

# 生物质制取绿色甲醇技术及经济性分析

马达夫,温霄璠,闻哲,吴何来,丁先,李汪繁\*,刘平元  
(上海发电设备成套设计研究院有限责任公司,上海 200240)

**摘要:**介绍了生物质气化+变换及 CO 合成、生物质气化后双合成、生物质气化加氢合成、生物质直燃碳捕集加氢 4 种主要技术方案,对技术应用方案的物料平衡和经济性进行了计算,并对各方案的可行性进行了对比分析。结果表明,在具备 CO<sub>2</sub> 消纳条件时,可采用生物质气化、变换及 CO 合成方案,甲醇的生产成本为 3 608 元/t;在有新能源场景的前提下,可考虑 3 万~10 万 t 的气化后双合成方案,生产成本为 3 694~3 768 元/t;待 CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub> 合成甲醇的催化剂较成熟后,可考虑气化后加氢合成方案,生产成本为 2 648~3 027 元/t,即使采用传统电价计算时经济性也较高;当电价降低至 0 元时,生物质直燃碳捕集加氢方案的生产成本将降至 1 555 元/t。

**关键词:**生物质;气化;绿色甲醇;经济性

中图分类号:TK6;TQ223.121

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)01-0250-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.043

## Technology and economic analysis on green methanol production from biomass

MA Da-fu, WEN Xiao-jin, WEN Zhe, WU He-lai, DING Xian, LI Wang-fan\*, LIU Ping-yuan  
(Shanghai Power Equipment Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Four main technical schemes, including biomass gasification-transformation-CO synthesis, biomass gasification-dual synthesis, biomass gasification-hydrogenation synthesis, and biomass direct combustion-carbon capture-hydrogenation, are introduced. The material balance and economy of technical schemes are calculated, and the feasibility of each scheme is compared and analyzed. Results show that the biomass gasification-transformation-CO synthesis scheme can be adopted if the conditions for CO<sub>2</sub> consumption are available, and the production cost of methanol is RMB 3 608 per ton. On the premise of available new energy scenarios, the biomass gasification-dual synthesis scheme with a scale of 30 000 to 100 000 tons per year can be considered, and the production cost is RMB 3 694-3 768 per ton. Once the catalyst for the synthesis of methanol from CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub> is mature, the biomass gasification-hydrogenation synthesis scheme can be selected. The production cost is RMB 2 648-3 027 per ton, and the economy is high even if the traditional electricity price calculation is adopted. If the electricity price is 0, the production cost by the biomass direct combustion-carbon capture-hydrogenation scheme will decline to RMB 1 555 per ton.

**Key words:** biomass; gasification; green methanol; economy

甲醇便于储存和运输,既可作为车船用动力燃料,又可作为高附加值的化工产品,是重要的能源载体之一<sup>[1]</sup>。目前,我国甲醇生产绝大多数来源于煤、焦炉气和天然气<sup>[2]</sup>,每年甲醇行业总碳排放近 2 亿 t<sup>[3]</sup>,在“双碳”发展目标下亟待绿色化、低碳化转型。生物质是唯一的含碳可再生能源,基于生物质制取绿色甲醇具有较好的发展潜力,我国生物质资源较丰富,农作物秸秆、木材废料等总量已超过 13 亿 t,具备良好的技术发展基础<sup>[4]</sup>。2023 年 3 月,丹麦航运巨头马士基集团披露其首艘绿色甲醇动力集装箱船设计<sup>[5]</sup>,并随后与国内的金风科技股份有限公司、合肥德博生物能源科技有限公司等签订了

绿色甲醇的采购协议,推动了全球对于绿色甲醇的广泛研究与探索。

然而,生物质制备甲醇的技术发展和应用并不容易,主要原因在于:①生物质本身能量密度、品位较低<sup>[6]</sup>,转化为高品位的甲醇燃料需要消耗较多的外部能量;②生物质来源复杂,原料的成分差异性较大,实现定向热转化的难度较大;③生物质制甲醇技术路线众多且复杂<sup>[7-9]</sup>,尤其是生物质气化技术的工艺类型较多、链条普遍较长<sup>[10-11]</sup>,还需要根据不同合成气的成分选择稳定、高效的合成催化剂<sup>[12-13]</sup>。

因此,目前生物质制取甲醇未实现商业化,也鲜有对生物质制取甲醇项目的经济性分析研究。本文

收稿日期:2024-04-09;修回日期:2024-11-09

作者简介:马达夫(1989-),男,博士,高级工程师,研究方向为火电灵活性及生物质能高效利用,021-64358710-657, madafu@speri.com.cn;李汪繁(1988-),男,硕士,正高级工程师,研究方向为能源安全清洁高效智慧利用,通讯联系人,021-64357865, liwangfan@speri.com.cn。

中对 4 个主要技术方案进行了介绍,并对项目经济性进行了分析,针对可行性进行了对比,可为国内生物质制甲醇项目顺利落地提供参考。

## 1 技术方案

生物质制甲醇技术主要包括生物质气化和生物质加氢合成 2 种主要路线<sup>[14-16]</sup>。当前生物质气化制合成气在国内尚未完成商业化应用,正处于高速发展阶段。考虑技术成熟度、性能、效率及快速产业化等因素,可采用加压流化床技术产生生物质合成气。目前中国科学院山西煤化工研究所已完成 100 t/d 生物质中试装置运行,设备规模可拓展至 25 万 t/a,即可产甲醇约 10 万 t/a。

方案一:生物质气化、变换及 CO 合成。该方案主要包括生物质气化、变换、净化、压缩、合成等过程,见图 1<sup>[17]</sup>。该方案的技术相对成熟,但是,气化产生的焦油较难处理,易黏附于管壁、堵塞管道;此外,涉及的设备和化工过程较复杂。更重要的是,气化气变换过程会产生大量的二氧化碳,目前没有较合理的方法处理二氧化碳的存储和利用,而且该部分碳元素最终没有合成甲醇,造成了碳基浪费。

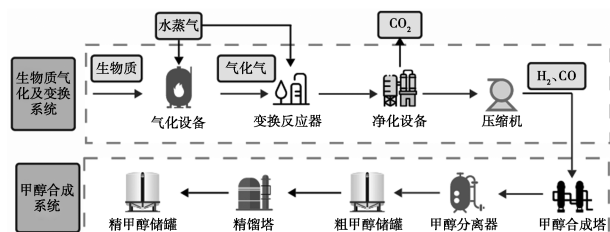


图 1 生物质气化、变换、合成甲醇技术路线示意图

方案二:生物质气化后双合成。该方案是在方案一的基础上,采用 CO<sub>2</sub> 加氢催化合成甲醇<sup>[18]</sup>的方式对气化气中多余的 CO<sub>2</sub> 进行加氢合成甲醇的利用。因此,该方案包括了 CO 加氢和 CO<sub>2</sub> 加氢 2 种合成甲醇的工艺路线,主要包括生物质气化、变换、净化、压缩、电解水、合成等过程(见图 2)。除了气化气含有焦油和甲烷以外,该方案的设备和化工过程较复杂,电解水系统投资和电耗较高。

方案三:生物质气化加氢合成。方案三取消了方案二中的变换工艺,将合成气加氢后,直接与 CO、CO<sub>2</sub> 合成甲醇<sup>[19]</sup>,因此比方案二的工艺过程简单。该方案主要包括生物质气化、净化、压缩、电解水、合成等过程(见图 3)。但是,除了有气化气含有杂质和电解水成本较高以外,还有合成催化剂的转化效

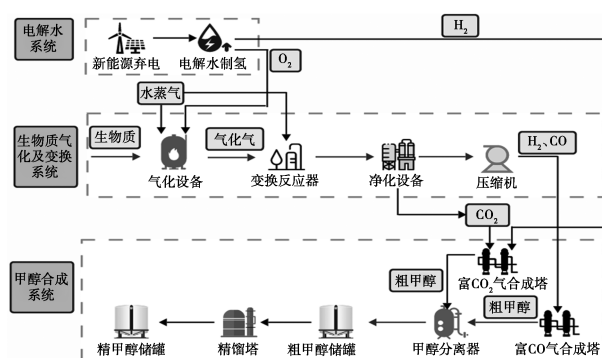


图 2 生物质气化后双合成甲醇技术路线示意图

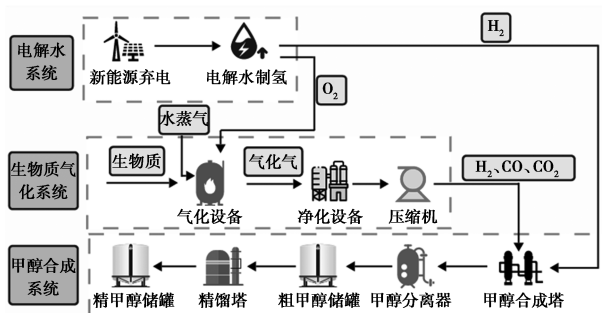


图 3 生物质气化加氢合成甲醇技术路线示意图

率较低等问题。

方案四:生物质直燃碳捕集加氢技术<sup>[20]</sup>。可利用现有的生物质炉排锅炉进行富氧燃烧和二氧化碳捕集改造。方案包括生物质富氧燃烧炉排锅炉系统、烟气预处理及 CO<sub>2</sub> 吸收系统、吸收剂再生及 CO<sub>2</sub> 解吸系统、CO<sub>2</sub> 液化及储存系统、电解水系统、甲醇合成系统(见图 4)。该方案比前 3 个方案的工艺路线简单,劣势主要是碳捕集和电解水系统的成本较高。

## 2 物料衡算与经济性分析

### 2.1 投资估算

投资成本由建设成本与运行成本组成,建设成本主要由空气分离系统、气化系统、净化系统、变换系统、合成系统、精馏系统等部分组成;运行成本主要由精馏系统、土地租赁、定员、燃料、催化剂损耗、用电和用水等部分组成。新能源电费以 0.3 元/kWh 计算(其余电费以 0.5 元/kWh 计算),电解水技术采用 70% 的碱性电解水和 30% 的 PEM(质子交换膜)方案,具有动态响应好,宽负荷运行、低能耗、体积小优势。由于投资较大,本文中各技经方案按照贷款 80%、还款期定为 3 a、利率 3.95% 计算。此外,技术方案所生产的甲醇均可以被认定为绿色甲醇,售价按 6 000 元/t 计算。

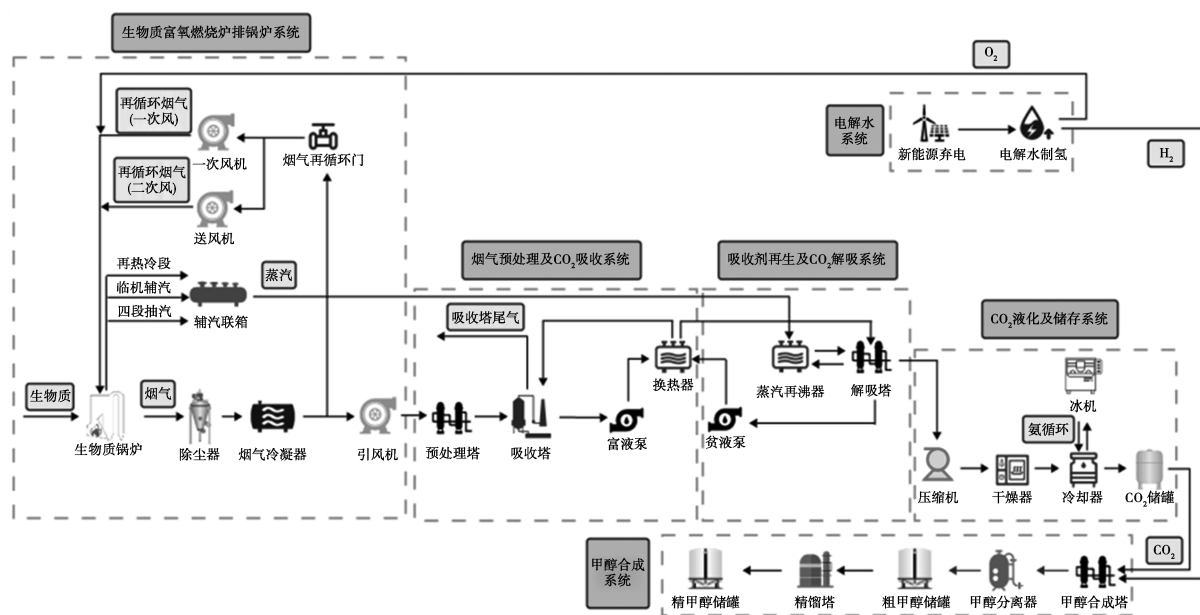


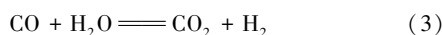
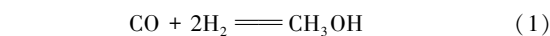
图 4 生物质直燃、碳捕集、电解水合成甲醇技术路线示意图

(1) 方案一: 由于生物质燃料的价格随着收取半径的增加而加速增加, 年消耗超 30 万 t 生物质时会导致生物质价格大幅上涨, 因此, 暂按甲醇产量每年 10 万 t 设计。生物质原料以秸秆成型颗粒为例, 元素分析和气化气成分见表 1<sup>[21]</sup>, 气化剂采用纯氧和水蒸气, 气化设备选用循环流化床气化炉。

表 1 秸秆成型颗粒的元素分析及气化气成分

干燥基元素分析	质量分数/%	气化气成分	体积分数/%
C	43.2	H <sub>2</sub>	28.2
H	5.7	CO	31.2
O	35.9	CO <sub>2</sub>	27.4
N	3.7	CH <sub>4</sub>	5.7
S	0.2	C <sub>2</sub> H <sub>m</sub>	2.3
A	11.3		

该方案的合成工艺采用较成熟的铜基催化剂进行合成, 按式(1)、(2)进行甲醇合成。该合成反应要求合成气成分的氢碳比 $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$ 处于 2.05 ~ 2.10 之间<sup>[22]</sup>, 因此甲醇合成前需要进行水汽变换反应[式(3)], 将一部分 CO 转换为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>。再将合成气中过量的 CO<sub>2</sub> 进行碳捕集, 设需要反应的 CO 的体积分数为  $x$ , 需要脱除的 CO<sub>2</sub> 体积分数为  $y$ , 按式(4) ~ (9) 计算。



$$(H_2''' - CO''') / (CO''' + CO_2''') = 2.05 \quad (4)$$

$$(H_2 + x) / (CO + CO_2 + H_2 + x) \times 100 = H_2' \quad (5)$$

$$(CO - x) / (CO + CO_2 + H_2 + x) \times 100 = CO' \quad (6)$$

$$(CO_2 + x) / (CO + CO_2 + H_2 + x) \times 100 = CO_2' \quad (7)$$

$$CO_2' - y = CO_2'' \quad (8)$$

$$H_2''' + CO_2''' + CO''' + y = 100 \quad (9)$$

其中, H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 分别为将合成气中杂质脱除后的 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 体积分数, 为已知条件。H<sub>2</sub>'、CO'、CO<sub>2</sub>' 分别为变换反应后各自的摩尔分数; H<sub>2</sub>''、CO''、CO<sub>2</sub>'' 分别为脱除 CO<sub>2</sub> 后各自的摩尔分数; H<sub>2</sub>' = H<sub>2</sub>''、CO' = CO''; H<sub>2</sub>'''、CO'''、CO<sub>2</sub>''' 分别为将 H<sub>2</sub>''、CO''、CO<sub>2</sub>'' 转化为 100% 时的体积分数。生物质质量  $S$  (万 t/a) 按式(10) 计算:

$$S = J/C \times 100 \times 12 / (CO_2''' + CO''') \times (CO_2 + CO) / 32 / T_{qh} / T_{hc} \quad (10)$$

其中,  $J$  为甲醇的年产量, 10 万 t/a; 碳转化率为  $T_{qh}$ , 取 86%<sup>[23-24]</sup>; 合成甲醇工艺过程中碳的转化系数为  $T_{hc}$ , 综合甲醇选择性和碳转化率, 取 98%<sup>[25-26]</sup>。CO<sub>2</sub> 捕集量  $C_{bj}$  (万 t/a) 按式(11) 计算:

$$C_{bj} = S \times C / 100 / 12 \times 44 \times [1 - (CO_2''' + CO''') / (CO_2 + CO)] \quad (11)$$

由计算结果可知, 年产 10 万 t 方案每年消耗生物质约 23.3 万 t (即每 2.33 t 生物质产生 1 t 甲醇), 可捕集的 CO<sub>2</sub> 为每年 21.9 万 t。采用方案一时每年的经济收益为 6 000 元/t × 10 万 t = 6 亿元。建设成本中占比最高的是合成系统的投资, 占建设成本的 49.9%; 而运行成本中主要是燃料成本和电费, 各占运行成本的 41.7% 和 25.2%。该方案税后投资回报率为 22.3%, 税后静态投资回收期 (回收期) 为 5.7 a; 以 20 a 为运行年限计算, 生产 1 t 甲醇的成本为 3 608 元。但该方案中没有考虑 CO<sub>2</sub> 的处

理问题。若应用场景中含有油田驱油、焊接保护气、化工产品合成等 CO<sub>2</sub> 消纳渠道,方案一作为一种技术成熟且经济性较高的方案,是较可行的。

(2)方案二是在方案一的基础上进行改进,考虑了捕集的 CO<sub>2</sub> 的利用问题,将该部分 CO<sub>2</sub> 与电解水制得的氢采用式(2)合成甲醇,因此该方案拥有 CO 加氢和 CO<sub>2</sub> 加氢 2 种合成甲醇的路线。该方案中的一部分计算仍按式(4)~(9),不同的是,其中脱除的 CO<sub>2</sub>( $y$  代表其体积分数)在后续工艺中与氢反应合成甲醇。生物质质量  $S$  (万 t/a) 按式(12)计算:

$$S = J / (21.9 / 23.3 / 44 \times 32 \times T_{hc} + 10 / 25.9) \quad (12)$$

其中,“21.9/23.3/44×32”是由方案一中碳捕集量与甲醇质量的关系得到的,也就是说其代表了 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 的合成过程;而“10/25.9”代表了方案一中生物质与甲醇量的关系,代表了 CO 与 H<sub>2</sub> 的合成过程。加氢量  $H$  (万 t/a) 按式(13)计算:

$$H = C_{bj} \times 2 \times 3 / 44 / T_{hc} \quad (13)$$

其中,3 是根据式(2)所得 H<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 反应所需的摩尔比。计算结果见表 2,其中,由 CO 合成制甲醇和 CO<sub>2</sub> 合成制甲醇的质量比例分别为 44% 和 56%。该技术方案中每 0.91 t 生物质和 1.32 m<sup>3</sup> 氢气产生 1 t 甲醇。

表 2 方案二与方案三中的生物质量、碳捕集量和加氢量

项目	3 万 t	10 万 t	20 万 t
	方案	方案	方案
方案二 生物质/(万 t·a <sup>-1</sup> )	2.73	9.10	18.20
碳捕集量/(万 t·a <sup>-1</sup> )	2.56	8.53	17.06
加氢量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	5494	18314	36627
方案三 生物质/(万 t·a <sup>-1</sup> )	3.26	10.86	21.71
加氢量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	2868	9559	19118

本文中考虑了年产 3、10、20 万 t 3 个不同产量的方案。综合 3 个方案的投资成本,电解水系统和合成系统分别占建设成本的 36.3% 和 48.4%,电解水系统的电费占运行成本的 58.7%。方案二-3

(“-”符号后的数字代表了甲醇的年产量,下同)为 3 万 t/a 的方案,税后投资回报率为 7.5%,回收期为 11.5 a,以 20 a 为运行年限计算,每吨甲醇的生产成本为 4 377 元。方案二-10 税后投资回报率为 13.0%,回收期为 8.4 a,每吨甲醇的生产成本为 3 768 元。方案二-20 税后投资回报率为 13.6%,回收期为 8.2 a,每吨甲醇的生产成本为 3 694 元。

当甲醇年产量为 3 万 t 时投资回报率较低,回收期较长。当产量增加至 10 万 t 时,投资回报率增加较明显,回收期和生产成本降低较明显;而当年产量由 10 万 t 增加至 20 万 t 时,投资回报率增加较少、回收期和生产成本降低较少。考虑到年产 10 万 t 甲醇时,建设成本和运行成本分别为 8.6、3.3 亿元/a,而年产 20 万 t 甲醇时,建设成本和运行成本分别为 17.1、6.5 亿元/a,即 20 万 t 时的成本几乎是 10 万 t 方案的 2 倍。因此,即使 20 万 t 时的经济性略高,但由于成本增加较多,导致投资风险较大。故年产 10 万 t 甲醇是方案二中的较优方案。

(3)方案三在方案二的基础上进行改进,拟采用一种新型的 Cu/ZnO/Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行合成气加氢合成甲醇的反应,要求合成气中 CO:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> 的比例为 1:1:2.5。由于净化后的气化气中 H<sub>2</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub> 的比例分别为 31.3%、37.4%、31.2%,而 1 kg 秸秆成型颗粒中 C 的摩尔数为 36.0 mol,根据质量守恒,计算得到 1 kg 生物质气化生成 H<sub>2</sub> 的体积为 0.38 m<sup>3</sup>,因此,每 1 kg 生物质燃料需要加氢 0.57 m<sup>3</sup>。生物质质量  $S$  (万 t/a) 按式(14)计算:

$$S = J / C \times 100 \times 12 / 32 / T_{qh} / T_{hc-2} \quad (14)$$

$T_{hc-2}$  是综合了甲醇选择性和转化率的 CO、CO<sub>2</sub> 加氢合成工艺的转化率,取 90%。氢气量  $H$  (m<sup>3</sup>/h) 按式(15)计算:

$$H = S \times 10\,000\,000 / 300 / 24 \times 0.57 / T_{hc-2} \quad (15)$$

计算结果见表 3,每 0.91 t 生物质和 0.69 m<sup>3</sup> 氢气产生 1 t 甲醇。该方案所需加氢量相对于方案二减少 48%,这主要是因为对于方案二,CO 合成甲醇

表 3 各方案的技术优缺点及经济性对比

技术方案	优点	缺点	生物质与 甲醇的 产量比	甲醇的 生产成本/ (t·元 <sup>-1</sup> )	建设 投资/ 亿元	运行 投资/ 亿元	税后投 资回报 率/%	回收期/ a
方案一-10	生物质气化、变 换及 CO 合成 工艺较成熟,经济 性较好	需要 CO <sub>2</sub> 消纳场 景,气化气含有杂质	2.3:1	3608	5.6	3.4	22.3	5.7
方案二-3	生物质气化后双 合成	需新能源场景、工 艺较复杂、气化气含 有杂质	0.9:1	4377	2.7	1.1	7.5	11.5
方案二-10				3768	8.6	3.3	13.0	8.4
方案二-20				3694	17.1	6.5	13.6	8.2

续表

技术方案	优点	缺点	生物质与 甲醇 产量比	甲醇的 生产成本/ (t·元 <sup>-1</sup> )	建设 投资/ 亿元	运行 投资/ 亿元	税后投 资回报 率/%	回收期/ a <sup>a</sup>	
方案三-3	生物质气化加氢 合成 工艺流程,经济性较好	较方案二简化了工 艺流程,经济性较好	1.1:1	3027	2.1	0.8	22.3	5.8	
方案三-10				2743	5.8	2.5	29.2	4.7	
方案三-20				2648	11.5	4.7	30.6	4.6	
方案四-20	生物质直燃碳捕 集加氢	工艺流程较简单, 工艺较成熟	需新能源场景、投 资成本较高	2 t CO <sub>2</sub> : 1 t 甲醇	5127	22.4	9.1	1.1	19.0

过程中 H 与 C 的比例约为 2.4, CO<sub>2</sub> 合成甲醇过程 H 与 C 的比例为 3; 对于方案三, 由于合成气中 CO:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> 的比例为 1:1:2.5, 因此 H 与 C 的比例仅为 1.25:1。

综合 3 个方案的投资成本, 电解水系统和合成系统分别占建设成本的 29.6% 和 45.3%, 电解水系统的电费占运行成本的 41.6%。方案三-3 税后投资回报率为 22.3%, 回收期为 5.8 a, 每吨甲醇的生产成本为 3 027 元。方案三-10 税后投资回报率为 29.2%, 回收期为 4.7 a, 每吨甲醇的生产成本为 2 743 元。当年产 20 万 t 甲醇时, 项目税后投资回报率为 30.6%, 回收期为 4.6 a, 每吨甲醇的生产成本为 2 648 元。与方案一相比, 甲醇的生产成本增加 4.4%。

当年产量为 3 万 t 时经济性最佳, 投资回报率高于 22%, 回收期小于 6 a。当甲醇年产量增加至 10 万 t 时, 回收期减少 1 a; 产量由 10 万增加至 20 万 t 时, 经济性略有升高。不同年产量的方案三均较可行, 与方案二不同的是, 方案三中的催化剂成熟度较低。

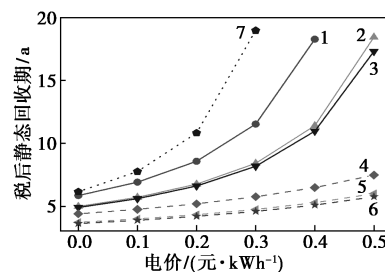
(4) 方案四由于该技术受生物质收取半径的限制较小, 因此该方案的甲醇年产量取 20 万 t。该方案根据式(2)的反应方程合成甲醇, 根据碳元素的守恒, 合成所需的 CO<sub>2</sub> 量为 28 万 t/a, 加氢量根据式(13)计算, 为 3.9 万 t/a, 即 60 257 m<sup>3</sup>/h。根据燃烧前后的元素守恒定律, 约每 1 kg 燃料对应的二氧化碳捕集量为 1.6 kg, 因此生物质锅炉年消耗生物质量约为 17.5 万 t, 该容量可与 2×130 t/h 生物质锅炉相匹配。约每捕集 1.4 t CO<sub>2</sub> 生产 1 t 甲醇。

由于合成甲醇所需的 H<sub>2</sub> 全部来自于电解水, 因此, 氢的消耗量为 60 257 m<sup>3</sup>/h, 需要 5 MW 容量的碱性电解水制氢系统 140 套, 制所需氢气总量的 70%<sup>[27-28]</sup>; 余下的 30% 氢气依靠 PEM 电解水制氢系统生产。整个电解水系统的建设成本高达 11.4 亿

元, 占总建设成本的 51.0%; 运行成本为 7.1 亿元/a, 占总运行成本的 78.2%。税后投资回报率为 1.1%, 回收期为 19.0 a, 生产 1 t 甲醇的成本为 5 127 元, 经济性较差。此外, 由于当甲醇的年产量减少, 项目的经济性会降低, 因此, 对于此方案年产 20 万 t 甲醇以下项目的经济性分析不再进行赘述。

## 2.2 新能源电价的影响

由于生物质制甲醇过程中用电量较大, 尤其是电解水制氢系统, 因此以下分析新能源电价对回收期的影响, 见图 5, 由于方案一中不涉及电解水工艺, 因此不列入讨论。



1—方案二-3; 2—方案二-10; 3—方案二-20; 4—方案三-3;  
5—方案三-10; 6—方案三-20; 7—方案四

图 5 新能源电价对回收期的影响

随着电价的降低, 方案二~方案四的回收期呈现不同程度的降低, 但所有方案的投资回收周期下降趋势逐渐变缓。方案四中, 甲醇的氢全部由电解水提供, 因此方案四的回收期受电价的影响最大。当电价为 0.5 元/kWh 时, 方案三的 3、10、20 万 t 项目的回收期分别为 7.5、6.0、5.8 a, 也就是说, 即使没有新能源电解水的环境, 采用传统电源电解水也可以实现较好的经济性。此外, 当电价为 0 元时, 所有方案的回收期均低于 6.2 a。

## 2.3 各方案的可行性对比

以上各方案的技术优缺点及经济性汇集于表 3。方案二和方案四需要寻找风电、光伏与生物质能源相结合的场景, 而通常生物质能较多的地区通常

不太适合风电和光伏项目的建造与运营。

方案一的投资金额较小、回收期较短,但该方案中部分 CO<sub>2</sub> 没有合理的利用途径,若应用场景中含有焊接保护气、化工产品合成等消纳渠道,则建议考虑方案一。方案二解决了方案一中 CO<sub>2</sub> 的消纳问题,但是由于工艺中存在 2 种合成路线,导致工艺流程较复杂,投资成本较高。方案三采用 CO 与 CO<sub>2</sub> 加氢的合成工艺,相对方案二降低了合成工艺的投资成本,但目前催化剂的成熟度较低。方案四采用生物质直燃碳捕集加氢方法,但是目前碳捕集的投资和运行成本较高;此外,该方案甲醇合成中的氢全部由电解水提供,导致电解水的投资和运行成本最高。当电价降低至 0 元时,方案四的甲醇生产成本降至 1 555 元/t,回收期为 6.2 a,处于较合理的水平。因此,在有 CO<sub>2</sub> 消纳场景时建议考虑方案一;CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 合成催化剂较成熟后可考虑方案三,可采用传统电价计算;也可考虑经济性低一些的方案二,年产量为 3~10 万 t。

### 3 结论

生物质制甲醇是一种将可再生能源转化为可运输、可储存液体燃料的优质新能源发展路线,具有广阔的市场前景。介绍了生物质气化、变换及 CO 合成,气化后双合成,气化加氢合成,直燃碳捕集加氢 4 种技术方案,对应用方案的技术经济性进行了对比分析,主要结论如下。

(1) 生物质气化、变换及 CO 合成方法的成熟度和经济性较好,年产 10 万 t 甲醇的生产成本为 3 608 元/t,每年脱除 21.9 万 t CO<sub>2</sub>,适用于有 CO<sub>2</sub> 消纳渠道的应用场景。此外,若将该部分 CO<sub>2</sub> 与氢合成甲醇,甲醇的生产成本将增加 4.4%,在有新能源场景时可考虑 3~10 万 t 的气化后双合成方案。

(2) 采用气化后 CO、CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 合成甲醇的方式,3~20 万 t 方案中每吨甲醇的生产成本为 2 648~3 027 元,即使采用传统电价计算,回收期亦低于 7.5 a。该方案的主要缺点是催化剂的成熟度较低。

(3) 生物质直燃后碳捕集加氢 CO<sub>2</sub> 合成也是一种较成熟的工艺,但碳捕集和电解水的成本较高,年产 20 万 t 甲醇方案每吨甲醇的生产成本为 5 127 元。电价降低至 0 元时每吨甲醇的生产成本降至 1 555 元。

(4) 建议开展高效 CO、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 合成甲醇催化剂的研究,尽快推动相关产业应用;建议开展新能

源制氢的运行可靠性、稳定性与降本路径的研究,以匹配生物质制甲醇工艺。

### 参考文献

- [1] 舒斌,陈建宏,熊健,等.碳中和目标下推动绿色甲醇发展的必要性分析[J].化工进展,2023,42(9):4471-4478.
- [2] Zhao K. Global methanol marine fuel development and trend: Carbon intensity of methanol(2022)[R].Methanol Institute,2021.
- [3] 瞿磊,李胜乾,江莉莎.煤-天然气综合利用制甲醇 CO<sub>2</sub> 减排分析[J].煤化工,2022,50(3):9-11,40.
- [4] 李学琴,刘鹏,吴幼青,等.生物质汽化技术的发展现状及展望[J].林产化学与工业,2022,42(5):113-121.
- [5] 马士基接收全球首艘甲醇动力集装箱船[J].中国航务周刊,2023,(29):18.
- [6] 蒋剑春.生物质能源应用研究现状与发展前景[J].林产化学与工业,2002,(2):75-80.
- [7] 阴秀丽,常杰,汪俊锋,等.生物质汽化制甲醇的关键技术和可行性分析[J].煤炭转化,2004,(3):17-22.
- [8] 饶冬,诸林,吕利平,等.生物质化学链汽化多联产工艺热力学分析[J].热能动力工程,2020,35(4):227-234.
- [9] 阴秀丽,常杰,汪俊锋,等.由生物质汽化方法制取甲醇燃料[J].煤炭转化,2003,4(26):26-30.
- [10] Pandey B, Sheth P N, Prajapati Y K. Air-CO<sub>2</sub> and oxygen-enriched air-CO<sub>2</sub> biomass gasification in an autothermal downdraft gasifier: Experimental studies[J]. Energy Conversion & Management, 2022, 270:1-11.
- [11] Kumar A, Daw P, Milstein D. Homogeneous catalysis for sustainable energy: Hydrogen and methanol economies, fuels from biomass, and related topics[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(1):385-441.
- [12] 姚锡文,刘清华,许开立,等.生物质汽化过程燃气净化技术研究进展[J].可再生能源,2023,41(9):1137-1145.
- [13] 米铁,张春林,刘武标,等.流化床作为生物质汽化反应器试验研究[J].化学工程,2003,31(5):26-30.
- [14] Antonio M, Vincenzo L, Simeone C, et al. Biofuels production by biomass gasification: A review[J]. Energies, 2018, 11(4):811.
- [15] Sikarwar V S, Zhao M, Paul, et al. Progress in biofuel production from gasification[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 61:189-248.
- [16] Karl J, Pröll, Tobias. Steam gasification of biomass in dual fluidized bed gasifiers: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 98(C):64-78.
- [17] 朱颖颖,王树荣,葛晓岚,等.生物质基合成气合成甲醇的热力学模拟研究[J].浙江大学学报:工学版,2011,45(2):341-347.
- [18] 陈浩,陈桂,宋丹丹,等.高活性 Cu-ZnO@SiO<sub>2</sub> 纳米催化剂催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇[J].高等学校化学学报,2023,44(11):122-130.
- [19] 李文泽,张宝砚,肖林久,等.CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 低温合成甲醇新工艺及催化剂研究[J].东北大学学报:自然科学版,2009,30(1):113-116,124.

(下转第 260 页)

态线性范围,可满足各种类型水样中多种重金属元素的同时测定。

表 6 不同类型样品分析结果  $\mu\text{g/L}$

元素	生活饮用水	矿泉水	地表水	地下水	工业废水
Cr	0.18	—	2.62	1.24	61.70
Ni	0.36	—	1.24	0.78	38.40
Cu	0.93	0.14	5.18	1.27	155.00
Zn	0.78	0.27	7.73	1.65	137.00
Mo	0.19	—	1.34	0.15	9.75
Cd	0.08	—	0.57	0.31	118.00
Pb	0.27	—	1.64	0.47	285.00

### 3 小结

建立的电感耦合等离子体质谱法同时快速测定水体中铜、锌、镉、铅、铬、镍、钼 7 种重金属元素的分析方法,经过标准物质验证,方法精密度和准确度良好,实际样品加标回收率满足质量控制要求。本方法简便、快速,灵敏度高、测定范围广,更适用于大批量、多样化环境水样的监测分析。

#### 参考文献

- [1] 赵振,史焯弘,毛小晶,等.某冶炼厂周边土壤重金属污染评价分析及源解析研究[J].中国无机分析化学,2020,10(4):22-27.
- [2] 罗娇赢,张思冲,辛蕊,等.哈尔滨市西郊菜地土壤重金属污染评价[J].中国农学通报,2009,25(20):279-282.
- [3] 黄迪,杨燕群,肖选虎,等.壤重金属污染治理修复剂技术[J].现代化工,2018,38(11):39-43.
- [4] 卢耀中,叶文惠,彭翠红.Cd(II)-双硫脲-DTAB-SDBS 分光光度法测定镉[J].广东化工,2022,49(4):204-207.
- [5] 杨虹.原子吸收光谱法在测定水中重金属的应用研究[J].山西

化工,2021,41(5):74-77.

- [6] 郭晶,冯媛,张倩,等.沉淀分离-氢化物发生原子荧光光谱法测定铜冶炼工业废水中砷[J].冶金分析,2023,43(11):57-61.
- [7] 贡慧,杨震,窦培谦,等.ICP-OES 法测定不同水源地饮用矿泉水中 35 种矿物质元素[J].化学试剂,2022,44(2):293-297.
- [8] 吕杰.ICP-AES 法同时测定饮用水中 Pb,As 等 11 种金属[J].光谱学与光谱分析,2003,23(4):779-784.
- [9] 陈磊磊,袁锡泰,余长合,等.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定环境水样中 5 种重金属元素[J].中国无机分析化学,2017,7(4):11-15.
- [10] 李浩洋,陈海莹,李云松,等.电感耦合等离子体质谱法测定人工沉香中的 5 种重金属元素[J].化学试剂,2016,38(9):867-870.
- [11] 吴梅贤,李献华,刘颖,等.电感耦合等离子体质谱法测定水中痕量元素[J].理化检验:化学分册,2007,43(5):391-393.
- [12] 苏荣,王晓飞,洪欣,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中 10 种重金属元素[J].现代化工,2015,35(1):175-177.
- [13] 乐淑翠,段永梅.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中的重金属元素[J].中国无机分析化学,2015,5(3):16-19.
- [14] 孙孟华,金倩,陈庆芝,等.半密闭酸溶-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定化探样品中的铬、镍、铜、锌、镉、铅等 6 种重金属[J].中国无机分析化学,2023,13(4):318-325.
- [15] 李鹰,俞晓峰,寿森钧,等.电感耦合等离子体质谱法测定岩石和水系沉积物中痕量稀土元素[J].冶金分析,2016,36(2):33-37.
- [16] 张歌,李维栋,降林华,等.微波溶解体系电感耦合等离子质谱仪测定人体头发、尿样中铬、砷、镉、铅[J].现代化工,2020,40(9):227-230.
- [17] 吴葆存,于亚辉,闫红岭,等.碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J].冶金分析,2016,36(7):39-45.
- [18] 陈丽萍,范中明,丁邦东,等.电感耦合等离子体质谱法快速测定工业盐中痕量碘[J].现代化工,2013,33(10):135-136.
- [19] 田丽娟,王梦娇,李义久,等.ICP-MS 法检测 3 种铜型微量元素中砷、铅、镉和汞的含量[J].化学试剂,2013,35(11):999-1001.■

(上接第 255 页)

- [20] 徐钢,张钟,吴志聪,等.基于绿氢和生物质富氧燃烧技术的零碳甲醇合成系统[J].动力工程学报,2022,42(10):925-932.
- [21] 潘贤齐,苏德仁,周肇秋,等.生物质流化床汽化中试实验研究[J].农业机械学报,2014,45(10):175-179.
- [22] 王平尧.优化甲醇合成气气质提高甲醇产量[J].天然汽化工,2005,(2):28-34.
- [23] 赵延兵,丛堃林,张凝,等.生物质湍动流化床汽化特性分析[J].燃烧科学与技术,2021,27(2):171-176.
- [24] 祝康.鼓泡流化床气固两相流化特性数值模拟和实验研究[D].

广州:广州大学,2024.

- [25] 杨振江.大型甲醇装置 Lurgi 与 Davy 合成技术对比[J].中氮肥,2017,(3):1-3.
- [26] 柳艳炉,蒋新,卢建刚.孔结构对低压合成气制甲醇选择性的影响[J].高校化学工程学报,2015,29(5):1114-1119.
- [27] 李洋洋,邓欣涛,古俊杰,等.碱性水电解制氢系统建模综述及展望[J].汽车工程,2022,44(4):567-582.
- [28] 葛书强,杨中桂,白洁,等.可再生能源制氢技术及其主要设备发展现状及展望[J].太原理工大学学报,2024,55(5):759-787.■