(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118434912 A
(43)申请公布日 2024.08.02

(21)申请号 202280083913.7
(22)申请日 2022.11.04
(30)优先权数据
63/263,567 2021.11.04 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/079335 2022.11.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/081846 EN 2023.05.11
(71)申请人 十二益公司
地址 美国
(72)发明人 N·H·弗兰德斯 K·P·库尔
C·S·海内斯 L·斯特维克
G·迪蔻索拉
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 谭冀
(51)Int.Cl.
C25B 1/01(2006.01)
C25B 1/02(2006.01)
C25B 9/19(2006.01)
C25B 9/23(2006.01)

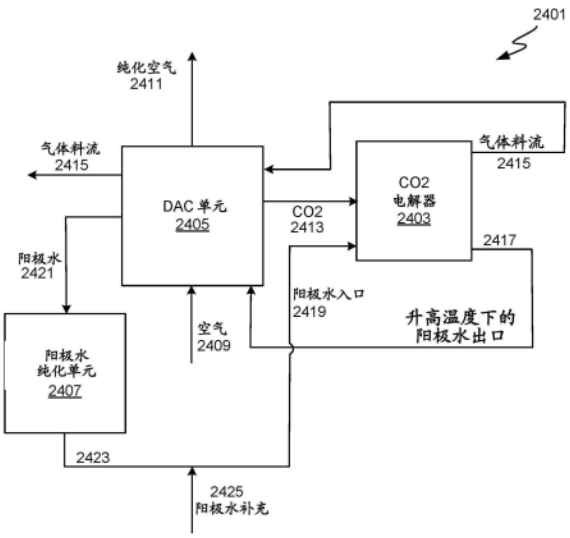
权利要求书6页 说明书59页 附图39页

(54)发明名称

用于二氧化碳反应器控制的系统和方法

(57)摘要

系统任选包括碳氧化物反应器。用于碳氧化物反应器控制的方法,任选包括基于期望的输出组成选择碳氧化物反应器方面,在受控工艺条件下运行碳氧化物反应器以产生期望的输出组成,和/或改变工艺条件以改变输出组成。



CN 118434912 A

1.用于生产一种或多种化学化合物的系统,所述系统包含:

(a)二氧化碳捕获单元,其配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于所述不纯的二氧化碳来源中二氧化碳的浓度输出二氧化碳;

(b)二氧化碳还原电解器,其包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为含碳反应产物的阴极催化剂;和

(c)传热单元,其配置为将由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至所述二氧化碳捕获单元并促进通过所述二氧化碳捕获单元的二氧化碳捕获和/或二氧化碳释放,

其中所述系统配置为向所述二氧化碳还原电解器提供来自所述二氧化碳捕获单元的二氧化碳。

2.根据权利要求1所述的系统,其中所述二氧化碳还原电解器配置为在操作期间产生湿气,并且其中所述系统配置为将由所述二氧化碳还原电解器产生的湿气运送至所述二氧化碳捕获单元,并且其中所述二氧化碳捕获单元配置为在暴露于所述湿气时释放捕获的二氧化碳。

3.根据权利要求1所述的系统,其中所述系统还配置为将过量的二氧化碳从二氧化碳还原反应器输送至所述二氧化碳捕获单元,在所述二氧化碳捕获单元纯化所述的过量二氧化碳。

4.根据权利要求1所述的系统,其中所述不纯的二氧化碳来源是空气。

5.根据权利要求1所述的系统,其中所述传热单元包含热交换器,所述热交换器配置为接收由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热。

6.根据权利要求1所述的系统,其中所述二氧化碳捕获单元包含吸附剂床,所述吸附剂床配置为在第一温度下捕获二氧化碳并在第二温度下释放二氧化碳,其中所述第二温度高于所述第一温度。

7.根据权利要求1所述的系统,其中所述系统配置为将阳极水从所述二氧化碳捕获单元的出口输送至所述传热单元。

8.根据权利要求7所述的系统,其中所述系统还配置为将所述阳极水从所述传热单元再循环至所述二氧化碳还原电解器。

9.根据权利要求1所述的系统,其中所述系统配置为将包含所述含碳反应产物的气体料流从所述二氧化碳捕获单元的出口输送至所述传热单元。

10.根据权利要求9所述的系统,其中所述系统还配置为将阳极水从所述二氧化碳捕获单元的出口输送至配置为传热至所述二氧化碳捕获单元的第二传热单元。

11.根据权利要求1所述的系统,其中所述含碳反应产物包含一氧化碳并且其中所述系统配置为组合氢与所述一氧化碳并生产合成气。

12.根据权利要求11所述的系统,还包含配置为生产所述氢的水电解器。

13.根据权利要求11所述的系统,还包含配置为接收所述合成气的费-托反应器。

14.根据权利要求13所述的系统,还包含第二传热单元,所述第二传热单元配置为将由所述费-托反应器产生的过量的热转移至所述二氧化碳捕获单元并促进通过所述二氧化碳捕获单元的二氧化碳捕获和/或二氧化碳释放。

15.根据权利要求11所述的系统,还包含配置为接收所述合成气的甲醇合成反应器。

16.根据权利要求15所述的系统,还包含第二传热单元,所述第二传热单元配置为将由

甲醇合成反应器产生的过量的热转移至所述二氧化碳捕获单元并促进通过所述二氧化碳捕获单元的二氧化碳捕获和/或二氧化碳释放。

17.一种方法,包括:

(a)在二氧化碳还原电解器中将二氧化碳还原为含碳产物,所述二氧化碳还原电解器包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为含碳产物的阴极催化剂;

(b)将由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元,所述二氧化碳捕获单元配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于来自所述不纯的二氧化碳来源的二氧化碳的浓度输出二氧化碳;和

(c)将输出的二氧化碳转移至所述二氧化碳还原电解器。

18.根据权利要求17所述的方法,还包括:

在所述二氧化碳还原电解器产生湿气同时还原二氧化碳,并

运送所述湿气至所述二氧化碳捕获单元并促进暴露于所述湿气时所捕获的二氧化碳的释放。

19.根据权利要求17所述的方法,还包括将过量的二氧化碳从二氧化碳还原反应器输送至所述二氧化碳捕获单元,在所述二氧化碳捕获单元纯化所述过量的二氧化碳。

20.根据权利要求17所述的方法,其中所述不纯的二氧化碳来源是空气。

21.根据权利要求17所述的方法,其中将由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至所述二氧化碳捕获单元包括将所述过量的热转移至热交换器。

22.根据权利要求17所述的方法,其中所述二氧化碳捕获单元包含吸附剂床,所述吸附剂床在第一温度下捕获二氧化碳并在第二温度下释放二氧化碳,其中所述第二温度高于所述第一温度。

23.根据权利要求17所述的方法,其中将由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至所述二氧化碳捕获单元包括将阳极水从所述二氧化碳捕获单元的出口输送至所述二氧化碳捕获单元。

24.根据权利要求23所述的方法,还包括将所述阳极水从所述二氧化碳捕获单元再循环至所述二氧化碳还原电解器。

25.根据权利要求17所述的方法,其中将由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至所述二氧化碳捕获单元包括将包含所述含碳反应产物的气体料流从所述二氧化碳捕获单元的出口输送至所述二氧化碳捕获单元。

26.根据权利要求25所述的方法,其中将由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至所述二氧化碳捕获单元还包括将阳极水从所述二氧化碳捕获单元的出口输送至所述二氧化碳捕获单元。

27.根据权利要求17所述的方法,其中所述含碳反应产物包含一氧化碳并且其中所述方法还包括组合氢与所述一氧化碳并生产合成气。

28.根据权利要求27所述的方法,还包括电解水以生产所述氢。

29.根据权利要求27所述的方法,还包括向费-托反应器提供所述合成气。

30.根据权利要求29所述的方法,还包括将由所述费-托反应器产生的过量的热转移至所述二氧化碳捕获单元。

31.根据权利要求27所述的方法,还包括向甲醇合成反应器提供所述合成气。

32.根据权利要求31所述的方法,还包括将由所述甲醇合成反应器产生的过量的热转移至所述二氧化碳捕获单元。

33.系统,所述系统包含:

(a)二氧化碳还原电解器,其包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为含碳化合物的阴极催化剂;

(b)一个或多个反应器,其配置为接收由二氧化碳还原电解器产生的含碳化合物或含所述碳化合物的衍生物,并生产一种或多种产物化学品;和

(c)受热单元,其配置为接收由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热并促进所述一种或多种产物化学品的生产。

34.根据权利要求33所述的系统,其中所述受热单元还配置为向所述一个或多个反应器提供过量的热,所述一个或多个反应器配置为接收由所述二氧化碳还原电解器产生的含碳化合物或所述含碳化合物的衍生物,并生产所述一种或多种产物化学品。

35.根据权利要求33所述的系统,其中所述受热单元包含热交换器,所述热交换器配置为接收由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热。

36.根据权利要求33所述的系统,其中所述受热单元包含再沸器,所述再沸器配置为接收由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热。

37.根据权利要求33所述的系统,其中配置为接收由所述二氧化碳还原电解器产生的含碳化合物或所述含碳化合物的衍生物的所述一个或多个反应器包含费-托反应器。

38.根据权利要求37所述的系统,其中所述受热单元是重整器,其配置为使气态烃与水反应。

39.根据权利要求37所述的系统,其中所述费-托反应器配置为生产石脑油。

40.根据权利要求33所述的系统,其中所述含碳化合物是CO并且其中所述受热单元是CO纯化单元。

41.根据权利要求40所述的系统,其中所述CO纯化单元采用吸附剂。

42.一种方法,包括:

(a)在二氧化碳还原电解器中将二氧化碳还原为含碳产物,所述二氧化碳还原电解器包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为含碳产物的阴极催化剂;

(b)使由所述二氧化碳还原电解器产生的含碳产物或含碳化合物的衍生物在一个或多个反应中反应从而生产一种或多种产物化学品;和

(c)将由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至所述一个或多个反应从而促进所述一种或多种产物化学品的生产。

43.根据权利要求42所述的方法,其中所述一个或多个反应是吸热反应。

44.根据权利要求42所述的方法,其中(c)包括向热交换器提供所述过量的热,所述热交换器配置为接收由所述二氧化碳还原电解器产生的过量的热。

45.根据权利要求42所述的方法,其中所述一个或多个反应包括费-托反应。

46.根据权利要求45所述的方法,其中(c)包括向使气态烃与水反应的重整器提供所述过量的热。

47.根据权利要求42所述的方法,其中所述含碳化合物是CO并且其中(c)包括向CO纯化单元提供所述过量的热。

48.根据权利要求47所述的方法,其中所述CO纯化单元采用吸附剂。

49.用于从二氧化碳生产甲醇的系统,所述系统包含:

(a)二氧化碳还原电解器,其包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为一氧化碳的阴极催化剂;

(b)甲醇合成反应器,其配置为从一氧化碳和氢生产甲醇,其中所述系统配置为将所述一氧化碳从所述二氧化碳还原电解器输送至所述甲醇合成反应器;和

(c)传热单元,其配置为将由所述甲醇合成反应器产生的过量的热转移至所述系统的辅助部件。

50.根据权利要求49所述的系统,还包含配置为生产所述氢的水电解器。

51.根据权利要求50所述的系统,还包含第二传热单元,其配置为将由水电解器产生的热转移至所述系统的所述辅助部件。

52.根据权利要求49所述的系统,其中所述辅助部件包含二氧化碳捕获单元,所述二氧化碳捕获单元配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于所述不纯的二氧化碳来源中二氧化碳的浓度输出二氧化碳。

53.根据权利要求52所述的系统,其中所述传热单元配置为接收含有所述过量的热的蒸汽。

54.根据权利要求53所述的系统,其中所述传热单元配置为输出沸水料流。

55.根据权利要求54所述的系统,其中所述系统还配置为将所述沸水转移至所述甲醇合成反应器。

56.一种方法,所述方法包括:

(a)在二氧化碳还原电解器中将二氧化碳还原为含碳产物,所述二氧化碳还原电解器包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为一氧化碳的阴极催化剂;

(b)将所述一氧化碳从所述二氧化碳还原电解器输送至甲醇合成反应器;

(c)在所述甲醇合成反应器中使由所述二氧化碳还原电解器产生的一氧化碳和氢反应从而生产甲醇;和

(d)将通过所述二氧化碳还原电解器和/或所述甲醇合成反应器产生的过量的热转移至辅助部件。

57.根据权利要求56所述的方法,还包括电解水以生产所述氢。

58.根据权利要求57所述的方法,还包括将通过电解水产生的热转移至系统的所述辅助部件。

59.根据权利要求56所述的方法,其中所述辅助部件包含二氧化碳捕获单元,所述二氧化碳捕获单元配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于所述不纯的二氧化碳来源中二氧化碳的浓度输出二氧化碳。

60.根据权利要求59所述的方法,其中转移通过所述甲醇合成反应器产生的过量的热包括将含有所述过量的热的蒸汽运送至所述二氧化碳捕获单元。

61.根据权利要求60所述的方法,还包括将所述蒸汽转化为沸水。

62.根据权利要求61所述的系统,还包括将所述沸水转移至所述甲醇合成反应器。

63.用于从二氧化碳生产液体烃的系统,所述系统包含:

(a)二氧化碳还原电解器,其包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为一氧化碳的阴极催化剂;

(b)费-托反应器,其配置为从一氧化碳和氢生产液体烃混合物,其中所述系统配置为将所述一氧化碳从所述二氧化碳还原电解器输送至所述费-托反应器;和

(c)传热单元,其配置为将由所述费-托反应器产生的过量的热转移至所述系统的辅助部件。

64.根据权利要求63所述的系统,其中所述辅助部件包含重整器,所述重整器配置为使气态烃与水反应。

65.根据权利要求64所述的系统,其中所述传热单元配置为将过量的热转移至所述重整器。

66.根据权利要求63所述的系统,还包含尾气燃烧单元,所述尾气燃烧单元配置为燃烧通过所述费-托反应器产生的尾气并生产二氧化碳,并且其中所述系统配置为将来自所述尾气燃烧单元的二氧化碳输送至所述二氧化碳还原电解器。

67.根据权利要求63所述的系统,其中所述辅助部件包含二氧化碳捕获单元,所述二氧化碳捕获单元配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于所述不纯的二氧化碳来源中二氧化碳的浓度输出二氧化碳。

68.根据权利要求67所述的系统,其中所述传热单元配置为接收含有所述过量的热的蒸汽。

69.根据权利要求68所述的系统,其中所述传热单元配置为输出沸水料流。

70.根据权利要求69所述的系统,其中所述系统还配置为将所述沸水转移至所述费-托反应器。

71.一种方法,所述方法包括:

(a)在二氧化碳还原电解器中将二氧化碳还原为含碳产物,所述二氧化碳还原电解器包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为一氧化碳的阴极催化剂;

(b)将所述一氧化碳从所述二氧化碳还原电解器输送至费-托反应器;

(c)在所述费-托反应器中使由所述二氧化碳还原电解器产生的所述一氧化碳和氢反应从而生产液体烃;和

(d)将通过所述二氧化碳还原电解器和/或所述费-托反应器产生的过量的热转移至辅助部件。

72.根据权利要求71所述的方法,其中所述辅助部件包含重整器,所述重整器配置为使气态烃与水反应。

73.根据权利要求72所述的方法,其中所述过量的热由所述二氧化碳还原电解器产生。

74.根据权利要求71所述的方法,还包括:

燃烧由所述费-托反应器产生的尾气并产生二氧化碳,和

将通过燃烧所述尾气产生的二氧化碳输送至所述二氧化碳还原电解器。

75.根据权利要求71所述的方法,其中所述辅助部件包含二氧化碳捕获单元,所述二氧

化碳捕获单元配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于所述不纯的二氧化碳来源中二氧化碳的浓度输出二氧化碳。

76.根据权利要求75所述的方法,其中转移通过所述费-托反应器产生的过量的热包括将含有所述过量的热的蒸汽运送至所述二氧化碳捕获单元。

77.根据权利要求76所述的方法,还包括将所述蒸汽转化为沸水。

78.根据权利要求77所述的系统,还包括将所述沸水转移至所述费-托反应器。

用于二氧化碳反应器控制的系统和方法

[0001] 引用并入

[0002] 与本说明书同时提交PCT请求表作为本申请的一部分。本申请要求的在同时提交的PCT请求表中所确认的权益或优先权的每个申请通过引用将其整体并入本文并用于所有目的。

[0003] 政府支持的声明

[0004] 本发明是在政府支持下根据由国家科学基金会授予的基金号1738554,由能源部科学办公室授予的基金号DE-SC0015872、DE-SC0017725、DE-SC0018549和DE-SC0018549,由美国空军授予的协议号FA864920P0616和FA8649-19-9-9026进行的。政府在本发明中具有某些权利。

技术领域

[0005] 本公开内容大体上涉及碳氧化物反应器领域,更具体地涉及一种用于氧化碳反应器领域中反应器控制的新颖且有用的系统和方法。

[0006] 发明背景

[0007] 用于二氧化碳反应器控制的典型系统和方法集中于与一氧化碳(CO)和/或其它含碳产物(CCP)的生产相关的方面的最大化,例如最大化或调节CO与其它反应器产物的比率(例如,CO:H_2比率)、CO浓度和/或总CO输出或输出速率。

[0008] 因此,在碳氧化物反应器领域中需要产生一种新颖且有用的用于反应器控制的系统和方法。

发明内容

[0009] 本公开内容的方面涉及用于生产一种或多种化学化合物的系统,该系统可由以下要素表征:(a)二氧化碳捕获单元,其配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于不纯的二氧化碳来源中二氧化碳的浓度输出二氧化碳;(b)二氧化碳还原电解器,其包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为含碳反应产物的阴极催化剂;和(c)传热单元,其配置为将由二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元并促进通过二氧化碳捕获单元的二氧化碳捕获和/或二氧化碳释放。该系统可配置为向二氧化碳还原电解器提供来自二氧化碳捕获单元的二氧化碳。

[0010] 在一些实施方案中,二氧化碳还原电解器配置为在操作期间产生湿气,并且该系统配置为将由二氧化碳还原电解器产生的湿气运送至二氧化碳捕获单元,并且二氧化碳捕获单元配置为在暴露于湿气时释放捕获的二氧化碳。在一些实施方案中,二氧化碳捕获单元包含吸附剂床,其配置为在第一温度下捕获二氧化碳并在第二温度下释放二氧化碳。第二温度可高于第一温度。

[0011] 在一些实施方案中,不纯的二氧化碳来源包含空气。在一些实施方案中,该系统配置为将过量的二氧化碳从二氧化碳还原反应器至输送二氧化碳捕获单元,该二氧化碳捕获

单元纯化过量的二氧化碳。

[0012] 在一些实施方案中,传热单元包含热交换器,其配置为接收由二氧化碳还原电解器产生的过量的热。

[0013] 在一些实施方案中,该系统配置为将阳极水从二氧化碳捕获单元的出口输送至传热单元。在这样的实施方案中,该系统还可配置为将阳极水从传热单元再循环至二氧化碳还原电解器。

[0014] 在一些实施方案中,该系统配置为将包含含碳反应产物的气体料流从二氧化碳捕获单元的出口输送至传热单元。在这样的实施方案中,该系统还可配置为将阳极水从二氧化碳捕获单元的出口输送至配置为传热至二氧化碳捕获单元的第二传热单元。

[0015] 在一些实施方案中,含碳反应产物包含一氧化碳并且系统配置为组合氢与一氧化碳并生产合成气。在一些实施方式中,该系统包括配置为生产氢的水电解器。在一些情况下,该系统额外包括配置为接收合成气的费-托反应器。在一些实施方案中,该系统包括第二传热单元,其配置为将由费-托反应器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元并促进通过二氧化碳捕获单元的二氧化碳捕获和/或二氧化碳释放。

[0016] 在一些实施方案中,系统包括配置为接收合成气的甲醇合成反应器。在这样的实施方案中,该系统可包括第二传热单元,其配置为将由甲醇合成反应器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元并促进通过二氧化碳捕获单元的二氧化碳捕获和/或二氧化碳释放。

[0017] 本公开内容的一些方面涉及方法,其可由以下操作表征:(a)在二氧化碳还原电解器中将二氧化碳还原为含碳产物,所述二氧化碳还原电解器包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为含碳产物的阴极催化剂;(b)将由二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元,其配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于来自不纯的二氧化碳来源的二氧化碳的浓度输出二氧化碳;和(c)将输出的二氧化碳转移至二氧化碳还原电解器。

[0018] 在一些实施方式中,该方法额外包括以下操作:在二氧化碳还原电解器产生湿气同时还原二氧化碳,并运送湿气至二氧化碳捕获单元并促进暴露于湿气时所捕获二氧化碳的释放。

[0019] 在一些实施方案中,该方法额外包括将过量的二氧化碳从二氧化碳还原反应器输送至二氧化碳捕获单元,该二氧化碳捕获单元纯化的过量二氧化碳。在一些实施方式中,不纯的二氧化碳来源包含空气。

[0020] 在一些实施方案中,将由二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元包括将过量的热转移至热交换器。在一些实施方案中,二氧化碳捕获单元包含吸附剂床,其在第一温度下捕获二氧化碳并在第二温度下释放二氧化碳。第二温度可高于第一温度。

[0021] 在一些实施方式中,将由二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元包括将阳极水从二氧化碳捕获单元的出口输送至二氧化碳捕获单元。这样的实施方式可包括将阳极水从二氧化碳捕获单元再循环至二氧化碳还原电解器的额外操作。

[0022] 在一些实施方案中,将由二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元包括将包含含碳反应产物的气体料流从二氧化碳捕获单元的出口输送至二氧化碳

捕获单元。在一些这样的实施方案中,将由二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元还包括将阳极水从二氧化碳捕获单元的出口输送至二氧化碳捕获单元。

[0023] 在一些实施方案中,含碳反应产物包含一氧化碳。该方法还可包括组合氢与一氧化碳并生产合成气。这样的实施方案可额外包括电解水以生产氢。这样的实施方案可额外包括合成气至费-托反应器。在一些情况下,该方法包括将由费-托反应器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元。

[0024] 在一些实施方案中,该方法向甲醇合成反应器提供合成气。这样的方法可额外包括将由甲醇合成反应器产生的过量的热转移至二氧化碳捕获单元。

[0025] 本公开内容的方面涉及系统,其可由以下特征表征:(a)二氧化碳还原电解器,其包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为含碳化合物的阴极催化剂;(b)一个或多个反应器,其配置为接收由二氧化碳还原电解器生产的含碳化合物或含碳化合物的衍生物,并产生一种或多种产物化学品;和(c)受热单元,其配置为接收由二氧化碳还原电解器产生的过量的热并促进一种或多种产物化学品的生产。

[0026] 在一些实施方案中,受热单元还配置为向一个或多个反应器提供过量的热,该反应器配置为接收由二氧化碳还原电解器生产的含碳化合物或含碳化合物的衍生物,并产生一种或多种产物化学品。

[0027] 在一些实施方案中,受热单元包含热交换器,其配置为接收由二氧化碳还原电解器产生的过量的热。在一些实施方案中,受热单元包含再沸器,其配置为接收由二氧化碳还原电解器产生的过量的热。

[0028] 在一些实施方案中,配置为接收由二氧化碳还原电解器生产的含碳化合物或含碳化合物的衍生物的一个或多个反应器包含费-托反应器。在这样的实施方案中,受热单元可为重整器,其配置为使气态烃与水反应。在一些实施方案中,费-托反应器配置为生产石脑油。

[0029] 在一些实施方案中,含碳化合物是一氧化碳并且受热单元是CO纯化单元。CO纯化单元可采用吸附剂。

[0030] 本公开内容的方面涉及方法,其可由以下操作表征:(a)在二氧化碳还原电解器中将二氧化碳还原为含碳产物,所述二氧化碳还原电解器包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为含碳产物的阴极催化剂;(b)使由二氧化碳还原电解器生产的含碳产物或含碳化合物的衍生物在一个或多个反应中反应从而产生一种或多种产物化学品;和(c)将由二氧化碳还原电解器产生的过量的热转移至该一个或多个反应以促进一种或多种产物化学品的生产。该一个或多个反应可为吸热反应。

[0031] 在一些实施方案中,(c)包括向热交换器提供过量的热,该热交换器配置为接收由二氧化碳还原电解器产生的过量的热。

[0032] 在一些实施方案中,一个或多个反应包含费-托反应。在这样的实施方案中,操作(c)可包括向使气态烃与水反应的重整器提供过量的热。

[0033] 在一些实施方案中,含碳化合物是CO并且操作(c)包括向CO纯化单元提供过量的热。CO纯化单元可采用吸附剂。

[0034] 本公开内容的一些方面涉及用于从二氧化碳生产甲醇的系统。这样的系统可由以下要素表征：(a)二氧化碳还原电解器，其包含膜电极组件，所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为一氧化碳的阴极催化剂；(b)甲醇合成反应器，其配置为从一氧化碳和氢生产甲醇。该系统可配置为将一氧化碳从二氧化碳还原电解器至输送甲醇合成反应器；和(c)传热单元，其配置为将由甲醇合成反应器产生的过量的热转移至该系统的辅助部件。

[0035] 在一些实施方案中，该系统额外包括配置为生产氢的水电解器。这样的系统可采用第二传热单元，其配置为将由水电解器产生的热转移至该系统的辅助部件。

[0036] 在一些实施方案中，辅助部件包含二氧化碳捕获单元，其配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于不纯的二氧化碳来源中二氧化碳的浓度输出二氧化碳。在一些这样的实施方案中，传热单元配置为接收含有过量热的蒸汽。此外，传热单元可配置为输出沸水料流。并且该系统还可配置为将沸水转移至甲醇合成反应器。

[0037] 本公开内容的一些方面涉及方法，其可由以下操作表征：(a)在二氧化碳还原电解器中将二氧化碳还原为含碳产物，所述二氧化碳还原电解器包含膜电极组件，所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为一氧化碳的阴极催化剂；(b)将一氧化碳从二氧化碳还原电解器输送至甲醇合成反应器；(c)在甲醇合成反应器中使由二氧化碳还原电解器产生的一氧化碳和氢反应从而生产甲醇；和(d)将通过二氧化碳还原电解器和/或甲醇合成反应器产生的过量的热转移至辅助部件。

[0038] 这样的方法可包括电解水以生产氢的操作。并且这样的方法可包括将通过电解水产生的热转移至该系统的辅助部件。

[0039] 在一些实施方案中，辅助部件包含二氧化碳捕获单元，其配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于不纯的二氧化碳来源中二氧化碳的浓度输出二氧化碳。一些实施方案包括转移通过甲醇合成反应器产生的过量的热，其包括将含有过量的热的蒸汽运送至二氧化碳捕获单元。一些实施方案还包括将蒸汽转化为沸水。一些实施方案还包括将沸水转移至甲醇合成反应器。

[0040] 本公开内容的方面涉及用于由二氧化碳生产液体烃的系统，并且这样的系统可由以下特征表征：(a)二氧化碳还原电解器，其包含膜电极组件，所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为一氧化碳的阴极催化剂；(b)费-托反应器，其配置为从一氧化碳和氢生产液体烃混合物。该系统可配置为将一氧化碳从二氧化碳还原电解器输送至费-托反应器；并且(c)传热单元，其配置为将由费-托反应器产生的过量的热转移至该系统的辅助部件。

[0041] 在一些实施方案中，辅助部件包含重整器，其配置为使气态烃与水反应。在一些实施方案中，传热单元配置为将过量的热转移至重整器。

[0042] 在一些实施方案中，该系统包括尾气燃烧单元，其配置为燃烧通过费-托反应器产生的尾气并生产二氧化碳。这样的系统可配置为将来自尾气燃烧单元的二氧化碳输送至二氧化碳还原电解器。

[0043] 在一些实施方案中，辅助部件包含二氧化碳捕获单元，其配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于不纯的二氧化碳来源中二氧化碳的浓度输出二氧化碳。在一些实施方案中，传热单元配置为接收含有过量热的蒸汽。在一些实施方案中，传热单元

配置为输出沸水料流。在一些实施方案中,该系统还配置为将沸水转移至费-托反应器。

[0044] 本公开内容的一些方面涉及方法,其可由以下操作表征:(a)在二氧化碳还原电解器中将二氧化碳还原为含碳产物,所述二氧化碳还原电解器包含膜电极组件,所述膜电极组件包含一个或多个离子传导聚合物层和用于促进二氧化碳化学还原为一氧化碳的阴极催化剂;(b)将一氧化碳从二氧化碳还原电解器输送至费-托反应器;(c)在费-托反应器中使二氧化碳还原电解器产生的一氧化碳和氢反应以生产液体烃;和(d)将通过二氧化碳还原电解器和/或费-托反应器产生的过量的热转移至辅助部件。

[0045] 在一些实施方案中,辅助部件包含重整器,其配置为使气态烃与水反应。在一些这样的实施方案中,过量的热由二氧化碳还原电解器产生。

[0046] 在一些情况下,该方法包括(i)燃烧由费-托反应器产生的尾气并产生二氧化碳,和(ii)将通过燃烧尾气产生的二氧化碳输送至二氧化碳还原电解器。

[0047] 在一些实施方案中,辅助部件包含二氧化碳捕获单元,其配置为从不纯的二氧化碳来源捕获二氧化碳并以浓度大于不纯的二氧化碳来源中二氧化碳的浓度输出二氧化碳。在一些实施方案中,转移通过费-托反应器产生的过量的热包括将含有过量的热的蒸汽运送至二氧化碳捕获单元。在一些实施方案中,方法包括将蒸汽转化为沸水。在一些实施方案中,方法包括将沸水转移至费-托反应器。

[0048] 以下参考附图将详细描述本公开内容的这些和其他特征。

[0049] 附图简要描述

[0050] 图1是方法的实施方案的流程图表示。

[0051] 图2A-2B分别是系统的实施方案和实施方案的变体的示意表示。

[0052] 图2C-2D分别是系统的实施方案的第一和第二实例的示意表示。

[0053] 图3A-3B分别是反应器输出对电流密度的理想化和非理想化依赖性的实例。

[0054] 图4描述包含气体发酵生物反应器上游的碳氧化物还原电解器的气体发酵系统。

[0055] 图5描述包括配置为生产合成气的二氧化碳电解器的系统。

[0056] 图6A描绘配置为生产液体烃的费-托系统,其中碳源是碳氧化物原料,例如含有二氧化碳和/或一氧化碳的原料。

[0057] 图6B描绘配置为生产液体烃的费-托系统,其中碳源是碳氧化物原料和来自重整从而产生额外一氧化碳和氢的系统的尾气。

[0058] 图7A说明包含直接空气CO_2捕获子系统和CO_2还原电解器子系统的空气捕获CO_2电解器系统。

[0059] 图7B说明在车辆或船舶上包含直接空气CO_2捕获子系统的空气捕获CO_2电解器系统。

[0060] 图8呈现出使用二氧化碳还原电解器生产聚碳酸酯聚合物的系统的一般表示。

[0061] 图9说明实例甲酸盐生产系统,其包含二氧化碳还原电解器、甲酸盐生产反应器和各种下游甲酸盐回收单元。

[0062] 图10A描绘单乙二醇(MEG)生产系统,其包括碳氧化物电解器、环氧乙烷生产反应器和MEG生产反应器。

[0063] 图10B描绘MEG生产系统,其包括二氧化碳电解器和MEG生产反应器。

[0064] 图11提供了可用于生产聚对苯二甲酸乙二醇酯的系统的示意说明。

[0065] 图12示意性说明用于由二氧化碳电解器生产的一氧化碳和氢生产乙酸的系统。

[0066] 图13示意性说明配置为由电解产生的一氧化碳生产二异氰酸酯的系统。

[0067] 图14提供了可用于生产聚氨酯的系统的示意说明。

[0068] 图15描绘包含二氧化碳电解器的系统,该电解器配置为生产一氧化碳和氢用于在生产草酸中使用。

[0069] 图16说明配置为由电解器生产的一氧化碳生产草酸的系统。

[0070] 图17A描绘包含二氧化碳电解器、金属甲酸盐生产反应器和草酸形成反应器的系统。

[0071] 图17B描述使用来自二氧化碳电解器的一氧化碳生产草酸的方法和一些相关部件。

[0072] 图18描绘包含二氧化碳电解器的系统,该电解器配置为生产一氧化碳和氢用于在生产草酸中使用。

[0073] 图19描绘用于验证含有二氧化碳和可能的其他组分(例如氢)的一氧化碳料流的系统。

[0074] 图20说明具有低温预处理子系统和吸附剂后处理子系统的混合一氧化碳纯化系统。

[0075] 图21A说明具有上游直接空气捕获(DAC)单元和下游DAC单元的系统,该上游直接空气捕获(DAC)单元配置为从空气浓缩二氧化碳,该下游DAC单元配置为从二氧化碳电解器的产物气体去除未反应的CO_2。

[0076] 图21B说明具有DAC单元的系统,该单元配置为从空气捕获二氧化碳并分离未反应的二氧化碳与电解器的产物气体。

[0077] 图22A描绘将碳氧化物还原电解器耦合到电网或其他电能来源的系统。

[0078] 图22B和22C描绘采用碳氧化物电解器的电网管理系统的另外实例。

[0079] 图23A描绘通过处理二氧化碳电解器输出以从含二氧化碳的料流首先去除一氧化碳并然后去除氢来用于生产氢和一氧化碳的混合物的系统。

[0080] 图23B描绘通过处理二氧化碳电解器输出以直接去除二氧化碳来用于生产氢和一氧化碳的混合物的系统。

[0081] 图23C描绘通过处理二氧化碳电解器输出以首先去除一氧化碳然并然后从含二氧化碳的料流去除氢来用于生产氢和一氧化碳的混合物的系统。

[0082] 图23D描绘通过处理二氧化碳电解器输出以直接去除二氧化碳来用于生产氢和一氧化碳的混合物的系统。

[0083] 图24A-24D描绘四个集成系统,每个系统都采用二氧化碳电解器和二氧化碳捕获单元(例如DAC),并配置为将多余的热从电解器转移到二氧化碳捕获单元。

[0084] 描述

[0085] 优选实施方案的以下描述不意图将公开内容限制于这些实施方案,而是使本领域技术人员能够制造并使用本公开内容。

[0086] 1.综述

[0087] 用于二氧化碳反应器控制的系统和/或方法可配置为控制反应器生产的各方面,例如与反应器产物的数量、浓度和/或比率有关的方面。电化学碳氧化物还原槽可与各种其

他化学处理系统(例如化学反应器、化学分离单元、纯化单元等)中任何以及相关的传感和/或控制系统集成。集成系统可采用电化学碳氧化物还原槽和设置在电化学碳氧化物还原槽上游、下游或并联的另一个化学处理系统。

[0088] 碳氧化物反应物的例子包括二氧化碳和一氧化碳,典型地但不必处于气态形式。碳氧化物反应物的其他实例包括碳酸根离子和化合物,和碳酸氢根离子和化合物。

[0089] 用于二氧化碳反应器控制的典型系统和方法集中于与一氧化碳(CO)和/或其它含碳产物(CCP)(例如含碳物质(CCS))的生产相关的方面的最大化,例如最大化或调节CO与其它反应器产物的比率(例如,CO:H_2比率)、CO浓度和/或总CO输出或输出速率。

[0090] 然而,对于一些应用,简单地最大化方面值可为不期望的,而对这些方面的任意控制(例如动态或选择性方面控制以满足目标方面值范围内的值)而不是简单的最大化可为有益的。例如,可期望选择性地控制反应器产物的CO:H_2比(例如能够在给定系统和/或方法可能的最高CO:H_2比到低至大约1:3CO:H_2或更低的范围内任意控制,)。使用这样的控制,可更有效地使用反应器输出(例如,其中反应器输出直接加料至后续输入)用于例如通过费-托方法生产液态烃(例如,控制反应器以生产大约1:2CO:H_2输出比)、化学合成方法和/或气体(例如合成气)发酵方法(例如生物反应器)等应用。

[0091] 2.系统

[0092] 系统可包括二氧化碳反应器,例如从包括二氧化碳的输入(例如输入料流,例如流体料流)产生含碳产物(例如CO、烷烃、醇等)和/或氢的反应器。图2A-2D中说明实例碳氧化物电解器。反应器可配置为接受气相二氧化碳输入和/或使用气相二氧化碳进行反应(一个或多个)(例如,是气相反应器),但可额外或供选择地接受液相二氧化碳、超临界流体相二氧化碳、固相二氧化碳和/或任何其他合适的二氧化碳输入。虽然本文的讨论关注二氧化碳反应器,但在一些情况下,讨论同样适用于一氧化碳反应器(例如电化学一氧化碳还原反应器)和碳酸盐和/或碳酸氢盐还原反应器。因此,除非另有说明或上下文明确,否则提及二氧化碳反应器应理解为更一般地提及碳氧化物反应器。如所指出的,反应器可为电解器(例如电化学反应器),例如气相聚合物-电解质膜电解器,但可额外或供选择地包括任何其他合适的反应器。

[0093] 反应器可以包括一种或多种:电极(例如阳极、阴极)、催化剂(例如在阴极和/或阳极内和/或与阴极和/或阳极相邻)、气体扩散层(例如与阴极和/或阳极相邻)和/或流场(例如限定在电极和/或气体扩散层内和/或与电极和/或气体扩散层相邻,例如一个或多个通道限定为跨气体扩散层与阴极相对)。在一些实施方案中,反应器包括具有一个或多个聚合物电解质膜(PEM)的膜堆叠体或膜电极组件(MEA),从而提供反应器的阳极和阴极之间的离子连通。在一些实施方案中,反应器包括膜堆叠体,其包括:包括还原催化剂和离子传导聚合物的阴极层;PEM膜(例如双极性膜、单极性膜等;包括一种或多种阴离子导体的膜例如阴离子交换膜(AEM)、包括质子和/或阳离子导体的膜例如质子交换膜、和/或包括任何其他合适的离子传导聚合物的膜;包括一个或多个缓冲层的膜等);和包括氧化催化剂和离子传导聚合物的阳极层。每个层的离子传导聚合物可为相同或不同的离子传导聚合物。

[0094] 在一些实施方案中,催化剂中的一种或多种(例如还原催化剂、氧化催化剂)可包括催化剂颗粒(例如限定颗粒的多孔网络),例如纳米颗粒。催化剂中的一种或多种可额外或供选择地包括一种或多种聚合物电解质,任选其中聚合物电解质与催化剂纳米颗粒混合

(例如布置在多孔网络内,例如加载到由多孔网络限定的开放区域中)。催化剂纳米颗粒可限定一种或多种特征尺寸(例如平均尺寸、中值尺寸、最小尺寸、最大尺寸、颗粒尺寸分布的特定百分位数的尺寸等),和/或多孔网络可限定孔隙率(例如网络内的空白空间的分数)、密度、迂回度(例如每层厚度、面积和/或体积的特征路径长度,例如穿过空白空间的路径或沿着互连颗粒的路径等),和/或任何其他合适的多孔网络度量。

[0095] 在一些配置中,双极性MEA具有以下堆叠排列:阴极层/阴极缓冲层(阴离子传导层)/阳离子传导层(其可以是PEM)/阳极层。在一些实施方式中,双极性MEA具有含阴离子传导聚合物的阴极层和/或含阳离子传导层的阳极层。在一些实施方式中,双极性MEA具有在阳离子传导层和阳极层之间的阳极缓冲层,其可含有阳离子传导材料。

[0096] 在一些配置中,双极性MEA具有以下堆叠排列:阴极层/阳离子传导层(其可以是PEM)/阴离子传导层/阳极层。在一些应用中,在用于还原碳酸盐和/或碳酸氢盐原料例如碳酸盐和/或碳酸氢盐的水溶液的系统中配置具有这种排列的双极性MEA。

[0097] 在一些配置中,MEA具有以下堆叠排列:阴极层/阴离子传导层/阳极层。在一些实施方式中,这种MEA在阴极层和阳极层之间没有阳离子传导层。在一些应用中,在还原一氧化碳原料的系统中配置在阳极和阴极之间仅含有阴离子传导材料的MEA。

[0098] 在一个实例(“反应器配置A”)中,该系统包括:碳纤维纸气体扩散层(例如Sigracet 39BC);催化剂层,包括Vulcan碳上大约20重量%的大约4nm金颗粒和阴离子传导聚合物(例如Fumasep FAA-3);双极PEM;和流场例如单、双、三或四重蜿蜒流场或交错流场。在具体实例中,电极定义大约25cm^2的面积,但可额外或供选择地定义任何其他合适的面积。

[0099] 在一些实施方案中,反应器包括一个或多个元件,例如2017年5月3日提交的且题目为“Reactor wi th Advanced Archi tecture for the Electrochemical React ion of CO_2,CO and Other Chemical Compounds”的美国专利申请序列号15/586,18中所述,其通过引用以其全部并入本文。然而,反应器可额外或供选择地包括以任何合适的布置的任何其他合适的元件。

[0100] 以下在2017年5月3日提交的美国专利申请公布号2017/0321334和2019年11月25日提交的美国临时专利申请号62/939,960中提供关于系统和/或方法的任选实施方案和/或要素的额外信息,其通过引用以其全部并入本文。

[0101] 碳氧化物还原反应器可包含多于一个槽或MEA。多个槽或MEA可排列成组,彼此串联和/或并联电连接。除非另外表明,本文所有提及碳氧化物还原反应器、碳氧化物电解器等均包括单槽电解器和多槽电解器组。

[0102] 碳氧化物还原反应器可从各种来源获得碳氧化物。如提到的,碳氧化物反应物的实例包括二氧化碳、一氧化碳、碳酸盐和/或碳酸氢盐。在一些实施方案中,碳酸盐或碳酸氢盐以水溶液(例如碳酸氢钾水溶液)的形式提供,其可运送到还原槽的阴极。碳酸盐和碳酸氢盐可从各种来源(例如矿物)和/或通过各种反应(例如二氧化碳与氢氧化物反应)获得。

[0103] 系统可任选包括上游二氧化碳输入源,其连接到本公开内容的二氧化碳反应器的输入,包括以下中的一个或多个:沼气生产系统;乙醇发酵系统例如玉米乙醇生产系统、啤酒生产系统、葡萄酒生产系统;天然气处理系统;水泥生产系统;能够生产高炉气的高炉系统例如钢铁高炉系统;焦炭气生产系统;发电厂系统例如石油发电厂系统、天然气发电厂系

统、煤发电厂系统;石油精炼系统;乙烯生产系统;氨生产系统;氢气生产系统例如水煤气转换系统;天然气加工厂(例如Benfield加工);环氧乙烷生产系统;铝冶炼系统;液化天然气(LNG)生产系统;固体原料气化器(例如城市固体废物、生物质或煤原料);重整器(例如,蒸汽甲烷重整器、自热重整器);进行Boudouard反应的系统;二氧化碳直接空气捕获(DAC)方法;行星或卫星的大气(例如火星大气)、卫星的土壤(例如地球的卫星的土壤)和/或任何其他能够产生二氧化碳的系统。上游二氧化碳来源可直接连接到本公开内容的二氧化碳反应器的输入(例如用作输入,例如通过阴极流场和/或气体扩散层连接到还原催化剂等),或供选择地上游来源可连接到纯化系统;气体压缩系统;或以任意顺序的纯化系统和气体压缩系统;其然后连接到本公开内容的二氧化碳系统的输入。可使用多个纯化和/或气体压缩系统(例如洗涤器等)。

[0104] 作为碳氧化物还原反应器输入而提供的二氧化碳、一氧化碳或碳酸盐可根据反应器的构造和运行条件具有一系列浓度。在一些实施方案中,提供至二氧化碳还原反应器的二氧化碳具有至少约20摩尔百分比、或至少约40摩尔百分比、或至少约75摩尔百分比、或至少约90摩尔百分比的浓度。在一些实施方案中,向二氧化碳还原反应器提供的二氧化碳具有约40至60摩尔百分比的浓度。

[0105] 电解碳氧化物还原反应器的上游水来源可来自各种来源中的任何并处于各种形式,例如纯化自来水、纯化海水、直接空气捕获水(任选捕获二氧化碳)的副产物、也可产生二氧化碳原料的燃烧过程、燃料电池副产物等。

[0106] 系统可包括下游系统的输入,所述下游系统的输入能够转化来自本公开内容的二氧化碳反应器的化学输出,与本公开内容的二氧化碳反应器的输出连接。作为实例,本公开内容的下游系统可包括以下的一个或多个:生物反应器系统;费-托系统;厌氧发酵系统;有氧发酵系统、合成气发酵系统;酮和/或聚酮生产系统;甲酸盐生产系统;甲酸酯生产系统;甲酰胺生产系统;加氢甲酰化系统;甲醇合成系统;乙烯聚合系统;光气生产系统、异氰酸酯生产系统、聚合物(例如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚氨酯)生产系统、单乙二醇生产系统、聚乙二醇生产系统和草酸生产系统,和/或能够转化来自碳氧化物还原反应器的化学输出的任何其他系统。本公开内容的二氧化碳反应器输出可直接连接(例如,通过阴极流场和/或气体扩散层)至下游系统,和/或二氧化碳反应器输出可连接到纯化系统;气体压缩系统;或以任意顺序的纯化系统和气体压缩系统二者;其然后任选地连接到下游系统的输入。可使用多个纯化系统和/或气体压缩系统。

[0107] 下游系统除了其他产物输出外,还可产生二氧化碳输出。系统还可包括下游系统的含二氧化碳输出和二氧化碳反应器的输入之间的连接。下游系统的含二氧化碳输出可直接连接到二氧化碳反应器的输入,或供选择地下游含二氧化碳输出可连接到纯化系统;气体压缩系统;或以任意顺序的纯化系统和气体压缩系统二者;其然后连接到本公开内容的二氧化碳反应器的输入。可使用多个纯化系统和/或气体压缩系统。

[0108] 二氧化碳反应器可生产一系列产物(例如甲烷、乙烯、一氧化碳(CO)、氢分子(H_2)、乙醇、甲酸盐、甲酸、乙酸盐、乙酸、丙醇、丁醇、乙烷、甲醇),这些产物可用于下游系统和方法。不同的二氧化碳反应器(例如,包括不同的层堆叠体、催化剂和/或催化剂层、PEM、流场、气体扩散层、电池压缩配置和/或任何其他合适的方面等)可用于实现不同的还原产物(例如产物组合物,例如HCR);然而,不同的还原产物可额外或供选择地通过调节操作参数来实

现,和/或以其他方式实现。许多可能的下游系统和方法释放CO_2(实例包括甲烷的生物利用、甲酸或甲酸盐的生物利用、乙酸或乙酸盐的生物利用、费-托方法和甲醇合成)。在许多这些情况下,可使用适合特定应用的适当大小的二氧化碳再循环系统,以将来自下游系统输出的CO_2返回到本公开内容的二氧化碳反应器的输入,以提高整个过程的碳效率。

[0109] 系统还可包括连接到二氧化碳反应器的电能来源,该电能来源包含以下的一个或多个:太阳能发电系统;风能发电系统;地热发电系统;化石燃料发电系统;或任何其他能够发电的系统。

[0110] 可采用一种系统来以化学能的形式存储电能。例如,电力生产商可在非高峰使用期间产生过量的电力。含有碳氧化物还原反应器的系统能够快速响应消耗过量电力的需求。它们不需要预热即可运行,并且它们可在通电和断电状态之间循环,而没有二氧化碳反应器的劣化。快速响应电力使用需求的能力使系统与间歇性电源(例如太阳能发电系统和风能发电系统)运行良好。

[0111] 系统的实施方案可包括上游生物反应器、二氧化碳反应器和间歇性电能来源。当可从太阳能、风能、低非高峰需求或其他来源获得电力时,可使用电力可用性检测器来启动二氧化碳反应器。另外,该系统可通过例如升高上游生物反应器的温度和增加流向上游生物反应器的营养物来提高上游生物反应器的输出。对于其他上游二氧化碳来源,可根据需要使用其他方法来增加二氧化碳流动至本公开内容的二氧化碳反应器的输入。

[0112] 本文公开的任何系统均可包括部件(例如传感器、系统等),以测量连接到二氧化碳反应器的系统中的条件、输出和输入。这样的部件可包括化学性质测量系统,例如气体色谱仪、质谱仪、红外光谱仪、可见光光谱仪和/或紫外光光谱仪;温度检测器;流速测量传感器;电力可用性检测器;和/或任何其他监测系统。监测系统可监测输入和/或输出料流的参数、输入和/或输出料流的组分的参数(例如杂质浓度、二氧化碳浓度、产物浓度等),和/或监测料流的任何其他合适参数(一种或多种)。

[0113] 本文公开的任何系统均可包括用于响应与二氧化碳反应器连接的系统中所测量条件的部件。这样的部件可包括用于调节流速、温度、功耗或其他系统参数的系统。系统可包括一个或多个二氧化碳反应器。然而,系统可额外或供选择地包括以任何合适的布置的任何其他合适的元件。在各个实施方案中,一个或多个监测或传感部件与控制系统结合使用,控制系统包括具有适当编程或构建的逻辑的控制器(例如,处理器和存储器),用于确定应修改一个或多个操作条件并使这样的操作条件(一个或多个)被修改。可采用前馈和/或反馈控制系统。

[0114] 3.方法

[0115] 方法可使用以上描述的任何部件(包括电化学碳氧化物还原反应器)来实施,但可额外或供选择地使用任何其他合适的系统(一种或多种)来实施。方法任选包括在受控工艺条件下运行反应器(例如,如下文进一步详细描述的)以产生期望比率(例如分子氢与CCP比率(HCR)和/或CCP与分子氢比率)的期望输出(例如CO、H_2等),和/或改变工艺条件以改变输出和/或输出比率(例如,如图1中示出)。

[0116] 运行反应器可包括:提供一种或多种输入(例如气体、液体、固体等),例如二氧化碳、一氧化碳、碳氧化物来源(例如废气)和/或水;使所有或部分输入发生反应(例如,通过横跨装置电极施加电压),从而产生产物;和/或从反应器去除产物(例如作为输出气体料

流)。这样的反应可包括,例如,还原二氧化碳和/或水以产生产物,例如CO(和/或其他CCP,例如甲酸、甲醇、乙二醛、甲烷、乙酸、乙醇醛、乙二醇、乙醛、乙醇、乙烯、羟基丙酮、丙酮、烯丙醇、丙醛、正丙醇等)和/或H_2。然而,运行反应器可额外或供选择地包括使任何其他合适的反应发生,和/或可额外或供选择地包括以任何合适的方式进行的任何其他合适的要素。

[0117] 方法可包括控制系统以实现一组期望的工艺条件(例如方面),例如已知导致期望输出度量值(例如,期望的CCP:H_2比,例如CO:H_2比)的工艺条件。方法可额外或供选择地包括改变工艺条件,例如基于实际输出和期望输出之间的差异(例如,减小或消除差异)。例如,方法可包括:施加一组初始工艺条件;监测一个或多个输出度量(例如CCP:H_2比);确定输出度量与目标输出度量不同(例如,大于或小于目标);改变一个或多个工艺条件以减小输出度量差异(例如,减小或增加工艺条件值,例如输出度量与不断增加的工艺条件值一起增加或减少的条件);和任选继续监测输出度量和/或改变工艺条件(例如,基于输出度量实施工艺条件的闭环控制)。

[0118] 方法可任选包括确定目标输出度量(一个或多个),其用于确定目标参数(一个或多个)或方面(一个或多个)(例如,用于给定应用或下游系统的关键参数)。对于给定方法可选择一个或多个目标输出度量。目标输出度量可为:与应用(例如,以上描述的应用例如费-托合成)相关的(例如预先确定的、决定的等);随机选择的;经验确定的(例如,通过迭代测试和监测下游应用性能);优化的(例如,基于下游应用操作参数、反应器操作参数等);由用户指定的;和/或以其他方式确定的输出度量。

[0119] 方法可任选包括确定目标输出度量的目标值,其作用是确定目标值(从一系列值中)。在一些变化中,目标值可为最大值或最小值(例如,实际可实现的最大或最小值、理论最大值或最小值等)。然而,目标值可额外或供选择地不是极值(例如,可为最大值和最小值之间的中间值或值范围)。目标值可为:与应用相关(例如预定的、预关联的);随机选择的;经验确定的(例如,通过迭代目标值选择、下游应用性能的监测和基于应用性能的目标值调节);优化的(例如,基于下游应用操作参数、反应器操作参数等);或以其他方式确定的值。然而,目标值可为任何其他合适的值,并且可以任何合适的方式确定。

[0120] 在一些条件下,方法可实现二氧化碳转化率(例如CO部分收率)大于95%(例如直至100%),例如其中在这样的条件下运行的系统可实现至少阈值转化率度量。然而,方法可额外或供选择地包括实现二氧化碳转化率大于50%、60%、70%、80%、90%;在10%-100%之间,例如10-40、30-50、40-60、50-70、60-75、70-85、80-95、90-95、92-98和/或95-100%;和/或任何其他合适的二氧化碳转化率。

[0121] 方法任选包括提供反应器产物(或它们的子集)至产物的下游消费者(例如如以上描述,例如关于反应器输出的应用;例如以下描述,例如在实施例部分中等)。方法可任选包括在生产反应器产物之后改变反应器产物(例如在将改变的产物供给至下游消费者之前等)。改变反应器产物可任选地包括纯化产物(例如从反应器输出料流去除杂质例如SO_x和/或NO_x)。改变反应器产物可额外或供选择地包括将额外的气体(和/或其他物质)混合到反应器输出料流(和/或输入料流)中,例如以实现期望的输出度量。在一个变体中,如果反应器输出物的CO:H_2比率与期望值不同,则可通过将反应器输出物与其他气体(例如基本上纯的CO和/或H_2;CO和H_2的另一混合物,例如之前生产和储存的反应器输出物、第二反应器的输出物、其他系统的输出物和/或废气等)混合来调节该比率。例如,可(例如,在反应器生产期

间连续)监测输出料流(和/或反应器中任何其他部分的气体)的CO:H_2比率,并且通过混入其他气体(例如添加CO和/或富含CO的混合物以增加比率,添加H_2和/或富含H_2的混合物以降低比率)来补偿与期望值的偏差。这个实例还可包括改变工艺条件以便校正反应器输出(例如,如以上关于闭环控制描述)。在第二变体中,其中外部气体供应(例如一个或多个其他系统(例如钢厂)的输出和/或废气)被供给下游消费者(例如气体发酵罐),反应器产物用于改变外部气体供应的CCP:H_2比率(例如CO:H_2比率)(例如,如果外部气体供应的CCP:H_2比率与期望值不同,则混入反应器产物以实现期望值)。例如,基于外部气体供应与期望值的偏差,可控制工艺条件以改变反应器产物的CO:H_2比(例如,响应于CO贫乏的外部气体供应而增加该比,响应于富含CO的外部气体供应而降低该比),和/或可控制混入外部气体供应的反应器产物的数量(例如,以实现期望值)。但是,可额外或供选择地以任何其他合适的方式改变反应器输出料流,或者可在不改变的情况下使用反应器输出料流。

[0122] 在一些实例中,该方法包括确定与系统的一个或多个上游和/或下游元件(例如下游反应器、上游输入等)相关的一个或多个度量(例如操作度量)。这样的操作度量可包括例如:反应器条件,例如温度、压力等;下游反应器和/或上游来源输出度量,例如输出量、组成、纯度等;与下游反应器(一个或多个)的其他输入相关的度量,例如输入量、组成、纯度等;反应器效率度量;和/或任何其他合适的度量。在这样的实例中,方法可包括基于度量改变二氧化碳反应器操作(例如,改进和/或维持下游反应器的操作;改进和/或维持二氧化碳反应器的操作,例如以适应上游来源的改变;改进和/或维持目标输出度量,例如HCR或还原产物浓度,例如给定的不同二氧化碳来源等),例如通过改变二氧化碳反应器输出的HCR。然而,方法可额外或供选择地包括确定任何其他合适的度量和/或以任何其他合适的方式行动(例如,基于该度量)。

[0123] 4.工艺条件

[0124] 工艺条件可包括例如输入二氧化碳流速和/或压力、输入气体水合、电流密度、电压(例如维持在约1.5V和3V之间,额外或供选择地在小于约1.5V、在约2V-2.5V之间、在约2V-4V之间、大于约4V和/或任何其他合适电压(一个或多个)下操作)和/或温度。工艺条件可额外或供选择地包括系统配置,例如气体扩散层方面、催化剂方面、流场方面和/或PEM方面。然而,可控制任何其他合适的工艺条件或以任何其他合适的工艺条件为目标。工艺条件可为不受控制的(例如,由上游系统决定),受控制的以满足目标值(例如,其中目标值可基于接收反应器输出的应用、瞬时或预期的反应器操作参数确定或以其他方式确定)或以其他方式确定。

[0125] 工艺条件可包括大于大气压(例如在阈值压力范围内和/或大于阈值压力范围,例如约1-5、约5-10、约10-20、约20-50、约50-100、约100-300、约300-1000、约1-10、约5-50、约10-100、约20-500和/或大于约1000atm、约14-50、约50-150、约100-300、约200-500、约500-1000、约750-1500、约1000-3000、约3000-10,000、约10,000-20,000和/或大于约20,000psi等)的压力(例如,输入气体压力、反应器压力等)和/或大于气相电解器以外的电解器中典型地可行的压力,但可额外或供选择地包括压力基本等于1个大气压、小于约1个大气压和/或任何其他合适压力。工艺条件可包括高于典型室温(例如,在阈值温度范围内和/或大于阈值温度范围,例如约25-50、约40-60、约50-100、约50-75、约70-100和/或大于约100℃等)的温度(例如反应器温度)和/或大于除了气相电解器的电解器中典型地可行的温度,但可

额外或供选择地包括基本等于室温(例如约20-30℃)、小于室温和/或任何其他合适温度的温度。然而,工艺条件可额外或供选择地包括任何其他合适的工艺条件。

[0126] 较高的二氧化碳流速可导致CCP例如CO的产量增加(例如,由于用于还原的二氧化碳可用性更大),并因此导致CCP:H_2比率增加(并相应地,较低的二氧化碳流速可导致CCP产量和CCP:H_2比率降低)。在一些实施方案中,较高的二氧化碳流速还可导致二氧化碳转化效率降低,从而用未反应的二氧化碳稀释输出料流(例如合成气输出)。例如,二氧化碳流速(例如在反应器入口处测量)可维持在约0.1-1000sccm/cm^2(例如约0.1-1、约1-10、约10-100和/或约100-1000sccm/cm^2)的范围内的一个或多个值。

[0127] 在基于输入气体流速的控制的第一具体实例中,使用具有三重蜿蜒流场的反应器配置A,反应器压力基本维持在120ps i,电流密度基本维持在500mA/cm^2,和反应器温度基本维持在30℃。在这个具体实例中,以各种流速输入基本纯的二氧化碳气体,其中输入料流速(例如,在反应器入口处测量)分别为12sccm/cm^2、20sccm/cm^2和40sccm/cm^2,导致分别大约1:1、2:1.1和4:1的CO:H_2比。

[0128] 在基于输入气体流速的控制的第二具体实例中,使用具有蜿蜒流场的反应器配置A,反应器压力基本维持在130ps i,和电流密度基本维持在500mA/cm^2。在这个具体实例中,以40sccm/cm^2流速输入的基本纯的二氧化碳气体导致大约8:2的CO:H_2比,而12sccm/cm^2流速导致大约1:1比率。

[0129] 较高的二氧化碳压力可导致CCP部分收率和/或CCP:H_2比增加(并相应地,较低的二氧化碳压力可导致CCP分数收率和/或CCP:H_2比降低)。首先,增加二氧化碳压力可导致二氧化碳更多地可用于还原,从而增加CCP的总产量。其次,催化剂处的较高压力可减少水进入催化剂(例如从阴极),从而降低可用于还原的水量,这可直接增加CCP:H_2比和/或可减少对催化剂反应位点和/或反应能量的竞争(例如,从而有利于二氧化碳的还原)。因此,在一些实施方案中(例如,其中需要高CCP分数收率和/或CCP:H_2比),可采用高反应器压力(例如大于100ps i,至多但不大于二氧化碳相变压力,例如1070ps i的临界压力等)。例如,反应器压力可维持在约1-1100ps i的范围内的一个或多个值(例如,约1-10、约10-100、约100-300、约200-600、和/或约500-1100ps i),和/或在任何其他合适的压力下。

[0130] 在基于反应器压力控制的具体实例中,使用具有单一蜿蜒流场的反应器配置A,以约100sccm/cm^2输入基本上纯的二氧化碳气体,电流密度基本维持在约150mA/cm^2,和反应器温度基本维持在约20℃。在这个具体实例中,反应器压力基本维持在各种压力下,其中25、50、75和100ps i的反应器压力分别导致大约3:2、2.4:1、3:1和5:1的CO:H_2比率,和分别为大约59%、69%、75%和84%的CO部分收率。

[0131] 增加输入气体水合可导致水还原增加(例如由于更多可用于还原的水),并因此导致CCP:H_2比降低。对于基本纯的二氧化碳输入,只有少量的水到达催化剂(几乎全部来自反应器的阴极侧),导致更高的CCP:H_2比。相比之下,当使用水合输入气体时,来自输入气体的大量水可以到达催化剂并反应。例如,输入气体水合(例如,输入气体中的水蒸气比例)可维持在0%(例如,基本纯的二氧化碳、基本未水合的输入气体)至100%(例如0-1、1-3、3-5、5-7、7-10、10-15、15-25、25-50、50-75和/或75-100%)范围内的一个或多个值。

[0132] 在基于输入气体水合的控制的具体实例中,使用具有单一蜿蜒流场的反应器配置A,电流密度基本维持在50mA/cm^2,反应器压力基本维持在12ps i,和反应器温度基本维持

在20℃。在这个具体实例中,以100sccm/cm^2输入具有不同水合量的二氧化碳气体,其中纯的二氧化碳输入气体导致大约3:2的CO:H_2比,具有12.2%水合的输入气体导致大约1:5.67的CO:H_2比,和中间水合量导致CO:H_2比在这两个值之间。

[0133] 反应器可表现出与电流密度相关的不同CCP和H_2生产状态。在理想反应器中,在低电流密度下,不发生水还原,并且所有电流都用于还原二氧化碳,导致CO生产与电流基本呈线性依赖关系,且基本不生成H_2;然而在较高电流密度下,使用额外电流(例如大于阈值电流,此时基本所有二氧化碳都已被消耗)来还原水,导致H_2生产与额外电流基本呈线性依赖关系,且基本恒定生产CO(例如,如图3A示出)。在许多典型反应器中,这些理想状态被放宽,但仍表现出两种一般状态:在低电流密度状态下,CO生产比H_2生产增加快得多,然后在较高电流密度状态下趋于稳定,而H_2生产增加更快(例如,如图3B示出)。方法可包括通过在广泛电流密度中任何或全部下操作来控制CO和/或H_2的产生(例如控制CO:H_2比率)(例如,在低和/或高电流密度范围内控制反应器操作等)。在一些实施方案中,使用气相输入二氧化碳可实现相对较高的电流密度(然而使用水性二氧化碳的反应器可被限制在数十mA/cm^2或更小的电流密度)。例如,该方法可包括在约1mA/cm^2和100A/cm^2之间的电流密度下(例如约1-75mA/cm^2、约50-100mA/cm^2、约100-200mA/cm^2、约200-500mA/cm^2、约500-1000mA/cm^2、约50-1000mA/cm^2、约0.5-10A/cm^2、约1-2A/cm^2、约2-5A/cm^2、约5-10A/cm^2、约5-100A/cm^2、约10-20A/cm^2、约20-50A/cm^2、约50-100A/cm^2等;在阈值处、大于阈值或低于阈值例如约50mA/cm^2、约65mA/cm^2、约80mA/cm^2、约90mA/cm^2、约100mA/cm^2、约110mA/cm^2、约120mA/cm^2、约130mA/cm^2、约140mA/cm^2、约150mA/cm^2、约200mA/cm^2、约300mA/cm^2、约500mA/cm^2、约700mA/cm^2、约1000mA/cm^2、约1500mA/cm^2等)和/或任何其他合适的电流密度下操作。

[0134] 在一些实施方案中,增加反应器温度可导致CO:H_2比降低(例如,由于来自阴极的水进入增加、水的反应性增加等)。方法可包括将反应器温度控制在操作范围内,例如在最低温度(例如水的凝固温度,例如0℃)和最高温度(例如约40℃、约50℃、约60℃、约75℃等;水的沸腾温度,例如100℃)之间的范围内,以便控制CO:H_2比和/或任何其他合适的输出度量。

[0135] 在基于反应器温度控制的具体实例中,使用具有四重蜿蜒流场的反应器配置A,以70sccm/cm^2输入基本上纯的二氧化碳气体,电流密度基本维持在150mA/cm^2,和反应器压力基本维持在100ps i。在这个具体实例中,反应器温度基本维持在各种温度下,其中26.7、35、38.7和41.9℃的反应器温度分别导致大约1:0.4、2:11:、1.8和1:3的CO:H_2比率。

[0136] 气体扩散层(GDL)的特性可额外或供选择地用于影响CCP和/或H_2生产。例如,GDL疏水性可改变H_2生产(例如,通过影响水输送),其中更亲水的GDL有利于H_2生产(从而降低CCP:H_2比率),而更疏水的GDL抑制H_2生产(从而增加CCP:H_2比率)。其他GDL特性(例如厚度和/或孔尺寸)也可用于改变反应器输出。

[0137] 膜(例如聚合物电解质膜)的特性可额外或供选择地用于影响CCP和/或H_2生产。在实例中,有利于CCP生产的阴离子交换膜可用于实现高CCP:H_2比率,有利于H_2生产的阳离子交换膜可用于实现低CCP:H_2比率,并且表现出各种阴离子和阳离子输送特性(例如迁移率)的混合膜(例如,实现阴离子和阳离子输送)可用于实现各种中间比率(例如,有利于阴离子输送的膜用于较高比率,有利于阳离子输送的膜用于较低比率)。

[0138] 催化剂的特性(例如颗粒大小、催化剂种类等)可额外或供选择地用于影响CCP和/

或H_2生产。例如,较大的催化剂颗粒可导致差的二氧化碳输送,从而抑制CCP生产并降低CCP:H_2比率,然而较小的催化剂颗粒可有利于CCP生产,从而增加比率。具有高周转频率的析氢活性位点(“氢位点”)和具有高周转频率的二氧化碳还原活性位点(“二氧化碳位点”)的相对数量可额外或供选择地取决于催化剂颗粒尺寸:较大的催化剂颗粒通常具有较高的氢位点与二氧化碳位点的比率,有利于H_2生产,然而较小的催化剂颗粒典型地具有较低的比率,有利于CO生产。催化剂类型(例如催化剂种类)可额外或供选择地用于控制反应器输出,例如通过使用一种或多种催化剂材料的混合物,其中第一组催化剂材料(例如金)有利于二氧化碳还原,并且第二组催化剂材料(例如铂)有利于水还原。在实例中,可使用基本纯的金催化剂来实现高的CCP:H_2比,可使用基本纯的铂催化剂来实现低的CCP:H_2比,并且可使用不同组成的金-铂混合物(例如合金化的颗粒、金颗粒和铂颗粒的混合物等)来实现各种中间比(例如,对于较高比,金较多,对于较低比,铂较多)。催化剂可额外或供选择地包括V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Hg、Al、Si、In、Ga、Tl、Pb、Bi、Sb、Te、Sm、Tb、Ce、Nd和/或它们的组合。催化剂可额外或供选择地与一个或多个支撑结构(例如支撑颗粒、支撑基质等)相关联(例如,附着于一个或多个支撑结构、被一个或多个支撑结构支撑、嵌入一个或多个支撑结构、相邻一个或多个支撑结构、与一个或多个支撑结构接触等),支撑结构可为导电支撑结构,例如碳、硼掺杂金刚石和/或氟掺杂氧化锡。然而,催化剂可额外或供选择地包括任何其他合适的材料。

[0139] 在基于催化剂颗粒尺寸控制的具体实例中,使用具有两种催化剂颗粒尺寸的反应器配置A的变化,两者的反应器温度基本维持在30℃,反应器压力基本维持在100ps i,交指形流场,以10sccm/cm^2输入的基本纯的二氧化碳气体,和电流密度基本维持在500mA/cm^2。第一组催化剂颗粒具有4nm的特征尺寸(如标准反应器配置A中的),导致HCR为1:1.6和电压为3.8V。第二组催化剂颗粒具有20nm的特征尺寸,导致HCR为1:2.8和电压为4.2V。

[0140] 反应器槽压缩的特性可额外或供选择地用于影响CCP和/或H_2生产。在基于反应器槽压缩的控制的具体实例中,反应器配置A使用两种不同的垫片厚度(导致垫片厚度越大,压缩越大),两者的反应器温度基本维持在30℃,反应器压力基本维持在100ps i,三重蜿蜒流场,以40sccm/cm^2输入的基本纯的二氧化碳气体,和电流密度基本维持在500mA/cm^2。第一垫片为0.012英寸厚,导致HCR为1:4和电压为3.6V。第二垫片为0.010英寸厚,导致HCR为1:1和电压为3.8V。

[0141] 流场的特性可额外或供选择地用于影响CCP和/或H_2生产。在基于流场特性的控制的第一具体实例中,在两组不同的工艺条件下使用反应器配置A,两者的反应器温度基本维持在30℃,和反应器压力基本维持在120ps i。在第一组条件中,使用交指形流场,以10sccm/cm^2输入基本上纯的二氧化碳气体,和电流密度基本维持在160mA/cm^2,导致1.6:1的CO:H_2比。在第二组条件中,使用四重蜿蜒流场,以40sccm/cm^2输入基本上纯的二氧化碳气体,和电流密度基本维持在120mA/cm^2,导致18.5:1的CO:H_2比。

[0142] 在基于流场特性控制的第二具体实例中,在两组不同的工艺条件下使用反应器配置A,两者反应器温度基本维持在30℃,反应器压力基本维持在100ps i,以40sccm/cm^2输入的基本纯的二氧化碳气体,和电流密度基本维持在500mA/cm^2。在第一组条件中,使用交指形流场,和基本维持3.6V的电压,导致1.6:1的CO:H_2比。在第二组条件中,使用三重蜿蜒流场,和基本维持3.8V的电压,导致10.1:1的CO:H_2比。

[0143] 然而,可额外或供选择地采用任何其他合适的流场来控制反应器输出,工艺条件可额外或供选择地包括任何其他合适的反应器条件,并且方法可额外或供选择地包括以任何合适的方式控制反应器输出。

[0144] 5.杂质耐受性

[0145] 在一些实施方案中,例如反应器在高压下运行和/或催化剂保持在低压(例如,相对于阳极为负电压)的实施方案中,该系统和/或方法可实现对杂质和/或稀释二氧化碳输入的高耐受性(例如,与其他二氧化碳反应器相比),例如对反应器输入(一个或多个)中的杂质中毒和/或对被例如甲烷、CO、O_2和/或N_2等物质稀释的输入的耐受性。例如,方法可包括确定目标工艺条件(例如反应器配置,例如PEM类型、高目标反应器压力等)以实现杂质和/或稀释输入耐受性(例如,始终选择这样的工艺条件;响应于反应器输入的当前和/或预期状态(例如不纯和/或稀释状态)选择这样的工艺条件;等)。这些杂质可包括典型地存在于反应器输入料流中的物质(例如煤和/或天然气燃烧的产物,例如来自燃煤或天然气发电厂的输出),例如SO_x和/或NO_x,和/或可包括任何其他杂质,例如氨、硫化氢和汞。在一个实例中,该系统和/或方法能够有效地使用包括至多4%CO、6%O_2、10%N_2、800ppmNO_x和/或100ppmSO_x的输入料流,其中CO、O_2和N_2杂质的总和例如不大于10%。

[0146] 在稀释输入耐受性的具体实例中,使用具有单个蛇形流场的反应器配置A,电流密度基本维持在160mA/cm^2,反应器压力基本维持在110ps i,反应器温度基本维持在20℃,并且以200sccm/cm^2输入具有各种甲烷或氮气稀释水平的含二氧化碳气体。在这个具体实例中,反应器性能高度耐受甲烷稀释度高达至少50%的甲烷,其中0%、25%和50%的甲烷浓度导致CO:H_2比率在9.5:1和8.5:1之间,和CO部分收率大于90%。使用75%甲烷时观察到更显著的性能下降,CO部分收率降低至大约84%。在这个具体实例中,观察到了对氮稀释的类似耐受性,其中0%、25%、50%和75%的氮浓度导致CO:H_2比率在9:1和8:1之间,而高达50%的氮浓度导致CO部分收率大于85%(75%的氮浓度导致CO部分收率为大约81%)。

[0147] 在杂质耐受性的具体实例中,使用具有单个蛇形流场的反应器配置A,电流密度基本维持在150mA/cm^2,反应器压力基本维持在100ps i,反应器温度基本维持在20℃和25℃之间,并且以100sccm/cm^2输入具有各种杂质的含二氧化碳气体。在这个具体实例中,将各种杂质条件下的反应器输出度量(例如CO部分收率)与相同条件下但使用基本无杂质的二氧化碳输入的基线反应器性能进行比较。在这个具体实例中,对于4%或更小的CO浓度、对于800ppm或更小的NO_x浓度、对于120ppm或更小的SO_x浓度或对于6%或更小的氧浓度,显示反应器性能与基线性能没有显著偏差。

[0148] 然而,该系统和/或方法可另外或可替代地表现出对不纯和/或稀释输入的任何适当的耐受性,或者不表现出这样的耐受性。

[0149] 在一些实施方案中,一种或多种杂质通过碳氧化物还原反应器至输出料流,在输出料流它们(a)在另一化学反应器的上游被分离,和/或(b)进入另一化学反应器。在输出料流中的杂质被传送到另一化学反应器的实施方案中,杂质可被其他反应器用于该过程的化学操作。例如,下游生物反应器中的微生物物质可使用硫化氢或其他含硫杂质。

[0150] 6.系统配置选择

[0151] 可基于输出HCR考虑因素,例如基于期望的输出HCR(例如给定一组特定的工艺条件和/或一系列可接受的工艺条件)和/或HCR范围来采用一种或多种系统配置。

[0152] 在一些实施方案中,这包括:在第一反应器(例如电解器,例如气相电解器)处,接受包括碳氧化物的输入,并从输入(例如在第一组工艺条件下)电化学生产第一还原产物(例如包括分子氢和/或第一HCR处除碳氧化物输入之外的一种或多种CCP)。第一反应器设计及其操作条件的选择可包括确定期望的HCR和/或HCR范围(例如,基于下游反应器度量、市场价格度量、效率度量和/或任何其他合适的度量)并基于第一HCR和/或期望的HCR选择系统配置(例如用于第二反应器)(例如,使得第二反应器将或可输出还原产物,其HCR相对于第一HCR更接近期望的HCR,任选基本上在第一组工艺条件下,但额外或供选择地在任何其他合适的工艺条件下)。例如,可选择第二反应器的配置,使得第二反应器在与第一反应器的条件基本相同的条件下(例如,在第一组工艺条件下接受输入时)将从输入产生第二还原产物,其中第二还原产物包括分子氢和与第一还原产物相同的CCS(例如,包括第一还原产物中存在的基本上所有物质),其中第二还原产物限定与第一HCR基本不同的第二HCR,其中第二HCR可比第一HCR更接近期望的HCR。对于该实例和/或本文描述的任何其他实施方案,第一HCR和第二HCR之间的基本差异可包括第二HCR:比第一HCR更接近期望的HCR;与第一HCR不同(例如大于或小于第一HCR)至少1%、5%、10%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、0.5-5%、2-10%、5-25%、20-50%、40-80%和/或75-100%;和/或以其他方式与第一HCR不同。

[0153] 在一些实施方案中,选择系统配置可包括选择PEM的一个或多个方面,例如改变输出HCR。这种选择可包括选择膜组成(例如不同的聚合物种类)和/或显微组织、选择膜层厚度和/或选择PEM的任何其他合适方面。在一些实例中,这样的选择包括选择阴离子交换膜和/或质子交换膜的厚度(例如,其中具有更多AEM的双极PEM将倾向于产生比具有更多质子交换膜的PEM更低的输出HCR)。在第一具体实例中,选择更薄的AEM(例如,比参考AEM厚度(例如第一反应器AEM的厚度)更薄,比基本对应于最佳CCP生产的优化的AEM厚度更薄等)可导致反应器配置为生产更高的输出HCR,然而选择更厚的AEM(例如,比参考AEM厚度更厚但任选没有优化AEM厚度更厚)可导致反应器配置为生产更低的输出HCR。

[0154] 选择系统配置可额外或供选择地包括选择反应器催化剂(一种或多种)(例如还原催化剂、氧化催化剂)的一个或多个方面,例如以改变输出HCR。在一些变体中,选择反应器催化剂方面可包括选择催化剂层厚度(例如,其中较厚的还原催化剂将倾向于产生较高的HCR)。在一个实例中,选择更厚的还原催化剂层(例如,比参考还原催化剂层厚度例如第一反应器还原催化剂层的厚度更厚,比基本对应于最佳CCP生产的优化还原催化剂层厚度更厚等)可导致反应器配置为产生更高的输出HCR,然而选择更薄的还原催化剂层(例如,比参考还原催化剂层厚度薄但任选没有比优化还原催化剂层厚度更薄)可导致反应器配置为产生更低的输出HCR。

[0155] 选择反应器催化剂方面可额外或供选择地包括(例如,在催化剂层包括催化剂颗粒例如纳米颗粒从而限定多孔网络的实施方案中)选择催化剂孔隙率(例如,其中较多孔隙的还原催化剂网络将倾向于产生较低的HCR)。在一个实例中,选择更少孔隙的还原催化剂网络(例如,比参考还原催化剂更少孔隙例如第一反应器还原催化剂网络的孔隙率,比基本对应于最佳CCP生产的优化还原催化剂更少孔隙等)可导致反应器配置为产生更高的输出HCR,然而选择更多孔隙的还原催化剂(例如,比参考还原催化剂更多孔隙但任选没有比优化还原催化剂更多孔隙)可导致反应器配置为产生更低的输出HCR。

[0156] 选择反应器催化剂方面可额外或供选择地包括(例如,在催化剂层包括催化剂颗粒例如纳米颗粒和一种或多种聚合物电解质的实施方案中,例如其中催化剂颗粒限定含有聚合物电解质和/或混合到包括聚合物电解质的介质中的多孔网络)选择催化剂与聚合物电解质的比率(CPR)(例如,其中更高的还原催化剂CPR将倾向于产生更高的HCR),例如通过选择聚合物电解质加载到多孔还原催化剂网络中的程度。在一个实例中,选择更高还原催化剂CPR(例如,比参考还原催化剂CPR更高的CPR例如第一反应器还原催化剂网络的CPR,比基本对应于最佳CCP生产的优化还原催化剂更高的CPR等)可导致反应器配置为产生更高的输出HCR,然而选择更低CPR还原催化剂(例如,比参考还原催化剂更低的CPR但任选没有比优化还原催化剂CPR更低)可导致反应器配置为产生更低的输出HCR。

[0157] 选择反应器催化剂方面可额外或供选择地包括(例如,在催化剂层包括催化剂颗粒例如纳米颗粒的实施方案中)选择特性催化剂颗粒尺寸(例如,其中更大颗粒尺寸将倾向产生更高的HCR)。在一个实例中,选择更大的还原催化剂颗粒尺寸(例如,大于参考还原催化剂例如第一反应器还原催化剂的颗粒,大于基本对应于最佳CCP生产的优化还原催化剂等)可导致反应器配置为产生更高的输出HCR,然而选择更小的还原催化剂颗粒尺寸(例如,小于参考还原催化剂的颗粒,但例如不小于优化还原催化剂的颗粒)可导致反应器配置为产生更低的输出HCR。然而,方法可额外或供选择地包括选择任何其他合适的反应器催化剂方面。

[0158] 方法可额外或供选择地包括选择反应器槽压缩(例如,其中较低的压缩将倾向于导致较高的HCR,并且较高的压缩将倾向于导致较低的HCR)、流场、和/或系统的任何其他合适的方面。

[0159] 2018年1月22日提交的美国临时申请序列号62/619,996、2018年1月22日提交的美国临时申请序列号62/620,109和2018年1月15日提交的美国临时申请序列号62/685,771,每个通过引用以其全部并入本文。

[0160] 电解器设计和操作条件可针对特定应用进行调整,以生产具有特定组成的阴极输出。在一些实施方式中,可以应用一个或多个通用原则以生产所需的输出料流组成的方式运行。

[0161] 1.限制阴极活性位点处的二氧化碳反应物可用性和/或增加阴极处的电流密度。这些操作条件范围倾向于产生以下结果:(a)最初,在降低二氧化碳反应物可用性和/或增加电流密度时,转化为CO的CO_2分数增加(即,输出料流中的CO:CO_2增加);(b)在某一时刻,当进一步降低二氧化碳反应物的可用性和/或增加电流密度时,氢离子还原反应变得更加明显(即H_2:CO增加)。可以相对小的二氧化碳输入/可用性运行的电解器可具有限制二氧化碳到达电解器阴极上活性位点的气体扩散部件或流场。在一些实施方案中,非交指形的流场设计以及具有长路径(例如在CO_2源和阴极之间的蜿蜒路径)的流场设计导致较高的CO:H_2比率。交指形流场迫使输入气体(碳氧化物)流过气体扩散层,然后在流场上的不同位置离开。非交指形的设计具有用于碳氧化物进料气体流入和流出阴极的长连续路径。入口侧的通道与出口侧的通道被间隔开。在一些实施方案中,相对厚的气体扩散电极限制CO_2向阴极活性位点的质量传输,并因此倾向于增加CO:CO_2和/或H_2:CO的比率。

[0162] 2.使氢离子在阴极处相对更易获得。使氢离子在阴极处相对更易获得可产生具有相对高的H_2:CO比率的阴极产物料流。以提供相对富氢产物的方式配置的电解器可以采用

以下设计：(a)使阴极缺少二氧化碳反应物(如1中所述)，(b)允许相对高通量的氢离子从产生它们的阳极输送至阴极，和/或(c)在相对高的槽温度下运行。可以相对高的氢离子到阴极的通量运行的电解器可在阴极处具有MEA，其具有阳离子传导聚合物和/或混合离子传导聚合物。供选择地或另外地，在包括阴极缓冲层的MEA中，该层被设计为相对薄和/或具有相对高的氢离子传递数。

[0163] 3.使氢离子在阴极处不易获得。使氢离子在阴极处相对更少可产生具有相对高的$CO:H_2$比率的阴极产物料流。以提供相对贫含氢的产物的方式配置的电解器可采用以下设计：(a)对于给定的电流密度向阴极提供过剩的二氧化碳反应物，(b)含有防止氢离子到达阴极的MEA设计，和/或(c)在相对低的槽温度下运行。

[0164] 高CO_2还原产物与CO_2比率操作参数状态

[0165] 在一些实施方案中，电解器配置为生产$CO:CO_2$摩尔比为至少约1:1或至少约1:2或至少约1:3的输出料流，并且当操作时实际产生所述输出料流。高CO输出料流可替代性地表征为具有至少约25摩尔％、或至少约33摩尔％、或至少约50摩尔％的CO浓度。

[0166] 在一些实施方案中，通过以产生以下操作条件中的任一个或任何组合的方式来操作二氧化碳电解器来获得高一氧化碳输出浓度：

[0167] 阴极处至少约300mA/cm2的电流密度，

[0168] 至多约4、或至多约2.5、或至多约1.5的CO_2化学计量流速(如本文其他地方所述)

[0169] 至多约80℃或至多约65的温度，

[0170] 约75至400psig的压力范围，

[0171] 约0.1至50mM碳酸氢盐的阳极水组成，和

[0172] 至少约1的阳极水pH。

[0173] 在一些实施方案中，可通过使用具有以下性质中的任一种或任何组合的二氧化碳电解器来构建电解器以有利于(如本文限定的)高$CO:CO_2$摩尔比或浓度：

[0174] 相对小的纳米颗粒阴极催化剂(例如，具有平均约0.1-15nm的最大尺寸)，

[0175] 金作为阴极催化剂材料，

[0176] 阴极催化剂层厚度为约5-20um，

[0177] 具有微孔层(MPL)的阴极气体扩散层(GDL)，

[0178] 具有以约1-20重量％、或约1-10重量％、或约1-5重量％存在的PTFE的阴极GDL，

[0179] 具有厚度为至少约200um的GDL

[0180] 具有阴离子交换阴极缓冲层的I双极MEA，所述阴离子交换阴极缓冲层具有至少约5um的厚度，和

[0181] 具有平行和/或蜿蜒流动路径的阴极流场。

[0182] 高还原产物(H2+CO)与CO2比率操作参数状态

[0183] 在一些实施方案中，电解器配置为产生并且在操作中实际产生具有至少约2:1或至少约1:2或至少约1:3的$(H_2+CO):CO_2$摩尔比的输出料流。

[0184] 在一些实施方案中，通过以产生以下操作条件中的任一个或任何组合的方式来操作二氧化碳电解器来获得高还原产物输出浓度：

[0185] 至少约300mA/cm2的电流密度，

[0186] 至多约4、或至多约2.5、或至多约1.5的CO_2化学计量流速

[0187] 至多约125℃的温度,

[0188] 至多约800psi的压力,

[0189] 0至约500mM碳酸氢盐的阳极水组成,和

[0190] 约0-15的阳极水pH。

[0191] 在一些实施方案中,可以通过使用具有以下性质中的任一种或任何组合的二氧化碳电解器来构建电解器以有利于(如本文限定的)高($CO+H_2$):CO_2摩尔比或浓度:

[0192] 纳米颗粒阴极催化剂(例如,具有平均约0.1-1000nm的最大尺寸),

[0193] 过渡金属作为阴极催化剂材料,

[0194] 阴极催化剂层厚度为约0.1-100um,

[0195] 具有或没有微孔层(MPL)的阴极气体扩散层,

[0196] 具有约0-70重量%PTFE的GDL,

[0197] 约10-1000um厚的GDL,和

[0198] 具有约0-100um厚的阴离子交换阴极缓冲层的双极MEA。

[0199] 富氢产物料流操作参数状态

[0200] 在一些实施方案中,二氧化碳电解器配置为产生并在操作时实际产生具有至少约1:1的H_2:CO摩尔比的输出料流。

[0201] 在一些实施方案中,通过以产生下列操作条件中的任一种或任何组合的方式来操作二氧化碳电解器来获得这样的富氢输出浓度:

[0202] 至少约300mA/cm2的电流密度,

[0203] 至多约2的向阴极的CO_2传质化学计量流速,

[0204] 至少约65℃或至少约80℃的温度,

[0205] 约75至500psig的压力范围,

[0206] 纯水或至少约50mM碳酸氢盐的阳极水组成,和

[0207] 至多约1的阳极水pH。

[0208] 在一些实施方案中,可通过使用具有下列性质中的任一种或任何组合的二氧化碳电解器来构建电解器以有利于(如本文限定的)富氢摩尔比或浓度:

[0209] 相对大的纳米颗粒阴极催化剂(例如,具有平均至少约80nm的最大尺寸),

[0210] 银、钯、或锌作为阴极催化剂材料,

[0211] 阴极催化剂层厚度为至多约5um或厚度为至少约25um,

[0212] 没有微孔层(MPL)的阴极气体扩散层,

[0213] 没有PTFE存在或具有至少约20重量%PTFE的阴极GDL,

[0214] 阴极GDL的厚度为至多约200um或至少约500um,和

[0215] 具有厚度约0-5um的阴离子交换阴极缓冲层的双极MEA。

[0216] 高还原产物与氢气产物料流操作参数状态

[0217] 在一些实施方案中,二氧化碳电解器配置为产生并且在操作时实际产生具有至少约2:1的CO:H_2摩尔比的输出料流。

[0218] 在一些实施方案中,通过以产生下列操作条件中的任一种或任何组合的方式来操作二氧化碳电解器来获得这样的产物富集的输出浓度:

[0219] 至少约300mA/cm2的阴极处电流密度,

[0220] 至少约1.5、或至少约2.5、或至少约4的向阴极的CO_2传质化学计量流速，

[0221] 至多约80℃的温度，

[0222] 在约75至400ps ig范围内的压力，

[0223] 约0.1mM至50mM碳酸氢盐的阳极水组成，和

[0224] 大于约1的阳极水pH。

[0225] 在一些实施方案中，可以通过使用具有下列性质中的任一种或任何组合的二氧化碳电解器来构建电解器以有利于(本文限定的)产物富集的摩尔比或浓度：

[0226] 相对小的纳米颗粒催化剂(例如，具有平均约0.1-15nm的最大尺寸)，

[0227] 金作为阴极催化剂材料，

[0228] 阴极催化剂层厚度为约5-20um，

[0229] 具有微孔层(MPL)的阴极气体扩散层，

[0230] 具有以约1-20重量％、或约1-10重量％、或约1-5重量％存在的PTFE的阴极GDL，

[0231] 具有至少约200um厚度的阴极GDL，和

[0232] 具有厚度为至少约5um的具有阴离子交换层的双极的MEA。

[0233] 化学计量流速

[0234] 考虑到可至少部分通过传输至槽的电流来确定摩尔流速，摩尔流速可与电流相关。作为实例，输入料流中的碳氧化物的摩尔流速可以按照对于给定电流所预期的每单位反应的流速来限定。本文中，术语“化学计量”流速是指完全利用阴极处的所有电流所需要的反应物碳氧化物的流速的分数或倍数，假设对于给定反应，在阴极处碳氧化物的还原反应是100％有效的。化学计量值为“1”的碳氧化物的流速是在阴极处的给定还原反应中消耗阴极处提供的所有电子所需的流速，并且不多于此。换而言之，化学计量流速是如果给定反应的电流效率为100％，则超过(或低于)可理论反应数量而存在的过多(或短缺)反应物的量。

[0235] 对于在酸性环境中产生一氧化碳的二氧化碳还原反应而言($CO_2+2H^++2e-\rightarrow CO+H_2O$)，化学计量值为1的二氧化碳流速为槽提供的每两摩尔电子提供一摩尔的二氧化碳。换而言之，具有提供2摩尔电子/秒的电流以及提供1摩尔二氧化碳分子/秒的二氧化碳流速的槽的化学计量流速将为1。对于相同的电流和0.5摩尔二氧化碳/秒的流速而言，槽将具有0.5的化学计量流速。并且再一次对于相同的电流但具有1.5摩尔二氧化碳/秒的流速而言，槽将具有1.5的化学计量流速。实现化学计量流速为1所需要的摩尔流速可如下计算：

[0236] 化学计量流速(sccm)＝[60(s/min)*STP下的摩尔气体体积(mL/mol)]/[法拉第常数(C/mol e-)*#e-‘s/摩尔CO_2]*供入电解器的电流的安培数。

[0237] 电流的总安培数可从电流密度、电解器槽的面积和电解器中槽数计算：

[0238] 电流的安培数＝电流密度*电解器槽的面积*槽数

[0239] 在实例中，以500mA/cm^2的电流密度执行CO_2至CO的电化学还原的100cm^2电解器具有50A的总电流，并且该反应需要2摩尔e-/摩尔产生的CO，所以1的化学计量流速为：

[0240] [60*22,413]/[9,6485*2]*50＝348.4sccm

[0241] 在这个实例中，0.5的化学计量流速将为：

[0242] 0.5*348.4＝174.2sccm

[0243] 和2的化学计量流速是：

[0244] 2*348.4＝696.8sccm

[0245] 在由二氧化碳产生乙烯的槽的另一实例中,需要12摩尔的电子将2摩尔的二氧化碳还原为1摩尔的乙烯。对于具有300mA/cm2电流密度的3槽1500cm2电解器而言化学计量流速是:

[0246] [60*22,413]/[96,485*6]*1350＝3,136sccm。

[0247] 2021年11月4日提交的美国临时专利申请号63/263,567中呈现一些电解器设计和操作参数对阴极输出料流中气体的摩尔比的影响的各种实例,其通过引用全部并入本文。

[0248] 在各种实施方案中,在碳氧化物电解器的阳极处生产的氧气用于集成方法。作为实例,电解器产生的氧气可用于部分氧化气化方法、有氧发酵方法、采用氧气去极化电极的电解方法等。在集成方案的一个实例中,具有费-托反应器的系统可采用二氧化碳电解器,其配置为产生合成气作为费-托反应器的输入,并产生氧气作为生物质气化反应器的输入,其也产生合成气用于费-托反应器的输入。

[0249] 7.集成方案

[0250] 以下提供了关于系统和/或方法的任选实施方案和/或要素的附加信息。

[0251] 来自本公开内容的碳氧化物反应器的产物气体可用于一个或多个下游工艺。例如,本公开内容的经配置用于合成气生产的二氧化碳反应器可输出CO、H_2和/或CO_2料流。碳氧化物电解器运行期间产生的热可用于一个或多个需要加热的上游和/或下游工艺。

[0252] 有氧和厌氧发酵

[0253] 该输出料流可供给至生物反应器的输入,其中微生物(例如,自产醇梭菌(Clostridium autoethanogenum)、食一氧化碳梭菌(Clostridium carboxidivorans)、永达尔梭菌(Clostridium ljungdahlii)、拉氏梭菌(Clostridium ragsdalei)、热醋酸梭菌(Clostridium thermoaceticum)、嗜热自养梭菌(Clostridium thermoautotrophicum)、粘液真杆菌(Eubacterium limosum)、产生消化链球菌(Peptostreptococcus productus)、嗜甲基丁酸杆菌(Butyribacterium methylotrophicum)、产乙酸菌、大肠杆菌等)使用CO、H_2和/或CO和CO_2中含有的一些碳的能量来制备一种或多种生物产物(例如乙醇、乙酸、丁醇、丁酸、甲烷等)。未利用的碳可从下游生物反应器的输出释放(例如,作为CO_2,任选连同水蒸气和/或其他挥发性化合物一起)。

[0254] 作为下游生物反应器的输出释放的CO_2可任选地再循环回到本公开内容的二氧化碳反应器的输入(例如,以提高生物产物生产的碳效率、控制二氧化碳反应器操作等)。在一些实施方案中,可期望在CO_2进入(例如重新进入)本公开的二氧化碳反应器之前对其进行处理。例如,可除去水蒸气,可除去任何会抑制二氧化碳反应器功能的挥发性产物,和/或可将CO_2加压到本公开内容的二氧化碳反应器操作所需的水平。离开生物反应器的二氧化碳可接近大气压和/或具有任何其他合适的压力,并且典型的二氧化碳反应器压力可为20psi至800psi、50psi至400psi、100psi至500psi和/或任何其他合适的范围。在一些实例中,通过相分离器和/或干燥剂(例如,相分离器后接干燥剂)除去水蒸气。在一些实例中,挥发性产物通过氧化、吸附到合适的吸附剂上和/或冷凝而除去。CO_2压缩机可用于将CO_2的压力升高到适合二氧化碳反应器的压力。如果二氧化碳反应器能够在低压CO_2下运行,并且不受来自下游生物反应器的CO_2输出料流中的水蒸气或任何挥发性化合物的抑制,则可简化系统以消除不必要的纯化和压缩系统和过程。

[0255] 对于下游生物反应器中的每升培养基,二氧化碳反应器输出的气体流速可期望在约1sccm至1000sccm、或约1sccm至2000sccm、或约10sccm至500sccm的范围或任何其他合适的范围内。对于下游生物反应器中的每升培养基,释放的CO_2可在约1sccm至2000sccm、或约10sccm至1000sccm、或约10sccm至500sccm的范围内或任何其他合适的范围。对于下游生物反应器中的每升培养基,离开生物反应器的输出气体料流中的水蒸气可为以料流体积计约1%-2%、以料流体积计约2%-5%、以料流体积计约5%-10%、以料流体积计约10%-25%、以料流体积计约25%至50%、以料流体积计约50%至90%、和/或任何其他合适的量。离开下游生物反应器的挥发性产物可占小于约0.1%、以料流体积计约小于约0.5%、以料流体积计约小于约1%、以料流体积计约小于约4%和/或任何其他合适的量。

[0256] 一些微生物过程可使用本公开内容的二氧化碳反应器产生的合成气。CO、H_2和任选CO_2的合成气输出料流可用作下游生物反应器的原料,其中微生物过程发生以制备一系列可用的化合物(实例包括乙醇、乙酸、丁醇、丁酸、丙酮、甲烷)。合成气料流本身可不含有下游生物反应器中的微生物生长所需的所有营养物。微生物生长和产生产品可需要向生物反应器添加其他营养物。合适的微生物的实例包括自产醇梭菌、食一氧化碳梭菌、永达尔梭菌、拉氏梭菌、热醋酸梭菌、嗜热自养梭菌、粘液真杆菌、产生消化链球菌、嗜甲基丁酸杆菌、产乙酸菌、大肠杆菌。

[0257] 一种可特别难以引入下游生物反应器的营养物是硫。许多微生物需要硫来进行一些氨基酸合成和酶促过程。本公开内容的耐受硫的二氧化碳反应器可简化向下游生物反应器添加硫(例如,除了向下游生物反应器提供合成气之外)。处于一种或多种含硫物质(SCS)例如H_2S、SO_2和/或其他硫氧化物(SO_x)的形式的硫可存在于加入本公开内容的二氧化碳反应器的输入的CO_2气体中。H_2S可不经改变地通过本公开内容的二氧化碳反应器并与合成气输出料流一起离开。SCS(例如SO_2和/或SO_x)可不经改变地通过和/或它们可转化为一种或多种其他SCS(例如H_2S),并且可与合成气输出流一起输出。然后可将进一步包含硫物质(例如H_2S、SO_2和/或SO_x)的合成气加入下游生物反应器的输入(例如,不需要额外的硫营养物)。硫物质浓度可在约1ppm-10ppm、约5ppm-50ppm、约5ppm-100ppm、约10ppm至200ppm、约20ppm至1000ppm的范围内和/或任何其他合适的范围内。

[0258] 在一些实施方案中,二氧化碳反应器可耦合到一个或多个气体发酵反应器(例如二氧化碳反应器的下游,例如接受二氧化碳反应器的一种或多种产物)。方法可任选包括基于这种耦合控制反应器操作,例如以优化碳效率和/或能量效率。如表1中示出的能量平衡所示,乙酸菌以纯CO作为输入时能量效率最高,并且在许多情况下,对期望的最终产物也表现出最高的选择性。然而,出于许多原因,存在可设计集成电化学气体发酵系统来利用含氢合成气的情况。

[0259] 表1

[0260]

$$6\,CO + 3\,H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + 4\,CO_2 \quad \Delta G^{o'} = -217\ kJ/mol \quad (1)$$

$$3\,CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + CO_2 \quad \Delta G^{o'} = -156.9\ kJ/mol\ (2)$$

$$2\,CO + 4\,H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + H_2O \quad \Delta G^{o'} = -136.8\ kJ/mol\ (3)$$

$$2\,CO_2 + 6\,H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + 3\,H_2O \quad \Delta G^{o'} = -96.7\ kJ/mol \quad (4)$$

[0261] 在下游生物反应器中,使用CO进行大部分或全部电子转移化学反应典型地导致CO_2的产生,这可在生物反应器的输出料流中排出。典型地,随着合成气中氢气比例增加,产

生较少CO_2,并且CO_2副产物可在大于氢气与一氧化碳的某一比例时被化学计量地消除。例如,在气体发酵为乙醇的情况下,小于约1:2的$CO:H_2$比率将典型地导致所有输入碳被掺入乙醇最终产品中。因此,调整本公开内容的二氧化碳反应器输出料流中的$CO:H_2$比率可使操作者通过转向更多H_2生产来优化碳效率(例如最小化CO_2排放)和/或通过转向更高CO生产来优化能效。监视输入成本(例如一天中不同时间的电价或碳利用激励措施)可随时告知最佳操作参数。以这种方式调整生产也可改变输出,例如通过驱使更多的乙醇生产(例如更高的CO)或更多的乙酸盐生产(例如更高的H_2)。监视输出的市场价格可在任何给定时间告知最佳操作参数(例如,其中操作参数是根据市场价格确定的,例如优化产品的市场价格或优化反应器运行的总利润)。

[0262] 然而,系统和/或方法可额外或供选择地包括任何其他合适的元件。

[0263] 由CO_2电解器和有氧发酵反应器组成的系统可用于产生产品例如蛋白质、聚羟基脂肪酸酯、丙酮、异丙醇、乙醇和其他产品。CO_2电解器采用输入CO_2、水和电,并输出氧气体料流和单独的料流,该料流含有一种或多种衍生自CO_2、氢气、未反应的CO_2和水的基于碳的产物。基于碳的产物可为CO、甲烷、乙烯或这些化合物与其他碳质化合物的混合物。

[0264] 氧气和碳产物料流可加入有氧气体发酵系统,该系统含有酵母、大肠杆菌或其他微生物,这些微生物可代谢气体料流中的化合物以制备期望的产物。有氧气体发酵反应器的输出包括含有至少一种典型地处于液相的生物产物的料流,和含有CO_2、水蒸气、气体原料的未代谢组分和发酵过程中产生的其他挥发性化合物例如痕量烃或H_2S的气体料流。该气体料流中的CO_2可以与厌氧发酵过程相同的方式再循环回到CO_2电解器的入口,但如果料流中的O_2浓度大于约5%、1%或0.25%,则可能需要去除O_2。

[0265] 各种微生物代谢途径可用于配置为接收碳氧化物电解器的产物的气体发酵反应器。电解器的设计和操作将与代谢途径(一个或多个)相匹配,并因此与途径(一个或多个)所需的输入相匹配。一个实例途径是Wood-Ljungdahl途径(WLP),其具有一组生化反应,可利用CO、CO_2、甲酸盐、甲醇、H_2和/或其他单碳化合物来制备乙酰辅酶A(Acetyl-CoA)。乙酰辅酶A是一种用作微生物的碳和能量来源的分子。Wood-Ljungdahl途径是在产乙酸微生物例如永达尔梭菌中发现的天然代谢途径,但可将其他微生物(例如大肠杆菌)进行基因工程以具有该途径。微生物可利用乙酰辅酶A来构建细胞团和/或其可用作其他生化途径的起始分子,以制造其他生物产物例如丙酮、乙醇等。利用乙酰辅酶A来制造产品的生化途径可为生物体固有的,或者可通过基因工程添加它们,使得微生物将制备期望的产品。

[0266] 微生物可同时利用多种代谢途径。例如,糖(例如葡萄糖)可在输入WLP的同时,通过糖酵解或非氧化糖酵解途径被微生物代谢。生物分子(例如ATP/ADP、NADH/NAD+)可能在一种代谢途径中生成,并用于另一代谢途径。

[0267] WLP不产生ATP。如果细胞缺乏ATP,它们将有利于从乙酰辅酶A产生乙酸盐。为了产生ATP,细胞可通过基于黄素的电子分叉途径直接利用H_2以产生横跨它们细胞膜的质子浓度梯度。这个梯度可通过ATP合酶驱动ATP产生。当细胞有ATP可用时,则乙酰辅酶A可通过天然或基因工程生化途径转化成一系列期望的产品。气体料流中H_2:CO比率可决定ATP的可用性并决定生物过程的碳效率。

[0268] 在一些实施方案中,采用甲烷和二氧化碳输入的有氧发酵方法产生3-羟基丙酸。在一些实例系统中,碳氧化物电解器配置为向气体发酵反应器提供甲烷和二氧化碳,该反

应器除其他产物外还产生3-羟基丙酸。

[0269] 在另一实例中,二氧化碳电解器配置为生产一氧化碳、二氧化碳和氢气的输出,可将其处理以调整这些气体的比率,然后运送至气体发酵反应器,该反应器另外接收糖(例如葡萄糖)作为输入并使这些组分反应以产生丙酮。

[0270] 图4描绘气体发酵系统401,其包含位于气体发酵生物反应器405上游的碳氧化物还原电解器403和配置为将生物反应器405的输出再循环至电解器403的输入的再循环单元413。

[0271] 如示出,电解器403配置为接收水和碳氧化物(这个实例中为二氧化碳)作为反应物以及电力以驱动阳极和阴极反应。以相对较高的压力(至少大于大气压)提供电解器403的输入。电解器的阳极反应产生氧气,其仅当采用有氧发酵时用作生物反应器405的输入。电解器403阴极侧的输出包括未反应的二氧化碳以及氢气和一种或多种含碳产物,例如一氧化碳和/或甲烷。以相对高的压力提供这些输出。

[0272] 系统401配置为将电解器403的阴极侧输出与任选阳极生产的氧气一起输送至生物反应器405。系统401配置为在运送至生物反应器405之前或期间降低一些或全部电解器产物的压力。在一些实施方案中,系统401包括在电解器403和生物反应器405之间的气体纯化单元(未示出)。气体纯化单元配置为在电解器产物进入生物反应器405之前调节它们的浓度。在一些情况下,纯化单元降低气体料流中二氧化碳的浓度。在一些情况下,纯化单元提高气体料流中一氧化碳的浓度。

[0273] 生物反应器405配置为将输入(任选连同其他输入例如糖一起)转化为期望的生物产物和副产物。在描绘的实例中,副产物相对易挥发或以其他方式与期望产物分离,并因此可传送到再循环单元413。在描绘的实施方案中,系统401配置为以低压将二氧化碳、水蒸气和可能的其他挥发性化合物从生物反应器传递到再循环单元413。

[0274] 再循环单元413包含一个或多个分离或去除单元和二氧化碳压缩机。在描绘的实施方案中,再循环单元413配置为最初接收生物反应器蒸汽输出并将它们传递到水和任选氧气分离单元407。分离单元407的输出可为低压二氧化碳和任选挥发性化合物的混合物。再循环单元413还配置为将二氧化碳和挥发物传递到挥发性化合物去除单元409,该单元去除挥发物并输出低压二氧化碳。再循环单元413还包括二氧化碳压缩机411,该压缩机配置为接收来自去除单元409的低压二氧化碳并将其加压至适合输入至电解器403的水平。

[0275] 在一些实施方案中,再循环单元413包含一个或多个二氧化碳捕获单元,其含有吸附剂,用于在第一阶段捕获二氧化碳,并在第二阶段释放二氧化碳。分离单元409可配置为包括这样的二氧化碳捕获单元或与这样的二氧化碳捕获单元结合工作。这样的捕获单元的实例在本文描述的直接空气捕获单元的描述中提供。

[0276] 在描绘的实施方案中,系统401配置为将加压二氧化碳从再循环单元413输送至电解器403阴极侧入口上游的点,在此处二氧化碳与加压原料二氧化碳混合。

[0277] 在一些实施方案中,根据所进行的生物反应,位于生物反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的富氢产物料流操作参数方案,或(b)如本文所述的高还原产物比氢气产物料流操作参数方案下运行。

[0278] 在各种实施方案中,电解器产生的氧气用于集成方法,例如气化方法中。例如,具有费-托反应费-托反应器的系统可采用电解器,该电解器配置为接收来自烃的部分氧化或

来自生物质气化的二氧化碳输入,其消耗氧气。氧可来自二氧化碳电解器的阳极侧和/或来自空气分离单元。

[0279] 图5描述包括配置为生产合成气的二氧化碳电解器503的系统501。系统501还包括配置为产生合成气的有氧发酵反应器505。系统501还配置为将电解器503的阳极处产生的氧气运送至反应器505。这种氧气可替代通常从供选择来源例如空气分离提供的一些氧气,并因此降低空气分离单元的能量负荷和规模。

[0280] 系统501配置为将电解器503、发酵反应器505和可能的其他来源产生的合成气运送至下游气化单元或部分氧化单元507。系统501可配置为将一些废二氧化碳从单元507运送至电解器503的阴极输入料流。

[0281] 石脑油和燃料

[0282] 如指出的,费托反应可用以下一般表达式来表征:

[0283] $(2n+1)H_2+nCO->CnH_2n+nH_2O$

[0284] 虽然以下讨论集中于费-托反应,但本领域技术人员认识到,可采用一类相关反应从包括氢气和一氧化碳的输入料流生产液体烃和它们的混合物(通常统称为石脑油)。这类反应根据输入料流的组成和反应条件产生各种组成的液体烃混合物。虽然本文使用术语费-托反应,但应理解为涵盖从包括一氧化碳和氢气的混合物生产石脑油的一类反应中的任何。通常,这样的反应或放热的。

[0285] 在各种实施方案中,费-托反应器的输入料流为约1:2摩尔比的$CO:H_2$。要使用CO_2作为生产CO/H_2混合物(或其他费-托输入)的起点,一些传统的非电解方法需要两个步骤。例如,传统的方法采用第一方法生产CO_2+H_2(步骤1),并然后采用逆水煤气变换(RWSG)反应(步骤2)使CO_2+H_2发生反应并产生CO和水,从而产生接近所需2:1$CO:H_2$比率的气体。因此,在传统方法中,只有在获得正确比率的CO和氢气后,才能采用费-托反应来生产液体烃。水变换(WSG)反应和逆水变换反应催化剂可产生对下游过程有害的金属粉尘。此外,水变换反应需要一氧化碳和/或氢气的进料。

[0286] 注意有时使用传统的合成气方法以直接生产$CO+H_2$混合物(而不是使用WSG和/或RWSG反应或可强调CO生产的二氧化碳电解器)。然而,合成气生产通常使用煤。

[0287] 采用二氧化碳电解器作为一氧化碳来源的费-托系统比WSG或合成气路线具有多种优势。例如,与RWSG反应不同,二氧化碳电解器不产生金属粉尘。另外,与RWGS反应相比,二氧化碳电解器提供CO_2至CO的更高转化率。

[0288] 然而,二氧化碳电解器可能不产生具有费-托进料所需的大约1:2摩尔比$CO:H_2$的气体。在一些情况下,二氧化碳电解器产生富含CO的料流。因此,在一些实施方案中,费-托系统或需要一氧化碳和氢气混合物的任何其他系统可采用水电解器或其他氢来源,这些氢来源任选与二氧化碳电解器一起工作。水电解器配置为制备气态氢以补充二氧化碳电解器的富含CO的输出。在一些实施方案中,可作为二氧化碳和水的共电解的一部分产生相对富含氢气的合成气。为了实现F-T反应的大约1:2$CO:H_2$进料浓度,该系统可包括传感器,其配置为确定来自CO_2电解器的通过气体分离单元的CO和H_2的浓度。使用检测的信息作为反馈,可调节水电解器的操作条件以运送使具有总料流为大约1:2$CO:H_2$浓度所需的H_2量的氢料流。

[0289] 供选择地,单个CO_2电解器可用于生产合适的费-托CO和H_2进料共混物。这可通过以

偏向于输出朝向氢气生产的方式操作电解器和/或通过处理电解器输出以在运送至费-托反应器之前调整其组成来实现。在一些实施方案中,二氧化碳电解器包括MEA,其允许相对高比例的H+到达阴极。促进阴极处H+通量相对高的一种方式是双极性MEA采用相对薄的阴极缓冲层和/或采用具有相对高H+迁移数的聚合物的阴极和阴极缓冲层。在另一方法中,以使其缺乏二氧化碳的方式构造或操作二氧化碳电解器。在一些实施方案中,电解器在相对高的电流密度下操作,这倾向产生更高的氢气与一氧化碳的比率。在一些实施方式中,电解器采用相对高的电流密度和相对低的电解器的二氧化碳进料二者。在相对高的电流密度下操作具有对于设备的成本使用相对便宜的电解器生产的优势。

[0290] CO_2电解器的输出含有产物CO、副产物H_2、未反应的CO_2和水蒸气。系统可配置为除去水蒸气并分离未反应的二氧化碳。气体分离单元可用于将CO_2从CO和H_2中分离和/或以其他方式浓缩CO和H_2。系统可包括再循环回路以将水再循环至CO_2或水电解器的水入口。然后压缩未反应和分离的CO_2并返回至CO_2电解器的入口。图19、20、23A-D中呈现气体分离单元的实例和相关描述。

[0291] F-T反应器可在大于约300ps i和约150-300℃之间运行。如果二氧化碳电解器和任选的水电解器的输出不在需要的压力下,则在进入F-T反应器之前系统可使用压缩机提高进料气体压力。在F-T反应器中,CO-H_2混合物转化成原始F-T液体和蜡。系统可包括在F-T反应器之后的分离器以分离水、高熔点F-T液体、中熔点F-T液体和尾气(挥发性烃、CO_2、CO和H_2的混合物)。F-T液体可通过加氢裂化进一步提质。F-T液体的不同馏分的蒸馏和分离可导致喷气燃料、柴油和汽油。可过滤来自F-T反应器的水以除去杂质并将其加入CO_2和/或任选水电解器的水输入。

[0292] 可设计F-T系统,使得尾气和/或挥发性烃(例如包括甲烷)再循环回到CO_2电解器。系统可配置为将尾气分离成CO_2,可将其压缩并直接加入电解器入口和挥发性烃和未反应的CO和H_2。可设计或配置系统,使得将这些产物加入燃烧反应器以产生热、能量和CO_2。然后将CO_2加入CO_2电解器入口。来自电解器的O_2可用作燃烧的氧来源,导致纯的CO_2输出料流。燃烧反应器可采用“富燃烧”模式运行,利用过量的燃料与氧气,以最小化出口料流中的氧气浓度。可从气体输出分离来自燃烧反应的水并可将其加入CO_2电解器或水电解器的水输入。

[0293] 因为费-托反应是放热的,所以它产生热,所述热可用于系统中其他目的。这样的其他用途的实例包括分离(例如轻质烃的蒸馏)和反应。在常规系统中,这样的反应是吸热反应,用于生产合成气,例如重整化石燃料、气化生物质或从二氧化碳和氢气经由逆水煤气变换生产。因此,在常规处理中,来自费-托反应的全部或大部分过量的热典型地用于合成气生产。然而,在本情况下,通过例如二氧化碳电解(任选与低温水电解一起)的方法在低温(例如小于约100℃)下生产合成气,来自费-托反应有更多过量的热可用于例如二氧化碳捕获的其他方法,从而降低系统的整体外部热需求并改进二氧化碳到燃料合成途径的碳和能量效率。

[0294] 在一些实施方案中,将尾气加入重整器,其中甲烷或其他气态烃与水反应生成氢和一氧化碳的混合物(合成气的形式)。这可增加液体烃产品中来自二氧化碳的碳收率。根据尾气的组成,氢与一氧化碳的比率可变化。在一些实施方案中,重整器中存在一定量的二氧化碳和/或氧气。在许多情况下,重整反应是吸热的。在一些实施方案中,至少部分从费-托反应期间产生的过量的热提供驱动吸热反应的热。在一些实施方案中,至少部分从通过

二氧化碳还原电解器的二氧化碳电解期间产生的过量的热提供驱动吸热反应的热。在一些情况下,一些热可通过燃烧或直接电加热来提供。对于燃烧产生的热,可将氧气(任选来自电解器)加入炉以改进效率,并且可将二氧化碳排放物捕获并加入电解器。

[0295] 图6A描绘配置为生产液体烃的系统601,其中碳的主要或唯一来源是碳氧化物原料,例如含有二氧化碳和/或一氧化碳的原料。系统包括两个主要反应器:电解碳氧化物还原槽或电解器611和费-托反应器621。

[0296] 电解器611连接到电源,并具有一个或多个入口,用于接收反应物例如二氧化碳和水。电解器611在阳极侧具有一个或多个出口,用于去除氧气和可能的痕量杂质,并在阴极侧具有一个或多个出口,用于去除包括至少一氧化碳的还原产物。离开阴极侧的其他化合物可包括氢气、水和二氧化碳。

[0297] 阴极侧出口连接到纯化单元,例如一氧化碳纯化单元612,其设计为将一氧化碳与其他组分分离或纯化。在描绘的实施方案中,纯化单元612具有一个用于提供一氧化碳的出口和另一用于提供二氧化碳、氢气和可能的一些一氧化碳的出口。在一些实施方案中,一氧化碳纯化单元612可为基于吸附剂的单元,例如图19、20和/或23A-D和相关描述中呈现的。

[0298] 在系统601中,二氧化碳,可能与一些氢气和一氧化碳一起,从CO纯化单元612的出口再循环回到电解器611的阴极侧的入口料流。

[0299] 费-托反应器621配置为接收加压进料流中并处于特定组成的一氧化碳和氢气。在系统601中,压缩机624将来自电解器611的一氧化碳与氢气一起压缩至适合费-托反应的压力。费-托反应可在约150-300C的温度下并在约一至几十个大气压的压力下发生。反应是放热的,因此向反应器621提供很少或没有热。

[0300] 如提到的,费-托反应器的输入可具有约n:(2n+1)的CO:H比,其中n是反应所需烷烃产物的碳原子长度。因此,在各种实施方案中,提供至反应器621的氢气与一氧化碳的摩尔比为约(2n+1):n。为了提供用于费-托反应的氢气与一氧化碳的期望入口组成比,可将氢气来源614耦合到CO纯化单元612的出口或压缩机624的入口。另外或供选择地,可以产生相对高的氢气与二氧化碳比率的方式设计或操作电解器611。本文其他地方描述了实现该比率的反应器设计和操作条件。在一些情况下,从重整反应例如使用FT尾气作为输入的反应产生具有相对高的氢气与一氧化碳比率的气体。

[0301] 如所述,系统601配置为将费-托反应器621的输出提供至分离器623,其配置为将MFTL和HFTL费-托液体与水和尾气分离。如所述,费-托水可再循环回到CO纯化单元612的输入和/或电解器611的输入。

[0302] 系统601包含主要再循环回路,该主要再循环回路具有分离单元631、燃烧室632和水/气分离器633。分离单元631配置为接收来自分离器623的尾气并从挥发性烃除去二氧化碳。系统601配置为将二氧化碳从单元631再循环至电解器611的二氧化碳进料料流。

[0303] 系统601配置为将挥发性烃从分离单元631输送到燃烧单元632,燃烧单元632配置为使用来自电解器611的氧来源燃烧烃。系统601配置为将燃烧产物从燃烧单元632输送到气体/水分离器单元633,其配置为分离二氧化碳和水燃烧产物。系统601配置为将水输送到电解器611的阳极入口,并将二氧化碳输送到电解器611的阴极入口。

[0304] 在一些实施方案中,位于费-托产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的富氢产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参

数方案下运行。

[0305] 在一些实施方案中,系统601包含一个或多个二氧化碳捕获单元,其含有吸附剂,用于在第一阶段捕获二氧化碳,并在第二阶段释放二氧化碳。分离单元631和/或气体/水分离器单元633可配置为包括这样的二氧化碳捕获单元或与这样的二氧化碳捕获单元结合工作。操作的一些原理的实例在本文描述的直接空气捕获单元的描述中提供。在一些实施方案中,费-托系统配置为将从放热费-托反应产生的废热提供至二氧化碳捕获单元。

[0306] 图6B呈现实例系统634,用于通过以下从二氧化碳输入料流635产生液体烃混合物:使用(a)二氧化碳电解器636产生一氧化碳和氢气637;和(b)费-托反应器638,配置为接收一氧化碳和氢气并产生液体烃。至少一些由电解器636产生的一氧化碳和氢气在合成气处理元件640中预处理,其可在运送前在进入费-托反应器前纯化或以其他方式改变合成气(例如,从电解器去除未反应的CO_2以及压缩和/或加热或冷却合成气料流)。来自电解器636的废热可用于在进入费-托反应器前纯化或改变合成气。系统634还配置为将来自元件640的已处理气体提供至费-托反应器638,该反应器可产生轻质烃和其他组分的混合物642,系统将其供给产物分离子系统643,该产物分离子系统643可包括用于将尾气641与一个或多个液体烃料流644分离的特征。在描绘的实施方案中,系统634包括重整器645并配置为将尾气641提供给重整器。尾气含有甲烷,甲烷可通过甲烷重整反应与水(任选也包括在尾气641中)反应,以产生一氧化碳和氢气的富含氢的混合物647。系统634还配置为将混合物647运送至合成气处理元件640,其制备气体以引入费-托反应器638。甲烷重整反应是吸热的。在一些实施方案中,将来自费-托反应器638中的反应的过量的热提供给重整器645。在一些实施方案中,将来自电解器636中的反应的过量的热提供给重整器645。

[0307] 在图6B所述实施方案中,系统634任选配置为从电解器636向炉651提供氧气649,该炉配置为燃烧燃料并产生额外的热用于系统634或其他地方使用。

[0308] CO_2的直接空气捕获

[0309] 在一些实施方案中,电解二氧化碳还原系统使用直接从空气中接收的二氧化碳。这样实施方案的系统包括直接空气CO_2捕获子系统和二氧化碳还原电解器子系统。将系统配置为使得来自捕获子系统的CO_2将CO_2直接或间接供应至电解器子系统的阴极侧。

[0310] 因为空气通常是唯一重要的原料,所以空气捕获CO_2电解系统可部署在任何有空间容纳系统部件的位置。在一些部署中,系统占据相对人烟稀少的区域。在一些部署中,系统占据人口稠密的区域。在一些实施方案中,系统至少部分地部署在车辆或船舶上。例如,空气捕获单元可设置在车辆或船舶上,而二氧化碳电解器可设置在港口或海上平台上。在一些情况下,部署位置有现成的能量供应,例如太阳能和/或风能充足的位置。在一些情况下,部署位置是沙漠。在一些实施方案中,系统部署在具有含CO_2气氛的地外环境中。在一些实施方案中,系统部署在大型船舶(例如货船)或军舰(例如航空母舰)上。在一些实施方案中,能源由与海上平台或港口相关的太阳能或风电场提供,而二氧化碳捕获单元设置在船舶或其他船只上。可在海上平台或港口设置二氧化碳电解器。

[0311] 可将该系统设计为使得在规定条件下向CO_2捕获子系统提供空气或其他气体。在一些实施方案中,使用风扇、真空泵或简单的风将空气运送至CO_2捕获子系统。

[0312] 在一些实施方案中,CO_2捕获子系统包含两个阶段:第一阶段(阶段1),其中将空气与从空气去除CO_2的吸附剂接触;和第二阶段(阶段2),其中向吸附剂施加热、电、压力和/或

湿气以释放CO_2和/或水。在一些实施方案中,使用来自CO_2还原电解器的废热。

[0313] 在一些实施方式中,CO_2捕获子系统采用固体或液体吸收剂或吸附剂来捕获阶段1中的CO_2。在各种实施方式中,阶段1在环境条件或接近环境条件下进行。在阶段2,施加温度、电、压力和/或水分变化,引起吸收或吸附的CO_2、和任选的水释放。

[0314] 在一些实施方案中,加热吸收剂以释放CO_2。作为实例,将吸附剂从例如环境温度(例如约20-40℃)加热至至少约70℃的温度从而释放CO_2和任选的水。在一些情况下,变温从环境至约50至1000℃,或从环境至约75-200℃,或从环境至约600至1000℃。在一些实施方案中,使用来自CO_2还原电解器的废热。作为实例,加热吸附剂持续足以去除期望分数的CO_2和任选的水的时间段。持续时间取决于待处理的吸附剂的量、待去除的CO_2和/或水的分数和向吸附剂的传热。

[0315] 在一些实施方案中,吸收剂暴露于湿气以释放CO_2。作为实例,吸附剂最初暴露于干燥空气(例如具有至多约50摩尔%水、或至多约30摩尔%水、或至多约5摩尔%水的空气)并随后暴露于潮湿蒸气(例如具有至少约75摩尔%水、或至少约90摩尔%水、或约100摩尔%水的空气)。

[0316] 在一些实施方案中,CO_2捕获单元采用电振荡(electro-swing)机制用于捕获和之后释放CO_2。在一些情况下,电振荡二氧化碳单元包含法拉第吸附系统,其包含运用CO_2至氧化还原物质例如醌(例如2,6-二-叔丁基-1,4-苯醌)、4,4′-二吡啶或硫醇盐的还原加成用于二氧化碳捕获的电化学槽。可在有机电解质中提供这些氧化还原试剂。在一些情况下,电振荡吸附系统在固体载体(例如碳纳米管载体和/或沸石载体)上提供二氧化碳捕获材料。在一些情况下,电振荡CO_2捕获单元通过向保持所捕获的CO_2的吸收剂和/或电极提供热(例如,通过焦耳加热)来释放CO_2。

[0317] 取决于CO_2捕获子系统的配置和其操作条件,可以从空气产生高浓度的CO_2,例如约90摩尔%或更高。在一些情况下,CO_2捕获子系统配置为产生相对较低的浓度的CO_2,其仍足以使CO_2还原电解器运行。

[0318] 作为实例,CO_2捕获吸附剂和相关子系统部件可从瑞士苏黎世的Climeworks AG,纽约州纽约的Global Thermostat,加拿大不列颠哥伦比亚省Squamish的Carbon Engineering Ltd.,芬兰的Hydrocell和爱尔兰都柏林的Silicon Kingdom Holdings得到。

[0319] 如指出的,捕获并随后释放的CO_2是直接或间接传输至CO_2还原电解器的阴极侧的原料。在一些实施方案中,从空气捕获的水也用于CO_2电解器的原料中。

[0320] 在一些实施方案中,空气捕获CO_2电解器配置为以基本纯的料流(例如约99摩尔%CO_2或更高)从直接空气捕获子系统运送CO_2的方式运行。在一些实施方案中,系统配置为使用较低浓度的CO_2(例如约98摩尔%CO_2或更高、或约90摩尔%CO_2或更高、或甚至约50摩尔%CO_2或更高)运行电解器。在一些情况下,相当低的CO_2浓度用作原料。这样的浓度仍大幅高于大气中的二氧化碳浓度(约0.035摩尔%)。在一些实施方案中,系统配置为使用与空气或另一气体例如氮混合的约5-15摩尔%的CO_2浓度运行。

[0321] 取决于方法中使用的吸附剂的类型,还可与CO_2一起捕获水并与它一起释放。在一些实施方案中,CO_2捕获子系统的输出是具有水浓度约0至20摩尔%水的加湿的CO_2。

[0322] 在一些实施方案中,CO_2捕获子系统的输出含有仅CO_2和空气中的其他组分例如氮、氧、水、氩或它们的任何组合。在所有情况下,CO_2以浓度大于其在空气中的浓度而存在。在

一些实施方案中,CO_2捕获子系统的输出不含有硫。

[0323] 取决于空气捕获技术的类型,直接空气捕获单元和CO_2电解器可以几种方式集成。热和质量传递部件可集成在总的空气捕获CO_2电解系统中。

[0324] 例如,在一些设计中,CO_2还原电解器配置为从直接空气捕获子系统接收CO_2和向直接空气捕获子系统提供热和/或湿气。提供的热可在采用温度变化解吸附机制的直接空气捕获子系统的阶段2期间释放捕获的CO_2。加湿的电解器产物气体可用于在采用水分变化解吸附机制的直接空气捕获子系统的阶段2期间释放捕获的CO_2。

[0325] 在一些实施方案中,CO_2电解器被设计或配置为接收稀释的CO_2(例如不大于约50摩尔%CO_2)作为输入。

[0326] 直接空气捕获单元可被设计为具有多个吸附剂容器。为了从空气捕获子系统接收CO_2(和任选水)的连续料流,在整个空气捕获CO_2电解器的运行期间,至少两个不同的容器在不同的吸附/解吸附阶段运行。例如,当一个吸附剂容器吸入空气以捕获CO_2时,另一个可被加热以释放CO_2;随着每个容器继续通过吸附/解吸附循环,正在吸收CO_2的吸附容器将排放CO_2,反之亦然。在循环中的不同点添加许多容器可将输入的连续料流运送至CO_2电解器,并接收含有CO_2和水分的连续空气料流和/或热和/或真空。

[0327] 直接空气捕获单元的尺寸可被调整成为下游方法例如CO_2电解器运送所需体积的CO_2流。这可涉及使用多个含有吸附剂的容器。例如,直接空气捕获子系统可配置为运送750s lpm CO_2。此类子系统可连接到由1000cm2膜-电极组件组成的200槽的电化学堆叠体,其在300mA/cm2和3V/槽下运行,以产生378s lpm Co和42s lpm氢气,给出的该过程的CO_2至CO的电流效率为90%。在电解器出口处未反应的CO_2可再循环到入口以提高碳效率。连续运行时,组合的空气捕获和电解器单元可产生大约675kg/天的CO。通常,在一些设计中,空气捕获CO_2电解器系统配置为输出至少约100kg/天CO和/或其他CO_2还原产物(一种或多种)。在一些设计中,空气捕获CO_2电解器系统配置为输出至少约500kg/天CO和/或其他CO_2还原产物(一种或多种)。

[0328] 在一些实施方案中,采用碳氧化物电解器和任选的直接空气捕获二氧化碳单元的系统还包括配置为从空气或大气中捕获水的模块。在一些实施方案中,配置为从空气中捕获水的模块利用来自光伏器件的太阳能和/或热太阳能以及吸湿材料。在一些实施方案中,配置为捕获水的模块是环境除湿器例如水面板(hydropanel)(可从例如亚利桑那州斯科茨代尔的Zero Mass Water,Inc.获得)。

[0329] 图7A说明包含直接空气CO_2捕获子系统703和CO_2还原电解器子系统705的空气捕获CO_2电解器系统701。如说明,直接空气CO_2捕获子系统703配置为:在吸收阶段1期间接收例如大气条件(约0.035摩尔%CO_2)下的含有CO_2的空气,该空气任选地具有湿气;并释放去除了大部分CO_2和任选地去除了大量湿气的空气。

[0330] 直接空气CO_2捕获子系统703配置为在阶段2期间释放CO_2和任选的水。至少CO_2和任选地水被提供为CO_2电解器705的输入。在阶段2期间从直接空气捕获子系统703释放的CO_2提供至电解器705的阴极侧。如所述,任选的CO_2纯化单元707在直接空气CO_2捕获子系统703和电解器705之间。通过直接空气CO_2捕获子系统703任选提供的水可送往电解器705的阴极侧(作为CO_2原料中的湿气)或阳极侧(作为反应物)。

[0331] 在描述的实施方案中,电解器705配置为接收电(以驱动CO_2还原反应和阳极氧化

反应)。此外,电解器705配置为向直接空气CO_2捕获子系统703提供来自电解反应的过量的热并驱动阶段2(从吸附剂释放CO_2)。

[0332] CO_2电解器705配置为输出氧(当水是反应物时的阳极反应产物)和一种或多种CO_2还原产物,其可包含本文其他地方描述的CO和/或其他碳基产物。CO_2电解器705的产物料流(一种或多种)可含有氢、CO_2和/或水。如所述,系统701配置为向分离单元709提供电解器输出,该分离单元配置为分离CO和/或其他基于碳的电解产物与氢、CO_2、水和/或其他组分。在描述的实施方案中,系统701配置为从分离单元709向直接空气CO_2捕获子系统703传输加湿的CO_2。

[0333] 在一些实施方案中,当燃烧燃料时,在船舶或车辆上捕获碳氧化物。燃料可用于例如内燃机中以推动船舶或车辆。燃料可用于其他目的,例如加热、发电等。将捕获的碳氧化物提供至碳氧化物电解器的阴极,其产生还原产物,将还原产物直接使用、储存或通过下游处理转化为不同的产物(例如化学品、聚合物或燃料)。在实施方案中,电解器和相关下游部件配置为生产燃料时,所得燃料可用于原先的船舶或车辆,或用于一个或多个其他船舶或车辆。在一些实施方式中,碳氧化物捕获子系统和电解器以及任选下游处理子系统都设置在车辆或船舶上。在一些实施方式中,仅将碳氧化物捕获子系统提供给车辆或船舶。在一些情况下,捕获的碳氧化物暂时存储在车辆或船舶上。例如,二氧化碳可储存在一个或多个罐、加压容器、油轮等中。在其他情况下,捕获的碳氧化物离开车辆或船舶储存,例如在地下水库、油轮、海上平台等中。在一些情况下,储存的碳氧化物从船舶或车辆上卸载,并提供给碳氧化物电解器。储存的碳氧化物可卸载和/或电解器所在的位置的实例包括化工厂、港口和海上平台,包括一些位于绿色能源(例如风能或太阳能)附近的位置。船舶和车辆的实例包括轮船、卡车、公共汽车、客车、飞机和其他飞行器。

[0334] 图7B描绘从船舶或车辆上的燃料燃烧产物捕获二氧化碳的实例。如说明的,船舶720产生碳氧化物721,该碳氧化物721存储在存储介质722中,然后供应到碳氧化物电解器723。电解器和相关的下游化学处理设备可产生化学产品725和/或燃料726。在燃料的情况下,燃料可被车辆或船舶利用。

[0335] 在一些实施方案中,根据系统的需要,位于直接空气CO_2捕获子系统下游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案,(b)如本文所述的富含氢气产物料流操作参数方案,或(c)如本文所述的高还原产物与氢气产物料流操作参数方案下运行。

[0336] 聚碳酸酯

[0337] 本公开内容的一些方面涉及聚碳酸酯生产系统,其包括:(a)一个或多个碳氧化物电解器,其配置为生产一种或多种含碳产物;和(b)一个或多个聚碳酸酯合成反应器,其配置为从直接或间接衍生自一个或多个电解器的产物的含碳化合物生产聚碳酸酯聚合物。

[0338] 在一些实施方案中,聚碳酸酯生产系统中的至少一个电解器包括膜电极组件(MEA),其任选包括聚合物电解质膜(PEM)例如阳离子交换聚合物膜。除非另外说明或上下文明确,否则本文提及碳氧化物电解器(包括二氧化碳还原电解器)涵盖基于MEA的电解器,本文其他地方描述了其一些实施方案。

[0339] 在一些实施方案中,聚碳酸酯生产系统包括配置为产生一氧化碳的二氧化碳还原电解器和一个或多个其他子系统,其将一氧化碳转化成一种或多种中间物,用于随后的反

应以产生聚碳酸酯聚合物。

[0340] 在各种实施方案中,碳氧化物电解器的直接输出转化成一种或多种中间化合物,例如酚、酮和/或有机碳酸酯,其反应生成聚碳酸酯。转化为这样的中间化合物可通过各种工艺中的任何进行。实例包括费-托反应、气体发酵反应和裂化反应。

[0341] 在气体发酵子系统实施方案中,二氧化碳电解器用于生产一氧化碳,和任选氢气,其随后用于下游气体发酵方法以产生一种或多种用于生产聚碳酸酯聚合物的中间化合物。这些中间化合物的实例包括酮(例如丙酮)、轻质烃和酚。

[0342] 在可对应于本文描述的其他实施方案的费-托子系统中,来自二氧化碳电解器的一氧化碳和氢气反应形成石脑油或其他轻质烃产品。

[0343] 在一些实施方案中,一个或多个用于生产中间物的子系统生产或配置为生产二醇化合物,例如双酚A。在替代实施方案中,可生产其他二醇聚碳酸酯中间物,这些包括除了双酚A的双酚。在一些实施方案中,子系统包含反应器,以从一氧化碳和氯气生产光气。一氧化碳可从二氧化碳还原电解器生产。

[0344] 在一些实施方案中,聚碳酸酯合成系统采用至少两个不同的电解模块,它们可共享一些共同的电气基础设施,例如共同的电气总线。在一些实施方案中,两个不同的电解模块是两个不同的电解碳氧化物还原电解器。作为实例,第一碳氧化物还原电解器是以生产一氧化碳和任选氢气的方式设计、配置或操作的二氧化碳电解器,和第二碳氧化物还原电解器是以生产至少一种具有至少两个碳原子的产物化合物(例如乙烯或酮(例如丙酮))设计、配置或操作的二氧化碳电解器。在一些实施方式中,第一电解器包含具有贵金属催化剂例如金的阴极,和第二电解器包含具有过渡金属催化剂例如铜的阴极。如本文其他地方所公开的,基于MEA的碳氧化物电解器可具有允许生产不同产物(例如CO与C_2化合物)的各种设计或配置。

[0345] 在一些实施方案中,第一电解模块是碳氧化物还原模块,和第二电解模块是产氯模块,例如氯碱槽。这两个模块可共享共同的电气基础设施。在一些实施方案中,产氯模块是常规氯碱模块,其配置为接收氯化物盐和水作为输入并产生氯气和氢气作为输出。在一些实施方案中,产氯模块包含氧还原氯碱槽,其配置为接收电解质中的氯化物盐并在阴极(氧去极化阴极)接收氧气并在阳极产生氯气并在阴极产生水。这样的氧还原氯碱槽运行效率高,并且比常规氯碱槽消耗更少的电能。然而,它们需要氧来源。在一些实施方式中,将聚碳酸酯生产系统配置为使得将作为碳氧化物还原槽的阳极产生的氧气提供至配置为还原氧的产氯槽的阴极。在一些实施方式中,聚碳酸酯生产系统配置为将氧还原氯碱槽产生的水提供给碳氧化物还原槽(reject ion cel l),要么作为阳极水要么加湿用于碳氧化物进料料流。

[0346] 在图8所示的一些实施方案中,系统801包括电解槽,例如用于生产氯的氯碱槽。在一些实施方式中,系统801配置为将来自电解器803的氧气加入包含氧去极化阴极的氯碱槽的阴极。在一些实施方式中,系统801配置为将来自水电解器的氧气加入氯碱槽的氧去极化阴极。系统801可配置为将来自水电解器的氢气提供至费-托反应器、气体发酵反应器或用于生产多元醇前体的其他反应器。来自电解器803或其他电解器的氧可代替来自其他来源(例如空气分离)的氧。

[0347] 在一些实施方案中,氯碱槽的碱性副产品(例如氢氧化钠)作为原料提供至互补化

学生产系统,例如甲酸盐生产系统,包括例如采用碳氧化物电解器的甲酸盐生产系统。

[0348] 在一些实施方案中,聚碳酸酯在聚合物主链中采用双酚A键,并且事实上,本文呈现的大多数系统和方法实例将双酚A与光气一起描述为聚碳酸酯前体。然而,对于一些应用,使用其他二醇代替双酚A。实例包括其他线性和环状不饱和二醇,以及二酚和其他双酚。应理解在本文描述的实例中,当提到双酚A时,意指根据所需的聚碳酸酯最终产物适当地使用其他双酚。还应理解,可以采用适当的系统和方法修改,以将酚生产模块替换为配置为生产酚衍生物或类似物的模块,和/或将丙酮生产模块替换为配置为生产其他酮的模块。

[0349] 聚碳酸酯合成反应可能涉及用氢氧化钠处理双酚A,这使双酚A的羟基基团去质子化。

[0350] $(HOC_6H_4)_2CMe_2+2NaOH\rightarrow Na_2(OC_6H_4)_2CMe_2+2H_2O$

[0351] 二苯醚($Na_2(OC_6H_4)_2CMe_2$)与光气反应产生氯甲酸酯,其随后被另一苯醚攻击。来自二苯醚的净反应为:

[0352] $Na_2(OC_6H_4)_2CMe_2+COCl_2\rightarrow 1/n[OC(OC_6H_4)_2CMe_2]_n+2NaCl$

[0353] 在各种实施方案中,将聚碳酸酯生产系统中使用的至少一个二氧化碳还原电解器设计或配置为以除了一氧化碳之外还产生大量氢气的方式运行。在一些实施方案中,位于二醇生产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的富氢产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案下运行。

[0354] 用于生产一氧化碳的电解器经常采用包含贵金属例如金的阴极催化剂。这样的催化剂有利于生产一氧化碳,而不是含氢化合物例如甲烷、乙烯、甲酸等。以提供富氢产物的方式配置的电解器可以采用以下设计:(a)使阴极缺少二氧化碳反应物和/或(b)允许相对高通量的氢离子从产生它们的阳极输送至阴极。可以相对少的二氧化碳可输入运行的电解器可具有限制二氧化碳到达电解器阴极上活性位点的气体扩散部件或流场。可以相对高的氢离子到阴极的通量运行的电解器可在阴极和/或阴极缓冲层(如果使用一个)处具有MEA,其具有阳离子传导聚合物和/或混合离子传导聚合物。在一些情况下,其中MEA包括阴离子传导阴极缓冲层,该层被设计为相对薄和/或具有相对高的氢离子传递数。

[0355] 图8A描述使用二氧化碳还原电解器生产聚碳酸酯聚合物的系统的一般表示。如所述,聚碳酸酯生产系统801包括二氧化碳还原电解器803,其配置为接收二氧化碳和水作为反应物和电力以驱动产生氧气和一种或多种二氧化碳还原产物的阳极和阴极反应。在描绘的实施方案中,二氧化碳还原反应器803配置为产生至少一氧化碳作为一种还原产物。系统801具体配置为将一氧化碳从电解器803运送至光气生产反应器805。反应器805额外包括用于接收氯气的输入。氯气和一氧化碳在光气反应器805中反应以产生光气作为输出。系统801还配置为将光气从光气反应器805运送至聚碳酸酯合成反应器807。

[0356] 在一些实施方案中,位于光气生产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的高还原产物比氢气产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案下运行。

[0357] 如所述,聚碳酸酯合成反应器807还具有用于接收二醇输入材料的输入。二醇输入可通过多种方法产生,包括经由该图中未示出的反应器。供选择地,如本文所述,系统801包括二醇合成反应器或子系统809,其配置为从电解器803接收二氧化碳还原产物。在各种实施方案中,这些电解器反应产物包括一氧化碳和氢气。在一些情况下,这些电解器产物包括

C_2或更高级产物,例如丙酮或甲醛。在一些实施方案中,反应器或子系统809配置为接收来自除了电解器803的来源的输入和使其反应。这些其他输入可包括例如酚类化合物,例如双酚。系统801还配置为将二醇合成反应器或子系统809产生的二醇输送到聚碳酸酯合成反应器807。在聚碳酸酯合成反应器807内,二醇和光气反应生成聚碳酸酯聚合物。在描绘的实施方案中,聚碳酸酯最终产品可经由出口从聚碳酸酯合成反应器807得到。

[0358] 应理解,例如图8所述的聚碳酸酯生产系统可包括图中未示出的额外或供选择类型的模块。这些包括例如一个或多个纯化单元,例如一氧化碳纯化模块、加热器、压缩机、冷凝器和其他化学反应器。图19和20以及相关描述中呈现用于图8的系统或本文所述的任何其他聚碳酸酯生产系统中使用的气体纯化单元的实例。

[0359] 可用于产生酚类、酮和有机碳酸酯中间物的反应器类型包括气体发酵反应器、费-托反应器和氧化羰基化反应器。在一些情况下,特别是对于用于形成酚化合物的反应路径而言,系统801可包括多个中间模块或反应器。在一个实例中,系统801包括一个用于生产简单液体烃的模块、另一用于裂化那些烃以生产芳族化合物和其他不饱和含碳化合物的模块,和/或一个或多个用于生产酮类、有机碳酸酯和/或酚衍生物的额外的中间反应器。在各种实施方案中,这些用于生产酮类和/或酚的中间模块采用二氧化碳还原电解器803产生的一氧化碳和过量氢气的组合。用于生产聚碳酸酯的各种集成系统的实例在2021年11月4日提交的美国临时专利申请号63/263,567中呈现,其通过应用全部并入本文。

[0360] 甲酸盐

[0361] 碱金属甲酸盐具有多种用途,包括作为液体洗涤剂中的酶稳定剂。酶可为脂肪酶、淀粉酶、蛋白酶等。其他甲酸盐,例如碱土金属甲酸盐,也具有多种用途。在一些实施方案中,甲酸盐生产系统采用二氧化碳还原电解器将二氧化碳转化为一氧化碳,将其加工以生产碱金属甲酸盐。在各种实施方案中,通过将金属氢氧化物与一氧化碳接触来生产金属甲酸盐。接触可在液体(例如水性)或固体介质中发生。

[0362] 图9说明实例甲酸盐生产系统901,其包含二氧化碳还原电解器903、甲酸盐生产反应器905和各种下游甲酸盐回收单元。电解器903配置为接收氧气和二氧化碳作为反应物,并接收电力以驱动二氧化碳还原产生一氧化碳。系统901配置为将一氧化碳从电解器903输送到甲酸盐生产反应器905,其中一氧化碳与氢氧化物(例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯或氢氧化钙)反应以产生溶解的金属甲酸盐。反应器905配置为不仅接收来自电解器903的一氧化碳,还接收金属氢氧化物、溶剂和催化剂。反应器905可为搅拌槽反应器。

[0363] 在一些实施方案中,位于金属甲酸盐生产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的高还原产物比氢气产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案下运行。

[0364] 系统901配置为将含甲酸盐溶液从反应器905输送到脱气单元907,其在操作过程中从甲酸盐溶液除去气体。这样的气体包括未反应的一氧化碳。系统901还配置为将脱气的甲酸盐溶液从单元907输送到蒸发器909,蒸发器909配置为至少部分地从甲酸盐溶液蒸发溶剂并产生含有沉淀的金属甲酸盐的浆料或其他液-固混合物。系统901额外包括过滤单元911,其配置为接收和过滤蒸发器909的输出。过滤单元911的输出包括浓缩的固体金属甲酸盐。系统901额外包括溶剂清洗单元913,其配置为通过使甲酸盐材料与溶剂接触来清洗单元911的含固体甲酸盐的输出。系统901还配置为将经过滤和清洗的固体甲酸盐从单元913

输送到干燥器915,干燥器915配置为干燥固体甲酸盐并产生最终形式的固体金属甲酸盐。干燥器915配置为接收干燥气体(例如氮气或二氧化碳)以及热。在一些实施方案中,干燥器915配置为接收来自电解器903的废热。在一些实施方案中,干燥器915配置为接收来自电解器903或来自电解器903的入口料流的二氧化碳。在一些实施方式中,外部提供的干燥二氧化碳从干燥器915送到电解器903的输入料流。

[0365] 在一些实施方案中,系统901产生的甲酸盐是碱金属甲酸盐,例如钠、钾或铯甲酸盐,或碱土金属甲酸盐,例如钙或钡甲酸盐。在一些情况下,系统901配置为通过使用反应器从金属甲酸盐生产甲酸,所述反应器配置为使金属甲酸盐与酸例如盐酸接触。

[0366] 在一些实施方案中,通过将二氧化碳电解器产生的一氧化碳与固体或浆料状金属氢氧化物接触来生产金属甲酸盐。例如,可通过将固体氢氧化钠与一氧化碳料流接触来生产甲酸钠。反应可表示为NaOH(s)+CO(g)->NaCOOH(s)。固体氢氧化物可采用各种形式提供,例如粉末。在一些情况下,为了增加可用于反应的氢氧化物的表面积,可以将其研磨、粉碎或以其他方式减小颗粒尺寸,任选在与一氧化碳反应期间。例如,固体氢氧化物可在与一氧化碳接触期间在球磨加压釜中研磨。在一些情况下,任选在加压釜中的反应期间,固体氢氧化物在至少约200℃(例如约230至300℃)的温度下和/或至少约2巴(例如约5至10巴)的压力下与一氧化碳接触。在一些实施方案中,加压釜中的甲酸盐生产反应的停留时间为至少约15至60分钟或约20至40分钟。

[0367] 在一些金属甲酸盐合成中,向反应器(例如具有固体金属氢氧化物的加压釜)以至少约0.5摩尔分数,或至少约0.8摩尔分数,或至少约0.9摩尔分数的浓度提供一氧化碳。

[0368] 乙二醇

[0369] 图10A和10B说明制备乙二醇(单乙二醇或MEG)的方法。如图10A所示,MEG生产系统1001包括碳氧化物电解器1003、环氧乙烷生产反应器1005和MEG生产反应器1007。电解器1003配置为生产乙烯。系统1001配置为将乙烯从电解器1003运送至环氧乙烷生产反应器1005。任选地,系统1001额外配置为将氧气从电解器1003运送至反应器1005。无论氧的来源,反应器1005配置为使乙烯和氧气反应以生产环氧乙烷。

[0370] 在一些实施方案中,反应器1005是直接环氧乙烷反应器,其设计或配置为直接从乙烯和氧气生产环氧乙烷。在这种方法中,可将乙烯和压缩氧气加入多管催化反应器(反应器1005的实例)。在这样的反应器的操作过程中,混合物在约200-300℃和约10-30巴下通过多孔载体上负载的氧化银催化剂。该反应是放热的,并且除去的热可在系统中其他地方使用。系统1001可配置为冷却来自反应器1005的气体并将它们通过洗涤器,在该洗涤器中环氧乙烷被吸收为稀释的水溶液。

[0371] 系统1001可配置为将环氧乙烷从反应器1005运送至乙二醇生产反应器1007。反应器1007可配置为使环氧乙烷和水反应以产生乙二醇。该反应可由酸或碱催化,或在中性pH和高温下进行。在一些实施方案中,系统1001配置为将热从电解器1003和/或环氧乙烷生产反应器1005提供至MEG反应器1007。

[0372] 如图10B所示,MEG生产系统1011包括二氧化碳电解器1013和MEG生产反应器1017。将电解器1013设计或配置为生产一氧化碳和氢气。系统1011配置为将这些输出连同氧气(任选来自电解器1013)一起运送至反应器1017,在该反应器1017中反应物反应以产生乙二醇。反应器1017可配置为经由两步方法从这些反应物中产生乙二醇,该方法从涉及甲醇、三

氧化二氮和一氧化碳的反应途径产生草酸二甲酯作为中间物。草酸二甲酯的生产可采用钯催化剂。反应器1017可配置为进行第二步,通过使用铜催化剂使草酸二甲酯与氢气反应以产生乙二醇。在这个过程中,仅消耗一氧化碳、氢气和氧气。反应的氢气可来自任何合适的来源。通用氢气来源在系统1011中描述为氢气发生器1019。在一些实施方案中,氢气发生器1019是水电解器。在一些实施方案中,氢气发生器1019是配置为进行水变换反应的反应器。在一些实施方案中,氢气由化石燃料产生,并且任选将二氧化碳产物再循环到电解器1013。系统1011可配置为将来自电解器1013的过量氧气提供至燃烧反应器。

[0373] 在一些实施方案中,位于MEG生产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的富氢产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案下运行。

[0374] 聚对苯二甲酸乙二醇酯

[0375] 图11提供了可用于生产聚合物聚对苯二甲酸乙二醇酯的系统1101的示意说明。一个方法或一组方法采用碳氧化物电解器1103,该电解器配置为生产乙烯。另一方法或一组方法采用二氧化碳电解器1113,该电解器1113配置为生产一氧化碳和氢。

[0376] 系统1101配置为实施包括电解器1103的PET生产途径。如所述,系统1101额外包括环氧乙烷生产反应器1105和乙二醇生产反应器1107,其可如图10A的系统1001配置和布置。系统1101配置为将乙二醇运送至PET生产反应器1109,该反应器配置为使乙二醇与邻苯二甲酸反应以生产PET聚合物。

[0377] 用于生产乙二醇和邻苯二甲酸的系统1101的形式包括配置为生产一氧化碳和氢气的电解器1113。乙二醇生产路径配置为使这些产物反应,可能在MEG生产反应器1117中添加来自来源1119的额外氢气。系统1101配置为将来自反应器1117的MEG提供至PET生产反应器1109。采用电解器1113的系统1101的形式任选不包括采用电解器1103、环氧乙烷生产反应器1105和MEG合成反应器1107的MEG路径的部件。

[0378] 采用电解器1113的系统1101的形式还可包括用于从电解器1113产生的一氧化碳和氢气生产对苯二甲酸的反应器。反应器可生产石脑油和对二甲苯作为中间物。在描绘的实施方案中,费-托或气体发酵反应器1121配置为从电解器1113的一氧化碳和氢气生产石脑油。可如本文其他地方所述设计或配置反应器1121。石脑油裂化反应器1123配置为裂化石脑油并生产对二甲苯。在一些实施方案中,系统1101配置为将裂化器1123产生的过量的热和/或氢气供应到反应器1121。PTA反应器1125配置为将对二甲苯转化为对苯二甲酸。

[0379] 在一些实施方案中,位于费-托产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的富氢产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案下运行。

[0380] 在系统1101的一些形式中,碳氧化物还原电解器配置为通过电解直接生产乙二醇(MEG)。在这样的形式中,电解器将取代或补充另一MEG生产途径,例如采用反应器1107或反应1117的一种途径。系统1101的一些形式采用反应器,该反应器配置为将来自反应器1113的一氧化碳与氢气一起直接转化为对二甲苯。系统1101的这个形式配置为将这样的对二甲苯输送到PTA反应器1125。

[0381] 乙酸

[0382] 图12说明用于由二氧化碳电解器1203生产的一氧化碳和氢生产乙酸的系统1201。

系统1201包含甲醇生产反应器1205,其配置为使一氧化碳和氢气反应以生产甲醇。反应器1205可按照使用合成气的常规甲醇合成反应器的方式配置。

[0383] 在一些实施方案中,位于甲醇生产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的富氢产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案下运行。

[0384] 系统1201还包括乙酸生产反应器1207,其配置为使甲醇和纯化的一氧化碳反应以生产乙酸。反应器1207可配置为使用例如金属羰基催化剂进行甲醇羰基化。在一些实施方案中,系统1201包括一氧化碳纯化单元1209,其配置为生产纯化的一氧化碳。二氧化碳纯化单元可按照本文其他地方描述的方式设计(例如,按照图19和20中的单元的方式)。

[0385] 异氰酸酯

[0386] 图13示意性说明配置为由电解产生的一氧化碳生产二异氰酸酯的系统1301。

[0387] 系统1301可配置为将二氧化碳电解器1313产生的一氧化碳输送至一氧化碳纯化单元1317。系统1301还可配置为将纯化的一氧化碳从单元1317输送到光气生产反应器1319,该反应器配置为使纯化的一氧化碳与氯反应以产生光气。在一些实施方案中,将光气生产反应器1319设计或配置为以类似于本文所述的其他光气生产反应器的方式运行,例如与聚碳酸酯生产系统有关。图19和20以及相关描述中呈现一氧化碳纯化单元的实例。

[0388] 在一些实施方案中,位于光气生产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的高还原产物比氢气产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案下运行。

[0389] 在一些实施方案中,系统1301包括电解槽,例如用于生产氯的氯碱槽。系统1301可配置为向光气生产反应器1319提供氯。在一些实施方式中,系统1301配置为将来自电解器1313的氧副产物加入包含氧去极化阴极的氯碱槽的阴极。来自电解器1313的氧可代替来自其他来源(例如空气分离)的氧。在一些实施方式中,系统1301包括水电解器和系统1301配置为将水电解器产生的氧加入氯碱槽的氧去极化阴极。系统1301可配置为将来自水电解器的氢提供至胺生产反应器。

[0390] 在描绘的实施方案中,系统1301配置为将光气从光气生产反应器1319输送到异氰酸酯生产反应器1321,该反应器配置为使光气和胺反应以产生聚异氰酸酯,例如二异氰酸酯,例如甲苯二异氰酸酯(TDI)或亚甲基二异氰酸酯(MDI),取决于所供应的胺的结构。在一些实施方式中,反应器1321配置为在低温下在惰性有机溶剂中使光气和游离胺反应。然后将所得的氨基甲酰氯和胺盐酸盐混合物在较高温度下反应以产生期望的聚异氰酸酯。

[0391] 在一些实施方案中,胺反应物由反应器或反应产生,其采用一种或多种由本文所述的碳氧化物电解器,例如经由费-托反应和裂化反应。产生的碳氧化物还原产物。在一些实施方案中,胺反应物由生物反应器例如气体发酵反应器产生。在一些实施方案中,系统1301配置为向气体发酵反应器提供电解产生的氢气(任选来自电解器1313或水电解器),该气体发酵反应器配置为产生胺产物或胺生产中使用的中间物。在一些实施方式中,用于胺生产的氢气由单独的来源提供。

[0392] 无论胺来源,反应器1321可配置为通过光气化反应使多胺与光气反应以产生多异氰酸酯,例如二异氰酸酯。在一些实施方案中,二异氰酸酯是2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯。在一些实施方案中,二异氰酸酯是4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0393] 在各种实施方案中,使用基本纯的一氧化碳来生产光气,其然后与各种胺反应生成异氰酸酯。可使用氢气生产一些胺,从而为来自二氧化碳电解器或来自共置(co-located)水电解器的副产物氢气提供应用。

[0394] 作为实例,对于配置为生产甲苯二异氰酸酯(TDI)的系统而言,可配置或操作二氧化碳电解器以生产富氢输出料流。高氢含量料流(例如,大约1:1H_2:CO比)可用于生产前体甲苯二胺(TDA)和光气。TDA可通过二硝基甲苯的氢化来生产。例如,氢气可用于生产硝酸(其他地方描述),硝酸用于甲苯的硝化以生产二硝基甲苯。

[0395] 在一些实施方案中,包含二氧化碳电解器的系统配置为从苯胺和光气生产亚甲基二异氰酸酯(MDI)。苯胺可通过硝基苯的氢化来生产。在一些实施方案中,用于通过苯胺生产MDI的系统配置为生产具有相对高的氢气与一氧化碳比率的进料气体(例如在约3:1氢气:CO附近)。在一些实施方案中,系统配置为生产硝酸(其他地方描述),硝酸用于苯的硝化以生产硝基苯。系统可配置为采用含有相对较低的氢气浓度的单独气体料流(例如,在约1:1氢和CO附近的比率),其可用于生产甲醛,甲醛转而与苯胺反应以生产二胺,二胺随后被光气化以生产MDI。

[0396] 在一些实施方案中,包含二氧化碳电解器的系统配置为使用富氢料流(例如,具有H_2:CO比为约4:1的气体料流)生产六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。该系统可配置为氢化己二腈以生产六亚甲基二胺,随后将其光气化以生产HDI。

[0397] 聚氨酯

[0398] 图14提供了可用于生产聚合物聚氨酯的系统1401的示意说明。一组反应器采用碳氧化物电解器1403,该电解器配置为生产乙烯。另一组反应器采用二氧化碳电解器1413,该电解器1413配置为生产一氧化碳和氢。在供选择的实施方案中,仅使用这两组反应器中的一组,并使用替代来源来提供将以其他方式由另一组反应器生产的中间化学品。

[0399] 在一些实施方式中,系统1401配置为将乙烯和任选氧气从电解器1403输送至环氧乙烷生产反应器1405。系统1401还配置为将环氧乙烷从反应器1405提供至乙二醇生产反应器1407和/或至聚乙二醇生产反应器1409。在一些实施方案中,环氧乙烷生产反应器1405和/或乙二醇生产反应器1407经设计或配置为以与系统1001的反应器1005和1007类似的方式运行。

[0400] 聚乙二醇生产反应器1409可配置为通过环氧乙烷与水、乙二醇和/或乙二醇低聚物的相互作用生产聚乙二醇。PEG链的长度和产物的多分散性受反应物的选择和比例的影响。系统1401可配置为将通过放热PEG生产反应产生的热从反应器1409输送到一氧化碳纯化过程(例如用于光气生产)或其他需要能量的过程。图19和20以及相关描述中呈现一氧化碳纯化单元的实例。

[0401] 在一些实施方案中,系统1401配置为将一氧化碳和任选氢气从电解器1413输送到反应器或反应器组1415,其配置为生产一种或多种多元醇(例如聚乙二醇)。反应器或反应器组1415可为生物反应器,其配置为通过气体发酵反应生产多元醇。在一些实施方案中,反应器(一个或多个)1415配置为使用基于藻类的反应生产多元醇。在一些实施方案中,反应器或反应器组1415包括费-托反应器和/或石脑油裂化反应器,用于生产可转化为多元醇的烃。

[0402] 在一些实施方案中,位于石脑油产生和裂化子系统上游的二氧化碳电解器配置为

在(a)如本文描述富氢产物料流运行参数方案和/或(b)如本文描述高还原产物与CO_2比率运行参数方案下运行。

[0403] 系统1401可配置为使用由电解器1413产生的一氧化碳和任选氢气来生产二异氰酸酯,例如MDI或TDI。在一些实施方案中,系统1401配置为使用图13中描绘的系统1301作为子系统来实现二异氰酸酯生产。这样的子系统可包括一氧化碳纯化单元和光气生产反应器。无论如何生产二异氰酸酯前体(例如光气和游离胺),系统1401配置为在二异氰酸酯生产反应器1421中使它们反应。根据待生产的聚氨酯,可使用不同类型的二异氰酸酯。实例包括2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯。在一些实施方案中,二异氰酸酯是4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0404] 系统1401任选配置为将乙烯生产电解器1403的出口料流中的过量一氧化碳提供至光气/异氰酸酯生产途径。

[0405] 系统1401包括聚氨酯生产反应器1411,其配置为接收多元醇和二异氰酸酯,并使它们反应以产生聚氨酯聚合物。在一些实施方案中,多元醇由例如反应器或反应器组1415和/或聚乙二醇生产反应器1409生产。在一些实施方案中,系统1401配置为输送来自这些反应器中的一个或两个的多元醇和/或输送来自反应器1421的二异氰酸酯到聚氨酯生产反应器1411。在一些实施方案中,反应器1411经设计或配置为使多元醇和二异氰酸酯的蒸汽接触和反应。在一些实施方案中,多元醇料流包括催化剂(例如和酸性或碱性胺)、表面活性剂和/或发泡剂。

[0406] 草酸

[0407] 在一些实施方案中,由通过二氧化碳电解器产生的一氧化碳生产草酸。可采用各种途径从一氧化碳生产草酸。图15至18中描绘包括这些途径的系统的实例。

[0408] 在一些实施方案中,在水泥生产厂或水泥生产厂附近部署二氧化碳电解器和相关的草酸生产单元。由水泥厂生产的二氧化碳可用作二氧化碳电解器的原料。由该系统生产的草酸可用于固化水泥。在一些实施方案中,水泥中使用的草酸产生溶解度非常低的草酸钙。用草酸生产的水泥在使用中(例如在安装或施工后)可抵抗由于与酸接触导致的降解。

[0409] 图15描绘包含二氧化碳电解器1503的系统1501,该电解器1503配置为生产一氧化碳和氢。系统1501配置为将电解器1503产生的一氧化碳和氢气(任选与一些氧气一起)中的一些输送到醇生产反应器1505。在一些实施方案中,反应器1505配置为生产甲醇或丁醇。

[0410] 在一些实施方案中,反应器1505是采用具有将一氧化碳转化为醇(例如丁醇)的代谢途径的生物体的生物反应器。这样的生物体的实例包括自养产乙酸菌,例如食一氧化碳梭菌(Clostridiumcarboxidivorans)、丁酸杆菌甲基营养型微生物(Butyribacteriummethylotrophicum.)。在一些实施方案中,反应器1505配置为在高温高压下通过一氧化碳和氢气的催化反应来生产甲醇。在一些实施方案中,催化剂是负载在氧化铝上的铜和锌氧化物的混合物。在一些实施方案中,系统1501配置为将超过由电解器1503产生的额外的氢提供至醇反应器1505。

[0411] 在一些实施方案中,位于醇生产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的富氢产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案下运行。

[0412] 系统1501还配置为将反应器1505产生的醇输送至草酸生产反应器1507。在一些实

施方案中,反应器1507配置为使醇与一氧化碳和氧气反应以产生草酸二酯,其随后被水解以产生游离草酸。

[0413] $4ROH+4CO+O_2 \rightarrow 2(CO_2R)_2+2H_2O$

[0414] 提供至反应器1507的一氧化碳可直接由电解器1503提供。在一些实施方案中,来自电解器1503的一氧化碳在运送至反应器1507之前被纯化。

[0415] 反应器1507可产生不纯形式的草酸。因此,系统1501还可配置为将草酸产物提供至分离器1509,该分离器1509可配置为纯化草酸并将未反应的醇返回到反应器1507。在一些实施方案中,分离器1509配置为对来自反应器1507的草酸产物进行共沸蒸馏。

[0416] 图16说明配置为由电解器1603生产的一氧化碳生产草酸的系统1601。如所述,系统1601配置为将电解器1603生产的一氧化碳和氢气输送至乙二醇生产反应器1605。反应器1605可设计或配置为以类似于以上参考图10A的系统1011(参见反应器1017)描述的方式生产乙二醇。

[0417] 在一些实施方案中,位于MEG生产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的富氢产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案下运行。

[0418] 系统1601配置为将反应器1605生产的乙二醇输送到草酸生产反应器1607,该反应器配置为氧化乙二醇并生产草酸。在一些实施方案中,反应器1607配置为利用氧化剂例如硝酸和/或空气从而从乙二醇生产草酸。在一些实施方案中,反应器1607配置为在氧化剂例如空气或硝酸存在下使用催化剂例如五氧化二钒使醇(MEG)反应以生产草酸。

[0419] 在一些实施方案中,系统1601包括用于生产硝酸的反应器1609。在一些实施方案中,将反应器1609设计或配置为实施Os twald方法。在一些实施方案中,系统1601额外包括用于实施Haber方法以生产氨的反应器。系统1601可配置为向Os twald反应器1609提供氨。在一些实施方式中,Haber反应器和Os twald反应器1609提供为以氢和氮为反应物并产生硝酸作为产物的子系统。系统1601可配置为将电解器1603产生的氢引导至用于生产硝酸的子系统(例如首先从氢和氮产生氨的子系统)。在一些实施方案中,硝酸由外部来源供应。应理解在需要硝酸的其他实施方案中,例如用于生产草酸的其他系统,可由从碳氧化物电解器接收氢的Haber方法子系统生产硝酸。

[0420] 在描绘的实施方案中,反应器1607接收来自反应器1609的硝酸并产生草酸。在一些实施方案中,反应器1609产生相对不纯的草酸,例如含有一定量硝酸的草酸。在描绘的实施方案中,系统1601配置为将不纯的草酸运送至结晶器和分离器单元1611,其配置为纯化草酸并将硝酸返回到反应器1607。

[0421] 图17A描绘包含二氧化碳电解器1703、金属甲酸盐生产反应器1705和草酸形成反应器1707的系统1701。系统1701配置为将电解器1703产生的一氧化碳运送至甲酸盐生产反应器1705。在操作期间,将金属氢氧化物连同热(任选来自电解器1703的废热)一起提供至反应器1705,其产生金属甲酸盐。甲酸盐的生产和纯化和/或提取可如以上参考图9所述进行。在一些实施方式中,甲酸盐是碱金属甲酸盐,例如钠、钾或铯甲酸盐,或碱土金属甲酸盐,例如钙或钡甲酸盐。在一些实施方案中,甲酸盐是甲酸钠。在一些实施方案中,甲酸盐是甲酸钾。

[0422] 无论如何生产和任选提取金属甲酸盐,系统1701配置为将甲酸盐输送到草酸生产

反应器1707。反应器1707可配置为经由热解反应将甲酸盐转化为草酸盐。反应器1707还可配置为通过与酸接触将金属草酸盐转化为草酸。在一些实施方案中,草酸形成反应器1707配置为接收酸,例如盐酸,以例如驱动反应。在一些实施方案中,将草酸生产反应(在反应器1707中)的卤化物副产物(例如NaCl)提供至氯碱电解器或其他配置为生产氯气和金属氢氧化物的系统1709。在一些实施方式中,系统1701配置为利用氯气来生产氯化氢或盐酸,可将其运送至草酸生产反应器1707。在一些实施方式中,系统1701配置为在甲酸盐生产反应器1705中使用来自反应器1709的氢氧化物。

[0423] 如指出的,草酸可通过转化为金属草酸盐并随后酸化而由金属甲酸盐产生。在一些实施方式中,方法可包括以下操作:(1)由二氧化碳电解器产生的一氧化碳产生金属甲酸盐(2)通过例如热解从金属甲酸盐产生金属草酸盐,和(3)通过将金属草酸盐暴露于酸而产生草酸。整个方法可作为分批方法进行。在一些情况下,至少金属甲酸盐生产操作和金属草酸盐生产操作在同一容器中进行。在一些实例中,甲酸盐和/或草酸盐生产容器可为压力容器,例如加压釜。在一些情况下,金属甲酸盐生产容器和/或金属草酸盐生产容器包括用于减小固体反应物例如金属氢氧化物的颗粒尺寸的机构。在一些实例中,生产容器包括球磨机。

[0424] 在一些实施方案中,任选在加压釜中反应期间,甲酸盐生产反应(例如一氧化碳与固体氢氧化钠之间的反应)具有至少约15至60分钟或约20至40分钟的停留时间。在一些情况下,固体氢氧化物在至少约200℃(例如约230至300℃)的温度下和/或至少约2巴(例如约5至10巴)的压力下与一氧化碳接触。

[0425] 金属甲酸盐转化为金属草酸盐的操作可通过热解来完成,任选在生产金属甲酸盐的同一反应中。该反应可在热和碳酸钠的存在下进行。在使用单个反应器生产金属甲酸盐和金属草酸盐的分批方法中,金属碳酸盐(例如碳酸钠)可为在草酸盐反应之前添加到反应器的唯一输入。

[0426] 在一些实施方案中,金属草酸盐生产反应在约0.5至5巴的压力(例如基本为大气压)下进行。在一些实施方案中,金属草酸盐生产反应在至少约200℃,或至少约300℃,或约300至400℃的温度下进行。在一些实施方案中,金属草酸盐生产反应的停留时间约10至100分钟,或约20至40分钟。

[0427] 在一些实施方式中,在金属草酸盐生产反应开始时,反应器压力降低至低压(例如约1巴),同时反应器加热直至达到至少约300℃(例如约360℃)的温度。在热解操作过程中,金属氢氧化物残余物可继续与一氧化碳反应,并且这增加该反应的总转化率。

[0428] 固体金属碳酸盐可充当催化剂。此外,它可抑制金属草酸盐热分解为金属碳酸盐和一氧化碳。在一些实施方式中,反应器压力降低至低压(例如约1巴),同时反应器加热直至达到至少约300℃(例如约360℃)的温度。在热解操作过程中,金属氢氧化物残余物可继续与一氧化碳反应,并且这增加该反应的总转化率。

[0429] 在一些实施方案中,草酸由金属草酸盐和酸例如氢卤酸形成。在一些实施方案中,酸是具有约0.05至0.2M的浓度的盐酸。在一些实施方式中,草酸形成反应在结晶器例如分批结晶器中进行。在一些实施方案中,反应器配置为产生再循环料流以提高草酸晶体分离的效率。

[0430] 在一些实施方案中,草酸在约20至100℃或约50至100℃的温度下产生。在一些实

施方案中,将新产生的草酸冷却(例如,至约30℃或更低)约10至60分钟。在一些实施方案中,草酸形成反应期间采用的压力为约0.5至2巴(例如基本为大气压)。在一些实施方案中,将含有金属草酸盐的反应溶液调至低pH值,例如约1至3或简单地约1。

[0431] 在一些实施方式中,添加到金属草酸盐的水的质量足以在初始温度下完成金属草酸盐的溶解。例如,溶解过程可在批料中的温度为例如约80C时发生。结晶过程可在批料中的溶液温度降低(例如快速降低)时发生。这个操作可通过使用最初用于溶解金属草酸盐的旁路水流来实现。即,当草酸完全溶解时,水流可避免穿过加热器并直接流向置于批料中的热交换器。形成草酸和使其结晶的过程可使用结晶器例如图17B中所示的结晶器1731来完成。

[0432] 可任选过滤和/或干燥结晶的草酸。在一些实施方案中,使用推料离心机过滤草酸。在一些实施方案中,使用流化床干燥器干燥草酸。在一些实施方式中,过滤的草酸具有约20-30质量%的水分含量。

[0433] 图17B描绘由固体金属甲酸盐形成草酸的方法1720。如示出,方法1720始于在操作1721处形成金属甲酸盐。该方法涉及来自二氧化碳电解器的一氧化碳与金属氢氧化物的反应。可采用产生金属甲酸盐的任何合适方法。实例包括本文公开的用于生产金属甲酸盐的所有方法,包括与图9相关描述的那些方法。在生产金属甲酸盐之后,在操作1723中将其转化为金属草酸盐。在描绘的操作中,在金属碳酸盐例如碳酸钠的存在下进行甲酸盐到草酸盐转化反应。在一些实施方案中,操作1721和1723中的一个或两个在球磨机加压釜(例如图中所示的加压釜1729)中进行。

[0434] 在操作1723中形成金属草酸盐后,金属草酸盐与酸例如氢卤酸(例如氢氯酸)反应形成草酸。参见操作1725。在一些实施方案中,反应可在结晶器中进行,例如图中所示的分批冷却结晶器1731。分批冷却结晶器包括(1)搅拌器、(2)挡板、(3)冷却夹套、(4)夹套流体入口、(5)夹套流体出口和(6)出口阀。这种布置促进草酸的形成和结晶。

[0435] 在操作1723中形成草酸并任选结晶后,任选对其纯化和/或干燥。在一个实例中,通过过滤完成纯化。在一个实例中,在流化床中完成干燥。

[0436] 图18描绘包含二氧化碳电解器1803的系统1801,该电解器1803配置为生产一氧化碳和氢。系统1801配置为将电解器1803产生的一氧化碳和氢气提供给费-托反应器或气体发酵反应器,两者均由框1805概括说明。根据电解器1803产生的产物的含量和在反应器1805中发生的反应,可需要额外的氢气来促进反应器1805的反应。为此,反应器1805可配置有外部产生的氢气用入口。反应器1805配置为生产石脑油,并且系统1801配置为将石脑油从反应器1805转移至石脑油裂化反应器1807。石脑油裂化反应器1807配置为以产生至少一些丙烯的方式裂化石脑油。

[0437] 在一些实施方案中,位于丙烯生产反应器上游的二氧化碳电解器配置为在(a)如本文所述的富氢产物料流操作参数方案和/或(b)如本文所述的高还原产物与CO_2比率操作参数方案下运行。

[0438] 系统1801配置为将丙烯运送至草酸生产反应器1809,该反应器配置为除了丙烯还接收硝酸和任选氧气。在一些实施方式中,系统1801配置为将过量的氧气从电解器1803运送至反应器1809。在一些实施方案中,反应器1809配置为将丙烯吸收到硝酸中并加热所得混合物,同时添加氧气并去除氮氧化物。所得方法产生草酸,系统1801配置为将其运送至分

离单元,例如结晶器和分离器单元1811。在一些实施方案中,单元1811配置为产生纯的草酸。系统1801可配置为将硝酸从单元1811返回到反应器1809。

[0439] 在系统1801的形式中,通过不同路径从电解器产生的一氧化碳和氢气产生丙烯。在这个形式中,系统1801配置为将一氧化碳和氢气从二氧化碳电解器1803运送至醇合成反应器1813,该反应器配置为生产甲醇或其他醇。在一些实施方案中,反应器1813配置为接收来自除了电解器1803的来源的额外的氢。在一些实施方式中,反应器1813配置为以类似于图12中的甲醇合成反应器1205的方式生产醇。

[0440] 反应器1801配置为将醇合成反应器1813生产的醇输送到甲醇到烯烃反应器1815,该甲醇到烯烃反应器1815配置为将醇转化为一种或多种包括丙烯的烯烃。系统1801配置为将反应器1815产生的丙烯输送至草酸合成反应器1809。甲醇到烯烃反应器1815可配置为在酸性沸石催化剂例如H-SAPO-34的存在下通过涉及化学反应网络的反应将醇(例如甲醇)转化为烯烃。可调节反应的温度和其他参数以生产期望的产物,其在系统1801中是丙烯。在一些实施方案中,系统1801配置为在约600至650℃的温度下操作反应器1815。

[0441] 在各种实施方案中,采用二氧化碳电解器以生产一氧化碳和氢气的系统配置为通过例如图12中的甲醇合成反应器1205的方法从一氧化碳和氢气生产甲醇。相关系统配置为将所得甲醇提供至甲酸盐合成反应器,该反应器可配置为进行BASF和/或Kemira-Leonard方法以生产甲酸甲酯。

[0442] 纯化单元

[0443] 可采用各种类型的纯化单元用于纯化或以其他方式浓缩二氧化碳电解器生产的一氧化碳。实例包括胺吸收单元(例如用于具有约20%体积或更低CO_2浓度的气体料流)、利用CO_2的酸性的CO_2吸附单元、CO吸附单元(例如使用铜化合物)、CO/CO_2分离组合物(例如分子筛和金属有机骨架)、低温系统(例如闪蒸系统)和膜渗透单元。在一些实施方案中,CO纯化单元配置为在约100至400ps ia的压力下运行。基于胺的CO_2吸收单元可采用乙醇胺(例如甲基二乙醇胺MDEA)的水溶液,任选使用哌嗪来增强吸收动力学。胺吸收剂可通过施加热来再生。实例单元采用约30%(重量)MDEA和1%(重量)哌嗪的水溶液。

[0444] 低温系统冷却气体混合物工作,然后通过分馏柱从而按沸点分离气体。可在单个方法中使用多个分馏柱来分离和运送气体混合物的纯化组分。

[0445] 膜纯化方法使用保留期望产品气体但对气体料流中的杂质高度渗透的膜。将膜包装成模块,其中高压气体混合物在入口输入。膜在高压下保留期望的产品气体,并允许不需要的杂质气体在单独的低压料流中离开。对于CO纯化,膜保留CO,但允许H_2和CO_2穿过。纯CO将在产品料流中离开。H_2、CO_2和少量CO将在废料流中离开。低压废料流可由压缩机重新加压并通过另一膜阶段以提高CO产物的回收。可从基于膜的分离方法产生大于99%纯的CO。

[0446] 可采用吸附方法用于去除CO。吸附方法可采用变压、变温、真空振荡或其他操作条件的变化(例如变湿气)。吸附剂典型地是固体或液体,在一种极端操作条件下对期望的气体分子有高亲和力,并在另一种极端操作条件下对气体分子有低亲和力。例如,在高压条件下(例如,约300kPa和约40-60C)的CO吸附剂可从CO_2和H_2的混合物捕获CO(约60-70mol%)。具有4个吸附塔(每个含有8L的吸附剂)的系统产生约5-10Nm3的99-99.9%纯的产物CO的流速。使用更大的塔或额外的阶段允许约20-30%含CO气体混合物提质为约99%或更高的纯度。神户钢铁在固体基质例如碳、氧化铝或二氧化硅中使用铜掺杂剂开发出了用于CO吸附

的吸附剂。

[0447] 图19描绘用于验证含有二氧化碳和可能的其他组分(例如氢)的一氧化碳料流的系统1901。如所述,系统1901包括吸收器1903,其配置为通过使含有二氧化碳的气体与吸收剂材料例如乙醇胺接触来选择性地去除二氧化碳。吸收器1903包括用于接收入口气体料流(例如来自二氧化碳电解器(未示出)的气体料流)的气体入口1905。吸收器1903还包括用于释放纯化的一氧化碳的气体出口1907。

[0448] 另外,如所述,吸收器1903包括用于接收纯化的吸附剂的入口1911和用于排出负载的吸附剂(例如比进入吸收器1903的吸附剂含有更高浓度的二氧化碳的吸附剂)的出口1909。

[0449] 系统1901还包括再生器1913,其配置为去除吸收器1903排出的二氧化碳,并从而产生再生的吸附剂材料,用于在吸收器1903中重复使用。在描绘的实施方案中,吸附剂通过加热再生,其释放二氧化碳。加热使用预加热器1915和再沸器1917进行。在一些实施方案中,再沸器1917配置为接收来自二氧化碳电解器(未示出)的废热。预加热器1915配置为从吸收器1903的出口1909接收负载的吸附剂,并将预加热的吸附剂运送至再生器1913的入口1919。预加热器1915在从再生器1913到吸收器1903的途中从贫吸附剂接收一些热量。

[0450] 系统1901配置为使用贫溶剂泵1921将贫吸附剂从再生器1913的出口1923输送到预加热器1915,其中吸附剂损失一些热量。系统1901还配置为经由调温冷却器1925将贫吸附剂从预加热器1915输送到吸收器入口1911。调温冷却器1925配置为进一步将吸附剂冷却至一个温度,在该温度可有效地完成其在吸收器1903中去除CO_2的工作。调温冷却器可为水冷模块。

[0451] 如指出的,再沸器1917配置为提供热给再生器1913,以从负载的吸附剂释放二氧化碳。如说明的,再沸器1917包含在再循环回路中,该再循环回路从再生器出口1923接收一部分贫吸附剂,并经由入口1927将加热的贫吸附剂返回再生器1913。

[0452] 另外,系统1901包括再循环压缩机1931,其配置为将二氧化碳压缩到例如适合进入产生含有一氧化碳的入口料流的二氧化碳电解器的压力。

[0453] 系统1901还包括与再生器1913相关的子系统,其采用冷凝器1933来冷凝可包括在通过气体出口1935离开再生器1913的释放的二氧化碳中的一些吸附剂。注意冷凝器1933配置为冷凝吸附剂并在吸附剂入口1937处将其运送回再生器1913。

[0454] 在一些情况下,CO纯化器是混合系统,其具有两个串联连接的不同的纯化子系统。例如,CO纯化器可具有吸附剂子系统上游的低温子系统。例如,可在输入CO料流具有相对低浓度一氧化碳(例如低于约70摩尔%)的系统中使用混合系统。

[0455] 图20说明具有低温预处理子系统2003和吸附剂后处理子系统2005的混合一氧化碳纯化系统2001。系统2001的第一阶段是低温子系统2003,其配置为部分浓缩一氧化碳。在一些实施方案中,低温子系统配置为将一氧化碳浓缩至至少约70体积%的水平。

[0456] 如所述,低温预处理子系统2003配置为将来自例如二氧化碳电解器(未示出)的产物气体加入压缩机2007,该压缩机配置为将气体压缩到限定的压力或密度。系统2001配置为将压缩气体从压缩机2007输送到冷却器2011,该冷却器配置为降低压缩气体的温度。冷却器2011耦合到制冷系统2009,该制冷系统配置为从冷却器2011去除足够的热,以维持压缩气体在期望的温度下或低于期望的温度。

[0457] 冷却器2011配置为将压缩气体冷却至降低的温度。冷却器2011还配置为从分离器2019接收CO_2浆料(其提供降低的温度)并将CO_2释放到调整蒸发器2013,其配置为释放蒸发的二氧化碳。来自调整蒸发器2013的蒸发的二氧化碳可由系统2001输送到再循环压缩机2015,再循环压缩机2015配置为提供适合加入二氧化碳电解器阴极侧的加压的二氧化碳。

[0458] 在描绘的实施方案中,低温子系统2003配置为从冷却器2011的输出向焦耳汤普森阀2017提供冷却且压缩的,焦耳汤普森阀2017配置为使压缩气体快速膨胀并从而进一步冷却气体。这个行为可充分冷却气体以将一些气态CO_2转化成液体或固体或浆料。无论如何,将冷气体提供给分离器2019,该分离器2019连接到焦耳汤普森阀2017并具有二氧化碳浆料出口2021和部分纯化的一氧化碳气体料流出口2023。在一些实施方案中,部分纯化的一氧化碳料流具有至少约50摩尔%或至少约70摩尔%的浓度。

[0459] 在描绘的实施方案中,系统2001配置为将部分纯化的一氧化碳气体料流从出口2023提供给吸附剂后处理子系统2005,其在描绘的实施方案中与整个吸附剂系统1901类似配置。如所示,子系统2005具有吸收器2033,其配置为从部分纯化的CO料流吸收二氧化碳并输出纯化的CO气体。子系统2005还具有吸附剂再生器2043。子系统2005的其他部件包括吸附剂调温冷却器、吸附剂预加热器、贫吸附剂泵、吸附剂再沸器和吸附剂冷凝器。在一些实施方案中,再沸器配置为接收来自二氧化碳电解器(未示出)的废热。

[0460] 虽然图19和20的讨论以及一氧化碳纯化器的其他讨论描述了涉及去除二氧化碳的情况,但是一氧化碳纯化器可额外或供选择地配置为去除其他杂质气体,例如含硫气体(例如硫氧化物)。

[0461] 补充氢来源

[0462] 在一些实施方案中,采用碳氧化物电解器的集成系统包括额外的氢来源(除了由电解器产生的之外)或配置为从外部来源接收额外的氢气。可采用额外氢来源的集成系统的实例包括费-托系统、聚碳酸酯生产系统、乙二醇生产系统、聚对苯二甲酸乙二醇酯生产系统、甲醇、丁醇和/或其他醇生产系统、乙酸生产系统、异氰酸酯生产系统、聚氨酯生产系统和草酸生产系统。在一些实施方案中,氢气的额外来源是水电解器,例如质子交换膜水电解器。在一些实施方式中,水电解器与碳氧化物还原电解器共享电气基础设施。在一些实施方案中,氢气的额外来源是集成系统外部的罐、筒或其他存储容器。在一些实施方案中,氢气的额外来源是或包括配置为进行以下的单元:(a)甲烷、燃料油、石油焦炭和/或其他化石燃料的蒸汽重整、热裂化和/或部分氧化、煤气化,(b)蒸汽甲烷重整,(c)生物质、城市固体废物和/或其他废物源的气化、热解和/或其他高温转化,(d)炼油厂废物料流的变压吸附,(e)从工业反应例如熔盐氯生产中分离氢副产物,和/或(f)通过例如太阳能/热能分解水。在一些实施方案中,这些单元中的一个或多个中使用的甲烷或其他简单烃来自沼气。

[0463] 从电解器输出物回收二氧化碳

[0464] 在许多实施方式中,离开二氧化碳电解器的阴极的产物气体包括大量未反应的二氧化碳。例如,产物气体可含有约10和70摩尔%之间的二氧化碳。在一些实施方案中,系统包括二氧化碳回收单元,该单元布置为接收来自二氧化碳电解器的产物气体并产生浓缩的二氧化碳产物,该产物可任选地再循环到电解器。在一个实例中,二氧化碳回收单元包含直接空气二氧化碳回收模块,例如本文其他地方描述的。应理解,来自二氧化碳电解器的产物气体可含有比空气高得多的二氧化碳浓度。因此,与用于直接空气捕获的相应单元相比,与

电解器一起使用的直接空气捕获单元可具有修改的配置。作为实例,直接空气捕获装单元可采用变温吸收、变压吸收电点振荡吸收。

[0465] 图21A说明具有上游DAC单元2105的系统2101,该单元配置为从空气浓缩二氧化碳,和下游DAC单元2107,该单元配置为从二氧化碳电解器2103的产物气体去除未反应的CO_2。系统2101配置为将纯化的未反应的二氧化碳与来自上游DAC单元2105的新鲜二氧化碳组合并将其引入电解器2103。下游DAC单元2107可被设计与上游DAC单元2105不同(例如,溶剂量、接触器尺寸),以便解决空气中与产品气体中二氧化碳的显著不同的浓度。

[0466] 图21B说明具有DAC单元2115的系统2111,该单元2115配置为从空气捕获二氧化碳并分离未反应的二氧化碳与电解器2113的产物气体。系统2111配置为将分离的二氧化碳加入电解器2113。贫含二氧化碳的产物和贫含二氧化碳的空气离开DAC单元2115用于下游处理。

[0467] 与电网集成

[0468] 当电网的电能来源不是响应于需求而直接可控时,可出现各种问题。太阳能、风能和一些其他基于非燃烧的电能来源是能源生产与能源需求脱钩的实例。

[0469] 当可再生能源连接至电网时,风速或日照强度的波动可能降低电网的可用电量,导致需求超过供应。这可降低电网的频率,可损坏一些电气设备和/或引起电压降低或停电。

[0470] 为了防止这点,可将灵活的发电机和消费者与可再生电源结合使用。这样的部件可促进电网负载平衡系统,并配置为从电网提取灵活负载,在必要时减少电力需求,以防止需求接近供应。这可为电网提供频率稳定性,允许其使用大量可再生电力运行。

[0471] 已提出了各种方法来储存供应大于需求时产生的过量能量。实例包括水库、电池和水电解器。以电池为例,在电网中储存过量能量需要大量高容量电池来提供足够的容量从而储存电网中能源可产生的最大过量能量。

[0472] 相比之下,碳氧化物电解器可以相对容易储存的液体或气体的形式储存过量能量。而且,与水电解器相比,碳氧化物还原槽可以产生液体产物而不是气态产物的方式运行。液体产物可较容易储存,特别是考虑到它们相对较高的密度。

[0473] 碳氧化物电解器的产物可用作燃料,用于在需求可能超过供应时产生电能并输送到电网。电解器产物可在涡轮机或其他机械电源中燃烧和/或在燃料电池中电化学消耗以直接产生电力。在一些实施方案中,碳氧化物电解器输出例如一氧化碳或甲醇被存储起来,以便以后在燃料电池中使用,从而将电能直接注入回到电网。在一些实施方案中,燃料电池是配置为氧化含碳反应物(例如天然气)的燃料电池,例如来自加利福尼亚州桑尼维尔的Bloom Energy的固体氧化物燃料电池。

[0474] CO_2电解产物可为气体(例如CO、甲烷、乙烯)或液相(例如乙醇、甲醇、乙二醇)。液体产品具有易于长期储存的优点。气相产物可通过一系列下游方法例如气体发酵或热化学反应转化为液相化学化合物。气相和液相产物也可用于制造固体材料。例如,CO是制造聚碳酸酯所需的输入之一,或可与氢氧化钾反应制备甲酸钾。

[0475] 图22A描绘将碳氧化物还原电解器2203耦合到电网2205或其他电能来源的系统2201。该系统2201可配置为当所产生的能量超过电能需求时,以存储电力系统产生的过量能量的方式运行。

[0476] 在系统2201中,可变电能来源2206产生电能,该电能可选地提供给电网2205。在描述的实施方案中,能源2206通过具有整流器2207和变压器2209的电线耦合到电网2205。这些和/或其他电气元件可用于以适当的电压和波形将电能从可变来源2206提供给电网2205。

[0477] 在描绘的实施方案中,电网2205连接到电能的需求,该需求至少与电能供应2206的变化性相比大致恒定。在描绘的实施方案中,需求由元件2208表示,该元件2208一般表示一个或多个电能消费者,例如住宅和/或工业消费者。对于许多应用,能量消费者需要处于可由整流器2211和变压器2213产生的电压和电波形的电能。如示出,这些元件设置在电网2205和需求2208之间。

[0478] 如指出的,描绘的实施方案提供电解碳氧化物还原槽或堆叠体2203,其配置为通过将过量能量转化为电解碳氧化物还原的化学产物来消耗来自电网或其他电能系统的过量电能。如果该槽或堆叠体2203直接从电网接收电能,则其可需要对电能进行整流和转换电压,例如通过整流器2217、变压器2219和/或其他电气部件。

[0479] 电解器2203的阴极侧通过入口管线接收碳氧化物反应物(二氧化碳和/或一氧化碳)。碳氧化物可由许多可能的来源或原料2222中的任一种或多种提供,例如本文其他地方描述的来源或原料。

[0480] 阴极配置为生产产物,例如气态或液体C1化合物(例如一氧化碳、甲烷、甲醛或甲酸)或气态或液体高碳化合物,例如乙烯。这样的产物连同其他组分经由出口管线从电解器2203除去。在一些实施方案中,将出口气体(可被加湿)提供给气体分离器2225。其冷凝水和/或一种或多种液体产物。未反应的碳氧化物和/或水可经由管线2221被提供回碳氧化物电解器2203。在一些实施方案中,将供应至电解器的碳氧化物加湿以促进还原反应。

[0481] 在描绘的实施方案中,在电解器2203的阴极侧下游提供各种任选部件。这些包括除雾器2227、质量流量计或控制器2229、冷凝物捕集器2231、阀2233、气体贮存器2235、纯化模块2237和产物转化系统/反应器2239。适当地存储或使用所得燃料、化学品或其他材料2241。如提到的,电解器2203的化学产物存储由可变能源产生的过量能量。可通过将存储在产品中的化学能通过燃烧、燃料电池操作等转化为热能或电能来回收该能量。供选择地,至少在短期内不回收能量,并且将电化学还原产物转化为另一可用的商品例如塑料。

[0482] 电解器2203还含有阳极,其接收阳极反应物,例如在阳极处电解氧化的水。在描绘的实施方案中,水源2243经由一个或多个任选部件例如给水泵2245、除雾器2247、气体分离单元2249(其还具有用于接收来自阳极的产物的入口,该产物可包括水蒸气和氧气)、循环泵2251、质量流量计或控制器和离子交换器提供给槽2203的阳极,该离子交换器配置为去除阳极水的离子或其他成分(其可对电解器2203的操作有害)。在一些实施方案中,系统2201含有连接阳极水再循环回路与碳氧化物入口管线2221的管线,以将运送至电解器2203的阴极侧的碳氧化物加湿。

[0483] 系统2201还可具有一个或多个用于除去电解器2203的氧气或其他产物的部件。电解器2203的阳极侧包括出口管线22057,其配置为从电解器除去氧气或其他产物。出口管线2207与分离单元2249连接。阳极产物料流中的氧气和水可在单元2249中彼此分离,使得水可经由循环泵2251再循环回阳极。

[0484] 系统2201可配置用于除去阳极的氧气或其他气态产物的部件。在描绘的实施方案

中,这些部件是除雾器2259和控制阀2261。

[0485] 在这些实例中以及整个公开内容中,描述的系统可在设施、工厂或建筑物综合体中提供。在一些实施方案中,系统的所有或许多反应器和单元和/或模块在共同的工厂、厂房或综合体中提供。例如,用于生产特定材料例如聚碳酸酯聚合物或运输燃料的系统可包含碳氧化物电解器和一个或多个利用电解器产物和/或向电解器提供反应物的其他反应器,并且电解器和其他反应器在单个建筑或工厂中提供。在一些情况下,在外部环境中提供一个或多个系统部件。例如,直接空气捕获单元可在外部提供,而二氧化碳电解器位于建筑内部,即使系统配置为从直接空气捕获单元向电解器提供二氧化碳。

[0486] 图22B和22C中描绘采用电解器的电网管理系统的另外实例。如所述,系统2258和2259采用燃料电池,其配置为氧化含碳反应物(例如甲烷或天然气),例如如以上提到的来自Bloom Energy的固体氧化物燃料电池。在描绘的实施方案中,碳氧化物电解器2261耦合到电网或其他电能来源2263,例如配置为从风能、太阳能或其他可再生能源发电的装置。除了电能之外,电解器2261接收二氧化碳和水作为输入。在一些实施方案中,至少部分从燃料电池2265的输出接收二氧化碳输入。可提供压缩机2267以在运送至电解器2261之前压缩这样的二氧化碳。

[0487] 如图22B的实施方案描绘,电解器2261配置为输出一氧化碳,并且系统2258配置为将一氧化碳运送至燃料电池2265。系统2258可进一步配置为向燃料电池2265提供天然气或其他输入,燃料电池2265转而配置为产生可提供给电网2263的电力。在一些实施方式中,系统2258包括蒸汽甲烷重整单元2271,其配置为产生氢气以输入到燃料电池2265。

[0488] 如图22C的实施方案中所述,电解器2261配置为输出各种化合物中的任一种或多种,包括一氧化碳、乙烯、甲烷等。在一些实施方案中,出于可能与电负荷平衡无关的目的,从系统2259除去这些化合物中的一种或多种。例如,一种或多种的化合物可用作合成化合物或聚合物例如本文其他地方描述的原料。

[0489] 在描绘的实施方案中,系统2259配置为将电解器2261的输出的至少一些运送至燃料电池2265,任选与来自外部来源的天然气或其他燃料一起。在一些实施方案中,将电解器2261的输出提供为合成天然气或转化形成这样的气体。系统2259配置为将合成天然气单独或与其他天然气一起供应至燃料电池2265。在一些实施方案中,系统2259配置为将一氧化碳和/或电解器2261的其他输出直接提供给燃料电池2265。在一些实施方式中,系统2259包括蒸汽甲烷重整器和/或变压吸收单元2273或其他纯化单元,其配置为在气体输入燃料电池2265之前对其处理。蒸汽甲烷重整器可将来自天然气来源和/或电解器的甲烷转化为氢气以运送至燃料电池2265。变压吸收单元可用于从燃料电池2265的入口料流去除一些二氧化碳或其他杂质。在一些实施方案中,采用另一类型的杂质去除单元。

[0490] 在一些实施方案中,例如图22B和/或图22C中描绘的那些,变压吸收器或其他气体纯化单元配置为从离开蒸汽甲烷重整器的气体混合物分离纯的氢料流。来自重整器的尾气可包括CO、CO_2、未反应的CH4和一些H_2。将尾气加入燃料电池,燃料电池进而产生相对纯净的CO_2(和水)料流,然后将其加入CO_2电解器。一些蒸汽甲烷重整器配置为通过在重整反应后采用水煤气变换反应来制备具有相对高浓度氢气的产品。水煤气变换反应将一氧化碳和水(反应物)转化成二氧化碳和氢气。在一些实施方案中,蒸汽甲烷重整器配置为制备合成气混合物,并且可以不实施水煤气变换步骤。

[0491] 在一些实施方式中,例如图22B和/或图22C中描绘的实施方案中,蒸汽甲烷重整器产生两个含CO_2的料流:(1)如上所述的尾气,来自反应器,和(2)烟道气,其来自用于加热反应器管并产生用于反应的蒸汽的炉。尾气可含有相当高浓度的二氧化碳(例如,在分离前约15%,并然后分离后约50%)。烟道气具有相对较低浓度的二氧化碳(例如,仅约3-5%的CO_2浓度)。在各种实施方式中,约三分之二的二氧化碳排放来自尾气,并且约三分之一来自烟道气。在一些实施方案中,系统配置为捕获排放物,其来自(a)纯化前的尾气(例如,使用变压吸收器)、(b)纯化后的尾气、(c)烟道气或(d)烟道气和尾气的组合料流。在一些实施方式中,系统配置为将来自碳氧化物电解器的氧气加入蒸汽甲烷重整器的一个或多个炉中。在一些实施方式中,这提供了更高的效率和/或产生了烟道气中更高的二氧化碳浓度,从而简化了二氧化碳捕获。

[0492] 燃料电池2265配置为输出可运送至电网2263的电力。在一些实施方案中,系统2259包含二氧化碳存储单元2269,其配置为在被电解器2261使用之前存储来自燃料电池2265的二氧化碳输出。

[0493] 合成气制备

[0494] 本节中所述和/或图23A-D中说明的实施方案涉及制造一氧化碳和氢气的混合物。这些混合物中的一些可称作合成气。本文描述的实施方案涉及配置为接收一氧化碳、二氧化碳和氢气的混合物并改性该混合物以产生具有特定组成的一氧化碳和氢气混合物的方法和系统。在一些情况下,输入是从碳氧化物电解器(例如本文描述的碳氧化物电解器之一)获得的气态混合物。

[0495] 如本文描述生产的一氧化碳和氢混合物可具有各种应用。它可用于生产石脑油或其他液态烃组合物,例如可通过费-托法生产(参见例如图6A和6B的讨论)。它还可用作气体发酵反应器的输入(参见例如图4和5)。它还可用于生产各种化学品,例如醇(参见例如图15和18)和/或多元醇(参见例如图14和16)中任何。

[0496] 生产一氧化碳和氢气的混合物的各种实施方案可采用例如关于图19和20描述的碳氧化物分离器系统。

[0497] 可通过从输入料流直接去除CO或CO_2任一来生产一氧化碳和氢气的混合物。在通过直接从输入料流中分离CO来生产混合物的实施方案中,可在CO纯化操作的下游将氢气添加到纯化的CO料流中。例如,可通过在CO分离操作的下游操作中将氢气与CO_2分离来制备纯化的氢气。

[0498] 图23A描绘在将一氧化碳直接从输入料流分离的方法中生产一氧化碳和氢气的混合物的一般方案。可从二氧化碳电解器的阴极出口提供的输入料流含有二氧化碳、一氧化碳、氢气和任选其他组分,例如少量的水和/或烃(一种或多种)。将输入料流加入一个或多个分离元件2303,分离元件2303配置为产生一个含有纯化的一氧化碳的料流2305和另一含有二氧化碳和氢气的混合物的料流2307。元件(一个或多个)2303可包括例如CO吸收元件和/或CO吸收和汽提子系统,例如变压或变温子系统。将蒸汽2307加入一个或多个元件2309,元件2309配置为将氢气与二氧化碳分离。在一些实施方案中,元件2309包含膜分离器,其例如阻止二氧化碳通过而允许氢气通过。在操作中,元件(一个或多个)2309产生氢料流2311和二氧化碳料流2313。氢料流2311可与一氧化碳料流2305结合以产生含有一氧化碳和氢气的混合物的料流2315。二氧化碳料流2313可任选地再循环至碳氧化物电解器。

[0499] 在一些实施方案中,可通过以下操作来表征制造氢气和一氧化碳混合物的方法:

[0500] 1.通过例如变压吸收方法中的离子液体吸收从而从混合物分离CO

[0501] 2.通过例如膜分离H_2与CO_2

[0502] 3.混合H_2和CO

[0503] 在一些用于直接从输入料流生产纯化的一氧化碳的实施方案中,使用离子液体从输入气体料流汽提(s tr ip)一氧化碳。在分离过程中,离子液体接触输入气体并选择性地吸收一氧化碳,同时允许大部分氢气和二氧化碳通过(未溶解的或未吸收的)。在一些实施方案中,输入料流在吸收柱中接触离子液体。在接触输入料流后,将富含一氧化碳的离子液体料流加入汽提器,该汽提器在从离子液体汽提一氧化碳的条件下运行。产生的贫含离子液体的料流可再循环回到选择性吸收一氧化碳的部件(一个或多个)。

[0504] 适合分离一氧化碳的离子液体优先吸收一氧化碳,而基本不吸收二氧化碳和/或氢气。其他特性可包括低成本、低蒸气压(例如,在使用过程中不产生挥发性有机化合物)、低运动粘度(例如低于约150cSt)、中等吸收条件(例如约0C至20C的温度;约25巴或更低(例如约17巴)的压力)、中等汽提条件(例如约0-100C或更低的温度;约5巴或更低的压力)和/或低毒性。这样的离子液体的实例包括1-己基-3-甲基咪唑铪氯化物(具有氯化亚铜)。

[0505] 在一些实施方案中,通过从含有一氧化碳、氢气和二氧化碳的输入料流直接去除二氧化碳来生产一氧化碳和氢气的混合物。在这样的实施方案中,分离的一种输出料流包括氢气和一氧化碳的期望混合物。

[0506] 图23B描绘在将一氧化碳直接从输入料流分离的方法中生产二氧化碳和氢气的混合物的一般方案。可从二氧化碳电解器的阴极出口提供的输入料流含有二氧化碳、一氧化碳、氢气和任选其他组分,例如少量的水和/或烃(一种或多种)。将输入料流加入一个或多个元件2302,其配置为产生含有纯化的二氧化碳的二氧化碳料流2304和另一含有一氧化碳和氢气的混合物的料流2306。元件(一个或多个)2302可包括例如二氧化碳吸收元件或含有二氧化碳吸收和汽提元件的子系统,例如变压或变温子系统。二氧化碳料流可任选地再循环至碳氧化物电解器。

[0507] 在一些用于直接从输入料流去除二氧化碳的实施方案中,使用离子液体从输入气体料流汽提二氧化碳。离子液体接触输入气体并选择性地吸收二氧化碳,同时允许大部分氢气和一氧化碳通过。在一些实施方案中,输入料流在吸收柱中接触离子液体。在接触输入料流后,将富含二氧化碳的离子液体料流加入汽提器,该汽提器在从离子液体汽提二氧化碳的条件下运行。产生的离子液体的贫料流可再循环回到选择性吸收二氧化碳的部件(一个或多个)。

[0508] 适合分离二氧化碳的离子液体优先吸收二氧化碳,而基本不吸收一氧化碳和/或氢气。其他特性可包括低成本、低蒸气压(例如,在使用过程中不产生挥发性有机化合物)、低运动粘度(例如低于约150cSt)、中等吸收条件(例如约15C或更高的温度;约50巴或更低的压力)、中等汽提条件(例如约0-100C或更低的温度;约5巴或更低的压力)和/或低毒性。这样的离子液体的实例包括1-丁基-3-甲基咪唑铪六氟磷酸盐[bmim][PF6]。

[0509] 在一些实施方式中,配置为生产一氧化碳和氢气的混合物的系统不含有配置为将输入或输出料流冷却至低于约30℃或低于约20℃或低于约10℃的部件。例如,该系统不包

括将入口气体冷却低于约20℃的压缩机。

[0510] CO分离实例

[0511] 如所解释的,二氧化碳电解器的输出中包括一氧化碳和氢气。这个电解器输出气体充当分离系统的输入,该分离系统产生一氧化碳和氢气的混合物。在一些实施方案中,通过使用离子液体例如1-己基-3-甲基咪唑鎓氯化物(CuCl)的变压吸收方法从气体料流回收一氧化碳。

[0512] 加压的入口气体料流在吸收柱的底部进入,而吸收剂从柱顶喷出。填充床可增强气体和液相之间的接触,并促进一氧化碳吸收。剩余的气体化合物(CO_2、H_2和少量剩余的CO)从柱顶离开,而富含CO的液相从柱底离开。

[0513] 在一些实施方案中,吸收剂包括CuCl和离子液体的混合物(例如约50mol%CuCl和50mol%离子液体1-己基-3-甲基咪唑鎓氯化物)。CuCl的入口摩尔量可为待吸收的一氧化碳量的约1.5至2.5倍(例如约1.9倍)。

[0514] 富集CO的液相在热交换器中被加热,并然后进入汽提柱。汽提柱的压力可小于2巴(例如大约大气压),而温度可在顶部相对低(例如约30C)而在底部相对高(例如约60C)。在这些条件下,大部分CO可蒸发。液相流动至柱的底部,其中一部分(例如约15%)使用例如全再沸器再循环回到柱,而剩余(例如约85%)流回吸收柱。在一些实施方案中,来自再沸器的沸腾液体传热至进入的料流。在一些实施方案中,再沸器配置为接收来自二氧化碳电解器的废热。

[0515] 参见图23C中示出的系统2321的以下CO吸收-汽提部件:入口料流2322由与冷却器2324协同工作的压缩机2323压缩和冷却。压缩和冷却的入口气体进入吸收柱2325的底部,其中入口料流中的CO被液体选择性吸收。富集CO的液相在热交换器2326中被加热(料流5),并然后进入汽提柱2327(料流6)。汽提柱的压力可为大气压,而温度可例如范围为从顶部的30C到底部的60C。在这些操作参数下,CO在吸收剂中的溶解度低,引起大部分CO蒸发。液相流至柱2327的底部(料流8),其中大约例如15%使用再沸器2328再循环回柱2327(料流9/10),而剩余例如85%流回吸收柱2325(料流11-16)。

[0516] CO_2和H_2的气体料流离开吸收柱2325的顶部。CO_2和H_2可通过各种技术分离。在一些实施方案中,它们使用膜过滤器2330分离。在一些实施方案中,膜过滤器是来自加利福尼亚州纽瓦克的Membrane Technology and Research Corporation Inc.的Polaris™过滤器。与作为渗余物获得的H_2相比,这样的膜可具有高的CO_2渗透性。在一些实例中,膜过滤器在约5至15巴的压力(例如约9巴压力)和/或约0-20C的温度(例如约5C)下运行。

[0517] CO_2分离实例

[0518] 如在CO吸附实施方案中,二氧化碳电解器的输出中包括一氧化碳和氢气。这个电解器输出气体充当分离系统的输入,该分离系统产生一氧化碳和氢气的混合物。在一些实施方式中,使用离子液体例如[bmim][PF6]直接从输入料流吸收CO_2。吸收可在各种压力(例如约10-60巴)中任何下进行。在一些实施方式中,入口气体料流的压力可为约8至16巴。为此,系统可采用通过压缩机的额外压缩。

[0519] 在一些实施方案中,CO_2吸收柱在相对高的压力,例如约20至60巴或约40-50巴(例如约44巴)下操作。在这个压力和25C下,CO_2的溶解度为1摩尔离子液体中约0.2摩尔。在一

些实施方案中,CO_2吸收柱在相对低的压力,例如约1至20巴下操作。在一些实施方案中,吸收柱在约20至80C、或约20-30C或约40至60C的温度下操作。

[0520] 图23D说明用于处理碳氧化物电解器的输出以产生一氧化碳和氢气的混合物的实例CO_2吸收-汽提系统2351。入口料流由压缩机2353压缩。压缩的入口气体(料流(2))进入吸收柱2355的底部,其中入口料流中的CO_2被液体(例如离子液体)选择性吸收。可通过监测入口料流中的二氧化碳的摩尔流速来调节或控制吸收液的流速。柱中的吸收液可维持在特定水平。因为吸收剂通过系统再循环,所以它可能不会积聚在柱的底部。可使用控制器来检测出柱底部的吸收剂的量,并调节或维持吸收剂水平为柱内期望水平。

[0521] 在一些实施方案中,CO_2吸收柱在下列条件下运行:

[0522] CO_2的分压:13巴

[0523] 温度:28.1℃

[0524] 液相粘度:110cP

[0525] 气相粘度:0.017cP

[0526] CO_2在吸收剂中的扩散率500mm^2/s

[0527] 柱直径:0.5m

[0528] 柱高度:12.4m

[0529] 压降:0.012巴

[0530] Cf(填充常数):170

[0531] 填充总比面积:108m^2/m^3

[0532] 标称填充直径:0.005m

[0533] CO和H_2的气体料流(料流(3))从吸收柱2355的顶部离开。这种料流可用作合成气。

[0534] 来自吸收柱2355的富集CO_2的液相在热交换器2356中被加热(料流5),并然后进入汽提柱2357(料流6)。在汽提塔的操作参数下,CO_2在吸收剂中的溶解度低,引起大部分CO_2蒸发。液相流至汽提柱2357的底部(料流8),其中它的一部分使用再沸器2358再循环回柱2357(料流9/10),而剩余液体流回吸收柱2355(料流11-16)。在一些实施方案中,吸收柱底部的约4%至5%的底部液体使用例如再沸器再循环回该柱。

[0535] 在一些实施方案中,CO_2汽提柱在大约0.5至5巴(例如约1巴)的压力下操作,其中入口富含CO_2的吸收剂料流具有约40至60℃的温度,并且柱底部具有约60至80℃的温度。

[0536] 乙烯纯化

[0537] 本节中所述实施方案涉及制备乙烯。本文描述的实施方案涉及配置为接收含有乙烯的混合物并改性该混合物以产生纯化乙烯的方法和系统。在一些情况下,输入是从碳氧化物电解器(例如本文描述的碳氧化物电解器之一)获得的气态混合物。

[0538] 在一些实施方式中,乙烯纯化系统配置为生产相对纯的乙烯,而不必生产由电解器产生的任何其他组分的相对纯的料流。在一些实施方式中,乙烯纯化系统配置为生产相对纯的乙烯以及一种或多种其他组分的相对纯的料流,例如氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙醇或它们的任何组合。

[0539] 在各种实施方案中,乙烯纯化系统包括一个或多个部件或子系统,用于(a)吸收和分离二氧化碳,(b)通过膜过滤将乙烯与一种或多种其他部件分离,(c)分馏以分离乙烯和甲烷,(d)将甲烷化学转化为乙烯,和(e)(a)-(d)的任何组合。在一些实施方案中,使用胺或

离子液体吸收二氧化碳。在一些实施方案中,膜过滤部件配置为将一氧化碳和氢气与乙烯(可选地与甲烷一起)分离。

[0540] 如本文描述生产的乙烯可具有各种应用。例如,它可用于生产环氧乙烷(参见例如图10A、11和14的讨论),并且在一些情况下,用于环氧乙烷的反应产物,如单乙二醇和聚乙二醇。

[0541] 在本节描述的一些实施方案中,输入气体包括乙烯并典型地包括一些甲烷和未反应的二氧化碳。可存在的其他组分包括氢气、一氧化碳水、乙醇及它们的任何组合。

[0542] 2021年11月4日提交的美国临时专利申请号63/263,567号中呈现用于生产纯化乙烯的各种低温蒸馏和膜分离技术,其通过引用以其全部并入本文。

[0543] 氧生产

[0544] 碳氧化物电解器阳极可从水生产氧气。氧气可用于电解器的各种集成方案中的任何。在一些情况下,氧气可与燃料一起使用在燃烧反应中。在一些情况下,氧气可被压缩并储存以备后用。在一些实施方案中,将压缩氧气冷却,并然后通过节流阀,使氧气液化。冷却可使用氟利昂型冷却器完成。在一些情况下,首先使用盐水冷却器(例如使用$CaCl_2$盐水)冷却氧气体料流。例如,在40巴和-120C下,氧气变成液体。在一些实施方式中,将氧气体料流冷却至约-70C或更低。

[0545] 由碳氧化物电解器产生的热

[0546] 在正常运行期间,碳氧化物电解器可产生热。在一些情况下,供应至碳氧化物电解器的约25%至50%的电力被转化为热。部分或全部产生的热可用于一个或多个下游或上游过程。在一些实施方案中,二氧化碳电解器产生含有热能的气体和/或液体料流。在一些情况下,气体和/或液体料流具有约25-90C的温度。在一些实施方式中,碳氧化物电解器产生含有热的阴极输出气体料流,该热可通过集成系统供应至一个或多个上游或下游单元或子系统。在一些实施方式中,碳氧化物电解器产生含有热的阳极液体输出料流,该热可通过集成系统供应至一个或多个上游或下游单元或子系统。在一些情况下,碳氧化物电解器含有专用的传热元件,例如夹套和/或导管(一个或多个),其在运行期间有冷却剂循环。在一些实施方案中,将电解器的一个或多个双极板配置为使这样的冷却剂在它们之间循环。从电解器转移至冷却剂的热可供应给集成系统中的其他单元或子系统。

[0547] 在一些实施方案中,由电解器产生的热用于预热子系统(例如锅炉)的入口料流。在一些实施方案中,由电解器产生的热用于热变化过程(例如用于捕获二氧化碳的直接空气过程、二氧化碳汽提过程和/或一氧化碳汽提过程)。在本文描述的集成实施方案中,可利用集成实施方案中的碳氧化物电解器所产生类型的热的任何上游或下游单元操作都可配置为接收来自电解器的热。实例包括干燥器、分离器和反应器,包括用于制造聚合物或大宗化学品(例如本文公开的任何)的那些。因此,在正常运行期间,系统可将由碳氧化物电解器产生的热运送至一个或多个单独的子系统,其利用这样的热来促进它们运行。

[0548] 如以上解释,一些集成系统实施方案采用直接空气捕获子系统和碳氧化物电解器,配置为将过量的热从电解器运送至直接空气捕获子系统。在变温实施方式中,直接空气捕获单元需要大量热能来捕获和释放大量二氧化碳。作为实例,DAC单元每捕获一吨CO2可需要至少约1200kWh(4.32GJ)的热能。此外,随着温度波动,DAC单元可在升高的温度下解吸CO2,该温度可低至约70C。

[0549] 通常,CO2电解器的任何输出可用于向DAC单元供应热。这样的输出的实例包括阳极水和来自电解器阴极侧的气体输出。作为实例,一些CO2电解器在约20℃-约110℃温度范围内运行,并且阳极水和/或气体产物料流可在此范围内的温度下离开电解器。

[0550] 在一些实施方案中,离开电解器的阳极水用于加热DAC单元的部件。在一些实施方案中,阳极水携带的热可贡献DAC单元所需热负荷的至多约40%。当然,部分贡献取决于各种因素,包括电解器的工作温度和电解能效。

[0551] 在一些实施方案中,离开电解器的气体料流可贡献DAC单元所需热的至多约5%,这同样取决于电解器的工作温度和电解能效。

[0552] 变温DAC单元典型地包括吸附剂填充床,在操作过程中,当吸收二氧化碳时,将吸附剂填充床保持在低温或环境温度下,而当解吸二氧化碳时,将吸附剂填充床升高至较高温度。在解吸过程中,填充床可使用电加热器、蒸汽或一些其他加热剂加热。在本文描述的DAC实施方案中,可使用一个或多个热交换器为填充床提供热。在一些实施方案中,至少一个这样的热交换器从电解器和/或从用于放热反应的反应器接收热。这样的热交换器(一个或多个)的定位取决于各种设计考虑。值得注意地,DAC单元可具有额外的入口和出口管道,以容纳电解器和/或其他反应器产生的料流。然而,DAC单元本身(填充床、鼓风机、封闭空间等)可保持不变。

[0553] 图24A描绘集成系统2401,其包括直接空气捕获单元2405、二氧化碳电解器2403和阳极纯化单元2407。在系统2401中,直接空气捕获单元2405接收空气或不纯二氧化碳的另一来源2409并输出两个料流:纯化空气料流2411和纯化二氧化碳料流2413。系统配置为将纯化二氧化碳料流2413提供到二氧化碳电解器2403的阴极侧入口中。

[0554] 二氧化碳电解器2403配置为生产输出气体料流2415,其包含二氧化碳的一种或多种含碳还原产物以及任选其他组分,例如入口二氧化碳料流2413中的未反应的二氧化碳和杂质。

[0555] 如本文其他地方指出,阴极侧输出气体料流(例如气体料流2415)典型地含有来自电解器(例如二氧化碳电解器2403)操作的废热。系统2401配置为将气体料流2415(其可具有例如约70至200℃的高温)运送至例如直接空气捕获单元2405的入口。单元2405配置为从气体料流2415提取热,并使用提取的热来促进空气料流2409的纯化并产生纯化的二氧化碳料流2413。如指出的,变温直接空气捕获单元的解吸过程可在升高的温度下进行,并可通过使用气体料流2415的废热至少部分实现达到这样的温度。在向直接空气捕获单元2405提供一些热之后,气体料流2415离开单元2405,尽管比料流进入单元2405时在更低温度下并具有更低的焓。在一些实施方案中(这里未示出),在离开单元2405后,通过去除料流中可残留的部分或全部未反应二氧化碳来纯化气体料流2415。在另外的实施方案中,从气体料流2415分离的二氧化碳可通过将它提供回电解器2403的阴极侧,任选地通过将它与纯化的二氧化碳流2413结合来再循环。

[0556] 系统2401配置为向二氧化碳电解器2403的阳极侧提供阳极水入口料流2419,其还原水并输出分子氧(未示出)以及含有提供作为电解器的输入的未反应水的阳极水2417。

[0557] 离开电解器2403的阳极水2417含有电解器运行期间产生的一些废热。系统2401配置为将阳极水2417运送至直接空气捕获单元2405。在单元2405内,料流2417中的加热的阳极水可类似于加热的输出气体料流2415起作用。即阳极水料流2417中的过量的热可通过直

接空气捕获单元2405提取,以促进纯化的二氧化碳料流2413中提供的二氧化碳的解吸。

[0558] 如指出的,流经直接空气捕获单元2405的阳极水经由输出阳极水料流2421离开单元2405。料流2421中的阳极水随后被提供给阳极水纯化单元2407,其中阳极水经处理以去除其在通过例如CO2电解器时可吸收的杂质。阳极水纯化单元2407配置为输出纯化的阳极水料流2423,其作为纯化的阳极水流回电解器2403的入口。

[0559] 注意可如系统2401中说明的,经由阳极水补充料流2425提供一些补充阳极水。补充水可替代在二氧化碳电解器2403的阳极处通过氧化消耗的一些阳极水。此外,在一些实施方案中,一部分再循环阳极水被连续排出并通过例如任选由阳极水纯化单元2407进行的反渗透来纯化。补充阳极水也可替代排出的阳极水。典型地,DAC单元不消耗任何阳极水或阴极产物料流,尽管它可降低这些料流的温度。

[0560] 费-托(FT)反应可发生在150-350C的温度范围内。由于-152至-165kJ/molCO的标准反应焓,反应高度放热。然而,反应温度应保持恒定。这可通过在费-托反应器入口处应用沸水来实现,沸水获得过量反应热并将它转化为蒸汽,然后离开反应器。

[0561] FT方法产生的蒸汽可连接到DAC单元,在DAC单元它将能量转移至DAC单元的填充床以促进二氧化碳的解吸。在传热过程中,来自FT方法的蒸汽被转化为沸水。

[0562] 一旦FT反应产生的热被FT反应的内部热需求所消耗,每消耗一顿CO2可能产生约900至1400kWh废热,用于与DAC单元集成。因此,在一些实施方案中,FT废热可覆盖约75%至100%的DAC单元的热负荷。

[0563] 图24B说明集成系统2420,其包括二氧化碳电解器2403(类似于图24A中说明的电解器)和直接空气捕获单元2426,它们配置为以类似于图24A的系统2401中的方式相互作用。例如,系统2420配置为将由DAC单元2426产生的纯化的二氧化碳料流2442提供至二氧化碳电解器2403。此外,单元2426配置为经由入口料流2443接收空气或其他不纯的二氧化碳,并经由料流2445输送纯化的空气。

[0564] 然而,与系统2401不同,图24B的系统2420包括费-托合成单元2428和用于支持费-托反应的一些附加模块。这些附加单元包括气体分离单元2429,其配置为接收来自二氧化碳电解器的出口气体料流2430并将该气体料流分离为纯化的一氧化碳料流2431和纯化的二氧化碳蒸汽2432。在一些实施方案中,系统2420配置为将纯化的二氧化碳料流2432运送回其中二氧化碳可被还原的二氧化碳电解器2403。

[0565] 系统2420还包括水电解器2427,其配置为从入口水料流2446电化学还原水以产生氢料流2433。系统2420还配置为经由例如导管和/或混合单元将氢料流2433和一氧化碳料流2431组合以产生合成气料流2434。

[0566] 在集成系统2420中,费-托合成单元2428配置为接收合成气气体料流2434并经由放热FT反应使其反应以产生各种费-托产物2444,例如本文其他地方描述的产物。为了维持费-托合成反应在适当的温度下,单元2428配置为从沸水入口料流2435接收沸水。在费-托反应期间,水料流接收反应产生的过量的热并将其变换为饱和蒸汽料流2436。

[0567] 在系统2420中,DAC单元2426所需的热可全部或基本由来自费-托合成单元2428和二氧化碳电解器2403的含热料流提供。如关于图24A的系统所解释的,来自运行的电解器2403的废热可经由离开电解器2403阴极侧的气体料流2415和离开电解器2403阳极侧的阳极水料流2417中的一个或两个传送到DAC单元。在DAC单元2426中,来自气体料流2415的热

经由热交换器2437转移至该单元。并且来自阳极水出口料流2417的热经由热交换器2438提供给DAC单元2426。

[0568] 离开热交换器2438的阳极水经由料流2439提供至阳极水纯化单元2407,其与图24A的系统2401中的单元2407起到相同目的。纯化的阳极水经由阳极水入口2419再循环至电解器2403的阳极侧。阳极水补充料流2425可像系统2401中一样使用。来自电解器2403的气体料流2415作为气体料流2430离开DAC热交换器2426,其然后加入气体分离单元2429。

[0569] 费-托合成单元2428产生的过量的热可经由饱和蒸汽料流2436携带并运送至DAC单元2426内的热交换器2440。饱和蒸汽流2436产生的热可运送至DAC单元2426的解吸部件,以促进变温操作中二氧化碳的释放。在说明的实施方案中,热交换器2440配置为将料流2436的饱和蒸汽转化为沸水,然后通过料流2435运送回费-托合成单元2428。

[0570] 如指出的,可使用一个或多个热交换器例如常规热交换器加热DAC单元。热交换器2437、2438和2440中的每个具有一个或多个进出DAC单元的管道。但除此之外,DAC单元本身(包括它的填充床、鼓风机、封闭空间等)保持不变。注意热交换器2440可尺寸为并以在其出口料流中提供沸水的方式控制。进入的饱和蒸汽料流2436的压力和流速是受控参数。在一些实施方案中,在热交换器2440的下游提供闪蒸容器,其中将冷凝水回收并泵送回FT单元。

[0571] 任选地,将水电解器2427运行期间产生的热提供给DAC单元2426,以促进产生纯化的二氧化碳2442的变温过程。

[0572] 一些实施方案涉及包括甲醇合成反应器、DAC单元和二氧化碳电解器的集成系统。在一些甲醇合成反应器中,二氧化碳电解器产生的CO在升高的压力和温度下与填充床反应器中的氢气反应形成甲醇。

[0573] 反应-CO+2H2-->CH3OH

[0574] 反应焓ΔH=-90.8kJ mol-1

[0575] 反应可发生在高于约200℃的温度下,并且其是放热的。甲醇反应器温度可维持恒定并且不超过250℃。这通过在反应器的入口处施加沸水来实现,沸水获得过量反应热,将其转化为蒸汽,然后离开反应器。根据传热效率,蒸汽携带的来自甲醇反应器的废热可占DAC单元的热负荷的约35%至50%。

[0576] 图24C说明集成的甲醇生产系统2451,其类似于图24B的集成系统2420。然而,系统2451不使用费-托反应器,而是采用甲醇合成反应器2453。在图24C中,具有相同附图标记和连接管线的部件与图24B中的相应部件起到相同或类似作用。

[0577] 如说明的,甲醇生产系统2451包括二氧化碳电解器2403、DAC单元2426、水电解器2427、气体分离单元2429和阳极水纯化单元2407,其布置和配置与图24B的费-托合成系统2420中的相应部件类似。类似地,这些不同单元具有与图24B的系统2420的那些相对应的入口和出口料流。

[0578] 甲醇合成单元2453配置为经由输入料流2457接收沸水,输入料流2457将甲醇合成反应的温度保持在沸水的温度下。放热甲醇合成反应期间产生的热转移至沸水,沸水将其转化为饱和蒸汽。单元2453配置为经由升高温度下的料流2459输出饱和蒸汽。系统2451配置为将料流2459加入DAC单元2426内的热交换器2461,其中饱和蒸汽的过量的热转移到单元2426以促进二氧化碳纯化过程。

[0579] 在一些情况下,费-托和甲醇集成系统2420和2451之间的唯一实际差异在于化学

反应和相关反应焓。例如,在两种情况下,料流2436和2459中的蒸汽可处于相同的压力和温度。但由于反应焓较低,甲醇情况下的蒸汽流低于费-托情况下。

[0580] CO2电解器下游需要氢气的情况下(例如生产合成气、燃料、甲醇、乙酸、丙酮等),来自H2O电解器处于高温的未反应的水可用于加热变温DAC单元内的CO2解吸填充床。

[0581] 在将其内部热的一些转移到填充床之后,可从水回收氧气,然后可将其再循环回H2O电解器。在一些实施方式中,氧气在闪蒸容器中以气相回收,而水则以液相离开闪蒸容器。在一些实施方案中,未反应的水可贡献DAC单元热负荷的至多约70%,这取决于能效、工作温度和电解器入口处的过量水。

[0582] 图24D描绘系统2465,其包括二氧化碳电解器2403、水电解器2469和DAC单元2467。电解器都产生废热,该废热可由单元2467用于促进二氧化碳的捕获和纯化。

[0583] 二氧化碳电解器2403的阴极侧配置为接收由DAC单元2467产生的纯化的二氧化碳。二氧化碳电解器2403的阳极侧配置为接收阳极水料流2419。在操作期间,电解器2403中的阴极产生含有二氧化碳的一种或多种含碳还原产物的气体料流2415,并且电解器2403中的阳极在出口阳极水2417中产生氧气。

[0584] 水电解器2469配置为接收水流2466并将来自该料流的水提供给阳极和阴极。在电解器2469的运行期间,它的阳极产生分子氧,该分子氧与未反应的水一起在料流2468中输出,而它的阴极产生分子氢,该分子氢在料流2470中输出。

[0585] DAC单元2467配置为接收空气2476或另一不纯的二氧化碳来源并输出纯化的空气2478和料流2480中的纯化二氧化碳。DAC单元2467从至少三个来源接收热:经由热交换器2477的气体料流2415、经由热交换器2479的阳极水流2417、和经由热交换器2473的氧气/水流2468。

[0586] 在将其部分热含量转移到DAC单元2467之后,氧气/水料流2468作为料流2472离开单元2467。系统2465包括氧分离单元2475,其配置为接收料流2472并产生纯化的分子氧2474。在操作期间,氧分离单元2475还产生水料流,该水料流可通过热交换器2491冷却并作为料流2466中的水电解器2769的输入再循环。

[0587] 气体料流2415进入DAC单元2467,并在转移其部分热之后,以气体料流2484离开,气体料流2484包括二氧化碳和一氧化碳。系统2465包括气体分离系统2471,其配置为接收气体料流2484并产生纯化的二氧化碳料流2486和纯化的一氧化碳料流2488。系统2465配置为将二氧化碳料流2486与来自DAC单元2467的二氧化碳料流2480一起再循环回二氧化碳电解器2403。系统2465配置为将一氧化碳料流2488与氢料流2470结合以产生合成气2490料流。

[0588] 另外,系统2465包括阳极水纯化单元2407,其配置为接收离开热交换器2479的阳极水料流2481并在将阳极水返回到二氧化碳电解器2403之前纯化阳极水。

[0589] 控制器实施方案

[0590] 在采用控制器或其他逻辑来控制系统的一个或多个反应器、泵、分离器和/或其他部件的操作的实施方案中,控制器或逻辑可使用程序指令,例如计算机可读介质上的可执行指令。指令可由计算机可执行部件例如与通信系统集成的那些部件执行。计算机可读介质可存储在任何合适的计算机可读介质上,例如RAM、ROM、闪存、EEPROM、光学设备(CD或DVD)、硬盘驱动器、软盘驱动器或任何合适的设备上。计算机可执行部件任选是处理器,但

指令可供选择或另外由任何合适的专用硬件设备执行。

[0591] 尽管为了简洁而省略,但是系统和/或方法的实施方案可以包括各种系统部件和各种方法过程的每种组合和排列,其中可以通过和/或使用本文所述的系统、元件和/或实体的一个或多个实例异步地(例如,相继地)、同时地(例如,并行地)或以任何其它合适的顺序进行本文所述的方法和/或过程的一个或多个实例。

[0592] 附图说明根据所公开的实施方案、实例配置和它们变体的系统、方法和计算机程序产品的可能实施方式的结构、功能和操作。在这方面,流程图或框图中的每个框可表示模块、段、步骤或代码部分,其包含用于实施规定的逻辑功能(一个或多个)的一个或多个可执行指令。还应注意在一些替代实施方式中,框中指出的功能可不按图中所示的顺序发生。例如,连续示出的两个框可实际上基本同时执行,或者框有时可按相反的顺序执行,这取决于所涉及的功能。还应注意框图和/或流程图说明中的每个框以及框图和/或流程图说明中的框的组合可由进行指定功能或动作的专用基于硬件的系统或专用硬件和计算机指令的组合来实现。

[0593] 如本领域技术人员将从前面的详细描述以及从附图和权利要求认识到的,在不偏离以下权利要求中限定的本公开的范围的情况下,可对本公开的公开实施方案进行修改和改变。

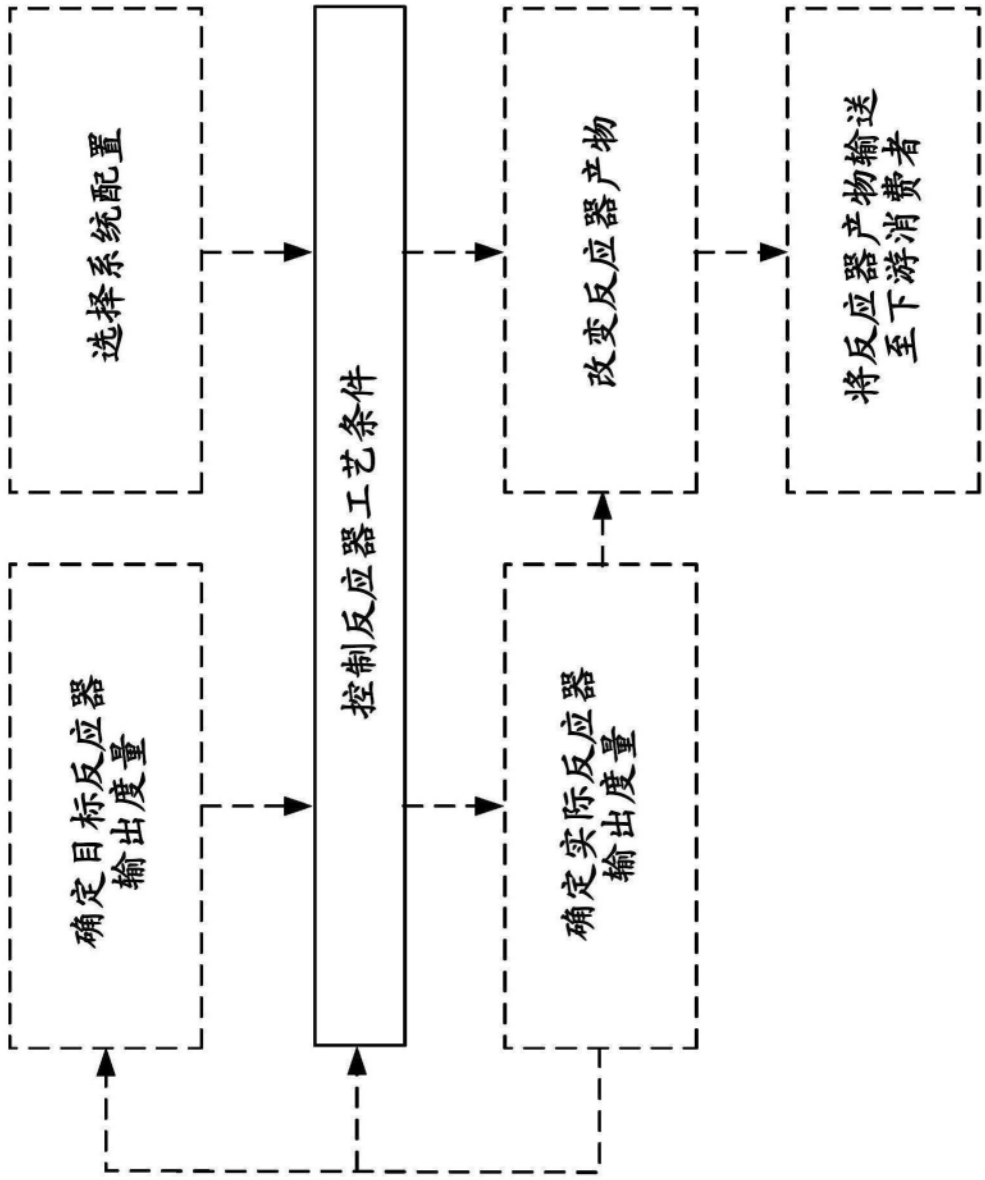

选择系统配置
控制反应器工艺条件
改变反应器产物
将反应器产物输送至下游消费者
确定目标反应器输出度量
确定实际反应器输出度量

图1

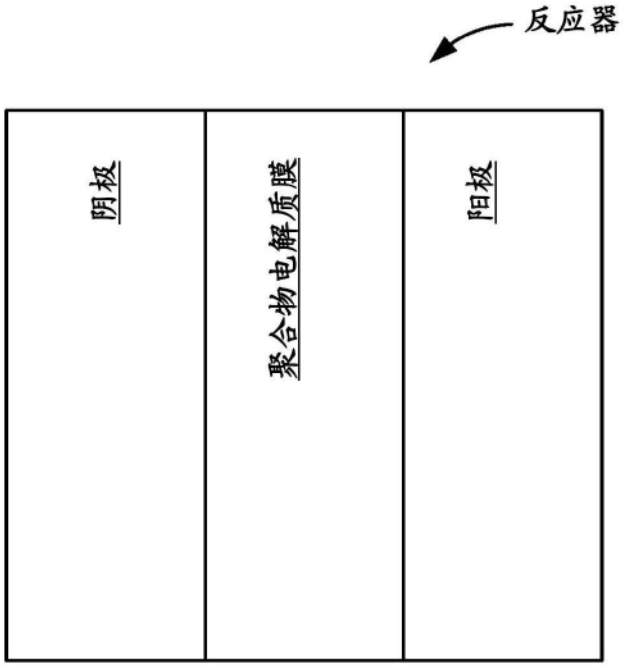


图2A

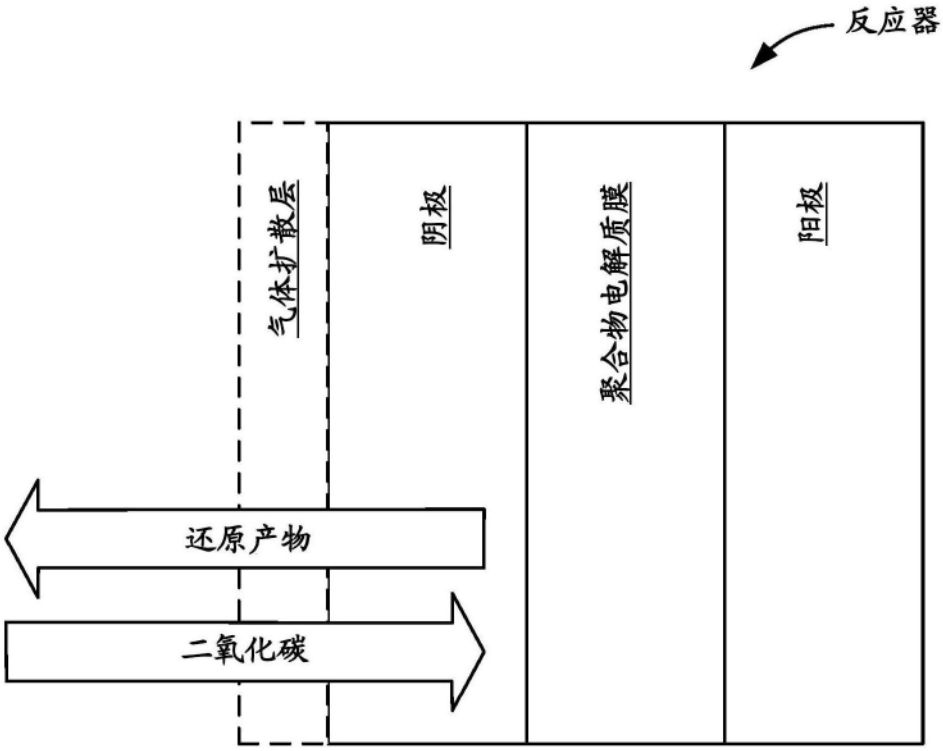


图2B

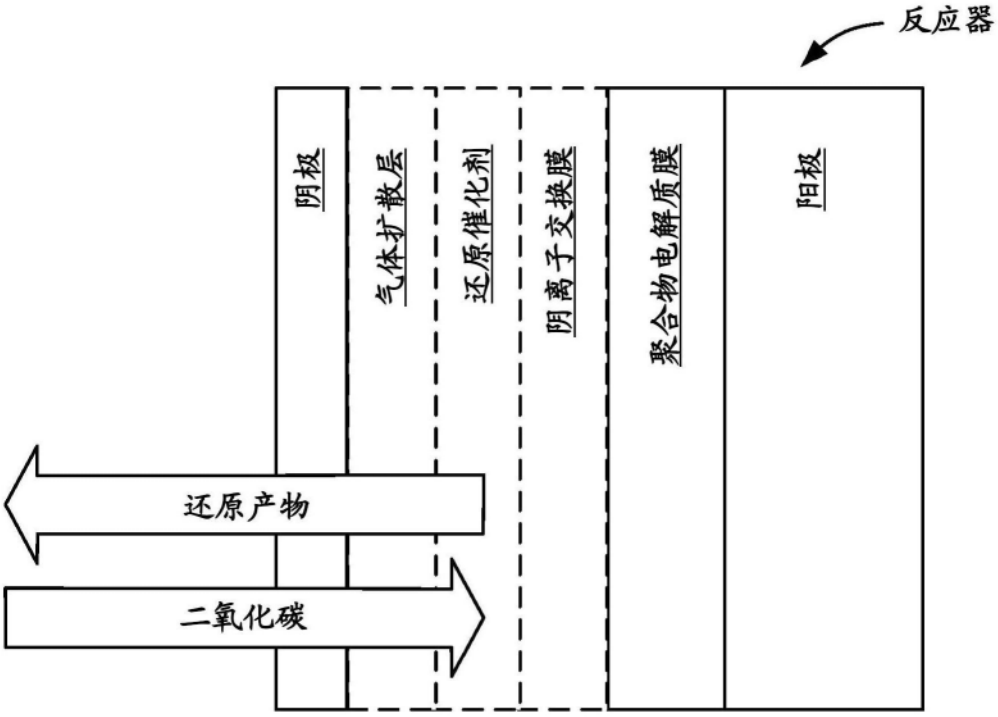

反应器
阴极
气体扩散层
还原催化剂
阴离子交换膜
聚合物电解质膜
阳极
还原产物
二氧化碳

图2C

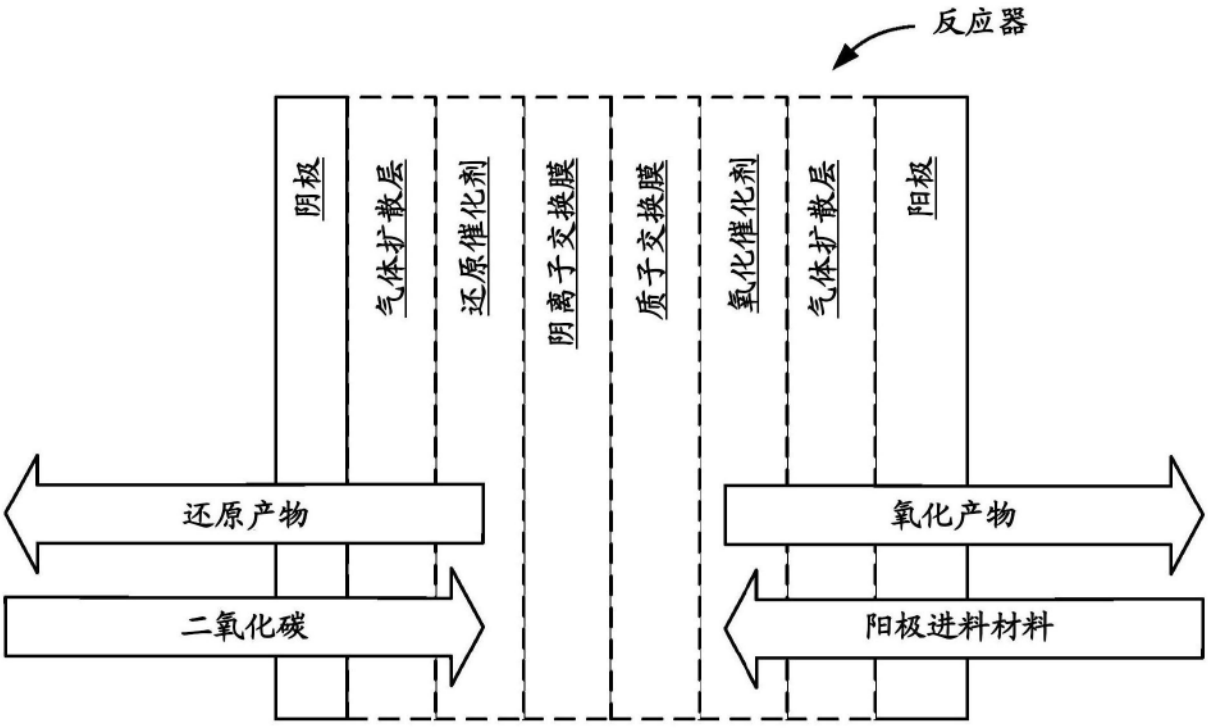

反应器
阴极
气体扩散层
还原催化剂
阴离子交换膜
质子交换膜
氧化催化剂
气体扩散层
阳极
还原产物
二氧化碳
氧化产物
阳极进料材料

图2D

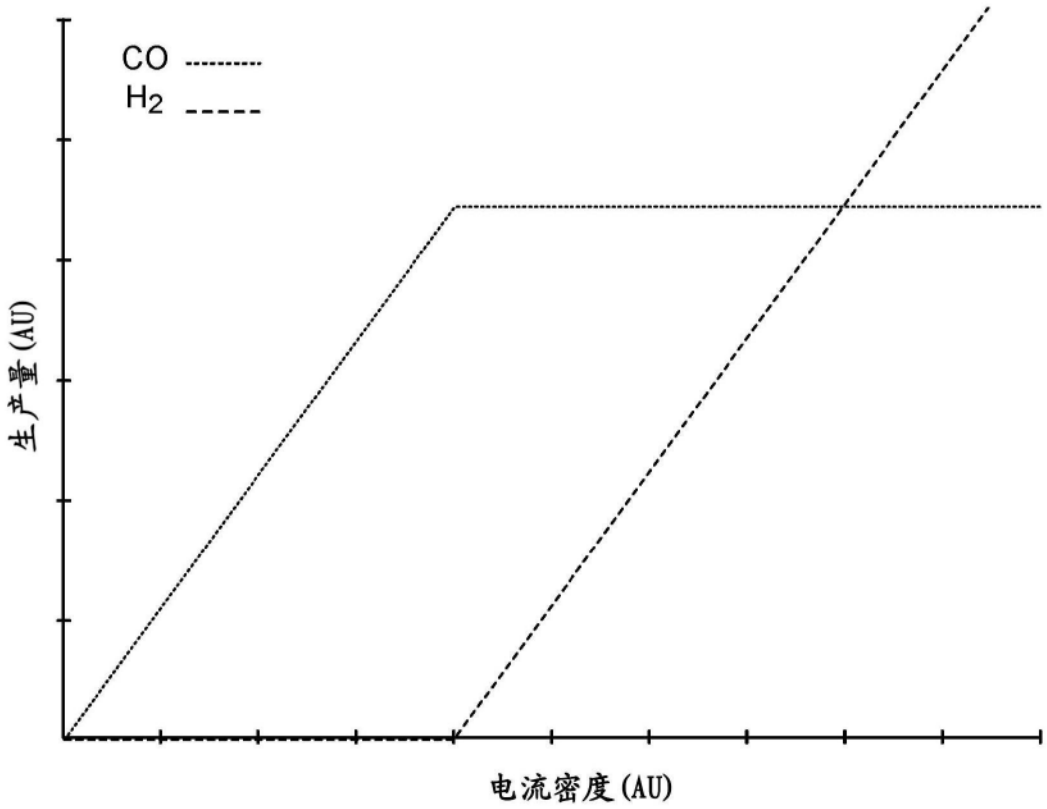


图3A

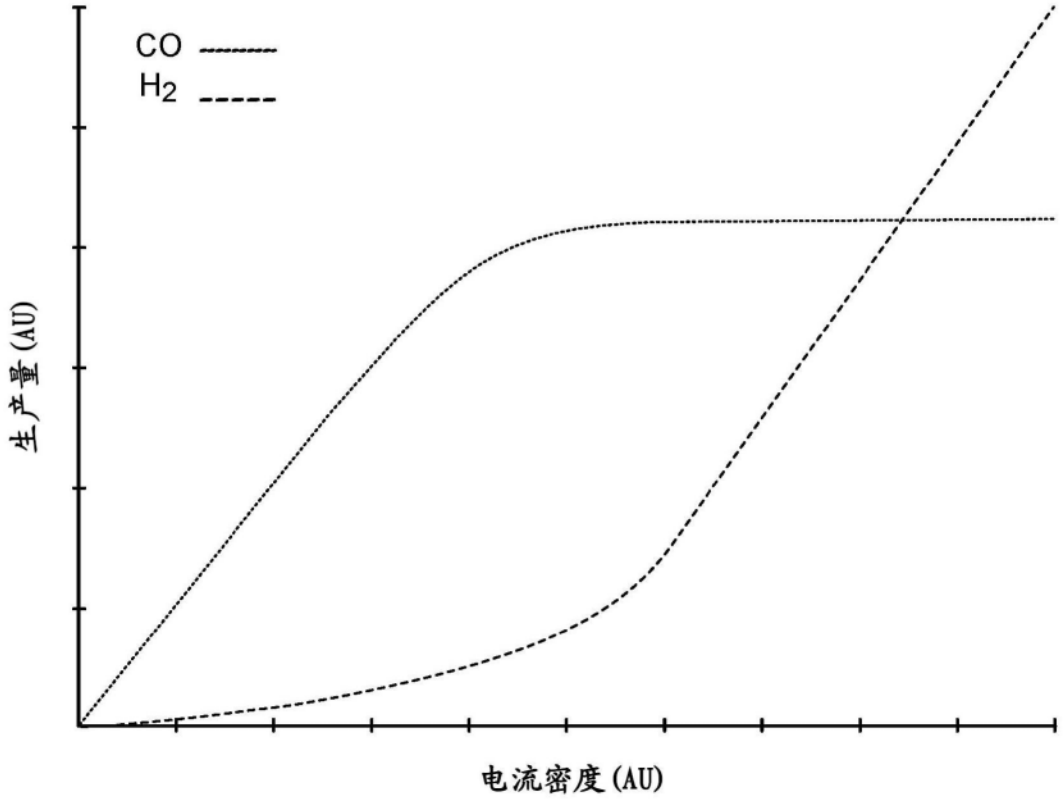


图3B

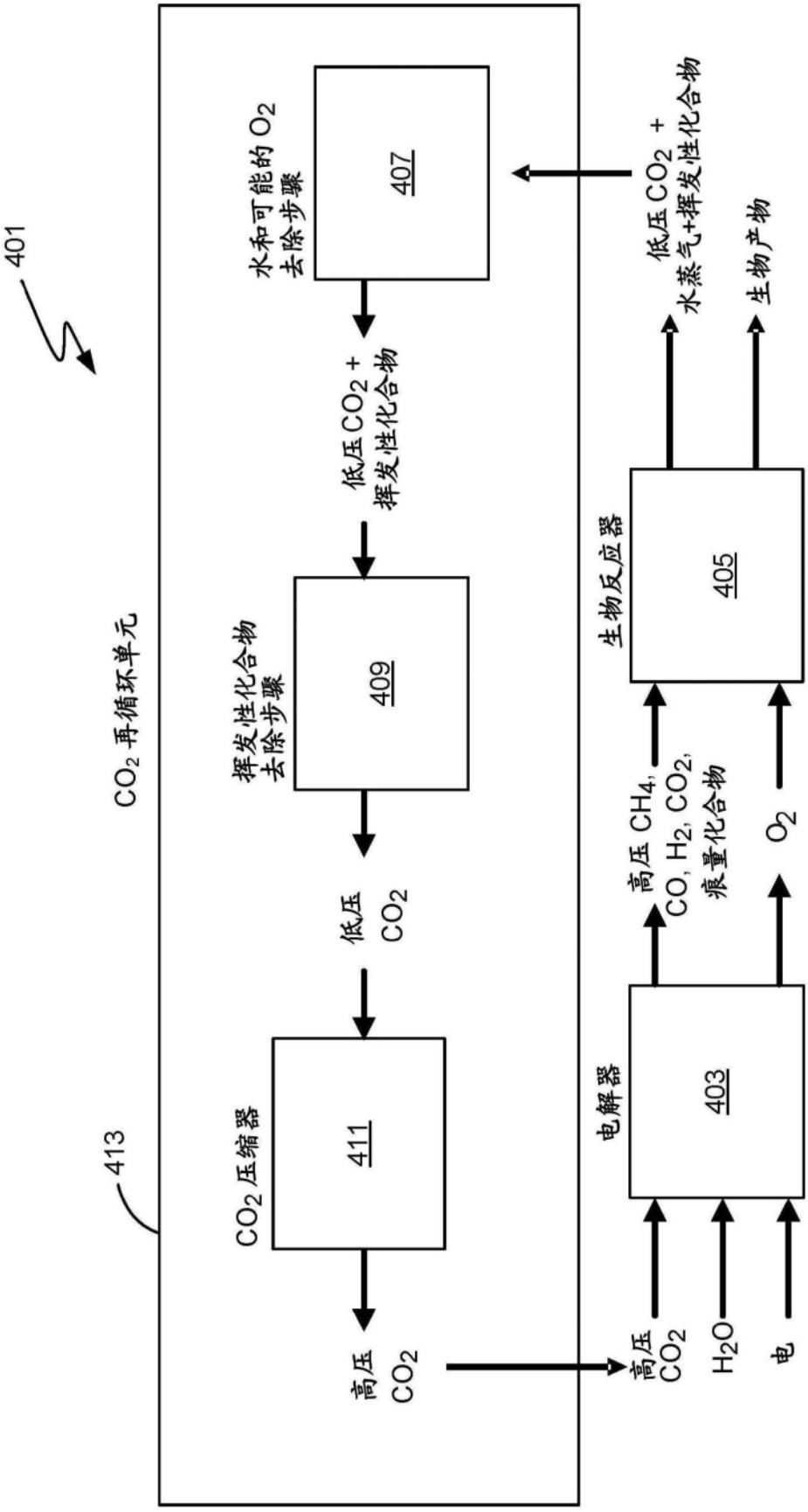

401
CO_2 再循环单元
413
水和可能的 O_2 去除步骤
407
低压 CO_2 + 挥发性化合物
挥发性化合物去除步骤
409
低压 CO_2
CO_2 压缩器
411
高压 CO_2
低压 CO_2 + 水蒸气+挥发性化合物
生物产物
生物反应器
405
高压 CH_4, CO, H_2, CO_2, 痕量化合物
O_2
电解器
403
高压 CO_2
H_2O
电

图4

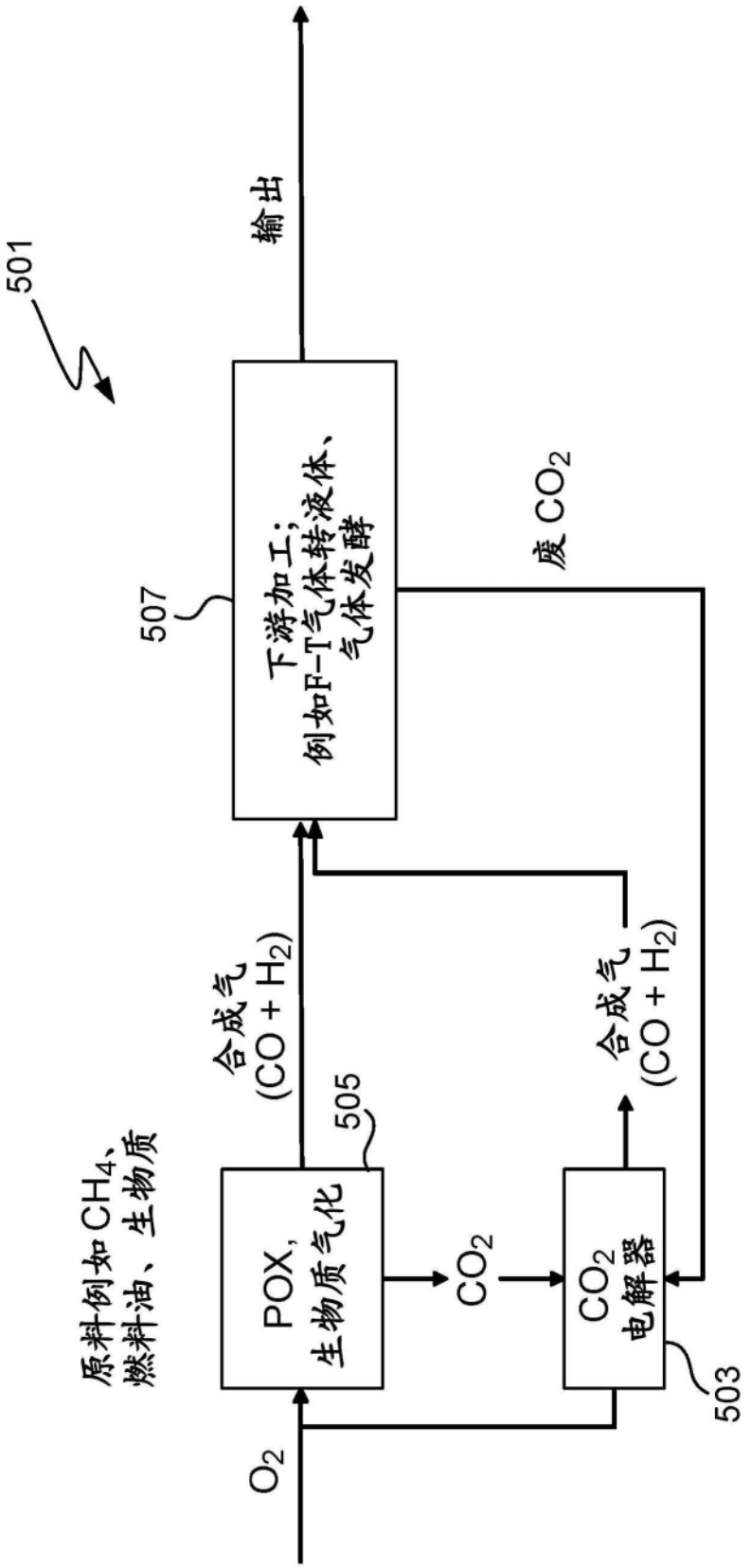

501
输出
507
下游加工;
例如F-T气体转液体、
气体发酵
废 CO_2
合成气
($CO + H_2$)
505
合成气
($CO + H_2$)
原料例如CH_4、
燃料油、生物质
POX,
生物质气化
CO_2
CO_2
电解器
503
O_2

图5

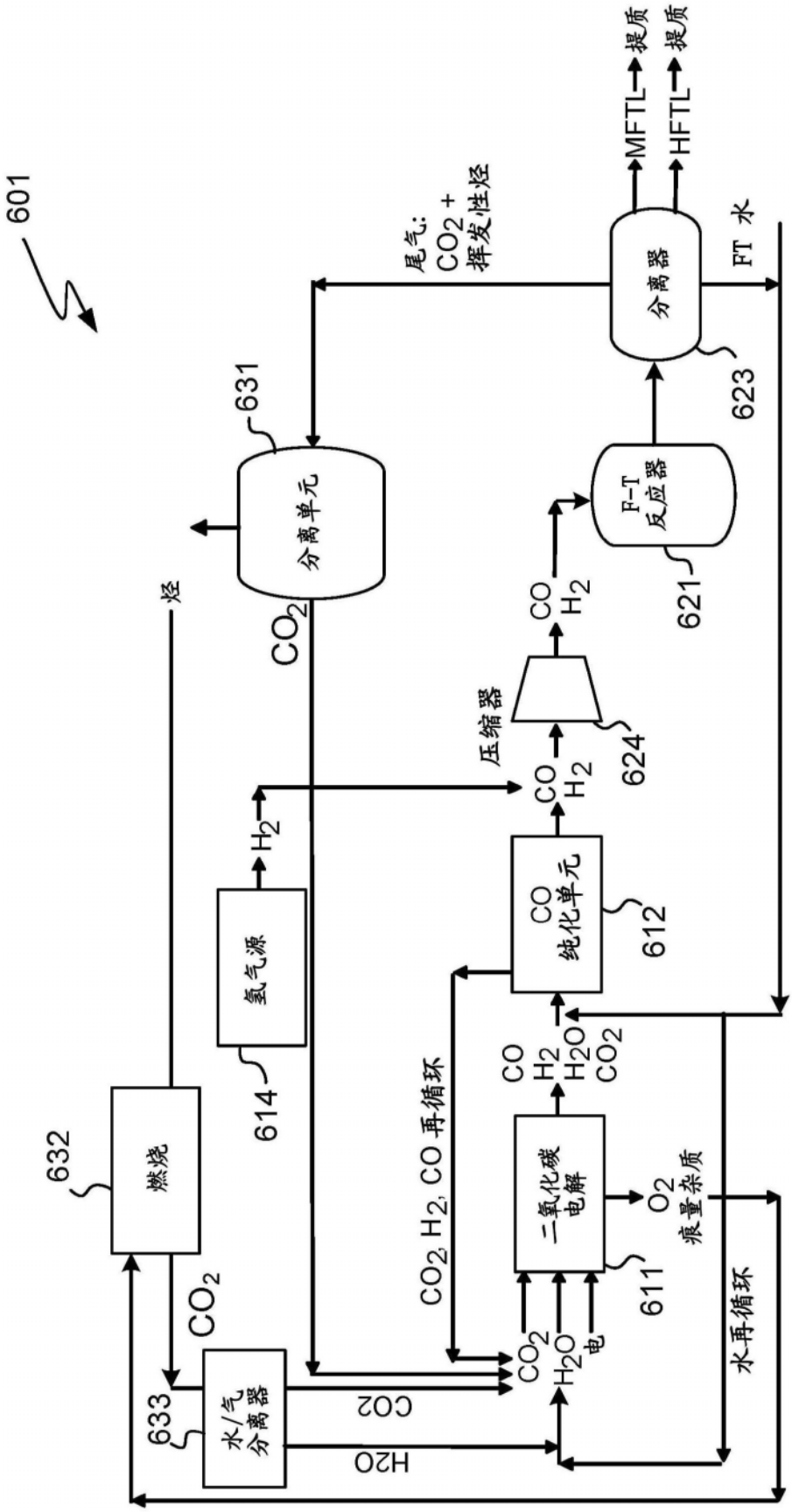

601
尾气:
CO_2 +
挥发性烃
MFTL
提质
HFTL
提质
分离器
623
FT 水
631
分离单元
CO_2
F-T
反应器
621
CO
H_2
压缩器
624
CO
H_2
烃
H_2
氢气源
614
CO
纯化单元
612
632
燃烧
CO_2
CO_2, H_2, CO 再循环
CO
H_2
H_2O
CO_2
二氧化碳
电解
611
O_2
痕量杂质
633
水/气
分离器
CO_2
H_2O
电
水再循环
CO_2
H2O

图6A

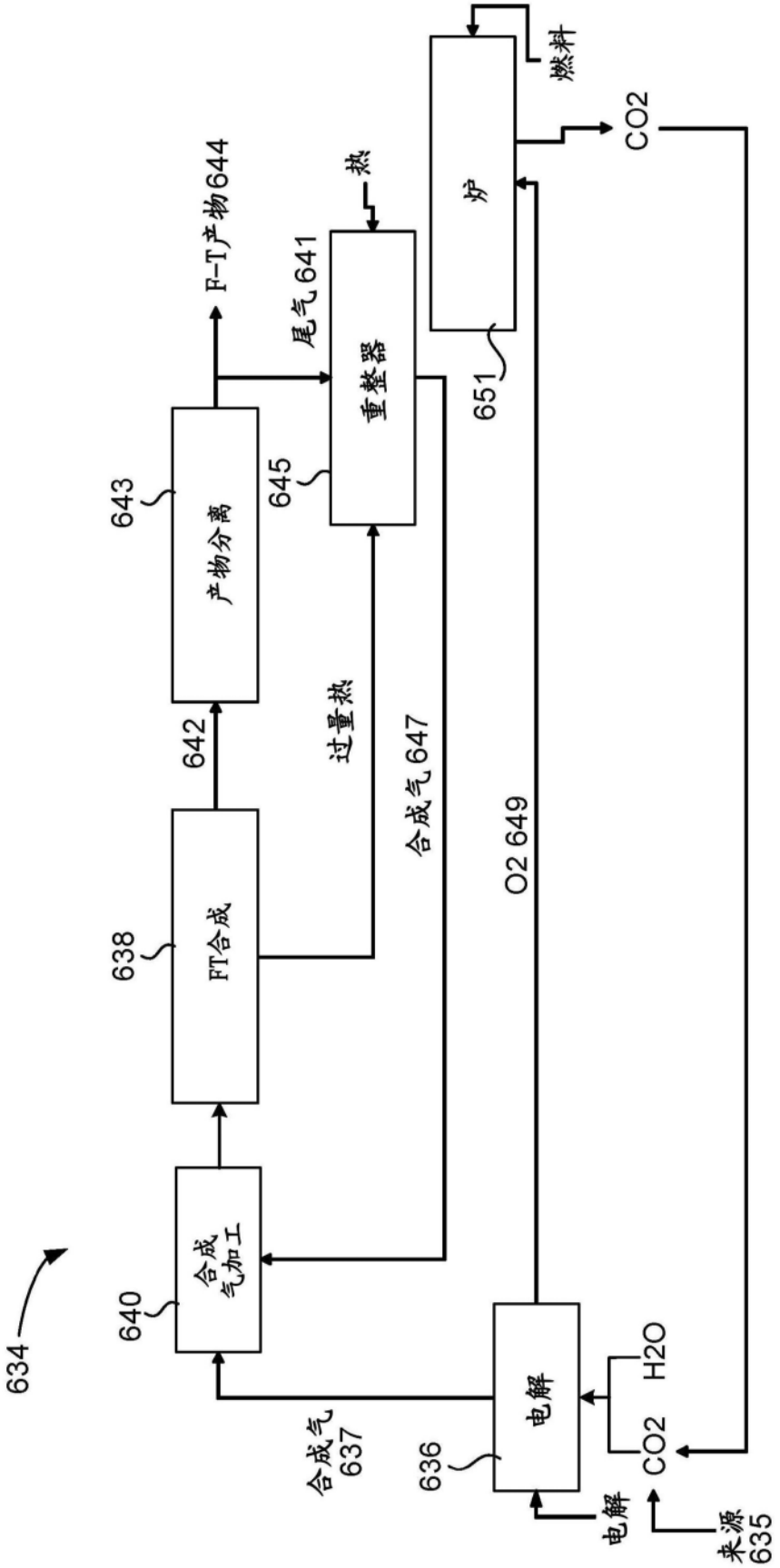

燃料
炉
CO2
热
F-T产物644
尾气641
重整器
651
643
产物分离
645
过量热
642
合成气647
638
FT合成
O2 649
634
640
合成气加工
合成气637
636
电解
H2O
CO2
电解
来源635

图6B

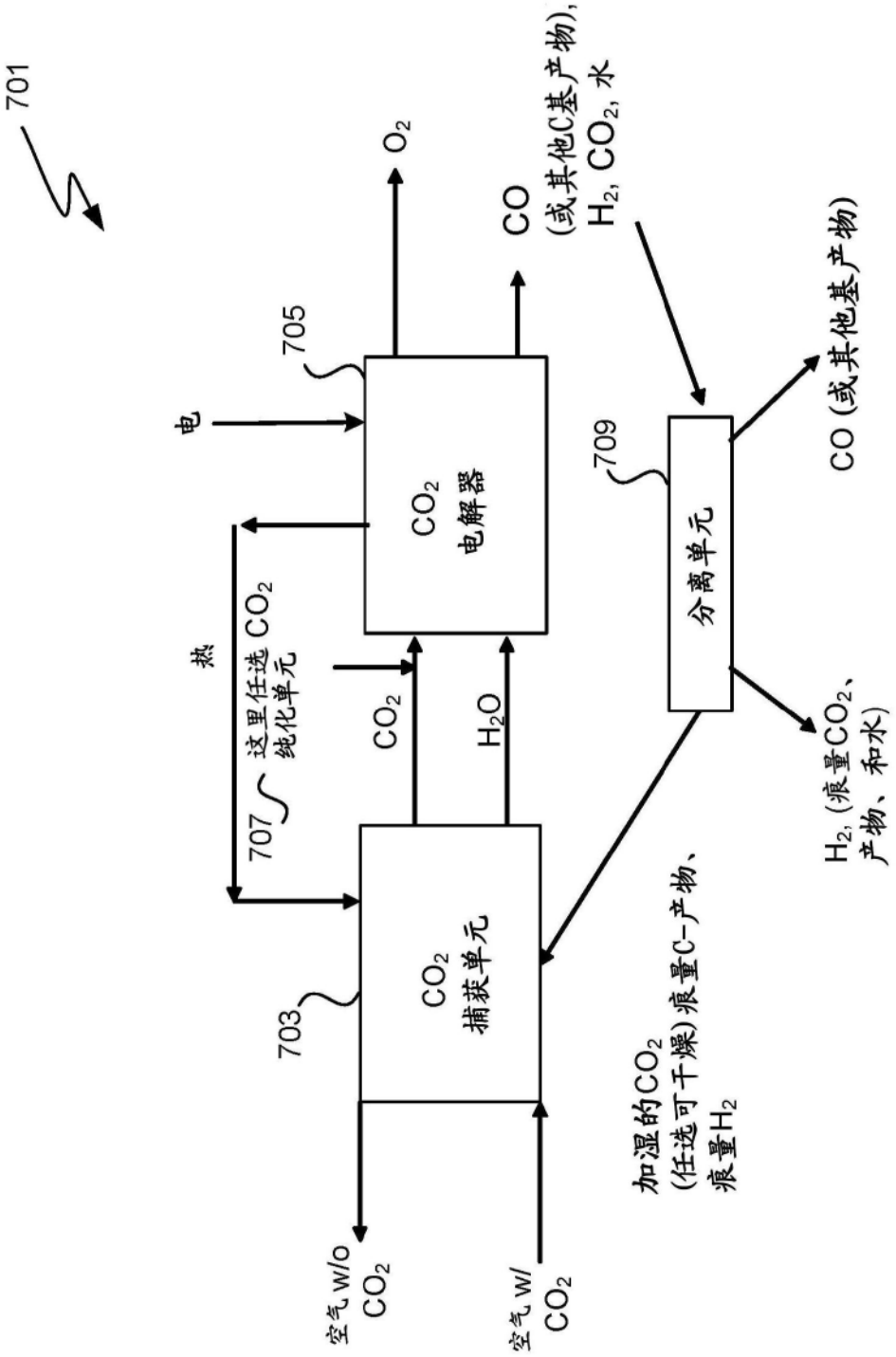

701
O_2
CO
(或其他C基产物),
H_2, CO_2, 水
705
电
CO_2
电解器
709
分离单元
CO (或其他基产物)
热
这里任选 CO_2
纯化单元
707
CO_2
H_2O
H_2, (痕量CO_2、
产物、和水)
703
CO_2
捕获单元
加湿的CO_2
(任选可干燥)痕量C-产物、
痕量H_2
空气 w/o
CO_2
空气 w/
CO_2

图7A

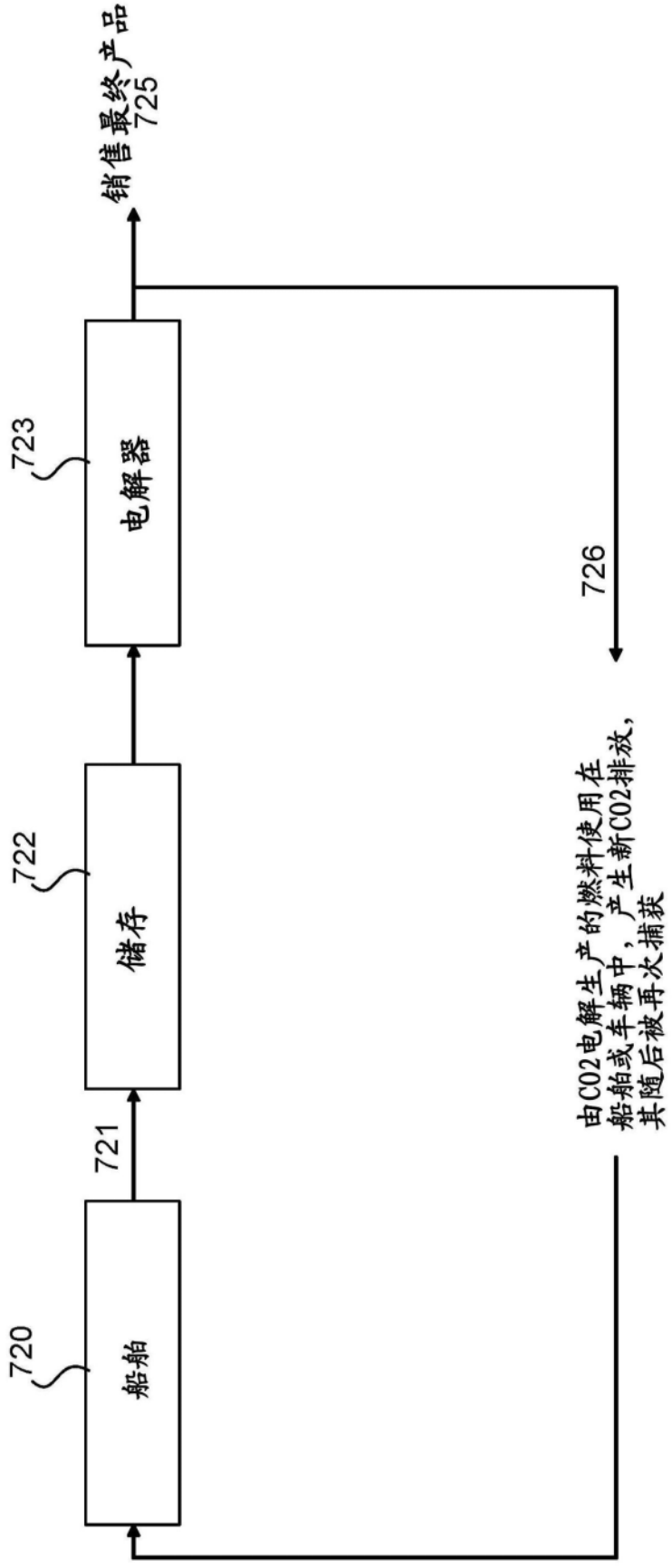

销售最终产品
725
723
电解器
722
储存
721
720
船舶
726
由CO2电解生产的燃料使用在
船舶或车辆中，产生新CO2排放，
其随后被再次捕获

图7B

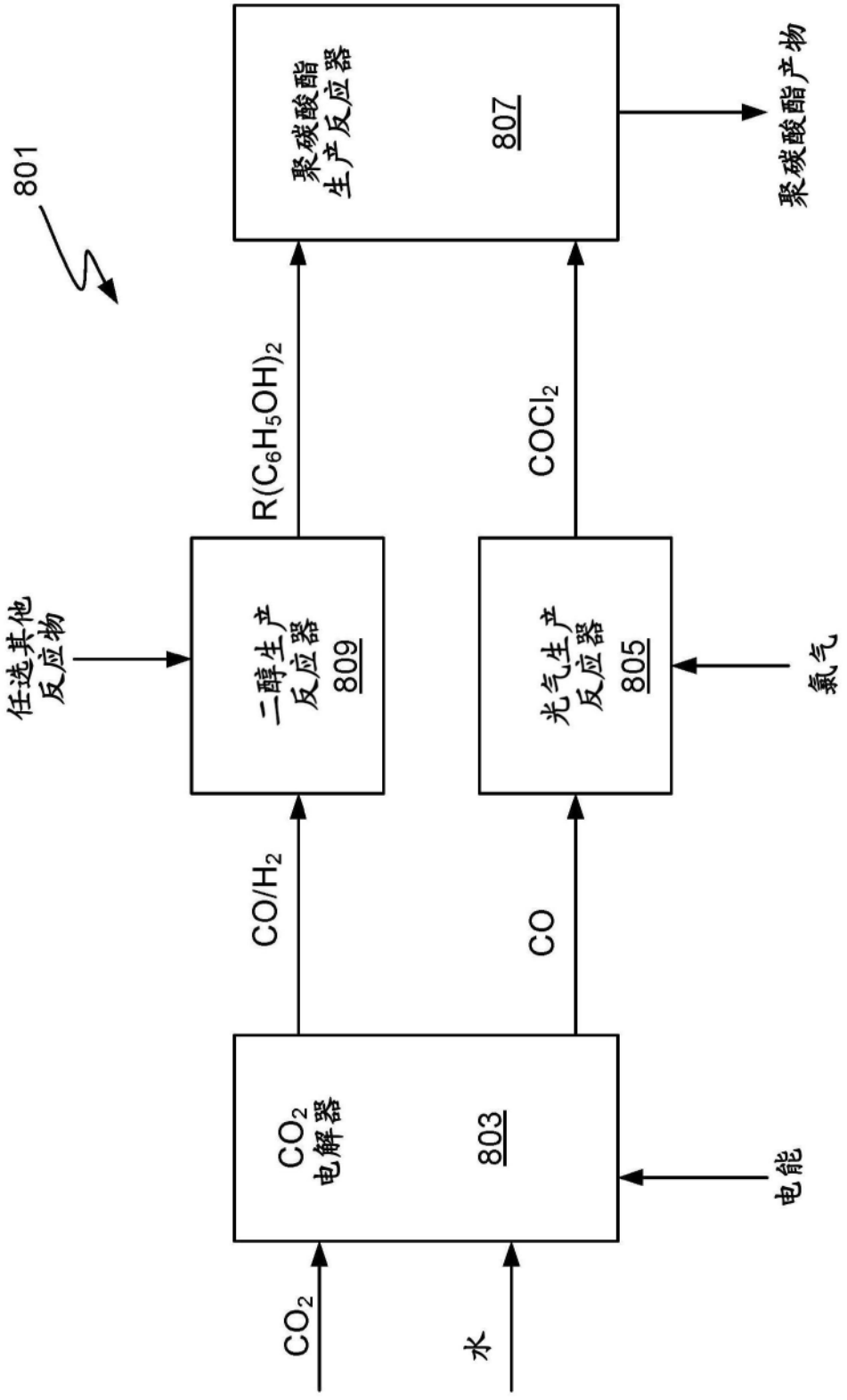

801
聚碳酸酯
生产反应器
807
聚碳酸酯产物
$R(C_6H_5OH)_2$
$COCl_2$
任选其他
反应物
二醇生产
反应器
809
光气生产
反应器
805
氯气
CO/H_2
CO
CO_2
电解器
803
电能
CO_2
水

图8

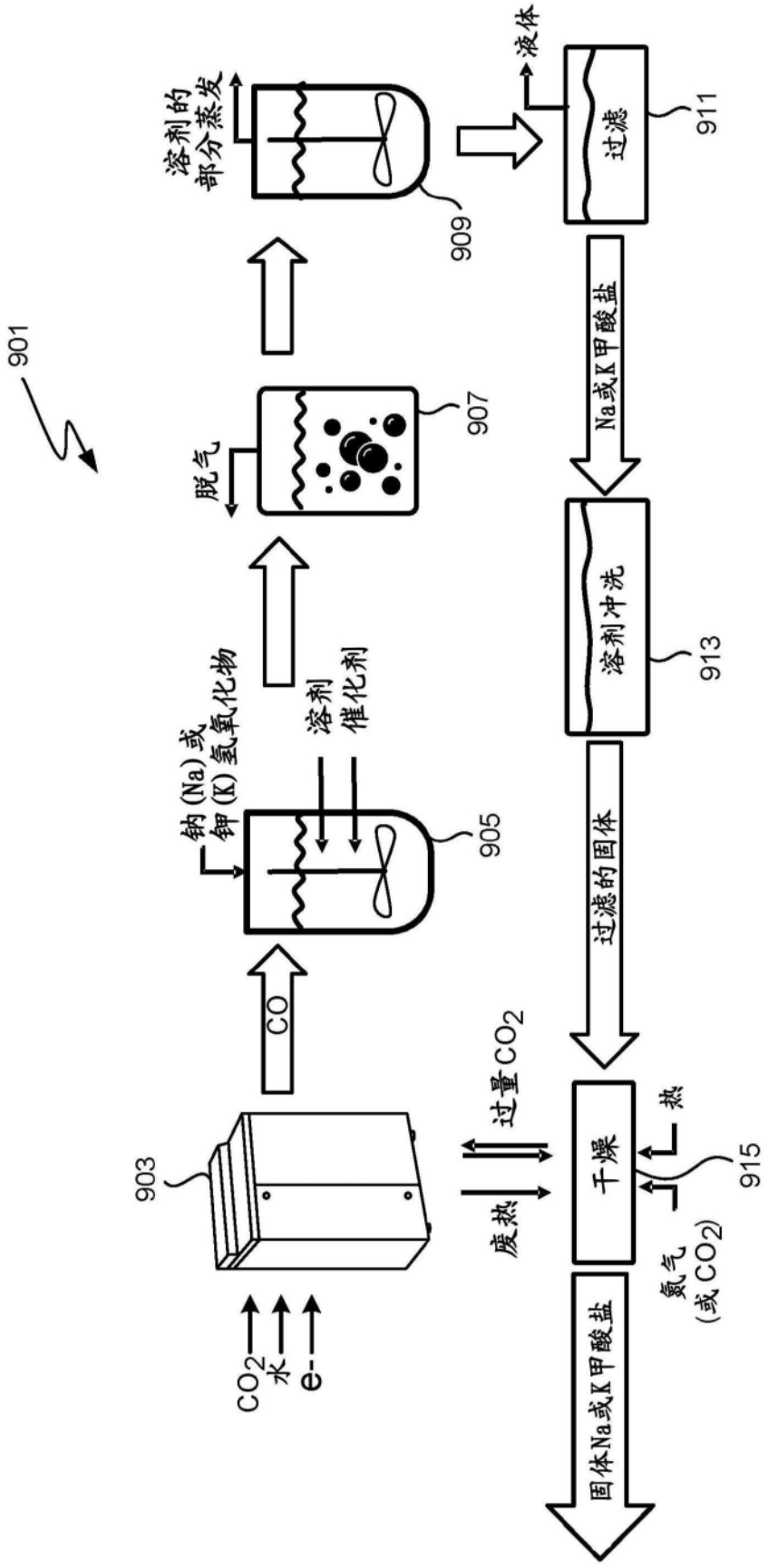

901
903
905
907
909
911
913
915
CO
CO_2
水
e-
钠(Na)或
钾(K)氢氧化物
溶剂
催化剂
脱气
溶剂的
部分蒸发
液体
过滤
Na或K甲酸盐
溶剂冲洗
过滤的固体
过量CO_2
废热
干燥
热
氮气
(或CO_2)
固体Na或K甲酸盐

图9

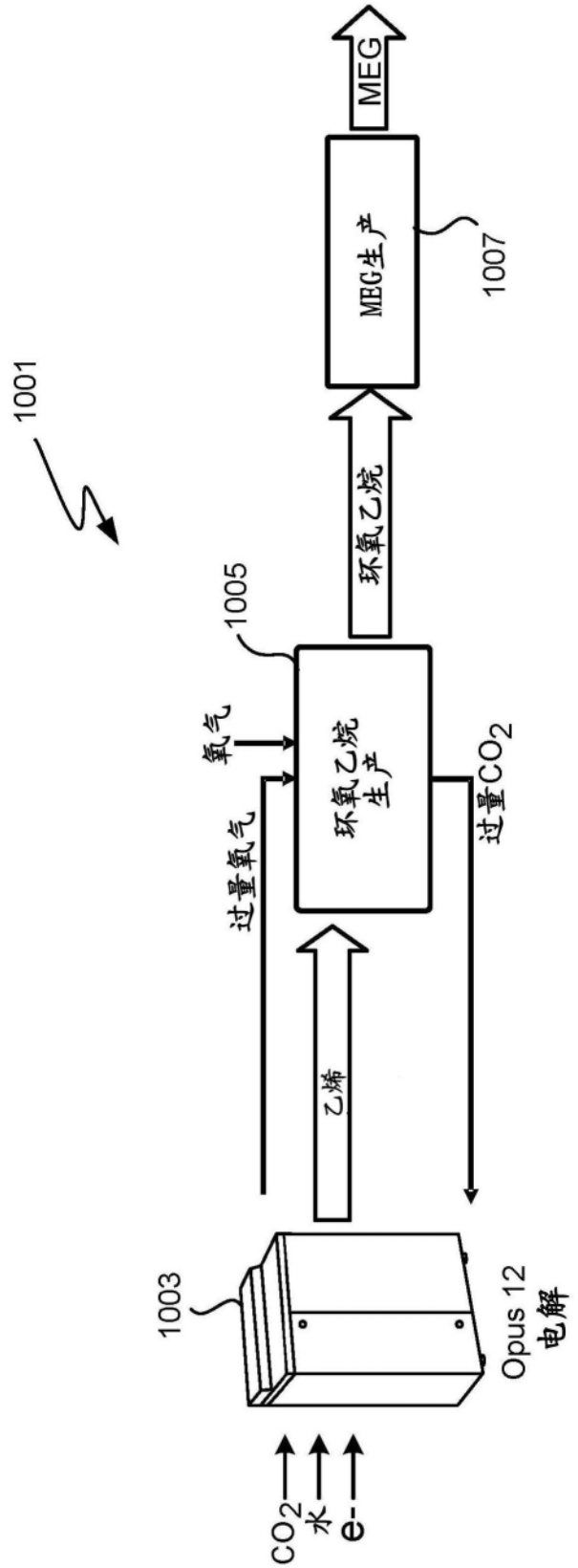

MEG
MBG生产
1007
1001
环氧乙烷
1005
氧气
环氧乙烷生产
过量氧气
过量CO_2
乙烯
1003
Opus 12 电解
CO_2
水
e-

图10A

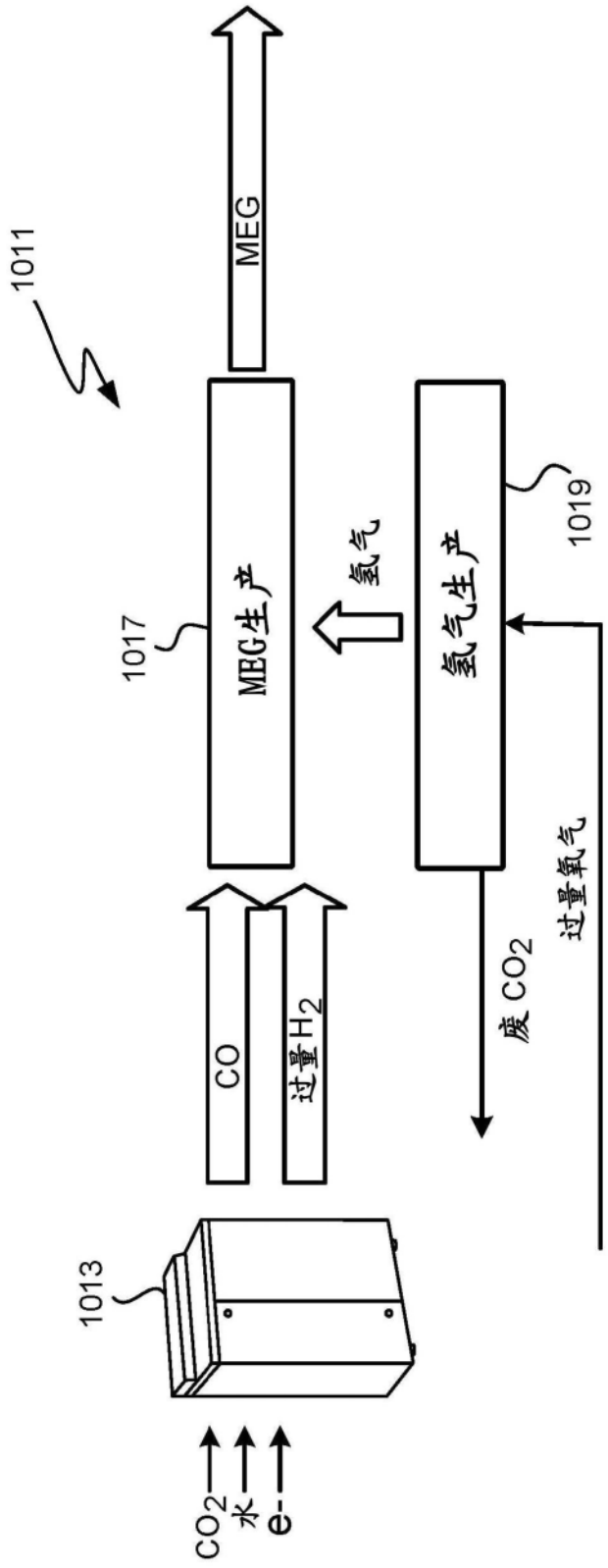


图10B

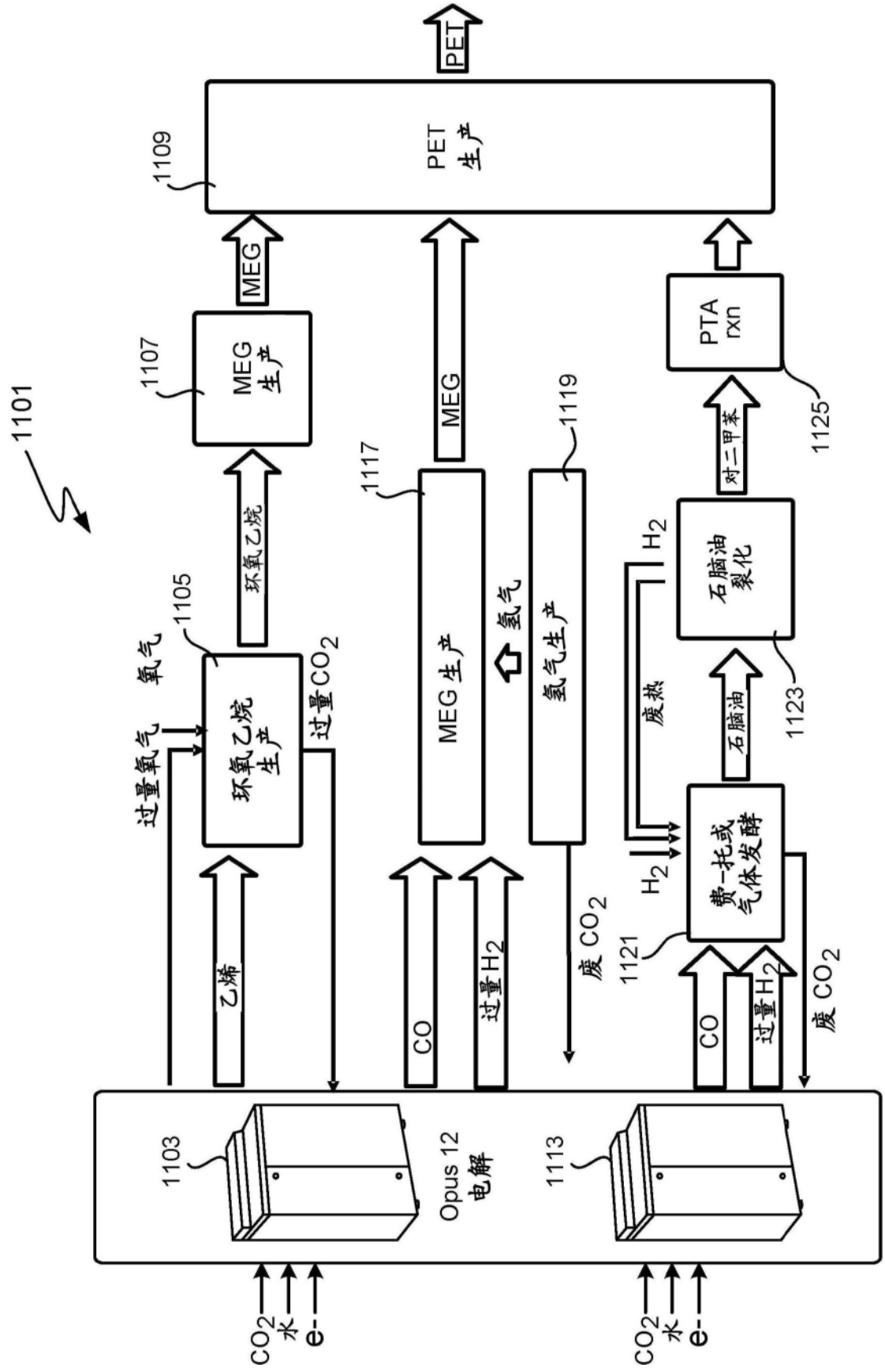

1101
PET
1109
PET 生产
MEG
1107
MEG 生产
环氧乙烷
1105
氧气
过量氧气
环氧乙烷生产
过量CO2
乙烯
MEG
1117
MEG 生产
CO
过量H2
氢气
氢气生产
1119
废 CO2
PTA rxn
1125
对二甲苯
石脑油裂化
1123
H2
废热
石脑油
费-托或气体发酵
1121
H2
CO
过量H2
废 CO2
1103
Opus 12 电解
1113
CO2
水
e-
CO2
水
e-

图11

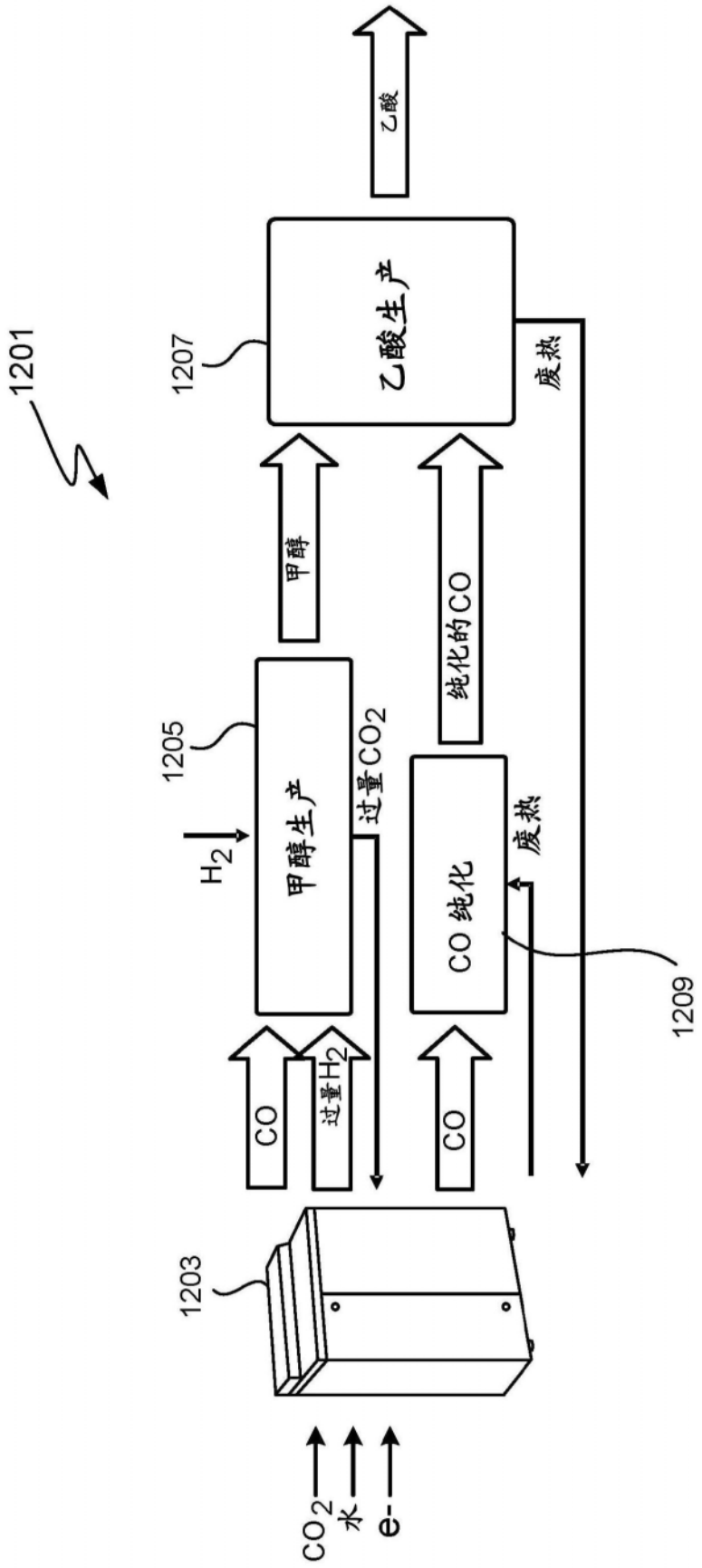

1201
1203
1205
1207
1209
乙酸
乙酸生产
废热
甲醇
纯化的CO
甲醇生产
过量CO_2
H_2
CO 纯化
废热
CO
过量H_2
CO
CO_2
水
e-

图12

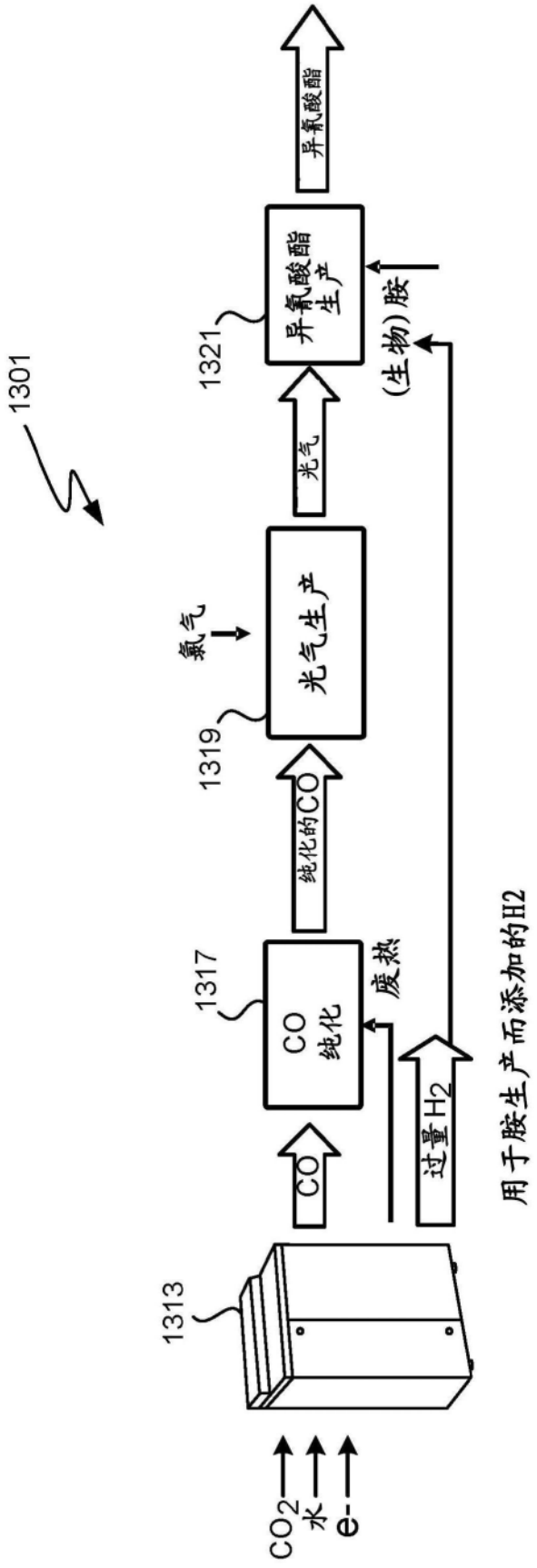

1301
1313
CO2
水
e-
CO
过量H2
用于胺生产而添加的H2
1317
CO
纯化
废热
纯化的CO
1319
光气生产
氯气
光气
1321
异氰酸酯
生产
(生物)胺
异氰酸酯

图13

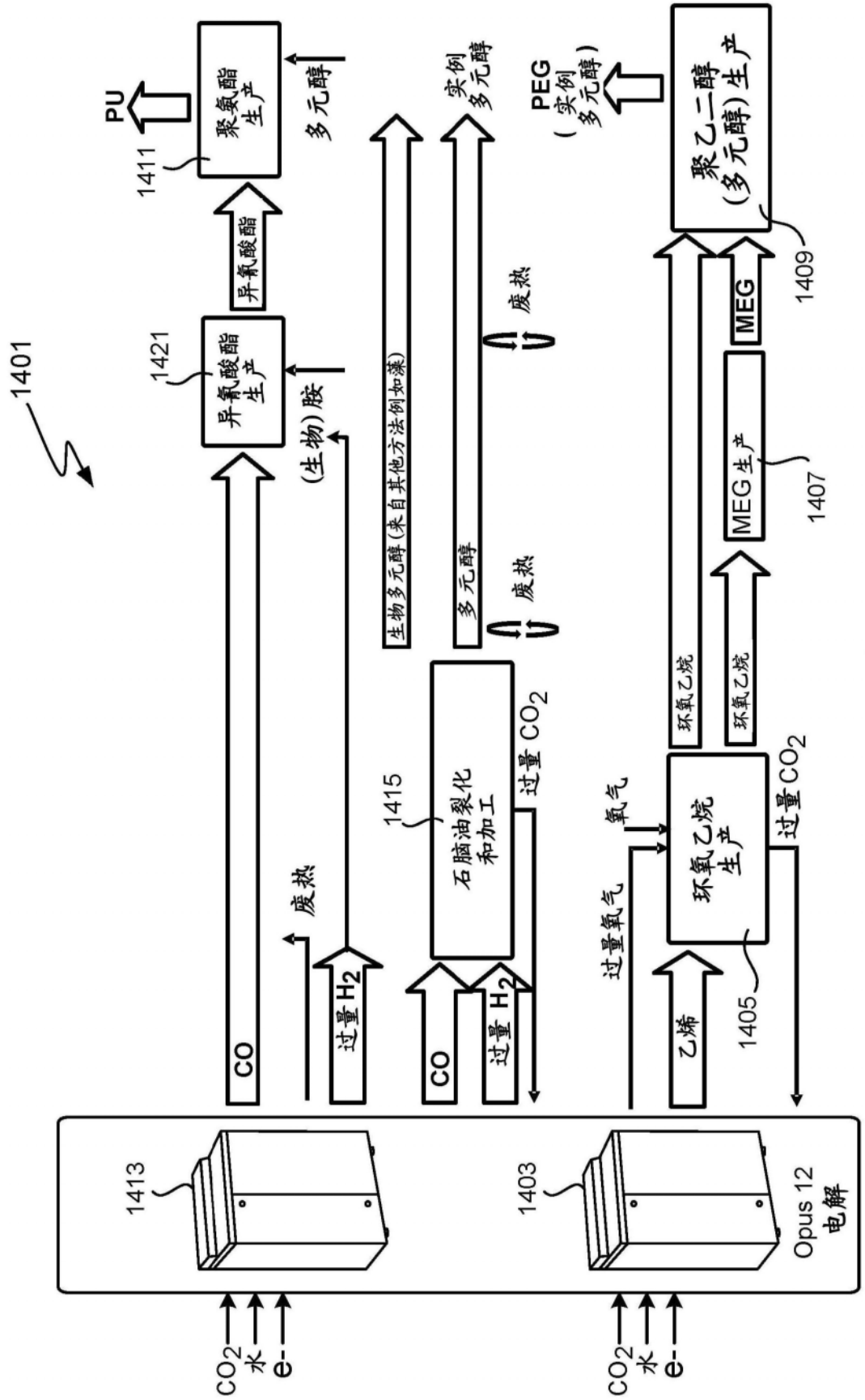

1401
PU
聚氨酯生产
1411
多元醇
异氰酸酯
异氰酸酯生产
1421
(生物)胺
CO
过量 H_2
废热
生物多元醇(来自其他方法例如藻)
实例多元醇
多元醇
废热
1415
石脑油裂化和加工
过量 CO_2
CO
过量 H_2
PEG
(实例多元醇)
聚乙二醇(多元醇)生产
1409
MEG
环氧乙烷
环氧乙烷
MEG 生产
1407
过量氧气
氧气
环氧乙烷生产
过量 CO_2
乙烯
1405
1413
1403
Opus 12 电解
CO_2
水
e-
CO_2
水
e-

图14

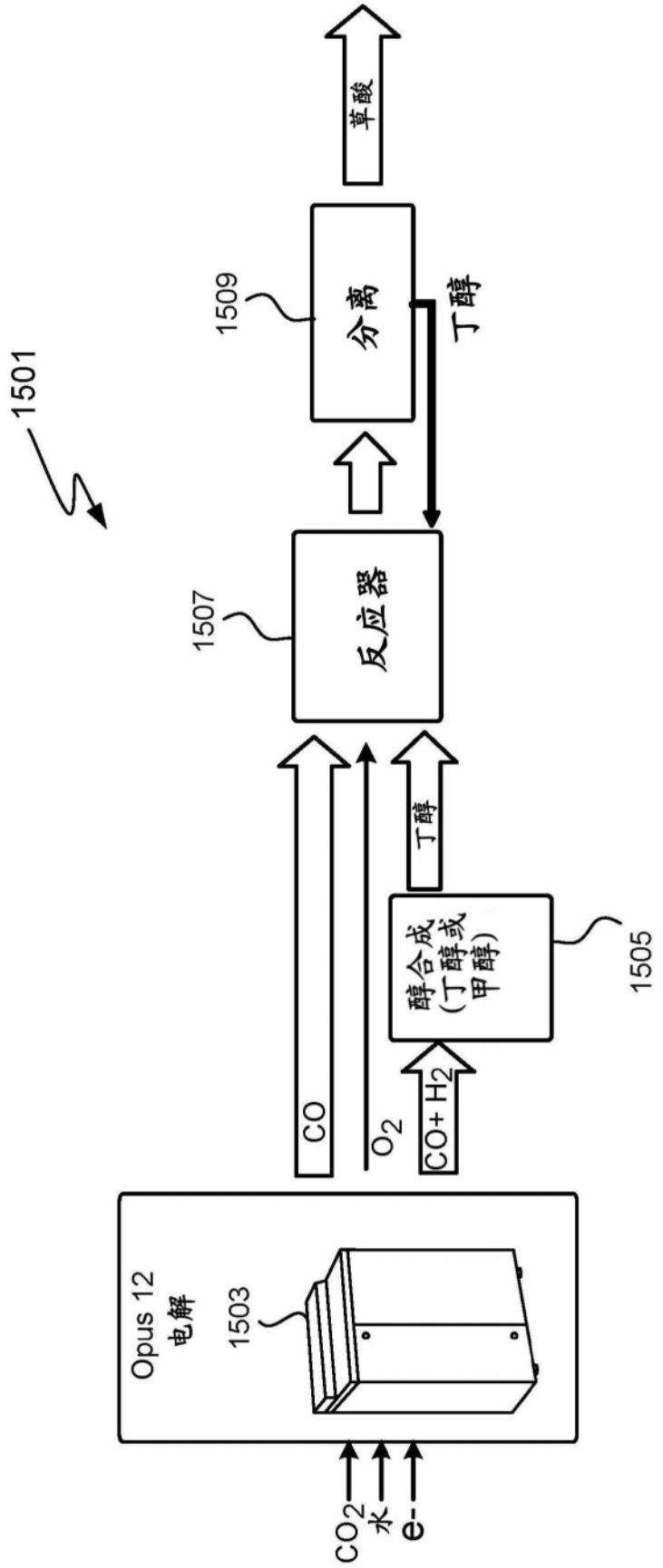

1501
1509
分离
丁醇
草酸
1507
反应器
丁醇
CO
O_2
CO+ H_2
醇合成
(丁醇或
甲醇)
1505
Opus 12
电解
1503
CO_2
水
e-

图15

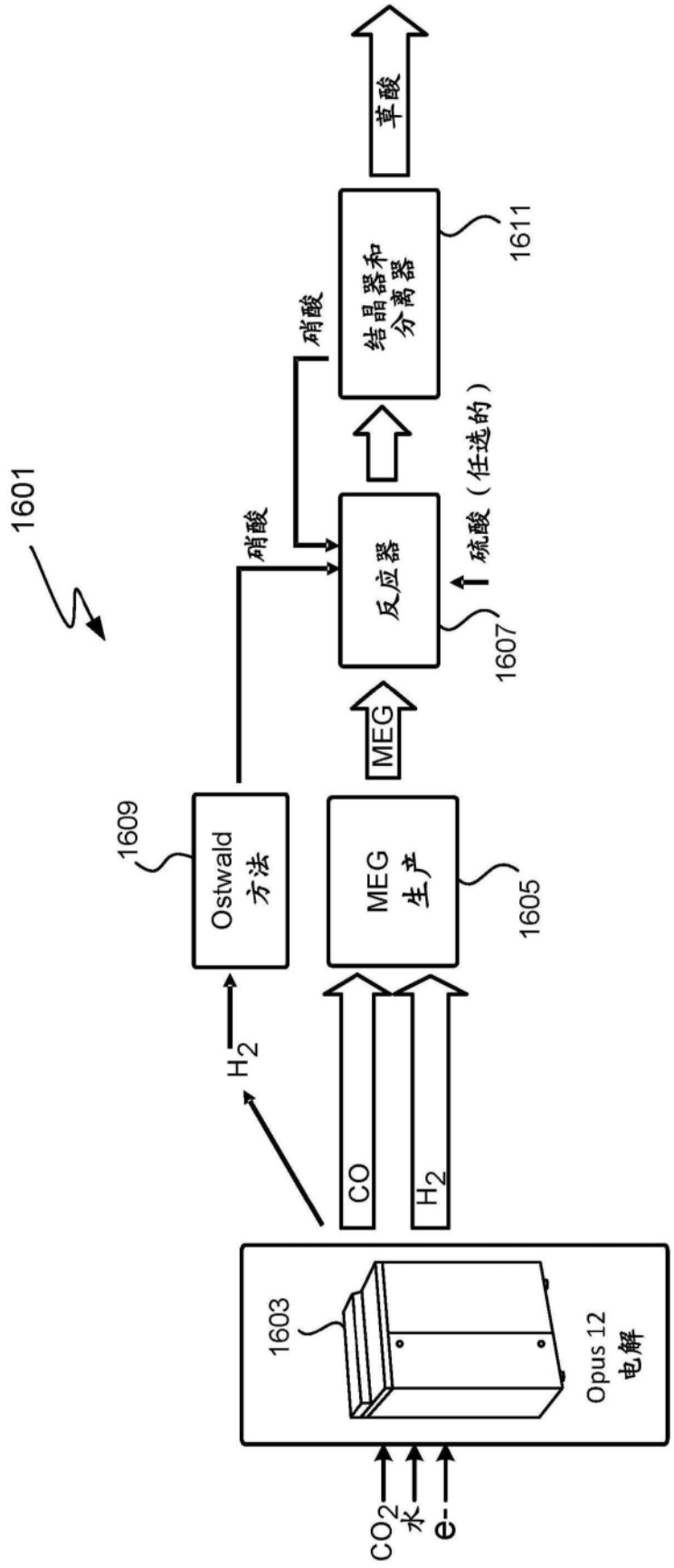

1601
CO_2
水
e-
Opus 12
电解
1603
CO
H_2
MEG
生产
1605
H_2
Ostwald
方法
1609
MEG
反应器
1607
硫酸（任选的）
硝酸
结晶器和
分离器
1611
硝酸
草酸

图16

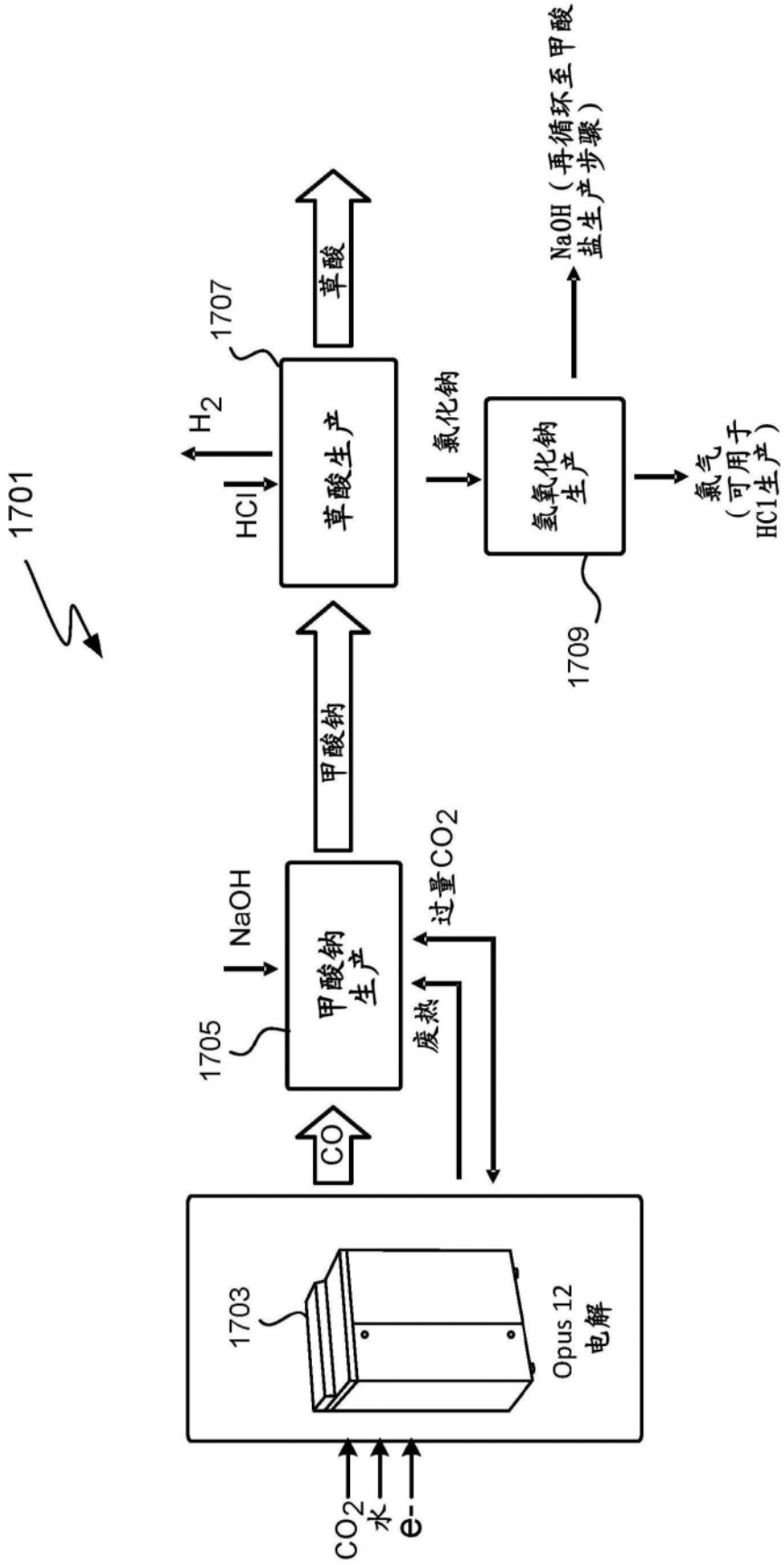

1701
1703
Opus 12
电解
CO_2
水
e-
CO
1705
甲酸钠
生产
NaOH
废热
过量CO_2
甲酸钠
1707
草酸生产
H_2
HCl
草酸
氯化钠
氢氧化钠
生产
1709
NaOH（再循环至甲酸
盐生产步骤）
氯气
（可用于
HCl生产）

图17A

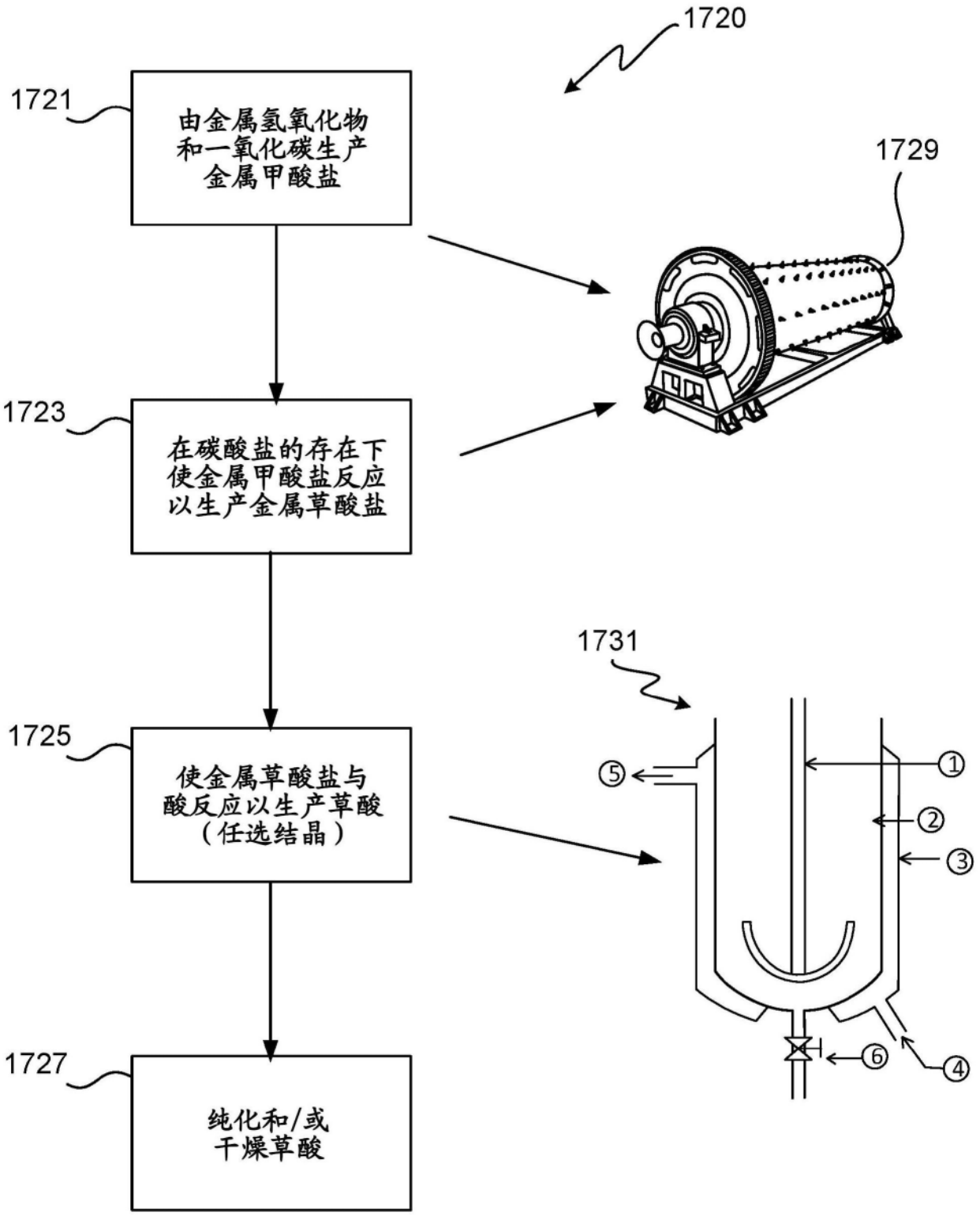

1720
1721
由金属氢氧化物和一氧化碳生产金属甲酸盐
1729
1723
在碳酸盐的存在下使金属甲酸盐反应以生产金属草酸盐
1731
1725
使金属草酸盐与酸反应以生产草酸（任选结晶）
①
②
③
④
⑤
⑥
1727
纯化和/或干燥草酸

图17B

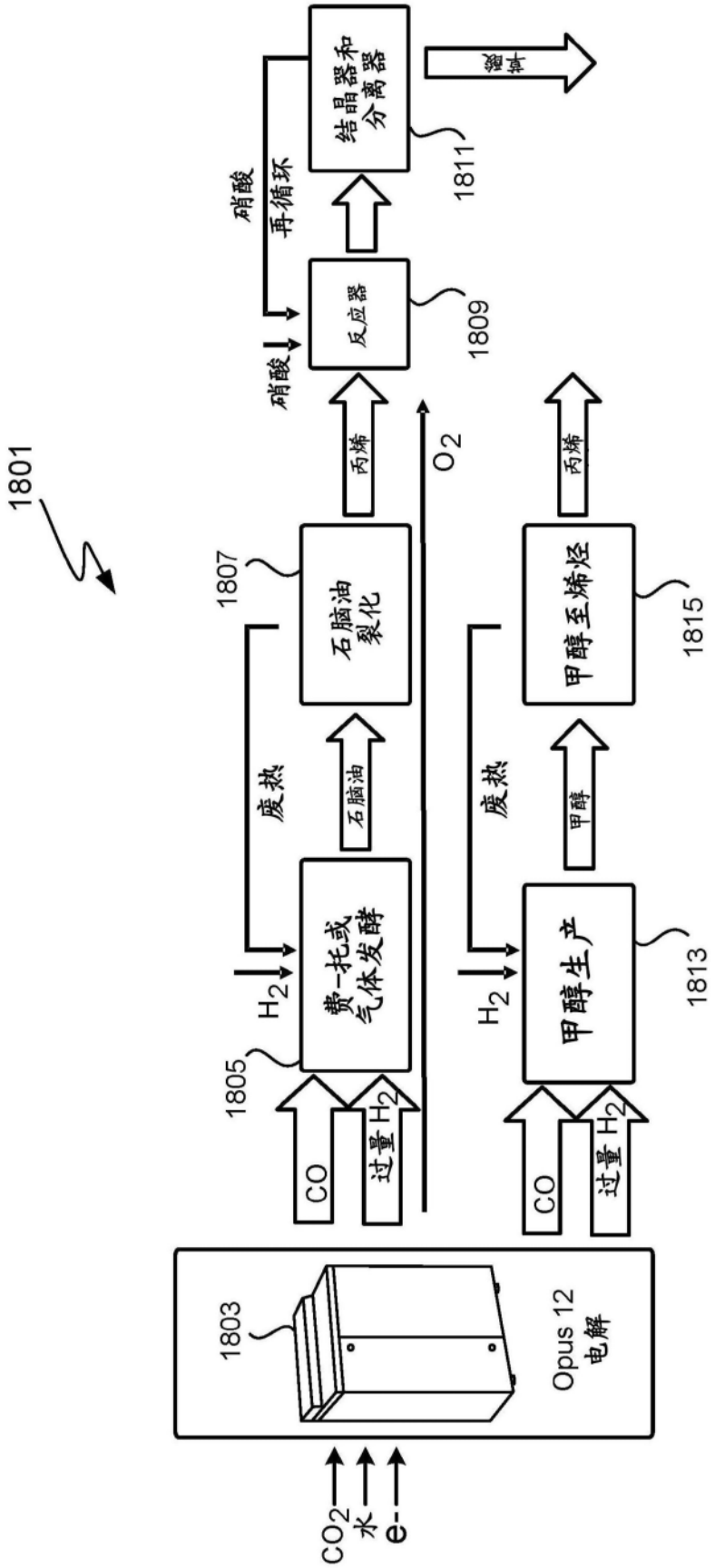

1801
1803
Opus 12
电解
CO2
水
e-
1805
费-托或
气体发酵
CO
过量H2
H2
废热
石脑油
1807
石脑油
裂化
丙烯
O2
硝酸
再循环
硝酸
1809
反应器
1811
结晶器和
分离器
产物
1813
甲醇生产
CO
过量H2
H2
废热
甲醇
1815
甲醇至烯烃
丙烯

图18

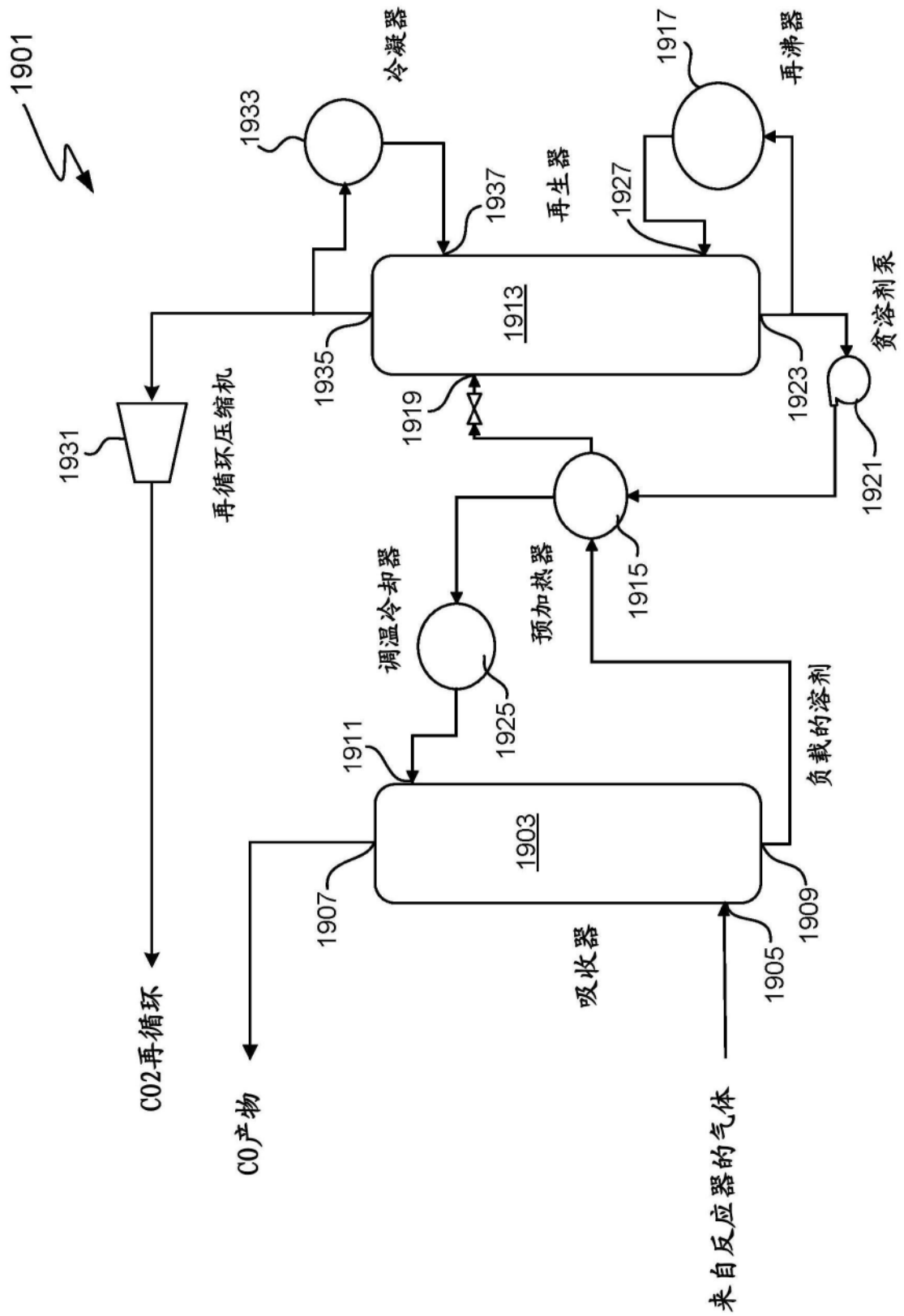

1901
冷凝器
1933
1917
再沸器
1937
再生器
1927
1913
1935
1923
贫溶剂泵
1919
1931
再循环压缩机
1921
1915
调温冷却器
预加热器
1925
1911
负载的溶剂
1903
1907
1909
吸收器
1905
CO2再循环
CO产物
来自反应器的气体

图19

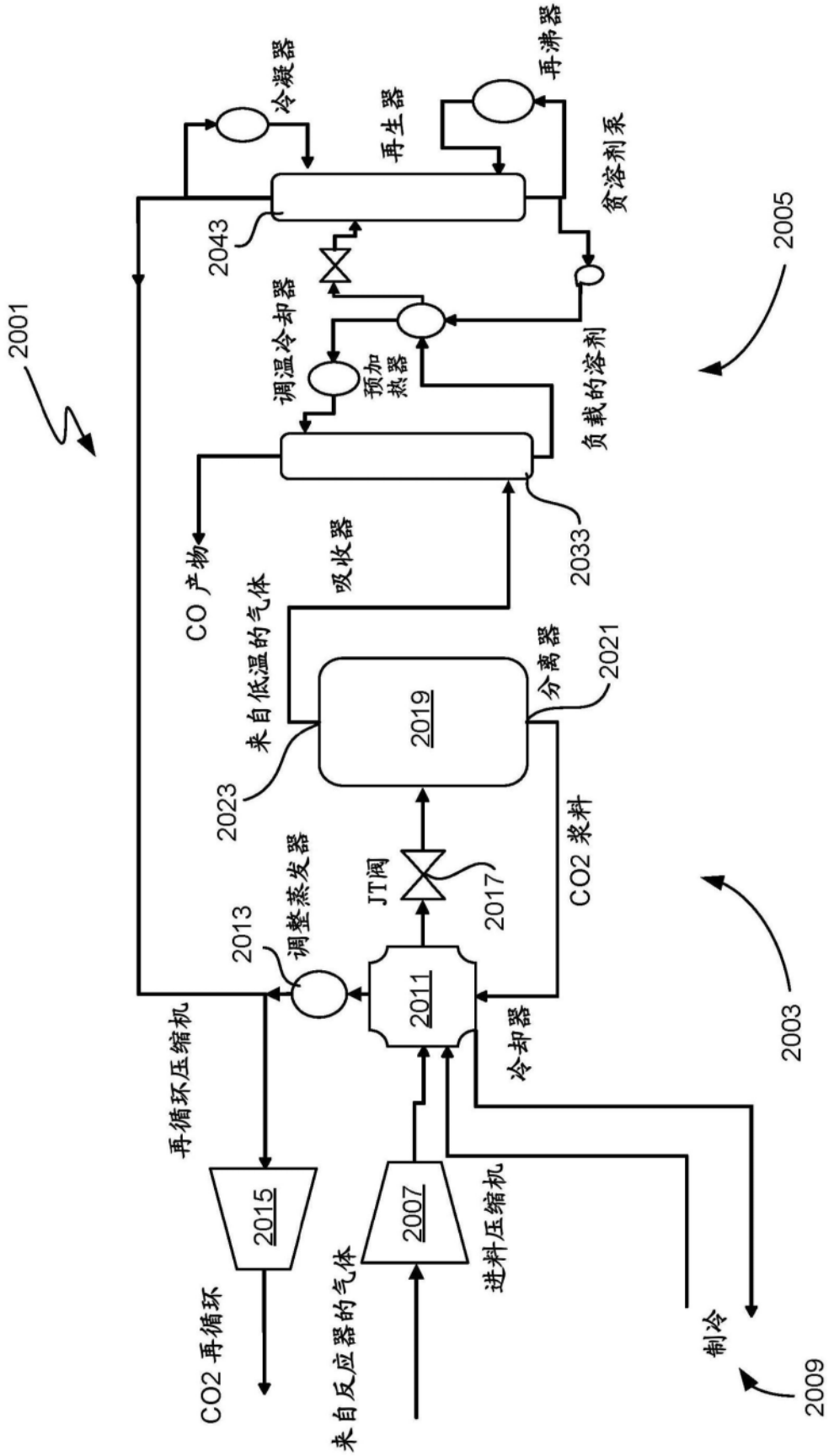

2001
冷凝器
再生器
再沸器
贫溶剂泵
2043
2005
调温冷却器
预加热器
负载的溶剂
CO 产物
吸收器
2033
来自低温的气体
分离器
2021
2019
2023
JT阀
2017
CO2 浆料
2013
调整蒸发器
2011
冷却器
2003
再循环压缩机
2015
2007
进料压缩机
CO2 再循环
来自反应器的气体
制冷
2009

图20

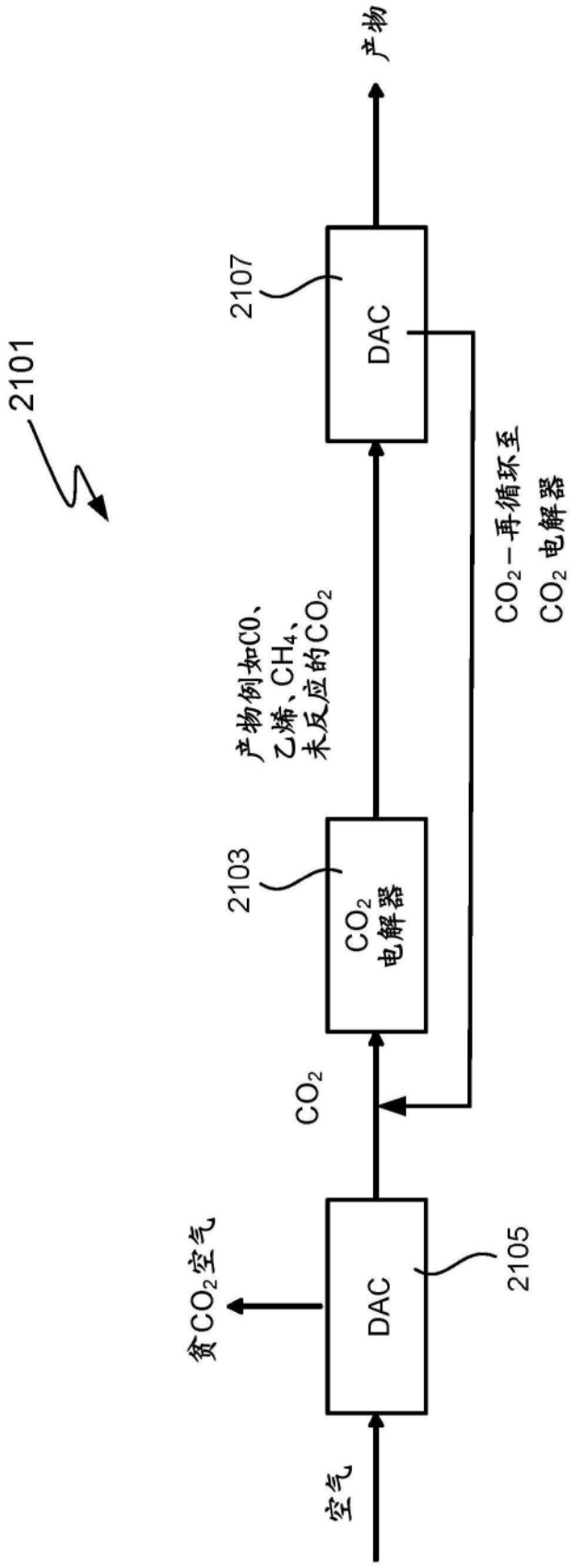

2101
空气
DAC
2105
贫CO_2空气
CO_2
CO_2 电解器
2103
产物例如CO、乙烯、CH_4、未反应的CO_2
DAC
2107
产物
CO_2－再循环至CO_2电解器

图21A

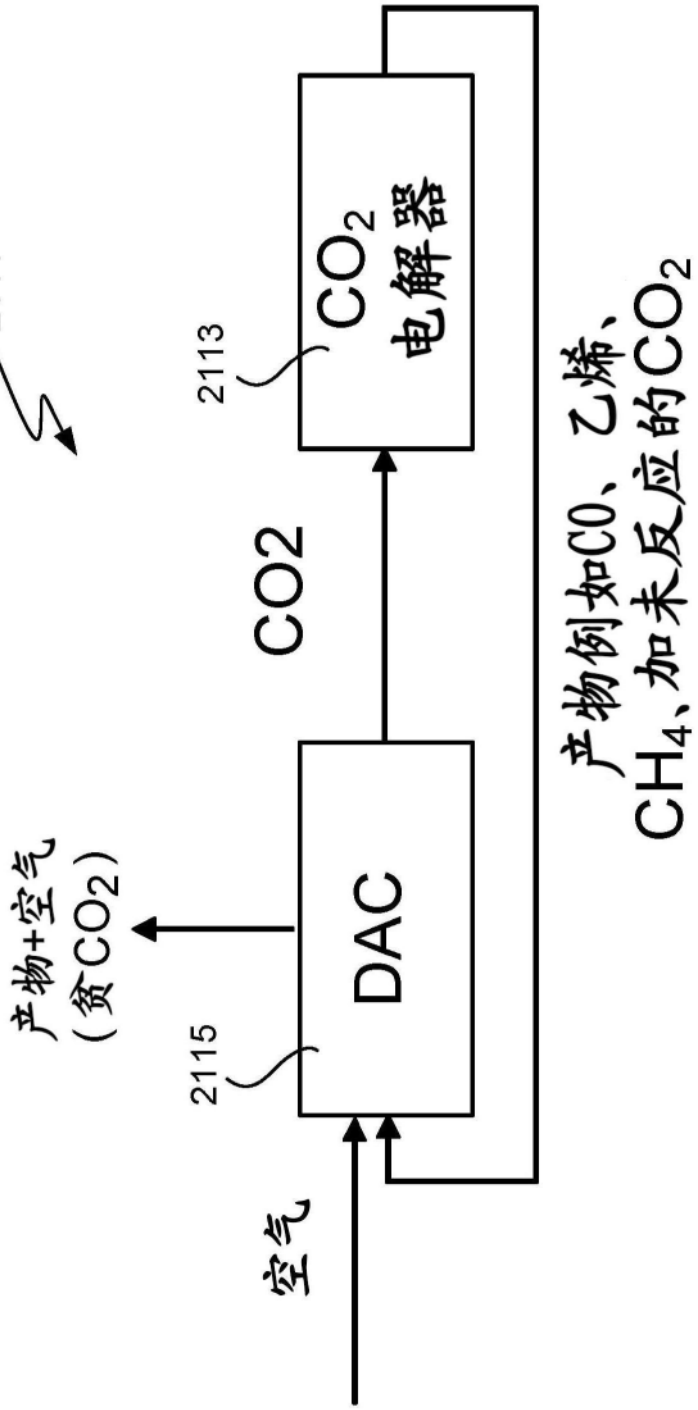

2111
2113
CO_2 电解器
CO2
产物例如CO、乙烯、CH_4、加未反应的CO_2
产物+空气（贫CO_2）
2115
DAC
空气

图21B

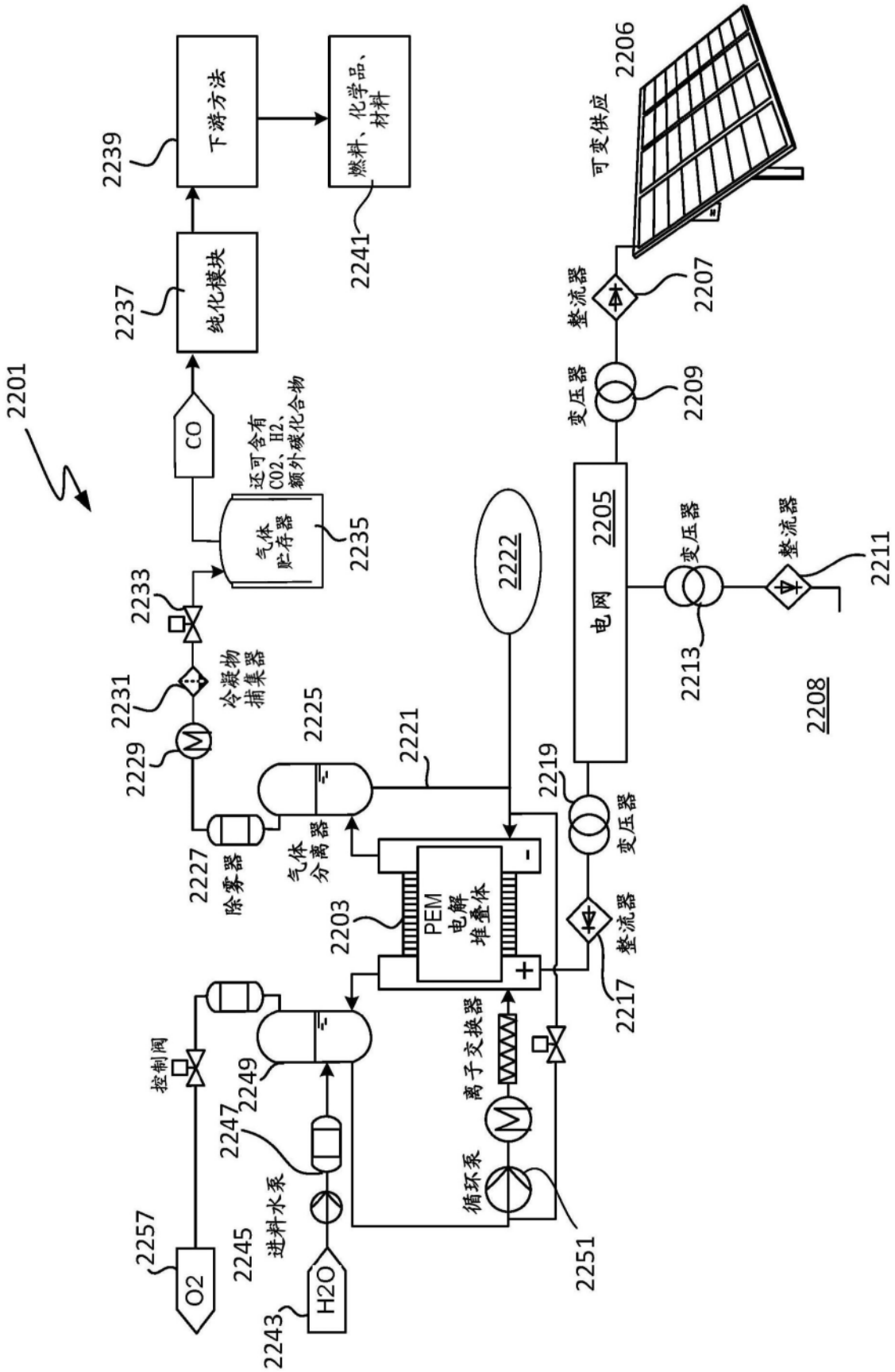

2201
2239
下游方法
燃料、化学品、材料
2241
2237
纯化模块
CO
还可含有CO2、H2、额外碳化合物
气体贮存器
2235
2233
冷凝物捕集器
2231
2229
2225
2221
2222
2227
除雾器
气体分离器
2203
PEM电解堆叠体
2219
变压器
整流器
2217
控制阀
2249
2247
进料水泵
2245
2257
O2
H2O
2243
离子交换器
循环泵
2251
2206
可变供应
整流器
2207
变压器
2209
2205
电网
变压器
2213
整流器
2211
2208

图22A

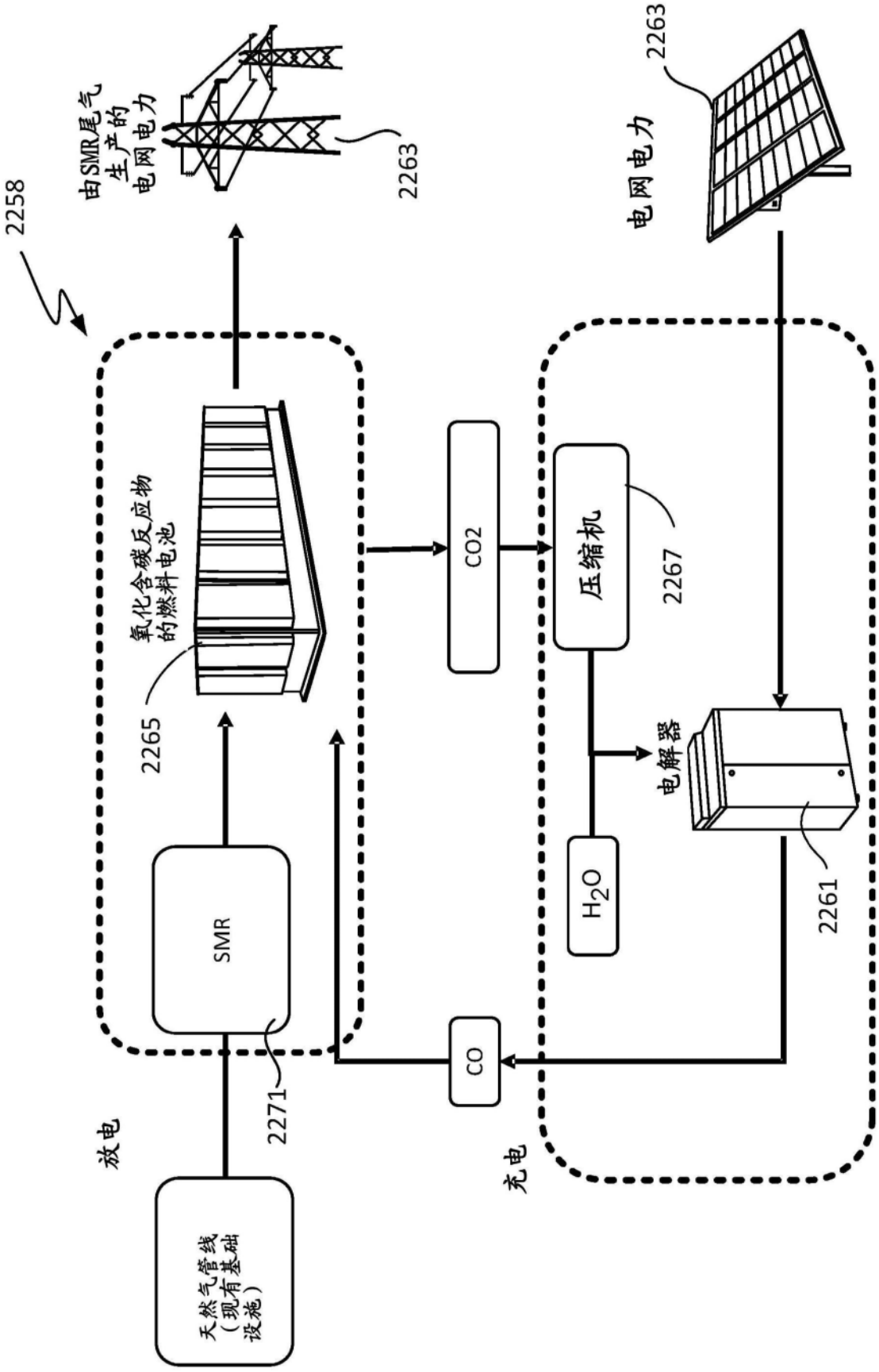

2258
由SMR尾气生产的电网电力
2263
电网电力
2263
氧化含碳反应物的燃料电池
2265
CO2
压缩机
2267
电解器
H_2O
2261
SMR
2271
CO
放电
充电
天然气管线（现有基础设施）

图22B

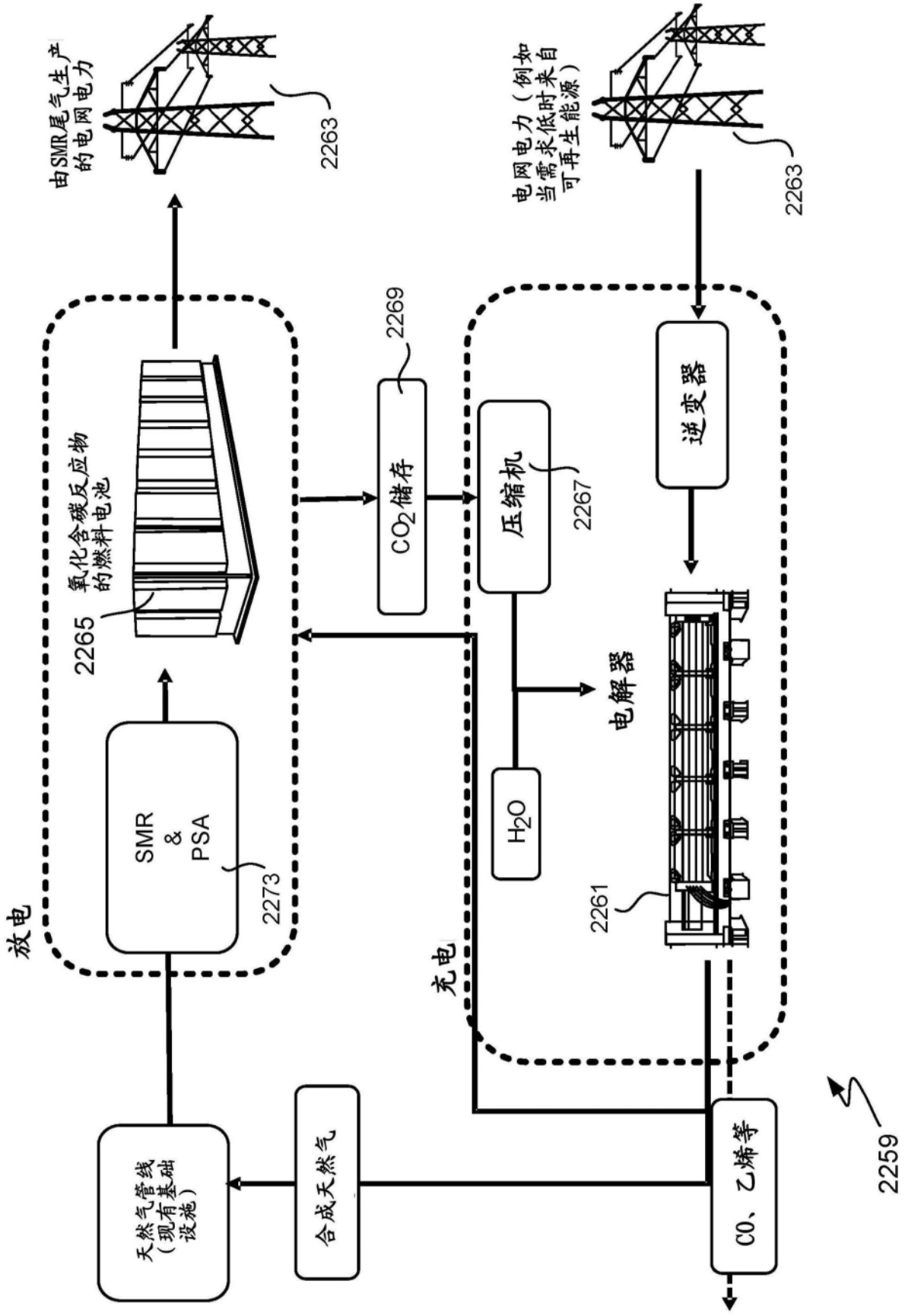

由SMR尾气生产的电网电力
2263
电网电力（例如当需求低时来自可再生能源）
2263
氧化含碳反应物的燃料电池
2265
2269
CO_2储存
压缩机
2267
逆变器
SMR & PSA
2273
H_2O
电解器
2261
放电
充电
天然气管线（现有基础设施）
合成天然气
CO、乙烯等
2259

图22C

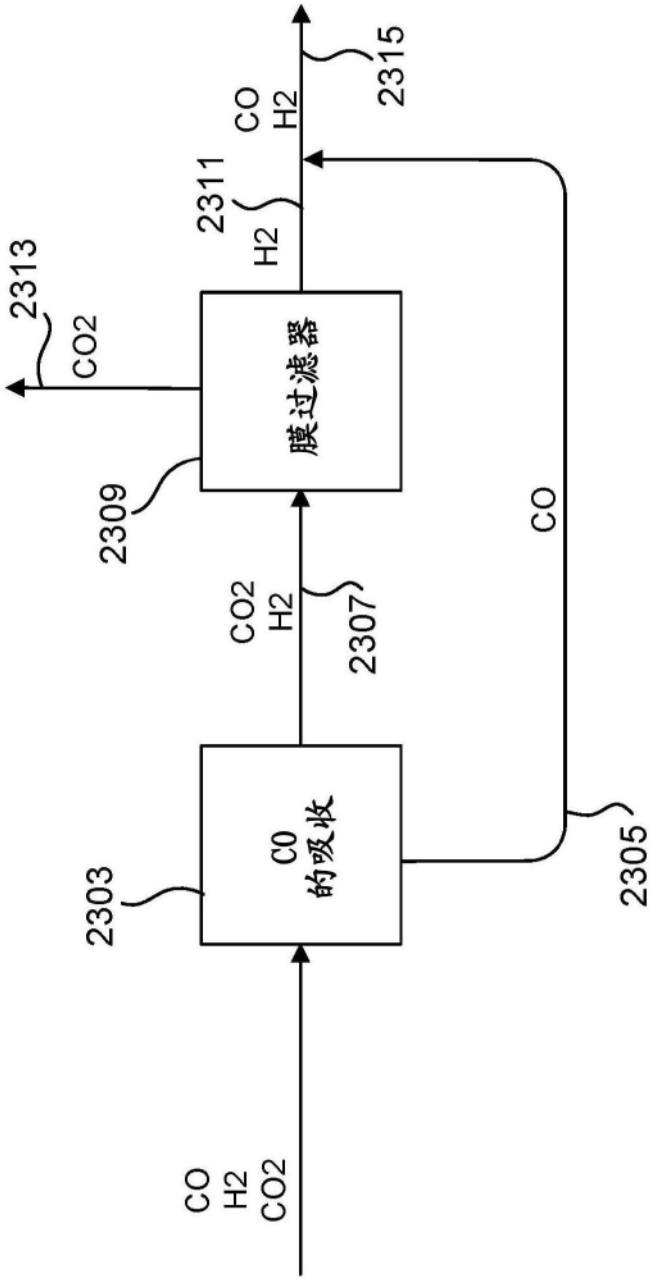

CO
H2
CO2
2303
CO
的吸收
2305
CO2
H2
2307
2309
膜过滤器
CO
2311
H2
2313
CO2
CO
H2
2315

图23A

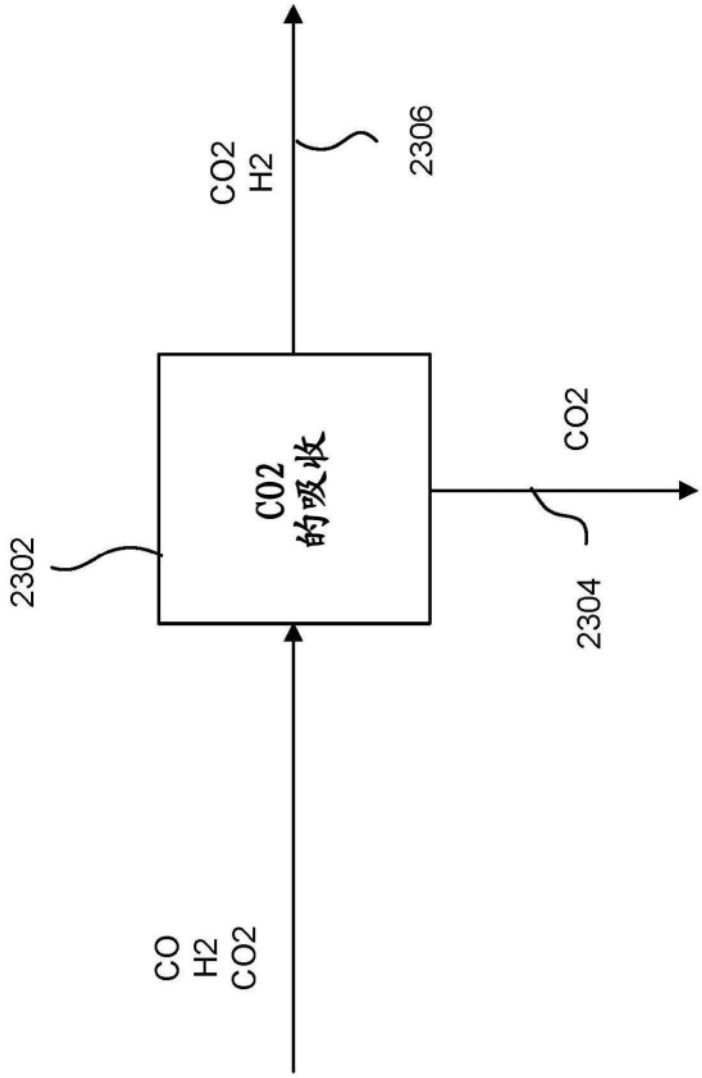


图23B

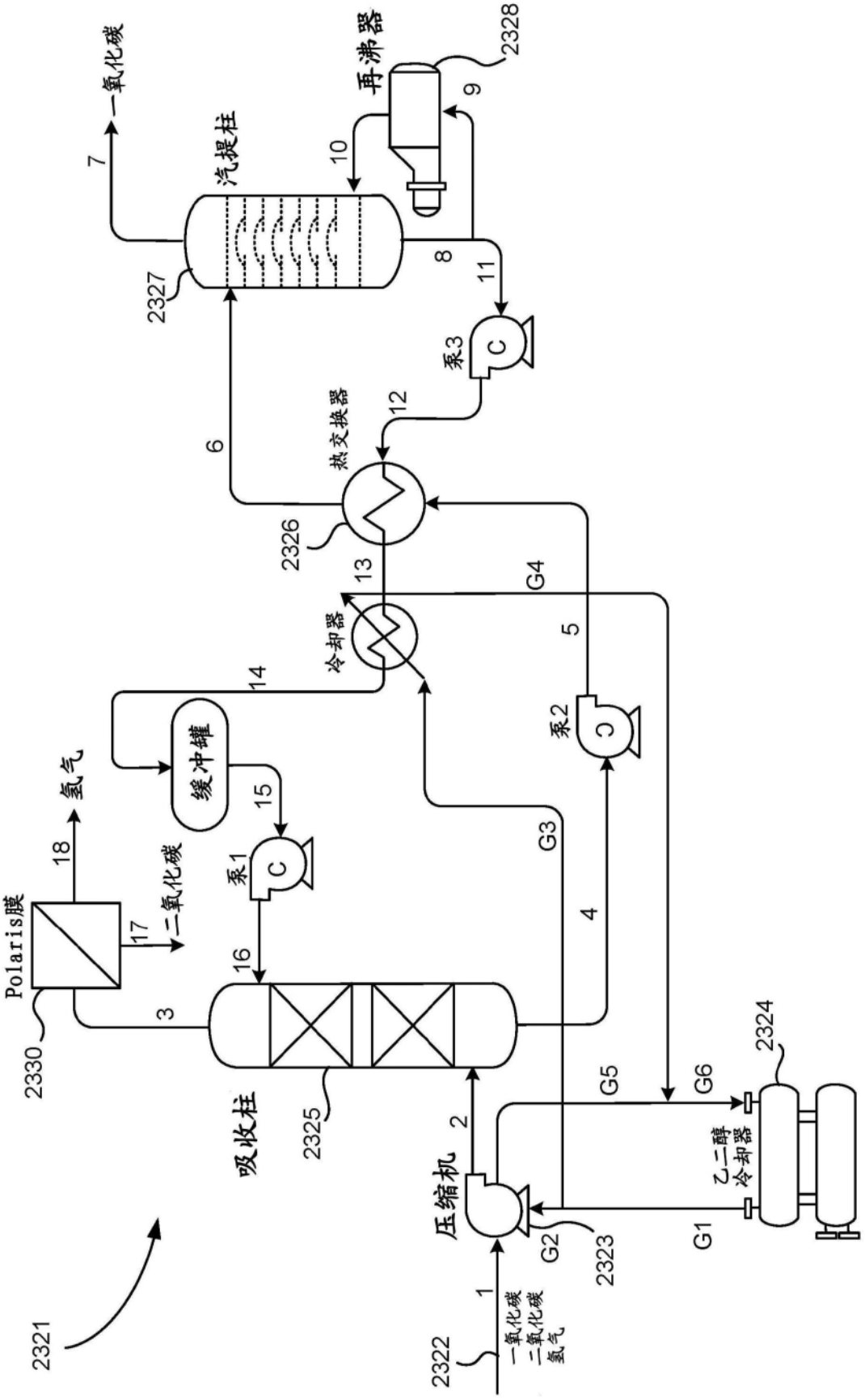

一氧化碳
汽提柱
再沸器
2328
9
7
10
2327
8
11
泵3
C
6
热交换器
12
2326
13
G4
冷却器
5
14
缓冲罐
泵2
C
氢气
18
15
泵1
C
G3
Polaris膜
二氧化碳
17
16
4
3
2330
2325
吸收柱
2
G5
G6
2324
压缩机
乙二醇
冷却器
G2
2323
G1
1
2322
一氧化碳
二氧化碳
氢气
2321

图23C

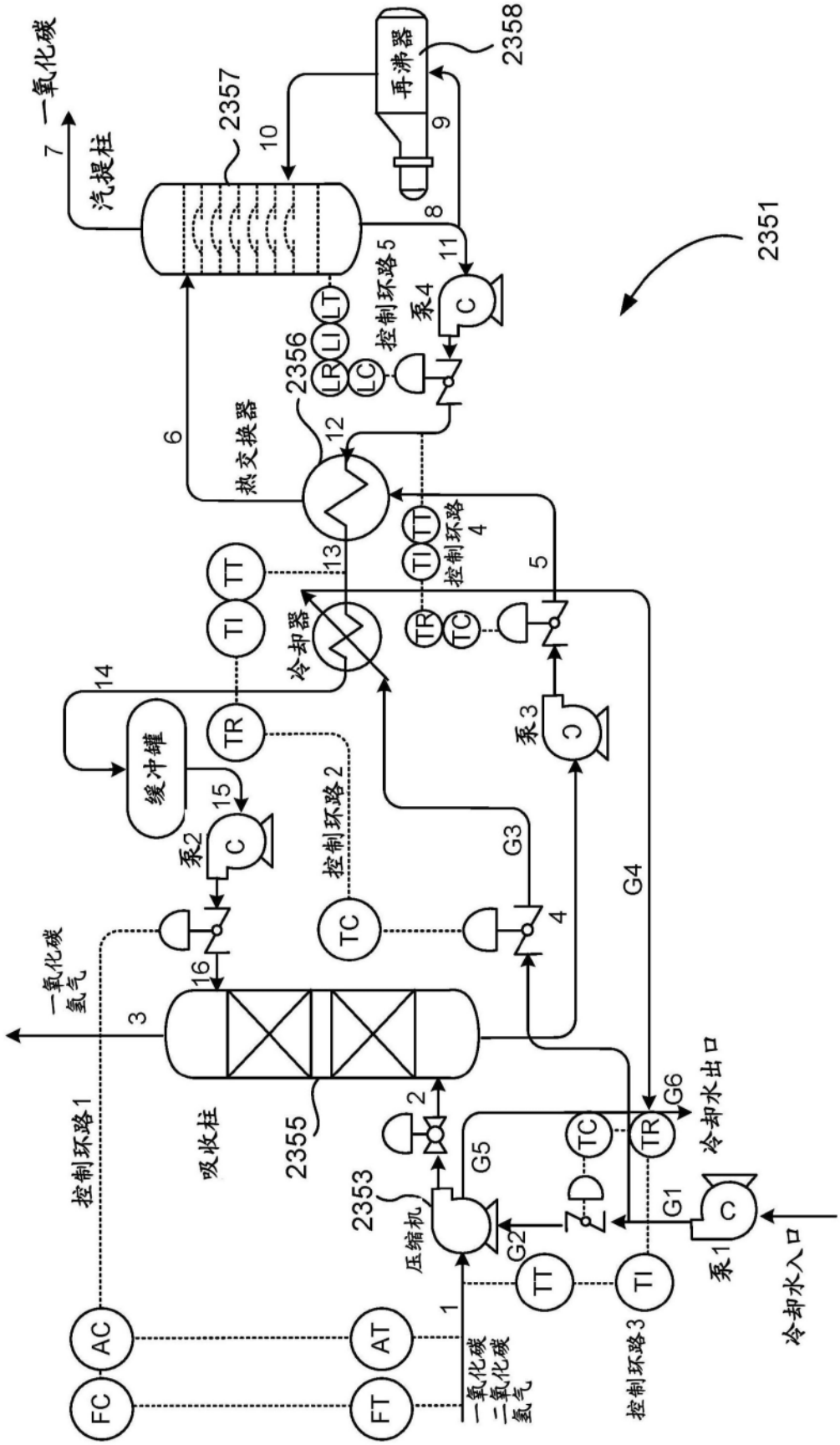

一氧化碳
汽提柱
2357
再沸器
2358
2351
控制环路5
泵4
2356
热交换器
控制环路4
冷却器
缓冲罐
泵2
控制环路2
泵3
一氧化碳氢气
吸收柱
2355
控制环路1
2353
压缩机
冷却水出口
泵1
冷却水入口
控制环路3
一氧化碳二氧化碳氢气

图23D

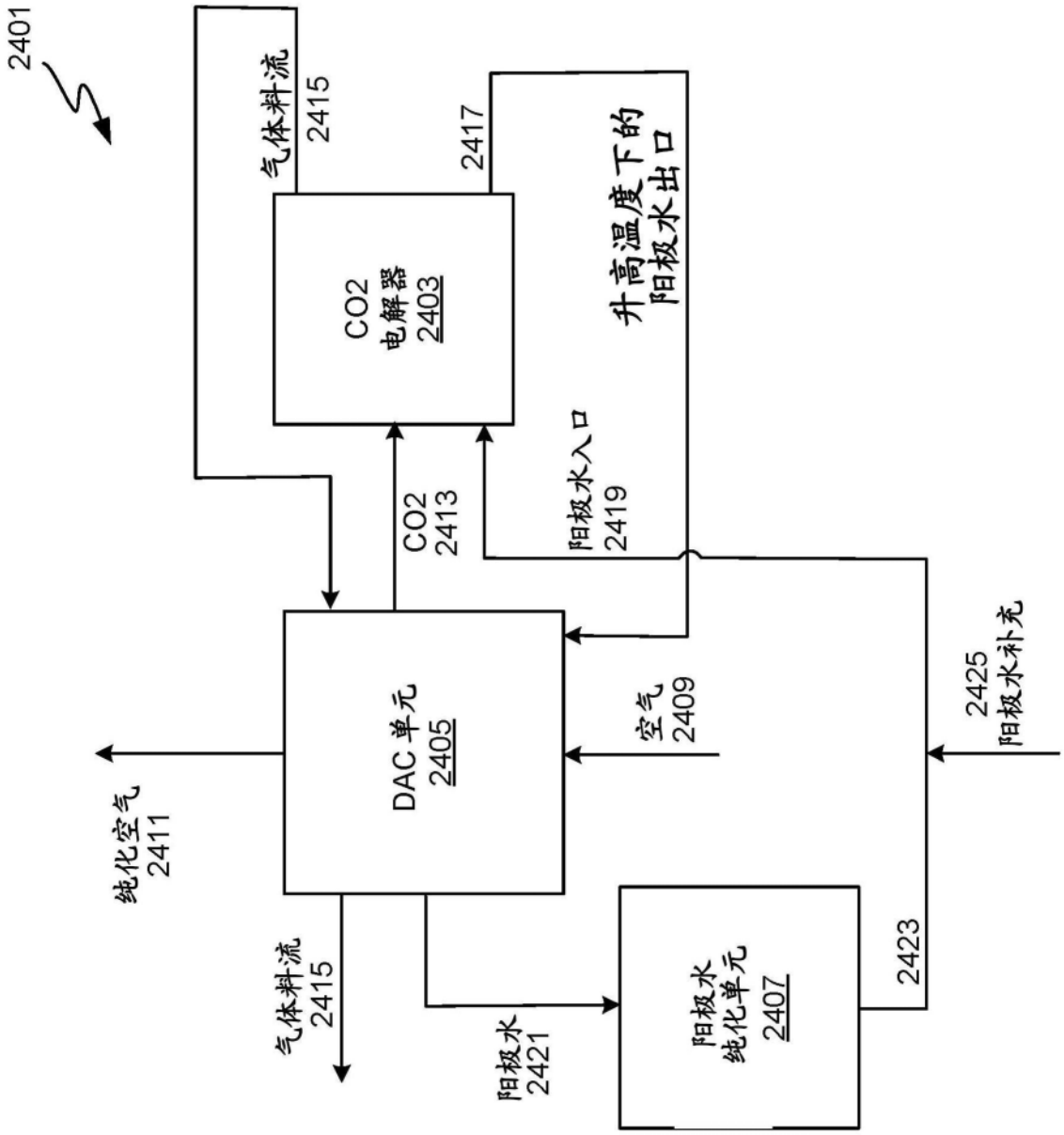

2401
气体料流
2415
2417
CO2
电解器
2403
升高温度下的
阳极水出口
CO2
2413
阳极水入口
2419
DAC 单元
2405
空气
2409
2425
阳极水补充
纯化空气
2411
气体料流
2415
阳极水
2421
阳极水
纯化单元
2407
2423

图24A

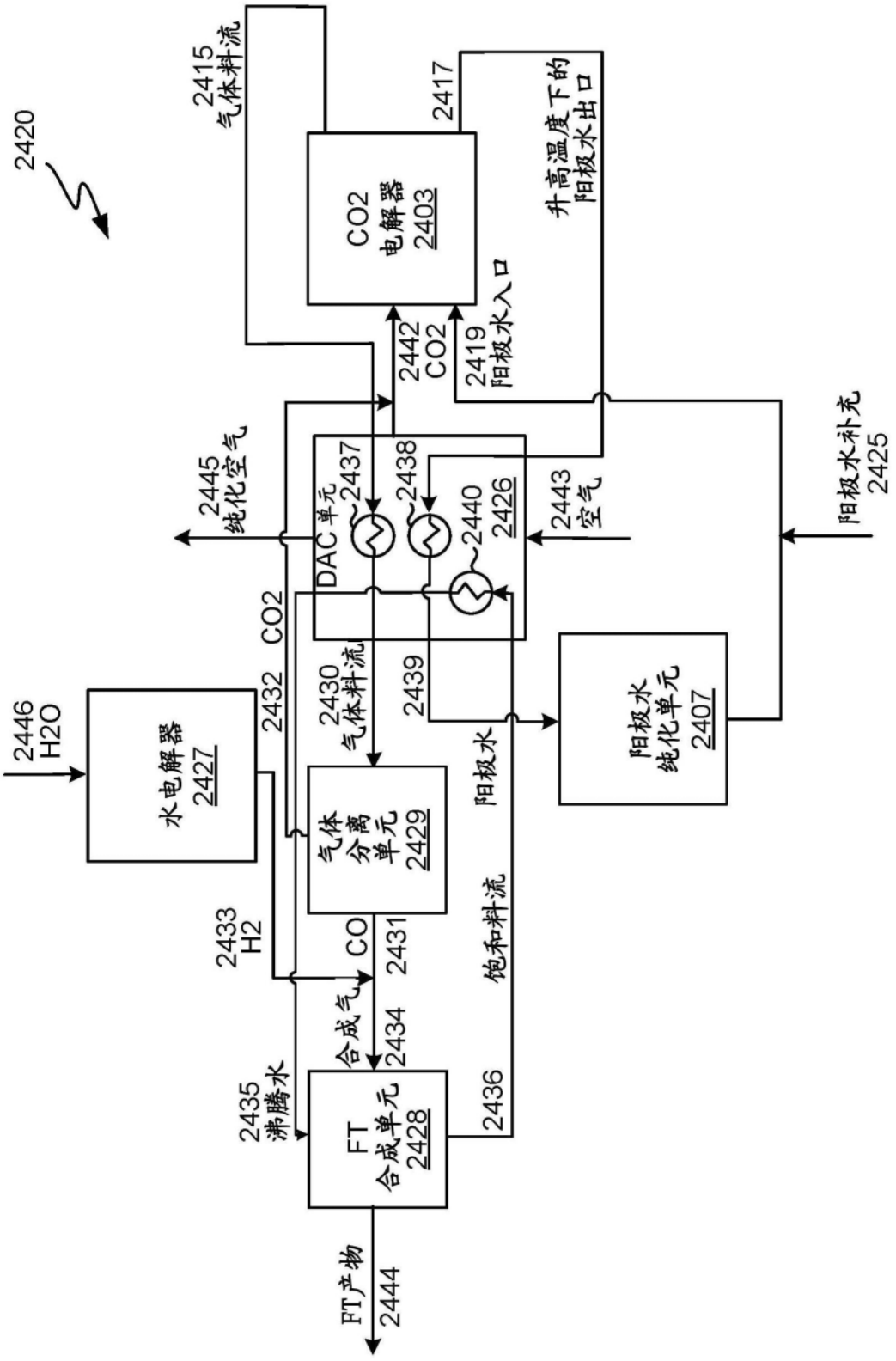

2420
2415
气体料流
CO2
电解器
2403
2417
升高温度下的
阳极水出口
2442
CO2
2419
阳极水入口
2445
纯化空气
DAC单元
2437
2438
2440
2426
2443
空气
阳极水补充
2425
CO2
2432
2430
气体料流
2439
2446
H2O
水电解器
2427
气体
分离
单元
2429
阳极水
阳极水
纯化单元
2407
2433
H2
CO
2431
合成气
2434
饱和料流
2435
沸腾水
FT
合成单元
2428
2436
FT产物
2444

图24B

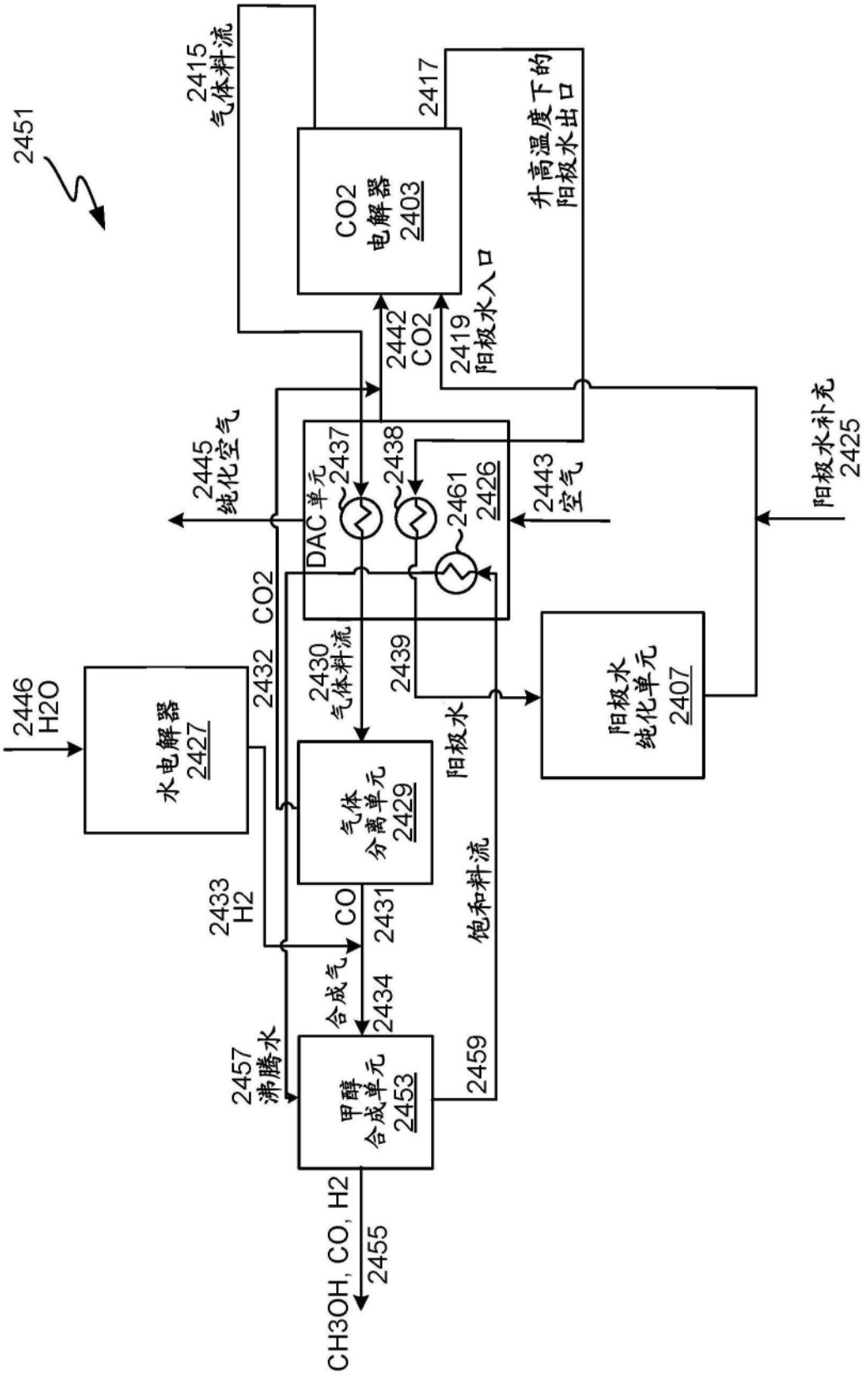

2451
2415
气体料流
CO2
电解器
2403
2417
升高温度下的
阳极水出口
2442
CO2
2419
阳极水入口
2445
纯化空气
DAC单元
2437
2438
2461
2426
2443
空气
阳极水补充
2425
CO2
2446
H2O
水电解器
2427
2432
2430
气体料流
2439
阳极水
阳极水
纯化单元
2407
气体
分离单元
2429
2433
H2
CO
2431
饱和料流
合成气
2434
2457
沸腾水
甲醇
合成单元
2453
2459
CH3OH, CO, H2
2455

图24C

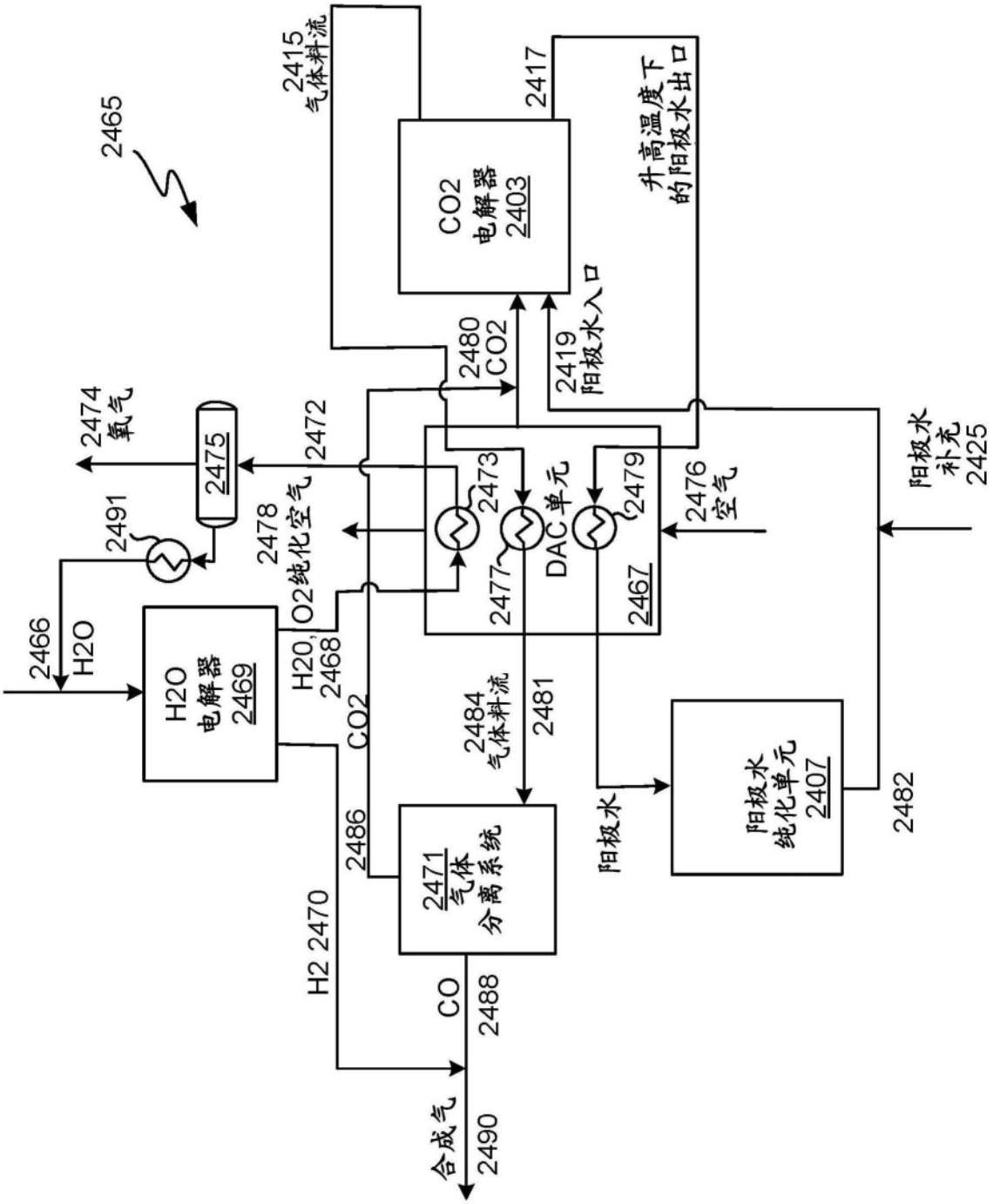

2465
2415
气体料流
2417
CO2
电解器
2403
升高温度下
的阳极水出口
2480
CO2
2419
阳极水入口
2474
氧气
2475
2472
2473
2479
2476
空气
阳极水
补充
2425
2491
2478
O2纯化空气
DAC单元
2477
2467
2466
H2O
H2O
电解器
2469
H20,
2468
CO2
2484
气体料流
2481
阳极水
阳极水
纯化单元
2407
2482
2486
2471
气体
分离系统
H2 2470
CO
2488
合成气
2490

图24D