(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119332261 A
(43)申请公布日 2025.01.21

(21)申请号 202411435635.4

(22)申请日 2024.10.15

(71)申请人 浙江浙能科技环保集团股份有限公司

地址 310012 浙江省杭州市西湖区华星路99号(杭州东软创业大厦)

申请人 浙江省白马湖实验室有限公司

(72)发明人 吴孝炯 李佳欣 杨艳 程子业 伍人先 贺凡 俞峰苹 祁志福 张威

(74)专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公司 33109

专利代理师 何俊

(51)Int.Cl.

C25B 9/23(2021.01)
C25B 9/21(2021.01)
C25B 9/70(2021.01)
C25B 15/00(2006.01)
C25B 1/23(2021.01)
C25B 1/50(2021.01)
C25B 3/01(2021.01)
C25B 3/26(2021.01)

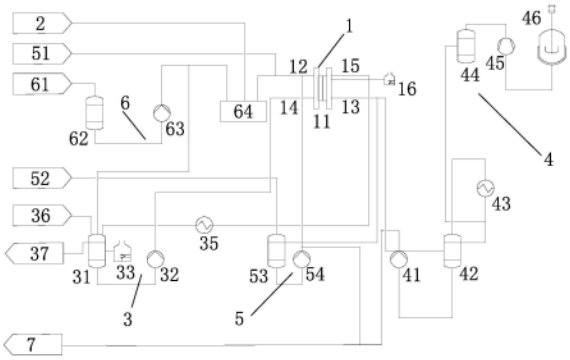
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

一种工业化的CO_2的电还原系统及方法

(57)摘要

本发明涉及电-化学能相互转化技术领域，具体涉及一种工业化CO_2的电还原系统及方法，通过合理的系统设计实现了以电化学的方式工业化处理CO_2，选用的膜电极反应器易于进行面积放大与堆叠，之后通过定期在电解反应间隙对电解电堆进行冲洗、吹扫，解决了由于盐析、电湿润导致循环稳定性差的问题，增加使用寿命。



CN 119332261 A

1.一种工业化的CO_2的电还原系统,其特征是,包括:

电堆结构,电堆结构上设有四个连通出入口,分别为阴极进口、阴极出口、阳极进口和出口;

与阴极进口相连的CO_2供应系统;

分别与阳极进口、阳极出口连接的阳极储液系统;

与阴极出口相连的气液分离系统;

分别与阴极进口、阴极出口连接的清洗系统。

2.根据权利要求1所述的一种工业化的CO_2的电还原系统,其特征是,所述电堆结构从内至外依次设有端板集流体、流道板、气体扩散电极和离子交换膜。

3.根据权利要求2所述的一种工业化的CO_2的电还原系统,其特征是,

所述电堆结构不少于4个;

每个电堆结构含有的气体扩散电极个数不少于3个;

单个气体扩散电极的面积≥250cm^2;

单个电堆结构的气体扩散电极之间串联。

4.根据权利要求1所述的一种工业化的CO_2的电还原系统,其特征是,CO_2供应系统与阴极进口之间设有温湿度控制系统。

5.一种年处理吨级CO_2的电还原方法,其特征是,步骤为:

a)在电解电堆的阴极侧持续通入CO_2气体,阳极侧持续通入电解质溶液,在电解电堆进行反应;

b)阳极出口的产物重新进入阳极液罐进行循环;

c)阴极出口的产物进入气液分离系统进行气液分离;

d)步骤a)的反应间歇,断电,从阴极入口通入冲洗液进行冲洗,冲洗完成后从阴极入口通入惰性气体进行吹扫,吹扫完成后,继续进行电解反应。

6.根据权利要求5所述的一种工业化的CO_2的电还原方法,其特征是,

步骤a)中通入CO_2气体的温度为50~60℃,湿度为60~700%,流速为500~600sccm。

7.根据权利要求5或6所述的一种年处理吨级CO_2的电还原方法,其特征是,步骤a)中,

电解液为含有K^+、Na^+、Li^+、Cs^+的一种或几种的可溶性金属盐溶液;

电解液的浓度为10mM~100mM;

电解液的流速为500ml/min。

8.根据权利要求5或6所述的一种工业化的CO_2的电还原方法,其特征是,步骤d)中,冲洗液为乙醇:水=90~110vol%。

9.根据权利要求5所述的一种工业化的CO_2的电还原方法,其特征是,

冲洗液流速0~40ml/min;

冲洗时间为3~5min。

10.根据权利要求5所述的一种工业化的CO_2的电还原方法,其特征是,

惰性气体的流速为1500~1800ml/min;

吹扫时间为3~5min。

一种工业化的CO_2的电还原系统及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电-化学能相互转化技术领域,具体涉及一种工业化的CO_2的电还原系统及方法。

背景技术

[0002] 随着节能减碳的逐步深入,可再生能源占比不断增大。可再生能源具有间歇性和波动性,与需求端很难匹配,因此部分地方的弃风弃光现象较为普遍。在双碳目标的背景下,利用可再生电能进行CO_2电解可以在降低碳排放的同时将电能转化为高附加值化学品储存,是可再生能源转化与利用的重要途径,如专利文献CN117355638A。

[0003] 膜电极电解槽能够构筑气、液、固三相界面,提高电解的反应效率,为了提高反应效率,降低电解成本,使CO_2电解更进一步接近商业应用的规模,有必要对膜电极反应器的系统进行放大。然而将其放大以后的装置及系统层面存在很多问题,如稳定性不佳、盐析现象严重、电堆一致性不佳的问题。

发明内容

[0004] 为解决背景技术中提到的对膜电极反应器系统放大造成的稳定性不佳、盐析现象严重以及电堆一致性不佳的问题,本发明提供了一种工业化的CO_2的电还原系统及方法,用膜电极反应器对电解反应进行放大至年吨级,之后通过定期在电解反应间隙对电解电堆进行冲洗、吹扫,解决了由于盐析、电湿润导致循环稳定性差的问题。

[0005] 本发明提供的技术方案为,一种年处理吨级CO_2的电还原系统,包括:

电堆结构,电堆结构上设有四个连通出入口,分别为阴极进口、阴极出口、阳极进口和出口;与阴极进口相连的CO_2供应系统;分别与阳极进口、阳极出口连接的阳极储液系统;与阴极出口相连的气液分离系统;分别与阴极进口、阴极出口连接的清洗系统。

[0006] 本发明提供的一种年处理吨级CO_2的电还原系统,通过使用低浓度电解液定期清洗阴极电极,并通过惰性气体吹扫,解决了电还原CO_2领域盐析、电润湿等现象带来的长循环稳定性较差的问题,实现了该系统长时间稳定运行,同时,使用单片面积不小于250cm^2的长方形极板,其优点在于单个电解槽的活性面积更大,单个小室的产量也会更大。因此能够实现更少的小室堆叠的级数,降低材料和功耗的成本,能够更好的实现电堆的装配和水热管理。

[0007] 作为优选,电堆结构外接可再生能源发电装置。

[0008] 作为优选,可再生能源装置为光伏发电装置、风力发电装置、水力发电装置中的一种或几种。

[0009] 作为优选,阴极进口设有流量控制装置。

[0010] 作为优选,阳极进口设有流量控制装置。

[0011] 作为优选,电堆结构内部设置加热棒。

[0012] 作为优选,阴极出口、阳极出口设置压力控制装置和温度检测装置。

[0013] 进一步地,所述电堆结构上设有端板集流体、气体扩散电极和离子交换膜。

[0014] 进一步地,所述电堆结构不少于4个;每个电堆结构含有的气体扩散电极个数不少于3个;单个气体扩散电极的面积≥250cm^2;单个电堆结构的气体扩散电极之间串联。

[0015] 作为优选,气体扩散电极之间形成的极板流道有平行、单蛇形、多蛇形、网格型其中一种。

[0016] 进一步地,CO_2供应系统与阴极进口之间设有温湿度控制系统。

[0017] 作为优选,CO_2的来源为电厂发电后废弃的CO_2、含高浓度CO_2的废弃和高纯CO_2气体其中的一种。

[0018] 进一步地,一种年处理吨级CO_2的电还原方法,其特征是:

a)在电解电堆的阴极侧持续通入CO_2气体,阳极侧持续通入电解质溶液,在电解电堆进行反应;

b)阳极出口的产物重新进入阳极液罐进行循环;

c)阴极出口的产物进入气液分离系统进行气液分离;

d)步骤a)的反应间歇,断电,从阴极入口通入冲洗液进行冲洗,冲洗完成后从阴极入口通入惰性气体进行吹扫,吹扫完成后,继续进行电解反应。

[0019] 作为优选,惰性气体为氮气。

[0020] 具体地,电堆内发生的反应如下:

阴极:

$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow HCOOH+H_2O$

$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow CO+H_2O$

$2CO_2+8H^++8e^-\rightarrow CH_3COOH+H_2O$

$2CO_2+12H^++12e^-\rightarrow C_2H_5OH+3H_2O$

$2CO_2+12H^++12e^-\rightarrow C_2H_4+4H_2O$

阳极:

$2H_2O\rightarrow O_2+4H^++4e^-$

总反应式:

$xCO_2+nH^++ne^-\rightarrow product+yH_2O$

作为优选,当产物为CO,阴极催化剂为Ag,Au,Zn或其合金、氧化物其中的一种或几种;当产物为HCOOH,阴极催化剂为Pb,In或其合金、氧化物中的一种或几种;当产物为C_{2+},阴极催化剂为Cu_2O/Cu、CuAg合金其中的一种或几种。

[0021] 作为优选,阳极催化剂为IrO_2,Ru/C中的一种或几种。

[0022] 进一步地,步骤a)中通入CO_2气体的温度为50~60℃,湿度为60~70%,流速为500~600sccm。

[0023] 作为优选,步骤a)中通入CO_2气体的温度为55℃,湿度为65%,流速为500sccm。

[0024] 进一步地,步骤a)中,电解液为含有K^+、Na^+、Li^+、Cs^+的一种或几种的可溶性金属盐溶液;电解液的浓度为10mM~100mM;电解液的流速为500-1000ml/min。

[0025] 进一步地,步骤d)中,冲洗液为乙醇:水=90~110vol%。

[0026] 进一步地,冲洗液流速20~40ml/min;冲洗时间为3~5min。

[0027] 进一步地,惰性气体的流速为1500~1800ml/min;吹扫时间为3~5min。

[0028] 进一步地,250cm^{2}长方形极板的尺寸为18.6cm×13.5cm。

[0029] 本发明的有益效果是:

[0030] (1)本发明通过合理的系统设计实现了以电化学的方式年处理吨级规模的CO_2,选用的膜电极反应器易于进行面积放大与堆叠。

[0031] (2)本发明使用单片面积不小于250cm^{2}的长方形极板,其优点在于单个电解槽的活性面积更大,单个小室的产量也更大,因此能够实现更少的小室堆叠的级数,降低材料和功耗的成本,能够更好的实现电堆的装配和水热管理。

[0032] (3)本发明通过使用低浓度的电解液、定期清洗阴极电极、惰性气体吹扫等合理的工艺设计,解决了电还原CO_2领域盐析、电润湿等现象带来的长循环稳定性较差的问题,实现了该系统长时间稳定运行。

[0033] (4)本发明利用可再生能源驱动的电化学装置实现CO_2转化为还原产物,不对系统造成的额外的碳排放负担。

附图说明

[0034] 图1是本发明的一种工艺流程图。

[0035] 图2是电堆结构示意图。

[0036] 附图标记为:1、电堆结构;11、反应电堆;12、阴极进口;13、阴极出口;14、阳极进口;15、阳极出口;16、极板控温装置;111、离子交换膜;112、气体扩散电极;113、流道板;114、端板集流体;2、CO2供应系统;3、阳极储液系统;31、阳极液罐;32、阳极液泵;33、阳极液罐加热器;35、阳极出口换热器;36、电解介质供应源;37、O_2排空系统;4、气液分离系统;41、气液分离泵;42、气液分离罐A;43、换热冷凝器;44、气液分离罐B;45、压缩机;46、耐压储罐;5、清洗系统;51、惰性气体供应源;52;清洗介质供应源;53、清洗液储罐;54、清洗液泵;6、温湿度控制系统;61、去离子水供应源;62、去离子水罐;63、去离子水泵;64、温湿度控制器。

具体实施方式

[0037] 下面结合具体实施例对发明做进一步阐述。下述实施例的说明只是用于帮助理解本发明。应当指出,对于本技术领域的普通人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0038] 总实施例

[0039] 如图1所示,一种年处理吨级CO_2的电还原系统,包括电堆结构1、CO_2供应系统2、阳极储液系统3、气液分离系统4、清洗系统5、温湿度控制系统6。电堆结构1含有反应电堆11,在反应电堆11上有阴极进口12、阴极出口13、阳极进口14和阳极出口15四个交换接口。CO_2供应系统2连接温湿度控制器64后,与阴极进口12相连,电解介质供应源36连接阳极液罐31,阳极液罐31底部通过阳极液泵32与阳极进口14连接,阳极出口15通过阳极出口换热器35重新连接回阳极液罐31中,阳极液罐31的上方安装有O_2排空系统,阳极液罐31配设有阳极液罐加热器33。阴极出口13连接气液分离罐A42,之后依次连接有换热冷凝器43、气液分离罐B、压缩机45和耐压储罐46。清洗系统5包括有惰性气体供应源51、清洗介质供应源52、清洗液储罐53和清洗液泵54,其中惰性气体供应源51连接阴极进口12,清洗介质供应源52连接清洗液储罐53,之后通过清洗液泵54与阴极进口12连接,同时,阴极出口13与清洗液储

罐连接。

[0040] 具体地,本系统含有4个电堆结构,各个电堆结构之间串联。

[0041] 如图2所示,电堆结构11从外到内依次包括有端板集流体114、流道板113、气体扩散电极112和离子交换膜111。

[0042] 具体地,每个电堆结构含有3个气体扩散电极,每个气体扩散电极的面积为250cm^2。

[0043] 根据上述一种年处理吨级CO2的电还原系统进行操作,具体操作方法有以下步骤:

1)准备

高浓度CO_2气体从CO_2供应系统通过温湿度控制器调节至温度55%,湿度65%,后进入电堆结构;电解介质经阳极液罐中加热后,经阳极液泵从阳极进口进入电堆结构。

[0044] 具体地,CO_2的流速为500sccm。

[0045] 具体地,电解质的流速为500ml/min。

[0046] 具体地,电解介质为浓度20mM的$CsHCO_3$,电解介质的流速为500ml/min,温度为55℃。

[0047] 2)电解反应

在电堆结构中的阴阳两端施加电位,对极板两侧进行严格控温,反应过程中温度保持在55℃。

[0048] 具体地,阴极催化剂为碳纸负载的电氧化处理的Ag纳米颗粒。

[0049] 具体地,阳极催化剂为碳纸负载的IrO_2。

[0050] 具体地,催化剂通过超声喷涂法直接负载于碳布为基底的扩散层上。

[0051] 3)产物处理

阳极出口排出的O_2以及电解液通过换热器后所产出的O_2排空,电解质溶液通过阳极液罐重新进入到电堆中进行电解;

阴极出口的产物进入到气液分离罐中并进行气液分离,液体排入废液罐中,气体产物通过换热冷凝再进行一次气液分离后排入压缩机进行储存,当产物为气液混合物时,进行气液分离后的气体产物排入压缩机进行储存,液体产物亦纯化后储存。

[0052] 具体地,当产物仅有气体时,其也需进行气液分离,电润湿效应会带来部分水汽,需要在进入色谱之前提前除去。

[0053] 4)反应间歇

断开极板两端施加的电位并对阴极通入冲洗液进行冲洗,冲洗过程主要是为了冲去气体扩散电极表面可能存在的盐析产生的可溶性盐颗粒,冲洗使用30ml/min的流速,持续时间为3min,冲洗完成后N_2惰性气体进行吹扫N_2流速为1500ml/min,持续时间3min,吹出气体扩撒电极可能残留的液体,使得扩散孔道不被液体堵塞而阻碍反应气体传质。进行该操作时,对阳极电解液也进行一次更换,防止产生的副产物如甲酸等穿梭至阳极而影响反应的选择性。

[0054] 具体地,冲洗液为乙醇:水=100vol%。

[0055] 具体地,每当法拉第效率下降到初始法拉第效率的75%时进行一次步骤4),以保证反应能够稳定高效的持续运行。

[0056] 实施例1

[0057] 一种年处理吨级CO_2的电还原方法,有以下步骤:

1)准备

高浓度CO_2气体从CO_2供应系统通过温湿度控制器调节至温度55℃,湿度65%,后进入电堆结构;电解介质经阳极液罐中加热后,经阳极液泵从阳极进口进入电堆结构。

[0058] 具体地,CO_2的流速为500sccm。

[0059] 具体地,电解质的流速为500ml/min。

[0060] 具体地,电解介质为$CsHCO_3$溶液,浓度为20mM,电解介质的流速为500ml/min。

[0061] 具体地,流道板面积为250cm^2。

[0062] 2)电解反应

在电堆结构中的阴阳两端施加电位,使得电流密度控制在120mA*cm^{-2},对极板两侧进行严格控温,反应过程中温度保持在55℃。

[0063] 电堆结构阴极发生的反应为:

$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow CO+H_2O$

具体地,阴极催化剂为碳纸负载的电氧化处理的Ag纳米颗粒。

[0064] 具体地,阳极催化剂为碳纸负载的IrO_2。

[0065] 具体地,催化剂通过超声喷涂法直接负载于碳布为基底的扩散层上。

[0066] 具体地,离子膜为AEM。

[0067] 3)产物处理

阳极出口排出的O_2以及电解液通过换热器后所产出的O_2排空,电解质溶液通过阳极液罐重新进入到电堆中进行电解;

阴极出口的产物进入到气液分离罐中并进行气液分离,液体排入废液罐中,气体产物通过换热冷凝再进行一次气液分离后排入压缩机进行储存,当产物为气液混合物时,进行气液分离后的气体产物排入压缩机进行储存,液体产物亦纯化后储存。

[0068] 具体地,当产物仅有气体时,其也需进行气液分离,电润湿效应会带来部分水汽,需要在进入色谱之前提前除去。

[0069] 4)反应间歇

断开极板两端施加的电位并对阴极通入冲洗液进行冲洗,冲洗过程主要是为了冲去气体扩散电极表面可能存在的盐析产生的可溶性盐颗粒,冲洗使用30ml/min的流速,持续时间为3min,冲洗完成后N_2惰性气体进行吹扫N_2流速为1500ml/min,持续时间3min,吹出气体扩撒电极可能残留的液体,使得扩散孔道不被液体堵塞而阻碍反应气体传质。进行该操作时,对阳极电解液也进行一次更换,防止产生的副产物如甲酸等穿梭至阳极而影响反应的选择性。

[0070] 具体地,冲洗液为乙醇:水=100vol%。

[0071] 具体地,每当法拉第效率下降到初始法拉第效率的75%时进行一次步骤4),以保证反应能够稳定高效的持续运行。

[0072] 表1产物为CO时膜电极反应器内CO_2电催化反应活性和选择性稳定性随时间的变化

时间/s	10800	21600	43200	86400（活化）	86700	129600	172800（活化）	173000	259200（活化）	259800
电压/V	16.5	16.9	17.6	18.5	16.4	17.1	18.2	16.7	18.9	17.1
CO 法拉第效率/%	92	87	75	72	90	85	70	89	65	82
H_2 法拉第效率/%	5	7	18	20	6	8	24	7	32	25

对比例1

[0073] 本对比例与实施例1的区别仅在于,本对比例没有进行实施例1中的步骤4),其余过程均与实施例1相同,具体步骤为:

1)准备高浓度CO_2气体从CO_2供应系统通过温湿度控制器调节至温度55℃,湿度65%,后进入电堆结构;电解介质经阳极液罐中加热后,经阳极液泵从阳极进口进入电堆结构。

[0074] 具体地,CO_2的流速为500sccm。

[0075] 具体地,电解介质为浓度20mM的$CsHCO_3$溶液,电解介质的流速为500ml/min,温度为55℃。

[0076] 2)电解反应在电堆结构中的阴阳两端施加电位,使得电流密度控制在120mA*cm^{-2},对极板两侧进行严格控温,反应过程中温度保持在55℃。

[0077] 电堆结构阴极发生的反应为:

$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow CO+H_2O$

具体地,阴极催化剂为碳纸负载的电氧化处理的Ag纳米颗粒。

[0078] 具体地,阳极催化剂为碳纸负载的IrO_2。

[0079] 具体地,催化剂通过超声喷涂法直接负载于碳布为基底的扩散层上。

[0080] 具体地,离子膜为AEM。

[0081] 具体地,流道板面积为250cm^2。

[0082] 3)产物处理阳极出口排出的O_2以及电解液通过换热器后所产出的O_2排空,电解质溶液通过阳极液罐重新进入到电堆中进行电解;

阴极出口的产物进入到气液分离罐中并进行气液分离,液体排入废液罐中,气体产物通过换热冷凝再进行一次气液分离后排入压缩机进行储存,当产物为气液混合物时,进行气液分离后的气体产物排入压缩机进行储存,液体产物亦纯化后储存。

[0083] 具体地,当产物仅有气体时,其也需进行气液分离,电润湿效应会带来部分水汽,需要在进入色谱之前提前除去。

[0084] 表2对电堆阴极进行清洗对于CO的法拉第效率的影响

	是否对电堆阴极进行清洗	法拉第效率%		
		86700s	173000s	259800s
实施例 1	是	90	89	82
对比例 1	否	72	56	43

由表2的数据可以得出,在反应间隙没有对电堆阴极进行清洗(对比例1),最后检测出的CO的法拉第效率与当法拉第效率下降到初始法拉第效率的75%时对电堆阴极进行清洗时,数据下降明显,推测原因为:冲洗液能够冲去气体扩散电极表面可能存在的盐析产生的可溶性盐颗粒,之后吹入惰性气体能吹出气体扩撒电极可能残留的液体,使得扩散孔

道不被液体堵塞而阻碍反应气体传质,从而使系统的法拉第效率保持在高水平状态,来保证反应能够稳定高效的持续运行。

[0085] 对比例2

[0086] 本对比例与实施例1的区别仅在于,本对比例中的流道板为面积为250cm^2的正方形极板,其余步骤均与实施例1相同,具体步骤为:

1)准备

高浓度CO_2气体从CO_2供应系统通过温湿度控制器调节至温度55℃,湿度65%,后进入电堆结构;电解介质经阳极液罐中加热后,经阳极液泵从阳极进口进入电堆结构。

[0087] 具体地,CO_2的流速为500sccm。

[0088] 具体地,电解介质为浓度为20mM的$CsHCO_3$溶液,电解质的流速为500ml/min,温度维持55℃。

[0089] 具体地,流道板为250cm^2的正方形极板。

[0090] 2)电解反应

在电堆结构中的阴阳两端施加电位,使得电流密度控制在120mA*cm^{-2},对极板两侧进行严格控温,反应过程中温度保持在55℃。

[0091] 电堆结构阴极发生的反应为:

$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow CO+H_2O$

具体地,阴极催化剂为碳纸负载的电氧化处理的Ag纳米颗粒。

[0092] 具体地,阳极催化剂为碳纸负载的IrO_2。

[0093] 具体地,催化剂通过超声喷涂法直接负载于碳布为基底的扩散层上。

[0094] 具体地,离子膜为AEM。

[0095] 3)产物处理

阳极出口排出的O_2以及电解液通过换热器后所产出的O_2排空,电解质溶液通过阳极液罐重新进入到电堆中进行电解;

阴极出口的产物进入到气液分离罐中并进行气液分离,液体排入废液罐中,气体产物通过换热冷凝再进行一次气液分离后排入压缩机进行储存,当产物为气液混合物时,进行气液分离后的气体产物排入压缩机进行储存,液体产物亦纯化后储存。

[0096] 具体地,当产物仅有气体时,其也需进行气液分离,电润湿效应会带来部分水汽,需要在进入色谱之前提前除去。

[0097] 4)反应间歇

断开极板两端施加的电位并对阴极通入冲洗液进行冲洗,冲洗过程主要是为了冲去气体扩散电极表面可能存在的盐析产生的可溶性盐颗粒,冲洗使用30ml/min的流速,持续时间为3min,冲洗完成后N_2惰性气体进行吹扫N_2流速为1500ml/min,持续时间3min,吹出气体扩撒电极可能残留的液体,使得扩散孔道不被液体堵塞而阻碍反应气体传质。进行该操作时,对阳极电解液也进行一次更换,防止产生的副产物如甲酸等穿梭至阳极而影响反应的选择性。

[0098] 具体地,冲洗液为乙醇:水=100vol%。

[0099] 具体地,每当法拉第效率下降到初始法拉第效率的75%时进行一次步骤4),以保证反应能够稳定高效的持续运行。

[0100] 表3流道板形状对CO法拉第效率的影响

	流道板形状	法拉第效率%		
		86700s	173000s	259800s
实施例1	长方形	90	89	82
对比例2	正方形	83	75	68

由表3的数据可以得出,相同的流道板面积下,使用正方形流道板(对比例2)时法拉第效率明显低于长方形流道板,推测原因为:长方形流道板的传质比正方形好,反应物分布均匀,同时,正方形极板的密封性较差。

[0101] 对比例3

[0102] 本对比例与实施例1的区别仅在于步骤2)中,电解质的浓度为2mM,其余过程均与实施例1相同,具体步骤为:

1)准备

高浓度CO_2气体从CO_2供应系统通过温湿度控制器调节至温度,湿度,后进入电堆结构;电解介质经阳极液罐中加热后,经阳极液泵从阳极进口进入电堆结构。

[0103] 具体地,CO_2的流速为500sccm。

[0104] 具体地,电解介质为浓度2mM的$CsHCO_3$溶液,流速为500ml/min,温度为55℃。

[0105] 具体地,流道板面积为250cm^2。

[0106] 2)电解反应

在电堆结构中的阴阳两端施加电位,使得电流密度控制在120mA*cm^{-2},对极板两侧进行严格控温,反应过程中温度保持在55℃。

[0107] 电堆结构阴极发生的反应为:

$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow CO+H_2O$

具体地,阴极催化剂为碳纸负载的电氧化处理的Ag纳米颗粒。

[0108] 具体地,阳极催化剂为碳纸负载的IrO_2。

[0109] 具体地,催化剂通过超声喷涂法直接负载于碳布为基底的扩散层上。

[0110] 具体地,离子膜为AEM。

[0111] 3)产物处理

阳极出口排出的O_2以及电解液通过换热器后所产出的O_2排空,电解质溶液通过阳极液罐重新进入到电堆中进行电解;

阴极出口的产物进入到气液分离罐中并进行气液分离,液体排入废液罐中,气体产物通过换热冷凝再进行一次气液分离后排入压缩机进行储存,当产物为气液混合物时,进行气液分离后的气体产物排入压缩机进行储存,液体产物亦纯化后储存。

[0112] 具体地,当产物仅有气体时,其也需进行气液分离,电润湿效应会带来部分水汽,需要在进入色谱之前提前除去。

[0113] 4)反应间歇

断开极板两端施加的电位并对阴极通入冲洗液进行冲洗,冲洗过程主要是为了冲去气体扩散电极表面可能存在的盐析产生的可溶性盐颗粒,冲洗使用30ml/min的流速,持续时间为3min,冲洗完成后N_2惰性气体进行吹扫N_2流速为1500ml/min,持续时间3min,吹出气体扩撒电极可能残留的液体,使得扩散孔道不被液体堵塞而阻碍反应气体传质。进行该

操作时,对阳极电解液也进行一次更换,防止产生的副产物如甲酸等穿梭至阳极而影响反应的选择性。

[0114] 具体地,冲洗液为乙醇:水=100vol%。

[0115] 具体地,每当法拉第效率下降到初始法拉第效率的75%时进行一次步骤4),以保证反应能够稳定高效的持续运行。

[0116] 对比例4

[0117] 本对比例与实施例1的区别仅在于,步骤1)中,电解质的浓度为200mM,其余过程均与实施例1相同,具体步骤为:

1)准备

高浓度CO_2气体从CO_2供应系统通过温湿度控制器调节至温度55℃,湿度65%,后进入电堆结构;电解介质经阳极液罐中加热后,经阳极液泵从阳极进口进入电堆结构。

[0118] 具体地,CO_2的流速为500sccm。

[0119] 具体地,电解介质为浓度200mM的$CsHCO_3$溶液,电解介质的流速为500ml/min,温度为55℃。

[0120] 具体地,流道板面积为250cm^2。

[0121] 2)电解反应

在电堆结构中的阴阳两端施加电位,使得电流密度控制在120mA*cm^{-2},对极板两侧进行严格控温,反应过程中温度保持在55℃。

[0122] 电堆结构阴极发生的反应为:

$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow CO+H_2O$

具体地,阴极催化剂为碳纸负载的电氧化处理的Ag纳米颗粒。

[0123] 具体地,阳极催化剂为碳纸负载的IrO_2。

[0124] 具体地,催化剂通过超声喷涂法直接负载于碳布为基底的扩散层上。

[0125] 具体地,离子膜为AEM。

[0126] 3)产物处理

阳极出口排出的O_2以及电解液通过换热器后所产出的O_2排空,电解质溶液通过阳极液罐重新进入到电堆中进行电解;

阴极出口的产物进入到气液分离罐中并进行气液分离,液体排入废液罐中,气体产物通过换热冷凝再进行一次气液分离后排入压缩机进行储存,当产物为气液混合物时,进行气液分离后的气体产物排入压缩机进行储存,液体产物亦纯化后储存。

[0127] 具体地,当产物仅有气体时,其也需进行气液分离,电润湿效应会带来部分水汽,需要在进入色谱之前提前除去。

[0128] 4)反应间歇

断开极板两端施加的电位并对阴极通入冲洗液进行冲洗,冲洗过程主要是为了冲去气体扩散电极表面可能存在的盐析产生的可溶性盐颗粒,冲洗使用30ml/min的流速,持续时间为3min,冲洗完成后N_2惰性气体进行吹扫N_2流速为1500ml/min,持续时间3min,吹出气体扩撒电极可能残留的液体,使得扩散孔道不被液体堵塞而阻碍反应气体传质。进行该操作时,对阳极电解液也进行一次更换,防止产生的副产物如甲酸等穿梭至阳极而影响反应的选择性。

[0129] 具体地,冲洗液为乙醇:水=100vol%。

[0130] 具体地,每当法拉第效率下降到初始法拉第效率的75%时进行一次步骤4),以保证反应能够稳定高效的持续运行。

[0131] 表4电解质浓度对CO法拉第效率的影响

	电解质浓度/mM	法拉第效率%		
		86700s	173000s	259800s
实施例1	20mM	90	89	82
对比例3	2mM	45	32	26
对比例4	200mM	82	67	46

由表4数据,我们可以得出,电解质的浓度太小(对比例3)或电解质浓度太大(对比例4)均会使得法拉第效率降低,推测原因为:点截止哦浓度太高或太低,均会导致电解液的导电能力降低,影响效率。

[0132] 对比例5

[0133] 本对比例与实施例1的区别仅在于,本对比例中冲洗液的冲洗时间为30s,其余过程与实施例相同,具体步骤为:

1)准备

高浓度CO_2气体从CO_2供应系统通过温湿度控制器调节至温度55℃,湿度65%,后进入电堆结构;电解介质经阳极液罐中加热后,经阳极液泵从阳极进口进入电堆结构。

[0134] 具体地,CO_2的流速为500sccm。

[0135] 具体地,电解质的流速为500ml/min。

[0136] 具体地,电解介质为$CsHCO_3$溶液,浓度为20mM,电解介质的流速为500ml/min。

[0137] 具体地,流道板面积为250cm^2。

[0138] 2)电解反应

在电堆结构中的阴阳两端施加电位,使得电流密度控制在120mA*cm^{-2},对极板两侧进行严格控温,反应过程中温度保持在55℃。

[0139] 电堆结构阴极发生的反应为:

$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow CO+H_2O$

具体地,阴极催化剂为碳纸负载的电氧化处理的Ag纳米颗粒。

[0140] 具体地,阳极催化剂为碳纸负载的IrO_2。

[0141] 具体地,催化剂通过超声喷涂法直接负载于碳布为基底的扩散层上。

[0142] 具体地,离子膜为AEM。

[0143] 3)产物处理

阳极出口排出的O_2以及电解液通过换热器后所产出的O_2排空,电解质溶液通过阳极液罐重新进入到电堆中进行电解;

阴极出口的产物进入到气液分离罐中并进行气液分离,液体排入废液罐中,气体产物通过换热冷凝再进行一次气液分离后排入压缩机进行储存,当产物为气液混合物时,进行气液分离后的气体产物排入压缩机进行储存,液体产物亦纯化后储存。

[0144] 具体地,当产物仅有气体时,其也需进行气液分离,电润湿效应会带来部分水汽,需要在进入色谱之前提前除去。

[0145] 4)反应间歇

断开极板两端施加的电位并对阴极通入冲洗液进行冲洗,冲洗过程主要是为了冲去气体扩散电极表面可能存在的盐析产生的可溶性盐颗粒,冲洗使用30ml/min的流速,持续时间为30s,冲洗完成后N_2惰性气体进行吹扫N_2流速为1500ml/min,持续时间3min,吹出气体扩撒电极可能残留的液体,使得扩散孔道不被液体堵塞而阻碍反应气体传质。进行该操作时,对阳极电解液也进行一次更换,防止产生的副产物如甲酸等穿梭至阳极而影响反应的选择性。

[0146] 具体地,冲洗液为乙醇:水=100vol%。

[0147] 具体地,每当法拉第效率下降到初始法拉第效率的75%时进行一次步骤4),以保证反应能够稳定高效的持续运行。

[0148] 对比例6

[0149] 本对比例与实施例1的区别仅在于,本对比例中冲洗液的冲洗时间为10min,其余过程与实施例1相同,具体步骤为:

一种年处理吨级CO_2的电还原方法,有以下步骤:

1)准备

高浓度CO_2气体从CO_2供应系统通过温湿度控制器调节至温度55℃,湿度65%,后进入电堆结构;电解介质经阳极液罐中加热后,经阳极液泵从阳极进口进入电堆结构。

[0150] 具体地,CO_2的流速为500sccm。

[0151] 具体地,电解质的流速为500ml/min。

[0152] 具体地,电解介质为$CsHCO_3$溶液,浓度为20mM,电解介质的流速为500ml/min。

[0153] 具体地,流道板面积为250cm^2。

[0154] 2)电解反应

在电堆结构中的阴阳两端施加电位,使得电流密度控制在120mA*cm^{-2},对极板两侧进行严格控温,反应过程中温度保持在55℃。

[0155] 电堆结构阴极发生的反应为:

$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow CO+H_2O$

具体地,阴极催化剂为碳纸负载的电氧化处理的Ag纳米颗粒。

[0156] 具体地,阳极催化剂为碳纸负载的IrO_2。

[0157] 具体地,催化剂通过超声喷涂法直接负载于碳布为基底的扩散层上。

[0158] 具体地,离子膜为AEM。

[0159] 3)产物处理

阳极出口排出的O_2以及电解液通过换热器后所产出的O_2排空,电解质溶液通过阳极液罐重新进入到电堆中进行电解;

阴极出口的产物进入到气液分离罐中并进行气液分离,液体排入废液罐中,气体产物通过换热冷凝再进行一次气液分离后排入压缩机进行储存,当产物为气液混合物时,进行气液分离后的气体产物排入压缩机进行储存,液体产物亦纯化后储存。

[0160] 具体地,当产物仅有气体时,其也需进行气液分离,电润湿效应会带来部分水汽,需要在进入色谱之前提前除去。

[0161] 4)反应间歇

断开极板两端施加的电位并对阴极通入冲洗液进行冲洗,冲洗过程主要是为了冲

去气体扩散电极表面可能存在的盐析产生的可溶性盐颗粒,冲洗使用30ml/min的流速,持续时间为30s,冲洗完成后N_2惰性气体进行吹扫N_2流速为1500ml/min,持续时间10min,吹出气体扩撒电极可能残留的液体,使得扩散孔道不被液体堵塞而阻碍反应气体传质。进行该操作时,对阳极电解液也进行一次更换,防止产生的副产物如甲酸等穿梭至阳极而影响反应的选择性。

[0162] 具体地,冲洗液为乙醇:水=100vol%。

[0163] 具体地,每当法拉第效率下降到初始法拉第效率的75%时进行一次步骤4),以保证反应能够稳定高效的持续运行。

[0164] 表5冲洗时间对CO法拉第效率的影响

	冲洗时间	法拉第效率%		
		86700s	173000s	259800s
实施例 1	3min	90	89	82
对比例 5	30s	85	76	67
对比例 6	10min	82	74	62

由表5中的数据我们可以得出,对电堆阴极的清洗时间过短(对比例5),会导致清洗时间不彻底,造成电堆阴极因盐析堆积产生的可溶性颗粒没有完全去除;对电堆阴极的清洗时间过长(对比例6)则时间成本太大,不利于企业效益。

[0165] 实施例2

[0166] 1)准备

高浓度CO_2气体从CO_2供应系统通过温湿度控制器调节至温度55℃,湿度65%,后进入电堆结构;电解介质经阳极液罐中加热后,经阳极液泵从阳极进口进入电堆结构。

[0167] 具体地,CO_2的流速为500sccm。

[0168] 具体地,电解介质为浓度为20mM的$CsHCO_3$溶液,电解质的流速为500ml/min。

[0169] ,温度为55℃。

[0170] 2)电解反应

在电堆结构中的阴阳两端施加电位,使得电流密度控制在120mA*cm^{-2},对极板两侧进行严格控温,反应过程中温度保持在55℃。

[0171] 电堆结构阴极发生的反应为:

$$CO_2+2H^++2e^-\rightarrow HCOOH+H_2O$$

具体地,阴极催化剂为碳纸负载的$Bi/Bi_2O_2CO_3$/BiOI等具有甲酸还原活性的化合物。

[0172] 具体地,阳极催化剂为NiFoam。

[0173] 具体地,催化剂通过超声喷涂法直接负载于碳布为基底的扩散层上。

[0174] 具体地,离子膜为PEM。

[0175] 3)产物处理

阳极出口排出的O_2以及电解液通过换热器后所产出的O_2排空,电解质溶液通过阳极液罐重新进入到电堆中进行电解;

阴极出口的产物进入到气液分离罐中并进行气液分离,液体排入废液罐中,气体产物通过换热冷凝再进行一次气液分离后排入压缩机进行储存,当产物为气液混合物时,进行气液分离后的气体产物排入压缩机进行储存,液体产物亦纯化后储存。

[0176] 具体地,当产物仅有气体时,其也需进行气液分离,电润湿效应会带来部分水汽,需要在进入色谱之前提前除去。

[0177] 4)反应间歇

断开极板两端施加的电位并对阴极通入冲洗液进行冲洗,冲洗过程主要是为了冲去气体扩散电极表面可能存在的盐析产生的可溶性盐颗粒,冲洗使用30ml/min的流速,持续时间为3min,冲洗完成后N_2惰性气体进行吹扫N_2流速为1500ml/min,持续时间3min,吹出气体扩撒电极可能残留的液体,使得扩散孔道不被液体堵塞而阻碍反应气体传质。进行该操作时,对阳极电解液也进行一次更换,防止产生的副产物如甲酸等穿梭至阳极而影响反应的选择性。

[0178] 具体地,冲洗液为乙醇:水=100vol%。

[0179] 具体地,每当法拉第效率下降到初始法拉第效率的75%时进行一次步骤4),以保证反应能够稳定高效的持续运行。

[0180] 实施例3

[0181] 1)准备

高浓度CO_2气体从CO_2供应系统通过温湿度控制器调节至温度55℃,湿度65%,后进入电堆结构;电解介质经阳极液罐中加热后,经阳极液泵从阳极进口进入电堆结构。

[0182] 具体地,CO_2的流速为500sccm。

[0183] 具体地,电解介质为浓度20mM的$CsHCO_3$溶液,流速为500ml/min,温度为55℃。

[0184] 2)电解反应

在电堆结构中的阴阳两端施加电位,使得电流密度控制在120mA*cm^{-2},对极板两侧进行严格控温,反应过程中温度保持在55℃。

[0185] 电堆结构阴极发生的反应为:

$$2CO_2+12H^++12e^-\rightarrow C_2H_5OH+3H_2O$$

具体地,阴极催化剂为碳纸负载的Cu基催化剂等具有C_{2+}还原活性的化合物。

[0186] 具体地,阳极催化剂为碳纸负载的IrO_2催化剂。

[0187] 具体地,催化剂通过超声喷涂法直接负载于碳布为基底的扩散层上。

[0188] 具体地,离子膜为AEM。

[0189] 3)产物处理

阳极出口排出的O_2以及电解液通过换热器后所产出的O_2排空,电解质溶液通过阳极液罐重新进入到电堆中进行电解;

阴极出口的产物进入到气液分离罐中并进行气液分离,液体排入废液罐中,气体产物通过换热冷凝再进行一次气液分离后排入压缩机进行储存,当产物为气液混合物时,进行气液分离后的气体产物排入压缩机进行储存,液体产物亦纯化后储存。

[0190] 具体地,当产物仅有气体时,其也需进行气液分离,电润湿效应会带来部分水汽,需要在进入色谱之前提前除去。

[0191] 4)反应间歇

断开极板两端施加的电位并对阴极通入冲洗液进行冲洗,冲洗过程主要是为了冲去气体扩散电极表面可能存在的盐析产生的可溶性盐颗粒,冲洗使用30ml/min的流速,持续时间为3min,冲洗完成后N_2惰性气体进行吹扫N_2流速为1500ml/min,持续时间3min,吹出

气体扩撒电极可能残留的液体,使得扩散孔道不被液体堵塞而阻碍反应气体传质。进行该操作时,对阳极电解液也进行一次更换,防止产生的副产物如甲酸等穿梭至阳极而影响反应的选择性。

[0192] 具体地,冲洗液为乙醇:水=100vol%。

[0193] 具体地,每当法拉第效率下降到初始法拉第效率的75%时进行一次步骤4),以保证反应能够稳定高效的持续运行。

[0194] 本发明中所用原料、设备,若无特别说明,均为本领域的常用原料、设备;本发明中所用方法,若无特别说明,均为本领域的常规方法。

[0195] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制,凡是根据本发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变换,均仍属于本发明技术方案的保护范围。

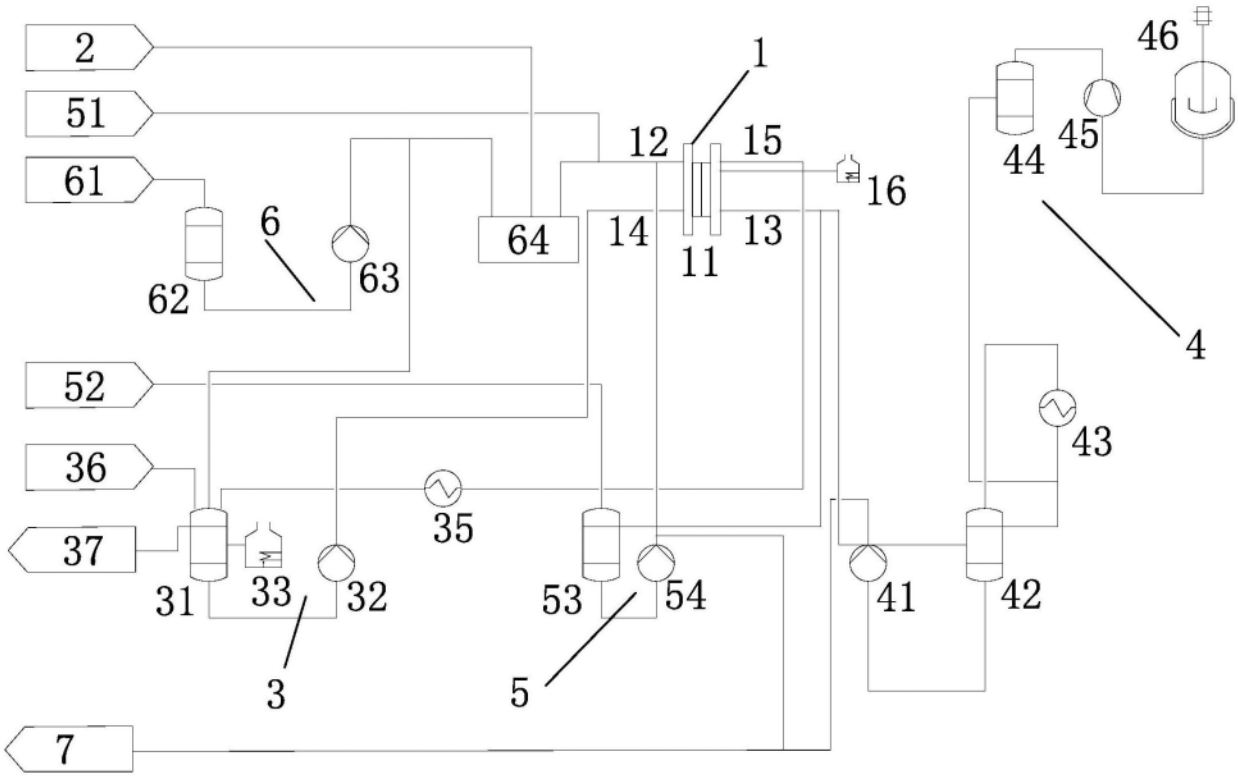

2
51
61
62
6
63
64
1
12
15
14
11
13
16
46
45
44
4
52
36
37
31
33
32
35
53
54
41
42
43
3
5
7

图1

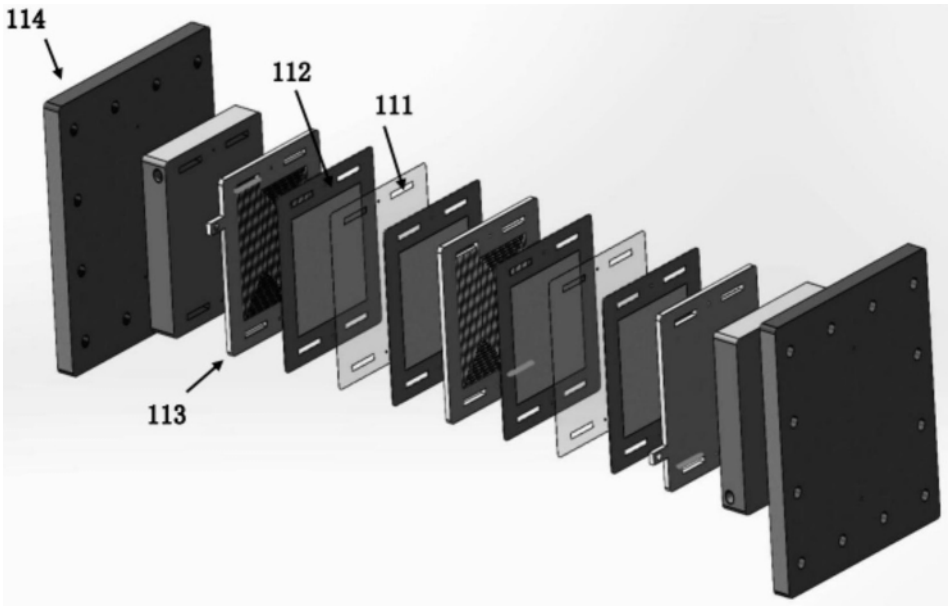

114
112
111
113

图2