

可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法及系统

本申请是以 CN 申请号为 202210311730.8, 申请日为 2022 年 3 月 28 日的中国申请为基础, 并主张其优先权, 该 CN 申请的公开内容再次作为整体引入本申请中。

技术领域

本发明涉及二氧化碳捕集领域, 具体而言, 涉及一种可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法及系统。

背景技术

目前, 以液态醇胺为 CO_2 吸收剂的化学吸收法, 具有吸收速率快, 工艺流程简单的优势, 是目前 CO_2 捕集方面研究最多使用最为广泛的技术之一。但醇胺吸收剂再生过程要克服一定量的水气化潜热, 需使用大量蒸汽, 能耗较高, 且在使用过程中醇胺溶剂会发生一定程度的降解, 造成胺损失和运行成本的增加。

为解决液态醇胺溶剂能耗较高问题, 采用固态吸附/吸收剂进行 CO_2 捕集逐渐成为研究热点。该类吸附/吸收剂再生过程避免了大量水的气化热, 能耗主要是再生过程物料的升温显热和克服再生的化学反应热, 大大降低了再生能耗。但该方法一方面对固态吸附/吸收剂的要求较高, 所使用的吸附/吸收剂要兼具较佳的吸附性能及热稳定性, 因此性能较佳的吸附/吸收剂一般价格较高, 造成前期投资成本较高; 另一方面需要开发与之相匹配的工艺设备及工艺流程, 且相关吸附及再生设备通常以流化床为主, 在运行过程中不可避免地会发生材料磨损, 造成一定量吸附/吸收剂损失, 使得运行成本增加。因此, 目前尚未有较为成熟的工业化应用报道。

以无机碱性溶液为吸收剂进行 CO_2 捕集, 较固态吸附/吸收剂价格低廉; 同时使用无机碱吸收 CO_2 后所得的碳酸盐, 一般可以通过与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应进行再生。该方法与以醇胺溶剂为吸收剂的化学吸收法相比, 再生过程避免了大量水的气化热。但再生过程需使用的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会变为 CaCO_3 , CaCO_3 需要经煅烧变为 CaO , CaO 再与 H_2O 反应实现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的再生。因此该方法系统较为复杂, 加之 CaCO_3 煅烧过程会增加能耗且煅烧燃料的消耗会导致 CO_2 排放, 在投资成本及运行成本方面均不占优势; 因此如何降低 CO_2 捕集成本是现阶段研究的主要热点。此外 CO_2 的资源化利用是现阶段的另一研究热点, 市面主流的捕碳技术最终所得产品基本仍以 CO_2 为主, 碳元素利用形式单一, 虽然利用捕集所得 CO_2 可合成化学品, 如 CO_2 制甲醇、 CO_2 制烯烃等, 但需使用 CO_2 为原料进行合成的化学品种类及产能是有限的。因而如何进一步拓展 CO_2 的资源化应用领域, 及时消纳所捕集的 CO_2 , 以形成完整产业链, 也是一个重要的研究方向。

鉴于上述问题的存在, 需要开发一种可联产 CO 与 H_2 的 CO_2 捕集方法。

发明内容

本发明的主要目的在于提供一种可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法及系统，解决现有的二氧化碳捕集方法存在捕集成本高且产品单一的问题。

为了实现上述目的，本发明一方面提供了一种可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法，包括：利用碱性溶液对目标组分中的二氧化碳进行捕集，获得含碳酸盐水溶液；将含碳酸盐水溶液进行第一次电解过程，得到含碳酸氢盐水溶液和氢气；在催化剂的存在下，使碳酸氢盐水溶液进行第二次电解过程，得到一氧化碳和氢气，其中催化剂选自第 VIII 族、第 IB 族、第 IIB 族、第 IVA 族及镧系元素的单质金属、合金及化合物组成的组中的一种或多种。

进一步地，第一次电解过程的产物还包括第一粗氧气，第一粗氧气中含有一部分二氧化碳，可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括：采用部分含碳酸盐水溶液对第一粗氧气进行提纯，得到纯氧气和含碳酸氢盐水溶液；含碳酸氢盐水溶液进行第一次电解过程，得到碳酸氢盐水溶液。

进一步地，第一次电解过程中，电解槽电压为 1.1~4V，电流密度为 500~8000A/m²，含碳酸盐水溶液的 pH 为 10~14，含碳酸盐水溶液中碳酸盐的浓度为 1~4.5mol/L。

进一步地，第一次电解过程的产物还包括再生碱液，可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括：将至少部分再生碱液和/或至少第二次电解过程得到的阴极液作为碱性溶液参与捕集过程。

进一步地，至少部分再生碱液参与捕集过程之前，先进行冷却处理。

进一步地，第二次电解过程中，电解槽电压为 100~220V，电流密度为 500~10000A/m²，催化剂的负载量为 1~200mg/cm²，碳酸氢盐水溶液的 pH 为 8~13，碳酸氢盐水溶液中碳酸氢盐的浓度为 1.5~3.8mol/L。

进一步地，第一次电解过程的操作温度为 70~95℃，第二次电解过程的操作温度为 20~90℃。

进一步地，催化剂选自金属 Au、金属 Ni、金属 Zn、CuPb、CeO₂、ZnO 组成的组中的一种或多种，催化剂的负载量为 30~80mg/cm²。

进一步地，第二次电解过程的产物还包括第二粗氧气，第二粗氧气中含有一部分二氧化碳，可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括：采用部分含碳酸盐水溶液对第二粗氧气进行提纯，得到纯氧气和含碳酸氢盐水溶液。

进一步地，捕集过程中，压力为常压，含碳酸盐水溶液的浓度为 1~4.5mol/L，pH 为 10~13。

进一步地，提纯过程中，含碳酸氢盐水溶液中，碳酸氢根的摩尔量与碳酸根及碳酸氢根的总摩尔量之比为 (0.1~1):1。

进一步地，可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括：将部分含碳酸盐水溶液再次参与捕集过程。

进一步地，第二次电解过程获得的一氧化碳和氢气的摩尔比为 $(0.1\sim1):1$ 。

本申请的另一方面还提供了一种可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统，该可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统包括：二氧化碳捕集装置、第一次电解装置和第二次电解装置；二氧化碳捕集装置设置有碱性溶液入口、目标组分入口和含碳酸盐水溶液排放口；第一次电解装置设置有含碳酸盐水溶液入口、碳酸氢盐水溶液排放口和氢气出口，含碳酸盐水溶液排放口与含碳酸盐水溶液入口连通；第二次电解装置的内部设置有催化剂，且第一次电解装置设置有碳酸氢盐水溶液入口和阴极气出口，阴极气出口用于排放一氧化碳和氢气，催化剂选自第VIII族、第IB族、第IIB族、第IVA族及镧系元素的单质金属、合金及化合物组成的组中的一种或多种。

进一步地，第一次电解装置还设置有第一粗氧排放口，可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统还包括提纯装置，提纯装置设置有粗氧入口和碱性吸收剂入口及含碳酸氢盐水溶液排放口，粗氧入口与第一粗氧出口连通，含碳酸氢盐水溶液排放口与碳酸氢盐水溶液入口连通。

进一步地，含碳酸盐水溶液排放口分别与碱性吸收剂入口及碱性溶液入口连通。

进一步地，第一次电解装置还设置再生碱液排放口，再生碱液排放口与碱性溶液入口通过再生碱液输送管路连通。

进一步地，可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统还设置有缓冲装置和冷却装置，且沿再生碱液的流动方向，缓冲装置和冷却装置依次设置在再生碱液输送管路上。

进一步地，第二次电解装置还设置有阴极电解液排放口和第二粗氧出口，阴极电解液排放口与碱性溶液入口连通，第二粗氧出口与粗氧入口连通。

应用本发明的技术方案，通过上述方法能够从目标组分（比如空气或燃烧尾气）中捕集二氧化碳，并使其转化为含碳酸盐水溶液，实现减少二氧化碳排放的目的。通过第一次电解过程，将含碳酸盐水溶液进行轻度电解，从而使碳酸盐转化为碳酸氢盐，实现对碱性吸收溶液的再生，并附产一部分氢气。在催化剂的作用下，碳酸氢盐在第二次电解过程中发生催化电解反应，得到一氧化碳和氢气。通过上述方法不仅能够使得捕集所得的二氧化碳可以以合成气的形式进行消纳利用，从而进一步拓宽了二氧化碳的资源化的应用领域；同时在进行第一次电解之前将碳酸盐溶液中的部分碳酸盐变为碳酸氢盐，从而大大降低了电耗和工艺成本。

附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。在附图中：

图1为本申请提供的一种典型的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集的结构示意图。

其中，上述附图包括以下附图标记：

10、二氧化碳捕集装置；101、碱性溶液入口；102、目标组分入口；103、含碳酸盐水溶液排放口；104、塔顶气排放口；11、含碳酸盐水溶液输送泵；12、流量调节阀；

20、第一次电解装置；201、含碳酸盐水溶液入口；202、碳酸氢盐水溶液排放口；203、氢气出口；204、再生碱液排放口；21、第一次电解装置阳极液输送泵；22、再生碱液输送泵；23、阳极气输送风机；

30、第二次电解装置；31、第二次电解装置阴极液输送泵；

40、氧气提纯装置；401、粗氧入口；402、碱性吸收剂入口；403、含碳酸氢盐水溶液排放口；404、塔顶排气口；41、提纯塔底液输送泵；

50、缓冲装置；51、外补水输送管线；

60、冷却装置。

具体实施方式

需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本发明。

正如背景技术所描述的，现有的二氧化碳捕集方法存在捕集成本高且产品单一的问题。为了解决上述技术问题，本申请提供了一种可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法，可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法包括：利用碱性溶液对目标组分中的二氧化碳进行捕集，获得含碳酸盐水溶液；将含碳酸盐水溶液进行第一次电解过程，得到含碳酸氢盐水溶液和氢气；在催化剂的存在下，使碳酸氢盐水溶液进行第二次电解过程，得到一氧化碳和氢气，其中催化剂选自第VIII族、第IB族、第IIB族、第IVA族及铜系元素的单质金属、合金及化合物组成的组中的一种或多种。

通过上述方法能够从目标组分（比如空气或燃烧尾气）中捕集二氧化碳，并使其转化为含碳酸盐水溶液，实现减少二氧化碳排放的目的。通过第一次电解过程，将含碳酸盐水溶液进行轻度电解，从而使碳酸盐转化为碳酸氢盐，实现对碱性吸收溶液的再生，并附产一部分氢气。在催化剂的作用下，碳酸氢盐在第二次电解过程中发生催化电解反应，得到一氧化碳和氢气。通过上述方法不仅能够使捕集所得的二氧化碳可以以合成气的形式进行消纳利用，从而进一步拓宽了二氧化碳的资源化的应用领域；同时在进行第一次电解之前将碳酸盐溶液中的部分碳酸盐变为碳酸氢盐，从而大大降低了电耗和工艺成本。

在一种优选的实施例中，第一次电解过程的产物还包括第一粗氧气，第一粗氧气中含有一部分二氧化碳，可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括：采用部分含碳酸盐水

溶液对第一粗氧气进行提纯，得到纯氧气和含碳酸氢盐水溶液；含碳酸氢盐水溶液进行第一次电解过程，得到碳酸氢盐水溶液。

利用二氧化碳捕集过程得到的含碳酸盐水溶液对第一粗氧气进行提纯，能够回收氧气中带出的二氧化碳，从而有利于提高捕集过程中二氧化碳的捕集效率；同时通过上述提纯过程能够使碳酸盐水溶液中的部分碳酸盐变为碳酸氢盐，将其作为第一次电解过程的电解液，能够在一定程度上降低第一次电解过程的电耗，最终降低系统能耗，从而降低整个过程的成本。

通过第一次电解过程能够使含碳酸盐水溶液转化为碳酸氢盐水溶液。在一种优选的实施例中，第一次电解过程中，电解槽电压为 1.1~4V，电流密度为 500~8000A/m²，含碳酸盐水溶液的 pH 为 10~14，含碳酸盐水溶液中碳酸盐的浓度为 1~4.5mol/L。第一次电解过程的电解槽电压、电流密度、含碳酸盐水溶液的 pH 及碳酸盐的浓度包括但不限于上述范围，而将其限定在上述范围内有利于进一步提高碳酸氢盐的转化率。

在一种优选的实施例中，第一次电解过程的产物还包括再生碱液，可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括：将至少部分再生碱液和/或至少第二次电解过程得到的阴极液作为碱性溶液参与捕集过程。通过第一次电解过程能够再生一部分碱性溶液（再生碱液），将其再次作为二氧化碳捕集过程的捕收剂有利于提高整个工艺中的原料利用率，从而有利于进一步降低成本。

通常经过第一次电解过程后，再生碱液具有一定的温度，为抑制再生碱液再利用过程中影响二氧化碳的吸收，优选地，上述至少部分再生碱液参与捕集过程之前，先进行冷却处理。

在一种优选的实施例中，第二次电解过程中，电解槽电压为 100~220V，电流密度为 500~10000A/m²，催化剂的负载量为 1~200mg/cm²，碳酸氢盐水溶液的 pH 为 8~13，碳酸氢盐水溶液中碳酸氢盐的浓度为 1.5~3.8mol/L。第二次电解过程的电解槽电压、电流密度、催化剂的负载量、碳酸氢盐水溶液的 pH 及碳酸氢盐的浓度包括但不限于上述范围，而将其限定在上述范围内有利于进一步提高一氧化碳的收率。

优选地，第一次电解过程的操作温度为 70~95℃，第二次电解过程的操作温度为 20~90℃。由于温度会在一定程度上影响电解过程的效率，通过将第一次电解过程和第二次电解过程的操作温度限定在上述范围内有利于进一步提高一氧化碳的收率。

为了进一步提高一氧化碳的收率和反应活性，优选地，本申请采用的催化剂包括但不限于金属 Au、金属 Ni、金属 Zn、CuPb、CeO₂、ZnO 组成的组中的一种或多种，催化剂的负载量为 30~80mg/cm²。

第二次电解过程也会生成一定量的粗氧气（第二粗氧气），第二粗氧气中含有一部分二氧化碳。为了回收上述第二粗氧气中的二氧化碳，提高碳元素的利用率，优选地，上述可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括：采用部分含碳酸盐水溶液对第二粗氧气进行提纯，得到纯氧气和含碳酸氢盐水溶液。

在一种优选的实施例中,捕集过程中,压力为常压,含碳酸盐水溶液的浓度为 $1\sim 4.5\text{mol/L}$, pH 为 $10\sim 13$ 。

在一种优选的实施例中,提纯过程中,碳酸氢根的摩尔量与碳酸根及碳酸氢根的总摩尔量之比为 $(0.1\sim 1):1$ 。碳酸氢根的摩尔量与碳酸根及碳酸氢根的总摩尔量之比包括但不限于上述范围,而将其限定在上述范围内有利于提高第二次电解过程中 CO 的收率。由于第一次电解过程也会生成一部分氢气,将其与第二次电解过程生成的一氧化碳和氢气进行互掺,可以实现合成气中一氧化碳和氢气比例的灵活调节。

优选地,第二次电解过程获得的一氧化碳和氢气的摩尔比为 $(0.1\sim 1):1$ 。

本申请的第二方面还提供了一种可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统,可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统包括:二氧化碳捕集装置 10、第一次电解装置 20 和第二次电解装置 30,二氧化碳捕集装置 10 设置有碱性溶液入口 101、目标组分入口 102 和含碳酸盐水溶液排放口 103;电解装置设置有含碳酸盐水溶液入口 201、碳酸氢盐水溶液排放口 202 和氢气出口 203,含碳酸盐水溶液排放口 103 与含碳酸盐水溶液入口 201 连通;第二次电解装置 30 的内部设置有催化剂,且第一次电解装置 20 设置有碳酸氢盐水溶液入口和阴极气出口,阴极气出口用于排放一氧化碳和氢气,催化剂选自选自第 VIII 族、第 IB 族、第 IIB 族、第 IVA 族及镧系元素的单质金属、合金及化合物组成的组中的一种或多种。

通过二氧化碳捕集装置 10 能够从目标组分(比如空气或燃烧尾气)中捕集二氧化碳,并使其转化为含碳酸盐水溶液,实现减少二氧化碳排放的目的。通过第一次电解装置 20,将含碳酸盐水溶液进行轻度电解,从而使碳酸盐转化为碳酸氢盐,实现对碱性吸收溶液的再生,并附产一部分氢气。在催化剂的作用下,碳酸氢盐在第二次电解装置 30 中发生催化电解反应,得到一氧化碳和氢气。通过上述捕集系统不仅能够使捕集所得的二氧化碳可以以合成气的形式进行消纳利用,从而进一步拓宽了二氧化碳的资源化的应用领域;同时在进行第一次电解之前将碳酸盐溶液中的部分碳酸盐变为碳酸氢盐,从而大大降低了电耗和工艺成本

在一种优选的实施例中,第一次电解装置 20 还设置有第一粗氧排放口,可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统还包括氧气提纯装置 40,氧气提纯装置 40 设置有粗氧入口 401 和碱性吸收剂入口 402 及含碳酸氢盐水溶液排放口 403,粗氧入口 401 与第一粗氧出口连通,含碳酸氢盐水溶液排放口 403 与碳酸氢盐水溶液入口连通。在氧气提纯装置 40 中,利用二氧化碳捕集装置 10 得到的含碳酸盐水溶液对第一粗氧气进行提纯,能够回收氧气中带出的二氧化碳,从而有利于提高捕集过程中二氧化碳的捕集效率;同时通过上述提纯过程能够使碳酸盐水溶液中的部分碳酸盐变为碳酸氢盐,将其作为第一次电解装置 20 的电解液,能够在一定程度上降低第一次电解装置 20 的电耗,最终降低系统能耗,从而降低整个过程的成本。

为了进一步提高原料的利用率,同时降低工艺成本,优选地,含碳酸盐水溶液排放口 103 分别与碱性吸收剂入口 402 及碱性溶液入口 101 连通。

为了更进一步提高原料的利用率，同时降低工艺成本，优选地，在一种优选的实施例中，第一次电解装置 20 还设置再生碱液排放口 204，再生碱液排放口 204 与碱性溶液入口 101 通过再生碱液输送管路连通。

优选地，可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统还设置有缓冲装置 50 和冷却装置 60，且沿再生碱液的流动方向，缓冲装置 50 和冷却装置 60 依次设置在再生碱液输送管路上。在缓冲装置 50 中可以通过额外加入水调节再生碱液的浓度和 pH。通常经第一次电解排出的再生碱液具有一定的温度，通过设置冷却装置 60 有利于抑制再生碱液再利用过程中影响二氧化碳的吸收。

第二次电解装置 30 也会排出一定量的粗氧气（第二粗氧气），第二粗氧气中含有一部分二氧化碳。为了回收上述第二粗氧气中的二氧化碳，提高碳元素的利用率，优选地，第二次电解装置 30 还设置有阴极电解液排放口和第二粗氧出口，阴极电解液排放口与碱性溶液入口 101 连通，第二粗氧出口与粗氧入口 401 连通。

以下结合具体实施例对本申请作进一步详细描述，这些实施例不能理解为限制本申请所要求保护的范围。

实施例 1

一种可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法包括以下步骤：

二氧化碳捕集装置 10 中，二氧化碳捕集过程包括：碱性溶液经碱性溶液入口 101 进入二氧化碳捕集装置 10，目标组分经目标组分入口进入二氧化碳捕集装置 10 后，碱性溶液对目标组分中的二氧化碳进行捕集，获得含碳酸盐水溶液，其中目标组分为空气，二氧化碳的体积分数为 400 ppm，碱性溶液为 1.1mol/L 的 KOH 水溶液，含碳酸盐的水溶液为 2.1mol/L 的 K_2CO_3 溶液，pH 为 13.6。含碳酸盐水溶液经含碳酸盐水溶液排放口 103 排出，未被捕集的气体从塔顶气排放口 104 排出。

含碳酸盐水溶液经含碳酸盐水溶液输送泵 11 和流量调节阀 12 的控制下经含碳酸盐水溶液入口 201 进入第一次电解装置 20 中。第一次电解过程包括：将上述 K_2CO_3 溶液送入电解槽中，控制电解槽电压 2.6V，电流密度为 $1560 A/m^2$ 。在阴极得到 KOH 溶液（再生碱液）和氢气，氢气从氢气出口 203 排出，所得 KOH 溶液经再生碱液排放口 204 排出。KOH 溶液经再生碱液输送泵 22 输送缓冲装置 50 中，通过外补水输送管线 51 向缓冲装置 50 中加入水调节其 pH，然后经冷却装置 60 冷却后通过碱性溶液入口 101 返回二氧化碳捕集装置 10 中循环使用；在阳极得到浓度为 2.4mol/L 的 $KHCO_3$ 溶液（含碳酸氢盐水溶液）、同时得到含干基体积分数 42% CO_2 的第一粗氧气。上述含碳酸氢盐水溶液经含碳酸氢盐水溶液排放口 403 排出，第一粗氧气经第一粗氧气出口排出。

经第一次电解装置阳极液输送泵 21 输送至第二电解装置 30 中。第二次电解过程包括：将第一次电解过程阳极所得的 $KHCO_3$ 溶液送入电解槽中，控制电解槽电压 150V，电流密度为 $2500 A/m^2$ ，电解温度为 $45^\circ C$ ，电解槽离子膜催化剂负载量为 $36 mg/cm^2$ ，所使用的催化剂

为金属 Au，在阴极得到 CO 及 H₂ 的摩尔比为 0.49:1 的合成气和阴极电解液，在阳极得到含干基体积分数 9% CO₂ 的第二粗氧气。第二粗氧气经第二粗氧气出口排出，阴极电解液由第二次电解装置阴极液输送泵 31 经碱性溶液入口返回二氧化碳捕集装置 10 中。

第一粗氧气和第二粗氧气由阳极气输送风机 23 输送，并经粗氧入口 401 进入氧气提纯装置 40，碱性吸收剂（二氧化碳捕集过程获得的至少部分碳酸盐水溶液）经碱性吸收剂入口 402 进入氧气提纯装置 40。提纯过程包括：将二氧化碳捕集过程所得部分碳酸盐水溶液进行第一次电解前，先使用该部分溶液，对第一粗氧气及第二粗氧气进行提纯，得到含碳酸氢盐水溶液和纯化后的氧气。其中含碳酸氢盐水溶液中碳酸氢根的摩尔量与碳酸根及碳酸氢根的总摩尔量之比为 0.23:1，经含碳酸氢盐水溶液排放口 403 排出，随后由提纯塔底液输送泵 41 将其送入第一次电解装置 20 的电解槽中进行电解操作。氧气经塔顶排气口 404 排出。

在本实施例中，依据所述条件，可得 CO₂ 的捕集率为 51%，通过设置提纯过程，对比直接将碳酸盐溶液进行第一次电解，可将所捕集的 CO₂ 回收率可由原来的~70%提高至~98.6%，同时利用提纯过程将二氧化碳捕集过程中所得部分碳酸盐溶液中的 K₂CO₃ 变为 KHCO₃，使得第一次电解的能耗下降~13.6%；利用第二次电解过程，二氧化碳单程转化率为 28.7%，同时第一次电解所得 H₂ 可根据下游需要与第二次电解所得合成气进行互掺，使最终合成气的碳氢比在一定范围内可调，实现灵活调节。

实施例 2

与实施例 1 的区别为：催化剂为金属 Zn。

利用第二次电解过程，二氧化碳单程转化率为 15.3%。

实施例 3

与实施例 1 的区别为：催化剂为金属 Ni。

利用第二次电解过程，二氧化碳单程转化率为 16.1%。

实施例 4

与实施例 1 的区别为：催化剂为 CuPb。

利用第二次电解过程，二氧化碳单程转化率为 24.6%。

实施例 5

与实施例 1 的区别为：催化剂为 CeO₂。

利用第二次电解过程，二氧化碳单程转化率为 22.3%。

实施例 6

与实施例 1 的区别为：催化剂为 ZnO。

利用第二次电解过程，二氧化碳单程转化率为 19.4%。

实施例 7

与实施例 1 的区别为：催化剂的负载量为 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

利用第二次电解过程，二氧化碳单程转化率为 24.6%。

实施例 8

与实施例 1 的区别为：催化剂的负载量为 $80\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

利用第二次电解过程，二氧化碳单程转化率为 29.8%。

实施例 9

与实施例 1 的区别为：催化剂的负载量为 $16\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

利用第二次电解过程，二氧化碳单程转化率为 20.4%。

从以上的描述中，可以看出，本发明上述的实施例实现了如下技术效果：

(1) 本发明提供一种可联产 CO 及 H₂ 的 CO₂ 捕集与利用系统及方法中，利用 CO₂ 吸收塔而来的碳酸盐水溶液对粗 O₂ 进行提纯，回收 O₂ 带出的 CO₂，保证系统捕集效率，同时将碳酸盐水溶液中的部分碳酸盐变为碳酸氢盐，随后送入电解槽进行电解，可在一定程度上降低电解槽的电耗，最终降低系统能耗。

(2) 本发明提供一种可联产 CO 及 H₂ 的 CO₂ 捕集与利用系统及方法中，将捕集所得 CO₂ 通过二级催化电解与水反应最终变为 CO 及 H₂ 合成气，使捕集所得的 CO₂ 可以以合成气的形式进行消纳利用，进一步拓宽了 CO₂ 的资源化的应用领域。

(3) 本发明提供一种可联产 CO 及 H₂ 的 CO₂ 捕集与利用系统及方法中，通过一级电解的方式进行碱性吸收溶液的再生，并附产一部分的纯 H₂，所得 H₂ 可以作为产品直接出售，也可以根据下游需求将其与二级电解槽所得的 CO 及 H₂ 合成气进行互掺，实现合成气中的碳氢比的灵活调节。

需要说明的是，本申请的说明书和权利要求书中的术语“第一”、“第二”等是用于区别类似的对象，而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的术语在适当情况下可以互换，以便这里描述的本申请的实施方式例如能够以除了在这里描述的那些以外的顺序实施。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法，其特征在于，所述可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法包括：

利用碱性溶液对目标组分中的二氧化碳进行捕集，获得含碳酸盐水溶液；

将所述含碳酸盐水溶液进行第一次电解过程，得到含碳酸氢盐水溶液和氢气；

在催化剂的存在下，使所述碳酸氢盐水溶液进行第二次电解过程，得到一氧化碳和氢气，其中所述催化剂选自第VIII族、第IB族、第IIB族、第IVA族及镧系元素的单质金属、合金及化合物组成的组中的一种或多种。
2. 根据权利要求1所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法，其特征在于，所述第一次电解过程的产物还包括第一粗氧气，所述第一粗氧气中含有一部分二氧化碳，所述可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括：

采用部分所述含碳酸盐水溶液对所述第一粗氧气进行提纯，得到纯氧气和所述含碳酸氢盐水溶液；

所述含碳酸氢盐水溶液进行所述第一次电解过程，得到所述碳酸氢盐水溶液。
3. 根据权利要求1或2所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法，其特征在于，所述第一次电解过程中，电解槽电压为1.1~4V，电流密度为500~8000A/m²，所述含碳酸盐水溶液的pH为10~14，所述含碳酸盐水溶液中碳酸盐的浓度为1~4.5mol/L。
4. 根据权利要求3所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法，其特征在于，所述第一次电解过程的产物还包括再生碱液，所述可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括：将至少部分所述再生碱液和/或至少部分所述第二次电解过程得到的阴极液作为所述碱性溶液参与所述捕集过程。
5. 根据权利要求4所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法，其特征在于，所述至少部分再生碱液参与所述捕集过程之前，先进行冷却处理。
6. 根据权利要求3所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法，其特征在于，所述第二次电解过程中，电解槽电压为100~220V，电流密度为500~10000A/m²，催化剂的负载量为1~200mg/cm²，所述碳酸氢盐水溶液的pH为8~13，所述碳酸氢盐水溶液中碳酸氢盐的浓度为1.5~3.8mol/L。
7. 根据权利要求6所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法，其特征在于，所述第一次电解过程的操作温度为70~95℃，所述第二次电解过程的操作温度为20~90℃。
8. 根据权利要求3所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法，其特征在于，所述催化剂选自金属Au、金属Ni、金属Zn、CuPb、CeO₂和ZnO组成的组中的一种或多种，所述催化剂的负载量为30~80mg/cm²。

9. 根据权利要求 2 所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法, 其特征在于, 所述第二次电解过程的产物还包括第二粗氧气, 所述第二粗氧气中含有一部分二氧化碳, 所述可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括:

采用部分所述含碳酸盐水溶液对所述第二粗氧气进行提纯, 得到所述纯氧气和所述含碳酸氢盐水溶液。

10. 根据权利要求 1 所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法, 其特征在于, 所述捕集过程中, 压力为常压, 所述含碳酸盐水溶液的浓度为 $1\sim 4.5\text{mol/L}$, pH 为 $10\sim 13$ 。
11. 根据权利要求 2 所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法, 其特征在于, 所述提纯过程中, 所述含碳酸氢盐水溶液中, 碳酸氢根的摩尔量与碳酸根及碳酸氢根的总摩尔量之比为 $(0.1\sim 1):1$ 。
12. 根据权利要求 10 所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法, 其特征在于, 所述可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法还包括: 将部分所述含碳酸盐水溶液再次参与所述捕集过程。
13. 根据权利要求 1 所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集方法, 其特征在于, 所述第二次电解过程获得的一氧化碳和氢气的摩尔比为 $(0.1\sim 1):1$ 。
14. 一种可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统, 其特征在于, 所述可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统包括:

二氧化碳捕集装置(10), 所述二氧化碳捕集装置(10)设置有碱性溶液入口(101)、目标组分入口(102)和含碳酸盐水溶液排放口(103);

第一次电解装置(20), 所述电解装置设置有含碳酸盐水溶液入口(201)、碳酸氢盐水溶液排放口(202)和氢气出口(203), 所述含碳酸盐水溶液排放口(103)与所述含碳酸盐水溶液入口(201)连通;

第二次电解装置(30), 所述第二次电解装置(30)的内部设置有催化剂, 且所述第一次电解装置(20)设置有碳酸氢盐水溶液入口和阴极气出口, 所述阴极气出口用于排放一氧化碳和氢气, 所述催化剂选自第 VIII 族、第 IB 族、第 IIB 族、第 IVA 族及镧系元素的单质金属、合金及化合物组成的组中的一种或多种。

15. 根据权利要求 14 所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统, 其特征在于, 所述第一次电解装置(20)还设置有第一粗氧排放口, 所述可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统还包括氧气提纯装置(40), 所述氧气提纯装置(40)设置有粗氧入口(401)和碱性吸收剂入口(402)及含碳酸氢盐水溶液排放口(403), 所述粗氧入口(401)与所述第一粗氧出口连通, 所述含碳酸氢盐水溶液排放口(403)与所述碳酸氢盐水溶液入口连通。

16. 根据权利要求 15 所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统，其特征在于，所述含碳酸盐水溶液排放口（103）分别与所述碱性吸收剂入口（402）及所述碱性溶液入口（101）连通。
17. 根据权利要求 15 所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统，其特征在于，所述第一次电解装置（20）还设置再生碱液排放口（204），所述再生碱液排放口（204）与所述碱性溶液入口（101）通过再生碱液输送管路连通。
18. 根据权利要求 17 所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统，其特征在于，所述可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统还设置有缓冲装置（50）和冷却装置（60），且沿再生碱液的流动方向，所述缓冲装置（50）和所述冷却装置（60）依次设置在所述再生碱液输送管路上。
19. 根据权利要求 17 所述的可联产一氧化碳与氢气的二氧化碳捕集系统，其特征在于，所述第二次电解装置（30）还设置有阴极电解液排放口和第二粗氧出口，所述阴极电解液排放口与所述碱性溶液入口（101）连通，所述第二粗氧出口与所述粗氧入口（401）连通。