



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111058053 A

(43)申请公布日 2020.04.24

(21)申请号 201811208805.X

(22)申请日 2018.10.17

(71)申请人 中国科学院福建物质结构研究所
地址 350002 福建省福州市鼓楼区杨桥西路155号

(72)发明人 谢奎 朱长立 卢进海 后士胜

(74)专利代理机构 北京元周律知识产权代理有限公司 11540

代理人 王惠

(51)Int.Cl.

C25B 3/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种电化学氧化甲烷制化学品的的方法

(57)摘要

本申请公开了一种电化学氧化甲烷制化学品的的方法,所述方法基于固体氧化物电解池;所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为0.8~8.0V,所述固体氧化物电解池的阴极获得的氧离子在所述固体氧化物电解池的阳极与含有甲烷的气体接触反应;700~950℃的条件下,所述方法中固体氧化物电解池的阳极获得的气体中乙烯和乙烷的体积含量高于8.00%。通过利用从阴极经过电解质传导到复合阳极的氧离子,进行电化学氧化甲烷制化学品,可在电解空气、二氧化碳或水蒸汽的同时,同步电化学氧化甲烷,大幅提高电能向烯烃、烷烃等化学品的转化效率,因此对可再生电能存储和乙烯的制备具有十分重要的意义。

1. 一种电化学氧化甲烷制化学品的的方法,其特征在于,所述方法基于固体氧化物电解池;

所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为0.8~8.0V,所述固体氧化物电解池的阴极获得的氧离子在所述固体氧化物电解池的阳极与含有甲烷的气体接触反应;

所述固体氧化物电解池的电极材料有氧空位;每摩尔电极材料含有的氧空位 $\geq 0.01\text{mol}$;

700~950°C的条件下,所述方法中固体氧化物电解池的阳极获得的气体中乙烯和乙烷的体积含量高于8.00%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为1.0~2.0V;

优选地,所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为1.2~2.0V;

优选地,在850°C的条件下,所述方法中固态氧化物电解池的阳极获得的气体中乙烯和乙烷的体积含量高于8.40%;

优选地,700~950°C条件下,所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为2V时在固体氧化物电解池的阳极获得的气体中乙烯和乙烷的体积含量与所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为1.2V时在固体氧化物电解池的阳极获得的气体中乙烯和乙烷的体积含量差值范围为4.16%~7.07%;

优选地,所述固体氧化物电解池的阴极一侧通入阴极气氛;所述阴极气氛包括空气、二氧化碳、水蒸汽中的一种;

所述固体氧化物电解池的阴极处电解阴极气氛获得氧离子;

所述固体氧化物电解池的阳极一侧通入阳极气氛;所述阳极气氛包括甲烷;

所述固体氧化物电解池的电解质选自氧离子传导型电解质中的一种;

优选地,所述固体氧化物电解池的阴极包括SFM-SDC;

所述固体氧化物电解池的阳极包括SFM-Fe-SDC;

所述固体氧化物电解池的电解质包括LSGM、YSZ中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述固体氧化物电解池的阳极在通入所述含有甲烷的气体之前经过含 H_2 的气体进行还原;

优选地,所述还原包括:先通入含有5%体积分数氢气的氩气,再通入氢气还原。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述固体氧化物电解池的阳极获得的气体中包括体积分数4~12%的乙烯、体积分数3~5%的乙烷、体积分数6~16%的氢气、体积分数2~8%的一氧化碳。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法包括:

(1) 获得所述固态氧化物电解池的支撑体,此处支撑体即为电解质;

(2) 将所述固态氧化物电解池的阳极材料和阴极材料分别涂覆在所述支撑体的两侧,获得所述固体氧化物电解池单电池;

(3) 将所述固体氧化物电解池单电池在1000~1200°C热处理3~10小时,涂覆集电层,在复合阴极和复合阳极两侧固定导线,然后在500~800°C下热处理30~100分钟,获得备用固体氧化物电解池单电池;

(4) 700~950°C下,将空气、二氧化碳、水蒸气中的一种通入阴极或直接将阴极暴露在

空气中,所述阳极首先通入含有5%体积分数氢气的氩气,再通入氢气还原2~20小时,最后通入含有甲烷的气体;在所述阳极和所述阴极之间施加电压,在阴极电解的同时氧化甲烷制化学品。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述方法包括:

(a) 将LSGM粉末压成圆片,在1400~1500℃热处理15~25小时,作为单电池支撑体和电解质;

(b) 将SFM和SDC按照质量比1~2的比例混合并加入10~20wt%的乙基纤维素以及按照SFM和SDC混合质量每2g加入1~3ml松节油透醇的比例加入松节油透醇,混合研磨2~5小时制成SFM-SDC浆料,将SFM-F和SDC同样按照质量比1~2的比例混合并加入10~20wt%的乙基纤维素以及按照SFM和SDC混合质量每2g加入1~3ml松节油透醇的比例加入松节油透醇混合研磨2~5小时制成SFM-Fe-SDC浆料;

(c) 将SFM-SDC浆料涂在单电池支撑体一侧,作为固体氧化物电解池复合阴极;单电池支撑体另一侧涂上SFM-Fe-SDC浆料,作为固体氧化物电解池复合阳极;获得固体氧化物电解池单电池;

(d) 将所述固体氧化物电解池单电池在1000~1200℃热处理3~10小时;然后涂覆集电流层,在复合阴极和复合阳极两侧使用银丝作导线,用导电胶固定,然后在500~800℃下热处理30~300分钟,获得电解空气、二氧化碳或水蒸汽与氧化甲烷可同步进行的固体氧化物电解池单电池;

(e) 700~950℃下,将固体氧化物电解池单电池阴极一侧通入空气、二氧化碳、水蒸气中的一种或直接将阴极暴露在空气中,阳极一侧先通入含有5%体积分数氢气的氩气,再通入氢气还原2~20小时,最后通入的甲烷气体;在复合阳极与复合阴极之间施加电解电压1.0~2.0V。

7. 一种电化学氧化甲烷制化学品的装置,其特征在于,包括固体氧化物电解池;

其中,所述固体氧化物电解池包括电源、阳极、阴极和电解质;所述电解质作为支撑体支撑所述阳极和阴极。

8. 根据权利要求7所述的装置,其特征在于,所述装置为权利要求1至6任一项所述方法中使用的装置。

9. 根据权利要求7所述的装置,其特征在于,所述装置包括电源、LSGM单电池支撑体以及涂覆在所述LSGM单电池支撑体两侧的SFM-SDC电化学阴极和SFM-Fe-SDC电化学阳极;

所述电源、SFM-SDC电化学阴极和SFM-Fe-SDC电化学阳极导线连接。

10. 权利要求1至6任一项所述的方法、权利要求7至9任一项所述的装置在可再生电能存储和制化学品领域的应用。

一种电化学氧化甲烷制化学品的的方法

技术领域

[0001] 本申请涉及一种电化学氧化甲烷制化学品的的方法。属于电化学领域。

背景技术

[0002] 甲烷是一种清洁且廉价的碳氢化合物资源,可从可用天然气,页岩气和天然气水合物中获得。它被称为可持续生产的可再生生物质,可用性高于原油。近年来,全球原油的枯竭刺激了将甲烷转化为高价值化学品和可运输燃料的需求。迄今为止,从甲烷到烯烃的工业规模转化使用间接途径,其中甲烷在700℃以上转化成CO和H₂,随后转化为甲醇,然后转化成烯烃。近来,已报道双功能催化剂(与介孔SAPO沸石组合的ZnCrO_x)和碳化钴纳米棱柱体能够在温和条件下以令人惊讶的选择性将CO和H₂直接转化成烯烃。尽管取得了这些进展,甲烷中的强C-H键使得这种方法变得棘手,这种间接途径的原子利用效率很低。一种发展中的技术是在没有分子氧(O₂)的情况下使用合适的催化剂将甲烷直接转化成烯烃和芳族化合物。据报道,沸石负载的Mo催化剂(Mo/沸石)已被深入研究,并且最近报道了嵌入二氧化硅基质(Fe@SiO₂)中的单原子铁催化剂具有有希望的甲烷转化率和轻质烯烃选择性。然而,商业前景因为这些过程快速催化剂失活(对于Mo/沸石)和超高反应温度(高达1100℃对于Fe@SiO₂)而受限。

[0003] 甲烷氧化偶联方法是在O₂的存在下,甲烷可以直接转化为C₂碳氢化合物(乙烯和乙烷)。凯勒和巴辛在1982年的开创性工作启动了一项全球研究工作来探索这一过程。已经认识到,甲烷氧化偶联方法既包括非均相催化步骤,其涉及催化剂表面上的O₂和CH₄的活化以产生甲基(CH₃·)基团,也包括均相气相步骤涉及偶联,CH₃·自由基转化为C₂H₆,然后脱氢成为C₂H₄。然而,引入O₂是双刃的:虽然它节省了活化CH₄的能量,但过氧化是不可避免的。因此,有必要开发一种引入O₂同时避免过氧化问题的甲烷氧化偶联技术。

发明内容

[0004] 根据本申请的一个方面,提供了一种新型高温电解空气、二氧化碳或水蒸汽同步电化学氧化甲烷制化学品的的方法。固体氧化物电解池可进行高温电解空气、二氧化碳或水蒸汽,而在复合阳极可直接生成纯氧。通过利用从阴极经过电解质传导到复合阳极的氧离子,进行电化学氧化甲烷制化学品,可在电解空气、二氧化碳或水蒸汽的同时,同步电化学氧化甲烷,大幅提高电能向烯烃、烷烃等化学品的转化效率,因此对可再生电能存储和乙烯的制备具有十分重要的意义。

[0005] 所述电化学氧化甲烷制化学品的的方法,其特征在于,所述方法基于固体氧化物电解池;

[0006] 所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为0.8~8.0V,所述固体氧化物电解池的阴极获得的氧离子在所述固体氧化物电解池的阳极与含有甲烷的气体接触反应;

[0007] 所述固体氧化物电解池的电极材料有氧空位;每摩尔电极材料含有的氧空位 $\geq 0.01\text{mol}$;

[0008] 750~950℃的条件下,所述方法中固体氧化物电解池的阳极获得的气体中乙烯和乙烷的体积含量高于8.00%。

[0009] 可选地,所述温度条件的上限选自950℃、900℃、850℃、800℃或750℃;下限选自900℃、850℃、800℃、750℃或700℃。

[0010] 可选地,所述固体氧化物电解池的电极材料界面有纳米铁颗粒,这种电极材料的界面是陶瓷材料基底和在基底上原位生长出的纳米金属颗粒构成一种三相界面。

[0011] 可选地,所述固体氧化物电解池的电极材料有大量的氧空位并且界面有纳米铁颗粒。

[0012] 可选地,所述电化学氧化甲烷制化学品的的方法,是利用甲烷与阴极传输过来的氧离子直接反应,避免与氧气直接接触,并可通过调节施加电压大小阻止甲烷过氧化。

[0013] 可选地,所述固体氧化物电解池的电极材料有氧空位;每摩尔电极材料含有的氧空位 $\geq 0.01\text{mol}$ 。对于本领域技术人员来说,氧空位含量的多少与材料本身性质有关,还会与材料所处环境有关;其含量一般通过热重测出大致的含量,测试同一个材料的氧空位数值可能出现在一个范围内,目前对材料氧空位含量相对精确的测定可以通过碘量法来测定,所述氧空位含量是对 1mol 的电极材料说的,氧空位含量越多电解性能越高。

[0014] 可选地,所述电压的上限选自1.5V、1.6V、1.7V、1.8V、1.9V、2.0V、3.0V、4.0V、5.0V、6.0V、7.0V或8.0V;下限选自0.8V、1V、1.1V、1.2V、1.3V、1.4V或1.5V。

[0015] 可选地,所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为1~2V。

[0016] 可选地,所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为1.2~2.0V。

[0017] 可选地,在850℃的条件下,所述方法中固态氧化物电解池的阳极获得的气体中乙烯和乙烷的体积含量高于8.40%。

[0018] 700~950℃条件下,所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为2V时在固体氧化物电解池的阳极获得的气体中乙烯和乙烷的含量比所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为1.2V时在固体氧化物电解池的阳极获得的气体中乙烯和乙烷的体积含量差值范围为4.16%~7.07%。

[0019] 可选地,所述固体氧化物电解池的阴极一侧通入阴极气氛;所述阴极气氛包括空气、二氧化碳、水蒸汽中的一种;

[0020] 所述固体氧化物电解池的阴极处电解阴极气氛获得氧离子;

[0021] 所述固体氧化物电解池的阳极一侧通入阳极气氛;所述阳极气氛包括甲烷;

[0022] 所述固体氧化物电解池的电解质选自氧离子传导型电解质中的一种。

[0023] 可选地,所述固体氧化物电解池的阴极一侧直接暴露在空气中。

[0024] 可选地,所述固体氧化物电解池的阴极包括SFM-SDC;

[0025] 所述固体氧化物电解池的阳极包括SFM-Fe-SDC;

[0026] 所述固体氧化物电解池的电解质包括LSGM、YSZ中的至少一种。

[0027] 可选地,所述固体氧化物电解池的阳极在通入所述含有甲烷的气体之前经过含 H_2 的气体进行还原。

[0028] 可选地,还原的作用是使电极材料经还原获得氧空位以及纳米铁颗粒。

[0029] 可选地,所述还原包括:先通入含有氢气的非活性气体,再通入氢气还原;所述非活性气体选自氮气、惰性气体中的至少一种。

[0030] 可选地,所述还原包括:先通入含有5%体积分数氢气的氩气,再通入氢气还原。

[0031] 可选地,所述固体氧化物电解池的阳极获得的气体中包括4~12%体积分数的乙烯、3~5%体积分数的乙烷、6~16%体积分数的氢气、2~8%体积分数的一氧化碳。

[0032] 可选地,所述方法包括:

[0033] (1) 获得所述固体氧化物电解池的支撑体;

[0034] (2) 将所述固体氧化物电解池的阳极材料和阴极材料分别涂覆在所述支撑体的两侧,获得所述固体氧化物电解池单电池;

[0035] (3) 将所述固体氧化物电解池单电池在1000~1200℃热处理3~10小时,涂覆集电流层,在复合阴极和复合阳极两侧固定导线,然后在500~800℃下热处理30~300分钟,获得备用固体氧化物电解池单电池;

[0036] (4) 700~950℃下,将空气、二氧化碳、水蒸气中的一种通入阴极或直接将阴极暴露在空气中,所述阳极首先通入含有5%体积分数氢气的氩气,再通入氢气还原2~20小时,最后通入含有甲烷的气体;在所述阳极和所述阴极之间施加电压,在阴极电解的同时氧化甲烷制化学品。

[0037] 可选地,所述方法包括:

[0038] (a) 将LSGM粉末压成圆片,在1400~1500℃热处理15~25小时,作为单电池支撑体和电解质;

[0039] (b) 将SFM和SDC按照质量比1~2的比例混合并加入10~20wt%的乙基纤维素以及按照SFM和SDC混合质量每2g加入1~3ml松节油透醇的比例加入松节油透醇混合研磨2~5小时制成SFM-SDC浆料,将SFM-F和SDC同样按照质量比1~2的比例混合并加入10~20wt%的乙基纤维素以及按照SFM和SDC混合质量每2g加入1~3ml松节油透醇的比例加入松节油透醇混合研磨2~5小时制成SFM-Fe-SDC浆料;

[0040] (c) 将SFM-SDC浆料涂在单电池支撑体一侧,作为固体氧化物电解池复合阴极;单电池支撑体的另一侧涂上SFM-Fe-SDC浆料,作为固体氧化物电解池复合阳极;获得固体氧化物电解池单电池;

[0041] (d) 将所述固体氧化物电解池单电池在1000~1200℃热处理3~10小时;然后涂覆集电流层,在复合阴极和复合阳极两侧使用银丝作导线,用导电胶固定,然后在500~800℃下热处理30~300分钟,获得电解空气、二氧化碳或水蒸汽与氧化甲烷可同步进行的固体氧化物电解池单电池;

[0042] (e) 700~950℃下,将固体氧化物电解池单电池阴极一侧通入空气、二氧化碳、水蒸气中的一种或直接将阴极暴露在空气中,阳极一侧先通入含有5%体积分数氢气的氩气,再通入氢气还原2~20小时,最后通入的甲烷气体;在复合阳极与复合阴极之间施加电解电压1.0~2.0V。

[0043] 根据本申请的又一方面,提供一种电化学氧化甲烷制化学品的装置,其特征在于,包括固体氧化物电解池;

[0044] 其中,所述固体氧化物电解池包括电源、阳极、阴极和电解质;所述电解质作为支撑体支撑所述阳极和阴极。

[0045] 可选地,所述装置为所述方法中使用的装置。

[0046] 可选地,所述装置包括电源、LSGM单电池支撑体以及涂覆在所述LSGM单电池支撑

体两侧的SFM-SDC电化学阴极和SFM-Fe-SDC电化学阳极；

[0047] 所述电源、SFM-SDC电化学阴极和SFM-Fe-SDC电化学阳极导线连接。

[0048] 根据本申请的又一方面提供一种所述的方法、所述的装置在可再生电能存储和制化学品领域的应用。

[0049] 本申请中，“LSGM”，是指 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 。

[0050] “SFM”，是指 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ 。

[0051] “SDC”，是指 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 。

[0052] “SFM-Fe”，是指 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.6}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ 。

[0053] “SFM-SDC”，是指“SFM”和“SDC”以任意比例复合得到的材料。

[0054] “SFM-Fe-SDC”，是指“SFM-Fe”和“SDC”以任意比例复合得到的材料。

[0055] 本申请能产生的有益效果包括：

[0056] 1) 本申请所提供的电化学氧化甲烷制化学品的的方法，可进行直接电化学氧化甲烷制化学品；

[0057] 2) 本申请所提供的电化学氧化甲烷制化学品的的方法，阳极出气获得较高的烯烃、烷烃收率的同时，伴随一氧化碳和氢气生成；

[0058] 3) 本申请所提供的电化学氧化甲烷制化学品的的方法，固体氧化物电解池单电池复合阴极一侧亦可通过二氧化碳或水蒸汽裂解获得一氧化碳或氢气；

[0059] 4) 本申请所提供的电化学氧化甲烷制化学品的的方法，该工艺的実施操作方便、成本低、无废气排放、环境整洁卫生等，且可以通过操作温度和电解电压调控甲烷氧化速率和烯烃、烷烃、一氧化碳、氢气生产速率。

[0060] 5) 本申请所提供的电化学氧化甲烷制化学品的的方法，多次试验证明，上述操作工艺可实现固体氧化物电解池氧化甲烷制烯烃、烷烃、一氧化碳和氢气宝贵的燃料，且短期性能稳定。

附图说明

[0061] 图1为本发明固体氧化物电解池单电池横截面扫描电子显微镜图；

[0062] 图2为本发明实施例1电解空气同步氧化甲烷制化学品阳极性能图；

[0063] 图3为本发明实施例2电解二氧化碳同步氧化甲烷制化学品阴极性能图；

[0064] 图4为本发明实施例2电解二氧化碳同步氧化甲烷制化学品阳极性能图。

具体实施方式

[0065] 下面结合实施例详述本申请，但本申请并不局限于这些实施例。

[0066] 如无特别说明，本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买。

[0067] 实施例中用到的LSGM、SDC和SMF等电极材料制备所需的药品以及制备方法：

[0068] 国药集团化学试剂有限公司： La_2O_3 (纯度 $\geq 99.0\%$)， SrCO_3 (纯度 $\geq 99.0\%$)， MgO (纯度 $\geq 98.5\%$)， $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.0\%$)， Sm_2O_3 (纯度 $\geq 99.0\%$)， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 98.5\%$)， $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.0\%$)， $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.5\%$)， HNO_3 (纯度65~68%)，glycine (纯度 $\geq 99.5\%$)和银丝(0.2mm)

[0069] 上海阿拉丁生化技术有限公司： Ga_2O_3 (purity $\geq 99.999\%$)

- [0070] 上海新路伊电子材料有限公司:银浆
- [0071] $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 采用固相合成法制备 (Ishihara T, Honda M, Shibayama T, Furutani H, Takita Y. An intermediate temperature solid oxide fuel cell utilizing superior oxide ion conducting electrolyte, doubly doped LaGaO_3 perovskite. Ionics)
- [0072] $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) 采用液相燃烧法制备 (Jung GB, Huang TJ. Sintering temperature, microstructure and resistivity of polycrystalline $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ as SOFC's electrolyte. Journal of Materials Science. 2003;38:2461-8.)
- [0073] SFM ($\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$) 和 SFM-Fe ($\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.6}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$) 采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法制备 (He BB, Zhao L, Song SX, Liu T, Chen FL, Xia CR. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ Composite Anodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Journal of the Electrochemical Society. 2012;159:B619-B26.)
- [0074] 本申请的实施例中分析方法如下:
- [0075] 利用SU-8010场发射扫描电子显微镜进行SEM分析。
- [0076] 利用ZENNIUM电化学工作站进行电离密度的记录。
- [0077] 利用岛津GC-2014气相色谱测固体氧化物电解池单电池复合阳极的烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳的浓度。
- [0078] 本申请提供一种电化学氧化甲烷制化学品的的方法,
- [0079] 所述方法基于固体氧化物电解池;
- [0080] 所述固体氧化物电解池的阴极和阳极之间的电压为0.8~8.0V,所述固体氧化物电解池的阴极获得的氧离子在所述固体氧化物电解池的阳极与含有甲烷的气体接触反应;
- [0081] 所述固体氧化物电解池的电极材料有氧空位;每摩尔电极材料含有的氧空位 $\geq 0.01\text{mol}$;
- [0082] 700~950℃的条件下,所述方法中固体氧化物电解池的阳极获得的气体中乙烯和乙烷的体积含量高于8.00%。
- [0083] 作为一种实施方式,所述电化学氧化甲烷制化学品的的方法,包括以下步骤:
- [0084] 将空气、二氧化碳或水蒸汽其中的一种气体通入复合阴极,施加电解电压电解空气、二氧化碳或水蒸汽,同时向复合阳极通入甲烷气体;复合阳极同步氧化甲烷,即可实现电化学氧化甲烷制化学品。
- [0085] 可选地,所述电化学氧化甲烷制化学品的的方法基于固体氧化物电解池。
- [0086] 可选地,所述固体氧化物电解池为氧离子传导型固体氧化物电解池,电解池的电解质为氧离子传导型电解质。
- [0087] 可选地,所述固体氧化物电解池在阴极一侧为空气、二氧化碳或水蒸汽三种气体中的一种或多种。
- [0088] 可选地,所述固体氧化物电解池在阳极一侧为甲烷气体或至少含有甲烷气体。
- [0089] 可选地,所述固体氧化物电解池施加电压后,阴极可电解气体,阳极可氧化甲烷生成烯烃、烷烃、一氧化碳、氢气化学品。
- [0090] 实施例中,“5% H_2/Ar ”指含有5%体积分数氢气的氩气。
- [0091] 实施例1:电解空气同步氧化甲烷制化学品

[0092] 本实施例高温电解水蒸汽同步氧化甲烷制备燃料是按如下步骤进行:

[0093] (1) 利用压片机将 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 粉末压成圆片, 在 1500°C 热处理10小时制备厚度约为200微米的致密电解质, 作为单电池支撑体。

[0094] (2) 将 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM) 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) 按照质量比65:35的比例混合并加入20wt%的乙基纤维素以及一定量的松节油透醇 (SFM和SDC混合质量每2g加入1~3ml松节油透醇), 混合研磨3小时制成SFM-SDC浆料, 将 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.6}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM-Fe) 和SDC同样按照质量比65:35的比例混合并加入20wt%的乙基纤维素以及一定量的松节油透醇 (SFM和SDC混合质量每2g加入1~3ml松节油透醇) 混合研磨3小时制成SFM-Fe-SDC浆料。通过将SFM以及SFM-Fe与高离子电导率的SDC材料复合, 提高阴极和阳极氧离子的传导速率。

[0095] (3) 将SFM-SDC浆料涂在电解质一侧, 作为固体氧化物电解池复合阴极; 电解质另一侧涂上SFM-Fe-SDC浆料, 作为固体氧化物电解池复合阳极; 获得固体氧化物电解池单电池;

[0096] (4) 将所述固体氧化物电解池单电池在 1100°C 热处理3小时, 除去复合阴极和阳极中乙基纤维素的有机物, 制造多孔阴极和多孔阳极并增强单电池支撑体与电极表面接触; 然后涂覆集电流层 (银浆), 在复合阴极和复合阳极两侧使用银丝作导线 (直径为0.2mm), 用导电胶固定, 然后在 550°C 下热处理30分钟, 获得电解空气、二氧化碳或水蒸汽与氧化甲烷可同步进行的备用固体氧化物电解池单电池;

[0097] (5) 850°C 下, 将固体氧化物电解池单电池阴极一侧暴露在空气中, 阳极一侧先通入5% H_2/Ar 赶走阳极空气气氛, 再通入高纯氢气还原3小时, 最后通入甲烷气体; 在复合阳极与复合阴极之间施加电解电压1.2、1.6以及2.0V电压进行电解测试。

[0098] (6) 采用电化学工作站记录固体氧化物电解池在1.2、1.6以及2.0V电压下电解空气同步氧化甲烷的电流密度; 采用检气相色谱测固体氧化物电解池单电池复合阳极的烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳的浓度。

[0099] 实施例2: 电解二氧化碳同步氧化甲烷制化学品

[0100] 本实施例采用与实例1中相同的固体氧化物电解池单电池, 850°C 条件下, 阴极和阳极都首先5% H_2/Ar 赶走阳极空气气氛, 再通入高纯氢气还原。随后, 将二氧化碳通入阴极, 同时将甲烷气体通入阳极。施加1.2、1.6和2.0V电压进行电解测试。

[0101] 采用气相色谱分别检测固体氧化物电解池阴极的二氧化碳产量和阳极出气口烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳含量。

[0102] 实施例3: 电解水蒸气同步氧化甲烷制化学品

[0103] 本实施例采用与实例1中相同的固体氧化物电解池单电池, 850°C 条件下, 阴极和阳极都首先5% H_2/Ar 赶走阳极空气气氛, 再通入高纯氢气还原。随后, 将水蒸气通入阴极, 同时将甲烷气体通入阳极。施加1.2、1.6和2.0V电压进行电解测试。

[0104] 采用气相色谱分别检测固体氧化物电解池阴极的一氧化碳产量和阳极出气口烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳含量。

[0105] 实施例4: 电解空气同步氧化甲烷制化学品

[0106] 本实施例采用与实例1中相同的固体氧化物电解池单电池, 区别在于 850°C 条件下, 阴极和阳极都首先5% H_2/Ar 赶走阳极空气气氛, 再通入高纯氢气还原。随后, 将5% H_2/Ar 通入阴极1~2h后再通入空气, 同时将甲烷气体直接通入阳极。施加1.2、1.6和2.0V电压进

行电解测试。

[0107] 采用气相色谱分别检测固体氧化物电解池阴极的一氧化碳产量和阳极出气口烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳含量。

[0108] 实施例5:电解空气同步氧化甲烷制化学品

[0109] 本实施例采用与实例1中相同的固体氧化物电解池单电池,区别在于850℃条件下,阴极和阳极都首先5% H_2 /Ar赶走阳极空气气氛,再通入高纯氢气还原。随后,将5% H_2 /Ar通入阴极1~2h后再通入空气,同时将甲烷气体直接通入阳极。施加1.2、1.6和2.0V电压进行电解测试。

[0110] 采用气相色谱分别检测固体氧化物电解池阴极的一氧化碳产量和阳极出气口烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳含量。

[0111] 采用气相色谱分别检测固体氧化物电解池阴极的一氧化碳产量和阳极出气口烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳含量。

[0112] 实施例6:固体氧化物电解池单电池SFM-Fe-SDC|LSGM|SFM-SDC横截面扫描电子显微镜表征

[0113] 将实施例1-5制备的固体氧化物单电池的横截面进行SEM表征,典型的SEM图如图1所示,对应实施例1。图1为固体氧化物电解池单电池SFM-Fe-SDC|LSGM|SFM-SDC横截面扫描电子显微镜图。图中显示,电解质的致密性能够保证固体氧化物电解池阴极部分和阳极部分气氛的隔绝。由乙基纤维素造出的阴极和阳极的多孔结构保证了阴极和阳极反应气与电极的充分接触以及生成气的及时扩散。

[0114] 实施例2~5中制备的固体氧化物单电池横截面SEM图与图1基本相同。

[0115] 实施例7:固体氧化物电解池单电池SFM-Fe-SDC|LSGM|SFM-SDC电解二氧化碳同步氧化甲烷制化学品性能表征

[0116] 采用电化学工作站记录固体氧化物电解池在1.2、1.6以及2.0V电压下电解空气同步氧化甲烷的电流密度;采用检气相色谱测固体氧化物电解池单电池复合阳极的烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳的浓度。图2为实施例1固体氧化物电解池单电池在850℃条件下,同步电解空气氧化甲烷时,阳极测检测到的烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳含量。烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳的产生说明了在阳极成功实现了甲烷的同步氧化。随着电解电压的增大,甲烷氧化所产生的烯烃、烷烃都逐步增大。较高的电压能促进电极活化。在1.2V时,乙烯、乙烷、氢气和一氧化碳含量分别为5.81%、3.05%、12.91%和2.80%;电压为2.0V时,则达到11.31%、4.62%、6.88%和7.11%,说明电解电压的增高显著增强了阳极甲烷氧化过程。烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳含量在不同的电解电压下均保持稳定,说明电解池性能稳定。图4为实施例2固体氧化物电解池单电池在850℃条件下,电解二氧化碳同步氧化甲烷时,阳极测检测到的烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳含量。随着电解电压的增大,甲烷氧化所产生的烯烃和烷烃含量都逐步增大,趋势与图2相似,并且与图3所得结果也相互对应。在1.2V时,阳极乙烯和乙烷、氢气和一氧化碳含量分别为4.91%、3.54%、15.04%和2.72%;电压为2.0V时,则达到9.04%、3.57%、8.66%和7.43%,电解电压的增高增强了阳极甲烷氧化过程。但是,在电解二氧化碳同步氧化甲烷时,相比于电解空气同步氧化甲烷,同等电压下烯烃和烷烃含量降低。这可能由于850℃相比与电解二氧化碳,电解空气较易进行的原因。但是电解二氧化碳同步氧化甲烷较电解空气同步氧化甲烷短期性能更加稳定。并且,在电解二氧化

碳同步氧化甲烷时,烯烃、烷烃、氢气和一氧化碳含量在不同的电解电压下均保持稳定,再次说明电化学氧化甲烷性能稳定。

[0117] 图3为固体氧化物电解池单电池在850℃条件下,单电池电解二氧化碳同步氧化甲烷时,1.2、1.6和2.0V测试得到的电流密度以及阴极测检测到的一氧化碳产量。可以发现,在不同的电解电压下电流密度稳定,一氧化碳产量随着电解电压而迅速从1.2V时的 $1.15\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到2.0V时的 $3.07\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,说明电解电压的增高显著增强了二氧化碳电解过程。固体氧化物电解池的电流密度和一氧化碳产量在不同的电解电压下均保持稳定,说明电解池性能稳定。

[0118] 实施例3~5的电解池性能与实施例1和实施例2相似。

[0119] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

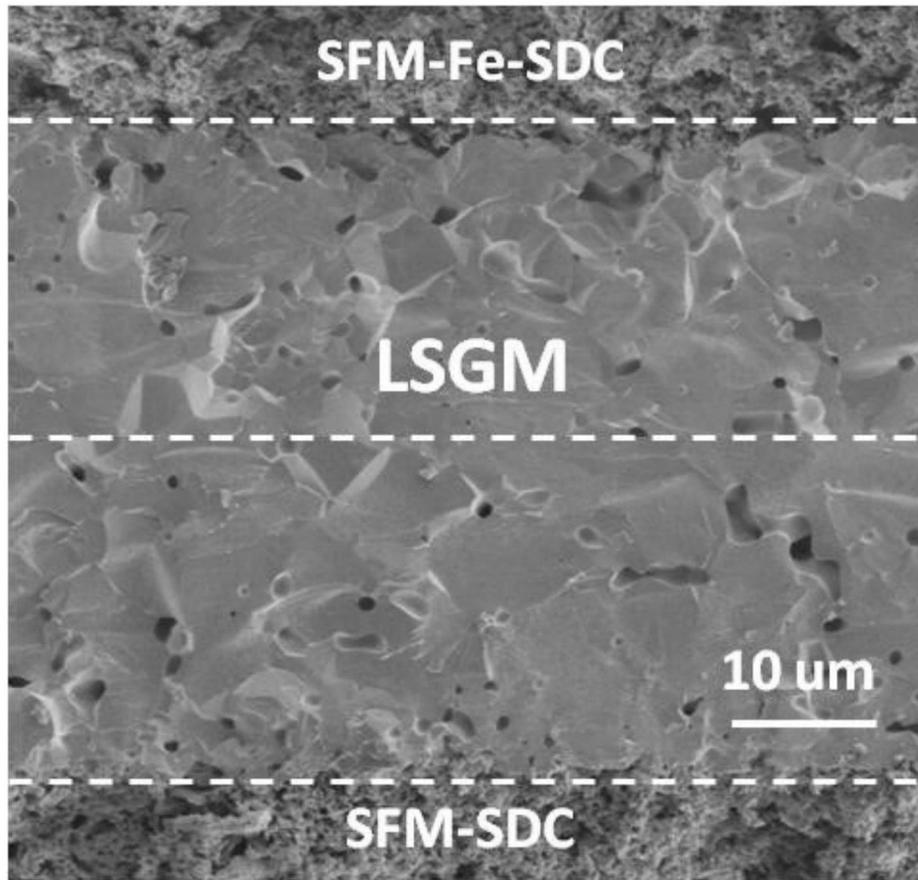


图1

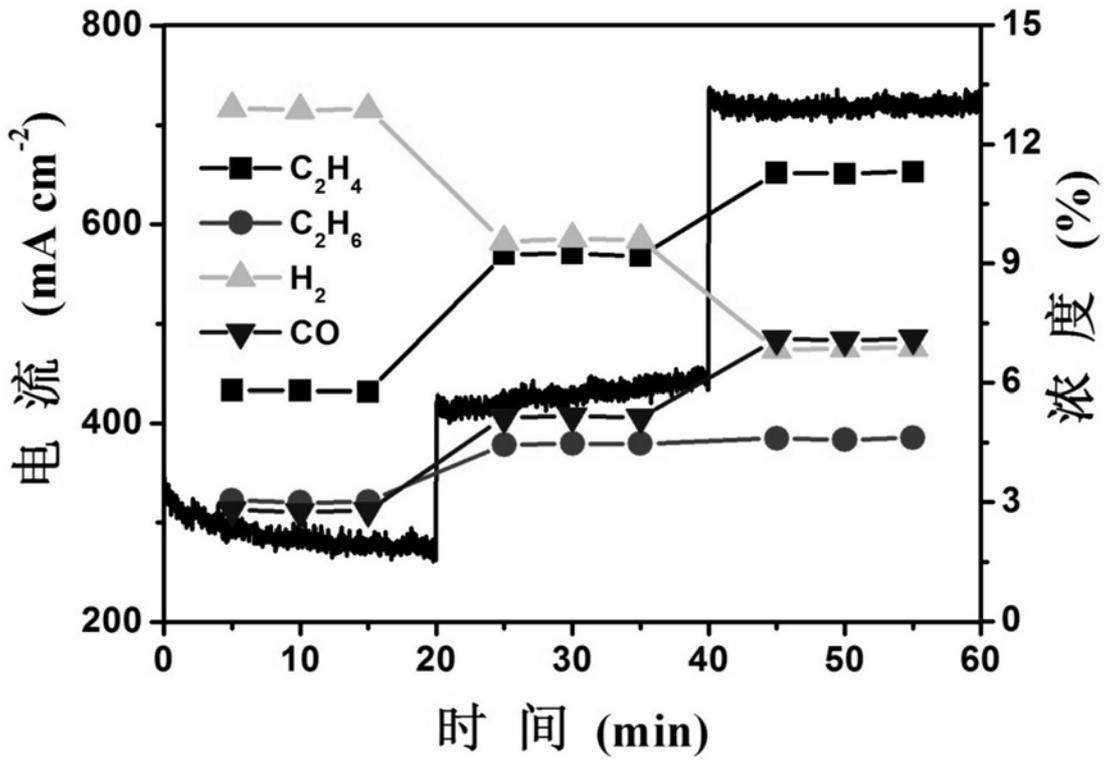


图2

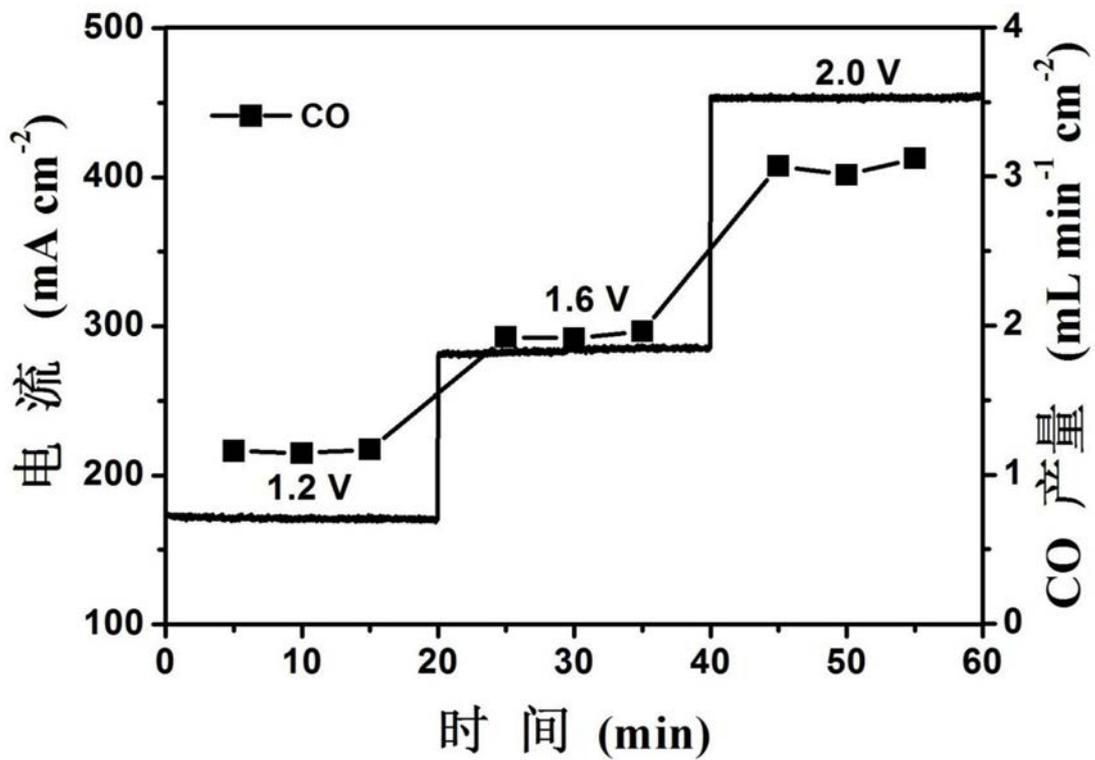


图3

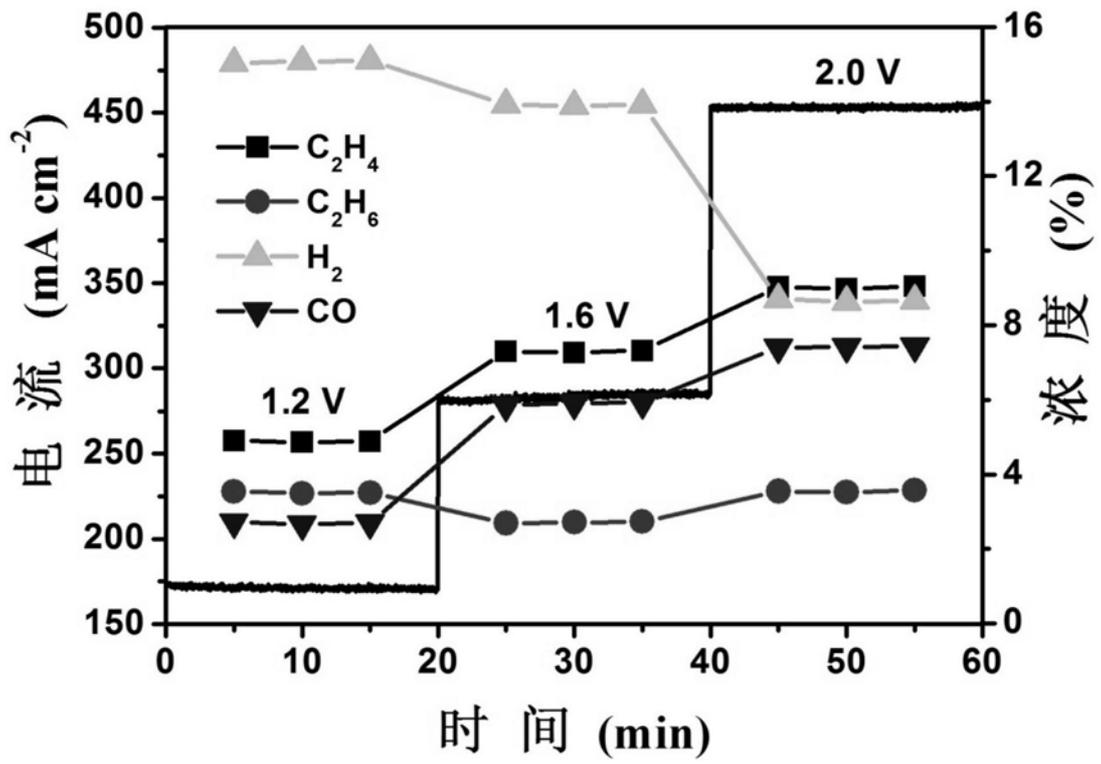


图4