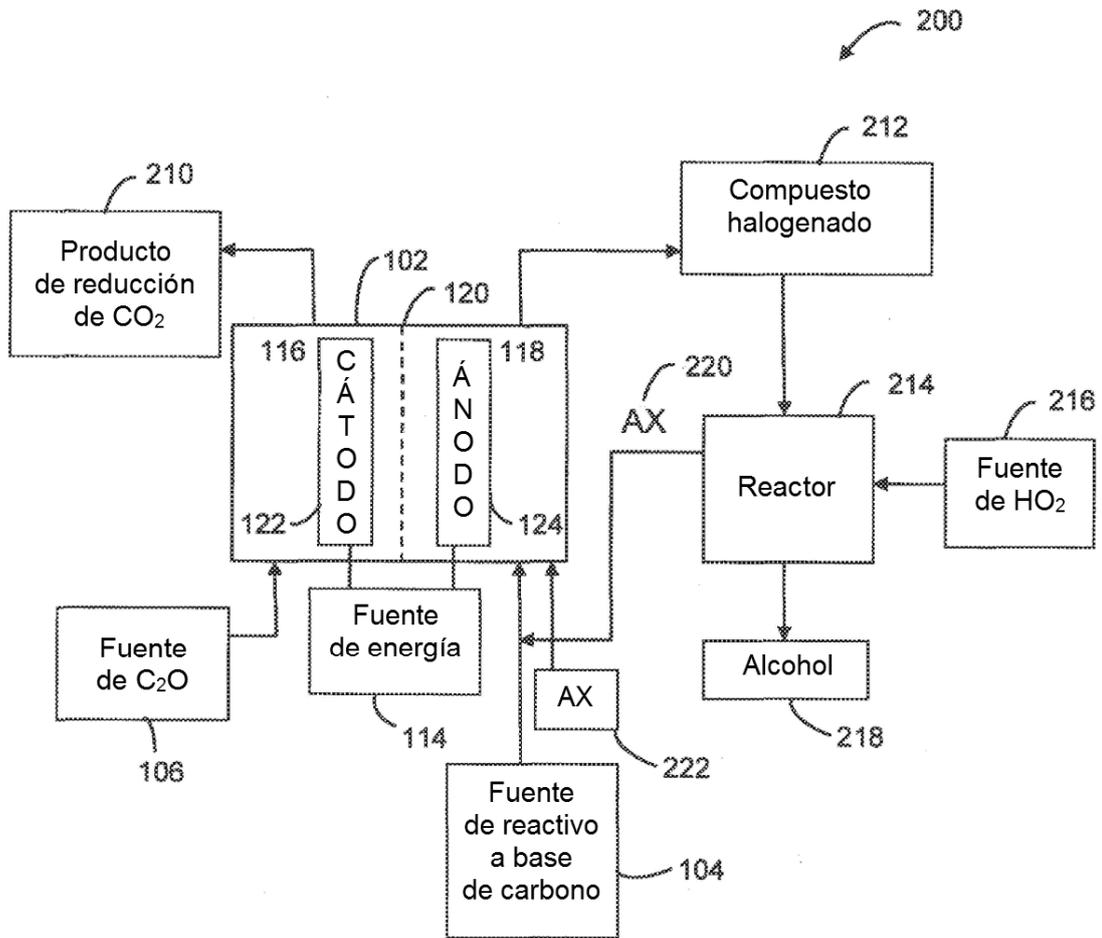


FIG. 2A

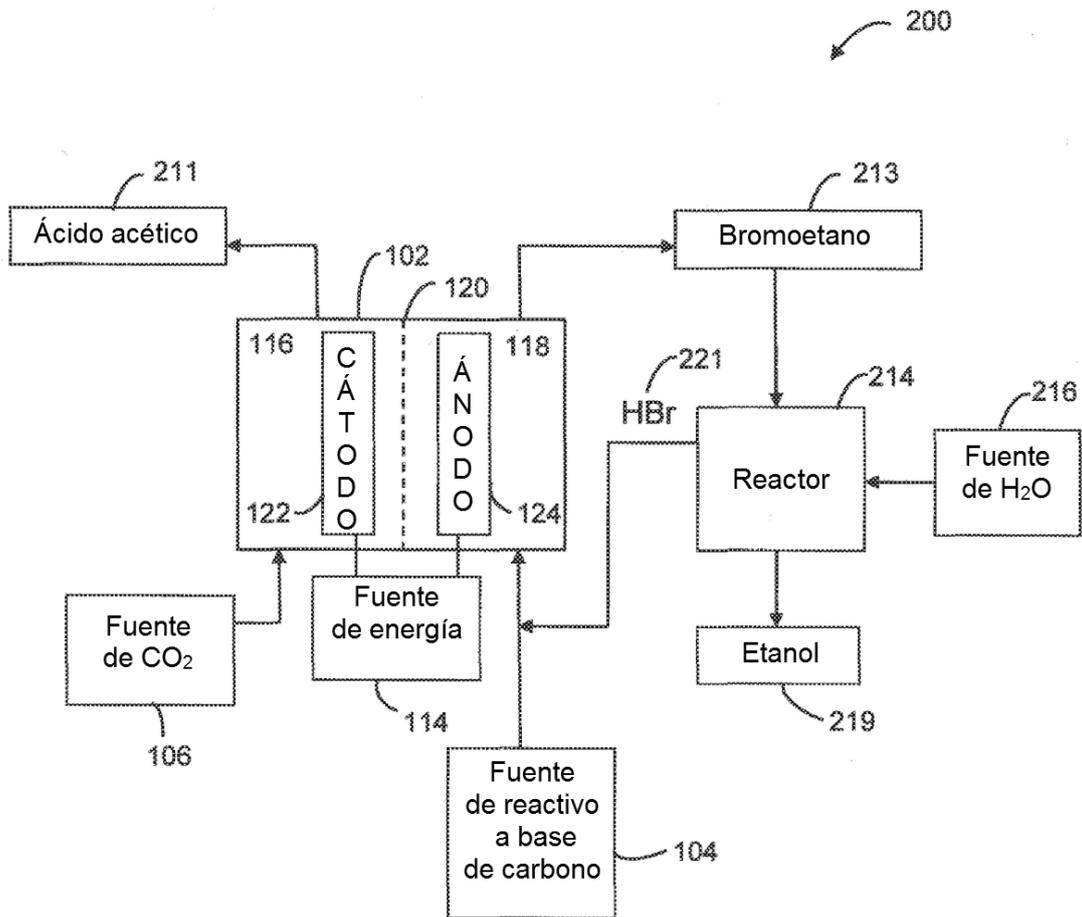


FIG. 2B

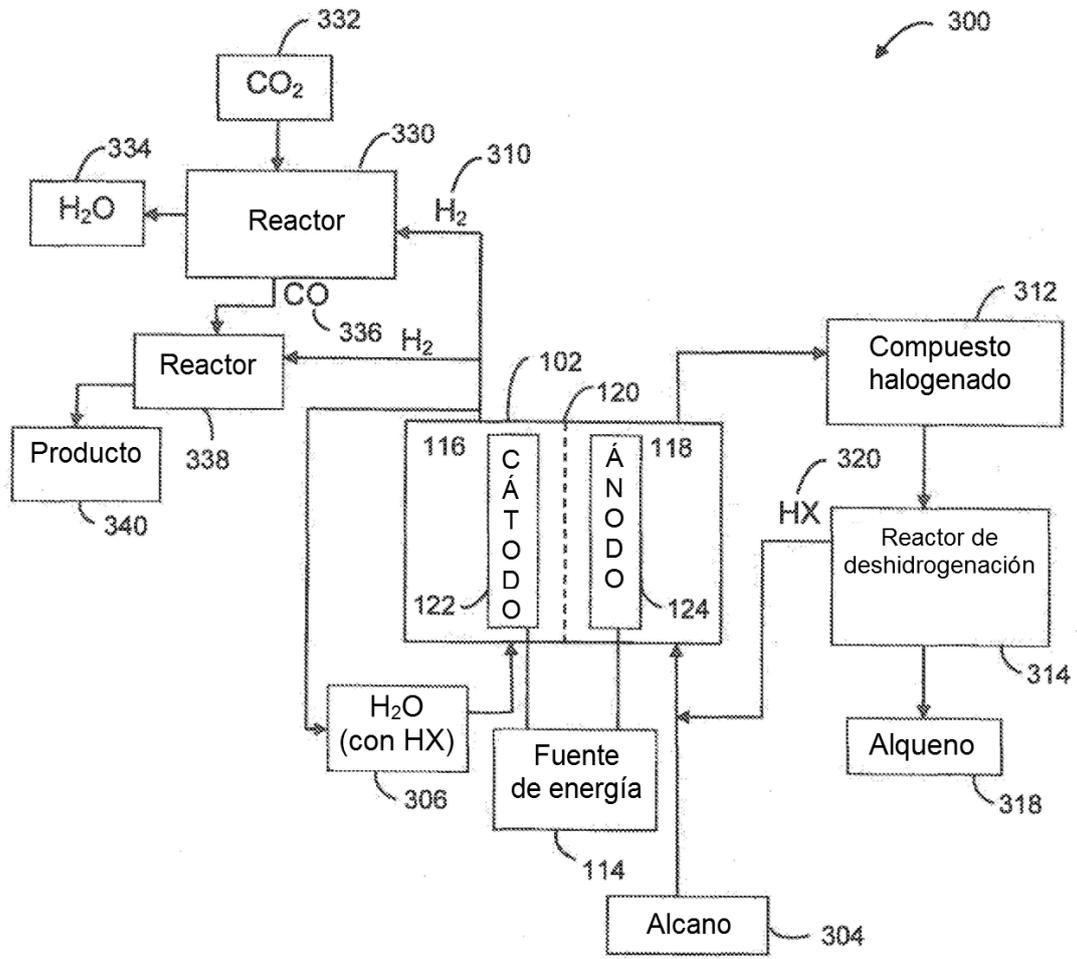


FIG. 3A

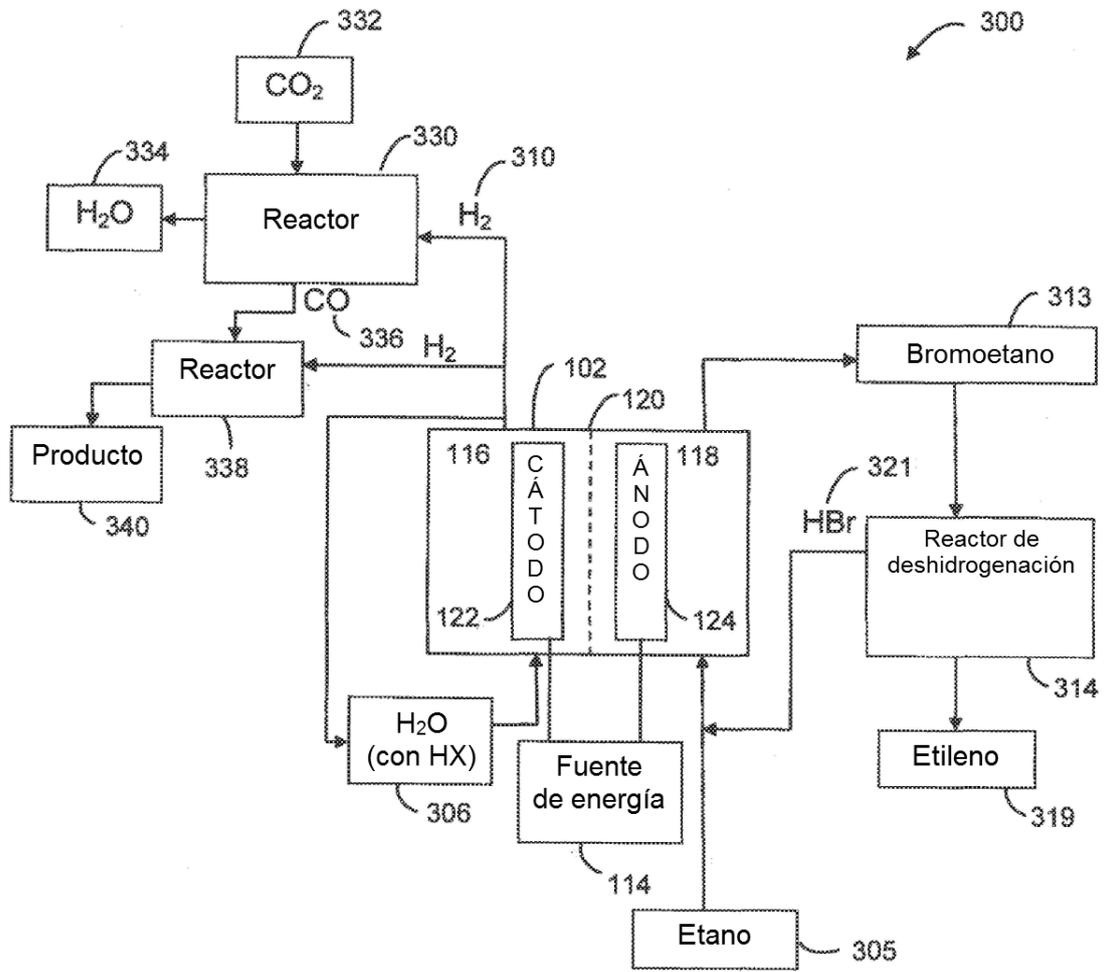


FIG. 3B

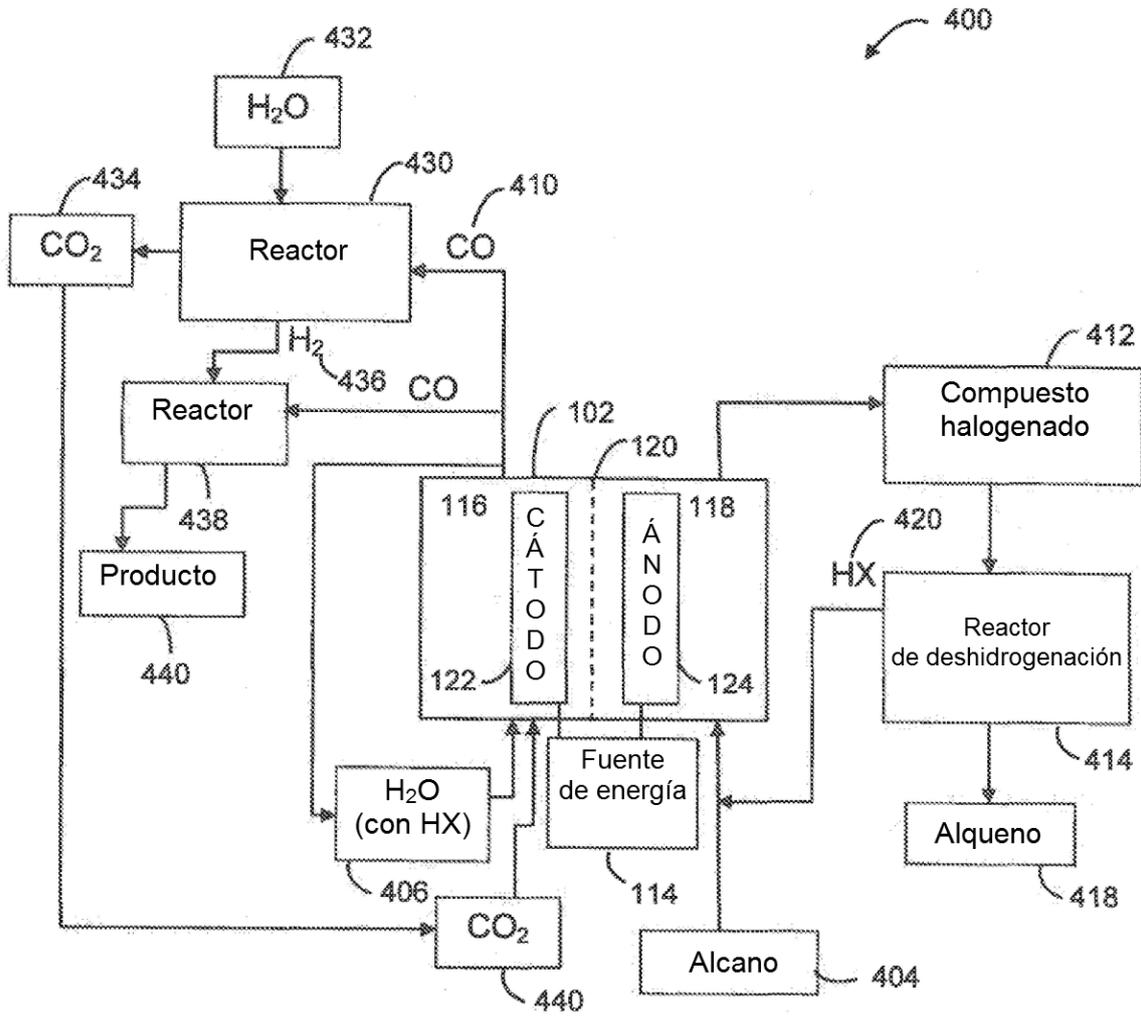


FIG. 4A

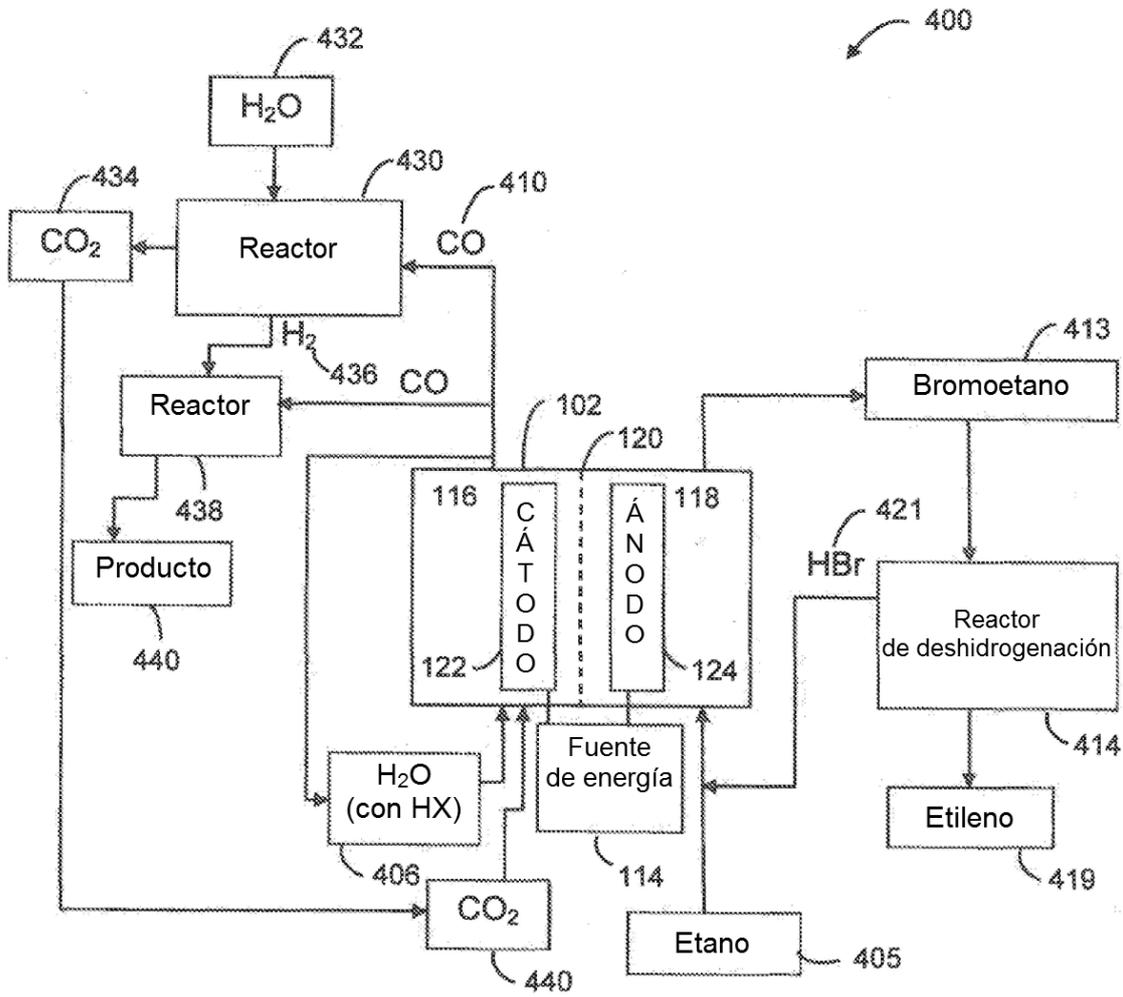


FIG. 4B

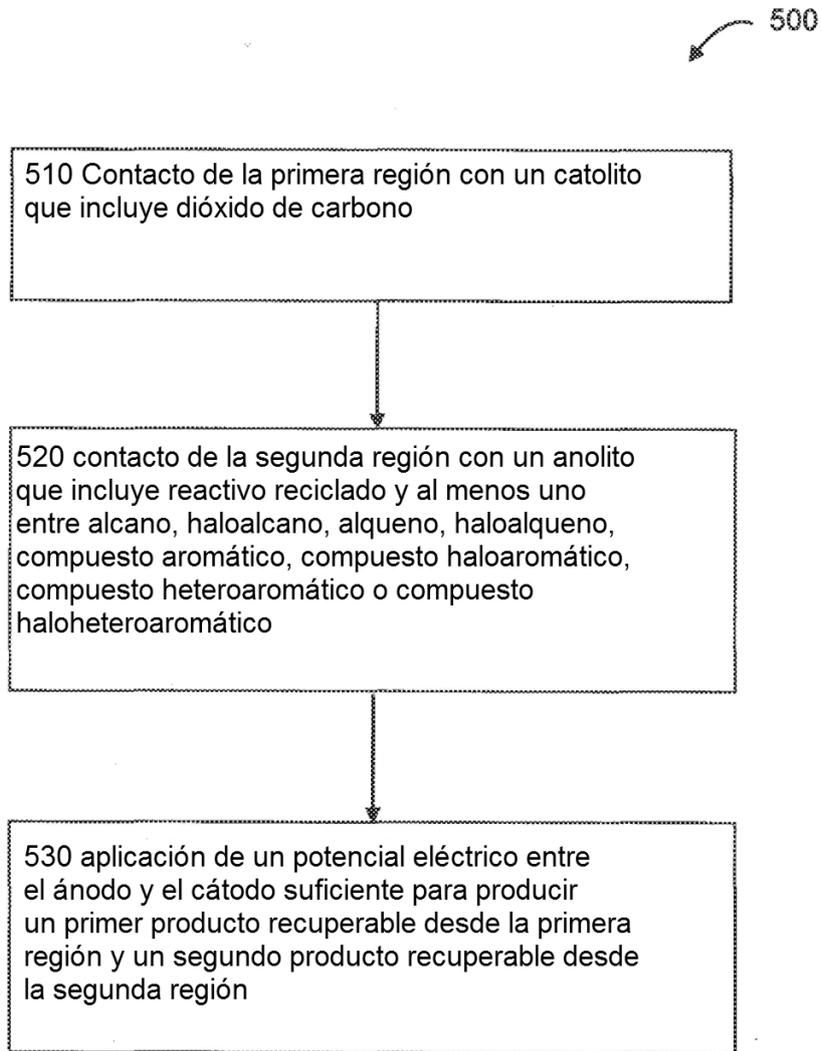


FIG. 5

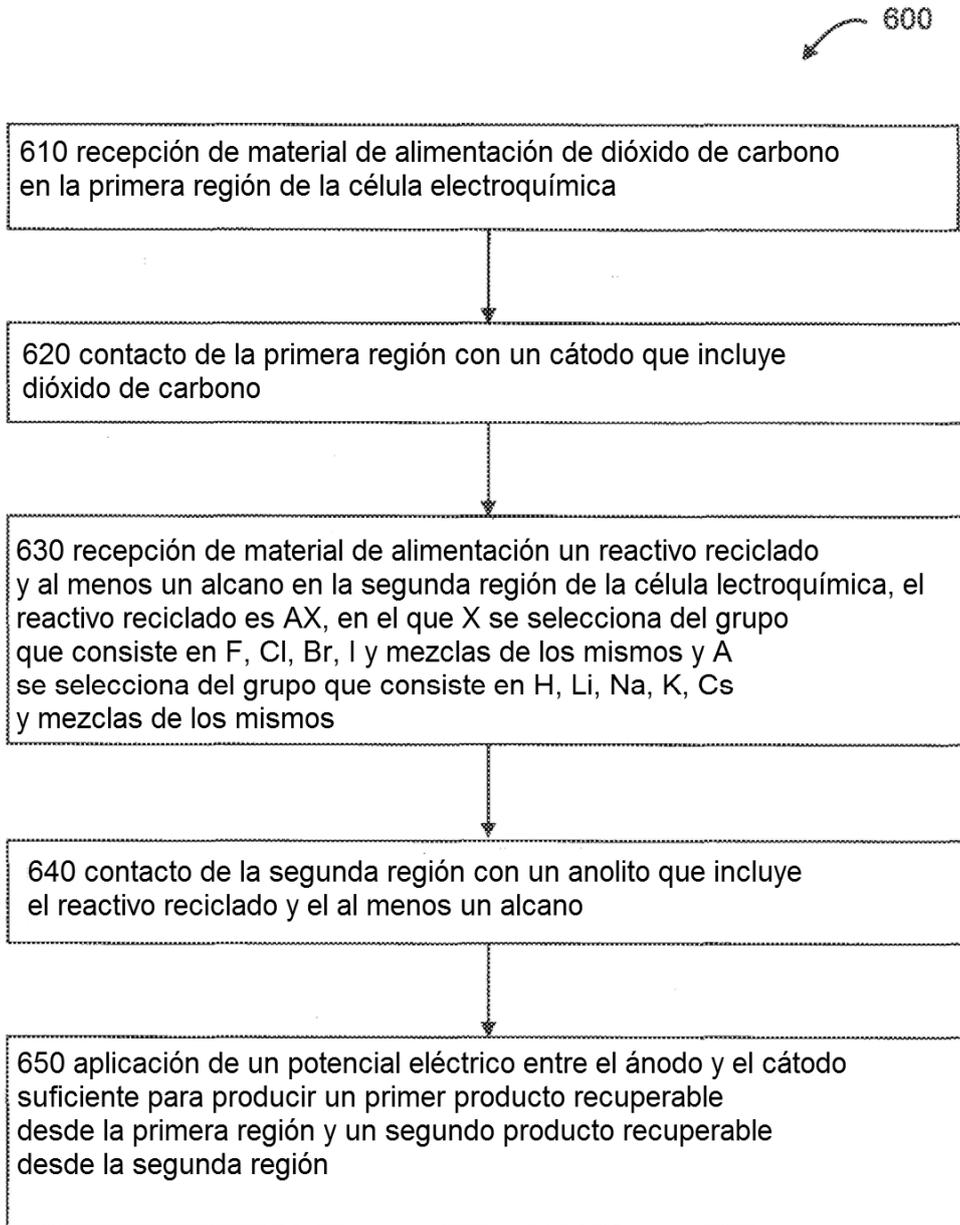


FIG. 6