

支撑绿氢大规模发展的氨、甲醇技术对比及应用发展研究

郑可昕¹, 高啸天^{2,✉}, 范永春¹, 罗志斌¹, 李震¹, 郑赞¹, 刘云¹

(1. 中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广东 广州 510663; 2. 北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: [目的] 氢能储运困难的问题限制了其大规模开发利用, 亟需寻求能够实现其低成本、长距离、大规模储运的解决方案。[方法] 氨和甲醇在工业领域已得到广泛应用, 两者制备原料均涉及氢气且可通过裂解反应生产氢气, 因此可作为氢的化学储运介质。[结果] 氨和甲醇的生产和利用技术较为成熟, 且绿氨和甲醇均可以通过绿氢制备获取, 但国内相关落地工程项目较少, 迫切需要推动技术的进一步开发和工程项目示范。[结论] 随着“碳达峰、碳中和”工作的深入, 氢能作为一种具有工业原料和燃料双重属性的技术将在节能减碳中起到极为重要的作用。氨和甲醇作为产业链成熟、储运方便的两种技术路线有望成为促进氢能储运的重要路径, 因此开发基于绿氢的氨和甲醇技术有望促进氢能产业发展, 助力我国实现“双碳”目标。

关键词: 氢能; 储能; 甲醇; 绿氨; 双碳目标; 碳捕集

中图分类号: TK91; TQ113.2 文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2023)03-0063-11

开放科学(资源服务)二维码:



Comparison and Application Prospects of Ammonia and Methanol Technologies Supporting Large-Scale Development of Green Hydrogen Energy

ZHENG Kexin¹, GAO Xiaotian^{2,✉}, FAN Yongchun¹, LUO Zhibin¹, LI Zhen¹, ZHENG Yun¹, LIU Yun¹

(1. China Energy Engineering Group Guangdong Electric Power Design Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, Guangdong, China;

2. Beijing Institute of Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing 100081, China)

Abstract: [Introduction] Difficulties in storage and transportation impose restrictions on the large-scale development and utilization of hydrogen energy, so it is necessary to find a solution for large-scale hydrogen storage and long-distance transportation at a low cost. [Method] Ammonia and methanol were widely used in the industry, and both of them could be produced from hydrogen and could be decomposed into hydrogen by cracking reactions. Thus, they could be used as the storage and transportation media for hydrogen energy in the form of chemicals. [Result] The production and utilization technologies of ammonia and methanol are relatively mature, and both green ammonia and green methanol can be produced from green hydrogen. However, as there are few related engineering projects settled in China, it is necessary to promote the further development of technology and the demonstration of engineering projects. [Conclusion] With the progress of "carbon peak and neutrality" developing in depth, hydrogen, as a technology with dual properties of industrial raw material and fuel, will play an important part in promoting energy-saving and carbon reduction. Ammonia and methanol, as mature technologies with complete industry chains and clear advantages for storage and transportation, are expected to become important pathways for hydrogen storage and transportation. Therefore, the development of ammonia and methanol technologies based on green hydrogen is expected to promote the development of the hydrogen energy industry and help China achieve the "carbon peak and neutrality" goals.

Key words: hydrogen energy; energy storage; methanol; green ammonia; carbon peak and neutrality goals; carbon capture

2095-8676 © 2023 Energy China GEDI. Publishing services by Energy Observer Magazine Co., Ltd. on behalf of Energy China GEDI.

This is an open access article under the CC BY-NC license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

收稿日期: 2023-04-03 修回日期: 2023-04-21

基金项目: 中国博士后科学基金第2批特别资助(站前)“混合储能在高比例清洁、可再生能源系统中的关键技术研究”(2020TQ0354)

1 氢能的利用及面临的问题

1.1 氢能利用背景

随着“双碳”目标的提出,可再生能源进入高速发展时期^[1]。当前,我国光伏、风电的装机容量和装机速度均已位居世界前列,有效缓解了煤电带来的二氧化碳、污染物排放问题,减少了化石燃料发电对能源资源的依赖。同时,可再生能源的大规模发展也带来了以下问题:(1)可再生能源发电具有很高的不可控性和不稳定性,如光伏在晚间和阴雨天无法发电,风电存在反调峰特性,都会对电能质量和供应安全造成冲击;(2)我国可再生能源资源分布地域差异显著,西北地区风电资源丰富,三北地区光伏资源丰富,但大规模的可再生能源电量难以完全就地消纳,而目前这些地区的输配电基础设施又难以满足如此大量的电力外送。未来,深远海海上风电的大规模开发建设将继续加剧该类问题。储能是降低可再生能源发电波动,缓解线路堵塞问题的重要手段。目前已经或有望实现大规模利用的储能技术主要有抽水蓄能、电化学储能、飞轮储能、超级电容储能等。其中,应用最广泛的抽水蓄能建设周期长且项目建设受地形限制;而近年来发展最迅速的电化学储能(以锂离子电池储能为主)在大规模应用时会面临火灾安全隐患提高的风险;其他类型的储能面临技术或成本问题均暂未实现大规模应用。更为重要的是,要实现“双碳”目标还需考虑如何解决绿电难以实现的减碳问题,比如零碳原料对化石原料的替代。综上所述,将绿色电能转化为绿色原料的相关技术值得深入探究,氢能的开发利用近年来已逐步成为

国内外能源电力领域关注的热点和重点^[2-3]。

1.2 氢能利用现状及面临的问题

氢能是一种来源广泛、清洁环保、无碳排放、应用场景众多的二次能源,兼具原料和燃料双重属性,是本轮全球能源革命的重点^[4-5]。我国对氢能发展的关注非常重视,早在 2019 年两会期间,氢能首次被写入《政府工作报告》。在 2022 年 3 月,《氢能产业发展中长期规划(2021—2035 年)》明确指出氢能是我国未来能源体系的重要组成部分,象征着我国氢能逐渐进入了快速发展时期^[6]。

如图 1 所示,氢能可以被认为是可再生能源开发利用和推动各行业实现节能减排的中间枢纽:在制取方面,氢气既可以由目前工艺成熟的煤、天然气等化石能源制备,也可以通过谷电、富余核电或风光电解水制备,来源较为广泛;在利用方面,氢能可以通过氢燃机、燃料电池等发电,也可以替代化石能源制氢用于石化、化工行业,还可以用于交通运输、分布式发电等新兴领域。通过上述渠道,氢能可以有效促进可再生能源的高效利用和其他行业的减碳。同时,氢能还可以作为重要的调节资源实现可再生能源发电的长期储存和跨地区、跨行业利用^[7-9]。

在氢能产业链各环节中,储存是其他各项技术的基础。在常温常压下,氢气的密度为 0.089 g/L,仅为空气的 1/14;而将氢气液化需要-253℃ 的超低温。氢的物化性质为其储运带来巨大难题,也使得氢能储运成为了限制其大规模开发利用的痛点问题。

如表 1 所示,长管拖车的氢能运输经济距离在 200 km 以内,更长距离的运输将会降低经济性。液

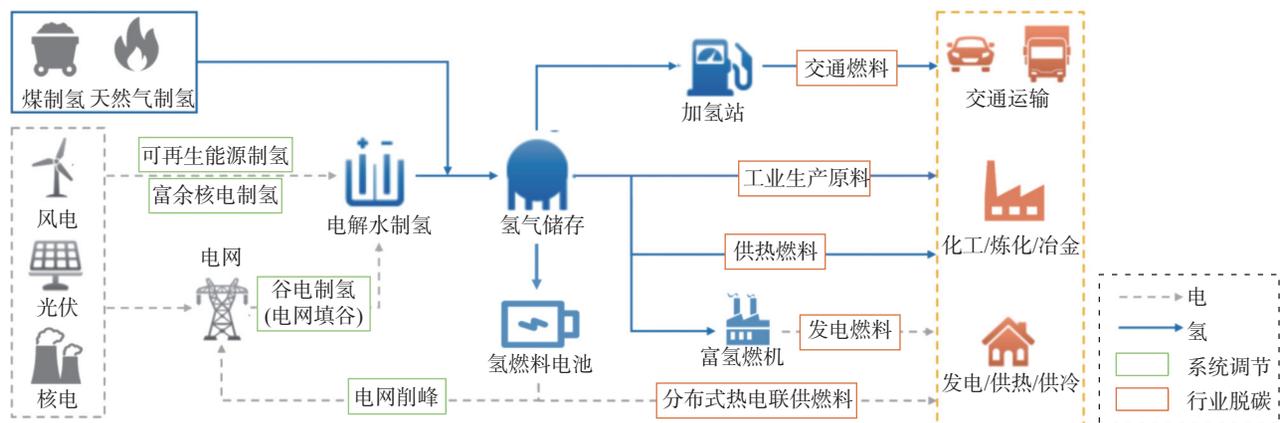


图 1 氢能的角色与功能定位示意图

Fig. 1 Schematic diagram of roles and functional orientation of hydrogen energy

氢技术是有望实现氢能大规模、长距离储运的关键技术,但国内的液氢技术与国际先进水平存在较大差距,基本只用于航天领域。国内在运输氢管道总

长度不足 100 km,受技术、安全性等因素制约,目前仍处于小范围试验和应用阶段。

表 1 氢能储运技术对比

Tab. 1 Comparison of hydrogen energy storage and transportation technologies

储运方式	运输工具	运输规模	压力/MPa	能耗/[kWh·(kg) ⁻¹]	经济距离/km	应用场景
气态储运	长管拖车	460 kg/车	20	1~1.3	≤200	中短距离,应用广泛
	管道	11 t/h	1~4	0.2	≥500	国内不足100 km
液态储运	液氢槽车	3 t/车	0.6	15	≥200	中远距离,国内仅航天领域
固态储运	货车	24 t/车	4	10~13.3	≤150	研发试验阶段

为了克服氢能的长距离储运及利用难题,一些间接氢储存、利用技术开始得到关注。其中,储氢合金和碳材料合金还未实现商业化,尚难满足实际应用要求。氨和甲醇是目前已经得到广泛应用的重要化工产品和原料,生产原料均有氢气(目前主要为化石能源制氢),生产技术成熟。氨和甲醇均可以通过催化裂解反应转化为氢气,成为氢能的化学储存介质。更重要的是,氨非常容易液化,而甲醇在常温下即为液体,两者储运方便且技术成熟。因此,氨和甲醇被认为是氢能利用和促进氢能储运的重要手段。

2 氨技术

2.1 氨的性质

氨是一种重要的基础化工原料,广泛用于农业、工业、军事等领域。目前氨储运技术、相关基础设施、输运标准均已发展成熟,且液氨储存效率高,单罐可储存液氨 4 万 t。在能源领域,氨作为高温零碳燃料和高效储氢介质,具有以下几点优势^[10-12]:

1) 液化储运成本低。氨液化容易(-33 °C 或室温 10 kg 大气压),1 kg 液氨公路运输 100 km 运费为 0.08 元(不到氢的 1%)。1 辆 40 t 的罐装运输车可运输 26 t 液氨(约含 4.5 t 氨),载氢量较长管拖车(载氢量不到 300 kg)提高 1 个数量级,运氨成本(约 0.001 元/kg/km)较运氢成本(0.02~0.10 元/kg/km)呈数量级降低。

2) 爆炸风险低。氨的火灾危险性为乙类,爆炸极限(16%~25%)较氢(4%~76%)更窄,因此利用过程更安全。其刺激性气味是可靠的警报信号。

但氨的燃烧速率低(最大层流燃烧速度仅为 0.07 m/s,天然气为 0.37 m/s,氢气为 2.91 m/s),点火

能量高(为 8 mJ,天然气为 0.28 mJ,氢气为 0.11 mJ)。

2.2 氨的来源

工业合成氨已有一百多年发展历史,针对氨的生产、储运及使用已形成了完备的产业链、行业标准及安全规范。目前氨的全球年产量接近 2 亿 t,制造设备的规模可达 2 000 t/d,是可以由万 t 级液化气船运输的国际交易产品。2021 年中国氨产量为 5 909 万 t,其中 80% 用于化肥生产,20% 用于其他工业。我国的合成氨产能略有过剩,产能超过 7 000 万 t。我国以煤制氢气合成氨为主,由于天然气资源相对匮乏,合成氨成本相对较高。2020 年我国的液氨价格约在 2 600 元/t,而在国外尤其资源丰富地区(如中东),利用天然气合成氨的成本远低于国内,2020 年中东的液氨价格仅为 200 美元/t(约合 1 340 元/t),即使加上运费(中东至我国约 400 元/t)依然具备价格优势。

传统合成氨工艺被称为哈伯-博施法,是利用化石燃料制备的氢气与空气分离的氮气反应来实现,其基本反应原理为 $N_2+3H_2=2NH_3$,该反应具有可逆性,在一定条件下能够将氨气转化为氢气。由于氨气容易液化和运输,因此可以将氢气合成氨气后运输并在需要时将氨气转化为氢气实现氢能的储存和释放。将传统合成氨工艺中的化石能源制氢用绿氢替代,则可以实现绿氨的生产,并进一步促进绿氢的储运和利用^[13]。

除了哈伯-博施法,氨气新合成技术主要有低温低压合成氨、光/电催化合成氨等。新合成技术旨在降低能耗,但目前效率低、寿命短,短期内无法得到商业化应用^[14]。

1) 低温低压合成绿氨。2022 年 3 月,以色列的

GenCell 能源公司宣布,他们可使水在极低的温度和压力下直接生产绿色氨。日本技术提供商 TDK 公司宣布计划继续投资和开发 GenCell 创新的零排放绿色氨合成项目。

2)光/电催化合成氨。目前化学化工领域最热门的课题之一,通过光/电催化反应直接催化空气中氮气生产氨气。该技术难度高,目前转化效率低,使用寿命短,尚处于实验室研发阶段。

2.3 氨的储运

目前,氨气被认为是一种应受到相关标准及法规管制的有害物质,其处理需要专业知识和技能,针对氨的贮存及运输,我国已制定相应标准,如《液氨贮存和运输技术要求》(GB/T 40060—2021)。氨作为有毒物质,需要采用钢瓶或槽车罐装,罐装钢瓶或槽车应符合国家劳动局颁发的“气瓶安全监察规程”“固定式压力容器安全技术监察规程”等有关规定。氨储运设计和运用已经得到立法,安全的利用技术已经确立。总体而言,氨气的储运技术较为成熟,相关标准及规定较为完善,具备一定的应用基础。

2.4 氨的利用

在工业领域,氨已在医药、农业、制冷等细分行

业得到广泛应用^[15-16],通过绿氢代替化石能源制氢合成氨,可促进各类产业实现绿色升级^[17]。这方面的技术核心为绿氢对于灰氢的替代;在能源领域,氨燃烧技术和氨燃料电池技术可减少化石燃料的使用,降低碳排放。同时,可通过氨能制氢促进氢能利用。

氨能的利用可以分为直接氨利用技术和间接氨利用技术(氨转氢)。直接利用技术包括传统用氨工业、氨燃烧技术、氨燃机、氨内燃机、直接氨燃料电池等,将氨的化学能直接转化为动能、电能等利用。间接利用技术是将氨气催化重整为氢气用于工业、能源领域、交通(加氢站)等领域,氨主要起载体作用促进氢的储存、运输。

氨能的绿色利用途径如图 2 所示,其实现基础为基于可再生能源绿氢替代灰氢实现绿氨的制备。合成的绿氨可以直接用于原有氨工业和直接氨能源技术,如(掺)氨燃机、氨燃料电池等。同时,绿氨可以作为绿氢的储运介质实现长距离运输,通过催化重整、分离纯化等技术得到高纯度氢,可以用于加氢站或者经短距离运输后用于工业、分布式能源、化工领域。

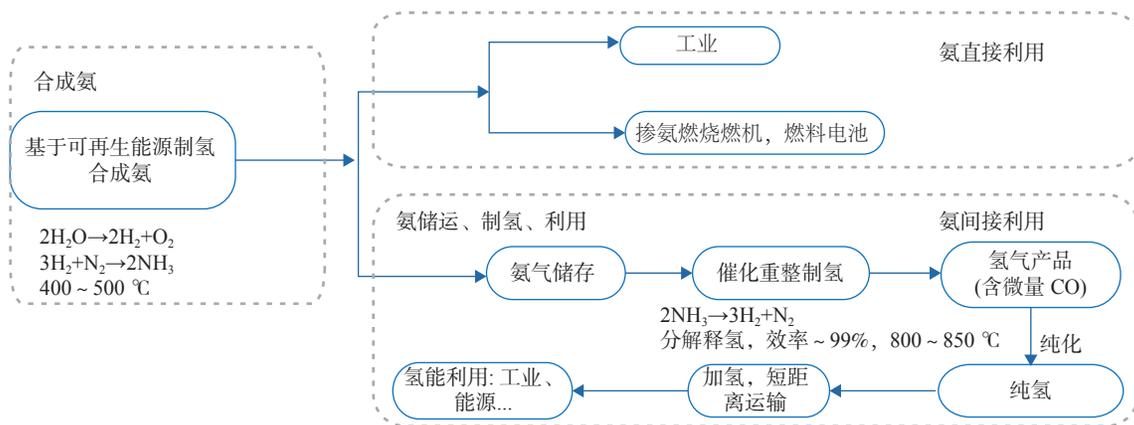


图 2 氨能利用流程

Fig. 2 Ammonia energy utilization process

氨的燃点为 651℃,点火温度较高且燃烧缓慢,容易发生断火,因此需要对燃烧器进行改进或采用混氨燃烧模式。国家能源集团烟台龙源技术公司自主研发的混氨燃烧技术,实现了 40 MW 燃煤锅炉燃烧 35% 比例混氨燃料, NH₃ 燃尽率达到 99.99%。在交通领域,挪威海工船船东 Eidesvik 和瓦锡兰近日对一艘海洋工程辅助船(Offshore Support Vessel,

OSV)进行改装,这也是全球首次在 OSV 上应用氨燃料驱动。改装后可使用 70% 的混合氨燃料来运行。而其最终目标是要在最低燃点燃料需求的条件下,实现 100% 氨燃料作为动力。

氨燃料电池技术是另一项值得关注的重点,包括直接氨燃料电池和间接氨燃料电池等。直接氨燃料电池直接使用氨气作为燃料,氨气进入阳极,分解

成氮和氢,质子穿过电解质与阴极侧氧气反应生成水,也是一种零碳的应用方式。但该技术难度高,尚处于实验室研究阶段,短时间内难以实现实际应用。间接氨燃料电池是利用了氨的氢能载体作用,通过间接氨电池系统中的裂解制氢系统使氨气中的氮-氢分离,以生产出高纯度氢气供氢燃料电池系统工作。液氨的体积能量密度是液氢的1.53倍,这种方式可以解决重型车辆长续航里程难题。这种方式的缺点是系统较为复杂,需要较高温度对氨气进行催化重整制氢,但短期内有望成为促进氢能和氢燃料电池发展的重要手段。

目前限制氨气作为燃料利用的主要因素还有一点:氨气的利用成本较高。虽然氨气单价便宜,但其热值较低。根据换算,1 m³天然气与2.8 m³氢气或2.4 m³氨气的热值相等。从表2对比中可以看出,实现零碳绿氨燃料综合利用成本低于天然气,是利用氨气作为能源利用实现“双碳”目标的重要保证。

表2 天然气、氢气、氨气的燃烧成本对比

Tab. 2 Comparison of combustion costs of natural gas, hydrogen and ammonia

类型	燃料价格/ (元·m ⁻³)	能耗 (与1 m ³ 天然气相比)/倍	燃料费/元
天然气	4	1	4
氢气	5.4	2.8	15.12
氨气	3(气态)	2.4	7.2

2.5 氨技术小结

氨是已经得到广泛应用的化学品,制备、储运、利用方面均有成熟技术。氨可以由绿氢制备,又能够通过催化裂解反应重新得到氢气,从而促进氢的储运。将氨作为燃料可以实现零碳排放。因此氨有望成为提高可再生能源利用效率、促进氢能利用、降低碳排放的重要手段。

氨气作为燃料时主要面临三大技术挑战:(1)如何实现可控点火;(2)如何实现稳定高温燃烧;(3)如何降低氮氧化物等污染物排放。

3 甲醇技术

3.1 甲醇的性质

甲醇是一种基础化学品,常温下为液态,液化温

度64.7℃,密度为0.79 kg/L。甲醇既是重要化工原料,也是一种燃料,根据其化学属性,其具有3种重要角色:(1)能量载体;(2)便携燃料;(3)化工原料。与氨类似,甲醇也已经建立了成熟的产业链,已经在油气、树脂、塑料、粘结剂等领域得到广泛应用。同时甲醇也能够通过催化裂化反应制备氢气,因此同样可以作为氢能的载体促进氢能的储运和应用。甲醇作为能源载体,与乙醇、氢气、氨等类似,可以充当清洁能源。与上述能源分子相比,甲醇具备如下优势:

1)与乙醇不同,甲醇不依赖粮食发酵酿造,不会引起相关粮食问题。甲醇加入添加剂之后可与汽油保持长时间混合稳定。

2)利用氢气合成甲醇和甲醇储运技术成熟,且甲醇更容易储存和运输。甲醇催化重整制氢技术成熟,能够实现氢气和甲醇之间的可逆转化,可以促进氢的储运。

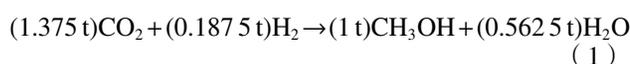
3)氨燃烧速度慢、点火能量高,因此氨气燃烧稳定性差。而甲醇燃烧速度快于氨、点火能量低,因此甲醇燃烧稳定性好。

但由于甲醇易挥发,被吸入和接触均有剧毒,且对于金属、橡胶等物质具有较强腐蚀性,相关安全问题值得重视。

3.2 甲醇的生产

如图3所示,传统的甲醇生产是利用煤、天然气等化石燃料与水 and 氧气反应得到合成气原料(碳氧化物和氢气)。我国是世界最大的甲醇生产和消费国,2021年全国甲醇产能9738.5万t,产量7816万t,其中81%为煤制甲醇,其余主要为油气制甲醇。因此采用绿氢和二氧化碳捕集技术替代化石能源合成气中的氢和碳氧化物,实现“绿氢+CO₂”技术的开发利用有助于实现甲醇产业的绿色升级转型。在现阶段甲醇生产研究和示范中,既可以同时利用碳捕集二氧化碳和绿氢生产甲醇,也可以按照具体条件分别利用二者之一(“碳捕集+灰氢、蓝氢”)开展示范项目建设和。

目前甲醇的市场价为2200~3000元/t,采用“绿氢+CO₂”方式制备甲醇,生产每吨甲醇所需的物料平衡关系如下:



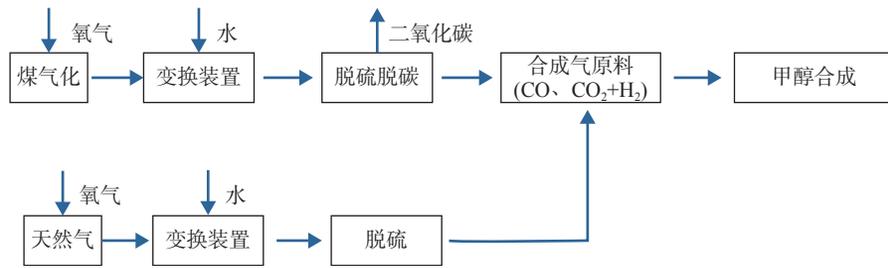


图 3 工业合成甲醇流程

Fig. 3 Process of industrial synthesis of methanol

按照电厂二氧化碳回收成本 300 元/t, 甲醇售价 2500 元/t 考虑, 绿氢成本应低于 15 元才有盈利空间(对应制氢电价约为 0.2 元/kWh)。若考虑物料损失, 按照每吨甲醇使用 1.4 t 二氧化碳和 0.2 t 氢气计算, 绿氢的制备成本应低于 10 元/kg 才有盈利空间(对应制氢电价约为 0.15 元/kWh)。

从具体项目实施情况来看, 2020 年国内首个二氧化碳与绿电(氢)制甲醇千 t 级示范工程在兰州建成, 该项目是全球首套规模化(千 t 级)绿色甲醇生产示范装置, 由 10 MW 光伏发电为电解水提供电能, 利用二氧化碳加氢实现甲醇制备。项目总占地约 19 hm², 总投资约 1.4 亿元, 其中光伏占地 17 hm², 投资 5000 万元。

3.3 甲醇的利用

甲醇储运技术成熟, 可通过铁路、轮船、卡车等多种方式运输。作为重要的工业原料, 在化工合成、油气生产等领域, 甲醇技术成熟并得到广泛应用。结合二氧化碳捕集技术生产甲醇并用于塑料、树脂等生产, 则可以实现固碳目的。甲醇燃烧反应: $\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, 燃烧过程涉及碳排放, 需要结合二氧化碳捕集技术实现碳封闭循环。具体而言, 甲醇的利用技术包括^[18-20]:

1) 工业应用: 甲醇是一种用于合成碳氢化合物(二甲醚、甲酸、乙酸、乙醇、烯烃、合成烃)、聚合物甚至单细胞蛋白质等在内的许多产品生产的原料, 从而将二氧化碳固化在产品中。

2) 甲醇本身是一种品质优良的燃料, 可以掺杂汽油作为含氧添加剂。

3) 可应用于内燃机(Internal Combustion Engine, ICE)、压缩点火式发动机上。

4) 一种便利的能量储备媒介, 在催化裂解后得到氢气, 促进氢能的应用。

虽然甲醇具有可燃性, 但其作为燃料的应用仍在探索, 这些能源应用多处于研发或小型试验阶段。甲醇燃料电池技术是甲醇作为能源材料的研究重点, 包括直接甲醇燃料电池和间接甲醇燃料电池。直接甲醇燃料电池是直接通过甲醇的电化学反应发电, 目前技术尚处于研发阶段, 暂无法实际应用。间接燃料电池是将甲醇重整为氢气后的氢燃料电池, 将甲醇催化、重整后得到高纯度氢气用于燃料电池发电, 即将甲醇作为氢能的载体, 关键技术在于甲醇催化重整制氢(催化剂为关键因素)技术和氢燃料电池技术。相比之下, 间接甲醇燃料电池的技术更为成熟, 有望在近期得到实际应用, 而直接甲醇燃料电池技术难度较大, 目前处于实验室攻关阶段, 短期内难以实现应用。

作为能源载体, 甲醇的利用方式如图 4 所示。可以结合 CCUS(Carbon Capture, Utilization and Storage, 碳捕集、封存及再利用)技术将绿电就地转化为绿色燃料/原料(甲醇), 通过甲醇的运输解决可再生能源集中地区和利用分布不均问题。一方面可以直接利用甲醇进行工业生产或能源利用, 还可以通过催化重整技术制氢, 促进氢能利用。重整后产生的二氧化碳通过碳捕集技术回收并再次用于甲醇生产可以实现碳循环的闭环, 无对外排放。

在 2022 年的冬奥会上, 我国在张家口开展了绿色甲醇作为绿氢载体的示范应用。通过可再生能源制氢与二氧化碳反应得到绿色甲醇。将甲醇运输至加氢站制备氢气并回收二氧化碳。纯化后的氢气用于燃料电池汽车动力。而二氧化碳回收再次作为甲醇制备原料, 形成碳循环的闭环。

3.4 甲醇技术小结

甲醇在我国已作为工业产品和中间原料实现大规模生产和利用, 年生产规模位居世界第一, 具有较好的技术储备和产业基础。在可再生能源快速发展

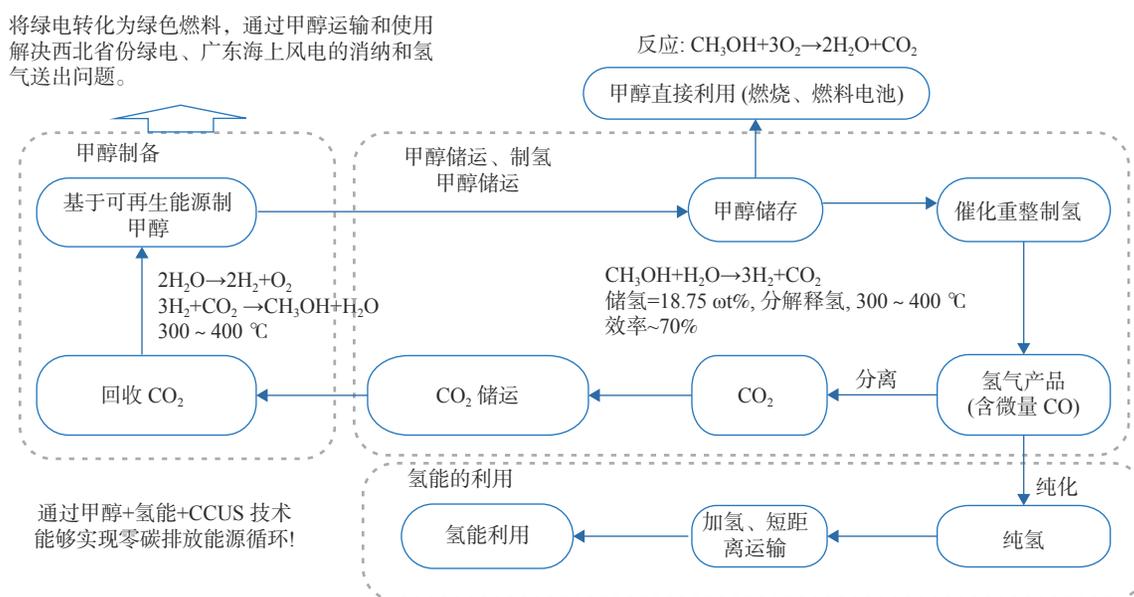


图4 甲醇的能源利用流程

Fig. 4 Utilization process of methanol as an energy carrier

和“碳达峰、碳中和”背景下, 甲醇技术可实现可再生能源绿氢技术与二氧化碳利用技术的耦合, 不仅能够促进氢能的储运发展, 还能够实现二氧化碳的有效利用甚至可以通过塑料、树脂等产品的固碳作用降低大气中的温室气体含量。

4 氢、氨、甲醇技术对比

从前文论述中可以看出氢、氨、甲醇3种技术均兼具工业生产和能源利用双重功能属性。氢能的利用可以实现完全零碳, 从理论上看是最为理想的绿色燃料和一些行业绿色升级的原料。然而, 若要实现氢能产业的大规模应用, 面临的挑战主要是低成本高效能的燃料电池技术和安全高效的氢气储运技术。

首先, 因氢气体积能量密度较低, 需 $35 \sim 70 \text{ MPa}$ 的高压储运, 导致氢气的储运成本高; 其次, 根据我国2019年发布的《中国氢能源及燃料电池产业白皮书》预计, 2050年将建成1万座加氢站, 按每座加氢站1500万~3000万元的建设成本估算, 需投入高达1500亿~3000亿元, 基建成本高; 再次, 2019年在挪威、韩国等国家20天内连续发生的三起因氢气储罐泄露引起的爆炸事故, 暴露了氢气易燃易爆、本质安全性弱的缺点。因此, 要突破氢能产业发展的瓶颈, 亟需结合中国能源及产业结构特点, 发展成熟、安全、高效的特色储运氢的路线及其配套产业链。

在此背景之下, 氨、甲醇均兼具原料和燃料双重属性, 两者可通过氢气原料制备而成, 也可通过催化裂解重整技术获得高纯度氢气, 为突破氢能储运和利用瓶颈提供了有效可行的解决途径。

4.1 作为燃料物质的性能对比

表3为几种常见燃料物质的主要性能参数。可以看出, 氢气的密度要远小于其他几种物质, 即使考虑液化过程, 氢的压缩和储运效率也要远远低于其他几种物质。更为重要的是, 氢的液化温度极低, 一般需达到 $-252.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 甚至接近绝对零度 ($-273 \text{ }^\circ\text{C}$), 其液化极为困难。相比之下, 氨气仅在 $-33.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 就可以被液化, 而甲醇在常温下为液态不需要额外液化处理即可储运。因此, 与氢相比, 氨气和甲醇可以更便捷、高效地进行储运。

作为燃料时, 氢气具有远超其他燃料的质量比热值 (143 MJ/kg), 但由于氢气的密度实在过低, 其单位体积的热值并不占优势。而宽泛的爆炸极限也而导致氢气利用时存在较大的安全隐患。上述问题造成将氢气用于交通、分布式发电等领域存在能量储存密度问题。

不过氨和甲醇作为燃料也存在各自的问题。氨的爆炸极限范围窄, 因此安全性更好。但氨燃点温度高达 $651.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 更为重要的是氨的点火能量高达 680 MJ 且燃烧缓慢, 导致氨在燃烧时非常容易发生

表 3 常见燃料性能对比

Tab. 3 Comparison of common fuel performance

燃料	氢气	氨气	甲醇	天然气
气体密度/(kg·m ⁻³)	0.0899	0.771	常温液态	0.7174
液体密度/(kg·L ⁻¹)	0.071	0.674	0.79	0.43 ~ 0.47
液化温度/℃	-252.5	-33.4	64.7	-161.5
低热值/[MJ·(Nm ⁻³) ⁻¹]	18	14.36	16.7(常温液态)	38.5
低热值/[MJ·(kg ⁻¹) ⁻¹]	143	18.6	2.1	50.1
爆炸极限/%	4.1 ~ 75	15 ~ 27	5.5 ~ 44	5.3 ~ 15
燃点/℃	570	651.1	463.8	270 ~ 540
燃烧点能量 (点火能量)/MJ	0.019	680	0.2	0.29
排放	水, 无碳、污染物排放	理论为水和氨气, 有可能有氮氧化物排放	二氧化碳、水	二氧化碳、水, 有可能有硫、氮化物

断燃现象,造成纯氨的燃烧利用非常困难,相关利用暂时处于研究和示范阶段。相比之下,甲醇在燃点和点火能量方面更具优势,能够维持稳定燃烧,但甲醇中氧含量较高,导致单位热值较低,因此利用时需消耗更多的燃料。目前甲醇主要用于小型航模、遥控车等方面的动力来源,在大型燃烧、动力设备上应用有限。相比于氨,甲醇的直接燃烧技术开发利用在当前技术水平下更加容易实现。

4.2 作为非燃料物质的性能对比

作为广泛应用的工业原料,氨和甲醇分别具有各自的应用方向:氨的应用主要为农药(氮肥)、硝酸合成、纯碱生产,也可应用于制药、塑料、染料生产,工业制冷等;甲醇的应用主要为甲醛、树脂、塑料、醚类化合物、防冻液等。由此可以看出,氨和甲醇分别有各自的应用范围,二者交集和差异主要体现在促进氢能储运方面。

作为氢能的载体,无论是合成还是分解制氢,氨的反应条件都要比甲醇要求更高(反应温度、压强等),因此能耗也更高。氨的最大优点有 2 个:1)效率高,通过氨气实现氢能的总转化效率可以高达 90% 以上;2)要求低,只需要解决绿氢来源即可实现绿氨的合成和氢储运。相比之下,甲醇虽然合成温度、压强更低,但除了绿氢来源问题,还需要解决二氧化碳的来源问题。而利用甲醇催化重整制氢同样会造成碳排放,因此二氧化碳捕集技术对于甲醇合成极为重要。

目前,除了甘肃兰州绿色阳光项目,绿色甲醇示

范项目多是分别采用绿氢或二氧化碳捕集开展甲醇合成生产。在无二氧化碳排放的要求下,相比于甲醇,利用氨促进氢的储运和应用是当前技术条件下更加容易实现、效率更高的方式。

5 结论

氢能可以适应长时间、远距离的储存运输,实现能源的跨地域转移,解决我国能源资源分布不均的问题;通过电解水制氢,可以将丰富的可再生能源资源转化为工业、交通等领域需要的燃料或原料,打破行业壁垒,实现能源的跨领域转移。在未来能源系统中,氢能的关键作用首先体现在提高系统灵活性方面,即通过“电-氢”转换制备绿氢,解决可再生能源的消纳问题,其次是将绿氢应用于工业、建筑、交通等部门,替代传统化石原料或燃料,解决行业脱碳问题。

绿氢主要来源集中在可再生资源丰富的“三北”及西南地区,而经济发达的东南地区是重要的用氢需求地。要发挥氢能在未来能源体系中的关键作用,首先要解决其从资源中心到负荷中心的大规模输送问题。而现在技术成熟的高压气态输氢技术在 200 km 以上的长距离运氢不具备经济性上的优势,管道输氢和液态储运技术又暂未能达到大规模使用要求。因此利用氢气合成氨、甲醇等可以通过化学反应储氢的化工产品是促进氢能储运、应用和降碳的重要手段。

5.1 氨、甲醇技术小结

氨和甲醇都是已经得到广泛应用的重要工业、

化工产品和原材料,在“双碳”目标背景下,有储运便利、产业成熟、利用范围广等优点。氨和甲醇燃料有望作为新型绿色燃料和原材料,促进氢能的储存和利用,并在交通运输、电力供应等领域具有节能、减碳潜力。

但应注意的是,氨和甲醇的理化性质存在较大差异,用作燃料时的性能也不尽相同。因此二者在促进氢能利用和降低碳排放的效果方面也存在一定差异。二者面临的技术难点和主要发展方向如表4所示。

表4 氨、甲醇技术难点及发展方向对比
Tab. 4 Technical problems and development direction of ammonia and methanol

原料	氨	甲醇
技术难点	1)氨作为有毒化学品的安全利用。 2)氨燃烧缓慢,持续稳定的氨燃烧技术。 3)低温度的氨裂解制氢技术。	1)甲醇对金属、橡胶具有较强腐蚀性。 2)甲醇利用依然涉及碳排放,需要结合相关碳技术开发利用。
发展方向	1)氨稳定燃烧技术。 2)高效氨制氢技术。	1)开发能够用于甲醇利用的材料。 2)与CCUS技术联用,实现零碳排放。

相比之下,绿氨的生产仅需以绿氢替代灰氢即可实现,而绿色甲醇的生产及制氢还需要结合碳捕集技术。因此绿氨生产更为直接,且更容易实现绿氢的高效储运而不涉及碳排放。不过氨具有较大毒性且燃烧速率较为缓慢,因此在利用氨作为能源时要注意安全问题,并重点关注氨的持续稳定燃烧技术。而将氨作为氢能储运载体时,要重点开发能耗更低的氨裂解制氢催化剂,提高氢气储运效率。

在甲醇利用时应注意,甲醇对橡胶和部分金属具有腐蚀作用,因此在利用甲醇时要针对性开发耐甲醇腐蚀的材料技术,并对现有的设备材料进行升级改造。与氨技术相比,甲醇在利用时依然容易有碳排放产生,因此需要结合二氧化碳的捕集、利用技术,开发零碳甚至负碳的“甲醇+二氧化碳技术”联用,如将甲醇用于树脂、塑料等生产后达到“固碳”作用,实现全过程的负碳排放。在促进氢能储运方面,虽然甲醇制氢目前的转化效率略低于氨,但甲醇的生产和重整制氢工艺条件比氨要求低(温度、压力

等参数),因此单位能耗和总能源利用效率有望达到更佳水平。因此,氨和甲醇在促进氢能储运方面各有利弊,二者利用自身性质推动行业实现脱碳各具优势。在“双碳”工作实施过程当中应统筹考虑,使其起到相辅相成的作用。

5.2 发展建议

在推动氢能发展进程中,以“绿氢”作为原料所生产的“绿氨”为实现行业脱碳提供了新的解决路线。目前全球各主要发达国家均在积极布局氨技术,力求在新一轮技术竞争中占得先机。我国应立足自身技术和资源优势,积极开展纯氨/混氨稳定燃烧、大型氨燃机、氨动力船舶等重点技术开发。各地区政府应积极引导可再生能源、氢能、氨技术间的融合,促进绿色合成氨产业的发展,推动氨技术的开发和利用。

对于甲醇,建议综合考虑区域碳排放情况推动项目的开发建设:利用光伏、风电、核电等开展可再生能源发电开展绿氢制备示范,结合煤电、燃气发电、钢铁、可燃冰开采等高碳排放行业积极开展碳捕集示范试点,同步推进“绿电+二氧化碳捕集”项目建设,实现清洁甲醇联合生产;在应用端积极开展甲醇燃烧、甲醇交通动力等技术研发创新,逐步实现甲醇制氢在加氢站、氢燃料电池分布式供能等领域的推广应用。

参考文献:

- [1] International Carbon Action Partnership (ICAP). Emissions trading worldwide: 2022 ICAP status report [R/OL]. (2022-03-29) [2022-04-03]. <https://icapcarbonaction.com/en/publications/emissions-trading-worldwide-2022-icap-status-report>.
- [2] 李建林,李光辉,梁丹曦,等.“双碳目标”下可再生能源制氢技术综述及前景展望[J]. 分布式能源, 2021, 6(5): 1-9. DOI: 10.16513/j.2096-2185.de.2106528.
LI J L, LI G H, LIANG D X, et al. Review and prospect of hydrogen production technology from renewable energy under targets of carbon peak and carbon neutrality [J]. *Distributed energy*, 2021, 6(5): 1-9. DOI: 10.16513/j.2096-2185.de.2106528.
- [3] International Energy Agency (IEA). The role of low-carbon fuels in the clean energy transitions of the power sector [R]. Paris: IEA, 2021.
- [4] 廖远旭,董英瑞,孙翔,等.可再生能源制氢综合能源管理平台研究[J]. 南方能源建设, 2022, 9(4): 47-52. DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2022.04.006.
LIAO Y X, DONG Y R, SUN X et al. Research on

- comprehensive energy management platform for hydrogen production from renewable energy [J]. *Southern energy construction*, 2022, 9(4): 47-52. DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2022.04.006.
- [5] 滕玥.《新时代的中国能源发展》白皮书发布 引领中国能源迈入高质量发展阶段 [J]. *环境经济*, 2021(2): 20-23.
TENG Y. The release of the white paper "China's energy development in the new era" leads China's energy into a high quality development stage [J]. *Environmental economy*, 2021(2): 20-23.
- [6] 罗佐县, 曹勇. 氢能产业发展前景及其在中国的发展路径研究 [J]. *中外能源*, 2020, 25(2): 9-15.
LUO Z X, CAO Y. Development prospect of hydrogen energy industry and its development path in China [J]. *Sino-global energy*, 2020, 25(2): 9-15.
- [7] 戴凡博. PEM电解水制氢催化剂及直接耦合光伏发电系统建模研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2020. DOI: 10.27461/d.cnki.gzjdx.2020.000604.
DAI F B. Study of catalyst in PEM water electrolysis and directly coupling photovoltaic system simulation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020. DOI: 10.27461/d.cnki.gzjdx.2020.000604.
- [8] 何青, 孟照鑫, 沈轶, 等. “双碳”目标下我国氢能政策分析与思考 [J]. *热力发电*, 2021, 50(11): 27-36. DOI: 10.19666/j.rffd.202104071.
HE Q, MENG Z X, SHEN Y, et al. Analysis and thinking of hydrogen energy policies in China under "double carbon" target [J]. *Thermal power generation*, 2021, 50(11): 27-36. DOI: 10.19666/j.rffd.202104071.
- [9] 刘坚, 钟财富. 我国氢能发展现状与前景展望 [J]. *中国能源*, 2019, 41(2): 32-36. DOI: 10.3969/j.issn.1003-2355.2019.02.007.
LIU J, ZHONG C F. Current status and prospects of hydrogen energy development in China [J]. *Energy of China*, 2019, 41(2): 32-36. DOI: 10.3969/j.issn.1003-2355.2019.02.007.
- [10] 张克金, 马亮, 姜明慧, 等. 我国绿色氨能源技术与产业展望 [J]. *汽车文摘*, 2023(1): 25-33. DOI: 10.19822/j.cnki.1671-6329.20210281.
ZHANG K J, MA L, JIANG M H, et al. Green ammonia energy technologies and industrial prospects in China [J]. *Automotive digest*, 2023(1): 25-33. DOI: 10.19822/j.cnki.1671-6329.20210281.
- [11] 滕霖, 尹鹏博, 聂超飞, 等. “氨-氢”绿色能源路线及液氨储运技术研究进展 [J]. *油气储运*, 2022, 41(10): 1115-1129. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2022.10.001.
TENG L, YIN P B, NIE C F, et al. Research progress on "ammonia-hydrogen" green energy roadmap and storage & transportation technology of liquid ammonia [J]. *Oil & gas storage and transportation*, 2022, 41(10): 1115-1129. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2022.10.001.
- [12] 徐也茗, 郑传明, 张韞宏. 氨能源作为清洁能源的应用前景 [J]. *化学通报*, 2019, 82(3): 214-220. DOI: 10.14159/j.cnki.0441-3776.2019.03.004.
XU Y M, ZHENG C M, ZHANG Y H. Application prospect of ammonia energy as clean energy [J]. *Chemistry*, 2019, 82(3): 214-220. DOI: 10.14159/j.cnki.0441-3776.2019.03.004.
- [13] 罗志斌, 孙潇, 孙翔, 等. 氢能与储能耦合发展的机遇与挑战 [J]. *南方能源建设*, 2022, 9(4): 24-31. DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2022.04.003.
LUO Z B, SUN X, SUN X, et al. The coupling development of hydrogen and energy storage technology: opportunities and challenges [J]. *Southern energy construction*, 2022, 9(4): 24-31. DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2022.04.003.
- [14] 刘恒源, 王海辉, 徐建鸿. 电催化氮还原合成氨电化学系统研究进展 [J]. *化工学报*, 2022, 73(1): 32-45. DOI: 10.11949/0438-1157.20210885.
LIU H Y, WANG H H, XU J H. Advances in electrochemical systems for ammonia synthesis by electrocatalytic reduction of nitrogen [J]. *CIESC journal*, 2022, 73(1): 32-45. DOI: 10.11949/0438-1157.20210885.
- [15] LAZOUSKI N, SCHIFFER Z J, WILLIAMS K, et al. Understanding continuous lithium-mediated electrochemical nitrogen reduction [J]. *Joule*, 2019, 3(4): 1127-1139. DOI: 10.1016/j.joule.2019.02.003.
- [16] 张开臣, 陈蔚蔚, 吴海峰. 合成氨催化技术与工艺进展 [J]. *当代化工研究*, 2023(5): 155-157. DOI: 10.20087/j.cnki.1672-8114.2023.05.050.
ZHANG K C, CHEN W W, WU H F. Process research and consideration of catalytic technology for ammonia synthesis [J]. *Modern chemical research*, 2023(5): 155-157. DOI: 10.20087/j.cnki.1672-8114.2023.05.050.
- [17] 崔元帅, 周俊波, 武禹桐. 绿氨的应用研究进展 [J]. *应用化工*, 2022, 51(11): 3300-3303. DOI: 10.3969/j.issn.1671-3206.2022.11.037.
CUI Y S, ZHOU J B, WU Y T, et al. Research progress in the application of green ammonia [J]. *Applied chemical industry*, 2022, 51(11): 3300-3303. DOI: 10.3969/j.issn.1671-3206.2022.11.037.
- [18] 白秀娟, 刘春梅, 兰维娟, 等. 甲醇能源的发展与应用现状 [J]. *能源与节能*, 2020(1): 54-55, 67. DOI: 10.16643/j.cnki.14-1360/td.2020.01.022.
BAI X J, LIU C M, LAN W J, et al. Development and application status of methanol energy [J]. *Energy and energy conservation*, 2020(1): 54-55, 67. DOI: 10.16643/j.cnki.14-1360/td.2020.01.022.
- [19] 白秀娟, 刘春梅, 吴凤英, 等. 甲醇制氢技术研究与应用进展 [J]. *广州化工*, 2020, 48(3): 8-9, 25. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9677.2020.03.005.
BAI X J, LIU C M, WU F Y, et al. Research progress and

application of methanol hydrogen production technology [J]. *Guangzhou chemical industry*, 2020, 48(3): 8-9,25. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9677.2020.03.005.

- [20] 林海周, 罗志斌, 裴爱国, 等. 二氧化碳与氢合成甲醇技术和产业化进展 [J]. *南方能源建设*, 2020, 7(2): 14-19. DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2020.02.002.

LIN H Z, LUO Z B, PEI A G, et al. Technology and industrialization progress on methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen [J]. *Southern energy construction*, 2020, 7(2): 14-19. DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2020.02.002.

作者简介:



郑可昕

郑可昕 (第一作者)

1993-, 女, 广东揭阳人, 工程师, 硕士, 主要从事智慧能源、氢能利用、节能建筑等方向的规划研究和工程应用工作 (e-mail) zheng kexin@gedi.com.cn。



高啸天

高啸天 (通信作者)

1990-, 男, 辽宁抚顺人, 特别副研究员, 硕士生导师, 博士, 主要从事储能、氢能、化学电源等方向研究工作 (e-mail) gxt9043@126.com。

范永春

1976-, 男, 广东三水人, 正高级工程师, 学士, 主要从事能源电力领域的咨询规划研究、工程设计和项目建设工作 (e-mail) fanyongchun@gedi.com.cn。

罗志斌

1989-, 男, 广东清远人, 天津大学化学工艺博士, 主要研究方向为氢能、储能以及二氧化碳利用技术研究与产业化 (e-mail) luozhibin@gedi.com.cn。

李震

1993-, 男, 浙江宁波人, 工程师, 硕士, 主要从事智慧能源、储能、虚拟电厂等方向的规划研究和工程应用工作 (e-mail) lizhen02@gedi.com.cn。

郑贇

1982-, 男, 广东广州人, 正高级工程师, 硕士, 主要从事智慧能源、虚拟电厂、热力系统技术研究及咨询设计工作 (e-mail) zhengyun@gedi.com.cn。

刘云

1983-, 女, 安徽宣城人, 正高级工程师, 硕士, 主要从事能源电力规划研究工作 (e-mail) liuyun@gedi.com.cn。

项目简介:

项目名称 混合储能在高比例清洁、可再生能源系统中的关键技术研究(2020TQ0354)

项目概述 项目重点梳理当前储能技术的发展现状并分析各技术应用场景, 针对风电、光伏等可再生能源波动性的冲击, 提出通过混合储能系统的应用平抑出力, 从而提高电能质量的同时提高储能系统的使用寿命和盈利能力。

主要创新点 (1)系统研究使用工况对锂离子电池储能系统的充放电性能和使用寿命影响;(2)设计混合储能系统, 在锂离子电池储能中引入超级电容储能分担频繁、大倍率充放电工况, 提储能系统性能;(3)通过氢储能实现电氢转换, 促进可再生能源利用效率大幅度提升;(4)立足可再生能源发电历史数据开发混合储能系统容量配置方案。

(编辑 叶筠英)