

氢经济、CO₂ 减排与氢碳经济

李艳芳, 张文辉, 步学朋, 王 岭, 李书荣

(煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院, 北京 100013)

摘 要: 近期和未来一个时期内制氢将主要依靠化石燃料, 因此也就存在一个潜在的 CO₂ 排放问题。常规的 CO₂ 收集和储存方法不仅成本高, 而且从生态方面来讲也不是一个可靠的解决方法。旨在探索化石燃料制氢所涉及的能源和环境问题的解决方法, 探讨了大规模催化分解天然气制氢和碳的技术性、环保性和经济性等方面的问题。碳产品主要被用于建筑材料、直接碳燃料电池发电、土壤改良和环境治理等方面。以化石燃料为基础的“氢-碳”经济格局为目前的碳氢化合物经济到未来最终的再生氢能经济提供了一个平稳的过渡。

关键词: 氢; 碳; 甲烷; 催化分解; CO₂ 减排

中图分类号: TQ 122

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2006)专辑 II-0011-10

Hydrogen Economy and Carbon Dioxide Emission Reduction

LI Yan-fang, ZHANG Wen-hui, BU Xue-peng, WANG Ling, LI Shu-rong

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: In the near-to medium-term future, hydrogen production will continue to rely on fossil fuels, and will, therefore, remain a potential source of significant CO₂ emissions into the atmosphere. Conventional CO₂ sequestration strategies offer rather expensive and ecologically uncertain solutions. The objective of this paper is to explore novel approaches to solving energy and environmental problems associated with the production of hydrogen from fossil fuels. This paper discusses the technological, environmental and economical aspects of large-scale production of hydrogen and carbon by the catalytic dissociation of natural gas (NG). The carbon produced in methane decomposition process is used in several application areas: structural materials, power generation, soil amendment and environmental remediation. The fossil-based “hydrogen-carbon” infrastructure will allow a smooth transition from the current hydrocarbon-based economy to a hydrogen-carbon economy as a half-way point to the ultimate hydrogen-from-renewable energy economy of the future.

Key words: hydrogen; carbon; methane; catalytic decomposition; carbon dioxide emission reduction

工业化以后, 随着人类大规模机械化生产活动对能源使用的日益增加, 大气中的温室气体浓度迅速上升。自 1750 年以来, 大气中 CO₂ 浓度增加了 31%, 过去 20 年 CO₂ 浓度的增加率保持在每年 1.5 ppm(0.4%), 到了 20 世纪 90 年代, 年增加率在 0.9~2.8 ppm 之间^[1]。这种惊人的增加率已经加速了地球变暖的进程, 从而导致全球气候变化问题越来越明显, 引发了一系列资源与环境问题。针对二氧化

收稿日期: 2006-08-21.

基金项目: 国家重点基础研究专项经费(2006CB200302).

作者简介: 李艳芳(1972-), 女, 博士. E-mail: lyfanna@126.com

碳排放量倍增下全球气候变化造成的可能影响,各国学者提出控制 CO₂ 排放。1992 年联合国环发大会要求各国共同采取措施,减少温室气体的排放,保护全球的环境和气候。

气候变暖已经成为一项全球性的环境问题,主要是人类使用化石燃料排放的大量 CO₂ 等温室气体的增温效应造成的。据政府间气候变化委员会(IPCC)的结论^[2],从 19 世纪后期到现在的 100 多年中,全球近地面气温平均升高了 0.3~0.6 ℃,与此同时,全球海平面平均升高了 0.1~0.2 m。如果不采取任何控制措施,按现有的 CO₂ 排放速率,到 21 世纪中叶全球大气中的 CO₂ 浓度可能达到现在的 2 倍。据 IPCC 的估计,这将导致地球气温升高 1.5~4.5 ℃,造成全球海平面上升 $2.5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ m。这将导致生态系统的灾难,主要粮食作物的大量减产,岛国及沿海城市由于海平面的上升而被淹。大洋洲岛国图瓦卢的居民从 2002 年起被迫举国搬迁,这是由于全球变暖而导致海平面上升造成人们被迫离开家园的第一个国家。

21 世纪全球能源领域面临着巨大挑战。为了解决不断增长的能源需求与日益严重的环境污染及温室效应之间的尖锐矛盾,缓和因争夺有限资源而发生的地区冲突,必须从现在起就着手对世界能源结构进行调整,特别是应逐步改变目前以化石燃料为主的能源格局。因此,人们迫切需要更有效地利用化石燃料及开发清洁、价廉的新能源,以逐步取代现有的化石燃料,达到减少污染物与温室气体排放、最终实现零排放的目的。在人们探索的众多新能源中,氢能以其储量丰富、热值高、清洁、高效、便于运输、环境友好等特点,正在引起人们越来越多的关注。氢能开发正在引发一场深刻的能源革命,并将成为 21 世纪理想的二次能源。

1 氢经济

“氢经济”一词,为美国通用汽车公司于 1970 年发生第一次石油危机时所创,主要为描绘未来氢气取代石油成为支撑全球经济的主要能源后,整个氢能源生产、配送、贮存及使用的市场运作体系。但随后 20 年间中东形势趋缓、原油价格下跌,石油依旧成为交通运输业的首要选择,因此对于氢能经济发展的相关研究渐少。直到 20 世纪 90 年代末期气候变化问题引起重视以后,氢能与氢经济再度成为世界各国研究的热点。

1.1 氢能的特点

氢能的主要特点是资源丰富、热值高和无污染。

1) 资源丰富

氢,不仅是最轻的气体,而且是宇宙中最古老的物质。根据大爆炸宇宙说,宇宙发生大爆炸后约 3 min,质子和中子开始合成氢原子并占据了宇宙物质的大部分。所以,地球上的氢资源极其丰富。据估算,地球上的海水有 1.3×10^{18} t,其中,含氢量为 1.51×10^{17} t。由于氢以诸如水和烃类化合物等化合物形态存在,所以,必须先制备出氢气,尔后方能利用氢能。

2) 热值高

氢是元素周期表中最轻的元素,具有最高的质量比能量。表 1 列出几种燃料的燃烧值和 CO₂ 排放量^[3]。由表 1 可见,氢的燃烧值远比烃类和醇类化合物的高,约为汽油或天然气的 2.7 倍和煤的 3.5 倍。

3) 无污染

与化石燃料燃烧时排放大量污染物和温室气体完全不同,氢气燃烧的惟一产物是水,它是理想的洁净能源。氢气在空气中燃烧时也会产生少量氮氧化物,但比石油基燃料燃烧时的产生量低 80%^[4]。

表 1 几种燃料的燃烧值和 CO₂ 排放量

燃料	代表性分子式	发热量/(kJ·g ⁻¹)	CO ₂ 排放量/(g·kJ ⁻¹)
煤	C	33.9	0.108
轻油	C ₁₆ H ₃₄	44.4	0.070
汽油	C ₈ H ₁₈	44.4	0.069
甲醇	CH ₃ OH	20.1	0.069
天然气	CH ₄	49.8	0.057
氢气	H ₂	120.2	0

1.2 氢生产现状

氢作为一种二次能源,是一种能量载体或能流(energy currency),必须通过消耗一次能源制取。在大气中,游离 H₂ 浓度仅约为 5×10^{-7} 。为利用氢能,首先须将氢从其化合物(化石燃料、水和生物质)中提取出来。

目前,全世界氢的总产量为 $(3.6 \sim 5.0) \times 10^7$ t/a,其中的 77% 从石油和天然气中制取,18% 来自煤,4% 来自电解水,1% 来自其它原料^[3]。可见,目前的制氢原料主要是化石燃料。化石燃料制氢过程将产生污染物和温室气体,同样存在环境污染和温室效应问题。

目前,工业上制氢的主要方法是甲烷水蒸气重整(SMR),这也是 CO₂ 排放的主要来源。据估计,由 SMR 制氢而造成全球变暖趋势(GWP)大概为 13.7 kg CO₂/kg H₂(其中 CO₂ 占整个系统 GWP 的 77.6%)^[5]。一个生产能力为 100 万 m³ 的 SMR 制氢厂每天将产生 0.3~0.4 百万 m³ 的 CO₂,这些 CO₂ 通常被直接排放到大气中。如果制氢是通过煤气化,则排放的 CO₂ 量将翻倍(相对于 SMR)。以化石燃料制氢会排放大量 CO₂ 的事实会消减氢能作为一种经济的清洁能源在环保方面的吸引力。

面对由温室效应导致的日益严重的全球气候灾难,CO₂ 减排已刻不容缓。氢气作为理想的清洁能源,在应用环节可以实现零排放。然而要实现全生命周期的 CO₂ 减排,必须考虑在化石燃料制氢环节中收集和储存 CO₂。

近年来,文献中有关如何降低与制氢有关的 CO₂ 排放问题的讨论异常活跃:1)电解水或热化学快速水循环核反应器;2)在 SMR 制氢工艺中加入 CO₂ 收集和储存装置;3)碳氢化合物热分解成氢和碳。核能是一种相对清洁且丰富的能源,在氢能经济方面有巨大的潜力。美国能源部 IV 核工厂发展纲要中提出了高级高温反应器(AHTR)的概念,该反应器是专门为制氢设计的(通过高温水电解或热化学循环)^[6]。热化学快速水循环相对于电解水系统具有更高的能量效率。其中绝热的 UT-3 循环(东京大学)和碘-硫循环是 2 个研究的比较多的热化学循环系统,能量效率分别为 50% 和 52%^[7]。通过与核反应器界面连接的热化学循环经济合理的制氢主要依靠未来科技的发展,同时,有必要转变人们对核能的消极抵制态度,为将来核能制氢奠定基础。主要对第 2)、3)方面的相关问题进行探讨。

2 CO₂ 减排技术

尽管大幅度提高能源效率毫无疑问是可行的,更多的可再生能源也一定会投入使用,但直到 2050 年的这段时间,使用化石燃料的趋势不可能改变,尤其是发展中国家。这意味着,到 2050 年要大幅度消减 CO₂ 排放量,需要在世界范围内大量利用 CO₂ 减排技术。

CO₂ 减排技术包括一系列减少化石燃料燃烧过程中排放 CO₂ 的方法。即:1)更高效率的转化过程,当转化过程(例如:发电、炼油)效率更高时,所消耗的燃料量及由此排出的 CO₂ 数量就会减少,这样

可以减少10%~30%的CO₂排放量;2)转化为低碳燃料,最典型的例子就是英国用天然气取代煤发电,每单位发电量可减排50%左右的CO₂;3)CO₂收集和储存,在燃烧前或燃烧后收集化石燃料中的碳(或CO₂),并长期储存在地质层中,这种方法可以减少85%的CO₂排放量。

其中CO₂收集和储存是CO₂减排技术诸多选择方案中最根本的。把CO₂长期储存在地质层中有很多选择方法,包括:注入废弃的油床、枯竭的天然气田、深盐水层和不可开采的煤层。据估计:在这些地方,全球CO₂储存能力达10 000~100 000亿t,而现在全球每年CO₂排放量约250亿t,因此,有足够的储存能力供CO₂收集和储存技术在减排中发挥作用。

影响CO₂储存的主要挑战是在减缓气候变化所需的更长期限内,保证储存的完整性。注入后CO₂移动和地球化学反应的地质模型开发,以及测试和验证这些模型监控方法的开发等。国际能源署的一项全球性的能源分析显示:CO₂减排技术有可能大大减少世界范围内的CO₂排放量。CO₂收集和储存能最大限度地减少CO₂的排放量,到2030年达到每年减少80亿t,到2050年会增加到这一数字的2倍还多,约等于核能源有关的排放物的30%。CO₂减排政策措施的出台会刺激“市场驱动”CO₂收集和储存技术的更广泛利用^[8]。

3 有CO₂收集和储存装置的化石燃料制氢工艺

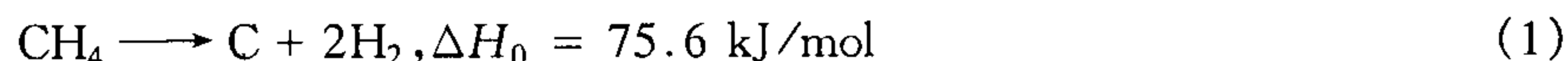
比较感兴趣的是由传统的制氢过程(如SMR)所产生的CO₂的收集和储存问题。SMR是一个多步能量加强过程,在最后的阶段,高纯的氢气(>99.99%)通过变压吸附(PSA)单元与CO₂分离,SMR过程生成两股CO₂的气体:一股CO₂浓度比较低,CO₂含量为5%~10%(体积比),一股是经过PSA单元后100%的CO₂,二者的平均比率大约为1:2。

通常情况下,CO₂收集和储存主要包括收集、加压、输送等步骤,最后将液体CO₂(L-CO₂)注入到深海或一些地质构造中。CO₂收集和储存技术在大规模制氢系统中已经被证明是可行的。

CO₂收集和储存面临的2个主要挑战是:1)如何降低成本;2)对蓄CO₂池的尺寸、寿命及对环境的影响有进一步的了解。有关CO₂回收的关键危险因素来自于该方法在将来对生态环境不确定的危害性。有关文献已经指出地下储存CO₂存在着潜在的危险,如果CO₂储蓄池结构被破坏将会造成大量CO₂被排放出来的灾难^[9]。目前对生物地球化学循环和大量CO₂泄露到大气中所造成的灾难性后果并不太清楚。1986年,在喀麦隆Nyos湖由于大量CO₂的泄露造成至少1 700人和3 000多牲畜窒息而死。被CO₂饱和的湖底冰冷的水有可能突然从地球底部渗漏出来^[10]。尽管在石油工业中为了提高石油采收率将CO₂注入地质层中的技术已经很成熟了,但是,精确的储存体积、结构完整性和长期的持久性等方面还不太确定。关于深海埋存CO₂技术,在L-CO₂湖周围海水的pH会降低,因此会危害海洋生物^[11]。目前关于CO₂回收技术还没有完全达到真正意义上的保护生态环境,只是给出了现有阶段的理解,还需要在经济、安全、寿命及认可方面做进一步的调查和研究。

4 (催化)热分解碳氢化合物制氢

本节的讨论是基于这样一个前提:为什么在制氢的同时会产生上千万吨的CO₂,然后又去花上亿美元去处理这些对环境有害的CO₂,这些CO₂在制氢的时候能不能避免?近年来,甲烷热分解(高温分解,裂解)无CO₂制氢和碳成为人们研究的热点^[9,12-16]。



甲烷分解是一个温和的吸热反应,每摩尔氢气只需要37.8 kJ的能量,而SMR需要63 kJ,CO₂的

排放量大约只有 0.05 mol CO₂/mol H₂ (甲烷燃烧提供能量),而 SMR 过程大约要排放 0.43 mol CO₂/mol H₂^[9]。如果甲烷分解过程的能量是由产品氢提供的(理论上需要 16% 的氢产品),那么就可以实现无 CO₂ 排放。

甲烷催化裂解制氢是甲烷在高温下被催化分解为氢和碳,由于不产生 CO₂,被认为是连接化石燃料和可再生能源之间的过渡工艺。其关键问题是,所产生的碳应具有重要用途和广阔的市场前景,否则若大量副产品碳不能得到很好的应用,必将限制其规模的扩大。

4.1 金属催化剂催化分解甲烷

由于 C—H 键很强(440 kJ/mol),甲烷是一种很稳定的有机分子,热分解甲烷需要 1 000 °C 以上的高温。各种过渡金属催化剂被用来降低甲烷分解的温度,图 1 给出了催化分解甲烷过程中有关催化剂、首选的温度范围和碳产品方面的文献数据。其中镍基催化剂在适中的温度下(500~700 °C)下,以其高的催化活性和生产碳纤维(CF)或碳纳米管(CNT)的能力成为人们竞相研究的热点^[17]。铁基催化剂在稍高的温度条件下有较高的分解效率,也可以催化形成碳纳米管 CNT^[18]。当金属颗粒被无活性的石墨层所包裹时,催化剂将失活。金属催化剂催化甲烷分解在较高的温度还有可能生成其它形式的碳,同时由于碳沉积阻塞活性位而造成催化剂快速失活。无催化剂的甲烷分解反应在高于 1 000~1 100 °C 的高温下会生成不同形态的无定形碳、炭黑和热裂法碳黑。

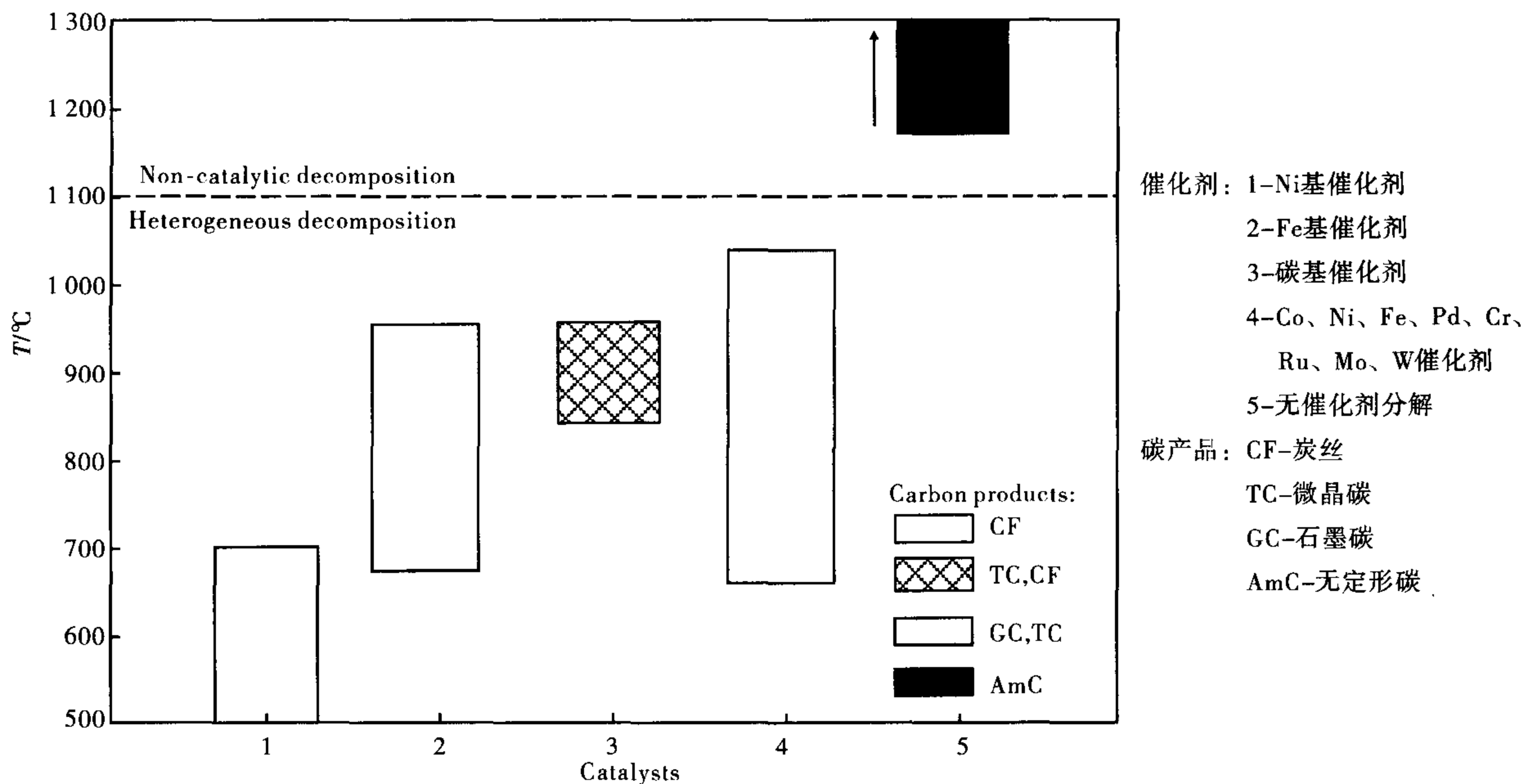


图 1 与催化分解甲烷有关的催化剂、首选的温度范围和碳产品示意图

4.2 碳基催化剂催化分解甲烷

碳基催化剂相对于金属催化剂有几个优点:效率高,失活后很容易再生,成本低。碳基催化剂可以在硫中存在,可以在比较高的温度下存在。即:通过活性碳颗粒催化分解甲烷产生富氢气体产物,同时产生的碳沉积在催化剂碳颗粒表面。该过程最重要的特征是:1)可以用自身产生的碳来催化分解甲烷,除了开始阶段不需要外加催化剂;2)不需要从碳催化剂上分离除去沉积碳。不同来源和结构的碳基催化剂包括各种活性碳(AC)、炭黑(CB)、微晶石墨和碳纳米管对甲烷分解反应的催化活性数据在文献中都有报道^[19-22]。实验结果表明随着碳比表面积的增加催化剂的催化活性也随之增加,该规律是针对不同种类的碳基催化剂(值得注意的是在活性碳家族,该规律并不一定都适用)。活性碳在 850~900 °C 温

度范围内对甲烷分解反应有相对高的催化活性,几秒钟后,产物气体中氢的浓度就可以达到体积分数50%~60%^[23-24]。随着无活性碳沉积在催化剂表面而引起的比表面积减少催化活性降低。为了使失活的催化剂再生需要用水蒸气和/或CO₂在900~1 000℃条件下对其进行再生处理使其比表面积增加完全恢复到原来的催化活性(经过如此再生处理的碳基催化剂的比表面积可以达到600 m²/g)^[23]。实验室规模的试验表明碳基催化剂催化分解甲烷在相对高的温度下可以使碳颗粒的比表面积保持的时间比较长^[23]。碳基催化剂催化分解甲烷的氢产率比较高。

5 大规模催化分解天然气制氢的前景预测

20世纪60年代,万国油品公司(UOP)建立了一个镍基催化剂催化分解甲烷连续制氢的试验工场,移动床反应器,反应温度815~1 093℃,制氢能力118 L/min。但是,该过程的目标产物只有一种——氢,燃烧沉积在催化剂表面的碳提供热量,因此会产生大量的CO₂^[25]。目前还没有大规模催化分解甲烷制氢的工业化报道。

下面探讨一下大规模催化分解天然气(CDNG)制氢的前景。CDNG过程的技术经济评价显示制氢成本与碳产品的售价紧密相关,碳产品售价为100~300美元/t的情况下CDNG过程相对于SMR有竞争力^[20,23,26]。而碳基催化剂催化分解甲烷制氢过程中产生的碳是一种无硫无灰的纯碳产品,市售价格在300 \$/t或更高。例如,作为石油焦的高性能替代品,这种纯碳产品有望能卖到310~460 \$/t,纤维形态的碳(如CNT或石墨纳米纤维)的价格更高。

5.1 氢-碳经济之路

碳产品的价值可以有效地降低CDNG的制氢成本,但是需要注意的是:如果大部分制氢都是通过甲烷分解,消耗如此大量的碳在技术上和经济上是否可行?美国每年的氢产量接近1.5百万t^[27],其中95%通过SMR生产。如果美国50%的天然气被用于CDNG,那么将产生4 000万t的碳产品。而美国的碳黑市场大约是200万t/a,铝和铁合金工业的电极市场只能消耗不到200万t/a的碳,活性炭和石墨碳市场不超过100万t/a。因此,每年消耗的碳加起来不超过500万t。

如果可以开发出消耗碳产品的巨大市场,那么大规模分解甲烷制氢的经济和环境制约将被解除。据预测下面3个领域可以消耗几十到几百万t的碳:1)建筑材料;2)直接碳燃料电池发电;3)土壤改良和环境治理。

5.2 构建氢-碳经济

建筑材料领域可以消耗大量的碳产品。事实上,一场建筑行业的碳革命已经开始。传统的建筑材料已经被先进的碳基材料所取代,如:碳-碳复合材料,人造石墨等。这些材料在建筑、航天和汽车工业中都已经得到很好的应用。在加拿大、日本和美国已经有几座碳复合材料建造的桥梁被投入使用。碳复合材料相对于传统材料(如钢材)的优点是不易被腐蚀,寿命是钢材的5倍,而且不需要使用笨重的建筑设备就可以安装。有关甲烷分解碳作为建筑材料的应用前景在以前就有过报道^[9,12,28]。

近年来,混凝土对环境的影响越来越受到人们的关注。混凝土是最主要的建筑材料,全世界的产量为50亿t/a,大约需要近15亿t的水泥^[29]。水泥工业产生大量的CO₂(1 t CO₂/t水泥),大约占全球人类活动所造成的CO₂排放量的7%~8%^[30]。目前全球都在努力开发替代混凝土的更强劲更环保的建筑材料。用碳材料取代混凝土可以有效地降低总的CO₂排放量。

人造石墨和其它商业碳复合材料都是通过混合石油焦颗粒与沥青粘结剂制成的。碳基催化剂催化分解甲烷所生成的碳颗粒呈现出一种无序的构造,在很多方面与石油焦很相似。天然气分解制得的炭

丝和碳颗粒用沥青粘结成的碳复合材料可以成型为碳砖,它们的机械强度与商业碳-碳复合材料相当。因此,碳复合材料有望用价格低廉且来源丰富的石油精炼副产品石油沥青粘结甲烷分解的碳产品来生产,用甲烷分解碳产品生产的建筑碳材料将有望取代混凝土。

5.3 激活氢-碳经济

燃料电池(FC)被认为是将化学能转化成电能效率最高的能量转换装置。有关该领域的研究和发 展主要集中在碳氢化合物重整所生成的纯氢或(炼油过程中所产生的)重整油气。迄今为止,人们对元素碳作为燃料的燃料电池(或直接碳燃料电池,DCFC)关注的都比较少,尽管它们在所有类型的燃料电池中化学能转化成电能的转化效率最高。

最近的研究结果表明,DCFC 采用元素碳为燃料,在 700~800 °C 下,用熔铸的碳酸盐电解液,特别是采用热分解甲烷制得的碳作为 FC 熔铸碳酸盐电解液(32% Li-68% K 共晶)燃料时,具有极好的电化 学性能^[31]。

DCFC 能够很完美地与 CDNG 相匹配,因为它们的结合能够将天然气转化成 2 个最有价值的能量 载体:氢和电,且整个转换效率很高($\geq 80\%$),同时 CO₂ 的排放量最小^[32]。DCFC 的优点是其所产生的 CO₂ 很纯净,使得 CO₂ 收集和储存相对简单。DCFC 目前还处于工程发展阶段的初期,有许多化学和技 术上的问题需要解决,如电池的材料、碳补给系统的效率、电极-催化剂的性能和稳定性问题等等。

5.4 土壤改良和环境治理

陆地生态系统(土壤和植被)是一种主要的 CO₂ 生物净化器。植物和土壤每年向大气中排放 600 亿 t 的 CO₂,同时吸收 613 亿 t 的 CO₂,所不同的是绿色植物的固碳能力是通过光合作用实现的^[33]。可 以从以下 2 个方面实现 CO₂ 减排:增加陆地生态系统从大气中吸收 CO₂ 的量;减少向大气中排放 CO₂ 的量。近期的研究表明碳产品在陆地生态系统的应用可以在这 2 个方面均受益。特别是,向土壤中加入 含碳产品(如木炭)可以显著地提高种子萌发率、促进植物生长和提高农作物产量^[34]。同时有研究显 示土壤中碳的应用可以增加农作物的营养价值和持水能力,从而维系微生物群体和促进根部活力,提高 生物体数量的生长。碳(炭)是一种高效且营养成分释放缓慢的肥料的主要成分之一^[35]。很多含碳物 质包括焦炭、石墨、炭黑、烟灰甚至煤都可以促进植物的生长^[36]。

土壤改良可以为碳产品提供无限的市场潜力。碳产品之所以还没有被广泛应用于此领域的主要 原因是经济性(有限的资源和相对高的成本)。传统的木炭生产方法效率低且污染环境($> 80\%$ 的生物 质碳被转化成 CO₂ 排放到大气中)^[34]。甲烷分解碳产品特别是那些具有相对高的比表面积的不规则碳 与用于土壤改良的碳材料很相似,因此,这部分碳产品有望在植物生长方面起到一个正面的促进作用。 由天然气产生的这部分用于土壤改良的碳产品对 CO₂ 减排主要通过 2 个方面来实现:一是通过促进植 物对 CO₂ 的吸收,二是减少土壤向大气中排放 CO₂。用碳产品改良过的土壤的固营养能力加强,因此 需要的化肥量将大大减少,从而在经济上节约了成本。

5.5 氢-碳经济格局及其未来的发展

氢-碳经济格局的提出,主要是为了强调能源、环境和经济之间相互影响的程度。将天然气(或甲 烷)作为一种主要资源,原因有:1)天然气的输运和分配已经有良好的基础;2)天然气作为一种能源比石 油的寿命要长;3)甲烷是许多非化石燃料的主要成分。图 2 给出一个有关氢-碳经济格局的示意图。天 然气(或甲烷)通过 CDNG 或其它经济且生态环境友好的甲烷分解过程被转化成高纯氢气(体积分数 $> 99.99\%$)和碳产品。氢可以被用于交通运输或发电领域。碳产品可以被用于以下几个方面:1)建筑材 料;2)DCFC 发电;3)土壤改良和环境治理。

氢-碳经济格局基于现有的碳氢化合物格局,可以最大限度地降低氢-碳经济的成本。此外,高价值的碳产品和低 CO_2 排放为此格局的实施提供了有力的经济支持。天然气分解碳产品的市场前景是无限光明的。这些碳产品有望在不远的将来取代传统材料,特别是那些会产生大量 CO_2 排放的材料(如混凝土和钢材)。随着天然气分解碳产品在土壤改良中的成功应用,农业生产将会延伸到贫瘠地区而得到显著的加强。同时,通过提高植物和土壤对 CO_2 的吸收从而减少其向大气中排放 CO_2 的量,通过收集和储存 CO_2 减少人类向大气中排放 CO_2 的量。如果上述提出的氢-碳经济格局能成功地贯彻执行,那么化石燃料在发电、运输或其它一些领域的

应用将没有环保方面的制约,也将使能够在现有的化石燃料基础上走的更长远一些。

也许有人会说,对于有限的天然气资源(乐观地说大概为 50 年),基于甲烷分解的氢-碳格局不可能经济合理。然而,这里所提说的氢-碳经济格局适用于任何以甲烷为原料的工艺过程,如可再生的垃圾填埋气(LFG)和生物气(BG),它们都含有体积分数 50%~70% 的甲烷。这些气体资源是巨大的,大部分都未被开发利用(由于甲烷对温室效应的影响比 CO_2 高 30 倍,因此这些气体资源对环境的危害比 CO_2 还严重)。例如,在佛罗里达,59 个垃圾场每天大约要产生将近 160 万 m^3 的甲烷^[37],这些甲烷每年大约能生产 10 万 t 的氢。沼气和生物气裂解也将对氢-碳格局产生很大的贡献。由于 LFG 和 BG 中都含有相当量的 CO_2 ,因此它们作为制氢原料时,其环保方面的可行性需要通过 CO_2 收集和储存技术的经济可行性来决定。

从长远观点来看,甲烷水合物可能是甲烷制氢和碳的无尽资源。甲烷水合物,一种外观为无色透明的冰状晶体,发现于水深 500 m 以下的海洋沉积物中,其储量极其丰富(估计 5 600 000 万亿 m^3 ,大约是天然气储量的 40 000 倍)^[38]。然而,如何寻找甲烷水合物的储藏地点还有待于进一步研究,同时还需要验证其生产的技术可行性和环境安全性。尽管甲烷水合物成为世界能源主力的路还比较长,但正如 Collett T 等预测的那样,工业甲烷水合物制甲烷大约会在 10~15 年内实现^[39]。因此,在不远的将来,将出现充足的化石甲烷和可再生甲烷资源,因此氢-碳经济格局将为现有的碳氢化合物经济到未来的可再生氢经济提供了一个平稳的过渡。

6 结 语

在不远的将来,制氢将依然主要依赖化石燃料,其中最主要的是天然气。另一方面,制氢又向大气中排放大量的 CO_2 。从环保和经济角度来看,天然气催化裂解制氢和碳相对于带有 CO_2 回收和储存装置的甲烷水蒸气重整制氢有很多优点。碳产品主要被应用于建筑材料、直接碳燃料电池发电、土壤改良和环境治理等领域。

氢-碳经济格局的主要优点是基于现有的天然气格局,从而大大降低了甲烷裂解制氢和碳的成本。氢-碳格局不仅可以显著地减少制氢和发电行业的 CO_2 排放量,而且还可以减少传统的混凝土和冶金行业的 CO_2 排放量。同时,通过加强植物和土壤对 CO_2 的吸收,通过收集和储存人类排放到大气中的

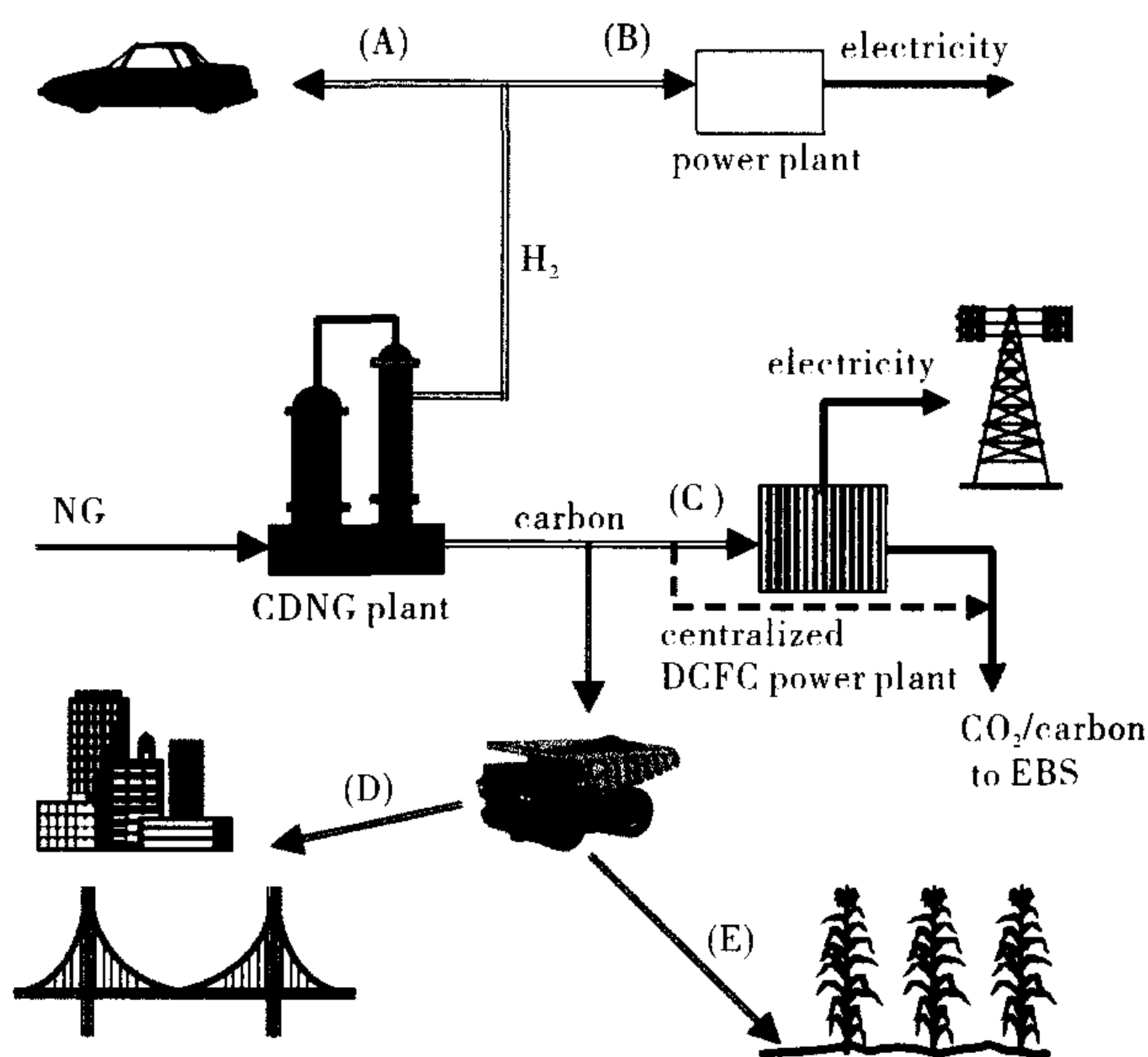


图2 氢-碳经济格局示意图

CO₂,降低大气中的 CO₂ 浓度。高价的碳产品和 CO₂ 减排将为氢-碳格局的实施提供有力的经济支持。该格局适用于不同的以含甲烷气为原料的各种工艺,包括可再生资源如垃圾填埋气和生物气。因此,氢-碳经济格局将为从目前的碳氢化合物经济到最终的可再生氢经济提供了一个平稳的过渡。

参考文献

- [1] IPCC WGI. Summary for Policymakers Climate Change 2001: Impacts, Adaption and Vulnerability[EB/OL]. <http://www.ipcc.ch/pub/spm22-01.pdf>, 2001.
- [2] IPCC. Climate Change 2001: The Science Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the International Panel on Climate Change [M]. Cambridge:Cambridge University Press,2001.
- [3] 肖建民. 论氢能源和氢能源系统[J]. 世界科技研究与发展,1997,19(1):82-86.
- [4] 温廷珺. 氢能[J]. 能源技术,2001,22(1):96-98.
- [5] Spath P, Mann M. Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming[R]. Technical Report NREL/TP-570-27637,NREL,2000.
- [6] Zink J. Trend Favors Nuclear-hydrogen Economy[J]. Power Eng,2003(4):20.
- [7] Brown L, Funk J, Showalter S. High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels Using Nuclear Power[R]. Annual Report to US DOE, No. GA-A23451,2000.
- [8] 李晓勇. 英国的“碳减排技术发展策略”[J]. 全球科技经济瞭望,2006(5):54-59.
- [9] Steinberg M. Fossil Fuel Decarbonization Technology for Mitigating Global Warming [J]. International Journal Hydrogen Energy,1999,24:771.
- [10] Bunce N, Hunt J. The Science Corner. The Lake Nyos Disaster Again[EB/OL]. <http://helio.physics.uoguelph.ca/summer/scor/articles/scor158.htm>.
- [11] Caulfield J, Auerbach D, Adams E, et al. Near Field Impacts of Reduced pH from Ocean CO₂ Disposal[J]. Energy Convers Manage,1997,38:S343.
- [12] Muradov N. Coupling Hydrogen Production from Fossil Fuels Without CO₂ Emission[J]. International Journal Hydrogen Energy,1993,18:211.
- [13] Sandstede G. Decomposition of Hydrocarbons into Hydrogen and Carbon for the CO₂ Free Production of Hydrogen[A]. Proceedings of the Ninth World Hydrogen Energy Conference[C]. Paris:[s. n.],1992:1745.
- [14] Fulcheri L, Schwob Y. From Methane to Hydrogen, Carbon Black and Water [J]. International Journal Hydrogen Energy,1995,20:197.
- [15] Weimer A, Lewandowski A. Thermal Dissociation of Methane Using a Solar-coupled Aerosol Flow Reactor[A]. Proceedings of DOE Hydrogen Program Annual Meeting[C]. Baltimore:[s. n.],2001.
- [16] Gaudernack B, Lynum S. Hydrogen from Natural Gas without Release of CO₂ to the Atmosphere[A]. Proceedings of 11th World Hydrogen Energy Conference[C]. Stuttgart:[s. n.],1996:511-523.
- [17] Aiello R, Fiscus J, Loye H, et al. Hydrogen Production via Direct Cracking of Methane over Ni/SiO₂: Catalyst Deactivation and Regeneration[J]. Applied Catalysis A: General, 2000,192:227.
- [18] Shah N, Panjala D, Huffman G. Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane [J]. Energy & Fuels, 2001,15:1528-1534.
- [19] 李艳芳,张文辉,步学朋,等. 活性炭催化分解甲烷制氢研究进展[A]. 中国化学会第二十五届学术年会第六分会[C]. 长春:[s. n.],2006.
- [20] Muradov N. Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels[A]. Proceedings of DOE Hydrogen Program Annual Meeting[C]. San Ramon:[s. n.],2000.
- [21] Muradov N. CO₂-free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel [J]. Energy & Fuels,1998,

- 12:41.
- [22] Muradov N. Catalysis of Methane Decomposition over Elemental Carbon [J]. *Catalysis Communications*, 2001, 2: 89-94.
- [23] Muradov N, Smith F. Thermocatalytic Production of Hydrogen from Natural Gas with Drastically Reduced CO₂ Emissions[A]. *Proceedings of Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium (HYPOTHESIS)*[C]. Prote Conte:[s. n.],2003.
- [24] Lee K, Han G, Yoon K, et al. Hydrogen Production by the Thermocatalytic Decomposition of Methane in a Fluidized Bed[A]. *Proceedings of Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium (HYPOTHESIS)*[C]. Prote Conte:[s. n.],2003.
- [25] Pohlentz J, Scott N. Method for Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of a Gaseous Hydrocarbon Stream [P]. US:3 284 161(UOP),1996.
- [26] Spath P, Amos W, Mann M. Process Analysis Work for the DOE Hydrogen Program[A]. *Proceedings of 2002 US DOE Hydrogen Program*[C]. NREL/CP-610-32405, Golden, CO, 2002.
- [27] Today's Hydrogen Production Industry, US DOE, Office of Fossil Energy[EB/OL](2003).
www.fe.doe.gov/programs/fuels/hydrogen/currenttechnology.shtml
- [28] Muradov N. Hydrogen via Methane Decomposition: An Application to Decarbonization of Fossil Fuels[J]. *International Journal Hydrogen Energy*, 2001, 26:1165.
- [29] Mak S. Where are Construction Materials Headed[EB/OL], (2003).
www.dbce.csiro.au/inno-web/0899/sustainable.htm.
- [30] Environmental Home Center Website[R]. Seattle:[s. n.],2003.
- [31] Cooper J. Turning Carbon into Electricity Science and Technology Review[R]. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 2001.
- [32] Steinberg M, Cooper J, Cherepy N. High Efficiency Direct Carbon and Hydrogen Fuel Cells for Fossil Fuel Power Generation[A]. *Proceedings of the AIChE Meeting*[C]. Spring:[s. n.],2002.
- [33] Carbon Sequestration. Technology Roadmap and Program Plan[R]. NETL, US DOE, 2003.
- [34] Glaser B, Lehmann J, Zech W. Ameliorating Physical and Chemical Properties of Highly Weathered Soils in the Tropics with Charcoal——A Review[J]. *Biol Fert Soils*, 2002, 35:219.
- [35] Renewable Hydrogen Production and CO₂ Sequestration. EPRIDA Web Site[EB/OL]. (2003).
www.eprida.com/hydro/ecoss.htm.
- [36] Schmidt M, Noack A. Black Carbon in Soils and Sediments: Analysis, Distribution, Implications, and Current Challenges[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2000, 14:777.
- [37] Landfill Gas-to Energy Project Opportunities[R]. EPA 430-K-99-007, 1999.
- [38] Mielke J. Methane Hydrates: Energy Prospect or Natural Hazard[R]. CRS Report to Congress: RS20050, 2000.
- [39] Kerr R. Gas Hydrate Resource: Smaller But Sooner[J]. *Science*, 2004, 303:946.