气相低温高压储氢密度和能耗的理论分析及比较

赵延兴¹, 公茂琼^{1,2*}, 周远¹

1. 中国科学院理化技术研究所低温工程学重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: gongmq@mail.ipc.ac.cn

2018-11-01 收稿, 2019-03-02 修回, 2019-03-05 接受, 2019-08-30 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFB0904400)、中国科学院前沿科学重点研究计划(QYZDY-SSW-JSC028)、国家自然科学基金(51876215)和中国科学院国际伙伴计划(GJHZ1876)资助

摘要 如何安全、高效、经济地储存氢气已成为氢能利用进一步发展的瓶颈. 传统储氢手段, 如室温高压储氢、液化储氢、金属氢化物储氢等存在或储氢密度低、或液化功率高、或需高温加热再生释氢等问题. 为此, 本文提出一种在氢气临界压力之上的低温高压储氢方式, 可在压力不必太高, 温度不必太低的情况下实现储氢释氢过程. 分析发现, 综合储氢密度及储氢能耗, 3种物理储氢方法优劣为: 低温高压储氢>室温70 MPa储氢>液化储氢; 在储氢压力10 MPa以上存在单位储氢能耗下的储氢密度极大值. 本文推荐低温高压储氢参数为: 50 MPa, 100 K; 45 MPa, 100 K; 40 MPa, 90 K; 35 MPa, 80 K; 30 MPa, 70 K, 其储氢密度在62.3~65.3 kg/m³之间.

关键词 储氢, 气相低温高压储氢, 液氢, 高压气相储存, 储氢功耗

氢储量丰富、燃烧效率高、无污染, 是替代化石燃料的首选新能源之一. 氢能利用涉及氢的制备、储存、输运及应用四大关键技术. 目前氢的制备已有较为成熟的技术并已规模化生产, 主要通过电解制氢、化石原料制氢、生物制氢等技术实现, 未来还可以利用太阳能、核能等能源廉价制氢. 氢能利用主要为氢内燃机和氢燃料电池, 火箭、航空、船舶等大型氢内燃机技术已基本成熟, 其能量利用效率远超汽油内燃机. 用氢燃料电池作为汽车动力也在蓬勃发展, 以日本为代表氢能利用已初具雏形. 然而, 氢气的物理性质, 相对较低的密度(标准状况下0.0899 kg/m³)以及极低的沸点(20.37 K@1 atm), 决定了氢的高密度储存一直是一个世界级难题. 因此, 如何安全、高效、廉价的储存氢气已成为氢能利用走向实用化、规模化的瓶颈^[1,2].

1 储氢技术现状

储氢技术可分为物理储氢和化学储氢两大类. 物理储氢主要以液化储存、高压压缩储存、多孔材料吸附储存和纳米碳管储存为主, 化学储氢主要以金属氢化物储氢、有机液体储氢、无机物储氢为主^[3]. 衡量储氢技术性能的主要参数为体积储氢密度、重量储氢密度、充/放氢的可逆性及速率、使用寿命、经济性和安全性等. 国际能源署在1998年对实用储氢系统提出如下目标: 重量储氢密度>5 wt%(质量百分比), 体积储氢密度>50 kg/m³, 放氢工作温度<80°C, 充/放氢循环寿命>1100次^[2]. 上述指标是以5人座的轿车行驶500 km核算, 以现有正常油箱体积参考. 然而, 现有储氢技术还无法满足上述所有要求. 从技术可实现性、规模化应用和未来发展前景看, 高压压缩储氢、低温液化储氢

引用格式: 赵延兴, 公茂琼, 周远. 气相低温高压储氢密度和能耗的理论分析及比较. 科学通报, 2019, 64: 2654-2660

Zhao Y X, Gong M Q, Zhou Y. The storage of hydrogen based on low-temperature and high-pressure method (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 2654-2660, doi: [10.1360/N972018-01075](https://doi.org/10.1360/N972018-01075)

和金属氢化物储氢是3种较为适合的储存方式^[2]。

高压压缩储氢是在室温下通过高压压缩的方式存储气态氢。主要优点是储能能耗低、成本低、充/放氢速度快,且可灵活调控充/放氢速率。除了储氢密度外,高压储氢可满足国际能源署的建议指标,因此成为当前主流储氢技术,也被主要汽车厂商所采用。但是高压储氢也面临储氢密度难以提升,存在氢气泄漏和容器破裂隐患,安全性能差等劣势。压力15 MPa的标准高压钢瓶的重量储氢密度仅为1.0 wt%。新型轻质耐压储氢容器储氢压力可以达到35~70 MPa甚至更高,但重量储氢密度也仅5 wt%左右,安全隐患也有待解决^[4]。

液化储氢技术是在一个大气压或更高压力下将氢气在20 K左右液化储存。该方式可实现较高的质量密度和体积密度。但也面临两大挑战,一是储存容器的绝热问题,由于液氢与环境温度的巨大差异,对绝热材料、绝热型式的选择或设计提出更为严苛的要求;二是液化过程的能耗问题,理论上液化1 kg氢需要耗电4~10 kWh,占其燃烧能的30%以上,实际过程中这一能耗会更高^[4]。这导致液化储氢技术目前主要应用在对成本要求较低的高端行业,如航空航天领域。

金属氢化物储氢是利用某些金属/合金在一定情况下与氢气反应过程实现储氢及释氢过程。即通过金属与氢气反应生成氢化物储存氢,使用时再加热氢化物释放氢气。金属氢化物储氢时固体储氢,其储氢密度可达标准状态下氢气的1000倍,甚至有望超过液氢密度,是一种有发展前景的储氢方式。但目前绝大部分金属氢化物的重量储氢密度仅达到1 wt%~3 wt%,且存在储氢释氢时间长、需要高温加热再生释氢及材料循环寿命问题^[5,6]。

综上,针对燃料电池储氢需求,急需提高储氢密度,

并提高储氢经济性,而现有3种主要储氢方法尚存在各自缺陷。金属氢化物储氢:存在工作温度高及循环寿命问题,且受制于新材料的开发进程;高压储氢:重量储氢密度低,高压安全性差;液氢储氢:液化过程能耗巨大,使用过程低温冷能难以有效利用,造成浪费。亟待开发兼顾安全、高效、经济的氢气储存技术。从氢气的特性出发,考虑提高氢气的单位容积质量(即密度)的技术手段,无非提高压力(高压储氢)、降低温度、气液转变(液化储氢)、气固转变(金属氢化物储氢)或者上述手段结合的形式,相态的转变往往伴有较高潜热,而通过结合降温及升压方式,维持氢气在气相状态下,提高气相密度同时,不会引入过多能量,且可在压力不必太高,温度不必太低情况下实现的储氢释氢过程,提供一种氢气储存新思路。

2 低温高压储氢思路

低温高压储氢流程示意图如图1所示,氢气经若干个增压冷却模块,形成室温高压氢气,再经制冷模块降温,形成低温高压氢气,最后储存于低温高压储存模块中。

2.1 氢气增压分析

准确的热力学模型是流程计算的前提,Soave-Redlich-Kwong(SRK)方程^[7]对氢气、空气、氮气等低沸点气体具有较好的表述能力,故本文采用该模型计算氢气的密度、比热、焓值等物性。图2是SRK方程计算的标准氢密度与REFPROP 9.1^[8]数据对比,该数据库收录了大量的氢气实验数据,可以作为参照数据,可见在本文计算工况内,与REFPROP符合良好,计算精度满足要求。

图1 (网络版彩色)低温高压储氢流程示意图

Figure 1 (Color online) The schematic diagram of the low-temperature and high-pressure hydrogen storage system

图2 (网络版彩色)SRK方程计算的标准氢密度(实线)与REFPROP 9.1数据(图形)对比

Figure 2 (Color online) The density of normal hydrogen calculate by SRK equation (solid line) and REFPROP 9.1 (symbols)

图3 (网络版彩色)氢气多级压缩中压缩机及风机功耗

Figure 3 (Color online) The power consumption of compressors and fans in multistage hydrogen compression process

图3为氢气多级压缩过程(氢气流量5 kg/h)压缩机及风机功耗,总功耗随着压缩级数增加而显著降低,五级压缩与六级压缩总功耗已相差3%以内,且五级压缩总功耗为单级压缩总功耗的47%,考虑到系统复杂度

及总功耗,优选五级压缩.计算过程中,各级压比相等.

2.2 氢气冷却制冷效率分析

氢气冷却过程中,在临界温度以上,热负荷与温度近线性分布,为典型的分布式负荷,在临界温度以下,液化负荷水平分布(忽略压降),如图4所示.另外,氢气自室温300 K降至20 K过程中,显热占比0.88,潜热占比0.12.氢气降温过程中,为降低能耗,显然需要制冷机蒸发温度与氢气温度匹配,理想情况下,蒸发温度与氢气温度保持一恒定温差,为了提高效率,需要温差尽可能的小,但考虑到换热等因素,温差又不能过小.实际情况中,单一制冷机很难在大温跨下实现较为一致的换热温差,因此为了达到此目的,可采用多段温区制冷,类似于天然气液化中的阶式级联制冷循环,当然混合工质制冷循环或气体膨胀制冷循环也能在一定程度上实现此目的.因此,考虑到换热器性能,理想情况下,蒸发温度与氢气温度始终保持一定温差,此时,若不考虑采用何种制冷方法,对每一微元负荷 dq 积分,所能实现的最小制冷功率为

$$P = \int_0^Q \frac{dq}{\eta_q} = \int_0^Q \frac{1}{\xi \times \frac{T_{\text{evap}}}{T_{\text{room}} - T_{\text{evap}}}} dq$$

$$= \int_0^Q \frac{1}{\xi} \left(\frac{T_{\text{room}}}{T_{\text{evap}}} - 1 \right) dq, \quad (1)$$

式中, η_q 为制冷效率, dq 为温度 T 下热负荷, Q 为总热负荷, T_{evap} 为制冷机冷源温度, T_{room} 为室温, ξ 为相对卡诺效率,本文统一取为30%.

氢气热负荷与温度近线性分布,温度与热负荷的关系可表达为

$$T_{\text{evap}} = T_R + \frac{T_{\text{obj}} - T_R}{Q} q = T_R + Kq. \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)可推导氢气冷却功率为

图4 氢气冷却中热负荷分布. (a) 临界温度以上氢气显热负荷; (b) 氢气显热+潜热负荷

Figure 4 The thermal load of hydrogen. (a) Sensitive heat; (b) sensitive heat + latent heat

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{1}{\xi} \int_0^Q \left(\frac{T_{\text{room}}}{T_R + Kq} - 1 \right) dq \\
 &= \frac{1}{\xi} \left[\frac{T_{\text{room}}}{K} \ln(Kq + T_R) - q \right]_0^Q \\
 &= \frac{1}{\xi} \left[\frac{T_{\text{room}}}{K} \ln(KQ + T_R) - Q \right] - \frac{1}{\xi} \left[\frac{T_{\text{room}}}{K} \ln(T_R) \right] \\
 &= \frac{1}{\xi} \left[\frac{T_{\text{room}}}{K} \ln \left(\frac{KQ + T_R}{T_R} \right) - Q \right] \\
 &= \frac{Q}{\xi} \left[\frac{T_{\text{room}}}{T_R - T_{\text{obj}}} \ln \left(\frac{T_R}{T_{\text{obj}}} \right) - 1 \right] \\
 &= \frac{Q}{\xi} \left[\frac{T_{\text{room}}}{T_{\text{room}} - T_{\text{H2min}}} \ln \left(\frac{T_{\text{room}} - \Delta T}{T_{\text{H2min}} - \Delta T} \right) - 1 \right] \quad (3)
 \end{aligned}$$

2.3 低温高压储氢密度及能耗分析

采用SRK方程, 计算了压力区间5~70 MPa, 温度区间35~300 K内压缩氢气密度, 以及0.4 MPa下液氢密度(液氢储存及生产常在此压力下), 如图5所示. 即使在70 MPa下, 氢气密度也仅为39.1 kg/m³, 显然, 在室温下, 仅采用提高压力方式, 已很难提高体积储氢密度. 液氢(20 K@0.4 MPa)具有较大的密度71.0 kg/m³, 如果以此为参照, 压力在15 MPa以上的低温高压储氢方式均可以实现比液氢更大的密度. 当然, 考虑到相同储氢容器材料下, 低温高压储氢方式耐受的壓力要低于室温高压储氢方式, 将低温高压储氢压力限制在50 MPa以内较为合适, 在此情况下, 已有规模应用的储氢容器材料. 即使是采用较低的储存压力, 如25 MPa, 氢气在120 K以下均可实现比室温高压储氢更高的储氢密度.

当然, 单一地追求氢气密度可能是得不偿失的, 尤

图5 (网络版彩色) 氢气及液氢等压力线
Figure 5 (Color online) The isobaric density of hydrogen at a series of pressures

其是大规模储氢或长时间储氢情况下, 还必须考虑实现高密度储氢的耗能情况. 如图6所示, 列出了不同条件下, 单位功耗下可实现的氢气密度, 定义此值为 ψ =氢气密度/总功耗. 由图可见, 在室温下, 在5~70 MPa区间内, ψ 值是随压力增大而增大的, 因此, 不考虑安全性和材料, 室温下采用高压储氢在耗能上也是更优的选择. 而液氢储存方式, 由于在低温下制冷效率的急剧下降, 尽管液氢具有较高的密度, 但所消耗的能量也更为巨大, 导致 ψ 值低于25 MPa下室温高压储氢方式. 值得注意的是, 这还是未考虑正仲氢转换的热量. 尽管氢气液化过程中, 潜热占12%左右, 但由于温度保持20 K低温, 这12%潜热所需要的制冷功率与88%显热所需制冷功率相当(本文条件下, 显热耗能54%, 潜热耗能46%). 因此, 低温高压储氢由于不需要潜热耗能, 在单位耗能方面具有明显优势. 除在某些特例(极高压力、极低温度), 所有压力下的 ψ 值均高于室温高压储氢方式, 尽管后者能量消耗最低. 同时还可以发现, 除在较低压力下(10 MPa以下), 高压下低温高压储氢方式均存在一个 ψ 极大值, 极值出现在120 K以下, 且压力越高, 对应极值对应温度越高. 同样, 对比70 MPa下室温高压储氢, 在25 MPa以上, 均存在 ψ 值更高的区域, 如果将压力限制到35 MPa以内, 只需将氢气储存于150 K以下.

2.4 理想储氢区域及燃料电池储氢应用

本文着重分析下80~160 K温区内低温高压储氢情况, 在此温区涵盖空分及液化天然气温区, 具有成熟、可靠且高效率的大型制冷装置, 如混合工质制冷、阶式级联制冷及气体膨胀制冷等, 液氢制冷也具有较好的经济性, 未来还可能突破大型热声制冷等方式. 显然

图6 (网络版彩色) 不同温度、压力下氢气密度/总功耗
Figure 6 (Color online) The density of hydrogen per total power consumption at different temperatures and pressures

图7 (网络版彩色)密度(a)及能耗优化(b)的储氢区域

Figure 7 (Color online) The optimized region of hydrogen storage by comprehensively considering hydrogen density (a) and total power consumption (b)

表1 推荐的几组低温高压储氢参数(Case 3~7)

Table 1 The proposed parameters for storage of hydrogen (Case 3~7)

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7	Case 8
T (K)	300	20	100	100	90	80	70	110
p (MPa)	70	0.4	50	45	40	35	30	70
ρ (kg/m ³)	39.3	71.7	65.3	62.3	62.8	63.5	64.5	71.5
ψ	1.71	0.97	2.04	2.02	1.96	1.90	1.83	2.25
ω (%)	11.7	40.8	16.2	15.7	16.3	17.0	17.9	16.2

在此温区, 实现低温高压大容量储氢具有更高的可行性. 图7覆盖区域为综合密度及能耗优化的储氢区域, 并在表1中给出室温70 MPa氢气、液氢及50 MPa压力以下低温高压储氢最优参数.

定义 ω =储氢耗能/氢气热值, 室温70 MPa高压储氢较液化储氢具有更优的 ω 值和 ψ 值, 但是储氢密度较低. 推荐的低温高压储氢方案Case 3~7在储氢压力、储氢密度及 ψ 值都明显优于室温70 MPa高压储氢, 而 ω 值也明显优于液化储氢. 更为重要的是, ω 极值处温度在70~110 K, 制冷机具有较高效率. 值得注意的是, 如果能提高低温下储氢压力, 储氢温度可以进一步提高.

在燃料电池储氢应用场合, 主要关心加氢站储氢及车载储氢. 在这两类应用中, 相对于液氢储存和室温高压储氢, 低温高压储氢在保温方面面临潜在的更大挑战. 温度升高, 室温高压储氢储存压力影响较小, 液氢可以通过部分气化吸收漏热而压力不至于升高, 而低温高压储氢对漏热较为敏感, 如在Case 7中, 温度上升可能到10 K, 压力会上升到36 MPa. 所幸的是, 在此

类应用场合, 氢气会频繁消耗, 从而抵消因温升带来的压力上升. 另外, 还可以在储氢模块中增加蓄冷模块, 用以抵消漏热损失. 甚至, 在某些场合, 低温高压氢气可储存于特制的液氮容器中, 液氮温度77 K, 可满足绝大多数低温高压储氢需求.

3 结论

低温高压储氢方式有望在大容量、低成本、长时间、高密度储氢需求中应用, 通过本文分析可以得出以下结论:

(1) 综合储氢密度及储氢能耗, 低温高压储氢优于室温70 MPa储氢及液化储氢;

(2) 10 MPa以上低温高压储氢存在单位储氢能耗下的储氢密度极大值, 极值出现在120 K以下, 且压力越高, 极值对应温度越高;

(3) 推荐储氢参数为50 MPa, 100 K; 45 MPa, 100 K; 40 MPa, 90 K; 35 MPa, 80 K; 30 MPa, 70 K, 其储氢密度在62.3~65.3 kg/m³之间.

参考文献

- 1 Liu Y F, Li C, Gao M X, et al. Progress in high-capacity hydrogen storagematerials (in Chinese). *Chin J Nat*, 2011, 33: 19–26 [刘永锋, 李超, 高明霞, 等. 高容量储氢材料的研究进展. *自然杂志*, 2011, 33: 19–26]
- 2 Ding F C, Yi Y F. *Hydrogen Storage and Manufacturing Technology* (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2006 [丁福臣, 易玉峰. 制氢储氢技术. 北京: 化学工业出版社, 2006]
- 3 Jena P. Materials for hydrogen storage: Past, present, and future. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 206–211
- 4 Sørensen B S G. *Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications*. Pittsburgh: Academic Press, 2018
- 5 Gao J L, Yuan Z M, Shang H W, et al. Research progress on storage technology and stored energy application of hydrogen (in Chinese). *Met Funct Mater*, 2016, 23: 1–11 [高金良, 袁泽明, 尚宏伟, 等. 氢储存技术及其储能应用研究进展. *金属功能材料*, 2016, 23: 1–11]
- 6 Viswanathan B. *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications*. Oxford: Newnes, 2016
- 7 Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem Eng Sci*, 1972, 27: 1197–1203
- 8 Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O. REFPROP 9.1. NIST Standard Reference Database, 2013

Summary for “气相低温高压储氢密度和能耗的理论分析及比较”

The storage of hydrogen based on low-temperature and high-pressure method

Yanxing Zhao¹, Maoqiong Gong^{1,2*} & Yuan Zhou¹¹ Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China* Corresponding author, E-mail: gongmq@mail.ipc.ac.cn

Hydrogen storage method with high security, reliability and economy is the bottleneck of large-scale hydrogen utilization. Conventional techniques such as high-pressure gaseous storage (HPGS), liquid hydrogen storage (LHS), solid hydrogen storage (SHS, mainly dominated by metal hydrides based method) have their own disadvantages. For examples, HPGS needs so much high pressure that the security risk is created, even though the density is still unsatisfactory; LHS consumes so much power though it is the potential great way to achieve both high volume hydrogen storage density and mass hydrogen storage density; SHS needs lots of time and high temperature to storage/release, moreover practical application of metal hydrides is still not available. In this paper, a method by combining low-temperature and high-pressure technologies is proposed, which can achieve high density at not very low temperature and not very high pressure. The SRK equation is chose for describing the thermodynamic properties of hydrogen, since it agrees well with Refprop 9.1. Then the power consumption of compressors and fans in multistage hydrogen compression process is analyzed, showing that five stage compression is the best choice comprehensively considering the power consumption and the complexity of the compression. Meanwhile, the thermal load of hydrogen is analyzed in the cooling process from 300 to 20 K, revealing that the latent heat consumes about 54% of the total power consumption, though it only occupies 12% of the total thermal load. This is the essential reason why the proposed method is superior to LHS on power consumption. From the thermodynamic calculation we can conclude that: (1) Synthetically considering the hydrogen storage density and the total power consumption, the proposed method, that is gaseous low-temperature and high-pressure storage (GLTHPS), is better than HPGS and LHS; (2) there exists a maximum ψ (defined by hydrogen density divides total power consumption) at pressure above 10 MPa, and temperature below 120 K, meanwhile, the pressure increases with the temperature at the maximum ψ ; (3) the recommended temperature and pressure parameters for hydrogen storage are (50 MPa, 100 K), (45 MPa, 100 K), (40 MPa, 90 K), (35 MPa, 80 K) and (30 MPa, 70 K), at which the density of hydrogen ranges from 62.3 to 65.3 kg/m³, and ψ ranges from 1.83 to 2.04. The optimized region for hydrogen storage is very practical, since both the mixed-refrigerants Joule Thomson refrigeration cycle (MJTR) and Reverse Brayton cycle (RBC) can achieve high efficiency at the temperature ranging from 150 to 70 K. The proposed method can well meet large-scale and low-cost requirement of hydrogen storage. Inevitably, the vessel used for low-temperature and high-pressure hydrogen storage must be specially designed, which is the biggest weakness of the proposed method. It will raise the initial cost, but decrease the operating cost significantly.

storage of hydrogen, gaseous low-temperature and high pressure hydrogen storage, liquid hydrogen, high-pressure gaseous storage, power consumption of hydrogen storage

doi: [10.1360/N972018-01075](https://doi.org/10.1360/N972018-01075)