氢气制备和储运的状况与发展

李星国

北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及其应用国家重点实验室, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871

E-mail: xgli@pku.edu.cn

2021-07-20 收稿, 2021-11-01 修回, 2021-11-08 接受, 2021-11-11 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFB1502102)和国家自然科学基金(51771002, 51971004)资助

摘要 随着全球碳达峰和碳减排的推进, 氢能作为一种重要的清洁可再生能源受到越来越多的关注, 开发利用氢能已成为中国能源技术发展的重要战略方向. 以往主要是大专院校、中国科学院等机构的科研人员从事氢能相关的研究, 大多获得国家自然科学基金委员会、科技部等的基金支持. 目前许多企业也参与进来, 既有国企也有民企, 这与以往有很大不同, 对于氢能产业的发展有巨大的推动作用. 氢能发展不仅需要技术成熟, 同时还要满足成本、市场和安全等多方面的要求. 氢能产业包含制氢、氢分离、储运、应用等多个环节. 通过近几年的努力, 这些环节已经有了很大的变化, 有的领域发展快, 有的领域仍面临很多困难. 为此, 本文对氢能产业链上这些环节的状况、问题和今后的发展进行系统的分析和归纳.

关键词 氢能, 氢气制备, 氢气储运, 加氢站

氢能具有能量密度大、无毒无味无腐蚀、安全稳定、便于存储和运输等优点, 同时具备碳零排放特性, 燃烧值高, 通过燃料电池容易实现氢-电转换, 绿色制氢还可消纳太阳能和风能发电间歇式、状态高低起伏不定的不足. 氢能作为一种清洁可再生能源受到越来越多的关注, 已经为世界上许多国家和油气公司所青睐^[1-6]. 在碳零排放声浪高涨的当下, 这种具备碳零排放“天性”的氢能源必然更受推崇^[7-11]. 氢能产业包含制氢、氢分离、储运、应用等环节, 本文围绕这几个关键环节进行讨论.

1 氢气的制备

目前有多种制氢的方法, 大体可以分为化学原料制氢、含氢尾气副产氢回收、高温分解制氢、电解水制氢、其他方法制氢等5大类, 并经过变压吸附、低温吸附、钯膜扩散法、金属氢化物等方法分离提纯获得所需要纯度的氢气, 如图1所示.

图2显示了世界纯氢和混氢生产的年度变化^[12]. 纯氢是经过分离和纯化的氢气, 混氢则含有一定量的伴生气体, 且未经分离和提纯. 纯氢生产主要用于石油化工、氨合成、燃料电池等, 混氢主要用于甲醇合成、直接还原铁生产以及其他领域. 2018年, 全球纯氢生产量为7400万吨, 混氢生产量为4200万吨, 合计11600万吨.

氢气的制备是氢能产业的基础, 扩大制氢规模、降低成本和减少CO₂排放是今后努力的方向.

在氢能产业发展初期, 我国宜依托化工生产过程的氢气或副产氢作为主供氢源, 以节省制氢投资, 降低成本, 助力氢能产业起步. 图3是不同制氢方法的氢气价格与主要原材料价格关系^[13]. 电解水制氢的氢气价格随着电价从13元/kg增长到46元/kg, 增幅约2.5倍, 采用廉价的电力制氢成本与煤炭和天然气制氢成本相当, 具有相当的竞争优势.

电解水成本高, 但不依赖化石原料, 可以降低碳排

引用格式: 李星国. 氢气制备和储运的状况与发展. 科学通报, 2022, 67: 425-436

Li X G. Status and development of hydrogen preparation, storage and transportation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 425-436, doi: 10.1360/TB-2021-0715

图 1 (网络版彩色) 氢气制备和分离纯化方法

Figure 1 (Color online) Methods for preparation, separation and purification of hydrogen

图 2 (网络版彩色) 世界纯氢和混氢生产的年度变化^[12]. 2018e对应的是2018年预估值Figure 2 (Color online) Annual changes in pure hydrogen and mixed hydrogen production in the world^[12]. 2018e corresponds to the estimated value for 2018

放, 甚至实现碳零排放, 是今后的发展方向. 世界上可再生电能电解水制氢示范项目的数量和电解槽容量不断增加, 电解槽总容量从2010年的不足1 MW增加到2019年的25 MW以上. 同时, 项目规模也逐步加大, 在2010年前后, 多数项目的容量均低于0.5 MW, 而在2017~2019年间, 项目规模可达6 MW. 2020年3月, 日本

福岛的FH2R项目正式投入运行, 该项目将20 MW的太阳能发电站与10 MW的电解水装置耦合, 产氢量为1200 Nm³/h. 加拿大液空公司正在建造容量高达20 MW的“绿色氢能”工厂. 此外, 多国宣布将在10年内建成数百兆瓦可再生电能电解水的制氢项目.

根据使用电解质的不同, 电解水的方式可分为碱性水电解(alkaline, ALK)、质子交换膜电解(proton exchange membrane, PEM)、固体氧化物电解(solid oxide electrolysis cell, SOEC)、碱性阴离子交换膜电解(alkaline anion exchange membrane, AEM)等4种, 基本性能参数对比见表1^[14,15]. AEM目前处于初步探索阶段; 关于SOEC, 由于环境的特殊性和公用工程条件的局限性, 高温水蒸气电解制氢产业难以实施; 相对来说, 碱性电解槽制氢和质子交换膜电解制氢较方便实施.

碱性水电解的最大优势是规模大、成本低, 系统的特点是装机投资低、规模灵活, 国内最大制氢规模可到10000 Nm³/h, 国外最大制氢规模可到30000 Nm³/h^[16,17]. PEM水电解池可采用零间隙结构, 电解池结构紧凑、体积小, 欧姆极化作用降低, 其电解槽运行电流密度通常是碱性水电解槽的4倍以上, 工作压力可达3.5 MPa以上, 效率高、气体纯度高、能耗低, 安全可靠大大提高, 被公认为电解水制氢领域有良好发展前景的先进技术.

图3 (网络版彩色)不同制氢方法的氢气价格与主要原材料价格关系^[13]

Figure 3 (Color online) The relationship between the price of hydrogen and the price of main raw materials by different hydrogen production methods^[13]

在过去的10年中,新的电解装置不断增加,PEM技术在市场上取得了重大进展.从地理位置上看,尽管澳大利亚、中国和美国也有项目启动或宣布,但大多数项目都在欧洲.近年来,这些电解槽的平均装置容量从2000~2009年的0.1 MW增加到2015~2019年的1.0 MW,氢气最大生产能力达400 Nm³/h,产氢量可达1 t/d,表明从小型试点和示范项目向商业规模应用的转变.这将开始创造规模经济,有助于降低资本成本和扩大电解槽行业的供应链.一些开发项目中的电解槽容量为10 MW或以上,一些电解槽容量为100 MW或以上的项目正在讨论中.

制氢会逐步向可再生能源电解水方向发展,而电解水会逐步朝着PEM方向发展,这方面欧洲国家发展比较快,中国需要加快开发^[18~22].

2 氢气的储存

将来的制氢方向是电解水制氢,而氢气的储运没

有一个最好的方法,只能选择与应用相应的最佳方法.氢气的储存主要有高压气态储氢、低温液态储氢、固态储氢和有机液体储氢四大类,各自的特点如表2所示^[23~26].高压气态储氢、低温液态储氢和有机液体储氢具有容量高的优势,适合大型氢气储运,但是分别对应着安全隐患大、能源效率低和纯度低等问题;固态储氢的重量储氢密度低,但是体积储氢密度高、安全性好、纯度高.根据应用场合的需要,选择适当的氢气储运方式.

交通领域对氢气的重量储氢密度要求尤其高.目前丰田公司采用的IV型70 MPa高压气体瓶由塑料内衬加上碳纤维强化层和玻璃纤维保护层组成,重量储氢密度大于5%,体积储氢密度达到35 g/L,这些指标成为交通领域储氢的参考标准.非交通领域对体积储氢密度的要求大于重量储氢密度.在人口稠密的地方,通常希望气体压力小,体积储氢密度>40 g/L,此时低温液态储氢、固态储氢、有机液体储氢更为合适.

表 1 4种电解水制氢技术和特性比较^[14,15]Table 1 Comparison of characteristics of four hydrogen production technologies by electrolysis of water^[14,15]

特性	碱性水电解	质子交换膜电解	固体氧化物电解	碱性阴离子交换膜电解
发展状况	商用化	商用化	研发和示范	研发中
电解效率(%), LHV (lower heat value)	52~67	56~68	74~84	52~67
工作温度(°C)	70~90	50~80	700~850	40~60
工作压力(bar, 1 bar=10 ⁵ Pa)	<30	<70	1	<35
电解质	20%~30% KOH或NaOH	PEM(常用Nafion)	Y ₂ O ₃ /ZrO ₂	1 mol/L KOH或NaHCO ₃
电极/催化剂	O侧 镀镍多孔不锈钢	Ir氧化物	钙钛矿, 如LSCF、LSM	Ni或NiFeCo
	H侧 镀镍多孔不锈钢	碳黑@Pt纳米颗粒	Ni/YSZ	Ni
电流密度(A/cm ²)	0.2~0.8	1.5~3	0.3~1	0.2~2
成本CAPEX(系统) (USD/kW)	600	1000	>2000	
规模	1000 m ³ /h(标准状态)	单堆100 m ³ /h(标准状态)		
电堆寿命(h)	50000	60000	20000	5000
能耗(kW h/kg)	50~78	50~83	40~50	40~69
负载波动范围	15%~110%	0~160%	30%~125%	5%~100%
启动时间	1~10 min	1 s~5 min	>20 min	<5 min
上下波动	0.2%~20%(每秒)	100%(每秒)		
停机	1~10 min	数秒	不易频繁停启	
整体系统	氢氧侧等压设计; 系统组成和操作复杂, 成本高; 氢水分离器容积大, 系统留存氢气量多, 安全性低; 氢氧不完全隔离, 难以通过多电解槽集成大规模系统	氢氧侧可压差设计; 系统组成简单、紧凑、小型化, 成本低; 氢水分离器容积小, 系统留存氢气量少, 安全性高; 氢氧两侧物理隔离, 便于通过电解槽集成, 可集成10~100 MW的超大规模系统	高温工作, 系统复杂; 成本高; 陶瓷工艺, 难以加工大面积的组件; 尚不具备商业化条件	
特点	最为成熟、大规模生产、商业化程度高、无贵金属催化剂、成本低; 有毒污染大、纯度低、体积大, 工作压力不够高	成本高(质子交换膜、铂和铱等贵金属催化剂)、无污染、产业化程度低; 电流密度大、系统响应快, 负荷波动范围宽; 效率高, 气体纯度高; 体积小; 性价比提升空间大	部分电能被热能取代、转化效率高、无贵金属催化剂; 成本高、工作温度高; 工作压力低、未实现产业化	可以依靠镍基等非贵金属催化剂, 可承载高电流密度、效率高、灵活性强

3 氢气的储运

氢气的储运包括工业钢瓶、集装格、长管拖车、气体管道、液态氢气、有机液体、储氢合金等方法。单个工业氢气钢瓶的容积为40 L, 压力为15 MPa, 储氢为0.5 kg。集装格由9~20个氢气钢瓶组成, 储氢3~10 kg, 主要是实验室规模的氢气储运。100 kg以上的氢气储运方法主要是长管拖车、气体管道、液态氢气。

在陆地上进行大量氢气输送时, 气体管道输送很有效。一般的氢气集装格和长管拖车中都有连接钢瓶的气体管道, 在陆地上能够铺设大规模、长距离而且高压的氢气管道进行氢气输送。管道运输是具有发展潜力的低成本运氢方式。低压管道适合大规模、长距

离的运氢。由于氢气在低压状态(工作压力1~4 MPa)下运输, 因此相比高压钢瓶输氢能耗更低, 但管道建设的初始投资较大。

有机液体以及氨气输运氢气也是正在开发的氢气储运方法, 尤其是在长距离、大规模的氢气输送方面具有一定优势, 但是杂质气体含量高, 高纯氢气使用时需要重新纯化。固态合金输氢纯度高、安全性好, 但是输运能耗高、成本高, 适合人口密集的区域以及短距离的氢气输运。图4是3种主要输氢方式价格与距离的变化^[27]。长管拖车输运氢气成本随距离的增加显著, 适合300 km以内的输氢, 距离超过300 km时, 液氢和管道输氢更合适, 输氢量越大, 这种趋势越明显。表3是不同输氢方法所对应的一些参数。

表2 4种储氢方式的性能比较^[23-26]Table 2 Performance comparison of four hydrogen storage methods^[23-26]

性能	高压气态储氢	低温液态储氢	固态储氢	有机液体储氢
储氢原理	在一定温度和体积下, 提高压力, 体系的气体含量增加, 将氢气压缩在高压储氢罐中	常压下, 温度降至-253℃, 氢气由气态变为液态, 然后将其储存在绝热容器中	利用金属氢化物等储氢材料能够可逆吸放氢的特性进行储氢	利用有机物的碳原子加氢和脱氢反应实现吸放氢
重量储氢密度(%)	1.0~5.2	~5.7	1.0~4.5	5.0~7.2
体积储氢密度(g/L)	25~35	70.8	35~80	40~45
优点	技术成熟、操作方便、充放氢速度快、成本低	体积储氢密度高、液态氢纯度高	体积储氢密度高、不需要高压容器、可得到高纯度氢、安全性好、灵活性强	储氢密度高、储存、运输、维护保养安全方便、可多次循环使用
缺点	体积储氢密度低、压缩耗能大、高压安全隐患大	液化过程耗能大、易挥发、成本高、对隔热装置要求苛刻	质量储氢密度低、成本高、吸放氢有温度要求、有的材料循环稳定性差	成本高、操作条件苛刻、有发生副反应的可能、纯度低
技术突破	提高体积储氢密度	降低能耗、成本、挥发	提高质量储氢密度、降低成本和吸放氢温度	降低成本、操作条件
备注	目前车用储氢主要采用的方法	主要用于航空航天领域, 民用很少	使用的领域宽, 未来重要发展方向	可以利用传统石油基础设施进行运输和加注, 很有前景

目前我国氢气的输运几乎都依赖长管拖车, 满足不了大规模氢气使用和氢能源产业的发展, 管道输氢和液态输氢技术亟待提高^[28-30]。

4 氢气的管道输运

欧洲和美洲是世界上最早发展氢气管网的地区, 已有70年历史, 在管道输氢方面已经有了很大规模, 如美国Praxair公司的分公司林德管道公司在得克萨斯州蒙特贝尔维尤至阿瑟港和奥兰治之间铺设了113 km的

氢气输送管道, 耗资3000万美金。林德管道公司每天能够输送283万Nm³以上的氢气, 氢气纯度为99.99%。管道埋设深度最浅处不小于1.22 m, 管道设计强度和水压试验强度分别为管道最大运行压力的2.5和1.9倍^[31]。美国加州托兰斯(Torrance)的加氢站也在同区域内铺设氢气管道, 直接给用户供氢。

法国Air Liquid公司在法国、比利时、荷兰的国界附近铺设了830 km的氢气管道, 德国在北莱茵-威斯特法伦州铺设了240 km的氢气管道, 压力为5 MPa, 给用户供氢。这些氢气管道主要为工业所用, 也有直接与加氢站相连的氢气管道。德国Frankfurt加氢站与氯碱电解工厂的副产品氢气源相邻, 两者之间铺设了1.7 km的氢气管道, 氢气压力为90 MPa, 可以免去压缩机直接供氢^[32]。

根据美国太平洋西北国家实验室(Pacific Northwest National Laboratory, PNNL)在2016年的统计数据, 全球共有4542 km的氢气管道, 其中美国有2608 km的输氢管道, 欧洲有1598 km的输氢管道^[33]。表4是世界各地输氢管道的情况^[34,35]。

我国氢气管网发展不足, 输氢管道主要分布在环渤海湾、长江三角洲等地, 目前已知最长的输氢管道为巴陵-长岭输氢管道, 全长约42 km、压力为4 MPa, 其次是济源-洛阳输氢管道(25 km), 两者的技术参数如表5所示^[36,37]。目前全国累计仅有100 km输氢管道, 氢

图4 (网络版彩色)3种主要输氢方式价格与距离的变化^[27]Figure 4 (Color online) Changes in the price and distance of the three main hydrogen transmission methods^[27]

表 3 几种常用氢气输运方法的性能比较

Table 3 Performance comparison of several common hydrogen transport methods

性能	高压气氢	低温液氢	金属储氢	有机储氢	管道运输氢
储氢密度(kg/m ³)	14.5	64	50	40~50	3.2
制备电耗(kW h/kg ⁻¹)	2	12~17	放热	放热	<1
脱氢温度(°C)			室温~350	180~310	
反应能耗(kJ/mol)			25~75	54~65	
运输设备	长管车	液氢槽车	金属罐车	液体罐车	管道
单车运输量(kg)	300~400	3000	300~400	2000	连续
运输温度(°C)	常温	-252	常温	常温	常温
压力(MPa)	20	0.13	0.4~10	常压	1.0~4.0
储运能效(%)	>90	75	85	85	95
适用距离(km)	<300	>200	<150	>300	>500

表 4 世界各地输氢管道的情况^[34,35]

Table 4 The situation of hydrogen transmission pipelines around the world^[34,35]

地域	材料	运行时间	口径(mm)	距离(km)	压力(MPa)	纯度
加拿大阿尔伯塔	Gr.290(5LXX42)	1987~2020年	273	3.7	3.8	99.9%
美国休斯敦		1969~2020年	114~324	100	0.3~5.5	纯氢
美国路易斯安那	ASTM 106		102~305	48.3	3.4	
美国得克萨斯	钢(原天然气管道)	23年以上	114	8	5.5	纯氢
美国得克萨斯	钢	20年以上	219	19	1.4	纯氢
德国	钢(SAE 1016)	1938~2020年	168~273	240	~2.5	纯氢
法国	碳钢	1966~2020年	多种尺寸	290	6.5~10	纯氢
美国得克萨斯	5LX42	1997~2020年	273	45	3~4	纯氢
加拿大蒙特利尔	碳钢		168	16		92.5%(氢) 7.5%(甲烷)
英国比林汉姆	碳钢			15	30	纯氢
美国佛罗里达	316SS	28年以上	50	1.6~2	42	
美国得克萨斯	ASTM A524	1986~2020年	203	20.9	12	

表 5 国内两条氢气管道的参数对比^[36,37]

Table 5 Comparison of parameters of two domestic hydrogen pipelines^[36,37]

管道名称	建成时间	全长(km)	设计管径(mm)	年输氢量(万吨)	设计压力(MPa)	投资额(亿元)	单位投资额(万元/km)
巴陵-长岭	2014年4月20日	42	350	4.42	4	1.9	452.38
济源-洛阳	2015年8月31日	25	508	10.04	4	1.46	584

气管网布局有较大的提升空间。随着氢能产业的快速发展,日益增加的氢气需求量将推动我国氢气管网建设。国内氢气管网建设正在提速,根据《中国氢能产业基础设施发展蓝皮书(2016)》所制定的氢能产业基础

设施发展路线,到2030年,我国燃料电池汽车将达200万辆,同时将建成3000 km以上的氢气长输管道。该目标将有效推进我国氢气管道建设。

利用现有成熟的天然气管网、CNG(compressed

natural gas)和LNG(liquefied natural gas)加气站等设施,可新建或在现有站址基础上改扩建制氢加氢一体化站.通过站内制氢加氢,减少了氢气运输环节,降低了氢气制储运的成本.该技术可将氢气枪出口处的价格降低,氢燃料汽车的用氢成本与汽柴油车的用车成本相当,且更环保,符合未来能源的趋势.

5 液氢制造和储运

液态氢气是一种深冷的氢气储存技术.将氢气经过压缩后,深冷到21 K以下变为液氢,然后储存在特制的绝热真空容器中.常温、常压下,液氢的密度为气态氢的845倍,液氢的体积能量密度比压缩贮存高好几倍,

这样,同一体积的储氢容器,其储氢质量大幅度提高.但是,由于氢具有质轻的特点,在作为燃料使用时,相同体积的液氢与汽油相比,含能量少.这意味着将来若以液氢完全替代汽油,则在行驶相同里程时,液氢储罐的体积要比现有油箱大得多(约3倍)^[38,39].

理想状态下,氢气液化耗能为3.92 kW h/kg.目前的氢气液化主要是通过液氮冷却和压缩氢气膨胀实现,耗能为13~15 kW h/kg,几乎是氢气燃烧所产生低热值(产物为水蒸气时的燃烧热值, 33.3 kW h/kg)的一半(图5^[40]),而氮气的液化耗能仅为0.207 kW h/kg,因此降低氢气液化耗能至关重要.一个有效的方法就是扩大液氢的制备规模,通过大规模设备,可以将氢气液化能耗

图5 (网络版彩色)不同氢液化方法的能耗^[40]. 德国英戈尔施塔特的大型林德循环工厂有3个不同时期获得的结果. 热力学理想液化体系有2种不同方法获得的结果

Figure 5 (Color online) Energy consumption of different hydrogen liquefaction methods^[40]. Linde large-scale plant in Ingolstadt Germany has three pieces of data obtained in different periods. The thermodynamically ideal liquefaction system has two pieces of data obtained by different technical methods

降低到5~8 kW h/kg. 调整工艺也是一个有效方法, 比如欧洲联盟的IDEALHY项目使用He-Ne布雷顿法制备液氢, 能耗为6.4 kW h/kg. 另外, 发达国家正通过创新氢液化流程和提高设备工艺及效率的方法, 提高氢液化装置的效率和降低能耗. 一些采用高性能换热器、膨胀机和新型混合制冷剂的氢液化创新概念流程的能耗最低已至4.41 kW h/(kg LH₂).

因为液化温度与室温之间有200 K以上的温差, 加之液态氢的蒸发潜热比天然气小, 所以不能忽略从容器表面传导进来的渗入热量引起的液态氢的汽化. 罐的表面积与半径的2次方成正比, 而液态氢的体积则与半径的3次方成正比, 所以由渗入热量引起的大型罐的液态氢汽化比例要比小型罐的小. 同样条件下, 液氢容积越大, 液态氢气蒸发越小. 因此, 液态储氢适用条件是储存时间长、氢气量大、电价低廉.

国际能源署提出储氢标准, 质量储氢密度大于5%、体积储氢密度大于50 kg/m³(H₂); 美国能源部提出, 质量储氢密度不低于6.5%、体积储氢密度不低于62 kg/m³(H₂). 综合考虑质量、体积储氢密度和温度, 除液氢储存外, 目前所采用和正在研究的储氢技术尚不能满足上述要求. 因此, 如进一步提高氢液化的效率, 液氢以其体积能量密度高的优点, 可望成为大规模运输的主要形式^[41].

为了大规模制备液氢, 需要在设备上加大投入. 美洲是全球最大、最成熟的液氢生产和应用地域, 美国本土已有15座以上的液氢工厂, 液氢产能占全球80%以上, 达到375 t/d, 加拿大80 t/d的液氢产能也为美国所用. 美国的液氢工厂全部是5 t/d以上的中大规模, 并以10~30 t/d以上占据主流. 近年, 美国普莱克斯公司、美国空气化工产品有限公司、法国液化空气集团在美国相继新建的液氢工厂规模都在30 t/d及以上, 预计2021年美国液氢产能将突破500 t/d. 因此, 其生产液氢的能耗和成本都较低. 欧洲4座液氢工厂的液氢产能为24 t/d; 亚洲有16座液氢工厂, 总产能为38.3 t/d, 其中日本占了2/3^[42].

中国起步较晚, 与国外存在较大的差距. 中国液氢工厂有陕西兴平、海南文昌、中国航天科技集团有限公司第六研究院第101研究所和西昌卫星发射中心等, 主要服务于航天发射, 总产能仅有4 t/d, 最大的海南文昌液氢工厂产能也仅2 t/d^[42]. 目前, 中国民用液氢市场基本空白. 根据科技部2020年“可再生能源与氢能技术”国家重点研发计划项目申报指南, 中国亟须研制液

图6 (网络版彩色)截至2018年世界各国加氢站及利用^[12]

Figure 6 (Color online) Hydrogen refueling stations and utilization worldwide by 2018^[12]

化能力 ≥ 5 t/d且氢气液化能耗 ≤ 13 kW h/(kg LH₂)的单套装备, 指标与国外主流大型氢液化装置性能基本一致, 以期尽快缩短我国产品成本、质量和制造水平与世界发达国家的差距.

6 加氢站

图6是截至2018年世界各国加氢站的建设情况^[12].

日本、德国和美国加氢站的建设比较早, 也比较多, 中国起步较晚, 相对较少. 2019年以后, 中国加氢站数量呈爆发式增长, 按照前瞻产业研究院的统计^[43], 2020年已达到88座. 中国石化计划“十四五”期间建设1000座加氢站. 不同国家的氢燃料加油站与轻型燃料电池电动汽车的比率差异很大, 反映了部署方法、加油站规模、储存压力和利用率的差异. 我国每个加氢站的平均氢能源车数量相对较高, 说明我国更侧重氢能源车的开发.

美国、欧洲各国、日本从液氢的储存到使用, 包括加氢站, 都有比较规范的标准和法规, 液氢发展产业链比较完备, 国外将近1/3的加氢站为液氢加氢站. 反观国内, 碍于缺少相关的技术标准和政策规范, 目前仍少有企业涉足液氢领域.

小规模加氢站的建设易造成资源、土地的浪费, 同时给氢气的储运能力带来更大的压力, 因此, 宜建设大规模(1000 kg/d)的加氢站. 建设大规模加氢站时, 液氢加氢站具有储运效率高、运输成本低、单位投资少、氢气纯度高、站内能耗少以及兼容性强等优势, 故液氢加氢站模式是更合理的选择^[44,45]. 我国暂无

图7 (网络版彩色) 氢气在制备、储存和输运过程中的成本比例^[32]

Figure 7 (Color online) The cost proportion of hydrogen in the process of preparation, storage and transportation^[32]

液氢加氢站, 主要是因为受到液氢氢源短缺、交通运输限制、标准规范缺失、缺少相关政策规划以及相关技术瓶颈的制约, 我国现阶段没有条件建设液氢加氢站。

图7是氢气在制备、储存和输运过程中的成本比例。大体来说, 制氢成本占30%(其中19%为原料, 固定和变动的运行费占10%); 氢气输送占8%; 加氢站占62%(其中设备费占26%, 运行费占36%)。加氢站的压缩机、注氢机等关键设备依赖进口, 所以建设投资大。现在氢气的出厂价为20元/(kg H₂)左右, 对应的运输和加氢站的成本为5.3和41.3元/(kg H₂)。最终氢气的销售价格为66.6元/(kg H₂)。这个价格随着加氢站使用效率的不同有很大变化, 使用效率低于50%时, 氢气价格会成倍地快速增长。氢能源汽车普及对于氢的价格降低极为重要; 然而, 没有足够的加氢站, 氢能源汽车又难以普及。要破解这个矛盾, 在氢能产业早期, 大企业在

加氢站的先期投入以及政府的支持非常重要。

7 结论和建议

(1) 在制氢方面, 需要降低成本, 从化石原料制氢向清洁能源电解水制氢发展, 重点发展PEM绿氢制备技术, 提高其规模。

(2) 在储氢方面, 需要根据应用场合不同选择适应的储氢方式, 提高其性能。在交通领域, 需要发展重量密度大于5%、体积储氢密度大于40 g/L、低成本、易可控吸放氢的储氢体系; 在非交通领域, 需要发展大规模、低能耗、高安全性的储氢技术。

(3) 在氢气输运方面, 需要重点加强管道输氢和液态输氢技术的开发。

(4) 在加氢站方面, 要实现压缩机、注氢机等关键设备的国产化, 提高加氢站运行效率, 降低运行成本, 发展站内制氢以及液氢加氢站。

致谢 感谢北京大学新能源与纳米材料实验室彭泽清在稿件准备中的帮助。

参考文献

- 1 Zhang B, Wan H, Xu K Z, et al. Hydrogen energy economy development in various countries. *Int Pet Econ*, 2017, 25: 65–70
- 2 Zhu Y L, Li L, Tu J L, et al. Chinese energy competing with world energy: A construal of BP world energy statistics (in Chinese). *J Wenshan Univ*,

- 2013, 26: 100–105 [朱桢麟, 李雷, 涂洁磊, 等. 中国能源博弈世界能源——解读BP世界能源统计. 文山学院学报, 2013, 26: 100–105]
- 3 Rosen M A. The prospects for renewable energy through hydrogen energy systems. *J Power Energy Eng*, 2015, 3: 373–377
- 4 Rand D, Dell R M. *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*. London: Royal Society of Chemistry, 2008
- 5 Staffell I, Scamman D, Velazquez Abad A, et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 463–491
- 6 Acar C, Dincer I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *J Clean Prod*, 2019, 218: 835–849
- 7 Sherif S A, Goswami D Y, Stefanakos E K, et al. *Handbook of Hydrogen Energy*. New York: CRC Press, 2014
- 8 Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1999
- 9 Bossel U, Eliasson B, Taylor G. The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak. *J KONES*, 2004, 11: 87–111
- 10 Dudley B. BP Statistical Review of World Energy 2019. Full Report—BP Statistical Review of World Energy, 2019
- 11 International Energy Agency. *The Future of Hydrogen*. Technical Report, 2019
- 12 Winter C J. The future of hydrogen. *Brennst-Warme-Kraft*, 2001, 53: 3
- 13 Han H M, Wang M, Liu S M, et al. Giving full play to the advantage of hydrogen resources and building a hydrogen supply network with Chinese characteristics (in Chinese). *China Coal*, 2019, 45: 13–19 [韩红梅, 王敏, 刘思明, 等. 发挥氢源优势, 构建中国特色氢能供应网络. 中国煤炭, 2019, 45: 13–19]
- 14 Taibi E, Blanco H, Miranda R, et al. Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency
- 15 Ni M, Leung M K H, Sumathy K. Technical progress of hydrogen production by electrolysis of water (in Chinese). *Energy Environ Prot*, 2004, 18: 5 [倪萌, Leung M K H, Sumathy K. 电解水制氢技术进展. 能源环境保护, 2004, 18: 5]
- 16 Du Z X, Mu X H. Development and application prospects of distributed hydrogen production technology (in Chinese). *Petrol Refin Chem Ind*, 2021, 52: 1–9 [杜泽学, 慕旭宏. 分布式制氢技术的发展及应用前景展望. 石油炼制与化工, 2021, 52: 1–9]
- 17 Luo C X. The current status of hydrogen production from renewable energy in the world (in Chinese). *Sino-Foreign Energy*, 2017, 22: 25–32 [罗承先. 世界可再生能源电力制氢现状. 中外能源, 2017, 22: 25–32]
- 18 Compilation Committee of Handbook of Hydrogen and Fuel Cells. *Handbook of Hydrogen and Fuel Cells*. Tokyo: Ohm Publishing Corporation, 2006
- 19 Ichikawa M. *Book for Understanding Hydrogen Energy*. Tokyo: Ohm Publishing Corporation, 2007
- 20 Shao Z G, Yi B L. Development status and prospects of hydrogen energy and fuel cells (in Chinese). *Bull Chin Acad Sci*, 2019, 34: 469–477 [邵志刚, 衣宝廉. 氢能与燃料电池发展现状 & 展望. 中国科学院院刊, 2019, 34: 469–477]
- 21 García-Bordejé E, Armenise S, Roldán L. Toward practical application of H₂ generation from ammonia decomposition guided by rational catalyst design. *Catal Rev*, 2014, 56: 220–237
- 22 Yu H M, Yi B L. Hydrogen production by electrolysis and hydrogen energy storage (in Chinese). *Chin Eng Sci*, 2018, 20: 58–65 [俞红梅, 衣宝廉. 电解制氢与氢储能. 中国工程科学, 2018, 20: 58–65]
- 23 He Y S, Li Z, Xi H X, et al. Research progress of gas-solid adsorption isotherms (in Chinese). *Ion Exch Adsorpt*, 2004, 20: 9 [何余生, 李忠, 悉红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展. 离子交换与吸附, 2004, 20: 9]
- 24 Yang J, Sudik A, Wolverton C, et al. High capacity hydrogen storage materials: Attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 656–675
- 25 Shao H Y. Preparation and performance of nanostructured magnesium-based hydrogen storage materials (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Peking University, 2005 [邵怀宇. 纳米结构镁基储氢材料的制备及性能研究. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2005]
- 26 Orimo S I, Nakamori Y, Eliseo J R, et al. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem Rev*, 2007, 107: 4111–4132
- 27 Zhu Q J, Zhu J Z. The development and prospects of domestic liquid hydrogen refueling stations (in Chinese). *Gas Heat*, 2020, 40: 15–19 [朱琴君, 祝俊宗. 国内液氢加氢站的发展与前景. 煤气与热力, 2020, 40: 15–19]
- 28 Nakayama T, Otomo K, Yagai T, et al. Survey of hybrid energy transportation system combined with liquid hydrogen pipeline and superconducting cable. *Teion Kogaku*, 2008, 43: 417–422
- 29 Mohitpour M, Golshan H, Murray A. *Pipeline Design & Construction: A Practical Approach*. 2nd ed. New York: ASME Press, 2003
- 30 Kojima Y. *Hydrogen Energy System Using Ammonia*. Tokyo: CMC Publishing Corporation, 2015
- 31 Jia Z C. The construction of a hydrogen pipeline in Texas, U.S. (in Chinese). *Oil Gas Storage Transp*, 1994, 13: 11 [贾志成. 美国得克萨斯州建成氢气管道. 油气储运, 1994, 13: 11]
- 32 New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO). *Hydrogen Energy White Paper*. Technical Report. Tokyo: Journal Industry News Agency, 2015
- 33 Qu G H. Development of China's hydrogen energy industry and discussion of hydrogen resources (in Chinese). *Contemp Pet Ind*, 2020, 28: 4–9 [瞿国华. 我国氢能产业发展和氢资源探讨. 当代石油化工, 2020, 28: 4–9]

- 34 Mohitpour M, Golshan H, Murray A. Pipeline Design & Construction: A Practical Approach. 2nd ed. New York: ASME Press, 2003
- 35 Ohashi K. Major roles in the 21st century • Economics of pipeline transportation of hydrogen gas. *Pip Technol*, 2000, (5): 1–9
- 36 Ma J X, Liu S J, Zhou W, et al. Comparison and selection of hydrogen transportation schemes for hydrogen refueling stations (in Chinese). *J Tongji Univ (Nat Sci Ed)*, 2008, 36: 615–619 [马建新, 刘绍军, 周伟, 等. 加氢站氢气运输方案比选. 同济大学学报(自然科学版), 2008, 36: 615–619]
- 37 Xu S J, Gai X C, Wang N. Application of container transport vehicle in hydrogen transportation (in Chinese). *Shandong Chem Ind*, 2015, 44: 88–89 [许胜军, 盖小厂, 王宁. 集装管束运输车在氢气运输中的应用. 山东化工, 2015, 44: 88–89]
- 38 Li X G. Hydrogen and Hydrogen Energy (in Chinese). Beijing: Science Press, 2021 [李星国. 氢与氢能. 北京: 科学出版社, 2021]
- 39 Zhai X J, Liu K R, Han Q. New Energy Technology (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2010 [翟秀静, 刘奎仁, 韩庆. 新能源技术. 北京: 化学工业出版社, 2010]
- 40 Aasadnia M, Mehrpooya M. Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: A review. *Appl Energy*, 2018, 212: 57–83
- 41 Yang C, Ogden J. Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode. *Int J Hydrog Energy*, 2007, 32: 268–286
- 42 Chen L, Zhou K M, Lai T W, et al. Hydrogen fuel supply chain with liquid hydrogen as the core (in Chinese). *Cryog Supercond*, 2020, 48: 1–7 [陈良, 周楷森, 赖天伟, 等. 液氢为核心的氢燃料供应链. 低温与超导, 2020, 48: 1–7]
- 43 Shi H. Discussion on the development prospects of hydrogen refueling station construction in China (in Chinese). *Econ Soc Dev Res*, 2020, (5): 241 [石海. 我国加氢站建设的发展前景探讨. 经济与社会发展研究, 2020, (5): 241]
- 44 Japan Hydrogen Energy Association. Reading Book for Hydrogen Energy. Tokyo: Ohm Publishing Corporation, 2007
- 45 Nikkei Business Publications Clean Technology Institute. Global Hydrogen Infrastructure Project Summary, Scenario Analysis and Market Trends in the Hydrogen Society. Tokyo: Nikkei BP Publishing Corporation, 2013

Summary for “氢气制备和储运的状况与发展”

Status and development of hydrogen preparation, storage and transportation

Xingguo Li

Beijing National Research Center for Molecular Science, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

E-mail: xgli@pku.edu.cn

As a kind of important clean and renewable energy, hydrogen energy has received increasing attention. In the past, the majority of researchers from colleges and universities, Chinese Academy of Sciences and other institutions carrying out hydrogen energy related research were supported by the National Natural Science Foundation of China, Ministry of Science and Technology. Nowadays many enterprises are also involved, including both private enterprises and state owned enterprises. This is a significant shift in this research field that will further promote the development of hydrogen energy industry. Hydrogen industry includes hydrogen production, separation, storage and transportation, application and other links. Great strides have been made in these fields in recent years. Some of these fields are developing rapidly, while others are still facing many challenges. This paper makes a systematic analysis and induction of the status, issues and future development potential of the hydrogen industry chain.

The paper is divided into seven parts, including hydrogen preparation, hydrogen storage, hydrogen transportation, hydrogen pipeline transportation, liquid hydrogen manufacturing, storage and transportation, hydrogen refueling station, conclusions and suggestions. In the part of hydrogen preparation, we introduce the methods of hydrogen preparation, separation and purification, the annual changes of world pure hydrogen and mixed hydrogen production, the relationship between hydrogen price of different hydrogen production methods and main raw material price, and the comparison of hydrogen production technologies and characteristics of different electrolytic water. In the part of hydrogen storage, four main methods: High-pressure gas hydrogen storage, low-temperature liquid hydrogen storage, solid hydrogen storage and organic liquid hydrogen storage are introduced, and the performances of these four methods are compared. In the part of hydrogen transportation, we introduce several common hydrogen transportation methods, the performance comparison of several common hydrogen transportation methods, and the price variance by distance of the three main hydrogen transportation methods. In the part of hydrogen pipeline transportation, the construction of two domestic hydrogen pipelines and the comparison of relevant parameters, as well as the situation of hydrogen transportation pipelines around the world are introduced. In the part of liquid hydrogen production, storage and transportation, the production methods of liquid hydrogen, the difference in calorific value between hydrogen fuel and other fuels, the preparation level of liquid hydrogen all over the world and the development direction in the future are introduced. In the part of hydrogenation stations, the construction, operation, cost and problems of hydrogenation refueling stations around the world are introduced.

Finally, based on the contents above, we draw some conclusions and suggestions as follows:

(1) In terms of hydrogen production, it is necessary to reduce the cost, develop hydrogen production from fossil raw materials to clean energy electrolytic water, focus on the development of proton exchange membrane green hydrogen preparation technology and enlarge its scale.

(2) In terms of hydrogen storage, it is necessary to select appropriate hydrogen storage methods and improve their performance according to different applications. In the field of transportation, it is necessary to develop a hydrogen storage system with a weight density greater than 5% and a volume density greater than 40 g/L, which is cost-effective and easy to control hydrogen absorption and desorption. In the non-transportation field, it is necessary to develop large-scale, low energy consumption and high safety hydrogen storage technology.

(3) In terms of hydrogen transportation, it is necessary to strengthen the development of pipeline hydrogen transportation and liquid hydrogen transportation technology.

(4) In terms of hydrogen refueling station, it is necessary to realize the localization of key equipment such as compressors and hydrogen injectors, improve the operation efficiency of hydrogen refueling stations and reduce the operational cost; Hydrogen production stations and liquid hydrogen refueling stations need to be developed.

hydrogen energy, hydrogen preparation, hydrogen storage and transportation, hydrogen refueling station

doi: [10.1360/TB-2021-0715](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0715)