

引用格式: 翟云楚, 金丽艳, 谢佳家, 等. 二氧化碳加氢合成甲醇工艺系统分析 [J]. 南方能源建设, 2024, 11(5): 50-56. ZHAI Yunchu, JIN Liyan, XIE Jiajia, et al. System analysis of methanol synthesis by carbon dioxide hydrogenation [J]. Southern energy construction, 2024, 11(5): 50-56. DOI: 10.16516/j.ceec.2024.5.05.

二氧化碳加氢合成甲醇工艺系统分析

翟云楚^{1,2}, 金丽艳¹, 谢佳家³, 张杰¹, 孙铠¹, 童晓凡^{1,✉}

(1. 中国能源建设集团浙江省电力设计研究院有限公司, 浙江 杭州 310012;

2. 浙江大学 能源高效清洁利用全国重点实验室, 浙江 杭州 310027;

3. 国网浙江省电力有限公司双创中心, 浙江 杭州 310051)

摘要: [目的] 二氧化碳捕集、利用和封存是实现全球温室气体净零排放的重要举措。二氧化碳加氢催化合成甲醇是碳的有效利用方式之一, 将二氧化碳转化为重要燃料、化工产品甲醇, 还可与电解水制氢结合, 将产物甲醇作为氢气的储存载体。[方法] 通过 Aspen Plus 模拟软件构建二氧化碳加氢催化制甲醇工艺模型, 对于 30 万 t/a 的甲醇生产规模, 考虑氢源来自电解水制氢, 详细分析了温度、压力、二氧化碳/氢气进料比对甲醇产量的影响。[结果] 模拟计算结果表明: 合成温度为 250 °C, 二氧化碳/氢气进料比为 7.33 时, 甲醇产量最高; 考虑直接与电解水过程结合, 合成压力选取 5 MPa 是合理的; 氢气的含水量对甲醇的产量有一定影响, 原料氢气每增加 100 kg/h 的含水量, 甲醇产量仅降低 0.1%。[结论] 通过模拟确定了二氧化碳加氢合成甲醇系统关键工艺参数的选取依据, 证明了电解水得到的氢气不经过干燥、压缩处理, 直接与甲醇合成工艺结合的可行性, 新能源制氢耦合二氧化碳加氢合成甲醇工艺是具有应用前景的甲醇合成技术。

关键词: 甲醇; 甲醇合成; 二氧化碳; 二氧化碳制甲醇; 氢能

中图分类号: TK91; TQ214

文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2024)05-0050-07

DOI: 10.16516/j.ceec.2024.5.05

OA: <https://www.energychina.press/>



论文二维码

System Analysis of Methanol Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation

ZHAI Yunchu^{1,2}, JIN Liyan¹, XIE Jiajia³, ZHANG Jie¹, SUN Kai¹, TONG Xiaofan^{1,✉}

(1. China Energy Engineering Group Zhejiang Electric Power Design Institute Co., Ltd., Hangzhou 310012, Zhejiang, China;

2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;

3. Center of Mass Entrepreneurship and Innovation of State Grid Zhejiang Electric Power Co., Ltd., Hangzhou 310051, Zhejiang, China)

Abstract: [Introduction] Carbon dioxide capture, utilization and storage is an important measure to achieve the goal of net zero greenhouse gas emission. The synthesis of methanol by carbon dioxide hydrogenation is one of the effective ways to use carbon, which can not only convert CO₂ into methanol, an valuable fuel and chemical product, but also combine with producing hydrogen by electrolytic water, making methanol become the storage carrier of hydrogen. [Method] The methanol producing process by carbon dioxide hydrogenation was modelled by simulation software Aspen Plus. For the methanol production scale of 300,000 t/a, the hydrogen producing by water electrolysis was considered as the hydrogen source, and the influence of temperature, pressure and CO₂/H₂ feed ratio on methanol yield was analyzed in detail. [Result] The simulation results show the methanol yield is the highest when the synthesis temperature is around 250 °C and the CO₂/H₂ feed ratio is 7.33. Considering the direct combination with water electrolysis process, the synthesis pressure at around 5 MPa is reasonable. The water content of hydrogen has a certain effect on the methanol yield. The methanol yield only reduces 0.1 percent with the water content increase 100 kg/h in the raw H₂. [Conclusion] The simulation determined the

收稿日期: 2023-08-14 修回日期: 2023-09-25

基金项目: 国网浙江省电力有限公司双创项目“绿氢及二氧化碳耦合典型配置技术研究”(B711JZ220004)

selection basis of key process parameters of methanol synthesis system by carbon dioxide hydrogenation. In addition, the feasibility of directly combining H_2 obtained from water electrolysis with methanol synthesis process without drying and compression treatment is proved. In conclusion, hydrogen production from renewable sources combined with methanol synthesis by carbon dioxide hydrogenation is a technology with application prospect.

Key words: methanol; methanol synthesis; carbon dioxide; CO_2 to methanol; hydrogen

2095-8676 © 2024 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/>).

0 引言

全球能源系统正在往脱碳化方向发展并向净零情景转型^[1], 各个国家按照《巴黎协定》要求持续深度脱碳以应对气候变化, 但自 2016 年各国签定《巴黎协定》以来, 除 2020 年由于新冠疫情封控和防疫措施的影响碳排放量下降外, 其余年份碳排放量持续增加。根据 2022 年第 71 版《BP 世界能源年鉴》^[2], 2021 年能源产生的 CO_2 排放量比上年增长 5.9%, 达到 338.8 亿 t; 2021 年因能源、过程排放、甲烷和放空燃烧产生的 CO_2 当量排放比上年增长 5.7%, 达到 389.8 亿 t CO_2 当量, 基本接近疫情前的水平。2023 年 3 月国际能源署发布的《2022 年 CO_2 排放》^[3], 2022 年全球能源相关 CO_2 排放量超过 368 亿 t, 比 2021 年增加 3.21 亿 t, 增长 0.9%。中国 2022 年的能源相关 CO_2 排放量达到 114.8 亿 t, 占世界碳排放的 31% 左右, 与 2021 年相比基本持平, 下降了 0.2%, 即 2 300 万 t。同时, 这也是自我国推动降碳减排以来的首次年度 CO_2 排放下降^[4]。可见, 减少 CO_2 的排放对于我国和世界各国仍是巨大的挑战。

碳捕集、利用和封存 (Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS) 技术是一种实现快速和深度脱碳所需的低碳能源与技术, 其中利用 CO_2 加氢催化合成甲醇^[5-7] 具有可行性, 通过电解水得到的氢气, 与捕集的 CO_2 合成甲醇, 不仅可实现碳资源的大规模有效利用, 还可以将产物甲醇作为氢气的储存载体^[8-9]。

甲醇可以作为替代燃料用于交通运输、发电和工业生产等领域, 其能量密度高、易于储存和运输^[10], 可与传统石油燃料混合使用或直接替代燃料, 具有较好的适应性, 甲醇是一种理想的替代能源, 能够大规模高效储能, 也是一种重要的化工原料, 用于生产甲醛和乙酸等有机化工产品^[11-12]。常压下甲醇的沸点和熔点分别是 64.8 $^{\circ}C$ 、-97.8 $^{\circ}C$, 便于以液体形式储存、运输及配送, 可充分利用现有石油、柴油等液

体能源基础设施。2021 年, 我国的甲醇行业 CO_2 排放量在化工全产业碳排放总量中占比超过 17%, 达 1.96 亿 t^[13], 因此甲醇生产的绿色发展已成为必然趋势。

利用新能源电解水生产的绿氢, 与全球排放的 CO_2 催化合成甲醇和水, 不仅可以实现 CO_2 的减排利用, 还可将可再生能源储存于液体燃料, 用绿氢将 CO_2 转化为甲醇对于解决 CO_2 排放和能源紧缺问题极具经济价值和工业化应用前景。

目前, 国内外有关 CO_2 加氢催化合成甲醇的研究在催化剂^[14-16] 方面报道最多, 主要包括 Cu 基催化剂、贵金属以及过渡元素催化剂、非贵金属氧化物催化剂 3 大类。另有一部分研究进行了相关工艺流程模拟, 但未深入探究反应合成参数的选取, 且更多仅关注甲醇合成过程, 未与电解水结合。文章聚焦甲醇合成工艺模拟, 考虑氢源来自电解水制氢, 详细分析了温度、压力、 CO_2/H_2 进料比对甲醇产量的影响, 为 CO_2 催化加氢制甲醇工艺、电解水与甲醇合成结合提供了理论依据。

1 流程模拟

本文利用 Aspen Plus 模拟软件, 基于 Kiss^[9] 和 Nyari^[11] 等人的模型构建了甲醇合成工艺, 工艺流程如图 1 所示。

考虑 H_2 气源直接来自于电解水制氢^[17-19] 得到的稳定 5 MPa H_2 , 简化考虑 CO_2 气源同为 5 MPa, 两组气源和循环气于混合器内充分混合, 然后加热至 250 $^{\circ}C$ 。根据甲醇合成反应方程式的化学计量比, H_2 气源和 CO_2 气源的进料量分别为 7 500 kg/h 和 54 975 kg/h。

加热后的混合气体进入合成反应器进行甲醇合成反应, 主要发生公式(1)~公式(3)的可逆反应^[20], 也就是 H_2 和 CO_2 可以直接反应生成甲醇, 还可以发生逆水煤气变换反应, 再由 H_2 和 CO_2 反应生成甲醇。

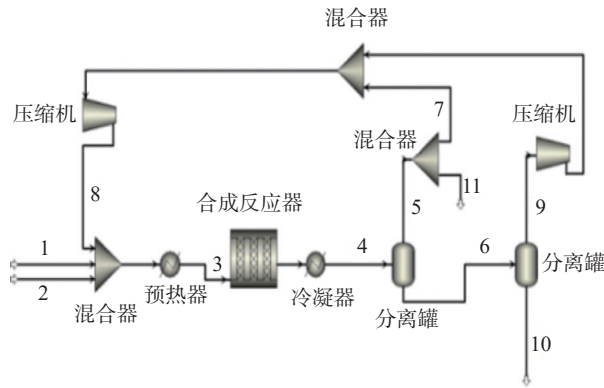
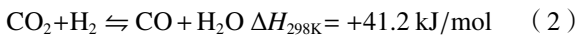
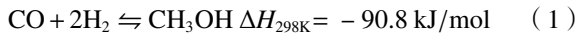


图 1 甲醇合成工艺流程

Fig. 1 Flow chart of the methanol synthesis



以上公式(1)~公式(3)的可逆反应分别遵循速率方程公式(4)~公式(6)。

$$r_A = r_{\text{CH}_3\text{O-CO}} =$$

$$k_A \frac{K_{\text{CO}} [f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / (K_A \sqrt{f_{\text{H}_2}})]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [\sqrt{f_{\text{H}_2}} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / \sqrt{K_{\text{H}}}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (4)$$

$$r_B = r_{\text{CO}} = r_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$k_B \frac{K_{\text{CO}_2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}} / K_B]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [\sqrt{f_{\text{H}_2}} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / \sqrt{K_{\text{H}}}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (5)$$

$$r_C = r_{\text{CH}_3\text{O-CO}_2} =$$

$$k_C \frac{K_{\text{CO}_2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} - f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CH}_3\text{OH}} / (f_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} K_C)]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [\sqrt{f_{\text{H}_2}} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / \sqrt{K_{\text{H}}}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (6)$$

模拟中合成反应器选用了等温管式反应器——RPlug 型反应器,该反应器遵从 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW)动力学模型。LHHW 模型的内置表达式如公式(7)所示。

$$r = \frac{k_f \cdot D}{A} \quad (7)$$

式中:

k_f ——动力学因子;

D ——驱动力表达式;

A ——吸附项。

动力学因子可以通过阿累尼乌斯公式(8)来表示:

$$k_f = K e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

式中:

K ——前因子;

E_a ——活化能;

T ——反应温度;

R ——摩尔气体常数,为 8.31 J/(mol·K)。

甲醇合成反应的动力学因子关键参数如表 1 所示。

表 1 动力学因子中各参数的取值
Tab. 1 Parameter choice of kinetic factors

反应	K	$E_a/[\text{J} \cdot (\text{kmol})^{-1}]$
1	4.0638×10^{-6}	1.1695×10^7
2	9.0421×10^8	1.1286×10^8
3	1.5188×10^{-33}	2.6601×10^8

驱动力表达式为对应速率方程的分子,可以写成公式(9)~公式(11):

$$\text{反应A: } K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{K_{\text{CO}}}{K_A} f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2}^{-\frac{1}{2}} [Pa^{3/2}] \quad (9)$$

$$\text{反应B: } K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - \frac{K_{\text{CO}_2}}{K_B} f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}} [Pa] \quad (10)$$

$$\text{反应C: } K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{K_{\text{CO}_2}}{K_C} f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CH}_3\text{OH}} [Pa^{3/2}] \quad (11)$$

驱动力表达式中的驱动力常数项 K ,可以由对数形式的公式(12)来表示。

$$\ln(K) = A + \frac{B}{T} \quad (12)$$

同一反应的正反应和逆反应的驱动力常数项 K 中 A 、 B 参数的取值如表 2 所示。

表 2 驱动力常数项系数中各参数的取值
Tab. 2 Parameter choice of driving force constant terms and coefficients

正反应		逆反应	
A	B	A	B
-23.20	14 225	28.895	2 385
-22.48	9 777	-28.120	15 062
-22.48	9 777	23.974	3 222

吸附项是速率方程公式(4)~公式(6)的分母,3个反应的吸附项是相同的,均可表示为公式(13)。

$$(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [\sqrt{f_{\text{H}_2}} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / \sqrt{K_{\text{H}}}) f_{\text{H}_2\text{O}}] \quad (13)$$

另外,根据进料量确定反应器管束为 2 600 个,

催化剂中重量为 2 776.5 kg。

由于甲醇合成反应单程转化率低, 反应器出口产物中除甲醇外还有大量未反应气体和其他气体产物。因此, 反应器出口产物首先经过冷凝器冷却至 30 °C, 进入高压闪蒸罐内分离成气相和含甲醇液相, 气相产物除少量作为弛放气排出, 大部分压缩至 5 MPa 后成为循环气, 液相进入低压闪蒸罐内再次进行气液分离, 进一步除去未反应气体和其他气体产物。低压闪蒸罐出口气相与高压闪蒸罐的气相合为一股, 压缩至 5 MPa 后成为循环气, 进入合成反应器前的混合器与 H₂ 气源、CO₂ 气源合成一股, 重新进入反应器反应。低压闪蒸罐出口液相即为粗甲醇

产物, 粗甲醇组成简单, 基本为甲醇和水。

2 结果与讨论

2.1 甲醇合成工艺关键物流模拟结果

甲醇合成工艺关键物流模拟结果如表 3 所示, 表中数字 1~11 与图 1 中数字 1~11 位置对应。弛放气按照鲁奇工艺选取, 弛放比例为 0.75%。在 H₂ 气源和 CO₂ 气源的进料量分别为 7 500 kg/h 和 54 975 kg/h 时, CH₃OH 产量(数字 10 对应位置)为 38 226.94 kg/h, 质量分数为 62.85%, 碳的总转化率达到了 89.5%。考虑年运行 8 000 h, 甲醇生产规模达 30 万 t/a。

表 3 甲醇合成工艺关键物流模拟结果

Tab. 3 Key stream simulation results of methanol synthesis process

参数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
温度/°C	25.00	25.00	250.00	30.00	30.00	30.00	30.00	42.32	30.00	30.00	30.00
压力/MPa	5.00	5.00	5.00	5.00	4.50	4.50	4.50	5.00	1.00	1.00	4.50
摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	3 720.46	1 249.15	27 135.70	24 748.65	22 332.72	2 415.93	22 165.23	22 166.09	1.80	2 414.13	167.50
H ₂	3 720.46	0.00	21 467.83	17 882.76	17 882.19	0.58	17 748.07	17 747.37	0.53	0.05	134.12
CO	0.00	0.00	599.17	603.66	603.63	0.04	599.10	599.17	0.03	0.01	4.53
CO ₂	0.00	1 249.15	4 989.52	3 791.50	3 767.15	24.35	3 738.90	3 740.36	1.22	23.13	28.25
H ₂ O	0.00	0.00	12.31	1 210.33	12.40	1 197.93	12.31	12.31	0.00	1 197.92	0.09
CH ₃ OH	0.00	0.00	66.87	1 260.39	67.35	1 193.04	66.85	66.87	0.02	1 193.02	0.51
摩尔分数H ₂	1.000 0	0.000 0	0.791 1	0.722 8	0.800 7	0.000 2	0.800 7	0.800 7	0.293 4	0.000 0	0.800 7
摩尔分数CO	0.000 0	0.000 0	0.022 1	0.024 4	0.027 0	0.000 0	0.027 0	0.027 0	0.017 0	0.000 0	0.027 0
摩尔分数CO ₂	0.000 0	1.000 0	0.183 9	0.153 2	0.168 7	0.010 1	0.168 7	0.168 7	0.674 9	0.009 6	0.168 7
摩尔分数H ₂ O	0.000 0	0.000 0	0.000 5	0.048 9	0.000 6	0.495 9	0.000 6	0.000 6	0.002 3	0.496 2	0.000 6
摩尔分数CH ₃ OH	0.000 0	0.000 0	0.002 5	0.050 9	0.003 0	0.493 8	0.003 0	0.003 0	0.012 4	0.494 2	0.003 0
质量流量/(kg·h ⁻¹)	7 500.00	54 975.00	282 011.80	282 011.80	221 129.40	60 882.34	219 470.90	219 536.75	56.27	60 826.08	1 658.47
H ₂	7 500.00	0.00	43 276.57	36 049.51	36 048.34	1.16	35 777.98	35 776.57	1.07	0.10	270.36
CO	0.00	0.00	16 783.07	16 908.86	16 907.86	1.01	16 781.05	16 783.07	0.86	0.15	126.81
CO ₂	0.00	54 975.00	219 587.60	166 863.20	165 791.70	1 071.53	164 548.30	164 612.64	53.55	1 017.98	1 243.44
H ₂ O	0.00	0.00	221.85	21 804.43	223.45	21 580.98	221.77	221.85	0.08	21 580.91	1.68
CH ₃ OH	0.00	0.00	2 142.62	40 385.73	2 158.07	38 227.66	2 141.89	2 142.62	0.72	38 226.94	16.19
质量分数H ₂	1.000 0	0.000 0	0.153 5	0.127 8	0.163 0	0.000 0	0.163 0	0.163 0	0.019 0	0.000 0	0.163 0
质量分数CO	0.000 0	0.000 0	0.059 5	0.060 0	0.076 5	0.000 0	0.076 5	0.076 4	0.015 3	0.000 0	0.076 5
质量分数CO ₂	0.000 0	1.000 0	0.778 6	0.591 7	0.749 8	0.017 6	0.749 8	0.749 8	0.951 7	0.016 7	0.749 8
质量分数H ₂ O	0.000 0	0.000 0	0.000 8	0.077 3	0.001 0	0.354 5	0.001 0	0.001 0	0.001 3	0.354 8	0.001 0
质量分数CH ₃ OH	0.000 0	0.000 0	0.007 6	0.143 2	0.009 8	0.627 9	0.009 8	0.009 8	0.012 7	0.628 5	0.009 8

2.2 反应器条件对结果的影响

甲醇产量在反应器条件为 5 MPa、220~300 °C

温度变化范围的模拟结果如图 2 所示。可以看出, 在反应器温度为 220 °C 时, 甲醇质量分数约 62.73%,

甲醇产量为 37 394 kg/h; 随着温度升高, 甲醇的纯度和产量升高, 温度升高到 250 °C 左右, 甲醇的纯度和产量到达最高, 质量分数为 62.85%, 产量为 38 226 kg/h; 温度再升高后, 甲醇的纯度和产量均开始降低, 在反应器温度为 300 °C 时, 甲醇质量分数约 62.43%, 甲醇产量为 36 776 kg/h。这主要是由于甲醇合成反应, 从热力学角度来说, 正反应是一个放热反应, 温度降低利于正反应进行; 但从动力学角度来说, 温度升高, 分子运动加快, 反应速率增加。因此, 存在一个最佳反应温度, 在 250 °C 左右, 也是目前甲醇合成工艺中通常选取的温度。

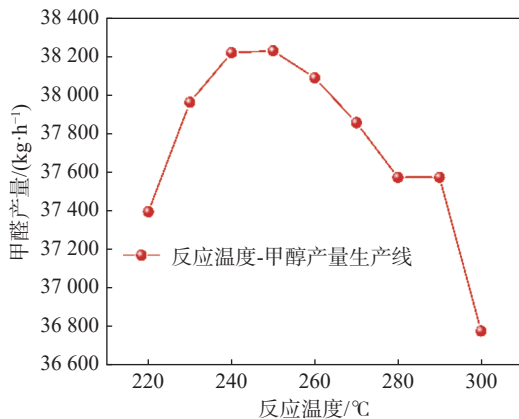


图 2 温度对甲醇产量的影响

Fig. 2 Effect of temperature on methanol yield

甲醇产量在反应器条件为 250 °C、4~6.5 MPa 压力变化范围的模拟结果如图 3 所示。由于甲醇合成反应为分子数减小的反应, 增加压力会使反应向正向进行。从图 3 也可以看出, 随着压力升高, 反应器出口的甲醇的质量分数和产量也随之升高, 但增长速率逐渐减缓, 比如 4.5~5 MPa, 甲醇产量增加 133.7 kg/h; 5~5.5 MPa, 甲醇产量增加 113.2 kg/h; 5.5~6 MPa, 甲醇产量增加 93.1 kg/h。而压力升高, 压缩机功耗随之势必会增加, 另外考虑甲醇合成与电解水制氢直接结合, 5 MPa 的电解水制氢产物压力是目前国产质子膜电解水制氢工艺里可达到的最大压力。因此, 甲醇合成器选取 5 MPa 为较合理的参数选择。

2.3 CO₂/H₂ 进料比对结果的影响

固定 H₂ 进料量 7 500 kg/h, 在 CO₂ 进料量变化, 进料比为 6~8.7 时, 甲醇产量的变化结果如表 4 所示。

可以看出, 甲醇产量随进料比增加, 呈现先增后

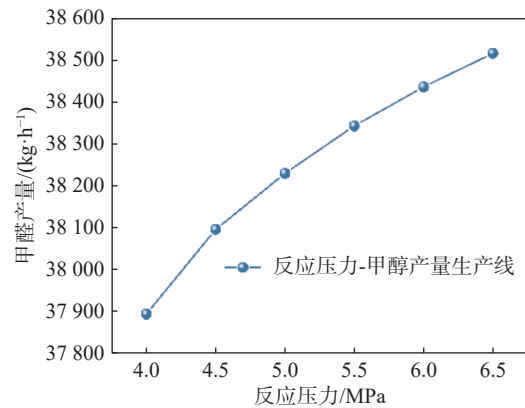


图 3 压力对甲醇产量的影响

Fig. 3 Effect of pressure on methanol yield

表 4 不同 H₂/CO₂ 进料比下的甲醇产量

Tab. 4 Methanol yield under different H₂/CO₂ feed ratios

H ₂ /(kg·h ⁻¹)	CO ₂ /(kg·h ⁻¹)	进料比	甲醇产量/(kg·h ⁻¹)
7 500	45 000	6.0	32 525.78
7 500	47 250	6.3	34 130.90
7 500	49 500	6.6	35 686.52
7 500	51 750	6.9	37 078.29
7 500	54 000	7.2	38 025.43
7 500	54 975	7.33	38 226.94
7 500	56 250	7.5	38 399.76
7 500	58 500	7.8	38 453.77
7 500	60 750	8.1	38 364.57
7 500	63 000	8.4	38 236.43
7 500	65 250	8.7	38 094.35

减的趋势, 但均可保持较高的甲醇产量。进料比在 7.8 左右, 甲醇产量达到最高, 约 38 453.8 kg/h, 进料比再增加后, 产量随之降低。根据 CO₂ 与 H₂ 合成甲醇的化学反应式计算, CO₂ 与 H₂ 的进料比为 7.33 左右, 反应正好完成, 与模拟得到的最佳进料比 7.8 接近。因此, 甲醇反应器在启停或波动期间, 进料比可略有波动, 当反应器稳定运行时, 进料比控制在 7.8 左右, 甲醇产量最优。

2.4 湿 H₂ 对结果的影响

随着“双碳”政策的不断推进和深化, 可再生能源电力成本降低, 氢能应用规模化和市场逐渐成熟, 通过电解水技术制取绿氢将是未来低碳经济的主流方向, 成为 H₂ 的主要来源。电解水制氢是通过电能使电解槽内水分子在电极上发生电化学反应, 目前商业化的水电解制氢主要是碱性电解水制氢和质子

交换膜制氢技术。对于碱性制氢装置来说, 经过电解槽和氢氧分离器后, H_2 纯度可达到 99.8%; 对于质子膜制氢装置来说, 经过电解槽和氢氧分离器后, H_2 纯度可达到 99.9%。2 种制氢装置均要经过 H_2 干燥装置, H_2 干燥装置主要是除去 H_2 中的水分, 将 H_2 纯度处理到 99.99% 以上。

电解水制氢通常采用变温吸附工艺干燥提纯, 分子筛对水分的吸附达到平衡后, 再利用 H_2 对分子筛进行再生, 再生温度约 170 °C。对于 7 500 kg/h 的 H_2 而言, 99.8%~99.9% 的 H_2 相当于含水量 75~150 kg/h。

根据表 5 不同含水率对应的甲醇纯度和产量表可以看出, H_2 的含水量对甲醇的产量有一定的影响, 每增加 100 kg/h 的含水量, 甲醇质量分数降低约 0.1%, 产量变化仅为几 kg/h 数量级, 基本可忽略不计。因此, 电解水氢气产物的含水量对甲醇的纯度和产量影响很小, 而取消 H_2 干燥装置, 可以减少约 8 000 万元的设备费用, 同时还可减少再生用的氢气损耗, 使得制氢和新能源的跟随性更好, 启动速度加快。那么, 电解水得到的 H_2 不经过干燥处理, 直接与甲醇合成工艺结合是可行的, 且对甲醇产量基本无影响。

表 5 不同含水量对应的甲醇纯度和产量表
Tab. 5 Methanol purity and yield under different water contents

H_2 / ($kg \cdot h^{-1}$)	CO_2 / ($kg \cdot h^{-1}$)	H_2O / ($kg \cdot h^{-1}$)	甲醇质量分数	甲醇产量/ ($kg \cdot h^{-1}$)
7 500	54 975	600	0.622 402	38 212.37
7 500	54 975	500	0.623 413	38 213.63
7 500	54 975	400	0.624 419	38 216.62
7 500	54 975	300	0.625 419	38 218.61
7 500	54 975	200	0.626 404	38 217.91
7 500	54 975	100	0.627 411	38 221.97

3 结论

本文通过流程模拟对 CO_2 加氢催化制甲醇工艺系统进行了分析, 确定了关键工艺参数的选取依据, 探究了甲醇合成与电解水结合的可行性。在合成反应器温度、压力分别为 250 °C、5 MPa 的条件下, 模拟流程 H_2 和 CO_2 的进料量分别为 7 500 kg/h 和 54 975 kg/h, CO_2/H_2 进料比为 7.33, CH_3OH 产量可达 38 226.94 kg/h, 碳的总转化率为 89.5%。目前甲醇合成工艺中通常选取的反应器温度为 250 °C, 是

最佳合成温度。考虑与电解水工艺的结合, 5 MPa 的反应器压力是合理的压力选择值。甲醇合成系统稳定运行时, CO_2/H_2 进料比控制在 7.8 左右, 甲醇产量最优, 与化学计量数的进料比相差不大。电解水得到的 H_2 不经过干燥处理, 直接与甲醇合成工艺结合是可行的, 可简化工艺, 且对甲醇产量基本无影响。

根据全球碳中和战略的发展要求, 新能源电力电解水制氢结合碳捕集技术生产甲醇是重要发展趋势。该技术目前面临的主要挑战在于波动性的新能源电力导致的氢气原料供应波动性如何匹配下游稳定的合成甲醇工艺。此外, 高压电解水制氢、甲醇合成催化剂等也是新能源制氢耦合 CO_2 加氢合成甲醇工艺研究的重要方向。随着风电、光电等可再生能源发电成本的下降及甲醇合成适应波动性氢气原料波动技术的发展, 新能源制氢耦合 CO_2 加氢合成甲醇工艺是具有应用前景的甲醇合成技术。

参考文献:

- [1] BP. BP 世界能源展望 2023 [M]. 北京: BP 中国对外事务部, 2023.
BP. Launch of BP energy outlook 2023 edition [M]. Beijing: Ministry of Foreign Affairs of BP China, 2023.
- [2] BP. BP 世界能源统计年鉴 2022 [M]. 北京: BP 中国对外事务部, 2022.
BP. BP statistical review of world energy 2022 edition [M]. Beijing: Ministry of Foreign Affairs of BP China, 2022.
- [3] IEA. CO_2 emissions in 2022 [R]. Paris: IEA, 2023.
- [4] 郭嘉懿, 何育荣, 马晶晶, 等. 二氧化碳催化加氢制甲醇研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2023, 29(4): 49-64. DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.RM22092601.
GUO J Y, HE Y R, MA J J, et al. Research progress on catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. Clean coal technology, 2023, 29(4): 49-64. DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.RM22092601.
- [5] ZHONG J W, YANG X F, WU Z L, et al. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO_2 hydrogenation to methanol [J]. Chemical society reviews, 2020, 49(5): 1385-1413. DOI: 10.1039/c9cs00614a.
- [6] LEONZIO G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation [J]. Journal of CO_2 utilization, 2018, 27: 326-354. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.08.005.
- [7] 李庆勋, 王宗宝, 娄舒洁, 等. 二氧化碳加氢制甲醇研究进展 [J]. 现代化工, 2019, 39(5): 19-23. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2019.05.005.
LI Q X, WANG Z B, LOU S J, et al. Research progress in methanol production from carbon dioxide hydrogenation [J]. Modern chemical industry, 2019, 39(5): 19-23. DOI: 10.16606/j.

- cnki.issn0253-4320.2019.05.005.
- [8] ATSONIOS K, PANOPOULOS K D, KAKARAS E. Thermocatalytic CO₂ hydrogenation for methanol and ethanol production: process improvements [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2016, 41(2): 792-806. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.001.
- [9] KISS A A, PRAGT J J, VOS H J, et al. Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation [J]. *Chemical engineering journal*, 2016, 284: 260-269. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.101.
- [10] 郑可昕, 高啸天, 范永春, 等. 支撑绿氢大规模发展的氨、甲醇技术对比及应用发展研究 [J]. *南方能源建设*, 2023, 10(3): 63-73. DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2023.03.007.
- ZHENG K X, GAO X T, FAN Y C, et al. Comparison and application prospects of ammonia and methanol technologies supporting large-scale development of green hydrogen energy [J]. *Southern energy construction*, 2023, 10(3): 63-73. DOI: 10.16516/j.gedi.issn2095-8676.2023.03.007.
- [11] NYÁRI J. Techno-economic feasibility study of a methanol plant using carbon dioxide and hydrogen [D]. Helsinki: Aalto University, 2018.
- [12] 陈升华. 2021-2022 年度中国甲醇行业市场分析报告 (上) [J]. *广州化工*, 2022, 50(3): 1-6.
- CHEN S H. China methanol industry market analysis report between 2021-2022 (Part 1) [J]. *Guangzhou chemical industry*, 2022, 50(3): 1-6.
- [13] 郑伟中. 氮肥协会副理事长针对氮肥、甲醇行业碳减排、碳中和的讲话摘要 [J]. *氮肥与合成气*, 2021, 49(9): 54.
- ZHENG W Z. The president of the nitrogen fertilizer association for nitrogen fertilizer, methanol industry carbon reduction, carbon neutral speech abstract [J]. *Nitrogenous fertilizer & syngas*, 2021, 49(9): 54.
- [14] LI S Z, WANG Y, YANG B, et al. A highly active and selective mesostructured Cu/AlCeO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Applied catalysis a: general*, 2019, 571: 51-60. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.12.008.
- [15] XIONG S H, LIAN Y, XIE H, et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/ZnCr catalyst [J]. *Fuel*, 2019, 256: 115975. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115975.
- [16] WANG Y H, GAO W G, LI K Z, et al. Strong evidence of the role of H₂O in affecting methanol selectivity from CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO₂ [J]. *Chem*, 2020, 6(2): 419-430. DOI: 10.1016/j.chempr.2019.10.023.
- [17] 马晓锋, 张舒涵, 何勇, 等. PEM 电解水制氢技术的研究现状与应用展望 [J]. *太阳能学报*, 2022, 43(6): 420-427. DOI: 10.19912/j.0254-0096.tynxb.2022-0360.
- MA X F, ZHANG S H, HE Y, et al. Research status and application prospect of PEM electrolysis water technology for hydrogen production [J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2022, 43(6): 420-427. DOI: 10.19912/j.0254-0096.tynxb.2022-0360.
- [18] MILLER H A, BOUZEK K, HNAT J, et al. Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: a review of recent developments in critical materials and operating conditions [J]. *Sustainable energy & fuels*, 2020, 4(5): 2114-2133. DOI: 10.1039/C9SE01240K.
- [19] TENHUMBERG N, BÜCKER K. Ecological and economic evaluation of hydrogen production by different water electrolysis technologies [J]. *Chemie ingenieur technik*, 2020, 92(10): 1586-1595. DOI: 10.1002/cite.202000090.
- [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:



翟云楚

翟云楚(第一作者)

1993-, 女, 工程师, 博士, 主要从事氢能研究工作(e-mail)zhaiyunchu@zju.edu.cn。

金丽艳

1997-, 女, 硕士, 主要从事热力发电厂咨询设计、新型储能系统技术研究工作(e-mail)xjtujly97@163.com。

谢佳家

1984-, 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事电力系统及其自动化研究工作(e-mail)4822995@qq.com。

张杰

1998-, 男, 工程师, 硕士, 主要从事智慧水务、电厂排水设计系统研究及水处理研究设计工作(e-mail)1228444725@qq.com。

孙铠

男, 工程师, 硕士, 主要从事新能源、电气研究设计工作(e-mail)2295078690@163.com。



童晓凡

童晓凡(通信作者)

1971-, 女, 教授级高级工程师, 学士, 主要从事水处理、氢能研究设计工作(e-mail)tong_xiaofan@zepdi.com。

(编辑 赵琪)