

二氧化碳捕集与纯化的方法及系统

本申请是以 CN 申请号为 202210577489.3, 申请日为 2022 年 5 月 25 日的中国申请为基础, 并主张其优先权, 该 CN 申请的公开内容再次作为整体引入本申请中。

技术领域

本发明涉及二氧化碳捕集技术领域, 具体而言, 涉及一种二氧化碳捕集与纯化的方法及系统。

背景技术

CO₂ 作为温室气体的主要成分, 随着其排放量的不断增高而导致的全球变暖问题也逐步受到人们的关注。CO₂ 捕集技术可以降低 CO₂ 排放量并有效降低大气中 CO₂ 浓度, 因而开发高效的 CO₂ 捕集技术也逐步成为人们的研究热点。

目前国内外各类碳捕集技术层出不穷, 如碳工程公司 (Carbon Engineering, CE) 开发了以 KOH 和 Ca(OH)₂ 为核心吸收溶液的空气直接捕集工艺。该工艺使用 KOH 吸收空气中的 CO₂ 转化为 K₂CO₃ 溶液, 随后使用 Ca(OH)₂ 溶液进行 KOH 再生, 再生过程中 Ca(OH)₂ 溶液生成 CaCO₃ 固体, 高温煅烧后得到 CaO, 随后 CaO 再与 H₂O 反应得到 Ca(OH)₂ 溶液。上述过程使用性质稳定的无机碱为吸收剂, 运行稳定且连续运行可大规模应用, 但整个工艺流程较长, 其中 CaCO₃ 煅烧再生过程能耗较高且存在二次碳排放的问题。

使用电解工艺对碳酸盐溶液进行电解, 可实现碱液再生, 并将捕集的 CO₂ 从碳酸盐溶液中电解出来在一定程度上取代使用 Ca(OH)₂ 溶液进行碱液再生及 CaCO₃ 煅烧过程, 但当进入电解槽的碳酸盐溶液中若含有未反应完的氢氧根 OH⁻, 则电解过程中氢氧根会先放电, 直至 OH⁻ 消耗完全后才进一步对碳酸根进行电解, 且电解碳酸根至产生 CO₂ 需要分以下两步完成: 首先将碳酸根 CO₃²⁻ 转变为碳酸氢根 HCO₃⁻, 随后将 HCO₃⁻ 电解为 CO₂。因此, 当进入电解槽的碳酸盐溶液中不含 OH⁻ 且含有一定量 HCO₃⁻ 时, 能够在一定程度上降低电解过程电解槽的电耗。但使用碱液对 CO₂ 进行捕集时, 尤其是对含 CO₂ 浓度较低的空气进行捕集时, 较高的 OH⁻ 浓度可保证 CO₂ 的捕集率, 因此为了获得较高的 CO₂ 捕集率, 通常会使吸收后的碳酸盐溶液含有一定量 OH⁻, 进而增加了电解槽的电耗。

此外, 理论上电解产生的气态 CO₂ 中会夹带约 30% 左右的 O₂, 若使用常规的 CO₂ 分离塔进行 O₂ 及 CO₂ 的分离, 在得到纯度较高的液态 CO₂ 产品的前提下, 塔顶排出的 O₂ 中会带出大量的 CO₂, 无法保证 CO₂ 的回收率且会降低系统的整体捕集率。

因此, 研究并开发出一种二氧化碳捕集与纯化的方法及系统对于同时满足较高的二氧化碳捕集效率以及较低的能耗具有重要意义。

发明内容

本发明的主要目的在于提供一种二氧化碳捕集与纯化的方法及系统，以解决现有的二氧化碳捕集及纯化过程存在二氧化碳捕集效率较低以及能耗较高的问题。

为了实现上述目的，本发明一方面提供了一种二氧化碳捕集与纯化的方法，包括二氧化碳捕集、电解及二氧化碳分离，该二氧化碳捕集与纯化的方法包括：利用碱性溶液对目标组分进行二氧化碳捕集过程，获得含碳酸盐水溶液；使至少部分含碳酸盐水溶液与二氧化碳分离过程产生的含二氧化碳的粗氧混合，得到含碳酸氢盐水溶液和氧气，含二氧化碳的粗氧中二氧化碳的体积含量为 9.7~35.9vol%；对含碳酸氢盐水溶液进行电解，得到阳极气和氢气及再生碱液；对阳极气进行二氧化碳分离步骤，得到液态二氧化碳和含二氧化碳的粗氧，其中，液态二氧化碳中二氧化碳的含量为 98.5~99.9999vol%，粗氧中二氧化碳的含量占阳极气中二氧化碳含量的 5~40%。

进一步地，二氧化碳分离过程在二氧化碳分离装置中进行，且操作压力为 10~60bar，摩尔回流比为 (1.4~4):1，塔顶气相采出物与进料的物质的量之比为 (0.25~0.45):1。

进一步地，电解过程的温度为 50~200℃，电解槽电压为 1.1~4V，电流密度为 500~8000A/m²，含碳酸氢盐水溶液中，碳酸氢根的物质的量与碳酸根和碳酸氢根的总物质的量之比为 (0.1~1):1。

进一步地，在进行二氧化碳分离过程之前，二氧化碳捕集与纯化的方法还包括对阳极气依次进行冷却、气液分离、压缩以及干燥除水的过程。

进一步地，经冷却过程后，阳极气的温度降至 5~50℃。

进一步地，在进行压缩过程和分离过程之间，二氧化碳捕集与纯化的方法包括：将经过压缩过程的阳极气与粗氧进行换热。

进一步地，碱性溶液中氢氧根的浓度为 0.2~3mol/L，含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 0.2~6mol/L，氢氧根的浓度为 0~1.5mol/L，pH 为 10~14；优选地，碱性溶液中氢氧根的浓度为 0.5~1.5mol/L，含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 0.5~5.5mol/L，氢氧根的浓度为 0~1mol/L，pH 为 12~14。

进一步地，二氧化碳捕集与纯化的方法还包括：将至少部分含碳酸盐水溶液和/或再生碱液返回至二氧化碳捕集过程进行再次利用。

为了实现上述目的，本发明另一个方面还提供了一种二氧化碳捕集与纯化的系统，该二氧化碳捕集与纯化的系统包括：二氧化碳捕集装置、氧气提纯装置、电解单元、二氧化碳分离装置、二氧化碳检测装置和阀门；二氧化碳捕集装置设置有碱性溶液入口、目标组分入口和含碳酸盐水溶液排放口；氧气提纯装置设置有粗氧入口、含碳酸盐水溶液入口、含碳酸氢盐水溶液排放口及氧气排放口，含碳酸盐水溶液入口与含碳酸盐水溶液排放口连通设置；电解单元设置有含碳酸氢盐水溶液入口、阳极气排放口、氢气出口和再生碱液排放口，含碳酸氢盐水溶液入口与碳酸氢盐水溶液排放口通过碳酸氢盐水溶液输送管路连通；二氧化碳分离装置设置有阳极气入口、液态二氧化碳出口和粗氧出口，阳极气入口与阳极气排放口通过阳

极气输送管路连通，粗氧出口与粗氧入口通过粗氧输送管路连通；二氧化碳检测装置用于测定粗氧输送管路中二氧化碳的含量；阀门设置在粗氧输送管路上，且位于二氧化碳检测装置的下游，阀门与二氧化碳检测装置联动设置，当二氧化碳的含量达到预定值时，阀门开启。

进一步地，二氧化碳捕集装置还设置有回流口，回流口分别与再生碱液排放口和含碳酸盐水溶液排放口连通设置。

进一步地，回流口与再生碱液排放口通过再生碱液输送管路连通，沿物料的流动方向，二氧化碳捕集与纯化的系统还包括依次设置于再生碱液输送管路上的缓冲罐和第一冷却装置。

进一步地，缓冲罐设置有外补水入口，用于调节缓冲罐中的再生碱液的浓度。

进一步地，沿阳极气输送管路中物料的流动方向，二氧化碳捕集与纯化的系统还包括依次设置在阳极气输送管路上的第二冷却装置、气液分离装置、压缩装置和干燥除水装置。

进一步地，二氧化碳捕集与纯化的系统还包括换热装置，换热装置设置在压缩装置与二氧化碳分离装置之间的阳极气输送管路上，用于使阳极气与粗氧进行换热。

进一步地，二氧化碳捕集与纯化的系统还包括塔底液流量调节装置，塔底液流量调节装置设置在碳酸氢盐水溶液输送管路上。

进一步地，压缩装置为2~8级压缩机，且各级压缩机之间均设置有第三冷却装置与分液装置。

进一步地，二氧化碳分离装置的内部还设置有冷凝器和再沸器，以调节粗氧输送管路中的二氧化碳的含量。

应用本发明的技术方案，通过二氧化碳捕集过程，将目标组分中的二氧化碳转化为含碳酸盐水溶液。使用含碳酸盐水溶液吸收粗氧中的二氧化碳，使其转化为碳酸氢根，然后再进行电解过程。相比于采用碳酸盐作为电解液进行电解的过程，本申请采用含碳酸氢盐的水溶液作为电解液能够有效地降低电解过程的能耗。在二氧化碳分离过程中，将获得的粗氧产品中二氧化碳的含量占阳极气中二氧化碳含量的比重以及粗氧气体中氧气和二氧化碳的干基含量限定在特定的范围内，并利用二氧化碳捕集过程中获得的含碳酸盐水溶液吸收其中的二氧化碳，使得该工艺能够在获得高纯度液态二氧化碳的同时，使二氧化碳的回收率维持在较高水平，从而降低二氧化碳捕集与纯化过程的工艺成本，进而提高其整体经济效益。

附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。在附图中：

图1示出了本申请实施例1中二氧化碳捕集与纯化的系统结构示意图。

其中，上述附图包括以下附图标记：

100、二氧化碳捕集装置；101、碱性溶液入口；102、目标组分入口；103、含碳酸盐水溶液排放口；104、回流口；

200、氧气提纯装置；201、粗氧入口；202、含碳酸盐水溶液入口；203、含碳酸氢盐水溶液排放口；204、氧气排放口；210、塔底液流量调节装置；

300、电解单元；301、含碳酸氢盐水溶液入口；302、阳极气排放口；303、氢气出口；304、再生碱液排放口；310、缓冲罐；311、外补给水入口；320、第一冷却装置；330、第二冷却装置；340、气液分离装置；350、压缩装置；360、干燥除水装置；

400、二氧化碳分离装置；401、阳极气入口；402、液态二氧化碳出口；403、粗氧出口；

500、二氧化碳检测装置。

具体实施方式

需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本发明。

正如背景技术所描述的，现有的二氧化碳捕集及利用过程中为了提高液态二氧化碳的产率，通常会在二氧化碳分离过程中尽可能多地提高液态二氧化碳占阳极气的比重，这导致分离后得到的粗氧中含有大量的二氧化碳无法被有效利用，进而导致二氧化碳的捕集利用率低；同时整个工艺过程的能耗也较高。为了解决上述技术问题，本申请提供了一种二氧化碳捕集与纯化的方法，包括二氧化碳捕集、电解及二氧化碳分离，该二氧化碳捕集与纯化的方法包括：利用碱性溶液对目标组分进行二氧化碳捕集过程，获得含碳酸盐水溶液；使至少部分含碳酸盐水溶液与二氧化碳分离步骤产生的含二氧化碳的粗氧混合，得到含碳酸氢盐水溶液和氧气，含二氧化碳的粗氧中二氧化碳的体积含量为 9.7~35.9vol%；使含碳酸氢盐水溶液进行电解，得到阳极气和氢气及再生碱液；对阳极气进行二氧化碳分离步骤，得到液态二氧化碳和含二氧化碳的粗氧，其中，液态二氧化碳中二氧化碳的含量为 98.5~99.9999vol%，粗氧中二氧化碳的含量占阳极气中二氧化碳含量的 5~40%。

通过二氧化碳捕集过程，将目标组分中的二氧化碳转化为含碳酸盐水溶液。使用含碳酸盐水溶液吸收粗氧中的二氧化碳，使其转化为碳酸氢根，然后再进行电解过程。相比于采用碳酸盐作为电解液进行电解的过程，本申请采用含碳酸氢盐的水溶液作为电解液能够有效地降低电解过程的能耗。

在二氧化碳分离过程中，将获得的粗氧产品中二氧化碳的含量占阳极气中二氧化碳含量的比重以及粗氧气体中氧气和二氧化碳的含量限定在特定的范围内，并利用二氧化碳捕集过程中获得的含碳酸盐水溶液吸收其中的二氧化碳得到含碳酸氢盐水溶液（ $\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^-$ ），使得该工艺能够在获得高纯度液态二氧化碳的同时，从而使二氧化碳的回收率维持在较高水平；同时能够降低二氧化碳捕集与纯化过程的工艺成本，进而提高其整体经济效益。

在一种优选的实施方式中，二氧化碳分离过程在二氧化碳分离装置中进行，且操作压力为 10~60bar，摩尔回流比为 (1.4~4):1，塔顶气相采出物与进料的物质的量之比为 (0.25~0.45):1。操作压力、摩尔回流比以及塔顶气相采出物与进料的物质的量之比包括但不限于上述范围，将其限定在上述范围内能够在进一步提高二氧化碳与氧气的分离效率的同时，提高整个工艺中二氧化碳的回收率，进而提高经济效益。

在电解过程中，阳极反应为碳酸氢盐水溶液中碳酸根离子放电产生含有二氧化碳的粗氧，阴极反应为水分子得电子生成氢气，反应方程式如下： $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow + \text{H}^+$ （阳极）； $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + \text{OH}^-$ （阴极）。阴极产生的氢氧根离子与体系中的金属阳离子构成再生碱液。

在一种优选的实施方式中，电解过程的温度为 50~200℃，电解槽电压为 1.1~4V，电流密度为 500~8000A/m²，含碳酸氢盐水溶液中，碳酸氢根的物质的量与碳酸根和碳酸氢根的总物质的量之比为 (0.1~1):1。电解过程的温度、电解槽电压以及电流密度包括但不限于上述范围，将其限定在上述范围内有利于提高电化学反应速率以及电流效率，同时有利于降低电解槽的能耗，进而降低二氧化碳捕集与纯化过程的工艺成本。

在一种优选的实施方式中，在进行二氧化碳分离过程之前，二氧化碳捕集与纯化的方法还包括对阳极气依次进行冷却、气液分离、压缩以及干燥除水的过程。对阳极气依次采用上述处理方法有利于为后续二氧化碳分离过程提供良好的前提条件，便于进行二氧化碳分离过程，进而提高二氧化碳分离效率。

在一种优选的实施方式中，经冷却过程后，阳极气的温度降至 5~50℃。阳极气的温度包括但不限于上述范围，将其限定在上述范围内有利于提高后续气液分离过程中阳极气与水蒸气的分离效果，并进一步提高后续二氧化碳的分离效率和液态二氧化碳产品的纯度。

在一种优选的实施方式中，经气液分离过程得到含有氧气、二氧化碳及水蒸气的混合气体和凝结水，其中混合气中氧气的干基摩尔含量为 15~45%。

在一种优选的实施方式中，在进行压缩过程和分离过程之间，二氧化碳捕集与纯化的方法包括：将经过压缩过程的阳极气与粗氧进行换热。采用上述换热方式有利于阳极气温度的降低，同时还能够对粗氧气体进行加热，提高提纯过程中二氧化碳的吸收率。

在一种可选的实施方式中，碱性溶液中氢氧根的浓度为 0.2~3mol/L，含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 0.2~6mol/L，氢氧根的浓度为 0~1.5mol/L，pH 为 10~14。相比于其它范围，将碱性溶液中的氢氧根浓度限定在上述范围内有利于提高碱性溶液对二氧化碳气体的捕集效率；同时，相比于其它范围，将含碳酸盐水溶液中碳酸根以及氢氧根的浓度和 pH 限定在上述范围内有利于提高提纯过程中获得的含碳酸氢盐溶液中碳酸氢根的含量，从而有利于为电解过程提供更充足的电解液来源，进而进一步有利于降低能耗。

优选地，碱性溶液中氢氧根的浓度为 0.5~1.5mol/L，含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 0.5~5.5mol/L，氢氧根的浓度为 0~1mol/L，pH 为 12~14。相比于其它范围，将碱性溶液中的氢氧根浓度限定在上述范围内有利于进一步提高碱性溶液对二氧化碳气体的捕集效率；同

时,相比于其它范围,将含碳酸盐水溶液中碳酸根,氢氧根的浓度碳酸氢根的物质的量与碳酸根和碳酸氢根的总物质的量之比和 pH 限定在上述范围内,一方面有利于进一步提高碱性溶液对二氧化碳的捕集率,另一方面还有利于进一步提高提纯过程中获得的含碳酸氢盐溶液中碳酸氢根的含量,从而有利于进一步为电解过程提供更充足的电解液来源,进而更进一步有利于降低能耗。

在一种优选的实施方式中,二氧化碳捕集与纯化的方法还包括:将至少部分含碳酸盐水溶液和/或再生碱液返回至二氧化碳捕集过程进行再次利用。采用上述再次利用的方法有利于提高二氧化碳捕集过程中对目标组分的捕集率,进而有利于提高捕集后得到的含碳酸盐水溶液的生成率;同时有利于进一步降低工艺成本。

本申请第二方面还提供了一种二氧化碳捕集与纯化的系统,该二氧化碳捕集与纯化的系统包括二氧化碳捕集装置 100、氧气提纯装置 200、电解单元 300、二氧化碳分离装置 400、二氧化碳检测装置 500 和阀门 600。二氧化碳捕集装置 100 设置有碱性溶液入口 101、目标组分入口 102 和含碳酸盐水溶液排放口 103;氧气提纯装置 200 设置有粗氧入口 201、含碳酸盐水溶液入口 202、含碳酸氢盐水溶液排放口 203 及氧气排放口 204,含碳酸盐水溶液入口 202 与含碳酸盐水溶液排放口 103 连通设置;电解单元 300 设置有含碳酸氢盐水溶液入口 301、阳极气排放口 302、氢气出口 303 和再生碱液排放口 304,含碳酸氢盐水溶液入口 301 与碳酸氢盐水溶液排放口 203 通过碳酸氢盐水溶液输送管路连通;二氧化碳分离装置 400 设置有阳极气入口 401、液态二氧化碳出口 402 和粗氧出口 403,阳极气入口 401 与阳极气排放口 302 通过阳极气输送管路连通,粗氧出口 403 与粗氧入口 201 通过粗氧输送管路连通;二氧化碳检测装置 500 用于测定粗氧输送管路中二氧化碳的含量;阀门 600 设置在粗氧输送管路上,且位于二氧化碳检测装置 500 的下游,阀门 600 与二氧化碳检测装置 500 联动设置,当二氧化碳的含量达到预定值时,阀门 600 开启。

碱性溶液能够捕集目标组分中的二氧化碳并得到含碳酸盐水溶液,产生的含碳酸盐水溶液可通过含碳酸盐水溶液排放口 103 排出;氧气提纯装置 200 设置有粗氧入口 201,含二氧化碳的粗氧从该粗氧入口 201 进入该氧气提纯装置 200 并得到氧气,得到的氧气从氧气排放口 204 排出;同时该含二氧化碳的粗氧与部分含碳酸盐水溶液反应生成含碳酸氢盐水溶液,该含碳酸氢盐水溶液从含碳酸氢盐水溶液排放口 203 排出;上述排出的含碳酸氢盐水溶液通过碳酸氢盐水溶液输送管路送入电解单元 300,并作为电解液参与电解过程,经电解后得到的阳极气经阳极气排放口 302 排出并通过阳极气输送管路送入阳极气入口 401,经电解后得到的氢气经氢气出口 303 排出,经电解后得到的再生碱液经再生碱液排放口 304 排出;为了检测粗氧产品中二氧化碳的含量,上述系统中还设置有二氧化碳检测装置 500;将阀门 600 设置在上述特定位置能够控制当二氧化碳含量达到预定值时,阀门 600 开启,使粗氧进入设置有粗氧入口 403 的氧气提纯装置 200 中。

二氧化碳捕集装置 100 能够将目标组分中的二氧化碳转化为含碳酸盐水溶液。利用氧气提纯装置 200 使含碳酸盐水溶液吸收粗氧中的二氧化碳,使其转化为碳酸氢根,然后再利用电解单元 300 进行电解过程。相比于采用碳酸盐作为电解液进行电解的过程,本申请电解单

元 300 采用含碳酸氢盐的水溶液作为电解液进行电解过程，从而能够有效降低电解过程的能耗。

通过设置二氧化碳检测装置 500 以及阀门 600，能够将获得的粗氧产品中二氧化碳的含量限定在预定值内，并利用二氧化碳捕集过程中获得的含碳酸盐水溶液吸收其中的二氧化碳得到含碳酸氢盐水溶液 ($\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^-$)。这使得该工艺能够在获得高纯度液态二氧化碳的同时，从而使二氧化碳的回收率维持在较高水平；同时能够降低二氧化碳捕集与纯化的系统的成本，进而提高其整体经济效益。

在一种优选的实施方式中，二氧化碳捕集装置 100 还设置有回流口 104，回流口 104 分别与再生碱液排放口 304 和含碳酸盐水溶液排放口 100 连通设置。采用上述回流口 104 有利于提高二氧化碳捕集过程中对目标组分的吸收率，进而有利于提高捕集后得到的含碳酸盐水溶液的生成率；同时有利于进一步降低工艺成本。

在一种优选的实施方式中，回流口 104 与再生碱液排放口 304 通过再生碱液输送管路连通，沿物料的流动方向，二氧化碳捕集与纯化的系统还包括依次设置于再生碱液输送管路上的缓冲罐 310 和第一冷却装置 320。缓冲罐 310 和第一冷却装置 320 的设置有利于控制碱性溶液的 pH 变化和温度变化维持在较小波动范围内，抑制再生碱液的回流导致的碱性溶液物理化学性质波动过大，有利于提高碱性溶液对空气中二氧化碳气体的吸收率，进而有利于提高含碳酸盐水溶液中碳酸盐的生成率。

为了进一步抑制再生碱液的回流导致的碱性溶液物理化学性质波动过大，同时进一步提高碱性溶液对空气中二氧化碳气体的吸收率，在一种优选的实施方式中，缓冲罐 310 设置有外补补水入口 311，用于调节缓冲罐中的再生碱液的浓度。

在一种优选的实施方式中，沿阳极气输送管路中物料的流动方向，二氧化碳捕集与纯化的系统还包括依次设置在阳极气输送管路上的第二冷却装置 330、气液分离装置 340、压缩装置 350 和干燥除水装置 360。第二冷却装置 330 能够用于对阳极气的冷却处理，气液分离装置 340 能够用于对阳极气的气液分离处理，压缩装置 350 能够用于减小阳极气的体积，干燥除水装置 360 能够用于阳极气的干燥。对阳极气依次采用上述处理有利于为后续二氧化碳分离过程提供良好的前提条件，便于进行二氧化碳分离过程，进而提高二氧化碳分离效率。

在一种优选的实施方式中，二氧化碳捕集与纯化的系统还包括换热装置，换热装置设置在压缩装置 350 与二氧化碳分离装置 400 之间的阳极气输送管路上，用于使阳极气与粗氧进行换热。利用换热装置使阳极气与粗氧进行换热有利于阳极气温度的降低，同时还能够对粗氧气体进行加热，提高提纯过程中二氧化碳的吸收率。

在一种优选的实施方式中，二氧化碳捕集与纯化的系统还包括塔底液流量调节装置 210，塔底液流量调节装置 210 设置在碳酸氢盐水溶液输送管路上。塔底液流量调节装置 210 的设置有利于调节和控制含碳酸氢盐水溶液的流量在适宜范围，进而便于控制电解单元 300 中电解过程的进行。

多级压缩机能够逐步提高阳极气的压力，相比于单级压缩机，多级压缩机产生的空气动力更高，压缩效率也更高，这使其更加适用于大规模操作和连续应用。在一种优选的实施方式中，压缩装置 350 为 2~8 级压缩机，且各级压缩机之间均设置有第三冷却装置与分液装置。压缩装置 350 的级数包括但不限于上述范围，将其限定在上述范围内有利于在提高阳极气压力的同时降低能耗；同时，在各级压缩机之间设置第三冷却装置有利于使被压缩后的阳极气液化并产生更多液态二氧化碳，利用分液装置有利于更多地分离出被液化的液态二氧化碳。

在一种优选的实施方式中，二氧化碳分离装置 400 的内部还设置有冷凝器和再沸器，以调节粗氧输送管路中的二氧化碳的含量。

以下结合具体实施例对本申请作进一步详细描述，这些实施例不能理解为限制本申请所要求保护的范围。

需要说明的是，本申请中，单位 kWh/kgCO₂ 表示：电解过程中，电解槽每电解产生 1kgCO₂ 所消耗的电能（kWh）；二氧化碳的回收率是指：二氧化碳分离过程得到的液态二氧化碳的重量占二氧化碳捕集过程中二氧化碳捕集总重量的重量百分比。

实施例 1

本实施例中目标组分为空气，碱性溶液为氢氧化钾溶液，且碱性溶液中氢氧根的浓度为 1mol/L。

一种二氧化碳捕集与纯化的方法，包括：

在二氧化碳捕集装置 100 中利用 KOH 溶液捕集上述空气中的二氧化碳，即进行二氧化碳捕集过程，得到含碳酸盐水溶液；其中，碱性溶液通过碱性溶液入口 101 送入二氧化碳捕集装置 100 中，空气通过目标组分 102 送入二氧化碳捕集装置 100 中，得到的含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 4.2mol/L，氢氧根的浓度为 0.8mol/L，pH 为 13.8；

使部分上述含碳酸盐水溶液与二氧化碳分离过程产生的粗氧混合，得到含碳酸氢盐水溶液和氧气；该含碳酸氢盐水溶液中，碳酸氢根的物质与碳酸根和碳酸氢根的总物质的量之比为 0.2:1；

该含二氧化碳的粗氧中二氧化碳的体积含量为 26.8vol%；其中粗氧中二氧化碳的含量采用二氧化碳检测装置 500 进行测定；上述得到的含碳酸氢盐水溶液经碳酸氢盐水溶液输送管路送入电解单元 300 中，并采用塔底液流量调节装置 210 调节含碳酸氢盐水溶液的流量；

在电解单元 300 中对上述得到的含碳酸氢盐水溶液进行电解，设置该电解过程的温度为 60℃，电解槽电压为 4V，电流密度为 8000A/m²，电解后得到阳极气和氢气以及再生碱液；将上述再生碱液返回至二氧化碳捕集过程中再次利用，且该再生碱液通过再生碱液输送管路依次经过缓冲罐 310 和第一冷却装置 320 同时水经过外补水入口 311 送入上述缓冲罐 310，以控制碱性溶液中氢氧根的浓度维持 1mol/L；

采用第二冷却装置 350 对阳极气进行冷却,使阳极气的温度降至 20℃,之后采用气液分离装置 340 对冷却后的阳极气进行气液分离处理,得到含有氧气、二氧化碳及水蒸气的混合气体和凝结水,测得该混合气中氧气的干基摩尔含量为 32.4vol%;采用压缩装置 350 进行压缩过程,该压缩过程采用 4 级压缩机进行,且各级压缩机之间设置有第三冷却装置与分液装置,经过干燥脱水装置 360 处理后得到处理后的阳极气;

将上述处理后的阳极气通入二氧化碳分离装置 400 中进行二氧化碳分离过程,其中操作压力为 30bar,摩尔回流比为 4:1,塔顶气相采出物与进料的物质的量之比为 0.45:1,得到液态二氧化碳以及含二氧化碳的粗氧;上述二氧化碳分离装置 400 内部还设置有冷凝器和再沸器;采用换热装置使阳极气与粗氧进行换热。

经测试得到,本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9999vol%,粗氧中二氧化碳的含量占阳极气中二氧化碳含量的 21%;二氧化碳的回收率为 99.62%,电解槽电耗为 3.10kWh/kgCO₂。

实施例 2

与实施例 1 相同,二氧化碳分离过程在二氧化碳分离装置中进行,与实施例 1 的区别在于:二氧化碳分离过程中,操作压力为 60bar,摩尔回流比为 1.4:1,塔顶气相采出物与进料的物质的量之比为 0.25:1。

使部分含碳酸盐水溶液与上述二氧化碳分离过程产生的粗氧混合,得到含碳酸氢盐水溶液和氧气;电解过程采用的含碳酸氢盐水溶液中,碳酸氢根的物质的量与碳酸根和碳酸氢根的总物质的量之比为 0.01:1。经测试得到,本实施例中液态二氧化碳的纯度为 96.0383vol%,粗氧中二氧化碳的含量占阳极气中二氧化碳含量的 16%,二氧化碳的回收率为 99.99%,电解槽电耗为 3.4kWh/kgCO₂。

实施例 3

与实施例 1 相同,二氧化碳分离过程在二氧化碳分离装置中进行,与实施例 1 的区别在于:二氧化碳分离过程中,操作压力为 60bar,摩尔回流比为 5:1,塔顶气相采出物与进料的物质的量之比为 0.5:1。

使部分含碳酸盐水溶液与上述二氧化碳分离过程产生的粗氧混合,得到含碳酸氢盐水溶液和氧气;电解过程采用的含碳酸氢盐水溶液中,碳酸氢根的物质的量与碳酸根和碳酸氢根的总物质的量之比为 0.32:1。经测试得到,本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9999vol%,粗氧中二氧化碳的含量占阳极气中二氧化碳含量的 25.7%,二氧化碳的回收率为 90.61%,电解槽电耗为 2.93kWh/kgCO₂。

实施例 4

与实施例 1 的区别在于:电解过程的温度为 95℃,电解槽电压为 4V,电流密度为 500A/m²。

经测试得到,本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9968vol%,二氧化碳的回收率为 99.59%,电解槽电耗为 3.12kWh/kgCO₂。

实施例 5

与实施例 1 的区别在于：电解过程的温度为 50℃。

经测试得到，本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9986vol%，二氧化碳的回收率为 99.70%，电解槽电耗为 3.16kWh/kgCO₂。

实施例 6

与实施例 1 的区别在于：电解过程的温度为 200℃。

经测试得到，本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9938vol%，二氧化碳的回收率为 99.63%，电解槽电耗为 3.18kWh/kgCO₂。

实施例 7

与实施例 1 的区别在于：电解过程的温度为 25℃，电解槽电压为 0.6V，电流密度为 300A/m²。

经测试得到，本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9971vol%，二氧化碳的回收率为 99.61%，电解槽电耗为 3.72kWh/kgCO₂。

实施例 8

与实施例 1 的区别在于：碱性溶液中氢氧根的浓度为 0.2mol/L，含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 0.47mol/L，氢氧根的浓度为 0.03mol/L，pH 为 12.1。

经测试得到，本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9856vol%，二氧化碳的回收率为 99.66%，电解槽电耗为 4.08kWh/kgCO₂。

实施例 9

与实施例 1 的区别在于：碱性溶液中氢氧根的浓度为 3mol/L，含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 6mol/L，氢氧根的浓度为 0.9mol/L，pH 为 14。

经测试得到，本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9816vol%，二氧化碳的回收率为 99.71%，电解槽电耗为 3.96kWh/kgCO₂。

实施例 10

与实施例 1 的区别在于：碱性溶液中氢氧根的浓度为 0.5mol/L，含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 2.1mol/L，氢氧根的浓度为 0mol/L，pH 为 14。

经测试得到，本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9905vol%，二氧化碳的回收率为 99.55%，电解槽电耗为 3.38kWh/kgCO₂。

实施例 11

与实施例 1 的区别在于：碱性溶液中氢氧根的浓度为 1.5mol/L，含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 4.5mol/L，氢氧根的浓度为 0.9mol/L，pH 为 10。

经测试得到，本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9913vol%，二氧化碳的回收率为 99.69%，电解槽电耗为 3.98kWh/kgCO₂。

实施例 12

与实施例 1 的区别在于：碱性溶液中氢氧根的浓度为 0.1mol/L，含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 0.2mol/L，氢氧根的浓度为 0mol/L，pH 为 10.9。

经测试得到，本实施例中液态二氧化碳的纯度为 99.9953vol%，二氧化碳的回收率为 99.66%，电解槽电耗为 4.43kWh/kgCO₂。

对比例 1

与实施例 1 的区别在于：采用氢氧化钠水溶液捕集空气中的二氧化碳，得到含碳酸盐水溶液；含碳酸盐水溶液中，碳酸氢根的物质与碳酸根和碳酸氢根的总物质的量之比为 0:1；将该含碳酸盐水溶液作为电解液直接在电解槽中进行电解，得到含氧气的二氧化碳混合气。

经测试得到，本对比例中液态二氧化碳的纯度为 66.6718vol%，二氧化碳的回收率为 99.99%，电解槽电耗为 3.43kWh/kgCO₂。

上述全部实施例和对比例中分别测得的二氧化碳回收率以及电解槽电耗结果总结在表 1 中。

表 1

	CO ₂ 的回收率 (%)	液态 CO ₂ 的纯度(vol%)	电解槽电耗 (kWh/kgCO ₂)
实施例 1	99.62	99.9999	3.10
实施例 2	99.99	96.0383	3.40
实施例 3	90.61	99.9999	2.93
实施例 4	99.59	99.9968	3.12
实施例 5	99.70	99.9986	3.16
实施例 6	99.63	99.9938	3.18
实施例 7	99.61	99.9971	3.72
实施例 8	99.66	99.9856	4.08
实施例 9	99.71	99.9816	3.96
实施例 10	99.55	99.9905	3.38
实施例 11	99.69	99.9913	3.98
实施例 12	99.66	99.9953	4.43
对比例 1	99.99	66.6718	3.43

从以上的描述中，可以看出，本发明上述的实施例实现了如下技术效果：

比较实施例 1 至 3 可知，二氧化碳分离过程中，操作压力、摩尔回流比以及塔顶气相采出物与进料的物质的量之比包括但不限于本申请优选范围，将其限定在本申请优选范围内能

够在进一步提高二氧化碳与氧气的分离效率，提高液态二氧化碳的纯度，同时氧气提纯装置的设置，可以使整个工艺中二氧化碳的回收率维持较高水平，进而提高经济效益。

比较实施例 1 至 3 以及对比例 1 可知，通过二氧化碳捕集过程，将空气中的二氧化碳转化为含碳酸盐水溶液。使用含碳酸盐水溶液吸收粗氧中的二氧化碳，使其转化为碳酸氢根，然后再进行电解过程。相比于采用碳酸盐作为电解液进行电解的过程，本申请采用含碳酸氢盐的水溶液作为电解液能够有效地降低电解过程的能耗。在二氧化碳分离过程中，将获得的粗氧产品中二氧化碳的含量占阳极气中二氧化碳含量的比重以及粗氧气体中氧气和二氧化碳的干基含量限定在特定的范围内，并利用二氧化碳捕集过程中获得的含碳酸盐水溶液吸收其中的二氧化碳得到含碳酸氢盐水溶液，使得该工艺能够在获得高纯度液态二氧化碳的同时，从而使二氧化碳的回收率维持较高水平；同时能够降低二氧化碳捕集与纯化过程的工艺成本，进而提高其整体经济效益。

比较实施例 1、4 至 7 可知，电解过程的温度、电解槽电压以及电流密度包括但不限于本申请优选范围，将其限定在本申请优选范围内有利于提高电化学反应速率以及电流效率，同时有利于降低电解槽的能耗，进而降低二氧化碳捕集与纯化过程的工艺成本。

比较实施例 1、8、9 和 12 可知，相比于其它范围，将碱性溶液中的氢氧根浓度限定在本申请优选范围内有利于提高碱性溶液对空气中二氧化碳气体的捕集效率；同时，相比于其它范围，将含碳酸盐水溶液中碳酸根以及氢氧根的浓度和 pH 限定在本申请优选范围内有利于提高提纯过程中获得的含碳酸氢盐溶液中碳酸氢根的含量，从而有利于为电解过程提供更充足的电解液来源，进而进一步有利于降低能耗。

比较实施例 1、10 和 11 可知，相比于其它范围，将碱性溶液中的氢氧根浓度限定在本申请进一步优选范围内有利于进一步提高碱性溶液对二氧化碳气体的捕集效率；同时，相比于其它范围，将含碳酸盐水溶液中碳酸根，氢氧根的浓度碳酸氢根的物质与碳酸根和碳酸氢根的总物质的量之比和 pH 限定在本申请进一步优选范围内，一方面有利于进一步提高碱性溶液对二氧化碳的捕集率，另一方面还有利于进一步提高提纯过程中获得的含碳酸氢盐溶液中碳酸氢根的含量，从而有利于进一步为电解过程提供更充足的电解液来源，进而更进一步有利于降低能耗。

需要说明的是，本申请的说明书和权利要求书中的术语“第一”、“第二”等是用于区别类似的对象，而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的术语在适当情况下可以互换，以便这里描述的本申请的实施方式例如能够以除了在这里描述的那些以外的顺序实施。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种二氧化碳捕集与纯化的方法，包括二氧化碳捕集、电解及二氧化碳分离，其特征在于，所述二氧化碳捕集与纯化的方法包括：

利用碱性溶液对目标组分进行所述二氧化碳捕集过程，获得含碳酸盐水溶液；

使至少部分所述含碳酸盐水溶液与所述二氧化碳分离过程产生的含二氧化碳的粗氧混合，得到含碳酸氢盐水溶液和氧气，所述含二氧化碳的粗氧中二氧化碳的体积含量为 9.7~35.9vol%；

对所述含碳酸氢盐水溶液进行电解，得到阳极气和氢气及再生碱液；

对所述阳极气进行所述二氧化碳分离步骤，得到液态二氧化碳和所述含二氧化碳的粗氧，其中，所述液态二氧化碳中二氧化碳的含量为 98.5~99.9999vol%，所述粗氧中二氧化碳的含量占所述阳极气中二氧化碳含量的 5~40%。

2. 根据权利要求 1 所述的二氧化碳捕集与纯化的方法，其特征在于，所述二氧化碳分离过程在二氧化碳分离装置中进行，且操作压力为 10~60bar，摩尔回流比为 (1.4~4):1，塔顶气相采出物与进料的物质的量之比为 (0.25~0.45):1。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二氧化碳捕集与纯化的方法，其特征在于，所述电解过程的温度为 50~200℃，电解槽电压为 1.1~4V，电流密度为 500~8000A/m²，所述含碳酸氢盐水溶液中，碳酸氢根的物质的量与碳酸根和碳酸氢根的总物质的量之比为 (0.1~1):1。
4. 根据权利要求 1 所述的二氧化碳捕集与纯化的方法，其特征在于，在进行所述二氧化碳分离过程之前，所述二氧化碳捕集与纯化的方法还包括对所述阳极气依次进行冷却、气液分离、压缩以及干燥除水的过程。
5. 根据权利要求 4 所述的二氧化碳捕集与纯化的方法，其特征在于，经所述冷却过程后，所述阳极气的温度降至 5~50℃。
6. 根据权利要求 4 所述的二氧化碳捕集与纯化的方法，其特征在于，在进行所述压缩过程和所述分离过程之间，所述二氧化碳捕集与纯化的方法包括：将经过所述压缩过程的阳极气与所述粗氧进行换热。
7. 根据权利要求 1 所述的二氧化碳捕集与纯化的方法，其特征在于，所述碱性溶液中氢氧根的浓度为 0.2~3mol/L，所述含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 0.2~6mol/L，氢氧根的浓度为 0~1.5mol/L，pH 为 10~14；

优选地，所述碱性溶液中氢氧根的浓度为 0.5~1.5mol/L，所述含碳酸盐水溶液中碳酸根的浓度为 0.5~5.5mol/L，氢氧根的浓度为 0~1mol/L，pH 为 12~14。

8. 根据权利要求 1 所述的二氧化碳捕集与纯化的方法，其特征在于，所述二氧化碳捕集与纯化的方法还包括：将至少部分所述含碳酸盐水溶液和/或所述再生碱液返回至所述二氧化碳捕集过程进行再次利用。

9. 一种二氧化碳捕集与纯化的系统，其特征在于，所述二氧化碳捕集与纯化的系统包括：

二氧化碳捕集装置（100），所述二氧化碳捕集装置（100）设置有碱性溶液入口（101）、目标组分入口（102）和含碳酸盐水溶液排放口（103）；

氧气提纯装置（200），所述氧气提纯装置（200）设置有粗氧入口（201）、含碳酸盐水溶液入口（202）、含碳酸氢盐水溶液排放口（203）及氧气排放口（204），所述含碳酸盐水溶液入口（202）与所述含碳酸盐水溶液排放口（103）连通设置；

电解单元（300），所述电解单元（300）设置有含碳酸氢盐水溶液入口（301）、阳极气排放口（302）、氢气出口（303）和再生碱液排放口（304），所述含碳酸氢盐水溶液入口（301）与所述碳酸氢盐水溶液排放口（203）通过碳酸氢盐水溶液输送管路连通；

二氧化碳分离装置（400），所述二氧化碳分离装置（400）设置有阳极气入口（401）、液态二氧化碳出口（402）和粗氧出口（403），所述阳极气入口（401）与所述阳极气排放口（302）通过阳极气输送管路连通，所述粗氧出口（403）与所述粗氧入口（201）通过粗氧输送管路连通；

二氧化碳检测装置（500），所述二氧化碳检测装置（500）用于测定所述粗氧输送管路中二氧化碳的含量；

阀门（600），所述阀门（600）设置在所述粗氧输送管路上，且位于所述二氧化碳检测装置（500）的下游，所述阀门（600）与所述二氧化碳检测装置（500）联动设置，当所述二氧化碳的含量达到预定值时，所述阀门（600）开启。

10. 根据权利要求 9 所述的二氧化碳捕集与纯化的系统，其特征在于，所述二氧化碳捕集装置还设置有回流口（104），所述回流口（104）分别与所述再生碱液排放口（304）和所述含碳酸盐水溶液排放口（103）连通设置。
11. 根据权利要求 10 所述的二氧化碳捕集与纯化的系统，其特征在于，所述回流口（104）与所述再生碱液排放口（304）通过再生碱液输送管路连通，沿物料的流动方向，所述二氧化碳捕集与纯化的系统还包括依次设置于所述再生碱液输送管路上的缓冲罐（310）和第一冷却装置（320）。
12. 根据权利要求 11 所述的二氧化碳捕集与纯化的系统，其特征在于，所述缓冲罐（310）设置有外补给水入口（311），用于调节所述缓冲罐（310）中的再生碱液的浓度。
13. 根据权利要求 9 所述的二氧化碳捕集与纯化的系统，其特征在于，沿所述阳极气输送管路中物料的流动方向，所述二氧化碳捕集与纯化的系统还包括依次设置在所述阳极气输送管路上的第二冷却装置（330）、气液分离装置（340）、压缩装置（350）和干燥除水装置（360）。

14. 根据权利要求 13 所述的二氧化碳捕集与纯化的系统，其特征在于，所述二氧化碳捕集与纯化的系统还包括换热装置，所述换热装置设置在所述压缩装置（350）与所述二氧化碳分离装置之间的所述阳极气输送管路上，用于使阳极气与粗氧进行换热。
15. 根据权利要求 9 所述的二氧化碳捕集与纯化的系统，其特征在于，所述二氧化碳捕集与纯化的系统还包括塔底液流量调节装置（210），所述塔底液流量调节装置（210）设置在所述碳酸氢盐水溶液输送管路上。
16. 根据权利要求 13 所述的二氧化碳捕集与纯化的系统，其特征在于，所述压缩装置（350）为 2~8 级压缩机，且各级所述压缩机之间均设置有第三冷却装置与分液装置。
17. 根据权利要求 9 所述的二氧化碳捕集与纯化的系统，其特征在于，所述二氧化碳分离装置（400）的内部还设置有冷凝器和再沸器，以调节所述粗氧输送管路中的二氧化碳的含量。