



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Smart Process Manufacturing—Perspective

人工与自然再利用二氧化碳生产二甲醚：我们是否更接近？

Mariano Martín

Department of Chemical Engineering, University of Salamanca, Salamanca 37008, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 November 2016

Revised 12 January 2017

Accepted 30 January 2017

Available online 16 March 2017

关键词

太阳能

光伏

聚光太阳能发电

生物质

水电解

二甲醚

摘要

本文使用数学优化方法来分析和比较将人工方式获取或以木质纤维素生物质的形式天然获取的二氧化碳(CO₂)用于生产相同产物二甲醚(DME)的设备。在自然界中,植物通过光合作用获取二氧化碳来维持生长。这里讨论的第一个过程的设计是基于过程优化方法选择将木质纤维素生物质转化为DME的技术。首先进行生物质气化;然后原始合成气必须通过重整、洗涤和碳捕获技术进行提纯,才能用于直接生产DME。或者,获取的CO₂可以通过氢化产生DME,氢气(H₂)通过使用太阳能分解水而产生。设计了基于光伏(PV)太阳能或聚光太阳能发电(CSP)技术的设备:基于太阳能的可用性,使用多周期法确定其每月操作。考虑到用水量 and 经济参数,目前的技术发展水平使利用生物质成为碳捕获技术的优势。然而,由于生物质生长的地域需求和消耗的总水量(如果植物生长量也被考虑在内),使得利用生物质并不是一件容易的事情。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

过去几十年里二氧化碳排放量的快速增长与工业和交通运输的发展密切相关。近年来,为了将二氧化碳从大气中除去,人们在碳捕获技术方面开展了大量研究。然而,全球每年产生的二氧化碳排放量仍大于 3.2×10^{10} t[1],从而阻碍了仅分离二氧化碳的发展前景,所以我们需要利用它。最近,二氧化碳也被重新用作碳源,美国能源部提出了一个关于获取的二氧化碳的可能用途的图[2],包括直接用于食品工业(即碳酸饮料),用作萃取剂、制冷剂、灭火剂或惰性剂,用于增强燃料回收及生产化学品、聚合物和燃料。二氧化碳可以用作生产尿素或聚碳酸酯的原料,也可用作大量化学品如甲醇

或甲烷的生产。许多文献已经介绍了通过氢化[3]将CO₂转化成甲烷[4]、甲醇[5]或二甲醚(DME)[6]等不同化学品的各种方法。为了将二氧化碳转化为其他化学品,需要其还原反应(植物自然进行的过程)。现如今生物质燃料生产利用植物以碳氢化合物形式固定的二氧化碳来生产生物乙醇、生物柴油等[7]。除了与食品相关的原料之外,藻类和木质纤维素原料如柳枝稷可用于生物质燃料的生产。例如,柴油的替代品DME, DME可从生物质合成气[8]中直接生产,或使用二氧化碳和可再生氢气(H₂)获得[6]。为了进行比较,能源可再生是至关重要的。为了评价再利用二氧化碳技术的性能,本文比较了两个过程,一个是自然过程,另一个是使用光伏(PV)面板或聚光太阳能发电(CSP)设备将太阳能转化为电能的工程过程。

E-mail address: mariano.m3@usal.es

2095-8099/© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: Engineering 2017, 3(2): 166–170

引用本文: Mariano Martín. Artificial versus Natural Reuse of CO₂ for DME Production: Are We Any Closer? Engineering, <http://dx.doi.org/10.1016/J.ENG.2017.02.002>

对于技术和过程操作的系统分析, 数学优化方法是一个强大的工具。该分析涉及使用质量和能量平衡、化学和相平衡、实验数据和经验法则来对组成过程流程图的所有单元进行建模。接下来, 建立了替代技术的过程模型, 其中包括允许将某些原材料或能源加工成产品的主要技术和网络流。该模型通常表示为混合整数非线性规划(MINLP)问题。为了解决这个问题, 需要数值计算程序和(或)分解算法[9]。只有在解决问题后才能比较不同来源的过程。水和能源消耗优化可以在过程设计之后同时进行或执行。最后, 进行详细的经济评估, 以更全面地比较操作数据。从使用自然资源(包括土地利用、水和能源消耗)方面以及从经济角度, 对这三种可替代方案进行了比较。制定综合指标来比较替代方案超出了本文的范围, 本文的目的只是描述和比较分析结果, 并提出使用不同的可再生能源技术来生产相同产品DME的利弊。

本文的组织结构如下: 第2节介绍技术并提供其流程图; 第3节给出有关需求和消费的操作信息, 并讨论各种替代方案的利弊; 第4节阐述结论。

2. 过程描述与方法设计

本节介绍了生产DME的三种替代技术。第一种技术使用木质纤维素生物质, 这可以认为是使用太阳能捕获二氧化碳的天然产物。第二和第三种技术涉及使用PV面板或CSP设备由太阳能生产电能, 并进一步将二氧化碳氢化得到DME。基于第一性原理、热力学和相平衡、经验法则等, 将过程单元逐个模型化, 包括所有热交换器、反应器、塔等。使用简化的利润作为优化每个过程的目标函数。过程和操作条件的选择对应于以下的数学MINLP问题形式的解决方案[9]:

$$\begin{aligned} \max Z &= \text{simplified profit}(x, y) \\ h(x, y) &= 0 \\ g(x, y) &\leq 0 \\ x \in R^n, y_i &= \{0, 1\} \end{aligned} \quad (1)$$

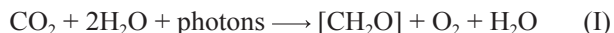
其中, 约束 $h(x, y)$ 和 $g(x, y)$ 对应于单元的模型; $\text{profit}(x, y)$ 为简化的利润函数。该模型的最优解确定最终流程中的操作条件和技术。

接下来进行经济评估, 包括投资和生产成本。对于投资来说, 采用因子法可以将总投资估算为设备成本的函数。设备成本估计使用参数图或相关性作为特征变量

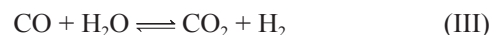
(如尺寸、质量或能量流)的函数。可能需要通过单元尺寸来计算设备的特征尺寸。为了估算换热器面积或者塔直径, 可以通过单元的快速设计进行。生产成本包括劳动力、维修、原材料、公用事业、行政管理等一般费用[10]。

2.1. 生物质生产二甲醚

在大自然中, 植物从大气中捕获二氧化碳, 并通过光合作用得以生长。这个过程需要几个月的时间, 才能将生物质收获以便进一步使用:



一旦生物质如芒草或柳枝稷可用, 则将其处理以获得合成气和DME。许多技术可用于将该生物质加工成合成气。首先, 生物质气化, 考虑了两种技术: 第一种技术是直接气化, 使用需要纯氧(O_2)进料的单一单元, 以避免气体稀释, 并产生具有高二氧化碳含量但低烃含量的原始合成气; 第二种技术中, 气化器和燃烧器单独运行, 允许使用空气来燃烧焦炭, 并产生烃浓度较高的原始合成气。接下来, 可以使用两种重整模式: 部分氧化或蒸汽重整, 将烃转化为氢气(H_2)和一氧化碳(CO)。虽然蒸汽重整产生较大量的 H_2 , 但它是吸热的。部分氧化是放热的, 但产物气体的 H_2 浓度较低。随后对固体进行气体清洗和清除酸性气体, 以净化合成气。这个阶段可能需要进行成分调整, 使得反应器进料中的 H_2 与 CO 的比例适当。DME通过以下步骤直接合成, 以一种新的一步法工艺生产。



未反应的气体可以在Brayton循环内回收或使用, 以同时生产DME和电能。图1表示生物质二甲醚生产的过程。为了确定用于气化、气体重整、成分调整和将生物质加工成DME的操作条件的最佳技术集合, 使用数学规划方法。该过程使用质量和能量平衡、化学和相平衡、经验法则和实验数据进行建模, 如气化的情况。因此, 问题被定义为MINLP问题。Peral和Martín[8]提出的最优过程包括间接气化、蒸汽重整和湿固体去除。由于目前电价上涨, DME生产受到影响。

2.2. 太阳能生产二甲醚

在人工场景中, 任何方式捕获的二氧化碳都可以与

H₂反应生成二甲醚。为了使这个过程可再生，H₂也必须是可再生的。一方面，H₂可以由生物质生产[11]，然而，这个过程并没有什么意义，因为它将先前生物质形式固定的二氧化碳返回到大气中。因此，该过程仅从用于构建烃的水中回收H₂。另一方面，太阳能可以用来分解水，为了将该过程与基于生物质的过程进行比较，考虑使用PV面板或CSP设备来获取太阳能并将其转化为电能。

图2显示了CSP设施的结构。它由定日镜场、熔盐电路、蒸汽回路和冷却系统组成。熔盐在接收太阳能的热交换器中加热，然后储存在罐中。每天对来自罐的盐流量进行调节，一部分用于生产高压蒸汽，一部分在蒸汽兰金循环的再生段中使用。尽管干式冷却技术是有效的，但通常使用的是冷却塔冷凝涡轮机排放的气体。这种设备的最佳操作方式作为一个非线性规划(NLP)问题用于选择兰金循环的流量、温度、压力以及盐量，用于蒸汽发生或冷却塔，以减少耗水量。该过程的模型使用质量和能量平衡及冷却塔操作的经验法则，更重要的是根

据焓和熵的详细相关性来估计涡轮机产生的电能[12]。

一旦从CSP设备或PV面板生产出电能，可用于分解水。电解槽分解水并分别产生主要由O₂和H₂组成的两股物流。这两股物流必须通过除去水来净化，然后被压缩。然而，在H₂流的情况下，也必须使用脱氧反应器消除O₂痕迹，会消耗少量的H₂以产生水。因此，最后的脱水步骤放置在脱氧反应器之后。接下来，合成并提纯DME。



图3提供了该过程的方案，通过将过程表示为NLP问题并按照与先前情况相同的程序对所涉及的单元进行建模来计算最优过程结构、未反应气体的使用或回收以及操作条件。未转化的气体可以被再循环或用于产生电能。这个过程由于太阳能的变化而出现了一些挑战，但是它允许以有用的形式存储能量。

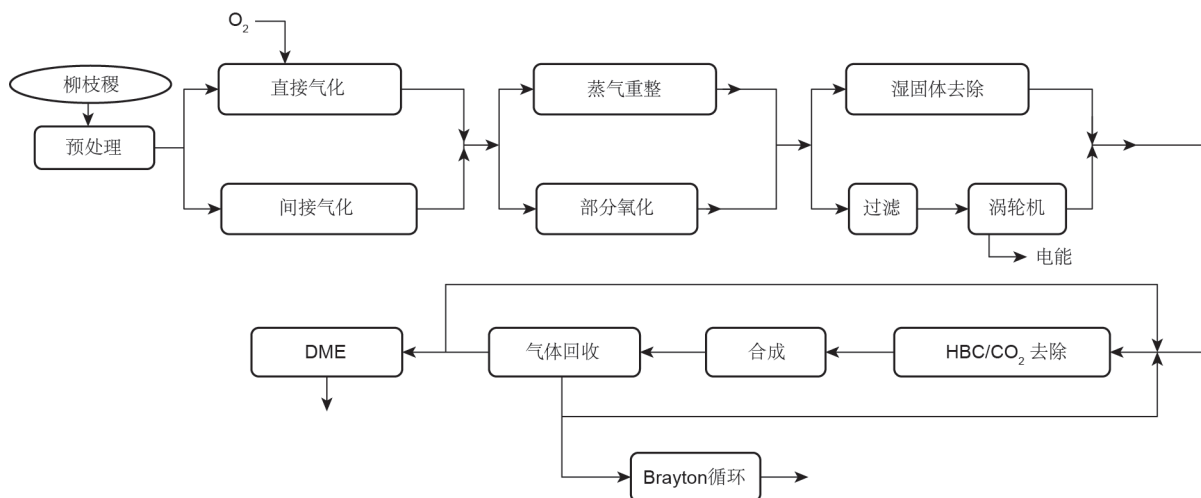


图1. 生物质二甲醚(DME)生产的过程(HBC: 碳氢化合物)。

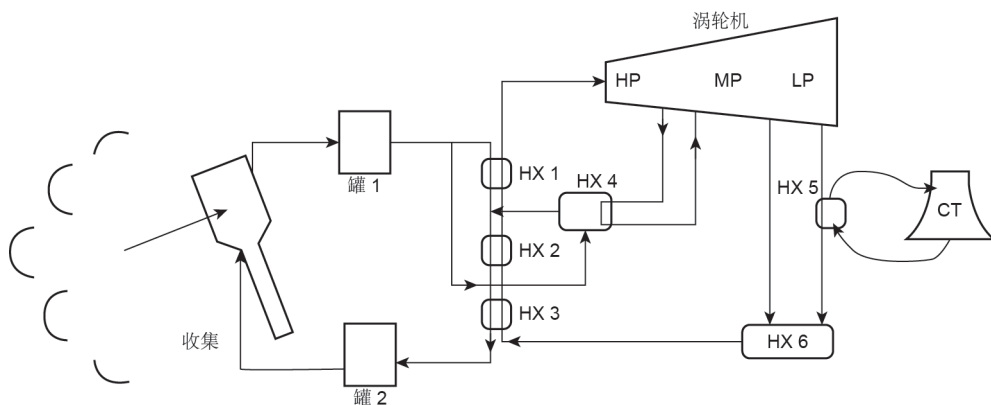


图2. 聚光太阳能发电(CSP)设施方案(HX: 热交换器; HP: 高压; MP: 中压; LP: 低压; CT: 冷却塔)。

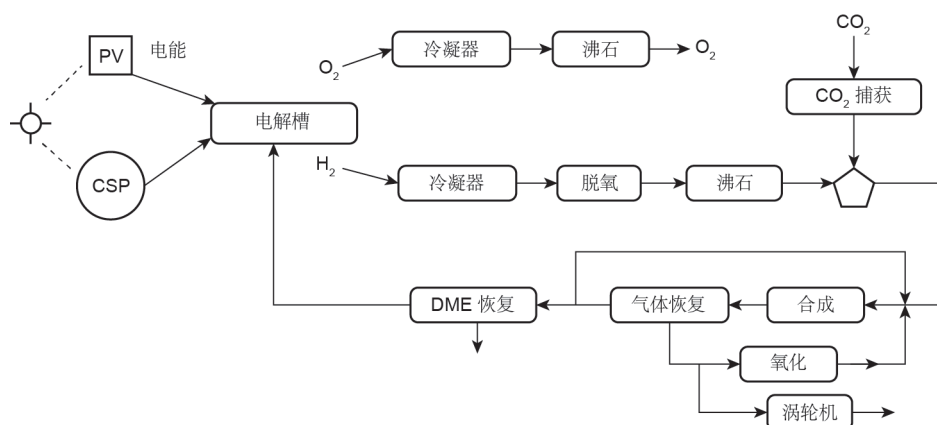


图3. 太阳能生产DME的过程。

3. 天然和人工太阳能转换技术的比较

对于DME生产的技术和路径的比较是根据用于替代技术和操作条件进行系统分析的数学规划方法进行的。为了解决问题，这种分析需要重要的建模工作，包括综合文献研究、分解算法和数值程序[9]。根据详细的流程设计和分析[6,8]，以及Martín L和Martín M[12]对CSP设施进行的工作列出表1，表中为上述三种技术在同样生产能力情况下的比较。笔者已经扩展了参考文献[6]中描述的技术来匹配基于生物质的技术，基本情况是使用典型生物质的木质纤维素DME设备，其用于大多数第二代生物乙醇装置。扩大投资成本是一个复杂的过程，然而，用于成本估算程序的结构允许简单的放大。单元的成本与特征变量的函数相关，如气化器中处理的流量或热交换器的面积[13]。该特征变量与该特定单元中涉及的质量或能量流量直接相关。例如，该面积是固定操作条件下的热负荷的函数。此外，根据详细的成本估算代码，如果单元大于标准单元，则在任何成本估算工具中存在限制条件，即单元必须重复。因此，通过调整生产能力，可以轻松地改变所有单元的大小并计算每个操作所需的单元数量。因子法采用系数来估计作为单元函数的总投资成本；因此，很容易就能估计用于放大或缩小设备的成本。并且确定生产成本更加简单，因为大多数项目与生产能力直接相关，如公用事业消费和原材料成本。其他项目与投资相关，可以按照上述方式进行调整。

很明显，到目前为止，利用生物质生产的DME便宜。不仅生产成本较低，而且所需投资仅为PV太阳能设备所需投资的六分之一，是CSP用于生产电能所需投资的三分之一。因此，在这个意义上生物质具有竞争优势，但是还有其他问题需要考虑，如芒草的产量约为

$8\sim 12\text{ t}\cdot\text{h}^{-2}$ [14]，它需要一个面积约 560 km^2 的生物质生产区域。虽然该地区本土的植物不需要灌溉，但是必须要有丰富的雨水才能生长。所以耗水量由两部分组成：该生产过程所需的水量约为 $2.2\text{ kg}\cdot\text{kg}_{\text{DME}}^{-1}$ ，以及生物质生长所需的水量。如果包括生长区域的降雨量，第二部分用水量为 $1561\text{ kg}\cdot\text{kg}_{\text{DME}}^{-1}$ [15]，这当然是大量的。该过程的优点是可以将生物质储存一段时间，从而允许设施连续运行。

相比之下，生产相同数量的DME，使用PV太阳能电池板(根据目前的成本和效率)需要 1.92 km^2 的土地，而CSP设施需要 2.4 km^2 的定日镜，因此，土地利用是人工过程的优势。然而，生产能力随着太阳能发电量的变化而不同，这使得运行更加复杂。在耗水方面，人工过程中消耗的水更少，为 $1.28\text{ kg}\cdot\text{kg}_{\text{DME}}^{-1}$ ，这就导致DME生产的操作温度低。此外耗水量还来自公用事业的生产和使用，导致使用PV面板耗水将增加 $26.8\text{ kg}\cdot\text{kg}_{\text{DME}}^{-1}$ ，如果在CSP设施中使用湿式冷却系统，则耗水将增加 $103\text{ kg}\cdot\text{kg}_{\text{DME}}^{-1}$ 。尽管这个用水量很高，但远远少于生物量生长所需要的水。必须考虑的另一个重要方面是太阳能电池板的建设及其影响，这是不容易量化的。日光反射镜的材料应该比光伏面板更简单。此外，CSP设施与PV面板相比具有减少云的影响的能力和提供连续日常操作的优势，因为使用熔盐能将太阳能储存8 h左右。

在通过氢化生产DME的二氧化碳捕获效率方面，生产每千克DME使用 1.9 kg 二氧化碳。如果使用柳枝稷，估计每千克生物质固定 0.1799 kg 二氧化碳[16]。考虑到生物质的使用量，每千克DME的生产固定了 1.3 kg 的二氧化碳。人工系统在效率方面具有优势，但是成本很高。然而，虽然生物质可以从稀释的大气中获取二氧化碳，但使用PV太阳能或CSP时，作为原料的二氧化碳必须聚集。

表1 人工和天然获取CO₂比较

	生物质	PV 太阳能	CSP
生产能力(k _t ·a ⁻¹)	197		
投资(M€)	125	750+CCI	490+CCI
生产成本(€·kg ⁻¹)	0.25	1.25+CCC	0.76+CCC
副产品(k _t ·a ⁻¹)	9.6(H ₂)	412(O ₂)	412(O ₂)
操作	连续	季节性	季节性
能源源	生物质 560 k _t ·a ⁻¹ 560 km ² 土地	1.92 km ² 光伏 太阳能电池板	2.4 km ² 镜子
CO ₂ 获取量(kg·kg _{DME} ⁻¹)	1.3	1.9	1.9
耗水量	过程耗水2.2 kg·kg _{DME} ⁻¹ ; 不需要灌溉, 但需要当地芒草区域的每年降水量为550 mm, 或者1561 kg·kg _{DME} ⁻¹ 雨量	过程耗水1.28 kg·kg _{DME} ⁻¹ ; 冷却电解槽耗水26.8 kg·kg _{DME} ⁻¹	过程耗水1.28 kg·kg _{DME} ⁻¹ ; 冷却电解槽耗水26.8 kg·kg _{DME} ⁻¹ +湿冷却耗水103 kg·kg _{DME} ⁻¹

到目前为止,这一分析还没有包括二氧化碳捕获技术的成本,因为二氧化碳通常在其他地方获得,如发电厂。利用David和Herzog[17]的碳捕获产量和技术成本信息,为了获得本项目所述设施运行所需的二氧化碳,碳捕获设备的投资应为1000万欧元,这不是表1所示的投资成本的主要附加负担。表1总结了三个过程的投资成本,对于那些使用获得的二氧化碳的设备,其投资成本包括碳捕获技术(CCI)。同样地,在不考虑碳捕获的情况下计算该表所示的生产成本,用于二氧化碳捕获而导致的生产成本的增加为0.04 €·kg_{DME}⁻¹,表1列出了碳捕获成本(CCC)这一内容。

然而,与二氧化碳价格相关的另一个重要问题超出了本文的范围——二氧化碳的运输。显然,对这个成本来说目前要做的是摆脱浪费,如果对二氧化碳排放征税,生产者将有兴趣达成协议,以避免支付用户处理废气的费用。因此,可以在二氧化碳的生产者和使用者之间建立一些协议。但这个问题还处于讨论的早期阶段,所以笔者不考虑这项研究中的任何一项费用。

4. 结论

本文提出了使用数学优化方法来优化可再生能源工艺的设计,并进一步比较生产DME的不同技术。这些过程基于第一性原理和实验数据被建模为MINLP问题,并得到最优的解决方案。

到目前为止,生物质似乎在获取二氧化碳方面效率更高,因为用水量和经济参数都有优势。然而,种植园所需的面积和消耗的水量(如果植物生长也被考虑)表明,使用生物质不是一个很简单的决定。为了具有竞争力,由于生物质价格为50 €·t⁻¹,PV电池板的生产成本必须降低到约130 €·kW_p⁻¹,约为当前价格的10%,CSP

设施的技术成本必须下降到目前成本的三分之一。生物质生产所需面积为560 km²。因此,尽管太阳能获取的效率是相当合理的,但由于价格上涨导致PV和CSP技术暂时落后于生物质能技术。

References

- [1] Overview of greenhouse gases [Internet]. Washington, DC: US Environmental Protection Agency. [updated 2017 Feb 14; cited 2017 Mar]. Available from: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>.
- [2] National Energy Technology Laboratory. CO₂ utilization focus area [Internet]. Washington, DC: US Department of Energy. [cited 2017 Mar]. Available from: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/carbon-storage/research-and-development/co2-utilization>.
- [3] Kondratenko EV, Mul G, Baltrusaitis J, Larrazábal GO, Pérez-Ramírez J. Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. *Energy Environ Sci* 2013;6(11):3112–35.
- [4] Davis W, Martín M. Optimal year-round operation for methane production from CO₂ and water using wind and/or solar energy. *J Clean Prod* 2014;80:252–61.
- [5] Martín M, Grossmann IE. Optimal integration of a self sustained algae based facility with solar and/or wind energy. *J Clean Prod* 2017;145:336–47.
- [6] Martín M. Optimal year-round production of DME from CO₂ and water using renewable energy. *J CO₂ Util* 2016;13:105–13.
- [7] Martín M, Grossmann IE. On the systematic synthesis of sustainable biorefineries. *Ind Eng Chem Res* 2013;52(9):3044–64.
- [8] Peral E, Martín M. Optimal production of dimethyl ether from switchgrass-based syngas via direct synthesis. *Ind Eng Chem Res* 2015;54(30):7465–75.
- [9] Grossmann IE, Caballero JA, Yeomans H. Mathematical programming approaches to the synthesis of chemical process systems. *Korean J Chem Eng* 1999;16(4):407–26.
- [10] Sinnott RK, Towler G. *Chemical engineering design*. 5th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 2009.
- [11] Martín M, Grossmann IE. Energy optimization of hydrogen production from lignocellulosic biomass. *Comput Chem Eng* 2011;35(9):1798–806.
- [12] Martín L, Martín M. Optimal year-round operation of a concentrated solar energy plant in the south of Europe. *Appl Therm Eng* 2013;59(1–2):627–33.
- [13] Almena A, Martín M. Techno-economic analysis of the production of epichlorohydrin from glycerol. *Ind Eng Chem Res* 2016;55(12):3226–38.
- [14] Record yield for *Miscanthus* crop [Internet]. Aberystwyth: Farming Futures; c2010 [cited 2016 Sep 28]. Available from: <http://www.farmingfutures.org.uk/blog/record-yield-miscanthus-crop>.
- [15] Average annual precipitation for Germany [Internet]. Smithers: Current Results Publishing, Ltd.; c2017 [cited 2017 Mar]. Available from: <https://www.currentresults.com/Weather/Germany/average-yearly-precipitation.php>.
- [16] Qin X, Mohan T, El-Halwagi M, Cornforth G, McCarl BA. Switchgrass as an alternate feedstock for power generation: An integrated environmental, energy and economic life-cycle assessment. *Clean Technol Environ* 2006;8(4):233–49.
- [17] David J, Herzog H. The cost of carbon capture [Internet]. [cited 2017 Mar]. Available from: http://sequestration.mit.edu/pdf/David_and_Herzog.pdf.