



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 221663031 U

(45) 授权公告日 2024. 09. 06

(21) 申请号 202323420373.8

C25B 1/02 (2006.01)

(22) 申请日 2023.12.15

(73) 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号北京化工大学

专利权人 衢州资源化工创新研究院

(72) 发明人 周华 邵明飞 任悦 赵雅婷

栗振华 段雪

(74) 专利代理机构 天津市尚仪知识产权代理事

务所(普通合伙) 12217

专利代理师 马倩

(51) Int. Cl.

C25B 9/23 (2021.01)

C25B 15/08 (2006.01)

C25B 11/036 (2021.01)

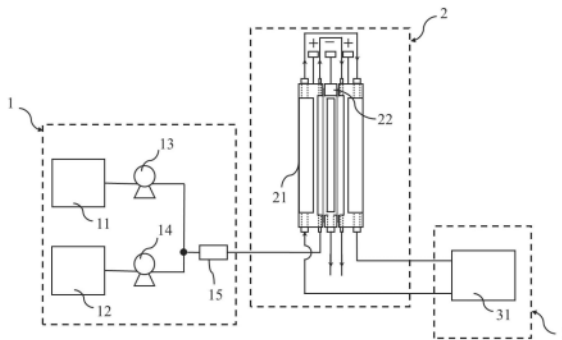
权利要求书2页 说明书7页 附图6页

(54) 实用新型名称

电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器

(57) 摘要

本实用新型公开了一种电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,包括原料系统、集成式冷凝反应系统和冷却液供应系统;所述集成式冷凝反应系统包括至少一个集成式冷凝反应器模块,集成式冷凝反应器模块包括两块阳极端板、设置于两块阳极端板之间的阴极端板,以及设置于阳极端板与阴极端板之间的电极组件;所述阴极端板两侧均设置气体扩散层;阳极端板朝向阴极端板的一端设置网状阳极集流层;电极组件包括一体化膜电极和设置于一体化膜电极两侧的密封垫。本实用新型采用集成式冷凝阳极端板,通过反应器内置冷却腔室降低电解液温度,降低生物质衍生平台分子发生非电化学反应的速率,提高电化学反应比例;多个反应器模块集成,扩大反应规模。



1. 一种电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,包括相互连通的原料系统(1)、集成式冷凝反应系统(2)和冷却液供应系统(3);所述集成式冷凝反应系统包括至少一个集成式冷凝反应器模块,其特征在于:所述集成式冷凝反应器模块包括两块阳极端板(21)、设置于两块阳极端板(21)之间的阴极端板(22),以及设置于阳极端板(21)与阴极端板(22)之间的电极组件;所述阴极端板(22)两侧均设置气体扩散层(26);所述阳极端板(21)朝向阴极端板(22)的一端设置网状阳极集流层(23);所述电极组件包括一体化膜电极(25)和设置于一体化膜电极(25)两侧的密封垫(24)。

2. 根据权利要求1所述的电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,其特征在于:所述原料系统包括电解液供应系统、底物供应系统和静态混合器(15);所述电解液供应系统包括通过管路连通的电解液储槽(11)和电解液供料泵(13),电解液供料泵(13)通过管路连通静态混合器(15)进口;底物供应机构包括通过管路连通的底物储槽(12)和底物供料泵(14),底物供料泵(14)通过管路连通静态混合器(15)进口;所述静态混合器(15)出口连接集成式冷凝反应系统(2)的电解液进料口。

3. 根据权利要求1所述的电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,其特征在于:当所述集成式冷凝反应系统包括多个集成式冷凝反应器模块时,多个集成式冷凝反应器模块之间采用并联和/或串联方式连接。

4. 根据权利要求1所述的电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,其特征在于:所述电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器还包括直流电源。

5. 根据权利要求1所述的电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,其特征在于:所述阴极端板(22)的两端均形成阴极反应腔(225),阴极反应腔(225)上端形成气体连通器(223),下端形成气体通道(222);阴极反应腔(225)的腔底形成多条平行设置的气道,气道两端分别与气体连通器(223)和气体通道(222)连通;阴极端板(22)的两端的阴极反应腔(225)通过气体连通器(223)连通;所述气体通道(222)的底部倾斜设置,以便阴极产生的氢气顺畅排出,减少反应腔室内部的压力;阴极端板(22)的侧壁形成气体出口(221),气体出口(221)与气体通道(222)连通,气体出口(221)设置于气体通道(222)底面最低的一端。

6. 根据权利要求1所述的电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,其特征在于:所述阴极端板(22)的侧面设有极耳(224),极耳(224)用于连接阴极电线。

7. 根据权利要求1所述的电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,其特征在于:所述阳极端板两侧分别形成阳极反应腔(215)和冷却腔(216);阳极端板的侧壁上分别形成与阳极反应腔(215)连通的电解液进料口(211)和电解液出料口(212),以及与冷却腔(216)连通的冷却液进口(213)和冷却液出口(214);电解液进料口(211)和电解液出料口(212)呈对角线分布;冷却液进口(213)和冷却液出口(214)呈对角线分布;所述阳极反应腔(215)内部设置交错式的柱形流槽。

8. 根据权利要求7所述的电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,其特征在于:所述网状阳极集流层(23)和气体扩散层(26)的大小分别与阳极反应腔(215)和阴极反应腔(225)的腔底大小相同,网状阳极集流层(23)嵌入阳极端板(21)的阳极反应腔(215)内。

9. 根据权利要求1所述的电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,其特

征在于:所述一体化膜电极(25)包括阴离子交换膜(252)、设置于阴离子交换膜(252)阳极端的阳极催化剂层(251)以及设置于阴离子交换膜(252)阴极端的阴极催化剂层(253),所述阳极催化剂层(251)与网状阳极集流层23接触;阴极催化剂层(253)与气体扩散层(26)接触。

10.根据权利要求9所述的电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,其特征在于:所述阳极催化剂层(251)和阴极催化剂层(253)的大小和阳极反应腔、阴极反应腔的大小相同;所述阴离子交换膜(252)的大小大于阳极反应腔。

电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器

技术领域

[0001] 本实用新型属于电催化氧化领域,具体涉及一种电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器。

背景技术

[0002] 生物质是地球上含量最丰富的含碳有机可再生资源,可替代化石资源生产燃料和化学品。生物质含氧量高(40~45%),是制备含氧化化学品的理想原料。含有醛、酮类官能团的衍生平台分子可通过一系列的氧化反应转化为各种商业化学品,包括甲酸、2,5-呋喃二甲酸、糠酸、己二酸等。但是,这类官能团固有的高反应活性使其在极端条件下(强酸、强碱、高温等)不稳定,会发生不利的副反应(特别是高浓度底物下),影响反应活性。例如葡萄糖会在碱性条件下自发生成一系列有机酸(如阿拉伯糖、乳酸),5-羟甲基糠醛可在碱性条件下发生缩聚生成深褐色的胡敏素。

[0003] 电催化氧化可由可再生电力驱动,符合可持续发展的理念,反应条件温和,同时阴极耦合产氢,成为生物质衍生平台分子制备高值含氧化化学品的有利工具。近年来,生物质衍生分子的电催化氧化发展迅速,特别是催化剂的开发方面。北京化工大学胡传刚老师报道了InOOH-0v用于5-羟甲基糠醛的电催化氧化,在30mL含有10mmol L⁻¹的5-羟甲基糠醛的电解液中进行氧化,得到8.75mmol L⁻¹的2,5-呋喃二甲酸(Nat. Commun. 2023, 14, 2040)。文章(Appl. Catal. B-Environ. 2023, 323, 122126)报道了一种NiMo₃S₄-R催化剂用于2,5-呋喃二甲酸的电合成,在使用10mmol L⁻¹的5-羟甲基糠醛进行电催化氧化,得到9.8mmol L⁻¹的2,5-呋喃二甲酸。为了提高反应活性,大多数的研究在碱性条件下进行,而碱性条件下5-羟甲基糠醛会发生非电化学的副反应,特别是缩聚反应,不利于2,5-呋喃二甲酸选择性的提高。因此,目前的研究集中于低浓度底物,不符合工业生产需求。Krebs证明了一种稳定策略,通过碱催化的坎尼扎罗反应将不稳定的HMF转化为碱稳定的5-羟甲基-2-呋喃甲酸和二羟甲基呋喃,都可进一步氧化为2,5-呋喃二甲酸。但是,底物浓度为250mM时,总体碳平衡仍较低(~80%)。因此,仍需进一步的研究来提高反应碳平衡和目标产物选择性。

[0004] 工业生产要求高反应速率、大体量和连续化生产,因此需要探究高浓度底物、大反应体积条件下如何实现高浓度、高选择性、高法拉第效率目标产物的制备。基于流动化学的反应器具有连续化和模块化的优势,因此构建模块化流动化学反应器有利于实现生物质分子电催化氧化耦合产氢的工业化生产。

实用新型内容

[0005] 本实用新型是为了实现生物质衍生含氧化化学品的连续化、规模化生产提出的,其目的是提供一种电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,解决反应规模放大过程中存在的能效较低、底物分布不均、传质受限、产物选择性低等多方面的问题,实现模块化连续生产高浓度商业化学品、同时阴极联产高纯氢气。

[0006] 本实用新型是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,包括相互连通的原料系统、集成式冷凝反应系统和冷却液供应系统;所述集成式冷凝反应系统包括至少一个集成式冷凝反应器模块,所述集成式冷凝反应器模块包括两块阳极端板、设置于两块阳极端板之间的阴极端板,以及设置于阳极端板与阴极端板之间的电极组件;所述阴极端板两侧均设置气体扩散层;所述阳极端板朝向阴极端板的一端设置网状阳极集流层;所述电极组件包括一体化膜电极和设置于一体化膜电极两侧的密封垫。

[0008] 在上述技术方案中,所述原料系统包括电解液供应系统、底物供应系统和静态混合器;所述电解液供应系统包括通过管路连通的电解液储槽和电解液供料泵,电解液供料泵通过管路连通静态混合器进口;所述底物供应机构包括通过管路连通的底物储槽和底物供料泵,底物供料泵通过管路连通静态混合器进口;所述静态混合器出口连接集成式冷凝反应系统的电解液进料口。

[0009] 在上述技术方案中,当所述集成式冷凝反应系统包括多个集成式冷凝反应器模块时,多个集成式冷凝反应器模块之间采用并联和/或串联方式连接。

[0010] 在上述技术方案中,所述电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器还包括直流电源。

[0011] 在上述技术方案中,所述阴极端板的两端均形成阴极反应腔,阴极反应腔上端形成气体连通器,下端形成气体通道;阴极反应腔的腔底形成多条平行设置的气道,气道两端分别与气体连通器和气体通道连通;阴极端板的两端的阴极反应腔通过气体连通器连通;所述气体通道的底部倾斜设置,以便阴极产生的氢气顺畅排出,减少反应腔室内部的压力;阴极端板的侧壁形成气体出口,气体出口与气体通道连通,气体出口设置于气体通道底面最低的一端。

[0012] 在上述技术方案中,所述阴极端板的侧面设有极耳,极耳用于连接阴极电线。

[0013] 在上述技术方案中,所述阳极端板两侧分别形成阳极反应腔和冷却腔;阳极端板的侧壁上分别形成与阳极反应腔连通的电解液进料口和电解液出料口,以及与冷却腔连通的冷却液进口和冷却液出口;电解液进料口和电解液出料口呈对角线分布;冷却液进口和冷却液出口呈对角线分布;所述阳极反应腔内部设置交错式的柱形流槽。

[0014] 在上述技术方案中,所述网状阳极集流层和气体扩散层的大小分别与阳极反应腔和阴极反应腔的腔底大小相同,网状阳极集流层嵌入阳极端板的阳极反应腔内。

[0015] 在上述技术方案中,所述一体化膜电极包括阴离子交换膜、设置于阴离子交换膜阳极端的阳极催化剂层以及设置于阴离子交换膜阴极端的阴极催化剂层,所述阳极催化剂层与网状阳极集流层接触;阴极催化剂层与气体扩散层接触。

[0016] 在上述技术方案中,所述阳极催化剂层和阴极催化剂层的大小和阳极反应腔、阴极反应腔的大小相同;所述阴离子交换膜的大小大于阳极反应腔。

[0017] 本实用新型的有益效果是:

[0018] 本实用新型提供了一种电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,电解液和底物同时通入静态混合器,在静态混合器中底物和电解液混合更均匀,避免因碱性电解液和底物混合不均导致反应过程中碱供应不足进而影响目标产物的选择性和法拉第效率;采用催化剂涂覆膜技术制备一体化膜电极,阴、阳极催化剂与阴离子交换膜紧密结合,大大降低了电极间的距离,从而降低反应内阻提高能效;设计集成式冷凝阳极端板,通

过反应器内置冷却腔室降低电解液温度,降低不稳定的生物质衍生平台分子发生非电化学反应的速率,提高电化学反应的比例;多个反应器模块集成,扩大反应规模,实现更大规模下连续生产高浓度商业化学品、同时阴极联产高纯氢气,为生物质分子电催化氧化的工业化生产提供了可能。

附图说明

[0019] 图1是本实用新型电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器的结构示意图;

[0020] 图2是本实用新型中集成式冷凝反应器模块的结构示意图;

[0021] 图3是本实用新型中阴极端板的结构示意图;

[0022] 图4是本实用新型中阴极端板侧面的剖视图

[0023] 图5是本实用新型中阳极端板反应腔的结构示意图;

[0024] 图6是本实用新型中阳极端板冷却腔的结构示意图;

[0025] 图7是本实用新型中一体化膜电极的组成示意图;

[0026] 图8是本实用新型中实施例2集成式冷凝反应器系统4个反应器模块并联情况下的结构示意图;

[0027] 图9是本实用新型中实施例3集成式冷凝反应器系统10个反应器模块并联情况下的结构示意图;

[0028] 图10是本实用新型中应用例1中不同电流密度下2,5-呋喃二甲酸的法拉第效率和反应器运行电压对比图。

[0029] 其中:

[0030] 1 原料系统

[0031] 11 电解液储槽 12 底物储槽

[0032] 13 电解液供料泵 14 底物供料泵

[0033] 15 静态混合器

[0034] 2 集成式冷凝反应器模块

[0035] 21 阳极端板

[0036] 211 电解液进料口 212 电解液出料口

[0037] 213 冷却液进口 214 冷却液出口

[0038] 215 阳极反应腔 216 冷却腔

[0039] 217 阳极电线孔槽

[0040] 22 阴极端板

[0041] 221 气体出口 222 气体通道

[0042] 223 气体连通器 224 极耳

[0043] 225 阴极反应腔

[0044] 23 网状阳极集流层

[0045] 24 密封垫

[0046] 25 一体化膜电极

[0047] 251 阳极催化剂层 252 阴离子交换膜

[0048] 253 阴极催化剂层

[0049] 26 气体扩散层

[0050] 3 冷却液供应系统

[0051] 31 低温恒温循环装置

[0052] 对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,可以根据以上附图获得其他的相关附图。

具体实施方式

[0053] 为了使本技术领域的人员更好地理解本实用新型技术方案,下面结合说明书附图并通过具体实施方式来进一步说明本实用新型的技术方案。

[0054] 如图1所示,一种电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器,包括相互连通的原料系统1、集成式冷凝反应系统2和冷却液供应系统3;

[0055] 所述原料系统包括电解液供应系统、底物供应系统和静态混合器15;所述电解液供应系统包括通过管路连通的电解液储槽11和电解液供料泵13,电解液供料泵13通过管路连通静态混合器15进口;所述底物供应机构包括通过管路连通的底物储槽12和底物供料泵14,底物供料泵14通过管路连通静态混合器15进口;所述静态混合器15出口连接集成式冷凝反应系统2的电解液进料口。

[0056] 所述冷却液供应系统包括低温恒温循环装置31,低温恒温循环装置31通过管路与集成式冷凝反应系统2的冷却液进出口连接。本实施例中,所述低温恒温循环装置31为集冷凝和循环于一体的冷却循环装置。

[0057] 所述集成式冷凝反应系统包括至少一个集成式冷凝反应器模块,当所述集成式冷凝反应系统包括多个集成式冷凝反应器模块时,多个集成式冷凝反应器模块之间采用并联和、或串联方式连接。

[0058] 在本实施例中,所述集成式冷凝反应器单元包含两个阳极端板,两个阳极端板之间的连接方式为串联。

[0059] 所述电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器还包括直流电源。

[0060] 在本实施例中,所述直流电源为可调稳流、稳压直流电源。

[0061] 如图2所示,所述集成式冷凝反应器模块包括两块阳极端板21、设置于两块阳极端板21之间的阴极端板22,以及设置于阳极端板21与阴极端板22之间的电极组件;所述阴极端板22两侧均设置气体扩散层26;所述阳极端板21朝向阴极端板22的一端设置网状阳极集流层23;所述电极组件包括一体化膜电极25和设置于一体化膜电极25两侧的密封垫24。

[0062] 所述集成式冷凝反应器模块的两个阳极端板21之间的连接方式为串联。

[0063] 所述集成式冷凝反应系统的各组件之间通过设置于极板和密封垫四周的孔与螺栓实现紧固。

[0064] 所述密封垫24为中空长方框型结构,中空的尺寸大于阳极催化剂层251和阴极催化剂层253,小于阴离子交换膜252和气体扩散层26的尺寸。

[0065] 在本实施例中,所述密封垫24的厚度为0.02cm~0.5cm,其材质采用聚四氟乙烯、硅胶、氟胶、聚醚醚酮或橡胶等材料。

[0066] 如图3、4所示,所述阴极端板22的两端均形成阴极反应腔225,阴极反应腔225上端

形成气体连通器223,下端形成气体通道222;阴极反应腔225的腔底形成多条平行设置的气道,气道两端分别与气体连通器223和气体通道222连通;阴极端板22的两端的阴极反应腔225通过气体连通器223连通;所述气体通道222的底部倾斜设置,以便阴极产生的氢气顺畅排出,减少反应腔室内部的压力;阴极端板22的侧壁形成气体出口221,气体出口221与气体通道222连通,气体出口221设置于气体通道222底面最低的一端。所述气体通道222和气体连通器223均为矩形通槽。

[0067] 在本实施例中,所述阴极端板22的侧面设有极耳224,极耳224用于连接阴极电线。

[0068] 如图5、6所示,所述阳极端板两侧分别形成阳极反应腔215和冷却腔216;阳极端板的侧壁上分别形成与阳极反应腔215连通的电解液进料口211和电解液出料口212,以及与冷却腔216连通的冷却液进口213和冷却液出口214;电解液进料口211和电解液出料口212呈对角线分布;冷却液进口213和冷却液出口214呈对角线分布;所述冷却腔216外部设置与冷却腔216等大的金属板焊接在冷却腔外侧形成密封的冷却腔216;所述阳极反应腔215内部设置交错式的柱形流槽,电解液在流槽的作用下在反应腔内分布更均匀,促进传质。

[0069] 所述柱形流槽的结构为在阳极反应腔215设置多个交错间隔设置的长方体,长方体之间的间隙即形成柱形流槽。

[0070] 所述冷却腔216内交错设置多个导流板,使冷却液在冷却腔内均匀分布。

[0071] 在本实施例中,所述阳极端板21和阴极端板22均采用镍、铁或钛等金属材质。

[0072] 在本实施例中,所述阳极端板21侧面设置阳极电线孔槽217,阳极电线孔槽217用于连接阳极电线。

[0073] 在本实施例中,所述阳极反应腔的四周均设置多条凹槽以提高反应装置的密封性。

[0074] 在本实施例中,所述网状阳极集流层和气体扩散层的大小分别与阳极反应腔和阴极反应腔的腔底大小相同,面积大于 100cm^2 。

[0075] 在本实施例中,所述网状阳极集流层23直接嵌入阳极端板21的反应腔内。

[0076] 如图7所示,所述一体化膜电极25包括阴离子交换膜252、设置于阴离子交换膜252阳极端的阳极催化剂层251以及设置于阴离子交换膜252阴极端的阴极催化剂层253,所述阳极催化剂层251与网状阳极集流层23接触;阴极催化剂层253与气体扩散层26接触。

[0077] 所述阴离子交换膜252两侧的阳极催化剂层251和阴极催化剂层253均采用涂覆膜技术形成。

[0078] 所述阳极催化剂层251和阴极催化剂层253的大小和阳极反应腔、阴极反应腔的大小相同,面积大于 100cm^2 ;所述阴离子交换膜252的大小略大于反应腔;

[0079] 所述催化剂涂覆膜技术是指将粉末状的阳极催化剂和阴极催化剂按照一定比例添加导电炭黑和阴离子离聚物配制成催化剂墨水,利用超声喷涂机均匀喷涂在阴离子交换膜的两侧,催化剂的负载量 $0.5 \sim 4\text{mg}/\text{cm}^2$;喷涂后的阴离子交换膜利用热压机进行热压,热压机的温度设置为 $40 \sim 100^\circ\text{C}$,压力设置为 $30 \sim 80\text{bar}/\text{cm}^2$,热压时间为 $2 \sim 10\text{min}$ 。

[0080] 实施例2

[0081] 如图8所示,以实施例1为基础,本实施例采用多个反应器模块并联的方式进行组装,本实施例中共设置4个相互并联的集成式冷凝反应器模块,4个反应器模块单独组装。静态混合器出口的电解液均分为4份,分别通入4个集成式冷凝反应器模块的电解液进料口,

电解液依次经过每个反应器模块的两个阳极反应腔,最终由另一个阳极端板的电解液出料口流出,四个反应器模块的电解液通过并联的方式汇合到同一个产物储槽中。4个反应器模块的阴极气体出口通过并联的方式汇集到氢气主管路,集中存储。冷却液通过并联的方式通入每个反应器模块,由冷却液出口排出后返回低温恒温循环装置。四个反应器模块由四个直流电源单独控制。每个反应器模块的气体出口、电解液出液口和冷却液出口均设置闸阀,根据反应需求选择适当的反应器模块数量,当反应器模块处于运行状态时开启闸阀。

[0082] 实施例3

[0083] 如图9所示,以实施例1为基础,本实施例采用多个反应器模块并联的方式进行组装,本实施例中共设置10个相互并联的集成式冷凝反应器模块,10个反应器模块单独组装。静态混合器出口的电解液均分为10份,分别通入10个集成式冷凝反应器模块的电解液进料口,电解液依次经过每个反应器模块的两个阳极反应腔,最终由另一个阳极端板的电解液出料口流出,四个反应器模块的电解液通过并联的方式汇合到同一个产物储槽中。10个反应器模块的阴极气体出口通过并联的方式汇集到氢气主管路,集中存储。冷却液通过并联的方式通入每个反应器模块,由冷却液出口排出后返回低温恒温循环装置。10个反应器模块由10个直流电源单独控制。每个反应器模块的气体出口、电解液出液口和冷却液出口均设置闸阀,根据反应需求选择适当的反应器模块数量,当反应器模块处于运行状态时开启闸阀。

[0084] 本实用新型的使用方法:

[0085] 使用过程中,碱性电解液和含有生物质衍生分子的水溶液分别存储在对应的电解液储槽和底物储槽中,分别通过电解液进料泵和底物进料泵泵入。电解液和底物通入静态混合器进口,在静态混合器中电解液和底物快速均匀混合,然后通过电解液进料口通入集成式冷凝反应器模块进入阳极反应腔,电解液经过第一个阳极端板反应腔后由第一个阳极端板的电解液出口流出然后立即通入第二个阳极端板的电解液进口,最终由第二个阳极端板的电解液出口流出。在交错式的柱形流槽和大量阳极催化剂作用下,底物快速被氧化为目标产物同时阴极析氢。同时,低温恒温循环装置根据反应需求设置一定的温度,冷却液由第一个阳极端板的冷却液进料口进入第一个阳极端板的冷却腔,然后依次经过两个阳极端板的冷却腔,最终由第二个阳极端板冷却腔的冷却液出口流出返回低温恒温循环装置。冷却液带走反应过程产生的焦耳热。集成式冷凝反应器模块基于固态聚合物电解质膜原理,阴极没有反应液通入,反应过程中阴极产生的高纯氢气直接由阴极气体出口排出并收集,无需气液分离和纯化。反应过程中可将本实施例中的反应器模块进行串联、并联或串、并联结合,反应器模块的数量和组合方式根据生物质衍生分子的浓度来确定。

[0086] 应用例1

[0087] 将实施例1应用于生物质衍生物电催化氧化制备2,5-呋喃二甲酸中,本应用例中,5-羟甲基糠醛水溶液的浓度为0.6mol/L,碱性电解液为3mol/L的氢氧化钾,5-羟甲基糠醛和氢氧化钾溶液按照相同的流速通入静态混合器中。

[0088] 本应用例中,单个阳极、阴极的面积均为 100cm^2 (即每个反应器模块中阳极、阴极电极的面积均为 200cm^2),阳极喷涂 $8.0\text{cm}\times 12.5\text{cm}$ 大小的钼酸钴镍(NiCoMoO_4)催化剂、催化剂的负载量为 $2.0\pm 0.05\text{mg cm}^{-2}$,阴极喷涂 $8.0\text{cm}\times 12.5\text{cm}$ 大小的商业氧化钌(RuO_2)催化剂、催化剂负载量为 $1\pm 0.05\text{mg cm}^{-2}$,阴离子交换膜使用德国富马公司生产的FAA-3-50。热

压机温度设置为60℃,压力设置为50bar cm^{-2} 。低温恒温循环装置的温度设定为5℃。

[0089] 如图10所示,在20A(电流密度100mA cm^{-2})和120A(电流密度600mA cm^{-2})的电流下,运行电压分别为1.9V和2.7V,单个反应器模块的运行功率可超过300W,100mA cm^{-2} 下2,5-呋喃二甲酸的法拉第效率超过95%。

[0090] 本实用新型提供了一种电催化制氢耦合生物质分子氧化的模块化流动反应器。电解液和底物同时通入静态混合器,在静态混合器中底物和电解液混合更均匀,避免因碱性电解液和底物混合不均导致反应过程中碱供应不足进而影响目标产物的选择性和法拉第效率;采用催化剂涂覆膜技术制备一体化膜电极,阴、阳极催化剂与阴离子交换膜紧密结合,大大降低了电极间的距离,从而降低反应内阻提高能效;设计集成式冷凝阳极端板,通过反应器内置冷却腔室降低电解液温度,降低不稳定的生物质衍生平台分子发生非电化学反应的速率,提高电化学反应的比例;多个反应器模块集成,扩大反应规模,实现更大规模下连续生产高浓度商业化学品、同时阴极联产高纯氢气,为生物质分子电催化氧化的工业化生产提供了可能。

[0091] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本实用新型中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0092] 在本实用新型的描述中,需要理解的是,术语“中心”、“纵向”、“横向”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本实用新型和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本实用新型的限制。此外,术语“第一”、“第二”等仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”等的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本实用新型的描述中,除非另有说明,“多个”的含义是两个或两个以上。

[0093] 在本实用新型的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以通过具体情况理解上述术语在本实用新型中的具体含义。

[0094] 申请人声明,以上所述仅为本实用新型的具体实施方式,但本实用新型的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本实用新型揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本实用新型的保护范围和公开范围之内。

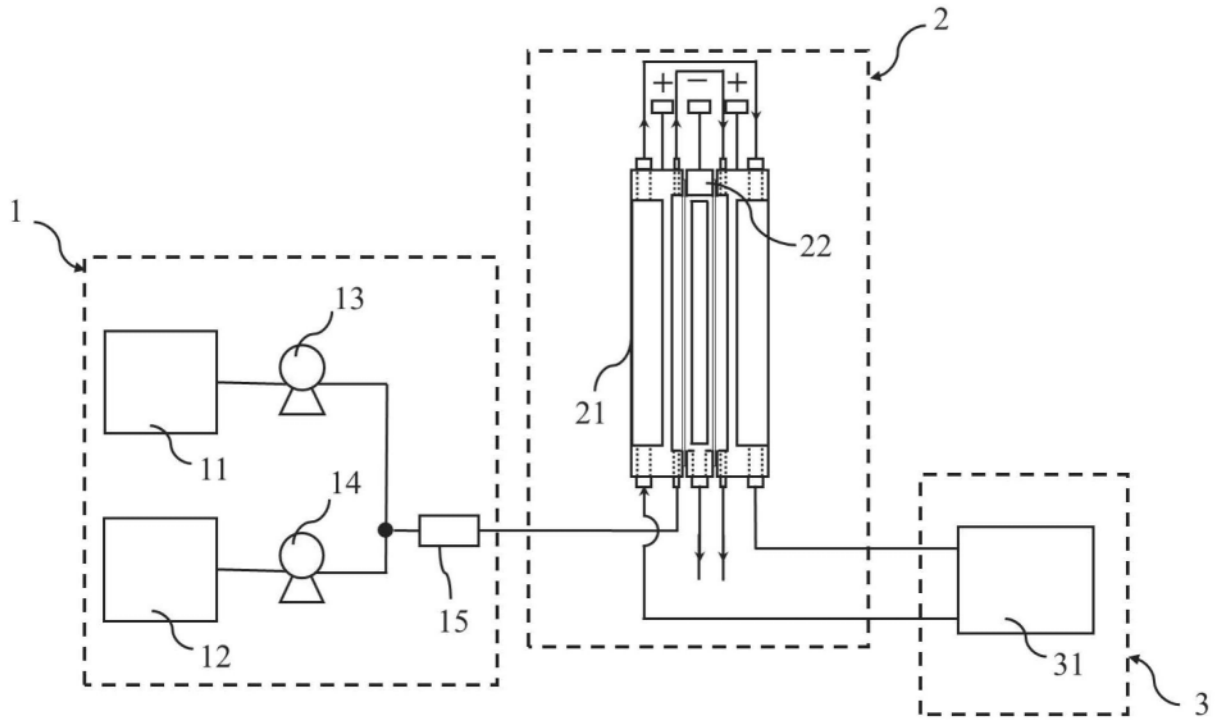


图1

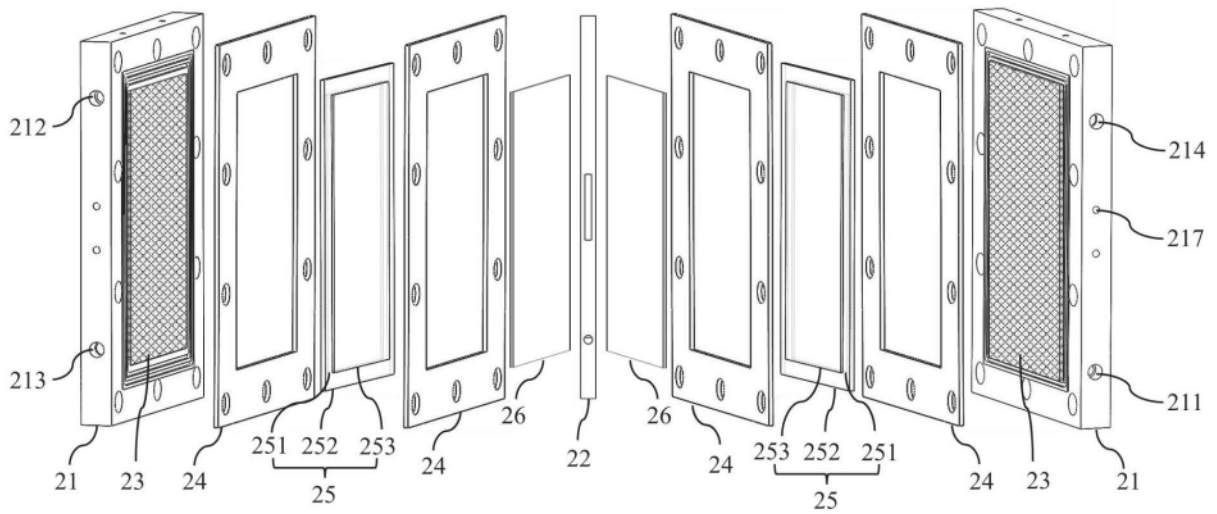


图2

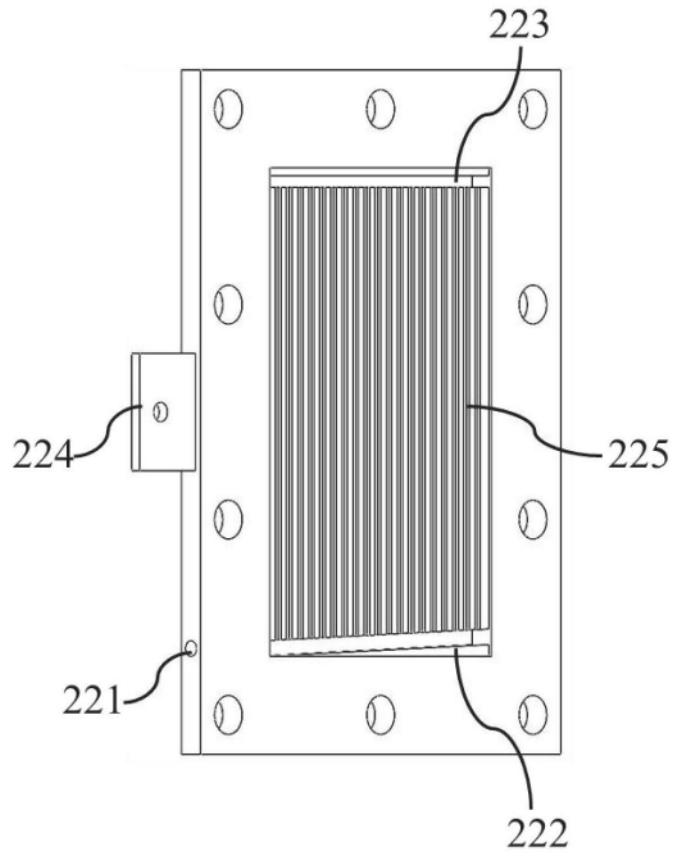


图3

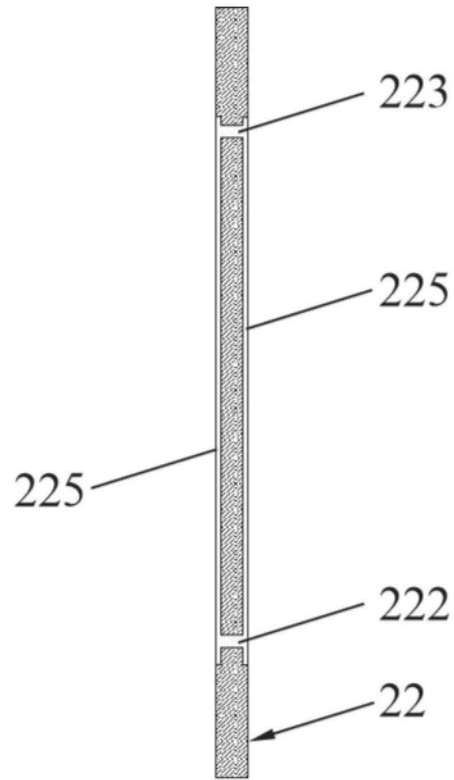


图4

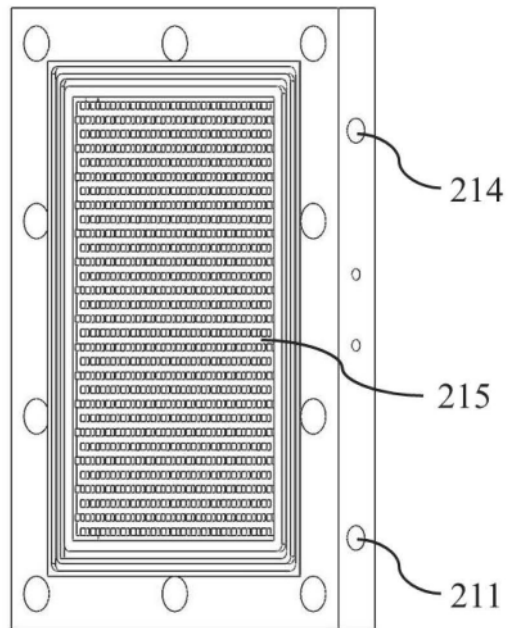


图5

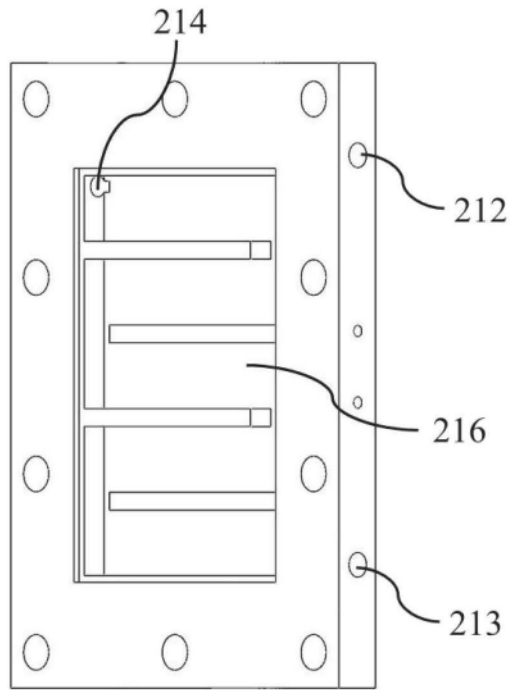


图6

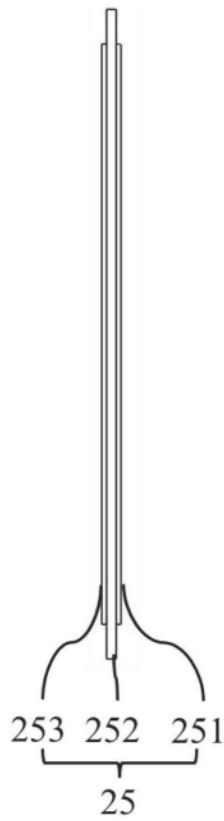


图7

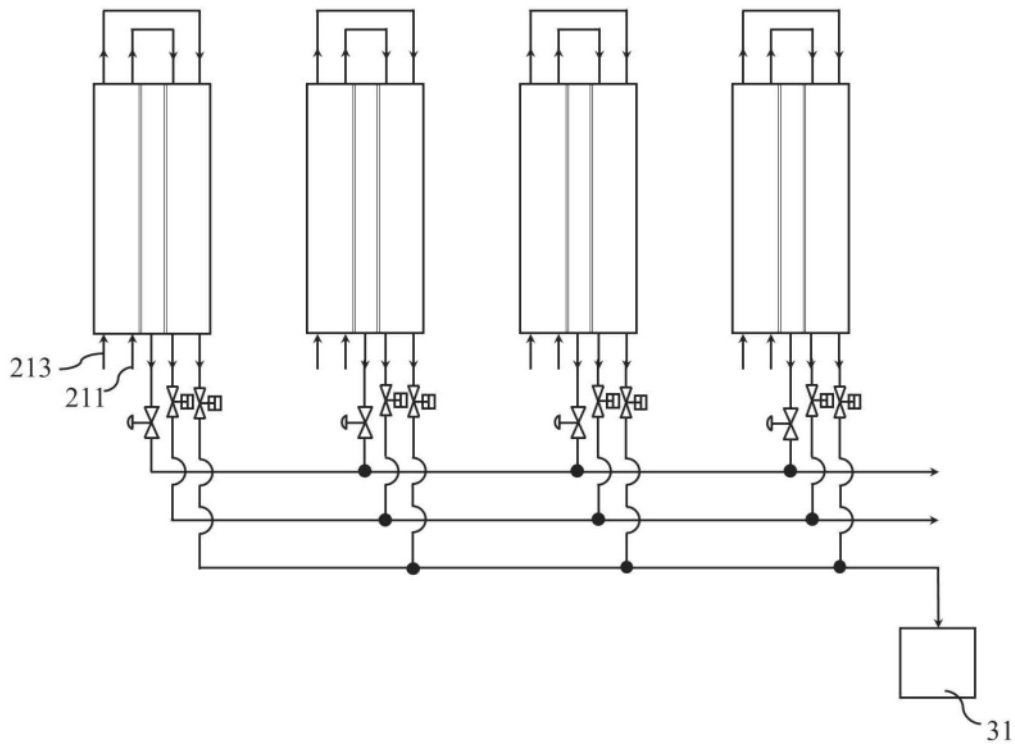


图8

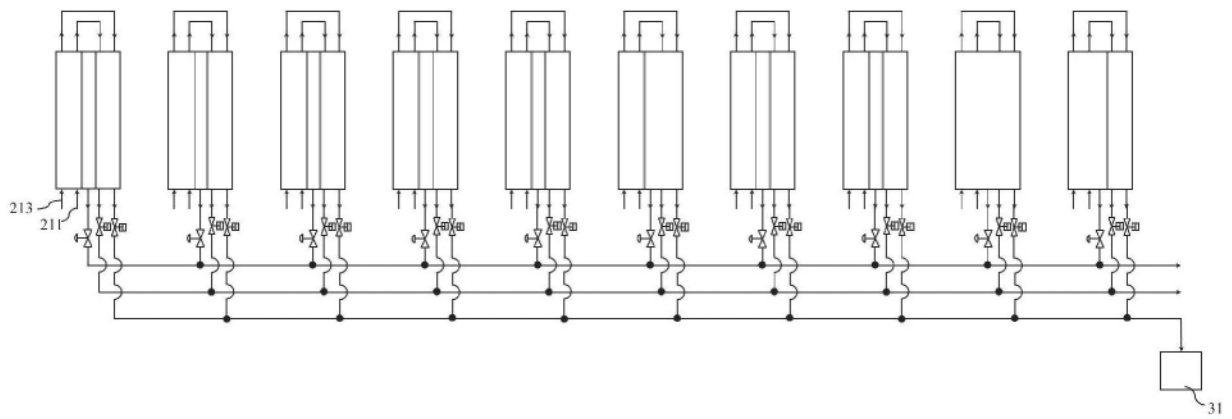


图9

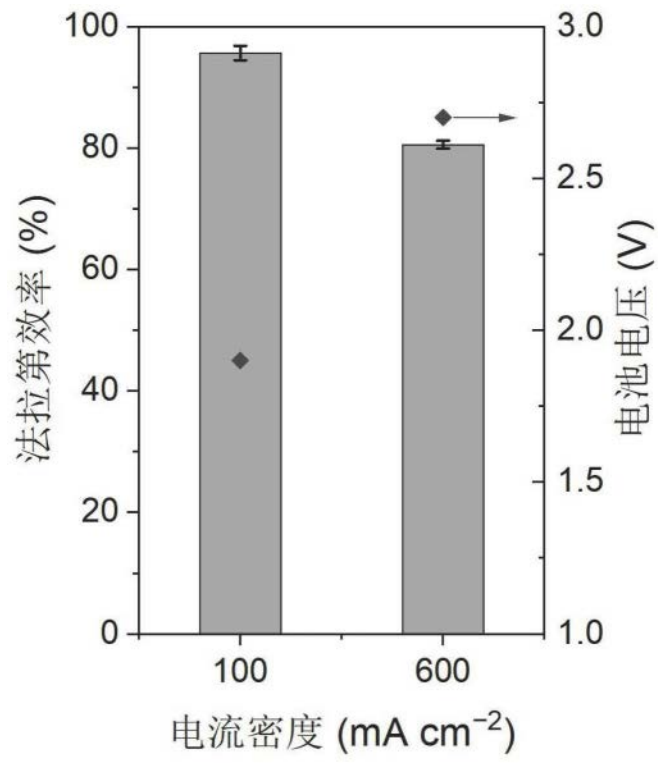


图10