

叠式双联流化床钙循环生物质富氢气化典型案例

王方军¹, 李蒙^{2,3}, 向文国^{1*}, 陈时熠¹, 段伦博¹

(1. 东南大学能源与环境学院, 江苏南京 210096;

2. 中石化南京工程有限公司, 江苏南京 210049;

3. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江杭州 310058)

摘要:针对清洁高效能源转化技术需求,提出了一种以叠式双联流化床为反应装置,通过钙循环技术路线,将生物质燃料转换为氢气和甲醇的负碳排放系统。该系统由生物质气化系统、变压吸附(PSA)系统、甲醇合成系统和电解水系统组成。采用 Aspen Plus 对系统进行了热力学建模,基于建模结果进行了参数分析。结果表明,通过调整气化炉的运行模式和控制钙载体的加入量,可直接调制出氢碳比为 2.1 的合成气用于甲醇合成,且叠式床的设计能够明显降低合成气中的焦油含量。此外,该系统通过与电解水制氢工艺耦合,通过电解为再生炉提供氧气,生成的二氧化碳与电解氢合成甲醇,可形成互补型的绿色甲醇合成新模式,说明该新型钙循环生物质气化系统是一种清洁、高效、经济的能源转换技术。

关键词:生物质; 气化; 富氢合成气; 钙循环; 甲醇

中图分类号: TQ424.24

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)04-0234-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.040

Typical case of stacked double fluidized bed calcium looping biomass hydrogen-enriched gasification

WANG Fang-jun¹, LI Meng^{2,3}, XIANG Wen-guo^{1*}, CHEN Shi-yi¹, DUAN Lun-Bo¹

(1. School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Sinopec Nanjing Engineering Co., Ltd., Nanjing 210049, China; 3. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: In response to the demand for clean and efficient energy conversion technology, a negative carbon emission system is proposed, which uses a stacked double fluidized bed as a reaction device to convert biomass fuel into hydrogen and methanol through a calcium looping technology route. This system consists of a biomass gasification system, a pressure swing adsorption (PSA) system, a methanol synthesis system and a water electrolysis system. Aspen Plus software is employed to carry out thermodynamic modeling for this system, and parameter analysis is performed based on the modeling results. Results show that by adjusting the operating mode of the gasifier and controlling the amount of calcium carrier added, syngas with a hydrogen-to-carbon ratio of 2.1 can be directly modulated for methanol synthesis, and the stacked bed design can significantly reduce the tar content in syngas. In addition, this system, coupled with the water electrolysis H₂ production process, can provide oxygen to the regenerator through electrolysis. The generated CO₂ and electrolytic hydrogen are used to synthesize methanol, forming a novel complementary model of green methanol synthesis. It is shown that this novel calcium looping biomass gasification system is a clean, efficient and economical energy conversion technology.

Key words: biomass; gasification; hydrogen-rich syngas; calcium looping; methanol

能源是人类生产生活的基础,随着社会的发展,能源消耗也在逐渐增长。目前,化石能源仍然是我国占主导地位的一次能源^[1]。但化石能源的大量燃烧带来了一系列环境问题,如 SO_x、NO_x、PM、雾霾等。另一方面,由于其不可再生性,化石能源面临着短缺甚至枯竭的问题。我国作为化石能源消费大

国,有必要寻找利用清洁可再生能源替代化石能源的新方法。

氢能作为清洁可再生能源,热值高达 143 kJ/kg。同时氢气在合成甲醇及炼油等化工行业属于基础原料^[2]。合成气同样作为一种中间能源载体,使用灵活性大。当 H₂/CO 为 1 时,可以直接用于二甲醚、

收稿日期: 2024-07-11; 修回日期: 2025-01-20

基金项目: 江苏省创新能力建设专项项目(BM2019001); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX24-0387)

作者简介: 王方军(1997-),男,博士生,研究方向为化学链技术,230228124@seu.edu.cn; 向文国(1964-),男,博士,教授,研究方向为生物质资源化利用,通讯联系人,wxjiang@seu.edu.cn。

甲醇的生产,当 H_2/CO 为 2 时,可通过费托合成进行高值化利用。此外以烃类化工、含氧化物、合成氨等生产技术也均以合成气为基础^[3]。目前全球 85% 以上的氢气及合成气的生产主要来自于传统的甲烷蒸气重整^[4],该方式能耗高且严重依赖化石燃料。此外通过甲烷蒸气重整制氢,首先是合成气的制备,再通过水气变换、变压吸附和单乙醇胺洗涤来提高纯度,不仅丧失了合成气直接的高价值利用,还导致氢气损失达 30%^[5]。

化学链气化技术作为近年来备受关注的先进高效转化技术^[6],可实现化学能梯级利用。基于生物质为燃料,通过化学链实现氢与合成气的制备有望成为绿色可持续的生产新模式。

目前生物质化学链气化制富氢合成气面临的主要挑战是焦油的形成。气化过程中产生的大量焦油可能会堵塞和损坏设备,因此需要在气化炉优化和催化剂开发方面取得突破^[7-8]。研究表明,氧化钙(CaO)可以在 750℃ 以上的温度下促进焦油完全转化^[9]。同时可以吸附 CO_2 增强生物质气化制氢^[10]。东南大学向文国教授提出的叠式流化床钙循环气化炉,由底部的鼓泡床、顶部的提升立管和再生反应器组成^[11]。与传统钙循环吸附增强气化技术不同,该气化炉在鼓泡流化床气化炉上方增加了提升管,可以进一步增加合成气的停留时间,从而使焦油进一步转化。

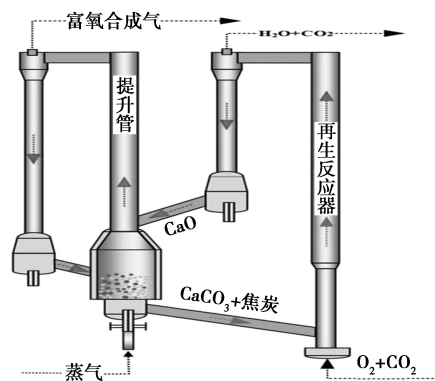
本文中基于叠式-快速双联流化床气化炉,就钙循环生物质气化技术应用场景开展讨论,重点探讨生物质制绿氢、制绿色甲醇以及耦合电解水负碳排放制绿色甲醇工艺的技术性能。

1 技术原理及系统设计

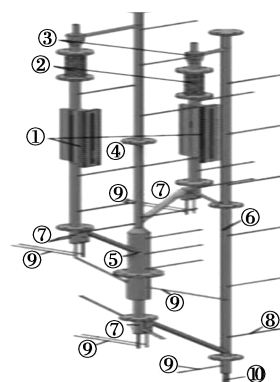
1.1 叠式流化床钙循环化学链富氢气化技术

如图 1(a) 所示的叠式流化床钙循环生物质富氢气化技术中,富含 $CaO/CaCO_3$ 的固体颗粒在气化反应器和再生反应器间循环,由再生反应器分离器分离的高温载体进入叠式流化床气化炉上部提升管,被下部鼓泡床产生的粗合成气夹带上行。由于提升管温度较高,且循环载体中含有的 Ca、Fe 具有催化作用,促进合成气中甲烷和焦油重整与裂解反应,使得合成气中的甲烷和焦油明显减少,氢气产量显著增加。基于这一原理,东南大学向文国教授研究团队在自主建设的 10 kW 叠式-快速双联流化床钙循环生物质气化实验装置[图 1(b)]上的研究表明,合成气中 H_2 体积分数达到 78%^[12],再生

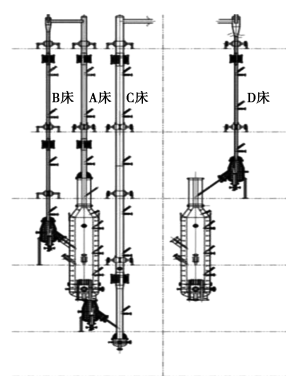
炉出口最高可获得 81% 的 CO_2 捕集效率^[13],提升管的增加使得焦油脱除效果明显。已建设的 1 MW 加压自热钙循环气化中试装置[图 1(c)]正在开展相关热态调试,可制取 90% 氢含量的高品质富氢合成气^[14]。



(a) 叠式流化床钙循环富氢气化示意图



1—安全窗;2—膨胀节;3—旋风分离器;4—碳化反应器-提升管段;5—碳化反应器-鼓泡床段;6—再生反应器;7—U型返料阀;8—温度/压力测点;9—进气;10—排料
(b) 10 kW 叠式-快速双联流化床钙



(c) 1 MW 加压自热钙循环生物质气化中试装置
循环生物质气化实验装置

图 1 叠式流化床钙循环生物质富氢气化反应装置

1.2 生物质制绿氢系统

图 2 为叠式流化床钙循环生物质制绿氢系统流

程。气化炉与再生炉中的循环载体富含钙,选择镍/铁改性的白云石作为循环床料,通过调节循环流量控制床温,在气化炉提升管出口处得到富氢合成气。再生炉入口采用空气为氧化介质,余热用于产生蒸气以及加热再生炉空气,产生的蒸气可作为动力驱动电机发电以及气化炉所需蒸气。冷却后的合成气进变压吸附(PSA)单元,可获得体积分数为 99.99% 的高纯 H₂,PSA 弛放气进气化炉燃尽,冷却后随烟气排出。

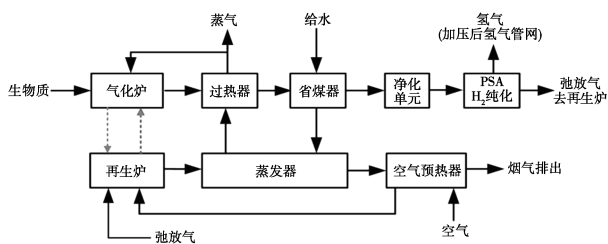


图 2 叠式流化床钙循环生物质制绿氢流程

1.3 生物质制绿色甲醇系统

图 3 为叠式流化床钙循环生物质制绿色甲醇系统流程。气化炉与再生炉循环载体选择镍/铁改性的白云石以及惰性介质,通过调节循环流量控制床温,调节白云石与惰性介质的比例调制气化炉提升管出口合成气的 (H₂-CO₂)/(CO+CO₂) 控制为 2.1 (体积浓度比)。再生炉入口采用空气为氧化介质,余热用于产生蒸气以及加热再生炉空气,产生的蒸气可作为动力驱动电机发电以及气化炉所需蒸气,冷却后的合成气进甲醇合成单元用于甲醇生产。

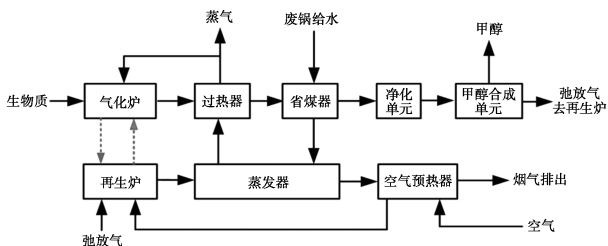


图 3 叠式流化床钙循环生物质制绿色甲醇流程

1.4 耦合电解水生物质负碳排放制绿色甲醇系统

图 4 为生物质叠式流化床钙循环耦合电解水负碳排放制绿色甲醇系统流程,气化炉与再生炉循环载体选择镍/铁改性白云石以及惰性介质,通过调节循环流量控制床温,调节白云石与惰性介质的比例调制气化炉提升管出口成分。再生炉采用富氧燃烧方式,电解水产生的氧气可作为氧化介质,再生炉入口氧化剂由氧气和冷却后的循环烟气组成,烟气主

要成分为二氧化碳或水蒸气。冷却后的合成气进入氢调制单元,根据电力负荷分配需求,调节气化炉运行负荷加入氢气,后续进入碳调制单元。根据甲醇合成需要,将合成气氢碳比调制成 (H₂-CO₂)/(CO+CO₂)=2.1。此外,所设计的生物质气化系统与电解水制氢系统能够形成互补型绿色甲醇合成新模式。电解过程为再生炉提供 O₂,生成的 CO₂ 与电解氢合成甲醇。当绿电充足时,电解水制氢制氧,气化炉两路气体配电解氢制甲醇,无需储氢单元,通常氧有较大的余量,可以储存起来;若绿电不足甚至缺少绿电时,双床气化炉能独立运行满足甲醇合成的需求,此时再生炉出口 CO₂ 会富余,可以储存 CO₂ 供绿电充足时补碳,再生炉消耗的氧可以利用绿电充足时储存的氧。

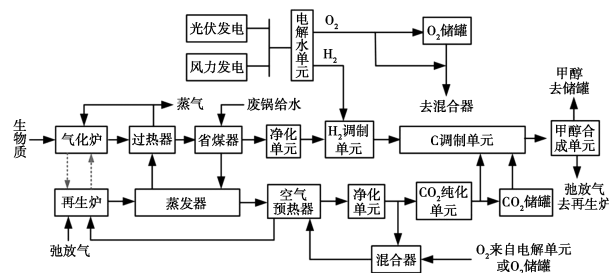


图 4 耦合电解水生物质叠式流化床钙循环负碳排放制绿色甲醇流程

2 系统建模及评价方法

2.1 模型求解

采用 Aspen Plus 软件对系统流程进行了模拟,气化炉选取基于吉布斯自由能最小化的严格反应和多相平衡的 RGibbs 反应器,甲醇合成单元选取基于已知动力学并具有速率反应控制的平推流 RPlug 反应器^[15-16]。

2.2 气化系统

为了分析与建模方便,做了如下条件模拟与简化假设:①蒸气/生物质=0.67;②循环流量(CaO+SiO₂)/生物质=6~10;③鼓泡流化床热解气化温度 650~700℃,再生炉 900℃,0.1 MPa 下运行;④生物质在鼓泡床气化炉内碳转化率 50%,总碳利用率 98%,散热损失 5%;⑤压缩机效率 85%,蒸气参数 9.8 MPa/540℃;⑥凝汽器压力 5.6 kPa,氢气管网压力 1.6 MPa,储氧压力 10 MPa、二氧化碳压力 10 MPa。由于生物质气化是一个比较复杂的化学反应过程,因此对该过程采用了 Gibbs 反应器进行了模拟,气化系统建模如图 5 所示。模拟反应在常

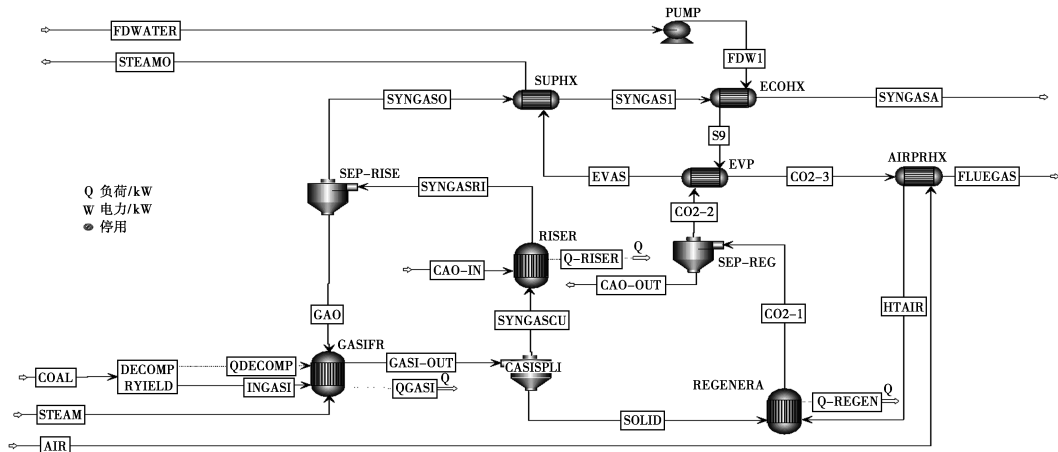


图 5 气化系统

压下进行,气化炉温度 670℃,再生炉温度 900℃,气化炉碳转化率 50%,总碳转化率 98%,散热损失 5%;再生炉出口烟气含氧量 3%;气化炉进口蒸气低压蒸气温度 250℃,蒸气/生物质质量比为 0.33。

2.3 PSA 氢气纯化系统

富氢合成气净化后加压到 1.8 MPa,氢气收率 90%。选择沸石、活性炭、活性氧化铝、分子筛等吸附剂将合成气中的 H₂ 体积分数提纯到 99.99%,能耗折算为 0.28 kWh/m³(H₂)。压缩机等熵压缩绝热效率 85%,机械效率 98%,三级压缩冷却分离水,进入 PSA 系统,氢气进管网,弛放气回再生炉燃尽。

2.4 甲醇合成系统

调制后的合成气满足 $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2) = 2.1$,经多级增压至 9.2 MPa,升温至 190℃后进入甲醇合成系统。假设采用的甲醇合成反应器中使用了商业催化剂 Cu/ZnO^[17-18]。其中,在 9.15 MPa、232℃下 H₂ 和 CO 合成 MeOH 及 H₂ 与 CO₂ 的逆水气变换 2 个反应下将合成气转化为 MeOH。经冷却和减压,未转化的合成气返回 MeOH 合成单元,冷却分离后的液体优化合成气浓度。另一方面,精馏单元入口为 44.61%的 MeOH,精馏单元出口可得到 38℃、0.12 MPa 的高纯度(质量分数 99.92%)液相 MeOH。所建立的甲醇合成系统如图 6 所示。

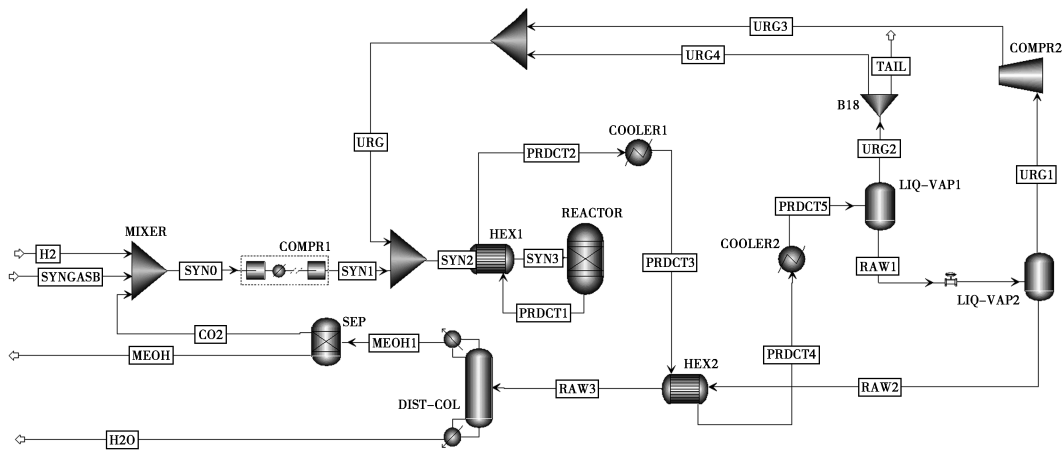


图 6 甲醇合成系统

3 应用场景案例分析

3.1 案例一:生物质零碳排放制绿氢

在生物质零碳排放制绿氢案例中,气化系统运行方式为完全钙循环富氢气化,此时叠式流化床气

化炉与再生炉间循环载体为富含 CaO 的白云石颗粒。白云石作为钙载体处于过量状态,既是 CO₂ 吸收剂又是载热体,此时最大产氢量适合生物质制绿氢。再生炉以空气作为氧化剂,烟气得到余热利用后排到大气中,不采取富氧燃烧方式。假设蒸气/生

物质=0.333,白云石/生物质=6.25,气化炉碳转化率 50%时热量达到平衡,散热损失 6%,所设置的参数与收到基计算结果如表 1。

表 1 生物质零碳排放制绿氢参数设置及计算结果

设置参数	数值
入炉生物质量/(kg·h ⁻¹)	3600
气化炉蒸气温度/℃	250
气化炉蒸气压力/MPa	0.15
气化炉蒸气流量/(kg·h ⁻¹)	1200
循环通量(富含 CaO)/(kg·h ⁻¹)	22500
再生炉空气温度/℃	350
再生炉空气流量/(kmol·h ⁻¹)	275
气化炉温度/℃	670
提升管温度/℃	820
再生炉温度/℃	900
计算结果	数值
合成气有效组分(干)/%	
H ₂	92.31
CO	3.71
CO ₂	3.31
产氢量(PSA 收率 90%)/(m ³ ·h ⁻¹)	2029.81
高热值氢效率(冷煤气)/%	56.95
蒸气(10 MPa/540)/(kg·h ⁻¹)	3200
蒸气能效/%	18.82
综合能效/%	75.77

通过上述参数设置经计算后可以得出,PSA 氢气收率为 90%,制氢量 0.56 m³/kg(收到基秸秆),冷煤气氢气效率为 56.95%,蒸气能效 18.82%,综合能效达到 75.77%。

3.2 案例二:生物质零碳排放制甲醇

在生物质零碳排放制绿色甲醇案例中,气化系统运行方式为部分钙循环富氢气化,此时叠式流化床气化炉与再生炉间循环载体为有效 CaO 含量精确控制在 820 kg/h 的白云石颗粒,其余为惰性介质。在这一工况下富氢合成气满足 (H₂-CO₂)/(CO+CO₂)=2.1,适合甲醇的生产需求。此时合成气无需调制单元,合成气经净化处理后可直接进入甲醇合成系统。再生炉以空气作为氧化剂,烟气得到余热利用后排到大气中,不采取富氧燃烧方式。假设蒸气/生物质=0.333,白云石/生物质=8,气化炉碳转化率 50%时热量达到平衡,散热损失 6%,所设置的参数与收到基计算结果如表 2。

表 2 生物质零碳排放制甲醇参数设置及计算结果

设置参数	数值
入炉生物质量/(kg·h ⁻¹)	3600
气化炉蒸气温度/℃	250
气化炉蒸气压力/MPa	0.15
气化炉蒸气流量/(kg·h ⁻¹)	1200
循环通量(其中 CaO 量为 820 kg/h)/(kg·h ⁻¹)	22500
气化炉碳转化率/%	50
再生炉空气温度/℃	350
再生炉空气流量/(kmol·h ⁻¹)	275
气化炉温度/℃	660
提升管温度/℃	850
再生炉温度/℃	900
计算结果	数值
合成气有效组分(干)/%	
H ₂	71.94
CO	13.38
CO ₂	14.06
(H ₂ -CO ₂)/(CO+CO ₂)	2.11
甲醇收率/(kg·h ⁻¹)	1055.50
低位热值效率(冷煤气)/%	51.53
蒸气(10 MPa/540℃)/(kg·h ⁻¹)	3200
单位生物质甲醇产率/(kg·kg ⁻¹)	0.2932
余热利用率/%	18.82
综合能效/%	70.35

通过上述参数设置经计算后可以得出,甲醇收率为 0.293 2 kg/kg(收到基生物质),能效为 51.53%,综合能效计算为 70.35%,实际为负碳排放,减碳量为 0.293 2×44/12=0.403 1 kg/kg(收到基生物质),自身最大排放量为 32.23%×44/1=1.181 8 kg/kg(收到基生物质),负碳排放占比 34.11%。

3.3 案例三:耦合电解水制氢负碳排放生物质制甲醇

通常电解水在制氢的同时还产生氧气,氧气可以用作本案例中叠式流化床气化系统再生炉的氧化剂,即再生炉采取富氧燃烧方式。再生炉出口烟气富含 CO₂,适合用作甲醇的碳源,这使得系统无 CO₂ 排出,形成负碳排放制绿色甲醇的新模式。此外,耦合系统也无需存储 H₂,只需要存储有限的 CO₂ 和 O₂ 就能适应可再生电力电解水制氢负荷的波动需求。气化炉运行可采用富氢方式,精确制取氢碳比

为 2.1 的合成气。

进一步,针对电力充沛(100%工况,电解池满负荷运行)以及电力处于亏欠状态(50%工况,电解池处于关闭状态)2 种模式下进行分析。对于电解池满负荷运行,气化炉运行在部分负荷条件下,气化炉的碳完全被利用,产生甲醇,电解池产生的氢全部用于调配碳源获得适合甲醇生产的合成气。在缺电工况下,气化炉只能独立运行,电解池无法提供氢源,所需氢全部由气化炉提供。再生炉富氧燃烧需要的氧可通过储氧满足,气化炉运行模式可采用富氢方式或精确控制 CaO 通量制取氢碳比为 2.1 的合成气。

对上述 3 种工况分别开展了富氧燃烧双床气化模拟计算。

工况 1:富氢气化方式,循环载体中 CaO 过量,保证鼓泡床气化充分载碳,维持气化过程最大产氧量。

工况 2:气化炉出口有效气组分满足 $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2) = 2.1$,需精确控制双床循环载体中 CaO 量。

工况 3:双床之间循环载体不含 CaO,作为载热体维持热平衡,保证热解气化和焦油裂解等反应。

在 3 600 kg/h 生物质供给量的条件下,对上述 3 种工况所设置的参数与计算结果如表 3。

表 3 3 种工况下生物质零碳排放制甲醇参数设置及计算结果

设置参数	工况 1	工况 2	工况 3
入炉生物质量/(kg·h ⁻¹)	3600	3600	3600
气化炉温度/°C	670	670	670
气化炉碳转化率/%	50	50	50
气化炉蒸气流量/(kg·h ⁻¹)	1200	1200	1200
提升管温度/°C	830	850	860
再生炉温度/°C	900	900	900
进气量/(kmol·h ⁻¹)	149	146	143
活性 CaO 量/(kg·h ⁻¹)	2571	815	0
循环通量/(kg·h ⁻¹)	20000	30000	40000
H ₂ /(kmol·h ⁻¹)	100.63	88.24	82.32
CO/(kmol·h ⁻¹)	4.11	16.45	22.38
CO ₂ /(kmol·h ⁻¹)	3.55	17.31	25.90
再生炉出口 CO ₂ /(kmol·h ⁻¹)	87.04	60.91	46.39
再生炉耗氧量/(kmol·h ⁻¹)	46.46	46.39	46.39
碳总转化率/%	100	100	100
单位有效气量/(m ³ ·h ⁻¹)	2425.63	2732.91	2925.40
单位耗氧量/(m ³ ·h ⁻¹)	1040.70	1039.14	1039.14

通过上述计算可以发现,工况 1 和工况 2 能够在没有电解氢补充的条件下独立运行,生产出适合甲醇合成的合成气。工况 1、2、3 均能通过补氢方式调制出适宜甲醇合成的合成气。为了保持甲醇合成系统在电力亏欠的工况下能够连续稳定运行,即保持 50%负荷下(表 4)气化炉也能独立运行满足甲醇合成的要求,如以年合成甲醇 10 万 t 规模计算,100%负荷(表 5)需要 28 600 m³/h 调制好的合

表 4 50%负荷下工况 1 和工况 2 下制甲醇参数设置及计算结果

参数(基础工况,50%甲醇)	工况 1	工况 2
单位配碳/(kmol·h ⁻¹)	26.1	0
H ₂ /(kmol·h ⁻¹)	100.6	88.2
CO/(kmol·h ⁻¹)	4.1	16.5
CO ₂ /(kmol·h ⁻¹)	29.7	17.3
调制后(H ₂ -CO ₂)/(CO+CO ₂)	2.1	2.1
单位产有效气量/(m ³ ·h ⁻¹)	3010.8	2732.9
单位生物质产甲醇量/(t·h ⁻¹)	1.0422	1.0277
年产 5 万 t 生物质(收到基)/(t·h ⁻¹)	21.59	21.9
产蒸气量(10 MPa/540°C)/(t·h ⁻¹)	16.79	17.03
再生炉排碳利用率/(t·h ⁻¹)	6.89	0
可存储二氧化碳量/(t·h ⁻¹)	16.07	16.3
耗氧量/(t·h ⁻¹)	8.9	9.0
能效/%	50.88	50.18

表 5 100%负荷下 3 种工况制甲醇参数设置及计算结果

参数(基础工况,100%甲醇)	工况 1	工况 2	工况 3
单位配碳/(kmol·h ⁻¹)	87.04	60.91	46.39
单位配氢/(kmol·h ⁻¹)	188.84	188.79	188.80
单位 H ₂ /(m ³ ·h ⁻¹)	6483.96	6205.53	6072.50
单位 CO/(m ³ ·h ⁻¹)	92.06	368.51	501.3
单位 CO ₂ /(m ³ ·h ⁻¹)	2029.23	1752.15	1619.30
调制后(H ₂ -CO ₂)/(CO+CO ₂)	2.1	2.1	2.1
调制后单位有效气量/(m ³ ·h ⁻¹)	8605.26	8326.19	8193.1
单位甲醇产量/(t·h ⁻¹)	2.9272	2.9158	2.9096
年产 10 万 t 消耗生物质(收到基)/(T·h ⁻¹)	15.37	15.43	15.47
产蒸气量(10 MPa/540°C)/(T·h ⁻¹)	11.96	12.00	12.03
补氢量/(m ³ ·h ⁻¹)	18062.89	18129.50	18166.58
消耗电力/MW	90.31	90.65	90.83
产氧量/(t·h ⁻¹)	12.90	12.95	12.98
储氢量/(t·h ⁻¹)	6.56	6.59	6.60
能效/%	49.13	48.94	48.84

成气,而 50% 负荷下需要气化炉提供 18 050 m³/h 满足甲醇合成的合成气。此外,只有工况 1、2 能够独立运行,可提供满足合成甲醇 50% 最小负荷的需求。因此,工况 1 较工况 2 更优。

进一步,在电力盈余的情况下,可增加制氢量,并利用贮藏的二氧化碳合成甲醇,计算结果如表 6 所示。增加 50% 负荷(150%)的条件下,每小时可消耗二氧化碳 8.95 t,消耗电力 71 MW,贮存氧量 10.1 t/h。

表 6 150% 负荷下制甲醇参数设置及计算结果

参数(基础工况: 150% 甲醇)	计算 结果	参数(基础工况: 150% 甲醇)	计算 结果
甲醇量/(t·h ⁻¹)	6.25	耗电量/MW	70.7
耗氢量/(m ³ ·h ⁻¹)	14132	储氧量/(t·h ⁻¹)	10.1
耗二氧化碳量/(t·h ⁻¹)	8.95	电解合成甲醇能效/%	47.84

通过上述计算结果可以发现,生物质富氢气化耦合电解水制绿色甲醇系统运行灵活,有较高的储能效率,每生产 1 t 甲醇,负碳排放量可达到 1×44/32=1.375 t,具有优异的负碳排放收益。

4 结论

叠式流化床钙循环技术适合生物质制绿氢,具有流程短、操作运行简单、能效高的优点,制氢量可达 0.56 m³/kg,综合能效为 75.77%。

通过调节钙载体加入量和气化炉运行模式,可将生物质直接转化为氢碳比为 2.1 和高品质合成气,直接用于绿色甲醇生产,无需合成气调制单元且具有负碳排放特性,负碳排放占比 34.11%。

将叠式流化床钙循环生物质富氢技术与电解水耦合,可形成绿电耦合负碳排放制甲醇的新模式。每生产 1 t 甲醇,负碳排放量可达到 1.375 t,具有优异的负碳排放收益,且耦合系统灵活可调。

参考文献

[1] Diercks C S, Liu Y, Cordova O M, *et al.* The role of reticular chemistry in the design of CO₂ reduction catalysts[J]. *Nature Materials*, 2018, 17: 301-307.

[2] Hafizi A, Rahimpour M R, Hassanajili S. Hydrogen production via chemical looping steam methane reforming process: Effect of cerium and calcium promoters on the performance of Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier[J]. *Applied Energy*, 2016, 165: 685-694.

[3] 何盛宝,李庆勋,王奕然,等.世界氢能产业与技术发展现状与趋势分析[J].石油科技论坛,2020,39(3):17-24.

[4] Roslan N A, Abidin S Z, Ideris A, *et al.* A review on glycerol reforming processes over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(36): 18466-18489.

[5] Xiao R, Zhang S, Peng S H, *et al.* Use of heavy fraction of bio-oil as fuel for hydrogen production in iron-based chemical looping process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(35): 19955-19969.

[6] Abbas S Z, Dupont V, Mahmud T. Modelling of high purity H₂ production via sorption enhanced chemical looping steam reforming of methane in a packed bed reactor[J]. *Fuel*, 2017, 202: 271-286.

[7] Nguyen N M, Alobaid F, Dieringer P, *et al.* Biomass-based chemical looping gasification: overview and recent developments[J]. *Applied Science*, 2021, 11(15): 7069.

[8] Hejazi B, Grace J R, Bi X, *et al.* Kinetic model of steam gasification of biomass in a dual fluidized bed reactor: Comparison with pilot-plant experimental results[J]. *Energy and Fuels*, 2017, 31(11): 12141-12155.

[9] Li B, Mbeugang C F M, Huang Y, *et al.* A review of CaO based catalysts for tar removal during biomass gasification[J]. *Energy*, 2022, 244: 123172.

[10] 李扬,张扬,王奕然,等.钙基吸附剂循环吸附性能对增强式生物质气化制氢的影响研究[J].化工学报,2020,71(2):777-787.

[11] Wang D, Chen S Y, Xiang W G, *et al.* Energy and exergy analysis of a new hydrogen-fueled power plant based on calcium looping process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(13): 5389-5400.

[12] Wang F J, Duan L B, Xiang W G, *et al.* Investigations on biomass gasification of compact-fast dual fluidized bed calcium looping[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 405: 137065.

[13] Liu Y J, Wang F J, Xiang W G, *et al.* Experimental investigation of operation characteristics of a lab-scale dual fluidized bed by calcium looping process[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 287: 119771.

[14] Wang F J, Duan L B, Xiang W G, *et al.* Carbon dioxide capture and hydrogen production with a chemical looping concept: A review on oxygen carrier and reactor[J]. *Energy Fuels*, 2023, 37(21): 16245-16266.

[15] 马宏方,张海涛,应卫勇,等.焦炉气与煤气生产甲醇的研究[J].天然气化工,2010,35(1):13-16.

[16] 张秋利,罗敏,李凤英,等.甲醇合成反应过程的模拟与优化[J].天然气化工,2019,44(1):95-100.

[17] Haji S, Deeb O A, Hassan A. Optimizing a methanol reactor in Aspen Plus: "2019 8th International Conference on Modeling Simulation and Applied Optimization" (ICMSAO)[C]. Manama: Bahrain, 2019.

[18] Sallai S, Porcu A, Tala V, *et al.* Renewable methanol production from green hydrogen and captured CO₂: A techno-economic assessment[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 68: 102345. ■