



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106698337 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(21)申请号 201611247276.5

(22)申请日 2016.12.29

(71)申请人 中国电子科技集团公司第十八研究所

地址 300384 天津市滨海新区滨海高新技术产业
开发区华科七路6号

(72)发明人 王松蕊 王宇轩 郭焱 卢立丽
刘洋

(74)专利代理机构 天津市鼎和专利商标代理有
限公司 12101

代理人 李凤

(51)Int.Cl.

C01B 3/06(2006.01)

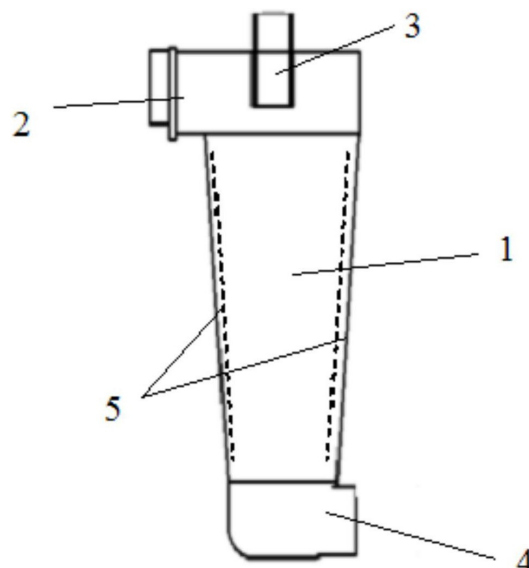
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器

(57)摘要

本发明涉及一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器。本发明属于燃料电池技术领域。一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,其特点是:用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器设有原料液入口、氢气排气口和残液排液口,分离器的内壁涂有硼氢化钠水解反应催化剂层。本发明采用这种气液分离器的硼氢化钠制氢系统具有体积小、重量轻、所需流体动力小、催化效率高、散热效果好等优点。



1. 一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,其特征是:用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器设有原料液入口、氢气排气口和残液排液口,分离器的内壁涂有硼氢化钠水解反应催化剂层。

2. 根据权利要求1所述的用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,其特征是:硼氢化钠水解反应催化剂层为多孔层结构。

3. 根据权利要求1或2所述的用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,其特征是:硼氢化钠水解反应催化剂层的催化剂为Co、Fe或Ni。

4. 根据权利要求1或2所述的用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,其特征是:旋流式气液分离器的分离器外侧壁设置有散热装置,用于控制反应温度。

一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器

技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池技术领域,特别是涉及一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器。

背景技术

[0002] 目前,质子交换膜燃料电池(PEMFC)质量轻,供电供热可靠,无震动,噪声小,并能生产饮用水,所有这些优点均是其它能源不可比拟的。而如何高密度地储存和快速得到纯净氢气是PEMFC技术普及应用的一个瓶颈。目前氢气储存方法主要是物理高压储氢和化学储氢。高压钢瓶储氢,即使在非常高的压力下,氢气本身质量不到系统质量的2%。气瓶质量和气体泄漏问题也是不可忽视的安全问题。化学储氢主要有金属氢化物储氢和硼氢化物储氢两种方式。金属氢化物必须装在耐压力的容器中才能使用,因此储氢密度也比较低,大约为0.65%。而且每次用完后必须充高纯氢气,在不可抗拒的天灾和人祸条件下充氢是不现实的。硼氢化钠供氢系统则完全不同,只要储存一定量的硼氢化钠作为备用燃料,就可以连续长期供电。而且硼氢化钠储氢密度高,自身含氢量达到10.6%,约为常规金属氢化物的5倍。硼氢化钠在空气中较稳定,溶于水形成液态储氢材料,没有自燃、爆炸的危险。通过催化水解反应硼氢化钠能在常温及低温下迅速放出全部氢气,启动时间短,最低放氢温度可达-40℃。与传统化学氢化物的改质相比(甲烷、甲醇等),硼氢化钠产氢流程简单,系统简单,产氢速度可调,可采用装卸燃料盒或更换溶液的方法,大大延长了燃料电池的工作时间。在野外,可以使用海水、河水、溪水、雪水等水源作为硼氢化钠水解产氢的原料,在极端情况下甚至可以使用尿液作为水源。所以硼氢化钠是一种特别适合于野外、极度恶劣的环境下为燃料电池供氢的理想储氢介质。

[0003] 利用 NaBH_4 碱溶液来生产氢气,必须要有足够快的反应速度。为了加速反应,使用催化剂是最简单易行的方法。在硼氢化钠供氢系统中,硼氢化钠水解制氢所采用的催化剂主要分为两类:固定床催化剂和酸催化剂。固定床催化剂中,应用最为广泛的催化剂是附着在多孔载体材料上的贵金属催化剂。美国千年电池公司Amendola等对用离子交换树脂负载的Ru催化剂进行了系统的研究,并将该催化剂应用于该公司的即时供氢装置中。经过多种离子交换树脂负载5%Ru后的活性比较,发现采用阴离子交换树脂比阳离子交换树脂效果更好。而日本丰田研发中心采用超临界方法将Fe、Ni、Pd、Ru、Rh、Pt等负载在 TiO_2 上作为硼氢化钠水解制氢催化剂。

[0004] 虽然从反应式来看,氢气是硼氢化钠水解反应所产生的唯一气体。但在实际反应中,由于反应速度较快和很大的热效应,溶液在与催化剂的接触处温度达60~80℃,甚至更高。氢气从溶液中逸出过程中携带了大量水蒸气和溶液的雾状液滴。有5%~10%的溶液在反应过程中被氢气携带出去。如果氢气提供给质子交换膜燃料电池,虽然其中的水分是燃料电池所需要的,但其中含有的 Na^+ 、 OH^- 、 BH_4^- 及 B(OH)_4^- 等碱性离子将会对PEMFC的性能产生影响。简单来说,硼氢化钠溶液带有较强的碱性,因此所产氢气由于夹带了大量的液滴呈较强的碱性。而PEMFC是酸性环境,使用这样的氢气会严重影响PEMFC的性能及寿命。因此必

须除去硼氢化钠水解反应所产气体中的雾状液滴,进行良好的气液分离,以消除杂质对燃料电池的影响。常见的液体 NaBH_4 水解制氢装置都具有2个主要容器,1个燃料罐和1个残液罐, NaBH_4 水溶液作为燃料储存于燃料罐中,工作时,燃料进入反应器, NaBH_4 发生水解反应,生成氢气和 NaBO_2 , NaBO_2 溶解于水中。反应产物和未反应的燃料形成气液混合物直接进入残液罐,经过气液分离后,氢气离开残液罐,供燃料电池堆用。水力旋流分离器由于其效率高、处理量大、维护费用低等优点,已广泛应用于煤矿、化工、食品加工及能源等各个领域,工业中常用的水力旋流器的结构特点是直径小而圆锥部分长。这种双腔结构的制氢系统应用比较广泛。

[0005] 这种结构的制氢系统,存在如下问题:第一,由于设置了床室催化室,结构不够紧凑,很难小型化;第二,溶液催化室的管路阻力,会增加溶液的压力损失,增加能耗;第三,采用固定床催化剂如固定床雷尼镍等作为硼氢化钠水解制氢催化剂时,硼氢化钠溶液的浓度不能过高,否则会使得反应过程中生成的偏硼酸钠在催化剂上面析出,覆盖活性位,使得催化剂逐渐失活,这严重限制了硼氢化钠的浓度提高,从而使得整个系统的储氢率下降。

发明内容

[0006] 本发明为解决公知技术中存在的技术问题而提供一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器。

[0007] 本发明的目的是提供一种具有体积小、重量轻、所需流体动力小、催化效率高、散热效果好等特点的用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器。

[0008] 一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,内壁涂有硼氢化钠水解反应催化剂。

[0009] 优选地,催化剂层为多孔层,以增大催化面积。

[0010] 优选地,催化剂为Co、Fe、Ni。

[0011] 优选地,分离器外壁设置有散热装置,来控制反应温度。

[0012] 本发明实现的原理是: NaBH_4 水溶液接触特定催化剂的时候,硼氢化钠可以迅速地发生水解反应,释放出大量高纯度的氢气。在催化剂存在下,硼氢化钠在碱性水溶液中可水解产生氢气和水溶性亚硼酸钠。反应式如下:

[0013] $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{NaBO}_2$

[0014] 硼氢化钠溶液进入气液分离器后,在侧壁形成旋流,与催化剂充分接触,在催化剂的作用下,硼氢化钠水解生成氢气。生成的氢气从排气口排出,残液从排液口排出,反应生成的热量主要集中在催化剂侧壁的反应界面上,这些热量通过侧壁外侧的散热装置直接散出。氢气的生成速度可以通过硼氢化钠溶液进入气液分离器的速度来控制。

[0015] 本发明用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器所采取的技术方案是:

[0016] 一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,其特征是:用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器设有原料液入口、氢气排气口和残液排液口,分离器的内壁涂有硼氢化钠水解反应催化剂层。

[0017] 本发明用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器还可以采用如下技术方案:

[0018] 所述的用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,其特点是:硼氢化钠水解反应催化剂层为多孔层结构。

[0019] 所述的用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,其特点是:硼氢化钠水解反应催化剂层的催化剂为Co、Fe或Ni。

[0020] 所述的用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,其特点是:旋流式气液分离器的分离器外侧壁设置有散热装置,用于控制反应温度。

[0021] 本发明具有的优点和积极效果是:

[0022] 用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器由于采用了本发明全新的技术方案,与现有技术相比,本发明具有以下明显特点:

[0023] 1.将催化室和气液分离器结合,减轻了系统体积和重量,并减小了流体压力损失,减低了能耗。

[0024] 2.在高流速流体的作用下,产生的 NaBO_2 更容易从侧壁的催化剂表面脱离,提高催化效率。

[0025] 3.利用分离器侧壁直接换热,冷却介质直接作用在反应界面,换热效率较高。

[0026] 采用这种气液分离器的硼氢化钠制氢系统具有体积小、重量轻、所需流体动力小、催化效率高、散热效果好等特点。

附图说明

[0027] 图1是本发明用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器结构示意图。

[0028] 图中,1为气液分离器,2为原料液入口,3为气体出口,4为排液口,5为催化剂层。

具体实施方式

[0029] 为能进一步了解本发明的发明内容、特点及功效,兹例举以下实施例,并配合附图详细说明如下:

[0030] 参阅附图1。

[0031] 实施例1

[0032] 一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,设有原料液入口、氢气排气口和残液排液口,分离器的内壁涂有硼氢化钠水解反应催化剂层。硼氢化钠水解反应催化剂层为多孔层结构。

[0033] 本实施例的具体实施过程:

[0034] 用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,其材质为304不锈钢,内壁采用将镍粉、铝粉和黏结剂混合涂敷经高温焙烧,制备表面合金化的泡沫镍,再经碱液活化,得到内壁催化剂层。硼氢化钠溶液进入由原料液入口2进入气液分离器1后,在侧壁形成旋流,与催化剂5充分接触,在催化剂5的作用下,硼氢化钠水解生成氢气。生成的氢气从排气口3排出,残液从排液口4排出,反应生成的热量主要集中在催化剂侧壁的反应界面上,这些热量可以通过侧壁外侧的散热装置直接散出。氢气的生成速度可以通过硼氢化钠溶液进入气液分离器的速度来控制。采用该分离器进行硼氢化钠制氢,在室温的条件下,10%硼氢化钠溶液以 $1.8\text{m}^3/\text{h}$ 通过分离器在室温下的产氢速率约为 $200\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{g cat})$ 。

[0035] 实施例2

[0036] 一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器,设有原料液入口、氢气排气口和残液排液口,分离器的内壁涂有硼氢化钠水解反应催化剂层。硼氢化钠水解反应催化剂层为

多孔层结构。

[0037] 本实施例的具体实施过程：

[0038] 用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器，其材质为304不锈钢，内壁采用将钴粉、铝粉和黏结剂混合涂敷经高温焙烧，制备表面多孔钴催化层，再经碱液活化，得到内壁催化剂层。硼氢化钠溶液进入由原料液入口2进入气液分离器1后，在侧壁形成旋流，与催化剂5充分接触，在催化剂5的作用下，硼氢化钠水解生成氢气。生成的氢气从排气口3排出，残液从排液口4排出，反应生成的热量主要集中在催化剂侧壁的反应界面上，这些热量可以通过侧壁外侧的散热装置直接散出。氢气的生成速度可以通过硼氢化钠溶液进入气液分离器的速度来控制。采用该分离器进行硼氢化钠制氢，在室温的条件下，10%硼氢化钠溶液以 $1.8\text{m}^3/\text{h}$ 通过分离器在室温下的产氢速率约为 $250\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{g cat})$ 。

[0039] 实施例3

[0040] 一种用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器，设有原料液入口、氢气排气口和残液排液口，分离器的内壁涂有硼氢化钠水解反应催化剂层。硼氢化钠水解反应催化剂层为多孔层结构。

[0041] 本实施例的具体实施过程：

[0042] 用于硼氢化钠制氢的旋流式气液分离器，其材质为304不锈钢，内壁采用将铁粉、铝粉和黏结剂混合涂敷经高温焙烧，制备表多孔铁催化层，再经碱液活化，得到内壁催化剂层。硼氢化钠溶液进入由原料液入口2进入气液分离器1后，在侧壁形成旋流，与催化剂层5充分接触，在催化剂层5的作用下，硼氢化钠水解生成氢气。生成的氢气从排气口3排出，残液从排液口4排出，反应生成的热量主要集中在催化剂侧壁的反应界面上，这些热量可以通过侧壁外侧的散热装置直接散出。氢气的生成速度可以通过硼氢化钠溶液进入气液分离器的速度来控制。采用该分离器进行硼氢化钠制氢，在室温的条件下，10%硼氢化钠溶液以 $1.8\text{m}^3/\text{h}$ 通过分离器在室温下的产氢速率约为 $130\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{g cat})$ 。

[0043] 采用这种气液分离器的硼氢化钠制氢系统具有体积小、重量轻、所需流体动力小、催化效率高、散热效果好等特点。可用于无人机等小型燃料电池供氢系统。除上述应用外，以硼氢化钠水解制氢的燃料电池电源可应用于航天器、卫星、火箭、鱼雷、便携导弹发射器以及手机、手提电脑的电源、无绳电动工具、应急电源、单兵作战电源等。该系统因其高容量、高性能显示出强大的市场竞争力。除此之外，硼氢化钠粉末易携带、易运输，适合为特殊场合（高山、海上、水下、地下等）的燃料电池电源供给氢气。因此，硼氢化钠供氢的燃料电池电源不仅可代替现有的干电池和部分二次电池，还具备取代小型发电机电源的潜力。

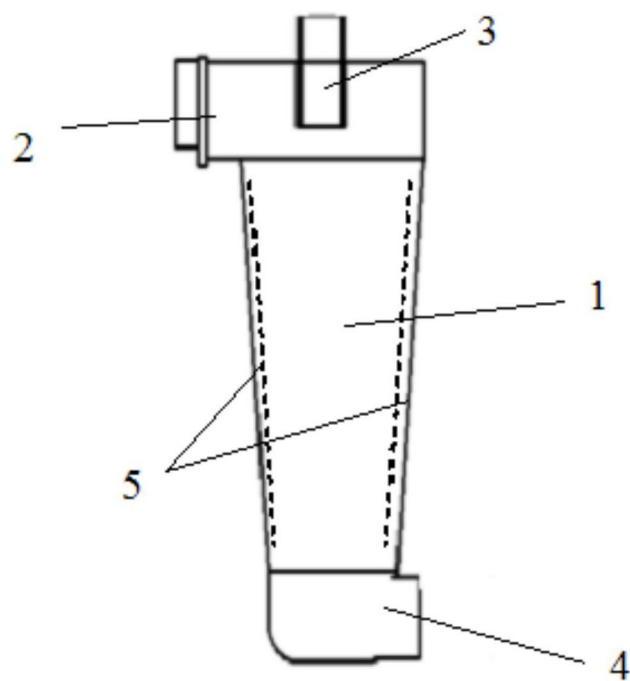


图1