

“十二五”  
国家重点图书



21世纪可持续能源丛书

Hydrogen Production and Thermal Chemical Use

# 氢气生产及热化学利用

毛宗强 毛志明 编著



化学工业出版社

“十二五”  
国家重点图书



21世纪可持续能源丛书

Hydrogen Production and Thermal Chemical Use

# 氢气生产及热化学利用

毛宗强 毛志明 编著



化学工业出版社

·北京·

## 图书在版编目(CIP)数据

氢气生产及热化学利用/毛宗强,毛志明编著. —北京:  
化学工业出版社, 2015. 3

(21世纪可持续能源丛书)

ISBN 978-7-122-23149-9

I. ①氢… II. ①毛…②毛… III. ①氢气-化工生产  
②氢气-热化学 IV. ①TQ116.2②TK91

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 039131 号



---

责任编辑:戴燕红  
责任校对:吴静

文字编辑:丁建华  
装帧设计:韩飞

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张21½ 字数371千字

2015年5月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究



图 1 中国第一座制氢加氢站：北京飞驰竟力加氢站，2006 年 6 月 28 日启用。（毛宗强摄）



图 2 德国 BMW 公司的 BMW750HL 氢内燃机轿车在清华大学能科楼前展示（2007 年 07 月 04 日毛宗强摄）



图3 清华大学承担国家 863 项目研制的 HCNG 大客车  
(毛宗强摄)



图4 全世界最大的山西国新能源集团日产 20 万立方米 HCNG 加注站  
(毛宗强提供)





图 5 河南登封市中天大酒店锅炉用氢氧混合气发生器  
(2014年11月25日毛宗强摄)



图 6 山东淄博中铝公司氯碱厂的副产氢气在装车外售，近处为给工厂供应蒸汽的氢气锅炉（2015年11月15日毛宗强摄）



图 7 四川亚联公司每小时 9000 立方米变压吸附提纯氢气装置  
(毛宗强提供)



图 8 全国氢能标准技术委员会 (SAC/TC309) 在审查氢能标准  
(毛宗强提供)

**谨以此书纪念国际氢能学会成立 40 周年**  
Commemorating 40<sup>th</sup> Anniversary of International  
Association for Hydrogen Energy



# 第二版序

---

20 世纪末，随着人类社会发展对能源可持续供应的迫切需要，出现了“可持续能源”的理念，并受到全世界人们的关注。

21 世纪以来，能源更是渗透到了人们生活的每个角落，成为影响全球社会和经济发展的第一要素。目前中国已经成为全球能源生产与消费的第一大国，能源与经济的关系、能源与环境的矛盾、能源与国家安全等问题日显突出。因此，寻找新型的、清洁的、安全可靠并可可持续发展的能源系统是广大能源工作者的历史使命。

2005 年，化学工业出版社出版了“21 世纪可持续能源丛书”，受到我国能源工作者的广泛好评；时隔 8 年，考虑到能源形势的变化和新技术的出现，又准备出版“21 世纪可持续能源丛书”（第二版），的确是令人高兴的事情。

“21 世纪可持续能源丛书”（第二版）共 12 册，仍然以每一个能源品种为一个分册，除对原有的内容做了更新，补充了最新的政策、技术和数据等外，增加了《储能技术》、《节能与能效》、《能源与气候变化》3 个分册。从书第二版包括了未来能源与可持续发展的概念、政策和机制，各能源品种的资源评价、新工艺技术及特性以及开发和利用等；新增加的 3 个分册介绍了最新的储能技术，能源对环境与气候的影响以及提高能源效率等，使得丛书内容更加广泛、丰富和充实。

由于内容的广泛性和丰富性，以及参加编写的专家的权威性，本套丛书在深度和广度上依然保持了较高的学术水平和实用价值，是能源工作者了解能源

政策及信息，学习先进的能源技术和广大读者普及能源科技知识的不可多得的好书。

让我们期待这套丛书的出版发行，能为我国 21 世纪可持续能源的发展作出贡献。

A handwritten signature in black ink, consisting of three characters: '王', '大', and '中'. The characters are written in a fluid, cursive style.

中国科学院院士  
2013 年 11 月 6 日

# FOREWORD

---

Hydrogen Energy was proposed some four decades ago, as a permanent solution to the interrelated global problems of the depletion of fossil fuels and the environmental problems caused by their utilization. I formally presented it on 18 March 1974 at the Opening Plenary Session of the landmark The Hydrogen Economy Miami Energy (THEME) Conference, 18-20 March 1974, Miami Beach, Florida, U. S. A. Immediately, it caught the imagination and attention of socially conscious energy and environmental scientists and engineers. Research and development activities ensued around the world, in order to develop the technologies needed for the introduction of the Hydrogen Energy System. It took a quarter of a century to research and develop most of the technologies required.

Early in the 21<sup>st</sup> century, hydrogen energy system started making inroads in the energy field. Several types of fuel cells have been developed for efficient conversion of hydrogen to electricity, as well as heat. Solid oxide fuel cells are being used to produce electricity, hot water and heat for homes, buildings and housing developments. Hydrogen fuelled forklifts are now replacing the battery powered forklifts in warehouses, since they do not emit noxious gases and are much more economical. Several municipalities are experimenting with hydrogen fuelled buses. They are much quieter and much cleaner. Major car manufacturers have developed clean and efficient hydrogen cars. They are already being tested in major cities around the world. Construction of hydrogen fuelling stations are accelerating in several countries. Car companies have an-

nounced that they will offer hydrogen fuelled cars for sale to the public starting 2015. Railway companies are experimenting with hydrogen fuelled locomotives. There are experimental trams running on hydrogen. Many navies are replacing their diesel fuelled submarines by hydrogen fuelled submarines. Boeing and Airbus companies are studying hydrogen fuelled passenger planes. A hydrogen powered supersonic private plane is under development.

Clearly, time has arrived for a book in the Chinese language, covering the production and utilization of hydrogen. I congratulate Zongqiang Mao and Zhiming Mao for authoring the book entitled “Hydrogen Production and Thermal Chemical Use”. It describes the Hydrogen Energy System and covers different methods of hydrogen production, as well as purification, storage, transportation, distribution and various ways of utilization of hydrogen. This book provides all the basic information needed for the establishment and realization of the Hydrogen Energy System, I am sure it will help China to become one of the first countries to convert to the clean and renewable Hydrogen Energy System.

I strongly recommend this excellent book to energy and environmental scientists and engineers, and graduate students, as well as for the pioneers of the Hydrogen Energy System. It should also be in every library, as a reference material.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized initials and a large circular flourish.

**T. Nejat Veziroğlu**

**President, International Association for Hydrogen Energy**

**14 April 2014**

# 前 言

---

氢排列在元素周期表的第一位。含有一个质子和一个电子的氢原子，是最简单原子，又是最了不起的原子。事实上，我们至今并未完全认识氢！

纵观世界能源历史，人类从柴薪到煤炭，再到石油、天然气，能源中氢原子与碳原子数目之比不断增加；能源的外在形式由固体到液体再到气体，预示气体的氢将是未来的能源主体。

再看中国现状，居高不下的煤炭作为国家能源支柱，不仅排放世界第一多的温室气体，遭受国际压力；而且在国内广大煤炭产区，地质、环境问题本就存在，近年来，更有雾霾肆虐，死于呼吸道疾病者增加。氢能，既可减轻雾霾程度，更可减少环境中  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$  各种高危污染物，减低雾霾毒性。即使煤炭的储量还有，迫于环境压力，必须进行能源转型，逐步发展清洁的用之不竭的氢能。

国外车企已经宣布氢燃料电池车正式进入市场。氢燃料电池车 3min 充氢气，700km 的续驶里程使“特斯拉”望尘莫及，而价格却比“特斯拉”低了许多，引起各界广泛热议。面对即将来临的氢能，人们首先会问，从哪里得到氢呢？为回答这个问题，我们编著了本书，旨在系统、全面地介绍各种各样大规模制造氢气的方法。细说起来，每种制氢方法都可自成一专著。囿于篇幅，只能大略介绍，为读者提供思路。若准备专攻氢能制备的读者，可在全面了解氢气的制备方法之后，择需而入，理论加实践，实现氢能产业化。

毫无疑问，燃料电池是利用氢气的最好的高效、环保的装置。已经有许多书籍和文章介绍了燃料电池，作者本人除了有幸在我们的有关氢能的书籍和文



章中积极推介燃料电池外，还分别在 2005 年和 2013 年出版了《燃料电池》和《低温固体氧化物燃料电池》专著。这次，为了强调氢能重要的热利用方式，也为了不使本书篇幅过大，故在本书没有设置专门章节论述燃料电池，希望读者理解。

氢能重要的特点之一就是其多种多样的制备方法，这一特点将使未来所有的国家、地区、甚至家庭都可以做到独立自主地生产氢气，而不像今天的石油、煤炭那么强烈地依赖地缘。氢的这一特点，也使本书编排有所难度。考虑再三，安排如下。

本书第 1 章介绍了氢的背景，基本是 2005 年本书作者在化学工业出版社出版的《氢能——21 世纪的绿色能源》的第 2 章内容。

第 2 章~第 4 章，分别介绍热化学制氢、电解水制氢和等离子体制氢，这是 3 种不同的制氢方法，而不是具体的某种能源。

第 5 章介绍了当前国内外最重要的氢气来源——化石能源制氢，包括煤炭、天然气和石油制氢。

第 6 章~第 8 章则介绍了日益重要的可再生能源制氢，包括太阳能、生物质能、风能、海洋能、水力能和地热能制氢。

第 9 章介绍了新能源——核能制氢；第 10 章介绍可用于特定场合的各种含氢载体制氢。目前中国是世界工厂，全世界大部分钢铁、化学品都在中国生产，故安排第 11 章专门介绍副产氢气回收及其他制氢方法。

为保持氢能体系的完整性，第 12 章~第 14 章，分别介绍氢气的纯化、氢的储存与运输和氢燃料加注站。使得即使初次接触氢能的读者，也可以全面地掌握氢能知识。

第 15 章~第 19 章是本书的另一重点，介绍了氢气的各种热利用途径。其各章顺序根据作者对其重要性的认识排列。首先是最重要的交通运输领域，利用现有的运输工具及其工业支撑体系，可以使氢能最快捷地得到应用。虽然作者认为氢燃料电池交通工具将最终代替现有的化石能源交通工具，但是这一替代过程将长达几十年，甚至上百年。故本书安排了第 15 章氢燃料与燃氢交通工具，介绍可用于内燃机、燃气轮机和发动机的从含氢燃料到纯氢的各种氢燃料。

热能是人类社会能源利用的主要形式，安排了第 16 章燃氢锅炉和第 18 章氢氧混合气的应用。本书作者对氢氧混合气的应用是持积极而又十分审慎的态度的。

本书作者认为氢气炼铁非常重要，因为在钢铁工业中，炼铁的能耗和污染物排放都占到整个钢铁行业的 70% 以上。千百年来，人们用炭炼铁的历史将

被改写，氢气炼铁是钢铁工业的革命，意义重大，故安排在第 17 章。为了氢能热化学利用的完整性，安排了第 19 章金属氢化物热压缩机。

最后为再次表达作者的心声，呼吁全社会热情迎接氢能时代，将作者在 2012 年全国氢能会议摘要论文集的卷首语全文转录，是为后记。

自从 1766 年发现氢气以来，全世界各界人士为发展氢能、利用氢能做了大量细致的工作，因此，本书必然是借鉴氢能前辈、同行们成果的总结，在此表示感谢！本书第 2~8 章，11~17 章为毛志明执笔；本书第 1、9、10、18、19 章为毛宗强执笔，毛宗强审阅全稿。我们力图给读者明确的原始出处，百密一疏，难免有所遗漏。如果发生这种情形，敬请原始文献的作者予以谅解并通知我们，以便再版时更正。

在本书即将出版之际，我还要借此机会感谢化学工业出版社编辑、我们的同事和朋友们，感谢他们的鼓励和帮助。最后，我要感谢我们的家人，她们的全力支持，使我们得以克服许多困难，最终完成本书。

氢能是一个涉及面广博而又不断更新的科学技术领域，氢能的制备和热化学利用历史悠长而庞杂。在编写过程中，我们尽量收集国内外最新资料，尽力去伪存真、力求论述准确。但由于时间紧迫、编著者水平有限，虽努力有余但书中疏漏难免，恳请读者批评指正。

**编著者**

**2014 年 12 月 8 日于北京清华大学荷清苑**

# 目 录

---

第 1 章 氢的背景 .....	1
1.1 发现过程 .....	1
1.1.1 氢从何而来 .....	1
1.1.2 氢发现简史 .....	1
1.2 氢的分布 .....	4
1.2.1 地球上的氢 .....	4
1.2.2 空间中的氢 .....	4
1.2.3 人体中的氢 .....	4
1.3 氢的性质 .....	5
1.3.1 氢的原子结构和分子结构 .....	5
1.3.2 氢的物理性质 .....	5
1.3.3 氢的化学性质 .....	9
1.3.4 氢键 .....	10
1.3.5 正氢和仲氢 .....	10
1.4 氢的形态 (气、液、固) .....	12
1.4.1 气氢 .....	12
1.4.2 液氢 .....	12
1.4.3 固体氢 .....	14
1.5 氢的实验室制备 .....	15

1.5.1	制备方法	15
1.5.2	实验装置	15
1.6	氢的能源特性	17
1.7	氢的同位素	18
1.7.1	氢同位素的发现	18
1.7.2	氢同位素的性质	19
1.7.3	氢同位素的用途	19
1.8	分数氢	20
1.8.1	分数氢的提出	20
1.8.2	分数氢理论对重大理论提出的挑战	21
1.8.3	来自科学界的两种对立观点	22
1.8.4	分数氢理论展望	24
1.9	冷聚变与“镍氢”	24
1.10	工业化生产氢气	25
	参考文献	26
<b>第2章 热化学制氢</b>		<b>27</b>
2.1	热化学制氢简介	27
2.1.1	热化学制氢的历史	27
2.1.2	热化学制氢现状	28
2.1.3	热化学循环体系的选择	31
2.1.4	热化学制氢的国内现状	32
2.1.5	热化学制氢的展望	32
2.2	高温热解水制氢	35
2.2.1	高温热解水制氢原理	35
2.2.2	高温热解水制氢的难点	36
2.2.3	高温热解水制氢前景	36
	参考文献	36
<b>第3章 水电解制氢</b>		<b>38</b>
3.1	水电解制氢的基本原理	38
3.1.1	水电解	38
3.1.2	电阻电压降	42
3.2	水电解的能量与物料平衡	44