



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111411368 A

(43)申请公布日 2020.07.14

(21)申请号 202010260938.2

C25B 1/00(2006.01)

(22)申请日 2020.04.03

C25B 11/03(2006.01)

C25B 11/08(2006.01)

(71)申请人 杭州师范大学

地址 311121 浙江省杭州市余杭区仓前街
道余杭塘路2318号

申请人 浙江工业大学

杭州市萧山区临浦环境保护所

(72)发明人 刘奇 倪建国 章晶晓 徐颖华

(74)专利代理机构 杭州君度专利代理事务所
(特殊普通合伙) 33240

代理人 朱亚冠

(51)Int.Cl.

C25B 3/00(2006.01)

C25B 1/26(2006.01)

C25B 1/24(2006.01)

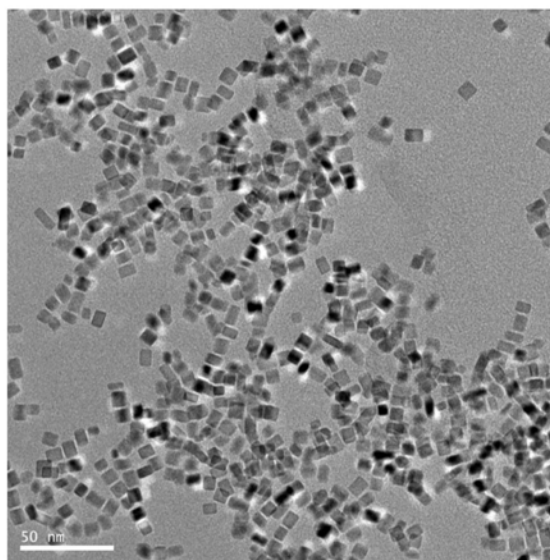
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种钨催化的电化学脱氯处理二氯甲烷的方法

(57)摘要

本发明公开一种钨催化的电化学脱氯处理二氯甲烷的方法。本发明以酸性溶液为反应介质,二氯甲烷加入到酸性溶液构成电解反应液,作为阴极液;以碱性水溶液为阳极液;以活性炭负载立方体钨纳米颗粒作为阴极催化剂,加入到阴极液中;以泡沫玻碳为阴极集流体,在阳极液中化学惰性导电材料或涂覆贵金属氧化物的钛金属为阳极置于电解槽中进行电化学反应。其中所述的阴极液在反应过程中,pH保持在1~5。本发明实现利用电化学法将二氯甲烷高选择性($\geq 90\%$)的转化成甲烷,有利于回收。本发明采用活性炭负载立方体钨纳米颗粒作为催化剂,在本发明特定体系中能够显著提高电解反应液的催化活性。



1. 一种钯催化的电化学脱氯处理二氯甲烷的方法, 其特征在于以酸性溶液为反应介质, 二氯甲烷加入到酸性溶液构成电解反应液, 作为阴极液; 以碱性水溶液为阳极液; 以钯炭颗粒作为阴极催化剂, 加入到阴极液中; 以泡沫玻碳为阴极集流体, 在阳极液中化学惰性导电材料或涂覆贵金属氧化物的钛金属为阳极置于电解槽中进行电化学反应; 其中所述的阴极液在反应过程中, pH 保持在 1~5; 所述的钯炭颗粒为活性炭负载立方体钯纳米颗粒; 所述的电化学反应的电流密度为 $1\sim 6\text{A}/\text{dm}^2$, 电解反应温度为 $-10\sim 80^\circ\text{C}$;

所述的酸性溶液是由溶剂和支持电解质混合配制而成的, 其中支持电解质在电解反应液中的含量为 $0.05\sim 0.5\text{mol/L}$; 所述的支持电解质为可溶解于所述酸性溶液的盐所述的溶剂为水和其他质子性有机溶剂的混合溶剂, 质子性有机溶剂在所述电解反应液中的含量为 $20\sim 90\text{wt}\%$ 。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于活性炭负载立方体钯纳米颗粒中钯含量为 $1\sim 10\text{wt}\%$ 。

3. 如权利要求 1-2 任一所述的方法, 其特征在于上述活性炭负载立方体钯纳米颗粒的制备方法如下:

步骤 1: 立方体钯纳米颗粒 (Pd NC) 的制备

将聚乙烯吡咯烷酮、抗坏血酸、KCl、NaBr 和水加入反应容器中, 升温至 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 并保持一定时间; 再迅速加入含 Na_2PdCl_4 的水溶液搅拌一定时间后结束反应, 得到含 Pd NC 的胶体溶液;

步骤 2: 活性炭的预处理

将活性炭加入到一定浓度为的硝酸水溶液中, 在 100°C 下磁力搅拌一定时间; 处理结束后用大量去离子水清洗活性炭, 直至溶液 $\text{pH}=5\sim 6$; 抽滤、烘干、研磨后得到预处理后的活性炭;

步骤 3: 活性炭负载 Pd NC (Pd NC/C) 的制备

取步骤 1 制备的含 Pd NC 的胶体溶液, 用去离子水稀释, 然后加入步骤 2 预处理后活性炭并超声分散一定时间, 最后放置在磁力搅拌器上搅拌一定时间; 抽滤、烘干、研磨得到 Pd NC/C。

4. 如权利要求 1-2 任一所述的方法, 其特征在于每 100mL 阴极液中加入 $50\sim 200\text{mg}$ 钯炭颗粒。

5. 如权利要求 1-4 任一所述的方法, 其特征在于所述二氯甲烷在所述电解反应液中的含量为 $0.01\sim 1\text{mol/L}$ 。

6. 如权利要求 1-4 任一所述的方法, 其特征在于所述的支持电解质为阳离子和阴离子组成的盐, 所述阳离子为锂离子或铵根离子, 所述阴离子为氯离子或高氯酸根。

7. 如权利要求 1-4 任一所述的方法, 其特征在于所述的质子性有机溶剂为 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 有机醇和乙酸的混合物。

8. 如权利要求 1-4 任一所述的方法, 其特征在于所述的碱性水溶液为 LiOH 水溶液或 NaOH 水溶液。

9. 如权利要求 1-4 任一所述的方法, 其特征在于电解温度为 $10\sim 35^\circ\text{C}$ 。

10. 如权利要求 1-4 任一所述的方法, 其特征在于电解槽的隔膜为全氟磺酸阳离子膜。

一种钨催化的电化学脱氯处理二氯甲烷的方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学脱氯处理技术领域,涉及含氯可挥发性有机物(VOCs)的脱氯处理方法,具体涉及一种钨催化的电化学脱氯处理二氯甲烷的方法。

背景技术

[0002] 含氯VOC会严重威胁人类健康和地球生态环境。比如:目前广泛使用的氯乙烯类和氯甲烷类等含氯VOCs都具有“三致”效应;曾经大量使用的制冷剂氟利昂(氟氯烷烃)则对大气平流层中的臭氧层产生了严重的破坏作用;英国利兹大学Martyn Chipperfield课题组的研究表明:二氯甲烷也是一种消耗臭氧层的物质,由于全球二氯甲烷排放的持续增加,南极臭氧层的恢复进程将放缓5~30年[Nat Commun 8,15962(2017)]。探索有效的含氯VOCs处理方法已成为世界各国环境保护领域面临的紧迫问题之一。含氯VOCs的毒性主要是源于其氯元素的引入,而氯原子具有较高的电负性,随着氯取代基的增多,亲电反应的难度增加,其可降解性大大降低。如将含氯VOCs中的氯原子脱除,生成的无氯产物可作为原料回收使用或者作为绿色燃料使用。因此,研究含氯VOCs高效脱氯方法具有重要的应用价值。

[0003] 意大利Armando Gennaro教授课题组研究发现,电化学脱氯处理方法可用于含氯VOCs的脱氯处理:在DMF溶剂中的铜电极上四氯甲烷、三氯甲烷都能彻底脱氯[Applied Catalysis B:Environmental 126(2012)347-354],主要产物为甲烷;三氯乙烯和二氯乙烯都能彻底脱氯至乙烯和乙烷[Applied Catalysis B:Environmental 126(2012)355-362]。意大利Sandra Rondinini教授课题组研究发现,在乙腈溶剂中的银电极上,三氯甲烷和二氯甲烷也能实现彻底脱氯生成甲烷[ElectrochimicaActa 49(2004)4035-4046]。这两种方法的缺点是溶剂DMF和乙腈毒性大,容易引起二次污染;阴极液导电性差,槽压高;脱氯反应选择性差导致产物不单一,不利于回收,比如铜电极上四氯甲烷和三氯甲烷脱氯生成甲烷的收率最高小于80%[Applied Catalysis B:Environmental 126(2012)347-354]。因此亟需实现在采用绿色溶剂体系下同时能够实现高选择性二氯甲烷脱氯反应的技术措施。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种钨催化的电化学脱氯处理二氯甲烷的方法。

[0005] 本发明钨催化的电化学脱氯处理二氯甲烷的方法采用的技术方案具体如下:

[0006] 以酸性溶液为反应介质,二氯甲烷加入到酸性溶液构成电解反应液,作为阴极液;以碱性水溶液为阳极液;以钨炭颗粒作为阴极催化剂,加入到阴极液中;以泡沫玻碳为阴极集流体,在阳极液中化学惰性导电材料或涂覆贵金属氧化物的钛金属为阳极置于电解槽中进行电化学反应。其中所述的阴极液在反应过程中,pH保持在1~5。

[0007] 所述的酸性溶液是由酸性溶剂和支持电解质混合配制而成的,其中支持电解质在所述电解反应液中的含量为0.05~0.5mol/L。

[0008] 所述支持电解质为可溶解于上述酸性溶剂的盐,具体为阳离子和阴离子组成的

盐,所述阳离子为锂离子或铵根离子,所述阴离子为氯离子或高氯酸根。

[0009] 所述的酸性溶剂为水和其他质子性有机溶剂的混合溶剂,质子性有机溶剂在电解反应液中的含量为20~90wt%。其中质子性有机溶剂为C1~C4有机醇和乙酸的混合物,C1~C4有机醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇等中的一种,优选乙醇。

[0010] 所述的钯炭颗粒为活性炭负载立方体钯纳米颗粒,优选钯含量为1~10wt%。

[0011] 上述活性炭负载立方体钯纳米颗粒的制备方法如下:

[0012] 步骤1:立方体钯纳米颗粒(Pd NC)的制备

[0013] 将105~210mg聚乙烯吡咯烷酮、60~120mg抗坏血酸、0~360mg KCl、5~600mg NaBr和8mL水加入反应容器中,升温至70~90℃并保持15min;再迅速加入3mL含20~100mg Na_2PdCl_4 的水溶液搅拌3小时后结束反应,得到含Pd NC的胶体溶液;

[0014] 步骤2:活性炭的预处理

[0015] 将1g活性炭加入到165mL浓度为5~20wt%的硝酸水溶液中,在100℃下磁力搅拌5h;处理结束后用大量去离子水清洗活性炭,直至溶液pH=5-6。抽滤、烘干、研磨后得到预处理后的活性炭。

[0016] 步骤3:活性炭负载Pd NC (Pd NC/C)的制备

[0017] 取步骤1制备的含Pd NC的胶体溶液5mL,用20mL去离子水稀释,然后加入步骤2预处理后活性炭400mg并超声分散30min,最后放置在磁力搅拌器上搅拌30min。抽滤、烘干、研磨得到Pd NC/C。

[0018] 作为优选,每100mL阴极液中加入钯炭颗粒50~200mg。

[0019] 作为优选,所述阴极集流体的形状可以是板状、杆状、导线状、筛网状、网状、泡沫状、羊毛状或片状的形式,优选泡沫状。

[0020] 所述的电化学反应的电流密度为1~6A/dm²。

[0021] 所述的电解反应过程中,对应的电流密度根据电解反应液中二氯甲烷的浓度变化而变化,所述二氯甲烷在所述电解反应液中的含量为0.01~1mol/L,优选0.05~0.5mol/L。

[0022] 所述的碱性水溶液为LiOH水溶液或NaOH水溶液。

[0023] 阳极材料可以是任何在碱性水溶液中化学惰性导电材料,如不锈钢、铂、石墨、碳,导电塑料。阳极还可由涂覆到另一种材料上的涂层组成,例如:将诸如氧化钌之类的贵金属氧化物涂布到钛金属上。优选316L不锈钢作为阳极。

[0024] 电解反应温度为-10~80℃,考虑溶剂的挥发、反应物在电解反应液中的溶解度和电解反应液的导电性,优选为10~35℃。

[0025] 电解液过程中槽压为11.2~14.1V。

[0026] 本发明所述的电解反应可间歇进行或以连续或半连续方式进行。电解槽可以是含有电极的搅拌槽或任何传统设计的流动电解槽。电解槽可以是单室槽也可以隔膜电解槽,优选隔膜电解槽。可用的分离器材料有各种阴离子或阳离子交换膜、多孔的Teflon、石棉或玻璃,优选全氟磺酸阳离子膜作为电解槽的隔膜。

[0027] 虽然优选放出氧气作为阳极反应,但是也可以使用许多其他的阳极反应。包括氯分子和溴分子的放出或通过诸如甲酸盐或草酸盐之类的保护性物质的氧化来产生二氧化碳或者通过有机反应物的氧化来形成有价值的副产物。

[0028] 本发明的有益效果主要体现在:

- [0029] (1) 本发明方法采用的溶剂绿色环保、方便回收；
- [0030] (2) 本发明方法采用的阴极液导电性好，电解槽压低；
- [0031] (3) 本发明实现利用电化学法将二氯甲烷高选择性($\geq 90\%$)的转化成甲烷，有利于回收。
- [0032] (4) 本发明采用活性炭负载立方体钯纳米颗粒作为催化剂，在本发明特定体系中能够显著提高电解反应液的催化活性。

附图说明

- [0033] 图1是Pd NC的透射电子显微镜(TEM)照片；
- [0034] 图2是Pd NC/C的TEM照片；
- [0035] 图3是本发明采用的H型电解池。

具体实施方式

[0036] 下面结合实施例对本发明作进一步说明，本发明的保护范围并不限于此。

[0037] 实施例1立方体钯纳米颗粒(Pd NC)的制备

[0038] 将105mg聚乙烯吡咯烷酮、60mg抗坏血酸、185mg KCl、5mg NaBr和8mL水加入三口瓶中，升温至80℃并保持15min，将3mL含57mg Na_2PdCl_4 的水溶液迅速加入至三口瓶中，搅拌3小时后结束反应，得到含Pd NC(如图1)的胶体溶液，将胶体溶液倒入离心管中并冷却至室温，然后依次用丙酮、乙醇和正己烷洗涤4次，最后用水稀释至20mL得到稀释后的胶体溶液，密封保存备用。

[0039] 图1是Pd NC的透射电子显微镜(TEM)照片

[0040] 实施例2活性炭负载Pd NC(Pd NC/C)的制备

[0041] 在250mL圆底烧瓶中，将1g活性炭加入到165mL浓度为10wt%的硝酸水溶液中，在100℃下磁力搅拌5h。处理结束后用大量去离子水清洗活性炭，直至溶液pH=5-6。抽滤、烘干、研磨待用。

[0042] 取实施例1制备的含Pd NC的胶体溶液5mL，用20mL去离子水稀释，然后加入上述处理后活性炭400mg并超声分散30min，最后放置在磁力搅拌器上搅拌30min。抽滤、烘干、研磨得到Pd NC/C(图2)，用电感耦合等离子体发射光谱仪测定Pd NC/C中钯含量为1.02wt%。

[0043] 图2是Pd NC/C的TEM照片。

[0044] 实施例3二氯甲烷电化学脱氯

[0045] 以如图3的H型电解池为反应器，全氟磺酸膜为隔膜， $3 \times 5\text{cm}^2$ 的泡沫玻碳为阴极集流体，100mg实施例2Pd NC/C为催化剂， $3 \times 5\text{cm}^2$ 的316L不锈钢网为阳极；阴极集流体和阳极的距离为5cm。100mL 0.2mol/L二氯甲烷+0.2mol/L LiCl+40wt%乙醇+40wt%乙酸的水溶液为阴极液；1mol/L氢氧化锂水溶液为阳极液。电解过程中，温度控制为20~25℃，电流密度控制为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ ，阴极液pH=1~3。通入10F/mol二氯甲烷电量后停止电解。电解液过程中槽压为8.3~10.8V。用气相色谱分析阴极液和出气口中收集气体中二氯甲烷、一氯甲烷和甲烷的浓度，然后计算得到：二氯甲烷的转化率为100%，一氯甲烷的收率为0.5%，甲烷的收率为98.8%。

[0046] 实施例4~实施例8

[0047] 实施例4~实施例8依照表1的实验参数进行,其余操作同实施例3。

[0048] 比较例1(对比实施例3) 二氯甲烷电化学脱氯

[0049] 以如图3的H型电解池为反应器,全氟磺酸膜为隔膜, $3 \times 5 \text{ cm}^2$ 的铜网为阴极, $3 \times 5 \text{ cm}^2$ 的316L不锈钢网为阳极,阴极集流体和阳极的距离为5cm。100mL 0.2mol/L二氯甲烷+0.2mol/L四丁基高氯酸铵+0.4mol/L乙酸的DMF溶液为阴极液;1mol/L氢氧化锂水溶液为阳极液。电解过程中,温度控制为20~25℃,电流密度控制为3A/dm²。通入10F/mol二氯甲烷电量后停止电解。电解液过程中槽压为11.2~14.1V。用气相色谱分析阴极液和出气口中收集气体中二氯甲烷、一氯甲烷和甲烷的浓度,然后计算得到:二氯甲烷的转化率为100%,一氯甲烷的收率为5.1%,甲烷的收率为76.5%。比较例2(对比实施例3) 二氯甲烷电化学脱氯

[0050] 以如图3的H型电解池为反应器,全氟磺酸膜为隔膜, $3 \times 5 \text{ cm}^2$ 的泡沫玻碳为阴极集流体,100mg活性炭为催化剂, $3 \times 5 \text{ cm}^2$ 的316L不锈钢网为阳极。100mL 0.2mol/L二氯甲烷+0.2mol/L LiCl+40wt%乙醇+40wt%乙酸的水溶液为阴极液;1mol/L氢氧化锂水溶液为阳极液。电解过程中,温度控制为20~25℃,电流密度控制为3A/dm²,阴极液pH=1~4。通入10F/mol二氯甲烷电量后停止电解。用气相色谱分析阴极液和出气口中收集气体中二氯甲烷、一氯甲烷和甲烷的浓度,然后计算得到:二氯甲烷的转化率为32.4%,一氯甲烷的收率为11.2%,甲烷的收率为18.7%。

[0051] 比较例3(对比实施例3) 二氯甲烷电化学脱氯

[0052] 以如图3的H型电解池为反应器,全氟磺酸膜为隔膜, $3 \times 5 \text{ cm}^2$ 的泡沫玻碳为阴极集流体,以采购至阿拉丁试剂公司100mg含1wt%钨的炭载钨为催化剂, $3 \times 5 \text{ cm}^2$ 的316L不锈钢网为阳极。100mL 0.2mol/L二氯甲烷+0.2mol/L LiCl+40wt%乙醇+40wt%乙酸的水溶液为阴极液;1mol/L氢氧化锂水溶液为阳极液。电解过程中,温度控制为20~25℃,电流密度控制为3A/dm²,阴极液pH=1~3。通入10F/mol二氯甲烷电量后停止电解。用气相色谱分析阴极液和出气口中收集气体中二氯甲烷、一氯甲烷和甲烷的浓度,然后计算得到:二氯甲烷的转化率为83.7%,一氯甲烷的收率为2.1%,甲烷的收率为81.8%。

[0053]

表 1 100mL 规模二氯甲烷电化学脱氯的实验条件和结果

序号	阴极	阴极液	阴 极 液 pH	催化剂	槽压(V)	电解温度 (℃)	电 流 密 度 (A/dm ²)	二氯甲烷 转化率	一氯甲烷 收率	甲烷收 率
实施例 3	泡沫 玻碳	0.2 mol/L 二氯甲烷 + 0.2 mol/L LiCl + 40 wt%乙醇+ 40 wt%乙酸	1~3	Pd NC/C	8.3~10.8	20~25	3	100 %	0.5 %	98.8 %
实施例 4	泡沫 玻碳	0.5 mol/L 二氯甲烷+0.5 mol/L LiCl+50 wt%乙醇+40 wt%乙酸	1~5	Pd NC/C	8.3~10.8	30~35	6	100 %	1.2 %	97.1 %
实施例 5	泡沫 玻碳	0.2 mol/L 二氯甲烷+0.2mol/L LiClO4+30 wt%乙醇+20 wt%乙酸	1~4	Pd NC/C	8.3~10.8	20~25	3	100 %	0.7 %	98.1 %
实施例 6	泡沫 玻碳	0.05mol/L 二氯甲烷+0.05 mol/L NH4Cl+10 wt%乙醇+10 wt%乙酸	2~4	Pd NC/C	8.3~10.8	10~15	1	100 %	0.2 %	98.6 %
实施例 7	泡沫 玻碳	0.2 mol/L 二氯甲烷+0.1 mol/L LiCl+40 wt%异丙醇+40 wt%乙酸	1~3	Pd NC/C	8.3~10.8	30~35	3	100 %	3.8 %	95.2 %
实施例 8	泡沫 玻碳	0.2 mol/L 二氯甲烷+0.1 mol/L LiCl+40 wt%丁醇+40 wt%乙酸	1~3	Pd NC/C	8.3~10.8	30~35	3	100 %	5.2 %	93.2 %
对比例 1	铜网	0.2 mol/L 二氯甲烷 + 0.2 mol/L 四丁基高氯酸铵 + 0.4mol/L 乙酸的 DMF 溶液		无	11.2~14.1	20~25	3	100 %	5.1 %	76.5 %
对比例 2	泡沫 玻碳	0.2 mol/L 二氯甲烷 + 0.2 mol/L LiCl + 40 wt%乙醇+ 40 wt%乙酸	1~4	活性炭		20~25	3	32.4 %	11.2 %	18.7 %
对比例 3	泡沫 玻碳	0.2 mol/L 二氯甲烷 + 0.2 mol/L LiCl + 40 wt%乙醇+ 40 wt%乙酸	1~3	含 1 wt%钨的负载钯（采购于阿拉丁试剂公司）		20~25	3	83.7 %	2.1 %	81.8 %

[0054] 上述实施例并非对于本发明的限制，本发明并非仅限于上述实施例，只要符合本发明要求，均属于本发明的保护范围。

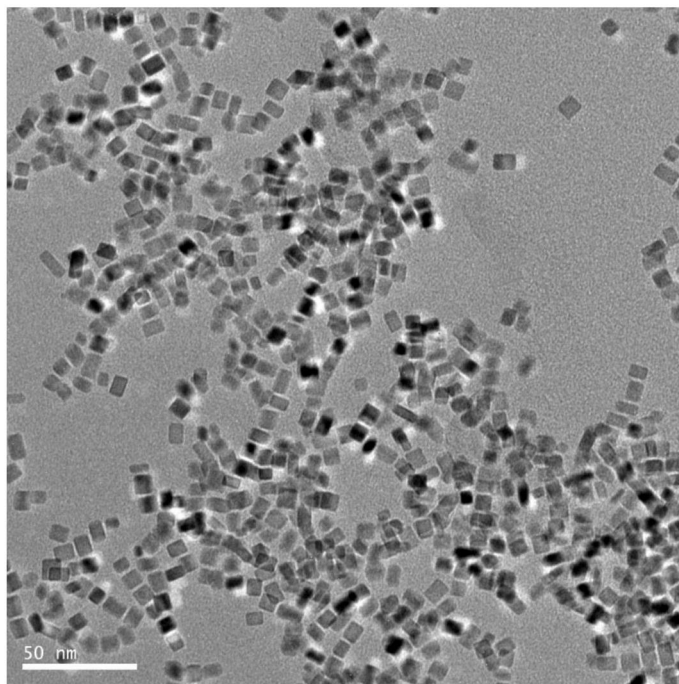


图1

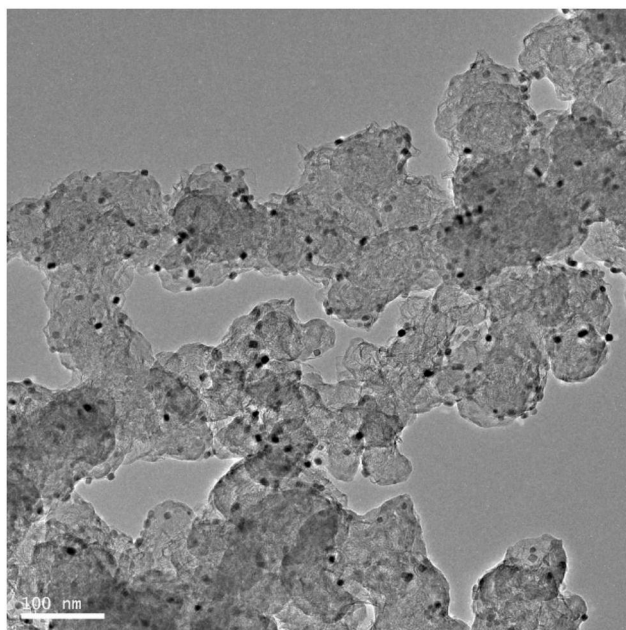


图2

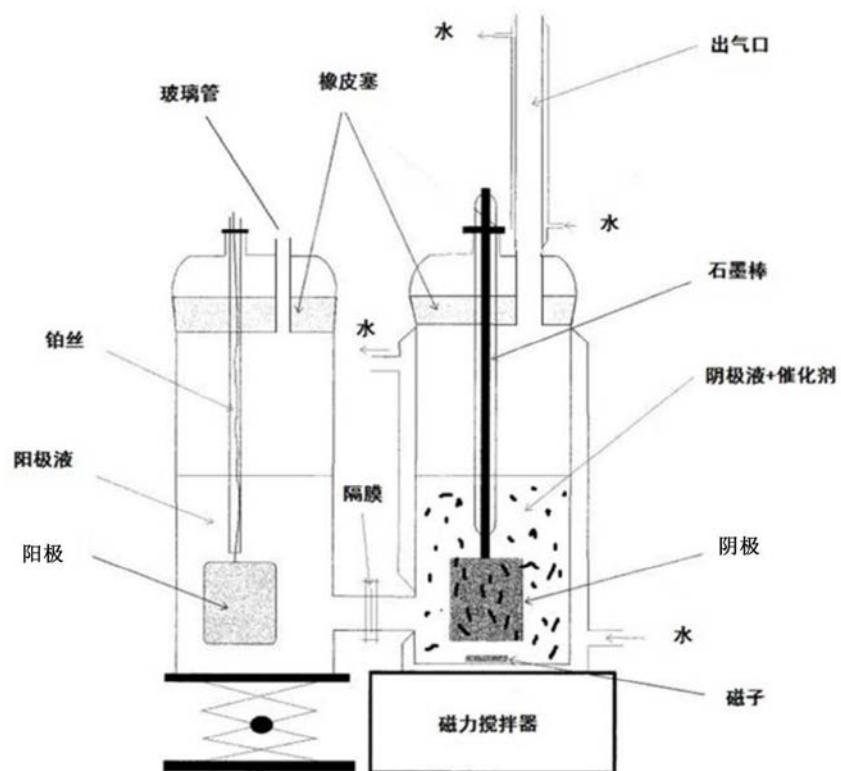


图3