

# 新型汽车代用燃料的开发和应用前景

钱伯章

(金秋石化科技传播工作室, 上海 200127)

**摘要:**分述了当今引人注目的新型汽车代用燃料甲醇和乙醇, 生物柴油, 二甲醚, 天然气合成油(GTL), 燃料电池用氢、甲醇和清洁汽油的开发现状和应用前景。

**关键词:**汽车代用燃料; 发展前景; 甲醇; 乙醇; 生物柴油; 二甲醚, 天然气合成油, 燃料电池

**中图分类号:** TK411.7      **文献标识码:** B

常规车用燃料(汽油、柴油)主要来自石油, 石油是不可再生的资源。进入新世纪, 对汽车的尾气排放提出了更高的限制要求, 从而对汽、柴油质量也提出了越来越高的质量标准, 在车用燃料环保、节能、高效的推动下, 一些新型汽车代用燃料应运而生, 研发和应用新型汽车代用燃料已成为发展新世纪清洁汽车燃料的一大热点。

已面世或开拓中的新型汽车代用燃料主要有: 醇类(甲醇和乙醇), 生物柴油, 二甲醚, 天然气合成油(GTL), 以及燃料电池用氢气、甲醇和清洁汽油。压缩天然气、LPG 业已经在汽车燃料中较多应用, 以上各种代用燃料均处于不同的应用和发展阶段。

据统计, 2000 年全球道路运输能源消费中, 常规汽、柴油能源为  $15.5 \times 10^8$  t/a, 其中: 汽油为  $9.5 \times 10^8$  t/a, 占 60%; 柴油为  $6 \times 10^8$  t/a, 占 40%。替代能源(包括 LPG、CNG、乙醇、生物柴油、ETBE)为  $2.5 \times 10^4$  t/a, 约占运输燃料总量的 2%。但替代燃料应用增多的趋势正在发展中。虽然生物燃料的成本现是常规燃料的 2~3 倍, 氢气更高, 但从发展前途看, 替代燃料的生产成本会因技术的进步而有所降低, 因环保要求的严格而将扩大应用, 这是世界车用燃料发展的总趋势。

现将新型代用燃料的开发和应用前景作如下介绍:

## 1 车用甲醇燃料

甲醇是有机可燃化合物, 可由天然气或煤炭经合成气采用铜基催化剂制备。其性质很适合于单独

作为汽车燃料或按一定比例与汽油掺和作汽车燃料。世界各国根据不同国情, 研发了 M3、M5、M15、M20、M50、M85、M100 等不同掺和比的甲醇汽油。车用甲醇燃料主要有 M85 和 M100 两种品种, M85 含甲醇 85%(V), 其余为汽油和少量添加剂。M100 不含汽油。

甲醇汽油的稳定性主要取决于混合液中的水分。当水分达到一定含量时甲醇会从基础汽油中分离, 因此, 使用甲醇汽油应严格控制水分。甲醇汽油对铜、铅、铋、镍、锌等合金不产生腐蚀, 相反, 在混合燃料中(乙醇汽油)掺入一定量的甲醇时, 可抑制其他醇类的腐蚀。在醇燃料中含有低于 0.2% 的水能防止腐蚀, 而大于 0.3% 会发生相分离, 下层的水醇相形成电解质对某些金属产生电化学腐蚀。为此, 在化油器或电喷系统可采用镀铬、镀镍处理。关于甲醇汽油使用的安全性, 汽车的进气管温度一般在  $365 \sim 400$  °C 之间, 甲醇的自燃点为  $470$  °C, 不同比例甲醇汽油的自燃点随加入甲醇的比例升高而升高, 其使用温度均在自燃点以下, 故有很大的安全系数。此外, 甲醇汽油对汽缸的磨损性试验表明, 汽车使用甲醇汽油最初的 120 h 之内磨损稍大于汽油, 之后则与普通汽油相同。甲醇对人体有害, 应注意系统密闭。

据我国试验和使用表明, 使用 M15 甲醇汽油, 发动机不用改造, 可以直接使用, 对汽车部件和油路没有损害, 排放也优于汽油。使用 M100 甲醇汽油, 必须改造发动机。

甲醇用作车用清洁燃料近年引起人们的兴趣。我国山西省“清洁汽车工程”(煤制甲醇清洁燃料汽

收稿日期: 2003-03-07; 修回日期: 2003-06-25

作者简介: 钱伯章(1939-), 男, 江苏南通人, 高级工程师, 从事石油石化科技和经济信息调研与传播工作。电话:

车项目)已由试验示范阶段转入产业化示范阶段。2001~2002年,山西省的甲醇汽车已由原 100 多辆增至 1 000 辆,示范车已运营 2 年,单车行驶里程突破  $20 \times 10^4$  km。目前世界上以甲醇汽车燃烧的甲醇的最高比例为 85%,我国大同汽车制造厂试制成功全甲醇(M100)清洁燃料燃烧装置。

## 2 车用乙醇燃料<sup>[1~3]</sup>

MTBE(甲基叔丁基醚)作为汽油的辛烷值改进剂,除可增加汽油含氧量外,还可促进清洁燃烧,减少汽车有害物排放污染。但是,MTBE 极易溶解于水中,对水质造成了污染,美国加州决定 2004 年禁用 MTBE,美国其他 15 个州也将禁用或减少使用 MTBE,塞纳特能源议案号召全国在 4 年内全部禁用 MTBE。澳大利亚也决定 2004 年起禁用 MTBE。美国可能于 2005 年后(也可能 2010 年)全面禁用 MTBE。预计美国 MTBE 需求将从 2001 年  $1\ 290 \times 10^4$  t/a 减少到 2010 年  $344 \times 10^4$  t/a。预测对未来的需求将趋于下降。如果 MTBE 不再使用,则必须采取措施补偿其辛烷值、数量和其他性质损失。作为主要替代措施之一:增产乙醇替代已于近年提上日程。乙醇的含氧量高达 35%,比 MTBE 高出近 1 倍。而且辛烷值也高于 MTBE,是 MTBE 理想的替代品。

美国乙醇用量现为美国新配方汽油的 8% 左右,乙醇产量正在逐年增长。据分析,美国乙醇生产量将由 1999 年  $420 \times 10^4$  t 增加到 2004 年  $1\ 176 \times 10^4$  t,2005 年将增加到  $1\ 232 \times 10^4$  t。

Archer Daniels Midland 公司是美国最大的乙醇生产商,在中西部有 5 套生产装置,占美国乙醇生产能力 40%。另外 5 家生产商: Cargill, Williams 能源, High Plains, Midwest Grain Processors 和 A. E. Staley 公司,另占美国乙醇总产量的 17%,其余是 28 家小型生产厂。

美国现约有 200 万辆可灵活用油汽车,可使用汽油也可使用 E 85 乙醇汽油(85%乙醇和 15%汽油)。现还开发了基于乙醇的无铅航空燃料 AGZ 85,可用于小型非喷气式飞机。

巴西是世界上最大的乙醇生产国,也是使用车用乙醇最多的国家,生产乙醇主要的原料来自甘蔗。

乙醇的魅力在于它是可清洁燃烧的燃料,可从可再生生物生产,虽然乙醇生产费用较高,但采用改进技术的新工艺和使用较廉价的原料,可望降低生

产费用。

中国质量监督检验检疫总局已制定实施《变性燃料乙醇》和《车用乙醇汽油》两项国家标准。位于黑龙江肇东市的华润金玉公司年产  $10 \times 10^4$  t 燃料乙醇项目和河南南阳天冠集团公司年产  $20 \times 10^4$  t 变性燃料乙醇项目的投产,使我国推广使用车用乙醇汽油进入了新的阶段。国家计委编制的《燃料乙醇及车用乙醇“十五”发展专项规划》已批准公布,河南、吉林、黑龙江和安徽被列为首批优先试点省份。试点期从 2001 年 10 月~2003 年底止,推广发展期为 2004~2005 年。第一步优先安排试点:在河南省建设以小麦(薯片)为原料的年产  $30 \times 10^4$  t 燃料乙醇项目;在吉林省建设以玉米为原料的年产  $60 \times 10^4$  t 燃料乙醇项目;在黑龙江省建设年产  $10 \times 10^4$  t 燃料乙醇项目;在安徽省建设年产  $30 \times 10^4$  t 燃料乙醇项目。并规定:黑龙江项目生产的燃料乙醇立足于省内销售,吉林、安徽、河南三个项目所生产的燃料乙醇由中石油公司和中石化公司按照产品最合理的运输流向,在东北、华北和华中部分省市进行销售。我国推广乙醇汽油也处方兴未艾之势。

## 3 生物柴油

柴油分子由 15 个烃链组成,植物油分子一般由 14~18 个烃链组成,与柴油分子相似。因此,用菜籽油等可再生植物油可加工制取新型燃料——生物柴油。生物柴油合成采用比较简单的酯基转移反应,只需油、醇和催化剂,醇类现多选用甲醇,催化剂一般采用氢氧化钠。

生物柴油的特点在于:a)有优良的环保特性。生物柴油含硫量低,可使二氧化硫和硫化物的排放减少约 30%。生物柴油不含对环境造成污染的芳香烃。与普通柴油相比,生物柴油具有环境友好特点,其柴油车尾气中有毒有机物排放量仅为普通柴油 1/10,颗粒物为 20%,CO<sub>2</sub> 和 CO 排放量仅为 10%。其废气排放指标可满足欧洲 II 号和 II 号排放标准。b)有较好的发动机低温启动性能,无添加剂冷凝点达 -20℃。c)有较好的润滑性能,可降低喷油泵、发动机缸体和连杆的磨损率,延长其使用寿命。d)有较好的安全性能,其闪点高,不属于危险品。e)有良好的燃料性能,其十六烷值高,燃烧性能优于普通柴油。f)具有可再生性。生物柴油作为一种可再生能源,其资源不会枯竭。

表 1 为生物柴油与石油柴油的性能比较。

表1 生物柴油和石油柴油的性能比较

特性	生物柴油	石油柴油
凝固点(CFPP)/ $^{\circ}\text{C}$		
夏季	-10	0
冬季	-20	-20
密度(20 $^{\circ}\text{C}$ )/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.88	0.83
动力粘度(40 $^{\circ}\text{C}$ )/ $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	4~6	2~4
闪点/ $^{\circ}\text{C}$	大于100	60
十六烷值	大于56	大于49
热值/ $\text{MJ}\cdot\text{L}^{-1}$	32	35
燃烧功效(石油柴油=100%)/%	104	100
硫含量/(%) (w)	小于0.001	小于0.2
氧含量/(%) (v)	10	0
燃烧1 kg 燃料需最小空气量(化学计量)/kg	12.5	14.5
对水体危害等级	1	2
20天后的生物分解率/%	98	70

欧洲和北美利用过剩的菜籽油和豆油为原料生产生物柴油已获得推广应用。按照京都议定书, 欧盟于2008~2012年间要减少 $\text{CO}_2$ 排放8%, 据燃料对整个大气 $\text{CO}_2$ 影响的生命循环分析(LCA)指出, 生物柴油排放的 $\text{CO}_2$ 比矿物柴油要少约50%。为此, 欧盟最近发布了两项新的指令以推进生物燃料在汽车燃料市场上的应用, 这将进一步推动欧洲生物柴油工业的发展。与常规柴油相比, 生物柴油价格要贵1倍以上, 为此, 指令要求欧盟各国降低生物柴油税率, 并对生物柴油在欧洲汽车燃料中的销售比例作出规定。这将有助于欧洲生物柴油市场价值由2000年5.04亿美元提高到2007年24亿美元, 年增长率可望达到25%。欧盟推广生物柴油的目标是2010年达 $830\times 10^4$  t。

美国也在积极推广生物柴油, 现有4家生物柴油生产厂, 总能力为 $30\times 10^4$  t/a, 规划2011年将生产 $115\times 10^4$  t。在普通柴油中的掺入量为10%~20%。生物柴油的税率为零。其他一些国家(如日本和泰国)也在兴起生物柴油产业。

目前生物柴油主要用化学法生产, 采用植物和动物油脂与甲醇或乙醇等低碳醇在酸或碱性催化剂和230~250 $^{\circ}\text{C}$ 下进行酯化反应, 生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯生物柴油。现还在研究生物酶法合成生物柴油技术, 酶法合成生物柴油具有条件温和、醇用量少、无污染物排放等优点, 但由于低碳醇对酶有毒性, 致使酶法转化率低(低于90%), 目前尚未工业化。

最近, 国外开发了一些主产生物柴油新工艺和利用下脚原料生产生物柴油技术。加拿大 Biox 公司生产和销售的生物柴油采用 Toronto 大学开发的工艺, 该工艺将回收的植物油、农业种子油或废弃的动物脂肪、油脂转化为生物柴油。传统的催化方法从三甘油酯生产脂肪酸甲酯有几个缺点: 室温下速度慢, 不能完全反应; 需2~3次通过才能达到必要纯度; 不能处理脂肪酸含量高于15%的物质, 因酸类会中和催化生成的皂类。鉴于最初反应混合物由两相组成, 反应传质受到限制, Biox 工艺揭示了甲醇醇解动力学, 该工艺采用惰性、廉价、可回收的共溶剂使反应呈单相; 使用较多甲醇增加混合物极性, 以保持催化剂离子化; 使用单相酸催化步骤转化脂肪酸; 循环甲醇和共溶剂, 利用冷凝的潜热加热进入的原料。Biox 工艺改变了生物柴油生产的经济性。Biox 公司已投运1000 L/a 验证装置, 并计划放大生产60000 L/a。

目前我国生物柴油的研究开发处于起步阶段。但我国有丰富的植物油脂及动物油脂资源, 我国每年豆油年产量达 $6000\times 10^4$  t。最近, 四川古杉油脂化学公司已成功开发出生物柴油, 该公司以植物油下脚料为原料生产生物柴油, 产品的使用性能与0号柴油相当, 燃烧后废物排放较普通柴油下降70%。经鉴定, 主要性能指标达到德国 DIN 51606 标准。2002年9月, 福建省龙岩市建成 $2\times 10^4$  t/a 生物柴油装置, 标志着我国生物柴油生产实现了产业化, 其产品成本可控制在2000元/t。

#### 4 二甲醚<sup>[4~6, 8~12]</sup>

二甲醚具有优良的燃烧性能, 清洁, 十六烷值高, 动力性能好, 污染少, 稍加压即为液体易于储存, 作为车用替代燃料, 具有天然气、甲醇、丙烷、丁烷、柴油等不可比拟的综合优势。常规的发动机代用燃料如LPG、天然气、甲醇等的十六烷值都小于10, 只适用于点燃式发动机。二甲醚的十六烷值(55~60)甚至高于柴油(40~55), 具有优良的压缩性, 非常适合于压燃式发动机, 是柴油发动机理想的替代燃料。使用二甲醚燃料, 尾气无需催化转化处理, 氮氧化物及黑烟微粒排放就能满足美国加州燃料汽车超低排放尾气要求。丹麦托普索公司从环保角度进行了二甲醚燃料在中型汽车运行时的尾气排放试验, 结果一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物含量与美国加州颁布的中小汽车尾气排放标准相比, 分别低55%、

83%、4%。说明使用二甲醚作汽车燃料, 废气污染明显低于目前的优质汽油。日本采用 3 600 ml 四缸 DI 柴油发动机进行的燃烧试验表明, 烟炭排放为零,  $\text{NO}_x$  极少。西安交通大学也进行了二甲醚作柴油代用燃料的发动机试验研究, 使用二甲醚可使发动机功率提高 10%~15%, 热效率提高 2%~3%, 噪音降低 10%~15%, 可达到欧洲 II 级排放标准。

二甲醚最早由高压甲醇生产中的副产品精馏后制得。随着低压合成甲醇技术的广泛应用, 副反应大大减少, 二甲醚工业生产技术很快发展到甲醇脱水与合成气直接合成两种工艺。甲醇脱水法包括液相甲醇法和气相甲醇法。到目前为止, 甲醇气相脱水法仍是二甲醚生产的主要方法。但因其生产成本较高而制约了其应用的拓展。

通过合成气一步法生产二甲醚技术进展很快, 一步法是将合成甲醇和甲醇脱水两个反应组合在一个反应器内完成, 与甲醇脱水法相比, 具有流程短、能耗低等优点, 而且可得到较高的单程转化率。开发合成气一步法工艺典型的公司有丹麦托普索 (Topsoe) 公司、美国空气产品和化学品公司及日本 NKK 公司。合成气一步法生产二甲醚目前虽处于中试阶段, 但不久可建设工业化装置。由于通过天然气或煤炭生产合成气的技术已相当成熟, 而且规模达到 5 000 t/d 以上, 各公司普遍认为建设大型二甲醚装置在技术上已经成熟。日本 NKK 公司已成功地完成中试。一次通过转化率大于 50%, DME 选择性大于 90%。生成水很少, DME 纯度大于 99.9%, 水和甲醇含量小于 100 ppm。总转化率大于 95%。产品 DME 组成为: 99.5% DME、0.2% 甲醇、0.3% 水。日本新泻现已建成  $1 \times 10^4$  t/a 合成气一步法生产二甲醚的半工业化装置。

采用天然气生产甲醇再转化成二甲醚的二步法路线, 以中东低价天然气为原料, 生产二甲醚的成本为 90~100 美元/t。意味着二甲醚作为清洁燃料可与 LPG 相竞争, 二甲醚与 LPG 相似, 易于贮存在现有的 LPG 终端和用船舶运输。国外现已有建设大型工业化二甲醚装置的计划。日本东洋工程公司 (TEC) 完成建设单系列  $250 \times 10^4$  t/a 二甲醚装置的可行性验证。TEC 的流程组合 MFR-Z 甲醇工艺和采用专利铝基催化剂的脱水新技术。装置设计为 10 000 t/d 甲醇设施, 可提供 7 000~8 000 t/d 二甲醚反应器进料, 总费用约 6.6 亿美元, 可望于 2005~2006 年建成。日本 NKK 公司与其他几家公司组

成联合体, 拟将从不同烃类来源, 包括煤气和天然气通过合成气一步法直接生产二甲醚的工艺推向工业化, 该工艺因使用低价的烃类和无需甲醇合成步骤, 生产费用将低于其他方法。该联合体计划于 2006 年将此工艺实现工业化生产, 规模为  $80 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$  t/a。

我国西南化工研究设计院从 20 世纪 80 年代开始研究甲醇二步法合成二甲醚, 并于 90 年代初实现工业化。目前, 山西煤化所、大连化物所、清华大学、华东理工大学、浙江大学和西南化工研究设计院均在进行合成气一步法制二甲醚的研究。湖北田力公司采用浙江大学技术建成 1 500 t/a 装置。

近年来, 我国二甲醚生产也有新的发展。2002 年初, 山东临沂鲁明化工公司投产了 5 000 t/a 二甲醚装置, 生产工艺达到国内领先水平。在 5 000 t/a 试验装置运行成功基础上, 山东华星集团  $3 \times 10^4$  t/a 二甲醚项目在临沂开建。宁夏银川正在筹划年产  $83 \times 10^4$  t 二甲醚项目, 初步决定采用美国空气产品与化学品公司技术, 计划投资 47.8 亿元。宁夏石化集团公司、中煤四达矿业公司、西安交通大学、原化工部第二设计院、中国成达化学工程公司等参与合作。

## 5 天然气制合成柴油<sup>[7]</sup>

世界天然气正面临获得更多储量的机遇。世界能源专家普遍认为: 21 世纪是天然气的世纪。约在 2040 年, 世界天然气供应量将超过石油和煤炭, 天然气在一次能源中所占比例将从现在 24.5% 增加到 2040 年 51%。

天然气制合成油 (GTL) 方案正成为天然气高效利用的途径脱颖而出。当前, 世界炼油业正面临生产低硫和超低硫汽、柴油以满足日益苛刻的环境法规的挑战。例如, 欧盟柴油含硫量将从目前  $350 \mu\text{g/g}$  减小到 2005 年  $50 \mu\text{g/g}$ 、2008 年  $30 \mu\text{g/g}$ , 美国柴油含硫也将从现在  $500 \mu\text{g/g}$  减小到 2006 年  $15 \mu\text{g/g}$ 。通过费-托法工艺将天然气转化成合成油的柴油燃料含硫小于  $1 \mu\text{g/g}$ 、芳烃含量小于 1% ( $\varphi$ )、十六烷值大于 70, 为生产清洁燃料开辟了一条新途径。经过改进的费-托法合成技术, 采用新型钴催化剂和先进的淤浆床反应器, 使 GTL 装置投资和操作费用大大降低, GTL 的生产成本已可与原油的价格相竞争, 为建设天然气炼油厂注入了新的活力。

按照新的环境规范, GTL 有近 40% 的费用优

势。GTL柴油可满足美国和欧盟新标准。常规炼厂需花费很大才能生产像GTL一样清洁的燃料,生产费用高达约149.44美元/ $\text{m}^3$ (23.76美元/桶)。使用GTL柴油的排放污染大大低于常规柴油,尤其颗粒物排放减少46%。含硫量低,使排气中硫酸盐颗粒减少;十六烷值高和芳烃含量低,改进了燃烧,减少了 $\text{NO}_x$ 和颗粒物排放。生产的石脑油也低含硫、高含石蜡烃,虽然不是很好的汽油组分,但其高含石蜡烃是极好的石油化工原料。生产的合成石蜡,其价格高于石油石蜡,可用作特种产品。费一托合成液体烃还可用于合成润滑油和特种化学品。合成润滑油可用于工业和汽车润滑油。合成润滑油具有高粘度指数和低挥发度,是高性能的润滑油基础油。

GTL技术生产合成油可由合成气生产、费一托法合成和产品精制三部分组成。

现已推出的天然气制合成油(GTL)工艺方案主要有埃克森公司、壳牌公司的SMDS工艺、南非合成油(Sasol)公司、合成石油(Syntroleum)公司等的工艺。

21世纪迎来GTL装置新的发展期,在未来15年内,预计GTL装置生产能力将增加到 $4\ 500 \times 10^4 \sim 6\ 750 \times 10^4$  t/a。油价如长期维持在较高水平,建设GTL装置具有更大的吸引力。

## 6 燃料电池

国际能源界预测,本世纪氢能将得到广泛应用,而燃料电池将成为利用氢能的重要途径。燃料电池将是继水力、火力、核能之后的第4代发电装置及替代内燃机的动力装置。燃料电池作为能源利用的新技术,具备高效、洁净等优点,已成为当今世界能源领域的开发热点。

燃料电池是通过电化学反应将燃料和氧化剂反应生成的化学能转换成电能的发电装置。它使用氢气(由纯氢、甲醇或烃类燃料得到)和氧气,由围绕聚合物电解质和催化剂的电极组成装置。其中催化剂的作用是促使氢分子分离为质子和电子,质子通过电解质,与氧组合生成水,电子流向阴极,产生电流。

燃料电池不仅可满足不同功率要求,而且安装、维修方便,具有清洁、无污染、低噪音等特点。采用燃料电池驱动的汽车能避免排放传统汽车尾气中的一氧化碳、碳氢化合物和氮氧化物。由于燃料电池的特性,使其应用范围非常广泛,航天器、潜艇、手

机、汽车、发电设施等均可使用,燃料电池尤其适合作为移动能源,如手提电脑的电源,燃料电池将在手机便携式充电设施中提前大面积使用。

据统计,北美目前大规模应用燃料电池市场价值约为2.51亿美元,今后5年内年增长率为20.7%,2007年将达6.42亿美元。目前全球有1000多家公司从事燃料电池的研发和经营业务,预计到2007年,运输行业应用燃料电池将占44%。燃料电池具有广阔的发展前景。

据统计,2002年美国燃料电池汽车和电池汽车(包括电池动力/内燃机(ICE)混合型汽车和全电动汽车)的总市场价值为34亿美元,预计年均增长率为11.7%,到2007年市场将达到60亿美元。大型电动汽车虽不再发展,但零排放特种小型电动车仍有较大市场,2002年其市场价值超过27亿美元,在今后5年内,年均增长率为6%,将达到36亿美元。电池动力/内燃机(ICE)混合型汽车的市场现为7.19亿美元,年均增长率为26%,2007年将达到近23亿美元。

燃料电池汽车市场虽不大,美国现为225万美元,但今后5年内,年均增长率为84%,2007年将达到4760万美元。大多数汽车制造商都看好质子交换膜(PEM)燃料电池汽车技术,另外,固体氧化物燃料电池在辅助动力应用中也可望起重要作用。车载燃料电池组件市场现为9300万美元,但今后5年内,预计年均增长率为91%。

目前,化学品生产商塞拉尼斯公司、杜邦公司、巴斯夫公司、Methanex公司,燃料电池开发商Ballard动力系统公司、国际燃料电池公司以及汽车生产商戴姆勒-克莱斯勒公司、福特汽车公司、现代汽车公司、大众汽车公司等纷纷联手开发燃料电池和燃料电池汽车。按燃料电池所用原始燃料的类型,大致分为氢燃料电池、甲烷燃料电池、甲醇燃料电池和汽油燃料电池。

### 6.1 氢燃料电池

通用汽车公司已研制成功使用液氢燃料电池产生动力的零排放概念车“氢动一号”,该车加速快,操作灵活,从0~100 km/h加速仅16 s,最高时速可达140 km/h,续驶里程400 km。空气产品公司、普拉克斯公司作为领先的液氢供应商,其供氢站已经可为氢燃料电池汽车供应24~34 MPa的液氢。

林德公司为Adam Opel公司建造了世界上第一座70 MPa氢气充气站,这标志着以氢气为动力的

汽车社会进入一个重要的里程碑。与常规的 35 MPa 系统相比, 70 MPa 技术有较高的贮氢密度, 可覆盖燃料电池汽车 60%~70% 的范围。

这一技术进展使燃料电池汽车行驶里程可超过 400 km, 这是推广使用以压缩氢为动力的汽车最重要的前提之一。

鉴于燃料电池携带纯氢成本高、安全性差、汽车一次补充燃料行驶里程短, 且纯氢贮存、运输比较困难, 能源转换设备公司, 千年电池公司, 丰田汽车公司, 马自达公司, 壳牌公司正在发展与燃料电池配套的贮氢技术。

如能源转换设备公司开发了基于氧化镁固体的贮氢系统, 该系统可在约 300 °C 下释放出氢气, 这种材料的氢密度为 103 g/L, 而液氢密度为 71 g/L, 利用这种贮氢罐可使燃料电池汽车行驶 482 km。

我国以大连化学物理所为牵头单位, 组装了多台各种功率(1~25 kW)的电池组和电池系统, 达到了电动车动力源的要求。以纯氢为燃料的 30 kW 质子交换膜燃料电池为动力的中巴车已试运成功。名为“超越一号”的氢燃料电池轿车原型车也由上海汽车集团、同济大学等单位共同推出。

## 6.2 甲烷燃料电池

使用甲烷(天然气)作为燃料电池的燃料可避免贮氢和补充氢燃料的后勤问题。但是, 在燃料电池的阳极直接氧化甲烷还很难。在固体氧化物燃料电池中, 如工作温度超过 800 °C, 会发生碳质沉积物污染电极问题, 如温度低于 800 °C, 则会降低功率密度。美国西北大学和宾夕法尼亚大学采用改进固体氧化物燃料电池性能的方法, 在镍系阳极中加入氧化钇并掺杂二氧化铈形成多孔电极, 仅 650 °C 就能达到很高的功率密度, 这样的温度也不会引起碳沉积问题。

利用蒸汽转化在约 500 °C 下由甲烷生产氢气时, 由于热力学平衡限制, 甲烷只能分解 40% 左右, 若将温度提高到 1 000 °C 以上, 分解可提高到近 100%, 但产生大量 CO<sub>2</sub> 副产品。国外一些科研单位, 如美国西北大学和宾夕法尼亚大学, 日本东京技术研究院开发研究了一些改进方法。

## 6.3 甲醇燃料电池

戴姆勒-克莱斯勒公司、巴斯夫公司、BP 公司、Methanex 公司、Statoil 公司和 Xcellsis 公司联合将甲醇燃料电池汽车推向商业化, 开发了以甲醇为燃

料的燃料电池汽车——NECAR 5。甲醇是一种理想的液体贮氢介质, 在常温下为液体, 可像汽油或柴油燃料一样运输、贮存和处理。甲醇转化制氢所用的催化剂为巴斯夫公司提供的氧化铜催化剂和其他金属氧化物催化剂。在甲醇和水混合进入转化器后, 高活性的催化剂可使甲醇转化产生大量氢气, 工作温度为 200~350 °C。NECAR 5 的推出, 标志着甲醇燃料电池技术向商业化迈出了重要一步。

戴姆勒-克莱斯勒公司推出的 NECAR 5 汽车堪称是燃料电池技术的里程碑。这种燃料电池动力汽车在美国已完成了 4 828. 032 km (3 000 英里) 行车试验。NECAR 5 汽车于 2002 年 5 月 20 日离开旧金山, 穿越了内华达山脉和落矶山脉进入华盛顿, 这一验证性行车是燃料电池动力汽车第一次经过各种地带的长距离行车, 包括长时间的高温 and 气温超过 32 °C 的工作环境。NECAR 5 是戴姆勒-克莱斯勒公司开发的第 5 代燃料电池汽车, 由 Ballard 燃料电池驱动系统带动, 该系统包括车载甲醇转化器, 转化器从液体甲醇抽取氢气驱动燃料电池。汽车主体为 Mercedes-Benz A 级类型。在穿越美国的行车试验中, 汽车每 482. 803 2 km (300 英里) 用克莱斯勒分配器配给的甲醇补加一次燃料。甲醇由 Methanex 公司提供。

目前世界甲醇市场供过于求。但甲醇可望成为未来环境友好的燃料电池燃料。据预测, 燃料电池将为 2010 年甲醇需求增加  $70 \times 10^4$  t, 2015 年增加  $850 \times 10^4$  t, 2020 年增加  $6\ 000 \times 10^4$  t。从长期看, 燃料电池工业将为甲醇工业提供巨大的发展潜力。

## 6.4 汽油燃料电池

通用汽车公司, 丰田汽车公司, 埃克森美孚公司, 雪佛龙德士古公司均致力于汽油燃料电池的开发。该技术从清洁碳氢化合物燃料的汽油中制取氢气, 采用这种制氢方式的燃料电池特点是采用含硫少的清洁燃料, 可延长燃料电池自身寿命, 并且容易维修。由于使用汽油, 现有的汽油加油站也能得到充分利用。同时其能量利用效率较高, 内燃机效率为 15%, 汽油燃料电池可高达 22%~32%; 排放 CO<sub>2</sub> 也较少, 内燃机排放 CO<sub>2</sub> 为 220 g/km, 而汽油燃料电池为 110~140 g/km。

通用汽车公司和埃克森美孚公司开发了以清洁汽油为燃料的燃料电池高效转化器, 可产生高质量的氢气用以驱动燃料电池。现已完成汽油转化器集成系统的验证, 该燃料电池组可产生 25 kW 动力。

雪佛龙德士古公司也和通用汽车公司多年来合作研究开发汽油型燃料电池汽车。2001年8月,通用汽车公司首次推出第一台汽油燃料电池推进系统: Gen III,该系统已装配在 Chevrolet S-10 货运卡车上。

## 7 结语

a)在已取得示范试验成功的基础上,车用甲醇燃料在我国可望作为一种车用替代燃料适当获得推广应用。

b)乙醇汽油在我国推广应用已处方兴未艾之势,发展前景光明。研究从生物废料低费用生产乙醇途径应作为今后研究开发的重点。

c)从煤炭或天然气经合成气生产二甲醚用作清洁柴油燃料正在引起我国有关部门和企业的重视,并已有建设较大规模生产装置规划,预计在车用燃料替代中将有较好的发展前景。

d)柴油的供需平衡问题将是我国未来较长时间内石油市场发展的焦点问题之一。按原油加工量  $2.3 \times 10^8$  t 计算,我国柴油产量到 2005 年可达到  $8.050 \times 10^4$  t,仍有  $60 \times 10^4 \sim 240 \times 10^4$  t 的缺口。预计到 2010 年,我国柴油需求量将突破  $1 \times 10^8$  t,至 2015 年市场需求量将达到  $1.3 \times 10^8$  t 左右。近年来,我国炼化企业的柴汽比不断提高,但仍不能满足消费柴汽比的要求。目前生产柴汽比约为 1.8,而消费柴汽比在 2.0 以上。因此,开发二甲醚、生物柴油和天然气(或煤炭)制合成柴油对调整油品产业结构,提高柴汽比具有重要意义。

e)天然气制合成油(GTL)技术为天然气资源尤其是偏远地区天然气田的开发利用提供了有效的途径。21 世纪我国天然气发展将进入黄金期。天然气的后续开发潜力将为天然气制合成油(GTL)技术提供用武之地。

天然气制合成油(GTL)技术的发展也为煤基合成油提供了发展借鉴。石油资源的短缺已使煤代油重新提上议事日程。洁净煤技术将成为缓解我国石油供需矛盾的主要技术途径。我国有丰富的煤炭资源,确认储量  $1.145 \times 10^8$  t,可采年限为 110 年。而石油确认储量为  $33 \times 10^8$  t,可采年限为 20.2 年。煤炭气化和煤炭气化合合成油是洁净煤技术的一条可供选择的途径。南非通过这条途径生产合成燃料已为我们提供了很好的借鉴。年生产液体烃类产品

超过  $700 \times 10^4$  t,其中合成油品  $500 \times 10^4$  t,每年耗煤  $4.950 \times 10^4$  t。美国壳牌公司和德士古公司均开发有成熟的煤炭气化技术。在煤基合成油研究开发方面,中科院山西煤化所已完成固定床两段法合成汽油 2 000 t/a 工业化试验,并完成淤浆床—固定床两段法合成汽油模拟试验。该所国家煤转化重点实验室还研究了由合成气经钴基催化剂费—托反应器合成重质烃类,再经加氢裂化生产柴油、煤油并副产微晶蜡,取得了小试成果。引进国外煤炭气化和费—托合成技术,加快国内相应技术的开发步伐,由煤炭制合成油生产清洁燃料是结合我国国情可供选择的煤代油重要路径。

f)21 世纪的人类不仅要改善生存环境,减少污染,更渴望用清洁的能源替代有害的能源,燃料电池可望成为人类新的清洁能源,它的发展方兴未艾。使用氢气、甲醇为燃料的燃料电池汽车已走上商业化轨道,推广应用前景十分光明。我国在燃料电池及燃料电池汽车的研发方面与发达国家相比,还有较大差距,应实施多行业合作,加快研发和应用步伐。

### 参考文献:

- [1] 钱伯章. MTBE 需求动向和替代措施[J]. 石油商技, 2002, (3): 14-17.
- [2] Gobbeler F. American ethanol demand prospect[J]. World Refining, 2002, 12(7): 34-40.
- [3] Jobs K G. World ethanol market[J]. Oil & Gas, 2001, 99(4): 60-61.
- [4] Ribber K. The dimethyl ether development status[J]. Hydro. Prog, 2001, 80(12): 25.
- [5] Kesseriry R C. The DME developing advance[J]. Chem. Engng, 2002, 109(6): 27.
- [6] 大野 阳太郎. 新的清洁燃料 DME[J]. 芳烃(日文), 2001, 53(1-2): 139-148.
- [7] 大野 阳太郎. 合成燃料的生产技术动向[J]. 日本能源学会志, 2001, 80(890): 402-408.
- [8] Ohnd Y. Development of dimethyl ether synthesis technology and associated diesel engine test[J]. Oil Gas European Magazine, 2001, 27(2): 35-39.
- [9] Gatty G. The DME use more[J]. Petrochem News, 2001, 39(49): 2.
- [10] Jobbs K. The DME prospect[J]. Euro Chem. News, 2001, 1961(74): 42.
- [11] Parkison G. Toyo plans production of DME fuel using proprietary technology[J]. Chemical Engineering, 2001, 108(13): 19.
- [12] Parkison G. NKK moves to commercialize a direct synthesis route to DME[J]. Chemical Engineering, 2001, 108(13): 20.