



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115491697 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 08

(21) 申请号 202211293519.4

C25B 3/03 (2021.01)

(22) 申请日 2022.10.21

C01B 7/03 (2006.01)

C01B 3/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115491697 A

(43) 申请公布日 2022.12.20

(73) 专利权人 上海科技大学

地址 201210 上海市浦东新区华夏中路393号

(72) 发明人 管晓飞 张旭

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所(普通

合伙) 31219

专利代理师 许亦琳 余明伟

(56) 对比文件

US 2008314758 A1, 2008.12.25

CN 114057164 A, 2022.02.18

CN 112941567 A, 2021.06.11

CN 113832473 A, 2021.12.24

CLARIDGE, JB等. REDOX PROPERTIES OF
MOLTEN-SALTS FOR METHANE ACTIVATION".
《CATALYSIS LETTERS》. 1993, 第21卷摘要部分.

审查员 睦乐萍

(51) Int. Cl.

C25B 1/26 (2006.01)

C25C 1/00 (2006.01)

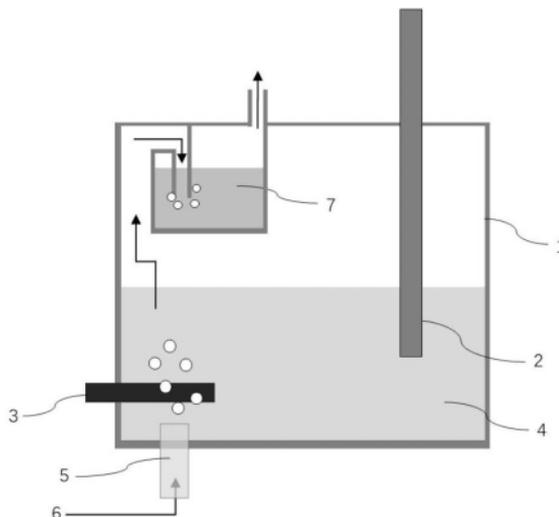
权利要求书3页 说明书15页 附图15页

(54) 发明名称

一种烃类原料高效转化的方法及其装置

(57) 摘要

本申请涉及烃类原料转化领域,具体地,涉及一种烃类原料高效转化的方法及其装置。所述方法包括以下步骤:1)将烃类原料气体与卤素物质反应生成卤代烷和卤化氢;2)将步骤1)提供的卤代烷与活泼金属反应,生成第一不饱和烃和第一金属卤化物;3)将步骤1)提供的卤化氢与活泼金属反应,生成第二金属卤化物和氢气。本申请在电化学体系中,可以将烃类原料气体转化为氢气、乙烯、乙炔、丙烯等高价值产物。



1. 一种烃类原料转化的方法,包括以下步骤:

- 1) 将烃类原料气体与卤素物质反应生成卤代烷和卤化氢;
- 2) 将步骤1)提供的卤代烷与活泼金属反应,生成第一不饱和烃和第一金属卤化物;
- 3) 将步骤1)提供的卤化氢与活泼金属反应,生成第二金属卤化物和氢气;

步骤1)是在电解体系中进行,所述电解体系包括阳极、阴极和金属卤化物熔融盐。

2. 如权利要求1所述的烃类原料转化的方法,其特征在于,包括如下条件的任一项或多项:

a1) 步骤1)中,所述烃类原料气体选自甲烷、乙烷、丙烷、天然气中的一种或多种的组合;

a2) 步骤1)中,所述金属卤化物熔融盐选自第三金属卤化物的熔融体;所述第三金属卤化物选自金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物中的一种或多种的组合;

a3) 步骤1)中,所述卤素物质包括卤素离子、卤素原子、卤素分子中的一种或多种的组合;

a4) 步骤2)或步骤3)中,所述活泼金属包括金属单质和/或液态合金;液态合金是指将金属单质溶于另一种低熔点的金属获得;

a5) 步骤3)中,所述氢气包括第一氢气和/或第三氢气。

3. 如权利要求2所述的烃类原料转化的方法,其特征在于,金属卤化物熔融盐在熔融状态下提供第三金属卤化物,第三金属卤化物用于提供第一金属离子和第一卤素离子,第一金属离子在阴极发生还原反应以提供第一金属单质;

第一卤素离子在阳极发生氧化反应以提供第一卤素分子,所述烃类原料气体与第一卤素分子在阳极发生氧化反应,以提供第一卤代烷和第一卤化氢;

和/或,第一卤素离子与所述烃类原料气体在阳极发生氧化反应,以提供第一卤代烷和第一卤化氢;至少部分的所述第一卤代烷和至少部分的所述第一卤化氢扩散到阴极发生还原反应生成第一氢气、第二卤素离子、第一不饱和烃和第二金属卤化物中的一种或多种的组合;

和/或,所述烃类原料气体选自甲烷和/或乙烷;

和/或,所述金属氯化物选自LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、ZnCl₂中的一种或多种的组合;所述金属溴化物选自LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、ZnBr₂中的一种或多种的组合;所述金属碘化物选自LiI、NaI、KI、RbI、CsI、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂、ZnI₂中的一种或多种的组合;

和/或,所述卤素原子选自Cl、Br、I中的一种或多种的组合;所述卤素离子包括第一卤素离子;所述卤素分子包括第一卤素分子和/或第二卤素分子;

和/或,低熔点的金属选自Ga、In、Sn、Pb、Zn、Bi、Sb中的一种或多种的组合;金属单质包括第一金属单质;所述第一金属单质选自碱金属和/或碱土金属。

4. 如权利要求3所述的烃类原料转化的方法,其特征在于,还包括如下条件的任一项或多项:

c1) 所述第一金属单质选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba中的一种;

c2) 所述第一卤素离子选自Cl⁻、Br⁻、I⁻中的一种或多种的组合;所述第一卤素分子或第二卤素分子选自Cl₂、Br₂、I₂中的一种或多种的组合;

c3) 对于单位体积 1 cm^3 的金属卤化物熔融盐, 通入所述烃类原料气体的流速为 $0.02\sim 0.8\text{ cm}^3/\text{min}$;

c4) 所述电解体系的反应温度为 $200\sim 600^\circ\text{C}$; 所述电解体系的反应电压为 $3\sim 10\text{ V}$ 。

5. 如权利要求3所述的烃类原料转化的方法, 其特征在于, 所述还原反应包括以下3种情况任一种或多种的组合:

d1) 所述第三金属卤化物得电子以提供第一金属单质和第二卤素离子; 所述第一金属单质与所述第一卤代烷反应生成第一不饱和烃和第一金属卤化物;

d2) 所述第三金属卤化物得电子以提供第一金属单质和第二卤素离子; 所述第一金属单质与所述的第一卤化氢反应生成第一氢气和第二金属卤化物;

d3) 所述第一卤化氢得电子生成第二氢气和第三卤素离子。

6. 如权利要求3所述的烃类原料转化的方法, 其特征在于, 还包括对剩余部分的所述第一卤代烷和剩余部分的所述第一卤化氢的后处理步骤, 包括以下5种方式的一种或多种的组合:

e1) 将剩余部分的所述第一卤代烷与碱性物质反应生成醇、醛、羧酸和第四金属卤化物;

e2) 将剩余部分的所述第一卤代烷在催化剂的作用下反应生成第二不饱和烃和第二卤化氢; 所述催化剂选自沸石催化剂;

e3) 将剩余部分的所述第一卤代烷与所述活泼金属反应生成第三不饱和烃和第五金属卤化物;

e4) 将剩余部分的所述第一卤代烷回收, 再次通入进行反应, 生成第一不饱和烃和第一金属卤化物;

e5) 将剩余部分的所述第一卤化氢与所述活泼金属反应生成第六金属卤化物和第三氢气。

7. 如权利要求6所述的烃类原料转化的方法, 其特征在于, 所述碱性物质包括碱水溶液、碱性固体或碱性熔融体中的一种或多种的组合。

8. 如权利要求7所述的烃类原料转化的方法, 其特征在于, 碱水溶液选自氢氧化锂水溶液、氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液中的一种或多种的组合; 碱性固体选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种的组合; 碱性熔融体选自熔融氢氧化锂、熔融氢氧化钠、熔融氢氧化钾中的一种或多种的组合。

9. 一种电化学装置, 其特征在于, 包括反应容器(1), 所述反应容器(1)中包括金属卤化物熔融盐单元(4); 所述金属卤化物熔融盐单元(4)中设有阳极(3)和阴极(2); 还包括用于给阳极(3)供气的通气管(5); 所述通气管(5)与金属卤化物熔融盐单元(4)连通; 还包括独立腔室(7); 所述独立腔室(7)与所述反应容器(1)相连, 且不与所述金属卤化物熔融盐单元(4)接触; 所述阳极(3)的材质选自石墨。

10. 如权利要求9所述的电化学装置, 其特征在于, 还包括如下条件的任一项或多项:

f1) 所述通气管(5)上设有供气口(6);

f2) 所述通气管(5)套设于所述阳极(3); 所述阴极(2)套设于所述通气管(5);

f3) 所述阴极(2)单独设于所述金属卤化物熔融盐单元(4)中;

f4) 所述阳极(3)比通气管(5)更靠近所述反应容器(1)的底部;

f5) 所述阴极(2)的材质选自不锈钢、镍、钛、镍基合金中的一种；

f6) 所述反应容器(1)的材质选自氧化铝；

f7) 所述通气管(5)为陶瓷绝缘通气管。

11. 如权利要求1~8任一项所述的烃类原料转化的方法和/或如权利要求9~10任一项所述的电化学装置在制备不饱和烃中的用途。

一种烃类原料高效转化的方法及其装置

技术领域

[0001] 本申请涉及烃类原料转化领域，具体地，涉及一种烃类原料高效转化的方法及其装置。

背景技术

[0002] 天然气在地球上储量丰富，在全球能源格局中占有重要地位。天然气的主要成分是甲烷，其次是乙烷和丙烷。目前，天然气的主要用途是作为燃料供热。相比之下，仅有不到10%的天然气用作化工原料。由于页岩气、煤层气、深海可燃冰中天然气储量巨大，以天然气为化工原料生产高价值产物的技术具有重要环保和经济意义。

[0003] 因为甲烷分子的碳氢键稳定而且结构对称，所以甲烷的高效转化是一个挑战。工业上的甲烷湿重整制氢工艺往往需要超过800°C的反应条件，这使得该反应的能耗较大，运行成本高，而且该过程还排放大量的二氧化碳温室气体。已有专利公开了一种将烃类原料（包括甲烷）转化为较不饱和烃的方法，具体包括以下几个独立步骤：(1) 将烃原料卤化形成卤代烷、(2) 再使卤代烷转化为不饱和烃和卤化氢，(3) 然后再将不饱和烃从卤化烃分离，(4) 然后再在水性介质或气相中电解卤化氢为氢和分子卤素。虽然该过程可以通过重复以上步骤实现连续生产，但是它流程复杂，涉及多个独立步骤和反应腔室，成本高，因而较难实现规模化运行。此外，工业上从烃类原料制备乙烯、丙烯和丁二烯等不饱和烃的蒸汽热裂解法通常在超过850°C和超高压下运行，能耗巨大。在全球范围内，蒸汽热裂解过程每年排放超过3亿吨二氧化碳温室气体。综上所述，寻找高效、简单、低成本、低能耗、低排放和易于规模化的烃类原料转化工艺非常重要。

发明内容

[0004] 鉴于以上所述现有技术的缺点，为解决现有技术中烃类原料在温和条件下高效转化的技术挑战，本申请的目的在于提供一种烃类原料转化的方法及其装置，用于解决现有技术的问题。

[0005] 为实现上述目的及其他相关目的，本申请第一方面提供一种烃类原料转化的方法，包括以下步骤：

[0006] 1) 将烃类原料气体与卤素物质反应生成卤代烷和卤化氢；

[0007] 2) 将步骤1) 提供的卤代烷与活泼金属反应，生成第一不饱和烃和第一金属卤化物；

[0008] 3) 将步骤1) 提供的卤化氢与活泼金属反应，生成第二金属卤化物和氢气。

[0009] 在本申请的任意实施例中，步骤1) 是在电解体系、光照、加热条件中的一种或多种的组合情况下进行。

[0010] 在本申请的任意实施例中，步骤1) 中，所述烃类原料气体选自甲烷、乙烷、丙烷、天然气中的一种或多种的组合。优选地，所述烃类原料气体选自甲烷和/或乙烷。更优选地，所述烃类原料气体选自乙烷。

[0011] 在本申请的任意实施例中,步骤1)中,所述卤素物质包括卤素离子、卤素原子、卤素分子中的一种或多种的组合。优选地,所述卤素原子选自Cl、Br、I中的一种或多种的组合。所述卤素离子包括第一卤素离子。卤素分子包括第一卤素分子和/或第二卤素分子。更优选地,所述卤素离子选自Cl⁻、Br⁻、I⁻中的一种或多种的组合。所述卤素分子选自Cl₂、Br₂、I₂中的一种或多种的组合。

[0012] 在本申请的任意实施例中,步骤1)中,所述卤代烷包括第一卤代烷和/或第二卤代烷;所述卤化氢包括第一卤化氢和/或第三卤化氢。

[0013] 在本申请的任意实施例中,步骤2)或步骤3)中,所述活泼金属包括金属单质和/或液态合金。液态合金是指将金属单质溶于另一种低熔点的金属获得。优选地,低熔点的金属选自Ga、In、Sn、Pb、Zn、Bi、Sb中的一种或多种的组合。金属单质包括第一金属单质。优选地,所述第一金属单质选自碱金属和/或碱土金属。更优选地,所述第一金属单质选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba中的一种或多种的组合。

[0014] 在本申请的任意实施例中,步骤3)中,所述氢气包括第一氢气和/或第三氢气。

[0015] 在本申请的任意实施例中,当步骤1)在电解体系中进行时,所述电解体系包括阳极、阴极和金属卤化物熔融盐。金属卤化物熔融盐在熔融状态下提供第三金属卤化物,第三金属卤化物用于提供第一金属离子和第一卤素离子,第一金属离子在阴极发生还原反应以提供第一金属单质。

[0016] 在本申请的任意实施例中,当步骤1)在电解体系中进行时,第一卤素离子在阳极发生氧化反应以提供第一卤素分子,所述烃类原料气体与第一卤素分子在阳极发生氧化反应,以提供第一卤代烷和第一卤化氢。

[0017] 和/或,第一卤素离子与所述烃类原料气体在阳极发生氧化反应,以提供第一卤代烷和第一卤化氢。

[0018] 优选地,至少部分的所述第一卤代烷和至少部分的所述第一卤化氢扩散到阴极发生还原反应生成第一氢气、第二卤素离子、第一不饱和烃和第二金属卤化物中的一种或多种的组合。

[0019] 在本申请的任意实施例中,当步骤1)在电解体系中进行时,所述金属卤化物熔融盐选自第三金属卤化物的熔融体。优选地,所述第三金属卤化物选自金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物中的一种或多种的组合。更优选地,所述金属氯化物选自LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、ZnCl₂中的一种或多种的组合。所述金属溴化物选自LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、ZnBr₂中的一种或多种的组合。所述金属碘化物选自LiI、NaI、KI、RbI、CsI、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂、ZnI₂中的一种或多种的组合。

[0020] 在本申请的任意实施例中,当步骤1)在电解体系中进行时,对于单位体积1cm³的金属卤化物熔融盐,通入所述烃类原料气体的流速为0.02~0.8cm³/min。

[0021] 在本申请的任意实施例中,当步骤1)在电解体系中进行时,所述电解质体系的反应温度为200~600℃。所述电解质体系的反应电压为3~10V。

[0022] 在本申请的任意实施例中,当步骤1)在电解体系中进行时,所述还原反应包括:所述第三金属卤化物得电子以提供第一金属单质和第二卤素离子;所述第一金属单质与所述第一卤代烷反应生成第一不饱和烃和第一金属卤化物。

[0023] 在本申请的任意实施例中,当步骤1)在电解体系中进行时,所述还原反应还包括:

所述第三金属卤化物得电子以提供第一金属单质和第二卤素离子；所述第一金属单质与所述的第一卤化氢反应生成第一氢气和第二金属卤化物。

[0024] 在本申请的任意实施例中，当步骤1)在电解体系中进行时，所述还原反应还包括：所述第一卤化氢得电子生成第二氢气和第三卤素离子。

[0025] 在本申请的任意实施例中，当步骤1)在电解体系中进行时，还包括对剩余部分的所述第一卤代烷和剩余部分的所述第一卤化氢的后处理步骤，包括：将剩余部分的所述第一卤代烷与碱性物质反应生成醇、醛、羧酸和第四金属卤化物。优选地，所述碱性物质包括碱水溶液、碱性固体或碱性熔融体中的一种或多种的组合。更优选地，碱水溶液选自氢氧化锂水溶液、氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液等常规碱性溶液。碱性固体选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中等常规固体。碱性熔融体选自熔融氢氧化锂、熔融氢氧化钠、熔融氢氧化钾等。

[0026] 在本申请的任意实施例中，当步骤1)在电解体系中进行时，所述后处理步骤还包括将剩余部分的所述第一卤代烷在催化剂的作用下反应生成第二不饱和烃和第二卤化氢。所述催化剂选自沸石催化剂。

[0027] 在本申请的任意实施例中，当步骤1)在电解体系中进行时，所述后处理步骤还包括将剩余部分的所述第一卤代烷与所述活泼金属反应生成第三不饱和烃和第五金属卤化物。

[0028] 在本申请的任意实施例中，当步骤1)在电解体系中进行时，所述后处理步骤还包括将剩余部分的所述第一卤代烷回收，再次通入进行反应，生成第一不饱和烃和第一金属卤化物。

[0029] 在本申请的任意实施例中，当步骤1)在电解体系中进行时，所述后处理步骤还包括将剩余部分的所述第一卤化氢与所述活泼金属反应生成第六金属卤化物和第三氢气。

[0030] 在本申请的任意实施例中，当步骤1)在光照条件和/或加热条件下进行时，所述光照条件是波长为200~450nm，反应温度为20~600℃。所述加热条件是在250℃以上。在所述光照条件和/或加热条件下，所述烃类原料气体与第二卤素分子反应以提供第二卤代烷和第三卤化氢。第二卤代烷与所述活泼金属反应以提供第三不饱和烃和第五金属卤化物。第三卤化氢与所述活泼金属反应以提供第六金属卤化物和第三氢气。

[0031] 在本申请的任意实施例中，当步骤1)在光照条件和/或加热条件下进行时，还包括后处理步骤：将第五金属卤化物和/或第六金属卤化物电解以提供第二金属单质和第二卤素气体，并回收第二金属单质用于步骤2)或步骤3)中，回收第二卤素气体用于步骤1)中。

[0032] 本申请第二方面提供一种电化学装置，包括反应容器，所述反应容器中包括金属卤化物熔融盐单元；所述金属卤化物熔融盐单元中设有阳极和阴极；还包括用于给阳极供气的通气管；所述通气管与金属卤化物熔融盐单元连通。

[0033] 在本申请的任意实施例中，所述通气管上设有供气口。

[0034] 在本申请的任意实施例中，还包括独立腔室；所述独立腔室与所述反应容器相连，且不与所述金属卤化物熔融盐单元接触。

[0035] 在本申请的任意实施例中，所述通气管套设于所述阳极；所述阴极套设于所述通气管。

[0036] 在本申请的任意实施例中，所述阴极单独设于所述金属卤化物熔融盐中。

- [0037] 在本申请的任意实施例中,所述阳极比通气管更靠近所述反应容器的底部。
- [0038] 在本申请的任意实施例中,所述阳极的材质选自石墨。
- [0039] 在本申请的任意实施例中,所述阴极的材质选自不锈钢、镍、钛、镍基合金中的一种。
- [0040] 在本申请的任意实施例中,所述反应容器的材质选自氧化铝。
- [0041] 在本申请的任意实施例中,所述通气管为陶瓷绝缘通气管。
- [0042] 本申请第三方面提供所述的烃类原料转化的方法和/或所述的电化学装置在制备不饱和烃中的用途。
- [0043] 与现有技术相比,本申请的有益效果为:
- [0044] 第一、电解条件:
- [0045] 1、使用电化学的方法在阳极原位生成卤素原子或卤素分子,用于活化稳定的烃类原料分子,将烃类原料高效地转化为卤代烷和卤化氢。
- [0046] 2、使用电化学的方法在阴极原位生成活泼金属和与卤代烷反应,而且可以在阴极原位还原卤化氢,从而实现将烃类原料转化为高价值产物,例如转化为氢气、乙烯、乙炔、丙烯等。
- [0047] 3、上述反应在所述的电化学体系中即可实现,避免了多个独立步骤和反应器。因此,大大简化了过程。
- [0048] 第二、光照或加热条件:
- [0049] 1、活泼金属可以和卤代烷和卤化氢反应生成氢气、乙烯,乙炔、丙烯等高价值产物。
- [0050] 2、生成的金属卤化物容易分离,与活泼金属属于不同的相,二者互不溶解,且有密度差。
- [0051] 3、分离出的金属卤化物可以通过电解再生出活泼金属和卤素气体,回收利用,实现一个闭环过程,不仅过程简单有效,而且实现了资源的回收利用。
- [0052] 第三、总体方法:
- [0053] 1、反应条件相对更温和。无需过高压强,在较低压强如1~5个大气压即可实现,比常规方法的20~100个大气压明显降低。反应温度较低,只有约200-600℃,比常规方法的850℃明显降低。
- [0054] 2、反应过程更简单。不必提前分离烃类原料中的含硫气体和二氧化碳,可以直接将原料气体通入到该体系进行转化。
- [0055] 3、避免生成副产物,比如二氧化碳产物,也避免了传统催化剂因表面积碳或者其它惰性物质(包括固态氧化物、固态盐)而中毒失活的现象。
- [0056] 4、性价比高,不使用贵金属,使用的材料来源丰富,价格低廉,成本低。

附图说明

- [0057] 图1显示为本发明的电化学装置的第一种局部结构示意图。
- [0058] 图2显示为本发明的电化学装置的第二种局部结构示意图。
- [0059] 图3显示为本发明的电化学装置的第一种整体结构示意图。
- [0060] 图4显示为本发明的电化学装置的第二种整体结构示意图。

- [0061] 图5显示为本发明的实施例1的输出气体的核磁谱图。
- [0062] 图6显示为本发明的实施例1的输出气体有关氢气的气相色谱图。
- [0063] 图7显示为本发明的实施例1的输出气体有关乙烯的气相色谱图。
- [0064] 图8显示为本发明的实施例1的输出气体有关乙炔的气相色谱图。
- [0065] 图9显示为本发明的实施例2的输出气体的核磁谱图。
- [0066] 图10显示为本发明的实施例3的输出气体的核磁谱图。
- [0067] 图11显示为本发明的实施例4的输出气体的核磁谱图。
- [0068] 图12显示为本发明的实施例5的输出气体的核磁谱图。
- [0069] 图13显示为本发明的实施例6的输出气体的核磁谱图。
- [0070] 图14显示为本发明的实施例7的输出气体的核磁谱图。
- [0071] 图15显示为本发明的实施例8的输出气体的核磁谱图。
- [0072] 图16显示为本发明的实施例9的输出气体有关氢气的气相色谱图。
- [0073] 图17显示为本发明的实施例9的输出气体有关乙烯的气相色谱图。
- [0074] 图18显示为本发明的实施例9的输出气体有关乙炔的气相色谱图。
- [0075] 图19显示为本发明的实施例10的有关三氯甲烷的气相色谱图。
- [0076] 图20显示为本发明的实施例10的在400℃下反应输出气体有关乙烯的气相色谱图。
- [0077] 图21显示为本发明的实施例10的在400℃下反应输出气体有关乙炔的气相色谱图。
- [0078] 图22显示为本发明的实施例10的在500℃下反应输出气体有关乙烯的气相色谱图。
- [0079] 图23显示为本发明的实施例10的在500℃下反应输出气体有关乙炔的气相色谱图。
- [0080] 图24显示为本发明的实施例11的有关二氯甲烷的气相色谱图。
- [0081] 图25显示为本发明的实施例11的在400℃下反应输出气体有关乙烯的气相色谱图。
- [0082] 图26显示为本发明的实施例11的在400℃下反应输出气体有关乙炔的气相色谱图。
- [0083] 图27显示为本发明的实施例11的在500℃下反应输出气体有关乙烯的气相色谱图。
- [0084] 图28显示为本发明的实施例12的在500℃下反应输出气体有关乙烯的气相色谱图。
- [0085] 图29显示为本发明的实施例12的在500℃下反应输出气体有关乙炔的气相色谱图。
- [0086] 元件标号说明：
- [0087] 1 反应容器
- [0088] 2 阴极
- [0089] 3 阳极
- [0090] 4 金属卤化物熔融盐单元
- [0091] 5 通气管
- [0092] 6 供气口
- [0093] 7 独立腔室

具体实施方式

[0094] 为了使本申请的发明目的、技术方案和有益效果更加清晰,下面结合实施例对本申请作进一步说明。应理解,所述实施例只用于解释本申请,并非用于限定申请的范围。下述实施例中所使用的试验方法如无特殊说明,均为常规方法,熟悉此技术的人士可由本说明所揭露的内容容易地了解本申请的其他优点及功效。

[0095] 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定,给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的,选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的,并且可以进行任意地组合,即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如,如果针对特定参数列出了60~120和80~110的范围,理解为60~110和80~120的范围也是预料到的。此外,如果列出的最小范围值1和2,和如果列出了最大范围值3,4和5,则下面的范围可全部预料到:1~3、1~4、1~5、2~3、2~4和2~5。在本申请中,除非有其他说明,数值范围“a~b”表示a到b之间的任意实数组合的缩略表示,其中a和b都是实数。例如数值范围“0~5”表示本文中已经全部列出了“0~5”之间的全部实数,“0~5”只是这些数值组合的缩略表示。另外,当表述某个参数为 ≥ 2 的整数,则相当于公开了该参数为例如整数2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12等。

[0096] 如果没有特别的说明,本申请的所有步骤可以顺序进行,也可以随机进行,优选是顺序进行的。例如,所述方法包括步骤1)和2),表示所述方法可包括顺序进行的步骤1)和2),也可以包括顺序进行的步骤2)和1)。

[0097] 本申请的发明人经过大量探索研究,发现了一种烃类原料高效转化的方法及其电化学装置,在相对较低的温度条件下,有效活化烃类原料气体制备高价值产物,包括氢气、乙烯、乙炔、丙烯等,在此基础上完成了本申请。

[0098] 本申请第一方面提供一种烃类原料转化的方法,包括以下步骤:

[0099] 1)将烃类原料气体与卤素物质反应生成卤代烷和卤化氢;

[0100] 2)将步骤1)提供的卤代烷与活泼金属反应,生成第一不饱和烃和第一金属卤化物;

[0101] 3)将步骤1)提供的卤化氢与活泼金属反应,生成第二金属卤化物和氢气。

[0102] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,步骤1)是在电解体系、光照、加热条件中的一种或多种的组合情况下进行。

[0103] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,步骤1)中,所述烃类原料气体选自甲烷、乙烷、丙烷、天然气中的一种或多种的组合。优选地,所述烃类原料气体选自甲烷和/或乙烷。更优选地,所述烃类原料气体选自乙烷。

[0104] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,步骤1)中,所述卤素物质包括卤素离子、卤素原子、卤素分子中的一种或多种的组合。优选地,所述卤素原子选自Cl、Br、I中的一种或多种的组合;所述卤素离子包括第一卤素离子;所述卤素分子包括第一卤素分子和/或第二卤素分子;更优选地,所述第一卤素离子选自Cl⁻、Br⁻、I⁻中的一种或多种的组合;所述第一卤素分子或第二卤素分子选自Cl₂、Br₂、I₂中的一种或多种的组合。其中,卤素原子作为中间态参与反应,中间态为自由基,比较活泼。所述卤代烷包括第一卤代烷和/或第二卤代烷;所述卤化氢包括第一卤化氢和/或第三卤化氢。其中,第一卤代烷或第二卤代烷例如可以是一卤代烷、二卤代烷或多卤代烷。一卤代烷例如可以是一氯代烷、一溴代烷、或一碘代烷等。其他不再一一赘述。第一卤化氢或第三卤化氢选自氯化氢、溴化氢、碘化氢等。

[0105] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,步骤2)或步骤3)中,具体到每种第一金属卤化物,均可以对应由具体选择的卤代烷与具体选择的活泼金属获得。例如,一氯代烷与Na反应获得NaCl。第二金属卤化物的解释同前。

[0106] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,步骤2)或步骤3)中,所述活泼金属包括金

属单质和/或液态合金。金属单质包括第一金属单质。优选地,第一金属单质选自碱金属和/或碱土金属。更优选地,第一金属单质选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba中的一种或多种的组合。液态合金是指将金属单质溶于另一种低熔点的金属获得。优选地,低熔点的金属包括Ga、In、Sn、Pb、Zn、Bi、Sb中的一种或多种的组合。所述液态合金中参与反应的是金属单质,所述低熔点的金属的作用是形成合金,从而降低对周围环境的腐蚀性。

[0107] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,步骤3)中,所述氢气包括第一氢气和/或第三氢气。

[0108] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,当步骤1)在电解体系中进行时,所述电解体系包括阳极、阴极和金属卤化物熔融盐。所述阳极的材质选自石墨。所述阴极的材质选自不锈钢、镍、钛、镍基合金中的一种或多种的组合。

[0109] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,当步骤1)在电解体系中进行时,所述金属卤化物熔融盐选自第三金属卤化物的熔融体。所述熔融体是指在当温度达到第三金属卤化物的熔点时,第三金属卤化物会达到熔融状态。所述熔点选自200~600℃;优选为200~300℃、300~400℃、400~500℃、或500~600℃等。金属卤化物熔融盐在熔融状态下提供第三金属卤化物。在熔融状态下,第三金属卤化物以离子状态存在,第三金属卤化物用于提供第一金属离子和第一卤素离子,作为金属卤化物熔盐电解质。其中,第一金属离子选自碱金属离子和/或碱土金属离子;更优选地,第一金属离子选自Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺中的一种或多种的组合。

[0110] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,当步骤1)在电解体系中进行时,阳极发生如下2种反应的一种或多种:

[0111] A1) 第一卤素离子在阳极发生氧化反应以提供第一卤素分子,所述烃类原料气体与第一卤素分子在阳极发生氧化反应,以提供第一卤代烷和第一卤化氢。

[0112] 在具体实施例中,当第一卤素离子为氯离子,烃类原料气体为甲烷时,例如生成的第一卤代烷可以为氯甲烷,第一卤化氢为氯化氢,具体反应式为 $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$, $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) = \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 。

[0113] A2) 第一卤素离子与所述烃类原料在阳极发生氧化反应,以提供第一卤代烷和第一卤化氢。

[0114] 在具体实施方式中,当第一卤素离子为氯离子,烃类原料气体为甲烷时,例如生成的第一卤代烷可以为氯甲烷,第一卤化氢为氯化氢,具体反应式则为 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{Cl}^- = \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) + 2\text{e}^-$ 。

[0115] 阳极反应生成的第一卤化氢和第一卤代烷大部分以气体形式存在。至少部分的第一卤代烷和至少部分的第一卤化氢可以扩散至阴极发生还原反应。在气体扩散过程中,阳极中还未转化的烃类原料气体还可以和第一卤素离子或第一卤素分子继续反应生成更多的第一卤代烷和第一卤化氢。

[0116] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,当步骤1)在电解体系中进行时,第三金属卤化物选自金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物中的一种或多种的组合。更优选地,金属氯化物选自LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、ZnCl₂中的一种或多种的组合。金属溴化物选自LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、ZnBr₂中的一种或多种的组合。金属碘化物选自LiI、NaI、KI、RbI、CsI、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂、ZnI₂中的一

种或多种的组合。

[0117] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,当步骤1)在电解体系中进行时,对于单位体积 1cm^3 的金属卤化物熔融盐,通入所述烃类原料气体的流速为 $0.02\sim 0.8\text{cm}^3/\text{min}$ 。优选地,对于单位体积(1cm^3)的熔融盐,所述供气口的气体流速为 $0.072\text{cm}^3/\text{min}$ 。在本申请的具体实施例中,对于单位体积(1cm^3)的熔融盐,如果所述供气口的气体流速为 $0.02\sim 0.8\text{cm}^3/\text{min}$,那么对于 70cm^3 的熔融盐,气体实际流速为 $(0.02\times 70=1.4)\sim (0.8\times 70=56)\text{cm}^3/\text{min}$ 。在本申请的优选实施例中,对于单位体积(1cm^3)的熔融盐,如果所述供气口的气体流速为 $0.072\text{cm}^3/\text{min}$,那么对于 70cm^3 的熔融盐,气体实际流速为 $0.072\times 70=5.04\text{cm}^3/\text{min}$ 。限定气体流速是为了使烃类原料气体量与阳极生成的第一卤素分子气体量接近。如果烃类原料气体量远小于阳极生成的第一卤素分子气体量,那么多余的未与烃类原料反应的第一卤素分子气体将上浮至阴极,消耗阴极生成的第一金属单质和第一氢气,从而减少高价值产物的生成量;如果烃类原料气体流速过高,会降低烃类原料气体在反应器中的保留时间,从而降低转化率。

[0118] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,当步骤1)在电解体系中进行时,所述电解质体系的反应温度为 $200\sim 600^\circ\text{C}$;优选为 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 、或 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 等。所述电解质体系的反应电压为 $3\sim 10\text{V}$;优选为 $3\sim 4\text{V}$ 、 $4\sim 5\text{V}$ 、 $5\sim 8\text{V}$ 、或 $8\sim 10\text{V}$ 等。

[0119] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,当步骤1)在电解体系中进行时,所述还原反应包括以下3种情况:

[0120] B1)所述第三金属卤化物得电子以提供第一金属单质和第二卤素离子;第一金属单质与第一卤代烷反应生成第一不饱和烃和第一金属卤化物。第一不饱和烃例如可以是烯烃或炔烃。烯炔例如可以是乙烯、丙烯等。炔烃例如可以是乙炔、丙炔等。

[0121] 在具体实施例中,当第三金属卤化物为 NaCl 时,反应式为 $\text{NaCl}+\text{e}^-=\text{Na}+\text{Cl}^-$ 。当第一金属单质为 Na ,第一卤代烷为 CH_2Cl_2 时,反应式为 $2\text{CH}_2\text{Cl}_2+4\text{Na}=\text{C}_2\text{H}_4+4\text{NaCl}$ 。当第一金属单质为 Na ,第一卤代烷为 CHCl_3 时,反应式为 $2\text{CHCl}_3+6\text{Na}=\text{C}_2\text{H}_2+6\text{NaCl}$ 。

[0122] B2)所述第三金属卤化物得电子以提供第一金属单质和第二卤素离子;第一金属单质与第一卤化氢反应生成第一氢气和第二金属卤化物。所述第二卤素离子选自 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的一种或多种的组合。

[0123] 在具体实施例中,当第三金属卤化物为 LiCl 时,反应式为 $\text{LiCl}+\text{e}^-=\text{Li}+\text{Cl}^-$, $\text{Li}+\text{HCl}=\frac{1}{2}\text{H}_2+\text{LiCl}$ 。

[0124] B3)所述第一卤化氢得电子生成第二氢气和第三卤素离子。所述第三卤素离子选自 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中的一种或多种的组合。

[0125] 在具体实施例中,当所述第一卤化氢为 HCl ,反应式为 $\text{HCl}+\text{e}^-=\frac{1}{2}\text{H}_2+\text{Cl}^-$ 。

[0126] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,当步骤1)在电解体系中进行时,还包括对剩余部分的所述第一卤代烷和剩余部分的所述第一卤化氢的后处理步骤,包括以下5种方式的一种或多种组合:

[0127] C1)将剩余部分的所述第一卤代烷与碱性物质反应生成醇、醛、羧酸和第四金属卤化物,既可以有效利用第一卤代烷,又可以回收更多卤素元素。优选地,所述碱性物质包括碱水溶液、碱性固体或碱性熔融体中的一种或多种的组合。更优选地,所述碱水溶液选自氢氧化锂水溶液、氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液等常规碱性溶液。所述碱性固体选自氢氧

化锂、氢氧化钠、氢氧化钾中等常规固体。所述碱性熔融体选自熔融氢氧化锂、熔融氢氧化钠、熔融氢氧化钾等。第四金属卤化物选自金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物中的一种或多种的组合。更优选地,金属氯化物选自LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、ZnCl₂中的一种或多种的组合。金属溴化物选自LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、ZnBr₂中的一种或多种的组合。金属碘化物选自LiI、NaI、KI、RbI、CsI、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂、ZnI₂中的一种或多种的组合。

[0128] C2) 将剩余部分的所述第一卤代烷在催化剂的作用下反应生成第二不饱和烃和第二卤化氢。所述催化剂选自沸石催化剂。第二不饱和烃例如可以是烯烃或炔烃。烯烃例如可以是乙烯、丙烯等。炔烃例如可以是乙炔、丙炔等。第二卤化氢选自氯化氢、溴化氢、碘化氢等。

[0129] C3) 将剩余部分的所述第一卤代烷与所述活泼金属反应生成第三不饱和烃和第五金属卤化物。第三不饱和烃例如可以是烯烃或炔烃。烯烃例如可以是乙烯、丙烯等。炔烃例如可以是乙炔、丙炔等。第五金属卤化物选自金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物中的一种或多种的组合。更优选地,金属氯化物选自LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、ZnCl₂中的一种或多种的组合。金属溴化物选自LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、ZnBr₂中的一种或多种的组合。金属碘化物选自LiI、NaI、KI、RbI、CsI、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂、ZnI₂中的一种或多种的组合。如本申请的实施例10~12所示。

[0130] C4) 将剩余部分的所述第一卤代烷回收,再次通入进行反应,生成第一不饱和烃和第一金属卤化物。

[0131] C5) 将剩余部分的所述第一卤化氢与所述活泼金属反应生成第六金属卤化物和第三氢气。

[0132] 本申请提供的烃类原料转化的方法中,当步骤1) 在光照条件和/或加热条件下进行时,所述光照条件是波长为200~450nm;优选为200~250nm、250~350nm、或350~450nm等。所述光照条件的反应温度为20~600℃;优选为20~100℃、100~200℃、或200~600℃等。所述加热条件是在250℃以上。在所述光照条件和/或加热条件下,所述烃类原料气体与第二卤素分子气体反应以提供第二卤代烷和第三卤化氢。第二卤代烷与活泼金属反应以提供第三不饱和烃和第五金属卤化物。第三卤化氢与所述活泼金属反应以提供第六金属卤化物和第三氢气。第六金属卤化物选自金属氯化物、金属溴化物、金属碘化物中的一种或多种的组合。更优选地,金属氯化物选自LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、ZnCl₂中的一种或多种的组合。金属溴化物选自LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、ZnBr₂中的一种或多种的组合。金属碘化物选自LiI、NaI、KI、RbI、CsI、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂、ZnI₂中的一种或多种的组合。

[0133] 在本申请的任意实施例中,当步骤1) 在光照条件和/或加热条件下进行时,还包括后处理步骤:将第五金属卤化物和/或第六金属卤化物电解以提供第二金属单质和第二卤素分子气体,并回收第二金属单质用于步骤2) 或步骤3) 中,回收第二卤素分子气体用于步骤1) 中。第二金属单质选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba中的一种或多种的组合。

[0134] 本申请另一方面提供一种电化学装置,包括反应容器1,所述反应容器1中包括金属卤化物熔融盐单元4。所述金属卤化物熔融盐单元4中设有阳极3和阴极2。还包括用于给阳极3供气的通气管5。所述通气管5与金属卤化物熔融盐单元4连通。所述通气管5上设有供

气口6。所述供气口6的气体选自烃类原料气体。所述烃类原料气体选自甲烷、乙烷、丙烷、天然气中的一种或多种的组合。优选地,所述烃类原料气体选自甲烷和/或乙烷。更优选地,所述烃类原料气体选自乙烷。

[0135] 本申请提供的电化学装置中,所述金属卤化物熔融盐单元4的材质选自金属卤化物熔融盐。所述金属卤化物熔融盐选自第三金属卤化物的熔融体。所述第三金属卤化物选自LiCl、NaCl、KCl、RbCl、CsCl、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、ZnCl₂、LiBr、NaBr、KBr、RbBr、CsBr、MgBr₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、ZnBr₂、LiI、NaI、KI、RbI、CsI、MgI₂、CaI₂、SrI₂、BaI₂、ZnI₂的一种或多种。

[0136] 本申请提供的电化学装置中,所述阳极3的材质选自石墨。所述阴极2的材质选自不锈钢、镍、钛、镍基合金中的一种。所述反应容器1的材质选自氧化铝。所述反应容器1的高度为30~60cm。所述通气管5为陶瓷绝缘通气管。

[0137] 本申请提供的电化学装置中,所述阳极3比通气管5更靠近所述反应容器1的底部,是为了保证所述阳极3伸出所述通气管5,从而能够与所述金属卤化物熔融盐单元4接触。所述阳极3浸入所述金属卤化物熔融盐单元4的长度为10~15cm。所述通气管5浸入所述金属卤化物熔融盐单元4的长度为7~12cm。所述阴极2浸入所述金属卤化物熔融盐单元4的长度为4~9cm。

[0138] 本申请提供的电化学装置中,所述通气管5套设于所述阳极3。如图1所示,所述阴极2例如可以套设于所述通气管5外,在此情况中,所述通气管5比所述阴极2更靠近所述反应容器1的底部,便于所述通气管5可以与所述金属卤化物熔融盐单元4接触,如此可以形成在所述金属卤化物熔融盐单元4中,从长到短:阳极3>通气管5>阴极2。如图2所示,所述阴极2也可以与所述通气管5分离,单独设于所述金属卤化物熔融盐单元4中,在此种情况下,所述阳极3例如可以比所述阴极2更靠近所述反应容器1的底部,也可以跟所述阴极2齐平,或者可以比所述阴极2更远离所述反应容器1的底部。

[0139] 本申请提供的电化学装置中,还包括独立腔室7。所述独立腔室7与所述反应容器1相连,且不与所述金属卤化物熔融盐单元4接触。所述独立腔室7中设有活泼金属。所述活泼金属包括金属单质和/或液态合金。所述金属单质包括Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba中的一种或多种的组合。所述液态合金是指所述金属单质溶于另一种低熔点金属,所述低熔点金属包括Ga、In、Sn、Pb、Zn、Bi、Sb中的一种或多种的组合。所述低熔点金属不发生反应,其作用为形成液态合金,所述液态合金对所述独立腔室7的腐蚀性比较低。如图3所示,所述独立腔室7设于所述反应容器1内部,例如可以设于顶部。如图4所示,所述独立腔室7设于所述反应容器外部。

[0140] 本申请提供的电化学装置中,在外加电压和温度条件下运行。所述电压为3~10V;优选为3~4V、4~5V、5~8V、或8~10V等。所述温度为200~600℃;优选为200~300℃、300~400℃、400~500℃、或500~600℃等。

[0141] 本申请提供的电化学装置中,在供气口6通入烃类原料气体,在所述阳极3发生氧化反应,烃类原料气体与所述金属卤化物熔融盐单元4提供的卤素离子反应,生成第一卤代烷和第一卤化氢。

[0142] 本申请提供的电化学装置中,至少部分的所述第一卤代烷和至少部分的所述第一卤化氢扩散至所述阴极2,发生还原反应提供第一氢气、第二卤素离子、第一不饱和烃和第

二金属卤代物中的一种或多种的组合。

[0143] 图3和图4中,阳极3产生的剩余部分的所述第一卤代烷和剩余部分的所述第一卤化氢上浮至所述独立腔室7中,并与所述活性金属反应生成第三不饱和烃、第五金属卤化物、第六金属卤化物和第三氢气。具体的,当剩余部分的所述第一卤代烷和活性金属反应时,生成第三不饱和烃和第五金属卤化物。具体的,当剩余部分的所述第一卤化氢和活泼金属反应时,生成第六金属卤化物和第三氢气。

[0144] 图3和图4中,所述烃类原料气体也可以与第二卤素分子气体在独立腔室中反应,生成第二卤代烷和第三卤化氢。第二卤代烷可以与活泼金属反应,生成第三不饱和烃和第五金属卤化物。第三卤化氢可以与活泼金属反应,生成第六金属卤化物和第三氢气。

[0145] 图3和图4中,可以从上述两种途径生成第三不饱和烃,从而进一步增加总不饱和烃的生成量。同时,生成的第五金属卤化物和第六金属卤化物可以浮到液态合金表面,不会混溶,易于分离出金属卤化物,并重新用作电化学反应的金属卤化物熔盐单元4。

[0146] 本申请另一方面提供所述的烃类原料转化的方法和/或所述的电化学装置在制备不饱和烃中的用途。不饱和烃可作为化工原料,具有很高的工业价值。

[0147] 下面通过实施例对本申请予以进一步说明,但并不因此而限制本申请的范围。

[0148] 下述是实施例的甲烷转化率和乙烷转化率的计算公式:甲烷转化率(%)=(通入反应器的甲烷量-流出的甲烷量)/(通入反应器的甲烷量)*100%;乙烷转化率(%)=(通入反应器的乙烷量-流出的乙烷量)/(通入反应器的乙烷量)*100%。

[0149] 实施例1

[0150] 使用LiCl-NaCl-KCl熔盐电解质的电化学装置转化甲烷制备高价值产物

[0151] 称取65.27g 44%LiCl-25%NaCl-31%KCl(摩尔分数),装入内径为22mm的一端封头的氧化铝反应容器中。将氧化铝反应容器置于高温管式炉中。在500℃的温度条件下,盐熔化形成熔盐,高度约为10cm。如图1所示,将石墨阳极(直径:3mm)插到熔盐电解质底部,石墨阳极的外面包围着陶瓷绝缘通气管,材质为氧化铝。石墨阳极伸出陶瓷绝缘通气管约3cm。阴极是一根不锈钢管,插入盐电解质约4cm。不锈钢管阴极套在陶瓷绝缘通气管的外面。

[0152] 将甲烷和氮气的混合气通过陶瓷绝缘通气管通到阳极表面。甲烷作为烃类原料,流速为3cm³/min;氮气作为载气,流速为17cm³/min。施加6V的电压,使用氘代氯仿(CDCl₃)溶剂收集反应器输出气体,并使用核磁分析,如图5所示,发现了明显的一氯甲烷和二氯甲烷的信号,证明了甲烷在阳极的有效活化。使用气相色谱仪(GC)分析排出气体的成分,发现在电解的第5个小时,甲烷的转化率达到60%,氢气、乙烯和乙炔的输出量分别为3cm³/min、0.035cm³/min和0.14cm³/min。氢气、乙烯和乙炔的GC信号分别如图6,图7和图8所示。以上结果显示,在含有LiCl-NaCl-KCl熔盐电解质的电化学体系中,在500℃和施加6V电压的条件下,甲烷有效地活化,氢气、乙烯和乙炔的产率较高。

[0153] 实施例2

[0154] 使用LiCl-NaCl-KCl熔盐电解质的电化学装置转化甲烷制备高价值产物

[0155] 称取97.91g 44%LiCl-25%NaCl-31%KCl(摩尔分数),装入内径为22mm的一端封头的氧化铝反应容器中。将氧化铝反应容器置于高温管式炉中。在300℃的温度条件下保温并且抽真空12个小时除去盐中的水分。升温至600℃,盐熔化形成熔盐,高度约为15cm。如图

1所示,将石墨阳极(直径:3mm)插到熔盐电解质底部,石墨阳极的外面包围着陶瓷绝缘通气管,材质为氧化铝。石墨阳极伸出陶瓷绝缘通气管约3cm。阴极是一根不锈钢管,插入盐电解质约9cm。不锈钢管阴极套在陶瓷绝缘通气管的外面。

[0156] 将甲烷和氮气的混合气通过陶瓷绝缘通气管通到阳极表面。甲烷作为烃类原料,流速为 $3\text{cm}^3/\text{min}$;氩气作为载气,流速为 $17\text{cm}^3/\text{min}$ 。施加0.75A的恒定电流,使用DMSO溶剂收集输出气体并使用核磁分析,如图9所示,出现了一氯甲烷、二氯甲烷和三氯甲烷的信号,证明了甲烷在阳极的有效活化。使用气相色谱仪分析排出气体的成分,发现在电解的第4.5个小时,甲烷的转化率达到40%,氢气、乙烯和乙炔的输出量分别为 $2.5\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $0.05\text{cm}^3/\text{min}$ 和 $0.07\text{cm}^3/\text{min}$ 。以上结果显示,在含有LiCl-NaCl-KCl熔盐电解质的电化学体系中,在 600°C 和施加0.75A的恒定电流条件下,甲烷有效地活化,氢气、乙烯和乙炔的产率较高。

[0157] 实施例3

[0158] 称取65.27g 44%LiCl-25%NaCl-31%KCl(摩尔分数),装入内径为22mm的一端封头的氧化铝反应容器中。将氧化铝反应容器置于高温管式炉中。在 300°C 的温度条件下保温并且抽真空12个小时除去盐中的水分。升温至 500°C ,盐熔化形成熔盐,高度约为10cm。如图1所示,将石墨阳极(直径:3mm)插到熔盐电解质底部,石墨阳极的外面包围着陶瓷绝缘通气管,材质为氧化铝。石墨阳极伸出陶瓷绝缘通气管约3cm。阴极是一根不锈钢管,插入盐电解质约4cm。不锈钢管阴极套在陶瓷绝缘通气管的外面。

[0159] 将甲烷和氮气的混合气通过陶瓷绝缘通气管通到阳极表面。甲烷作为烃类原料,流速为 $3\text{cm}^3/\text{min}$;氩气作为载气,流速为 $17\text{cm}^3/\text{min}$ 。施加0.75A的恒定电流,使用DMSO溶剂收集输出气体并使用核磁分析,如图10所示,出现了一氯甲烷、二氯甲烷和三氯甲烷的信号,证明了甲烷在阳极的有效活化。

[0160] 实施例4

[0161] 使用LiCl-KCl熔盐电解质的电化学装置转化甲烷制备高价值产物的方法

[0162] 称取63.43g 60%LiCl-40%KCl(摩尔分数),装入内径为22mm的一端封头的氧化铝反应容器中。将氧化铝反应容器置于高温管式炉中。在 450°C 的温度条件下,盐熔化形成熔盐,高度约为10cm。如图1所示,将石墨阳极(直径:3mm)插到熔盐电解质底部,石墨阳极的外面包围着陶瓷绝缘通气管,材质为氧化铝。石墨阳极伸出陶瓷绝缘通气管约3cm。阴极是一根不锈钢管,插入盐电解质约4cm。不锈钢管阴极套在陶瓷绝缘通气管的外面。

[0163] 将甲烷和氮气的混合气通过陶瓷绝缘通气管通到阳极表面。甲烷作为烃类原料,流速为 $3\text{cm}^3/\text{min}$;氮气作为载气,流速为 $17\text{cm}^3/\text{min}$ 。施加6V的电压,使用氘代氯仿溶剂收集输出气体并使用核磁分析,如图11所示,发现了明显的二氯甲烷的信号,证明了甲烷在阳极的有效活化。使用气相色谱仪分析排出气体的成分,发现在电解的第3小时40分,甲烷的转化率达到50%,氢气的产率约为 $1\text{cm}^3/\text{min}$,有少量的乙烯和乙炔生成。以上结果显示,在含有LiCl-KCl熔盐电解质的电化学体系中,在 450°C 和施加6V电压的条件下,甲烷有效地活化,生成了氢气、乙烯和乙炔。

[0164] 实施例5

[0165] 称取63.43g 60%LiCl-40%KCl(摩尔分数),装入内径为22mm的一端封头的氧化铝反应容器中。将氧化铝反应容器置于高温管式炉中。在 300°C 的温度条件下保温并且抽真空12个小时除去盐中的水分。升温至 500°C ,盐熔化形成熔盐,高度约为10cm。如图1所示,将

石墨阳极(直径:3mm)插到熔盐电解质底部,石墨阳极的外面包围着陶瓷绝缘通气管,材质为氧化铝。石墨阳极伸出陶瓷绝缘通气管约3cm。阴极是一根不锈钢管,插入盐电解质约4cm。不锈钢管阴极套在陶瓷绝缘通气管的外面。

[0166] 将甲烷和氮气的混合气通过陶瓷绝缘通气管通到阳极表面。甲烷作为烃类原料,流速为 $3\text{cm}^3/\text{min}$;氮气作为载气,流速为 $17\text{cm}^3/\text{min}$ 。施加6V的电压,使用氘代氯仿溶剂收集输出气体并使用核磁分析,如图12所示,发现二氯甲烷的信号相比于 450°C 更强了,证明了甲烷在阳极的有效活化,升高温度有利于二氯甲烷的生成。使用气相色谱仪分析排出气体的成分,甲烷转化率大致在80%且比较稳定,氢气产量大致在 $1\text{ml}/\text{min}$ 。乙烯和乙炔的产量明显上升,乙炔最高可达到 $0.012\text{ml}/\text{min}$,乙烯最高有 $0.002\text{ml}/\text{min}$ 。

[0167] 实施例6

[0168] 使用 LiCl-KCl-MgCl_2 熔盐电解质的电化学装置转化甲烷制备高价值产物

[0169] 称取70.18g 48% LiCl -32% KCl -20% MgCl_2 (摩尔分数),装入内径为22mm的一端封头的氧化铝反应容器中。将氧化铝反应容器置于高温管式炉中。在 300°C 的温度条件下保温并且抽真空12个小时除去盐中的水分。升温至 500°C ,盐熔化形成熔盐,高度约为10cm。如图1所示,将石墨阳极(直径:3mm)插到熔盐电解质底部,石墨阳极的外面包围着陶瓷绝缘通气管,材质为氧化铝。石墨阳极伸出陶瓷绝缘通气管约3cm。阴极是一根不锈钢管,插入盐电解质约4cm。不锈钢管阴极套在陶瓷绝缘通气管的外面。

[0170] 将甲烷和氮气的混合气通过陶瓷绝缘通气管通到阳极表面。甲烷作为烃类原料,流速为 $3\text{cm}^3/\text{min}$;氩气作为载气,流速为 $17\text{cm}^3/\text{min}$ 。施加1A的恒定电流,使用DMSO溶剂收集输出气体并使用核磁分析,如图13所示,出现了一氯甲烷的信号,证明了甲烷在阳极的有效活化。

[0171] 实施例7

[0172] 使用 LiCl-KCl-MgCl_2 熔盐电解质的电化学装置转化甲烷制备高价值产物

[0173] 称取70.18g 48% LiCl -32% KCl -20% MgCl_2 (摩尔分数),装入内径为22mm的一端封头的氧化铝反应容器中。将氧化铝反应容器置于高温管式炉中。在 300°C 的温度条件下保温并且抽真空12个小时除去盐中的水分。升温至 550°C ,盐熔化形成熔盐,高度约为10cm。如图1所示,将石墨阳极(直径:3mm)插到熔盐电解质底部,石墨阳极的外面包围着陶瓷绝缘通气管,材质为氧化铝。石墨阳极伸出陶瓷绝缘通气管约3cm。阴极是一根不锈钢管,插入盐电解质约4cm。不锈钢管阴极套在陶瓷绝缘通气管的外面。

[0174] 将甲烷和氮气的混合气通过陶瓷绝缘通气管通到阳极表面。甲烷作为烃类原料,流速为 $3\text{cm}^3/\text{min}$;氩气作为载气,流速为 $17\text{cm}^3/\text{min}$ 。施加1A的恒定电流,使用氘代氯仿溶剂收集输出气体并使用核磁分析,如图14所示,出现了一氯甲烷和二氯甲烷的特征信号,说明升高温度有利于二氯甲烷的形成。

[0175] 实施例8

[0176] 使用 LiBr-NaBr-KBr 熔盐电解质的电化学装置转化甲烷制备高价值产物

[0177] 称取134.64g 45% LiBr -25% NaBr -30% KBr (摩尔分数),装入内径为22mm的一端封头的氧化铝反应容器中。将氧化铝反应容器置于高温管式炉中。在 300°C 的温度条件下保温并且抽真空12个小时除去盐中的水分。升温至 500°C ,盐熔化形成熔盐,高度约为10cm。如图1所示,将石墨阳极(直径:3mm)插到熔盐电解质底部,石墨阳极的外面包围着陶瓷绝缘通

气管,材质为氧化铝。石墨阳极伸出陶瓷绝缘通气管约3cm。阴极是一根不锈钢管,插入盐电解质约4cm。不锈钢管阴极套在陶瓷绝缘通气管的外面。

[0178] 将甲烷和氮气的混合气通过陶瓷绝缘通气管通到阳极表面。甲烷作为烃类原料,流速为 $3\text{cm}^3/\text{min}$;氩气作为载气,流速为 $17\text{cm}^3/\text{min}$ 。施加1A的恒定电流,使用DMSO做溶剂,收集输出气体并使用核磁分析,如图15所示,出现了二溴甲烷的特征信号,证明了甲烷在阳极的有效活化。使用气相色谱仪分析排出气体的成分,发现在电解的第5小时,甲烷的转化率达到约55%, H_2 的生产速率为 $0.32\text{cm}^3/\text{min}$ 。以上结果显示,在含有LiBr-NaBr-KBr熔盐电解质的电化学体系中,在 500°C 和施加1A电流的条件下,甲烷有效地活化,生成了氢气。

[0179] 实施例9

[0180] 使用LiCl-NaCl-KCl熔盐电解质的电化学装置转化乙烷制备高价值产物

[0181] 称取65.27g 44%LiCl-25%NaCl-31%KCl(摩尔分数),装入内径为22mm的一端封头的氧化铝反应容器中。将氧化铝反应容器置于高温管式炉中。在 300°C 的温度条件下保温并且抽真空12个小时除去盐中的水分。升温至 500°C ,盐熔化形成熔盐,高度约为10cm。如图1所示,将石墨阳极(直径:3mm)插到熔盐电解质底部,石墨阳极的外面包围着陶瓷绝缘通气管,材质为氧化铝。石墨阳极伸出陶瓷绝缘通气管约3cm。阴极是一根不锈钢管,插入盐电解质约4cm。不锈钢管阴极套在陶瓷绝缘通气管的外面。

[0182] 将乙烷和氩气的混合气通过陶瓷绝缘通气管通到阳极表面。乙烷作为烃类原料,流速为 $3\text{cm}^3/\text{min}$;氩气作为载气,流速为 $17\text{cm}^3/\text{min}$ 。施加1A的恒定电流,使用高精度气相色谱仪分析排出气体的成分。在电解过程中,乙烷的转化率一直是接近100%,氢气和乙烯的产量随电解时间逐渐升高。在电解的第8个小时,氢气生产速率约为 $3\text{cm}^3/\text{min}$,乙烯生产速率约为 $1\text{cm}^3/\text{min}$,乙烯的选择性达到25%,乙炔生产速率约为 $0.25\text{cm}^3/\text{min}$ 。电解的第7.5小时的气体产物中氢气、乙烯和乙炔的高精度GC信号分别如图16,图17和图18所示。以上结果显示,在含有LiCl-NaCl-KCl熔盐电解质的电化学体系中,在 500°C 和施加1A电流的条件下,乙烷接近100%活化,生成了较多的氢气、乙烯和乙炔。

[0183] 实施例10

[0184] 钠金属在 400°C 或 500°C 温度下和三氯甲烷的反应

[0185] 实验首先将氩气(流速为 $17\text{cm}^3/\text{min}$)通过装有5cm高的液态三氯甲烷的洗气瓶后,然后再将气体通入专门分析氯烷的气相色谱仪,并使用甲烷(流速为 $3\text{cm}^3/\text{min}$)作为标准气体。气相色谱结果给出了明显的三氯甲烷信号,如图19所示。这个结果说明,可以使用氩气通过洗气瓶携带出一定量的三氯甲烷。

[0186] 称取1g金属钠放置在氧化铝瓷舟中,然后一同转移到内径42mm的石英管内,在氩气(流速为 $17\text{cm}^3/\text{min}$)中程序升温至 400°C 或 500°C ,之后将氩气气流(流速保持为 $17\text{cm}^3/\text{min}$)流经装有5cm高的液态三氯甲烷的洗气瓶,在室温下携带出一定量的三氯甲烷并且流入反应体系内,在高温下与钠金属发生反应,然后将反应后的气体通入高精度气相色谱仪中表征其成分。根据高精度气相色谱分析结果,金属钠和三氯甲烷在 400°C 下反应后的气体中含有乙烯和乙炔,分别如图20和图21所示。根据高精度气相色谱分析结果,三氯甲烷和金属钠在 500°C 下反应的气体中也含有乙烯和乙炔,分别如图22和图23所示。该实施例间接验证了电化学实验中阴极反应生成的钠金属可以和在阳极生成的三氯甲烷反应生成乙烯和乙炔。此外,该实施例也说明了对于电化学体系的阳极中产生的三氯甲烷,如果未完全反

应,可以与活泼金属(例如钠)反应生成不饱和烃。

[0187] 实施例11

[0188] 钠金属在400℃或500℃温度下和二氯甲烷的反应

[0189] 实验首先将氩气(流速为17cm³/min)通过装有5cm高的液态二氯甲烷的洗气瓶后,然后再将气体通入专门分析氯烷的气相色谱仪,并使用甲烷(流速为3cm³/min)作为标准气体。气相色谱结果给出了明显的二氯甲烷信号,如图24所示。这个结果说明,可以使用氩气通过洗气瓶携带出一定量的二氯甲烷。

[0190] 称取1g金属钠放置在氧化铝瓷舟中,然后一同转移到内径42mm的石英管内,在氩气(流速为17cm³/min)中程序升温至400℃或500℃,之后将氩气气流(流速保持为17cm³/min)流经装有5cm高的液态二氯甲烷的洗气瓶,在室温下携带出一定量的二氯甲烷并且流入反应体系内,在高温下与钠金属发生反应,然后将反应后的气体通入高精度气相色谱仪中表征其成分。根据高精度色相色谱分析结果,金属钠和二氯甲烷在400℃下反应后的气体中含有乙烯和乙炔,分别如图25和图26所示。根据高精度色相色谱分析结果,二氯甲烷和金属钠在500℃下反应的气体产物主要是乙烯。图27是有关乙烯的气相色谱图。该实施例间接验证了电化学实验中阴极反应生成的钠金属可以和在阳极生成的二氯甲烷反应生成乙烯。此外,该实施例也说明了对于电化学体系的阳极中产生的二氯甲烷,如果未完全反应,可以与活泼金属(例如钠)反应生成不饱和烃。

[0191] 实施例12

[0192] 二氯甲烷和Li-Sn合金的反应

[0193] 称取21.29克60%Li-40%Sn(摩尔分数)合金,放入内径13mm的氧化铝反应器中,在氩气(流速为17cm³/min)气流中程序升温至500℃,Li-Sn合金融化,高度为5cm。之后将氩气气流(流速保持为17cm³/min)流经装有10cm高的液态二氯甲烷的洗气瓶,在室温下携带出一定量的二氯甲烷并且流入反应体系内,在高温下与Li-Sn合金发生反应。然后,将反应后的气体通入高精度气相色谱仪中表征其成分。根据高精度色相色谱分析结果,液态Li-Sn合金和二氯甲烷在500℃下反应后的气体中含有乙烯和乙炔,分别如图28和图29所示。

[0194] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本申请。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本申请的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本申请的权利要求所涵盖。

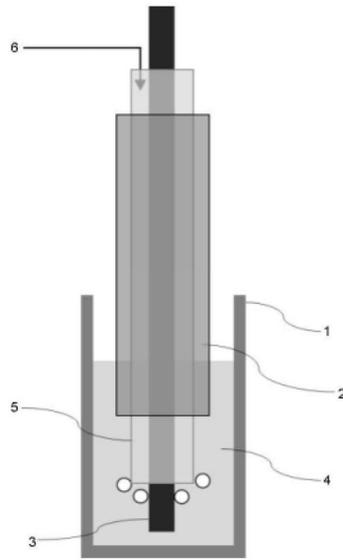


图1

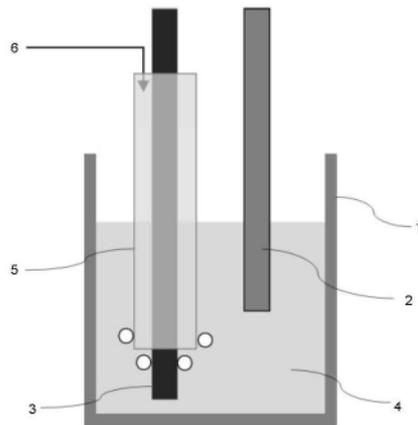


图2

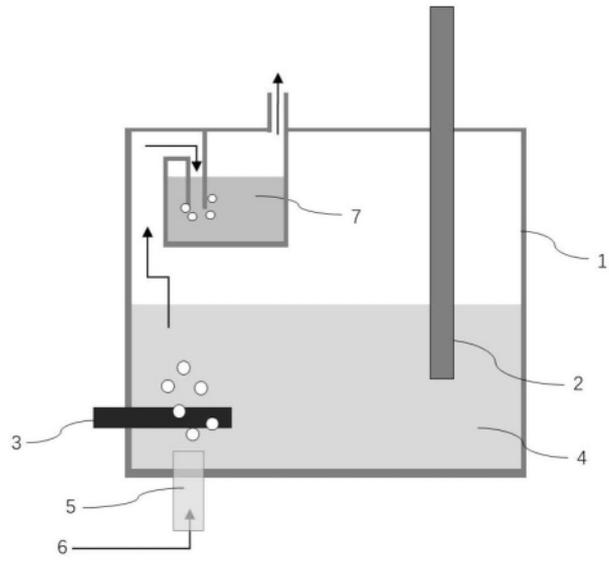


图3

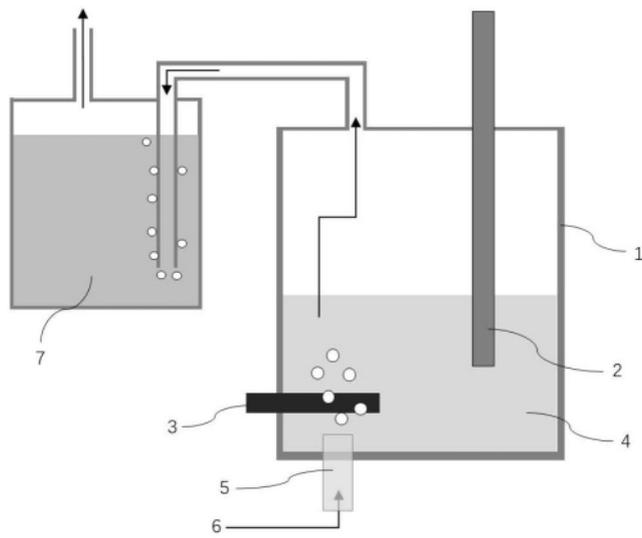


图4

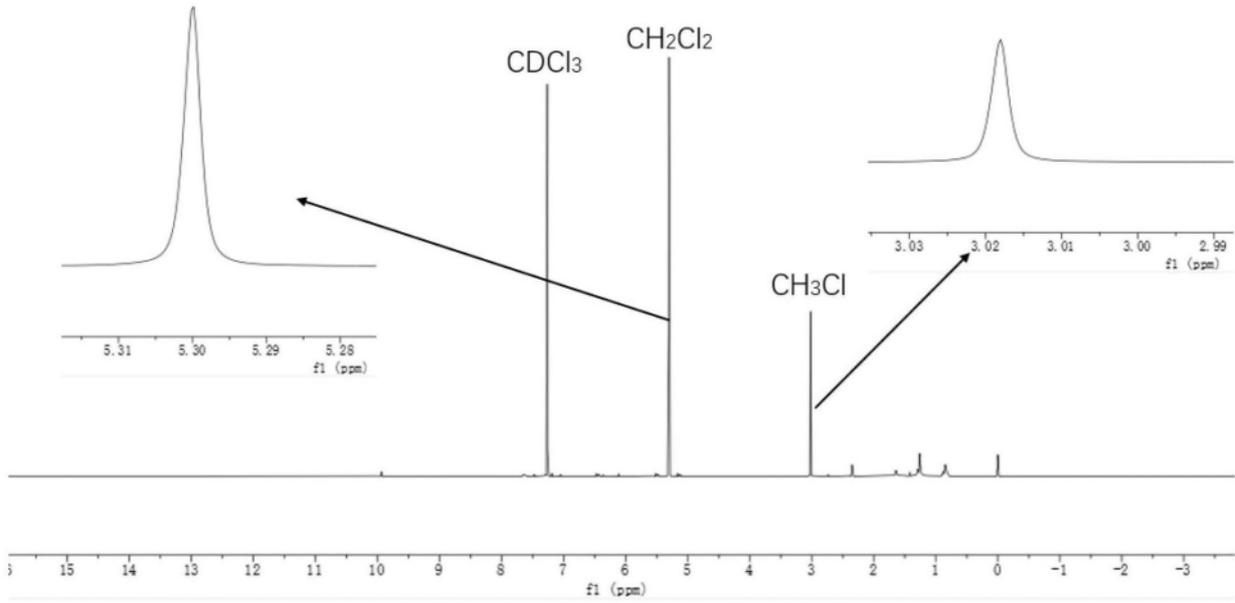


图5

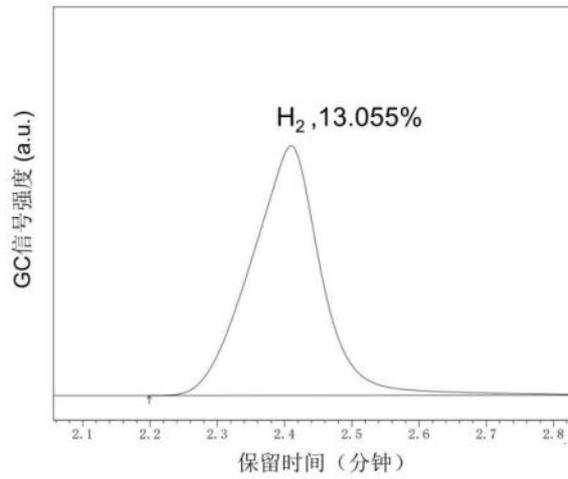


图6

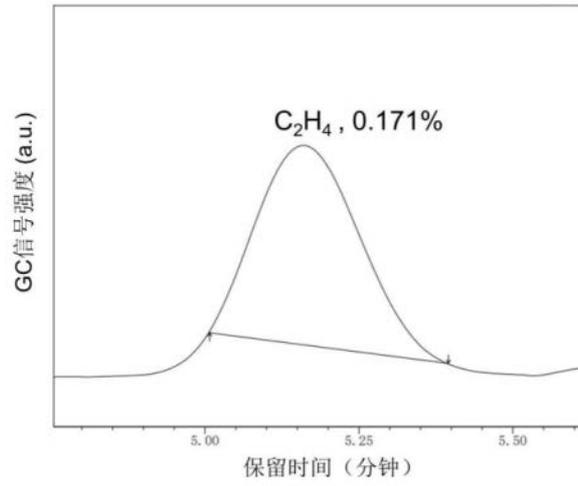


图7

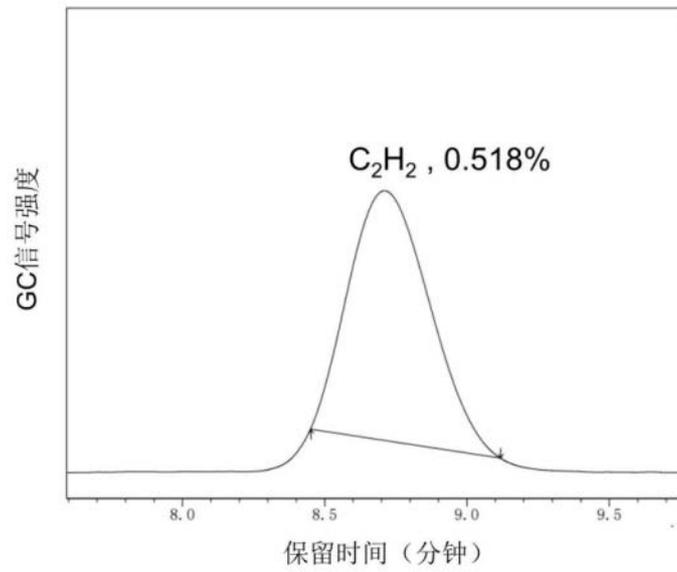


图8

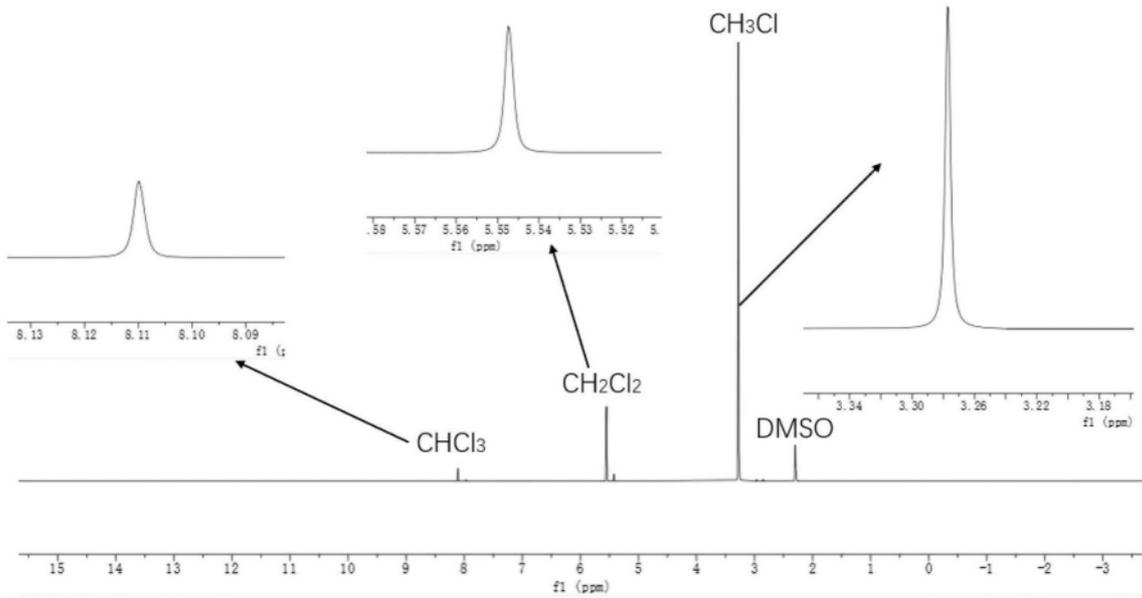


图9

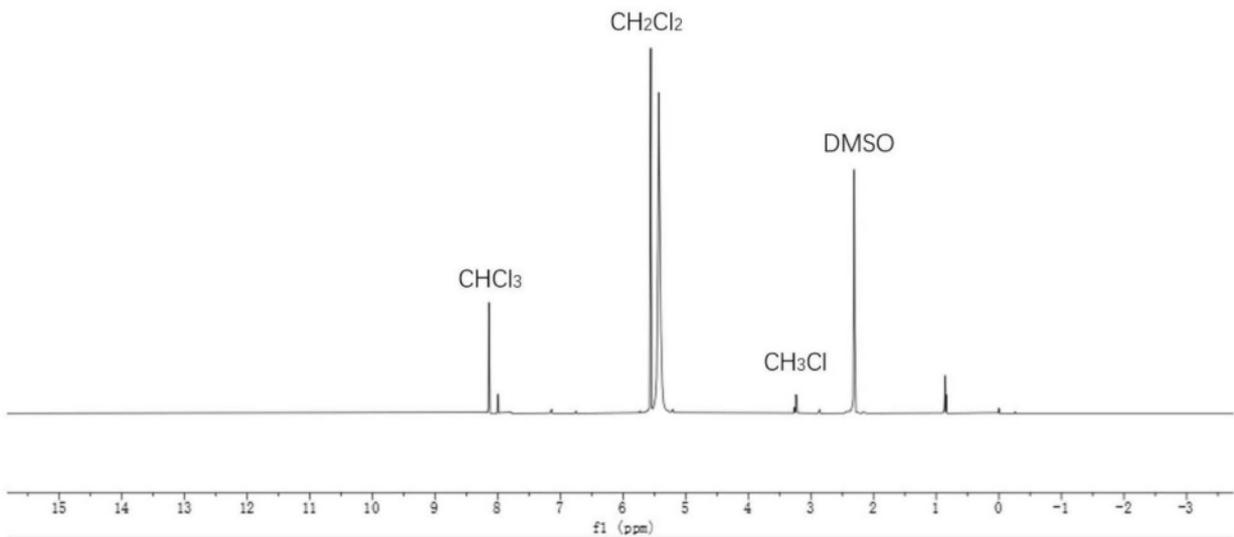


图10

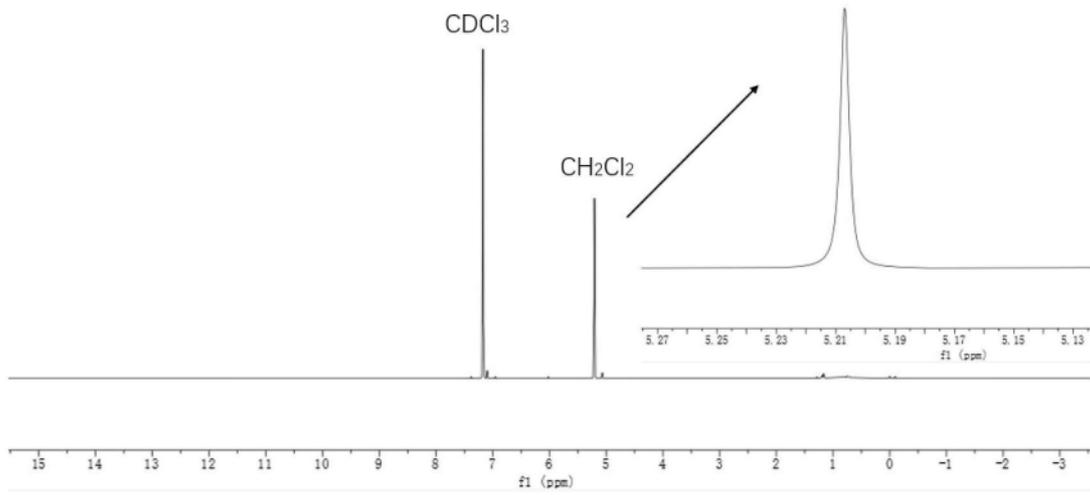


图11

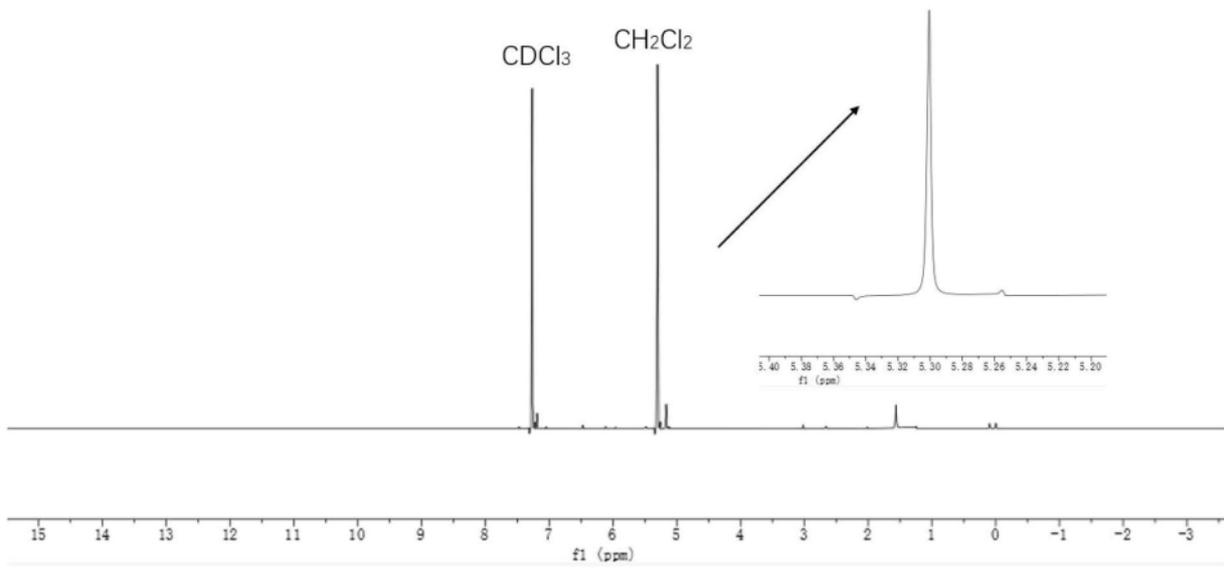


图12

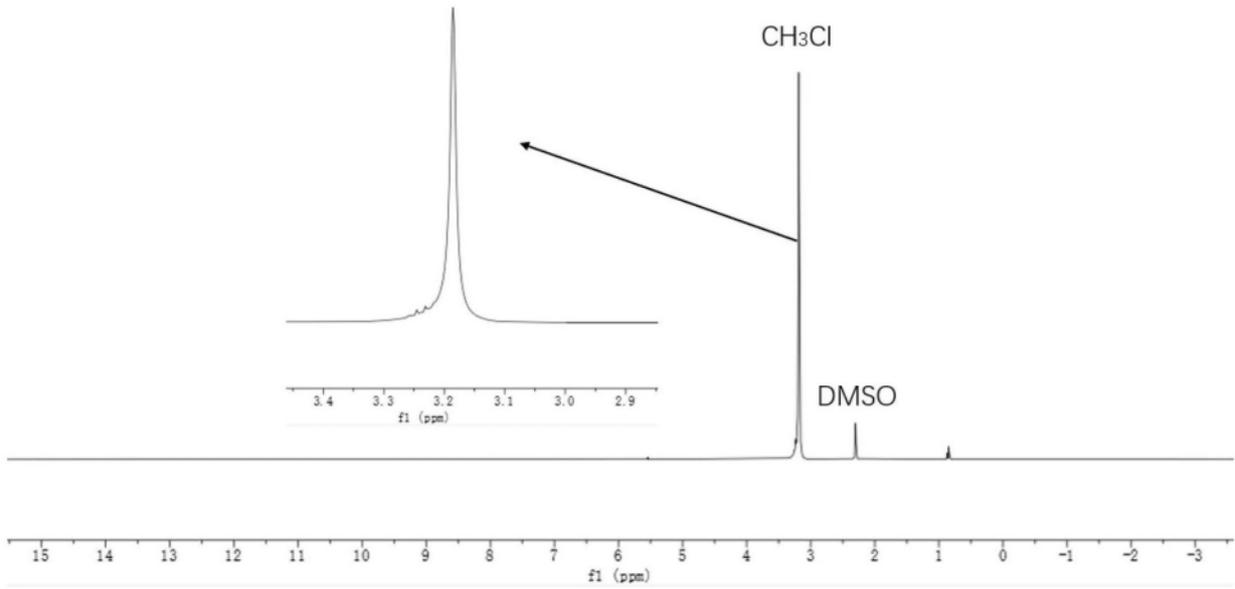


图13

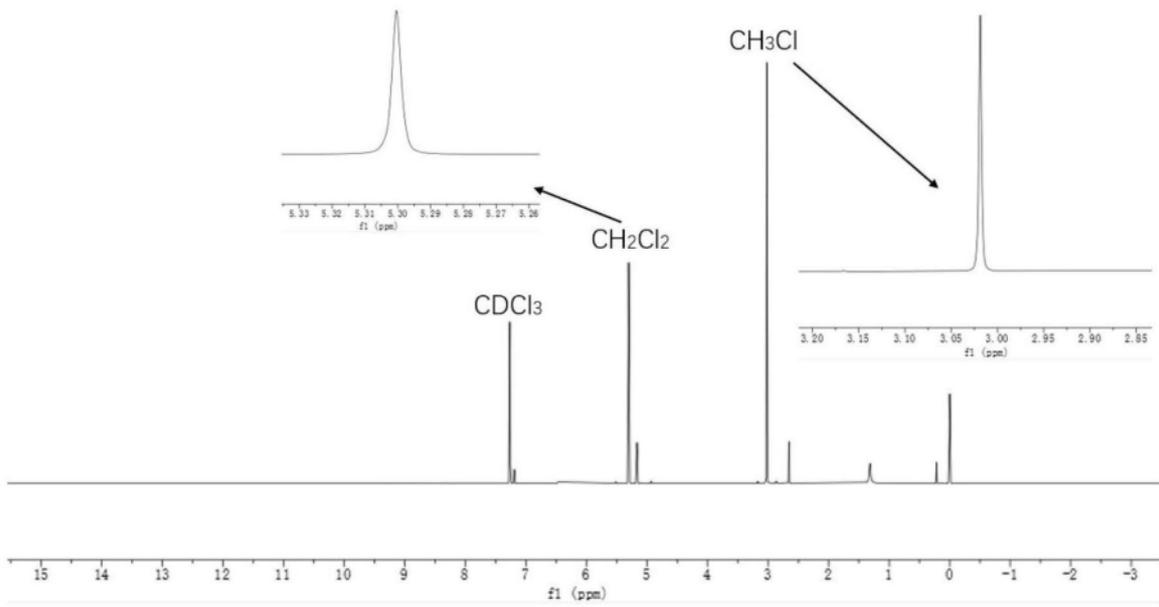


图14

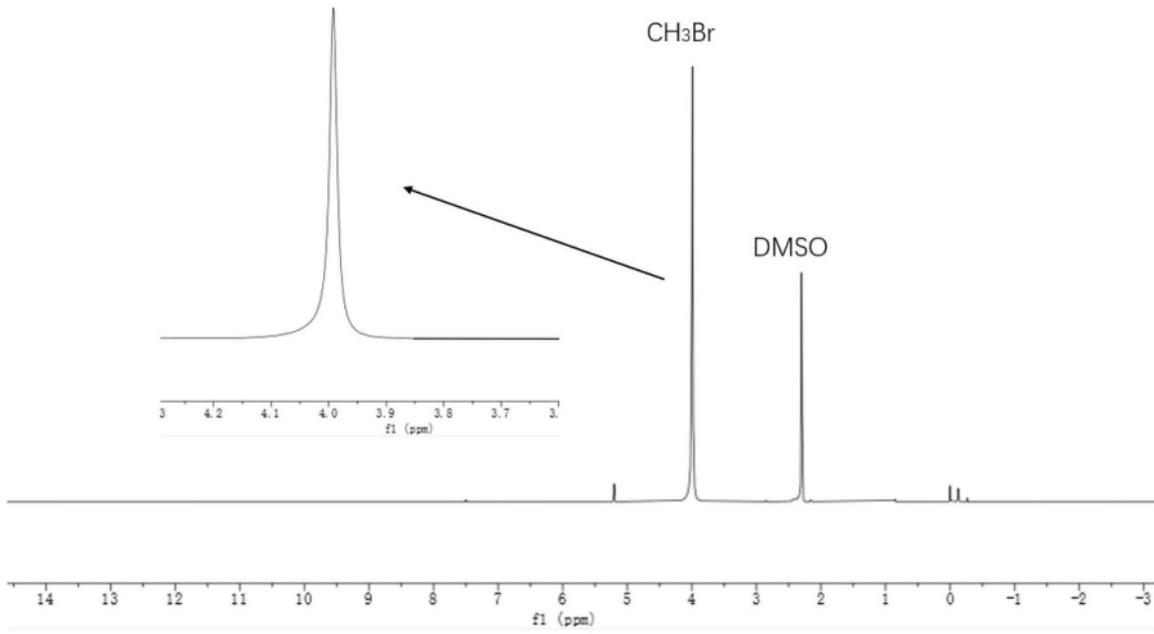


图15

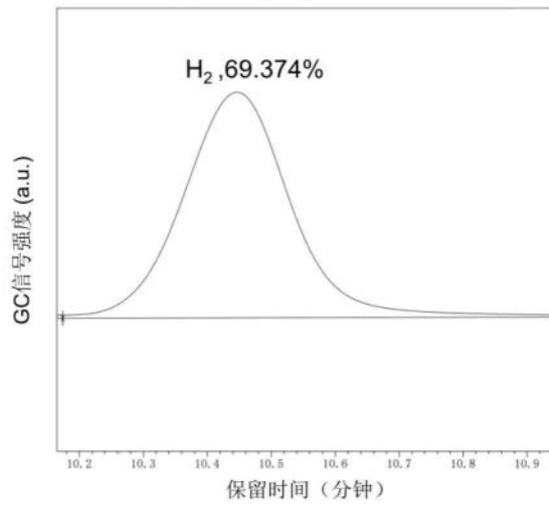


图16

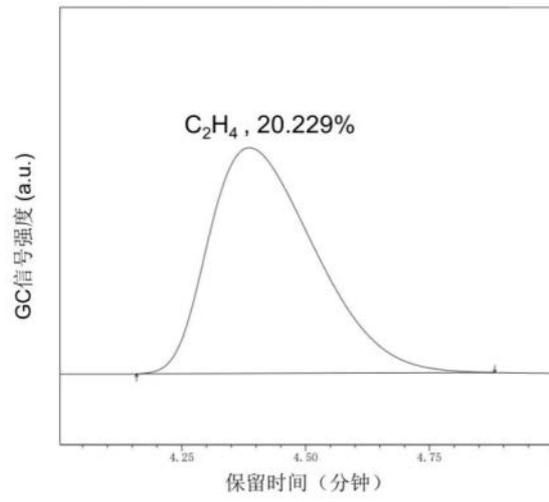


图17

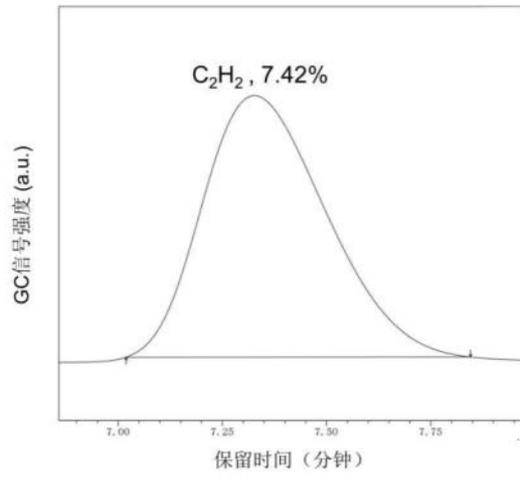


图18

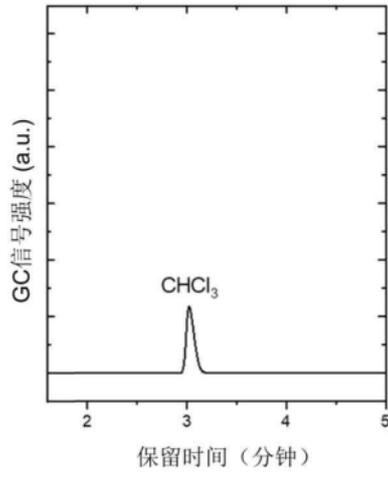


图19

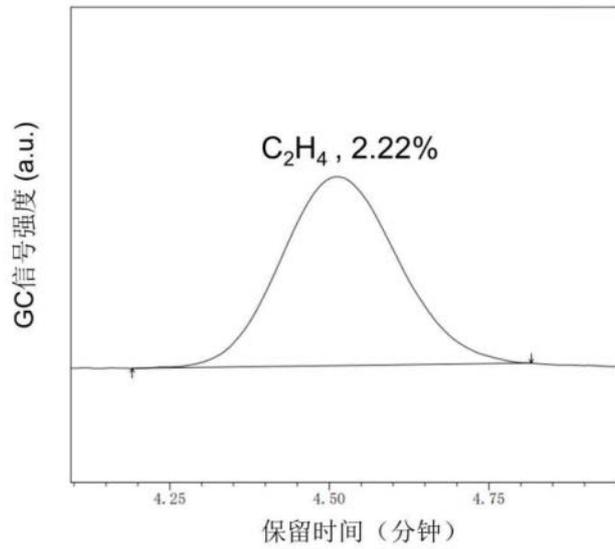


图20

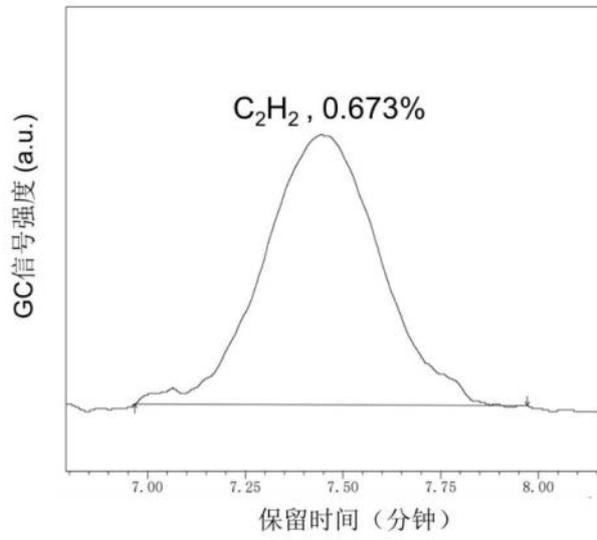


图21

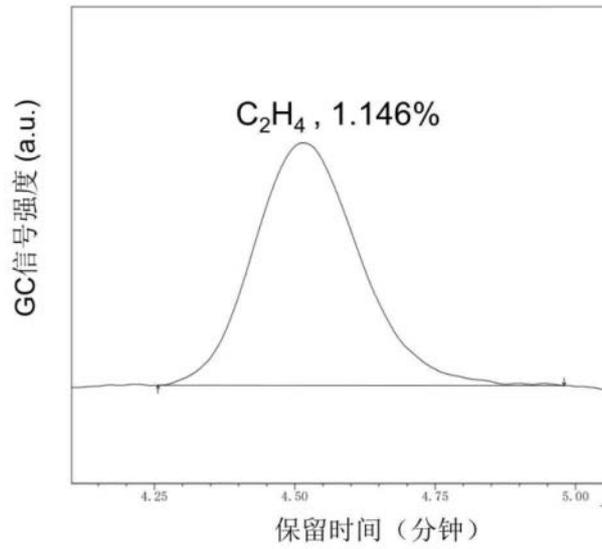


图22

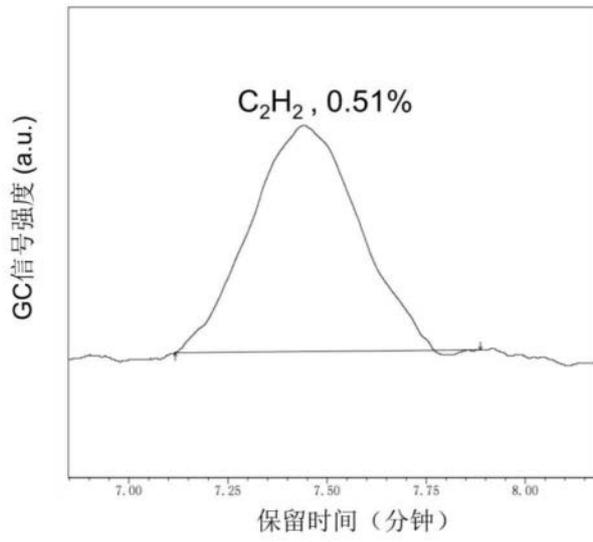


图23

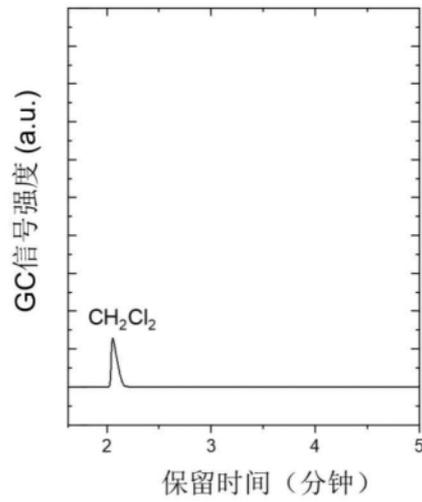


图24

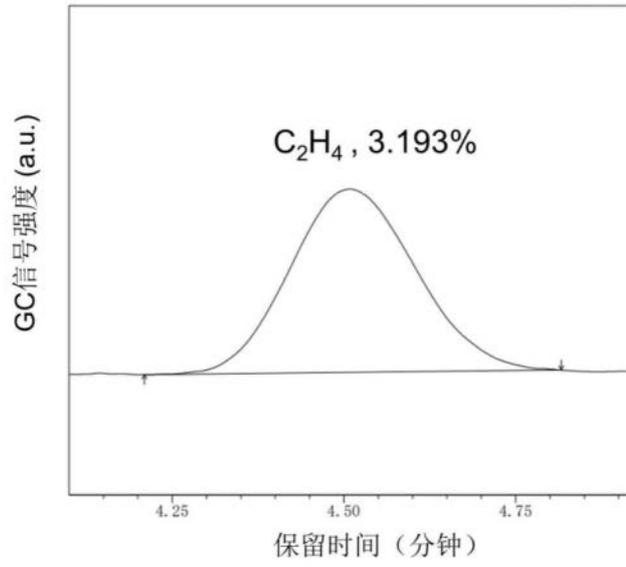


图25

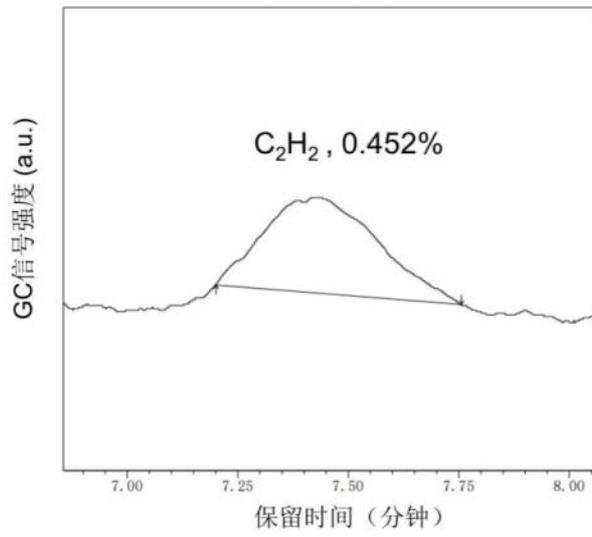


图26

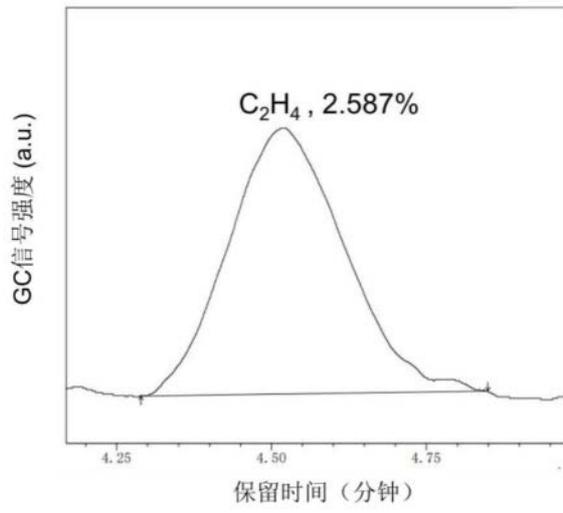


图27

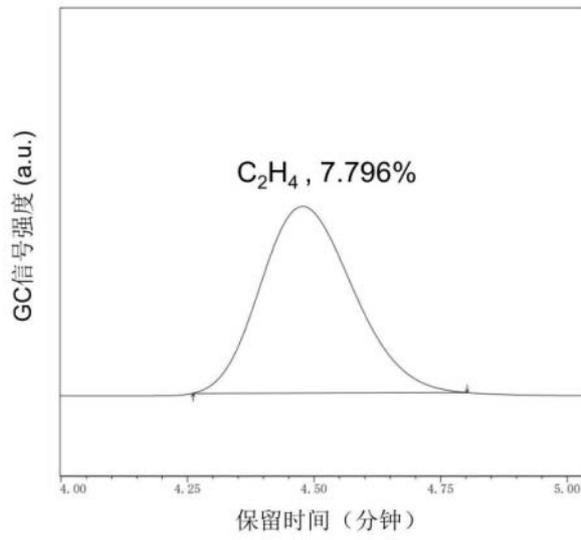


图28

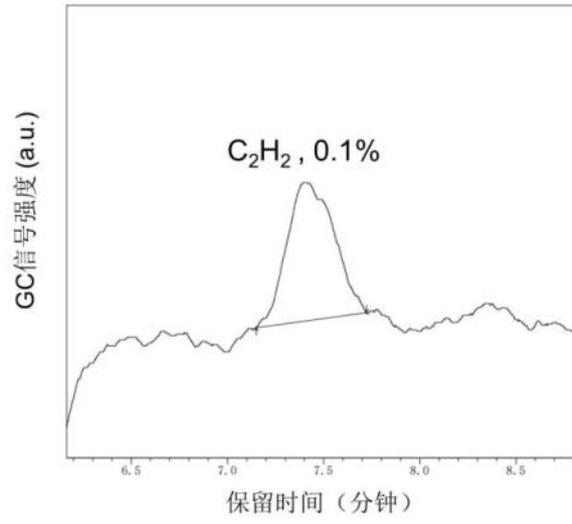


图29