

吴素芳 编著

氢能 与 制氢技术

Hydrogen Energy and
Hydrogen Producing Technologies



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

氢能与制氢技术

Hydrogen Energy and Hydrogen Producing Technologies

吴素芳 编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

氢能与制氢技术 / 吴素芳编著. —杭州: 浙江大学出版社, 2014. 9
ISBN 978-7-308-13576-4

I. ①氢… II. ①吴… III. ①氢能—高等学校—教材
②制氢—高等学校—教材 IV. ①TK91②TE624.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 164890 号

内容简介

本教材介绍氢能的概念及其应用,以及多种制氢技术的原理和工艺过程。教材共分三个部分:第一部分包括第一和第二章,分别介绍氢气的性质、氢能及其应用。第二部分包括第三到第八章,分别介绍一次能源和二次能源为原料的工业规模制氢方法:水电解制氢技术,天然气制氢技术,煤制氢技术,甲醇制氢技术,氨分解制氢技术和工业副产气体提纯制氢技术。第三部分包括第九和第十章,分别介绍可再生能源中的生物质制氢方法和太阳能制氢方法。

本书可作为相关课程的教材使用,也可供相关专业的研究生和从事与氢气、氢能有关研究的人员参考。

氢能与制氢技术

吴素芳 编著

责任编辑 樊晓燕(fxy@zju.edu.cn)
封面设计 十木米
出版发行 浙江大学出版社
(杭州市天目山路148号 邮政编码310007)
(网址: <http://www.zjupress.com>)
排版 杭州中大图文设计有限公司
印刷 杭州杭新印务有限公司
开本 787mm×1092mm 1/16
印张 12
字数 292千
版印次 2014年9月第1版 2014年9月第1次印刷
书号 ISBN 978-7-308-13576-4
定 价 29.00元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部联系方式:0571-88925591; <http://zjdxbs.tmall.com>

序

能源的开发和利用反映了人类文明各阶段的特征。

人类从远古时代用钻木取火开始就一直在发掘能源,而直到工业革命以前主要用生物质能来生存、发展和繁衍后代。薪柴的主要成分是木质素,它是利用太阳能的光合作用,在当年内就实现二氧化碳的循环。工业革命促进了煤炭的开采和利用。与薪柴相比煤炭的能源密度高,储存运输方便,而且煤炼成焦炭可直接作为冶金工业的原料,炼焦过程产生的煤气可以点灯也可用作清洁的家用燃料。从此人类社会的发展主要依靠化石能源。从20世纪初开始,石油的开采和利用渐渐取代了煤炭,因为石油的能源密度高,运输和使用更为方便,显示出其作为燃料和石油化工原料的优越性。

氢气将成为化石燃料之后的新燃料。每一次能源革命的结果都是使“碳氢能源”中碳的含量降低、氢的含量上升。从煤(2:1),再发展到石油(1:2)和天然气(1:4),碳氢比不断下降,表现出不断加速的“脱碳”特征。可以预期:人类社会的主流能源的氢碳比将越来越高,使纯氢最终成为驱动人类社会发展的主要能源,到达绿色环保的“氢经济”时代。

发展氢能源经济是国际大趋势。美国能源部2001年1月公布了《向氢经济过渡的2030年远景展望报告》;2002年11月出台了《国家氢能源发展蓝图报告》;2003年1月布什总统在《国情咨文》中正式宣布启动《国家氢燃料研究计划》。欧盟2002年10月成立了由欧盟委员会副主席帕拉西奥领导的氢能源和燃料电池高级专家组,并在2003年6月发表了《未来氢能和燃料电池展望总结报告》;欧盟委员会主席普罗迪2003年宣布将在未来5年内投入20亿欧元进行氢能研究,并将有关研究列入第六个研究框架计划。日本通产省1993年启动了发展氢能和燃料电池的“新阳光计划”;2003年又推出投资110亿美元开发氢能的《WE-NET》计划。

与薪柴、煤炭和石油及天然气比较,氢能源在自然界不是天然存在的,而是需要通过一次能源化学加工或转化产生的,我们通常称其为二次能源。氢气燃烧只产生水而不产生二氧化碳,因此是清洁能源,它代表着科学技术和人类文明的发展方向。作为二次能源,在生产使用过程中氢气必须以一次能源为基础,因此必须考虑在生产过程中产生的排放和能源利用效率。

无论从原料生产、运输、储藏和使用,都有一系列技术问题需要解决。考虑制氢的原料和成本,以当前的技术水平来看,从化石燃料制氢的成本仍然是最低的。

制氢原料的转移将是一个渐进过程。美国的氢能发展路线图从时间上分为四个阶段,

即 2000—2040 年,每 10 年为一个阶段,每个阶段发展的侧重点不同,但相互关联。第一阶段(2000—2010),称为技术、政策和市场开发阶段,天然气将继续作为制氢的主要原料;第二阶段(2010—2020 年),称为向市场过渡阶段,天然气依旧是制氢的主要途径,煤的气化、核能及可再生能源技术使用比重将增加;第三阶段(2020—2030 年),称为市场和基础设施扩张阶段,尽管氢已能通过多种途径生产,但煤和生物质可能作为主要的原料;第四阶段(2030—2040 年),走进氢经济时代,这一阶段氢能将最终取代化石能源成为市场上最广泛使用的终端能源。

经济性和对环境友好特性意味着氢将大量和廉价地来自于可再生能源制造,利用生物系统的氢“农场”,如藻类作物就可以制造氢;从煤和生物质气化工厂也能大量地制造氢,生产中碳的回收减少了大气污染,被回收的碳还可以作为原料,制造其他材料。

从减少温室效应考虑,天然气制氢优于煤制氢。因为二氧化碳的封存技术难度大,投资大,导致成本提高;从可再生能源制氢考虑,风能通过电能制氢潜力很大,但投资也很大;目前风能产生电能的成本还是比煤发电要高。

评价氢燃料发动机动力系统采用 Well-To-Wheel 分析方法比较科学,Well-To-Wheel(从油井到车轮)是一种全面比较燃料的能效和 CO₂ 排放的全过程。这种方法考虑到燃料的来源、制备和运输,即从油井到加油站(Well-To-Tank)直到燃料的使用,以及从加油站到车轮(Tank-To-Wheel)的全过程。与其他替代燃料不同,氢能燃料用于汽车必须彻底改变发动机,以及燃料的生产、储存、运输和加注系统,这将需要形成整个产业链,涉及国民经济的很多部门。所谓“氢经济”时代必须使氢能源可与其他能源在经济上有竞争力,当然还要从保护环境和生态等方面统筹考虑。因此,应该积极跟踪国际发展趋势,参与国际合作,结合我国国情,加大研发力度。

我国氢燃料电池研发进展在燃料电池汽车科学与工程方面的研究开展较早,20 世纪 90 年代初,许多科研院所就已经开始研究和示范质子交换膜燃料电池(PEMFC)及其在车上的应用。有关催化剂、电极和其他 PEMFC 部件的研究也一直在进行。在工程方面,也进行了气体供应的研究和燃料电池堆的热、水管理的研究。国内已经有四个单位能够生产大功率的燃料电池堆,最大的燃料电池堆达到 50kW 单元。据不完全统计,到目前为止,我国已经自行设计、制造、试运行了 7 辆不同型号的燃料电池样车。在氢能应用技术基础研究方面,我国已经开始“氢能的规模制备、储运及相关燃料电池的基础研究”(即氢能 973 项目),正在进行“十五”氢能项目和“863”燃料电池汽车重大专项。

本书广泛阐述了氢作为能源和化工原料的地位和作用,以及氢作为二次能源的各种生产技术和工艺。从化学热力学和动力学的基础理论到工业装置的特点分别作了对比介绍,收集了大量最新的资料和数据。本书既可作为高等院校的教材,也是广大专业技术人员的良师益友。

让我们通过坚持不懈努力,为实现氢能源经济作出贡献。

中国工程院院士

汪燮卿

2014 年 6 月

前 言

世界性一次能源大量使用带来的环境污染和能源危机,迫使人们研究新的、可再生的清洁能源。氢能是可再生清洁能源中的主要品种,而制氢技术则是氢能应用的基础和关键内容之一。

一方面,氢能利用中的制氢技术可以利用传统的工业制氢技术,例如以化石燃料如天然气、煤为主要原料的制氢技术,能够发挥其规模生产、成本低的优势。而且这些技术是在化学工程、炼油、冶金等领域有八十多年应用经验的成熟技术。然而,以化石燃料如天然气、煤为主要原料的制氢技术存在耗能和污染问题。因此,需要重新研究以化石燃料制氢过程的节能和二氧化碳减排,这样才能在真正意义上实现氢能的清洁利用。

另一方面,以水、生物质和太阳能等可再生能源制氢,虽然制氢原料和过程不会产生新的污染,但是往往制氢效率太低。

鉴于制氢技术与化学工程、石油化工、冶金、能源和材料等专业的重要性,以及展望氢能利用和清洁制氢技术的重要性,作者为浙江大学的研究生开设了“氢能和制氢技术”课程,并且在三年教学实践积累的基础上,编写了本教材,归纳和介绍了氢能的应用特点,以及重要的工业燃料和可再生资源的制氢技术和方法。

本书第一、第二章分别介绍氢气的性质、氢能及其应用;第三章介绍以水为原料的电解法工业制氢技术;第四章和第五章分别介绍以一次能源为原料的工业制氢技术,包括天然气制氢技术和煤制氢技术;第六章和第七章介绍以二次能源为原料的工业规模制氢方法,分别介绍甲醇制氢技术和氨分解制氢技术;第八章介绍工业副产气体提纯制氢的工业技术;第九章和第十章介绍可再生能源的制氢方法,包括以生物质为原料的制氢方法和太阳能制氢方法。

在本书的编写过程中,课题组研究生吴翔、王燕、薛孝宠、兰培强等完成了大量的资料收集和部分整理工作,对他们的辛勤付出表示感谢!汪燮卿院士对本书提出了宝贵的修改意见,并欣然作序。王樟茂教授对本书提出了宝贵的修改意见。责任编辑樊晓燕博士为本教材的出版付出了辛勤工作。在此一并表示衷心的感谢!

本书可作为相关课程的教材使用,也可供相关专业的研究生和从事与氢气、氢能有关研究的人员参考。由于作者水平有限,书中难免存在不妥和错误,请读者提出宝贵建议和指正。

编 者

2014年7月

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.2 氢气性质	1
1.3 制氢方法	3
1.4 氢气的应用	4
第 2 章 氢能及其应用	5
2.1 氢燃料的应用	5
2.1.1 氢的燃烧性能	5
2.1.2 氢气作为机燃料的使用性能	6
2.2 氢燃料电池及其应用	7
2.2.1 氢燃料电池的工作原理	8
2.2.2 质子交换膜燃料电池的结构和组成	14
2.2.3 氢燃料电池的比较	17
2.2.4 氢燃料电池在汽车中的应用	18
2.2.5 氢燃料电池的其他应用	26
2.2.6 氢燃料电池使用的安全性	27
2.2.7 氢燃料电池的效率	34
第 3 章 电解水制氢	39
3.1 电解水制氢的基本原理	39
3.2 电解水制氢技术的工艺流程	41
3.3 电解水制氢的电耗和影响因素	43
3.4 电解水制氢工艺的主要设备	44
3.4.1 碱性电解槽	44
3.4.2 聚合物薄膜电解槽	47
3.4.3 固体氧化物电解槽	48
3.5 电解水制氢系统的效率	49

3.6	电解水制氢的发展	51
第4章	甲烷水蒸气重整制氢	55
4.1	甲烷水蒸气重整反应的热力学分析	55
4.1.1	反应平衡常数	56
4.1.2	反应平衡组成的计算	57
4.1.3	影响反应平衡组成的因素	58
4.2	甲烷水蒸气重整反应的动力学	59
4.2.1	反应机理	59
4.2.2	甲烷水蒸气反应本征动力学	60
4.2.3	甲烷水蒸气反应的宏观动力学	60
4.3	甲烷水蒸气重整反应的工业催化剂及研究	61
4.4	甲烷水蒸气重整制氢工艺流程	65
4.5	吸附强化甲烷水蒸气重整制氢	67
4.5.1	吸附强化甲烷水蒸气重整制氢的原理	67
4.5.2	吸附强化甲烷水蒸气重整制氢的吸附剂研究	68
4.5.3	吸附强化甲烷水蒸气重整制氢复合催化剂	70
4.5.4	吸附强化甲烷水蒸气重整制氢的实验研究	73
第5章	煤制氢	85
5.1	煤的组成	86
5.2	煤焦化制氢	87
5.3	煤气化制氢	88
5.3.1	煤气化制氢原理	89
5.3.2	煤气化制氢工艺及流程	89
5.3.3	国内主要的煤气化工艺流程	94
5.4	煤气化集成制氢(IGCC)	98
5.4.1	IGCC原理	98
5.4.2	IGCC新技术简介	100
第6章	甲醇制氢	105
6.1	甲醇水蒸气重整制氢	105
6.1.1	甲醇水蒸气重整制氢的热力学分析	106
6.1.2	甲醇水蒸气重整反应机理	107
6.1.3	甲醇水蒸气重整反应动力学研究	109
6.1.4	甲醇水蒸气重整反应催化剂	110
6.1.5	甲醇水蒸气重整制氢工艺流程	112
6.2	甲醇裂解制氢	113
6.2.1	甲醇裂解制氢反应机理	114

6.2.2	甲醇裂解制氢催化剂	114
6.2.3	甲醇裂解制氢工艺流程	114
6.3	甲醇部分氧化制氢	115
6.3.1	甲醇部分氧化反应机理	116
6.3.2	甲醇部分氧化反应催化剂	116
6.4	甲醇自热重整制氢	117
6.4.1	甲醇自热重整反应机理	118
6.4.2	甲醇自热重整反应催化剂	119
第 7 章	氨分解制氢	123
7.1	氨分解反应机理与动力学	124
7.2	氨分解催化剂	126
7.3	氨分解制氢工艺流程	127
7.4	氨分解制氢主要装置	128
第 8 章	回收提纯氢技术	132
8.1	回收提纯氢技术简介	132
8.1.1	深冷分离法	133
8.1.2	变压吸附法	133
8.1.3	膜分离法	133
8.2	变压吸附法回收提纯氢技术	135
8.2.1	变压吸附的基本原理	135
8.2.2	变压吸附循环的基本步骤	136
8.2.3	变压吸附用吸附剂	138
8.2.4	影响变压吸附效果的主要因素	139
8.2.5	变压吸附分离提纯氢气的应用实例	140
第 9 章	生物质制氢	144
9.1	生物法制氢	145
9.1.1	暗厌氧发酵制氢	145
9.1.2	光合生物制氢	147
9.1.3	光合—发酵复合生物制氢	148
9.2	热化学转化法制氢	149
9.2.1	生物质气化制氢	149
9.2.2	生物质热裂解制氢	152
9.2.3	生物质超临界水制氢	153
9.2.4	生物油制氢技术	153
9.3	生物乙醇制氢	155
9.3.1	生物乙醇制氢反应机理	155

9.3.2 生物乙醇制氢反应工艺条件	156
9.3.3 生物乙醇水蒸气重整制氢反应催化剂	158

第 10 章 太阳能制氢

10.1 太阳能热化学分解水制氢	164
10.2 太阳能热化学循环制氢	166
10.3 太阳能光伏发电电解水制氢	166
10.4 太阳能光电化学过程制氢	167
10.4.1 制氢原理	167
10.4.2 电极材料研究	169
10.5 光催化水解制氢	174
10.6 太阳能光生物化学制氢	177
10.7 光电热复合耦合制氢	178

第 1 章 绪 论

氢气是人类利用的最轻元素。一直以来,氢气主要是作为化学原料和作为燃料被利用。

作为化学原料的氢气主要应用在化学工业、炼油工业和冶金工业等领域。2009 年我国氢气年产量已逾千万吨规模,位居世界第一。制取的氢 48% 来自天然气,30% 来自石油,18% 来自煤,只有 4% 来自水的电解^[1]。由于制氢的原料以化石燃料为主,所以带来了制氢效率低和环境污染等问题。因此,需要一个清洁、高效的制氢技术以解决以化石燃料为原料制氢来用作原料气体。

由于受化石能源消耗带来的日益严重的能源危机和环境恶化,氢气作为未来的燃料资源将越来越受到重视。氢气作为能源载体,不仅具有高的能量利用率,而且燃烧或反应后产生的水不会造成环境污染,被称为未来的清洁能源,将成为人类未来解决日益严峻的能源和环境问题的一条新途径。而氢气作为未来的清洁燃料,可以采用的制氢技术的必要条件是制氢过程的清洁、高效。比如反应吸附强化的天然气制氢技术和煤气化集成制氢技术。

考虑环境保护和能量效率,根据工业制氢原料的不同和能源结构的变化,制氢技术也在不断发展。制氢原料逐渐从含碳量高的化石能源(如煤炭)转向含碳量低的化石能源(如天然气,页岩气等)。制氢原料从清洁化利用的化石能源,到化石能源用量上逐渐减少,向可再生能源(如太阳能、生物质能、风能等)逐渐增加的方向发展。因此,利用可再生能源替代化石燃料的制氢,也是将来的清洁、高效制氢方法的趋势。

1.1 氢气性质

氢来自于元素周期表中的第 I 主族,氢在大自然中以氢的化合物存在。氢最大量地存在于水(H_2O)中。水的同位素重水(氧与氘燃烧后产生的 D_2O)、氚水(T_2O)也富含氢。化石燃料煤炭中含有炭、氢及有机质等。氢还存在于作为一次能源的化石燃料中,如天然气(CH_4)、石油(C_nH_m)。此外,氢还存在于生物质(C_nH_mO)以及含氢的其他化工产品中,如 CH_3OH 、 H_2S 、 NH_3 等。

1. 氢气的物理化学性质

氢气的分子式为 H_2 , 相对分子质量为 $2.016^{[2]}$, 是无色无味的气体, 难溶于水。它的密

度只有空气的 1/14,即在标准大气压 0℃下,氢气的密度为 $0.0899\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 -252.77°C 时氢气变成无色液体,在 -259.2°C 时氢气变为雪花状固体。氢的同位素有 3 种:氕(protium),原子核内有 1 个质子,无中子;氘(deuterium)(dāo),原子核内有 1 个质子,1 个中子;氚(tritium)(chuān),原子核内有 1 个质子,2 个中子。这三种同位素与水形成的化学式为 H_2O 、 D_2O 、 T_2O ,相对分子质量分别为 18.016、20.032、22.048。氢气的其他物理化学性质见表 1.1。

表 1.1 氢气的物理化学性质^[3]

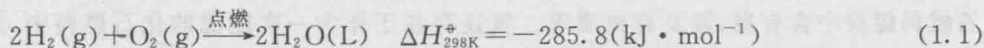
液体密度 (平衡状态, -252.8°C)	$169\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	蒸气压力 (正常态, 17.703K)	10.67kPa
沸点	-252.77°C	(正常态, 21.621K)	53.33kPa
熔点	-259.2°C	(正常态, 24.249K)	119.99kPa
三相点	-254.4°C	毒性级别	0
比容 (标准大气压, 21.2°C)	$5.987\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	熔化热 (-254.5°C)(平衡态)	$48.84\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
气液容积比 (15°C , 100kPa)	$974\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$	黏度 气体(正常态, 标准大气压, 0°C) 液体(平衡态, -252.8°C)	0.0101mPa · s
表面张力 (平衡态, -252.8°C)	$3.72\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$		0.040mPa · s
临界压力	1664.8kPa	易燃性级别	4
临界密度	$66.8\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	易爆性级别	1
临界温度	-234.8°C	导热系数 (气体,标准大气压, 0°C) (液体, -252.8°C)	$0.1289\text{w} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
汽化热 ΔH_V (-249.5°C)	$305\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$		$1264\text{w} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
比热容 (标准大气压 25°C , 气体)	$C_P=7.243\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_V=5.178\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	热值	$1.4 \times 10^8\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
空气中的燃烧界限	4%~74.32%(体积)	折射系数 n_D (标准大气压, 25°C)	1.0001265

2. 氢气的化学性质

氢气在常温下性质稳定,在点燃或加热的条件下能跟许多物质发生化学反应。

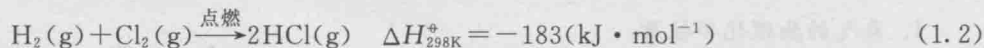
(1) 可燃性

氢气在氧气中燃烧发生化合反应,反应式如下:



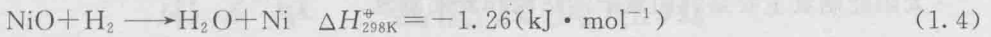
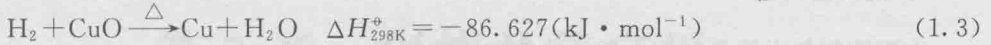
点燃含氧气的氢气会发生爆炸,氢气的爆炸极限是 4.0%~74.32% 体积百分比。

氢气在氯气中燃烧发生化合反应,反应式如下:



(2) 还原性

氢气使某些金属氧化物还原为单质,例如冶金和工业催化剂中氧化铁、氧化铜以及氧化镍的还原。 CuO 还原为单质 Cu ,反应式见式(1.3); NiO 还原为单质 Ni ,反应式见式(1.4); Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 ,反应式见式(1.5)^[4]。还原反应一般是放热反应。



1.2 制氢方法

制氢方法是将存在于天然或合成的化合物中的氢元素,通过化学的过程转化为氢气的方法。根据含氢原料不同,可以分为以下几类:

1. 电解水制氢

在由电极、电解质与隔膜组成的电解槽中,在电解质水溶液中通入电流,水电解后,在阴极产生氢气,在阳极产生氧气。

2. 化石燃料反应转化制氢

化石燃料目前主要指天然气、石油和煤,其他还有页岩气和可燃冰等。天然气、页岩气和可燃冰的主要成分是甲烷。甲烷水蒸气重整制氢是目前采用最多的制氢技术。通常采用固定床反应器,需要一至两段 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ 甲烷蒸气重整制氢反应产生的合成气,再经过 $500\sim 300^{\circ}\text{C}$ 高温和低温两段变换反应,生成含氢气 75% 左右,其余主要含 CO 和 CO_2 。气体须经过甲烷化脱碳、氢气提纯等分离过程完成制氢过程。煤气化制氢是以煤在蒸汽条件下气化产生含氢和一氧化碳的合成气,合成气经变换和分离制得氢。由于石油量少,现在很少用石油(石脑油)重整制氢。

3. 化合物高温热分解制氢

甲醇裂解制氢、氨分解制氢等都属于含氢化合物高温热分解制氢含氢化合物由一次能源制得。以甲醇为例,甲醇和水的混合液经过预热、气化、过热后,进入转化反应器。甲醇裂解的工艺条件为常压、温度为 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。甲醇裂解的催化剂为 CuO/ZnO 催化剂。在催化剂的作用下,同时发生甲醇的催化裂解反应和 CO 的变换反应,生成约 75% 的氢气和约 25% 的 CO_2 以及少量的杂质。

4. 富含氢的工业气体混合物分离制氢

合成氨弛放气、焦炉煤气、石油炼厂气等工业气体富含氢,可通过变压吸附等方法提纯得到氢气。

5. 生物质制氢

生物质制氢是通过生物发酵和生物质汽化的方法制氢。生物发酵是生物化工利用菌

发酵产氢的过程。生物质气化制氢是一个化学反应过程,其将含碳氢氧化合物的生物质置于高温下,经热解、水解、氧化、还原等一系列热化学反应,产生以 H_2 为主,含 CO_2 、 CO 和 CH_4 的气体,再经蒸汽重整、水汽变换和变压吸附分离等工艺得到高纯氢。

6. 太阳能制氢

太阳能制氢主要是利用太阳的热能和光能制氢。

1.3 氢气的应用

一直以来,氢气作为原料被广泛应用于人们熟知的工业中。氢气作为原料气体,主要被大量地应用在化学工业、石油工业、玻璃生产工业、电子工业、冶金工业以及食品加工等工业中,应用举例见表 1.2。

表 1.2 氢气的主要用途^[5]

行 业	用 途
化学工业	主要用作合成氨、甲醇的原料。世界上约 60% 的氢用在合成氨上,生产 1 吨合成氨需要 336Nm ³ 氢气,生产 1 吨甲醇约需要 560Nm ³ 氢气。
石油工业	主要用于石油加氢脱硫、粗柴油加氢脱硫、燃料油加氢脱硫、加氢裂化、C ₃ 馏分加氢、C ₆ ~C ₈ 馏分加氢脱烷基,生产环己烷等。炼油中用氢量仅次于合成氨。
玻璃生产工业	氢气在浮法玻璃生产中被用作使锡槽中液态锡不被氧化的保护气体。在这个应用中氢气的纯度要求 99.999%。
电子工业	主要用于半导体、电真空材料、硅晶片、光导纤维生产等领域。在这个应用中氢气是作为反应气、还原气或保护气来使用的。例如在钨和钼的生产过程中,用氢气还原氧化物得到产品粉末。
冶金工业	主要用氢气作为还原气,将金属氧化物还原为金属。除此之外,在高温锻压一些金属器材时,有时用氢气作为保护气氛,以保护表面不被氧化。
食品加工工业	主要将氢气用于天然食用油中不饱和成分的氢化处理。经氢化处理的产品就能阻止细菌生长,适合长期储存,并提高油的黏度。食用油加氢的产品可以生产成奶油和食用蛋白质等。

氢气用作能源,不论燃烧还是通过燃料电池发电,在交通、工业、民用等方面都有重要应用。^[6]

本章参考文献

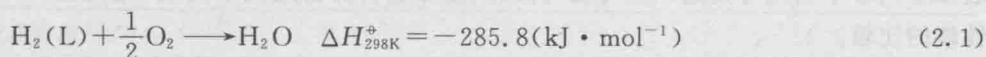
- [1] 余亚东,毛宗强,可再生能源——氢能的发展与化石能源的替代[J]. 科学对社会的影响,2009,2:61-64.
- [2] Robert H. Perry, Don W. Green, Perry's Chemical Engineers' Hand Book, Seventh edition, International Editions 1998.
- [3] 刘光启. 化学化工物性数据手册:无机卷[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [4] 王兴庆,钟军华,洪新,超细氧化铁粉低温还原热力学研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2008,13(3): 150-154.
- [5] 梁国仑,陈信悦. 氢气市场及其应用[J]. 低温与特气. 2000, 18(4): 1-3.
- [6] 翁史烈,施鹤群. 话说氢能. 南宁:广西教育出版社,2013.

第 2 章 氢能及其应用

氢能是氢气燃烧产生的热能和氢气发电产生电能的统称。氢燃料是指利用氢气在氧气或空气中燃烧产生热能的一种形式。氢燃料电池是指由氢气和氧气通过氧化—还原反应放出电能的氢能形式。

1. 热能

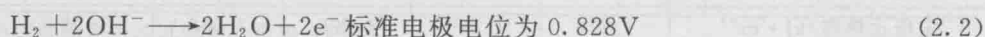
氢气与氧气燃烧反应产生热量,反应式如下:



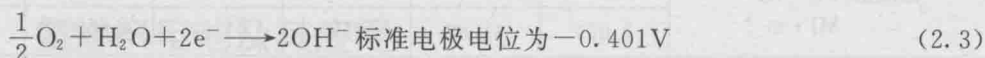
2. 电能

氢气与氧气发生电化学反应生成水,并产生电。以碱性电池为例的反应式如下:

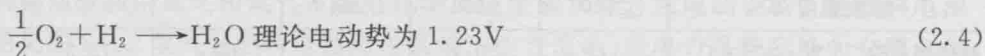
阳极反应



阴极反应



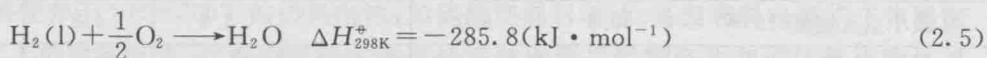
总反应



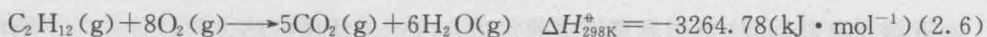
2.1 氢燃料的应用

2.1.1 氢的燃烧性能

氢气和氧气的燃烧反应在产生水的同时放出热量,其燃烧反应式如下:



作为比较,汽油的主要组分之一的五碳烷的燃烧反应式如下:



根据式(2.5)与式(2.6),将氢气与五碳烷换算成同等单位质量放出的热量进行比较,每千克氢气(气态)燃烧时放出的热量为 120802kJ,而每千克五碳烷燃烧时放出的热量是 45344.2kJ。也即同等质量氢气的燃烧热大约是汽油中五碳烷燃烧热的 2.8 倍^[1]。

从反应式(2.5)可见,氢燃料燃烧只生成水,但是氢气在空气中高温燃烧时,可能副产氮的氧化物而造成污染。一般在使用过程中可以通过调节氢气和空气的比例,进行富氢混合气燃烧,可以抑制氮氧化物的产生。

2.1.2 氢气作为机燃料的使用性能

氢气作为氢燃料主要用作航天飞机和汽车发动机的燃料。由于单位重量氢燃烧产生的热量是单位质量汽油中的五碳烷燃烧的 2.8 倍,且液氢的密度仅为汽油密度的 1/10,因此,使用同等重量燃料时,氢燃料飞机的航程要比燃油飞机的航程增大 1.5~2.5 倍。由于氢气的单位质量的燃烧热值大,氢气不仅可用作飞机燃料,还可以用作火箭燃料。

氢燃料用于汽车发动机燃料更具有普遍意义。氢燃料汽车发动机燃料的重要特性之一就是燃料—空气混合气的燃烧速度,它在很大程度上决定了发动机工作循环中放热的动态过程。氢燃料用于发动机的优点除了污染少,还具有最大的单位重量发热量。氢和空气的混合气具有特别广的可燃范围,只要调节供氢量,可以在发动机的整个负荷范围内工作。表 2.1 列举了氢气与其他一些可燃气体、汽油等燃料的物理化学性质以及在发动机中使用性能的比较。

表 2.1 可燃气体和汽油的物理化学性质和在发动机中的使用性能^[2]

参 数	氢 气	甲 烷	一 氧 化 碳	丙 烷	丁 烷	汽 油
密度/kg·m ⁻³	0.09	0.72	1.25	2.02	2.7	720~750
定容比热容/kJ·m ⁻³	0.904	1.181	1.069	2.675	3.756	—
定压比热容/kJ·m ⁻³	1.277	1.549	1.298	3.048	4.128	—
低热值/MJ·kg ⁻¹ MJ·m ⁻³	119.91	49.8	14.59	46.39	45.76	44.0
	1.079	35.82	12.64	91.27	118.65	—
燃点/K	820~870	920~1020	900~950	780	760	740~800
燃烧温度/K	2500	2300	264	—	—	2470
热传导系数/10 ³ W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹	172	30.7	23.3	15.2	13.3	—
火焰传播速度(最大值)/m·s ⁻¹	3.10	0.31~0.34	0.42	0.39	0.32~0.39	1.2
按理论混合比计算的 空气量/m ³ ·m ⁻³	2.38	9.52	2.38	23.80	30.94	58.0
按理论混合比计算的 发热量/MJ·m ⁻³	3.19	3.41	3.74	3.46	3.50	3.83
与空气(按体积)混合比 的可燃极限/%	4.0~74.32	5.0~15.0	12.5~75.0	2.3~9.5	1.9~8.4	0.6~6.0
最小点火能量/10 ² W	0.9	6.0	3.6	3.8	4.8	—
按可燃极限计算的余气系数	10.0~0.15	2.0~0.6	2.94~0.14	1.78~0.40	1.67~0.35	1.35~0.3

由表 2.1 中可见,氢气具有许多非常适合内燃机使用的热力学性能。对于用电火花点

火的发动机来说,发动机燃料的重要性能是它的可燃性,用最小点火能量表示。如从表 2.1 中可见氢—空气混合器的最小点火能量是其他可燃气体的 $1/3 \sim 1/6$ 。氢的最小点火能量与汽油相比要小一个数量级。

余气系数是一个重要的指标^[2~4],它是燃烧过程中实际供给的空气量与燃料完全燃烧所需空气量之比。余热系数与燃烧速度、抗爆震性能以及燃烧热效率都有关系。研究结果表明,余气系数 $\alpha = 0.55 \sim 0.6$ 时,氢—空气混合气的燃烧速度最大,平均为 $3.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,按理论混合比混合的氢—空气混合气平均燃烧速度为 $2.15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

氢气质量标准分为纯氢、高纯氢以及超纯氢等。氢气质量标准主要由 GB/T 7445—1995,以及改进的标准 GB/T 3634.2—2011。表 2.2 列出了氢气内燃机或氢燃料汽车使用的氢气质量标准。

表 2.2 通用氢气内燃机或氢燃料汽车使用的氢气质量标准^[1]

类别	指标		
	超纯氢	高纯氢	纯氢
氢气纯度/ $10^{-2} \geq$	99.9999	99.999	99.99
氧含量/ $10^{-6} \leq$	0.2	1	5
氮含量/ $10^{-6} \leq$	0.4	5	60
一氧化碳含量/ $10^{-6} \leq$	0.1	1	5
二氧化碳含量/ $10^{-6} \leq$	0.1	1	5
甲烷含量/ $10^{-6} \leq$	0.2	1	10
水分/ $10^{-6} \leq$	0.5	3	10
杂质总含量(体积分数)/ $10^{-6} \leq$	1	10	—

注:表中纯度和含量均以体积分数表示(V%)。

2.2 氢燃料电池及其应用

氢燃料电池是利用氢气和氧气发生电化学反应生成水并且发电的设备。氢燃料电池系统原理图见图 2.1。氢气经燃料电池发电系统产生直流电,经电力系统转换为交流电供使用。燃料电池发电系统除了需要氢气外,还需要用空气或者氧气作为反应的原料气。燃料电池发电系统本身产生水。

氢燃料电池因供氢原料、材质不同、原理不同而存在多种形式。通常燃料电池可以依据其工作的温度、燃料种类、电解质类型以及工作原理进行分类。

按照工作温度,燃料电池可分为低温、中温及高温型三种类型。低温燃料电池指工作温度从常温至 100°C 的燃料电池,这类电池包括固体聚合物电解质燃料电池等;中温燃料电池指工作温度介于 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 的燃料电池,如磷酸型燃料电池;高温燃料电池指工作温度在 500°C 以上的燃料电池,这种类型的电池包括熔融碳酸盐燃料电池和固体氧化物燃料电池。

按照燃料的来源,燃料电池也可分为三类。第一类是直接式燃料电池,即其燃料直接