

文章编号: 1008-8857(2011)03-0130-08

# 非化石能源制氢技术综述

常 乐

(中海油新能源投资有限责任公司 新能源研究院, 北京 100015)

**摘 要:** 在现今的经济社会和未来的低碳经济中  $H_2$  将发挥重要作用。非化石能源制氢是化石能源短缺和温室气体排放等约束下的可持续制氢路径。综述了可再生电力电解制氢、核能制氢、太阳能制氢和生物质能制氢等四种非化石能源制氢技术的工作原理、流程设备和技术特点, 最后对我国未来非化石能源制氢的路线选择进行了评论。

**关键词:** 非化石能源; 制氢; 低碳经济

**中图分类号:** X382.1

**文献标识码:** A

在现今的经济社会中  $H_2$  扮演着重要角色, 如: 作为燃料应用于航空、航天和车辆运输领域; 作为中间产物进行石油炼化和化工产品合成; 作为工业特殊加工的过程气和保护气等。未来的低碳经济同样需要  $H_2$  的参与: ①  $H_2$  直接作为能源使用通常会导致能量转化效率的提高, 实现效率提高所带来的“内涵式”减排。热力循环的效率受卡诺循环限制, 而氢燃料电池属电化学范畴, 效率不受卡诺循环限制。② 除了直接作为能源使用,  $H_2$  可提高其它能源产品的品质, 如石油炼制中的加氢过程能够降低汽柴油的杂质含量并提升燃油品质, 进而提高燃油在发动机内的燃烧效率, 实现间接减排。③ 作为化工原料,  $H_2$  可与  $CO_2$  发生反应并生成多种产品(如甲烷、烃类、甲醇等), 通过  $CO_2$  资源化利用实现“外延式”减排。

经济社会的发展对  $H_2$  的需求不断增加, 然而自然界不存在单质形态的  $H_2$ , 需要借助能源制备。对于  $H_2$  的生产, 若制氢来源是化石能源, 过程中仍存在大量  $CO_2$  排放, 将影响整个系统的低碳竞争力; 从长远可持续发展来看, 非化石能源制氢具有一定优势, 尽管各种非化石能源制氢路线尚存改进空间。本文对各种非化石能源制氢技术进行综述, 内容涉及工作原理、流程设备、技术特点和发展方向等。

## 1 可再生电力电解水制氢

发电是可再生能源利用的主要途径, 故可再生电力电解制氢是非化石能源制氢中的关键技术路线。可再生电力制氢还可解决可再生电力输出功率不稳定导致的上网难等问题, 即在负荷低谷时用多余电力制氢、在负荷高峰时采用氢能发电, 使可再生电力输出功率曲线趋于平滑。

收稿日期: 2011-07-07

作者简介: 常 乐(1980-), 男(满), 博士, 工程师, changle@cnooc.com.cn

水电解制氢是较成熟的制氢方法, 该技术的优点是工艺简单, 氢气产品的纯度高, 一般可在 99%~99.9%; 缺点是耗电量较高, 一般不低于  $4 \text{ kWh}\cdot\text{Nm}^{-3} \text{ H}_2$ 。

电解槽是电解过程的关键设备, 由电解池内装备的电解质、隔膜及沉浸在电解液中的成对电极组成。目前主要有三类: 碱性电解槽、聚合物电解槽和固体氧化物电解槽。

### 1.1 碱性电解槽

碱性电解槽由直流电源、电解槽箱体、阴极、阳极、电解液和隔膜等组成。电解液通常是 KOH 溶液, 质量分数为 20%~30%<sup>[1]</sup>。隔膜可由石棉组成, 起分离气体的作用。两个电极由金属合金组成(如 Ni-Mo 和 Ni-Cr-Fe), 起电催化分解水以及产生氢和氧的作用, 工作原理如图 1 所示。在 70~100℃, 0.5~3 MPa 的工作条件下,  $\text{H}_2\text{O}$  在阴极被分解为  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  得到电子形成氢原子, 并进一步生成氢气。 $\text{OH}^-$  在两极电场的帮助下穿过隔膜达到阳极, 在阳极失去电子, 生成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ 。

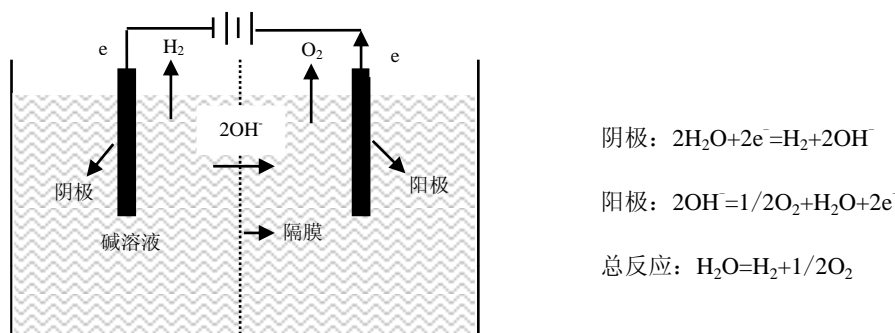


图 1 碱性电解槽结构示意图

Fig. 1 Schematic of the alkaline electrolyzer

目前碱性电解槽分为单极性电解槽和双极性电解槽。单极性电解槽电极是并联的, 电解槽在大电流、低电压下操作; 双极性电解槽电极是串联的, 电解槽在高电压、低电流下操作。双极性电解槽结构紧凑, 电解液电阻引起的能量损失小, 效率较高, 但是设计复杂, 成本较高<sup>[2]</sup>。

### 1.2 聚合物电解槽

聚合物具有良好的化学和机械稳定性, 且电极与隔膜间距为零, 欧姆损失小, 提高了电解效率, 是比较有潜力的电解槽结构。工作原理如图 2 所示。

聚合物电解槽由两极和聚合物隔膜组成, 其电解制氢过程是质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 发电的逆过程。在阳极, 水被分解为氧气和电子。 $\text{H}^+$  与  $\text{H}_2\text{O}$  结合成  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 在电场作用下穿过聚合物膜, 在阴极与电子结合生成氢气。

与碱性电解槽相比, 聚合物电解槽的

特点是: 在低电压下具有高的电流密度和电流效率, 因此能耗低, 质量和体积小; 电解质膜为

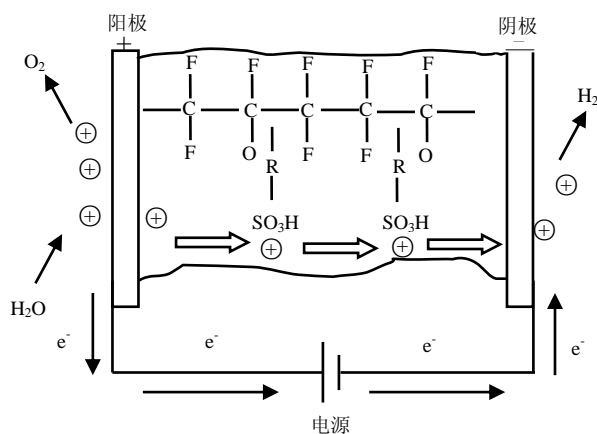


图 2 聚合物电解槽结构示意图<sup>[2]</sup>

Fig. 2 Schematic of the polymer electrolyzer

非透气性膜,可在 20 MPa 的高压下操作,气体纯度高;电解质膜为非腐蚀性,使用安全;电解槽不需电解液,只需纯水,比碱性电解槽安全、可靠。进一步降低成本、提高效率是聚合物电解槽电解水技术的重点。

### 1.3 固体氧化物电解槽

固体氧化物电解槽尚处于研究开发阶段。由于在高温下工作,部分电能可由热能代替,则其效率较高。高温水蒸气进入管状电解槽后,在内部的阴极处被分解为  $H^+$  和  $O^{2-}$ ,  $H^+$  得到电子生成  $H_2$ , 而  $O^{2-}$  通过电解质  $ZrO_2$  到达外部的阳极生成  $O_2$ 。

目前固体氧化物电解槽在三种电解槽中效率最高,且反应废热可以利用,系统总效率可达 90%。但高温(1 000℃)工作条件使其在材料等方面存在挑战<sup>[1,2]</sup>。

### 1.4 接触辉光等离子体电解制氢

接触辉光等离子体是指电极及其周围电解质之间通过辉光放电产生的与溶液直接接触的等离子体,它是一种常压低温等离子体。接触辉光放电等离子体电解制氢,就是以水或其它富氢物质的溶液作为电解介质,施加足够高的电压,击穿两电极之间由于焦耳热引起的溶液蒸发形成的气体鞘层,产生辉光放电等离子体。辉光放电等离子体分解溶剂和溶质分子,产生各种活性种,其中的两个 H 原子结合生成氢气<sup>[3]</sup>。

由于接触辉光电解具有非法拉第特性,因此可提高电能的利用效率,降低电能的消耗,如按接触辉光电解产量为法拉第规定产量的 2 倍来计算,电能消耗可以降到常规电解的 1/3<sup>[3]</sup>。接触辉光等离子体电解制氢技术尚处于起步阶段,要走向实际应用还需较长的过程。

## 2 核能制氢

核能是重要的非化石能源。核能制氢的技术路线可分为利用核能所发电力制氢、利用核能利用过程中的热能制氢、电能与热能混合制氢三种。其中,单纯的核电制氢技术类似水电解技术;本节介绍核能制氢的后两种技术路线。

### 2.1 热化学循环裂解水制氢

热化学循环裂解水制氢是使水在 800~1 000℃ 下进行催化热分解,制取氢气和氧气。最近正在研究的核能高温气冷堆是国际上第四代堆型,反应温度在 900℃,正好适合热化学制氢的温度范围<sup>[4]</sup>。

热化学循环制氢的工艺流程:在水系统中,在不同温度下,经历一系列不同但又互相关联的化学反应,最终将水分解为氢气和氧气。在此过程中,仅消耗水和热量,参与制氢过程的添加物均不消耗,整个反应过程构成一个封闭的循环系统。热化学循环制氢过程按照所涉及的物料,分为氧化物体系、卤化物体系、含硫体系和杂化体系等。其中最具有商业化潜力的是碘—硫热化学循环流程和溴—钙—铁热化学循环流程。

碘—硫热化学循环由美国通用原子能公司发明,其流程为:第一步,在高温(800~1 000℃)和低压下,将  $H_2SO_4$  分解为  $H_2O$ 、 $SO_2$  和  $O_2$ , 同时分离  $O_2$ ; 第二步,在较低温度下,  $I_2$  与  $SO_2$  和  $H_2O$ (蒸汽)反应生成  $HI$  和  $H_2SO_4$ ; 第三步,在中等温度(200~500℃)下,将  $HI$  分解为  $H_2$  和  $I_2$ , 流程如图 3 所示。

溴—钙—铁热化学循环分解水流程<sup>[2]</sup>为:第一步,  $CaBr_2$  与  $H_2O$  在 700~750℃ 的高温下反应,生成  $CaO$  和  $HBr$ ; 第二步,在 500~600℃ 时,  $CaO$  与  $Br_2$  反应再生  $CaBr_2$ , 放出  $O_2$ ; 第三

步, 在 200~300℃下, 用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  再生  $\text{Br}_2$ , 并生成  $\text{FeBr}_2$ (放热); 第四步, 在 600~700℃下, 由水蒸汽反应再生  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (吸热) 和  $\text{HBr}$ , 并放出  $\text{H}_2$ , 反应式如下:

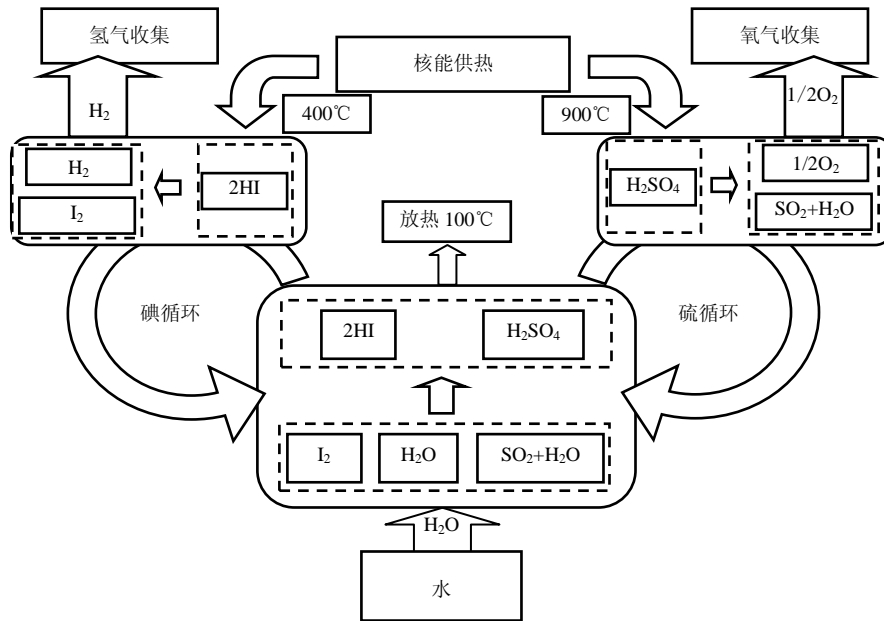
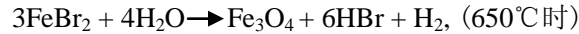
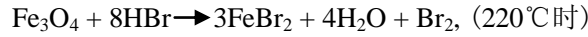
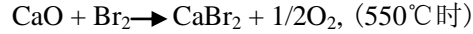
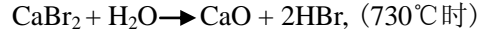


图3 碘-硫热化学循环制氢流程示意图<sup>[2]</sup>

Fig. 3 Iodine-Sulfur thermo-chemical cycle for  $\text{H}_2$  production

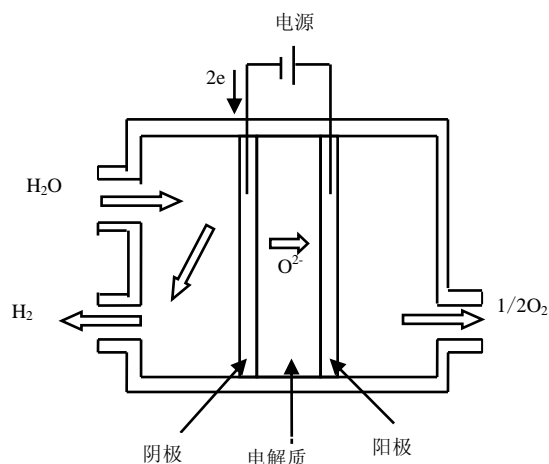
## 2.2 超高温热解水制氢

水可以直接分解产生氢气和氧气。该反应是强吸热反应, 需要在很高温下进行。根据水热解过程在不同压力和温度下的热化学平衡曲线<sup>[1]</sup>, 在 2 000℃以上水蒸气才开始分解, 因此寻找足够高温度的热源是实现水热解制氢的前提。关于核裂变的热能分解水制氢已有各种设想方案, 至今均未实现, 人们更寄希望于今后通过核聚变产生的高温热能制氢。

## 2.3 高温电解水蒸气制氢

高温电解水蒸气制氢技术是固体氧化物燃料电池(SOFC)的逆向应用, 它充分利用高温有利于水电解的因素, 综合热效率高于一般的水电解装置。高温水蒸气电解槽具有优良的性能, 但必须供给高质量的水蒸气。

固体电解质高温水蒸气电解槽的操作温度约 1 000℃, 它由多孔的阳极、阴极、固体电解质和连接材料等组成。固体电解质通常由氧化钇掺杂的氧化锆陶瓷构成。1 000℃的高温水蒸气通过阴极板上时被离解为氢气和氧离子, 氧离子通过阴极板, 固体电解质到达阳极, 在阳极上失去电子生成氧气。其工作原理如图 4 所示。

图4 高温电解水蒸气制氢工艺原理<sup>[5]</sup>Fig. 4 High-temperature steam electrolysis for H<sub>2</sub> production

### 3 太阳能制氢

人类使用的能源均直接或间接来自太阳能。太阳能—氢能系统既能够实现工艺过程的清洁化，也可通过太阳能制氢并储氢解决太阳能低密度和不稳定的缺陷。太阳能制氢技术包括：太阳能发电电解水制氢、太阳能热解水制氢、太阳能热化学循环裂解水制氢、太阳能光生物化学制氢和太阳能光电化学制氢等。

#### 3.1 太阳能发电电解水制氢

该制氢路线包括两个步骤：① 太阳能发电；② 电解水技术。太阳能发电可分为热发电和光伏发电两类。

太阳能热发电是通过太阳能集热器将分散的太阳能汇集，产生高温的热量用以加热循环工质，然后循环工质通过热力循环过程进行发电。太阳能集热器主要有槽型集热器、塔型集热器和碟型集热器，三者的聚光比分别为 300~1 000、500~5 000、1 000~10 000。聚光比越高，说明可以获得的温度越高，效率也越高<sup>[6]</sup>。

太阳能光伏发电是指光伏电池接受阳光照射通过光电转换反应发电的技术。世界上第一块实用的硅太阳电池于 1954 年在美国诞生。光伏电池技术根据原料、制造工艺不同，分为晶硅类电池、硅基叠层薄膜电池、铜铟镓硒薄膜电池、碲化镉薄膜电池、染料敏化电池、有机薄膜电池等。光伏电池技术处于不同的发展阶段，各有优缺点，目前的发展趋势是提高效率和降低成本。

一旦太阳能完成发电过程，便可应用常规水电解技术制氢，本节不再重复。

#### 3.2 太阳能热解水制氢

此种太阳能制氢技术与核能热解水制氢技术相同，区别在于高温热源的来源，太阳能可利用集热器产生高温，以满足热解水的反应条件。

#### 3.3 太阳能热化学循环裂解水制氢

该技术与核能热化学循环制氢类似—太阳能产生高温，利用碘—硫热化学循环或其他循环制取氢气。太阳能可利用集热器产生高温，以满足制氢反应条件。

### 3.4 太阳能光电化学制氢

1972年日本 Fujishima 和 Honda 研究发现 n-型半导体  $\text{TiO}_2$  电极在光照条件下能够分解水产生氢气, 开辟了利用太阳能光催化分解水制氢的新途径<sup>[2, 6, 7]</sup>。光催化分解水制氢就是在催化剂和光照下水的分解过程。作为催化剂的半导体, 受到能量相当或高于其半导体禁带宽度的光线照射时, 半导体内的电子受激发从价带跃迁到导带, 从而在价带和导带上分别产生电子空穴和自由电子,  $\text{H}_2\text{O}$  分子在电子—空穴的作用下发生电离, 生成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ 。

半导体催化剂能够催化光解水除了要求其禁带宽度必须大于水的电解电压(理论值 1.23eV), 还要求半导体价带的位置应比  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的电位更正(即在它的下部), 导带的位置应比  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  更负(即在它的上部), 如图 5 所示。半导体电子受激发产生的电子—空穴的数量和存活寿命以及逆反应等因素都会对电解水的效率产生影响。

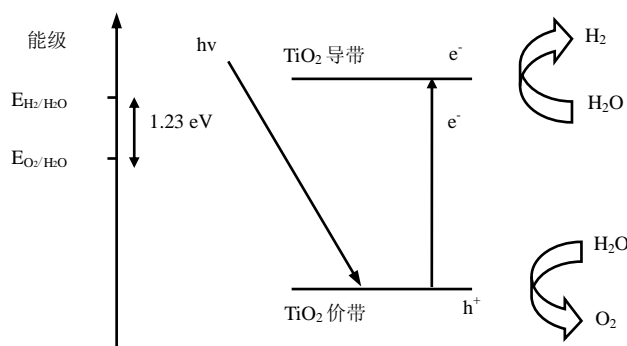


图 5  $\text{TiO}_2$  光催化制氢机理示意图<sup>[2]</sup>

Fig. 5 Mechanism of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic  $\text{H}_2$  production

光解水制氢的实用化关键是构筑有效的可见光催化剂和稳定的光催化反应体系。 $\text{TiO}_2$  具有良好的催化活性、稳定性和较长的电子—空穴寿命, 是目前利用最多的光催化剂, 但  $\text{TiO}_2$  光解水的效率仍然较低。 $\text{CdS}$  也是利用较多的一类半导体催化剂, 但有光腐蚀等问题。

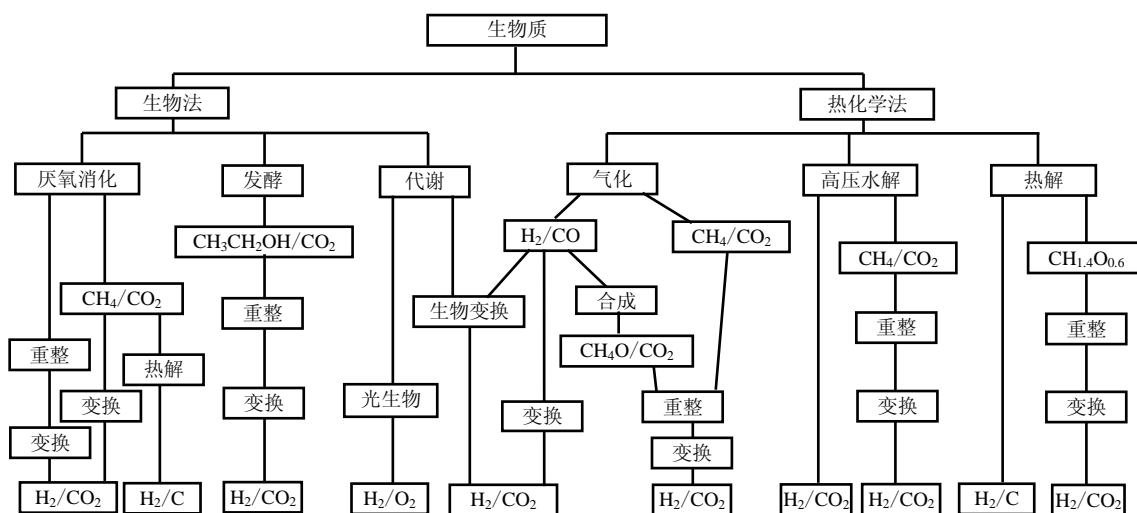
### 3.5 太阳能光生物化学制氢

太阳能光生物化学制氢是一种将无机半导体和微生物酶(如氢化酶、固氮酶)耦合起来制氢的反应体系。光催化分解水制氢通常需要产氢催化剂。常见的催化剂有 Pt、Pd、Rh 和 NiO 等, 但也可从生物细菌酶中寻找好的产氢催化剂。采用从微生物中分离出的氢化酶和硫氢化酶与  $\text{TiO}_2$  光催化剂耦合可有效地光解水制氢, 也可以直接用光合作用以细菌作为产氢催化剂和  $\text{TiO}_2$  等光催化剂耦合放氢<sup>[6, 7]</sup>。

这类制氢体系产氢的机理是: 光激发半导体产生导带电子通过电子中继体甲基紫精将电子传递给生物体外的酶或细菌中的酶, 再用酶催化产生氢, 而半导体价带空穴位则为体系中的电子给体清除。该制氢技术目前尚处于探索阶段, 其主要障碍是: 微生物产生有用酶的效率不高; 酶的热稳定性不好、寿命短等。

## 4 生物质制氢

生物质能的可再生特性与“碳中和”特性使其在低碳经济中的作用更加重要。生物质制氢有生物法和热化学法两类(如图 6), 二者区别在于反应温度。生物法制氢的反应温度在常温或稍高于常温的范围, 而热化学法制氢需要在很高的温度下进行。

图6 生物质制氢的技术路线<sup>[5]</sup>Fig. 6 Technology pathways for biomass based H<sub>2</sub> production

生物质热化学制氢包括高温裂解、气化和超临界水气化等直接转化法，也包括基于生物质的甲烷、甲醇等的化学重整转化间接制氢。生物法制氢根据所利用的产氢微生物不同，分为厌氧发酵制氢和光合生物制氢等。生物法制氢前景广阔，但目前还只限于实验室研究。

生物质热化学制氢的基本原理是，将生物质原料(薪柴、锯末等)压制成型，在气化炉(或裂解炉)中进行气化或热裂解反应，获得富氢气体，再将富氢气体中的氢与其它气体通过变压吸附或变温吸附分离，获得高品质氢。该工艺流程与煤炭制氢有相似之处，但与煤相比，生物质在本质上具有更高的活性，更适合热化学转化。

与生物法制氢相比，热化学法制氢有如下优势：① 转化技术相对成熟，更接近大规模工业化应用；② 热化学法制氢的原料适应性强，各种生物质原料均可被充分转化；③ 热化学气化过程便于和煤气化过程相耦合，以解决生物质原料来源问题。

## 5 结论

社会对氢能需求的不断增长以及化石能源短缺和温室气体排放等约束，使非化石能源制氢成为未来能源技术的重要组成。以可再生电力为基础的水电解制氢技术将在诸多非化石能源制氢技术中最接近大规模工业化应用，在制氢同时还能缓解可再生电力的上网难题，其改进方向在降低电解电耗和成本。核能制氢需关注我国核能未来整体发展战略，在保证核安全条件下，利用核反应高温联产氢气是有前景的技术路线。太阳能制氢离工业化应用尚有距离，改进方向在研发耐高温材料、高性能光催化剂，提高效率 and 降低成本等方面。生物质制氢中的热化学路线可较快实现产业化，挑战是生物质原料的来源保证以及其他用途的生物质应用竞争；生物质制氢中的生物法路线前景广阔，但目前限于实验室研究。

### 参考文献:

- [1] 肖 钢. 燃料电池技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2009.
- [2] 毛宗强. 氢能——21世纪的绿色能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

- [3] 严宗诚, 王红林, 陈 砺. 生产氢气的新方法——接触辉光等离子体电解制氢[J]. 可再生能源, 2004, 22(3): 41-46.
- [4] 顾忠茂. 氢能利用与核能制氢研究开发综述[J]. 原子能科学技术, 2006, 40(1): 30-35.
- [5] GUPTA Ram B. *Hydrogen fuel: production, transport and storage* [M]. USA, CRC Press, 2009.
- [6] 丁福臣, 易玉峰. 制氢储氢技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] NI Meng, LEUNG Michael, LEUNG Dennis, et al. A review and recent development in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2005, 4: 1-26.


## A review of non-fossil energy based hydrogen production technologies

CHANG Le

(New Energy Research Institute, CNOOC New Energy Investment Co, Ltd, Beijing 100015, China)

**Abstract:** Hydrogen will play a key role in today's society and the future low-carbon economy and the non-fossil energy based hydrogen production will be the sustainable hydrogen source under the conditions of fossil energy shortage and greenhouse-gas emissions limitation. This paper reviewed the production principles, process equipment and technology characteristics of four non-fossil energy based hydrogen production technologies, via. renewable power based water electrolysis, nuclear based hydrogen production, solar energy based hydrogen production and bio-energy based hydrogen production. Moreover, comments were offered on the selection of future non-fossil energy based hydrogen production technologies in China.

**Key Words:** non-fossil energy; hydrogen production; low carbon economy



## 伊朗第一座核电站布什尔核电站开始并网发电

伊朗原子能组织宣布, 伊朗首座核电站——布什尔核电站当地时间 2011 年 9 月 3 日 23 时 29 分并入伊朗国家电网发电。在经过长达 37 年的建设后, 这座被称为具有里程碑意义的核电站终于开始运转。伊朗原子能组织称, 核电站目前并没有满负荷运转, 联网的功率只有约 60 MW, 仅为核电站总装机容量的 6%。

在核燃料的加工环节中有两个敏感点, 一个是铀浓缩, 一个是核废料的使用。而在这两点上, 帮助伊朗建设布什尔核电站的俄罗斯都加以控制, 俄罗斯向布什尔核电站提供整个反应堆工作寿命所需的核燃料, 并回收反应堆的核废料。因此, 布什尔核电站并不会为伊朗制造核武器提供方便。

但布什尔核电站对伊朗有巨大的象征意义。伊朗一直强调其核活动是出于和平目的, 称伊朗有和平利用核能的权利。这座装机容量仅为 1 000 MW 的核电站作为伊朗乃至中东地区第一座正式运转的核电站, 可以看做是伊朗在核活动上取得了里程碑式的成就, 将推动伊朗继续其核活动。

(尹 航)