



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970084 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200880117156. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 09. 19

B01D 53/62 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/973, 948 2007. 09. 20 US

61/032, 802 2008. 02. 29 US

61/033, 298 2008. 03. 03 US

(56) 对比文件

EP 1550495 A2, 2005. 07. 06, 0013-0038 段.

EP 1128894 B1, 2004. 06. 30, 0001-0025 段.

JP 特开平 11-192416

A, 1999. 07. 21, 0004-0021 段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 20

审查员 方瑞

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/077122 2008. 09. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/039445 EN 2009. 03. 26

(73) 专利权人 斯凯约尼克公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 乔·大卫·琼斯 大卫·圣安吉洛

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 阎斌斌 张春媛

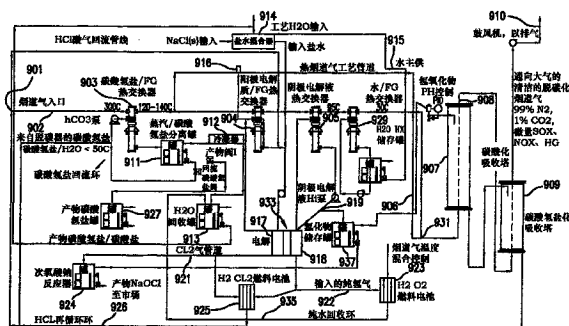
权利要求书1页 说明书44页 附图20页

(54) 发明名称

通过碳酸盐和 / 或碳酸氢盐矿物的联产从废气流去除二氧化碳

(57) 摘要

本发明提供了从气流去除二氧化碳和其他污染物的装置和方法。方法包括获得水性混合物中的氢氧化物, 和混合氢氧化物与气流以产生碳酸盐和 / 或碳酸氢盐。本发明的一些装置包括用于提供氢氧化物的电解槽和用于混合氢氧化物与包含二氧化碳的气流以形成包含碳酸盐和 / 或碳酸氢盐的混合物的设备。



1. 从来自过程的烟道气冷凝物中的水中分离重金属的方法,在所述过程中二氧化碳从发电厂气体流中去除,包括:

获得氯化物盐;

掺合所述盐与水、蒸汽或者两者以产生溶液;

电解所述溶液以产生氢氧化物和氯气;

掺合部分的所述氢氧化物与烟道气流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;

从所述掺合物分离所述碳酸盐和 / 或碳酸氢盐产物,由此从所述气体流中去除二氧化碳;

加入部分的所述氢氧化物至所述烟道气冷凝物以将其 pH 从酸性变成碱性,导致所述重金属沉淀;和

使所述冷凝物通过过滤介质。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述氯化物盐是氯化钠。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述过滤介质包括活性炭。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述冷凝物通过重力输送通过所述过滤介质。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述冷凝物通过主动泵送通过所述过滤介质。

通过碳酸盐和 / 或碳酸氢盐矿物的联产从废气流去除二氧化碳

[0001] 本申请要求于 2007 年 9 月 20 日提出的美国临时申请系列号 60/973,948、于 2008 年 2 月 29 日提出的美国临时申请系列号 61/032,802 和于 2008 年 3 月 3 日提出的美国临时申请系列号 61/033,298 的优先权,它们的全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0002] 本发明一般涉及从废物流去除二氧化碳以及与该去除并行地去除其他污染物的领域。更加具体而言,本发明涉及经过从浓缩的烟气样流吸收二氧化碳和其他污染物,然后经过夹杂并中和所吸收的任何附带污染物的碳酸盐和 / 或碳酸氢盐矿物的联产,来从废物流去除二氧化碳和其他污染物。

背景技术

[0003] 在过去的四十年来,在私人和商业部门中对于从企业向空气中的排放已经日益引起相当大的国内和国际关注。具体而言,已经集中在对具有影响太阳热在大气中保留的特性、产生“温室效应”的温室气体的关注。当来自太阳的入射热被地球大气和水圈捕获时出现温室效应,平均大气温度、海洋温度和行星地球的其他均值和平均温度测量值升高,可达并包括气候变化点;普遍一致地认为该效应是地球热平衡的运行效果,尽管人类的材料燃烧影响其速率、程度并且该效应的程度、方向和强度受到争论。不管争论程度如何,所有人都将达成一致地认为,如果从点排放源去除 CO₂(和其他化学物质)的费用足够低,则从点排放源去除 CO₂(和其他化学物质)是有利的。

[0004] 温室气体主要由二氧化碳构成,并且由市政发电厂和大规模工业现场电厂产生,尽管它们也在任何正常碳燃烧(例如汽车、雨林开垦、简单燃烧等)中产生,尽管它们的最浓的点排放出现在遍布星球的电厂,使得从这些固定地点减少或者去除成为实现去除技术的吸引点。因为能量产生是温室气体排放的主因,在过去的三十年来已经深入调查和研究了多种方法,例如降低碳强度、改善效率和通过多种手段从电厂烟道气隔离碳。

[0005] 减少碳强度包括替代使用非碳能源,例如核电、水力发电、光伏发电、地热发电和其他来源的电力,以减少仅通过碳燃烧产生电力的百分比。虽然这些发电技术的每一种在总能量产生方面持续增长,但世界电需求计划预计以比从这些方法产生能量更快的速度增长。因此,不管非碳能源是否增长,预计碳温室气体排放增加。

[0006] 改善效率普遍集中于经过预燃烧、脱碳、氧燃燃烧等,通过首先降低所产生的 CO₂ 的量并且然后尽可能完全地氧化全部潜在污染物来改善碳燃烧的技术。同样地,所述技术增加了对于改善效率所释放的每单位二氧化碳排放所产生的能量的量。虽然该领域的进展已经改善了燃烧效率,但是从该领域的努力得到的更大的改善则很小。

[0007] 在碳隔离上的尝试(以气态 CO₂ 的原始形式)已经产生了许多不同技术,这可以普遍地分类成地质、陆地或海洋系统。这些技术主要涉及将产生的二氧化碳运输至物理位点并且将二氧化碳注入地质、土壤或海洋储存库内。这些隔离技术中的每一种涉及巨大成

本用于准备用于运输的 CO_2 、完成运输和实现注入“碳库”内。照此,这些技术普遍地是经济上不可行的,并且在许多情况下消耗的能量多于产生的原始碳。

[0008] 隔离同样可以包括几个工业过程,包括洗涤、隔膜、低成本 O_2 和水合。然而,由于资本工厂成本增加至不经济的水平并且 CO_2 捕获对电成本的影响是禁止的,这些技术的每一种处于困境。

[0009] 所提到的缺点不旨在是穷尽性的,而是倾向于损害先前已知用于从废物流去除二氧化碳的技术有效性的诸多缺点中的一些;然而,这里提到的这些足以证明本领域出现的方法学已经不能够完全令人满意,并且明显需要本公开中所述和要求保护的技术。

发明内容

[0010] 本发明的实施方案涉及从气体流去除初始量二氧化碳的方法,包括:获得水性混合物中的氢氧化物;获得氯;掺合氢氧化物与气体流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此从气体流去除部分的初始量二氧化碳;将氯与水化合以形成次氯酸;分解次氯酸以形成盐酸和氧;和将盐酸与碳酸钙化合以形成氯化钙和减少量的二氧化碳。在另外的实施方案中,所述方法还包括获得氢;和在发电厂燃烧氢。在一些实施方案中,减少量的二氧化碳是初始量二氧化碳的二分之一。在另一实施方案中,氢氧化物是氢氧化钠。

[0011] 本发明的另外实施方案涉及从气体流去除初始量二氧化碳的方法,包括:获得水性混合物中的氢氧化物;获得盐酸;掺合氢氧化物与气体流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;和从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此从气体流去除部分的初始量二氧化碳。在一些实施方案中,所述方法还包括获得氢;和在发电厂燃烧氢。在另一实施方案中,减少量的二氧化碳是初始量二氧化碳的二分之一。在另一实施方案中,氢氧化物是氢氧化钠。

[0012] 本发明另外的实施方案涉及装置,包括:包含至少一个阴极和至少一个阳极的电解槽,电解槽适合于在使用过程中产生氢氧化物、氢和氯;可操作地连接至电解槽和适合于在使用过程中包含气体流的管道的第一组混合设备,混合设备适合于在使用过程中掺合来自电解槽的氢氧化物与气体流,以产生掺合物,在所述掺合物中气体流中的碳、硫和/或氮化合物可与氢氧化物反应;可操作地连接至电解槽并适合于在使用过程中掺合氯与水以产生次氯酸的第二组混合设备;适合于分解次氯酸以产生盐酸和氧的过程设备;适合于在使用过程中将盐酸和碳酸钙化合以产生氯化钙和二氧化碳的第三组混合设备;和可操作地连接至混合设备并且适合于将掺合物分离成单独的气相和固相和/或液相的分离槽。

[0013] 本发明另外的实施方案涉及装置,包括:包含至少一个阴极和至少一个阳极的电解槽,电解槽适合于在使用过程中产生氢氧化物、氢和氧;可操作地连接至电解槽和适合于在使用过程中包含气体流的管道的第一组混合设备,混合设备适合于在使用过程中掺合来自电解槽的氢氧化物与气体流,以产生掺合物,在所述掺合物中气体流中的碳、硫和/或氮化合物可与氢氧化物反应;可操作地连接至池的阳极侧并且适合于将掺合物分离成单独的气相和液相的槽;和可操作地连接至池的阴极侧并且适合于将掺合物分离成单独的气相和液相的槽。

[0014] 本发明另外的实施方案涉及装置,包括:包含至少一个阴极和至少一个阳极的电

解槽,电解槽适合于在使用过程中产生氢氧化物,同时通过消耗氧而抑制氢;可操作地连接至电解槽和适合于在使用过程中包含气体流的管道的第一组混合设备,混合设备适合于在使用过程中混合来自电解槽的氢氧化物与气体流,以产生掺合物,在所述掺合物中气体流中的碳、硫和/或氮化合物可与氢氧化物反应;可操作地连接至池的阳极侧并且适合于将掺合物分离成单独的气相和液相的槽;和可操作地连接至池的阴极侧并且适合于将掺合物分离成单独的气相和液相的槽。

[0015] 本发明另外的实施方案涉及从来自过程的烟道气冷凝物中的水分离重金属的方法,在所述过程中二氧化碳从发电厂气体流中去除,包括:获得氯化物盐;掺合盐与水、蒸汽或者两者以产生溶液;电解溶液以产生氢氧化物和氯气;掺合部分的氢氧化物与烟道气流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此从气体流中去除二氧化碳;加入部分的氢氧化物至烟道气冷凝物以将其 pH 从酸性变成碱性,导致重金属沉淀;和使冷凝物通过过滤介质。在一些实施方案中,过滤介质包括活性炭。在另外的实施方案中,冷凝物通过重力输送通过过滤介质。在又一实施方案中,冷凝物通过主动泵送通过过滤介质。

[0016] 本发明另外的实施方案涉及从来自过程的烟道气冷凝物中的水分离重金属的方法,在所述过程中二氧化碳从发电厂气体流中去除,包括:获得氯化物盐;掺合盐与硫酸和热以得到溶液;从掺合物蒸发所得到的盐酸;电解硫酸盐溶液以产生氢氧化物和氧气;掺合部分的氢氧化物与烟道气流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此从气体流中去除二氧化碳;加入部分的氢氧化物至烟道气冷凝物以将其 pH 从酸性变成碱性,导致重金属沉淀;和使冷凝物通过过滤介质。在一些实施方案中,过滤介质包括活性炭。在另外的实施方案中,冷凝物通过重力输送通过过滤介质。在又一实施方案中,冷凝物通过主动泵送通过过滤介质。在又一实施方案中,氧在电解池中被消耗以抑制氢的产生。

[0017] 本发明另外的实施方案涉及再循环来自过程的氯气的方法,在所述过程中二氧化碳从发电厂气体流中去除,包括:获得氯化物盐;掺合盐与水、蒸汽或者两者以产生溶液;电解溶液以产生氢氧化物和氯气;掺合氢氧化物与烟道气流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此从气体流中去除二氧化碳;使氯气与水 and 光反应以产生盐酸和氧;和返回氧至发电厂的空气入口。在一些实施方案中,盐酸通过其与从掺合物分离的组 I 碳酸氢盐产物反应被中和,以产生组 I 氯化物盐、水和二氧化碳气体。在另外的实施方案中,盐酸通过其与从掺合物分离的组 II 碳酸盐产物反应被中和,以产生组 II 氯化物盐和二氧化碳气体。在又一实施方案中,盐酸通过其与从掺合物分离的组 I 碳酸盐产物反应被中和,以产生组 I 氯化物盐和组 I 碳酸氢盐。在又一实施方案中,反应通过简单混合实现。在又一实施方案中,反应跨膜实现,并且 DC 电被从如此形成的酸碱电池导出。

[0018] 本发明另外的实施方案涉及从过程中产生盐酸的方法,在所述过程中二氧化碳从发电厂气体流中去除,包括:获得氯化物盐;掺合盐与硫酸以产生溶液;从掺合物蒸发所得到的盐酸;电解硫酸盐溶液以产生氢氧化物和氧气;掺合氢氧化物与烟道气流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;和从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此从气体流中去除二氧化碳。在一些实施方案中,盐酸通过

其与从掺合物分离的组 I 碳酸氢盐产物反应被中和,以产生组 I 氯化物盐、水和二氧化碳气体。在另外的实施方案中,盐酸通过其与从掺合物分离的组 II 碳酸盐产物反应被中和,以产生组 II 氯化物盐和二氧化碳气体。在又一实施方案中,盐酸通过其与从掺合物分离的组 I 碳酸盐产物反应被中和,以产生组 I 氯化物盐和组 I 碳酸氢盐。在又一实施方案中,反应通过简单混合实现。在又一实施方案中,反应跨膜实现,并且 DC 电被从如此形成的酸碱电池导出。在又一实施方案中,氧在电解池中被消耗以抑制氢的产生。

[0019] 本发明另外的实施方案涉及从发电厂气体流去除二氧化碳的方法,包括:获得氯化物盐;掺合盐与水、蒸汽或者两者以产生溶液;电解溶液以产生氢氧化物和氯气;掺合氢氧化物与烟道气流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;和从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此从气体流中去除二氧化碳;其中掺合发生于一对鼓泡塔中,鼓泡塔包括在其中从氢氧化物和二氧化碳形成碳酸盐的碳酸化器塔,和在其中从碳酸盐形成碳酸氢盐的碳酸氢化器塔。在一些实施方案中,碳酸氢化器塔被浸湿和填充,但是基本上包含零液体水平,并且其与液体碳酸化器塔配对。在另外的实施方案中,碳酸氢化器和碳酸化器塔均被浸湿和填充,但是基本上包含零液体水平。

[0020] 本发明另外的实施方案涉及从发电厂气体流去除二氧化碳的方法,包括:获得氯化物盐;掺合盐与硫酸以产生溶液;从掺合物蒸发所得到的盐酸;电解硫酸盐以产生氢氧化物和氧气;掺合氢氧化物与烟道气流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;和从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此从气体流中去除二氧化碳;其中掺合发生于一对鼓泡塔中,鼓泡塔包括在其中从氢氧化物和二氧化碳形成碳酸盐的碳酸化器塔,和在其中从碳酸盐形成碳酸氢盐的碳酸氢化器塔。在一些实施方案中,碳酸氢化器塔被浸湿和填充,但是基本上包含零液体水平,并且其与液体碳酸化器塔配对。在另外的实施方案中,碳酸氢化器和碳酸化器塔均被浸湿和填充,但是基本上包含零液体水平。

[0021] 本发明另外的实施方案涉及从发电厂气体流去除二氧化碳的方法,包括:获得氯化物盐;掺合盐与硫酸以产生溶液;从掺合物中沉淀所得到的硫酸盐,留下盐酸;将沉淀物添加至水性溶液;电解溶液以产生氢氧化物和氯气;掺合氢氧化物与烟道气流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;和从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此从气体流中去除二氧化碳;其中掺合发生于单个鼓泡塔中,在其中氢氧化物在塔上部分转化成碳酸盐,然后碳酸盐在塔下部分转化成碳酸氢盐。

[0022] 本发明另外的实施方案涉及从发电厂气体流去除二氧化碳的方法,包括:获得氯化物盐;掺合盐与水、蒸汽或者两者以产生溶液;电解溶液以产生氢氧化物和氢气;掺合氢氧化物与烟道气流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;和从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此从气体流中去除二氧化碳;其中来自发电厂的废热用于将电解发生的温度提高至电解所需能量等于从通过电解所产生氢气可回收的理论最大能量时的温度。

[0023] 本发明另外的实施方案涉及从发电厂气体流去除二氧化碳的方法,包括:获得氯化物盐;掺合盐与硫酸以产生溶液;从掺合物蒸发所得到的盐酸;电解硫酸盐溶液以产生氢氧化物和氢气;掺合氢氧化物与烟道气流以在掺合物中产生碳酸盐产物、碳酸氢盐产物或碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物;和从掺合物分离所述碳酸盐和/或碳酸氢盐产物,由此

从气体流中去除二氧化碳；其中来自发电厂的废热用于将电解发生的温度提高至电解所需能量等于从通过电解所产生氢气可回收的理论最大能量时的温度。

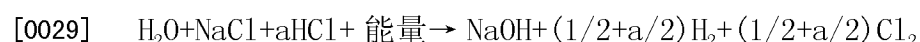
[0024] 术语“包含”(和“包含”的任何形式)、“具有”(和“具有”的任何形式)、“含有”(和“含有”的任何形式)和“包括”(和“包括”的任何形式)是开放性联系动词。结果,“包含”、“具有”、“含有”或“包括”一个或一个以上步骤或组件的方法或装置拥有那些一个或一个以上的步骤或组件,但是不限于拥有仅仅那些一个或一个以上的步骤或组件。同样,“包含”、“具有”、“含有”或“包括”一个或一个以上特征的设备或方法的要素拥有这些一个或一个以上的特征,但不限于拥有仅仅这些一个或一个以上特征。术语“使用”应该以同样的方式解释。因此,并且通过实例的方式,包括“使用”某些信息的方法中的步骤意味着至少所述信息被使用,但是并不排除还使用其他未述及信息的可能性。此外,以某些方式构造的结构必定以至少那种方式构造,但是同样地可以以未指出的一种或多种方式构造。

[0025] 术语“一(a和an)”定义为一或者一以上,除非本公开以另外的方式明确做出要求。术语“另一”定义为至少第二或更多。术语“基本上”和“大约”定义为至少接近于(和包括)给定值或状态(优选在10%内、更优选在1%内并且最优选在0.1%内)。

[0026] 如本文所使用,术语“碳酸盐”或“碳酸盐产物”通常定义为包含碳酸盐基 CO_3 的矿物成分。因此,术语包括碳酸盐/碳酸氢盐混合物和仅包含碳酸盐离子的种类两者。术语“碳酸氢盐”和“碳酸氢盐产物”通常定义为包含碳酸氢盐基 HCO_3 的矿物成分。因此,术语包括碳酸盐/碳酸氢盐混合物和仅包含碳酸氢盐离子的种类两者。

[0027] 在使用本发明的一些实施方案形成碳酸氢盐和碳酸盐中,术语“离子比”指产物中钠离子除以该产物中存在的碳数量的比。因此,由纯碳酸氢盐(NaHCO_3)构成的产物流可以说成具有1.0的“离子比”(Na/C),而由纯碳酸盐(Na_2CO_3)构成的产物流可以说成具有2.0的“离子比”(Na/C)。推而广之,碳酸盐和碳酸氢盐的无限数量的连续混合物可以说成具有在1.0和2.0之间变化的离子比。

[0028] 在本发明的一些优选实施方案中,盐酸加入至氯碱电解池的氯化钠盐水进给中,使下列反应发生:



[0030] 在该反应式中,术语“a”定义为“质子化系数”并且它代表着质子(H^+ 离子)与钠离子(Na^+ 离子)的比。

[0031] 如本文所使用,术语“隔离”通常用于指这样的技术或实践,即其部分或全部结果是从点排放源去除 CO_2 并且以某一形式储存该 CO_2 以防止其返回大气。该术语的使用不将任何形式的所述实施方案排除在所考虑的“隔离”技术之外。

[0032] 如本文所使用,术语“生态效率”与术语“热力学效率”同义,并且定义为通过本发明的某些实施方案每单位能量消耗所隔离的 CO_2 的量(表示为式“ $\partial\text{CO}_2/\partial E$ ”)。 CO_2 隔离依据总工厂 CO_2 百分数命名;类似地,能量消耗依据总工厂电消耗命名。

[0033] 如本文所使用,术语“低电压电解”和“LVE”用于指在低于大约5伏特的电压下电解。

[0034] 省略了对众所周知的处理技术、成分和设备的描述,不致于不必要地以不必要的细节使本方法和装置晦涩难懂。对本方法和设备,包括对附件中的那些的描述是示例性的和非限定性的。基于该公开,落入权利要求书范围内、但未在该公开中明确列出的某些替

代、修改、添加和 / 或重排对于本领域普通技术人员而言会变得显而易见。

[0035] 参考下列具体实施方案的详细描述结合附图,其他特征和相关优点将变得显而易见。

附图说明

[0036] 下列附图以实施例和非限定性方式举例说明。附图构成了本说明书的部分,并且包括附图以进一步例证本发明的某些方面。通过参考这些附图中的一个或一个以上附图并结合本文所提出的例证性实施方案的描述,本发明可得到更好地理解:

[0037] 图 1 是显示本发明某些实施方案的工艺流程图。

[0038] 图 2A 显示用于观察本发明脱二氧化碳部分的一个实施方案的主要特征的装置。

[0039] 图 2B 显示试验吸收 / 转化结果。

[0040] 图 2C 显示试验吸收 / 转化结果。

[0041] 图 2D 是显示对于去除 90% CO_2 所必需的气体 / 液体接触距离 (m, 流体深度) 的图。

[0042] 图 2E 是显示测试反应器中产物离子比对所吸收 CO_2 百分数的图。

[0043] 图 3 是显示当反应进行至所标示时间,通过反应塔内流体所近似估计的热行为的图。

[0044] 图 4 是显示 5' 塔液泛研究的图。

[0045] 图 5 是显示对于多种阳极电解液 pH 和温度条件的典型电压 / 电流特征工作线的图。

[0046] 图 6 是根据本发明实施方案的系统的块状图,该系统包括不回收氢的反应器。

[0047] 图 7 是根据本发明实施方案的系统的块状图,该系统包括通过燃料电池 DC 恢复回收氢的反应器。

[0048] 图 8 是显示在低界面速度下鼓泡塔中 CO_2 的吸收百分数对流体深度对气体界面速度的图。

[0049] 图 9A 是显示根据本发明的实施方案的理论最大 CO_2 吸收和实验结果的图。

[0050] 图 9B 显示整合有本发明的某些实施方案的工厂的烟道气模型假设和计算。

[0051] 图 9C 显示整合有本发明的某些实施方案的工厂的脱碳器过程加载和中间体苛性物需求。

[0052] 图 9D 显示整合有本发明的某些实施方案的工厂的电解段加载和需求。

[0053] 图 9E 显示整合有本发明的某些实施方案的工厂的废热计算。

[0054] 图 9F 显示整合有本发明的某些实施方案的工厂的能量平衡和生态效率计算。

[0055] 图 10 显示整合有本发明的某些实施方案的许多种模型发电厂的生态效率。

[0056] 图 11 是显示归一化 LVE 设计的 m^2 面积所节省的电力百分比的图。

[0057] 示例性实施方案的描述

[0058] 本发明涉及隔离过程,其中二氧化碳从废物流中去除并且转化成碳酸盐和 / 或碳酸氢盐产物。本发明方法和装置实施方案包含一个或一个以上下列一般成分:(1) 水性脱二氧化碳过程,由此气态 CO_2 被吸收进入水性腐蚀性混合物中,并且然后与氢氧化物反应以形成碳酸盐和 / 或碳酸氢盐产物;(2) 分离过程,由此碳酸盐和 / 或碳酸氢盐产物从液体混

合物中分离；(3) 用于产生氢氧化钠的盐水或硫酸盐电解过程，氢氧化钠在脱二氧化碳过程中用作吸收剂流体；和(4) 从脱碳和电解过程产生并使用副产物，包括氯气、碳酸钠和碳酸氢钠，以及氢气。这些一般成分的每一种在下面更加详细地解释。

[0059] 本发明多种实施方案提供相对于从废物流吸收二氧化碳的当前技术的优点。通过本发明实现的一些潜在优点包括下列优点。

[0060] 与物理性地将碳移走至远距离位置的过程不同，通过以工业规模从氯化钠和二氧化碳合成碳酸钠和 / 或碳酸氢钠时的热电联产直接将不需要的二氧化碳气体在发电地点转化成化学品，潜在地消除了运输至隔离位点的成本。

[0061] 与不适合改型的对烟道气流脱二氧化碳所做的努力不同，本发明的实施方案可以针对现有的电厂进行改型，极大地降低了实现脱二氧化碳处理所需要的资本成本。另外，脱二氧化碳处理是规模可变的，并且可以通过添加增加的反应器单元从中试至中间规模至全规模实施来实现。

[0062] 与本领域的其他过程不同，某些实施方案的脱二氧化碳过程将二氧化碳隔离入有经济用途的化学品中并且同时生产有用的副产物，例如氯气、碳酸钠和氢气。由于脱二氧化碳过程的副产物在经济上是有用的，这些价值抵消了隔离成本，并且在适当设计的系统中，潜在地使隔离过程自身有利润。

[0063] 由于同时发生对所排放烟道气进行积极洗涤的过程，其他不希望有的酸性污染物，例如 SO_x 、 NO_x 、 HgO_x 和其它污染物在该过程中被积极地洗去。另外，洗涤过程可以导致截留和 / 或夹带碳酸钠中其他气体流成分和 / 或污染物（例如来自煤的灰分等），由此从气流流中去除它们。

[0064] 本发明的特定实施方案包括从气体流去除二氧化碳的方法，包括：获得水性混合物中的氢氧化物；掺合氢氧化物与气体流以在掺合物中产生碳酸盐产物（定义为包含碳酸盐基 CO_3 的产物）、碳酸氢盐产物（定义为包含碳酸氢盐基 HCO_3 的产物）或者碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物；和从掺合物分离所述碳酸盐和 / 或碳酸氢盐产物，由此从气体流中去除二氧化碳。氢氧化物可以是任何形式的氢氧化物，包括但不限于氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化镁和氢氧化铝。本领域普通技术人员将理解，使用任何数量的氢氧化物或者氢氧化物混合物可以得到相似的化学和脱二氧化碳。在一些优选的实施方案中，氢氧化物是氢氧化钠。

[0065] 在某些实施方案中，方法还包括控制该方法的过程，以产生基本上仅碳酸盐产物或基本上仅碳酸氢盐产物。在另外的实施方案中，方法还包括控制该方法的过程，以产生碳酸盐和碳酸氢盐产物混合物，所述混合物可以由大约 X% 的碳酸盐和大约 Y% 的碳酸氢盐组成，其中 X-Y 组合是下列任何组合：1-99、2-98、3-97、4-96、5-95、6-94、7-93、8-92、9-91、10-90、15-85、20-80、25-75、30-70、35-65、40-60、45-55、50-50、55-45、60-40、65-35、70-30、75-25、80-20、85-15、90-10、91-9、92-8、93-7、94-6、95-5、96-4、97-3、98-2 或 99-1。

[0066] 在某些实施方案中，掺合发生于两个分开的槽中，使用一个槽产生碳酸盐产物并且使用另一个槽产生碳酸氢盐产物。在另外的实施方案中，掺合发生于鼓泡塔或系列鼓泡塔中。在又一实施方案中，碳酸盐和 / 或碳酸氢盐产物从掺合物中的分离涉及加热沉淀分离过程。在一些实施方案中，用于分离过程的热来自与所输入烟道气的热交换。在分离时，所分离的碳酸盐可以是水性浆体形式或者作为不同浓度的氢氧化物、碳酸盐 and 水的溶液，

而如果是这样的话,它可以通过许多方法的任何一种进行干燥。在一些实施方案中,碳酸盐不需要干燥。例如,碳酸钠浆体可以用于硬水处理中。当然,技术人员会知晓通过本发明方法所产生碳酸盐可以应用的广泛多种用途,例如,碳酸氢钠和碳酸钠浆体混合物可以浆状至槽车,用于多种形式的去污剂制造、作为玻璃制造的熔剂等以及先前提到的水处理应用。

[0067] 在某些实施方案中,方法还包括运输碳酸盐产物至远距离隔离地点;在中和反应中将碳酸盐产物与酸化合以产生纯二氧化碳;并且将二氧化碳注入碳库。在另外的实施方案中,气体流中的其他成分可以在碳酸盐形成过程中被中和和/或夹带/捕获,包括 SO_x 、 NO_x 和含汞物质。

[0068] 在一些实施方案中,获得氢氧化物,包括:获得盐;掺合盐与水、蒸汽或者两者以产生溶液;和电解溶液以产生氢氧化物。在另外的实施方案中,获得氢氧化物包括:获得盐;掺合盐与硫酸和热以产生硫酸盐溶液;用另外的热蒸发盐酸,留下组 I 硫酸盐;和电解该硫酸盐溶液以产生氢氧化物。在某些实施方案中,溶液使用大于或等于大约 5 伏特的电压电解,而在另外的实施方案中,溶液使用小于大约 5 伏特的电压电解。在一些实施方案中,溶液使用 1 伏特和 5 伏特之间的电压电解,包括大约 1.5 伏特、大约 2.0 伏特、大约 2.5 伏特、大约 3.0 伏特、大约 3.5 伏特、大约 4.0 伏特或大约 4.5 伏特或可从任何这些点之间可导出的任何范围。

[0069] 在某些实施方案中,酸在被电解之前加入至溶液。酸可以是能给溶液提供质子化作用的任何形式的酸,包括但不限于盐酸。本领域普通技术人员将理解,使用任何数量的酸或者酸混合物可以得到相似的化学和电解。在一些优选的实施方案中,酸是盐酸。在另外的实施方案中,加入至溶液的酸的量基于对最佳质子化作用率的确定,最佳质子化作用率能实现以最低能量产生反应物和从产物回收最高能量。

[0070] 在又一实施方案中,电解步骤发生于电化学池中,电化学池具有阴极电解液侧和阳极电解液侧并且碳酸盐和/或碳酸氢盐产物循环至电化学池的阴极电解液侧。在另外的实施方案中,方法所需要的能量以从烟道气流回收的废热补充。

[0071] 本发明另外的实施方案包括从气体流去除二氧化碳的方法,包括:获得水性混合物中的氢氧化钠;掺合氢氧化钠与气体流以产生碳酸钠、碳酸氢钠、或者碳酸钠和碳酸氢钠的混合物;和从掺合物分离所述碳酸钠和/或碳酸氢钠,由此从气体流中去除二氧化碳。

[0072] 在一些实施方案中,方法还包括控制该方法的过程,以产生基本上仅碳酸钠或基本上仅碳酸氢钠。在另外的实施方案中,方法还包括控制该方法的过程,以产生碳酸钠和碳酸氢钠混合物,所述混合物可以由大约 X% 的碳酸钠和大约 Y% 的碳酸氢钠组成,其中 X-Y 组合是下列任何组合:1-99、2-98、3-97、4-96、5-95、6-94、7-93、8-92、9-91、10-90、15-85、20-80、25-75、30-70、35-65、40-60、45-55、50-50、55-45、60-40、65-35、70-30、75-25、80-20、85-15、90-10、91-9、92-8、93-7、94-6、95-5、96-4、97-3、98-2 或 99-1。

[0073] 在某些实施方案中,掺合发生于两个分开的槽中,一个槽用于产生碳酸钠并且另一个槽用于产生碳酸氢钠。在另外的实施方案中,掺合发生于鼓泡塔或系列鼓泡塔中。在又一实施方案中,碳酸钠和/或碳酸氢钠从掺合物中的分离涉及热沉淀分离过程。在一些实施方案中,用于分离过程的热来自于与所输入烟道气的热交换。

[0074] 在某些实施方案中,方法还包括:运输碳酸钠至远距离隔离地点;在中和反应中将碳酸盐产物与酸化合以产生纯二氧化碳;并且将二氧化碳注入碳库。

[0075] 在一些实施方案中,获得氢氧化钠,包括:获得氯化钠;掺合氯化钠与水、蒸汽或者两者以产生盐水;和电解盐水以产生氢氧化钠和氯气。在另外的实施方案中,获得氢氧化物,包括:获得盐;掺合盐与硫酸和热以产生硫酸盐溶液和作为气体的氯化氢,留下组 II 硫酸盐溶液;和电解该硫酸盐溶液以产生氢氧化物。在某些实施方案中,盐水使用大于或等于大约 5 伏特的电压电解,而在其他溶液中使用小于大约 5 伏特的电压电解。在一些实施方案中,溶液使用 1 伏特和 5 伏特之间的电压电解,包括大约 1.5 伏特、大约 2.0 伏特、大约 2.5 伏特、大约 3.0 伏特、大约 3.5 伏特、大约 4.0 伏特、或大约 4.5 伏特、或可从任何这些点之间可导出的任何范围。

[0076] 在某些实施方案中,电解步骤发生于电化学池中,电化学池具有阴极电解液侧和阳极电解液侧并且碳酸钠和/或碳酸氢钠循环至电化学池的阴极电解液侧。在另外的实施方案中,方法所需要的能量以从废气流回收的热能补充。在又一实施方案中,方法还包括收集氯气,而在其他中产生氢气。在一些实施方案中,氢气和氯气被燃烧以形成盐酸,其在被电解前加入至盐水中。在另外的实施方案中,氢气与大气氧或来自库存化学物的氧一起燃烧以产生水,而在其他方法中包括使用氢气以产生能量。在一些实施方案中,从掺合物分离碳酸钠和/或碳酸氢钠涉及加热沉淀分离过程,在其中用于分离过程的热来自于通过氢气产生的能量,而在其他情况中热从废气流的能量供应。在其他中,氢气与煤共燃烧以改善燃煤排放或者其用于燃料电池回收 DC 电的燃烧过程。

[0077] 在一些实施方案中,废气流是来自工厂的排气流,而在其他中,工厂是利用碳基燃料源的发电厂。在某些实施方案中,排气流包含 CO_2 和 H_2O 。

[0078] 本发明的特定实施方案还包括装置,包括:包含至少一个阴极和至少一个阳极的电解槽,槽适合于在使用过程中产生氢氧化物;可操作地连接至电解槽和适合于在使用过程中包含气体流的管道的混合设备,混合设备适合于在使用过程中掺合来自电解槽的氢氧化物与气体流,以产生掺合物,在所述掺合物中气体流中的碳、硫和/或氮化合物可与氢氧化物反应;和可操作地连接至混合设备并且适合于将掺合物分离成单独的气相和固相和/或液相的分离槽。

[0079] 在一些实施方案中,电解槽包含隔膜池、隔膜和/或汞。在某些实施方案中,混合设备是批式反应器或系列批式反应器,而在其他实施方案中混合槽是气体/液体吸收/反应设备或系列气体/液体吸收/反应设备。在另外的实施方案中,混合槽是结晶塔或系列结晶塔,而在其他中它是鼓泡塔或系列鼓泡塔。

[0080] 在某些实施方案中,装置还包括可操作地连接至分离槽并且适合于在使用过程中从固相和/或液相去除液体的干燥槽,而在其他实施方案中,干燥槽适合于在使用过程中加热固相和/或液相。在又一实施方案中,装置进一步限定为可操作地连接至发电厂。

[0081] 在一些实施方案中,电解槽适合于在使用过程中从氯化钠和水产生氯气和氢氧化钠。在另外的实施方案中,混合设备适合于在使用过程中混合来自电解槽的氢氧化物与来自气体流的二氧化碳,以产生碳酸盐和/或碳酸氢盐产物。

[0082] 在又一实施方案中,本发明包括用于在给定质子化作用下,对于给定的 V/I 特性,确定电化学池在对于增加面积的低电压运行时的最佳运行电压和电流的方法。在另外的实施方案中,本发明包括用于确定对于过程所采用的给定电解池运行电压的热力学下限的方法。在某些实施方案中,提供了通常定义对于实现从废物流去除 CO_2 工作的装置的生态效

率($\partial\text{CO}_2/\partial E$)的方法,而其他实施方案包括特别用于定义以本发明的任何实施方案采用本发明的装置的生态效率($\partial\text{CO}_2/\partial E$)的方法。其他实施方案包括用于在低无价差点产生极其纯的氢气的方法,其成本等于可收回的能量含量。

[0083] I. 优点概述

[0084] 与有效运行以达到目的的任何其他方法或装置一样,本发明的许多实施方案消耗一些能量以实现从烟道气流吸收 CO_2 和其他化学品,并且如本文所述实现本发明实施方案的其他目的。然而,本发明某些实施方案的一个优点是它们提供的生态效率优于现有技术的生态效率,如在实施例 5 和 6 中所详细解释。从实施例 5 和 6 中的数据很明显,扩大的废热回收或无温室气体产生的用于给过程提供动力的能量、甚至较低电压电解的使用、以及改善来自氢能回收的电回返可以进一步改善过程的生态效率一直到并超过其中过程完全由废热回收(和氢能回收)提供电力和并吸收实际上 100% 的电厂所排放 CO_2 的点。

[0085] 另外,采用本发明某些实施方案的极端化学以致于它们吸收弱酸 CO_2 的一个益处是过程实际上完全吸收强酸、 SO_x 和 NO_x , 和较少程度地吸收汞。在电荷载单段脱碳器中使用 SO_x/Ar 和 NO_x/Ar 的测试已经证明 99% 以上的烟道气中的这些成分得以去除(“99% 以上”意味着在 14L/min 的烟道气处理实例中通过气相色谱技术在产物气流中没有检测到任一污染物的存在,即它们被有效去除)。在本发明的某些实施方案中,附带洗涤 NO_x 、 SO_x 和汞化合物可呈现出更大的经济重要性;即,通过采用本发明的实施方案,包含大量这些化合物的煤可以在发电厂燃烧,在一些实施方案中,产生比没有受益于经本发明某些实施方案的 CO_2 / 吸收过程处理的高级煤更少的污染。

[0086] 此外,本发明某些实施方案的规模可变性可以实现极端规模;即,在某些实施方案中因为过程是电控制的,电力消耗实际上可以定规模至在任何给定时间产生的个体吸收剂分子。同样地,精确确定所吸收 CO_2 量的能力是实用的和简单的;称量所形成碳酸盐/碳酸氢盐产物的重量、通过测定测量它们的离子比、进行计算以确定所吸收的 CO_2 分子的摩尔数,并且所吸收的 CO_2 可容易地证实和测量(可使用于去除烟道气中 CO_2 和其他化学品的某些激励性方案受益的一种因素)。

[0087] 本发明某些实施方案的区别其与其他 CO_2 去除过程的另一额外益处是,在一些市场条件下,产物的价值相当大地高于所需要的反应物或净电力或工厂折旧成本。换句话说,某些实施方案是可以赢利的产生氯-氢-碳酸盐产物的工业方法,而同时实现相当大地去除所关心的 CO_2 和附带污染物。全部其他竞争性 CO_2 捕获方法简直是额外增加运行成本。

[0088] II. 工艺流程图

[0089] 图 1 描述简化的工艺流程图,图解说明本公开装置和方法的一般性、示例性实施方案。提供该简图仅用于图解说明的目的,并且因此它仅仅描述本发明的特定实施方案并且无论如何不旨在限制权利要求书的范围。如图 1 中所示,烟道气 (FG) 在 901 进入过程,有可能地话在与废热/DC 发电系统最初交换废热之后进入。在该实例中作为 300°C 的气体混合物进入的 FG 首先通过管道 902 递送至 FG/碳酸氢盐热交换器 903,在其中 FG 温度在该实例中降低至 120–140°C。类似地,FG 继续通过阳极电解液/FG 热交换器 904 和阴极电解液热交换器 905,将其温度降低至 95°C,并且然后通过水/FG 热交换器 929,进一步降低其温度至 30°C。离开水/FG 热交换器 929 的 FG 然后被引入到阀门装设件烟道气温度混合控制 931 中,在其中 30°C 的 FG 可以与 120–140°C 烟道气混合,同样地,也可借助于热烟道气工艺

管道 906 递送至烟道气温度混合控制 931。处于 30–140°C 之间的 FG 混合物然后可以差别地引入至碳酸化 / 吸收塔 907 的底部,碳酸化 / 吸收塔 907 可以是填充或未填充的鼓泡塔,在其中气体被注入或鼓泡,效果是气体形成穿过流体上升的泡,在上通风口 908 处收集。在该实施方案中,然后将部分或完全脱二氧化碳流体注入并经过碳酸氢化 / 转化塔 909,在该塔中,经过流体的泡通过另外的鼓风机引出并且喷至通风口 910。

[0090] 在 FG/ 碳酸氢盐热交换器 903 中使用的流体是碳酸氢钠 / 碳酸钠和多种硫酸盐、硝酸盐、汞和在吸收 / 转化塔 (907 和 909) 中从烟道气中吸收的微粒和气溶胶。通过其与 300°C 的输入 FG 接触,该液体流体被加热至足以形成明显的水汽压的温度,当注入槽 911 中时产生蒸汽,然后其在冷凝器 912 中冷凝,所得到的蒸馏水被循环至 H₂O 回收槽 913,在任何需要的调节之后,其还可用于在盐水混合器 914 中形成盐水。在阳极电解液 /FG 热交换器 904 中使用的流体是从将组 1 和组 2 盐 (在该实例中是 NaCl) 添加至从水主供 915 供应的水或者从 H₂O 回收槽 913 部分或全部供应的水所制成的盐水。该盐水通过加入被水所吸收的 HCl 气体形式的 HCl 或者来自库存化学物 HCl 的 HCl 被质子化 (酸化),全部通过 pH 闭环控制器 916 控制。该流体循环经过电解池 933 的阳极电解液段 917。类似地,在阴极电解液 /FG 热交换器 905 中使用的流体是 NaOH (水性),其循环经过电解池 933 的阴极电解液段 918。当阴极电解液 pH 超过控制点 919 处的最小 pH (代表浓度) 值时,浓缩的 NaOH 被递送至氢氧化物贮存槽 920。

[0091] 在水 /FG 热交换器 929 中使用的流体来自足够大的足够冷温度下的水储存容器以实现热交换。在一些实施方案中,该热交换系统可以作为在烟道气 / 碳酸氢盐热交换器 905 中的进一步热交换之前的碳酸氢盐 / 碳酸盐溶液“预温”处理使用。并且,在一些实施方案中,水主供 915、H₂O HX 贮存槽 937 和 H₂O 回收槽 913 的防水层可以被部分或完全加固。

[0092] 循环经过电解池 933 阳极电解液段 917 的质子化的盐水经过电解过程的作用,形成氯气,氯气被收集并移动经过氯气管道 921,到达 (在该实例中) 次氯酸钠反应器 924。钠离子和氢离子 (质子) 被运输经过电解池 933 的隔膜进入阴极电解液段 918。在这里,钠离子置换水中的氢离子,允许形成氢气,其在输入纯氢气管道 922 中送至 H₂/O₂ 燃料电池 923,在 H₂/O₂ 燃料电池 923 中氢气与大气 O₂ 组合以产生 DC 电和纯水,在该实例中 DC 电被循环至电解池 933,纯水循环经过纯水回收环 935 至 H₂O 回收槽 913。被递送至次氯酸钠反应器 924 中的氯气经与从氢氧化物贮存槽 920 递送至反应器的氢氧化钠接触 (鼓泡)。次氯酸钠产生并被槽运至市场或者作为原料化学物进一步使用。产生的一些氯和 HCl 气体 (使用超化学计量的量 a 除了补足损失之外将产生 HCl 的连续循环) 在 HCl 燃料电池 925 中燃烧,其然后循环经过 HCl 酸气回流管线 926 至盐水混合器 914。

[0093] 产生和储存的、或者从库存化学物制备的并在氢氧化物贮存槽 920 中贮存的氢氧化物是被引入至碳酸化 / 吸收塔 907 的吸收剂流体。然后它经过碳酸氢化 / 转化塔 909,并且然后递送 (作为水中的碳酸氢盐 / 碳酸盐混合物) 至 FG/ 碳酸氢盐热交换器 903。在通过蒸发去除水之后,浓缩的碳酸氢盐 / 碳酸盐产物浆体被递送至产物碳酸氢盐槽 927,在其中它可以被抽出用于进一步的处理或精制,或者其可以送去处置或送至市场。

[0094] 如上所述和如图 1 所示的本公开装置和方法的每一个一般化成分在下面详细描述。

[0095] III. CO₂ 从废物流中的水性脱二氧化碳 (吸收) 及其转化成碳酸盐和碳酸氢盐

[0096] 如上所述,在某些实施方案中,本公开的装置和方法采用水性脱二氧化碳过程,由此气态 CO₂ 被吸收进入水性苛性混合物中,在其中 CO₂ 然后与氢氧化物反应以形成碳酸盐和碳酸氢盐产物。在本发明的许多实施方案中,与其他捕获/隔离系统不同,氢氧化钠用作主要的吸收剂流体。多种浓度的氢氧化钠已知作为现成的 CO₂ 吸收剂。当二氧化碳与水性氢氧化钠接触时,可以形成范围从纯碳酸氢钠 (NaHCO₃) 至纯碳酸钠 (Na₂CO₃) 的连续产物,并且可以产生不同的条件,所述不同的条件将以任一方向至甚至完全(或接近完全)和足够的浓度(或者通过过程化学,或者通过经多种手段的水的去除)驱动平衡,所述浓度足够沉淀碳酸氢盐、碳酸盐或者包含该两种化合物的混合沉淀物。

[0097] 当二氧化碳接触水性氢氧化钠时,反应槽内的流体近似于图 3 所示的作为所标明时间的反应进程的行为。两个温度漂移相对应于和鉴定两个不同的反应方案:

[0098] 最初吸收相,其中 CO₂ 被容易地吸收。流体的吸收能力随着 OH 浓度的降低而降低,并且当 OH 离子浓度被耗尽时吸收终止并且在一些情况下吸收逆转。在该部分中反应是放热的并且形成几乎全部是碳酸盐。

[0099] 第二转化相,其中 CO₂ 是不容易吸收的。烟道气通过混合物不导致流体对 CO₂ 的任何净吸收,但是流体通过因水的任何蒸发导致的汽化热损失、通过 CO₂ 变成气态的任何损失和通过发生的任何吸热反应而显著冷却。在该相过程中,在溶液中已经形成的碳酸钠通过下列必需的净化学计量转化成碳酸氢钠:

[0100] $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{水性}) + \text{H}_2\text{O}(1) + \text{CO}_2(\text{水性}) \rightarrow 2\text{NaHCO}_3(\text{水性})$

[0101] 首先碳酸化并且其次碳酸氢化的顺序是可以通过以不同浓度吸收剂重复运行图 2A 中的装置(如在实施例 3 中详细解释)至并超越流体的吸收限来重复性证明的。

[0102] 两个相通过下文表 1 所示的特征区分。

[0103] 表 1

	相	热力学	产物	CO ₂ 吸收	[OH]存在度
[0104]	碳酸化	放热	Na ₂ CO ₃	强烈	丰富的
	碳酸氢化	吸热	NaHCO ₃	减少、无或负性	微量

[0105] 虽然本发明的实施方案可以使用相同的槽来原位实现这两个过程,但是反应的不同性质决定了对于优选实施方案,将反应分开在两个槽内并且分别优化它们是正确的途径。不管转移装置的“内部排列”如何(即分批对连续的程度、少数的槽、管、段等),在足以提供良好吸收的容积摩尔数时,这两个基本过程以该顺序发生。

[0106] 因此,由于本方法和装置的一些实施方案可以进行过程控制以产生纯的或近似纯的碳酸氢钠,因此本发明的一些实施方案每通过电解产生一个钠捕获一个碳,而不是 1/2 个钠捕获一个碳(在递送生态效率上的改进,表面上是碳酸盐生产的 2 倍)。因此,当用于形成碳酸氢盐时,与碳酸盐形成的吸收/能量效率相比,产生一摩尔氢氧化物的电解能量的量和处理消耗是“正常”吸收能力的两倍。

[0107] 在本发明的多种实施方案中,可以产生全部形式的碳酸氢盐/碳酸盐浓度谱。在优选实施方案中,流体的浓度、温度、压力、流率等可以操作以优化所吸收的“可利用”CO₂ 的比例和优化碳酸氢盐的形成。

[0108] 本发明的一些实施方案可以控制吸收性流体的 pH(OH 离子浓度)作为控制 CO₂ 和

其他气体吸收率的手段。在一些优选的实施方案中,增加的盐 / 碳酸盐浓度可以用于进一步驱动反应至碳酸氢盐形成。产物的市场价格和经济因素将允许运行以在一段时间内产生富含碳酸盐的产物,然后在另一段时间内产生富含碳酸氢盐的产物等等,然后,Na/C 的工厂平均值构成了对吸收 / 转化所产生的离子种类的有效利用的量度。

[0109] 通过将两个过程分开在两个不同的槽内并且在 OH 耗竭、温度停滞 / 下降和吸收减慢的点在两个槽之间转化,改变了其中脱二氧化碳装置可以构建和优化的方式。本领域技术人员将理解,可以设计该普通两段过程的脱二氧化碳过程的分批、假连续、连续等形式。

[0110] 此外,旨在以可能的最小能量实现吸收,本发明的许多优选实施方案可采用鼓泡塔反应器(填充或未填充,具有 / 不具有水平流体流动,具有或不具有水平流体流动),鼓泡塔反应器因其性质产生大的液体 / 气体接触面积以帮助大质量运输,通过自由利用具有短段高度(3m 或更小)的段总体设计从其受益,所述的具有短段高度(3m 或更小)的段仍然实现 90% 以上的吸收,在流体泵送中具有很小的阻力或压头需要克服,并且因此被设计成具有宽的水平面积以达到工业规模放大(宽浅池或等效容器),潜在地具有水平运动以适应连续运行。本发明的一些实施方案可利用许多其他构造的气液接触器,只要这些装置达到所需要的气液接触即可。

[0111] 图 4 显示 5' 塔的液泛研究,其中阻力近似 0.01psig,头增加 1.52psig 以克服 5' 的流体深度。这些损失和其他压缩成本预计消耗小于发电厂基础的 1%,并且照这样,在实例中认为是微量的并且没有计算。图 4 证实流体通道中极其低的阻力会导致极其低的能量压缩,其效果是该设备的生态效率不因在压缩或气体处理上的过度能量消耗而受损。

[0112] 本方法和装置实施方案的生态效率通过做可能的最少工作来吸收 CO_2 而提高,并且从该效率中减去的一个因素是实现该过程所需要的压缩、泵送流体和空气的量。为了该目的,设计了两个高效率吸收塔(能够从 60% 的 N_2 中 CO_2 的输入烟道气流去除 99% 的 CO_2) 以“短段”运行,实现高 CO_2 吸收率。

[0113] 本发明的优选实施方案使用大面积液气转移表面(鼓泡塔,填充的或空的,或其在静态或移动流体容器中的等效物)以在短高度的流体吸收剂内实现高吸收率,由此降低使流体接触所必需的阻力,并且该“短段设计”因此需要利用宽、短“池”或者与它们在管道、沟槽、容器等方面的等效物以有效吸收大量的 CO_2 。

[0114] 本公开的脱二氧化碳反应被主流工业普遍考虑并且其参考文献全部是传质限制性的。在实践中,在经过流体鼓泡的方法中使用具有大面积气液接触吸收的填充或未填充塔,反应出现很小的传质限制,或者换句话说,利用对于液气接触的鼓泡塔设计的本方法显得轻松地克服了传质限制;通过具有仅仅 30cm 气 / 液接触距离的分配器经过零填充鼓泡已经证明产生 98% 以上的 CO_2 瞬间吸收率(见图 2B 和 2C,如在实施例 3 中所讨论),并且在 15-25 分钟的工业上显著的时限之内,流体保留了平均多达 80% 以上的吸收的能力。这几乎没有严重的传质限制,并且甚至使用简单的荷电负载运行至熄灭的实践试验证明了该化学吸收的易传质性。

[0115] 在实施例 1-3 中详细解释了 3 种高吸收 CO_2 /NaOH 吸收反应器设计实例。从实施例 1-3 得出的结论是,具有短段 NaOH 的高吸收率证明在低阻力时、在可制造尺寸的容器内在工业上能够去除高百分比的输入 CO_2 。

[0116] 总之,关于方法和装置的脱二氧化碳部分,本发明的某些实施方案包含一个或一

个以上下列特征：

[0117] (1) 使用短段以在反应的碳酸化相达到 CO_2 的高吸收率；

[0118] (2) 在碳酸氢化过程通过连续接触含 CO_2 的过程气体（或其 CO_2 浓度大于从吸收剂流体重整的 CO_2 分压的其他含 CO_2 的气体）分离和处理碳酸盐化流体；

[0119] (3) 拥有过程顺序，该过程顺序可以通过状态变量和浓度的过程控制而用于产生纯碳酸氢盐、纯碳酸盐和当中全部各种混合物；和

[0120] (4) 本发明的实施方案可以是钠 / 碳吸收比 1 : 1 的高效率；这优化了所吸收 CO_2 / kw-hr （生态效率 $(\partial\text{CO}_2/\partial E)$ 的变体，用于产生反应物）。

[0121] IV. 产物分离

[0122] 如上所述，在某些实施方案中，本公开的装置和方法采用分离过程，通过该过程碳酸盐和碳酸氢盐产物从液体溶液中分离。液体溶液产物的分离需要复杂的过程。在以氢氧化钠（ NaOH 或苛性钠）平衡的液体中酸式碳酸钠（ NaHCO_3 或碳酸氢钠）和碳酸钠（ Na_2CO_3 或苏打灰）的形成在广的温度和压力范围内发生，并且对于不同的 CO_2 分压提供不同的平衡终点。通过操作碱浓度、温度、压力、反应器大小、流体深度和碳酸化程度，可以使得出现碳酸盐和碳酸氢盐沉淀物。可选地，在一些优选的实施方案中，碳酸盐 / 碳酸氢盐产物可以通过与输入烟道气的热能交换从它们的水中分离。此外，由于在碳酸钠和碳酸氢钠之间溶解度积常数不同，可以达到某些非直觉处理点；例如碳酸钠在某些苛性溶液中平衡的特性之一是加热促进固体沉淀；而且已经证明在某些条件下碳酸盐以高（93% 以上）纯度从水性溶液中自沉淀。

[0123] 可选地，在某些实施方案中，用于分离过程的热可以来自在最初电解中产生的氢，或者来自包含于输入的烟道气流中的废热的创造性利用。结晶过程通过众所周知的结晶纯化过程内在地质纯化结晶矿物。

[0124] 取决于反应器设计，出口液体流可包括水、 NaOH 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 和多种平衡中的其他溶解气。溶解的微量排放成分，例如 H_2SO_4 、 HNO_3 和 Hg 也能够找到。在一个实施方案中，为分离 / 去除排出的液体流，例如从碳酸盐去除 / 分离水（在词的该含义中，“碳酸盐”意味着碳酸盐和碳酸氢盐的混合物，和潜在的同样存在的氢氧化物；应用于任何此类混合物的任何分离技术将可能包括加入热能以便从混合物蒸发水），可以使用图 6 中所示的再沸器 106 将水煮沸，使得水被蒸发。可选地，保留部分碱性溶液（例如近似 1 重量摩尔浓度的 NaOH ）并且随后在分离槽中加热溶液会导致相当纯的 Na_2CO_3 沉淀进入容纳槽并且剩余的 NaOH 再次循环返回至反应器 200。在另外的实施方案中，平衡浓度和 / 或浆体或浓缩形式的纯碳酸盐、纯碳酸氢盐和两者的混合物然后可以定期地运输至货车 / 槽车。在另外的实施方案中，液体流可以移至蒸发槽 / 场，其中液体，例如水可以通过蒸发被带走。

[0125] 参考图 6，显示的反应器设计可以将在电解氢中储存的能量回收作为燃烧燃料、锅炉气或者回收在 H_2/O_2 燃料电池中。反应器 200 可以利用来产生稳态运行，其中 NaOH 和 NaHCO_3 可以以近似 50 : 50 的比例产生。在最初电解中产生的氢气可以用于提供热，并且 NaHCO_3 可以在分离槽 108 中沉淀，剩余的 NaOH 回流至反应器 200。来自分离槽 108 的浆体可以提供至可与分离槽 108 连接的水处理槽 110。可选地，浆体可以储存并且随后按照需要提供至水处理槽 110。

[0126] 图 7 图解说明根据本发明实施方案的另一个反应器设计。具体而言，图 7 显示了用

于产生氢副产物的一些过剩能量的再捕获。串联、现场高效率燃料电池的使用可允许回收直流电,其可以用于补充和部分提供电解电流。混合槽 300 提供包括但不限于一定百分比的 NaOH、NaHCO₃ 和 NO_x、SO_x 和 Hg 的掺合物至分离槽 308。分离槽 308 通过提供热至掺合物可将掺合物分离成固相和 / 或液相。分离槽 308 的干燥槽 (未显示) 可以在过程中通过提供热从固相和 / 或液相中去除液体。所得到的稀释形式的 NaOH 提供至锅炉 306, 其将稀释的 NaOH 煮沸至浓缩的形式并且通过回流环提供浓缩物至混合槽 300。来自锅炉 306 的水可以提供至电解槽 302, 尤其是盐水混合器 302A。来自分离槽 308 的生成物 Na₂CO₃/NaHCO₃ (浆体) 可以提供用于商业用途。在一个实施方案中, 碳酸盐浆体可以直接或间接 (例如储存 NaHCO₃ 用于以后在诸如硬水处理的过程中使用) 提供至水处理工厂 310。可选地, NaHCO₃ 可以进一步精炼、干燥、运送和提供用于其他工业用途。

[0127] 气体产物的释放包含着对 NaOH 或相同成分是否可以安全释放的担心, 即, 从电厂排放“碱雨”与排放“酸雨”一样要避免。然而, 氢氧化钠通常用作电厂生产的洗涤成分并且经 EPA 批准使用。氢氧化钠在发电厂中的处理以及避免碱释放的操作规程在本领域众所周知。例如, 简单且廉价的冷凝器 / 回流单元可以防止在气态废气的任何明显的 NaOH 排放。

[0128] 在根据本发明某些实施方案的碳酸盐分离沉淀方法中, 碳酸盐平衡空间结合二氧化碳并且在接触时吸收气体, 基本上瞬间转化成碳酸盐离子。反应链可能是传质限制性的, 以致于一旦二氧化碳被碱吸收, 随后的离子反应快速发生。

[0129] 碳酸钠平衡具有这样一种特性, 其中当温度升高时, Na₂CO₃ 自然沉淀和收集, 这使得它适宜作为浆体移出, 浆体中的一些微少的 NaOH 也被移出。在一个实施方案中, 以在氯循环中产生的一些湿氯渗出处理该浆体可以用于将 NaOH 减少至 NaHCO₃ 中痕量 NaCl, 其水平接近或者小于通过开采地下“天然碱”或沉积物生产的碳酸钠。照此, 碳酸钠 / 苛性物平衡为碳提供从气体至液体至固体的完全输送。在另外的实施方案中, 有利的是使用碳酸盐环作为收集介质以收集浆体灰分、氢氧化钠和其它多种碳酸盐和杂质并且将浆体作为路基用货车运出。

[0130] V. 用于在低能量时产生吸收剂流体的电解

[0131] 如上所述, 在某些实施方案中, 本公开的装置和方法采用用于产生在脱二氧化碳过程中用作吸收剂流体的氢氧化钠的盐水电解。盐水电解是主要在浓氢氧化钠 (苛性钠) 和氯气生产中使用的电化学过程, 并且在相关文献中通过下列反应进行代表性的描述:

[0132] $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

[0133] 盐水电解可以通过三种通用类型的标准电解池实现: 隔板池、汞池和隔膜池。这些类型的电解池中的每一种从相同的输入反应物产生相同的输出产物。它们主要在反应物和产物彼此分隔方式上不同。

[0134] 在一个实施方案中, 因为多种因素, 也可以使用隔膜池。首先, 对汞的环境方面的担心已经降低了对汞池的需求。第二, 隔板池会产生相对弱的苛性产物, 该产物包含显著浓度的盐和氯化物离子并且需要相当大的后期再处理 / 分离过程以从苛性物中去除显著含量的盐。第三, 氟化聚合物技术的改进已经增加了隔膜池技术的寿命和电效率, 其中在工业市场上常规保证超过 5 年的寿命。此外, 在优选的仪器中, 每吨苛性物的功率效率超过隔板池和汞池。

[0135] 隔膜池处理单元有代表性是, 但不限于是, 下列的一般化输入和输出:

[0136] 阳极 : $\text{NaCl} + 2275\text{kWh/吨 Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$

[0137]

↓

[0138] 阴极 : H_2O 输入 $+e^- \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2(\text{g})$

[0139] 钠离子经过隔膜或隔板并且从阳极侧迁移到阴极侧。水在阴极侧消耗以释放氢并形成氢氧化物。

[0140] 注意到功率需求量（例如 2275kwh/吨氯）可以依赖于各个电解池设计。照此，需求量可以改变。

[0141] 许多优选实施方案在该功能中可以采用隔膜池。隔膜池相对于其他盐水电解过程具有几种优点。首先，与隔板池和汞池相比，隔膜池既不包含也不产生任何环境敏感性排放物（例如汞）并且是电高效的。它们还采用浓缩的 / 稀释的 / 补充 NaCl 环，以致于它们可以非常适合于作为连续“盐环”处理单元使用。其次，在隔膜池产生的没有进一步蒸发 / 浓缩的 NaOH 可以是在脱二氧化碳过程中使用的天然适当浓度水平（例如以重量计 30-33% NaOH）。此外，由隔膜池产生的氢是“清洁的”、近似“电子级的”并且相对无 NaCl 或其他污染。照此，氢可以被压缩并且作为电子级 H_2 气用槽运出，用于现场发电例如与低级煤一起进行混合燃烧，或者用于燃烧技术收益。可选地，氢可以用于分离过程的锅炉燃料，其可以在脱二氧化碳后发生。隔膜池技术也可以通过添加小的增量单元容易地将规模从实验室扩大到工厂规模生产。另外，隔膜过程产生的氯气比其他标准电解过程产生的氯气更为不“湿”。照此，单级压缩循环可足以产生水处理级的氯。

[0142] 上面代表了通常开展以产生商品氯气和苛性钠为目标的所公布和实践的本领域水平。然而，本发明某些实施方案的目标在几个方面有所不同，这导致采用不同的化学技术以实现本发明某些实施方案的不同目标。

[0143] 另外的实施方案基于硫酸盐电解。在硫酸盐电解中，盐与浓硫酸和热混合以产生硫酸钠和气态氯化氢。氯化氢作为气体从溶液释放，一起释放的还有通过蒸发释放的一些溶液水。随后，该氯化氢直接浓缩成可销售的浓盐酸产物。然后硫酸钠溶液在电化学池中电解并且描述为下列反应式：

[0144] $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{热} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{水性}) + 2\text{HCl}(\text{g})$

[0145] $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

[0146] 上面的第一个反应式说明氯化物盐向组 I 硫酸盐的转化。上面第二个反应式说明硫酸在电解步骤中被再生。由此，硫酸在两个步骤的化学环中运转。总体上，硫酸是使盐和水转化成盐酸和有用的副产物气体的催化剂。

[0147] 如在盐水电解中，存在数种电化学池排列，其中隔膜池和隔板池更普遍。两种化学池以下列一对化学方程式运转：

[0148] 阳极 : $\text{Na}_2\text{SO}_4 + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2(\text{g})$

[0149]

↓

[0150] 阴极 : $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2(\text{g})$

[0151] 因此，硫酸在环内运转，从盐获得金属离子，在其中它可以以比盐水电解较低的能量电解，然后在电解步骤中硫酸再次形成。而且，产生最终产物盐酸（HCl），而不是产生气态氯（ Cl_2 ）。气态氢和气态氧是有价值的终产物，或者它们可以在工厂消耗以回收所包含的能量并且抵消该过程的电消耗。此外，由隔膜池产生的氢和氧是“清洁的”，近似“电子

级的”和几乎完全清洁的 NaCl、硫酸或其他污染物。照此,氢和氧可以被压缩并且作为电子级 H₂ 气和 O₂ 气用槽运出,用于现场发电,例如与低级煤一起混合燃烧,或者用于燃烧技术收益。可选地,氢可以用于分离过程的锅炉燃料,其可以在脱二氧化碳之后发生。隔膜池技术还可以通过加入小的增量单元容易地从实验室规模扩大到工厂规模生产。

[0152] 在另外的实施方案中,在硫酸盐电解步骤中的氧释放可以再循环至阴极的气体扩散电极以抑制氢产生(作为气体)并且由此消除氢气的产生。这避免消耗产生氢所需要的能量以及相伴的将释放的氢转化回能量的需要。

[0153] A. 低电压电解技术的使用

[0154] 在本发明的一些实施方案中,盐水电解整合了低电压电解(LVE)技术,由此改善过程的热力学能效率。本发明的某些实施方案不是专一地制造苛性钠作为终产物,而是主要使用 NaOH 作为中间体吸收剂以在烟道气被释放入环境之前将 CO₂ 从其中吸收。因为氯碱业务通常涉及将苛性钠从制造工厂运输至其使用位点,运输苛性钠中的大量的水是不经济的,因此通常将苛性物通过蒸汽蒸发的能量密集型去除水而浓缩至近似 55wt%,用于作为液体运输,并且在一些情况下,其浓缩至通常丸状形式的无水固体。该浓度几乎普遍地通过在超过 5V 的电压下(另一种说法是“在明显的超电压下”)运行电解池达到,这达到上述的 30-35% NaOH,然后接着是蒸汽蒸发循环以达到 55%(或者完全干燥产物至无水托盘化状态等)。

[0155] 本发明的大多数实施方案不将 NaOH 作为产物运输,并且其在可用浓度(作为水性吸收剂流体)下、在明显低于氯碱工厂运行中所使用的 5V 以上标准的电压下是可生产的。采用 LVE 对本发明热力学效率的影响不能够过高估计或者夸大,因为消耗的功率精确地符合简单的 DC 方程:

$$[0156] \quad P = V(\text{电压}) \cdot I(\text{电流}) \cdot (\text{电流效率})$$

[0157] 由于电化学过程的电流(I)是固定的(对于每一分子一对电子等),功率几乎完全通过电解所需要的电压(V)调节(另外一个强大因素是电流效率,其也是所应用电压的函数)。由于本发明实施方案采用带有容易在盐水电解池中指示的电压的 LVE,通过改变过程中的运行条件低至 2.15V 和对标准电化学隔膜池的几何学修改,本发明实施方案与传统的高电压氯碱电解相比,对于形成的每一数量的 NaOH 消耗明显较少的功率(kw-hr)。对于这些原因,本发明的优选实施方案包括设计采用全部可用技术以实现低电压运行的电解单元,包括但不限于:窄缝运行、较高压力、较高温度、大面积隔膜、改变的阳极电解液和阴极电解液浓度和质子化离子比。LVE 的更多方面在实施例 4 中详细解释。

[0158] 将组 I 氯化物盐离子转化成组 I 氢氧化物的能量需求是大量的,并且这进而使找到两种方式以避免消耗除了电解中以及将副产物转化回电能自身中的热力学最低能量之外的任何东西成为必需。硫酸盐电解实施方案使用来自烟道气的热用于大量的反应能量。因此,来自发电厂自身的能量消耗已经从消耗有价值能源,即电,变成消耗发电厂认为废物能源,即废气热。因此,硫酸盐实施方案是优选的。

[0159] B. “无差异点”氢使用

[0160] 典型的氯碱运行产生氢气,其或者在现场作为锅炉燃料燃烧用于蒸汽蒸发(见上),或者在许多情况下通过使用空气电极完全抑制;例如吹动在阴极包含氧的空气使得下列直接还原反应发生的设备:

[0161] $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(1/\text{g})$,

[0162] 这改变了能量的电化总合并且以不产生氢为代价降低了产生苛性物和氯所必需的电压(在一些情况下,在不同工业文献中低至 2.8V)。本发明一些优选实施方案的益处是它们不需要氢作为蒸汽蒸发的锅炉燃料。

[0163] 本发明的一些实施方案可以包括抑制氢产生的“空气电极”过程(并且将从该种氢回收能量的能力降为零),但是许多优选实施方案利用氢的产生,用于能量回收或者用作其它过程的化学原料。

[0164] 采用本发明某些实施方案的工厂因此关于如此产生的氢的用途具有“无差异点”;即工厂产生氢,用于其能量回收(例如在一个实例中回收其能量含量的 60%),并且该数量的能量具有某些经济价值,和可以交易或销售超过或者等于仅电能经济价值的量的氢,而不是使用氢用于能量回收。在该方式中,该类型的工厂代表“氢井”种类。产生并消耗氢,用于电价值,并且希望氢用于其它目的的任何人仅需要够买该电价值或者其经济等效物以维持工程的经济学。该实施方案对未来的“氢经济学”方案具有有益的暗示:具有现成的、在低于其内在能量含量的无价差成本点可用的氢源可证实是该技术的有用的和有利的特征。

[0165] C. 质子化盐水优化技术的使用

[0166] 本发明某些实施方案有意识地通过下列质子化盐水优化方式优化氢的生产,而不是抑制其生产。一般的氯碱工业在一些场合已经采用向阳极电解液槽内的盐水(NaCl)中加入盐酸形式的 HCl 。盐水的这种“质子化作用”具有降低产生指定量苛性物所需要的电压的效应,因为其降低了产生本发明某些实施方案的反应物/吸收剂所需要的功率。在氯碱工厂的正常工作主体中,该降低电压效应的原因归结于“中和跨隔膜返回的 NaOH ”,即一种已经与隔膜选择性等比较研究并且众所周知的过程。一般来说,可以看到该“中和”仅产生盐水 [NaOH (返回的)+ HCl (阳极电解液) $\rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$] 并且没有显示改变产物的化学计量。然而,本领域众所周知或者采用的一点是, HCl 的加入实际上根本性地改变了反应式的化学计量,因此:

[0167] $\text{NaCl} + a\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + (1/2 + a/2)\text{H}_2 + (1/2 + a/2)\text{Cl}_2$

[0168] 产生的这种额外量的氢和氯是本发明特别感兴趣的,因为本发明的一些实施方案依赖于从氢的能量回收(对于制造每摩尔吸收剂 NaOH ,当更多的氢产生时,能量回收可以被增强,并且当更多的氯气产生时,能量回收更经济)。当总体电压降低(因此功率和成本降低)时产生该种额外的用于能量回收的氢和用于销售的氯的利益,这导致本发明的某些实施方案优化对于产生反应物的最低能量值“a”和从产物回收的最高能量。最佳值通常在 NaCl 溶液(水性)中 0.5 和 1.0M HCl 之间。然而,优化对于每一池设计、几何学、浓度、温度和压力方案是特异的。然而,对于每一电化学池,存在实现最低能量运行的最佳质子化率(“a”)。在实践中,极高“a”值(例如,在 90°C 时 $> 0.15\text{M}$) 将可能使大多数商业可得的隔膜迅速鼓泡。当然,虽然在本发明中 HCl 是用于盐水质子化作用的优选的酸,但是如本领域技术人员所知,许多其它酸可以用于盐水质子化。

[0169] D. 用于质子化作用的 HCl 的自生产

[0170] 由于本发明的某些实施方案既使用输入的 HCl 又产生 H_2 和 Cl_2 气,盐水的质子化作用可以往复产生;即 H_2 和 Cl_2 产物气可以燃烧(在高效燃料电池中或者在普通燃烧器中)以产生 HCl 气体,然后其可以被循环至阳极电解液用于盐水的质子化。从 H_2/Cl_2 燃烧回收

的能量高于从 H_2/O_2 燃烧回收的能量。这增加了本发明的热力学效率。

[0171] 本发明的一些优选实施方案使用吸收 / 转化 / 再生途径作为“前端浓缩 / 吸收过程”，其然后用于通过下列方式或相似的方式在地质、海洋或陆地隔离技术（例如，将 CO_2 注入碳库的那些技术）中吸收和浓缩 CO_2 ：

[0172] (1) 全部氢被燃烧以产生 HCl 气体。

[0173] (2) 全部 HCl 气体与如此产生的碳酸氢钠反应

[0174] (3) 通过相关的中和反应，几乎 100% 的纯 CO_2 被释放，并且盐水被再生，其可以循环用于进一步的吸收循环。

[0175] (4) 通过该过程，本发明用于吸收、转化和随后释放 CO_2 ，净效应是气体从烟道气流去除并且浓缩用于该过程之后的进一步隔离技术。

[0176] E. 混合的碳酸盐和碳酸氢盐返回阴极电解液

[0177] 与氯 / 氢池的氯碱工业用途不同，本发明的一些实施方案还循环碳酸盐和碳酸氢盐混合物至电化学池的阴极电解液（苛性物）侧。此类技术是普遍的和各式各样的，但是对于整个过程的每一运行点都具有碳酸氢盐 / 碳酸盐混合物至阴极电解液的最佳循环，因为这可以在一些浓度和条件下降低池电压并且因此降低池功率。

[0178] F. 废热回收用于加热流体

[0179] 与标准氯碱过程不同，由于本发明的某些实施方案在存在电厂或者存在 CO_2 以烟道气或者其他热气体的形式从燃烧中大量释放的情况下采用，存在广泛的机会以在电化学池优化中利用该“废”热。例如，典型的输入烟道气温度（例如在静电沉淀处理之后）很可能是 $300^\circ C$ 。热交换器可以降低烟道气至小于 $300^\circ C$ 的点，而加温阳极电解液和阴极电解液流体（对于 LVE，这通常应该保持在 $> 90^\circ C$ ）使得本发明的一些实施方案运行，而没有与阳极电解液和阴极电解液加热器相关的功率损失。

[0180] 在硫酸盐电解实施方案中，通过在加入氯化物盐的过程中加热硫酸溶液，废热被直接利用。这促使固体盐进入具有硫酸的溶液中，然后促使硫酸氢钠变成硫酸钠。驱动该化学反应所需的热足以通过蒸发释放所形成的盐酸。该热从烟道气中的消耗避免在随后产生氢氧化物的电解阶段中不得不消耗电能。通过消耗来自发电厂废源的这种热能，在电解中没有消耗巨大的电能，并且因此，这些实施方案的能量性能得以优化。

[0181] G. 废热回收用于供给过程设备动力

[0182] 通常，由于在电厂可得到的烟道气以 $100^\circ C$ （典型洗涤的）、 $300^\circ C$ （沉淀处理后）和 $900^\circ C$ （沉淀入口）之间的温度或者其他此类温度排出，相当大的废热处理可以通过经与电回收循环的热交换来冷却输入的烟道气而引出，其中一个实例是氨水 - 水循环（例如“Kalina”专利过程），即一种蒸汽循环，或者达到相同热力学方法的任何此类循环。由于本发明的一些实施方案依赖于 DC 电来实现用于本发明的试剂 / 吸收剂的制造，过程可以部分或者全部地通过废热回收直接供电，这在没有与用于其他用途的 DC 电变成 AC 电相关的正常变压器损失的情况下实现。此外，通过废热至工作发动机（waste-heat-to-work engines）的使用，可以实现有意义的效率，而完全没有采用发电步骤。在一些条件下，这些废热回收能量的量可以发现为本发明的实施方案完全供电。

[0183] VI. 来自脱碳和电解过程的副产物的产生和用途

[0184] 如上所述，本公开装置和方法的一些实施方案从脱碳和电解过程产生大量的有用

副产物,包括氯气、碳酸氢钠和氢气。在一些实施方案中,由本发明实施方案产生的氢气整合入氢能重捕获环内。在一些实施方案中,本发明可包括电流氟化聚合物隔膜技术以减少脱碳过程的氯离子迁移。该过程因此可以起作用,而不需要广泛的能量和成本支出来分出氯离子;脱二氧化碳和分离环是相对无氯化物的。照此,本发明的脱二氧化碳反应器的实施方案可以如下使用食盐、水和二氧化碳废气与电组合,形成氯气、碳酸氢钠和通过氢燃烧回收的电:



[0186] A. 氢能重捕获环

[0187] 已经开发了可以使用通过本发明实施方案所捕获氢能的四项技术。第一项是氢与煤共燃烧以改善燃煤排放,而第二项技术涉及 DC 电的氢/氧燃料电池回收,第三项技术涉及氢在与发电机连接的涡轮机内燃烧,并且第四项技术涉及混合氢与天然气并且将该混合物在设计用于天然气发电并连接至发电机的涡轮机内燃烧。可选地, H_2 和 Cl_2 可以直接或间接经过燃料电池或 DC 回收而燃烧成 Cl_2 和 HCl 。来自废热的热源通过任一电解反应的去除(其产生近似 135°C 的苛性钠至槽),或者通过脱二氧化碳过程自身的去除(其吸收多种溶液热、汽化热和在放热反应中释放的热),可以通过众所周知的技术(即再沸器等)在发电厂位置用于预加热燃烧气体或其他用途。

[0188] 在一个实施方案中,商业燃料电池产生 DC 电是有利的,因为在亚大气压下易于操作和安全运行。所产生的氢立即消耗也直接减少盐水电解的电力负载成本。此外,由于氢能回收循环可以在离峰电产生 H_2 、 Cl_2 和 NaOH 的情况下产生,其中 H_2 可以随后用于在高峰荷载期间提供电,本公开提供在低成本下制造反应物,而随后产生辅助的高成本高峰电并且同时实现脱二氧化碳过程。 H_2 能回收循环的经济实用性——通过以作为燃料或者在燃料电池中的 H_2 燃烧能力来扩大电流生产而提高工厂峰电生产——可以提供基于自身消耗的实用性。

[0189] 可选地,考虑到电子级氢气的清洁碳生产源,市政公共事业、工业公司和发电厂可因为使用在市政公交车、火车和氢燃料的其他公共或私人使用中产生的氢而兴隆。

[0190] 也许能量重捕获环的最优方案是在硫酸盐实施方案中抑制氢产生。硫酸盐电解实施方案在阳极释放氧。该氧可以泵送至电化学池阴极中的气体扩散电极,并且由此通过在阴极立即将氢(H^+)离子转化成水(H_2O)而阻止气态氢的形成。这节省了相当大的电能,否则相当大的电能将被用于产生气态氢。硫酸盐实施方案特别适用于实现该种氢抑制,原因在于直接产生氧和已经是低的电能需求。最后结果是一种系统,即通过氢氧化物的方式捕获二氧化碳并且仅产生盐酸同时仅消耗氯化物盐。

[0191] B. 来自脱碳过程的副产物的其他用途

[0192] 在一些实施方案中,氯气可以是在世界范围内的水处理工厂中用于杀死细菌的主要氧化剂。经常认为,氯和源于其的大约 100 种以上衍生原料化学物被整合入多达 30% 以上的美国国内 GDP。它同样还可以用于制造最大量的工业化学品——盐酸。氯还广泛用于塑料工业,作为其最普通的非碳反应物。

[0193] 碳酸钠是本发明所述过程的副产物,其在水世界范围内通常用于生产肥皂、去污剂和洗发水,以及作为玻璃制造中的熔剂。此外,电力公司以及私人住宅利用碳酸氢钠通过下列一般反应软化硬水:

[0194] CaCl_2 (水性) + NaHCO_3 (水性) $\rightarrow$ CaCO_3 (沉淀物) + NaCl (水性) + HCl (水性)

[0195] 可以采用相似的过程,其使用来自该过程的碳酸钠和碳酸氢钠以与多组 1 和组 2 盐进行离子交换以沉淀各种碳酸盐。

[0196] 从脱二氧化碳过程产生副产物的另一实例是氢气。电子级的氢气是高级形式的能量载体。相反,产生的氢燃料可以与“更脏”水平的煤一起燃烧以减少燃料排放,可以作为分离过程中的锅炉供料而燃烧,或者可以在氢动车中利用。在许多实施方案中,氢将在发电厂现场燃烧以显著降低与产生吸收剂的电化学处理步骤相关的能量损失。当前文献表明,优化用于燃烧氢的涡轮机还需几年,并且预期以能够将气态氢中所包含的多达 70% 的热力学能转化成电能而告终。当今以热电联产形式运行的最好的天然气涡轮机可以实现从天然气能量向电能的 61% 转化。

[0197] 在进一步的实施方案中,可以通过下列方法或其等效方法实现将二氧化碳运输至远距离隔离位点的效果:

[0198] (1) 在电厂位点, CO_2 和其他污染物通过所述过程或者任何其变形的过程被吸收,同时产生氢、氯和碳酸盐。

[0199] (2) 在远距离隔离地点,盐酸和碳酸盐再次在中和反应中化合,产生实际上纯的 CO_2 。通过这些方法产生的 CO_2 然后可以注入碳库。

[0200] 通过这些方法,实现在电厂地点与隔离地点之间运输 CO_2 的相同的净效果,而没有通过液化的 CO_2 的物理运输和通过管道、货车等的运输。

[0201] VII. 汞 / 重金属去除

[0202] 来自输入的烟道气流的二氧化碳的吸收和更强酸气体的中和通常通过降低烟道气流的温度和维持吸收流体中的较低温度得以增强。这在直观上是明显的,并且已经在实验室和现场运行中证实其是正确的。

[0203] 当完成该输入烟道气的这种冷却时,可以以此种方式进行,即如此传递的热可以通过有利于总体过程的多种方法使用,即:

[0204] (1) 加热阴极电解液和阳极电解液流体,益处是无需电能消耗或者使用其他方式的加热器而运行,并且在较高温度下,电解反应在较低电压下发生;

[0205] (2) 从产物碳酸盐 / 碳酸氢盐混合物中蒸发水,益处是实现同样的结果,而无需为实现分离而消耗电加热器的能量,以及回收水用于额外的过程用途;

[0206] (3) 加热盐水流体,益处是实现同样的结果,而无需电加热器的能量消耗;

[0207] (4) 其他过程加热应用。

[0208] 当输入烟道气的冷却通过如此方式实现时,即烟道气的温度低于烟道气混合物的露点时,水和多种成分从输入的烟道气中以水冷凝物的形式沉淀,水冷凝物通常本质上是酸性的(包含小量的从烟道气中存在的 SO_x 和 NO_x 形成的酸,一些碳酸等)并且包含一系列的各种重金属,其中汞是主要的种类,但是还包含硒、铬、砷、铅、锆、钒和许多其他重金属。

[0209] 由于生态或者经济原因,不管是从水中去除重金属,还是从重金属中去除水都是有利的。数种分离方法已经证明能够起作用:

[0210] (1) 通过天然的或强制的热 / 转化方式的水蒸发,留下重金属作为浓的金属氧化物;

[0211] (2) 将水冷凝物的 pH 从酸性改变成碱性条件,这改变金属成分的溶解度,导致部

分或者近乎全部沉淀。通过这些方法,可以采用天然重力沉淀以通过半沉降法去除金属氧化物;可选地,在下面(4)中提到的过滤技术可以采用;

[0212] (3) 通过吸收性树脂处理流体,使得重金属被树脂吸收;

[0213] (4) 通过使用被动(重力驱动)或者主动泵送,使流体通过过滤介质,例如活性炭。

[0214] 已经证明,轻微加入氢氧化钠(容易地从本文所述的基础氯碱过程得到)可以用于将 pH 从轻微酸性改变成轻微碱性,导致金属物质的沉淀进行下去,并且已经证明,之后通过经活性炭滤器进行强制过滤,这可以很好地去除超过 90% 的夹带重金属。例如,在一些实验室和现场示范中,包含高至 35-50ppm 汞的冷凝物显示恢复至小于 0.2ppb 汞(所应用测定技术的下限)。

[0215] VIII. 替代的氯气抑制途径

[0216] 预期本文所述的某些二氧化碳隔离过程的大规模应用最后会导致天然氯碱生产从其目前的位置向电厂生产迁移。在该转变过程中,产生了数个市场问题。

[0217] 首先,当前氯碱市场,如其名称所示,供应氯和碱(苛性钠)两者,并且已经做了相当大的工作以保证当一个单位的氯被投放市场时,则一个单位的苛性钠同时投入市场;这个意义上,两个市场——氯市场和苛性物市场——已经长久地联系在一起,并且已经共同管理以便以化学计量比销售/消耗。

[0218] 在本文所述的某些二氧化碳隔离过程的情况下,仅产生氯,而消耗苛性钠用于二氧化碳隔离目的。因此,通过该过程不能满足苛性钠需求,并且对于苛性钠市场的替代生产方法期望出现,其包含但不限于下列建议的方法:

[0219] (1) 苏打灰或碳酸钠(Na_2CO_3)是天然存在的矿物,在美国大量发现;其作为氢氧化钠或苛性物的直接替代物在许多应用中使用;

[0220] (2) 氢氧化钠可以通过将碳酸盐水合(加入水)并加热它而直接从碳酸钠制造;即 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{热} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CO}_2$ 。前提是来自此过程的 CO_2 被捕获和隔离,然后产生 NaOH,用于不能够迁移至其他工业基地(industrial base)的(相对小的)苛性物市场;

[0221] (3) 通过相似的方法可以将其他碳酸盐转化成氢氧化物;和

[0222] (4) 可以用其它工业基地替代氢氧化钠,这取决于特定的应用。

[0223] 在一些地点,氯市场因通过本文所述的某些二氧化碳隔离过程产生的氯而变得完全饱和。该市场大小可以比当前“静态”氯市场更大或更小。氯市场与苛性物市场的脱节和潜在地提供通过较低功率方式产生的大量的氯可以导致市场出现弹性。因此市场可以扩大至接受更大的、更廉价的“脱节”产物。然而,可以做出这样的推测,即在一些地点,通过本文所述的某些二氧化碳隔离过程产生的氯离子/气相对于氯市场可以过量生产。

[0224] 在市场对氯已经饱和之后,已经提出了指导氯安全使用的数种方法;在一些实施方案中,用于指导氯的这些方法首先通过下列一般反应将氯从气体转化成液体:

[0225] $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + h\nu_{363\text{nm}} \rightarrow 2\text{HCl}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$

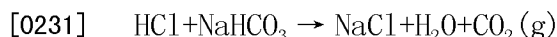
[0226] 其中 $h\nu_{363\text{nm}}$ 是指近似 363nm 波长的光。

[0227] 在一些实施方案中,如此产生的氧可以返回至电厂自身的空气入口,其中在整个电力工业调查中已经证明,富集氧入口工厂具有(a)更高的卡诺效率(carnot efficiency), (b)更浓的 CO_2 排出流, (c)较低热交换以加热入口空气,和 (d)优越于非氧增强工厂的其他优势。

[0228] 应当注意到,产物氢和氯还可以直接燃烧以产生 $\text{HCl}(\text{g})$,然后其可以作为气体被中和,或者可以与水混合,其中产生氯化氢或盐酸;已经证明, H_2 和 Cl_2 可以在燃料电池中燃烧,直接回收 DC 电能;类似地, H_2 和 Cl_2 燃烧的高热可以用于在更传统的燃烧器/涡轮机/发电机排列中发电。

[0229] 一旦氯转化成其液体形式,作为盐酸(水合 HCl),则中和酸的许多种方法可以实现,其中下列实例性过程是解释说明性的,而不是穷尽性的。

[0230] 中和的一种形式将是通过下列反应将如此形成的盐酸与如此形成的碳酸钠/碳酸氢钠再化合,碳酸钠/碳酸氢钠最初从稀释的烟道气流吸收 CO_2 (近似 12% 的 CO_2) 并且再生浓的 CO_2 流(近似 100% 分子的 CO_2):



[0232] 该反应可以通过简单混合实现,或者通过开展跨适当隔膜的反应实现,DC 电可以被从如此形成的酸碱电池导出;此外,气体的膨胀/产生可以被捕获来运转发动机(类似于在氨吸收和再生过程中进行的技术)。

[0233] 虽然 CO_2 的该完全再生起初看起来是对立的,但是所述过程实现了 CO_2 捕获和隔离的几个关键点:

[0234] (1) CO_2 已经从稀释流(12%)捕获,并且然后转化成浓缩流($\sim 100\%$);

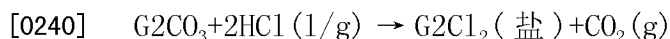
[0235] (2) 额外的能量,以 DC 电的形式,或者来源于通过膨胀气体发电的动力;

[0236] 和

[0237] (3) 需要电解的反应物(NaCl)已经被再生,并且给予适当的调节,该反应物准备进行电解并且吸收另一循环的 CO_2 ,因此形成化学环。

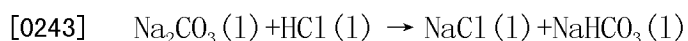
[0238] 使用碳酸氢钠以中和氯是实现中和的一种方式;其他碳酸氢盐可以类似地使用,其结果是产生不同的产物盐,其可以是在某些环境下在经济上是有利的。

[0239] 除了使用组 I 碳酸氢盐之外,组 II 碳酸盐(例如 CaCO_3 、石灰石)可以被利用来以下列一般反应实现中和:



[0241] 注意到,通过上述反应如此释放的 CO_2 是在使用用于中和的组 I 碳酸氢盐的先前实例中产生的 CO_2 的 50%。还注意到,能量补偿的先前方法(跨隔膜的酸/碱反应,来自气体产生的发电等)仍然适用。

[0242] 氯化物离子的中和还可以通过使用组 I-碳酸盐实现,如下例中使用碳酸钠:



[0244] 注意到,如所书写,该反应没有再生任何气态 CO_2 ;在一些运行方案中, CO_2 被再生,留下 $\text{NaOH}(\text{l})$;然而,如果适当控制条件的话,可以实现非生成反应。注意到,在该例中存在酸碱能量回收机会(但不是来自气体再生的能量)。

[0245] 在所有这些反应中,在许多碳酸盐和碳酸氢盐混合物中,组 I 金属可以由组 I 金属替换,类似地,组 II 金属可以由组 II 金属替换。

[0246] IX. 配对的浸湿/填充式碳酸氢化器与液体碳酸化器

[0247] 用于转化气态 CO_2 成为碳酸氢盐的有效单元的最初开发集中在使用鼓泡塔上;这些装置被称作最大容积效率(体积/化学转化的)泛化设计。在模拟烟道气流的实验室吸收过程中,以及在真正的烟道气流的现场吸收过程中,已经证明,吸收流体从主要的氢氧化

物形式变成了主要的碳酸盐形式,并且最终变成碳酸氢盐形式。在该过程的热力学能耗方面,表现出当钠与碳之比是最小值时,如以碳酸氢盐为例时的 1 : 1,所述过程的一个实施方案在最小总输入能量(即最低电解能耗)下运行。一些实施方案涉及通过使用包含碳酸氢化器单元和碳酸化器单元两者的系统分开两个主要过程(即碳酸盐从氢氧化物形成,和碳酸氢盐从碳酸盐形成),两者均用于研究目的和各个过程优化的目的。此类单元已经显示驱动钠与碳之比至几乎 1 : 1,或者在一些可控条件下产生大于 95%的碳酸氢盐。当在高碳酸氢盐转化下优化最小反应器体积时,一对鼓泡塔实现两者。

[0248] 然而,存在不同形式的优化。例如,在吸收/转化步骤中的最低能量消耗或最低能量损失是重点考虑的因素,并且对于该条件的优化具有不同的优选过程实施方案;即,使用对气流具有极低压降(阻力)的碳酸氢化器塔极大地减少通过该设备压缩(通过鼓风机或其他附加能量设备)烟道气所需要的能量。一些实施方案采用被浸湿和填充、但是包含基本上零液体水平的碳酸氢化器塔。此类实施方案可以与液体碳酸化器塔配对,可以与类似的浸湿/填充式碳酸化器塔配对,或者可以组合成单一“单塔”设计,在其中随着部分通过氢氧化物在塔内的下降,氢氧化物被转化成碳酸盐,并且然后在使其从塔排出的时间“最终”转化成碳酸氢盐。这些不同塔设计的每一种倾向于优化不同的参数:

[0249] (1) 双鼓泡塔:基于容量/转化最有效;可以实现 95%以上的转化成碳酸氢盐,无需后续分离/循环处理;

[0250] (2) 浸湿/填充碳酸氢盐塔与液体碳酸化器:基于能量/吨所吸收 CO_2 更有效。

[0251] (3) 浸湿/填充双塔:低阻力、低能量优化;和

[0252] (4) 单塔设计:最少数量的容器。

[0253] 取决于 CO_2 去除百分数的目标和对于特定工厂设计关键的其他设计参数(% $\text{SO}_x + \text{NO}_x / \text{CO}_2$ 、空间、成本等),这些设计的每一种或者上述设计以各种顺序和排列进行的组合可以是优选实施方案。

[0254] X. 硫酸盐电解

[0255] 产生吸收剂的过程可以采用盐水电解或者采用硫酸盐电解来实现。硫酸盐电解实施方案包含大量的化学反应和电化学反应。并且当苛性物生产仍然是进行这些过程的基本理由时,副产物由氢(H_2)、氧(O_2)和盐酸(HCl)构成。硫酸盐电解比盐水电解具有基本上更高的电能效率,仅仅是因为大量需要的能量可以从烟道气废热中得到,而不是通过在电解步骤中消耗电能得到。在盐水电解中,对产生苛性物的电压需求存在基本下限(fundamental lower limit),并且该极限接近 2.15V。在其中氢气不被抑制的硫酸盐电解中,基本下限接近于 1.6V 并且几乎等于产物氢气内所包含的有效热力学能。第二,纯氧释放使得使用该氢的能量含量更直接。在其中氢气被抑制的硫酸盐电解中,基本下限可以接近于 0.7V。这大量地节省了实现这些反应并且使得能够捕获二氧化碳所需要的能量。

[0256] 该过程通过下列反应方程式直接产生盐酸:

[0257] $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{热} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$

[0258] 而不是如在盐水电解中以及在先前所述的间接产生盐酸。 HCl 比氯气更易运输,并且作为化学贮存反应物具有高的价值,并且为了将其递送至市场不需要任何压缩能量。

[0259] 当烟道气热驱动反应向前,盐酸与一些水一起蒸发,在电解之前在掺合物中留下硫酸钠和硫酸。在电化学步骤中的该电解步骤过程中出现的化学转变示于下列方程式:

[0260] $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

[0261] 硫酸盐离子从阳极再循环返回到最初（盐转化）步骤，苛性物产生并且正如在盐水电解中那样被递送至烟道气处理，并且氢和氧以化学计量比释放。

[0262] 具有普通技术背景的读者会立即认识到，副产物 HCl 、 H_2 和 O_2 已经在本文中讨论。使用硫酸盐电解的本发明的实施方案会利用如先前所描述的相同后续步骤，并且可以利用本文所述的相同计算方法以对于成本、能量消耗或者能量效率优化该过程。

[0263] 本硫酸盐电解发明的另一实施方案使氧在阳极释放，并且将该氧供给阴极的气体扩散电极，因此抑制氢的产生并且通过这种抑制节省了大量的电解能量。所得到的该过程的产物仅仅是作为可销售副产物的盐酸，和用于从烟道气流吸收二氧化碳的苛性物。

实施例

[0264] 包含下列实施例以说明本发明的优选实施方案。这些实施方案通过提供和使用在商业或工业过程中所得到的反应物和 / 或通过能量的重复利用，提供可行的经济的解决方案以减少或者甚至基本上消除来自发电厂的二氧化碳和其他污染物。

[0265] 本领域技术人员应该认识到，下文在实施例中公开的技术代表发明人发现在本发明的实践中工作良好的技术，并且因此可以认为构成其实践的优选方式。然而，由于本公开，本领域技术人员会认识到，在不脱离本发明精神和范围的情况下可以对所公开的具体实施方案进行许多改变并且仍然得到相同或相似的结果。

[0266] 实施例 1

[0267] 通过图解法进行 CO_2/NaOH 鼓泡塔反应器设计

[0268] 在对于该实施例设计的鼓泡塔反应器中，存在四个主要的流动流，即：

[0269] (1) 以给定体积流速 (V_1 = 每单位时间的流体的立方体积) 流入鼓泡塔流体内的液体；在所选择的实例中，输入的体积流速等于流出的体积流速。因此，两者均为 V_1 。在该实例中， $V_1 = 0.001\text{m}^3/\text{秒}$ 。

[0270] (2) V_{g0} = 将部分或者全部被吸收剂流体吸收的气体的输入体积流速。在该实例中， $V_{g0} = 0.05\text{m}^3/\text{秒}$ 。

[0271] (3) V_g = 气体的排出体积流速。在该实例中， $V_g = 0.02\text{m}^3/\text{秒}$ 。

[0272] 如上述条件所约束，设计鼓泡塔反应器。烟道气中 60% 的输入 CO_2 通过经浓氢氧化钠溶液的鼓泡而去除。反应是传质限制性的。本实施例的目的是计算去除 99.9% 的二氧化碳所必需的反应器大小（高度和直径）。 $P = 2\text{atm}$ ， $T = 298\text{K}$ 。使用在图 8 中得到的图形数据，该实施例描述了对高反应器 (2.36m) 和短反应器 (0.41m) 的设计。图 8 是显示在低界面速度下鼓泡塔中 CO_2 的 CO_2 吸收百分数对流体深度对气体界面速度的图 (Schumpe 等, 1979)。

[0273] 2.36m 高度塔方案

[0274] 在表观速度 (U_{g0}) 近似 0.04m/s 下转化接近 100%。该速度在鼓泡流动范围内（在水样溶液中其近似 0.05m/s）。已知气体体积流动需求 (V_{g0})，计算塔直径：

[0275] $Ac = V_{g0}/U_{g0} = 0.05/0.04 = 1.25\text{m}^2$

[0276] $D_c = 2\sqrt{Ac/\pi} = 2\sqrt{1.25/\pi} = 1.26\text{m}$

[0277] 因此，输入的 60% CO_2 的 99% 转化需要塔高度 2.36m，面积 1.25m^2 ，具有直径

1. 26m, 和总体积 2. 95m³。

[0278] 0. 41m 高度塔方案

[0279] 在 0. 41m 高塔中转化需要大约 0. 02m/s 的表面气体速度。与上面相似：

[0280] $A_c = V_{g0}/U_{g0} = 0. 05/0. 02 = 2. 50m^2$

[0281] $D_c = 2\sqrt{A_c/\pi} = 2\sqrt{2. 5/\pi} = 1. 78 m$

[0282] 因此, 输入的 60 % CO₂ 的 99 % 转化需要塔高度 0. 41m, 面积 2. 50m², 具有直径 1. 78m, 和总体积 1. 03m³。

[0283] 总之, 通过该实施例证明了, 基于每单位体积, 更短的塔在从烟道气内剥去二氧化碳中更有效 ; 对于该实施例, 高 3 倍。因此, 对于本发明的优选实施方案, 设计目标是短段和 / 或由短段组成的多段反应器。

[0284] 实施例 2

[0285] 通过传质系数方案进行 CO₂/NaOH 鼓泡塔设计

[0286] 该实施例的目的是确定来自理论构建的传质系数, k_{la}(摩尔 / 秒 / 容量)。从该实施例确定了, 该相关方法可以潜在导致不确定性的结果 ; 即该实施例凸现了在从理论预测实际结果中的困难, 原因在于测量一些关键参数的不确定性。因此, 仅实验性规模放大可最终确定大的脱二氧化碳单元的结果。

[0287] 下列持气 (ϵ_g) 和摩尔传递 (mole transfer) (k_{La}) 方程来自 Akita 和 Yoshida(1973) 的相关性, 并且对于在相对大的塔高度和直径 (即, > 0. 1m) 下的二氧化碳和水系统有效：

[0288] 持气

[0289]
$$\frac{\epsilon_g}{(1-\epsilon_g)^4} = C * [g * D_c^2 * \rho L / \sigma]^{1/8} * [g * D_c^2 / v_L^2]^{1/12} * [\mu_g / \sqrt{g * D_c}]$$

[0290] 和

[0291] 传质系数

[0292] $k_{La} (1/sec) = [C_{co2} * D_{co2-H2O} / D_c^2] * [v_L / D_{co2-H2O}]^{0. 2} * [g * D_c^2 * \rho L / \sigma]^{0. 62} * [g * D_c^3 / v_L^2] * \epsilon^{11}$

[0293] $[g * D_c^2 * \rho L / \sigma]^{0. 62} * [g * D_c^3 / v_L^2] * \epsilon^{11}$

[0294] 其中 ϵ_g = 持气系数

[0295] C_{co2} = 烟道气中 CO₂ 的浓度

[0296] D_c = 塔直径

[0297] v_L = 0. 0001m²/ 秒

[0298] $\sigma = 1cP = 0. 1Pa * sec$

[0299] $\rho L = 998kg/m^3$

[0300] 并且因此 D_{co2-H2O} = 1. 661m²*Pa/ 秒,

[0301] 因此, D_{co2-HO} = 1. 661/5. 067*10⁽⁵⁾ = 3. 278*10⁽⁻⁶⁾m²/ 秒

[0302] 驱动力在二氧化碳平衡浓度 (C_{co2*}) 和二氧化碳的实际液相浓度 (C_{co2}) 之间的差, 在该实施例中二氧化碳的实际液相浓度被假定为零 ; 即存在的氢氧化钠即时地中和水性二氧化碳“酸”。每反应器体积的摩尔传递率因此可以写作：

[0303] $N_{co2} = k_{La} * [C_{co2*} - C_{co2}] = k_{La} (C_{co2*})$

[0304] 去除烟道气中 99.99% 的二氧化碳需要的摩尔传递率。假定 CO_2 在塔条件下是理想气体。

[0305] 立方体积 / 秒 :

[0306] $V_{g0} = 0.05 \text{ m}^3/\text{sec} \therefore V_{\text{co}2} = 0.6 * V_{g0} = 0.03 \text{ m}^3/\text{s}$

[0307] 摩尔 / 秒 :

[0308] $V_{\text{co}2} * P / RT = [0.03 \text{ M}^3/\text{sec} * 5 \text{ Atm}] /$

[0309] $[0.082 \text{ m}^3 \text{ atm} / \text{kmol K} * 298] * 1000 \text{ gmmole} / 1 \text{ kmole} = 6.14 \text{ mole} / \text{sec}$

[0310] $N_{\text{co}2}(\text{摩尔} / \text{秒}) = 0.999(\text{去除的 } \text{CO}_2 \text{ 摩尔} / \text{输入的 } \text{CO}_2 \text{ 摩尔}) * 6.14 \text{ 摩尔} / \text{秒} = 6.13 \text{ 摩尔} / \text{秒}$

[0311] 对于模型相关性必需的其他流体特性

[0312] 在鼓泡流限值下设置最初表观速度 ($V_{g0} = 0.05 \text{ m/s}$), 计算塔的面积和直径 :

[0313] $A_c = V_{g0} / U_{g0} = 0.05 / 0.05 = 1.0 \text{ m}^2$

[0314] $D_c = 2\sqrt{A_c / \pi} = 2\sqrt{1.0 / \pi} = 1.13 \text{ m}$

[0315] 对于气相持有反应, 该实施例设置成 $C = 0.2$ 并且假设表观速度 (U_g) 是进入速度和输出速度的平均值 ; $U_g = 0.035 \text{ m/s} = \text{平均}(0.05 \text{ m/s}, 0.02 \text{ m/s})$, 并且使用方程解算器, 发现 $\varepsilon_g = 0.055$ 。

[0316] 接着, 解析出摩尔转化率常数 :

[0317]

$$kLa(1/\text{sec}) = \frac{0.6 * 3.278 * 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}}{[0.6 \text{ m}]^2} * \frac{0.0001 \text{ m}^2/\text{sec}}{3.278 * 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}} * \left[\frac{9.8 \text{ m/s}^2 * (0.6 \text{ m})^2 * 998 \text{ kg/m}^3}{0.0696 \text{ kg/sec}^2} \right] *$$

[0318]

$$\left[\frac{(9.8 \text{ m/sec}^2) * (0.6 \text{ m})^3}{[0.0001 \text{ m}^2/\text{sec}]^2} \right] * (0.055) 1.1 = 0.386/\text{秒}$$

[0319] $kLa = 0.386/\text{秒}$

[0320] 返回至驱动力方程, 解析出反应器体积 (V) :

[0321] $V = N_{\text{co}2} / [(kLa)(C_{\text{co}2})] = 6.13 \text{ 摩尔} / \text{秒} / (0.386/\text{秒} * (103.6 \text{ 摩尔} / \text{m}^3)) = 0.15 \text{ m}^3$ 和

[0322] $H_c = 0.15 \text{ m}^3 / 1 \text{ m}^2 = 0.15 \text{ M}$

[0323] 因此, 鼓泡塔的尺寸是 $D_c = 1.13 \text{ m}$ 和 $H_c = 0.15 \text{ m}$, 导致与真正鼓泡塔内的实际结果明显不同。

[0324] 数种推测可以解释相关性模型 (认为是该行为的最好模型) 和实际结果之间的不同 :

[0325] (1) 氢氧化钠假定具有水的特性 (密度、表面张力等) ; 和

[0326] (2) 溶液中 CO_2 的浓度不应表征为零 ; 这很可能是运算对象 ; 例如, 如果 CO_2 有效浓度不为零, 则驱动力更小, 并且需要更高的塔。

[0327] 还注意到, 在也为其强度的条件下该理论相关性出现问题 : 因为分母中各项例如 ($v_L = 0.0001 \text{ m}^2/\text{秒}$) 经常是平方的, 在这些数中小的改变产生巨大的影响。该类型的理论构建对于事后的曲线拟合是优良的, 但是对于用于设计目的的传质是不佳的。此外, 对 CO_2 的吸收 / 转化率存在惊人的流体流动影响, 以致于在差别和渐进尺度

(at-differing-and-progressive scales) 下的设计被标明。

[0328] 实施例 3

[0329] 来自实验数据的 CO_2/NaOH 鼓泡塔设计 (深度)

[0330] 注意到本发明的某些实施方案对本文所述的“短段效率理论”(3m 或更小的气液接触距离, 或流体段高度, 以实现 $> 90\%$ 的吸收) 的依赖性通过与实践化学工程设计一致的两种不同计算技术加以证实。然而, 在某些情况下 (如上所述), 在这些设计计算中已经做出了某些简化假设, 因此实验性证实被说明并进行, 结果示于图 2B 和 2C (在下面进一步解释)。

[0331] 这些处理运行的每一个都在某些气液接触距离 (即在未填充、开放鼓泡塔实例中的流体高度) 内获得一定的 CO_2 吸收; 例如经过 30cm 的流体的 20% 吸收。

[0332] 如果气态随后经过相同设计和条件状态的第二个塔, 则相同的吸收将再次发生; 即, 剩余的 80% 的最初 CO_2 的 20% 将再次被吸收。该关系最终减弱; 然而, 考虑到吸收剂流体的高吸收特性以及甚至持续强吸收烟道气中的稀释 CO_2 的化学吸收趋向, 对于该实施例忽略该效应, 并且实现 90% 去除的设计。

[0333] 人们可以看出, 进一步地将流体通过吸收流体将再次减少 20% 等的剩余 CO_2 , 直到已经实现充分地通过以获得期望的吸收水平 (在该例中为 90%)。

[0334] 这导致了确定需要实现 90% 的流体深度 (在 30cm 高度的多深度段中) “基础段数” 设计。假设每段与前段一样每单位距离吸收相同的 % CO_2 , 得到图 2B 和 2C 中的结果并且图解示于图 2D 和 2E。

[0335] 图 2A 显示用于观察本发明脱二氧化碳部分的一个实施方案主要特征的装置。图 2A 中的装置 (或者具有相似效果的装置) 可以根据下面所列的步骤运行:

[0336] (1) 碳酸化单元 801 以测试加载 (例如, 在 25°C 水中的 1M NaOH) 至 30cm 的深度加载 NaOH , 碳酸化单元 801 是填充或未填充的。

[0337] (2) 在该例中, 对于典型的燃煤烟道气排放 (16% CO_2 , 84% N_2 , $\text{SOX}/\text{NOX} < 1\%$ 或天然 ppm 比) 的模拟的或者真实的烟道气被引入到碳酸化单元 801 中, 在未填充塔中有效鼓泡, 在填充塔中有效鼓泡或分布, 流经流体并被排出。气体处于 25°C , CO_2 与按比例混合的其他气体是 2L/ 分钟, 向上流经圆形 4" 直径塔; 系统压力可以是 1atm psig 或更低。

[0338] (3) 通过测量输入的 CO_2 浓度 (例如通过气相色谱取样, 或者使用 CO_2 浓度的线上测量) 可以注意到, CO_2 被流体吸收, 温度升高 (放热反应), 并且液体测定取样将显示存在碳酸盐 / 碳酸氢盐 / 氢氧化物平衡, 表明不仅发生了 CO_2 吸收, 还进行了向碳酸盐或碳酸氢盐形式的转化。实际运行经验表明, 在 pH 平衡中存在这些关键的“转化点”:

[0339] a. 在 $\text{pH} \leq 8.3$, 碳酸氢盐的形成是有利的。

[0340] b. 在 $\text{pH} \geq 10$, 碳酸盐的形成是有利的。

[0341] (4) 吸收 / 转化为碳酸盐的反应强烈且放热性的进行, 直到给定气体的流动动力学, 不管 CO_2 以什么速率被吸收 / 转化, 反应的放热期终止, 温度首先达到平台然后下降, 和随着 OH^- 离子浓度降低而降低的流体吸收能力在该点实际上为零。当吸收水平开始下降时, pH 通常接近近似 8.3 或者在其附近; 在 $\text{pH} > 8.3$, 吸收相对强。

[0342] (5) 流体被转移至碳酸氢化塔 803, 并且烟道气被再次引入至流体。 CO_2 吸收已经停止并且在一些情况下显示是负性吸收 (流体向流经其的气体流释放一些 CO_2)。流体温度

持续下降,部分地是因为一些附带蒸发为移动的气体流,并且还因为在先前产生的碳酸钠和剩余的溶解于流体中的“孤儿” CO_2 之间发生的碳酸氢化反应。

[0343] (6) 平衡继续移向碳酸氢盐,并且起始氢氧化物浓度、流体和气体温度、压力、流率和速度、曲折度等的优化可以实现,甚至一直到产生纯碳酸氢盐(99%以上)的点。

[0344] 图 2B 和 2C 描述以电荷开展的数个测试系列的结果(特定浓度的 NaOH 置于图 2A 中所示的脱二氧化碳系统中)。通过图 2B 和 2C 中的数据证明了数个关键点:

[0345] (1) 条件可以修改,足以重复性产生纯碳酸盐(运行 4 和 14)或者纯碳酸氢盐(运行 28 和 32),并且可以调整,以实现不同结果(或者在 1.0-2.0 的端值之间的“离子比”)。

[0346] (2) 来源于该研究的反应器尺寸,对于具有明显吸收的全部实例,发现通常小于 3m 的气液接触距离足以实现 90%的所输入气体被吸收。因此,短的、低阻力段显示出是可设计的,以便实现与热力学效率范围一致的高的吸收率。换句话说,去除 CO_2 的物理过程在可以明显满足或者超过系统热力学效率的吸收水平下运行。此种高吸收率(气体进,气体出)没有占用能量并且因此没有 CO_2 产生。因此,保持 CO_2 吸收率(从流体)和工厂的热力学效率作为两种明显不同的量度,这对于避免混乱是重要的。

[0347] 来自图 2B 和 2C 的结果(CO_2 被流体吸收)和产物离子比(1.0 = 碳酸氢盐,2.0 = 碳酸盐)描述于图 2D 和 2E。从图 2B 和 2C 中可以得出数个重要结论:

[0348] (1) 注意到输入的 CO_2 在单吸收段中高达 98%的即时吸收率。

[0349] a. 在具有 0.30m 流体深度/气液接触距离的单段鼓泡塔气液接触器中吸收 25%的输入 CO_2 的条件下,在溶液中产生纯碳酸氢盐(NaHCO_3)。外推至 90%的吸收,3 米的接触距离足以吸收 90%的输入 CO_2 。

[0350] b. 在具有 0.30m 流体深度/气液接触距离的单段鼓泡塔气液接触器中吸收 70%的输入 CO_2 的条件下,在溶液中产生纯碳酸盐(Na_2CO_3)。外推至 90%的吸收,< 2 米的接触距离足以吸收 90%的输入 CO_2 。

[0351] c. 不同的吸收对产物中碳酸盐离子比表明在这些端值之间存在连续谱的溶液。

[0352] (2) 吸收剂流体保持其吸收特性一段具有工业价值的时间长度(例如在这些实例中为 15-240 分钟)。

[0353] (3) 反应器输入变量(浓度、温度、压力、气体流率、接触时间等)可以调整以产生纯碳酸氢盐、纯碳酸盐或它们之间的任何混合物。

[0354] (4) 使用这些实验室结果来设计 90% CO_2 反应器,产生 3m 气液接触距离(例如近似流体深度,塔高度)的方案,以及在许多具有工业价值的工艺极限(process corner)中 51m 的方案。

[0355] 实施例 4

[0356] 对于多种化学条件的 LVE 分析

[0357] 图 5 是显示对于多种化学条件的低电压盐水电解工作线的图。其描述了一些典型的实验结果,其中隔膜氯碱池在非标准条件下运行,即:

[0358] (1) 阳极电解液流体(质子化盐水)的 pH 通过闭环 pH 控制添加 HCl(水中的盐酸)而调整在 pH 1.0、2.5 和 5.0;

[0359] (2) 阳极电解液流体的温度通过由电加热器加热的闭环流体回路保持在设定点;和

[0360] (3) 对于每一流体 / 质子化作用 / 温度条件调整电压, 记录通过 0.01m^2 氯碱池得到的电流。

[0361] 在图 5 中, 记录了一组实例实验数据, 其对于 0.01m^2 电解池、13mm 间隔、在阳极电解液盐水流体的温度和质子化程度 (在该实验序列中通过闭合环 pH 控制向盐水环加入 HCl (1) 来控制) 的多种组合下运行的实际实验电压对电流 (转化成电流密度 kA/m^2 , 如在图上所指示) 画图。

[0362] 关于图 5 种的这些代表性的结果记录下列几项:

[0363] (1) 在通常在此类池的氯碱应用中使用的高电压 (5V) 下, 达到最大电流 (并且因此对于给定池, 得到最大电流密度)。

[0364] (2) 在相同 pH 下更高温度的盐水在给定电压下具有优良的电流密度。

[0365] (3) 较低 pH 的盐水与较高 pH 的盐水相比在给定电压下具有更好的电流密度。

[0366] (4) 这些一般趋势 (更高的温度, 更高的酸浓度) 可以通过对于每个电化学池几何学 / 成分设计标准实验设计技术来优化, 以对于该池产生最适值 ($\text{kA}/\text{m}^2\text{V}$)。对具有增加的运行压力的任何氯碱池的相似实验会得出这样的结论, 即增加的运行压力也增强 ($\text{kA}/\text{m}^2\text{V}$)。

[0367] (5) 线的斜率 ($\Delta V / \Delta A$) 最初很大, 随着相对低的电流 / 电流密度的下降发生相对大的电压下降; 然而, 在达到拐点之后 (在近似 (2.5V, $10\text{A}/.01\text{m}^2$) 处), 电压的进一步降低导致电流更极度的降低, 并且因此导致电流密度更极度的降低。

[0368] (6) 该拐点及其邻近的运行条件代表着在经济意义上的效率方面最佳电压对电流密度的权衡。标准的实验设计优化可以实现对本发明的任何物理池实施方案最优低电压条件。

[0369] (7) 在单独的该实施例背景下, 1.0pH、 90°C 阳极电解液条件具有优良的电流 / 电压特性, 并且因此是代表这些不同例证性工作线的最佳工作线。

[0370] (8) 低电压电解的主要缺点是伴随着电流密度的降低; 随着电压的降低 kA/m^2 降低。由于系统必须产生相同数量的 Na^+ 离子以吸收相同数量的二氧化碳, 隔膜表面的 m^2 面积必须按比例增加; 例如, 如果电流密度降低 50%, 则需要两倍的隔膜面积, 以产生足够的吸收剂流体。这对工厂成本具有严重的影响, 因为氯碱工厂具有几乎与隔膜面积成比例的成本。低电压电解赋予了几种优点, 其在本发明的一些实施方案中可以沿着低电压线优化, 低电压线明显或全面纠正这种大面积需求缺点。即, 可以历经在可以延长池和 / 或隔膜寿命的更加良好 / 更少能量运行条件下运行的隔膜和盐水电解池部件的寿命。对于较低电压条件的特别设计可以专注于一些能力以缓和在采用低电压的实施方案中不是必要的某些材料和性能标准。这些设计自由度中的某些可导致产生低成本池, 这部分或者全部吸收最初由于在低电压 / 低电流密度运行所产生的增加池隔膜的成本。在这些以及许多其他方式中, 虽然 LVE 系统对于相同数量 NaOH 的产生需要比标准氯碱池更大的隔膜面积, 但是 LVE 系统可以全部或部分地减轻一些额外成本和运行支出。

[0371] (9) 在益处 (较低电压, 因此较低功率) 和损害 (更高的面积和降低的电流密度) 之间的权衡可以通过实施例 7 中所述的技术优化。对于在图 5 中所述的 1.0/ 90°C 工作线 (其对于该小的实例设置是 LVE 运行的优良 V/I 特性), 可以计算 V_{opt1ve} , 并且从上面的关系可以得到 I_{opt1ve} 。因此, 对于给定的电解池几何学设计, 温度、压力、盐水浓度、质子化程

度、隔膜选择等条件可以全部实现以产生优良的 V/I 线或工作线,并且然后通过实施例 7 的方法可以计算该曲线上的最佳点。在该例中, V_{optlve} 是 2.88V 并且电流密度 I_{optlve} 是 1.04kA/m²。

[0372] (10) 在实施例 7 中,在轻微质子化和 / 或低温实例中, $V_{opt} = 2.88V$ 时的电流近似 5A。仅在该实例中,该电流 (和由此电流密度) 被增加一倍以上,达到 10.4A。

[0373] (11) 盐水的额外质子化、温度、压力、浓度、池部件的几何学排列、电场和多种条件可以类似地被优化,以产生优良的 (kA/m²V) 计量,但是质子化作用本身增加了所产生的化学计量氢的量,由此增加了系统的能量偿还。重要的是注意到,优化最低能量 CO₂ 吸收 / 转化可以通过同时优化系统的 (kA/m²V) — 其降低了制造吸收剂流体所需的能量 — 而达到,而不是同时优化可利用的氢用于能量回收 (然后优化该可利用氢能被回收的效率),对于给定的特别设计的物理电化学池,过程的全部能量可以优化至其最低电压。

[0374] (12) 考虑到与在氯碱生产中通常产生的浓氢氧化钠 (通常是 33-35 重量%,然后通过蒸汽蒸发进一步浓缩) 相比,本发明的实施方案可以在极其稀的氢氧化物 (0.2M 或更低已经得到证明) 中有效吸收 CO₂,对于低浓度运行 (以及低电压运行) 的氯碱池设计提供在这些非标准条件下的优化设计的新的自由度。

[0375] 本发明的实施方案不能够通过制造出比制造氢所消耗的能量更大的氢能而违反热力学第二定律。这对于可以应用至电化学池的最小电压设置了极限。假定氢回收效率为 100%,并且使用 39000kw-hr/吨 H₂ 能含量 (EIA 参考值) 将导致产生对于盐水电解的 1.55V 最小电压。对于具有给定氢 / 电回收效率的任何系统和所选择的该系统能含量的值,本领域技术人员可以计算该系统的最小可实现电压。

[0376] 在实践中,热力学无效率 (包括但不限于 I^2R 损失、池的电流无效率、废热损失等) 和为了运行对轻微超电压的需求,增加了给定池可达到的最小电压。上面的数字取决于“a”值 — 质子化作用比 — 而轻微改变,因为其改变了可用于能量回收的氢的量。

[0377] 据说,低电压下的电流密度决定了产生一定量苛性物所需要的电解面积的量 (资本支出的良好标量),并且在最小电压时,所需要的面积极其大。因此,高于最小电压的一些电压是运行所需要的,数量取决于在设计中所选择的资本支出 / 生态效率权衡。在低电压时电流效率 (在制造产物中消耗的电流百分数) 降低,如此优化的低电压盐水电解运行与达到单纯低电压运行条件不同。目前的过程被设计来在 LVE 方案 (低于 5V) 中运行,并且在这些低于 5V 的电压时,相对于传统技术,功率消耗明显增强。

[0378] 实施例 5

[0379] 大规模工厂设计的热力学

[0380] 对于该实施例,解释了表现出全规模运作工厂行为的模型工厂 (整合有本发明的某些实施方案),并且通过多种手段和方法,包括下列的手段和方法,对提取给定量 CO₂ 所需的能量被定量化并且限制在统计学极限值内:

[0381] (1) 在 E (能量) 的足够短范围间隔内,热力学效率 ($\partial CO_2 / \partial E$) 可以被近似为 $\Delta CO_2 / \Delta E$ 。

[0382] (2) 关于工厂设计可以做出某些简化假设,例如在图 9A 中所表示,在它们当中:

[0383] a. 主要的能量消耗是在电解过程中;认为泵送、压缩、控制等相对于制造反应物 (电解) 和氢能回收中消耗的能量而言是微量的。这些值假定为零或者 < 电解运行所消耗

的功率的 0.1%。

[0384] b. 消耗的电解能可以通过下列方程式近似表示：

[0385] $E_{\text{out}} = V \cdot I \cdot \text{EFF}_{\text{电流}}$

[0386] 其中： V = 运行电解池的电压

[0387] I = 通过电化学反应，包括通过盐水质子化作用导致的大于 1 : 1 的化学计量学，产生化学品所需要的电流。在电解中消耗的质子化离子比 0.05HCl/NaCl 在实施例中使用。

[0388] $\text{EFF}_{\text{电流}}$ = 电流效率，定义在实际产生化学种类中使用的电流的量，其余是以 I^2R 损失等计的损失。97% 是在该实施例中使用的值；每一电解池将具有其自己独特的电流效率，其在池的整个寿命中降低和改变。

[0389] c. 从氢燃烧回收的能量（无论通过什么方式，作为锅炉气体燃烧、在燃料电池内燃烧等）为：

[0390] $E_{\text{in}} = 39000 \text{kw-hr/吨压缩的 } H_2 \cdot \text{吨 } H_2 \cdot \text{EFF}_{\text{dc}}$

[0391] 其中：吨 H_2 = 通过所述过程产生的氢 -- 包括通过由盐水质子化作用导致的、以大于 1 : 1 化学计量学产生的氢 -- 的吨数。

[0392] EFF_{dc} = 在转化氢气的起初能量成 DC 能量中氢回收过程的效率。所产生氢能的 60% 被回收成 DC 能量并且用于为许多电解过程供电。存在多种可以实现该种效率的方式，包括但不限于：燃料电池、氢燃烧涡轮机、氢与替代燃料如天然气的混合和在对于该燃料源优化的机构中燃烧。在当前文献中可以发现氢涡轮机的热效率（发电厂规模）高达 70%。

[0393] d. 从输入烟道气流的热再利用的废热回收返回能量。输入的受热气体一旦进入所述过程即被冷却。在本发明的一些实施方案中，该冷却可以通过废热吸收和该热向 DC 电能的转化而实现，所述 DC 电能可以用于对组成发明的过程补充电力 / 完全供应电力 / 过度供应电力。在该实例中，补充的废热回收没有包括在内。

[0394] 对于该实施例的工厂组成包括在正常运行条件下排出电厂的烟道气的建模，如图 9B 所示。这涉及对燃料组成、燃烧过程自身的效率、燃烧过程中元素的相对比例等的重要假设。对于该实施例的假设描述于图 9B 中并且符合具有 10,000 BTU/kw-hr 热率的典型次烟煤供电厂的烟道气输出。

[0395] 对于特定的烟道气输出，存在可以计算的氢氧化物需求。在此需要数个计算。离子比（“离子比”是吸收 / 转化反应中的 Na/C 比）与所形成的产物固体中这些元素的比率是一样的。在纯碳酸氢盐的情况下，数目将是 1.0，在纯碳酸盐的情况下，数目将是 2.0，而对于碳酸氢盐和碳酸盐的混合物，数目将介于 1.0 和 2.0 之间。对于该实施例中苛性物需求的计算描述于图 9C。对于描述于图 9C 的实施例，离子比是 1.0。

[0396] 对于给定的氢氧化物需求，基于水的量、盐、隔膜表面的平方米（该种电化学池的标量）和电流密度（自身是池设计、化学和运行条件的函数；在这里使用数字 3kA/m^2 ），存在相应的电解电流需求。对于该实施例的电解需求的计算描述于图 9D。

[0397] 对于在质子化条件下的给定量的电解，存在给定量的产生的氢气，其自身代表一定量的可用于回收的能量，或者氢在进一步的处理中被化学性使用。

[0398] 对于给定量的加工的烟道气，存在一定废热能含量，该废热能含量可以以转化成 DC 能的一定效率从中引出，并且该回收的电可用于抵消电解中所述过程所消耗的 DC 能量。

该实施例的废热描述于图 9E, 所选择的效率在该情况下为 25%, 该数字低于本领域中现存的多种废热 /DC 产生技术的效率。

[0399] 考虑到能量输入和输出的这些各个成分, 这些能量转移的净效应可以总计, 如在图 9F 中那样。在这里, 能量以 kw-hr 和基础发电厂的百分数表示, 并且显示了对于该实施例的生态效率的计算。

[0400] 在本发明的一些实施方案中, 额外的 H_2/Cl_2 燃料电池可以采用来燃烧氢和氯气, 用于再循环用于质子化盐水的 HCl 的目的。具体而言, “超化学计量的” HCl 的量可以再循环, 并且在理论上消除了对将加入系统的库存化学物 HCl 的需要。在现实的实践中, 一定量的补充性 HCl 必须定期地加入至系统内。 H_2 在 Cl_2 中的燃烧比 H_2/O_2 燃烧释放出更多的能量。然而, 电解中额外质子存在的效应是在低电压和在这些低电压的高 (kA/m^2V) 下极大地催化 NaOH 产生。因此, 对于任何给定的装置, 可开展优化以将给定量的 H_2/Cl_2 再循环成为 HCl 并且以该量的 HCl 质子化输入的盐水。在一些最佳值时 (通常发现在 $a = 0.05$ 和 $a = 1.0M$ 之间, 或者在 $90^\circ C$ 下接近 $pH = 1$), 氢 / 氯燃料电池损失 (其轻微胜于通过氯给出的氧氧化) 和氢氧化物能量益处 (更好的 kA/m^2V) 将对于整个系统同时最佳。应该注意到, 在该实例中, 仅 H_2/O_2 燃烧被计算; H_2/Cl_2 燃烧具有来自氯氧化的额外强度的微小热力学利益, 但是热无效率的相反效应倾向于轻微的负面、但认为是微量的效应。

[0401] A. 生态效率计算

[0402] 对于该实施例的生态效率 ($\partial CO_2 / \partial E$) 和 $\Delta CO_2 / \Delta E$ 的计算如下实现:

[0403] (1) 假定存在三个工厂:

[0404] a. 基础发电厂 (在图 9B 中的烟道气模型中举例说明)

[0405] b. CO_2 吸收 / 转化工厂 (其需要补充的电力以加工来自基础发电厂的烟道气, 并且从氢燃烧或者所计算的氢内固有的电力 (如果氢是终产物且不被燃烧的话) 来返回该电力的一部分)。

[0406] c. 第三、补充发电厂, 提供 CO_2 吸收 / 转化工厂所需要的电力。在该实例中, 该发电厂的特征假定为与基础发电厂相同。

[0407] (2) 然后计算出与在处理 100% 的基础发电厂 CO_2 和能耗相关的下列方面:

[0408] a. 来自基础发电厂的 CO_2 (烟道气模型)

[0409] b. 通过基础发电厂产生的能量

[0410] c. CO_2 吸收 / 转化过程所需要的净能

[0411] d. 补充发电厂需要的净能假定为与 CO_2 吸收 / 转化过程所需要的净能相同。

[0412] e. 补充发电厂产生的 CO_2 假定为与补充发电厂产生的能量成比例, 并且与基础发电厂具有相同的 $\Delta CO_2 / \Delta E$ 。

[0413] (3) 对于上面的计算得到下列结果:

[0414] a. 基础发电厂 — 以一年为基础连续产生 1Gw 的 10,000 热率工厂, 每年产生 8.76Bkw-hr, 并且每年产生 7,446,068 吨 CO_2 , 平均 1176kw-hr / 吨 CO_2 。

[0415] b. CO_2 吸收 / 转化工厂 — 对于该实施例计算 ($a = 0.10$, 2.1V 运行、产生纯碳酸氢盐、在压缩中消耗 15% 的氢能、泵送 / 压缩成本和废热回收利益排除在外), 需要 3.648Bkw-hr 以吸收 / 转化 100% 的基础发电厂的 CO_2 。

[0416] c. 补充发电厂 — 该发电厂在该实施例中产生 CO_2 吸收 / 转化工厂所需要的电力,

3.648Bkw-hr, 并且自身产生 (来自上面的数字 1176Kw-hr/吨 CO₂) 总量 3, 101, 209 吨的 CO₂, 其被假定排放进入大气。

[0417] d. 因此产生的总电力是 12.48Gw-hr。因此总的输送电力是 8.76Gw-hr。因此总的 CO₂ 产生是 10.55Mton。因此所排放的总的 CO₂ 是 3.101Mton。29.1% 的总电力在 CO₂ 吸收 / 转化过程中被消耗。71.9% 的总 CO₂ 被消耗。

[0418] 通过上面的计算说明几个关键点：

[0419] (1) 算术上, 经证明下列公式适用：

[0420] % 电力消耗 = 1 - % 所消耗 CO₂

[0421] % CO₂ 消耗 = 1 - % 所消耗电力

[0422] 这形成了一个线, 称作一单元工作线, 示于图 9A。

[0423] (2) 对于该实施例, $(\partial \text{CO}_2 / \partial E)$ 和 $\Delta \text{CO}_2 / \Delta E$ 在代数学上是相同的, 即：

[0424] $\Delta \text{CO}_2 / \Delta E = (\partial \text{CO}_2 / \partial E) = 0.291 / 0.719 = 0.41$

[0425] 进一步外推的例子可以进一步建模, 在这些例中, 由补充发电厂排放的 CO₂ 通过相对较小容量的另一 CO₂ 吸收 / 转化过程单元 #2 自处理, 并且该吸收 / 转化单元 #2 相应地由补充发电厂 #2 供应电力等, 这导致对于前五个系列迭代产生像表 2 中那样的结果。

[0426] 表 2

	产生		输入电力 (Inc Power)	
	CO ₂ (Mton)	电力 (kw-hr)	所吸收的	所需要的
发电厂				
基础	7, 446, 068	8, 760, 000, 000	7, 446, 068	3, 648, 448, 267
迭代 2			3101209	1519540497
迭代 3			1291621	632872705
[0427] 迭代 4			537947	263584854
	补充			生态效率
发电厂	CO ₂	% 总 E	% 总 CO ₂	($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)
基础	3101209	29%	71%	2.40
迭代 2	1291621	37%	89%	2.40
迭代 3	537947	40%	96%	2.40
迭代 4	224049	41%	98%	2.40

[0428] 关于表 2 的数个点对于模型是重要的：

[0429] (1) 注意到, 不管是基础情况下还是任何连续迭代的情况下, 所述过程的效率一致地产生相同的系统 $(\partial \text{CO}_2 / \partial E)$ 值; 该术语对于近似于该模型的约束条件的系统而言被认为是恒定的, 并且为了这些目的被称为所述过程的生态效率。

[0430] (2) 明显地, 值 $(\partial \text{CO}_2 / \partial E)$ 在全部解中是恒定的, 因此当迭代数假定为无穷时, 即当工厂运行以便消耗 100% 由工厂产生的 CO₂ 时, 可以通过使用下列方程的简便方法求解：

[0431]

$$1 / (\partial \text{CO}_2 / \partial E) = \% \text{吸收/捕获 } 100\% \text{ 的所产生 } \text{CO}_2 \text{ 所需的工厂电力}$$

[0432] 在实施例中, 这计算为 41.6%。

[0433] (3) 可选地, 很明显, 当对于给定过程条件在吸收 / 转化中消耗的净电力为零时

(忽略废热回收),所吸收和转化的 CO_2 同样为零。因此,对于该类型工厂的全部工作线理论上在 (0% 电力, 0% CO_2) 时相交。

[0434] (4) 给定直线系统中的任何两个点,可以通过下列方式构建定义 CO_2 吸收 / 转化过程运行特征的工作线直线解:

[0435] a. 对于每一运行条件,完成基础实例解,并且所得到的点——一单元实例解(% 电力, % CO_2) 在 % CO_2 (y 轴) 对 % 消耗的净电力 (x 轴) 的图上进行绘图;

[0436] b. 对于该实例,计算 $(\partial \text{CO}_2 / \partial E)$, 并且在 $y = 100\%$ 时得到实例的 x- 坐标的解;和

[0437] c. 全部线假定穿过圆点。在实际的系统中,甚至在零吸收时将存在一些电消耗(控制器、环境等),因此这是理想化的实例。在实践中,这些线将会是稍微弯曲的并且没有在原点终止。

[0438] (5) 以该方式,可以对于该类型 CO_2 吸收 / 转化过程产生一组工作线。

[0439] (6) 在该相同类型的图上,竞争性技术也可以进行绘图和图解比较,例如:

[0440] a. 竞争性 MEA (甲基乙胺) 吸收技术消耗 30% 的工厂电力以在引入吸收之前实现吸收 58% 的所排放 CO_2 。

[0441] b. 此外,估计 15% 的工厂电力在将该 CO_2 通过极端压力和制冷循环的液化中消耗 (45% 电力 / 58% CO_2)。

[0442] c. 然后,这将得到 1.24 的 $(\partial \text{CO}_2 / \partial E)$ 值;然而,存在额外的未说明的能量需求以运输 / 注入 / 维持 CO_2 在隔离地点。

[0443] d. 通过图解方式,显示该竞争性技术比运行本发明一个实施方案的过程的实例 CO_2 吸收 / 转化工厂效率更低;即,该模型显示,竞争性技术将需要发电厂的 70% 以上以消除其 CO_2 产生的 100%。如在图 9A 中所图解表示,记录关于竞争性技术的这些点(参考图上的图例):

[0444] i. 根据 2005EIA 估计,通过 MEA 技术吸收 CO_2 需要 30% 的工厂电力以吸收 58% 的所产生的烟道气 CO_2 。(在图 9A 的图上记录仅进行吸收处理的位置 (30%, 58%))

[0445] ii. 通过相同的估计,该 CO_2 的压缩 / 液化消耗另外 15% 的工厂电力,将此类工厂的运行点移至 (45%, 58%)。

[0446] iii. 没有严格估计通过管线或者其他运输设备运输液体 CO_2 所需要的能量,关于这一点也没有严格估计将该 CO_2 泵送或者注入多种天然碳储存库所必需的能量的量,也没有严格估计永久维持 CO_2 在所述储存库内可能需要的能量的量。然而,虽然这些额外的能量是不可估计的,但是似乎将它们假定为非零是合理的。因此,此类设备的生态效率逻辑上差于为获得某些 CO_2 减少的利益所做的消耗电力的权衡 (45% / 58%)。将此外推至减少 100% 的情况,MEA / 液化 / 隔离技术将消耗多于 70% 的工厂电力。应该注意到,典型的竞争性吸收技术不能达到 100% 吸收;即,数字 58% 的 CO_2 吸收是对于处理 100% 的输出烟道气的工厂而言的。

[0447] B. 生态效率极限 $[(\partial \text{CO}_2 / \partial E)_{\max}]$ 的计算

[0448] 在实践中,对于通过吸收 CO_2 有效地将所产生的全部 NaOH 转化成 NaHCO_3 的给定系统,主要的能量组成是 kw-hr / 摩尔 NaOH。虽然每摩尔 NaOH 的电力与电压和电流两者成比例,但电流由化学计量化学决定。因此,每摩尔 CO_2 所消耗的电力主要通过达到有效产生氢氧化物的最低电压条件来优化。

[0449] 根据本发明实施方案的电解系统运行所用的最小电压（以不同浓度、几何学尺寸、流率等配置）可以通过下述确定：观察系统的电流密度（ kA/m^2 ）对 V 特性和确定获得足够的、非零电流密度以制造产物时的最低电压。改变物理尺寸、电场产生设备、池几何学、物质的组成和处理条件以优化该特征度量（ $\text{kA}^2/\text{m}^2\text{V}$ ）是优化这些系统的主要方法，并且典型的实验设计技术对于给定物理工厂（physical plant）的工业过程优化是有用的。

[0450] 除了实践局限性之外，存在一个基本的限制，其适用于具有给定 H/Na 比（质子化作用比）的全部系统，即：

[0451] (1) 没有装置可以以通过氢能回收产生多于在电解中输入系统的能量的方式运行。熟悉热力学原理的人们会注意到这将是“违反第二定律”。

[0452] (2) 作为该事实的结果，给定在阳极电解液消耗中使用的 H/Na 比的选择，基本热力学极限可得以限制：

[0453] a. 对于该实施例， H/Na 假定为 0.10。

[0454] b. 氢能回收效率设定在 100%。

[0455] c. 计算运行可以进行的最低电压，在其中系统的净能消耗是零（“ V_{mintheo} ”）（即电解成本等于假定的 100% 氢回收效率的点）。

[0456] d. 在该实例中，低电压是 1.5526V。该数是 Na/C 比、 H/C 比和氢能回收效率的强函数。在该最佳实例中， Na/C 是 1.0 并且 H/C 是 1.0。

[0457] e. 接着计算直到计算出其生态效率，单一单元解（Single Unit solution）对于 93% 的 CO_2 吸收 / 转化近似为 7% 的电力。

[0458] f. 通过下列方法，在比该理论最小值更有效的运行点下进行处理是可能的：

[0459] i. 以废热回收补充电力消耗；和

[0460] ii 部分或全部以其生产没有导致 CO_2 排放的电力（水电、太阳能电力、风电、核电等）给吸收 / 转化过程提供电力。

[0461] 类似地，如上述假定理想氢回收效率等，计算可以“生态”运行的最大电压（“ V_{maxeco} ”）（即，在其中 CO_2 吸收 / 转化过程去除比其产生的 CO_2 更多的 CO_2 ）：

[0462] a. H/Na 、 Na/C 和氢回收能量效率分别设成 1.0、1.0 和 100%，如上述。

[0463] b. 计算 50% CO_2 将被去除下的电压。

[0464] c. 在该实例中，该 V_{maxeco} 是 4.457V。在该电压和条件下，过程以线 $\partial\text{CO}_2=\partial E$ —— 在生态上有益运行和生态上有害运行之间的边界 —— 运行。

[0465] 因此，当电解系统在 V_{mintheo} (1.5526V) 和 V_{maxeco} (4.457V) 之间运行时会出现生态上有益运行。在这两个点之间的运行可以以多种典型电解系统重复。在 2.1V 或低于 2.1V 时的实验室结果可以通过操作以该方式设计的电化学池的几何学、浓度、温度、压力、流率等容易地再现。

[0466] C. 无温室气体发电对生态效率的影响

[0467] 当补充电力（其给过程供电）通过无温室气体（GHG）排放的电力（例如风电、水电、太阳能电力、核电等）产生时，则不存在补充 CO_2 排放，并且本发明的生态效率被极大地改善。对于该实施例，在表 2 中的 3101209 吨 CO_2 项以及全部随后的迭代等被去除，留下该简化结果：全部 CO_2 被吸收 / 转化 (7,446,069 吨)，并且所需要的总电力仅是 8,760,000,000 基础加上 3,648,448,267kw-hr 以完成吸收 / 转化该基础量 CO_2 所需的工作，与 GHG 发电过

程中需要 41% 的总电力以获得 100% 的 CO₂ 排放相比,在无 GHG 发电过程中仅需要 29% 的总电力以获得 100% 的 CO₂ 排放。这意味着,当过程由无 GHG 排放供应电力时,本发明的实施方案提供显著的“杠杆”因素。如果无 GHG 产生的电力替代用于给本发明的一些实施方案的过程供应电力,则 1% 的无 GHG 产生的电力以一定扩大系数替代 GHG 电力,甚至超过本文所述产生 GHG 的电力实例,而不是使用无 GHG 电力以 1% : 1% 替换产生 GHG 的电力。人们可以容易地想象到这样的实例,在其中对于给定的国家、州或实体,一定比例的无 GHG 产生的电力当以该扩大方式使用时将更有效地获得任何 CO₂ 减少目标;即人们可以以高度杠杆化方式使用“清洁的”电力以清除其他“脏电力”的排放。

[0468] 鉴于在一些应用中可利用不产生 GHG 的电力,有时以散在的形式(例如太阳能、风力发电“农场”等),在离峰阶段利用该电力制造大量吸收剂的能力是极其有利的。

[0469] 实施例 6

[0470] 多种模型发电厂的生态效率

[0471] 图 10 显示整合有本发明实施方案的多种模型发电厂的生态效率,并且其描述了在确定生态效率($\partial\text{CO}_2/\partial E$)中为主要因素的多种条件。

[0472] 从这些计算中可以得出一般性的结论:

[0473] (1) 形成碳酸钠并且使用标准氯碱条件,过程将具有 > 1 的生态效率,并且尽管这样的运行在经济上可行,但其产生比吸收的 CO₂ 更多的 CO₂。

[0474] (2) 改变产物平衡以有利于碳酸氢钠的产生,这改善了过程的生态效率。在改变条件以便产生实际上纯的碳酸氢钠的实例中,该优点被完全优化。

[0475] (3) 采用低电压电解实践稳定地将过程移入运行区,运行区的特征是生态效率低于 1.0 (即,生态上有益的 CO₂ 吸收和转化过程)。优化电解系统每一物理仿真的最适 (kA/m²V) 和最大氢能量产生,导致生态效率的进一步改善。

[0476] (4) 将本发明实施方案的吸收 / 转化过程与任何数量的可用或者随目的而建造的转化废热为 DC 电的机器偶联,投资于 DC 电解和 AC 泵送中的最初能量等可以从废热回收中补充或者全部供应。

[0477] 应当注意到,为本发明提供从无温室气体排放的发电机产生的电力,使得过程直接接近 100% 的 CO₂ 吸收 (见实施例 5 中的讨论)。

[0478] 实施例 7

[0479] 给定优化 LVE 氯碱池的 V/I 特征工作线,确定 V_{optlve} (关于池容量或面积的最适低电压运行电压) 和 I_{optlve} (在该运行电压下的电流)

[0480] 在本文中已经证明,较低的电压运行降低了制造用作吸收剂流体的氢氧化钠所需要的电力。表 3 显示从图 5 中的 1.0/90°C 阳极电解液实例的 VI 工作线 (在上面实施例 4 中讨论) 所做的计算。

[0481] 关于表 3 内容应该注意数点:

[0482] (1) 第三列,电流效率 (无因次),表示在生产化学品产物中使用的、所产生的电流比例;损失,例如 I^2R 损失和电解流体的废热是无效率的主要原因。电流效率随着电压的降低而降低。

[0483] (2) 池面积对于 3.975V 实例进行标准化 (其中过程的电流密度,以及因此而来的面积要求与具有 3.0kA/m² 特性的标准 5V 电解运行相同)。A2/A1 (无因次) 被计算。

[0484] 最后一项, %所节省电力 / 无因次面积, 在图 11 中进行绘制。对于这样的函数, 最大斜率 (每单位电压改变电力使用的改变) 表示最适值的点; 即, 在低电压时 (例如 2.1-2.5V), 斜率 (Δ 电力 / Δ m²) 相对低, 然后当在较高电压时 (例如 2.5 至近似 3), 斜率 (Δ 电力 / Δ m²) 增加至较大的数值, 并且然后随着电压的持续增加斜率降至较低的斜率。这图解说明, 在每一侧存在由低斜率区约束的高斜率区; 即, 在该 V_{opt1ve} 点的任一侧, 根据 Δ 电压的电力使用的改变较不有效。

[0485] 密切近似实际行为的函数被首先实现 (注意通过最小二乘法拟合产生的多项式趋势线公式)。在该实例中: $y = -10.164x^3 + 88.256x^2 - 235.06x + 198.37$ 最接近。接着, 该函数的一阶导数通过典型的多项式处理计算出: $dy/dx = (3)(-10.164)x^2 + (2)(88.256)x - 235.06 = \max$ 。值 x (伏特) 可以被迭代以找到该一阶导数的最大值, 其可以通过多种技术实现, 产生 2.894V 作为解。

[0486] 注意到, 可以采用低于 2.894V 的电压, 并且会产生进一步的电力节省。一些优选实施方案会在该“自然最适点”之下优化低电力运行。在那些例子中, 在隔膜中使用的额外的面积将产生“亚优化的”电解系统, 但是对于给定的电解亚系统, 总体脱二氧化碳过程的低电力运行可以通过在低于该自然最适值下运行而进一步受益。然而, 当这样做时, 此后的电压 / 电力利益减弱, 而面积因素持续按比例地以每单位面积更低的效率运行。

[0487] 对应该 V_{opt1ve} 的电流和电流密度可以通过对于 V 和 I 形成相似最小二乘法关系来确定, 或者通过使用确定 I_{opt1ve} 的工作曲线而图解确定。在该实例中, 所计算的值是 10.419A (或者对于 0.01m² 池面积, 如在本例中)、1.042kA/m²。

[0488] 表 3

[0489]

伏特, V 运						
I, 行条件: 阳极电						
电流 (A)	溶液 pH 1.0, 90 ℃	电 流 效 率	$\Delta(\text{kA}/\text{m}^2)/\Delta V$	Δ 电 力 $/\Delta(\text{kA}/\text{m}^2)$	电 力 $= V \cdot I \cdot \text{Eff}$	
					7	115.6
30	3.975	97%	1.82	0.55		
25	3.7	96%	1.87	0.53		88.83
20	3.433	94%	1.87	0.54		64.62
15	3.165	91%	1.80	0.56		43.34
10	2.887	88%	1.79	0.56		25.30
7.						
5	2.747	83%	1.74	0.58		17.15
5	2.603	78%	1.69	0.59		10.19
4	2.544	73%	1.49	0.67		7.41
3	2.477	67%	1.43	0.70		4.98
2	2.407	60%	1.19	0.84		2.90
1.						
5	2.365	54%	0.89	1.12		1.92
1	2.309	49%	0.64	1.57		1.13
0.						
7	2.262	44%	0.61	1.65		0.70
0.						
5	2.229	40%	0.62	1.60		0.44
0.						
4	2.213	36%	0.32	3.10		0.31
0.						
3	2.182	32%	0.56	1.80		0.21
0.						
2	2.164	29%	0.23	4.40		0.12
0.						
1	2.12	26%	0.00	212.00		0.05
% 通						
电 流 (A)	池 面 积 A2/A1	STD 电 /kgmol 的%	过降低 V 所 节省的电	Δ 所节省 的电/ m^2		
30	1.000	77%	23%			
25	1.302	71%	29%		22.22	
20	1.790	65%	35%		19.77	
15	2.669	58%	42%		15.82	
10	4.572	51%	49%		10.80	
7.						
5	6.744	46%	54%		8.05	
5	11.357	41%	59%		5.22	
4	15.619	37%	63%		4.03	
3	23.248	33%	67%		2.87	
2	39.873	29%	71%		1.78	
1.						
5	60.121	26%	74%		1.24	

[0490]

1	102.631	23%	77%	0.75
0.				
7	166.292	20%	80%	0.48
0.				
5	262.506	18%	82%	0.31
0.				
4	367.228	16%	84%	0.23
0.				
3	551.770	14%	86%	0.16
0.				
2	927.267	12%	88%	0.09
0.				
1	2103.359	11%	89%	0.04

[0491] 实施例 8

[0492] 利用碳酸钙的 CO₂ 减少

[0493] 下列实施方案是一个进一步的实施例,其中上述的总体构思可以调整成有益于特定应用、有利于特定终产物的产生、降低过程所产生的 CO₂ 量和 / 或增加工厂的能量效率。基于本说明书提供的教导,本领域普通技术人员将理解存在多个调整本发明输入、输出和能量效率的其它方式。

[0494] 在该实施例中描述的实施方案是有用的,其中有利地减少 CO₂ 排放 50% 而无需中和碱沉积物中的大量氯。此类实施方案以改变具有非严格燃烧后过程的过程的工厂燃烧器运行作为代价。

[0495] 如上面所解释,在本公开的某些示例性实施方案中,盐酸加入至低功率氯碱电解池的氯化钠盐水进给中,允许下列反应发生:

[0496] $H_2O + NaCl + aHCl + \text{能量} \rightarrow NaOH + (1/2 + a/2)H_2 + (1/2 + a/2)Cl_2$ 。

[0497] 在另外的实施方案中,可以不加入盐酸,提供下列反应:

[0498] $2NaCl + 2H_2O + \text{能量} \rightarrow 2NaOH + H_2 + Cl_2$ 。

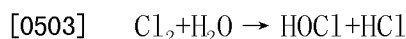
[0499] 在这些实施方案中,产生氢和氢氧化钠。如上面所解释,氢氧化钠可以用于从废物流中吸收二氧化碳以产生碳酸钠和碳酸氢钠。碳酸钠和碳酸氢钠可在众多应用中有利地使用。例如,碳酸氢钠和碳酸钠的浆体混合物可以浆状送至槽车,用于多种形式的去污剂制造、玻璃制造中作为熔剂等以及在先前提到的水处理应用中使用。

[0500] 在利用该技术的结合发电厂应用的某些实施方案中,氢可以回收、非承压地到达发电厂的燃烧器并且燃烧。氢的“较高热值”(HHV) 可被释放并且以相对高效率转变成蒸汽。在某些应用中,可以达到 88% 的效率。一般而言,大规模燃烧氢可以对发电厂的运行参数产生明显的影响。例如,在某些实施方案中,发电厂可以从煤发电过程(具有 0.0 的氢:碳比)转变成“杂烃”工厂,具有 1.0 的氢:碳比。此种发电厂由于氢燃烧将在烟道气中产生更多的水。而且,由于氢/碳混合物的燃烧是在比单独的碳更高的温度下燃烧,所以燃烧器的温度将升高。

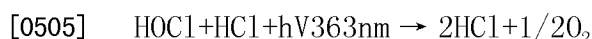
[0501] 杂烃工厂(具有 1.0 的 H:C 比)将以介于煤发电工厂(具有 0.0 的 H:C 比)和天然气发电工厂(具有 3.73 的 H:C 比)之间的某个比率产生电/吨 CO₂。典型的煤发

电工厂以 1051kwh/ 吨 CO₂ 的平均比率产生电力,而典型的天然气发电工厂以 1667kwh/ 吨 CO₂ 的比率产生电力。假定每吨 CO₂ 排放所产生电力的增加与 H : C 比线性相关,杂烃工厂的电力产生将增加 154kwh/ 吨 CO₂,达到 1205kwh/CO₂ 的比率。可能的是,实际杂烃工厂的增加将会更大,因为每吨 CO₂ 所产生电力的增加可能不是直接线性的。随着氢的燃烧,杂烃工厂不仅从氢的 HHV 受益 (903kwh/CO₂),而且还因为更高的燃烧器温度而增加效率 (预计 154kwh/CO₂)。

[0502] 在某些实施方案中,除了利用所产生的氢以外,氯也可被有益的利用。具体而言,氯可以在天然压力下移动穿过水,在那里根据下列反应式其完全离解形成盐酸和次氯酸:



[0504] 根据下列反应式,随着光子的加入 (通过太阳光提供或者通过紫外线刺激),不稳定的次氯酸 (HOC1) 分解,释放出氧:



[0506] 在某些实施方案中,氧可以返回 (在天然压力下非承压的) 至发电厂燃烧器入口。氧的存在进一步增加了电厂燃烧器中的燃烧强度并且提高了运行温度 (以及效率)。在某些实施方案中,估计的效率增加以 kwh/ 吨 CO₂ 计为 5-10%。该强度的增加对于典型的发电厂将得到 60 至 120kwh/ 吨 CO₂ 的增加,并且将总体的电厂效率从 33% 的基线改善至 34.5% 到 35.5%。

[0507] 在某些实施方案中,盐酸的处理将通过根据下列反应式的酸与碳酸钙 (容易得到并且在诸如石灰石的来源中发现) 的化合实现:



[0509] 考虑到目标是从流去除 CO₂, 盐酸与碳酸钙的化合似乎违反直觉,原因在于产生 CO₂。然而,对所使用的化学反应的进一步检查说明,当盐酸与碳酸钙化合时,仅 50% 的由氢氧化钠 (NaOH) 最初吸收的 CO₂ 被释放。具体而言,每一 Na⁻ 离子吸收一 CO₂ 分子 (进入碳酸氢盐) 并且每一 Na⁻ 离子产生一 Cl⁻ 离子。而且,每一 CaCO₃ 分子的每次破坏吸收两个 Cl⁻ 离子 (形成 CaCl₂)。因此,所释放 CO₂ 的量是所吸收 CO₂ 的量的二分之一。产生的 CO₂ 将包含一定程度的天然压力,其可以经过涡轮机运转以从其中回收一定程度的电。

[0510] 在某些实施方案中,在上述过程中消耗的能量相对低,特别是当与其它 CO₂ 去除过程相比较时。例如,所需要的总电力可以定义为:

[0511] 电力 = (- 电解 +HHV-H₂) + [H : C 比效率 + O₂ 效率 + CO₂ 效率]

[0512] 下列值可用于估计 CO₂ 去除的电力需求:

[0513] (- 电解 +HHV-H₂) = -347kwh/ 吨 CO₂ (根据 Southwest Research Institute (西南研究所) 即将出版的研究;该值排除全部废热效应和质子化效应)。

[0514] H : C 比效率 = +154kwh/ 吨 CO₂ (假定在煤和天然气之间存在线性关系,这可能是保守估计)

[0515] O₂ 效率 = +60kwh/ 吨 CO₂ (保守性的较低值)

[0516] CO₂ 效率 = +0 (假定 CO₂ 经过涡轮机运转没有回收电力)

[0517] 在某些实施方案中,对于 CO₂ 去除所需的总电力将因此是 133kwh/ 吨 CO₂。如果用于产生 1260kwh/ 吨 CO₂ 的工厂,则 10.5% 的工厂产生的电力可用于减少 50% 的 CO₂ 排放。与使用 47% 的工厂产生的电力减少 90% 的 CO₂ 排放的、使用胺的 CO₂ 去除系统相比,此系统

将是有利的。

[0518] 实施例 9

[0519] 多种模型发电厂的生态效率

[0520] 在检查运行温度对电解反应的影响中,重要的是记住过程的(总)热力学损失是:

[0521] $E_{\text{损失}} = -E_{\text{电解}} + E_{\text{氢}}$

[0522] 已经发现,在标准温度(25℃)和压力(1atm)下,Gibbs 能要求实现电解的最小能量是 -1230.6kwh/吨 CO₂ 并且可从氢回收的理论最大能量是 903.6kwh/吨 CO₂,给出 25℃下的能量损失 $(-1230.6-903.6) = -327\text{kwh/吨 CO}_2$ 。

[0523] 在提高的温度下,完成电解需要的能量降低,因为 Gibbs 自由能(其支配电解发生时的电压)计算改变;然而重要的是,可从氢回收的能量保持不变。因此,如果在较高温度下实现运行,则总体运行的能量损失降低。事实上,在一些较高的温度下,电解所需要的能量将等于氢能回收的能量,并且过程将具有表观零能量损失。

[0524] 在通过该方法产生氢替换通过甲烷再形成产生氢的实例中,可以计算出,当以今天的技术消耗甲烷时,甲烷将回收 887kwh/吨 CO₂。将其设置为能量返回的数值(相对于 903.6kwh/吨 CO₂ 的理论值),和扩大电解反应的温度至近似 301℃,可以实现自身消耗~887kwh/吨 CO₂ 的电解反应;即,这是一阶“零能量损失”解。

[0525] 仔细观察将发现,在该运行点,热能(对于该实施例为 300℃以上的热源)被转化成较低的电能。这是一种能源(热)向另一种能源或燃料(氢)的转化;照此,二氧化碳隔离过程在其整个范围内运行,以其它方式将“废热”转化为燃料或电能。

[0526] 在升高的温度下运行电解过程不是未知的过程;水的电解(产生氢和氧)数十年来一直向较高运行温度推动,并且通过这样做已经实现了显著的能量损失降低。本文所述的二氧化碳隔离过程可利用升高的温度(通过电厂的废热源)来实现同样的事情。类似地,蒸汽相电解可用于氯碱电解,以降低能量损失。

[0527] 升高温度运行要求在氯碱池中使用的材料能够忍受当大量热能产生时发生的高温(以及所带来的高压)。Many of the materials used in 标准氯碱池中使用的许多材料将需要被升级或用适于所选择的设计和运行点的材料代替。

[0528] *****

[0529] 本文所公开和要求保护的全部方法和装置可以依据本公开进行制造和实施,而无需过多试验。虽然本发明的方法和装置已经以优选实施方案的方式描述,但是本领域技术人员显而易见,可以对本文所述的方法和装置以及方法的步骤或步骤的顺序做改动而不脱离本发明的构思、精神和范围。更具体而言,显而易见的是,化学相关的某些组成可以替代本文所述的组成,同时将达到相同或相似的结果。对于本领域技术人员显而易见的全部此类相似替代和修改被认为处于如通过所附权利要求书所限定的本发明的精神、范围和构思内。

[0530] 参考文献

[0531] 下列参考文献,以它们提供补充本文所述过程的示例性步骤或其他细节的程度,通过引用特别地并入本文。

[0532] “Annual Energy Outlook 2005(AE02005),” 由 Energy

InformationAdministration 准备,通过 National Energy Information Center, EI-30, Washington, DC. 可以得到。

[0533] “Carbonate Chemistry for Sequestering Fossil Carbon,” Klaus S. Lackner, Annual Review of Energy Environment, 2002, Annual reviews.

[0534] “Effects of the Operating Pressure On The Performance of Electrolytic Cell at Elevated Temperatures,” Y. Ogata, M. Yasuda 和 F. Hine, Nagoya Institute of Technology, Japan, Proceedings of the Symposium on Electrochemical Engineering in the Chlor-Alkali and Chlorate Industries, The Electrochemical Society, 1988.

[0535] “Electrochemical Hydrogen Technologies—Electrochemical Production and Combustion of Hydrogen,” Hartmut Wendt 著, Institute für Chemische Technologie, Stuttgart, Elsevier Press 1990.

[0536] “Electrochemical Process Engineering—A Guide to the Design of Electrolytic Plant,” F. Goodridge 和 K. Scott, University of Newcastle upon Tyne, 1995.

[0537] “Exergy Study of the Kalina Cycle,” Goran Wall, Chia-Chin Chuang 和 Masaru Ishida, 介绍于 1989 American Society of Mechanical Engineers (ASME), Winter Annual Meeting, San Francisco, California, December 1989, 出版于 “Analysis and Design of Energy Systems: Analysis of Industrial Processes AES Vol. 10-3, pp 73-77 ASME.

[0538] “Industrial Electrochemistry,” 2nd Edition, Derek Pletcher 和 Frank Walsh 著, 1990.

[0539] “Modern Chlor-Alkali Technology,” M. O. Coultier 著, Society for the Chemical Industry, London, 1980.

[0540] “Modern Chlor-Alkali Technology,” Volumes 1-7, The Royal Society of Chemistry Information Services, 1998.

[0541] “Some Guidelines for Analysis, Design, and Operational Principles of Bubble Column Reactors,” 以及包含于 “Bubble Column Reactors,” by Wolf-Dieter Deckwer, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig, Germany, Robert Field 译, 1991 ISBN 0-471-91811-3 的其他选择的信息。

[0542] “Transport and Structure in Fuel Cell Proton Exchange Membranes,” Michael Anthony Hickner, 向 Virginia Polytechnic Institute and State University 的教师提交的学位论文, 2003.

[0543] 图 8. “CO₂ Absorption vs. (Low) Interfacial Gas Velocity at Various Column Heights of 0.18M Sodium Hydroxide Solution in an Unpacked Sparged Bubble Column,” 来自 A. Schumpe 的论文, University of Hanover, 1978.

[0544] Klara: EIA Emissions of Greenhouse Gases in the U. S. 2000, EPGA 3rd Annual Power Generation Conference, Hershey PA, 2002.

[0545] Mandal, et al., J. Chem. Engineering (Canada), 81: 212-219, 2003.

-
- [0546] Shah et al., *AIChE J.*, 28(3) :353-379, 1982.
- [0547] Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, 3rd edition ©1976, “Gas Absorption” pp. 707-743, 在 Eckert 之后。
- [0548] Wie-rong et al., J. Zhejiang University Science, ISSN 1009-3095, 2004

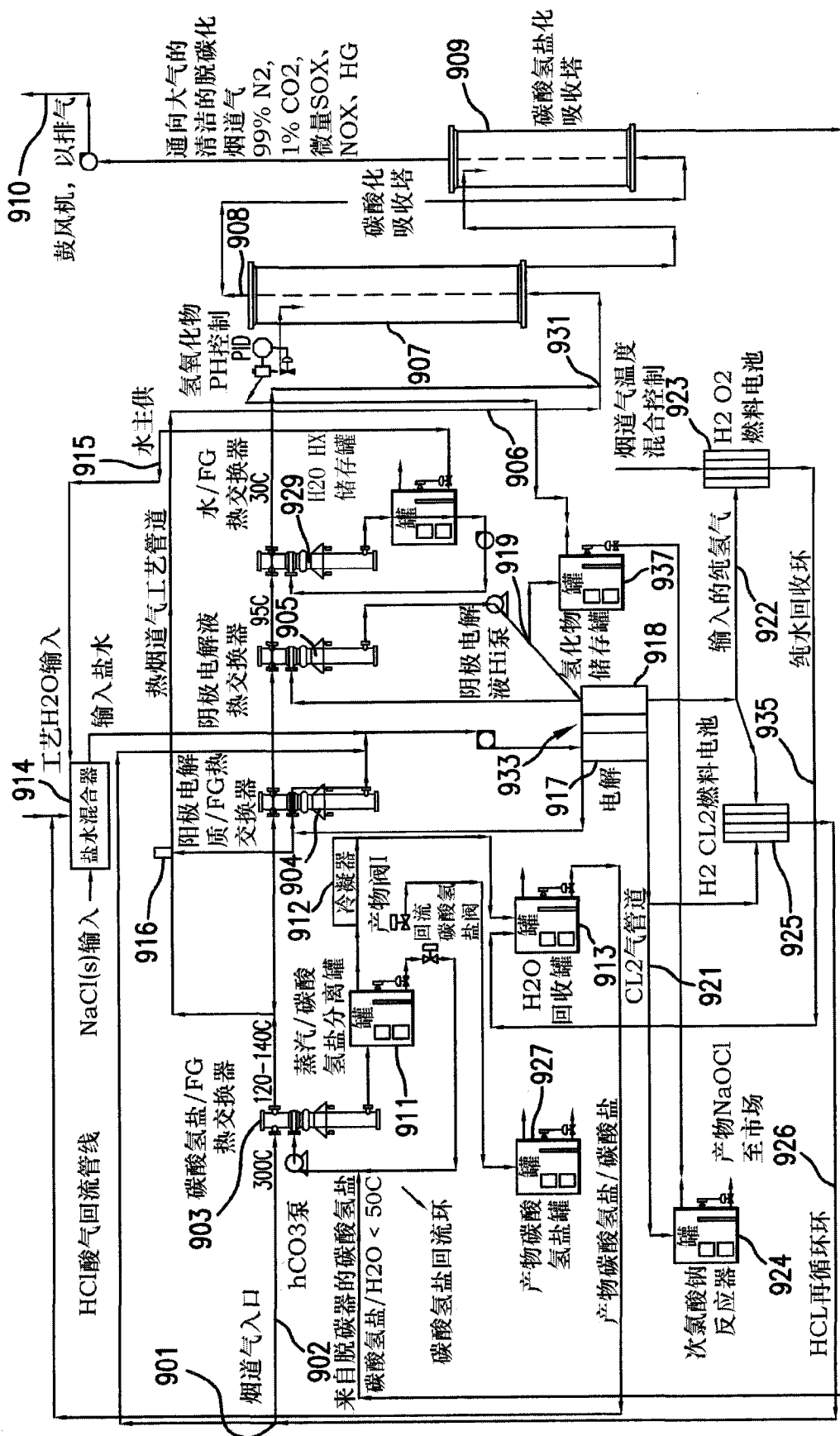


图 1

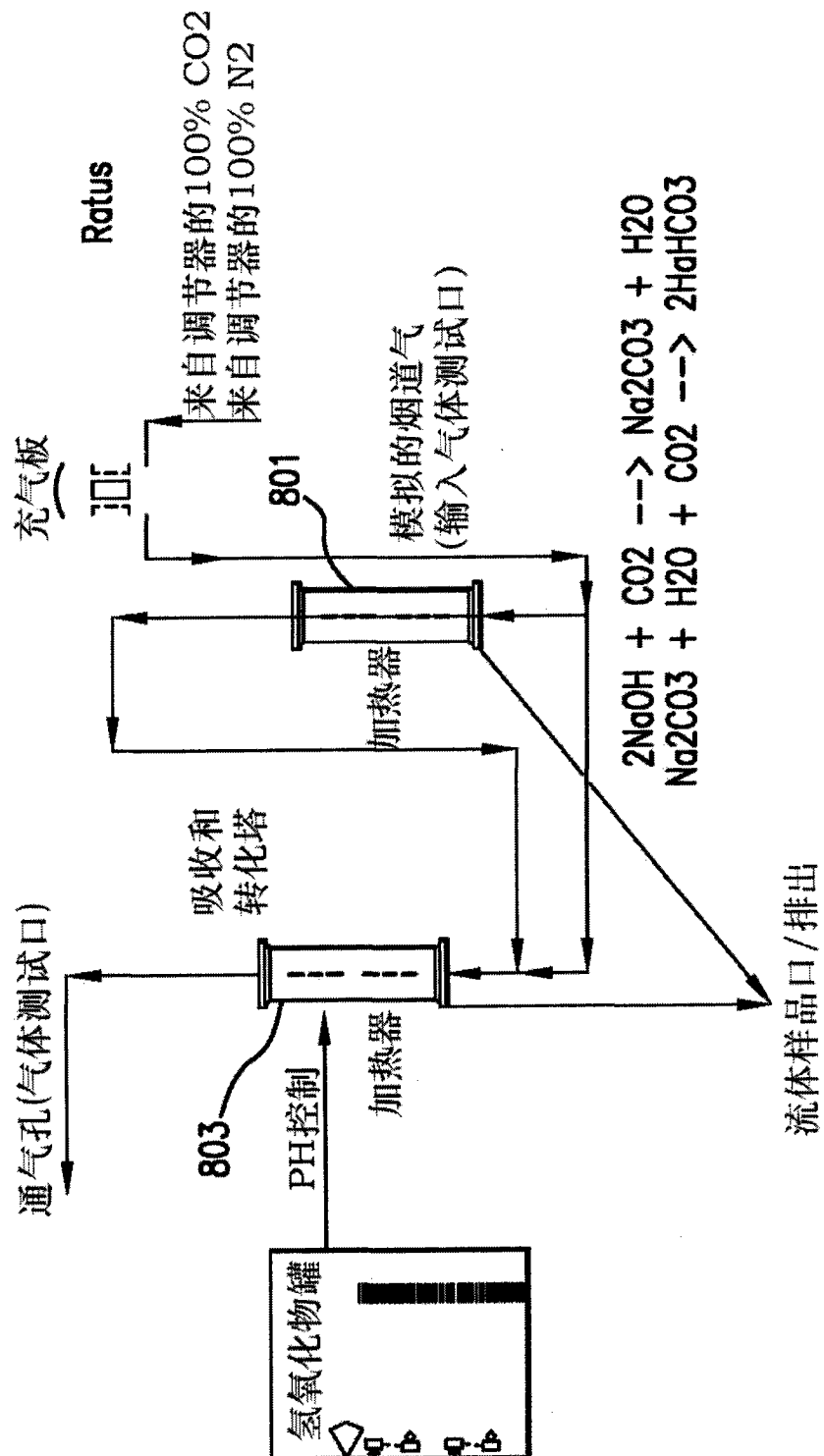


图 2A

	温 度			反应器尺寸			反应物输入			
	大约起 始温度 ℃	大约运 行温度 ℃	最大 温度 ℃	段高度 cm	弯曲度	反应物 体积ml	吸着剂 浓度(M/L)	模拟的烟道 气褐煤		
								CO2 进给 L/min	N2 进给 L/min	% 进给的 CO2
1				41	0	3321	1.00	1.400	12.1	10%
2				30	0	2430	4.00	2.400	12.6	16%
3		41	51	30	0.00	2430	3.25	1.900	10	16%
4		39	54	30	0.00	2430	5.00	2.600	13.4	16%
5		38	52	30	0.00	2430	4.00	2.400	12.6	16%
6	51	54	57	30	0.00	2430	4.00	2.400	12.6	16%
7	52	52	53	30	0.00	2430	10.00	2.400	12.6	16%
8	24	24	24	30	0.00	2430	10.00	2.400	12.6	16%
9	24	24	25	30	0.00	2430	0.25	2.400	12.6	16%
10	24	26	29	30	0.00	2430	0.50	2.400	12.6	16%
11	20	23	27	30	0.00	2430	0.75	2.400	12.6	16%
12	26	30	36	30	0.00	2430	1.25	2.400	12.6	16%
13	21	21	22	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
14	50	50	57	30	0.00	2430	10.00	2.400	12.6	16%
15	22	29	37	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
16	34	35	36	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
17	23	24	25	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
18	23	25	29	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
19	28	27	28	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
20	25	26	27	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
21	25	24	25	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
22	19	20	20	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%
23	20	20	21	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%
24	22	22	22	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%
25	22	22	22	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%
26	23	23	23	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%
27	23	23	23	30	0.00	2430	0.18	0.860	5.5	14%
28	23	24	23	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
29	23	29	25	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
30	28	28	27	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
31	26	27	24	30.00	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
32	26	27	26	30.00	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%
33	25	25	24	30	0.00	2430	0.18	2.400	12.6	16%

图 2B

	气/液接触时间	理想段的CO ₂ 吸收率 (最大/平均)		所得到的产物 化学计量	必需的 气/液 反应器尺寸
	运行时间 (平均) 分钟	最高CO ₂ 吸收率	表观平均 Halosis/段	产物离子比 (1.0碳酸氢盐 2.0碳酸氢盐)	
1	30	98.4	56.8	1.55	0.00
2	45	91.7	40.4	1.95	0.00
3	44.04	92.8	69.4	2.00	0.99
4	58.30	71.1	53.3	2.00	1.63
5	44.20	78.6	60.7	2.00	1.27
6	54.20	85.3	46.7	1.80	2.09
7	6.36	60.6	60.6	2.00	1.30
8	6.36	42.7	42.7	2.00	0.99
9	15.00	83.9	83.9	1.13	0.31
10	15.00	90.0	58.3	1.21	0.76
11	30.00	94.5	48.2	1.17	0.95
12	60.00	94.7	43.2	1.32	1.47
13	15.00	81.1	40.6	1.10	0.97
14	240.00	60.5	46.9	2.00	2.07
15	60.00	80.8	53.0	1.95	1.13
16	300.00	33.1	27.4	2.00	2.59
17	5.00	71.1	54.0	1.50	0.74
18	60.00	33.2	28.8	1.69	1.97
19	30.00	21.5	16.2	1.49	3.64
20	5.00	75.1	54.3	1.60	0.79
21	15.00	3.1	2.7	1.22	20.95
22	20.00	52.2	29.7	1.90	1.31
23	60.00	14.6	12.2	1.56	3.72
24	45.00	8.9	8.8	1.72	5.47
25	20.00	20.2	18.4	1.48	2.49
26	15.00	16.2	16.2	1.32	3.00
27	15.00	0.6	0.6	1.28	84.42
28	5.00	0.6	24.5	1.00	1.88
29	60.00	33.2	28.8	1.69	1.71
30	30.00	21.5	16.2	1.49	3.47
31	5.00	75.1	54.3	1.60	0.71
32	20.00	75.1	20.6	1.00	2.60
33	60.00	3.1	2.7	1.02	20.23

图 2C

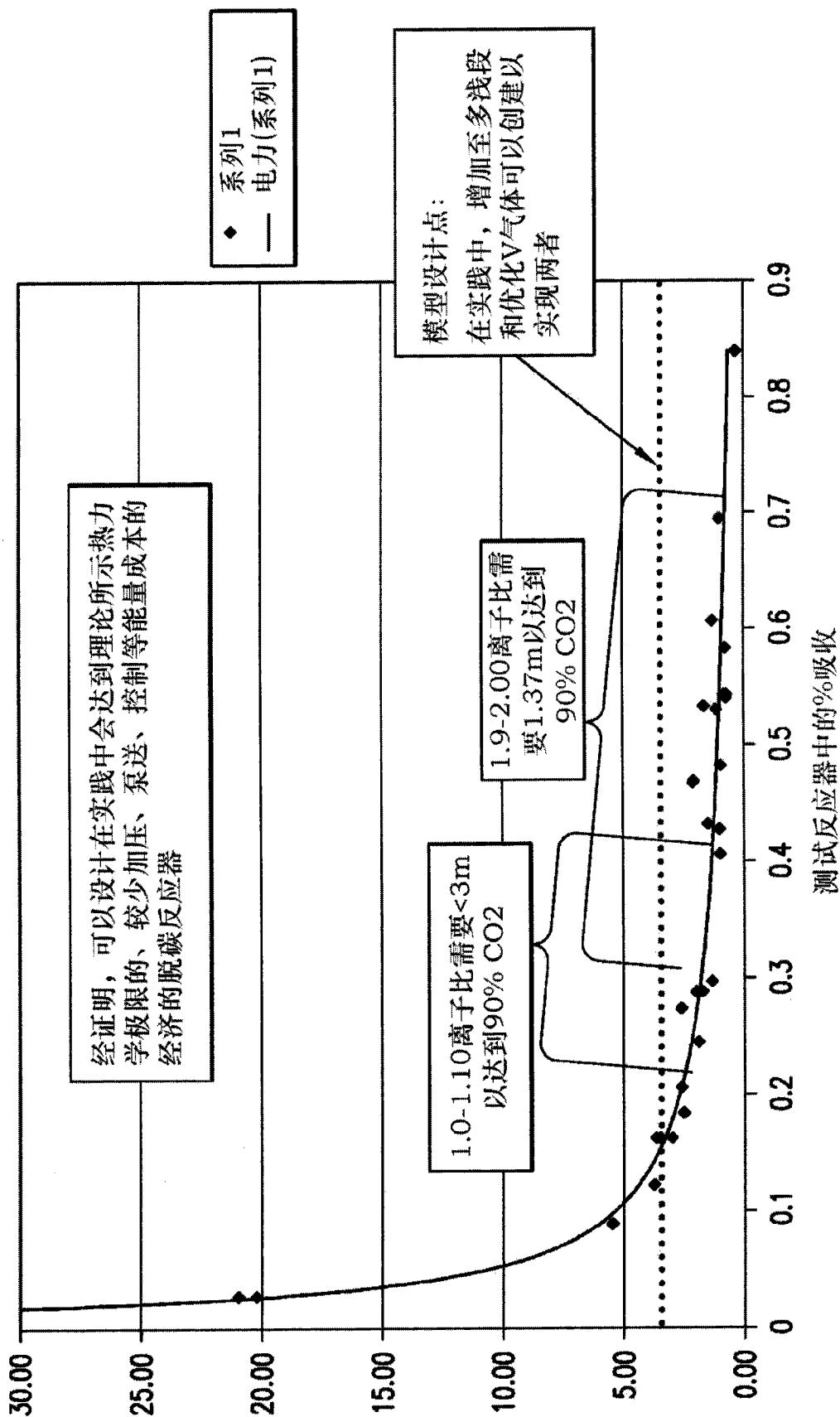


图 2D

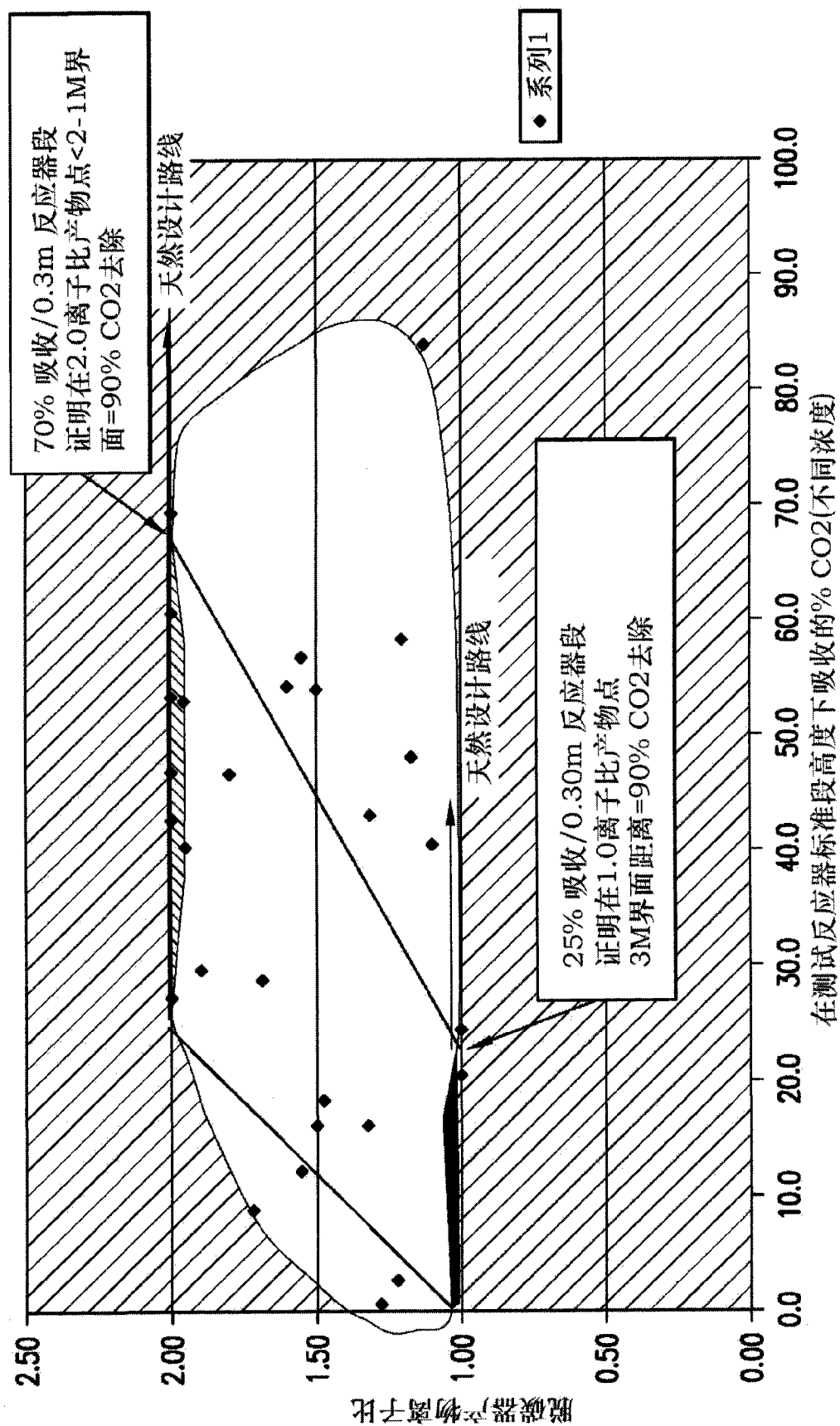


图 2E

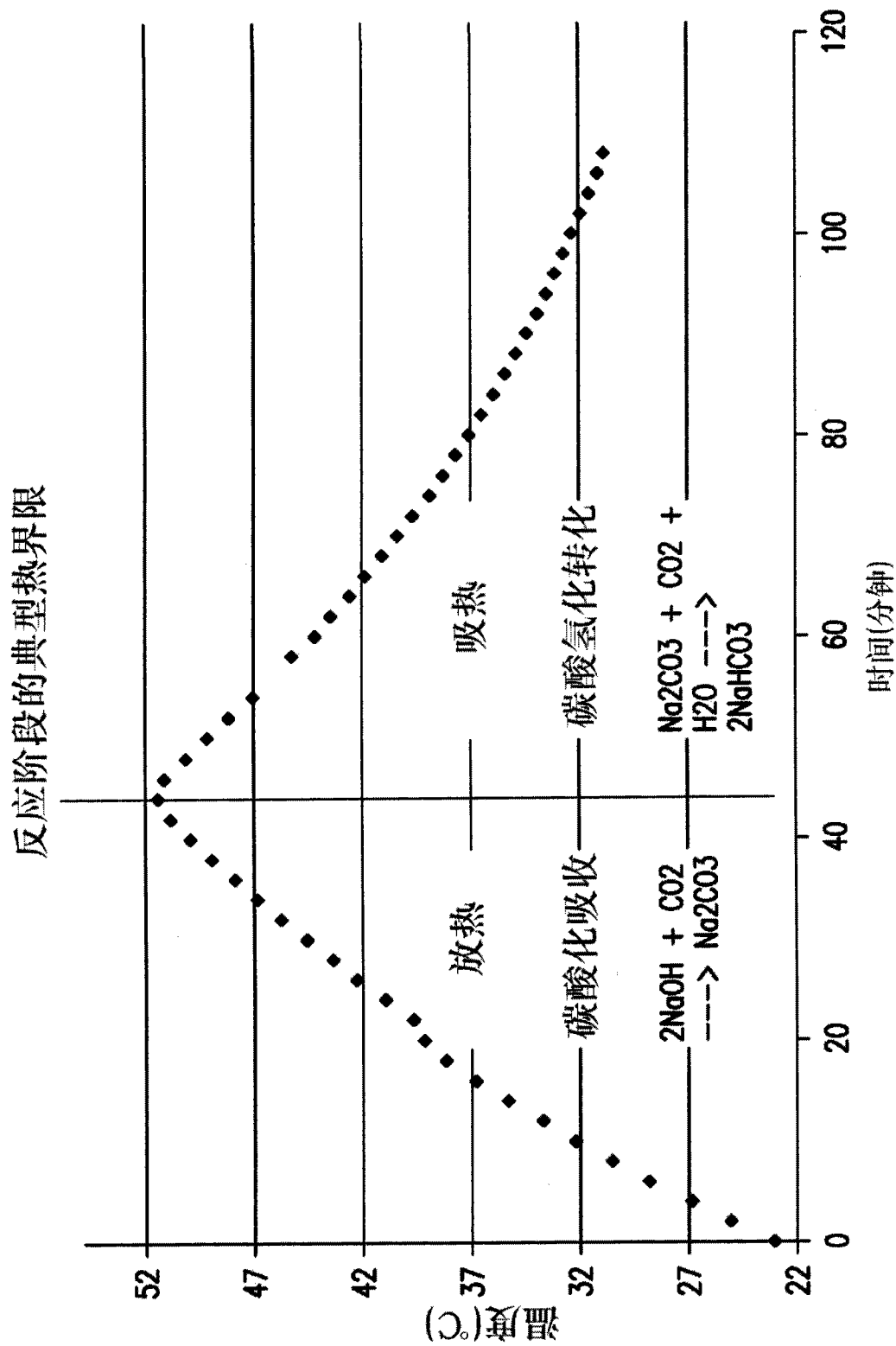


图 3

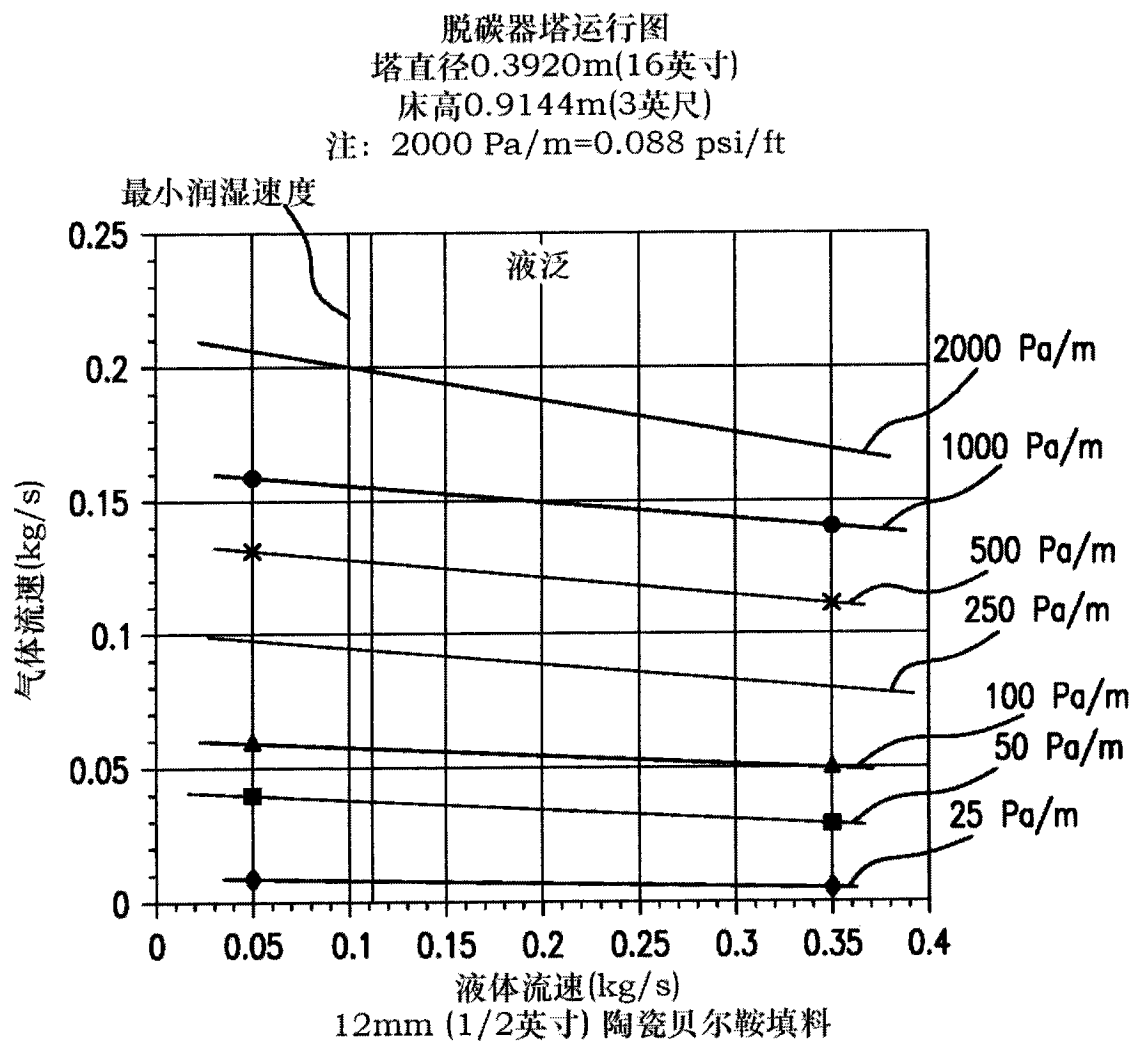


图 4

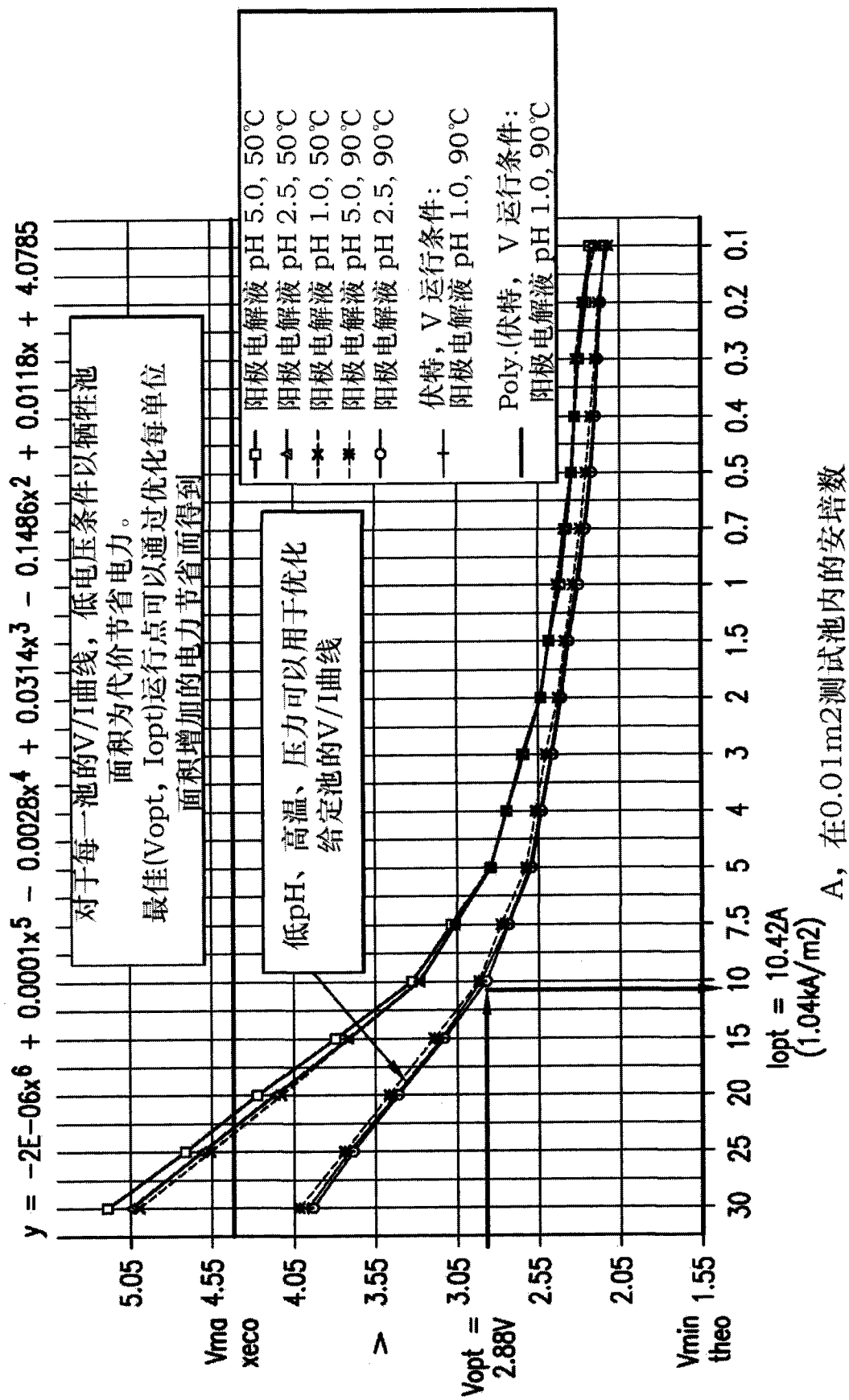


图 5

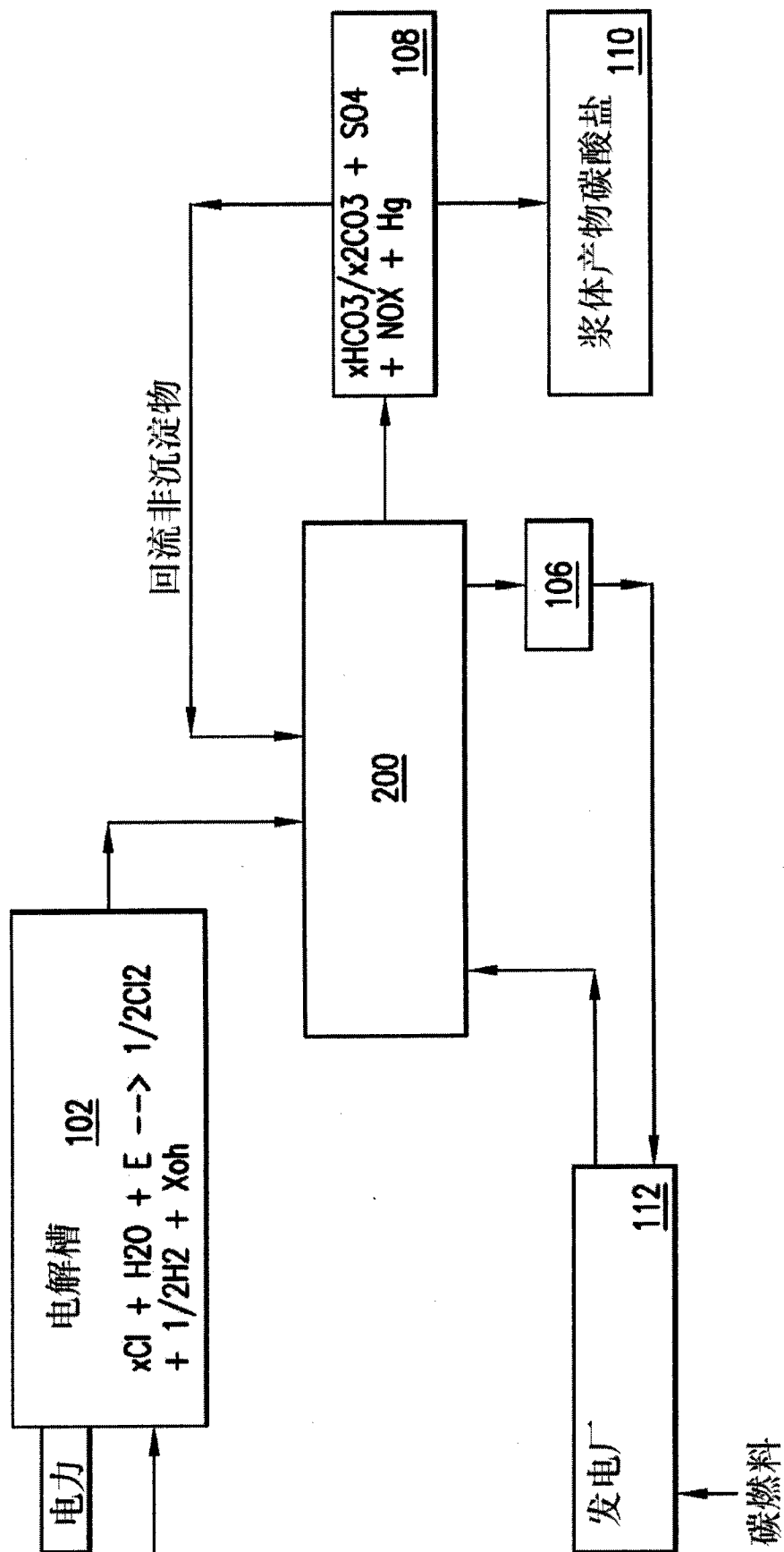


图 6

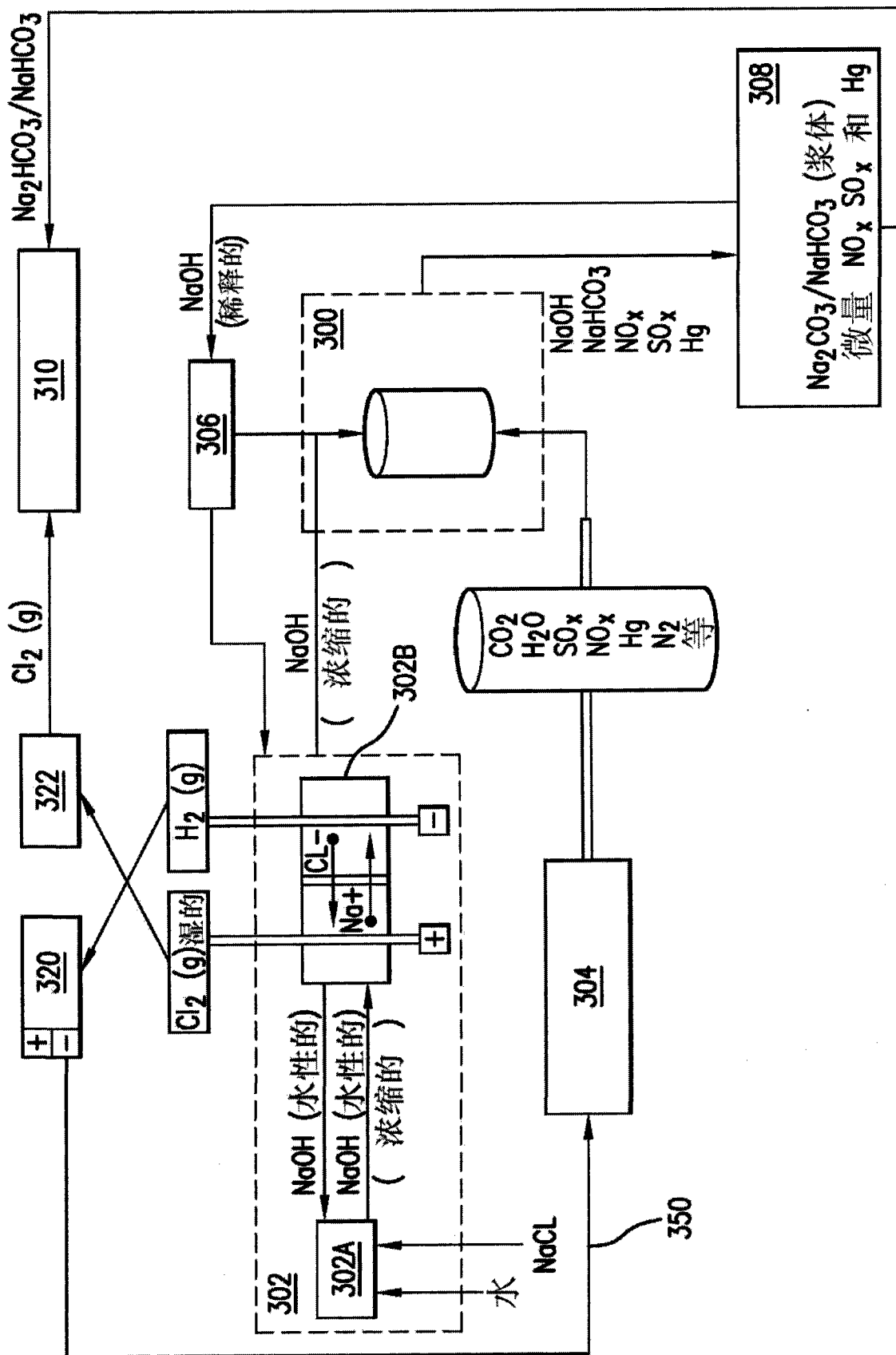


图 7

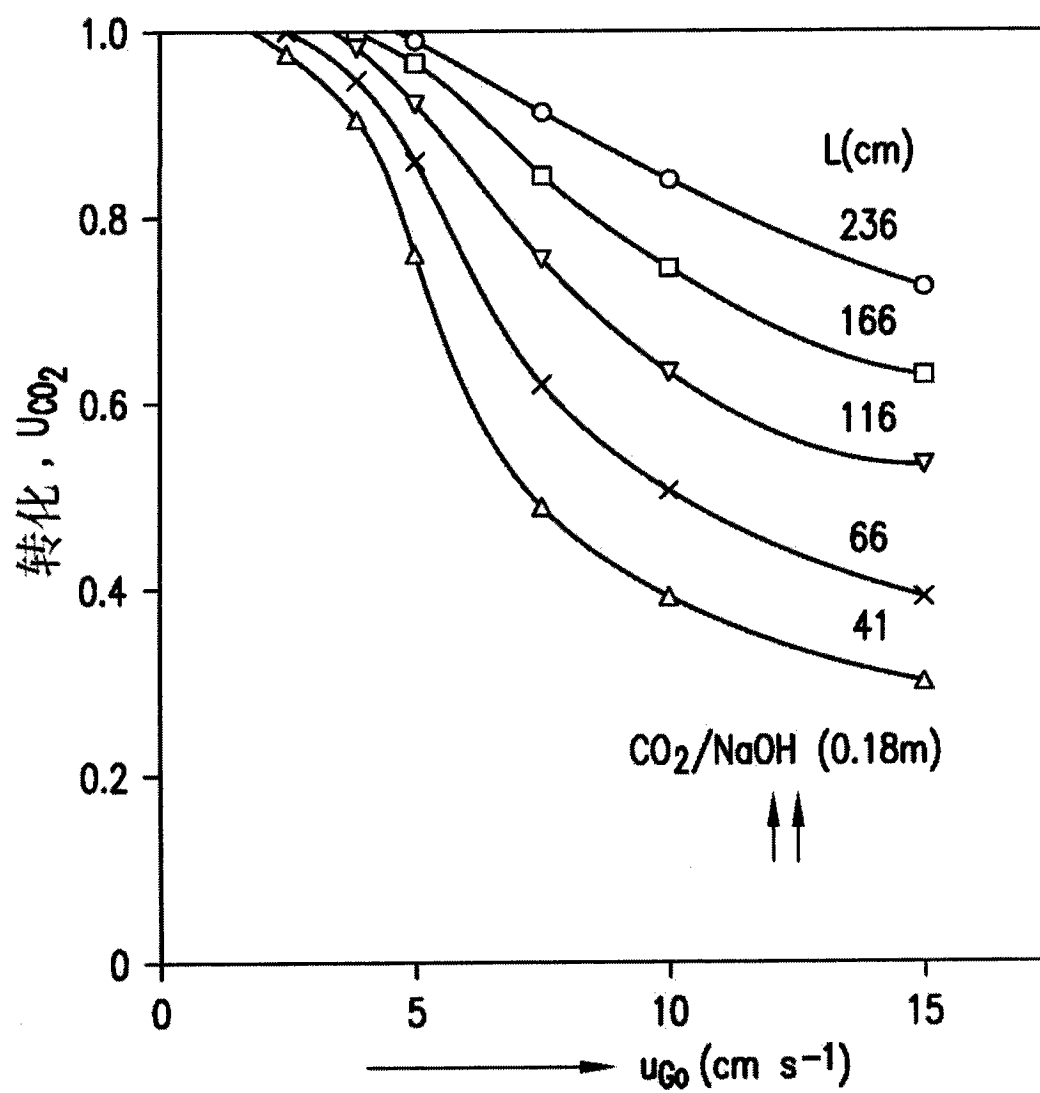


图 8

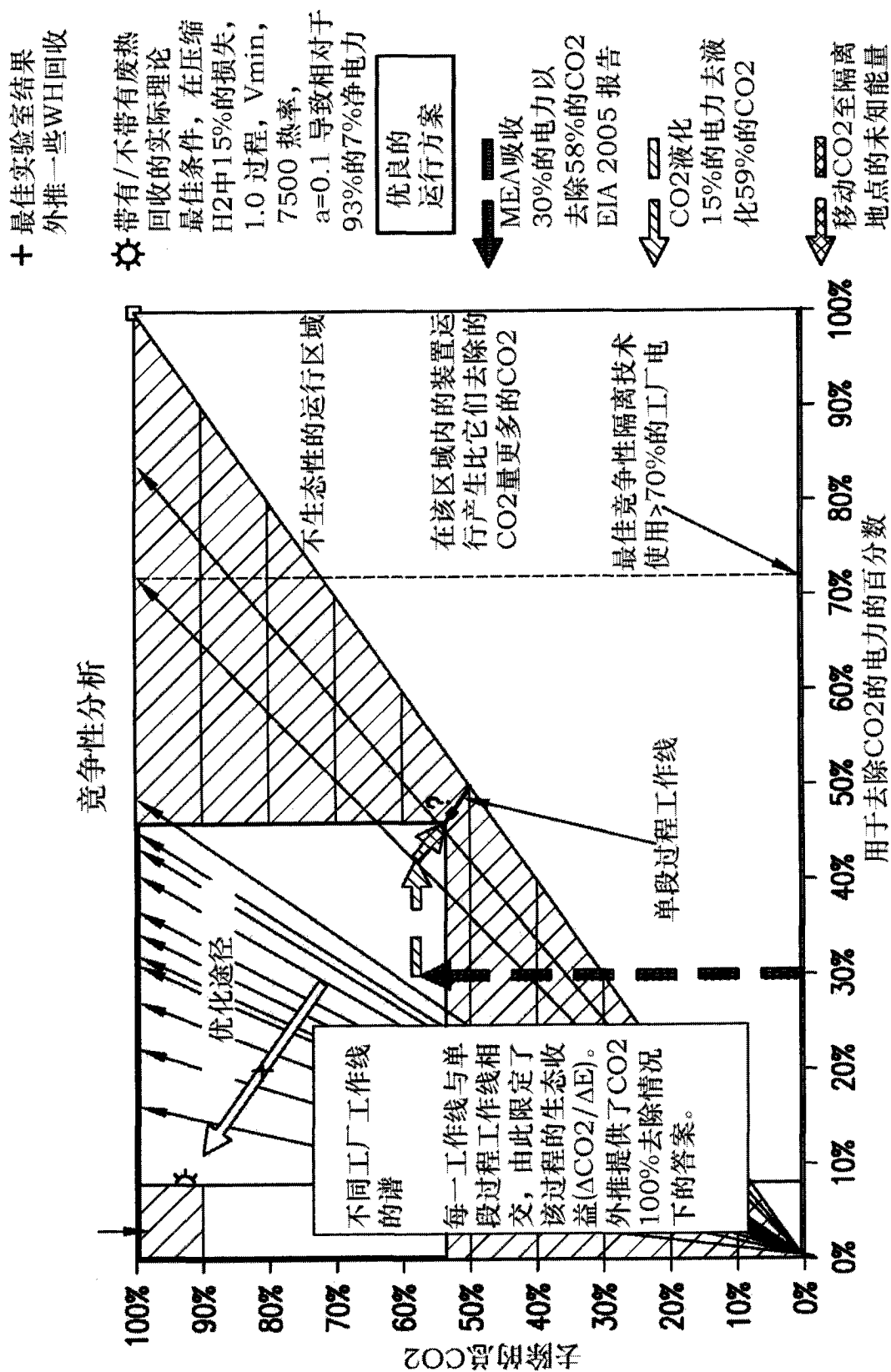


图 9A

发电厂和烟道气模型				
反应				C02 排放
$C_s + O_{2g} = CO_{2g}$			kg/MWh	850
$S_s + O_{2g} = SO_{2g}$			lbm/MWh	1,872
$N_{2g} + O_{2g} = 2NO_g$				
$1/2N_{2g} + O_{2g} = NO_2$		空气	摩尔	摩尔%
$H_{2g} + 1/2O_{2g} = H_2O$		N2	813037501	78%
		O2 ¹	232467599.6	22%
		H2O	10423558	1%
	热率		1042355771	101%
BTU/ lb 煤	13,000		(kW)	1,000,000
BTU/kg 煤	28,660		kWhr/年	8,760,000,000
			BTU/年	87,600,000,000,000
			kg煤/年	3,056,566,154
每年2233800吨碳(12)				
每年7446000吨C02				

每百万btu 25.5kg碳--10k热率煤厂

煤组成(含沥青的)	Wt %	M.W.	kg/yr	kg摩尔/年	摩尔%
C	70%	12.0107	2,139,596,308	178140850	62.9%
H2O	5%	18.0153	152,828,308	8483251	3.0%
C (灰分)	10%	12.0107	305,656,615	25448693	9.0%
O2	7%	31.988	213,959,631	6688747	2.4%
H2	4%	2.0153	122,262,646	60667219	21.4%
S	3%	32.065	91,696,985	2859722	1.0%
N2	1%	28.0134	30,565,662	1091109	0.4%
总计	100%		3,056,566,154	283379590	100%
烟道气	M.W.	kg摩尔/年	摩尔%	kg/年	Wt%
N2 ²	28.013	813,721,545	72.16%	22,795,107,137	68.95%
CO2	43.999	178,140,850	15.80%	7,446,067,528	22.52%
H2O	18.015	79,574,028	7.06%	1,433,549,980	4.34%
C (灰分)	12.011	25,448,693	2.26%	305,656,615	0.92%
O2	31.988	27,455,807	2.43%	878,256,355	2.66%
SO2	64.053	2,859,722	0.25%	183,173,771	0.55%
NO2 ³	45.995	325,651	0.03%	14,978,240	0.05%
NO	30.001	81,413	0.01%	2,442,427	0.01%
总计		1,127,607,709	100%	33,059,232,053	100%
100%	所处理的烟道气量				

1 O2摩尔数值从碳、硫和氢燃烧乘以1.1而计算得到

2 反应形成NOx的N2的摩尔分数假定为0.0005

3 NO2的摩尔数假定为NO摩尔数的4倍

图 9B

脱碳器过程加载和中间体苛性物需求

每百万btu 25.5kg碳—10k热率煤工厂

每年2233800吨碳(12)

每年7446000吨CO₂

100.001%的EIA参照值

脱碳器	M.W.	输入 kg/年	捕获的%	输出 kg/年	Wt%
N ₂	28.013	22,795,107,137		22,795,107,137	94.04%
CO ₂	43.999	7,446,067,528	100.00%		
H ₂ O	18.015	1,433,549,980		1,433,549,980	5.91%
C (灰分)	12.011	305,656,615			
O ₂	31.988	878,256,355	99.00%	8,782,564	0.04%
SO ₂	64.053	183,173,771	99.00%	1,831,738	0.01%
NO ₂	45.995	14,978,240	99.00%	149,782	0.00%
NO	30.001	2,442,427	99.00%	24,424	0.00%
总计		33,059,232,053		24,239,445,625	100%

需要的苛性物	M.W.	捕获的CO ₂ MT/年	NaOH kg摩尔/年	NaOH MT/年
NaOH	40	7,446,068	169,233,808	6,769,352

图 9C

电解段加载和需求

电解输出

NaOH (MT/年)	6,769,352
NaOH (MT/天)	18,546
NaOH (kg/天)	18,546,171
NaOH (g/天)	18,546,170,690
NaOH (lb/天)	40,887,305
NaOH (摩尔/天)	463,654,267
NaOH (摩尔/小时)	19,318,928
氯	84,616,904
氢	186,157

kg-摩尔/年 Cl₂

公吨/年 氢

kw-hr/吨 H ₂ /O ₂ 能量 (参照值)	39,000
kw-hr/年 H ₂ (燃料池)	6,171,110,792
kw-hr/年 (产生)	8,760,000,000
工厂所产生电力的	70%
回收电解中所使用电力的	63%

自然事实, EIA 2005 参照值, 压缩的H₂

kw-hr/年

电解输入

$$\text{电流} = (\text{摩尔/小时}) \times (96,485 \text{ 库仑/摩尔}) \times (1 \text{ 小时}/3600 \text{ 秒}) / (0.97 \text{ 电流效率}) = \text{电流 (安培)}$$

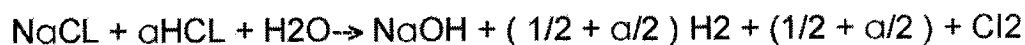
电流 (A)	533,787,729
电流 (kA)	533,788
NaCl 吨/年	9,883,254
DI H ₂ O	自产生
HCl	自产生

数学

化学计量学

电解设备需求

总池面积 (m ²)	106,758
单池面积 (m ²)	1
所需要的池的数量	106,758



每年制造169,233,808kg-摩尔的NaOH

93078594.15kg-摩尔H₂/年(包括质子化)2kg H₂/摩尔H₂186157188.3kg-H₂/年186157.1883mTH₂/年

图 9D

废热计算

			g. 小时	kg/小时	Hc	ΔT (930-150)	kJ热/小时
CO2	0.16	198	8730.159	8.730159	0.78	780	5311.429
N2	0.84	1041.667	29166.67	29.16667	1.039	780	23637.25
总计		1240	37897	38			28949

28949 kJ/小时 热

25% 来自Rankine/nh3过程的回收率25%(这是保守值)

7237.17 kJ/小时热转化成DC电

1.05435 kJ/BTU

0.948452 BTU/kJ

6864.106 BTU/小时转化成DC电

0.000293 kw-小时/BTU

2.011183 kw -hr 得以产生

以1小时为基础

2.01 kw-hr得以产生

27777.78 升气体被处理

29.16667 kg CO2被吸收

8 kg NaOH被产生来吸收它

以1吨NaOH为基础

上面的126倍

从废热发电253.409 kw-hr/吨NaOH

图 9E

能量平衡/生态效率

其他关键量度

池电压, 没有把优化计算在内
反应物/碳摩尔比(运行)
煤(1)或气(0)
氢回收效率

2.1 实验结果
1 实验结果
1 煤/蒸汽发电厂
85%(在压缩中消耗15%的氢电)
压缩的H2输送至市场

能量平衡

kw-h/年(发电)	8,760,000,000	100%
kw-h/年(电解)	-9,819,559,059	-112%
kw-h/年(此效率下的能量含量H2)	6,171,110,792	70%
kw-h/年(废热DC)	1,715,415,117	20%
输入电力以skymine 100%	-1,933,033,150	22%
能够去除的最大量CO2		

方案: 由产生CO2的发电供电

1643093079 所产生补充CO2(电力×吨CO2/电力)
18% 的总CO2(通过第一次迭代计算)
82% CO2减少(来自方程)
18% 所消耗总电力的百分数(第一次迭代)
4.532 ($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)
22% 吸收/转化100%的工厂CO2所需要的电力

方案: 由无CO2产生的发电供电

零 总CO2中所产生的补充CO2
(通过第一次迭代计算)
100% CO2减少(来自方程)
18% 所消耗总电力的百分数(第一次迭代)
5.532 ($\partial \text{CO}_2 / \partial E$)
18% 吸收/转化100%的工厂CO2所需要的电力

图 9F

整合我们的CO2去除过程的不同模型发电厂的生态效率

来自产生CO2的 电力的供电过程											来自不产生CO2的 电力的供电过程	
吸收	热率	能量回 收DC效率	电 压	单独的 电解成本	氢 回收	废热 回收	热力学 效率	去除100% CO2的电力	热力学 效率	去除100% CO2的电力		
高架电解和气/液接触器的运行现状												
碳酸盐	10000	35%	5.00	-534%	58%	0%	0.210	476%	1.210	83%		
碳酸盐	7500	35%	5.00	-400%	44%	0%	0.280	357%	1.280	78%		
改变：驱动碳酸氢盐形成												
碳酸氢盐	10000	35%	5.00	-267%	29%	0%	0.420	238%	1.420	70%		
碳酸氢盐	7500	35%	5.00	-200%	22%	0%	0.560	178%	1.560	64%		
改变：高DC回收系统中的H2												
碳酸氢盐	10000	60%	5.00	-267%	50%	0%	0.460	217%	1.460	68%		
碳酸氢盐	7500	60%	5.00	-200%	37%	0%	0.614	163%	1.614	62%		
改变：废热从工艺气体的回收												
碳酸氢盐	10000	60%	5.00	-267%	50%	20%	0.506	198%	1.506	66%		
碳酸氢盐	7500	60%	5.00	-200%	37%	15%	0.675	148%	1.675	60%		
改变：产生有/无DC损失的压缩H2												
碳酸氢盐	10000	85%	5.00	-267%	70%	20%	0.565	177%	1.565	64%		
碳酸氢盐	7500	85%	5.00	-200%	53%	15%	0.754	133%	1.754	57%		
改变：改变电压/电流至新的OPT对面积权衡												
碳酸氢盐	10000	85%	2.84	-152%	70%	20%	1.624	62%	2.624	38%		
碳酸氢盐	7500	85%	2.84	-114%	53%	15%	2.166	46%	3.166	32%		
改变：改变电压/电流至所指示的次最佳点												
碳酸氢盐	10000	85%	2.10	-112%	70%	20%	4.532	22%	5.532	18%		
碳酸氢盐	7500	85%	2.10	-84%	53%	15%	6.042	17%	7.042	14%		
改变：改变电压/电流至可能低的物理极限(理论值+0.25V)												
碳酸氢盐	10000	85%	1.80	-96%	70%	20%	16.521	6%	17.521	6%		
碳酸氢盐	7500	85%	1.80	-72%	53%	15%	22.028	5%	23.028	4%		
实例：具有充分改变的碳酸盐形成可以生态上有效地进行												
碳酸盐	10000	60%	2.10	-224%	99%	20%	0.951	105%	1.951	51%		
碳酸盐	7500	60%	2.10	-168%	75%	15%	1.268	79%	2.268	44%		

图 10

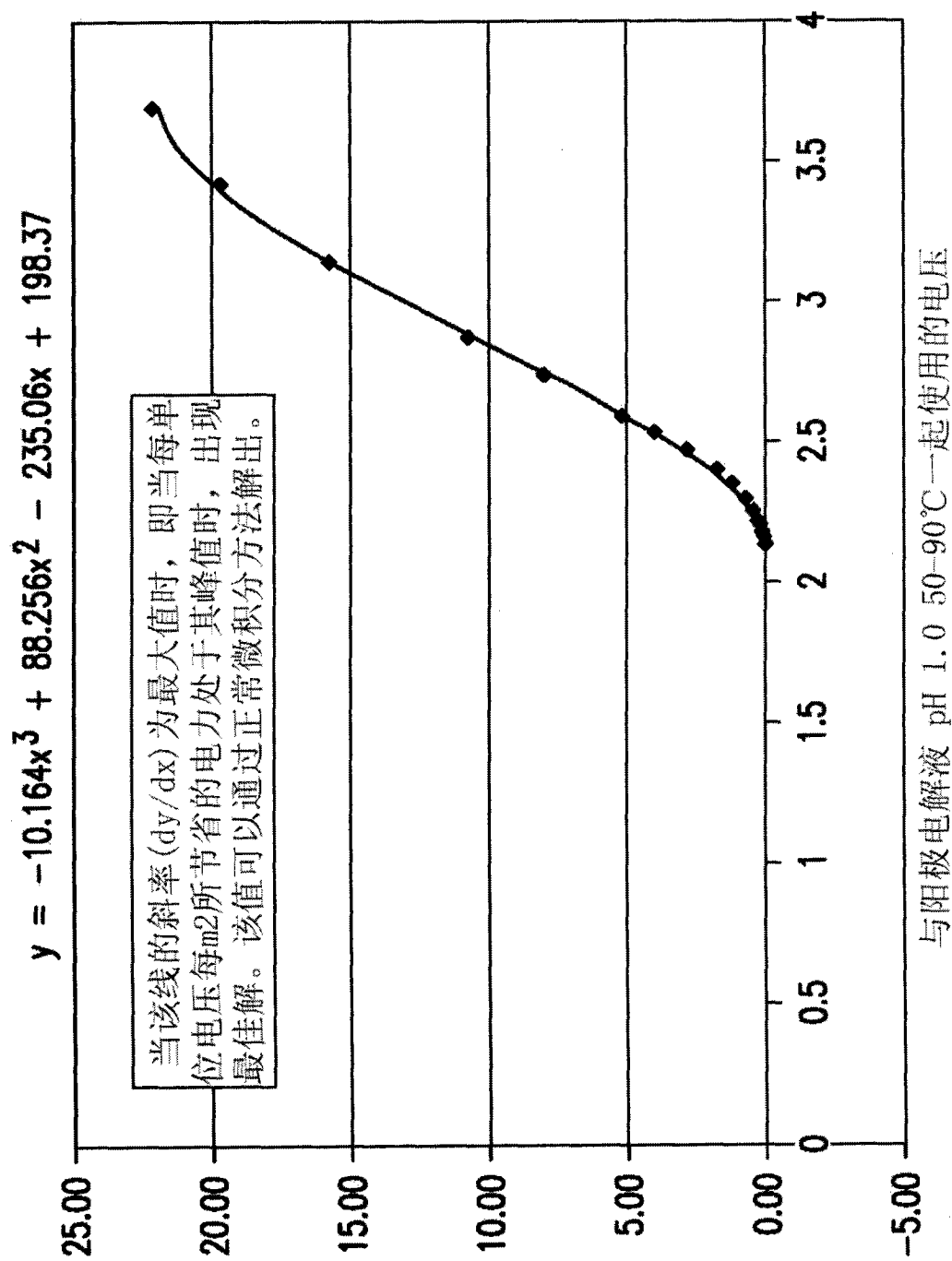


图 11