

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 123**

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/US2013/053592**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14046796**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2013 E 13839836 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2898118**

54 Título: **Procedimiento y sistema para la co-producción electroquímica de halógeno y monóxido de carbono para productos carbonilados**

30 Prioridad:

19.09.2012 US 201261703175 P
 19.09.2012 US 201261703232 P
 19.09.2012 US 201261703238 P
 19.09.2012 US 201261703231 P
 19.09.2012 US 201261703187 P
 19.09.2012 US 201261703229 P
 19.09.2012 US 201261703234 P
 19.09.2012 US 201261703158 P
 31.10.2012 US 201261720670 P
 21.12.2012 US 201213724996

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;
KACZUR, JERRY J. y
SHIRTUM, ROBERT PAGE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 703 123 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

Procedimiento y sistema para la co-producción electroquímica de halógeno y monóxido de carbono para productos carbonilados

Campo de la invención

- 5 La presente divulgación se refiere de forma general al campo de las reacciones electroquímicas y, más en particular, a procedimientos para la co-producción electroquímica de halógeno y monóxido de carbono para su uso en reacciones de carbonilación.

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 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 perjudiciales potencialmente. Los países de todo el mundo, incluyendo los Estados Unidos, están buscando formas de 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.

La patente estadounidense US 2007/012577 describe un procedimiento para producir isocianatos.

- 20 La patente internacional WO 2012/118065 describe un sistema para reducir e inmovilizar dióxido de carbono, un procedimiento para reducir e inmovilizar dióxido de carbono y un procedimiento para producir fuentes de carbono útiles.

La patente estadounidense US 2012/228147 describe un sistema y un procedimiento para fabricar ácido fórmico.

La patente internacional WO97/24320 describe la producción de isocianato utilizando reciclaje de cloro.

- 25 La patente estadounidense US 2009/308759 describe un procedimiento y un sistema a base de bromo para convertir alcanos gaseosos en hidrocarburos líquidos aplicando electrolisis para recuperación de bromo.

La patente estadounidense US 2007/265466 describe un procedimiento para la producción acoplada de cloro e isocianatos.

Sumario de las realizaciones preferentes

- 30 La presente divulgación se refiere a un procedimiento para la co-producción de monóxido de carbono desde una primera región de una célula electroquímica que tiene un cátodo y un halógeno desde una segunda región de la célula electroquímica que tiene un ánodo, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 35 contacto de la primera región de la célula electroquímica con un catolito que comprende dióxido de carbono; contacto de la segunda región de la célula electroquímica con un anolito que comprende un reactivo reciclado, en el que el reactivo reciclado es HX, en el que X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br y I; y aplicación de un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de la célula electroquímica suficiente para reducir el dióxido de carbono y co-producir el monóxido de carbono recuperable de la primera región de la célula electroquímica y el halógeno recuperable desde la segunda región de la célula electroquímica;
- 40 en el que el procedimiento comprende además la reacción del monóxido de carbono recuperado de la primera región, el halógeno recuperado de la segunda región y un reactivo adicional para formar un tercer producto y el reactivo reciclado.

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.

- 45 **Breve descripción de los dibujos**

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:

- 50 FIG. 1 es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con una realización de la presente divulgación; FIG. 2 es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con otra realización de la presente divulgación; FIG. 3 (que no forma parte de la invención) es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con una

recicla con ello cloro o un halógeno similar, al mismo tiempo que se produce monóxido de carbono 113 en la primera región 116 a partir de CO₂. El uso de CO₂ como material de alimentación para fabricar monóxido de carbono resulta ventajoso ya que el almacenamiento y manejo de CO₂ es seguro y no requiere la infraestructura para volver a formar vapor tan grande como la que se necesita normalmente para preparar monóxido de carbono a partir de gas natural.

- 5 Se contempla que se pueda suministrar además una fuente de reactivo reciclado adicional como material de alimentación de entrada a la segunda región 118 de la célula electroquímica 102 sin alejarse del ámbito ni la intención de la presente divulgación.

10 A través de la co-producción de un primer producto y un segundo producto, como monóxido de carbono 113 y halógeno 115, los requisitos de energía globales para fabricar cada uno de los productos primero y segundo puede reducirse en un 50 % o más. Asimismo, la célula electroquímica 102 puede ser capaz de producir simultáneamente dos o más productos con una alta selectividad.

15 La oxidación del reactivo reciclado, como haluros de hidrógeno, produce protones y electrones que se utilizan para reducir el dióxido de carbono. Las reacciones que tienen lugar en el cátodo tendrán lugar generalmente en un disolvente que pueden incluir agua, metanol, acetonitrilo, carbonato de propileno, líquidos iónicos y otros disolventes en los que CO₂ es soluble. Puede tener lugar también en la fase gaseosa siempre y cuando esté presente vapor de agua en la corriente de gas. Puede tener lugar una reacción en el ánodo en fase gaseosa, por ejemplo en el caso de un reactivo en fase gaseosa como haluro de hidrógeno. La reacción en el ánodo puede tener lugar también en fase líquida, como en el caso de un haluro de hidrógeno en solución.

20 En una realización preferente, pueden producirse isocianatos como diisocianato de metileno difenilo (MDI) o diisocianato de tolueno (TDI) con el reactivo reciclado 117 subproducto de HCl de la formación del isocianato que se vuelve a reciclar a la segunda región 118 de la célula electroquímica 102 en la que se puede volver a utilizar en el desprendimiento de monóxido de carbono y Cl₂. Pueden emplearse etapas de separación para deshidratar la corriente gaseosa de monóxido de carbono y separar el HCl sin reaccionar de Cl₂.

25 Como una de las realizaciones de un reactivo reciclado 117, puede alimentarse HCl que entra en la segunda región 118 de la célula electroquímica 102. Puede hacerse recircular el reactivo reciclado 117 con una bomba en un bucle de circulación de anolito en el que se convierte HCl en Cl₂ como un gas o un líquido y los iones H⁺ pueden atravesar el separador 120 hacia la primera región 116.

30 En el lado del cátodo, se puede hacer reaccionar dióxido de carbono en un cátodo de área superficial superior para producir, en este ejemplo, monóxido de carbono. Puede utilizarse una bomba de circulación para proporcionar transferencia de masa y obtener una conversión eficiente con alto rendimiento faradaico en monóxido de carbono.

35 La célula electroquímica 102 puede funcionar a una densidad de corriente de >3 kA/m² (300 mA/cm²) o en un intervalo adecuado de 0,5 a 5 kA/m² o superior, si se necesita. La densidad de corriente para la formación de cloro a partir de HCl puede funcionar a densidades de corriente incluso más altas. La célula electroquímica 102 puede estar en fase líquida tanto en la primera región 116 como en la segunda región 118 o, en una realización preferente, puede estar en fase líquida en la primera región 116 y con una fase gaseosa en la segunda región 118 en la que se alimenta directamente HCl en fase gaseosa en el anolito de la segunda región 118.

40 Se estima que la tensión de funcionamiento de la célula electroquímica 102 a una densidad de corriente de 1 kA/m² se encuentra en un punto entre 1,0 – 2,5 voltios, ya que es de esperar que el semi-voltaje de la célula de una reacción de anolito se encuentre entre 0,6 V y 1,2 V. En comparación, el voltaje de la célula comparable utilizando un anolito de ácido sulfúrico 1M con la formación de oxígeno que funciona a 1 kA/m² será probablemente entre 2.0V y 4V.

45 En el caso de un anolito líquido, la concentración de anolito HCl puede estar en el intervalo de 5 % en peso a 50 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 10 % en peso a 40 % en peso y más preferentemente en el intervalo de 15 % en peso a 30 % en peso con el correspondiente 2 a 30 % en peso de contenido en cloro en la fase en solución. El contenido en HCl en la solución del anolito puede afectar a la conductividad de la solución del anolito y así a la caída de la tensión IR de la segunda región 118. Si el ánodo se pone en marcha con HCl en fase gaseosa, las concentraciones de HCl pueden aproximarse a 100 % por % en peso y ponerse en marcha en condiciones anhidras.

50 Preferentemente, el ánodo tiene un ánodo distribuidor de la corriente de carbono de unión polimérica y puede utilizarse como fieltro de carbono con un área superficial específica de 50 cm²/cm³ o más que rellena el hueco entre la contra-placa del cátodo y la membrana, de modo que tiene un ánodo de hueco cero. El fieltro de carbono también puede estar eléctrica o físicamente unido al ánodo distribuidor de la corriente de carbono a través de un agente de unión conductor de carbono. Es posible añadir catalizadores de metal y/o óxido de metal al ánodo para disminuir el potencial del ánodo y aumentar la densidad de corriente del ánodo operativa. Un ejemplo es el uso de un catalizador de RuO₂.

55 El cátodo puede consistir en una serie de materiales de área superficial superior, entre los que se incluyen cobre y aleaciones de cobre, bronce y sus aleaciones, aceros inoxidables, carbono y silicio, que pueden revestirse además

- con una capa de material que puede ser un metal conductor o un semiconductor. Se puede emplear una pantalla plástica muy fina contra el lado del cátodo de la membrana para prevenir que la membrana toque la estructura del cátodo de área superficial superior. Se presiona mecánicamente la estructura del cátodo del área superficial superior contra la contra-placa del distribuidor de la corriente del cátodo, que puede estar compuesta de un material que tiene la misma composición superficial que el cátodo de área superficial superior.
- La eficiencia de la corriente faradaica del ánodo es preferentemente entre 90 y 100 % y la eficiencia de la corriente faradaica de acetato es preferentemente entre 25 y 100 %. La circulación de flujo del anolito y el catolito es tal que proporciona suficiente flujo a las reacciones.
- Haciendo referencia a la FIG. 2, se presenta un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con otra realización de la presente divulgación. El sistema 200 puede incluir una célula electroquímica 102 que puede funcionar para la co-producción de un primer producto y un segundo producto, como monóxido de carbono 113 y halógeno 115 como productos intermedios empleados para la producción de un producto 228, como un ácido acrílico o ésteres de ácido acrílico. En un aspecto ventajoso de la divulgación, pueden producirse ácido acrílico o ésteres de ácido acrílico utilizando un procedimiento electroquímico sin fosgeno. Por otra parte, pueden co-producirse precursores necesarios para el ácido acrílico o ésteres de ácido acrílico desde la célula electroquímica 102.
- Puede presentarse halógeno 115 al otro reactor, por ejemplo el reactor 208, junto con un reactivo adicional, como alcano 204. Alcano 204 puede ser etano. Reactor 208 puede producir subproductos, como por ejemplo un reactivo reciclado 117 y un alcano dihalogenado, como por ejemplo etano dihalogenado. El reactivo reciclado 117, como por ejemplo HCl 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. El dihaloalcano generado 210 puede presentarse al reactor de deshidrohalogenación 212. El reactor de deshidrohalogenación 212 puede dirigir una reacción de deshidrohalogenación para producir productos que pueden incluir reactivo reciclado adicional 117 y acetileno 216. El reactivo reciclado adicional 117, como HCl, puede volverse a reciclar para la segunda región 118 como un material de alimentación de entrada para la segunda región 118 de célula electroquímica 102.
- Se puede hacer reaccionar acetileno 216 con el monóxido de carbono 113 co-producido con agua y/o alcohol a partir de dióxido de carbono en la primera región en el reactor 220. El reactor 220 puede producir un producto 228. El producto 228 puede incluir un ácido acrílico o ésteres de ácido acrílico.
- Haciendo referencia a la FIG. 3 (que no forma parte de la invención), se muestra un diagrama de bloques de un sistema 300 de acuerdo con otra realización más de la presente divulgación. En una realización alternativa para la producción de un producto, como isocianato o carbonato de alquilo, se puede producir fosgeno totalmente en la célula electroquímica 102. El sistema 300 puede incluir la célula electroquímica 102 que puede funcionar para la co-producción de un primer producto y un segundo producto, como monóxido de carbono 113 y fosgeno 313 como productos intermedios empleados para la producción de un producto 319. El monóxido de carbono 113 puede suministrarse como material de alimentación de entrada adicional para la segunda región 118.
- Se puede hacer reaccionar fosgeno 313 con un reactivo adicional 326 en el reactor 308 para producir subproductos de un reactivo reciclado 117 y el producto 319. El reactivo reciclado 117, como HCl, puede volverse a reciclar para la segunda región 118 como un material de alimentación de entrada para la segunda región 118 de la célula electroquímica 102. El reactivo adicional 326 puede incluir una amina, metil amina, butil amina, anilina, diamina, diamin tolueno, diamin benceno, 4,4' metilen difenil diamina, hexametilendiamina, meta-tetrametilxililén diamina y toluendiaminas o al menos uno entre un alcohol, metanol y etanol y mezclas de los mismos. El producto 319 puede depender del tipo de reactivo adicional 326 y puede incluir isocianato, isocianato de metilo, isocianato de butilo, isocianato de fenilo, diisocianato, metilen-difenilisocianato, fenil-diisocianato, hexametilen-diisocianato, toluendiisocianato, meta-tetrametilxililén-diisocianato, carbonato de alquilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo o carbonato de dietilo.
- En una realización, puede secarse monóxido de carbono 113 y alimentarse en la segunda región 118 con el reactivo reciclado 117, como por ejemplo HCl anhidro. El HCl anhidro y el monóxido de carbono pueden reaccionar en la segunda región para formar fosgeno 313.
- Haciendo referencia a las figuras 4-6 (que no forman parte de la invención), se muestran diagramas de bloque de los sistemas 400, 500 y 600 de realizaciones de sistemas 100, 200 y 300 de las figuras 1-3, respectivamente. Haciendo referencia específicamente a la FIG. 4, la primera región 116 de célula electroquímica 102 puede producir un primer producto de H₂ 410 que se combina con dióxido de carbono 432 en un reactor 430 que puede realizar una reacción de desplazamiento de gas de agua inversa. Dicha reacción de gas de agua inversa realizada en el reactor 430 puede producir agua 434 y monóxido de carbono 436. Se puede alimentar el monóxido de carbono 436 al reactor 438.
- La segunda región 118 puede co-producir un halógeno 115 que se suministra al reactor 408. Se contempla que se pueda secar el monóxido de carbono 113 y el halógeno 115 a un nivel de 0,10 por ciento en peso de agua, preferentemente menos de 0,01 por ciento en peso de agua (100 ppm en peso) o un menor contenido en agua tanto en los gases de monóxido de carbono y como de halógeno para mejorar la reacción en el reactor 408. En el reactor

408 pueden reaccionar monóxido de carbono 113, halógeno 115 y reactivo adicional 426. El reactivo adicional 126 puede incluir amina, metil amina, butil amina, anilina, diamina, diamin tolueno, diamin benceno, 4,4' metilen difenil diamina, hexametilendiamina, meta-tetrametilxililen diamina y toluendiaminas o al menos uno entre un alcohol, metanol y etanol, y mezclas de los mismos. El reactor 408 puede producir subproductos, como un reactivo reciclado 117 y producto 419. El producto 419 puede depender del tipo de reactivo adicional 426 y puede incluir isocianato, isocianato de metilo, isocianato de butilo, isocianato de fenilo, diisocianato, metilendifenilisocianato, fenil-diisocianato, hexameten-diisocianato, toluen-diisocianato, meta-tetrametilxililen-diisocianato, carbonato de alquilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo o carbonato de dietilo.

Haciendo referencia específicamente a la FIG. 5 (que no forma parte de la invención), la primera región 116 de célula electroquímica 102 puede producir un primer producto de H₂ 410 que se combina con dióxido de carbono 432 en un reactor 430 que puede realizar una reacción de desplazamiento de gas de agua inversa. Dicha reacción de desplazamiento de gas de agua inversa que se realiza en el reactor 430 puede producir agua 434 y monóxido de carbono 436. El monóxido de carbono 436 puede alimentarse en el reactor 536.

La segunda región 118 de célula electroquímica 102 puede co-producir un halógeno 115 que se suministra al reactor 408. El halógeno 115 puede presentarse en el reactor 508, junto con un reactivo adicional, como por ejemplo alcano 526. El alcano 526 puede ser etano. El reactor 508 puede producir subproductos, como un reactivo reciclado 117 y aun alcano dihalogenado 530, como etano dihalogenado. El reactivo reciclado 117, como HCl puede volverse a reciclar para la segunda región 118 como un material de alimentación de entrada para la segunda región 118 de célula electroquímica 102. El alcano dihalogenado 530 puede presentarse al reactor de deshidrohalogenación 532. El reactor de deshidrohalogenación 532 puede realizar una reacción de deshidrohalogenación para producir productos que pueden incluir reactivo reciclado adicional 117 y acetileno 534. El reactivo reciclado adicional 117, como HCl, puede volverse a reciclar para la segunda región 118 como un material de alimentación de entrada para la segunda región 118 de célula electroquímica 102.

Se puede hacer reaccionar acetileno 534 con monóxido de carbono 113 producido a través de la reacción de desplazamiento de gas de agua inversa del reactor 430. El reactor 536 puede producir un producto 538. El producto 538 puede incluir ácido acrílico o ésteres de ácido acrílico.

Haciendo referencia específicamente a la FIG. 6 (que no forma parte de la invención), la primera región 116 de célula electroquímica 102 puede producir un primer producto de H₂ 410 que se combina con dióxido de carbono 432 en un reactor 430 que puede realizar una reacción de desplazamiento de gas de agua inversa. Dicha reacción de desplazamiento de gas de agua inversa en el reactor 430 puede producir agua 434 y monóxido de carbono 436. El monóxido de carbono 436 se puede suministrar a la segunda región 118 de célula electroquímica 102.

La segunda región 118 de célula electroquímica 102 puede co-producir fosgeno 313. El fosgeno puede reaccionar con un reactivo adicional 626 en el reactor 608 para producir subproductos de un reactivo reciclado 117 y producto 619. El reactivo reciclado 117, como HCl, puede volverse a reciclar para la segunda región 118 como un material de alimentación de entrada para la segunda región 118 de la célula electroquímica 102. El reactivo adicional 626 puede incluir amina, metil amina, butil amina, anilina, diamina, diamin tolueno, diamin benceno, 4,4' metilen difenil diamina, hexametilendiamina, meta-tetrametilxililen diamina y toluendiaminas o al menos uno entre alcohol, metanol y etanol y mezclas de los mismos. El producto 619 puede depender del tipo de reactivo adicional 626 y puede incluir isocianato, isocianato de metilo, isocianato de butilo, isocianato de fenilo, diisocianato, metilene-difenilisocianato, fenil-diisocianato, hexameten-diisocianato, toluen-diisocianato, meta-tetrametilxililen-diisocianato, carbonato de alquilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilol o carbonato de dietilo.

Se contempla que la recepción del material de alimentación pueda incluir diversos mecanismos para recibir un suministro de un producto, ya sea continuo, casi continuo o en discontinuo.

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 cm²/cm³ a 500 cm²/cm³ 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.

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, 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 u 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 una contra-placa del distribuidor de corriente del cátodo, que puede estar compuesta de un material que tiene la misma composición superficial que el cátodo de área superficial superior.

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 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. 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-InN, 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 las 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.

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, imidazoles y piridinas sustituidos y sin sustituir. Entre los imidazoles y piridinas sustituidos se incluyen, pero sin limitarse a ellos imidazoles y piridinas mono- y di-sustituidos. Por ejemplo, entre los catalizadores adecuados se pueden incluir alquilo inferior de cadena lineal o cadena ramificada (p.ej., C1-C10), compuestos mono- y di sustituidos como 2-metilpiridina, 4-terc-butil piridina, 2,6 dimetilpiridina, (2,6-lutidina); biperidinas, como 4,4'-biperidina; 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.

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.

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, acetónitrilo, propileno carbonato, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, acetónitrilo, acetona, tetrahidrofurano, N,N-dimetilacetamida, dimetoxietano, éster dimetílico de dietilen glicol, butironitrilo, 1,2-difluorobenceno, γ -butirolactona, N-metil-2-pirrolidona, sulfolano, 1,4-dioxano, nitrobenzoceno, nitrometano, anhídrido acético, líquidos iónicos y mezclas de los mismos.

En una realización, un caudal de catalito/anólito puede incluir un intervalo de caudal del área transversal de catalito/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 anólito 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 (que corresponden a 6,1 y 101 megapascales) o más, lo cual es en el intervalo operativo de CO₂ líquido y CO₂

supercrítico.

5 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 Los electrodos del ánodo pueden ser los mismos que los electrodos del cátodo o diferentes. El ánodo 124 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 paladio, 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. 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 reticulada compuesta de fibras, polvo sinterizado, espumas metálicas, pantallas sinterizadas y similares, o puede estar sinterizado, soldado o conectado mecánicamente con una contra-placa del distribuidor de corriente 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 mezclados 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.

30 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 iones – cationes que tienen una alta eficiencia de rechazo para los aniones son preferentes. Entre los ejemplos de membranas de intercambio de iones – cationes se pueden incluir membranas de intercambio iónico a base de ácido sulfónico perfluorado, como los tipos sin reforzar de la marca Nafion® de DuPont 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®, Engineering (Asahi Glass) con la marca comercial 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 HCl en cloro, 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 CO, en la región del anolito 118 deberá alimentarse en proporción con el reactivo generado. La relación molar entre el reactivo a base de carbono y el reactivo del ánodo generado, 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 reacción 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 reducción del dióxido de carbono electroquímico formado, como por ejemplo monóxido de carbono, 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 reducción de dióxido de carbono. 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 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.

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.

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.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para co-producir monóxido de carbono de una primera región de una célula electroquímica que tiene un cátodo y un halógeno 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 de la célula electroquímica con un catolito que comprende dióxido de carbono;
poner en contacto la segunda región de la célula electroquímica con un anolito que comprende un reactivo reciclado, en el que el reactivo reciclado es HX, en el que X se selecciona del grupo que consiste en F, Cl, Br y I;
y
- 10 aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de la célula electroquímica suficiente para reducir el dióxido de carbono y co-producir el monóxido de carbono recuperable de la primera región de la célula electroquímica y el halógeno recuperable de la segunda región de la célula electroquímica;
en el que el procedimiento comprende además hacer reaccionar el monóxido de carbono recuperado de la primera región, el halógeno recuperado de la segunda región y un reactivo adicional para formar un tercer
- 15 producto y el reactivo reciclado.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el halógeno incluye al menos uno entre F₂, Cl₂, Br₂ o I₂.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además:
secado del monóxido de carbono recuperado de la primera región y el halógeno recuperado de la segunda región a
- 20 menos de 0,10 por ciento en peso de agua.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el reactivo adicional incluye al menos una de entre una amina, metil amina, butil amina, anilina, una diamina, diamin tolueno, diamin benceno, 4,4' metilen difenil diamina, hexametilendiamina, meta-tetrametilxililen-diamina y toluendiaminas o al menos uno entre un alcohol, metanol y etanol y mezclas de los mismos.
- 25 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tercer producto incluye al menos uno de entre isocianato, isocianato de metilo, isocianato de butilo, isocianato de fenilo, diisocianato, metilen-difenilisocianato, fenil-diisocianato, hexameten-diisocianato, toluen-diisocianato, meta-tetrametilxililen-diisocianato, carbonato de alquilo, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo o carbonato de dietilo.
- 30 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cátodo y el ánodo se separan mediante una barrera permeable a ion que funciona a una temperatura por debajo de 600 grados C; y en el que, opcionalmente, la barrera permeable a ion incluye uno de entre una barrera permeable a ion polimérica o a base de cerámica orgánica.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catolito está en fase líquida y el anolito está en fase gaseosa.
- 35 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el catolito incluye un electrolito que incluye uno o más de entre sulfatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, boratos de metal alcalino, KCl, NaCl, NaF, CaCl₂, NaBr, KBr, nitratos y nitritos.
9. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el catolito incluye además un disolvente acuoso que es más de 5 % en peso de agua.
- 40 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catolito incluye además un disolvente no acuoso que es menos de 5 % en peso de agua.
11. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el catolito incluye además al menos uno entre agua, un disolvente prótico o un disolvente aprótico.
- 45 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catolito incluye además un catalizador homogéneo; y en el que, opcionalmente, el catalizador homogéneo incluye al menos una pirimidina sin sustituir, 2-metilpiridina, 4-terctbutil piridina, 2,6-dimetilpiridina, 4,4'-bipiridina, 4-dimetilamino piridina, 4-hidroxi-piridina, imidazol, dinitrogen amina heterocíclica, azol, imidazol, indol, oxazol o tiazol.

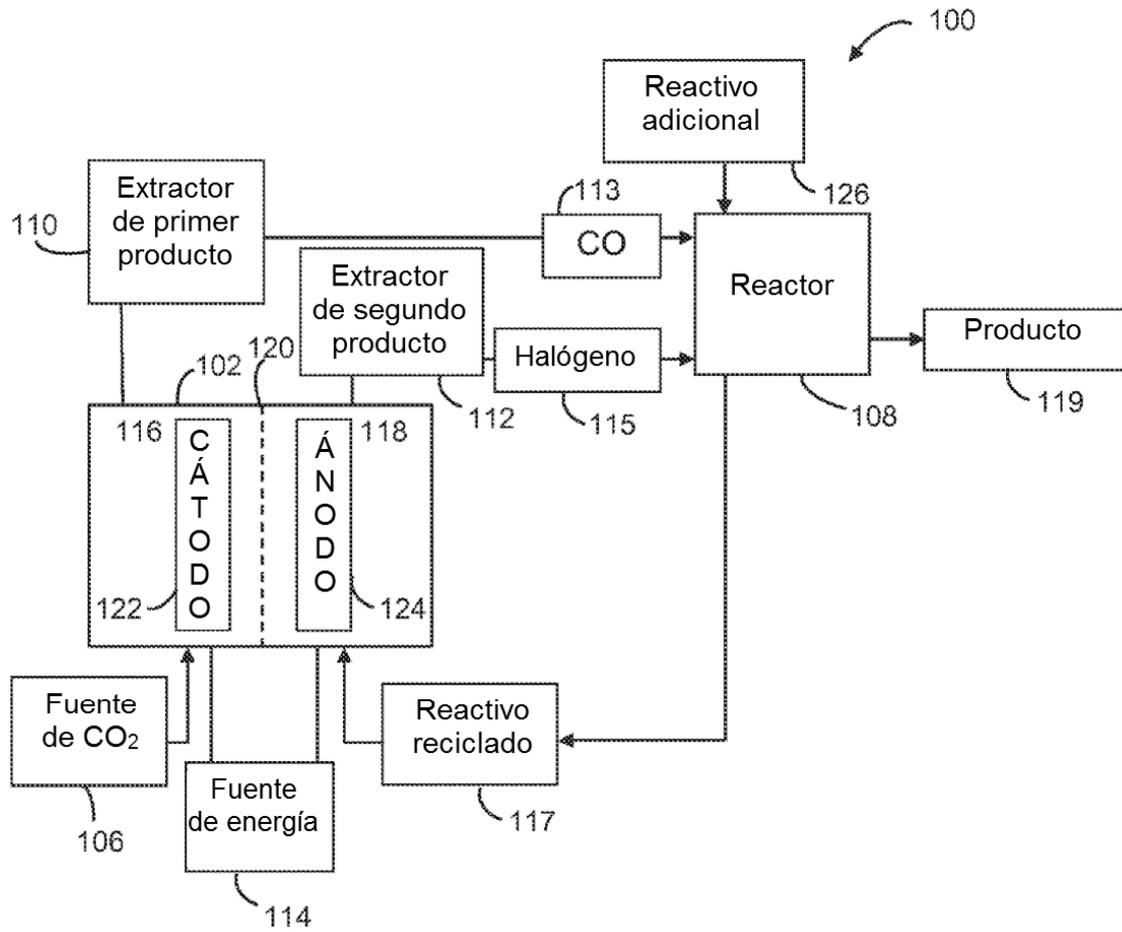


FIG. 1

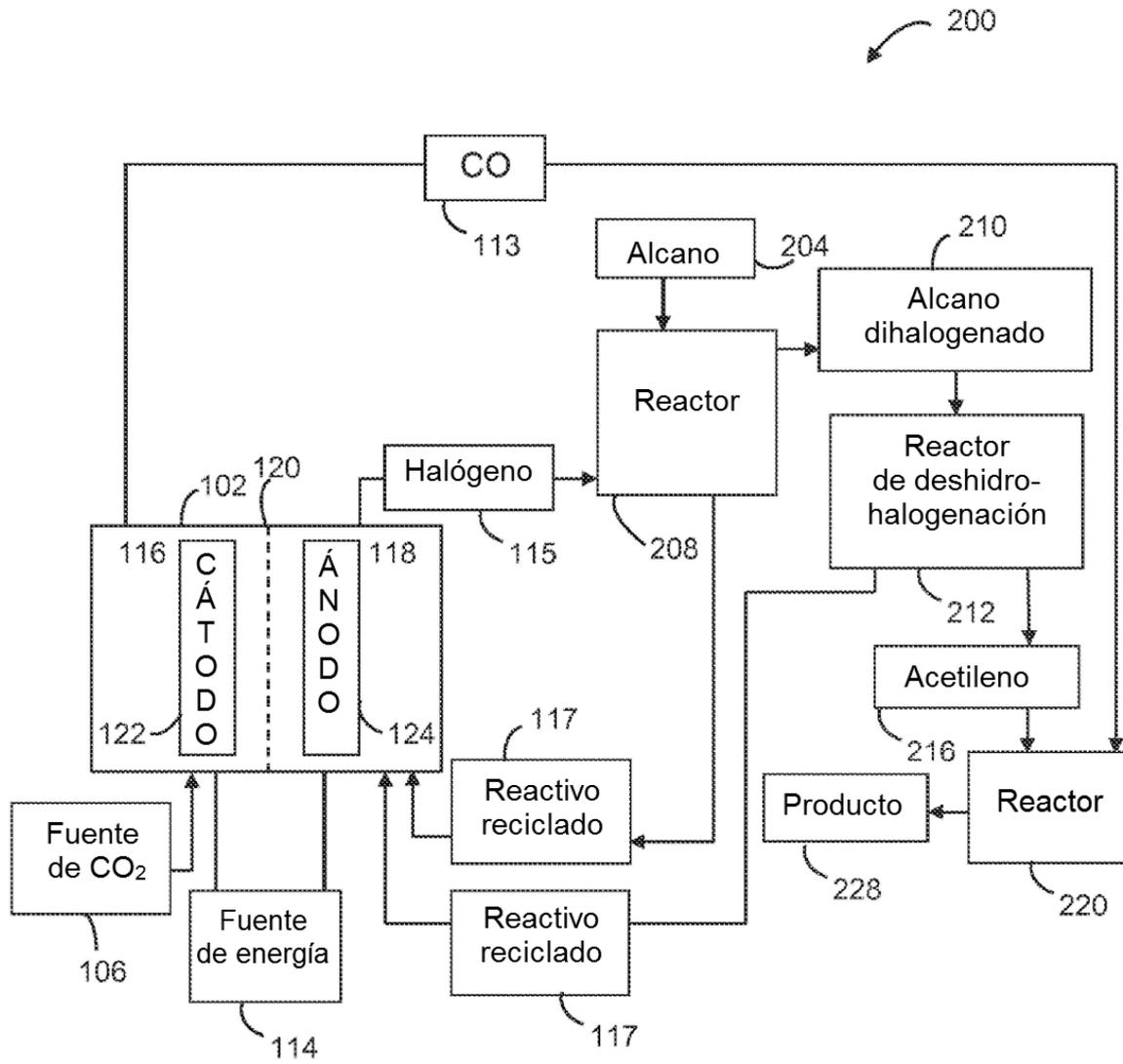


FIG. 2

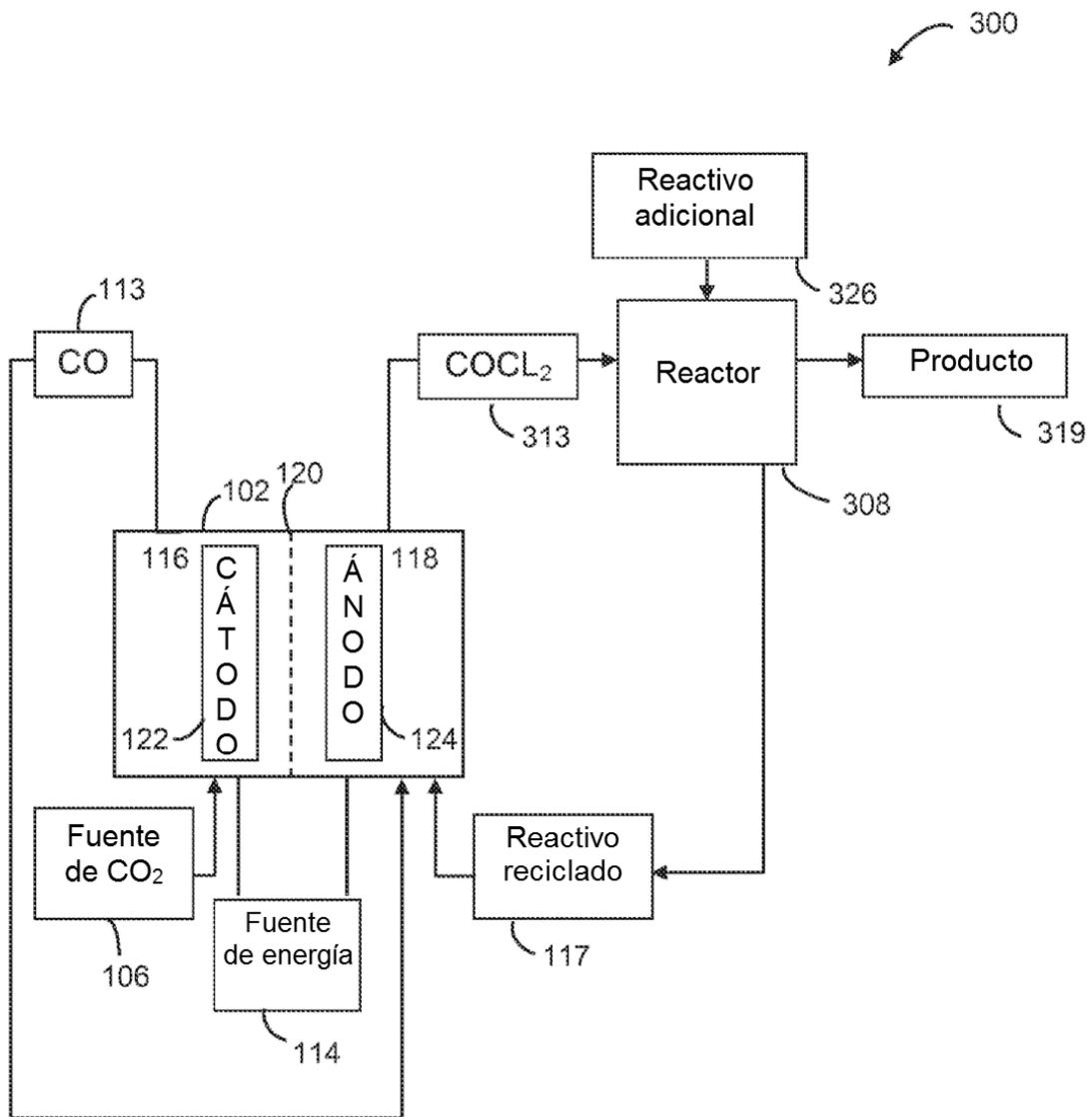


FIG. 3

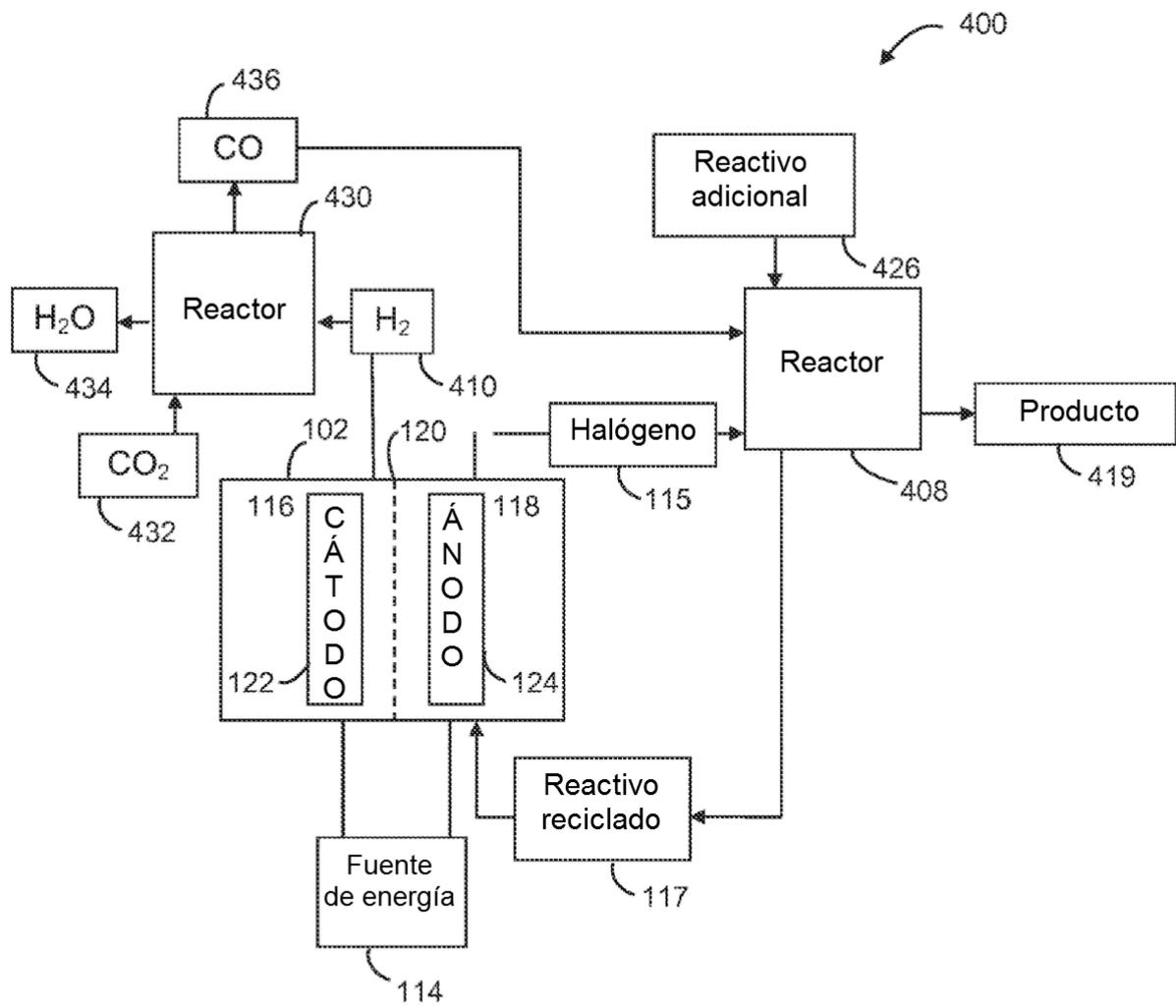


FIG. 4

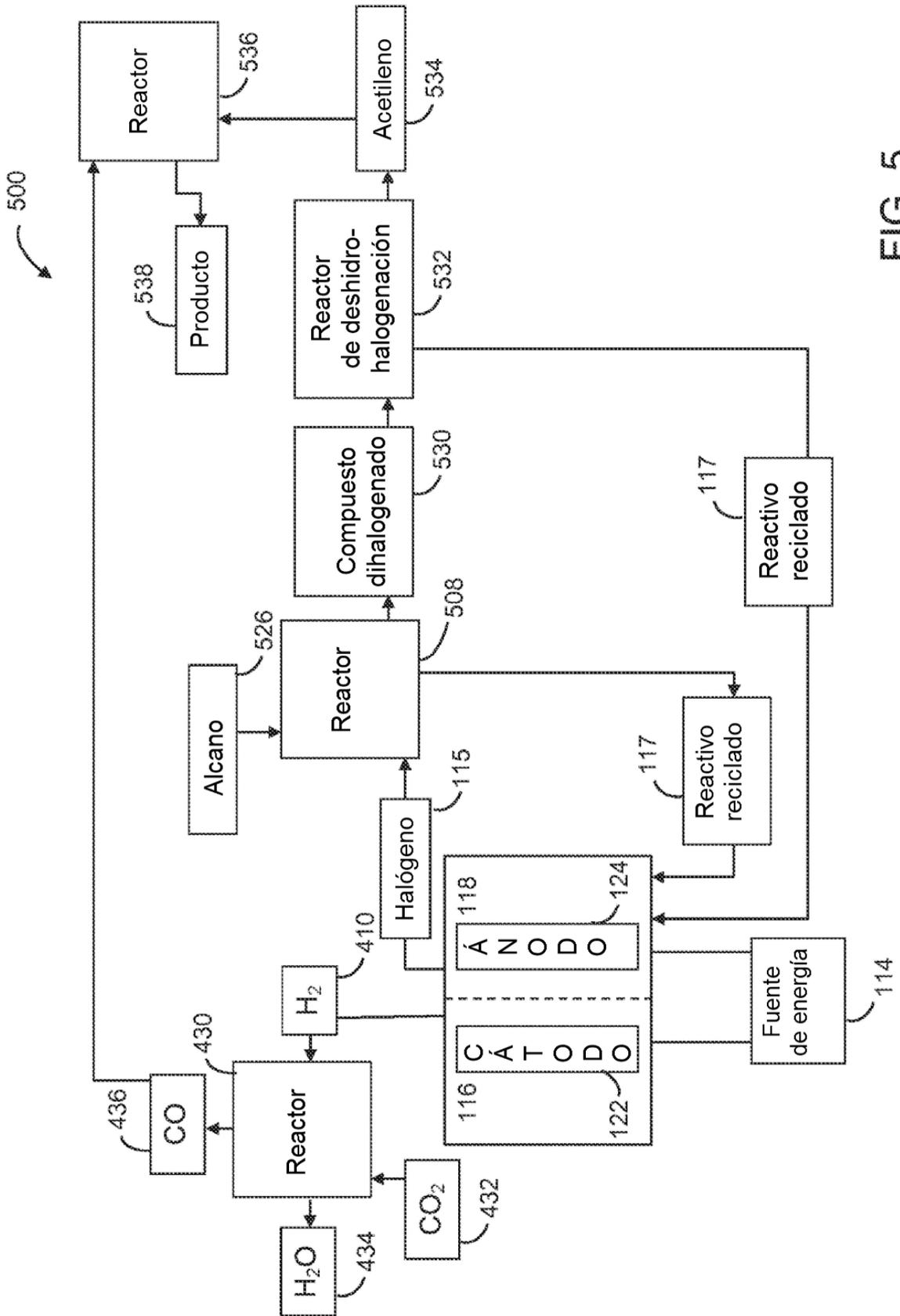


FIG. 5

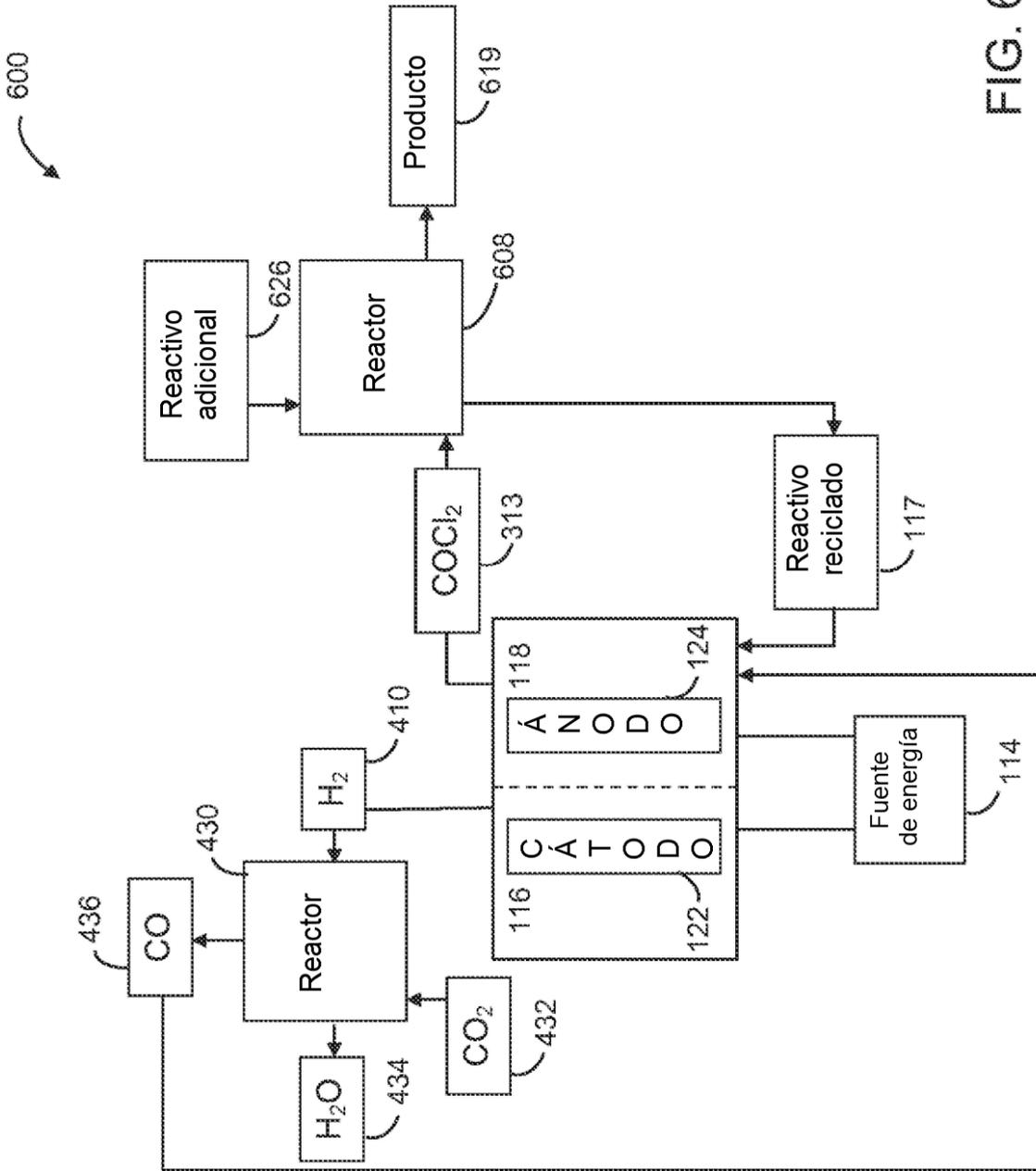


FIG. 6