



氢能开发及制氢储氢技术路线探讨

朱维群
山东大学





目 录

1. 氢能开发
2. 化石燃料环境友好的制氢路线设计
3. 二氧化碳固定产品的材料工业路线
4. 储氢技术路线探讨
5. 总结





1. 氢能开发

氢气可以内燃发电、燃气发电、分布式能源、氢燃料电池车等方式进行能源利用。氢燃料电池是具有革命意义的能源动力系统，其能量转换效率可达60%~80%，是普通内燃机的2~3倍。

氢燃料电池发电还具有排气干净、噪音低、环境污染小、可靠性强及维修性好等优点。

氢气也可以与天然气进行混合管输。

氢能开发最近得到世界各国政府、学术界和企业的高度关注，各种氢能发展政策相继出台，资本和企业争相布局氢能产业，我国氢能方面的投资近期达2500亿元，氢能发展正迎来前所未有的机遇。



1. 氢能开发

氢能开发也面临着急需解决的问题：

- ◆ 当前利用低碳能源制氢的成本还过高；
- ◆ 氢能相关基础设施（如加氢站数量）发展还比较缓慢；
- ◆ 目前规模化制氢主要还是采用化石燃料制氢，产生了大量的二氧化碳排放；
- ◆ 氢能产业配套的政策法规、监管框架、技术标准亟需完善。





1. 氢能开发

氢能利用目前还应该定义为一次能源的一种能源利用方式，进行产业化还要考虑总的能效和污染物排放。

一次能源分为两大类：一类是化石能源，包括煤、石油、天然气；另一类是非化石能源即可再生能源，包括水能、太阳能、风能、生物质能、地热、海洋能等。

二次能源是由一次能源产生的，包括热、电、氢。





1. 氢能开发

表1. 几种现有氢气生产方法的氢气成本和适合规模

序号	工艺路线	氢气成本/元	适合规模/ Nm ³
1	煤炭气化	0.6~1.2	1000~20x10 ⁴
2	天然气蒸汽转化	0.8~1.5	200~20x10 ⁴
3	石脑油蒸汽转化	0.7~1.6	500~20x10 ⁴
4	甲醇裂解	1.8~2.5	50~500
5	液氨裂解	2.0~2.5	10-200
6	水电解	3.0~4.0	10-200



1. 氢能开发

目前工业制氢的最可行途径还是化石燃料，这个过程最具有成本竞争力，只是它会释放二氧化碳。

化石燃料是一类含有能量的物质，目前其工业利用过程主要是利用其能量，而主要成分碳变成二氧化碳排放到大气中，如火电、钢铁、电解铝等生产过程。

化石能源的开发利用方向应该是将其能量和物质同时高效利用，尽可能实现其应用过程对环境友好。





1 氢能开发

全世界每年利用化石能源向大气中排放 CO_2 340亿吨以上，其中约20亿吨被海洋吸收，陆地生态系统吸收7亿吨左右；人工利用量不足10亿吨。

显然， CO_2 排放量已经远远超过了大自然自身平衡的能力，降低化石燃料利用过程中的 CO_2 排放，进而降低大气中的 CO_2 浓度已成为全球面临的重大挑战。





1 氢能开发

联合国气候变化大会达成的《巴黎协定》奠定了全球气候治理的基础，最近提出了在2050年尽可能实现全球温室气体的近零排放，世界各国在2020年前通报到2050年的低碳排放发展长期战略。





1 氢能开发

中国2016年二氧化碳排放量约120亿吨，超过欧盟与美国的总和，人均排放量也超过欧盟，中国面临的国际减排压力巨大，严重制约了我国未来发展空间！CO₂减排与利用既是政治问题，也是经济问题和科技问题。

因此绿色发展的核心是化石能源的革命。

近年来我国严峻的环境污染事件特别是日益严重的大气雾霾问题也表明末端治理已不能完全解决环境问题，必须从源头控制。



1 氢能开发



低碳技术

源头控制的“无碳技术”

——绿色能源技术

过程控制的“减碳技术”

——现有工业过程节能减排技术

末端控制的“去碳技术”

——封存利用二氧化碳技术 (CCS/CCUS)





1.氢能开发

- 绿色能源快速发展受限；
成本、环境、不确定因素
- 现有工业过程节能减排有限；
例如：吨电解铝耗电不小于13000度；
- 开发新的低碳排放工业路线；
现有工业排放的二氧化碳是难于封存利用（CCS/CCUS）的。





1. 氢能开发

化石能源的工业利用可以分为以下三种主要形式：

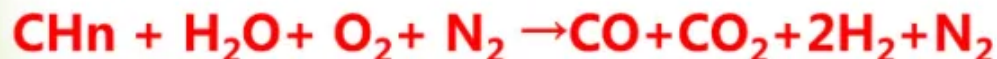
1. 在空气中发生氧化反应是火力发电和燃油汽车的主要反应：



2. 铁矿石、铝矾土等在一定工艺条件下用碳还原是钢铁工业和电解铝工业的基础化学反应：



3. 气化反应也是化石燃料的一种重要利用方式：





1. 氢能开发

化石燃料与空气发生氧化反应放出热量是现有火力发电和内燃动力的基础反应：



传统化石能源利用方式有两大缺点：

一是化石燃料中的化学能必需先转变成热能再转变成机械能或电能，受卡诺循环及材料的限制，在机端所获得的能量效率只有33 ~ 35%；

二是传统能源利用方式给人类生活环境造成了巨量的废水、废气、废渣、废热和噪声的污染。





1. 氢能开发

在现有火电——煤炭燃烧工艺基础上，再进行脱硝、脱硫及二氧化碳捕集、封存、利用等环保处理措施，不仅费用越来越高，效果也不甚理想。美国曾投资高达75亿美元进行煤电的二氧化碳捕集封存，宣告失败。

在目前国内火电已有“超低排放”工艺基础上再继续进行“烟气脱白”，“废水零排放”，“二氧化碳捕集、封存、利用”等环保措施，不仅能效大为降低，污染物能否控制住也值得探讨。





1. 氢能开发

目前CO₂的捕集封存利用（CCS/CCUS）在国内外仍处于研发和示范阶段，面临着高成本、高能耗、长期安全性和可靠性不确定等突出问题。

CCS要额外消耗能源，采用CCS技术增加了25~40%的额外能耗，投资巨大且不具备经济效益。

虽然二氧化碳驱油是一种目前看来比较可行的CCUS方法，但由于各种条件限制，其用量有限。





1. 氢能开发

目前世界上也没有一条比较理想的CO₂化学封存利用方法，许多CO₂产品的生产过程并不是CO₂减排过程。见下表：

表1.几种CO₂化学利用方法的固碳能力对比

CO ₂ 利用方式	所需原料	固碳理论比/kg/CO ₂ kg
矿石封存	含镁矿石	1.8:1
	含钙矿石	3.6:1
合成碳酸二甲酯	甲醇	1.45:1
合成聚碳酸酯 PC	环氧丙烷	1:1
合成甲醇	H ₂	H/C=3:1



2. 化石燃料环境友好的制氢路线设计

多年来人们一直努力寻找既有较高能源利用效率又不污染环境的能源利用方式。

倪维斗院士等提出了火电的多联产、能化共轨等理念。

我们提出了将化石能源转化为生成热较大的二氧化碳固定产品，
过程中释放的能量和剩余氢作为能源利用，实现化石能源能量和元素的同时高效利用，从而形成环境友好的能源利用过程。



2. 化石燃料环境友好的制氢路线设计

化石燃料在一定工艺过程条件下可以转化为 H_2 、 CO_2 及伴生的 N_2 ，将部分 H_2 与 N_2 合成 NH_3 ， NH_3 与 CO_2 在一定工艺过程条件下得到 CO_2 固定量最高、生成热最大、能耗少的稳定固体产品三嗪醇（ $C_3H_3N_3O_3$ ），实现化石燃料的能量和物质的同时高效利用。

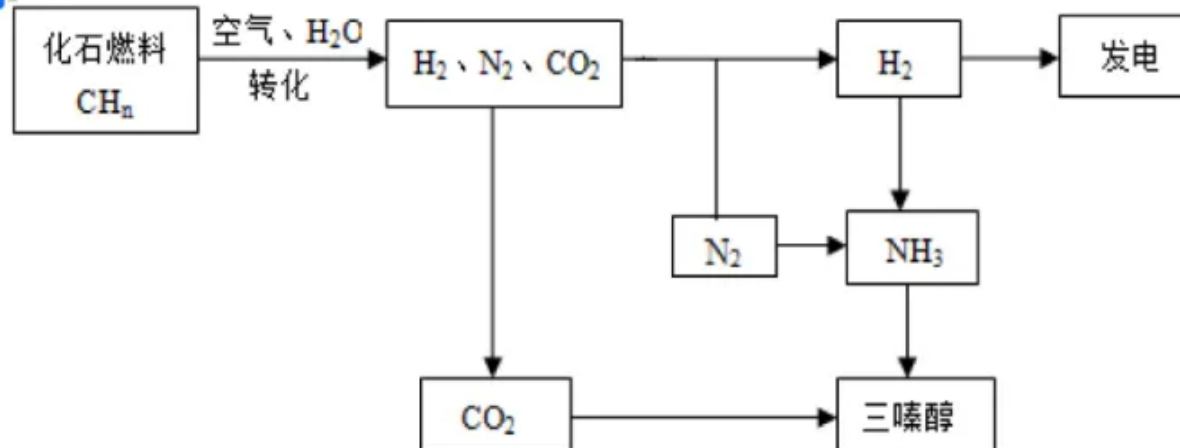


图1. 化石燃料环境友好的制氢工艺路线图



2. 化石燃料环境友好的制氢路线设计

- ◆ 三嗪醇 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$) 是生成热较大的物质，与 CO_2 生成热相近；
- ◆ 三嗪醇 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$) 是 CO_2 含量最高的稳定固体产品，生成1吨三嗪醇产品需要消耗1.0吨 CO_2 ，这是利用 CO_2 最有效的化学反应；
- ◆ 三嗪醇应该是氢耗量（能量消耗）最少的固定 CO_2 过程，现有生产过程中排放 CO_2 ，再去捕集、封存或利用，往往得不偿失；



2. 化石燃料环境友好的制氢路线设计

- ◆ 在这条工艺路线中，没有 NO_x 产生，原料中的硫转变为硫磺， CO_2 直接转化到产品中，从而实现化石燃料元素的全部利用；
- ◆ 在这条工艺路线中，不需要加入其它固碳的原料，只需要在空气和水的参与下即可得到固碳产品。
- ◆ 从不同化石燃料转化为固碳产品三嗪醇有不同的能量放出，可以采用燃气轮机、锅炉、燃料电池等各种能量转换技术。



2. 化石燃料环境友好的制氢路线设计

该技术路线将化石燃料的能量和元素尽可能同时高效利用，
不仅不排放二氧化碳，而且提高了化石燃料的利用效率，使得其
综合经济效益提高。

该技术路线是在现有化石燃料工业利用路线基础上进行改造
、革新，投资相对较小、经济上完全可行。

这应该是应对全球气候变化及实现工业生态文明等最有效的
一条科学技术途径。



2. 化石燃料环境友好的制氢路线设计

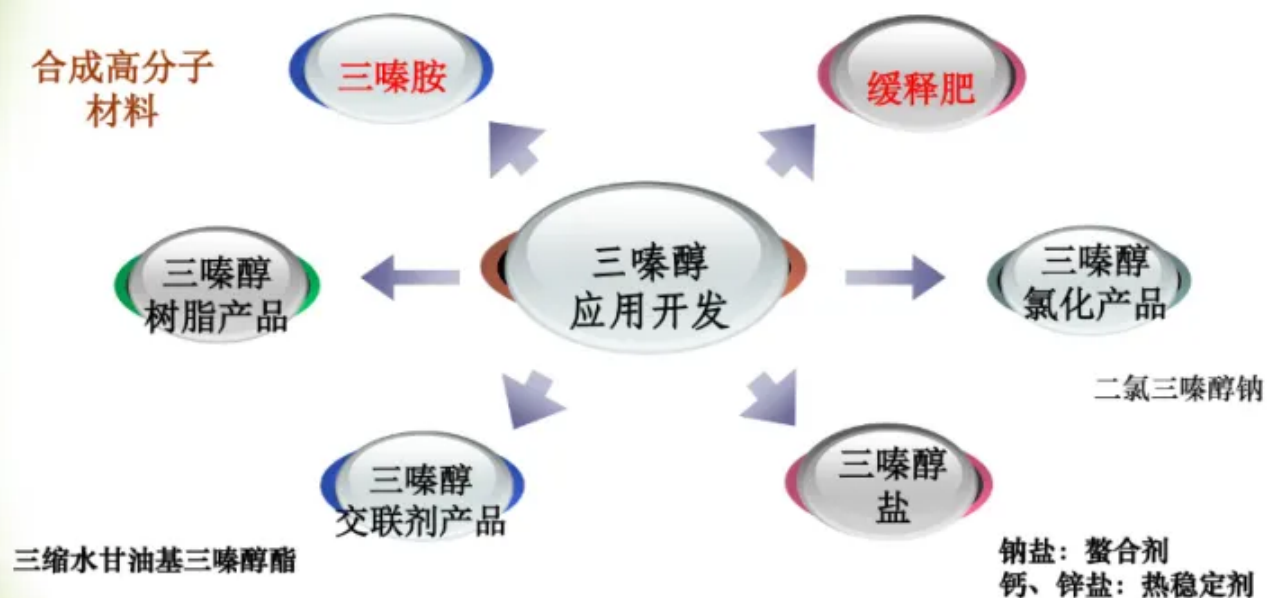
对于碳氢比小的化石燃料天然气 ($C:H=1:4$) 来说, 如果利用氢燃料电池发电, 可能发电效率并不降低, 因为燃料电池可以提高能源转化率。

对于碳氢比大的化石燃料煤炭 ($C:H=1:0.8$), 发电量有所降低, 但它也是一条煤炭清洁利用的工艺路线。



2. 化石燃料环境友好的制氢路线设计

二氧化碳固定产品三嗪醇是白色固体，无色无味，物理性质稳定，目前每吨产品利润在1500元/吨以上，经济效益显著。





3.二氧化碳固定产品的材料工业路线

化石能源的利用应该朝着在生产过程中不排放二氧化碳、在应用过程也不排放二氧化碳的方向发展，尽可能将其能量和物质同时高效利用。我们对“高碳产品”作如下定义：

- 1.产品中的碳（ CO_2 ）含量高；
- 2.产品在生产过程中 CO_2 排放量要小；如碳酸酯、石墨烯、碳纤维等不属于高碳产品；
- 3.产品应用过程中也不排放 CO_2 ，如焦炭、碳素等在其应用过程中以 CO_2 的形式放出，因此也不属于高碳产品。



3. 二氧化碳固定产品的材料工业路线

通过**优化工艺**生产的三嗪醇及三嗪类高分子材料产品应该属于一类高碳产品。将三嗪醇继续合成低内能的三嗪类高分子材料，这是一条低碳排放、低成本的材料工业路线：

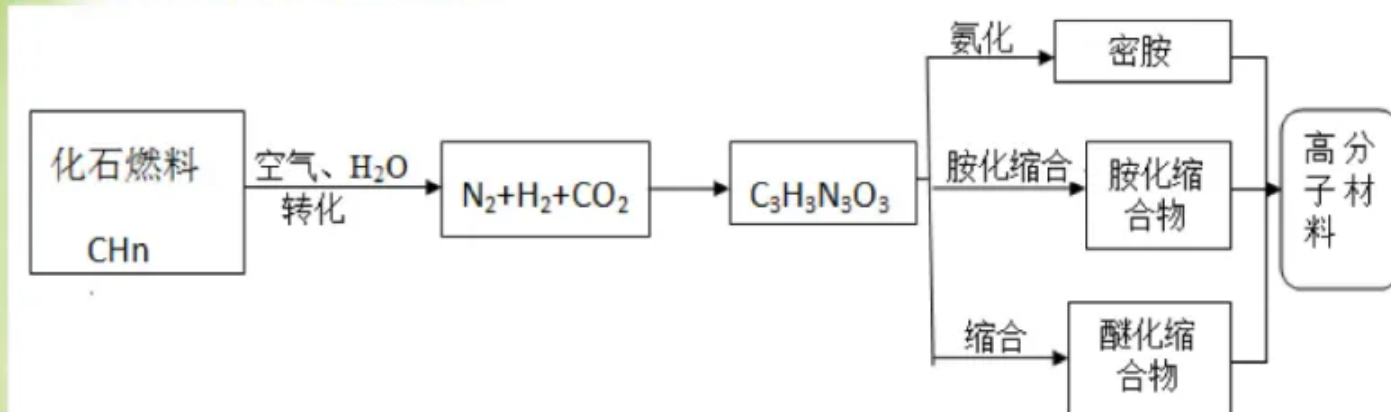


图3. 二氧化碳固定产品的材料工业路线



3.二氧化碳固定产品的材料工业路线

这是一条利用CO₂生产各种功能材料易于实现的工艺路线，同时也是一条化石燃料清洁利用的优选路线。

按照本设计的材料工业路线，将化石燃料在空气和水的参与下，通过一定工艺过程就可以得到三嗪类高分子材料，生产1吨产品只需要消耗化石燃料1吨标煤左右。

这是一条符合绿色、低碳、可持续发展的生态工业路线。



3.二氧化碳固定产品的材料工业路线

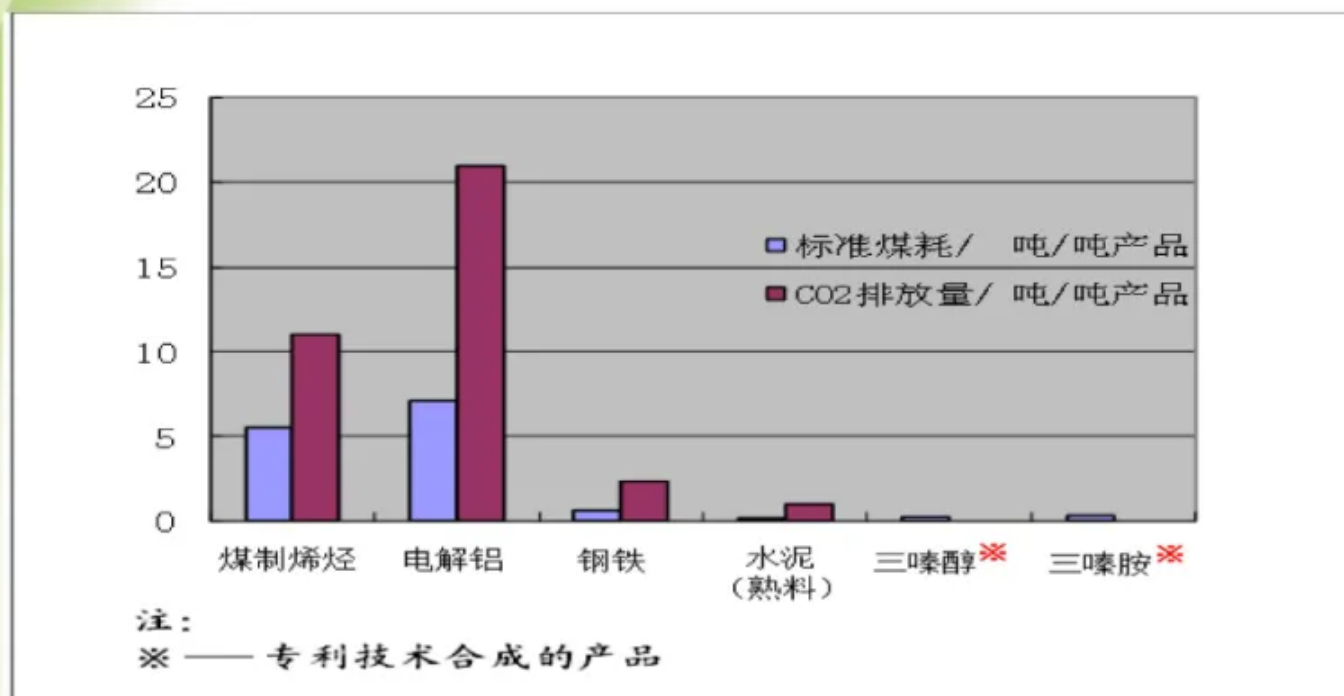


图4. 几种重点工业产品的煤耗和CO₂排放量比较



3. 二氧化碳固定产品的材料工业路线

参考数据：表3. 几种重点工业产品的CO₂排放量比较

项目名称	综合能耗（千克标准煤/吨）	能源碳转化率（%）	碳转化率（%）	CO ₂ 排放量（吨/每吨产品）
煤制烯烃	5000	44	44	10
煤制油	3000	32~38	33.3	8.7
煤制天然气	3099	50	50	8.25
煤制甲醇	1400	54	54	2
电解铝	7000			21.1
钢铁	605	-	-	2
水泥	115	-	-	1
尿素（煤头）	640	-	63	0.6



3.二氧化碳固定产品的材料工业路线

三嗪类高分子材料具有无毒无味，耐腐蚀、耐高温、耐低温、阻燃、质轻，有很强的耐用性等综合性能，在全球范围内的建筑装饰、交通车辆、水上船舶、航空航天、机电设备、工业吸音保温等领域中获得广泛使用。





4.储氢方法

目前氢气储运主要以高压气态或液态方式，通过车载运输实现，这种方式存在着体积能量密度低、安全隐患大、成本高和基础设施投资大等问题。

因此业界提出了多种替代方式，包括有机液体储氢、固体储氢、甲醇重整、氨等。



4.储氢方法

在储氢方面，氨的表现要比它的味道好得多。

氢气必须冷却到低于 -253°C 才能液化，这意味着已消耗了氢气燃料三分之一的能量，储存的容器更需要特殊的隔热降温设施，成本高昂，有一定危险性。

相比之下，氨气加一点压力就可以在 -10°C 时液化，能量损失不多，还很安全，便于储存和运输。并且液态氨的体积能量密度几乎是液态氢的2倍，相同体积的容器可以储存更多能量。



4.储氢方法

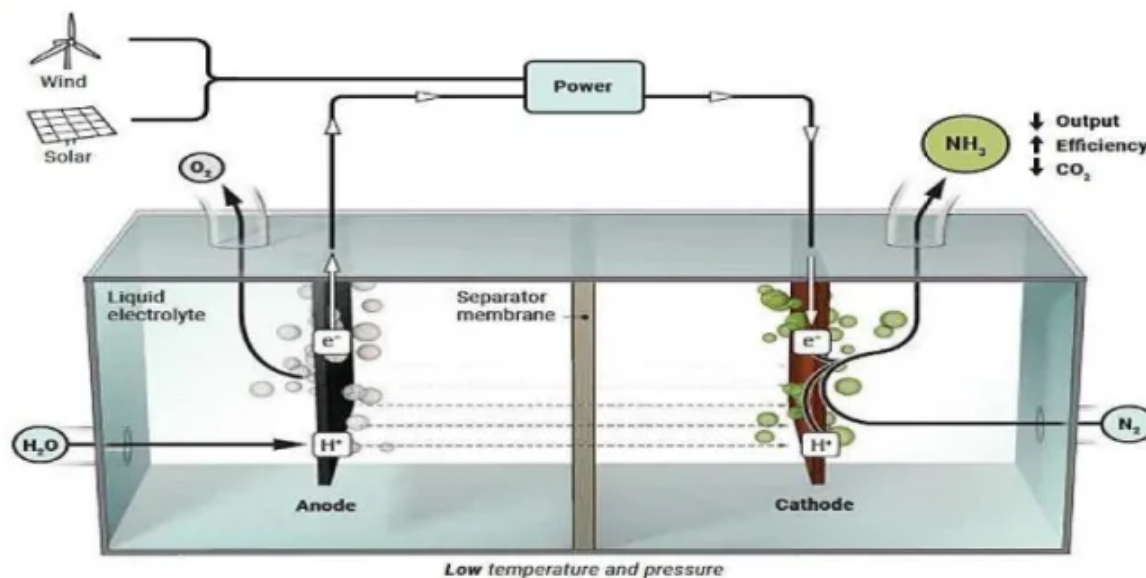
将液氨作为氢载体，与甲醇重整的方式类似，即工厂生产氨，以氨的形式进行储存运输氢能。通过车载分解装置将氨转化为氢气供应给燃料电池。

液氨运输已经成熟，运输工程的安全性大为提高，因此氢能通过液氨的方式进行运输比较易于实现。同时我国合成氨产量约占全球1/3，世界第一。



4. 储氢方法

未来还可通过使用风能和太阳能等可再生能源的电，在温和的反应条件下，利用反向燃料电池（reverse fuel cell）直接将电解水产氢与来自空气中的氮气反应制氨，这是氨作为“无碳”燃料的一个发展方向。





4.总结

- 提出了一条化石燃料环境友好的制氢技术路线，将化石燃料利用中产生的 CO_2 直接转化为固碳产品，过程中释放的能量和剩余氢作为能源利用；
- 该技术路线将化石燃料的能量和物质同时高效利用，不仅不排放 CO_2 ，而且提高了化石能源的利用效率，综合经济效益更高。
- 提出了 CO_2 基的低内能、低碳排放的三嗪类高分子材料的工业路线。
- 提出了一种经济可行的 CO_2 减排及利用方法；
- 氨与甲醇一样，可作为一种储氢产品用于移动源氢能的开发。



大气雾霾治理及低碳排放工业路线开发的主要论点

- ◆ 雾霾及全球气候变暖将给人类生存带来诸多不利的影响；
- ◆ 世界绿色能源快速发展受限，现有工业过程节能减排有限，急需开发新的低碳排放工业路线。
- ◆ 现有工业过程排放大量二氧化碳，排放的二氧化碳是难于封存利用的；
- ◆ 高碳资源只有生产高碳产品才有利于实现低碳排放的工业利用；
- ◆ 能源结构难于调整，应该首先进行能源技术革命；
- ◆ 我们提出了利用化石能源不排放或最少排放二氧化碳的工业开发路线，**提高了化石能源的利用效率，综合经济效益更高；**
- ◆ 应该详细分析评价现有几类重要工业过程的环保化（绿色化）程度；
- ◆ 湿法脱硫烟气水溶性盐的排放应该是我中国雾霾发生的一个主因，它不仅存在烟气“脱白”难题，同时也存在废水零排放难题。
- ◆ **移动源氢能应用开发技术难度较大，固定源氢能的应用开发应该首先进行。**
- ◆ 我们提出的治霾路线是近期开发燃煤烟气污染物干式高效脱除技术，长期进行新的低碳排放工业路线开发。