基于绿色氢科学理念构筑从低碳制氢到高效储氢的氢能体系

谢在库^{①*}, 金中豪^②, 王仰东^②

① 中国石油化工股份有限公司, 北京 100027

② 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208

*通讯作者, E-mail: xzk@sinopec.com

收稿日期: 2013-01-28; 接受日期: 2013-02-05; 网络版发表日期: 2013-03-28

doi: 10.1360/032013-41

摘要 本文从低碳制氢和高效储氢的角度思考及探讨氢能体系绿色化发展过程中的关键科学问题. 提出“绿色氢科学”理念与“低碳制氢, 高效储氢”技术发展路线图, 以期通过相关科学问题的认识, 来构建具有高度原子经济性及可持续性的绿色氢能体系.

关键词

氢能体系

制氢

储氢

绿色氢科学

1 引言

化石能源是人类最重要的一次能源, 支撑着世界经济的高速发展, 其消耗量逐年增长. 据美国能源信息署(U.S. Energy Information Administration, EIA)的预测^[1], 世界能源的总消耗量将从 2008 年的 5.05×10^{17} Btu 增长到 2035 年的 7.70×10^{17} Btu, 其中经合组织国家的年增长率约为 0.6%, 而以中国为代表的非经合组织国家的年增长率约为 2.3%. 化石资源的高速消耗不仅威胁了人类社会的能源安全, 同时伴随的环境问题也都迫使人类急需建立一个新的可持续能源体系, 用于摆脱对化石资源的依赖. 由于受到地理、环境等条件的制约, 大面积稳定供应和直接使用太阳能、核能、风能等新能源的过程仍存在诸多技术问题.

氢气是一种高效、清洁的能源载体, 可用于各类一次能源、二次能源的能量转移、储存及应用, 是人类社会由化石能源向新能源过渡的重要桥梁. 建立完善的氢气制备、储存、运输和应用等环节, 以氢气

取代化石资源, 构筑氢能体系, 不仅有助于实现现存化石资源的高效利用, 更为新能源的大规模开发提供了一条切实可行的应用途径^[2]. 近年来, 在各国政府和业界的积极推动与参与下, 以直接燃烧和氢燃料电池为代表的氢能应用技术取得了巨大的进展, 特别是在交通、航天、发电等领域, 氢气正成为重要的能源载体与存储介质^[3]. 这些商业化的氢能应用技术意味着被看作未来发展宏伟蓝图与希望之光的氢能体系正逐步照入面临能源困境的现实社会. 然而, 现有制氢工艺与储氢技术多为高排放、低能效的过程, 原子经济性差, 不具有可持续性. 并且随着能源领域对氢气需求的加剧, 来源的可持续性与储运的高效、灵活性等问题逐日显现, 成为阻碍氢能体系构筑与完善的关键因素.

2 “绿色氢科学”与氢能体系的构筑

由于自然界不存在可直接开采的氢气资源, 所以氢气必须经过化石资源、水和生物质等含氢物质的

碳氢键或氢氧键断裂反应获取. 这些制氢过程均需要输入较高的能量, 目前主要由不可再生的化石能源提供, 也可由可持续的新能源提供(图 1). 虽然氢气有着高的质量能量密度(120 MJ/kg), 但其体积能量密度较低(8 MJ/L), 常温下为气态, 其易燃、易爆、易扩散、安全性差的特点, 使得安全、高效的储氢技术成为氢能体系的重要环节, 由此可将氢气制备与氢能应用紧密衔接. 与低效的高压气态、低温液态相比, 发展储氢材料可能是提高氢气储放过程能源转换效率与安全性的核心问题. 而在环境友好的氢能应用过程中, 氢气作为固定、移动或便携式能源, 通过直接燃烧和电化学的方法释放热量和电能并最终转化为水. 至此, 可定义“氢科学”, 即用于研究氢能体系从制氢、储氢直至用氢的整个氢能循环过程中氢物种演变规律与能量转换方式的科学.

通过“氢科学”的发展, 构筑氢能体系替代现有化石能源体系, 就能应对当前环境污染和能源短缺的双重危机吗? 答案是需满足一定的条件, 其中一条就是所发展的“氢科学”是否坚持绿色的原则, 该氢能体系是否基于可持续的观念, 是否达到原子经济性或最优的原子效率. 在此基础上, 又可引申出“绿色氢科学”这一新的理念, 用于引导“氢科学”的绿色化发展, 构筑绿色氢能体系. 考虑到现有制氢工艺与储氢技术已成为阻碍氢能体系构筑与完善的关键因素, 本文提出“基于绿色氢科学理念构筑从低碳制氢到高效储氢的氢能体系”的理论观点, 以“低碳制氢, 高效储氢”为目标, 开展绿色化程度的评价工作, 寻找关键科学问题, 提出初步的设想与建议, 以期通过若干科学问题的解决, 建立具有高度原子经济性 & 可持续性的绿色氢能体系.

图1 氢能制备途径

3 制氢工艺中的“绿色氢科学”

制氢工艺主要涉及原料与能量两个重要组成, 抑制原料转化过程的碳排放与提高能量转换效率是“氢科学”绿色化发展并实现“低碳制氢”过程中的关键科学问题.

3.1 制氢原料与“低碳制氢”

化石资源、生物质和水是主要的制氢原料, 通过碳氢键或氢氧键的化学键断裂反应可制取氢气. 鉴于化石资源在世界能源供给由化石能源向新能源的转变进程中仍将占据重要地位, 并且将化石资源转化为氢能也是高效利用现存化石资源的有效手段, 因此, 开展化石资源制氢工艺低碳化研究是提高该过程绿色化程度的中心思想, 具有重大意义. 可以预见, 一旦该技术取得突破, 将是革命性的.

在各类化石资源中, 高 H/C 比的甲烷是理想的制氢原料. 根据反应机理(图 2), 碳氢键断裂制氢工艺可分为氧化工艺与无氧工艺. 甲烷氧化制氢工艺主要有水蒸气重整、干气重整和部分氧化, 虽然含氧共反应物的引入能促进甲烷碳氢键的断裂, 提高制氢效率, 但反应过程大量生成的 CO_2 是对自然界碳循环平衡的严重威胁. 由净化学反应方程可知, CO_2 仍旧是甲烷的最终产物, 采用 CO_2 作为含氧共反应物的干气重整反应在制氢领域的应用前景极具争议^[4]. 不可否认的是, 该反应在合成气的制取以及用于有机中间体原料的合成领域中是值得研究的重点. 为了控制碳氢键氧化断裂后所生成的 CO_2 , 降低制氢过程的碳排放总量, CO_2 捕获、运输和封存技术(carbon capture and storage, CCS)应运而生, 可对制氢工艺各环节产生的 CO_2 进行控制与处理, 综合降低 CO_2 的大气排放, 但昂贵的运行成本阻碍了 CCS 技术的大面积推广^[5]. 化学链技术是由链反应构成的化学循环技术, 借助金属氧化物交替进行的氧化还原

图2 典型的碳氢键和氢氧键断裂制氢反应

制氢反应或 CO₂ 的吸附脱除, 通过晶格氧制氢或 CO₂ 的内分离, 有助于制氢效率或 CO₂ 吸收率的提高^[6, 7]. 通过工艺耦合与过程强化, 将 CCS 和化学链技术等低碳化技术引入甲烷重整和煤气化等氧化制氢工艺, 能有效地控制污染物及 CO₂ 的排放, 实现近零排放, 为绿色制氢开辟了一条可行的道路^[8-10].

在制氢过程中, 高温裂解和脱氢芳构化等无氧工艺通过提高甲烷碳氢键断裂后含碳产物的不饱和度, 能将甲烷转化为具有经济价值的碳单质或芳烃产物, 是原子经济性的集中体现, 且高度绿色化的转化过程符合“低碳制氢”要求. 但在无氧条件下, 高度不饱和的含碳产物是难以控制的, 催化剂表现出严重的积碳失活行为, 降低了制氢效率. 为了提高含碳产物的选择性, 抑制催化剂的积碳失活, 碳氢键无氧断裂转化高效催化剂的研制是重要的突破方向与研究内容. 主要涉及如何平衡生成的活性炭物种在催化剂表面的扩散与石墨化过程, 让活性中心与积碳及时隔离, 防止其被积碳包裹而失活等, 现已取得了一些有益的研究成果^[4, 11]. 因此, 研究化石资源转化过程中氢物种的演变规律, 发展低碳化技术与高性能氢转移催化剂, 有效控制含碳产物是提高该制氢工艺绿色化程度的关键科学问题.

水资源是地球上最为丰富的含氢物质, 其氢氧键断裂分解后只生成氢气和氧气, 是生产高纯氢气的理想原料. 通过光合作用将太阳能转化为碳水化合物的生物质, 作为热解或气化反应的制氢原料, 具有 CO₂ 中性体特性与可再生性^[12]. 从原料的角度来看, 采用水资源与生物质资源替代化石资源成为主要的制氢原料是制氢工艺实现低碳化、可持续性的理想方法. 但在制氢过程中, 能量的低效转化是其主要

的制约因素.

3.2 能量转化效率与“低碳制氢”

制氢原料的碳氢键或氢氧键键能较大, 例如, 甲烷的 sp³ 杂化碳氢键非常稳定, 键能为 439 kJ/mol, 水分子的氢氧键键能更是高达 463 kJ/mol, 导致键断裂制氢过程需要稳定的高密度能源并消耗大量的能量 (图 3).

由表 1 典型制氢工艺中各类能源的能量密度、转化效率与温室气体排放量所示, 虽然化石资源 CO₂ 排放量大, 但其制氢工艺技术成熟、能量密度高, 具有高的能量转化效率及制氢效率, 再次证明开展化石资源制氢工艺低碳化研究有着重要的理论价值与现实意义. 水解制氢工艺主要包括电解、光催化和热化学循环等工艺. 其中, 电解工艺装置灵活多变, 能满足各式制氢规模的要求, 而且电能的来源也十分广泛, 适合于间歇性和易变的可持续新能源, 如光伏、风能或潮汐能等, 是替代化石能源, 发展可持续新能源制氢工艺的首要途径^[13]. 但电能的巨大消耗

图 3 不同制氢反应的反应焓

表 1 典型制氢工艺中各类能源的能量密度、转化效率与温室气体的排放量

制氢工艺	原料	能源	能量密度 (MW/km ²) ^[16]	能量转化效率 (%) ^[16]	CO ₂ 排放量 (kg/GJ) ^[17]
重整	烃类	天然气	750	76	69
煤气化	煤炭	煤炭	750	59	193
		太阳能	120	0.24	25
		核能	500	28	17
		水力	5	70	15
电解	水	潮汐	1	70	20
		风能	4	70	18
		太阳能	120	10.5	27
		太阳能	120	4	27
热化学循环	水	核能	500	50	28

与无法避免的能量损失,使得电解水制氢工艺的能量转化效率不及化石资源制氢工艺^[14].对于能量密度较低的新能源,低效的新能源电解水工艺目前还无法取代化石能源在制氢工业中的主导地位,如被认为最有希望大规模应用的光伏发电制氢工艺,目前的综合制氢成本仍是商业化应用标准的十倍^[15].

为提高水解制氢工艺中新能源的能量转化效率以及氢氧键断裂的反应效率,高效催化材料的研制与新工艺的开发是研究的重点方向.其中,光催化分解水是将太阳能直接储存于氢气的制氢工艺.此工艺避免了光伏发电制氢工艺中一次能源转化为电能过程的能量损失,被认为是人类的理想技术之一.借助于材料科学的高速发展,业界已相继开发出了一些具有良好光催化产氢性能的半导体化材料.但就总体而言,反应的光能转化效率依然较低,要使更多的太阳能得到利用,需深入研究光催化过程中的光生载流子分离、传输与反应等产氢机理,发展可见光响应的光催化新材料是取得突破的关键^[18, 19];此外,热化学循环制氢工艺则是利用核反应堆或太阳提供的高温,通过若干化学反应的循环将水解离为氢气和氧气的过程^[20, 21].对于硫循环、氧化物循环和低温循环等工艺中存在的反应条件苛刻与材料严格的耐腐蚀性要求等问题^[22],仍需寻找新的化学循环,减少反应循环步骤、降低反应条件、提高能量的利用率.

与水解工艺相似,资源分散的生物质制氢工艺也存在着能量转化效率低的问题.但使用具有 CO₂ 中性体特性与可再生性的生物质替代不可再生的化石燃料作为热解或气化反应的制氢原料,能降低碳氢键断裂制氢过程排放的 CO₂ 对自然界碳循环的影响^[23].考虑到生物质中碳物种活性高,硫、氮等杂质组分复杂的情况,采用原料的预处理、杂质的脱除、热解催化剂、新型反应装置等手段能有效促进焦油等大分子烃类物质的催化裂解,抑制积碳的生成,改善反应的稳定性与产率,提高工艺的经济性与可行性^[14, 24].

4 以“绿色氢科学”理念发展储氢技术

氢燃料车辆是氢能体系的重要标志,但紧凑、轻量化和高储氢密度的车载储氢系统研究仍迟迟无法取得突破,不仅妨碍了氢燃料车辆的发展,也影响了整个氢能体系的构筑^[25].根据氢燃料车辆对储氢系统

质量和尺寸的严格限定,美国能源部(U.S. Department of Energy, DOE)提出了在温度范围为-40~60 °C,压力范围为3~100 bar,可连续储放循环1500次的工作环境下,重量储氢密度、体积储氢密度和加注速率需分别达到7.5 wt%、0.070 kg/L和2.0 kg/min的车载储氢系统性能指标^[26].目前,高储氢密度的高压气态和低温液态储氢技术已接近DOE的技术指标,是氢燃料车辆初步商业化的首选储氢方式.然而,这些工作条件苛刻的物理储氢技术对设备有着极高的要求,造成性能与效率之间的矛盾逐渐扩大.与之相比,随着材料合成技术革命性的发展,基于新材料的吸附储氢技术与氢化物储氢技术更具潜力,或能满足绿色氢能体系对于“高效储氢”的要求(图4).

4.1 温和工作环境下固体储氢材料的储氢性能

根据氢气与储氢材料不同的结合方式,固体储氢技术主要可分为吸附储氢与氢化物储氢.吸附储氢是储氢材料利用静电作用的范德华力直接吸附氢气的储氢技术,它具有安全可靠、储放快速和储存密度高的特点.吸附储氢材料主要有碳基材料(包括活性炭、碳纳米管、金属掺杂的碳纳米纤维)、金属有机骨架材料(metal organic frameworks, MOFs)和多孔有机聚合物材料(porous organic polymers, POPs)等^[27].由单层或多层同轴管状石墨烯套构而成的碳纳米管是典型的碳基储氢材料,由 Monte-Carlo 模拟计算结果可知,在10 MPa和77 K条件下,碳纳米管理想模型的重与体积储氢密度分别达到了11.24 wt%与

图4 典型的储氢技术

0.060 kg/L, 优于其他碳基材料^[28]. MOFs 是由有机配体与金属离子自组装形成具有超分子微孔网络结构的配位聚合物, 因其比表面积高、孔道结构规整可调等特性而被归属于具有应用前景的一类储氢材料^[29]. 继 Yaghi 等^[30]首次报道采用有机酸和锌离子合成的 MOFs 材料 MOF-5 在 77 K 条件下的储氢能力为 4.5 wt% 之后, 科学家不断优化调节材料的有机配体和中心离子等结构性质, 以提高材料的储氢能力.

氢化物储氢是氢与其他物质反应生成氢化物后将氢气储存和固定的技术. 氢气在金属表面解离活化后生成氢原子进入金属的晶格空隙(空穴或缺陷)所形成的金属氢化物是将氢气存储于金属材料中的储存技术, 具有高的体积储氢密度, 如金属 Mg 的储氢密度高达 7.6 wt%^[31]. 碱金属或碱土金属与第三主族元素氢化后也可生成高储氢密度的络合金属氢化物, 例如, AlH_3 的重量储氢密度和体积储氢密度分别为 10.0 wt% 和 0.149 kg/L, 脱氢温度为 60~175 °C, 是近年来重点研究的储氢材料^[32].

虽然固体储氢材料有着可观的储氢密度, 但其与氢物种极弱的静电作用或极强的化学作用影响了此类储氢技术的实际应用^[33]. 为提高吸附材料与氢气间的相互作用, 吸附储氢需要配合高能耗的深冷技术, 而氢化物高的生成焓与氢气脱附焓则需要高的反应温度, 这都增加了额外能耗, 降低了储氢效率. 因此, 在追求高储氢密度的同时, 更应发展适于温和工作环境的储氢材料, 关注氢气储放过程的能效问题. 基于“绿色氢科学”的理念, 开展相关材料的改性研究、调节材料与氢物种的亲合力、优化性能与效率间的关系, 是发展固体储氢技术的关键科学问题.

研究发现, 采用碱金属、碱土金属或过渡金属修饰的改性方法能增强吸附材料与氢分子的相互作用力, 提高吸附温度. 利用 B 原子高度定域的 p_z 空轨道与氢分子 σ 轨道的耦合作用, 应用 B 物种对富勒烯进行修饰, 取代其中的部分碳原子, 增强富勒烯对氢分子的吸附作用, 理论计算结果表明, 两者之间的吸附焓或已超过 19 kJ/mol^[34]; Mg 的修饰将 MOFs 与氢分子的吸附焓由通常的 5 kJ/mol 提高为 22 kJ/mol, 而 Ni, Cu 修饰的 MOFs 却会与氢分子发生强化学作用, 吸附焓分别高达 78 和 84 kJ/mol, 在低氢压下即发生吸附饱和, 降低了实际转运能力^[35]; 掺杂 Pt/C 或 Pd/C 等催化剂将弱化学作用的氢溢流引入吸附材料能进一步增强其对氢分子的亲合力, 提高材料在温

和工作环境下的吸附性能^[36]. 为改善氢化物储氢材料的氢气储放动力学和热力学性能, 采用小纳米晶簇制备技术减少金属 Mg 的颗粒尺寸或与杂原子形成合金, 都能显著降低 MgH_2 的氢气脱附焓, 例如, $2\text{LiH}/\text{MgH}_2/\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 的氢气脱附焓为 32 kJ/mol, 脱附温度为 160~200 °C, 生成 LiMgN 后放出 8.1 wt% H_2 ^[37]; 而 Ti 物种的修饰既能降低 AlH_3 中 Al 空穴形成的活化能, 又能促进氢分子的解离吸附, AlH_3 的释氢和再生性能同时得到了提高^[38, 39], 而电化学合成方法的出现则首次实现了 AlH_3 的氢气可逆储放循环^[40].

4.2 有机化合物储氢技术中的催化效率

有机化合物储氢技术通过加氢及脱氢反应可逆地改变有机化合物的不饱和度, 以实现氢气的储放循环. 常用的有机储氢化合物为甲醇、芳烃等液态有机化合物, 储氢密度高(如十氢萘的重量储氢密度为 7.3 wt.%^[41], 氨基硼烷的重量储氢密度更是高达 19.6 wt.%^[42]), 循环过程性能稳定, 并具有与化石燃料相似的理化特性, 可直接利用现有的储运设备. 由于有机化合物的氢气储放过程是一个催化反应过程, 因此提高反应的催化效率是该研究领域的关键科学问题. 为降低氨基硼烷释氢过程的反应温度, 将其负载于 SBA-15 后, 反应活化能由 184 kJ/mol 降低为 67 kJ/mol, 还能减少环硼氮烷副产物的生成^[43]; 弱化不饱和有机储氢化合物的离域能, 研制低共振稳定化能的杂环类新型有机储氢化合物也是提高氢能储放效率、降低能耗的有效方法. 理论计算表明^[44], CBN 杂环相比于苯环, 其共振稳定化能由 32 kcal/mol 降低为 16.6 kcal/mol, 不仅提高了温和反应条件下的加氢性能, 而且在 80 °C 条件下使用相对廉价的 CoCl_2 催化剂就能将此类化合物高效脱氢.

高度原子经济性的 CO_2 加氢制甲醇技术除了能将氢气储存于高能量密度的甲醇外, 该技术作为碳化学循环研究的重要课题, 也是开发新型碳资源解决化石资源日益减少和缓解过度 CO_2 排放破坏自然界碳循环平衡的优选方案之一^[45]. 目前, 高效催化剂的研究主要围绕 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Cu 的分散度、ZnO 的晶体结构以及调变两者间相互作用力等方面展开. 例如, 利用 ZnO 的 n 型半导体性质, 添加电子修饰剂 CdSe 来提高 ZnO 的电子密度; 基于 Schottky-Mott 结单向导电的整流特性, 影响并增强活

性中心 Cu 的费米能级, 减少溢出功, 能提高催化性能及 CO_2 转化率^[46, 47].

5 基于“绿色氢科学”理念的“低碳制氢, 高效储氢”技术发展路线图

图 5 以 2040 年光催化分解水制氢工艺进入工业推广阶段为目标, 从原料和能量两方面讨论了制氢工艺可能的绿色化发展路线. 由图所示, 根据原料不同的氢碳比, 各制氢工艺有着不同的绿色化发展途径. 其中, 对于氢碳比低的煤气化制氢工艺, 氧化反应必然导致 CO_2 的大量产生. 除了在现有工艺单元中耦合 CCS 或化学链等低碳化技术, 抑制 CO_2 的直接大气排放外, 也可采用生物质替代煤作为热解或气化反应的制氢原料, 平衡煤气化制氢工艺排放的 CO_2 与自然界 CO_2 的关系; 此外, 甲烷的无氧碳氢键断裂制氢工艺不仅减少了 CO_2 的产生, 并将含碳产物转化为有益的化工产品, 体现出高度的原子经济性; 而对于氢含量最高的水解制氢工艺, 随着新能源能量转化效率的提高, 低效的电解工艺正向着高效、可持续的光催化分解工艺发展.

按照各制氢工艺的发展现状, 又可将其划分为关键技术突破、技术示范和工艺推广三个技术发展阶段(图 5). 通过氢科学的绿色化发展, 掌握制氢过程中氢物种的演变规律与能源的转换方式, 解决以下关键科学问题: (1) 降低低碳化技术成本, 研制高效的氢转移催化剂, 控制化石资源碳氢键断裂后生成的含碳产物, 综合降低 CO_2 的大气排放量, 提高现存

化石资源的利用率; (2) 研究新能源的高效能量转化技术与氢氧键的低能耗断裂制氢技术, 促进水资源与生物质资源替代化石资源的发展, 使其成为首要的制氢原料. 逐步提升制氢工艺的绿色化程度, 最终实现“低碳制氢”的工业推广, 这正是“绿色氢科学”的主体理念.

现阶段, 储氢技术的研究重点正从物理储氢向吸附储氢和氢化物储氢转移, 即使这些新型储氢技术仍未达到可实际应用的技术指标. 以实用化技术指标为发展目标, 逐步提高储氢材料在温和工作环境下的储氢性能, 图 6 所示为“高效储氢”技术发展路线图. 由图可知, 吸附储氢材料与氢化物储氢材料对氢气较低的吸附焓与较高的脱附焓, 致使其在使用时, 分别需要低的吸附温度与高的释氢温度等苛刻工作条件, 表现为低效的氢气储放与能量循环过程. 因此, 研究氢物种与储氢材料的相互作用, 改性并研制新型储氢材料与高效催化剂, 促进性能与效率的共同发展, 提高储氢材料在温和工作环境下的储氢性能是“高效储氢”技术发展进程中的关键科学问题. 为了解决这些关键科学问题, 逐步掌握储氢材料的储氢机理及演变规律, 可采用理论模拟与实验分析相结合的方法, 进而调变材料对氢物种的亲合力, 最终实现储氢材料的实际应用.

6 总结与展望

能源是人类生存与社会发展的重要物质基础, 低碳时代与化石能源的短缺给氢能利用提供了前所

图5 “低碳制氢”技术发展路线图

图6 “高效储氢”技术发展路线图

未有的机遇. 发展“氢科学”, 建立制氢、储氢、用氢一体化的氢能体系, 是实现新能源高效利用的重要途径. 中国作为世界上最大的发展中国家, 发展新能源不仅有助于摆脱当前资源和环境对社会经济发展的双重制约, 也是保持我国国民经济快速持续发展的必然选择^[48].

本文以“低碳制氢, 高效储氢”为目的, 归纳制氢工艺与储氢技术的发展现状, 凝练其中的关键科学问题, 得出了“基于绿色氢科学理念构筑从低碳制氢

到高效储氢的氢能体系”的理论观点. 这一理论观点可看作是对国际氢能体系发展最新态势“氢能研究重点转向应用基础研究和关键技术突破”^[49]的新发展. 并在此基础上, 提出了“低碳制氢, 高效储氢”技术发展路线图, 希望能在坚持“氢科学”绿色化发展的前提下, 对这些关键科学问题进行深入地研究并逐步解决, 建立具有高度原子经济性与可持续性的绿色氢能体系, 推动我国能源可持续利用工作的开展以及向后化石能源时代的平稳过渡.

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见.

参考文献

- 1 Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2011*. 2011
- 2 U.S. Department of Energy. *A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy — To 2030 and Beyond*. 2001
- 3 Chen JL, Li YD, Li ZQ, Zhang XX. Production of CO_x-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu alumina catalysts. *Appl Catal A*, 2004, 269: 179–186
- 4 Navarro PM, Pena MA, Fierro JLG. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chem Rev*, 2007, 107: 3952–3991
- 5 何鸣元, 孙予罕. 绿色碳科学化石能源增效减排的科学基础. *中国科学: 化学*, 2011, 41: 925–932
- 6 Solunke RD, Veser G. Hydrogen production via chemical looping steam reforming in a periodically operated fixed-bed reactor. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 11037–11044
- 7 Abanades JC, Anthony EJ, Wang JS, Oakey JE. Fluidized bed combustion systems integrating CO₂ capture with CaO. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 2861–2866
- 8 U.S. National Energy Technology Laboratory. *Current and Future Technologies for Gasification-based Power Generation*. 2009
- 9 U.S. National Energy Technology Laboratory. *Chemical-looping Process in a Coal-to-liquids Configuration*. 2007
- 10 Xiang WG, Chen SY, Xue ZP, Sun XY. Investigation of coal gasification hydrogen and electricity co-production plant with three-reactors chemical looping process. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 8580–8591
- 11 Xu Y, Liu S, Wang L. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts. *Catal Lett*, 1995, 30: 135–149
- 12 U.S. Department of Energy. *A Prospectus for Biological H₂ Production*. <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/production/pdfs/photobiological.pdf>. access on 2013-01-02
- 13 Koroneos C, Dompros A, Roumbas R, Moussiopoulos N. Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, 29: 1443–1450
- 14 Holladay J D, Hu J, King D L, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today*, 2009, 139: 244–260
- 15 Fuel Cell & Hydrogen Energy Association. *Renewable Hydrogen Production Using Electrolysis*. http://www.fchea.org/core/import/PDFs/factsheets/Renewable%20Hydrogen%20Production%20Using%20Electrolysis_NEW.pdf. access on 2013-01-02
- 16 Ewan BCR, Allen RWK. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 30: 809–819
- 17 Mueller-Langer F, Tzimas E, Kaltschmitt M, Peteves S. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 3797–810
- 18 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 马艺, 徐倩, 马保军, 李灿. 太阳能光催化制氢研究进展. *化学进展*, 2009, 21: 2285–2302
- 19 Maeda K, Domen K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2655–2661
- 20 Steinfeld A. Solar thermochemical production of hydrogen—a review. *Sol Energy*, 2005, 78: 603–615
- 21 Funk JE. Thermochemical hydrogen production: Past and present. *Int J Hydrogen Energy*, 2001, 26: 185–190
- 22 张平, 于波, 徐景明. 核能制氢技术的发展. *核化学与放射化学*, 2011, 33: 193–203
- 23 Arakawa H, Aresta M, Armor JN, Barteau AA, Beckman EJ, Bell AT, Bercaw JE, Creutz C, Dinjus E, Dixon DA, Comen K, BuBois DL, Eckert H, Fujita E, Gibson DH, Goaddard WA, Goodman DW, Keller J, Kubas GJ, Kung H H, Lyons JE, Manzer LE, Marks TJ,

- Morokuma K, Nicholas KM, Periana R, Que L, Rostrup-Nielson J, Sachtler WMH, Schmidt LD, Sen A, Somorjai GA, Stair PC, Stults BR, Tumas W. Catalysis research of relevance to carbon management: Progress challenges, and opportunities. *Chem Rev*, 2001, 101: 953–996
- 24 Asadullah M, Ito S, Kunimori K, Yamada M, Tomishige K. Energy efficient production of hydrogen and syngas from biomass: Development of low-temperature catalytic process for cellulose gasification. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 4476–4481
- 25 Schalpbach L. Technology: Hydrogen-fuelled vehicles. *Nature*, 2009, 460: 809–811
- 26 U.S. Department of Energy. *Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, 2009
- 27 许炜, 陶占良, 陈军. 储氢研究进展. 化学进展, 2006, 18: 200–210
- 28 Darkrim F. High adsorptive property of opened carbon nanotubes at 77 K. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 6773–6776
- 29 Sculley J, Yuan D, Zhou HC. The current status of hydrogen storage in metal-organic frameworks—updated. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2721–2735
- 30 Rosi NL, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak DT, Kim J, O’keefe M, Yaghi OM. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 2003, 300: 1127–1129
- 31 Buchner H, Povel R. The daimler-benz hydride vehicle project. *Int J Hydrogen Energy*, 1982, 7: 259–266
- 32 Graetz J, Reilly JJ. Decomposition kinetics of the AlH_3 polymorphs. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 22191–22185
- 33 U.S. Department of Energy. *Hydrogen and Fuel Cells Program: 2011 Annual Progress Reports*. 2011
- 34 Kim YH, Zhao YF, Williamson A, Heben MJ, Zang SB. Nondissociative adsorption of H_2 molecules in light-element-doped fullerenes. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 16102–16105
- 35 Getman RB, Miller JH, Wang K, Snurr RQ. Metal alkoxide functionalization in metal-organic frameworks for enhanced ambient-temperature hydrogen storage. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2066–2075
- 36 Li YW, Yang RT. Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 726–727
- 37 Lu J, Fang ZZ, Choi YJ, Sohn HY. Potential of binary lithium magnesium nitride for hydrogen storage applications. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 12129–12134
- 38 Sandrock G, Gross K, Thomas G. Effect of Ti-catalyst content on the reversible hydrogen storage properties of the sodium alanates. *J Alloys Compd*, 2002, 339: 299–308
- 39 U.S. Department of Energy. Reversible Hydrogen Storage Materials-Structure, Chemistry, and Electronic Structure. *Hydrogen and Fuel Cells Program: 2011 Annual Progress Reports*. 2011
- 40 Zidan R, Garcia-Diaz BL, Fewox CS, Stowe AC, Gray JR, Harter AG. Aluminium hydride: A reversible material for hydrogen storage. *Chem Commun*, 2009, 114: 3717–3719
- 41 Hodoshima S, Nagata H, Saito Y. Efficient hydrogen supply from tetralin with superheated liquid-film-type catalysis for operating fuel cells. *Appl Catal A*, 2005, 292: 90–96
- 42 Stephens FH, Pons V, Baker RT, Ammonia-borane: The hydrogen source par excellence? *Dalton Trans*, 2007, 25: 2613–2626
- 43 Gutowska A, Li L, Shin Y, Wang CM, Li XS, Linehan JC, Smith RS, Day BD, Schmid B, Shaw W, Gutowski M, Autrey T. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3578–3582
- 44 Campbell PG, Abbey ER, Neiner D, Grant DJ, Dixon DA, Liu SY. Resonance stabilization energy of 1,2-azaborines: A quantitative experimental study by reaction calorimetry. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 18048–18050
- 45 Sakakura T, Choi JC, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide. *Chem Rev*, 2007, 107: 2365–2387
- 46 Liao FL, Zeng ZY, Eley C, Lu Q, Hong XL, Tsang SCE. Electronic modulation of a copper/zinc oxide catalyst by a heterojunction for selective hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5832–5836
- 47 Roy SC, Varghese OK, Paulose M, Grimes CA. Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *ACS Nano*, 2010, 4: 1259–1278
- 48 Zhang P, Yang Y, Shi J, Zheng Y, Wang L, Li X. Opportunities and challenges for renewable energy policy in China. *Renew Sustain Energy Rev*, 2009, 13: 439–449
- 49 国家自然科学基金委员会, 中国科学院. 2011~2020 我国能源科学发展战略报告, 2010

Design and construction of a hydrogen energy system covering low-carbon production and highly efficient storage based on the concept of green hydrogen science

XIE ZaiKu^{1*}, JIN ZhongHao², WANG YangDong²

¹ China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100027, China

² Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, China Petroleum & Chemical Corporation, Shanghai 201208, China

*Corresponding author (email: xzk@sinopec.com)

Abstract: Scientific issues related to greening hydrogen energy system were addressed from the viewpoint of low-carbon production and highly efficient storage. A concept of “green hydrogen science” was proposed. Meanwhile, a technology roadmap of “low-carbon production and highly efficient storage” identifies the strategic goals, barriers, and key activities required to evaluate the green degrees of hydrogen production and storage. Based on the concept of green hydrogen science, it is intended to design and construct the hydrogen energy system with a high degree of atom economy and sustainability.

Keywords: hydrogen energy system, hydrogen production, hydrogen storage, green hydrogen science