

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

B01J 19/24

B01J 35/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96194144.8

[43]公开日 1998年6月17日

[11] 公开号 CN 1185120A

[22]申请日 96.5.29

[30]优先权

[32]95.5.31 [33]JP[31]158280/95

[32]95.12.19[33]JP[31]349381/95

[86]国际申请 PCT/JP96/01449 96.5.29

[87]国际公布 WO96/38224 日 96.12.5

[85]进入国家阶段日期 97.11.24

[71]申请人 株式会社濑田技研

地址 日本大阪府

共同申请人 欧姆龙株式会社

[72]发明人 川村泰三 内堀义隆

[74]专利代理机构 中科专利代理有限责任公司

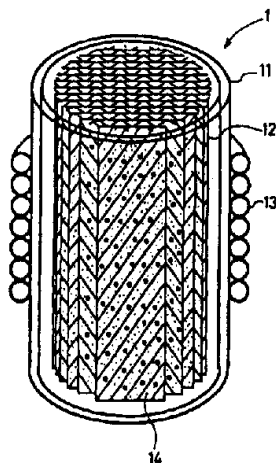
代理人 黄永奎

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 15 页

[54]发明名称 催化反应装置、催化反应方法及催化反应应用层叠体

[57]摘要

一种催化反应装置及催化反应方法是在流体通路设置层叠体,该层叠体是由催化金属形成的金属板或在表面上固着大体均匀催化粒子的金属板层叠而成,通过层叠体的流体发生大体均匀的扩散、该金属板遍及全体大体均匀形成放热板或吸热板,沿金属板流动的流体引起放热或吸热的催化反应的装置和方法。催化反应应用层叠体是用催化金属形成的金属板或者在表面上固着大体均匀催化粒子的金属板层叠而成,该金属板遍及全体大体均匀形成放热板或吸热板。



权 利 要 求 书

1. 一种催化反应装置, 其特征在于它是由流体通路、设置在流体通路周围可通过高频电流的线圈、与该线圈连接的高频电流发生器、设置在流体通路内, 由互相之间能够导电地接合导电材料制金属板所层叠成的层叠体、流体通过该层叠体使之发生大体均匀的扩散, 在该金属板间形成多数有规则的流体小流路、在所形成的上述金属板或在上述金属板的表面上附着大体均匀的催化金属所组成。

2. 按照权利要求1所述的催化反应装置, 其特征在于在金属板间所形成的多数有规则的小流路, 理想的情况含有互相交差的第一小流路和第二小流路及可通过该交差的第一和第二小流路间的第3小流路。

3. 按照权利要求1或2所述的催化反应装置, 其特征在于在金属板的表面加工成垅沟或压花凹凸形状。

4. 按照权利要求1所述的催化反应装置, 其特征在于层叠体的金属板厚度为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下, 通过线圈的高频电流的频率范围为 $15\sim 150\text{ KHz}$ 。

5. 按照权利要求1或4所述的催化反应装置, 其特征在于层叠体每1立方厘米相当的导热面积为 2.5 平方厘米以上。

6. 按照权利要求1、4或5所述的催化反应装置, 其特征在于层叠体每1平方厘米导热面积能够加热的流体量为 0.4 立方厘米以下。

7. 一种催化反应方法, 其特征在于按下述过程: 在流体通路内设置由互相可导电地接合导电材料的金属板层叠的层叠体, 使流体通过层叠体内所形成的多数规则的小流路, 使流体发生大体均匀的扩散; 由于高频电流流入上述流体通路周围设置的线圈, 使形成小流路的金属板大体均匀地发热, 使流体边大体均匀地在层叠体中扩散, 边大体均匀地对通过的流体加热; 使流体与在上述所形成的金属板之中或者在上述金属板的表面大体均匀附着的催化金属接触, 在均匀加热的同时均匀地发生催化反应。

8. 一种催化反应装置, 其特征在于是由流体通路、设置在该流体通路周围可通过高频电流的线圈、与该线圈连接的高频电流发生器、设置在该流体通路内, 流体沿该流体通路的轴向可流动的形成多数流路那样, 导电材

料互相可导电的接合并组合成组合体、设置并在该组合体只少流体流入侧上并分配流体成多数上述流路的分散部件、在形成该组合体的导电材料或者在该导热材料的表面上大体均匀地附着催化金属材料的装置。

9. 一种催化反应方法, 其特征在于按下述过程: 在流体通路内, 设置由导电材料互相可导电地接合, 并形成轴向多数流路的组合体, 到达该组合体的流体在流体通路的面上使之分散, 在该流路形成大体均匀流动; 由于高频电流流过设置在该流体通路周围的线圈, 使组合体的导电部件大体均匀地发热, 通过该通路内的流体大体均匀地被加热; 在形成上述导电部件或导电部件的表面上大体均匀地附着催化金属, 使流体接触该催化金属, 在均匀加热的同时, 发生均匀的催化反应。

10. 一种催化反应装置, 其特征于是由流体通路、在该流体通路内设置的层叠体、在通过该层叠体的流体上产生大体均匀的扩散, 在构成该层叠体的金属板间形成多数有规则的小流路、按大体均匀复盖该金属板那样, 沿该小流路设置固定的导热管组成。

11. 一种催化反应方法, 其特征在于按下述过程: 在流体通路内设置层叠体, 使流体通过在该层叠体内形成的多数的规则小流路, 在流体中产生大体均匀的扩散; 象大体均匀地复设该金属板那样, 沿该小流路设置固定导热管, 在层叠体内流体边大体均匀地扩散, 边在通过的流体之间发生大体均匀的导热; 使流体与构成该层叠体的金属板或者在该金属板的表面大体均匀附设的催化金属接触, 在均匀的导热的同时, 发生均匀的催化反应。

12. 一种催化反应用的层叠体, 其特征于是由导电性材料的金属板可互相导电地接合层叠的导叠体、能使通过该层叠体的流体产生大体均匀扩散, 在该金属板之间所形成的多数规则的小流路、形成该金属板或者在该金属板的表面附设的催化金属所组成。

催化反应装置、催化反应方法及催化反应应用层叠体

本发明涉及一种在一定温度下,使原料流体与金属催化剂接触进行催化反应的催化反应装置,催化反应方法及催化反应应用层叠体。

目前用于在一定温度下,使原料流体与具有催化活性的金属接触进行催化反应的典型的反应装置是一种重整装置。这种重整装置,是以天然气、甲醇、如石脑油类的轻质油、LNG、LPG、煤气等为原料,加入水蒸汽,在一定温度下接触金属催化剂进行重整反应转化为富氢气体的装置。由于这种重整反应是吸热反应,因此,得给反应装置补充热量。

由于上述的金属催化剂本身不具有热量,因此,需利用煤气燃烧器、余热器或过热器等将原料加热到适当的温度,再送到重整装置中。此外,重整装置本身,用热介质加热设置金属催化剂管道构成的热交换器,需要使重整装置内的催化反应持续进行。

但是,由余热器或过热器与构成热交换器的重整装置组合而成的催化反应装置,温度控制困难,机械结构复杂大型化,起动时间长,并有对负荷变化跟踪慢的缺点。

日本专利特开昭61-275103报导了一种可部分解决上述缺点的催化反应装置,该装置是用电磁感应加热。在绝缘绝热材料制成的重整管道内,使导电性物质和催化剂粒子混合,于该重整管外周设置导电线圈,并通过高频电流,这样在上述导电性物质的表面将产生涡流电进行加热,并由此保持与导电性物质混合的催化剂粒子具有一定的温度。

作为导电性物质与催化剂粒子混合的配合形式,有使导电性物质的粒子同催化剂粒子混合的配合形式,和在催化剂粒子中埋设线圈状的导电性物质的配合形式,以及用催化材料包在导电性物质的粒子外构成的催化剂粒子的配合形式等。由于产生催化反应的催化剂粒子本身或者接触这些催化剂粒子的物体发热,所以,从理论上讲应当能够提高装置的小型化,起动时间缩短,对负荷变化的跟踪。

但是,上述的用电磁感应加热的催化反应装置仍具有以下缺点。首先

由于这种催化反应装置是用电磁感应加热无规设置的催化粒子或者与该催化粒子接触的物质,沿催化粒子流动的液体必然是不均一的。因此,沿催化粒子将产生最易流动的通道,即所谓偏流在重整管道内生成,不可能形成均匀地加热。

其次,在用催化金属包含导电性物质的场合和催化粒子与导电性粒子混合的场合,用电磁感应加热的对象在电气性能上是无规则设置的,即便用电磁感应加热的状态,由于不均匀,也不会有好效果。

因此,对于催化粒子和导电性物质混合,用电磁感应进行加热的催化反应装置,由于产生加热不均匀和流动不均匀现象,重整反应不能按理论计算那样,将有部分未进行反应。因此,在实际使用时,如不连续设置多个催化反应装置,则原料的重整将不充分。其结果,能量消耗大,而且也无法实现装置的小型化,起动时间缩短,对负荷变化的敏锐跟踪性。

在日本专利特开平3-98286号中,申请人报导了一种加热装置,在该装置中于流体通路内封闭有规则形成的充填材料,用电磁感应加热这种有规则形成的充填材料。这种装置是一种完全的流体的加热装置,但当用催化粒子作充填材料时,所示的装置不是最适宜组合的配合形式。

同样,如日本专利特公平4-44189号中,申请人报导了一种在有规则的充填材料的表面上设置导热管的热交换器。这种装置也完全是为冷却流体的热交换器,但当用催化粒子作充填材料时,所示的装置也不是最适宜组合的配合形式。

本发明的目的是为解决上述装置所存在的问题而提出一种催化反应装置,催化反应方法及催化反应用层叠体。该装置用电磁感应加热等,能发生均匀的催化反应,能够实现装置的小型化,起动时间的缩短,对负荷变化优良的跟踪性。

为实现上述目的,本发明提供了一种可作为第一个实施例的催化反应装置。它是由流体通路、设置在流体通路周围可通过高频电流的线圈、与该线圈连接的高频电流发生器、设置在流体通路内,由互相之间能够导电地接合导电材料制金属板所层叠成的层叠体、流体通过该层叠体使之发生大体均匀的扩散,在该金属板间形成多数有规则的流体小流路、在所形成的上述金属板或在上述金属板的表面上附着大体均匀的催化金属所组成。这种催化反应器,流体流过上述层叠体内不断扩散,并由上述层叠体所发出热量对流体进行加热的同时,使流体发生催化反应。

这样,流经层叠体内的流体可大体均匀地进行扩散,并利用电磁感应对互相连接的金属板大体均匀地加热,流体通过该金属被均匀地加热。而且,因为流体均匀接触金属板的催化金属,能够使催化反应均匀有效地进行。特别是由于层叠体的表面积大,能保持流体在小温度差的所定温度下均匀地发生催化反应。

另外,上述第一实施例的在金属板间所形成的多数有规则的小流路,理想的情况含有互相交差的第一小流路和第二小流路及可通过该交差的第一和第二小流路间的第3小流路。

这样,利用第一至第三小流路,流经由金属板规则层叠的发热体的流体,可均匀进行扩散。另外,由于通过发热体的流体可均匀地扩散,使流体强制性均匀地与金属板表面接触,均匀地进行催化反应。

此外,在上述第一实施例的金属板的表面,在理想的情况下加工成垅沟或压花等凹凸形状。这样,引起流体湍流,在金属板上大体均匀设置的催化金属的催化作用能够更有效。

在上述作为形成第一实施例的层叠体的金属板,理想的厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下,通过线圈的高频电流的理想频率范围为 $15\sim 150\text{KHz}$ 。这样,当金属板的厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下时,电功率容易输入,并由于所加工成波形等有大的导热面积,又可确保小流路。另外,由于利用的频率范围为 $15\sim 150\text{KHz}$,可防止线圈的铜损及开关部件的损失。特别是,作为损失较小的频率范围为 $20\sim 70\text{KHz}$ 。

另外,上述第一实施例的层叠体,每 1立方厘米 相当的导热面积,理想的情况为 2.5平方厘米 以上。这样,当相当于每 1立方厘米 的发热体的导热面积为 2.5平方厘米 以上,较理想的为 5平方厘米 以上时,可以提高层叠金属板热交换的效率。

此外,上述第一实施例的层叠体每 1平方厘米 导热面积能够加热的理想的流体量为 0.4立方厘米 以下。这样,当发热体的导热面积每平方厘米相当的流体量为 0.4立方厘米 以下,较理想的在 0.1立方厘米 以下时,对流体可以得到迅速的导热的反应。

本发明所提供的可作为第一实施例的催化反应方法是按下述过程:在流体通路内设置由互相可导电地接合导电材料的金属板层叠的层叠体,使流体通过层叠体内所形成的多数规则的小流路,使流体发生大体均匀的扩散;由于高频电流流入上述流体通路周围设置的线圈,使形成小流路的金属板大体

均匀地发热,使流体边大体均匀地在层叠体中扩散,边大体均匀地对通过的流体加热;使流体与在上述所形成的金属板之中或者在上述金属板的表面大体均匀附着的催化金属接触,在均匀加热的同时均匀地发生催化反应。

这样,与第一实施例的催化反应装置相同,使层叠体的表面积变大,可以使在保持流体较小温度差的所定温度下均匀地发生催化反应。

其次,作为本发明第二实施例的催化反应装置,它是由流体通路、设置在该流体通路周围可通过高频电流的线圈、与该线圈连接的高频电流发生器、设置在该流体通路内,流体沿该流体通路的轴向可流动的形成多数流路那样,导电材料互相可导电的接合并组合成组合体、设置并在该组合体只少流体流入侧上并分配流体成多数上述流路的分散部件、在形成该组合体的导电材料或者在该导热材料的表面上大体均匀地附着催化金属材料的装置。

在该催化反应装置中,通过上述组合体流路的流体,在由该组合体发热进行加热的同时,进行催化反应。

作为本发明第二实施例的催化反应方法,它按下述过程:在流体通路内,设置由导电材料互相可导电地接合,并形成轴向多数流路的组合体,到达该组合体的流体在流体通路的面上使之分散,在该流路形成大体均匀流动;由于高频电流流过设置在该流体通路周围的线圈,使组合体的导电部件大体均匀地发热,通过该通路内的流体大体均匀地被加热。

在形成上述导电部件或导电部件的表面上大体均匀地附着催化金属,使流体接触该催化金属,在均匀加热的同时,发生均匀的催化反应。

按第二实施例的催化反应装置和催化反应方法,流体在组合体的流路中,可形成均匀的流动,沿其流动电磁感应均匀加热进行催化反应。使该组合体的表面积适度的变大,流体的单位容积的比表面积变小,能够促进在流体和催化金属之间需要某种程度温度差的催化反应。

下面,可作为本发明第三实施例的催化反应装置,它是由流体通路、在该流体通路内设置的层叠体、在通过该层叠体的流体上产生大体均匀的扩散,在构成该层叠体的金属板间形成多数有规则的小流路、按大体均匀复盖该金属板那样,沿该小流路设置固定的导热管组成。这样催化反应装置,在该层叠体内边扩散边流动的流体上,该导热管吸热的同时发生催化反应。

本发明第三实施例的催化反应方法,它按下述过程:在流体通路内设置层叠体,使流体通过在该层叠体内形成的多数的规则小流路,在流体中产生

大体均匀的扩散；象大体均匀地复设该金属板那样，沿该小流路设置固定导热管，在层叠体内流体边大体均匀地扩散，边在通过的流体之间发生大体均匀的导热；使流体与构成该层叠体的金属板或者在该金属板的表面大体均匀附设的催化金属接触，在均匀的导热的同时，发生均匀的催化反应。

按上述第二实施例的催化反应装置和催化反应方法，不仅限于利用电磁感应，利用导热管，同时可以进行均匀的吸热和均匀的催化反应。

另外，催化反应用的层叠体，它是由导电性材料的金属板可互相导电地接合层叠的导叠体、能使通过该层叠体的流体产生大体均匀扩散，在该金属板之间所形成的多数规则的小流路、形成该金属板或者在该金属板的表面附设的催化金属所组成。

利用这种催化反应用层叠体，能同时进行构成层叠体金属板的均一的电磁感应加热，通过金属板间的流体的均匀的扩散和混合，在金属板的催化金属上的均一的反应。

对附图作简要说明。

图1为第一实施例催化反应装置的结构主体的侧视图；

图2为发热体的结构图；

图3为发热体的温度分布现象图；

图4为对于电磁感应的催化反应装置的机械结构图；

图5为装置主体的机械结构截面图；

图6为板厚与热效率关系的曲线图；

图7为高频电流的频率数与热效率关系的曲线图；

图8为发热体的山高与热效率关系的曲线图；

图9为发热体的山高与导热面积关系的曲线图；

图10为发热体的山高与水膜厚关系的曲线图；

图11为第二实施例的催化反应装置的机械主体图；

图12为第三实施例的催化反应装置的主要部分结构图；

图13为吸热体的结构图；

图14为本发明的催化反应装置用作燃料电池的体系图；

图15为本发明的催化反应装置用作另一种燃料电池的体系图。

下面参照附图对本发明的实施例进行说明。

图1～图10是关于本发明的第一实施例，其中图1为利用电磁感应加热的催化反应装置的主要结构侧视图，图2为层叠体的结构图。

图1中,催化反应装置的装置主体1是由形成流体通路的非导电性材料的通管11、在通管11内设置的层叠体12、在该通道11的周围卷绕的线圈13、在构成层叠体12金属板的表面上大体均匀固着的催化粒子14所组成。

图2中示出了组装在装置主体1内的催化反应层叠体12的结构。曲折成锯齿形的山型第一金属板31与平的第二金属板32互交层叠,作为总体,形成园筒状的层叠体12。作为第一金属板31和第二金属板32的材料,可用SUS447J1那样的马氏体不锈钢。而且,第一金属板31的山(或者谷)33对于中心轴34成只有 α 角度倾斜设置,第二金属板32挟在中间,另一相邻第一金属板31的山(或者谷)33成只有 $-\alpha$ 角度互相交差设置。然后,对于相邻第一金属板31的山(或者谷)33的交差点上,第一金属板31和第二金属板32用点焊焊接,能导电地接合在一起。

其结果,在前面第一金属板31和第二金属板32之间,形成只有 α 角度倾斜的第一小流路35,在第二金属板32和里侧的第一金属板31之间形成只有 $-\alpha$ 角度倾斜的第二小流路36,第一小流路35和第二小流路36成 $2 \times \alpha$ 角度交差。另外,为产生流体的湍流,在第一金属板31及第二金属板32的表面开设作为第三小流路的孔37。而且,第一金属板31和第二金属板32的表面不是平滑的,由于加工垅沟或者压花成微小的凹凸38。这些凹凸38与山(或者谷)33的高度相比可以小到不必考虑的程度。

然后,在第一金属板31和第二金属板32的表面上均匀地固着一定金属的催化粒子14。这些催化粒子14的固着方法可采用涂布、附着、蒸镀、压接等。但是不管任何一种固着法,催化粒子14对金属板31、32每单位面积以大体相等的量进行分散或者全部都固着。最均匀的催化粒子的固着方法是金属板31、32都是由催化金属构成的,使用易得价廉,且用电磁感应功率易于输入的催化金属是可采用的方法。

当线圈13流过高频电流,使层叠体12上将产生高频磁场作用,在第一金属板31和第二金属板32的全体上产生涡电流,层叠体12将大体均匀地发热。这时的温度分布如第3图所示,在第一金属板31和第二金属板32的长度方向上,延伸成眼球型,与周边部相比中心部的部分发热,对流过中央部的流体加热变得有利。

另外,如图2所示,在层叠体12内,形成交差的第一小流路35和第二小流路36,进行周边和中央扩散,加之由于存在有形成第三小流路的孔37,第一小流路35和第二小流路36间的厚度方向也能进行扩散。因此,由于这些小流路

35、36、37,产生流过全部层叠体12流体的大的分散、放散、挥散。加之,由于表面微小的凹凸38,产生微小的扩散、放散、挥散。其结果,通过层叠体12的流体,成大体均匀的流动,第1金属板31及第2金属板32和流体得到均匀的接触机会。这样能确保均匀的热传导和均匀的催化反应。而且,在层叠体12的流体的温度成所定温度,只在发生反应的部分上固着催化粒子14的层叠体可以,没有催化粒子的层叠体12和固着催化粒子14的层叠体12改变面向周方向成直列多级设置的层叠体也可以。

此外,图1所示的线圈13是由里茨(ritz)线加捻而成,在通路11的外周上绕卷成,或者在通路11的体内绕卷埋设。由于通路11要保持线圈13,区分流体通路,在该通路内贮存层叠体12等,因此它由具有耐腐蚀性、耐热性、耐压性的非磁体的材料制成。具体的说,用陶瓷等无机材料、FRP(纤维增强塑料)、氟树脂等树脂材料、不锈钢等非磁性金属等,但陶瓷材料最为理想。

其次,如图4所示对第一实施例的电磁感应加热的全部机械结构进行说明。催化反应装置是由装置主体1、二自由度PID温度控制器2、相位位移控制器3、门脉冲驱动器4、敏感高功率高频换流器5构成。在装置主体1的流体出口上设置温度传感器17,温度传感器17与温度控制器2相连接。

高频换流器5由对交流电源21的整流器22、非平滑滤波器23、高频换流器24构成。高频换流器24的输出功率和频率用相位位移控制器3、门脉冲驱动器4进行控制,使市用交流电21高效地变成高频电流,可有效地利用电能。

温度控制器2由模糊自动调谐二自由度PID温度控制器构成,使输出电压控制信号输出给相位位移控制器3。这样,由于控制输出功率的温度传感器17设置在通路11的出口,考虑了换流器5及线圈13的损失的控制是可能的。

高频换流器24用4个开关元件Q1—Q4构成,Q1和Q2串联连接,Q3和Q4串联连接后,再并联连接。由卷绕线圈13的非金属通路11和导电金属的层叠体12构成的加热体系可以用磁漏电感大的变压器回路模型表示,也可用单纯的R-L回路表示。在该R-L回路中串联连接补偿电容器C1,可作为电气回路常数几乎不变的不变回路系统。由此,利用共振电容C1容易得到补偿R-L负荷的L部分的谐调,能对工作频率和共振电容C1的最适宜进行回路设计。该开关元件Q1—Q4用开关S1—S4和二极管D1—D4并联连接的回路表示,用SIT(静电感应晶体管)、B-SIT、MOSFET(金属-氧化物半导体FET)、IGBT、MCT等半导体器件构成。

当开关S1、S4关闭，电流由a点经负荷R1,L1流向b点的回路，当开关S2、S3关闭，电流由b点经负荷L1,R1流向a点的回路上。即，由负荷L1、R1可见，电流可正向或逆向流动。各开关S1—S4分别在50%弱的负荷周期的电压脉冲下驱动。把开关S1、S2的电压驱动脉冲作为基准相位脉冲，将开关S3、S4的电压驱动脉冲作为控制相脉冲。由于基准相位和控制相位的电压驱动脉冲的相位差 ϕ 由 $0\sim 180^\circ$ 连续地变化，由输出功率电压PWM(脉冲宽度调制器)可以控制，理论上讲，可使输出电功率由0开始到负荷回路常数和由换流器动作频率决定的最大输出功率止连续的变化。

以上作为动力控制方式已说明相位移动PWM方式，但是作为电功率控制的其他方式，还有有效的PWM整流回路及高频晶体管振动换流器的直流电源控制(PAM方式)，可变频率控制(PFM方式)，脉冲密度调变控制(脉冲周期控制)(PDM方式)等。总之，有交互转换半导体换流器，调整温度能一定程度控制电功率，高功率的换流器，能够组合图2的层叠体。

第5图示出了在管线上可直接组合的第1实施例的装置本体1的具体实例。在图中，装置本体1的主要部分由法兰盘101,102、短管103,104、通路11、线圈13、层叠体12、管105,106构成。符号2为温度控制部分，符号5为换流器部分，符号17为温度传感器。

法兰盘101,102及短管103,104的材料要具有在化学工厂对处理各种流体耐腐蚀性的材料，同时又要不易受线圈13形成磁场的影响，可利用非磁性的SUS316，如马氏体(austenite)不锈钢。这种马氏体不锈钢一般作为非磁性物质，不是完全的非磁性，多少受到磁场的影响。法兰盘101与短管103用焊接等方法构成带短管的法兰盘，同样用焊接等方法，将法兰盘102与短管104也构成带短管的法兰盘。特别是在位于流体107出口侧短管103上，用焊接等方法固定用相同SUS316制的套管111，为安装温度传感器17的接头112旋入固定。且，压紧接头113相对接头112扭入后，能将温度传感器17的前端位于短管103的中心附近状态下固定。该套管111的位置理想的情况是在接头112等的温度传感器的部件不影响法兰盘101的条件下，设置在法兰盘101的附近。此外，法兰盘101,102及短管和这103,104的安装不限于焊接等方法，作为带短管的法兰盘也可制成整体的形式。安装在短管上的传感器也不限于温度传感器，也可采用压力传感器等其他传感器。

在通管11内的轴方向中央设置层叠体12，在通管11的外周，相对层叠体12的部分上绕卷线圈13。从制作上的限制考虑，通管11也可用2个以上的接续的通管。



而且,通管11的两端与短管103,104不是直接接合,而是通过管105,106接合。管105,106的材料,选用象Fe-Ni-Co合金那样的高强度耐热合金。另外,一般的陶瓷的热膨胀系数小,马氏体不锈钢的热膨胀系数大。因此,使用陶瓷作通路11,使用马氏体不锈钢作短管103,104,如通管11和短管103,104直接接合,将产生大的热应力。为此,介入在通管11和短管103,104之间的管105,106的热膨胀系数选定在陶瓷和马氏体不锈钢的热膨胀系数的中间的材料。短管103,104与管105,106之间的接合及管105,106与通管11之间的接合用银焊料、镍焊料连通。

管106是笔直的,但管105成瓦楞状波形,在轴方向可以伸缩。用装置1加热流体,由于热膨胀不只装置主体1,管线也在轴向延伸。因此,用管线上法兰盘接合安装装置主体时,为了防止在装置主体1的最弱部分上发生预想外的热应力,在装置主体1内设置供容纳热膨胀的瓦楞状的管106。由于该瓦楞状的管106,管线及装置本体1的轴心方向的制作误差也可能被吸收。另外,由于该瓦楞状管106也可屈曲,法兰盘101,102间的平行度的错位也可被吸收。

层叠体12的直径为D,该层叠体12的外周面与通路11的内周面之间形成环状间隙 R_s 。在通路11内使其轴心与层叠体12的轴心一致插入层叠体12,用支持部件121支承。层叠体12的直径D是由层叠体12与通路11之间,当装置主体1加热流体107时,通路11在径向上热膨胀的量与层叠体12在径向上热膨胀的量的热膨胀差为环状间隙 R_s 的条件来决定。另外,支持部件121由在流入侧A的短管104上用焊接等方法焊接在径内方向上延伸的金属杆122及该金属杆122的前端上与层叠体12的轴心一致地固定的非磁性体的支持棒123构成。而且,用具有优异非磁性、耐热性及耐腐蚀性的陶瓷等制作的支持棒123,从流入侧A向流出侧B延伸,它的前端使层叠体12在对应线圈11的位置上定位并支持层叠体12。符号124是环状挡块,由非磁性、耐热性及耐腐蚀性优异的陶瓷等制成。该环状挡块124嵌合在从流体107的流出侧B的通路11上,它与层叠体12间按与层叠体134轴向的热膨胀的量相同或者多少有间隙 V_s 的位置固定。另外,环状挡块124从流出侧B径向上穿过环状间隙 R_s ,位置在层叠体12上,当层叠体12热膨胀,该层叠体12与环状挡块124相合,从流出侧B闭塞环状间隙 R_s 。另外,如扩大部分那样,若在环状挡块124上设置层叠体12前端嵌入的嵌入部124a,则层叠体12在通路11内的位置也变得易于决定。

此外,从装置主体1的流入侧A到流出侧B流体107流动的同时,由线圈13



用电磁感应,通过通路11、层叠体12一加热流体107,便在通路11和层叠体12上产生其径方向的热膨胀的差。但因为以通路11与层叠体12之间形成其热膨胀差以上的环状间隙 R_s ,边缩小该环状间隙 R_s ,边吸收热膨胀差,能防止层叠体12与通路11相接时,由于压力所成的作用力。另外,层叠体12在其轴方向上也热膨胀,但该热膨胀由于环状挡块124与层叠体12间所形成的间隙 V_s 被吸收。

这时,从管线131,132向装置主体1的流入侧A上流入的流体107在层叠体12内流入,被加热在向流入侧B流动的同时,一部分流体107从流入侧A直接的或者从层叠体12向环状间隙 R_s 流入,通过环状间隙 R_s ,向流入侧B流动。但是,由于层叠体12轴方向的热膨胀,与环状挡块124相合,闭塞环状间隙 R_s 的流出侧B,阻止了流体107直接地向流出侧B流动。在环状间隙 R_s 内,由于从流入侧A的流体107的流动,产生压流出侧B的压力,在环状间隙 R_s 内流入的流体107在该压力下,能流入层叠体12内。

这样,用线圈13的电磁感应加热层叠体12,能防止因层叠体12的热膨胀而引起的通路11的破损,同时为了吸收层叠体12的热膨胀,形成了环状间隙 R_s ,由层叠体12热膨胀与环状挡块相合,从流出侧B闭塞环状间隙 R_s 。因为使向该环状间隙 R_s 流出的流体107能流入层叠体12内,在层叠体12流体107被均匀地加热成为可能。

另外,在法兰盘101,102用SUS316的场合,法兰盘101,102与层叠体12间的距离 L_3 、 L_4 在通路11的内径 D 到最大10厘米时为 $D \times 0.8$ 倍以上,在通路11的内径 D 为10厘米以上时,其值为8厘米以上时,法兰盘101,102变得不发热。从层叠体12与管105,106间的距离 L_1 、 L_2 理想的在5厘米以上。

下面,就对第一实施例的层叠体12对频率的影响,构成层叠体12的薄板的厚度的影响、层叠体12的导热面积的影响、层叠体12的导热面积的集成度的影响等考察的结果作以下的说明。

图6示出板厚与热效率的关系。用直径10 cm或5 cm的层叠体在20~40 KHz的范围进行加热实验时,金属板的厚度在 $50 \mu\text{m}$ 前后变更,测定整体的热效率,金属板的材料为SUS447J1。如图所示,当金属板的厚度超过 $30 \mu\text{m}$ 时,热效率的上升率急速降低,在 $30 \mu\text{m}$ 以上,可达到90%以上的大体一定的热效率。另外,可以确认在 $30 \mu\text{m}$ 以下的热效率的降低比例比金属板的厚度变薄的程度大。

图7示出频率与热效率的关系。用直径10 cm,板的厚度 $50 \mu\text{m}$,山形的



高度3 mm的层叠体,改变频率,测定整体的热效率,金属板的材料为SUS447J1。如图所示,在频率低的领域,热效率渐渐地降低,在频率高的领域,热效率急速地下降。为了维持高热效率在90%前后,频率应在20—70 KHz范围。但是,在热效率为70%以上,作为在实用上可能利用的频率范围为15—150 KHz。

图8示出山高与热效率的关系。用直径10 cm,金属板的厚度50 μ m的各种山高的波形的层叠体,在频率20—30 KHz的范围,测定整体的热效率。另外,该场合的山高与导热面积的关系由图9示出。同图的A线为有第二金属板的情况,同图的B线为省略第二金属板的情况。图8可以看到,热效率70%以上的在实际可能利用的山高为11 mm,从图9的A线可以看到,每1立米厘米相当的导热面积为2.5平方厘米以上。为了使热效率达到90%前后,山高为5 mm,1立米厘米相当的导热面积理想的为5平方厘米以上。

图10示出山高与水膜厚的关系。直径10 cm,板的厚度50 μ m,考察各种山高的层叠体的平均的水膜厚。同图的A线为有第二金属板的情况,同图的B线为省略第二金属板的情况。热效率在70%以上对应的水膜厚为4 mm(层叠体的导热面积每1平方厘米相当应该加热流体量为0.4立方厘米)以下。但是,为了确保迅速加热和高应答性,按经验,理想的水膜厚为1 mm(层叠体的导热面积每1平方厘米相当应该加热流体量为0.1立方厘米)以下。

其次,由图11,说明本发明的第二实施例。在上述第二实施例中,如第二图所示的作为层叠体12的结构,对于流体的单位体积的比表面积变大,层叠体与流体的温度差变小,将促进流体的催化反应。但是,在流体的催化反应中,对于流体的单位体积的比表面积如上述的实施状态那样,不变大,在层叠体的表面上的温度变大,促进流体的催化反应,也是理想。

在这种场合中,利用图11所示的组合物79,是有效的。图11(a)为纵方向的剖面图,图11(b)为横方向的剖面图。即,组合物79为向通路11的轴方向延伸的多根小径管道80规则,且紧密地捆扎用焊接或者金属焊料接合在一起,将小径管道80的内外间的空间作为流体流路的组合物。这种场合,组合物79对于通路11内周面,使各小径管道80的外周接触,并插入构成。而且,从通路11的两端侧设置扩散流体流动的分散部件81,其它的结构,同图1所示的装置主体1相同的结构。

因此,组合物79的截面非常规则安装小径管道80,这些管道电气不绝缘,特别是沿半径方向上易导电,由电磁感应产生涡流电,在组合物12的截面的



大体全域内流过,使组合体的截面中很少出现发热不均。同样,在流体在分散部件81上均等地被分散后,在组合体12的各小径管道80,只沿分割开的小流路的轴方向流动。并且,图2所示的层叠体12比,对于单位体积的比表面积变小,与流体的压力损失少比较,以表面温度增高的小径管道80分割开的小流路的壁上,得到流体接触的机会,促进该催化反应。同样,为了得到与图1同样的效果,也可以安装多数板材,截面呈格子形状,代替各小径管道80,流体通过的轴方向形成多条流路的组合体。

这样,不用紧密层叠金属板的如图2所示的层叠体12,而如图11所示用多数小径管道80构成的组合体79,即使频率在150 KHz以上(150—200 KHz),流体1立方厘米相当的导热面为2.5平方厘米以下,作为催化反应装置也能够实际利用。即,改变组合体的形状,输入功率的频率也变化,使用壁厚薄的管道,即使在150 KHz以上也可能加热。另外,由于催化金属和反应流体的种类的不同,也有温差 Δt 大好的场合,在这种场合,导热面积应在2.5平方厘米以下。

上述的第一实施例及第二实施例是有关用于放热反应的催化反应装置及催化反应方法,下面对用于吸热反应的第三实施例进行说明。图12所示了这种催化反应装置的主要部分,图13是吸热体的结构图。

图12的催化反应装置的装置主体40是由通路48中设置吸热体41构成。如图13所示,吸热体41是在折曲成瓦楞山型的金属板42的山(或谷)43,用焊接及金属焊料,配设固定的导热管44构成。这种金属板42应选择热传导率高、对于流体耐腐蚀性好的材料。该金属板42的表面上大体均匀分布地将催化粒子45用涂布、附着、蒸镀、压接等方法固定在金属板表面。并且,在金属板的表面上开有孔46的同时,制出如垅沟及压花加工那样的微小的凹凸47。

导热管44是为了流通冷却液的部件,沿山(或者谷)43,呈屈曲状配设。当该导热管流过一定的冷却液,全部金属板42都成为大体均匀的吸热体,为了使导热管44内的冷却液的热梯度变小,把导热管44的下侧屈曲部分连结在入侧底管疲道上,导热管44的上侧屈曲部分也能连结在出侧底管道上。

这样的带导热管44的金属板代替图2的第二金属板32配设导热管的场合的第一金属板31那样,山或者谷间的小流路交差层叠,构成层叠体41。而且,象图12那样设置在通路47内。当从同图的催化反应装置40的下部流出流体,沿图13所示的金属板42的山(或者谷)43的小流路在相邻金属板42间交差,由

于带有使连通相邻金属板42的孔46, 流体向层叠体的厚度方向及幅度方向扩散。即, 在金属板42, 于大体相同的条件下接触的流体在催化粒子上发生大体相同程度的催化反应, 这时反应放出热量经导热管44在大体相同的条件下被吸收。其结果, 在催化反应装置40中, 仅让流体通过, 能够发生大体均匀的催化反应。

其次, 按图14进行说明第一实施例至第三实施例的催化反应装置或者催化反应方法所适用的燃料电池体系, 在以天然气作原料的燃料电池, 由天然气转化为富氢气体, 构成向磷酸系燃料电池主体供给氢的体系。为此, 按脱硫器→重整器→转化器的顺序使天然气通过, 发生一定的催化反应, 使之完成富氢的重整。

重整器在利用碳氢(烃类)与水蒸气重整的场合, 用Ni系或Ru系催化剂, 于650—800°C, 1—10 Kg/cm² 的条件下进行。该反应是吸热反应。

因为该Ni系或者Ru系催化剂的寿命随脱硫程度大幅度地变化, 在重整器前要使用脱硫器。对用加水脱硫法的脱硫器的场合, 也可用Co-Mo系或者Ni-Mo系催化剂, 在300—350°C的温度下反应生成氢, 有机硫化化合物转化为硫化氢(H₂S), 被氧化锌吸收。

另外, 由于从重整器排出的富氢气体含有能引起磷酸燃料电池主体催化剂中毒的一氧化碳, 因此, 利用转化器, 使一氧化碳与水蒸气反应, 转变成二氧化碳和氢。该转化器中使用Fe-Cr系催化剂, 在350—370°C热温段进行, 对于残留的一氧化碳, 用Cu-Zn系催化剂, 在200—230°C冷温段进行反应。该热温段和冷温段发生放热反应。

上述的脱硫器→重整器→转化器→燃料电池本体的程序, 包含加热下或者吸热下的催化反应, 通常用多管式热交换器型的催化反应装置组成反应程序。在多管式热交换器的场合, 由于是用热介质间接进行加热, 体系复杂, 设备大型化, 起动时间长, 对负荷变化的跟踪也不好。

但是, 如采用前述本发明的催化反应装置, 如图14所示, 变成简单的过程。脱硫器51和水蒸气发生器52并列连续, 接着是重整器53, 第一转化器54, 第二转化器55, 燃料电池主体56直列接续成反应过程。

脱硫器51是作为原料的天然气在Co-Mo系或者Ni-Mo系的催化剂下, 于300—350°C下进行加热的装置, 在该脱硫器51中用如图1的电磁感应加热的催化反应装置。水蒸气发生器52仅是单纯加热过热水的装置, 可以使用图1的金属板上不固着催化粒子的装置。重整器53是在Ni系或者Ru系的催化下,



于650—800℃过热天然气,进行吸热反应,该重整器中用如图1的电磁感应加热的催化反应装置。由于第一转化器54及第二转化器55是在催化下的放热反应,因此,用图12的带导热管的催化反应装置。此外,必要时,可在线的A点加设如图1的金属板上不带催化粒子单纯的余热器,可在线的B点加设如图12的金属板上不带催化粒子单纯的热交换器。

各种催化反应装置,均具有上述的小型化、起动时间缩短化、对负荷变化高跟踪性等特点。因此,作为整个系统均可追求其显著的小型化,缩短起动时间以及对负荷变化的高跟踪性。

图15示出了用作甲醇重整器57时的流程。在甲醇与水蒸气共同进行重整的场合,使用常用的铜系催化剂,于200—300℃、10 Kg/cm² 以下的低压条件下进行反应。为此,如图15所示,用本发明的催化反应装置、流程简单化、对象车辆电源等移动场合,特别有效。

此外,在上述对实施例的说明中,是说明了对于吸热反应或放热反应的催化反应的场合,但是对不属于吸热反应或者放热反应的大气污染及环境保护的领域中,也可用本发明的催化反应装置及催化反应方法。例如,在排放气体中的二氧化碳、氮化物、硫氧化物的排除,使其接触催化金属、可起到除去对象物减轻污染的效果。这种场合为了将排放气体提高到所定温度,用预热器或者过热器。作为该预热器或过滤器,可用上述放热型催化反应装置。另外,相反作为冷却器,也可利用上述的吸热型的催化反应装置。即,所谓放热或者吸热,不仅只意味着放热反应或者吸热反应,在放热状态,包含单纯的预热及过热,吸热状态,包含单纯的冷却。

由上述,本发明的催化反应装置或者催化反应方法及催化反应用层叠体不限于对于燃料的重整,在化学工厂对高温下完成的各种反应都能适用,并且,可适用于不属于吸热反应或者放热反应的大气污染或者环境保护领域等广泛的领域。

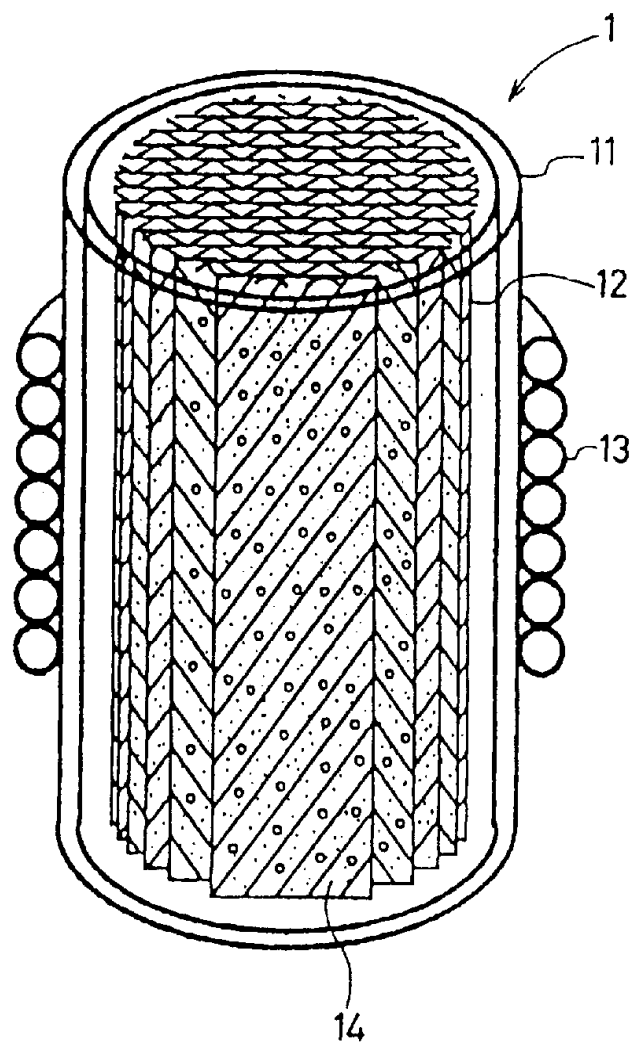


图 1

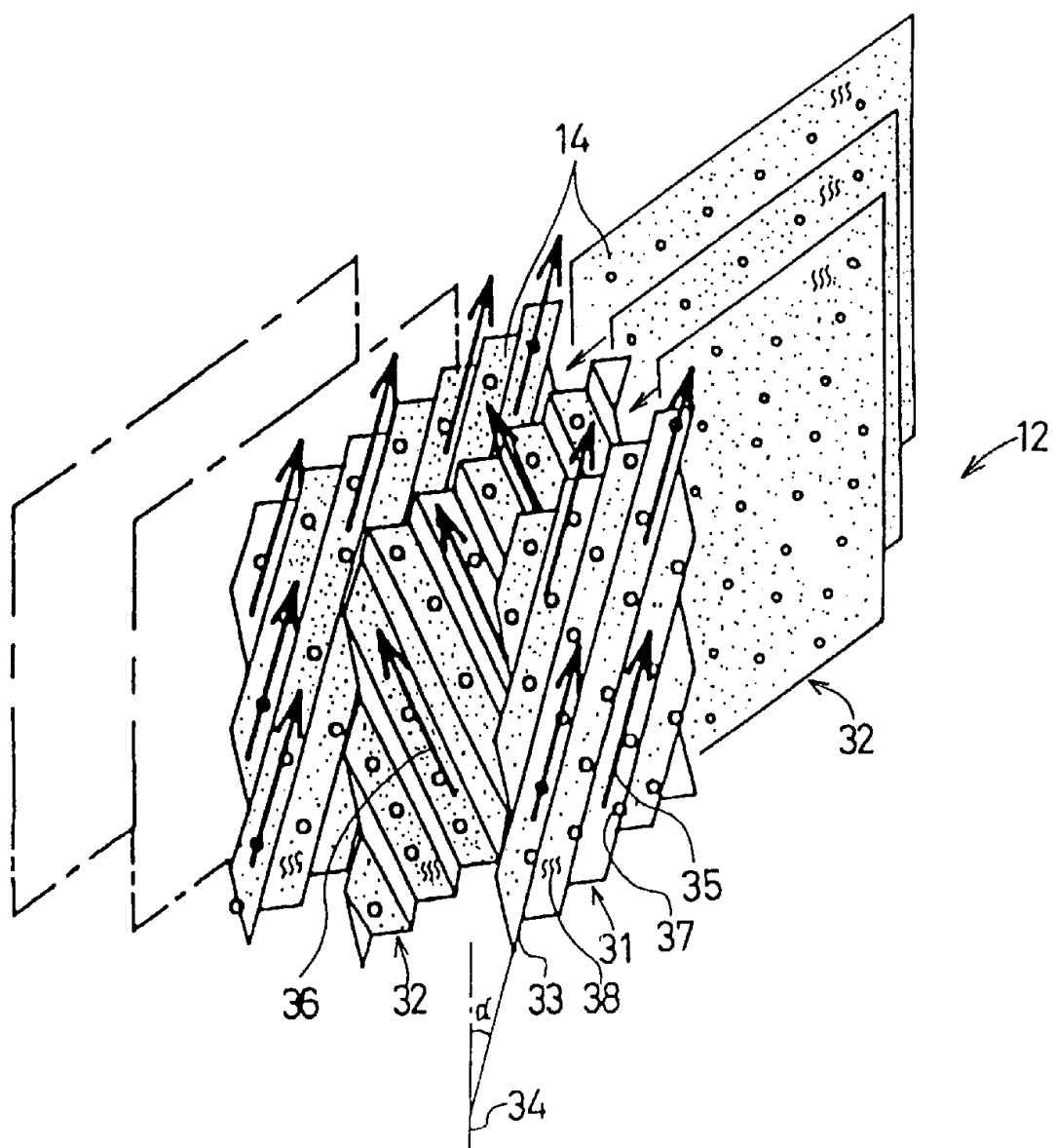


图 2

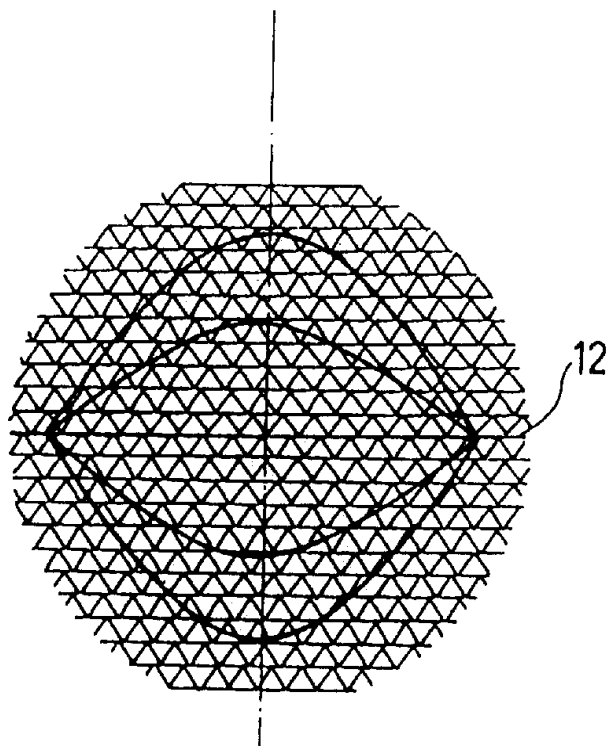


图 3

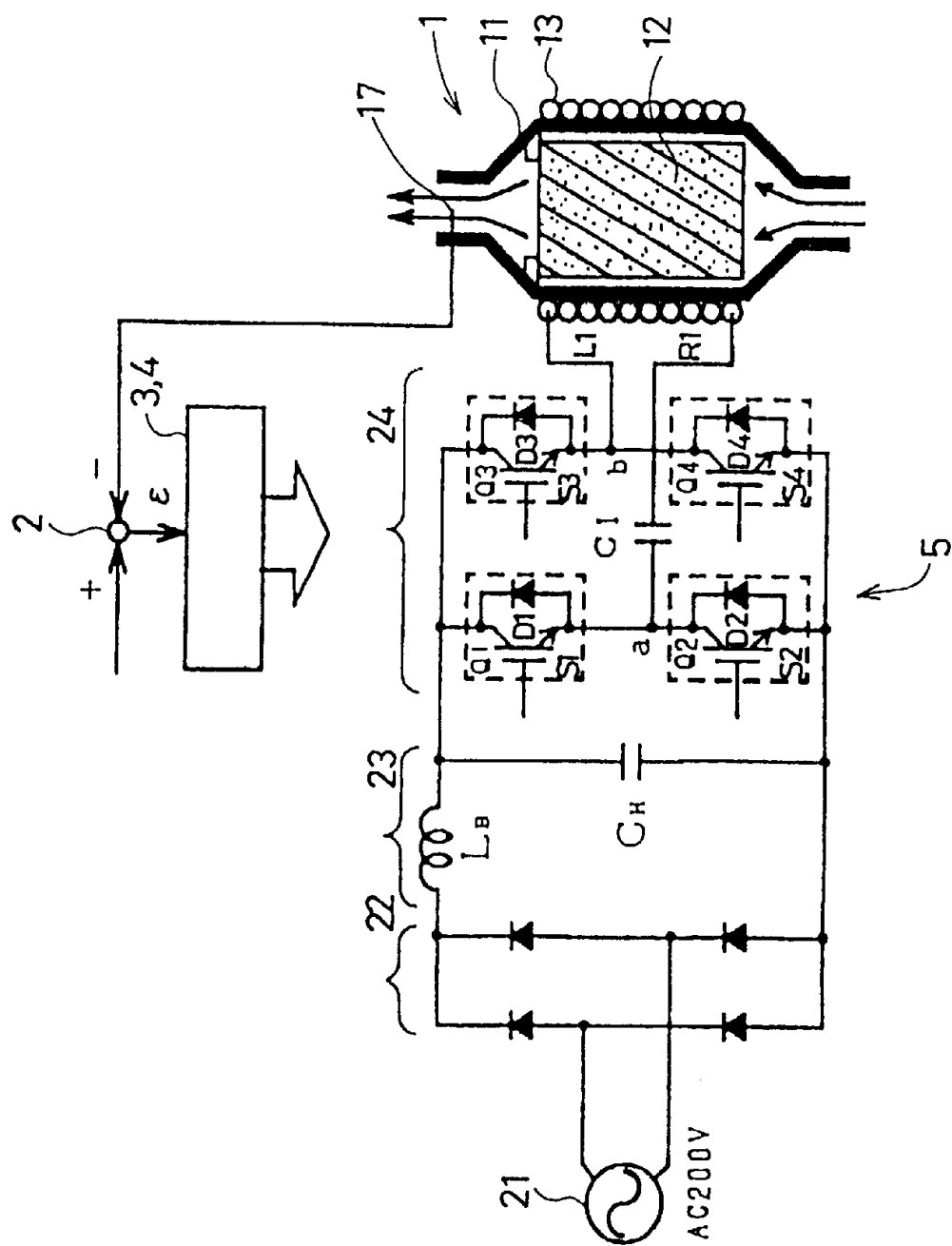


图 4

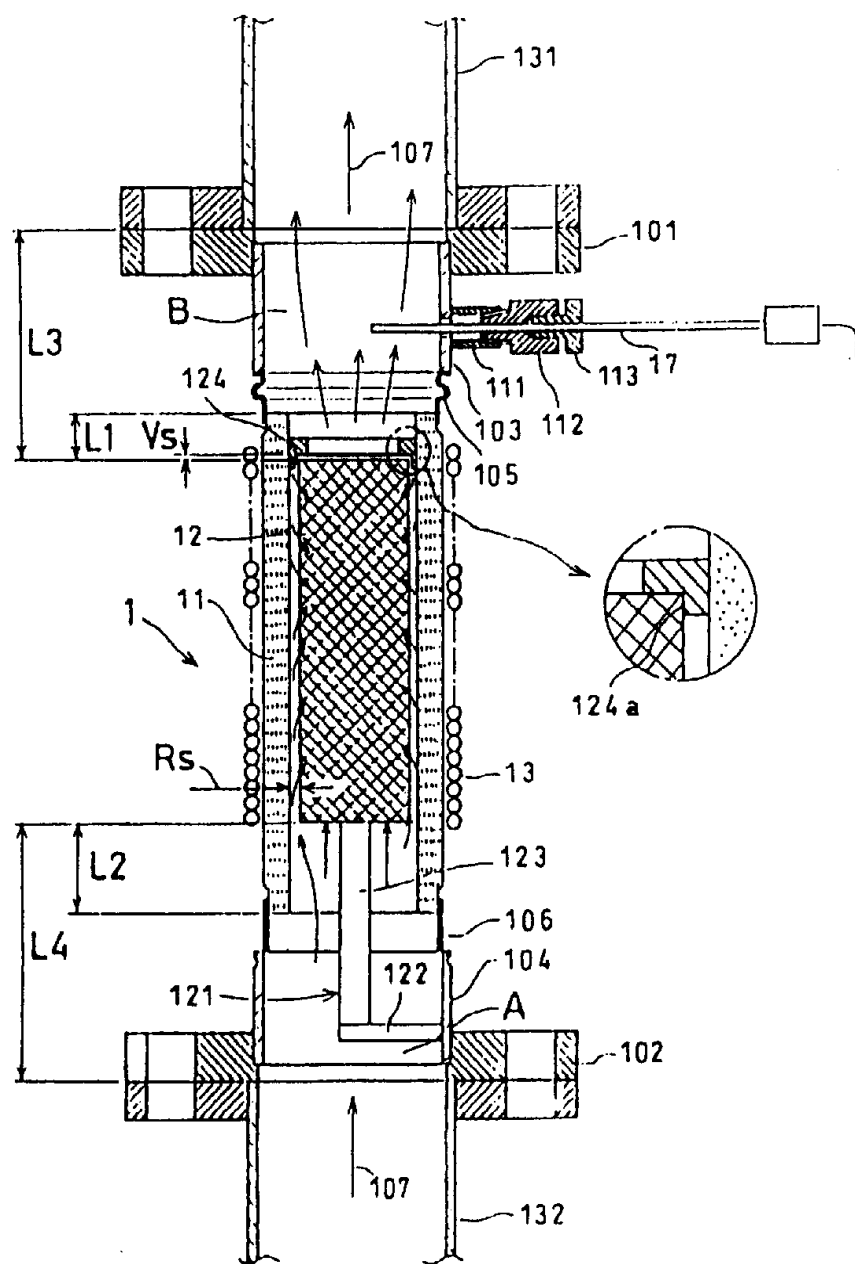


图 5

9

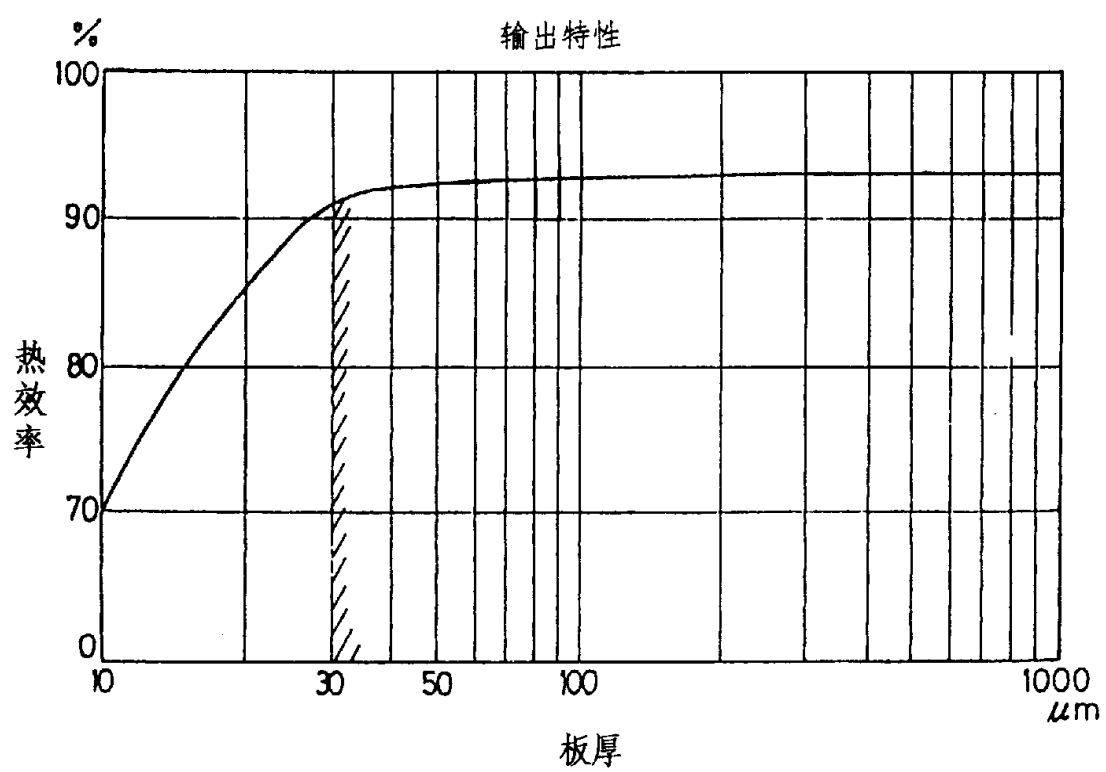


图 6

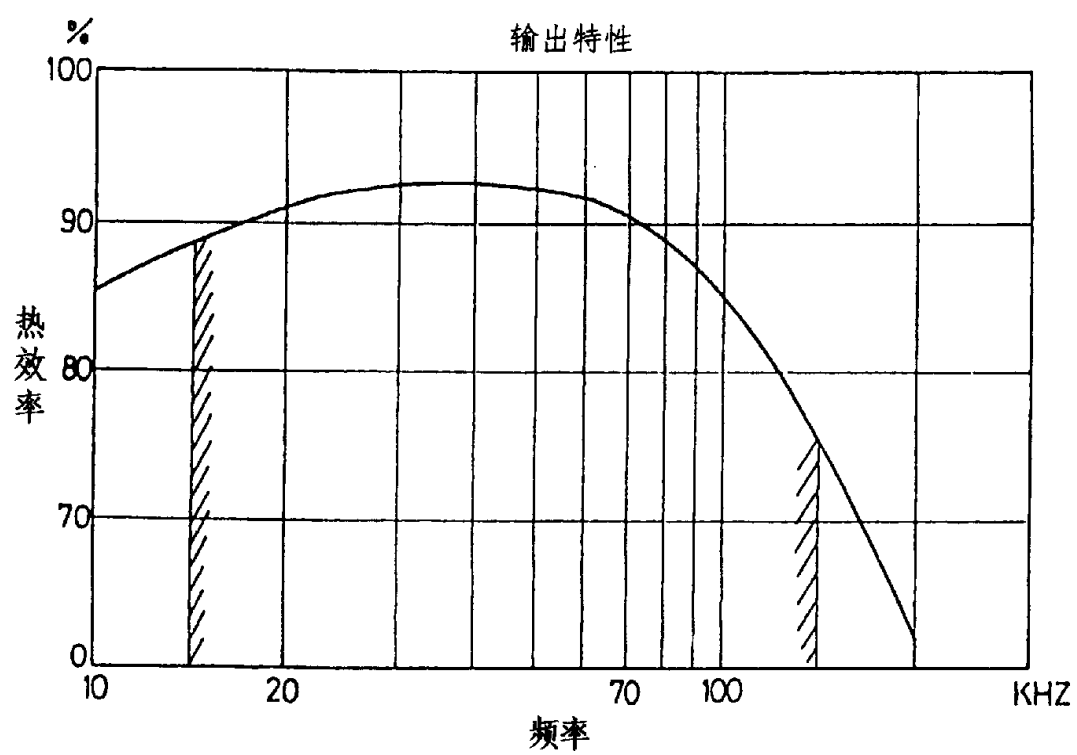


图 7

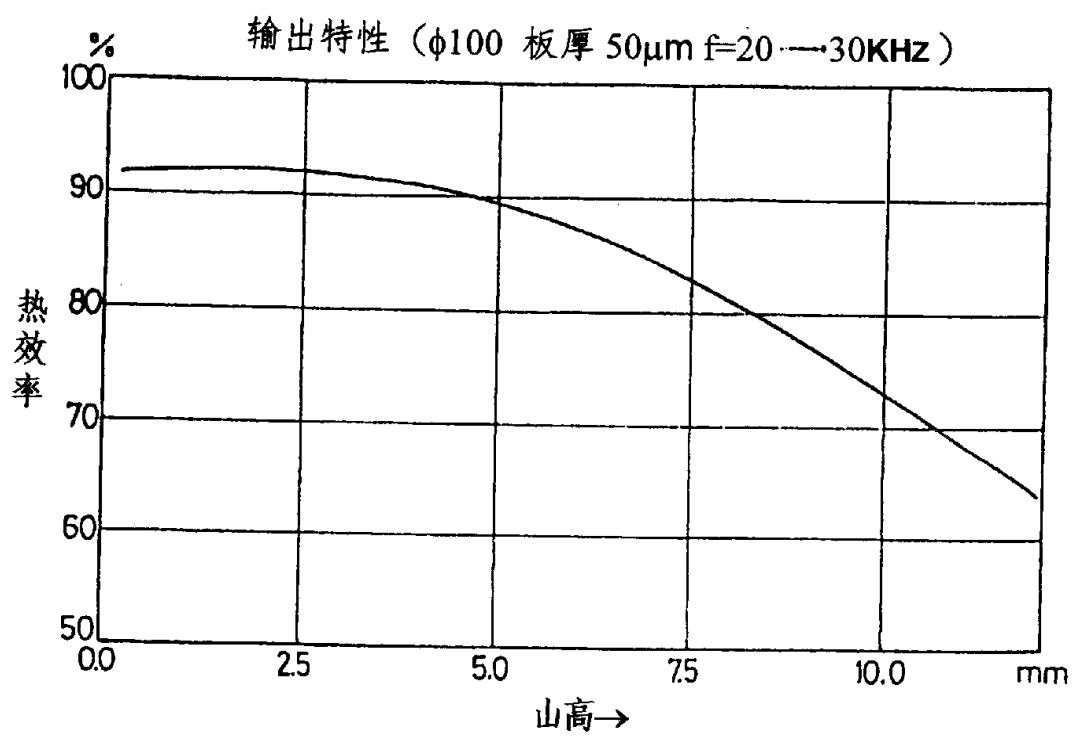


图 8

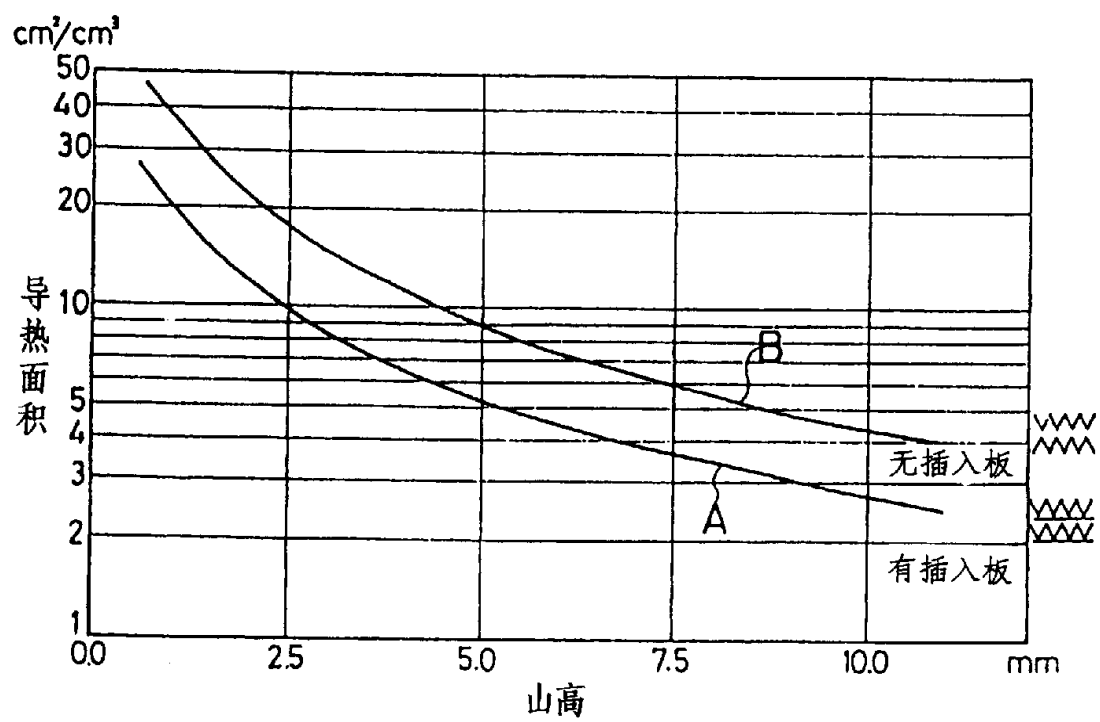


图 9

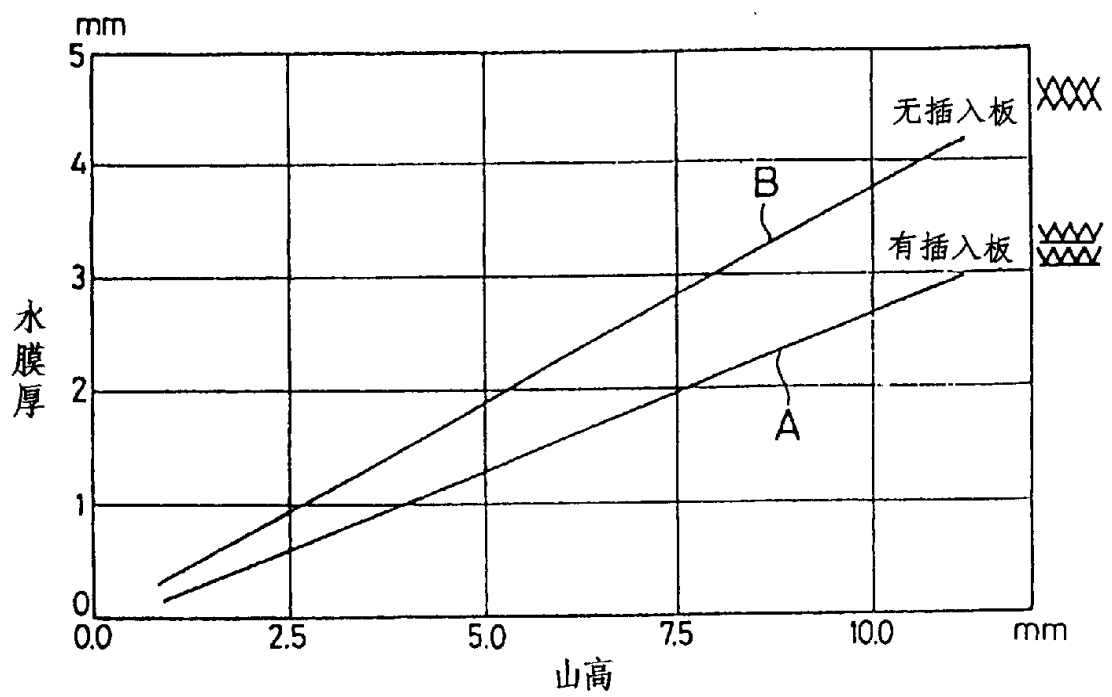
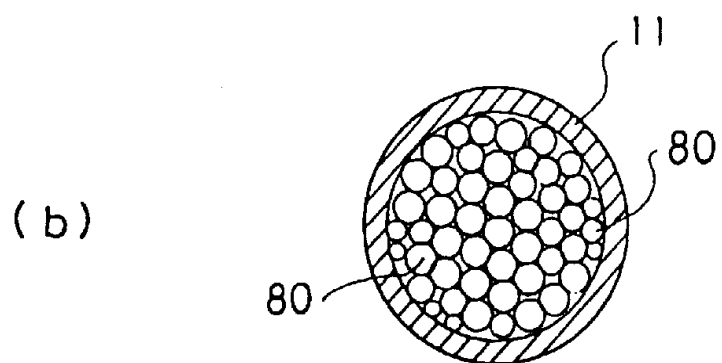
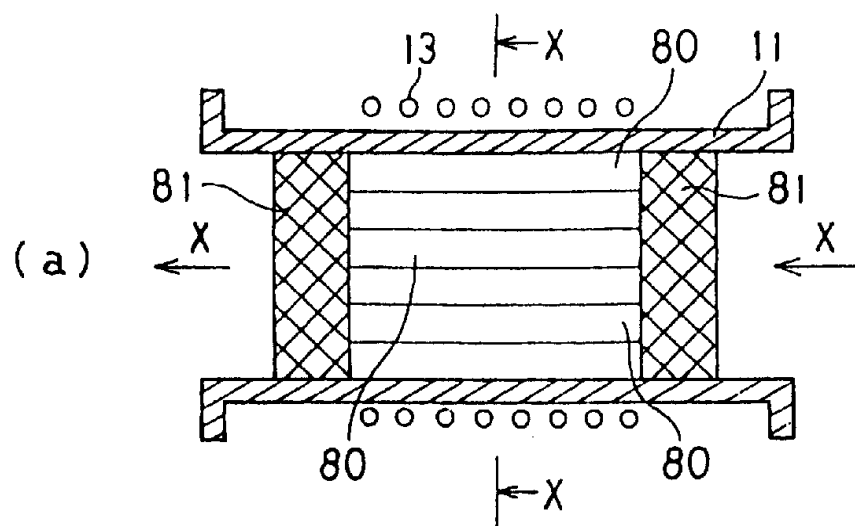


图 10



剖面 X—X

图 11

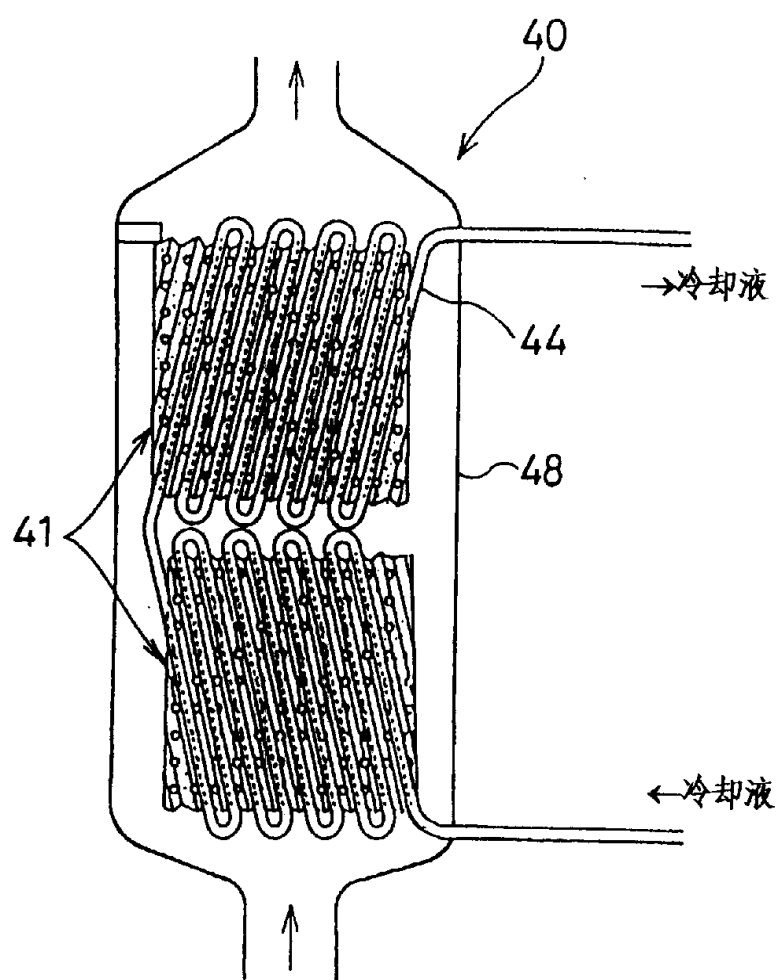


图 12

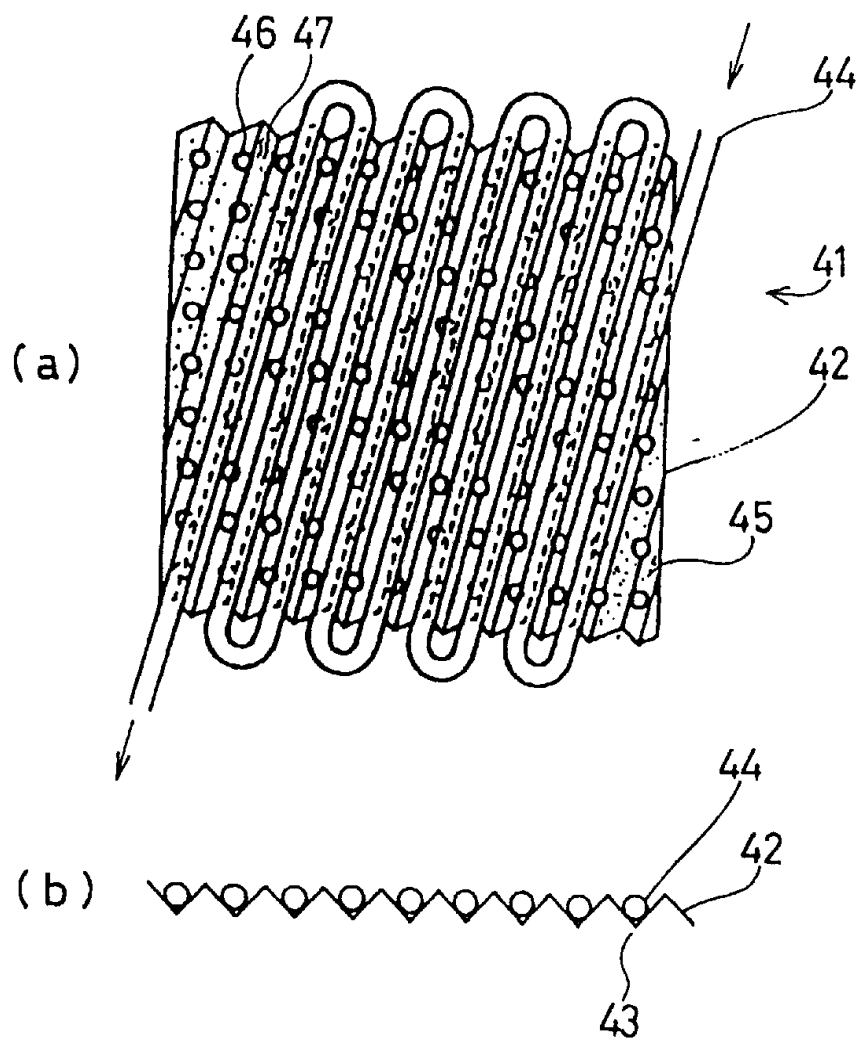


图 13

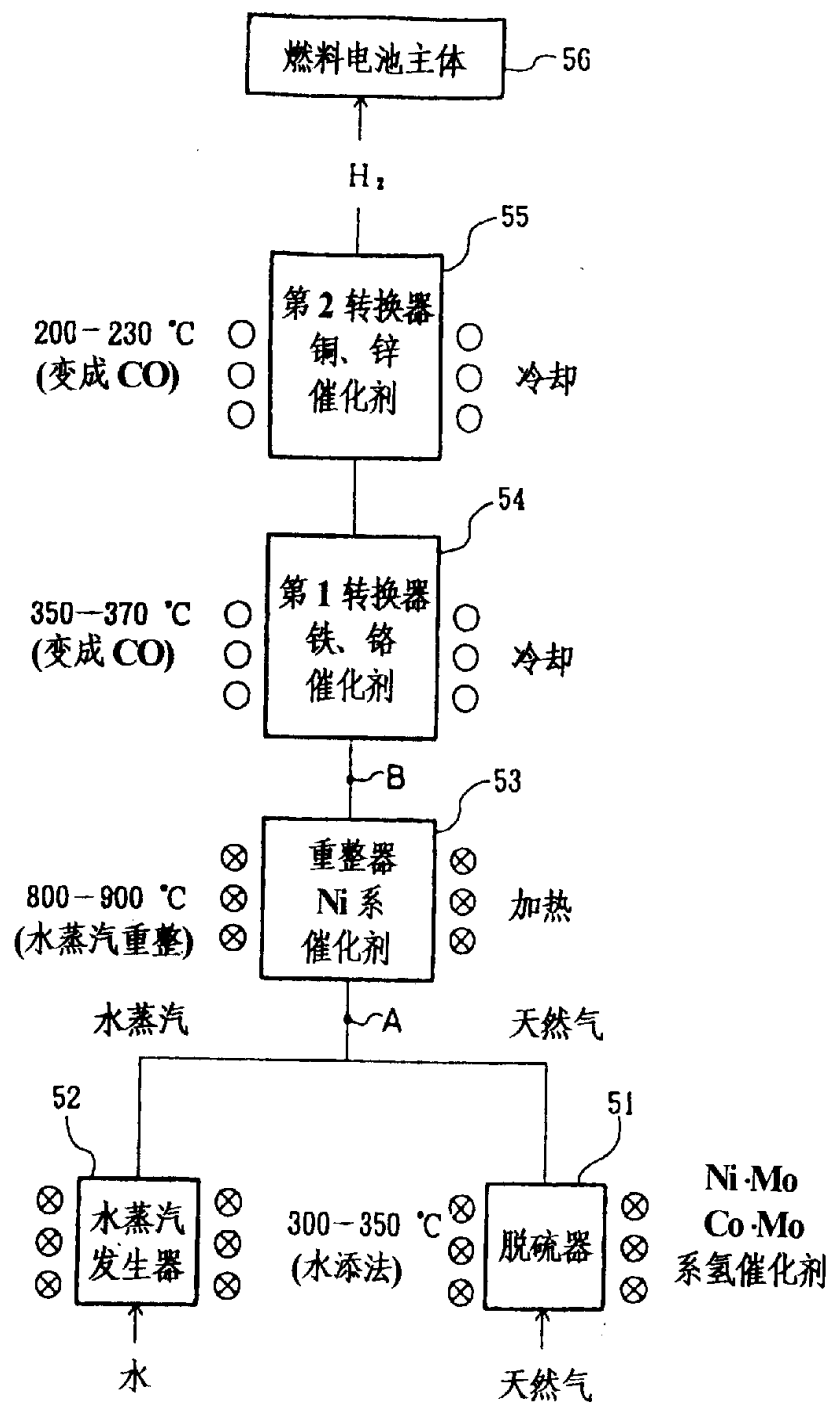


图 14

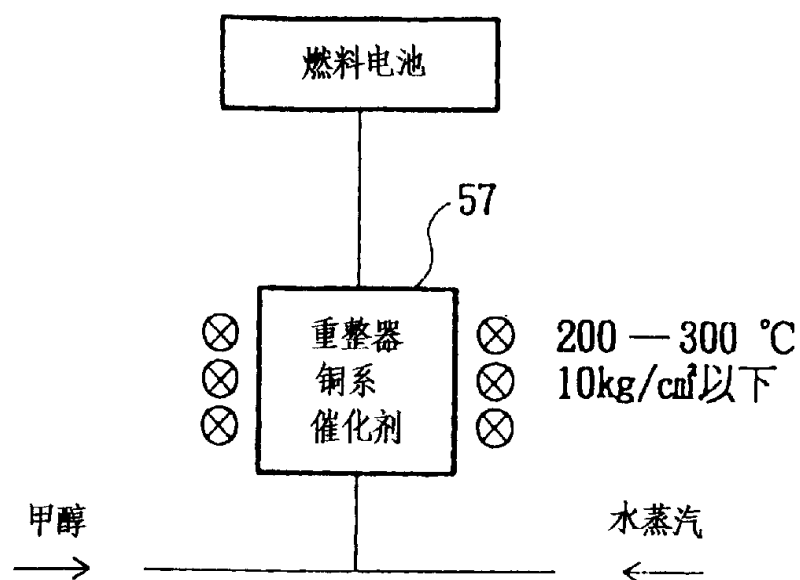


图 15