

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804833.7

[51] Int. Cl.

C01B 3/50 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

C10K 3/00 (2006.01)

H01M 8/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1288072C

[22] 申请日 2003.2.25 [21] 申请号 03804833.7

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 27 [33] SE [31] 0200589 - 0

[86] 国际申请 PCT/SE2003/000314 2003.2.25

[87] 国际公布 WO2003/072493 英 2003.9.4

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.27

[73] 专利权人 沃尔沃技术公司

地址 瑞典哥德堡

[72] 发明人 马丁·彼得松 本特·安德松

审查员 张 莉

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郭国清 樊卫民

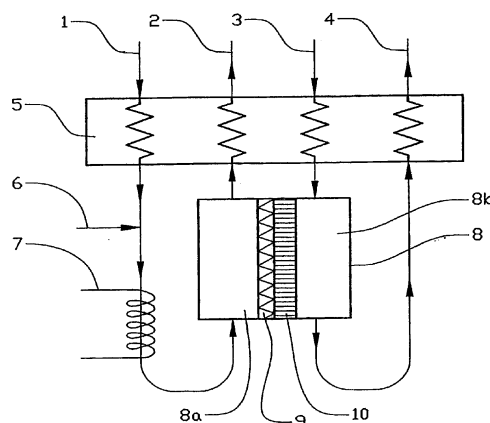
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

产生燃料电池氢燃料的氢气发生器

[57] 摘要

本发明涉及用于产生燃料电池氢燃料的系统，该系统包括实施原料燃料转化为氢的转化过程的设备。本发明的特征在于该系统包括至少一个对 CO 和/或 CO₂ 具有选择渗透性的膜 (10, 22)，且所述膜 (10, 22) 主要由陶瓷材料构成。



5 1. 一种用于产生燃料电池用氢燃料的氢气发生器，包括能实施转化过程的设备，该设备通过使用对 CO_2 具有选择渗透性的膜（10）将原料燃料转化成氢，其特征在于膜（10）主要由具有微孔结构的陶瓷材料构成。

10 2. 如权利要求 1 所述的氢气发生器，其特征在于膜（10）表现出沸石或沸石状结构。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的氢气发生器，其特征是膜（10）的主面朝向第一反应室(8a)，该第一反应室(8a)用作至少一部分转化过程的反应室。

15 4. 如权利要求 3 所述的氢气发生器，其特征是第一反应室(8a)作为转化过程的反应室，该转化过程包括将原料燃料转化为至少氢、CO 和 CO_2 。

20 5. 如权利要求 3 或 4 所述的氢气发生器，其特征是膜（10）的主面至少部分涂布有转化催化剂(9)层。

25 6. 如权利要求 4 或 5 所述的氢气发生器，其特征是氢气发生器主要用于给第一反应室(8a)供应原料燃料、水和空气，且空气的供应装置是另外布置的从而可改变第一反应室(8a)中空气的比例。

7. 如权利要求 3-6 任一项所述的氢气发生器，其特征是膜（10）的次面朝向第二反应室(8b)，在操作中冲洗气流通过所述的第二室。

30 8. 如权利要求 7 所述的氢气发生器，其特征是冲洗气体的水含量与第一反应室（8a）中的水含量相同。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的氢气发生器, 其特征是冲洗气流设置为沿与第一反应室(8a)气流的主方向相反的方向流过膜(10)。

5 10. 如权利要求 3-9 任一项所述的氢气发生器, 其特征是氢气发生器包括至少一个热交换器(5), 该热交换器用来在离开至少一个反应室(8a, 8b)的至少一种气流(2, 4)和进入至少一个反应室(8a, 8b)的至少一种气流(1, 3)之间进行热交换。

10 11. 如权利要求 3-10 任一项所述的氢气发生器, 其特征是氢气发生器包括对 CO 具有选择渗透性的第二个膜(22), 该第二个膜(22)用于从离开转化工艺设备的氢燃料(2)流中分离 CO。

15 12. 如权利要求 11 所述的氢气发生器, 其特征是第二个膜(22)由具有微孔结构的陶瓷材料构成。

 13. 如权利要求 11 或 12 所述的氢气发生器, 其特征是第二个膜(22)的主面朝向第一通道(21), 操作中氢燃料流(2)通过该第一通道, 且第二个膜(22)的次面(25)至少部分涂布有氧化催化剂(23)层。

20 14. 如权利要求 13 所述的氢气发生器, 其特征是第二个膜(22)的次面(25)朝向第二通道(24), 含氧的冲洗气流与第一通道(21)气流的主方向相反的方向流过该第二通道(24)。

25 15. 如权利要求 7 所述的氢气发生器, 其特征是操作过程中第二通道(24)的气流由进入第二反应室(8b)的气流(3)组成。

 16. 如权利要求 11-15 中任一项所述的氢气发生器, 其特征是第二个膜(22)对 CO₂ 具有选择渗透性。

30

17. 一种产生燃料电池氢燃料的氢气发生器，包括能实现将原料燃料转化成氢的转化过程的设备，和至少一个净化离开转化过程的氢燃料流的设备，其特征是净化设备包括对 CO 具有选择渗透性的膜，及该膜由具有微孔结构的陶瓷材料组成。

5

18. 如权利要求 17 的氢气发生器，其特征在于膜显示出沸石或沸石状结构。

10

19. 如权利要求 17 或 18 所述的氢气发生器，其特征是膜的主面朝向第一通道(21)，氢燃料流通过该第一通道，且膜的次面(25)至少部分涂布有氧化催化剂(23)层。

15

20. 如权利要求 17~19 任一项所述的氢气发生器，其特征是膜的次面(25)朝向第二通道(24)，含氧的冲洗气流通过该第二通道(24)。

21. 如权利要求 20 所述的氢气发生器，特征是冲洗气流与第一室(21)气流主向相反的方向流过。

20

22. 如权利要求 17-21 任一项所述的氢气发生器，其特征是膜对 CO₂ 具有选择渗透性。

产生燃料电池氢燃料的氢气发生器

5 技术领域:

本发明涉及一种产生燃料电池氢燃料的氢气发生器，该氢气发生器包括将原料燃料转化成氢气的过程。本发明特别适宜于移动应用场合，其中燃料电池构成一些类型交通工具上的驱动电源和/或附加电源(通常称为 APU-辅助供电装置)，如私家车、铁路货车、公共汽车、农
10 用机械、卡车、船只、飞机、直升机或太空交通工具等。

已有技术:

燃料电池因向环境中排放的有害物质较少而成为人们非常感兴趣的能源。但为了使技术相对于更传统的电源如内燃机更具竞争力，有
15 必要做进一步的改进，如提高其效率和降低成本。尤其在移动应用场合，特别需要燃料电池系统轻便且占用更少的空间。

目前人们最感兴趣的车辆用燃料电池是被称作 PEM(质子交换膜)的燃料电池，其用氢作燃料。在这类燃料电池中，氢与氧反应，与此
20 相关在形成水的同时能够释放出电能(电流)。

由于在氢的分布和储存中还存在问题，因此更有利的是特别是在移动应用中使用另外的燃料，即，原料燃料，在与燃料电池连接的系统中通过所谓的转化过程将其转化为氢。所述的原料燃料由碳氢
25 化合物组成，如甲醇、乙醇、汽油、柴油、喷气推进燃料、沼气或天然气。为了使这类燃料电池系统能令人满意地起作用，非常重要的是原料燃料的产生，即与任何可能的净化步骤一起使用的转化过程，应高效地进行。一般地，尽管已有的改进使得实际燃料电池的尺寸降低，但其外围系统，如产生燃料的系统，却没有得到迅速地发展。

30

将原料燃料转化成氢可通过几种不同的化学反应来实现，反应类型部分取决于原料燃料的类型。所述过程可通过略微不同的方法进行构造。一般地，这种转化导致碳氢化合物主要转化为氢(H₂)、一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO₂)。

5

在转化过程中，将碳氢化合物、空气和水(H₂O)与转化催化剂在反应室中混合，通过蒸汽转化，和/或在高温下的部分氧化，将碳氢化合物主要转化成氢和 CO。例如根据温度的不同，特定的碳氢化合物如甲醇于是主要转化成氢和 CO₂。在该燃料转化过程中，也会发生另一个重要的反应，即被称为 WGS 的反应(水煤气转化反应):

10



15

如反应 1 所示，WGS 反应是一种所谓的平衡反应，其意味着该反应也可向左进行。净反应向左进行还是向右进行取决于操作条件如温度和参加反应物质的浓度。例如，若向平衡反应混合物中加入水或 CO，净反应会向右进行。若从反应混合物中移走 CO₂ 或 H₂，反应也会向右进行。在这一点上，尽管主要希望使反应尽可能地向右进行以得到最大可能量的氢，但也必须考虑其他参数，如反应速率。在适合蒸汽转化和部分氧化的相对高温下，反应 1 的平衡向左移动，即反应向生成水和 CO 的方向进行。为了增加氢的生成和降低燃料电池中通常不希望的 CO 的量，常规系统通常包括二次转化步骤，其中在第一步反应中形成的工艺气体被冷却后，使 WGS 反应在较低温度下进行从而平衡向右移动。

20

25

在转化(包括第二个 WGS 步骤)之后，在常规转化过程中形成的气体混合物通常含有约 2% 的 CO。但由于 CO 可使燃料电池催化剂失活，该浓度必须被降到至少低于约 0.1%，出于这样的理由，通常需要另外的一般被称为 CO 净化的步骤来清除氢燃料中的 CO。

30

进行必要的从氢燃料流中分离 CO 的净化步骤的主要原因是 WGS 反应(反应 1)受其反应平衡的限制。在这种情况下，温度是一个重要的

参数，因为温度升高使反应速度增加的同时，也导致反应平衡向左移动，从而得到更少的氢。若为了提高氢的产量使反应在较低温度下进行，那么所需的转化设备就会过大而不适合移动应用场合。在这样的温度下，即，为了能在相对较小的移动系统中获得足够高反应速度所需的温度，氢的生成反应远未进行完全，因而 CO 的浓度并非小到可忽略不计。

通常，在净化步骤中通过对 CO 的选择氧化可降低 CO 的浓度。这种方法的缺点是不可能使选择性增加到超过约 5% 的氢被氧化的水平。换句话说，甚至在到达燃料电池前有约 5% 的燃料被消耗。另外，甚至为了确保不消耗更大量的氢，该方法需要复杂的温度控制。

作为选择氧化净化燃料的替代方法，如 EP 1065741 提出使用对氢具有选择渗透性的膜。该分离技术通常利用了这样一个事实，即，氢分子和氢原子比其他物质的分子和原子小。但这种氢选择性膜通常具有相对低的渗透性，从而导致膜压力的大幅降低，克服这样的压降需要消耗大量的能量。另外，需要大面积的膜，反过来会导致相对昂贵、笨重且占用空间的系统。

WO 99/06138 公开了用无孔的 CO₂ 选择性膜，该膜由聚合物和卤化胺盐组成，用于将 CO₂ 从气体混合物中分离出来，以达到净化氢和/或使反应 1 进一步向右进行的目的。除了一些特定情况下用甲醇作为原料燃料外，提出的系统一般被分成多个工艺步骤，其中在将原料燃料转化成 CO 和氢及其他的步骤后紧跟特定的用于 WGS 反应的步骤。该方法中提出所述膜应被包括在 WGS 步骤中或构成系统中另外的步骤。另外，所有提出的系统中均包括最后的系统化步骤，其中通过将残留的 CO 和 CO₂ 转化成甲烷和水净化氢气的同时也消耗了氢。

为了增加燃料电池商业化的可行性，非常希望改进燃料的产生系统，来提高它们的效率，以及更进一步的提高。

发明内容:

本发明的目的在于获得一种燃料电池用产生燃料的氢气发生器，和已有技术相比，本发明能够提供一种更有效地产生燃料、更小、更简单和更坚固的氢气发生器。通过本发明如下所述限定特征的氢气发生器实现该目的。也可通过本发明如下所述限定特征的氢气发生器实现该目的。在专利独立权利要求中描述了本发明有益的另外的进步和变化。本发明的基本思想是有效地利用陶瓷膜。

10 本发明提供了一种能为燃料电池产生氢燃料的氢气发生器，该氢气发生器包括能够实现将原料燃料转化成氢的转化过程的设备和对 CO_2 具有选择渗透性的膜。本发明的特征在于所述膜主要由陶瓷材料构成。陶瓷膜的主要优点是它们的耐温和耐化学性，这一点使它们甚至能应用在氢气发生器暴露的位置，却在长时间内起作用而不会出问题。陶瓷膜还能够对所期望的一种或多种气体组分表现出高度选择性。另外，陶瓷膜非常适合于用催化剂材料涂布，从而待分离的气体组分可在膜之间产生大的分压力差，这一点是通过在催化剂材料接近膜表面处形成或消耗气体组分实现的。分压差的提高能够进一步增加通过膜的传输效率。从体系中除去已生成的 CO_2 不仅在转化过程中有利于使 WGS 反应向增加氢生成的方向进行，而且在后来的阶段，在生成燃料的步骤中有利于增加氢的富集。因此，使用陶瓷膜比其他类型的膜能够使 WGS 反应在更高温度下向增加氢生成的方向进行。这一点能够将由高温引起的高反应速度和高反应效率结合起来，所述的高效率通过除去 CO_2 来驱动 WGS 反应的进行来实现。

25

在本发明的第一优选实施方式中，所述膜的主面朝向第一反应室，该第一反应室是至少部分转化过程的反应室。例如，这部分转化过程可包括 WGS 反应。第一反应室优选作为转化过程的反应室，所述的过程包括将原料燃料转化成氢和 CO/CO_2 及其他。这种转化是在能使 WGS 反应平衡强烈向左进行的高温下，主要通过蒸汽转化和/或部分氧化来

30

实现。通过将耐温膜的主面朝向如上所述的反应室，能够除去 CO_2 ，从而尽管温度非常高也能使 WGS 反应向提高氢产量的方向进行。这种构造使得原料燃料的转化和 WGS 反应能够在同一个反应室中进行，从而能够避免在后续的转化步骤中引入常规溶液，而在这些步骤中可使 WGS 反应在较低温度下进行。这种构造的另外优点是整个转化过程都可在比常规情况更高的温度下进行，导致反应速度的增加。从而这意味着能够降低转化步骤中的驻留时间，与此相关能够将氢气发生器做得更小更轻。

在本发明的第二优选实施方式中，所述膜的主面至少部分涂布有转化催化剂层。因而， CO_2 主要在膜的表面形成，从而通过膜能够更有效率地除去 CO_2 。通过氢气发生器其它有利的构造，以及对氢气发生器参数如质量流量、温度、压力和驻留时间等良好地控制，本发明能够提供一种非常有效的生成氢的氢气发生器，并且在燃料电池的氢燃料流中 CO 的浓度很低。从而这样能够实现高效地产生燃料，并且降低了将 CO 从燃料电池的氢燃料流中分离这一净化步骤的需求。当氢气发生器被优化控制时，本发明甚至可能完全去除净化步骤。这与已有技术相比明显地简化了氢气发生器。

本发明也提供了一种为燃料电池产生氢燃料的氢气发生器，该氢气发生器包括能够实现将原料燃料转化成氢和其它物质的转化过程的设备，且至少包括一个能够净化由转化过程产生的氢燃料流的设备。本发明的特征在于净化设备包括对 CO 具有选择渗透性的膜，并且还在于膜主要由陶瓷材料组成。这样和常规技术如被称为选择氧化和氢渗透性过滤的方法相比，能够更简单和更有效地将 CO 从氢燃料流中分离出来。例如，CO 渗透膜要比所谓的选择氧化具有更高的选择性，并且这种膜也不需要任何复杂的温度控制。而且 CO 渗透膜可以这样构造以使其具有相对高的渗透性，而且不会产生与氢渗透膜相关的背压问题。陶瓷膜主要的优点在于它们的耐温和耐化学性，这一点使它们甚至能应用在氢气发生器暴露的位置，却在长时间内起作用不会出现任何问

题。陶瓷膜还能够对所期望的一种或多种气体组分表现出高度选择性。另外，陶瓷膜非常适合于用催化剂材料涂布，从而能够使待分离的气体组分在膜之间产生大的分压差，这一点是通过在催化剂材料接近膜表面的地方形成或消耗气体组分实现的。分压差的提高能够进一步增加通过膜的传输效率。

在本发明的第一优选实施方式中，膜的主面朝向第一通道，氢燃料流通过该第一通道，膜的次面至少部分涂布有氧化催化剂层。从而大部分 CO 在传输通过膜后立即被消耗，导致 CO 越过膜产生大的分压差。

在本发明的第二优选实施方式中，膜的次面朝向第二通道，含有氧气的冲洗气流优选空气通过该第二个通道。这导致来自膜次面 CO 的高效氧化。冲洗气流优选与第一通道中气流主向基本上相反的方向流过。这种构造能够总的提高 CO 越过膜的浓差或分压差，从而更高效地输送 CO 越过膜。

在本发明的第三优选实施方式中，膜对 CO₂ 也具有选择渗透性。以这样的方式可使氢进一步富集，从而使燃料电池能够在氢分压降得太低之前利用较大部分的氢。以这样的方式，这种特点可使氢的利用更高效，反过来使原料燃料的利用也更高效。

附图简述：

通过参考如下的附图对本发明做更详细的描述：

图 1 是本发明的第一优选实施方式的示意图；
图 2 是本发明的第二优选实施方式的示意图。

具体实施方式的描述

术语“为燃料电池产生氢燃料的系统”大体上是指将原料燃料转化成氢和其他物质的转化过程，以及净化在转化过程中产生的氢的任何

可能的步骤。在系统中也可包括其他的过程/设备。术语“转化”包括将原料燃料转化成氢和 CO/CO₂ 及其他, 及所谓的 WGS 反应。术语“原料燃料”指烃基类物质, 如甲醇、乙醇、汽油、柴油、喷气推进燃料、沼气或天然气或其混合物。

5

“膜的主面”是指朝向气体混合物的面, 该气体混合物中有一种或多种气体组分待分离。“膜的次面”是指相反的面, 即, 允许通过膜的气体流出的一面。

10

术语“膜对某些气体组分具有选择渗透性”, 例如 CO 和 CO₂, 是指与气体混合物中感兴趣的其它气体组分相比, 膜显示出仅允许这种气体组分通过的倾向性更大。这并不阻止膜可使少部分的组成大部分气体混合物的其他气体组分通过, 或者阻止膜使大部分的组成少部分气体混合物的另外的气体通过。选择渗透性也可指对某些气体分组的, 如 CO 和 CO₂。

15

图 1 表示的是本发明的第一有利实施方式的示意图。通过热交换器 5 和加热器 7, 将含有水和原料燃料的混合物的第一流入气流 1 导入转化装置 8 中的第一反应室 8a。将空气流 6 供应给在热交换器 5 和加热器 7 之间的第一流入气流 1。对 CO₂ 具有选择渗透性的陶瓷膜 10 将转化装置 8 分成第一反应室 8a 和第二反应室 8b。在膜 10 朝向第一反应室 8a 的面上, 即主面上, 膜 10 涂布有转化催化剂层 9。在第一流出气流 2 中, 将反应产物主要是氢和水通过热交换器 5 从第一反应室 8a 中导出。为了利用该第一流出气流 2 的热量, 在热交换器 5 中与第一流入(冷)气流 1 进行热交换。第一流出气流 2 然后可以向前传输以进行进一步处理或直接导向燃料电池(图中没有显示)。

20

25

30

在第一反应室 8a 中, 特别是在转化催化剂 9 上发生了大量的化学反应, 其中最重要的反应是通过蒸汽转化和/或部分氧化将碳氢化合物转化成氢、CO 和 CO₂, 还发生了被称为 WGS(反应 1)的反应。由于膜

10 对 CO_2 具有选择渗透性, CO_2 可从第一反应室 8a 通过膜 10 被传输到第二反应室 8b。该传输的效果是第一反应室 8a 中 CO_2 的浓度降低或另外维持其为常数, 或至少阻止其增加到在没有膜 10 存在情况下的程度, 其反过来具有使 WGS 反应进一步向右进行, 即向着增加氢的生成并减少 CO 生成方向进行的效应。由于转化催化剂 9 用在膜 10 上, 因而 CO_2 主要在最靠近膜 10 的地方产生, 从而有利于 CO_2 的去除。通常用转化催化剂涂布第一反应室 8a 中的其他表面也是可行的。

转化催化剂 9 优选为既能催化 WGS 反应, 又能催化碳氢化合物的转化。转化催化剂优选含有 Ni 和/或贵金属, 如 Pt, Rh 和 Pd。

含有空气和水的混合物的第二流入气流 3 通过热交换器 5 被导入转化装置 8 的第二反应室 8b 中。该第二流入气流 3 用作冲洗气体, 将从第一反应室 8a 输送到第二反应室 8b 的 CO_2 夹带出转化装置 8, 并形成第二流出气流 4, 主要含有空气、水和 CO_2 , 该气流例如可通过热交换器 5 被向前输送通过排气管 (没有显示)。

为了回收最大可能量的热, 并且为使膜 10 上的热应力最小化, 使第二流入气流 3 与第二流出气流 4 进行热交换。另外, 这样设置流入转化装置 8 的两股气流 1、3 和离开转化装置 8 的两股气流 2、4 以使它们沿膜 10 逆流方式流动。这种逆流的构造导致沿其整个长度产生大的分压差以使 CO_2 越过膜 10, 并且由于在第一反应室 8a 中, CO_2 主要是在最靠近膜 10 的地方产生, 导致最大可能的分压差使 CO_2 越过膜 10, 其本身又导致 CO_2 最大可能地输送通过膜 10。WGS 反应因而被驱动远远地向右进行, 即向着基本完全生成氢且只有很少量 CO 生成的方向进行。

加热器 7 主要用来提供系统启动时的能量贡献。一旦反应开始, 特别是部分氧化反应能够为系统提供足够的热。

为了减少越过膜 10 水的传输，第二流入气流 3 中的水含量与第一反应室 8a 中气体混合物中的水含量相同。这样的传输方式导致其他组分被夹带。

5 为了达到可能最高的效率，热交换器被布置成逆流形式。

为生热的部分氧化反应而设计的空气流 6 可单独被提供到第一流入气流 1 中，这样提高了优化控制系统的可能性。

10 由于膜 10 由陶瓷材料制成，它耐高温，从而可将膜 10 安装在转化过程能够在高温下进行的反应室中，从而具有高的反应速度。由于膜 10 能使 CO_2 被选择性地除去，从而尽管温度很高，也能驱使 WGS 反应远远地向右进行。因此对 WGS 反应不再需要另外的处理步骤。通过另外有利的构造，如用催化剂涂布膜表面和使气流以逆流传输，可使 WGS 反应更进一步向右进行。若系统参数如质量流量、温度、压力和驻留时间能够被满意地控制，本发明的该具体实施方式就能够非常有效地产生氢，并且在流向燃料电池的氢燃料中 CO 的浓度非常低。从而降低了从流向燃料电池的氢燃料流中分离 CO 的净化步骤的需求。若系统能够被优化控制，本发明甚至能够完全除去净化步骤。在转化装置 8 中的高反应速率还能够使在转化装置 8 中的驻留时间缩短，从而使装置能做得小而轻。

膜 10 优选对 CO_2 具有非常高的渗透性，和对其他气体组分如氢和 CO 具有非常低的渗透性。

25 在本发明第二实施方式中，利用对 CO 具有选择渗透性的陶瓷膜来净化氢燃料流。图 2 是本发明第二实施方式的示意图。从其中要分离 CO 的气体混合物(氢燃料)流通过第一通道 21。该气体混合物与对 CO 具有选择渗透性的第二陶瓷膜 22 接触，从而使 CO 输送通过膜 22。氧化催化剂层 23 施加在第二膜 22 的次面 25 上，含氧冲洗气流如空气

在第二膜 22 的次面 25 处流过第二通道 24。当 CO 流到第二膜 22 的次面 25 时，由于氧化催化剂 23 和冲洗气流中氧的存在，在第二通道 24 中 CO 被氧化成 CO₂。该氧化反应在第二膜 22 的次面 25 处产生了非常低浓度(低分压)的 CO，即氧化反应引起了大的浓度梯度以使 CO 越过膜 22。所述的浓度梯度能够增加 CO 通过第二膜 22 的传输，所述的传输在越过膜 22 不需要高压降的情况下很明显。

为了进一步增加 CO 越过膜 22 的浓度梯度，通道 21、24 中的气流以相反方向通过，从而得到逆流构造。即使并不是所有的 CO 在催化剂上立即被氧化，这也能在膜 22 的整个长度之间获得有用的浓度梯度使 CO 越过膜 22。

氧化催化剂优选含有贵金属，如 Pt。

在氧化反应中生成的热优选被回收以供应给转化过程。

本反应的第二实施方式简单、坚固、可靠而且轻便，且不需要大的空间。该实施方式非常适合于多种类型的燃料产生系统，例如，能够替代常规系统中的选择氧化或氢气渗透膜的过程/设备。通常，所述的第二膜 22 可以是系统中仅有的膜。

本发明的第二个实施方式也非常适合与第一实施方式联合使用，例如，为了进一步纯化流向燃料电池的燃料流或为了确保燃料的质量。在这种情况下，例如第一通道 21 中的气体混合物由如图 1 所示的第二流出气流 2 组成。流过第二通道 24 的冲洗气体由另外的气流组成，也可选择性地是，所述的冲洗气体由如图 1 所示的第二流入气流 3 组成。在这种情况下，分离 CO 的净化步骤优选适合在如图 1 所示的热交换器 5 中进行。以这样的方式，由于系统可被做得非常紧凑，因此同时 CO 氧化生成的热被回收。但第二流入气流 3 中的 CO₂ 的浓度于是会有所增加，这一点反过来会影响通过第一膜 10 的 CO₂ 的传输，只要保持第

二流出气流 2 中 CO 浓度很低，这种影响就非常小。

5 第二膜 22 优选对 CO₂ 也具有选择渗透性。尽管该气体对燃料电池无害，但却稀释氢气且占用空间。通过分离出 CO₂，燃料流可进一步富集氢，从而使燃料电池在分压变得过低前能够使用更大比例的氢。

膜 22 优选对 CO 和 CO₂ 具有非常高的选择渗透性和对氢具有非常低的渗透性。

10 膜 10、22 均由陶瓷材料制备，且有利的是具有微孔结构，其中孔径大体上低于 20Å。膜优选由沸石或类沸石材料制备，这种膜通常具有令人满意的耐热、耐化学和耐磨性，且这种膜非常适于用催化剂材料涂布。适当的沸石或类沸石材料的例子是 ZSM-5 和硅酸盐-1。沸石有多种不同的类型，且通常由多孔的由氧化硅(SiO_x)组成的结晶材料所组成，在这些氧化硅中的 Si 可被 Al 取代。在类沸石材料中，Si 或 Al 可用，例如，P 或 B 所取代。例如，用 Al 取代 Si 可产生电荷空缺，这就需要一些类型的反离子，而这些离子是可变化的。孔尺寸约为 3-10Å，该尺寸基本与气体分子的大小相当。从而吸附到孔中的气体分子可阻碍其他气体分子通过该孔。

20

提高 CO 和/或 CO₂ 相对于氢的传输的机理在于增加 CO/CO₂ 的浓度和阻挡膜中氢的移动性。通过选择对 CO/CO₂ 具有高亲合力的膜和/或修饰膜以使 CO/CO₂ 能够吸附到膜孔壁上来获得高浓度的 CO/CO₂。这种修饰可通过交换结合离子或吸附对 CO/CO₂ 具有高亲合力的分子来实现。由于 CO 是极性的而 CO₂ 能够被极化，这些分子能够与通过交换被结合的离子静电结合。电负性的氧原子也能与被吸附的离子或分子形成氢键。氢是很小的非极性分子，其对那些被吸附的离子或分子具有很低的亲合力。

25

30 若膜具有非常小的孔(<约 10-20Å)且稳定，即经吸附时不会发生膨

胀，那么氢的传输会被阻塞。由于 CO 和 CO₂ 对膜和通过交换引入的离子或分子具有高的亲合力，所以它们能够毫无障碍地通过。

5 为了能够形成对 CO₂ 具有选择性的膜，在修饰沸石时，碱金属和碱土金属如 Na、Ba 和 Ca 是适当的。为了能够形成对 CO 具有选择性的膜，在修饰沸石时，用过渡金属如 Pt、Cu、Fe、Cr 和 Co 是合适的。

在图 1 和图 2 中，优选布置载体来支撑膜 10 和膜 22。适当的载体的例子有多孔 α -Al₂O₃，其孔尺寸应足够大而不影响分离过程。

10

陶瓷微孔膜具有极大的可能性获得令人满意的选择性，并且可在大的温度范围内使用。另外，微孔膜具有极大的可能性能得到高的膜通量。在保持相同分离性能的前提下，高通量导致装置做得轻更紧凑，高通量还意味着例如在 CO₂ 通过膜传输时损失量不大（不剧烈）。高通量也导致膜对缺陷的敏感性更低，如一些小的裂缝或漏洞。这是因为不管通过膜的通量是高或低，而通过裂缝滑过膜的流体能够粗略地保持恒定。若通过膜的通量很高，通过膜的总流量就大，而滑过膜的流体部分的相对贡献就很小。

15

20 本发明并不限于上述实施的实施例，在下述权利要求的范围内可预期有大量的变化。

例如，由于从氢燃料流中除去 CO₂ 会增加到达燃料电池气流中氢的比例，故 CO₂ 选择性透过膜可被布置在系统的其他位置。因此也可使用多个这样的膜。

25

另一个例子就是也可将催化剂材料位于除膜上以外的其他位置。

30 本发明的第一实施方式(图 1)可被布置成另外的方式。例如，空气流 6 可被直接导入第一反应室 8a，且加热器 7 也可以不同方式进行布

置，如放置在转化装置 8 的内部。另外，通常可在系统中其他不同的位置使用几个加热器，这些加热器可以是不同类型，如电加热型或化学加热型(例如通过燃烧原料燃料)。还可进一步使用多个膜和多个转化装置。这些装置可串联或并联布置。

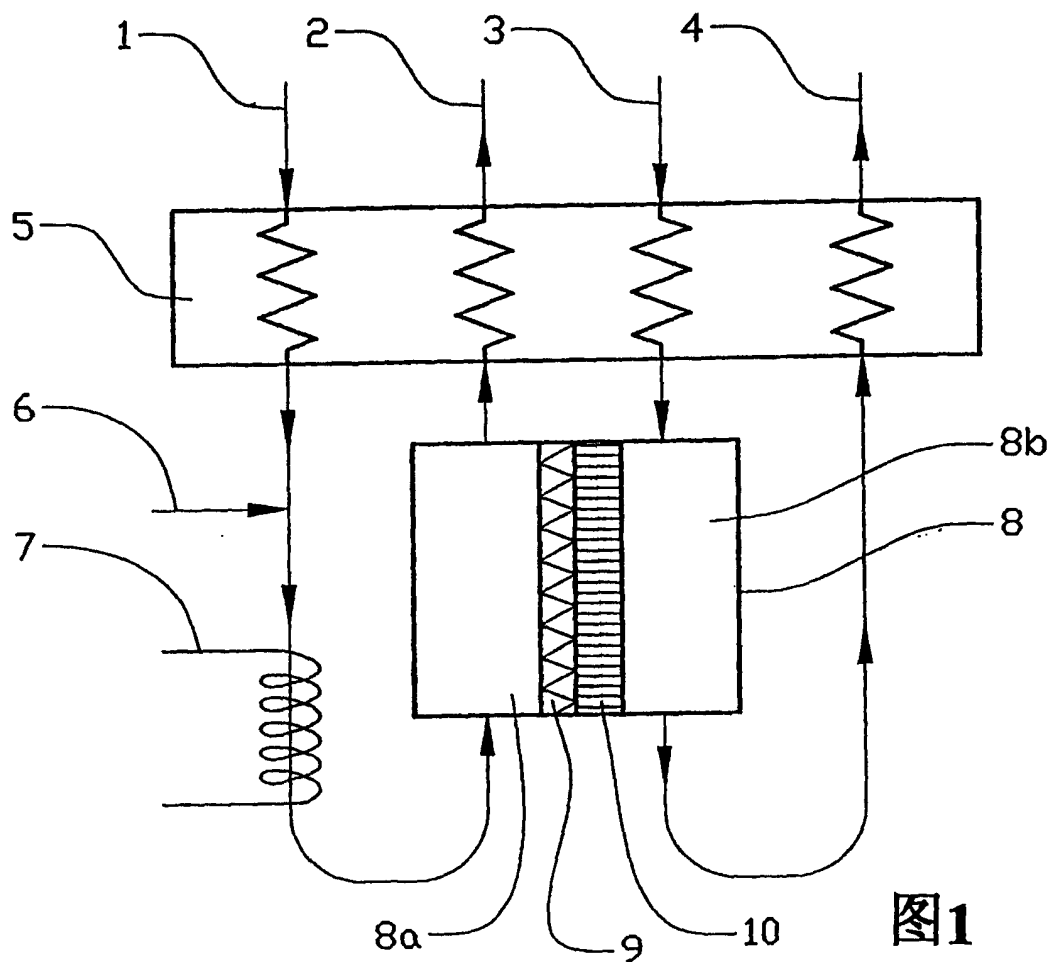


图1

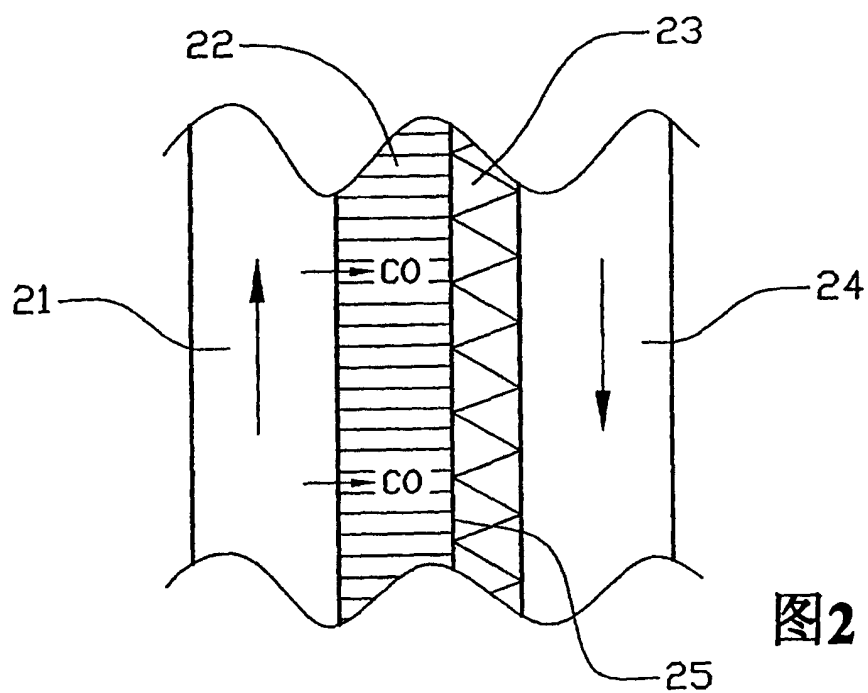


图2