文章编号：2096-5125 (2021) 05-0447-07 中图分类号：TM911；TQ116.2 文献标志码：A
DOI：10.19705/j.cnki.issn2096-5125.2021.05.004

适于 PEM 燃料电池的工业副产氢气纯化技术及其在电网中的应用前景

宋小云*，白子为，张高群，徐桂芝，邓占锋，蔡林海
（先进输电技术国家重点实验室（全球能源互联网研究院有限公司），北京市 昌平区 102209）

Purification Technology of Industrial By-product Hydrogen Used in Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Its Application Prospects in Power Grids

SONG Xiaoyun*, BAI Ziwei, ZHANG Gaoqun, XU Guizhi, DENG Zhanfeng, CAI Linhai
(State Key Laboratory of Advanced Power Transmission Technology, Global Energy Interconnection Research Institute Co., Ltd., Changping District, Beijing 102209, China)

Abstract: A proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is a flexible and controllable clean power generation technology. Its utilization in the power grid could further improve a grid's peak shaving capacity. High-purity hydrogen is required for PEMFC operation. The purified by-product hydrogen has the advantages of low cost and environmental protection compared to other gas sources; thus, it has great potential for large-scale application in power grids. In this review, the sources and market capacities of several types of by-product hydrogen in China are reviewed, and the impurity characteristics of by-product hydrogen are analyzed. Then, according to the purity requirements of PEMFC-supplied hydrogen and the influence of impurities on the performance, purification technology, and application status of the industrial by-product hydrogen used in PEMFCs are reviewed. Moreover, the economics of by-product hydrogen purification was analyzed. Finally, based on a comparison with other hydrogen production methods, the application in power grids of by-product hydrogen used in PEMFCs is prospected.

Keywords: hydrogen energy; proton exchange membrane fuel cell; by-product hydrogen; purification; economy

摘 要：质子交换膜（proton exchange membrane，PEM）氢燃料电池可提供灵活可控的清洁电力，用于并网发电可提高电网调峰能力。燃料电池运行需消耗高纯度氢气，工业副产氢气纯化的制氢方式相比于其他制氢方式具有价廉环保的优势，在电网大规模应用中前景广阔。综述了目前中国主要的工业副产氢气来源及其市场容量，并分析了各类工业副产氢气的杂质特点。对照PEM燃料电池对原料气的纯度要求及各类杂质对燃料电池性能的影响，综述了几种适于PEM燃料电池的副产氢气纯化技术及应用现状。最后，对工业副产氢气纯化后作为PEM燃料电池原料气的经济性进行了分析，并在与其他制氢方式对比的基础上，展望了其在电网大规模应用的前景。

关键词：氢能；质子交换膜燃料电池；副产氢；纯化；经济性

0 引言

氢气因其可存储、可发电、可燃烧，且无碳、燃烧热值高的特点，被称为是21世纪最具前景的清洁能源之一。对氢气的开发和利用有望助力解决未来能源的可持续发展问题。原料氢气的制取已成为当前氢能工程化应用的重要环节之一[1-3]。寻求价廉环保、适于规模化生产的氢气制取方法是实现质子交换膜（proton exchange membrane，PEM）氢燃料电池规模化并网发电应用的重要工作之一。

目前，氢气的主要制取途径有：化石燃料制氢、电解水制氢、工业副产氢气纯化等[1]。与其他方法相比，工业副产氢纯化制取高纯氢气，几乎无需额外资本及化石原料的投入，既节约成本，又能实现对工业废气的处理和回收利用，适于规模化推广发展。中国是全球最大的工业副产氢国家，有着利用副产氢气得天独厚的条件。因此，工业副产氢纯化是中国燃料电池发展初期和中期的最佳氢源供给方案之一。

基金项目：国家电网有限公司科技项目（5419-202020249A-0-0-00）。
Science and Technology Foundation of SGCC (5419-202020249A-0-0-00).

质子交换膜燃料电池对原料氢气的纯度要求极高，尤其对CO和硫化物的浓度要求分别在摩尔分数10^{-6}级和10^{-9}级，所以副产氢气的纯化技术是其大规模应用于PEM氢燃料电池的关键[4-5]。

1 工业副产氢气在氢能总体发展中的定位

中国氢能发展总体目标：氢能将成为中国能源体系的重要组成部分。据《中国氢能源及燃料电池产业白皮书》[6]，中国是全球第一产氢大国，初步评估现有工业制氢产能为2500万t/a。预计到2030年，中国氢气需求量将达到3500万t，在终端能源体系中占5%（以热值计算）。预计到2050年氢能在中国能源体系中的占比约为10%，氢气需求量接近6000万t，年经济产值超过10万亿元；全国加氢站达到10 000座以上，交通运输、工业等领域将实现氢能普及应用，燃料电池车产量达到520万辆/a，固定式发电装置2万台套/a，燃料电池系统产能550万台套/a。

氢能发展总体路线（如表1所示）：

1）氢能产业发展初期，由于电解水制氢成本高，短时间内蓝氢（电解水所得氢气）很难成为氢气的主要来源，副产氢气将得到重点发展。但目前氢气来源仍以灰氢为主，因而近期有望以工业副产氢就近供给为主，积极推动可再生能源发电制氢规模化、生物制氢等多种技术研发示范。

2）中期，将以可再生能源发电制氢、煤制氢等大规模集中稳定供氢为主，工业副产氢为补充手段。

3）远期，将以可再生能源发电制氢为主，煤制氢配合CCS技术、生物制氢和太阳能光催化分解水制氢等技术成为有效补充。各地将结合自身资源禀赋，兼顾技术发展、经济性以及环境容量，因地制宜选择制氢路线。预计2050年平均制氢成本将不高于10元/kg。

从氢能发展总体路线来看，工业副产氢气将是氢能产业发展初期和中期的主要氢气来源之一。工业副产氢气纯化制氢既能提高资源利用效率和经济效益，又可降低大气污染，改善环境。工业副产氢的市场容量巨大，能提供百万t级的氢气供应，可为氢能产业发展初期提供低成本的分布式氢源。但就远期而言，化工、钢铁等工业领域需要引入无碳制氢技术替代化石能源，以实现深度脱碳，其势必将从氢气供给方转为需求方。而且该路线还会面临碳捕集与封存问题。因此，从长远看，副产氢纯化制备PEM燃料电池原料氢的路线并不是最佳的，而利用可再生能源电力电解水制氢更符合可持续发展战略，应当是未来氢能产业的主要氢源。

在短中期，副产氢气将在源头相比于电解水制氢具有持续成本优势，且相比化石原料制氢在碳减排方面具有明显优势。综合考虑制氢成本和环保问题，工业副产氢纯化获取高纯氢气的途径是PEM燃料电池发展初期和中期的最佳供氢解决方案之一。因此，短中期内有必要重点研究和开发副产氢气的纯化与运用技术，以促进副产氢气在PEM燃料电池供氢领域的应用。

表 1 氢能发展路线

Table 1 Hydrogen energy development route

技术指标	现状	近期目标（至2030年）	中期目标（至2035年）	远期目标（至2050年）
H_2需求量/万t	≈2100	3500		6000
在能源体系中占比/%	2.7	5		10
制取方式	氢气主要用于工业原料，主要由化石能源重整制取	因地制宜发展制氢路线，积极利用工业副产氢、大力发展可再生能源电解水制氢示范工程	积极发展规模化可再生能源电解水制氢和煤制氢集中式供氢	持续利用可再生能源电解水制氢，大力发展生物制氢、太阳光解水制氢、“绿色”煤制氢技术
制氢平均成本/（元·kg^{-1}）	25~35	≤20	≤15	≤10

2 工业副产氢气的来源及市场容量

中国是全球最大的工业副产氢国家，因此在利用副产氢气资源作为燃料电池原料气方面，中国有着得天独厚的优势。在氯碱工业、乙烷裂化、冶金工业、丙烷裂化等工业生产过程中均有大量氢气可回收。据估计，每年中国各类工业副产氢气的可回收总量可达15亿m^3，其理论产氢规模发电量可达21亿kWh（按照转化效率为50%计），可见副产氢用于PEM氢燃料电池的潜力巨大。

为大规模燃料电池提供氢源，需要市场容量占比高且纯化经济性好的工业副产氢气，主要有：氯碱工业副产氢气、丙烷脱氢工业副产氢气、煤焦炉气副产氢气等。

2.1 氯碱工业副产氢气

氯碱工业副产的氢气量很大，每生产1 t烧碱可产

生约278 m^3副产氢气[7]。目前，中国有氯碱生产企业近200家，可产生副产氢气约97亿m^3。虽然很多氯碱企业配套了聚氯乙烯和盐酸生产线以利用副产氢气，但利用率仅在60%左右，所以每年可剩余副产氢气1.6亿m^3（1.4万t），具有很大的原料氢应用潜力。

氯碱工业副产氢气的含氢量超过92%，其中含有少量氯气、一氧化碳、二氧化碳、烃类、氧气、氮气等杂质，各杂质的含量如表2所示。

表 2　氯碱工业副产氢的杂质成分及含量

Table 2　Impurity composition and content of by-product hydrogen in chlor-alkali industry

杂质种类	O_2	N_2	H_2O	Cl_2	CO_2	CO	C_nH_m
含量/%	0.9~3	0.1~1	0.05~1.5	0.01~0.09	0.01~0.05	0.005~0.2	0.005~0.2

注：由于工业副产氢气的组成会随工艺过程及进程发生略微变化，所以表中所列含量为大约值；C_nH_m表示有机烃类物质。

2.2　丙烷脱氢制丙烯副产氢气

丙烷脱氢（propane dehydrogenation，PDH）是将丙烷经过催化反应脱氢制丙烯，同时副产氢气。据统计，2019年国内PDH总产能已达6085 kt/a[8]。目前，中国的PDH项目投产共8个，在建5个，另规划有多个PDH项目，其中4个有确切投产年份规划，预计至2023年，PDH项目将副产氢气约41亿m^3（37万t），可支持燃料电池发电约57亿kWh。

丙烷脱氢制丙烯副产氢中氢含量在60%~95%，副产氢气中含有少量氯气、一氧化碳、二氧化碳、烃类、氧气、氮气、硫化氢等杂质[9]，各杂质含量如表3所示。

表 3　丙烷脱氢工业副产氢的杂质成分及含量

Table 3　Impurity composition and content of by-product hydrogen in propane dehydrogenation industry

杂质种类	C_nH_m	CO_2	CO	H_2S	N_2	H_2O	Cl_2	O_2
含量/%	15~20	5~7	3.5~5.5	0.5	2~5	3~5	＜1	＜1

注：由于工业副产氢气的组成会随工艺过程及进程发生略微变化，所以表中所列含量为大约值；C_nH_m表示有机烃类物质。

2.3　乙烷裂解制乙烯副产氢气

据预测，到2022年，中国的乙烷裂解项目共可产生副产氢气83亿m^3（74万t），在PEM燃料电池原料氢上具有很高的应用潜力。乙烷裂解制乙烯工业副产氢中氢含量在54%~60%。副产氢气中含有少量氯气、一氧化碳、二氧化碳、烃类、氧气、氮气、硫化氢等杂质[10]，各杂质含量如表4所示。

表 4　乙烷裂解制乙烯工业副产氢的杂质成分及含量

Table 4　Impurity composition and content of hydrogen by-product from ethane cracking to ethylene industry

杂质种类	C_nH_m	CO_2	CO	H_2S	N_2	H_2O	Cl_2	O_2
含量/%	15~20	6~8	3~5	0.2~0.6	2~5	3~5	＜1	＜1

注：由于工业副产氢气的组成会随工艺过程及进程发生略微变化，所以表中所列含量为大约值；C_nH_m表示有机烃类物质。

2.4　焦炉炼焦工业副产氢

焦炉煤气是煤在炼焦炉内干馏过程中产生的一种可燃性气体，其中含有大量氢气。中国是全球最大的焦炭生产国，每t焦炭可产生焦炉煤气约350~450 m^3，2019年全国焦炭产量为4.7亿t，产生的焦炉煤气达1645~2115亿m^3。焦炉煤气除用于回炉助燃、火力发电、城市煤气等用途外，剩余部分可经纯化获取高纯氢气。焦炉煤气成分[11]如表5所示，其中氢含量约为55%~60%，相比于本文介绍的前三种副产氢气方法，焦炉炼焦工业副产氢中含氢量较少，杂质成分更复杂。

表 5　煤焦炉气的组成

Table 5　Composition of coke oven gas

主要成分	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	C_nH_m ($n>1$)	CO_2
组成/%	55~60	0.3~0.8	3~7	23~27	5~8	2~4	1.5~3

注：由于工业副产氢气的组成会随工艺过程及进程发生略微变化，所以表中所列含量为大约值；C_nH_m表示有机烃类物质。

3　适于质子交换膜燃料电池的工业副产氢气纯化技术及应用现状

依照国标《GB/T 37244—2018 质子交换膜燃料电池汽车用燃料氢气》对原料氢气的纯度要求，H_2纯度须＞99.97%，非H_2总含量须≤3×10^{-4}（摩尔分数），其中CO和硫化物的浓度要求尤为苛刻，对杂质浓度的指标要求列于表6。以表6对比上述副产氢成分表（表2—表5），可知副产氢气成分中CO、硫化物、卤化物、甲醛、甲酸、总烃等物质均超出了PEM燃料电池的许用要求。因此需特别严格控制这些典型杂质的含量，以保障电堆的安全运行和工作效率，避免对电堆造成不可逆的永久损害。

JGEI

表 6 燃料电池对原料氢气纯度的要求

Table 6 Fuel cell requirements for the purity of raw hydrogen

项目名称	指标	项目名称	指标
氢气含量	≥99.97%	一氧化碳（CO）	≤0.2 μmol/mol
水	≤5 μmol/mol	总硫（按H_2S计）	≤0.004 μmol/mol
总烃（按甲烷计）	≤2 μmol/mol	甲醛（HCHO）	≤0.01 μmol/mol
氧（O_2）	≤5 μmol/mol	甲酸（HCOOH）	≤0.2 μmol/mol
氦（He）	≤300 μmol/mol	氨（NH_3）	≤0.1 μmol/mol
氮（N_2）和氩（Ar）	≤100 μmol/mol	总卤化合物（按卤离子计）	≤0.05 μmol/mol
二氧化碳（CO_2）	≤2 μmol/mol	最大颗粒物浓度	≤1 mg/kg

依据PEM燃料电池对原料氢气的成分要求，可将杂质大致归为以下三类。

1）毒性杂质（痕量会损害电堆的杂质）：含硫化合物、一氧化碳、氨、卤化合物、甲醛、甲酸；

2）有害杂质（达到一定浓度才会损坏电堆的杂质）：二氧化碳、烃类有机物、液态水；

3）浓度杂质（仅会影响氢气纯度而不参与反应的杂质）：氮气、氩气、氦气、氧气等。

目前工业上最常用的三种氢气纯化技术为：低温液化提纯氢气技术、膜分离提纯氢气技术、变压吸附（pressure swing adsorption，PSA）提纯氢气技术。

3.1 低温液化提纯氢气技术

低温液化分离法提纯氢气技术利用在相同压力下，氢气（标准沸点为–252.75 ℃）与其他组分（氮气、氧气、甲烷、烃类的标准沸点分别为：–195.62 ℃、–185.71 ℃，–161.3 ℃，＞–100 ℃）的沸点差异，实现氢气与其他组分的分离[12]。可适用于氢含量较低的混合气分离，氢气回收率可高达92%~97%。但由于分离过程中压缩和冷却的能耗较高，低温液化分离法适于大规模氢气提纯。得到的氢气纯度一般为90%~98%，适合对氢气纯度要求较低的场景，不适合单独用于提纯PEM燃料电池原料氢气，往往被用以与PSA法结合提纯高纯氢气。

3.2 膜分离提纯氢气技术

膜分离提纯氢气技术利用对氢气具有选择透过性的特定类型的膜，使膜两侧存在一定压差，气体在膜两侧会产生不同的浓度梯度和渗透速度，从而实现氢气与杂质气体的分离[13-14]。膜分离提纯技术一般需要升温（70~90 ℃）及精过滤等预处理工艺，而且一般无法将H_2S、CO_2等杂质含量降至10^{-6}级（摩尔分数）。所以该方法也不适合单独用于提纯PEM燃料电池原料氢气，一般与PSA法结合来提纯高纯氢气。

3.3 变压吸附（PSA）提纯氢气技术

PSA法提纯氢气技术利用吸附剂对杂质气体和氢气的吸附容量差异，常温下通过压力变换实现杂质气体与氢气的分离和纯化[15-16]。在高于大气压力下完成对杂质气体的吸附，然后降至常压下实现解吸。PSA技术对原料气中杂质成分和含量的要求并不苛刻，所以其适应场合比较广泛，一般不需要复杂的预处理工艺。尤其是当氢含量比较低时（50%~90%），PSA分离技术相比于其他分离技术优越性更突出。该分离技术的工艺简单、安全性高、能耗低，适于大中小各种规模的氢气纯化，虽然氢的回收率较低，仅在60%~80%，但通过该纯化技术获取的氢气纯度可达99.999%，适合PEM燃料电池氢原料的纯化[17]。

上述三种分离技术均适合从混合气中分离和提纯氢气，其提纯工艺特点总结如表7所示。三种技术各有优缺点，若单独采用膜分离技术或低温分离技术都不能达到PEM燃料电池原料的纯度要求，所以一般采用膜分离技术+PSA技术串联或低温液化分离+PSA技术串联，或单独采用PSA技术工艺。受膜分离技术规模的限制，膜分离技术+PSA串联技术不适合大中规模的氢气提取，低温液化分离与PSA技术串联应用的能耗高，且串联技术会增加工艺设备的复杂度，所以一般情况下会优先使用PSA技术。选择性能优良、选择性高的吸附剂，设计合理的除杂程序是目前PSA技术研究的主要难点。

表 7 氢气纯化技术的工艺特点比较

Table 7 Comparison of process characteristics of hydrogen purification technology

项目	低温分离	膜分离	变压吸附
氢回收率/%	92~97	90~95	60~80
氢纯度/%	90~98	80~99	达99.999
原料中氢含量/%	＞20	＞30	50~90
原料气预处理	需预处理	需预处理	无需预处理
产品氢中CO含量	10^{-4}级（摩尔分数）	原料中CO的30%	＜1×10^{-4}（摩尔分数）
规模/（$m^3\cdot h^{-1}$）	大规模（5000~100 000）	小规模（100~1000）	大中小各规模（100~100 000）
操作压力/MPa	1~8	3~15	1~3
副产品	有	有	无
扩建可能性	较难	容易	较容易

JGEI

PEM燃料电池原料氢苛刻的纯度指标对工业副产氢气纯化工艺和装置提出了更高的要求，目前的纯化技术仍然面临着氢气纯度控制及其稳定性的考验[18-19]。近来，中国在提纯PEM燃料电池原料氢气技术方面已取得突破性进展。2020年初，中国化工西南化工研究设计院采用撬块化设计，自主研发了一套变压吸附氢气纯化装置，提纯规模高达2000 m^3/h。该装置计划用于提纯燕山石化的工业副产氢气，为北京冬奥会期间的PEM燃料电池车（约2000辆）提供原料氢气[20]。另外，2020年9月，中国石化大连（抚顺）石油化工研究院设计研发的PEM燃料电池车用氢气纯化技术的侧线装置成功开车，纯化设备的规模达500 m^3/h，所得产品氢气纯度可达99.998%。该装置采用自主研发的高选择性定向除杂专用吸附剂，以低成本的重整装置副产氢为原料，配套PSA提纯工艺和精准时序控制策略，形成了一种高纯氢生产技术，产品氢气纯度远高于燃料电池车用氢气国家标准[21]。

4　适于质子交换膜燃料电池的工业副产氢气纯化技术经济性分析

目前，氢气的制取途径主要有：化石燃料制氢、电解水制氢、工业副产氢气纯化三种方式。

4.1　化石能源制氢

化石能源制氢是一种以煤或天然气等为原料的传统制氢方式，因其价格低廉（8~16元/kg）[22-23]，技术最为成熟，是目前全球主流的制氢方法，全球95%的工业用氢都来源于化石能源制氢。化石能源制氢主要包括煤制氢、天然气/水蒸气重整制氢、甲醇/水蒸气重整制氢等方式[6]。

1）煤气化制氢技术中使用的煤炭原料丰富、价格低廉，制氢成本为8~10元/kg。但其制氢过程碳排放量高，每生产1 kg氢气产生约20 kg的CO_2，而且还伴有少量CO、SO_2等污染物。

2）天然气水蒸气重整制氢是天然气与水蒸气在一定的压力和温度条件下通过催化反应生成氢气和CO的过程，生产1 kg氢气约产生12 kgCO_2。天然气制氢300万t以上时，制氢成本为13~16元/kg。

3）甲醇水蒸气重整制氢是将甲醇和水蒸气在一定温度和压力条件下通过催化反应生成氢气的工艺过程，制氢成本为14~16元/kg，每生产1 kg氢气约产生18 kgCO_2。

总之，化石能源制氢的原料来源广泛、技术成熟，制氢成本较低。但其制氢过程碳排放量高，每生产1 kg氢气产生的CO_2都在10 kg以上，而且还会伴有少量CO、SO_2等杂质。因此化石能源制氢还面临碳捕集与封存问题，需要集中处理有害废物，把污染降低到最低水平，才能符合可持续发展战略的要求。

4.2　电解水制氢

电解水制氢技术主要有碱性电解水制氢（alkaline water electrolysis，AWE）、质子交换膜电解水制氢（proton exchange membrane water electrolysis，PEMWE）和固体氧化物电解水制氢（solid oxide water electrolysis，SOWE）。其中，AWE技术最成熟，PEMWE技术已经基本成熟，SOWE技术还处于实验室研发阶段。电解水制氢生产灵活、纯度高（一般＞99.7%），且可得高价值的氧气副产物。电解水制氢技术历经百年发展，正快速走向成熟，但电解设备的寿命和制氢成本仍是目前限制其规模化应用的瓶颈。电解水制氢的成本主要包括资产折旧、运营费用（一般维护、电池组更换）和电费（用电、过网费），其中电费成本占比较高，可达70%~80%，所以电价很大程度上决定了电解制氢的成本[24]。按照目前商用电解槽的能耗水平（约为4~5 kWh/m^3），能效在72%~82%之间，若采用中国当前的市电价（0.4~0.6元/kWh），电解水制氢成本为30~40元/kg，采用“谷电”电价（0.3元/kWh）的电解水制氢成本基本与化石能源制氢接近[22]。

4.3　副产氢气纯化

根据《中国氢能源及燃料电池产业白皮书（2019年）》，综合考虑设备折旧、运维和公用工程消耗后，副产氢气纯化作为燃料电池原料氢气的纯化成本约为0.3~0.6元/kg，再将副产气体成本计入，则制氢成本为10~16元/kg[22]。基于上述分析，化石能源制氢、电解水制氢以及工业副产氢气纯化制氢的成本比较如表8所示。化石能源制氢价格最为低廉，工艺最为成熟，但其制备过程碳排放高。电解水制氢的氢气品质最好，但成本也是最高的。与其他制氢方式相比，工业副产氢纯化制氢方式的优势在于无化石原料参与且几乎不需额外资本投入，所获氢气在成本和减排方面均具有显著优势。

JGEI

表 8 不同制氢方式的氢气成本

Table 8 Hydrogen cost for different hydrogen production methods

制取方法	制氢方式	氢气成本 /（元 ·kg^{-1}）
工业副产氢纯化制氢	纯化	10~16
化石能源制氢	煤制氢；天然气制氢；甲醇制氢	8~16
电解水制氢	AWE；PEMWE	30~40

5 工业副产氢在电网中的应用前景

PEM燃料电池是当前氢能应用于电网的研发重点之一，其将化学能转化至电能，在能量转化过程中无燃烧放热，理论利用率可达80%。PEM燃料电池可应用于固定或移动式电站、备用峰值电站、备用电源、热电联供系统等发电设备。

小型PEM燃料电池发电设备的商业化前景被广泛看好，目前kW级的小型热电联供发电机已在商厦等场所得到应用，MW级的大型发电站正处于示范阶段。目前PEM燃料电池的转换效率还不太理想，相对于传统的火电及传统储能方式，其发电成本较高（4000~8000元/kW），这阻碍了PEM燃料电池在电网中的广泛应用[25]。若使用价格低廉的工业副产氢气，随着PEM燃料电池技术的不断更新，副产氢气用于PEM燃料发电将具有很高的价格优势和环保优势，在电网储能和智能微电网等电力领域具有广阔的商业化应用前景。

近几十年来美国和日本等国家加快了氢能发电技术的研究步伐。目前，部分发达国家的PEM燃料电池发电技术已经陆续进入建设试点阶段[26]。但在中国电网领域，氢能发电技术的应用还较少，已落后于发达国家。在“碳中和”大背景下，“氢能将成为中国能源体系的重要组成部分”已成为中国氢能发展的总体目标。相信随着副产氢气纯化技术以及大规模（MW级以上）PEM燃料电池发电技术的不断进步，未来发电成本将大幅降低，加之国内政策的持续支持，未来副产氢气在电网中的应用前景十分可观。

面对PEM燃料电池对原料氢纯度的苛刻要求，副产氢气纯化技术仍然面临着氢气纯度控制及其稳定性的技术难题。进一步提升氢气提纯的稳定性和可靠性，以及开发低成本、大规模的纯化技术，是副产氢气纯化技术的重点研发方向。发展适于PEM燃料电池的副产氢气纯化技术，需要布局定向除杂的PSA纯化技术、高效的膜分离技术、稳定耐久的催化脱氧技术等。适于PEM燃料电池的副产氢纯化技术的重点研发方向包括以下方面：

1）PSA 技术中动态吸附量大、选择性高、再生效果突出的高效分子筛吸附剂；

2）定向除杂程序和纯化流程的设计，以及PSA大规模氢气提纯装置的优化设计；

3）PSA与选择性扩散膜联用技术；

4）透氢速度高、成本低的高效金属膜扩散技术；

5）用于氢气聚合物膜分离技术的厚度薄且强度高的聚合物膜；

6）抗毒化能力强的脱氧催化剂。

6 结论与展望

PEM燃料电池作为灵活可控的清洁电源，可用于缓解电网调峰压力，为电网提供优质的辅助服务。其原料氢气作为一种清洁能源，是世界能源转型的重大战略方向之一。本文基于“碳中和”能源大背景下中国的氢能发展路线，结合副产氢气的市场容量和经济性分析，针对副产氢气纯化的关键技术，综述了适于PEM燃料电池的工业副产氢气纯化技术及应用前景。主要结论有：

1）工业副产氢的市场容量巨大，能提供百万t级的氢气供应，可为氢能产业发展初期和中期提供低成本的分布式氢源。

2）工业副产氢气纯化制取燃料电池氢，在经济成本以及碳减排方面均具有显著优势，是PEM燃料电池发展初期和中期最佳的供氢方案之一，具有良好的应用前景。

3）PEM燃料电池原料氢苛刻的纯度指标对工业副产氢气纯化工艺和装置提出了更高的要求，目前的纯化技术仍然面临着氢气纯度控制及其稳定性的考验。

4）从近期和中长期看，随着副产氢气纯化技术以及大规模PEM燃料电池发电技术的不断进步，发电成本持续降低，未来副产氢气在电网中的应用前景十分可观。进一步提升氢气提纯的稳定性和可靠性，以及开发低成本、大规模的纯化技术，是副产氢气纯化技术的重点研发方向。

参考文献

[1] KIBSGAARD J, CHORKENDORFF I. Considerations for the scaling-up of water splitting catalysts[J]. Nature Energy, 2019, 4(6): 430-433.

[2] 李佳蓉，林今，肖晋宇，等. 面向可再生能源消纳的电化工（P2X）技术分析及其能耗水平对比[J]. 全球能源互联网，2020，3(1)：86-96.

JGEI

LI Jiarong, LIN Jin, XIAO Jinyu, et al. Technical and energy consumption comparison of power-to-chemicals (P2X) technologies for renewable energy integration[J]. Journal of Global Energy Interconnection, 2020, 3(1): 86-96(in Chinese).
[3] WANG M J, WANG G Z, SUN Z X, et al. Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation[J]. Global Energy Interconnection, 2019, 2(5): 436-443.
[4] 王东军，姜伟，赵仲阳，等. 国内外工业化制氢技术的研究进展[J]. 工业催化，2018，26(5)：26-30.
WANG Dongjun, JIANG Wei, ZHAO Zhongyang, et al. Research of industrial hydrogen production at home and abroad[J]. Industrial Catalysis, 2018, 26(5): 26-30(in Chinese).
[5] YAVARY M, ALE EBRAHIM H, FALAMAKI C. Competitive adsorption equilibrium isotherms of CO, CO_2, CH_4, and H_2 on activated carbon and zeolite 5A for hydrogen purification[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 61(10): 3420-3427.
[6] 中国氢能联盟. 中国氢能源及燃料电池产业白皮书（2019版）[R]. 北京：中国氢能联盟，2019：22-26.
[7] 许虹，周俊波，高丽萍，等. 氯碱厂副产氢气分离提纯新工艺[J]. 无机盐工业，2009，41(3)：40-41.
XU Hong, ZHOU Junbo, GAO Liping, et al. New separation and purification process for byproduct hydrogen in chlor-alkali plants[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(3): 40-41(in Chinese).
[8] 陈永利，陈浩，郭振宇. 丙烯产业发展现状及趋势分析[J]. 炼油技术与工程，2019，49(12)：1-5.
CHEN Yongli, CHEN Hao, GUO Zhenyu. Present situation and trend analysis of propylene industry[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2019, 49(12): 1-5(in Chinese).
[9] 金勇威. 浅谈丙烷脱氢(PDH)制丙烯工艺及其危险性分析[J]. 化工设计通讯，2017，43(4)：84-85.
JIN Yongwei. Discussion on propane dehydrogenation (PDH) propylene process and its risk analysis[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2017, 43(4): 84-85(in Chinese).
[10] 温嚣，郭晓莉，苟尕莲，等. 乙烷裂解制乙烯的工艺研究进展[J]. 现代化工，2020，40(5)：47-51.
WEN He, GUO Xiaoli, GOU Galian, et al. Process research advances in ethane cracking to ethylene[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(5): 47-51(in Chinese).
[11] 何佳，张维祥. 焦炉煤气干法净化（脱萘）中再生解吸气的处理工艺[J]. 科技风，2017(16)：136.
[12] 肖楠林，叶一鸣，胡小飞，等. 常用氢气纯化方法的比较[J]. 产业与科技论坛，2018，17(17)：66-69.
[13] 刘娟，申广浩，谢康宁，等. 气体膜分离技术的发展现状与展望[J]. 医用气体工程，2018，3(1)：33-35.
LIU Juan, SHEN Guanghao, XIE Kangning, et al. Development status and prospect of gas membrane separation technology[J]. Medical Gases Engineering, 2018, 3(1): 33-35(in Chinese).
[14] JI Y J, DONG H L, LIN H P, et al. Heptazine-based graphitic carbon nitride as an effective hydrogen purification membrane[J]. RSC Advances, 2016, 6(57): 52377-52383.
[15] 魏玺群，陈健. 变压吸附气体分离技术的应用和发展[J]. 低温与特气，2002，20(3)：1-4.
WEI Xiqun, CHEN Jian. The application & development of PSA gas separating technology[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2002, 20(3): 1-4(in Chinese).
[16] KANG S H, BAE J W, KIM H T, et al. Effective removal of odorants in gaseous fuel for the hydrogen station using hydrodesulfurization and adsorption[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6): 3537-3540.
[17] HERM Z R, SWISHER J A, SMIT B, et al. Metal-organic frameworks as adsorbents for hydrogen purification and precombustion carbon dioxide capture[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(15): 5664-5667.
[18] LOPES F V S, GRANDE C A, RIBEIRO A M, et al. Enhancing capacity of activated carbons for hydrogen purification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(8): 3978-3990.
[19] RAMASUBRAMANIAN K, SONG M, HO W S W. Spiral-wound water-gas-shift membrane reactor for hydrogen purification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(26): 8829-8842.
[20] 天工. 领跑绿色能源领域，彰显国企责任担当——西南院提氢技术助力北京冬奥会氢能保供项目[J]. 气体分离，2020，1：60-62.
[21] 天工. 中石化氢气纯化技术取得新突破[J]. 天然气工业，2020，40(9)：54.
[22] 陈健，焦阳，卜令兵，等. 炼厂副产氢生产燃料电池用氢气应用研究[J]. 天然气化工（C1化学与化工），2020，45(4)：66-70.
CHEN Jian, JIAO Yang, BU Lingbing, et al. Application of refinery by-product hydrogen to produce hydrogen for fuel cell[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2020, 45(4): 66-70(in Chinese).
[23] International Energy Agency. Carbon-free hydrogen from low-cost wind power, stored for use on demand-analysis[R]. Paris: International Energy Agency, 2020: 2-8.
[24] SADHASIVAM T, DHANABALAN K, ROH S H, et al. A comprehensive review on unitized regenerative fuel cells: crucial challenges and developments[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(7): 4415-4433.
[25] 俞红梅，邵志刚，侯明, 等. 电解水制氢技术研究进展与发展建议[J]. 中国工程科学，2021，23(2)：146-152.
YU Hongmei, SHAO Zhigang, HOU Ming, et al. Hydrogen production by water electrolysis: progress and suggestions[J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(2): 146-152(in Chinese).
[26] Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking. Hydrogen roadmap Europe: a sustainable pathway for the European energy transition [EB/OL]. (2019-02-15). http://www.ihfca.org.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=8&id=191.

收稿日期：2021-05-14；修回日期：2021-08-12。

宋小云

作者简介：
宋小云（1987），女，博士，中级工程师，研究方向为电网储能，氢能在电网中的应用。通信作者，E-mail：song_xy@mail.nankai.edu.cn。
徐桂芝（1976），女，教授级高工，全球能源互联网研究院电力电子所副所长，主要研究方向为新型储能与能源转化、柔性输电技术，E-mail：xuguizhi@geiri.sgcc.com.cn。
邓占锋（1976），男，教授级高工，全球能源互联网研究院电力电子所所长，主要研究方向为新型储能与能源转化、柔性输电技术，E-mail：dengzhanfeng@geiri.sgcc.com.cn。

（责任编辑　张宇）