



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98123791.6

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1107355C

[22] 申请日 1990.12.24 [21] 申请号 98123791.6

[28] 分案原申请号 91100737.7

[30] 优先权

[32] 1989.12.27 [33] US [31] 457327

[32] 1989.12.27 [33] US [31] 457340

[32] 1989.12.27 [33] US [31] 457384

[32] 1990.4.16 [33] US [31] 510296

[32] 1990.11.27 [33] US [31] 618792

[71] 专利权人 标准石油公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 特里·J·马赞内克

托马斯·L·凯布尔

小约翰·G·弗赖伊

韦恩·R·克利韦

审查员 田 宏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

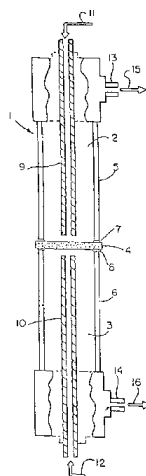
代理人 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 87 页 附图 6 页

[54] 发明名称 用于氧化能够与氧反应的气体的电
化学方法

[57] 摘要

用于氧化能够与氧反应的气体的电学方法，包括：(A) 提供一个电化学反应器电池，其第一区和第二区由包括下列部分的元件分隔开：(1) 固体多组分膜，和 (2) 导电涂层、催化剂，或含有催化剂的导电涂层；(B) 将电学电池加热至约 300℃—约 1400℃ 的温度；(C) 使含氧气体在第一区通过、与膜接触，和 (D) 使能够与氧反应的气体在第二区通过、与膜接触。



1. 用于氧化能够与氧反应的气体的电化学方法，其特征在于
 - (A) 提供一个电化学电池，它包括第一区和第二区，两区由包括下列部分的元件分隔开：
 - (1) 固体多组分膜，其特征在于
 - (a) 导电子相和导氧离子相的紧密、不透气的多相混合物，或
 - (b) 具有钙钛矿结构的混合金属氧化物材料，和
 - (2) 导电涂层、催化剂，或含有催化剂的导电涂层，
 - (B) 将电化学电池加热至 $300^{\circ}\text{C} - 1400^{\circ}\text{C}$ 的温度，
 - (C) 使含氧气体在第一区通过、与所述膜接触，和
 - (D) 使能够与氧反应的气体在第二区通过、与所述膜接触。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中能够与氧反应的气体是甲烷、天然气、乙烷，或其它轻质烃类气体，或它们的混合物。
3. 根据权利要求 1 的方法，还包括
 - (E) 从第二区回收合成气。
4. 根据权利要求 3 的方法，其中步骤 (B) 的温度为 $1000^{\circ}\text{C} - 1400^{\circ}\text{C}$ 。
5. 根据权利要求 3 的方法，其中 (D) 包括使甲烷气流混合物在第二区通过、与所述膜接触。
6. 根据权利要求 4 的方法，其中 (D) 包括使甲烷气流混合物在第二区通过、与所述膜接触。
7. 根据权利要求 1 的方法，其中能够与氧反应的气体是甲烷、天然

气、乙烷，或其它轻质烃类气体，或它们的混合物，并且还包括
(E)从第二区回收一种或多种不饱和烃类。

8. 根据权利要求7的方法，其中步骤(B)的温度为550°C—950°C。

用于氧化能够与氧反应的气体的电化学方法

本申请是本申请人 1990 年 12 月 24 日提交的 91100737.7 号发明专利申请的分案申请，原申请题为“固体多组分膜、电化学反应器元件、电化学反应器和膜、反应器元件以及反应器在氧化反应中的使用”。

本专利申请是下列美国专利申请的接续：申请日为 1989 年 12 月 27 日，申请号为 07 / 451, 327 的申请；申请日为 1989 年 12 月 27 日，申请号为 07 / 457, 340 的申请，该申请则为 1987 年 3 月 13 日，申请号为 07 / 25, 511，并于 1990 年 6 月 12 日公布的专利号为 US 4933054 的美国专利申请的接续；申请日为 1989 年 12 月 27 日，申请号为 07 / 457, 384 的申请；和申请日为 1990 年 4 月 16 日，申请号为 07 / 510296 的申请，该申请则是申请日为 1989 年 5 月 25 日，申请号为 07 / 357, 317（现已放弃）的申请的接续，这些申请已被引用在本发明中。

本发明涉及便于氧的转移的电化学反应器，本发明的特别涉及氧半透膜，用于包括氧半透膜的电化学反应器的元件，电化学反应器、和它包括氧半透膜和任选的催化剂的反应器元件，以及电化学工艺，该工艺使用氧半透膜和任选的催化剂使得电化学工艺易于进行，该工艺利用氧转移使其从含氧气体转移至耗氧气体。

合成气主要由氢气和一氧化碳组成。通常， H_2 / CO 摩尔比约在 0.6 至 6 之间。用部分氧化法使用轻质烃例如甲烷和天然气生产合成气的方法是已知的。本发明描述了一种具有固体多组分膜的电

化学反应器，这便于轻质烃电催化转化为合成气。

许多出版物描述了完全将甲烷氧化为二氧化碳和水的燃料电池。这些燃料电池并非用来进行化学过程的，而是用于由燃料气和空气（或氧气）发电的。将燃料电池中进行的过程用于完全燃烧而不是部分燃烧，并且该过程需要一个完整的外部电路使燃料气进行氧化。

本发明电化学反应器的其他用途包括烃类部分氧化形成烯烃、乙烷的部分氧化、芳族化合物的取代，从一种或多种含氧气体例如 SO_2 、 SO_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、水蒸汽、 CO_2 中萃取氧、甲烷的氨解氧化，等等。

饱和有机化合物转化为不饱和化合物的脱氢工艺是已知的。为了提高所要产品的转化率和选择性，近几年已经进行了不懈的努力以改进上述工艺，本发明描述了一种饱和烃脱氢的连续工艺。例如乙烷脱氢成为乙烯和乙炔，丙烷脱氢成为丙烯和丙炔。在本发明工艺中，水是副产品，并可以发电。

工业用的乙烷脱氢方法，它是一个有限热反应的平衡，必须依靠使用高的反应温度，才能获得比较好的乙烯的单程产量。由于需要高温，裂化和焦化反应速率是高的，足以对产品的选择性产生有害影响。

惯用的氧化脱氢方法，它本身不是有限的平衡，它在高的乙烷转化率时也具有差的产品选择性的缺点。

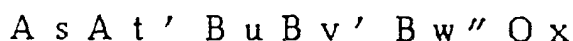
本发明克服了已有技术的方法的固有缺点，以便达到高的不饱和烃的转化率的同时，裂化和焦化的竞相反应速率是低的。

芳族化合物的取代方法也是已知的，为了提高所要产品的转化率和选择性，近几年已经进行了不懈的努力。本发明描述了一种芳族化合物的取代的连续的方法，例如，用第二含氢化合物取代苯。在本发

明的方法中，水是副产品，并且能发电。

众所周知，从一个固定或移动的源例如电厂、汽车、船、火车等产生的气流中例如硫和氮的氧化物是有害污染物。也已经知道氧化硫与水蒸汽结合形成高度腐蚀性的蒸汽，它能刺激眼睛和粘膜，损坏含金属的构件，并且由于下酸雨而可以对植物造成环境危害。氮的氧化物是有毒的刺激物，并且它也能破坏环境。硫化羰（COS）是另一种有毒的污染物，它是由在废气中含硫化合物和一氧化碳反应形成的产物。向大气中排放这些污染物的条件已经变得极为严格。本发明描述了一种从气流中除去硫和氮的氧化物的电催化方法和电化学电池，它使用燃料气的化学驱动力。

在此描述了一种用于本发明方法的固体多组分膜。该固体多组分膜通常包括一个传导电子的相和一个传导氧离子的相的紧密不可透过气体的多相混合物，和/或不透过气体的“单相”混合金属氧化物，该氧化物具有钙钛矿结构并具有传导电子和氧离子的特性。在此还描述了用于电化学反应器的固体多组分膜，所述反应器包括上述的多相混合物和/或上述的混合金属氧化物，所提供的混合金属氧化物由下式表示：



其中：A代表一种钢系元素或钇，或其混合物；A'代表一种碱土金属，或其混合物；B代表Fe；B'代表Cr或Ti，或其混合物；并且B''代表Mn、Co、V、Ni或Cu，或其混合物，并且s、t、u、v、w和x均代表其数量，使得：

$$s / t \text{ 约等于 } 0.01 \sim 100;$$

$$u \text{ 约等于 } 0.01 \sim 1;$$

v 约等于 0.01 ~ 1;

w 约等于 0 ~ 1;

x 等于能满足式中 A、A'、B、B' 和 B'' 的化合价所需要的量，并且

$$0.9 < (s + t) / (u + v + w) < 1.1$$

在此描述用于本发明方法的一个元件，该元件具有一能将氧还原为氧离子的第一表面，一个能使氧离子与耗氧气体反应的第二个表面，一个在第一和第二表面之间的传导电子的通道，和一个在第一和第二表面之间的传导氧离子的通道。该元件也包括 (1) 一种多孔基层，(2) 一种传导电子的金属、金属氧化物或其混合物和/或 (3) 一种催化剂。多孔基层 (1)、导电覆盖层 (2) 和/或催化剂 (3) 可作为分开使用的材料或起到多孔基层 (1) 的作用；导电覆盖层 (2) 和/或催化剂 (3) 可结合在一种或两种材料中。在此描述用于电化学反应器的作了上述限定的元件，该元件包括 (1) 一种催化剂，例如在其一个表面的硫还原催化剂，或 (2) (A) 一种固体多组分膜，该膜的特点在于，(1) 一种传导电子的相和一个传导氧离子的相的紧密的不透过气体的多相混合物或 (2) 一种具有钙钛矿结构的混合金属氧化物材料，和 (B) 一个导电覆盖层、一种催化剂、或一种包括一种催化剂的导电覆盖层。

也描述了一种用于从任何含氧气体向任何耗氧气体转移氧的电化学反应器电池，它通常包括上述元件，该元件具有一个进口端，一个出口端和一个位于两者之间用于将一种或多种气体从进口端向出口端移动的通道。在一实施方案中，在进口端和出口端之间的通道可以任意具有一种催化剂，例如装填在反应器电池进口端和出口端之间的通

路中的不连续的颗粒或纤维催化剂。这种电化学反应器电池被装在下述的环境中：该环境在一侧含有含氧气体而在另一侧含有耗氧气体，并且其温度和浓度是处于适合于相应气体反应的条件。

也描述了一种用于使一种耗氧气体与一种含氧气体反应的电化学反应器，它包括：一个壳体，该壳体具有一个进口端、一个出口端和一个在两者之间用于使一种或多种气体从进口端向出口端移动的通道，和至少一个位于所述壳体内的所述的反应器电池，使得该壳体和反应器电池共同形成一个用于引入、反应、排出一种第一种气体或气体混合物的第一区域和一个第二区域（即上述的反应器电池通道），所述第二区域位于反应器电池中，并通过反应器电池与第一区域相分开，第二区域用于引入、反应、排出一种第二种气体或气体混合物。在一实施方案中，第一区域和/或第二区域可以任意包括一种催化剂，例如装填在壳体和反应器电池外表面之间或在反应器电池内的通道中的不连续的颗粒或纤维状催化剂。

在本发明范围内进一步包括一种氧化反应气体的电化学方法。术语“反应气体”在此被定义为能与氧或氧离子反应的气体。

本发明的一个方面是一种将甲烷、天然气或轻质烃氧化为不饱和烃或合成气的电化学方法。该电化学方法通常包括：

- (A) 提供一个电化学反应器，它包括一个第一区域和一个第二区域，该第二区域由作了上述限定的元件将其与第一区域分开，
- (B) 将电化学反应器约加热到 300°C 至 1400°C ，
- (C) 使一种含氧气体通过第一区域并与该元件接触，并且：
- (D) 使甲烷、天然气或其它轻质烃通过第二区域并与该元件接触。

上述方法可以进一步包括：

(E) 从第二区域回收产品。

当本发明是一种用于将甲烷、天然气、或其他轻质烃氧化为合成气的电化学方法时，该电化学方法包括：

(A) 提供一种电学电池，它包括一个第一区域和一个第二区域，该第二区域由作了上述限定的元件使其与第一区域分开，

(B) 将电学电池约加热到 1 0 0 0 °C 至 1 4 0 0 °C，

(C) 使一种含氧气体通过第一区域并与该元件接触，

(D) 使甲烷、天然气、或其他轻质烃通过第二区域并与该元件接触。

上述方法可以进一步包括：

(E) 从第二区域回收合成气，

当电催化方法是用于使用饱和烃化合物生产不饱和烃化合物时，该方法通常包括如下步骤：

(A) 提供一种电学电池，它包括一个作了以上限定的具有第一和第二表面的元件；

(B) 使一种含氧气体通过，并与第一表面接触，而同时

(C) 使一种含饱和烃的气体通过，并与靠近第二表面的一种脱氢催化剂接触；以及可选用的步骤：

(D) 回收不饱和烃。

当本发明是一种用于使芳族化合物与第二含氢化合物反应生成取代的芳族化合物的电催化方法时，该方法包括：

(A) 提供一种电学电池，它包括：

(i) 一个具有作了上述限定的第一和第二表面的元件，

(i i) 一个靠近第一表面的第一通道, 和,
(i i i) 一个靠近第二表面的第二通道, 和,
(B) 使一种含氧气体通过第一通道, 而同时
(C) 使一种耗氧气体通过第二通道, 其中, 该耗氧气体由含氢芳族化合物和第一含氢化合物的混合物构成, 以便制备取代的芳族化合物。

在一个实施方案中, 电化学电池的第二通道包括一种分布在该通道中或在第二表面上的催化剂。

如果希望回收取代的芳族化合物, 则上述方法可进一步包括:

(D) 从第二通道中回收取代的芳族化合物这一步骤。

本发明另一方面是一种用于从一种含氧气体中萃取氧的电化学方法, 该方法包括:

(A) 提供一种电化学电池, 它包括一个第一区域和一个第二区域, 该第二区域由作了上述限定的元件使其与第一区域分开,

(B) 使一种含氧气体通过第一区域并与该元件接触, 和

(C) 使一种反应气体通过第二区域并与该元件接触。

当本发明是一种从含有非游离氧的气体例如 SO_2 、 SO_3 、 N_2O 、 NO 或 NO_2 中萃取氧的电化学方法时, 该电化学方法包括:

(A) 提供一种电化学电池, 它包括一个第一区域和一个第二区域, 该第二区域由作了上述限定的元件使其与第一区域分开,

(B) 使一种含有含氧气体的气体通过第一区域并与该元件接触, 其中, 所述含氧气体中的氧是以非游离氧的形式存在的, 和

(C) 使一种反应气通过第二区域并与该元件接触。

该方法可作为净化气体的方法, 含有非游离氧的气体是烟道气或

废气。

如果通过以上氧萃取方法获得了一种所要的产品，例如，合成气，不饱和烃类，单质硫、或无氧的气体，该方法则进一步包括一个从产生该产品的区域回收所要的产品的步骤，例如从第一区域回收无氧气体。

当本发明是一种用于将甲烷和氨氧化为氰化氢的电化学方法时，该电化学方法包括：

(A) 提供一种电化学电池，它包括一个第一区域和一个第二区域，该第二区域由作了上述限定的元件使其与第一区域分开，

(B) 将电化学电池约加热到 1000°C 至 1400°C 。

(C) 使一种含氧气体通过第一区域并与该元件接触，和

(D) 使甲烷和氨通过第二区域并与该元件接触。

以上方法可以进一步包括：

(E) 从第二区域回收氰化氢的步骤。

在所附的附图中：

图 1 是本发明电化学反应器第一实施方案的侧视剖面图；

图 2 是本发明电化学反应器第二实施方案的顶视剖面图；

图 3 是图 2 所示反应器的侧视剖面图；

图 4 是本发明固体多组分膜的一个实施方案的表面的电子显微照相背散射图象，放大倍数为 500，并且

图 5 是与图 4 所示的相同的固体多组分膜的横断面的电子显微照片，放大倍数为 5000。

图 6 是用于实现本发明方法的电化学反应器第三实施方案的顶视剖面图。

图 7 是图 6 所示反应器的侧视剖面图。

图 8 是适于实现本发明方法的元件的侧视剖面图。

图 9 是用于实现本发明方法的另一电化学反应器的顶视剖面图。

图 10 是图 9 所示反应器的侧视剖面图。

图 11 仍是适于实现本发明方法的另一实施方案的侧视剖面图。

图 12 是适于实现本发明方法的另一电化学反应器的顶视剖面图。

图 13 是图 12 所示反应器的侧视剖面图。

优选实施方案的描述

本发明提供一种电化学反应器，它通过连续的过程将氧从任何含氧气体向任何耗氧的反应气转移。可以用本发明实现的方法例如是：氢气燃烧以形成水，甲烷或天然气的部分氧化以生产合成气，甲烷和含饱和烃的气体的部分氧化以生产不饱和烃，乙烷的部分氧化，芳族化合物的取代，从含氧气体中萃取氧（例如，从 $\text{NO}_{x'}$ 、 SO_y ，水、蒸汽、 CO_2 等中萃取氧，其中： x' 的值为 0.5 至 2， y 的值为 2 至 3），甲烷的氨解氧化以生产氰化氢，以及其他等等。

本发明电化学反应器的一个实施方案如图 1 所示。反应器 1 的侧视剖面图表示用元件 4 将一个第一区域 2 与第二区域 3 分开。第一区域的外周边由反应器管 5 确定，而第二区域的外周边由反应器管 6 确定。反应器管 5 和 6 分别借助于玻璃密封 7 和 8 形成与元件 4 的气密密封。进料管 9 和 10 分别将含氧气体 11 和耗氧气体 12 导入区域 2 和 3。出口 13 和 14 分别使反应后的气体 15 和 16 逸出区域 2 和 3。

实际上，含氧气体或气体混合物例如空气通过第一区域并与元件接触，而耗氧气体或气体混合物例如含反应气的原料气通过第二区域

并与元件接触。随着含氧气体或气体混合物与元件接触，氧被还原为氧离子，氧离子通过元件4被转移至朝向第二区域的表面上。在第二区域氧离子与耗氧气体或气体混合物反应，氧化耗氧气体并放出电子。电子经元件4返回朝向第一区域的表面。

在一实施方案中，耗氧气体是甲烷或天然气，而含氧气体或气体混合物是空气。随着空气与元件接触，空气中的氧组分被还原为氧离子，氧离子通过元件转移至第二区域，在那里根据反应条件的不同氧离子与甲烷反应生成合成气或烯烃。

在另一实施方案中，耗氧气体是甲烷，天然气或氢气，而含氧气体是一种烟道气或废气它含有 NO_x 和/或 SO_y ，其中， x' 和 y 在上述限定的范围内。随着烟道气接触该元件， NO_x' 和/或 SO_y 中的氧被还原为氧离子，氧离子通过该元件转移至第二区域，在那里根据反应条件的不同，氧离子与耗氧气体反应生成二氧化碳和水、合成气或烯烃。在一个实施方案中，分别用 NO_x' 和 SO_y 在第一区域由电化学法生成氮气和单质硫。

在本发明的另一实施例中，含氧气体是一种含水蒸汽（即 H_2O 气）的气体。随着水接触该元件，水中的氧被还原为氧离子，氧离子通过该元件转移至第二区域，在那里氧离子例如与甲烷或天然气反应。在第一区域 H_2O 被还原为氢气（ H_2 ）。可以回收和利用这些氢气，例如：不饱和烃类的加氢，作为产生电流的燃料电池燃料，作为加热本发明电化学电池的燃料，或作为本发明用于从含氧气体中萃取氧的电化学方法的反应气。

共同存在的材料可以参与在本发明元件上发生的电化学还原或氧化。例如当甲烷和氨并存于第二区域中，而在第一区域有含氧气体存

在，则在第二区域由于电化学作用产生氰化氢和水。

为产生宽范围的产品，其他可相互反应的材料结合也是可能的，并且这完全也在本发明范围内。

术语“耗氧气体”、“反应气体”和“含氧气体”在此包括当其处于低于本发明相应方法的温度范围的温度时不是气体的材料，并且可以包括在室温时是液体或固体的材料。在室温时是液体的含氧气体的一个实例是水蒸汽。

多组分膜

如上所述，用于本发明电化学反应器的固体多组分膜可以是传导电子的材料与传导氧离子的材料的紧密的不透过气体的多相混合物和/或不透过气体的“单相”混合金属氧化物，所述不透过气体的“单相”混合金属氧化物具有钙钛矿结构并具有传导电子和氧离子的特性。此处所定义的短语“不透过气体的”意指“基本上不透过气体的”或“气密的”，即：这种混合物不允许大量的上述耗氧或含氧气体作为一种气体通过该混合物（即该混合物对于相应气体来说是无孔隙的而不是多孔的）。在一些情况下，对气体具有轻度的透过性也是可接受的或者讲是不可避免的，例如当氢气存在时。

关于固体多组分膜的术语“混合物”包括由两种或多种固相、和单相材料组成的材料，该单相材料的各元素的原子被混合在同一固相中，例如混合在下面将说明的三氧化二钇稳定的氧化锆中。优选的金属掺杂金属氧化物的实例是单相材料，而短语“多相混合物”涉及一种含有两个或多个分散固相而不形成一种单相溶液的组合物。

换句话说，由于在不透过气体的固体膜中，传导电子的材料和传导氧离子的材料至少以两种固相形式存在，使得多组分膜的各组分的

原子通常不会被混合在同一固相中，因此，多相混合物是“多相”。

(1) 多相

本发明多相固体膜显著不同于本领域已知的“掺杂”材料。一种典型的“掺杂”工艺包括：将少量的元素或其氧化物（即掺杂剂）加至大量的组合物（即主体材料）中，在掺杂工艺过程中使得掺杂剂的原子永久地与主体材料的原子相混合，从而使材料形成一种单相。另一方面本发明多相固体膜包括一种传导氧离子的材料和一种传导电子的材料，这两种材料并非是以上述的掺杂剂/主体材料的关系存在的。而是基本以分散相的形式存在的。因此，本发明固体膜不是一种掺杂材料，而可称为一种两相、双向导体、多相，或多相分膜。

能够通过惯用方法区分掺杂材料和本发明多相膜，例如通过电子显微技术、X-射线衍射分析、X-射线吸收图、电子衍射分析、红外线分析等等，它们可以检测出遍布于膜的多相区域的组合物差异。多相组合物这种物理实验的一个实例是图4和图5所示的电子显微照片。图4和5将在以下的实施例1-5中详细描述。

典型地传导氧离子的材料或相是固体溶液（即：固体“电解质”），它由含有二价和三价阳离子的氧化物例如氧化钙、氧化钪、三氧化二钪、氧化镧等等与含有四价阳离子的氧化物例如氧化锆、氧化钍和二氧化铈形成的，或者传导氧离子的材料由一种传导氧离子的钙钛矿结构的混合金属氧化物构成。可以确信它们之所以具有较高的离子传导能力，是由于氧离子位置空穴的存在。每一个二价的或每两个三价的取代了晶格中的一个四价离子的阳离子将具有一个氧离子空穴。有大量的氧化物可供使用，例如，二氧化二钪稳定的氧化锆，掺杂二氧化铈、氧化钍为基的材料、或掺杂的铋的氧化物。某些已知的固体氧化

物转移材料包括： Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 、 CaO 稳定的 ZrO_2 、 Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 、 Y_2O_3 稳定的 Bi_2O_3 、 Y_2O_3 稳定的 CeO_2 、 CaO 稳定的 CeO_2 、 ThO_2 、 Y_2O_3 稳定的 ThO_2 、或由添加任何一种镧系元素氧化物或 CaO 进行稳定的 ThO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、或 HfO_2 。能够用于多相混合物中并已被证明具有传导氧离子能力的许多其他氧化物是已知的，并且它们被包括在本原理中。

在这些固体电解质中优选的 Y_2O_3 （三氧化二钇）和 CaO （氧化钙）稳定的 ZrO_2 （氧化锆）材料。这两种固体电解质的特点是：具有较高的离子传导能力，在宽范围的温度和氧压下均可传导氧离子，同时其价格比较低。

此外，本发明人已经发现，具有钙钛矿结构（在操作温度下）的混合金属氧化物具有极好的氧离子传导能力。术语“钙钛矿”涉及到一类材料，即具有以钙钛矿石 $CaTiO_3$ 的结构为基础结构的材料。在其理想的形式中，钙钛矿结构具有立方晶格，其中在晶胞拐角处具有金属离子，在晶胞中心具有一个金属离子，而在晶胞立方形的边的中点处具有氧离子。这种结构被称作 ABO_3 型结构，其中，A 和 B 代表金属离子。

通常，钙钛矿结构需要使 A 和 B 离子化合价的和等于 6，并且含有两种金属离子的 ABO_3 结构的离子的半径之间的关系可用下式表示：

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (I)$$

式中 r_A 、 r_B 和 r_O 分别是 A 离子、B 离子和氧离子的半径，而 t 是“容许系数”，它的取值范围约为 0.7 - 1.0。通常，具有钙钛矿结构的化合物的 A 离子和 B 离子的半径在下述范围内：A 离子的半径在约 1.0 至约 1.4 埃之间，而 B 离子的半径在约 0.45 至约 0.75 埃之间。本发明人发现因为有上式的限定，对于一个给定的 B 离子当钙钛矿结构的混合金属氧化物含有的 A 离子的半径接近于 A 离子半径的下限时，通常将增加氧离子传导能力。但是，由于对于具有给定的 B 离子的钙钛矿，随着 A 离子半径接近于所希望半径的下限时，在操作温度下钙钛矿结构将具有较大的不稳定性，这将限制趋向于增加的氧离子传导能力。

可将多种金属和金属氧化物用于形成可用于本发明的钙钛矿。通常，可以使用能满足钙钛矿要求的金属的任何组合形式。这样的金属的典型实例是镧系元素，I a 和 II a 族的金属、过渡金属 Al、Ga、Ge、等等。优选金属的实例包括 La、Co、Sr、Ca、Fe、Cu、Ni、Mn、Cr、Y、Ba、Ti、Ce、Al、Sm、Pr、Nd、V、Gd、Ru、Pb、Na、W、Sc、Hf、Zr 其氧化物和其混合物。Bi 和 / 或 Ce 在优选实施方案中一般是不需要的，但如果想要的话，它们也可以存在。在一实施方案中，有少于 13（摩尔）% 的 Bi 和 / 或 Ce 存在。

优选的用于本发明 ABO_3 型材料的 A 金属的实例包括：镧系元素（La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、和 Lu）、钇和碱土金属，特别是 Mg、Ca、Sr、和 Ba。

优选的用于本发明 ABO_3 型材料的 B 金属的包括：过渡金属的

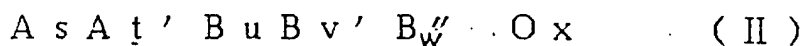
第一行，即 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn。在这些金属中，特别优选的是 Co、Mn、Fe 和 Cr。

钙钛矿结构容许在其 A 和 B 位置的各种多阳离子的取代，使得各种更加复杂的含有 A 金属和 B 金属混合物的钙钛矿化合物能用于本发明。含有除氧之外的多于两种金属的钙钛矿材料是优选的材料。

可以通过使用金属混合物作为 A 离子来提高氧离子的传导能力，所述 A 离子在使用膜的工艺中的操作温度下具有这样一种不相同的稳定的氧化态，即当一些 A 离子在 +3 氧化态是稳定时，另一些在 +2 氧化态是稳定的。尽管本发明人并不希望受到任何特定的理论的约束但可确信：在较高稳定氧化态金属离子中的较低稳定氧化态的金属离子的存在将在离子晶格中产生氧离子空穴，这将便于氧离子通过钙钛矿材料转移。

本发明人也发现，存在在钙钛矿离子晶格 B 位置的铬和/或钛可增加钙钛矿结构在电催化过程条件下的稳定性，并且如以下将进一步描述的那样，借助于铬它们保持增加电子传导能力。

优选的具有钙钛矿结构的混合金属氧化物可以通过下式表示：



式中，A 代表第一种 A 离子、A' 代表第二种 A 离子、B 代表第一种 B 离子，B' 代表第二种 B 离子，B'' 代表第三种 B 离子，而 s、t、u、v、w、和 x 均代表其数量，使得：

s / t 约等于 0.01 - 100，最好约等于 0.1 ~ 20；

u 约等于 0.01 ~ 1 最好约等于 0.5 ~ 1；

v 约等于 0.01 ~ 1 最好约等于 0.05 ~ 0.5；

w 约等于 0 ~ 1 最好约等于 0.01 ~ 0.5；

x 是能满足式 (II) 中其他元素化合价所需的数量；并且

$$0.9 < (s + t) / (u + v + w) < 1.1 \text{ 最好是}$$

$$0.99 < (s + t) / (u + v + w) < 1.01。$$

在一个实施方案中，A 代表一种镧元素或钇或其混合物，A' 代表一种碱土金属，或其混合物；B 代表 Fe；B' 代表 Cr 或 Ti，或其混合物；和 / 或 B'' 代表 Mn、Co、V、Ni、或 Cu，或其混合物，其中，u 和可选择的 w 要大于零。在一优选实施方案中，A 代表 La 或 Y，或其混合物；A' 代表 Ca 或 Sr，或其混合物；B 代表 Fe；B' 代表 Cr；和 / 或 B'' 代表 Mn 或 Co，或其混合物。也可以存在其他微量元素，例如作为杂质而存在的其他元素。

具有钙钛矿结构的、可作为本发明的固态的传导氧离子的电解质的混合的金属氧化物的实例包括：镧-锶辉钴矿、镧-锶铁氧体、镧-锶-铁铬铁矿、镧-锶-铁-铬辉钴矿、镧-锶-铁-铬水锰矿、镧-锶水锰矿、镧-钙辉钴矿，镧-钙-铁铬铁矿、镧-钙-铁-铬辉钴矿、镧-钙-铁-铬水锰矿、镧-钙水锰矿，钇-锶铁氧体、钇-锶辉钴矿、钇-锶-铁铬铁矿、钇-锶-铁-铬辉钴矿、钇-锶-铁-铬水锰矿、钇-锶水锰矿、锶-钴铁氧体、锶-铁辉钴矿、钆-锶辉钴矿等等，及其混合物。具体的实例是 $La_a Sr_b Co O_x$ 、 $La_a Sr_b Fe O_x$ 、 $La_a Ca_b Co O_x$ 、 $Sr Co_a Fe_b O_x$ 、 $Gd_a Sr_b Co O_x$ 、等等，其中 a、b 和 x 是数量，a 和 b 之和等于 1，而 x 则由与上式 (II) 同样的方法确定。由 a : b 表示的相应金属之间的摩尔比取值范围较大。典型的掺杂比 a : b 是 4 : 1、3 : 1、1 : 4、1 : 3、等等。

膜的传导电子的材料或相可以是任何在反应条件下显示出足够的电子传导能力的材料。典型的传导电子的相由在反应温度下显示出适

度的电子传导能力的一种或多种金属或金属氧化物构成。合适的金属包括：银、金、铂、铯、钨、钼、镍、钴、铜、等等，其中优选的是钼和铂。合适的金属氧化物的实例包括：铋的氧化物、锡-铟的氧化物的混合物、锆-铟的氧化物的混合物、铈-铟的氧化物的混合物，铈-钽的氧化物的混合物，钙钛矿结构的传导电子的混合金属氧化物、等等。其中，优先选用金属掺杂的金属氧化物，例如，锆掺杂的铟的氧化物、锡掺杂的铟的氧化物、铈掺杂的铟的氧化物，铈掺杂的钽的氧化物的混合物。优先选用的传导电子的钙钛矿结构的混合金属氧化物包括与上述适于作为传导氧离子组分的钙钛矿有关的传导电子的钙钛矿。在金属掺杂的金属氧化物中，最优先选用锆掺杂的铟的氧化物和混合金属氧化物。

在许多 ABO_3 型混合金属氧化物化合物中其真实结构是一种假对称变体的连续体，所述假对称变体是由少量离子取代完整的对称简单立方结构衍生而成的。在某些情况下，这种取代导致晶胞的轻度变形，因此对称被转换为正方的或正交的、并且另一方面这种变形将不再使相邻晶胞完全相同，这将使得真实的晶胞包括不只一种较小的晶胞。许多这些氧化物的铁电特性是由于上述的偏离于理想结构而产生的。

具有钙钛矿结构的混合金属氧化物当其 A 离子用一种二价金属阳离子例如 Ba、Ca、或 Sr 部分取代或“掺杂”时，通常将增加其电子传导能力。趋于增大的电子传导能力通常伴随着在操作温度下增大的不稳定性。部分分解为不同结构的钙钛矿所具有的电子传导能力实际上与初始的钙钛矿结构所具有的电子传导能力是不同的。

如上所述，本发明人已经发现，在钙钛矿离子晶格 B 位置存在有

铬和/或钛可以增加钙钛矿结构的稳定性，同时铬存在的另一好处是：甚至铬是以+4氧化态存在时也可增加电子传导能力。

尽管发明人并不愿受某些金属离子存在为什么能增加电子传导能力这个特定的理论的约束，但本发明人已经发现，不需要高的氧化还原电位即能从一个氧化态变为另一个氧化态的金属离子的存在通常能增加电子传导能力。除铬以外的实例包括：铁、钴、和锰。

混合金属氧化物材料的具体实例包括：镧-铈水锰矿、镧-铈辉钴矿、镧-铈-铁铬铁矿、镧-铈-铁-铬辉钴矿、镧-铈-铁-铬水锰矿、镧-钙-铁铬铁矿、镧-钙-铁-铬辉钴矿、镧-钙-铁-铬水锰矿、镧-镁-铬铁矿、镧-铬铁氧体、镧辉钴矿、钇-铈-铁铬铁矿、钇-铈-铁-铬辉钴矿、钇-铈-铁-铬水锰矿、钇-钡赤铜矿（例如： $YBa_2Cu_3O_x$ ，其中X由上述式（II）中相同的方法确定）、等等，和其混合物。

下述出版物中描述了有用的 ABO_3 型化合物和其制备方法，道氏化学公司（Dow Chemical Company）的下述PCT申请，即其申请号为89085506，公开日为1989年3月9日，公开号为WO89/01922的申请；米勒和罗伊著的“主要三元结构系列”1974年版第175-201页（Muller and Roy "The Major Ternary Structural Families", PP.175-201(1974)）；M. E. 林恩和A. M. 格拉思著的“铁电体的原理和使用及其所涉及的材料”牛津大学1977年版第280-92页，以及附录F的第620-32页（笔划较粗而字体略长的印刷品）（Lines, M.E. and Glass, A.M., "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials", pp280-92 and Appendix F. pp620-32(Clarendon Press),

Oxford (1977)) ; 剑桥大学出版社出版的剑桥大学 (1 9 6 4) 第二期第 1 6 7 - 7 1 页 R . D 埃文斯的“结晶化学入门” (Evans R.D. "An Introduction to Crystal Chemistry", Cambridge Univ, Press, Cambridge, 2nd ed.(1964), pp 167-71.) 这些参考资料的每一种涉及到钙钛矿的公开部分均被引用在本发明中, 以作为本发明公开的一部分。

这些多相多组分膜以体积计可以含有从约 1 至约 7 5 份的传导电子的材料和以体积计从约 2 5 至约 9 9 份的传导氧离子的材料。在优选的实施方案中, 元素 B i 、 C e 和 T i 可能个别地和共同地被排斥在外。

可以通过使至少一种传导电子的材料与至少一种传导氧离子的材料的结合, 并使所结合的材料成形以形成一种密实的、气密的、多相的固体膜的方法来制备该多相多组分膜。具体地说, 可通过包括下述步骤的方法制备固体膜:

(A) 制备一种含有至少一种传导电子的材料和至少一种传导氧离子的材料的紧密混合物。

(B) 使该混合物成形至所须要的形状, 和

(C) 将成形后的混合物加热至少约 5 0 0 °C, 以形成一种密实的固体膜。

也可以通过包括下述步骤的方法使用至少一种金属氧化物, 传导电子的金属和至少一种传导氧离子的材料来制备固体膜。

(A) 制备一种含有至少一种金属氧化物, 传导电子的金属和至少一种传导氧离子的材料的紧密混合物,

(B) 在还原气氛中在升温条件下加热该混合物, 将金属氧化物

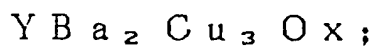
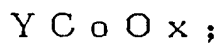
还原为金属，

(C) 将还原后的混合物加工成须要的形状，和

(D) 将成形后的混合物加热至至少约 500 °C，以形成一种密实的固体膜。

(2) 单相混合金属氧化物

作为对如上所述的多相多组分膜或多相材料的一种替代、用于本发明电化学反应器的固体多组分膜可以由一种不透气的“单相”混合金属氧化物构成，该混合金属氧化物具有钙钛矿结构并且具有传导电子和传导氧离子的特性。许多上述的钙钛矿型材料适用于本发明这一方面。有效的钙钛矿材料的具体实例是下述材料，但本发明并不限于这些材料：



其中 X 用与上式 (II) 同样的方法确定，以及等等其他材料。

由式 $A_s A t' B u B v' B w'' O_x$ (式 II) 代表的上述混合金属氧化物，由于它们具有在电催化条件下的稳定性和传导电子和氧离子的优点，因此它们适于作为本发明单相混合金属氧化物膜。

上述式 (I) 中的优选实施方案也能用于本发明这一方面。

钙钛矿与外加的导电金属或金属氧化物的混合物也适用于制备可用于本发明的多组分膜。外加的导电金属或金属氧化物可以是与钙钛矿中的元素相同或不同的元素。已经发现外加的导电金属或金属氧化

物，通过给钙钛矿加热和提供外加的导电金属将形成一个与钙钛矿材料分离的单独的相，因此将形成电子通过该膜的传导通道。在一优选的实施例中，多组分膜由钙钛矿和过量的导电金属或金属氧化物的混合物组成，其中所述钙钛矿例如是镧辉钴矿，镧-锶辉钴矿，而过量的导电金属或金属氧化物例如是在含钴钙钛矿中过量的钴金属。

在另一实施方案中，多组分膜由两种或多种钙钛矿的混合物构成，每一钙钛矿均具有传导电子的能力和传导氧离子的能力这一优点，并且它也可包括上述外加的导电金属或金属氧化物。

各种粉末制备方法可用来制备具有传导电子和传导氧离子特性（例如以上所讨论的钙钛矿）的固体膜。合适的方法包括：（a）由氧化物制备，（b）硝酸盐和/或乙酸盐的热分解，和（c）柠檬酸制备方法。

（a）由氧化物的方法制备

作为一个实例，该固体膜可通过包括下述步骤的方法由氧化物制备而成：

（A）制备含有上述A和B金属的钙钛矿粉末，

（B）将该混合物加工成所需要的形状，和

（C）将所成形的混合物加热足以形成一种具有传导电子和传导氧离子特性的密实的固体膜的温度。该步骤典型的温度至少约500℃，通常至少约1000℃。

（b）用硝酸盐和/或乙酸盐的热分解法制备

通过硝酸盐和/或乙酸盐的热分解法制备混合金属氧化物的方法包括如下步骤：

（A）将具有所需要元素的硝酸和/或乙酸盐溶解在如水那样的

极性溶剂中，

(B) 加热在步骤(A)中得到的溶液，以除去极性溶剂，直到得到一种固体粉末，

(C) 将干固体粉末加热至足以使硝酸盐和/或乙酸盐分解的温度，

(D) 将该混合物加工成须要的形状，和

(E) 将所成形的混合物加热至足以形成一种具有传导电子和传导氧离子特性的密实的固体膜的温度。通常，步骤(C)和(E)的温度至少约为500℃，步骤(C)典型地在至少约900℃温度下完成，而步骤(E)典型地在至少约1000℃温度下完成。

(C) 采用柠檬酸制备方法的制备

按以柠檬酸制备方法的制备包括如下步骤：

(A) 将具有须要元素的硝酸盐和/或乙酸盐混合在如水那样的极性溶剂中，此时，溶液中便具有柠檬酸，

(B) 升温加热该混合物，形成一种固体粉末，

(C) 将该混合物加工成须要的形状，

(D) 将所成形的混合物加热至足以形成一种具有传导电子和传导氧离子特性的密实的固体膜的温度。该步骤典型的温度仍然是至少约500℃，通常是至少约1000℃。

在以上制备多组分膜的方法中，通常在最后的加热步骤之前向混合物中加入一种粘合剂，以帮助金属和/或金属氧化物颗粒的粘合，从而形成所须要的形状。优选具有如下特性的材料作为粘合剂，即、该材料在将成形后的混合物加热至至少500℃温度的最后步骤中不会影响密实的固体膜的结构并且能够易于分散在所述混合物中。这样

的粘合剂例如可以是分散或溶解在一种适宜的溶剂中的石蜡或链烷烃。粘合剂的一种具体实例是聚乙二醇 20 M™ (Supelco)，将它溶解在足够量的氯仿中，以便将一定量的粘合剂石蜡分散在传导电子和传导氧离子的颗粒上。

在反应条件下，在包括钙钛矿结构的混合金属氧化物的反应器电池中，钙钛矿结构可以出现变形和/或另一结构。

元件

以上涉及的元件最好包括：

(A-1) 一种固体电解质，它具有一第一表面和一第二表面，第一表面覆盖有能将氧还原为氧离子的金属、金属氧化物或其混合物，第二表面覆盖有能使氧离子与耗氧离子气体反应的金属、金属氧化物或其混合物，所具有的两覆盖层在工作温度下是稳定和传导电子的，并且被联于一个传导电子的外部回路。

(A-2) 一种固体多组分膜，它具有一第一表面和一第二表面，并且由传导电子的相和一传导氧离子的相紧密的不透气的多相混合物构成。

下面将进一步详细叙述元件(A-1)

固体电解质 A-1 能够是任何在工作条件特别是在高于 300℃ 温度下是稳定的和能够转移氧离子的材料。固体电解质最好从那些上述的与本发明多组分膜有关的传导氧离子的材料中选择。固态电解质是一种基本无孔和不透气的固体。

优选的固体电解质是 Y_2O_3 (三氧化二钇) 和 CaO (氧化钙) 稳定的 ZrO_2 (氧化锆) 材料，并且电解质具有钙钛矿结构。这些固体电解质的特点是：它们具有高的离子传导能力、在温度和氧压变

化较大时，它们具有氧离子传导能力，而且它们的价格比较低。

在阴极侧的导电覆盖层可以是任何具有下述特性的材料，即通过在阴极表面供给电子能够将氧还原为氧离子并且在工作条件下是稳定的材料。用于制备阴极的金属和金属氧化物的实例包括：银、铂、镍、金、铋、钨、铜、钴、铬、铁、铈-钛、镧-锰的混合物，铟-锡的氧化物的混合物，锆-铟的氧化物的混合物，用于制备上述钙钛矿、传导电子的钙钛矿的任何两种金属或金属氧化物的组合物、和所说金属、金属氧化物以及用于制备钙钛矿的组合物的混合物。

在阳极侧的导电覆盖层可以是任何一种具有下述特性的导电材料，即能够使氧离子与耗氧气体反应并且在工作条件下也是稳定的材料。用于形成阳极覆盖层的金属和金属氧化物的实例包括上述的用于制备阴极的材料，而且尤其包括银、金、镍、铋、锰、钒、铂、铈、钨、钨、铜、锌、钴、铬、和铁金属和金属氧化物，所说金属和金属氧化物的任何混合物、和其他混合物，例如，银-铋的氧化物的混合物、锡-铟的氧化物的混合物，锆-铟的氧化物的混合物，铈-镧的氧化物的混合物，等等，和其混合物。其中，优先选用银、金及银和金的混合物。

每一导电覆盖层可以以极薄的薄膜和/或以多孔的导电覆盖层的形式存在。优先选用多孔的导电覆盖层。多孔导电覆盖层具有增加膜或覆盖的电解质与要处理的气体之间的接触面积的优点，从而增加电催化速率。通过在外部回路上施加一个电压，来增加电子在与含氧气体接触的导电表面方向上的流速，能加速电化学反应速率。当导电覆盖层包括一种催化剂时，电化学过程的速率甚至能增加的更快。

该元件可以进一步包括一种多孔基层（1）。多孔基层（1）对

于反应气体或产物气体来说是多孔的，并且可以起到具有导电覆盖层的固体电解质（A-1）和/或固体多组分膜（A-2）的载体的作用。它可以是任何能够完成要达到的目的并且在反应条件下不影响反应过程的材料。下列大量氧化物中的任何一种都可作为这种材料来使用，这些氧化物包括以上提及的作为氧离子传导材料的三氧化二钇稳定的氧化锆，掺杂二氧化铈、氧化钍为基的材料，或掺杂的铋的氧化物、以及各种其他的金属氧化物。实例包括： CaO -稳定的 ZrO_2 ； Y_2O_3 -稳定的 ZrO_2 ； Sc_2O_3 -稳定的 ZrO_2 ； Y_2O_3 -稳定的 Bi_2O_3 ； Y_2O_3 -稳定的 CeO_2 ； CaO -稳定的 CeO_2 ； ThO_2 ； Y_2O_3 -稳定的 ThO_2 ；通过添加任何一种镧系元素氧化物或 CaO 进行稳定的 ThO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、或 HfO_2 ； Al_2O_3 等等。

具有导电覆盖层的固体电解质（A-1）和多组分膜（A-2）能通过任何技术使其覆盖于一载体基层上，例如汽相沉积在多孔基层上，浸渍多孔基层，共浸渍多孔载体层，或通常用于制备陶瓷制品的任何其他技术。另外，也可以使用胶带式浇铸、滑泥式浇铸淤浆混合物、或其他技术制备上述元件。另一种技术是热处理成型有覆盖层的固体电解质或膜的初级产品，形成一种稳定结构，或直至它是气密时为止，并且将所形成有覆盖层的固体电解质或膜加在一个载体结构上，并进一步使其热处理，以便得到最终的有载体的、有覆盖层的固体电解质或膜。也可以使用其它技术，只要载体基层使得含氧气体和耗氧气体接触本发明的有覆盖层的电解质或膜就可以。

下面将参照图2和3进一步说明本发明，图2和3说明了本发明电化学反应器的一个实施方案。图2是本发明电化学反应器的顶视图，

它不同于图 1 所示的电化学反应器，而图 3 是图 2 所示反应器侧视剖面图。在图 2 和 3 中电化学反应器包括一个壳体 2 0，在壳体中装有一个圆环形的固体圆筒状反应器电池或芯体 2 1，它由一种固体多组分膜构成。如可看到的图 2 和 3 所示结构，反应器含有一个内通道 2 2 和一外通道 2 3，内通道 2 2 在芯体 2 1 的内部并与芯体 2 1 等长度，外通道 2 3 位于芯体 2 1 的外表面的壳体 2 0 内表面之间。

实际上，使用如图 2 和 3 那样的设备，例如通过使一种耗氧气体通过内通道 2 2 并使一种含氧气体通过外通道 2 3 即可实现本发明方法。与双向导体芯体 2 1 外表面接触的含氧气体被转化为氧离子，氧离子通过固体芯体 2 1 移至芯体 2 1 的内表面。在芯体 2 1 内表面上，氧离子和与内表面接触的耗氧气体反应。在反应过程中，每一氧离子失去两个电子，它们从芯体 2 1 的内表面移至芯体 2 1 的外表面。

当然可以以相反的形式实现该方法，即，使一种含氧气体通过内通道 2 2，而使一种耗氧气体通过外通道 2 3。从而氧离子穿过固体芯体 2 1 移至芯体 2 1 的外表面，而电子移至内表面。

在典型地用于制备合成气的方法中，一种或多种轻质烃是在内通道 2 2 中，并且如果元件包括用于固体芯体 2 1 的多孔载体，该多孔载体通常是位于膜的外表面上。然而要根据本发明的具体应用来确定耗氧气体和含氧气体的使用的区域和多孔载体（如果有的话）的位置，确定最佳安排是本领域普通技术人员应具备的能力，不经试验就可作出决定。

元件的钙钛矿和多相膜相对于还原气体和其他反应气体具有不同的稳定性。因为本发明方法将使膜表面暴露在上述反应组分中，因此须要把在使用时对要接触的气体有稳定性的金属、金属氧化物、或钙

钛矿配入多组分膜的表面或覆盖多组分膜，以保护多组分膜的表面。本发明人已经发现，使钙钛矿或多相多组分膜的最后的层中含有如铜系元素和铬那样的元素，是一种有助于保持暴露于反应气体例如一种还原气或一种含有硫或氮的氧化物的腐蚀性气体中的表面的稳定性的方法。

在一实施方案中，该元件由一种在其一侧或两侧覆盖有导电金属、金属氧化物、或其混合物（2）的多组分膜构成。每一导电覆盖层都以薄的薄膜的形成存在，和/或以上述的与包括（A-1）的元件有关的多孔覆盖层的形式存在。

当上述元件包括一个覆盖有能够将氧还原为氧离子的导电金属、金属氧化物或其混合物层的第一表面，和一个也覆盖有导电金属、金属氧化物或其混合物层的第二表面时，所述第一和第二表面的覆盖层可以通过如（A-1）的外部回路相联，以便于从第二导电表面向第一表面转移电子。导电覆盖层可以包括一种催化剂，同时外部回路上可施加一电压，用于如（A-1）那样更快地增加电化学反应速率。

图8示意性地表示了一个本发明的元件，其中，由多组分膜或固体电解质构成的芯体41在一表面42上覆盖有益于将氧还原为氧离子的材料层43。该层形成了电池的阴极测。在芯体41的第二表面44是另一层覆盖材料45。这一层是阳极。这两层可以通过金属导线46和47由外部回路使其任意相互联接。当芯体不是包括导电材料时，必须有外部回路。在回路中可包括一电流表48。在回路中也可以包括一蓄电池，用于在两导电复盖层电极之间提供电压。

参照图9和10进一步说明本发明。图9是本发明电化学反应器的顶视图，而图10是该反应器的侧视图。在图9和10中，电化

反应器包括一个壳体 50，在壳体 50 中装有一个圆环形固体圆筒形电化学电池，该电池包括一个芯体 51，而芯体 51 则包括一个多组分膜或固态电解质。芯体 51 的内表面覆盖一层导电金属或金属氧化物 52 作为阳极。芯体外表面则覆盖一层导电金属材料 53 作为阴极。可选择性地将导线 56 联到内复盖层 52 上，将另一导线 57 联到外复盖层 53 上，并且两导线通过电流计 58 相互联接起来，形成一外部回路。可以与电流计串联一个蓄电池。从图 9 和 10 所示的结构可以看到，反应器含有通过反应器电池中心的内部空间 54 和在外层 53 或反应器电池的阳极与壳体 50 之间的外部空间 55。

元件也可不依赖于以上所述而包括一种催化剂（3）。催化剂可以以下形式存在：作为一种遍布于元件表面的薄膜、分散或混合在固体多组分膜的表面（例如，通过使固体膜表面掺杂）中，或分散或混合在导电覆盖层中。这种催化剂例如可以是一种在元件阴极侧上的硫还原催化剂，或是以下将进一步描述的在阳极侧上的脱氢或氧化偶合催化剂。

多孔基层（1）、导电覆盖层（2）和/或催化剂（3）可作为分开的材料使用或起到多孔基层（1）作用；导电覆盖层（2）和/或催化剂（3）可以结合在一种或两种材料中。

用于本发明方法的电化学电池可以有选择地含有一种在该元件附近的催化剂。例如当电化学电池用于净化气体时，本发明人发现，催化剂的存在易于硫和氮的氧化物在电化学电池的第一导电表面（即阴极）上的还原和/或易于硫化碳在该表面上的分解。当电化学电池是用于将饱和烃转变为不饱和烃时，在元件第二表面附近的催化剂将增加其转化速率和选择性，这是相对于没有脱氢催化剂存在而言的。当该

方法用于由一种芳族化合物和一种第二含氢化合物制备取代的芳族化合物时，本发明人发现，脱氢催化剂或氧化偶合催化剂那样的催化剂的存在可增加对于所须要的芳族化合物取代的选择性。

催化剂可以以不连续的颗粒或纤维的形式填充在电池膜的表面附近。

在图6和7所示实施方案中，电化学电池包括一个固体芯体33，该芯体包括具有第一表面32的固体多组分膜、该第一表面能将氧还原为氧离子。芯体33具有第二表面34，它能使氧离子与第二通道36中的耗氧气体反应。靠近第二表面34的是第二通道36，通道36中含有催化剂35。

实际上，采用类似于图2和3所示设备的使用方法，利用如图6和7所示设备即可实现本发明方法，例如生产不饱和烃或生产取代的芳族化合物。通过以下方式可使催化剂35能够靠近第一表面32而不是第二表面34：将催化剂35装在靠近第一表面32的第一通道中；或以相反方式设置第一表面32和第二表面34，使得32是第二表面，而34则是第一表面。这后两种布置如可用于从含氧气体中萃取氧的方法中。

在图11所示电化学反应器的实施方案中，电化学电池包括一个固体的芯体61，而芯体61则包括覆盖有材料62的固体多组分膜或固体电解质，材料62用于形成一个能将氧还原为氧离子的第一导电表面63。通道71靠近第一表面63。第一导电表面63构成了电池的阴极。固体芯体61用材料64覆盖形成第二导电表面65，表面65能使氧离子与耗氧气体反应。催化剂69填充在靠近第二表面65的第二通道70中。第二导电表面65构成阳极。反应器可具

有用于形成外部回路的任意的金属导线 6 6 和 6 7。外部回路中可包括电流计 6 8。

将参照图 1 2 和 1 3 进一步说明本发明。在图 1 2 和 1 3 中，反应器包括壳体 8 0，在壳体内装有一个圆环状固体电化学电池，该电池包括芯体 8 1，而芯体 8 1 包括多组分膜或固体电解质。固体芯体 8 1 一个表面覆盖一层导电金属，金属氧化物，或其混合物，以形成第一导电表面 8 2。固体芯体 8 1 的另一表面用一种导电材料覆盖，以形成第二导电表面 8 3。将任意的金属导线 8 7 联到第一表面 8 2 上，将任意的第一根金属导线 8 8 联到第二表面 8 3 上，同时两导线可通过任意的电流计 8 9 互相联在一起，以形成外部回路。一个蓄电池可与电流计串联联接。从图 1 2 和 1 3 所示结构可看出电池含有一个靠近第一表面 8 2 的第一通道 8 6。一个第二通道 8 4 位于第二表面 8 3 和壳体 8 0 之间，通道 8 4 中有催化剂 8 5。

能用于本发明方法的特定的催化剂将在对下述方法的描述中详细描述。

以下将描述电化学方法的优选实施方案。

(1) 生成合成气

使用本发明电化学反应器，氧化反应气体以生成合成气的电化学反应过程在从约 1 0 0 0 °C 至约 1 4 0 0 °C 温度下完成。在一实施方案中，该过程在 1 0 0 0 °C 至 1 3 0 0 °C 温度范围内完成。电解质电池能被加热至所须要的温度，并且在反应期间可以通过外部加热和/或反应放热保持这个温度。

含氧气体通过第一区域并与朝向第一区域一侧的固体膜接触，含氧气体可以是空气、纯氧气、或其它的含有 1 % 游离氧的气体。在另

一实施方案中，含氧气体含有以其它形式存在的氧，例如 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 、 SO_3 、水蒸汽、 CO_2 等等。含氧气体最好含有至少 1% 的游离氧（即：分子氧），含氧气体是空气则更好。

按照本发明方法处理的用于制备合成气的原料气可以包括：轻质烃，例如甲烷、天然气、乙烷、或其它轻质烃的混合物。天然气可以是井口天然气或加工天然气。加工天然气的组成随着最后的使用者的需要而变化。一种典型的加工天然气组成含有以重量计约 70% 的甲烷、以重量计约 10% 的乙烷、10% 至 15% 的 CO_2 ，其余部分由少量的丙烷、丁烷和氮气组成。

轻质烃原料气能与任何惰性稀释剂和包括水蒸汽的任何不影响所须要的反应的其它气体相混合，惰性稀释剂例如包括氮气、氦气、氖气、氩气、氪气、氙气，氮气和蒸汽是优选的稀释剂。

采用本发明方法在朝向第二区的固体膜的表面处生产的合成气，基本上是无氮的，但有氢气和一氧化碳的混合物，并且可以含有一些乙炔或乙烯或两者都有，合成气可以仅含有少量的二氧化碳。可以使用费一托（Fischer-Tropsch）法将合成气转变为液体，也可以使用工业方法将其转变为甲醇。

（2）生产不饱和烃

可用本发明方法处理的含饱和烃气体可以包括完全或部分饱和的烃，该烃是易于脱氢的，在以饱和或是以不饱和形式存在时，在操作温度下它最好是稳定的。可以由本发明处理的饱和烃的实例包括：含有 1 至约 6 个碳原子的脂族烃；含有 5 或 6 个碳原子的环脂族烃；具有 2 至约 6 个碳原子的脂族烃取代基的芳族化合物；具有 2 至约 6 个碳原子的脂族烃取代基的环脂族烃；一种饱和或部分饱和的杂环化合

物，它含有5-或6-节的杂环，其中每种杂原子是氮、氧或硫；一种杂环化合物，它含有5-或6-节的不饱和杂环，其中每种杂原子是氮、氧或硫，它具有2至约6个碳原子的脂族烃取代基和其混合物。优选的饱和烃是含有2至约6个碳原子的脂族烃，和具有非稠合或稠合六节芳环和至少一个具有2至约6个碳原子的脂族烃取代基的芳族化合物。特别适于由本发明方法处理的饱和烃是乙烷、含乙烷的原料气、丙烷、含丙烷的原料气、苯乙烷或含苯乙烷的原料气。

含乙烷的原料气可以是天然气，甲烷热解出气，氧化偶合出气，或任何其他含有至少1%乙烷的气体。天然气可以是井口天然气或加工天然气。加工天然气的组成随最后使用者的需要而变化。典型的加工天然气组成含有以重量计约70%的甲烷、以重量计约10%的乙烷、10%至15%的 CO_2 ，剩余部分由少量的丙烷、丁烷和氮气组成。

在本发明的另一实施方案中，乙烷与其它饱和脂族烃混合，例如丙烷、丁烷、异丁烷和/或戊烷。饱和烃原料气能与任何惰性稀释剂和包括水蒸汽在内的任何不同影响烃的氧化脱氢的其它气体相混合，惰性稀释剂例如包括氮气、氦气、氟气、氩气、氖气、氙气。水蒸汽、氮气和甲烷是特别的稀释剂，并且优先选用水蒸汽和甲烷。

通常本发明方法在升温至少约300℃、最好升温至少约500℃温度下进行，然而，实施该方法所用的温度通常不高于约1100℃。在一优选实施方案中，例如当饱和烃气体是乙烷时，反应是在约600℃至约1000℃温度下并且最好是在约700℃至约950℃温度下进行的。

本发明的方法通常在约0.1至约100个大气压并且最好约

0.5 至约 10 个大气压的压力下进行。特别优选的压力是 1 个大气压。

本发明的一个方面是将甲烷，天然气，或其它轻质烃氧化为不饱和和烃的电化学方法，该方法使用本发明电化学反应器在从约 300 °C 直至（但不包括）1000 °C 温度下进行的。在一个实施方案中，该方法是在约 550 °C 至约 950 °C、最好是在 750 °C 至 950 °C 温度范围内进行的。电解质电池可被加热至所希望的温度，并且在反应期间通过外部加热和/或利用反应放热保持该温度。

按照本发明的方法所处理的原料气可以包括轻质烃例如甲烷、天然气、乙烷、或其他轻质烃混合物。一种含甲烷的原料气例如可以是甲烷、天然气或任何含至少 50% 甲烷的其它气体。天然气可以是井口天然气或加工天然气。加工天然气的组成随着最后使用者的需要而变化。一种典型的天然气组成含有以重量计约 70% 的甲烷、以重量计约 10% 的乙烷、10% 至 15% 的 CO_2 ，而剩余部分由少量的丙烷、丁烷及氮气组成。

轻质烃原料气可与任何惰性稀释剂相混合，例如氮气、氦气、氩气、氙气、氪气、氙气；或与并不影响所须要反应的任何其它气体相混合，其中包括水蒸汽。氮气和水蒸汽是优选的稀释剂。

用本发明的方法在朝向第二区域的固体膜表面处生产的不饱和烃，是例如乙烯、乙炔、丙烯、丁烯、异丁烯、和其混合物。

含氧气体通过第一区域并与朝向第一区域一侧的固体膜接触，含氧气体可以是空气、纯氧气、或任何其它至少含有 1% 游离氧的气体。在另一实施方案中，含氧气体含有其它形式存在的氧，例如 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 、 SO_3 、水蒸汽、 CO_2 等等。该含氧气体最

好含有至少约 1 % 的游离氧（即：分子氧），含氧气体是空气则更好。

在本发明方法的一个优选实施方案中，含饱和烃的气体通过时与靠近元件第二表面（阳极）的脱氢催化剂接触，以便增加不饱和烃的产量和改善选择性。在一实施方案中，该方法以高转化速率和选择性以及低焦化速率将乙烷连续脱氢生成乙烯或乙炔。另一优选的方法以高的转化速率和选择性使苯乙烷转化为苯乙烯。如果须要的话，该方法也被用于发电。

本发明的方法由一个电池来实施，该电池具有一个元件，该元件具有一第一表面、一第二表面、一个传导电子的通路和一个传导氧离子的通路，所述第一表面能够将氧还原为氧离子，而第二表面则能使氧离子与一种耗氧气体反应。在靠近第二表面的用于含不饱和烃气体的通道中有一种脱氢催化剂。

再看图 1 1、一种含氧气体或气体混合物通过通道 7 1 并且与第一导电表面 6 3（阴极）接触，同时一种含饱和烃化合物的气体通过通道 7 0 并且与第二表面 6 5（阳极）和脱氢催化剂 6 9 接触。随着含氧气体接触第一表面 6 3，氧被还原为氧离子，氧离子穿过芯体 6 1 转移至阳极侧。在阳极（第二表面 6 5）处，饱和烃接触脱氢催化剂生成氢气和饱和烃，同时氧离子选择性地与氢气反应生成水，放出电子。这些电子可以借助于外部回路通过金属导线 6 6 和 6 7 返回阴极侧。以这种方式，该反应器除去将饱和烃转化为不饱和烃外还能产生电流。

也可以以类似于使用图 1 1 所示设备的方法利用如图 1 2 和 1 3 所示那样的电化学反应器电池实施本发明这一方法。

在另一实施方案中，图 1 2 和 1 3 的第一导电表面 8 2 和第二导

的氧化脱氢催化剂是那些促进单烯烃脱氢的催化剂，例如，铋、钴、锡、钛和碲的钼酸盐或钨酸盐；沉积在氧化铝上的磷酸；铋、铁、锶、镍、铬、和钙的磷酸盐；钨；钒；钨；铋的磷钼酸盐和磷钨酸盐；钼和钒的混合氧化物；钼、钒和铌的混合氧化物；铟和锡的混合氧化物；钛；锡和砷与硒和碲的混合氧化物；铁与铝和铬的混合氧化物；铁和铬在有碳酸钾情况下的混合氧化物；铁、钴、镁、锰、金、和铂的碱式卤化物；等等其他。有用的脱氢催化剂的具体实例是壳牌 (shell) 105 催化剂，它包括约 90% 的氧化铁、4% 的三氧化二铬和 6% 的碳酸钾；钙镍磷酸盐催化剂，其组成为 $\text{Ca}_3\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ ，并与约 2% 的三氧化二铬相混合；和联合碳化物公司的埃思诺工艺催化剂 (Union Carbide's Ethoxene process catalyst)，它是以钼、钒、和铌为基的氧化物。

用于制备和使用这些催化剂的方法在本领域内是公知的。描述这些催化剂参考资料的实例包括“国际化学工程第 9 卷第 1 号第 1 - 23 页 (1969 年) 由 V. K 斯基彻克发表的“烃类的氧化脱氢” (V. K Skarchenko, "Oxidative Dehydrogenation of Hydrocarbons," INTERNATIONAL CHEMICAL ENGINEERING, VOL.9, NO.1, pp1-23(1969)); C.N. 萨特菲尔德的“多相催化的实际应用”第 199 - 279 页 (麦格劳-希尔, 1980) (C. N. Satterfield, Heterogenous Catalysis in Practice, pp199-279) (McGraw-Hill Inc, 1980); US 4,315,864、4,350,835、4,410,752, 4,524,236 和 4,524,236; 以及杂志“催化”52 期第 116-132 页 (1978) 桑斯特斯等人著的“乙烷氧化脱氢时所用的含有钼和钒的混合氧化物催化剂” (Thorsteinson et al, "Oxidative Dehydrogenation of

Ethane over Catalysts Containing Mixed Oxides of Molybdenum, and Vanadium," J, Catalysis 52, pp116-132(1978)); 上述资料全部被引用在本发明中。

氧化脱氢型催化剂最好是在直接用在电化学电池元件的阳极表面上; 因为到达该表面上的氧可作为氧化剂以实现氧化脱氢。

在另一解决方案中, 氧化脱氢型催化剂不是直接用于电化学电池元件的阳极表面, 而是以载体催化剂或无载体催化剂形式分布在第二通道中, 并且除氧之外的一种氧化剂例如碘随反应物一起被引入第二通道, 以提供氧化脱氢所需的条件。

脱氢催化剂最好是有益于促进热力脱氢的载体或无载体催化剂。这些催化剂包括: 铈、钒、钨或铂金属、其金属氧化物, 和其混合物。在这些催化剂中间, 最优选的是铂, 因为它除去起到脱氢催化剂的作用外, 铂也起到降低碳质沉积形成物的作用。碳质沉积形成物的降低被认为是由于氢被吸附于铂上, 并沿催化剂的表面扩散, 在该表面上的氢化焦炭的产物母体易于从该表面解析。但是本发明人并不希望受到该理论的约束, 因为适用于铂的这一特定理论对于实现本发明来讲是不严密的。

催化剂最好载在一种载体介质上。这种载体介质可以是任何不影响本发明方法的材料。载体介质的实例包括: 石英棉、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛, 和氧化锆, 优先选用石英棉。石英棉容易填充, 并可降低在电池通道中装填石英棉时用的力对电池造成损害的可能性。

由于催化剂的存在脱氢反应的速度是比较快速的, 约 0.1 至约 100 秒的接触时间足以完成向不饱和烃所须要的转化。通常约 1 至 20 秒的接触时间是足够的, 并优先选用该接触时间。

在本发明一实施方案中，通过在阳极和阴极间施加电压来促进饱和烃向不饱和烃的转化。在电极间通常施加直至约4伏的电压，最好施加约0.1至约2伏的电压。通过使用蓄电池施加须要的电压，将蓄电池安装在图12和13中的由26、27和28形成的外部回路中。

在另一优选的实施方案中，在阳极进行的反应速率能通过以下方法使其增加，即降低在第一表面和第二表面之间的氧离子所必须移动的距离。换句话说，通过使用相对于元件的表面积具有较薄横截面的元件可以改进电池的性能。

(3) 生产取代的芳族化合物

本发明方法能由任一按照上述(A)的包括该元件和第一及第二通道的电化学反应实施。这些类型的电化学反应也被称为电解质电池、发电电池、或燃料电池。电化学反应的一个重要特性是它能够从与一种含氧气体接触下的元件的第一表面向与一种耗氧气体按接触的元件的第二表面转移氧离子，而转移的电子从第二表面返回至第一表面。这些功能通过不只一种类型的电化学反应完成。优选的实施方案包括那些具有如下构成的电化学反应：一种传导氧离子的固态电解质，在其两侧覆盖有金属、金属氧化物或其混合物层（“外部回路电池”）；和那些具有如下构成的电化学反应：一种固体的多组分膜，在膜中具有传导电子通道（“内短路电池”）。以上详细描述了本发明的这两种类型的电化学反应。

当元件的固体电解质上有一导电覆盖层作为阴极时，优先选用银、铂、以及银和铂的混合物作为导电覆盖层金属和金属氧化物。

在一实施方案中，阳极除去含有上述已确定的导电金属外，也含

有碱和/或碱土金属，或金属氧化物，例如：锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡、和相应的氧化物。将锂和镁一起使用是特别有益的。覆盖层中的碱和/或碱土金属的量的取值范围较大，例如以重量计从约1%至约50%，并且以重量计最好是在从约5%至约20%之间。上述混合物的阳极的实例包括：Cu/Li/Mg、Ag/Li/Mg、Ag/Sm/Li/Mg、和Ag/Bi/Li/Mg。

导电材料中的碱和/或碱土金属或金属氧化物可以在导电材料覆盖在固态电解质的表面上之前或之后使其分布在该材料中。也可以用其它材料掺杂、涂覆、或其它方式处理阳极，以影响其稳定性，结构、和/或表面与饱和烃相互作用的反应性。

有益于本发明的导电覆盖层的特定实例，以及制备上述覆盖层的方法如下所述：

Ag：用银墨（Engelhard A3148）涂覆一个管。

Ag/Li/Mg：用银墨（A3148）、氧化镁（MgO）和碳酸锂（ Li_2CO_3 ）在水中的悬浮液（14.6%重量的锂）顺序地涂覆一个管。

Pt：用铂墨Engelhard(#6926)涂覆一个管。

Pt/Bi：用氧化铋（ Bi_2O_3 ）在水中的悬浮液涂覆以上制备的铂阳极。

在一实施方案中，导电材料具有含银金属组合物。在一优选的实施方案中，该材料具有含银金属组合物，该组合物也含有铋和任选的碱和/或碱土金属或金属氧化物。在另一优选实施方案中，第二表面是一种由含铂金属组合物构成的导电覆盖层。

在本发明一实施方案中，通过在阳极和阴极之间施加一个电压，

能够促进一种芳族化合物向被取代的芳族化合物的转化，所说的取代是指用混合物中的第二化合物所进行的取代。在电极间通常能施加直至约4伏的电压。通过使用蓄电池可以施加须要的电压，该蓄电池在图11中安装于由66、67和68形成的外部回路中。

但是，本发明人也已经发现，选择相对于电解质暴露的表面积而在第一和第二表面之间具有较薄厚度（即：单位面积具有小的体积）的固态电解质，来降低通过单位面积电解质的平均的氧离子必须移动的距离，也能够实现高的转化速率。这种转化速率增长效果不需要附加一个外部直流电源，这使得它成为经济地提高转化速率的一个优选的解决方案。

使用于本发明方法的电化学电池可以任选地在第二通道中含有一种催化剂。本发明人已经发现，使用本发明方法在第二通道中存在的催化剂有易于获得须要的产品的选择性和转化速率。这种催化剂能够以遍布电化学电池的元件的第二表面的薄的薄膜形式存在，或以装填在所述第二通道中的不连续颗粒或纤维的形式存在。该催化剂即可用于外部回路电池、也可用于内短路电池。

可以使用类似于上述的生产不饱和烃的方法实施此连续方法，只是使用一种含氢化合物和第二含氢化合物的混合物代替该工艺的饱和烃化合物，并且催化剂不但可以是一种氧化偶合催化剂，而且可以是下面将进一步说明的脱氢催化剂。

在本发明一优选实施方案中，在第二通道中的催化剂是一种脱氢催化剂或一种氧化偶合催化剂，并且耗氧气体混合物最好包括一种饱和烃。本发明人已经发现，在这样的催化剂存在时，通常可以增加用饱和烃取代芳族化合物的选择性。

在第二通道中的脱氢或氧化偶合催化剂也能增加用不饱和烃取代芳族化合物的选择性，甚至当反应混合物仅含有饱和烃作为第二种含氢化合物时也是如此。使苯和乙烷的混合物转化的方法在有脱氢或氧化偶合催化剂存在时例如能够提高生成苯乙烯，而不是生成苯乙烷或联二苯的选择性。

脱氢催化剂包括那些能用于上述的生产不饱和烃化合物的方法中的催化剂材料。

当在反应区域有在反应条件下分解并形成卤或硫的二氧化物的含卤或硫的添加剂时，将优先选用某些脱氢催化剂。这样的催化剂的实例包括：铁、钴、镍、锰、钒、钼、铋、锡、镉、和铜的氧化物；磷酸镁，等等；及其混合物，例如在美国专利US 3 2 0 7 8 0 7，3 2 0 7 8 0 8，3 2 0 7 8 0 9，3 2 0 7 8 1 0，3 2 0 7 8 1 1，3 2 1 0 4 3 6和3 2 1 1 8 0 0号；英国专利第9 8 8 6 1 9号；法国专利第1 3 9 7，2 8 4号；荷兰第6 5，0 0 0 2 4号专利申请；和比利时专利第6 5 8，3 6 8号中描述了含卤添加剂物系；并且在比利时专利第6 1 7，8 9 2号；英国专利号第9 9 8，7 8 4号和9 8 4，9 0 1号；和法国专利第1 4 0 7 8 3 0号中描述了含硫添加剂物系；上述每一文献均完全被引用在本发明中。

可以用于本发明的氧化偶合催化剂包括那些用于使反应混合物中的烃之间进行氧化偶合的材料。用于甲烷的偶合以形成乙烷和乙烯的氧化偶合催化剂可被使用，以便使用甲烷作为耗氧合体的第二含氢化合物，并且也用氧化偶合催化剂使含氢芳族化合物和第二含氢化合物进行反应。氧化偶合催化剂的实例包括下列金属的氧化物：铅、铋、锡、锑、碲、镉、镓、锗、铟、锌、钙、和稀土金属，例如钐、钆、

钷、铈、铉、铊、铋、镉、铊、铋、镉、镉、和铋。各种掺杂的镁的氧化物也是有用的氧化偶合催化剂。碱金属掺杂的镁的氧化物例如钠-、钾-或铯-掺杂的镁的氧化物是有效的氧化偶合催化剂。

这些催化剂最好是载体催化剂。载体材料是任何不影响本发明方法的材料。载体材料的实例包括：石英棉、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛和氧化锆，优先选用石英棉。石英棉容易装填，并可降低在电池通道中装填石英棉时所用的力对电池造成损害的可能性。

本发明的方法通常是在至少约 300 °C 温度下进行，并且最好是在至少约 500 °C 温度下进行。温度最好不高于约 1100 °C，不高于约 950 °C 更好。任何一个本领域普通技术人员，通过检测不同温度下的转化速率，以便得到最佳转化速率温度，可以容易地确定一个特定电化学电池/原料气组合物系统的最佳温度。操作温度的上限通常恰好低于相当数量的所须要的产物或反应物分解成不须要的生成物或副产品的温度。

通过第一表面并与第一表面或阴极接触的含氧气体可以是空气、纯氧或至少含有 1% 氧的任何其它气体。在另一个实施方案中，含氧的气体不含分子氧，而是含有其它形式的氧，例如， N_2O ， CO_2 ， SO_2 ， NO_2 ， NO 等。氧化气体最好是一种含氧分子的气体，例如空气。

含氢的芳族化合物可以是任何含芳环的化合物，它具有氢作为取代基，包括取代的或未取代的单环或多环芳族化合物。芳族单环或多环可以含一个或多个杂原子或是含杂原子团作为取代基或作为环节，只要芳族化合物具有明显的芳烃特性就可以。典型的杂原子包括氮、氧和硫。

含氢的芳族化合物通常选自在电化学电池的操作温度下有比较好的稳定性（即耐分解）的气体芳族化合物。此种芳族化合物的实例包括噻吩，噻唑，吡唑，苯，甲苯，乙苯，二甲苯，酚，苯甲醇，苯甲醛，乙酰苯，吡啶，苯甲酸，联苯，茚，吲哚，苯并噻吩，苯并噻唑，萘，喹啉；噌啉，葱，葱醌，菲，苊，咔唑等。其中，具有6节芳环的单环芳族化合物是优选的，而苯是最可取的，因为它在操作温度下具有稳定性并且比较经济。

第二含氢的化合物可以选自能与被引入电化学电池的第二通道的芳族化合物氧化耦合的大量的含氢化合物。这些化合物包括饱和的或不饱和的、取代的或未取代的烃的化合物，例如，取代的或未取代的，饱和的或未饱和的脂族烃和含氢的无机化合物，例如，甲烷，取代的甲烷、氰化氢，氨，卤化氢，如氯化氢和碘化氢等，以及它们的混合物。取代的甲烷包括用卤素取代的甲烷、甲醇、甲胺，氰酸甲酯，异氰酸甲酯等。根据本发明的精神的范围，一个普通技术人员能容易地确定更多的适合取代芳族化合物的含氢化合物。

从第二含氢化合物转变的取代基是至少一个氢原子的第二化合物。上述实例中的烃基、氰基、氨基、卤基作为用本发明的方法生产的被取代的芳族化合物的取代基的实例。

如果从第二化合物与芳族化合物耦合处移走一个以上的氢原子，则进一步的可能性就存在，例如出现未饱和的第二化合物，以至于如果第二化合物是烃它可能在于先什么也不存在的地方形成双链。如果，例如进入电化学电池的第二通道的混合物是苯和乙烷，就发生这种情况。这时不仅生成乙苯而且生成苯乙烯（即乙烯基苯）。众所周知，苯乙烯是聚苯乙烯和许多具有以苯乙烯作为它的一个链节的共聚物

的工业化生产的原材料。

优选的第二含氢化合物是取代的或未取代的甲烷和取代的或未取代的、支链或直链、饱和或未饱和的脂族烃，特别是那些具有从2至大约5的碳原子脂族烃，例如，甲烷、异丁烯酸甲酯、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯、戊烷、2-甲基丁烷等，其中，特别优选的脂族烃是具有从2至4个碳原子的脂族烃，例如，乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷、异丁烷、1-丁烯，1,4-丁二烯等，因为它们具有比较稳定，和多少地比许多其它的烃容易脱氢。

实施本发明的方法，通常是在大约从0.1至大约100大气压的压力下，更为可取是在大约0.5至10大气压之间，最可取的压力为大约1.0大气压。

通过电池的反应混合物的流量可以按新要求的变化，只要是反应混合物能充分地、与阳极接触，生产出所须要的取代的芳族化合物就可以。所采用的接触时间可以是0.1至大约100秒，而接触时间从1至20秒通常被认为是充分的。

(4) 从含氧的气体中萃取氧

利用本发明的电化学电池，可以实施根据本发明的从含氧气体中萃取氧的电化学方法。实施该方法，温度一般是在大约300℃至大约1400℃的范围内。在一个实施例中，实施该方法的温度是在大约从500℃至大约1400℃的范围内。在另一个实施例中，实施该方法的温度是在大约700℃到大约1100℃的范围内。优选的实施例中，实施该方法的温度至少为大约400℃。并且较为可取的是不高于大约1000℃，而甚至更为可取的是不高于大约900℃。电化学电池可以加热到所须要的温度，并在反应过程中，可以利用热

烟道气，外部加热和/或利用反应放出的热量来保持这个温度。

按照本发明的方法处理的含氧气体，可以是含有游离氧和/或含有其它型式的氧的任何气体。例如 N_2O ， NO ， NO_2 ， SO_2 ， SO_3 ，气态 H_2O （即水蒸汽）， CO_2 ，或含氧气体的混合物，例如烟道气等。

反应气体是任何能与氧或氧离子起反应的气体，该气体包括气相的、并且在反应条件下能与氧或氧离子起反应的一种或多种烃，例如，饱和和未饱和的低级脂族烃，如甲烷、天然气、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、丙炔、丁烷、丁烯、丁炔、异丁烷、异丁烯等，饱和的和未饱和的低级环烃，例如，环丙烷、环丁烷、环丁烯等，芳族烃，例如，苯，萘等以及它们的混合物；天然气；氢；一氧化碳；硫化氢；甲醇；氨等及它们的混合物。选择在本发明的反应条件下能与氧或氧离子起反应的一种或多种气体，属于本技术领域的技术人员的工作范围。

用于本方法的优选的反应气体或气体混合物是那些单位体积是价廉的、工业生产的副产品和/或是在与氧或氧离子反应时能生成有用的产品的气体。一种特别优选的作为反应气体的气体是天然气。

在本发明的方法的一个实施例中，至少将一电化学电池放入烟道气或废气的通道中，以便净化、提纯或回收烟道气或废气排出物，采用该方法电化学电池把燃料气区与具有烟道气或废气的区域隔开。

通过第一表面并与第一表面即阴极接触的含氧化硫和/或氧化氮的气体，可包括 SO_2 ， SO_3 ， NO_2 ， NO ， N_2O 等，其量低到大约0.001摩尔%直至100摩尔%。较好是，在被处理的气流中硫和/或氮的量在从大约0.005至大约5摩尔%的范围内是

优选的，而在从大约 0.1 至大约 1 摩尔% 的范围内是最好的，因为通常的烟道气流和废气流所含的氧化硫和 / 或氮是在这个属于最好控制范围内。

在实践中，含有一种或多种氧化硫和 / 或氮的气体混合物，在与元件的第一表面（阴极）接触的情况下通过，而还原气是在与元件的第二表面（阳极）接触的情况下通过。随着含有污染物的气体与第一表面接触，氧被还原为氧离子，它通过元件转移到阳极侧。在阳极侧（第二表面），氧离子与还原气反应并释放电子。电子返回到阴极侧。

在一个实施例中，用一种设备实施本发明的方法，例如图 9 和图 10 所示的，还原气通过内部空间 54，而含有硫 / 或氮的氧化物气流通通过外部空间 55。硫和氮的氧化物与外边的传导覆盖层 53 接触被还原，释放出氧离子，它通过芯子 51 转移到内传导涂覆盖层 52。在内传导覆盖层 52 的表面，氧离子与同内传导覆盖层 52 相接触的还原气反应，反应中氧离子失去两个电子，该电子从内传导覆盖层 52 通过芯子 51 转移到外表面覆盖层 53 面。并且可以选择性地通过用导线 56 和 57 以及电表 / 电池形成环路。

在另一个实施例中，阴极和阳极被颠倒过来。即内传导覆盖层 52 是阴极，而外传导覆盖层 53 是阳极。在该实施例中，燃料气是通过外部空间 55，而含有硫和 / 或氮的氧化物气体通过内部即中央空间 54。此外，该实施例的方法与上面所述的实施例一样。

在本发明的最后两个实施例中，通过在阳极和阴极之间施加电压以提高气体净化的速度。通常，在电极间可施加直到大约 4 伏的电压。通过使用安装在图 10 所示的由 56、57 和 58 形成的外部环路中的蓄电池，可以施加所须要的电压值。

然而，本发明人也已发现，通过选择在第一表面和第二表面之间的相对电解质暴露的表面积具有一小的厚度的固体膜或电解质，（即每单位面积的小的电解质容积），来减少一般氧离子必须通过每单位面积的电解质的距离，也可提高气体净化的速度。薄层高密度的氧化钇稳定的氧化锆管由于其壁厚为1毫米，具有此种提高了的效果，可以俄亥俄州Solon的锆产品（Zircoa Products, Solon, Ohio）中获得该管。这种效果的提高不需要外加直流电源，这使得它成为经济地实施该方法的手段。

用于制备本发明的电催化电池的固体电解质所用的薄的气密耐熔的氧化物层的一种方法是“气相沉积”方法，例如，电化学气相沉积方法，该方法已由Westinghouse电气公司的A. O. Isenberg在电化学协会会刊第77卷第6号第572-583页（1977年）Westinghouse Electric Corporation in A.O. Isenberg, PROCEEDINGS OF THE ELECTRO-CHEMICAL SOCIETY, Vol. 77, No. 6, pp. 572-583 (1977))上发表，该内容也包括在本发明之中。

可以作为导体的金属，金属氧化物或其混合物存在阴极上的金属和金属氧化物中通常优先选用银、铂和金。

除了含硫的氧化物和/或氮的氧化物外，待净化的气流还可能含有其它成分，例如，氮气、氧气、氫、氨、二氧化碳、水蒸汽、一氧化碳、未燃烧的燃料等。含氧气体例如氧气和二氧化碳，可能消耗一些被用于转化硫的和/或氮的氧化物燃料气。然而，本发明人已经发现，如果使用此种气体，本发明是特别经济的，因为所用的辅加的燃料气比电解过程所用的电要便宜得多。例如，有关资料已公开在美国US. 4 6 5 9 4 4 8中，名称为“在大部分区域中燃料气与电力的

千瓦小时的主要消耗比较”

用于本发明的方法的电化学电池，可选择地含有催化剂，它邻近或覆盖在第一传导表面上。本发明人已经发现，催化剂的存在有助于在电化学电池的第一导电表面（即阴极）上还原硫和氮的氧化物和/或分解硫化物。催化剂可以作为薄膜覆盖在电化学电池的固体电解质的第一传导表面上，分散或混合在第一传导层（也就是掺杂电子传导层）中，或是以分散的粒子或纤维的形式充填在电池的第一传导表面（阴极）附近。

实际上，类似于利用图9和图10的电化学电池的方法，采用图12和13所示的电化学电池，可实施本发明的方法。

在第一通道中使用的优选的催化剂包括镧的氧化物，铕（Eu）掺杂的镧的氧化物，镧、铈和钴混合物的氧化物，锌和铁混合物的氧化物，钼的氧化物和钨的氧化物。用于还原硫的氧化物的催化剂的具体实例包括 La_2O_3 ， $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CO}_3$ （一种钙钛矿）， ZnFe_2O_4 ， ZnMoO_4 ， FeWO_4 等。在实施本发明方法的过程中，这些催化剂可保持或不保持这里所述的分子式和/或结构，因为硫原子具有高的朝向催化剂实例中的某些元素并与其化合的活性。例如，如果与氧化硫接触，镧的氧化物倾向于形成镧的硫氧化物而钙钛矿，例如前面提到的镧-铈-钴-钙钛矿，常常失去它们的钙钛矿结构。

制造和使用这些催化剂的方法是公知的技术。描述这些催化剂的文献的实例包括Baglio的“镧的硫氧化物”作为 SO_2 氧化CO和COS的催化剂”《工业工程化学生产研究设计》（1982）第21卷第38-41页和Hibbert等人的“燃料气脱硫：在硫化的

La_{1-x}Sr_xCoO₃ 上用一氧化碳催化分解二氧化硫”《催化剂应用》(1988)第二部第41卷第289-299页(Baglio, "Lanthanum Oxysulfide as a Catalyst for the Oxidation of Co and COS and COS by SO₂," Ind. Eng. Chem Prod. Res. Dez. (1982) Vol. 21, pp38-41 and Hibbert et al "Flue Gas Desulfurization: Catalytic Removal of Sulfur Dioxide by Carbon Monoxide on Sulphided La_{1-x}Sr_xCoO₃ Part II, Applied Catalysis(1988) vol. 41 pp289-299), 上述所公开的有关内容完全包括在本发明中。

通常, 实施本发明的方法温度至少为大约300℃, 而优选的温度至少为大约400℃, 实施本方法的温度优选是不超过大约1000℃, 最好是不超过大约900℃。对于一个具体的电化学电池原料气体成分的系统最佳温度可以容易地获得, 即由本技术领域的普通技术人员通过测试在不同温度下的转化速率, 以测得最佳转化速率的温度。操作温度的上限通常恰好低于会使电化学电池的元件分解成为不须要的材料温度。

可将烟道气或废气中通常具有的热量例如氢气燃烧所产生的热部分地或全部地用于加热电化学电池, 或用外部电源加热电化学电池。在电化学过程中, 如果需要避免过热, 可以使用各种温度控制方法, 包括将较低温度的气体或气体混合物喷入反应气体区和/或含有烟道气或废气区的冷却方法, 对流冷却, 液体冷却等, 并且可以用公知技术的各种设备来完成。此种设备可以视为在本发明的范围之内。

通常, 实施本发明的方法的压力是在从大约0.1到大约100个大气压之间, 优先选用的压力是在大约0.5到大约10个大气压之间, 最好是大约1.0个大气压。

通过电池的含有硫的和/或氮的氧化物气体流量可以按需要变化，只要是气体能与阴极充分接触使硫和氮的氧化物获得所须要的还原就可以。虽然接触时间从1至20秒通常是充分的，但是可采用的接触时间为从0.1至大约100秒。

还原气体的流量也可以按照需要变化，只要是还原气体能与阳极充分的接触，使硫和氮的氧化物获得所希望的还原就可以。

在以下实施例中是在实验室反应器中处理耗氧气体，该反应器与图1所示的反应器相似。

制备多组分膜的实施例

用于实施例A-1至A-14的多组分膜的制备如下：

实施例A

通过制造一隔膜来制备用于下面的实施例A-1和A-2的双向传导膜。该隔膜含有金属钯作为电子传导相，并用氧化钇稳定的氧化锆（下示为“YSZ”）作为离子传导相。首先配成各占50%的氧化钯和氧化钇[8摩尔%]稳定的氧化锆的粉末混合物。然后在氢和氮混合气中，在400℃下加热粉末，时间为15分钟，以使氧化钯还原为金属钯。将溶解在氯仿中的0.4克聚乙二醇20M™（从Supelco买到）加入到4克上述混合物中，接着在85℃下干燥所生成的混合物。用60,000磅/吋²的压力将生成的Pd/氧化钇稳定的氧化锆/聚乙二醇20M™粉末加压成隔膜。然后将隔膜在空气中，在1500℃下烧结30分钟。其结果是获得致密和不透气的隔膜。隔膜的直径为1英寸，厚度为0.03英寸（0.76mm）。

实施例B

通过制造一隔膜来制备用于下面的实施例A-3的双向传导膜，

该隔膜含有金属铂作为电子传导相，并含有 Y S Z 作为离子传导相。用 3 毫升的 α -萘品烯稀释 9.52 克的 Engelhard 铂墨 (Engelhard 公司产品 Cat. No 6926)，然后在稀释的墨中混入 2 克氧化钇 (8 摩尔%) 稳定的氧化锆。在一炉子中在 100 °C 下蒸发混合物使之干燥并烧去萘品烯。然后粉碎干燥的混合物，并将 8.49 克干燥、粉碎的粉末加入到溶解于 20 毫升氯仿中的 0.94 克的聚乙二醇 20 M™ 中，蒸发去掉氯仿，留下的粉末在一炉子中在 85 °C 下干燥大约 30 分钟，接着将粉末进行轻微地研磨，并用 120 目筛过筛。然后用 60,000 磅/吋² 压力将 5 克过筛的 Pt / 氧化钇稳定的氧化锆 / 聚乙二醇 20 M™ 粉末加压至成直径为 $1\frac{3}{8}$ 英寸 (3.5 cm)

的隔膜，然后以 1 - 1 / 2 °C / 分速度将隔膜加热到 1650 °C，在空气中在 1650 °C 下烧结 2 小时，并且以 4 °C / 分的速度冷却，得到的是致密的和不透气的隔膜。

实施例 C

通过制造一隔膜来制备用于下面的实施例 A - 4 的双向传导膜，该隔膜含有铟、铬和镁的氧化物的混合物作为电子传导相，含有 YSZ 作为离子传导相，首先配成 0.25 克 MgO，5.52 克 CrO₃ 和 10.00 克 La₂O₃ 的粉末混合物。然后，在 100 °C 下干燥该粉末，并重新磨碎。然后将 5 克所得到的 La (Cr, Mg) 粉末加入到含有 0.5 克 B₂O₃ 的热的含水溶液中，并将溶液烘干，接着磨碎成非常细的粉末。然后使 4.5 毫升的 B - Mg La Cr 粉末与 4.5 毫升氧化钇 (8 摩尔%) 稳定的氧化锆混合，接着与 10

(重量)%溶于氯仿的聚乙二醇 20 M™ 混合。然后,干燥所得到的混合物并重新磨碎成粉末状混合物。用 60,000 磅/吋² 压力将 4 克粉末状混合物加压成隔膜。以 1 °C - 2 °C/分的速度将隔膜加热至 1400 °C, 在空气中在 1400 °C 下烧结 45 分钟, 然后以 3.9 °C/分的速率冷却, 得到的是致密和不透气的隔膜。

实施例 D

通过制造一隔膜来制备用于下面的实施例 A - 5 的双向传导膜, 按照上述实施例 C, 该隔膜含有 BMgLaCrO_x 作为电子传导相, 并含有 YSZ 作为离子传导相, 烧结后的隔膜, 在其一侧(阳极侧)用锆、钇和锆浸渍。把每毫升水中含有 0.218 克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.212 克 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0115 克 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 0.1 CC 含水溶液灌注到隔膜的一个表面来浸渍 $\text{BMgLaCrO}_x/\text{YSZ}$ 隔膜。然后在空气中将该隔膜干燥并加热到 1100 °C。

实施例 E

通过制造一隔膜来制备用于下面的实施例 A - 6 和 B - 3 的双向传导膜, 该隔膜含有涂布锆掺杂的铟的氧化物作为电子传导相, 并含有 YSZ 作为离子传导相。将 31.22 克 In_2O_3 粉末、4.26 克 Pr_6O_{11} 粉末和 29.70 克氧化钇(8 摩尔%)稳定的氧化锆粉末的混合物, 100 毫升蒸馏水, 4 滴 Darvan C (一种分散剂, 可从美国康涅狄格州的 Norwalk 的 R.T. Vanderbilt 和其公司买到) (R.T. Vanderbilt and Company, Inc., of Norwalk, Connecticut) 和氧化锆的研磨介质在球磨机内研磨 17 小时。然后将所得到的混合物在 200 °C 下干燥, 并与 10 (重量)%溶于氯仿的聚乙二醇 20M 混合, 将该混合物在 100 °C 下再干燥以除去氯仿。然后重新磨碎该混合物, 并且用

60,000磅/吋²压力将4.0克的该混合物加压成隔膜。接着以0.5℃-1.0℃/分的速度将隔膜加热到1550℃,并在空气中在1550℃下烧结3小时,并以1℃/分的速度冷却。所得到的隔膜是致密和不透气的隔膜,其直径为3.12cm。

按照上面实施例E制备的双向传导膜的表面的放大500倍的电子显微照相背散射照片如图4所示。与膜的两相相应的两个区在照片上清楚可见。较平坦、光滑的区域包括氧化物离子传导相主要是氧化钇稳定的氧化锆,正如用X-光吸附图所证实的那样。在显微照片的中心的稀少、小颗粒带,从靠近顶部延伸到底部是电子传导相,主要包括氧化钨。

实施例E的相同膜的第二电子显微照片在横截面处放大5000倍的是如图5所示。小的、白粒子是电子传导的含钨相,而灰色区是离子传导相;主要是氧化钇稳定的氧化锆。极暗的区域是由于在制备试样的过程中在横截面的表面形成的小孔隙所造成的。

以下实施例说明如何制造包括钙钛矿结构的混合金属氧化物的膜;实施例F和G说明用氧化物制备上述膜的方法。

实施例F

以分子式为 $La_{0.2}Sr_{0.8}CoO_x$ 的 ABO_3 型材料为基础制备一个固体膜。将7.5克 La_2O_3 、18.47克 Co_3O_4 和19.08克 SrO 的粉末将混合物在乙醇中用氧化锆作为研磨介质、研磨大约24小时。所得浆状体在90℃下蒸发直到干燥,然后捣碎成干粉末。将该粉末与溶于氯仿的10重量%的聚乙二醇20M™混合。所得到的混合物在室温下干燥,并重粉碎为粉末状混合物,并用80目筛过筛。用60000磅/吋²压力将4克粉末状混合物压

成所须要的形状。然后将成型的混合物慢慢地加热到大约 600 °C 以烧去聚乙二醇粘合剂，再以大约 0.6 °C/分的速度加热到 1200 °C，并在 1200 °C 下保温大约 5 小时，然后以大约 0.9 °C/分的速度冷却至大约 105 °C，得到致密和不透气的膜。

实施例 G

按照实施例 F 的方法制备膜，只是用相等的摩尔量总数的 CaO 代替 SrO 以形成具有分子式 $La_{0.2}Ca_{0.8}CoO_x$ 的组分。

下面的实施例 H - L 说明根据上述的硝酸盐和/或乙酸盐的热分解方法制备固体膜。

实施例 H

将大约 20.0 克的乙酸铜、大约 49.35 克的硝酸铈和大约 72.61 克乙酸钴溶解于水。将该溶液放在电热板中，在搅拌下蒸发至接近干燥。然后将浓缩的混合物在空气中在 450 °C 下加热 1 小时，所得到的粉末在丙酮中研磨，然后在空气中在 1150 °C 下煅烧 5 小时。然后将粉末在含有 3 滴 Darvan C™ 分散剂的丙酮中用氧化锆作研磨介质，研磨 20 小时。粉末悬浮体在 200 °C 下干燥，然后与 10 (重量) % 溶于氯仿的聚乙二醇 20 M™ 混合。然后将所有的混合物放在电热板，边搅拌边慢慢地干燥，接着在炉子中在 90 °C 下进行下一步干燥。用臼和研杵将所得到粉末体捣碎，并用 80 目筛过筛。用 60,000 磅/吋² 压力将 4 克粉末压成所须要的形状。然后，将成形的混合物慢慢地加热到 600 °C 以烧去聚乙二醇粘合剂，然后以大约 0.6 °C/分的速度加热至 1200 °C，并在 1200 °C 下大约保温 5 小时，然后进行冷却，所获得的分子式为 $La_2Sr_8CoO_x$ 的 ABO_3 型多组分膜是致密的和不透气的。

实施例 J

根据实施例 H 的方法制备一固体膜，只是在相等的摩尔总数的金属离子的条件下用乙酸铁代替乙酸钴。产品的分子式可以用 $La_{0.2}Sr_{0.8}FeO_x$ 表示。

实施例 K

根据实施例 H 的方法制备一个固体膜，只是用乙酸铁和乙酸铬代替乙酸钴，而铁和铬的摩尔比应为 4 : 1，并且铁和铬的总摩尔数等于钴的摩尔数。所得到的产品可以用分子式 $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.4}Cr_{0.2}O_x$ 表示。

实施例 L

根据实施例 H 的方法制备一个固体膜，只是在相等摩尔总数的金属离子的条件下用乙酸钆替乙酸镧。制得的产品可以用分子式 $Gd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_x$ 表示。

用上述的柠檬酸制备法制备固体膜的方法通过实施例 M 描述如下：

实施例 M

用硝酸盐或乙酸盐与柠檬酸溶液混合，可以制备分子式为 $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Cr_{0.1}Co_{0.1}O_x$ 的 ABO_3 型多组分膜。将大约 30.0 克硝酸镧、60.96 克硝酸锶，117.85 克硝酸铁，14.59 克硝酸铬，10.64 克硝酸钴和 138.71 克柠檬酸溶于水中。将所得到的溶液放入圆玻璃烧瓶中，在旋转着的蒸发器中和在真空及 80℃ 温度的条件下混合直到混合液变稠。将液体注入蒸发皿中，并放入真空炉中，在 110℃ 和部分真空下干燥 20 小时。捣碎粉末体，然后在空气中在 200℃ 煅烧 1 小时，然后在 900℃ 下煅烧 24 小时。将粉末放在塑料罐中，在含有 3 滴 Darvan C™ 分散剂的丙酮中

用氧化锆作研磨介质，研磨24小时。粉末状悬浮体在90℃下干燥，然后与5（重量）%溶于氯仿的聚乙二醇20M™混合，然后将全部混合物放在电热板中，一边搅拌边慢慢干燥，接着放入炉子中，在90℃下作进一步干燥，用臼和研杵捣碎所得到的粉末体，并用60目筛过筛。用37.500磅/吋²压力将4克粉末体压成所需要的形状。将成型的混合物慢慢地加热到600℃，以便烧去聚乙二醇粘合剂，然后以大致0.6℃/分的速度加热至1200℃，并在1200℃下保温大约5小时，然后进行冷却。最后得到致密和不透气的膜。

实施例N

仿照实施例M的方法，可制备分子式为 $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_x$ 的 ABO_3 型多组份膜，这可通过取代该膜的金属硝酸盐（或相应的乙酸盐）来实现，其取代的量要达到上述的 ABO_3 型分子式中的相应的摩尔量总数。

氧通量的效果

上述实施例A-N的各个双向传导隔膜被粘结在两个一英寸直径的YSZ或高铝红柱石管之间。上述组合件的一端装有衬石英的不锈钢或高铝红柱石进料管，以便送入耗氧气体，该组合件的另一端装有不锈钢，高铝红柱石或碳化硅进料管，以便送入含氧气体。在下述的每个实施例中，都将组合件放到能加热到1100℃的裂解炉中。通过具有混合金属氧化物在实施例A-7至A-14所测试的隔膜的氧流量的速率是这样确定的：将60毫升/分标准燃料混合气送入隔膜的燃料侧，将200毫升/分的空气送入隔膜的另一侧，用气体色谱仪分析隔膜的燃料侧的气体组分，即 CO_2 、CO和 N_2 的体积

百分比，用干冰/丙酮捕集器从隔膜的燃料侧的气体中捕集水，以便测量废气中水的体积百分比。下面公式概括了如何计算总氧流量和每单位表面积氧流量；

$$\text{总氧通量} = (\text{废气中的 } O_2 + \text{在废气中以水的形式存在的 } O_2) - (\text{进料中的 } O_2) - (\text{渗漏的 } O_2)$$

$$\text{废气中的 } O_2 = \text{流出量} \times ((\%CO_2) + 0.5 \times (\%CO)) / 100$$

$$\text{废气中的以水的形式存在的 } O_2$$

$$\begin{aligned} &= \text{所收集的 } H_2O \text{ 克} / \text{小时} \times (1 \text{ 摩尔 } H_2O / 18 \text{ 克 (g) } H_2O) \\ &\quad \times (1 \text{ 摩尔 } O_2 / 2 \text{ 摩尔 } H_2O) \\ &\quad \times (24 \text{ 200 毫升 } O_2 / \text{摩尔 } O_2) \times (1 \text{ 小时} / 60 \text{ 分钟}) \end{aligned}$$

$$\text{进料中的 } O_2 = \text{进料流量} \times (\text{进料中的 } \%CO_2) / 100$$

$$\text{废气中渗漏的 } O_2 = \text{排出的流量} \times (21\%O_2 / 79\%N_2) \times (\%N_2) / 100$$

(基于 % N₂)

$$O_2 \text{ 通量} / \text{每单位表面积} = O_2 \text{ 总通量} / \text{暴露于燃料混合物中膜的表面积}$$

除了另外特别指出，此处的各份百分比、比率的类似的表示都是标准温度和压力下的体积（标准温度和压力，25 °C 和 1 大气压）在此处如果温度和压力没有特别指出，其温度为室温（大约 25 °C）且压力大约 1 大气压。

实施例 A - 1

把具有实施例 A 的 Pd/YSZ 双向传导膜的反应器组合件加热到 1100 °C，以大约 60 毫升/分的流量将氮气送入到耗氧气体侧，而以 200 cc/分的流量将空气送入到双向传导膜的另一侧作为含氧气体。然后用含有 90 份氢和 10 份氩的气体代替氮气，在标准温度、压力下，以 61.0 毫升/分氢的流量送入。废气通过一个干冰

丙酮的低温捕集器 (-7.8°C) 搜集所生成的水, 然后气体通过一收集器, 以便对气体进行色谱分析。将氢-氩气体混合气送入反应器 3 小时, 并且在反应期间收集在 1.23 克水。

气体色谱分析表明, 没有氮, 没有空气渗入反应器, 并且所有氧都通过双向传导隔膜转移了。

暴露于氢气的隔膜的表面积是 2.2 cm^2 , 并且通过隔膜转移的氧的总量等于 550 mA/cm^2 的电流密度。

实施例 A - 2

以与上述的实施例 A - 1 的相同的方式实施本实施例中的反应过程, 只是用含 17 份甲烷和 83 份氮的混合气体来代替氢-氩混合气体。

排出气体的色谱分析表明, 可获得 94% 产量的一氧化碳, 它与氢按 1:2 摩尔比混合, 通过隔膜的转移的氧的总量等于 531 mA/cm^2 的电流密度。

上述结果表明没有用于电子流动的外部电路, 可获得接近定量的烃的混合物向合成气的转化。

实施例 A - 3

以与上述实施例 A - 1 相同的方式实施本实施例的反应过程, 只是用按照实施例 B 制备的 Pt/YSZ 膜来代替双向传导膜, 在标准温度, 压力条件下以 61.6 毫升/分的氢的流量送入氢-氩混合气, 用 2 小时 30 分钟的时间将氢-氩混合气送入反应器。反应器产生 0.38 克的水。

暴露于氢的隔膜表面积为 1.0 cm^2 , 通过隔膜的转移氧的总量等于电流密度 463 mA/cm^2 。

实施例 A - 4

以与上述的实施例 A - 1 相同的方式实施本实施例的反应过程，只是用按照实施例 C 制备的 $B M g L a C r O x / Y S Z$ 膜代替双向传导膜；用 1 个多小时的时间将氢-氩混合气体送入反应器。在反应期间收集水 0.107 克。

暴露于氢的隔膜表面积为 2.8 cm^2 ，通过隔膜转移的氧的总量等于电流密度 $114 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 。

实施例 A - 5

以与上述的实施例 A - 1 相同的方式实施本实施例的反应过程，只是 (a) 用按照实施例 D 制备的 $P r Y Z r - B M g L a C r O x / Y S Z$ 膜代替双向传导膜，这样可使用锆、钇和铈浸渍过的一侧与氢氩混合气接触；(b) 氢-氩混合气送入反应器的时间为 1 小时 30 分 (A 型) 和 2 小时 (B 型)；和 (C) 在 A 型和 B 型操作期间，收集的水分别为 0.16 克和 0.22 克。

暴露于氢的隔膜表面积为 2.8 cm^2 ，通过隔膜转移的氧的总量，对于 A 型来说等于 $114 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 的电流密度，对于 B 型来说等于 $117 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 的电流密度。

实施例 A - 6

以与上述的实施例 A - 1 相同的方式实施本实施例的反应过程，只是按照实施例 E 制备的 $P r I n O x / Y S Z$ 膜代替双向传导膜，用 2 小时将氢-氩混合气送入反应器，并且在反应期间收集水 0.90 克。

气体色谱法分析表明，没氮气、没有空气渗漏到反应器，并且所有氧都通过双向传导隔膜转移了。

暴露于氢的隔膜表面积为 2.2 cm^2 ，通过转移的氧的总量等于电流密度 $601 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 。

实施例 A - 7

将实施例 F 的钙钛矿隔膜放到炉子中的 330 不锈钢支承的培养皿上。使玻璃粉（# 1724）与水混合，制成糊膏。然后将薄层糊膏涂复到隔膜上，然后将氧化锆或高铝红柱石管放到隔膜上使湿糊膏形成密封。然后在炉子中加热管和隔膜。在 925°C 下玻璃粉熔化，在隔膜和管之间形成防渗漏的密封。然后将反应器加热到所要求的温度，将氮气送到隔膜的密封侧，（管侧）而空气送到另一侧。一旦隔膜达到所要求的温度，就用燃料气代替氮气以便测定氧的流量。测定的条件是在 1100°C 下，以 60 毫升/分的流量将燃料气送到隔膜的密封侧，而以 200 毫升/分的流量将空气送到隔膜的另一侧。试验隔膜用的标准燃料“混合”气的组成为 $57\% \text{H}_2$ ， $21.5\% \text{CO}_2$ ， $16.5\% \text{CH}_4$ ， $5.0\% \text{Ar}$ 。

实施例 A - 8 至 A - 14

以与上述的实施例 A - 7 相同的方式实施本实施例 A - 8 至 A - 14 的反应过程，只是用实施例 G - N 的固体膜分别代替实施例 A - 7 的固体膜。实施例 A - 8 至 A - 14 的反应条件与实施例 A - 7 相同。

以下表 I 概括了实施例 A - 7 至 A - 14 的氧流量数据。

表 I
氧流量数据

实施例No.	膜组份	表面积 (cm ²)	制备方法	O ₂ 流量 电流密度	
				CC/min	Xcm ² (mA/cm ²)
A-7	La _{0.2} Sr _{0.8} CoOx	0.6	A	19.5	5206
A-8	La _{0.2} Ca _{0.8} CoOx	0.6	A	21.0	5607
A-9	La _{0.2} Sr _{0.8} CoOx	0.5	B	30.7	8197
A-10	La _{0.2} Sr _{0.8} FeOx	0.6	B	19.8	5287
A-11	La _{0.2} Sr _{0.8} Fe _{0.8} Cr _{0.2} Ox	1.4	B	7.5	2002
A-12	Gd _{0.2} Sr _{0.8} CoOx	0.6	B	8.6	2296
A-13	La _{0.2} Sr _{0.8} Fe _{0.8} Cr _{0.1} CO _{0.1} Ox	1.2	C	15.3	4085
A-14	La _{0.2} Sr _{0.8} Fe _{0.8} Mn _{0.2} Ox	1.2	C	9.0	2403

— S A = 暴露于燃料的表面积

粉末制备方法

A = 用氧化物制备

B = 热分解硝酸盐或乙酸盐

C = 用柠檬酸制备

不饱和烃生产效果

在以下几个具体实施例中，按照本发明在实验室反应器里生产不饱和烃的方法处理饱和烃，所说的反应器由60cm长，（外径为10mm，内径为8mm）的8%氧化钇稳定的氧化锆管制成，该材料由锆石产品（Corning）获得。管的内壁涂复有用α-萘品烯稀释的银墨（Engelhard A3148）薄层，以作为可透过的阴极。管的外面从管的一端到大约管的中部这段区域涂成银墨条。管在空气中在765℃

下加热大约 15 分钟。

然后，用阳极材料涂复管的外表面，将银条轻微地覆盖着。

用被 5% 的 PtCl_2 水溶液浸渍过的石英棉作脱氢催化剂。泌出多余的溶液，将涂有 PtCl_2 的石英棉放入炉中，在 120°C 下干燥 2 小时，然后，在空气中，在 800°C 下煅烧大约 16 小时。

用钎焊将银丝固定于阴极端和阳极端，使用 SWAGELOK™ 管装配件聚四氟乙烯套圈，将一其外径为 14 mm 内径为 12 mm 长度为 40 cm 的石英管套装在氧化锆管的中央部分。石英管和氧化锆管之间的空隙用脱氢催化剂，即用 Pt 涂复的石英棉填充。SWAGELOK™ 管装配件也连接到氧化锆管的每一端，并从石英套管中伸出。将装配组合件放到能加热到 1100°C 的裂解炉中，而银线通过电流表彼此相连。

电极规定如下：使空气以 50 毫升/分的流量通过氧化锆管的内部，氮气以 20 毫升/分的流量通过氧化锆管和石英管之间的空间。将管子加热到 700°C ，大约经历 1.5 小时。达到大约 700°C 后用饱和烃代替氮气（20 毫升/分），并且开始实验。

下面的实验中，饱和烃是乙烷、反应器的温度保持在 700°C ，压力大约是 1 个大气压，并且在连续的运行中，在反应器中停留的时间保持恒定。大约间隔 20 分钟可以获得气体产品试样，并且用气体色谱法分析气体试样，可采用于分析精炼厂气体混合物的 Carle 系列 S111H 或 Carle 系列 S400 气体色谱仪进行分析。在某些实验中，可用与电表串联的 Lambda 电源 530 型施加外部电压。

对比实施例 1 是一个没有催化的热乙烷脱氢反应的实施例。该反应在一个石英反应器内进行。反应器的空隙用低表面积硅（一种惰性材料）填充。对比实施例 2 是一个乙烷脱氢反应的实施例，该反应在

电催化反应器内进行，不用脱氢催化剂。反应器的空隙是用相同的低表面积硅充填，所以在对比实施例 1 和 2 中气体的接触时间几乎是相同的。在对比实施例 2 和实施例 B - 1 和 B - 2 中的电催化反应器是用带有银阴极的银阳极的氧化钇稳定的氧化锆固体电解质制造的。

实施例 B - 1 和 B - 2 是本发明方法的实例，它使用与对比实施例 2 相同的电催化反应器，并填充本发明的脱氢催化剂。在实施例 B - 1 中，连接了外电路但不给反应器电池施加电压。在实施例 B - 2 中，连接了外电路，并给反应器电池施加 0.8 伏的电压。

表 II

实施例	外加电压 (伏)	转化的 C ₂ H ₆ (%)*	C ₂ H ₄ 的 选择性(%)**	生成的 C ₂ H ₄ (%)***	废气的 % H ₂
对比实例1	N/A	16.7	91.8	15.4	13.3
对比实例2	0.0	23.9	87.8	20.9	0.0
B-1	0.0	31.1	91.4	28.4	4.2
B-2	0.8	34.8	87.0	30.3	0.7

$$* \text{ 转换的 } C_2H_6 = \frac{\text{在所有产品中 } C \text{ 摩尔}}{\text{以 } C_2H_6 \text{ 送入的 } C \text{ 摩尔}} \times 100$$

$$** C_2H_4 \text{ 的选择性} = \frac{\text{在 } C_2H_4 \text{ 中的 } C \text{ 摩尔}}{\text{在所有产品中的 } C \text{ 摩尔}} \times 100$$

$$*** \text{ 产生的 } C_2H_4 = \frac{\text{产生的 } C_2H_4 \text{ 摩尔}}{\text{在进料气中饱和烃的总摩尔}} \times 100$$

实施例 B - 1 和 B - 2 的结果表明, 本发明的方法产生的乙烯的量大于不用电催化反应器的热脱氢反应(对比实施例 1)和不填充脱氢催化剂的电催化反应器的热脱氢反应(对比实施例 2)所产生的乙烯的量。施加电压(实施例 B - 2)到产生的乙烯的量比不施加电压的要大(实施例 B - 1)。从实施例 B - 2 排出废气的氢的降低可以看出, 当保持高的乙烯选择性时, 显示较佳的氢消耗值。从实施例 B - 1 与对比实施例 2 的比较中, 乙烷转换的提高, 废气中氢排出的增加可以看出脱氢催化剂的作用。

实施例 B - 3

把按照实施例 E 制备的隔膜装入反应器, 并用玻璃粉密封, 该玻璃粉从 Corning(NO 8161, 具有软化点 600°C) 获得, 它悬浮在异丁醇中。封口在 750°C 下处理 30 分钟。将温度提高到 874°C , 让氮气通过隔膜的燃料侧, 并让空气(200 毫升/分钟)通过隔膜的另一侧。用乙烷(57.2 毫升/分钟)代替氮气。在通入乙烷 60 分钟后产生的液体用干冰/丙酮捕集器捕集并称重, 收集产生的气体, 并用气体色谱法分析。60 分钟后温度降低到 591°C 并将氮气通入隔膜的燃料侧。用乙烷(49.2 毫升/分钟)取代氮气并按前述的方法收集产品。78 分后温度升高到 693°C 并在该温度下保持 1 小时。温度提高到 780°C 。温度在 780°C 下保持 3 小时, 乙烷的流量提高到 82 毫升/分钟, 并且实验辅加继续进行 102 分钟。用氮气代替乙烷, 并且温度降到 640°C 。丙烷(33 毫升/分钟)代替氮气, 并且温度保持辅加 3 小时。用氦代替丙烷, 并将反应器冷却到室温。这些实验的结果概括在下表中。

表 III

用 $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.475}(\text{PrO}_2)_{0.05}(\text{ZrO}_2)_{0.475}$ 转化为不饱和烃

燃料	流量 (cc/min)	温度 (°C)	转化率 (%)	选择性 %烯烃	电流密度 (mA/cm ²)
乙烷	57.2	874	94.3	25.4	689
乙烷	49.2	591	1.7	63.5	77
乙烷	49.2	780	73.9	64.0	467
乙烷	82.0	780	70.6	73.4	708
丙烷	33.3	640	65.4	74.7	447

将反应器拆开，用金刚石锯将隔膜与支承管锯开。紧靠着隔膜的一小部分支承管被切断，并且连接在隔膜上的大约一英寸截面积的 α -SiC 进料管也被切去。称这三部份材料的重量，然后放在管炉中，在空气中加热到 750 °C 以烧去任何沉积在其上面的碳。冷却后，试样再次称重，可以计算出沉积碳与暴露表面的关系。其结果概括在下表中

表 IV

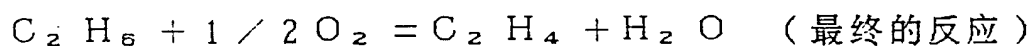
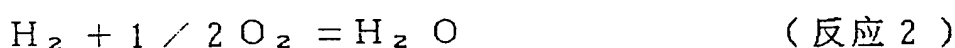
对在 Al Kane 脱氢反应器中使用过的材料的碳沉积量的测定

材料	碳沉积 mg/cm ²
氧化钇稳定的氧化锆支承管	3.4
α -SiC	1.1
$(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.475}(\text{PrO}_2)_{0.05}(\text{ZrO}_2)_{0.475}$	<0.3*

* 重量基本上没有变化，基于称重的测定限度，所以碳的沉积值是上限值。

本发明涉及将饱和烃转化为未饱和烃的改进的连续的方法。该方法的特征是，催化的非氧化的乙烷脱氢反应和放出的氢的氧化反应的共同结合。本发明人相信，方法的最后结果，正如用下面反应式表示的是选择性饱和烃氧化脱氢反应。

用乙烷转化成乙烯作为一个例子，本发明人认为，该方法可以表示如下：



因为该过程可认为是一个最终的氧化反应，所以显然是基本上没有热力学过程对饱和烃的转化反应施加限制。

因为改进的方法仿佛是利用放出的氢的氧化反应（上述的反应 2）以消除热脱氢反应（上述的反应 1）的平衡结果限度，带有高的乙烯选择性的乙烷转化是可能的。此外，由于改进的方法的操作温度实际上比工业上乙烷转化为乙烯的操作温度低，所以很少发生焦化现象。并且本发明的方法所需要的时间少于工业方法所需的时间。

虽然本发明认为上述设想的反应顺序是正确的，但是本发明不受这理论的限制，而本发明是由本申请公开的全部内容所限定的。

芳族化合物取代效果

在下面实施例 D - 1 至 D - 7 和 C - 1 中，在按照本发明的方法，在实验室的反应器里处理含氢芳族化合物和第一含氢化合物的混合物。上述的实验室反应器与图 1 和图 2 所示的反应器相类似。反应器电池是用长 60 cm（外径 10 mm，内径 8 mm）的 8% 氧化钨稳

定的氧化锆管制造，该管是由锆产品（Corning）获得。管的内表面涂有用 α -萘品烯稀释的银墨（Engelhard A3148）薄层，以提供可透过的阴极。在与阴极相反一侧的管的外表面上，也用Engelhard A3148银墨涂上接线条带，形成一个4英寸长的银阳极。在空气中，在850℃下加热管使银粘结于管壁。将银电极与外电路连接，即用钎焊将银线连接于两电极的端部。

用SWAGelok™管装配件和聚四氟乙烯套圈，将一段长外径为14 mm的石英管套装在氧化锆管的中央部份，SWAGELOR™管装配件也连接于氧化锆管的每一端，并从石英套管中伸出。将装配组合件放到能加热到1100℃的裂解炉中，而银墨线通过一个电路与电流表和一个可调电源相连。该电路可使电流在具有或不具有从电源施加附加电压的情况下、从该电路中流过。

电极的规定如下：让空气以50毫米/分钟的流量通过氧化锆管内部。让氮气以50毫米/分钟的流量通过氧化锆管和石英管之间的空间。用大约90分钟的时间，将管子加热到700℃，在达到所要求的反应温度后，用含芳族化合物和第二含氢化合物的混合的气体代替50毫升/分钟的氮气，实验开始。

在下面实施例D-1至D-5和对比实施例C-1中，芳族化合物是苯，而第二含氢化合物是乙烯。在实施例D-6中，芳族化合物是苯，而第二含氢化合物是乙烷。在实施例D-7中，芳族化合物是苯，而第二含氢化合物是甲烷。对比实施例C-1是一个断路实验，所以没有氧离子通过氧化锆管转移到苯/乙烯原料中。经大约30分钟的时间可获得气体产品的试样，并用气体色谱法分析气体试样。电流值是稳定状态的值，而按试验记录的苯的转化是在试验的最终转

化。在实施例 D - 1 至 D - 5 中，用与电流表串联的 Lambda 530型电源施加一个外部电压。在大气压下实施所有的试验。

除了另外说明，各份数、百分比、比率和类似的表示均以摩尔计。

表 V

实施例 No.	温度 (°C)	外加电压 (伏)	电流 (mA)	比 率 Alk./Bz	苯转化率 (%)	产品的选择性%			
						Biph.	Styr.	EtBz	Tol.
				C_2H_4/Bz					
C-1	650	-	-	0.86	0.4	36.0	64.0	-	-
				C_2H_4/Bz					
D-1	650	0.5	228	0.84	1.4	24.0	68.6	4.3	3.1
				C_2H_4/Bz					
D-2	650	0.5	205	1.76	1.8	6.2	87.5	5.3	3.9
				C_2H_4/Bz					
D-3	650	2.0	650	1.37	3.4	8.4	79.8	5.9	5.9
				C_2H_4/Bz					
D-4	700	0.5	323	1.84	8.3	14.6	75.4	4.9	5.1
				C_2H_4/Bz					
D-5	700	2.0	839	1.81	10.5	21.8	68.6	4.4	5.2
				C_2H_4/Bz					
D-6	700	2.0	767	3.7	1.3	53.9	29.1	12.8	4.2
				CH_4/Bz					
D-7	750	0	47	3.0	2.4	87.6	-	-	12.3

注解：	缩写	代表
	Alk	烷烃或烯烃
	Biph	联苯
	Bz	苯
	Et.	乙基
	EtBz	乙苯
	Styr.	苯乙烯
	Tol.	甲苯

上述alk./bz 比是摩尔比

表 VI

实施例 No.	温度 (°C)	产品	毫摩尔 / 分	生产率 -毫摩尔 / 分-克*
C-1	650	苯乙烯	0.0008	0.0011
D-1	650	苯乙烯	0.0054	0.0075
D-2	650	苯乙烯	0.0034	0.0047
D-3	650	苯乙烯	0.0073	0.0102
D-4	700	苯乙烯	0.0180	0.0251
D-5	700	苯乙烯	0.0240	0.0335
D-6	700	苯乙烯	0.0014	0.0020
D-7	750	甲苯	0.0007	0.0011

* 每克电极材料的生产率

从表V和VI的结果表明，如果接通电路通过氧化锆的壁转移氧，转化及选择性提高了。表V中记录的电流表明，从产生电流可作为有

用的副产品,结果还表明,在电极间加上电压,可提高苯的转化率。

实施例 D - 6 表明,用苯和乙烷可以直接制得苯乙烯。实施例 D - 7 表明,苯可与甲烷耦合,并且一般是芳族的烷基化。

把温度从 650 °C 提高到 700 °C 对乙烯炔化的影响通常是提高了苯的转化率。对于乙烯的炔化通过将实施例 D - 2 与实施例 D - 1 对比可以看出,作为乙烯对苯的比例增加的结果,对苯乙烯的选择性增加了。

气体净化效果

下面实施例 E - 1 至 E - 9 说明氧化锆管的制备,该管类似于图 9 和图 10 所示的反应器,可将它用于本发明的电化学电池中,用来净化气体。

这些实施例并不是对本发明说明书所公开内容的限制。

实施例 E - 1

制备具有 PbO / Au 阴极和 PbO / Au 阳极的开口管。

一致密的外径为 12 mm,壁厚为 1 mm 氧化钇稳定的氧化锆管(下文为“YSZ 管 1”),它从俄亥俄州的 Solon 的锆石产品获得,在管的内外表面涂复一薄层浆,该浆是用分散在 α -萘品烯的相同体积的 PbO 和金墨(Engelhard part No. A4650, Lot No. M-13966)配成而成。将该管放在空气中在 85 °C 下干燥 15 - 30 分钟,蒸发掉有机溶剂。涂复了涂层的管吊挂在放在炉子中的、铬镍铁合金(Inconel) 600 的管中,在有流动空气的条件下加热到 850 °C。并在 850 °C 下保温一整夜,然后将管冷却到室温。

实施例 E - 2

制备具有 Pt 阴极和 Pt 阳极的开口管

用5(体积)% CoO 、60(体积)% NiO 和35(体积)% ZrO_2 在 α -萘品烯中的悬浮液,沿着YSZ管1内表面的全长及管外表面全长61.0cm的40.6cm的长度进行涂覆。涂覆了涂层的管在空气中在120℃干燥。涂覆程序重复二次以上。涂有涂层的管在1650℃下加热2小时并将它冷却。烧制的管在浓盐酸中浸泡,然后用蒸馏水冲洗,重复这个过程直到盐酸溶液的颜色保持不变。用分散在 α -萘品烯的含有3(重量)%的 Bi_2O_3 的Pt墨(Engelhard)的悬浮液处理管的内表面,以制备阳极。在管外表面的合适部位涂复上述类似的悬浮液,以制备阴极。管在空气中在120℃下干燥,并在1065℃下焙烧15分钟。电阻测定表明,电极是导电的。

实施例E-3

制备具有Pt/k+k阴极和Pt阳极的开口管

接续实施例E-2的方法,在将铂电极涂覆到阳极和阴极后,在把管放在空气中在120℃的温度下干燥之前,将氢氧化钾在水中的稀释溶液涂覆到阴极上。测定电阻表明,Pt/k+k阴极和阳极是导电的。

实施例E-4

制备闭口管

配制PH9的5 \times 10⁻²摩尔·量%氧化钇稳定的氧化锆的水溶液浆液,利用浆液浇铸技术制备闭口管。管的外径为9.52mm,内径为6.35mm,长度为26.7cm,并将管的一端封闭。管在1000℃下焙烧,取出并磨光。管(下文为“YSZ”管2)在1100℃下重新焙烧,并准备用作电极。

用由萘品稀释的铂墨(Engelhard)涂覆YSZ管2的内表面(阳

极)和外表面(阴极)来制备铂极。在外表面的顶端一英寸留下不涂覆。淋去多余的墨后,使管在 1500°C 下焙烧。用万用表测试电极的电阻,如果测出的内部或是外部涂层的电阻高于 0.5 欧姆,重复进行涂覆和焙烧的工艺。第二及相继的涂层在 1000°C 下焙烧。一般需要涂复 $7-9$ 次,以便获得新要求的电阻。

下面的实施例说明含催化剂反应器管的制备。

实施例 E - 5

制备具有 $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{Pt}$ 阴极和 Pt 阳极的闭口管:

将 5 毫升蒽品醇与 1 克 La_2O_3 混合。用上述的混合浆,涂覆按照实施例 E - 4 制备的闭口 YSZ 管 2 的外铂表面。只有 10% 的浆液涂覆在管上,复盖管的底部 4 英寸。当催化剂涂层仍然是湿的时,要仔细装配反应器。将 YSZ 管插入石英炉衬,管的涂层区伸入到炉子的热区,并且接上合适的气体装配件。然后,用 $3-4$ 个小时将反应器慢慢加热到反应温度,在反应器被加热时,用空气吹洗电极以除去蒸发的蒽品醇。

实施例 E - 6

制备具有 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_x / \text{Pt}$ 阴极和 Pt 阳极的闭口管;

接续实施例 E - 5 的方法,只是在制备用于作催化剂涂层的浆液的过程中,用大约 1 克 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_x$ 钙钛矿代替 1 克的 La_2O_3 。

实施例 E - 7

制备具有 $\text{ZnMnO}_4 / \text{Pt}$ 阴极和 Pt 阳极的闭口管。按照实施例 E - 5 的方法,只是制备用于作催化剂涂层的浆液的过程中,用大约 1 克 ZnMnO_4 代替 1 克的 La_2O_3 。

实施例 E - 8

制备具有 $\text{FeWO}_4 / \text{Au}$ 阴极和 Pt 阳极的闭口管。

制备阳极：

用由萘品醇稀释的铂墨涂覆用锆石产品制得的 YSZ 管的内表面。用酒精将铂墨 (Engelhard) 稀释到大约 20%。在涂覆铂浆前，堵塞 YSZ 管的一端。涂上铂墨后，滚动管子，以便均匀地涂覆管子的内表面。从管子淋去多余的墨，并作为以后涂层用。将管子放在干燥炉中，在 100°C 下干燥 1 小时，以蒸发萘品醇。铂阳极在 1065°C 下焙烧 15 分钟。要求再涂两层铂涂层，以便把阳极的电阻减少到不到 1 欧姆。

制备阴极：

用金-钨酸铁阴极覆盖按照上述方法制备的具有铂阳极的 YSZ 管。阴极的制备是通过钨酸铁与金墨 (Engelhard) 混合 (重量比大约为 10:1)。把大约 1 克的淀粉作为造孔材料加入到混合物中。用 5 毫升萘品醇稀释该混合物。把所得到的混合浆液涂在管的外表面上，除了管子的顶部和底部 10.2 cm 外，涂复所有的外表面。剩余的浆液留着后面涂覆用。在将该管在 850°C 下焙烧 2 小时之前，先在干燥炉中在 100°C 下蒸发萘品醇 1 小时。再涂一层这样的涂层，以便降低阴极的电阻。

实施例 E - 9

制备具有铁酸锌 (ZnFe_2O_3) 的阴极和铂阳极的闭口管。

接续实施例 E - 5 的方法，只是用 1 克铁酸锌代替 1 克 La_2O_3 。

除去二氧化硫的实施例

将按上述方法制备的管放入石英管内，并装上接头以便将气体混

合物输入中心区和环形区。即使用SWAGELOK™管装配件和聚四氟乙烯套环将外径14 mm的石英管套在氧化锆管的中央部分,SWAGELOK™管装配件也连接于氧化锆管的每一端,并从石英套管中伸出。将该组件放入能加热1100℃的裂解炉内,而导线通过一个电路与电流表和一个可调电源相连。该电路可使电流在具有或不具有从电源施加的附加的电压的情况下从该电路中流过。

电极规定如下:

将上述反应器组件吊挂在裂解炉内并加热到800℃,让空气通过环形区,让氮气通过中心区。如果反应器达到800℃,如装在炉子中的热电偶所示的那样,即用20毫升/分钟的氢气代替氮气和在氮气中占1(体积)%的SO₂气体以100毫升/分钟的流量代替空气。

按下表所示调节1(体积)%的二氧化硫的流量和温度,并概括了气体产品的付里叶红外转换分析的结果。

用于计算废气中还原的二氧化硫百分数和从废气中除去纯硫的百分数的公式如下:

$$\text{还原的SO}_2\% = \frac{\text{进料中SO}_2 \text{ ppm} - \text{排出物中SO}_2 \text{ ppm}}{\text{进料中SO}_2 \text{ ppm}} \times 100$$

$$\text{除去的纯S\%} = \text{还原的SO}_2\% - \frac{\text{在排出物中COS ppm}}{\text{在进料中SO}_2 \text{ ppm}} \times 100\%$$

除了另外说明,所有的份数百分比、比率和类似的表示都以摩尔(根据重量和/或体积测量值)计,“ppm”是代表百万分之一

体积；（它粗略等于百万分之一的摩尔数，这是根据公知的用于理想气体的气体定律 $P V = n R T$ ）。

用这些方法所得到的数据见下表VII至XVI所示。在表中对于每一实施例的数值是基于至少两次试验的平均数。在所用管的冷区发现硫。

表VII

阴极 PbO / Au 和

阳极 PbO / Au

每个实施例 C - 1

实施例	温度 (°C)	外加电压 (伏)	流量 1%SO ₂ (mL/min)	电流 (mA)	转化的%SO ₂
E-1:					
1-1	900	0.0	100	30	1.0
1-2	900	0.037	100	30	11.0
1-3	900	0.885	100	230	83.0
1-4	900	1.3	100	270	96.5
1-5	900	1.5	100	280	99.0
1-6	900	0.037	15	20	93.6
1-7	800	0.0	100	60	1.8

实施例 1 - 1 表明，在被短路的电化学电池中，用氢作为燃料气可以还原 SO₂。从实施例 1 - 2 至 1 - 6 表明，在电化学电池中通过加上电压并以氢作为燃料可以除 SO₂。

实施例 1 - 7 表示该电池在 800 °C 下所取得的结果。

用仅含有 98 ppm 的二氧化硫气体代替 1% 的二氧化硫气体，

并重复试验。其结果见下表Ⅷ。

表Ⅷ

阴极 PbO / Au 和

阳极 PbO / Au

每个实施例 C - 1

实施例	温度 (°C)	外加电压 (伏)	98 ppm SO ₂ (mL/min)	电流 (mA)	转化的%SO ₂
E-2:					
2-1	>900	0.0	100	10	76.5
2-2	>900	0.0	15	10	80.1
2-3	800	0.0	100	10	69.8
2-4	800	0.0	50	10	86.8

表Ⅷ的结果表明，在不加电压的情况下，用氢作燃料，所含的二氧化硫可得到有效的还原。该结果还表明，即使二氧化硫的含量很低，也能得到还原。

表 IX

阴极 Pt 和

阳极 Pt

每个实施例 C - 2

燃料气： H₂ · 20 毫升 / 分钟

实施例	温度 (°C)	外加电压 (伏)	1 %SO ₂ (ml/min)	空气 (ml/min)	电流 (mA)	除去的%SO ₂
E-3:						
3-1:	900	-	100	-	90	20.6
3-2:	900	-	30	-	70	84.8
3-3:	910	-	30	-	70	82.1
3-4:	1000	-	30	-	80	98.5
3-5:	1000	-	100	-	140	55.1
3-6:	1000	-	100	-	140	52.7
3-7:	1000	-	100	-	140	52.0

表Ⅹ的结果表明，用Pt电极，能使二氧化硫还原。

然后调整表Ⅹ反应器电池的试验条件，即在1000°C下，用流量为100毫升/分钟的空气代替含1%SO₂的气体，并将氮气送入反应器电池的阳极端，时间18小时。使用上述条件的反应器电池所取得的结果见表Ⅹ所示。

表 X

阴极 Pt

阳极 Pt

每个实施例 C - 2

燃料气： H₂ 20ML/MIN

实施例	温度 (°C)	外加电压 (伏)	1 %SO ₂ (ml/min)	空气 (ml/min)	电流 (mA)	除去的%SO ₂
E-4:						
4-1:	1000	-	100	-	120	36.5
4-2:	1000	-	100	-	120	36.5
4-3:	1000	-	100	-	110	36.9
4-4:	1000	-	100	5	230	10.2
4-5:	1000	-	30	70	980	64.8
4-6:	1000	-	50	50	940	64.4
4-7:	1000	-	80	20	820	29.1
4-8:	1000	-	100	-	80	24.7
4-9:	1000	-	100	5	220	0

表 X 的结果表明，甚至存在空气的情况下对硫的还原也能发生。在表 IX 和 X 之间出现除去的 S O₂ % 的差别，这是由于某些 P t 的烧结，在 1 0 0 0 °C 下在 1 8 小时的情况下可能发生 P t 烧结。

表 XI

阴极 P t (K + K) 和

阳极 P t

每个实施例 C - 3

燃料气： H₂ 2 0 M L / M I N

实施例	温度 (°C)	外加电压 (伏)	1 %SO ₂ (ml/min)	空气 (ml/min)	电流 (mA)	除去的%SO ₂
E-5:						
5-1:	920	-	100	-	100	5.3
C/1:	1000	OPEN	100	-	-	0
5-2	1000	-	100	-	60	26.5
5-3:	1000	-	30	-	70	82.4

表 XI 的结果表明, 如果接通电路 (实施例 5 - 1 至 5 - 3), 在反应器电池中则发生除去二氧化硫现象, 但是如果不接通电路 (对比实施例 C / 1), 则不发生除去二氧化硫的现象。

然后调整表 XI 反应器电池的试验条件, 即在 1 0 0 0 °C 下, 用流量为 1 5 毫升 / 分钟空气冲淡含 1 % S O₂ 的气体。然后用流量为 3 0 毫升 / 分钟的空气吹洗反应器电池 (阴极区)。然后接通含 1 % 的 S O₂ 气体。使用上述条件的反应器电池, 所取得的结果见表 XII 所示。

表 XII

阴极 Pt (K + K) 和

阳极 Pt

每个实施例 C - 3

燃料气: H₂ 2 0 M L / M I N

实施例	温度 ℃	外加电压 V	1%二氧化硫 ml/min	空气 ml/min	电流 mA	%SO ₂ 除去
E-5:						
SA-1:	1000	-	30	-	30	20.1
SA-2:	1000	-	30	15	480	44.8

表Ⅱ的结果表明，在1000℃下用空气处理期间，可能发生铂的烧结。结果还表明，在空气存在的情况下，掺杂碱金属的阴极可有效地除去二氧化硫（实施例5A-2）。

使用由各种催化材料涂覆的反应器电池的实施例所取得的数据如下表XIII-XVII所示。

表 XIII

阴极 La₂O₃ / Pt 和

阳极 Pt

每个实施例 C-5

燃料气： H₂ 20ML / MIN

实施例	温度 ℃	电流 (I, mA)	外加电压 (伏)	进料	废气 ppm SO ₂	废气 ppm COS	还原的 % SO ₂	除去的净 % S
E-6:								
C/2	650	-	断路	B	8462	-	15.4	15.4
6-1	650	80	0	B	58	-	99.4	99.4
C/3	650	-	断路	B	8028	-	19.7	19.7
6-2	650	80	0	B	1086	-	89.2	89.2

6-3	650	80	0	A	168	9	94.9	94.7
6-4	650	80	0	B	110	-	98.9	98.9
6-5	650	80	0	A	350	19	89.4	88.8
6-6	650	70	0	C	136	21	95.8	95.3
6-7	650	70	0	D	599	27	81.8	81.0
6-8	650	70	0	A	445	22	86.5	85.8

进料： A=16 ml/min 0.33% SO₂ , 6.2% O₂ , 12.8% CO₂ , Bal. N₂.

B=16 ml/min 1% SO₂ , Bal. He

C=38 ml/min 0.33% SO₂ , 6.2% O₂ , 12.8% CO₂ , Bal. N₂

D=83 ml/min 0.33% SO₂ , 6.2% O₂ , 12.8% CO₂ , Bal. N₂

实施例 6-1, 6-2, 6-4 和对比实施例 C/2 和 C/3 表明, 按照本发明为反应器被短路 (实施例 6-1, 6-2 和 6-4) 时, 对于含 1% SO₂ 的气体, 被还原的 % SO₂ 和被除去纯 % S 的量是很高的 (> 85%), 与其相反, 当把电路断开时 (C/2 和 C/3), 还原的 SO₂ 和除去的净硫都小于 20%, 这是因为只有催化剂存在的原因。实施例 6-3 和 6-5 至 6-8 表明, 不给反应器电池施加电压的情况下, 并用 SO₂, O₂, CO₂ 和 N₂ 的混合气模拟燃料气输入反应器的情况下, 可高效除去二氧化硫, 并且有害的 COS (羰基的硫化物) 的生成可以减少的最低的程度。

表 XI V

阴极 La . 6 S r . 4 C o O₃ / P t 和

阳极 P t

每个实施例 C - 6

熔料气 H₂ , 2 0 M L / M I N

实施例	温度 (°C)	电流 (I, mA)	外加电压 (伏)	进料	ppm SO ₂ 废气	ppm COS 废气	% SO ₂ 还原的	除去净 %S
E-7:								
7-1	700	110	.032	A	-	1265	100	49.4
7-2	600	40	.032	A	103	842	95.9	62.2
7-3	575	30	.032	A	364	408	85.4	69.1
7-4	550	20	.032	A	873	204	65.1	56.9
7-5	550	30	0.1	A	604	253	75.8	65.7
7-6	525	15	.032	A	1166	109	53.4	49.0
7-7	525	20	0.1	A	972	129	61.1	56.0
7-8	525	30	0.32	A	520	233	79.2	70.0
7-9	500	10	.032	A	1534	64	38.6	36.1
7-10	500	20	0.3	A	1112	105	55.5	51.3
7-11	525	30	0.4	A	393	324	84.3	71.3
7-12	525	40	0.6	A	24	697	99.0	71.2
7-13	475	10	.032	A	1569	36	37.2	35.8
7-14	475	20	1.1	A	566	151	77.4	71.3
7-15	475	30	1.5	A	224	289	91.0	79.5
7-16	450	20	2.0	A	622	116	75.1	70.5

实施例	温度 (°C)	电流 (I, mA)	外加电压 (伏)	进料	ppm SO ₂ 废气	ppm COS 废气	% SO ₂ 还原的	除去净 %S
7-17	525	30	0.4	A	204	324	91.8	78.9
7-18	525	20	0.4	B	-	861	100	65.6
7-19	525	30	0.4	A	189	354	92.4	78.3
7-20	525	30	0.4	C	2131	79	14.8	11.6
7-21	525	60	1.1	C	1091	197	56.4	48.5
7-22	525	70	1.25	C	876	246	65.0	55.2
7-23	525	80	1.5	C	509	389	79.6	64.1
7-24	525	90	1.8	C	256	680	89.8	62.5
7-25	525	30	0.4	C	257	370	89.7	74.9
7-26	525	45	0.4	D	433	19	79.9	79.0
7-27	525	55	0.6	D	385	17	82.1	81.3

进料 A=30 ml/min 0.25% SO₂ , 14.4% CO₂ , Bal. N₂

B=15 ml/min 0.25% SO₂ , 14.4% CO₂ , Bal. N₂

C=60 ml/min 0.25% SO₂ , 14.4% CO₂ , Bal. N₂

D=35 ml/min 0.25% SO₂ , 14.4% CO₂ , 6%O₂ , Bal.N₂

实施例 7-1 至 7-27 表明, 在这些实施例中, 反应器电池是给定的, 而温度、施压电压、进料气体组份和进料气体流量是不同的。施加电压对被还原的 % SO₂ 和被除去的 % S 的影响在温度低于 525°C 时比在较高温度时要稍大一些。

表 XV

阴极 $ZnMo_4 / Pt$ 和阳极 Pt

每个实施例 C-7

燃料气 H_2 , 20 ML / MIN

实施例	温度 (°C)	电流 (I, mA)	外加电压 (伏)	ppm SO_2 废气	ppm COS 废气	% SO_2 还原的	除去的净%S
E-8:							
8-1	800	130	0	238	1010	90.5	50.1
8-2	700	70	0	177	1462	92.9	34.4
8-3	650	50	0	148	997	94.1	54.2
8-4	600	40	0	121	724	95.2	66.2
C/4	600		断路	2411	23	3.6	2.6

进料: 30 ml / min 14.4% CO_2 , 0.25% SO_2 , Bal. N_2

实施例 8-1 至 8-4 表明, 在本发明的另一个反应器电池中, 在没有对反应器电池施加电压的情况下, SO_2 和 COS 的排出物会显著地减少, 相比之下, 单靠催化剂和热活度的对比实施例 C/4 是最小的。

表 XVI

阴极 $FeWO_4 / Au$ 和阳极 Pt

每个实施例 C-8

燃料气 H_2 , 20 ML / MIN

实施例	温度 (°C)	电流 (I, mA)	外加电压 (伏)	进料	ppm SO ₂ 废气	ppm COS 废气	% SO ₂ 还原的	除去净% S
E-9:								
9-1	800	410	0.75	A	388	178	88.2	82.8
9-2	850	105	.037	B	1045	-	89.6	89.6
9-3	850	200	0.75	B	214	-	97.9	97.9
9-4	800	120	0.75	B	613	-	93.9	93.9
C/5	800	-	断路	B	9888	-	1.1	1.1
C/6	800	-	断路	A	6752	11	-	-
9-5	800	100	0.75	A	2763	18	16.3	15.7

进料 A=30 ml/min 6.2% O₂, 0.33% SO₂, 12.8% CO₂, Bal. N₂

B=30ml/min 1% SO₂, Bal, He

表 X VI 表明;

在除 SO₂ 和减少 COS 生成方面, 本发明的施加电压的电化学反应器 (实施例 9 - 1 至 9 - 4) 要比没施加电压而只靠催化剂和热活度的电化学反应器 (对比实施例 C / 5 和 C / 6) 的效果大得多。

表 X VII

阴极 ZnFe₂O₄ / Pt

阳极 Pt

每个实施例 C - 9

实施例	温度 (°C)	电流 (I, mA)	外加电压 (伏)	进料	ppm SO ₂ 废气	除去的 %SO ₂
E-10:						
10-1	700	40	0	A	7650	17.7
10-2	700	50	0.1	A	6350	31.7
10-3	700	65	0.2	A	5147	44.7
10-4	700	80	0.3	A	3497	62.4
10-5	700	100	0.3	B	229	97.5
C/7	700	断路	断路	B	12,587	*
10-6	700	100	0.3	B	366	96.0
10-7	700	160	0.3	C	201	97.6
C/8	700	断路	断路	C	19,256	*
C/9	700	断路	断路	C	7273	12.4
10-8	700	250	0.3	C	548	93.4
10-9	700	200	0.2	C	418	95.0
10-10	700	180	0.032	C	582	93.0

* = 废气的 SO₂ 浓度超过进料的, 这表明在实验期间从催化剂放出所吸附的 SO₂

A = 9300 ppm SO₂ in He

B = 9200 ppm SO₂ 2700 ppm O₂ in N₂

C = 8300 ppm SO₂ 21,000 ppm O₂ in N₂

实验 10-1 至 10-4 表明, 铁酸锌是还原 SO₂ 的有效的电催化剂, 并且提高推动力 (加上电压) 可提高除去 SO₂ 的速度。实验 10-1 还表明还原 SO₂ 不须要加电压的情况。

实验 10-5 和 10-6 和对比实验 C/7 表明, 氧的铁酸锌还是有效的还原 SO_2 的电催化剂。并且在断路的对比实施例 C/7 的情况下, 没有氧的转移, SO_2 没有除去。事实上, 先前吸附的 SO_2 开始放出。

实验 10-7 表明, 较高浓度的氧对 SO_2 的还原不会产生不利的影响。而对比实验 C/8 表明, 如果电路断开, 则氧的转移停止, SO_2 的还原停止, 并且 SO_2 开始解吸。在对比实验 C/8 之后, 对比实验 C/9 进行大约 24 小时, 该实验表明, 将所有被吸附的 SO_2 除去后, SO_2 的解吸过程停止, 而且 SO_2 的浓度几乎与进料的相同。

实施例 10-8 至 10-10 表明重新产生氧的转移, 重新产生 SO_2 的还原过程, 即过程是可逆的并和氧的转移有关。

表 X III - X VII 的综合结果表明, 如果电化学电池包括催化剂涂层, 不仅可以从废气中除去高百分比的二氧化硫, 而且也可以从废气中除去高的百分比的净硫, 因为在进料混合气中二氧化硫和二氧化碳之间有低含量的作为反应的产物生成的硫化碳, 所说进料混合气的特征是废气和烟道废气。表 X III - X VII 还表明, 可使多种催化材料来提高反应器电池的效率, 而提高效率依靠本发明的反应器电池元件的氧离子的转移。

当通过最佳实施例已对本发明作了说明的之后, 可以理解, 本领域的技术人员在阅读了该说明书的基础上, 对本发明显然将会作出各种改变。因此, 应该指出, 在此公开的本发明的内容被认为包括了上述将会作出的各种改变, 它们属于带附的权利要求书范围之内。

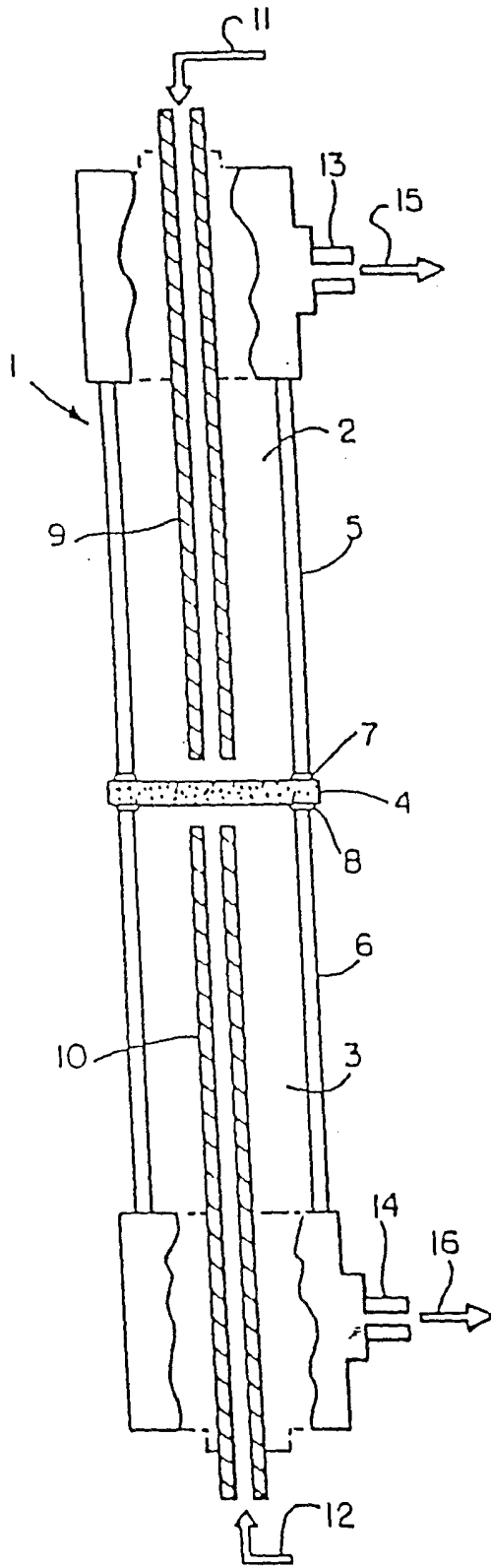


图 1

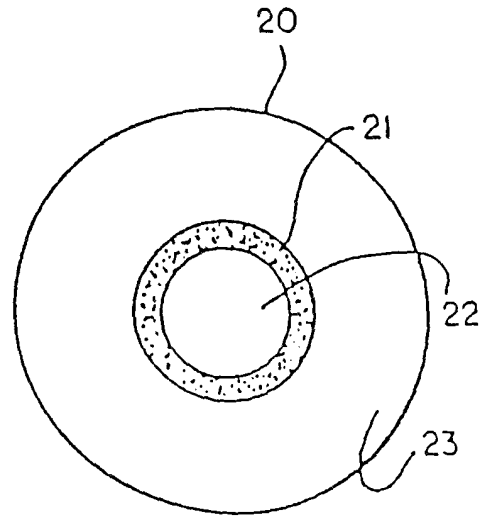


图 2

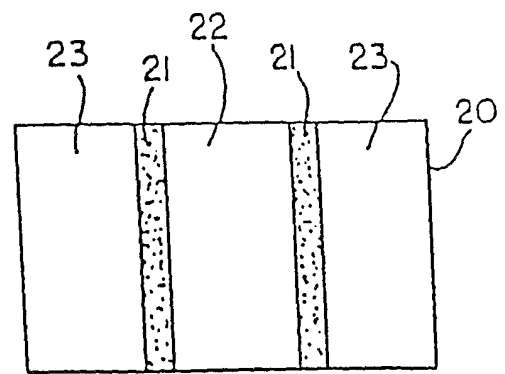


图 3

图 4

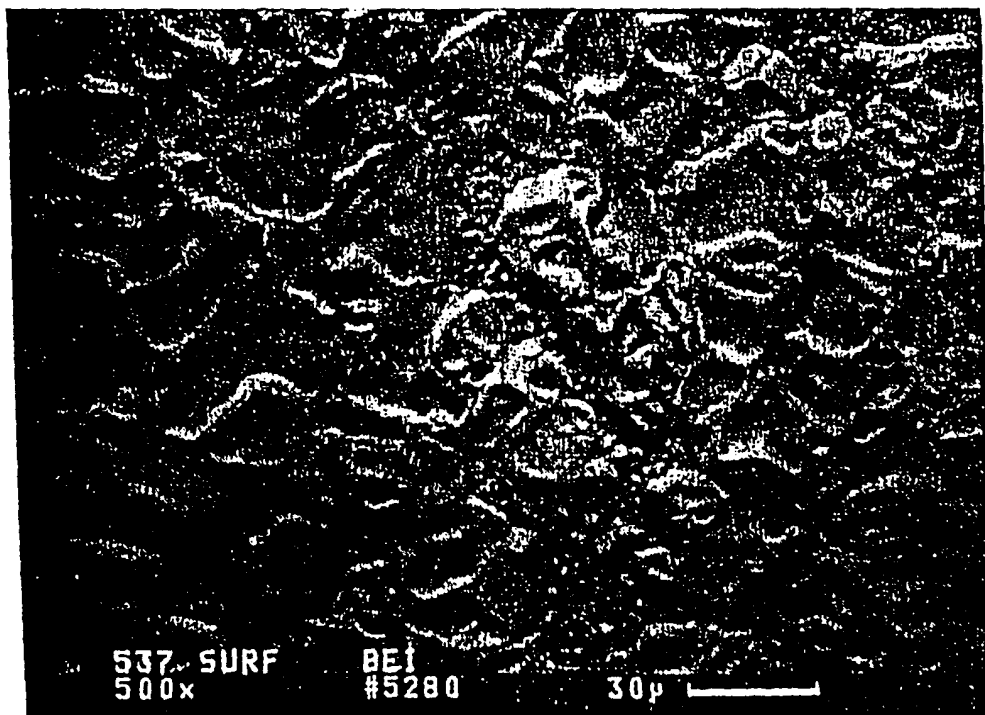
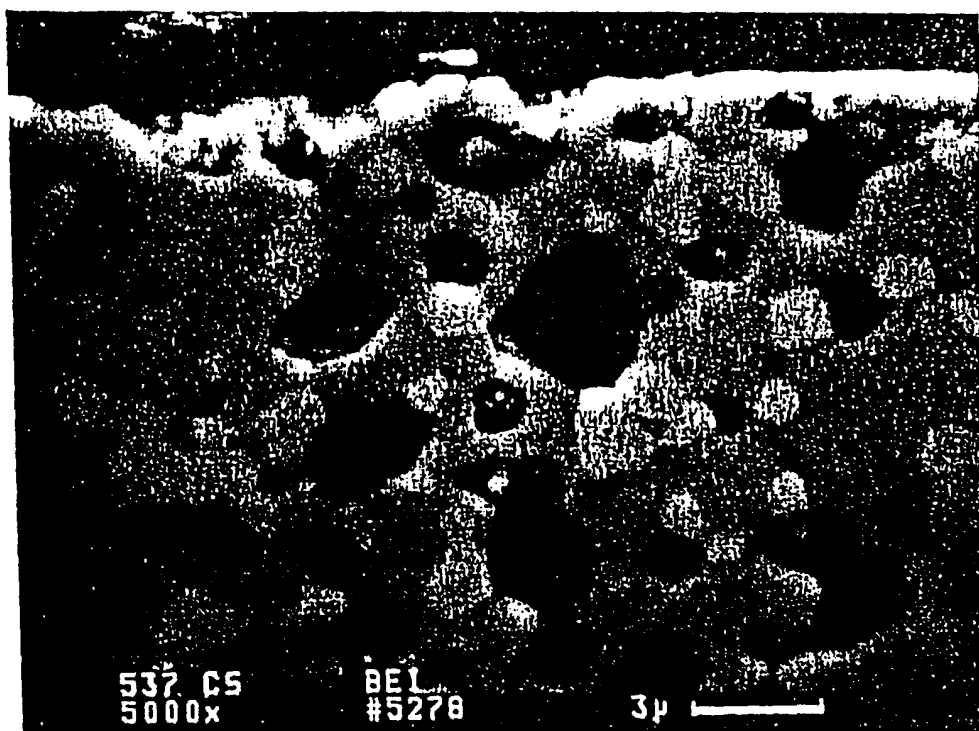


图 5



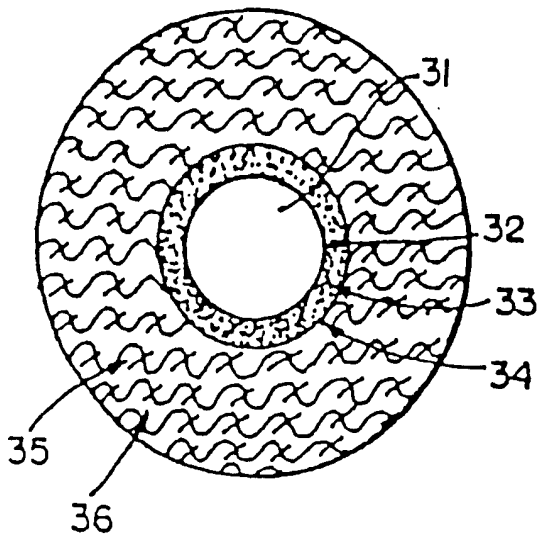


图 6

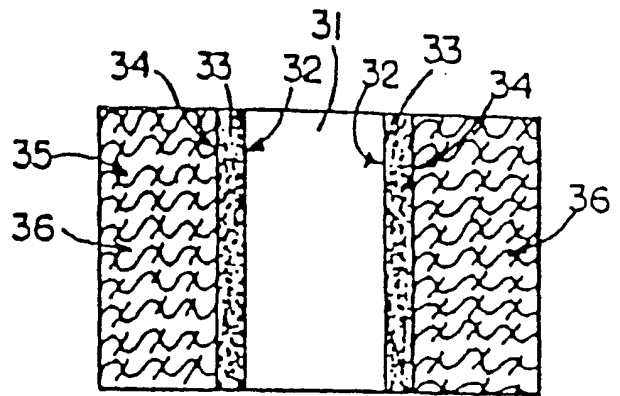


图 7

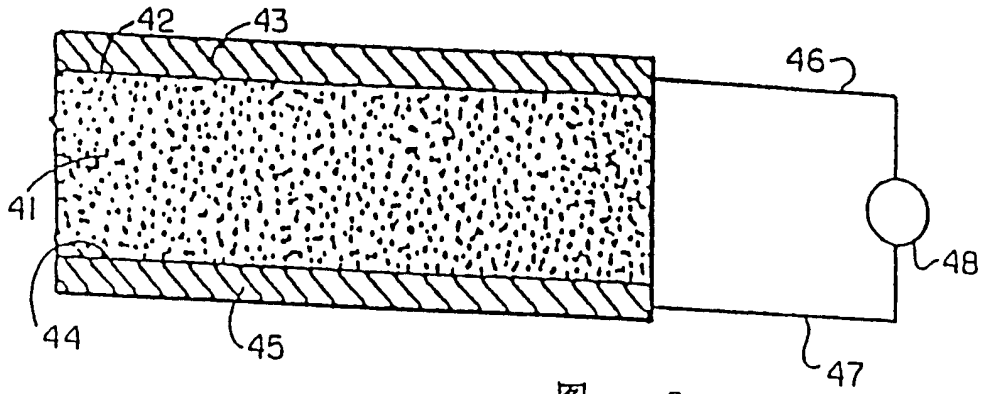


图 8

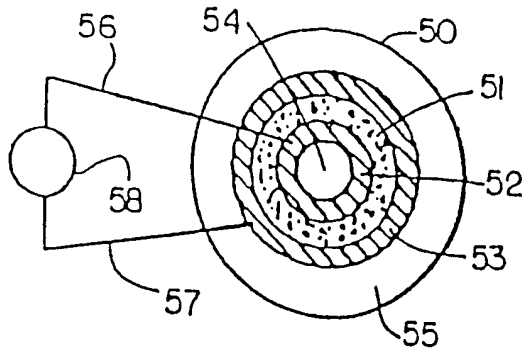


图 9

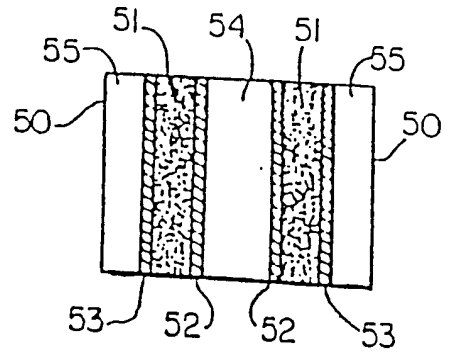


图 10

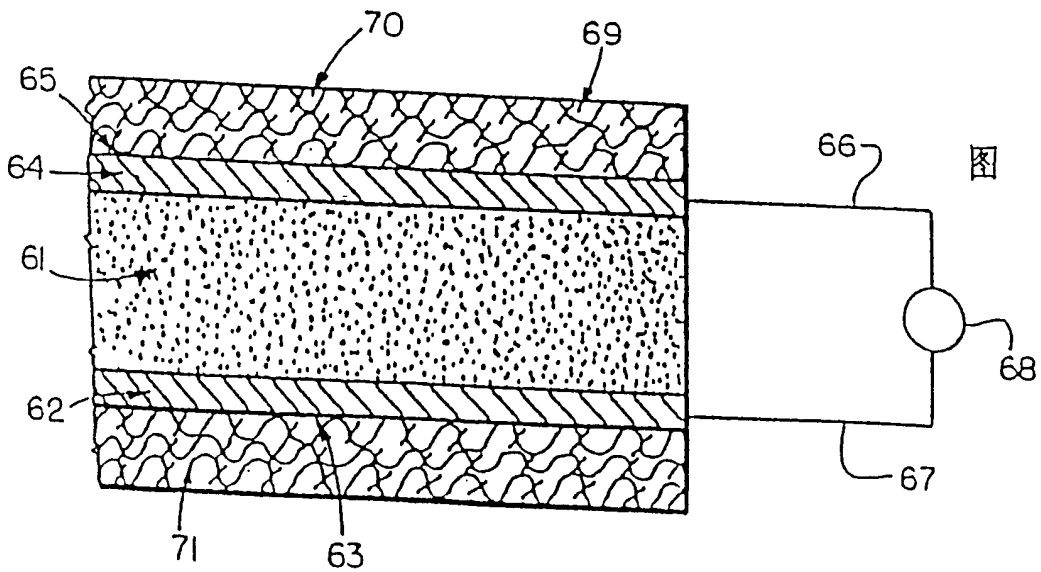


图 11

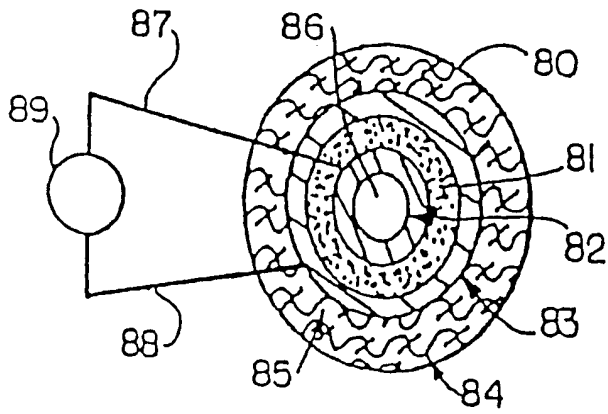


图 12

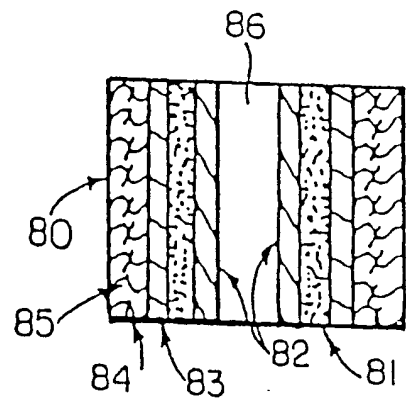


图 13