

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 19/00

B01D 17/06

B01D 53/32 F01N 3/02

C02F 1/461 //C25B1/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97194824.0

[45] 授权公告日 2002 年 8 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1089629C

[22] 申请日 1997.5.20

[21] 申请号 97194824.0

[30] 优先权

[32] 1996.5.20 [33] DK [31] 0587/96

[32] 1997.1.16 [33] US [31] 60/035,449

[86] 国际申请 PCT/DK97/00229 1997.5.20

[87] 国际公布 WO97/44126 英 1997.11.27

[85] 进入国家阶段日期 1998.11.20

[73] 专利权人 迪奈克斯公司

地址 丹麦米德尔法特

[72] 发明人 亨里克·克里斯藤森

[56] 参考文献

CN2039995

1989.6.28

审查员 李广峰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

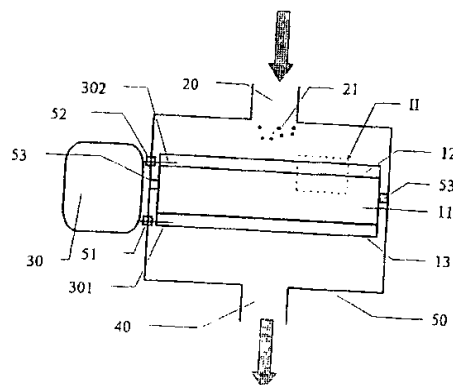
代理人 王永刚

权利要求书 6 页 说明书 24 页 附图页数 15 页

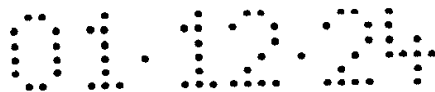
[54] 发明名称 在流体中不能溶解的烟灰之类的材料颗粒的电化学转换方法和反应炉

[57] 摘要

一种用于将流体中不可溶的材料(21)电化学转换为在流体中可溶材料的方法和反应炉,该方法具备:把流体流导入到具有内部电路的反应区域,该内部电路包括:一个或多个工作电极(12),一个或多个反电极(13),一种或多种离子选择性电解质(13),而且该内部电路被加上一个足够供电化学处理用的电压差;它们的应用是为了从烟道气体中除去烟灰粒子,从废水中除去油。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种把在流体中不可溶的材料电化学转换成在流体中可溶的材料的方法，该方法具备：

(a) 使包含该不可溶材料的流体流入到具有内部电路的反应区域，该内部电路包括：

(i) 其中具有敞开并贯通的空腔的一个或多个工作电极，能够在将不可溶材料转换成可溶材料的一个或多个电化学处理中传送电子，

(ii) 能够传送电子的一个或多个反电极，该反电极平衡在所述一个或多个工作电极上的电化学处理，以及

(iii) 位于一个或多个工作电极和一个或多个反电极之间并与之接触的一种或多种离子选择性电解质，用于在一个或多个工作电极和一个或多个反电极之间选择性地传导一种或多种类型的离子，该一种或多种电解质中具有敞开并贯通的空腔，

使得所导入的不可溶材料进入所述电极和电解质中的空腔并被送到距工作电极的距离为电化学反应距离之内，以使电化学处理得以进行，

其中所述工作电极和反电极被连接到一个外部电流源上，

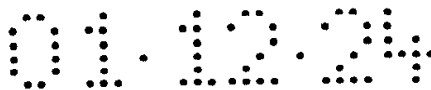
(b) 通过外部电流源，该内部电路施加有一个电压差，该电压差对于把不可溶材料转换成可溶材料的电化学处理是足够的，

(c) 借助于流动着的流体从所述反应区域导出可溶材料。

2. 权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述空腔具有一个或多个闭合的边界和一个或多个与流体互通的开口。

3. 权利要求 2 所述的方法，其特征是：空腔的闭合边界由一个或多个电极材料，一个或多个离子选择性电解质材料，或它们的混合物构成。

4. 权利要求 2 所述的方法，其特征是：空腔的闭合边界由混合后的离子选择性电解质和电极材料构成。



5. 权利要求 2 所述的方法, 其特征是: 空腔的尺寸为 10—100 微米。

6. 权利要求 1 所述的方法, 其特征是: 电化学处理是从氧化, 还原及其组合的电极处理中选出来的。

7. 权利要求 1 所述的方法, 其特征是: 工作电极和反电极与外部电流源的连接在一个方向上提供电子流。

8. 权利要求 1 所述的方法, 其特征是: 工作电极和反电极与外部电流源的连接在交变电流方向上提供电子流。

9. 权利要求 1 所述的方法, 其特征是: 流体包括氧。

10. 权利要求 1 所述的方法, 其特征是: 流体包括水。

11. 权利要求 1 所述的方法, 其特征是: 在流体中不可溶的材料和流体由一种或多种 2 相系统构成, 在该系统中, 一个相是气体或液体, 在该系统中第二个相是在流体中不可溶的固体或液体。

12. 权利要求 11 所述的方法, 其特征是: 二相系统选自气体中的液体系统, 气体中的固体系统, 液体中的固体系统, 液体中的液体系统, 或者它们的混合物构成的组。

13. 权利要求 1 所述的方法, 其特征是: 在流体中不可溶的材料由烟灰构成, 流体由来自内燃机的废气构成。

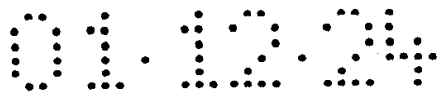
14. 权利要求 1 所述的方法, 其特征是: 在流体中不可溶的材料由油构成, 流体由废水构成。

15. 权利要求 1 所述的方法, 其特征是: 所述一种或多种电解质包含固态离子导体。

16. 权利要求 15 所述的方法, 其特征是: 所述固态离子导体是氧离子导电型导体。

17. 权利要求 15 所述的方法, 其特征是: 固态离子导体由用钆氧化物(Gd_2O_3)掺杂的二氧化铈(CeO_2), 用钇氧化物(Y_2O_3)掺杂的二氧化锆(ZrO_2)或他们的组合构成。

18. 权利要求 15 所述的方法, 其特征是: 固态离子导体是氢离子导电型导体。



19. 权利要求 15 所述的方法，其特征是：固态离子导体由 β'' -氧化铝构成。

20. 权利要求 15 所述的方法，其特征是：固态离子导体由磺化全氟聚合物构成。

21. 权利要求 15 所述的方法，其特征是：固态离子导体具有尺寸为 10—100 微米的敞开的空腔。

22. 权利要求 15 所述的方法，其特征是：工作电极和反电极之一或二者具有尺寸为 10—100 微米的空腔。

23. 权利要求 1 所述的方法，其特征是：工作电极和反电极之一或二者由选自金属和陶瓷材料构成的组中的导电材料形成。

24. 权利要求 23 所述的方法，其特征是：导电材料是用铟掺杂的镧水锰矿。

25. 权利要求 1 所述的方法，其特征是用下述方法生产内部电路，该方法为：使具有晶粒尺寸为 10—100 微米的离子选择性电解质材料与具有晶粒尺寸为 1—10 微米的电极材料按照比例进行混合，使得电极材料粒子基本上位于离子选择性电解质材料粒子的表面上而不互相接触，以得到混合后的材料的电导率，该电导率的幅度的量级和离子选择性电解质材料的电导率的幅度的量级相同。

26. 权利要求 25 所述的方法，其特征是：该内部电路含有小于 20vol.-% 的电极材料。

27. 权利要求 25 所述的方法，其特征是：混合后的离子选择性电解质和电极材料具有尺寸为 10—100 微米的敞开的空腔。

28. 权利要求 25 所述的方法，其特征是：在其扩展方向上该内部电路具有 100—10 微米的减小化的微孔尺寸。

29. 一种供把在流体中不可溶的材料转换为在流体中可溶材料的电化学反应炉，该反应炉具备：

一个具有供导入流体用的进气口和一个供排放已经导入进来的流体的排气口的反应室，

在该反应室中有一个含有内部电路的反应部分，该部分由下述部

分构成:

(a) 其中具有敞开并贯通的空腔的一个或多个工作电极,能够在将不可溶材料转换成可溶材料的一个或多个电化学处理中传送电子,

(b) 能够传送电子的一个或多个反电极,该反电极平衡在所述一个或多个工作电极上的电化学处理,以及

(c) 位于一个或多个工作电极和一个或多个反电极之间并与之接触的一种或多种离子选择性电解质,用于在一个或多个工作电极和一个或多个反电极之间选择性地传导一种或多种类型的离子,该一种或多种电解质中具有敞开并贯通的空腔,

使得所导入的不可溶材料进入所述电极和电解质中的空腔并被送到距工作电极的距离为电化学反应距离之内,以使电化学处理得以进行,

其中所述工作电极和反电极被连接到一个外部电流源上。

30. 权利要求 29 所述的反应炉,其特征是:所述空腔具有一个或多个闭合的边界和一个或多个与流体连接的开口。

31. 权利要求 30 所述的反应炉,其特征是:空腔的闭合边界由一个或多个电极材料,一个或多个离子选择性电解质,或它们的混合物构成。

32. 权利要求 30 所述的反应炉,其特征是:空腔的闭合边界由混合后的离子选择性电解质和电极材料构成。

33. 权利要求 30 所述的反应炉,其特征是:空腔的尺寸为 10—100 微米。

34. 权利要求 29 所述的反应炉,其特征是:电流源是直流电流源。

35. 权利要求 29 所述的反应炉,其特征是:电流源是交流电流源。

36. 权利要求 29 所述的反应炉,其特征是:所述离子选择性电解质具有固态离子导体。

37. 权利要求 36 所述的反应炉,其特征是:固态离子导体是氧离子导电型电体。

38. 权利要求 36 所述的反应炉,其特征是:固态离子导体是用钌

氧化物(Gd_2O_3)掺杂的二氧化铈(CeO_2), 用钇氧化物(Y_2O_3)掺杂的二氧化锆(ZrO_2), 或他们的组合。

39. 权利要求 36 所述的反应炉, 其特征是: 固态离子导体是氢离子导电型导体。

40. 权利要求 36 所述的反应炉, 其特征是: 固态离子导体是 β'' -氧化铝。

41. 权利要求 36 所述的反应炉, 其特征是: 固态离子导体是磺化全氟聚合物。

42. 权利要求 36 所述的反应炉, 其特征是: 固态离子导体具有尺寸为 10—100 微米的敞开的空腔。

43. 权利要求 29 所述的反应炉, 其特征是: 所述工作电极或反电极或二者包含从金属或陶瓷材料中选出来的导电材料。

44. 权利要求 43 所述的反应炉, 其特征是: 所述工作电极或反电极或二者具有尺寸为 10—100 微米的空腔。

45. 权利要求 43 所述的反应炉, 其特征是: 导电材料是用铈掺杂的镧水锰矿。

46. 权利要求 29 所述的反应炉, 其特征是用下述方法生产内部电路, 该方法为: 使具有晶粒尺寸为 10—100 微米的离子选择性电解质材料与具有晶粒尺寸为 1—10 微米的电极材料按照比例进行混合, 使得电极材料粒子基本上位于离子选择性电解质材料粒子的表面上而不互相接触, 以得到混合后的材料的电导率, 该电导率的幅度的量级和离子选择性电解质材料的电导率的幅度的量级相同。

47. 权利要求 46 所述的反应炉, 其特征是: 该内部电路含有小于 20vol.-% 的电极材料。

48. 权利要求 46 所述的反应炉, 其特征是: 混合后的材料具有尺寸为 10—100 微米的敞开的空腔。

49. 权利要求 46 所述的反应炉, 其特征是: 在其扩展方向上该内部电路具有 100—10 微米的减小化的微孔尺寸。

50. 从烟道气体中除去烟灰粒子的方法, 包括将含有烟灰粒子的

烟道气体导入权利要求 29 所述的电化学反应炉，将所述烟灰粒子转化为可溶于烟道气体中的材料。

51. 从废水中除去油的方法，包括将含有油的废水导入权利要求 29 所述的电化学反应炉，将所述油转化为可溶于废水中的材料。

说明书

在流体中不能溶解的烟灰之类的材料颗粒的电化学转换方法和反应炉

说明书

1、发明的背景

本发明涉及一种使在流体中不能溶解的材料电化学转换成在流体中能够溶解的材料的方法；一种电化学反应炉；一种离子选择性电解质，一种电极，一种混合后的离子选择性电解质，一种在实施该方法时和在电化学反应炉中使用的电极材料，和用来从烟道气体中除去烟灰粒子和从废水中除去油的方法及反应炉的应用。

技术领域

用来从诸如柴油引擎排出的气体之类的当时燃烧所产生的烟道气体中去掉例如烟灰粒子的方法，典型地说是以在特殊的过滤器上收集的烟灰粒子的纯化学/催化燃烧处理为基础的。化学/催化处理的缺点是在温度低于 400 °C 时不能以足够高的速度进行，该温度比通常在大的柴油引擎的燃烧系统中所能得到的典型地说大约 300 °C 的温度高。对于燃烧系统或引擎来说获得尽可能高的效率的努力同时也把烟道气体的温度拉到所能得到的尽可能低的温度。部分燃烧后的材料和烟灰粒子随之积累在过滤器上，因此必须周期性地更新以除去或烧掉收集到的烟灰粒子。典型地说，更新必须以几个小时的间隔进行，即，例如对于公共汽车来说一个工作日要更新若干次。典型地说更新采用用燃烧器或电加热装置对过滤器进行加热的办法进行。在更新期间的过程内，排气气流必须用过滤器单元使气体通过旁道，以使排出气体不被过滤。或者，在更新期间使引擎停止工作。典型地说，更新在从几分钟到 20 分钟内进行。因为已安装上过滤器，故在工作期间平衡压力将因堵塞作用而增加。这对引擎的工作将产生一个不利的影响。此外，还存在着一种使得过滤器单元过热的高度危险，这种危险是已收集到的炭燃烧所形成的热产生的结果。由于在用得最为普遍的陶瓷过滤器材料上会形成的热应力，所以这将会导致一种使之熔化或爆裂的危险。

现有技术的说明

EP 532031 公开了一种供收集来自柴油引擎的排出气体的颗粒材料的过滤器更新用的基于柴油燃料的燃烧器系统。所收集到的材料采用用燃烧器加热的办法使之燃烧。该系统的缺点是不能连续地工作。

WO 95/02117 公开了一种用来从排出气体中收集来自柴油引擎的排出气体颗粒材料的过滤器。该过滤器采用对过滤器机体电加热到所收集到的烟灰的燃烧温度的办法进行更新。或者,使用柴油燃料的燃烧器也可以用于使颗粒材料烧毁。这种系统不是连续地发挥作用的系统,因为必须周期性地使它停下来进行更新。

WO 94/16204 公开了一种过滤器系统,主要用于叉车和其它的用柴油燃料的不打算在大街上使用的车辆的排气。该过滤器的更新以调整的形式完成,在更新中供燃烧用的空气和供把所收集到的材料加热到其燃烧温度用的电源从一个外部源供给。因此,在进行更新期间车辆必须停止工作。

US 专利 No.4946609 公开了一个系统,该系统中,采用向燃料或润滑油中加进一种添加剂的办法降低了催化燃烧的温度。因此,过滤器在大约 300 °C 应当自我净化。但是,该系统是复杂的,因为必须要有一个供添加剂使用的配料机构。此外,还有一种因添加剂的驻留引起的堵塞过滤器的潜在增加的危险,而且还存在着因释放添加剂而污染外部环境的危险。

US 专利 No.4902487 公开了一种过滤器系统,在该系统中,在排出气体中需要相对高含量的氮氧化物。这些氧化物用做一种活性氧化剂,以便可以降低催化燃烧烟灰粒子的最低温度。但是,为了在 275 °C 以上的温度下得到过滤器的自我净化,需要有一个适当的高的氮氧化物含量对烟灰量的比例。因此,该系统仅仅在那些在排出气体中具有低的烟灰含量且得到很好保持的系统中是有用的。另外,具有不希望的高氮氧化物含量的排出气体被排放出去。

US 专利申请 No.4310406 描述了一个系统,在该系统中,炭颗粒之类被用做废水电化学净化的电极,其中,一种电化学反应被用做把在溶液中的基本上是金属离子的污染物转化为一种不可溶的颗粒状的材料,该材料被收集到电极材料上。在其中把不可溶的材料转换成可溶材料的相反的处理既没有示出也没人提出来过。

德国专利 DE 4236711A1 公开了一种用来监测排出气体中烟灰含量的测试装置。该装置是以具有氧离子导电电解质及金属或陶瓷工作和参考电极的电化学测试单元为基础的。该装置测定由沉积在工作电极上的烟灰引起的电位差而在参考电极上则没有烟灰。该装置必须加热到恒定的温度。该装置不把烟灰转换成被排出气体除去的可溶材料。

2、发明的说明

本发明的目的是提供一种把在流体中的不可溶材料转换成在流体中可溶材料的经过改善的方法和设备。

说得详细一点,本发明提供一种可以把在烟道气体中不溶的含炭离子转换成二氧化碳的方法和设备。

此外,目的还在于提供这样的方法和设备,用这样的方法和设备可以把已分配到水中的油滴转换成二氧化碳和水。

对在流体中不溶的材料进行电化学转换的方法

根据本发明的一个方面,提供一种把在流体中的不可溶材料转换成在流体中可溶材料的方法,这些目的可以达到,该方法的特征是:

(a)把流体导入到具有内部电路的反应区域,该内部电路包括,或在优选实施方案内由下述构成:

(i) 能够传送电子到一个或多个电化学处理中去和/或从一个或多个电化学处理可以送来电子的一个或多个工作电极,该处理把在流体中不可溶材料转换成可溶材料,

(ii) 能够传送电子到一个或多个电化学处理中去和/或从一个或多个电化学处理送来电子的一个或多个反电极,该反电极平衡在工作电极上的电化学处理,

(iii) 一种或多种离子选择性电解质,该电解质在工作电极和反电极的电化学处理之间选择性地传导一种或多种类型的离子,

在该反应区域中,已导入的不可溶材料被送到距工作电极的距离为电化学反应距离之内,使得可以发生电化学处理,和

所述内部电路通过工作电极和反电极被连接到一个外部电流源上,

(b)通过加上外部电流源,该内部电路具有一个电压差,该电压差足以用于把在流体中不可溶的材料转换成可溶材料的电化学处理,

(c)在流体中可溶的材料借助于正在流动的流体被引导到远离反应区域的地方。

采用本发明的方法实现了下述目的:在流体中不可溶的材料在一个或多个电化学反应中被形成颗粒,因此它已被用电化学方法转换成在流体中可溶的材料,该材料接着用正在流动着的流体带走。

这样的方法具有很多的优点,例如,转换可以在比通常惯用的燃烧技术还低的温度下进行;避免了把不希望的添加剂添加到不可溶材料中去;避免向流体中添加不希望的氮氧化物。

此外,本发明的电化学转换是连续的,因此避免了在已知的技术中为了更新所用的收集过滤器所必须的令人讨厌的停止工作。

同样,电化学转换的能耗低也是一个优点。

在权利要求中将说明该方法的优选实施方案。

内部电路

根据本发明,流体流到反应区域,该反应区域包括一个由一个或多个工作电极,一个或多个反电极,一种或多种离子选择性电解质构成的内部电路,因此,该电路在工作电极上或在反电极上产生一种或多种类型的离子,这些离子可以通过离子选择性电解质传送,而电子则被传导到外部电流源和/或从外部电流源电学式地泵入。

工作电极

本发明的工作电极的例子是能够把电子传送到一个或多个电化学处理中去和/或从一个或多个电化学处理中传送进来的电极,该处理能够把在流体中的不可溶材料转换成可溶材料。

对于专业人员来说这样的电极是已知的,而且,可以用在'Handbook of Batteries and Fuel Cells'由 David Linden 编辑,McGraw-Hill,1984 中所述的范例制作。

根据一个实施方案,工作电极最好包括一种导电性材料,诸如金属材料。特别是含有过渡金属的金属更为理想,理想的过渡金属在周期表中属于第 8 族。特别理想的是金属材料从铂族金属 Ni,Pt,Rh 和 Pd 以及他们的合金中选出,应用该金属材料可以得到对许多种类的电化学反应(氧化和还原)都具有良好的催化效果的电极。

根据本发明的另一实施方案,工作电极由陶瓷材料(例如钙钛矿材料)构成是理想的。陶瓷材料是便宜的电极材料,对于特定的反应表现出特定的电化学性质,而且在氧化条件下具有良好的化学稳定性,因此,可以以具有特定性质的很具特色的陶瓷基板的形式生产工作电极。

工作电极由诸如镧掺杂后的镧水锰矿(lanthanum manganite),用镧掺杂后的镧辉钴矿,用镧掺杂后的镧褐铁矿,或他们的混合物之类的掺杂钙钛矿构造(ABO_3)的陶瓷材料构成是特别理想的,特别是在有氧参与的反应中,用这样的材料可以生产对于特定反应的导电性和电催化性具有特定性质的电极。

工作电极例如可以用具有很好地确定的粒子大小(典型地说 稍大于理想的平均微孔尺寸)的金属粉末用粉末冶金法制造。在制备期间把加压和烧结控制为使最后的构造达到合适的稳定性,同时保持理想的多孔性的效果。

工作电极还可以以粉末的形式施加理想的颜料进行制备。这种涂装可以用涂抹,丝网漏印或其他的绢网印花技术完成。在涂装之后,电极可以烧结,以此,使粘合剂和溶剂热解或燃烧。采用适当控制烧结条件的办法,就可得到具有理想的多孔性的金属构造。

也可以用金属氧化物粉末代替金属粉末,在涂装之后,采用在含氢气氛中加热的办法将其还原。

工作电极也可以具有开孔或机械式孔形式的空腔来代替多孔性,这些空腔是用熟知的技术,例如光刻刻蚀技术,喷水轰击,或激光磨蚀制备的。反电极也被形成具有适当的空腔,例如微孔或机械孔,该空腔允许理想的烟道气体流通过反应区域。

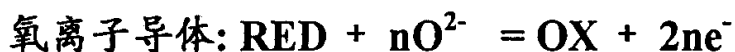
工作电极用做阳极

在工作电极上的电化处理由工作电极是用做阳极还是用做阴极,以及由哪一种或哪几种离子被离子选择性电解质导入到工作电极上来确定。

当工作电极用做阳极时,将发生不可溶材料 RED 变成可溶材料 OX 的氧化反应。在这一转换中,不可溶材料被看作是一种还原形式的 RED,用氧化反应氧化为一种氧化后的形式 OX。

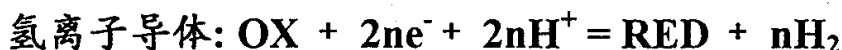
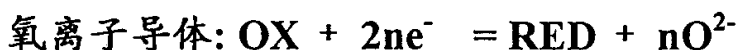
在本发明的优选实施方案中,离子选择性电解质分别由氧离子导体和氢离子导体构成。在这些实施方案中,假设按照下述通用反应方程式发生 RED

氧化为 OX 的反应。



工作电极用做阴极

当工作电极用做阴极时,将发生不可溶材料 OX 变化成可溶材料 RED 的还原反应,在类似的优选实施方案中假设按照下述通用反应方程发生这一反应。



应当指出,专业人员当然能够建立类似的电化学氧化和还原方程,在该方程中,取决于优选电化学处理,用另一种离子选择性电解质选择性地在电极和反电极之间传导氧离子和氢离子之外的离子。

反电极

本发明的反电极的例子是能够把电子传送到一个或多个电化学处理中去和/或从一个或多个电化学处理传送来电子的电极,该电极均衡工作电极上的电化学处理。

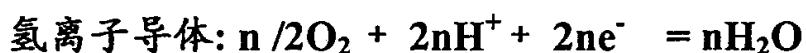
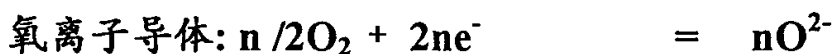
对于专业人员来说这样的电极是熟知的。它们可以与工作电极相同或不同,他们可以用和对于工作电极曾提到过的材料相同的材料构成。在这样的情况下,工作电极和反电极是指定的电极材料。

在一个优选实施方案中,反电极由铂构成,以便能得到一个化学稳定和热稳定的反电极。

反电极用做阴极

当反电极用做阴极的时候,在反电极上的电化学处理包括一种借助于它把电子传送到一种或多种参与反应的反应物上去的处理。

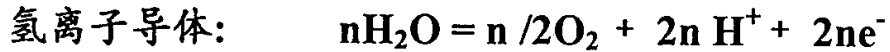
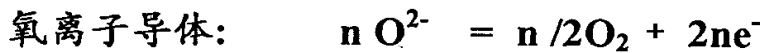
在优选实施方案中,在其中离子选择性电解质是一种氧离子导体或者氢离子导体,假设按照下述反应方程式,氧被还原为氧离子,或者还原为水。



反电极用做阳极

当反电极用做阳极时,反电极从一种或多种参与反应的反应物那里接受

电子。在前边提到过的优选实施方案中,在其中离子选择性电解质是氧离子导体或者氢离子导体,假设按照下述反应方程式氧离子被氧化为氧,或者水被氧化为氧和氢离子。



应当指出,专业人员当然能够对反电极上的类似的电化学反应和氧化建立反应方程式,在该反应方程式中,取决于优选的电化学处理借助于另外的离子选择性电解质在工作电极和反电极之间选择性地传导氧离子和氢离子之外的离子。

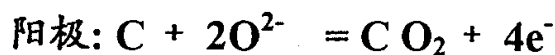
离子选择性电解质

本发明的离子选择性电解质是一种在工作电极和反电极上的电化学反应之间选择性地传导一种或多种离子,以便实现使参与到处理中去的例如上述氧离子 O^{2-} 和氢离子 H^{+} 可以从一个产生它们的电极导入到消灭它们的另一个电极上去的目的。

不考虑偶然出现的离子,正是离子选择性电解质确定在电化学反应中分别在工作电极和反电极上可以发生哪些离子。

如果选中氧离子导电离子选择性电解质,就假定在用做阳极的工作电极上发生炭氧化为二氧化碳的电化学氧化反应,在用做阴极的反电极上发生氧还原为氧离子的电化学反应,并从反电极(阴极)通过氧离子导电离子选择性电解质到工作电极(阳极)传输氧离子,在那里,按照下述反应方程式,在把电子释放到阳极上去的条件下,氧离子与炭反应。

借助于氧离子导电电解质:



如果选中氢离子导电离子选择性电解质,就假定在工作电极(阳极)上,在产生氢离子的条件下发生炭氧化为二氧化碳的电化学氧化反应,通过氢离子导电离子选择性电解质,这些将被导入到反电极(阴极)上去,在那里,在形成水的条件下,按照下述反应方程式,他们将和氧进行反应。

借助于氢离子导电电解质:

阳极: $C + 2H_2O = CO_2 + 4H^+ + 4e^-$

阴极: $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

合计: $C + O_2 = CO_2$

在两种情况下,所产生的氧离子和氢离子都通过离子选择性电解质导入,而电子则通过一个外部电路导入或电学式泵入进来。

当利用氢离子导电电解质时,需要加水以维持反应继续进行。如果在流体中已经没有水了就要继续加水。典型地说水由含炭材料的燃烧处理供给。

对于专业人员来说,合适的电解质是已知的,例如参看: B.C.H.Steele: Oxygen Ion Conductors and Their Technological Applications. Solid State Ionics Symposium, E-MRS Conference on Advanced Materials (ICAM 1991) Strasbourg, France, 27-31 May 1991.

氧离子导电离子选择性电解质例如是具有萤石构造的掺杂氧化物,理想地说是以二氧化锆 ZrO_2 , 二氧化铈 CeO_2 , 或二氧化钍 ThO_2 为基础的氧化物,其中用具有低化合价的金属氧化物进行掺杂,在晶格构造中,在氧的位置上导入空位。

特定的例子包括用钇氧化物掺杂的二氧化锆,或用钆氧化物掺杂的二氧化铈。

其它的例子是以铋氧化物 Bi_2O_3 掺杂的钙钛矿为基础的掺杂氧化物,特别是基于铈酸钡 $BaCeO_3$, 钍酸钡 $BaThO_3$ 。

此外,还可以提到具有以过渡金属为基础的钙铁石构造的氧化物 ($A_2B_2O_5$) 和稀土金属。

最后, H.L.Tuller 的文章: Ionic and Mixed Conductors: Materials Design and Optimization 和 High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals, Proceeding of the 17th Risø International Symposium of Materials Science, Denmark 2-6 September 1996 中,还提到了另一种掺杂钙钛矿即掺杂的 $LaGaO_3$ 。

氢离子导电离子选择性电解质是全氟化磺酸盐聚合物,例如 NAFION, 参看 J.Kjaer et al., Solid State Ionics, 46, (1991), 164-173.

此外,还有掺杂的铈酸锶和铈酸钡,例如参看

T.Yajima ,H.Iwahara,Solid State Ionics,47,(1991),117-124 .

另外,还有钙钛矿,诸如掺杂的钽酸钡,锡取代的丝光沸石, β'' -氧化铝,和 NASICON .

混合后的选择性电解质和电极材料

在优选实施方案中,内部电路由一个或多个工作电极,一个或多个反电极和一种或多种以混合后的电解质和电极材料的形式提供的离子选择性电解质构成。

该混合后的电解质和电极材料的特征是,由包括下述工序的方法生产:使粒子尺寸为 10-100 微米的离子选择性电解质材料与粒子尺寸为 1-10 微米的电极材料,以允许电极材料粒子基本上位于离子导电电解质材料粒子的表面上而不互相接触的比例进行混合,使得混合材料的电导率与离子导电电解质材料的电导率具有相同的幅度量级。

因此可以在内部电路的任何地方对在流体中不可溶的材料进行收集和转换,以得到具有单位反应炉体积高转换能力的特别紧凑的电化学反应炉。

一般地说,混合电解质和电极材料包括如此之多的电极材料,以至达到足够多的在其上边发生电化学反应的接触点。一般地说,该材料含有量小于 25vol.-%,因为更高的量将在电极材料粒子之间引起直接电接触,因而在该材料中引起电路短路。

电极材料材料含量为 3 ~ 15 vol.-% 是理想的,这样,电极材料在电极材料粒子的表面上被定位为分离开来的粒子,而且在电极材料粒子之间不存在电接触。这样的直接电接触将导致电极粒子间的电路短路且将阻止发生电化学反应。

混合电解质电极材料的例子是这样的材料,它具有敞开的空腔,空腔的尺寸允许不可溶材料渗透到其里边去。

空腔具有 10-100 微米的尺寸是理想的。

具有缩小化微孔尺寸的材料

在一个特别优选的实施方案中,混合电解质和电极材料,在其一个伸展方向上具有 100-10 微米的缩小化微孔尺寸,因此,可以得到无论是不可溶材料的大的固体和液体粒子还是中等和小的粒子都可以在流体的相同的六方向上高效率地且在相同的时间内进行转换。例如,采用把具有缩小化微孔尺

寸的材料定向到流体流动方向上的办法,大粒子首先在大的微孔中进行转换,然后中等粒子和小的粒子在随后的较小微孔中进行转换。

具有缩小化微孔尺寸的材料可以用对专业人员来说非常熟悉的形式生产,例如,用在微孔尺寸上具有分段跳变或平缓转变的分层构造的结构的形式生产。

在材料内部被吸收或以凝胶形式凝固的离子选择性电解质

离子选择性电解质的一个例子还是一种在多孔的内部材料中被吸收的液体电解质,该液体电解质具有选择性地导入优选离子的能力,或者是一种具有理想的物理形状和微孔构造的凝胶形式的电解质。

电化学反应距离

根据本发明,已经被导入的不可溶材料被送到距工作电极在电化学反应距离之内,以使之得以发生电化学反应。因此,如果以足够电位的形式给该过程加上足够能量的话,可以确保采用理想的电化学处理对不可溶材料进行转换。

根据本发明,'电化学反应距离'意味着这样的距离,在该距离内,分别在工作电极和不可溶材料之间以及在离子选择性电解质和不可溶材料之间的电子和离子的传输提供一个理想的电化学反应的合适的反应速率。

给出合适的反应速率的典型的电化学反应距离是小于 10 微米的距离。理想的是 1-10 微米,用这么一个反应距离可以得到每秒每 m^2 反应炉面积,即,宏观的暴露出来的工作电极面积上 1-10mg 炭的转换速率。反应炉面积典型地说小于总计多孔工作电极面积。

敞开的空腔

反应区域由一个或多个具有一个或多个闭合的边界和一个或多个开孔构成的敞开的空腔是理想的,该开孔和流体互通,以此实现了使在流体中不可溶材料渗进空腔的目的,所述材料坠入到空腔内并施行转换。

空腔的闭合的边界由一个或多个电极材料,一个或多个离子选择性电解质材料或它们的混合物构成是理想的,电极材料的例子是工作电极和反电极材料,因此可以得到从离子选择性电解质到发生电化学转换的空腔的效果特别好的传送。

在一个特别理想的实施方案中,空腔的闭合的边界由混合后的离子选择

性电解质和电极材料构成。敞开的空腔一般可以用专业人员所熟知的形式形成。例子包括具有平滑的或不规则的表面的网络、孔、微孔或其它的开孔的机械、化学、或光学制备方法。但是,还可以有其他的制备方法。

至于所提到的化学制备方法可以象下述文章所述那样,特别地利用受控烧结技术。这篇文章是:R.J.Brook(ed.):'Concise Encyclopaedia of Advanced Ceramic Materials',Pergamon Press,Series on:Advances in Material Science and Engineering,1991。

在金属(粉末冶金学)和陶瓷构造的制作中都可以利用受控烧结技术。最重要的参数是未加工粉末的粒子尺寸。粒子尺寸越大在最后的构造中微孔的尺寸就越大。此外,烧结温度也被用做控制参数。就是说,目的是实现一个密集的无微孔的构造,但是采用使用具有比较大的粒子尺寸,例如用把粉末加热到接近通常的烧结温度(煅烧)的办法所得到的未加工的粉末粒子尺寸,下述情况是可能的:粉末并未烧结成密集的构造而是在构造中留下了微孔。除粒子尺寸之外,也可以利用烧结条件把微孔尺寸控制到宽的限制值之内,因为在通常的情况下烧结温度和烧结时间的减少将增加多孔性。最后,多孔性可以受微孔形成剂的加入即在陶瓷构造成型期间加进的添加剂的加入的影响,但是在烧结期间将被蒸发或烧毁,因此在构造中留下微孔。作为合适的微孔形成剂可以利用有机材料,例如蜂蜡,聚合物,纤维材料或其他材料。

空腔的尺寸和数目

空腔的尺寸和数目可以用专业人员熟知的方法进行选择,空腔的尺寸可用这样的方法进行选择:具有理想的尺寸的粒子将被陷入到空腔中去,空腔的数目可以用这样的方法选择:可以得到电极的理想的表面面积和接着可以得到反应区域的理想的转换能力。

一般地说,敞开的空腔具有允许在流体中不可溶的材料渗入其中的尺寸。从平均的观点看,平均空腔尺寸必须和不可溶材料的平均粒子直径具有同一数量级或者稍大一点。

空腔的尺寸,典型地说,其范围在 10-100 微米之内,因此可以得到下述结果:流体可以通入和换句话说通过该空腔,同时在流体中不可溶材料被陷进来,因而可以进行转换。

在流体中不可溶材料的陷入例如可以用空腔的壁吸收不可溶材料的办

法产生,因此,那些具有比开孔尺寸小得多的特殊的粒子可以陷入并进行转换。

例如采用以彼此连续的形式来叠层几种电极材料的办法,使开孔尺寸连续或断续的减小,也会影响陷入,用这样的方法,不可溶材料虽然被陷入进去,但是流体却继续流动。

对于来自柴油废气的烟灰粒子的电化学转换来说,空腔尺寸处于 1-50 微米的范围内是理想的,更为理想的是 1-10 微米。

外部电路

根据本发明,内部电路通过工作电极和反电极连接到外部电流源上,因此允许在电流源和内部电路之间交换电子。

电流源的例子对专业人员来说是熟知的电流源,例如,用这样的方法进行控制和稳压的电流源,即便是电流在宽限制值的范围内变化,该电流源也能够提供预定的电压并能够保持电压不变。

外部电路理想的是在电流源和内部电路之间具有通过引线进行电子交换的能力,但是电感性的交换也是可能的。

电流源可以是直流电流源或交流电流源。

在一个实施方案中,在电流源和内部电路间的电子交换在一个电流方向上发生,用这一现象可以使工作电极和反电极具有恒定的极性,并使得在所有的时间内它们或者用做阳极或者用做阴极。因此,在两个电极上可以发生不同的电化学反应,且其条件可以优化。

在另一实施方案中,在电流源和内部电路之间的电子交换在交变的方向上发生,因此,工作电极和反电极以和电流源相同的频率改变其极性,交变地用做阳极和阴极。电化学转换因而将可以在两个电极上发生,而且供在流体中不可溶材料的电化学转换用的有效电极面积可以增加。在本实施方案中,工作电极和反电极相同是理想的。

当利用交流电流源时,频率典型地说是在 1 到 1000Hz 的范围内,理想的是从 10 到 100Hz,以此,使得不可能存在随着时间推移会降低电极效率的永久的改变或极化。

所施加的电压差

根据本发明,电压差是通过外部电流源加到内部电路上的,该电压差对

把在流体中不可溶的材料转换成在流体中可溶的材料的电化学处理是足够的。

根据本发明, '一个足够的电压差' 意味着超过供理想的电化学反应的化学电位加上可能的过压之和, 该过压对克服与供反应用的活化能相对应的极化电阻是必须的。

对于由工作电极, 离子选择性电解质, 和反电极的层化构造构成的内部电路来说, 电压在 1 到 25V 是理想的, 更为理想的是从 1 到 5V。

对于由混合后的离子选择性电解质和电极材料构成的内部电路来说, 电压理想的是在 5 到 500V 的范围内, 更为理想的是在 10 到 100V 的范围内。

电流取决于反应区域的大小。该电流典型地说在 1 到 $1000 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 的反应区范围内, 理想的是从 10 到 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 。

在流动着的流体中不可溶的材料

在流动着的流体中不可溶的材料和流动着的流体的例子是一个或多个二相系统, 在该系统中, 一个相使流动着的流体具有气体或液体的形式, 另一个相则使材料在流动着的流体中具有不可溶的固体或液体的形式。

二相系统理想的是气体中的液体, 诸如空气中油的雾和云之类, 气体中的固体, 诸如由空气中的含炭灰尘构成的烟雾, 或者它们的混合物; 固体中的固体, 诸如水中的含炭材料的悬浮物, 和液体中的液体, 诸如水中油的乳胶, 或者它们的混合物。

在一个特定的实施方案中, 在流体中不可溶的材料由烟灰构成, 流体则由来自一个内燃机的排出气体构成。

在另一个特定的实施方案中, 在流体中不可溶材料由油构成, 流体则由废水构成。

流体

流体的例子是用做不可溶材料的惰性载体的流体, 或者还整体地或部分地含有可以以电化学方式进行转换的物质, 诸如气态碳氢化合物(例如来自内燃机的未灼烧的碳氢化合物)的流体。

温度

电化学反应可在很宽的温度范围内完成。一般情况下反应速率随着温度的增加而增加, 因此, 高温将是有好处的。但是许多电化学反应已经可以在

室温下以足够的速率进行。

当作为离子选择性电解质使用陶瓷材料的氧离子时,电极材料的离子电导率将限制可用的温度范围。因此,离子电导率随着温度强烈地增加。这意味着对于例如以掺杂铈氧化物为基础的反应炉来说将典型地是 200 °C,电导率在 10^{-4} 和 10^{-5} S/cm 之间。在大约 800 °C 以上的温度时,将导致一个使用做反应炉的电路短路的巨大的电子电导率,因此使电化学转换的效率强烈地减小。采用选择其他种类的离子选择性电解质的办法,则在较高或较低的温度都是可能的。

压力范围

在反应炉中所用的压力可以是在一个宽的范围之内。在实施方案中示出的转换是在接近大气压的气体或液体压力下完成的。但是应用更高或更低的压力没有任何障碍。

采用从来自柴油引擎的废气中除去烟灰粒子的办法,内部电路上的反压应当不超过约 30mbar,因为更高的反压对引擎性能将会有负面的影响。

启动

接上电压,同时导入业已启动了的流体,电化学转换立即可以启动。因此,没有什么真正的启动步骤的问题。但是,在某些情况下,直到反应炉温度已经达到与流动着的流体相同的温度之前,反应炉的动作将达不到完整的程度。

供在流体中不可溶的材料用的电化学反应炉

在本发明的另一方面中,采用提供一个把在流体中不可溶的材料转化为在流体中可溶材料的化学反应炉的办法实现了发明的目的,该反应炉的特征是它具备:

一个具有供导入流体用的进气口的反应室,和一个供排放已经导入进来的流体的排气口,

在该反应室中有一个含有内部电路的反应部分,该部分由,或者在一个优选实施方案中由下述部分构成:

(a) 能够传送电子到一个或多个电化学处理中去和/或从一个或多个电化学处理送来电子的一个或多个工作电极,该电化学处理把在流体中不可溶材料转换成可溶材料,

(b) 能够传送电子到一个或多个电化学处理中去和/或从一个或多个电

化学处理送来电子的一个或多个反电极,该反电极平衡在工作电极上的电化学处理,

(c)一种或多种离子选择性电解质,该电解质在工作电极和在反电极的电化学处理之间选择性地传导一种或多种类型的离子,

在该反应部分中,不可溶材料被导入到所述电极和电解质的一个或多个敞开并贯通的空腔内并被送到距工作电极的距离为电化学反应距离之内,使电化学处理得以进行,和

所述内部电路通过工作电极和反电极被连接到一个外部电流源上,构成该反应炉的优选实施方案在权利要求书中讲述。

其它的优点

利用本发明的方法和反应炉,相对于现有的方法和反应炉还有许多其它的优点。

例如用来从烟道气体中除去烟灰粒子的反应炉在温度超过 250 °C 时是自我净化的,不需要向燃料或润滑油中加入有潜在害处且抬高价格的添加剂,该反应炉和流体中氮氧化物的含量无关地进行工作。同样,该反应炉可以在烟灰粒子的烟灰含量和尺寸的很宽的限制范围内工作。此外,该反应炉不需要为了更新而周期性地停止工作。过滤器中温度比较固定。该温度将仅仅随着导入的烟道气体的温度而稍有变化,但是达不到高的由更新周期引起的潜在危害的程度。在反应炉上的压(力)降也是固定不变地低且不会因烟灰粒子的积累而增加。

用在导入烟道气体的同时打开电流(源)的形式启动电化学处理是另外的优点。因此不需要为了使反应炉工作而首先进行预热。

在反应炉可以按时在空腔内塞满材料进行转换和取出流体的意义上说,该反应炉是不需要进行维护的。

可以把该反应炉构成为小型紧凑的反应炉是另一优点,因为不需要供已积累起来的烟灰用的空间和过滤器容积。这将导致较小的材料消耗,因而可以得到更便宜的反应炉。反应炉的物理尺寸越小,就越容易在现有的系统中把它放置到供烟道气体用的排气系统,例如,以柴油做动力的车辆的排气系统中去。

可以对其它的已溶解到流体中的可以进行电化学性转换的物质进行转换是另一优点。

3、附图的简单说明

下边,参照附图对本发明进行更为详细的说明。

图 1 示出了本发明的电化学反应炉的实施方案的剖面图。

图 2 示出了在图 1 中示出的虚线方框部分的放大图。

图 3 示出了在图 2 中圆圈部分 III 的电路的放大图。

图 4,5 和 6 示出了工作电极和离子选择性电解质的可供选择的实施方案。

图 7 示出了由多孔质混合后的离子选择性电解质和电极材料构成的内部电路的实施方案的图解说明。

图 8 示出了图 7 的内部电路的实施方案的图解说明,其中,多孔质混合后的离子选择性电解质和电极材料由多孔质惰性载体携带。

图 9 示出了用根据图 7 的原理构成的电化学反应炉的扫描电子显微镜拍摄的显微照片。

图 10 示出了内部电路的实施方案的图解说明,在该图中,反应炉部分用一种 3 层的层化构造构成,3 层中的每一层都具有示于图 7 的构造。

图 11 作为加到相当于示于图 4 的内部电路上的直流电压的函数,示出了二氧化碳产生的测定结果。

图 12 作为加到相当于示于图 7 的内部电路上的直流电压的函数,示出了二氧化碳产生的测定结果。

图 13 示出了等效于示于图 7 的两个内部电路接触用的银引线的图形。

图 14 作为加到示于图 13 的内部电路之一上的 AC 电压的函数,示出了二氧化碳产生的测定结果。

图 15 作为加到示于图 13 的内部电路之一上的 AC 电压的函数,示出了二氧化碳产生的测定结果。

4、发明的详细说明

图 1 示出了本发明的电化学反应炉的实施方案的剖面图。

电化学反应炉具备用金属薄板之类制成的反应室 50。该反应室具有一个用来导入含有在流体中不可溶的材料 21 的进气口 20。该反应室还具有一个用来排放含有转换后材料的流体的排气口 40。

在反应室中有一个内部电路,该电路悬置为借助于绝缘悬胶 53 与反应

室电绝缘,该悬胶还同时阻止流体流动。内部电路由工作电极 12,反电极 13,和离子选择性电解质 11 构成,该离子选择性电解质具有在工作电极和反电极之间传导离子的能力。

来自内燃机的废气和未灼烧的含炭材料主要地以烟灰粒子 21 的形式,在废气中通过进气口 20(用上方的箭号表示)被送入反应炉,然后,废气和被转换后的材料通过排气口 40 导出。

工作电极和反电极

在已示出的实施方案中,工作电极 12 和反电极 13 是不同的,但是它们可以是完全相同的。

工作电极由 0.05-1mm 厚的具有许多微孔的多孔金属层构成,微孔的尺寸要确保足够大的表面面积并允许具有理想尺寸的粒子通过。典型地说具有 20-40 微米的微孔尺寸和每 cm^2 工作电极面积 1000 个微孔的微孔密度。

离子选择性电解质

离子选择性电解质是一种 20% 钆氧化物掺杂的铈氧化物的多孔固体氧离子导体,由 Seattle Speciality Ceramics,Seattle,USA(现在叫:Praxair Speciality Ceramics)生产。该材料已在 1550 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧了 3 个小时,形成 5-10 微米大小的粒子,在 1500 $^{\circ}\text{C}$ 加压烧结之后,该粒子被形成为具有 1-10 微米大小的微孔。

在一个在这里没有更详细地说明的供选择的实施方案中,离子选择性电解质是一种磺化全氟聚合物的固体氢离子导体,其商品名是 Nafion[®],DuPont 公司生产,微孔尺寸是 1-10 微米。

外部电流源

在所示实施方案中,内部电路通过引线 301 和 302 连接到电流源 30 上,该电流源可以是 DC 电流源,也可以是 AC 电流源。引线 301 和 302 通过穿过绝缘化馈送贯通孔 51 和 52 的反应室室壁获得。

在此公开的实施方案中,电流源是直流电流源,工作电极用做正的阳极,反电极用做负的阴极。如果电流源是交流电流源,工作电极和反电极在原理上将是完全相同的并且以和交流电流的频率相应的频率交替地用做阳极和阴极。电化学反应将和电流源是直流电流源时的电化学反应是一样的。

工作电极和反电极上的电压差是这样选择的:对于即将发生的理想的电

化学处理具有足够的活化能。对于一个电化学反应炉来说,烟灰粒子的转换,表现为层化构造的烟道气体中,一般说来电压差高于 1V,典型地说为 5V,以得到满意的转换速率。

启动和工作

采用把烟道气体导入进气口 20,同时把 5V 的电压加到工作电极 12 和反电极 13 上的办法启动反应炉。反应炉的温度已预先达到了 250-300 °C,为了从一开始就得到尽可能高的转化速率,即便这样做自然也会是一个优点。

在工作中,连续地把烟道气体送入进气口 20。烟道气体通过多孔工作电极中的开孔 14 送入,以此,使在流体气体中不可溶的烟灰粒子,在工作电极和离子选择性电解质相互接触的区域中被带进到距工作电极为电化学反应距离之内。在这一距离之内,粒子和由离子选择性电解质送来的氧离子进行反应,过剩的电子则被传送往工作电极。借助于参与具有一个或多个处理工序的一个或多个电化学处理,烟灰粒子就被转换成二氧化碳。

驻留时间和空腔尺寸

为了得到烟灰粒子在反应区域中的合适的驻留时间在离子选择性电解质中的空腔的尺寸这样进行选择:使得通过工作电极上的开孔送往电解质的烟灰粒子得以适当的保留。对于给定的粒子尺寸分布,采用以下述方法选择工作电极上的空腔的个数和大小,使得在反应区域中可以得到适当大的表面积,在该反应区域中,烟灰粒子可以和工作电极交换电子,在该反应区域中,它们可以和由离子选择性电解质提供的理想的离子进行反应。

为了能够得到足够的转换速率,以串联或并联的方式建立更多的内部电路将会是一个优点。

在通过了内部电路之后,不可溶的烟灰粒子就被转换成和烟道气体 40 一起离开反应炉的二氧化碳。

工作电极的细节

图 2 示出了在图 1 中示出的虚线方框部分的放大图。大小合适的烟灰粒子 21 渗入到工作电极 12 的微孔 14 中去,在那里它们被陷入到电解质 11 中的更小的微孔 14 中。烟道气体通过在工作电极和离子选择性电解质中的微孔在用箭号标明的方向上无妨碍地送入。距工作电极为反应距离之内的烟灰粒子 21 借助于由离子选择性电解质 11 供给的氧离子在转换成二氧

化碳的条件下进行转换,二氧化碳借助于流动着的流体排出。

具有比工作电极上的微孔尺寸还大的尺寸的烟灰粒子不能渗入到工作电极,因此将不能进行电化学转换。

图3示出了在图2中圆圈部分III的电路的放大图。在与离子选择性电解质接触的工作电极12的微孔14中有烟灰粒子21,因此,烟灰粒子21就被‘捕获’到敞开的空腔之内,该空腔的敞开的边界和烟道气体互通。因此,采用和工作电极12交换电子,和电解质11交换氧离子,和在空腔内外与烟道气体交换二氧化碳的办法,烟灰粒子被实施电化学转换。

如果在烟道气体中氧含量很低,则可能要例如通过反应室的侧面通道(没画出来)添加额外的空气。与此相似,还可以额外地添加在流体中原本就没有足够的量的水或其他的反应物。

内部电路的供选择的实施方案

图4,5和6示出了工作电极和离子选择性电解质的可供选择的实施方案。

图4示出了一个实施方案,在该实施方案中工作电极12以及离子选择性电解质11具有供以微孔14和15的形式导入流体用的开孔,该开孔具有凹凸不平的边界,代替示于图2的比较直的通道。

图5和6示出了2个工作电极和离子选择性电解质的可供选择的实施方案,在该实施方案中,空腔的边界分别是凹凸不平的和直的。

因此,在本发明的范围内,可以选择最有利的空腔的构成。

混合后的离子选择性电解质和电极材料

图7示出了由多孔质混合后的离子选择性电解质和电极材料构成的内部电路的实施方案的图解说明。

内部电路由离子导电电解质11的比较大的粒子和工作电极材料12及反电极材料13的比较大的粒子混合后的材料构成,这些粒子在这里被画成为完全相同。从原理上说,混合后的离子选择性电解质和电极材料起着一堆以串联或并联的形式进行电连的小的电化学反应炉的作用,在这些小的电化学反应炉堆中供一个小反应炉使用的工作电极粒子12在同一时间将用做供另一个小反应炉使用的反电极粒子13。

烟灰粒子21被陷入到多孔构造的空腔内,就如在图3的讨论中所说明的

那样,在空腔内对它们施行电化学式转换。

烟道气体和本身为电化学转换的产物的转换后的烟灰粒子可以通过混和构造中的微孔传送。

图 8 示出了图 7 的内部电路的实施方案的图解说明,其中,多孔质混合后的离子选择性电解质和电极材料被支持到一个具有通过它可以把流体送出的开孔或通道 161 的多孔质惰性载体 16 上边。该多孔质载体材料允许流体传送,同时它还收容不可溶材料 21,用这种方式,在反应炉的反应部分中,可以把不可溶材料电化学式地转换为可溶材料。

图 9 示出了用根据图 7 的原理构成的电化学反应炉的扫描电子显微镜拍摄的显微照片。作为离子选择性电解质应用了用 20 原子-%本身是氧离子导体的钆氧化物(CGO)掺杂的铈氧化物,作为电极材料应用用 20 原子-%锶氧化物(LSM)掺杂的镧水锰矿。

图 10 示出了内部电路的实施方案的图解说明,在该图中,反应炉部分用一种 3 层的层化构造构成,3 层中的每一层都具有示于图 7 的构造。在最低层 17 中,平均微孔尺寸是如此之小,使得不可溶材料的最小的粒子都被陷入且被转换。中间层 18 具有稍大的微孔尺寸,允许最小的粒子 21 渗入该构造,而较大的粒子则被陷入。最大的粒子在上层 19 中被转换,上层 19 具有大的微孔尺寸。

这样一种层化构造可以用在各种层中具有不同的粒子尺寸的未加工粉末构成。当在未加工粉末中选中了较大粒子尺寸时,在最后的构造中微孔尺寸就比较大。

内部电路的层化构造可以小于或大于 3 层。

5、实施例

实施例 1

具有被构成为工作电极,离子选择性电解质和反电极的分层构造内部电路的电化学反应炉

为阐明本发明,由用 20 原子-%钆氧化物(以下,叫做 CGO)掺杂的铈氧化物制成的离子选择性电解质,该 CGO 由 Seattle Specialty Ceramics,Seattle,USA(现在叫 Praxair Specialty Ceramics)生产。粉末的尺寸可以用在 1550 ℃热处理 3 个小时的办法进行调整,以此,得到平均粒子尺

寸为 5-10 微米的粉末。粒子尺寸的测定用电子显微镜进行。粉末在 100 MPa 的压力下被加压制成厚度为 1.5mm 的平板并在 1500 °C 烧结一个小时。用这样的方法得到的多孔质离子选择性电解质是由用刷子涂抹上铂膏的多孔质铂电极提供的。上述铂膏由 Degussa, Germany (德国) 提供, 商标名为 Demetron® M8005。之后, 电极与离子选择性电解质一起在 800 °C 烧结一个小时。电极和离子选择性电解质的微孔尺寸都是 0.5-5 微米。

这样构成的内部电路在电极上具有引线, 连接到实验室的商标为 Danica TPS 23A, +/- 30V, 2A, 经过稳压的电流源上。

然后, 整个装置被放到炉子中去并加热到大约 300 °C, 气流为在氮气中有 20% 的氧, 在其中已经加入了碳黑, 碳黑的种类为 Printex® L, 由 Degussa, Germany 供货。

图 11 作为加到相当于示于图 4 的内部电路上的直流电压的函数, 示出了二氧化碳产生的测定结果。多孔质层化构造相当于示于图 4 的构造。

图中的数据是在相当于图 1 中的出气口 40 的出气口气流中(炉温 300 °C)用质谱仪测定的。

采用把炉温降低到 250 °C 的办法, 炭的转换速率被减小大约 15%。

采用使用频率范围为 0 到 400Hz 的交流电流的办法, 已经检测到当频率增加时在转换速率上有一点不明显的增加。在频率范围从 0Hz(DC)到大约 20Hz 时增加是最高的, 然后转换速率几乎恒定不变。

实施例 2

具有由混合后的离子选择性电解质和电极材料构成的内部电路的电化学反应炉

用在实施例 1 在所说的那种方法生产的加热处理后的 CGO 粉末和同样地加热处理后的用由 Seattle Specialty Ceramics, Seattle, USA (现在叫 Praxair Specialty Ceramics) 生产的用 20 原子-% 铈掺杂的镧水锰矿(以下, 叫做 LSM) 制成的粉末(已经在 1200 °C 加热处理 3 个小时)进行混合。含有相当于大约 6 体积%的 6.5 重量%的 LSM 粉末混合物的被用 100MPa 的压力压到一个平板上并在 800 °C 烧结一个小时。在烧结后, 在烧结后的材料上的微孔尺寸 0.4-4 微米。

该平板被设置到在实施例 1 中说过的相同的炉子内, 但是没有相当于图

1 中所示内部电路的铂电极。

作为所使用的电流源利用改进的频率变换器(商标名为 Lenze, Leomotor 公司, Denmark(丹麦)),借助于该电流源给内部电路加上 1-400V 的电压,频率 0.1-400Hz 可变,功率输出为 750W。

图 12 作为加到相当于示于图 7 的内部电路上的直流电压的函数,示出了二氧化碳产生的测定结果。

就如所期望的那样,在遍及由多孔质混合后的离子选择性电解质和电极材料构成的内部电路的范围内,需要一个比遍及实施例 1 那样由夹在工作电极和反电极之间的离子选择性电解质材料构成的内部电路范围内的电压电平高得多的电压电平。

此外,反应速率也是更高的,因为进行反应的有效表面面积大得多。但是在所用的 0-400Hz 的频率范围内,已经检测到当频率增加时在转换速率上有一点不明显的增加。在频率范围从 0 到大约 20Hz 时增加是最高的,然后转换速率几乎恒定不变。

从实施例 1 和实施例 2 中都可以看出,在转换速率上的增加将使在内部电路中所要求的电流有所增加。当已加入的炭完全灼烧了的时候电流急剧地减小。

实施例 3

在惰性载体上的 CGO 和 LSM 粉末的多孔质混合物

象在实施例 2 中所说的那样制作 CGO 粉末和 LSM 粉末的混合物。该混合物在使了用一种分配剂(KD-4,ICI 公司生产)的乙醇中进行分配,之后,把它淀积到一种非编织石英光纤惰性载体上。然后,淀积后的粉末混合物和载体在 800 °C 烧结 2 个小时,如在实施例 1 中所述,把两者放到炉子中去。

对于把炭用做在实施例 2 中所述的那样制作的内部电路的转换得到了同样的结果。

实施例 4

具有由混合后的离子选择性电解质和电极材料构成的内部电路的电化学反应炉

在本实施例中,用 10 原子%钆氧化物掺杂的铈氧化物(以下,叫做 CGO-10) (由 Seattle Specialty Ceramics, Seattle, USA(现在叫 Praxair Specialty

Ceramics)生产)被用做氧化物离子导电电解质材料。CGO-10 粉末在 1500 °C 加热处理 3 个小时以调整粒子尺寸。CGO-10 粉末和相当于 4.5 体积% 的 5 重量% LSM 粉末进行混合,就象在实施例 2 中所说的那样。

两个由混合物构成的厚度为 3mm 的平板在 65MPa 的压力下加压并在 950 °C 烧结 3 小时。

烧结后的平板被形成具有供电流引线用的接触,就如图 13 所示,在引线的表面上用银膏(Demetron, Leitsilber 200, Prod.No.62000007)涂敷。

在第 1 个平板 201 上,在彼此相对的边沿上放置银引线 203。

在第 2 个平板 202 上,银引线 204 被放置到断断续续的图形上,该图形提供比供第 1 个平板 201 用的电流路径短得多的电流路径。

银引线与连接到一个固定为 50Hz,从 2 到 50V 可变的 AC 电流源(RKT-2, IMPO electronic A/S, Odense, Denmark)上的导线接触。

该平板就如在实施例 2 中所述的那样,逐一在炉子内进行了试验。

从柴油引擎的排气系统中收集到的烟灰通过反应炉加到气流中去。

通过在傅立叶红外谱仪中的一个气流单元采用从反应炉中引出废气的办法来监视评价物 CO₂。

图 14 示出了在第 1 平板 201 上施加 50Hz AC 电压时二氧化碳的产生。可以看出二氧化碳的产生在大约 150V 的阈值电压处急剧增加。

图 15 作为加到第 2 个平板 202 上的 50Hz AC 电压的函数示出了二氧化碳的产生。可以看到,在大约 35V,即在低于供平板 201 用的阈值电压下,二氧化碳的产生陡峻地增加,对应于由断断续续的银引线图形提供的较短的电流路径。

实施例 5

供纯化废水中的油用的电化学反应炉

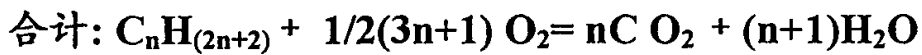
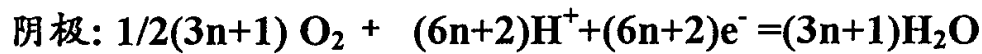
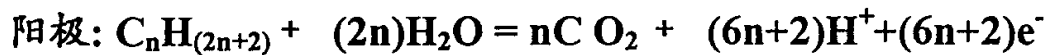
构成一个具有一个内部电路的电化学反应炉,该内部电路具备氢离子选择性电解质全氟化磺酸盐膜,(Nafion®, DuPont 公司)。该电解质具有多孔质电极,该电极用铂膏进行涂敷,如在实施例 1 在所述的那样。

就象在实施例 1 中所述的那样,给反应炉加上电压。

通过反应炉,导入在水中 1% 的油的分散度,流动着的水和反应炉在炉子中被加热到约 90 °C,用以增加反应速率。水可以送入反应炉,而油的微滴却

被陷入并被电化学转换为二氧化碳。

假定转换按下列反应方程式进行:



实施例 6

工作中的能耗

为了示例工作中本发明反应炉的能耗,主要部分是柴油引擎,它连续地提供 180kW 并典型地说每 kWh 产生 0.3g 烟灰,相当于 0.015g/s 的烟灰生产量 m 。假定把这一烟灰量的总的电化学转换作为纯炭,则在转换中应用 Faraday(法拉第)常数 F 的量和电极数目 n ,将相当于下列计算后的通过反应炉的电流:

$$I = n * m * F / M_c = 4 * 0.015 * 96500 / 12 = 483A$$

其中 M_c 是炭的原子重量。

在 3V 的电压下,这相当于大约 1.5kW,小于功率输出的 1%。

说明书附图

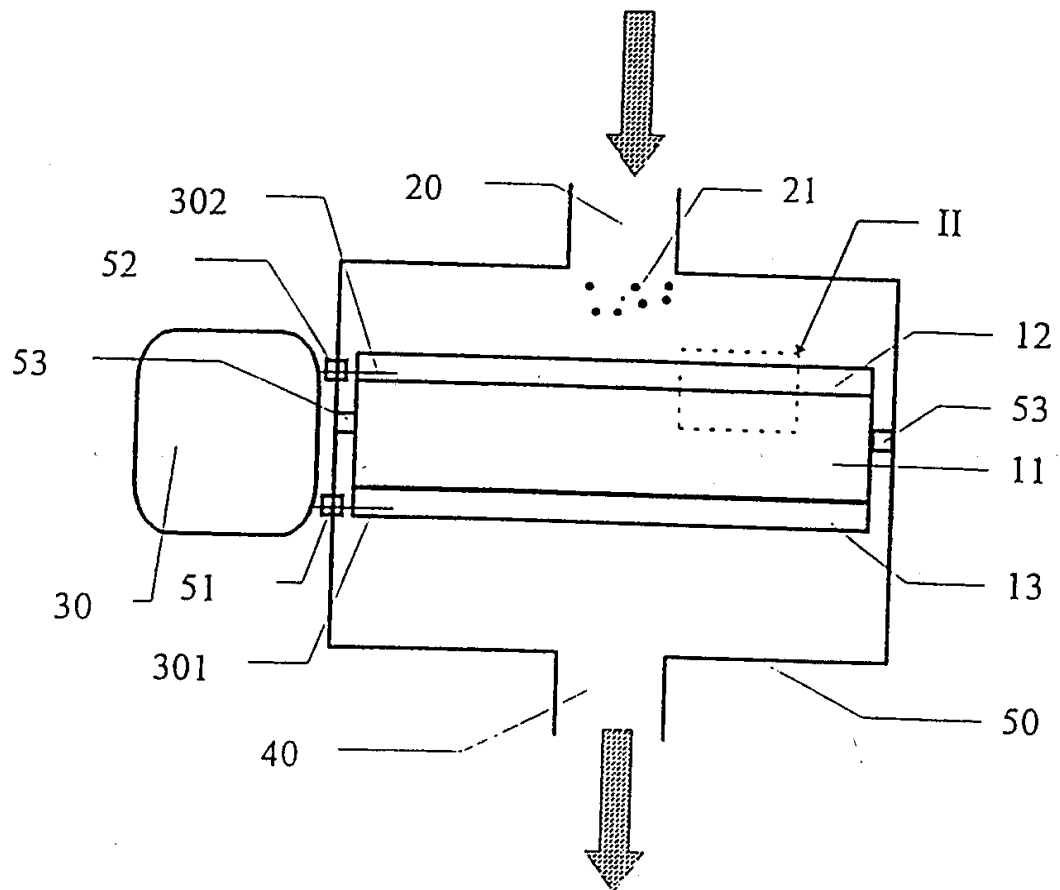


图1

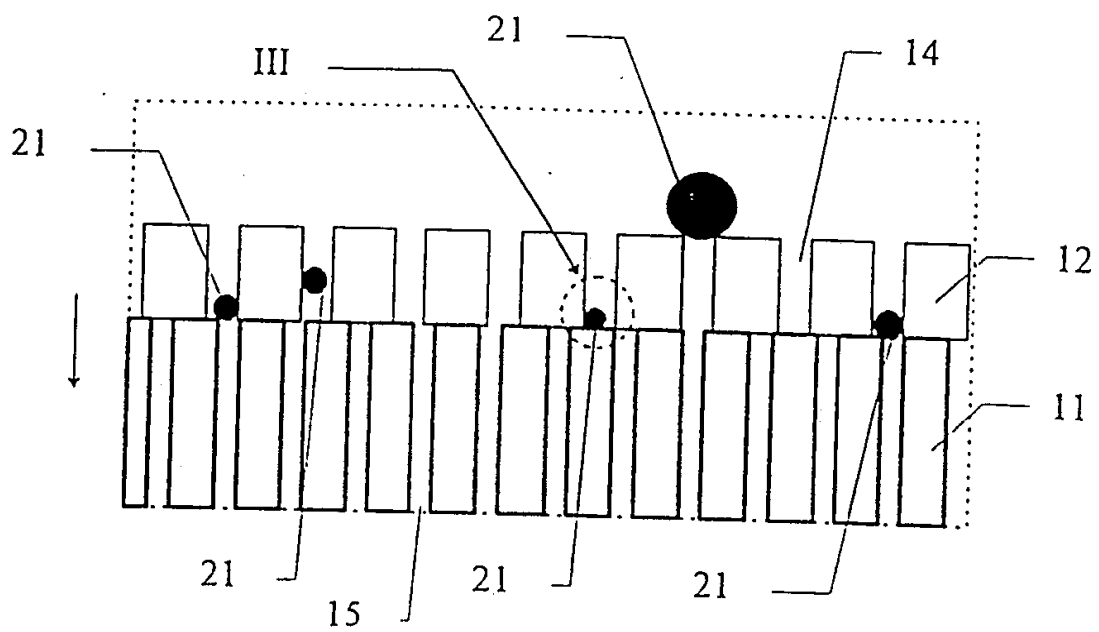


图2

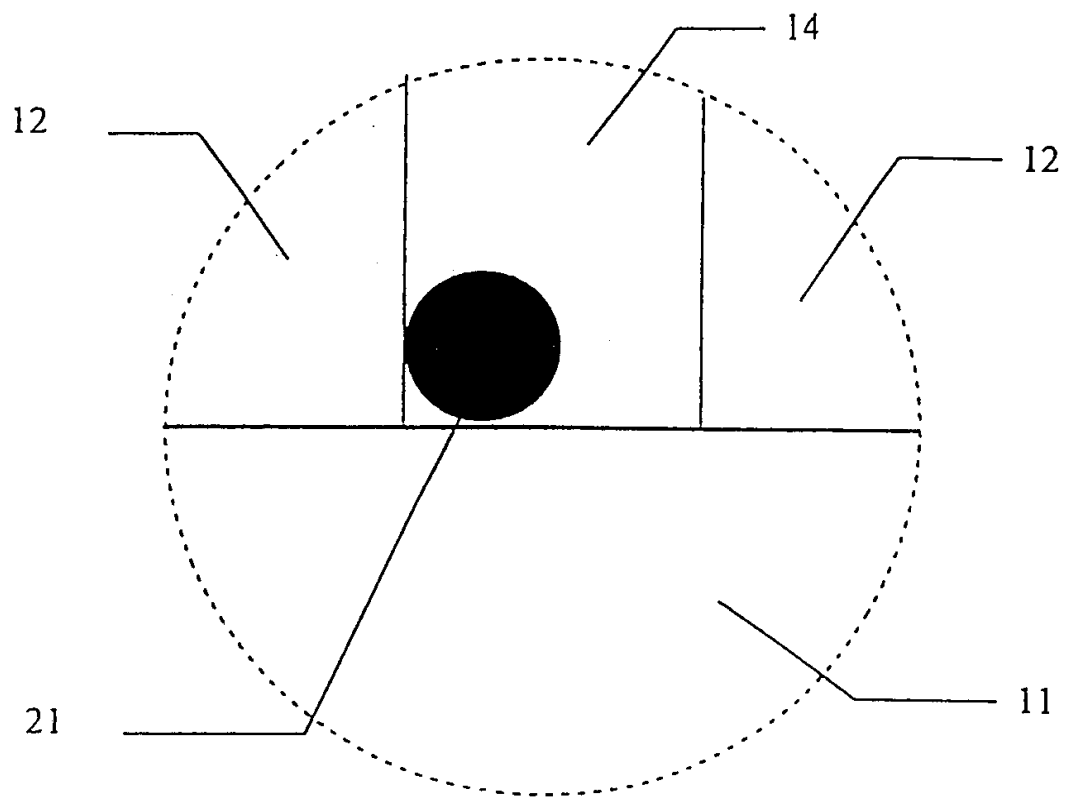


图3

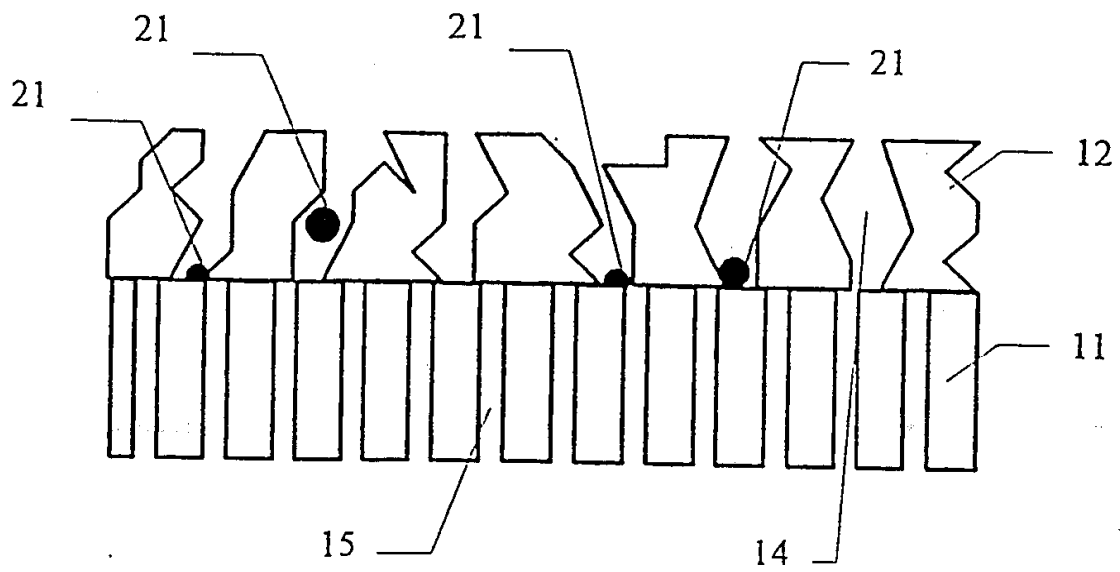


图5

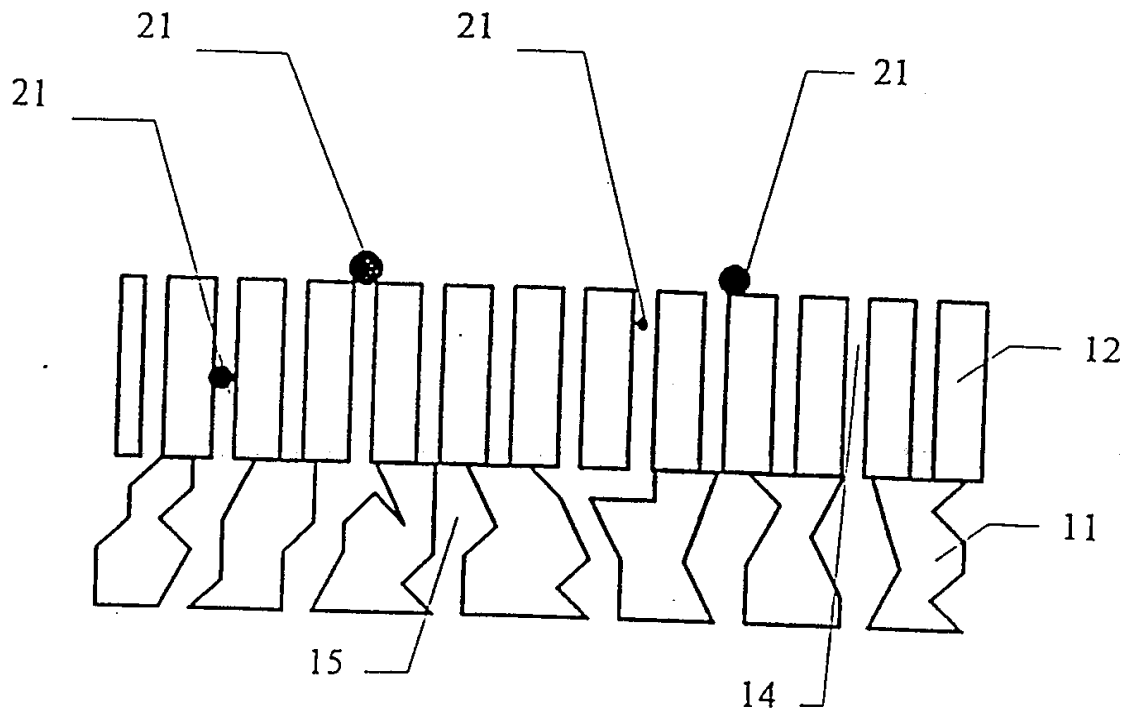


图 6

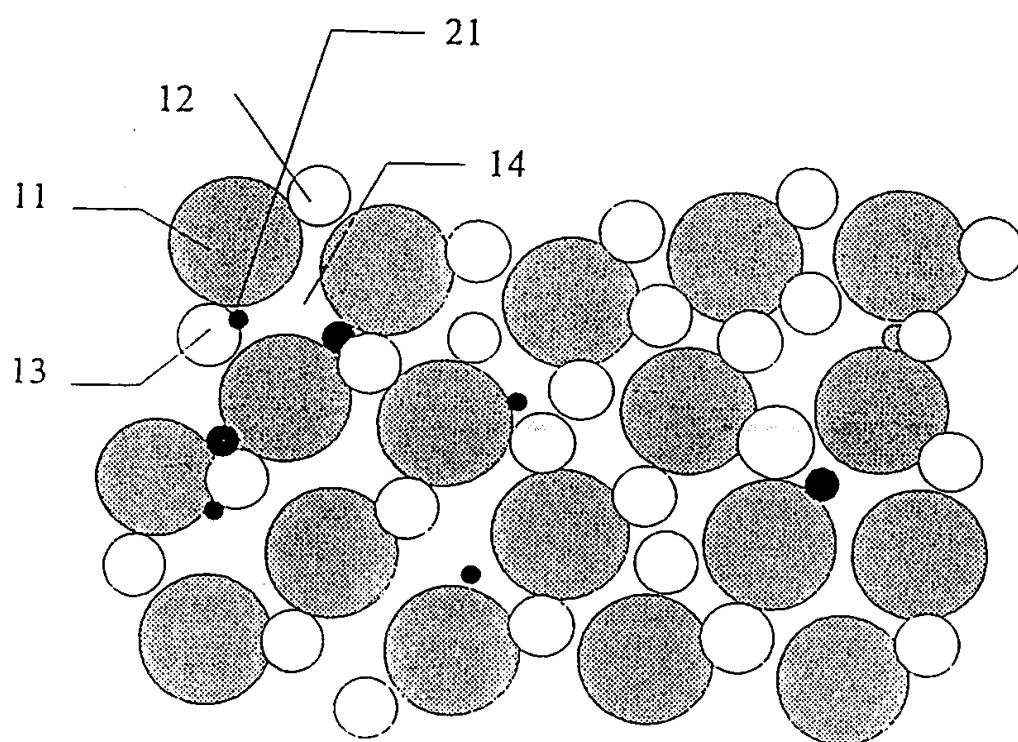


图 7

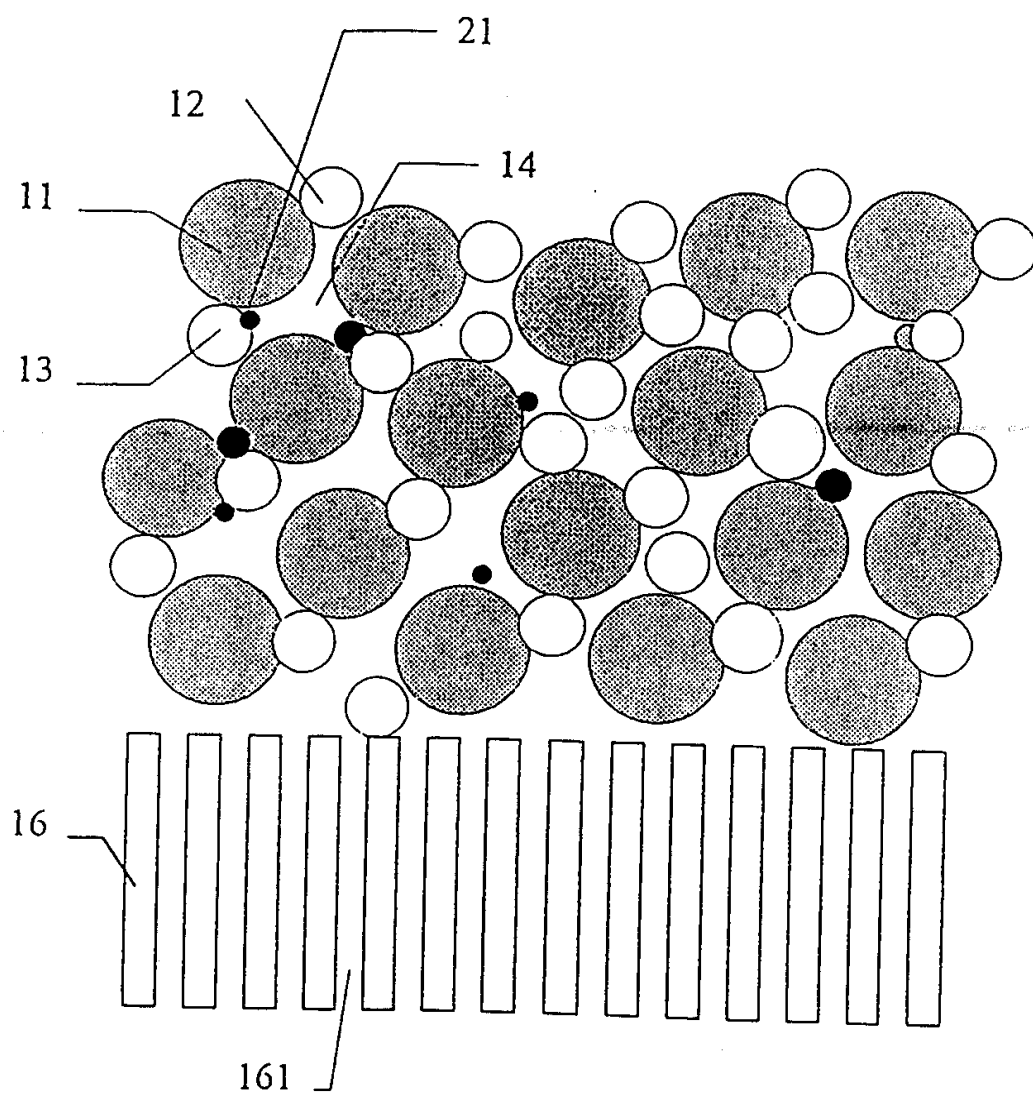


图 8



图9

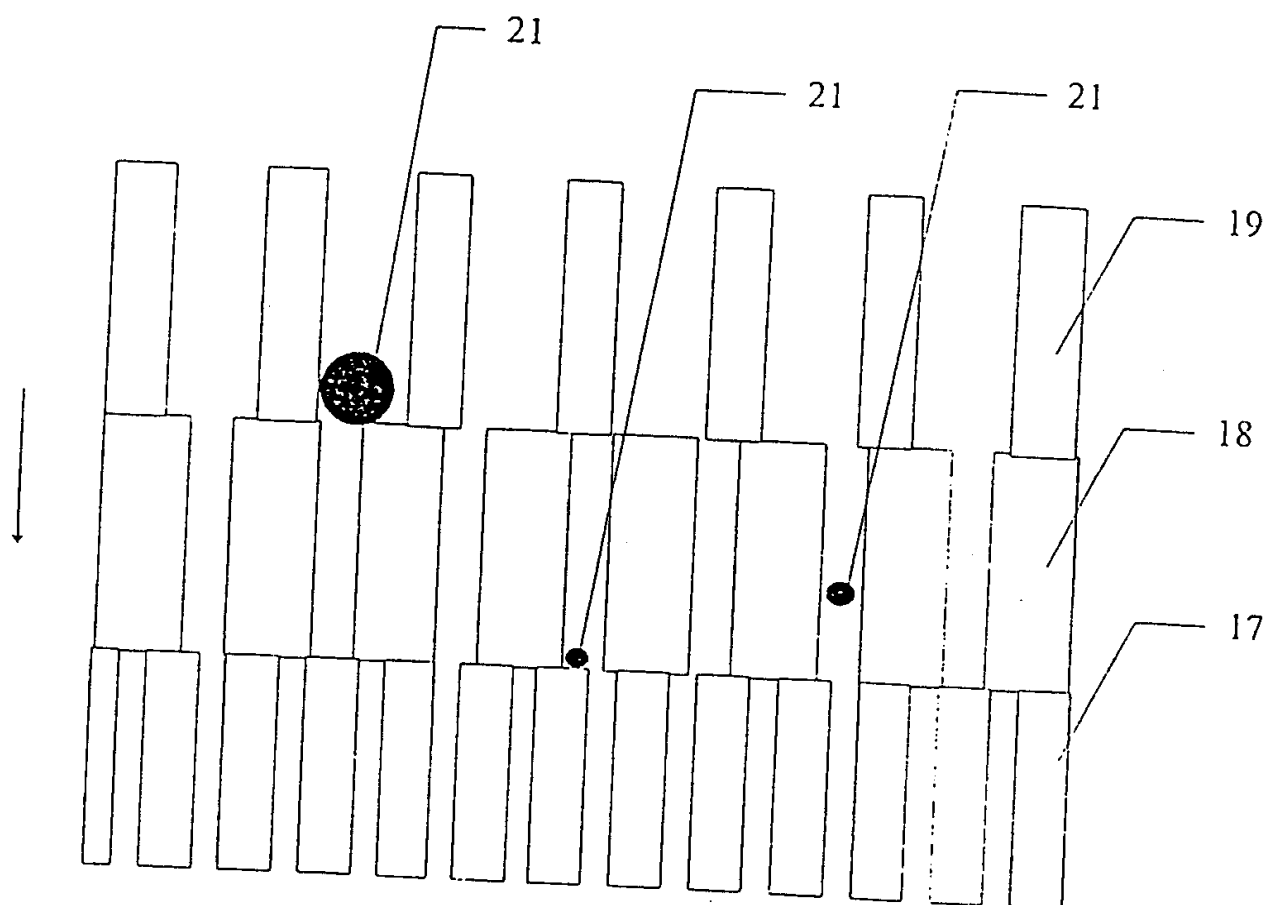


图 10

98133

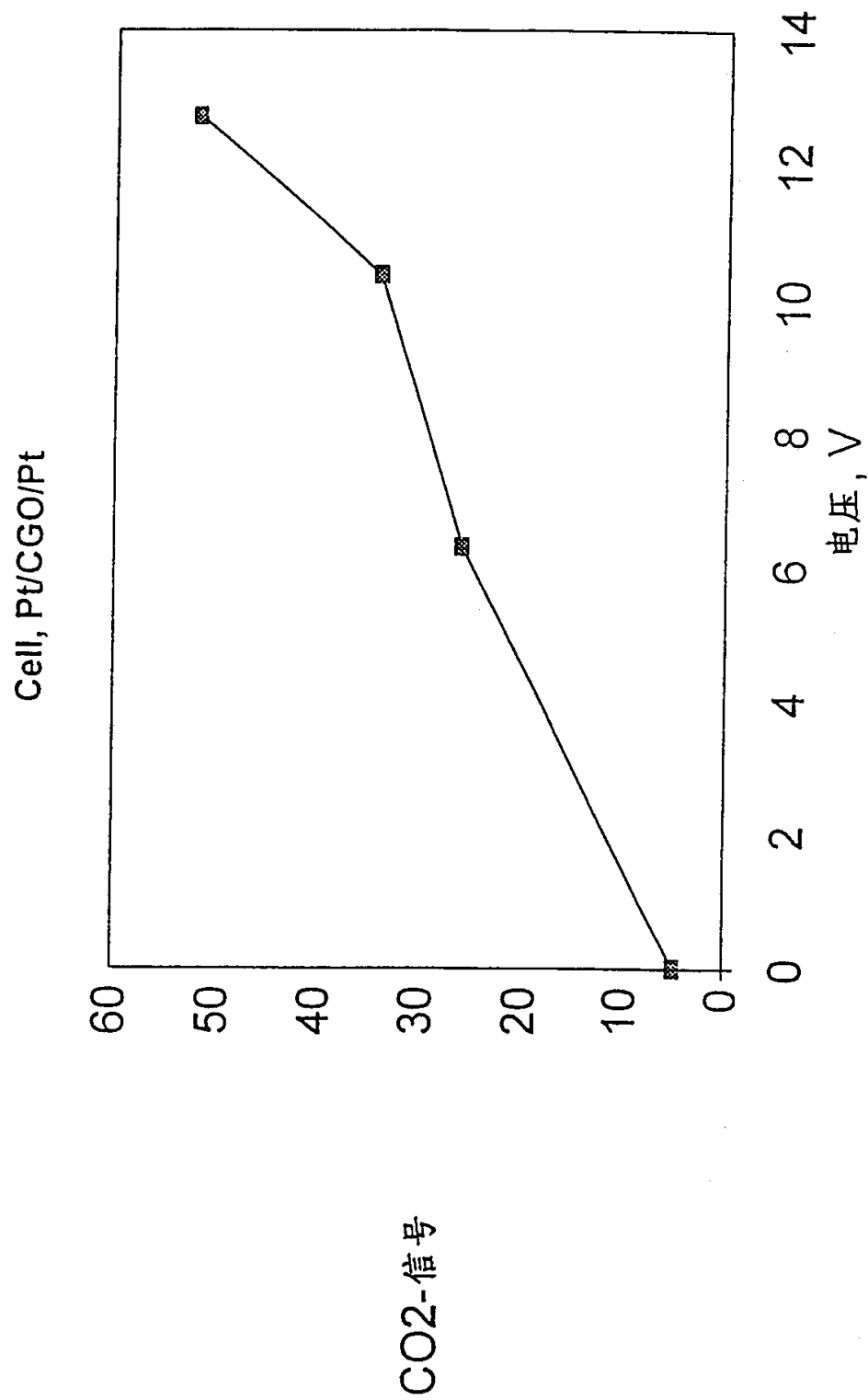


图11

CO₂-信号

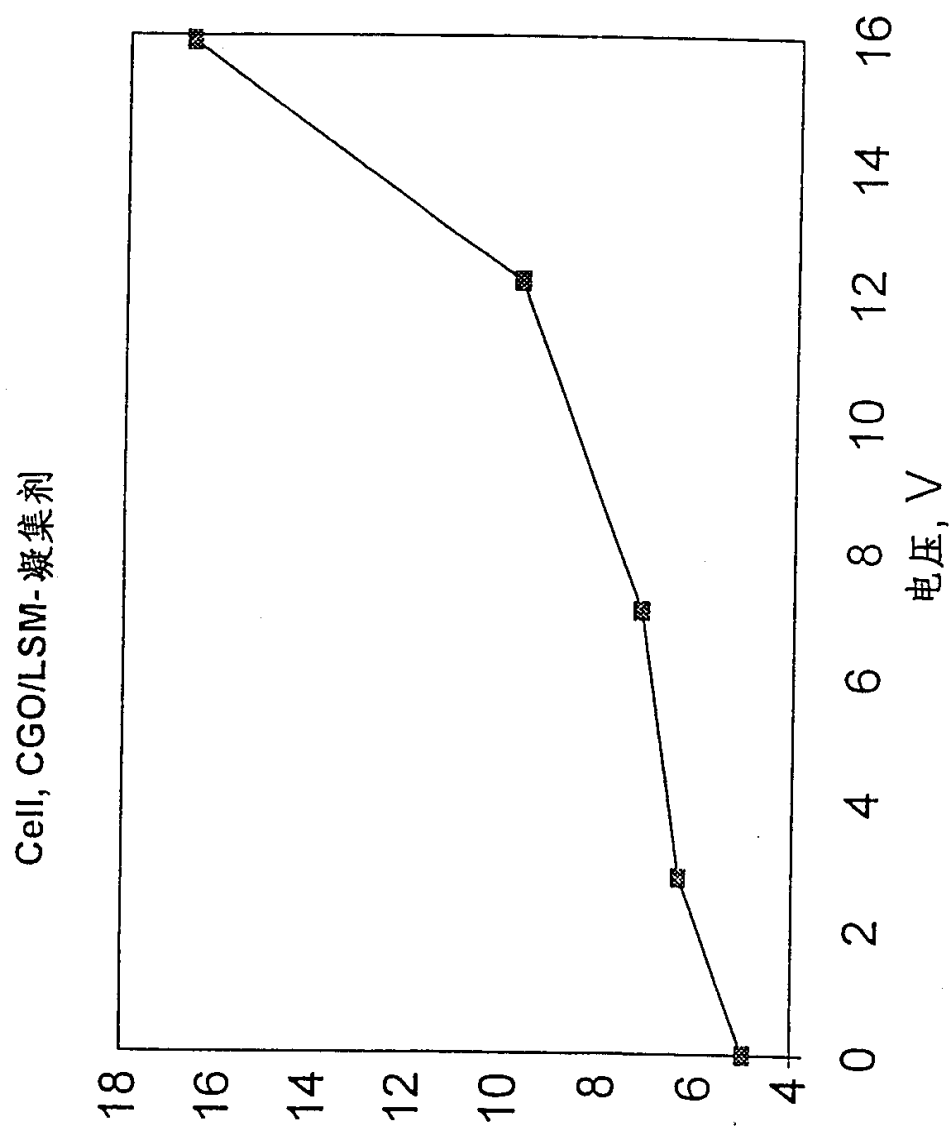


图12

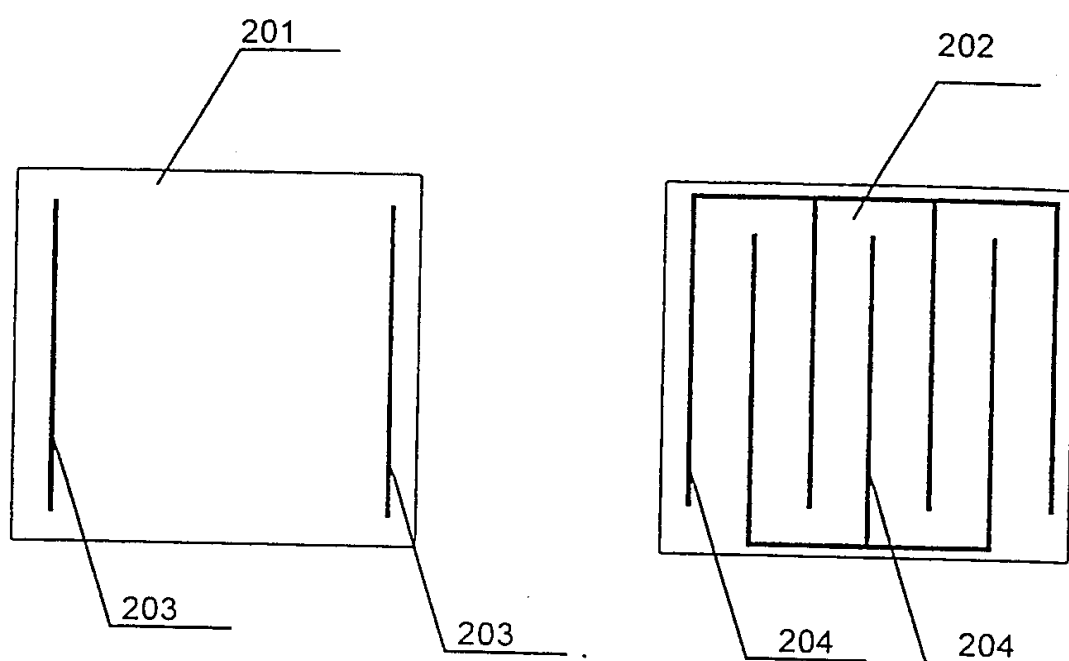


图 13

混合式电极/电解质, CGO-10

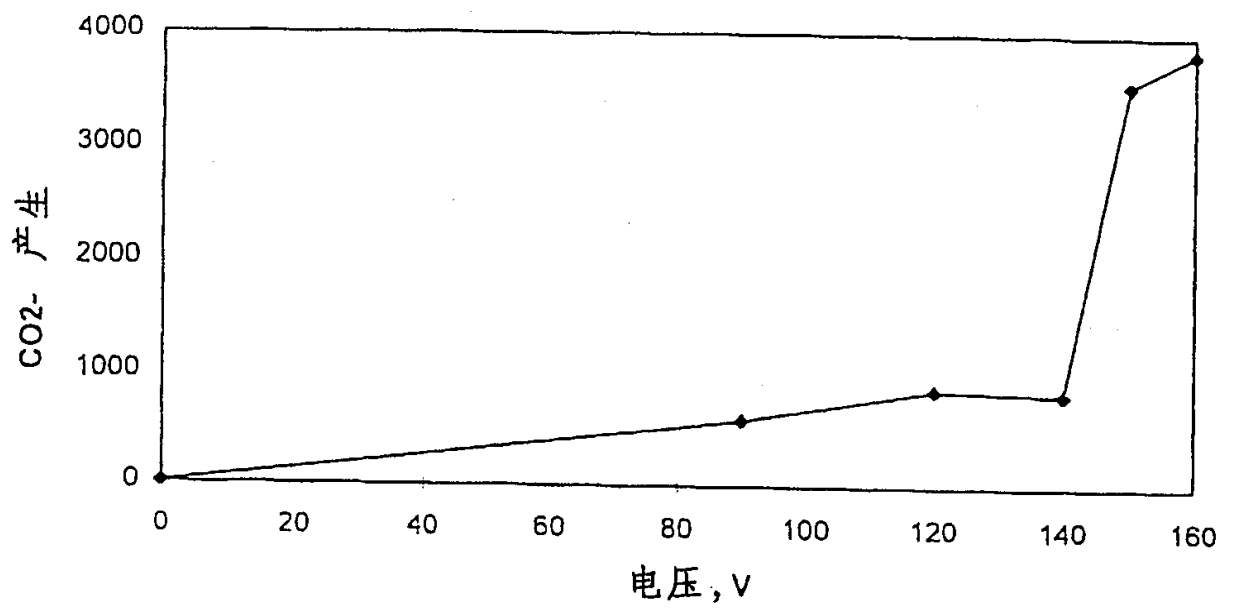


图14

混合式电极/电解质, CGO-10

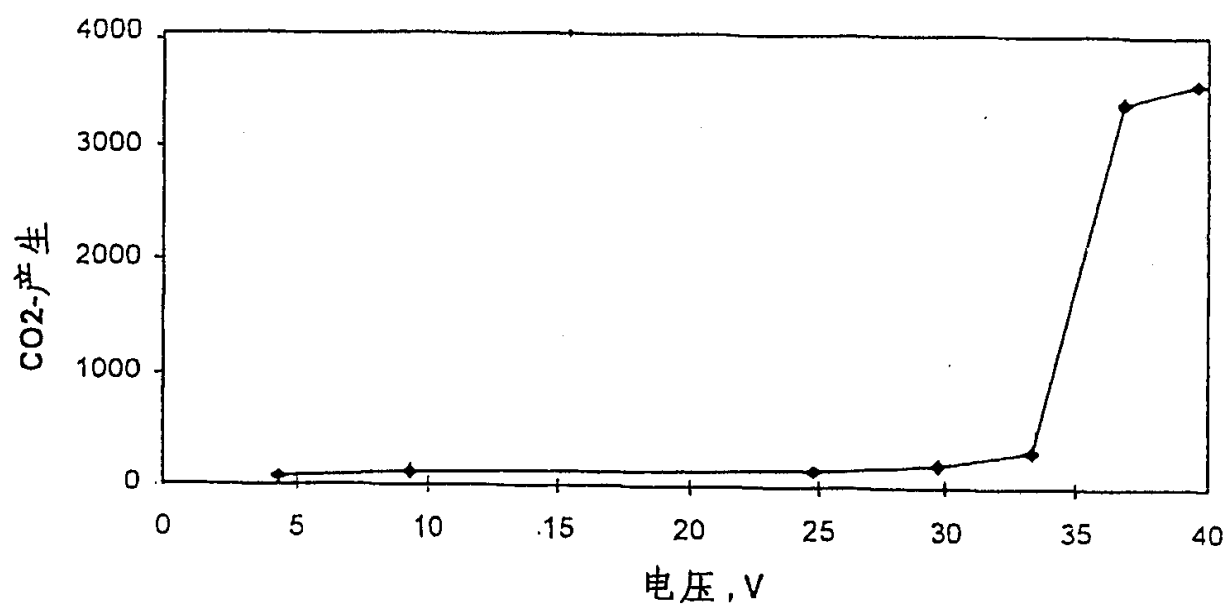


图15