



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0050038
(43) 공개일자 2014년04월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 3/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7003051
- (22) 출원일자(국제) 2012년07월05일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년02월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/045578
- (87) 국제공개번호 WO 2013/006711
국제공개일자 2013년01월10일
- (30) 우선권주장
13/542,152 2012년07월05일 미국(US)
61/504,848 2011년07월06일 미국(US)

- (71) 출원인
리퀴드 라이트 인코포레이티드
미국 뉴저지주 08852 몬머쓰 정선 수트 121 디어
파크 드라이브 11
- (72) 발명자
콜 에밀리 바톤
미국 뉴저지주 08540 프린스톤 웨섹스 플레이스
5317
티미 카일
미국 워싱턴 디씨 20016 아스버리 플레이스 엔더
블유 4718
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인

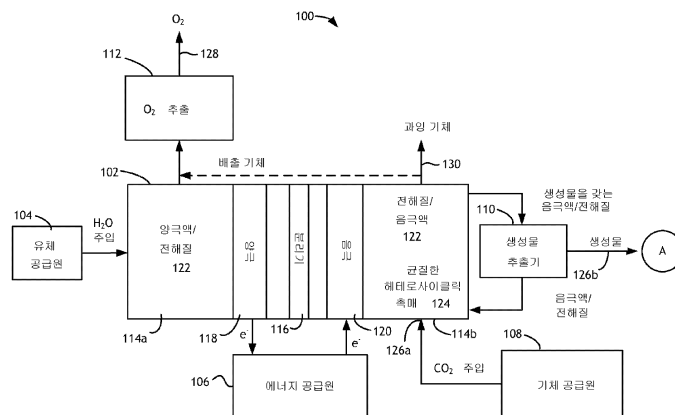
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소의 카복실산, 글리콜 및 카복실레이트로의 환원

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소를 카복실산, 글리콜 및 카복실레이트로 전기화학 전환하기 위한 방법 및 시스템을 개시하고 있다. 상기 방법은 비제한적으로 하기 단계 (A) 내지 (D)를 포함할 수 있다. 단계 (A)는 물을 전기화학 전지의 제 1 구획에 도입할 수 있다. 제 1 구획은 양극을 포함할 수 있다. 단계 (B)는 이산화탄소를 전기화학 전지의 제 2 구획에 도입할 수 있다. 제 2 구획은 전해질의 용액 및 음극을 포함할 수 있다. 단계 (C)는 이산화탄소를 카복실산 중간체로 환원하기에 충분한 전기 전위를 전기화학 전지의 양극과 음극 사이에 적용할 수 있다. 단계 (D)는 카복실산 중간체를 수소와 접촉시켜 반응 생성물을 생성할 수 있다.

대표도



(72) 발명자

보카슬리 앤드류 비

미국 뉴저지주 08526 플레인스보로 클리데스데일
카운티 15

시바산카 나라야나파

미국 뉴저지주 08536 플레인스보로 폭스 런 드라이브
310

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 액체를 전기화학 전지의 제 1 구획에 도입하되, 제 1 구획은 양극을 포함하는 단계;
 - (B) 이산화탄소를 전기화학 전지의 제 2 구획에 도입하되, 제 2 구획은 전해질의 용액, 음극, 및 균질한 헤테로 사이클릭 아민 촉매를 포함하고, 음극은 카드뮴, 카드뮴 합금, 코발트, 코발트 합금, 니켈, 니켈 합금, 크로뮴, 크로뮴 합금, 인듐, 인듐 합금, 철, 철 합금, 구리, 구리 합금, 납, 납 합금, 팔라듐, 팔라듐 합금, 백금, 백금 합금, 몰리브덴, 몰리브덴 합금, 텅스텐, 텅스텐 합금, 니오븀, 니오븀 합금, 은, 은 합금, 주석, 주석 합금, 로듐, 로듐 합금, 루테튬, 루테튬 합금, 탄소, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단계;
 - (C) 음극이 이산화탄소를 카복실산 중간체로 환원하기에 충분한 전위를 양극과 음극 사이에 적용하는 단계; 및
 - (D) 카복실산 중간체를 수소와 접촉시켜 반응 생성물을 생성하는 단계
- 를 포함하는 이산화탄소의 전기화학 전환 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 카복실산 중간체가 포름에이트, 포름산, 글리콜레이트, 글리콜산, 글리옥실레이트, 글리옥실산, 락테이트, 락트산, 옥살레이트 또는 옥살산 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 반응 생성물이 포름알데하이드, 포름산, 메탄올, 글리옥실산, 글리콜산, 글리옥살, 글리콜알데하이드, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 아세트알데하이드, 에탄올, 락트산, 옥살산, 프로필렌 글리콜 또는 이소프로판올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 카복실산 중간체가 포름산을 포함하고, 반응 생성물이 포름알데하이드 또는 메탄올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 카복실산 중간체가 옥살산을 포함하고, 반응 생성물이 글리옥실산, 글리콜산, 글리옥살, 글리콜알데하이드, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 아세트알데하이드 또는 에탄올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 카복실산 중간체가 락트산을 포함하고, 반응 생성물이 프로필렌 글리콜 또는 이소프로판올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 카복실산 중간체가 글리옥실산을 포함하고, 반응 생성물이 글리콜산, 글리옥살, 글리콜알데하이드, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 아세트알데하이드 또는 에탄올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

카복실산 중간체가 글리콜산을 포함하고, 반응 생성물이 글리콜알데하이드, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 아세트알데하이드 또는 에탄올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

제 2 구획의 pH가 약 1 내지 약 8인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

카복실산 및 카복실산 중간체 중 하나의 생성을 카복실산 및 카복실산 중간체 중 다른 하나의 생성보다 선호하도록 제 2 구획의 pH를 조정하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

(a) 제 1 전지 구획;

상기 제 1 전지 구획 내에 위치한 양극;

제 2 전지 구획;

상기 제 1 전지 구획과 전해질을 함유하는 상기 제 2 전지 구획 사이에 삽입된 분리기; 및

상기 제 2 전지 구획내에 위치한, 카드뮴, 카드뮴 합금, 코발트, 코발트 합금, 니켈, 니켈 합금, 크로뮴, 크로뮴 합금, 인듐, 인듐 합금, 철, 철 합금, 구리, 구리 합금, 납, 납 합금, 팔라듐, 팔라듐 합금, 백금, 백금 합금, 몰리브덴, 몰리브덴 합금, 텅스텐, 텅스텐 합금, 니오븀, 니오븀 합금, 은, 은 합금, 주석, 주석 합금, 로듐, 로듐 합금, 루테튬, 루테튬 합금, 탄소, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 음극 및 균질한 헤테로사이클릭 아민 촉매

를 포함하는 전기화학 전지;

(b) 상기 양극 및 상기 음극과 작동가능하게 커플링되어 있고, 상기 양극과 상기 음극 사이에 전압을 적용하여 상기 음극에서 이산화탄소를 카복실산을 포함하는 중간체 생성물 스트림으로 환원하도록 설정된 에너지 공급원;

(c) 중간체 생성물 스트림으로부터 카복실산을 추출하도록 설정된 추출기; 및

(d) 카복실산을 수소 공급원으로부터 수소로 도입하도록 설정되어 있고, 포름알데하이드, 메탄올, 글리콜산, 글리옥살, 글리옥실산, 글리콜알데하이드, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 아세트알데하이드, 에탄올, 프로필렌 글리콜 또는 이소프로판올 중 하나 이상을 생성하도록 설정된 제 2 반응기

를 포함하는 이산화탄소의 전기화학 환원용 시스템.

청구항 12

(A) 액체를 전기화학 전지의 제 1 구획에 도입하되, 제 1 구획이 양극을 포함하는 단계;

(B) 이산화탄소를 전기화학 전지의 제 2 구획에 도입하되, 제 2 구획이 전해질의 용액, 음극 및 균질한 헤테로사이클릭 아민 촉매를 포함하는 단계;

(C) 음극이 이산화탄소를 하나 이상의 카복실레이트로 환원하기에 충분한 전위를 양극과 음극 사이에 적용하는 단계;

(D) 카복실레이트를 산성화하여 카복실레이트를 카복실산으로 전환하는 단계;

(E) 카복실산을 추출하는 단계; 및

(F) 카복실산을 수소와 접촉시켜 반응 생성물을 형성하는 단계

를 포함하는 이산화탄소의 전기화학 전환 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

카복실레이트가 포름에이트, 글리콜레이트, 글리옥실레이트, 락테이트 또는 옥살레이트 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

카복실산이 포름산, 글리콜산, 글리옥실산, 락트산 또는 옥살산 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

반응 생성물이 포름알데하이드, 메탄올, 글리콜산, 글리옥살, 글리옥실산, 글리콜알데하이드, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 아세트알데하이드, 에탄올, 프로필렌 글리콜 또는 이소프로판올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

카복실레이트가 포름에이트를 포함하고, 카복실산 중간체가 포름산을 포함하고, 반응 생성물이 포름알데하이드 또는 메탄올 중 하나 이상을 포함하는 방법

청구항 17

제 12 항에 있어서,

카복실레이트가 옥살레이트를 포함하고, 카복실산 중간체가 옥살산을 포함하고, 반응 생성물이 글리옥실산, 글리콜산, 글리옥살, 글리콜알데하이드, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 아세트알데하이드 또는 에탄올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 18

제 12 항에 있어서,

카복실레이트가 락테이트를 포함하고, 카복실산 중간체가 락트산을 포함하고, 반응 생성물이 프로필렌 글리콜 또는 이소프로판올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 19

제 12 항에 있어서,

카복실레이트가 글리콜레이트를 포함하고, 카복실산 중간체가 글리콜산을 포함하고, 반응 생성물이 글리콜알데하이드, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 아세트알데하이드 또는 에탄올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 20

제 12 항에 있어서,

카복실레이트가 글리옥살레이트를 포함하고, 카복실산 중간체가 글리옥실산을 포함하고, 반응 생성물이 글리콜산, 글리옥살, 글리콜알데하이드, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 아세트알데하이드 또는 에탄올 중 하나 이상을 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 일반적으로 전기화학 반응의 분야, 더욱 구체적으로 이산화탄소로부터 카복실산, 글리콜 및 카복실레이트의 전기화학 생성 방법 및/또는 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기 생성, 운송 및 제조와 같은 활동에서 화석 연료의 연소는 매년 10억 톤의 이산화탄소를 생성한다. 1970년대 이후의 연구는 대기 중 이산화탄소의 농도 증가가 지구의 기후를 바꾸고, 대양의 pH를 변화시키고 잠재적으로 다른 해로운 영향에 책임이 있을 수 있음을 지적하였다. 미국을 비롯한 전세계 나라들은 이산화탄소의 배출을 경감시키기 위한 방법을 찾고 있다.

[0003] 배출을 경감시키기 위한 메커니즘은 이산화탄소를 연료 및 공업용 화학물질과 같은 경제적으로 가치있는 물질로 전환하는 것이다. 이산화탄소가 재생가능한 공급원으로부터 에너지를 사용하여 전환되는 경우, 이산화탄소 배출을 경감시키고 재생가능한 에너지를 이후에 사용하기 위해 저장될 수 있는 화학물질 형태로 전환하는 것이 모두 가능할 수 있다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 특정한 음극 물질, 균질한 헤테로사이클릭 아민 촉매, 및 전해질 용액을 사용하여 이산화탄소를 바람직하게는 포름산, 글리콜산, 글리옥실산, 옥살산 또는 락트산 중 하나 이상을 포함하는 카복실산 중간체로 환원하는 단계에 관한 것이다. 또한, 카복실산 중간체는 가공되어 글리콜계 반응 생성물을 수득할 수 있다. 본 발명은 공정, 시스템 및 이의 다양한 구성요소를 포함한다.

[0005] 전문한 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명은 모두 단지 예시하고 설명하기 위한 것이며 반드시 본 개시내용을 청구된 바로 제한하는 것이 아님이 이해되어야 한다. 본 명세서에 혼입되고 일부를 구성하는 첨부된 도면은 본원의 실시양태를 예시하고 일반적인 설명과 함께 본원의 원리를 설명하는 것을 돕는다.

도면의 간단한 설명

[0006] 본원의 많은 이점은 하기 첨부된 도면을 참고하여 당업자에 의해 더 잘 이해될 것이다.

도 1a 및 1b는 본원의 실시양태에 따른 바람직한 시스템의 블록 구성도이다.

도 2는 이산화탄소로부터 반응 생성물의 전기화학 생성의 바람직한 방법의 흐름도이다.

도 3은 이산화탄소로부터 반응 생성물의 전기화학 생성의 또 다른 바람직한 방법의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 이하에서 본원의 바람직한 실시양태가 상세하게 설명되고, 이의 예는 첨부된 도면에 도시되어 있다.

[0008] 본원의 일부 실시양태에 따라, 이산화탄소를 카복실산 중간체, 카복실산 및 글리콜로 전환하는 전기화학 시스템이 제공된다. 균질한 헤테로사이클릭 촉매의 사용은 공정을 용이하게 한다.

[0009] 본 발명의 임의의 실시양태가 상세하게 설명되기 전에, 하기 기재된 실시양태는 특허청구범위의 범주를 제한하지 않음이 이해되어야 한다. 또한, 본원에 사용된 어법 및 용어는 설명하기 위해서이고 본원을 제한하는 것으로서 간주되지 않아야 함이 이해되어야 한다. 본원에서, 예컨대 "포함하는" 또는 "갖는"과 같은 용어 및 이의 변형의 사용은 일반적으로 이후 나열된 항목 및 이의 등가물 뿐만 아니라 추가 항목을 포괄함을 의미한다. 또한, 달리 언급하지 않으면, 기술 용어는 통상적인 용법에 따라 사용될 수 있다.

[0010] 특정한 바람직한 실시양태에서, 이산화탄소를 환원하여 카복실산 중간체, 카복실산 및 글리콜을 생성하는 것은 바람직하게는 분열된 전기화학 또는 2개 이상의 구획을 갖는 광전기화학 전지로 수행될 수 있다. 하나의 구획은 물을 산화시키기 적합한 양극을 함유하고, 다른 구획은 작동 음극 전극 및 균질한 헤테로사이클릭 아민 촉매를 함유한다. 이들 구획은 다공성 유리 플릿(frit), 미소다공성 분리기, 이온 교환 막 또는 다른 이온 전도성 브릿지(bridge)에 의해 분리될 수 있다. 상기 구획은 둘다 일반적으로 전해질의 수용액을 함유한다. 이산화탄소 기체는 음극성 전해질 용액을 통해 계속해서 발포되어 바람직하게 용액을 포화시키거나, 용액은 이산화

탄소로 미리 포화될 수 있다.

- [0011] 도 1을 참조하여, 본 발명의 실시양태에 따라 시스템(100)의 블록 구성도가 제시된다. 시스템(100)은 이산화탄소 및 물(및 글리콜 생성을 위한 수소)로부터 카복실산 중간체, 카복실산 및 글리콜의 전기화학 생성을 위해 사용될 수 있다. 시스템(또는 장치)(100)은 일반적으로 전지(또는 용기)(102), 액체 공급원(104)(바람직하게는 물 공급원이지만, 유기 용매 공급원을 포함할 수도 있음), 에너지 공급원(106), 기체 공급원(108)(바람직하게는 이산화탄소 공급원), 생성물 추출기(110) 및 산소 추출기(112)를 포함한다. 생성물 또는 생성물 혼합물은 추출 후 생성물 추출기(110)로부터 배출될 수 있다. 산소를 함유하는 배출 기체는 추출 후 산소 추출기(112)로부터 배출될 수 있다.
- [0012] 전지(102)는 분열된 전지로서 시행될 수 있다. 분열된 전지는 전기화학 전지 및/또는 분열된 광화학 전지일 수 있다. 전지(102)는 일반적으로 이산화탄소(CO₂)를 생성물 또는 생성물 중간체로 환원하도록 작동된다. 특정 실행에서, 전지(102)는 이산화탄소를 카복실산 중간체(포름에이트, 글리콜레이트, 글리옥실레이트, 옥살레이트 및 락테이트와 같은 염을 포함함), 카복실산 및 글리콜로 환원하도록 작동된다. 환원은 일반적으로 이산화탄소를 전지(102) 중 전해질 용액 내로 도입(예를 들어, 발포)함으로써 수행된다. 전지(102) 중 음극(120)은 이산화탄소를 카복실산 또는 카복실산 중간체로 환원할 수 있다. 카복실산 또는 카복실산 중간체의 생성은 전해질 용액의 pH에 따라 다를 수 있고, pH 범위가 낮은 것이 카복실산 생성을 선호한다. 음극 구획의 pH는 예컨대, 산(예를 들어, HCl 또는 H₂SO₄)을 음극 구획에 도입함으로써, 카복실산 또는 카복실산 중간체 중 하나의 생성을 나머지의 생성보다 촉진하도록 조정될 수 있다. 수소는 카복실산 또는 카복실산 중간체에 도입되어 각각 글리콜 또는 카복실산을 생성할 수 있다. 수소는 천연 기체 또는 물로부터 유래될 수 있다.
- [0013] 전지(102)는 일반적으로 2개 이상의 구획(또는 챔버)(114a 및 114b), 분리기(또는 막)(116), 양극(118) 및 음극(120)을 포함한다. 양극(118)은 정해진 구획(예를 들어, 114a)에 배치될 수 있다. 음극(120)은 양극(118)으로서 분리기(116)의 반대쪽 상의 또 다른 구획(예를 들어, 114b)에 배치될 수 있다. 특정 실행에서, 음극(120)은 카드뮴, 카드뮴 합금, 코발트, 코발트 합금, 니켈, 니켈 합금, 크로뮴, 크로뮴 합금, 인듐, 인듐 합금, 철, 철 합금, 구리, 구리 합금, 납, 납 합금, 팔라듐, 팔라듐 합금, 백금, 백금 합금, 몰리브덴, 몰리브덴 합금, 텅스텐, 텅스텐 합금, 니오븀, 니오븀 합금, 은, 은 합금, 주석, 주석 합금, 로듐, 로듐 합금, 루테튬, 루테튬 합금, 탄소 및 이들의 혼합물을 포함하는 이산화탄소의 환원에 적합한 물질을 포함한다. 전해질 용액(122)(예를 들어, 양극액 또는 음극액(122))은 구획 114a 및 114b 둘다를 충전할 수 있다. 수용액(122)은 바람직하게는 용매로서 물 및 용액 중 다양한 양이온 및 음이온을 제공하기 위한 수용성 염을 제공할 수 있지만, 유기 용매가 또한 사용될 수 있다. 특정 실행에서, 유기 용매는 수용액으로 존재하는 반면, 다른 실행에서 유기 용매는 비수용액으로 존재한다. 음극액(122)은 나트륨 및/또는 칼륨 양이온 또는 4차 아민(바람직하게는 테트라메틸 암모늄 또는 테트라에틸 암모늄)을 포함할 수 있다. 또한, 음극액(122)은 2가 양이온(예를 들어, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺)을 포함할 수 있거나 2가 양이온은 음극액(122) 용액에 첨가될 수 있다.
- [0014] 균질한 헤테로사이클릭 촉매(124)는 바람직하게는 음극(120)을 함유하는 구획(114b)에 첨가된다. 균질한 헤테로사이클릭 촉매(124)는 예를 들어, 4-하이드록시 피리딘, 아데닌, 황을 함유하는 헤테로사이클릭 아민, 산소를 함유하는 헤테로사이클릭 아민, 아졸, 벤즈이미다졸, 바이피리딘, 푸란, 이미다졸, 하나 이상의 5-원 고리를 갖는 종(species)과 관련된 이미다졸, 인돌, 루티딘, 메틸이미다졸, 옥사졸, 페난트롤린, 프테린, 프테리딘, 피리딘, 하나 이상의 6-원 고리를 갖는 종과 관련된 피리딘, 피롤, 퀴놀린, 또는 티아졸 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 균질한 헤테로사이클릭 촉매(124)는 바람직하게는 약 0.001 M 내지 약 1 M, 보다 바람직하게는 약 0.01 M 내지 0.5 M의 농도로 구획(114b)에 존재한다.
- [0015] 구획(114b)의 pH는 바람직하게는 약 1 내지 8이다. 약 1 내지 약 4의 pH 범위가 이산화탄소로부터 카복실산을 생성하기에 바람직하다. 약 4 내지 약 8의 pH 범위가 이산화탄소로부터 카복실산 중간체를 생성하기에 바람직하다.
- [0016] 액체 공급원(104)은 바람직하게는 물 공급원을 포함하여, 이러한 액체 공급원(104)이 전지(102)에 순수한 물을 제공할 수 있도록 한다. 액체 공급원(104)은 전지(102)에 유기 용매, 예컨대 메탄올, 아세트니트릴 및 다이메틸푸란을 포함하는 다른 유체를 제공할 수 있다. 또한, 액체 공급원(104)은 전지(102)에 유기 용매 및 물의 혼합물을 제공할 수 있다.
- [0017] 에너지 공급원(106)은 가변 전압 공급원을 포함할 수 있다. 에너지 공급원(106)은 양극(118)과 음극(120) 사이에 전위를 생성하도록 작동될 수 있다. 전위는 DC 전압일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 적용된 전위는 일

반적으로 약 -1.5 V 대 SCE 내지 약 -4 V 대 SCE, 바람직하게는 약 -1.5 V 대 SCE 내지 약 -3 V 대 SCE, 더욱 바람직하게는 약 -1.5 V 대 SCE 내지 약 -2.5 V 대 SCE이다.

- [0018] 기체 공급원(108)은 바람직하게는 이산화탄소 공급원을 포함하여, 이러한 기체 공급원(108)이 전지(102)에 이산화탄소를 제공할 수 있도록 한다. 일부 실시양태에서, 이산화탄소는 음극(120)을 함유하는 구획(114b) 내에 직접 발포된다. 예를 들어, 구획(114b)은 이산화탄소 주입, 예컨대 이산화탄소 공급원과 음극(120) 사이에 커플링되도록 설정된 포트(126a)를 포함할 수 있다.
- [0019] 유리하게, 이산화탄소는 임의의 공급원(예를 들어, 화석 연료 연력 또는 공업 공정으로부터의, 지열 또는 천연 기체 웰 또는 대기 자체로부터의 배기 스트림)으로부터 수득될 수 있다. 가장 적합하게, 이산화탄소는 농축된 점 공급원의 생성으로부터 수득된 후 대기 중으로 방출될 수 있다. 예를 들어, 고농도 이산화탄소 공급원은 종종 화석 연료(예를 들어, 석탄, 천연 기체, 오일 등) 연력 공정의 연료 기체에 존재하는 5% 내지 50% 양의 천연 기체를 수반할 수 있고, 고순도 이산화탄소는 시멘트 공장으로부터, 에탄올의 공업용 발효에 사용된 발효조로부터, 비료 및 정제유 생성물의 제조로부터 배출될 수 있다. 또한, 특정한 지열 스트림은 유의한 양의 이산화탄소를 함유할 수 있다. 지열 웰을 포함하는 다양한 공업으로부터의 이산화탄소 배출은 현장 포획될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일부 실시양태에 따라 대기에 존재하는 이산화탄소의 포획 및 사용은 일반적으로 이산화탄소가 재생가능하고 본질적으로 비제한된 탄소의 공급원일 수 있게 한다.
- [0020] 생성물 추출기(110)는 유기 생성물 및/또는 무기 생성물 추출기를 포함할 수 있다. 생성물 추출기(110)는 일반적으로 전해질(122)로부터 하나 이상의 생성물(예를 들어, 카복실산 및/또는 카복실산 중간체)의 추출을 용이하게 한다. 추출은 고체 흡수제, 이산화탄소-지원형 고체 흡수제, 액체-액체 추출, 나노여과 및 전기투석 중 하나 이상을 통해 발생할 수 있다. 추출된 생성물은 후속 저장, 소비 및 또는 다른 기구 및/또는 공정에 의한 가공을 위해 시스템(100)의 포트(126b)를 통해 제시될 수 있다. 특정 실행에서, 예를 들어, 카복실산 또는 카복실산 중간체는 전지(102)로부터 계속해서 제거되고, 이때 전지(102)는 신규한 음극액(122) 및 이산화탄소가 주입으로서 계속해서 공급되고, 반응기로부터의 생성이 계속해서 제거될 경우 연속 유체-단일 통과 반응기를 통해 연속 기점상에서 작동한다. 다른 바람직한 실행에서, 카복실산 또는 카복실산 중간체는 고체 흡수제, 액체-액체 추출 및 전기투석으로 흡수하는 단계 중 하나 이상을 통해 음극액(122)으로부터 계속해서 제거된다.
- [0021] 분리된 카복실산 또는 카복실산 중간체는 수소 스트림과 접촉 배치되어 각각 글리콜 또는 카복실산을 생성할 수 있다. 예를 들어, 도 1b에 나타낸 바와 같이, 시스템(100)은 생성물 추출기(110)로부터 분리된 카복실산 또는 카복실산 중간체 및 수소 공급원(134)으로부터의 수소 스트림이 도입되는 2차 반응기(132)를 포함할 수 있다. 2차 반응기(132)는 일반적으로 생성물 추출기(110)로부터 분리된 카복실산 또는 카복실산 중간체와 수소 사이에 상호작용을 허용하여 각각 글리콜 또는 카복실산을 생성한다. 2차 반응기(132)는 주변 조건과 상이한 반응기 조건을 포함할 수 있다. 특정 실행에서, 2차 반응기(132)는 바람직하게는 주변 조건보다 더 높은 온도 범위 및 압력 범위를 포함한다. 예를 들어, 2차 반응기(132)의 바람직한 온도 범위는 약 50 °C 내지 약 500 °C이고, 2차 반응기(132)의 바람직한 압력 범위는 약 5 atm 내지 1000 atm이다. 2차 반응기는 생성물 추출기(110)로부터 분리된 카복실산 또는 카복실산 중간체와 수소 공급원(134)으로부터의 수소 스트림 사이의 반응이 용이하도록 용매 및 촉매를 포함할 수 있다. 바람직한 촉매는 Rh, RuO₂, Ru, Pt, Pd, Re, Cu, Ni, Co, Cu-Ni, 및 이의 이원 금속 및/또는 산화 금속을 포함한다. 촉매는 지지된 촉매일 수 있고, 이때 지지체는 Ti, TiO₂ 또는 C를 포함할 수 있다. 바람직한 용매는 수성 및 비수성 용매, 예컨대 물, 에터 및 테트라하이드로푸란을 포함한다.
- [0022] 도 1a의 산소 추출기(112)는 일반적으로 이산화탄소의 환원 및/또는 물의 산화에 의해 생성된 산소(예를 들어, O₂) 부산물을 추출하도록 작동된다. 바람직한 실시양태에서, 산소 추출기(112)는 분리기/플래시 탱크(flash tank)이다. 추출된 산소는 다른 기구 및/또는 공정에 의해 후속 저장 및/또는 소비를 위한 시스템(100)의 포트(128)를 통해 제시될 수 있다. 또한, 염소 및/또는 산화 진화된 화학물질은 예를 들어 양극(118)에서 발생하는 산화 진화 이외의 공정의 실시양태에서, 일부 설정 중 부산물일 수 있다. 이러한 공정은 염소 진화, 다른 시장성 생성물로의 유기물의 산화, 폐수 정화 및 전기방식용 양극의 부식을 포함할 수 있다. 이산화탄소의 환원에 의해 생성된 임의의 다른 과잉 기체(예를 들어, 수소)는 포트(130)를 통해 전지(102)로부터 배기될 수 있다.
- [0023] 도 2를 참조하여, 이산화탄소의 전기화학 전환을 위한 바람직한 방법(200)의 흐름도가 제시된다. 방법(또는 공정)(200)은 일반적으로 단계(또는 블록)(202, 204 및 206)를 포함한다. 방법(200)은 시스템(100)을 사용하여 시행될 수 있다.
- [0024] 단계(202)에서, 액체는 전기화학 전지의 제 1 구획에 도입될 수 있다. 제 1 구획은 양극을 포함할 수 있다.

이산화탄소를 전기화학 전지의 제 2 구획에 도입하는 단계는 단계(204)에서 수행될 수 있다. 제 2 구획은 전해질의 용액, 음극 및 균질한 헤테로사이클릭 아민 촉매를 포함할 수 있다. 음극은 카드뮴, 카드뮴 합금, 코발트, 코발트 합금, 니켈, 니켈 합금, 크로뮴, 크로뮴 합금, 인듐, 인듐 합금, 철, 철 합금, 구리, 구리 합금, 납, 납 합금, 팔라듐, 팔라듐 합금, 백금, 백금 합금, 몰리브덴, 몰리브덴 합금, 텅스텐, 텅스텐 합금, 니오븀, 니오븀 합금, 은, 은 합금, 주석, 주석 합금, 로듐, 로듐 합금, 루테튬, 루테튬 합금, 탄소, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 단계(206)에서, 음극이 이산화탄소를 카복실산 중간체로 환원하기에 충분한 전위를 전기화학 전지에서 양극과 음극 사이에 적용할 수 있다. 카복실산 중간체의 생성은 바람직하게는 특정한 음극 물질, 촉매, pH 범위 및 전해질의 선택에 의해 조절되고, 예컨대 미국 특허 제 12/846,221 호(참고로서 본원에 혼입됨)에 개시되어 있다. 카복실산 중간체를 수소와 접촉시켜 반응 생성물을 생성하는 것은 단계(208)에서 수행될 수 있다. 2차 반응기(132)는 카복실산 중간체와 수소 사이의 상호작용/접촉을 허용할 수 있고, 이때 2차 반응기(132)의 조건은 특정한 반응 생성물의 생성을 제공할 수 있다.

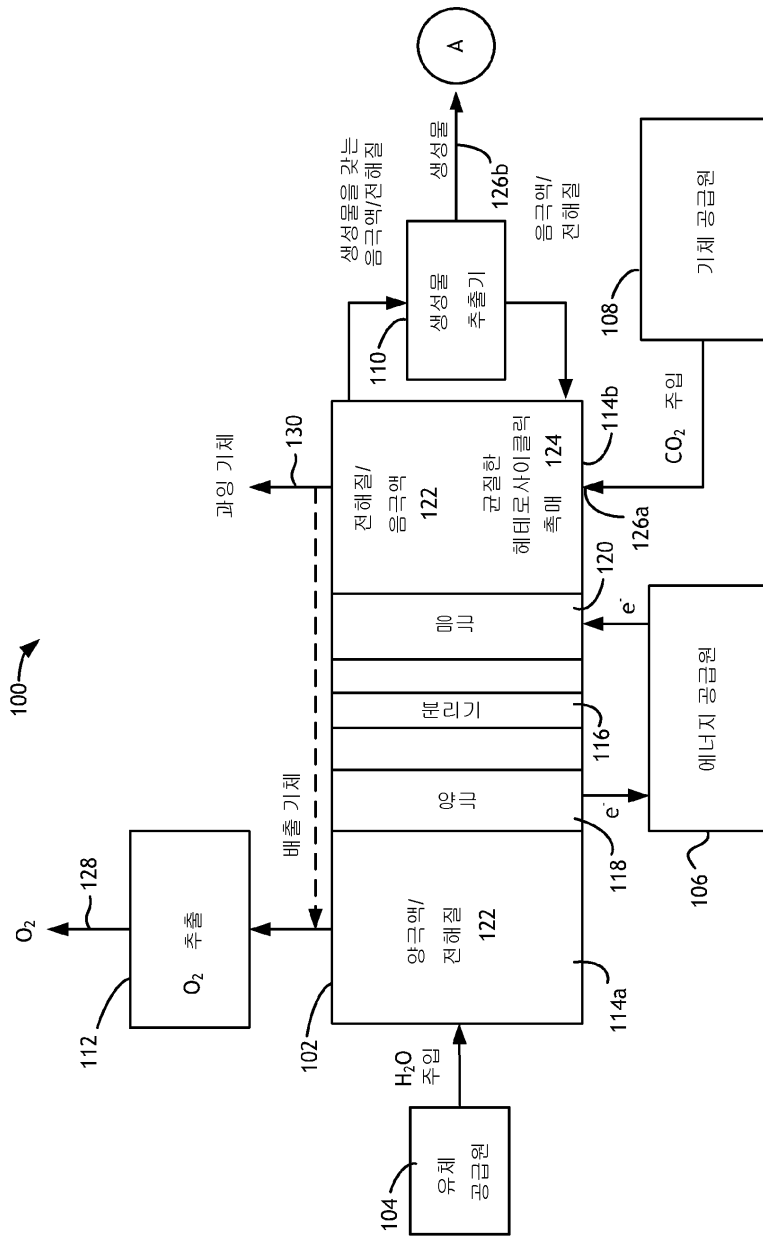
[0025] 도 3을 참조하여, 이산화탄소의 포획 및 이산화탄소의 전기화학 전환을 위한 또 다른 바람직한 방법(300)의 흐름도가 제시된다. 방법(또는 공정)(300)은 일반적으로 단계(또는 블록)(302, 304, 306, 308, 310 및 312)를 포함한다. 방법(300)은 시스템(100)을 사용하여 시행될 수 있다.

[0026] 단계(302)에서, 액체는 전기화학 전지의 제 1 구획에 도입될 수 있다. 제 1 구획은 양극을 포함할 수 있다. 이산화탄소를 전기화학 전지의 제 2 구획에 도입하는 것은 단계(304)에서 수행될 수 있다. 제 2 구획은 전해질의 용액, 음극 및 균질한 헤테로사이클릭 아민 촉매를 포함할 수 있다. 단계(306)에서, 음극이 이산화탄소를 하나 이상의 카복실레이트로 환원하기에 충분한 전위를 전기화학 전지에서 양극과 음극 사이에 적용할 수 있다. 카복실레이트를 산성화하여 카복실레이트를 카복실산으로 전환하는 것은 단계(308)에서 수행될 수 있다. 산성화 단계는 산 제조 공급원으로부터의 산의 도입을 포함할 수 있다. 단계(310)에서, 카복실산은 추출될 수 있다. 카복실산을 수소와 접촉시켜 반응 생성물을 형성하는 것은 단계(312)에서 수행될 수 있다. 바람직한 실행에서, 반응 생성물은 포름알데하이드, 메탄올, 글리콜산, 글리옥살, 글리옥살산, 글리콜알데하이드, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 아세트알데하이드, 에탄올, 프로필렌 글리콜 또는 이소프로판올 중 하나 이상을 포함한다.

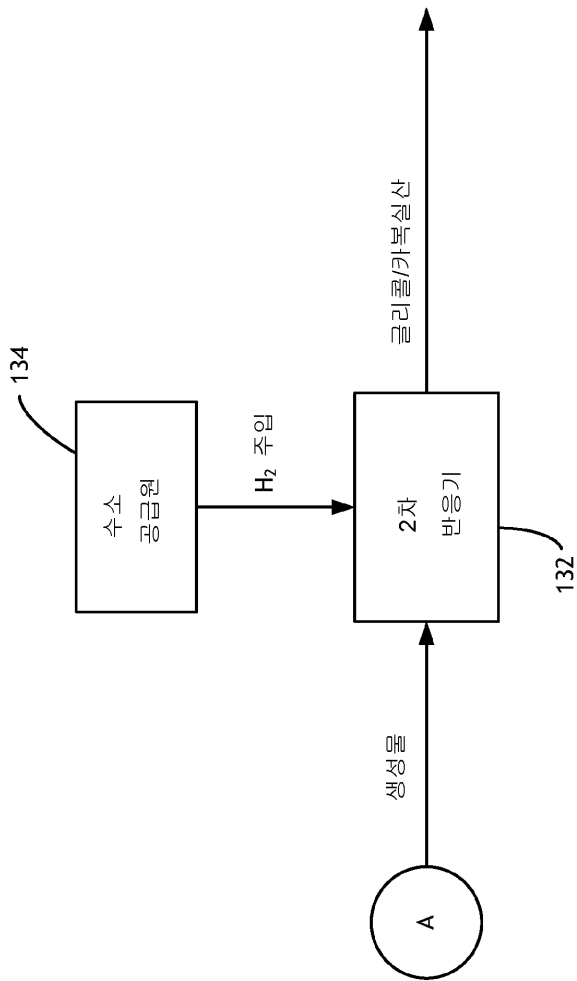
[0027] 본 개시내용 및 이의 수반되는 많은 이점은 상기한 설명에 의해 이해될 것으로 여겨지고, 본원의 범주 및 취지를 벗어나지 않거나 이의 물질의 모든 이점을 희생시키지 않고 이의 구성요소의 형태, 구성 및 배열에 다양한 변화가 만들어질 수 있음이 분명하다. 본원에 상기 기재된 형태는 단지 이의 예시적인 실시양태일 뿐이고, 하기 특허청구범위는 상기 변화를 포괄하고 포함하는 것으로 의도된다.

도면

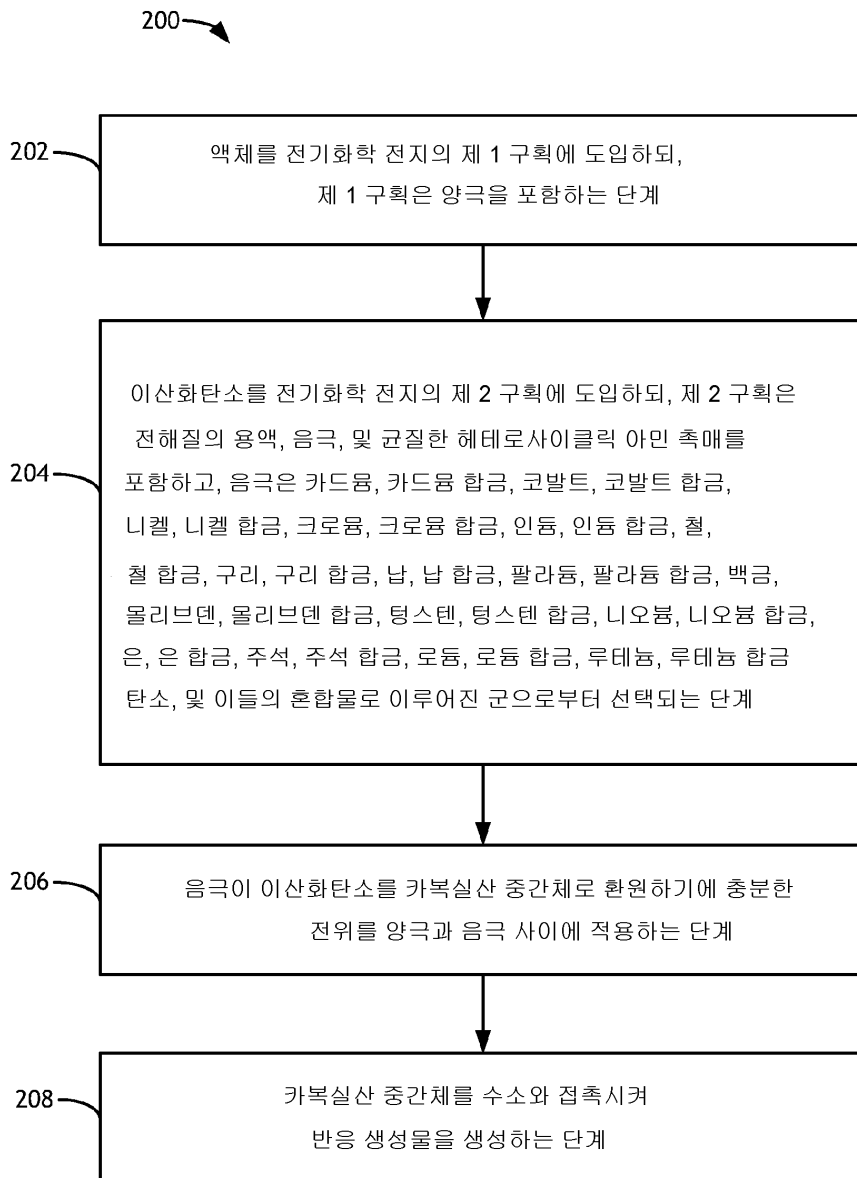
도면1a



도면1b



도면2



도면3

