

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6728226号
(P6728226)

(45) 発行日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月3日(2020.7.3)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 5 B	3/04	(2006.01)	C 2 5 B 3/04
C 2 5 B	11/06	(2006.01)	C 2 5 B 11/06 A
C 2 5 B	1/02	(2006.01)	C 2 5 B 1/02
C 2 5 B	1/00	(2006.01)	C 2 5 B 1/00 Z
C 2 5 B	9/00	(2006.01)	C 2 5 B 9/00 G

請求項の数 12 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-554310 (P2017-554310)	(73) 特許権者	316017181
(86) (22) 出願日	平成27年10月14日 (2015.10.14)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(65) 公表番号	特表2018-519414 (P2018-519414A)		Saudi Arabian Oil Company
(43) 公表日	平成30年7月19日 (2018.7.19)		サウジアラビア国 31311 ダーラン
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/055492		ピーオー ボックス 5000
(87) 国際公開番号	W02016/167835	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成28年10月20日 (2016.10.20)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成30年10月15日 (2018.10.15)	(74) 代理人	100175042
(31) 優先権主張番号	14/688,578		弁理士 高橋 秀明
(32) 優先日	平成27年4月16日 (2015.4.16)	(72) 発明者	ソウエンティー, スタマティオス
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		サウジアラビア国 31311 ダーラン
			ピーオー ボックス 5000 ケアオブ サウジ アラビアン オイル カンパニー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素および硫化水素を共処理する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノード、カソード、および該アノードと該カソードとの間に位置し、それらと電気化学的に接触した電解質を備える電解槽内で H₂S および CO₂ を共処理する方法において、

H₂S を含む第 1 のガス流を前記電解槽の前記アノードに供給する工程、

CO₂ を含む第 2 のガス流を前記電解槽の前記カソードに供給する工程、

前記第 1 のガス流の H₂S を水素および元素状硫黄に分解する工程、

前記第 1 のガス流の H₂S から分解された水素を前記アノードから前記電解質を横切って前記カソードに移動させる工程、および

前記第 2 のガス流からの CO₂ を、前記アノードから移動した前記水素で水素化する工程、を有し、

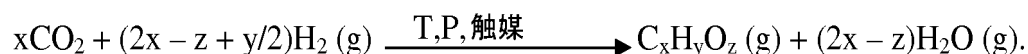
電解質が固体電解質であり、

分解された前記元素状硫黄は、前記電解質を移動せず、実質的に前記電解槽の前記アノードからアノード排気流として取り除かれる方法。

【請求項 2】

前記第 2 のガス流からの CO₂ が、以下の反応：

【化 1】



にしたがって水素化される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記第 2 のガス流からの CO_2 が水素化されて、水と、メタンおよびメタノールの一方とを形成する、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記アノードが金属硫化物から作られている、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記アノードが、 NiS 、 MoS_2 、 WS_2 、 CoS 、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{CoS}_{1.35}$ 、 FeMoS 、 NiMoS 、 CoMoS 、 VO_5 、 LiCoO_2 、 Pt/TiO_2 、 Pd 、 Au 、 Ag 、 Ru 、 Rd 、 Ir 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ni}$ 、 BaO-Ni 、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2\text{-Ni}$ 、 CuFe_2S_4 、 CuNi_2S_4 、 CuCoS_4 、 NiCo_2S_4 、 NiFe_2S_4 、並びに La 、 Sr 、 Mn 、 Ti 、 Cr 、 Ga 、 Y 、 V 、 Fe 、 Co 、 Mo 、 Ce 、 Mg 、 Gd 、および Ba の混合金属酸化物からなる群より選択される一員から作られている、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 6】

前記電解質が、600 から 1000 の温度でプロトン伝導性を示す一般型 ABO_3 および ABMO_3 のペロブスカイト材料、ジルコニア系およびセリア系プロトン伝導性電解質、並びに 25 から 300 の温度でプロトン伝導性を示す一般型 MHXO_4 および $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ の固体酸からなる群より選択される一員から作られ、式中、 M は Cs 、 NH_4 、 Rb であり、 X は S または Se である、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 7】

前記第 1 のガス流に CO が添加され、前記方法が硫化カルボニルを形成する工程をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記硫化カルボニルを、該硫化カルボニルが元素状硫黄および CO に分解される分解装置に供給する工程をさらに含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記硫化カルボニルを分解することによって前記分解装置内で生成された CO が、前記第 1 のガス流に添加される前記 CO である、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記第 2 のガス流が CO_2 および追加の水素源を含む、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 11】

前記第 1 のガス流の H_2S から分解された水素が、前記アノードから前記電解質を横切って移動し、前記カソード上に促進種を形成する、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記第 1 のガス流が H_2S および CO_2 を含み、前記方法が、該第 1 のガス流中の H_2S が水素および元素状硫黄に分解された後、 SO_x および CO を形成する工程をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

40

【0001】

本出願は、その内容がこれにより全て引用される、「二酸化炭素および硫化水素を共処理する方法」と題する、2015年4月16日に提出された米国特許出願第14/688578号（事件整理番号SA6014PA）に優先権を主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本明細書は、広く、二酸化炭素 (CO_2) および硫化水素 (H_2S) の共処理に関する。より詳しくは、本明細書は、 CO_2 および H_2S の副生成物流を共処理することによって高価値の化学製品を製造する電気化学的方法に関する。

【背景技術】

50

【0003】

硫化水素および二酸化炭素は、ある天然由来の炭化水素鉱床中に存在する2つの一般化合物である。これらの化合物は、一般に、炭化水素から除去され、抽出されたままでは価値が低い。それゆえ、 H_2S および CO_2 は、一般に、廃棄されるか、もしくはより価値のある様々な化合物にさらに処理されるかのいずれかである。現在、 CO_2 および H_2S は別々に処理され、これにより、間接費がより高くなり、他にも効率が悪くなる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、炭化水素供給物から除去された H_2S および CO_2 のより効率的な処理を可能にするシステムおよび方法が望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0005】

いくつかの実施の形態によれば、電解槽内で H_2S および CO_2 を共処理する方法が開示される。その電解槽は、アノード、カソード、およびそのアノードとカソードとの間に位置し、それらと電気化学的に接触した電解質を備える。実施の形態による方法は、 H_2S を含む第1のガス流を電解槽のアノードに供給する工程； CO_2 を含む第2のガス流を電解槽のカソードに供給する工程；第1のガス流の H_2S を水素および元素状硫黄に分解する工程；第1のガス流の H_2S から分解された水素をアノードから電解質を横切ってカソードに移動させる工程；および第2のガス流からの CO_2 を、アノードから移動した水素で水素化する工程を有してなる。

【0006】

他の実施の形態によれば、燃料電池において電気を生産する方法が開示されている。その燃料電池は、アノード、カソード、およびそのアノードとカソードとの間に位置し、それらと電気化学的に接触した電解質を備える。実施の形態による方法は、 H_2S および CO を含む第1のガス流をアノードに供給する工程；酸素を含む第2のガス流をカソードに供給する工程；第1のガス流からの H_2S を水素および元素状硫黄に分解する工程；第1のガス流の H_2S から分解された元素状硫黄および第1のガス流の CO から、硫化カルボニルを形成する工程；第1のガス流の H_2S から分解された水素をアノードから電解質を横切ってカソードに移動させる工程；アノードから電解質を横切ってカソードに移動した水素を第2のガス流の酸素で酸化させる工程；およびアノードから電解質を横切ってカソードに移動した水素の酸化により生じた電気を収集する工程を有してなる。

【0007】

さらに他の実施の形態によれば、電解槽内で H_2S および CO_2 を共処理する別の方法が開示される。その電解槽は、アノード、カソード、およびそのアノードとカソードとの間に位置し、それらと電気化学的に接触した電解質を備える。実施の形態による方法は、 H_2S および CO_2 を含む第1のガス流をアノードに供給する工程；第1のガス流からの H_2S を水素および元素状硫黄に分解する工程；第1のガス流の H_2S から分解された元素状硫黄および第1のガス流の CO_2 から、 SO_x および CO を形成する工程；第1のガス流の H_2S から分解された水素をアノードから電解質を横切ってカソードに移動させる工程；アノードから電解質を横切ってカソードに移動した水素を電解槽から排出して、電気を消費する工程を有してなる。

【0008】

追加の特徴および利点は、以下の詳細な説明に述べられており、一部は、その説明から当業者に容易に明白となるか、または以下の詳細な説明、特許請求の範囲、並びに添付図面を含む、ここに記載された実施の形態を実施することによって認識されるであろう。

【0009】

先の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方とも、様々な実施の形態を記載しており、請求項に記載された主題の性質および特徴を理解するための概要または骨子を提供することを目的とすることが理解されよう。添付図面は、様々な実施の形態のさらなる理解

10

20

30

40

50

を与えるために含まれ、本明細書に包含され、その一部を構成する。図面は、ここに記載された様々な実施の形態を示し、説明と共に、請求項に記載された手段の原理および作動を説明する働きをする。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】H₂Sを処理するための従来の電解ユニットの説明図

【図2A】従来のH₂S燃料電池の説明図

【図2B】従来のH₂S燃料電池の説明図

【図3】ここに記載された実施の形態によるH₂SおよびCO₂を共処理するための電解槽の説明図

10

【図4A】ここに記載された実施の形態によるH₂SおよびCO₂を共処理するための第2の電解槽の説明図

【図4B】ここに記載された実施の形態によるH₂S燃料電池の説明図

【図5】ここに記載された実施の形態によるH₂SおよびCO₂を共処理するための第3の電解槽の説明図

【図6】ここに記載された実施の形態によるH₂SおよびCO₂を共処理するための第4の電解槽の説明図

【図7A】ここに記載された実施の形態によるH₂SおよびCO₂を共処理するための第5の電解槽の説明図

【図7B】ここに記載された実施の形態による第2のH₂S燃料電池の説明図

20

【図8A】元素状硫黄とCO₂との間の反応に関するギブズの自由エネルギーを示すグラフ

【図8B】元素状硫黄とCO₂との間の反応に関するエンタルピーを示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0011】

H₂SおよびCO₂を別々に処理する方法が、下記に開示されている。これらの方法は、一般に、十分な量のエネルギーを必要とし、ここに開示された実施の形態と比べて効率が悪い。下記の方法は、特定の反応機構について、詳しく記載されているが、様々な他の反応機構も生じ、それらは、本開示の範囲に入るであろうことを理解すべきである。

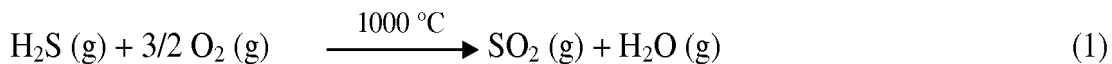
【0012】

30

H₂Sを処理する方法は、H₂SをSO₂に、次いで、さらに元素状硫黄に酸化するために高温を使用するクラウス反応を含む。例えば、クラウスユニットにおいて、ガス状H₂Sは、概して、下記に述べた反応(1)および(2)に示されるように、約1,000の温度で垂当量燃焼を経て、ガス状SO₂を形成し、次いで、これは未燃焼のガス状H₂Sと反応して、元素状硫黄を形成する：

【0013】

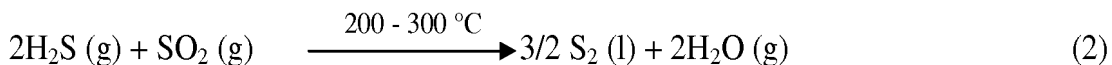
【化1】



【0014】

40

【化2】



【0015】

上記反応において形成されるような二原子S₂は、反応性が高く、主に他の二元素S₂と反応して、下記の反応(3)に示されるような、S₈同素体を形成する：

【0016】

【化3】



50

【 0 0 1 7 】

先の反応(2)および(3)に示されるように、 H_2S からの元素状硫黄の回収は、3つの副工程を含む： H_2S および SO_2 の混合物を約200 から約300 の温度に加熱する工程；触媒反応；および冷却と凝縮。これら3つの副工程は、一般に、最大量の H_2S を元素状硫黄と水に転化させるために、3回まで繰り返される。これらの反応は発熱性であり、その反応エネルギーの一部は、蒸気などの生成などによって、低質エネルギーとして回収されるであろう。しかしながら、そのエネルギー回収は、全く効率的ではない。

【 0 0 1 8 】

従来の処理において、供給ガス中に CO_2 が存在する場合、先の反応(1)～(3)に示された同じ反応プロセスを使用できる。そのような場合、その CO_2 は、不活性であり、他の成分と反応も、それと共に燃焼もしない。それゆえ、従来の処理において、 CO_2 は、反応せずに反応ユニットを出て、廃棄されるか、またはさらに処理される。これにより、追加のユニットおよびさらなる処理を必要とすることにより、効率が悪くなる。

【 0 0 1 9 】

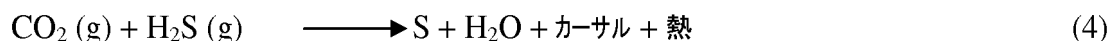
先に示された反応(1)～(3)において、前記クラウスプロセスにより、 H_2S の水素原子が酸化反応により蒸気に転化される。先に示したように、そのクラウス反応は非常に有用な生成物を生成せず、先の反応は、供給流中に存在するかもしれない、または CO_2 回収ユニットから排出される、 CO_2 を処理するために使用できない。

【 0 0 2 0 】

H_2S を処理する別の従来の方法は、SWAPSOL Corp.が開発したStenger-Wasasプロセス(SWAP)である。SWAPにおいて、 H_2S および CO_2 が反応せしめられて、水、硫黄、熱、およびカーサル(carsul)(炭素と硫黄との間の反応により形成される黒色の不溶性物質)が形成される。SWAPにより形成されるカーサルは、次いで、加熱して、炭素系モノマーおよび硫黄を生成することができる。SWAPは、先の反応(1)～(3)により記載されたクラウスプロセスの代替手段として使用してよく、煙道ガス、酸性ガス、埋立地ガス、クラウス排ガス、炭化水素廃棄物再生利用などに適用することができる。SWAPの反応機構が、下記の反応(4)に示されている：

【 0 0 2 1 】

【化4】



【 0 0 2 2 】

SWAPは、 CO_2 および H_2S の両方を含む供給物を処理するが、それにより、全く有用ではなく、有用な化学製品にさらに処理されるべき中間成分が生成される。

【 0 0 2 3 】

H_2S を処理するための上述した化学反応の代わりとして、またはそれに加えて、電気化学プロセスを使用してもよい。実施の形態による電気化学プロセスは、図1に示された電解ユニットなどの電解ユニットを使用して行うことができる。図1に電解ユニットにおいて、プロトン伝導性電解質膜を使用して、 H_2S をアノードで元素状硫黄(S_n 、式中、 n は2から8)に、カソードで二原子水素(H_2)に分解する。

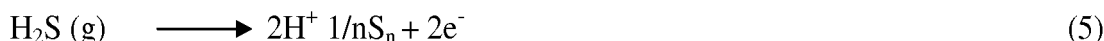
【 0 0 2 4 】

ここで、図1を参照すると、電解ユニット100は供給ガス通路140を備え、そこで、 H_2S を含む供給ガス110が電解ユニット100に供給される。供給ガス110は、電解ユニット100のアノード160側で電解ユニット100に供給される。アノード160は、正に帯電しており、その供給ガス中の H_2S を元素状硫黄および水素原子に分解する。水素原子は、矢印190により示されるように、電解質170を横切って、負に帯電したカソード180に向かって移動し、ガス状二原子水素が形成される。そのガス状水素は、電解ユニット100の排気通路150に入り、次いで、矢印130により示されるように、その排気通路から排出される。元素状硫黄は、矢印120により示されるように、供給ガス通路140の終わりで電解ユニット100から出る。アノード160で生じる

反応機構が下記に反応(5)に示されており、カソード180で生じる反応機構が下記の反応(6)に示されている：

【0025】

【化5】



【0026】

【化6】



10

【0027】

H₂Sの上述した電気分解を行うために、H₂Sを含む供給ガスの処理を促進させる特別なアノード160および電解質170が使用される。例えば、白金は、通常、良好な触媒活性を有する(すなわち、良好なH₂S吸着作用を有する)ので、一般的なアノード触媒材料である。しかしながら、白金は、H₂Sを含む供給ガスに暴露された場合、時間の経過と共に劣化し、それゆえ、H₂Sを処理するために設計された電解槽にとって好ましいアノード材料ではない。同様に、アノード材料として一般に使用される多くの他の金属酸化物も、H₂Sに暴露されると、急激に劣化する。それゆえ、実施の形態において、他のアノード材料が使用される。例えば、実施の形態において、そのアノードは、金属硫化物、例えば、Li₂S / CoS_{1.35}、WS₂、NiS、MoS₂、CoS、VO₅、LiCoO₂、Pt / TiO₂、Pd、Au、Ag、Ru、Rd、Ir、FeMoS、NiMoS、CoMoSおよびそれらの混合物などを含むことがある。実施の形態において、Nb₂O₅-Ni、BaO-Ni、Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-NiなどのNi系の化合物がアノード材料として使用されることがある。実施の形態において、CuFe₂S₄、CuNi₂S₄、CuCoS₄、NiCo₂S₄、NiFe₂S₄などのチオスピネル、並びにLa、Sr、Mn、Ti、Cr、Ga、Y、V、Fe、Co、Mo、Ce、Mg、Gd、およびBa(例えば、La_{0.4}Sr_{0.6}BO₃、式中、B=Mn、Ti、Cr)の混合金属酸化物がアノード材料として使用されることがある。上述した材料のほとんどは、燃料電池および電解槽の両方においてH₂Sを利用するための電気化学的活性を示すと報告されている。実施の形態によれば、上述した材料は、そのまま、もしくはセラミック・金属(サーメット)電極の形態で別の酸化物との混合物のいずれかで使用することができる。サーメット電極を含む実施の形態において、YSZ、ScSZ、ScYSZ、GDC、CGO、GeO₂、TiO₂、Nb₂O₅、SDC、BCY、CZI、BCNなどの、酸素またはプロトンを伝導する酸化物を使用することができる。

20

30

【0028】

H⁺を伝達する多くの電解質は、電解ユニット100における電解質170として使用してよいが、実施の形態において、硫黄劣化に対する耐性などの、H₂Sを処理するための傾向にしたがって、電解質170が選択される。一般に、一般型ABO₃およびABMO₃のペロブスカイト材料は、高温(600~1000)でプロトン伝導性を示す。いくつかの実施の形態において、SrZrO₃およびNiOドープBZYなどのジルコニア系電解質が電解ユニットに使用される。他の実施の形態において、BaCeO₃、SrCeO₃またはYDC、SDC、BCY、BCNおよびCZIなどのセリア系電解質が電解ユニットに使用される。さらに他の実施の形態において、電解質は、一般型MHXO₄およびM₃H(XO₄)₂の固体酸であることがあり、ここで、Mは、Cs、NH₄、Rbであり得、Xは、SまたはSeであり得る。これらの材料は、25から300の範囲の低温でプロトン伝導性を示し、「超プロトン」相転移を経ることが知られている。

40

【0029】

H₂Sに関する上述した処理の選択肢に加え、電気エネルギーを生成するために、それを固体酸化物燃料電池に使用することができる。H₂Sに、酸素伝導性固体電解質を含む燃料電池およびプロトン伝導性固体電解質を含む燃料電池の2つのタイプの燃料電池を使

50

用できる。

【0030】

図2Aは、プロトン伝導性固体電解質250を含む固体酸化物燃料電池200を示している。燃料電池200は、第1の供給通路230および第2の供給通路280を備えている。第1の供給通路230および第2の供給通路280の間に、アノード240、カソード260、およびそのアノード240とカソード260の間にある、それらと電氣的に接触した電解質250がある。アノード240、電解質250、およびカソード260は、プロトンがアノード240から電解質250を通りカソード260に移動できるように構成される。燃料電池200は、アノード240とカソード260の間の電気接続290も備えている。

10

【0031】

動作において、図2Aに示された固体酸化物燃料電池は、第1の供給通路230で、 H_2S を含むガス流210が供給され、第2の供給通路280に空気212が供給される。アノード240で、 H_2S は、下記の反応(7)に示されるように、 H^+ および元素状硫黄 S_n にアノード酸化される：

【0032】

【化7】



【0033】

反応(7)において形成されるプロトン(H^+)は、矢印292により示されるように、アノード240から電解質250を通してカソード260に伝送される。反応(7)により形成された電子は、矢印270により示されるように、アノード240とカソード260の間の電気接続290により伝送される。反応(7)により形成された元素状硫黄 S_n 220は、第1の供給通路230を通じて燃料電池から出る。

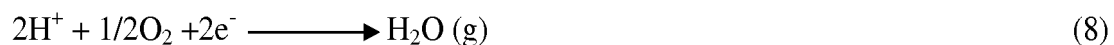
20

【0034】

カソード260では、下記の反応(8)により示されるように、 H^+ イオンは、供給された空気212中の酸素により酸化され、水が生成される：

【0035】

【化8】



30

【0036】

反応(8)により生成されたガス状 H_2O および未反応空気の混合物222は、第2の供給通路280で燃料電池200から出る。

【0037】

図2Bは、酸素イオン伝導性固体電解質250を含む固体酸化物燃料電池200を示している。燃料電池200は、第1の供給通路230および第2の供給通路280を備えている。第1の供給通路230および第2の供給通路280の間に、アノード240、カソード260、およびそのアノード240とカソード260の間にある、それらと電氣的に接触した電解質250がある。アノード240、電解質250、およびカソード260は、酸素イオンがカソード260から電解質250を通りアノード240に移動できるように構成される。燃料電池200は、アノード240とカソード260の間の電気接続290も備えている。

40

【0038】

動作において、図2Bに示された固体酸化物燃料電池は、第1の供給通路230で、 H_2S を含むガス流210が供給され、第2の供給通路280に空気212が供給される。カソード260で、空気からの酸素は、下記の反応(9)に示されるように、イオン化される：

【0039】

50

【化9】



【0040】

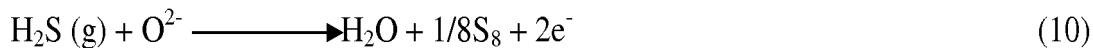
反応(9)において形成される酸素イオンは、矢印294により示されるように、カソード260から電解質250を通りアノード240に移動する。未反応の空気222は、第2の供給通路280で燃料電池200から出る。

【0041】

アノード240では、カソード260から電解質250を通して移動した O^{2-} イオンが、下記の反応(10)および(11)に示されるように、 H_2S と反応して、元素状硫黄(10) 10

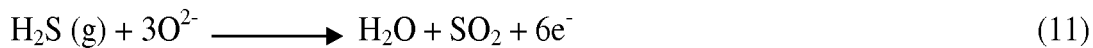
【0042】

【化10】



【0043】

【化11】

【0044】 20

反応(10)および(11)により生じたガス状 H_2O 、 SO_x 、および元素状硫黄の混合物220は、第1の供給通路230で燃料電池200から出る。反応(10)および(11)により形成された電子は、矢印270により示されるように、電気接続290を通じて、アノード240からカソード260に移動する。

【0045】

プロトン伝導性固体酸化物電解質および酸素イオン伝導性固体酸化物電解質を使用した燃料電池の両方とも使用できるが、水素原子および硫黄原子の両方とも、燃料として働き、電気を生産するために電気化学的に酸化されるので、酸素イオン伝導性電解質のほうが、 H_2S 1モル当たりの電力効率が高い。 MoS_2 または WS_2 などの固体金属硫化物系の触媒電極も、上述した燃料電池において、電極として、特にアノードとして使用できる。 30

【0046】

上述したプロセスは、元素状硫黄および水素を形成するために供給流中の H_2S を分解する、 H_2S の従来処理である。先に開示したように、 H_2S の分解により、再利用できる生成物が生じるか、燃料電池の場合には、電気が生産される。しかしながら、先に開示したように、これらのプロセスは、大量のエネルギーを必要とすることにより、効率が悪くなり得る。

【0047】

H_2S のように、 CO_2 が、多くの炭化水素鉱床中に存在し、汚染物質として注目を集めている。近い将来、 CO_2 がより厳しく規制されると予測される。したがって、有用な化学製品に CO_2 を転化するプロセスが望ましい。そのようなプロセスの1つは CO_2 水素化 40

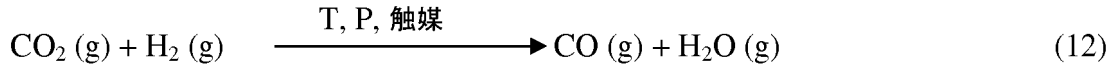
【0048】

多くの CO_2 水素化プロセスでは、例えば、Pt、Rh、Pd、Ru、Cu、Fe、Co、およびNiなどの金属触媒が使用される。その水素化プロセスは固定床反応器内で行われ、そこで、金属触媒は、例えば、 Nb_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、および SiO_2 などの金属酸化物担体により担持される。その触媒水素化は、軽質炭化水素またはメタノールなどのアルコールへの熱力学的平衡転化率を上昇させるために、一般に、高圧(例えば、 50

約 5 から約 70 気圧 (約 0.5 から約 7 MPa)、または約 10 から約 60 気圧 (約 1 から約 6 MPa)、またさらには約 20 から約 50 気圧 (約 2 から約 5 MPa) で作動する。その触媒水素化中に起こる 2 つの主反応が、下記の反応 (12) および (13) に示されている:

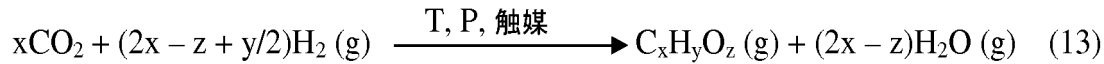
【0049】

【化12】



【0050】

【化13】



【0051】

上記において、反応 (12) は、約 300 から約 1000 の温度で起こり、より高い温度で有利に働き、反応 (13) は、所望の生成物 ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) に応じて、約 200 から約 800 などのより低い温度で起こる。反応 (12) および (13) の反応温度範囲を検討すると、興味深いことに、中間温度の電気分解および約 500 から約 700 で作動する機器などの燃料電池機器を使用する重要性が示される。

【0052】

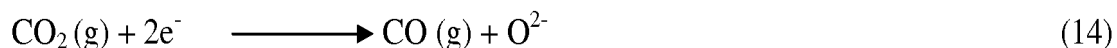
先の反応 (12) は、逆水性ガスシフト反応を構成する酸化還元反応である。先の反応 (13) は、炭化水素 (例えば、メタン、エタン、プロパンなど)、アルコール (メタノール、エタノール、プロパノールなど)、またはその両方の形成をもたらす合成反応である。例えば、反応 (13) において、メタンは、 $x = 1$ 、 $y = 4$ 、および $z = 0$ のときに形成されるが、メタノールは、 $x = 1$ 、 $y = 4$ 、および $z = 1$ のときに形成される。液体系水素化反応を上回る、反応 (12) および (13) に示される反応などのガス状触媒水素化反応を使用する利点は、それらが、他の工業プロセスと同程度の比較的高い反応速度を有する (すなわち、その水素化反応は絶えず生成物を生成する) ことである。それゆえ、 CO_2 を、炭化水素、ポリマー、およびアルコールなどのより有用な化学製品に水素化するために、そのようなガス状水素化反応を、信頼性をもって使用することができる。

【0053】

先に示された CO_2 の化学的水素化に加え、 CO_2 に関する還元・転化反応に、電気化学プロセスを使用することができる。そのようなプロセスでは、一般に、液相に溶解した CO_2 を、より有用な化学製品に転化することができる。これらの電気化学プロセスにおいて、 CO_2 は、水または別の主に水性の溶媒などの溶媒中に溶かされ、カソードで電気化学的に還元される。適切なカソード材料としては、Cu、Ag、Pd、または Rh が挙げられる。しかしながら、ガス状 CO_2 の電気化学的水素化も使用してもよいが、以前は、 CO_2 および H_2O の合成ガス (CO および H_2) への共電気分解に限られていた。下記の反応 (14) および (15) は、ガス状水素化を示している:

【0054】

【化14】



【0055】

【化15】



【0056】

上述した電気化学的還元・転化反応に加え、 CO_2 の接触水素化を促進するために、電気化学プロセスを使用することができ、それが反応 (12) および (13) に示されている。これらのプロセスにおいて、触媒としても働くこともある、作業電極と、対電極また

10

20

30

40

50

は参照電極との間に定電流または電位が与えられる。そのような電流または電位により、電解質担体から触媒 / 気相界面に促進種（触媒におけるミラー帯電を伴うイオン種）が移動する。これらの促進種は、触媒気相反応を促進する。例えば、反応（12）および（13）において、電気化学的に生成されたプロトン種は、水素化反応に関する触媒電極の触媒活性を促進することによって、可逆的かつ制御可能な様式でその触媒反応を促進することができる。

【0057】

先に述べたように、 H_2S および CO_2 をより有用な生成物に転化するための異なる方法論がいくつかある。しかしながら、これらの方法論は、時間およびエネルギーが集約的であり、一般に、別々の設備内において、および / または別々の作動条件で、行われる。しかしながら、より効率的かつそれほどエネルギー集約的ではない様式で、その2つの方法論を融合するために、共通条件を使用できるかもしれないことが分かった。先に述べたように、 CO_2 転化には、一般に、 CO_2 を水素化し、それによって、より有用な生成物を形成するために、 H_2 が必要である。 CO_2 を水素化するための水素源は、一般に、 H_2O を分解することにより得られる。下記の実施の形態に述べるように、 H_2S 処理（ H_2O を分解するために必要なエネルギーのたった17%で、 H_2 および元素状硫黄が生成される）および CO_2 水素化（ H_2 が必要である）を組み合わせると、 H_2S および CO_2 を処理するのに必要なエネルギーの総量および反応ユニットを減少させつつ、両方のプロセスが効率的になる。

【0058】

下記に開示される実施の形態は、 H_2S および CO_2 の処理が望ましいどの産業にも使用することができる。例えば、 CO_2 および H_2S が別々に生成されるプロセスでは、下記に開示される様々な実施の形態において、2つの流れを組み合わせ、処理することができる、または、下記の他の実施の形態に開示されているように、2つの流れを電解槽の異なる部分に供給してもよい。しかしながら、実施の形態は、高レベルの CO_2 および H_2S が生成される場合と、 CO_2 および H_2S の両方を必然的に含む酸性ガスが精製される場合の、石油・ガス処理産業において、特に有用である。例えば、石油精製所では、毎年約700メートルトンの CO_2 および毎年約70メートルトンの H_2S が精製されるであろう。これは、現在、約4%で転化されている。ここに開示された実施の形態は、その転化率を上昇させ、より少ないエネルギーおよび反応ユニットを使用して、その転化を請け負うことができる。

【0059】

ここに開示された様々な実施の形態は、触媒カソード上での CO_2 のその場の並列転化のために、高温のプロトン伝導性固体酸化物電解槽において H_2S を電気化学的に分解する工程を含む。実施の形態のさらなる詳細が、下記に図面を参照して開示されている。

【0060】

図3を参照すると、実施の形態は、筐体301を備えた電解槽300を含む。その筐体は、入口350と360および出口355と365を備える。実施の形態において、電解槽300は、筐体301内に入れられた、アノード320、プロトン伝導性電解質340、およびカソード330を備える。電気接続315を通じて電流源310によって、電解槽300に電流を印加することができる。

【0061】

図3に示された実施の形態において、 H_2S を含むガス状供給流および CO_2 を含むガス状供給流が、別々の供給流で電解槽300に供給される。 H_2S を含むガス状供給流は筐体301の入口350を通じて電解槽300のアノード320に供給される。そのガス状 H_2S は、先の反応（5）に示されるように、アノード320で、元素状硫黄（ここでは S_n とも称される、式中、 $n = 1, 2, 6, \text{または} 8$ ）および H^+ に分解される。その元素状硫黄は、筐体301の出口355での排ガス流として電解槽300から出る。それと同時に、 CO_2 を含む供給流は、筐体301の入口360を通じて電解槽300のカソード330に供給される。アノード320で生成された H^+ イオンは、矢印370により示さ

10

20

30

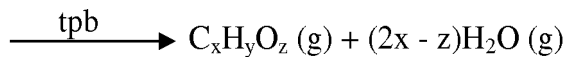
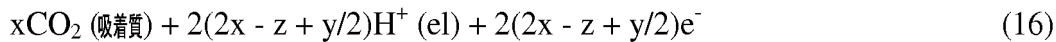
40

50

れるように、プロトン伝導性電解質340を通じて、カソード330、プロトン伝導性電解質340、および気相(CO₂および対応する反応体)を含むカソード330の三相界面(tpb)に移動する。そのH⁺イオンは、下記の反応(16)に示されるように、三相界面で、その三相界面の近傍に存在するCO₂吸着質と反応して、様々な化学物質(メタンおよびメタノールなど)を形成する:

【0062】

【化16】



10

【0063】

次に、C_xH_yO_z成分は、筐体301の出口365での排ガス流として出口365から電解槽300を出て、そこで、さらなる活用のために収集できる。先の反応(16)は、所望の生成物に応じて、約200 から約800 の温度で行われ得る。しかしながら、実施の形態において、700 未満の温度が好ましい。反応(16)の処理圧力は、約1気圧から約70気圧(約0.1から約7MPa)まで様々であり得、これは、メタノール合成およびフィッシャー・トロプシュ反応器における処理圧力と似ている。実施の形態において、アノード側に等圧が印加され、所望の転化率および反応器のサイズを考慮して、触媒の活性にしたがって、供給流量が調節される。しかしながら、実施の形態において、約500h⁻¹から約30,000h⁻¹の範囲の空間速度を使用することができる。

20

【0064】

いくつかの実施の形態において、反応(16)に加え、またはその代替案として、前記H⁺イオンは互いに反応して、CO₂の接触水素化に関与できるガス状H₂を形成する。これが、反応(12)および(13)に示されている。

【0065】

ガス状H₂による接触水素化(反応(12)および(13)に示されるような)と、H⁺による電極触媒水素化(反応(16)により示されるような)との比は、圧力、温度、供給流量などの工程パラメータの関数である。例えば、カソードでのH₂発生は、高压と低温で抑制され、それゆえ、カソード触媒電極の原子状水素の被覆率が高くなり、これは、より高いCO₂水素化率をもたらし得る。しかしながら、接触/電極触媒水素化の比は、CO₂表面分解/活性化能力などの、触媒電極特性によっても影響を受けるであろう。したがって、実施の形態において、適切なカソード材料を選択することが重要になり得る。いくつかの実施の形態において、Rh、Ru、Cu、Fe、Co、Pd、Pt、Niなどの典型的なカソード材料は、金属多孔質電極、またはCO₂水素化におけるよく知られた活性のために、YSZ、ScSZ、ScYSZ、GDC、CGO、CeO₂、TiO₂、Nb₂O₅、SDC、BCY、BZY、CZI、BCNなどのセラミック電解質担体(酸素またはプロトン伝導体)と混合された場合のサーメット電極のいずれかとして使用できる。

30

【0066】

反応(12)、(13)、および(16)により形成されるH₂Oなどの、カソード330に存在する水は、電解質340を横切るプロトン移動370を促進させる。いくつかの実施の形態において、水の生成は、電解質340を横切るプロトン移動370を促進させるのに十分ではないであろう。そのような場合、加湿したCO₂を電解槽300に供給してもよい。電解質340を横切るプロトンの移動370を促進させるために加湿したCO₂からの水を使用すると、インライン除湿器が必要なくなるので、そのプロセスの効率が増加するであろう。実施の形態において、CO₂を含む供給流は、約3%から約10%のガス状H₂O、またさらには約5%から約8%のガス状H₂Oなどの約2%から約15%のガス状H₂Oを含むことがある。加湿CO₂供給流中のH₂Oの正確な量は、電解質340の材料、およびアノード320とカソード330に印加される電流に依存する。アノ

40

50

ド320のように、実施の形態において、その電解質は、著しく劣化せずに、硫黄暴露に耐性がなければならない。したがって、実施の形態において、電解質340は、高温(600~1000)でプロトン伝導性を示す一般型 ABO_3 および $ABMO_3$ のペロブスカイト材料、 $SrZrO_3$ 、 NiO ドープ BZY 、 $BaCeO_3$ 、 $SrCeO_3$ または YDC 、 SDC 、 BCY 、 BCN および CZI 等の他のものなどのジルコニアおよびセリア系プロトン伝導性電解質を含むであろう。さらに他の実施の形態において、電解質は、一般型 $MHXO_4$ および $M_3H(XO_4)_2$ の固体酸であることがあり、ここで、 M は、 Cs 、 NH_4 、 Rb であり得、 X は、 S または Se であり得る。これらの材料は、25から300の範囲の低温でプロトン伝導性を示し、「超プロトン」相転移を経ることが知られている。

10

【0067】

いくつかの実施の形態において、電解質340は、電解質340を横切るプロトンの移動370を促進させるために、 H_2O を必要としないことがある。アノード320のように、実施の形態において、その電解質は、著しく劣化せずに、硫黄暴露に耐性がなければならない。例えば、 NiO ドープ BZY は、まったく H_2O を必要とせず、先の分類のプロトン伝導性電解質は、適正な耐硫黄性を示す。

【0068】

アノード320の材料は、 H_2S に直接暴露され、それゆえ、硫黄劣化に極めて耐性であるアノード320の材料が選択される。実施の形態において、アノード320は、 $Li_2S/CoS_{1.35}$ または WS_2 、 NiS 、 MoS_2 、 CoS 、 VO_5 、 $LiCoO_2$ 、 Pt/TiO_2 、 Pd 、 Au 、 Ag 、 Ru 、 Rd 、 Ir 、 $FeMoS$ 、 $NiMoS$ 、 $CoMoS$ およびそれらの混合物を含むことがある。また、 Nb_2O_5-Ni 、 $BaO-Ni$ 、 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2-Ni$ などの Ni 系材料。 $CuFe_2S_4$ 、 $CuNi_2S_4$ 、 $CuCoS_4$ 、 $NiCo_2S_4$ 、 $NiFe_2S_4$ などのチオスピネル、並びに La 、 Sr 、 Mn 、 Ti 、 Cr 、 Ga 、 Y 、 V 、 Fe 、 Co 、 Mo 、 Ce 、 Mg 、 Gd 、および Ba 、例えば、 $La_{0.4}Sr_{0.6}BO_3$ (式中、 $B=Mn$ 、 Ti 、 Cr)の混合金属酸化物。上述した材料のほとんどは、燃料電池および電解槽の両方において H_2S を利用するための電気化学的活性を示すと報告されている。これらの材料は、そのまま、もしくはセラミック・金属(サーメット)電極の形態で別の酸化物との混合物のいずれかで使用することができる。 YSZ 、 $ScSZ$ 、 $ScYSZ$ 、 GDC 、 CGO 、 GeO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 SDC 、 BCY 、 CZI 、 BCN などの、酸素またはプロトンを伝導する酸化物を使用することができる。

20

30

【0069】

いくつかの実施の形態において、電解槽300は CO_2 捕捉ユニットの下流で使用され、そのユニットでは、電解槽300のカソード330に供給するための高純度の CO_2 が得られる。図3に示された実施の形態は、固体酸化物電解質電解ユニットとして先に論じられているが、他の実施の形態において、アノードおよび電解質が十分な耐硫黄性を有しており、カソードが CO_2 活性化をできる限り、他のプロトン伝導性膜電解槽($CsHSO_4$ など)を使用してもよい。

【0070】

図4Aおよび4Bは、 H_2S および CO_2 が、それぞれ、電解槽および燃料電池に共に供給されている実施の形態を示している。図4Aおよび4Bに開示された実施の形態において、 CO は、 H_2S から水素を除去するのに役立つ。図4Aにおいて、電解槽400は、アノード411、カソード413、およびアノード411とカソード413との間に位置し、それらと電気化学的に連通した電解質を備える。電流が、電源420により供給され、電気接続421によって、その電解槽に供給される、例えば、アノードに供給される。

40

【0071】

H_2S を含む供給流440が、 CO を含む流れ447と混合され、その混合物が電解槽400のアノード411に供給される。いくつかの実施の形態において、アノード411は、金属硫化物触媒を含むことがある。実施の形態において、その金属硫化物触媒・アノードは、 Co_9S_8 、 NiS 、 FeS 、 MnS 、 Cr_2S_3 、 ZnS 、 MoS_2 、 Cu_2S 、 V

50

$3S_4$ 、 Ti_5S_4 、 WS_2 などの、反応(17)に関する高い活性、および水素酸化(逆反応(6))の低い過電圧も示す金属硫化物、もしくは $CuFe_2S_4$ 、 $CuNi_2S_4$ 、 $CuCoS_4$ 、 $NiCo_2S_4$ 、 $NiFe_2S_4$ またはそれらの混合物などのチオスピネルの群のものであることがある。これらの材料は、そのまま、もしくはセラミック・金属(サーメット)電極の形態で別の酸化物との混合物のいずれかで使用することができる。YSZ、ScSZ、ScYSZ、GDC、CGO、 CeO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、SDC、BCY、CZI、BCNなどの、酸素またはプロトンを伝導する酸化物を使用することができる。アノードでは、前記混合物中の H_2S がその混合物中のCOと反応して、下記の反応(17)に示されるように、硫化カルボニル(COS)および水素を形成する：

【0072】

【化17】



【0073】

図4Aに示される実施の形態において、COSは、排ガス流445として電解槽のアノード411から出る。次に、COSは分解装置410に供給され、そこで、硫黄が、約600から約1000の範囲の高温および約1気圧から約50気圧(約0.1MPaから約5MPa)の圧力で、COSのCOから分離される。その分解反応は、電気化学的装置(電解槽または燃料電池)と容易に、熱的に統合できる。何故ならば、それらの装置は、同様の温度範囲で作動するからである。硫黄は、分解装置410から元素状硫黄(S_n)450として放出され、COは、供給流447としてその分解装置から出て、 H_2S 供給流440と組み合わせられることによって、再循環される。COSのCOおよび S_n への分解は、下記の反応(18)により進む：

【0074】

【化18】



【0075】

電解槽400に電流を供給することによって、 H_2 は、アノード411で酸化され、プロトン(H^+)として、電解質412を横切ってカソード413に移動し、そこで、分子状またはガス状水素が生成される。いくつかの実施の形態において、電解槽に追加の供給物はなく(すなわち、供給物430は存在しない)、分子状またはガス状水素は、出口流435として電解槽400から放出される。

【0076】

他の実施の形態において、 CO_2 が、供給流430としてカソード413に供給されることがある。これらの実施の形態において、アノード411で形成され、電解質412を横切って移動した H^+ は、先の反応(16)に示されるように、気相、カソード413、および電解質の三相界面で反応する。反応(16)を通じて、 $C_xH_yO_z$ が、カソードで生成され、排気流435として電解槽から出る。

【0077】

図4Bに示された実施の形態において、電極416への供給流430として酸素または空気を供給することによって、電気が生成される。そのような実施の形態において、電極415で形成され、電解質412を横切って移動する水素は、電極416で電気化学的還元を経る。電極415および電極416は、図4Aに示された実施の形態のアノード411およびカソード413と同じ組成構成を有してよいが、示された実施の形態において、水素は電極416で還元されるので、図4Bに示された実施の形態を指す場合、電極416はカソード416と称し、電極415はアノードと称する。

【0078】

これらの実施の形態の図4Aにおいて、 H_2S を含む供給流440は、COを含む供給流447と混合され、その混合物が電解槽400のアノード415に供給される。いくつ

10

20

30

40

50

かの実施の形態において、アノード411は、金属硫化物触媒を含むことがある。実施の形態において、その金属硫化物触媒は、 Co_9S_8 、 NiS 、 FeS 、 MnS 、 Cr_2S_3 、 ZnS 、 MoS_2 、 Cu_2S 、 V_3S_4 、 Ti_5S_4 、 WS_2 などの、反応(17)に関する高い活性、および水素酸化(逆反応(6))の低い過電圧も示す金属硫化物、もしくは CuFe_2S_4 、 CuNi_2S_4 、 CuCoS_4 、 NiCo_2S_4 、 NiFe_2S_4 またはそれらの混合物などのチオスピネルの群のものであることがある。いくつかの実施の形態において、カソード413は、Pt、Pd、Ru、Rh、Ni、Cu、Fe、Co、もしくは金属多孔質電極として、またはYSZ、ScSZ、ScYSZ、GDC、CGO、 CeO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、SDC、BCY、CZI、BCNなどのセラミック電解質担体(酸素またはプロトン伝導体)と混合された場合のサーメット電極、またさらにはペロブスカイト電極としてのいずれかでの、電解槽の文献において水素発生でよく知られている他の金属などの触媒を含む。アノード411では、前記供給流中の H_2S がその供給流中のCOと反応して、先の反応(17)に示されるように、硫化カルボニル(COS)および水素を形成する。実施の形態において、COSは、出口流445として電解槽のアノード411から出る。次に、COSは分解装置410に供給され、そこで、元素状硫黄が、高温で、COSのCOから分離される。その元素状硫黄は、分解装置410から元素状硫黄(S_n)450として放出され、COは、出口流447として分解装置から出て、 H_2S を含む供給流440と組み合わせられることによって、再循環される。COSのCOおよび S_n への分解は、先の反応(18)により進む。

10

【0079】

20

実施の形態において、アノード415で形成され、電解質412を横切って移動する水素は、供給流430としてカソード416に導入される酸素また空気によって酸化され、 H_2O が排気流435として放出される。そのような実施の形態において、電解槽400は、燃料電池として作動し、アノードに存在する H_2S -COサイクルにより生じた水素を酸化することによって、電気が発生する。水素を酸化させることにより発生した電気は、電気接続421を通じて燃料電池401から出て、電気装置420に送られる。

【0080】

図4Aまたは図4Bに示された実施の形態のどちらにおいても、 H_2S -COサイクル中の電解槽400または燃料電池401からの H_2 の除去には、システム性能に相乗効果がある。特に、 H_2 を除去すると、より高い転化率(すなわち、より高い H_2 生産)に向かって、 H_2S -CO反応の程度が改善され、 H_2 が出口流447中のCOと反応して、メタンおよび水を形成するのが防がれる。それらが、もし形成された場合、アノード411または415に存在する触媒を汚染し得る。図4Aおよび4Bに示された実施の形態では、アノード411または415上に、除去するのに費用がかかる元素状硫黄の堆積物を有するのも避けられるであろう。

30

【0081】

他の実施の形態において、図4Aに示された電解槽を使用して高圧水素を生成することができる。アノード411の電位が最小の必要電位より高い場合、水素は、アノード411から吸い出されるだけでなく、 $E = E^\circ + (RT/nF) \ln(P_{\text{H}_2, \text{カソード}}/P_{\text{H}_2, \text{アノード}})$ のネルンストの式にしたがってカソード413において高圧で生成もされ得る。先の式中、Eは印加電位であり、 E° は標準電池電位(この場合、 $E^\circ = 0\text{V}$)であり、Rは一般気体定数であり、Tは絶対温度であり、Fはファラデー定数であり、nは電池の半反応において移動する電子の数であり、 $P_{\text{H}_2, \text{カソード}}$ はカソードでの水素の分圧であり、 $P_{\text{H}_2, \text{アノード}}$ は、アノードでの水素の分圧である。カソード413で水素が生成される実施の形態において、そのカソードへの供給物430は必要ない。アノード411での水素の濃度は、 H_2S とCOの間の反応の平衡により制御されるであろう。しかしながら、カソードでの水素の分圧は、印加される電極電位に依存する。印加される電極電位が高いほど、カソードでの水素の圧力が高くなる。さらに別のプロセスに使用するために、高圧水素が望ましい。動作温度で使用する電解質の還元電位(YSZについて、 $E_{\text{還元}} = 2.3\text{V}$)までの電位値を、システム圧力にかかわらずに印加でき、一方で、生成さ

40

50

れた水素の分圧は、そのシステムの動作圧力に制限される。例えば、実施の形態において、900 K、大気圧動作、およびH₂Sの20%の転化率で、アノードに20 kPaの水素が存在する。カソードでの20 kPaの水素の生成は自発的であり、それゆえ、電位差は必要ない。しかしながら、カソードでの100 kPaの水素の生成には、理論上、ネルンストの式にしたがって、電池で0.062 Vの電位差の適用が必要であろう。

【0082】

実施の形態は、カソードで電解槽に水素源を導入する工程も含むことがある。ここで、図5に示された実施の形態を参照すると、電解槽500は、入口通路560と570および出口通路565と575を有する筐体501を備える。その筐体内には、アノード520、カソード530、およびアノード520とカソード530との間に位置し、それらと電気化学的に接触した電解質540が配置されている。図5に示された実施の形態において、H₂Sを含む供給流が、筐体501の入口通路560を通じて電解槽500のアノード520に供給される。そのH₂Sは、先の反応(5)に示されるように、元素状硫黄および水素に分解される。その元素状硫黄は、筐体501の出口通路565で電解槽500から出る。電流源510により、電気接続515を通じてアノードに電流が供給される。その電流はアノード520に供給され、水素をH⁺イオンに解離させ、そのイオンは、矢印550により示されるように、電解質540を横切って、カソード530に移動する。H₂Sの電気分解に必要な最小電位は、0.2 Vである。CO₂およびH₂の混合物を含む供給流が、入口通路570を通じて、電解槽500のカソード530に供給され、CO₂の水素化のための追加の水素源が提供される。アノード520で形成され、電解質540を横切って移動したH⁺イオンは、入口通路570での供給流により供給される水素によるCO₂の水素化を促進する促進種をカソード530の表面に形成する。その促進種を形成することにより、CO₂の水素化速度を著しく改善させることができる。例えば、促進種を使用して、促進種のない場合の値より約950倍高い、またさらには促進種のない場合の値よりも約1000倍高いなどの、促進種のない場合の値よりも約900倍高いファラデー効率値が実現されることが分かった。水素を、図4Aに示された実施の形態におけるアノードに供給しても差し支えない。これは、先により詳しく記載されている。この場合、電解槽の最小印加電位は、0 Vである。

【0083】

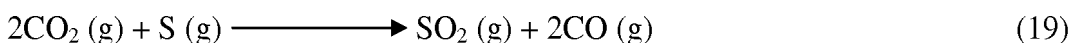
図7Aは、硫黄の除去に役立てるためにCO₂が使用される電解槽を示す実施の形態である。図7Aの実施の形態において、入口通路760と770および出口通路765と775を有する筐体701を備えた電解槽700が示されている。その筐体内には、アノード720、カソード730、およびアノード720とカソード730との間に位置し、それらと電氣的に接触した電解質740がある。下記にさらに詳しく記載されるように、硫黄の除去に役立てるために、CO₂を含む供給流が入口通路760で導入される。

【0084】

酸素イオン固体電解質膜がH₂Sで作動する燃料電池に使用される場合、1) ガス状SO_xへの硫黄の電気化学的酸化；および2) 元素状硫黄の形成という、アノード720の表面から硫黄を除去するための2つの機構が使用される。元素状硫黄の形成は、プロトン(H⁺)伝導性膜を備えた電気化学電池によく見られ、SO_xは形成されない。しかしながら、高い電流密度およびH₂S濃度下では、アノードで相当な量の元素状硫黄(S_n)が生成され、これにより、硫黄の除去が望ましい状況が生じる。実施の形態において、下記の反応(19)に示されるように、アノード720での酸化体として機能するように、CO₂を含む供給流を導入することによって、硫黄が除去されるであろうし、これにより、SO₂を形成することによって、硫黄種の除去が促進される：

【0085】

【化19】



【0086】

図7Aに示されるように、 CO_2 および H_2S の混合物を含む供給流が、入口通路760を通じて、電解槽700のアノード720に供給される。 H_2S は、水素と硫黄に電気分解され、一方で、ガス状 CO_2 および硫黄は反応(19)にしたがって反応して、 CO および SO_2 を形成し、これが、出口通路765で電解槽700から出る。反応(19)のエンタルピーおよびギブズの自由エネルギーが温度の関数として示されている、図8Aおよび8Bに示されるように、反応(19)は、自発的であり(0未満のギブズの自由エネルギーにより示されるように)、わずかに発熱性である(0未満のエンタルピーにより示されるように)ようである。それゆえ、たぶん、高温では、 CO_2 は、ガス状 CO およびアノード表面に吸着される原子状酸素に解離し、その酸素が硫黄をガス状 SO_2 に酸化するであろう。実施の形態において、 CO_2 を解離するための温度は、約500から約1000 K、またさらには約600から約800 Kなどの、約250から約1300 Kである。

10

【0087】

さらなる実施の形態において、 H_2S から解離した水素 H_2 は、電流がアノード720に印加されたときに、 H^+ イオンに解離される。その電流は、電気装置710および電気接続715を通じて供給されてもよい。その H^+ イオンは、矢印750により示されるように、電解質740を横切って、カソード730に移動する。図7Aに示された実施の形態において、 CO_2 を含む供給流が、入口通路770を通じて、電解槽700のカソード730に供給される。その CO_2 は、反応(16)にしたがって三相界面で水素と反応して、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ を形成し、これは、出口通路775で電解槽700から出る。

20

【0088】

図7Bは、硫黄の除去に役立てるために CO_2 を使用する燃料電池を含む実施の形態を示す。図7Aの実施の形態において、入口通路760と770および出口通路775を有する筐体701を備えた電解槽700が示されている。その筐体内には、アノード720、カソード730、およびアノード720とカソード730との間に位置し、それらと電気化学的に連通した電解質740がある。図7Aを参照して先に述べたように、硫黄の除去に役立てるために、 CO_2 を含む供給流が入口通路760を通じて燃料電池700のアノード720に供給される。

【0089】

図7Bに示された実施の形態において、 CO_2 および H_2S の混合物を含む供給流が、入口通路760を通じて、電解槽700のアノード720に供給される。ガス状 CO_2 および硫黄は反応(19)にしたがって反応して、 CO および SO_2 を形成し、これが、出口通路765で電解槽700から出る。

30

【0090】

実施の形態において、 H_2S から解離した水素は、矢印750により示されるように、電解質740を横切って、カソード730に移動する。図7Bに示された実施の形態において、 O_2 または空気が入口通路770を通じて供給され、それが、カソードで H^+ と反応し、水が形成され、これが、出口通路775で電解槽700から出て、電気が、電解質を横切るプロトンの移動により燃料電池内で発生し、その燃料電池から、電気接続715により電気装置710に送られる。

40

【実施例】

【0091】

以下の実施例および比較例により、実施の形態をさらに明白にする。

【0092】

実施例

この実施例において、最大可能量の CO_2 を CH_4 に水素化するために必要な電力を計算する。この実施例について、図5に示されたような電気化学的反応器が、以下の仕様：1トン/時の H_2S 質量流量；1トン/時の CO_2 質量流量；を有する精製または他のガスプラントに統合され、要求される H_2S 転化率は100%である。上記から(化学量論計算から)、100%の H_2S 除去を目標にすることによって、電気化学的分解により、1ト

50

ンの H_2S から、0.94トン/時の元素状硫黄および0.059トン/時の H_2 を生成できると予測される。

【0093】

上記には、電解ユニットが約2.1Vで作動するという前提（この前提は、約0.2Vのアノードの過電圧および約1.9Vのカソードの過電圧に基づき（ H_2S の電気化学的酸化および CO_2 の電気化学的還元の研究による）、ファラデー効率が100%に到達する）で、プロトン伝導性電解質膜を通る $2 \times 0.059 = 0.118$ トンの H^+ /時または16.3モルの H^+ /秒が必要であり、これは、1573kAの電流および3.3MWの電力に相当する。

【0094】

上記数を使用し、全ての H^+ を使用して、 CO_2 を水素化し、 H_2 ガスを形成しない前提で、0.117トン/時の CH_4 および0.53トン/時の H_2O が生成され、これは、反応器に供給される全 CO_2 における CO_2 の約32%の転化率に相当する。所望の生成物が CH_4 ではなく、 CH_3OH である場合、同量の電力（または H^+ 種）により、0.31トン/時の CH_3OH および0.18トン/時の H_2O が生成され、これは、約43%の CO_2 転化率に相当する。

【0095】

この実施例は、先に記載され、図5を参照して説明された電気化学システムの電力消費量の推定を示す。この実施例は、メタンではなく、メタノールが所望の生成物である場合、それより10%を超えて多い CO_2 が転化されると予測されるので、生成物の選択の重要性も示す。これは、 CH_3OH の形成には、 CH_4 の形成よりも少ない H^+ しか必要なく、これは、 CH_4 よりも CH_3OH のより高い加熱価値（それぞれ、0.75kJ/モルに対して4kJ/モル）と組み合わせさせて、そのプロセスの経済性に著しくプラスになり得る。

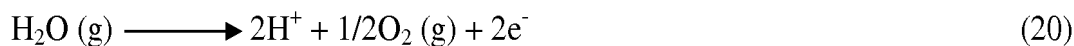
【0096】

比較例

この比較例は、 H_2S の代わりに、 H_2O を使用した電気分解を示す。ここで、図6を参照すると、電解槽600は、入口通路660と670および出口通路665と675を有する筐体601を備える。その筐体内には、アノード620、電解質640、およびカソード630が配置されている。図6に示された実施の形態において、 H_2O が、筐体601の入口通路660を通じて、電解槽600のアノード620に供給される。この H_2O は、下記の反応(20)に示されるように、元素状酸素および水素に分解される：

【0097】

【化20】



【0098】

その元素状酸素は、筐体601の出口通路665で電解槽600から出る。電流源610により電気接続615を通じて、電流がアノードに供給される。その電流は、アノード620に供給され、水を H^+ イオンに解離し、そのイオンは、矢印650により示されるように、電解質640を横切って、カソード630に移動する。 CO_2 は、入口通路670を通じて、電解槽600のカソード630に供給される。そのカソードでは、反応(16)に示されるように電気化学的に、または反応(9)および(10)に示されるように触媒的に、 CO_2 水素化が起こり得る。この比較例の方法は、反応生成物として純粋な O_2 を生成し、これは、多くの異なる酸化反応に使用できる。しかしながら、水の還元電位は、周囲条件で、 H_2S の0.2Vに対して、1.23Vであるので、 H_2O 電気分解の電力需要は、約1.94MWと推測される（すなわち、 H_2S 電気分解のものより約6倍高い）。

【0099】

このように、 CO_2 および H_2S を共処理する方法の様々な実施の形態を記載してきた。

その方法において、 H_2S を含む供給流は、 H_2S が水素および元素状硫黄に分解されるように、電解槽のアノード側に供給される。次に、その水素は、電解質を横切ってカソードに移動するであろう。 CO_2 を含むガス流は、電解槽のカソード側に供給される。その CO_2 は、電解質を横切って移動する水素により水素化され、メタンまたはメタノールなどのより有用な化学製品に水素化される。様々な実施の形態において、 H_2S および CO_2 を含む供給流と共に、追加の成分を電解槽に供給してもよい。例えば、いくつかの実施の形態において、 H_2S が電解槽のアノード側で CO と反応して、 CO_S および H_2 を形成するように、 H_2S を含むガス流と共に、 CO を電解槽のアノード側に供給してもよい。いくつかの実施の形態において、 CO_2 の水素化に役立てるように、 CO_2 と共に、追加の水素源を電解槽のカソード側に供給してもよい。別々に、 H_2S を分解し、 CO_2 を水素化する従来のプロセスとは異なり、 H_2S および CO_2 の共処理は、アノード上に吸着された硫黄を、 SO_x として気相で除去し、 H_2S および CO_2 を別々に処理するプロセスよりも少ないエネルギーを使用することにより、 H_2S および CO_2 を処理するために必要なユニットの数を減少させるなど、効率がよくなる。

10

【0100】

請求項の主題の精神および範囲から逸脱せずに、ここに記載された実施の形態に様々な改変および変更を行えることが、当業者に明白であろう。それゆえ、本明細書は、ここに記載された様々な実施の形態の改変および変更を、そのような改変および変更が、付随の特許請求の範囲およびその同等物の範囲に入るという条件で、網羅することが意図されている。

20

【0101】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0102】

実施形態1

アノード、カソード、および該アノードと該カソードとの間に位置し、それらと電気化学的に接触した電解質を備える電解槽内で H_2S および CO_2 を共処理する方法において、
 H_2S を含む第1のガス流を前記電解槽の前記アノードに供給する工程、
 CO_2 を含む第2のガス流を前記電解槽の前記カソードに供給する工程、
前記第1のガス流の H_2S を水素および元素状硫黄に分解する工程、
前記第1のガス流の H_2S から分解された水素を前記アノードから前記電解質を横切って前記カソードに移動させる工程、および
前記第2のガス流からの CO_2 を、前記アノードから移動した前記水素で水素化する工程、
を有してなる方法。

30

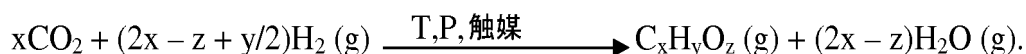
【0103】

実施形態2

前記第2のガス流からの CO_2 が、以下の反応：

【0104】

【化21】



40

【0105】

にしたがって水素化される、実施形態1に記載の方法。

【0106】

実施形態3

前記第2のガス流からの CO_2 が水素化されて、水と、メタンおよびメタノールの一方とを形成する、実施形態2に記載の方法。

【0107】

実施形態4

50

前記アノードが金属硫化物から作られている、実施形態 1 に記載の方法。

【0108】

実施形態 5

前記アノードが、NiS、MoS₂、WS₂、CoS、Li₂S/CoS_{1.35}、FeMoS、NiMoS、CoMoS、VO₅、LiCoO₂、Pt/TiO₂、Pd、Au、Ag、Ru、Rd、Ir、Nb₂O₅-Ni、BaO-Ni、Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-Ni、CuFe₂S₄、CuNi₂S₄、CuCoS₄、NiCo₂S₄、NiFe₂S₄、並びにLa、Sr、Mn、Ti、Cr、Ga、Y、V、Fe、Co、Mo、Ce、Mg、Gd、およびBaの混合金属酸化物からなる群より選択される一員から作られている、実施形態 1 に記載の方法。

10

【0109】

実施形態 6

前記電解質が、高温でプロトン伝導性を示す一般型ABO₃およびABMO₃のペロブスカイト材料、ジルコニア系およびセリア系プロトン伝導性電解質、並びに一般型MHXO₄およびM₃H(XO₄)₂の固体酸からなる群より選択される一員から作られ、式中、MはCs、NH₄、Rbであり、XはSまたはSeである、実施形態 1 に記載の方法。

【0110】

実施形態 7

前記第 1 のガス流にCOが添加され、前記方法が硫化カルボニルを形成する工程をさらに含む、実施形態 1 に記載の方法。

20

【0111】

実施形態 8

前記硫化カルボニルを、該硫化カルボニルが元素状硫黄およびCOに分解される分解装置に供給する工程をさらに含む、実施形態 7 に記載の方法。

【0112】

実施形態 9

前記硫化カルボニルを分解することによって前記分解装置内で生成されたCOが、前記第 1 のガス流に添加される前記COである、実施形態 8 に記載の方法。

【0113】

実施形態 10

前記第 2 のガス流がCO₂および追加の水素源を含む、実施形態 1 に記載の方法。

30

【0114】

実施形態 11

前記第 1 のガス流のH₂Sから分解された水素が、前記アノードから前記電解質を横切って移動し、前記カソード上に促進種を形成する、実施形態 10 に記載の方法。

【0115】

実施形態 12

前記第 1 のガス流がH₂SおよびCO₂を含み、前記方法が、該第 1 のガス流中のH₂Sが水素および元素状硫黄に分解された後、SO_xおよびCOを形成する工程をさらに含む、実施形態 1 に記載の方法。

40

【0116】

実施形態 13

アノード、カソード、および該アノードと該カソードとの間に位置し、それらと電気化学的に接触した電解質を備える燃料電池において電気を生産する方法において、

H₂SおよびCOを含む第 1 のガス流を前記アノードに供給する工程、

酸素を含む第 2 のガス流を前記カソードに供給する工程、

前記第 1 のガス流のH₂Sおよび該第 1 のガス流のCOから、硫化カルボニルを形成する工程、

前記第 1 のガス流のH₂Sから分解された水素を前記アノードから前記電解質を横切って前記カソードに移動させる工程、

50

前記アノードから前記電解質を横切って前記カソードに移動した水素を前記第2のガス流の酸素で電気化学的に酸化させる工程、および

前記アノードから前記電解質を横切って前記カソードに移動した水素の酸化により生じた電気を収集する工程、
を有してなる方法。

【0117】

実施形態14

前記硫化カルボニルを、該硫化カルボニルが元素状硫黄およびCOに分解される分解装置に供給する工程をさらに含む、実施形態13に記載の方法。

【0118】

実施形態15

前記硫化カルボニルを分解することによって前記分解装置内で生成されたCOが、前記第1のガス流のCOである、実施形態14に記載の方法。

【0119】

実施形態16

前記アノードが、 Co_9S_8 、 NiS 、 FeS 、 MnS 、 Cr_2S_3 、 ZnS 、 MoS_2 、 Cu_2S 、 V_3S_4 、 Ti_5S_4 、 WS_2 、 $CuFe_2S_4$ 、 $CuNi_2S_4$ 、 $CuCoS_4$ 、 $NiCo_2S_4$ 、 $NiFe_2S_4$ 、 YSZ 、 $ScSZ$ 、 $ScYSZ$ 、 GDC 、 CGO 、 CeO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 SDC 、 BCY 、 CZI 、およびBCNからなる群より選択される一員から作られている、実施形態13に記載の方法。

【0120】

実施形態17

前記電解質が、高温でプロトン伝導性を示す一般型 ABO_3 および $ABMO_3$ のペロブスカイト材料、ジルコニア系およびセリア系プロトン伝導性電解質、並びに一般型 $MHXO_4$ および $M_3H(XO_4)_2$ の固体酸からなる群より選択される一員から作られ、式中、MはCs、 NH_4 、Rbであり、XはSまたはSeである、実施形態13に記載の方法。

【0121】

実施形態18

アノード、カソード、および該アノードと該カソードとの間に位置し、それらと電気化学的に接触した電解質を備える燃料電池において電気を生産する方法において、

H_2S および CO_2 を含む第1のガス流を前記アノードに供給する工程、

前記第1のガス流からの H_2S を水素および元素状硫黄に分解する工程、

前記第1のガス流の H_2S から分解された前記元素状硫黄および前記第1のガス流の CO_2 から、 SO_x およびCOを形成する工程、

前記第1のガス流の H_2S から分解された水素を前記アノードから前記電解質を横切って前記カソードに移動させる工程、

前記アノードから前記電解質を横切って前記カソードに移動した水素を前記燃料電池から排出する工程、および

前記アノードから前記電解質を横切って前記カソードに移動した水素の酸化により生じた電気を収集する工程、
を有してなる方法。

【0122】

実施形態19

前記アノードが、 NiS 、 MoS_2 、 WS_2 、 CoS 、 $Li_2S/CoS_{1.35}$ 、 $FeMoS$ 、 $NiMoS$ 、 $CoMoS$ 、 VO_5 、 $LiCoO_2$ 、 Pt/TiO_2 、 Pd 、 Au 、 Ag 、 Ru 、 Rd 、 Ir 、 Nb_2O_5-Ni 、 $BaO-Ni$ 、 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2-Ni$ 、 $CuFe_2S_4$ 、 $CuNi_2S_4$ 、 $CuCoS_4$ 、 $NiCo_2S_4$ 、 $NiFe_2S_4$ 、 La 、 Sr 、 Mn 、 Ti 、 Cr 、 Ga 、 Y 、 V 、 Fe 、 Co 、 Mo 、 Ce 、 Mg 、 Gd 、 Ba 、 YSZ 、 $ScSZ$ 、 $ScYSZ$ 、 GDC 、 CGO 、 CeO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 SDC 、 BCY 、 CZI 、およびBCNからなる群より選択される金属硫化物から作られている、実施形

10

20

30

40

50

態 18 に記載の方法。

【 0 1 2 3 】

実施形態 20

前記電解質が、高温でプロトン伝導性を示す一般型 ABO_3 および $ABMO_3$ のペロブスカイト材料、ジルコニア系およびセリア系プロトン伝導性電解質、並びに一般型 $MHXO_4$ および $M_3H(XO_4)_2$ の固体酸からなる群より選択される一員から作られ、式中、MはCs、 NH_4 、Rbであり、XはSまたはSeである、実施形態 18 に記載の方法。

【符号の説明】

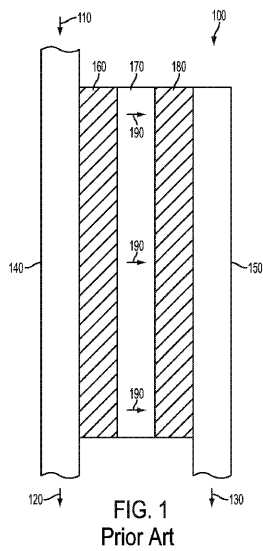
【 0 1 2 4 】

- 100 電解ユニット
- 110 供給ガス
- 140 供給ガス通路
- 150 排気通路
- 160、320、411、520、620、720 アノード
- 170、340、412、540、640、740 電解質
- 180、330、413、530、630、730 カソード
- 200、401、700 燃料電池
- 300、400、500、600、700 電解槽
- 301 筐体
- 410 分解装置
- 420 電源
- 710 電気装置

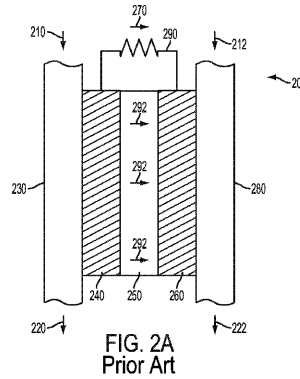
10

20

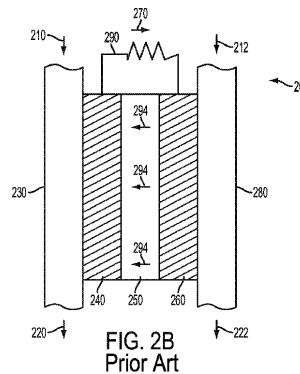
【 図 1 】



【 図 2 A 】



【 図 2 B 】



【 図 3 】

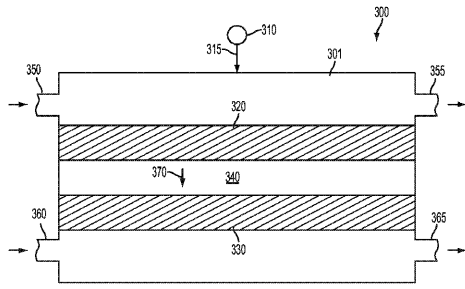


FIG. 3

【 図 4 B 】

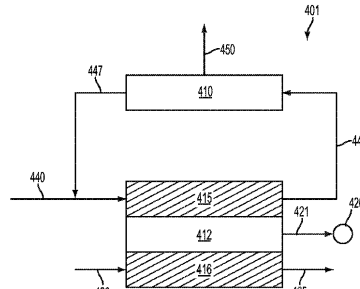


FIG. 4B

【 図 4 A 】

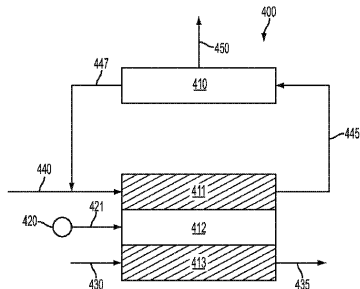


FIG. 4A

【 図 5 】

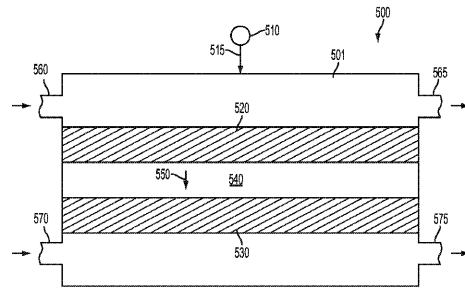


FIG. 5

【 図 6 】

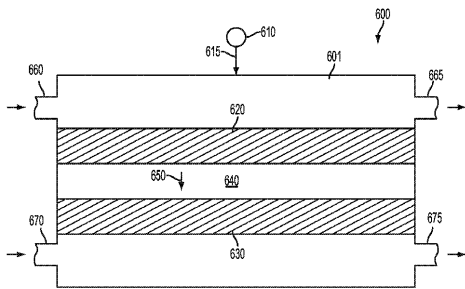


FIG. 6

【 図 7 B 】

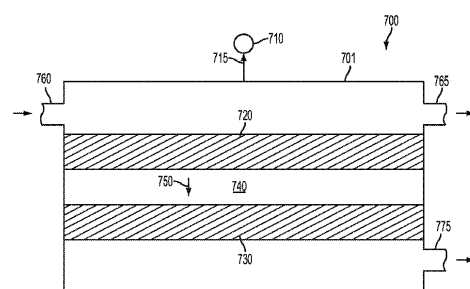


FIG. 7B

【 図 7 A 】

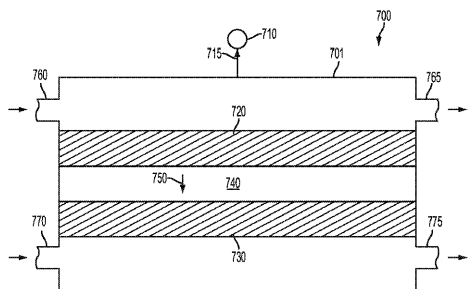
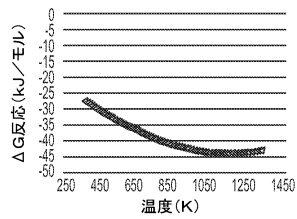
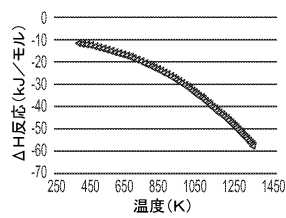


FIG. 7A

【 図 8 A 】



【 図 8 B 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 1 B	3/04	(2006.01)	C 0 1 B	3/04 Z
C 0 1 B	3/02	(2006.01)	C 0 1 B	3/02 H
C 0 1 B	17/16	(2006.01)	C 0 1 B	17/16 Z
C 0 1 B	32/50	(2017.01)	C 0 1 B	32/50
C 0 1 B	32/77	(2017.01)	C 0 1 B	32/77
C 0 7 C	1/12	(2006.01)	C 0 7 C	1/12
C 0 7 C	9/04	(2006.01)	C 0 7 C	9/04
C 0 7 C	29/151	(2006.01)	C 0 7 C	29/151
C 0 7 C	31/04	(2006.01)	C 0 7 C	31/04
H 0 1 M	4/86	(2006.01)	H 0 1 M	4/86 T
H 0 1 M	8/12	(2016.01)	H 0 1 M	8/12 1 0 1
H 0 1 M	8/1246	(2016.01)	H 0 1 M	8/1246
H 0 1 M	8/1253	(2016.01)	H 0 1 M	8/1253
H 0 1 M	8/126	(2016.01)	H 0 1 M	8/126
H 0 1 M	8/124	(2016.01)	H 0 1 M	8/124
H 0 1 M	8/0637	(2016.01)	H 0 1 M	8/0637

(72)発明者 バレステロス, アルベルト エル
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ピーオー ボックス 5 0 0 0 ケアオブ サウジ
 アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 シメオン, フリッツ
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ピーオー ボックス 5 0 0 0 ケアオブ サウジ
 アラビアン オイル カンパニー

審査官 辻 弘輔

(56)参考文献 特表2002-512429(JP,A)
 特公平06-045910(JP,B2)
 米国特許第03249522(US,A)
 特開2014-101550(JP,A)
 特表2014-532119(JP,A)
 特開2013-085999(JP,A)
 特開昭63-254679(JP,A)
 特開昭56-146883(JP,A)
 特開2001-214288(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 5 B 1 / 0 0 - 1 5 / 0 8
 H 0 1 M 8 / 0 0 - 8 / 2 4
 C 0 1 B 3 / 0 2
 C 0 1 B 3 / 0 4
 C 0 1 B 1 7 / 1 6
 C 0 1 B 3 2 / 5 0
 C 0 1 B 3 2 / 7 7
 C 0 7 C 1 / 1 2
 C 0 7 C 9 / 0 4
 C 0 7 C 2 9 / 1 5 1

C 0 7 C 3 1 / 0 4