



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108883931 A

(43)申请公布日 2018. 11. 23

(21)申请号 201780014415.6

(74)专利代理机构 上海思微知识产权代理事务所(普通合伙) 31237

(22)申请日 2017.03.22

代理人 智云

(30)优先权数据

10201602242Q 2016.03.22 SG

(51)Int.Cl.

C01B 3/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 7/02(2006.01)

2018.08.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/SG2017/050138 2017.03.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/164812 EN 2017.09.28

(71)申请人 南洋理工大学

地址 新加坡国新加坡市

(72)发明人 何洪泉 曾少华 陈伟年 张财志 张兰

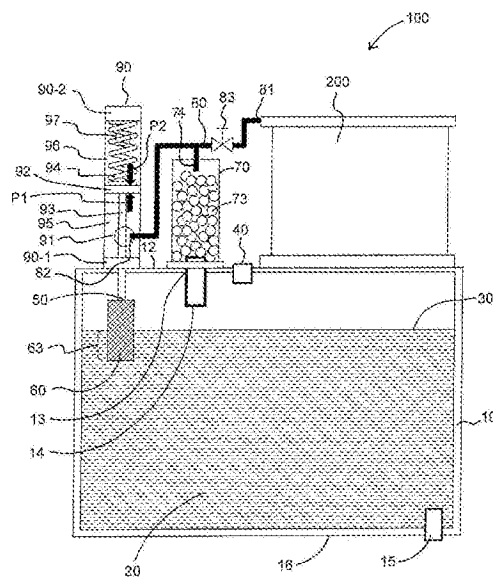
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

产氢器

(57)摘要

本发明涉及了一种自调节产氢器,所述产氢器包括用于盛放可溶性化学燃料的溶液例如经碱稳定的硼氢化钠溶液(NaBH₄)的容器,所述溶液与所述容器内的一片固体催化剂反应产氢。所述催化剂固定在与活塞杆相连的支架上,所述活塞杆附接于活塞上,所述活塞用于在控制气缸内轴向移动。所述活塞将所述控制气缸分为两个气室,其中,弹性构件例如弹簧设于其中一个气室,另一个气室经设有双向阀的气流管线与所述容器的气体出口和耗氢设备流体连通。在使用时,所述一片固体催化剂的自由端浸入所述溶液中,产氢速度取决于催化剂在所述溶液中的浸没深度,所述浸没深度取决于耗氢设备的氢气需求量。



1. 一种产氢器,其特征在于,包括:

用于盛放可溶性化学燃料的溶液的容器,所述可溶性化学燃料通过与催化剂反应而生成氢气,所述容器具有允许所产氢气离开所述容器的气体出口;

控制气缸,所述控制气缸的第一端附接至所述容器的顶部,所述控制气缸包括:

用于在所述控制气缸内轴向活动的活塞,所述活塞将所述控制气缸分为两个气室:形成于所述活塞与所述控制气缸的第一端之间的第一气室;以及形成于所述活塞与所述控制气缸的第二端之间的第二气室;

附接于所述活塞上且伸入所述容器内的活塞杆;

设于所述容器内且与所述活塞杆相连的催化剂支架,所述催化剂支架用于固定一片固体状的所述催化剂,所述催化剂通过与所述可溶性化学燃料反应而产生氢气;

将所述催化剂支架朝所述容器底部推动的弹性构件;以及

用于允许氢气进入所述第一气室的气体入口;

与所述容器的气体出口流体连通的气流管线,该气流管线具有:

与所述控制气缸的气体入口流体连通的第一端;

用于将所述容器内产生的氢气进料至耗氢设备内的第二端;以及

用于在所述气流管线的第一端和第二端之间可选择地建立流体连通或切断所述流体连通的双向阀,

其中,在使用过程中,固定于所述催化剂支架上的所述一片固体状的催化剂的自由端浸入所述容器内的溶液中,所述容器内的产氢速度取决于所述催化剂在所述溶液中的浸没深度,所述浸没深度取决于所述耗氢设备的氢气需求量。

2. 根据权利要求1所述的产氢器,其特征在于,还包括设于所述容器的气体出口与所述气流管线之间的干燥通道,所述干燥通道内含有干燥剂。

3. 根据权利要求2所述的产氢器,其特征在于,所述干燥通道的第一端与所述容器的气体出口相连。

4. 根据前述任何一项权利要求所述的产氢器,其特征在于,所述第一气室内的氢气在所述活塞上施加第一压力,所述第一压力取决于所述第一气室内的氢气量;所述弹性构件在所述活塞上施加第二压力,使所述活塞向所述控制气缸的第一端偏移。

5. 根据权利要求4所述的产氢器,其特征在于,所述催化剂在所述溶液中的浸没深度取决于所述第一压力和所述第二压力之差。

6. 根据权利要求4或5所述的产氢器,其特征在于,所述第一气室内的氢气量取决于所述耗氢设备的氢气需求量;所述浸没深度随所述氢气需求量的增大而增大。

7. 根据前述任何一项权利要求所述的产氢器,其特征在于,所述气体出口设有疏水过滤膜。

8. 根据前述任何一项权利要求所述的产氢器,其特征在于,所述催化剂支架与所述活塞杆一体成型。

产氢器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种产氢器。

背景技术

[0002] 据估计,全球燃料电池市场(根据某些分析人员的估计,2011年的市值为3亿5530万美元)将在2018年达到9亿1030万美元的规模,2013年至2018年期间的复合年增长率为15.0%。燃料电池市场预计在上述预测期间的复合年增长率为15%。在各种类型的燃料电池当中,质子交换膜燃料电池(PEMFC)渗透市场,尤其便携式应用市场的潜能最大。质子交换膜燃料电池的常用燃料为氢气,其在电池中通过与氧反应而生成电、热及水。质子交换膜燃料电池被视为整个燃料电池市场的营收拳头产品,而且预估其在2013年至2018年期间的复合年增长率为11.5%,在2011年电力量(MW)总需求中的占比为46.3%。

[0003] 氢气还可用于柴油发动机系统,而且在使用时无需或几乎无需对发动机做出改动。氢气可通过气化、歧管/进气道喷射或缸内喷射的方式引入发动机。柴油引燃式氢气内燃方面的文献认为,氢气替代(尤其在替代率较高时)在减少有害废气排放方面具有很大的发展前景。而且,也许其还可以大幅节省燃料消耗。

[0004] 由此可见,氢气是一种重要的燃料来源,而且氢气的生成和输送对于耗氢设备能否成功使用至关重要。

[0005] 已开发的金属硼氢化物是一种可行的氢载体(见专利号为2461662、2461663、2534553和2964378的美国专利)。早在20世纪90年代,硼氢化钠因其溶液的不可燃性、高储氢密度(10.8%重量百分比)及其环境安全性反应副产物的高稳定性等化学性质,引起了极大的关注。专利号为6534033的美国专利描述了一种产氢系统,其中成功地证明了硼氢化钠的可水解性。然而,由于水的处理、催化剂的反应性/失活以及副产物的处理等问题,该系统似乎不适合用于高强度产氢。以下发表文章对这些问题进行了进一步探讨:J.H.We, K.Y.Lee和S.H.Kim,硼氢化钠在质子交换膜燃料电池系统中作为供氢源的研究,燃料加工技术(Fuel Processing Technology),2006年,87卷,811~819页。

[0006] 专利号为7105033的美国专利中描述了另一种产氢反应器,该反应器用于便携式燃料电池系统。在该反应器中,将经碱稳定的硼氢化钠溶液注入充有催化剂的固定床反应器中,以利用 $\text{NaBH}_4 + (2+n)\text{H}_2\text{O} = \text{NaBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$ 这一反应高速产氢。虽然这一方法具有产氢反应的起始和结束相对可控等优势,但是也存在许多缺点,尤其产氢密度低、氢气流速不恒定、催化剂寿命短、副产物(硼酸钠)溶解度较低等缺点。此外,该方法中使用的催化剂为典型的贵金属(铂、钯等),从而增加了系统运行的成本压力。如果在该系统中将强劲的自负载氧化钴基催化剂用作一种替代的催化剂以加速硼氢化钠的水解反应,可大幅降低系统运行成本(见US20150017084A1)。

[0007] 虽然如此,仍然需要开发一种能够与耗氢设备以高成本效益的方式相结合并将氢作为燃料提供给该耗氢装置的可行产氢器。

发明内容

- [0008] 根据第一方面,提供一种产氢器,包括:
- [0009] 用于盛放可溶性化学燃料的溶液的容器,该可溶性化学燃料通过与催化剂反应而生成氢气,该容器具有允许所产氢气离开该容器的气体出口;
- [0010] 控制气缸,所述控制气缸的第一端附接至所述容器的顶部该控制气缸包括:
- [0011] 用于在所述控制气缸内轴向活动的活塞,该活塞将所述控制气缸分为两个气室:形成于该活塞与所述控制气缸的第一端之间的第一气室;以及形成于该活塞与所述控制气缸的第二端之间的第二气室;
- [0012] 附接于所述活塞上且伸入所述容器内的活塞杆;
- [0013] 设于所述容器内且与所述活塞杆相连的催化剂支架,该催化剂支架用于固定一片固体状的所述催化剂,该催化剂通过与所述可溶性化学燃料反应而产生氢气;
- [0014] 将所述催化剂支架朝所述容器底部推动的弹性构件;以及
- [0015] 用于允许氢气进入所述第一气室的气体入口;
- [0016] 与所述容器的气体出口流体连通的气流管线,该气流管线具有:
- [0017] 与所述控制气缸的气体入口流体连通的第一端;
- [0018] 用于将所述容器内产生的氢气进料至耗氢设备内的第二端;以及
- [0019] 用于在所述气流管线的第一端和第二端之间可选择地建立流体连通或切断该流体连通的双向阀,
- [0020] 其中,在使用过程中,固定于所述催化剂支架上的所述一片固体状的催化剂的自由端浸入所述容器内的溶液中,所述容器内的产氢速度取决于所述催化剂在所述溶液中的浸没深度,该浸没深度取决于所述耗氢设备的氢气需求量。
- [0021] 所述产氢器可进一步包括设于所述容器气体出口与所述气流管线之间的干燥通道,该干燥通道内含有干燥剂。
- [0022] 所述干燥通道的第一端可与所述容器的气体出口相连。
- [0023] 所述第一气室内的氢气可在所述活塞上施加第一压力,该第一压力取决于所述第一气室内的氢气量;所述弹性构件可在所述活塞上施加第二压力,从而使该活塞向所述控制气缸的第一端偏移。
- [0024] 所述催化剂在所述溶液中的浸没深度可取决于所述第一压力和第二压力之差。
- [0025] 所述第一气室内的氢气量取决于所述耗氢设备的氢气需求量;所述浸没深度随所述氢气需求量的增大而增大。
- [0026] 所述第一气室内的氢气量可取决于所述耗氢设备的氢气需求量;所述浸没深度随所述氢气需求量的增大而增大。
- [0027] 所述气体出口可设有疏水过滤膜。
- [0028] 所述催化剂支架可与所述活塞杆一体成型。

附图说明

- [0029] 为了使本发明可被完全理解并易于付诸实施,以下将仅以非限制性的示例方式,并参考说明性附图,对本发明的例示实施方式进行了描述。

[0030] 图1为与耗氢设备相连的例示产氢器的示意图。

具体实施方式

[0031] 以下,参考图1,对产氢器100的例示实施方式进行描述。

[0032] 产氢器100包括封闭容器10,该容器可储存任何通过反应产氢的可溶性化学燃料的燃料溶液20(例如经碱稳定的 NaBH_4 溶液),溶液20在该容器中具有一定的液面高度30。溶液20可通过设于容器10顶部12的进料口40进料至所述容器中。进料口40(如其顶盖)还可用于释放所述容器中的气体,也就是说,其可作为放气阀,用于在必要时(例如,当所述容器中的压力高于预设点时)缓解容器10中的压力。优选地,容器10的底部设有溶液排出口15。

[0033] 产氢器100还包括设于容器10内的催化剂支架50。催化剂支架50用于在其上固定一片固体状催化剂60。举例而言,催化剂60可插入设于催化剂支架50上的空腔内;或者催化剂60可具有空腔,而催化剂支架50插于该空腔内。优选地,催化剂60包括氧化钴基复合物。或者,所述催化剂可以为能够加速化学燃料20的产氢水解反应的任何其他催化剂。催化剂60可以任何合适的固体形式提供,例如管状、棒状、片状、块状等。在产氢器100处于使用状态时,催化剂60的自由端浸入溶液20中,并抵达浸没深度63。

[0034] 当催化剂60与 NaBH_4 溶液20接触时,便产生氢气。随着催化剂60与液面高度30之下的溶液20接触的部分越多,产氢速度与催化剂60的浸没深度63成正比。容器10具有气体出口13,用于导出液面高度30上方的已生成氢气。气体出口13处设有疏水过滤膜14。优选地,该膜14还用于净化燃料溶液20所产生的气体,减少水的损耗,并阻挡副产物及其他无机分子通过。

[0035] 优选地,气体出口13通向充有干燥剂73如变色硅胶的干燥通道70,以使所生成的氢气在进料至耗氢设备200内之前获得干燥。干燥通道70的第一端可在气体出口13周围附接于容器10之上。气体出口13与气流管线80流体连接(经通道70)。该流体连接可由氢气管道74实现,该管道优选从通道70的第二端延伸至气流管线80。气流管线80包括向耗氢设备200(如燃料电池、柴油发动机)供应所产氢气的第一端81,以及经产氢器100的控制气缸90的气体入口91与该控制气缸90流体连通的第二端82。气流管线80具有双向阀83,当该阀打开时,可在气流管线80的第一端81和第二端82之间建立流体连接。通过这种方式,当打开双向阀83时,经疏水过滤膜14过滤(通过流过气体出口13)并经干燥剂73干燥(通过流过通道70)的所产氢气便经氢气管道74和气流管线80,流入设备200及控制气缸90的气体入口91。

[0036] 控制气缸90的第一端90-1附接至容器10的顶部12。控制气缸90还包括用于在控制气缸90内轴向移动的活塞92。活塞92可采取筒式圆盘的形式,该筒式圆盘在气缸90内形成活动配合,以减少进入活塞92和控制气缸90之间的氢气体量。活塞92将控制气缸90分为两个气室:形成于活塞92与控制气缸90的第一端90-1之间的第一气室95;以及形成于活塞92与控制气缸90的第二端90-2之间的第二气室96。

[0037] 活塞92上附接有活塞杆93,该活塞杆伸入容器10并与容器10内的催化剂支架50相连。在一种实施方式中,活塞杆93与催化剂支架50一体成型为单一的整体结构。气缸90的气体入口91用于允许气体流入第一气室95。第一气室95内的气体向活塞92施加第一压力 P_1 。

[0038] 此外,还设有将催化剂支架50朝容器10底部16推动的弹性构件94。举例而言,弹性构件94可包括设于第二气室96内的压缩弹簧94,该弹簧向活塞92施加第二压力 P_2 ,从而使

活塞92具有朝控制气缸90第一端90-1方向,即容器10方向移动的趋势。当活塞92朝容器10的方向移动时,与附接至活塞92上的活塞杆93相连的催化剂支架50相应地朝容器10的底部16移动。如此,当活塞92朝容器10移动时,固定于催化剂支架50上的催化剂60在溶液20中的浸没深度63逐渐增大。

[0039] 优选地,控制气缸90的第二端90-2附近设有排气孔97,用于调节第二气室96内的空气量。如下所述,内部弹簧或压缩弹簧94所施加的压力 P_2 与反应器或容器10内的气体压力 P_1 之间的平衡状况可根据需要进行调节,以实现产氢速度的控制。

[0040] 当 $P_1 > P_2$ 时,即气体压力 P_1 更大时,该压力将活塞92上推,使得活塞杆93连同催化剂支架50和催化剂60一起向上移动,从而将催化剂60拔离燃料溶液20。在此情况下,催化剂60与溶液20接触的部分随浸没深度63的减小而减小,从而降低产氢速度。

[0041] 当 $P_1 = P_2$ 时,活塞92保持静止,催化剂60管/棒不动,从而使得产氢速度恒定。

[0042] 当 $P_1 < P_2$ 时,即压缩弹簧94施加的压力 P_2 更大时,该压力将活塞92下压,使得活塞杆93连同催化剂支架50和催化剂60一起向下移动,从而将催化剂60更大程度地浸入至燃料溶液20中。在此情况下,催化剂60与溶液20接触的部分随浸没深度63的增大而增大,从而提高产氢速度及产氢量。

[0043] 由此可见,弹性构件94根据内盛所述化学物质(如经碱稳定的 NaBH_4)的容器10内的压力 P_1 与控制气缸90内的压力 P_2 之间的压力差,调节自负载催化剂60(如氧化钴基)管/棒在该化学物质内的浸没深度,从而自动控制产氢器100的产氢速度。

[0044] 容器10内的压力 P_1 受设备200在双向阀83打开时的耗氢速度的影响。当耗氢量增大时,压力 P_1 下降。当 P_1 降至 P_2 之下时,如上所述,浸没深度63增大,从而产生更多的氢气,以满足设备200的耗氢需求。与此相反,当耗氢量减小时,压力 P_1 随耗氢速度的下降而增大。当 P_1 升至 P_2 之上时,如上所述,浸没深度63减小,从而导致产氢量减小。

[0045] 因此,可以看出,容器10的产氢速度取决于催化剂60在溶液20内的浸没深度63,而浸没深度63取决于耗氢设备200的氢气需求量。如此,通过简单且紧凑的控制气缸90,实现依耗氢设备200的氢气需求而调节产氢器100的氢气产量,从而在减小产氢器100尺寸和重量的同时,提高总能量密度。这使得产氢器100不但适用于便携式应用,而且还可定制用于需要氢气的任何其他应用。

[0046] 虽然上文描述了本发明的各例示实施方式,但是本领域技术人员可理解的是,在不脱离本发明的前提下,还可对设计、构造和/或操作细节做出许多改变,并进行各种组合。举例而言,可以不设所述干燥通道,从而使所述氢气管道与所述容器的气体出口直接连接,或者也可将该干燥通道设置于所述双向阀与用于向所述耗氢设备供气的所述气流管线第二端之间。虽然以上描述了允许所述溶液进料至所述容器中的进料口,但是也可将该容器的整个顶部设置为可拆卸的顶盖,从而既可通过打开该容器而将溶液灌入该容器中,也可在必要时允许对所述一片固体催化剂进行更换。虽然以上将所述弹性构件描述为设于所述控制气缸第二气室内的压缩弹簧,但是该弹性构件也可包括设于该控制气缸第一气室内的拉簧,或者设于所述容器内容器顶部与所述催化剂支架之间的压缩弹簧。

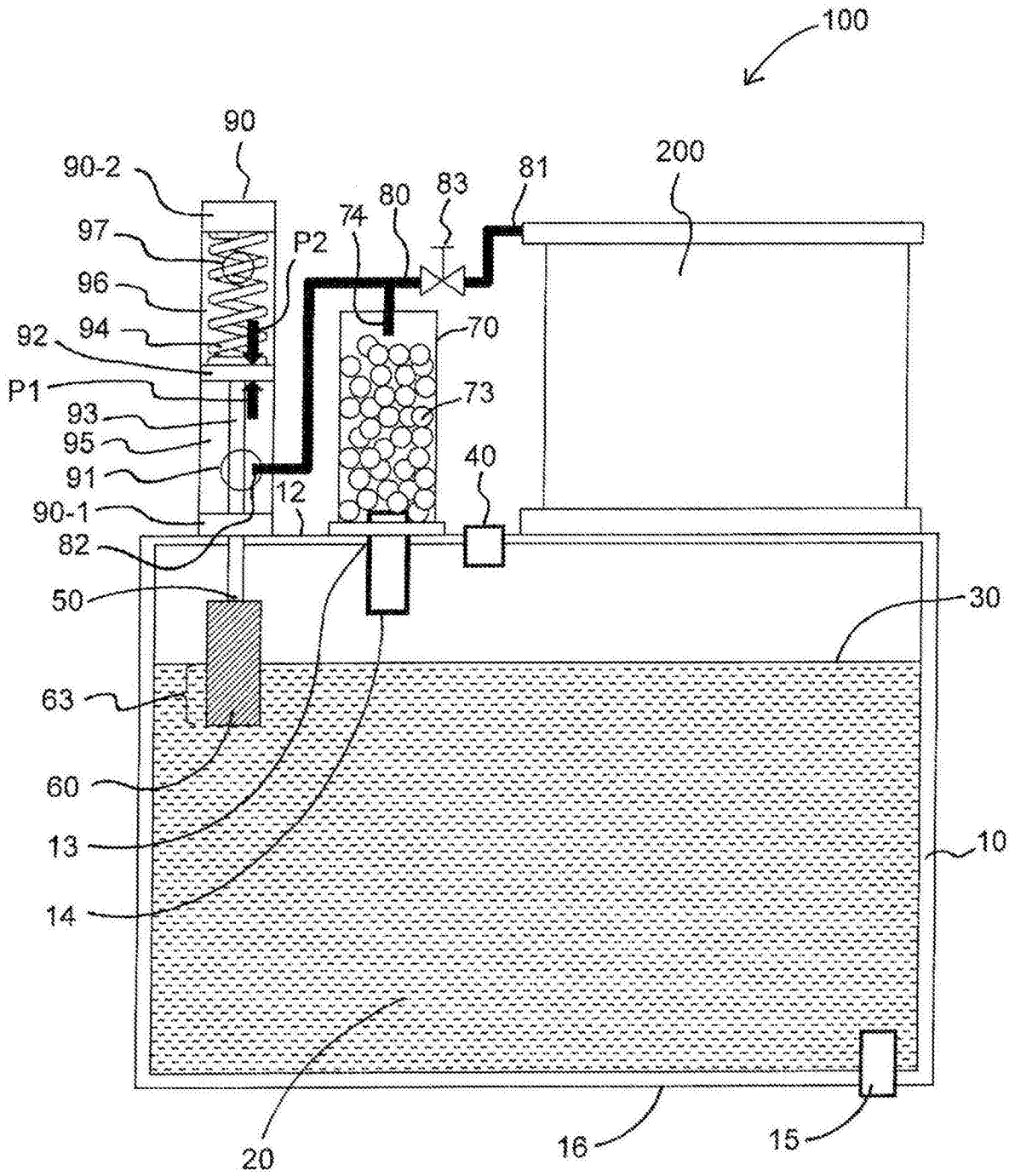


图1