

研究简报

甲醇重整气为燃料的质子交换膜燃料电池

洪学伦

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

关键词: 甲醇重整制氢; 质子交换膜燃料电池; 联合试验

中图分类号: TQ 02; TM 911.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 06-1564-04

PEMFC system fed with methanol reformat gas

HONG Xuelun

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: In this work, methanol reforming and methanol reformat gas coupled with a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) were investigated. The results of the methanol reforming system showed that the system worked stably. The H_2 concentration at the outlet was 43%~45%, CO concentration was $0-6 \times 10^{-6}$, and the system pressure was 0.22—0.25 MPa (gage). The H_2 utility of a single PEMFC was 83%, and the H_2 emission concentration of the fuel cell was lower than 12%. The PEMFC power was strongly influenced by the purity of H_2 , particularly in the presence of CO. The PEMFC performance showed a reduction trend in the order of pure H_2 , reformat gas and mixture gases. A small amount of CH_3OH or $(CH_3)_2O$ had no apparent effect on the performance of the single fuel cell.

Key words: H_2 production from methanol reforming; proton exchange membrane fuel cell; coupled experiment

引 言

燃料电池是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能通过电化学反应直接转化为电能的发电装置。质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 以全氟磺酸型固体聚合物为电解质, 铂/碳或铂-钌/碳为电催化剂, 氢或净化重整气为燃料, 空气或纯氧为氧化剂, 工作温度一般为 60~100℃。其最大特点是发电效率

高 (50%~70%)、环境友好、可以室温启动和具有高的比功率和比能量。特别适用于可移动动力源, 如电动汽车、深潜器、战地电源, 也能作为可移动的或固定的电站供电。可用于防空洞、坑道供电, 也可以作为住宅小区、医院、海岛、边防、荒漠等地区军民通用的分散供电电源, 具有广阔的应用前景。所以燃料电池技术被认为是 21 世纪一种高效的发电技术^[1-3], 其研究和开发备受各国政府与一些大公司的重视。

2006-04-13 收到初稿, 2006-11-29 收到修改稿。

联系人及第一作者: 洪学伦 (1969—), 男, 副研究员。

Received date: 2006-04-13.

Corresponding author: HONG Xuelun. E-mail: hongxl@dicp.ac.cn

然而，燃料电池发电技术必须有合适的燃料。虽然纯氢是 PEMFC 的理想燃料，但是纯氢燃料价格高，安全性差。纯氢的输送储存及加灌都比较困难，缺乏氢燃料基础设施。目前燃料电池技术逐步进入商品化阶段，燃料供应和处理技术成为突出问题。

甲醇重整现场制氢和纯化技术是具有现实意义的燃料电池氢源。这种氢源能量密度高、能量转换效率大，并且液体燃料容易运输、补充和储存，在经济性、安全性等方面也具有明显的优势。而以模拟富氢重整气为燃料的 PEMFC 研究也较为普遍，但是重整制氢和燃料电池联合试验结果的文献报道很少。而联合试验是把燃料电池推向实际应用的关键一步。本文的目的在于进行甲醇制氢与 PEMFC 联合试验的研究，考察重整氢源中 CO、甲醇等微量杂质对 PEMFC 的影响，获取电池功率、氢利用率等制氢氢源燃料电池的关键参数，为系统总发电效率提供基本信息。

1 试验

1.1 甲醇重整制氢系统

甲醇重整制氢采用氧化重整工艺。如图 1 所示，在集成式甲醇重整器中，甲醇、水和空气先预热气化，在氧化重整区内进行氧化重整反应，以 Zn-Cr 氧化物为催化剂，出口的一氧化碳浓度为 6%。进入到装有 Cu-Zn-Al 催化剂的变换区内进行水汽变换反应，一氧化碳降低到 1%。在一氧化碳净化器中进行富氢气体中 CO 选择氧化脱除反应，CO 降低至 10×10^{-6} 以下。

1.2 甲醇制氢与 PEMFC 联合试验

PEMFC 以 Pt/Ru 为电极催化剂，全氟磺酸型固体聚合物 (Nafion® 115 膜) 为电解质。燃料电池氧化剂为纯氧。电池的操作压力为 0.3 MPa，温度为 80℃。氢燃料分别采用纯氢、模拟重整氢气组成的配氢和在线重整氢气进行试验。PEMFC 单对电极有效面积 130 cm²。重整氢气是由图 1 所示工艺的小型甲醇制氢装置供给。

图 2 为甲醇制氢与燃料电池联合试验流程。甲醇制氢氢源系统生产的富氢气体，经水冷却器冷却冷凝，再经罐进行气液分离。主气流送燃料电池联合试验，同时设一旁路放空。系统压力由旁路放空阀调节，并由计算机控制压力。在电池系统的氢源

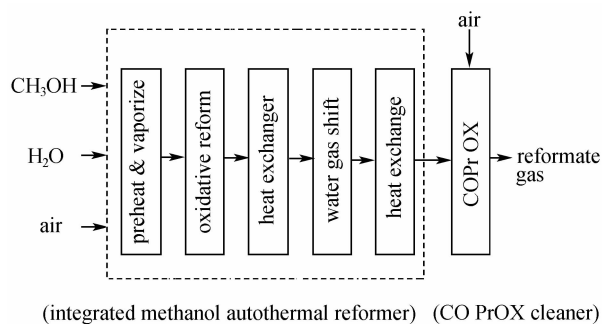


图 1 甲醇重整制氢工艺

Fig. 1 Technological scheme of H₂ production from methanol reforming

管线上，除重整气线路外，装有配套的纯氢及氮保护气路以及增湿器。排出电池的尾气经过冷却器和气液分离罐后，由调节阀调节尾排流量，并经气量计量后放空。在如图 2 所示的电池入口及电池出口设有取样口，以分析气体组成。试验主要内容为 PEMFC 性能测试、稳定性试验、纯氢与重整气的对比试验及使用重整气前后电池纯氢性能的对比试验。

1.3 分析与测试

气相色谱检测氢源气体组成。富氢气体中 H₂、N₂、O₂、CO₂ 由热导池检测器检测。CO (转化成 CH₄)、甲醇、二甲醚由氢火焰检测器检测。气体流量由质量流量计测量。燃料电池性能通过电流表测电流，万用表测电压。

2 结果与讨论

2.1 甲醇制氢系统试验结果

图 3 为甲醇制氢系统的主要性能。由图 3 曲线 c 可见产氢速率为 $5.2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ，干基氢浓度为 44.4%。富氢气体中 CO 含量低于 10×10^{-6} ，稳定在 $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$ 。CO₂ 含量为 21%。由于甲醇制氢为空气氧化重整，带入较多的 N₂，重整氢气中 N₂ 含量为 31%。其他微量物质还含有约 0.05% 甲醇、0.3% 二甲醚以及 0.1% 的 O₂。从图中可以看出甲醇制氢系统运行稳定。总的甲醇耗量为 $3.4 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ，因此产氢率为 $1.53 \text{ m}^3 \cdot (\text{kg 甲醇})^{-1}$ 。

2.2 甲醇制氢和单对 PEMFC 联合试验结果

表 1 为单对 PEMFC 试验的氢源组成。图 4 为不同氢源下单对 PEMFC 性能测试结果。甲醇重整氢气相对于纯氢，区别在于氢浓度 44.4% 和含有

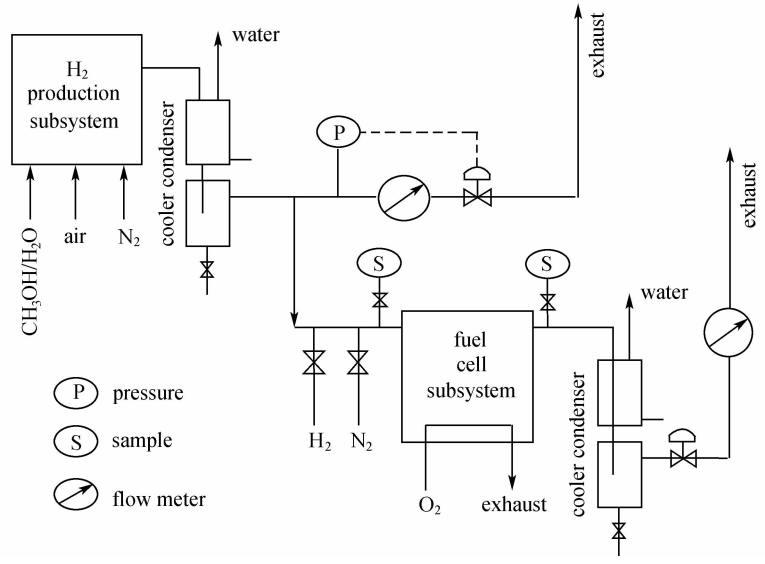


图 2 甲醇制氢氢源与 PEMFC 联合试验流程

Fig. 2 Reformate gases from methanol and coupling to PEM fuel cell system

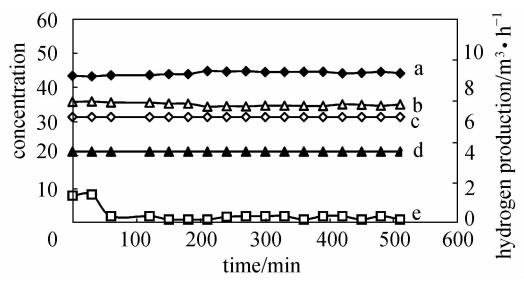


图 3 甲醇制氢源气体浓度及产氢量

Fig. 3 Concentration of reformate gases from methanol and H₂ production

a—H₂/%; b—N₂/%; c—H₂ production;
d—CO₂/%; e—CO×10⁶

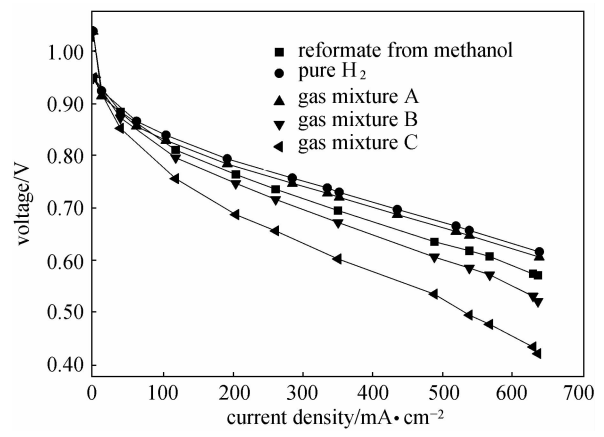


图 4 PEMFC 以甲醇重整气和以纯氢为氢源的性能

Fig. 4 Fuel cell polarization curves of pure H₂, gas mixture and reformate gases from methanol

表 1 单对 PEMFC 试验的氢源组成

Table 1 Concentration of H₂ fuels for a PEMFC

Fuel	H ₂ /%	CO ₂ /%	CO×10 ⁶	Methanol /%	DME /%	O ₂ /%	N ₂ /%
pure H ₂	99.99	—	—	—	—	—	<0.01
gas mixture A	40	20	0	—	—	—	balance
gas mixture B	40	20	5	—	—	—	balance
gas mixture C	40	20	15	—	—	—	balance
reformate(from methanol)	44.4	21	2	0.05	0.3	0.1	balance

各种杂质。在高的电流密度下，氢浓度的影响较大。在电流密度为 300 mA·cm⁻² 时电压下降了 0.1 V。

CO 对 PEMFC 性能有着显著的影响。以配气结果看，随着 CO 含量从 5×10⁻⁶ 到 15×10⁻⁶，电池性能下降很大。当电流密度为 300 mA·cm⁻²

时，电池电压分别为 0.7 V 和 0.62 V。CO 在 Pt 基电极催化剂上具有很强的吸附作用，导致电极催化剂表面的活性位被占，阻碍了氢的电催化氧化。随着 CO 浓度的增加，中毒现象趋向严重。虽然文献报道^[4-5]，PEMFC 电极催化剂能抗 100×10⁻⁶ 的 CO，但是能够实际应用的 PEMFC 要求氢中 CO 小于 10×10⁻⁶。

从图 4 中可以看出甲醇重整氢气 PEMFC 的性能优于相同 CO 浓度下的配氢性能。甲醇重整氢气中除了含有 H₂、N₂、CO₂ 和 CO 外，还有接近 0.1% 的 O₂，以及微量的甲醇和二甲醚。文献发现氢中含氧能提高 PEMFC 的抗 CO 能力，阳极注氧是一种有效的抗 CO 方法^[6]。氧在 Pt/Ru 催化剂表

面与 CO 发生氧化反应，从而消除 CO 在催化剂上的吸附。

从图 4 中还可以发现，甲醇、二甲醚等对电池的影响不大，甲醇、甲醛对 PEMFC 的影响很小。最近有二甲醚做燃料电池燃料的报道^[7]。从单池联合试验的结果看，在短时间内，二甲醚对电池没有影响。一般认为，长期运行甲醇等物质对电池电解质有溶胀作用，或者从阳极渗透到阴极，导致电池性能的下降，甚至电池的损坏。本联合试验的结果表明短时间内影响不大，长时间的影响要做进一步研究。

氢利用率是重整氢源 PEMFC 的重要操作参数。在电池发电耗氢量不变的情况下，氢利用率的提高降低了电池发电到达一定功率所需电池入口氢气量，因此对甲醇制氢系统的要求降低。氢利用率的提高也提高了系统的效率。另一方面，随着氢利用率的提高，电池尾排减少，电池尾排气中氢浓度降低，氢分压的降低导致电池性能下降。而 CO 等毒物随着氢的不断消耗而在浓缩，造成对电池性能的中毒影响趋向严重。本试验表明，在电流密度为 $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时电池发电耗氢量为 $0.68 \text{ m}^3 \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ；在电流密度为 $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时发电耗氢量为 $0.78 \text{ m}^3 \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。可见氢利用率对电池发电耗氢量影响很大。

3 结 论

进行了甲醇重整气与燃料电池的联合试验。与

PEMFC 配套的甲醇制氢氢源系统运行稳定，出口氢浓度为 $43\% \sim 45\%$ ，CO 含量为 $0 \sim 6 \times 10^{-6}$ ，压力控制在 $0.22 \sim 0.25 \text{ MPa}$ （表压）；单对电池氢的利用率可达到 83% ，电池排氢浓度为 12% 以下。不同氢源下 PEMFC 性能从高到底的顺序为纯氢、甲醇重整气、配气。单电池试验表明，微量的甲醇或二甲醚对电池未发现明显的影响。

References

- [1] Lemons R A. Fuel cells for transportation. *J. Power Sources*, 1990, **29**: 251-264
- [2] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 2001, **414**: 345-352
- [3] Yi Baolian (衣宝廉). Fuel Cells-Principle, Technology, Applications (燃料电池——原理·技术·应用). Beijing: Chemical Industry Press, 2003
- [4] Sishitla C, Koncar G, Platon R, Gamburzev S, Appleby A J, Velez O A. Performance and endurance of a PEMFC operated with synthetic reformat fuel feed. *J. Power Sources*, 1998, **71** (1/2): 249-255
- [5] Qi Z, He C, Kaufman A. Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode. *J. Power Sources*, 2002, **111** (2): 239-247
- [6] Song S M, Koo I G, Lee W M. The influence of oxygen additions to hydrogen in their electrode reactions at Pt/Nafion interface. *Electrochem Acta.*, 2002, **47** (15): 2413-2419
- [7] Semelsberger T A, Borup R L. Thermodynamic equilibrium calculations of hydrogen production from the combined processes of dimethyl ether steam reforming and partial oxidation. *J. Power Sources*, 2006, **155** (2): 340-352