



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0019526
(43) 공개일자 2018년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 1/00 (2006.01) *C07C 1/12* (2006.01)
C25B 1/02 (2006.01) *C25B 5/00* (2006.01)
C25B 9/08 (2006.01) *H01M 8/0637* (2016.01)
H01M 8/22 (2016.01)
 (52) CPC특허분류
C25B 1/00 (2013.01)
C07C 1/12 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7033266
 (22) 출원일자(국제) 2015년10월14일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년11월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/055492
 (87) 국제공개번호 WO 2016/167835
 국제공개일자 2016년10월20일
 (30) 우선권주장
 14/688,578 2015년04월16일 미국(US)

(71) 출원인
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
 사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
 (72) 발명자
소우엔티에 스타마티오스
 사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
발레스테로스 알베르토 엘.
 사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
시메온 프릿츠
 사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 및 황화수소의 공-가공 방법**

(57) 요약

전해조에서의 H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법은, H₂S를 포함하는 제1 가스 스트림을 애노드에 공급하는 단계, 및 CO₂를 포함하는 제2 가스 스트림을 캐소드에 공급하는 단계를 포함한다. 상기 H₂S는 수소 이온과 원소 황으로 분할(split)된다. 상기 수소 이온은 상기 애노드로부터 상기 캐소드로 이송되고, 상기 CO₂는 상기 이송된 수소로 수소화된다. 연료 전지에서의 전기의 생성 방법은, H₂S 및 CO를 포함하는 제1 가스 스트림을 애노드에 공급하는 단계, 및 산소를 포함하는 제2 가스 스트림을 캐소드에 공급하는 단계를 포함한다. 상기 H₂S 및 CO는 수소 이온 및 카보닐 설퍼아이드를 형성한다. 상기 수소 이온은 상기 애노드로부터 상기 캐소드로 이송된다. 상기 이송된 수소는 상기 제2 가스 스트림의 산소로 산화되고, 상기 산화로부터 형성된 전기가 수집된다.

(52) CPC특허분류

C25B 1/02 (2013.01)

C25B 5/00 (2013.01)

C25B 9/08 (2013.01)

H01M 8/0637 (2013.01)

H01M 8/22 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하고 이들과 전기화학적으로 접촉하는 전해질을 포함하는 전해조에서의 H₂S 및 CO₂의 공-가공(co-processing) 방법으로서, 상기 방법은,

H₂S를 포함하는 제1 가스 스트림을 상기 전해조의 상기 애노드에 공급하는 단계;

CO₂를 포함하는 제2 가스 스트림을 상기 전해조의 상기 캐소드에 공급하는 단계;

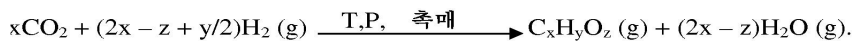
상기 제1 가스 스트림의 H₂S를 수소와 원소 황으로 분할하는(split) 단계;

상기 제1 가스 스트림의 상기 H₂S로부터 분할된 수소를, 상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송하는 단계; 및

상기 제2 가스 스트림으로부터의 CO₂를, 상기 애노드로부터 이송된 수소를 사용하여 수소화하는 단계를 포함하는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 가스 스트림으로부터의 상기 CO₂가 하기 반응에 따라 수소화되는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.



청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제2 가스 스트림으로부터의 상기 CO₂가 수소화되어, 물, 및 메탄과 메탄올 중 하나를 형성하는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 애노드가 금속 황화물을 포함하는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 애노드가 NiS, MoS₂, WS₂, CoS, Li₂S/CoS_{1.35}, FeMoS, NiMoS, CoMoS, VO₅, LiCoO₂, Pt/TiO₂, Pd, Au, Ag, Ru, Rd, Ir, Nb₂O₅-Ni, BaO-Ni, Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-Ni, CuFe₂S₄, CuNi₂S₄, CuCoS₄, NiCo₂S₄, NiFe₂S₄, 및 La, Sr, Mn, Ti, Cr, Ga, Y, V, Fe, Co, Mo, Ce, Mg, Gd, 및 Ba의 혼합된 금속 산화물들로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 구성원을 포함하는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전해질이, 고온에서 양성자 전도성을 나타내는 일반 유형 ABO₃ 및 ABMO₃의 페로브스카이트 물질, 지르코니아계 및 세리아계 양성자 전도성 전해질, 및 일반 유형 MHXO₄ 및 M₃H(XO₄)₂의 고히 산(여기서, M은 Cs, NH₄, Rb이고, X는 S 또는 Se이다)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 구성원을 포함하는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, CO가 상기 제1 가스 스트림에 첨가되고, 상기 방법은 카보닐 설파이드를 형성하는 단계를 추가

로 포함하는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 방법이, 상기 카보닐 설파이드가 원소 황과 CO로 분할되는 분해기(decomposer)에 상기 카보닐 설파이드를 공급하는 단계를 추가로 포함하는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 카보닐 설파이드를 분할함으로써 상기 분해기에서 생성된 상기 CO가 상기 제1 가스 스트림에 첨가된 상기 CO인, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제2 가스 스트림이 CO₂ 및 추가적인 수소 공급원을 포함하는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 제1 가스 스트림의 상기 H₂S로부터 분할된 상기 수소가, 상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 이동되어 상기 캐소드에 촉진 화학종(promoting species)을 형성하는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 제1 가스 스트림이 H₂S 및 CO₂를 포함하고, 상기 방법이, 상기 제1 가스 스트림 중의 상기 H₂S가 수소와 원소 황으로 분할된 후 SO_x 및 CO를 형성하는 단계를 추가로 포함하는, H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법.

청구항 13

애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하고 이들과 전기화학적으로 접촉하는 전해질을 포함하는 연료 전지에서의 전기의 생성 방법으로서, 상기 방법은,

H₂S 및 CO를 포함하는 제1 가스 스트림을 상기 애노드에 공급하는 단계;

산소를 포함하는 제2 가스 스트림을 상기 캐소드에 공급하는 단계;

상기 제1 가스 스트림의 H₂S 및 상기 제1 가스 스트림의 CO로부터 카보닐 설파이드를 형성하는 단계;

상기 제1 가스 스트림의 상기 H₂S로부터 분할된 수소를, 상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송하는 단계;

상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송된 상기 수소를 상기 제2 가스 스트림의 상기 산소로 전기화학적으로 환원하는 단계; 및

상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송된 상기 수소의 상기 산화로부터 형성된 전기를 수집하는 단계를 포함하는, 전기의 생성 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 방법이, 상기 카보닐 설파이드가 원소 황과 CO로 분할되는 분해기에 상기 카보닐 설파이드를 공급하는 단계를 추가로 포함하는, 전기의 생성 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 카보닐 설파이드를 분할함으로써 상기 분해기에서 생성된 상기 CO가 상기 제1 가스 스트림의 상기 CO인, 전기의 생성 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 애노드가 Co_9S_8 , NiS , FeS , MnS , Cr_2S_3 , ZnS , MoS_2 , Cu_2S , V_3S_4 , Ti_5S_4 , WS_2 , CuFe_2S_4 , CuNi_2S_4 , CuCoS_4 , NiCo_2S_4 , NiFe_2S_4 , YSZ , ScSZ , ScYSZ , GDC , CGO , CeO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , SDC , BCY , CZI , 및 BCN 으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 구성원을 포함하는, 전기의 생성 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 전해질이, 고온에서 양성자 전도성을 나타내는 일반 유형 ABO_3 및 ABMO_3 의 페로브스카이트 물질, 지르코니아계 및 세리아계 양성자 전도성 전해질, 및 일반 유형 MHXO_4 및 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 의 고히 산(여기서, M 은 Cs , NH_4 , Rb 이고, X 는 S 또는 Se 이다)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 구성원을 포함하는, 전기의 생성 방법.

청구항 18

애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하고 이들과 전기화학적으로 접촉하는 전해질을 포함하는 연료 전지에서의 전기의 생성 방법으로서, 상기 방법은,

H_2S 및 CO_2 를 포함하는 제1 가스 스트림을 공급하는 단계;

상기 제1 가스 스트림으로부터 상기 H_2S 를 수소와 원소 황으로 분할하는 단계;

상기 제1 가스 스트림의 상기 H_2S 로부터 분할된 원소 황 및 상기 제1 가스 스트림의 CO_2 로부터 SO_x 및 CO 를 형성하는 단계;

상기 제1 가스 스트림의 상기 H_2S 로부터 분할된 수소를, 상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송하는 단계;

상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송된 상기 수소를 상기 연료 전지로부터 배기하는 단계; 및

상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송된 상기 수소의 산화로부터 형성된 전기를 수집하는 단계를 포함하는, 전기의 생성 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 애노드가 NiS , MoS_2 , WS_2 , CoS , $\text{Li}_2\text{S}/\text{CoS}_{1.35}$, FeMoS , NiMoS , CoMoS , VO_5 , LiCoO_2 , Pt/TiO_2 , Pd , Au , Ag , Ru , Rd , Ir , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ni}$, BaO-Ni , $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2\text{-NiCuFe}_2\text{S}_4$, CuNi_2S_4 , CuCoS_4 , NiCo_2S_4 , NiFe_2S_4 , La , Sr , Mn , Ti , Cr , Ga , Y , V , Fe , Co , Mo , Ce , Mg , Gd , Ba , YSZ , ScSZ , ScYSZ , GDC , CGO , CeO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , SDC , BCY , CZI , 및 BCN 으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 금속 황화물을 포함하는, 전기의 생성 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 전해질이, 고온에서 양성자 전도성을 나타내는 일반 유형 ABO_3 및 ABMO_3 의 페로브스카이트 물질, 지르코니아계 및 세리아계 양성자 전도성 전해질, 및 일반 유형 MHXO_4 및 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 의 고히 산(여기서, M 은 Cs , NH_4 , Rb 이고, X 는 S 또는 Se 이다)으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 구성원을 포함하는, 전기의 생성 방법.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원에 대한 상호 참조

[0001]

[0002] 본 특허 출원은 2015년 4월 16일 출원된, 발명의 명칭이 "이산화탄소 및 황화수소의 공-가공 방법"인 미국 특허 출원 제14/688,578호(문서번호 SA 6014 PA)에 대해 우선권을 주장하며, 상기 특허 출원은 이의 전문이 인용에 의해 본원에 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 일반적으로, 이산화탄소(CO₂) 및 황화수소(H₂S)의 공-가공에 관한 것이다. 보다 특히 본 발명은, CO₂ 및 H₂S의 공-가공 부산물 스트림에 의한 고부가가치 화학 물질의 전기화학적 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 황화수소 및 이산화탄소는 몇몇 자연적으로 발생하는 탄화수소 퇴적물에 존재하는 2개의 일반적인 화합물이다. 이들 화합물들은 일반적으로 탄화수소로부터 제거되며, 추출물로서 가치가 낮다. 따라서, H₂S 및 CO₂는 일반적으로 폐기되거나, 또는 보다 가치있는 다양한 화합물로 추가로 가공된다. 최근에는, CO₂ 및 H₂S는 개별적으로 가공되어, 보다 높은 경비 및 다른 비효율성을 야기한다.

[0006] 따라서, 탄화수소 공급물로부터 제거되는 H₂S 및 CO₂를 보다 효율적으로 처리할 수 있는 시스템 및 방법이 필요하다.

발명의 내용

[0007] 일부 양태에 따라, 전해조에서의 H₂S 및 CO₂의 공-가공 방법이 개시된다. 상기 전해조는 애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하고 이들과 전기화학적으로 접촉하는 전해질을 포함한다. 양태에 따른 상기 방법은 다음을 포함한다: H₂S를 포함하는 제1 가스 스트림을 상기 전해조의 상기 애노드에 공급하는 단계; CO₂를 포함하는 제2 가스 스트림을 상기 전해조의 상기 캐소드에 공급하는 단계; 상기 제1 가스 스트림의 H₂S를 수소와 원소 황으로 분할(split)하는 단계; 상기 제1 가스 스트림의 상기 H₂S로부터 분할된 수소를, 상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송하는 단계; 및 상기 제2 가스 스트림으로부터의 CO₂를, 상기 애노드로부터 이송된 수소를 사용하여 수소화하는 단계.

[0008] 다른 양태에 따라, 연료 전지에서의 전기의 생성 방법이 개시된다. 상기 연료 전지는 애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하고 이들과 전기화학적으로 접촉하는 전해질을 포함한다. 양태에 따른 상기 방법은 다음을 포함한다: H₂S 및 CO를 포함하는 제1 가스 스트림을 상기 애노드에 공급하는 단계; 산소를 포함하는 제2 가스 스트림을 상기 캐소드에 공급하는 단계; 상기 제1 가스 스트림으로부터의 H₂S를 수소와 원소 황으로 분할하는 단계; 상기 제1 가스 스트림의 H₂S로부터 분할된 원소 황 및 상기 제1 가스 스트림의 CO로부터 카보닐 설파이드를 형성하는 단계; 상기 제1 가스 스트림의 상기 H₂S로부터 분할된 수소를, 상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송하는 단계; 상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송된 상기 수소를 상기 제2 가스 스트림의 상기 산소로 산화하는 단계; 및 상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송된 상기 수소의 상기 산화 단계로부터 형성된 전기를 수집하는 단계.

[0009] 또 다른 양태에 따라, 전해조 중의 H₂S 및 CO₂의 또 다른 공-가공 방법이 개시된다. 상기 전해조는 애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하고 이들과 전기화학적으로 접촉하는 전해질을 포함한다. 양태에 따른 상기 방법은 다음을 포함한다: H₂S 및 CO₂를 포함하는 제1 가스 스트림을 상기 애노드에 공급하는 단계; 상기 제1 가스 스트림으로부터의 H₂S를 수소와 원소 황으로 분리하는 단계; 상기 제1 가스 스트림의 H₂S로부터 분할된 원소 황 및 상기 제1 가스 스트림의 CO₂로부터 SO_x 및 CO를 형성하는 단계; 상기 제1 가스 스트림의 상기 H₂S로부터 분할된 수소를, 상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송하는 단계; 전기를 소비하는 상기 전해조로부터, 상기 애노드로부터 상기 전해질을 가로질러 상기 캐소드로 이송된 상기 수소를 배기하는 단계.

[0010] 추가적인 특징들 및 이점들이 하기 상세한 설명에 언급될 것이며, 이의 일부는, 설명, 또는 하기 상세한 설명, 청구범위, 및 첨부된 도면을 포함하여 본원 명세서에 개시되는 양태를 실시함으로써 인식되는 것으로부터 당해

기술 분야의 숙련자들에게 쉽게 자명해질 것이다.

[0011] 상기 언급한 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명 둘 다는 다양한 양태를 개시하며, 청구된 주제의 성질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 체계를 제공할 것을 의도하는 것이 이해될 것이다. 수반되는 도면들은 다양한 양태의 추가적인 이해를 제공하기 위해 포함되며, 본원 명세서에 포함되고 이의 일부를 구성한다. 도면들은 본원에 개시되는 다양한 양태를 예시하며, 설명과 함께 청구된 주제의 원리 및 작동을 설명하는 역할을 한다.

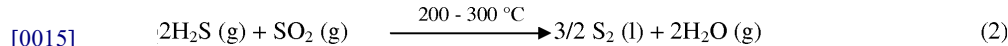
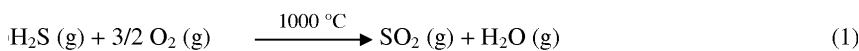
도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은, H₂S를 처리하기 위한 통상적인 전기 분해 유닛을 도식적으로 도시하고;
 도 2a 및 도 2b는, 통상적인 H₂S 연료 전지를 도식적으로 도시하고;
 도 3은, 본원에 개시된 양태에 따른, H₂S 및 CO₂를 공-가공하기 위한 전해조를 도식적으로 도시하고;
 도 4a는, 본원에 개시된 양태에 따른, H₂S 및 CO₂를 공-가공하기 위한 제2 전해조를 도식적으로 도시하고;
 도 4b는, 본원에 개시된 양태에 따른, H₂S 연료 전지를 도식적으로 도시하고;
 도 5는, 본원에 개시된 양태에 따른, H₂S 및 CO₂를 공-가공하기 위한 제3 전해조를 도식적으로 도시하고;
 도 6은, 본원에 개시된 양태에 따른, H₂S 및 CO₂를 공-가공하기 위한 제4 전해조를 도식적으로 도시하고;
 도 7a는, 본원에 개시된 양태에 따른, H₂S 및 CO₂를 공-가공하기 위한 제5 전해조를 도식적으로 도시하고;
 도 7b는, 본원에 개시된 양태에 따른, 제2 H₂S 연료 전지를 도식적으로 도시하고;
 도 8a는, 원소 황과 CO₂의 반응에 대한 깁스 자유 에너지의 도해적 표현이고; 그리고
 도 8b는, 원소 황과 CO₂의 반응에 대한 엔탈피의 도해적 표현이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] H₂S 및 CO₂를 개별적으로 처리하기 위한 방법들이 하기에 개시된다. 이러한 방법들은 일반적으로 상당한 양의 에너지를 필요로 하며, 본원에 개시된 양태에 비해 비효율적이다. 하기 방법들이 상세히 개시되고 특정 반응 메커니즘을 포함하기는 하지만, 다양한 다른 반응 메커니즘들이 발생할 수 있으며 본원 명세서의 범위에 포함되는 것을 이해해야만 한다.

[0014] H₂S의 가공 방법은 고온을 사용하여 H₂S를 SO₂로, 이후 추가로 원소 황으로 산화시키는 Claus 반응을 수반한다. 예를 들어, Claus 유닛에서 기체상(gaseous) H₂S는 일반적으로 약 1,000°C의 온도에서 아화학량론적(substoichiometric) 연소를 겪어 SO₂를 형성하고, 이후 상기 SO₂는 비연소된 기체상 H₂S와 반응하여 원소 황을 형성하며, 이는 하기 반응식 (1) 및 반응식 (2)에 나타난 바와 같다.



[0016] 상기 반응에서 생성된 것과 같은 이원자성 S₂는 고도로 반응성이며, 다른 이원자성 S₂와 주로 반응하여 하기 반응식 (3)에 나타난 바와 같이 S₈ 동소체를 형성한다.



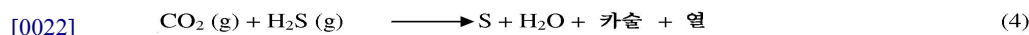
[0018] 상기 반응식 (2) 및 반응식 (3)에 나타난 바와 같이, H₂S로부터의 원소 황의 회수는 3개의 하위 단계들을 포함한다: H₂S와 SO₂의 혼합물을 약 200 내지 약 300°C의 온도로 가열하는 단계; 촉매 반응 단계; 및 냉각 및 응축 단계. 이러한 3개의 하위 단계들은 일반적으로 최대 3회 반복되어 최대량의 H₂S를 원소 황 및 물로 전환한다. 이러한 반응은 발열성이며, 반응 에너지의 일부는 예를 들어 증기 등을 생성함으로써 저등급 에너지로 회수될

수 있다. 하지만, 에너지 포획은 아주 효율적이지는 않다.

[0019] 통상적인 처리에서, CO₂가 가스 공급물에 존재하는 경우, 상기 반응식 (1) 내지 반응식 (3)에 나타낸 것과 동일한 반응 공정이 사용될 수 있다. 이러한 경우, 상기 CO₂는 불활성이며, 다른 구성 성분과 반응 또는 연소되지 않는다. 따라서, 통상적인 처리에서 CO₂는 반응하지 않고 반응 유닛을 탈출하며, 폐기되거나 추가로 처리된다. 이는 추가적인 유닛 및 추가적인 가공을 필요로 함으로써 비효율성을 야기한다.

[0020] 상기 나타낸 반응식 (1) 내지 반응식 (3)에서, 상기 Claus 공정은 산화 반응을 통해 H₂S의 수소 원자를 스팀으로 전환시킨다. 상기 나타낸 바와 같이, Claus 반응은 매우 유용한 생성물을 생성하지 않으며, 상기 반응은, 공급 스트림에 존재할 수 있거나 CO₂ 포획 유닛으로부터 배기되는 CO₂를 처리하기 위해 사용할 수 없다.

[0021] H₂S를 처리하기 위한 또 다른 통상적인 방법은 스왑솔 코포레이션(SWAPSOL Corp.)에 의해 개발된 Stenger-Wasas 공정(Stenger-Wasas Process: SWAP)이다. SWAP에서, H₂S와 CO₂가 반응하여 물, 황, 열, 및 카술(carsul: 탄소와 황의 반응에 의해 형성되는 흑색 불용성 물질)을 형성한다. SWAP에 의해 형성된 카술은 이후 가열되어 탄소계 단량체 및 황을 형성한다. SWAP는 상기 반응식 (1) 내지 반응식 (3)으로 개시된 Calus 공정의 대안으로 사용될 수 있으며, 연도 가스, 사워 가스, 매립지 가스, Claus 테일 가스, 탄화수소 폐기물 재순환 등에 적용될 수 있다. SWAP에 대한 반응 메카니즘은 하기 반응식 (4)에 나타낸다.



[0023] SWAP는 CO₂와 H₂S 둘 다를 포함하는 공급물을 처리하지는 않지만, 아주 유용하지 않으며 유용한 화학 물질로 추가로 처리되어야 하는 중간 성분들을 생성한다.

[0024] H₂S를 가공하기 위한 상기 화학 반응의 대안으로, 또는 이에 더하여 전기화학적 공정이 사용될 수 있다. 양태에 따른 전기화학적 공정은 전기 분해 유닛, 예를 들어 도 1에 도시된 전기 유닛을 사용하여 실시될 수 있다. 도 1의 전기 분해 유닛에서, 양성자 전도성 전해질 막이 사용되어, H₂S를 애노드에서 원소 황(n은 2 내지 8인 S_n)으로, 캐소드에서 이원자성 수소(H₂)로 분할한다.

[0025] 이제 도 1을 참조하면, 전기 분해 유닛(100)은 공급 가스 채널(140)을 포함하며, 여기서, H₂S를 포함하는 공급 가스(110)는 전기 분해 유닛(100)으로 공급된다. 공급 가스(110)는 전기 분해 유닛(100)의 애노드(160)측에서 전기 분해 유닛(100)으로 공급된다. 애노드(160)는 양성으로 하전되고, 상기 공급 가스 중의 H₂S를 원소 황 및 수소 원자로 분할한다. 수소 원자는 화살표(190)로 도시한 바와 같이, 전해질(170)을 가로질러 음성으로 하전된 캐소드(180)로 이동하고, 기체상 이원자성 수소가 형성된다. 상기 기체상 수소는 전기 분해 유닛(100)의 배기 채널(150)로 도입되고, 이후 화살표(130)로 도시한 바와 같이 상기 배기 채널로부터 배기된다. 원소 황은 화살표(120)로 도시한 바와 같이, 공급 채널(140)의 말단에서 전기 분해 유닛(100)을 탈출한다. 애노드(160)에서 발생하는 반응 메카니즘은 하기 반응식 (5)에 나타내며, 캐소드(180)에서 발생하는 반응 메카니즘은 하기 반응식 (6)에 나타낸다.



[0027] 상기 H₂S의 전기 분해를 달성하기 위해, H₂S를 포함하는 공급 가스의 처리를 용이하게 하는 특정 애노드(160) 및 전해질(170)이 사용된다. 예를 들어, 백금은 일반적인 애노드 촉매 물질인데, 이는 일반적으로 양호한 촉매 반응성을 갖기(즉, 양호한 H₂S 흡착물을 갖기) 때문이다. 하지만, 백금은 H₂S를 포함하는 공급 가스에 노출될 때 시간에 따라 분해되며, 따라서, 백금은 H₂S를 처리하기 위해 설계된 전해조용으로 바람직한 애노드 물질이 아니다. 유사하게, 애노드 물질로 일반적으로 사용되는 많은 다른 금속 산화물들이 H₂S에 노출될 때 급속히 분해된다. 따라서, 양태에서, 다른 애노드 물질이 사용된다. 예를 들어 양태에서, 애노드는 금속 황화물, 예를 들어, Li₂S/CoS_{1.35}, WS₂, NiS, MoS₂, CoS, VO₅, LiCoO₂, Pt/TiO₂, Pd, Au, Ag, Ru, Rh, Ir, FeMoS, NiMoS, CoMoS 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 양태에서, Ni계 화합물, 예를 들어 Nb₂O₅-Ni, BaO-Ni, Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-Ni가 애

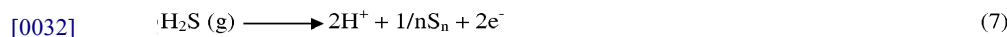
노드 물질로 사용될 수 있다. 양태에서, 티오스피넬, 예를 들어 CuFe_2S_4 , CuNi_2S_4 , CuCoS_4 , NiCo_2S_4 , NiFe_2S_4 , 및 La, Sr, Mn, Ti, Cr, Ga, Y, V, Fe, Co, Mo, Ce, Mg, Gd, 및 Ba의 혼합된 금속 산화물들(예를 들어, $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{BO}_3$, 여기서, B=Mn, Ti, Cr)이 애노드 물질로 사용될 수 있다. 상기 언급된 물질들의 대부분은 연료 전지 및 전해조 둘 다에서 H_2S 를 활용하기 위한 전기화학적 활성을 나타내는 것으로 기록되어 있다. 양태에 따라, 상기 물질들은 그 자체로, 또는 세라믹-금속(서멧) 전극 형태의 또 다른 산화물과의 혼합물로 사용될 수 있다. 서멧 전극을 포함하는 양태에서, 산소 또는 양성자를 전도하는 산화물, 예를 들어, YSZ, ScSZ, ScYSZ, GDC, CGO, CeO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , SDC, BCY, CZI, BCN 등이 사용될 수 있다.

[0028] H^+ 를 전달하는 다수의 전해질들이 전기 분해 유닛(100)에서 전해질(170)로 사용될 수 있다 할지라도, 양태에서 전해질(170)은 H_2S 를 처리하기 위한 이의 성향, 예를 들어 황 분해에 대한 내성에 따라 선택된다. 일반적으로, 일반 유형 ABO_3 및 ABMO_3 의 페로브스카이트 물질이 고온(600 내지 1000°C)에서 양성자 전도성을 나타낸다. 일부 양태에서, 지르코니아계 전해질, 예를 들어 SrZrO_3 및 NiO 도핑된 BZY가 전기 분해 유닛에서 사용된다. 다른 양태에서, 세리아계 전해질, 예를 들어 BaCeO_3 , SrCeO_3 또는 YDC, SDC, BCY, BCN 및 CZI가 전기 분해 유닛에서 사용된다. 또 다른 양태에서, 전해질은 일반 유형 MHXO_4 및 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ 의 고행 산(여기서, M은 Cs, NH_4 , Rb일 수 있고, X는 S 또는 Se일 수 있다)일 수 있다. 이러한 물질들은 25 내지 300°C 범위 내의 낮은 온도에서 양성자성 전도성을 나타내며, "초양성자성(superprotonic)" 상전이를 겪는 것으로 알려져 있다.

[0029] H_2S 에 대한 상기 처리 옵션들에 더하여, H_2S 는 고체 산화물 연료 전지에서 전기 에너지를 생성하기 위해 사용될 수도 있다. 2가지 유형의 연료 전지가 H_2S 와 함께 사용될 수 있다: 산소-전도성 고행 전해질을 포함하는 연료 전지 및 양성자-전도성 고행 전해질을 포함하는 연료 전지.

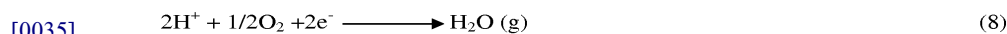
[0030] 도 2a는 양성자 전도성 고행 전해질(250)을 포함하는 고체 산화물 연료 전지(200)를 도시한다. 연료 전지(200)는 제1 공급 채널(230) 및 제2 공급 채널(280)을 포함한다. 제1 공급 채널(230)과 제2 공급 채널(250) 사이에는 애노드(240), 캐소드(260), 및 애노드(240)와 캐소드(260) 사이에 존재하고 이들과 전기화학적으로 접촉하는 전해질(250)이 존재한다. 애노드(240), 전해질(250), 및 캐소드(260)가 구성되어, 양성자는 애노드(240)로부터 전해질(250)을 통하여 캐소드(260)로 이송될 수 있다. 연료 전지(200)는 애노드(240)와 캐소드(260) 사이의 전기적 연결(290)도 포함한다.

[0031] 작업 시, 도 2a에 도시된 고체 산화물 연료 전지는 제1 공급 채널(230)에서 H_2S 를 포함하는 가스 스트림(210)이 공급되고, 공기(212)가 제2 공급 채널(280)로 공급된다. 애노드(240)에서 H_2S 는, 하기 반응식 (7)에 나타난 바와 같이 H^+ 및 원소 황 S_n 으로 양극성으로(anodically) 산화된다.



[0033] 반응식 (7)에서 형성된 양성자(H^+)는 화살표(292)로 도시된 바와 같이, 애노드(24)로부터 전해질(250)을 통하여 캐소드(260)로 이송된다. 반응식 (7)에 의해 형성된 전자들은 화살표(270)로 도시된 바와 같이, 애노드(240)와 캐소드(260) 사이의 전기적 연결(290)에 의해 이송된다. 반응식 (7)에 의해 형성된 원소 황 S_n (220)은 제1 공급 채널(230)을 통해 연료 전지로부터 탈출한다.

[0034] 하기 반응식 (8)에 나타난 바와 같이, 캐소드(260)에서 H^+ 이온은 공급된 공기(212) 중의 산소에 의해 산화되고, 물이 생성된다.



[0036] 반응식 (8)에 의해 생성된 기체상 H_2O 와, 비반응된 공기의 혼합물(222)은 제2 공급 채널(280)에서 연료 전지(200)를 탈출한다.

[0037] 도 2b는, 산소 이온을 전도하는 고행 전해질(250)을 포함하는 고체 산화물 연료 전지(200)를 도시한다. 연료 전지(200)는 제1 공급 채널(230) 및 제2 공급 채널(280)을 포함한다. 제1 공급 채널(230)과 제2 공급 채널(280) 사이에는 애노드(240), 캐소드(260), 및 애노드(240)와 캐소드(260) 사이에 존재하고 이들과 전기화학적

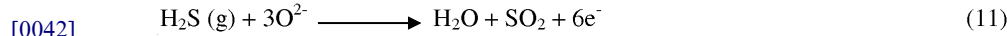
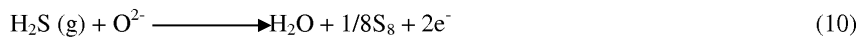
으로 교통(communication)하는 전해질(250)이 존재한다. 애노드(240), 전해질(250), 및 캐소드(260)가 구성되어, 산소 이온은 캐소드(260)로부터 전해질(250)을 통하여 애노드(240)로 이송될 수 있다. 연료 전지(200)는 상기 애노드(240)와 상기 캐소드(260) 사이의 전기적 연결(290)도 포함한다.

[0038] 작업 시, 도 2b에 도시된 고체 산화물 연료 전지는 제1 공급 채널(230)에서 H₂S를 포함하는 가스 스트림(210)이 공급되고, 공기(212)가 제2 공급 채널(280)로 공급된다. 캐소드(260)에서, 상기 공기로부터의 산소는 하기 반응식 (9)에 나타낸 바와 같이 이온화된다.



[0040] 반응식 (9)에서 형성된 산소 이온들은 화살표(294)로 도시된 바와 같이, 캐소드(260)로부터 전해질(250)을 통하여 애노드(240)로 이송된다. 비반응된 공기(222)는 제2 공급 채널(280)에서 연료 전지(200)를 탈출한다.

[0041] 애노드(240)에서, 캐소드(260)로부터 전해질(250)을 통하여 애노드(240)로 이송된 O²⁻ 이온은, 반응식 (10) 및 반응식 (11)에 나타낸 바와 같이 H₂S와 반응하여 원소 황(S_n), SO_x, 및 H₂O를 형성한다.



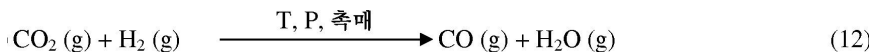
[0043] 반응식 (10) 및 반응식 (11)에 의해 형성된 기체상 H₂O, SO_x, 및 원소 황의 혼합물(222)은 제1 공급 채널(230)에서 연료 전지(200)를 탈출한다. 반응식 (10) 및 반응식 (11)에 의해 형성된 전자들은 화살표(270)로 도시된 바와 같이, 전기적 연결(290)을 통해 애노드(240)로부터 캐소드(260)로 이송된다.

[0044] 양성자를 이송하는 고체 산화물 전해질 및 산소 이온을 이송하는 고체 산화물 전해질을 사용하는 연료 전지들 둘 다 사용될 수 있을지라도, H₂S 1mol당 전력 효율은 산소 이온을 이송하는 전해질에서 보다 높으며, 이는 수소 및 황 원자 둘 다가 연료로 작용하고, 전기화학적으로 산화되어 전기를 생성하기 때문이다. 고형 금속 황화물계 촉매 전극, 예를 들어 MoS₂ 또는 WS₂가 상기 개시된 연료 전지에서 전극으로, 특히 애노드로 사용될 수 있다.

[0045] 상기 공정들은, 공급 스트림 중의 H₂S를 분할하여 원소 황 및 수소를 형성하는, H₂S에 대한 통상적인 처리이다. 상기 개시된 바와 같이, H₂S의 분할은 재사용될 수 있는 생성물을 생성시키거나 연료 전지의 경우 전기를 형성한다. 하지만, 상기 개시된 바와 같이, 이러한 공정들은 대량의 에너지를 필요로 하기 때문에 비효율적일 수 있다.

[0046] H₂S와 같이, CO₂는 다수의 탄화수소 퇴적물에 존재하며, 오염 물질로서 주목받는다. CO₂는 가까운 미래에 보다 많이 규제될 것으로 예상된다. 따라서, CO₂를 유용한 화학 물질로 전환하는 공정이 필요하다. 하나의 이러한 공정은 CO₂의 수소화이며, 여기서, CO₂는 유용한 화학 물질, 예를 들어 탄화수소, 단량체, 또는 중합체, 및 산소 화물로 수소화된다. 재생 가능 연료의 잠재적인 공급원인 동시에 CO₂ 배출을 감소시키기 때문에, 탄화수소 또는 알코올로의 CO₂의 수소화는 매력적이다.

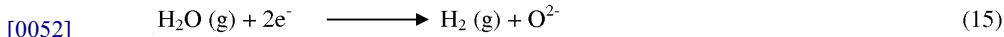
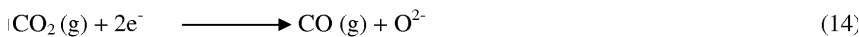
[0047] 다수의 CO₂ 수소화 공정은 금속 촉매, 예를 들어, Pt, Rh, Pd, Ru, Cu, Fe, Co, 및 Ni를 사용한다. 상기 수소화 공정은, 고정상(fixed bed) 반응기에서 실시되며, 여기서, 금속 촉매는 금속 산화물 지지체, 예를 들어, Nb₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃, 및 SiO₂에 의해 지지된다. 촉매 수소화는 일반적으로 고압(예를 들어 약 5 내지 약 70atm, 또는 약 10 내지 약 60atm, 또는 약 20 내지 약 50atm)에서 실시되어, 경질 탄화수소 또는 알코올, 예를 들어 메탄올로의 열역학적 평형 전환을 증가시킨다. 촉매 수소화 동안 실시되는 2개의 주된 반응은 하기 반응식 (12) 및 반응식 (13)로 나타낸다.



[0049] 상기에서, 반응식 (12)는 약 300 내지 약 1000℃의 온도에서 실시되며, 보다 높은 온도에서 유리하고, 반응식 (13)은, 원하는 생성물(C_xH_yO_z)에 따라 보다 낮은 온도, 예를 들어 약 200 내지 약 800℃에서 실시된다. 반응식 (12) 및 반응식 (13)의 반응 온도 범위의 검토는, 중간-온도 전기 분해 및 예를 들어 약 500 내지 약 700℃에서 조작되는 연료 전기 디바이스를 사용하는 것의 중요성을 흥미롭게 보여준다.

[0050] 상기 반응식 (12)는 역 워터-투-가스 이동 반응(reverse water-to-gas shift reaction)으로 구성되는 산화환원 반응이다. 상기 반응식 (13)은 탄화수소(예를 들어, 메탄, 에탄, 프로판 등), 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등), 또는 이들 둘 다의 형성을 야기하는 합성 반응이다. 반응식 (13)에서, 예를 들어 메탄은 x=1, y=4, 그리고 z=0일 때 형성되지만, 메탄올은 x=1, y=4, 그리고 z=1일 때 형성된다. 예를 들어, 반응식 (12) 및 반응식 (13)에서와 같이, 액체-기반 수소화 반응에 대한 기체상 촉매 수소화 반응의 사용의 이점은, 이들이 다른 산업 공정에 비해 비교적 높은 반응 속도를 갖는다는 점(즉, 수소화 반응이 지속적으로 생성물을 생성한다는 점)이다. 따라서, 이러한 기체상 수소화 반응은, CO₂를 보다 유용한 화학 물질, 예를 들어 탄화수소, 중합체, 및 알코올로 수소화하기 위해 신뢰하여 사용할 수 있다.

[0051] 상기 나타낸 CO₂의 화학적 수소화에 더해, CO₂를 포함하는 환원-전환 반응에서 전기화학적 공정도 사용할 수 있다. 이러한 공정은 일반적으로 액상-용해된 CO₂를 보다 유용한 화학 물질 생성물로 전환할 수 있다. 이러한 전기화학적 공정에서, CO₂는 용매, 예를 들어 물 또는 또 다른 주로 수성인 용매에 용해되고, 캐소드에서 전기화학적으로 환원된다. 적합한 캐소드 물질은 Cu, Ag, Pd, 또는 Rh를 포함한다. 하지만, 기체상 CO₂의 전기화학적 수소화도 사용할 수 있지만, 이전에는 신가스(CO 및 H₂)로의 CO₂ 및 H₂O의 공-전기 분해로 제한되어 왔다. 하기 반응식 (14) 및 반응식 (15)는 기체상 수소화를 나타낸다.



[0053] 상기 전기화학적 환원-전환 반응에 더해, CO₂의 촉매 수소화를 촉진하기 위해 반응식 (12) 및 반응식 (13)에 나타낸 전기화학적 공정이 사용될 수 있다. 이러한 공정에서, 일정한 전류 또는 전위는, 촉매, 상대 전극 또는 기준 전극으로도 작용할 수 있는 작업 전극들 사이에 제공된다. 이러한 전류 또는 전위는 전해질 지지체로부터 촉매/기상(gas phase) 계면으로의 촉진 화학종(promoting species)(촉매 중에서 이들의 거울 전하(mirror charge)를 수반하는 이온종)의 이동을 야기한다. 이러한 촉진 화학종은 촉매 기상 반응을 촉진한다. 예를 들어, 반응식 (12) 및 반응식 (13)에서 전기화학적으로 생성된 양성자 화학종들은, 수소화 반응을 위한 촉매 전극의 촉매 활성을 촉진함으로써 가역적이고 제어 가능한 방식으로 촉매 반응을 촉진할 수 있다.

[0054] 상기 개시된 바와 같이, H₂S 및 CO₂를 보다 유용한 생성물로 전환하기 위한 다수의 상이한 방법론이 존재한다. 하지만, 이러한 방법론들은 시간 및 에너지 집중적이며, 일반적으로 개별 장비에서 그리고/또는 개별 작업 조건에서 실시된다. 하지만, 상기 두가지 방법론을 보다 효율적이고 보다 덜 에너지 집중적인 방식으로 통합하기 위해 일반적인 조건이 사용될 수 있는 것이 확인되었다. 상기 개시된 바와 같이, CO₂ 전환은 일반적으로, CO₂를 수소화하고 이에 의해 보다 유용한 생성물을 형성하기 위해 H₂를 필요로 한다. CO₂를 수소화하기 위한 수소 공급원은 일반적으로 H₂O의 분할로부터 얻어진다. 하기 양태에서 개시되는 바와 같이, H₂S 처리(여기서, H₂ 및 원소 황은 H₂O를 분할하기 위해 요구되는 에너지의 17%만으로 생성된다)와 CO₂ 수소화(H₂를 필요로 함)의 조합은, 공정들 둘 다에 대한 효율성을 생성하는 동시에, H₂S 및 CO₂를 처리하기 위해 필요한 에너지 및 반응 유닛의 총량을 감소시킨다.

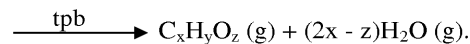
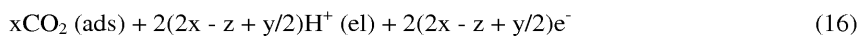
[0055] 하기 개시되는 양태는 H₂S 및 CO₂의 처리를 필요로 하는 모든 산업에서 사용될 수 있다. 예를 들어, CO₂ 및 H₂S가 개별적으로 생성되는 공정에서, 2개의 스트림들은 하기 개시되는 다양한 양태에서 조합되고 처리될 수 있거나, 또는 상기 2개의 스트림들은 하기 다른 양태에서 개시되는 바와 같이 전해조의 상이한 부분에 공급될 수 있다. 하지만 양태는, 고 수준의 CO₂ 및 H₂S가 생성되고, 천연적으로 CO₂ 및 H₂S 둘 다를 포함하는 사워 가스가 정제되는 오일 및 가스 가공 산업에서 특히 유용하다. 예를 들어, 정유 공장은 약 700Mt/년 CO₂ 및 70Mt/년 H₂S를 생성할 수 있으며, 현재 이의 약 4%가 전환된다. 본원에 개시된 양태는 전환 퍼센티지를 증가시킬 수 있

고, 보다 적은 에너지 및 반응 유닛을 사용하여 전환을 실시할 수 있다.

[0056] 본원에 개시된 다양한 양태는, 촉매 캐소드(catalytic cathode)에서의 CO₂의 동일 반응계(in situ) 평행 전환을 위한 고온 양성자 전도성 고체 산화물 전해조에서의 H₂S의 전기화학적 분해를 포함한다. 양태의 추가적인 상세는 하기에 도면들을 참조하여 개시될 것이다.

[0057] 도 3을 참조하면, 양태는 하우스(301)를 포함하는 전해조(300)를 포함한다. 상기 하우스는 유입구(350 및 360) 및 유출구(355 및 365)를 포함한다. 양태에서, 전해조(300)는 상기 하우스(301) 내에 수용된 애노드(320), 양성자 전도성 전해질(340), 및 캐소드(333)를 포함한다. 전기적 연결(315)을 통해 전류 공급원(310)에 의해 전류가 전해조(300)에 인가될 수 있다.

[0058] 도 3에 도시된 양태에서, H₂S를 포함하는 기체상 공급 스트림 및 CO₂를 포함하는 기체상 공급 스트림은 개별 공급 스트림으로 전해조(300)에 공급된다. 기체상 H₂S를 포함하는 공급 스트림은 하우스(301)의 유입구(350)를 통해 전해조(300)의 애노드(320)로 공급된다. 기체상 H₂S는, 상기 반응식 (5)에 나타낸 바와 같이 애노드(320)에서 원소 황(본원 명세서에서 S_n으로도 나타내며, 여기서, n=1, 2, 6, 8이다) 및 H⁺로 분할된다. 상기 원소 황은 하우스(301) 내의 유출구(355)에서 배기 가스 스트림으로 전해조(300)를 탈출한다. 동시에, 기체상 CO₂를 포함하는 공급 스트림은 하우스(301)의 유입구(360)를 통하여 전해조(300)의 캐소드(330)로 공급된다. 애노드(320)에서 생성된 상기 H⁺ 이온은 화살표(370)로 도시된 바와 같이, 양성자 전도성 전해질(340)을 통하여 캐소드(330)의, 캐소드(330), 양성자 전도성 전해질(340), 및 기상(CO₂ 및 이에 상응하는 반응물)을 포함하는 3개상 경계(tpb: three phase boundary)로 이송된다. 상기 H⁺ 이온은 상기 3개상 경계에서, 하기 반응식 (16)에 나타낸 바와 같이 상기 3개상 경계에 근접하여 존재하는 CO₂ 흡착체와 반응하여, 다양한 화학 물질(예를 들어 메탄 및 메탄올)을 형성한다.



[0059]

[0060] C_xH_yO_z 성분은, 이후 하우스(301) 내의 유출구(365)에서 배기 가스 스트림으로 유출구(365)로부터 전해조(300)를 탈출하며, 추가적으로 사용하기 위해 수집될 수 있다. 상기 반응식 (16)은 원하는 생성물에 따라 약 200 내지 약 800℃의 온도에서 실시될 수 있다. 하지만, 양태에서는 700℃ 미만의 온도가 바람직하다. 반응식 (16)의 공정 압력은, 메탄올 합성 및 Fischer-Tropsch 반응기에서의 공정 압력과 유사한, 약 1 내지 약 70atm으로 다양할 수 있다. 양태에서, 동일한 압력이 애노드측에 적용되며, 공급물 유동은 원하는 전환도를 부여하는 촉매의 활성도 및 반응기 크기에 따라 조정된다. 하지만 양태에서, 약 500시⁻¹ 내지 약 30,000시⁻¹ 범위의 공간 속도가 사용될 수 있다.

[0061] 일부 양태에서, 반응식 (16)에 더하여, 또는 이의 대안으로서, H⁺ 이온들이 서로 반응하여, 반응식 (12) 및 반응식 (13)에 나타낸 CO₂의 촉매 수소화에 참여할 수 있는 기체상 H₂를 형성한다.

[0062] (반응식 (12) 및 반응식 (13)에 나타낸 바와 같은) 기체상 H₂에 의한 촉매 수소화와 (반응식 (16)에 나타낸 바와 같은) H⁺에 의한 전기촉매 수소화의 비율은, 압력, 온도, 공급물 유동 등과 같은 공정 파라미터들의 함수이다. 예를 들어, 캐소드에서의 H₂ 방출(evolution)이 고압 및 저온에서 억제되며, 따라서, 캐소드 촉매 전극의 원자 수소 커버리지(coverage)가 보다 높으며, 이는 보다 높은 CO₂ 수소화 비율을 야기할 수 있다. 하지만, 촉매/전기촉매 수소화의 비율은 촉매 전극 성질들, 예를 들어 CO₂ 표면 해리/활성화 능력에 영향을 받을 수도 있다. 따라서 양태에서, 적당한 캐소드 물질을 선택하는 것이 중요할 수 있다. 일부 양태에서, 일반적인 캐소드 물질, 예를 들어, Rh, Ru, Cu, Fe, Co, Pd, Pt, Ni가, YSZ, ScSZ, ScYSZ, GDC, CGO, CeO₂, TiO₂, Nb₂O₅, SDC, BCY, BZY, CZI, BCN 등과 같은 세라믹 전해질 지지체(산소 또는 양성자 전도체)와 혼합되는 경우 금속 다공성 전극 또는 서멧 전극으로 사용될 수 있으며, 이는 널리 공지된 이들의 CO₂ 수소화에서의 활성에 의한 것이다.

- [0063] 캐소드(330)에 존재하는 물, 예를 들어 반응식 (12), 반응식 (13), 및 반응식 (16)에 의해 형성된 물은 전해질(340)을 가로지르는 양성자 이송(370)을 용이하게 할 것이다. 일부 양태에서, 물의 생성은 전해질(340)을 가로지르는 양성자 이송(370)을 용이하게 하기에 충분하지 않을 것이다. 이러한 경우, 가습된 CO₂가 전해조(300)에 공급될 수 있다. 가습된 CO₂로부터의 물을 사용하여 전해질(340)을 가로지르는 양성자의 이송(370)을 용이하게 하는 것은, 인-라인 제습기를 필요로 하지 않을 것이기 때문에 공정의 효율을 증가시킬 수 있다. 양태에서, CO₂를 포함하는 공급 스트림이 약 2 내지 15% 기체상 H₂O, 예를 들어 약 3 내지 약 10% 기체상 H₂O, 또는 약 5 내지 8% 기체상 H₂O를 포함할 수 있다. 가습된 CO₂ 공급물 중 H₂O의 정확한 양은 애노드(320) 및 캐소드(330)에 인가된 전해질(340) 및 전류에 따른다. 일부 양태에서, 애노드(320)와 같이, 전해질은 상당한 분해 없이 황 노출을 용인할 수 있어야만 한다. 따라서 일부 양태에서, 전해질(340)은 고온(600 내지 1000°C)에서 양성자 전도성을 나타내는 일반 유형 ABO₃ 및 ABMO₃의 페로브스카이트 물질, SrZrO₃, NiO-도핑된 BZY, BaCeO₃, SrCeO₃와 같은 지르코니아계 및 세리아계 양성자 전도성 전해질, 또는 YDC, SDC, BCY, BCN 등 CZI와 같은 다른 것들을 포함할 수 있다. 또 다른 양태에서, 전해질은 일반 유형 MHXO₄ 및 M₃H(XO₄)₂의 고형 산일 수 있으며, 여기서, M은 Cs, NH₄, Rb일 수 있고, X는 S 또는 Se일 수 있다. 이러한 물질들은 25 내지 300°C 범위 내의 저온에서 양성자 전도성을 나타내며, "초양성자성" 상전이를 겪는 것으로 알려져 있다.
- [0064] 일부 양태에서 전해질(340)은, H₂O가 전해질(340)을 가로지르는 양성자의 이송(370)을 용이하게 것을 필요로 하지 않을 수 있다. 일부 양태에서, 애노드(320)와 같이 전해질은 상당한 분해 없이 황 노출을 용인할 수 있어야만 한다. 예를 들어, Ni-도핑된 BZY는 H₂O를 전혀 필요로 하지 않으며, 상기 카테고리의 양성자 전도성 전해질은 충분한 황 용인을 나타낸다.
- [0065] 애노드(320) 물질은 직접적으로 H₂S에 노출되고, 따라서, 애노드(320) 물질은 황 분해에 대해 고도로 내성인 것이 선택된다. 양태에서, 애노드(320)는 Li₂S/CoS_{1.35} 또는 WS₂, NiS, MoS₂, CoS, VO₅, LiCoO₂, Pt/TiO₂, Pd, Au, Ag, Ru, Rd, Ir, FeMoS, NiMoS, CoMoS 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, Nb₂O₅-Ni, BaO-Ni, Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-Ni와 같은 Ni계 물질도 포함할 수 있다. CuFe₂S₄, CuNi₂S₄, CuCoS₄, NiCo₂S₄, NiFe₂S₄와 같은 티오스피넬, 및 La, Sr, Mn, Ti, Cr, Ga, Y, V, Fe, Co, Mo, Ce, Mg, Gd, Ba의 혼합된 금속 산화물들, 예를 들어 La_{0.4}Sr_{0.6}BO₃(여기서, B=Mn, Ti, Cr이다)을 포함한다. 상기 언급된 물질의 대부분은 연료 전지 및 전해조 둘 다에서 H₂S를 활용하기 위한 전기화학적 활성을 나타내는 것으로 기록되어 있다. 이러한 물질들은 그 자체로, 또는 세라믹-금속(서멧) 전극 형태의 또 다른 산화물과의 혼합물로 사용될 수 있다. 산소 또는 양성자를 전도하는 산화물, 예를 들어, YSZ, ScSZ, ScYSZ, GDC, CGO, CeO₂, TiO₂, Nb₂O₅, SDC, BCY, CZI, BCN 등이 사용될 수 있다.
- [0066] 일부 양태에서, 전해조(300)는 CO₂ 포획 유닛의 다운스트림에서 사용되며, 여기서, 고순도 CO₂는 전해조(300)의 캐소드(330)에 공급될 수 있다. 도 3에 도시된 양태가 고체 산화물 전해질 전기 분해 유닛으로 상기에 개시됐을지라도, 다른 양태에서, 애노드 및 전해질이 충분한 황 용인을 갖고, 캐소드가 CO₂ 활성화할 수 있는 한(예를 들어 CsHSO₄), 다른 양성자 전도성 막 전해조가 사용될 수 있음을 이해해야만 한다.
- [0067] 도 4a 및 도 4b는 H₂S 및 CO₂가 전해조 및 연료 전지로 각각 공-공급되는 양태를 도식적으로 도시한다. 도 4a 및 도 4b에 개시된 양태에서, CO는 H₂S로부터 수소를 제거하는 것을 돕는다. 도 4a에서, 전해조(400)는 애노드(411), 캐소드(413), 및 애노드(411)와 캐소드(413) 사이에 존재하고 이들과 전기화학적으로 교통하는 전해질을 포함한다. 전기 공급원(420)에 의해 전류가 제공되고, 전기적 연결(421)을 통해, 예를 들어 애노드에 공급되는 것과 같이 전해조에 공급된다.
- [0068] H₂S를 포함하는 공급 스트림(440)은 CO를 포함하는 스트림(447)과 혼합되고, 상기 혼합물은 전해조(400)의 애노드(411)에 공급된다. 일부 양태에서, 애노드(411)는 금속 황화물 촉매를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 금속 황화물 촉매-애노드는, 반응식 (17)에 대해 높은 반응성을 나타내고, 수소 산화에 대해 낮은 과전위를 나타내는 Co₉S₈, NiS, FeS, MnS, Cr₂S₃, ZnS, MoS₂, Cu₂S, V₃S₄, Ti₅S₄, WS₂와 같은 금속 황화물 또는 CuFe₂S₄, CuNi₂S₄, CuCoS₄, NiCo₂S₄, NiFe₂S₄와 같은 티오스피넬 또는 이들의 혼합물의 그룹의 것일 수 있다. 이러한 물질

은 그 자체로, 또는 세라믹-금속(서멧) 전극 형태의 또 다른 산화물과의 혼합물로 사용될 수 있다. 산소 또는 양성자를 전도하는 산화물, 예를 들어, YSZ, ScSZ, ScYSZ, GDC, CGO, CeO₂, TiO₂, Nb₂O₅, SDC, BCY, CZI, BCN 등이 사용될 수 있다. 애노드에서, 상기 혼합물 중의 H₂S가 상기 혼합물 중의 CO와 반응하여, 하기 반응식 (17)에 나타낸 바와 같이 카보닐 설파이드(COS) 및 수소를 형성한다.



도 4a에 도시된 양태에서, COS는 배기 가스 스트림(445)으로 전해조의 애노드(411)를 탈출한다. COS는 이후, 약 600 내지 약 1000°C 범위 내의 고온 및 약 1 내지 약 50atm의 압력에서 COS의 CO로부터 황이 분리되는 분해기(410)에 공급된다. 분해 반응과 전기화학적 디바이스(전해조 또는 연료 전지)는 유사한 온도 범위에서 작업되기 때문에 열적으로 쉽게 통합될 수 있다. 황은 분해기(410)로부터 원소 황(S_n)(450)으로 방출되고, CO는 공급 스트림(447)으로 분해기를 탈출하고, H₂S 공급(440)과 병합됨으로써 재순환된다. COS의 CO 및 S_n로의 분해는 하기 반응식 (18)에 따라 진행된다.



전해조(400)에 전류를 공급함으로써, H₂는 애노드(411)에서 산화되고, 양성자(H⁺)로서 전해질(412)을 가로질러 분자 또는 기체상 수소가 생성될 캐소드(413)로 이송될 것이다. 일부 양태에서, 전해조에 대한 추가적인 공급이 없고(즉, 공급물(430)이 존재하지 않는다), 분자 또는 기체상 수소는 유출구 공급물(435)로서 전해조(400)로부터 방출될 것이다.

다른 양태에서, CO₂는 공급 스트림(430)으로 캐소드(413)에 공급될 수 있다. 이러한 양태에서, 애노드(411)에서 형성되고 전해질(412)을 가로질러 이송되는 H⁺는, 상기 반응식 (16)에 나타낸 바와 같이 기상, 캐소드(413), 및 전해질의 3개상 경계에서 반응할 것이다. 반응식 (16)을 통하여, C_xH_yO₂가 캐소드에서 생성되고, 배기 스트림(435)으로 전해조를 탈출한다.

도 4b에 도시된 양태에서, 산소 또는 공기를 공급 스트림(430)으로서 전극(416)에 공급함으로써 전기가 생성된다. 이러한 양태에서, 전극(415)에서 형성되고 전해질(412)을 가로질러 이송되는 수소는, 전극(416)에서 전기화학적 환원을 겪는다. 전극(415) 및 전극(416)이 도 4a에 도시된 양태에서의 애노드(411) 및 캐소드(413)로서의 동일한 구성 구조(makeup)를 가지더라도, 수소는 전극(416)에서 환원되기 때문에, 도 4b에 도시된 양태를 나타내는 경우 도시된 양태에서 전극(416)은 캐소드를 나타내고, 전극(415)은 애노드를 나타낸다.

이러한 양태의 도 4a에서, H₂S를 포함하는 공급 스트림(440)은 CO를 포함하는 공급 스트림(447)과 혼합되고, 상기 혼합물은 전해조(400)의 애노드(415)에 공급된다. 일부 양태에서, 애노드(411)는 금속 황화물 촉매를 포함할 수 있다. 양태에서, 금속 황화물 촉매는 반응식 (17)에 대해 높은 반응성을 나타내고, 수소 산화에 대해 낮은 과전위를 나타내는 Co₉S₈, NiS, FeS, MnS, Cr₂S₃, ZnS, MoS₂, Cu₂S, V₃S₄, Ti₅S₄, WS₂와 같은 금속 황화물 또는 CuFe₂S₄, CuNi₂S₄, CuCoS₄, NiCo₂S₄, NiFe₂S₄와 같은 티오스피넬 또는 이들의 혼합물의 그룹의 것일 수 있다. 일부 양태에서, 캐소드(413)는 촉매, 예를 들어 Pt, Pd, Ru, Rh, Ni, Cu, Fe, Co, 또는 전해조에서의 수소 방출에 대해 문헌에 널리 알려진 다른 금속인 YSZ, ScSZ, ScYSZ, GDC, CGO, CeO₂, TiO₂, Nb₂O₅, SDC, BCY, CZI, BCN 등과 같은 세라믹 전해질 지지체(산소 또는 양성자 전도자)와 혼합되는 경우의 금속 다공성 전극 또는 서멧 전극, 또는 페로스카이트 전극을 포함한다. 애노드(411)에서, 상기 공급 스트림 중의 H₂S가 상기 공급 스트림 중의 CO와 반응하여, 상기 반응식 (17)에 나타낸 바와 같이 카보닐 설파이드(COS) 및 수소를 형성한다. 양태에서, COS는 유출구 스트림(445)으로 전해조의 애노드(411)을 탈출한다. 상기 COS는 이후, 승온에서 COS 중의 CO로부터 원소 황이 분리되는 분해기(410)로 공급된다. 상기 원소 황은 분해기(410)로부터 원소 황(S_n)(450)으로 방출되고, CO는 유출구 스트림(447)으로 분해기를 탈출하며 H₂S를 포함하는 공급 스트림(440)과 조합됨으로써 재순환된다. COS의 CO 및 S_n로의 분해는 상기 반응식 (18)에 따라 진행된다.

양태에서, 애노드(415)에서 형성되고 전해질(412)을 따라 이송되는 수소는 공급 스트림(430)으로 캐소드(416)에 도입되는 산소 또는 공기에 의해 산화되고, H₂O는 배기 스트림(435)으로 방출된다. 이러한 양태에서, 전해조(400)는 연료 전지로 작동하고, 수소를 산화시켜 애노드에 존재하는 H₂S-CO 사이클로부터 생성되는 수소를 산화

하여 전기를 생성한다. 수소의 산화에 의해 생성되는 전기는 전기적 연결(421)을 통해 연료 전지(401)를 탈출하고, 전기 디바이스(420)으로 전송된다.

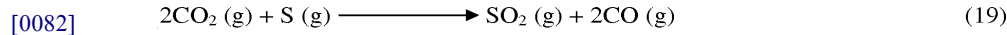
[0077] 도 4a 또는 도 4b에 도시된 양태에서, H₂S-CO 사이클 동안 전해조(400) 또는 연료 전지(401)로부터의 H₂의 제거는 시스템 성능에 대한 상승 효과를 갖는다. 특히, H₂의 제거는 보다 높은 전환으로 H₂S-CO 반응의 규모를 개선하고(즉, 보다 높은 H₂ 생성), 형성되는 경우 애노드(411 또는 415)에 존재하는 촉매의 작용을 없앨 수 있는 메탄 및 물을 형성하는 H₂와 유출구 스트림(447)의 CO와의 반응을 방지할 것이다. 도 4a 및 도 4b에 도시된 양태는 제거하는 데에 많은 비용이 드는, 애노드(411 또는 415)상의 원소 황 퇴적을 갖는 것을 피할 수 있다.

[0078] 다른 양태에서, 도 4a에 도시된 전해도는 고압 수소를 생성하기 위해 사용될 수 있다. 애노드(411) 전위가 최소 요구 전위보다 높은 경우, 수소는 애노드(411)로부터 펌핑될 뿐만 아니라, Nernst 식에 따라 캐소드(413)에서 고압으로 생성될 수도 있으며, 여기서, 상기 Nernst 식은 $E = E^{\circ} + (RT/nF)\ln(P_{H_2, \text{캐소드}} / P_{H_2, \text{애노드}})$ 이고, 상기 식에서, E는 인가된 전위이고, E[°]는 표준 전지 전위(본 경우에는 E[°]=0V)이고, R은 우주 기체 상수이고, T는 절대 온도이고, F는 Faraday 상수이고, n은 전지 절반-반응에서 이송된 전자의 수이고, P_{H₂, 캐소드}는 캐소드에서의 수소의 분압이고, P_{H₂, 애노드}는 애노드에서의 수소의 분압이다. 캐소드(413)에서 수소가 생성되는 양태에서, 캐소드에 대한 공급물(430)이 필요하지 않다. 애노드(411)에서의 수소의 농도는 H₂S와 CO 사이의 반응 평형에 의해 제어될 수 있다. 하지만, 캐소드에서의 수소의 분압은 적용되는 전극 전위에 따른다. 인가된 전극 전위가 높을수록, 캐소드에서의 수소의 압력도 보다 높다. 고압 수소는 추가적인 공정에서 사용하기에 바람직하다. 작업 온도에서 사용된 전해질(YSZ의 경우 E_{red}=2.3V)의 환원 전위까지의 전위값은 시스템 압력에 상관없이 인가될 수 있는 반면, 생성된 수소 분압은 시스템의 작업 압력으로 제한된다. 양태에서, 예를 들어 900° K 및 대기압 및 H₂S의 20% 전환에서, 애노드에서 20kPa 수소가 탈출한다. 캐소드에서의 20kPa의 생성은 자발적이며, 따라서 전위차가 필요하지 않다. 하지만, 캐소드에서 100kPa 수소의 생성은 Nernst 식에 따른 전지에서 이론적으로는 0.062V 전위차의 인가를 필요로 할 것이다.

[0079] 양태는 캐소드에서 전해조의 수소 공급원의 도입을 포함할 수도 있다. 본 발명에 이르러 도 5에 도시된 양태를 참조하여, 전해조(500)는 유입구 채널(560) 및 유출구 채널(565 및 575)을 갖는 하우징(501)을 포함한다. 애노드(520), 캐소드(530), 및 애노드(520)와 캐소드(530) 사이에 위치하고 이들과 전기화학적으로 접촉하는 전해질(540)이 상기 하우징 내에 위치한다. 도 5에 개시된 양태에서, 하우징(501)의 유입구 채널(560)을 통해 H₂S를 포함하는 공급 스트림이 전해조(500)의 애노드(520)로 공급된다. H₂S는 상기 반응식 (5)에 나타난 바와 같이 원소 황 및 수소로 분할된다. 원소 황은 하우징(501)의 유출구 채널(565)에서 전해조(500)를 탈출한다. 전류 공급원(510)에 의해 제공된 전류는 전기적 연결(515)에 의해 애노드에 제공된다. 전류는 애노드(520)로 제공되며, 화살표(550)로 도시된 바와 같이, 전해질(540)을 가로질러 캐소드(530)로 이송되는 H⁺ 이온으로 수소를 분리한다. H₂S 전해질에 대해 요구되는 최소 전위는 0.2V이다. CO₂와 H₂의 혼합물을 포함하는 공급 스트림은, 유입구 채널(570)을 통해 전해조(500)의 캐소드(530)로 공급되어 CO₂의 수소화를 위한 추가적인 수소를 제공한다. 애노드(520)에서 형성되고 전해질(540)을 가로질러 이송된 H⁺ 이온은, 유입구 채널(570)에서 공급물과 함께 공급되는 수소를 사용하는 CO₂의 수소화를 촉진하는 캐소드(530) 표면상의 촉진 화학종을 형성한다. 촉진 화학종을 형성함으로써, CO₂ 수소화 속도는 상당히 개선된다. 예를 들어, 촉진 화학종이 없을 때보다 약 900배 더 높은, 예를 들어 촉진 화학종이 없을 때보다 약 950배 더 높은, 또는 촉진 화학종이 없을 때보다 약 1000배 더 높은 패러데이 효율값이 촉진 화학종을 사용하여 실현되었음을 확인했다. 상기에 보다 상세히 개시된 도 4a에 도시된 양태에서 수소가 애노드로도 공급될 수 있다. 이러한 경우, 전해조의 최저 인가 전위는 0V이다.

[0080] 도 7a는 황 제거를 돕기 위해 CO₂가 사용되는 전해조를 도시하는 양태이다. 도 7a의 양태에서, 유입구 채널(760 및 770) 및 유출구 채널(765 및 775)을 갖는 하우징(701)을 포함하는 전해조(700)가 도시된다. 애노드(720), 캐소드(730), 및 애노드(720)와 캐소드(730) 사이에 위치하고 이들과 전기적으로 접촉하는 전해질(740)이 상기 하우징 내에 존재한다. 하기에 추가로 상세히 개시되는 바와 같이, 황의 제거를 돕기 위해 CO₂를 포함하는 공급 스트림이 유입구 채널(760)에서 도입된다.

[0081] 산소 이온 고체 전해질 막이 H₂S 동력 연료 전지에서 사용되는 경우, 애노드(720) 표면으로부터 황을 제거하기 위한 2가지 메커니즘이 사용된다: 1) 기체상 SO_x로의 황의 전기화학적 산화; 및 2) 원소 황의 형성. 원소 황의 형성은 양성자(H⁺) 전도성 막을 구비하는 전기화학적 전지에서 일반적이며, SO_x는 형성되지 않는다. 하지만, 높은 전류 밀도 및 H₂S 농도하에서, 상당한 양의 원소 황(S_n)이 애노드에서 생성되며, 이는 황 제거가 바람직한 상황을 만든다. 양태에서, 애노드(720)에서의 산화제로 CO₂를 포함하는 공급 스트림을 도입함으로써 황이 제거될 수 있으며, 이는 하기 반응식 (19)에 나타난 바와 같이 SO₂를 형성함으로써 황 화학종의 제거를 용이하게 한다.



[0083] 도 7a에 도시한 바와 같이, CO₂와 H₂S의 혼합물을 포함하는 공급 스트림이 유입구 채널(760)을 통해 전해조(700)의 애노드(720)로 공급된다. H₂S가 수소 및 황으로 전기 분해되는 동시에, 기체상 CO₂와 황이 반응하여 반응식 (19)에 따라 CO 및 SO₂를 형성하며, 이들은 유출구 채널(765)에서 전해조(700)를 탈출한다. 반응식 (19)의 엔탈피 및 깃스 자유 에너지를 온도의 함수로 나타내는 도 8a 및 도 8b에 도시한 바와 같이, 반응식 (19)는 (0 미만의 깃스 자유 에너지로 나타낸 바와 같이) 자발적이며 (0 미만의 엔탈피로 나타낸 바와 같이) 약간 발열성이다. 따라서, 고온에서와 아주 유사하게, CO₂는 기체상 CO, 및 애노드 표면에서 흡착되는 원자성 산소로 분리될 것이며, 상기 산소는 기체상 SO₂로 황을 산화할 것이다. 양태에서, CO₂를 분리하기 위한 온도는 약 250 내지 약 1300° K, 예를 들어 약 500 내지 약 1000° K, 또는 약 600 내지 약 800° K이다.

[0084] 추가적인 양태에서, H₂S로부터 분리된 수소 H₂는 애노드(720)에 전류가 인가되는 경우 H⁺ 이온으로 분리될 것이다. 전류는 전기 디바이스(710) 및 전기적 연결(715)을 통해 제공될 수 있다. H⁺ 이온은 화살표(750)로 도시된 바와 같이 전해질(740)을 가로질러 캐소드(730)로 이송될 것이다. 도 7a에 도시한 양태에서, CO₂를 포함하는 공급 스트림이 유입구 채널(770)을 통해 전해조(700)의 캐소드(730)로 공급된다. CO₂는 반응식 (16)에 따라 3개상 경계에서 수소와 반응하여 유입구 채널(775)에서 전해조(700)를 탈출하는 C₃H₈O₂를 형성한다.

[0085] 도 7b는 황의 제거를 돕기 위해 CO₂를 사용하는 연료 전지를 포함하는 양태를 도시한다. 도 7a의 양태에서, 유입구 채널(760 및 770) 및 유출구 채널(775)을 갖는 하우징(701)을 포함하는 전해조(700)가 도시된다. 애노드(720), 캐소드(730), 및 애노드(720)와 캐소드(730) 사이에 위치하며 전기화학적으로 교통하는 전해질(740)이 상기 하우징 내에 존재한다. 상기 개시된 바와 같이, 도 7a를 참조하여, 황의 제거를 돕기 위해 CO₂를 포함하는 공급 스트림이 유입구 채널(760)을 통해 연료 전지(700)의 애노드(720)에 공급된다.

[0086] 도 7b에 도시된 양태에서, CO₂와 H₂S의 혼합물을 포함하는 공급 스트림이 유입구 채널(760)을 통해 전해조(700)의 애노드(720)에 공급된다. 기체상 CO₂와 황이 반응하여 반응식 (19)에 따라 CO 및 SO₂를 형성하는 동시에, 이들은 유출구 채널(765)에서 전해조(700)를 탈출한다.

[0087] 양태에서, H₂S로부터 분리된 수소는 화살표(750)에 의해 나타낸 바와 같이 전해질(740)을 가로질러 캐소드(730)로 이송될 것이다. 도 7b에 도시된 양태에서, 캐소드에서 H⁺와 반응하는 O₂ 또는 공기가 유입구 채널(770)을 통해 공급되며, 유출구 채널(775)에서 전해조(700)를 탈출하는 물이 형성되며, 연료 전지에 전해질을 가로지르는 양성자의 이송으로부터 전기가 생성되고 전기적 연결(715)을 통해 상기 연료 전지로부터 전기 디바이스(710)로 이송된다.

[0088] 하기 실시예 및 비교 실시예에 의해 양태가 추가적으로 명확해질 것이다.

[0089] **실시예**

[0090] 본 실시예에서 CO₂의 CH₄로의 최대한 가능한 양을 수소화하기 위해 필요한 전력이 계산된다. 이러한 실시예에서, 도 5에 도시된 전기화학적 반응기는 하기 사양을 갖는 정제 공장 또는 다른 가스 플랜트에 포함되며, 요구되는 H₂S 전환률은 100%이다: 1ton/시간의 H₂S 매스 유동 속도; 1ton/시간의 CO₂ 매스 유동 속도. 상기로부터, 100% H₂S 제거를 목적함으로써 전기화학적 분할에 의해 H₂S 1ton으로부터 0.94ton/시간의 원소 황 및

0.059ton/시간의 H₂가 생성될 수 있는 것이 (화학량론적 계산으로부터) 추정된다.

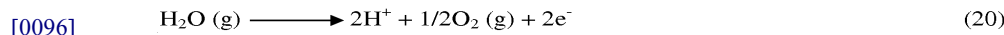
[0091] 상기 실시예는 양성자 전도성 전해질 막을 통해 2 x 0.059 = 0.118ton H⁺/시간 또는 16.3mol H⁺/초를 필요로 하며, 이는 약 2.1V에서 작동하는 전기 분해 유닛을 가정하는(본 가정은 (H₂S 전기화학적 산화 및 CO₂ 전기화학적 환원 연구에 따라) 약 0.2V 애노드 과전위 및 1.9V 캐소드 과전위에 기초하며, 패러데이 효율은 100%에 도달한다) 1573kA 전류 및 3.3MW 전력과 동등하다.

[0092] 상기 숫자들을 사용하고, CO₂를 수소화하고 H₂ 가스를 형성하지 않기 위해 모든 H⁺를 사용했다고 가정하면, 반응기에 공급된 전체 CO₂ 중 약 32%의 CO₂ 전환에 상응하는 0.117ton/시간 CH₄ 및 0.53ton/시간 H₂O가 생성된다. 원하는 생성물이 CH₄ 대신 CH₃OH인 경우, 동일한 양의 전력(또는 H⁺ 화학종)은 약 43%의 CO₂ 전환에 상응하는 0.31ton/시간 CH₃OH 및 0.18ton/시간 H₂O를 생성한다.

[0093] 이러한 실시예는 상기 개시된 그리고 도 5를 참조하여 개시된 전기화학적 시스템에 대한 전력 소비의 추산을 나타낸다. 상기 실시예는 또한, 메탄과는 반대로 메탄올이 원하는 생성물인 경우 10% 초과 CO₂가 전환되는 것으로 추정되는 바와 같이 생성물 선택의 중요성을 나타낸다. 이는 CH₃OH 형성이 CH₄ 형성보다 적은 H⁺를 필요로 하기 때문에, CH₄보다 높은 CH₃OH의 발열량(각각 0.75kJ/mol 대 4kJ/mol)과 조합되어 공정의 경제성에 상당히 유익할 것으로 여겨진다.

[0094] **비교 실시예**

[0095] 본 비교 실시예는 H₂S 대신 H₂O를 사용하는 전기 분해를 나타낸다. 도 6을 참조하여, 전해조(600)는 유입구 채널(660 및 670) 및 유출구 채널(665 및 675)을 갖는 하우징(601)을 포함한다. 애노드(620), 전해질(640), 및 캐소드(630)가 상기 하우징 내에 배치된다. 도 6에 도시된 양태에서, 하우징(601)의 유입구 채널(660)을 통하여 H₂O가 전해조(600)의 애노드(620)에 공급된다. 상기 H₂O는 하기 반응식 (20)에 나타낸 바와 같이 원소 산소 및 수소로 분할된다.



[0097] 원소 산소는 하우징(601)의 유출구 채널(665)에서 전해조(600)를 탈출한다. 전기적 접속(615)에 의해, 전류 공급원(610)에 의해 애노드에 전류가 제공된다. 전류가 애노드(620)에 제공되고, 화살표(650)에 의해 나타낸 바와 같이 전해질(640)을 통과하여 캐소드(630)로 이송되는 H⁺ 이온으로 물을 분리한다. 유입구 채널(650)을 통해 전해조(600)의 캐소드(630)로 CO₂가 공급된다. 캐소드에서, 반응식 (16)에 나타낸 바와 같이 전기화학적으로, 또는 반응식 (9) 및 반응식 (10)에 나타낸 바와 같이 촉매으로 CO₂ 수소화가 발생할 수 있다. 본 비교 실시예의 방법은 반응 생성물로 다수의 상이한 산화 반응에서 사용될 수 있는 순수한 O₂를 생성한다. 하지만, H₂O 전기 분해를 위한 전력 수효는 약 1.94MW(즉, H₂S 전기 분해에 비해 약 6배 더 높음)로 추정되며, 이는 주위 조건에서 H₂S에 대한 물 환원 전위가 1.23V vs. 0.2V이기 때문이다.

[0098] 따라서, CO₂ 및 H₂S의 공-가공 방법의 다양한 양태가 개시되어 있다. 상기 방법에서, H₂S를 포함하는 공급 스트림이 전해조의 애노드측에 공급되어, 상기 H₂S는 수소 및 원소 황으로 분할된다. 상기 수소는 이후 전해질을 통과하여 캐소드로 이송된다. CO₂를 포함하는 가스 스트림이 전해조의 캐소드측에 공급된다. CO₂는 상기 전해질을 가로질러 이송된 수소로 수소화되고, 보다 유용한 화학 물질 생성물, 예를 들어 메탄 또는 메탄올로 수소화된다. 다양한 양태에서, H₂S 및 CO₂를 포함하는 공급 스트림을 포함하는 전해조에 추가적인 성분들이 공급될 수 있다. 예를 들어 일부 양태에서, H₂S를 포함하는 가스 스트림을 포함하는 전해조의 애노드측에 CO가 공급되어, 상기 전해조의 상기 애노드측에서 상기 H₂S가 상기 CO와 반응하여 COS 및 H₂를 형성한다. 일부 양태에서, CO₂를 포함하는 전해조의 캐소드측에 추가적인 수소 공급원이 공급되어, CO₂의 수소화를 도울 수 있다. 개별적으로 H₂S를 분할하고 CO₂를 수소화하는 통상적인 공정와는 상이하게, 애노드상에 흡착된 황을 SO_x의 기체상으로 제거함으로써, 그리고 H₂S 및 CO₂를 개별적으로 처리하는 공정보다 에너지를 적게 사용함으로써, H₂S 및 CO₂의

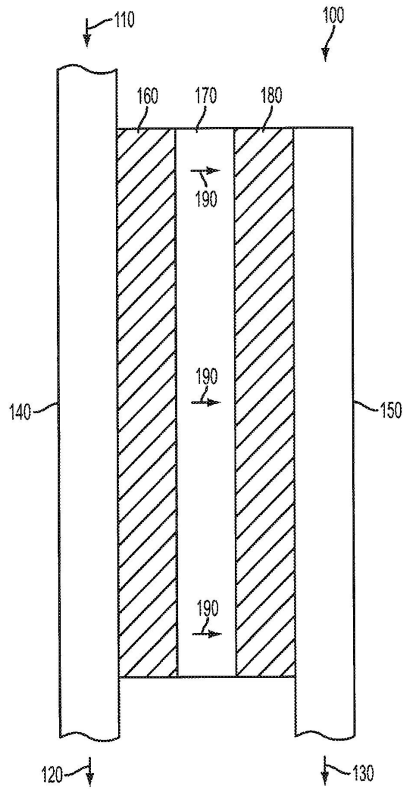
공-가공은 효율성, 예를 들어 H₂S 및 CO₂를 공정하기 위해 요구되는 유닛의 수를 감소를 생성할 수 있다.

[0099]

청구된 주제의 정신 및 범위로부터 벗어나지 않고, 본원에 개시된 양태에 대해 다양한 개질 및 변형이 이루어질 수 있음이 당해 기술 분야의 숙련자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 명세서에는, 청구된 청구범위 및 이들의 동등물의 범위 내에 포함되는 이러한 개질 및 변형으로 제공되는, 본원에 개시된 다양한 양태의 개질 및 변형을 포함하는 것이 의도된다.

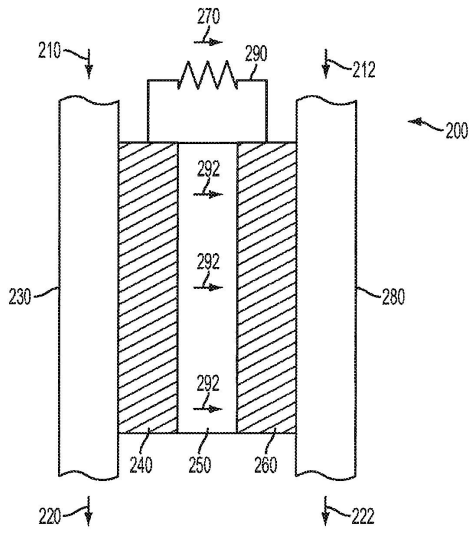
도면

도면1



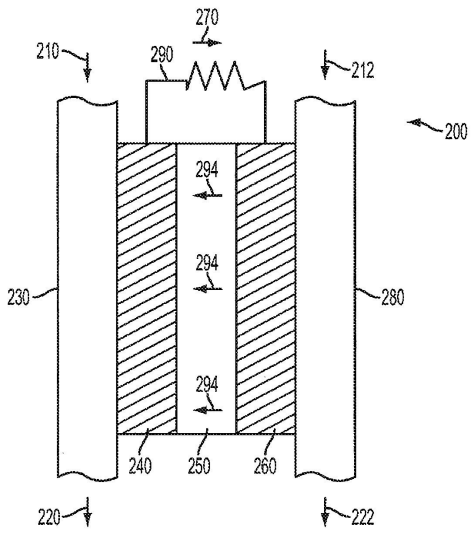
선행 기술

도면2a



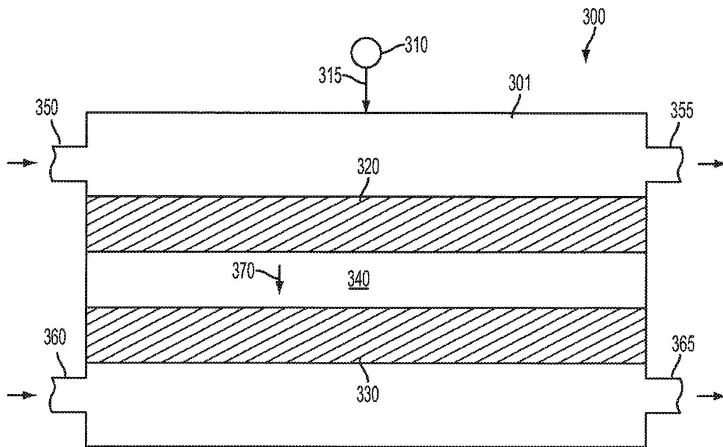
선행 기술

도면2b

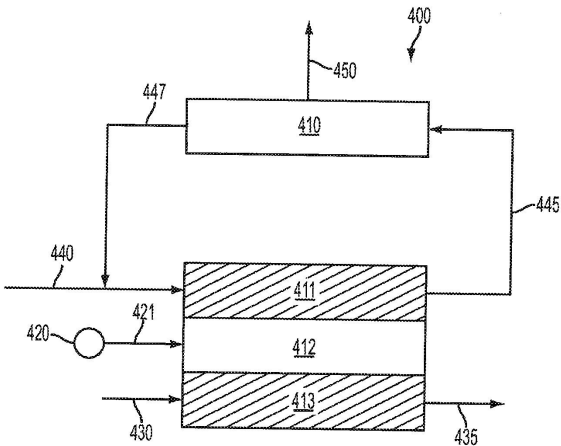


선행 기술

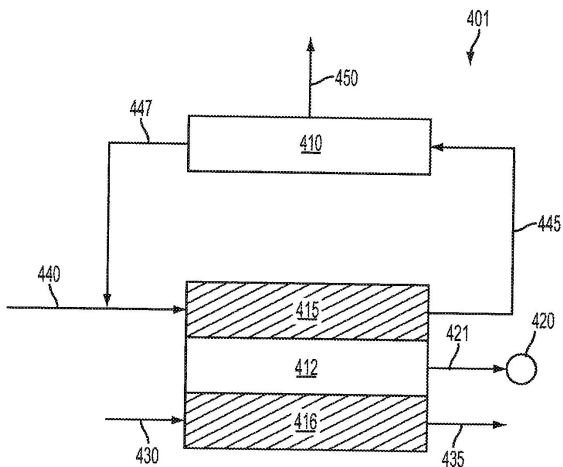
도면3



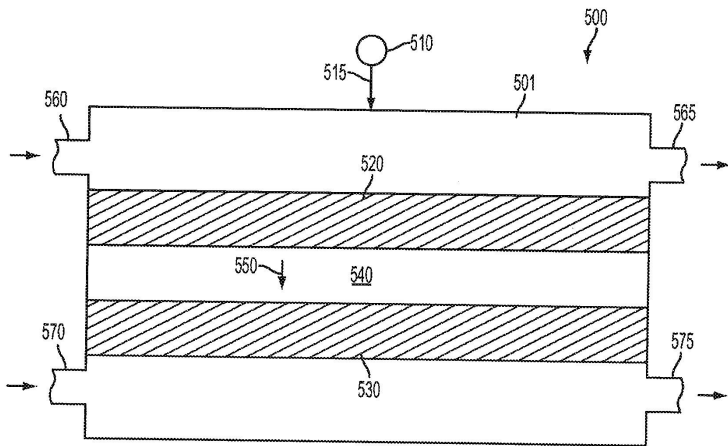
도면4a



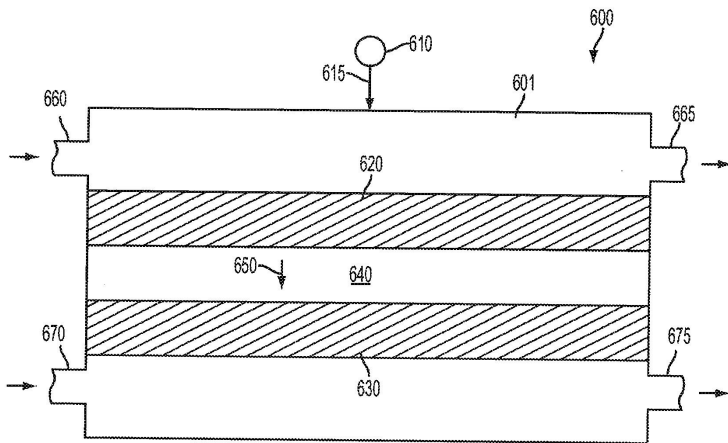
도면4b



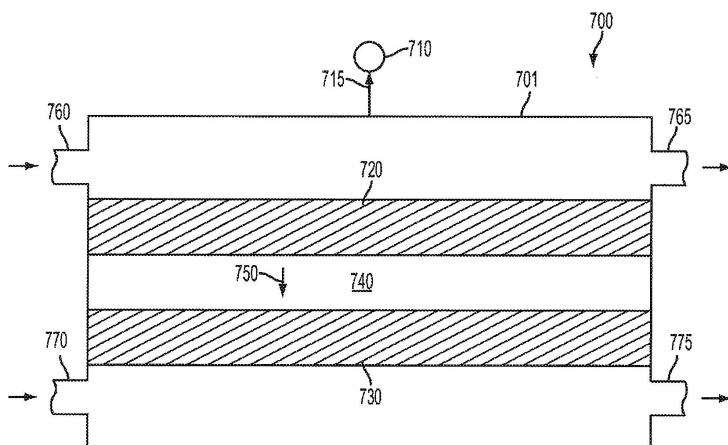
도면5



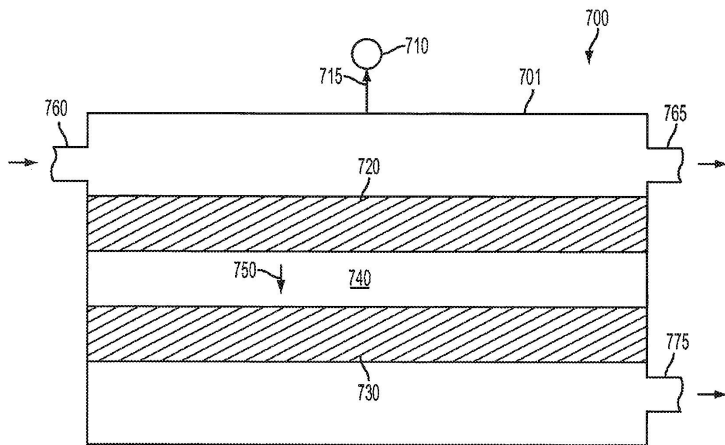
도면6



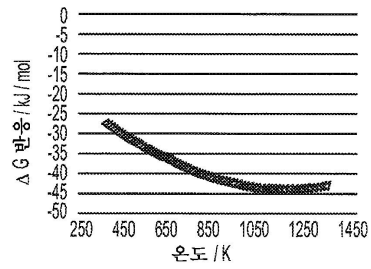
도면7a



도면7b



도면8a



도면8b

