

甲烷制备高纯度氢气的实验研究

李传统

(南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京 210042)

[摘要] 对甲烷制备可供质子交换膜燃料电池(PEMFC)用的高纯度氢气进行了实验研究, 得出了不同蒸汽/碳比值时甲烷的转化率、不同过量空气系数对制备气体成分的影响、不同压差时氢气在选择性膜中的渗透率以及不同系统压力对氢气反应焓的影响规律. 研究结果表明, 在蒸汽与甲烷中的碳比例一定时, 蒸汽重整反应器内的反应速率和它出口处 CO 的浓度, 随甲烷的流量的增加而提高. 提高甲烷蒸汽重整系统的工作温度和压力, 可以提高甲烷的转化率, 在 S/C 比值不变的情况下, 仅提高温度可提高甲烷的转化率约 10%; 而将工作压力由 0.1 MPa 提高到 0.6 MPa, 甲烷的转化率提高约 21%. 甲烷的理论转化率为 84.6%, 本文实验研究中的最大实际转化率为 78.03%, 实验研究系统的系统完善度为 92.23%, 说明该系统还有待完善之处, 还可以进一步提高甲烷的转化率. 增大 PEMFC 中选择性膜两侧的压差或提高氢气的纯度, 均利于提高氢气混合物的渗透率. 该研究为制备符合 PEMFC 使用条件的氢气提供了可靠依据, 同时为综合利用煤层气提供了新的途径.

[关键词] 氢气制备, 膜, 质子交换膜燃料电池

[中图分类号] TM911.4, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292-(2004)04-0028-04

随着人们环境保护意识的增强, 燃料电池作为高效、低污染新能源, 越来越受到各国的重视<sup>[1]</sup>. 在 1990 年至 2002 年期间, 美国每年都投入超过 8 000 万美元用于燃料电池研发经费, 1996 年时最多为 1.7 亿美元; 同时, 德国每年都投入超过 1 300 万马克用于燃料电池研发的基金, 1994 年时最多为 2 650 万马克<sup>[2]</sup>. 在已经开发的各种燃料电池中, 质子交换膜燃料电池(PEMFC)以氢气为燃料, 空气为氧化剂直接产生直流电. 与其他燃料电池相比具有如下优点: (1) 固体电解质无腐蚀; (2) 对压力变化不敏感; (3) 电池寿命长; (4) 电池制造简单; (5) 可以实现热电联产. 其主要缺点是对 CO 敏感. PEMFC 可作为燃料电池汽车的动力源, 美国、德国、日本、英国、法国、加拿大、中国等国家都相继研制了以 PEMFC 为动力的燃料电池汽车. 预计到 2030 年, 以燃料电池为动力的汽车量将超过以汽油为动力的汽车量. PEMFC 也可以作为热电联产的固定式分散供能系统. PEMFC 对氢气的纯度要求较高, 当氢气中的 CO 浓度超过  $50 \times 10^{-6} (v/v)$  时, PEMFC 的膜就会严重中毒, 影响 PEMFC 的效率和使用寿命. 在甲烷制备氢气的过程中, 不仅要提高甲烷的转化率, 而且要使制备氢气含有的 CO 浓度满足 PEMFC 的要求. 因此, 研究影响甲烷制备氢气的因素, 提高甲烷的转化率, 降低氢气中 CO 浓度, 制备符合 PEMFC 要求的高纯度氢气, 对有效综

合利用我国的煤层气资源具有十分重要的实际意义.

## 1 甲烷制备氢的原理

以甲烷为原料制备氢气, 常用的方法有蒸汽重整法和部分氧化法两种, 基本原理如下:

### 1.1 蒸汽重整

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$$
$$\Delta H_{298} = + 206.2 \text{ kJ/mol} \tag{1}$$

$$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$$
$$\Delta H_{298} = + 165 \text{ kJ/mol} \tag{2}$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
$$\Delta H_{298} = - 42.3 \text{ kJ/mol} \tag{3}$$

### 1.2 部分氧化

$$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$$
$$\Delta H_{298} = - 35.6 \text{ kJ/mol} \tag{4}$$

$$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$$
$$\Delta H_{298} = - 77 \text{ kJ/mol} \tag{5}$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
$$\Delta H_{298} = - 42.3 \text{ kJ/mol} \tag{6}$$

上述各式中,  $\Delta H_{298}$  表示 298 K 时的反应吸、放热量, “+”为吸热, “-”为放热.

2 实验研究系统与方法

2.1 工作原理

本文采用蒸汽重整法用甲烷制备氢气, 实验研究系统示意图如图 1 所示。

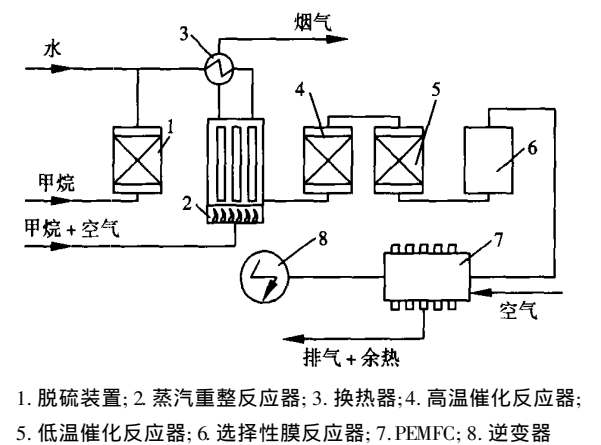


图1 试验系统示意图

含有  $50 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6} (v/v)$  硫化氢的甲烷首先进入脱硫装置(1), 经过脱硫以后, 使甲烷中的硫化氢浓度小于  $5 \times 10^{-6} (v/v)$ ; 然后与一定量的水混合以后进入蒸汽重整反应器 2 按照反应方程式(1)和(2)进行化学反应. 反应所需的热量由甲烷和空气混合后进行燃烧产生的热量供给, 反应器 2 内的温度为  $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$ , 燃烧产生的高温烟气在换热器 3 中间接加热水与甲烷的混合物, 温度降低后排入大气. 蒸汽重整反应器产生的甲烷裂解产物先后流经高温催化反应器 4 和低温催化反应器 5, 高温催化反应器的工作温度为  $330 \sim 500^{\circ}\text{C}$ , 低温催化反应器的工作温度为  $190 \sim 280^{\circ}\text{C}$ , 在高温催化反应器和低温催化反应器中按照反应方程式(3)进行反应. 最后经过选择性膜反应器 6 进一步降低氢气中 CO 的浓度, 使其成为符合 PEMFC 要求的氢气. 氢气和空气在 PEMFC(7) 中反应产生直流电, 由逆变器 8 变成交流电后输入电网, 余热供给热用户.

2.2 实验方法

实验中测量的物理量如甲烷的流量、压力、温度, 水的流量、进口温度、出口温度, 反应器内的反应温度、排烟温度等, 均由相应的传感器将测量的物理量变成电信号, 经 D/A 转换器进入计算机进行测量和控制. 蒸汽重整气体产物成分由 Hartmann & Braun GmbH & Co. KG 生产的 Advance Optima (AO) 在线实时分析. NF Flodos 计量泵将水定量加入甲烷. 两台 Uras14 对  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_2$  进行测量, 一台 Caldos 分析仪对  $\text{H}_2$  进行测量, 如表 1 所示. 各成分测量结果经数据总线进入计算机, 相互之间可

以通讯, 数据共享.

表 1 测量参数与输出

测量参数	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$
可测量浓度/ %	0~ 100	0~ 20 0~ $500 \times 10^{-6}$	0~ 5 0~ $500 \times 10^{-6}$	0~ 10 0~ $500 \times 10^{-6}$	0~ 10
仪器型号	Caldos	Uras14	Uras14	Uras14	Uras14
输出值/mA	4~ 20	4~ 20	4~ 20	4~ 20	4~ 20

2.3 实验条件

蒸汽与甲烷的含碳量之比 S/C 为  $1.50 \sim 4.90$ ; 蒸汽重整压力为  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 6.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ; 蒸汽重整反应器的工作温度为  $600 \sim 900^{\circ}\text{C}$ ; 高温催化反应器工作温度为  $330 \sim 500^{\circ}\text{C}$ , 催化剂为 Fe/Cr; 低温反应器工作温度为  $190 \sim 280^{\circ}\text{C}$ ; 选择性膜为 Pa/ Ag 膜, 膜的面积为  $1.4 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ , 厚度为  $7.5 \times 10^{-6} \text{ m}$ ; 实验系统氢气的额定产量为  $1.11 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{s}$ .

3 实验结果与分析

在甲烷蒸汽重整制备氢气的过程中, 随着进入蒸汽重整反应器的甲烷的流量、蒸汽与甲烷的含碳量之比 S/C 不同, 会影响化学反应的速率和甲烷重整制氢气体产物浓度. 随不同甲烷流量和 S/C 的变化, CO 容积浓度在低温催化反应器中的变化如图 2 所示.

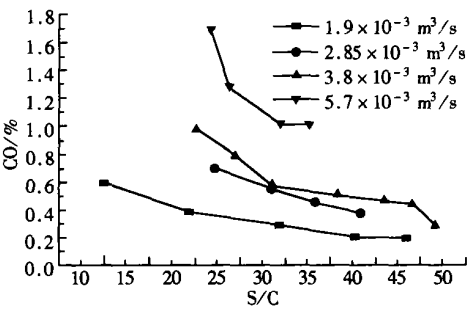


图2 CO浓度随甲烷流量和 S/C 的变化

图 2 的实验结果表明, 当蒸汽与甲烷中的碳的比值 S/C 一定时, 随着甲烷流量的增加, 在反应器尺寸和工作温度一定的情况下, 低温反应器单位体积内的反应物增加, 化学反应有利于按反应方程式(1)进行, 故重整反应器出口的 CO 浓度会有所提高.

提高化学反应的温度, 有利于反应朝吸热方向进行, 故提高蒸汽重整反应器的温度, 有利于提高甲烷的转化率; 提高蒸汽重整反应器的压力, 有利于增加化学反应正方向的反应速率, 使甲烷的转化率有所提高. 当 S/C = 3.5 时, 提高反应温度和压力, 甲烷的转化率将随之变化, 甲烷的转化率如图 3 所示的纵坐标所示.

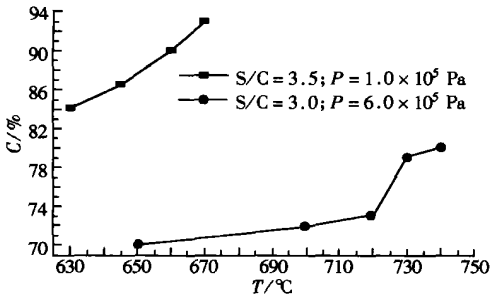


图3 甲烷转化率随系统压力和温度的变化

图 3 表明,提高系统的工作压力和温度,均可以提高 CH<sub>4</sub> 的转化率.而系统的工作压力的提高,更利于 CH<sub>4</sub> 转化率的提高,但增加了甲烷蒸汽重整系统的制造成本,使制氢的单位成本有所提高.

单位质量的纯氢气与单位质量的氢气混合物的反应耗热量是不同的,并且随系统的工作压力升高而变化.在本实验系统中,当 S/C 为 2.5,高温反应催化器的温度为 370℃,纯氢气和氢气混合物的反应耗热量  $Q$  随系统压力的变化如图 4 所示.

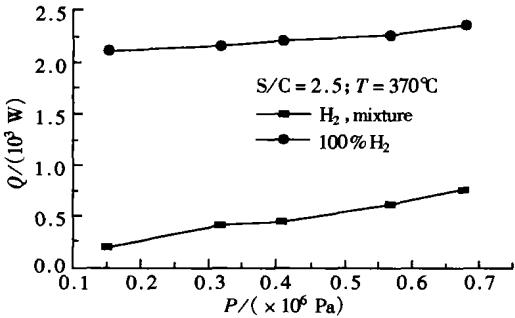


图4 氢气反应耗热量随系统压力的变化

图 4 表明,随着系统压力的提高,单位质量的纯氢气和氢气混合物的反应耗热量会有所提高.

系统的压力维持不变时,增加单位质量 CH<sub>4</sub> 的加热功率  $N$ ,也可增加化学反应的速率,以提高 CH<sub>4</sub> 的转化率.当本研究系统压力为 0.1 MPa、S/C = 3.5 时,不同功率下 CH<sub>4</sub> 的转化率如图 5 所示.

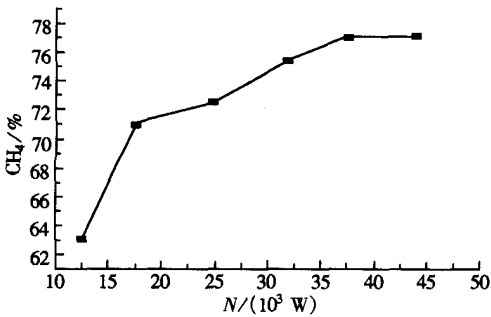


图5 不同加热功率下甲烷的转化率

图 5 所示的结果表明,随着系统加热功率的增

加,甲烷的转化率不断提高,甲烷的转化率最终趋于 78.03%.

CH<sub>4</sub> 如果按照反应方程式(2)进行反应, CH<sub>4</sub> 的理论最大转化率为  $\eta_{\max} = \frac{n_{\text{H}_2} \Delta h_{\text{OH}_2}}{n_{\text{CH}_4} \Delta h_{\text{OCH}_4} + \Delta^r h_0}$ , 该式中,  $n_{\text{H}_2}$  为氢气的物质的量,  $\Delta h_{\text{H}_2}$  为氢气的标准生成焓/(kJ/mol);  $n_{\text{CH}_4}$  为甲烷的物质的量,  $\Delta h_{\text{OCH}_4}$  为甲烷的标准生成焓/(kJ/mol);  $\Delta^r h_0$  式(2)的标准反应焓,加入的水为液态时,其值为 253.1 kJ/mol, 则有:

$$\eta_{\max} = 4 \times \frac{n_{\text{H}_2} \Delta h_{\text{H}_2}}{n_{\text{CH}_4} \Delta h_{\text{OCH}_4} + \Delta^r h_0} = 84.6\% .$$

而 CH<sub>4</sub> 实际转化率为:

$$\eta_{\text{real}} = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot \Delta h_{\text{H}_2}}{(n_r + n_b) \Delta h_{\text{CH}_4}} ,$$

此公式中,  $n_r$  为供给蒸汽重整反应器的甲烷的物质的量,  $\Delta h_{\text{H}_2}$  为氢气的实际生成焓/(kJ/mol);  $n_b$  为供给燃烧器的甲烷物质的量,  $\Delta h_{\text{CH}_4}$  为甲烷的实际生成焓/(kJ/mol). 图 5 中给出了本文实验研究中的最大实际转化率为 78.03%, 本实验研究系统的系统完善度为  $\eta_{\text{real}} / \eta_{\max} = \frac{78.03}{84.60} = 92.23\%$ , 这说明该系统还有待完善之处, 经过系统参数的优化, 还可以进一步提高甲烷的转化率.

在本文进行的实验研究中,通过改变实验系统的有关参数,得到如表 2 所示的高纯度氢气的实验结果.

表 2 甲烷制氢气体产物的成分和浓度

气体成分	净化前/%	净化后
H <sub>2</sub>	71.4~ 73.0	99.93%~ 99.95%
CO <sub>2</sub>	19.1~ 19.8	380×10 <sup>-6</sup> ~ 470×10 <sup>-6</sup> (v/v)
CO	0.2~ 0.4	5×10 <sup>-6</sup> ~ 7×10 <sup>-6</sup> (v/v)
CH <sub>4</sub>	5.6~ 8.1	80×10 <sup>-6</sup> ~ 220×10 <sup>-6</sup> (v/v)

表 2 中净化后的高纯度氢气,完全能满足 PEMFC 工作的要求,将甲烷蒸汽重整获得的高纯度氢气储存在储气罐中,然后经管道供给输电功率为 1000 W 的 PEMFC. 在 PEMFC 工作过程中,不同过量空气系数  $\lambda$  会使 PEMFC 出口气体成分发生变化, H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 随供给 PEMFC 过量空气系数  $\lambda$  变化如图 6 所示.

实验结果表明,当过量空气系数  $\lambda$  在 0.5~1.0 范围变化时,随着  $\lambda$  的增大, PEMFC 排出的气体产物中 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub> 浓度会逐渐降低,当  $\lambda=1$  时, CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub> 浓度趋于零. 在  $\lambda < 1$  时,会发生反应方程式(4)所示的化学反应.

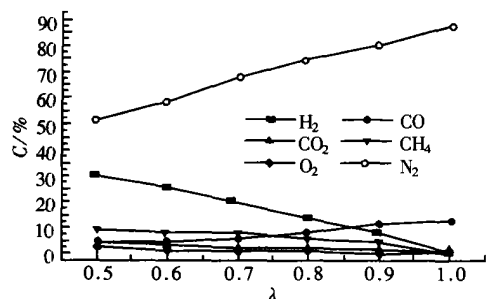


图 6 气体产物成分随过量空气系数 λ 的变化

选择性膜的渗透率会影响 PEMFC 的工作性能, 它会随氢气的浓度和膜两侧的压差变化, 不同浓度的氢气与二氧化碳的混合物通过膜的渗透率随选择性膜两侧的压差而变化如图 7 所示.

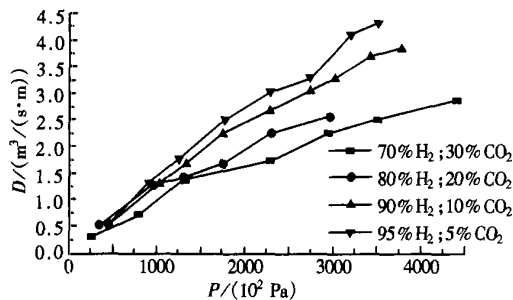


图 7 甲烷与 CO<sub>2</sub> 混合物在选择性膜两侧不同压差下的渗透率

图 7 所示的实验结果表明, 当氢气的混合物成分一定时, 随着选择性膜两侧的压差的提高, 其渗透率会不断提高; 当膜两侧的压差一定时, 随着氢

气纯度的提高, 氢气混合物的渗透率也会增加. 这说明, 提高膜两侧的压差或提高氢气的纯度, 均利于提高氢气混合物的渗透率, 改善 PEMFC 的工作性能.

4 结论

本文的研究结果表明, 在蒸汽与甲烷中的碳的比例一定时, 蒸汽重整反应器内的反应速率和它出口处 CO 的浓度, 随甲烷的流量的增加而提高. 提高甲烷蒸汽重整系统的工作温度和压力, 可以提高甲烷的转化率, 在 S/C 比值不变的情况下, 仅提高温度可使甲烷的转化率提高约 10%; 而将工作压力由 0.1 MPa 提高到 0.6 MPa, 甲烷的转化率提高约 21%. 对甲烷采用蒸汽重整方法制备氢气可以满足 PEMFC 的要求, 甲烷的理论转化率为 84.6%, 本文实验研究中的最大实际转化率为 78.03%, 实验研究系统的系统完善度为 92.23%, 说明该系统还有待完善之处, 还可以进一步提高甲烷的转化率. 增大 PEMFC 中选择性膜两侧的压差或提高氢气的纯度, 均利于提高氢气混合物的渗透率.

[ 参考文献 ]

[ 1 ] Robert F. New tigers in the fuel cell tank[ J ] . Science, 2000, 288: 1955 - 1957.  
[ 2 ] Weindorf W, Bünger U. Verfahren zur Reinigung von Wasserstoff aus der Erdgasdampfrefomierung für den Einsatz in Brennstoffzellen [ J ] . Brennstoff Wärme-Kraft, 1997, 11 ( 8 ) : 28 - 33.

Studies on Producing Hydrogen with High Concentration from Methane

Li Chuantong

( School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China )

**Abstract:** The hydrogen production from methane for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) has been studied. The conversion rate of methane at different steam-carbon ratios, the effect of different excess air ratios on the constituents of the gas produced, the permeability of hydrogen by the pressure differences of the two sides of the membrane, and the effect of different system pressure on the reaction enthalpy of hydrogen have been obtained. The paper describes the fact that the ratio of steam to carbon in methane is constant, the reactivity in the steam reforming reactor and the CO concentration at the outlet of the steam reforming reactor will rise with the increase of the flow rate of methane. If S/C is not changed, the conversion rate of methane under different pressure and temperature has shown that the increase of the operating pressure from 0.1 MPa to 0.6 MPa and the temperature in the system can increase the methane conversion rate by ca. 21% and ca. 10% respectively. In PEMFC, the steam reforming method can be applied to produce hydrogen with high concentration to meet the requirements of PEMFC. Although the perfectibility of this system can reach 92.23%, the real maximum conversion rate is 78.03%, which should be improved. Both the increase of the pressure difference of the two sides of the membrane and the purity of the hydrogen contribute to the enhancement of its permeability. The results have laid the basis for the production of hydrogen applicable to PEMFC and provided a new approach to the comprehensive utilization of the coal bed methane.

**Key words:** hydrogen production, methane, proton exchange membrane fuel cell

[ 责任编辑: 刘健 ]