

DOI: 10.11949/0438-1157.20260063

二氧化碳加氢合成甲醇工艺设计与性能评价

孟文亮¹, 李宇豪¹, 田海锋¹, 唐小华¹, 郭效军¹, 王园园², 查飞¹(¹ 西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; ² 中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司, 甘肃 兰州 730060)

摘要: CO₂加氢合成甲醇工艺既能实现CO₂的资源化利用, 还可将波动性、间歇性的风光电转化为易于储运的甲醇, 实现长周期储能。该工艺通常包括CO₂捕集、电解水制氢和甲醇合成三个子系统, 为了研究三系统耦合特性与工艺性能间的构效关系, 采用多参数协同调控实现CO₂加氢合成甲醇工艺的优化设计。首先, 在Aspen Plus软件中建立各子系统的模型, 并进行模型准确性验证; 然后, 采用最优拉丁超立方抽样方法, 批量计算得到不同决策变量组合下工艺能量消耗和甲醇产量模拟数据。利用响应面方法构建目标函数与决策变量之间的对应关系。运用非支配排序遗传算法(NSGA-II)对甲醇产量和工艺能耗进行多目标优化; 最后, 以能量效率和年总成本(TAC)为指标对CO₂加氢合成甲醇工艺进行技术经济性能评价。结果表明: 经多目标优化权衡, 甲醇产量为1477.03 kg/h, 工艺能耗为40.44 MW, 全局能量集成后工艺能量效率从40.17%提升至51.98%; 当电价低至0.1元/kWh时, 项目投资回收期缩短至3.25年, TAC为1743.54元/吨。该研究对于CO₂加氢合成甲醇工艺设计和优化具有重要的指导意义。

关键词: CO₂利用; 工艺设计; 模拟; 多目标优化; 性能评价

中图分类号: TQ 09

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Process design and performance evaluation for carbon dioxide hydrogenation to methanol

MENG Wenliang¹, LI Yuhao¹, TIAN Haifeng¹, TANG Xiaohua¹, GUO Xiaojun¹, WANG Yuanyuan², ZHA Fei¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China; ² PetroChina Lanzhou Petrol—Chemical Industry Company, Lanzhou 730060, Gansu, China)

Abstract: The process of CO₂ hydrogenation to methanol not only enables the resource utilization of CO₂ but also converts fluctuating and intermittent wind and solar power into easily storable methanol, thereby achieving long-cycle energy storage. This process typically consists of three subsystems: CO₂ capture, water electrolysis for hydrogen production, and methanol synthesis. To investigate the structure-performance relationship between the coupling characteristics of the three systems and the process performance, this study employs multi-parameter collaborative regulation for the optimal design of the CO₂-to-methanol process. First, simulation models for each subsystem were developed in Aspen Plus software and model validation. Then, using the optimal Latin hypercube sampling method, batch generate simulation data of process energy consumption and methanol yield under different

收稿日期: 2026-01-15 修回日期: 2026-05-31

通信作者: 查飞(1970—), 男, 教授, zhafei@nwnu.edu.cn

第一作者: 孟文亮(1996—), 男, 讲师, mengwl@nwnu.edu.cn

基金项目: 甘肃省高校青年博士支持项目(2026QB-015); 西北师范大学青年教师科研能力提升计划项目(NWNU-LKQN2025-04)

引用本文: 孟文亮, 李宇豪, 田海锋, 唐小华, 郭效军, 王园园, 查飞. 二氧化碳加氢合成甲醇工艺设计与性能评价[J]. 化工学报, DOI: 10.11949/0438-1157.20260063

Citation: MENG Wenliang, LI Yuhao, TIAN Haifeng, TANG Xiaohua, GUO Xiaojun, WANG Yuanyuan, ZHA Fei. Process design and performance evaluation for carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. CIESC Journal, DOI: 10.11949/0438-1157.20260063

combinations of decision variables based on computational and simulation software. The response surface methodology was employed to establish the functional correspondence between target variables and decision variables. A multi-objective optimization of methanol production and process energy consumption was performed using the Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II). Finally, the techno-economic performance of the CO₂-to-methanol process was evaluated in terms of energy efficiency and total annual cost (TAC). The results show that after optimization, the methanol production reached 1477.03 kg/h and the process energy consumption was 40.44 MW. Following global heat integration, the process energy efficiency reached 51.98%. When the electricity price is 0.1 CNY/kWh, the payback period is shortened to 3.25 years, and the TAC is 1743.54 CNY/t. This research provides important guidance for the design and optimization of CO₂-to-methanol processes.

Keywords: CO₂ utilization; process design; simulation; multi-objective optimization; performance evaluation

引 言

近年来,我国以风电和光伏为代表的可再生能源装机容量和发电量规模不断增加^[1],然而,风光资源固有的波动与间歇特性,导致其功率输出的不确定性,同时削弱了运行稳定性^[2],学者提出:当电量剩余时,以电解水制氢的方式将电能转化为氢能储存;电力短缺时,借助燃料电池技术再将氢能转化为电能补给电网。通过这种“削峰填谷”的运行模式,能够有效缓解风光发电的时空波动性^[3],平衡电力系统负荷,从而为电网提供灵活的调峰服务^[4]。电解水制氢技术主要包括碱性电解槽、质子交换膜电解槽和高温固体氧化物电解槽三种技术。目前,碱性电解槽仍为主流技术^[5]。

将氢气转化为其衍生物,可以降低氢气的储运难度和成本^[6]。在众多储氢载体中,甲醇因其能量密度高、稳定性好和易于运输等特点,被视为实现大规模、长时间和跨季节化学储能的优良载体^[7]。目前,燃煤电厂烟气 CO₂主要通过化学吸收法进行捕集,该技术凭借其成熟的工艺和良好的适应性而被广泛采用^[8],典型工艺为双塔(吸收塔、解吸塔)流程,已在百万吨级 CO₂捕集项目中得到应用,但其缺点是能耗高、设备投资较大^[9]。CO₂加氢合成甲醇工艺(PtM, Power-to-Methanol)通常包括 CO₂捕集、电解水制氢和 CO₂加氢制甲醇单元^[10],如 Zhang 等^[11]提出了一种 CO₂捕集转化制甲醇工艺,并基于机器学习的优化方法提升工艺的技术-经济-环境综合性能。2018年,全球首套千吨级规模太阳燃料合成示范项目在兰州新区绿色化工园区试车成功,其核心技术是利用太阳能发电、电解水制取氢气,再将氢气与 CO₂催化加氢合成甲醇^[12]。采用 PtM 技术,既可提高风光电的就地消纳能力、降低氢气储运成本,

又能实现 CO₂资源化利用,是落实“双碳”战略目标的有效技术路线之一^[13]。

上述研究充分证明耦合 CO₂捕集、电解水制氢和 CO₂加氢合成甲醇是一种技术可行、环境友好、可持续的绿色甲醇生产工艺,为了量化评价 PtM 工艺的技术经济环境性能,学者对 CO₂合成甲醇生产工艺的优化设计和技术经济性能评价开展了大量研究,如 Zhang 等^[14]构建了基于高温固体氧化物电解槽的 CO₂加氢合成甲醇工艺,分析了关键单元操作参数对工艺技术经济性能的影响,结果表明:该系统能量效率与甲醇生产成本之间存在多目标权衡关系,当电价为 47 和 24 \$/MWh 时,甲醇生产成本分别为 365 和 172 \$/t,该工艺具有市场竞争潜力。Yang 等^[15]建立了 CO₂制甲醇全流程模型,通过集成机理模型、机器学习、优化算法等框架,揭示了关键参数对 CO₂加氢合成甲醇工艺系统 ■ 效率、年度总成本与 CO₂排放的竞争性排序与协同作用机制。Li 等^[16]对可再生电力制甲醇全过程进行了全流程建模,从能量效率、■、经济及环境多角度展开分析,并采用生命周期评估方法核算 CO₂排放。结果表明,能量效率与 ■ 效率分别为 36% 和 30%,甲醇平准化成本为 840.50 美元/吨。

综上,目前的研究主要集中在通过优化各单元操作参数来提高工艺的能量效率和降低甲醇产品生产成本。CO₂捕集、电解水制氢和甲醇合成三系统间的耦合程度必然影响整个系统的技术-经济性能^[17-18],而操作参数的协调匹配显著影响子系统间的耦合程度和系统的物料流和热量流,如何通过 CO₂捕集、电解水制氢与甲醇合成三个子系统间操作参数的协同调控,揭示操作参数-系统性能间的响应关系及其对系统耦合程度的影响,成为拟解决的关键问题,目前尚未有相关文献报道。为此,本文拟

采用多参数协同调控和耦合特性分析方法来强化三系统的耦合度,实现降低工艺能量消耗与提高甲醇产量的目的。首先设计出CO₂加氢合成甲醇工艺流程,基于Aspen Plus软件建立MEA基CO₂吸收-解吸塔、碱性(AWE, Alkaline Water Electrolysis)电解槽制氢、甲醇合成和甲醇精馏等核心单元模型,并进行模型准确性验证;搭建PtM工艺流程,进行全流程模拟;然后,基于响应面方法构建目标函数与决策变量之间的对应关系,运用NSGA-II (Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II, NSGA-II)算法从能量消耗和甲醇产量博弈的角度对工艺进行多目标优化,确定工艺的最佳参数。最后,进行全局热集成设计,并从能量效率和年总成本(Total annual cost, TAC)两个指标进行技术经济性能评估PtM工艺的可行性。

1 CO₂加氢合成甲醇工艺设计

基于烟气CO₂捕集加氢合成甲醇工艺流程如图1所示,包括MEA基CO₂捕集、AWE电解水制氢和

CO₂加氢合成甲醇单元。经除尘、脱水、脱硫、脱硝等工序净化后的烟气输送至CO₂吸收塔,吸收介质采用MEA溶液,溶液与烟气在塔内逆流充分接触,吸收了CO₂的富液经预热器预热后输送至CO₂解吸塔,解吸塔塔底的再生贫液经冷却器冷却后,循环回吸收塔塔顶重复使用。在绿电驱动下,水在AWE电解槽电极处发生电化学反应,阴极析出氢气、阳极产生氧气,经过气液分离罐后分离出氢气和氧气,氢气则经过PSA单元进一步提纯;解吸塔顶分离出的CO₂经压缩后,与电解水制得的绿氢混合、加热后,进入甲醇合成单元,采用绝热固定床反应器;在甲醇合成单元中,CO₂与氢气反应生成粗甲醇,反应产物冷却后,经过高压分离罐和低压分离罐后实现气液分离,未反应气体经过循环压缩机压缩后,循环至甲醇合成反应器中继续反应,少量作为弛放气排至废气燃烧锅炉,来维持系统的稳定运行;粗甲醇则经过预热后泵入甲醇精馏塔进行提纯,最终得到纯度符合产品规格的甲醇,工艺副产的绿氧作为副产品外售来增加收益。

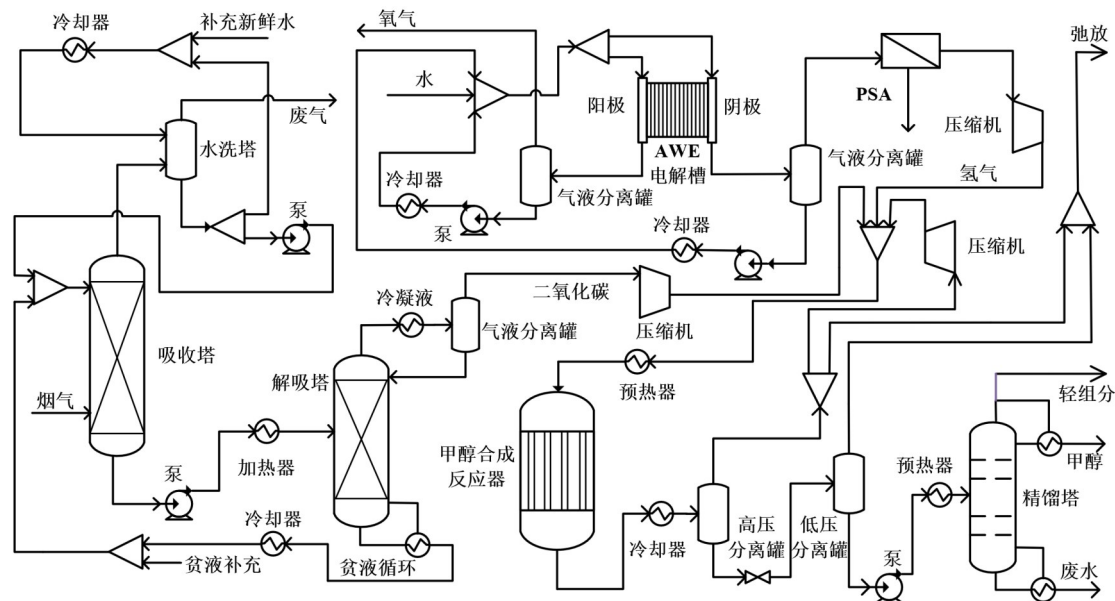


图1 基于烟气CO₂捕集催化加氢合成甲醇工艺流程图

Fig.1 Schematic diagram of Power-to-Methanol process based on flue gas CO₂ capture

2 工艺建模

2.1 CO₂捕集单元

烟气进料量为11528.88 m³/h,组成如表1所示。吸收剂采用MEA溶液,质量浓度为30 wt.%。

吸收塔和再生塔采用Rate-Based模型^[19],该模

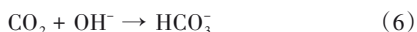
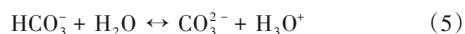
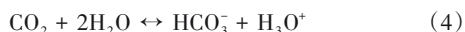
型考虑了传质速率、反应动力学和气液相平衡等因素,热力学模型采用电解质体系中的ENRTL-RK模型,塔类型为填料塔,吸收塔填料类型选择MELLAPAK 2X,再生塔填料类型选择IMTP50,吸收塔和再生塔中发生以下反应^[20-21]:



表1 烟气组成

Table 1 The composition of flue gas

组分	摩尔分数(%)
H ₂ O	11.50
CO ₂	14.10
N ₂	71.90
O ₂	2.50



采用吉布斯自由能变计算式(1)–(5)的平衡常数,幂指数表达式用于计算速率控制的反应速率(6)–(9),幂指数表达式如下:

$$r = k \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \prod_{i=1}^N C_i^{a_i} \quad (10)$$

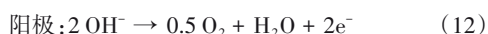
式中, r 表示反应速率, k 表示指前因子, E 表示活化能, N 表示反应体系中组分数目, C_i 表示 i 组分浓度, a_i 表示组分 i 在反应方程式中的化学计量系数。反应(9)的动力学参数由反应(8)的动力学参数以及反应(8)和(9)的平衡常数计算得到。对于吸收塔和解吸塔,分别采用以 $1/T$ 为变量的平衡常数线性近似,其中吸收塔的线性近似适用于30–80 °C的温度范围,解吸塔的线性近似适用于80–120 °C的温度范围^[21],反应(6)–(9)动力学表达式中指前因子(k)和活化能(E)的取值列于表2。

表2 碳捕集单元动力学表达式中指前因子和活化能^[20]Table 2 Pre-exponential factor and activation energy in the rate-controlled reactions of CO₂ capture unit^[20]

编号	k	E (MJ/mol)
6	1.33e+17	55.5
7	6.63e+16	107.4
8	3.02e+14	41.3
9(吸收塔)	5.52e+23	69.2
9(再生塔)	6.50e+27	95.4

2.2 AWE电解水制氢单元

AWE电解槽中,电解液KOH溶液浓度为30 wt.%,阴极和阳极反应方程如下:



碱性电解槽的电压 V_{cell} 为开路电压(V_{oc})、活化过电势(V_{act})和欧姆过电势(V_{ohm})之和,如式(13)所示^[22–24]:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{oc}} + V_{\text{act}} + V_{\text{ohm}} \quad (13)$$

V_{oc} 由能斯特方程计算:

$$V_{\text{oc}} = V_{P_{\text{O}_2}, T}^{\text{rev}} + (T - T_{\text{ref}}) \times \frac{\Delta S^0}{nF} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}, \text{KOH}}}\right) \quad (14)$$

其中, $V_{P_{\text{O}_2}, T}^{\text{rev}}$ 表示标准测试条件下的逆变电压, $\Delta S^0/nF$ 表示标准状态熵变, P_{H_2} 和 P_{O_2} 分别表示氢气和氧气的分压, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}, \text{KOH}}$ 表示KOH溶液的水活度。

采用关联式(15)和(16)计算阴极和阳极活化过电势:

$$V_{\text{act}}^{\text{anode}} = \frac{RT}{\alpha_{\text{anode}} F} \left[\ln\left(\frac{i}{i_0^{\text{anode}}}\right) \right] \quad (15)$$

$$V_{\text{act}}^{\text{cathode}} = \frac{RT}{\alpha_{\text{cathode}} F} \left[\ln\left(\frac{i}{i_0^{\text{cathode}}}\right) \right] \quad (16)$$

其中, i_0 表示电极交换电流密度。欧姆过电势表示为:

$$V_{\text{ohm}} = R_m \times I \quad (17)$$

其中 R_m 表示欧姆电阻, I 表示电流,AWE电解槽计算模型输入参数参考文献^[23,25]。

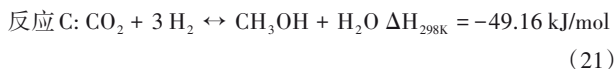
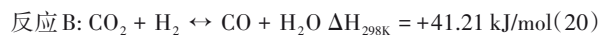
AWE的电耗和能量效率的计算公式如下:

$$W_{\text{stack}} = i_{\text{cell}} \times A_{\text{cell}} \times N_{\text{cell}} \times V_{\text{cell}} \quad (18)$$

其中, A_{cell} 和 N_{cell} 分别表示电解槽的有效电解面积和碱性电解槽的小室数。

2.3 甲醇合成单元

CO₂催化加氢合成甲醇采用Cu/Zn/Al/Zr催化剂^[26–27],反应器内主要发生以下三个反应(19)–(21),包括CO加氢生成甲醇(反应A)、逆水煤气变换反应(反应B)和CO₂加氢生成甲醇(反应C),其中反应A和C是放热反应,升高温度不利于反应平衡,反应B为吸热反应,升高温度有利于反应平衡。因此,低温和高压的操作条件有利于提高甲醇收率。



反应A、B和C的反应平衡常数 K_A 、 K_B 和 K_C 计算公式如下:

$$\ln K_A = -52.096 + \frac{11840}{T} \quad (22)$$

$$\ln K_B = 5.639 - \frac{5285}{T} \quad (23)$$

$$\ln K_C = -46.457 + \frac{6555}{T} \quad (24)$$

在 Aspen Plus 流程模拟软件中采用 Rplug 模块构建甲醇合成反应器, 甲醇合成反应动力学表达式如下:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_A \frac{K_{\text{CO}} [f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / (K_A \sqrt{f_{\text{H}_2}})]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [\sqrt{f_{\text{H}_2}} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / \sqrt{K_{\text{H}_2}}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (25)$$

$$r_{\text{CO}} = k_B \frac{K_{\text{CO}_2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}} / K_B]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [\sqrt{f_{\text{H}_2}} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / \sqrt{K_{\text{H}_2}}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (26)$$

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_C \frac{K_{\text{CO}_2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} - f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CH}_3\text{OH}} / (f_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} K_C)]}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) [\sqrt{f_{\text{H}_2}} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / \sqrt{K_{\text{H}_2}}) f_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad (27)$$

其中 r 表示反应速率, k 表示反应速率常数, f 表示逸度, 甲醇合成单元动力学表达式中指前因子和活化能参数如表 3 所示。

表 3 甲醇合成单元动力学表达式中指前因子和活化能^[27]

Table 3 Pre-exponential factor and activation energy of methanol synthesis unit^[27]

编号	A	E_a (J/(mol K))
A	$4.0638 \times 10^{-6} \text{ kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s Pa})$	11695
B	$9.0421 \times 10^8 \text{ kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s Pa}^{1/2})$	112860
C	$1.5188 \times 10^{-33} \text{ kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s Pa})$	266010

2.4 模型验证

基于文献中的设计参数和 CO_2 吸收塔模型^[10], 在吸收塔塔顶压力为 0.1 MPa 条件下, 测试了运行结果, 来验证本研究建立的 MEA 基 CO_2 吸收塔模型的准确性。吸收塔不同高度的温度分布文献数据和模拟数据比较如图 2 所示, 塔顶温度模拟值为 54.13℃, 塔釜温度模拟值为 56.79℃, 模拟值与文献值的最大相对误差为 2.23%。

解吸塔不同高度的温度分布文献数据和模拟数据比较如图 3 所示, 解吸塔塔顶压力为 0.19 MPa 条件下, 塔顶温度模拟值为 103.25℃, 塔釜温度为 119.29℃, 模拟数据与文献数据的最大相对误差为 1.65%, 相对误差在可接受范围内。因此, 本文建立的 MEA 基 CO_2 捕集单元吸收-解吸模型准确。

AWE 电解槽在温度为 70℃ 和 80℃、操作压力为 0.7 MPa 下, 电解槽电压随电流密度变化的模拟结果如图 4 所示, 电压随着电流密度的增加而增加, 且在相同电流密度下, 操作温度为 80℃ 时, 电解槽电压低于 70℃ 时电解槽电压。文献数据^[25]和模拟结果的最大相对误差为 2.17%, 两者吻合较好。因此, 本文所建的 AWE 模型能够为后续模拟计算和性

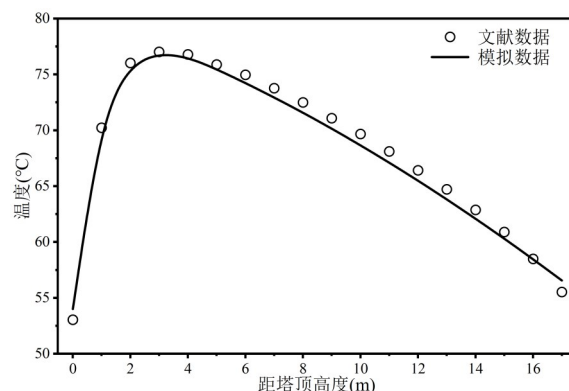


图 2 吸收塔不同高度的温度分布文献数据和模拟数据比较

Fig.2 Comparison of literature data and simulation temperature profiles data in absorber at different heights

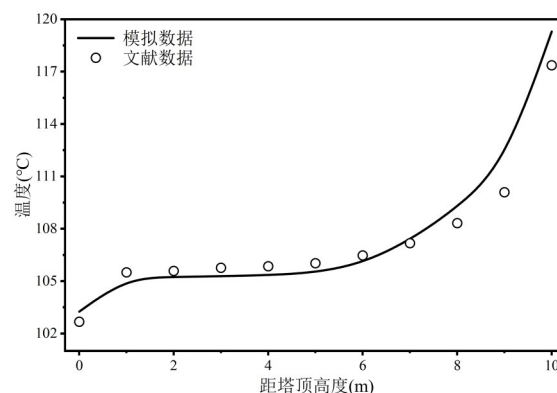


图 3 解吸塔不同高度的温度分布文献数据和模拟数据比较

Fig.3 Comparison of literature data and simulation temperature profiles data in stripper column at different heights

能分析提供可靠的基础。

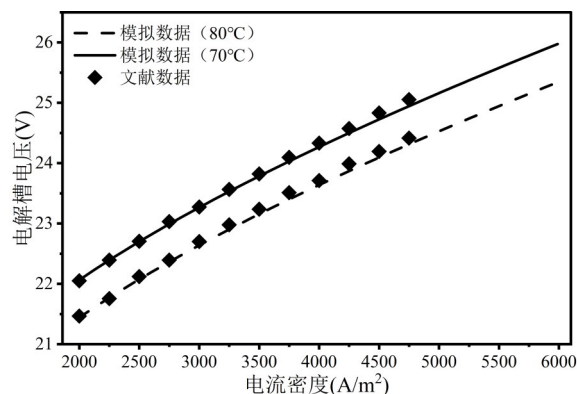


图 4 AWE 电解槽模拟和文献数据对比

Fig.4 Comparison of AWE simulation data and literature data

基于搭建的甲醇反应器模型, 在压力为 50 bar、空速为 6000 ml/g_{cat} h 操作条件下测试了不同温度 (200–300℃) 下 CO_2 转化率、甲醇及 CO 收率, 其中甲

醇及CO收率以CO₂进料量为基准计算,结果如图5所示,并与文献报道的数据进行比较^[26-27],CO₂转化率模拟值与文献值最大相对误差为2.82%;甲醇收率模拟值与文献值最大相对误差为2.78%。

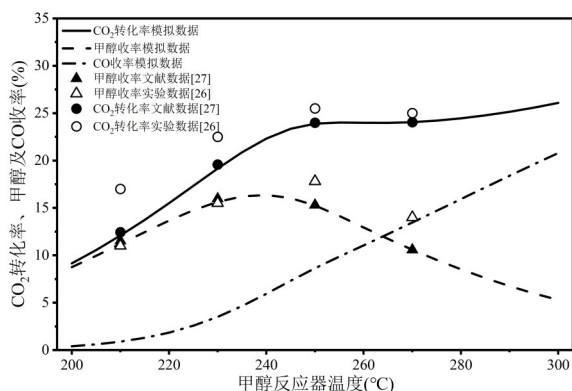


图5 不同操作温度下甲醇合成反应器模拟数据与文献数据对比($P=50$ bar、GHSV=6000 ml/gcat h、催化剂:Cu/Zn/Al/Zr 催化剂)

Fig.5 Comparison of simulation data and literature data for methanol synthesis reactor at different operating temperatures

另外,从图5中可以看出,随着温度的升高,CO₂转化率呈先上升后下降,约270 °C后又逐渐上升,而甲醇收率随着反应温度的升高,呈现先升高后降低的趋势,甲醇收率在约240 °C时达到最高。由甲醇合成反应方程(19)–(21)可以定性分析出:操作温度升高,有利于吸热的逆水煤气变换反应。如图5所示的CO收率模拟数据,当反应器温度从200 °C升高至300 °C时,CO收率从0.40 %逐渐上升至20.79 %,因此,CO₂加氢合成甲醇反应器操作温度应该选择在240 °C左右。

在温度为250 °C、压力为50 bar操作条件下测

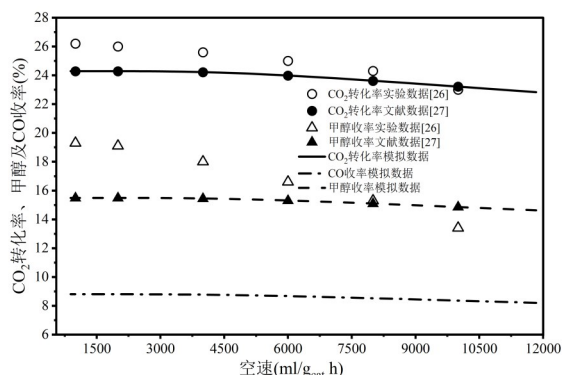


图6 不同空速下甲醇合成反应器模拟数据与文献数据对比($P=50$ bar、 $T=250$ °C、催化剂:Cu/Zn/Al/Zr 催化剂)

Fig.6 Comparison of simulation data and literature data for methanol synthesis reactor at different gas hourly space velocity

试了不同空速(887.58–11834.40 ml/g_{cat} h)下CO₂转化率、甲醇及CO收率,结果如图6所示,CO₂转化率模拟值与文献值最大相对误差为0.09 %,甲醇收率模拟值与文献值最大相对误差为0.10%。因此,从不同操作温度和空速下验证了建立的甲醇合成反应器在宽工况下模型的准确性。随着空速的增加,CO₂转化率、甲醇及CO收率呈缓慢下降趋势。二氧化碳加氢合成甲醇工艺流程基本参数取值如表4所示。

表4 二氧化碳加氢合成甲醇工艺流程基本参数取值

Table 4 The basic parameters of the CO₂-to-methanol process

参数	取值
CO₂捕集单元	
吸收塔直径(m),塔高(m)	1.5,6.1
解吸塔直径(m),塔高(m)	1.0,3.3
贫液温度(°C)	40.2
烟气温度(°C)	62.1
液气比L/G(mol MEA/mol CO ₂)	3.15
贫液CO ₂ 含量(mol CO ₂ /mol MEA)	0.2
AWE碱性电解槽单元	
电解槽温度(°C)	80
电解槽压力(MPa)	0.7
电解槽电流密度(A/m ²)	2000
甲醇合成单元	
H ₂ /CO ₂ 比	3.0
反应温度(°C)	250
反应压力(MPa)	5.0
管长(m)	8
管径(m)	0.06
催化剂装填量(kg)	230
粗甲醇进料温度(°C)	85
甲醇精馏塔操作压力(MPa)	0.11
精馏塔塔板数(块)	30
精馏塔回流比	0.92

3 多目标优化与决策

PtM工艺中CO₂捕集、AWE制氢单甲醇合成单元间的耦合度高、过程较复杂,若采用多目标优化算法直接调用流程模拟软件中的机理模型的方式,存在计算量大和难以收敛等问题。因此,在本研究中首先采用Aspen Plus模拟软件搭建PtM工艺全流程稳态模型,根据自变量可行域,采用最优拉丁超立方抽样方法随机抽取样本,并基于计算和模拟软

件批量生成不同决策变量组合下工艺能量消耗和甲醇产量模拟数据。采用响应面方法拟合得到PtM工艺目标函数和决策变量之间的关系;最后,以此为目标函数进行多目标优化^[28]。优化模型包含目标函数、约束条件和决策变量:

(1) 目标函数

在PtM工艺优化设计中,既希望甲醇收率最大化,同时要确保能量消耗最小化。本文将甲醇产品产量(m_{MeOH})作为第一目标函数,将工艺能量消耗(E)作为第二目标函数。总能量消耗见图1中所有的耗能设备,包含电、热和冷耗,总能耗的计算公式如式(28)所示,目标函数如式(29)和(30)所示。

$$E = E_{\text{elec.}} + E_{\text{heater}} + E_{\text{cooler}} \quad (28)$$

$$\max f_1(x) = m_{\text{MeOH}} \quad (29)$$

$$\min f_2(x) = E \quad (30)$$

(2) 约束函数

根据工艺生产要求,建立如下约束函数:

CO_2 捕集率 $\geq 85.0\%$

CO_2 纯度 $\geq 98.0\%$

甲醇纯度 $\geq 99.8\%$

甲醇回收率 $\geq 99.0\%$

(3) 决策变量

本文选择了10个可调节操作变量作为模型优化的决策变量,操作变量及范围如表5所示。

表5 决策变量及其范围

Table 5 Decision variables and constraints for multi-objective optimization

操作变量名称	范围
液气比 L/G (mol MEA/ mol CO ₂)	2.65–4.15
贫液负载 (mol CO ₂ /mol MEA)	0.15–0.30
烟气进料温度 (°C)	30–80
贫液进料温度 (°C)	30–60
电解槽温度 (°C)	50–80
电解槽压力 (MPa)	0.1–1.5
电解槽电流密度 (A/m ²)	2000–6000
甲醇合成温度 (°C)	200–300
甲醇合成压力 (MPa)	3.0–8.0
催化剂装填量 (kg)	83.2–832

4 结果与讨论

4.1 多目标优化

基于响应面方法分别拟合出甲醇产量 $f_1(x)$ 和工艺能耗 $f_2(x)$ 关于决策变量的函数关系,对回归模型

进行方差分析,模拟值和预测值分析如图7所示,回归模型相关系数 R^2 分别为0.9919和0.9955,表明预测值和模拟值的吻合度较好,因此拟合出的 $f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 关于决策变量的函数关系准确,为后续多目标优化提供了可靠的数学模型。

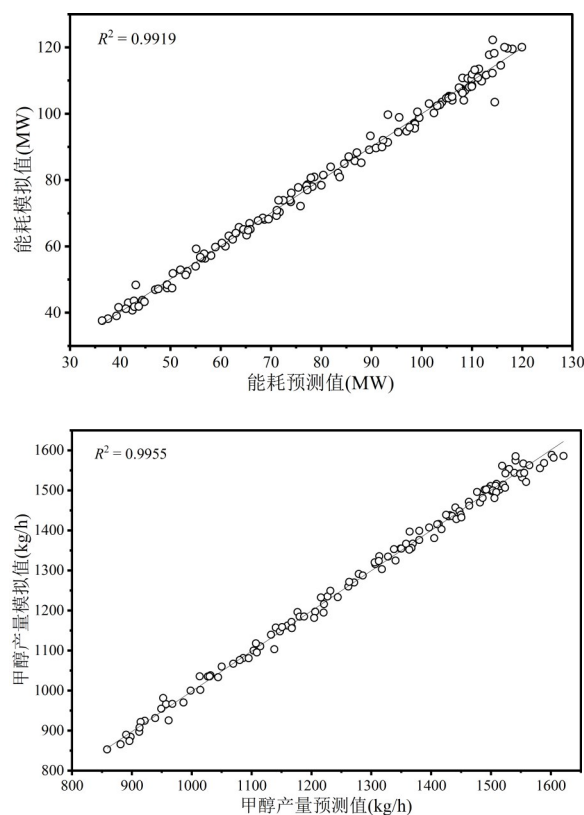


图7 回归模型方差分析

Fig.7 Analysis of variance for regression models

基于快速非支配排序遗传算法(NSGA-II算法),以甲醇产率最大和能耗最小为优化目标对PtM工艺进行多目标优化。种群规模设置为200,遗传代数设为50,交叉概率和变异概率分别设置为0.8和0.1,优化所得甲醇产率和能耗的帕累托前沿见图8。使用LINMAP方法寻找帕累托前沿解上的最优解:首先对帕累托前沿进行归一化处理,然后确定归一化后的帕累托前沿上每个点与理想点的欧氏距离,与理想点欧氏距离最短的解确定为工艺的最优解^[29],从而达到优化整个工艺、确定关键参数取值的目的。

对于PtM工艺,甲醇产量与系统能耗呈现多目标博弈关系,随着甲醇产量的提升,系统能耗随之增加。在较低产量区间,能耗随产量的增长相对平缓;当甲醇产量超过某一界限后,系统能耗急剧上

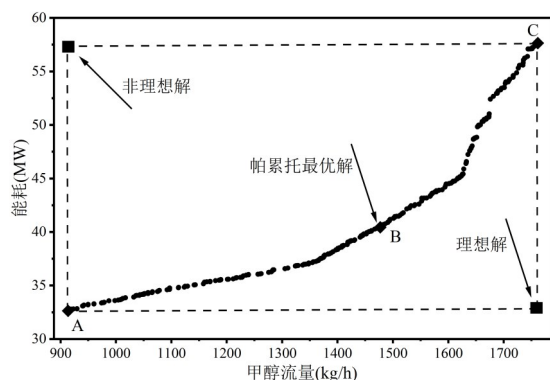
图8 CO₂加氢合成甲醇工艺 Pareto 前沿

Fig.8 Pareto frontier of carbon dioxide hydrogenation to methanol process

升。因此,在工艺设计过程中,应兼顾甲醇产量和能量消耗,实现整体性能的优化配置。图8所示为CO₂加氢合成甲醇工艺帕累托边界,每个点对应一个非支配解。点A对应的是最小的甲醇产量和最低的能耗,分别为913.52 kg/h和32.64 MW;对比帕累托前沿各点与理想解的距离,点B的欧氏距离最小,因此将其确定为多目标优化最优解对应的博弈决策点,此时甲醇产量和能耗分别为1477.03 kg/h和40.44 MW;点C对应的是最大的甲醇流量和最高能耗,分别为1761.47 kg/h和57.65 MW。帕累托前沿上A,B和C三点对应的操作参数和目标函数值见表6。

为反映工艺能量消耗与甲醇产量之间的对应关系,以帕累托边界数据为基础进行多项式拟合,拟合得到数学表达式如式(31)所示:

$$E = 4.269e^{-11} m^4 - 1.343e^{-7} m^3 + 0.00012m^2 + 0.005344m \quad (31)$$

$$R^2 = 0.9935$$

式中, $913.52 \leq m \leq 1761.47$, $R^2 = 0.9935$, 表明工

表6 点A、B和C对应操作参数和目标函数值

Table 6 The operation parameters and objective functions corresponding points A, B and C

参数	A	B(最优)	C
决策变量			
液气比(mol MEA/mol CO ₂)	2.65	3.12	4.14
贫液负载(mol CO ₂ /mol MEA)	0.30	0.21	0.15
烟气进料温度(°C)	42.50	60.00	68.14
贫液进料温度(°C)	55.93	40.14	32.21
电解槽温度(°C)	80.00	80.00	79.96
电解槽压力(MPa)	0.70	0.71	0.73
电解槽电流密度(A/m ²)	2007.51	2006.96	3977.58
甲醇合成温度(°C)	209.59	236.42	224.17
甲醇合成压力(MPa)	7.00	6.05	6.41
催化剂装填量(kg)	129.30	185.39	498.93
目标函数			
甲醇产量(kg/h)	913.52	1477.03	1761.47
能耗(MW)	32.64	40.44	57.65

艺能量消耗与甲醇产量的帕累托前沿解进行多项式拟合时,帕累托前沿解与拟合函数之间的吻合程度较好。

本研究进一步探讨了操作参数对甲醇产量和系统能耗性能影响敏感性。作为碳源的CO₂捕集单元,液气比L/G和贫液负载决定CO₂捕集量,其显著影响甲醇的产量;另外,甲醇合成反应器温度也显著影响甲醇收率。因此,液气比L/G、贫液负载和甲醇合成反应器温度为影响甲醇产量的关键调控变量,如图9(a)所示。对于PtM工艺,CO₂捕集和电解水制氢单元为高能耗单元,液气比L/G、贫液负载和电解槽电流密度对系统能耗具有显著的影响作用,为关键调控变量,如图9(b)所示。

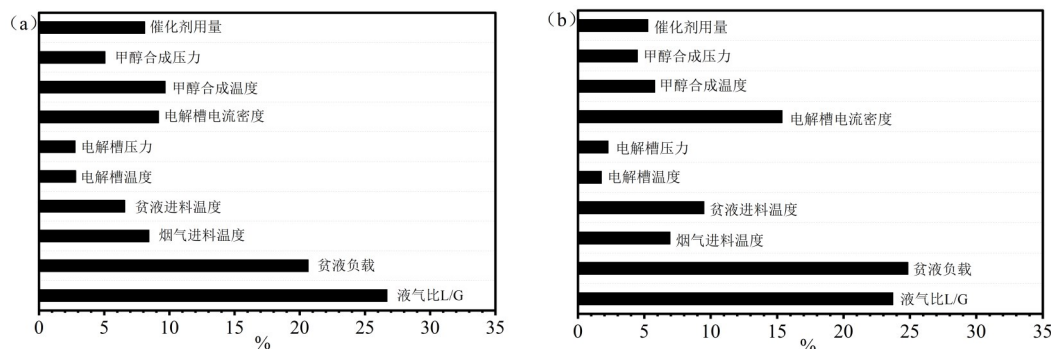


图9 (a)操作参数对甲醇产量影响敏感性分析;(b)操作参数对系统能耗影响敏感性分析

Fig.9 (a) Sensitivity analysis of the influence of operating parameters on methanol yield; (b) Sensitivity analysis of the influence of operating parameters on system energy consumption

4.2 能量效率

为了进一步降低工艺能量消耗,本研究基于全局热集成设计方法对PtM工艺进行热量耦合^[30]。首先,基于流程模拟软件Aspen Plus模拟结果统计出PtM工艺冷、热物流的质量流量、热容、初始温度和终了温度;然后,采用Aspen Energy Analyzer软件对PtM工艺进行全局热集成设计来减少冷、热公用工程的消耗量,最小允许传热温差设置为15℃,温焓图如图10所示,夹点位置温度为108.5℃。热负荷主要集中在CO₂解吸塔再沸器负荷(2.40 MW)和甲醇精馏塔再沸器负荷(0.78 MW),捕集1 kg CO₂解吸塔再沸器热负荷计算值为3.71 MJ/kg,冷负荷则主要集中在制氢单元,这部分热量温位较低,属于低品位余热。解吸塔塔釜的循环贫液可用于预热进入解吸塔的富液。此外,甲醇合成反应器出口物流除为进入反应器的气相提供部分预热外,由于甲醇合成反应本身为放热过程,反应器还可产生约0.71 MW的热量,这部分热量可产生约1.13 t/h的低压蒸汽,通过蒸汽管道将产生的低压蒸汽输送至CO₂解吸塔的再沸器使用,蒸汽冷凝后循环至反应器水侧,解吸塔塔釜温度约为119.29℃,换热器有效换热面积为45.61 m²,总换热系数为38.77 kJ/s·K。经过热集成设计后,PtM工艺所需的最小公用工程冷却负荷为11.23 MW,最小公用工程加热负荷为1.94 MW,较热集成前,PtM工艺冷、热负荷分别降低31.97%和73.12%。

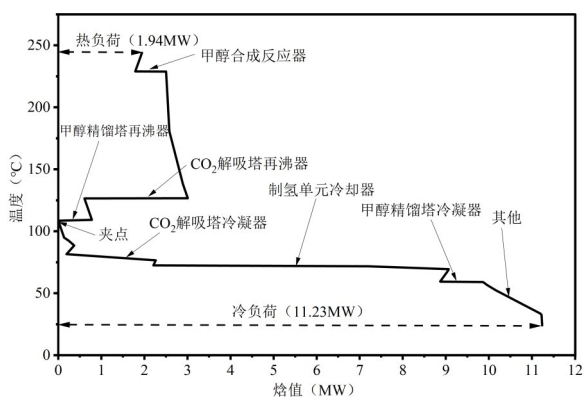


图10 二氧化碳加氢合成甲醇工艺温-焓图

Fig.10 T - H diagram of carbon dioxide hydrogenation to methanol process

根据热集成设计结果计算的最小热负荷,采用工艺能量效率(φ)指标来评估PtM工艺能量利用情况^[31],工艺能量效率计算公式如式(32)所示。热集成前工艺能量效率仅为40.17%;经过热集成设计

后,PtM工艺能量效率提高至51.98%,较热集成前,工艺能量效率增加了约12个百分点,如图11所示,而多目标优化前PtM工艺能量效率为45.23%。

$$\varphi = \frac{E_{\text{CH}_3\text{OH}}}{E_{\text{Utility}}} \times 100\% = \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{LHV}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{E_{\text{steam}} + E_{\text{elec.}}} \times 100\% \quad (32)$$

式中 $E_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 表示甲醇产品的能量(MW),以甲醇的质量流量($m_{\text{CH}_3\text{OH}}$, kg/s)乘以甲醇低位热值($\text{LHV}_{\text{CH}_3\text{OH}}$, 22.7 MJ/kg)计算, E_{Utility} 表示PtM工艺公用工程消耗值,包括蒸汽和电能(E_{steam} , $E_{\text{elec.}}$)。

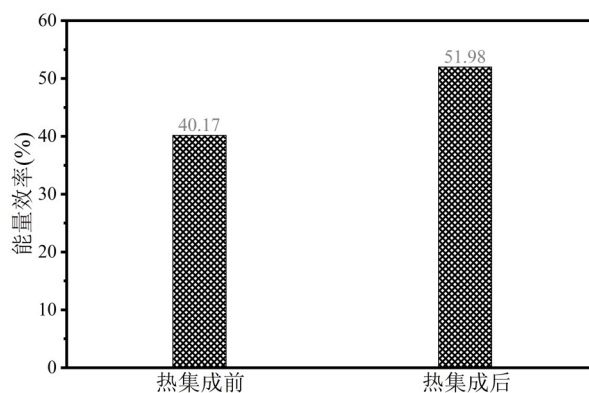


图11 CO₂加氢合成甲醇工艺能量效率

Fig.11 The system energy efficiency of carbon dioxide hydrogenation to methanol process

制氢单元电能消耗显著影响工艺的能量效率^[16],因此,本文进一步研究了AWE电解槽电能消耗对制氢和PtM工艺能量效率的影响规律,随机选取了40~60 kWh/kg H₂范围内100个数据点,输入到所建立的PtM工艺模型中。基于制氢效率^[32]和工艺能量效率计算公式,测算了AWE电解槽不同电能消耗下制氢和PtM工艺能量效率,结果如图12所示。当AWE电解槽电能消耗高至60 kWh/kg H₂时,PtM工艺能量效率为43.54%,制氢能量效率为55.54%;当AWE电解槽电能消耗降低至40 kWh/kg H₂,PtM工艺能量效率升高至62.47%,制氢能量效率为83.31%。

4.3 经济性能评价

为了评估PtM工艺的经济性能,以年总成本为评价指标,TAC的计算公式如式(33)所示^[33]:

$$\text{TAC} = \text{OC} + \text{CI}/T \quad (33)$$

其中,CI为设备投资费用(Capital Investment),电解槽和甲醇合成反应器设备投资按系数估算法计算,其中1000 Nm³/h规模的AWE电解槽的投资为339.5万元,假设AWE电解槽的使用寿命为15年,甲醇合成反应器的设备投资参考文献^[34],其他所有

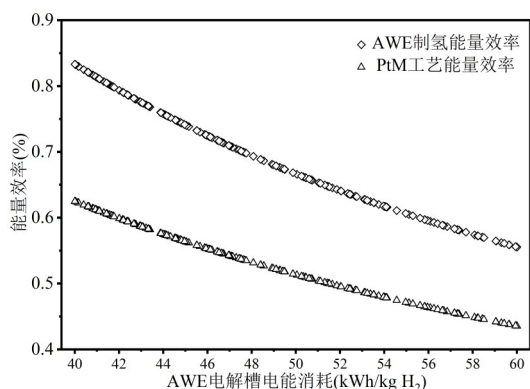


图12 AWE电解槽电能消耗对制氢和PtM工艺能量效率影响分析

Fig. 12 Analysis of the impact of AWE electricity consumption on the energy efficiency of hydrogen production and PtM processes

设备投资采用 Aspen Economic Evaluation 软件估算,项目寿命设定为 25 年。OC 为年操作费用 (Operation Cost), 包括原料费用和公用工程消耗费用, 原料包括 MEA、工艺水和 KOH; 公用工程包括电、蒸汽和冷却水。甲醇价格按 2200 元/吨计算, 副产的氧气价格 600 元/吨, T 为设备投资回收期, 投资回收期 = 设备投资 / (产品收益 - 操作费用)^[35], 年生产运行时间为 8000 h。

计算结果表明, CO_2 加氢合成甲醇工艺 CI 为 0.824×10^8 元, OC 为 0.541×10^8 元, 当电价在 0.40–0.26 元/kWh 时, 项目经济性能表现为持续的现金流出, 无收益补偿, 这使得该项目在整个生命周期内呈现负的净现值; 当电价在 0.25–0.1 元/kWh 时, 项目投资回收周期快速降低, 如图 13 所示。当电价为 0.1 元/kWh 时, 投资回收期缩短至 3.25 年。

若以投资回收期 4.0 年为基准计算 TAC, 当电价在 0.4–0.1 元/kWh 区间时, TAC 从 5179.55 降低至 1743.54 元/吨, 当电价为 0.14 元/kWh 时, TAC 与目前市场甲醇价格持平。

5 结 论

CO_2 加氢合成甲醇工艺是实现 CO_2 资源化利用和长周期储能的重要技术手段, 该工艺通常包括 CO_2 捕集、电解水制氢和甲醇合成三个子系统。为探讨三系统间操作参数的最佳组合和耦合特性对工艺技术经济性能的影响, 本文采用了多参数协同调控和耦合特性分析方法强化三系统的耦合度, 实现降低工艺能量消耗与提高甲醇产品产量的目

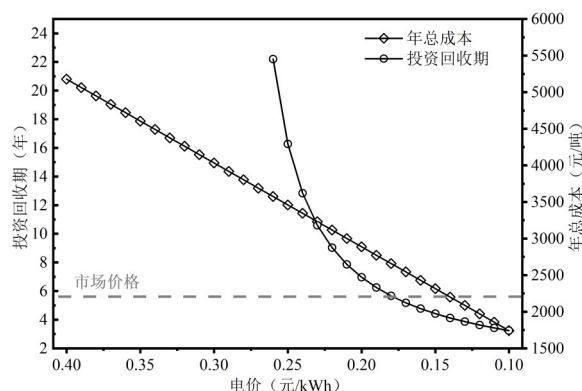


图13 电价对投资回收期和TAC的影响分析

Fig. 13 Analysis of the impact of electricity prices on investment payback period and TAC

的。基于 Aspen Plus 软件建立的 PtM 工艺模型, 采用最优拉丁超立方抽样方法, 批量计算得到不同决策变量组合下工艺能量消耗和甲醇产量模拟数据。利用响应面方法拟合出目标变量与决策变量之间的函数关系, 运用 NSGA-II 算法对甲醇产量与工艺能耗进行多目标优化权衡; 最后, 以能量效率和年总成本为指标对 CO_2 加氢合成甲醇工艺进行技术经济性能评价, 得到如下主要结论:

(1) 基于 NSGA-II 遗传算法对 CO_2 加氢合成甲醇工艺进行了多目标优化, 得到帕累托前沿解; 采用了 LINMAP 方法选择帕累托边界上的多目标最优解, 得到工艺的最佳操作工况: 液气比为 3.12 mol MEA/mol CO_2 , 贫液负载为 0.21 mol CO_2 /mol MEA, 烟气进料温度为 60.00 °C, 贫液进料温度为 40.14 °C, 电解槽温度为 80.00 °C, 电解槽压力为 0.71 MPa, 电解槽电流密度为 2006.96 A/m², 甲醇合成温度为 236.42 °C, 甲醇合成压力为 6.05 MPa、催化剂装填量为 185.39 kg。最佳工况点所对应的甲醇产量为 1477.03 kg/h 和能量消耗为 40.44 MW。

(2) 经热集成设计后 CO_2 加氢合成甲醇工艺能量效率为 51.98%, 较热集成前, 工艺能量效率增加了约 12 个百分点; 电解槽电能消耗显著影响整个工艺能量效率, 当电解槽电能消耗从 60 降低至 40 kWh/kg H_2 时, CO_2 加氢合成甲醇工艺的能量效率从 43.54% 升高至 62.47%。

(3) 电价显著影响 PtM 工艺年总生产成本, 当电价降低至 0.1 元/kWh 时, 投资回收期缩短至 3.25 年, 年总成本 TAC 为 1743.54 元/吨。当电价为 0.14 元/kWh 时, 年总成本为 2200 元/吨, 与目前市场甲醇价格持平。本研究对稳定负载下 CO_2 加氢合成甲醇工

艺设计和优化具有重要的指导意义,未来需进一步探索和研究变负载工况下PtM工艺的设计与鲁棒优化。

参考文献

- [1] 舒印彪,张丽英,张运洲,等.我国电力碳达峰、碳中和路径研究[J].中国工程科学,2021,23(6):1-14.
Shu Y B, Zhang L Y, Zhang Y Z, et al. Carbon peak and carbon neutrality path for China's power industry[J]. Strategic Study of Chinese Academy of Engineering, 2021, 23(6): 1-14.
- [2] Wang Y W, Song M H, Jia M Y, et al. Multi-objective distributionally robust optimization for hydrogen-involved total renewable energy CCHP planning under source-load uncertainties [J]. Applied Energy, 2023, 342: 121212.
- [3] Hosseini S E, Wahid M A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 57: 850-866.
- [4] Kong R, Zhang R J, Li H W, et al. A new pathway to produce hydrogen with CO_x capture from blast furnace gas *via* SOFC-SOEC integration[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 271: 116278.
- [5] Wang Y, Ren S L, Che X J, et al. Dynamic simulation of wind-powered alkaline water electrolysis system for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 97: 391-405.
- [6] Qi M, Vo D N, Yu H S, et al. Strategies for flexible operation of power-to-X processes coupled with renewables[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 179: 113282.
- [7] Qin Y L, Zhao K, Wu X J, et al. Near-zero-emission multifunctional system for combined electricity and methanol with synergistic conversion of solar energy and natural gas[J]. Energy Conversion and Management, 2024, 305: 118246.
- [8] Wang Y, Gong L, Yue P T, et al. CO₂ capture and electrochemical upgrade of MEA-based solution: Life cycle assessment and techno-economic analysis[J]. Applied Energy, 2025, 384: 125400.
- [9] 陆诗建,刘苗苗,刘玲,等.烟气胺法CO₂捕集技术进展与未来发展趋势[J].化工进展,2023,42(1):435-444.
Lu S J, Liu M M, Liu L, et al. Progress and future development trend of amine method of CO₂ capture technology from flue gas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(1): 435-444.
- [10] Gunerhan A, Altuntas O, Caliskan H. A case study of sustainable aviation fuel production from scrap tyres[J]. Energy, 2025, 327: 136415.
- [11] Zhang Z W, Vo D N, Nguyen T B H, et al. Advanced process integration and machine learning-based optimization to enhance techno-economic-environmental performance of CO₂ capture and conversion to methanol[J]. Energy, 2024, 293: 130758.
- [12] 王集杰,韩哲,陈思宇,等.太阳燃料甲醇合成[J].化工进展,2022,41(3):1309-1317.
Wang J J, Han Z, Chen S Y, et al. Liquid sunshine methanol[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1309-1317.
- [13] Zhang Y M, Wang N L, Tong X F, et al. Reversible solid-oxide cell stack based power-to-x-to-power systems: Economic potential evaluated via plant capital-cost target[J]. Applied Energy, 2021, 290: 116700.
- [14] Zhang H F, Wang L G, Van herle J, et al. Techno-economic optimization of CO₂-to-methanol with solid-oxide electrolyzer[J]. Energies, 2019, 12(19): 3742.
- [15] Yang Q C, Guo Q W, Hu J, et al. High-fidelity quaternary intelligent architecture for thermodynamic, economic, and environmental optimization of CO₂-to-methanol process[J]. Chemical Engineering Science, 2026, 321: 122896.
- [16] Li Q S, Khosravi A, Farsaei A, et al. Thermodynamics, economic and carbon emission analysis of power-to-methanol process through alkaline electrolysis and monoethanolamine (MEA) carbon capture[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 293: 120029.
- [17] Tabibian S S, Sharifzadeh M. Statistical and analytical investigation of methanol applications, production technologies, value-chain and economy with a special focus on renewable methanol[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 179: 113281.
- [18] Ahmadi A R, Rahimpour M R, Farsi M. Efficient recycling and conversion of CO₂ to methanol: Process design and environmental assessment[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2024, 202: 403-413.
- [19] Li B H, Zhang N, Smith R. Simulation and analysis of CO₂ capture process with aqueous monoethanolamine solution[J]. Applied Energy, 2016, 161: 707-717.
- [20] Chen C, Lu Y, Banares-Alcantara R. Direct and indirect electrification of chemical industry using methanol production as a case study[J]. Applied Energy, 2019, 243: 71-90.
- [21] ASPEN Plus V15 technical documentation-Rate-based model of the CO₂ capture process by MEA using Aspen Plus.
- [22] Jin L K, Nogueira Nakashima R, Comodi G, et al. Alkaline electrolysis for green hydrogen production: a novel, simple model for thermo-electrochemical coupled system analysis[J]. Applied Thermal Engineering, 2025, 262: 125154.
- [23] Abidin Z, Webb C J, Gray E M. Modelling and simulation of an alkaline electrolyser cell[J]. Energy, 2017, 138: 316-331.
- [24] Haug P, Kreitz B, Koj M, et al. Process modelling of an alkaline water electrolyzer[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(24): 15689-15707.
- [25] Sánchez M, Amores E, Abad D, et al. Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(7): 3916-3929.
- [26] An X, Zuo Y Z, Zhang Q, et al. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(1): 88-94.
- [27] 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.
- [28] 石晓青,朱炜玄,叶昊天等.碳五隔壁反应精馏预处理工艺模拟及多目标优化[J].化工学报,2022,73(3):1246-1255.
Shi X Q, Zhu W X, Ye H T, et al. Pretreatment process simulation and multi-objective optimization of C5 by reactive dividing wall column[J]. CIESC Journal, 2022, 73(3): 1246-1255.
- [29] 朱鹏飞,郭磊磊,尧兢,等.以生物质为燃料的SOFC和发动机热电联供系统:参数分析和性能优化[J].化工学报,2021,72(2):

- 1089–1099.
- Zhu P F, Guo L L, Yao J, et al. Parameter analysis and optimization of power and heat cogeneration system with biomass fueled SOFC and engine[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(2): 1089–1099.
- [30] Liu L Y, Zhang H F, Wang Q S, et al. Techno-economic performance optimization and energy integration analysis of ammonia synthesis system with different electrolyzers[J]. Energy Conversion and Management, 2025, **343**: 120180.
- [31] Wu T Y, Wang C, Liu J, et al. Design and 4E analysis of heat pump-assisted extractive distillation processes with preconcentration for recovering ethyl-acetate and ethanol from wastewater[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2024, **201**: 510–522.
- [32] Battaglia P, Buffo G, Ferrero D, et al. Methanol synthesis through CO₂ capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2021, **44**: 101407.
- [33] Pedrozo A, Valderrama-Ríos C M, Zamarripa M A, et al. Optimization of CO₂ capture plants with surrogate model uncertainties[J]. Computers & Chemical Engineering, 2024, **186**: 108709.
- [34] Zhang H F, Desideri U. Techno-economic optimization of power-to-methanol with co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid-oxide electrolyzers[J]. Energy, 2020, **199**: 117498.
- [35] Albarelli J Q, Onorati S, Caliendo P, et al. Multi-objective optimization of a sugarcane biorefinery for integrated ethanol and methanol production[J]. Energy, 2017, **138**: 1281–1290.