

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2023年3月16日 (16.03.2023)



(10) 国际公布号  
**WO 2023/035491 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
C07C 51/00 (2006.01) C25B 1/04 (2021.01)  
C07C 53/02 (2006.01) B01D 53/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/140576
- (22) 国际申请日: 2021年12月22日 (22.12.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202111065743.3 2021年9月10日 (10.09.2021) CN
- (71) 申请人: 中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司 (HUANENG CLEAN ENERGY RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国北京市昌平区北七家镇未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。

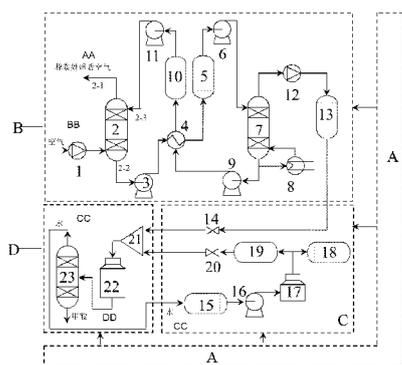
- (72) 发明人: 王焕君(WANG, Huanjun); 中国北京市昌平区北七家镇未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 刘蓉(LIU, Rong); 中国北京市昌平区北七家镇未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 郭东方(GUO, Dongfang); 中国北京市昌平区北七家镇未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 刘练波(LIU, Lianbo); 中国北京市昌平区北七家镇未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 范金航(FAN, Jinhang); 中国北京市昌平区北七家镇未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。 赵磊(ZHAO, Lei); 中国北京市昌平区北七家镇未来科技城华能人才创新创业基地实验楼A楼, Beijing 102209 (CN)。

(54) Title: RENEWABLE-ENERGY-DRIVEN SYSTEM AND METHOD FOR SYNTHESIZING FORMIC ACID BY MEANS OF CARBON DIOXIDE HYDROGENATION

(54) 发明名称: 一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统及方法

(57) Abstract: The present application belongs to the technical field of renewable energy utilization and greenhouse gas emission reduction, and specifically relates to a renewable-energy-driven system and method for synthesizing formic acid by means of carbon dioxide hydrogenation. The system comprises a carbon dioxide capture apparatus, a hydrogen production apparatus, a formic acid synthesis apparatus and a renewable energy power generation apparatus. By means of cooperation among the apparatuses, the system can directly use carbon dioxide in the air and surplus electric energy of the renewable energy power generation apparatus to synthesize high-energy formic acid, such that serious waste of renewable energy in the troughs of electricity consumption is reduced, so as to solve the problem of electricity curtailment of renewable energy, and the content of carbon dioxide greenhouse gas in the air is also reduced. In addition, resource utilization of the carbon dioxide gas is further realized, the high-energy compound formic acid is obtained, and the transportation cost of raw materials is reduced.

(57) 摘要: 本申请属于可再生能源利用以及温室气体减排技术领域, 具体涉及一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统及方法。该系统包括二氧化碳捕集装置、制氢装置、甲酸合成装置和可再生能源发电装置, 该系统通过各个装置间的配合作用可以直接利用空气中的二氧化碳和可再生能源发电装置过剩的电能合成高能量甲酸, 既减少了可再生能源在用电低谷浪费严重的现象, 解决了可再生能源的弃电问题, 又降低了空气中温室气体二氧化碳的含量, 同时还实现了二氧化碳气体的资源化利用, 得到了高能量化合物甲酸, 节省了原料的运输成本。



AA Decarbonized air  
BB Air  
CC Water  
DD Formic acid



WO 2023/035491 A1

(74) 代理人: 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 (SUNSHINE INTELLECTUAL PROPERTY INTERNATIONAL CO., LTD); 中国北京市海淀区海淀南路甲21号中关村知识产权大厦A座5层503, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

## 一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统及方法

### 交叉引用

本申请要求在 2021 年 9 月 10 日提交中国专利局、申请号为 202111065743.3、发明名称为“一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统及方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

### 技术领域

本申请属于可再生能源利用以及温室气体减排技术领域，具体涉及一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统及方法。

### 背景技术

火电厂是我国重要的电力生产场所，每年贡献了 70% 以上的发电量。在生产电力的同时，化石燃料的燃烧产生了大量的二氧化碳，加速了全球变暖的进程，对全球生态环境带来了显著的影响。一方面，为了减少二氧化碳的排放，优化能源结构，业内人士开展了光伏、风电等可再生新能源发电工程实践。但风电或光伏发电这些间歇性可再生能源具有较强的不确定性和波动性，存在调峰难、并网困难的问题。以风电为例，在用电负荷低谷时段风能发电量较大，“弃风”现象突出，造成风资源浪费；而在用电负荷高峰时段，存在电力供给不足的现象。

另一方面，发电行业和化石燃料燃烧等领域造成空气中  $\text{CO}_2$  的含量日益增多。 $\text{CO}_2$  是一种储量丰富、安全的可再生碳资源，通过化学转化可以实现  $\text{CO}_2$  的资源化利用，将  $\text{CO}_2$  变废为宝，实现高价值化利用不仅可以固定二氧化碳，减少空气  $\text{CO}_2$  含量，还可以获得高附加值的能源、材料。因此，如何将  $\text{CO}_2$  这

一温室气体转化为有价值的清洁能源成为研究热点之一。除了火电厂电力行业及工业等固定点源排放的 CO<sub>2</sub> 外，还有接近 50% 分布源排放的 CO<sub>2</sub>，这些 CO<sub>2</sub> 广泛分散在空气中，存量高，如何实现对空气中二氧化碳进行回收，缓解温室效应也成为业内人士急需解决的难点之一。

在利用二氧化碳的各种反应路线中，催化加氢在实验室基础研究和化工产业中得到了广泛的关注和发展。甲酸用途广泛，是基本的有机化工原料之一，在医药、农药、制革和化学等行业应用较多；此外，二氧化碳加氢制甲酸在理论上可以实现 100% 原子利用率，如何利用可再生能源产生的电能和空气中的二氧化碳制得甲酸成为当前研究难点。

## 发明内容

因此，本申请要解决的技术问题在于克服现有技术中可再生能源在用电低谷浪费严重，空气中二氧化碳存量高、造成温室效应等缺陷，从而提供了一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统及方法。

为此，本申请提供了以下技术方案，

本申请提供了一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统，包括，  
可再生能源发电装置；

二氧化碳捕集装置，直接捕集空气中的二氧化碳；

制氢装置，用于电解水制取氢气和氧气；

甲酸合成装置，分别与二氧化碳捕集装置和制氢装置连通，利用可再生能源发电装置生产的电能、二氧化碳捕集装置捕集的二氧化碳以及制氢装置制取的氢气合成甲酸。

所述可再生能源发电装置与所述二氧化碳捕集装置连通，为二氧化碳捕集装置提供电能；和/或，

所述可再生能源发电装置与所述制氢装置连通，为制氢装置提供电能。

所述甲酸合成装置包括，气体混合单元，来自二氧化碳捕集装置的二氧化碳和制氢装置的氢气混合均匀，形成混合气体；

甲酸合成单元，与所述气体混合单元连通，二氧化碳和氢气的混合气体进入甲酸合成单元，反应后得到甲酸和水的混合液；

甲酸分离单元，与所述甲酸合成单元连通，用于分离甲酸和水的混合液，得到甲酸。

所述二氧化碳捕集装置包括，CO<sub>2</sub>吸收单元，内设置有多孔液体喷淋口，所述多孔液体喷淋口用于喷淋多孔液体，捕集空气中的二氧化碳；

CO<sub>2</sub>再生单元，与所述CO<sub>2</sub>吸收单元连通，来自CO<sub>2</sub>吸收单元的富液与来自CO<sub>2</sub>再生单元的贫液换热，换热后的贫液进入CO<sub>2</sub>吸收单元捕集空气中的二氧化碳，换热后的富液进入CO<sub>2</sub>再生单元中进行再生，得到贫液和二氧化碳，贫液循环至CO<sub>2</sub>吸收单元中再利用，二氧化碳进入CO<sub>2</sub>储存单元储存，备用；

CO<sub>2</sub>储存单元，分别与所述CO<sub>2</sub>再生单元和所述甲酸合成装置连通，用于储存CO<sub>2</sub>再生单元再生的二氧化碳和为甲酸合成装置提供二氧化碳。

所述制氢装置包括，电解水制氢单元，用于电解水得到氢气和氧气；

氢气储存单元，与所述电解水制氢单元连通，用于储存氢气和为甲酸合成装置提供氢气。

所述系统还包括PLC可编程控制器；

所述PLC可编程控制器与二氧化碳捕集装置连接，以调整二氧化碳的捕集速率和再生速率；和/或，

所述PLC可编程控制器与制氢装置连接，以调整电解水制取氢气的速率；和/或，

所述PLC可编程控制器与甲酸合成装置连接，以调整合成甲酸的速率。

本申请还提供了一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的方法，采用上述系统，该方法具体步骤包括，二氧化碳和氢气在催化剂和碱性溶液的作用下合成甲酸。

所述催化剂为负载型催化剂，包括载体和活性中心；所述负载型催化剂中活性中心的负载量小于 0.5wt%；

所述载体为二氧化硅、碳材料、分子筛、水滑石和介孔氧化铝中的至少一种；

所述活性中心为贵金属单原子；贵金属氮原子为 Au、Pd、Ru 和 Rh 中的至少一种。

所述碱性溶液为碳酸氢钠水溶液，碳酸氢钠水溶液的浓度为 1-1.5mol/L；

所述催化剂质量与碱性溶液体积的比例为 1-1.5g:100ml。

所述多孔液体包括 ZIF-8，还包括乙二醇、2-甲基咪唑和聚二甲基硅氧烷中的至少一种；

可选地，所述多孔液体包括 ZIF-8、乙二醇和 2-甲基咪唑；或，所述多孔液体包括 ZIF-8 和聚二甲基硅氧烷；

可选地，所述多孔液体中 ZIF-8 的质量分数为 10-20%。

多孔液体吸收二氧化碳后称为富液；二氧化碳从富液中解析后称为贫液。

ZIF-8 是一种金属有机骨架化合物 (MOFs)，是沸石咪唑酯骨架材料的一种。

本申请技术方案，具有如下优点：

1. 本申请提供的可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统，该系统包括二氧化碳捕集装置、制氢装置、甲酸合成装置和可再生能源发电装置，该系统通过各个装置间的配合作用可以直接利用空气中的二氧化碳和可再生能源

发电装置过剩的电合成高能量甲酸，既减少了可再生能源在用电低谷浪费严重的现象，解决了可再生能源的弃电问题，又降低了空气中温室气体二氧化碳的含量，同时还实现了二氧化碳气体的资源化利用，得到了高能量化合物甲酸，节省了原料的运输成本。

该系统可实现灵活运行，当有弃电时系统运行，无弃电时也可以停止运行，根据可再生能源供电情况可以及时调整工作状态，且该系统安装受地点约束限制较少，适用于有可再生能源发电的多种场所。

2.本申请提供的可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统，二氧化碳捕集装置和制氢装置可以利用可再生能源产生的电能得到二氧化碳和氢气，进一步解决了可再生能源的弃电问题，在开发利用过程中对环境影响较小，且在捕碳过程中不会产生附加的二氧化碳，可以有效缓解温室效应。

本申请系统中捕碳的吸收、解析，电解制氢和甲酸合成等各个环节独立控制，有利于提高集成系统接受波动性的能力。

3.本申请提供的可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统，通过PLC可编程控制器可以实现对二氧化碳捕集速率、再生速率，电解水制取氢气的速率以及合成甲酸的速率进行调整，根据可再生能源发电装置提供的电力情况及时调整合成甲酸速率，以协助电力系统保持平衡，使合成甲酸的过程与可再生能源发电装置电力波动能在合适的时间尺度内可以良好的匹配。

4.本申请提供的可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的调峰方法，该方法利用本申请系统可以制得甲酸，该方法节能环保，既消纳了可再生能源发电装置产生的弃电，又可以利用空气中的二氧化碳，有效解决了空气中二氧化碳存量高的问题。

本申请采用特定的催化剂和碱性溶液下可以直接合成甲酸，克服了现有技术中因二氧化碳稳定、自由能高，难以合成甲酸的缺陷。进一步地，采用特定

的多孔液体可以直接捕集空气中的二氧化碳，这是因为多孔液体可以兼具固体材料有序规整孔道和液体流动性等诸多优点，将固体材料对 CO<sub>2</sub> 气体的选择性物理吸附和溶液对气体的化学吸收耦合起来，有利于大大提高多孔液体对 CO<sub>2</sub> 的吸收分离效果，不会受空气中二氧化碳浓度低的限制。进一步地，该采用多孔液体捕集空气中的二氧化碳还克服了因分散源排放的 CO<sub>2</sub> 在空气中的浓度低，分布广，捕集难度大，能耗高的缺陷，从空气中直接捕碳具有受地点限制小，灵活性好等优点。

## 附图说明

为了更清楚地说明本申请具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本申请的一些实施方式，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，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本申请实施例 1 中可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统示意图；

图 2 是本申请一种可选的实施方式中可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统；

附图标记：

A-可再生能源发电装置；B-二氧化碳捕集装置；C-制氢装置；D-甲酸合成装置；

1-空气压缩单元；2-CO<sub>2</sub> 吸收单元；3-冷富液泵；4-换热单元；5-富液储存单元；6-热富液泵；7-CO<sub>2</sub> 再生单元；8-加热单元；9-热贫液泵；10-贫液储存单元；11-冷贫液泵；12-CO<sub>2</sub> 压缩单元；13-CO<sub>2</sub> 储存单元；14-CO<sub>2</sub> 阀门；15-水储存单元；16-水泵；17-电解水制氢单元；18-O<sub>2</sub> 储存单元；19-H<sub>2</sub> 储存单元；

20-H<sub>2</sub> 阀门；21-气体混合单元；22-甲酸合成单元；23-甲酸分离单元；

2-1-第一出口；2-2-第二出口-1；2-3-多孔液体喷淋口。

### 具体实施方式

提供下述实施例是为了更好地进一步理解本申请，并不局限于所述最佳实施方式，不对本申请的内容和保护范围构成限制，任何人在本申请的启示下或是将本申请与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本申请相同或相近似的产物，均落在本申请的保护范围之内。

在本申请的描述中，需要说明的是，除非另有明确的规定和限定，术语“连接”、“连通”应做广义理解，例如，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，可以根据具体情况理解上述术语在本申请中的具体含义。

此外，下面所描述的本申请不同实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。

实施例中未注明具体实验步骤或条件者，按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

#### 实施例 1

本实施例提供了一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统，如图 1 所示，包括可再生能源发电装置 A，二氧化碳捕集装置 B，制氢装置 C 和甲酸合成装置 D，具体如下，

二氧化碳捕集装置 B，利用可再生能源发电装置生产的电能直接从空气中捕集二氧化碳；如图 1 所示，二氧化碳捕集装置 B 内部设有空气压缩单元 1，

CO<sub>2</sub>吸收单元 2, 冷富液泵 3, 换热单元 4, 富液储存单元 5, 热富液泵 6, CO<sub>2</sub>再生单元 7, 加热单元 8, 热贫液泵 9, 贫液储存单元 10, 冷贫液泵 11, CO<sub>2</sub>压缩单元 12, CO<sub>2</sub>储存单元 13; 其中, 空气压缩单元 1 与 CO<sub>2</sub>吸收单元 2 连通, 以使压缩后的空气进入到 CO<sub>2</sub>吸收单元 2 中, CO<sub>2</sub>吸收单元 2 顶部设置有多孔液体喷淋口 2-3, 多孔液体从 CO<sub>2</sub>吸收单元 2 顶部向下喷淋, 吸收空气中的二氧化碳, 实现二氧化碳的捕集, 剩余空气通过第一出口 2-1 排出, 吸收二氧化碳后的多孔液体 (又称为冷富液) 通过第二出口 2-2 排出; 冷富液在冷富液泵 3 的作用下经换热单元 4 换热后进入富液储存单元 5 中成为热富液, 在热富液泵 6 的作用下, 热富液进入 CO<sub>2</sub>再生单元 7 中再生, 得到热贫液和 CO<sub>2</sub>, 其中, CO<sub>2</sub>再生单元 7 与加热单元 8 连通, 加热单元 8 为 CO<sub>2</sub>再生单元为提供热量, CO<sub>2</sub>从热富液中析出, 实现再生, CO<sub>2</sub>通过 CO<sub>2</sub>压缩单元 12 压缩后, 储存在 CO<sub>2</sub>储存单元 13 中, 备用; 热贫液从 CO<sub>2</sub>再生单元 7 中排出, 在热贫液泵 9 的作用下进入到换热装置 4, 与来自 CO<sub>2</sub>吸收单元 2 的冷富液换热, 换热后的贫液进入贫液储存单元 10 中, 在冷贫液泵 11 的作用下进入到 CO<sub>2</sub>吸收单元 2 中, 吸收空气中的二氧化碳, 实现多孔液体的循环利用。具体地, 本实施例用到的多孔液体包括 ZIF-8、乙二醇和 2-甲基咪唑; 或, 多孔液体包括 ZIF-8 和聚二甲基硅氧烷, 多孔液体呈浆料状或悬浊液状。

制氢装置 C, 利用可再生能源发电装置生产的电能实现电解水制取氢气和氧气; 如图 1 所示, 制氢装置内部设置有水储存单元 15, 水泵 16, 电解水制氢单元 17, 氧气储存单元 18, 氢气储存单元 19 和氢气阀门 20; 在水泵 16 的作用下, 水进入到电解水制氢单元 17 中, 电解得到氢气和氧气, 分别进入氢气储存单元 19 和氧气储存单元 18 中储存, 备用; 其中氢气阀门 20 控制氢气储存装置 19 的开关情况。

甲酸合成装置 D, 分别与二氧化碳捕集装置和制氢装置连通, 利用可再生能源发电装置产生的电能、二氧化碳捕集装置制取的二氧化碳和制氢装置制取的氢气, 在催化剂和碱性溶液的作用下合成甲酸; 如图 1 所示, CO<sub>2</sub>阀门 14 和

氢气阀门 20 分别控制二氧化碳和氢气的流量,使二氧化碳和氢气进入到甲酸合成装置中;甲酸合成装置包括连通设置的气体混合单元 21、甲酸合成单元 22 和甲酸分离单元 23, H<sub>2</sub> 储存单元 19 中的氢气和 CO<sub>2</sub> 储存单元 13 中的 CO<sub>2</sub> 在气体混合单元 21 中混合,进入到甲酸合成单元 22 中,在催化剂和碱性溶液的作用下合成甲酸和水的混合液,甲酸和水的混合液经甲酸分离单元 23 分离后得到高能量化合物甲酸和水,甲酸备用。具体地,本实施例中,碱性溶液为碳酸氢钠水溶液;催化剂为负载型催化剂,包括载体和活性中心,负载型催化剂中活性中心的负载量小于 0.5wt%,载体为二氧化硅、碳材料、分子筛、水滑石、镁铝水滑石和介孔氧化铝中的至少一种,活性中心为贵金属单原子;贵金属氮原子为 Au、Pd、Ru 和 Rh 中的至少一种;二氧化碳的压力为 1-2MPa,氢气压力为 2-4MPa,反应温度为 80-100°C;在分离得到甲酸和水时,利用各组分的沸点不同,蒸馏分离得到甲酸和水,水循环至制氢装置中。

作为一种可替代的实施方式,可以采用化石能源发电的方式为二氧化碳捕集装置提供电能,实现对空气中二氧化碳的捕集。

作为一种可替代的实施方式,可以采用化石能源发电的方式为制氢装置提供电能,实现电解水制取氢气和氧气。

作为一种可选的实施方式,可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统还包括 PLC 可编程控制器,如图 2 所示,PLC 可编程控制器与二氧化碳捕集装置连接,通过变频器控制进入 CO<sub>2</sub> 吸收单元 2 的的空气的流量,以调整二氧化碳的捕集速率;进一步地,PLC 可编程控制器还可以通过变频器控制多孔液体进入 CO<sub>2</sub> 吸收单元 2 的流量,以调整二氧化碳的捕集速率;更进一步地,PLC 可编程控制器还可以通过变频器控制富液进入 CO<sub>2</sub> 再生单元 7 的速率,以调整二氧化碳的再生速率。当可再生能源发电装置的弃电降低后,可以通过 PLC 可编程控制器调整二氧化碳的捕集速率,以保持电力平衡。

作为另一种可选的实施方式，可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统还包括 PLC 可编程控制器，如图 2 所示，PLC 可编程控制器与制氢装置连接，通过变频器控制电解水产生氢气速率。当可再生能源发电装置的弃电降低后，可以通过 PLC 可编程控制器调整制氢速率，以保持电力平衡。

作为另一种可选的实施方式，可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统还包括 PLC 可编程控制器，如图 2 所示，PLC 可编程控制器与甲酸合成装置连接，通过变频器控制合成甲酸的速率。当可再生能源发电装置的弃电降低后，可以通过 PLC 可编程控制器调整合成甲酸的速率，以保持电力平衡。

## 实施例 2

本实施例提供了一种利用实施例 1 系统制备甲酸的方法，具体包括以下步骤，

在多孔液体的作用下，利用可再生能源发电装置产生的电能二氧化碳捕集装置捕集得到二氧化碳，经再生后得到二氧化碳，储存备用；其中，多孔液体包括 ZIF-8、乙二醇和 2-甲基咪唑，其中，多孔液体中 ZIF-8 的质量分数为 15wt%，乙二醇和 2-甲基咪唑的质量比为 3:2；

利用可再生能源发电装置产生的电能，制氢装置电解水制取得到氧气和氢气，备用；

利用可再生能源发电装置产生的电能，二氧化碳和氢气在催化剂和碱性溶液的作用下反应，得到甲酸和水的混合液，经蒸馏分离后得到甲酸和水；其中，碱性溶液为 1mol/L 的碳酸氢钠水溶液；催化剂为 Ru/MgAl-LDHs(镁铝水滑石)，Ru 的负载量为 0.3wt%；催化剂质量与碳酸氢钠水溶液体积的比例为 1.2g:100ml；二氧化碳的压力为  $1.5 \pm 0.1$ MPa，氢气压力为  $3 \pm 0.1$ MPa，反应温度为 90°C。

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本申请创造的保护范围之内。

## 权 利 要 求 书

1. 一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的系统，其特征在于，包括，

5 可再生能源发电装置；

二氧化碳捕集装置，直接捕集空气中的二氧化碳；

制氢装置，用于电解水制取氢气和氧气；

甲酸合成装置，分别与二氧化碳捕集装置和制氢装置连通，利用可再生能源发电装置生产的电能、二氧化碳捕集装置捕集的二氧化碳以及制氢装置制取  
10 的氢气合成甲酸。

2. 根据权利要求 1 所述的系统，其特征在于，所述可再生能源发电装置与所述二氧化碳捕集装置连通，为二氧化碳捕集装置提供电能；和/或，

所述可再生能源发电装置与所述制氢装置连通，为制氢装置提供电能。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的系统，其特征在于，所述甲酸合成装置包括，  
15 气体混合单元，来自二氧化碳捕集装置的二氧化碳和制氢装置的氢气混合均匀，形成混合气体；

甲酸合成单元，与所述气体混合单元连通，二氧化碳和氢气的混合气体进入甲酸合成单元，反应后得到甲酸和水的混合液；

甲酸分离单元，与所述甲酸合成单元连通，用于分离甲酸和水的混合液，  
20 得到甲酸。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的系统，其特征在于，所述二氧化碳捕集装置包括，CO<sub>2</sub> 吸收单元，内设置有多孔液体喷淋口，所述多孔液体喷淋口用于喷淋多孔液体，捕集空气中的二氧化碳；

CO<sub>2</sub> 再生单元，与所述 CO<sub>2</sub> 吸收单元连通，来自 CO<sub>2</sub> 吸收单元的富液与来

自 CO<sub>2</sub> 再生单元的贫液换热，换热后的贫液进入 CO<sub>2</sub> 吸收单元捕集空气中的二氧化碳，换热后的富液进入 CO<sub>2</sub> 再生单元中进行再生，得到贫液和二氧化碳，贫液循环至 CO<sub>2</sub> 吸收单元中再利用，二氧化碳进入 CO<sub>2</sub> 储存单元储存，备用；

CO<sub>2</sub> 储存单元，分别与所述 CO<sub>2</sub> 再生单元和所述甲酸合成装置连通，用于  
5 储存 CO<sub>2</sub> 再生单元再生的二氧化碳和为甲酸合成装置提供二氧化碳。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的系统，其特征在于，所述制氢装置包括，  
电解水制氢单元，用于电解水得到氢气和氧气；

氢气储存单元，与所述电解水制氢单元连通，用于储存氢气和为甲酸合成  
装置提供氢气。

10 6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的系统，其特征在于，所述系统还包括 PLC  
可编程控制器；

所述 PLC 可编程控制器与二氧化碳捕集装置连接，以调整二氧化碳的捕集  
速率和再生速率；和/或，

15 所述 PLC 可编程控制器与制氢装置连接，以调整电解水制取氢气的速率；  
和/或，

所述 PLC 可编程控制器与甲酸合成装置连接，以调整合成甲酸的速率。

7. 一种可再生能源驱动的二氧化碳加氢合成甲酸的方法，其特征在于，采  
用权利要求 1-6 任一项所述系统，具体步骤包括，二氧化碳和氢气在催化剂和  
碱性溶液的作用下合成甲酸。

20 8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述催化剂为负载型催化剂，  
包括载体和活性中心；所述负载型催化剂中活性中心的负载量小于 0.5wt%；

所述载体为二氧化硅、碳材料、分子筛、水滑石和介孔氧化铝中的至少一  
种；

所述活性中心为贵金属单原子；贵金属氮原子为 Au、Pd、Ru 和 Rh 中的

至少一种。

9.根据权利要求 7 或 8 所述的方法，其特征在于，所述碱性溶液为碳酸氢钠水溶液，碳酸氢钠水溶液的浓度为 1-1.5mol/L；

所述催化剂质量与碱性溶液体积的比例为 1-1.5g:100ml。

5 10.根据权利要求 7-9 任一项所述的方法，其特征在于，所述多孔液体包括 ZIF-8，还包括乙二醇、2-甲基咪唑和聚二甲基硅氧烷中的至少一种；

可选地，所述多孔液体包括 ZIF-8、乙二醇和 2-甲基咪唑；或，所述多孔液体包括 ZIF-8 和聚二甲基硅氧烷；

可选地，所述多孔液体中 ZIF-8 的质量分数为 10-20%。

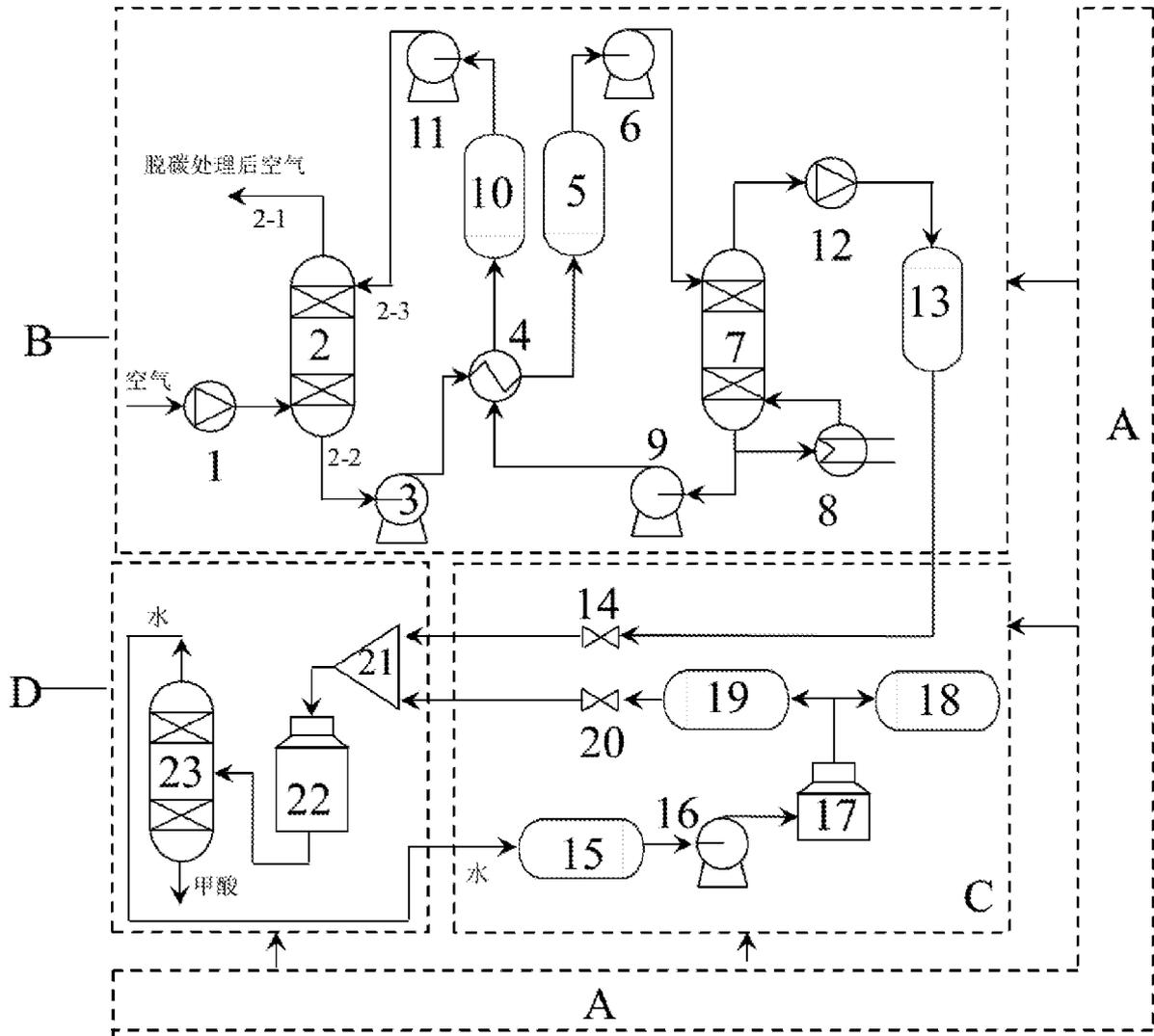


图 1

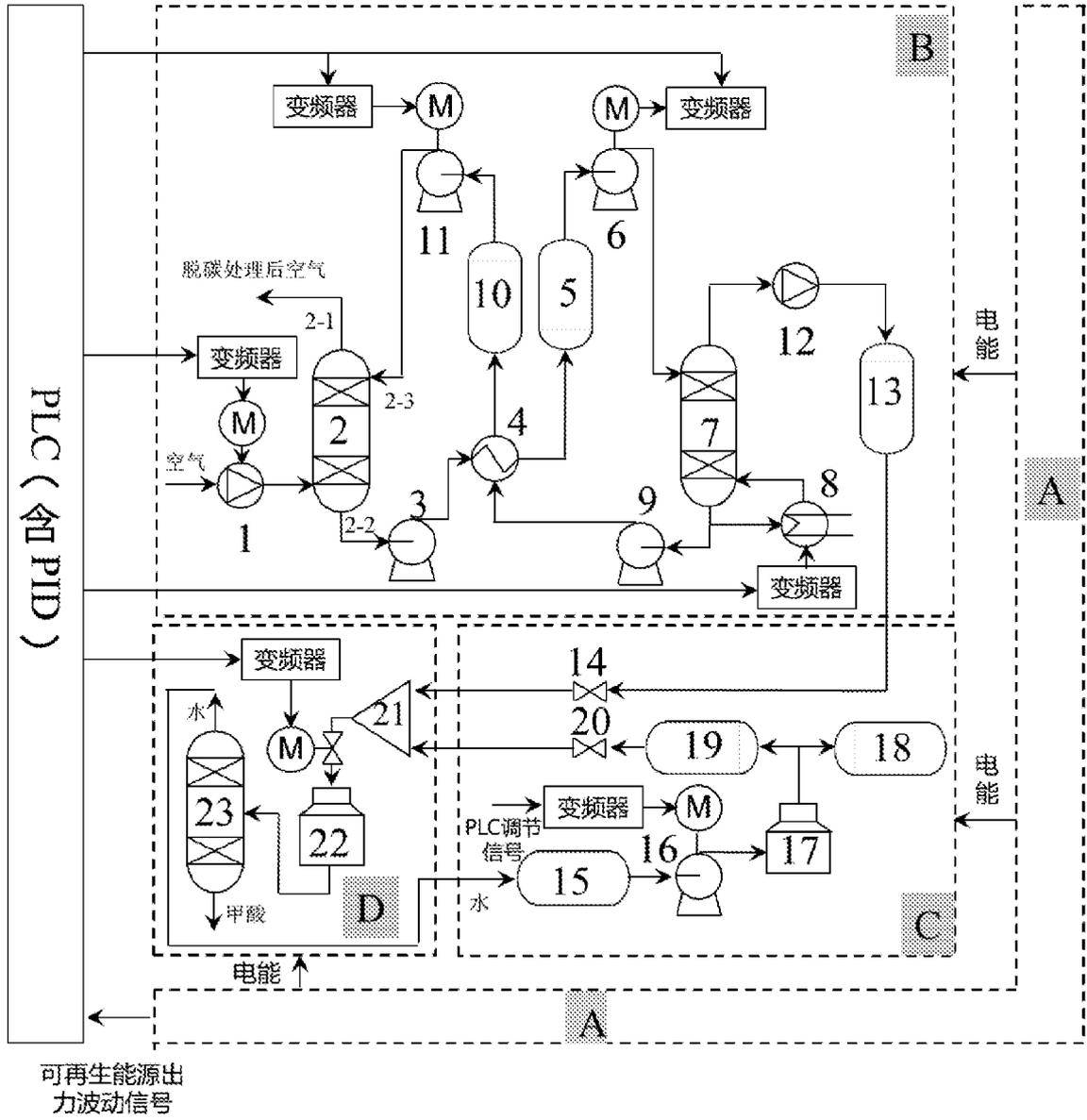


图 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/140576

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C07C 51/00(2006.01)i; C07C 53/02(2006.01)i; C25B 1/04(2021.01)i; B01D 53/14(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C; C25B; B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPABSC; CNTXT; DWPI; ENTXT; CNKI; ISI Web of Science; 万方, WANFANG; 百度学术, BAIDU SCHOLAR; 王焕君, 刘蓉, 郭东方, 刘练波, 范金航, 赵磊, 华能, CO2, 二氧化碳, 吸收, 捕集, 捕获, 空气, 水, H2O, 电解, H2, 氢气, 甲酸, 蚁酸, HCOOH, ZIF-8, 贵金属, Au, Pd, Ru, Rh, 载体, SiO2, 二氧化硅, 分子筛, 水滑石, 氧化铝, Al2O3, 负载, 担载, 乙二醇, 多元醇, 甲基咪唑, 聚二甲基硅氧烷, carbon dioxide, capture, air, water, hydrogen, formic acid, noble, silica, molecular sieve, hydrotalcite, alumina, carrier, load, glycol, polyhydric alcohol, imidazole, siloxane		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113620798 A (CHINA HUANENG GROUP CLEANING ENERGY TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 09 November 2021 (2021-11-09) claims 1-10	1-10
X	CN 103890236 A (BUSSE KARL-HERMANN) 25 June 2014 (2014-06-25) description, page 6[0075]-page 10, paragraph [0119], and figure 3	1-6
Y	CN 103890236 A (BUSSE KARL-HERMANN) 25 June 2014 (2014-06-25) description, page 6[0075]-page 10, paragraph [0119], and figure 3	7-10
Y	史建公 等 (SHI, Jianguong et al.). "二氧化碳催化转化为甲酸的技术进展 (Technology Progress in Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Formic Acid)" <i>中外能源 (Sino-Global Energy)</i> , Vol. 24, No. 04, 30 April 2019 (2019-04-30), ISSN: 1673-579X, page 65, right-hand column, lines 12-14, page 71, left-hand column, line 11-page 73, left-hand column, line 25	7-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>22 March 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 May 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China</b> Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/140576

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105013292 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM-BEIJING) 04 November 2015 (2015-11-04) description, paragraphs [0024]-[0048]	10
Y	CN 109745952 A (SHANGHAITECH UNIVERSITY) 14 May 2019 (2019-05-14) description, paragraphs [0002]-[0015]	10
A	CN 113350989 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 07 September 2021 (2021-09-07) entire document	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/140576**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113620798	A	09 November 2021	None			
CN	103890236	A	25 June 2014	ES	2553082	T3	04 December 2015
				EP	2751307	A1	09 July 2014
				EP	2751307	B1	09 September 2015
				WO	2013029701	A1	07 March 2013
				CN	103890236	B	14 September 2016
CN	105013292	A	04 November 2015	US	2017173518	A1	22 June 2017
				US	10173167	B2	08 January 2019
				WO	2015165143	A1	05 November 2015
CN	109745952	A	14 May 2019	None			
CN	113350989	A	07 September 2021	None			

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>C07C 51/00(2006.01)i; C07C 53/02(2006.01)i; C25B 1/04(2021.01)i; B01D 53/14(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C07C; C25B; B01D</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPABSC;CNTXT;DWPI;ENTXT;CNKI;ISI Web of Science;万方;百度学术:王焕君, 刘蓉, 郭东方, 刘练波, 范金航, 赵磊, 华能, CO2, 二氧化碳, 吸收, 捕集, 捕获, 空气, 水, H2O, 电解, H2, 氢气, 甲酸, 蚁酸, HCOOH, ZIF-8, 贵金属, Au, Pd, Ru, Rh, 载体, SiO2, 二氧化硅, 分子筛, 水滑石, 氧化铝, Al2O3, 负载, 担载, 乙二醇, 多元醇, 甲基咪唑, 聚二甲基硅氧烷, carbon dioxide, capture, air, water, hydrogen, formic acid, noble, silica, molecular sieve, hydrotalcite, alumina, carrier, load, glycol, polyhydric alcohol, imidazole, siloxane</p>																				
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 113620798 A (中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司 等) 2021年11月9日 (2021 - 11 - 09) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103890236 A (卡尔-赫尔曼 布塞) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25) 说明书第6页第[0075]-第10页[0119]段, 附图3</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103890236 A (卡尔-赫尔曼 布塞) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25) 说明书第6页第[0075]-第10页[0119]段, 附图3</td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>史建公 等. "二氧化碳催化转化为甲酸的技术进展" 中外能源, 第24卷, 第04期, 2019年4月30日 (2019 - 04 - 30), ISSN: 1673-579X, 第65页右栏第12-14行, 第71页左栏第11行-第73页左栏第25行</td> <td>7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105013292 A (中国石油大学北京) 2015年11月4日 (2015 - 11 - 04) 说明书第[0024]-[0048]段</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 113620798 A (中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司 等) 2021年11月9日 (2021 - 11 - 09) 权利要求1-10	1-10	X	CN 103890236 A (卡尔-赫尔曼 布塞) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25) 说明书第6页第[0075]-第10页[0119]段, 附图3	1-6	Y	CN 103890236 A (卡尔-赫尔曼 布塞) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25) 说明书第6页第[0075]-第10页[0119]段, 附图3	7-10	Y	史建公 等. "二氧化碳催化转化为甲酸的技术进展" 中外能源, 第24卷, 第04期, 2019年4月30日 (2019 - 04 - 30), ISSN: 1673-579X, 第65页右栏第12-14行, 第71页左栏第11行-第73页左栏第25行	7-10	Y	CN 105013292 A (中国石油大学北京) 2015年11月4日 (2015 - 11 - 04) 说明书第[0024]-[0048]段	10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 113620798 A (中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司 等) 2021年11月9日 (2021 - 11 - 09) 权利要求1-10	1-10																		
X	CN 103890236 A (卡尔-赫尔曼 布塞) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25) 说明书第6页第[0075]-第10页[0119]段, 附图3	1-6																		
Y	CN 103890236 A (卡尔-赫尔曼 布塞) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25) 说明书第6页第[0075]-第10页[0119]段, 附图3	7-10																		
Y	史建公 等. "二氧化碳催化转化为甲酸的技术进展" 中外能源, 第24卷, 第04期, 2019年4月30日 (2019 - 04 - 30), ISSN: 1673-579X, 第65页右栏第12-14行, 第71页左栏第11行-第73页左栏第25行	7-10																		
Y	CN 105013292 A (中国石油大学北京) 2015年11月4日 (2015 - 11 - 04) 说明书第[0024]-[0048]段	10																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:                  "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件                  "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利                  "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)                  "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件                  "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件                  "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件                  "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性                  "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性                  "&amp;" 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年3月22日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年5月27日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>臧丽红</p> <p>电话号码 (86-512) 88996551</p>																		

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 109745952 A (上海科技大学) 2019年5月14日 (2019 - 05 - 14) 说明书第[0002]-[0015]段	10
A	CN 113350989 A (东南大学) 2021年9月7日 (2021 - 09 - 07) 全文	1-10

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/140576

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	113620798	A	2021年11月9日	无			
CN	103890236	A	2014年6月25日	ES	2553082	T3	2015年12月4日
				EP	2751307	A1	2014年7月9日
				EP	2751307	B1	2015年9月9日
				WO	2013029701	A1	2013年3月7日
				CN	103890236	B	2016年9月14日
CN	105013292	A	2015年11月4日	US	2017173518	A1	2017年6月22日
				US	10173167	B2	2019年1月8日
				WO	2015165143	A1	2015年11月5日
CN	109745952	A	2019年5月14日	无			
CN	113350989	A	2021年9月7日	无			