

研究论文

## 固定式质子交换膜燃料电池的天然气重整制氢

许玉琴 谢晓峰 王兆海 王要武 毛宗强  
(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)  
王树博  
(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022)

**摘 要** 介绍了固定式质子交换膜燃料电池用氢气的各种天然气重整方法, 其中包括水蒸气重整法、自热重整法和化学闭合燃烧法。同时简述了氢气进一步纯化的水煤气变换反应、选择氧化、变压吸附和气体膜分离脱一氧化碳的方法。通过上述重整和提纯的处理, 最终能制备出满足固定式质子交换膜燃料电池要求的氢气。

**关键词** 质子交换膜燃料电池 天然气 制氢 氢气纯化

### HYDROGEN PRODUCTION FROM REFORMING OF NATURAL GAS FOR STATIONARY PEMFC

XU Yuqin, XIE Xiaofeng, WANG Zhaohai, WANG Yaowu and MAO Zongqiang

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

WANG Shubo

(Department of Energy, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract** Methods of hydrogen production from natural gas for stationary polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) are presented in this review. The reforming of natural gas includes steam reforming (SR), autothermic reforming (ATR) combined with partial oxidation, as well as chemical-looping combustion (CLC). Then, the syngas gathered from the reforming outlet in sequence are introduced into water gas shift section (WGS) and preferential oxidation (PORX) section, pressure swing absorption (PSA) section or gas membrane separation section in order to remove CO down to a certain dose safe for PEMFC anodes.

**Keywords** polymer electrolyte membrane fuel cell, natural gas, hydrogen production, hydrogen purification

### 引 言

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 由于效率高、工作温度低、对环境友好, 不但可用作燃料电池汽车的驱动源、热电联供系统以及便携式电源而且还可作为固定式电源广泛地用于一般家庭中, 且适用性正在不断扩大。因此, 近年来固定式质子交换膜燃料电池的研究引起了广泛的关注。

固定式质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 系统

由脱硫器、重整器、热回收、一氧化碳变换器和一氧化碳除去器等构成。而重整制氢发电的应用概念是利用燃料处理装置 (重整器) 从城市天然气等化石燃料中制取富含氢的气体, 并利用气体发电的质子交换膜燃料电池的发电系统<sup>[1]</sup>。但是, 对 PEMFC 用氢源有严格的要求, 重整气体中微量一氧化碳的含量会使催化剂中毒, 从而引起电池电压下降, 因此 CO 的含量只能控制在  $10 \times 10^{-6}$  以下, 才能保证 PEMFC 长期稳定地工作。因而在使用氢

联系人: 谢晓峰 E-mail: xiexf@tsinghua.edu.cn

基金项目: 科技部“863”计划资助项目 (No. 2003 AA517070).

气之前, 务必要检测氢气中一氧化碳的含量。所以, 氢源质量问题的解决是 PEMFC 得到广泛应用的前提。

氢的制备方法有很多。理想的方式是通过可再生能源制氢, 包括利用太阳能、风能、潮汐能、地热能和生物方法制氢等。但是, 从技术发展的现状来看, 这些技术离真正的工业化有一段较长的路要走; 即使是技术成熟的电解水制氢, 工艺应用仍然受电能高成本的限制。从目前的经济技术水平来看, 化石能源间接制氢是制氢的主要方法, 占目前工业化制氢的 90%<sup>[2]</sup>。现今氢气主要来源于化石燃料, 包括煤、石油、天然气。邱彤等<sup>[3]</sup>采用能源、经济、环境 (EEE)——生命周期评估 (LCA) 方法, 对这 3 种化石燃料制氢的不同途径做了综合评估, 证明固定式燃料电池氢源首选的一次能源是天然气, 具有制氢路线多样化、经济、效率高、环境友好等特点。天然气是 3 种化石能源中, 惟一既可以集中制氢又能满足现场制氢的不同要求。

21 世纪是天然气时代, 是石油等能源通往可持续能源时代的桥梁<sup>[4]</sup>。150 年来, 能源发展总趋势是从高碳燃料逐渐走向低碳燃料, 煤到石油、天然气, 最后趋势是无碳的氢气。随着现代化进程的加快, 石油危机严重影响国民经济。从 1994 年开始我国成为石油进口国, 到 2000 年我国进口石油 7000 万吨、成品油 3000 万吨, 耗资 250 亿美元; 2002 年进口石油已达 9000 万吨<sup>[5]</sup>。而我国拥有丰富的天然气资源, 正处于大力发展阶段。现已探明的储量为 2.77 万亿立方米<sup>[6]</sup>, 远景储量为 26~33 万亿立方米, 约占世界远景储量的 1/10<sup>[7]</sup>。而且海底蕴藏着大量的可燃冰是天然气的水合物, 有待进一步的开采来缓解能源危机。我国已经开始重视和发展基础设施的建设来利用天然气资源, 所以, 以天然气重整制氢来解决固定式质子交换膜燃料电池的氢源具有一定的实用化和商业化前景。

天然气制氢方法主要包括蒸汽重整、部分氧化、自热重整、CO<sub>2</sub> 重整以及直接裂解等。部分氧化是放热过程, 20 世纪 90 年代后发展较快, 具有反应器体积小、能量消耗少等优点, 合成气中 H<sub>2</sub>/CO 接近 2, 是理想的费托过程制甲醇和其他甲酸、甲酯、二甲醚等用途广泛的化学品的原料合成气; 同样, CO<sub>2</sub> 重整的干法制合成气比水蒸气重整能量要低 1 倍, 但基本上不用作制氢, 因为其

中的 H<sub>2</sub>/CO 比较低, 多用作费托法进一步反应的中间体。这种方法只适合于含有较多 CO<sub>2</sub> 的原料天然气, 或者用于现场可得到廉价 CO<sub>2</sub> 的工艺中。蒸汽重整、CO<sub>2</sub> 重整以及部分氧化之间两者或者三者可以自由耦合组成联合的转化方法, 通过不同的原料配比和操作条件来得到需要的特定组成的合成气。直接催化裂解制氢方法产物只有炭黑和氢气, 不会造成进一步的 CO<sub>2</sub> 排放污染环境。炭黑用途广泛, 实际上该技术已经成熟地应用于炭黑的生产。近来研究证明, 可以生长成纳米级碳<sup>[8]</sup>, 缓解催化剂积炭中毒的同时, 可用于氢的储备、高分子添加剂以及催化剂载体等。裂解方法有高温裂解和等离子裂解, 前者热量可以由核能、太阳能提供, 需要的能量远低于水蒸气重整。

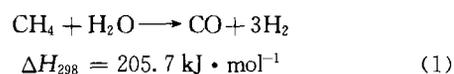
在众多的天然气制氢方法中, 蒸汽重整是传统的制氢方法, 应用广泛, 工艺成熟, 再结合水煤气变换反应和选择氧化技术脱 CO, 有望直接用于固定式 PEMFC, 具有良好的产业化前景。

## 1 天然气重整制氢

天然气的主要成分是甲烷, 此外, 还含有乙烷、丙烷等高碳烃以及水、氮气、碳氧化物等。不同的原料气成分略有差别, 其中主要成分甲烷约为 75%~85%<sup>[2]</sup>。重整制氢中高碳烃总含量越高越有利于氢气的生成<sup>[9]</sup>。

### 1.1 水蒸气重整

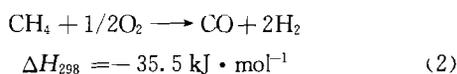
长期以来, 天然气、蒸汽转化被看作是最经济的氢气生产方法而得到应用。主要反应方程式



水蒸气重整反应热焓值较高, 是强吸热反应, 主要通过燃烧天然气原料或产出合成气来提供能量, 如果太阳能成功得到应用则能完全改变现状<sup>[10]</sup>。反应在 600~800 °C、25 × 10<sup>5</sup>~35 × 10<sup>5</sup> Pa<sup>[11]</sup> 的高温、中压条件下进行, 水蒸气重整的产氢量最大可以达到 3 mol H<sub>2</sub> · (mol CH<sub>4</sub>)<sup>-1</sup>, 实际受热力学平衡的限制, 甲烷转化率约为 80%<sup>[12]</sup>。蒸汽重整过程使用耐高温的贵金属或 Ni 基催化剂, 存在一系列的副反应<sup>[13]</sup>, CO、甲烷等分解生成固体碳, 累积并覆盖催化剂活性中心, 导致催化剂被毒化。此外, 催化剂在高温下烧结、聚集失活, 是催化剂失活的另一个原因。实际操作中往往增加 H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 比至 2~5<sup>[12]</sup> 来有效减少积炭。

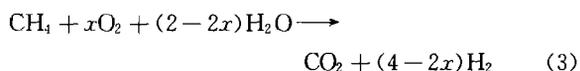
## 1.2 自热重整

1.2.1 结合部分氧化 尽管如此, 甲烷发生氧化反应是中等强度的放热反应, 反应停留时间短, 速度快, 但反应机理说法不一<sup>[14]</sup>, 化学反应方程式可用式 (2) 表示



由于高压下甲烷与纯氧混合容易达到爆炸极限, 故该反应温度低, 压力也较低, 但 CO 的选择率可高达 95% 以上<sup>[15]</sup>. 部分氧化的氢主要来自甲烷, 产氢量最大为  $2 \text{ molH}_2 \cdot (\text{molCH}_4)^{-1}$ , 天然气原料利用率相对蒸汽重整要低.

分析氧化反应与水蒸气重整的热焓特点, 可以设计反应过程来利用氧化反应放出的热量, 提供给重整反应所需要的能量, 只要做到进料组成合理, 就能够直接提供原料预热和水蒸气重整所需的全部热量. 整个反应过程在绝热体系中就能实现自热制氢. 与通常意义上的甲烷直接部分氧化区别开来, 有些学者称这种重整过程为间接部分氧化<sup>[16]</sup>, 反应 (1)、反应 (2) 结合形成自热反应



$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  和  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  的比值是该过程重要的参数<sup>[7]</sup>, 在比值确定的情况下, 绝热反应温度达到平衡并保持稳定, 这时反应合成气的组成基本稳定. 所以为了获得最佳工艺条件, 得到最多产出氢气, 最少 CO 和积炭, 可预先通过计算得出最佳水蒸气、氧气组成的原料气, 同时反应体系温度得以确定. 一般来说  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  比率增加, 氧气的相对含量高, 氧化反应放出较多热量, 反应温度高, 有利于蒸汽重整进行, 但是  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  过大, 氧气量的增加只能使  $\text{CH}_4$  被深度氧化, 结果升高温度反而对制氢不利, 因为没有充足的甲烷重整. Chan 等<sup>[17]</sup> 通过模拟计算出最佳的值是空气燃料比 3.5 以及蒸汽燃料比 2.5~4, 系统温度可达 820~871 K, 此时氢气产量可达  $2.19 \sim 2.22 \text{ molH}_2 \cdot (\text{molCH}_4)^{-1}$ , 合成气中残留甲烷量只有 0.55%~0.96%, 积炭少可忽略.

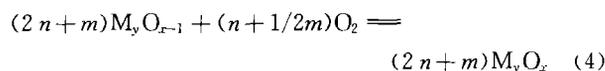
反应催化剂一般使用贵金属 Rh、Ru 等或 Ni、Co 基催化剂<sup>[7]</sup>, 载体包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、沸石, 催化剂活性与金属与载体间相互作用强度有关. Ni 基催化剂中加入一元或多元 La、Zr、Mg 和 Ca 氧化物, 金属氧化物  $\text{CeO}_2$ , 贵金属 Pt、Pd、Ru 等做助剂, 能提高活性组分的

分散度, 改善催化剂选择性和稳定性、抗积炭能力. 多元催化剂  $\text{Ni}/\text{Ce}-\text{ZrO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[18]</sup> 无论用于蒸汽重整还是自热重整, 或是用于其他液态、气态化石原料重整, 催化剂表现出高活性、高稳定性和选择性, 可以在高空速 ( $60000 \text{ h}^{-1}$ ), 低  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  比 (1.0) 的情况下使用, Ni 的最佳担载为 12%. 其中用到  $\text{Ni}/\text{Ce}-\text{ZrO}_2$  包覆廉价的  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  技术, 不仅降低了成本, 还可避免 Ni 与氧化铝载体反应生成惰性  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  使催化剂失活.

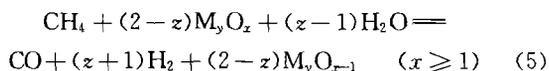
这种自热重整的反应多在绝热条件下完成, 是放热反应与吸热反应分开完成, 不同于大连化学物理研究所研究的绝热制氢过程<sup>[19]</sup>. 文献 [20] 中介绍了一种两段式 ATR 反应器. 上部是一个燃烧室, 甲烷部分氧化提供热量给下部水蒸气和甲烷重整. 实现氧化室和转化室分开. 一体式反应器中, 可以是先发生部分氧化反应, 使用分段式催化剂, 前端氧化催化剂, 氧化反应速度快, 急剧放热升温, 提供后段填有重整催化剂发生水蒸气重整所需的热量; 而全混式催化剂的使用, 是将一定比例的催化剂均匀混合成整体结构, 反应进行中同时发生氧化和重整反应. 如果变固定床为流化床构造, 可以得到均匀反应气氛, 方便散热, 消除热点问题, 对减少积炭也有利.

1.2.2 化学闭合燃烧 化学闭合燃烧 (chemical-looping combustion, CLC) 自热过程, 与前面的区别在于给氧方式的改变, 利用金属及其氧化物发生化学反应过程中, 氧化过程放热并储氧, 金属氧化物用甲烷还原, 该产物可以直接用于甲烷重整, 同样经过合理安排物料比例获得自热重整. 反应中用空气氧化金属 (或低价氧化物) 提供热量, 反应发生在不同的反应器中, 避免氧气与甲烷直接混合.

在独立的燃烧室发生氧化反应



循环流出物含有高温金属氧化物颗粒、氮气和一些未反应的氧气, 可作为重整室里反应进行的热源



被还原的低价金属氧化物再循环回到燃烧室重复这个过程. 式中的金属 M 具有一定的储氧能力, 同时也要对蒸汽重整反应有活性, 担当重整催化

剂. 实验中<sup>[21]</sup>用 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 700 °C 低温下再生能力好, 但是氢气的选择性不高. 铁循环海绵式重整器 (reformer sponge iron cycle, RESC)<sup>[22]</sup> 中, 将 FeO 氧化成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来储氧并供热, 成功地实现甲烷转化率为 96.3%.

对于重整反应的基本催化剂 Ni 的实验证明, 可以得到比金属 Cu 高的选择性. 美国 GE<sup>[23]</sup> 开发的自热体系略有不同, 通过改变流量阀控制燃料气甲烷流量来分流. 两个独立的反应器内的金属填料不循环使用, 这更有利于今后的研究中将功能不同催化剂和金属 (或氧化物) 储氧物分开研究. 其中一个进行重整反应, 另一个不是真正意义上的燃烧室, 因为被氧化的金属氧化物在同一个反应器中被甲烷还原成水和 CO<sub>2</sub>, 气体流过重整单元提供热量, 实现自热重整, 整个过程可用三步机理来解释. 该反应器高压条件比低压效果好, 合成气中氢气为 70%, 再串低变反应器和变压吸附, 得到纯度为 99.99% 氢气, CO 浓度在 10×10<sup>-6</sup> 以下. 而且高硫原料气可以直接使用, 不需要脱硫处理.

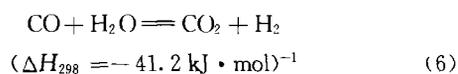
## 2 氢气纯化

质子交换膜燃料电池用的氢气质量要求高, 为了避免贵金属催化剂受 CO 中毒, 保证燃料电池的使用寿命, 必须严格控制氢气中 CO 和硫化物的含量. 一般而言, 氢气纯化方法包括变压吸附 (PSA)、膜分离、水煤气变换、选择氧化以及甲烷化等. 变压吸附技术通过增加不同组分的分压, 使用吸附剂完成对特定组分的吸附, 可以吸收 CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 得到纯净的氢气. 变压吸附设备体积大, 多个床层结构复杂, 操作复杂, 需经多次增减压, 故多用于工厂大规模制氢. 膜分离在重整器中的应用可以获得高纯氢, 但是应用的弊端是会受到膜材料、效率、积炭污染、成本以及高温高压运行环境的限制<sup>[16]</sup>. 而化学方法甲烷化脱 CO 过程, 甲烷的生成伴随着 3 倍氢气的消耗, 并且反应过程中容易发生水煤气变换的逆反应消耗氢气. 而水煤气变换过程不能脱 CO 至 10<sup>-6</sup> 级, 需要结合选择氧化达到最佳效果, 来满足用于质子交换膜燃料电池的氢源要求. 理论计算<sup>[2]</sup>证明, 进料比为 H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=3 的甲烷在 1100 K、3 kPa 时, 计算得到甲烷蒸气转化平衡组成中 CO 含量是 11.2%, 串联中低温变换反应, 低温 500 K 时, 变换平衡组成中有 0.4% CO 再经空气催化选择氧化可完全

脱除.

### 2.1 水煤气变换反应 (WGS) 脱 CO

产物合成气在有催化剂的变换炉中进行水煤气变换反应, 变换反应式如下



脱 CO 的同时生成等量氢气, 提高原料效率, 而且还可以脱 NO<sub>x</sub>. 这一过程根据温度不同, 可以分为高温变换、中温变换或串低温变换. 两段式高低温工艺, 效率更高, 且低温出口气对后续反应有利. 从反应特点来看<sup>[24]</sup>, 高温变换是动力学控制过程, 温度增加变换反应发生快, 而低温条件下是热力学控制, 放热反应平衡显示, 温度越低 CO 转化越完全. 但是温度过低, 反应速度慢, 必须增加停留时间或者增加反应器的体积来提高转化率, 实际上操作性不高. 变换单元需要控制稳定的温度和水蒸气用量, 发生波动对进一步选择氧化以至于燃料电池稳定性都产生负面影响<sup>[25]</sup>.

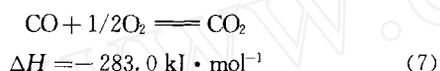
目前工业上使用的传统催化剂是高变铁铬系催化剂和低变铜锌系催化剂, 如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[26]</sup>, 前者在 350 °C 以下, 后者在 280 °C 以上都会失活, 这也是高低温变换反应的温度分界根据. Cr 具有毒性和致癌性逐渐被摒弃, 不含 Cr 的铁基催化剂有 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub><sup>[27]</sup>. 而 CuO/ZnO 催化剂使用时, 需预还原活化金属, 必须隔绝空气来保证活性, 反应放热时, 需苛刻的操作条件来防止升温 and 烧结. 如今催化剂的研究主要有贵金属催化剂、金基催化剂<sup>[27]</sup>、铜系催化剂<sup>[28]</sup>及 CeO<sub>2</sub> 载体<sup>[24, 29]</sup>等. 华金铭<sup>[30, 31]</sup>对催化剂研究的进展做了详细介绍. 催化剂的研究应考虑金属载体类型、组成、助剂、制备方法和工艺条件, 研制出的催化剂应该活性高、稳定性好、抗中毒、抗烧结、寿命长及温度适用广等.

低温水煤气变换的出口气依然含约 1% 的 CO, 必须结合选择氧化工艺进一步脱除. 在变换炉反应器使用膜分离技术可以完全依赖水煤气变换完成纯化, Pd-Ag 透氢膜<sup>[32]</sup>的使用, 转化率高出平衡值 100%, 同时还具有高的选择性和稳定性. 但是, 高温高压的操作环境不利于后续的质子交换膜燃料电池上的使用. 文献 [33] 中采用低温下 (100~150 °C) 高活性 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 催化水煤气变换和选择氧化反应, 加入 2% 的氧气使 CO 的转化率达到 90%, 如果继续增加氧气的含量, 两个反应发

生协同作用, 出现变换反应的逆过程, 只要延长停留时间, CO 转化率增加, 而不会增加氢气的转化率. 所以, 减少工序采用整体催化剂和集成反应器, 分段采用不同的催化剂和温度来完成水煤气变换和选择氧化的方法可以借鉴. 此外, 使用共同的催化剂在相同的温度下操作, 在水煤气变换反应前的重整合成气中通入氧气, 也可以达到脱除重整气中少量 CO 的效果.

## 2.2 选择氧化 (PORX) 脱 CO

正常情况下, 低温变换步骤受反应平衡的限制, 出口 CO 的含量也很难达到  $10^{-6}$  级的要求. 低温变换后的富氢气中 CO 含量约在 0.5%~1% 之间<sup>[1]</sup>. 而富氢气在低温下, 通入适量氧气, 将 CO 选择氧化脱去是降低 CO 到  $10^{-6}$  级的最有效方法, 氧气的用量与选择性直接相关. 选择氧化反应式为



在此反应中, 大量的氢气可能会被氧化成水, 所以, 要最大限度地增加 CO 的转化率来保证氢气的转化. 故具有高活性、高选择性的低温反应催化剂成为了研究的重点.

与水煤气变换反应催化剂类似, 选择氧化催化剂种类繁多, 主要包括贵金属系、金系、铜系等<sup>[34,35]</sup>. 目前催化剂的研究理论有限, 催化剂的选择处于不断反复的尝试阶段, Wen 等<sup>[36]</sup>利用组合化学的概念, 使用原位红外热敏分析技术一次可同时试验 50 个不同的催化剂样品的活性和选择性, 挑选满意样品进行下一步试验, 大大提高了催化剂研究的效率.

近年来微型反应器 (microreactor) 因为具有效率高、体积小、轻便以及经济性等优点, 在重整富氢气选择氧化脱 CO 上的应用中受到广泛关注, 特别适用于小型制氢设备. 20 世纪 90 年代发展起来的微观化学技术 (microchemical technology, MCT)<sup>[37]</sup>, 研究的主要对象是空间和时间分别在百微米和百毫秒级别微观设备以及体系的化学过程和原理. 大的表面效应导致流体、热和质量传输速率急剧增加, 是传统规模反应器的 2~3 倍. 采用动态操作来准确控制反应器温度, 日本设计的锯齿·翅片型反应器 (serrated-fin reactor)<sup>[38]</sup>, 采用 3 层气体通道的结构设计, 中间通合成气, 上下两层用作空冷. 试验中改变冷空气流量来准确控制体系温度, 温度稳定在 163 °C 时, CO 转化率为 85.6%.

德国学者<sup>[39]</sup>研究的微型反应器尺寸为 20 mm×20 mm×2.5 mm, 其中有 25 个不锈钢金属片构成截面 200 μm×70 μm 气体通道, 单个金属片上有 38 个微型槽结构. 堆表面积与体积为 6400 mm<sup>2</sup>、266 mm<sup>3</sup>, Cu/CeO<sub>2</sub> 催化剂均匀涂在气孔的底部和侧面, 试验结果显示, 原合成气含 1% CO (体积), 氧化脱除效率可达 99%, 平均停留时间只有 14 ms, 催化剂使用温度范围从原来的 60~120 °C 增加到 60~180 °C, 但是 CO 氧化的选择率只有 20%. 今年大连化学物理研究所也报道了微通道反应器 (microchannel reactor) 的研究<sup>[37]</sup>. 单片 45 mm×30 mm×0.34 mm, 上面槽截面 500 μm×170 μm, 槽间翅片宽 500 μm. 与传统整体式反应器 (monolith reactor) 比较中体现高效性. 试验合成气组成 H<sub>2</sub> 40%, CO<sub>2</sub> 20%, CO 0.2%~1.0%, O<sub>2</sub> 0.2%~1.5% 以及 N<sub>2</sub>/水气比是 1:10, 使用 Rh-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 温度范围 470~483 K, CO 转化率可高达 99.82%, 增加空速至 500000 h<sup>-1</sup> 可保持高的 CO 转化率.

## 2.3 变压吸附

变压吸附 (pressure swing absorption, PSA) 是近年国内外发展最成熟、成本最低的提氢方法, 适用大范围规模生产氢气分离回收, 可提取高纯度的氢气. 自 1958 年概念的提出, 到 1966 年美国 UCC 公司建立第一套提氢装置是变压吸附走向工业化的基础. 国内从 1985 年宝钢引进焦炉煤气 PSA 制氢技术装置后, 其他产业部门和西南化工研究院等科研机构陆续开展研究改进工作, 促进了变压吸附技术在制氨弛放气提氢、合成气提氢、天然气纯化、CO 纯化等许多领域成功地推广使用<sup>[40]</sup>.

变压吸附技术从含氢混合气中回收纯氢, 混合气通过填有吸附剂床层的反应器, 吸收氢以外的其他气体, 如 CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 以及水蒸气等, 分离得到纯净的氢气. 变压吸附是物理过程, 理论上, 所有的气态物质在固体物质表面会发生吸附. 在饱和蒸汽压以下, 随着混合组分的分压增加, 吸附量增加. 同样的压力下, 混合气中不同沸点的组分具有不同的吸附状态, 低沸点的氢很难吸附, 而是沸点越高越易吸附. 这样, 只要改变混合气的压力, 就可以进行选择吸附分离提纯. 而吸附剂可经过减压操作释放被吸附的气态物质, 得到再生而循环使用. 通常的减压过程包括常压操作和

真空操作。PSA 发生在多孔材料的吸附剂外表面吸附和孔内表面吸附和孔内填充, 常见的吸附剂是活性炭和分子筛, 吸附量与吸附剂的表面积直接相关, 压力相同的情况下, 颗粒较小的吸附效果更好。而且不同的吸附剂的吸附特性不同, 一般来讲活性炭上 PSA 过程, 吸附顺序是  $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO}$ , 而分子筛上主要吸附  $\text{CO}$ <sup>[41]</sup>。另外, 在吸附剂活性炭上添加其他活性组分可以提高吸附剂的性能, 如添加  $\text{SnO}_2$ <sup>[42]</sup> 可以增强对  $\text{CO}$  的吸附能力, 吸附  $\text{CO}$  至满足 PEMFC 使用要求。试验中, 将活性炭 (AC) 混合 34.57% 的  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 再经  $180^\circ\text{C}$  干燥制成  $\text{AC-SnO}_2$ , 原料含  $\text{CO}$   $1000 \times 10^{-6}$  经过该吸附剂吸附, 可降到  $10.4 \times 10^{-6}$ , 而活性炭只能吸附将  $\text{CO}$  浓度降到  $40.2 \times 10^{-6}$ 。

变压吸附是由吸附、解析、吹气、增压等过程在常温下快速循环多次进行, 达到连续提氢的目的。视生产规模, 常见的有八塔的大规模装置和四塔装置, 后者多使用于中、小型提氢。变压吸附塔填充吸附床层结构有一种吸附剂也有两种吸附剂结构, 以及多床结构等, 这方面已经建立的基础的理论计算模型<sup>[43]</sup>。而吸附塔不同塔段完成吸附、降压、顺放、逆放、冲洗、增加多个步骤。其中不同工艺采用不同的升降压过程, 对于四塔有一次直接升降压的“四塔一均”运行方式, 也有改进的“四塔二均”方式。八塔的包括“八塔二均”和“八塔三均”。压力分为多次均匀升降, 可以增加提氢效率。

PSA 工艺不断得以改进和优化。David<sup>[44]</sup>对整个循环过程进行能量计算, 为流程的完善和优化建立理论基础。国内天津大学高压吸附实验室<sup>[45]</sup>改进的 PAS 工艺, 通过中间均压罐打开吸附塔之间由均压步骤形成的耦联, 非耦联的“四塔二均”结构可以在更低的压力下运行, 压力 0.6 MPa 时, 保持 99.99% 的纯度, 氢回收率依然大于 75%, 压力继续降到 0.4 MPa, 可以获得 65% 的回收率。PSA 过程可以得到高纯氢, 纯度最高的可达 99.9%, 比深冷和膜分离方法操作压力低 (1.4 MPa)。但是混合气体中氢气的回收率不高, 江苏新苑集团公司<sup>[46]</sup>利用变压吸附与低温分离联合来回收合成氨弛放气中的氢气, 将变压吸附的解析气和再生冲洗气回收再循环, 经与分压塔串连或并联的二次低温分离装置得到纯度为 70%~80% 的粗氢, 再经分压吸附提氢, 保证了产物氢气的高纯度

(99.5%), 同时回收率从 55%~66% 提高到 95%。除此以外, PSA 与膜分离技术的联合使用在实际生产中也是对该工艺的改进方式。在使用中空纤维膜的整体式膜/吸附体系中<sup>[47]</sup>, 主要采用的是膜协助加压和膜协助顺放过程。这时膜内气压是随时间变换而非恒定, 可以直接利用压力差来驱动膜的渗透。结果显示, 这种整体结构用于提氢, 可以提高氢气的纯度和转化率, 特别是有利于一些难吸附组分的分离。美国也研究有膜组件的 SMR-PSA-SSF<sup>[48]</sup> 工艺来进行甲烷重整并纯化制氢。过程中氢气的纯度可以高达 99.999% 以上, 甲烷重整制氢合成气中氢气的回收率同样可以提高到 70%~85%。

## 2.4 气体膜分离

气体膜分离 (gas membrane separation) 技术是继深冷分离和变压吸附后开发的一种提氢方式。具有常温操作、结构简单、操作容易、体积小、耗能低、效率高等特点。1979 年, 美国 Monsanto 开发使用的中空纤维膜 Prism 成功地回收了合成氨弛放气中的氢气, 这标志着膜技术在气体分离工业使用的开端。大连化学物理研究所在该方向的研究处于国内领先地位, 1985 年首次研发出氮氢分离器, 技术水平接近国外同时 Prism 膜水平, 在国内百家制氨厂推广应用, 氢气的回收率和纯度都达到 85% 以上, 两段膜分离器的二级分离可以获得 99% 以上的氢<sup>[49]</sup>。

用于提氢的膜多是无机金属钯和钯合金致密膜以及担载型多孔膜。从机理上来看, 都是利用混合气体各组分在膜两侧具有压力产生压差驱动, 或者说浓度差来作为驱动力。正是膜对不同气体组分的不同的渗透速率, 氢气才得以分离提纯。根据 Knudsen diffusion 原理, 气体的扩散速率与分子重力的平方根成反比, 故氢气渗透速率快, 是杂质气体的几十倍。因此, 透过膜收集得到纯氢, 而其他合成气中的甲烷、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等都被截留在膜的内侧。考察不同的膜, 气体透过膜传递的方式不一样。对于提氢的膜, 主要有扩散和溶解扩散两种传递机理。前者主要出现在多孔膜的情况而后者是对致密膜而言。对于致密钯膜, 氢气分子在钯膜内侧表面吸附并发生解离, 以与金属钯间弱共价键的形式扩散透过膜, 在另一侧再度结合形成氢气分子<sup>[50]</sup>。工业中使用的膜多是中空纤维膜, 其基本模型可参考贺高红的研究<sup>[51]</sup>。

自1979年开始就将钯膜用于重整制氢体系。20多年来,主要使用的是钯金属膜,利用钯对氢气透过的高选择性。但是钯膜存在成本高,透过率低,而且反复使用中变脆强度降低等问题,为此采用钯中加入其他金属合金的方法,改善其性能,像支撑钯膜等。支撑钯膜,是一种复合材料组成的担载型膜,是相对于原来的钯基合金等自支撑或无支撑膜而言。是将致密膜(钯或者钯合金膜)外镀在多孔无机材料氧化铝等载体表面。致密层的厚度减少到微米级别,不同方法得到的结果不一致,常用的有化学镀至 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ ,气相沉积可以得到 $1\ \mu\text{m}$ 薄层<sup>[52]</sup>。钯膜的厚度降低 $1\sim 2$ 个数量级,另外,载体可以设计其孔结构<sup>[53]</sup>,或做成管状载体。这种结构既具有钯膜对氢的选择透过性,又利用了多孔材料的该渗透速率。降低成本的同时,氢气透过率可大幅度增加。目前此类膜的研究多为Pd类的金属膜附属于多孔材料上<sup>[54]</sup>。此外,还有低温下可使用的聚合物膜,其致密性或纳米孔径膜传质研究可参考文献[55]。钯基合金膜研究较多的钯银二元合金,近年来发展改性中添加不同的金属制备三元合金以及更多元合金,如ZrNi合金、Ni-Nb-Zr合金膜<sup>[56]</sup>,四元合金Ni-Nb-Zr-M(M=Al, Co, Cu, P, Pd, Si, Sn, Ta和Ti)<sup>[57]</sup>等,其中体心结构的Nb和V氢气的渗透系数较面心结构的Ni、Pd大,而且前者较便宜。

### 3 结 论

纵观天然气重整到纯化作为质子交换膜燃料电池氢源整个过程,不同反应阶段有不同的特点,今后的研究应该注重的内容包括:①少用或不用贵金属催化剂,降低催化剂成本,研发出新型高效催化剂;②系统的优化整合,研究小型化重整设备,减少占地体积,降低成本等。

高效低成本的氢生产和应用可以解决环境和能源危机。根据我国能源结构的变化趋势,可大力发展利用丰富的天然气资源制氢,供工艺成熟的PEMFC用于固定式发电系统,如家用电源等。可以设想,不久的将来,通过四通八达的天然气管网,有望实现天然气重整制氢质子交换膜燃料电池发电系统的实用化和商业化。

### References

1 谢晓峰,范星河译著. 燃料电池技术. 北京: 化学工业出版社

- 社, 2004
- 2 Liu Shaowen (刘少文), Wu Guangyi (吴广义). *Guizhou Chemical Industry* (贵州化工), 2003, **28** (5): 4—9
  - 3 Qiu Tong (邱彤), Sun Boming (孙柏铭), Hong Xuelun (洪学伦), Wang Shudong (王树东). *Gas Industry* (天然气工业), 2003, **23** (5): 1—4
  - 4 Kerry-Ann Adamson. *Energy Policy*, 2004, **32**: 1231—1242
  - 5 Chen Changpin (陈长聘), Zhou Kezhong (周克仲). *Chlor-Alkali Industry* (氯碱工业), 2004, **3**: 1—4
  - 6 Luo Wenjun (罗文君), Chen Sixiang (陈四祥). *International Oil Economy* (国际石油经济), 2004, **12** (6): 32—36
  - 7 Xu Shan (许珊), Wang Xiaolai (王晓来), Zhao Rui (赵睿). *Process in Chemistry* (化学进展), 2003, **15** (2): 141—150
  - 8 Xiaonian Li, Yi Zhang, Kevin J Smith. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **264**: 81—91
  - 9 Chan S H, Wang H M. *Fuel Processing Technology*, 2000, **64**: 221—239
  - 10 Tatsuya Kodama, Atsushi Kiyama, Takuya Moriyama, Osamu Mizuno. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2004, **126**: 808—811
  - 11 Huang Fuyi (皇甫艺), Li Chao (李超), Li Chuantong (李传统). *J. Huaihai Institute of Technology* (淮海工学院学报), 2002, **11** (3): 45—48
  - 12 Xiao Xiongbing (肖雄兵). *Chemical Engineering Design Communication* (化工设计通讯), 2004, **30** (1): 14—16
  - 13 John N Armor. *Applied Catalysis A: General*, 1999, **176**: 159—176
  - 14 Jiang Xuanzhen (姜玄珍). *J. Zhejiang University* (浙江大学学报), 1994, **28** (1): 131—134
  - 15 Sun Changgeng (孙长庚), Liu Zongzhang (刘宗章), Zhang Minhua (张敏华). *Chemical Industry and Engineering* (化学工艺与工程), 2004, **21** (4): 276—280
  - 16 Ahmet K Avci, David L Trimm, Ilse Onsan Z. *Chemical Engineering Journal*, 2002, **90**: 77—87
  - 17 Chan S H, Wang H M. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, **25**: 441—449
  - 18 HyunSeog Roh, KiWon Jun, SangEon Park. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **251**: 275—283
  - 19 Gao Chunmei (高春梅), Li Qing (李清), Li Ju (李聚). *Gas Technology* (燃气技术), 2004, **352**: 19—23
  - 20 Zhang Bin (张斌), Li Zheng (李政), Ni Weidou (倪维斗). *Gas Industry* (天然气工业), 2003, **23** (5): 95—99
  - 21 Tobias Mattisson, Qamar Zafar, Anders Lyngfelt, Borje Gevert. In: 15th World Hydrogen Energy Conference. Yokohama: 2004
  - 22 Viktor Hacher, Johann Hierzer, Bernd Evers. In: 15th World Hydrogen Energy Conference. Yokohama: 2004
  - 23 Ravi Kumar, Court Moorefield, Boris Eiteneer, Parag Kulkarni, Shawn Barge, Vladimir Zamankysy. In: 15th World Hydrogen Energy Conference. Yokohama: 2004

- 24 Apanee Luengnaruemitchai, Somchai Osuwan, Erdogan Gulari. *Catalysis Communications*, 2003, **4**: 215—221
- 25 Yongtaek Choi, Harvey G Stenger. *Journal of Power Sources*, 2003, **124**: 432—439
- 26 Ovesen C V, Clausen B S, Hammershøi B S, Steffensen G, Askgaard T, Chorkendorff, Nørskov J K, Rasmussen P B, Stoltze, Taylor P. *Journal of Catalysis*, 1996, **58**: 170—180
- 27 Li Jinwei (李锦卫), Zheng Yuanhui (郑远辉), Lin Xingyi (林性贻), Zheng Qi (郑起). *Industry Catalysis (工业催化)*, 2004, **12** (5): 28—31
- 28 Masahiro Saito, Isao Takahara, Kazuhisa Murata, Megumu Inaba. In: 15th World Hydrogen Energy Conference. Yokohama; 2004
- 29 Qi Fu, Svetlana Kudriavtseva, Howard Saltsburg, Maria Flytzani-Stephanopoulos. *Chemical Engineering Journal*, 2003, **93**: 41—53
- 30 Hua Jinming (华金铭), Zheng Qi (郑起), Lin Xingyi (林性贻), Wei Kemei (魏可镁). *J. Molecular Catalysis (分子催化)*, 2004, **18** (1): 68—81
- 31 Hua Jinming (华金铭), Zheng Qi (郑起), Lin Xingyi (林性贻), Wei Kemei (魏可镁). *Industry Catalysis (工业催化)*, 2003, **11** (3): 16—20
- 32 Tosti S, Basile A, Chiappetta G, Rizzello C, Violante V. *Chemical Engineering Journal*, 2003, **93**: 23—30
- 33 Toshimasa Utaka, Koshi Sekizawa, Koichi Eguchi. *Applied Catalysis A: General*, 2000, **194—195**: 21—26
- 34 Jiang Qizhong (蒋淇忠), Dong Xinfa (董新法), Lin Weiming (林维明). *Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2000, **25** (2): 44—47
- 35 Liu Chuntao (刘春涛), Shi Pengfei (史鹏飞), Zhang Xinrong (张新荣). *Battery Bimonthly (电池)*, 2003, **33** (5): 316—318
- 36 Wen Li, Francisco J Gracia, Eduardo E Wolf. *Catalysis Today*, 2003, **81**: 437—447
- 37 Guangwen Chen, Quan Yuan, Hengqiang Li, Shulian Li. *Chemical Engineering Journal*, 2004, **101**: 101—106
- 38 Tomakatsu Himeno, Maki Hoshino, Toru Sekiba, Yasukazu Iwasaki, Teiji Kitajima, Hideo Kameyama. In: 15th World Hydrogen Energy Conference. Yokohama; 2004
- 39 Goerke O, Pfeifer P, Schubert K. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **263**: 11—18
- 40 Dai Sixin (戴四新). *Shandong Metallurgy (山东冶金)*, 2002, **24** (2): 65—66
- 41 Shi Fan (施帆), Zou Jun (邹筠), Ma Zhengfei (马正飞), Yao Huqing (姚虎卿). *J. Nanjing University of Chemical Technology (南京化工大学学报)*, 1997, **19** (3): 46—51
- 42 Iyuke S E, Daud W R W, Mohama A B, Kadhum A A H, Faisal Z, Shari A M. *Chemical Engineering Science*, 2000, **55**: 4745—4755
- 43 Krzysztof Warmuzinski, Marek Tanczyk. *Chemical Engineering & Processing*, 1997, **36**: 89—99
- 44 David T Kearns, Paul A Webley. *Chemical Engineering Science*, 2004, **59**: 3537—3557
- 45 Zhou Li (周理), Lü Changzhong (吕昌忠), Bian Shoujun (边守军), Zhou Yaping (周亚平). *Journal of Chemical Industry and Engineering (China) (化工学报)*, 2003, **54** (5): 639—645
- 46 Zhang Bingbiao (张炳标). *Jiangsu Chemical Industry (江苏化工)*, 1997, **25**: 36—37
- 47 Xianshe Feng, Chuen Y Pan, John Ivory, Dave Ghosh. *Chemical Engineering Science*, 1998, **53** (9): 1689—1698
- 48 Sircar S, Waldron W E, Rao M B, Anand M. *Separation and Purification Technology*, 1999, **17**: 11—20
- 49 Lin Gang (林刚), Chen Xiaohui (陈晓惠), Jin Shi (金石), Lin Shuchang (蔺恕昌). *Low Temperature and Specialty Gases (低温与特气)*, 2003, **21** (2): 13—18
- 50 Liao Chuanhua (廖传华). *Silicate News (硅酸盐通报)*, 2004 (2): 48—51
- 51 He Gaohong (贺高红), Xu Renxian (徐仁贤), Zhu Baolin (朱葆琳). *Journal of Chemical Industry and Engineering (China) (化工学报)*, 1994, **45** (2): 162—167
- 52 Shigeyuki Uemiyama. *Topics in Catalysis*, 2004, **29** (1—2): 79—84
- 53 Lin Y S. *Separation and Purification Technology*, 2001, **25**: 39—55
- 54 Laurens C Witjens, Bitter J H, van Dillen A J, Arnoldbik W M, de Jong K P. In: 15th World Hydrogen Energy Conference. Yokohama, 2004
- 55 Habib K, Habib A. *Composites: Part B*, 2004, **35**: 191—195
- 56 Shinichi Yamaura, Kimio Wakoh, Hisamichi Kimura, Eiichiro Matsubara, Akihisa Inoue, Yoichiro Shimpō, Hitoshi Okouchi, Motonori Nishida, Osamu Kajita. In: 15th World Hydrogen Energy Conference. Yokohama; 2004
- 57 Yoichiro Shimpō, Hitoshi Okouchi, Motonori Nishida, Osamu Kajita, Shinichi Yamaura, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue. In: 15th World Hydrogen Energy Conference. Yokohama, 2004