



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109638324 A  
(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201811415458.8

(22)申请日 2018.11.26

(71)申请人 南京航空航天大学

地址 210016 江苏省南京市秦淮区御道街  
29号

(72)发明人 梁凤丽 束莉楠 毛军逵 贺振宗  
屠泽灿

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限  
公司 32200

代理人 施昊

(51)Int.Cl.

H01M 8/0612(2016.01)

H01M 4/92(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

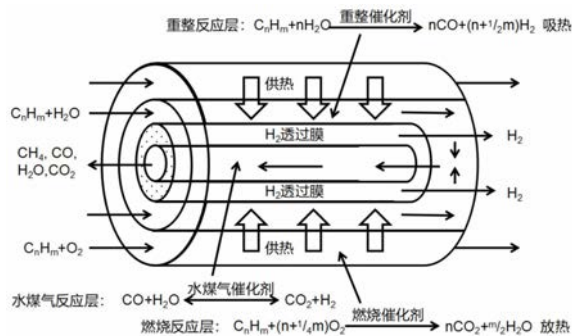
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的  
纯氢催化装置及PEMFC发电系统

(57)摘要

本发明公开了针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置及PEMFC发电系统。该纯氢催化装置为圆筒状结构,其内部为三层结构,其中最外层为燃烧反应室,中间层为重整催化反应室,最内层为水煤气反应室,相邻层之间设有间隔壁;燃烧反应室用于承载燃烧催化剂,重整催化反应室用于承载重整催化剂,水煤气反应室用于承载水煤气反应催化剂,且水煤气反应室内设有氢气透过膜;重整催化反应室与水煤气反应室相通,重整催化反应室生成的产物进入水煤气反应室内继续发生反应,产生的氢气通过氢气透过膜纯化并收集。本发明推动了PEMFC技术中氢气制备、储运和后勤补给困难等问题的改善和解决。



1. 针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,其特征在于:该装置为圆筒状结构,其内部为三层结构,其中,最外层为燃烧反应室,中间层为重整催化反应室,最内层为水煤气反应室,相邻层之间设有间隔壁;燃烧反应室用于承载燃烧催化剂,重整催化反应室用于承载重整催化剂,水煤气反应室用于承载水煤气反应催化剂,且水煤气反应室内设有氢气透过膜;重整催化反应室与水煤气反应室相通,重整催化反应室生成的产物进入水煤气反应室内继续发生反应,产生的氢气通过氢气透过膜纯化并收集。

2. 根据权利要求1所述针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,其特征在于:所述燃烧催化剂包括主催化剂、载体和载体助剂。

3. 根据权利要求2所述针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,其特征在于:燃烧催化剂中的主催化剂为贵金属Pt或Ru,载体为 $Al_2O_3$ ,载体助剂为金属Ce、La、Zr或Y。

4. 根据权利要求2或3所述针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,其特征在于:所述燃烧反应室采用浸渍或者涂覆法制备而成。

5. 根据权利要求1所述针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,其特征在于:所述重整催化剂包括主催化剂、催化助剂和载体助剂。

6. 根据权利要求5所述针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,其特征在于:重整催化剂中的主催化剂为金属Ni,催化助剂为贵金属Pt、Ru或Pd,载体助剂为金属Ce、La、Zr或Mg。

7. 根据权利要求5或6所述针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,其特征在于:所述重整催化反应室采用多步浸渍和中间高温焙烧法制备而成。

8. 根据权利要求1所述针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,其特征在于:所述水煤气反应室分为前端反应室和后段反应室,其中,前端反应室采用Fe-Cr系氧化物催化剂,反应温度为 $400\sim 500^{\circ}C$ ;后段反应室采用CuO-ZnO- $Al_2O_3$ 系催化剂,反应温度为 $200\sim 300^{\circ}C$ 。

9. 根据权利要求1所述针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,其特征在于:所述氢气透过膜为SSZ-13分子筛薄膜。

10. 基于权利要求1所述纯氢催化装置的PEMFC发电系统,其特征在于:包括纯氢催化装置、质子交换膜燃料电池系统、能量耦合与控制系统、余热回收利用系统、锂电池系统、储水罐、水蒸气发生器、氧气罐、杂质过滤机和燃料存储罐;纯氢催化装置的出气管与质子交换膜燃料电池系统的进气管连接,纯氢催化装置的出气管和质子交换膜燃料电池系统的出气管分别与余热回收利用系统的进气管连接,余热回收利用系统的出气管与纯氢催化装置的进气管连接;储存有多种碳氢燃料的燃料存储罐连接至杂质过滤机,过滤后的燃料从杂质过滤机的出口流入纯氢催化装置;储水罐将水传输至水蒸气发生器加热,水蒸气发生器内设有温度传感器,水蒸气发生器将达到预设温度的水蒸气送入纯氢催化装置的重整催化室,而将未达到预设温度的水蒸气返回至储水罐;氧气罐中的氧气通入纯氢催化装置的燃烧反应室与燃料发生燃烧反应,进入纯氢催化装置的重整催化室的水蒸气与燃料发生重整反应,重整反应的产物进入水煤气反应室发生水煤气反应,反应产物中氢气通过氢气透过膜被纯化并收集;在质子交换膜燃料电池系统中,纯氢催化装置产生的氢气进入质子交换膜燃料电池反应堆阳极,外部环境下的湿空气通过空气净化膜过滤掉杂质后进入质子交换

膜燃料电池堆阴极；质子交换膜燃料电池系统产生的直流电进入能量耦合与控制系统，锂电池系统与能量耦合与控制系统通过直流电相互连通，锂电池系统作为质子交换膜燃料电池系统的辅助储能装置，用于缓冲质子交换膜燃料电池系统的动态负载；能量耦合与控制系统包括综合热管理系统和变流器，所述综合热管理系统用于控制电堆温度、提供最佳的气体通入流量以及控制锂电池系统的输入输出能量，通过调控化学反应产生的热量，实现电能的最大输出，并将产生的直流电通过变流器转换成交流电输出至负载；余热回收利用系统中设有燃烧室，质子交换膜燃料电池系统产生的热量和水蒸气传输至燃烧室加热，纯氢催化装置中被氢气透过膜过滤下来的废气传输至燃烧室加热，加热完成后为纯氢催化装置提供热量。

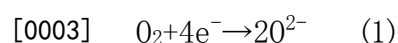
## 针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置及 PEMFC发电系统

### 技术领域

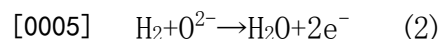
[0001] 本发明属于能源发电技术领域,特别涉及了一种针对多种碳氢燃料的纯氢催化装置。

### 背景技术

[0002] 燃料电池是一种新的能源利用方式,它是将化石燃料中的化学能直接转换为电能的能量转化装置。燃料电池的核心单元是单体电池,它由多孔阴极、致密电解质和多孔阳极组成。阴极室中的氧气在催化剂作用下裂解,并与运输来的电子结合,形成氧离子:



[0004] 工作条件下,电解质具有很高的电子电阻和离子电导,氧离子在氧分压差的作用下穿过致密的电解质层迁移到阳极。阳极室中,燃料气首先在阳极材料的表面催化裂解,形成活性氢,进而与氧离子发生反应生成 $H_2O$ ,并释放出电子。电子通过外电路,经过负载回到阴极形成电流,实现对外供电:



[0006] 可以看出,燃料电池发电过程实际上是能量发生电化学转化的过程,其中没有燃烧和机械运动,因而该技术具有发电效率高(发电效率达60%,热电联供效率大于85%)、能量密度大(燃料电池系统大于500Wh/kg,而锂离子电池约为200Wh/kg)、噪声低、红外特性低(隐身效果好)、无污染(仅生成 $H_2O$ )等诸多优点。

[0007] PEMFC采用质子交换膜(PEM)作为电解质,与其他液体电解质燃料电池相比,采用具有良好质子传导能力的固相PEM,不仅避免了液态电解质操作的不便,又可以将PEM做成几十微米的薄膜,从而提高电池的能量密度。PEMFC可以在室温下快速启动,并可按照负载要求快速改变输出功率,因此成为电动车、不依赖空气推进的潜艇动力源和各种可移动电源的最佳候选者。但是PEMFC只能使用高纯度的氢气为燃料,一般的碳氢燃料或者CO的存在会使PEMFC催化剂在几秒钟失活,并且这种失活是不可逆的,导致燃料电池系统不能再正常工作。利用水煤气变换反应将CO转换成 $H_2$ 和 $CO_2$ ,不仅可以将重整气中的CO含量降低到1%以下,同时可以提高 $H_2$ 的含量。化工领域的氢气需要经过制取、运输、加压储存等工序才能用于燃料电池,故而以纯氢为燃料的PEMFC技术在应用推广方面还面临着氢气制备、储运和后勤补给困难等问题。

### 发明内容

[0008] 为了解决上述背景技术提到的以纯氢为燃料的PEMFC技术在氢气制备、储运和后勤补给困难等问题,本发明提供了针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置及PEMFC发电系统。

[0009] 为了实现上述技术目的,本发明的技术方案为:

[0010] 针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,该装置为圆筒状结构,

其内部为三层结构,其中,最外层为燃烧反应室,中间层为重整催化反应室,最内层为水煤气反应室,相邻层之间设有间隔壁;燃烧反应室用于承载燃烧催化剂,重整催化反应室用于承载重整催化剂,水煤气反应室用于承载水煤气反应催化剂,且水煤气反应室内设有氢气透过膜;重整催化反应室与水煤气反应室相通,重整催化反应室生成的产物进入水煤气反应室内继续发生反应,产生的氢气通过氢气透过膜纯化并收集。

[0011] 基于上述技术方案的优选方案,所述燃烧催化剂包括主催化剂、载体和载体助剂。

[0012] 基于上述技术方案的优选方案,燃烧催化剂中的主催化剂为贵金属Pt或Ru,载体为 $Al_2O_3$ ,载体助剂为金属Ce、La、Zr或Y。

[0013] 基于上述技术方案的优选方案,所述燃烧反应室采用浸渍或者涂覆法制备而成。

[0014] 基于上述技术方案的优选方案,所述重整催化剂包括主催化剂、催化助剂和载体助剂。

[0015] 基于上述技术方案的优选方案,重整催化剂中的主催化剂为金属Ni,催化助剂为贵金属Pt、Ru或Pd,载体助剂为金属Ce、La、Zr或Mg。

[0016] 基于上述技术方案的优选方案,所述重整催化反应室采用多步浸渍和中间高温焙烧法制备而成。

[0017] 基于上述技术方案的优选方案,所述水煤气反应室范围前端反应室和后段反应室,其中,前端反应室采用Fe-Cr系氧化物催化剂,反应温度为 $400\sim 500^{\circ}C$ ;后段反应室采用CuO-ZnO- $Al_2O_3$ 系催化剂,反应温度为 $200\sim 300^{\circ}C$ 。

[0018] 基于上述技术方案的优选方案,所述氢气透过膜为SSZ-13分子筛薄膜。

[0019] 本发明还包括基于上述纯氢催化装置的PEMFC发电系统,包括纯氢催化装置、质子交换膜燃料电池系统、能量耦合与控制系统、余热回收利用系统、锂电池系统、储水罐、水蒸气发生器、氧气罐、杂质过滤机和燃料存储罐;纯氢催化装置的出气管与质子交换膜燃料电池系统的进气管连接,纯氢催化装置的出气管和质子交换膜燃料电池系统的出气管分别与余热回收利用系统的进气管连接,余热回收利用系统的出气管与纯氢催化装置的进气管连接;储存有多种碳氢燃料的燃料存储罐连接至杂质过滤机,过滤后的燃料从杂质过滤机的出口流入纯氢催化装置;储水罐将水传输至水蒸气发生器加热,水蒸气发生器内设有温度传感器,水蒸气发生器将达到预设温度的水蒸气送入纯氢催化装置的重整催化室,而将未达到预设温度的水蒸气返回至储水罐;氧气罐中的氧气通入纯氢催化装置的燃烧反应室与燃料发生燃烧反应,进入纯氢催化装置的重整催化室的水蒸气与燃料发生重整反应,重整反应的产物进入水煤气反应室发生水煤气反应,反应产物中氢气通过氢气透过膜被纯化并收集;在质子交换膜燃料电池系统中,纯氢催化装置产生的氢气进入质子交换膜燃料电池反应堆阳极,外部环境下的湿空气通过空气净化膜过滤掉杂质后进入质子交换膜燃料电池堆阴极;质子交换膜燃料电池系统产生的直流电进入能量耦合与控制系统,锂电池系统与能量耦合与控制系统通过直流电相互连通,锂电池系统作为质子交换膜燃料电池系统的辅助储能装置,用于缓冲质子交换膜燃料电池系统的动态负载;能量耦合与控制系统包括综合热管理系统和变流器,所述综合热管理系统用于控制电堆温度、提供最佳的气体通入流量以及控制锂电池系统的输入输出能量,通过调控化学反应产生的热量,实现电能的最大输出,并将产生的直流电通过变流器转换成交流电输出至负载;余热回收利用系统中设有燃烧室,质子交换膜燃料电池系统产生的热量和水蒸气传输至燃烧室加热,纯氢催化装置

中被氢气透过膜过滤下来的废气传输至燃烧室加热,加热完成后为纯氢催化装置提供热量。

[0020] 采用上述技术方案带来的有益效果:

[0021] (1) 本发明将燃料燃烧-催化重整反应-水煤气反应-膜分离耦合在一起,既节省空间,降低成本,又能实现能量的最大利用,提高整体效率;

[0022] (2) 本发明设计的一体化多套管结构高效纯氢催化装置应用于质子交换膜燃料电池的发电系统,意在发展可以同时使用甲醇、乙醇、汽油、柴油及JP-8航空煤油等多种燃料为氢源的重整制氢装置,此外还可以有效避免搭载氢气带来的易燃易爆等问题,避开了储氢技术路线,走现场制氢技术路线,无需建设加氢站,从而有效降低了制造成本;

[0023] (3) 在本发明中,采用蛋壳型双贵金属燃烧催化剂,具有反应快,持久性强等特点;采用Ni-贵金属复合金属重整催化剂,活性高、热稳定性好,不同配比的复合金属催化剂在不同温度和压力下可以催化多种燃料;水煤气反应催化剂活性高,耐热性好,可以有效将CO浓度降至1%以下;此外由于燃料燃烧和水煤气反应都属于放热反应,可以为吸热的水蒸气重整反应供热,减少装置供热,多种系列反应实现热量的动态耦合并提高制氢效率。

## 附图说明

[0024] 图1是本发明的装置结构示意图;

[0025] 图2是将纯氢催化装置应用于质子交换膜燃料电池发电的系统流程框图。

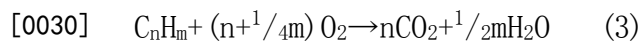
## 具体实施方式

[0026] 以下将结合附图,对本发明的技术方案进行详细说明。

[0027] 为了解决电力行业对石油资源的依赖,本发明提出了多种燃料重整制氢技术,结合质子交换膜燃料电池燃料电池纯氢技术要求,设计了一种针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,并将其应用于质子交换膜燃料电池发电的系统,通过优化装置中催化剂的种类和操作条件,可催化甲醇、乙醇、柴油及煤油等多种燃料,满足现场制氢技术要求,提高燃料供给的灵活性。以解决氢气的存储和运输难题为目标,为我国能源获取和转化效率的提高、恶劣环境适应性的增强,提供重要的设计方法和系统解决方案支撑。

[0028] 如图1所示,本发明设计的针对多种碳氢燃料的一体化多套管结构的纯氢催化装置,采用多层套管结构,最外层为燃烧反应室,中间层为重整催化反应室,最内层为水煤气反应室,相邻层之间设有间隔壁;燃烧反应室用于承载燃烧催化剂,重整催化反应室用于承载重整催化剂,水煤气反应室用于承载水煤气反应催化剂,且水煤气反应室内设有氢气透过膜;重整催化反应室与水煤气反应室相通,重整催化反应室生成的产物进入水煤气反应室内继续发生反应,产生的氢气通过氢气透过膜纯化并收集。

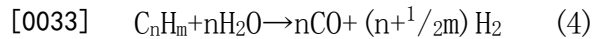
[0029] 在本实施例中,所述燃烧催化剂包括主催化剂Pt/Ru,载体 $Al_2O_3$ 和载体助剂Ce/La/Zr/Y,可采用浸渍或者涂覆法制成,可变燃料与氧气可在此类催化剂作用下进行燃烧反应,反应产物直接从装置输出,此反应为放热反应,燃烧反应室只提供热量,与其他两层没有物质交换。反应过程如下:



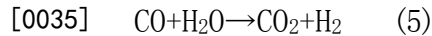
[0031] 在本实施例中,中间层承载贵金属修饰的Ni基重整催化剂,包括主催化剂Ni,催化

助剂为贵金属Pt/Ru/Pd和载体助剂Ce/La/Zr/Mg等,采用多步浸渍以及中间高温焙烧法制备而成,可变燃料与高温水蒸气可在此类催化剂作用下进行重整反应,此反应为吸热反应。反应过程如下:

[0032] 燃料在一定温度、压力条件下的重整器中与水蒸汽发生一系列化学反应,首先生成CO和H<sub>2</sub>:



[0034] 生成的CO会与H<sub>2</sub>O继续发生反应进一步生成CO<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>:



[0036] 该水蒸汽重整反应是吸热反应,反应式(4)生成的CO和H<sub>2</sub>也会进一步反应生成CH<sub>4</sub>:



[0038] 同样,CO自身也会转化成CO<sub>2</sub>和C:



[0040] 中间层的反应产物在装置内沿管程传输至最内层,最内层承载水煤气反应催化剂,热电偶可调控内层不同段温度,在本实施例中,前端温度设为400~500℃,主要采用Fe-Cr系氧化物催化剂,此温度下反应温度较快,催化剂活性高,耐热性好,CO的浓度可降到2~5%;后端温度设为200~300℃,可采用CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系催化剂,可使CO的转化接近平衡转化,将CO的浓度降到0.5~1%。里层的内管道选用H<sub>2</sub>透过性和选择性良好的SSZ-13分子筛薄膜用作H<sub>2</sub>透过膜,在一定的化学势差的作用下,氢气透过H<sub>2</sub>透过膜。通过构筑高H<sub>2</sub>通过离子交换和定向沉积微粒方法调控孔道大小,提高分子筛膜对H<sub>2</sub>的选择性,构筑球形或片状特定微观结构的纳米SSZ-13(最小维度小于20nm),并组装一层优势取向且超薄的晶体层,最大限度发挥优势孔道的选择性传质效应。此外由于燃料燃烧和水煤气反应都属于放热反应,可以为吸热的水蒸气重整反应供热,减少装置供热,多种系列反应实现热量的动态耦合并提高制氢效率。

[0041] 图2为将一体化多套管结构的纯氢催化装置应用于质子交换膜燃料电池发电的系统流程框图。主要包括本发明设计的一体化重整催化装置以及质子交换膜燃料电池系统、能量耦合与控制系统和余热回收利用系统。

[0042] 催化装置的出气管与质子交换膜燃料电池系统的进气管连接,催化装置和质子交换膜燃料电池系统的出气管与余热回收利用系统的进气管连接,余热回收利用系统的出气管与催化装置的进气管连接,该闭合回路结构构成能量的循环利用。

[0043] 装有可变燃料(多种醇、烷、汽油、煤油等)的存储罐连接至过滤机,通过控制过滤精度(动力燃油一般精度为1~3μm),符合要求的燃料通过滤芯,可以将可变燃料中的多种杂质(如硫化物、氮化物、胶质、机械杂质等)排除在外,由过滤机出口流出进入催化装置。

[0044] 储水罐将水传输至水蒸气发生器加热,由水蒸气发生器将水加热至一定温度再送入催化装置的中间层入口,水蒸气发生器上的温度传感器可以将未达到设定温度的水蒸气返还至储水罐中循环处理;入口处温度的提高可有效提升重整效率。

[0045] 排除杂质的可变燃料分别进入催化装置的最外层和中间层发生不同的反应。来自氧气罐的氧气进入装置的最外层发生燃烧反应,而来自水蒸气发生器的具有一定温度的水蒸气进入装置中间层,在一定温度、压力条件下与燃料发生重整反应。重整产物继续进入最里层发生水煤气反应,里层的内管道由透氢膜制成,在一定的化学势差的作用下,氢气透过

透氢膜。而筛选剩下的产物以及装置外层的燃烧反应产物进入燃烧室进一步加热。

[0046] 在质子交换膜燃料电池系统中,催化装置产生的高纯度的 $H_2$ 进入质子交换膜燃料电池堆阳极,外部环境下的湿空气(含盐、雾等)通过空气净化膜过滤掉杂质后进入质子交换膜燃料电池堆阴极。此处电池堆的温度高于 $100^{\circ}C$ ,实验表明 $100^{\circ}C$ 以上运行PEMFC,可使得Pt催化剂对氢气进料中作为杂质存在的CO的耐受性大大提高;可以加速电极反应,降低相应的电极极化,升高电池的放电电压;简化热管理系统,生成的热量可以直接加以回收利用,也可以用于燃料预热、重整,从而提高整个系统的能力效率。

[0047] 质子交换膜燃料电池产生的直流电进入能量耦合与控制系统,锂电池和能量耦合与控制系统通过直流电相互连通,锂电池作为燃料电池的辅助储能装置,缓冲燃料电池系统的动态负载。能量耦合与控制系统主要包括综合热管理系统以及变流器,综合热管理系统可以有效通过传感器和计算机芯片控制电堆温度,提供最佳的气体通入流量,以及锂电池输入输出能量,调控化学反应所产生的热量,实现电能的最大输出,并完成整体的控制智能化,最终产生直流电通过变流器转换成交流电输出至负载。

[0048] 在余热回收利用系统中,质子交换膜燃料电池产生的热量和水蒸气传输至燃烧室加热;催化装置被过滤下来并带有高温热量的废气也进入燃烧室进一步加热,加热完成后传输至装置继续为重整反应提供热量,可有效提高系统效率。

[0049] 整个系统中所有的管阀件采用316L材质,防止腐蚀性气体或液体对管阀件的腐蚀。系统产生的电能可以转变成交流电输出,可以应用于汽车、船舶、无人机或者航空飞机上,一定程度上可以缓解大型交通运输工具在依赖石油资源,用电紧张方面的问题。

[0050] 实施例仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明保护范围之内。



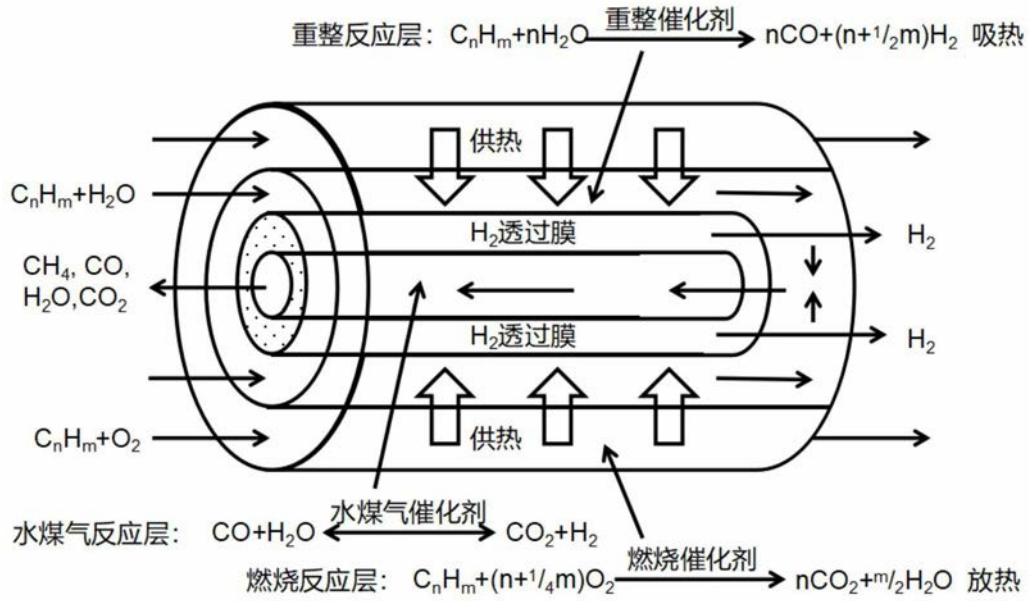


图1

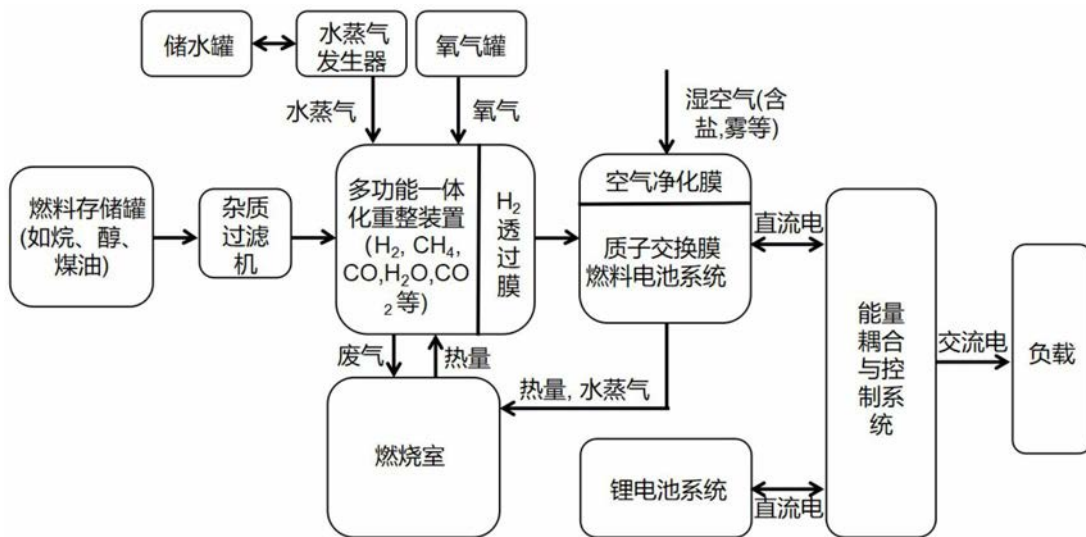


图2