



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107004877 B

(45)授权公告日 2020.01.07

(21)申请号 201580056964.0

(22)申请日 2015.10.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107004877 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据

1460100 2014.10.21 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.04.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2015/052819 2015.10.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/062965 FR 2016.04.28

(73)专利权人 赛峰动力单元

地址 法国图卢兹

(72)发明人 让-菲利普·戈顿

阿诺德·福内特 皮埃尔·伊瓦特

菲利普·戈蒂埃 劳伦特·索里

法比安·布杰马

(74)专利代理机构 中国商标专利事务所有限公

司 11234

代理人 宋义兴 曾海艳

(51)Int.Cl.

H01M 8/0606(2016.01)

H01M 8/04223(2016.01)

H01M 8/04007(2016.01)

审查员 赵晔

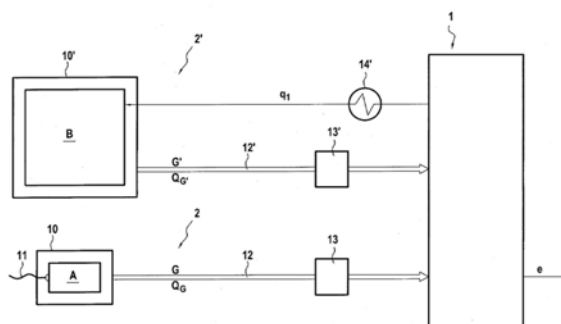
权利要求书3页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

利用燃料电池发电的方法和相关装置

(57)摘要

本发明涉及一种利用燃料电池(1)发电的方法,其依次包括:启动电池(1)的阶段;以及电池(1)以稳定状态运行的阶段,在该阶段,供应有含氢气体(G')电池(1)产生电(e)和热。根据该方法,为启动电池(1),向其提供含有至少70体积%的氢的含氢气体(G),该含氢气体通过产生含氢气体的至少一种固体烟火装料(A)的自维持燃烧产生;当其以稳态运行时,向电池(1)提供含有至少85体积%的氢的含氢气体(G'),该含氢气体通过产生含氢气体的至少一种固体装料(B)的热分解产生;运行中的电池(1)产生的热量的一部分(q1)被传递至至少一种固体装料(B),从而启动并维持其热分解。本发明还涉及一种适于实施该方法的设备。



1. 一种利用燃料电池 (1) 发电的方法, 该方法依次包括:

所述燃料电池 (1) 的启动阶段, 以及

所述燃料电池 (1) 的稳态运行, 在所述稳态运行期间, 提供有第一含氢气体的所述燃料电池 (1) 产生电和热,

特征在于, 为了其启动, 向所述燃料电池 (1) 提供含有至少70体积%的氢的第二含氢气体, 所述第二含氢气体通过产生含氢气体的至少一种固体烟火装料 (A) 的自维持燃烧产生; 以及

在其稳态运行期间, 向所述燃料电池 (1) 供应第一含氢气体, 所述第一含氢气体含有至少85体积%的氢并由产生含氢气体的至少一种固体装料 (B) 的热分解产生; 在运行中由所述燃料电池 (1) 产生的热量的一部分 (q_1) 被转移至所述至少一种固体装料 (B) 以启动和维持其热分解。

2. 如权利要求1所述的方法, 特征在于所述启动阶段包括:

所述至少一种固体烟火装料 (A) 的自维持燃烧, 以产生含有至少70体积%的氢的第二含氢气体;

处理通过自维持燃烧产生的所述第二含氢气体, 使其适于供应所述燃料电池 (1); 以及

向所述燃料电池 (1) 供应产生并处理后的所述第二含氢气体; 以及

所述稳态运行包括:

利用所述燃料电池 (1) 产生的热量的一部分 (q_1) 热分解所述至少一种固体装料 (B), 以产生含有至少85体积%的氢的第一含氢气体;

处理通过热分解产生的所述第一含氢气体, 使其适于供应所述燃料电池 (1); 以及

向所述燃料电池 (1) 供应产生并处理后的所述第一含氢气体。

3. 如权利要求1或2所述的方法, 特征在于, 对通过自维持燃烧产生的所述第二含氢气体的处理由冷却, 减压, 化学过滤和颗粒过滤组成, 并且对通过热分解产生的所述第一含氢气体的处理包括至少一种化学过滤。

4. 如权利要求1或2所述的方法, 特征在于通过自维持燃烧产生含氢气体的所述至少一种固体烟火装料 (A) 是由至少一种烟火产品组成的烟火装料, 所述至少一种烟火产品含有占其重量的96%的至少一种无机氧化组分和至少一种含氢还原组分, 所述至少一种含氢还原组分选自无机氢化物, 硼氮烷和聚氨基硼烷。

5. 如权利要求4所述的方法, 特征在于选自无机氢化物的所述至少一种含氢还原组分选自硼氢化物。

6. 如权利要求4所述的方法, 特征在于选自无机氢化物的所述至少一种含氢还原组分选自碱金属和碱土金属硼氢化物。

7. 如权利要求4所述的方法, 特征在于选自无机氢化物的所述至少一种含氢还原组分选自硼氢化钠, 硼氢化锂和硼氢化镁。

8. 如权利要求4所述的方法, 特征在于所述至少一种含氢还原组分选自硼氮烷和聚氨基硼烷, 所述至少一种含氢还原组分由硼氮烷组成。

9. 如权利要求4所述的方法, 特征在于所述至少一种无机氧化组分选自高氯酸盐, 二硝酸酰胺, 硝酸盐和金属氧化物。

10. 如权利要求4所述的方法, 特征在于所述至少一种无机氧化组分选自高氯酸铵, 二

硝酰胺铵,硝酸锶和氧化铁。

11. 如权利要求4所述的方法,特征在于所述至少一种烟火产品包括:

40至80重量%的所述至少一种含氢还原组分,和

20至60重量%的所述至少一种无机氧化组分。

12. 如权利要求4所述的方法,特征在于所述至少一种烟火产品包括:

55至75重量%的所述至少一种含氢还原组分,和

25至45重量%的所述至少一种无机氧化组分。

13. 如权利要求1或2所述的方法,特征在于通过热分解产生含氢气体的所述至少一种固体装料(B)是由至少一种产品组成的装料,所述产品含有占其重量至少95%,选自无机氢化物,硼氮烷和聚氨基硼烷的至少一种含氢组分。

14. 如权利要求13所述的方法,特征在于通过热分解产生含氢气体的所述至少一种固体装料(B)是由至少一种产品组成的装料,所述产品含有占其重量99%,选自无机氢化物,硼氮烷和聚氨基硼烷的至少一种含氢组分。

15. 如权利要求13所述的方法,特征在于所述至少一种含氢组分由硼氮烷组成。

16. 如权利要求1或2所述的方法,特征在于通过自维持燃烧产生含氢气体的所述至少一种固体烟火装料(A)是由至少一种烟火产品组成的烟火装料,所述至少一种烟火产品含有占其重量40至80%的硼氮烷作为唯一的含氢还原组分,并且通过热分解产生含氢气体的所述至少一种固体装料(B)是由至少一种产品组成的装料,所述产品含有占其重量至少95%的硼氮烷。

17. 如权利要求16所述的方法,特征在于所述产品含有占其重量至少99%的硼氮烷。

18. 如权利要求1或2所述的方法,特征在于通过自维持燃烧产生含氢气体的所述至少一种固体烟火装料(A)和通过热分解产生含氢气体的所述至少一种固体装料(B)在被消耗之前的重量比为小于或等于0.5。

19. 如权利要求1或2所述的方法,特征在于通过自维持燃烧产生含氢气体的所述至少一种固体烟火装料(A)和通过热分解产生含氢气体的所述至少一种固体装料(B)在被消耗之前的重量比为小于或等于0.1。

20. 如权利要求1或2所述的方法,特征在于通过自维持燃烧产生含氢气体的所述至少一种固体烟火装料(A)和通过热分解产生含氢气体的所述至少一种固体装料(B)在被消耗之前的重量比为小于或等于0.05。

21. 一种用于发电的设备,其适于实施如权利要求1至11中任意一项所述的方法,所述设备包括:

燃料电池(1),

用于启动所述燃料电池(1)的装置(2),以及

用于所述燃料电池(1)的稳态运行的装置(2'),

特征在于用于启动所述燃料电池(1)的所述装置(2)包括:

至少一个燃烧室(10),所述燃烧室适于在其内部进行至少一种固体烟火装料(A)的自维持燃烧,所述至少一种固体烟火装料产生含有至少70体积%的氢的含氢气体,所述燃烧室装备有用于点燃所述至少一种固体烟火装料(A)的装置(11),以及

第一连通装置(12),所述第一连通装置连接所述至少一个燃烧室(10)和所述燃料电池

(1),所述第一连通装置装备有用于处理由所述至少一种固体烟火装料(A)的自维持燃烧产生的气体,以向所述燃料电池(1)输送产生并处理后的所述第二含氢气体的装置;以及用于所述燃料电池(1)的稳态运行的装置(2')包括:

至少一个热分解室(10'),所述热分解室适于在其内部热分解至少一种固体装料(B),所述固体装料产生含有至少85体积%的氢的含氢气体,

第二连通装置(12'),所述第二连通装置连接所述至少一个热分解室(10')和所述燃料电池(1),所述第二连通装置装备有用于处理由所述至少一种固体装料(B)的热分解产生的第一含氢气体,以向所述燃料电池(1)输送产生并处理后的所述第一含氢气体的装置,以及用于确保从所述燃料电池(1)到所述热分解室(10')的热传递的热交换装置(14')。

利用燃料电池发电的方法和相关装置

[0001] 本发明涉及燃料电池,特别是便携式或机载燃料电池的操作。更具体地说,本发明涉及一种利用燃料电池发电的方法,并涉及(特别适用于执行所述方法的)相关装置。

[0002] 本发明特别适用于向中低功率(1至100瓦特(W))的燃料电池,或甚至更高功率(几千瓦)的燃料电池供应氢,所述燃料电池特别用于航空和军事领域,如装备无人机,装备步兵,以及用于为紧急航空发电机和辅助航空发电机供电的燃料电池。在这种情况下,电力通常比便携式电气设备(例如手机)消耗的功率高大约十倍。

[0003] 燃料电池是电能的替代来源,提供满足新能源和环境要求的解决方案。燃料电池具有比锂电池高至少四倍的机载能量密度电位。它们不释放温室气体。

[0004] 因此,为燃料电池供应燃料(氢气)所需的氢的生产和储存是目前的技术问题,这些都是研究的主题。

[0005] 广泛采用的方法是在一定压力下将氢气永久储存在罐中。这种储存方法特别在专利申请US 2006/0096993中描述。然而,这种类型的储存不是非常受欢迎,一方面是由于压缩氢气的危险性,另一方面是相关的维护和控制操作。加压罐的重量也是移动应用的障碍。

[0006] 用于生产氢气的一种方法是基于使用固体烟火材料,所述固体烟火材料通过燃烧产生氢气(实际上,其通过燃烧产生具有高含量氢的含氢气体(至少70体积%(见下文))。它可以解决(液态或气态)流体永久储存的问题。这是特别有利的,因为所述固体烟火材料在储存条件下具有高稳定性和极大的使用简便性。

[0007] 这种产生氢的固体烟火材料特别在专利申请EP1249427,EP1405 823,EP1405824,EP1496035,EP 2014631和EP2265545中有描述。它们的形式为块,盘,丸,颗粒或粉粒。其组成包含无机氢化物,硼氮烷或氨基硼烷聚合物(聚氨基硼烷)型的含氢还原组分和无机氧化组分。它的燃烧以良好的产率(按重量计,11%至13%的理论产率)产生氢气。其燃烧温度(约800K至1200K)足够高,因此点火后反应是自维持的。燃烧室中的加压有利于这些材料的自维持燃烧。如上所述,这些材料实际上产生了氢含量高(含有至少70体积%的氢)的含氢气体。

[0008] 应该参考诸多要求来控制或者甚至是优化利用所述固体烟火材料为燃料电池供应氢。由于燃料电池通常需要在中等温度(通常为80℃和220℃之间的温度;“低温”燃料电池的温度低于350K(约100℃)下供应氢,为了节省所述燃料电池的膜,由固体烟火材料供应的含氢气体应该被冷却。此外,相对于环境(大气)压力(与燃料电池相容),应以低超压(理想地为几毫巴至5巴)为燃料电池供应氢,并且由于固体烟火材料在压力下供应含氢气体,因此在提供给燃料电池之前,所述气体应该被减压。最后,为燃料电池供氢的气体既具有低颗粒含量(因此推荐在烟火材料和燃料电池之间设置颗粒过滤器)和气态物质(CO, NH₃, Cl₂, H₂S)低含量是合适的,甚至是必要的,所述气态物质能够使燃料电池的催化剂中毒(因此推荐在烟火材料和燃料电池之间设置化学过滤器)。

[0009] 因此,这些固体烟火材料—它们在含氢气体的生产方面非常有效,并且有利的是它们在点火之后以自我维持的方式产生含氢气体—的使用需要用于减压的装置,用于过滤(颗粒和化学物质)的装置,以及可选地,用于在将产生的含氢气体输送至燃料电池之前冷

却这些气体的装置。最后,尽管高度稳定(不是非常敏感),但如果这些固体烟火材料经受意外的热和/或机械应力,则仍然会有自燃的危险。因此,其包装和使用需要采取预防措施。这些安全限制可能会导致禁止超出一定重量的烟火材料。通常,与这些固体烟火材料的使用相关的所有装置,减压装置,过滤装置,冷却装置以及与安全有关的装置对所讨论的设备的重量,体积和成本产生不利的影响。

[0010] 利用产生氢(实际上,产生具有高含量氢(至少85%体积(见下文)的含氢气体)的固体非烟火材料为燃料电池供应氢(含氢气体)也是已知的。这些固体非烟火材料通过热分解释放含氢气体。这些材料没有对烟火材料的限制,特别是安全限制(见上文),但理论上,至少在它们开始分解时必须为它们提供热量以使它们释放氢。

[0011] 因此,已知在生产氢的过程中使用硼氮烷(或“氨硼烷”)作为固体前体(所述固体前体通过热分解产生(高氢含量的)含氢气体)。

[0012] 所述硼氮烷(NH_3BH_3)以白色结晶粉末的形式存在,并且具有含有19.6重量%氢的独特潜力。因此,它被视为氢固态储存的特别有利的候选。所述硼氮烷在三个步骤中分解,并在这三个步骤中的每一个步骤中释放氢气。这三个步骤是放热的,但是首先在开始之前或者在开始时是硼氮烷的吸热熔融。由于该熔融(其可选地包括在第一分解步骤中)的吸热性质,必须向硼氮烷提供热量以使其开始分解。事实上,在硼氮烷的整个热分解过程中,以恰到好处的方式提供热量(以避免硼氮烷的任何温度降低,温度降低会导致分解停止)。

[0013] 开始(并维持)这些固体材料的分解所需的热量(参考上述硼氮烷:优选为产氢固体材料,但是本领域技术人员知道其他产氢固体材料,特别是聚氨基硼烷和氢化物)可以通过以下方式提供:回收运行中由燃料电池产生的热量(本领域技术人员知道,燃料电池在其运行期间不可避免地释放大热量),或者回收一些由燃料电池提供的电能(焦耳效应)。然而,这要假设燃料电池正在运行。

[0014] 因此,燃料电池产生的用于产氢材料热分解的热量的回收(和电能的回收)引起启动(开启)或开动燃料电池的问题。实际上:

[0015] 燃料电池应由外部氢源供应,以被开启,从而能够产生开始分解产氢材料所需的热量,接下来的过程是自维持的,

[0016] 或者,为了开始其分解,需要为产氢材料提供通过外部能源产生的热量,接下来的过程是自维持的。

[0017] 迄今为止,根据申请人的了解,仍然没有提出解决以下技术问题的令人满意的解决方案:启动方法—利用源自产氢材料热分解的氢提供燃料电池操作的方法。

[0018] 针对启动所述方法这一技术问题(燃料电池启动的技术问题),本发明提出了特别令人满意的新颖解决方案。更普遍地,本发明提出了利用燃料电池发电的方法和装置(适于实施所述方法)。所述方法是特别有利的,因为它的实施仅需要固体氢源,并且其适于在低温(低于 100°C ,例如约 80°C)和高温(100°C 到 220°C 之间)下运行的燃料电池,特别是在高温下运行的燃料电池(参见下文:燃料电池的启动(开启)阶段需要对燃烧产生的含氢气体进行较低强度冷却(相对于在低温下运行的燃料电池所需的冷却强度),运行中的燃料电池为通过热分解产生含氢气体提供更多的热量)。

[0019] 根据其第一主题,本发明涉及一种利用燃料电池发电的方法。通常,所述方法依次包括:

[0020] 所述燃料电池的启动阶段,以及

[0021] 所述燃料电池的稳态运行,在所述稳态运行期间,提供有含氢气体的所述燃料电池产生电和热。

[0022] 所述“相关”启动阶段和运行的特征是依次执行如下:

[0023] 为了其启动,向燃料电池提供含有至少70体积%的氢的含氢气体,所述含氢气体通过产生含氢气体的至少一种固体烟火装料(charge)的自维持燃烧产生;然后

[0024] 在该启动之后,在其稳态运行期间(在其产生电和热的过程中),向所述燃料电池供应含氢气体,所述含氢气体含有至少85体积%的氢,由产生含氢气体的至少一种固体装料的热分解产生;在运行中由所述燃料电池产生的热量的一部分被转移至所述至少一种固体装料以启动和维持其热分解。

[0025] 因此,在使用通过热分解产生含氢气体的固体非烟火材料的背景下,为了操作燃料电池(通过热分解产生的含氢气体供应所述燃料电池),本发明提供:

[0026] 1) 所述原始燃料电池的(初始)启动阶段,该阶段基于使用通过自维持燃烧产生含氢气体的固体烟火材料(而不是通过外部源向所述固体非烟火材料提供热量,它产生的含氢气体至少能够启动其热分解)。换句话说,在本发明的方法的背景下,燃料电池通过借助自维持燃烧产生含氢气体的至少一种固体烟火装料启动(然后其通过借助热分解产生含氢气体的至少一种固体(非烟火)装料运行);以及

[0027] 2) 使用运行过程中燃料电池产生的热量的一部分来依次启动和维持通过热分解产生含氢气体的至少一种固体(非烟火)装料的热分解。如上所述,开始热分解确实需要热量(参见所提到的吸热熔融)。此外还证明,在整个热分解过程中提供热量是有利,甚至是至必要的,从而以可靠且稳定的方式维持连续的热分解。

[0028] 已经理解,在燃料电池的稳态运行期间,从燃料电池回收的热量(显然与可回收的热量相关,即与所讨论的燃料电池的类型有关:燃料电池在高温下运行的越多,回收热量的可能性越大)对应于所讨论的至少一种固体非烟火装料的热分解(其起始和维持)所使用的热量。因此应当理解,燃料电池的运行温度与所述至少一种装料的热分解温度之间存在相关性,即相关燃料电池类型和装料类型是有关联的。因此,燃料电池的运行温度越高,长期驱动具有适当分解温度的装料的热分解的可能性越大;因此,在燃料电池高温运行的情况下,可以使用在高温下分解的装料。

[0029] 因此,本发明方法的第二步骤的执行不需要(用于提供至少一种非烟火装料的热分解所需能量的)外部手段。

[0030] 此外,特别有利的是通过再循环回收的热量(通过使用所述热量来引发和维持热分解)来冷却运行中的燃料电池。通过(对至少一种非烟火装料的)这种热传递而冷却运行中的燃料电池通常不能充分冷却。建议以常规方式冷却它。然而,可以理解实施较低幅度常规冷却(“减少”冷却)的优点。

[0031] 分别通过自维持燃烧和热分解依次产生含有至少70体积%的氢的含氢气体和含有至少85体积%的氢的含氢气体的烟火装料和非烟火装料本身是已知的(参见本文的介绍部分)。以下提出对其主题的说明。

[0032] 如上所述,本发明的方法仅用固体氢源操作。此外,1) 所述方法仅使用氢的固体烟火源(包括至少一种氧化剂,因此通过燃烧产生氢气)以启动所述方法。可以理解,所述氢的

固体烟火源的重量因此受到限制(有利地降低至启动燃料电池所需的最小值);和2)为了其稳态运行,所述方法使用不含氧化剂因此具有最小自点燃风险的固体氢源。在这方面,从安全的观点来看,本发明的方法特别有利。

[0033] 通常应参照其温度,压力,颗粒含量和/或对燃料电池催化剂有毒的气态物质的含量来处理(依次通过自维持燃烧和热分解)产生的含氢气体,从而适于供应所述燃料电池。所讨论的处理是适合所讨论的燃料电池类型的常规处理。

[0034] 因此,一般而言,本发明的方法包括:

[0035] 在其启动阶段:

[0036] 至少一种固体烟火装料的自维持燃烧,以产生含有至少70体积%的氢的含氢气体;

[0037] 处理通过自维持燃烧产生的所述含氢气体,使其适于供应燃料电池;以及

[0038] 向所述燃料电池供应所述处理后的产生的含氢气体;以及

[0039] 在燃料电池的稳态运行期间:

[0040] 利用所述燃料电池产生的热量的一部分热分解所述至少一种固体装料,以产生含有至少85体积%的氢的含氢气体;

[0041] 处理通过热分解产生的所述含氢气体,使其适于供应所述燃料电池;以及

[0042] 向所述燃料电池供应所述处理后的产生的含氢气体。

[0043] 如上所述,可以理解,对(先由烟火材料,接下来由非烟火材料)产生的含氢气体的处理是先验的,其仅能够是冷却,减压,颗粒过滤和化学过滤类型的。独立地,它们不被执行,或者在或多或少的严格条件下,取决于所产生的的气体的质量和燃料电池的运行条件而被执行。

[0044] 通常可以指出,对通过自维持燃烧产生的含氢气体的处理主要由冷却,减压,化学过滤和颗粒过滤组成,对通过热分解产生的含氢气体的处理包括至少一种化学过滤。可以更精确地指出采用哪一种。

[0045] 根据一个变型,所讨论的燃料电池在高温下,即按照惯例在100℃和220℃之间运行。其特别为PEMFC(“质子交换膜燃料电池”或“高分子电解质膜燃料电池”)类型的高温燃料电池,最佳运行温度为160℃。在其启动阶段期间,对通过自维持燃烧产生的用于供应燃料电池的含氢气体的处理基本上由冷却(必须的,为了将产生的燃烧气体的温度降低至适于高温燃料电池运行的温度,但其幅度可靠地比将生成的燃烧气体的温度降低至适于低温燃料电池的运行的温度所需的冷却的幅度更小(见下文)),减压(必须的,为了将产生的燃烧气体的压力降低到适于燃料电池的压力),化学过滤和颗粒过滤组成。具体地,燃烧产生的含氢气体是夹杂有毒气态物质和颗粒的增压气体。因此建议对其进行冷却,减压,以及化学和机械过滤。在高温运行燃料电池的背景下,其冷却需要比在低温燃料电池背景下需要的装置体积更小的装置。对于通过热分解产生的,用于在燃料电池稳态运行期间供应燃料电池的含氢气体的处理,这是较轻的处理。所述处理包括至少一种化学过滤(关于消除所使用的至少一种含氢还原组分,特别是硼氮烷的分解副产物)。它不一定包括减压(可以通过管理热分解的热输入来产生在大气压下的气体),它通常不包括冷却(气体不是以非常热的状态产生),并且不包括颗粒过滤(只要所产生的含氢气体不含或只含少量颗粒)。

[0046] 根据另一个变型,所讨论的燃料电池在低温(低于100℃)下运行。其特别为低温

PEMFC燃料电池,最佳运行温度为80℃。在其启动阶段期间,对通过自维持燃烧产生的用于供应燃料电池的含氢气体的处理也基本上由冷却(幅度高于在高温燃料电池背景下需要的幅度(见上文)),减压,化学过滤和颗粒过滤组成。事实上,如上所述,燃烧产生的含氢气体是夹杂有毒气态物质和颗粒的增压气体。对于通过热分解产生的,用于在燃料电池稳态运行期间供应燃料电池的含氢气体的处理,可以参考上一段。

[0047] 上面指定的两个变体不是限制性的。本发明不排除利用较高温度(>220℃)下运行的燃料电池实施本发明的方法。对产生的含氢气体的处理,特别是它的冷却,显然应适应于所讨论的燃料电池。顺便提及,通过热分解产生含氢气体的固体装料的性质也“适于”所讨论的所述燃料电池(实际上是其工作温度)。

[0048] 下面以非限制性的方式描述一种推荐的用于执行上述处理的“合乎逻辑”的顺序,该顺序是强制性的,或者非强制性的。通过自维持燃烧或热分解产生含氢气体后,推荐采用:1)颗粒过滤(对于燃烧产生的气体而言是必须的),2)冷却(幅度适于所讨论的燃料电池),3)减压(=膨胀;对于燃烧产生的气体而言是必须的,对于热分解产生的气体是必要的或不必要的),以及4)化学过滤(对于燃烧产生的气体和热分解产生的气体而言是必须的)。

[0049] 顺带在此指出,一般来说,实施这些处理所需的所有装置在重量,复杂性和成本方面对整体设备而言都是不利的。从这个角度看,本发明的方法的优点在于,对于其实施而言,只需要这样的“轻”装置,只要它主要是所讨论的热分解;自维持燃烧(在所讨论的装料中包括氧化剂)仅用于启动。因此,始终存在少量由燃烧产生的含氢气体,建议以机械方式过滤,以(高幅度)冷却,减压和化学过滤。在任何情况下,没有氧化剂情况下的稳态操作也是有利的:自燃的风险几乎为零。

[0050] 当然,应当理解,用于实施这些处理中的任何一种的相同手段依次使用,以处理烟火材料产生的含氢气体,然后是非烟火材料产生的含氢气体。

[0051] 现在提议给出适用于实施本发明方法的烟火装料(A)和非烟火装料(B)的详述。

[0052] 被指出的是,对于燃料电池的启动阶段,通过产生含氢气体的至少一种固体烟火装料的自维持燃烧产生含有至少70体积%的氢的含氢气体(适于供应氢燃料电池的含氢气体)。产生含氢气体的这些固体烟火装料在下文标记为装料A。

[0053] 所述装料A可以由现有技术的装料组成,所述装料由如下类型的至少一种产品(装料)形成:

[0054] -常规类型,即块型(这种整体块通常具有几十克至几百克的重量)。它们通常具有大于3cm的直径(当量直径)和厚度(长度)。它们可以特别地由基本上圆柱形的块组成,所述圆柱形的块的高度为50至100mm,且当量直径为50至100mm,

[0055] 盘型(所述盘通常具有“薄”厚度和“大”直径(当量直径),并且通常重量为几十克到几百克),

[0056] 丸型(所述丸通常具有十分之几克至几克的重量。它们通常具有几毫米(例如5mm)至30mm的当量直径,以及几毫米(例如5mm)至30mm的不变或可变厚度),

[0057] 颗粒型(所述颗粒通常具有大于500μm的中值粒径(按重量计),例如约700μm。它们通常具有几毫克的重量),和/或

[0058] 粉粒型(粉状粉末:这样的粉粒通常具有小于或等于500μm,例如约350μm的中值粒径(按重量计)。它们也通常具有几毫克的重量);

[0059] 具有如下类型的组成:无机氧化组分+含氢还原组分(参见本文的介绍)。在任何情况下,它们的燃烧释放含有至少70体积%的氢的含氢气体。

[0060] 特别适用于实施本发明方法(启动阶段)的是由至少一种烟火产品组成的烟火装料,该产品含有占其重量的至少96%的至少一种无机氧化组分和至少一种含氢还原组分,该至少一种含氢还原组分选自无机氢化物,硼氮烷和聚氨基硼烷。所述至少一种无机氧化组分(通常作为单一无机氧化组分存在,但不能排除至少两种组分作为混合物而存在)和所述至少一种特定含氢还原组分(通常作为上述单一含氢还原组分存在,但不能排除至少两种组分作为混合物而存在)因此占烟火产品重量的至少96%(或甚至至少98%,或甚至100%),根据本发明,所述烟火产品有利地用于产生氢。到100%的可能余量通常由添加剂和/或弹道或燃烧改良剂组成,所述添加剂的类型为加工添加剂,稳定添加剂,静电脱敏添加剂(如 SiO_2)。不排除杂质的存在。少量的有机粘合剂的存在也不能完全排除,因为在本发明方法实施的背景下,不一定需要非常高纯度的氢。提及含有至少70%的氢的含氢气体。

[0061] 关于所述至少一种含氢还原组分,可以非限制性的方式描述如下。

[0062] 1) 能够存在于所用烟火产品组成中的至少一种无机氢化物有利地是硼氢化物,非常有利地是碱金属或碱土金属硼氢化物。优选地,所述至少一种无机氢化物选自硼氢化钠,硼氢化锂或硼氢化镁。因此,本发明方法中使用的烟火产品优选在其组成中含有作为无机氢化物的 NaBH_4 , LiBH_4 或 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 。

[0063] 2) 但是,所述至少一种含氢还原化合物优选由硼氮烷或氨基硼烷聚合物(聚氨基硼烷)组成。特别优选地,硼氮烷是所用烟火产品组成中存在的唯一含氢还原化合物。

[0064] 关于所述至少一种无机氧化组分,可以非限制性的方式描述如下。

[0065] 其有利地选自燃料电池技术领域根据现有技术使用的那些组分,即选自:

[0066] 高氯酸盐(它非常有利地由高氯酸铵组成),

[0067] 二硝酰胺(它非常有利地由二硝酰胺铵组成),

[0068] 硝酸盐(它非常有利地由硝酸铯组成),和

[0069] 金属氧化物(其有利地由氧化铁(Fe_2O_3),氧化钒(V_2O_5),氧化铝(Al_2O_3),氧化钛(TiO_2),氧化锰(MnO_2),优选氧化铁(Fe_2O_3))。

[0070] 因此,本发明方法中使用的烟火产品(构成烟火装料)(更准确地说是用于本发明所述方法的启动阶段,即燃料电池的启动阶段)非常有利地含有 NH_4ClO_4 , $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 或 Fe_2O_3 (作为氧化化合物)。

[0071] 使用的烟火产品(烟火装料A的成分)的组成优选含有:

[0072] 40至80重量%的至少一种如上所述的含氢还原组分(通常为一种所述含氢还原组分),和

[0073] 20至60重量%的至少一种无机氧化剂(通常为一种所述无机氧化剂)。

[0074] 它们特别优选地含有:

[0075] 55至75重量%的如上所述的至少一种含氢还原组分(通常为一种所述含氢还原组分),和

[0076] 25至45重量%的至少一种无机氧化剂(通常为一种所述无机氧化剂)。

[0077] 通常,对于所述烟火产品来说,含有超过50重量%的含氢还原组分也是非常有利的,更有利的是,对于所述烟火制品来说,含有大于70重量%的含氢还原组分。可以理解,存

在的所述含氢还原组分构成氢的储备。

[0078] 在这里,为了所有实际目的而回顾,用于(通过自维持燃烧)产生氢的至少一种烟火装料A可以由至少一种烟火产品组成,所述烟火产品的形式为块,盘,丸,颗粒,和/或粉粒。所述至少一种烟火产品具有任何形状,例如球形,卵形或圆柱形。应当理解,通常使用由若干粉粒,若干颗粒,一个或多个丸,一个或多个盘,一个或多个块(通常是单个块)来启动燃料电池;大尺寸装料的使用对于这种(简单)启动不是先验地必需的。

[0079] 获得这些固体烟火产品的方法是已知的方法,特别在本文第2页所述的EP专利申请中进行了描述。

[0080] 并非所有构成烟火装料A的产品都具有相同的组成。但是,它们都是本发明含义内的“氢的前体”(=通过自维持燃烧产生含有至少70体积%的氢的含氢气体)。

[0081] 所述至少一种烟火装料在其点燃后燃烧。以下以非限制性的方式给出关于能够使用的常规点火装置的指示。

[0082] 已经指出,为了燃料电池的稳态运行,通过热分解产生含氢气体的至少一种固体(非烟火)装料,产生含有至少85体积%的氢的含氢气体(适合于向燃料电池供应氢的含氢气体)(所述热分解由运行中的燃料电池所产生的一部分热量启动和维持)。产生含氢气体的这些固体非烟火装料在下文标记为装料B。

[0083] 所述装料B可以由现有技术的装料组成,所述装料由如下类型的至少一种产品(装料)形成:

[0084] 一常规类型,即块型(这种整体块通常具有几十克至几百克的重量)。它们通常具有大于5cm的直径(当量直径)和厚度(长度)。它们可以特别地由基本上圆柱形的块组成,所述圆柱形的块的高度为50至120mm,且当量直径为50至120mm,

[0085] 盘型(所述盘通常具有薄厚度和大直径(当量直径),并且通常重量为几十克到几百克),

[0086] 丸型(所述丸通常具有十分之几克至几克的重量。它们通常具有几毫米(例如5mm)至30mm的当量直径,以及几毫米(例如5mm)至30mm的不变或可变厚度),

[0087] 颗粒型(所述颗粒通常具有大于500 μm 的中值粒径(按重量计),例如约700 μm 。它们通常具有几毫克的重量),和/或

[0088] 粉粒型(粉状粉末:这样的粉粒通常具有小于或等于500 μm ,例如约350 μm 的中值粒径(按重量计)。它们通常也具有几毫克的重量);

[0089] 其组成不含有氧化化合物,基本上含有至少一种选自无机氢化物,硼氮烷和聚氨基硼烷的含氢还原组分。在任何情况下,它们的热分解($\neq$ 燃烧)释放含有至少85体积%的氢的含氢气体。

[0090] 特别适于燃料电池稳态运行的是(非烟火)装料,所述装料由至少一种(非烟火)产品组成,所述产品含占其重量至少95%,有利地占其重量至少99%的至少一种含氢组分,所述含氢组分选自无机氢化物,硼氮烷和聚氨基硼烷的。所述至少一种含氢组分通常由上述组分之一组成:氢化物(有利地是硼氢化物),聚氨基硼烷或硼氮烷。其非常有利地由硼氮烷组成(在实施本发明方法的背景下,热分解从低温开始的所述硼氮烷特别适于向上述(高温和低温)PEMFC燃料电池供应含氢气体)。关于氢化物,由于燃料电池的运行温度是已知的,所以选择氢化物用于向所述燃料电池供应氢,所述氢化物具有合适的分解温度(即,能够通

过来自燃料电池的热量基本上被分解)。到100%的可能余量通常由至少一种添加剂(例如加工添加剂,稳定添加剂类型)和/或使装料热稳定的涂层组成。

[0091] 并非所有构成所述装料B的产品都具有相同的组成。但是,它们都是本发明含义内的“氢的前体”(=通过热分解产生含有至少85体积%的氢的含氢气体)。

[0092] 获得装料B的组分固体产品的方法是本领域技术人员已知的。它们的类型是获得装料A的组分固体产品的方法(见上文),所述装料B的所述组分固体产品的组成明显不含无机氧化组分。

[0093] 如上所述,硼氮烷有利地构成至少一种烟火产品的(唯一)含氢还原组分,所述至少一种烟火产品构成所述装料A,并且硼氮烷还有利地构成至少一种非烟火产品的(唯一)含氢还原组分,所述至少一种非烟火产品构成所述装料B。因此,根据一个特别优选的变体,如下所述,本发明的方法用装料A和B进行:通过自维持燃烧产生含氢气体的至少一种固体烟火装料(A)是由至少一种烟火产品组成的烟火装料,所述至少一种烟火产品含有占其重量40至80%(优选占其重量55至75%)的硼氮烷作为唯一的含氢还原组分,通过热分解产生含氢气体的至少一种固体装料(B)是由至少一种产品组成的装料,所述产品含有占其重量至少95%(优选占其重量99%)的硼氮烷(作为唯一的含氢组分)。在该优选变体的背景下,硼氮烷是使用的唯一氢前体。硼氮烷在至少一种氧化剂(装料A)的存在下最初燃烧,以启动燃料电池。然后,为了所述燃料电池的稳态运行,硼氮烷(装料B)被热分解。

[0094] 在实施本发明方法的背景下,烟火装料A的功能可以类似于燃料电池的“点火装置”的功能,更具体地说,烟火装料A的功能可以类似于“火柴”。

[0095] 已经提到“点火”装料A的有限重量。可以非限制性的方式限定,通过自维持燃烧产生含氢气体的至少一种固体烟火装料(A) (“点火装料”,用于启动燃料电池)与通过热分解产生含氢气体的至少一种固体装料(B) (“运行装料”)之间的重量比小于或等于0.5,有利地小于或等于0.1,非常有利地小于或等于0.05。该重量比明显与在用于实施本发明方法之前,即在分别通过自维持燃烧和热分解被依次消耗之前的所述装料(A)和(B)有关。

[0096] 关于从启动燃料电池到要热分解的至少一种非烟火装料B的热传递,本领域技术人员可以理解,可以根据各种模式,以各种常规方式实施(引起热交换的设备的部件的合适布置,和/或热交换器的存在,其类型为热管式热交换器,管式热交换器,板式热交换器,螺旋式热交换器型等)。

[0097] 根据第二主题,本发明涉及一种非常适于实施上述方法的发电设备(依次实现燃料电池的启动和稳态运行阶段)。

[0098] 所述设备包括燃料电池,用于启动所述燃料电池的装置和用于所述燃料电池的稳态运行的装置。

[0099] 用于启动所述燃料电池的装置包括:

[0100] 至少一个燃烧室,所述燃烧室适于在其内部进行至少一种固体烟火装料(装料A(见上文))的自维持燃烧,所述至少一种固体烟火装料产生含有至少70体积%的氢的含氢气体,所述燃烧室装备有用于点燃所述至少一种固体烟火装料的装置,以及

[0101] 连通装置,所述连通装置连接所述至少一个燃烧室和所述燃料电池,所述连通装置装备有用于处理由所述至少一种固体烟火装料的自维持燃烧产生的气体,以向所述燃料电池输送所述产生和处理后的所述含氢气体的装置。

[0102] 参考装备有点火装置的所述至少一个燃烧室(见上文),可以非限制性的方式描述如下。这种燃烧室本身是已知的。它通常由装备有点火装置的机械组件构成。点火装置通常由点火器(即,启动模块)组成;所述模块有利地通过机械应力触发点火(以避免任何多余的电能消耗)。因此,所述模块有利地包括通过可承受操作压力的密封通道与用户系统连接的压电继电器或保险丝撞击器。所述点火装置可选地包括点火继电器烟火装料(丸)。在(机械组件的)所述至少一个燃烧室的内部容积中,通常设置有利于保持或稳定烟火装料(其各种组成元素可以是随机的或结构化的)的装置(例如,篮式装置)(以便限制烟火装料的空间要求,限制所述装料的(如果所述装料不是响应于系统的振动并保持燃烧残余物的单块装料,则是其组成元素的)机械应力。至少一个燃烧室显然包括(至少)一个(在压力下)输送在其内部(在高压下)产生的气体的输送孔,通过将其连接至燃料电池的连通装置输送。所述连通装置基本上由可被描述为第一管线的至少一条管线组成。

[0103] 用于处理产生的气体的装置使得该气体适于供应燃料电池;一般而言,它们通常包括冷却装置,减压阀,颗粒过滤器和化学过滤器(例如,如下类型:用于分离氢气的吸附剂沸石过滤器或金属膜(特别是由钯或含有钯的金属合金制成))。

[0104] 用于燃料电池的稳态运行的装置包括:

[0105] 至少一个热分解室,所述热分解室适于在其内部热分解至少一种固体装料(装料B(见上文)),所述固体装料产生含有至少85体积%的氢的含氢气体,

[0106] 连通装置,所述连通装置连接所述至少一个热分解室和所述燃料电池,所述连通装置装备有用于处理由所述至少一个固体装料的热分解产生的含氢气体,以向所述燃料电池输送所述产生和处理后的含氢气体的装置,以及

[0107] 用于确保从所述燃料电池到所述热分解室的热传递的热交换装置。

[0108] 所述至少一个热分解室本身也是已知的。其自身不需要配备任何点火装置(由启动燃料电池产生的热量启动并维持热分解)。在所述至少一个热分解室的内部容积中,通常也设置有利于保持或稳定装料(其各种组成元素可以是随机的或结构化的(但是明确规定存在单块))的装置(例如,篮式装置)(从而以相同的方式限制装料的空间要求,限制所述装料的(如果所述装料不是响应于系统的振动并保持热分解残余物的单块装料,则是其组成元素的)机械应力。所述至少一个热分解室显然包括(至少)一个(可选地,在压力下)输送在其内部(可选地,在高压下)产生的气体的输送孔,通过将其连接至燃料电池的连通装置输送。所述装置基本上由可以被描述为第二管线的管线组成。

[0109] 用于处理产生的气体的装置使得该气体适于供应燃料电池;它们可能局限于化学过滤器(例如,如下类型:用于分离氢气的吸附剂沸石过滤器或金属膜(特别是由钯或含有钯的金属合金制成))。如果需要,它们包括减压装置(见上文)。

[0110] 从燃料电池到热分解室的热传递通过常规装置(热管式热交换器,管式热交换器,板式热交换器,螺旋式热交换器型等),和/或通过讨论设备部件的合适布置实施。通常参考热交换装置。

[0111] 如上所述,可以理解,相同的手段可以成功地用于处理烟火装料产生的含氢气体,然后是非烟火装料产生的含氢气体。

[0112] 本发明的设备有利地包括连接到燃料电池的单个燃烧室和连接到燃料电池的单个热分解室。一方面,用于传输启动含氢气体(通过至少一条第一管线)的燃烧室/燃料电

池,另一方面,1)用于(通过至少一条第二管线)传输运行含氢气体的热分解室/燃料电池连接和2)用于热传递的燃料电池/热分解室连接显然构成了本发明的关键方面。

[0113] 现在参考附图以非限制性的方式解释本发明的方法和装置方面。

[0114] 在图1中示意性地描述:

[0115] 在运行时产生电和热的燃料电池1,

[0116] 用于启动所述燃料电池1的装置2,以及

[0117] 用于所述燃料电池1的稳态运行的装置2'。

[0118] 用于启动所述燃料电池1的装置2包括:

[0119] 燃烧室10,所述燃烧室适于在其内部进行产生含氢气体的固体烟火装料A的自维持燃烧,所述燃烧室装备有用于点燃所述固体烟火装料A的装置11,以及

[0120] 连接所述燃烧室10和所述燃料电池1的连通装置,即管线12。所述管线12装备有用于处理由所述固体烟火装料A的自维持燃烧产生的含氢气体G的装置13。所述含氢气体G在压力下以热的状态产生(因此表示其传输的热量 Q_G),并且其传输固体颗粒和对于燃料电池1的催化剂有毒的气态物质。所述处理(冷却减压,过滤(以“消除”所述固体颗粒和所述有毒气体物质))后的气体G适于供应燃料电池1。

[0121] 因此,根据本发明的方法,燃料电池1利用上述装置2,由于烟火装料A的燃烧而启动,更精确地由于由所述燃烧产生的含氢气体G而启动。

[0122] 用于燃料电池1的稳态运行的装置2'包括:

[0123] 热分解室10',所述热分解室10'适于在其内部进行产生含氢气体的固体装料B的热分解,

[0124] 连接所述热分解室10'和所述燃料电池1的连通装置,即管线12'。所述管线12'装备有用于处理由固体装料B的热分解产生的含氢气体G'的装置13'。所述含氢气体可选地在压力下以“热”的状态产生(因此表示其传输的热量 $Q_{G'}$,但是应该理解, $Q_{G'} \ll Q_G$),并且其传输对于燃料电池1的催化剂有毒的气态物质。所述处理(过滤(以“消除”所述有毒气体物质),任选地减压)后的气体G'适于供应燃料电池1,以及

[0125] 用于确保从所述燃料电池1到所述热分解室10'的热传递的热交换装置14'。传热量标记为 q_1 。

[0126] 因此,根据本发明的方法,燃料电池1利用上述装置2',由于(非烟火)装料B的热分解,更精确地由于由所述热分解产生的含氢气体G'而稳态运行。所述热分解以热量 q_1 进行(启动和维持)。

[0127] 仅以说明的方式,下面给出关于本发明方法的一种实施方法的说明。

[0128] 所讨论的燃料电池是在高温下运行的PEMFC燃料电池(最佳工作温度为160°C)。当以0.2g/s的流量供应氢时,它提供8kW的直流电能(同时8kW的热能)。以这样的流量供应,需要2分钟的启动(以使其温度从20°C(环境温度)增至160°C(其最佳工作温度))。

[0129] 为了使所述燃料电池运行30分钟,根据本发明,依次使用下面的装料A和B。

[0130] 用于启动阶段的装料A

[0131] 料块,该料块的组成为70%硼氮烷和30%硝酸锶(重量%),按照11%(重量)的氢产率进行自维持燃烧,

[0132] 形状为圆柱形,直径为60mm,高度为85mm,

- [0133] 密度为 $0.985\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0134] 230g的这种料块适于提供25g的氢,足以启动燃料电池。
- [0135] 用于稳态运行的装料B
- [0136] 五个叠加的料块,由(100%)硼氮烷组成,在 160°C 下分解,氢产率为13%(重量)(在该温度下,硼氮烷释放其前两摩尔的氢),
- [0137] 形状为圆柱形,每个料块的直径为90mm,高度为110mm,
- [0138] 密度为 $0.750\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- [0139] 总重为2.624kg的装料(由五个叠加的料块组成)适于提供341g的氢,足以供燃料电池运行28分钟。

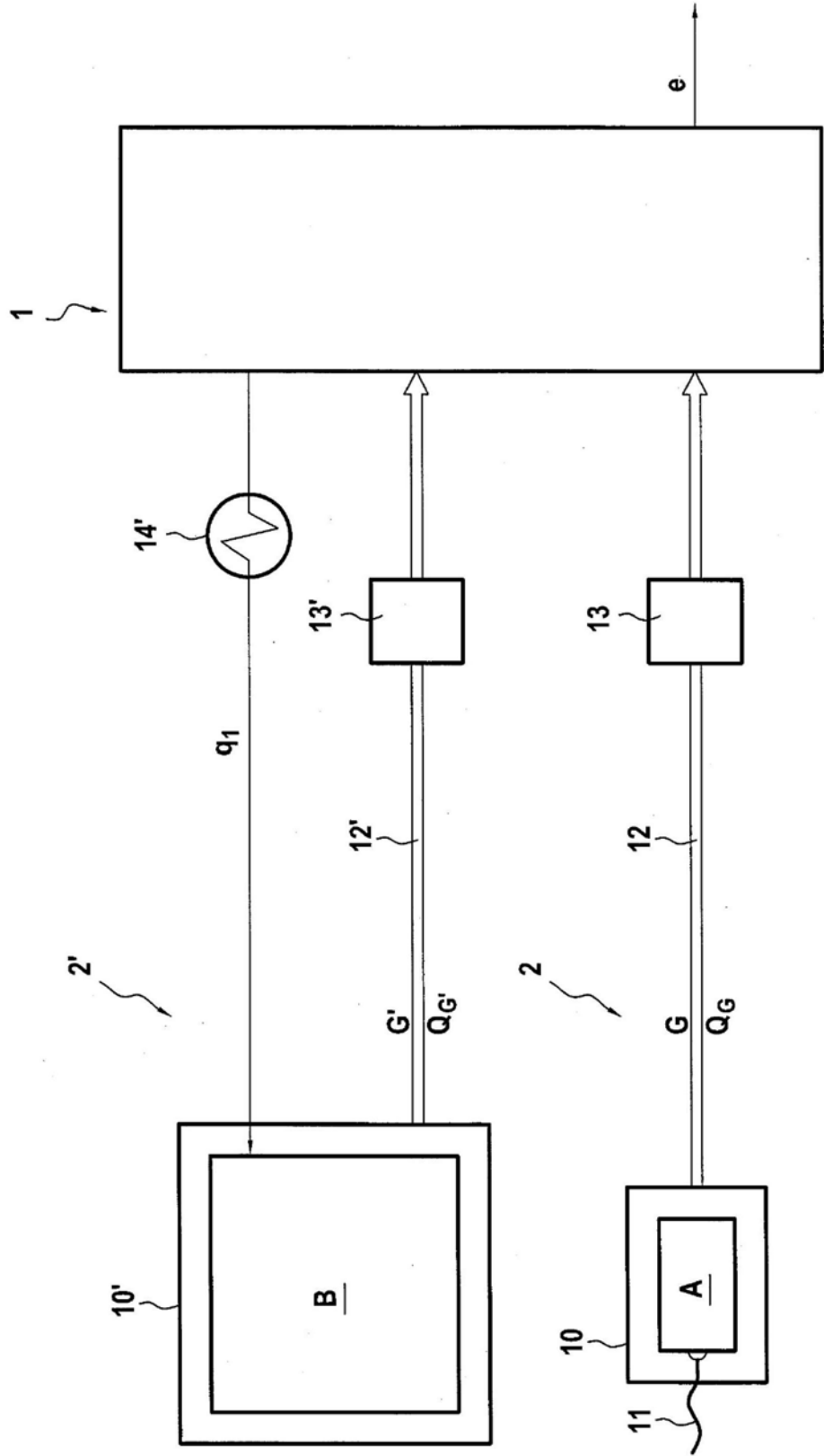


图1