碳捕集耦合制氢的方法及装置

技术领域

本发明涉及碳捕集技术领域，具体而言，涉及一种碳捕集耦合制氢的方法及装置。

背景技术

全球变暖是目前世界上主要环境问题之一，二氧化碳是主要的温室气体。现有的碳捕获、利用与封存技术（CCUS）特别是空气捕捉技术（Direct Air Capture），以及电解水制氢成本推广成本过高，储运和消纳技术不成熟，严重限制其发展。目前，二氧化碳捕集方法主要为液态胺溶剂吸附法，现有液态胺溶剂再生能耗高、腐蚀性强、毒性大、易挥发、成本高，是当前制约该捕集技术发展的主要障碍。且上述方法仅能实现对于烟气等拥有较高富集度的二氧化碳进行捕集，无法应用于空气等低富集度二氧化碳的捕集。近年来发展起来的空气中捕集二氧化碳技术，采用液态碱性溶液和固态胺膜吸附二氧化碳，可以实现宽富集度范围内 CO_2 的捕集。

然而，上述空气中捕集二氧化碳技术中，存在二氧化碳吸附剂再生能耗高的问题。以固态胺膜为吸附剂进行空气中二氧化碳捕集时，胺吸附剂成本高昂，商业化利用中经济成本高。另一种技术路线采用液态碱溶液作为吸收液，采用两步法化学反应再生吸附剂，即第一步实现二氧化碳与碱溶液结合形成碳酸盐溶液，同时再生吸收液，而后由氢氧化钙与第一步得到的碳酸盐溶液反应形成碳酸钙沉淀，再进行煅烧后形成高纯度二氧化碳并实现氢氧化钙的再生。该技术路线中煅烧碳酸钙所需能耗高、设备投资大，经济性成本差。

专利 WO2011123817A3 和专利 CN102605383A 使用碱性离子交换膜进行碳捕集，其使用条件较为苛刻，膜成本高，无商业利用价值；专利 AU2009290161B2 采用碱性离子交换膜，并且其二氧化碳以气态形式进入电解槽，通过气体扩散层在槽内与碱液结合形成 $NaOH\text{-}NaHCO_3\text{-}Na_2CO_3$ 混合液，不能够形成高纯碱液进行再生，而且所需补充二氧化碳浓度较高，无法利用空气中的二氧化碳捕集后进行电解；专利 US9095813b2 采用碱性溶液吸附技术，需要通过两次化学回路实现气体吸附剂还原，系统设计复杂，造价成本高，控制系统难实现，而且再生化学回路需要 900℃燃烧供热，大大增加其能量损耗和碳排放，氧化钙吸附剂还容易失活，需要大量碳酸钙的补充；专利 US20170113184A1 和专利 EP2160234A1 的空气捕捉 CO_2 装置也为固体膜捕捉技术，需要蒸汽进行吸收剂还原，也会增加 CO_2 排放，只能解决 CO_2 捕捉问题，不能解决 CO_2 利用问题。

现有技术中还有利用氢氧化钾吸收 CO_2，得到碳酸钾；然后通过离子膜电解碳酸钾，碳酸钾在阳极生成碳酸氢钾、碳酸钾混合溶液以及 O_2 和 CO_2 气体，阴极获得 H_2 和 KOH 溶液实现吸收液再生的方案。但是其一，为防止电解过程中阳极碳酸氢钾与阴极氢氧化钾反应，大多采用离子交换膜分隔阴、阳极液室，而离子膜昂贵且主要是使用条件苛刻，导致其成本较高，复杂的净化工序也限制了其应用范围。其二，KOH 吸收低浓度 CO_2，例如空气中 CO_2 时，一

般只能得到 KOH-K_2CO_3 混合溶液，难以得到转化完全的 K_2CO_3，这就造成 KOH 利用率过低。如果 KOH 要完全转化为碳酸钾，需增大空气通过来量，但后期 CO_2 吸收速率和 CO_2 利用效率均太低。其三，如果将含有一定量氢氧化钾的碳酸钾混合溶液通入阳极液，会造成阳极酸化碳酸钾的效率折损。

发明内容

本发明的主要目的在于提供一种碳捕集耦合制氢的方法及装置，以解决现有技术中宽浓度 CO_2 捕集成本和制氢成本均较高的问题。

为了实现上述目的，根据本发明的一个方面，提供了一种碳捕集耦合制氢的方法，包括以下步骤：步骤 S1，利用碱金属氢氧化物溶液捕集低浓度 CO_2，得到低浓度 CO_2 吸收液，低浓度 CO_2 吸收液中含有碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物；步骤 S2，将低浓度 CO_2 吸收液分为第一部分低浓度 CO_2 吸收液和第二部分低浓度 CO_2 吸收液，利用第一部分低浓度 CO_2 吸收液捕集高浓度 CO_2，得到高浓度 CO_2 吸收液，高浓度 CO_2 吸收液中含有碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐；步骤 S3，将第二部分低浓度 CO_2 吸收液作为阴极液，将高浓度 CO_2 吸收液作为阳极液，以非离子型隔膜为隔膜进行电解，在电解阴极得到 H_2 和阴极出液，在电解阳极得到 O_2、CO_2 和阳极出液，将阴极出液返回至步骤 S1，阴极出液中含有碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物，阳极出液中含有碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐。

进一步地，碱金属氢氧化物为 KOH，碱金属碳酸盐为 K_2CO_3，碱金属碳酸氢盐为 $KHCO_3$；或者碱金属氢氧化物为 NaOH，碱金属碳酸盐为 Na_2CO_3，碱金属碳酸氢盐为 $NaHCO_3$。

进一步地，步骤 S2 中，按体积百分数计，第一部分低浓度 CO_2 吸收液为低浓度 CO_2 吸收液的 10~90%。

进一步地，步骤 S3 还包括：将阳极出液作为阳极液，以进行电解；优选地，阴极液中碳酸根的浓度为0.1~6M，氢氧根的浓度为0.1~10M；更优选地，阴极液中碳酸根的浓度为0.5~3M，氢氧根的浓度为 3~7M；优选地，阳极液中碳酸根的浓度为 0.1~6.5 M，碳酸氢根的浓度为 0.1~3 M；更优选地，阳极液中碳酸根的浓度为 2~5M，碳酸氢根的浓度为 0.6~1.5M。

进一步地，非离子型隔膜为多孔聚合物隔膜、Zirfon 膜、聚苯硫醚膜、聚砜膜和聚醚砜膜的一种或多种；优选地，非离子型隔膜为多孔聚合物隔膜；更优选地，多孔聚合物隔膜的表面聚合物层为羧酸根离子树脂层、聚苯硫醚、聚砜和聚醚砜的一种或多种。

根据本发明的另一方面，提供了一种碳捕集耦合制氢装置，包括：低浓度 CO_2 吸收单元，具有碱金属氢氧化物溶液进口、含低浓度 CO_2 的第一待捕集原料进口、第一部分低浓度 CO_2 吸收液出口、第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口、第一废气出口；低浓度 CO_2 吸收单元用于利用碱金属氢氧化物溶液捕集低浓度 CO_2，得到低浓度 CO_2 吸收液，低浓度 CO_2 吸收液中含有碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物；高浓度 CO_2 吸收单元，具有第一部分低浓度 CO_2 吸收液进口、含高浓度 CO_2 的第二待捕集原料进口、高浓度 CO_2 吸收液出口、第二废气出口；第一部分低浓度 CO_2 吸收液进口与第一部分低浓度 CO_2 吸收液出口相连；高浓度 CO_2 吸收单元用于

利用第一部分低浓度 CO_2 吸收液捕集高浓度 CO_2，得到高浓度 CO_2 吸收液，高浓度 CO_2 吸收液中含有碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐；电解单元，具有阴极液进口、非离子型隔膜、阳极液进口、阴极出液出口、阳极出液出口、H_2 出口、O_2/CO_2 混合气体出口；阴极液进口与第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口相连，阴极液出口与碱金属氢氧化物溶液进口相连；阳极液进口与高浓度 CO_2 吸收液出口相连；电解单元用于电解第二部分低浓度 CO_2 吸收液和高浓度 CO_2 吸收液，在电解阴极得到 H_2 和阴极出液，在电解阳极得到 O_2、CO_2 和阳极出液，阴极出液中含有碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物，阳极出液中含有碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐。

进一步地，低浓度 CO_2 吸收单元包括：低浓度吸收塔，低浓度吸收塔的顶部具有碱金属氢氧化物溶液进口和第一废气出口，低浓度吸收塔的底部具有含低浓度 CO_2 的第一待捕集原料进口、第一部分低浓度 CO_2 吸收液出口和第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口；高浓度 CO_2 吸收单元包括：高浓度吸收塔，高浓度吸收塔的顶部具有第一部分低浓度 CO_2 吸收液进口和第二废气出口，高浓度吸收塔的底部具有含高浓度 CO_2 的第二待捕集原料进口和高浓度 CO_2 吸收液出口。

进一步地，电解单元包括：电解槽，其具有阴极室和阳极室，阴极室和阳极室之间设置有非离子型隔膜，阴极室内设置有电解阴极，阳极室内设置有电解阳极，阴极室具有阴极液进口、阴极出液出口和 H_2 出口，阳极室具有阳极液进口、阳极出液出口、O_2/CO_2 混合气体出口。

进一步地，高浓度 CO_2 吸收单元还包括：高浓度 CO_2 吸收液罐，其设置在阳极液进口与高浓度 CO_2 吸收液出口相连的管路上，并位于高浓度 CO_2 吸收液出口一侧。

进一步地，电解单元还包括：阴极进液罐，其设置在阴极液进口与第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口相连的管路上；和/或阴极出液罐，其设置在阴极液出口与碱金属氢氧化物溶液进口相连的管路上；和/或阳极储液罐，其设置在阳极液进口与高浓度 CO_2 吸收液出口相连的管路上，并位于阳极液进口一侧。

应用本发明的技术方案，一方面通过以碱性溶液作为吸收剂，实现低、高浓度 CO_2 的宽浓度范围 CO_2 的吸收捕集。另一方面，利用非离子型隔膜电解低、高浓度 CO_2 吸收产物并耦合制氢，能够实现吸收液的再生，得到高浓度 CO_2，并得到 H_2、O_2 附加产品。本发明采用低浓度 CO_2 吸收液作为阴极电解液，高浓度 CO_2 吸收液作为阳极电解液，在不使用离子膜的条件下，电解阴极 CO_3^{2-} 浓度增加可以抑制浓度差引起的物质扩散，从而减少电解阳极 HCO_3^-、CO_3^{2-} 往阴极扩散；同时带电量更高的 CO_3^{2-}，优先于 OH^- 发生电迁移，从而减少其向阳极电迁移。对上述捕集二氧化碳后的工质液进行电解，可以在实现碱性吸收液再生，得到高纯度产物气的同时，实现捕集液的循环使用，降低了吸收液的再生成本。此外，非离子型隔膜的使用，大大降低了电解槽成本，并避免了离子膜对电解液和电解槽的苛刻限制，也简化了 CO_2 吸收液的除杂净化工序，进一步降低了 CO_2 捕集成本。综上，本发明的方法可以实现宽浓度范围 CO_2 的捕集，使用非离子型隔膜进行电解实现吸收液的再生并耦合制氢，可以降低宽浓度范围 CO_2 捕集成本，并得到 H_2、O_2 的附加产品，同时降低了制氢成本。

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 示出了根据本发明一种实施例的 CO_2 捕集耦合制氢装置示意图。

其中，上述附图包括以下附图标记：

1、低浓度 CO_2 吸收单元；2、高浓度 CO_2 吸收单元；3、电解单元；11、低浓度吸收塔；21、高浓度吸收塔；22、高浓度 CO_2 吸收液罐；31、电解槽；32、阳极储液罐；33、阴极进液罐；34、阴极出液罐；311、阴极室；312、阳极室；313、非离子型隔膜。

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。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

需要说明的是，本发明的说明书和权利要求书中的术语“第一”、“第二”等仅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数据在适当情况下可以互换，以便这里描述的本发明的实施例。此外，术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形，意图在于覆盖不排他的包含，例如，包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元，而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。此外，本发明的说明书和权利要求书中的溶液相关的术语“多、少、中、低浓度、高浓度”代表相关溶液的不同步骤中的相对高浓度、相对低浓度和相对中间浓度，并不限定具体浓度大小。

需要说明的是，本发明的说明书和权利要求书中的术语“低浓度 CO_2”和“高浓度 CO_2”仅是为了区分不同 CO_2 浓度情况的含 CO_2 物料，比如，“低浓度 CO_2”可以指二氧化碳体积浓度为 1%及 1%以下（例如空气中 CO_2），“高浓度 CO_2”可以指二氧化碳体积浓度为 1%以上（例如烟气中 CO_2）。其中“1%”不是区别低浓度 CO_2 和高浓度 CO_2 的绝对数值，而只是作为示例性的，在实际操作过程中，可以根据实际情况进行调整。

需要说明的是，本发明所述的“溶液”如无特殊说明，是指水溶液。

正如本发明背景技术中所述，现有技术中存在宽浓度范围 CO_2 捕集成本和制氢成本均较高的问题。为了解决上述问题，在本发明一种典型的实施方式中，提供了一种碳捕集耦合制氢的方法，包括以下步骤：步骤 S1，利用碱金属氢氧化物溶液捕集低浓度 CO_2，得到低浓度 CO_2 吸收液，低浓度 CO_2 吸收液中含有碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物；步骤 S2，将低浓度 CO_2 吸收液分为第一部分低浓度 CO_2 吸收液和第二部分低浓度 CO_2 吸收液，利用第一部分低浓度 CO_2 吸收液捕集高浓度 CO_2，得到高浓度 CO_2 吸收液，高浓度 CO_2 吸收液中含有碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐；步骤 S3，将第二部分低浓度 CO_2 吸收液作为阴极液，将高浓度 CO_2 吸收液作为阳极液，以非离子型隔膜为隔膜进行电解，在电解阴极得到 H_2 和阴极出液，在电

解阳极得到 O_2、CO_2 和阳极出液，将阴极出液返回至步骤 S1，阴极出液中含有碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物，阳极出液中含有碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐。

本发明先利用碱金属氢氧化物溶液捕集低浓度 CO_2，得到含有碱金属碳酸盐-碱金属氢氧化物的低浓度 CO_2 吸收液，其中碱金属氢氧化物并未充分转化成碱金属氢氧化物；然后将第一部分低浓度 CO_2 吸收液用于捕集高浓度 CO_2，得到含有少量碱金属碳酸氢盐的碱金属碳酸盐-碱金属碳酸氢盐高浓度 CO_2 吸收液，实现低、高浓度宽范围 CO_2 的吸收捕集；将另一部分低浓度 CO_2 吸收液作为阴极电解液，将高浓度 CO_2 吸收液作为阳极电解液，将非离子型隔膜作为电解隔膜，进行电解，含有碱金属碳酸盐-碱金属氢氧化物的低浓度 CO_2 吸收液在阴极发生析氢反应，生成 H_2，与此同时，阳极液中碱金属离子在电场力作用下，跨越隔膜进入电解阴极，并与水分子析氢还原反应生成的 OH^- 形成再生碱金属氢氧化物，在电解阴极得到碱金属氢氧化物浓度提升的碱金属碳酸盐-碱金属氢氧化物混合液，在电解槽的阳极得到 O_2 和 CO_2 和碱金属碳酸盐-碱金属碳酸氢盐再生液。

一方面通过以碱性溶液作为吸收剂，实现低、高浓度 CO_2 的宽浓度范围 CO_2 的吸收捕集。另一方面，利用非离子型隔膜电解低、高浓度 CO_2 吸收产物并耦合制氢，能够实现吸收液的再生，得到高浓度 CO_2，并得到 H_2、O_2 附加产品。本发明采用低浓度 CO_2 吸收液作为阴极电解液，高浓度 CO_2 吸收液作为阳极电解液，在不使用离子膜的条件下，电解阴极 CO_3^{2-} 浓度增加可以抑制浓度差引起的物质扩散，从而减少电解阳极 HCO_3^-、CO_3^{2-} 往阴极扩散；同时带电量更高的 CO_3^{2-}，优先于 OH^- 发生电迁移，从而减少其向阳极电迁移。对上述捕集二氧化碳后的工质液进行电解，可以在实现碱性吸收液再生，得到高纯度产物气的同时，实现捕集液的循环使用，降低了吸收液的再生成本。此外，非离子型隔膜的使用，大大降低了电解槽成本，并避免了离子膜对电解液和电解槽的苛刻限制，也简化了 CO_2 吸收液的除杂净化工序，进一步降低了 CO_2 捕集成本。综上，本发明的方法可以实现宽浓度范围 CO_2 的捕集，使用非离子型隔膜进行电解实现吸收液的再生并耦合制氢，可以降低宽浓度范围 CO_2 捕集成本，并得到 H_2、O_2 的附加产品，同时降低了制氢成本。

本发明的碱金属可以使用 Li、Na、K、Rb，出于进一步提高 CO_2 吸收和吸收液电解效果，并进一步降低成本的目的，碱金属优选为 K 或者 Na，在一种优选的实施方式中，碱金属氢氧化物为 KOH，碱金属碳酸盐为 K_2CO_3，碱金属碳酸氢盐为 $KHCO_3$；或者碱金属氢氧化物为 NaOH，碱金属碳酸盐为 Na_2CO_3，碱金属碳酸氢盐为 $NaHCO_3$。以碱金属氢氧化物为 KOH 为例，本发明的方法工作的反应式如下：

低浓度 CO_2 捕集：$CO_2+2KOH\rightarrow K_2CO_3+H_2O$，KOH 未完全转化，得到 KOH-$K_2CO_3$ 混合溶液。

高浓度 CO_2 捕集：$CO_2+KOH\rightarrow KHCO_3$，余下 KOH 完全转化，得到 K_2CO_3-$KHCO_3$ 混合溶液。

电解：

阴极反应：$4H_2O+4K^++4e^-\rightarrow 2H_2+4KOH$。

阳极反应：$2K_2CO_3-4e^-\rightarrow 4K^++O_2+2CO_2$。

电解总反应：$2K_2CO_3+4H_2O\rightarrow 4KOH+2H_2+O_2+2CO_2$。

为了实现对低浓度 CO_2 吸收液进行更合理地分配，在一种优选的实施方式中，步骤 S2 中，按体积百分数计，第一部分低浓度 CO_2 吸收液为低浓度 CO_2 吸收液的 10~90%，将含有适量未反应的碱金属氢氧化物进行高浓度 CO_2 捕集，从而使得作为阳极电解液的高浓度 CO_2 吸收液和作为阴极电解液的低浓度 CO_2 吸收液的电解体积更加适配。

在一种优选的实施方式中，步骤 S3 还包括：将阳极出液作为阳极液，以进行电解，从而实现阳极出液的循环利用。优选地，阴极液中碳酸根的浓度为 0.1~6M，氢氧根的浓度为 0.1~10M；更优选地，阴极液中碳酸根的浓度为 0.5~3M，氢氧根的浓度为 3~7M；优选地，阳极液中碳酸根的浓度为 0.1~6.5 M，碳酸氢根的浓度为 0.1~3 M；更优选地，阳极液中碳酸根的浓度为 2~5M，碳酸氢根的浓度为 0.6~1.5M，更便于碱金属氢氧化物溶液捕集宽浓度范围的 CO_2，和电解过程的快速进行，又不至于由于离子浓度过大，黏度增高导致电解能耗升高。

如上所述，本发明的碳捕集耦合制氢的方法由于电解阴极液和阳极液为不同浓度 CO_2 吸收液，因此无需使用高成本的离子交换膜即可达到良好的电解效果，避免离子膜苛刻的使用条件的限制。在一种优选的实施方式中，非离子型隔膜为多孔聚合物隔膜、Zirfon 膜、聚苯硫醚膜、聚砜膜和聚醚砜膜的一种或多种；优选地，非离子型隔膜为多孔聚合物隔膜；更优选地，多孔聚合物隔膜的表面聚合物层为羧酸根离子树脂层、聚苯硫醚、聚砜和聚醚砜的一种或多种，负电荷的羧酸根等可以辅助抑制阴极 OH-往阳极扩散，有助于提高电流效率，上述非离子型隔膜在保证电解效率的情况下，可以进一步降低成本。

在本发明又一种典型的实施方式中，还提供了一种碳捕集耦合制氢装置，如图 1 所示，其包括：低浓度 CO_2 吸收单元 1，具有碱金属氢氧化物溶液进口、含低浓度 CO_2 的第一待捕集原料进口、第一部分低浓度 CO_2 吸收液出口、第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口、第一废气出口；低浓度 CO_2 吸收单元 1 用于利用碱金属氢氧化物溶液捕集低浓度 CO_2，得到低浓度 CO_2 吸收液，低浓度 CO_2 吸收液中含有碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物；高浓度 CO_2 吸收单元 2，具有第一部分低浓度 CO_2 吸收液进口、含高浓度 CO_2 的第二待捕集原料进口、高浓度 CO_2 吸收液出口、第二废气出口；第一部分低浓度 CO_2 吸收液进口与第一部分低浓度 CO_2 吸收液出口相连；高浓度 CO_2 吸收单元 2 用于利用第一部分低浓度 CO_2 吸收液捕集高浓度 CO_2，得到高浓度 CO_2 吸收液，高浓度 CO_2 吸收液中含有碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐；电解单元 3，具有阴极液进口、非离子型隔膜、阳极液进口、阴极出液出口、阳极出液出口、H_2 出口、O_2/CO_2 混合气体出口；阴极液进口与第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口相连，阴极液出口与碱金属氢氧化物溶液进口相连；阳极液进口与高浓度 CO_2 吸收液出口相连；电解单元 3 用于电解第二部分低浓度 CO_2 吸收液和高浓度 CO_2 吸收液，在电解阴极得到 H_2 和阴极出液，在电解阳极得到 O_2、CO_2 和阳极出液，阴极出液中含有碱金属碳酸盐和碱金属氢氧化物，阳极出液中含有碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐。

在使用过程中，碱金属氢氧化物溶液在低浓度 CO_2 吸收单元 1 中捕集低浓度 CO_2，得到含有碱金属碳酸盐-碱金属氢氧化物的低浓度 CO_2 吸收液，一部分通入电解阴极，另一部分通入高浓度 CO_2 吸收单元 2，用于吸收高浓度 CO_2，得到含有少量碱金属碳酸氢盐的碱金属碳酸盐-碱金属碳酸氢盐高浓度 CO_2 吸收液，将其通入电解阳极进行电解。碱金属碳酸盐-碱金属碳酸氢盐混合溶液在阳极发生析氧反应，得到 O_2、CO_2 和低浓度碱金属碳酸盐-中浓度碱金属碳酸氢盐混合溶液，将其与高浓度 CO_2 吸收液混合通入阳极进液装置，然后循环进入电解单元 3。碱金属碳酸盐-碱金属氢氧化物混合溶液在阴极发生析氢反应，得到 H_2 和碱金属氢氧化物浓度提升的碱金属碳酸盐-碱金属氢氧化物阴极出液，随后进入低浓度 CO_2 吸收单元 1 继续捕集低浓度 CO_2，低浓度 CO_2 吸收单元中少碱金属碳酸盐-多碱金属氢氧化物混合液被 CO_2 消耗，得到多碱金属碳酸盐-低碱金属氢氧化物混合液，一部分进入电解阴极，一部分进入高浓度 CO_2 吸收单元 2，如此循环连续进行。

使用上述装置可以实现宽浓度范围 CO_2 的梯度吸收，使用非离子型隔膜进行电解实现吸收液 KOH 的再生，也可以降低宽浓度范围 CO_2 捕集成本，并耦合制氢得到 H_2、O_2 的附加产品，降低了制氢成本。其中第一部分低浓度 CO_2 吸收液的流量可以通过流量调节阀进行调节。

具体地，如图 1 所示，在一种优选的实施方式中，低浓度 CO_2 吸收单元 1 包括：低浓度吸收塔 11，低浓度吸收塔 11 的顶部具有碱金属氢氧化物溶液进口和第一废气出口，低浓度吸收塔 11 的底部具有含低浓度 CO_2 的第一待捕集原料进口、第一部分低浓度 CO_2 吸收液出口和第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口；高浓度 CO_2 吸收单元 2 包括：高浓度吸收塔 21，高浓度吸收塔 21 的顶部具有第一部分低浓度 CO_2 吸收液进口和第二废气出口，高浓度吸收塔 21 的底部具有含高浓度 CO_2 的第二待捕集原料进口和高浓度 CO_2 吸收液出口。

在一种优选的实施方式中，电解单元 3 包括：电解槽 31，其具有阴极室 311 和阳极室 312，阴极室 311 和阳极室 312 之间设置有非离子型隔膜 313，阴极室 311 内设置有电解阴极，阳极室 312 内设置有电解阳极，阴极室 311 具有阴极液进口、阴极出液出口和 H_2 出口，阳极室 312 具有阳极液进口、阳极出液出口、O_2/CO_2 混合气体出口。

在一种优选的实施方式中，高浓度 CO_2 吸收单元 2 还包括：高浓度 CO_2 吸收液罐 22，设置在阳极液进口与高浓度 CO_2 吸收液出口相连的管路上，并位于高浓度 CO_2 吸收液出口一侧。

在一种优选的实施方式中，电解单元 3 还包括：阴极进液罐 33，其设置在阴极液进口与第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口相连的管路上；和/或阴极出液罐 34，其设置在阴极液出口与碱金属氢氧化物溶液进口相连的管路上；和/或阳极储液罐 32，其设置在阳极液进口与高浓度 CO_2 吸收液出口相连的管路上，并位于阳极液进口一侧。

其中，含低浓度 CO_2 的第一待捕集原料 A1 进入吸收塔 11，被送入其中的碱金属氢氧化物溶液捕集，得到第一废气 B1 排出，得到含有碱金属碳酸盐-碱金属氢氧化物的低浓度 CO_2 吸收液，一部分通入阴极进液罐 33，随后进入阴极室 311 进行电解；另一部分通入吸收塔 22，捕集含高浓度 CO_2 的第二待捕集原料 A2，得到第二废气 B2 排出，得到含有少量碱金属碳酸

氢盐的碱金属碳酸盐-碱金属碳酸氢盐高浓度 CO_2 吸收液，将其通入高浓度 CO_2 吸收液罐 22，随后进入阳极储液罐 32，最终进入阳极室 312 进行电解。

其中，阴极室 311 发生析氢反应，得到 H_2，和碱金属氢氧化物浓度提升的碱金属碳酸盐-碱金属氢氧化物阴极出液，进入阴极出液罐 34，返回吸收塔 11 继续捕集低浓度 CO_2。阳极室 312 发生析氧反应，得到 O_2、CO_2，和低浓度碱金属碳酸盐-中浓度碱金属碳酸氢盐混合溶液，进入阳极储液罐 32，循环进入阳极室 312 进行电解。

阴极液和阳极液可以通过补水和/或调节混合比例控制合适的浓度，以进一步提高电解效率。此外，阴极液中含有一定浓度的 K_2CO_3（＞0.5M），阴极 CO_3^{2-} 的存在，可以减少和/或抑制阳极 HCO_3^-、CO_3^{2-} 往阴极的扩散，但无法完全避免，因此在一种优选的实施方式中，未进行电解时，将阴极液和阳极液泵出电解槽。阳极储液罐中，阳极出液和高浓度 CO_2 吸收液的比例可以为（0.2~2）:1，更便于电解过程循环进行。

本发明的碳捕集耦合制氢的方法和装置具有广阔的应用前景，应用领域包括：CO_2 捕集与利用领域、氢能领域等，可能涉及的应用场景包括但不限于：其一，在风能、太阳能等可再生能源丰富地区、适合建造核电厂地区，利用上述能源发电并用来捕集空气中的 CO_2，充分利用各类能源的同时，还可以降低大气中 CO_2 含量。其二，电厂、水泥厂、冶金厂等工业烟气中含有大量 CO_2 和中低温废热，将本发明应用于上述工业领域，以烟气废热作为碱性溶液吸收剂的再生热源，无需额外热源即可进行 CO_2 捕集，实现工业节能和 CO_2 减排的双重目标，同时还能得到副产品氢气。其三，用于风能、太阳能等可再生能源的储能领域，本发明的气体产物包含 CO_2 和 H_2，可用来合成甲醇等二次燃料，将本发明用于储能领域时，可将可再生能源转化为燃料化学能进行储存，解决可再生能源储能稳定性、时效性和运输等问题。

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

实施例 1 的 CO_2 捕集耦合制氢装置如图 1 所示。

含低浓度 CO_2 的空气进入吸收塔 11，被送入其中的 KOH 溶液捕集，得到第一废气 B1 排出，得到含有 K_2CO_3-KOH 的低浓度 CO_2 吸收液，一部分通入阴极进液罐 33，随后进入阴极室 311 进行电解；另一部分通入吸收塔 22，捕集含高浓度 CO_2 的烟气，得到第二废气 B2 排出，得到含有少量 $KHCO_3$ 的 K_2CO_3-$KHCO_3$ 高浓度 CO_2 吸收液，将其通入高浓度 CO_2 吸收液罐 22，随后进入阳极储液罐 32，最终进入阳极室 312 进行电解。

阴极室 311 发生析氢反应，得到 H_2，和 KOH 浓度提升的 K_2CO_3-KOH 阴极出液，进入阴极出液罐 34，返回吸收塔 11 继续捕集低浓度 CO_2。阳极室 312 发生析氧反应，得到 O_2、CO_2，和低浓度 K_2CO_3-中浓度 $KHCO_3$ 混合溶液，进入阳极储液罐 32，循环进入阳极室 312 进行电解。电解隔膜为表面聚合羧酸根离子树脂层的多孔聚合物隔膜。

其中，第一部分低浓度 CO_2 吸收液为低浓度 CO_2 吸收液的 50%，阴极液为 2 M K_2CO_3 与 5 M KOH 的混合溶液，阳极液为 3 M K_2CO_3 与 1 M $KHCO_3$ 的混合溶液。

实施例 2

实施例 2 至 6 与实施例 1 的区别在于，阴极液和阳极液中离子浓度不同，详见表 1。

表 1

	阴极液		阳极液	
	碳酸根浓度	氢氧根浓度	碳酸根浓度	碳酸氢根浓度
实施例 1	2	5	3	1
实施例 2	0.1	0.1	0.1	0.1
实施例 3	0.5	3	2	0.6
实施例 4	3	7	5	1.5
实施例 5	6	10	6.5	3
实施例 6	6.5	11	7	4

实施例 7

实施例 7 与实施例 1 的区别在于，第一部分低浓度 CO_2 吸收液为低浓度 CO_2 吸收液的 10%。

实施例 8

实施例 8 与实施例 1 的区别在于，第一部分低浓度 CO_2 吸收液为低浓度 CO_2 吸收液的 90%。

对比例 1

以 KOH 水溶液捕集宽浓度范围的 CO_2，得到 K_2CO_3 进行电解，电解隔膜使用离子交换树脂膜，阳极生成 $KHCO_3$、K_2CO_3 混合溶液以及 CO_2/O_2 混合气体，阴极获得 H_2 和再生 KOH 溶液。

实施例 1 至 8 和对比例 1 至 2 均以 2000 A/m^2 电流密度进行电解（法拉第效率为 100%），CO_2 捕集量为 1kg 时，H_2 产量、O_2 产量、KOH 再生量与电解能耗如表 2 所示。

表 2

	CO_2 捕集量	H_2 产量	O_2 产量	KOH 再生量	电解能耗
实施例 1	1 kg	0.52 m^3	0.24 m^3	2.57 kg	3.80 kWh
实施例 2	1 kg	0.46 m^3	0.26 m^3	2.35 kg	4.57 kWh

实施例 3	1 kg	0.48 m^3	0.25 m^3	2.39 kg	4.42 kWh
实施例 4	1 kg	0.51 m^3	0.23 m^3	2.56 kg	3.91 kWh
实施例 5	1 kg	0.47 m^3	0.26 m^3	2.37 kg	5.48 kWh
实施例 6	1 kg	0.53 m^3	0.27 m^3	2.50 kg	6.55 kWh
实施例 7	1 kg	0.49 m^3	0.24 m^3	2.53 kg	4.01 kWh
实施例 8	1 kg	0.52 m^3	0.23 m^3	2.49 kg	3.96 kWh
对比例 1	1 kg	0.42 m^3	0.21 m^3	2.33 kg	5.76 kWh

由上可知，与对比例相比，实施例由于使用了本发明的 CO_2 捕集耦合制氢方法和装置，通过以碱性溶液作为吸收剂，实现低、高浓度 CO_2 的宽浓度范围 CO_2 的吸收捕集。同时利用非离子型隔膜电解低、高浓度 CO_2 吸收产物并耦合制氢，实现吸收液的再生，得到高浓度 CO_2，并得到 H_2、O_2 附加产品。本发明采用低浓度 CO_2 吸收液作为阴极电解液，高浓度 CO_2 吸收液作为阳极电解液，电解阴极 CO_3^{2-} 浓度增加可以抑制浓度差引起的物质扩散，从而减少电解阳极 HCO_3-、CO_3^{2-} 往阴极扩散；同时带电量更高的 CO_3^{2-}，优先于 OH^- 发生电迁移，从而减少其向阳极电迁移，可以不使用离子型隔膜，大大降低了电解槽成本，并避免了离子膜对电解液和电解槽的苛刻限制，实现捕集液的循环使用和碱性吸收液再生，进一步降低了 CO_2 捕集成本。综上，本发明的方法可以实现宽浓度范围 CO_2 的捕集，使用非离子型隔膜进行电解实现吸收液的再生并耦合制氢，可以降低宽浓度范围 CO_2 捕集成本，并得到 H_2、O_2 的附加产品，同时降低了制氢成本。

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. 一种碳捕集耦合制氢的方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤 S1，利用碱金属氢氧化物溶液捕集低浓度 CO_2，得到低浓度 CO_2 吸收液，所述低浓度 CO_2 吸收液中含有碱金属碳酸盐和所述碱金属氢氧化物；

步骤 S2，将所述低浓度 CO_2 吸收液分为第一部分低浓度 CO_2 吸收液和第二部分低浓度 CO_2 吸收液，利用所述第一部分低浓度 CO_2 吸收液捕集高浓度 CO_2，得到高浓度 CO_2 吸收液，所述高浓度 CO_2 吸收液中含有所述碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐；

步骤 S3，将所述第二部分低浓度 CO_2 吸收液作为阴极液，将所述高浓度 CO_2 吸收液作为阳极液，以非离子型隔膜为隔膜进行电解，在电解阴极得到 H_2 和阴极出液，在电解阳极得到 O_2、CO_2 和阳极出液，将所述阴极出液返回至所述步骤 S1，所述阴极出液中含有所述碱金属碳酸盐和所述碱金属氢氧化物，所述阳极出液中含有所述碱金属碳酸盐和所述碱金属碳酸氢盐。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述碱金属氢氧化物为 KOH，所述碱金属碳酸盐为 K_2CO_3，所述碱金属碳酸氢盐为 $KHCO_3$；或者

所述碱金属氢氧化物为 NaOH，所述碱金属碳酸盐为 Na_2CO_3，所述碱金属碳酸氢盐为 $NaHCO_3$。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述步骤 S2 中，按体积百分数计，所述第一部分低浓度 CO_2 吸收液为所述低浓度 CO_2 吸收液的 10~90%。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于，所述步骤 S3 还包括：将所述阳极出液作为所述阳极液，以进行电解；

优选地，所述阴极液中碳酸根的浓度为 0.1~6M，氢氧根的浓度为 0.1~10M；更优选地，所述阴极液中碳酸根的浓度为 0.5~3M，氢氧根的浓度为 3~7M；

优选地，所述阳极液中碳酸根的浓度为 0.1~6.5 M，碳酸氢根的浓度为 0.1~3 M；更优选地，所述阳极液中碳酸根的浓度为 2~5M，碳酸氢根的浓度为 0.6~1.5M。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法，其特征在于，所述非离子型隔膜为多孔聚合物隔膜、Zirfon 膜、聚苯硫醚膜、聚砜膜和聚醚砜膜的一种或多种；优选地，所述非离子型隔膜为多孔聚合物隔膜；更优选地，所述多孔聚合物隔膜的表面聚合物层为羧酸根离子树脂层、聚苯硫醚、聚砜和聚醚砜的一种或多种。

6. 一种碳捕集耦合制氢装置，其特征在于，包括：

低浓度 CO_2 吸收单元（1），具有碱金属氢氧化物溶液进口、含低浓度 CO_2 的第一待捕集原料进口、第一部分低浓度 CO_2 吸收液出口、第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口、第一废气出口；所述低浓度 CO_2 吸收单元（1）用于利用碱金属氢氧化物溶液捕集低浓度 CO_2，得到低浓度 CO_2 吸收液，所述低浓度 CO_2 吸收液中含有碱金属碳酸盐和所述碱金

属氢氧化物；

高浓度 CO_2 吸收单元（2），具有第一部分低浓度 CO_2 吸收液进口、含高浓度 CO_2 的第二待捕集原料进口、高浓度 CO_2 吸收液出口、第二废气出口；所述第一部分低浓度 CO_2 吸收液进口与所述第一部分低浓度 CO_2 吸收液出口相连；所述高浓度 CO_2 吸收单元（2）用于利用所述第一部分低浓度 CO_2 吸收液捕集高浓度 CO_2，得到高浓度 CO_2 吸收液，所述高浓度 CO_2 吸收液中含有所述碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐；

电解单元（3），具有阴极液进口、非离子型隔膜、阳极液进口、阴极出液出口、阳极出液出口、H_2 出口、O_2/CO_2 混合气体出口；所述阴极液进口与所述第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口相连，所述阴极液出口与所述碱金属氢氧化物溶液进口相连；所述阳极液进口与所述高浓度 CO_2 吸收液出口相连；所述电解单元（3）用于电解所述第二部分低浓度 CO_2 吸收液和所述高浓度 CO_2 吸收液，在电解阴极得到 H_2 和阴极出液，在电解阳极得到 O_2、CO_2 和阳极出液，所述阴极出液中含有所述碱金属碳酸盐和所述碱金属氢氧化物，所述阳极出液中含有所述碱金属碳酸盐和所述碱金属碳酸氢盐。

7. 根据权利要求 6 所述的装置，其特征在于，

所述低浓度 CO_2 吸收单元（1）包括：低浓度吸收塔（11），所述低浓度吸收塔（11）的顶部具有所述碱金属氢氧化物溶液进口和所述第一废气出口，所述低浓度吸收塔（11）的底部具有所述含低浓度 CO_2 的第一待捕集原料进口、所述第一部分低浓度 CO_2 吸收液出口和所述第二部分低浓度 CO_2 吸收液出口；

所述高浓度 CO_2 吸收单元（2）包括：高浓度吸收塔（21），所述高浓度吸收塔（21）的顶部具有所述第一部分低浓度 CO_2 吸收液进口和所述第二废气出口，所述高浓度吸收塔（21）的底部具有所述含高浓度 CO_2 的第二待捕集原料进口和所述高浓度 CO_2 吸收液出口。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的装置，其特征在于，所述电解单元（3）包括：

电解槽（31），其具有阴极室（311）和阳极室（312），所述阴极室（311）和所述阳极室（312）之间设置有所述非离子型隔膜（313），所述阴极室（311）内设置有电解阴极，所述阳极室（312）内设置有电解阳极，所述阴极室（311）具有所述阴极液进口、所述阴极出液出口和所述 H_2 出口，所述阳极室（312）具有所述阳极液进口、所述阳极出液出口、所述 O_2/CO_2 混合气体出口。

9. 根据权利要求 6 至 8 中任一项所述的装置，其特征在于，所述高浓度 CO_2 吸收单元（2）还包括：高浓度 CO_2 吸收液罐（22），其设置在所述阳极液进口与所述高浓度 CO_2 吸收液出口相连的管路上，并位于所述高浓度 CO_2 吸收液出口一侧。

10. 根据权利要求 6 至 9 中任一项所述的装置，其特征在于，所述电解单元（3）还包括：

阴极进液罐（33），其设置在所述阴极液进口与所述第二部分低浓度 CO_2 吸收液出

口相连的管路上；和/或

阴极出液罐（34），其设置在所述阴极液出口与所述碱金属氢氧化物溶液进口相连的管路上；和/或

阳极储液罐（32），其设置在所述阳极液进口与所述高浓度 CO_2 吸收液出口相连的管路上，并位于所述阳极液进口一侧。