

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.20260521

能-质耦合视角下煤基甲醇系统碳氢元素匹配研究进展

程浩冉, 李崇华, 徐兴堂, 冯杰, 李文英

(太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 煤基甲醇是我国煤化工产业的重要方向, 但由于煤富碳贫氢、甲醇富氢贫碳, 传统工艺长期存在能效低、碳排放强度高问题, 制约了产业的低碳化转型。本文围绕煤基甲醇系统碳氢元素匹配这一关键科学与工程问题, 系统梳理了相关技术路径及研究进展, 分析了水煤气变换氢碳比调节、煤与生物质共气化等典型传统改进路径的机制与局限性, 并重点从能-质耦合视角综述了基于碳元素去向重构、引入清洁氢源以及基于能量梯级利用的三类结构性变革路径, 总结了其技术原理、耦合特征及研究现状。同时, 归纳了多目标优化与全生命周期评价在煤基甲醇系统优化与工艺评价中的应用进展与不足。最后, 从能-质耦合机制解析、多源系统集成以及优化与评价方法完善三方面展望了未来发展方向。

关键词: 煤基甲醇; 碳氢元素匹配; 能-质耦合; 整体优化; 集成; 系统工程

中图分类号: TQ 536

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 09-4961-22

Research progress on carbon-hydrogen element matching in coal-based methanol system from the perspective of energy-mass coupling

CHENG Haoran, LI Chonghua, XU Xingtang, FENG Jie, LI Wenying

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Coal-based methanol is an important development direction in China's coal chemical industry. However, because coal is carbon-rich and hydrogen-deficient whereas methanol is hydrogen-rich and carbon-deficient, conventional processes have long been constrained by low energy efficiency and high carbon emission intensity, thereby hindering the low-carbon transition of the industry. Focusing on carbon-hydrogen element matching in coal-based methanol systems, this review systematically summarizes the relevant technological pathways and recent research progress. This review first analyzes the mechanisms and limitations of conventional improvement routes, including the adjustment of the hydrogen-carbon ratio *via* the water-gas shift reaction, coal and biomass co-gasification, and sorption-enhanced water-gas shift for hydrogen production. From the perspective of energy-mass coupling, the review further summarizes three categories of system reconfiguration pathways that break through the traditional coal gasification framework: coal-based methanol integrated with CO₂ hydrogenation to methanol pathways based on carbon flow reconfiguration, coal-based methanol coupled with hydrogen production from water electrolysis pathways based on clean hydrogen supplementation, as well as the coal-based methanol and

收稿日期: 2026-04-14 修回日期: 2026-08-17

通信作者: 徐兴堂(1993—), 男, 副教授, xuxingtang@tyut.edu.cn; 李文英(1968—), 女, 教授, ying@tyut.edu.cn

第一作者: 程浩冉(2002—), 女, 硕士研究生, 2024510576@link.tyut.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFE0208400); 山西省基础研究计划(自由探索类)项目(202303021212037)

引用本文: 程浩冉, 李崇华, 徐兴堂, 冯杰, 李文英. 能-质耦合视角下煤基甲醇系统碳氢元素匹配研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(9): 4961–4982

Citation: CHENG Haoran, LI Chonghua, XU Xingtang, FENG Jie, LI Wenying. Research progress on carbon-hydrogen element matching in coal-based methanol system from the perspective of energy-mass coupling[J]. CIESC Journal, 2026, 77(9): 4961–4982

power polygeneration pathway based on cascade energy utilization. The technical principles, energy-mass coupling characteristics, and current research status of these three pathway categories are discussed. Meanwhile, the progress and limitations of multi-objective optimization and life cycle assessment in coal-based methanol system optimization and process evaluation are summarized. Finally, future research directions are proposed in three aspects: deepening the analysis of energy-mass coupling mechanisms, advancing multi-source system integration, and improving optimization and evaluation methodologies.

Keywords: coal-based methanol; carbon-hydrogen element matching; energy-mass coupling; global optimization; integration; systems engineering

引 言

甲醇作为烯烃、甲醛等大宗化学品的重要基础原料,同时还是连接化石能源利用与可再生能源转化的重要平台分子^[1-3],在化工领域有着重要的地位。中国的甲醇产能占世界总产能的60%以上,是全球最大的甲醇生产与消费国,其中以煤为原料的生产路线占比超过75%。受我国“富煤、贫油、少气”资源禀赋的影响,在未来较长时期内,煤基甲醇仍将是甲醇工业的重要组成部分。然而,传统煤制甲醇工艺长期面临能效偏低、碳排放强度高等多重挑战,其根本原因在于煤与甲醇之间显著的元素差异。煤炭的氢碳原子比通常为0.2~1.0,而甲醇的氢碳比为4.0^[4]。为满足甲醇合成对合成气组成的要求,在工艺中通常需要通过水煤气变换反应调节氢碳比。在此过程中,煤中30%~40%的碳元素最终以CO₂形式排放,而非转化为目标产物,导致碳元素利用率低下及大量CO₂排放^[5-6]。同时,引入的水煤气变换反应是强放热过程,但其所释放的热量温度较低,难以在系统内充分回收利用,使得系统能效提升受限。由此可见,碳氢元素不匹配问题是贯穿煤制甲醇工艺全过程的核心矛盾,制约了煤基甲醇产业的绿色高效发展。

当前,关于煤基甲醇系统实现碳氢元素匹配的研究,根据技术路径对传统煤气化路线的突破程度,可归纳为两类。一类路径立足于传统煤气化路线,通过系统内部调节或前端原料掺混改善合成气碳氢比,即传统改进路径。典型技术包括水煤气变换调节氢碳比^[7]、煤与生物质共气化^[8]、吸附强化水气变换制氢^[9]等。这类方法依托现有工业基础,工程实施相对便利、改造风险较低,但总体仍是在“富碳贫氢”的原料约束下进行局部优化,对煤基甲醇过程碳氢失衡的缓解有限。另一条路径则突破传统煤气化路线,通过改变碳元素去向、引入氢源或

能量流重构煤基甲醇系统的物质转化网络,在此称为结构性变革路径。代表性技术包括煤基甲醇结合CO₂加氢制甲醇^[10-11]、碱性水电解制氢耦合甲醇生产^[12]、煤基甲醇与动力多联产^[13-17]等。此类路径在提升碳元素利用率和降低碳排放方面潜力更大,但同时也带来更高的系统复杂性,对过程集成、优化设计和综合评价均提出了更高的要求。

在煤基甲醇系统生产过程中,由碳、氢元素为主要引导的物质转化与系统能量传递过程深度耦合,物质流和能量流之间相互影响与作用,共同决定了系统的整体性能。因此,煤基甲醇系统关于碳氢元素匹配的研究,除了在合成气氢碳比的局部调控以外,还应在系统层面统筹物质输入结构、反应路径和能量利用方式,实现物质流与能量流的整体优化。这一研究视角可概括为“能-质耦合”^[18],其科学内涵在于系统内物质流与能量流之间的相互影响、制约和转化。不同于传统的能量集成或过程系统工程方法,该视角将系统所包含的物质转化与能量传递过程置于统一的框架下进行分析,而非将其作为相对独立的系统分别进行分析和优化。在煤基甲醇系统中,通过物质转化与能量传递过程的协同调控,有望突破传统局部优化的局限,为实现系统能效与碳元素利用率的协同提升、推动工艺低碳化转型提供新的思路。

无论是传统改进路径还是结构性变革路径,均在不同程度上影响了碳、氢元素在系统反应网络中的流动与分配。因此,在煤基甲醇系统优化方面,同样需要上升至系统层面,综合考虑气化、变换、合成等各单元间的物质转换与能量流动关系^[19]。进一步地,当系统引入氢气或构建多联产系统时,能效提升、碳减排、经济性等多目标之间往往存在更明显的制约关系,这使得碳氢元素匹配问题在系统优化层面拓展为多目标权衡问题,需考虑不同目标之间的最优协同^[20-21]。此外,为更加客观且全面地评

估工艺的真实环境影响,对于煤基甲醇系统综合效益评估,亦需将评价范围拓展至全生命周期视角^[22],通过追溯碳、氢元素的来源及其转化利用过程中的远端影响,识别工艺潜在的“污染转移”环节。

当前针对煤基甲醇系统的研究,多聚焦于单一技术路径的工艺开发或局部优化,缺乏从能-质耦合的系统思维出发,对现有碳氢元素匹配路径进行全局梳理与评述。同样缺少将技术路径、系统优化方法与综合评价体系置于统一框架下的系统性综述。因此,本文基于能-质耦合的视角,将煤基甲醇系统的碳氢元素匹配路径划分为传统改进路径和结构性变革路径两类,系统梳理其技术原理、耦合特征及研究进展,并进一步总结多目标优化与全生命周期评价在煤基甲醇系统优化和工艺评价中的应用现状与不足。在此基础上,结合现有研究的薄弱环节,展望煤基甲醇领域未来的研究方向,以期工艺的低碳化转型提供思路参考。

1 煤基甲醇系统碳氢元素匹配传统改进路径

多年来,研究者们通过不断探索,在解决煤基甲醇系统的碳氢元素不匹配问题方面,形成了多样化的技术路径。本节首先聚焦于不改变煤气化主体工艺框架的传统改进路径,即通过系统内部调节或前端原料的优化,改善合成气氢碳比。根据技术路径的发展顺序及工业化成熟度,选取三种具有代表性的传统改进路径进行阐述,包括基于过程调节的水煤气变换氢碳比优化路径、基于原料结构调控的煤与生物质共气化路径以及基于过程强化的吸附强化水气变换制氢路径。从技术演进的角度来看,基于过程调节的水煤气变换路径是最早实现工业化应用的基础性手段;基于源头调控的煤与生物质共气化路径则是从原料输入端改善氢元素的供给结构;基于过程强化的吸附强化水气变换制氢路径则代表反应与分离耦合的前沿探索。以下依次对三条路径的技术原理及其对煤基甲醇系统物质流与能量流维度上的影响展开论述。

1.1 基于过程调节的水煤气变换氢碳比优化路径

水煤气变换反应(water-gas shift, WGS)作为煤制甲醇工艺中调节合成气氢碳比的重要反应过程,通过将部分一氧化碳转化为二氧化碳并产生氢气,实现对合成气氢碳比的调控^[23-24]。化学方程式如

式(1)所示:



从反应机理层面分析,水煤气变换反应在工业催化剂表面普遍被认为遵循氧化还原或缔合两种路径^[25-28],如图1所示。氧化还原机理涉及催化剂表面氧的直接参与,一氧化碳吸附于活性位后被氧化为二氧化碳,并产生氧空位,随后水分子解离补充氧空位,同时释放氢气^[29-31]。缔合机理则通过表面中间体完成转化,一氧化碳与水解离产生的表面羟基反应,生成羧基中间体,进而分解为二氧化碳和氢气^[32-33]。研究表明,两种机理在不同催化体系中可能共存,其主导性取决于催化剂性质及反应条件^[34]。基于水煤气变换反应的可逆放热特性及其平衡常数随温度升高而降低的热力学特征,工业上常采用两段式变换工艺。高温单元利用较高的反应速率实现一氧化碳的快速转化,同时副产高压蒸汽实现能量回收;低温单元则在热力学有利的温度区间追求更高的平衡转化率,从而在整体上实现反应速率与转化率的优势互补。

该路径在物质流维度基于化学转化调节合成气氢碳比,在能量流维度上,其强放热特性对系统热集成有重要影响。然而,该路径受反应平衡限制,所需过量水蒸气导致过程能耗较大,且一氧化碳转化率较高时系统焓损失急剧上升^[35]。更重要的是,该路径以碳换氢的本质使得大量碳元素在水煤气变换工序中以 CO_2 的形式损失^[36]。这表明水煤气变换路径虽可调节煤制甲醇过程中的氢碳比,但以大量 CO_2 排放为代价。因此,在化工行业低碳化转型的背景下,亟需探索更为高效且低碳排放的氢碳比调节方式。

1.2 基于原料结构调控的煤与生物质共气化路径

生物质作为一种可再生碳源,相比于煤炭氢含量较高、灰分和固定碳含量较低,氢碳比通常在0.8~1.2,远高于煤炭^[37-39]。与通过化学转化在流程中段进行调节的思路不同,煤与生物质共气化路径尝试从原料输入端改善碳氢元素的初始匹配关系。这一路径通过将煤与生物质按照一定比例掺混后发生共气化反应,利用生物质气化所得合成气相较于煤炭有更高的氢碳比,调整合成气的初始组成,从而减轻下游变换单元的负荷并减少二氧化碳排放。

从热化学转化机理来看,煤与生物质在共气化过程中存在复杂的协同作用。一方面,生物质具有较高的挥发分含量和反应活性,其快速热解产生的

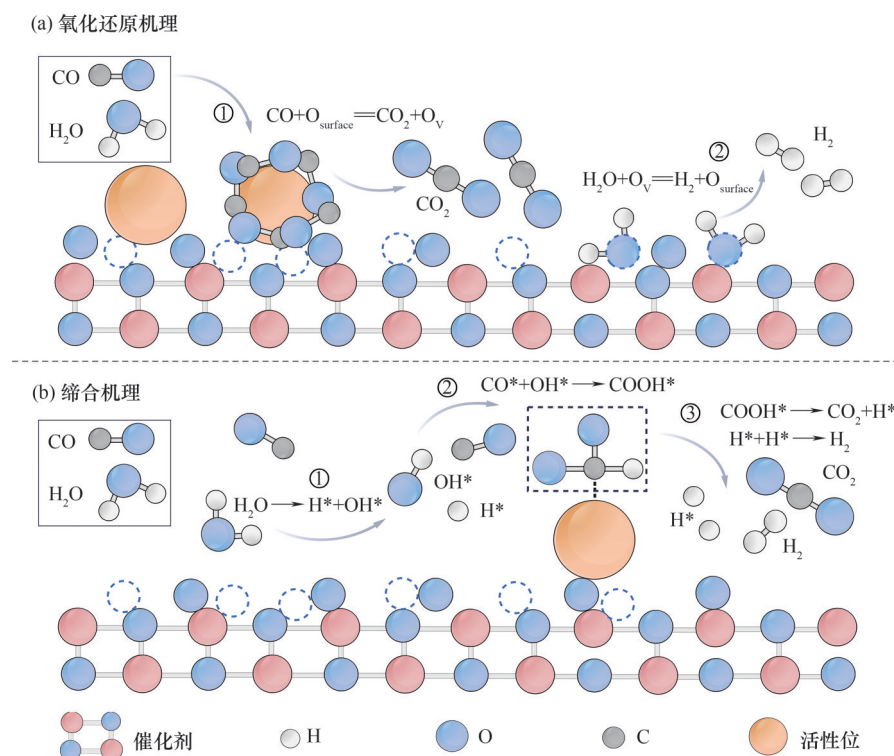


图1 水煤气变换反应的两种机理示意图

Fig.1 Schematic of two mechanisms for the water-gas shift reaction

自由基和中间产物能够促进煤焦的转化,提升整体气化反应速率^[40-42]。另一方面,生物质中富含的碱金属和碱土金属(AAEMs)在一定条件下可促进气化过程中关键反应的进行,进而影响合成气的最终组成^[43-46]。但同时,煤与生物质共气化的协同效应强弱受生物质种类、气化条件及掺混比例等多种因素影响,当掺混比例或气化温度过高时,协同效应可能减弱甚至产生抑制效果。

煤与生物质共气化的本质是在传统煤气化框架内引入可再生物质流,通过原料结构的调整,在一定程度上改善系统输入端的碳、氢元素组成比例。生物质较高的反应活性有助于降低气化温度,从而减少气化单元的能耗,存在物质流与能量流的正向协同。但该路径同时也存在较为突出且不可忽视的问题,生物质中的碱金属在高温下易挥发析出,导致床料结渣、换热面腐蚀和管道堵塞,不仅影响气化炉的稳定运行,更降低了系统的热集成效率。此外,受限于碱金属析出、气化炉稳定运行等工程问题,当前在工业实践中生物质掺混比例通常控制在20%以下,意味着新引入的物质流仅作为辅助输入进入系统。且富氢原料生物质引入的同时也带入了碳元素,使得碳元素利用率提升受限。由

此可见,煤与生物质共气化路径仍是在传统煤气化框架内的局部优化,虽可在一定程度上改善合成气的氢碳比,但受制于工程可行性与碳元素引入的双重约束,对煤基甲醇系统碳氢元素匹配的改善作用仍较为有限。

1.3 基于过程强化的吸附强化水气变换制氢路径

吸附强化水气变换制氢(sorption-enhanced water gas shift, SEWGS)是在传统水煤气变换反应基础上发展起来的过程强化技术。这一过程强化路径可有效提升变换单元的制氢效率进而获得氢碳比更优的合成气,对于煤基甲醇系统中的碳氢元素匹配及工艺碳减排具有重要意义。

在SEWGS反应过程中(图2),由水煤气变换反应产生的CO₂可直接通过吸附剂原位脱除,根据Le Chatelier原理,反应平衡持续向制氢侧移动,因此能够产生更多的氢气^[48-51]。随后通过再生反应,进行吸附剂再生以及CO₂的富集,热力学分析表明,在相同条件下,SEWGS反应的CO平衡转化率高于传统WGS反应,且可在较低温度下高效转化^[52]。在该反应过程中,实现高效制氢与脱碳的关键在于复合催化剂的开发。根据操作和反应温度区间的不同,SEWGS复合催化剂主要可分为高温(>400℃)和

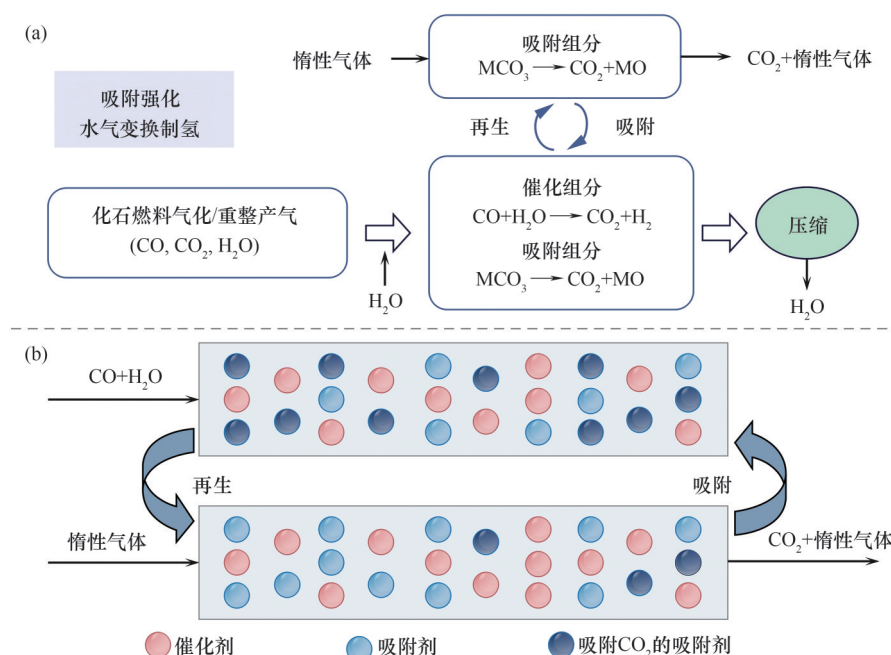


图2 吸附强化水气变换制氢:(a)流程示意图;(b)催化剂反应和再生示意图^[47]

Fig.2 Sorption-enhanced water-gas shift for hydrogen production: (a) schematic of diagram process flow;

(b) schematic diagram of catalyst reaction and regeneration^[47]

中温(200~400℃)两类。在高温区间,研究最广泛的是以CaO为吸附剂的复合体系,与其耦合的催化剂主要包括Ni基和Fe基催化剂;在中温区间,则以MgO基和类水滑石基吸附剂为主,通常与适用于该温度范围的Cu基催化剂进行复合^[47,53-55]。

在质量流维度,SEWGS在吸附强化过程中,碳元素以碳酸盐或碳酸氢盐形式存在于固体吸附剂中,可通过后续再生过程获得高浓度CO₂,降低碳捕集难度及成本。在能量流维度,该技术将放热变换反应与吸附剂的吸热再生过程置于同一循环体系,变换反应释放的热量理论上可为再生提供部分热量来源。然而在实际运行中,反应热的温度品位偏低,往往难以完全满足再生过程的热需求。复合催化剂中吸附组分的再生需在足够温度下进行,温度不足将导致再生不完全,降低吸附剂的循环稳定性,为维持捕集效率则需要额外的能量消耗^[56]。此外,复合催化剂在多次循环后因烧结和CO₂扩散受阻导致的性能下降,也会进一步增加系统的能耗与操作成本^[57],这种由物质流层面问题而引发的能量流代价,揭示了该路径内在的能-质耦合局限。因此,开发兼具高活性和高循环稳定性的复合催化剂,并优化再生条件、降低再生能耗,是该技术在迈向工业化应用过程中面临的关键挑战。

SEWGS通过原位CO₂吸附与吸附剂再生释放

高浓度CO₂,在提升变换单元制氢效率的同时实现CO₂的低成本富集,这一技术特征使其在本文分类框架下具有独特的双重属性。从工艺结构看,该技术是对传统水煤气变换单元的过程强化,因此仍属于传统改进路径;从系统功能看,所富集的高浓度CO₂可进一步为下游生产过程提供低成本碳源,与CO₂的资源化利用之间建立连接,因而又可作为结构性变革路径的前端支撑单元,是推动煤基甲醇系统结构性变革的重要过渡技术。

2 能-质耦合视角下的煤基甲醇系统碳氢元素匹配新路径

传统改进路径虽可在一定程度上改善煤基甲醇系统合成气的氢碳比,但本质仍是在“碳多氢少”的原料约束下进行局部优化,难以突破原料固有元素组成带来的根本限制。当前突破传统煤气化框架的结构性变革路径,根据其变革对象的不同,可进一步归纳为三个层次。第一层次聚焦于碳元素去向的重构,代表性路径如煤基甲醇结合CO₂加氢制甲醇,将原本以CO₂形式排放的碳元素重新纳入甲醇合成过程;第二层次聚焦于氢源输入的重构,代表性路径如煤基甲醇耦合电解水制氢,通过引入清洁氢源以弥补合成气中氢含量的不足;第三层次

聚焦于能量利用方式的重构,代表性路径如煤基甲醇动力多联产,通过将甲醇合成与发电过程集成,实现能量的梯级利用与产品结构的多元化。三类路径分别从碳元素流向、氢元素来源和能量利用方式三个维度切入,有助于实现碳氢元素在来源、转化与利用过程中的协调匹配,为解决煤基甲醇系统碳氢元素不匹配问题提供了重要的技术方向。基于此,以下分别从技术原理、能-质耦合特征及研究现状三方面,综述三类路径的研究进展。

2.1 煤基甲醇结合 CO₂加氢制甲醇路径

CO₂加氢制甲醇是指利用氢气将 CO₂催化加氢转化为甲醇的过程,核心反应如式(2)所示^[58]。该过程所需的 CO₂可来源于工业尾气捕集或系统内部回收,氢气可从外部引入或来源于系统自产高纯氢。



CO₂加氢制甲醇是热力学与动力学相互制约的复杂反应过程。从热力学角度看,低温高压条件有利于甲醇生成,然而 CO₂具有高度的热力学稳定性和动力学惰性,其 C=O 键解离能高达 750 kJ/mol,导致 CO₂在低温条件下反应活性极低^[59]。在高反应温度下,又会促进逆水煤气变换这一竞争反应的进行,导致副产物增多、甲醇选择性下降^[60-61]。因此,催化剂的设计与开发成为该技术路径平衡活性与选择性的关键^[62]。如图3所示,关于二氧化碳加氢制甲醇的反应路径主要有甲酸盐路径和羧基路径,其中大多数研究者倾向于认同甲酸盐路径。即 CO₂分子首先吸附于催化剂表面活性位点,加氢生成甲酸盐中间体,随后逐步加氢为甲氧基,最终生成甲醇^[63]。这一路径与通过羧基中间体分解生成 CO 的逆水煤气变换反应形成竞争,因此提升甲醇选择性的关键在于调控两种路径的动力学竞争。研究表明,通过构建空间解耦的双活性位点结构,可使 CO₂优先在 ZrO₂位点上吸附活化,经甲酸盐路径生成甲醇,Cu 位点主要负责 H₂的解离与供给,能够有效抑制 CO 生成^[64]。

从能-质耦合视角来看,将 CO₂加氢制甲醇集成于煤制甲醇系统,实现了系统物质流与能量流的协

同优化。具体而言,氢源的引入使得原本以 CO₂形式排放的碳元素重新回到物质能量转化网络,进一步转化为目标产物甲醇,提升了系统碳元素利用率,进而可减少工艺碳排放。在这一物质转化过程中产生的反应热可作为系统热集成的一部分,提升系统整体能量效率;能量效率的提升反过来又可为系统物质转化过程提供更优的能量基础与经济支撑。该路径通过物质转化与能量利用方式的协同,使得氢碳比的调整不再以牺牲碳元素利用率为代价,为实现煤基甲醇系统碳氢元素匹配提供了重要思路。

近年来,围绕 CO₂加氢制甲醇的研究在多方面均取得了重要进展。在催化剂领域,研究重点正从传统的 Cu/ZnO/Al₂O₃体系向多元化、功能化方向拓展。符祝富等^[65]系统综述了尖晶石催化二氧化碳加氢制甲醇的构效关系与改性策略,揭示了其通过氧空位与 Lewis 酸碱对协同活化 CO₂和 H₂的机理[图4(a)];针对铜基催化剂在反应条件下易烧结失活的问题,Tang 等^[66]通过碱处理在纯硅沸石(S-1)上构筑羟基巢,成功将 CuZn 纳米颗粒约束于 S-1 沸石孔道内,制备的 CuZn@S-1 催化剂在 CO₂加氢制甲醇中实现了 91% 的高甲醇选择性与 240 h 的优异稳定性,并在研究中证明 CO₂在该催化剂上加氢转化为甲醇遵循甲酸盐反应路径[图4(b)]。在工程示范方面,当前国内多个研究团队正积极推进 CO₂加氢制甲醇的中试与示范项目建设。中国科学院大连化学物理研究所李灿研究团队与兰州新区石化产业投资有限公司合作,基于 CO₂加氢制甲醇技术在兰州新区建成了千吨级太阳燃料合成示范项目,于 2020 年 1 月试车成功;中国科学院上海高等研究院与多家公司合作,在海南建成年产 5000 t/a CO₂加氢制甲醇工业试验装置,于 2020 年 7 月试车成功并实现稳定运行,其中 CO₂转化率高于 95%,甲醇选择性高于 97%,目前正在推进年产 10 万吨级的商业示范^[67-68]。在与煤制甲醇系统集成方面,杨嘉聪等^[69]通过模拟研究表明,在传统煤制甲醇工艺中引入 CO₂加氢单元后系统碳元素利用率可从 38.74% 提升至 84.56%,单位甲醇碳排放强度下降 62.84%。此外,

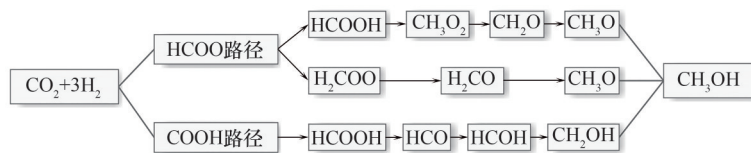


图3 二氧化碳加氢制甲醇反应路径^[63]

Fig.3 Reaction pathway of carbon dioxide hydrogenation to methanol^[63]

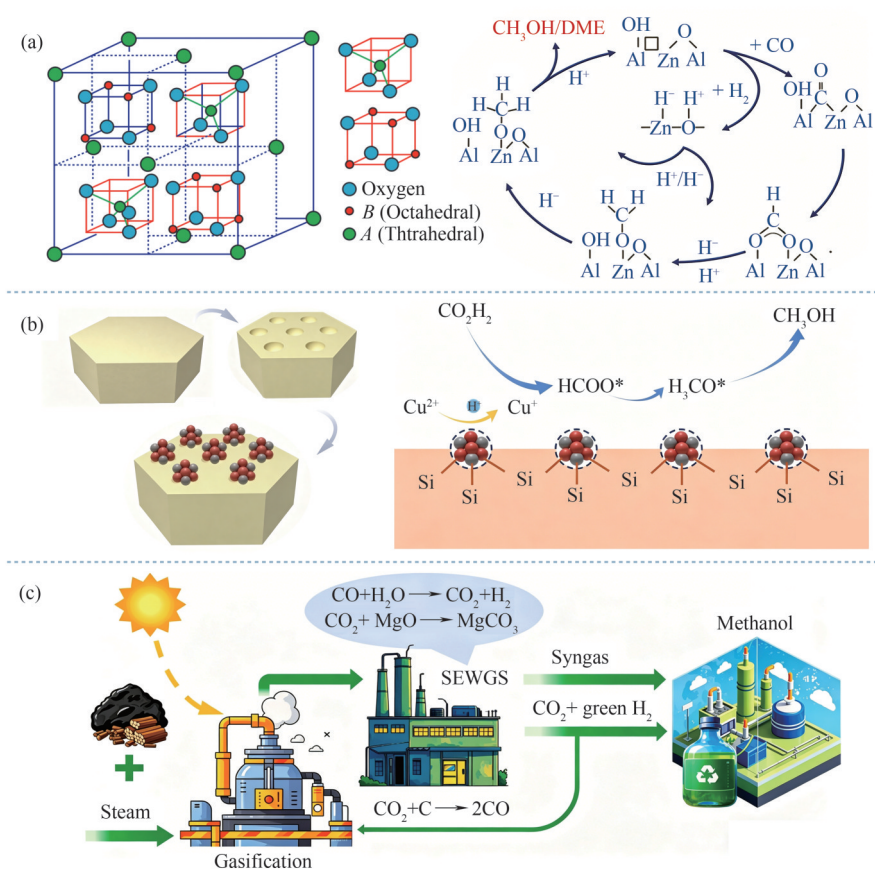


图4 (a)尖晶石结构及尖晶石催化剂催化机理^[65]; (b) CuZn@S-1 催化剂合成示意图及 CO_2 加氢反应机理^[66]; (c) 煤与生物质共气化结合 CO_2 加氢制甲醇流程示意图^[70]

Fig.4 (a) Spinel structure and catalytic mechanism of spinel catalyst^[65]; (b) Schematic of the synthesis of CuZn@S-1 catalyst and the reaction mechanism of CO_2 hydrogenation^[66]; (c) Schematic of the process for methanol production from coal and biomass co-gasification combined with carbon dioxide hydrogenation^[70]

Chen 等^[70]将 CO_2 加氢制甲醇与 SEWGS 技术共同集成于煤与生物质共气化制甲醇工艺[图 4(c)], 利用 SEWGS 再生阶段获得的高浓度 CO_2 进一步加氢制得甲醇, 实现了碳捕集与 CO_2 资源化利用的衔接, 相比于传统工艺, 甲醇产量提升了 123%、能效提高 14.3%、碳元素利用率提升至 87.5%, 碳排放量减少 88.8%。上述研究表明, CO_2 加氢制甲醇在催化剂研发与示范装置建设方面不断取得突破, 但其与煤制甲醇系统的集成研究目前仍以流程模拟为主, 面向工业化应用的集成示范仍需进一步探索。

2.2 煤基甲醇耦合电解水制氢路径

煤基甲醇耦合电解水制氢路径是指将电解水制氢技术与煤制甲醇系统集成, 利用可再生能源电力制取绿氢, 将产生的氢气补入甲醇合成单元, 调节合成气氢碳比。电解水制氢的总反应如式(3)所示, 该反应由阴极析氢反应 (hydrogen evolution

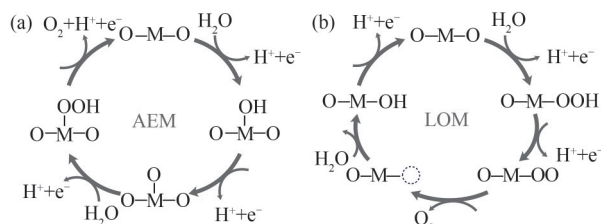
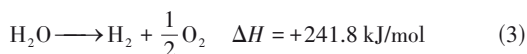
reaction, HER) 和阳极析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER) 两个半反应组成。水电解过程在标准状态下所需的热力学 Gibbs 自由能变 $\Delta G = 237.1 \text{ kJ/mol}$, 对应的理论分解电压为 1.23 V ^[71-73]。从反应机理看, HER 涉及双电子转移过程, 该反应在不同介质中的步骤如表 1 所示。在酸性介质中, 质子首先在催化剂表面还原, 生成吸附态氢原子 (称为 Volmer 反应), 随后通过电化学脱附或复合脱附生成氢气, 分别对应 Volmer-Heyrovsky 或 Volmer-Tafel 机理^[74-76]。在碱性介质中, HER 同样经历吸附与脱附步骤, 但初始的吸附步骤为水分子还原生成吸附态氢原子并释放氢氧根, 脱附步骤为氢原子与水分子结合得到电子进而生成氢气和氢氧根离子, 或两个氢原子直接反应并解析生成氢气^[77-79]。相比之下, 水电解的另一个半反应 OER 是复杂的四电子反应过程, 其动力学和 HER 相比更为缓慢^[80]。通常

表1 阴极析氢反应在不同介质中的反应步骤

Table 1 Reaction steps of the HER in different media

介质	步骤反应式
酸性	Volmer步骤: $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_{\text{ads}}$
	Heyrovsky步骤: $\text{H}^+ + \text{e}^- + \text{H}_{\text{ads}} \longrightarrow \text{H}_2$
	Tafel步骤: $2\text{H}_{\text{ads}} \longrightarrow \text{H}_2$
碱性	Volmer步骤: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{OH}^- + \text{H}_{\text{ads}}$
	Heyrovsky步骤: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}_{\text{ads}} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$
	Tafel步骤: $2\text{H}_{\text{ads}} \longrightarrow \text{H}_2$

认为OER涉及两种不同的反应机制,其一是吸附物演化机制(adsorbate evolution mechanism, AEM),常以金属中心为活性位点,在酸性和碱性介质中均经过含氧中间体的连续吸附与转化,最终生成氧气[图5(a)]。另一类为晶格氧介导机制(lattice oxygen-mediated mechanism, LOM),其特征金属氧化物中的晶格氧直接参与O—O键形成过程[图5(b)],从而有望突破AEM中吸附能线性标度关系带来的限制,但同时也可能因晶格氧参与反应而影响催化剂结构稳定性。

图5 阳极析氧反应的(a)AEM路径及(b)LOM路径^[79]Fig.5 (a) AEM pathway and (b) LOM pathway of the OER^[79]

煤基甲醇耦合电解水制氢路径由于可将电解水产生的 H_2 直接与煤气化产生的富CO合成气进行混合,无须经过水煤气变换单元即可得到满足甲醇合成所需的理想氢碳比,避免了传统工艺中将CO转化为 CO_2 的制氢过程,因此可提升系统碳元素利用率,降低碳排放,在物质流维度实现了氢元素的补充。同时,由于无须设置变换单元,减小了该单元强放热反应带来的系统热集成复杂度,可降低系统综合能耗。此外,当电解过程所需电力由太阳能、风能等可再生能源转化而成,则该路径进一步实现了可再生能源电力与化石能源的跨系统耦合。该路径通过增加清洁氢源的生产,在系统物质转化与能量利用层面形成了二者协同,在提高系统碳元素利用率的同时优化了能量网络,为煤基甲醇系统提供了极具发展潜力的低碳化转型路径。

在水电解制氢技术中,碱性水电解制氢最为成熟,已实现大规模工业化应用,目前单槽产氢规模可达 $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ 以上。近年来,将碱性水电解制氢集成于煤制甲醇系统的研究已取得重要进展。Zhu等^[81]通过模拟研究表明,绿氢生产耦合煤制甲醇可使系统碳元素利用率提升至84%以上,单位甲醇碳排放量减少62.84%。Li等^[82]以碱性水电解制氢代替传统工艺中的变换单元和低温甲醇洗单元,提升了系统能效和碳元素利用率。Wei等^[83]针对我国四个煤基甲醇耦合绿氢生产厂区,基于8760 h的风光资源数据进行了技术经济性能与全生命周期碳排放评估,得到并网型绿氢成本低至12.08~14.7 CNY/kg,甲醇平准化成本为1914~2461 CNY/t,全生命周期碳排放较传统工艺可降低51.3%~62.4%。此外,在工程示范层面,中国大唐多伦15万千瓦风光储制氢一体化示范项目于2025年全面投入市场化运营,采用绿电制氢和余电上网的协同模式,将绿氢直接输送至甲醇合成原料气入口管线,电解水制氢装置总规模达 $14000 \text{ m}^3/\text{h}$ 。预计年制氢量达7059万标准立方米,减排 CO_2 12.93万吨/年,增产甲醇2.97万吨/年,为煤基甲醇行业绿色转型提供了可复制的实践样本。

目前,煤基甲醇系统结合 CO_2 加氢制甲醇以及耦合碱性水电解制氢两类路径在规模化应用过程中仍存在重要挑战。其中, CO_2 加氢制甲醇需依赖外部氢源的稳定供给,而碱性水电解制氢则受限于风光资源的间歇性与波动性^[84-88]。近年来,已有研究将碱性水电解制氢与 CO_2 加氢制甲醇进行系统集成,以风光资源产生的可再生电力驱动电解水制氢,再将所产氢气与捕集的 CO_2 催化加氢生产甲醇,从而实现“绿氢生产”与“碳资源化利用”的深度耦合。在此基础上,进一步延伸出了应对可再生电力波动性的柔性甲醇系统,即通过模块化架构设计、多时间尺度协同优化及多稳态运行策略,使甲醇生产系统能够主动适应上游电力的波动,实现可再生能源消纳与化工生产稳定性的协同兼顾。Palys等^[89]建立了风光发电-电解水制氢- CO_2 加氢制甲醇全流程的联合设计与调度优化模型,研究表明柔性甲醇合成可使生产成本较传统稳态模式降低33%。吴子波等^[90]提出了一种适应可再生电力波动性的组合态柔性制甲醇工艺,通过多个模块的差异化配置,实现了制氢模块秒级响应、合成与精馏模块宽负荷运行,使工艺具备良好的动态调节能力。由此可见,柔性运行策略能够有效提升碱性水电解制氢

与CO₂加氢制甲醇集成系统在波动性可再生电力输入下的技术及经济可行性。未来,随着可再生电力成本的持续下降、电解水制氢效率的提高以及柔性调控技术的逐步成熟,煤基甲醇系统与上述两种技术集成的综合效益有望得到进一步提升。

2.3 煤基甲醇动力多联产路径

对于煤基甲醇系统而言,碳氢元素匹配问题不仅体现在合成气组成的调整上,还反映在能量转化全过程的品位匹配与损失控制上。煤基甲醇动力多联产路径的核心在于将甲醇合成过程与发电过程进行集成,构建煤基甲醇动力多联产系统。该路径突破了单一产品导向的传统工艺框架,通过物质转化与能量转换过程的深度集成,为缓解碳氢元素不匹配带来的能效损失与高碳排放问题提供了新的解决思路。

根据化工过程与动力系统的连接方式,煤基甲醇动力多联产系统主要分为并联型和串联型两类,流程示意如图6所示。在并联型系统中,气化单元产出的合成气分流为两股:一股经水煤气变换调节氢碳比后进入甲醇合成单元,另一股直接作为燃气轮机的燃料进行发电,两股物流在气化单元之后相互独立。该构型结构清晰,能根据市场需求灵活调整甲醇与电力的产出比例,但甲醇合成单元与动力单元之间缺乏物质与能量的深度耦合,系统集成度相对有限。串联型系统则将化工过程置于动力过

程之前,合成气优先进入甲醇合成单元,未反应气或尾气随后作为燃料再供给燃气轮机。这种次序利用的安排契合“组分对口、分级转化”的集成思路,即合成气中高化学能的组分优先用于化工产品合成,低化学能或反应惰性组分则用于燃烧发电,从而实现能量的梯级利用^[91-93]。根据气化后得到的合成气是否经过水煤气变换,串联型煤基甲醇多联产系统可进一步分为全调整、部分调整和无调整三种方式。根据合成单元出口未反应气循环回甲醇合成单元的不同比例,又分为一次通过、适度循环和全循环三种方式。因此,通过将合成气调整方式与未反应气循环比例进行组合,可衍生出多种系统构型^[94]。合理选择多联产系统集成方式,有望实现相较于单联产系统更高的节能潜力^[95]。基于上述分类,表2进一步归纳了并联/串联构型、变换比例、循环比等核心设计变量及其对系统性能的影响,可为多联产系统的构型选择与比较提供参考。

在煤基甲醇动力多联产路径中,可通过调节合成气在化工单元与动力单元之间的分配比例,改变碳元素的最终去向。其中一部分碳元素以产品甲醇形式固存,另一部分通过燃烧转化为电力,这一分流机制使得碳元素不再全部经历水煤气变换反应,避免了传统工艺中为追求氢碳比而大量将碳转化为CO₂的碳损失过程,因此可提升系统碳元素利用率。通过选择性地对部分合成气进行变换,其余

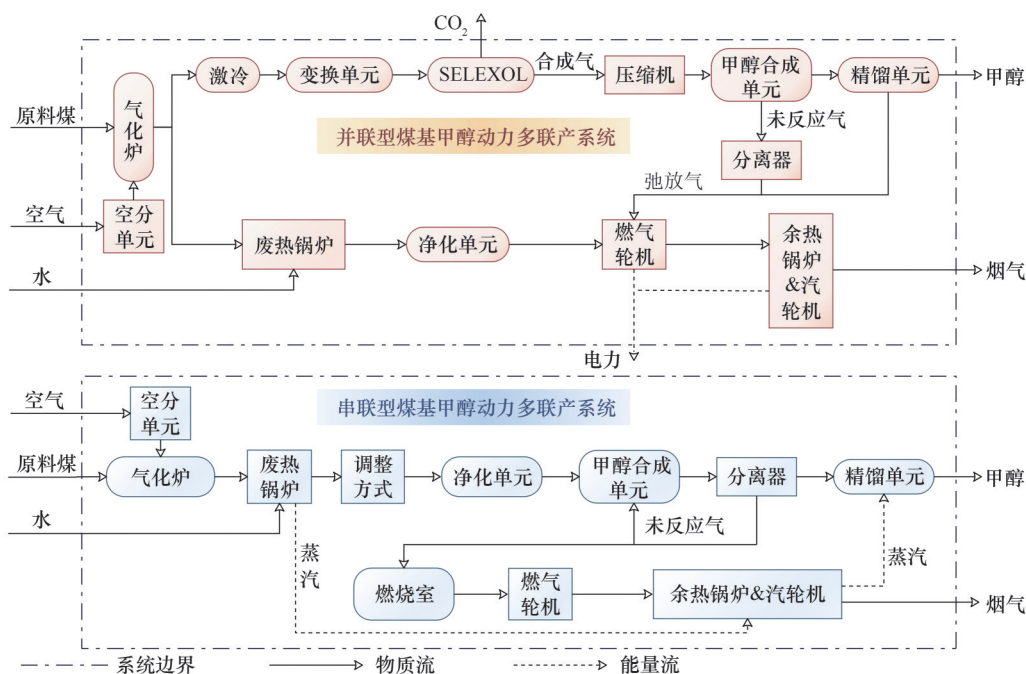


图6 并联型及串联型煤基甲醇动力多联产系统流程简图^[91]

Fig.6 Simplified process flow diagram of parallel-type and series-type coal-based methanol-power polygeneration systems^[91]

表 2 煤基甲醇动力多联产系统关键构型变量及影响

Table 2 Key configuration variables and their impacts in coal-based methanol-power polygeneration systems		
关键构型变量	典型选项/取值范围	对系统性能的主要影响
并联/串联构型	并联/串联(全调整/部分调整/无调整)	决定化工与动力单元的耦合深度及能量梯级利用程度
变换比例	0~100%	影响合成气氢碳比及进入燃气轮机的燃料气组成
未反应气循环比	0~100%	影响甲醇单程转化率与系统能效
燃机燃料气约束	热值范围、惰性组分含量上限	限制进入燃气轮机的气体组成范围
CO ₂ 去向	排放/捕集/回用至合成单元	决定系统碳排放水平与碳元素利用率

合成气直接进入甲醇合成单元,系统可根据气化出口合成气的实际氢碳比,精准调控参与变换的碳比例,既满足了甲醇合成对氢碳比的需求,又最大限度减少了碳元素浪费。除此之外,煤基甲醇动力多联产系统将甲醇合成过程的中温反应热与高温余热统一纳入系统热交换网络,使原本难以有效回收的低品位热量转化为高价值的电力或蒸汽,实现了能量的梯级利用,提高了能量效率。在整个过程中,物质流的分流与变换策略为能量梯级利用创造了条件,能量流的高效回收又为物质转化过程提供了更优的能量基础,降低了对外部能源的依赖,物质流与能量流在系统中形成了互为支撑的协同关系。

近年来关于煤基甲醇动力多联产路径的相关研究,逐步从基础构型设计转向系统深度优化,能源结构也从单一化石能源向多能源互补方向拓展。Kler 等^[96]通过流程模拟建立了煤基甲醇-电力联产模型,经过优化分析,得到了最优流程并明确了系统最具经济竞争力的边界条件。Zhang 等^[97]采用焓分析方法,揭示了串联型多联产系统中气化、变换、合成及燃气轮机各单元的焓损失分布,指出无调整串联构型可使整体焓损失降低程度最大。Ye 等^[98]提出了煤部分气化甲醇电力联产系统,研究表明甲醇合成温度与气体循环比对系统性能影响突出,经

优化后系统能效可达 56.8%,内部收益率为 24.1%,投资回收期 4.14 年。此外,Lu 等^[99]提出了一种用于生产合成甲醇/天然气/乙二醇的新型多联产系统,相比于传统工艺,多联产系统的碳元素利用率提高 35.3%,焓效率提高 27.3%。Wu 等^[100]提出一种甲醇合成与生物质整体气化发电联合系统,通过回收甲醇合成过程的弛放气和中温废热用于发电,在保持甲醇产量与发电量不变的前提下使系统能效提升 3.46%,焓效率提高 61.9%,同时还具备较优的经济性。上述研究表明,煤基甲醇动力多联产路径在多方面均展现出技术与经济优势。但该路径目前仍面临较多挑战,例如合成气组成波动对燃气轮机燃烧稳定性的影响,化工单元与动力单元深度耦合带来的运行调控复杂性,以及较高的初始投资导致系统对相关政策和市场条件较为敏感等。因此,煤基甲醇动力多联产系统的大规模工业应用,仍有待在系统稳定性、集成优化及经济性提升等方面进一步突破。

基于对各类碳氢元素匹配技术路径的梳理,选取各路径中具有代表性且研究较为全面的文献,表 3 从能效、碳元素利用率、碳排放强度等多个方面总结了不同路径的典型性能表现。其中技术成熟度参考 Buchner 等^[110]提出的化工行业九级 TRL 体系进行评估,表中数值为基于现有文献报道和工程示

表 3 不同碳氢元素匹配路径的典型性能区间/代表性案例

Table 3 Summary of typical performance for different carbon-hydrogen element matching pathways							
工艺	能效/%	碳元素 利用率/%	碳排放强度/ (t CO ₂ /t MeOH)	经济性	单元技术 成熟度	系统集成 成熟度	文献
传统 CTM 工艺	约 45	35.05~41.5	2.50~3.56	TPC=1897~1950 CNY/t MeOH;PP=7.2 a	TRL 9	TRL 9	[101-103]
煤/生物质共气体制甲醇	32.8	55.29	—	—	TRL 7	TRL 7	[104]
煤基甲醇结合 CO ₂ 加氢制甲醇	51.56~57.38	81.52~95.68	0.40~2.00	TPC=1369 CNY/t MeOH;PP=2.8 a; IRR=22.4%	TRL 8~9	TRL 7	[105-107]
煤基甲醇耦合电解水制氢	57.64~59.20	75.80~84.56	0.23~2.20	TPC=2540~3382 CNY/t MeOH	TRL 9	TRL 7	[69,82,108]
煤基甲醇动力多联产	56.8	39.50	—	IRR=15.52%~24.1%;PP=4.14 a	TRL 9	TRL 6~7	[98,109]
多路径集成工艺	53.66	87.5	0.32	TPC=1722 CNY/t MeOH	TRL 6~7	TRL 2	[70]

注:1. TPC—总生产成本;IRR—内部收益率;PP—投资回收期。

2. 技术成熟度:TRL 9 为成熟工业化生产;TRL 8 为全规模装置调试;TRL 7 为接近全规模示范验证;TRL 6 为中试验证;TRL 5 为详细工艺开发;TRL 4 为初步工艺开发;TRL 3 及以下为概念验证阶段。

范进展的综合判断。但由于各路径在系统边界的界定与核算口径上存在差异,表中数据主要用于反映各技术路径的典型性能水平,不宜作为严格横向优劣排序的依据。该领域尚需在统一的方法学框架下对各类碳氢元素匹配路径开展规范化评估,为不同路径的对比提供更为可靠的量化依据。

3 煤基甲醇系统优化与评价方法

从基于传统煤气化路线的工艺改进,到碳元素去向重构、引入绿氢或构建多联产系统的结构性变革,煤基甲醇系统逐渐演变为物质流与能量流关联更为复杂的体系。这种系统复杂性的提升,对工艺的设计、运行优化以及综合效益评价均提出了新的挑战。本节首先梳理煤基甲醇系统的传统优化与评价方法,剖析传统方法在应对复杂系统时的局限性,进而阐述多目标优化方法与全生命周期评价方法在解决多维目标冲突和全面评估环境效益方面的应用进展与不足。

3.1 传统优化与评价方法及其局限性

工艺优化与系统评价是煤基甲醇新工艺开发及逐步走向工业化的基础,传统的优化研究多聚焦于单元操作层面的参数调整,优化逻辑可概括为“参数敏感性分析/单目标寻优”。研究者通常借助实验设计或流程模拟工具,针对气化、变换或合成等关键单元,考察关键操作参数对目标变量的影响,从而确定该单元的最优操作区间^[111-113]。例如,在气流床煤气化过程的模拟中,通过调整氧煤比与汽煤比,分析关键参数对合成气组成及冷煤气效率的影响,进而确定气化单元的最佳操作条件^[114];在煤与生物质共气化的研究中,通过分析生物质添加比例与进料位置对合成气氢碳比及碳氢元素利用率的影响,优化原料配比^[115]。本质上,上述优化方法是在给定流程结构下对连续变量的寻优,虽可提升单元操作效率,但当研究视角从工艺单元扩展至全流程时,传统优化方法的局限性则逐渐显现。部分研究者基于对工艺全流程的模拟,通过灵敏度分析考察关键变量对系统整体能耗或碳效的影响。但这种针对全流程的优化分析,通常停留于工艺的物料与能量衡算层面,未探究单元间物质流与能量流的耦合关系,对系统各单元间相互影响的深层规律揭示不足。即使在优化过程中引入基于热力学第二定律的焓分析方法,多数研究仍以提升焓效率为目标^[116-118],尚未突破传统

单目标优化的基本范式。

针对煤基甲醇系统综合效益的评价,通常从技术与经济性能两个维度展开^[119-120]。技术性能评价主要考察系统整体的能效、元素利用率、焓效率及碳排放强度等指标。其中,基于热力学第一定律的能量分析可揭示系统整体的能源利用水平,而基于热力学第二定律的焓分析则能进一步识别各单元的焓损失分布与成因,为能量梯级利用指明方向。经济性评价主要依托经济分析方法,从投资成本、生产成本、内部收益率等方面衡量工艺的经济可行性,为不同技术路径的比较提供量化依据。王健^[121]对所构建的CO₂捕集耦合绿氢制甲醇工艺开展了系统的技术经济评价,并与多种煤制甲醇路线进行了对比,明确了新工艺在提升能效、碳元素利用率方面的优势,以及当前受制于绿氢成本的经济性瓶颈。Liu等^[109]针对煤制甲醇电力多联产系统,提出了两种集成方案,分别从技术性能及经济性能两个维度与传统工艺进行了对比,证明了甲醇-电力多联产系统在技术经济性能上的优势。然而,大多数相关研究的评价边界均局限于工艺装置内部,未追溯上游可再生能源发电、电解水制氢以及下游产品运输等各个环节的环境影响,难以全面揭示新工艺的真实环境效益。

对于日益复杂的煤基甲醇系统,仅采用传统的优化与评价方法已显不足。在系统优化方面,传统优化方法通常将最大限度提升能效或最低碳排放等作为单一目标,而在实际工程应用与生产实践中,往往需要在多个相互制约的目标下,寻求能够权衡多目标要求的生产方案。此外,在对工艺的综合评价方面,对于引入氢、电等外部资源的煤基甲醇系统而言,上游环节对系统整体环境效益具有重要影响,若将分析范围限定于工艺装置内部,则综合评估结果可能偏离实际。因此,针对煤基甲醇系统的工艺优化与综合评价研究,亟需向多目标优化与全生命周期评价方向拓展,以应对复杂系统中多维目标权衡与工艺全生命周期环境影响评估的现实需求。

3.2 多目标优化及全生命周期评价方法应用现状

多目标优化方法突破了煤基甲醇系统中单一目标寻优的局限,能够协调系统能效、元素利用率、工艺成本与碳排放等相互制约的多重目标,是实现系统全局最优权衡的核心工具,同时也为传统工艺改进与新型集成路径的优化提供决策支持。全生命周期评价打破了仅聚焦于工艺装置的评价边界,

将评价范围延伸至原料获取、转化生产、产品应用及末端处置的全链条,能够量化各环节的环境影响,有效规避局部单元优化可能导致的污染转移问题,是评估新工艺真实环境效益、衡量系统可持续性的重要方法。本节围绕多目标优化与全生命周期评价,梳理两类方法在煤基甲醇系统中的应用框架与研究现状。

3.2.1 多目标优化方法 多目标优化的数学本质是在既定约束条件下,对多个存在冲突关系的目标函数进行优化。该方法的核心构成包括目标变量、决策变量与约束条件三大要素^[122]。其中,目标变量是根据系统优化需求所确立的各类评价指标,各指标之间通常存在制约关系;决策变量是生产过程中可调节和控制的参数,分为离散型与连续型两类,前者为工艺路线选择、系统集成模式等定性决策变量,后者为工艺操作参数、物料配比等连续变化的变量^[123-124];约束条件则是系统运行的刚性边界,主要包括基于物料平衡与能量平衡所确定的守恒约束、由设备结构或工艺特性决定的运行约束以及由行业规范或环境法规设定的合规约束^[125-128]。多目标优化步骤如图7所示,优化结果不同于单目标优化中的唯一最优解,而是形成帕累托最优解集,即解集中的任意解均无法在不使其他至少一个目标变差的前提下得到改进,这一性质反映了多目标问题中目标函数之间的冲突与权衡关系^[129]。

目前,多目标优化方法在能源系统领域已获得广泛应用,覆盖化石能源转化、可再生能源集成、多能互补与碳捕集利用等多个方向。然而,仅有极少量研究对煤基甲醇系统开展多目标优化。Pandey等^[130]针对三种不同等级煤的甲醇生产系统,以甲醇产率最大化和CO₂排放量最低为目标,对系统汽煤

比与气化温度等关键参数进行了优化。结果表明,高灰煤虽甲醇产率略低,但凭借更低的原料成本展现出更优的经济可行性。Li等^[131]将煤制甲醇系统与多个过程集成,构建了高附加值副产品资源回收反馈系统,以年总成本与碳排放为优化目标,通过混合整数非线性规划方法实现了多系统间氢、燃料气及多级余热的协同优化。针对煤基甲醇系统的多目标优化,具体而言,决策变量可根据工艺结构进行选取,其中较为关键的离散变量包括变换或捕集单元的设置、工艺中CO₂的去向以及多联产系统的构型选择等;连续变量则包括气化单元的氧煤比/汽煤比、合成气循环比及温度、压力等工艺参数。在约束条件方面,除了需满足物料平衡与能量平衡等基本守恒约束外,还需纳入关键工程约束,如合成气氢碳比需满足甲醇合成反应对氢碳化学计量比的要求、甲醇产品纯度需达到工业级标准等。目标变量的选取需结合工艺特征与优化需求综合考虑,就煤基甲醇系统而言,不同目标之间往往存在复杂的关系。例如,碳元素利用率与能效的提升并非始终一致,提高碳元素利用率往往需增设碳捕集单元,而捕集过程需额外消耗能量,由此可能导致系统整体能效下降;碳减排技术的引入常伴随较高的投资与运行成本,在缺乏碳定价机制的条件下可能削弱工艺的经济竞争力;当系统引入绿氢后,更高的电力需求使得碳排放、能效与成本之间的权衡关系更为突出,CO₂加氢制甲醇的碳减排收益同样高度依赖于氢气的来源与成本;在多联产系统中,合成气分流用于燃烧发电可减少碳损失,有助于提升碳元素利用率,但会制约甲醇产量的提升。鉴于上述多目标之间的复杂权衡关系,目标变量的选取可从“3E+R(Energy, Economy, Environment, Resource)”

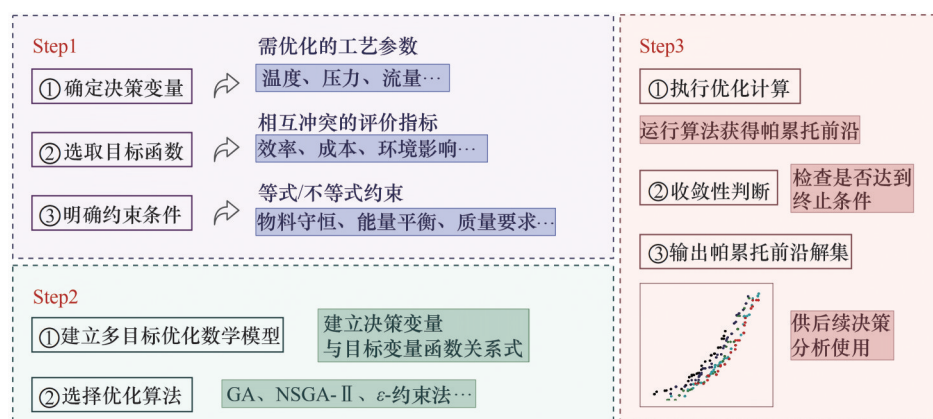


图7 多目标优化步骤

Fig.7 Steps of multi-objective optimization

维度加以考量,以综合反映系统在多维目标下的权衡关系。其中,Energy维度以能效和烟效率为核心指标;Economy维度涵盖工艺总投资成本、总生产成本、单位产品生产成本、内部收益率及投资回收期等经济性评价指标;Environment维度涵盖碳排放强度、生命周期全球变暖潜值及污染物排放等环境影响评价指标;Resource维度涵盖煤耗、水耗、电耗、外供氢需求等资源/能源消耗指标。在此基础上,进一步采用多目标优化算法求解获得帕累托前沿,并依据理想点法、TOPSIS法或多维政策约束筛选等策略从中确定优选方案,为工艺设计与决策提供量化支撑。

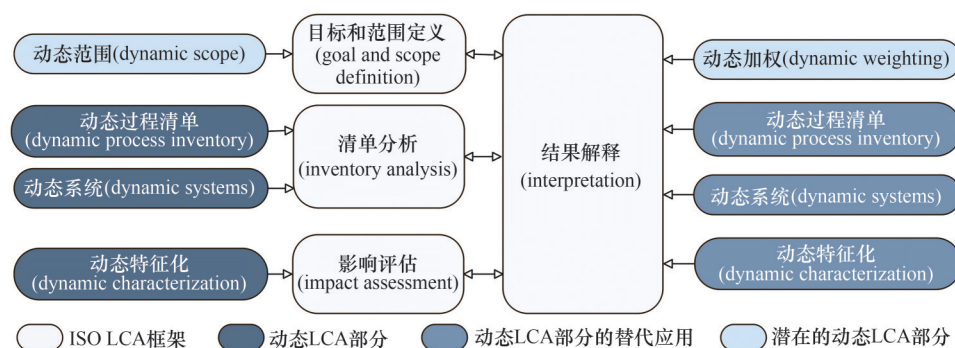
从现有研究可总结出,当前多目标优化在煤基甲醇系统中的应用存在以下两个关键科学问题。第一,多目标优化过程中单元构型等离散决策变量与操作参数等连续变量共存,传统优化算法较难实现高效求解;第二,对多个目标变量之间的冲突根源及调控机制尚缺乏系统的理论认识。因此,发展更适用于煤基甲醇等复杂化工系统的多目标优化算法,并深化对多目标冲突根源的理论认识,使系统优化由被动权衡转向主动调控,是推动该方法为复杂化工系统工艺设计与决策提供有效支撑的重要方向。

3.2.2 全生命周期评价方法 全生命周期评价作为一种成熟的系统化评价方法,可用于量化产品或工艺在整个生命周期内潜在的环境影响,包括资源开采、生产制造、使用维护直到最终的废弃或回收^[132-134]。该方法遵循国际标准化组织(ISO)14040系列标准确立的技术框架,包括目标与范围界定、清单分析、影响评价及结果解释四个阶段。针对煤基甲醇系统开展全生命周期评价时,通常根据研究目的不同设定评价边界,可涵盖煤炭开采、生物质种植或可再生能源发电等上游环节,经过气化、变换、合成等核心工艺单元,再到甲醇产品出厂或终端使用,也可延伸至下游产品应用与废弃物处理阶段^[135]。此外还需明确功能单位,若甲醇作为化工原料进入下游产业链,可以“吨甲醇”为功能单位,聚焦于生产阶段的环境负荷;若评估其作为车用替代燃料的环境效益,则功能单位可确定为“MJ燃料”,以涵盖燃料燃烧释放的终端排放。对于煤基甲醇动力多联产系统,涉及甲醇与电力等多产品输出时,多联产分摊方法可优先考虑系统扩展法,以避免按能量或经济价值进行物理分配可能引入的主

观偏差。在清单分析阶段需收集系统边界内所有物质与能量的输入输出数据,包括化石能源消耗、水资源取用、各类化学品投入以及向环境排放的废气、废水与固体废物。其中,电力的碳排放计算需关注电力碳强度因子的选择,其中平均因子适用于归因性LCA,边际因子则适用于前瞻性分析或新增用电情景。此外,若工艺内存在CO₂捕集并经加氢转化为甲醇等,在进行碳核算时考虑甲醇终端燃烧或使用阶段的重新释放,将产品使用阶段的碳排放纳入评价。最后,影响评价通过特征化、标准化与加权等步骤,将清单数据转化为若干环境影响类型指标,包括全球变暖潜值、酸化潜值、不可再生资源消耗等。

随着绿色甲醇概念的兴起以及碳减排目标的持续推进,全生命周期评价方法在煤基甲醇系统中的应用逐步深化。早期研究主要聚焦于传统煤制甲醇工艺的环境影响分析,或与不同原料的甲醇生产路线进行对比,评价边界通常止于甲醇产品出厂,较少涉及上游原料获取或下游产品使用阶段^[136-138]。随着CO₂加氢制甲醇、电解水制氢等新型技术路径的出现,研究者开始将评价范围向上游延伸至生物质种植与收集、可再生能源发电及电解水制氢等环节,向下游拓展至甲醇作为燃料或化工原料的使用阶段^[139-140]。使得原本在工艺装置层面难以察觉的污染转移得以识别,更全面揭示新工艺的真实环境表现。此外,Liu等^[104]通过全生命周期评价证明了添加生物质对甲醇生产过程的积极影响,并根据全生命周期分析结果指导系统优化,得到了最优的生物质添加范围。由此可见,全生命周期评价结果已不再局限于单纯的分析对比,而是可进一步用于指导工艺的优化设计。将该方法纳入煤基甲醇系统综合评价体系,能更客观地反映不同碳氢元素匹配技术路径的真实环境影响,进而为相关技术路线的筛选与集成优化提供更可靠的决策依据。

近年来,有研究者提出应在全生命周期评价中引入时间因素,构建动态全生命周期评价模型(dynamic life cycle assessment, DLCA),以克服传统静态评价方法在处理时间维度变化时的局限^[141-143]。根据Sohn等^[144]对动态生命周期评价的系统综述,DLCA可根据生命周期评估的不同阶段分为动态过程清单、动态系统建模及动态特征化三种类型。图8所示为DLCA组成部分在全生命周期评估各阶段的应用,其中,动态系统建模通过刻画能源结构

图8 动态LCA组成部分在全生命周期评估各阶段的应用示意图^[144]Fig.8 Schematic of the application of dynamic LCA components in various phases of life cycle assessment^[144]

演变、技术更替等系统层面的变化,能够反映技术进步、原料来源变化等因素对环境的长期影响。在DLCA计算工具方面,由Tiruta-Barna等^[145]提出模型并由Pigné等^[146]开发的DyPLCA工具采用深度优先图搜索策略,可实现背景数据库的时间差异化处理,为大多数背景清单过程提供通用的时间描述^[147]。当前已在建筑、能源等领域的DLCA研究中得到应用,为动态视角下的环境评估提供了技术支撑。在甲醇生产领域,Gaikwad等^[148]将动态过程模拟数据与LCA软件集成,针对钢铁与甲醇联产系统进行了动态全生命周期评估,揭示了电厂CO₂排放、电解水制氢需求及电力结构变化是导致碳足迹大幅波动的关键因素,并指出DLCA能够量化环境影响在时间维度的不确定性。因此,对于煤基甲醇系统,当评价边界内存在具有显著时间变化特征的关键参数,且其动态变化可能对评价结果产生较大影响时,DLCA相较于传统静态方法具有独特优势。例如,在绿氢耦合煤基甲醇系统中,区域电网的碳强度将随可再生能源占比的提升而逐年下降;电解水制氢的效率随技术进步而持续改善;风光等可再生能源在总供电结构中的比例随新型电力系统的建设而动态变化;碳税、绿证及电价等政策与市场因素亦随时间推移而调整。此外,煤基甲醇装置在数十年的运行周期中,还可能逐步提高低碳氢源的掺入比例,从而影响系统碳足迹的长期演变。上述时间维度上的动态变化均无法通过传统静态LCA有效捕捉,而DLCA能够量化此类因素对评价结果的长期影响,具有重要的方法学价值。

需指出的是,当前关于煤基甲醇系统全生命周期评价的研究仍存在以下两方面待解决的关键科学问题。第一、在系统边界界定、功能单位选择及多产品分配方式等方面尚缺乏统一的方法学规范,

限制了不同研究之间的可比性;第二,现有评价方法多基于静态假设,难以反映技术进步、能源结构等动态变化对评价结果的长期影响^[149-150],而动态全生命周期评价方法仍面临模型构建难、数据可用性及计算需求高等挑战^[151-154]。因此,完善相关方法学规范,并建立适用于煤基甲醇系统的动态全生命周期评价方法,是未来研究的重要发展方向。

3.3 煤基甲醇系统能-质耦合评价方法及理论框架

为从“能-质耦合”视角对煤基甲醇系统进行更为全面的分析,本文在此提出面向煤基甲醇系统的能-质耦合评价指标及基于能-质耦合视角的“分析-优化-评价”方法框架,可为煤基甲醇系统的低碳化转型提供从系统分析到优化决策的方法支撑。

在能-质耦合视角下,针对煤基甲醇系统的分析,主要聚焦于两类耦合对象,一是碳、氢两种关键元素流在气化、变换、合成等单元间的分配与转化;二是热、电等能量流在各单元间的传递与匹配。通过元素守恒与热力学约束建立物质流与能量流之间的定量关联,进一步提出两个能-质耦合度量指标。为使所提出的能-质耦合度量指标具有明确且可重复的核算边界,首先将系统内所包含的流动方式分为六种类型,各类流动类型的含义及典型示例如表4所示。其中, $E_{E \rightarrow E}$ 和 $E_{M \rightarrow E}$ 均涉及热量的跨单元传递,其区分依据在于物质流在热量传递过程中是否被消耗。若物质流仅作为热量载体,其形态和组成在传递过程中保持不变,例如携带热量的高温物质流经换热器将热量传递至另一单元的冷物流,物质流自身在换热后仍以原物质形态进入后续单元,则该热量的传递归入 $E_{E \rightarrow E}$;若该物质流在释放热量的同时自身被消耗,例如弛放气进入燃气轮机燃烧后其化学能转化为电力输出,则该转化环节归入 $E_{M \rightarrow E}$ 。

表4 煤基甲醇系统能量流动类型说明及典型示例

流动类型	起点及形态	终点及形态	含义	典型示例
$E_{E \rightarrow E}$	系统内能量流	系统内能量流	能量从一个单元直接传递至另一单元且形态不变的流动	单元间的余热回收再利用
$E_{M \rightarrow M}$	系统内物质流	系统内物质流	物质从一个单元直接转移至另一单元且形态不变的流动	气化单元产出的合成气直接送至甲醇合成单元
$E_{E \rightarrow M}$	系统内能量流	系统内物质流	能量流驱动物质转化后以新物质形态输出至下游单元的流动	碱性电解水制氢单元中电力输入分解水产出氢气用于下游单元
$E_{M \rightarrow E}$	系统内物质流	系统内能量流	物质携带的能量被提取转化为能量形态并传递至其他单元的流动	甲醇合成弛放气或未反应气进入燃气轮机燃烧发电用于其他单元
E_{input}	系统外物质流/能量流	系统内物质流/能量流	系统外部的物质或能量输入至系统内部的流动	原料煤、水、电力、热量的输入
E_{output}	系统内物质流/能量流	系统外物质流/能量流	系统内部的物质或能量输出至系统外部的流动	甲醇产品输出、废气排放、电力并网输出、废热散失

系统整体耦合度(C_{total}):定义为系统内部各单元间相互输出的物质流与能量流之和占系统所有单元输出总和的比重,能够反映气化、变换、合成等各单元之间物质流与能量流的整体耦合程度,计算方法见式(4)。式中, $E_{total\ output}$ 为系统各单元所有输出的物质流与能量流总能量当量(kW),所包含的流动类型如式(5)所示; $E_{internal}$ 为系统跨单元内部流动的物质流与能量流总能量当量(kW),不包括跨越系统边界的输入和输出,如式(6)所示。需指出的是,系统整体耦合度能够反映系统内各单元间物质流与能量流的耦合程度,但其数值高低并不直接等同于系统性能优劣。高耦合度既可能意味着系统集成程度高、能量梯级利用充分,也可能意味着单元间相互依赖程度加深,从而带来调节灵活性下降、故障传播风险增加等潜在问题。该指标的实际价值在于为系统集成程度的量化提供参考维度,而非作为单一优化目标。因此在实际应用中,耦合度应与能效、碳元素利用率、经济性、运行稳定性等多维指标联合判断,其合理区间需根据系统结构特征与运行目标进行针对性分析。

$$C_{total} = \frac{\sum E_{internal}}{\sum E_{total\ output}} \quad (4)$$

$$\sum E_{total\ output} = E_{E \rightarrow E} + E_{M \rightarrow M} + E_{E \rightarrow M} + E_{M \rightarrow E} + E_{input} + E_{output} \quad (5)$$

$$\sum E_{internal} = E_{E \rightarrow E} + E_{M \rightarrow M} + E_{E \rightarrow M} + E_{M \rightarrow E} \quad (6)$$

能量-物质交叉耦合率(R_{E-M}):定义为在系统内部发生物质形态与能量形态之间相互转化的流动量占有所有跨单元内部流动量的比重,可反映系统中物质流与能量流之间的相互依赖程度,计算方法见式(7)。式中, $E_{E \rightarrow M}$ 为系统内能量流驱动物质转化的

能量当量(kW), $E_{M \rightarrow E}$ 为系统内物质流携带能量被转化为能量流的能量当量(kW)。

$$R_{E-M} = \frac{E_{E \rightarrow M} + E_{M \rightarrow E}}{\sum E_{internal}} \quad (7)$$

对于物质流与能量流的能量当量折算,统一采用焓值作为折算基准,以表征能量流或物质流在给定环境条件下能够转化为有用功的最大潜力。由于物质流与能量流属于两类不同的物理范畴,二者在能量当量折算中所对应的焓值形式应有所区别。物质流在能-质耦合分析中的主要贡献在于其化学转化潜力,因此物质流的能量当量采用化学焓进行计算,以表征物质通过化学反应所能提供的最大有用功,而不考虑随物质热力学状态变化的物理焓贡献。针对煤基甲醇系统中煤、合成气等物质的化学焓值可参考文献^[155-156]进行计算。对于电、热量、蒸汽等能量流,能量当量同样根据焓值进行计算。其中,电力的焓值等于其能量值;对于温度为 T 的恒温热源的热量 Q ,焓值由其温度品位决定,计算公式如式(8)所示,式中 T_0 为环境温度;蒸汽的焓值根据温度与压力相对于环境状态进行计算,如式(9)所示,式中 H 和 S 为蒸汽给定状态下的焓和熵, H_0 和 S_0 为环境状态下的焓和熵,相关热力学参数可通过水蒸气物性数据库或流程模拟软件获取。此外,式(4)~式(7)中的各能量当量变量实际上是基于稳态工况下的能量流率,即单位时间内的能量当量。在对工艺规模或产能不同的系统进行横向比较时,可采用单位甲醇产品为基准进行归一化处理,以避免装置规模差异对耦合度指标数值的影响。

$$E_{\text{XQ}} = W_{\text{Carnot}} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)Q \quad (8)$$

$$E_{\text{X}} = T_0(S_0 - S) - (H_0 - H) \quad (9)$$

在此基础上,可构建煤基甲醇系统基于能-质耦合视角的“分析-优化-评价”(analysis-optimization-evaluation, AOE)方法框架。如图9所示,该框架从三个层面递进,首先在系统解析层面,基于系统物质流与能量流的平衡分析,识别关键耦合节点,建立系统能-质耦合模型。明确各单元间的物料输入输出关系及能量传递路径,并采用上述度量指标对系统的整体耦合度与交叉耦合率进行量化评估,诊断系统能-质耦合的薄弱环节,为后续优化提供依据;其次在系统优化层面,在系统能-质耦合解析的基础上,结合多目标优化方法,寻求兼顾能效提升、碳减排与经济性等目标的帕累托最优解集;最后在综合评价层面,对优化方案进行技术经济分析与全生命周期评价,从多个维度综合评估其可行性与可持续性。

4 结论与展望

通过系统梳理煤基甲醇系统关于碳氢元素匹配的技术路径可以发现,当前相关研究已从传统煤气化框架内的局部工艺改进,逐步拓展至引入绿氢、构建动力多联产系统等结构性变革路径。对新工艺的优化与评价方法亦从局部参数与单目标优化分析,拓展为面向复杂耦合系统的多目标协同优化与全生命周期综合评价。水煤气变换、煤与生物质共气化等传统改进路径虽能在一定程度上改善合成气氢碳比,却难以摆脱原料固有元素构成的根本约束。煤基甲醇系统耦合绿氢生产、二氧化碳加氢及动力多联产等结构性变革路径在实现碳氢元素的精准匹配、碳减排等方面具有明显优势,但在工业应用中仍存在系统集成复杂度高、经济性依赖外部条件等现实挑战,如图10所示为煤基甲醇系统碳氢元素匹配路径总结及未来发展路线图。未来,围绕煤基甲醇系统的碳氢元素匹配这一核心问题,相关研究还需在能-质耦合机制解析、系统集成、优

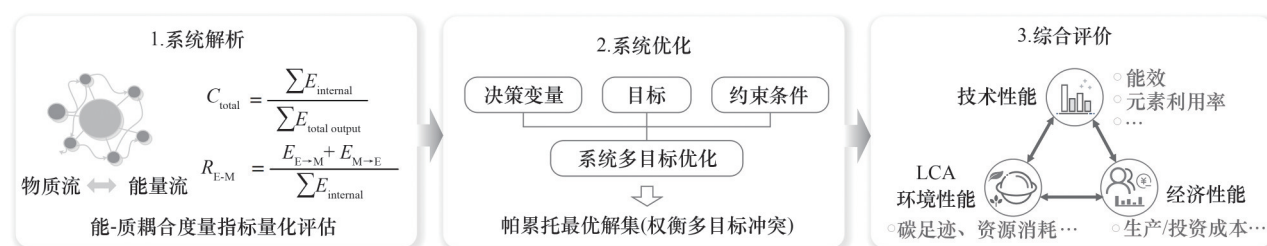


图9 基于能-质耦合视角的“分析-优化-评价”方法示意图

Fig.9 Schematic of the “analysis-optimization-evaluation” method from the perspective of energy-mass coupling



图10 煤基甲醇系统碳氢元素匹配路径总结与未来发展路线图

Fig.10 Summary of carbon-hydrogen element matching pathways in coal-based methanol systems and future development roadmap

化与评价方法拓展三个方面持续推进。

(1) 深化系统能-质耦合机制解析

现有研究多聚焦于单一技术路径的工艺开发或单元优化,针对气化、合成、动力等多单元间物质流与能量流耦合机制的研究相对匮乏。当工艺引入氢源或构建多联产系统后,各单元间的物质流与能量流交织成更复杂的物质转化与能量传递网络,其中还涉及碳氢元素在不同反应路径中的竞争与协同。然而,目前该领域还未建立起能够系统性解析物质流与能量流之间复杂耦合关系的理论框架与分析方法。因此,未来研究应积极推进能-质耦合解析方法的构建,不断深化对复杂煤基甲醇系统的能-质耦合机制解析,为后续系统优化提供可靠的理论支撑。

(2) 煤基甲醇系统多源集成

煤基甲醇系统的结构正逐渐从单一原料及产品向多源输入、多产品输出的模式转变。然而,在大规模工业应用中,合成气组分波动、可再生电力输入的强间歇性、多单元调控难度以及高投资成本对市场的敏感性等现实挑战仍需持续突破。未来的煤基甲醇系统集成方向可聚焦于探索不同碳源与氢源的匹配及协同优化,同时挖掘系统内物质转化与能量传递过程之间的协同潜力。此外,还需发展面向动态工况的柔性调控策略,并广泛借鉴已开展的工业示范项目经验,推动煤基甲醇多源集成系统从示范验证向规模化工业应用迈进。

(3) 系统优化与评价方法拓展

多目标优化是煤基甲醇系统实现能效、碳排放与经济性协同提升的重要研究方向。未来对于煤基甲醇系统优化的研究,应在现有多目标优化框架及算法的基础上,进一步结合工艺的物理约束及运行特征,将碳税政策、绿氢价格等不确定因素作为敏感性变量纳入优化体系。在综合评价方面,将全生命周期评价引入煤基甲醇系统已成为评估系统可持续性的重要趋势。针对当前全生命周期评价在煤基甲醇领域应用存在的不足与挑战,应以尽可能真实反映工艺全生命周期的环境影响为目标,加强基于实际运行数据的清单构建,完善系统边界的界定方法,统一功能单位选择与多产品分配规则,提升不同技术路径相关研究之间的可比性。对于尚未在煤基甲醇系统成熟应用的动态全生命周期评价,未来还需进一步探索该方法在煤基甲醇多源耦合系统长期环境效益评估中的适用场景与建模

方法,推动全生命周期评价从静态对比分析向动态演化方向发展,进而为煤基甲醇工艺低碳转型路径的量化评估与优化决策提供方法支撑。

参考文献

- [1] 王文洋, 陈沐新, 沈玉华, 等. 甲醇工艺碳-本协同评估与经济绿色标准构建[J]. 化工学报, 2026, 77(6): 3571-3590.
Wang W Y, Chen M X, Shen Y H, et al. Synergistic "carbon-cost" assessment of methanol processes and standard construction for "economic green methanol" [J]. CIESC Journal, 2026, 77(6): 3571-3590.
- [2] Wang Z H, Liu T Y, He Y L, et al. Synergistic optimization of renewable energy-driven methanol synthesis: coupling alkaline water electrolysis and CO₂ hydrogenation with full-chain performance analysis[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2026, 86: 104855.
- [3] Cabrera-Gallardo D, Baena-Moreno F M, Rodríguez-Galán M, et al. A review of recent advances on the path towards a greener methanol industry[J]. Gas Science and Engineering, 2026, 149: 205881.
- [4] Förtsch D. On the basic effects on the gas composition governed by the water-gas shift equilibrium[J]. Energy, 2020, 205: 117883.
- [5] Yang G Q, Yang J C, Hu U, et al. Emission pathways and reduction strategies of greenhouse gases in coal chemical industry: a review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(3): 116208.
- [6] Liu J, Zhuang Y, Wang C, et al. Life cycle carbon footprint assessment of coal-to-SNG/methanol polygeneration process[J]. Science of the Total Environment, 2024, 908: 168409.
- [7] Lee Y L, Kim K J, Hong G R, et al. Target-oriented water-gas shift reactions with customized reaction conditions and catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 458: 141422.
- [8] Chen Y Y, Wang J, Yang S L, et al. Eulerian-Lagrangian simulation of biomass and coal co-gasification process of a fluidized gasifier[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, 535: 175229.
- [9] Castro J, Leaver J, Pang S S. Kinetic modeling of the CaO-based sorption-enhanced water gas shift processing of biomass gasification producer gas[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2025, 15(13): 20207-20220.
- [10] Francis A, Ramyashree M S, Priya S S, et al. Carbon dioxide hydrogenation to methanol: process simulation and optimization studies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(86): 36418-36432.
- [11] Wang D L, Li J W, Meng W L, et al. A near-zero carbon emission methanol production through CO₂ hydrogenation integrated with renewable hydrogen: process analysis, modification and evaluation [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 412: 137388.
- [12] Ye J J, Zhang Y Q, Hao Y S, et al. Configuration optimization and techno-economic analysis of integrated energy production unit of methane and methanol[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2024, 69: 103902.
- [13] Meng W L, Wang D L, Zhou H R, et al. Design and analysis for chemical process electrification based on renewable electricity: coal-to-methanol process as a case study[J]. Energy Conversion

- and Management, 2023, **292**: 117424.
- [14] Xin T T, Xu C, Liu Y H, et al. Thermodynamic analysis of a novel zero carbon emission coal-based polygeneration system incorporating methanol synthesis and Allam power cycle[J]. Energy Conversion and Management, 2021, **244**: 114441.
- [15] Zamfirescu C, Naterer G F. Thermodynamic analysis of a copper-chlorine cycle integrated with carbon capture and methanol synthesis for industrial waste heat recovery and power generation[J]. Fuel, 2026, **416**: 138449.
- [16] Wang Z H, He N, Chen Q C, et al. Co-generation of methanol and electricity using integrated concentrated solar power, calcium looping, and methane bi-reforming: energy, exergy and economic analyses[J]. Energy Conversion and Management, 2025, **327**: 119585.
- [17] Nouri A, Tohidi F, Chitsaz A. Integration of biomass gasification and MEA-based CO₂ capture for sustainable power and methanol production: energy, exergy, and economic analysis and optimization[J]. Energy, 2025, **319**: 135062.
- [18] 杨珂宣. 基于物质能量耦合的典型化工生产全流程降碳减污协同优化[D]. 杭州: 浙江大学, 2025.
- Yang K X. Collaborative optimization of carbon and pollution reduction in the whole process of typical chemical industry based on mass-energy coupling[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2025.
- [19] Zhao Y J, Liu Q, Wang J C, et al. Substances and energy metabolism of green hydrogen-assisted/coal-methanol-olefin-polyolefin system using ecological network methodology[J]. Chemical Engineering Science, 2024, **283**: 119385.
- [20] Dai M, Yang H, Wang J, et al. Energetic, economic and environmental (3E) optimization of hydrogen production process from coal-biomass co-gasification based on a novel method of ordering preference targeting at bi-ideal average solutions (OPTBIAS)[J]. Computers & Chemical Engineering, 2023, **169**: 108084.
- [21] Qin Z, Tang Y T, Zhang Z X, et al. Techno-economic-environmental analysis of coal-based methanol and power poly-generation system integrated with biomass co-gasification and solar based hydrogen addition[J]. Energy Conversion and Management, 2021, **228**: 113646.
- [22] Zhao Y J, Liu Q, Duan Y Y, et al. A multi-dimensional feasibility analysis of coal to methanol assisted by green hydrogen from a life cycle viewpoint[J]. Energy Conversion and Management, 2022, **268**: 115992.
- [23] Cao X Y, Han Y F, Peng C, et al. A review on the water-gas shift reaction over nickel-based catalysts[J]. ChemCatChem, 2022, **14**(16): e202200190.
- [24] Moreira M N, Ribeiro A M, Cunha A F, et al. Copper based materials for water-gas shift equilibrium displacement[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **189**: 199–209.
- [25] Polo-Garzon F, Fung V, Nguyen L, et al. Elucidation of the reaction mechanism for high-temperature water gas shift over an industrial-type copper-chromium-iron oxide catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, **141**(19): 7990–7999.
- [26] Patel R, Varatharajan P, Zhang Q, et al. Catalysts in the water-gas shift reaction: a comparative review of industrial and academic contributions[J]. Carbon Capture Science & Technology, 2025, **15**: 100388.
- [27] Baraj E, Ciahotný K, Hlinčík T. The water gas shift reaction: catalysts and reaction mechanism[J]. Fuel, 2021, **288**: 119817.
- [28] 尹番. 水煤气变换反应金属催化剂结构调控及其催化机理的理论与实验研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- Yin P. Theoretical and experimental studies on structural regulation of metal-based catalysts and the catalytic mechanism for water-gas shift reaction[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.
- [29] Zhou L M, Liu Y Y, Liu S L, et al. For more and purer hydrogen—the progress and challenges in water gas shift reaction[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, **83**: 363–396.
- [30] Zhu M H, Wachs I E. Resolving the reaction mechanism for H₂ formation from high-temperature water-gas shift by chromium-iron oxide catalysts[J]. ACS Catalysis, 2016, **6**(5): 2827–2830.
- [31] Jain R, Maric R. Synthesis of nano-Pt onto ceria support as catalyst for water-gas shift reaction by reactive spray deposition technology[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, **475**: 461–468.
- [32] Chen Y, Ma Y, Liao C, et al. A confinement-stabilized Cu⁰-Cu⁺ redox pair on silica and its catalytic role in the water-gas shift reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, **13**(35): 29079–29091.
- [33] Fajín J L C, Cordeiro M N D S. Insights into the catalytic activity of trimetallic Al/Zn/Cu surfaces for the water gas shift reaction[J]. Applied Surface Science, 2021, **542**: 148589.
- [34] Dehimi L, Alioui O, Benguerba Y, et al. Hydrogen production by the water-gas shift reaction: a comprehensive review on catalysts, kinetics, and reaction mechanism[J]. Fuel Processing Technology, 2025, **267**: 108163.
- [35] Li S, Jin H G, Gao L, et al. Energy and exergy analyses of an integrated gasification combined cycle power plant with CO₂ capture using hot potassium carbonate solvent[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(24): 14814–14821.
- [36] Chen Q Q, Lv M, Gu Y, et al. Hybrid energy system for a coal-based chemical industry[J]. Joule, 2018, **2**(4): 607–620.
- [37] Liu N, Dou C, Yang X, et al. Effects of pretreatment procedure, compositional feature and reaction condition on the devolatilization characteristics of biomass during pyrolysis process: a review[J]. Journal of the Energy Institute, 2025, **118**: 101943.
- [38] Hu J H, Qi N X, Yang H P, et al. Investigation on steam co-gasification of torrefied biomass and coal: thermal behavior, reactivity, product characteristic and synergy[J]. Energy, 2024, **313**: 133914.
- [39] 陈锐, 徐帅杰, 孟庆延, 等. 生物质气化气催化提质研究进展[J]. 洁净煤技术, 2026, **32**(1): 377–402.
- Chen R, Xu S J, Meng Q Y, et al. Research progress on catalytic upgrading of biomass producer gas[J]. Clean Coal Technology, 2026, **32**(1): 377–402.
- [40] Mallick D, Mahanta P, Moholkar V S. Co-gasification of coal and biomass blends: chemistry and engineering[J]. Fuel, 2017, **204**: 106–128.
- [41] Zhang J Z, Zhang K, Huang J G, et al. Synergistic effect and volatile emission characteristics during co-combustion of biomass and low-rank coal[J]. Energy, 2024, **289**: 130015.
- [42] Tian B, Zhao W Y, Guo Q J, et al. A comprehensive understanding of synergetic effect and volatile interaction mechanisms during co-pyrolysis of rice husk and different rank coals[J]. Energy, 2022, **254**: 124388.

- [43] Guo Q Q, Liu S, Liu H T, et al. Study on the synergistic mechanism of co-gasification of biochar and coal[J]. Journal of the Energy Institute, 2026, **124**: 102416.
- [44] Li X, Zhang R M, Yao Q, et al. Catalytic effects of key compositions in biomass ashes on coal gasification reactivity and structural evolution characteristic during gasification process[J]. Journal of Cleaner Production, 2025, **499**: 145197.
- [45] Zhao Y, Guo S, Shao C Y, et al. Combined impacts of intrinsic alkali and alkaline earth metals and chemical structure on reactivity of low-rank coal char: new explanation for the role of water-soluble AAEMs during pyrolysis and gasification[J]. Fuel, 2021, **305**: 121405.
- [46] Yu J Q, Xia W D, Areeprasert C, et al. Catalytic effects of inherent AAEM on char gasification: a mechanism study using in-situ Raman[J]. Energy, 2022, **238**: 122074.
- [47] 张金鹏, 屈婷, 荆洁颖, 等. 吸附强化水气变换制氢复合催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2024, **43**(5): 2629–2644.
- Zhang J P, Qu T, Jing J Y, et al. Composite catalyst of sorption enhanced water gas shift for hydrogen production: a review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, **43**(5): 2629–2644.
- [48] Xin K, Boon J, van Dijk H A J, et al. Stability of potassium-promoted hydrotalcites for CO₂ capture over numerous repetitive adsorption and desorption cycles[J]. Frontiers in Chemical Engineering, 2024, **6**: 1272152.
- [49] Sikarwar V S, Pfeifer C, Ronsse F, et al. Progress in *in-situ* CO₂-sorption for enhanced hydrogen production[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2022, **91**: 101008.
- [50] Gao W L, Zhou T T, Gao Y S, et al. Enhanced water gas shift processes for carbon dioxide capture and hydrogen production[J]. Applied Energy, 2019, **254**: 113700.
- [51] Dunstan M T, Donat F, Bork A H, et al. CO₂ capture at medium to high temperature using solid oxide-based sorbents: fundamental aspects, mechanistic insights, and recent advances[J]. Chemical Reviews, 2021, **121**(20): 12681–12745.
- [52] Shahid M Z, Farooqi A S, Hossain M M, et al. Effects of CaO/MgO compositions on the performances of sorption enhanced water gas shift reaction: a thermodynamic analysis[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2025, **212**: 110287.
- [53] 荆洁颖, 屈婷, 陶威, 等. CO₂原位捕集强化水气变换制氢研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, **48**(2): 986–995.
- Jing J Y, Qu T, Tao W, et al. An overview on CO₂ sorption enhanced water gas shift for hydrogen production[J]. Journal of China Coal Society, 2023, **48**(2): 986–995.
- [54] Gao W L, Zhou T T, Gao Y S, et al. Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO₂ capture: a review[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, **26**(5): 830–838.
- [55] Dou B L, Wang C, Song Y C, et al. Solid sorbents for *in-situ* CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, **53**: 536–546.
- [56] Pieterse J A Z, Booneveld S, Elzinga G D, et al. Cyclic stability of a bifunctional catalyst in the sorption-enhanced reverse water-gas shift reaction[J]. Catalysts, 2025, **15**(5): 480.
- [57] Zhang C X, Li Y J, Deng Y M, et al. Hollow submicrospherical Ni/Co-promoted CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ for H₂ production from sorption-enhanced water-gas shift with *in situ* CO₂ conversion *via* CH₄ reforming of CaCO₃[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(5): 4208–4228.
- [58] Ren M H, Zhang Y M, Wang X, et al. Catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol: a review[J]. Catalysts, 2022, **12**(4): 403.
- [59] Cao M Y, Chen Y L, Liu B, et al. CO₂ hydrogenation to methanol on efficient Pd modified α -MoC_{1-x} catalysts[J]. Fuel, 2024, **375**: 132587.
- [60] Bahruji H, Bowker M, Hutchings G, et al. Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol [J]. Journal of Catalysis, 2016, **343**: 133–146.
- [61] Hu J T, Yu L, Deng J, et al. Sulfur vacancy-rich MoS₂ as a catalyst for the hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. Nature Catalysis, 2021, **4**(3): 242–250.
- [62] 何聂燕, 李学琴, 刘鹏, 等. 二氧化碳加氢合成甲醇技术现状及催化剂研究进展[J]. 洁净煤技术, 2025, **31**(2): 198–206.
- He N Y, Li X Q, Liu P, et al. Technical status of carbon dioxide hydrogenation to methanol and research progress of catalysts[J]. Clean Coal Technology, 2025, **31**(2): 198–206.
- [63] Li M M, Tsang S C E. Bimetallic catalysts for green methanol production *via* CO₂ and renewable hydrogen: a mini-review and prospects[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, **8**(14): 3450–3464.
- [64] Zada H, Yu J F, Fang C Y, et al. Disentangling the activity-selectivity trade-off in CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Chem, 2026: 102942.
- [65] 符祝富, 赵欣悦, 陈禹年, 等. 尖晶石催化二氧化碳加氢制甲醇研究进展[J]. 洁净煤技术, 2026, **32**(2): 119–136.
- Fu Z F, Zhao X Y, Chen Y N, et al. Research progress on spinel-catalyzed CO₂ hydrogenation to methanol[J]. Clean Coal Technology, 2026, **32**(2): 119–136.
- [66] Tang A R, Wu G J, Chai Y C, et al. CO₂ selective hydrogenation to methanol catalyzed by CuZn active sites confined in silicalite-1 zeolite[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(23): 19984–19993.
- [67] Zhou Z X, Gao P. Direct carbon dioxide hydrogenation to produce bulk chemicals and liquid fuels *via* heterogeneous catalysis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, **43**(8): 2045–2056.
- [68] Gao P, Zhong L S, Han B X, et al. Green carbon science: keeping the pace in practice[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, **61**(46): e202210095.
- [69] 杨嘉聪, 程光旭, 贾彤华, 等. 煤制甲醇与绿氢高效耦合新工艺模拟及技术经济分析[J]. 化工进展, 2025, **44**(8): 4657–4668.
- Yang J C, Cheng G X, Jia T H, et al. Simulation and techno-economic analysis of new efficient coupling processes between coal to methanol and green hydrogen[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(8): 4657–4668.
- [70] Chen W J, Xu X T, Cheng H R, et al. Sustainable methanol production processes from coal and biomass: low CO₂ emissions and high efficiency[J]. Energy, 2025, **330**: 136978.
- [71] Hu C L, Zhang L, Gong J L. Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting[J]. Energy & Environmental Science, 2019, **12**(9): 2620–2645.
- [72] Yu M Q, Budiyo E, Tüysüz H. Principles of water electrolysis and recent progress in cobalt-, nickel-, and iron-based oxides for the oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2022, **61**: e202103824.
- [73] Tüysüz H. Alkaline water electrolysis for green hydrogen production[J]. Accounts of Chemical Research, 2024, **57**(4):

- 558–567.
- [74] Li Q H, Chen W X, Xiao H, et al. Fe isolated single atoms on S, N codoped carbon by copolymer pyrolysis strategy for highly efficient oxygen reduction reaction[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30**(25): e1800588.
- [75] Peng J, Chen Y H, Wang K, et al. High-performance Ru-based electrocatalyst composed of Ru nanoparticles and Ru single atoms for hydrogen evolution reaction in alkaline solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(38): 18840–18849.
- [76] Tian X Y, Zhao P C, Sheng W C. Hydrogen evolution and oxidation: mechanistic studies and material advances[J]. *Advanced Materials*, 2019, **31**(31): e1808066.
- [77] Wang Z, Zuo P J, Fan L Q, et al. Facile electrospinning preparation of phosphorus and nitrogen dual-doped cobalt-based carbon nanofibers as bifunctional electrocatalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, **311**: 68–80.
- [78] 南洋. 面向电解水制氢的高效碳基催化剂构筑及性能调控[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- Nan Y. Construction of efficient carbon-based catalysts and performance regulation for hydrogen evolution reaction[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.
- [79] 宋英杰. 电解水制氢耦合生物质分子氧化制高值化学品研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- Song Y J. Electrochemical hydrogen production coupled with biomass molecules oxidation for value-added chemicals synthesis [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.
- [80] Li Z, Sun L M, Zhang Y, et al. Coupled and decoupled electrochemical water splitting for boosting hydrogen evolution: a review and perspective[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, **510**: 215837.
- [81] Zhu J H, Feng L Y, Yu C C, et al. Renewable methanol production from biomass gasification coupled with green hydrogen: process design and economic assessment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **191**: 151693.
- [82] Li C, Liu S, Wang Y R, et al. Entire elevating temperature processes for green hydrogen coupled coal-to-methanol process: simulation and techno-economic evaluation[J]. *Energy*, 2025, **335**: 137779.
- [83] Wei X, Ma X, Chen B, et al. Evaluating coal-based methanol production integrated with green hydrogen: regional insights from China's energy transition[J/OL]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2026, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2026.03.044>.
- [84] Tariq G, Chen Z W, Zhao M. Techno-economic and life cycle assessment of integrated bio- and e-methanol production from biomass with carbon capture and utilization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **515**: 163850.
- [85] Liu S, Song X H, Jiang D L, et al. To convert or not to convert: a comparative techno-economic analysis on CO₂-to-methanol and CO₂-EOR[J]. *Applied Energy*, 2025, **388**: 125698.
- [86] Douglas C M, Lai H X, Ostadi M, et al. Techno-economic analysis and life-cycle assessment of methanol synthesis plants using renewable hydrogen and carbon dioxide feedstocks[J]. *Energy Conversion and Management*, 2026, **347**: 120374.
- [87] 张钟, 李胜. 基于煤与生物质互补气化技术的新型制氢系统的技术经济与环境评估[J]. *洁净煤技术*, 2024, **30**(12): 105–117.
- Zhang Z, Li S. Techno-economic and environmental assessment of a novel hydrogen production system based on complementary coal and biomass gasification technology[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, **30**(12): 105–117.
- [88] 周怀荣, 伊嘉伟, 曹阿波, 等. 共电解耦合 CO₂ 间接加氢制甲醇工艺集成设计与性能评价[J]. *化工学报*, 2025, **76**(9): 4586–4600.
- Zhou H R, Yi J W, Cao A B, et al. Integrated design and performance evaluation of co-electrolysis coupled CO₂ indirect hydrogenation methanol synthesis process[J]. *CIESC Journal*, 2025, **76**(9): 4586–4600.
- [89] Palys M J, Daoutidis P. Economically optimal CO₂ utilization via flexible chemical production facilities[J]. *Sustainability Science and Technology*, 2025, **2**(4): 044001.
- [90] 吴子波, 吴路平, 林必华, 等. 适应可再生电力不稳定性的组合态柔性制甲醇技术探讨[J]. *低碳化学与化工*, 2025, **50**(10): 65–74.
- Wu Z B, Wu L P, Lin B H, et al. Discussion on multi-mode flexible methanol production technology adapted to volatility of renewable electricity[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, **50**(10): 65–74.
- [91] 冀晓洲. 化工-动力多联产系统节能机制与特性研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- Ji X Z. The energy saving mechanism and characterization study on coal poly-generation systems[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [92] 高林. 煤基化工-动力多联产系统开拓研究[D]. 北京: 中国科学院工程热物理研究所, 2005.
- Gao L. Investigation of coal-based polygeneration systems for production of power and liquid fuel[D]. Beijing: Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [93] 林汝谋, 金红光, 高林. 化工动力多联产系统及其集成优化机理[J]. *热能动力工程*, 2006, **21**(4): 331–337.
- Lin R M, Jin H G, Gao L. Chemical engineering power polygeneration system and its integrated optimization mechanism [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2006, **21**(4): 331–337.
- [94] 李胜. CO₂ 捕集能耗最小化机理及煤制天然气动力多联产系统 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2012.
- Li S. The mechanism of minimal energy penalty for CO₂ capture and the study on coal-based polygeneration system for cogenerating substitute natural gas and power[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [95] 黄宏, 杨思宇. 一种低能耗捕集 CO₂ 煤基甲醇和电力联产过程设计[J]. *化工学报*, 2017, **68**(10): 3860–3869.
- Huang H, Yang S Y. Design of a coal based methanol and power polygeneration process with low energy consumption for CO₂ capture[J]. *CIESC Journal*, 2017, **68**(10): 3860–3869.
- [96] Kler A M, Tyurina E A, Mednikov A S. A plant for methanol and electricity production: technical-economic analysis[J]. *Energy*, 2018, **165**: 890–899.
- [97] Zhang J Y, Yang Z W, Ma L W, et al. Exergy analysis of coal-based series polygeneration systems for methanol and electricity co-production[J]. *Molecules*, 2021, **26**(21): 6673.
- [98] Ye C, Wang Q H, Zheng Y Q, et al. Techno-economic analysis of methanol and electricity poly-generation system based on coal partial gasification[J]. *Energy*, 2019, **185**: 624–632.
- [99] Lu R R, Zhu H Y, Wang A R, et al. A coal-based polygeneration system of synthetic natural gas, methanol and ethylene glycol:

- process modeling and techno-economic evaluation[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **320**: 124122.
- [100] Wu Z C, Zhang Z Y, Xu G, et al. Thermodynamic and economic analysis of a new methanol synthesis system coupled with a biomass integrated gasification combined cycle[J]. Energy, 2024, **300**: 131647.
- [101] Zhang D Q, Duan R H, Li H W, et al. Optimal design, thermodynamic, cost and CO₂ emission analyses of coal-to-methanol process integrated with chemical looping air separation and hydrogen technology[J]. Energy, 2020, **203**: 117876.
- [102] Yang Q C, Li X F, Yang Q, et al. Opportunities for CO₂ utilization in coal to green fuel process: optimal design and performance evaluation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, **8**(3): 1329–1342.
- [103] 孟文亮, 李贵贤, 周怀荣, 等. 绿氢重构的粉煤气化煤制甲醇近零碳排放工艺研究[J]. 化工学报, 2022, **73**(4): 1714–1723.
- Meng W L, Li G X, Zhou H R, et al. A novel coal to methanol process with near zero CO₂ emission by pulverized coal gasification integrated green hydrogen[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(4): 1714–1723.
- [104] Liu L L, Li S H, Zhuang Y, et al. Exploring biomass addition in methanol production: a life cycle analysis of efficiency and environmental impacts[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, **468**: 143072.
- [105] Wang D L, Meng W L, Zhou H R, et al. Green hydrogen coupling with CO₂ utilization of coal-to-methanol for high methanol productivity and low CO₂ emission[J]. Energy, 2021, **231**: 120970.
- [106] Zhang J P, Li Z W, Zhang Z H, et al. Techno-economic analysis of integrating a CO₂ hydrogenation-to-methanol unit with a coal-to-methanol process for CO₂ reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, **8**(49): 18062–18070.
- [107] Wang J Y, Chen R K, Li S J, et al. Integrating indirect CO₂ hydrogenation with coal-based chemical industry: energetic and environmental assessment of a novel low-carbon methanol strategy[J]. Energy, 2025, **333**: 137352.
- [108] 吴云波, 张军军, 牛高. 面向碳减排的绿氢耦合煤化工制甲醇工艺研究[J]. 山西化工, 2026, **46**(2): 285–287.
- Wu Y B, Zhang J J, Niu G. Research on the green hydrogen coupled coal chemical process for producing methanol for carbon reduction[J]. Shanxi Chemical Industry, 2026, **46**(2): 285–287.
- [109] Liu Z L, Shi K N, Yang S Y, et al. A novel process design and techno-economic analysis for coal-based polygeneration process of synthetic natural gas, methanol and power[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, **349**: 131388.
- [110] Buchner G A, Stepputat K J, Zimmermann A W, et al. Specifying technology readiness levels for the chemical industry[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, **58**(17): 6957–6969.
- [111] 黄磊. 以煤气化为基础合成甲醇系统的参数分析及优化[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
- Huang L. Parameters analysis and optimization of methanol synthesized system based on coal gasification[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012.
- [112] Hoseiny S, Zare Z, Mirvakili A, et al. Simulation-based optimization of operating parameters for methanol synthesis process: application of response surface methodology for statistical analysis[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, **34**: 439–448.
- [113] Li S H, Sun X J, Liu L L, et al. A full process optimization of methanol production integrated with co-generation based on the co-gasification of biomass and coal[J]. Energy, 2023, **267**: 126566.
- [114] Wang D L, Meng W L, Zhou H R, et al. Novel coal-to-methanol process with near-zero carbon emission: pulverized coal gasification-integrated green hydrogen process[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, **339**: 130500.
- [115] 李乔同. 煤/生物质共气化过程中物料对合成气组成的调变[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- Li Q T. Modulation of composition of syngas by material in biomass/coal co-gasification process[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [116] Liu M Q, Tong X Y, Ling B Q, et al. System integration, optimization, exergy and CO₂ emissions analysis of petroleum coke/coal gasification-assisted coking dry gas chemical looping reforming for methanol production[J]. Fuel, 2025, **392**: 134876.
- [117] Arshad S A, Ali U N, Ali Ammar Taqvi S, et al. Towards sustainable methanol production: energy, exergy, economics, and environmental evaluation of Thar coal gasification[J/OL]. Environment, Development and Sustainability, 2025, <https://doi.org/10.1007/s10668-025-06451-6>.
- [118] Li M X, Zhuang Y, Zhang L, et al. Conceptual design and techno-economic analysis for a coal-to-SNG/methanol polygeneration process in series and parallel reactors with integration of waste heat recovery[J]. Energy Conversion and Management, 2020, **214**: 112890.
- [119] Chen J J, Yang S Y, Qian Y. A novel path for carbon-rich resource utilization with lower emission and higher efficiency: an integrated process of coal gasification and coking to methanol production[J]. Energy, 2019, **177**: 304–318.
- [120] Wang Y L, Li G X, Liu Z Q, et al. Techno-economic analysis of biomass-to-hydrogen process in comparison with coal-to-hydrogen process[J]. Energy, 2019, **185**: 1063–1075.
- [121] 王健. 二氧化碳捕集耦合绿氢合成甲醇系统集成与技术经济评价[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
- Wang J. Carbon dioxide capture coupled with green hydrogen synthesis of methanol system integration and techno-economic evaluation[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023.
- [122] 黄敬智, 肖宁, 黄夏楠, 等. 电氢耦合综合能源系统: 韧性量化与多目标优化[J]. 洁净煤技术, 2024, **30**(12): 147–160.
- Huang J Z, Xiao N, Huang X N, et al. Electricity-hydrogen coupled integrated energy system: resilience quantification and multi-objective optimization[J]. Clean Coal Technology, 2024, **30**(12): 147–160.
- [123] Talbi E G. Metaheuristics for variable-size mixed optimization problems: a unified taxonomy and survey[J]. swarm and Evolutionary Computation, 2024, **89**: 101642.
- [124] Manson J A, Chamberlain T W, Bourne R A. MVM00: mixed variable multi-objective optimisation[J]. Journal of Global Optimization, 2021, **80**(4): 865–886.
- [125] Yu K J, While L, Reynolds M, et al. Multiobjective optimization of ethylene cracking furnace system using self-adaptive multiobjective teaching-learning-based optimization[J]. Energy, 2018, **148**: 469–481.
- [126] Wang X T, Wei M Y, Wang J D, et al. Optimal scheduling of energy systems for gas-to-methanol processes using operating

- zone models and entropy weights[J]. *Entropy*, 2025, **27**(3): 324.
- [127] Argoubi M, Mili K. Multi-objective optimization framework for sustainable olive oil supply chains: integrating environmental compliance with economic performance[J]. *Frontiers in Sustainability*, 2026, **6**: 1711821.
- [128] Liu X S. A study on coupled regulation of process parameters in transnational electrolyte factories based on multi-objective optimization algorithms—a case study of the Houston factory[J]. *Journal of Progress in Engineering and Physical Science*, 2025, **4**(6): 5–14.
- [129] Vatandoost M, Golabchi M, Ekhlassi A, et al. Ranking and sorting the Pareto front in optimal shell structure design[J]. *Frontiers of Architectural Research*, 2026, **15**(2): 705–728.
- [130] Pandey S, Srivastava V C, Kumar V. Comparative assessment of different grades of coal for methanol production: simulation, optimization, environmental and economic analysis[J]. *Energy*, 2023, **284**: 129146.
- [131] Li W J, Zhang Q, Feng X. High-value-added byproduct resource recycling feedback driving synergistic optimization of chemical process systems toward resource utilization efficiency improvement [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2026, **65**(10): 5531–5546.
- [132] Peters J, Buchholz D, Passerini S, et al. Life cycle assessment of sodium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**(5): 1744–1751.
- [133] Rodríguez-Gómez A, Castro M P, Sáez C, et al. Life cycle assessment and life cycle costing of the electrochemical production of peroxosulfates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **513**: 162381.
- [134] Peters J F. Best practices for life cycle assessment of batteries[J]. *Nature Sustainability*, 2023, **6**(6): 614–616.
- [135] Li C H, Bai H T, Lu Y Y, et al. Life-cycle assessment for coal-based methanol production in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **188**: 1004–1017.
- [136] 杜家益, 吉炎, 袁银男, 等. 煤基甲醇和天然气基甲醇燃料的生命周期影响评价[J]. *可再生能源*, 2012, **30**(8): 78–82.
- Du J Y, Ji Y, Yuan Y N, et al. Life cycle impact assessment of coal-based methanol and natural gas-based methanol fuel[J]. *Renewable Energy Resources*, 2012, **30**(8): 78–82.
- [137] Li J Y, Ma X X, Liu H, et al. Life cycle assessment and economic analysis of methanol production from coke oven gas compared with coal and natural gas routes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **185**: 299–308.
- [138] 叶毓琛. 典型煤化工技术全生命周期评价[D]. 北京: 华北电力大学, 2014.
- Ye Y C. Life cycle assessment of typical coal chemical technology [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2014.
- [139] Liu Y G, Li G X, Chen Z R, et al. Comprehensive analysis of environmental impacts and energy consumption of biomass-to-methanol and coal-to-methanol *via* life cycle assessment[J]. *Energy*, 2020, **204**: 117961.
- [140] Galusnyak S C, Petrescu L, Chisalita D A, et al. Life cycle assessment of methanol production and conversion into various chemical intermediates and products[J]. *Energy*, 2022, **259**: 124784.
- [141] Lueddeckens S, Saling P, Guenther E. Temporal issues in life cycle assessment—a systematic review[J]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2020, **25**(8): 1385–1401.
- [142] Bixler T S, Houle J, Ballesterio T, et al. A dynamic life cycle assessment of green infrastructures[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **692**: 1146–1154.
- [143] Su S, Li X D, Zhu C, et al. Dynamic life cycle assessment: a review of research for temporal variations in life cycle assessment studies[J]. *Environmental Engineering Science*, 2021, **38**(11): 1013–1026.
- [144] Sohn J, Kalbar P, Goldstein B, et al. Defining temporally dynamic life cycle assessment: a review[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2020, **16**(3): 314–323.
- [145] Tiruta-Barna L, Pigné Y, Navarrete Gutiérrez T, et al. Framework and computational tool for the consideration of time dependency in life cycle inventory: proof of concept[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **116**: 198–206.
- [146] Pigné Y, Gutiérrez T N, Gibon T, et al. A tool to operationalize dynamic LCA, including time differentiation on the complete background database[J]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2020, **25**(2): 267–279.
- [147] Beloin-Saint-Pierre D, Albers A, Hélias A, et al. Addressing temporal considerations in life cycle assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **743**: 140700.
- [148] Gaikwad A, Schlüter S. Dynamic life cycle assessment of integrated production of steel and methanol[J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2024, **96**(9): 1177–1186.
- [149] Chen Y J, Li J J, Wang Y R, et al. Significant reduction of life cycle carbon-energy-water footprint in the coal-to-methanol industry driven by technological advancements and scale expansion[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2026, **87**: 104924.
- [150] Slavkovic K, Stephan A. Dynamic life cycle assessment of buildings and building stocks—a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, **212**: 115262.
- [151] Vyrkou A, Aryblia M, Savvakis N, et al. Dynamic *vs* real time life cycle assessment[J]. *Cleaner Environmental Systems*, 2025, **18**: 100296.
- [152] Andersen C E, Sørensen C G, Jensen O M, et al. Turning dynamic LCA principles into practice[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, **2600**(15): 152025.
- [153] Bahmutsky S, Turner I, Arulnathan V, et al. Advancing life cycle assessment through data science: a critical review of algorithms, tools, and data challenges[J]. *Sustainable Production and Consumption*, 2025, **61**: 25–36.
- [154] Lan K. Some modeling challenges in dynamic life cycle assessment[J]. *BioResources*, 2024, **19**(3): 4040–4042.
- [155] Wang Z R, Dai B Q, Shi J, et al. Thermodynamic modelling and techno-economic analysis of the coal-to-methanol conversion process[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2026, **178**: 111772.
- [156] Zhou L, Duan M S, Yu Y D. Exergy and economic analyses of indirect coal-to-liquid technology coupling carbon capture and storage[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **174**: 87–95.