

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

310 103

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 23/72 (2006.01)
C07C 29/147 (2006.01)
C07C 31/02 (2006.01)
C25B 3/25 (2021.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2022-447**
(22) Přihlášeno: **29.10.2022**
(40) Zveřejněno: **14.08.2024**
(Věstník č. 33/2024)
(47) Uděleno: **03.07.2024**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **14.08.2024**
(Věstník č. 33/2024)

(56) Relevantní dokumenty:
CN 114558577 A; WO 2014149224 A1; US 2020392632 A1.

(73) Majitel patentu:
Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha 6,
Lysolaje, CZ

(72) Původce:
Ing. Pavel Dytrych, Ph.D., Praha 4, Háje, CZ
RNDr. Radek Fajgar, CSc., Praha 6, Dejvice, CZ
RNDr. Vladislav Dřínek, CSc., Praha 6, Břevnov,
CZ
Ing. Martin Koštejn, Ph.D., Praha 8, Troja, CZ
Ing. Věra Jandová, Ph.D., Praha 10, Horní
Měcholupy, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
**Způsob elektrochemické přeměny vodných
roztoků uhličitánů, hydrogenuhličitánů,
CO₂, solí C2-C5 kyselin a jejich směsí**

(57) Anotace:
Způsob elektrochemické přeměny vodných roztoků
uhličitanu alkalického kovu, hydrogenuhličitanu
alkalického kovu, CO₂, soli C2-C5 karboxylové kyseliny
s alkalickým kovem nebo jejich směsí za vzniku alkoholů
a/nebo solí karboxylových kyselin se provádí v
elektrochemickém reaktoru, v němž katodou je
katalyzátor obsahující silicid mědi, germanid mědi a/nebo
směsný germanid/silicid mědi.

CZ 310103 B6

Způsob elektrochemické přeměny vodných roztoků uhličitanů, hydrogenuhličitanů, CO₂, solí C2-C5 kyselin a jejich směsí

5 Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu elektrochemické přeměny (redukce) vodných roztoků uhličitanů alkalických kovů, hydrogenuhličitanů alkalických kovů, CO₂, solí C2-C5 karboxylových kyselin s alkalickými kovy a jejich směsí za vzniku alkoholů a/nebo solí karboxylových kyselin.

Dosavadní stav techniky

15 Pokud je aplikačním užitím vznesen požadavek na přípravu ethanolu, methanolu, *n*-propanolu, isopropanolu jako produktu redukce CO₂, je výběr elektrokatalytického systému problematickým kvůli krátké životnosti katodického materiálu, nízké selektivitě na ethanol a nízkým výtěžkům, tedy nízké konverzi CO₂ ve formě uhličitanů, hydrogenuhličitanů i volného CO₂ v roztoku uhličitanu.

20 V úvahu přicházejí pouze elektrokatalytické systémy obsahující kovovou měď, která jako jediná známá umožňuje vznik C₂⁺ produktů přímou redukcí CO₂ ve formě uhličitanů, hydrogenuhličitanů i volného CO₂ v roztoku uhličitanu, avšak po krátké době (< 100 h) degraduje a selektivita na ethanol a ostatní produkty je minimální na úkor evoluce vodíku.

25 Předkládaný vynález si klade za cíl odstranit nevýhody dosavadního stavu techniky.

Podstata vynálezu

30 Předkládaný vynález poskytuje způsob elektrochemické přeměny vodných roztoků uhličitanu alkalického kovu, hydrogenuhličitanu alkalického kovu, CO₂, solí C2-C5 karboxylové kyseliny s alkalickým kovem nebo jejich směsí za vzniku alkoholů a/nebo solí karboxylových kyselin, jehož podstata spočívá v tom, že se provádí v elektrochemickém reaktoru, v němž katodou je katalyzátor obsahující silicid mědi, germanid mědi a/nebo směsný germanid/silicid mědi.

S výhodou jsou v elektrochemickém reaktoru katodový a anodový prostor odděleny proton-výměnnou membránou. V takovém případě se výrazně zvyšuje selektivita reakce.

40 Vodný roztok uhličitanu alkalického kovu, hydrogenuhličitanu alkalického kovu, CO₂, solí C2-C5 karboxylové kyseliny s alkalickým kovem nebo jejich směsí se použije v elektrochemickém reaktoru jako elektrolyt. Působením katalyzátoru a průchodu elektrického proudu dochází k přeměně, a to zejména uhličitanů, hydrogenuhličitanů a CO₂ na alkoholy a/nebo soli C1-C3 karboxylových kyselin, a solí karboxylových kyselin na soli vyšších karboxylových kyselin.

45 V jednom výhodném provedení vynálezu se provádí způsob elektrochemické přeměny (redukce) tak, že vstupním elektrolytem je roztok uhličitanu alkalického kovu, hydrogenuhličitanu alkalického kovu, CO₂ nebo jejich směsí, a v reakci vznikají alkoholy a soli karboxylových kyselin. Typickými produkty jsou methanol, ethanol, octan, propionát, valerát, laktát, vodík v katodovém prostoru, a kyslík v anodovém prostoru. V tomto způsobu se zejména výhodně jako katalyzátor použije silicid mědi a/nebo směsný germanid/silicid mědi.

V tomto provedení lze do jisté míry ovlivnit rovnováhu reakčních produktů pomocí pH vstupního elektrolytu. V rozmezí pH 6,7 až 9 (s výhodou 6,7 až 8,5) vzniká větší množství

alkoholů (C1-C3 alkoholy, zejména ethanol), a při pH vyšším než 9 (s výhodou 9,5 až 13,5) vzniká větší množství solí C1-C3 karboxylových kyselin (zejména octan).

5 Vstupní elektrolyt lze připravit rozpuštěním uhličitanu a/nebo hydrogenuhličitanu alkalického kovu ve vodě, tak vznikají zásaditější roztoky. Sycením takového roztoku nebo samotné vody oxidem uhličitým se pH snižuje.

10 V dalším výhodném provedení vynálezu se provádí způsob elektrochemické redukce tak, že vstupním elektrolytem je roztok solí C2-C5 karboxylové kyseliny s alkalickým kovem, a v reakci vznikají soli karboxylových kyselin s vyšším počtem uhlíků, než má vstupní karboxylová kyselina a alkoholy. V závislosti na době reakce lze připravit soli karboxylové kyseliny s počtem uhlíků až 10. V tomto způsobu se zejména výhodně jako katalyzátor použije germanid mědi a/nebo směsný germanid/silicid mědi.

15 Vstupem pro tuto reakci může být také reakční produkt reakce podle předcházejícího výhodného provedení, kdy se touto reakcí zvýší počet uhlíků karboxylových kyselin v reakční směsi.

20 V ještě dalším výhodném provedení vynálezu se provádí způsob elektrochemické redukce tak, že vstupním elektrolytem je roztok uhličitanu alkalického kovu, hydrogenuhličitanu alkalického kovu, CO₂ nebo jejich směsi, případně i s obsahem solí C2-C5 karboxylové kyseliny, kdy se nejprve vytvoří soli nižších karboxylových kyselin, typicky mravenčany a octany, a následně se *in situ* provede i druhá reakce solí nižších karboxylových kyselin (zejména octanů a propionátů) na soli víceuhlíkatých karboxylových kyselin. Tato reakce s výhodou využívá jako katalyzátor směs silicidu mědi a germanidu mědi nebo směsný germanid/silicid mědi.

25 V tomto textu jsou alkalickými kovy míněny sodík, draslík, rubidium a cesium. Reaktivita solí alkalických kovů stoupá se stoupajícím atomovým číslem, ale stejně stoupá i cena těchto surovin. Nejlepší poměr reaktivity a ceny má draslík.

30 Silicidy a germanidy mědi jsou intermetalické sloučeniny, které jsou známé a komerčně dostupné. Rovněž způsoby jejich přípravy jsou známy.

Silicidem mědi je sloučenina o vzorci Cu_aSi, kde *a* je v rozmezí 0,2 až 5 (tedy typicky rozpětí od Cu₅Si po CuSi₅). Může se jednat i o směs silicidů.

35 Germanidem mědi je sloučenina o vzorci Cu_bGe, kde *b* je v rozmezí 0,2 až 5 (tedy typicky rozpětí od Cu₅Ge po CuGe₅). Může se jednat i o směs germanidů.

40 Směsným germanidem/silicidem mědi je sloučenina o vzorci Cu_cSi_dGe_e, kde *c* je v rozmezí 1 až 5, *d* je v rozmezí 1 až 5, a *e* je v rozmezí 1 až 5. S výhodou je součet *d* a *e* v rozmezí 1 až 5.

Anodou je s výhodou platinová nebo nerezová elektroda.

45 Vkládané napětí může být typicky v rozmezí 1,5 až 5 V, a proudové hustoty mohou být typicky v rozmezí 5 až 1500 mA/cm².

Reakce mohou probíhat ve vsázkovém provedení nebo v průtokovém provedení, dle potřeby.

50 Vstupní elektrolyt, kterým je roztok uhličitanu alkalického kovu, hydrogenuhličitanu alkalického kovu, CO₂ nebo jejich směsi, lze připravit například tak, že se nejprve připraví sloupec nasyceného roztoku hydroxidu alkalického kovu, který se následně sytí plynem obsahujícím CO₂, s výhodou do pH ne nižšího než 6,7. Plynem obsahujícím CO₂ může být například vzduch, čistý CO₂, spalinový plyn, pyrolýzní plyn, plyn z fermentorů, bioplyn, plyn z dalších biochemických či syntetických výrob nebo ze spalování, atd. Ředěním vodou lze pak připravit roztoky obsahující 55 směs uhličitánů, hydrogenuhličitánů a CO₂ o požadovaném pH.

- Vstupní elektrolyt, kterým je roztok soli C2-C5 karboxylové kyseliny s alkalickým kovem, lze připravit například tak, že se nejprve připraví sloupec roztoku příslušné kyseliny, ke kterému se přidá nasycený roztok hydroxidu alkalického kovu. Ředěním vodou lze pak připravit roztoky obsahující danou sůl o požadované koncentraci. Karboxylová kyselina může být například vedlejším produktem z biochemických výrob. Neúplná neutralizace kyseliny není vhodná, viditelným znakem dostatečné neutralizace je transparentnost odtékajícího vznikajícího elektrolytu, kterou lze sledovat spektrálně, případně měřeními určených veličin např. turbidity.
- Způsob podle předkládaného vynálezu má vysokou životnost katodického materiálu, a to více než 600 hodin i při proudových hustotách vyšších než 1 A/cm². Reakce jeví vyšší selektivitu směrem k požadovaným produktům, než je tomu u elektrochemických reakcí známých ze stavu techniky, a selektivitu lze navíc ovládat v závislosti na pH.

15

Objasnění výkresů

- Obr. 1 schematicky znázorňuje příklad zařízení pro přípravu vstupního elektrolytu ve formě vodného roztoku uhličitánů, hydrogenuhličitánů a/nebo CO₂.
- Obr. 2 schematicky znázorňuje příklad zařízení pro elektrochemickou redukci vodného roztoku uhličitánů, hydrogenuhličitánů a/nebo CO₂ na alkoholy a karboxylové kyseliny.

Příklady uskutečnění vynálezu

V následujících příkladech jsou výtěžky produktů uváděny v % faradaické účinnosti, není-li uvedeno jinak.

30 *Příklad 1: Zařízení pro přípravu vstupního elektrolytu*

Příklad zařízení je znázorněn na obr. 1. Jedná se o válcové tělo zařízení obsahující ve spodní části vstup b pro přívod plynu obsahujícího CO₂. Nad vstupem b je umístěna fritra f pro odfiltrování pevných nečistot z plynu. V horní části válcového těla je vstup a pro nátok roztoku hydroxidu alkalického kovu a výstup c pro plynné látky. Tento výstup c může být opatřen analyzátozem plynu (neznázorněno). Nad fritou f je také umístěn výstup d pro výtok připraveného elektrolytu opatřený ventilem g, kde může být umístěn i pH metr. Zařízení je shora i zdola uzavřeno přírubami e.

40 *Příklad 2: Zařízení pro elektrochemickou redukci vodného roztoku uhličitánů, hydrogenuhličitánů a/nebo CO₂ na alkoholy a karboxylové kyseliny*

Příklad zařízení je znázorněn na obr. 2. Zařízení obsahuje válcové tělo, v němž je katodový a anodový prostor oddělen proton-výměnnou membránou 1. V katodovém prostoru je umístěna katoda 2 ze silicidu mědi nebo směsného germanidu/silicidu mědi, v anodovém prostoru je umístěna anoda 3. V dalších příkladech byly jako anoda 3 použity platinová nebo nerezová elektroda. Dále je válcové tělo v anodovém prostoru opatřeno vstupem 4 elektrolytu a výstupem 5 anolytu. V katodovém prostoru je válcové tělo opatřeno vstupem 4 elektrolytu a výstupem 6 katolytu, v němž jsou produkty elektrochemické redukce (alkoholy, soli karboxylových kyselin).

50

Příklad 3: Zařízení pro elektrochemickou transformaci solí karboxylových kyselin na soli karboxylových kyselin o vyšším počtu uhlíků

Lze použít zařízení zobrazené na obr. 2, s tím, že katoda 2 je z germanidu mědi nebo směsného germanidu/silicidu mědi.

55

Příklad 4: *Příprava elektrolytu ve formě vodného roztoku uhličitanů, hydrogenuhličitanů a CO₂*

V zařízení popsaném na obr. 1 byl připraven elektrolyt. V rámci praktického testování vynálezu byla použita tlaková láhev s CO₂ (13 % V/V, 200 atm). Plynný CO₂ byl přiveden do 4 M roztoku KOH. Prostým sycením 1 l roztoku došlo ke vzniku přibližně 4 M roztoku (KHCO₃, K₂CO₃) syceného CO₂ o pH cca 6,9. Roztok lze dále ředit na požadované koncentrace použité dále v příkladech.

10 Příklad 5: *Příprava elektrolytu ve formě vodného roztoku solí C2-C5 karboxylových kyselin.*

Byly připraveny nasycené roztoky octanu draselného, propionátu draselného nebo valerátu draselného prostou neutralizací těchto kyselin nasyceným roztokem KOH za konstantního míchání a odvodu tepla.

15

Příklad 6

Elektrochemická redukce 1 M vodného roztoku K₂CO₃ syceného CO₂ do pH 6,8 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (silicid mědi – katoda; Pt – anoda) bylo nastaveno na 3,0 V. Mezi elektrodami přes proton-výměnnou membránu (PEM) tekla proud cca 100 mA (proudová hustota cca 33 mA/cm²). Pracovní teplota byla 23 °C. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 24 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí magnetické rezonance (NMR) a kapalinové chromatografie s hmotnostně-spektrometrickou detekcí (LC-MS). Mezi kapalnými produkty byl určen ethanol (82 % faradaické účinnosti), 8 % octan draselný, < 2 % methanol, zbytek představoval aceton, propanol, formiát draselný. Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován vodík (< 2 % faradaické účinnosti).

25

Příklad 7

30

Elektrochemická redukce 4 M vodného roztoku hydroxidu draselného syceného CO₂ do pH 6,9 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (silicid mědi – katoda; Pt – anoda) bylo nastaveno na 2,8 V. Mezi elektrodami přes PEM membránu tekla proud cca 70 mA (proudová hustota cca 25 mA/cm²). Pracovní teplota byla 22 °C. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml.

35

Elektrolýza byla prováděna po dobu 168 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen ethanol (75 % faradaické účinnosti), 12 % octan draselný, < 3 % methanol, < 2 % propionát draselný, cca 2 % valerát draselný, zbytek představoval aceton, propanol, formiát draselný). Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován vodík (< 3 % faradaické účinnosti).

40

Příklad 8

Elektrochemická redukce 1 M vodného roztoku K₂CO₃ syceného CO₂ do pH 6,9 byla provedena v zařízení analogickém k obr. 2 bez PEM membrány a o objemu celý 50 ml s referentní elektrodou (Ag/AgCl (3,5 M KCl)). Pracovní napětí mezi elektrodami (silicid mědi – katoda; Pt – anoda vs referentní elektroda) bylo nastaveno na -1,5 V. Mezi elektrodami tekla proud cca 50 mA (proudová hustota cca 15 mA/cm²). Pracovní teplota byla 23 °C. Objem elektrolytu byl cca 40 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 72 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen ethanol (70 % faradaické účinnosti, 10 % octan draselný, < 5 % methanol, zbytek představoval aceton, propanol, laktát draselný, formiát draselný, propionát draselný). Jako hlavní plynný produkt redukce vody byl identifikován vodík (< 2 % faradaické účinnosti).

55

Příklad 9

Elektrochemická redukce vodného roztoku 1 M vodného roztoku K_2CO_3 syceného CO_2 do pH 6,9 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (germanid mědi – katoda; Pt – anoda) bylo nastaveno na cca 3,6 V. Mezi elektrodami přes PEM membránu tekla proud cca 250 mA (proudová hustota cca 70 mA/cm²). Pracovní teplota byla 23 °C. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 24 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen methanol (25 % faradaické účinnosti, 20 % octan draselný, 20 % ethanol, zbytek představoval aceton, propanol, formiát draselný). Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 25 % faradaické účinnosti).

Příklad 10

Elektrochemická redukce 1 M vodného roztoku hydroxidu draselného syceného CO_2 do pH 6,9 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (germanid mědi – katoda; Pt – anoda) bylo nastaveno na cca 3,5 V. Mezi elektrodami přes PEM membránu tekla proud cca 350 mA (proudová hustota cca 70 mA/cm²). Pracovní teplota byla 22 °C. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml. Průtok elektrolytu byl testován v rozmezí 0,001 až 2 za min. Uskutečnění vynálezu tím však nejsou limitovány. Elektrolýza byla prováděna po dobu 48 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen methanol (25 % faradaické účinnosti), 20 % octan draselný, 20 % ethanol, zbytek představoval aceton, propanol, formiát draselný). Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 25 % faradaické účinnosti).

Příklad 11

Elektrochemická redukce 1 M vodného roztoku K_2CO_3 o pH 11,4 ±0,2 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (silicid mědi – katoda; Pt – anoda) bylo nastaveno na cca 2,4 V. Mezi elektrodami přes PEM membránu tekla proud cca 60 mA (proudová hustota cca 20 mA/cm²). Pracovní teplota byla 23 °C. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 24 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen octan draselný (82 % faradaické účinnosti, 8 % ethanol, < 5 % methanol, zbytek představoval aceton, propanol, formiát draselný). Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 3 % faradaické účinnosti).

Příklad 12

Elektrochemická redukce 1 M vodného roztoku K_2CO_3 o pH 11,4 ±0,1 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (silicid/germanid mědi – katoda; Pt – anoda) bylo nastaveno na cca 2,6 V. Mezi elektrodami přes PEM membránu tekla proud cca 80 mA (proudová hustota cca 30 mA/cm²). Pracovní teplota byla 22 °C. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 72 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen methanol (30 % faradaické účinnosti, 25 % formiát draselný, < 5 % ethanol, zbytek představoval aceton, propanol). Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 8 % faradaické účinnosti).

Příklad 13

Elektrochemická redukce 1 M vodného roztoku K_2CO_3 o pH 11,0 ±0,2 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (silicid/germanid mědi – katoda; Pt – anoda) bylo nastaveno na cca 3,6 V. Mezi elektrodami přes PEM membránu tekla proud cca 200 mA

(proudová hustota cca 60 mA/cm²). Pracovní teplota byla 78 °C. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 72 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen methanol (20 % faradaické účinnosti, 35 % formiát draselný, < 3 % ethanol, zbytek představoval aceton, propanol). Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 15 % faradaické účinnosti).

Příklad 14

Elektrochemická transformace nasyceného roztoku octanu draselného o pH 11,0 ± 0,2 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (germanid mědi – katoda; nerezová síť – anoda) bylo nastaveno na cca 3,6 V. Mezi elektrodami tekla proud cca 500 mA (proudová hustota cca 350 mA/cm²). Pracovní teplota byla 23 °C. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 144 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen methanol (30 % faradaické účinnosti), 30 % propionát draselný, < 15 % ethanol, zbytek představoval aceton, propanol a formiát draselný. Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 10 % faradaické účinnosti).

Příklad 15

Elektrochemická transformace roztoku propionátu draselného o pH 11,5 ± 0,2 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (germanid mědi – katoda; nerezová síť – anoda) bylo nastaveno na cca 3,8 V. Mezi elektrodami tekla proud cca 110 mA (proudová hustota cca 52 mA/cm²). Pracovní teplota byla 23 °C. Objem elektrolytu byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 168 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen methanol (25 % faradaické účinnosti), 15 % octan draselný, < 10 % ethanol, 15 % valerát draselný, zbytek představoval aceton, propanol a formiát draselný. Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 15 % faradaické účinnosti).

Příklad 16

Elektrochemická transformace roztoku propionátu draselného o pH 11,3 ± 0,2 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (germanid mědi – katoda; Pt – anoda) bylo nastaveno na cca 4,7 až 5,0 V. Mezi elektrodami tekla proud cca 2,2 A (proudová hustota cca 1100 mA/cm²). Pracovní teplota byla cca 81 °C. Objem elektrolytu byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 120 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen methanol (15 % faradaické účinnosti), 12 % octan draselný, < 12 % ethanol, 10 % valerát draselný, zbytek představoval aceton, propanol a formiát draselný. Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 35 % faradaické účinnosti).

Příklad 17

Elektrochemická transformace roztoku valerátu draselného o pH 11,5 ± 0,3 byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (germanid mědi – katoda; Pt – anoda) bylo nastaveno na cca 3,8 až 3,9 V. Mezi elektrodami tekla proud cca 1,2 A (proudová hustota cca 530 mA/cm²). Pracovní teplota byla cca 81 °C. Objem elektrolytu byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 72 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen methanol (15 % faradaické účinnosti), 12 % octan draselný, < 12 % ethanol, 10 % nonanát draselný, zbytek představoval aceton, propanol a formiát draselný. Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 20 % faradaické účinnosti).

Příklad 18

Elektrochemická redukce 1 M vodného roztoku Na_2CO_3 o pH $11,0 \pm 0,2$ byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (silicid mědi – katoda; nerezová síť – anoda) bylo nastaveno na cca 2,4 V. Mezi elektrodami přes PEM membránu tekla proud cca 60 mA (proudová hustota cca 20 mA/cm^2). Pracovní teplota byla $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 24 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen octan sodný (60 % faradaické účinnosti), 5 % ethanol, < 4 % methanol, zbytek představoval aceton, formiát sodný). Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 20 % faradaické účinnosti).

Příklad 19

Elektrochemická redukce 1 M vodného roztoku Li_2CO_3 o pH $10,9 \pm 0,1$ byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (silicid mědi – katoda; nerezová síť – anoda) bylo nastaveno na cca 2,2 V. Mezi elektrodami přes PEM membránu tekla proud cca 40 mA (proudová hustota cca 15 mA/cm^2). Pracovní teplota byla $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 24 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen octan lithný (55 % faradaické účinnosti, < 10 % methanol, zbytek představoval formiát lithný). Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 25 % faradaické účinnosti).

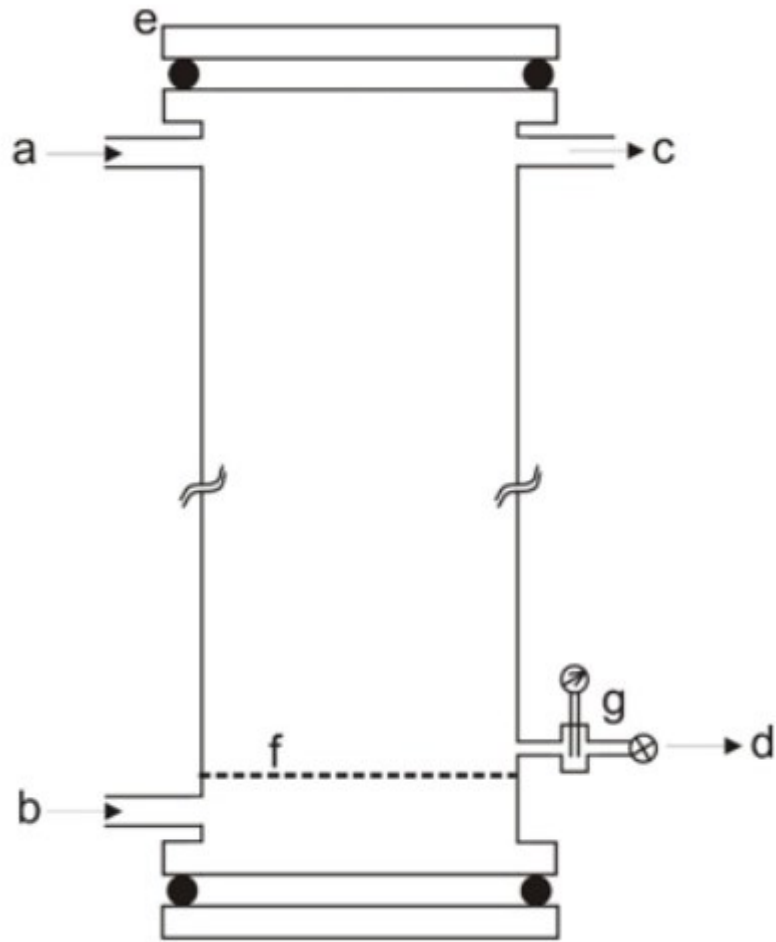
Příklad 20

Elektrochemická redukce 1 M vodného roztoku Cs_2CO_3 o pH $11,1 \pm 0,2$ byla provedena v zařízení podle obr. 2. Pracovní napětí mezi elektrodami (silicid mědi – katoda; platina – anoda) bylo nastaveno na cca 2,4 V. Mezi elektrodami přes PEM membránu tekla proud cca 65 mA (proudová hustota cca 22 mA/cm^2). Pracovní teplota byla $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Objem katodického prostoru byl cca 3 ml. Elektrolýza byla prováděna po dobu 48 hodin. Po této době byla výsledná směs z katodického kompartmentu analyzována pomocí NMR a LC-MS. Mezi kapalnými produkty byl určen octan cesný (85 % faradaické účinnosti, 9 % ethanol, < 2 % methanol, zbytek představoval aceton, propanol, formiát cesný). Jako hlavní plynný produkt z katodického kompartmentu byl identifikován pouze vodík (< 2 % faradaické účinnosti).

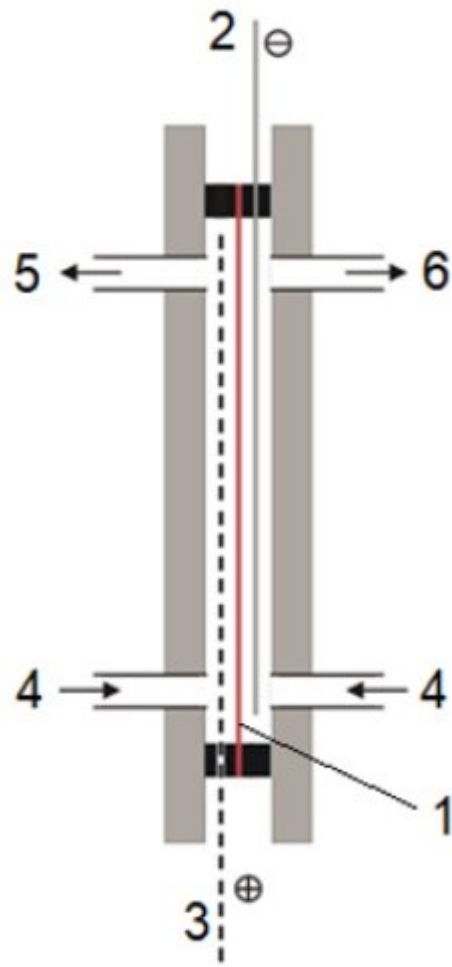
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob elektrochemické přeměny vodných roztoků uhličitanu alkalického kovu, hydrogenuhličitanu alkalického kovu, CO₂, solí C2-C5 karboxylové kyseliny s alkalickým kovem
5 nebo jejich směsí za vzniku alkoholů a/nebo solí karboxylových kyselin, **vyznačující se tím**, že se vstupní elektrolyt, vybraný ze skupiny vodný roztok uhličitanu alkalického kovu, vodný roztok hydrogenuhličitanu alkalického kovu, vodný roztok CO₂, vodný roztok solí C2-C5 karboxylové kyseliny s alkalickým kovem nebo jejich směsí, vnese do elektrochemického reaktoru, v němž
10 katodou je katalyzátor obsahující silicid mědi, germanid mědi a/nebo směsný germanid/silicid mědi, a podrobí se v tomto elektrochemickém reaktoru elektrochemické reakci za vzniku alkoholů a/nebo solí karboxylových kyselin.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že v elektrochemickém reaktoru jsou katodový a anodový prostor odděleny proton-výměnnou membránou.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že vstupním elektrolytem je roztok
15 uhličitanu alkalického kovu, hydrogenuhličitanu alkalického kovu, CO₂ nebo jejich směsí, a v reakci vznikají alkoholy a soli karboxylových kyselin, přičemž se jako katalyzátor použije silicid mědi a/nebo směsný germanid/silicid mědi.
4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že pH vstupního elektrolytu je v rozmezí 6,7 až 9.
5. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že pH vstupního elektrolytu je vyšší než 9.
- 20 6. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že vstupním elektrolytem je roztok solí C2-C5 karboxylové kyseliny s alkalickým kovem, a v reakci vznikají soli karboxylových kyselin s vyšším počtem uhlíků, než má vstupní karboxylová kyselina, a alkoholy, přičemž se jako katalyzátor použije germanid mědi a/nebo směsný germanid/silicid mědi.
- 25 7. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že vstupním elektrolytem je roztok uhličitanu alkalického kovu, hydrogenuhličitanu alkalického kovu, CO₂ nebo jejich směsí, případně i s obsahem solí C2-C5 karboxylové kyseliny, kdy se nejprve vytvoří mravenčany a octany, a následně se *in situ* provede i druhá reakce solí C2-C5 karboxylových kyselin na soli karboxylových kyselin s více uhlíky než je počet uhlíků vstupních C2-C5 karboxylových kyselin, přičemž se jako katalyzátor použije směs silicidu mědi a germanidu mědi nebo směsný germanid/silicid mědi.
- 30 8. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že anodou je platinová nebo nerezová elektroda.
- 35 9. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5 a 7, **vyznačující se tím**, že vstupní elektrolyt, kterým je roztok uhličitanu alkalického kovu, hydrogenuhličitanu alkalického kovu, CO₂ nebo jejich směsí, se připraví tak, že se nejprve připraví nasycený roztok hydroxidu alkalického kovu, který se následně sytí plynem obsahujícím CO₂, s výhodou do pH ne nižšího než 6,7.
- 40 10. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1, 2 nebo 6, **vyznačující se tím**, že vstupní elektrolyt, kterým je roztok solí C2-C5 karboxylové kyseliny s alkalickým kovem, se připraví tak, že se nejprve připraví roztok příslušné kyseliny, ke kterému se přidá nasycený roztok hydroxidu alkalického kovu, přičemž se provede úplná neutralizace kyseliny.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2