

有机液态储氢安全性论证

陈 杨¹ 吴龙海¹ 赵 欣² 涂志红³

1. 连云港太瓦新能源有限公司 江苏连云港 222000

2. 张家港广大特材股份有限公司 江苏张家港 215600

3. 成都比亚迪电子有限公司 四川成都 611230

摘要: 随着全球对清洁能源的需求日益增长, 氢能作为一种高效、清洁的能源载体受到了广泛关注。有机液态储氢 (LOHC) 技术以其独特的优势在氢能储存领域展现出巨大潜力。本文深入剖析LOHC的运作原理、工艺流程、材料特性及配套安全措施, 全方位评估该技术在正常运行状态及潜在事故场景下的安全性, 力图为LOHC的持续发展与广泛应用筑牢坚实的安全根基, 提供翔实可靠的安全支撑依据。

关键词: 有机液态储氢; 安全性; 风险评估; 储氢材料

引言

氢能被认为是未来能源体系的重要组成部分, 然而, H₂的高效、安全储存一直是制约其大规模应用的关键问题之一。LOHC通过将H₂与特定的有机液体 (又称“氢油”“贫氢油”“贫氢液”) 进行可逆反应, 形成氢化物 (又称“富氢油”“富氢液”), 从而实现常温常压下H₂的储存和运输^[1]。与传统的高压气态储氢和低温液态储氢相比, LOHC具有储氢密度高、储存条件相对温和、运输方便、危险性低等优点, 逐渐成为研究和工商业应用的热点。然而, 在将任何一项新技术推向广泛应用的前沿之前, 必须对其安全性展开严谨而充分的论证与保障工作, 以确保技术应用的安全可控。基于此, 深入探究LOHC的安全性, 不仅关乎技术本身的健康发展, 更对氢能产业乃至整个新能源领域的安全稳定具有至关重要的现实意义。

一、LOHC技术原理

LOHC主要基于某些不饱和有机化合物与H₂之间的可逆加氢和脱氢反应。常见的氢油包括苯、甲苯、环己烷、甲基环己烷 (MCH)、十氢化萘、二苄基甲苯、十二氢-N-乙基咪唑 (12H-NEC) 等。随着LOHC的不断发展, 一般认为MCH、乙基咪唑体系、二苄基甲苯体系、芳烃/烷烃体系逐步显现出商业化潜力。以MCH为例,

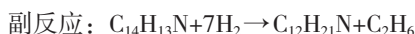
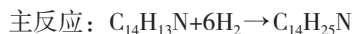
在加氢催化剂的作用下, H₂与MCH发生加氢反应, 生成MCH的氢化物 (如甲基环己烷饱和烃), 将H₂以化学键的形式储存起来。在需要使用H₂时, 通过脱氢反应使富氢油分解, 释放出高纯度的H₂。该反应过程展现出卓越的选择性和可逆性特质, 使其能够在相对温和的温度与压力环境下, 高效地完成H₂的储存与释放任务, 从而为LOHC的安全运行奠定了坚实的基础。

二、LOHC工艺流程安全性分析

(一) 加氢过程

1. 反应特性

以NEC加氢过程为例, 如图1所示, 加氢储氢后变为富氢液 (12H-NEC), 具体的化学反应如下:



副反应产生的咪唑在贫氢液中累积至一定量后, 采用在线分离的方法, 定期清理。12H-NEC本身具有极高的稳定性, 在加氢反应过程中, 其副反应收率极低, 通常情况下在0.015% ~ 0.03%范围内, 这一特性显著降低了副反应对整体工艺安全性的影响。

来自制氢装置的1~1.5 MPaG原料H₂ (压力可调), 经过氢压缩机增压至3~6 MPaG, 随后与循环氢压缩机出口H₂混合, 汇合后的物流进行换热回收热量, 经H₂加热器加热后进入加氢反应器分布管中; 同时来自贫氢液缓冲罐的贫氢液经过泵加压, 与反应器底部出口物料换热, 再经过加热器升温后进入加氢反应器进行加氢反应, 反应压力3~6 MPaG, 温度150~200℃。

H₂采用过量循环, 为氢油理论加氢量的2~10倍。

通讯作者: 陈杨 (1987-), 男, 江苏连云港人, 本科, 工程师, 注册安全工程师, 主要研究方向: 异质结及安全生产管理。

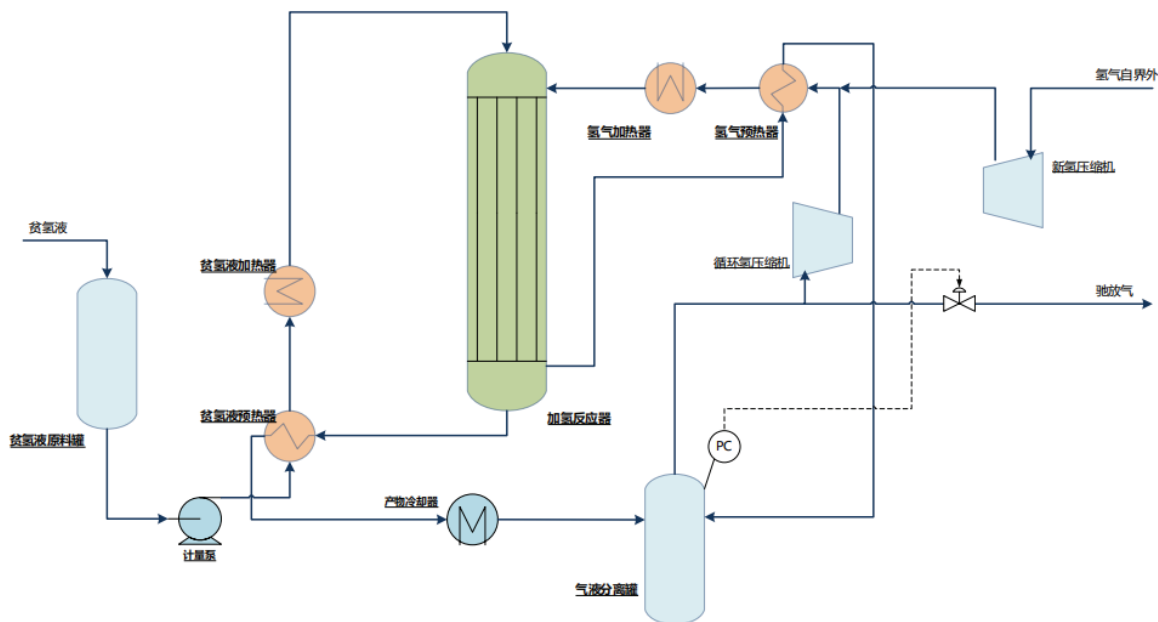


图1 加氢工艺流程图

加氢过程为放热反应，采用饱和热水循环发生蒸汽方式移热，产生的饱和蒸汽压力为1.0 MPaG。

反应完成后物流进口贫氢液换热后再经过循环水冷却，得到的加氢富液和过量H₂先进入高压分离器进行气液分离，富余H₂部分进入循环H₂压缩机加压后重复利用；富液进入富氢储罐储存待用。

在气液分离罐顶部压力变送器及放空调节阀。当系统压力超过设定值时，自动打开放空调节阀，将系统内多余的H₂高点放空。同时气液分离罐顶部还设有安全阀，事故工况下系统超压时，通过安全阀紧急泄放。所有泄放管线上均设有阻火器。

加氢过程中，H₂和氢油的纯度和质量对反应的安全性至关重要。如果原料中含有杂质，如硫、磷等化合物，可能会导致催化剂中毒，影响反应效率，甚至引发副反应，产生不安全因素。此外，加氢反应器的设计和制造质量必须符合高压设备的安全标准，具备良好的耐压性能和密封性能，防止H₂泄漏。

2. 反应条件控制

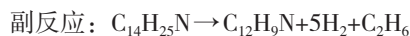
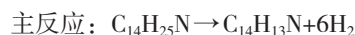
加氢反应通常需要在一定的温度、压力和催化剂存在的条件下进行。温度过高可能会导致氢油的热分解，产生易燃、易爆的气体；压力过高则增加了设备泄漏和爆炸的风险。鉴于此，构建一套精准的温度与压力控制系统成为保障加氢过程安全的核心要素。借助于高品质的温度传感器、压力传感器以及先进的自动调节装置，系统能够实现对反应条件的实时监测与动态调整，确保

温度和压力始终处于设定的安全阈值内，从而有效规避因条件失控引发的安全风险。

(二) 脱氢过程

1. 反应特性

富氢液释放H₂部分为脱氢过程，脱氢后变为贫氢液，以12H-NEC脱氢过程为例，如图2所示，具体化学反应如下：



富氢液从富氢储罐经加压泵加压至0.3~0.6 MPaG，经过预热升温后进入脱氢反应器进行脱氢反应，脱氢反应压力0.1~0.5 MPaG，温度180~220℃。

脱氢反应属于典型的吸热反应，其供热方式采用中压热水（压力≥2.1 MPaG）直接通入反应器进行加热。中压热水在完成加热任务后，回水流入回水缓冲罐，通过精细调节蒸汽流量，精准控制反应器出口的温度，以满足脱氢反应对温度的严格要求，确保反应的顺利进行与安全性。

反应完成后的产品H₂与脱氢贫液经换热与冷却后进入分离器进行气液分离，产品H₂经循环水冷却器冷却至常温后经压缩机增压至0.5 MPaG，经过PSA单元净化（纯度≥99.95%）后外送，贫氢液经泵加压送入贫氢储罐储存，可通过车辆运输返回加氢装置使用。

在气液分离罐顶部压力变送器及外送调节阀。当系统压力到达设定值时，自动打开外送调节阀，将系统内

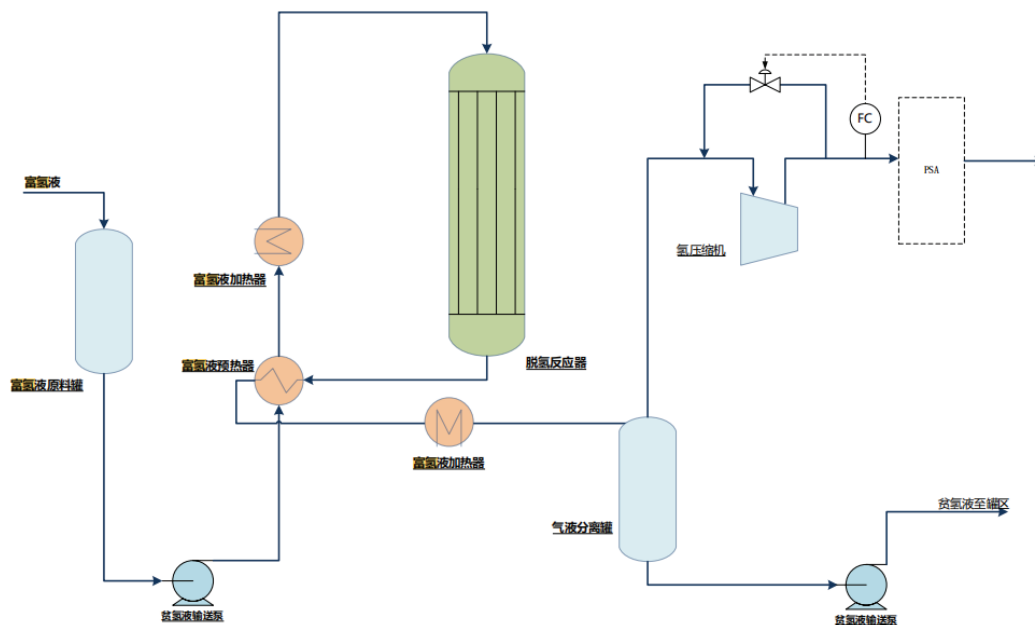


图2 脱氢工艺流程图

的H₂输送至压缩机。同时气液分离罐顶部还设有安全阀，事故工况下系统超压时，通过安全阀紧急泄放。所有泄放管线上均设有阻火器。

与加氢过程相比，脱氢过程在低压高温下进行，这对反应器的材料耐高温性能提出了更高的要求。同时，高温下氢油的稳定性降低，可能会发生分解、聚合等副反应，产生一些杂质，影响H₂的纯度和后续使用安全。此外，高温条件还容易使脱氢催化剂失活，从而影响储氢的稳定性和效率。

2. 热量管理

在脱氢过程中，实施科学合理的热量管理是保障其安全性不可或缺的关键环节。一方面，要确保供热系统的稳定性和可靠性，防止因供热不足或过热导致反应异常；另一方面，要设计有效的热回收系统，提高能源利用效率，同时降低系统的热负荷，减少因高温引发的安全隐患。

3. 脱氢装置

脱氢装置一般设置在用氢客户附近或厂内，产气H₂通过管道或钢瓶、管束车转运。如果脱氢装置设置在用氢客户厂内，一般称作“加氢站”“氢气站”等名称。由于LOHC是新技术，国内尚未建立起相应的技术标准，可根据其涉氢本质，参照《加氢站通用要求》(GB/T 43674-2024)、《加氢站技术规范》(GB 50516-2010[2021年局部修订])、《氢气使用安全技术规程》(GB 4962-2008)、《氢气站设计规范》(GB 50177-2005)、《氢气储存

输送系统 第1部分：通用要求》(GB/T 34542.1-2017)等要求执行，但需要注意的是，很多终端客户要求的H₂工作压力并不高，如0.5 MPaG，以及高度自动化，大大降低了脱氢装置的安全风险。

(三) 储存与运输环节

1. 储氢容器

氢油通常采用特制的储罐进行储存。储罐的材料应具有良好的化学稳定性，能够耐受氢油和H₂的腐蚀，同时具备足够的强度和密封性，防止泄漏。此外，储罐应配备安全装置，如安全阀、压力传感器、液位计等，以便在压力异常升高或液位异常变化时及时采取措施，避免事故发生。

2. 运输安全

与汽油、柴油属于甲类不同的是，氢油属于丙B类，可利用现有管道设备储存和车辆运输，安全方便，但是任何涉及易燃物质的储存和运输过程都存在一定的安全隐患。在运输过程中，要考虑到氢油的有机化学物质特性，选择合适的运输工具和运输路线。运输车辆应配备必要的消防设备和泄漏应急处理装置，并严格遵守相关的运输法规和安全操作规程。同时，要对运输过程进行实时监控，确保货物的安全运输。

三、LOHC材料安全性分析

(一) 化学稳定性

氢油在正常储存和使用条件下应具有良好的化学稳定性，不易与空气中的氧气、水分等发生化学反应。然

而，在面临高温、高压、光照等极端条件的挑战时，氢油存在发生氧化、水解等不利化学反应的风险，这将导致有害副产物的生成，进而对整个储氢系统的安全性和稳定性构成严重威胁。因此，需要对氢油的化学稳定性进行深入研究，选择合适的添加剂和稳定剂，提高其抗环境因素干扰的能力。

（二）毒性与环境影响

氢油及其反应产物的毒性和环境影响也是安全性评估的重要方面。一些有机化合物可能具有一定的毒性，如果在储存和使用过程中发生泄漏，可能会对人体健康和生态环境造成危害。鉴于此，在筛选储氢材料的过程中，必须全面评估其毒性和生物降解性，优先选用毒性低、易于生物降解的氢油品种，并结合实际情况制定周密的泄漏应急处理方案，以最大限度地降低材料泄漏对环境造成的污染与破坏。

四、LOHC用氢过程主要危险有害因素分析

主要的危险有害因素主要有火灾、中毒和窒息、高温、腐蚀和化学灼伤、噪声与振动、触电、机械伤害、高处坠落、淹溺、车辆伤害与起重伤害等危险。

（一）火灾、爆炸

生产工艺过程中最终产品H₂具有易燃易爆的特性，在物料生产、使用、装卸储存和运输过程中，由于泵、法兰、管道等泄漏、控制失灵、雷电、静电、明火等原因，一旦满足发生火灾、爆炸事故的条件，极易发生火灾爆炸事故。爆炸事故主要分为物理爆炸和化学爆炸两大类，这两类爆炸均具有极其强大的破坏力，能够对周边的建筑物、设备等造成直接而严重的冲击损害；此外，爆炸还极易引发火灾，进一步扩大事故的破坏范围与影响程度。

1. 化学爆炸

（1）受限空间内可燃混合气体的爆炸；

（2）可燃混合气体的蒸汽云团遇火源突发燃烧，在无限空间内的爆炸；

（3）化学反应或工艺异常所造成的压力容器爆炸；

（4）由于润滑油质量不合格或用量太大，压缩机积炭造成的爆炸。

H₂具有很宽的爆炸极限。H₂在空气中扩散速度很快，约为2 m/s，H₂还具有较大的爆炸能量，约为2.02 kg TNT/m³，最小点火能0.01 mJ，预防H₂爆炸极为关键。

2. 物理爆炸

涉及压力容器，若生产过程中压力波动、温度变化、自然腐蚀、操作不当、长期负荷操作等因素都能使容器

发生局部或整体变形，在交变应力的作用下和安全泄压装置失灵的情况下，容易造成压力容器破坏失效，都可能发生物理性爆炸。

（二）氢腐蚀

H₂除了具有易燃易爆的特性外，还会对管道、设备造成应力腐蚀。加氢反应是在临氢、高温和一定压力下进行的。临氢设备和管线会产生氢损伤，主要是脱碳、氢腐蚀和氢脆。在高温环境下，H₂会从合金材料中析出碳元素，这一过程会破坏那些依靠间隙碳或碳化物沉淀来增强强度的合金结构，导致其抗拉强度显著下降，同时延性和蠕变速度却大幅上升，最终可能引发设备的损坏与失效。H₂也会在高温状态下与合金中的组分发生反应，产生氢腐蚀，引起设备或管线破裂，造成危害^[2]。因此优先选用低钢级钢管，如ASME 31.12推荐使用X42和X52钢管。如表1所示，我国已建立起较为系统的成套测试方法，与国际水平相当。

表1 氢脆敏感性国内外标准

试验标准	国际	中国
慢应变速率拉伸	ASTM G142	GB/T 34542.2-2018
疲劳裂纹扩展	ASTM E647	GB/T 6398-2017
断裂韧性	ASTM E1820/ISO 7539.9	GB/T 21143-2014
圆盘压力试验	ASTM F1459	GB/T 34542.3-2018
应力强度因子阈值	ASTM E1681	
冲击韧性	ISO 148-1	

（三）中毒

设备密封性能不佳、严重腐蚀穿孔、疲劳破裂、磨损、超压导致的设备与管道突然断裂，以及误操作如开错阀门或阀门密封不严等问题，均极易引发毒性物料的泄漏。一旦有毒物质泄漏并扩散到周围环境中，就可能迅速造成人员中毒事故的发生，对人员健康构成严重威胁。

PSA系统若发生泄漏，形成富氧区，会引起“氧醉或氧中毒”。

（四）噪声与振动

噪声主要来自机泵、压缩机等工艺设备，以及氢油转运车辆。

（五）触电

涉及的电解设备、变配电设备、各种机泵的电动机等用电设备，如设计不当、电气设备质量不合格或安装质量有缺陷，防护措施不到位或操作失误，均有可能造成触电事故的发生。此外，作业人员若违反操作规程，违章使用用电设备，同样极有可能引发触电事故，甚至

可能因电气故障而引发火灾事故，给生产安全带来严重隐患。

（六）机械伤害

配备的机泵等机械设备，如果暴露在外的转动部位缺乏必要的防护罩、网等防护装置，或者这些防护设施固定不牢固、因锈蚀而损坏，再加上作业人员疏忽大意、违章作业，就极易导致衣服、长发等被卷入转动部位，从而引发严重的机械伤害事故。

（七）涉及的相关化学品

LOHC用H₂过程中的主要危险、有害物质包括H₂、贫氢液、富氢液、氮气、柴油、润滑油、燃料气（天然气）。

依据《危险化学品目录》（2022版），H₂、柴油、天然气在目录中。

依据《危险化学品目录》（2022版），不涉及剧毒化学品。

根据《易制爆危险化学品名录》（2017年版），不涉及易制爆危险化学品。

根据《易制毒化学品的分类和品种目录》（2021版），不涉及易制毒危险化学品；

按照火灾危险性，H₂、天然气属于易燃物质，贫氢液、富氢液、柴油、润滑油等属于可燃物质。

制氢装置、加氢装置、脱氢装置H₂量较小，均不构成重大危险源，H₂球罐量1.4t（常见规格），不构成重大危险源。

五、LOHC安全措施

（一）泄漏检测与防护

建立完善的泄漏检测系统是保障LOHC安全的重要措施之一。在储罐、管道、阀门等关键环节安装先进的气体传感器和液体泄漏检测设备，可以实现对H₂和氢油泄漏情况的实时监测与快速响应，一旦检测到泄漏，立即发出警报信号，为采取应急措施争取宝贵时间。同时，要配备相应的防护设备，确保操作人员在发生泄漏事故时能够及时采取有效的防护措施，避免直接接触有害物质。

（二）火灾与爆炸预防

由于H₂和氢油具有易燃、易爆的特性，预防火灾和爆炸事故是LOHC安全的重点。应在储氢设施周边合理设置防火隔离带，形成有效的物理屏障，同时配备充足

的灭火设备，并建立严格的定期检查与维护制度。此外，要加强对储氢区域的通风管理，及时排除泄漏的H₂和有机蒸气，降低其在空气中的浓度，防止形成可燃混合气，引发火灾和爆炸事故。

（三）人员培训与应急响应

操作人员的专业素质和安全意识对于LOHC系统的安全运行至关重要。必须定期组织对操作人员开展全面的安全培训，使其深入掌握储氢技术的基本原理、工艺流程、安全操作规程以及各类应急处理方法，提升其安全意识和应急处置能力，确保在面对突发事件时能够迅速、准确地采取有效措施，保障生产安全。同时，要制定完善的应急预案，明确在发生泄漏、火灾、爆炸等事故时的应急响应流程和各部门的职责分工，定期组织应急演练，提高应对突发事件的能力。

结论

通过对LOHC技术的原理、工艺流程、材料特性以及安全措施等方面的综合分析和论证，可以得出以下结论：LOHC技术在正常运行和采取有效安全措施的情况下，具有较高的安全性。在消耗H₂的终端客户工厂内设置脱氢装置，转运氢油，参照现有加氢站相关国标要求，是可行的。虽然该技术在H₂的储运过程中存在一定的安全风险，如H₂泄漏、火灾爆炸等，但通过严格控制原料质量、优化工艺流程、选用合适的材料和设备、加强安全监测与防护以及制定完善的应急预案等措施，可以有效地降低这些风险，保障LOHC系统的安全稳定运行。随着技术的不断发展和完善，LOHC有望在未来的氢能产业中发挥重要作用，为实现能源的清洁、高效利用作出贡献。然而，对于LOHC技术的安全性研究仍需持续深入，不断探索新的安全技术和方法，以适应其大规模工商业应用的需求，推动氢能产业的健康发展。

参考文献

- [1] 李建林, 李光辉, 马速良, 等. 氢能储运技术现状及其在电力系统中的典型应用[J]. 现代电力, 2021, 38(5): 535-545.
- [2] 王治卿. 催化重整装置技术手册[M]. 北京: 中国石化出版社有限公司, 2018.