

化石能源走向零排放的关键 ——制氢与CO₂捕捉

乔春珍 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

北京市属高等学校人才强教计划资助项目

化石能源走向零排放的关键 ——制氢与 CO₂ 捕捉

乔春珍 著

北 京

冶金工业出版社

2011

内 容 提 要

本书从目前化石能源利用带来的环境危害出发,介绍利用钙基 CO_2 吸收剂在化石能源气化制氢的同时,分离、固化 CO_2 的方法,从热力学角度分析该方法的可行性,进行相关的实验验证,并对钙基 CO_2 吸收剂的循环利用特性进行考察,提出相应的改进措施。全书共分 7 章,主要内容包括:化石能源与氢能;钙基 CO_2 吸收剂;化石能源气化制氢的热力学分析;实验验证吸收剂的工作条件; CO_2 吸收剂循环特性实验研究; CO_2 吸收剂循环特性改善研究;制氢与 CO_2 捕捉的前景。

本书可供建筑环境与设备、工程热物理、环保、节能等行业的科研、管理等人员参考,也可供高等院校和中等职业技术学校相关专业的师生阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

化石能源走向零排放的关键:制氢与 CO_2 捕捉/乔春珍著. —北京:冶金工业出版社,2011.6

ISBN 978-7-5024-5590-3

I. ①化… II. ①乔… III. ①石油工业—无污染技术
②煤炭工业—无污染技术 IV. ①X74 ②X752

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 093404 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 廖 丹 美术编辑 彭子赫 版式设计 葛新霞

责任校对 石 静 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-5590-3

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2011 年 6 月第 1 版, 2011 年 6 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 4.25 印张; 124 千字; 126 页

18.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

能源是人类社会进步和发展的重要物质基础，能源的开发和利用是人类社会进步的起点，能源开发利用的程度则是社会生产力发展的一个重要标志。化石能源成为主要能源，从根本上改变了人类社会的面貌。据预测，2050年前，化石能源仍占能源总量的一大半。化石能源的大规模应用带来严重的环境污染， CO_2 排放引起的“温室效应”已引起全球各国政府部门和科研机构的关注。

在不抛弃传统的化石能源的前提下，为有效解决气候变化和大气环境污染问题，寻找合适的载能体并同时减排 CO_2 就成为当务之急。目前，利用钙基 CO_2 吸收剂制氢的同时，分离、固化 CO_2 被认为是未来重要的发展方向之一。但是天然钙基吸收剂在循环煅烧—碳酸化过程中极易磨损与破碎，同时其吸收 CO_2 的能力随循环次数的增加显著降低，所以对其循环特性进行研究具有重要的意义。

本书共分7章，在介绍目前能源结构的基础上，分析传统化石能源利用带来的环境污染及严重危害；结合当今以氢为新型能源载体的现状，概述化石能源气化制氢技术；对钙基 CO_2 吸收剂的研究现状进行分析；在化石能源气化制氢热力学分析的基础上，确定钙基 CO_2 吸收剂的工作条件；对钙基 CO_2 吸收剂的循环特性进行分析，提出钙基 CO_2 吸收剂循环特性改善措施。本书旨在向广大读者介绍利用钙基 CO_2 吸收剂分离、减排 CO_2 的化石能源转化新技术，既可供建筑环境与设备、工程热物理、环保、节能等行业的科研、管理等人员参考，也可供高等院校和中等职业技术学校相关专业师生阅读。

目前,化石能源转化技术发展迅速,新的减排 CO₂ 的方法也不断被提出,同时本书涉及的学科和领域也很多,由于作者的水平 and 能力有限,书中难免存在不足之处,恳请广大读者批评指正。

作 者

2011 年 4 月

目 录

1 化石能源与氢能	1
1.1 能源结构的变化	1
1.2 我国目前的能源结构	2
1.3 化石能源利用产生的环境危害	3
1.4 化石能源的洁净转化	5
1.4.1 煤制氢	6
1.4.2 生物质制氢	10
1.4.3 甲烷重整制氢	11
1.5 化石能源直接制氢技术	12
2 钙基 CO₂ 吸收剂	15
3 化石能源气化制氢的热力学分析	22
3.1 化石能源气化制氢的热化学过程	22
3.2 化石能源直接制氢可行性分析	23
3.3 化石能源直接制氢的热力学模拟	27
3.3.1 化石能源制氢的热力学分析现状	27
3.3.2 Aspen Plus 软件简介	28
3.3.3 热平衡分析	28
3.3.4 操作条件的影响分析	31
4 实验验证吸收剂的工作条件	45
4.1 实验装置	45
4.2 实验的测量分析	45
4.3 实验步骤安排	46
4.4 实验过程及物料	46

4.5 实验结果及分析	47
4.5.1 吸收剂的影响	47
4.5.2 温度的影响	49
4.5.3 压力的影响	50
4.5.4 不同种类生物质的比较	53
4.6 实验结果讨论	55
5 CO ₂ 吸收剂循环特性实验研究	58
5.1 实验装置	58
5.2 实验方法及工况	59
5.2.1 实验方法及步骤	59
5.2.2 实验工况	60
5.3 实验结果及分析	65
5.3.1 实验分析参数	65
5.3.2 实验结果及分析	66
5.4 吸收剂活性衰减原因分析	74
5.4.1 SEM 表面形态观察	74
5.4.2 孔及比表面分析	76
6 CO ₂ 吸收剂循环特性改善研究	87
6.1 吸收剂改性实验方法及工况	87
6.1.1 吸收剂活性改善思路	87
6.1.2 改性吸收剂样品的制备及工况	90
6.1.3 实验过程	94
6.2 实验结果及分析	95
6.2.1 添加剂对吸收剂活性的影响	95
6.2.2 共沉淀法制备的吸收剂循环特性	96
6.2.3 水合处理对吸收剂活性的改善	98
6.2.4 水蒸气预处理对吸收剂活性的改善	99
6.2.5 水和水蒸气对吸收剂的活化	101
6.3 不同改性过程特征分析	102

6.3.1 吸收剂表面形态观察	102
6.3.2 吸收剂比表面积和孔隙率变化分析	108
7 制氢与 CO ₂ 捕捉的前景	114
7.1 制氢与 CO ₂ 捕捉的研究重点	114
7.1.1 直接制氢中 CO ₂ 吸收剂工作条件的确定	114
7.1.2 CO ₂ 吸收剂循环特性实验研究	115
7.1.3 CO ₂ 吸收剂循环特性改善研究	116
7.2 钙基 CO ₂ 捕捉技术展望	117
参考文献	119

1 化石能源与氢能

1.1 能源结构的变化

向自然界提供各种能量的物质资源称为能源。能源的开发和利用是人类社会进步的起点，而开发和利用的程度则是社会生产力发展的一个重要标志。在一万年以前的新石器时代，人类开始自觉地利用自然环境的薪柴等初级能源，开创了刀耕火种的初始农业。当化石能源成为主要能源后，人类社会的面貌发生了根本的改变。如 18 世纪资本主义产业革命后，蒸汽机的发明及纺织机的发展，使得能源结构急剧转向煤炭。19 世纪 70 年代，煤炭在能源结构中的比例为 24%，20 世纪初急剧增加到 95%，世界进入煤炭能源时代。这期间，煤炭被大量开采，世界上许多国家建立了以煤炭为基础的大工业区。煤炭在历史舞台上发挥了巨大的作用，促进了资本主义工业的高速发展，出现了机器和大工业的生产。

19 世纪 60 年代石油资源的发现以及 20 世纪 50 年代以后廉价石油的大规模开发利用，动摇了煤炭半个多世纪以来作为能源主宰的地位，世界能源结构从以煤为主转向以油为主，世界进入石油能源时代，许多国家实现了经济的高速增长。20 世纪 70 年代初，石油上升到总能源的约 50% 左右。这期间，世界能源布局出现了专门性的大生产区、加工区、消费区、重要的石油运输线的输出港口等，同时也出现了石油输出国组织。各国为保护自身利益，开展了一系列的石油争夺战，且日益激烈复杂。

自 1973 年开始，国际上接连出现两次大的石油危机，石油输出国和输入国都越来越认识到，石油是一种蕴藏量有限的宝贵能源，必须一方面设法提高其利用率，千方百计节省这种能源；另一方面也必须考虑采用新的方法寻求替代能源。此后，石油、煤炭在能源中所占的比例缓慢下降，天然气比例上升，新能源、可再生能源逐步发展，

形成了当前的以化石能源为主（约占一次商品能源消费的 90%）和新能源、可再生能源为辅的格局。

21 世纪，许多预测表明以化石燃料为主的能源体系将转向化石燃料、核能、可再生能源等不断变化的多元化结构，而这种变革主要依赖于能源开发、利用技术的突破。据预测，2050 年前，化石能源仍占能源总量的一大半，2050 年后，核能与可再生能源的比例将明显增大。据世界能源委员会/国际应用系统研究所（WEC/IIASA）研究报告《2050 年及以后全球能源展望》预测，到 2100 年，在世界终端能源消费结构中，网络能源（天然气、电力、区域供热、氢）所占比例将达 55% ~ 65%。

1.2 我国目前的能源结构

我国幅员辽阔，能源资源蕴藏总量较为丰富，如煤炭资源量为 $1.1 \times 10^{12} \text{t}$ ，探明可采储量 $1.145 \times 10^{11} \text{t}$ ，占世界的 11.6%；石油资源量为 $7.87 \times 10^{10} \text{t}$ ，剩余可采储量 $2.5 \times 10^9 \text{t}$ ，占世界的 1.7%；天然气地质资源量估计超过 $3.8 \times 10^{13} \text{m}^3$ ，按国际通用口径，预计可采储量 $1.0 \times 10^{13} \text{m}^3$ ，剩余可采储量 $1.5 \times 10^{12} \text{m}^3$ ，占世界的 1%。尽管我国煤炭、石油和天然气的绝对资源数量十分可观，但由于人口众多，能源资源的人均占有量只相当于世界平均数的一半，因此我国是一个能源资源相对贫乏的国家。在世界探明的化石能源资源储量中，石油、煤炭和天然气的结构关系为 20%、60% 和 20%，我国为 5%、91% 和 4%，石油和天然气的资源数量与世界平均水平相比明显偏少，资源构成以劣质能源为主。

我国是一个人口众多、经济快速增长的发展中国家，能源量的发展与质的改善是经济发展和人民生活改善的基本保证。分析发现，我国能源的现状具有如下特点：

（1）人均能耗低而能源强度高，人均能源消费量不及世界平均水平的一半。

（2）我国仍然是世界上煤炭消费量最高的国家之一，能源结构以煤为主。2000 年，我国的煤炭消费量占一次能源消费总量的 63%，

而世界平均水平仅为 25%。

(3) 能源利用效率低,且工业为能源消费主要构成。

(4) 电力增长迅速,但电力消费水平仍很低,占我国终端能源消费的比重低。

(5) 发电用煤占煤炭消费量的比重低,煤的直接燃烧使用占煤炭消费量的比例高。

这样的能源结构使我国在能源领域面临着严峻的挑战,主要是能源安全、能源环境、温室气体排放以及农村能源升级和换代四大问题。石油供应安全问题是我国能源安全中的主要矛盾。我国自 1993 年从石油净出口国变为净进口国以来,石油进口依存度大幅上升,2000 年已超过 30%,2010 年达 45% 以上,这是我国能源领域面临的一项重大挑战。能源生产利用对健康和环境的损害是我国环境问题的核心,主要包括以下三方面的问题:

(1) 居民烧煤和柴草产生的室内污染对健康的影响;

(2) 交通运输和大量烧煤引起的城市大气污染;

(3) 农村过度消耗生物质能造成的生态破坏。

世界银行估计,1995 年中国环境污染对不同范围造成的损失约为 480 亿美元,占当年国内生产总值的 7%。如果我国继续依赖煤为主要能源,就必须找到用煤生产可用的能源的方法,而且 CO_2 排放量要大幅度降低。

1.3 化石能源利用产生的环境危害

长期以来,我国能源消费一直以煤为主。与石油、天然气等能源品种相比,煤炭在利用过程中会排放更多的有害物质,包括 CO_2 、 SO_2 、 NO_x 和烟尘等。据统计,我国每年排入大气的污染物中,约 80% 的烟尘、87% 的 SO_2 和 67% 的 NO_x 来源于煤的燃烧。我国环境报告指出,1998 年我国 SO_2 的排放量为 $2.09 \times 10^7 \text{t}$,居世界第 1 位,酸雨覆盖面积已达国土面积的 40%,烟尘排放量达 $1.452 \times 10^7 \text{t}$ 。目前可采取燃烧前燃料脱硫和循环流化床脱硫技术控制工业排放的 SO_2 ,一系列低 NO_x 燃烧技术及烟气脱硝技术也被大量商业应用,以

便有效控制化石能源利用过程中 NO_x 的排放,而化石能源利用中发生量最大的一类污染物 CO_2 的排放和控制一直没有取得实质性的进展。

CO_2 是一种无色无味的无毒气体,我们每天都要吸入氧气,呼出 CO_2 气体,似乎感觉不到它的危害。大气中的 CO_2 却可以使太阳的短波辐射几乎无衰减地通过大气层,而将地表的长波辐射吸收,从而引起全球气温的升高,这种现象被称为“温室效应”,而 CO_2 则是最主要的“温室气体”。1896 年,瑞典化学家斯凡特·阿伦尼乌斯(Svante Arrhenius)断言,大气中的二氧化碳浓度增加一倍,将使全球地表平均温度比工业革命前上升约 $3 \sim 5^\circ\text{C}$ 。据监测,1850 年以来,人类活动使大气中 CO_2 的浓度由 280×10^{-6} 增加到 1990 年的 354×10^{-6} 。联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)在 1990 年气候变化第一次评估的报告指出,在过去的 100 多年中,全球地面平均温度上升了 $0.3 \sim 0.6^\circ\text{C}$,地球上的冰川大部分后退,海平面上升了 $14 \sim 25\text{cm}$ 。1997 年,IPCC 发表了第四次全球气候变化报告,再次肯定了温室气体的增加将导致全球气候的变化。

有足够的证据表明,由于大气中 CO_2 等温室气体的增加,全球气候正在发生有史以来从未有过的改变。温室气体对自然界和人类的影响主要表现在以下几个方面:

(1) 雪盖和冰川面积减少。数据显示,雪盖面积自 20 世纪 60 年代末以来大约减少了 10% 左右,而地面观测表明,20 世纪北半球中高纬度的河湖结冰期每年大约减少两个星期,非极区的高山冰川普遍退缩。

(2) 海平面上升。温室气体导致的气候变暖,最重要的一个现象就是海平面上升。IPCC 第四次评估报告估计,到 21 世纪末,海平面上升的高度在 $18 \sim 59\text{cm}$ 之间。海平面的持续上升将会使一些岛屿消失,人口稠密、经济发达的河口和沿海低地可能会遭受淹没或海水入侵,海滩和海岸遭受侵蚀,土地恶化,港口受损。

(3) 气候灾害事件。气候变暖导致的气候灾害增多可能是一个更为突出的问题。与过去 100 年相比,自 20 世纪 70 年代以来,厄尔尼诺现象更频繁、持久且强度更大。在亚洲和非洲的某些地区,干旱

的频率和强度在最近数十年都有所增加。

在地球长期演化的过程中,大气中 CO_2 的变化是很缓慢的,处于基本平衡的循环状态。正是由于人类的活动,特别是化石燃料的大量使用,导致了温室气体的不断增加。我国的能源生产和消费以煤为主,而且在未来几十年内不会发生变化,据预测,即使到 2050 年,我国煤在一次能源中的比例仍将占 58% 左右。未来虽然煤炭在我国一次能源消费中的比例将会有所下降,但煤炭消耗的绝对量仍将持续增加,由此产生的污染物对生态环境造成的压力也日益加重。因此,实现化石燃料的可持续利用,使其在使用过程中达到零排放,是实现能源可持续发展的关键。

1.4 化石能源的洁净转化

为有效解决气候变化和大气污染问题,又不抛弃传统的化石能源,寻找合适的载能体就成为当务之急。以氢作为能源载体的思想最早见于 1874 年法国小说家儒勒·凡尔纳写的一本科学幻想小说《神秘岛》。氢作为一种新型的二次能源,进行能量转换时的产物是水,可实现真正的污染物零排放,在未来可持续能源系统中,可望成为主要载能体^[1]。我国是一个以煤炭为主的能源消耗大国,在这一基本国情下,未来半个世纪内,在氢源的选择上,化石燃料仍将扮演着非常重要的角色^[2]。但化石能源向氢能转化的过程中将排放出大量的 CO_2 ,由此引起的温室效应会对生态环境造成严重的破坏^[3]。据估计,一个生产能力为 $1.0 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{d}$ 氢的甲烷重整制氢 (SMR) 厂每天排放的 CO_2 为 $(3 \sim 4) \times 10^4 \text{ m}^3$,如果采用煤气化制氢,其排放量将是 SMR 的两倍^[2]。由于以化石燃料为基础的氢的生产过程排放的 CO_2 的量如此巨大,氢作为环境友好清洁能源的优点将会消失。因此,从化石燃料中提取大部分的能源含量同时又以二氧化碳的形式回收碳并防止其进入大气,成为实现化石燃料规模清洁利用的关键之一。

化石能源制氢技术是以含碳燃料为基础的氢生产技术,从不同的角度出发,技术方案也各有特点。国际上面向化石能源大规模高效制

氢的研究工作已经开始部署。按气化原料不同,化石能源制氢主要包括煤制氢、甲烷重整制氢和生物质制氢等,前两者属于不可再生能源制氢,后者属于可再生能源制氢。按采用的技术方案不同,可分为部分气化氧化法、超临界法和一步制氢法等。

1.4.1 煤制氢

煤是世界上储量最多的一次能源,近年来,以其成本低廉、资源丰富而引起制氢技术研究者的关注。煤气化是指煤与气化剂在一定的温度、压力等条件下发生化学反应而转化为合成气的工艺过程^[4]。煤气化制氢则是先将煤炭气化得到以 H_2 和 CO 为主要成分的气态产品(见图 1-1),然后经过 CO 变换和分离、提纯等处理而获得一定纯度的产品氢^[5]。

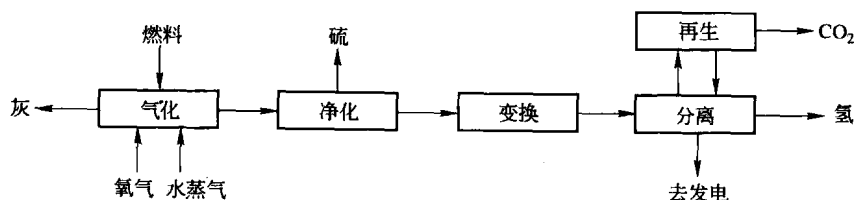


图 1-1 典型的化石燃料制氢过程

传统的煤制氢系统能量转换效率较低(50%左右),另外,传统煤制氢过程涉及氧气与氮气的分离、 CO_2 和 H_2 的分离、 H_2S 和 COS 污染气体的脱除等很多工艺,具有设备复杂和不能真正实现污染物及 CO_2 的零排放等问题。

由于传统的化石能源制氢方法不能解决大规模高效清洁制氢的问题,各种新型化石能源制氢技术的研究工作开始部署。例如,美国已启动“前景 21”(Vision 21)计划^[6-8],它是美国能源部为开发超净化化石燃料能源工厂而提出的,利用选择和配置的技术模型从进料当中生产预期的产品。其基本思路是:燃料以氧为气化剂,然后净化、变换、分离,以燃煤发电效率达到 60%、煤制氢效率达到 75% 为目标。其中的重要关键技术包括适应各种燃料的新型气化技术、高效分离 O_2 与 N_2 、 CO_2 与 H_2 的膜分离技术等。与传统的煤利用技术相

比,“前景 21”不再以单一技术为基础,而是多种技术的组合;它不再以单一的电为输出产品,而是电、化工产品、燃料和热等多产品输出。

Foster Wheeler 公司与美国能源部合作开发部分气化模型 (PGM)^[8],它是“前景 21”煤气化的几个关键部分之一。该模型能在比目前更低的温度下,将进料煤转化成比例可调的气体 and 洁净的固体燃料,且其系统效率大于 60%。由于只是进行部分气化(碳转化率只需 80% 或更低),气化温度低,煤中的污染物进入合成气的量少,这样对设备造成的腐蚀就小。因要求的碳转化率较低,低阶煤和石油焦也可作为进料。PGM 提供了原料灵活、操作方便的气化系统,采用流化床容易实现技术上的放大,并且建造、安装成本比较低。低碳转化率和低气化温度可以省去昂贵的换热器和气体净化系统,系统效率高。

美国 GE 公司 (GEEER) 与 Southern Illinois University 以及 California Energy Commission 合作开发了先进的气化—燃烧技术 (AGC)^[9~10],目的是生产氢并同时固化 CO_2 。该技术能够将煤转换为三股独立的气体——纯氢、便于固化的 CO_2 和高温高压的、可送入燃气透平发电的脱氧空气。与传统的气化—燃烧技术相比,AGC 方法效率较高,并且可以实现污染物近零排放。该系统采用最少量的后部净化即可获得高纯度的氢,产品中不再含 CO_2 ,且煤发电效率超过 60%。

继“前景 21”后,美国继续加大对煤制氢技术研发的支持。2003 年,美国总统布什亲自发起了一个长达 10 年、耗资 10 亿美元的煤制氢项目——FutureGen^[11],其目标是设计、建造并运行 275MW 示范工厂,生产电力和氢能并实现零排放(至少封存 90% 的 CO_2 ,并可望未来实现 100% 封存)。

此外,美国国家能源技术实验室 (NETL) 也已经开始对煤气化制氢技术进行研发^[12],其目标是到 2015 年将能源效率提高到 60% 以上,投资成本每千瓦不大于 850 美元,并且原料和产品都要具有较大的灵活性,其关键技术是氢的分离与净化。美国 Las Alamos 实验室^[13]提出了厌氧煤制氢的概念,采用加氢气化工艺,使氢先与煤反应生成甲烷,甲烷再与水蒸气反应生成 CO_2 和 H_2 ,此时将 CO_2 吸

收, 得到纯氢。得到的氢一部分回气化炉作为原料气, 另一部分送至燃料电池发电, 燃料电池废热用来将二氧化碳吸收剂再生。

2000 年, 零排放煤联盟 (ZECA) 开始对煤气化制氢近零排放进行研究^[13~15], 它沿袭 Las Alamos 国家实验室 (LANL) 提出的煤制氢概念, 通过煤加氢气化、氧化钙吸收 CO_2 、矿石固化 CO_2 、燃料电池发电等过程, 实现从煤到氢的转化。碳加氢气化生成甲烷的反应为放热反应, 以氢作为气化介质, 气化过程中不需要外界供热。气体产物进入重整反应器, 与水蒸气反应生成 CO_2 和 H_2 , 而 CO_2 同时与 CaO 反应被排出系统。在煅烧炉中利用燃料电池排出的高温热加热碳酸钙, 使其再生。据测算, 该系统的发电效率可接近 70%, 而且上述各过程分别在各自的反应器内完成, 容易实现各过程的优化, 但系统相对复杂, 且要求气化炉的碳转化效率很高。ZECA 的目标是建立一个从燃料煤生产动力和氢并且向大气完全无排放的工厂, 其前景是诱人的, 但目前还未建立可操作的制氢系统试验装置, 除了理论上的分析, 其还需要做实际的验证工作。

1998 年, 日本的煤利用中心 (CCUJ) 制定了基于超临界的 HyPr-RING 的实验研究和开发计划^[16~18], 其基本思路见图 1-2。从物料循环看, 该过程由两个循环构成。第一个循环为 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, 水与煤反应产生 H_2 和 CO_2 , H_2 与 O_2 反应生成 H_2O , 并发电。第二个循环是钙的循环 ($\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收 CO_2 形成 CaCO_3 , 提供水与煤反应需要的热, 然后 CaCO_3 再生, 生成 CaO 和 CO_2 , CaO 通过制浆以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式加入。目前该计划已经进行了方案的可行性分析与验证, 正逐步进行反应器的放大实验研究。

在国内, 煤气化制氢技术得到政府的极大重视, 被列入国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 和高技术研究发展计划 (863 计划)。1998 年, 中国科学院工程热物理所 (IET) 提出“直接制氢、矿石固化二氧化碳”的研究思路。该方法以煤等化石能源为主要原料, 以大规模廉价高效制氢为目的, 实现反应和分离的集成、吸热和放热过程的集成, 达到 75% 以上的煤制氢效率的目标。该技术的基本思路如图 1-3 所示。

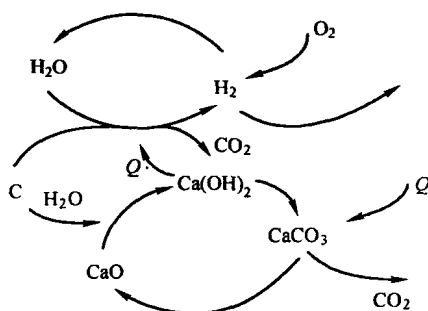


图 1-2 HyPr-RING 过程图

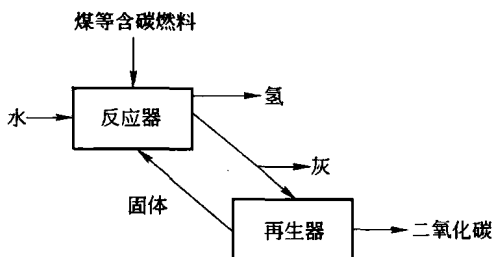


图 1-3 直接制氢技术思路图

直接制氢、矿石固化二氧化碳的过程需要一个主反应器和一个再生反应器。在主反应器中，气化反应和 CO_2 分离同时完成。再生反应器的热可由主反应器中未反应的碳、外部燃烧和高温废热等提供。依据要求， CO_2 可以完全纯态，便于最终处置。

IET 对煤直接制氢进行了热力学分析，并搭建了定容实验台（见图 1-4），开展了不同参数下的实验研究^[19~21]。结果表明，高压中温条件下，化石能源直接制氢系统是可行的，其总反应为放热反应，在反应条件下可以实现热平衡。对不同反应条件下煤炭、各种生物质的直接制氢进行了定容实验研究，氢含量达到 80% 以上，CO 和 CO_2 的含量低于 0.1%。

目前连续的定压实验装置的搭建工作也已经完成（见图 1-5），将进行深入的实验研究。