



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112119536 B

(45) 授权公告日 2024. 05. 03

(21) 申请号 201980031525.2

(22) 申请日 2019.03.13

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112119536 A

(43) 申请公布日 2020.12.22

(30) 优先权数据

10-2018-0031433 2018.03.19 KR

10-2018-0053240 2018.05.09 KR

10-2018-0064189 2018.06.04 KR

10-2018-0096113 2018.08.17 KR

10-2018-0142495 2018.11.19 KR

10-2018-0142494 2018.11.19 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2019/002896 2019.03.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/182284 KO 2019.09.26

(73) 专利权人 GT有限公司

地址 韩国蔚山

(72) 发明人 金建兑 金昌玟 金正原

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

专利代理师 王达佐 洪欣

(51) Int.Cl.

H01M 12/08 (2006.01)

C25B 1/04 (2021.01)

H01M 8/04089 (2016.01)

H01M 8/0668 (2016.01)

H01M 8/0612 (2016.01)

H01M 16/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CA 2392950 A1, 2003.01.12

CN 101910469 A, 2010.12.08

CN 105960729 A, 2016.09.21 (续)

审查员 张旭

权利要求书3页 说明书10页 附图4页

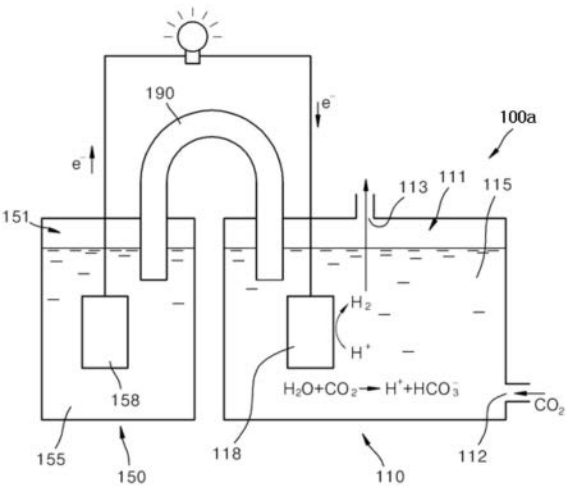
(54) 发明名称

二氧化碳利用系统以及包括其的复合发电系统

(57) 摘要

提供了能够再充电并进行反应的二氧化碳利用系统,根据本技术的所述系统包括:阴极单元,其设置有容纳在第一容纳空间的第一水溶液和至少一部分浸入所述第一水溶液中的阴极;阳极单元,其设置有容纳在第二容纳空间中的碱性第二水溶液和至少一部分浸入所述第二水溶液中的金属阳极;以及连接单元,其设置有以开放连通连接所述第一容纳空间和第二容纳空间的连接通道和多孔离子迁移构件,所述多孔离子迁移构件设置在所述连接通道中用于阻挡所述第一水溶液和第二水溶液的移动,但是允许离子的移动。在反应期间,二氧化碳气体被吸收入所述第一水溶液中,氢离子和碳酸氢根离子通过在所

述第一水溶液中的水与二氧化碳气体的反应来生成,并且所述氢离子和阴极的电子结合以产生氢气。



CN 112119536 B

[接上页]

(56) 对比文件

JP 2011228162 A, 2011.11.10

KR 20110114816 A, 2011.10.20

KR 20150020463 A, 2015.02.26

KR 20160136703 A, 2016.11.30

US 2017137951 A1, 2017.05.18

1. 二氧化碳利用系统,包括:

阴极单元,所述阴极单元包括第一容纳空间、第一水溶液和至少部分地浸入所述第一水溶液中的阴极;

阳极单元,所述阳极单元包括第二容纳空间、为碱性的第二水溶液和至少部分地浸入所述第二水溶液中的金属阳极;

连接单元,所述连接单元配置成连接所述阴极单元和所述阳极单元,以及

二氧化碳处理单元,所述二氧化碳处理单元与所述第一容纳空间和所述第一水溶液连通并且包括第一连接管,

其中所述二氧化碳处理单元不允许被引入的所述二氧化碳中的非电离二氧化碳被供应至所述阴极单元;

其中被引入至所述第一水溶液中的二氧化碳被捕获为碳酸氢根离子并且产生氢离子,并且所述氢离子与所述阴极的电子反应以产生氢气;

所述阴极单元包括第一出口,所述第一出口配置成排放产生的所述氢气,并且所述第一出口被布置在所述第一水溶液的水表面的上方;

所述二氧化碳处理单元允许使用与所述二氧化碳处理单元中的所述第一水溶液的比重的差来分离所述非电离二氧化碳;

其中所述二氧化碳处理单元允许所述非电离二氧化碳在所述二氧化碳处理单元中的所述第一水溶液的水表面的上方被收集;

其中所述二氧化碳处理单元包括入口,所述入口被布置在所述二氧化碳处理单元中的所述第一水溶液的水表面的下方并且配置成引入二氧化碳,并且

所述第一连接管被布置在所述入口的下方;

其中所述二氧化碳处理单元包括第二出口,所述第二出口被布置在所述二氧化碳处理单元中的所述第一水溶液的水表面的上方并且配置成排放所述非电离二氧化碳。

2. 如权利要求1所述的二氧化碳利用系统,其中所述阳极由铝(Al)或锌(Zn)制成。

3. 如权利要求1所述的二氧化碳利用系统,其中所述连接单元是盐桥。

4. 如权利要求3所述的二氧化碳利用系统,其中所述盐桥内部的溶液包含钠离子。

5. 如权利要求1所述的二氧化碳利用系统,其中所述连接单元被设置在所述第一容纳空间与所述第二容纳空间之间并且是多孔离子迁移构件,所述多孔离子迁移构件阻挡所述第一水溶液和所述第二水溶液的移动并且允许离子的移动。

6. 如权利要求5所述的二氧化碳利用系统,其中所述离子迁移构件由玻璃制成。

7. 如权利要求5所述的二氧化碳利用系统,其中形成于所述离子迁移构件中的孔具有40微米至90微米、15微米至40微米、5微米至15微米、或1微米至2微米的尺寸。

8. 如权利要求1所述的二氧化碳利用系统,其中所述第一水溶液和所述第二水溶液是氢氧化钾水溶液,并且所述连接单元被设置在所述第一容纳空间与所述第二容纳空间之间并且是离子迁移构件,所述离子迁移构件阻挡所述第一水溶液和所述第二水溶液的移动并且允许钾离子的移动。

9. 如权利要求1所述的二氧化碳利用系统,其中所述第一水溶液和所述第二水溶液是氢氧化钾水溶液,并且所述连接单元被设置在所述第一容纳空间和所述第二容纳空间之间并且是离子迁移构件,所述离子迁移构件阻挡所述第一水溶液和所述第二水溶液的移动并

且允许氢氧根离子的移动。

10. 如权利要求1所述的二氧化碳利用系统,其中所述二氧化碳处理单元还包括二氧化碳循环供应单元,所述二氧化碳循环供应单元配置成将从所述第一容纳空间的所述第一水溶液分离的所述非电离二氧化碳供应至所述二氧化碳处理单元中的所述第一水溶液。

11. 二氧化碳利用系统,包括:

反应空间,所述反应空间容纳水溶液;

阴极,所述阴极至少部分地浸入所述反应空间中的所述水溶液中;

金属阳极,所述金属阳极至少部分地浸入所述反应空间中的所述水溶液中,以及

二氧化碳处理单元,所述二氧化碳处理单元与所述反应空间和所述水溶液连通并且包括第一连接管,

其中所述二氧化碳处理单元不允许引入的所述二氧化碳中的非电离二氧化碳被供应至所述反应空间;

其中被引入至所述水溶液中的二氧化碳被捕获为碳酸氢根离子并且产生氢离子,并且所述氢离子与所述阴极的电子反应以产生氢气;

其中所述反应空间包括第一出口,所述第一出口配置成排放产生的所述氢气,并且所述第一出口被布置在所述水溶液的水表面的上方;

所述二氧化碳处理单元允许使用与所述二氧化碳处理单元中的所述水溶液的比重的差来分离所述非电离二氧化碳;

所述二氧化碳处理单元允许所述非电离二氧化碳在所述二氧化碳处理单元中的所述水溶液的水表面的上方被收集;

所述二氧化碳处理单元包括入口,所述入口被布置在所述二氧化碳处理单元中的所述水溶液的水表面的下方并且配置成引入二氧化碳,并且

所述第一连接管被布置在所述入口的下方;

其中所述二氧化碳处理单元包括第二出口,所述第二出口被布置在所述二氧化碳处理单元中的所述水溶液的水表面的上方并且配置成排放所述非电离二氧化碳。

12. 如权利要求11所述的二氧化碳利用系统,其中所述阳极由钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、铝(Al)或锌(Zn)制成。

13. 如权利要求11所述的二氧化碳利用系统,其中所述二氧化碳处理单元还包括二氧化碳循环供应单元,所述二氧化碳循环供应单元配置成将从所述反应空间的所述水溶液分离的所述非电离二氧化碳供应至所述二氧化碳处理单元中的所述水溶液。

14. 复合发电系统,包括:

如权利要求1至权利要求13中任一项所述的二氧化碳利用系统;以及

烃燃料电池,所述烃燃料电池通过使用烃作为燃料产生电能并且生成作为副产物的二氧化碳,

其中所述二氧化碳利用系统接收在所述烃燃料电池中生成的所述二氧化碳以产生氢气和碳酸氢根离子。

15. 如权利要求14所述的复合发电系统,还包括使用氢气的装置,所述使用氢气的装置接收在所述二氧化碳利用系统中产生的所述氢气。

16. 如权利要求15所述的复合发电系统,还包括重整器,所述重整器由烃产生富氢的重

整气体并且额外地生成二氧化碳,

其中所述重整气体被供应至所述使用氢气的装置,并且在所述重整器中生成的所述二氧化碳被供应至所述二氧化碳利用系统。

17.如权利要求16所述的复合发电系统,其中所述重整器是甲烷-水蒸气重整器,所述甲烷-水蒸气重整器通过甲烷(CH_4)与水蒸气(H_2O)的重整反应产生氢气。

18.如权利要求15所述的复合发电系统,其中所述使用氢气的装置是氢燃料电池,所述氢燃料电池通过使用氢气作为燃料产生电能。

19.如权利要求18所述的复合发电系统,其中所述氢燃料电池是固体氧化物燃料电池(SOFC)。

20.如权利要求14所述的复合发电系统,其中所述烃燃料电池是固体氧化物燃料电池(SOFC)。

二氧化碳利用系统以及包括其的复合发电系统

技术领域

[0001] 本发明涉及二氧化碳利用系统和包括其的复合发电系统。

背景技术

[0002] 近来,随着工业化的发展,温室气体的排放量不断增加,而二氧化碳占温室气体的最大比例。根据行业类型,二氧化碳的排放量在诸如发电厂等的能源供应源中最高,而水泥/钢铁/炼油行业(包括发电行业)产生的二氧化碳占世界二氧化碳生成的一半。二氧化碳的转化/利用领域大致分为化学转化、生物转化和直接利用,而技术类别可以分为催化剂、电化学过程、生物过程、光利用、矿化(碳化)、聚合物等。由于二氧化碳在各种工业和过程中产生,并且不可能通过一种技术来实现二氧化碳的减少,因此需要用于减少二氧化碳的各种方法。

[0003] 当前,美国能源部(DOE)致力于发展多样化技术,并对作为减少二氧化碳的技术的CCUS技术感兴趣,CCUS技术是碳捕获与储存(CCS)和碳捕获与利用(CCU)的组合。尽管CCUS技术被认为是一种有效的温室气体减少的方法,但它仍面临着投资成本高、有害捕获剂向大气排放的可能性以及技术准备水平低的问题。另外,鉴于能源和气候政策,CCUS技术提供了一种实质上减少温室气体排放的方法,但是实现该技术有许多补充要点。因此,需要开发突破性技术的新概念,以更有效地捕获、储存和利用二氧化碳。

[0004] 作为与本发明的技术领域有关的现有专利文献,韩国公开第10-2015-0091834号专利公开了一种二氧化碳利用系统,其使用钠捕获二氧化碳。

发明内容

[0005] 技术问题

[0006] 本发明涉及提供一种系统,所述系统通过自发电化学反应来利用为温室气体的二氧化碳,而无需单独的电源。

[0007] 本发明还涉及提供一种二氧化碳利用系统,所述二氧化碳利用系统能够通过利用二氧化碳产生为环境友好型燃料的高纯度氢气。

[0008] 本发明还涉及提供一种二氧化碳利用系统,所述二氧化碳利用系统能够将二氧化碳捕获为碳酸氢根离子。

[0009] 本发明还涉及提供一种复合发电系统,所述复合发电系统包括上述的二氧化碳利用系统。

[0010] 技术方案

[0011] 本发明的一方面提供二氧化碳利用系统,所述二氧化碳利用系统包括:阴极单元,所述阴极单元包括第一容纳空间、第一水溶液和至少部分地浸入所述第一水溶液中的阴极;阳极单元,所述阳极单元包括第二容纳空间、为碱性的第二水溶液和至少部分地浸入所述第二水溶液中的金属阳极;以及连接单元,所述连接单元配置成连接所述阴极单元和所述阳极单元,其中被引入至所述第一水溶液中的二氧化碳被捕获为碳酸氢根离子并且产生

氢离子,并且所述氢离子与所述阴极的电子反应以产生氢气。

[0012] 本发明的另一方面提供二氧化碳利用系统,所述二氧化碳利用系统包括:反应空间,所述反应空间容纳水溶液;阴极,所述阴极至少部分地浸入所述反应空间中的所述水溶液中;以及金属阳极,所述金属阳极至少部分地浸入所述反应空间中的所述水溶液中,其中被引入至所述水溶液中的二氧化碳被捕获为碳酸氢根离子并且产生氢离子,并且所述氢离子与所述阴极的电子反应以产生氢气。

[0013] 本发明的还另一方面提供复合发电系统,所述复合发电系统包括:二氧化碳利用系统,所述二氧化碳利用系统通过使用二氧化碳作为燃料生成氢气;重整器(reformer),所述重整器由含氢燃料产生富氢的重整气体并且生成作为副产物的二氧化碳;燃料电池,所述燃料电池接收所述重整器中产生的所述重整气体作为燃料;以及二氧化碳供应单元,所述二氧化碳供应单元配置成将在所述重整器中生成的二氧化碳供应至所述二氧化碳利用系统。

[0014] 本发明的又另一方面提供复合发电系统,所述复合发电系统包括:二氧化碳利用系统,所述二氧化碳利用系统通过使用二氧化碳作为燃料生成氢气;重整器,所述重整器从含氢燃料产生富氢的重整气体;燃料电池,所述燃料电池接收所述重整器中产生的重整气体作为燃料;和氢气供应单元,所述氢气供应单元配置成额外地供给在二氧化碳利用系统中生成的氢气作为燃料电池的燃料。

[0015] 本发明的又另一方面提供了一种复合发电系统,所述复合发电系统包括:二氧化碳利用系统,所述二氧化碳利用系统通过使用二氧化碳作为燃料生成氢气;重整器,所述重整器由含氢燃料产生富氢的重整气体并且生成作为副产物的二氧化碳;燃料电池,所述燃料电池接收所述重整器中产生的重整气体作为燃料;二氧化碳供应单元,所述二氧化碳供应单元配置成将在所述重整器中生成的二氧化碳供应至所述二氧化碳利用系统;以及氢气供应单元,所述氢气供应单元配置成额外地供应所述二氧化碳利用系统中生成的氢气作为燃料电池的燃料。

[0016] [有益效果]

[0017] 根据本发明,可以实现本发明的所有上述目的。具体而言,可以通过使用各种金属和利用二氧化碳经由自发电化学反应来产生电力、氢气和碳酸氢根离子,而无需使用单独的外部电源。

[0018] 另外,由于提供了配置成防止未溶解于水溶液中的二氧化碳被供应至阴极单元的二氧化碳处理单元,因此在放电期间可以在阴极单元中产生高纯度氢气。

[0019] 此外,由于组合了通过使用烃燃料电池中生成的二氧化碳作为原材料来生成氢气的二氧化碳利用系统和使用在二次电池组中生成的氢气作为燃料的氢燃料电池,因此可以通过利用二氧化碳有效地产生电能。

[0020] 附图描述

[0021] 图1是示出根据本发明的一种实施方案的二氧化碳利用系统的操作工艺的示意图。

[0022] 图2是示出根据本发明的另一种实施方案的二氧化碳利用系统的操作工艺的示意图。

[0023] 图3是示出根据本发明的又另一种实施方案的二氧化碳利用系统的操作工艺的示

意图。

[0024] 图4是示出根据本发明的实施方案的包括二氧化碳处理单元的二氧化碳利用系统的操作工艺的示意图。

[0025] 图5是示意性示出根据本发明的实施方案的包括二氧化碳利用系统的复合发电系统的配置的框图。

具体实施方式

[0026] 下文中,将参照附图详细描述本发明的实施方案的配置和操作工艺。

[0027] 图1示出根据本发明的实施方案的二氧化碳利用系统的配置。参照图1,根据本发明的实施方案的二氧化碳利用系统100a包括阴极单元110、阳极单元150和连接单元190,所述连接单元190配置成连接阴极单元110和阳极单元150。连接单元190可以是盐桥。二氧化碳利用系统100a使用为温室气体的二氧化碳气体(CO_2)作为自发氧化还原反应中的原材料并且产生为环境友好型燃料的氢气(H_2)。

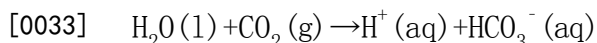
[0028] 阴极单元110包括包含在第一容纳空间111中的第一水溶液115和至少部分地浸入第一水溶液115中的阴极118。作为第一水溶液115,可以使用碱性水溶液(在本发明的实施方案中,使用通过在1M KOH的强碱性溶液中洗脱 CO_2 获得的一种碱性水溶液)、海水、自来水、蒸馏水等。阴极118是用于形成电路的电极并且可以是碳纸、碳纤维、碳毡、碳布、金属泡沫、金属薄膜、或其组合,并且还可以使用铂催化剂。在催化剂的情况下,除了铂催化剂之外,还可以使用通常可作用于析氢反应(HER)的催化剂的所有其他催化剂,例如基于碳的催化剂、基于碳-金属的复合催化剂和钙钛矿氧化物催化剂等。在阴极单元110中,形成都与第一容纳空间111连通的第一入口112和第一出口113二者。第一入口112被布置在第一容纳空间111的下部部分处,使得其被布置在第一水溶液115的水表面的下方。第一出口113被布置在第一容纳空间111的上部部分处,使得其被布置在第一水溶液115的水表面的上方。通过第一入口112,在反应过程中待用作燃料的二氧化碳被引入至第一容纳空间111中,并且,如果必要,还可以引入第一水溶液115。通过第一出口113,在反应过程中产生的气体被排放到外部。尽管未示出,但是仍提供阀等,使得入口112和出口113可以在排放和反应期间以及及时的方式通过所述阀等被选择性地打开和关闭。在阴极单元110中,二氧化碳的洗脱反应在反应过程期间发生。

[0029] 阳极单元150包括包含在第二容纳空间151中的第二水溶液155和至少部分地浸入第二水溶液155中的阳极158。作为第二水溶液155,使用高浓度碱性溶液,并且,例如,可以使用1M KOH或6M KOH。阳极158是用于形成电路的金属电极,并且,在实施方案中,描述了锌(Zn)或铝(Al)被用作阳极158。另外,含Zn或Al的合金可以被用作阳极158。

[0030] 盐桥(连接单元190)的两端被分别浸入第一水溶液115和第二水溶液155中。作为盐桥内部的溶液,可以使用通常被用作盐桥内部的溶液的溶液,例如氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl)等。

[0031] 下文中,将详细描述二氧化碳利用系统100a(其配置已在上面描述)的反应过程。图1还示出二氧化碳利用系统100a的反应过程。参照图1,二氧化碳通过入口112被注入至第一水溶液115中,并且在阴极单元110中发生二氧化碳的化学洗脱反应,如下面反应方案1中所示。

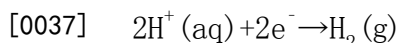
[0032] [反应方案1]



[0034] 即,在阴极单元110中,供应至阴极单元110的二氧化碳(CO_2)经历与第一水溶液115的水(H_2O)的自发化学反应以产生氢阳离子(H^+)和碳酸氢根(HCO_3^-)。

[0035] 另外,在阴极单元110中发生电反应,如下面反应方案2中所示。

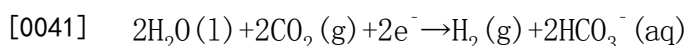
[0036] [反应方案]



[0038] 即,在阴极单元110中,氢阳离子(H^+)接收电子(e^-)以生成氢气(H_2)。所生成的氢气(H_2)通过第一出口113被排放至外部。

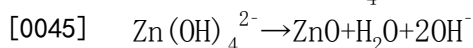
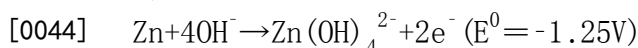
[0039] 另外,在阴极单元110中发生复杂的氢气生成反应,如在下面反应方案3中所示。

[0040] [反应方案3]



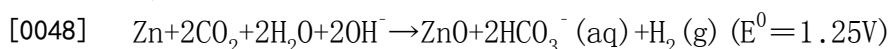
[0042] 另外,当阳极158由锌(Zn)制成时,在阳极单元150中发生氧化反应,如在下面反应方案4中所示。

[0043] [反应方案4]



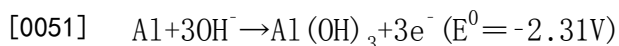
[0046] 因此,当阳极158由锌(Zn)制成时,在反应过程中发生的整体反应的反应方案与下面反应方案5相同。

[0047] [反应方案5]



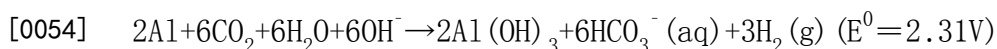
[0049] 另外,当阳极158由铝(Al)制成时,在阳极单元150中发生氧化反应,如在下面反应方案6中所示。

[0050] [反应方案6]



[0052] 因此,当阳极158由铝(Al)制成时,在反应过程中发生的整体反应的反应方案与下面反应方案7相同。

[0053] [反应方案7]



[0055] 总之,如在反应方案5和反应方案7中所示,在反应期间通过第一水溶液115中的二氧化碳的洗脱产生的氢离子接收来自阴极118的电子并且因此被还原成氢气,氢气通过第一出口113被排出,并且金属阳极158变成氧化物形式。随着反应进行,在第一水溶液115中产生碳酸氢根离子(HCO_3^-)。当盐桥内的溶液包含钠离子(Na^+) (例如,包括氯化钠(NaCl))时,钠离子从盐桥扩散以平衡离子,并且因此该离子以碳酸氢钠(NaHCO_3)溶液的形式存在。然后,通过干燥该溶液,可以额外地获得小苏打形式的固体碳酸钠产物。

[0056] 图2示出了根据本发明的另一种实施方案的二氧化碳利用系统100b的配置。参照图2,根据本发明的另一种实施方案的二氧化碳利用系统100b包括连接单元190,所述连接单元190配置成连接阴极单元110和阳极单元150,并且连接单元190被设置在第一容纳空间和第二容纳空间之间并且是多孔离子迁移构件,所述多孔离子迁移构件阻挡第一水溶液和

第二水溶液的移动并且允许溶解于水溶液中的离子材料的移动。

[0057] 如图2所示,根据本发明的另一种实施方案的二氧化碳利用系统100b具有如参照图1详细描述的配置,除了即将在下面描述的连接单元190的结构上的区别。另外,二氧化碳利用系统100b使用二氧化碳气体作为燃料并且在反应过程中以相同方式生成氢气。

[0058] 在阴极单元110中,形成都与第一容纳空间111连通的第一入口112、第一出口113和第一连接孔114。第一连接孔114被布置在第一水溶液115的水表面的下方,并且连接单元190被连接至第一连接孔114。在阴极单元110中,在反应过程期间发生二氧化碳的洗脱反应。

[0059] 在阳极单元150中,形成与第二容纳空间151连通的第二连接孔154。第二连接孔154被布置在第二水溶液155的水表面的下方,并且连接单元190被连接至第二连接孔154。

[0060] 根据本发明的实施方案的连接单元190是多孔离子迁移构件并且包括连接阴极单元110和阳极单元150的连接通道191和设置在连接通道191内部的离子迁移构件192。

[0061] 连接通道191被设置在形成于阴极单元110中的第一连接孔114与形成于阳极单元150中的第二连接孔154之间并且允许阴极单元110的第一容纳空间111和阳极单元150的第二容纳空间151彼此连通。在连接通道191内部,设置离子迁移构件192。

[0062] 离子迁移构件192通常具有盘状并且设置成阻挡连接通道191的内部的形式。由于具有多孔结构,离子迁移构件192允许离子在阴极单元110和阳极单元150之间移动并且阻挡水溶液115、155在其间的移动。在实施方案中,离子迁移构件描述为由玻璃制成,但是本发明不限于此,并且具有多孔结构的其他材料也可以使用并且被包括在本发明的范围内。在实施方案中,作为离子迁移构件192,可以使用具有对应于G2级的40微米至90微米、对应于G3级的15微米至40微米、对应于G4级的5微米至15微米、或对应于G5级的1微米至2微米的孔径的多孔玻璃。由于离子迁移构件192仅迁移离子,因此可以解决反应过程中产生的离子失衡。

[0063] 同时,当氢氧化钾水溶液被用作第一水溶液115和第二水溶液155时,可以提供阻挡第一水溶液115和第二水溶液155的移动并且允许钾离子(K^+)的移动的离子迁移构件192。当提供这种离子迁移构件192时,包含在第二水溶液155中的钾离子(K^+)通过离子迁移构件192移动至第一水溶液115。作为离子迁移构件192,可以使用全氟磺酸树脂(Nafion),其是基于氟树脂的阳离子交换膜,但是本发明不限于此,并且可以使用仅允许钾离子(K^+)的运动的任何一种离子迁移构件。由于离子迁移构件192仅迁移离子,可以解决放电过程中产生的离子失衡。当仅允许钾离子(K^+)的运动的离子迁移构件192如上所述地被使用时,在二氧化碳利用系统100b的操作期间,包含在阳极单元150中的第二水溶液155的钾离子(K^+)穿过离子迁移构件192并且移动至阴极单元110的第一水溶液115,使得可以阻止由于二氧化碳的供应而导致的KOH浓度的变化。

[0064] 另外,当氢氧化钾水溶液用作第一水溶液115和第二水溶液155时,可以提供阻挡第一水溶液115和第二水溶液155的移动并且允许氢氧根离子(OH^-)的运动的离子迁移构件192。当提供这种离子迁移构件192时,包含在第一水溶液115中的氢氧根离子(OH^-)通过离子迁移构件192移动至第二水溶液155。作为离子迁移构件192,可以使用全氟磺酸树脂,其是基于氟树脂的阳离子交换膜,但是本发明不限于此,并且可以使用仅允许氢氧根离子(OH^-)的运动的任何一种离子迁移构件。由于离子迁移构件192仅迁移离子,因此可以解决

放电过程中产生的离子失衡。当仅允许氢氧根离子(OH⁻)的移动的离子迁移构件192如上所述地被使用时,在二氧化碳利用系统100b的操作期间,包含在阴极单元110的第一水溶液115中的氢氧根离子(OH⁻)穿过离子迁移构件192并且移动至阳极单元150中的第二水溶液155,使得可以阻止由于二氧化碳的供应而导致的KOH浓度的变化。

[0065] 图3示出了根据本发明的还一种实施方案的二氧化碳利用系统100c的配置。参照图3,根据本发明的还一种实施方案的二氧化碳利用系统100c包括容纳水溶液162的反应空间161、至少部分地浸入反应空间161的水溶液162中的阴极118、和至少部分地浸入反应空间161的水溶液162中的金属阳极158。

[0066] 反应容器160提供包含水溶液162并且容纳阴极118和阳极158的反应空间161。在反应容器160中,形成都与反应空间161连通的第一入口112和第一出口113二者。第一入口112被布置在反应空间161的下部部分处,使得其被布置在水溶液162的水表面的下方。第一出口113被布置在反应空间161的上部部分处,使得其被布置在水溶液162的水表面的上方。通过第一入口112,在反应过程中待用作燃料的二氧化碳气体被引入至反应空间161中,并且,如果必要,还可以引入水溶液162。通过第一出口113,在反应过程中产生的气体被排放到外部。尽管未示出,但是仍提供了阀等,使得第一入口112和第一出口113可以在排放和反应期间以及及时的方式通过阀等被选择性地打开和关闭。在反应空间161中,二氧化碳的洗脱反应在反应过程期间发生。

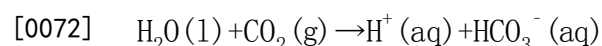
[0067] 水溶液162被包含在反应空间161中,并且阴极118的至少一部分和阳极158的至少一部分被浸入水溶液162中。在实施方案中,描述了碱性溶液或海水被用作水溶液162。由于在反应过程中通过第一入口112引入的二氧化碳气体,水溶液162变成弱酸性。

[0068] 阴极118被至少部分地浸入反应空间161中的水溶液162中。在反应空间161中阴极118被布置成比阳极158相对更接近第一入口112。阴极118是用于形成电路的电极并且可以是碳纸、碳纤维、碳毡、碳布、金属泡沫、金属薄膜、或其组合,并且还可以使用铂催化剂。在催化剂的情况下,除了铂催化剂之外,还可以使用通常可用于析氢反应(HER)的催化剂的所有其他催化剂,例如基于碳的催化剂、基于碳-金属的复合催化剂和钙钛矿氧化物催化剂等。在反应期间,在阴极118中发生还原反应,并且相应地,生成氢气。

[0069] 阳极158被至少部分地浸入反应空间161中的水溶液162中。在反应空间161中阳极158被布置成比阴极118相对更远离第一入口112。阳极158是用于形成电路的金属电极,并且,在实施方案中,描述了钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、铝(Al)或锌(Zn)被用作阳极158。在反应期间,由于弱酸环境而在阳极158中发生氧化反应。

[0070] 下文中,将详细描述二氧化碳利用系统100c(其配置已在上面描述)的反应过程。图3还示出二氧化碳利用系统100c的反应过程。参照图3,二氧化碳气体通过第一入口112被注入至水溶液162中,并且在反应空间161中发生二氧化碳的化学洗脱反应,如在下面反应方案1中所示。

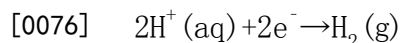
[0071] [反应方案1]



[0073] 即,供应至反应空间161的二氧化碳(CO₂)经历与水溶液162的水(H₂O)的自发化学反应以产生氢阳离子(H⁺)和碳酸氢根(HCO₃⁻)。

[0074] 另外,在阴极118中发生电反应,如下面反应方案2中所示。

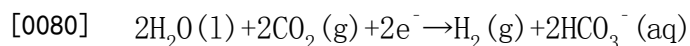
[0075] [反应方案2]



[0077] 即,氢阳离子(H^+)接收围绕阴极118的电子(e^-)以生成氢气(H_2)。所生成的氢气(H_2)通过第一出口113被排放至外部。

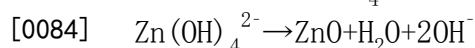
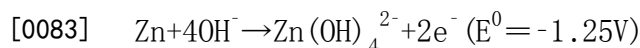
[0078] 另外,围绕阴极118发生复杂的氢气生成反应,如在下面反应方案3中所示。

[0079] [反应方案3]



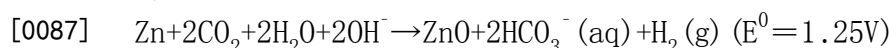
[0081] 另外,当阳极158由锌(Zn)制成时,在阳极158中发生氧化反应,如在下面反应方案4中所示。

[0082] [反应方案4]



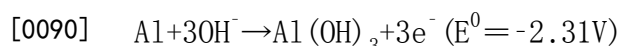
[0085] 因此,当阳极158由锌(Zn)制成时,在反应过程中发生的整体反应的反应方案与下面反应方案5相同。

[0086] [反应方案5]



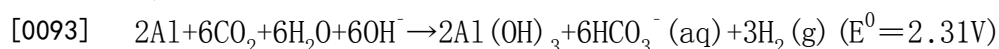
[0088] 另外,当阳极158由铝(Al)制成时,在阳极158中发生氧化反应,如在下面反应方案6中所示。

[0089] [反应方案6]



[0091] 因此,当阳极158由铝(Al)制成,在反应过程中发生的整体反应的反应方案与下面反应方案7相同。

[0092] [反应方案7]



[0094] 总之,如在反应方案5和反应方案7中所示,在反应期间通过水溶液162中的二氧化碳的洗脱产生的氢离子接收来自阴极118的电子并且因此被还原成氢气,氢气通过第一出口113被排出,并且金属阳极158被变成氧化物形式。随着反应进行,在水溶液162中产生碳酸氢根离子(HCO_3^-)。

[0095] 图4是示出根据本发明的实施方案的包括二氧化碳处理单元200的二氧化碳利用系统的反应过程的示意图。参照图4,二氧化碳利用系统100a、100b、100c还可以包括二氧化碳处理单元200。二氧化碳处理单元200包含与阴极单元110的第一水溶液115或反应空间161的水溶液162相同的水溶液。二氧化碳处理单元200可以包括:连接管210,所述连接管210允许阴极单元110或反应空间161与二氧化碳处理单元200彼此连通;第二入口220,通过所述第二入口220引入二氧化碳;第二出口230,所述第二出口230布置在其上部部分处;和二氧化碳循环供应单元240。因为二氧化碳利用系统100a、100b、100c与图1至图3中示出的实施方案中描述的那些相同,其详细描述将被省略。

[0096] 在二氧化碳处理单元200中,第二入口220被布置在连接管210的上方并且在第二出口230和第一水溶液115或水溶液162的水表面的下方。通过第二入口220,在反应过程中待用作燃料的二氧化碳气体被引入至二氧化碳处理单元200中。通过第二入口220,如果必

要,还可以供应第一水溶液115或水溶液162。第二入口220和第一出口113可以在反应期间以及及时的方式通过阀等被选择性地打开或关闭。

[0097] 连接管210被布置在二氧化碳处理单元200中的第二入口220的下方,并且二氧化碳处理单元200与第一容纳空间111或反应空间161通过连接管210连通。

[0098] 在二氧化碳处理单元200中,第二出口230被布置在第二入口220和第一水溶液115或水溶液162的水表面的上方。通过第二出口230,未溶解于第一水溶液115或水溶液162中的非电离二氧化碳气体从二氧化碳处理单元200排放到外部。通过第二出口230排放的二氧化碳气体通过二氧化碳循环供应单元240被供应至第二入口220。

[0099] 二氧化碳循环供应单元240被配置成使通过第二出口230排放的二氧化碳气体循环并再次供应至第二入口220。

[0100] 连接管210被连接至第一容纳空间111或反应空间161的第一入口112。通过连接管210,第一容纳空间111或反应空间161与二氧化碳处理单元200彼此连通。

[0101] 通过第二入口220被引入至二氧化碳处理单元200中的二氧化碳中的、未溶解于第一水溶液115或水溶液162中的非电离二氧化碳气体没有移动至第一容纳空间111或反应空间161,上升并被收集在设置于二氧化碳处理单元200中的第一水溶液115或水溶液162的水表面的上方的空间中。然后,所收集的二氧化碳气体通过第二出口230被排放,并且通过第二出口230排放的二氧化碳气体通过第二入口220被供应至二氧化碳处理单元200并且通过二氧化碳循环供应单元240再循环。另外,由于被引入至二氧化碳处理单元200中的二氧化碳中的、未溶解于第一水溶液115或水溶液162的非电离二氧化碳气体没有移动到第一容纳空间111或反应空间161,因此可以通过第一出口113排放未与二氧化碳混合的高纯度氢气。

[0102] 图5是示意性地示出根据本发明的实施方案的包括二氧化碳利用系统的复合发电系统的配置的框图。参照图5,根据本发明的实施方案的复合发电系统1000包括:二氧化碳利用系统100,所述二氧化碳利用系统100通过在放电过程中使用二氧化碳作为原材料产生电能并且生成气体;烃燃料电池300,所述烃燃料电池300通过使用烃作为燃料产生电能并且额外地生成二氧化碳;重整器400,所述重整器400由烃产生富氢的重整气体并且额外地生成二氧化碳;氢燃料电池500,所述氢燃料电池500通过使用氢气作为燃料产生电能;第一二氧化碳供应单元600,所述第一二氧化碳供应单元600配置成将在烃燃料电池300中生成的二氧化碳供应至二氧化碳利用系统100;第二二氧化碳供应单元700,所述第二二氧化碳供应单元700配置成将在重整器400中生成的二氧化碳供应至二氧化碳利用系统100;氢气供应单元800,所述氢气供应单元800配置成将在二氧化碳利用系统100中生成的氢气供应至氢燃料电池500;和重整气体供应单元900,所述重整气体供应单元900配置成将在重整器400中产生的重整气体供应至氢燃料电池500。

[0103] 烃燃料电池300通过使用烃作为燃料产生电能并且生成作为副产物的二氧化碳。燃料电池300可以是固体氧化物燃料电池(SOFC)。在烃燃料电池300中生成的二氧化碳通过第一二氧化碳供应单元600被供应至二氧化碳利用系统100。为烃燃料电池300的燃料的烃可以是以下中的任何一种:甲烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)、丙烷(C_3H_8)、丁烷(C_4H_{10})、己烷(C_6H_{14})、庚烷(C_7H_{16})、辛烷(C_8H_{18})、壬烷(C_9H_{20})和癸烷($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)。

[0104] 重整器400由烃产生富氢的重整气体并且额外地生成二氧化碳气体。待被重整器400重整的烃可以是以下中的任何一种:甲烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)、丙烷(C_3H_8)、丁烷(C_4H_{10})、己

烷(C₆H₁₄)、庚烷(C₇H₁₆)、辛烷(C₈H₁₈)、壬烷(C₉H₂₀)和癸烷(C₁₀H₂₂),并且优选与用作烃燃料电池300的燃料相同。在实施方案中,重整器400被描述为甲烷-水蒸气重整器,所述甲烷-水蒸气重整器通过甲烷(CH₄)和水蒸气(H₂O)的重整反应产生氢气(H₂)。

[0105] 甲烷-水蒸气重整器400占据氢气生产工艺中的重要部分,这归因于便宜的工艺成本并且能够大量生产的优势。下面的反应方案8和反应方案9涉及在甲烷-水蒸气重整器400中的重整反应。

[0106] [反应方案8]

[0107] $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

[0108] [反应方案9]

[0109] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

[0110] 即,甲烷和水蒸气可以进行化学反应以产生一氧化碳(CO)和氢气,并且相继地,一氧化碳和水蒸气可以进行化学反应以最终产生氢气。在甲烷-水蒸气重整器400中产生的氢气通过重整气体供应单元900被供应作为氢燃料电池500的燃料。

[0111] 尽管甲烷-水蒸气重整器400具有上述许多优势,但是如在反应方案8和反应方案9中所示,水蒸气需要从外部供应以用于进行该工艺,并且为全球变暖的主要原因的二氧化碳在氢气产生中不可避免地作为副产物生成。然而,在本发明的情况下,在甲烷-水蒸气重整器400中生成的二氧化碳没有被排放到大气中或转移以用于捕获和储存二氧化碳的单独过程,而是通过第二二氧化碳供应单元700转移至二氧化碳利用系统100以用于操作二氧化碳利用系统100。因此,不仅可以解决二氧化碳生成的问题(这在甲烷-水蒸气重整器400的操作中是必不可少的),而且多余工艺可以通过建立其中二氧化碳利用系统100和甲烷-水蒸气重整器400被连接的系统而被省略。由于甲烷-水蒸气重整器400是已知技术,因此将省略其详细描述。

[0112] 氢燃料电池500通过氢气和氧气的化学反应产生水并且还产生电能。在实施方案中,氢燃料电池500被描述为固体氧化物燃料电池(SOFC)。即使在环境友好方面具有许多优势,氢燃料电池500仍需要接收在甲烷-水蒸气重整器400等中产生的氢气。然而,在本发明的情况下,由于氢燃料电池500被建立为一个具有二氧化碳利用系统100的系统,氢燃料电池500可以接收在二氧化碳利用系统100的放电过程中生成的氢气作为燃料,因此可以显著地提高效率。

[0113] 第一二氧化碳供应单元600被配置成供应烃燃料电池300中生成的二氧化碳至二氧化碳利用系统100,作为用于产生氢气的原材料。

[0114] 第二二氧化碳供应单元700被配置成供应重整器400中作为副产物生成的二氧化碳至二氧化碳利用系统100,作为用于产生氢气的原材料。

[0115] 氢气供应单元800被配置成供应在二氧化碳利用系统100的放电过程期间作为副产物生成的氢气作为氢燃料电池500的燃料。

[0116] 重整气体供应单元900被配置成供应在重整器400中产生的富氢的重整气体作为氢燃料电池500的燃料。

[0117] 在参照图5描述的实施方案中,复合发电系统1000被描述为具有这样的配置,在该配置中,在二氧化碳利用系统100中产生的氢气被供应至燃料电池500,但是这仅仅是本发明的一个实施方案。除燃料电池之外,氢气可以被供应至使用氢气的各种其他装置,并且这

也被包括在本发明的范围内。

[0118] 另外,在参照图5描述的实施方案中,复合发电系统1000被描述为包括重整器400,但是可以不包括重整器400,并且这也被包括在本发明的范围内。

[0119] 尽管上面已经参考示例性实施方案描述了本发明,但是本发明不限于此。显然,在不背离本发明的范围和精神的情况下可以进行各种修改。因此,本领域技术人员将理解,这些修改也包括在本发明的范围内。

[0120] 工业实用性

[0121] 根据使用二氧化碳作为燃料的二氧化碳利用系统和包括根据本发明的实施方案的所述二氧化碳利用系统的复合发电系统,可以去除二氧化碳,并且可以产生氢气和碳酸氢钠。因此,该二氧化碳利用系统和复合发电系统可以被应用至捕获二氧化碳的装置、氢气发生器、复合发电机(complex power generator)等。

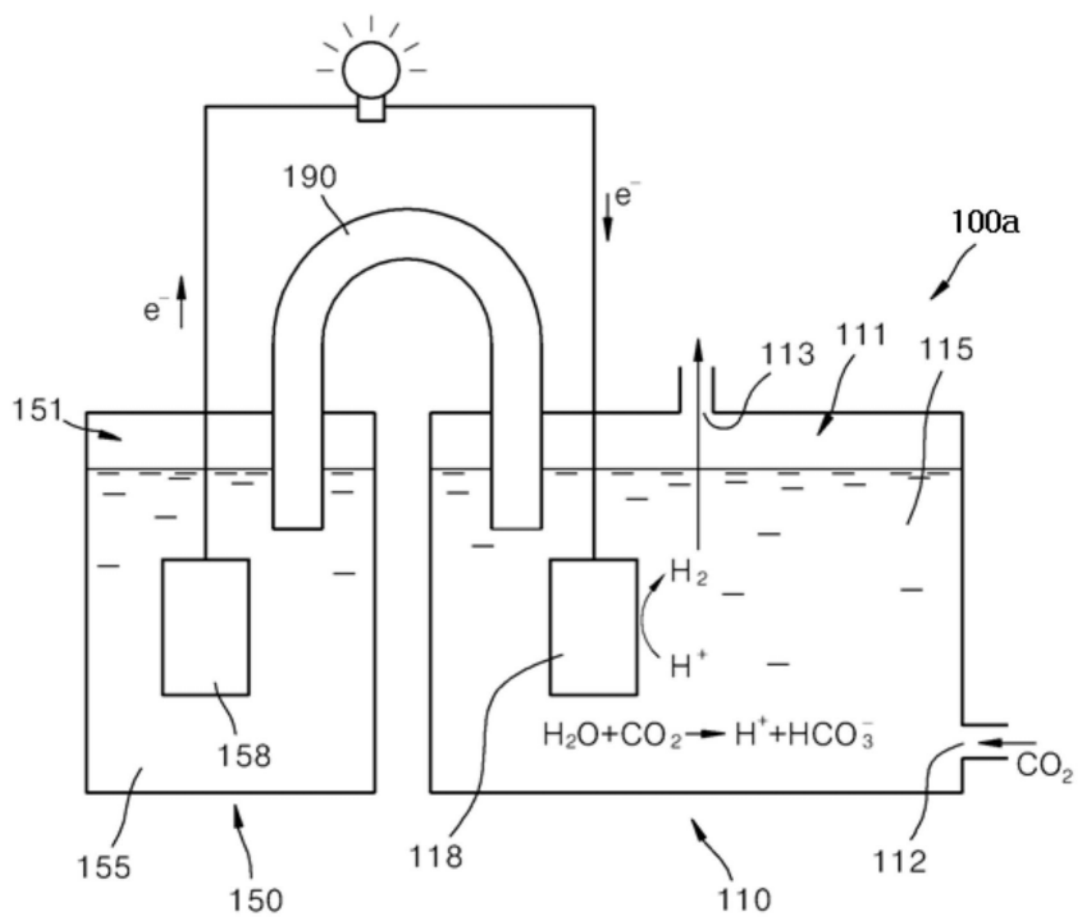


图1

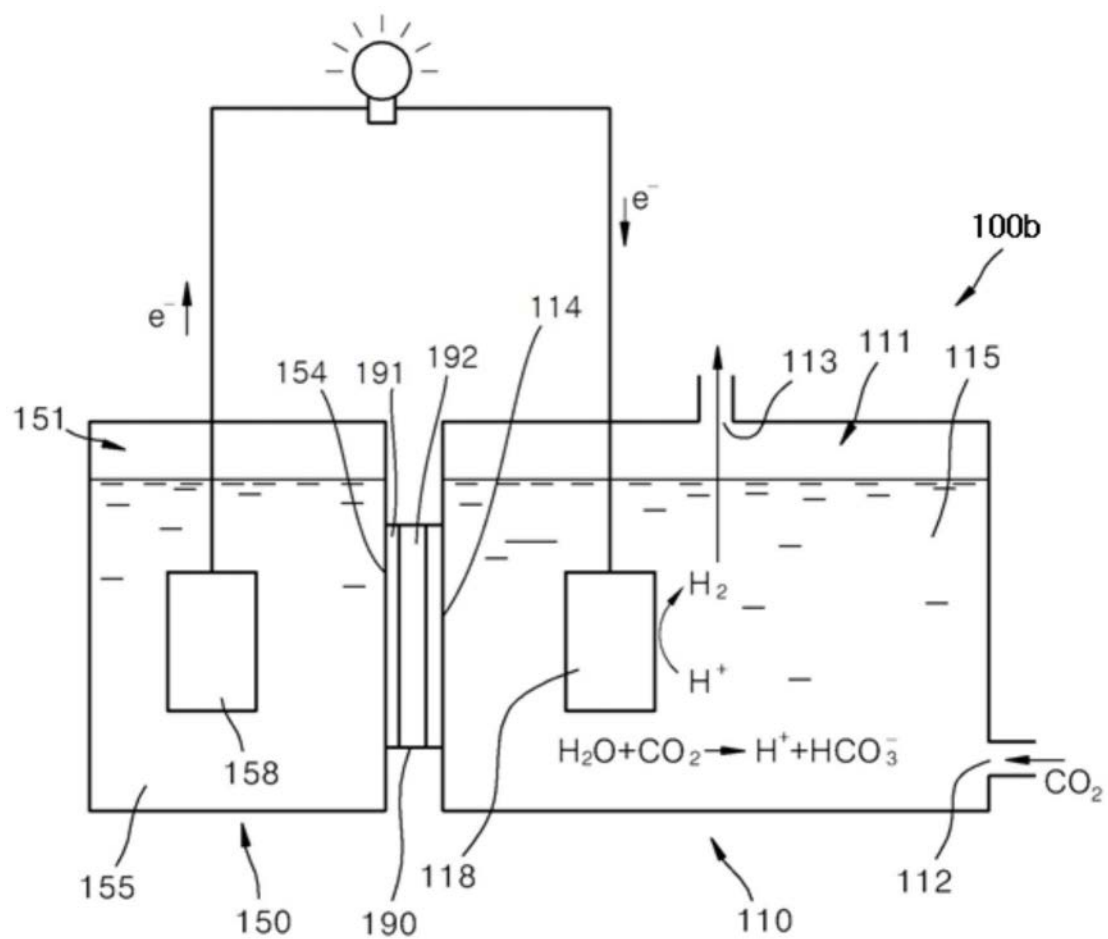


图2

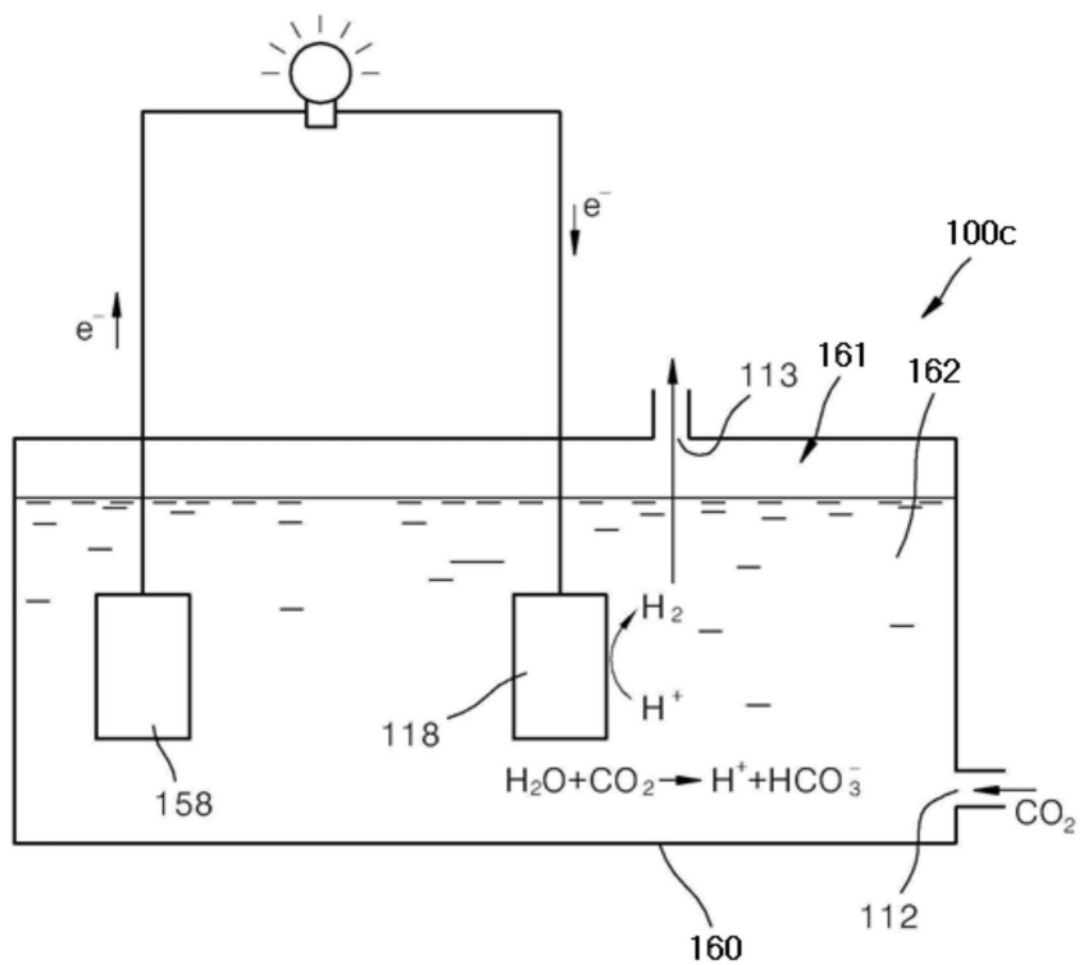


图3

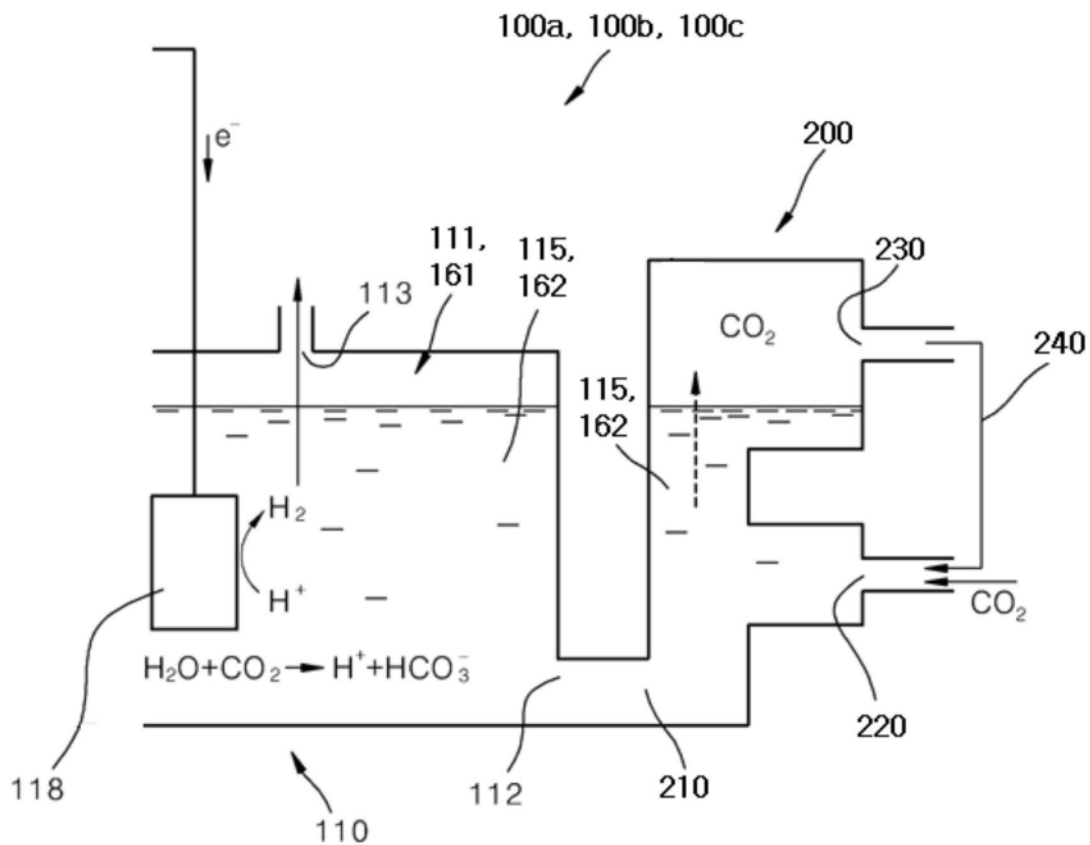


图4

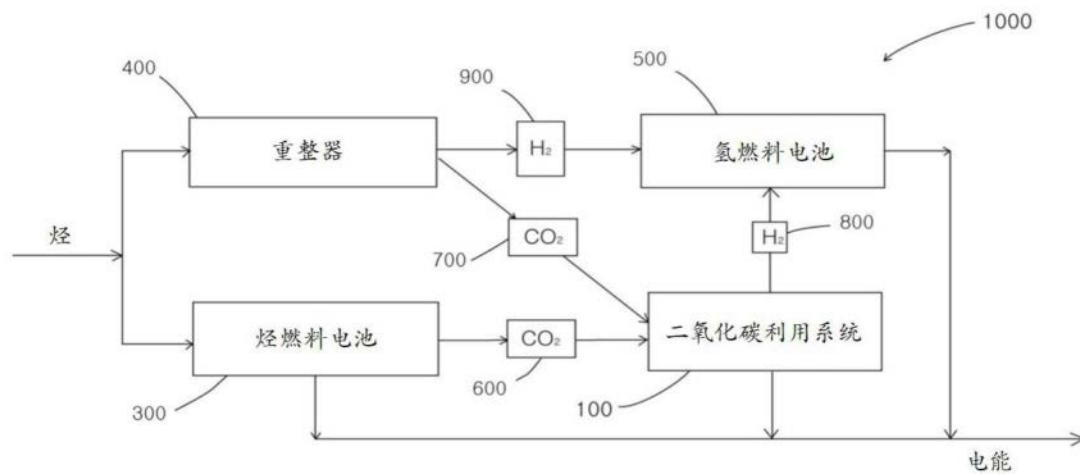


图5