

天然气制氢工艺技术研究进展

朱其地

四川正达凯新材料有限公司 四川 达州 635000

摘要：天然气制氢工艺技术研究进展显著。传统方法如蒸汽重整仍是主流，但其高温高压条件及后续复杂处理过程限制了其进一步发展。近年来，新型制氢技术如部分氧化、热分解、自热重整和化学链制氢等受到关注。这些技术具有设备简单、能耗低、污染少等优点。研究重点包括催化剂的选择与优化、反应器和提纯装置的研发等，旨在提高氢气纯度及生产效率。

关键词：天然气；制氢工艺技术；研究进展

引言：天然气制氢工艺技术作为清洁能源领域的重要研究方向，近年来取得了显著进展。随着全球对环境保护意识的增强和能源结构的调整，天然气作为低碳、高效的化石能源，其制氢技术备受瞩目。本文将综述天然气制氢的主要方法，探讨最新研究进展，分析存在的技术挑战与环境影响，并展望未来发展方向，以期为天然气制氢技术的优化与应用提供参考。

1 天然气制氢技术的主要方法

1.1 蒸汽重整法

(1) 原理及反应过程。蒸汽重整法是一种成熟的天然气制氢技术，通过将天然气（主要为甲烷）与水蒸气在高温高压下进行催化重整反应，生成一氧化碳、二氧化碳和氢气。其核心反应方程式为： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ （为简化说明，此处未写出副反应），生成的CO随后进一步与水蒸气反应生成 CO_2 和氢气，即： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 。整个反应体系通常在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 高温及一定压力下进行，镍系催化剂为最常用的催化材料。(2) 关键技术及催化剂。蒸汽重整法的关键技术在于催化剂的选取与优化。镍基催化剂因其低成本和高活性被广泛采用，但易受硫中毒和积碳问题困扰。为解决这些问题，研究者们通过改进催化剂的制备工艺、添加助剂或载体，提高催化剂的耐高温性、抗积碳和抗硫中毒能力。(3) 工艺流程及分离提纯方法。蒸汽重整法的工艺流程包括原料准备、催化重整、气体分离和氢气提纯。天然气经预处理（脱硫、脱氯）后，与水蒸气一同进入重整反应器。重整气（包含 H_2 、 CO 、 CO_2 和未反应的 CH_4 ）通过水气变换反应进一步提高氢气含量。随后，通过一系列的气体分离和提纯技术，如变压吸附（PSA）、膜分离等，得到高纯度的氢气。

1.2 部分氧化法

(1) 与蒸汽重整法的比较。与蒸汽重整法相比，部

分氧化法（POM）反应条件较为温和，所需温度和压力较低，因此能耗较小。POM的另一个显著特点是其具有较高的氢产率和较快的反应速率。然而，POM对氧气的的需求及潜在的安全问题（如燃烧爆炸）限制了其大规模应用。(2) 较低温度下的不完全燃烧制备氢气。POM的核心是天然气与氧气在不完全燃烧条件下反应生成氢气和一氧化碳。其反应方程式为： $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ 。由于POM为放热反应，部分反应热可用于预热原料气，进一步提高能效。(3) 关键技术及催化剂。POM的关键技术在于催化剂的选型和反应器的设计。镍、铈、铂等贵金属及其负载型催化剂为POM的主要催化材料。反应器设计需考虑热传导、物料混合及气体停留时间等关键因素。

1.3 热分解法

(1) 高温下裂解生成氢气和碳纳米管。热分解法（热裂解）通过在极高温下裂解天然气，生成氢气和碳纳米管（或碳纤维）。这种方法无碳排放，被视为一种清洁的制氢途径。然而，热分解法对设备和材料的要求极高，成本昂贵，限制了其商业应用。(2) 技术特点及研究现状。热分解法的技术特点在于其高温裂解过程，通常在 1000°C 以上进行。研究焦点集中在如何提高裂解效率、降低能耗以及开发经济可行的碳纳米管回收技术。

1.4 自热重整法

(1) 结合蒸汽重整和部分氧化的方法。自热重整法（ATR）是一种结合了蒸汽重整和部分氧化优点的新型制氢技术。它通过部分天然气燃烧提供反应所需的热量，剩余的天然气则与水蒸气进行重整反应，生成氢气。(2) 在较低温度下制备氢气。ATR反应条件相对温和，通常在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 下即可进行，能耗较低。同时，ATR能够有效降低 CO_2 排放，具有较高的环保性能^[1]。(3) 关键

技术及反应过程。ATR的关键技术在于反应器的设计和优化。ATR反应器通常包括两个区域：燃烧区和重整区。燃烧区内天然气与氧气发生部分氧化反应，释放热量；重整区内，剩余的天然气与燃烧产生的水蒸气进行重整反应，生成氢气。ATR的关键在于平衡燃烧区和重整区的反应，确保足够的热量供应和高效的氢气生成。

2 天然气制氢工艺技术的最新进展

2.1 天然气制氢工艺的优化

(1) 流程简化、能耗降低。天然气制氢工艺通过多年的发展，已实现了显著的优化。早期的天然气制氢主要基于蒸汽重整反应，这一技术虽然有效，但过程复杂且能耗较高。近年来，通过优化流程和采用先进技术，天然气制氢的能耗得到了有效降低。例如，新型反应器的设计和应用使得天然气与水蒸气在高温高压下的反应更为高效。同时，副产品的回收和利用技术的改进，也进一步提高了整体系统的能效。(2) 高效催化剂的研发。催化剂是天然气制氢过程中的关键元素，其性能直接影响制氢效率和成本。现代催化剂的研发集中在提高活性和稳定性方面。通过先进的材料科学和纳米技术，科学家们已经开发出了一系列高效催化剂，这些催化剂不仅提高了甲烷转化率，还减少了副产品的生成，从而提高了氢气的纯度和生产效率。(3) 新型反应器的设计与应用。新型反应器的设计不仅关注提高生产效率，还注重安全性和环保性。例如，一些新型反应器采用了模块化设计，便于安装和维护。此外，通过优化反应器内部的流体动力学特性，减少了能量损失和碳排放。这些新型反应器在提高生产效率的同时，也符合当前对绿色制造的要求。

2.2 低碳氢制备技术的发展

(1) 通过可再生能源进行电解水制氢（绿氢）。绿氢是通过可再生能源（如太阳能、风能等）进行电解水产生的氢气。这种方式不仅实现了零碳排放，还有助于减少对传统化石燃料的依赖。近年来，随着可再生能源成本的下降和电解水技术的改进，绿氢的生产成本已显著降低，其市场竞争力也逐渐增强。未来，绿氢有望在氢能经济中占据重要地位。(2) 天然气重整结合碳捕获与封存技术（蓝氢）。蓝氢是通过天然气重整产生的氢气，但与传统的天然气制氢不同，蓝氢在生产过程中结合了碳捕获与封存（CCUS）技术，以减少碳排放。这种技术虽然成本高，但在环保政策压力和碳排放要求不断提高的背景下，蓝氢的制备逐渐得到重视。未来，随着CCUS技术的成熟和成本的降低，蓝氢的生产将更加经济可行^[2]。(3) 低碳氢的应用前景及政策支持。低碳氢

（包括绿氢和蓝氢）在工业生产、交通运输、储能等领域具有广泛的应用前景。各国政府纷纷出台政策，鼓励低碳氢的发展和运用。例如，一些国家提供了财政补贴和税收优惠，以降低低碳氢的生产成本；同时，也制定了相关技术标准和市场准入条件，引导和支持低碳氢产业的发展。

2.3 化学链制氢技术的探索

(1) 与传统蒸汽重整法的比较。化学链制氢技术是一种新兴的制氢方法，与传统的蒸汽重整法相比，具有许多优势。首先，化学链制氢技术可以实现更高的能源利用效率，因为它能够在较低的温度和压力下进行反应，减少了能量损失。其次，化学链制氢技术可以更容易地实现二氧化碳的捕获和封存，从而降低了碳排放。最后，化学链制氢技术的原料适应性更广，不仅可以利用天然气，还可以利用其他含碳原料，如生物质和废弃物。(2) 燃料反应器、蒸汽反应器、空气反应器的组成及工作原理。化学链制氢技术通常包括三个主要反应器：燃料反应器、蒸汽反应器和空气反应器。燃料反应器中，含碳原料与金属氧化物载体反应，生成一氧化碳和氢气，同时金属氧化物被还原为金属。蒸汽反应器中，还原的金属与水蒸气反应，生成氢气，同时金属被重新氧化为金属氧化物。空气反应器中，被还原的金属氧化物与空气中的氧气反应，重新生成金属氧化物，为下一个循环提供原料。(3) 化学链制氢的优缺点及未来发展方向。化学链制氢技术的优点在于能源利用效率高、碳排放低、原料适应性强。然而，该技术也存在一些挑战，如反应器的设计和优化、金属氧化物的选择和稳定性、以及反应条件的控制等。未来，化学链制氢技术的发展方向将集中在提高反应效率、降低成本、开发更稳定的金属氧化物载体以及优化整个反应系统^[3]。

2.4 其他创新制氢方法

(1) 生物质制氢技术。生物质制氢技术利用生物质作为原料，通过发酵、热解或气化等过程制备氢气。生物质是一种可再生的资源，具有来源广泛、碳排放低的特点。然而，生物质制氢技术的成本较高，且需要解决原料收集、处理和运输等问题。未来，随着生物质能源技术的发展和成本的降低，生物质制氢有望成为一种有竞争力的制氢方法。(2) 甲烷催化裂解制氢。甲烷催化裂解制氢技术是一种将甲烷直接裂解为氢气和碳黑的方法。该技术具有反应温度低、原料利用率高的优点。然而，甲烷催化裂解制氢过程中会产生大量的碳黑，需要对其进行有效处理和利用。未来，随着催化剂和反应器的改进以及碳黑利用技术的发展，甲烷催化裂解制氢

有望成为一种有潜力的制氢方法。(3) 新型电解槽材料的应用(如固体氧化物电解槽)。新型电解槽材料的应用为电解水制氢提供了新的可能。固体氧化物电解槽(SOEC)是一种高温电解槽,能够在较高的温度和压力下进行电解水反应。与传统电解槽相比,SOEC具有能效高、成本低的优点。此外,SOEC还可以与可再生能源系统相结合,实现可再生能源的高效转化和储存。未来,随着固体氧化物电解槽技术的不断发展和完善,它有望成为一种重要的制氢方法。

3 天然气制氢技术的挑战与展望

3.1 技术挑战

(1) 高效催化剂的稳定性和再生问题是亟待解决的难题。当前,虽然已有多种催化剂应用于天然气制氢过程中,但其在高温、高压及复杂反应环境下的稳定性仍需提升。催化剂的再生能力同样重要,它关系到催化剂的循环利用和生产成本的控制。因此,研发具有更高稳定性和再生能力的新型催化剂是未来的重要方向。(2) 反应器的设计与优化也是技术挑战之一。反应器作为天然气制氢过程的核心设备,其设计直接影响到氢气的生产效率和能耗。当前,反应器设计正朝着更高效、更节能的方向发展,如采用新型结构、优化内部流体动力学特性等。然而,这些优化措施的实施需要深入的理论研究和实验验证,以确保反应器的性能和稳定性。(3) 低碳氢制备技术的成本降低是另一项技术挑战。虽然低碳氢制备技术具有环保、可持续等优势,但其高昂的生产成本却限制了其广泛应用。因此,如何通过技术创新和工艺优化降低生产成本,提高低碳氢制备技术的经济性和市场竞争力,是未来需要解决的重要问题。

3.2 环境挑战

(1) 碳排放的降低是首要任务。天然气制氢过程中会产生一定量的二氧化碳等温室气体,这对全球气候变化构成威胁。因此,如何在保证氢气生产效率的同时减少碳排放,是当前需要解决的重要问题。(2) 废气的处

理与利用也是环境挑战之一。天然气制氢过程中产生的废气往往含有有价值的成分,如未反应的甲烷、一氧化碳等。这些成分如果得不到有效处理和利用,不仅会造成资源浪费,还会对环境造成污染。因此,开发高效的废气处理和利用技术是未来天然气制氢技术发展的重要方向。

3.3 未来发展方向

未来,天然气制氢技术的发展将呈现出以下趋势:

(1) 技术创新与应用。通过持续的技术研发和创新,推动天然气制氢技术向更高效、更环保的方向发展;(2) 氢能产业链的完善与协同发展。加强氢能产业链上下游企业的合作与交流,推动氢能产业链的完善和发展;(3) 政策支持与市场拓展。政府将出台更多有利于氢能产业发展的政策措施,为天然气制氢技术的发展提供有力保障。同时,随着氢能市场的不断拓展和完善,天然气制氢技术将迎来更加广阔的发展前景。

结束语

天然气制氢工艺技术研究进展迅速,不仅在传统方法上取得了优化与创新,还涌现出一系列新型制氢技术。尽管面临催化剂稳定性、反应器设计及成本降低等技术挑战,以及碳排放和废气处理等环境挑战,但随着技术创新、政策支持和市场需求的增长,天然气制氢技术仍具有广阔的发展前景。未来,我们将继续致力于技术突破与产业链完善,推动天然气制氢技术迈向更高效、更环保的新阶段。

参考文献

- [1] 崔一尘,蔡宁生.天然气裂解制氢的研究进展[J].太阳能学报,2020,(10):96-97.
- [2] 王子松,王业勤,张超祥,叶根银.小型化天然气制氢技术的研究进展与探索[J].太阳能,2022,(05):40-41.
- [3] 常宏岗.天然气制氢技术及经济性分析[J].石油与天然气化工,2021,(04):53-54.