

关于中国氢能生产和储运的发展

胡 科 (西南化工研究设计院有限公司, 四川 成都 610200)

郭小川 (液化空气(成都)有限公司, 四川 成都 610041)

高海堂 廖福林 (四川建设集团石油工程有限公司, 四川 成都 610041)

摘 要: 文中分析了制氢来源的不同途径和氢气储运的不同形式。

关键词: 氢气; 制氢; 氢气储运

1 概述

氢能作为 21 世纪人类可持续发展的清洁可再生能源, 受到全球范围的高度重视, 在我国吸引了广泛关注。

我国氢能和燃料电池领域正在起步。部分氢燃料电池关键技术已有成果; 燃料电池电池堆、氢燃料电池大巴、公交车和叉车开始批量生产; 区域化氢能社会示范项目逐步推广, 珠三角、长三角、京津冀等氢能产业集群正在形成。

我国氢能产业发展也面临着诸多挑战。氢能燃料电池核心技术和关键材料尚未国产化, 氢燃料电池堆关键组件制造工艺和氢燃料电池汽车技术有待提升, 氢能基础设施建设刚刚起步。无论是技术还是资金, 均需大量投入才能支撑氢能产业发展。

2 氢能生产

2.1 化工原料氢气和氢能的区别

氢气是石化化工生产过程的重要中间原料, 主要存在于石油化工、天然气化工、煤化工、焦炉气化工、氯碱化工等生产过剩。

炼厂一般有独立的制氢装置, 其他大多作为混合物料与其他一起直接进入下游装置。化工原料氢气不能直接用作燃料电池氢能, 必须经过分离、纯化、满足燃料电池氢气的产品质量标准, 才能使用。

2.2 化工原料氢气—制氢路径的多样化

我国石化化工产业规模位居世界前列。氢气生产原料广泛, 既有天然气、干气等轻烃原料, 也有独具中国特色的煤炭、焦炉气、甲醇等原料, 形式多样, 经济性好, 为我国氢能产业发展提供了良好基础。

2.3 化工原料氢气—制氢技术成熟

我国石化化工产业制氢技术成熟, 关键的原料转化、变换、净化、分离等均具有先进、成熟、可靠的自主技术, 整体技术和装备能够实现国产化。

从化工原料氢气到氢能的纯化技术和装备有待开发和加强。

2.4 不同制氢路径存在的四大差异

2.4.1 能效

第一档 (80% 及以上): 氯碱副产气制氢、干气制氢、焦炉气提取氢气;

第二档 (60~80%): 天然气制氢、乙烷裂解副产气制氢、PDH 副产气制氢、甲醇制氢、焦炉气转化制氢;

第三档 (50~60%): 煤制氢;

第四档 (50% 以下): 电解水制氢。

2.4.2 三废排放

排污强度由大到小: 煤制氢 > 天然气制氢 ~ 甲醇制氢 ~ 副产气制氢 > 电解水制氢。

煤制氢典型项目执行大气达标排放标准: SO_2 : 166g/kg; 粉尘: 18g/kg; 废渣: ~2t/g。

2.4.3 碳排放

第一档 (< 5kgCO₂/kgH₂): 氯碱副产气制氢、乙烷裂解副产气制氢、PDH 副产气制氢、焦炉气转化制氢、焦炉气提取氢气;

第二档 (5~15kgCO₂/kgH₂): 天然气制氢、干气制氢、甲醇制氢;

第三档 (15~25kgCO₂/kgH₂): 煤制氢;

第四档 (> 25kgCO₂/kgH₂): 电解水制氢。

2.4.4 经济性

经济性相对较好的为: 焦炉气提取氢气、煤制氢; 其次为: 甲醇制氢, 天然气制氢; 再其次为: 水电解制氢。

2.5 制氢发展的不同行业和区域特点

①氢能产业导入期, 建议优先利用副产氢, 允许采用天然气制氢、甲醇制氢、煤制氢, 鼓励采用可再生能源制氢;

②各地方发展氢能产业, 宜因地制宜, 优先利用周边资源, 不强求制氢路线的统一;

③东中部地区能源相对短缺, 环境约束要求高, 经济承受力强, 可选择工业副产氢、甲醇制氢等, 例如山东使用氯碱副产气制氢, 山西使用焦炉气制氢; 或由现有工厂抽出一股原料氢气纯化后供氢。例如山东的合成氨工厂、甲醇厂、地炼厂等, 河南的合成氨工厂、甲醇工厂等;

④西北地区有大量煤化工工厂、焦化厂、氯碱工厂, 西南地区有大量天然气合成氨、天然气甲醇工程, 也有煤化工工厂, 均可成为氢源。

3 氢能储运

3.1 不同行业储氢特点

领域	消费特点	供应方式	储氢特点
化工	用量大, 连续性要求高	基本全部为工厂内自产, 以天然气、煤、甲醇等为原料, 少量利用周边副产氢源	直接进下游装置, 不需中间储存
加氢站	用量小, 间断性需求	外部运输, 现场水电解制氢、甲醇制氢	储存要求较高, 气态、液态均可

航天	用量大, 连续性要求高	外部运输, 现场水电解制氢、甲醇制氢	储存要求较高, 液氢储存
电厂	用量小, 间断性需求	外部运输, 现场水电解制氢、甲醇制氢	储存要求一般, 气态储存即可

3.2 储氢形式多样, 技术水平不断提高

高压气瓶	低温液态	有机液态载体	金属材料
技术成熟; 国外: 70MPa; 我国: 35MPa; 目前采用第三代全复合纤维缠绕储氢容器; 未来高压碳纤维复合材料储氢容器	发展较快; 国外: 法液空、日本川崎重工、千代田等; 国内: 航天 101 所、中科富海公司; 关键设备: 透平膨胀机、液氢调节阀等国产化水平低	产业示范阶段; 国外: 日本千代田以甲苯为介质, 储氢量 6.23wt%, 理论脱氢焓占储氢热值的 27.7%; 国内: 武汉氢阳以多种物质混合组成的有机液体为介质, 储氢量 5.27wt%, 理论脱氢焓占储氢热值的 25.3%	产业化前期; 国内外重点关注; 镁基固态储氢材料

3.3 运氢方式多样, 随需求优化升级

	高压气氢	液氢	材料储氢
公路	长管拖车	槽罐车	容器
铁路		槽罐 / 罐式集装箱	容器
管道	中低压氢气		
轮船		槽罐	容器

3.4 氢能储运环节具备成本降低空间

公路运输: 时速低、路桥费高; 长管拖车载氢容量 420kg, 100~200 公里运费 9~12 元/kg; 液氢槽罐载氢容量 4000kg, 300~500 公里运费 14~15 元/kg。

铁路运输: 时速快, 按整车计价; 液氢新一代集装箱载氢容量 8400kg; 100~1000 公里运费 13~15 元/kg。

管道运输: 规模经济和较高负荷时 1000 公里运费可在 6 元/kg 以下。

3.5 氢能储运发展的不同行业和区域特点

①氢能产业导入期, 短距离可采用长管拖车; 研发大容量高压复合长管集装箱, 提高单次运氢量;

②铁路运液氢已在航天领域积累了成熟经验, 可推向民用领域, 适时推进使用液氢新一代集装箱, 发展铁路运氢;

③中长距离管道输氢技术成熟, 并有跨市区、乡镇, 穿越铁路、高速公路、省道和河流的经验。氢能用量达到规模后, 适时布局氢气管道;

④氢气与天然气混输在我国还需针对天然气管线情况开展“一线一策”研究;

⑤优化储运形式, 提高单次运氢量, 氢能储运环节具有较大降本空间。

(上接第 6 页) 止加氢的时候影响辛烷值, 便应用了催化汽油加氢异构脱硫降烯烃工艺以及催化裂化汽油选择性加氢脱硫工艺。

4.2 RIDOS 工艺

此工艺采用的是催化裂化分段处理技术, 对于轻组分来说, 其应用的是进碱抽提脱硫醇; 对于重组分来说, 其应用的是加氢脱硫脱氮、降烯烃、辛烷值恢复。我国所用的是 90wt/a 汽油加氢装置, 此装置能把汽油中的硫含量从 500 $\mu\text{g/g}$ 降至 150 $\mu\text{g/g}$ 。

4.3 OCT-M 工艺

此工艺可先把 FCC 汽油分馏成 LCN 和 HCN, 然后借助 FGH-20/FGH-11 双催化剂对 HCN 进行加氢脱硫, 最后和 LCN 相混合, 以脱硫醇, 其既能实现良好的脱硫效果, 又能充分防止辛烷损失, 可见效果非常良好。经过调查能够发现, 对 MIP 汽油应用 OCT-M 工艺处理之后, 其硫含量会从 417~442 $\mu\text{g/g}$ 降至 24~53 $\mu\text{g/g}$; RON 会消耗 0.7~1.8 个单位。

4.4 FRS 工艺

其是在 OCT-M 工艺之后研发出来的, 属于第二代选择性加氢脱硫技术, 其应用的是专利技术以及 FGH-21/FGH-31 组合加氢脱硫催化剂, 主要用于处理全馏分 FCC 汽油, 其不仅工艺简单, 而且不用原料预分馏, 此工艺能将高硫 FCC 汽油的硫含量降至 10 $\mu\text{g/g}$ 以下, 这就非常符合我国的硫含量标准。我国某石化企业就引用了 SZorb 工艺催化汽油吸附分离设备, 将硫含量降至 10 $\mu\text{g/g}$, 得到了低硫清洁汽油, 可见 SZorb 工艺设备非常的良好, 能够长

期稳定运行, 于是我国很多石化企业都引用了 SZORB 装置, 并取得了良好的成效。

5 总结

通过上述内容可知: 随着环境不断恶化, 世界环境保护法越来越严格, 保护环境就变得越来越重要, 对于汽油领域来说, 生产超低硫汽油就变得非常关键和重要。虽然有很多问题需要解决, 有很多困难需要克服, 但是我国石油企业应始终重视汽油质量, 将提高汽油质量作为主要工作内容。另外, 在处理 FCC 汽油硫含量以及烯烃含量的时候, 还应重视辛烷值, 不能影响辛烷值。目前汽油脱硫工艺仍然存在着很多的缺点, 需要进一步的完善与改进, 所以应不断地研发出高效的催化剂以及先进的反应器。

参考文献:

- [1] 杨永坛, 杨海鹰, 宗宝宁, 等. 催化裂化汽油中硫化物的气相色谱-原子发射光谱分析方法及应用[J]. 分析化学, 2003,31(10):1153-1158.
- [2] 李明丰, 夏国富, 褚阳, 等. FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂 RSDS-1 的开发[J]. 石油炼制与化工, 2003,34(7):4-7.
- [3] 朱渝, 王一冠, 等. 催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术(RSDS) 工业应用试验[J]. 石油炼制与化工, 2005,36(12):6-10.
- [4] 赵乐平, 周勇, 段为宇, 等. OCT-M 催化裂化汽油选择性加氢脱硫技术[J]. 炼油技术与工程, 2004,34(2):6-8.
- [5] 周庆水, 郝振岐, 等. OCT-MFCC 汽油深度加氢脱硫技术的研究及工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2007,38(9):28-31.