

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6545706号  
(P6545706)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 8/1233 (2016.01)	HO 1 M 8/1233	
HO 1 M 8/243 (2016.01)	HO 1 M 8/243	
HO 1 M 8/2455 (2016.01)	HO 1 M 8/2455	
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86	T
HO 1 M 8/1253 (2016.01)	HO 1 M 4/86	U
請求項の数 30 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-562945 (P2016-562945)	(73) 特許権者	316017181
(86) (22) 出願日	平成27年4月14日 (2015.4.14)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(65) 公表番号	特表2017-517838 (P2017-517838A)		Saudi Arabian Oil Company
(43) 公表日	平成29年6月29日 (2017.6.29)		サウジアラビア国 31311 ダーラン
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/025668		ピーオー ボックス 5000
(87) 国際公開番号	W02015/167794	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成27年11月5日 (2015.11.5)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成28年10月13日 (2016.10.13)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	14/263, 442		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成26年4月28日 (2014.4.28)	(72) 発明者	ソウエンティイ, スタマティオス
(33) 優先権主張国	米国 (US)		サウジアラビア国 31311 ダーラン
			ピーオー ボックス 5000
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 溶融金属アノード固体酸化物燃料電池における硫黄の管理及び利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶融金属アノード固体酸化物燃料電池(MMA-SOFC)システムであって、  
 第1のカソード、第1の溶融金属アノード、及び前記第1のカソードと前記第1の溶融金属アノードとの間に配置される第1の固体電解質を備える第1のMMA-SOFCと、  
 第2のカソード、第2の溶融金属アノード、及び前記第2のカソードと前記第2の溶融金属アノードとの間に配置される第2の固体電解質を備える第2のMMA-SOFCと、  
 溶融金属を前記第1の溶融金属アノードから前記第2の溶融金属アノードへ移送するように構成される溶融金属導管と、

前記第1のMMA-SOFCと一体型であるか、前記第1のMMA-SOFCと流体連通している燃料コンタクトと、

1つ以上の外部電気回路と、を備え、

前記第1の溶融金属アノードが、前記溶融金属を酸化させて金属酸化物及び電子を生成するように構成される酸化領域を備え、

前記燃料コンタクトが、前記金属酸化物を還元するように構成される再生領域を備え、かつ硫黄含有燃料と反応すると前記溶融金属内に金属硫化物を生成し、

前記第2の溶融金属アノードが、前記金属硫化物含有溶融金属内の前記金属硫化物を酸化させて金属及び電子を生成するように構成され、

前記外部電気回路が、前記第1のMMA-SOFC及び前記第2のMMA-SOFCの両方において生成される前記電子から電力を発生させるように構成され、

10

20

固体金属アノードが、前記第2の熔融金属アノードと前記第2の固体電解質との間に配置される、システム。

【請求項2】

前記固体金属アノードが、金属または金属セラミックを含む、請求項1に記載のシステム。

【請求項3】

前記固体金属アノードが、鉄(Fe)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される金属を含む、請求項1に記載のシステム。

【請求項4】

前記第1の熔融金属アノード、前記第2の熔融金属アノード、またはそれらの両方が、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、インジウム(In)、鉛(Pb)、アンチモン(Sb)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、水銀(Hg)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、白金(Pt)、銀(Ag)、ヒ素(As)、ロジウム(Rh)、テルル(Te)、セレン(Se)、オスmium(Os)、金(Au)、ゲルマニウム(Ge)、タリウム(Tl)、カドミウム(Cd)、ガドリニウム(Gd)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、タングステン(W)、コバルト(Co)、亜鉛(Zn)、バナジウム(V)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される金属を含む、請求項1に記載のシステム。

【請求項5】

前記第1の熔融金属アノード、前記第2の熔融金属アノード、またはそれらの両方が、アンチモンを含む、請求項1に記載のシステム。

【請求項6】

前記第1の固体電解質、前記第2の固体電解質、またはそれらの両方が、ジルコニア系電解質またはセリア系電解質を含む、請求項1に記載のシステム。

【請求項7】

前記ジルコニア系電解質が、イットリア安定化 $ZrO_2$ (YSZ)、スカンジウム安定化 $ZrO_2$ (ScSZ)、カルシア安定化 $ZrO_2$ (CSZ)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項6に記載のシステム。

【請求項8】

前記第1の固体電解質、前記第2の固体電解質、またはそれらの両方が、イットリア安定化 $ZrO_2$ (YSZ)を含む、請求項1に記載のシステム。

【請求項9】

前記セリア系電解質が、希土類ドーブセリアを含む、請求項6に記載のシステム。

【請求項10】

前記セリア系電解質が、ガドリニウムドーブセリア(GDC)、イットリアドーブセリア(YDC)、サマリウムドーブセリア(SmDC)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項6に記載のシステム。

【請求項11】

前記第1のカソード、前記第2のカソード、またはそれらの両方が、ランタンストロンチウムマンガナイト(LSM)、イットリア安定化 $ZrO_2$ /ランタンストロンチウムマンガナイト(YSZ-LSM)、ランタンストロンチウムコバルトフェライト(LSCF)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項1に記載のシステム。

【請求項12】

前記第1の熔融金属アノード及び前記第2の熔融金属アノードと流体連通している燃料コンタクタをさらに備える、請求項1に記載のシステム。

【請求項13】

前記燃料コンタクタが、多孔質セラミック、金属、またはそれらの組み合わせを含む、請求項12に記載のシステム。

【請求項14】

10

20

30

40

50

前記第2の熔融金属アノードの下流にあり、かつ前記金属酸化物を金属に還元するように構成される犠牲還元剤をさらに備える、請求項1に記載のシステム。

【請求項15】

前記犠牲還元剤が、グラファイト棒、または鉄(Fe)、ジルコニウム(Zr)、マンガン(Mn)、タンタル(Ta)、シリコン(Si)、もしくはチタン(Ti)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択されるものである、請求項14に記載のシステム。

【請求項16】

前記第2の熔融金属アノードの下流にSO<sub>2</sub>除去及び処理設備をさらに備える、請求項1に記載のシステム。

【請求項17】

前記SO<sub>2</sub>除去及び処理設備が、湿式スクラバユニット、噴霧乾燥ユニット、湿式H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>処理ユニット、SNO<sub>x</sub>排煙脱硫ユニット、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される1つ以上のユニットを備える、請求項16に記載のシステム。

【請求項18】

前記第2の熔融金属アノードの下流にClausユニットの触媒部をさらに備え、前記Clausユニットの前記触媒部が、SO<sub>2</sub>副生成物を利用してH<sub>2</sub>Sを元素硫黄に触媒的に変換するように構成される、請求項1に記載のシステム。

【請求項19】

さらに前記硫黄含有燃料が、水素燃料、炭素燃料、炭化水素燃料、硫化水素、及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項1に記載のシステム。

【請求項20】

前記燃料コンタクタが、前記第1のMMA-SOFC内に一体化される、請求項1に記載のシステム。

【請求項21】

前記燃料コンタクタが、別個であるが前記第1のMMA-SOFCと流体連通している、請求項1に記載のシステム。

【請求項22】

前記第2の熔融金属アノードと流体連通している追加の燃料コンタクタをさらに備え、前記追加の燃料コンタクタが、前記熔融金属内で金属硫化物を生成するように構成される硫酸化領域を備える、請求項1に記載のシステム。

【請求項23】

熔融金属アノード固体酸化物燃料電池(MMA-SOFC)システムであって、  
第1のカソード、第1の熔融金属アノード、及び前記第1のカソードと前記第1の熔融金属アノードとの間に配置される第1の固体電解質を備える第1のMMA-SOFCであって、前記第1の熔融金属アノードが、熔融金属を酸化させて金属酸化物及び電子を生成するように構成される、第1のMMA-SOFCと、

第2のカソード、第2の熔融金属アノード、及び前記第2のカソードと前記第2の熔融金属アノードとの間に配置される第2の固体電解質を備える第2のMMA-SOFCと、

前記第1のMMA-SOFC及び前記第2のMMA-SOFCと流体連通している燃料コンタクタと、

熔融金属を、前記第1の熔融金属アノード、前記第2の熔融金属アノード、及び前記燃料コンタクタの間で移送するように構成される熔融金属導管と、

前記第1のMMA-SOFC及び前記第2のMMA-SOFCの両方において生成される前記電子から電力を発生させるように構成される1つ以上の外部電気回路と、を備え、

前記燃料コンタクタが、前記金属酸化物を還元し、かつ硫黄含有燃料と反応すると前記熔融金属内で金属硫化物を生成するように構成される再生領域と、前記第2の熔融金属アノードによって移送される熔融金属内の金属から金属硫化物を生成するように構成される硫酸化領域と、を備え、

前記第2の熔融金属アノードが、金属硫化物含有熔融金属内の金属硫化物を酸化させて金属及び電子を生成するように構成され、

10

20

30

40

50

固体金属アノードが、前記第2の熔融金属アノードと前記第2の固体電解質との間に配置される、システム。

【請求項24】

前記熔融金属導管が、前記燃料コンタクタの前記硫酸化領域内で生成される金属硫化物を前記第2の熔融金属アノードに戻して再循環させるように構成される、請求項23に記載のシステム。

【請求項25】

前記熔融金属導管が、前記燃料コンタクタの前記再生領域内で生成される金属を前記第1の熔融金属アノードに戻して再循環させるように構成される、請求項23に記載のシステム。

10

【請求項26】

前記硫酸化領域が、 $H_2S$ を利用して金属を金属硫化物に変換し、 $H_2$ も生成する、請求項23に記載のシステム。

【請求項27】

前記第2の熔融金属アノードの下流にあり、かつ前記金属酸化物を金属に還元するように構成される犠牲還元剤をさらに含む、請求項23に記載のシステム。

【請求項28】

前記第2の熔融金属アノードの下流に $SO_2$ 除去及び処理設備をさらに備える、請求項23に記載のシステム。

【請求項29】

20

前記第2の熔融金属アノードの下流にClausユニットの触媒部をさらに備え、前記Clausユニットの前記触媒部が、 $SO_2$ 副生成物を利用して $H_2S$ を元素硫黄に触媒的に変換するように構成される、請求項23に記載のシステム。

【請求項30】

2つの別個の熔融金属アノード固体酸化物燃料電池(MMA-SOFC)内で電気を共発生させるための方法であって、

第1のMMA-SOFCの第1の熔融金属アノード内で熔融金属を酸化させることによって、金属酸化物及び電子を生成することと、

前記熔融金属及び金属酸化物を硫黄含有燃料と反応させることによって、金属及び金属硫化物を生成することと、

30

第2のMMA-SOFCの第2の熔融金属アノード内で前記金属硫化物を酸化させることによって、金属及び電子を生成することと、

外部電気回路内で前記第1のMMA-SOFC及び前記第2のMMA-SOFCからの前記電子を収集することによって、電気を共発生させることと、

固体金属アノードが、前記第2の熔融金属アノードと前記第2のMMA-SOFCの第2の固体電解質との間に配置されること、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、2014年4月28日提出の表題「Sulfur Management And Utilization In Molten Metal Anode Solid Oxide Fuel Cells」(整理番号SA 6006 PA)の米国特許出願第14/263,442号の優先権を主張するものであり、その内容は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

40

【技術分野】

【0002】

本開示の実施形態は、概して、熔融金属アノード固体酸化物燃料電池(MMA-SOFC)に関し、より具体的には、金属硫化物副生成物から電気を発生させるように構成される第2のMMA-SOFCを含むMMA-SOFCシステムに関する。

【背景技術】

50

## 【0003】

従来既知であるように、燃料電池は、電気化学的酸化が発生するアノード、電気化学的還元が発生するカソード、及び特定の温度範囲で純イオン導電性またはイオン電子混合導電性を呈する緻密な気体不透過のイオン輸送膜である電解質膜の3つの主要部分からなる。カソードが、酸素イオンを生成し、次いでこの酸素イオンは、電解質膜を通過してアノード電極へ移動する。酸素イオンは、アノード内の燃料を酸化させ、それにより電子を生成し、この電子は、外部電気回路を通過して流れてカソードに戻り、それにより電気エネルギーを発生させる。

## 【0004】

図1を参照すると、従来の熔融金属アノード固体酸化物燃料電池10(MMA-SOFC)は、熔融金属アノード40を含む。熔融金属アノード40内で酸化される熔融金属41(熔融金属浴または熔融メルトとも称される)は、作動温度をその中の金属及び金属酸化物42の融点より上に維持することによって液相に保たれる。熔融金属アノード40は、固体電解質30と接触し、燃料(気体、液体、または固体)、例えば、硫黄含有燃料にも曝露され得る。空気の下でカソード金属の $O_2(g)$ 還元を行って酸素イオンをもたらすカソード20は、固体電解質30の反対側に置かれる。アノード40における集電のため、金属ワイヤ72、または作動条件で固体かつ不活性である任意の他の電子伝導材料が、電気回路70を通過してカソード20へ戻る電子の収集を促進するために、アノードメルト41内に浸漬され得る。

## 【0005】

再び図1を参照すると、金属がアノード40内で電気化学的に酸化して金属酸化物になり、次いで燃料によって還元されるように、金属/金属酸化物サイクルが使用される。この燃料による還元は、金属酸化物から金属を再生する。燃料内に硫黄化合物が存在するとき、金属硫化物46が生じ、燃料による熔融金属41内の金属酸化物42の還元を不利に抑制し得る。燃料内の硫黄汚染はまた、金属硫化物の形成に起因して、MMA-SOFCの性能を低下させ、さらには電池を被毒し得る。燃料/アノード界面で生じる金属硫黄物は、熔融金属41及び金属酸化物42の双方よりも軽いため、熔融金属41浴の上部に浮かび上がる。これにより、燃料による金属酸化物42種の還元、ならびにアノード再循環及び燃料電池作動が抑制される。

## 【0006】

したがって、硫化物副生成物の改善された取扱い及び利用を提供するMMA-SOFCシステムが現在も必要とされている。

## 【発明の概要】

## 【0007】

図3を参照すると、本開示の実施形態は、第1のMMA-SOFC10内で生成される金属硫化物種を電気化学的に酸化させ、かつ $SO_2(g)$ 、金属種(及び/または金属酸化物)、及び電気を発生させるために使用される電子を生成するために使用される第2の熔融金属固体酸化物燃料電池(MMA-SOFC)110を対象とする。本質的に、本MMA-SOFCシステム5は、第1及び第2のMMA-SOFC10及び110の両方において電気を発生させることができるため、電気を共発生させると見なされる。本開示のシステムは、石油ガス貯蔵槽内での硫黄濃度の継続的上昇に起因して特に石油ガス及び電力産業における産業上の利用可能性、ならびに処理施設及びオフグリッド遠隔地における電気に対する高まる需要を有する。

## 【0008】

一実施形態に従って、MMA-SOFCシステムが提供される。本システムは、第1のカソード、第1の熔融金属アノード、及び第1のカソードと第1の熔融金属アノードとの間に配置される第1の固体電解質を備える第1のMMA-SOFCと、第2のカソード、第2の熔融金属アノード、及び第2のカソードと第2の熔融金属アノードとの間に配置される第2の固体電解質を備える第2のMMA-SOFCとを備える。本システムは、熔融金属を第1の熔融金属アノードから第2の熔融金属アノードへ移送するように構成される

10

20

30

40

50

熔融金属導管と、第1のMMA-SOFCと一体型であるか、第1のMMA-SOFCと流体連通している燃料コンタクトと、1つ以上の外部電気回路とをさらに備える。第1の熔融金属アノードは、熔融金属を酸化させて金属酸化物及び電子を生成するように構成される酸化領域を備え、燃料コンタクトは、金属酸化物を還元するように構成される再生領域を備え、かつ硫黄含有燃料と反応すると前記熔融金属内に金属硫化物を生成する。さらに、第2の熔融金属アノードは、金属硫化物含有熔融金属内の金属硫化物を酸化させて金属及び電子を生成するように構成され、外部電気回路は、第1のMMA-SOFC及び第2のMMA-SOFCの両方において生成される電子から電力を発生させるように構成される。

【0009】

明確にするため、第1の熔融金属アノードは、熔融金属内の金属の電気化学的酸化が発生する第1のMMA-SOFCの領域であり、第2の熔融金属アノードは、熔融金属内の金属硫化物の電気化学的酸化が発生する第2のMMA-SOFCの領域である。熔融金属は、第1の熔融金属アノード及び第2の熔融金属アノードにおいて組成的に異なるにもかかわらず、即ち、熔融金属は、第2の熔融金属アノードへの移送時の方が第1の熔融金属アノードへの移送時よりも硫化物が豊富であるにもかかわらず、両アノードは、熔融金属浴を共有する。

【0010】

代替的なMMA-SOFCシステム実施形態において、本システムは、第1のMMA-SOFC及び第2のMMA-SOFCと流体連通している燃料コンタクトを備え得、該燃料コンタクトは、第1の熔融金属アノードによって移送される金属酸化物含有熔融金属流内の金属酸化物の還元によって金属を生成するように構成される再生領域と、第2の熔融金属アノードによって移送される熔融金属流内の金属から金属硫化物を生成するように構成される硫酸化領域とを備える。

【0011】

さらなる実施形態において、2つの別個のMMA-SOFC内で電気を共発生させるための方法が提供される。本方法は、第1のMMA-SOFCの第1の熔融金属アノード内の熔融金属を酸化させることによって金属酸化物及び電子を生成することと、熔融金属及び金属酸化物を硫黄含有燃料と反応させることによって金属及び金属硫化物を生成することと、第2のMMA-SOFCの第2の熔融金属アノード内の金属硫化物を酸化させることによって金属酸化物及び電子を生成することと、外部電気回路内で第1のMMA-SOFC及び第2のMMA-SOFCからの電子を収集することによって電気を共発生させることとを含む。

【0012】

さらに別の実施形態において、個々の熔融金属アノード固体酸化物燃料電池(MMA-SOFC)内の金属硫化物から電気を発生させるための方法が提供される。本方法は、カソード、熔融金属アノード、カソードと熔融金属アノードとの間に配置される固体電解質を備えるMMA-SOFCを提供するステップであって、該MMA-SOFCが燃料コンタクトと流体連通している、提供するステップと、熔融金属を、 $H_2S$ のみ、または $H_2S$ 、硫黄、スルホン、スルホキシド、もしくはそれらの組み合わせのうちの1つ以上を含む硫黄含有燃料と反応させることによって、熔融金属流内の生成する金属硫化物及び $H_2$ と熔融金属を反応させることによって、熔融金属流内で金属硫化物及び $H_2$ を生成するステップと、MMA-SOFCの熔融金属アノード内の金属硫化物を酸化させることによって金属及び電子を生成するステップと、外部電気回路内でMMA-SOFCからの電子を収集することによって電気を発生させるステップとを含む。

【0013】

本明細書に記載される実施形態の追加の機能及び利点は、後に続く詳細説明において明らかにされるものとし、一部は、当業者にはその説明から容易に明白であるか、後に続く詳細説明、特許請求の範囲、ならびに添付の図面などの本明細書に記載される実施形態を実施することにより認識されるものとする。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 4 】

先述の概要及び以下の詳細説明は、様々な実施形態について説明するものであり、特許請求される主題の性質及び特徴を理解するための概観または枠組みを提供することを目的とすることが理解される。添付の図面は、様々な実施形態のさらなる理解を提供するために含まれ、本明細書内に組み込まれ、かつその一部を構成するものである。図面は、本明細書に記載される様々な実施形態を例証し、説明文と一緒に、特許請求される主題の原理及び運用を説明する役目を果たす。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 5 】

【図 1】従来の MMA - SOFC の概略図である。 10

【図 2】管式 MMA - SOFC の前部断面図である。

【図 3】本開示の 1 つ以上の実施形態に従って、金属硫化物を電気化学的に酸化させて電気を共発生させる第 2 の MMA - SOFC と連結した平面デザインを有する MMA - SOFC システムを描写する。

【図 4】第 1 の MMA - SOFC の側面断面図を描写するが、燃料再生ステップは、本開示の 1 つ以上の実施形態に従って別個の燃料コンタクタ内で実行される。

【図 5】本開示の 1 つ以上の実施形態に従って、金属硫化物を電気化学的に酸化させる第 2 の MMA - SOFC の側面断面図である。

【図 6】第 2 の MMA - SOFC の側面断面図であるが、硫酸化ステップは、本開示の 1 つ以上の実施形態に従って別個の燃料コンタクタ内で実行される。 20

【図 7】本開示の 1 つ以上の実施形態に従って、熔融金属アノードに加えて固体金属アノードを有する第 2 の MMA - SOFC の側面断面図である。

【図 8】本開示の 1 つ以上の実施形態に従って、燃料コンタクタが第 1 及び第 2 の MMA - SOFC と一体化される、ハイブリッド MMA - SOFC システムを描写する。

【図 9 A】金属アンチモンの電気化学的酸化の可逆（最大）電位に対する温度の影響を描写するグラフ図である。

【図 9 B】アンチモン硫化物の金属アンチモンへの電気化学的酸化の可逆（最大）電位に対する温度の影響を描写するグラフ図である。

【図 9 C】アンチモン硫化物のアンチモン酸化物 ( $Sb_2O_3$ ) への電気化学的酸化の可逆（最大）電位に対する温度の影響を描写するグラフ図である。 30

【図 10 A】金属アンチモンの電気化学的酸化の電気効率（等式 E 2）に対する温度の影響を描写するグラフ図である。

【図 10 B】アンチモン硫化物の金属アンチモンへの電気化学的酸化の電気化学的酸化の電気効率（等式 E 2）に対する温度の影響を描写するグラフ図である。

【図 10 C】アンチモン硫化物のアンチモン酸化物 ( $Sb_2O_3$ ) への電気化学的酸化の電気化学的酸化の電気効率（等式 E 2）に対する温度の影響を描写するグラフ図である。

【図 11 A】グラファイト炭素燃料を使用したときの  $Sb_2O_3$  還元反応の自由エネルギー ( $G$ ) に対する温度の影響を描写するグラフ図である。

【図 11 B】水素燃料を使用したときの  $Sb_2O_3$  還元反応の自由エネルギー ( $G$ ) に対する温度の影響を描写するグラフ図である。 40

【図 11 C】メタン燃料を使用したときの  $Sb_2O_3$  還元反応の自由エネルギー ( $G$ ) に対する温度の影響を描写するグラフ図である。

【図 12 A】チオフェン脱硫反応のエンタルピーに対する温度の影響を描写するグラフ図である。

【図 12 B】チオフェン脱硫反応の自由エネルギーに対する温度の影響を描写するグラフ図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 6 】

これより本開示の熔融金属固体酸化物燃料電池システムの実施形態に関して詳細に言及する。図 2 ~ 8 のシステムが例として提供されるが、本システム及び方法は他の構成を包 50

含することを理解されたい。

【0017】

図3の実施形態を参照すると、熔融金属アノード固体酸化物燃料電池(MMA-SOFC)システム5が示される。システム5は、第1のMMA-SOFC10及び第2のMMA-SOFC110を備える。本明細書で使用される場合、「第1の」は、金属の金属酸化物への電気化学的酸化によって電気を生成する第1のMMA-SOFC10と関連する構成要素を定義するために使用される一方、「第2の」は、金属硫化物の電気化学的酸化によって電気を生成する第2のMMA-SOFC110と関連する構成要素を定義するために使用される。図2及び3に示されるように、第1のMMA-SOFC10は、第1のカソード20、第1の熔融金属アノード40、及び第1のカソード20と第1の熔融金属アノード40との間に配置される第1の固体電解質30を備える。同様に、図3を参照すると、第2のMMA-SOFC110は、第2のカソード120、第2の熔融金属アノード140、及び第2のカソード120と第2の熔融金属アノード140との間に配置される第2の固体電解質130を備える。本明細書で使用される場合、「との間」は、必ずしも直接接触していることを意味せず、MMA-SOFCアノード、カソード、または電解質の間に追加の構成要素が好適であることを企図する。

10

【0018】

図3に示されるように、熔融金属41を第1の熔融金属アノード40から第2の熔融金属アノード140へ移送するように構成される熔融金属導管80が存在する。要するに、熔融金属41は、第1の熔融金属アノード40及び第2の熔融金属アノード140間で再循環され、かつそれらによって使用される。熔融金属導管80については、様々な実施形態、例えば、配管系または管系が企図される。具体的には示されないが、熔融金属導管は、バルブ、ポンプ、または第1の熔融金属アノード40と第2の熔融金属アノード140との間の熔融金属41の流れを支援または制御する任意の他の好適な装置を含み得る。

20

【0019】

さらには、図3に示されるように、MMA-SOFCシステム5は、第1の熔融金属アノード40及び第2の熔融金属アノード140から電子を収集して電気を発生させる1つ以上の外部電気回路70を備える。図1に示されるように、外部電気回路70は、電気回路70を介して第1のカソード20または第2のカソード120に戻る電子の収集を促進するために、第1及び/または第2の熔融金属アノード40及び140内にワイヤ、または作動条件で固体かつ不活性である任意の他の電子伝導材料を備え得る。各MMA-SOFCには別個の外部回路が企図されるが、第1及び第2のMMA-SOFC10及び110が電気エネルギーの共発生に使用される外部回路を共有し得ることも企図される。本明細書で使用される場合、「共発生」とは、第1のMMA-SOFC10及び第2のMMA-SOFC110からの電気の収集である。「共発生」は、化学物質及び電気が燃料電池内で同時に生成されることを示すために文献内では使用されることが多いが、本明細書内では、第1のMMA-SOFC10及び第2のMMA-SOFC110内での電気の二重収集を表すために使用される。

30

【0020】

図3に示される作動において、第1のカソードは、以下の反応(R1)のとおりに入口气流内の $O_2$ を還元する。

40

【0021】



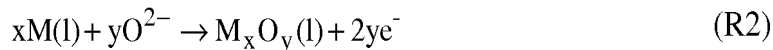
【0022】

酸素イオンが第1の固体電解質30を通過して移動した後、第1の熔融金属アノード40は、熔融金属41を酸化させて、金属酸化物42と、電気を発生させるために使用される電子とを生成するように構成される酸化領域を備える。(図1も参照のこと)。本明細書で使用される場合、「酸化領域」は、酸素イオンが熔融金属41に接触し得る、アノード-電解質界面及び第1の熔融金属アノード40の任意の領域を包含する。電気化学的酸化

50

反応を以下に示す。

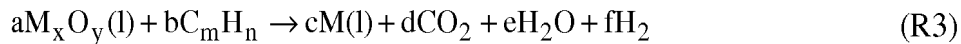
【 0 0 2 3 】



【 0 0 2 4 】

加えて図 1、3、及び 4 に示されるように、MMA - SOFC システム 5 は、金属酸化物 4 2 を還元するように構成される再生領域を備え得、かつ硫黄含有燃料と反応すると熔融金属 4 1 内に金属硫化物 4 6 を生成する。本明細書で使用される場合、「再生領域」は、熔融金属 4 1 と硫黄含有燃料との接触区域を包含し得る。図 3 及び 4 を参照すると、この再生は、燃料コンタクタ 5 0 内で起こり得、燃料コネクタは、図 3 に描写されるように第 1 の MMA - SOFC 1 0 と一体型であるか、それに隣接してもよく、または図 4 に描写されるように別個であるが第 1 の MMA - SOFC 1 0 と流体連通していてもよい。図 1 に示されるように、金属酸化物 4 2 は、密度差によって熔融金属 4 1 の上部に動かされ、そこで以下の等式 R 3 に示されるように燃料によって還元される。形成された金属種は、メルトの底に戻り、サイクルを完了する。

【 0 0 2 5 】



【 0 0 2 6 】

反応 R 3 のとおり、使用される燃料によっては、水素が形成され得る。追加の実施形態（示されない）として、H<sub>2</sub> は、さらなる金属酸化物還元のためにインサイチュで使用され得るか、代替使用のために再循環され得る。燃料内に硫黄が存在するとき、金属種は、反応 R 4 のとおり、H<sub>2</sub> の存在下で硫黄成分（CHS）と反応して金属硫化物種及び「改良された」燃料を形成する（以下の R 4 では C<sub>m</sub>H<sub>z</sub> として示される）。「改良された」燃料は、さらなる金属酸化物還元（R 3 と類似）のためにインサイチュで使用することができる。当業者は、様々な燃料を好適であると考え得るであろうが、硫黄含有燃料は、水素燃料、炭素燃料、炭化水素燃料、硫化水素、低値固体硫黄、ならびに石油ガス由来のスルホン及びスルホキシド、ならびにそれらの混合物である。

【 0 0 2 7 】



【 0 0 2 8 】

理論に拘束されるものではないが、炭素含有燃料との還元反応は、より大きな自由エネルギーを有するため（以下の実施例ならびに図 1 2 A 及び 1 2 B を参照のこと）、炭素含有燃料が望ましい場合がある。

【 0 0 2 9 】

実施形態図 4 に示されるように、MMA - SOFC 1 0 の第 1 の熔融金属アノード 4 0 内で酸化が起こった後、熔融金属 4 1 は、燃料を金属酸化物含有熔融金属へ移送する別個の燃料コンタクタ 5 0 へ輸送され得る。燃料コンタクタ 5 0 内の点線は、熔融金属 4 1 に向かう燃料拡散のみを許し、熔融金属 4 1 が逃げることを許さない多孔質管系、例えば、セラミックまたは金属管系を表す。熔融金属 4 1 と燃料（気体、液体、または固体）との間の好適な接触表面区域を確立する任意の多孔質コンタクタが使用され得る。例えば、気体燃料の場合、気体種だけが孔を通過することができる（燃料内向き拡散及び生成物逆拡散）多孔質セラミックまたは金属パイプが使用され得る。固体燃料、または気体 / 液体燃料熱分解生成物の場合、多孔質チューブよりも、開放自在の容器が代わりに使用され得る。任意に、不適切なメルト流量の場合は、ポンプシステム、ならびに物質（または熱）移動制限されたプロセスの場合は、熔融金属酸化物 4 2 拡散及びこれによる電気化学的反応の加速のために攪拌システムも使用され得る。

【 0 0 3 0 】

上記のように、再生ステップは、金属硫化物副生成物をもたらす。図 3 ならびに以下の

10

20

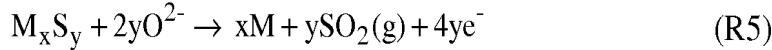
30

40

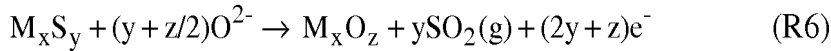
50

等式 R 5 及び R 6 を参照すると、第 2 の熔融金属アノード 1 4 0 は、金属硫化物含有熔融金属 4 1 内の金属硫化物を電気化学的に酸化させて金属または金属酸化物及び電子を生成するように構成される。

【 0 0 3 1 】



【 0 0 3 2 】



【 0 0 3 3 】

外部電気回路 7 0 は、第 1 の MMA - S O F C 1 0 及び第 2 の MMA - S O F C 1 1 0 の両方において生成される電子から電力を発生させる。

【 0 0 3 4 】

示されないが、いくつかの従来の加熱法（例えば、炉からの廃棄熱を利用すること）、非従来の加熱法（即ち、再生可能な、太陽光発電（P V）または集光型太陽熱発電（C S P）、風力など）、または併用加熱法を使用して、MMA - S O F C 1 0 及び 1 1 0 の要求される高作動温度範囲を達成することができる。MMA - S O F C 1 0 及び 1 1 0 の長期的な安定性及び高い作動性能を確実にするためには、MMA - S O F C 構成要素のために選択される組成物が主として重要である。

【 0 0 3 5 】

第 1 及び第 2 の熔融金属アノード 4 0 及び 1 4 0 で使用される熔融金属 4 1 については、金属、金属酸化物、及び金属硫化物の融点などの材料特性、ならびに上記 3 つの金属相の密度、及び硫酸化反応の動力学を考慮しなければならない。第 1 の熔融金属アノード 4 0 及び第 2 の熔融金属アノード 1 4 0 の金属には、様々な組成物が企図される。例えば、限定するものではないが、第 1 の熔融金属アノード 4 0 または第 2 の熔融金属アノード 1 4 0 は、スズ（S n）、ビスマス（B i）、インジウム（I n）、鉛（P b）、アンチモン（S b）、銅（C u）、モリブデン（M o）、水銀（H g）、イリジウム（I r）、パラジウム（P d）、レニウム（R e）、白金（P t）、銀（A g）、ヒ素（A s）、ロジウム（R h）、テルル（T e）、セレン（S e）、オスmium（O s）、金（A u）、ゲルマニウム（G e）、タリウム（T l）、カドミウム（C d）、ガドリニウム（G d）、クロム（C r）、ニッケル（N i）、鉄（F e）、タングステン（W）、コバルト（C o）、亜鉛（Z n）、バナジウム（V）、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される金属を含む。例示的な実施形態において、第 1 の熔融金属アノード 4 0 または第 2 の熔融金属アノード 1 4 0 は、アンチモンを含み得る。表 1 内で以下に示されるように、アンチモンは、金属、酸化物、または硫化物のどの形態にあってもその融点が比較的均一であるため、好適な選択である。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

表 1

相 金属	金属(°C)	酸化物(°C)	硫化物(°C)
Sb/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	630	656	550
Sn/SnO/SnS	232	1080	882
Bi/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	271	817	775
Te/TeO <sub>2</sub>	450	732	
Tl/Tl <sub>2</sub> O/Tl <sub>2</sub> S	304	596	448

【 0 0 3 7 】

第 1 及び第 2 の固体電解質 3 0 または 1 3 0 の場合、高イオン導電性及びアノードとのわずかな化学的相互作用が必要とされる。そうは言っても、第 1 または第 2 の固体電解質

10

20

30

40

50

30または130には、酸素イオン導電性であるという主な要件を伴って、様々な化合物が好適である。好適な固体電解質は、純イオン、またはイオン電子混合であり得る。

【0038】

例えば、限定するものではないが、第1の固体電解質30または第2の固体電解質130は、ジルコニア系電解質またはセリア系電解質を含み得る。特定の実施形態において、ジルコニア系電解質は、イットリア安定化 $ZrO_2$  (YSZ)、スカンジウム安定化 $ZrO_2$  (ScSZ)、カルシア安定化 $ZrO_2$  (CSZ)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択され得る。例示的な実施形態において、第1の固体電解質30または第2の固体電解質130は、イットリア安定化 $ZrO_2$  (YSZ)を含み得る。代替的に、セリア系電解質は、希土類ドーブセリアを含み得る。例えば、セリア系電解質は、ガドリニウムドーブセリア (GDC)、イットリアドーブセリア (YDC)、サマリウムドーブセリア (SmDC)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0039】

第1の固体電解質30または第2の固体電解質130のために組成物を選択するときは、以下の要素を検討すべきである。1. 燃料電池に破壊的な影響を及ぼし得る、電極のいずれかとの任意の化学的相互作用の可能性。2. 燃料電池作動温度範囲。及び3. イオン/電子導電性比值。結果として、これらの要素を確実に満たすために、2つ以上の固体電解質の組み合わせが使用され得る。例えば、不安定な固体電解質(溶融金属アノードと相互作用する)が、所望の作動温度でのその優れたイオン導電性に起因して燃料電池内で使用される必要がある場合、化学的に安定した固体電解質の薄被覆が、アノードと固体電解質との間の直接接触を回避するために電解質/アノード界面で使用され得る。同じ技術を、高導電性のイオン電子混合固体電解質が所望の温度範囲で呈し得る電子導電性を妨害するために使用することができる。そのような場合、純イオン導電体(例えば、YSZ)の薄被膜が有益であり得る。

【0040】

一方、より高い作動温度範囲で低い $O_2$  (g)還元過電位を呈するが電解質とのわずかな相互作用を有する任意のカソード材料が、第1のカソード20及び第2のカソード120で使用され得る。例えば、限定するものではないが、第1のカソード20または第2のカソード120は、ランタンストロンチウムマンガナイト (LSM)、イットリア安定化 $ZrO_2$ /ランタンストロンチウムマンガナイト (YSZ-LSM)、ランタンストロンチウムコバルトフェライト (LSCF)、及びそれらの組み合わせを含み得る。例示的な実施形態において、第1のカソードまたは第2のカソードは、ランタンストロンチウムマンガナイト (LSM)を含み得る、

【0041】

再び図3を参照すると、追加の実施形態において、第2のMMA-SOFC110には硫酸化領域を含むことが望ましい場合がある。本明細書で使用される場合、「硫酸化領域」は、金属硫化物をさらに生成するための溶融金属41と硫黄含有燃料との接触区域を包含し、この金属硫化物は、次いで電気化学的に酸化されて電気を発生させる。図3及び6を参照すると、この硫酸化は、燃料コンタクタ210内で起こり得、燃料コネクタは、図3に描写されるように第2のMMA-SOFC110と一体型であるか、それに隣接してもよく、または図6に描写されるように別個であるが第2のMMA-SOFC110と流体連通していてもよい。別個の燃料コンタクタユニット50及び210は、それぞれ再生及び硫酸化での使用のためと上では論じられているが、発明者らは、第1のMMA-SOFC110及び第2のMMA-SOFC110が再生及び硫酸化のために同じ燃料コンタクタ220を共有する図8の燃料コンタクタ220実施形態についても論じる。上記のように、これらの金属硫化物は、インサイチュで電気化学的に酸化されて電気をさらに発生させ得る。図6に示される代替的な実施形態において、硫酸化領域は、第2のMMA-SOFC110と流体連通している燃料コンタクタ210内に別個に含まれ得る。図4に描写される金属/金属酸化物サイクルで使用される燃料コンタクタのように、燃料コンタクタ210は、溶融金属41に向かう燃料拡散のみを許し、溶融金属41が逃げることを許さ

10

20

30

40

50

ない多孔質管系、例えば、セラミックまたは金属管系を含み得る。

【0042】

記載されるように、熔融金属は、硫黄担体/捕捉剤、第2のMMA-SOFC110の「実際の」燃料、及び第2のMMA-SOFC110の第2の熔融金属アノード140として本質的に機能する。しかしながら、電気触媒活性が小さい場合、図6及び7に示されるように、電気化学的酸化速度をさらに高めるために従来の固体多孔質金属/金属酸化物アノード145が加えて使用され得る。様々な構成が企図されるが、第2の固体金属アノード145は、第2の熔融金属アノード140と第2の固体電解質130との間に配置される。作動中、金属酸化物種は金属種に還元されるものとし、新たな金属硫化物種が第2の固体金属アノード145で形成されるものとする。次いで後者は、第2の固体電解質130から供給される酸素イオン種によって電気化学的に酸化されて、電気及びSO<sub>2</sub>(g)を生成する。

10

【0043】

酸化に好適な様々な金属、例えば、金属または金属セラミックが第2の固体金属アノード145で利用され得る。一実施形態において、第2の固体金属アノード145は、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、及びそれらの組み合わせなど、熔融金属アノードの金属よりも硫酸化に対する感受性の低い金属またはセラミック金属材料(即ち、より不安定な金属硫化物)を含む。別の実施形態において、第2の固体金属アノード145は、Feを使用し得、アンチモン(Sb)が、熔融金属41で使用され得る。第2の固体金属アノード145及び熔融金属41の他の組成上の組み合わせもまた、本開示の範囲内である。

20

【0044】

先に論じたように、金属酸化物はまた、上の副反応R6のとおり、第2の熔融金属アノード140内の金属形成と並行して、電気化学的に形成され得る。金属酸化物種がメルト内で望ましくない場合、図6に示されるように、犠牲還元剤(SRA)160が第2のMMA-SOFC110の下流で使用され得る。一実施形態において、SRA160は、金属酸化物種を金属及びCO<sub>2</sub>に還元するグラファイト棒、または熔融金属アノードの金属よりも酸化に対する感受性の高い金属(固体相にある)であり得る。SRA160がグラファイト棒である実施形態において、SRA160は、システムからCO<sub>2</sub>を取り除くための隣接する開口部を有し得る。金属の酸化に対する感受性の尺度は、金属酸化物形成自由エネルギーであり得、故に、Sb熔融金属アノードの場合、SRAの金属は、群鉄(Fe)、ジルコニウム(Zr)、マンガン(Mn)、タンタル(Ta)、シリコン(Si)、または(Ti)、及びそれらの組み合わせのうちの一つであり得る。この部分は、限られた寿命を有し、完全に酸化されたときに交換されることとなる。

30

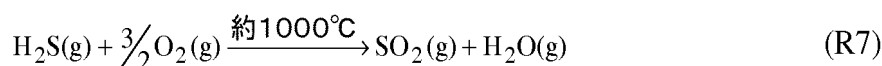
【0045】

加えて、図5~7に示されるように、SO<sub>2</sub>除去及び処理設備が、第2の熔融金属アノード140の下流に含まれ得る。例えば、SO<sub>2</sub>除去設備は、湿式スクラバユニット、噴霧乾燥ユニット、湿式H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>処理ユニット、SNO<sub>x</sub>排煙脱硫ユニット、及びそれらの組み合わせなどの一つ以上のユニットを備え得る。

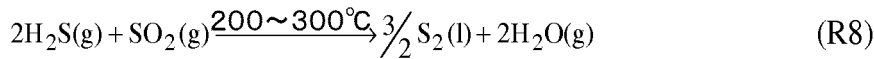
【0046】

代替的に、図6に示されるように、Clausユニットの触媒部と類似した触媒ユニット200が第2の熔融金属アノード140の下流に組み込まれ得る。このユニット200は、SO<sub>2</sub>副生成物を利用してH<sub>2</sub>Sを元素硫黄に触媒的に変換するように構成される。概して、Clausユニット内で、H<sub>2</sub>S(g)は、T約1000で準化学量論的な燃焼を経て、SO<sub>2</sub>(g)を形成し(R7)、次いでこれがH<sub>2</sub>S(g)と反応して以下の元素硫黄を形成する(R8)。硫黄の触媒還元(R8)は、加熱(約200~300)、触媒反応、及び冷却に加えて濃縮の3つのサブステップからなる。これらの3つのステップは通常、最大3回繰り返される。

40



50



【 0 0 4 7 】

形成された  $\text{S}_2$  は、高反応性であるため、組み合わせさせて専ら  $\text{S}_8$  同素体になる ( R 9 )。



【 0 0 4 8 】

理論に拘束されるものではないが、C l a u s プロセスは、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  へと酸化される ( R 7 )、 $\text{H}_2\text{S}$  の水素原子の破壊プロセスである。それは、熱交換器における硫黄及び蒸気その他には、製油所にとっていかなる有用な生成物ももたらさないが、R 7 が発生する高温燃焼炉を MMA - S O F C 内の電気化学的酸化と置き換えることによる、R 8 が発生する C l a u s ユニットの触媒部の統合は、有益である。

【 0 0 4 9 】

図 8 を参照すると、第 1 の MMA - S O F C 1 0 及び第 2 の MMA - S O F C 1 1 0 は、第 1 の MMA - S O F C 1 0 及び第 2 の MMA - S O F C 1 1 0 と流体連通している燃料コンタクタ 2 2 0 を有するハイブリッド配置に配向され得る。燃料コンタクタ 2 2 0 は、第 1 の熔融金属アノード 4 0 によって移送される金属酸化物含有熔融金属流内の金属酸化物の還元によって金属を生成するように構成される再生領域と、第 2 の熔融金属アノード 1 4 0 によって移送される熔融金属流内の金属から金属硫化物を生成する硫酸化領域とを備える。本質的に、第 1 の熔融金属アノード 4 0 のための金属酸化物からの金属の再生、第 2 の熔融金属アノード 1 4 0 のための金属硫化物を生成するための硫酸化は、同じ燃料コンタクタ 2 2 0 内で実行される。示されるように、燃料コンタクタ 2 2 0 は、第 1 の MMA - S O F C 1 0 及び第 2 の MMA - S O F C 1 1 0 と流体連通しており、熔融金属導管 8 0 は、熔融金属 4 1 を、第 1 の熔融金属アノード 4 0、第 2 の熔融金属アノード 1 4 0、及び燃料コンタクタ 2 2 0 管の間で移送する。

【 0 0 5 0 】

さらに示されるように、熔融金属導管 8 0 は、燃料コンタクタ 2 2 0 の硫酸化領域内で生成される金属硫化物を第 2 の熔融金属アノード 1 4 0 へ戻して再循環させ得、かつ燃料コンタクタ 2 2 0 の再生領域内で生成される金属を第 1 の熔融金属アノード 4 0 へ戻して再循環させ得る。

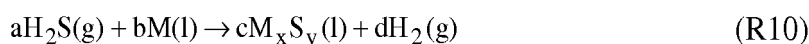
【 0 0 5 1 】

さらに図 8 に示されるように、金属酸化物及び金属種が会う点線で示された合流点 1 8 0 及び 1 9 0 は、熔融金属 4 1 の方向、容量、及び速度を制御して望ましくない逆流現象の可能性を回避する様々な構成要素 (例えば、パイプ、バルブ、またはポンプ) を含み得る。

【 0 0 5 2 】

再び図 6 を参照すると、さらなる実施形態は、以下 ( R 1 0 ) のとおり、燃料として  $\text{H}_2\text{S}$  を利用して、金属を金属酸化物に変換し、 $\text{H}_2$  も生成する硫酸化領域を対象とする。熔融金属 4 1 は、 $\text{H}_2\text{S}$  燃料と接触したときに硫酸化を経て、金属硫化物を形成し得る。第 2 の MMA - S O F C 1 1 0 では、金属硫化物は、電気化学的に酸化されて、 $\text{SO}_2(\text{g})$  及び金属種、ならびに電池におけるイオン電流密度によっては金属酸化物も形成する。

【 0 0 5 3 】



【 0 0 5 4 】

先に論じたように、提案されたプロセスの機能の可能性は、有機硫黄化合物を含有する炭化水素流を  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  流と一緒に共供給し、 $\text{H}_2\text{S}$  によって生成される水素を利用して、インサイチュで有機硫黄化合物を脱硫化することである。熔融アンチモンアノード及

10

20

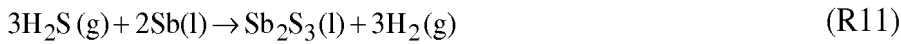
30

40

50

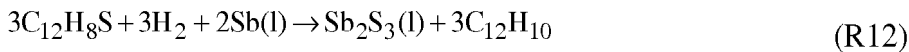
びジベンゾチオフェン有機硫黄化合物の例が調査される ( R 1 1 及び R 1 2 )。H<sub>2</sub>S 及び有機硫黄化合物の両方からの硫黄は、除去されて金属硫化物種を形成する一方、溶融アンチモンにおける H<sub>2</sub>S 還元から還元される水素は、溶融金属の硫黄原子の除去後、インサイチュで使用されてジベンゾチオフェンの 2 個の炭素原子を飽和させる ( R 1 2 )。この脱硫プロセスの利点は、H<sub>2</sub>S ( g ) を脱硫化することによって水素がインサイチュで生成されるため ( R 1 1 )、典型的な水素処理工業プロセスのように外部の水素源を必要としないことである。さらには、金属硫化物再生中、電気エネルギーが生成され、プロセスの価値に大いに追加する。

【 0 0 5 5 】



10

【 0 0 5 6 】



【 0 0 5 7 】

上記の二重 MMA - S O F C システムに加えて、本開示の追加の実施形態は、単一の溶融金属アノード固体酸化燃料電池を使用して金属硫化物副生成物から電気を発生させるための方法を対象とする。第 2 の MMA - S O F C 1 1 0 は、第 1 の MMA - S O F C 1 1 0 と連結して電気を共発生すると上に記載されているが、第 2 の MMA - S O F C 1 1 0 、及び第 2 の MMA - S O F C 1 1 0 と流体連通している燃料コンタクタ 2 1 0 もまた、  
金属硫化物の電気化学的酸化により個別に電気を発生させることも企図される。この実施形態において、金属硫化物及び H<sub>2</sub> は、溶融金属を、H<sub>2</sub>S のみ、または H<sub>2</sub>S、硫黄、スルホン、スルホキシド、もしくはそれらの組み合わせのうちの 1 つ以上を含む硫黄含有燃料と反応させることによって、燃料コンタクタ 2 1 0 内で生成される。次いで、金属硫化物が豊富な溶融金属は、MMA - S O F C 1 1 0 の溶融金属アノード内で酸化されて、金属、及び外部電気回路を介して電気を発生させるために使用され得る電子を生成する。

20

【実施例】

【 0 0 5 8 】

上の実施形態のうちの 1 つ以上の例証について、図 8 に描写される例示的なシステムが以下に提供されている。この例示的なシステムにおいて、アンチモン ( S b )、アンチモン  
酸化物 ( S b<sub>2</sub>O<sub>3</sub> )、及びアンチモン硫化物 ( 輝安鉱 - S b<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ) の融点は、それぞれ 6 3 0 、 6 5 6 、及び 5 5 0 であるため、溶融金属アノードにはアンチモンが  
選択されている。さらには、上の種の密度は、それぞれ 6 . 5 3、5 . 2 0、及び 4 . 6 3 g / m l である。

30

【 0 0 5 9 】

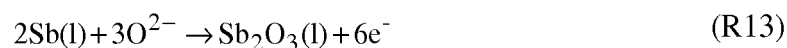
先に詳細に記載されたように、全プロセスは、金属 / 金属硫化物サイクル及び金属 / 金属酸化物サイクルの 2 つのサイクルからなる。図 8 に示されるように、燃料コンタクタ 2 2 0 は、第 1 及び第 2 の MMA - S O F C 1 0 及び 1 1 0 に共通している。

【 0 0 6 0 】

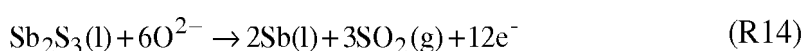
この実施例では、以下の金属及び金属硫化物電気化学的酸化反応が発生する ( R 1 3 ~ R 1 5 )。

40

【 0 0 6 1 】



【 0 0 6 2 】



【 0 0 6 3 】

50



## 【 0 0 6 4 】

図 9 A ~ 1 0 C は、アンチモン酸化（図 9 A 及び 1 0 A を参照のこと）、金属アンチモンへのアンチモン硫化物酸化（図 9 B 及び 1 0 B を参照のこと）、及びアンチモン酸化物へのアンチモン硫化物酸化（図 9 C 及び 1 0 C を参照のこと）の場合の可逆（最大）電位（図 9 A ~ 9 C）及び電気効率（図 1 0 A ~ 1 0 C）に対する温度の影響を示す。反応の可逆電位及び電気効率は、以下によって画定される。

## 【 0 0 6 5 】

10

## 【 数 1 】

$$E = \frac{-\Delta G_{R,T}^0}{nF} \quad (\text{式 1})$$

## 【 0 0 6 6 】

## 【 数 2 】

$$\text{電気効率} = \frac{\text{電気作用}}{\text{燃料発熱量}} = \frac{\Delta G_{R,T}}{\Delta H_{R,T}} \quad (\text{式 2})$$

## 【 0 0 6 7 】

20

式中、 $H_{R,T}$  及び  $G_{R,T}$  は、Tでの反応のエンタルピー及び自由エネルギーであり、nは、輸送された電子の数であり、Fは、ファラデー定数である。

## 【 0 0 6 8 】

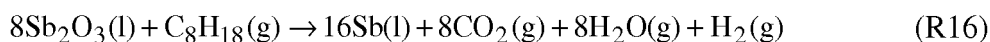
図 9 A ~ 9 C に示されるように、680（953 K）での熔融 Sb アノードの場合、Sb 酸化（図 9 A）、Sb への  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  酸化（図 9 B）、及び  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  への  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  酸化（図 9 C）の可逆電位値は、それぞれ 0.73 V、0.58 V、及び 0.57 V である。したがって、金属/金属硫化物サイクル内での電力の生成は、金属/金属酸化物サイクル内よりも約 20% 低くなるが、それは、金属硫化物を電気化学的に酸化させることによって電気エネルギーを生成しない従来のシステムと比べて大きな改善である。電気効率値は図（10 A ~ 10 C）に示され、Sb 酸化の場合は、図 10 A に示されるように約 60% であるが、Sb（図 10 B に示される）または  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ （図 10 C に示される）への  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  酸化の場合、それは約 65% である。

30

## 【 0 0 6 9 】

この実施例では、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  は、炭化水素燃料によって Sb に還元され、ここでオクタン（ $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ）、及び  $\text{H}_2$  が形成される（R16）。

## 【 0 0 7 0 】



## 【 0 0 7 1 】

40

水素は、金属酸化物種を還元するために使用されるか、有機硫黄化合物が燃料混合物内に存在するときに、有機硫黄化合物の脱硫を促進するために使用されるかのいずれかであり得る。

## 【 0 0 7 2 】

図 11 A ~ 11 C は、炭素（図 11 A）、水素（図 11 B）、及びメタン燃料（図 11 C）それぞれの場合の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  還元反応の自由エネルギー（ $G$ ）に対する温度の影響を示す。示されるように、高温での還元反応の自由エネルギーは、炭素含有燃料において有益により高い（図 11 A 及び 11 C）。

## 【 0 0 7 3 】

有機硫黄化合物が炭化水素燃料混合物内に存在するため（ここではチオフェンが例とし

50

て使用される)、金属硫化物が形成されることとなるが、(R16)または(R11)によって形成される水素は、脱硫有機化合物の炭素原子の飽和を促進することとなる(R17)。

【0074】



【0075】

チオフェン脱硫反応(R17)のエンタルピー(H)及び自由エネルギー(G)に対する温度の影響は、図12A及び12Bに示される。示されるように、反応は、調査された温度範囲(800~1300Kまたは527~1027)において吸熱性である一方、アンチモン(Sb)の融点と合致する900K(630)を超える温度で自発性となる。

10

【0076】

図12A及び12Bは、チオフェン脱硫反応のエンタルピー(左)及び自由エネルギー(右)に対する温度の影響を示す。アンチモン(Sb)は、アンチモン硫化物(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)に変換されて炭化水素燃料混合物を改良する。

【0077】

様々な修正及び変形形態が、特許請求される主題の趣旨及び範囲から逸脱することなく、本明細書に記載される実施形態になされ得ることは当業者にとっては明白であるものとする。したがって、本明細書は、本明細書に記載される様々な実施形態の修正及び変形形態を網羅することが意図されるが、但し、そのような修正及び変形形態が添付の特許請求項及びそれらの均等物の範囲内にあることを条件とする。

20

【0078】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0079】

実施形態1

熔融金属アノード固体酸化物燃料電池(MMA-SOFC)システムであって、  
第1のカソード、第1の熔融金属アノード、及び前記第1のカソードと前記第1の熔融金属アノードとの間に配置される第1の固体電解質を備える第1のMMA-SOFCと、  
第2のカソード、第2の熔融金属アノード、及び前記第2のカソードと前記第2の熔融金属アノードとの間に配置される第2の固体電解質を備える第2のMMA-SOFCと、  
熔融金属を前記第1の熔融金属アノードから前記第2の熔融金属アノードへ移送するように構成される熔融金属導管と、

30

前記第1のMMA-SOFCと一体型であるか、前記第1のMMA-SOFCと流体連通している燃料コンタクタと、

1つ以上の外部電気回路と、を備え、

前記第1の熔融金属アノードが、前記熔融金属を酸化させて金属酸化物及び電子を生成するように構成される酸化領域を備え、

前記燃料コンタクタが、前記金属酸化物を還元するように構成される再生領域を備え、  
かつ硫黄含有燃料と反応すると前記熔融金属内に金属硫化物を生成し、

40

前記第2の熔融金属アノードが、前記金属硫化物含有熔融金属内の前記金属硫化物を酸化させて金属及び電子を生成するように構成され、

前記外部電気回路が、前記第1のMMA-SOFC及び前記第2のMMA-SOFCの両方において生成される前記電子から電力を発生させるように構成される、システム。

【0080】

実施形態2

第2の固体金属アノードをさらに備える、実施形態1に記載のシステム。

【0081】

実施形態3

50

前記第2の固体金属アノードが、前記第2の溶融金属アノードと前記第2の固体電解質との間に配置される、実施形態2に記載のシステム。

【0082】

実施形態4

前記第2の固体金属アノードが、金属または金属セラミックを含む、実施形態2に記載のシステム。

【0083】

実施形態5

前記第2の固体金属アノードが、鉄(Fe)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される金属を含む、実施形態2に記載のシステム。

10

【0084】

実施形態6

前記第1の溶融金属アノード、前記第2の溶融金属アノード、またはそれらの両方が、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、インジウム(In)、鉛(Pb)、アンチモン(Sb)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、水銀(Hg)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、白金(Pt)、銀(Ag)、ヒ素(As)、ロジウム(Rh)、テルル(Te)、セレン(Se)、オスmium(Os)、金(Au)、ゲルマニウム(Ge)、タリウム(Tl)、カドミウム(Cd)、ガドリニウム(Gd)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、タングステン(W)、コバルト(Co)、亜鉛(Zn)、バナジウム(V)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される金属を含む、実施形態1に記載のシステム。

20

【0085】

実施形態7

前記第1の溶融金属アノード、前記第2の溶融金属アノード、またはそれらの両方が、アンチモンを含む、実施形態1に記載のシステム。

【0086】

実施形態8

前記第1の固体電解質、前記第2の固体電解質、またはそれらの両方が、ジルコニア系電解質またはセリア系電解質を含む、実施形態1に記載のシステム。

30

【0087】

実施形態9

前記ジルコニア系電解質が、イットリア安定化 $ZrO_2$ (YSZ)、スカンジウム安定化 $ZrO_2$ (ScSZ)、カルシア安定化 $ZrO_2$ (CSZ)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、実施形態8に記載のシステム。

【0088】

実施形態10

前記第1の固体電解質、前記第2の固体電解質、またはそれらの両方が、イットリア安定化 $ZrO_2$ (YSZ)を含む、実施形態1に記載のシステム。

【0089】

実施形態11

前記セリア系電解質が、希土類ドーブセリアを含む、実施形態8に記載のシステム。

40

【0090】

実施形態12

前記セリア系電解質が、ガドリニウムドーブセリア(GDC)、イットリアドーブセリア(YDC)、サマリウムドーブセリア(SmDC)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、実施形態8に記載のシステム。

【0091】

実施形態13

前記第1のカソード、前記第2のカソード、またはそれらの両方が、ランタンストロ

50

ンチウムマンガンナイト (LSM)、イットリア安定化ZrO<sub>2</sub>/ランタンストロンチウムマンガンナイト (YSZ-LSM)、ランタンストロンチウムコバルトフェライト (LSCF)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、実施形態1に記載のシステム。

【0092】

実施形態14

前記第1の熔融金属アノード及び前記第2の熔融金属アノードと流体連通している燃料コンタクタをさらに備える、実施形態1に記載のシステム。

【0093】

実施形態15

前記燃料コンタクタが、多孔質セラミック、金属、またはそれらの組み合わせを含む、実施形態14に記載のシステム。

【0094】

実施形態16

前記第2の熔融金属アノードの下流にあり、かつ前記金属酸化物を金属に還元するように構成される犠牲還元剤をさらに備える、実施形態1に記載のシステム。

【0095】

実施形態17

前記犠牲還元剤が、グラファイト棒、または鉄 (Fe)、ジルコニウム (Zr)、マンガ (Mn)、タンタル (Ta)、シリコン (Si)、もしくはチタン (Ti)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択されるものである、実施形態16に記載のシステム。

【0096】

実施形態18

前記第2の熔融金属アノードの下流にSO<sub>2</sub>除去及び処理設備をさらに備える、実施形態1に記載のシステム。

【0097】

実施形態19

前記SO<sub>2</sub>除去及び処理設備が、湿式スクラバユニット、噴霧乾燥ユニット、湿式H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>処理ユニット、SNO<sub>x</sub>排煙脱硫ユニット、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される1つ以上のユニットを備える、実施形態18に記載のシステム。

【0098】

実施形態20

前記第2の熔融金属アノードの下流にClausユニットの触媒部をさらに備え、前記Clausユニットの前記触媒部が、SO<sub>2</sub>副生成物を利用してH<sub>2</sub>Sを元素硫黄に触媒的に変換するように構成される、実施形態1に記載のシステム。

【0099】

実施形態21

さらに前記硫黄含有燃料が、水素燃料、炭素燃料、炭化水素燃料、硫化水素、及びそれらの混合物からなる群より選択される、実施形態1に記載のシステム。

【0100】

実施形態22

前記燃料コンタクタが、前記第1のMMA-SOFC内に一体化される、実施形態1に記載のシステム。

【0101】

実施形態23

前記燃料コンタクタが、別個であるが前記第1のMMA-SOFCと流体連通している、実施形態1に記載のシステム。

【0102】

実施形態24

10

20

30

40

50

前記第 2 の溶融金属アノードと流体連通している追加の燃料コンタクタをさらに備え、前記追加の燃料コンタクタが、前記溶融金属内で金属硫化物を生成するように構成される硫酸化領域を備える、実施形態 1 に記載のシステム。

【 0 1 0 3 】

実施形態 2 5

溶融金属アノード固体酸化物燃料電池システム (MMA - SOFC) であって、

第 1 のカソード、第 1 の溶融金属アノード、及び前記第 1 のカソードと前記第 1 の溶融金属アノードとの間に配置される第 1 の固体電解質を備える第 1 の MMA - SOFC であって、前記第 1 の溶融金属アノードが、溶融金属を酸化させて金属酸化物及び電子を生成するように構成される、第 1 の MMA - SOFC と、

10

第 2 のカソード、第 2 の溶融金属アノード、及び前記第 2 のカソードと前記第 2 の溶融金属アノードとの間に配置される第 2 の固体電解質を備える第 2 の MMA - SOFC と、

前記第 1 の MMA - SOFC 及び前記第 2 の MMA - SOFC と流体連通している燃料コンタクタと、

溶融金属を、前記第 1 の溶融金属アノード、前記第 2 の溶融金属アノード、及び前記燃料コンタクタの間で移送するように構成される溶融金属導管と、

前記第 1 の MMA - SOFC 及び前記第 2 の MMA - SOFC の両方において生成される前記電子から電力を発生させるように構成される 1 つ以上の外部電気回路と、を備え、

前記燃料コンタクタが、前記金属酸化物を還元し、かつ硫黄含有燃料と反応すると前記溶融金属内で金属硫化物を生成するように構成される再生領域と、前記第 2 の溶融金属アノードによって移送される溶融金属内の金属から金属硫化物を生成するように構成される硫酸化領域と、を備え、

20

前記第 2 の溶融金属アノードが、金属硫化物含有溶融金属内の金属硫化物を酸化させて金属及び電子を生成するように構成される、システム。

【 0 1 0 4 】

実施形態 2 6

前記溶融金属導管が、前記燃料コンタクタの前記硫酸化領域内で生成される金属硫化物を前記第 2 の溶融金属アノードに戻して再循環させるように構成される、実施形態 2 5 に記載のシステム。

【 0 1 0 5 】

実施形態 2 7

前記溶融金属導管が、前記燃料コンタクタの前記再生領域内で生成される金属を前記第 1 の溶融金属アノードに戻して再循環させるように構成される、実施形態 2 5 に記載のシステム。

30

【 0 1 0 6 】

実施形態 2 8

前記硫酸化領域が、 $H_2S$  を利用して金属を金属硫化物に変換し、 $H_2$  も生成する、実施形態 2 5 に記載のシステム。

【 0 1 0 7 】

実施形態 2 9

前記第 2 の溶融金属アノードと前記第 2 の固体電解質との間に配置される第 2 の固体金属アノードをさらに備える、実施形態 2 5 に記載のシステム。

40

【 0 1 0 8 】

実施形態 3 0

前記第 2 の溶融金属アノードの下流にあり、かつ前記金属酸化物を金属に還元するように構成される犠牲還元剤をさらに含む、実施形態 2 5 に記載のシステム。

【 0 1 0 9 】

実施形態 3 1

前記第 2 の溶融金属アノードの下流に  $SO_2$  除去及び処理設備をさらに備える、実施形態 2 5 に記載のシステム。

50

## 【 0 1 1 0 】

## 実施形態 3 2

前記第 2 の熔融金属アノードの下流に Claus ユニットの触媒部をさらに備え、前記 Claus ユニットの触媒部が、 $SO_2$  副生成物を利用して  $H_2S$  を元素硫黄に触媒的に変換するように構成される、実施形態 2 5 に記載のシステム。

## 【 0 1 1 1 】

## 実施形態 3 3

2 つの別個の熔融金属アノード固体酸化物燃料電池 ( MMA - SOFC ) 内で電気を共発生させるための方法であって、

第 1 の MMA - SOFC の第 1 の熔融金属アノード内で熔融金属を酸化させることによって、金属酸化物及び電子を生成することと、

前記熔融金属及び金属酸化物を硫黄含有燃料と反応させることによって、金属及び金属硫化物を生成することと、

第 2 の MMA - SOFC の第 2 の熔融金属アノード内で前記金属硫化物を酸化させることによって、金属及び電子を生成することと、

外部電気回路内で前記第 1 の MMA - SOFC 及び前記第 2 の MMA - SOFC からの前記電子を収集することによって、電気を共発生させることと、を含む、方法。

10

## 【 0 1 1 2 】

## 実施形態 3 4

個々の熔融金属アノード固体酸化物燃料電池 ( MMA - SOFC ) 内の金属硫化物から電気を発生させるための方法であって、

カソード、熔融金属アノード、前記カソードと前記熔融金属アノードとの間に配置される固体電解質を備える MMA - SOFC であって、燃料コンタクトと流体連通している、MMA - SOFC を提供することと、

熔融金属を、 $H_2S$  のみ、または  $H_2S$ 、硫黄、スルホン、スルホキシド、もしくはそれらの組み合わせのうちの 1 つ以上を含む硫黄含有燃料と反応させることによって、熔融金属流内で金属硫化物及び  $H_2$  を生成することと、

前記 MMA - SOFC の前記熔融金属アノード内の前記金属硫化物含有熔融金属を酸化させることによって、金属及び電子を生成することと、

外部電気回路内で前記 MMA - SOFC からの前記電子を収集することによって、電気を発生させることと、を含む、方法。

20

30

## 【 0 1 1 3 】

## 実施形態 3 5

前記熔融金属アノードの下流で犠牲還元剤を利用することによって、金属酸化物副生成物を金属に還元することをさらに含む、実施形態 3 4 に記載の方法。

## 【 0 1 1 4 】

## 実施形態 3 6

前記熔融金属アノードの下流で  $SO_2$  除去及び処理設備を利用することによって、 $SO_2$  副生成物を除去または処理することをさらに含む、実施形態 3 4 に記載の方法。

## 【 0 1 1 5 】

## 実施形態 3 7

前記熔融金属アノードの下流に Claus ユニットの触媒部をさらに提供し、前記 Claus ユニットの触媒部が、 $SO_2$  副生成物を利用して  $H_2S$  を元素硫黄に触媒的に変換する、実施形態 3 4 に記載の方法。

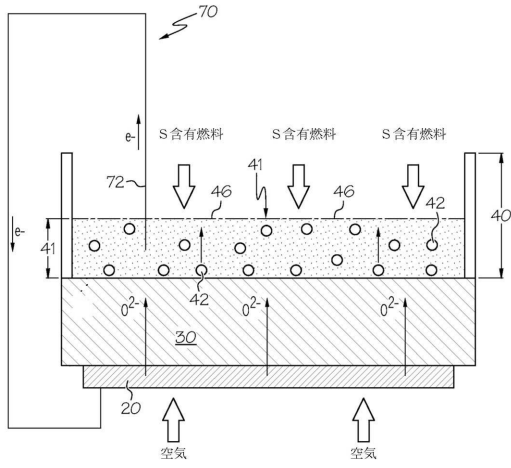
40

## 【 0 1 1 6 】

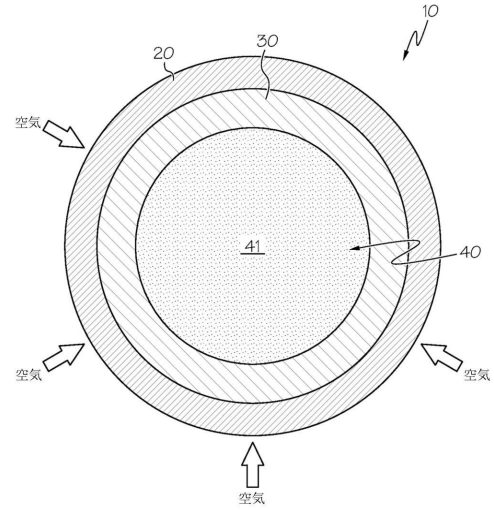
## 実施形態 3 8

前記熔融金属アノードが、熔融金属導管を介して前記燃料コンタクトに接続される、実施形態 3 4 に記載の方法。

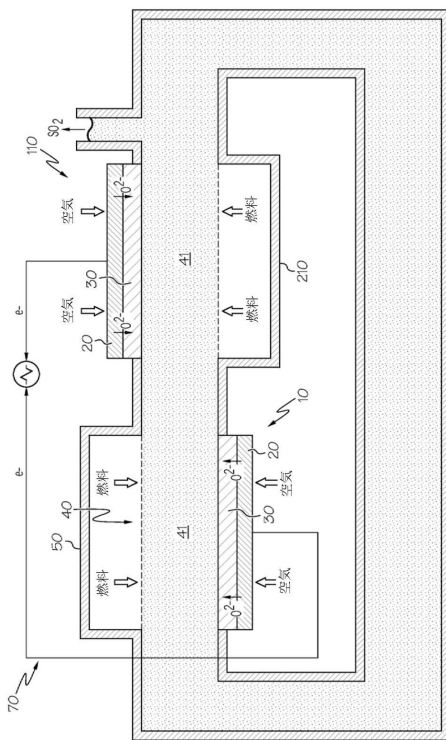
【図1】



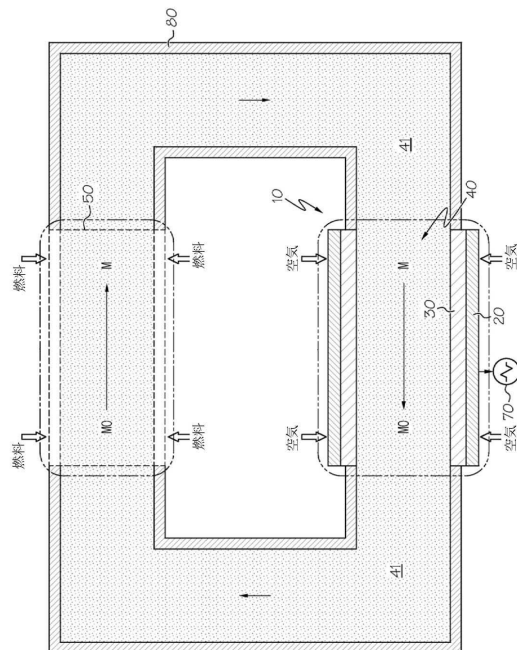
【図2】



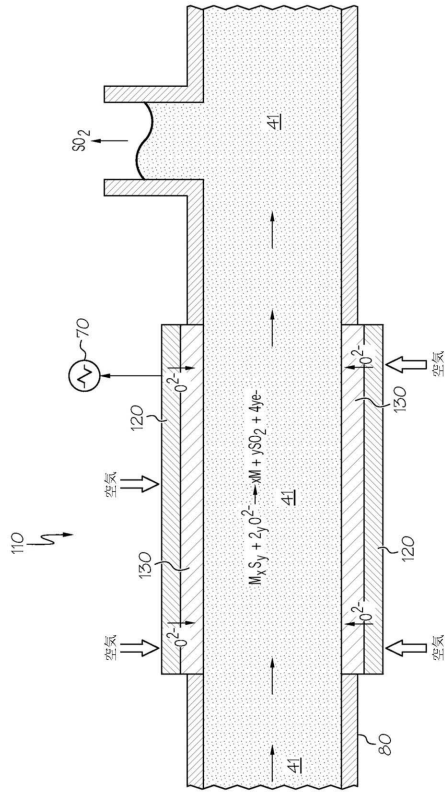
【図3】



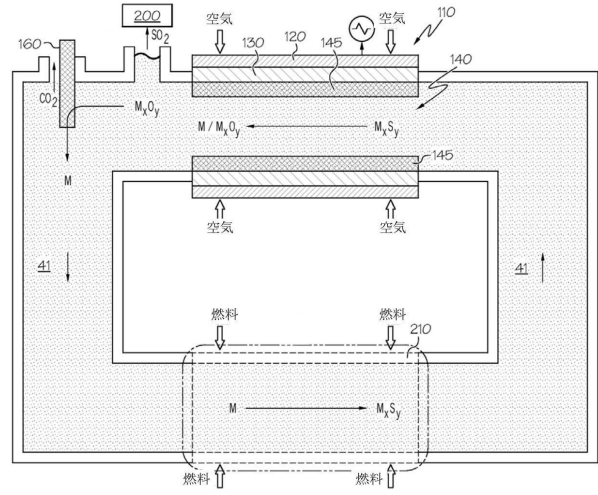
【図4】



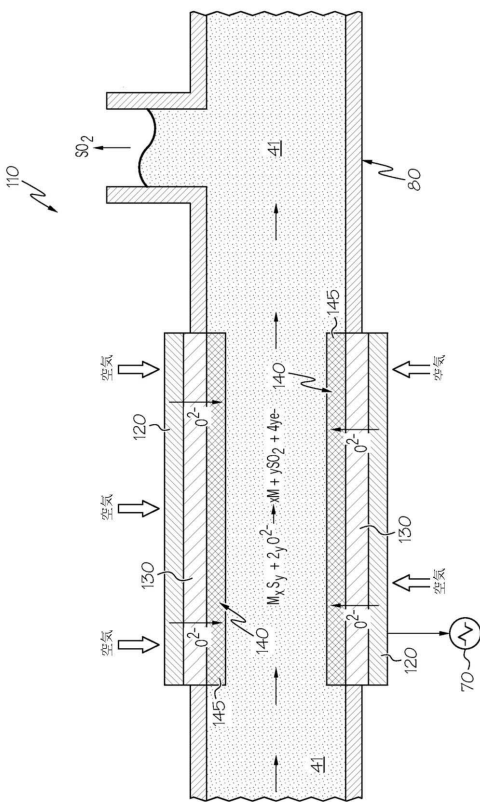
【図5】



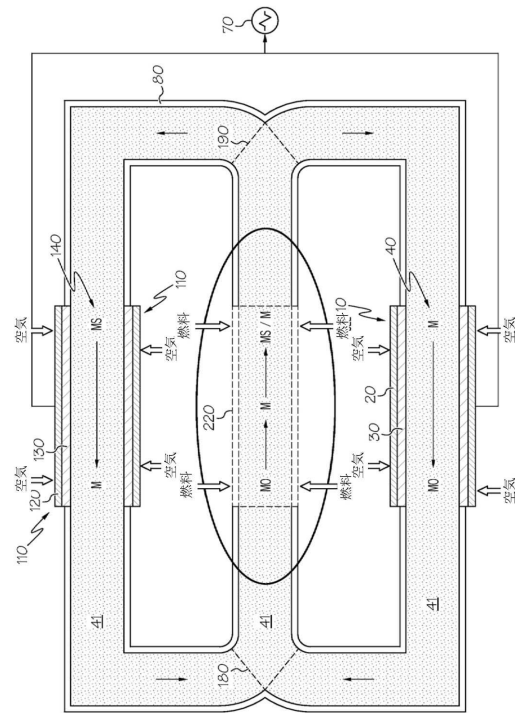
【図6】



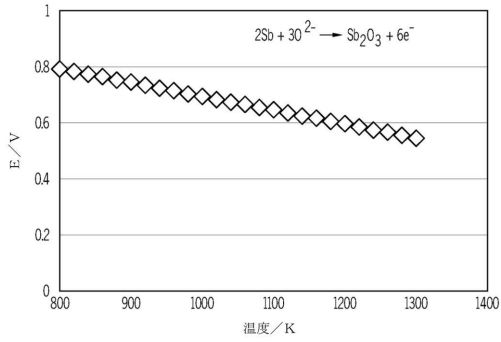
【図7】



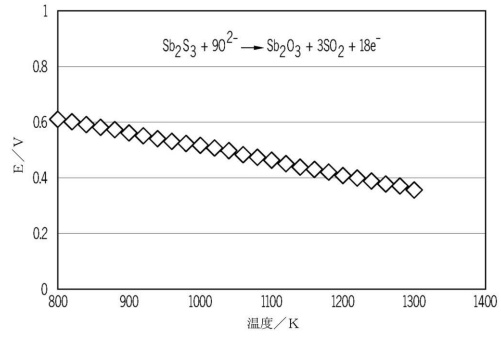
【図8】



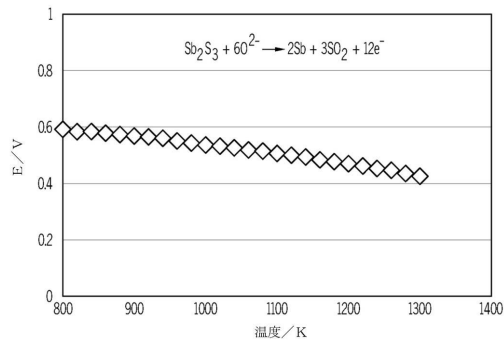
【 図 9 A 】



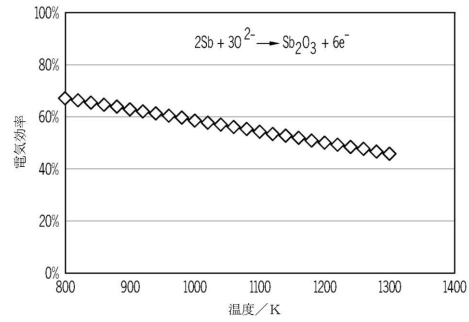
【 図 9 C 】



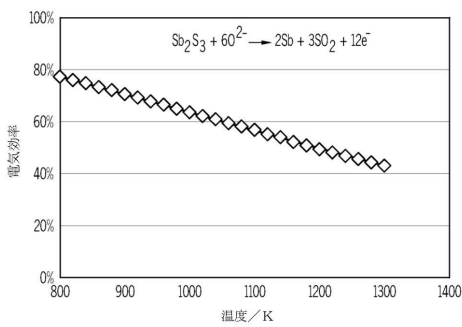
【 図 9 B 】



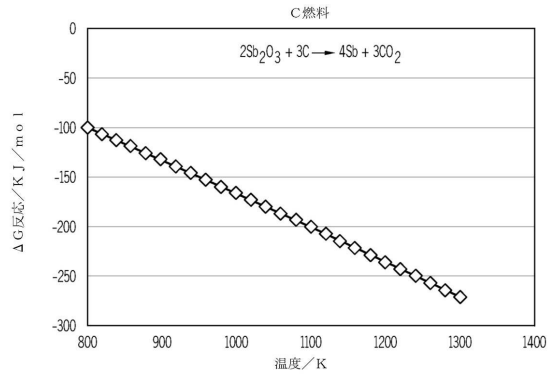
【 図 10 A 】



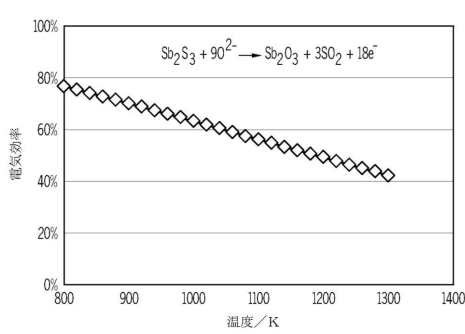
【 図 10 B 】



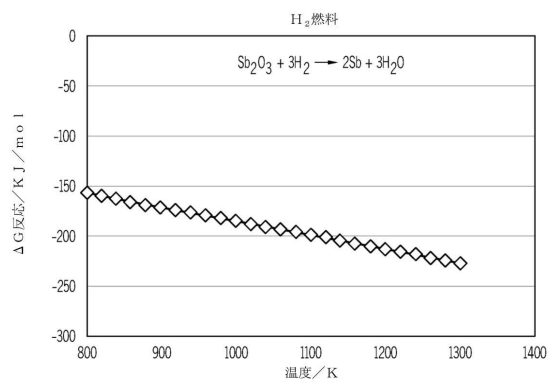
【 図 11 A 】



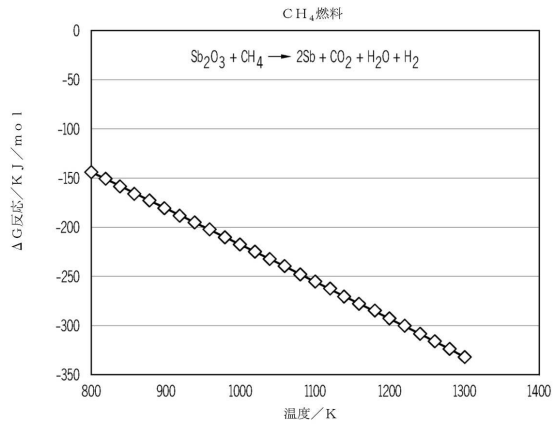
【 図 10 C 】



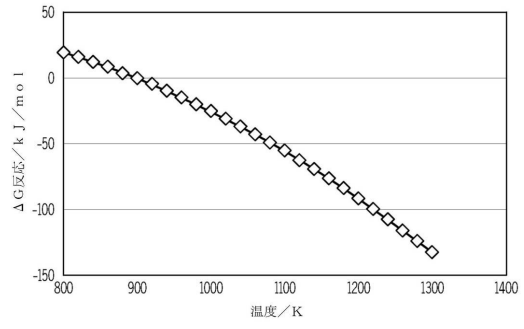
【 図 11 B 】



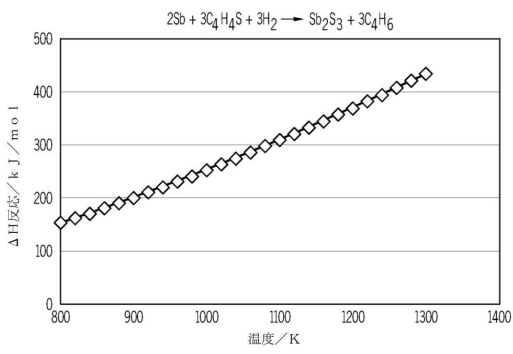
【 1 1 C】



【 1 2 B】



【 1 2 A】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	8/126 (2016.01)	H 0 1 M	8/1253
H 0 1 M	8/12 (2016.01)	H 0 1 M	8/126
H 0 1 M	8/04 (2016.01)	H 0 1 M	8/12 1 0 1
		H 0 1 M	8/12 1 0 2 B
		H 0 1 M	8/04 Z

(72)発明者 ダウサリ, ヤスミン エー  
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ピーオー ボックス 5 0 0 0

(72)発明者 ハマド, イーサム ザキ  
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ピーオー ボックス 5 0 0 0

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0014526 (US, A1)  
 米国特許出願公開第2012/0231366 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	8 / 1 2 3 3
H 0 1 M	4 / 8 6
H 0 1 M	8 / 1 2 5 3
H 0 1 M	8 / 1 2 6
H 0 1 M	8 / 2 4 3
H 0 1 M	8 / 2 4 5 5
H 0 1 M	8 / 0 4
H 0 1 M	8 / 1 2