

有机液体储运氢技术经济分析与比较

马雪飞,李宗鸿,肖植煌,李平*

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海200237)

摘要:对3种原料成本较低的有机液体储放氢体系(甲苯/甲基环己烷、苯/环己烷、萘/十氢萘)进行了加/脱氢工艺流程模拟,估算了加/脱氢环节的工程成本,发现原料费用是加氢环节成本的决定性因素,而脱氢环节成本取决于公用工程费用,其中萘/十氢萘体系的氢气储存单价最低。3种体系的运输成本分析结果表明,萘/十氢萘体系的氢运输成本也最低。与当前主流储运氢方式(气氢拖车、液氢罐车和气氢管道)进行了技术经济性比较,发现利用有机液体储运氢500 km时的氢气总成本(含加/脱氢及运输)为8.86元/kg,低于同样距离运输的气氢拖车和液氢罐车等的储运成本。因此,在需要大规模长距离运输、海运、长期储存等情况下,有机液体储运氢技术有着明显的经济性优势。

关键词:有机液体储运氢;技术经济分析;甲苯/甲基环己烷;苯/环己烷;萘/十氢萘;气氢拖车;液氢罐车;气氢管道

中图分类号:TQ116.2;TK91

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0202-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.041

Techno-economic analysis and comparison of liquid organic hydrogen carrier system

MA Xue-fei, LI Zong-hong, XIAO Zhi-huang, LI Ping*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract:The hydrogenation and dehydrogenation process simulations are performed upon three kinds of liquid organic hydrogen carrier systems, including toluene-methylcyclohexane, benzene-cyclohexane, and naphthalene-decalin, all with a comparatively low raw material cost. Their process production costs in hydrogenation and dehydrogenation sections are respectively estimated. It is found that the raw material cost is the decisive factor for the capital cost in hydrogenation section, while the capital cost in dehydrogenation section depends on the utilities expense. The unit hydrogen storage price in the naphthalene-decalin system is the lowest among the three ones. The transport cost analysis on the three systems discloses that the naphthalene-decalin system is the lowest. A techno-economic comparison is made between the liquid organic hydrogen carrier system and current mainstream hydrogen storage and transportation methods including hydrogen trailer, liquid hydrogen tanker and hydrogen pipeline. It is found that total hydrogen cost (containing hydrogenation, dehydrogenation and transportation) of 500 km transportation by liquid organic hydrogen carrier is RMB8.86 per kilogram of H₂, which is lower than that by hydrogen trailer and liquid hydrogen tanker for the same distance. Therefore, the liquid organic hydrogen carrier system technology is very economical for large-scale long-distance transportation, ocean shipping, and long-term storage of hydrogen energy.

Key words: liquid organic hydrogen carrier; techno-economic analysis; toluene-methylcyclohexane; benzene-cyclohexane; naphthalene-decalin; hydrogen trailer; liquid hydrogen tanker; hydrogen pipeline

氢气不仅是化工、炼油等行业的大宗产品与生产原料,也是一种清洁、高效的“零碳”能源,除了自身具有燃料属性外,还作为储能介质,可用于平衡风电、光伏等可再生能源的波动性和随机性,支撑智能电网的稳定运行与协同发展,此外,可与二氧化碳反应生成有机物,使其资源化、能源化,起到“负碳”作用。因此,氢气是实现“碳中和”目标的生力军。氢能产业链包括氢气生产、储存和运输、能源转换或应用。相对于发展成熟的各种氢气生产技术,现有的各种氢气储运方式效率低、成本高,成为了制约当前

氢能产业发展的短板^[1-2]。

有机液体储氢方式利用不饱和烃与氢气进行可逆加/脱氢反应,实现氢气的储存与释放,工艺简单,技术可靠。研究较多的有机液体储氢体系有甲苯/甲基环己烷^[3]、苯/环己烷^[4]、萘/十氢萘^[5]、*N*-乙基咪唑/全氢化*N*-乙基咪唑^[6]等。有机液体储氢体系在常温常压下性质稳定、安全性高、储氢量大、循环性能好,特别是其组成性质与汽柴油相似,可充分利用现有油品储运基础设施,适合长时间储存和长距离运输,使用成本低。虽然目前还存在着催化脱

收稿日期:2021-07-29;修回日期:2022-03-29

作者简介:马雪飞(1996-),男,硕士生;李平(1966-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事氢能与燃料电池催化过程的研究,通讯联系人, lipingunilab@ecust.edu.cn。

氢温度高、效率低等问题,但随着高性能催化剂的开发,这些问题将很快得到解决^[7-8]。

利用有机液体介质实现氢气储运的概念最早是由瑞士的 Newson 等于 20 世纪 90 年代提出的^[9],之后在日美德中等国家的研发人员中引起较大关注,经过近 30 年的努力,目前已有一些技术实现了产业化或示范运行。中国武汉氢阳能源公司开发的全球首套年产 1 000 t 常温常压有机液态储氢材料 (LOHC) 试验装置和加氢/脱氢催化剂生产线,已于 2019 年建成投产^[10];德国 Hydrogenious Technologies 公司研发基于二苯基甲苯为储氢载体的有机液体储氢技术,储氢量达到质量分数 6.23%,储氢介质在欧盟和美国被认定为非危化品,可实现常规运输,目前该技术的示范装置已在德国、美国运行^[11];2019 年 11 月,世界第一条基于有机液体储氢的全球氢供应链——利用日本千代田化工建设公司的 SPERA 技术将文莱生产的氢气储存于甲基环己烷运输到日本川崎的工作已经开始,氢气年供给规模将达到 210 t^[12]。不过,虽然有机液体储运氢技术目前已有实际应用,但关于该技术的经济性分析以及与其他储运氢技术的比较却鲜见报道。

1 有机液体储运氢路线

对比有机液体储运氢路线与几种传统储运氢路线,如图 1 所示,特点在于:①运输前后需要进行加/脱氢反应,分别为放/吸热过程;②运输的有机液体的物化性质近似汽柴油,可直接利用现有的油品运输工具或管道。本文中选取 3 种原料成本较低的有机液体储放氢体系:甲苯/甲基环己烷、苯/环己烷、萘/十氢萘为对象,对它们的加/脱氢工艺流程及运输成本进行较全面的经济分析,旨在判断此类储运氢方式与当前主流储运氢方式相比的经济性优势,为有机液体储运氢技术的应用推广提供参考。

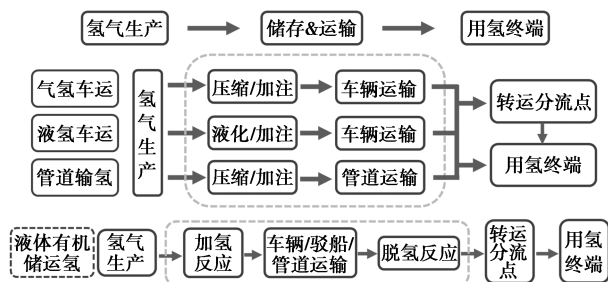


图 1 有机液体储运氢路线与传统储运氢路线比较

表 1 列出了 3 种有机液体储放氢体系中各组成物质的一些物性参数,可以看到它们各自储氢材料

的质量储氢密度都超过了美国能源部关于车载储氢系统 2025 年达到质量分数 5.5% 的技术指标,同时,3 种体系的各组成物质大多熔点较低、沸点较高,常温常压下为液态,便于储存和运输,而且由于蒸汽压较低,可减轻储运过程中的挥发损失。

表 1 有机液体储氢体系介质的物性参数

储氢体系	摩尔质量/ (g·mol ⁻¹)	熔点/ ℃	沸点/ ℃	密度/ (g·mol ⁻¹)	储氢质量分数/%	脱氢焓变/ (kJ·mol ⁻¹)
甲基环己烷	98.19	-126.3	101	0.77	6.18	68.3
甲苯	92.14	-94.9	110.4	0.866	—	—
环己烷	84.16	6.5	80.7	0.779	7.19	68.8
苯	78.11	5.5	80	0.874	—	—
十氢萘	138.25	-43~-32	189~191	0.895	7.29	65.0
萘	128.17	80.1	218	1.16	—	—
氢气	2.01	-259.2	-252.8	8.99×10 ⁻⁵	—	—

2 有机液体加/脱氢工艺

2.1 工艺流程及规模

根据《中国氢能源及燃料电池产业白皮书 2020》^[13]等报告预测,至 2035 年,中国将建成 1 500 座加氢站、生产 130 万辆氢燃料电池汽车,至 2050 年,建成 10 000 座加氢站、氢燃料电池汽车产量达 500 万辆。为此本文中设定的储运氢量规模为 80 000 t/a,可为年供氢量 800 t 的 100 座加氢站提供氢气,每年工作时间为 320 d。

有机液体储放氢是通过可逆的加氢与脱氢反应实现循环的,因此两者工艺流程中的各单元操作十分相似,主要流程如图 2 所示。在加氢流程中,氢气与不饱和芳烃加压加热后进入反应器中进行催化加氢反应,之后产物进入气液分离器,未反应的氢气和饱和芳烃分离后循环,加氢产物 LOHC 进入储罐。

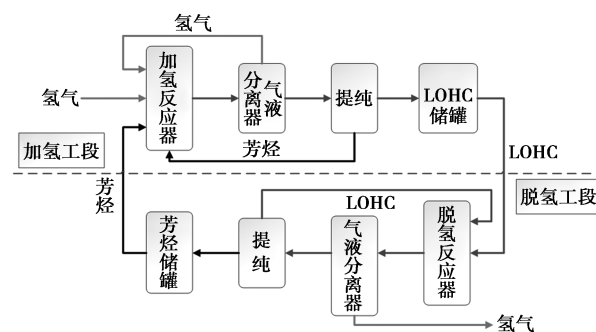


图 2 有机液体加/脱氢循环流程

在脱氢流程中, LOHC 在加热条件下进行催化脱氢反应, 产物氢气用于给加氢站供氢, 液相产物经分离后, 不饱和芳烃被运回加氢反应工段。具体的反应工况条件与混合分离方式由储放氢体系组成的不同而确定。本文中, 每年 80 000 t 的加氢规模集中在一家工厂完成, 而脱氢反应则分散在每座加氢站进行。

2.2 工艺流程模拟

利用 Aspen Plus 软件对 3 种有机液体储放氢体系的工艺流程进行了模拟, 并应用 Aspen Energy Analyzer 进行了换热网络优化, 得到了各流股的详细信息以及公用工程的使用情况。表 2 给出了各体系的加/脱氢工艺的主要操作单元设备及操作条件。

表 2 各体系加/脱氢工艺主要操作单元设备及操作条件

操作单元	甲苯/甲基环己烷	苯/环己烷	萘/十氢萘
加氢原料泵	4 MPa	3 MPa	3 MPa
氢气压缩机	4 MPa	3 MPa	3 MPa
加氢反应器	100℃, 4 MPa	200℃, 3 MPa	230℃, 3 MPa
加氢气液分离器	25℃, 0.8 MPa	25℃, 0.8 MPa	25℃, 0.8 MPa
脱氢原料泵	0.4 MPa	0.4 MPa	0.4 MPa
脱氢反应器	325℃, 0.4 MPa	330℃, 0.4 MPa	320℃, 0.4 MPa
脱氢气液分离器	25℃, 0.2 MPa	25℃, 0.2 MPa	25℃, 0.2 MPa
液体产物分离	萃取精馏	萃取精馏	结晶

表 3 各体系加/脱氢工艺环节总成本

项目费用	甲苯/甲基环己烷		苯/环己烷		萘/十氢萘	
	加氢	脱氢	加氢	脱氢	加氢	脱氢
原料费用/(万元·a ⁻¹)	7968.68	32.30	8606.44	34.60	4425.87	30.00
公用工程费用/(万元·a ⁻¹)	171.28	391.76	-3735.17	403.34	-3472.81	377.16
人工成本/(万元·a ⁻¹)	216.00	68.00	216.00	68.00	216.00	68.00
维修费用/(万元·a ⁻¹)	183.29	12.79	198.24	13.49	195.78	13.32
折旧费用/(万元·a ⁻¹)	117.30	12.27	126.87	12.95	125.30	12.78
摊销费用/(万元·a ⁻¹)	31.52	10.09	31.92	10.11	31.86	10.10
总费用/(万元·a ⁻¹)	8688.08	527.21	5444.31	542.49	1521.99	511.37
单价/(元·t ⁻¹)	1086.01	6590.12	680.54	6781.08	190.25	6392.10
总单价/(元·t ⁻¹)	7676		7462		6582	

比较 3 种体系加/脱氢工艺环节的各成本组成, 能清楚地发现其中的特点: ①加氢环节, 原料费用是生产成本的决定性因素, 对于苯/环己烷和萘/十氢萘 2 体系, 由于可从公用工程中获得收益, 可部分抵消原料成本, 所以最终获得的氢单价较低, 尤其对于萘/十氢萘体系, 原料成本最低, 氢单价也就最低, 仅为 190.25 元/t。②脱氢环节, 公用工程费用成为了决定性因素, 除了反应吸热需要供能外, 产物分离也

2.3 工艺成本估算

在流程模拟基础上, 对加/脱氢工艺的总成本进行了估算, 涉及投资费用与生产成本, 其中投资费用主要为固定资产投资与建设期贷款利息, 固定资产投资包含了工程费用、递延资产、土地使用费、预备费; 生产成本包含了原料费用、燃料及公用工程费用、人工成本、维修费, 以及由投资费用计算得到的折旧与摊销费用, 具体估算依据及过程参见文献 [14]。表 3 汇总了 3 种有机液体储放氢体系各自加/脱氢工艺环节的总成本, 结果表明, 三者的氢气总单价为 6 582~7 676 元/t, 其中萘/十氢萘体系的氢总单价最低, 主要得益于萘/十氢萘体系的原料费用尤其是加氢原料费用比另 2 种体系低得多(萘的价格约 3 750 元/t, 甲苯的价格为 5 650 元/t, 苯的价格为 7 200 元/t), 而甲苯/甲基环己烷与苯/环己烷体系的总成本相差不大, 前者略高; 同时, 3 种体系的氢气总单价都由脱氢环节主导, 一方面是因为加氢过程是大规模集中进行的, 而脱氢过程分散在各加氢站完成, 所以后者缺乏化工生产的规模化低成本效应, 另一方面, 加氢反应为放热过程, 其热量可回收利用, 获得公用工程效益, 而脱氢反应系吸热过程, 需要以公用工程花费为代价。

需要耗能, 相比于加氢过程的高反应转化率, 脱氢过程的转化率较低^[15], 原料和产物的分离负荷较大, 而且不同体系的分离方法也因组成性质不同而有所区别, 例如萘与十氢萘分离可通过降温结晶方式, 而甲苯/甲基环己烷及苯/环己烷体系中的原料与产物沸点都比较接近, 需要进行萃取精馏才能得到有效分离, 导致了较高的公用工程费用, 因此在脱氢环节, 萘/十氢萘体系的氢单价也最低。

3 有机液体运输成本

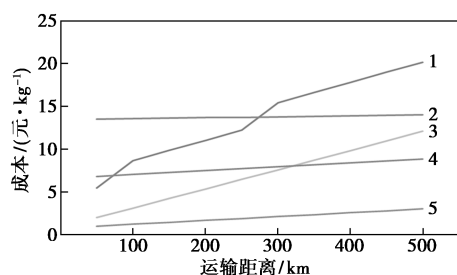
有机液体可采用油罐车进行运输。在考虑了各有机液体体系分离后的物质纯度,以及质量储氢密度等参数之后,计算出使用 30 m³ 柴油车的氢运输成本。值得一提的是,该运输成本包含了不饱和芳烃与饱和芳烃往返运输的费用。表 4 列出了 3 种体系的运输成本计算结果,可见,萘/十氢萘体系的氢运输成本最低,仅为 4.56 元/(t·km),主要原因在于该体系的储氢密度最高。

表 4 各体系运输环节总成本 元/(t·km)

项目费用	甲苯/甲基环己烷	苯/环己烷	萘/十氢萘
车辆固定资产投资	0.45	0.38	0.29
车辆燃料成本	3.45	2.93	2.23
人力成本	1.80	1.53	1.16
维护成本	1.36	1.15	0.88
总成本	7.06	5.99	4.56

4 不同储运氢技术成本比较

上述分析表明,萘/十氢萘体系相比于另外 2 种体系有着明显的技术经济优势,因而以其为代表,与气氢拖车运输、液氢罐车运输和气氢管道运输这 3 种当前主流的储运氢方式进行经济性比较,成本估算选择司伟等^[16]提供的分析数据为参考。图 3 显示了不同储运氢方式下氢气储运成本随 500 km 运输距离的变化。



1—气氢拖车运输;2—液氢罐车运输;
3—气氢管道运输-利用率 20%;4—液态有机储运氢;
5—气氢管道运输-利用率 100%

图 3 不同储运氢方式的氢气储运成本随距离的变化

可以看到,在 4 种储运氢方式中,气氢管道运输-利用率 100%(指氢气含量 100%)由于超大的氢气输送量,在 500 km 范围内的储运氢成本最低,但当利用率下降至 20%(即氢气含量为 20%)时,储运成本随运输距离显著上升,超过 350 km 后,成本超

过了有机液体储运氢方式,后者随运输距离的变化并不明显,这与有机液体储运氢成本中脱氢环节成本占主导有关。液氢罐车储运氢的成本随距离的变化更为平缓,因总成本取决于氢气的液化过程能耗,导致以液氢方式储存在短距离(200 km 以内)运输时成本最高。气氢拖车储运方式受运输距离的影响十分显著,超过 200 km 后,该方式的储运氢成本是 4 种方式中最高的,究其原因,是因为气氢拖车(钢瓶)的储氢密度最低,运输相同重量的氢气所分摊的车辆燃料成本和人力成本最大,而这 2 部分费用又依赖于运输距离的长短,因此,气氢拖车方式仅适用于短距离的氢气储运。

进一步比较发现,萘/十氢萘储运氢体系运输 500 km 时的总成本为 8.86 元/kg,不但低于同样适用于长途运输的液氢储运方式(500 km 时为 11.21 元/kg),与气氢拖车、气氢管道-利用率 20%的方式相比,在长距离运输时也具有成本优势。说明以萘/十氢萘体系为代表的有机液体储运氢技术在经济性上能够与当前主流储运氢技术相竞争,特别当需要运氢量大、储存周期长、无管道铺设条件等情况下,例如海运方面,有机液体储运氢技术有着无可替代的优势^[17],这可能是日本新能源与产业技术开发组织选择有机液体储运氢技术从文莱将氢气输送到日本的重要依据。

5 结论

(1)对比了有机液体储运氢路线与当前主流储运氢路线的异同。以有机液体为介质储运氢前后需要进行加/脱氢反应;有机液体的物化性质近似汽柴油,可直接利用现有的油品储运设施与装备,大大减少投资成本,有利于发展有机液体储运氢技术。

(2)对 3 种体系的加/脱氢工艺的总成本进行了估算,分析了各成本组成,发现加氢环节的原料费用是成本的决定性因素,而脱氢环节的公用工程费用是决定性因素,同时,萘/十氢萘体系在 2 个环节中的氢单价都是最低的,得益于该体系的原料成本和产物分离成本低,总成本为 6 582 元/t。此外,根据 3 种体系的运输成本分析结果,萘/十氢萘体系的氢运输成本也最低,费用为 4.56 元/(t·km)。

(3)比较了有机液体、气氢拖车、液氢罐车和气氢管道 4 种储运氢方式的氢气储运成本随运输距离的变化,发现有机液体储运氢方式与液氢储运方式相似,受运输距离的变化影响较小,适用于长距离

(下转第 210 页)

效两级压缩系统总体积流量最大,二效两级压缩系统蒸汽压缩机总吸气体积流量也明显大于分级压缩系统,且随着蒸发水量的增大,它们之间的差值越大,这是实际应用时系统选择的必要考虑因素。

5 结论

将印染丝光碱液废水简化为 NaOH 和水的理想溶液,利用 Aspen Plus 软件对单效两级压缩 MVR、双蒸发器分级压缩 MVR 和二效两级压缩 MVR 废水处理系统进行了仿真研究,根据研究结果得出以下结论。

(1) 双蒸发器分级压缩系统存在最优蒸汽压缩分配方案使系统新鲜蒸汽消耗量最低。

(2) 各 MVR 系统的新鲜蒸汽消耗量和压缩机功率随蒸发水量的增大而增大。各 MVR 系统运行费用随蒸发水量增加而增大,二效两级压缩 MVR 系统运行费用最低,但和双蒸发器分级压缩 MVR 系统运行费用差值不是很大。

(3) 虽然二效两级压缩机系统运行费用最低,但蒸汽压缩机总体积流量大于双蒸发器分级压缩机

系统,且随蒸发水量增加,两者差值增大,实际系统设计时需结合投资回收进行综合选择。

参考文献

- [1] 肖永清. 节能减排废水治理开拓纺织印染企业新天地[J]. 染整技术, 2015, 37(11): 49-54.
- [2] 沈来云, 马培华. 棉织物印染企业的清洁生产——丝光碱液回用新方法[J]. 云南环境科学, 1997, 16(3): 44-45.
- [3] Al-Sahali M, Ettouney H. Developments in thermal desalination processes: Design, energy, and costing aspects[J]. Desalination, 2007, 214(1/2/3): 227-240.
- [4] 张军, 宋萌萌, 高兴, 等. 以 MVR 为核心的含盐废水处理工艺设计[J]. 中国给水排水, 2020, 36(24): 109-114.
- [5] Han D, He W F, Yue C, et al. Energy saving analysis for a solution evaporation system with high boiling point elevation based on self-heat recuperation theory[J]. Desalination, 2015, 355: 197-203.
- [6] Yang D, Leng B, Li T, et al. Energy saving research on multi-effect evaporation crystallization process of bittern based on MVR and TVR heat pump technology[J]. American Journal of Chemical Engineering, 2020, 8(3): 54.
- [7] 李志新, 王亚雄. 三效 MVR 系统的流程模拟及性能研究[J]. 现代化工, 2019, 39(10): 200-204, 207.
- [8] 史航, 施云海, 陈迎, 等. MVR 与多效蒸发联用的有效能分析[J]. 节能技术, 2018, (3): 270-275.
- [9] 梁林. 处理高浓度含盐废水的机械蒸汽再压缩系统设计及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013: 16-22.
- [10] 周根明, 程颖. 过热蒸汽饱和器的多种方案设计研究[J]. 流体机械, 2011, 39(1): 36-38, 41. ■
- [11] 单彤文, 宋鹏飞, 李又武, 等. 国际氢供应链与氢贸易的储运技术支持[J]. 现代化工, 2020, 40(1): 8-13.
- [12] 杨静怡. 储氢材料的研究及其进展[J]. 现代化工, 2019, 39(10): 51-55.
- [13] 张立岩. 氢能载体甲基环己烷在 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂上的脱氢反应研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2010.
- [14] 胡云霞. 环己烷催化多相连续脱氢过程研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [15] 李兴. 十氢萘催化脱氢过程研究: 碳载体及反应加热方式的影响[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [16] 韩超群. 新型储氢分子 N-乙基吡啶储氢性能研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2012.
- [17] 蔡卫权, 陈进富. 有机液态氢化物可逆储放氢技术进展[J]. 现代化工, 2001, 21(11): 21-23, 25.
- [8] Rao P C, Yoon M, 杨润泽. 液体有机氢载体(LOHC)储氢系统最新研究进展[J]. 石油科技动态, 2021, (4): 69-81.
- [9] Newson E, Haueter Th, Hottinger P, et al. Seasonal storage of hydrogen in stationary systems with liquid organic hydrides[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(10): 905-909.
- [10] 中国化工报. 国内首个液体储氢材料项目投产[N/OL]. [2019-03-14]. <http://m.ccin.com.cn/#/news/detail?id=230628&type=news>.
- [11] 4G 光元. 液体有机氢载体储氢(LOHC)的新合作和新发展[N/OL]. [2019-03-10]. https://www.sohu.com/a/300226385_825427.
- [12] 贤集网. 世界首条文莱至日本的有机液体储氢供应链建成揭幕[N/OL]. [2019-12-06]. https://www.xianjichina.com/special/detail_434609.html.
- [13] 中国氢能联盟. 中国氢能及燃料电池产业白皮书 2020[R/OL]. 北京. [2021-04-21].
- [14] 马雪飞. 液态有机氢载体技术经济分析与 Pt/Al₂O₃ 催化脱氢性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [15] 陈晓敏, 冯兆路, 白雪峰. 液体有机氢载体脱氢催化剂研究进展[J]. 化学与粘合, 2020, 42(2): 126-130, 143.
- [16] 司徒, 于栋. 氢气成本能降到几何?——储运篇[R/OL]. [2019-08-19]. https://www.sohu.com/a/334833486_354900.
- [17] 宋鹏飞, 侯建国, 穆祥宇, 等. 液体有机氢载体储氢体系筛选及应用场景分析[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2021, 46(1): 1-5, 33. ■

(上接第 205 页)

运输,但前者运输 500 km 时的氢气总成本(包含加/脱氢及运输)仅为 8.86 元/kg, 低于同样距离运输的液氢方式(为 11.21 元/kg), 也低于气氢拖车和气氢管道-利用率 20% 这 2 种储运氢方式, 因此, 以萘/十氢萘体系为代表的有机液体储运氢技术在经济性上具有明显优势, 值得大力推广。

参考文献