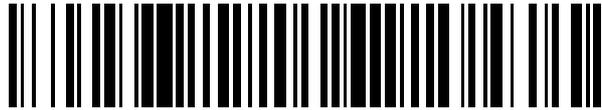


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 328**

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/US2013/053600**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14046797**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2013 E 13839027 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2897910**

54 Título: **Coproducción electroquímica de productos químicos mediante la utilización de una sal de haluro**

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 201213724807

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.07.2019

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 2 718 328 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

Coproducción electroquímica de productos químicos mediante la utilización de una sal de haluro

Campo técnico

5 La presente divulgación se refiere, en general, al campo de reacciones electroquímicas y, más en particular, a procedimientos para la coproducción electroquímica de un ácido carboxílico mediante el empleo de un reactivo reciclado.

Antecedentes

10 La combustión de combustibles fósiles en actividades tales como la generación eléctrica, transporte y fabricación produce miles de millones de toneladas de dióxido de carbono anualmente. Investigaciones desde 1970 indican que las concentraciones en aumento de dióxido de carbono en la atmósfera pueden ser las responsables de alterar el clima de la tierra, cambiando el pH del océano y otros efectos potencialmente adversos. Países de todo el mundo, incluidos los Estados Unidos, están buscando modos 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 tales como combustibles y productos químicos industriales. Si el dióxido de carbono se convierte usando energía de fuentes renovables, será posible tanto la mitigación de las emisiones de dióxido de carbono como la convención de energía renovable en una forma de producto químico que puede almacenarse para su uso posterior.

Sumario

20 La presente divulgación incluye un procedimiento para coproducir un ácido carboxílico como un primer producto y un compuesto halogenado como un segundo producto. El procedimiento para la coproducción de un ácido carboxílico y un compuesto halogenado, comprende las etapas de:

poner en contacto una primera región de una celda electroquímica que tiene un cátodo con un católito que comprende dióxido de carbono;

25 poner en contacto una segunda región de la celda electroquímica que tiene un ánodo con un ánolito que comprende un MX en el que M es un catión que incluye al menos uno de Na, K, Cs, Mg, Ca, iones de hidrógeno, iones de amonio de tetraalquilo, tales como tetrabutilamonio, tetraetilamonio, colina e iones de tetraalquilfosfonio tales como tetrabutilfosfonio, tetraetilfosfonio y, en general, $R_1R_2R_3R_4N$ o $R_1R_2R_3R_4P$ en el que de R_1 a R_4 son independientemente alquilo, cicloalquilo, alquilo ramificado y arilo, y X se selecciona de un grupo que consiste en F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos;

30 aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo suficiente para producir M-carboxilato recuperable a partir de la primera región de la celda electroquímica y un halógeno recuperable a partir de la segunda región de la celda electroquímica; hacer reaccionar el halógeno a partir de la segunda región de la celda electroquímica con al menos uno de alcano, un alqueno o un compuesto aromático para producir el compuesto halogenado y HX, reciclándose de nuevo HX a una cámara de acidificación;

35 hacer reaccionar el M-carboxilato con el HV mediante la cámara de acidificación para producir el ácido carboxílico y MX, reciclándose el MX a una entrada de la segunda región de la celda electroquímica.

El procedimiento para la coproducción de un primer producto y un segundo producto puede incluir la coproducción de un ácido carboxílico y al menos uno de alqueno, alquino, aldehído, cetona o un alcohol mientras que emplea una sal de haluro reciclada.

40 La presente divulgación incluye adicionalmente un sistema (no se reivindica) para la coproducción de un primer producto y un segundo producto. El sistema puede incluir una primera celda electroquímica, al menos un segundo reactor y una cámara de acidificación. El sistema para la coproducción de un primer producto y un segundo producto puede incluir la coproducción de un ácido carboxílico y al menos uno de alqueno, alquino, aldehído, cetona o un alcohol mientras que emplea una sal de haluro reciclada.

45 Se ha de entender que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son meramente ejemplares y explicativas y no son necesariamente limitantes de la presente divulgación. Los dibujos adjuntos, que se incorporan y forman parte de la memoria descriptiva, ilustran la materia objeto de la divulgación. Conjuntamente, las descripciones y dibujos sirven para explicar los principios de la divulgación.

Breve descripción de los dibujos

50 Las numerosas ventajas de la divulgación pueden comprenderse mejor por los expertos en la técnica haciendo referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La FIG. 1A es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con una realización de la presente divulgación;
 La FIG. 1B es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con una realización de la presente divulgación;
 La FIG. 2A es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con otra realización de la presente divulgación;
 La FIG. 2B es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con una realización de la presente divulgación;

La FIG. 3A es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con una realización adicional de la presente divulgación;

La FIG. 3B es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con una realización de la presente divulgación;

y

5 La FIG. 4 es un diagrama de bloques de un sistema de acuerdo con otra realización adicional de la presente divulgación.

Descripción detallada

Ahora se hará referencia en detalle a la materia objeto que se desvela, que se ilustra en los dibujos adjuntos.

10 Los sistemas y procedimientos de la presente divulgación pueden incluir una celda electroquímica que incluye una entrada de un reactivo reciclado para coproducir productos valiosos tanto en los lados de cátodo y ánodo de la celda electroquímica. En una realización, se puede reducir dióxido de carbono en una región de católito de la celda electroquímica en un carboxilato y una sal de haluro se oxida en una región de ánodo de la celda electroquímica en un halógeno. El carboxilato se puede alimentar en una cámara de acidificación junto con un haluro de hidrógeno para formar un ácido carboxílico y la sal de haluro. La sal de haluro se recicla, a continuación, en la región de ánodo de la celda electroquímica. El halógeno producido en el compartimento de ánodo se alimenta posteriormente en un segundo reactor junto con un alcano, alqueno, aromático u otro compuesto orgánico para producir un compuesto halogenado y un haluro de hidrógeno. El compuesto halogenado puede tratarse adicionalmente en un tercer reactor para producir un alqueno, alquino, aldehído, cetona o un alcohol. El tercer reactor también produce haluro de hidrógeno adicional, que puede alimentarse a la cámara de acidificación. En una realización, el procedimiento y sistema de la presente divulgación puede usar una fuente de dióxido de carbono, un alcano, alqueno, aromático u otro compuesto para producir eficazmente un alqueno, alquino, aldehído, cetona o un alcohol y un ácido carboxílico con el reciclado de la sal de haluro. El producto químico orgánico parcialmente oxidado en el procedimiento puede servir como la fuente de hidrógeno para la reducción de dióxido de carbono y acidificación del ácido carboxílico resultante. El orgánico puede, de este modo, oxidarse indirectamente mediante dióxido de carbono mientras que el dióxido de carbono se reduce por el orgánico de modo que se realizan dos o más productos simultáneamente. Ventajosamente, se puede reciclar el halógeno empleado para oxidar parcialmente un orgánico y proporcionar hidrógeno para la reducción de dióxido de carbono o acidificación de M-carboxilato.

Haciendo referencia a la FIG.1A, se muestra un diagrama de bloques de un sistema 100 de acuerdo con una realización de la presente divulgación. El sistema (o aparato) 100 incluye, en general, una celda electroquímica 102. La celda electroquímica 102 también puede denominarse como un recipiente, electrolizador o celda. La celda electroquímica 102 puede implementarse como una celda dividida. La celda dividida puede ser una celda electroquímica dividida y/o una celda fotoelectroquímica dividida. La celda electroquímica 102 puede incluir una primera región 116 y una segunda región 118. La primera región 116 y la segunda región 118 puede hacer referencia a un compartimento, sección o espacio generalmente encerrado o similar sin alejarse del alcance ámbito e 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 católito mediante el cual el dióxido de carbono que proviene de la fuente de dióxido de carbono 106 se incluye en el católito. La segunda región 118 puede incluir un anólito que puede incluir un MX 128 en el que M es al menos un catión y X se selecciona entre el grupo que consiste en F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos. Una fuente de energía 114 puede generar un potencial eléctrico entre el ánodo 124 y el cátodo 122. El potencial eléctrico puede ser un voltaje DC. La fuente de energía 114 puede configurarse para suministrar un voltaje variable o corriente constante a la celda electroquímica 102. El separador 120 puede controlar selectivamente un 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.

45 La celda electroquímica 102 es, en general, operativa para reducir dióxido de carbono en la primera región 116 en un M-carboxilato 130 recuperable a partir de la primera región 116, mientras que produce un halógeno 132 recuperable a partir de la segunda región 118.

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

Se contempla que la celda electroquímica 102 pueda incluir un primer extractor de producto (no se muestra) y un segundo extractor de producto (no se muestra). Los extractores de producto pueden implementar un extractor de producto orgánico y/o producto inorgánico. El primer extractor de producto (no se muestra) es, en general, operativo para extraer (separar) un producto desde la primera región 116. El segundo extracto de producto (no se muestra) puede extraer el segundo producto desde la segunda región 118. Se contempla que el primer extractor de producto y/o el segundo extracto de producto pueden implementarse con celda electroquímica 102 o puedan ubicarse de forma remota desde la celda electroquímica 102. Adicionalmente, se contempla que el primer extractor de producto y/o segundo extractor de producto puedan implementarse en una variedad de mecanismo y para proporcionar procedimientos de separación deseados, tales como destilación fraccional, sin alejarse del ámbito e intención de la presente divulgación. Se contempla adicionalmente que el producto extraído puede presentarse mediante un puerto

del sistema 100 para su posterior almacenamiento y/o consumo por otros dispositivos y/o procedimientos.

Un lado de ánodo de la reacción que se produce en la segunda región 118 de la celda electroquímica 102 puede incluir una entrada de un reactivo reciclado de MX 128. El MC 128 puede incluir una sal de haluro que puede ser un subproducto de una reacción de la cámara de acidificación 134. Por ejemplo, el MX 128 puede incluir una sal de haluro en la que M es un catión que incluye al menos uno de Na, K, Cs, Mg, Ca, iones de hidrógeno, iones de amonio de tetraalquilo tales como tetrabutilamonio, tetraetilamonio, colina e iones de tetraalquilfosfonio tales como tetrabutilfosfonio, tetraetilfosfonio y, en general, $R_1R_2R_3R_4N$ o $R_1R_2R_3R_4P$ en el que de R_1 a R_4 son independientemente alquilo, cicloalquilo, alquilo ramificado y arilo, y X se selecciona de un grupo que consiste en F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos. El lado ánodo de la reacción puede producir un halógeno 132 que puede presentarse al segundo reactor 108.

El sistema 100 puede incluir segundo reactor 108 que puede recibir halógeno 132 producido por la segunda región 118 de la celda electroquímica 102 después de su separación a partir de la segunda región mediante un segundo extractor de producto. El segundo reactor 108 puede hacer reaccionar halógeno 132 con un alcano, alqueno, aromático u otro compuesto 140 para producir un producto halogenado o compuesto intermediario halogenado 144 y HX 148. El HX 148 producido en la reacción puede ser otro reactivo reciclado que puede reciclarse en la cámara de acidificación 134 como una alimentación de entrada a la cámara de acidificación 134. Los ejemplos de productos halogenados incluyen compuestos monohalogenados, polihalogenados y perhalogenados para incluir cloroformo, hidrofluorocarbonos, bromoalcanos, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretano, bromobenceno, dibromobenceno, bromoetano, dicloroetano, cloruro de alilo, clorogenol, fluorotensioactivos, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, difluorometano o pentafluoroetano.

La cámara de acidificación 134 del sistema 100 hace reaccionar el HX 148 con el M-carboxilato 130 para producir ácido carboxílico 150 y MX 128, que se recicla como una entrada en la segunda región 118. El ácido carboxílico 150 puede hacerse reaccionar adicionalmente en un reactor adicional con H_2 para producir al menos uno de un compuesto más reducido. El ácido carboxílico 150 también puede hacerse reaccionar con un alcohol para fabricar un éster o diéster o para usarse en otros procedimientos químicos. El M-carboxilato 130 puede incluir M-oxalato, M-formiato, M-glicoxilato, M-glicolato o M-acetato en una realización.

En una realización que se muestra en la FIG. 1B, el sistema 100 incluye un reactor adicional, que se muestra como tercer reactor 152. El compuesto halogenado 144 puede alimentarse en el tercer reactor 152. En una realización, el tercer reactor 152 es un reactor de deshidrohalogenación. El tercer reactor 152 puede realizar una reacción de deshidrohalogenación del compuesto halogenado 144 en condiciones específicas para producir un segundo producto 156 de un alqueno o alquino. Ejemplos de productos derivados de la oxidación parcial mediante halogenación y deshalogenación en el segundo y tercer reactores son en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Alimentación orgánica	Producto(s) de oxidación
Metano	Metanol, formaldehído, ácido fórmico, etileno, compuestos de cadena más larga tales como etano
Etano	Etanol, acetaldehído, ácido acético, etilenglicol, etileno, acetileno, compuestos de cadena más larga tales como butano
Eteno (Etileno)	Acetileno
Propano	Propanol, isopropanol, propanona, acetona, ácido propanoico, ácido láctico, propilenglicol, propileno
Butano	Butanol, butano, butadieno
Isobutano	Isobutanol, isobutileno
Benceno	Fenol
Tolueno	Alcohol de bencilo, aldehído de bencilo, ácido benzoico
Xileno	Ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico
Benceno de etilo	Estireno

Una implementación ejemplar del sistema 100 se muestra en las FIG. 1A y 1B se muestra en la FIG. 2A. Se proporciona un sistema 200 para generar etileno 204 y ácido oxálico 206 a partir de un reactivo reciclado de bromuro de tetrabutilamonio (bromuro de TBA) 208 y dióxido de carbono 106. Se alimenta reactivo reciclado comprendido de bromuro de tetrabutilamonio (bromuro de TBA) 208 en la segunda región 118 de celda electroquímica 102, que forma bromuro 210. El bromuro 210 se extrae de la segunda región 118 y se alimenta en el segundo reactor 108 donde reacciona con etano 212 para formar bromoetano 214 y bromuro de hidrógeno 216. Cualquier subproducto de la halogenación, tal como 1,1 dibromoetano o 1,2 dibromoetano, puede separarse y comercializarse como un

producto separado, hidrogenarse de nuevo a etano para su reciclado o convertirse catalíticamente en bromoetano. El bromuro de hidrógeno 216 se recicla en la cámara de acidificación 134. El bromoetano 214 se alimenta en el tercer reactor 152, que puede ser un reactor de deshidrohalogenación. El bromoetano 214 se deshidrohalogena para formar etileno 204.

- 5 El lado cátodo 122 de la reacción de la realización que se muestra en la FIG: 2A incluye la reducción de dióxido de carbono en presencia de cationes de tetrabutilamonio a partir de la reacción en la segunda región 118, para formar oxalato de tetrabutilamonio 218. El oxalato de tetrabutilamonio 218 se alimenta en la cámara de acidificación 134 donde reacciona con el bromuro de hidrógeno reciclado 216 para producir ácido oxálico 206 y bromuro de tetrabutilamonio 208. El bromuro de tetrabutilamonio 208 se recicla en la segunda región 118. El ácido oxálico 206
10 puede hacerse reaccionar adicionalmente en una cámara de hidrogenación térmica con H₂ para formar un producto de carbono más reducido, tal como ácido glioxílico, ácido glicólico, glioxal, glicolaldehído, etilenglicol, etanol, ácido acético, acetaldehído, etano o etileno.

En otra realización que se muestra en la FIG. 2B, se puede suministrar agua 220 en el tercer reactor 152 junto con el bromoetano 214 para producir etanol 222 y bromuro de hidrógeno 216.

- 15 Se proporciona una realización adicional de un sistema de acuerdo con la presente divulgación en las FIG. 3A y 3B que incluye celda electroquímica 102, segundo reactor 108, tercer reactor 152 y una celda de acidificación electroquímica 302. El sistema 300 puede usarse para formar un alcano, alqueno, alquino, aldehído, cetona o un alcohol mientras que produce simultáneamente un ácido carboxílico.

- 20 Tal como se muestra en las FIG: 3A y 3B, la celda electroquímica 102 es, en general, operativa para reducir dióxido de carbono en la primera región 116 en M-carboxilato 130 mientras que oxida MX 128 en la segunda región 118 para producir un halógeno 132 recuperable a partir de la segunda región 118. De forma específica, un lado de ánodo de la reacción que se produce en la segunda región 118 de la celda electroquímica 102 puede incluir la recepción de una entrada de reactivo reciclado, MX 128. El lado ánodo de la reacción puede producir un halógeno 132 que puede presentarse al segundo reactor 108.

- 25 El segundo reactor 108 puede hacer reaccionar halógeno 132 con un alcano, alqueno, aromático u otro compuesto orgánico 140 para producir un compuesto halogenado 144 y HX 148. El HX 148 puede ser otro reactivo reciclado que puede reciclarse en la celda de acidificación electroquímica 302 como una alimentación de entrada a la celda de acidificación electroquímica 302. El compuesto halogenado 144 puede alimentarse en el tercer reactor 152. El tercer reactor 152 puede recibir un compuesto cáustico 304 generado a partir de la celda de acidificación electroquímica 302. El compuesto cáustico 304 puede reaccionar con el compuesto halogenado 144 en un disolvente con base acuosa o no acuosa, tal como alcohol, 220 para producir un segundo producto 156 así como MX 128. Si la reacción se produce en la presencia de un disolvente acuoso, el segundo producto 156 puede ser un alcohol. Si la reacción se produce en presencia de un disolvente a base de alcohol no acuoso, el segundo producto 156 puede ser un alqueno o alquino. El MX 128 producido en el tercer reactor 152 puede reciclarse en la segunda región 118 de la
35 celda electroquímica 102.

El compuesto cáustico 304 puede incluir MOH en una realización, en la que M representa el catión usado en la reacción. Un ejemplo de MOH puede incluir NaOH o KOH en una realización. El compuesto cáustico 304 puede incluir una base metálica cáustica en una realización.

- 40 Mientras tanto, la fuente de dióxido de carbono 106 puede proporcionar dióxido de carbono a la primera región 116 de la celda electroquímica 102. En algunas realizaciones, el dióxido de carbono se introduce directamente en la región 116 que contiene el cátodo 122. Se reduce dióxido de carbono en la primera región 116 y reacciona con los iones de la reacción de ánodo para producir M-carboxilato 130. El M-carboxilato 130 puede extraerse de la primera región 116 y alimentarse en una celda de acidificación electroquímica 302.

- 45 La celda de acidificación electroquímica 302 puede incluir una primera región 316 y una segunda región 318. La primera región 316 y la segunda región 318 puede hacer referencia a un compartimento, sección o espacio generalmente encerrado y similar sin alejarse del alcance e intención de la presente divulgación. La primera región 316 puede incluir un cátodo 322. La segunda región 318 puede incluir un ánodo 324. La primera región 316 puede incluir un cátodo que comprende agua. La segunda región 318 puede incluir un ánodo que puede incluir HX 148, que se proporciona a partir del segundo reactor 108 y/o el tercer reactor 152 y se recicla al ánodo. Una fuente de
50 energía 314 puede generar un potencial eléctrico entre el ánodo 324 y el cátodo 322. La celda de acidificación electroquímica también puede incluir una región de acidificación 330. Un primer separador 332 y un segundo separador 333 pueden controlar selectivamente un flujo de iones entre la primera región 316, la región de acidificación 330 y la segunda región 318. El primer separador 332 y el segundo separador 333 puede incluir una membrana conductora de iones o material de diafragma.

- 55 La celda de acidificación electroquímica 302 puede recibir tres entradas distintas. En primer lugar, M-carboxilato 130 producido por la primera región 116 de la celda electroquímica 102 puede alimentarse en la región de acidificación 330 de la celda de acidificación electroquímica 302 donde se acidifica para formar el primer producto, ácido carboxílico 150, que libera cationes M que se transportan a la primera región 316. En segundo lugar, se puede

reciclar HX 148 a partir del segundo reactor 108 en la segunda región 318 de la celda de acidificación electroquímica 302 para formar más de halógeno, liberación de cationes H^+ o protones, para su transporte en la región de acidificación 330. Los protones desplazan o reemplazan los cationes M del M-carboxilato en la región de acidificación 330, que entonces pasan a través de la membrana 332 en la región 316 del cátodo. El halógeno 316 producido en la segunda región 318 de la celda de acidificación electroquímica 302 se retira, a continuación, de la segunda región 318 y se recicla como una entrada al segundo reactor 108. Una tercera entrada en la celda de acidificación electroquímica 302 puede incluir una fuente de agua 338 que se alimenta a la primera región 316. El agua 338 se reduce a H_2 y OH^- en el cátodo 322, y el OH^- reacciona con los cationes M que pasan desde la región de acidificación a través de la membrana 332 para formar el compuesto cáustico 304. El compuesto cáustico 304 se retira, a continuación, de la primera región 316 y puede reciclarse como una entrada en el tercer reactor 152. H_2 336 también puede producirse en la primera región.

En una realización que se muestra en la FIG. 3B, el sistema 300 puede incluir un reactor adicional que incluye una cámara de hidrogenación térmica 334. La cámara de hidrogenación térmica 334 puede reaccionar el H_2 336 producido en la primera región de la celda de acidificación electroquímica 302 así como el primer producto, ácido carboxílico 150 producido en la región de acidificación 330 de la celda de acidificación electroquímica 302 para producir un tercer producto 337. El tercer producto puede incluir ácido glioxílico, ácido glicólico, glioxal, glicolaldehído, ácido acético, acetaldehído, etanol, etano, etileno o etilenglicol.

Se proporciona una realización adicional de un sistema de acuerdo con la presente divulgación en la FIG. 4 que incluye una primera celda electroquímica 102, segundo reactor 108, tercer reactor 152, una segunda celda electroquímica 402 y una cámara de hidrogenación térmica 334. El sistema 400 puede usarse para formar un alqueno, alquino, aldehído, cetona o un alcohol (segundo producto 406) mientras que produce simultáneamente al menos un ácido glioxílico, ácido glicólico, glioxal, glicolaldehído, ácido acético, acetaldehído, etanol, etano, etileno o etilenglicol (tercer producto 404).

Como se muestra en la FIG. 4, la primera celda electroquímica 102 es, en general, operativa para reducir dióxido de carbono en la primera región 116 en M-carboxilato 130 recuperable a partir de la primera región 116, mientras que oxida MX 128 en la segunda región 118 para producir un halógeno 132 recuperable a partir de la segunda región 118. El halógeno 132 puede extraerse de la segunda región 118 e introducirse en un segundo reactor.

El segundo reactor 108 puede hacer reaccionar halógeno 132 con un alcano, alqueno, aromático u otro compuesto aromático 140 para producir un compuesto halogenado 144 y HX 148. Se puede reciclar, a continuación HX 148 en una cámara de acidificación 134 como una alimentación de entrada a la cámara de acidificación 134. El compuesto halogenado 144 puede alimentarse en el tercer reactor 152. El tercer reactor 152 puede recibir un compuesto cáustico 304 reciclado a partir de la segunda celda electroquímica de dos compartimentos 402. El compuesto cáustico 304 reacciona con el compuesto halogenado 144 en el tercer reactor para producir un segundo producto 406 así como MX 128. El MX 128 puede reciclarse como una alimentación de entrada en una segunda región 418 de la segunda celda electroquímica 402.

Si la reacción del compuesto halogenado 144 y el compuesto cáustico 304 en el tercer reactor 152 se produce en presencia de agua, el segundo producto 406 puede ser un alcohol. Si la reacción se produce en la presencia de un disolvente no acuoso, tal como un alcohol, el segundo producto 406 puede ser un alqueno o alquino. En una realización, el segundo producto 406 es etanol. En otra realización, el segundo producto 406 es etileno. En otra realización, el segundo producto es fenol derivado de benceno. En otra realización más, el segundo producto es isopropanol derivado de propano o propileno.

El MX 128 producido en el tercer reactor 152 puede reciclarse como una alimentación de entrada en una segunda región 418 de la segunda celda electroquímica 402. La segunda celda electroquímica 402 puede incluir una primera región 416 y una segunda región 418. La primera región 416 puede incluir un cátodo 422. La segunda región 418 puede incluir un ánodo 424. La primera región 416 puede incluir un cátodo que comprende agua. La segunda región 318 puede incluir un ánodo que puede incluir MX 128, que se proporciona a partir del tercer reactor 152 y se recicla al ánodo. Una fuente de energía 414 puede generar un potencial eléctrico entre el ánodo 424 y el cátodo 422. Un separador 420 puede controlar el flujo de iones entre la primera región 416 y la segunda región 418.

La segunda celda electroquímica 402 puede recibir una entrada del MX 128 producido en el tercer reactor 152 como una alimentación de entrada en la segunda región 418 de la segunda celda electroquímica 402 en la que se oxida para producir halógeno 132, liberando cationes M a transportar a través del separador 420 a la primera región 416. El halógeno 132 se retira, a continuación, de la segunda región 418 y se recicla como una entrada en el segundo reactor 108. Una entrada adicional en la segunda celda electroquímica 402 puede incluir agua 405 que se alimenta a la primera región 416. El agua 405 se reduce a H_2 y OH^- en el cátodo 422. Los iones de hidróxido de OH^- reaccionan con cationes M proporcionado por la reacción en la segunda región 418 para formar el compuesto cáustico 304. El compuesto cáustico 304 se retira, a continuación, de la primera región 416 y puede reciclarse como una entrada en el tercer reactor 152. H_2 336 también puede producirse en la primera región, que puede reciclarse como una alimentación de entrada en la cámara de hidrogenación térmica 334. El hidrógeno para la cámara de hidrogenación térmica 334 puede suministrarse de otras fuentes también.

El lado de cátodo de la reacción en la primera celda electroquímica 102 consiste en la reducción de dióxido de carbono proporcionado por fuente de dióxido de carbono 106 junto con iones de la reacción sobre el lado de ánodo para formar M-carboxilato 130. El M-carboxilato 130 puede retirarse de la primera región 116 e introducirse en la cámara de acidificación 134. La cámara de acidificación 134 hace reaccionar el HC 148 proporcionado por el
 5 segundo reactor 108 con el M-carboxilato 130 para producir el ácido carboxílico 150 (primer producto) y MX 128. El MX 128 se recicla como una entrada a la segunda región. El ácido carboxílico 150 se alimenta, a continuación, a la cámara de hidrogenación térmica 334.

El primer producto, ácido carboxílico 150 de la cámara de acidificación 134 se alimenta, a continuación, a la cámara de hidrogenación térmica 334 en la que reacciona con H₂ 336 proporcionado por la primera región 416 de la
 10 segunda celda electroquímica 402 para producir el tercer producto 404. Se puede proporcionar H₂ adicional de otra fuente.

Se contempla que una alimentación de recepción incluye diversos mecanismos para recibir un suministro de un producto, sea en porciones continuas, casi continuas o discontinuas.

Se contempla adicionalmente que la estructura y funcionamiento de las celdas electroquímicas 102 y 402 así como la celda de acidificación electroquímica 302 y puedan ajustarse para proporcionar resultados deseados. Por ejemplo,
 15 las celdas electroquímicas pueden funcionar a elevadas temperaturas, tales como presión por encima de la presión atmosférica que puede aumentar la eficacia de corriente y permitir el funcionamiento de la celda electroquímica a densidades de corriente superiores.

Adicionalmente, el cátodo 122 y ánodo 124 pueden incluir estructuras de electrodos de alta área superficial con un volumen de vacío que puede variar del 30 % al 98 %. El porcentaje de volumen vacío de electrodos puede hacer referencia al porcentaje de espacio hueco que el electrodo no está ocupando en el espacio de volumen total del electrodo. La ventaja en el uso de un electrodo de alto volumen vacío es que la estructura tiene un descenso de presión inferior para el flujo líquido a través de la estructura. El área superficial específica de la estructura de base de electrodos puede ser de 2 cm²/cm³ a 500 cm²/cm³ o superior. El área superficial específica de electrodos es una
 20 relación del área superficial de la estructura de electrodos base dividida por el volumen físico total del electrodo en su totalidad. Se contempla que las áreas superficiales también pueden definirse como un área total del sustrato base de electrodos en comparación con el área geométrica proyectada de la placa de soporte de distribución/conductora de corriente, con un intervalo preferente de 2x a 1000x o más. El área superficial activa total real de la estructura de electrodo es una función de las propiedades del catalizador de electrodos depositado sobre la estructura de electrodos física que puede ser de 2 a 1000 veces superior en área superficial que la estructura de base de electrodos física.
 25

El cátodo 122 puede seleccionarse de un número de materiales de alta área superficial que incluyen cobre, aceros inoxidables, metales de transición y sus aleaciones y óxidos, carbono y silicón, que puede recubrirse adicionalmente con una capa de material que puede ser un metal conductor o semiconductor. La estructura base del cátodo 122 puede estar en la forma de materiales en polvo fibrosos, reticulados o sinterizados fabricados a partir de metales, carbono u otros materiales conductores que incluyen polímeros. Los materiales pueden ser una pantalla muy fina de plástico incorporada contra el lado de cátodo de la membrana para evitar que la membrana 120 entre en contacto directamente con la estructura de cátodo de alta área superficial. La estructura de cátodo de alta área superficial puede presionarse mecánicamente contra una placa de soporte de distribución de corriente de cátodos,
 35 que puede estar compuesto de material que tiene la misma composición superficial que el cátodo de alta área superficial.
 40

Además, el cátodo 122 puede ser un electrodo conductor adecuado, tal como aleaciones de Al, Au, Ag, Bi, C, Cd, Co, Cr, Cu, Cu (por ejemplo, latón y bronce), Ga, Hg, In, Mo, Nb, Ni, NiCo₂O₄, aleaciones de Ni (por ejemplo, Ni 625, NiHX), aleaciones de Ni-Fe, Pb, aleaciones de Pd (por ejemplo, PdAg), Pt, aleaciones de Pt (por ejemplo, PtRh), Rh, Sn, aleaciones de Sn (por ejemplo, SnAg, SnPb, SnSb), Ti, V, W, Zn, acero inoxidable (SS) (por ejemplo, SS 2205, SS 304, SS 316, SS 321), acero austenítico, acero ferrítico, acero dúplex, acero martensítico, Nicromo (por ejemplo, NiCr 60:16 (con Fe)), elgiloy (por ejemplo, Co-Ni-Cr), p-Si degenerativamente dopado, p-Si:As degenerativamente dopado, p-Si:B degenerativamente dopado, n-Si degenerativamente dopado, n-Si:As degenerativamente dopado y n-Si:B degenerativamente dopado. Estos metales y sus aleaciones se pueden usar como recubrimientos catalíticos sobre los diversos sustratos de metal. Otros electrodos conductores pueden implementarse para cumplir los criterios de una aplicación particular. Para reducciones fotoelectroquímicas, el cátodo 122 puede ser un electrodo semiconductor tipo p, tal como p-GaAs, p-GaP, p-InN, p-InP, p-CdTe, p-GaInP₂ y p-Si, o un semiconductor tipo n, tal como n-GaAs, n-GaP, n-InN, n-InP, n-CdTe, n-GaInP₂ y n-Si. Otros electrodos semiconductores pueden implementarse para cumplir los criterios de una aplicación particular incluyen, aunque no de forma limitativa, CoS, MoS₂, TiB, WS₂, SnS, Ag₂S, CoP₂, Fe₃P, Mn₃P₂, MoP, Ni₂Si, MoSi₂, WSi₂, CoSi₂, Ti₄O₇, SnO₂, GaAs, GaSb, Ge y CdSe.
 45
 50
 55

El católito puede incluir un intervalo de pH de 1 a 12 cuando se emplean disolventes acuosos, preferentemente de pH 4 a pH 10. El pH operativo seleccionado puede ser una función de cualquier catalizador utilizado en el funcionamiento de la celda electroquímica 102. Preferentemente, el católito y los catalizadores pueden seleccionarse para evitar la corrosión en la celda electroquímica 102. El católito puede incluir catalizadores homogéneos. Los
 60

5 catalizadores homogéneos se definen como aminas heterocíclicas aromáticos y pueden incluir, pero sin limitación, piridinas e imidazoles sustituidos y sin sustituir. Las piridinas e imidazoles sustituidos pueden incluir, aunque no de forma limitada a, piridinas e imidazoles mono y di-sustituidos. Por ejemplo, catalizadores adecuados puede incluir compuesto mono y di-sustituidos de alquilo inferior (por ejemplo, C₁-C₁₀) de cadena lineal o cadena ramificada tales como 2-metilpiridina, 4-tercbutil piridina, 2,6 dimetilpiridina (2,6-lutidina); bipyridinas, tales como 4,4'-bipyridina; piridinas amino-sustituidas, tales como 4-dimetilamino piridina; y piridinas hidroxil-sustituidos (por ejemplo, 4-hidroxi-piridin) y quinolinas o isoquinolinas sustituidas o sin sustituir. Los catalizadores también pueden incluir de forma adecuada aminas heterocíclicas de di-nitrógeno sustituidas o sin sustituir, tales como pirazina, piridazina y pirimidina. Otros catalizaciones incluyen, en general, azoles, imidazoles, indoles, oxazoles, tiazoles, especies sustituidas y aminas multi-anillo complejas tales como adenina, pterina, pteridina, benzimidazol, fenotrolina y similares.

10 El católito puede incluir un electrolito. Los electrolitos de católitos pueden incluir bicarbonato de metal alcalino, carbonatos, sulfatos, fosfatos, boratos e hidróxidos. El electrolito puede comprender uno o más de Na₂SO₄, KCl, NaNO₃, NaCl, NaF, NaClO₄, KClO₄, K₂SiO₃, CaCl₂, un catión de guanidinio, un catión H, un catión de metal alcalino, un catión de amonio, un catión de alquilamonio, un catión de amonio de tetraalquilo, un anión de haluro, una amina de alquilo, 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, son preferentes las sales de bromuro tales como NaBr o KBr.

15 El católito puede incluir adicionalmente un disolvente acuoso o no acuoso. Un disolvente acuoso puede incluir más del 5 % de agua. Un disolvente no acuoso puede incluir como mucho un 5 % de agua. Un disolvente puede contener uno o más agua, un disolvente prótico o un disolvente polar aprótico. Disolventes representativos incluyen metanol, etanol, acetonitrilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, N,N-dimetilacetamida, dimetoxietano, dimetil éster de dietilenglicol, butirolnitrilo, 1,2-difluorobenceno, γ -butirolactona, N-metil-2-pirrolidona, sulfonato, 1,4-dioxano, nitrobenzoceno, nitrometano, anhídrido acético, líquidos iónicos y mezclas de los mismos.

20 En una realización, una tasa de flujo de católito/anólito puede incluir un intervalo de tasa de flujo de área transversal de católito/anólito tal como 2 - 3.000 gpm/ft² o más (0,0076 - 11,36 m³/m²). Un intervalo de velocidad de flujo puede ser de 0,002 a 20 ft/s (0,0006 a 6,1 m/s). El funcionamiento del católito de la celda electroquímica a una presión de funcionamiento superior permite más dióxido de carbono disuelto para disolverse en la solución acuosa. Normalmente, las celdas electroquímicas pueden funcionar a presiones de hasta aproximadamente 20 a 30 psig en diseños apilado multi-celda, aunque con modificaciones, las celdas electroquímicas pueden funcionar hasta a 100 psig. La celda electroquímica puede hacer funcionar el anólito al mismo intervalo de presión para minimizar el diferencial de presión en el separador 120 o membrana que separa las dos regiones. Se pueden emplear diseños electroquímicos especiales para hacer funcionar unidades electroquímicas a presiones de funcionamiento superiores de hasta aproximadamente de 60 a 100 atmósferas o superiores, que se encuentra en el intervalo de funcionamiento de CO₂ líquido y CO₂ supercrítico.

25 En otra realización, una porción de una corriente de reciclado de católitos puede presurizarse por separado usando una restricción de flujo con presión trasera o usando una bomba, con inyección de CO₂, de modo que la corriente presurizada se inyecta, a continuación, en la región de católito de la celda electroquímica que puede aumentar la cantidad de CO₂ disuelto en la solución acuosa para mejorar el rendimiento de conversión. Además, la generación de microburbujas de dióxido de carbono se puede llevar a cabo mediante diversos medios en la corriente de reciclado de católitos para maximizar la solubilidad de dióxido de carbono en la solución.

30 El católito puede hacerse funcionar a un intervalo de temperatura de -10 a 95 °C, más preferentemente 5 - 60 °C. La temperatura inferior se limitará por los católitos usados y sus puntos de congelación. En general, cuanto menor sea la temperatura, mayor será la solubilidad de CO₂ en una fase de solución acuosa del católito, que ayudaría a la obtención de una mayor conversión y eficacias de corriente. El inconveniente es que el funcionamiento de voltajes de celdas electroquímicas puede ser superior, de modo que hay una optimización que se realizaría para producir los productos químicos en los costes de funcionamiento más bajos. Además, el católito puede requerir enfriamiento, de modo que puede emplearse un intercambiador térmico externo, fluyendo una porción o la totalidad, del católito a través del intercambiador térmico y usando agua de enfriamiento para retirar el calor y controlar la temperatura del católito.

35 Las temperaturas de funcionamiento del anólito pueden ser los mismos intervalos que los intervalos del católito y pueden encontrarse en un intervalo de 0 °C a 95 °C. Además, el anólito puede requerir enfriamiento, de modo que puede emplearse un intercambiador térmico externo, fluyendo una porción o la totalidad, del anólito a través del intercambiador térmico y usando agua de enfriamiento para retirar el calor y controlar la temperatura del anólito.

40 Las celdas electroquímicas pueden incluir diversos tipos de diseños. Estos diseños pueden incluir diseños de cero hueco con un hueco finito o cero entre los electrodos y la membrana, diseños de flujo por y flujo a través con un electrolito de católito de recirculación que utiliza diversos materiales de cátodos de alta área superficial. La celda electroquímica puede incluir co-corriente y contra-corriente inundada empaquetada y diseños de aspersión con los diversos materiales de cátodos de alta área superficial. Además, los diseños apilados bipolares y diseños de celda de alta presión también se pueden emplear para las celdas electroquímicas.

Los electrodos de ánodos pueden ser los mismos que los electrodos de cátodos o distintos. Los ánodos 124, 324 y 424 puede incluir recubrimientos electrocatalíticos aplicados a las superficies de la estructura de ánodo de base. Los anólitos pueden ser los mismos que los católitos o distintos. Los electrolitos de anólitos pueden ser los mismos que los electrolitos de católitos o distintos. El anólito puede comprender disolvente. El disolvente de anólito puede ser el mismo que el católito distinto. Por ejemplo, para Hbr, anólitos ácidos y agua oxidante que genera oxígeno, los recubrimientos electrocatalíticos preferentes pueden incluir óxidos de metales preciosos tales como rutenio y óxidos de iridio, así como platino y oro y sus combinaciones como metales y óxidos sobre sustratos de metal de válvula tales como titanio, tántalo, zirconio o niobio. Para química de ánodos de bromo y yodo, el carbono y el grafito son particularmente adecuados para su uso como ánodos. También se puede usar material de carbono unido polimérico. Para otros anólitos, 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. Estructuras de ánodo de alta área superficial pueden usarse que ayudarían a promover las reacciones en las superficies de los ánodos. El material de base de ánodo de alta área superficial puede encontrarse en una forma reticulada compuesta de fibras, polvo sinterizado, pantallas sinterizadas y similares y puede sinterizarse, soldarse o conectarse mecánicamente a una placa de soporte de distribución de corriente que se usa normalmente en conjuntos de celdas electroquímicas bipolares. Además, la estructura de ánodo reticulada de alta área superficial también puede contener áreas en las que los catalizadores adicionales aplicados sobre o cerca de las superficies activas electrocatalíticas de la estructura de superficie de ánodos para potenciar y promover reacciones que pueden producirse en la solución en masa lejos de la superficie de ánodo de modo que la reacción entre bromo y el reactivo a base de carbono se introduce en el anólito. La estructura de ánodo puede gradarse, de modo que la densidad de puede variar en la dirección vertical u horizontal para permitir una fuga de gases más sencilla desde la estructura de ánodo. En esta gradación, puede haber una distribución de partículas de materiales mezclado en la estructura de ánodo que pueden contener catalizadores, tales como catalizadores de haluro de metal u óxido de metal tales 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 anólitos que comprenden electrolitos alcalinos o de hidróxido, los ánodos pueden incluir carbono, óxidos de cobalto, aceros inoxidables y sus aleaciones y combinaciones.

El separado también denominado como una membrana, entre una primera región y una segunda región, puede incluir membranas tipo de intercambio de cationes iones. Pueden ser preferentes las membranas de intercambio de cationes iones que tienen una alta eficacia de rechazo de aniones. Ejemplos de tales membranas de intercambio de cationes iones pueden incluir membranas de intercambio iónico a base de ácido sulfónico perfluorado tales como la serie N117 y N120 de tipo no reforzado de la marca DuPont Nafion®, más preferentemente, tipos N324 y N424 reforzados con fibras PTFE y membranas similares relacionados fabricadas por empresas japonesas con los nombres comerciales del proveedor tales como AGC Engineering (Asahi Glass) con el nombre comercial de Flemion®. Otras membranas de intercambio iónico perfluorado multicapa usadas en la industria cloroalcalina pueden tener una construcción bicapa de una capa de membrana a base de ácido sulfónico unida a una capa de membrana a base de ácido carboxílico, que funciona eficazmente con un anólito y católito por encima de pH de aproximadamente 2 o superior. Estas membranas pueden tener una eficacia de rechazo de aniones superior. Estas se comercializan por DuPont con su nombre comercial de Nafion® como la serie N900, tal como la serie N90209, N966, N982 y la serie 2000, tal como la serie N2010, N2020 y N2030 y todos sus tipos y subtipos. Las membranas a base de hidrocarburos, que están fabricadas a partir de diversos materiales de intercambio de cationes iones también se pueden usar si el rechazo de aniones no es tan deseable, tal como las comercializadas con Sybron con su nombre comercial de Ionac®, AGC Engineering (Asahi Glass) con su nombre comercial de Selemion® y Tokuyama Soda, entre otros en el mercado. También se pueden emplear membranas a base de cerámica, incluidas aquellas que se denominan con el nombre general de NASICON (para conductores super-iónicos de sodio) que son químicamente estable sobre una amplia gama de Ph de diversos productos químicos y que transporta selectivamente iones de sodio, la composición es $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, así como otras membranas conductoras a base de cerámica basadas a base de óxidos de titanio, óxidos de zirconio y óxidos de itrio, así como óxido de aluminio beta. Membranas alternativas que se pueden usar son aquellas con estructuras principales distintas tales como membranas de polifosfaceno y de polifosfaceno sulfonado además de membranas a base de éter de corona. Preferentemente, la membrana o separador es químicamente resistente al anólito y católito y funciona a temperatura inferiores a 600 grados C y más preferentemente inferiores a 500 grados C.

Una tasa de generación de reactivo formado en el compartimento de anólito a partir de la reacción de ánodo se contempla que es proporcional a la corriente aplicada a la celda electroquímica. La salida de producto de anólito en este intervalo puede ser tal de modo que la corriente de salida contiene poco o no contiene bromo libre en la salida de producto o puede contener bromo no reaccionado. El funcionamiento del extractor y su procedimiento de separación seleccionado, por ejemplo, destilación fraccional, los productos reales producidos y la selectividad se puede ajustar para obtener características deseadas. Cualquiera de los componentes no reaccionados se reciclaría en la segunda región.

De manera similar, una tasa de la generación del producto de reacción de dióxido de carbono electroquímico formado, tal como CO, se contempla que sea proporcional a la corriente aplicada con respecto a la celda electroquímica. La tasa de la entrada o alimentación de la fuente de dióxido de carbono 106 debe alimentarse en una proporción con respecto a la corriente aplicada. La eficacia de reacción de cátodo determinaría la formación teórica máxima en moles del producto de reducción de dióxido de carbono. Se contempla que la relación de

alimentación de dióxido de carbono con respecto a los moles teóricos de producto de reducción de dióxido de carbono formado se encontraría en un intervalo de 100:1 a 2:1 y, preferentemente, en el intervalo de 50:1 a 5:1, en el que el dióxido de carbono supera el teórico requerido para la reacción de cátodo. El exceso de dióxido de carbono se separaría, entonces y se reciclaría de nuevo a la primera región 116.

- 5 En la presente divulgación, los procedimientos que se desvelan pueden implementarse como conjuntos de instrucciones o software legible por un dispositivo. Además, se entiende que el orden específico o jerarquía de etapas en los procedimientos desvelados son ejemplos de enfoques ejemplares. Basándose en preferencias de diseño, se entiende que el orden específico o jerarquía de etapas en el procedimiento puede disponerse mientras que se mantenga dentro de la materia objeto desvelada. Las reivindicaciones del procedimiento adjuntas presentan
- 10 elementos de las diversas etapas en un orden de muestra y no significa necesariamente que queden limitadas al orden o jerarquía específico presentado.

- Se cree que la presente divulgación y muchas de sus ventajas acompañantes se entenderán mediante la anterior descripción y resultará evidente que se pueden realizar diversos cambios en la forma, construcción y disposición de los componentes ni alejarse de la materia objeto desvelada o sin sacrificar ninguna de sus ventajas importantes. La
- 15 forma descrita es únicamente explicativa y es la intención de las siguientes reivindicaciones englobar e incluir tales cambios.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de coproducción de un ácido carboxílico y un compuesto halogenado, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

5 poner en contacto una primera región de una celda electroquímica que tiene un cátodo con un católito que comprende dióxido de carbono; poner en contacto una segunda región de la celda electroquímica que tiene un ánodo con un anólito que comprende un MX en el que M es un catión que incluye al menos uno de Na, K, Cs, Mg, Ca, iones de hidrógeno, iones de amonio de tetraalquilo, tales como tetrabutilamonio, tetraetilamonio, colina e iones de tetraalquilfosfonio tales como tetrabutilfosfonio, tetraetilfosfonio y, en general, $R_1R_2R_3R_4N$ o $R_1R_2R_3R_4P$ en el que de R_1 a R_4 son independientemente alquilo, cicloalquilo, alquilo ramificado y arilo, y X se selecciona de un grupo que consiste en F, Cl, Br, I y mezclas de los mismos;

10 aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo suficiente para producir M-carboxilato recuperable a partir de la primera región de la celda electroquímica y un halógeno recuperable a partir de la segunda región de la celda electroquímica; hacer reaccionar el halógeno a partir de la segunda región de la celda electroquímica con al menos uno de alcano, un alqueno o un compuesto aromático para producir el compuesto halogenado y HX, reciclándose de nuevo HX a una cámara de acidificación;

15 hacer reaccionar el M-carboxilato con el HV mediante la cámara de acidificación para producir el ácido carboxílico y MX, reciclándose el MX a una entrada de la segunda región de la celda electroquímica.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además:

20 hacer reaccionar el compuesto halogenado mediante un tercer reactor para producir un segundo producto y HX, reciclándose de nuevo HX a la cámara de acidificación.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además:

alimentar el ácido carboxílico a la cámara de hidrogenación térmica, comprendiendo la cámara de hidrogenación térmica H_2 ; y formar un tercer producto en la cámara de hidrogenación térmica.

25 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además:

hacer reaccionar el ácido carboxílico con H_2 para formar un tercer producto mediante una cámara de hidrogenación térmica;

hacer reaccionar el compuesto halogenado con un compuesto cáustico mediante un tercer reactor para producir el segundo producto y MX, reciclándose el MX a una entrada de una segunda región de una segunda celda electroquímica, comprendiendo la segunda celda electroquímica una primera región que tiene un cátodo y la segunda región que tiene un ánodo;

30 poner en contacto la primera región de la segunda celda electroquímica con un católito que comprende agua; poner en contacto la segunda región de la segunda celda electroquímica con el MX del tercer reactor; aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de la segunda celda electroquímica suficiente para producir H_2 y el compuesto cáustico recuperable a partir de la primera región de la segunda celda electroquímica y un halógeno recuperable a partir de la segunda región de la segunda celda electroquímica;

35 alimentar el H_2 de la segunda celda electroquímica a la cámara de hidrogenación térmica; alimentar el compuesto cáustico de la segunda celda electroquímica al tercer reactor; alimentar el halógeno recuperable de la segunda región de la segunda celda electroquímica al segundo reactor.

40 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además:

hacer reaccionar el halógeno con al menos uno de alcano, alqueno o compuesto aromático para formar un compuesto halogenado y HX mediante un reactor secundario, reciclándose el HX a una entrada de una segunda región de una celda de acidificación electroquímica;

45 hacer reaccionar el compuesto halogenado con un compuesto cáustico para formar MC y el segundo producto mediante un tercer reactor, el MX reciclado a una entrada de la segunda región de la celda electroquímica; poner en contacto una primera región de la celda de acidificación electroquímica que tiene un cátodo con un católito que comprende agua;

poner en contacto una segunda región de la celda de acidificación electroquímica que tiene un ánodo con un anólito que comprende HX;

50 poner en contacto una región de acidificación de la celda de acidificación electroquímica con M-carboxilato; aplicar un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de la celda de acidificación electroquímica suficiente para producir un ácido carboxílico, recuperable desde la región de acidificación de la celda de acidificación electroquímica, un halógeno recuperable desde la segunda región de la celda de acidificación electroquímica, H_2 recuperable desde la primera región de la celda de acidificación electroquímica y un compuesto cáustico, el compuesto cáustico reciclado como una entrada al tercer reactor.

55

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende además:

hacer reaccionar el ácido carboxílico y el H_2 de la celda de acidificación electroquímica en una cámara de hidrogenación térmica para producir un tercer producto.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el halógeno incluye al menos uno de F₂, Cl₂, Br₂ o I₂.
- 5 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto halogenado incluye al menos uno de un compuesto bromado, perhalocarbono, bromoetano, cloruro de vinilo, dicloroetano, cloruro de alilo, clorogenol, bromobenceno, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, difluorometano o pentafluoroetano.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o reivindicación 4 o reivindicación 5, en el que el segundo producto es al menos uno de alcano, un alqueno, un alquino, un alcohol, un aldehído o una cetona.
- 10 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o reivindicación 4 o reivindicación 5, en el que el tercer reactor incluye agua y el segundo producto es un alcohol.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico es ácido oxálico.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el ácido carboxílico es ácido oxálico y el segundo producto es etileno.
- 15 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el tercer reactor incluye agua y en el que el ácido carboxílico es ácido oxálico, y el segundo producto es etanol.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 o reivindicación 6, en el que el tercer producto incluye al menos uno de ácido glioxílico, ácido glicólico, glioxal, glicolaldehído, etilenglicol, etanol, ácido acético, acetaldehído, etano o etileno.
- 20 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cátodo y el ánodo de la primera celda electroquímica y una segunda celda electroquímica se separan por una barrera permeable de iones que funciona a una temperatura inferior a 600 grados C.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catódico es un líquido y el anódico es un gas.

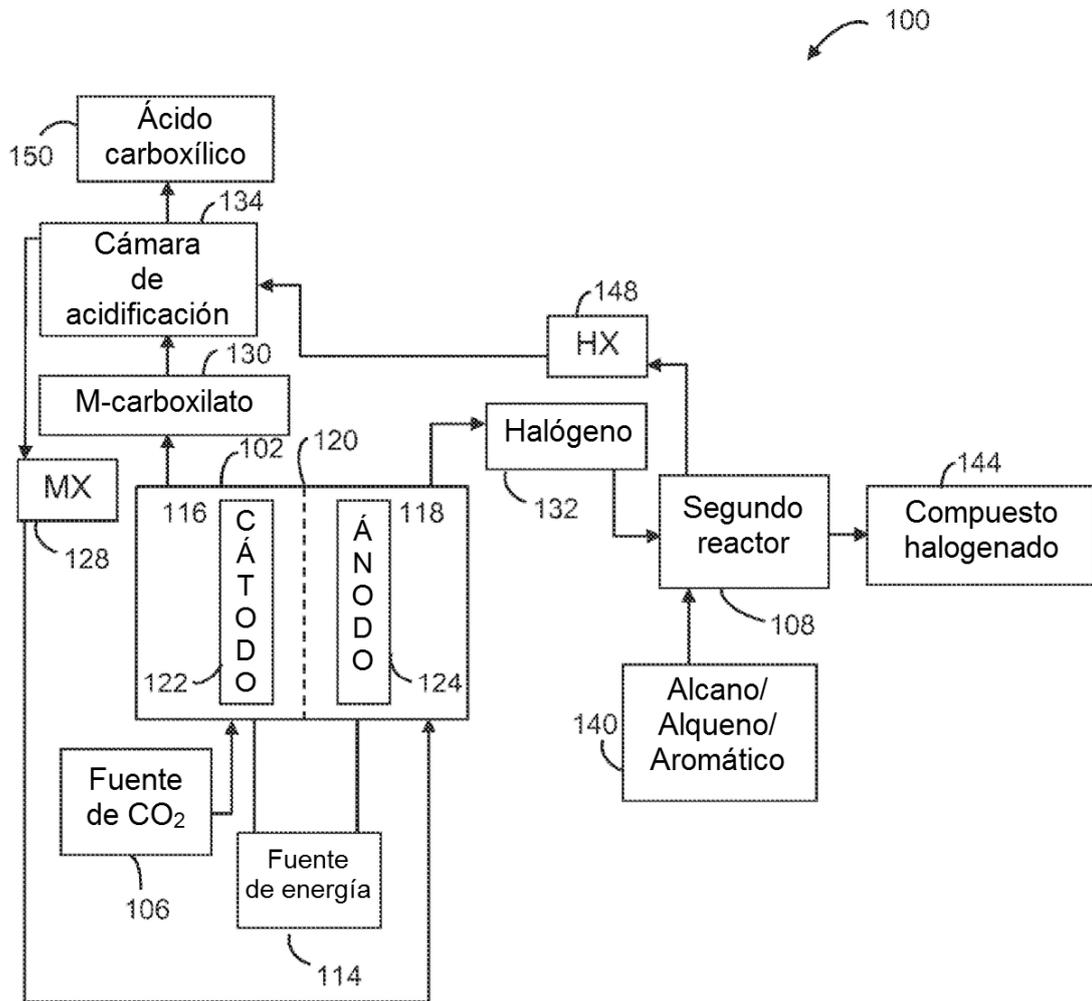


FIG. 1A

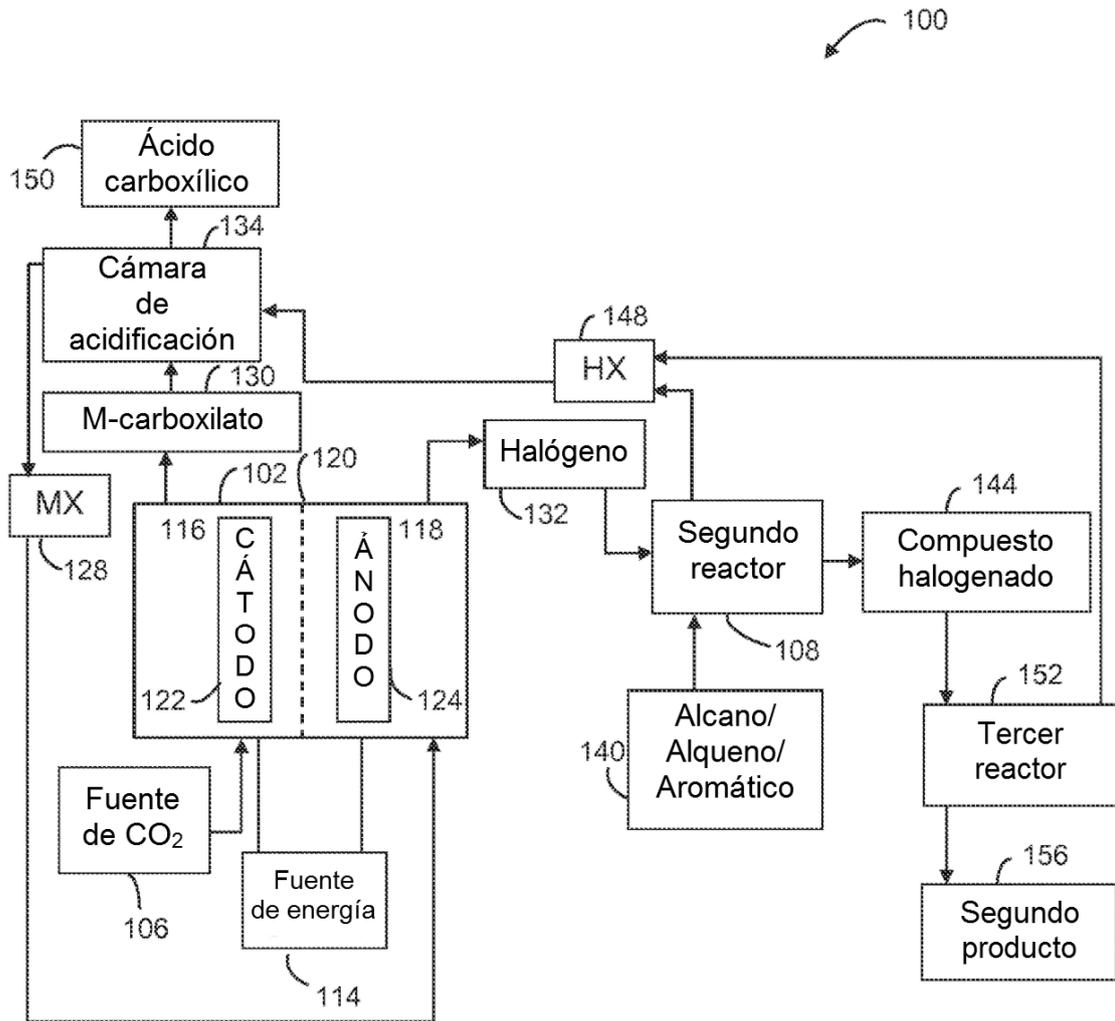


FIG. 1B

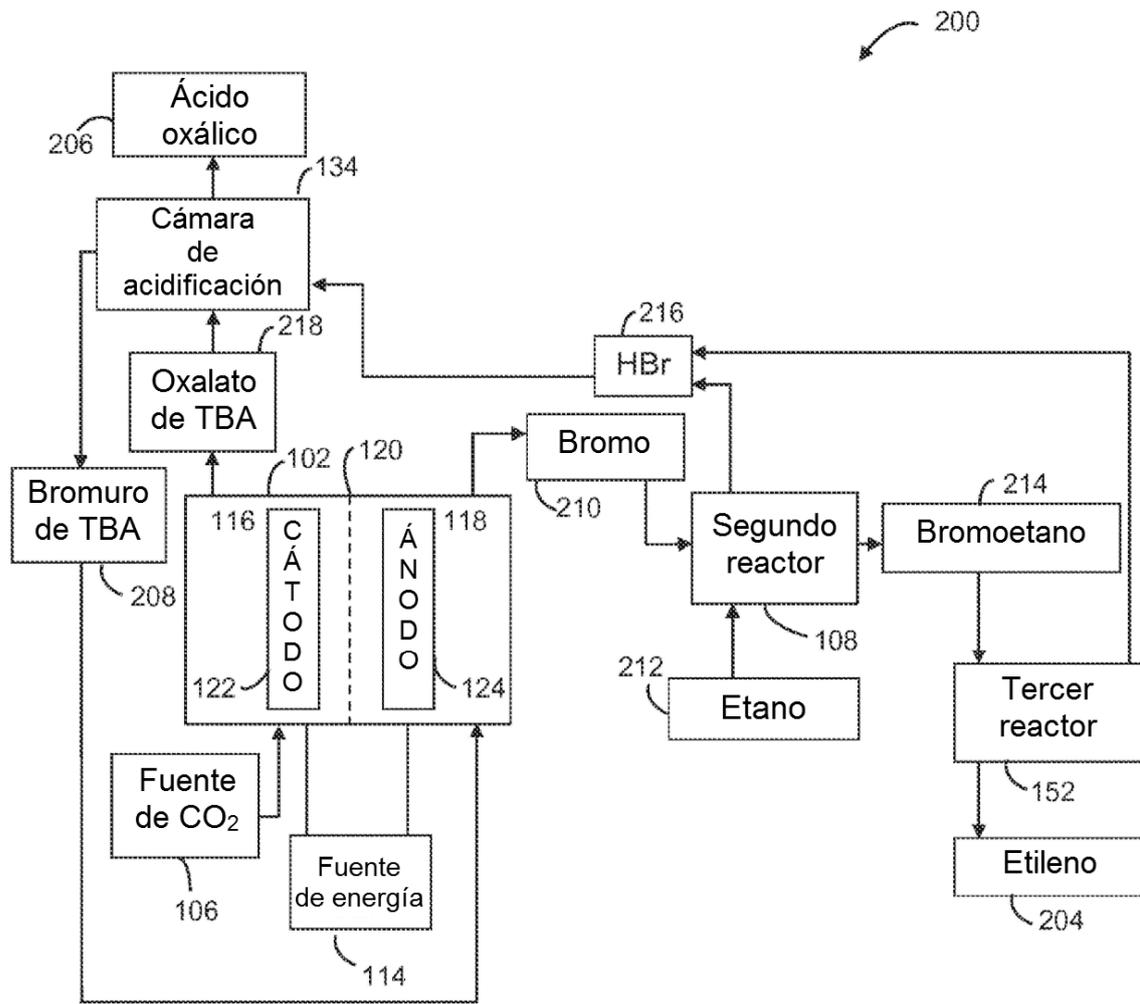


FIG. 2A

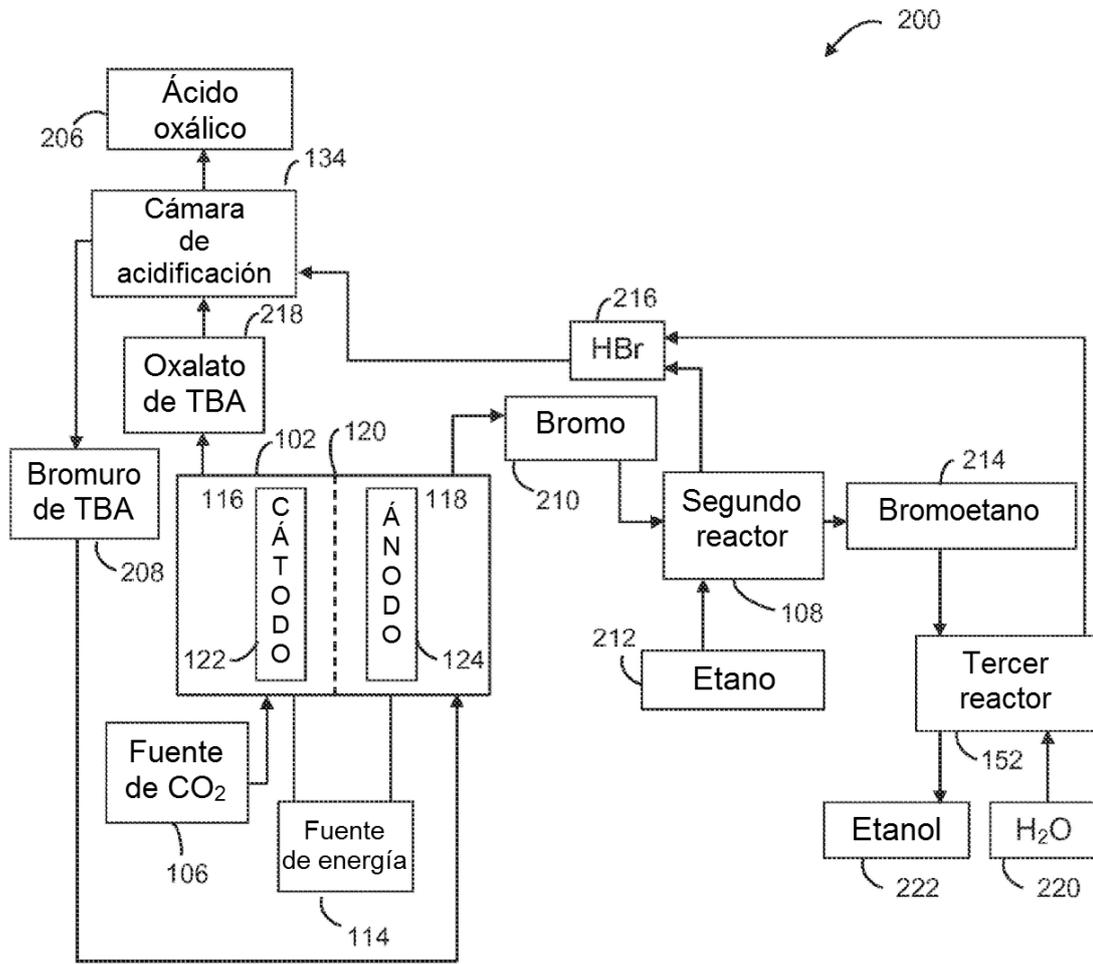


FIG. 2B

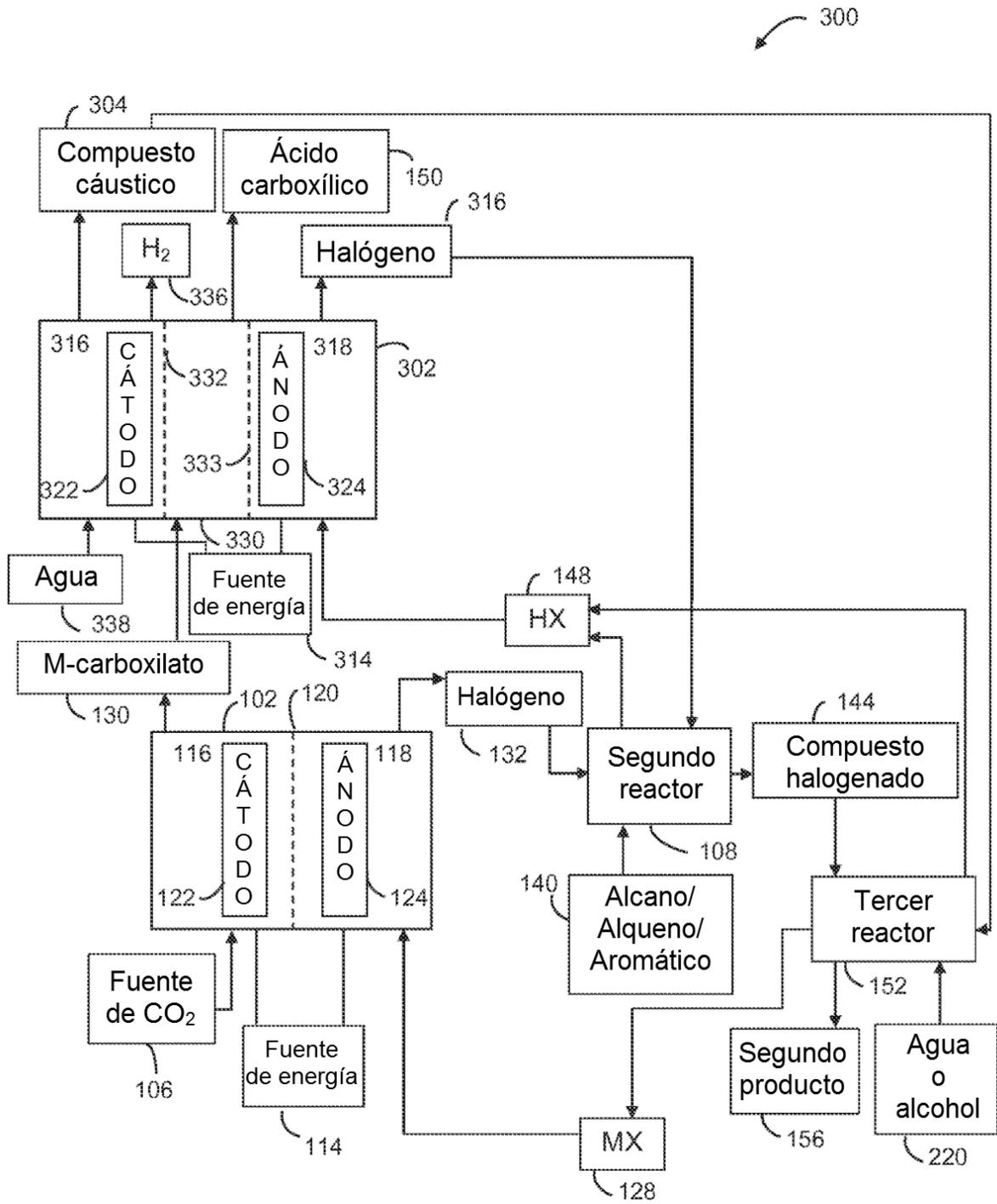


FIG. 3A

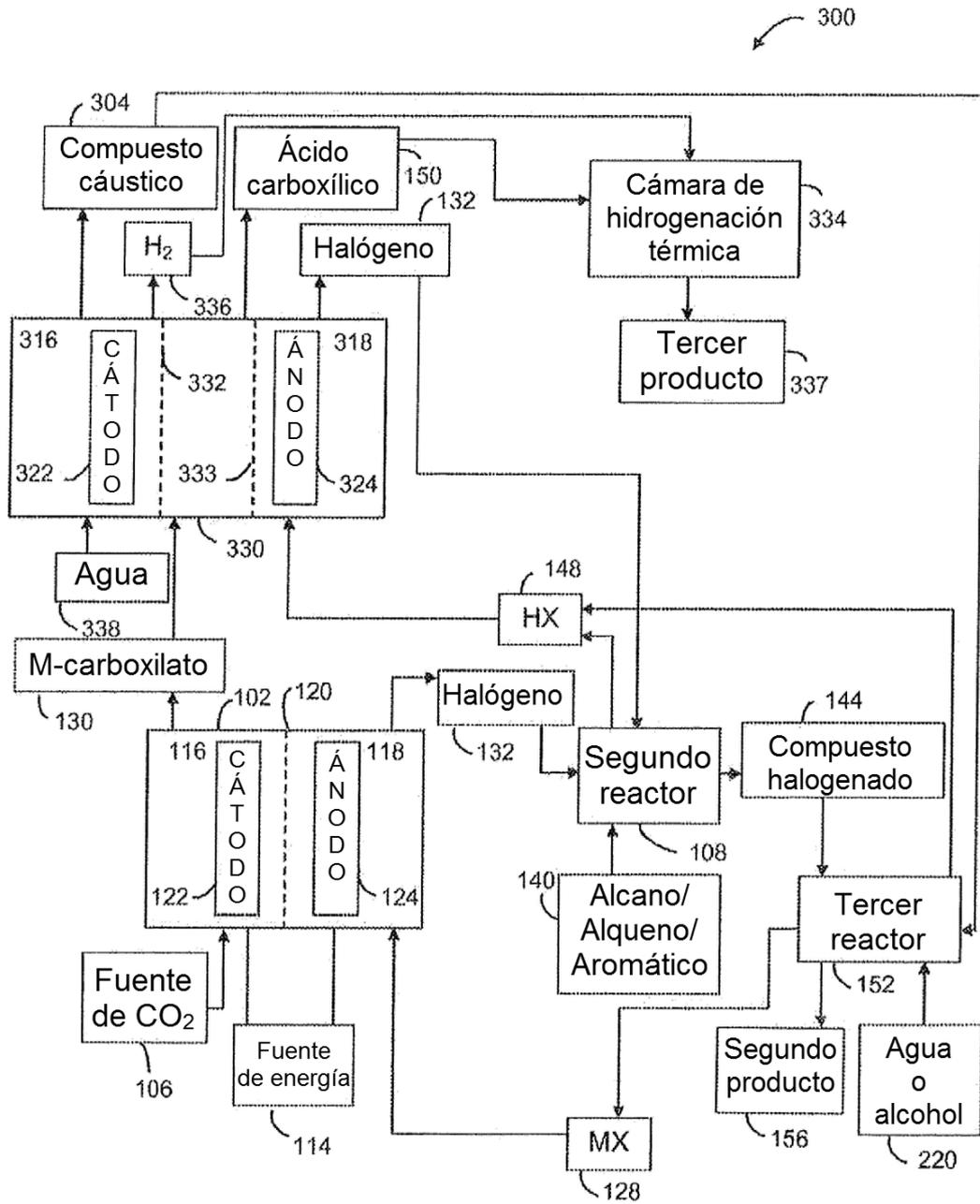


FIG. 3B

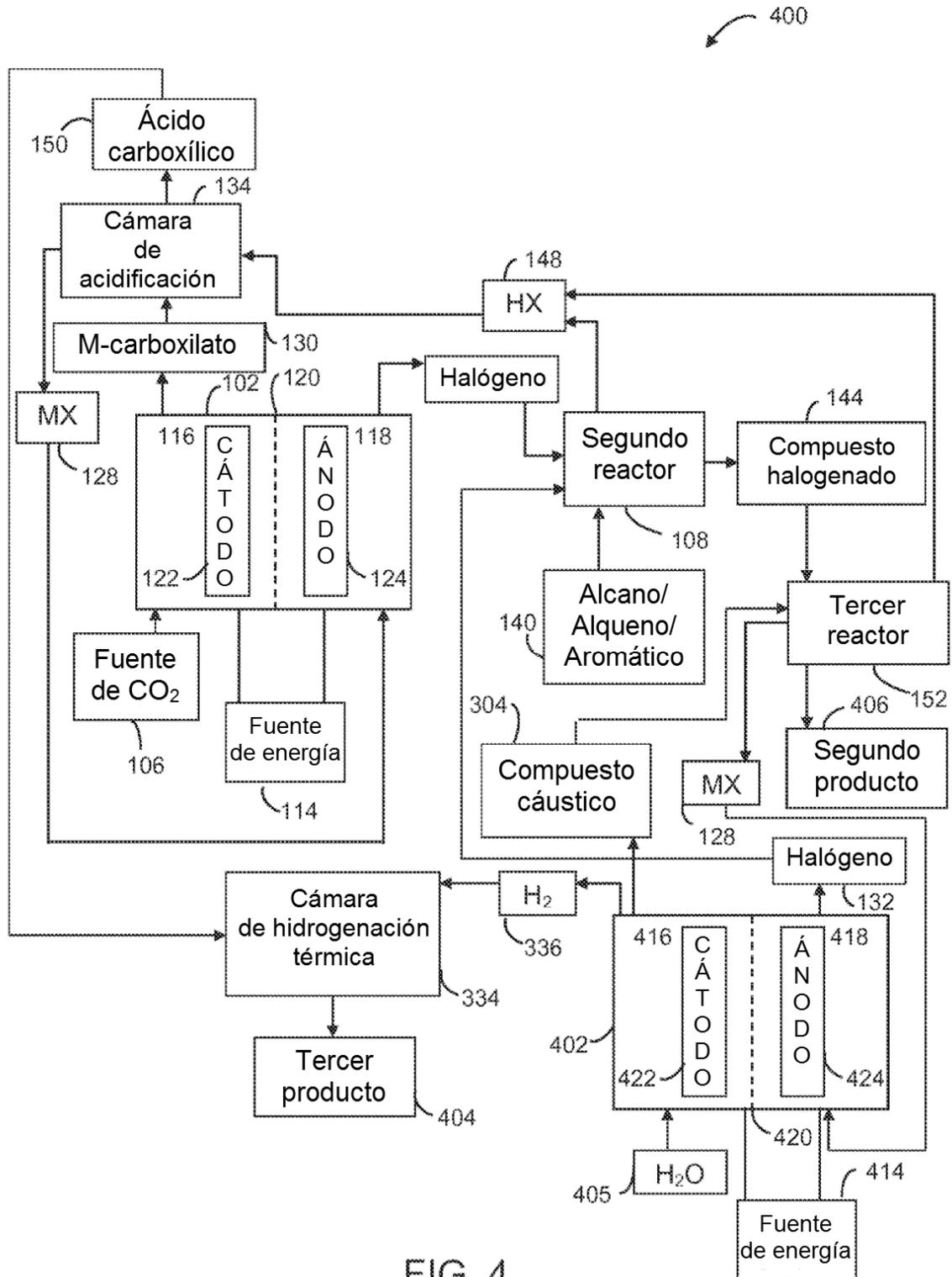


FIG. 4