

氢能产业发展展望—制氢与氢能储运

张剑光

(广东寰球广业工程有限公司广州510655)

摘要：氢能是具有发展潜力的清洁能源。介绍制氢技术、储氢技术、氢气运输等方面氢能产业发展前景。

氢气燃烧的产物是水，无环境污染，因此，氢能被视为21世纪具有极大发展潜力的清洁能源。氢燃料电池的能量转换效率高达60%以上，可以做到CO₂零排放，排出的废物只有水，它有助于解决能源危机、全球气候变暖以及环境污染问题，其开发利用得到世界的高度关注。

氢燃料电池堆HFCE (Hydrogen Fuel Cell Re-actor) 原理是氢在燃料电池的阳极板(也就是负极)经过催化层的作用，将氢原子的一个电子分离出来，失去电子的氢离子通过质子交换膜到达燃料电池的阴极板(也就是正极)。游离后的电子不能通过质子交换膜，所以就只能经过外部的通路到达阴极板与氢离子重新结合，在电子的运动过程中自然就在外电路产生电流。而这个电流经过逆变器升压后，就能够驱动电动机。电子到达阴极板后与在那里的氢离子和氧原子重新结合为水。简单地说，氢燃料电池堆是将氢与氧化学反应的化学能直接转化为电能。

美国、德国、日本以及欧盟各国均已积极布局氢能产业发展战略，特别是日本提出了构建“氢能社会”的战略及其发展路线图，在氢能技术和发展利用领域走在了世界的前列。我国也在“十三五”规划、《中国制造2025》、《国家创新驱动发展战略纲要》、《汽车产业中长期发展规划》中明确将“氢能与燃料电池”作为战略性新兴产业和重点任务来大力发展。

目前，氢能源产业正处于将氢气从工业原料向大规模能源开发利用的战略转折点，未来发展空间巨大，相关产业链将得到长足发展。氢能源产业主要包括制氢及储输氢能，氢燃料电池系统及氢燃料电池汽车/发电。

1制氢技术

制氢技术路线的选择关键在于经济性和低碳性。电解水制氢是获得氢最简单、应用最广泛的方法，但从能量的转换和生产成本来说，电解水制氢也是最不经济的，工业制氢一般不采用这种方式。目前工业制氢技术主要是利用石化能源制氢，从长远考虑，应关注和鼓励利用可再生资源制氢。

石化能源制氢领域的技术已经相当成熟，由此生产的氢气约占世界氢气生产总量的95%以上，但石化能源制氢技术缺点是副产大量二氧化碳。石化能源制氢技术主要有：

(1) 以天然气、石油、甲醇为原料裂解制取氢气是当今制取氢气最主要的方法。大部分氢气是通过大规模天然气转化而来，这是目前成本较低且相对环保的制氢方法。

(2) 在生产合成氨、合成甲醇、石油炼制、乙烷/丙烷脱氢制乙烯/丙烯、钢铁厂尾气等工业副产氢气回收。

(3) 近几年煤气化技术大规模工业化应用，如在煤头合成氨、煤制油、煤制甲醇制烯烃等工业化装置的应用，使煤气化制氢生产成本大幅降低。常见制氢工艺成本对比见表1。

表 1 常见制氢工艺成本对比

序号	工艺路线	氢气成本 (元/Nm ³)	生产规模 (Nm ³ /h)	备注
1	电解水制氢	2.5 ~ 4.0	10 ~ 200	
2	天然气蒸汽重整制氢	0.8 ~ 1.5	200 ~ 200000	含炼厂气制氢
3	石油蒸汽重整制氢	0.7 ~ 1.6	500 ~ 200000	含液化气制氢
4	甲醇裂解制氢	1.8 ~ 2.5	50 ~ 500	
5	液氨裂解制氢	2.0 ~ 2.5	10 ~ 200	
6	丙烷脱氢制丙烯副产氢	0.4 ~ 0.8	10000 ~ 200000	含乙烷/丙烷脱氢
7	钢铁厂尾气副产氢	0.5 ~ 1.0	10000 ~ 200000	含焦炭
8	煤气化制氢	0.6 ~ 1.2	1000 ~ 200000	

从表1可见，丙烷/乙烷脱氢制丙烯/乙烯副产氢气以及钢铁厂尾气副产氢等成本最低；其次是煤气化制氢，以及天然气石油等技术制氢；水电解制氢成本最高。

从氢能发展的初期来看，应充分利用工业副产氢气，其次可以适当发展煤气化制氢，少发展石油天然气裂解制氢，限制发展电解水制氢。

自2010年以来，由美国引领的页岩气革命，使美国天然气产量呈现爆发性增长，生产天然气的同时副产大量的凝析油，经过分离，副产大量乙烷、丙烷，而全球乙烯、丙烯需求增长迅速，使乙烷脱氢制乙烯生产聚乙烯技术得以迅速发展，并副产大量氢气。近年来国际液化石油气市场供应充足，丙烷市场供应稳定，丙烷脱氢制丙烯副产大量氢气。每生产一吨乙烯/丙烯副产0.057~0.062/0.038~0.042吨氢气，目前全国丙烷脱氢副产氢气约18.50万吨/年，预计到2023年达到39.11万吨/年。这些副产的氢气都可以成为稳定的氢能供应。中国丙烷脱氢制丙烯副产氢气项目见表2（资料来源：《中国氢能与燃料电池年度报告2018》）。

表 2 中国丙烷脱氢制丙烯副产氢气项目

序号	公司	项目地点	项目进度	投产年份	丙烯产能 万吨/年	副产氢产能 万吨/年
1	天津渤化石化	天津	投产	2013	60	2.28
2	浙江卫星石化 (I期)	浙江平湖	投产	2014	45	1.71
3	宁波海越新材料 (I期)	浙江宁波	投产	2014	60	2.28
4	浙江绍兴三锦石化	浙江绍兴	投产	2014	45	1.71
5	东华能源张家港扬子石化	江苏张家港	投产	2015	60	2.28
6	万华 (烟台) 化学	山东烟台	投产	2015	75	2.86
7	东华能源 (宁波) 新材料 (I期)	浙江宁波	投产	2016	66	2.51
8	河北海伟石化	河北衡水	投产	2016	50	1.90
9	福建美得石化	福建福州	在建	2018	66	2.51
10	浙江卫星石化 (II期)	浙江平湖	在建	2018	45	1.71
11	东华能源 (宁波) 新材料 (II期)	浙江宁波	在建	2019	60	2.28
12	东莞巨正源石化 (I期)	广东东莞	在建	2020	60	2.28
13	河北海伟兰航化工	河北沧州	在建	2020	50	1.90
14	江苏威名石化	江苏如东	前期	2021	60	2.28
15	河南南浦环保	河南洛阳	前期	2021	16.6	0.63
16	徐州海鼎化工	江苏邳州	前期	2022	60	2.28
17	青岛金能科技	山东青岛	前期	2023	90	3.43
18	东莞巨正源石化 (II期)	广东东莞	前期	2023	60	2.28
合计					1028.6	39.11

钢铁厂尾气包括焦炉气、转炉气、高炉气。钢铁厂尾气中含H₂

和CO较高，通过净化、变换、脱碳、提纯等技术方法制得氢气。如果全国按每年5亿吨钢的产能计算，每年可副产约800~1200万吨氢气。

煤气化制氢是通过煤气化制得半水煤气，经净化、变换、脱碳、提纯等技术方法制得氢气，副产大量二氧化碳。煤气化技术历经近百年的发展，技术已经相当成熟可靠，经济可行，广泛应用于合成氨、尿素、城市煤气、煤制甲醇制烯烃、IGCC发电等。其技术关键在于煤气化炉。典型的煤气化炉有：固定床（移动床）加压煤气化炉-鲁奇煤气化炉，水煤浆加压气化即气流床煤气化炉-德士古煤气化炉，沸腾流化床气化炉-壳牌煤气化炉等。

从中期来看，制氢技术需要关注基于可再生资源如生物质制氢。生物质资源丰富，是可再生能源，生物质可通过气化和微生物制氢，目前仍比较考验转化技术。

长期来看，以太阳能、风能、水能、海洋能和地热能为基础的零排放制氢技术将成为氢能制备的重要资源补充，也是实现零碳排放制氢技术的关键。目前这些技术的转化效率还比较低，但是在欧洲、日本的加氢站，已经把太阳能制氢作为临时和补充的氢燃料补给方式。随着二氧化碳捕获CCS技术的完善，煤气化制氢技术结合二氧化碳捕获CCS技术将实现清洁高效利用煤炭资源的新途径，也是煤基低碳制氢发展的方向。另一方面，我国可再生能源弃电严重，严重制约了我国可再生能源的发展，电网用电峰谷差较大，通过电解水制氢的方式进行能量转化和储存也是解决电网调峰弃电的一种良好途径。

2 储氢技术

储氢技术是氢气能否得到高效利用的关键，是限制氢能大规模产业化发展的重要瓶颈，因而成为目前氢能产业化发展的重点和难点之一。近年发展起来的燃料电池汽车，研制合适的储氢材料或者储氢工艺以用于车载储氢装置是必须面对的问题。专家预言，储氢技术一旦取得突破，将不仅改变目前的能源结构，还将带动一批新材料产业的崛起。

目前研究和应用中的氢气储存方式主要包括：高压气态储氢、深冷液化储氢、有机液体储氢、多孔材料及金属合金等物理类固态储氢等多种储氢技术。对于氢能的规模化储存和运输，尽管迄今已研发出多种技术和手段，工业上最可行的只有高压气态储氢技术和深冷液化储氢技术。

2.1 高压气态储氢

高压气态储氢是目前应用最为广泛的储氢技术，具有充装释放氢气速度快、技术成熟以及成本较低等优点，但高压储氢通常需要能够承受高压的储氢压力容器，体积储氢密度不高，而且氢气压缩过程能耗较大。

高压气态储氢技术储氢密度一般在18~40g/L，一般选用钢制气瓶，商用气瓶设计压力20MPa，从安全角度考虑，一般只充压至15MPa以下。通常一个充满15MPa氢气的标准气瓶质量储氢密度低于2%（体积储氢密度约18g/L），70MPa纤维全缠绕高压车载储氢气瓶，体积储氢密度约为39g/L，与美国能源部公布的2020年储氢目标55g/L有较大差距。

氢气基本上采用长管拖车运输。根据《移动式压力容器安全监察规程》TSGR0005和《气瓶安全技术监察规程》TS GR0006规定，气瓶的公称工作压力为0.2MPa~30MPa，根据《钢质无缝气瓶》GB5099和《钢质无缝气瓶集束装置》GB/T28054，长管拖车气瓶的公称工作压力为0.2MPa~30MPa，商业化的长管拖车气瓶最大工作压力为20MPa，从安全角度考虑，一般只充压

至15MPa以下。长管拖车一般装8根高压储氢管束，单根管束水容积为2.25m³

，重量2730kg，整车总重26030kg，充装氢气约300kg，运输氢气的效率只有1.1%。可见，由于常规的高压储氢容器的本身重量大，而氢气的密度又很小，所以装运氢气重量只占总运输重量的1~2%左右，运输氢气的效率低。就现阶段而言，适当提高长管拖车管束的设计压力，提高管束的工作压力，以提高运输氢气的效率，在不违反现阶段的规程和标准的前提下，可以将长管拖车管束的设计压力提高至30~35MPa，质量密度可以从1.4%左右提高到3%左右，体积密度提高到25g/L左右。

随着氢燃料电池汽车的发展，为实现燃料电池汽车在市场上的规模化推广，美国汽车工程师协会（SAE）制定了一个所有汽车通用的氢燃料电池加注协议《轻型汽车气态氢加注协议》SAE-J2601，SAE-J2601分别对35MPa和70MPa两个加注压力等级做出标准化规定，也就是加氢站氢气加注采用35MPa和70MPa两个加注压力等级。对于35MPa加注压力等级的加氢站，主要采用容积较大的高压储氢容器和容积较小高压气瓶两种形式。容积较大的高压储氢容器，单个水容积为600L~1500L之间，工作压力42MPa，为无缝锻造压力容器；容积较小高压气瓶组，单个气瓶的水容积为45L~80L，工作压力45MPa。从成本角度看，容积较大的高压储氢容器制造难度较大，投资较高，但后期维护相对简单。目前加氢站多数采用技术成熟的容积较小高压气瓶组。对于70MPa加注压力等级的加氢站，采用铝内胆成型、高抗疲劳性能的纤维全缠绕高压储氢气瓶，工作压力达到98MPa。对70MPa加注压力等级纤维全缠绕高压储氢气瓶，我国由于受到高强度碳纤维生产技术的限制，目前仍处在研发试用阶段，随着高强度碳纤维解决，高强纤维全缠绕高压储氢气瓶很快会推出市场。

2.2 深冷液化储氢

深冷液化储氢也是一种可实用化的储氢方式，由于常温常压下液态氢的密度是气态氢的845倍，因此低温液化储氢具有体积密度高、储存容器体积小等优势，其储氢密度约为70g/L，大幅高于高压储氢密度（70MPa约为39g/L）。但氢气液化过程需要多级压缩冷却，将氢气温度降低至20K，消耗大量能量，液化消耗的能量将近占氢能的30%。另外，为了避免液态氢蒸发损失，对液态氢储存容器绝热性能要求苛刻，需要具有良好绝热性能的绝热材料，低温储氢罐的设计制造及材料的选择一直存在成本高昂的难题，这使得液化过程和储氢容器技术复杂，成本增加。

深冷液化储氢技术主要应用于军事与航天方面，商业化研究与应用才刚刚开始，只有日本有商业化应用案例，深冷液化储氢技术有待深入研究和开发。

2.3 有机液体储氢

有机液体储氢是通过加氢反应将氢气固定到芳香族有机化合物，并形成稳定的氢有机化合物液体。最大特点在于常温常压下一一般为液体，与汽油类似，方便运输和储存，到达用户端时，载氢的有机液体通过催化反应释放出氢气，脱氢后的有机液体还可以循环使用。有机液体储氢在使用过程中始终以液态方式存在，可以像汽柴油一样在常温常压下存储和运输，可以利用现有汽柴油运输方式和加油站设施，储运过程安全、高效，使得氢能规模利用的成本大幅降低。一旦有机液体储氢技术实现商业化应用，无疑将为世界氢能产业带来一次全新的技术革命。

甲基环己烷（MCH）是目前被认为最有潜力的有机液体储氢介质，为氢气的1/500，体积密度47.3g/L，甲基环己烷（MCH）化学性质与汽油相似，可与现有的汽油运输方式和加油站通用，甲基环己烷（MCH）加注站建设成本相对较低。但脱氢工艺将消耗近30%能量，从甲基环己烷（MCH）提取氢燃料消耗相当于氢能本身的28%，不仅降低效率，还增加成本，这是甲基环己烷（MCH）储氢技术未能推广应用的主要技术缺陷之一。还有一些有机储氢介质正在研究之中，如N-乙基吡啶，能够在200℃以下可实现完全脱氢，储氢质量密度5.8%，体积密度55g/L。又如N-乙基吡啶，能够在200℃以下6小时实现完全脱氢，储氢质量密度5.23%，体积密度55g/L。有机液体储氢技术还存在脱氢技术复

杂、脱氢能耗大、脱氢催化剂技术有待突破等技术瓶颈。

2.4 物理类固态储氢

物理类固态储氢技术相比于气态储氢与液态储氢，具有储氢密度高，操作方便，安全性好等优点，具有潜在的发展前景。物理类固态储氢主要是在温和条件下，氢在高比表面积的材料中实现可逆吸脱附，其中多孔材料具有高比表面积、结构可调等优点，是一种理想的氢气吸附储存材料，如碳基储氢材料（如活性炭、碳纳米材料、石墨烯基碳材料等）、多孔材料（如MOFs、POPs等），氢化物固态储氢（如LaNi合金等）等。就目前而言，物理类固态储氢技术虽然在一定条件下能够实现氢的吸附，但在室温下储氢量远低于商业化应用的水平，而且吸附材料的制备也相当昂贵。

3 氢气运输

高压氢气基本上采用长管拖车运输，适当提高长管拖车管束的工作压力，可以提高运输氢气的效率。对于深冷液化氢气的运输，采用绝热保冷槽车运输，到达使用目的地后加压气化供用户使用。氢气长输管道输送适合大规模氢气的输送，由于建造氢气的长输管道投资很大，投资氢气长输管道需要一定的经济规模，未来氢能得到大规模发展时，氢气的长输管道将会像现在的天然气长输管道一样得到快速的发展。

4 结语

氢能是公认的清洁能源，被誉为21世纪最具发展前景的二次能源之一，它有助于解决能源危机、全球变暖以及环境污染。近年来，氢能已经被很多发达国家纳入能源发展战略，我国也先后在“十三五”规划等多个政策文件中，明确提出将“氢能与燃料电池”作为战略任务、重点任务的新兴产业来大力发展，氢能已经成为我国优化能源消费结构和保障国家能源供应安全的战略选择。

我国氢能资源丰富，供应渠道多样，可以通过氢燃料电池技术发展倒推制氢与氢能储运产业的发展。目前，在氢能发展的初期，首先应充分利用工业副产氢气，以比较廉价的氢气成本，推动氢能产业基础设施的发展，其次可以适当发展煤气化制氢，保障氢能的供应。中长期来看，应关注可再生资源制氢，同时将弃电、弃水、弃风、弃光等电转氢作为氢能的重要补充手段，实现零排放。在氢能储运方面，在现有技术和规范的基础上，发展适合《轻型汽车气态氢加注协议》SAE-J2601加注压力等级70MPa的相关技术和设备，满足加氢站等基础设施的要求，加大力度开发高储氢密度的储氢技术，提高氢能储运效率和降低储运成本。

目前我国氢能产业经过多年积累，已初具氢能产业化发展条件，相信在不久的将来，氢能将会是我们生活中不可缺少的一种能源。

参考文献

- [1] 亚化咨询. 中国氢能与燃料电池年度报告2018[R]. 2018中国氢资源与氢能产业发展论坛（大连），2018（9）：18-19.
- [2] 伍科，耿云峰. 利用钢厂尾气合成化工产品技术[M]. 2011年全国冶金节能减排与低碳技术发展研讨会论文集（唐山），2011（9）.
- [3] 董媛，杨明，程寒松. 有机液体储氢技术进展与应用前景[M]. 国际氢能产业发展报告（2017）. 国际清洁能源论坛（澳门），2017（10）.
- [4] 苏树辉，毛宗强，袁国林. 国际氢能产业发展报告（2017）[R]. 国际清洁能源论坛（澳门），2017（10）.
- [5] 中国标准化研究院资源与环境分院和中国电器工业协会燃料电池分会. 中国氢能产业基础设施发展蓝皮书（2016）[R]. 中国氢能与燃料电池产业高峰论坛（云浮），2016（10）.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/171141.html>