

基于专利分析的小型站内天然气制氢技术发展态势研究

王秀林¹, 隋依言¹, 侯建国¹, 郑珩², 张雨晴¹, 张新波², 宋鹏飞¹, 张瑜¹

(1. 中海石油气电集团有限责任公司技术研发中心, 北京 100028;

2. 西南化工研究设计院有限公司 工业排放气综合利用国家重点实验室, 四川 成都 610225)

摘要: 站内天然气制氢可应用成熟的天然气输配网络, 解决氢气储运成本较高的问题, 逐渐成为站内制氢领域研究热点。通过研究国内外小型站内天然气制氢技术相关专利现状, 阐述并分析了该技术存在的问题、研究现状、应用情况及该技术未来发展方向。现阶段对小型站内天然气制氢技术研发主要集中在对工艺的优化和重整反应器研发上, 其次是对催化剂和变压吸附器的研发。我国对于小型站内天然气制氢技术的需求量较高且本土市场体量较大, 但从技术研发的角度讲, 美国和日本在该技术领域仍处于龙头地位。随着我国氢能示范城市群的有序推进, 氢气需求量稳步增长, 小型站内天然气制氢技术具有广阔的发展前景, 将助力我国氢能产业稳步发展。

关键词: 氢能; 站内制氢; 天然气重整; 专利分析

中图分类号: TQ122

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2023)06-120-07

Research on development trend of small-scale on-site hydrogen production technology from natural gas based on patent analysis

WANG Xiulin¹, SUI Yiyan¹, HOU Jianguo¹, ZHENG Heng², ZHANG Yuqing¹, ZHANG Xinbo², SONG Pengfei¹, ZHANG Yu¹

(1. CNOOC Gas & Power Group Technology R & D Center, Beijing 100028, China; 2. State Key Laboratory of Industrial Vent Gas Reuse, Southwest Institute of Chemical Co., Ltd., Chengdu 610225, Sichuan, China)

Abstract: The mature natural gas transmission and distribution network can be used for on-site hydrogen production from natural gas, solving the problem of high hydrogen storage and transportation costs, and gradually becoming a research hotspot in the field of on-site hydrogen production in the station. By studying the domestic and foreign patents related to small-scale on-site hydrogen production technology from natural gas, the existing problems, research status, application and future development direction of this technology were studied. At present, the research of small-scale on-site hydrogen production technology from natural gas mainly focus on process optimization and reformer development, followed by the research and development of catalysts and pressure swing adsorption beds. The demand of small-scale on-site hydrogen production technology from natural gas is high in China, and the domestic market is large. However, from the perspective of technology research, the United States and Japan still occupy the leading position in this technology field. With the orderly progress of domestic China hydrogen cities clusters, the demand for hydrogen is increasing steadily, and the small-scale on-site hydrogen production technology from natural gas has broad development prospects, which will help the steady development of China's hydrogen energy industry.

Keywords: hydrogen energy; hydrogen production in station; natural gas reforming; patent analysis

近年来,随着碳减排压力不断增大及双碳目标的提出,氢能作为一种绿色、低碳的清洁能源越来越被大家认可和重视,而交通领域是氢能应用领域的重点^[1-4]。截止 2022 年底,全球累计建设加氢站

814 座,据统计,在世界范围内已建设的加氢站中,约 15% 的加氢站采用站内制氢的方式^[5-7]。站内制氢方式可以节省氢气的储运环节及中间成本^[4-10],使氢气终端价格降低 15%~20%。站内制氢技术主要

收稿日期: 2023-01-10; 修回日期: 2023-04-06。

基金项目: 中国海洋石油集团有限公司科研项目(CNOOC-KJ 135 KXXM QD 2020-007)。

第一作者: 王秀林(1980—), 博士, 高级工程师, 研究方向为氢能和天然气高效利用, E-mail: 76128851@qq.com。

包括天然气制氢、电解水制氢和甲醇制氢等^[7-9]。

加氢站进行小型站内天然气制氢可应用目前成熟的天然气输配网络,能够很好地解决现阶段氢气储运成本较高的问题^[10-17],鉴于此,在没有开发出更高效经济的氢气储运技术之前,在加氢站内进行天然气制氢将是现阶段最经济的制氢方式之一^[10]。同时,由于加氢站通常建设在城市周边,因用地限制和安全要求,也对站内天然气制氢技术提出了更高的要求和挑战^[18-24]。将传统的天然气制氢技术进行简单的小型化无法满足站内制氢的实际要求,需要从工艺系统优化、催化剂研发和系统集成设计等方面进行系统研究。

鉴于此,本文通过研究小型站内天然气制氢技术相关专利,分析重点企业的研究状况及技术路线,解读重点专利,阐述小型站内天然气制氢存在的问题和未来发展方向,研究成果可有效指导我国小型站内天然气制氢技术研究方向,为我国氢能产业发展贡献技术力量。

1 技术趋势分析

1.1 专利申请趋势

对 Patsnap 数据库中 1970 年以来美国、欧洲、日本、韩国和中国等 126 个国家或地区的专利进行了检索和筛查,选择 1265 条相关专利进行了重点分析,研究了小型站内天然气制氢技术及产业发展重点和未来发展趋势。

小型站内天然气制氢专利申请趋势和技术生命周期曲线分别如图 1 和图 2 所示。

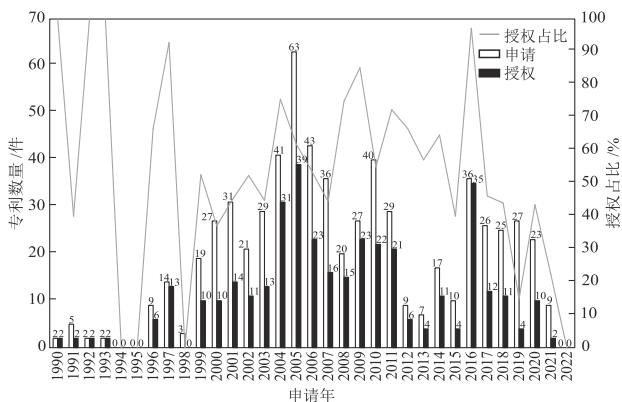


图 1 专利申请趋势

Fig. 1 Trend of patent application

从技术可持续发展性和技术开发量角度分析,小型站内天然气制氢技术的专利申请数量在 2005 年最多,这个阶段以液态空气乔治斯克劳帝方法研究

开发股份有限公司为代表,研究重点在于小型站内天然气制氢的氢气提纯、净化的技术领域。从技术开发生命周期角度分析,技术研发周期曲线呈现盘旋状态,现阶段技术研发仍处于萌芽期阶段,各研究单位仍在探究更优的解决方案。

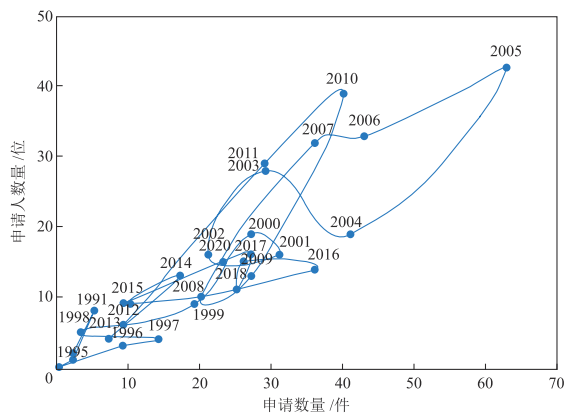


图 2 技术生命周期曲线

Fig. 2 Technology life cycle curves

1.2 关键技术构成

从近 30 年的 5000 条专利中提取语义关键词绘制了小型站内天然气制氢技术的创新词云图和旭日图,分别如图 3 和图 4 所示。

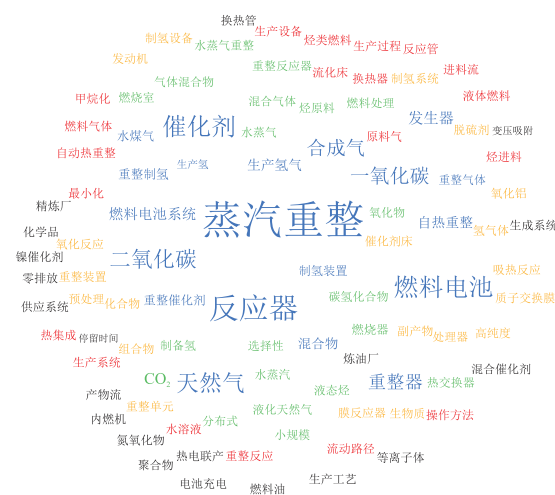


图 3 小型站内天然气制氢技术创新词云图

Fig. 3 Creative words cloud map of small-scale on-site hydrogen production technology from natural gas

小型站内天然气制氢技术的关键开发方向是蒸汽重整工艺,其次是反应器等设备研发和催化剂研究,说明国内外商业化主流的小型站内天然气制氢技术工艺路线主要为“天然气蒸气重整+一氧化碳变换+变压吸附提纯”。现阶段小型站内天然气制氢技术还存在系统占地大、转化炉高度影响加氢

站周边环境、副产水蒸气无使用场景、蒸气系统控制复杂和整套系统启动时间长等问题,因此,解决上述问题是小型站内天然气制氢技术的研究重点。所谓小型站内天然气制氢技术并不简单是成熟的大型天然气制氢的小型化,需要在工艺流程设计、新型天然气重整反应器设计、催化剂升级、系统3D设计和能量循环系统优化设计等方面进行创新研发,具有很大的技术挑战性。



图4 小型站内天然气制氢技术旭日图

Fig. 4 Sunburst chart of small-scale on-site hydrogen production technology from natural gas

2 申请人分析

2.1 申请人排名

近30年小型站内天然气制氢技术主要申请人专利申请数量及主要申请人专利申请趋势分别如图5和图6所示,该领域全球技术开发量排名前10的主要的技术研发公司,全为国外企业。

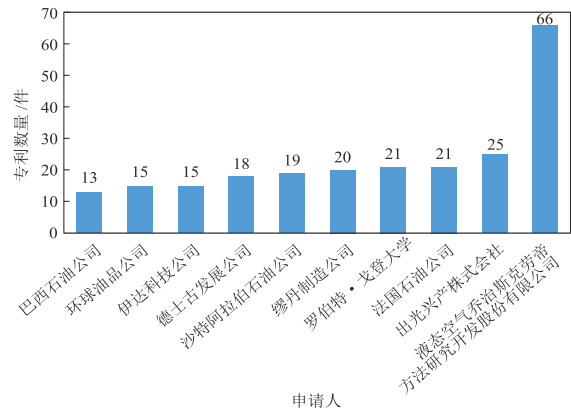


图5 主要申请人近30年专利申请数量

Fig. 5 Amounts of patent application by major applicants in recent 30 years

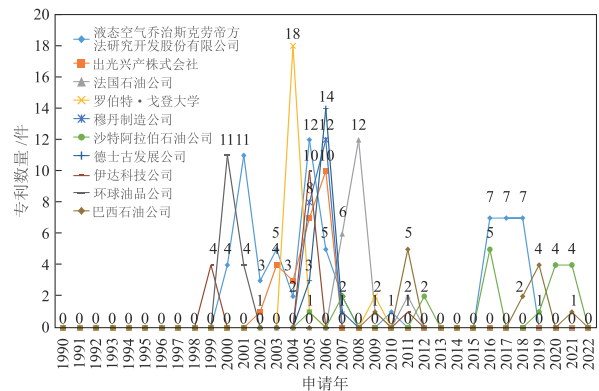


图6 主要申请人近30年专利申请趋势

Fig. 6 Trends of patent application by major applicants in recent 30 years

国外企业在该领域占据先发优势,研发的时间较早,也说明我国在小型站内天然气制氢的技术研发的专利总量上还有差距。

2.2 主要申请人地域分布

申请人的地域分布如图7所示,目前主要申请人重点在美国、欧洲和日本进行相关专利布局。

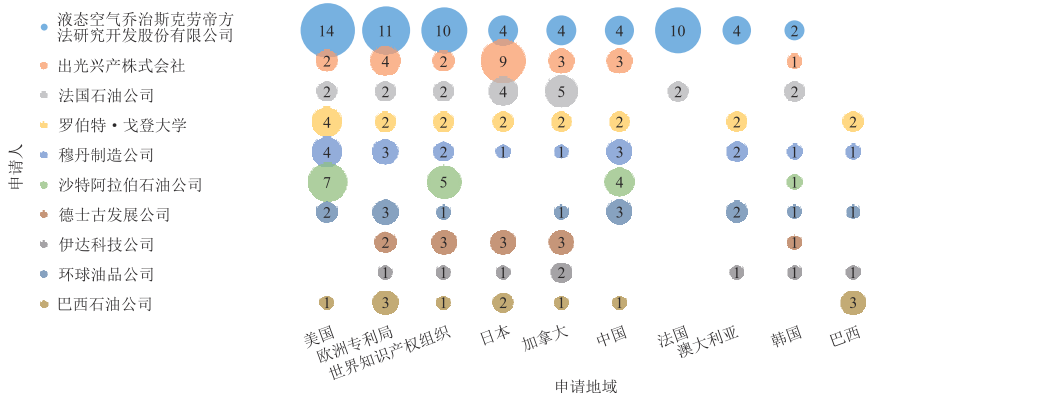


图7 申请人地域分布

Fig. 7 Geographical distribution of patent applicants

同时如法国液化空气集团等龙头企业也在我国进行了技术布局,但数量不多。这和我国小型站内天然气制氢技术工业化还未成熟有一定关联,但同时也说明我国本土市场的发展潜力巨大。

2.3 申请人技术专利集中度分析

使用最新的 5000 条专利绘制小型站内天然气制氢技术的领域地图如图 8 所示,对应格子数量为每家企业的专利覆盖率,每个格子代表的专利数量相同。由图 8 可知,小型站内天然气制氢是主流的技术手段,其次催化剂研发、合成气分离提纯和反应器优化也都是主流研发方向。但没有任何企业将技术领域地图的格子全部占满,即没有任何企业在某个技术点上实现完全的垄断,因此这对于企业技术研发是一个机会,说明小型站内天然气制氢技术没有被某一家企业所垄断。

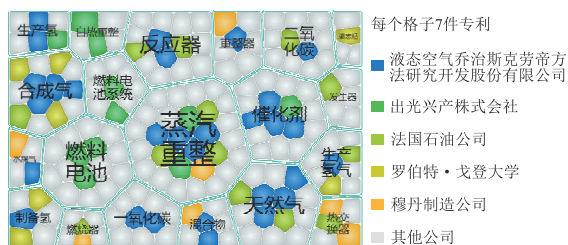


图 8 技术领域地图

Fig. 8 Technology domain map

技术专利集中度分析如图 9 所示,近几年技术专利集中程度较高,基本维持在 80% 左右,代表着参与研发的主体以大型企业和高校为主,中小型企业参与程度不高,导致技术保有量主要集中在少数企业和高校手中。

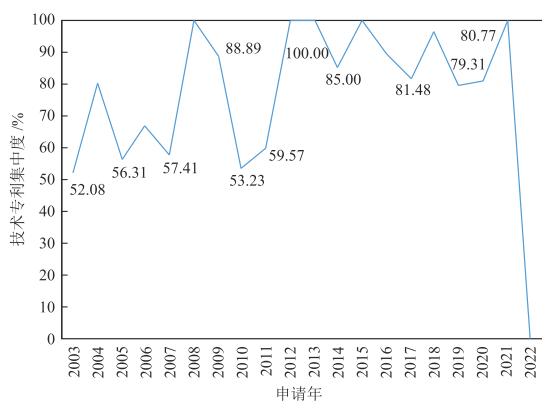


图 9 技术专利集中度分析

Fig. 9 Patent concentration analysis

从技术研发方向和态势分析,小型站内天然气制氢技术研发主要集中在工艺优化上,其次是对催化剂和核心反应器的优化,说明天然气制氢装置的

小型化、撬块化需要对天然气制氢成套技术的工艺流程、催化剂配方、转化炉和控制系统进行系统设计,并有针对性的对各个技术难点进行优化与改进。

3 专利申请地域布局及趋势分析

3.1 专利申请地域布局分析

小型站内天然气制氢技术的技术来源地域分布和技术应用地域分布分别如图 10 和图 11 所示(百分数为专利申请占比,括号内数据为专利数量),其不仅能够表示该技术在不同国家和地区的发展程度,也能够反映出该技术商业化应用的市场分布。由图 10 和图 11 可知,小型站内天然气制氢技术的技术来源排名由多到少是:美国、日本、法国和中国;技术应用排名由多到少是:日本、美国、世界知识产权组织和中国。

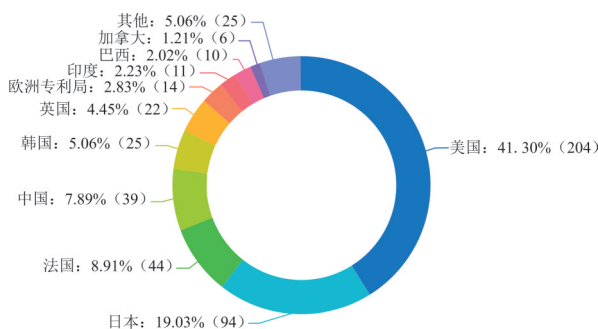


图 10 技术来源地域分布

Fig. 10 Distribution of technology source areas

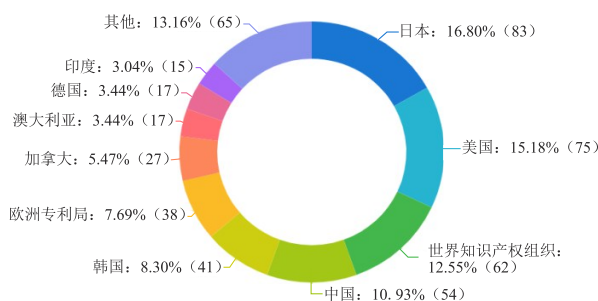


图 11 技术应用地域分布

Fig. 11 Distribution of technology application areas

在技术的来源上,美国排名第一;在技术的应用上,日本排名第一;中国在技术来源上占比为 7.89%,在技术的应用上占比为 10.93%,说明我国的应用技术有很大一部分是其他国家开发的,或我国引进了大量国外技术。

3.2 专利申请地域趋势分析

技术来源趋势和技术应用趋势分别如图 12 和

图13所示,小型站内天然气制氢技术专利数量显示出逐渐递增的趋势,并且一直很活跃。主要技术来源及技术应用的发展趋势基本一致,说明大部分技术研发国也是技术应用国。而我国的技术研发数量低于技术应用数量,说明我国没有足够的技术开发,但我国市场对相关技术的需求多,有部分海外企业在我国进行了技术布局,说明我国未来也是小型站内天然气制氢技术的重要市场。

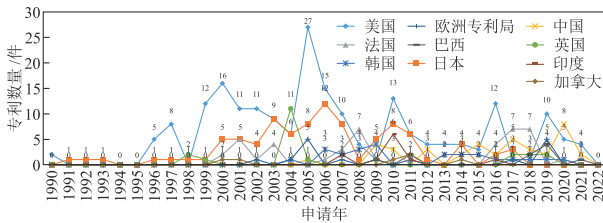


图12 技术来源趋势

Fig. 12 Technology source trend

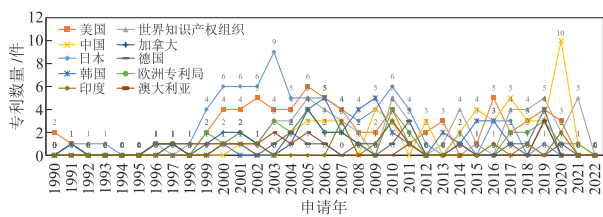


图13 技术应用趋势

Fig. 13 Technology application trend

3.3 典型地区专利流向分析

小型站内天然气制氢技术在中国、美国、欧洲、日本和韩国5个典型地区的技术来源情况和市场布局情况如图14所示。

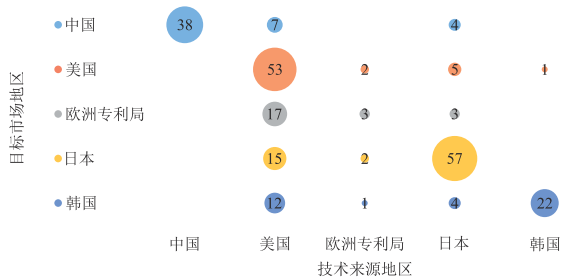


图14 中国、美国、欧洲、日本和韩国的市场布局

Fig. 14 Market layout of China, the United States, Europe, Japan and South Korea

整体上看,美国和日本在技术数量上占据绝对的领先地位,而5个地区均有技术布局在美国和日本两地。相比而言,我国的海外布局基本未见,只有美国和日本在我国均进行了少量技术布局。

3.4 中国各省市小型站内天然气制氢技术专利市场布局

我国各省市小型站内天然气制氢技术专利申请分布及申请趋势分布情况分别如图16和图17所示,专利申请主要集中在广东、北京、辽宁、河南、上海和四川,而小型站内天然气制氢技术研发高潮兴起于2006年。

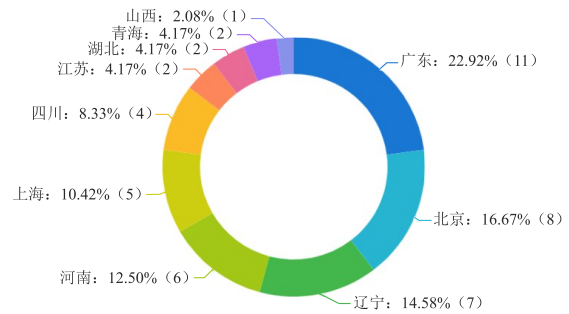


图15 中国各省市专利申请分布

Fig. 15 Distribution of patent applications in various provinces and cities in China

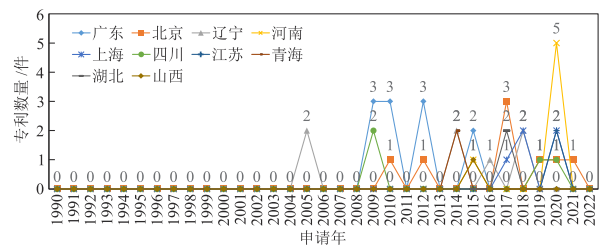


图16 中国各省市专利申请趋势

Fig. 16 Trends of patent application in various provinces and cities in China

4 重点技术发展趋势分析

4.1 功效矩阵分析

小型站内天然气制氢技术功效矩阵图如图17所示。由图17可知,氢气提纯方面的技术专利较多,其次是制氢系统热量平衡设计和提高制氢反应效率,而在降低成本方面的专利相对较少。

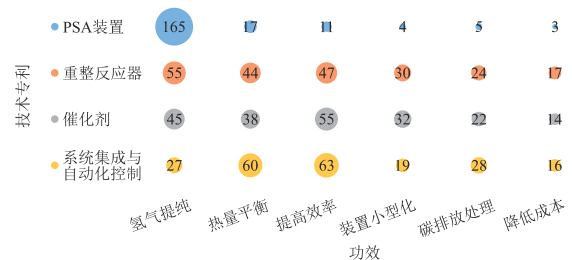


图17 功效矩阵图

Fig. 17 Efficiency matrix diagram

阐述了该技术未来发展方向,得出以下主要结论。

(1)现阶段小型站内天然气制氢技术研究重点在于工艺流程、重整反应器、催化剂、系统集成与控制、纯化和热量平衡设计等方面进行创新研发,具有很大的技术挑战性。

(2)我国对于小型站内天然气制氢技术的技术需求量较高且本土市场体量较大,但从技术研发的角度,美国和日本在该技术领域仍处于龙头地位。

(3)在小型站内天然气制氢商业化的技术路线上,我国企业的技术研发总量仍相对落后,当前技术研发主体主要为体量较大的大型企业或者高校,中小型企业参与度低,技术专利集中度水平较高。但近年来随着参与该技术领域研发的中国企业不断增多,相关成果也将不断快速落地。

与欧美、日本等地区相比,我国在小型站内天然气制氢技术领域还存在难点和挑战。但同时,随着我国氢能产业特别是交通领域氢能产业的快速发展,氢气需求量将会显著增加。站内天然气制氢技术相比于其他站内制氢技术生产效率较高,且生产过程和设备相对简单,在中短期内具有成本优势的同时也使加油加气站改扩建加氢站更加便捷,具有广阔发展前景。随着小型站内天然气制氢技术的不断成熟和工程化应用以及其他站内制氢技术及成本的升级和优化,各种技术之间根据不同应用场景将会相互竞争和合作,可为氢气产业带来更多的创新和发展机遇,并有效助力我国氢能产业的快速发展。

参考文献

- [1] 吴佩隆,王维庆,樊小朝,等.天然气制氢的园区综合能源系统氢储能优化配置[J].科学技术与工程,2022,22(26):11409-11417.
- [2] 燕巍.天然气制氢装置的自控设计与实现[J].科学技术创新,2022,(24):8-11.
- [3] 郁腾达,杨秀曙.天然气蒸汽转化制氢装置节能降耗技术的优化和改造[J].节能与环保,2022,(6):61-62.
- [4] 周忻吾,胡周海,黄一兴.制氢加氢一体化站自控系统设计[J].煤气与热力,2022,42(6):62-66.
- [5] PAN C, GUO Z L, DAI H, et al. Anti-sintering mesoporous Ni-Pd bimetallic catalysts for hydrogen production via dry reforming of methane [J]. Int J Hydrogen Energy, 2020, 45(32): 16133-16143.
- [6] 李雅欣,何阳东,刘韬,等.甲烷裂解制氢工艺研究进展及技术经济性对比分析[J].石油与天然气化工,2022,51(3):38-46.
- [7] 赵宝超,常浩.天然气制氢工艺技术研究进展[J].化工设计通讯,2022,48(4):96-98.
- [8] ZHANG C, SONG P F, SUI Y Y, et al. Economic competitiveness of compact steam methane reforming technology for on-site hydrogen supply: A Foshan case study [J]. Int J Hydrogen Energy, 2022, 47(76): 32359-32371.
- [9] 姬存民,陈健,周强,等.天然气蒸汽转化制氢工艺二氧化碳碳排放计算与分析[J].天然气化工—C1化学与化工,2022,47(2):103-108.
- [10] 陈健,卜令兵.“碳中和”目标下分布式制氢技术优选[J].天然气工业,2022,42(4):180-186.
- [11] 李妍,常皓明,林世响,等.外供氢与现场制氢加氢站的氢气成本分析[J].煤气与热力,2022,42(3):26-29.
- [12] 杨凯鹏.天然气蒸汽转化制氢装置节能降耗分析[J].化工设计通讯,2022,48(2):4-6.
- [13] 王雪雪,朱文.甲醇裂解制氢工艺与优势研究[J].化工管理,2021,(27):93-94.
- [14] LI S, HAO P X, ZHU X C, et al. On-site demonstration of an elevated temperature hydrogen clean-up unit for fuel cell applications [J]. Adsorption, 2019, 25(8): 1683-1983.
- [15] 杨丽.国内首个站内天然气制氢加氢一体站试运行[J].城市燃气,2021,(9):31.
- [16] 常宏岗.天然气制氢技术及经济性分析[J].石油与天然气化工,2021,50(4):53-57.
- [17] 严江峰,朱军.天然气制氢装置增设CO₂回收工艺的影响及对策[J].化工管理,2021,(22):160-161.
- [18] 张悦,余茂强.大型天然气水蒸气重整制氢装置常用炉型及发展趋势[J].上海化工,2021,46(3):74-78.
- [19] 侯建国,单彤文,张超,等.小型撬装天然气制氢技术现状与发展趋势分析[J].天然气化工—C1化学与化工,2021,46(3):1-6.
- [20] SONG P F, SUI Y Y, SHAN T W, et al. Assessment of hydrogen supply solutions for hydrogen fueling station: A Shanghai case study [J]. Int J Hydrogen Energy, 2020, 45(58): 32884-32898.
- [21] 任晓净,王赞,刘倩倩.轻烃水蒸气转化制氢装置换热流程优化[J].山东化工,2021,50(11):176-179.
- [22] 单彤文,宋鹏飞,侯建国,等.LNG产业视角下不同天然气制氢模式的终端氢气成本分析[J].天然气化工—C1化学与化工,2020,45(2):129-134.
- [23] 陈思晗,张珂,常丽萍,等.传统和新型制氢方法概述[J].天然气化工—C1化学与化工,2019,44(2):122-127.
- [24] 闫龙.天然气蒸汽转化制氢装置节能降耗技术改造[J].天然气化工—C1化学与化工,2016,41(3):95-97.