



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108093633 B

(45) 授权公告日 2021.07.27

(21) 申请号 201580080946.6

(22) 申请日 2015.10.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108093633 A

(43) 申请公布日 2018.05.29

(30) 优先权数据
14/688,578 2015.04.16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/055492 2015.10.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/167835 EN 2016.10.20

(73) 专利权人 沙特阿拉伯石油公司
地址 沙特阿拉伯达兰

(72) 发明人 斯塔马蒂斯·索恩蒂
阿尔贝托·L·巴列斯特罗斯
弗里茨·西米恩

(74) 专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理
事务所(普通合伙) 11435

代理人 陈姗姗 郭栋梁

(51) Int.Cl.
C07C 1/12 (2006.01)
C25B 1/00 (2021.01)
C25B 1/02 (2006.01)
C25B 5/00 (2006.01)
C25B 13/05 (2021.01)
H01M 8/0637 (2016.01)
H01M 8/22 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2003215696 A1,2003.11.20
US 3249522 A,1966.05.03
UA 61556 U,2011.07.25
UA 62880 U,2011.09.26
CN 1906122 A,2007.01.31
CN 104024478 A,2014.09.03
CN 103160849 A,2013.06.19

审查员 魏真

权利要求书2页 说明书12页 附图6页

(54) 发明名称

共处理二氧化碳和硫化氢的方法

(57) 摘要

在电解池中共处理H₂S和CO₂的方法,包括将含有H₂S的第一气流供给到阳极,并将含有CO₂的第二气流供给到阴极。H₂S裂解成氢离子和元素硫。氢离子从阳极转移到阴极,并且CO₂被转移的氢离子氢化。一种在燃料电池中产生电的方法,包括:将具有H₂S和CO的第一气流供给到阳极,以及将具有氧的第二气流供给到阴极。H₂S和CO形成氢离子和羰基硫化物。氢离子从阳极转移到阴极。转移的氢被第二气流的氧气氧化,并收集且由氧化形成的电流。

1. 一种在电解池中共处理 H_2S 和 CO_2 的方法,所述电解池包括阳极、阴极、以及位于所述阳极和所述阴极之间并且与所述阳极和所述阴极电化学接触的电解液,所述方法包括:

将含有 H_2S 的第一气流供给到所述电解池的阳极;

将含有 CO_2 的第二气流供给到所述电解池的阴极;

在所述阳极处所述第一气流的 H_2S 裂解成氢和元素硫;

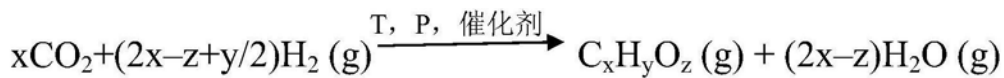
将所述第一气流的 H_2S 裂解成的氢通过所述电解液从阳极转移到阴极;以及

用从所述阳极转移的氢将来自所述第二气流的 CO_2 氢化,其中

所述电解液是具有高度耐硫性能和质子传导性的固体电解质,并且

由 H_2S 裂解的元素硫不会迁移到所述电解液中,而是作为阳极的废气流实质上从所述电解池的阳极去除。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,根据下面的反应氢化来自所述第二气流的 CO_2 :



其中, $C_xH_yO_z$ 选自下述组中的成员:甲烷、乙烷、丙烷、甲醇、乙醇和丙醇。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,将来自所述第二气流的 CO_2 氢化,以生成水、以及甲烷和甲醇中的一种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述阳极包括金属硫化物。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述阳极包括选自以下组成的组中的成员: 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 、 $BaO-Ni$ 、 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2-Ni$ 、 $CuFe_2S_4$ 、 $CuNi_2S_4$ 、 $CuCoS_4$ 、 $NiCo_2S_4$ 、 $NiFe_2S_4$,以及 La 、 Sr 、 Mn 、 Ti 、 Cr 、 Ga 、 Y 、 V 、 Fe 、 Co 、 Mo 、 Ce 、 Mg 、 Gd 和 Ba 的复合金属氧化物。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述电解液包括选自以下组成的组中的成员:在 $600^\circ C$ 至 $1000^\circ C$ 温度范围内表现出质子传导性的一般类型 ABO_3 和 $ABMO_3$ 的钙钛矿材料,基于氧化锆和二氧化铈的质子传导电解质,以及一般类型的 $MHXO_4$ 和 $M_3H(XO_4)_2$ 的固体酸,其中 M 是 Cs 、 NH_4 、 Rb , X 是 S 或 Se 。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,将 CO 加到所述第一气流,并且所述方法进一步包括形成羰基硫化物。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述方法进一步包括将所述羰基硫化物供给到分解器,所述羰基硫化物在所述分解器裂解成元素硫和 CO 。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,在所述分解器中通过裂解所述羰基硫化物而生成的 CO 是加到所述第一气流中的 CO 。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第二气流包含 CO_2 和额外的氢源。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,由所述第一气流的 H_2S 裂解的氢通过所述电解液从所述阳极转移,并在所述阴极上形成促进物质。

12. 根据权利要求1的方法,其中,所述第一气流包含 H_2S 和 CO_2 ,并且所述方法进一步包括在所述第一气流中的 H_2S 裂解成氢和元素硫之后形成 SO_x 和 CO 。

13. 在燃料电池中生成电流的方法,所述燃料电池包括阳极、阴极、以及位于所述阳极和所述阴极之间并且与所述阳极和所述阴极电化学接触的电解液,所述电解液是具有高度耐硫性能和质子传导性的固体电解质,所述方法包括:

将含有 H_2S 和 CO 的第一气流供给到所述阳极；
并将含有氧的第二气流供给到所述阴极；
所述第一气流的 H_2S 和所述第一气流的 CO 形成羰基硫化物；
由所述第一气流的 H_2S 裂解的氢通过所述电解液从所述阳极转移到所述阴极；
用所述第二气流的氧电化学还原通过所述电解液从所述阳极转移到所述阴极的氢；以及
收集由通过所述电解液从所述阳极转移到所述阴极的氢的氧化形成的电流。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中，所述方法进一步包括将所述羰基硫化物供给到分解器，所述羰基硫化物在所述分解器中裂解成元素硫和 CO 。

15. 根据权利要求14所述的方法，其中，在所述分解器中通过裂解所述羰基硫化物而生成的 CO 是所述第一气流中的 CO 。

16. 根据权利要求13所述的方法，其中，所述阳极包括选自以下组成的组中的成员： 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 和 BCN 。

17. 根据权利要求13所述的方法，其中，所述电解液包括选自以下组成的组中的成员：在高温下表现出质子传导性的一般类型 ABO_3 和 $ABMO_3$ 的钙钛矿材料，基于氧化锆和二氧化铈的质子传导电解质，以及一般类型的 $MHXO_4$ 和 $M_3H(XO_4)_2$ 的固体酸，其中 M 是 Cs 、 NH_4 、 Rb ，并且 X 是 S 或 Se 。

18. 在燃料电池中产生电流的方法，所述燃料电池包括阳极、阴极、以及位于所述阳极和所述阴极之间并且与所述阳极和所述阴极电化学接触的电解液，其中所述电解液是具有高度耐硫性能和质子传导性的固体电解质，所述方法包括：

将含有 H_2S 和 CO_2 的第一气流供给到所述阳极；
将来自所述第一气流的 H_2S 裂解成氢和元素硫；
由所述第一气流的 H_2S 裂解的元素硫和所述第一气流的 CO_2 形成 SO_x 和 CO ；
将所述第一气流的 H_2S 裂解的氢通过所述电解液从所述阳极转移到所述阴极；
排出通过所述燃料电池的电解液从所述阳极转移到所述阴极的氢；以及
收集由通过所述电解液从所述阳极转移到所述阴极的氢的氧化形成的电流。

19. 根据权利要求18所述的方法，其中，所述阳极包括选自以下组成的组中的金属硫化物： 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 、 $BaO-Ni$ 、 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2-NiCuFe_2S_4$ 、 $CuNi_2S_4$ 、 $CuCoS_4$ 、 $NiCo_2S_4$ 、 $NiFe_2S_4$ 、 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 和 BCN 。

20. 根据权利要求18所述的方法，其中，所述电解液包括选自以下组成的组中的成员：在高温下表现出质子传导性的一般类型 ABO_3 和 $ABMO_3$ 的钙钛矿材料，基于氧化锆和二氧化铈的质子传导电解质，以及一般类型的 $MHXO_4$ 和 $M_3H(XO_4)_2$ 的固体酸，其中 M 是 Cs 、 NH_4 、 Rb ，并且 X 是 S 或 Se 。

共处理二氧化碳和硫化氢的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年4月16日提交的标题为“共处理二氧化碳和硫化氢的方法”的美国专利申请第14/688,578号(Docket SA 6014 PA)的优先权,其内容在此通过引用全部并入本文。

技术领域

[0003] 本说明书一般涉及共处理二氧化碳(CO₂)和硫化氢(H₂S)。更具体地,本说明书涉及通过共处理CO₂和H₂S的副产物流而生产高价值化学产品的电学方法。

背景技术

[0004] 硫化氢和二氧化碳是一些天然存在的烃类矿床中常见的两种化合物。通常从烃中除去这些化合物,并且作为提取物具有低的价值。因此,通常将H₂S和CO₂废弃或进一步加工成各种更高价值的化合物。目前,分别处理H₂S和CO₂,导致管理费用较高,效率低下。

[0005] 因此,期望能够更有效地处理从烃进料中除去的H₂S和CO₂的系统和方法。

发明内容

[0006] 根据一些实施方式,公开了在电解池中共处理的H₂S和CO₂的方法。所述电解池包括阳极、阴极、以及位于所述阳极和所述阴极之间并且与所述阳极和所述阴极电化学接触的电解液。根据实施方式的方法包括:将含有H₂S的第一气流供给到所述电解池的阳极;将含有CO₂的第二气流供给到所述电解池的阴极;所述第一气流的H₂S裂解成氢和元素硫;将所述第一气流的H₂S裂解成的氢通过所述电解液从阳极转移到阴极;以及用从所述阳极转移的氢将来自所述第二气流的CO₂氢化。

[0007] 根据其他实施方式,公开了在燃料电池中产生电流的方法。所述燃料电池包括阳极、阴极、以及位于所述阳极和所述阴极之间并且与所述阳极和所述阴极电化学接触的电解液。根据实施方式的所述方法包括:将含有H₂S和CO的第一气流供给到所述阳极;将含有氧的第二气流供给到所述阴极;所述第一气流的H₂S裂解成氢和元素硫;由所述第一气流的H₂S裂解的元素硫和所述第一气流的CO形成羰基硫化物;将由所述第一气流的H₂S裂解的氢通过所述电解液从所述阳极转移到所述阴极;用所述第二气流的氧氧化通过所述电解液从所述阳极转移到所述阴极的氢;以及收集由通过所述电解液从所述阳极转移到所述阴极的氢的氧化形成的电流。

[0008] 根据其他实施方式,公开了在电解池中共处理H₂S和CO₂的另一种方法。所述电解池包括阳极、阴极、以及位于所述阳极和所述阴极之间并且与所述阳极和所述阴极电化学接触的电解液。根据所述实施方式的方法包括:将含有H₂S和CO的第一气流供给到所述阳极;所述第一气流的H₂S裂解成氢和元素硫;由所述第一气流的H₂S裂解的元素硫和所述第一气流的CO₂形成SO_x和CO;将由所述第一气流的H₂S裂解的氢通过所述电解液从所述阳极转移到所述阴极;由所述电解池消耗的电力排出(exhausting)通过所述电解液从所述阳极转移到

所述阴极的氢。

[0009] 另外的特征和优点将在以下说明中阐明,部分对于本领域技术人员而言从该描述中将是显而易见的,或者可以通过实施文中描述的实施方式而认识到,包括后面的权利要求书以及附图。

[0010] 应该理解的是,前面的一般描述和下面的详细描述都描述了各种实施方式,并且旨在提供用于理解所要求保护的题目的性质和特征的概述或框架。包括附图以提供对各种实施方式的进一步理解,并且被结合到本说明书中并构成其一部分。附图示出了本文描述的各种实施方式,并且与说明书一起用于解释所要求保护的题目的原理和操作。

附图说明

[0011] 图1示意地描述了用于处理H₂S的常规电解设备;

[0012] 图2A和2B示意地描述了常规H₂S燃料电池;

[0013] 图3示意地描述了根据文中描述的实施方式的用于共处理H₂S和CO₂的电解池;

[0014] 图4A示意地描述了根据文中描述的实施方式的用于共处理H₂S和CO₂的第二电解池;

[0015] 图4B示意地描述了根据文中描述的实施方式的H₂S燃料电池;

[0016] 图5示意地描述了根据文中描述的实施方式的用于共处理H₂S和CO₂的第三电解池;

[0017] 图6示意地描述了根据文中描述的实施方式的用于共处理H₂S和CO₂的第四电解池;

[0018] 图7A示意地描述了根据文中描述的实施方式的用于共处理H₂S和CO₂的第五电解池;

[0019] 图7B示意地描述了根据文中描述的实施方式的第二H₂S燃料电池;

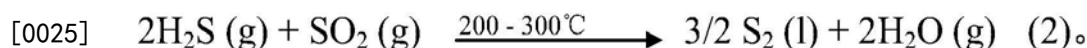
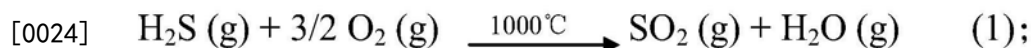
[0020] 图8A为表示用于元素硫和CO₂反应的Gibbs自由能的图;以及

[0021] 图8B为表示用于元素硫和CO₂反应的焓的图。

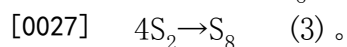
具体实施方式

[0022] 下面公开了用于分别处理H₂S和CO₂的方法。与这里公开的实施例相比,这些方法通常需要大量的能量并且效率低下。虽然下面的方法被详细描述并且具有特定的反应机理,但是应该理解的是可以发生各种其他反应机理并落入本公开的范围。

[0023] 处理H₂S的方法涉及克劳斯反应,其使用高温将H₂S氧化成SO₂,然后进一步氧化成元素硫。例如,在克劳斯装置中,气态H₂S通常在约1,000°C的温度下经历亚化学计量燃烧以形成气态SO₂,然后与未燃烧的气态H₂S反应形成元素硫,如下面的反应(1)和(2)中所示:



[0026] 在上述反应中形成的双原子S₂具有高度反应性,主要与其它双原子S₂反应形成如下面反应(3)所示的S₈同素异形体:



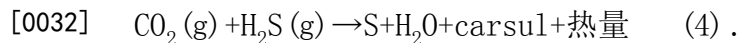
[0028] 如上述反应(2)和(3)所示,从H₂S中回收元素硫包括三个子步骤:将H₂S和S₂的混合物加热至约200°C至约300°C的温度;催化反应;并冷却以及冷凝。这三个子步骤通常重复达

到三次以将大量的H₂S转化为元素硫和水。这些反应是放热的，一部分反应能量可以作为低级能量回收，例如通过产生蒸汽等。但是，能量捕捉不是很有效。

[0029] 在常规处理中，当气体进料中存在CO₂时，可以使用上述反应(1) - (3)中所示的相同的反应过程。在这种情况下，CO₂是惰性的，不会与其他成分发生反应或燃烧。因此，在常规处理中，CO₂离开反应装置而没有反应，并被废弃或进一步处理。这会导致效率低下，需要额外的设备和进一步的处理。

[0030] 在上述反应(1) - (3)中，克劳斯法通过氧化反应将H₂S的氢原子转化为蒸汽(steam)。如上所示，克劳斯反应不产生非常有用的产物，并且上述反应不能用于处理可能存在于原料流中的CO₂，或者从CO₂捕集装置排出。

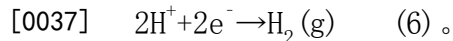
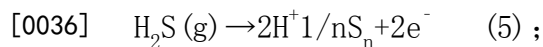
[0031] 另一种常规的处理H₂S的方法是SWAPSOL公司开发的Stenger-Wasas工艺(SWAP)。在SWAP中，H₂S和CO₂反应形成水、硫、热和carsul(一种由碳和硫反应生成的黑色不溶性材料)。然后可以加热由SWAP形成的carsul以生产碳基单体和硫。SWAP可以用作上述反应(1) - (3)描述的克劳斯方法的替代方案，并且可以应用于烟气、含硫气体、垃圾填埋气体、克劳斯尾气、碳氢化合物废物回收等。下面的反应式(4)显示了SWAP的反应机理：



[0033] 虽然SWAP确实处理含有CO₂和H₂S的给料，但它生产的中间成分不是非常有用，而是应该进一步加工成可用的化学品。

[0034] 作为用于处理H₂S的上述化学反应的替代或补充，可以使用电化学工艺。根据实施方式，电化学工艺可以使用电解单元，例如图1中所示的电解装置来进行。在图1的电解装置中，使用质子导电电解液膜将H₂S在阳极裂解成元素硫(S_n，其中n为2至8)并且在阴极裂解成双原子氢(H₂)。

[0035] 现在参考图1，电解装置100包括原料气体通道140，其中包含H₂S的原料气体110被供给到电解装置100中。原料气体110被供给到电解装置100中的电解装置100的阳极160侧，阳极160带正电，并将进料气中的H₂S裂解为元素硫和氢原子。氢原子通过电解液170迁移，如箭头190所示，朝着带负电的阴极180迁移，形成气态双原子氢。气态氢气进入电解装置100的排气道150，然后如箭头130所示从排气通道排出。如箭头120所示，元素硫在进料通道140的末端离开电解装置100。在下面的反应(5)中示出在阳极160处发生的反应机理，并且在下面的反应(6)中示出在阴极180处发生的反应机理：



[0038] 为了实现上述H₂S的电解，使用便于处理包含H₂S的进料气体的特定阳极160和电解质170。例如，铂是普通的阳极催化剂材料，因为它通常具有良好的催化活性(即其具有良好的H₂S吸附性)。然而，当暴露于含有H₂S的进料气体中时，铂会随着时间而降解，因此不是设计的用于处理H₂S的电解池的优选阳极材料。同样地，当暴露于H₂S时，许多通常用作阳极材料的其他金属氧化物迅速降解。因此，在实施方式中，使用其他阳极材料。例如，在实施方式中，阳极可以包括金属硫化物，例如，诸如Li₂S/CoS_{1.35}WS₂、NiS、MoS₂、CoS、VO₅、LiCoO₂、Pt/TiO₂、Pd、Au、Ag、Ru、Rd、Ir、FeMoS、NiMoS、CoMoS及其混合物。在实施方式中，Ni基化合物可以用作阳极材料，例如Nb₂O₅-Ni、BaO-Ni、Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-Ni。

[0039] 在实施方式中，硫硼尖晶石(thiospinel)可用作阳极材料，如CuFe₂S₄、CuNi₂S₄、

CuCoS_4 、 NiCo_2S_4 、 NiFe_2S_4 ，以及La、Sr、Mn、Ti、Cr、Ga、Y、V、Fe、Co、Mo、Ce、Mg、Gd和Ba的复合金属氧化物(例如 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{BO}_3$ ，其中B=Mn、Ti、Cr)。据报道大部分上述材料在燃料电池和电解池中都显示出对于 H_2S 利用的电化学活性。根据实施方式，上述材料可以原样使用或以陶瓷-金属(金属陶瓷)电极形式的另一种氧化物混合使用。在包含金属陶瓷电极的实施方式中，可使用传导氧或质子的氧化物，例如YSZ、ScSZ、ScYSZ、GDC、CGO、 CeO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、SDC、BCY、CZI、BCN等。

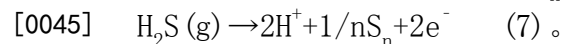
[0040] 尽管传输 H^+ 的许多电解质可以用作电解装置100中的电解液170，但是在实施方式中，根据其处理 H_2S 的倾向性来选择电解液170，例如耐硫退化性。通常，一般类型的 ABO_3 和 ABMO_3 的钙钛矿材料在高温(600~1000°C)下显示出质子传导性。在一些实施方式中，在电解装置中使用基于二氧化锆的电解质，例如 SrZrO_3 和NiO掺杂的BZY。在其它实施方式中，在电解装置中使用二氧化铈基电解质，例如 BaCeO_3 、 SrCeO_3 或YDC、SDC、BCY、BCN和CZI。在其他实施方式中，电解液可以是通用型 MHXO_4 和 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 的固体酸，其中M可以是Cs、 NH_4 、Rb、并且X可以是S或Se。这些材料在25~300°C的低温下表现出质子传导性，并且已知发生“超质子”相变。

[0041] 除上述 H_2S 处理方案外，还可用于固体氧化物燃料电池，以产生电能。两种燃料电池可以使用 H_2S ；包含氧传导(oxygen-conducting)固体电解质的燃料电池和包含质子传导(proton-conducting)固体电解质的燃料电池。

[0042] 图2A示出了具有质子传导固体电解液250的固体氧化物燃料电池200。燃料电池200包括第一进料通道230和第二进料通道280。

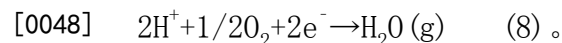
[0043] 在第一进料通道230和第二进料通道280之间是阳极240、阴极260，以及在阳极240和阴极260之间并与阳极240和阴极260电接触的电化学接触的电解液250。阳极240、电解液250和阴极260构造成使得质子可以从阳极240通过电解液250转移到阴极260。燃料电池200还包括阳极240和阴极260之间的电连接290。

[0044] 在操作中，在图2A中描绘的固体氧化物燃料电池在第一进料通道230处进料包含 H_2S 的气流210，并且在空气212被进料到第二进料通道280。在阳极240处， H_2S 被阳极氧化成 H^+ ，以及如下面的反应(7)所示的元素硫 S_n ：



[0046] 如箭头292所示，反应(7)中形成的质子(H^+)通过电解液250从阳极240转移到阴极260。如箭头270所示，由反应(7)形成的电子通过阳极240和阴极260之间的电连接290转移反应(7)形成的电子。由反应(7)形成的元素硫 S_n 220通过第一给料通道230离开燃料电池。

[0047] 如下面的反应(8)所示，在阴极260处， H^+ 离子被进料空气212中的氧气氧化并产生水：

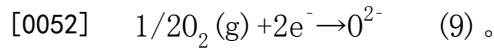


[0049] 由反应(8)产生的气态 H_2O 的混合物222和未反应的空气在第二给料通道280处离开燃料电池200。

[0050] 图2B显示具有氧-离子传导固体电解液250的固体氧化物燃料电池200。燃料电池200包括第一给料通道230和第二给料通道280。在第一给料通道230和第二给料通道280之间的是阳极240、阴极260、以及在阳极240和阴极260之间并与阳极240和阴极260接触的电化学接触的电解液250。阳极240、电解液250和阴极260被构造成使得氧离子可以从阴极260通过电解液

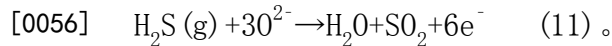
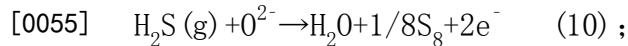
250转移到阳极240。燃料电池200还包括阳极240和阴极260之间的电连接290。

[0051] 在操作中,在图2B中描绘的固体氧化物燃料电池在第一给料通道230处给料包含 H_2S 的气体流210,并且空气212被供给到第二给料通道280。如下面的反应(9)所示,在阴极260处,来自空气的氧气被电离:



[0053] 如箭头294所示,反应(9)中形成的氧离子从阴极260通过电解液250转移到阳极240。未反应的空气222在第二给料通道280处离开燃料电池200。

[0054] 在阳极240处,从阴极260转移并通过电解液240的 O^{2-} 离子与 H_2S 反应形成元素硫(S_n)、 SO_x 和 H_2O ,如下面的反应(10)和(11)所示:



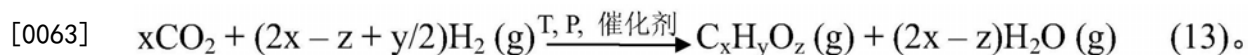
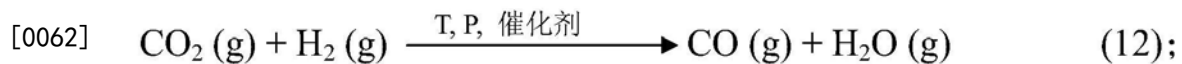
[0057] 由反应(10)和(11)产生的气态 H_2O 、 SO_x 和元素硫的混合物222在第一给料通道230处离开燃料电池200。如箭头270所示,由反应(10)和(11)形成的电子通过电连接件290从阳极240转移到阴极260。

[0058] 尽管使用质子传导固体氧化物电解液的燃料电池和传导氧离子的固体氧化物电解液都可以使用,但是氧离子传递电解液中每摩尔 H_2S 的功率效率较高,因为氢和硫原子充当燃料并被电化学氧化以产生电力。在上面公开的燃料电池中,固体金属硫化物基催化剂电极(例如 MoS_2 或 WS_2)可以用作电极,特别是阳极。

[0059] 上述方法是 H_2S 的常规处理,其将原料流中 H_2S 裂解以形成元素硫和氢。如上所述, H_2S 的裂解产生可以重新使用,或在燃料电池的情况下形成电力的产品。但是,如上所述,这些过程需要大量能量,可能是低效的。

[0060] 像 H_2S 一样, CO_2 在许多碳氢化合物矿床中存在,并作为污染物受到关注。预计在不久的将来, CO_2 的管理将更加严格。因此,需要将 CO_2 转化成可用化学品的过程。一种这样的方法是 CO_2 加氢,其中 CO_2 被氢化成可用的化学物质,例如烃、单体或聚合物和含氧化合物。将 CO_2 氢化成碳氢化合物或醇是有吸引力的,因为它是可再生燃料的潜在来源,同时减少 CO_2 的排放。

[0061] 许多 CO_2 加氢过程使用金属催化剂,例如Pt、Rh、Pd、Ru、Cu、Fe、Co和Ni。氢化过程发生在金属催化剂由金属氧化物载体(例如 Nb_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2)负载的固定床反应器中。催化氢化通常在高压(例如约5atm至约70atm,或约10atm至约60atm,或甚至约20atm至约50atm)下操作以增加热力学平衡转化为轻质烃或醇(如甲醇)。在催化氢化过程中发生的两个主要反应显示在下面的反应(12)和(13)中:

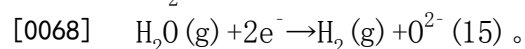
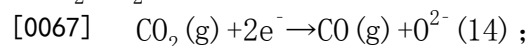


[0064] 在上文中,反应(12)在约300°C至约1000°C的温度下发生并且在较高温度下有利,反应(13)在较低温度下发生,例如约200°C至约800°C,取决于所需的产品($C_xH_yO_z$)。评估反应(12)和(13)的反应温度范围,有趣地显示了使用中温电解和燃料电池装置(例如在约500°C至约700°C操作的装置)的重要性。

[0065] 上述反应(12)是构成反向水—气转换反应的氧化还原反应。上述反应(13)是导致

形成烃(例如甲烷、乙烷、丙烷等)、醇(例如甲醇、乙醇、丙醇等)或两者的合成反应。例如,在反应(13)中,当 $x=1, y=4$ 并且 $z=0$ 时形成甲烷,但是当 $x=1, y=4$ 并且 $z=1$ 时形成甲醇。使用气态催化剂氢化反应(例如反应(12)和(13)中所示的那些)与基于液体的氢化反应相比,优点是它们具有与其它工业过程(即氢化反应始终产生产物)相当的相对高的反应速率。因此,可以可靠地使用这样的气体氢化反应来将 CO_2 氢化成更有用的化学品,例如烃、聚合物和醇。

[0066] 除了上面所示的 CO_2 的化学氢化之外,电化学过程还可以用于与 CO_2 的还原—转化反应。这样的过程通常可以将液相溶解的 CO_2 转化为更有用的化学产品。在这些电化学过程中, CO_2 被溶解在溶剂(例如水或另一种主要含水溶剂)中,并在阴极处被电化学还原。合适的阴极材料包括Cu、Ag、Pd或Rh。然而,也可以使用气态 CO_2 的电化学氢化,但是之前已经限于 CO_2 和 H_2O 同时电解成合成气(CO 和 H_2)。下面的反应(14)和(15)显示了气体氢化:



[0069] 除了上述电化学还原—转化反应之外,电化学过程可以用来促进 CO_2 的催化氢化,如反应(12)和(13)所示。在这些过程中,在也可用作催化剂的工作电极和反电极或参比电极之间提供恒定的电流或电位。这样的电流或电势引起促进物质(promoting species, 催化剂中具有镜像电荷的离子物质)从电解液载体迁移到催化剂/气相界面。这些促进物种促进了催化气相反应。例如,在反应(12)和(13)中,通过促进催化剂电极对加氢反应的催化活性,电化学产生的质子物质可以以可逆和可控的方式促进催化反应。

[0070] 如上所述,将 H_2S 和 CO_2 转化成更有用的产品有几种不同的方法。然而,这些方法时间和能量消耗量大,并且通常在单独的设备中和/或在单独的操作条件下进行。但是,已经发现可以使用一个共同的条件以更有效和更低能耗的方式将这两种方法结合起来。如上所述, CO_2 转化通常需要 H_2 来氢化 CO_2 ,从而形成更有用的产物。氢化 CO_2 的氢源通常是由裂解 H_2O 产生。如在下面的实施方式中所讨论的,将 H_2S 处理(其中生成 H_2 和元素硫仅需要分解 H_2O 所需的能量的17%) and CO_2 氢化(其中需要 H_2)组合,对两种工艺产生效率,同时降低处理 H_2S 和 CO_2 需要的能源和反应装置的总量。

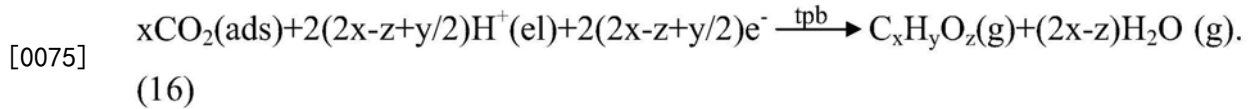
[0071] 下面公开的实施方式可以用于需要处理 H_2S 和 CO_2 的任何工业中。例如,在分别产生 CO_2 和 H_2S 的过程中,两种流可以在下面公开的各种实施方式中组合和处理,或者这两种流可以被给料到电解池的不同部分,如下面的其他实施方式公开。然而,实施方式在产生高含量的 CO_2 和 H_2S 的石油和天然气加工工业中以及天然包含 CO_2 和 H_2S 的含硫气体被精炼的情况下特别有用。例如,炼油厂可生产约7Mt/yr CO_2 和70Mt/yr H_2S ,当前转化约4%。本文公开的实施方式可以增加转换百分比并且使用较少的能量和反应装置进行转换。

[0072] 本文公开的各种实施方式包括在高温质子传导固体氧化物电解池中电化学裂解 H_2S 以在催化阴极上原位平行转化 CO_2 。将参照下面的附图公开实施方式的进一步的细节。

[0073] 参照图3,实施方式包括电解池300,其包括壳体301。壳体包括入口350和360以及出口355和365。在实施方式中,电解池300包括阳极320、质子传导电解液340,以及封装在壳体301内的阴极330。电流可以通过电连接件315由电流源310施加到电解池300。

[0074] 在图3所示的实施方式中,包含 H_2S 的气态原料流和包含 CO_2 的气态原料流以单独的原料流进料到电解池300。包含气态 H_2S 的原料流通过壳体301中的入口350被供给到电解池

300的阳极320。如上述反应(5)所示,气态 H_2S 在阳极320处裂解成元素硫(在本文中也被称为 S_n ,其中 $n=1,2,6$ 或 8)和 H^+ 。元素硫作为外壳301的出口355处的废气流离开电解池300。同时,包含气态 CO_2 的原料流通过外壳301的入口360被供给到电解池300的阴极330。在阳极320处产生的 H^+ 离子通过质子传导电解液340(如箭头370所示)转移到包含阴极330、质子传导电解液340和气相(CO_2 和相应的反应物)的三相边界(tpb)。如下面的反应(16)所示, H^+ 离子在三相界面处与存在于三相界面附近的 CO_2 吸附物反应以形成各种化学物质(例如甲烷和甲醇):



[0076] 然后 $C_xH_yO_z$ 成分作为外壳301中的出口365处的废气流从出口365离开电解池300,在那里可以将其收集用于进一步的使用。上述反应(16)可以根据所需产物在约 $200^\circ C$ 至约 $800^\circ C$ 的温度下进行。然而,在实施方式中,优选低于 $700^\circ C$ 的温度。反应(16)的工艺压力可以从约 $1atm$ 变化到约 $70atm$,这与甲醇合成和费托反应器中的工艺压力相似。在实施方式中,将相等的压力施加到阳极侧,并且根据给定所需转化率的催化剂的活性和反应器尺寸来调节进料流量。然而,在实施方式中,可以使用在约 $500h^{-1}$ 至约 $30,000h^{-1}$ 范围内的空间速度。

[0077] 在一些实施方式中,除了反应(16)之外或作为反应(16)的替代, H^+ 离子彼此反应以形成气态 H_2 ,可参与 CO_2 的催化氢化的,其显示于反应(12)和(13)中。

[0078] 通过气态 H_2 的催化氢化(如反应(12)和(13)中所示)和通过 H^+ 的电催化氢化(如反应(16)中所示)的比率是工艺参数的函数,例如压力、温度、进料流速等。例如,在高压和低温下抑制阴极处 H_2 的变化(evolution),因此阴极催化剂电极的原子氢覆盖率较高,这可导致较高的 CO_2 加氢速率。然而,催化氢化/电催化氢化的比例也可能受到催化剂电极性质的影响,如 CO_2 表面解离/活化性能。因此,在实施方式中,选择适当的阴极材料可能是重要的。在一些实施方式中,由于已知其在 CO_2 氢化中的活性,典型的阴极材料如Rh、Ru、Cu、Fe、Co、Pd、Pt、Ni可以用作金属多孔电极,或者当与陶瓷电解液载体(氧或质子导体)混合时的金属陶瓷电极,如YSZ、ScSZ、ScYSZ、GDC、CGO、 CeO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、SDC、BCY、BZY、CZI、BCN等。

[0079] 存在于阴极330处的水,诸如由反应(12)、(13)和(16)形成的 H_2O 将有助于通过电解液340的质子转移370。在一些实施方式中,水的产生将不足以促进质子通过电解质340的转移370。在这种情况下,湿润的 CO_2 可以被供给到电解池300。使用来自湿润 CO_2 的水,以促进质子370通过电解液340转移,可以提高该方法的效率,因为将不需要直列除湿机。在实施方式中,包含 CO_2 进料流可从包含约2%至约15%的气态 H_2O ,例如约3%至约10%的气态 H_2O ,或甚至约5%至约8%的 H_2O 气体。湿润的 CO_2 进料中 H_2O 的确切量取决于电解液材料340以及施加到阳极320和阴极330电流。类似于阳极320,在实施方式中,电解液还必须能够耐受暴露于硫而不显着退化。因此,在实施方式中,电解液340可以包括在高温($600\sim 1000^\circ C$)下表现出质子传导性的一般类型 ABO_3 和 $ABMO_3$ 的钙钛矿材料,基于氧化锆和二氧化铈的质子传导电解质,例如 $SrZrO_3$ 、掺杂NiO的BZY、 $BaCeO_3$ 、 $SrCeO_3$ 或类似YDC、SDC、BCY、BCN和CZI的其他材料。在其它实施方式中,电解液可以是一般类型 $MHXO_4$ 和 $M_3H(XO_4)_2$ (其中M可以是CS、 NH_4 、Rb,并且X可以是S或Se)的固体酸。这些材料在 $25\sim 300^\circ C$ 的低温下表现出质子传导性,并且已

知发生“超质子”相变。

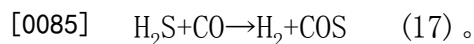
[0080] 在一些实施方式中,电解液340可不需要 H_2O 以促进质子370跨越电解液340的转移。类似于阳极320,在实施方式中,电解液也必须能够耐受暴露于硫而不会显著降解。例如,Ni掺杂的BZY完全不需要 H_2O ,并且上述类型的质子传导电解质显示出足够的耐硫性能。

[0081] 阳极320材料直接暴露于 H_2S ,并且因此选择高度耐硫降解的阳极320材料。在实施方式中,阳极320可以包括 $Li_2S/CoS_{1.35}$ 或 WS_2NiS 、 MoS_2 、 CoS 、 VO_5 、 $LiCoO_2$ 、 Pt/TiO_2 、 Pd 、 Au 、 Ag 、 Ru 、 Rd 、 Ir 、 $FeMoS$ 、 $NiMoS$ 、 $CoMoS$ 及其混合物。而且,Ni基材料如 Nb_2O_5-Ni 、 $BaO-Ni$ 、 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2-Ni$ 。硫硼尖晶石如 $CuFe_2S_4$ 、 $CuNi_2S_4$ 、 $CuCoS_4$ 、 $NiCo_2S_4$ 、 $NiFe_2S_4$,以及La、Sr、Mn、Ti、Cr、Ga、Y、V、Fe、Co、Mo、Ce、Mg、Gd、Ba等的复合金属氧化物,例如 $La_{0.4}Sr_{0.6}BO_3$,其中B=Mn、Ti、Cr。据报道,大多数上述材料在燃料电池和电解池中都显示出用于 H_2S 利用的电化学活性。这些材料既可以原样使用,也可以以陶瓷—金属(金属陶瓷)电极形式与另一种氧化物混合使用。可以使用传导氧或质子的氧化物,例如YSZ、ScSZ、ScYSZ、GDC、CGO、 CeO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、SDC、BCY、CZI、BCN等。

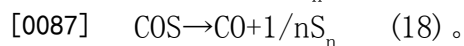
[0082] 在一些实施例中,在 CO_2 捕获装置的下游使用电解池300,其中高纯度 CO_2 可用于供给到电解池300的阴极330。虽然图3中所示的实施方式在上文中作为固体氧化物电解液电解装置被提及,但应该理解的是,在其他实施方式中,只要阳极和电解液具有足够的耐硫性能,并且阴极能够活化 CO_2 ,则可以使用其他质子传导膜电解池($CsHSO_4$)。

[0083] 图4A和图4B示意性地描绘了其中 H_2S 和 CO_2 分别共同进料到电解池和燃料电池的实施方式。在图4A和图4B公开的实施方式中, CO 辅助从 H_2S 中除去氢。在图4A中,电解池400包括阳极411、阴极413以及在阳极411和阴极413之间并与之电化学连通的电解液。电流由电源420提供,并被送到电解池,例如通过电连接421送到阳极。

[0084] 将包含 H_2S 440的进料物流与包含 CO 447的物流混合,并将混合物进料到电解池400的阳极411。在一些实施方式中,阳极411可包含金属硫化物催化剂。在实施方式中,金属硫化物催化剂—阳极可以是来自以下组中:对于反应(17)表现出高活性并对于氢氧化(反向反应(6))具有低的超电势的金属硫化物,如 Co_9S_8 、 NiS 、 FeS 、 MnS 、 Cr_2S_3 、 ZnS 、 MoS_2 、 Cu_2S 、 V_3S_4 、 Ti_5S_4 、 WS_2 ,或者硫硼尖晶石,如 $CuFe_2S_4$ 、 $CuNi_2S_4$ 、 $CuCoS_4$ 、 $NiCo_2S_4$ 、 $NiFe_2S_4$ 或其混合物。这些材料即可以原样使用或以陶瓷—金属(金属陶瓷)电极形式的另一种氧化物混合使用。可使用传导氧或质子的氧化物,例如YSZ、ScSZ、ScYSZ、GDC、CGO、 CeO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、SDC、BCY、CZI、BCN等。在阳极,混合物中的 H_2S 与混合物中的 CO 反应,形成羰基硫化物(COS)和氢,如下面的反应(17)所示:



[0086] 在图4A所示的实施方式中,COS作为废气流445离开电解池的阳极411。然后将COS送入分解器410,在分解器410中,在高约 $600^\circ C$ 至约 $1000^\circ C$ 的温度和约1个大气压至约50个大气压的压力下,硫在COS中从 CO 分离。分解反应可以容易地与电化学装置(电解池或燃料电池)热集成,因为它们在这样的温度范围内运行。硫从分解器410中以元素硫(S_n) 450形式释放, CO 作为进料物流447离开分解器,并通过与 H_2S 进料440结合而再循环。COS通过如下的反应(18)分解为 CO 和 S_n :



[0088] 通过向电解池400提供电流, H_2 将在阳极411处被氧化,并作为质子(H^+)通过电解液

412转移到阴极413,在那里将产生分子或气体氢。在一些实施方式中,不存在电解池的额外进料(即不存在进料430),并且分子或气态氢将从电解池400作为出口进料435释放。

[0089] 在其它实施方式中,CO₂可以作为进料流430进料到阴极413。在这些实施方式中,如上述反应(16)所示,在阳极411处形成并通过电解液412传输的H⁺将在气相、阴极413和电解质的三相界面反应。通过反应(16),C_xH_yO_z在阴极处产生并作为排气流435离开电解池。

[0090] 在图4B中所示的实施方式中,通过将氧气或空气作为进料流430供给到电极416来产生电力。在这样的实施方式中,在电极415处形成并通过电解液412传输的氢在电极416经电化学还原。当参照图4B所示的实施方式时,尽管电极415和电极416可以具有与图4A中所示的实施方式的阳极411和阴极413相同的成分组成,但是因为氢在电极416处被还原,所以在所示的实施例中,电极416被称为阴极,而电极415被称为阳极。

[0091] 在图4A的这些实施方式中,将包含H₂S 440的原料流与包含CO 447的原料流混合,并将混合物进料到电解池400的阳极415。在一些实施方式中,阳极411可包含金属硫化物催化剂。在实施方式中,金属硫化物催化剂可以来自以下组中:对于反应(17)表现出高活性并对于氢氧化(反向反应(6))具有低的超电势的金属硫化物,如Co₉S₈、NiS、FeS、MnS、Cr₂S₃、ZnS、MoS₂、Cu₂S、V₃S₄、Ti₅S₄、WS₂,或者硫硼尖晶石,如CuFe₂S₄、CuNi₂S₄、CuCoS₄、NiCo₂S₄、NiFe₂S₄或其混合物。在一些实施方式中,阴极413包含催化剂,例如Pt、Pd、Ru、Rh、Ni、Cu、Fe、Co,或者在电解池文献中众所周知用于析氢的其他金属,其作为金属多孔电极或金属陶瓷电极,与例如YSZ、ScSZ、ScYSZ、GDC、CGO、CeO₂、TiO₂、Nb₂O₅、SDC、BCY、BZY、CZI、BCN等陶瓷电解液载体(氧或质子导体)混合,甚至钙钛矿电极。如上述反应(17)所示,在阳极411,进料流中的H₂S与进料流中的CO反应形成羰基硫化物(COS)和氢。在实施方式中,COS作为出口物流445离开电解池的阳极411。然后将COS送入分解器410,在分解器410中于升高的温度下从COS中的CO中分离出元素硫。元素硫作为来自分解器410的元素硫(S_n) 450释放,并且CO作为出口物流447离开分解器,并通过与包含H₂S 440的进料物流组合而再循环。COS通过上面的反应(18)分解成CO和S_n。

[0092] 在实施方式中,在阳极415处形成并传送通过电解质412的氢被作为原料流430引入阴极416的氧气或空气氧化,并且H₂O作为排出流435被释放。在这样的实施方式中,电解池400作为燃料电池运行并且通过氧化由阳极上存在的H₂S-CO循环产生的氢而产生电力。通过氧化氢所产生的电力通过电连接421离开燃料电池401并被发送到电气装置420。

[0093] 在图4A或图4B所示的任一实施方式中,在H₂S-CO循环期间从电解池400或燃料电池401中除去H₂对系统性能具有协同效应。特别地,去除H₂提高了H₂S-CO反应向更高转化率的程度(即产生跟多的H₂),并且将防止H₂与出口流447中的CO反应形成甲烷和水,如果形成的话可以使存在于阳极411或415处的催化剂中毒。图4A和图4B中所示的实施方式还可避免在阳极411或415上具有元素硫沉积,其除去的代价高。

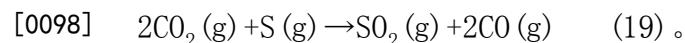
[0094] 在其他实施例中,图4A中所示的电解池可用于产生高压氢气。当阳极411的电位高于最小所需电位时,氢不仅可以从阳极411泵出,而且也可以在阴极413处根据能斯特方程生成: $E = E^\circ + (RT/nF) \ln(P_{H_2, \text{阴极}}/P_{H_2, \text{阳极}})$,其中E是施加电位,E[°]是标准电池电位(在这个情况下E[°]=0V),R是通用气体常数,T是绝对温度,F是法拉第常数,n是在电池半反应中转移的电子的数量,P_{H₂,阴极}是氢气在阴极处的分压,而P_{H₂,阳极}是氢气在阳极处的分压。在其中在阴极413处产生氢的实施方式中,不需对阴极的供给430。阳极411处的氢气浓度可以通过H₂S和

CO之间的反应平衡来控制。然而,阴极处的氢气分压取决于施加的电极电势。施加的电极电位越高,阴极处的氢气压力越高。高压氢气用于进一步的过程是理想的。在操作温度下,可以施加高达所使用的电解液的还原电位(对于YSZ, $E_{red} = 2.3V$)的电位值,而不管系统压力如何,而产生的氢分压被限制在系统的操作压力下。例如,在实施方式中,在900°K和大气压操作以及20%的H₂S转化率下,在阳极存在20kPa的氢。在阴极自发产生20kPa,因此不需要电位差。然而,根据能斯特(Nernst)方程,在阴极产生100kPa的氢气理论上需要在电池上施加0.062V的电位差。

[0095] 实施方式还可以包括将氢源引入电解池中的阴极处。现在参考图5所示的实施方式,电解池500包括具有入口通道560和570以及出口通道565和575的壳体501。定位在壳体内部的是阳极520、阴极530,以及在阳极520和阴极530之间并且与其电化学接触的电解液540。在图5所示的实施方式中,包含H₂S的进料流经由壳体501中的入口通道560被供给到电解池500的阳极520。如上述反应(5)所示,将H₂S裂解成元素硫和氢。元素硫在外壳501的出口通道565处离开电解池500。电流由电流源510通过电连接515提供给阳极。如箭头550所示,电流提供给阳极520并将氢离解成H⁺离子,H⁺离子通过电解液540被转移到阴极530。H₂S电解所需的最小电势为0.2V。包含CO₂和H₂的混合物的进料流通过入口通道570被供给到电解池500的阴极530,为CO₂的氢化提供额外的氢源。在阳极520处形成并穿过电解液540传输的H⁺离子在阴极530的表面上形成促进物质,促进了在入口通道570处用原料提供的氢对CO₂的氢化。通过形成促进物质,CO₂氢化速度可以显著提高。例如,已经发现使用促进物质实现了:法拉第效率值比没有促进物质的值高约900倍,例如比没有促进物质的值高约950倍,甚至比没有促进物质的值高约1000倍。在上面更详细描述图4A所示的实施方式中,氢也可以被供给到阳极。在这种情况下,电解池的最小外加电压为0V。

[0096] 图7A是显示电解池的实施方式,其中使用CO₂来辅助去除硫。在图7A的实施方式中,示出了电解池700,其包括具有入口通道760和770以及出口通道765和775的壳体701。在壳体内有阳极720、阴极730,以及在阳极720和阴极730之间并与阳极720和阴极730电接触的电解液740。如下面进一步详细地讨论,在入口通道760处引入包含CO₂的原料流以帮助去除硫。

[0097] 当在H₂S动力燃料电池中使用氧离子固体电解液膜时,使用两种从阳极720表面去除硫的机制:1)将硫电化学氧化成气态SO_x;和2)元素硫的形成。元素硫的形成在装配质子(H⁺)导电膜的电化学电池中是常见的,并且不形成SO_x。然而,在高电流密度和H₂S浓度下,在阳极产生大量的元素硫(S_n),这产生了需要脱硫的情况。在实施方式中,可以通过在阳极720处引入包含CO₂的原料流作为氧化剂来去除硫,这有利于通过形成SO₂去除硫物质,如下面的反应(19)所示:



[0099] 如图7A所示,包含CO₂和H₂S的混合物的原料流经由入口通道760进料到电解池700的阳极720。H₂S被电解成氢和硫,而气态CO₂和硫根据反应(19)形成CO和SO₂,其在出口通道765处离开电解池700。如图8A和图8B所示,其中反应(19)的焓和吉布斯自由能显示为温度的函数,反应(19)似乎是自发的(如吉布斯自由能低于0所示)和轻微的放热(如焓低于0所示)。因此,很有可能在高温下,CO₂会分解成气态的CO和吸附在阳极表面的原子氧,氧原子氧将硫氧化成气态的SO₂。在实施方式中,解离CO₂的温度为约250°K至约1300°K,例如约500°

K至约1000°K,或者甚至约600°K至约800°K。

[0100] 在进一步的实施方式中,当电流施加到阳极720时,从 H_2S 解离的氢气 H_2 将被解离成 H^+ 离子。电流可以经由电气装置710和电连接715提供。如箭头750所示, H^+ 离子将通过电解液740传输到阴极730。在图7A中所示的实施方式中,包含 CO_2 的原料流经由入口通道770被供给到电解池700的阴极730。 CO_2 根据反应(16)在三相边界处与氢反应,以形成在出口通道775处离开电解池700的 $C_xH_yO_z$ 。

[0101] 图7B示出了包括燃料电池使用 CO_2 以帮助去除硫的实施方式。在图7A的实施方式中,示出了电解池700,其包括具有入口通道760和770以及出口通道775的壳体701。在壳体内部的是阳极720、阴极730和位于阳极720和阴极730之间并与阳极720和阴极730电化学地连通的电解液740。如以上参考图7A所讨论的,包含 CO_2 的原料流经由入口通道760被供给到燃料电池700的阳极720以有助于去除硫。

[0102] 在图7B所示的实施方式中,包含 CO_2 和 H_2S 的混合物的原料流经入口通道760进料到电解池700的阳极720。气态 CO_2 和硫根据反应(19)反应形成 CO 和 SO_2 ,它们在出口通道765处离开电解池700。

[0103] 在实施方式中,如箭头750所示,从 H_2S 解离的氢将通过电解液740转移至阴极730。在图7B所示的实施方式中, O_2 或空气经由入口通道770供给,在阴极与 H^+ 反应,形成在出口通道775处离开电解池700的水,并且通过质子转移穿过电解液而在燃料电池中产生电,电通过电连接件715从燃料电池发送到电气装置710。

[0104] 实施例

[0105] 将通过以下实施例和对比例来进一步阐明实施方式。

[0106] 实施例

[0107] 在该实施例中,计算将最大可能量的 CO_2 氢化成 CH_4 所需的电力。对于这个实施例,如图5所示的电化学反应器集成到具有以下规格的精炼装置或其他气体装置中: H_2S 质量流速为1吨/小时; CO_2 质量流量为1吨/小时;以及所需的 H_2S 转化率是100%。由此可知,从化学计量的角度来估计,从每吨 H_2S 中,通过旨在去除100% H_2S 的电化学裂解,能够产生0.94吨/h的元素硫和0.059吨/h的 H_2 。

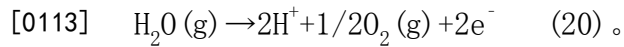
[0108] 通过质子传导电解液膜,上述要求 $2 \times 0.059 = 0.118$ 吨 H^+ /h或 $16.3 \text{ mol } H^+/\text{s}$,相当于1573kA电流和3.3MW功率,假定电解装置在约2.1V运行(这个假设是基于约0.2V阳极过电位和1.9V阴极过电位(根据 H_2S 电化学氧化和 CO_2 电化学还原研究),并且Faradaic效率达到100%)。

[0109] 使用上述数字并假设所有 H^+ 被用于氢化 CO_2 而不形成 H_2 气体,产生0.117吨/小时的 CH_4 和0.53吨/小时的 H_2O ,这相当于给料到反应器中的总 CO_2 约32%的 CO_2 转化率。如果所需产物是 CH_3OH 而不是 CH_4 ,则等量的功率(或 H^+ 物质)产生0.31吨/小时的 CH_3OH 和0.18吨/小时的 H_2O ,这相当于约43%的 CO_2 转化率。

[0110] 该实施例显示了上述电化学系统的功耗估计,并参考图5进行了描述。该实施例还显示了产物选择的重要性,因为当甲醇是期望产物,而非甲烷时,估计转化超过10%的 CO_2 。认为这是因为形成 CH_3OH 比形成 CH_4 需要更少的 H^+ ,其与 CH_3OH 比 CH_4 更高的热值(分别为 4 kJ/mol 相对于 0.75 kJ/mol)结合,可以显著有益于该方法的经济性。

[0111] 对比例

[0112] 该比较例显示使用H₂O代替H₂S的电解。现在参考图6,电解池600包括具有入口通道660和670以及出口通道665和675的壳体601。定位在壳体内的是阳极620、电解液640和阴极630。在实施方式中,如图6所示,H₂O通过壳体601中的入口通道660被供给到电解池600的阳极620。如下面的反应(20)所示,H₂O被裂解成元素氧和氢:



[0114] 元素氧在外壳601中的出口通道665处离开电解池600。电流由电流源610通过电连接615提供给阳极。如箭头650所示,电流被提供给阳极620并将水解离成通过电解液640转移到阴极630的H⁺离子。CO₂经由进气道670被供给到电解池600的阴极630。在阴极,可以电化方式发生CO₂氢化,如反应(16)所示或如反应(9)和(10)所示催化地进行。该比较例的方法产生作为反应产物的纯O₂,其可用于许多不同的氧化反应中。然而,估计H₂O电解的功率需求约为1.94MW(即比H₂S电解高约6倍),因为在环境条件下H₂S的水还原电势为1.23V,相对于0.2V。

[0115] 因此,已经描述了用于共处理CO₂和H₂S的方法的各种实施方式。在这些方法中,将包含H₂S的原料流供给到电解池的阳极侧,使得H₂S裂解成氢和元素硫。氢气然后可以通过电解液转移到阴极。包含CO₂的气流在电解池的阴极侧进料。CO₂被氢气氢化,然后通过电解液转移,并被氢化成更有用的化学产品,如甲烷或甲醇。在各种实施方式中,可以将其他组分与包含H₂S和CO₂的原料流添加到电解池中。例如,在一些实施方式中,CO可以与包含H₂S的气流一起供给到电解池的阳极侧,使得H₂S与电解池的阳极侧的CO反应以形成COS和H₂。在一些实施方式中,另外的氢源可以与CO₂一起进料到电解池的阴极侧,以帮助CO₂的氢化。与分别裂解H₂S和氢化CO₂的常规工艺不同,共处理H₂S和CO₂产生了效率,例如通过将吸附在阳极上的硫以气相SO_x除去,来减少处理H₂S和CO₂所需的装置数量,并且比分别处理H₂S和CO₂的工艺使用更少的能源。

[0116] 对于本领域技术人员显而易见的是,在不脱离所要求保护的的主题的精神和范围的情况下,可以对这里描述的实施方式进行各种修改和变化。因此,本说明书旨在覆盖在此描述的各种实施方式的修改和变化,只要这些修改和变化落入所附权利要求书及其等同物的范围内即可。

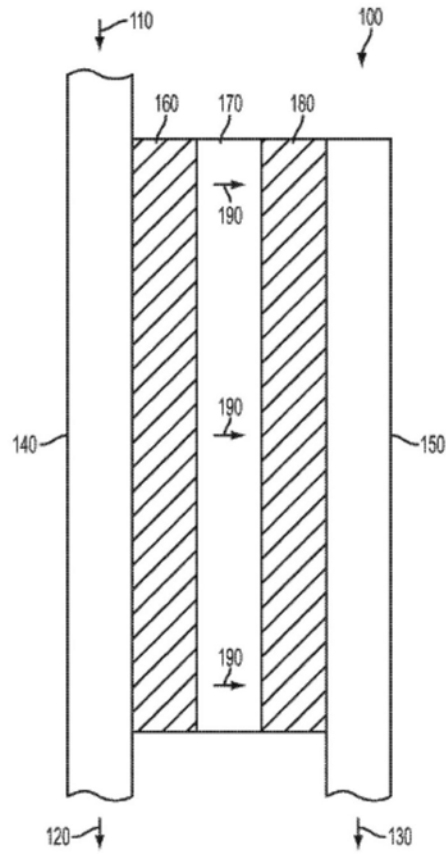


图1现有技术

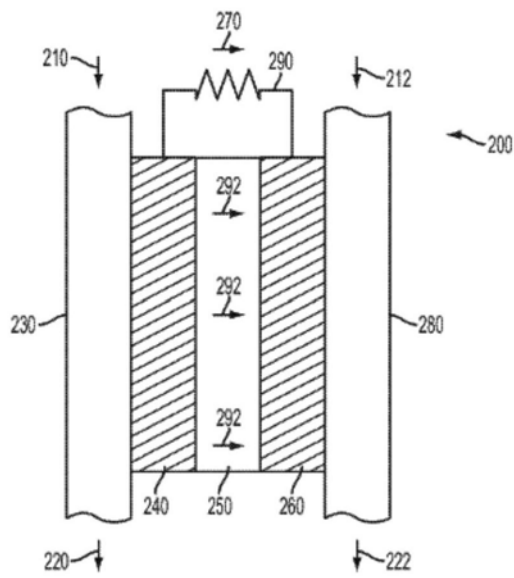


图2A现有技术

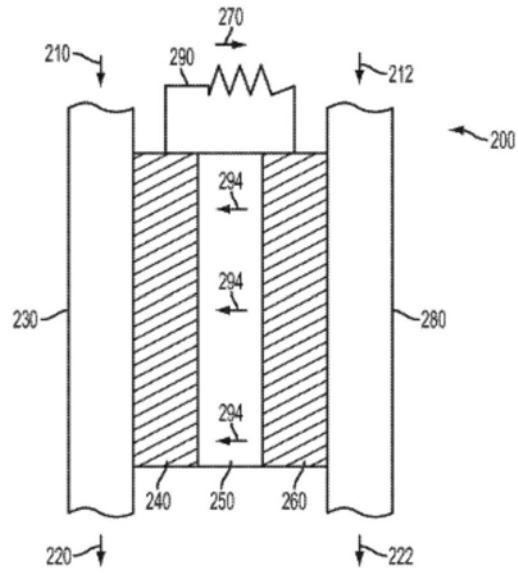


图2B现有技术

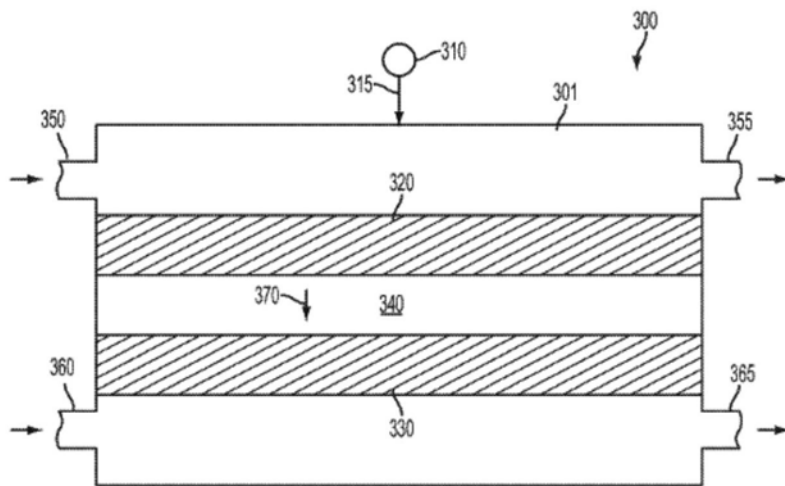


图3

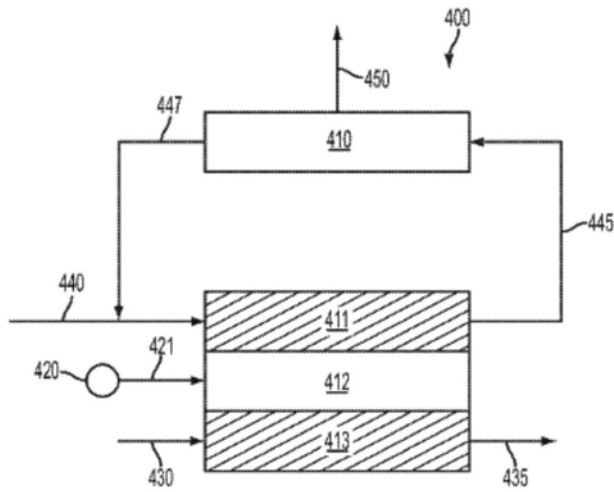


图4A

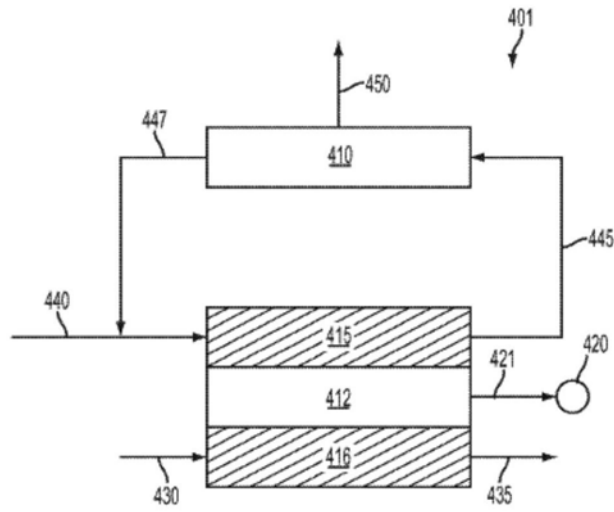


图4B

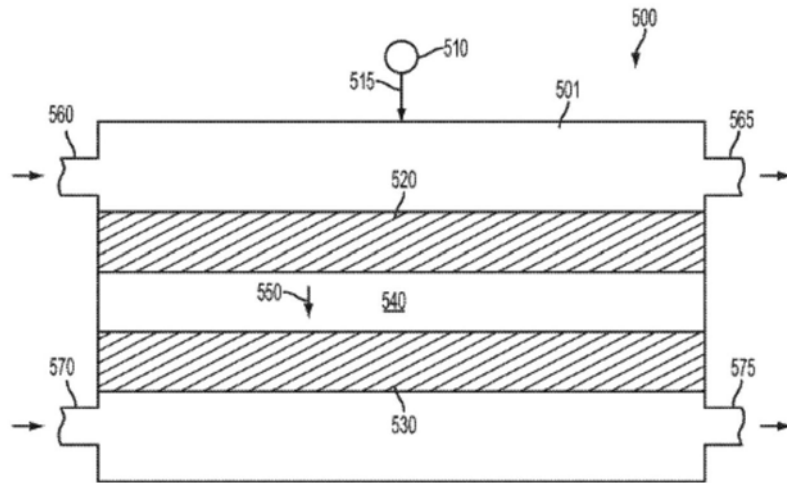


图5

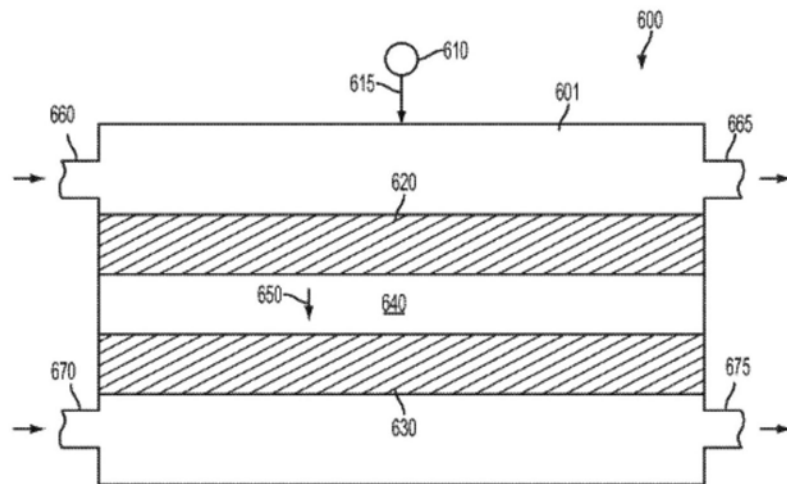


图6

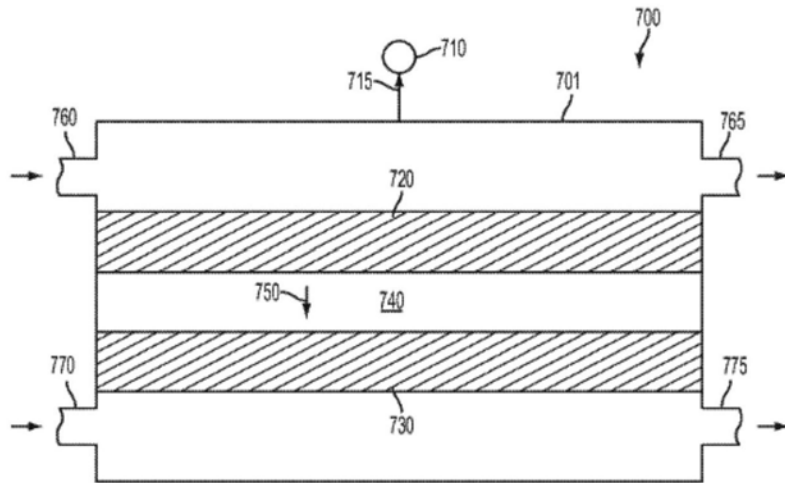


图7A

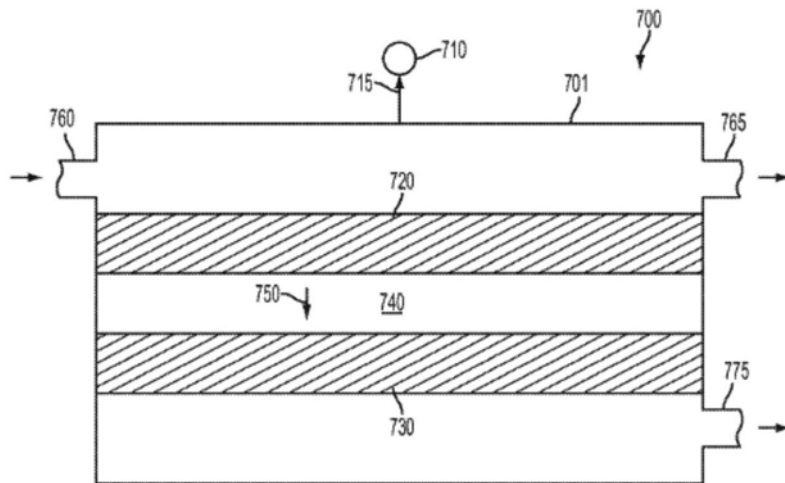


图7B

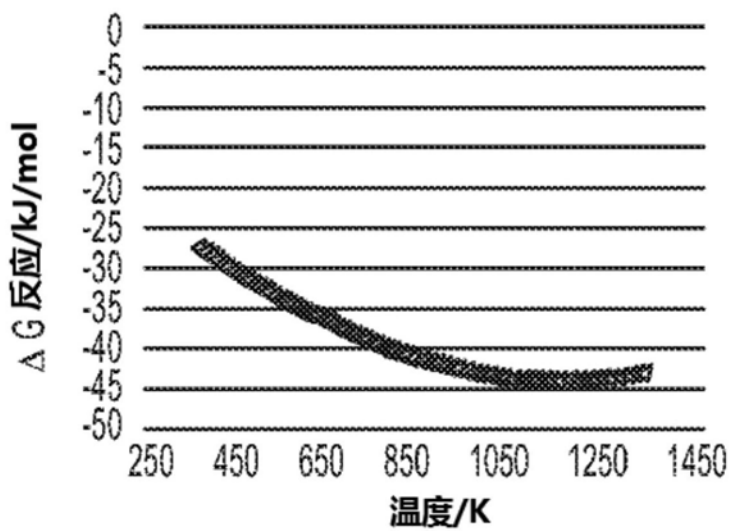


图8A

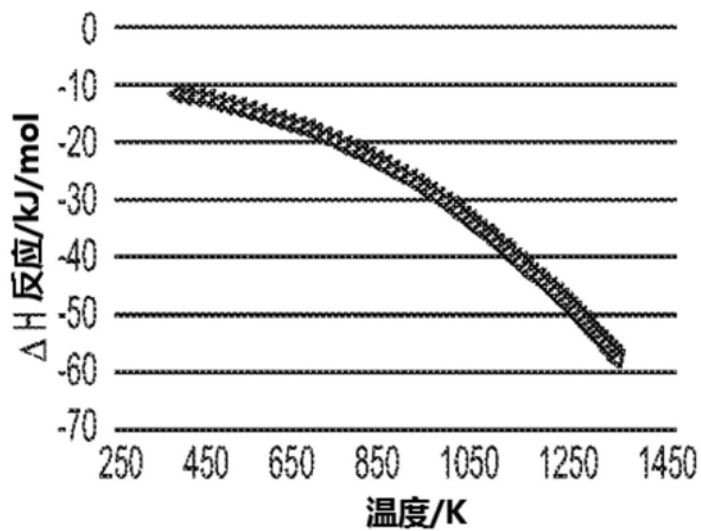


图8B