液体有机氢载体储氢体系筛选及应用场景分析

宋鹏飞，侯建国，穆祥宇，王秀林

（中海石油气电集团技术研发中心，北京100007）

摘要：储运成本偏高已经成为制约氢能产业发展的瓶颈和挑战。在多种氢储运技术中，液体有机氢载体（LOHC）储氢被认为是最具发展潜力的方向之一，有望在氢能社会中发挥重要的作用。对几种LOHC体系进行了比较，认为甲基环己烷体系、N-乙基咔唑和二苄基甲苯体系目前相对成熟，正在走向商业化。对包括氢气跨洋运输与国际氢供应链、大宗氢气储运、可再生能源储能、基于LOHC储氢的站内制氢加氢站等未来能源体系中几种新型应用场景进行了分析，梳理了目前LOHC储氢研究面临的难题和研究方向，并提出了研究建议。

氢电互补是未来能源转型的重要方向，是新型智慧能源体系的核心。氢能是一种零碳的二次能源，其能源属性更类似于电，但相比电力更易实现储存，具有来源广泛，质量能量密度大（120MJ/kg），转化利用过程高效，产物仅有水等优点，是实现人类社会低碳化、清洁化转型，控制温室气体排放的有效抓手，被视为本世纪最具发展潜力的能源。氢气的利用方式主要是燃烧和通过燃料电池电化学转化，其中通过燃料电池的转化由于不受限于卡诺循环效率最高，且非常适合于热电联产。近年来燃料电池技术取得了突破性的快速发展，成本大幅降低，掀起了全球氢能发展热潮。国际氢能委员会（Hydrogen Council）预测，2050年氢能将占终端能源消费的18%，减排6Gt二氧化碳。

但氢能产业的发展还存在一些瓶颈和难题，主要体现在氢气的终端销售成本依然很高，相比传统化石能源的市场竞争力不足。目前我国已运行的加氢站氢气售价普遍在60～80元/kg，相比汽油、柴油和纯电动没有竞争优势，短时间依靠补贴的模式不能解决产业发展的根本问题。预计只有当加氢站的氢气售价低于40元/kg时才能真正使氢能走向“市场驱动”。

氢气密度极低（0.0899kg/m^3），具有极大的质量能量密度（33kW·h/kg）的同时，也具有极小的体积能量密度（0.003kW·h/L）。目前应用最广泛、最成熟的氢气储运方式是压缩氢气（CH_2）。压缩氢气的运输常用管束车，操作压力多为20MPa，满载氢气的质量仅约200～300kg，且由于回空压力限制整体利用率仅约75%～85%，造成氢气的运输成本高昂。燃料电池汽车用氢普遍使用35MPa、70MPa甚至更高的储存压力，但即使70MPa的高压氢气情况下的体积能量密度仍也仅约为1.3kW·h/L，依然大幅低于汽油的体积能量密度（10kW·h/L），且增压过程会消耗氢气总能量的13%～18%。初步估计，储运成本约占加氢站终端销售成本的20%～40%，储氢能力提高24%约能降低20%的储氢费用[1]。因此，氢气的储运问题是制约氢能产业发展的瓶颈和挑战。

1储氢技术的对比分析

氢气的储存技术包括物理储存和化学储存两大类，其中物理储存包括压缩氢气（CH_2）、液化氢气（LH_2）、金属合金储氢（MH）、金属-有机框架物（MOFs）、共价有机骨架化合物（COFs）、吸附储氢等；化学储存包括液体有机物氢载体（LOHC）、氨、电化学储存等，其中只有LH_2、氨、LOHC适合于大宗、跨洋运输。典型储氢技术的储氢性能对比见表1。

表1 不同储氢技术的储氢性能[2-8]

储氢技术	举例	储氢能力	优点	缺点
CH_2	20 MPa 70 MPa	11 kg H_2/m^3 39 kg H_2/m^3	技术成熟	体积能量密度有限，运输成本高
LH_2	-	70.8 kg H_2/m^3	质量能量密度和体积能量密度都较高	液化过程能耗高
MH	MgH_2 LiH	$w_{H_2}=7.65\%$ $w_{H_2}=12.5\%$	储氢成本低、安全性高	抗杂质气体能力差、放氢率低、技术还不成熟
NH_3	-	$w_{H_2}=17.8\%$	储氢密度高	有毒，微量氨易残留在氢气中
LOHC	甲基环己烷（MCH）	$w_{H_2}=6.16\%$ 47.4 kg H_2/m^3	储氢密度高	脱氢能耗高、多次循环后性能下降

LH_2的体积约是气态氢的1/800，密度为70.8kg/m^3，单台液氢运输罐车的满载约65m^3，可净运输4000kg氢，大大提高了运输效率，但氢气的液化温度为-253°C，每千克氢气的液化实际能耗约12~15kW·h，消耗的能量如果用氢的能量衡量，约占初始氢气量的25%~40%，远高于天然气液化消耗天然气初始量的10%的比例，且LH_2在储存和运输过程中会不断吸收热量产生蒸发气，对储运设施的隔热要求极高。稀土类化合物（$LaNi_5$）、钛系化合物（TiFe）、镁系化合物（Mg_2Ni）以及钒、铌、镐等金属合金储氢目前技术尚不成熟，还存在储氢量小、抗杂质气体能力差、金属易粉化等问题有待解决。

LOHC具有储氢密度高、可形成封闭碳循环、能够实现跨洋运输和长周期储存等优点，相比其他储氢方式在很多场合有明显的优势，已成为全球研究的热点，是最具发展潜力的氢气低价储运技术之一。LOHC吸附氢气和脱附氢气后的分子常温下多为液态，可使用储罐、槽车、管道等已有的油品储运设施，且安全监管部门和公众对LOHC的忧虑相比液氢和高压氢要小的多。安全、可利用现有油气设施，适合长距离运输是LOHC被关注和投资的关键。

2有机物储氢技术

LOHC是利用液体有机物在不破坏有机物主体结构的前提下通过加氢和脱氢可逆过程来实现氢气储运的技术，研究的有机物包括环烷类、多环烷类、咔唑类、N-杂环类等。LOHC加氢过程为放热反应，脱氢过程为强吸热反应。国内外文献中常见的有机物储氢介质包括环己烷、甲基环己烷（MCH）、萘、N-乙基咔唑[9,10]、二苄基甲苯[11,12]、二甲基吲哚[13]等。例如：德国Hydrogenious公司主要研究方向为二苄基甲苯，已进展到应用示范阶段；日本千代田化建公司主要研究方向为甲基环己烷，目前已被用于远洋氢输送；国内主要研究方向为N-乙基咔唑、二甲基吲哚等，武汉氢阳能源控股有限公司已完成了千吨级N-乙基咔唑装置的示范。

有机物储氢介质的筛选尤其重要，重点关注的性能指标包括[12]：1）质量储氢和体积储氢性能高；2）熔点合适，能使其常温下为稳定的液态；3）组分稳定，沸点高，不易挥发；4）脱氢过程中环链稳定度高，不污染氢气，释氢纯度高，脱氢容易；5）储氢介质本身的成本；6）循环使用次数多；7）低毒或无毒，环境友好等。几种典型的有机物储氢介质的储氢性能见表2。

表2 几种典型的有机物储氢介质的储氢性能[14-20]

储氢介质	化学组成	分子结构	常温状态	熔点/°C	沸点/°C	质量储氢能力/%	体积储氢能力/(kg·m⁻³)	脱氢温度/°C	脱氢产物	产物化学组成	产物化学结构	产物常温状态	参考文献
环己烷	C_6H_{12}		液态	6.5	80.74	7.2	55.9	300~320	苯	C_6H_6		液态	[13]
甲基环己烷	C_7H_{14}		液态	-126.6	100.9	6.2	47.4	300~350	甲苯	C_7H_8		液态	[13]
十氢萘	$C_{10}H_{18}$		液态	-30.4 反式	185.5	7.3	65.4	320~340	萘	$C_{10}H_8$		固态	
十二氢咔唑	$C_{12}H_{21}N$		固态	76	-	6.7		150~170	咔唑	$C_{12}H_9N$		固态	[7]
十二氢乙基咔唑	$C_{14}H_{25}N$		液态	-84.5 (T_G)	-	5.8		170~200	乙基咔唑	$C_{14}H_{13}N$		固态	[7]
十八氢二苄基甲苯	$C_{21}H_{38}$		液态	-34	395	6.2	57	260~310	二苄基甲苯	$C_{21}H_{20}$		液态	[9]
八氢1,2-二甲基吲哚	$C_{10}H_{19}N$		液态	<-15	>260.5	5.76		170~200	1,2-二甲基吲哚	$C_{10}H_{11}N$		固态	[15]

芳香族化合物由于芳香环的共振键，使环烷类有机物比线性分子更容易实现加氢和脱氢。LOHC加氢反应是典型的热力学放热过程，催化加氢反应相对容易，储氢应用的瓶颈和研究热点主要是脱氢过程。芳香族化合物中如果有烷基存在，将有利于降低脱氢反应温度，比如甲基环己烷比环己烷脱氢温度更低。苯-环己烷和甲苯（TOL）-甲基环己烷（MCH）具有较好的反应可逆性，储氢量也较高，价格低廉，且常温下为液体，是比较理想的有机液体储氢体系，但加氢（250~350°C）和脱氢（300~350°C）过程需要较高温度，难以实现低温下脱氢。萘-十氢萘体系由于在脱氢条件下蒸气压较高，多次加氢和脱氢循环后容易发生开环及加氢裂化等副反应，在过程中载体不断消耗，副反应产生的焦油、焦炭累积为固体，覆盖催化剂活性位，难以从反应器中除去，且由于萘常温下为固体，如果保持液态储运需要配备加热系统，给储存和运输带来了不便。二苄基甲苯作为常用的工业导热油，具有很好的热稳定性、沸点高、熔点低、毒性低等优点，质量储氢能力能够达到6.2%，常温下能保持液态，便于储存和运输，虽然价格比苯、甲苯高，但比杂环类便宜。二苄基甲苯加氢典型在150~250°C、1~5MPa，多用Ru、Ni等贵金属催化剂；脱氢过程可以在260~310°C、常压下进行，多用Pt、Pd等贵金属催化剂。

研究显示[18]在芳香杂环有机物中N或O等杂原子的介入会对脱氢热力学会产生重要影响，有机物分子中的一个C原子被N或O原子取代能有效地降低脱氢焓，降低脱氢温度，且具有较高的质量储氢密度和体积储氢密度。N-杂环类有机物中的N原子数量越多，脱氢温度也会越低，咔唑和乙基咔唑就属于含N的类杂环有机物，两种物质的加氢产物都能在较低温度下实现脱氢。以乙基咔唑为例，加氢过程一般为液相加氢，在Ru基催化剂催化下可以在150°C实现液相加氢；在Ru基或Pd基等催化剂的催化下可以实现在170~200°C脱氢，脱氢反应得到的氢气纯度可以达99.9%，无其他杂质气体生成。但是，芳香杂环有机物仍存在熔点偏高，常温下为固态，给储运带来不便，且价格相对较高等不足。

以上的LOHC储氢体系都有较高的储氢能力，各有优缺点，正在走向商业化的主要是甲基环己烷体系、N-乙基咔唑体系和二苄基甲苯体系。甲基环己烷体系，常温下为液体、使用方便，价格低廉，但加氢和脱氢需要较高温度；二苄基甲苯体系，常温下也为液体，价格相对前者高，但加氢和脱氢温度较前者低；N-乙基咔唑体系，加氢和脱氢温度相对较低且速率高，但N-乙基咔唑常温下为固体（熔点67°C，加氢产物为液体），价格较前两者高，储氢能力也比前两者稍低。实际应用中，应根据不同的应用场景和不同LOHC储氢体系的特点扬长避短。同时，这些体系的应用技术，包括加氢、脱氢技术等仍需继续改进和完善。研发新的更高效的LOHC储氢体系也非常需要，包括通过不同体系的LOHC的复合来提高性能。

3有机物储氢的几种应用场景

LOHC储氢技术作为一种新型、高储氢密度的储氢技术，有望在未来新型能源体系中扮演重要角色，尤其是在可再生能源、传统一次能源与二次能源之间的转化与储能中发挥重要枢纽作用，有望解决供需时间和空间不匹配的难题。LOHC技术燃料电池可广泛应用于汽车、轨道交通、船舶、无人机和分布式储能领域。

3.1氢气的跨洋运输与国际氢贸易

类似于传统油气资源，不同国家和地区的制氢资源禀赋和生产成本也有非常大的差异，为国际氢贸易提供了原动力和商业机会。与已经成熟的国际石油、LNG贸易不同，氢气的体积能量密度较小，跨洋运输技术和经济都很具挑战性，要求具有较高的质量能量密度和体积能量密度才能满足长距离或跨洋运输的经济性要求。目前适合大宗氢气跨洋运输的技术主要有氢气液化、LOHC和氨三种方式[21]。氢气液化是通过物理降温方式，而LOHC和氨是通过化学方法把氢合并成更大的分子，使其更容易以液体形式运输，但LOHC和氨往往不作为最终产品直接使用，需要在到达目标地后通过化学方法把氢气再生出来。三种大宗氢气的跨洋储运技术中，LOHC和氨路线的综合优势高于液氢路线。典型的基于LOHC技术的氢气跨洋运输与国际氢贸易见图1。

图1　基于有机物储氢技术的氢气跨洋运输与国际氢贸易

在氢气出口国，利用陆上和海上的天然气或可再生能源等低成本制取氢气，通过LOHC吸附氢气，以常温常压液态的形式跨洋船运，到了目的地后，通过类似石油接收终端的设施接卸并储存，经过脱氢后高纯度的氢气经过输配网络送至下游加氢站、城市用户、工业用户、氢气发电厂（氢燃料燃气轮机、燃料电池发电站），脱氢后的有机物再经过跨洋运输回到氢气出口地循环使用，或作为另一种进口产品。以已经初步实现商业化甲基环己烷储氢技术为例。2020年由日本多家企业组成的新一代氢能链技术研究合作组（AHEAD）实现了全球首次远洋氢气运输，从文莱生产MCH，经过远洋运输至日本川崎市的社京滨炼油厂后，分离出氢气作为水江发电厂燃气轮机燃料，也标志着日本首次把使用进口氢气用于大规模发电。MCH储氢技术采用日本千代田化建基于的“SPERAH2”技术，该技术2014年已在横滨市的50m^3/h的示范装置进行了长周期运行。

3.2氢气的大宗储运

氢气的储存常见的有高压氢气、液氢和LOHC等方式。高压氢气和液氢更适合短途、短时间的储存，储存设备昂贵、安全管理难度大，储存受监管限制大，储存成本较高，LOHC储氢储氢物性质稳定，常温常压，更适合于大规模、长周期的储存。氢气的大规模运输除了新建氢气管道、向天然气管道中掺氢混输外，还可以通过LOHC的方式，依托已有的管道、储罐、接卸设施、槽车、火车罐车、油船等油品储运设施实现的大宗的储存和运输（如图2所示）。新建氢气管道虽然输送价格最低，对运输距离适应性广，但建设成本高，对安全性要求高，审批也困难。向已有天然气管道设施注入一定比例的氢气，能够实现大规模输送氢气，但需要详细评估掺氢比例和安全性，以及到了目的地后的氢气分离，实施的复杂性和挑战性都很高。因此，LOHC储氢非常适合大规模氢气储存和运输，尤其是在氢气输送管

网尚未广泛建设之前。

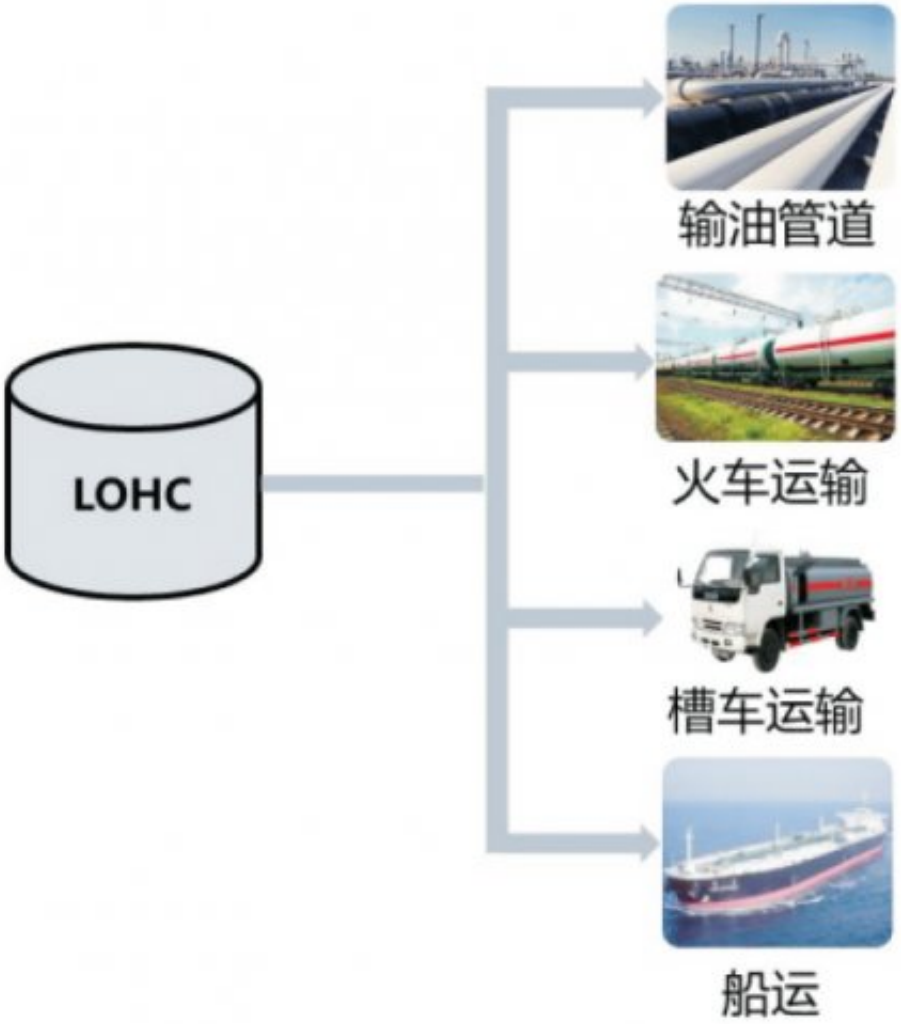

图2　有机物储氢技术实现大宗氢气储运的方式

3.3可再生能源储能

自2008年以来，我国的可再生能源发电量快速上升，已经成为全球可再生能源第一大生产国和消费国。2019年我国可再生能源发电量达732.3TW·h，占全球可再生能源发电量的26.1%，其中主要是风电和光电，分别达到405.7TW·h和223.8TW·h，分别约占全球风电和光电的28.4%和30.9%[22]。其发电成本已经可以与传统化石能源相比拟，2018年中国光伏发电度电成本与十年前相比下降了近90%，在部分光照资源丰富的地区已实现与燃煤标杆上网电价平价的条件。可以确定的是，可再生能源价格仍将继续降低，将在我国的能源生产结构和消费结构中占据越来越重要的地位。随着可再生能源使用比例的增加，迫切需要解决其波动性和不稳定性，以及生产与消费分处不同区域等问题，这就需要找到能够实现可再生能源转换和储存的技术。

以可再生能源电力电解水制氢（PTH），通过氢气实现能量的储存和运输，为解决未来大规模可再生能源消纳提供了一种可行的技术方案。氢气诸多储运方式中，LOHC储氢方式稳定性最高、日常维护量最小、长周期储存成本最低。此外，LOHC储氢能够联通可再生能源、电网、大型发电和分布式发电、氢气加注市场（图3），更适合大规模、长时间的储存，且能打通氢气市场，实现能源的动态转化、储存、消纳。有研究显示，在可再生能源的氢气储能场景中，LOHC的储氢的成本仅是液氢储能成本的32%[10]。

生物质（包括城市垃圾）高温气化制氢，利用LOHC储氢方式温常压下安全高效地储存和运输，也有望成为一种有效的生物质能利用方式。

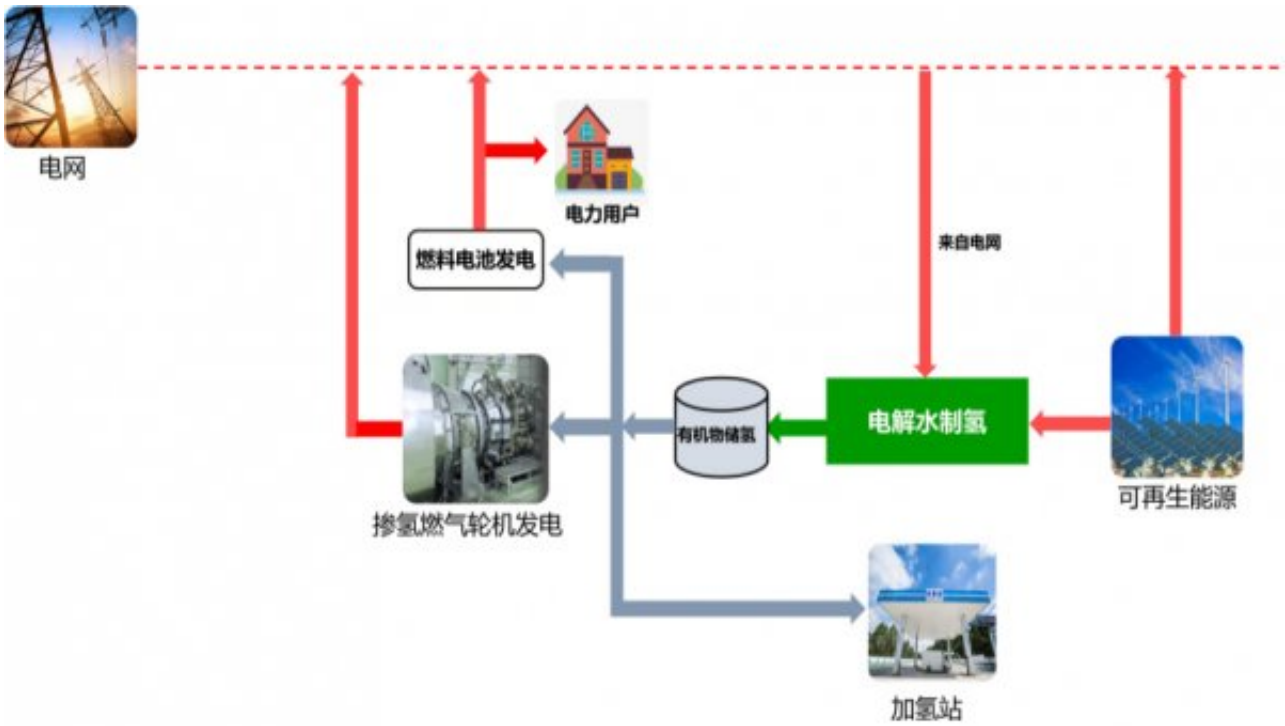

图3 有机物储氢在可再生能源储能中的角色

3.4新型加氢站内有机物制氢

LOHC储氢技术的脱氢装置正在向小型化、橇装化发展，能够在加氢站内部实现脱氢，形成与传统加油站类似的储运配送系统，实现新型的加氢站内制氢模式。以甲基环己烷储氢介质为例，甲基环己烷通过槽车运输至加氢站后，卸料至地下储罐，经过泵增压后进入小型脱氢装置，脱氢后经过冷却和气液分离把甲苯分离至地下储罐中，通过槽车运输至加氢工厂循环加氢。分离出的氢气经过提纯精制至满足燃料电池汽车用氢标准后，经过增压后供应加氢站（图4）。

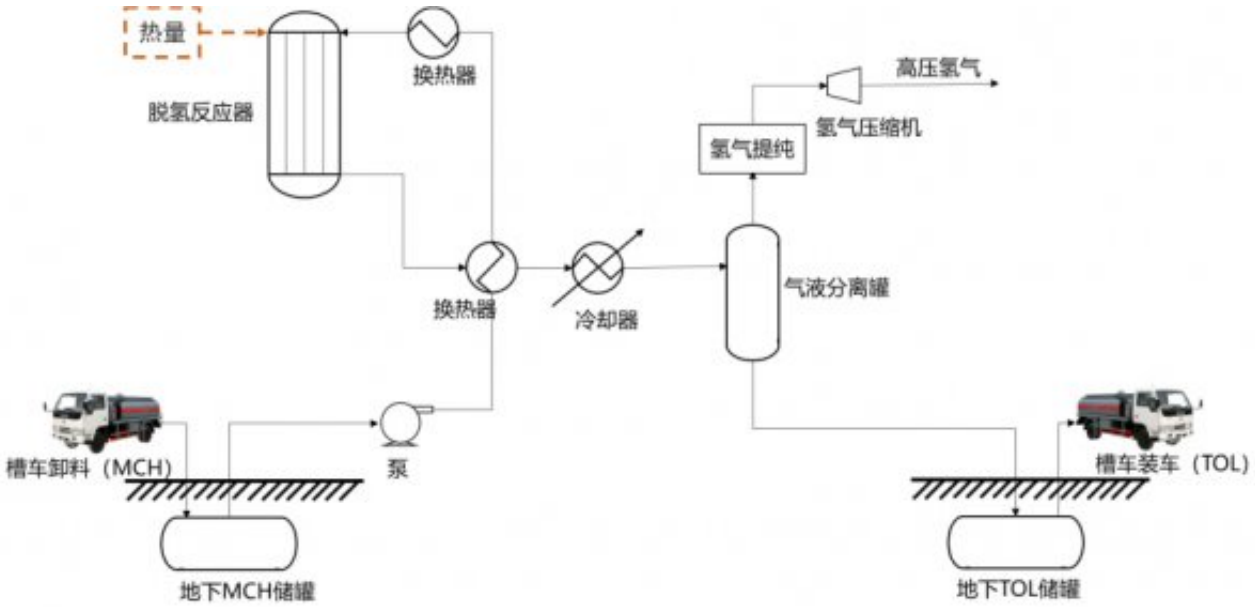

图4 有机物储氢技术的站内制氢、加氢站工艺流程[23]

4结语

LOHC储氢技术能够在常温常压满足长期、长距离、大规模的氢气储运需求，能够借助已有的油品储运设备设施，与石油石化产业协同发展，是目前各类新型储氢方式中最具商业化潜力和发展前景的技术之一。目前LOHC储氢距离大规模商业化还存在一些难题有待解决，包括：

（1）脱氢能耗偏高。有机物加氢是强放热反应，相对容易进行，反应原理决定了逆反应脱氢时需要大量热量，反应难度大，存在能耗高，成本高的问题。如果脱氢装置周边有电厂或钢厂等产生废热的工业，可以利用废热作为脱氢热量来源。

（2）脱氢催化剂开发难度高。脱氢催化剂的难题主要体现在贵金属成本高、选择性差、活性下降、寿命短等方面，国内这一领域的研究大多仍处于实验室研究阶段，大部分距工业化应用尚远，需要加大对脱氢催化剂的研发。

（3）随着循环次数增加储氢性能下降。多次循环使用后，尤其在高温脱氢过程，有机物环链容易发生断裂并逐渐累积，造成储氢性能的下降和催化剂积炭。一些试验研究中甚至仅循环4~5次后储氢性能已大幅下降，难以满足商业使用需求，需要在提高循环使用寿命方面加大研究。

参考文献

[1] Hooks M. Hydrogen delivery using alternative hydrogen carriers: Analysis and results [R]. TIAX, LLC, 2008.

[2] 王尔德, 雷正龙, 于振兴. 镁基储氢材料的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2003, 21(1): 31-36.

[3] 李志宝, 孙立贤, 张莹洁, 等. MgH储氢热力学研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(6): 964-972.

[4] 李袁庆, 刘志远, 杨松恋. 储氢材料的研究进展[J]. 化工管理, 2013, 37(16): 10-13.

[5] 杨明, 王圣平, 张运丰, 等. 储氢材料的研究现状与发展

趋势[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(7): 1053-1060.

[6] 龚金明, 刘道平, 谢应明. 储氢材料的研究概况与发展方向[J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2010, 35(5): 71-78.

[7] Sreedhar I, Kamani K M, Kamani B M, et al. A Bird´s Eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage [J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2018, 91: 838-860.

[8] Aziz M, Oda T, Kashiwagi T. Comparison of liquid hydrogen, methylcyclohexane and ammonia on energy efficiency and economy [J]. Energy Procedia, 2019, 158: 4086-4091.

[9] Jiang Z, Pan Q, Xu J, et al. Current situation and prospect of hydrogen storage technology with new organic liquid [J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39: 17442-17451.

[10] Tcichmann D, Arlt W, Wasserscheid P. Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy [J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37: 18118-18132.

[11] Eypasch M, Schimpe M, Kanwar A, et al. Model-based techno-economic evaluation of an electricity storage system based on Liquid Organic Hydrogen Carriers [J]. Appl Energy, 2017, 185: 320-330.

[12] Wulf C, Zapp P. Assessment of system variations for hydrogen transportation by LOHCs [J]. Int J Hydrogen Energy. 2018, 43: 11884-11895.

[13] Dong Y, Yang M, Li L, et al. Study on reversible hydrogen uptake and release of 1,2-dimethylindole as a new liquid organic hydrogen carrier [J]. Int J Hydrogen

Energy, 2019, 44: 4919-4929.

[14] Bourane A, Elanany M, Pham T V, et al. An overview of organic liquid phase hydrogen carriers [J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41: 23075-23091.

[15] Biniwale R B, Rayalu S, Devotta S, et al. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply [J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33(1): 360-365.

[16] He T, Pei Q, Chen P. Liquid organic hydrogen carriers [J]. J Energy Chem, 2015, 24(5): 587-594.

[17] 姜召, 徐杰, 方涛. 新型有机液体储氢技术现状与展望[J]. 化工进展, 2012, 31(S): 315-322.

[18] 万超, 安越, 孔文静, 等. 十二氢乙基咔唑的催化脱氢性能研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(3): 439-442.

[19] 吴富英. 新型有机液体储氢剂乙基咔唑的加氢催化剂研究[D]. 浙江大学, 2014.

[20] 孔文静. 咔唑加脱氢性能研究[D]. 浙江大学, 2012.

[21] Wijayanta A T, Oda T, Purnomo C W, et al. Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review [J]. Int J Hydrogen Energy, 2019, 44: 15026-15044.

[22] BP statistical review of world energy 2020 [R]. https://www.bp.com/content/dam/bp/country-sites/zh_cn/china/home/reports/statistical-review-of-world-energy/2019/2019srbook.pdf.

[23] Nakayama J, Misono H, Sakamoto J, et al. Simulation-based safety investigation of a hydrogen fueling station with an on-site hydrogen production system involving methylcyclohexane [J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42: 10636-10644.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/205589.html