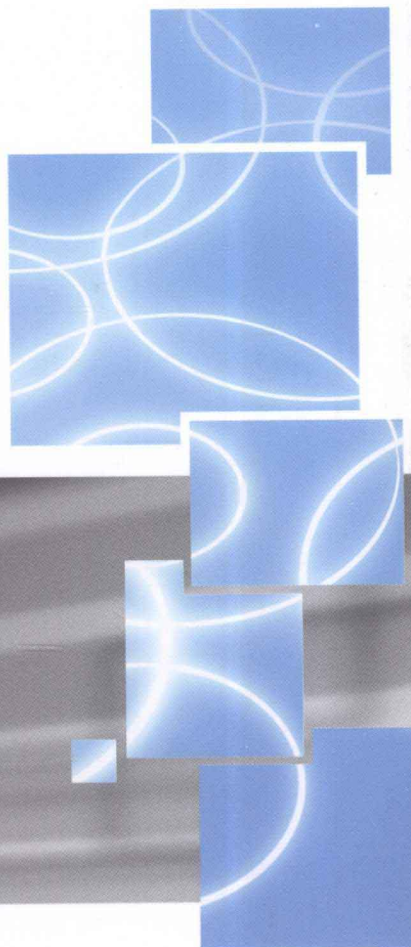


煤催化热解 制氢技术



舒新前 张 蕾 张 磊 © 著



科学出版社

内 容 简 介

煤催化热解制氢技术是一种环保、节能和合理利用煤炭资源的先进技术。本书总结了作者多年在煤催化热解制氢方面的研究成果,并在此基础上参考国内外相关文献,论述了煤催化热解生产洁净氢能的基础研究以及工艺开发的重要意义,介绍了煤催化热解制氢的发展前景、基本原理、催化剂的制备以及催化剂催化煤热解制氢的反应机理。

本书可供从事煤化学、煤化工、洁净能源开发等学科领域的教学人员、科研人员及技术开发人员和研究生阅读,对相关学科从业人员也有重要参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

煤催化热解制氢技术 / 舒新前,张蕾,张磊著. —北京:科学出版社,2011

ISBN 978-7-03-032335-4

I. ①煤… II. ①舒…②张…③张… III. ①制氢 IV. ①TQ116.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 185735 号

责任编辑:周 强 刘 冉 / 责任校对:纪振红

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011年9月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2011年9月第一次印刷 印张:14 1/4

印数:1—1 500 字数:280 000

定价:50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

翻开人类的文明进化史,从石器时代、铜器时代、铁器时代逐渐进化到现代文明,能源使用功不可没。从最初大量使用薪柴、薪柴烧木炭、矿物质燃料,到目前广泛开发和利用新能源,人类社会的每一次进步与人类文明的每一次进化,无不与新型能源的开发和使用密切相关。过去几千年,尤其是工业革命以来的几百年,矿物燃料的大量使用,为西方工业国家的全面繁荣和全球经济发展发挥了重要作用。先后促进了以蒸汽机、煤炭开采和钢铁生产为标志的第一次工业革命,以电力大量使用、制造业全面发展为标志的第二次工业革命,以及以计算机广泛使用、信息技术突飞猛进为标志的第三次工业革命。但是,过分依赖矿物燃料也使人类遭遇了空前严峻的环境污染,温室效应、酸沉降、臭氧层破坏、水污染、颗粒物弥散与沙尘暴,无一不直接或间接地与矿物燃料的高强度开发和利用密切相关。而且,矿物燃料作为一种不可再生能源,正在逐渐减少甚至面临枯竭。据国际能源署(IEA)预计,到2025年,世界石油生产有可能达到顶峰。

为了保持人类社会的可持续发展,我们不得不大力开发和利用可再生能源与新能源。也不得不开发和利用高新技术,以提高能源利用效率、降低污染物排放。当前,全球范围内新能源与能源新技术开发和利用方兴未艾,风能、太阳能、生物质能、地热能等新型能源逐渐成为重要的替代能源,在一次能源构成中扮演了越来越重要的角色。尽管如此,矿物燃料在一次能源构成中的比例仍然高达79%,占据绝对支配地位。而且据IEA公布的世界能源展望报告预测,这一数字在2030年前后不会发生明显的变化。显然,清洁利用矿物燃料是能源利用中需要解决的重要课题。20世纪80年代兴起的国际洁净煤技术与开发,极大提高了全球矿物燃料燃烧和污染控制水平。

“富煤、少油、贫气”的能源资源赋存特征,决定了我国长期以来以煤为主要能源的基本结构,客观上也要求我们走不同于西方国家“以先进燃烧技术”为核心的洁净煤技术之路。据IEA的数据预测,到2030年,中国石油消费量将达到10.5亿吨标准油,天然气消费量将达到2.76亿吨标准油,约合3340亿立方米。即使我国的石油产量能够保持现有2亿吨规模,进口量仍将高达9亿吨左右。如果资源勘探和开采技术没有重大突破,天然气的生产量也不可能会有较大幅度的提升。显然,开展煤液化和煤制天然气的研究与开发,将是我国长期的战略选择。进入新世纪后,我国先后启动了百万吨级的煤直接液化示范和20万吨级的煤间接液化示范工程,以及日产1200m³级的煤制天然气示范工程,标志着我国立足于煤炭资源,

走以“煤变油”和“煤制气”为核心的新型洁净煤技术之路。毫无疑问,开展“煤变油”和“煤制气”多联产技术与开发,进行高碳能源的低碳化利用,无疑是破解我国能源困局,实现到 2020 年单位国内生产总值(GDP)CO₂ 排放比 2005 年下降 40%~45%的重要途径。

实施“煤变油”和“煤制气”多联产,可以通过气化、热解等方式实现。从目前全球的情况看,主要通过气化过程来实现。但是鉴于我国煤炭资源的特点,以及工艺过程中能量消耗和产物形成状况,热解或许更加适合我国的实际。因为热解过程的处理温度较低,热解工艺过程灵活,既可以作为终端处理,制备富氢气体、焦油和半焦等三类产品,满足用户的多目标需求,也可以作为中间处理过程,对热解过程中形成的气体、焦油和半焦进行进一步加工处理实施多联产。例如,富氢气体既可以作为燃料气,也可以重整得到合成气,焦油通过冷凝处理,可以分成轻质组分和重质组分,进一步对轻质组分加氢,可以形成柴油和煤油,重质组分进一步加工处理可以制得燃料油。半焦既可以直接作为电石、硅合金、铁合金的燃料和还原剂,也可以进一步气化。而且,实施催化热解,可以在一定程度上降低热解温度,提高气体和液体产率,同时进行气体成分地调控,提高气体中的 H₂、CO、CH₄ 产率,可以进一步制备氢气。

在地球上蕴藏丰富的氢资源,由于其使用清洁、方便、可以再生的特点,已越来越引起人们的广泛关注。特别是燃料电池汽车和氢能发动机的相继问世,氢能已经越来越走近我们社会,走进人们的生活。近年来,各种以氢能为燃料的机动车频频出现在车展甚至道路上。难怪许多专家惊呼,氢气有可能成为重要能源,并由此引领人类文明步入“氢能经济”时代。问题是,如何尽快寻找低价可行的制氢、储氢和用氢技术。

近年来,课题组先后承担国家自然科学基金“西部能源利用与若干关键环境问题”重大研究计划项目(项目编号:90210014,90610014)、北京市教育委员会共建项目(项目编号: XK102900477)、陕西省自然科学基金项目(项目编号: 2011JQ2015)、中央高校基本科研业务费专项资金项目(项目编号: 2010YHO7)以及晋城无烟煤矿业集团公司、汾西矿业集团公司科技合作项目,先后开展了煤和废弃物催化热解制备氢气以及多联产技术研究,在热和废弃物催化热解工艺技术、反应装置开发、热解机理探讨、氢气制备等方面进行了广泛探索,取得了一些进展。本书展示了煤催化热解制氢技术的部分研究成果。

全书共分为 9 章,第 1 章氢能概论,介绍了国内外主要制氢技术;第 2 章煤的热解,讨论了煤热解的基本原理;第 3 章催化剂与催化作用,介绍了催化剂的类型和制备方法;第 4 章煤催化热解制备氢气的基础性研究,讨论了升温速率以及恒温时间对煤催化热解制备氢气的影响;第 5 章固体碱催化剂对煤热解制备氢气的影响,讨论了固体碱催化剂对煤热解制氢的作用机理;第 6 章负载型金属氧化物催化

剂对煤催化热解制备氢气的影响,讨论了不同类型的负载型氧化物催化剂对煤热解制氢的反应活性,并对催化剂性能进行了表征;第7章NiO/ γ -Al₂O₃催化剂对煤催化热解制备氢气的影响,从Ni的负载量、焙烧时间、焙烧温度等方面,探讨了制备条件对NiO/ γ -Al₂O₃催化剂活性的影响;第8章双金属氧化物负载型催化剂对煤催化热解制备氢气的影响,探讨了添加第二种金属氧化物催化剂对煤热解制氢的催化活性的影响;第9章Ag₂O-Co₃O₄/ γ -Al₂O₃催化剂对煤催化热解制备氢气的影响,分别探讨了Ag和Co的负载量、焙烧时间、焙烧温度等制备条件对催化剂活性的影响。

本书由舒新前和张蕾统筹定稿。各章的编写人员如下:第1章至第4章、第6章:张蕾(西安科技大学地质与环境学院);第5章:陈博(中国矿业大学);第7章:张磊(中国重型机械研究院有限责任公司环保与装备研究所);第8至第9章:舒新前[中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院]。

课题组历届研究生为本书的出版做出了不懈努力和各自的贡献。尤其是博士生祁威、李钢、丁兆军、郭战英、王鹏、王宪贵,硕士生毕冬冬、冯剑、詹传鑫、白广彬、李晓翔、张立欣、张越、冉蓉、苑英英、贾懿曼均在相关课题中开展了部分实验和研究工作,在此表示感谢!

书中引用了国内外许多学者的相关研究成果或者观点,在此深表感谢!科学出版社的周强编辑和刘冉编辑为本书的出版做了卓有成效的工作,在此表示感谢!路漫漫其修远兮,吾将上下而求索!

由于我们的水平和认识有限,加之时间紧迫,书中肯定存在许多不足甚至错误之处。但是我们深知“没有最好,只有更好”,之所以将本书付梓,是希望与同行深入交流和探讨相关科学研究成果,促进煤炭热解制氢多联产技术进展,推动我国新一代洁净煤技术向更深层次、更高水平迈进。我们更加希望,我国的制氢技术能够进一步发展,推动“氢能经济”时代早日来临!

作 者
2011年8月

目 录

前言

第 1 章 氢能概论	1
1.1 氢能经济展望	1
1.1.1 世界能源现状	1
1.1.2 中国能源现状	3
1.2 清洁能源——氢能	4
1.2.1 氢的性质及氢能特点	5
1.2.2 氢能的优越性	7
1.2.3 世界各国对氢能的开发计划及政策	9
1.2.4 氢气的制备方法	14
1.2.5 氢气提纯	26
1.2.6 氢气储存	27
1.3 氢的应用现状	32
1.3.1 在化学工业上的应用	32
1.3.2 在燃料电池上的应用	32
1.4 氢能安全	36
1.5 储存和使用氢气如何防火防爆	37
1.5.1 氢是安全的燃料	37
1.5.2 氢的安全使用	38
1.6 氢经济离我们有多远——实现氢经济的“瓶颈”	39
1.6.1 氢能制备	40
1.6.2 氢能储运	41
1.6.3 氢能使用	42
1.6.4 氢能教育	43
1.6.5 氢能标准	43
参考文献	44
第 2 章 煤的热解	47
2.1 煤热解原理	47
2.1.1 热解的定义	47
2.1.2 热解的分类和过程	48

2.2	国内外热解的方法	48
2.2.1	等离子体热解	48
2.2.2	快速热解	49
2.2.3	闪速热解	50
2.2.4	固体热载体热解	50
2.2.5	激光热解	51
2.3	煤的热解过程	51
2.4	煤热解过程的影响因素	52
2.4.1	温度	52
2.4.2	压力	53
2.4.3	煤阶	53
2.4.4	煤的粒度	53
2.5	煤在热解过程中的化学反应	53
2.5.1	煤热解中的裂解反应	53
2.5.2	煤热解中的二次反应	54
2.5.3	煤热解中的缩聚反应	54
2.6	煤热解的动力学	55
2.6.1	煤的热解动力学研究进展	55
2.6.2	煤的热解动力学模型	59
2.7	煤热解制氢技术与工艺	62
2.7.1	干馏法	63
2.7.2	加氢热解法	69
2.7.3	煤热解气化制氢零排放技术	73
2.8	煤热解制备氢气的用途	75
2.8.1	作为氢能源	75
2.8.2	用于化工合成	75
	参考文献	75
第3章	催化剂与催化作用	78
3.1	催化剂分类	78
3.1.1	按聚集状态分类	78
3.1.2	按元素周期律分类	78
3.1.3	按固体催化剂的导电性及化学形态分类	79
3.2	固体催化剂的组成	79
3.2.1	主(共)催化剂(活性组分)	79
3.2.2	助催化剂	80

3.2.3 载体	81
3.3 催化剂的制备	82
3.3.1 沉淀法	83
3.3.2 浸渍法	84
3.3.3 混合法	85
3.3.4 熔融法	86
3.3.5 离子交换法	86
3.3.6 热分解法	87
3.3.7 水热合成法	87
3.4 催化剂的催化作用	88
3.5 催化剂的表征	89
3.5.1 比表面积分析	89
3.5.2 热分析	90
3.5.3 X射线衍射分析	93
3.5.4 电子显微分析	94
3.5.5 X射线光电子能谱分析	94
3.5.6 程序升温还原	99
参考文献	99
第4章 煤催化热解制备氢气的基础性研究	100
4.1 粒度对煤热解制备氢气的影响	100
4.1.1 催化剂对煤粒催化热解制备氢气的影响	100
4.1.2 催化剂对煤粉催化热解制备氢气的影响	108
4.1.3 无催化剂时煤粒与煤粉热解产氢量的比较	109
4.2 恒温时间对煤热解制备富氢燃料气的影响	110
4.2.1 样品和实验条件	110
4.2.2 实验装置	110
4.2.3 实验结果与讨论	110
4.3 升温速率对煤热解制备氢气的影响	113
4.3.1 升温速率对煤热解产氢的影响	114
4.3.2 升温速率对煤热解动力学的影响	115
4.4 热解产物分析	122
4.4.1 热解焦分析	122
4.4.2 热解液体分析	122
4.5 煤粉热解过程的平衡计算	123
4.5.1 热解过程计算	124

4.5.2 煤热解衡算数学模型	129
参考文献	129
第5章 固体碱催化剂对煤热解制备氢气的影响	131
5.1 固体碱催化剂概述	131
5.1.1 固体碱催化剂的概念	131
5.1.2 固体碱的分类	131
5.2 固体碱催化剂活性中心的形成及作用机理	136
5.3 催化作用机理	137
5.3.1 固体碱催化剂的表征	138
5.3.2 催化热解过程中存在的问题	140
5.4 量子化学计算方法概述	141
5.5 催化剂的筛选及制备	143
5.5.1 催化剂的筛选	143
5.5.2 固体碱催化剂的制备	143
5.6 固体碱催化剂的表征	144
5.6.1 X射线衍射分析	144
5.6.2 固体碱强度的测定	144
5.7 固体碱的催化热解分解	145
5.7.1 实验过程	145
5.7.2 实验结果	146
5.7.3 钾离子浓度对氢气产量的影响	147
5.8 混合物的催化热分解	148
5.9 模拟计算	150
5.9.1 计算模型和理论模型的选择	150
5.9.2 量化计算结果	155
参考文献	159
第6章 负载型金属氧化物催化剂对煤催化热解制备氢气的影响	161
6.1 实验部分	161
6.1.1 催化剂的制备	161
6.1.2 实验样品	162
6.1.3 实验装置	162
6.1.4 实验流程	162
6.1.5 催化剂的表征	163
6.1.6 催化剂活性评价	163
6.2 结果与讨论	164

6.2.1	催化剂筛选	164
6.2.2	四种催化剂的 XRD 分析	165
6.2.3	四种催化剂的比表面积分析	167
6.2.4	催化剂的 TG-DTA 分析	167
6.2.5	催化剂添加量对煤热解制氢的影响	169
	参考文献	170
第 7 章	NiO/γ-Al₂O₃ 催化剂对煤催化热解制备氢气的影响	171
7.1	实验部分	171
7.1.1	催化剂的制备	171
7.1.2	催化剂的活性评价装置	171
7.1.3	催化剂的 XRD、TEM、TPR 和 XPS 测试	171
7.2	催化剂活性评价	172
7.2.1	不同负载量催化剂的催化活性	172
7.2.2	不同焙烧温度制备的催化剂的催化活性	173
7.2.3	不同焙烧时间制备的催化剂的催化活性	173
7.3	催化剂的表征	174
7.3.1	不同负载量催化剂的表征	174
7.3.2	不同焙烧温度催化剂的表征	180
7.3.3	不同焙烧时间催化剂的表征	181
	参考文献	182
第 8 章	双金属氧化物负载型催化剂对煤催化热解制备氢气的影响	183
8.1	实验部分	183
8.1.1	双金属催化剂的制备	183
8.1.2	双金属催化剂的活性评价	183
8.1.3	双金属催化剂的表征	184
8.2	结果与讨论	184
8.2.1	Cr ₂ O ₃ 型双金属催化剂对煤催化热解制备氢气的影响	184
8.2.2	Co ₃ O ₄ 型双金属催化剂对煤催化热解制备氢气的影响	187
8.2.3	NiO 型双金属催化剂对煤催化热解制备氢气的影响	190
	参考文献	194
第 9 章	Ag₂O-Co₃O₄/γ-Al₂O₃ 催化剂对煤催化热解制备氢气的影响	195
9.1	实验部分	195
9.1.1	催化剂的制备	195
9.1.2	催化剂的表征	196
9.1.3	催化剂的活性评价	196

9.2 催化活性评价	196
9.2.1 Ag 负载量对催化活性的影响	196
9.2.2 Co 负载量对催化活性的影响	198
9.2.3 Ag 焙烧温度对催化活性的影响	198
9.2.4 Co 焙烧温度对催化活性的影响	199
9.2.5 Ag 焙烧时间对催化活性的影响	200
9.2.6 Co 焙烧时间对催化活性的影响	200
9.3 催化剂的表征	201
9.3.1 不同 Ag 负载量催化剂的表征	201
9.3.2 不同 Co 负载量催化剂的表征	209
9.3.3 不同 Ag 焙烧温度催化剂的表征	209
9.3.4 不同 Co 焙烧温度催化剂的表征	210
9.3.5 不同 Ag 焙烧时间催化剂的表征	211
9.3.6 不同 Co 焙烧时间催化剂的表征	212
9.4 结论与展望	213
9.5 有待深入研究的问题	214
参考文献	215

第 1 章 氢能概论

目前世界能源经济的基础是化石燃料,如石油、天然气、煤炭等,但是,化石燃料作为不可再生能源,其高强度开采会造成资源枯竭,大量燃烧使用生成的 CO_2 和 SO_2 等气体又分别产生温室效应和酸雨^[1],带来严重的环境污染,不利于社会的可持续发展。为此,许多国家都在加紧进行太阳能、生物质能、氢能、海洋能和地热等替代能源的开发利用。

氢能是未来能源领域里一种重要的清洁能源。纯净的氢气不仅发热量高,而且燃烧后对环境无污染,不仅不会产生有害废气,而且不会产生导致温室效应的二氧化碳,它的唯一产物是不对环境产生污染的水。而且,氢气是可再生的燃气资源,它可以通过分解水来获得,其产物又形成水。所以,氢气完全有可能作为取之不尽用之不竭的新能源。

1.1 氢能经济展望

1.1.1 世界能源现状

从能源结构上看,化石燃料——煤炭、石油与天然气,合计占全球现在使用能源总量的 85% 以上。自 19 世纪 70 年代的产业革命以来,化石燃料的消费急剧增大。初期主要以煤炭为主,进入 20 世纪以后,特别是第二次世界大战以来,石油以及天然气的开采与消费开始大幅度地增加,并以每年 2 亿吨的速度持续增长。虽然经历了 20 世纪 70 年代的两次石油危机,石油价格高涨,但石油的消费量却不见有丝毫减少的趋势。据推测,21 世纪化石燃料中有的将被开采殆尽,有的因开采成本高以及开发使用导致的一系列环境问题而失去开采价值。地质学家早已明确指出:石油耗竭之日为期不远了。现在,尽管地质学家和经济学家们在激烈地争论石油开始匮乏的时间,但是无论如何,化石燃料终将耗尽却是无可争辩的事实^[2]。各种能源占全球能耗的比例参见表 1.1。

表 1.1 各种能源占全球能耗的比例

能源种类	占全球能耗的比例/%	可使用时间/年
煤	25.0	220
石油	32.0	40
天然气	17.0	60
核能(裂变)	4.0	260
总和	78.0	

随着能源消耗的增加和能源供用的危机感日益加重,能源供用已成为世界各国特别关心的问题。发达国家对世界能源的争夺日趋激烈,甚至不惜采取军事手段达到控制他国能源资源的目的。根据现有的估算,目前全世界以煤为主的化石能源至少还能维持人类二三百年的需要。但是,可供人类消耗的能源,包括太阳能,都是受到当时当地许多具体条件限制的,难以随意供用。因此,人类在与自然界进行质能转换时,有必要慎重考虑尽可能降低不可再生能源的消耗速度;充分利用可再生能源以促进其循环再生;同时减少能源消耗对环境的危害,以达到人类对自然环境的持续利用。未来的能源政策以可再生能源为基础,提高能源利用效率,节约能源,缓解能源供求矛盾,有益于减少对环境污染。

通常,任何一种能源的开发和利用都会给环境造成一定的影响。例如,水能开发利用可能造成地面沉降、地震、上下游生态系统显著变化、地区性疾病(如血吸虫病)蔓延、土壤盐碱化、野生动植物灭绝、水质发生变化等;低热能的开发利用能引起地面下沉,使地下水或地表水受到卤化物、硫酸盐、碳酸盐、二氧化硅的污染,水质发生变化等。在诸多的能源中,不可再生能源引起的环境问题最为严重。它们在开采、运输、加工、利用等环节上都会对环境产生严重的影响。它们给环境带来的问题主要有以下几方面:

(1) 城市大气污染。一次能源利用过程中,产生大量的 CO 、 SO_2 、 NO_x 、TSP 及多种芳烃化合物,亦对一些国家的城市造成了十分严重的污染,不仅导致对生态的破坏,而且损害人体健康。欧盟由于大气污染造成的材料破坏、农作物和森林以及人体健康损失费用每年超过 100 亿美元。我国大气污染造成的损失每年达 120 亿元人民币。如果考虑一次能源开采、运输和加工过程中的不良影响,则造成的损失更为严重。以采煤而言,世界每采 1 万吨煤,受伤人数就为 15~30 人,破坏土地 200hm²(露天矿),排出矿坑废水达 10 万吨。

(2) 矿物燃料的燃烧。矿物燃料燃烧使大气 CO_2 浓度增加,温室效应增强。工业革命前,大气中的 CO_2 按体积计算是每 100 万大气单位中有 280 个单位的 CO_2 ,之后,由于大量化石能源的燃烧,大气 CO_2 浓度不断增加,1988 年已达到 349 个单位。如果大气中 CO_2 浓度增加 1 倍,全球平均表面温度将上升 1.5~3℃,极

地温度可能上升 6~8℃。这样的温度可能导致海平面上升 20~140cm,将对全球许多国家的经济、社会产生严重的影响。

(3) 酸雨。化石能源燃烧产生大量的 SO_2 和 NO_x 等污染物,这些污染物通过大气传输,在一定条件下形成大面积酸雨,改变酸雨覆盖区的土壤性质;危害农作物和森林生态系统;改变湖泊水库的酸度;破坏了水生生态体系;腐蚀材料;造成重大经济损失。酸雨还导致覆盖区气候改变,造成难以估量的后果。

(4) 核废料问题。发展核能技术,尽管在反应堆方面已有了安全保障,但是,世界范围内的民用核能计划的实施,已产生了上千吨的核废料。这些核废料的最终处理问题并没有完全得以解决,核废料在数百年里仍将保持着有危害的放射性。

我国能源生产和消费的特征包括:一是 20 世纪 50 年代靠进口,60 年代自给,70 年代煤炭、原油和石油制品均有出口。直到最近几年,尤其是 2003 年以来,随着汽车工业的发展和我国汽车总量的急剧上升,对石油的需求快速增长,我国在短时间内由石油出口国一跃成为世界第二大石油进口国。二是以煤为主的能源结构面临严峻挑战。我国是最大的煤炭消费国,这给环境造成了严重的污染,给交通运输带来了严重的困难,因此能源结构急需改善。三是农村居民的生活所需能源以生物质能为主,严重破坏生态环境。四是人均能耗低而单位产值能耗高。因而,能源利用效率亟待提高。我国能源利用现状可归纳为:能源丰富而人均消费量少;能源构成以煤为主,污染严重;工业部门消耗能源占很大比重;农村能源短缺,以生物质能为主。

由于我国是矿物燃料消耗大国,大气污染问题十分严重,有的城市烟尘含量严重超标,全国每年因环境污染造成的经济损失超过千亿元。近年来,随着机动车保有量的迅速增长,特别是我国路面上行驶的大部分是技术水平偏低的机动车,使得汽车尾气已成为大中城市主要的大气污染源,汽车排放物污染占大气污染总量的 80%以上,造成我国一部分大城市由原来的硫酸雨污染转变为硝酸雨污染。因此,如何为我国急速增长的机动车提供可持续利用的、清洁的燃料,已成为一个迫在眉睫的问题。

1.1.2 中国能源现状

中国是一个能源生产大国,也是一个能源消费大国。2003 年,全国商品能源生产总量为 16.03 亿吨标准煤,比 2002 年增长 11%。其中,煤炭产量 16.67 亿吨、原油产量 1.7 亿吨、天然气产量 345 亿立方米;2003 年发电量 1.9 万亿千瓦时,比 2002 年增长 15.5%;2003 年年底发电装机容量为 3.85 亿千瓦,比 2002 年增长 7.8%。2003 年能源消费总量约为 16.8 亿吨,比 2002 年增长 13%。其中,煤炭占 67.1%、石油占 22.7%、天然气占 2.8%、水电等占 7.3%,石油进口达到 9700 万吨。由于能源需求的强劲增长,煤炭在能源消费结构中的比例有所提高,

比 2002 年提高 1 个百分点^[3]。

我国常规能源探明总资源量约 8200 亿吨标准煤,探明剩余可采总储量 1500 亿吨标准煤,约占世界探明剩余可采总储量的 10%,主要以煤炭资源为主,石油、天然气很小。从人均拥有量来看,煤炭、石油和天然气分别为世界人均水平的 70%、10%和 5%。我国水能资源较为丰富,理论蕴藏量和经济可开发量均居世界首位,经济可开发装机容量约 3.9 亿千瓦,年发电量约 1.7 万亿千瓦时,水能资源的开发也受到环境、淹没、移民等多种因素的制约。从长远来看,能源资源不足是中国能源发展面临的最大问题。

我国能源储量构成以煤炭为主,目前煤炭消费占全部能源消费总量的 76%^[4]。这种大量消费煤炭,特别是大量以终端直接燃烧方式消费煤炭,是造成大气环境污染的主要原因。毫无疑问,这些化石能源在社会进步、物质财富生产方面为人类做出了不可磨灭的贡献;但是中国同样也为此付出了沉重的代价,逐年不断增付的生态环境和资源代价,正在抵消着我国煤炭燃烧产生的大部分热能动力,严重阻碍了中国经济的发展和社会的进步^[4]。实践证明,这些能源资源同时存在一些难以克服的缺陷,并且日益威胁着人类社会的发展和安。长期使用矿物燃料会造成环境污染,破坏生态平衡^[5]。大量矿物能源燃烧所产生的污染物如 CO_x 、 NO_x 、 SO_x 、 C_xH_y 、烟尘、飞灰和其他有机化合物等进入大气后造成越来越严重的温室效应和其他大气污染。大量研究证明,大量矿物能源的燃烧,是造成大气污染、“酸雨”和“温室效应”等的罪魁祸首^[6]。这些污染对人体健康的影响也是极其严重的,不可小视。上述问题迫使人们寻求新的、可持续使用而又不危害环境的能源资源。于是,氢能走进了人们的视线。

1.2 清洁能源——氢能

氢能是最理想的能源,它有别于太阳能、核能、地热能、海洋能、生物质能等新型能源,可直接燃烧,是一种含能体能源。而且它燃烧热量高,无污染,来源广,是煤、石油、天然气等传统能源所无法比拟的。从根本上解决世界能源问题与环境问题,氢能是最理想的^[7]。

氢的资源丰富。在地球上的氢主要以化合物,如水(H_2O)、甲烷(CH_4)、氨(NH_3)、烃类(C_nH_m)等形式存在。水是地球上分布最广的物质,是人类环境的重要组成部分,以气、液、固三种聚集状态存在,地球水的总量约有 $13.8 \times 10^8 \text{ km}^3$,接近于 $14 \times 10^8 \text{ km}^3$,如果把其中的氢都提炼出来,约有 $14 \times 10^{17} \text{ t}$,所产生的热量是地球上化石燃料的 9000 倍。海洋中聚集了绝大部分水,占地球总水量的 97.2%,它覆盖着地球表面 70%以上的面积;陆地上分布的江河湖沼聚集水总量约为 $23 \times 10^4 \text{ km}^3$;地下土壤和岩层中含有多层地下水,总量估计有 $840 \times 10^4 \text{ km}^3$;在高山和

冰冻地区还存着巨量冰雪和冰川,占陆地水总量的四分之三。可见,水在地球上几乎是无所不至,水就是地球上名副其实的“氢矿”^[8]。氢的燃烧热值异常高,每千克氢可产生热能 120.4MJ,是汽油的 3 倍,除核燃料外,所有的矿物燃料或化工燃料均望尘莫及;氢易燃烧,爆发力强,并且燃烧速度快。

氢气具有可储存性,就像天然气一样,氢可以很容易被大规模储存。这是氢能和电、热最大的不同。这样,当电力过剩时,可以以氢的形式将电或热储存起来。这也使氢在可再生能源的应用中起到其他能源载体所起不到的作用^[9-11]。

氢的可再生性。氢由化学反应发出电能(或热)并生成水,而水又可由电解转化为氢和氧;如此循环,永无止境^[12-14]。

氢还是一种无色、无味、无毒的清洁气体,扩散速度快,热导率和热容都很高,因此是一种极佳的冷却共质和热载体。可以采用气态、液态和金属氢化物的固态形式对氢进行运输或存储。氢燃烧时无烟无尘,只生成水,而水又可由某种能量分解成氢和氧,以此循环而再生不已。因此,氢是人类长期以来梦寐以求的理想而清洁的新能源。

1.2.1 氢的性质及氢能特点

1. 氢的物理性质

氢位于元素周期表之首,它的原子序数为 1,相对原子质量为 1.008,相对分子质量为 2.016^[8]。氢气在常温常压下为无色无味的气体。氢极难溶于水,也很难液化。在一个标准大气压下,氢气在 -252.77°C 时,变成无色无味的液体;在 -259.2°C 时能变成雪花状的白色固体。在标准状态下,1L 氢气的质量为 0.0899g,氢气质量约是同体积的空氣的 1/14。自然界中氢主要以化合状态存在于水和碳氢化合物中,氢在地壳中的质量分数为 0.01。因氢是最轻的气体,可用向下排空气法收集氢气。

2. 氢的化学性质

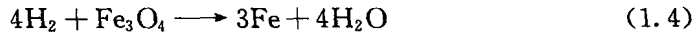
由于 H—H 键键能大,在常温下,氢气比较稳定。除氢与氯可在光照条件下化合,及氢与氟可在冷暗处化合外,其余反应均在较高温度条件下才能进行。虽然氢的标准电极电势比 Cu、Ag 等金属低,但当氢气直接通入其盐溶液后,一般不会置换出这些金属。在较高温度(尤其存在催化剂时)下,氢很活泼,能燃烧,并能与许多金属、非金属发生反应^[15]。氢的化合价为+1。

1) 与金属的反应

因为氢原子核外只有一个电子,它与活泼金属,如钠、锂、钙、镁、钡等作用而生成氢化物,可获得一个电子,呈负价。其与金属钠、钙的反应式为

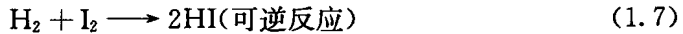
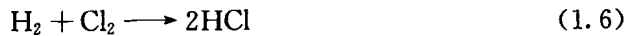


在高温时,氢能将许多金属氧化物中的氧夺取出来,使金属还原。如氢与氧化铜、氧化铁的反应式为

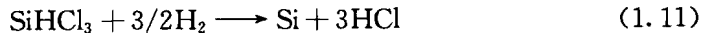
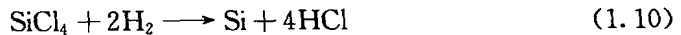


2) 与非金属的反应

氢能与很多非金属作用,均失去一个电子而呈现+1价。其反应式为



在高温时,氢能将氯化物中的氯夺取出来,使金属和非金属还原。其反应式为

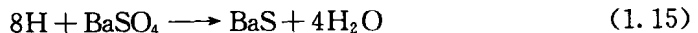


3) 氢原子与某些物质的反应

通过电弧或低压放电,可使部分氢分子离解为氢原子。氢原子非常活泼,但仅存在0.5s,氢原子重新结合为氢分子时要放出很多的能量,可使体系达到很高的温度。因此,在工业上常利用氢原子结合所产生的高温,在还原气氛中焊接高熔点金属,此时的高温可高达3500℃。锗、砷、锑、锡等不能与氢气化合,但它们可以与氢原子反应,生成氢化物。例如,氢原子与砷的化学反应:



氢原子能将金属氧化物、氯化物还原成金属。氢原子还能够还原含氧酸盐。其反应式为



3. 氢能的特点

氢能是指以氢及其同位素为主体的反应或氢的状态变化过程所释放的能量,包括氢核能和氢化学能两大部分。氢能是未来最理想的二次能源。作为能源,氢有以下特点:

(1) 氢是元素周期表中的第一号元素。在所有元素中,氢原子结构最简单,它由一个带正电的原子核和一个核外电子组成^[7]。