

甲醇制氢应用于氢燃料电池车的可行性及其发展前景

庆绍军^{1,4}, 侯晓宁^{1,4}, 李林东¹, 张磊³, 陈凯华¹, 高志贤¹, 樊卫斌²

(1.中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原030001; 2.中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西太原030001; 3.辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺113001; 4.中国科学院大学, 北京100049)

摘要：通过介绍甲醇制氢技术及其研究进展, 对其应用于氢燃料电池车的经济性、节能与减排效果进行概算, 阐述了以甲醇制氢作为加氢站氢源应用于氢燃料电池车的可行性。概算结果显示, 与燃油车相比, 采用甲醇制氢作为氢源应用于氢燃料电池车具有较好的经济性, 且节能减排效果明显。通过相关阐述, 以期为加氢站的建设和氢能产业的发展提供决策思考。

0引言

近年来, 全球范围内能源形势发生了剧烈变化, 能源发展趋向“高效化、清洁化、低碳化和智能化”, 加速推进能源革命, 减少环境污染是新时期人类面临的重要任务之一。

H₂

是一种清洁、高效、可持续的二次能源, 被视为人类的“终极能源”, 有着广阔的应用前景。早在20世纪70年代, “氢经济”的概念就被提出, 其核心就是以氢作为燃料^[1]

。近年来, 随着氢燃料电池技术的发展与进步, 使得以H₂

作为能源的应用飞速发展。以H₂

作为燃料, 通过氢燃料电池发电, 可作为移动电源使用, 也可用于驱动汽车、轮船、飞机等, 其能量利用效率高, 且无污染排放, 受到各国政府和知名汽车制造商的高度重视。中国国务院国资委主任肖亚庆表示, 发展氢能和燃料电池产业, 事关中国能源发展战略, 事关中国生态文明建设, 事关中国战略性新兴产业布局。

当前, 氢能主要应用在新能源汽车领域, 即氢燃料电池车, 国内外推出了多种示范车型, 包括轿车、公交车、客车、箱式货车等。氢燃料电池车的推广与应用

是一个庞大的产业链, 涉及H₂

的制备、储存与运输, 加氢站的建设, 以及氢燃料电池系统与整车的生产与集成等产业。每一个产业的发展与进步都将直接影响氢燃料电池汽车产业的发展, 因此, 需要各产业技术的快速发展以及相互密切配合, 才能促进氢燃料电池车快速、稳步地走向大规模应用。

据公开资料显示, 截至2017年底, 全球有328座运营的加氢站, 中国仅有19座, 预计2018年底将会有至少23座加氢站建成。尽管如此, 相比氢燃料电池车的发展速度, 加氢站的数量仍然太少, 严重制约氢燃料电池车的推广与应用。清华大学教授、中国首个国家973氢能项目首席科学家毛宗强接受《21世纪经济报道》记者专访时曾说到, 加氢站是制约中国氢燃料电池汽车发展的最主要因素。因此, 加快加氢站的布局与建设, 是推进氢燃料电池车发展的支撑和保障。

加氢站H₂的来源与成本对其建设与运营方式有重要的影响。H₂

的来源决定加氢站是站外供氢还是站内供氢, H₂

的成本直接影响加氢站的运营和氢燃料电池车的经济性。本文针对甲醇制氢应用于氢燃料电池车的可行性, 从技术进展、经济性、节能、减排等方面进行了详细阐述, 以期为氢燃料电池的发展提供决策参考。

1甲醇制氢技术与发展

1.1甲醇制氢技术

甲醇制氢技术包括甲醇裂解、甲醇水蒸气重整和甲醇部分氧化三类, 具体见表1。

表 1 甲醇制氢技术分类

技术方法	反应	技术成熟度	规模化应用
甲醇裂解	$\text{CH}_3\text{OH}=\text{2H}_2+\text{CO}$	成熟	用于合成气制备
甲醇水蒸气重整	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}=\text{3H}_2+\text{CO}_2$	成熟	用于 H_2 生产, 最大规模达到 60 000 Nm^3/h
甲醇部分氧化	$\text{CH}_3\text{OH}+0.5\text{O}_2=\text{2H}_2+\text{CO}_2$	开发中	—

甲醇裂解技术是一项成熟的技术，在科研院所或工业上被广泛应用，通常是用来制备合成气，或通过进一步分离获得高纯CO和H₂。

甲醇水蒸气重整制氢技术，即以CH₃OH和H₂O作为原料，在催化剂的作用下转化为H₂和CO₂。该过程不仅将CH₃OH中的氢全部转化为H₂，同时将H₂O中的氢也转化为H₂，按此技术，甲醇储氢质量分数达到18.75%。CH₃OH重整产物通过进一步分离后即可得到纯H₂，在工业上应用广泛，尤其是在中小型用H₂领域，该技术解决了H₂的运输和储存费用高的难题，多年来发展很快。该技术的使用条件温和，产物成分少，易分离，制氢规模在10Nm³/h~10000Nm³/h内均能实现，且产能可灵活调整，因此，对于中小型用户来说，在现场制氢，现制现用，更经济更合理。随着技术的不断进步，采取甲醇水蒸气重整制氢的规模不断扩大，2018年7月山东寿光鲁清石化有限公司60000Nm³/h甲醇制氢装置投产，成为目前中国规模最大的甲醇制氢装置。

甲醇部分氧化制氢技术主要是通过甲醇的部分氧化实现系统自供热，大幅提高能源利用效率，以期进一步降低制氢成本，被认为是最有研究价值的制氢方法，目前仍处于开发中，尚未实现产业化。

在甲醇制氢三类技术中，以甲醇水蒸气重整制氢技术的H₂含量最高，且技术成熟，是当前甲醇制氢的最佳选择。

1.2 甲醇水蒸气重整制氢技术的研究进展

甲醇水蒸气重整制氢技术是一项成熟的技术，在工业上已经应用多年，与其相关的技术研究也在不断进步。该技术的核心之一是催化剂，近年来在研究上取得了较大的进步。在低温转化方面，中科院山西煤化所温晓东研究员与北京大学马丁教授合作开发的Pt/-MoC在150~190℃范围内对甲醇水蒸气重整表现出较高的催化活性，为该技术低温转化研究提供了有效的基础数据^[2]

在催化剂方面，众所周知，现有工业上使用的主要是Cu/Zn/Al催化剂，然而由于铜易烧结长大的特征，导致铜基催化剂容易失活，这也是当前催化剂存在的致命弱点。作者实验室通过对现有技术及文献资料的分析总结发现，现有的铜基催化剂在使用前均需进行预还原处理，然而在这个还原的过程中Cu就已经发生了烧结，导致催化剂未催化反应就损失了部分活性。据此，作者所在实验室提出了“缓释催化”的新技术，即反应前不进行预还原处理，活性中心在反应过程中逐渐释放的催化过程。该技术的核心是设计制备新型缓释催化材料，使其具有不同的还原性能。基于此技术，以CuAl₂O₄作为催化剂，大幅提高了铜基催化剂的性能，如图1所示。由图1可知，与工业Cu/Zn/Al催化剂相比，CuAl₂O₄催化剂通过缓释催化技术，催化活性和稳定性均得到了大幅度提高^[3-4]。

在此基础上，实验室对CuAl₂O₄进行改性，进一步提高了催化剂的性能，评价结果显示2000h内催化剂的活性变化较小^[5]

。该催化体系具有三个特色

：a)催化剂采用固相法制备，过程绿色环保；b)使用前

无需H₂预还原处理，开工过程简单；c)催化剂活性高，稳定好，不仅工程造价低，而且装置利用效率高。

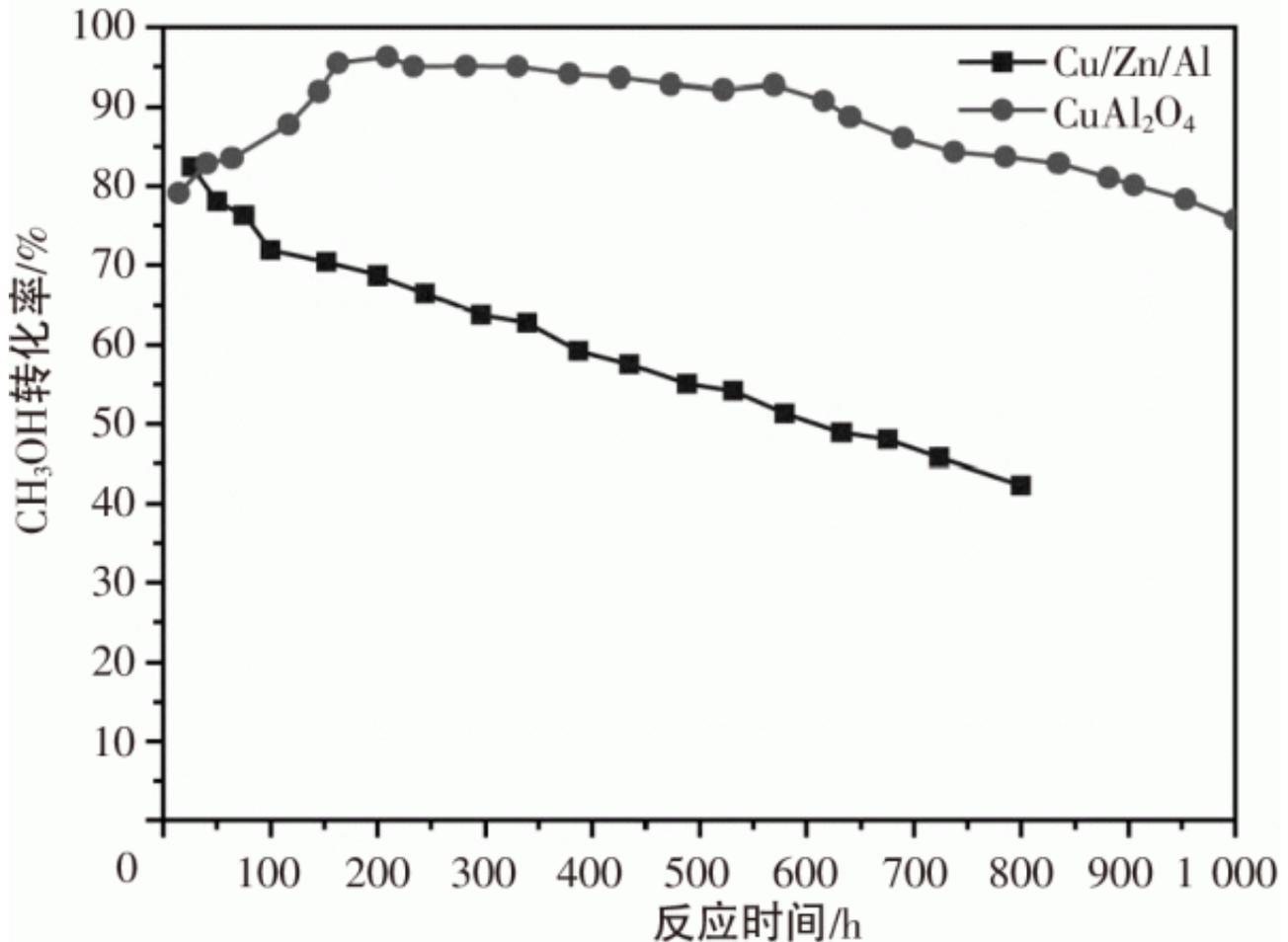


图 1 CH₃OH 转化率随反应时间的变化

2 甲醇制氢的优势与应用方式

基于甲醇制氢技术的特点，可在站内制氢，现制现用，无需H₂

的大量运输和存贮，也可在化工园区集中制氢，再通过短距离运输 (<100km) 至加氢站，两种应用方式都具有切实的可行性。随着CO₂

合成甲醇技术的突破，甲醇制氢能够进一步发展成为甲醇储氢，从而实现CO₂的零排放，表现出更广阔的应用前景。

基于甲醇制氢技术的应用及其研究进

展，采用甲醇制氢技术为加氢站提供H₂具有较好的应用前景，其具体的优势与应用方式如下。

2.1 甲醇制氢的优势

从原料供应方面来说，甲醇制氢技术的原料是CH₃

OH，属于重要的煤化工产品和有机化

工原料。相关数据显示，2017年中国CH₃OH有效产能大约为7.644 × 10⁷t。CH₃

OH也可以由天然气、生物质等转化获得，尤其可以利用太阳能、风能等新能源从CO₂中制备，真正实现CH₃OH的可持续生产。此外，CH₃OH是液体，属于大宗化学品，运输和储存技术成熟且方便。基于此，以甲醇制氢为加氢站提供H₂，其原料供应能够得到坚实的保障。

以甲醇制氢为加氢站提供H₂

是否可行，其技术经济性是最主要的关键决定因素。该技术已在工业中应用多年，技术上不存在问题，也有较好的经济性。目前，煤基

甲醇的生产成本为1000元/t ~ 1500元/t，

按市场价2500元/t ~ 3000元/t，生产1kgH₂消耗6kgCH₃OH，加上其他生产成本（包括设备投资与折旧、人员费、运行费等），合计的制氢成本25元/kg ~ 30元/kg。

甲醇的生产成本为1000元/t ~ 1500元/t，

按市场价2500元/t ~ 3000元/t，生产1kgH₂消耗6kgCH₃OH，

加上其他生产成本（包括设备投资与折旧、人员费、运行费等），合计的制氢成本25元/kg ~ 30元/kg。

为了进一步说明甲醇制氢的经济性，对氢燃料电池车的运行成本进行了概算，并与汽油车进行对比，具体见表2。

表2 氢燃料电池车与汽油车的经济性和碳排放对比

项目	汽油	H ₂	汽油	H ₂	汽油	H ₂
100 km 消耗/(L, kg)	8	1	7	1	6	1
单价/(元·L ⁻¹ , 元·kg ⁻¹)	7.93	40	7.93	40	7.93	40
用户费用/元	63.44	40	55.51	40	47.58	40
百公里节省/%		36.9		27.9		15.9
热值/(kJ·L ⁻¹ , kJ·kg ⁻¹)	31 900	142 900	31 900	142 900	31 900	142 900
热值总量/kJ	255 200	142 900	223 300	142 900	191 400	142 900
节能/kJ		112 300		80 400		48 500
节能/%		44.0		36.0		25.3
效率/%	25	44.6	25	39.1	25	33.5
实际利用/kJ	76 560	76 560	66 990	66 990	57 420	57 420
CO ₂ 排放/kg	17.74	8.25	15.52	8.25	13.31	8.25
CO ₂ 排放减少/%		53.5		46.8		38.0

对于氢燃料电池车，参照日本Mirai氢能汽车的

消耗，该车加H₂

5.3kg可跑650km，鉴于不同燃料电池的效率不同，本

文按照1kgH₂跑100km计算。加氢站H₂

根据制氢成本，加上加氢站的运行成本与利润，最终确定加氢站H₂的售价为40元/kg。

对于燃油车，不同车型的消耗不同，为此本文选择常规的三档，依次为8L/100km、7L/100km、6L/100km进行计算。

在燃料价格方面，汽油价格根据2018年10月29日山西省太原市加油站92号汽油的售价定为7.93元/L。

计算数据显示（见表2），与百公里燃油消耗分别为8L、7L、6L的汽油车相比，氢燃料电池车在用户费用上节省率依次为36.9%、27.9%、15.9%。由此可见，以甲醇制氢应用于氢燃料电池汽车，在经济上具有明显的优势。

在能量消耗方面，根据汽油和H₂的热值，可获得不同燃油消耗的汽车与氢燃料电池车百公里消耗的热总量，具体见表2。数据显示，与百公里燃油消耗分别为8L、7L、6L的汽油车相比，氢燃料电池车节能率依次为44.0%、36.0%、25.3%，节能效果明显。为了验证节能率数据的可靠性，设定燃油车发动机的热效率为25%，计算出百公里燃油车的实际能量消耗，并假定百公里氢燃料电池车所需的实际能量与燃油车一致，反算出氢燃料电池的效率，结果见表2。计算结果显示，所得氢燃料电池车的总效率在33.5%~44.6%范围内。由相关报道可知，氢燃料电池的发电效率至少在50%以上^[6]，所以说，节能率的数据是可靠的。之所以能够节能，就是因为氢燃料电池直接将化学能转化为电能，能量转换效率高，表现出明显的节能效果。

除经济性与节能外，CO₂的排放也是各界重点关注的内容。不同的汽油含碳量不同，商品汽油平均含碳量为84%，平均密度为0.72kg/L，则每升汽油含碳0.6048kg，折合成CO₂为2.22kg。生产1kgH₂需要消耗6kgCH₃OH，其中的碳全部转化为CO₂为8.25kg，即每生产1kgH₂将排放8.25kgCO₂。计算数据显示，与百公里燃油消耗分别为8L、7L、6L的汽油车相比，氢燃料电池车CO₂排放量减少率依次为53.5%、46.8%、38.0%，减排效果明显。

综上所述，以甲醇制氢技术作为加氢站氢源的优势明显，不仅CH₃OH原料来源广泛，而且应用的经济性好，且节能减排效果明显。

2.2应用方式

以甲醇制氢作为加氢站的氢源，其应用方式有两种，如图2所示。第一种方式为站内制氢，也称作分布式制氢，其优势就是现制现用，无需H₂的运输和存储。

对于一个每日加氢量为500kg（平均加注量233Nm³/h）的加氢站，则配备一套制氢规模为300Nm³/h~500Nm³/h的装备即可满足要求，这样的制氢规模采用甲醇制氢技术很容易实现。此外，甲醇制氢技术在产能上可以灵活调整，根据加氢量的需求灵活调整产氢量，真正达到现制现用的效果。

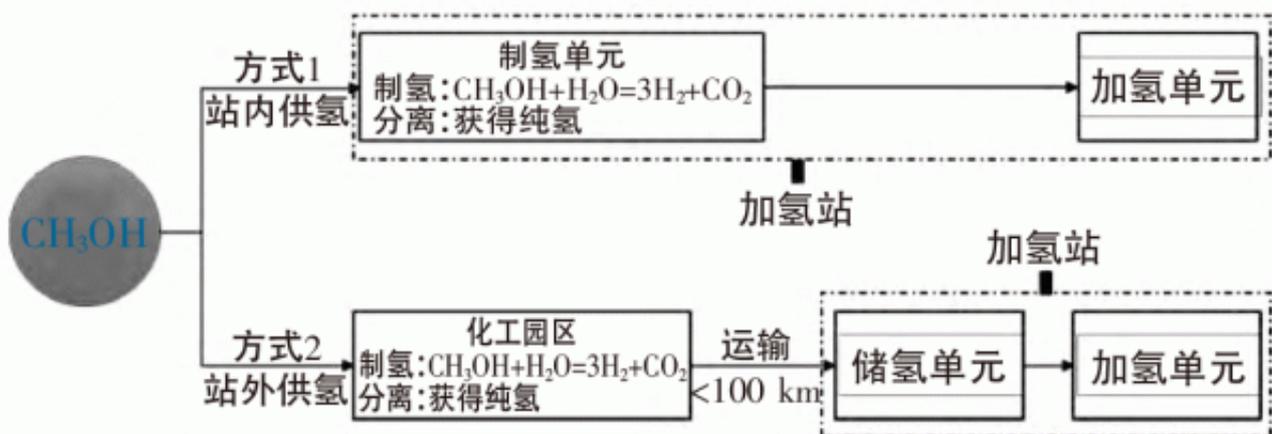


图2 甲醇制氢的应用方式

针对甲醇制氢分布式加氢站的建设，国家发改委、国家能源局发布的《能源技术革命创新行动计划（2016—2030年）》中明确提出，即到2030年实现加氢站现场制氢，包括天然气、氨气、甲醇、液态烃类等制氢，形成标准化的加氢站现场制氢模式并示范应用。尽管如此，甲醇制氢分布式加氢站的建设仍然面临着困境，主要是因为甲醇制氢过程属于化工过程，这种化工过程要分散在城市周边，甚至市区内，不符合当前中国化工过程的相关规定。实际上，通过站内供氢是有先例的，比如日本有在加氢站以内以C₃H₈为原料制氢的小型工厂^[7]。

尽管该方式加氢站的建设当前尚无明确的法规和政策支持，但甲醇制氢分布式加氢站的优势明显，随着氢燃料电池汽车产业的发展，其未来是可期的。

第二种应用方式是从站外供氢的角度来考虑，即按照化工过程的规定，将甲醇制氢过程放置在指定的化工园区内，然后通过短距离运输（< 100km）将H₂输送至化工园区周边的各个加氢站。此应用方式涉及到H₂的储存和运输，其使用成本自然要高于第一种方式。根据专业运输公司提供的信息，百公里H₂的运输费为6元/kg，据此，以甲醇制氢技术为方圆百公里的加氢站供氢，这样，加氢站H₂的售价提高为46元/kg。

按此计算，用户的费用仍然比燃油车要节省，因此，将运输距离定为100km以内比较合适。选择此方式为加氢站供氢，按当前甲醇制氢最大规模（60000Nm³/h）计算，可供应至少120个日加注量为500kg的加氢站，足以满足一个城市加氢站对氢源的需求。从存储的角度来说，即便加氢站周边有廉价的氢源，比如工业副产氢，其H₂的大量存储不可避免，因为主产品的生产是连续的。相比之下，甲醇制氢技术更加灵活，可根据H₂的需求量调整产氢量，无需存储大量H₂，只要存储CH₃OH即可，而且存储CH₃OH要比存储H₂更加经济。总之，该应用方式虽达不到第一种方式现制现用的效果，但仍然具有较好的经济性和适用性，在当前尚未明确法规和政策支持分布式加氢站建设的背景下，这无疑也是一种较好的选择。

3 甲醇制氢向甲醇储氢转变的发展前景

以甲醇制氢作为加氢站的氢源，无论是采取分布式制氢，还是在化工园区集中制氢，其优势明显，具有切实的可行性。然而甲醇制氢应用于氢燃料电池车与当前燃油车相比，虽可以减少CO₂的排放，但并没有彻底解决碳排放问题，仍有改进发展的空间。我们认为，随着科学技术的不断进步，甲醇制氢过程可以发展为甲醇储氢过程，即以CH₃OH作为储氢分子，通过甲醇制氢为加氢站提供H₂，同时将制氢过程排放的CO₂进行回收再利用，通过催化加氢或光电催化合成CH₃OH，形成一个闭环过程，如图3所示，从而实现CO₂的零排放。

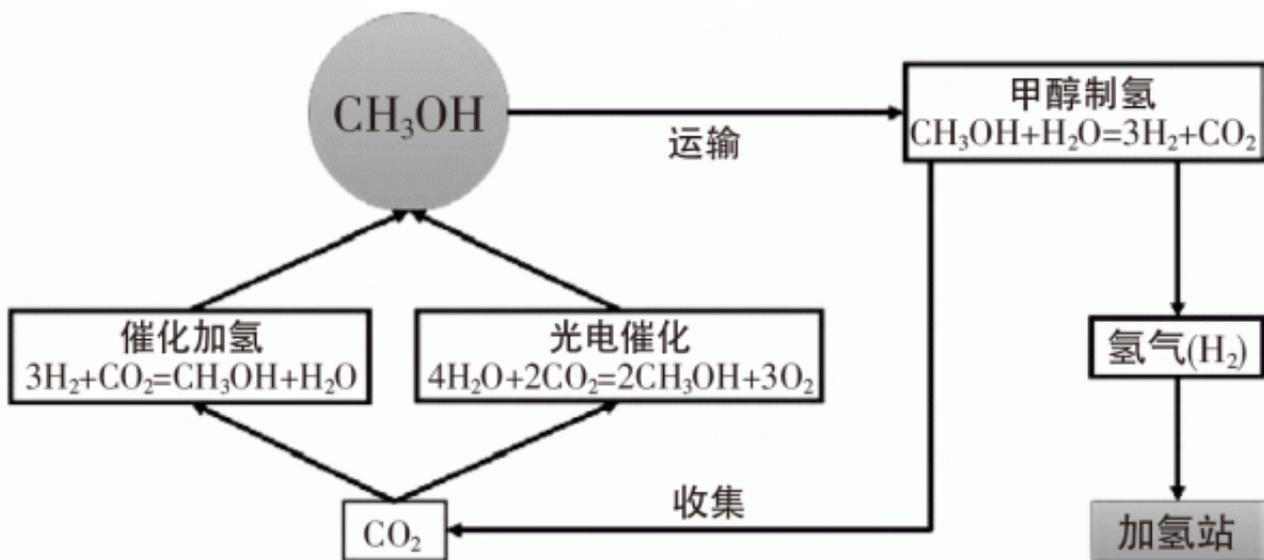


图3 CH₃OH 储氢应用于氢燃料电池车的技术路线

对于CO₂加氢合成CH₃OH

[8-9]

，开发的铜基催化剂已完成放大并进行了工业单管实验，目前正在进行1.0 × 105t工艺包的设计。中科院大连化物所李灿院士团队开发的固溶体ZnO-ZrO₂催化剂对CO₂

加氢表现出优异的催化性能，催化剂连续运转500h无失活现象^[10]

。据媒体报道，2018年7月在第24届中国兰州投资贸易洽谈会上，中科院大连化物所与兰州新区石化产业集团有限公司和苏州高迈新能源有限公司共同签署了千吨级二氧化碳加氢制甲醇技术开发项目合作协议，目标是建立千吨级二氧化碳

加氢制氢

甲醇工业化示范工

程。国外发展更快，已经有工业示范

装置在运行，比如挪威冰岛4000t/a示范工厂^[11]

。特别是随着太阳能、风能等可再生能源技术的发展，

以CO₂和H₂O为原料的光电催化合成CH₃OH更具吸引力^[12-13]

，从而真正实现人类的美好愿望。可以预期，随着二氧化碳合成甲醇技术的创新与发展，必然能够实现产业化。因此，以CH₃OH作为储氢分子应用于氢燃料电池车，实现CO₂的零排放，具有更广阔的应用前景。

4结语

综上所述，随着氢燃料电池车产业的快速发展，加氢站的布局与建设速度必然加快。以甲醇制氢作为加氢站的氢源，其原料来源和制氢技术都有着坚实的保障，应用经济性好，且节能减排效果明显。甲醇制氢可通过站内供氢和站外供氢两种应用方式为加氢站提供氢源，其中

站内制氢，现制现用，无需H₂

的大量运输与存储，更具优势。此外，随着科学研究的不断进步，以甲醇制氢能够进一步发展为甲醇储氢，从而实现CO₂

的零排放，具有更广阔的应用前景。总之，以甲醇制氢技术作为加氢站的氢源应用于氢燃料电池产业具有切实的可行性和广阔的发展前景。

参考文献：

- [1] BOCKRIS J O M. The hydrogen economy: Its history [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38(6): 2579–2588.
- [2] LIN L L, ZHOU W, GAO R, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts [J]. *Nature*, 2017, 544(4): 80–83.
- [3] XI H J, HOU X N, LIU Y J, et al. Cu Al spinel oxide as an efficient catalyst for methanol steam reforming [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2014, 53(11): 11886–11889.
- [4] 郝宏娟, 李光俊, 庆绍军, 等. 固相法合成铜铝尖晶石催化甲醇重整反应 [J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(8): 998–1002.
- [5] LIU Y J, QING S J, HOU X N, et al. Cu–Ni–Al spinel oxide as an efficient durable catalyst for methanol steam reforming [J]. *ChemCatChem*, 2018(14): 72.
- [6] TANC B, ARAT H T, BALTACLOGLU E, et al. Overview of the next quarter century vision of hydrogen fuel cell electric vehicles [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2018, 9(10): 112.

- [7] 曹湘洪.氢能开发与利用中的关键问题 [J].石油炼制与化工, 2017, 48(9):1-6.
- [8] GAO P, LI F, ZHAN H J, et al. Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Journal of catalysis, 2013, 298(2):51-60.
- [9] GAO P, LI F, ZHAO N, et al. Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Applied catalysis a general, 2013, 468(11):442-452.
- [10] WANG J J, LI G N, LI Z L, et al. A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Science advances, 2017, 3(10):1-10.
- [11] 陈景润.催化二氧化碳直接加氢制备甲醇研究新进展 [J].山东化工, 2018, 47(9):38-39.
- [12] RAJESHWAR K. Photoelectrochemistry, Fundamentals and Applications [J]. Springer, 2014(9):1535-1538.
- [13] KANGHA L, SEOKWON L, HYUNJIN C, et al. Cu⁺-incorporated TiO₂ overlayer on Cu₂O nanowire photocathodes for enhanced photoelectrochemical conversion of CO₂ to methanol [J]. Journal of energy chemistry, 2018, 27(1):264-270.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/150895.html>