

华中科技大学

本科生毕业设计论文

题目： CO_2 在天然气基二甲醚合成中的应用

学 号 U201011687

姓 名 何 映 龙

指 导 教师 于 敦 喜

院(系)专业 能源与动力工程学院

2014 年 6 月 5 日

摘 要

面对能源供给和节能减排的双重压力，二氧化碳资源化利用已成为举世关注的焦点。二甲醚（DME）作为新型的石油替代品，是一种清洁的二次能源。合成气一步法制二甲醚过程具有明显的经济效益，但工业上制备的天然气基合成气无法直接用于该过程。为此，本文将 CO_2 应用于天然气基二甲醚的合成，提出一种基于化学链 CO_2 重整甲烷（chemical-looping CO_2 reforming of methane, CL-CRM）的方法。

利用吉布斯自由能最小化的热力学分析方法，本文基于 Aspen Plus 软件平台对 CL-CRM 系统进行了全面地模拟研究。针对 CH_4 转化率、 CO_2 转化率与合成气质量等系统性能评价指标，通过研究不同参数，如反应器的温度和压力、氧载体甲烷比、 CO_2 甲烷比等对系统性能的影响，完成了对该系统运行条件的优化，并计算出优化条件下， CH_4 氧化反应器和 CO_2 还原反应器中反应物与生成物的成分。模拟计算的结果为：在优化条件下（ CH_4 氧化反应器的压力为 1atm、温度为 850°C 、氧载体甲烷比为 250kg/kmol ； CO_2 还原反应器的压力为 1atm、温度为 170°C 、 CO_2 甲烷比为 3.3）， CH_4 转化率为 99.30%， CO_2 转化率为 32.76%，合成气质量（ H_2/CO ）为 0.93。结果表明，该系统能够有效地转化利用 CH_4 和 CO_2 ，生产的合成气也能够直接用于一步法制二甲醚过程。

关键字： CH_4 重整，化学链， CO_2 资源化利用， H_2/CO ，合成气，氧载体 Fe_3O_4 ，二甲醚

ABSTRACT

Facing the dual pressure of ensuring an adequate energy supply and reducing greenhouse gas emissions, the utilization of carbon dioxide has become the focus of the world. As a new clean fuel, dimethyl ether (DME) is expected to be the main alternative to the petroleum. The single-step syngas-to-dimethyl ether process has obvious economic benefits. But the natural gas-based syngas prepared by the industrial method cannot be directly used in this process, therefore, this paper proposes an method—chemical-looping CO₂ reforming of methane (CL-CRM), making use of CO₂ in the synthesis of natural gas-based DME.

The CL-CRM system is simulated and studied in this paper, making use of the software—Aspen Plus and the method of thermodynamic analysis—Gibbs free energy minimization. The performance indicators of the CL-CRM system include the conversion rate of CH₄, the conversion rate of CO₂ and the quality of syngas. The operation parameters of the system are the temperature and pressure of the reactors, the ratio of oxygen carrier and CH₄, the ratio of CO₂ and CH₄, etc. The analysis of thermal performance and the optimization were performed. According to the simulation of the system under optimal conditions (the pressure and temperature of CH₄ oxidation reactor is 1atm, 850°C, and the ratio of oxygen carrier and CH₄ is 250kg/kmol; the pressure and temperature of CO₂ reduction reactor is 1atm, 170°C, and the ratio of CO₂ and CH₄ is 250kg/kmol). It is found that the conversion rate of CH₄ is 99.30%, the conversion rate of CO₂ is 32.76% and the quality of syngas (H₂/CO) is 0.93, which means that, the system can effectively converses CH₄ and CO₂ and the syngas from it can be directly used in the single-step syngas-to-dimethyl ether process.

Keywords: methane reforming, chemical looping, CO₂ resource utilization, H₂/CO, syngas, oxygen carrier Fe₃O₄, dimethyl ether

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	II
目 录	III
一. 绪论	1
1. 引言	1
2. 能源发展现状及趋势	1
3. 温室效应与 CO ₂ 减排	3
4. 天然气资源	6
5. 化学链	7
6. 二甲醚燃料	8
7. 存在的问题及研究现状	11
8. 研究目的和研究内容	14
二. 基于 Aspen Plus 的模拟仿真	17
1. 引言	17
2. 系统的热力学分析方法	17
3. Aspen Plus 简介	19
4. 系统结构与建模	25
5. 计算方法和参数设置	26

6. 系统性能的影响因素和评价指标	28
7. 系统性能研究	30
8. 模拟结果	40
9. 本章小结	40
三. 总结与进一步工作的建议	42
1. 全文总结	42
2. 后期工作展望	43
致 谢	44
参考文献	46

一. 绪论

1. 引言

在过去数十年里，煤炭和石油为中国的经济发展提供了原动力。但是，伴随而来的温室效应、空气污染等问题也不断恶化。同时，我国石油对外依存度高，能源安全受到严重威胁。面对能源供应、节能减排、环境保护等多重压力，合理利用我国的能源资源，开发新型的清洁能源刻不容缓^[1]。我国拥有丰富的天然气资源，它作为一种清洁、优质的燃料正逐渐成为能源及化工领域新的焦点，加快天然气转化利用技术的研究显得尤为重要。同时，随着全球气候变暖，温室气体 CO₂ 的减排及资源化利用已成为研究中的热点问题^[2]。

二甲醚（DME）作为新型的石油替代品，是一种清洁的二次能源^[3]。合成气一步法制二甲醚过程具有明显的经济效益。但目前天然气基合成气的工业制备途径是水蒸汽重整甲烷（steam reforming of methane, SRM），其所生产合成气的 H₂/CO₂≥3，不符合一步法制二甲醚工艺要求的化学计量比。为此，本文将 CO₂ 应用于天然气基二甲醚的合成，提出一种基于化学链 CO₂ 重整甲烷（CL-CRM）的方法。

2. 能源发展现状及趋势

能源是人类社会进步发展的重要支撑因素，也是当今国际政治、经济、外交领域的重要议题之一，社会经济的可持续发展离不开有力的能源保障^[4]。世界能源消费结构的发展经历了一个漫长的过程，自产业革命以来，三大化石燃料的消费量急剧上升。早期以煤炭为主要消费对象，随后，石油和天然气在能源消费中的比重不断增加，进入 20 世纪下半叶，石油消费量超过煤炭，成为一次能源消费中的主体。尽管全球经历了两次石油危机，但石油消费量却丝毫没有减少的趋势。此后，以太阳能、风能、

地热能等为代表的可再生能源和以核能为代表的新能源逐渐被人们开发、利用，形成了目前以化石能源为主，可再生能源与新能源共同发展的能源结构格局。未来世界能源整体将向着多元化、高效化、清洁化的趋势发展。

就不同国家和地区而言，能源结构亦有所不同。发展中国家虽然能源消费量增长速度很快，但是其煤炭消费量占其能源消耗比值较高，反之，发达国家的石油与新能源在能源结构中占据了大部分^[5]。

表 1-1 中国化石能源消费量

项 目	石油/百万吨	天然气/百万吨油当量	煤炭/百万吨油当量
2000 年	223.6	22.1	667.4
2001 年	227.9	24.7	681.3
2002 年	247.4	26.3	713.8
2003 年	271.7	30.5	853.1
2004 年	318.9	35.7	983.0
2005 年	327.8	42.1	1100.5
2006 年	347.7	50.5	1215.0
2007 年	364.4	62.6	1313.6
2008 年	380.3	73.2	1406.1
2009 年	404.6	79.8	1537.4
2009 年占全球总量/%	10.4	3.0	46.9

我国化石能源的消费量逐年剧增。由表 1-1 可以看出，近十年来，石油、天然气和煤炭资源消费量年均增长率分别达到 6.8%、15.3%和 9.7%。到 2009 年我国化石能源消费结构中，煤炭占 76%，石油占 20%，天然气占 4%。可以看出，在过去十年里，正是煤炭和石油造就了中国经济发展的奇迹。然而煤炭资源的开采和利用过程也是造成环境污染的主要原因之一。同时，根据国际能源机构预测，由于石油资源相对贫乏，我国石油对外依存度将从目前的 50%提高到 2030 年的 80%，能源安全受到严重威胁。

因此，结合我国能源资源的现状，开发新型的清洁能源已是刻不容缓。

3. 温室效应与 CO₂ 减排

(1) 温室效应

本世纪以来，由于全球范围内工业化进程的加快、化石燃料的大量使用、森林草地的大面积毁坏等原因^[6]，使得自然界的二氧化碳循环被破坏，最终导致温室效应加剧。二氧化碳是最主要的温室气体，此外还包括甲烷、氯氟烃等。

温室效应给生态环境带来的主要影响有：

- 1) 气温升高，全球变暖；
- 2) 冰层消失，被冰封的史前病毒可能会重新出现，导致地球上的病虫害增加；
- 3) 海平面上升，岛屿及沿海低洼地区都将面临被海水淹没的危险；
- 4) 气候反常，自然灾害加剧；

(2) CO₂ 排放

在全球 CO₂ 排放量中，中国、美国、俄罗斯、印度、日本和德国占总排放量的 59.6%（见表 1-2）。中国的 CO₂ 排放量于 2008 年超越美国，成为全球 CO₂ 排放量最大的经济体。美国、日本和德国由于其减排政策，近十年内 CO₂ 排放得到了控制。

表 1-2 CO₂ 排放量主要国家

单位：百万吨

地 区	1969 年	1979 年	1989 年	1999 年	2009 年	2009 年占全球总量/%
中国	768.8	1607.2	2440.8	3287.8	7518.5	24.2
美国	4509.1	5388.2	5504.3	6242.0	5941.9	19.1
印度	218.0	313.1	588.4	898.5	1539.1	4.9
俄罗斯			2394.6	1533.1	1535.3	4.9
日本	753.6	1056.3	1107.3	1298.7	1222.1	3.9
德国	1018.3	1176.4	1046.5	893.5	795.6	2.6

以煤炭为主要燃料的电力行业是我国 CO₂ 排放第一大户，所占的比重预计将从 2005 年的 49%增至 2015 年的 52%和 2030 年的 54%（见表 1-3），交通运输业所占的比重也将从 7%增至 11%。相比之下，工业所占比重将有所下降。

表 1-3 我国各行业与能源有关的二氧化碳排放量

单位：百万吨

行 业	2005 年	2010 年	2015 年	2030 年	2005~2030 年年均增长率
发电	2500	3589	4450	6202	3.7%
工业	1430	2014	2186	2373	2.0%
交通运输业	337	486	664	1255	5.4%
民用和服务业	468	550	622	715	1.7%
其他行业	365	585	709	903	3.7%
总计	5100	7224	8631	11448	3.3%

旨在遏制全球气候变暖的《京都议定书》在世界范围内形成了巨大的二氧化碳减排压力。按照既定目标，我国 2020 年单位国内生产总值的二氧化碳排放量将比 2005 年下降 50%左右。同时，我国“十二五”期间也将 CO₂ 的捕集、封存与利用作为重点研究对象之一^[2]。随着人们对生态环境保护的日益重视，二氧化碳减排也显得愈发重要。当前受到世界各国高度关注的 CO₂ 减排技术有：CO₂ 捕集与封存（CCS）技术和 CO₂ 捕集与利用（CCU）技术等。

(3) CO₂ 减排技术

1) CO₂ 捕集与封存（CCS）技术

CCS 技术利用 CO₂ 无毒、惰性、可固化的特点，能够将 CO₂ 封存于地下或海底。主要分为：地质封存、海洋封存、CO₂ 的矿物碳化固定、陆地生态系统储存、生物储存等。虽然 CCS 技术发展很快，但目前仍存在很多问题，尚处于试验阶段。各项 CCS 技术的对比情况如图 1-1 所示。

固定技术	固定容量(×10 ⁴ t)	优点	局限性	发展阶段
自然碳封存	100 ~ 1000	绿色环保,利用生态系统实现碳元素封存	见效慢,不可能在短期内减少空气中 CO ₂ 的含量;一旦森林遭到砍伐或者遭遇火灾等自然灾害,固定的 CO ₂ 容易逸出	大规模利用
地质封存	贫化油田:1250;枯竭气田:8000;地下盐土层:4000;深煤层:1480	可提高油气采收率,获得增产油或煤层气	发生地震或火山爆发时,深埋的 CO ₂ 容易逸出;容易对地下水造成污染	成熟阶段 (IPCC)
深海封存	4 0000	碳封存容量大	发生地震或火山爆发时,深埋的 CO ₂ 容易逸出;降低海水 PH 值,损害海洋生态系统	研究阶段
光生物合成技术	*	处理效率高,易与其它工程技术集成	对于商业时代来说反应速度过慢,难以大规模利用	研究阶段
人造暗礁	*	机械费用低,反应无需能量补偿,最终产品自然稳定、安全无污染	对于商业时代来说反应速度过慢,难以大规模利用	研究阶段
海洋增肥	*	施工范围大,能增加渔业产量	放出大量甲烷,使封存碳的努力变得徒劳无功,破坏海洋生态系统	研究阶段

注: *代表暂时无法统计。

图 1-1 CO₂ 固定技术对比分析

2) CO₂ 捕集与利用（CCU）技术

CO₂ 是含碳物质消耗后的最终氧化物，在自然界存量巨大、分布最广、稳定性极好。面对资源日益短缺的现状，对 CO₂ 大规模利用频频跃居全球能源会议首要议题，让 CO₂ 代替常规资源，来服务生产生活正成为人类重塑资源构架的新设想^[7]。

基于其物理、化学特性，二氧化碳在国民经济中应用甚广。CO₂ 的主要利用途径见图 1-2。

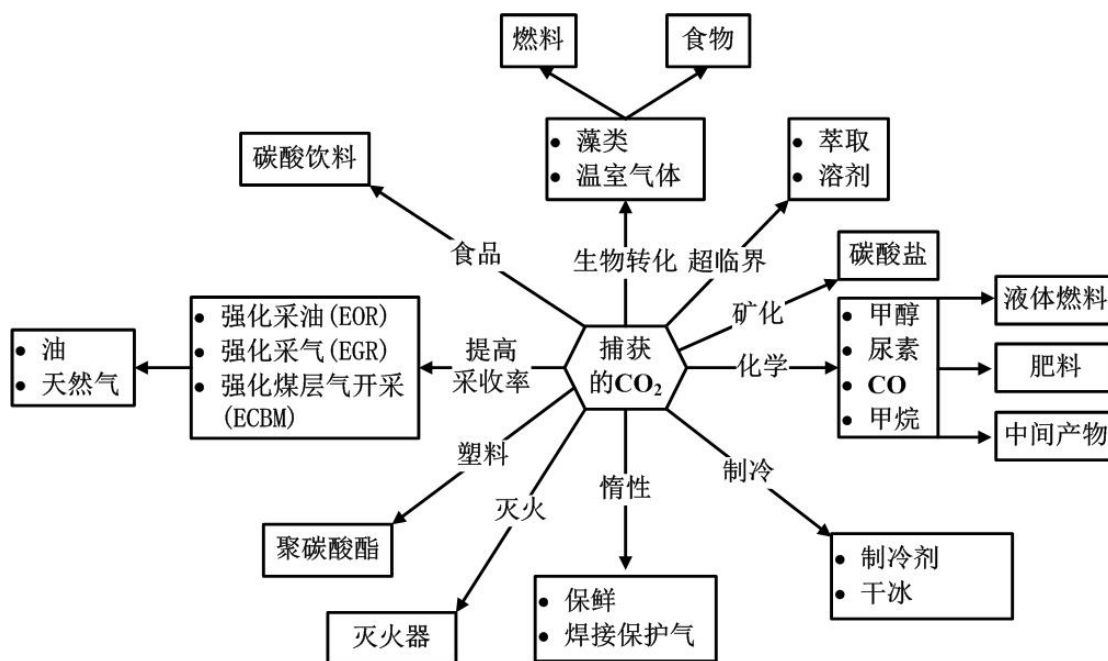


图 1-2 CO₂ 的主要利用途径

4. 天然气资源

天然气是一种混合气态化石燃料，大多存在于油田、气田、页岩层，也有少量出于煤层，其主要成分是甲烷（CH₄）。

在过去的数十年里，中国的能源战略更加侧重于煤炭和石油。但是，随着环境问题日趋严重，已开始推动中国寻求其它选择。正是在这样的背景下，天然气作为最清洁的碳氢燃料和一种优质能源正逐渐成为能源及化工领域新的焦点。

《中国能源发展报告 2011》中提到，我国常规天然气资源较为丰富，其远景资源量已达 56 万亿立方米。另外，中国非常规天然气资源（包括页岩气、煤层气、生物气和致密砂岩气等）也十分丰富。它具有低碳、低污染的特性，随着开发利用技术的日趋成熟，将在我国能源结构中扮演重要角色。

如图 1-3 所示，在 2010 年世界能源消费结构中，天然气所占比例为 24%，而我国这一比例仅为 4%。与石油、煤炭相比，天然气不仅热值高、污染小，而且其性价比很高。2014 年 5 月 21 日中俄两国签署的《中俄东线供气购销合同》有力保障了我国

快速增长的天然气需求。因此，我国天然气产业链的发展在未来十年将步入黄金时期。预计到 2020 年，天然气在我国能源消费结构中的比重将不断提高，从目前的 4%左右迅速增长至 10%以上，成为我国社会经济发展的支柱能源之一。因此我国必须加快天然气转化利用技术的研究步伐^[8]。

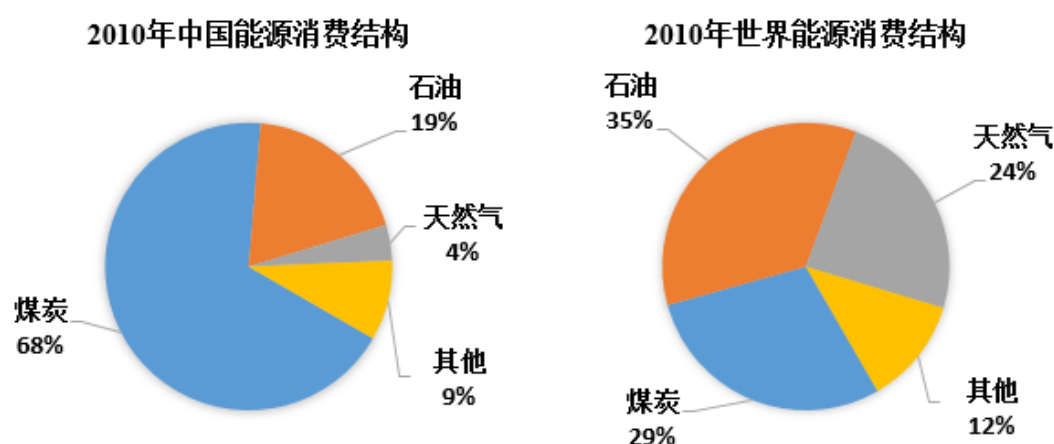


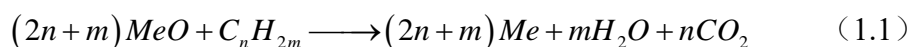
图 1-3 2010 年中国与世界能源消费结构对比

5. 化学链

在化学反应中，反应产物又可以作为其他反应的反应物，经过若干个反应后又能够恢复至原始状态，这些反应构成的这样一个循环过程或链式过程称作化学链（chemical looping, CL）^[8]。

德国科学家 Richter 和 Knoche 等^[9]在 1983 年提出了一种新型的基于循环氧载体的燃烧过程——即化学链燃烧（Chemical-looping combustion, CLC）。相比于传统燃烧方式，CLC 实现了化学能的梯级利用，提高了能量的利用效率。之后随着温室气体 CO₂ 在全球范围内引起广泛关注，由于 CLC 过程具有 CO₂ 的内分离性质，CLC 技术在二十世纪末也得到迅速发展^[10]。

如图 1-4 所示，化学链燃烧系统由两个反应器构成——空气反应器和燃料反应器。燃料反应器中气体燃料与氧载体（金属氧化物 MeO，其还原态用 Me 表示）发生如下反应：



氧载体 MeO 所提供的活性氧与碳氢燃料发生反应，产生包含 H₂O 和 CO₂ 的混合气，而被还原之后氧载体 MeO 转变为 Me，Me 随后进入空气反应器被重新氧化实现氧载体的再生并储存热量^[11]，如反应（1.2）所示。



通常情况下，反应（1.1）为吸热反应，反应（1.2）为放热反应。相比于常规燃烧过程，化学链燃烧中燃料和空气没有直接接触，因此燃烧后产生的 CO₂ 没有被空气中的 N₂ 稀释，从而在没有能量消耗的情况下，就能对 CO₂ 进行分离捕获。

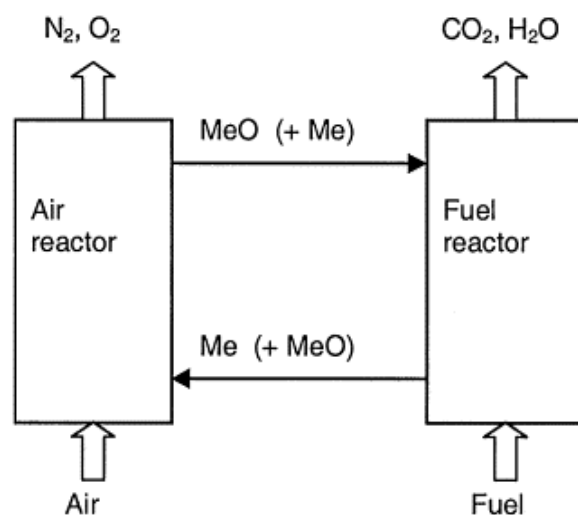


图 1-4 化学链燃烧原理图^[12]

6. 二甲醚燃料

(1) 性质及用途

二甲醚（dimethyl ether, DME），又称为甲醚，是一种结构简单的脂肪醚，其分子式为 CH₃-O-CH₃。在常温常压下，二甲醚是一种无色气体，具有轻微醚香味，易被液化，常温下加压到 0.54MPa 即可液化，与石油液化气（LPG）相似，易于储存与运输。二甲醚腐蚀性小、无致癌性、燃烧性能好，在空气中十分稳定，长期暴露不会形成过

氧化物，同时还具有优良的溶解性能，可与水、氯仿、乙醚、醇及丙酮等多种有机溶剂混溶。二甲醚分子含氧量为 34.78%，燃烧比较完全，排放污染小，是一种新型的车用替代燃料。二甲醚的主要原料和用途见图 1-5。

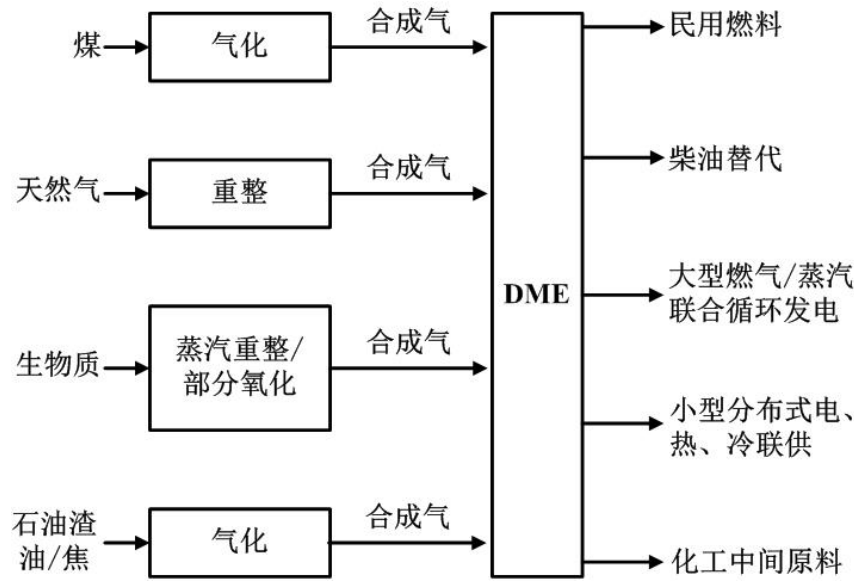


图 1-5 DME 的主要原料和用途

20 世纪 70 年代初，气雾剂制品迅速发展，其中所采用的氟氯烷对地球大气臭氧层造成了巨大的破坏，因此其使用逐渐受到限制或禁止。二甲醚作为氟氯烷的替代品，不仅具有与其相近的饱和蒸气压等物理性质，而且具有优良的环保性能。

DME 替代氯氟烃的另一个重要用途是作为制冷剂。由于二甲醚在冷凝和蒸发特性方面有着接近氟氯烷的特性——沸点低、易汽化、汽化热大等，目前世界各国正在积极研究开发 DME 在冰箱、保鲜及空调等领域的应用，以减少对环境的污染。同时，二甲醚还可以作为发泡剂，提高泡沫塑料等产品的柔韧性和耐压性。

用作替代燃料是二甲醚最主要的发展方向。二甲醚与石油液化气（LPG）具有相似的蒸气压，同时它还具有优良的燃烧性能，不仅燃烧比较完全，热效率高，而且燃烧过程中无残渣、无黑烟，CO、NO 排量低。因此作为燃料，二甲醚目前主要用于替代 LPG 作为民用燃料、替代柴油作为车用燃料、汽轮机燃料以及发电。但现阶段二甲醚燃料使用技术尚不完善，且二甲醚燃料使用的国家标准也未出台，二甲醚作为燃料

方面的应用尚未普及推广。

除了替代氯氟烃和燃料，二甲醚还是一种重要的化工原料，可参与多种化工产品的合成，例如，二甲醚可与苯胺反应生成 N,N-二甲基苯胺；与 CO 反应生成乙酸甲酯；与 CO₂ 反应生成甲氧基乙酸；与氰化氢反应生成乙腈；与三氧化硫反应生成硫酸二甲酯等。因此，二甲醚的应用前景十分广泛。

(2) 制备方法

二甲醚的工业生产早期采用甲醇经硫酸脱水的方法，但由于该工艺对环境污染大，且对设备腐蚀严重而逐渐被淘汰。目前工业中生产二甲醚主要采用甲醇气相催化脱水工艺，该工艺腐蚀小，无污染，但生产投资大、能耗高。合成气一步法制二甲醚工艺是由气体直接通过催化剂床层合成，是 CO 与 H₂ 通过双功能催化剂催化反应而制得，具有工艺过程简短、合成气转化率高等优点。表 1-4 为生产二甲醚方法的技术经济比较^[13]。

表 1-4 二甲醚三种生产方法技术经济比较

方 法	硫酸法	气相转化法	一步合成法
催化剂	硫酸	固体酸催化剂	多功能催化剂
反应温度/℃	130~160	200~400	250~300
反应压力/MPa	常压	0.1~1.5	3.5~6.0
转化率/%	约 90	75~85	90
二甲醚选择性/%	>99	>99	>65
1000t/a 投资/万元	280~320	400~500	700~800
二甲醚纯度/%	≤99.6	≤99.9	约 99

(3) 应用前景

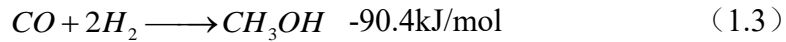
2011 年，黄震委员在全国两会期间提出，加快推进二甲醚车用新燃料发展是解决

目前我国能源、环境问题的重要途径之一。工信部在提案复文中表示，将认真总结二甲醚试点示范经验，进一步完善二甲醚等替代燃料汽车发展的政策措施，积极推动替代燃料汽车产业的发展。2014 年 5 月，中国国家主席习近平在上海考察期间强调：发展新能源汽车是我国从汽车大国迈向汽车强国的必由之路。相信随着我国科学技术的不断进步、全民环保意识的不断增强、能源消费结构的不断调整、国家相关政策的不断完善，二甲醚作为燃料方面的应用必将前景广阔。

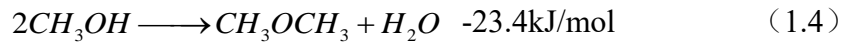
7. 存在的问题及研究现状

一步法制二甲醚是以合成气为原料直接合成 DME，反应过程实际上是甲醇合成反应、甲醇脱水反应和水气变换反应（WGS）的耦合，主要反应式如下：

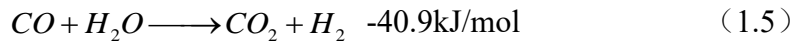
甲醇合成反应：



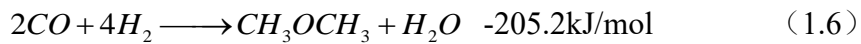
甲醇脱水生成二甲醚反应：



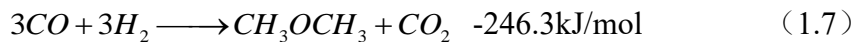
水气变换反应：



总反应为：



或



在合成气一步法制二甲醚的过程中，通过甲醇脱水反应（1.4）可以将甲醇合成反应（1.3）中生成的甲醇立刻转化为二甲醚，同时反应（1.4）中的副产物 H_2O 又能够通过水气变换反应（1.5）转化为 H_2 和 CO_2 ，反应（1.5）中生成的 H_2 又可作为反应（1.3）中的反应物继续参与反应。

甲醇合成反应、甲醇脱水反应和水气变换反应三者之间相互促进，从而提高了合

成气的转化率和二甲醚的产率，这些结论在相关文献^[14-18]中都已通过实验得到了验证。

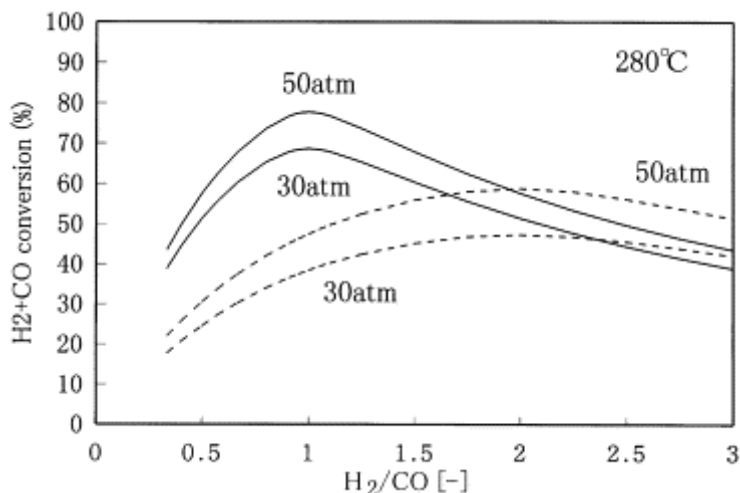


图 1-6 不同 H₂/CO 比条件下的合成气 (H₂+CO) 平衡转化率

虚线是反应式 (1.6)，实线是反应式 (1.7)

图 1-6 给出了 H₂/CO 比对合成气一步法制二甲醚平衡转化率的影响，可以看出，在不同压力下，H₂/CO=2 时，反应 (1.6) 的 CO+H₂ 的平衡转化率将达到最大，而当 H₂/CO<2 时，反应 (1.7) 的 CO+H₂ 的平衡转化率远高于反应 (1.6) 的 CO+H₂ 的平衡转化率。说明水气变换反应非常重要，能及时将反应 (1.4) 中生成的水消耗，从而促进反应式 (1.3) 和式 (1.4) 向右进行。

Peng 等人^[19]针对合成气一步法制二甲醚的过程从动力学的角度展开分析，结果表明：二甲醚一步合成法中，合成气的 H₂/CO 比对二甲醚的产率起着至关重要的影响。同时还指出，当 H₂/CO=1 时，可以使该过程中二甲醚 (DME) 的产率以及合成气的利用率达到最大。

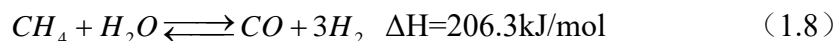
工业上制备的合成气根据来源不同，主要分为：煤基合成气和天然气基合成气^[20]。

对于富含 CO 的煤基合成气 (H₂/CO<1)，可以通过向反应器中注入水蒸汽，利用水气变换 (WGS) 反应提高合成气中的氢含量，从而使 H₂/CO=1。但由于我国煤炭资源地理分布北多南少，因此，作为高耗水行业的大型煤化工项目主要分布在干旱缺水的西北地区，上述方法将进一步加剧这些地区严重的水资源危机，不符合我国可持续发展的战略要求。

利用天然气制备合成气，主要有三种途径：

(1) SRM 方法，即水蒸汽重整甲烷（steam reforming methane）：

其化学反应为：



该过程早在上世纪 30 年代就已应用于工业生产，但反应中为了防止催化剂因积炭而失活，通常在实际操作中采用较高的水碳比，从而导致其所生产合成气的 $H_2/CO \geq 3$ ，不适用于二甲醚的合成^[21]。

(2) CDR 方法，二氧化碳重整甲烷（carbon dioxide reforming methane）：

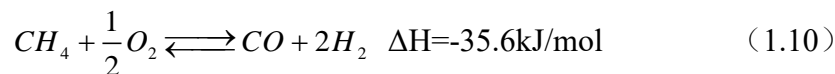
其化学反应为：



该过程能够同时利用二氧化碳和甲烷两种主要温室气体，对温室气体减排和 CO_2 资源化利用都具有重大意义，且合成气的 H_2/CO 比约等于 1，可用于二甲醚的合成^[22]。但目前该过程仍然存在不少问题，如能耗高、催化剂容易因积炭而失活等^[23]，尚无法在工业中应用。

(3) POM 方法，甲烷部分氧化（partial oxidation of methane）：

其化学反应为：



该过程的 H_2/CO 接近于 2，它是一个放热反应，相比于 SRM 和 CDR，可以节省大量能源。但由于 POM 过程需要昂贵的空分氧、反应产物易被深度氧化、 O_2/CH_4 混合物易引起爆炸^[24]等原因，亦无法在工业中应用。

因此，总而言之，天然气基合成气无法直接用于一步法制二甲醚工艺。

对于工业生产中利用 SRM 过程制备的富含 H_2 的天然气基合成气（ $H_2/CO \geq 3$ ），降低其中氢含量并不容易。Peng 等人^[25]提出一种煤基和天然气基合成气联产的方案，如图 1-7 所示。通过联合两个工业中制备合成气的过程，即水蒸汽重整甲烷（SRM）过程（ $H_2/CO > 1$ ）与煤气化过程（ $H_2/CO < 1$ ），从而达到调节合成气 H_2/CO 比的目的，并

用于二甲醚的合成过程。但该方案依然存在一些缺点：

- (1) 煤气化过程耗水量大，依然无法缓解其给我国北方水资源造成的巨大压力，不利于二甲醚的大规模生产；
- (2) 天然气基合成气①与煤基合成气②的混合过程复杂，给混合器的性能及控制提出了更高的要求；

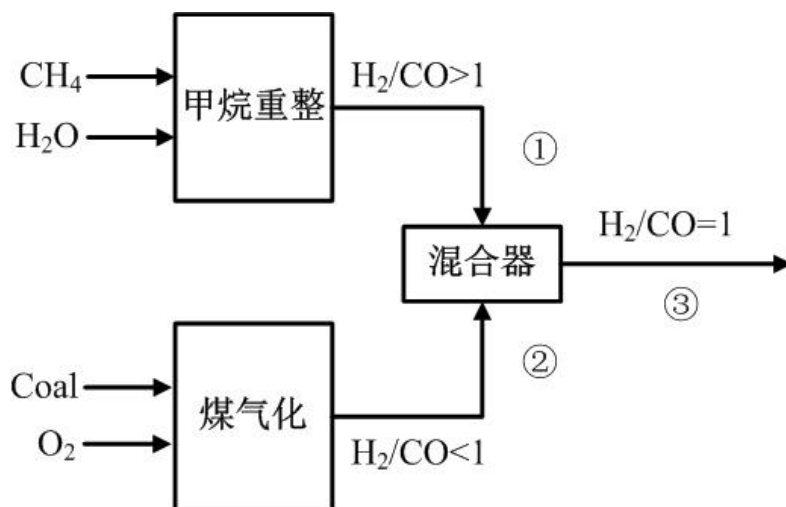
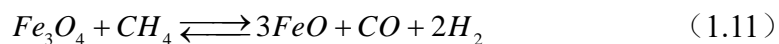


图 1-7 煤基和天然气基合成气联产

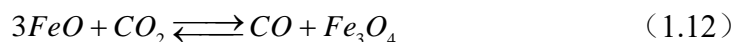
8. 研究目的和研究内容

针对上述问题，本文将 CO_2 应用于天然气基二甲醚的合成，提出一种基于化学链 CO_2 重整甲烷（CL-CRM）的方法。如图 1-8 所示，该过程主要由两部分构成：

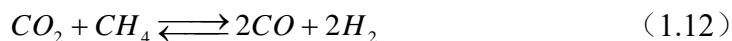
- (1) CH_4 氧化反应器中的甲烷部分氧化过程：



- (2) CO_2 还原反应器中的 CO_2 还原过程：



其总反应为：



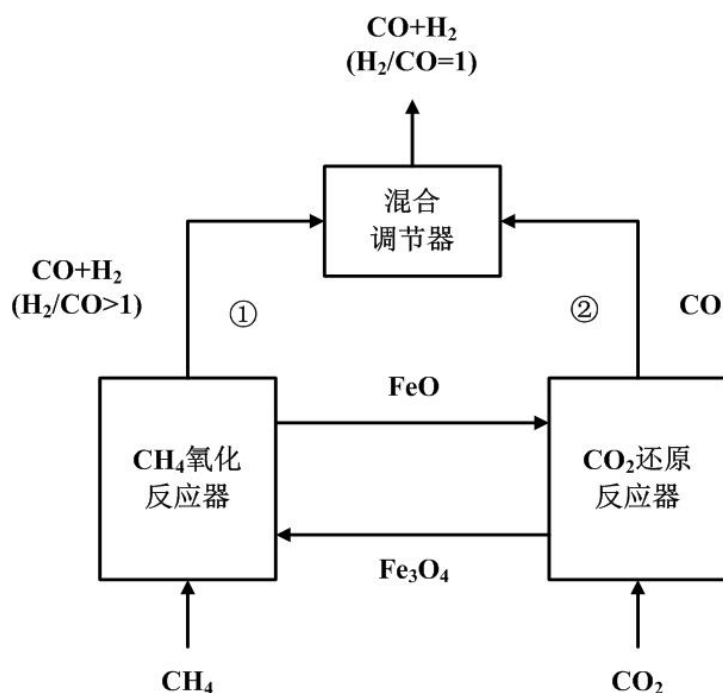


图 1-8 基于化学链 CO_2 重整甲烷（CL-CRM）过程的示意图

CL-CRM 过程的主要优点如下：

- (1) CL-CRM 中甲烷部分氧化过程是一个具有代表性的晶格氧部分氧化制取合成气反应，大量文献通过理论和实验研究也证实了其可行性^[26-28]，它避免了传统的甲烷部分氧化（POM）过程中需要昂贵的空分氧、反应产物易被深度氧化、 O_2/CH_4 混合物易引起爆炸等问题；
- (2) CL-CRM 中 CO_2 还原过程不仅利用氧源 CO_2 对处于还原态的氧载体进行了再生，同时将 CO_2 还原为 CO ，实现了 CO_2 的资源化利用以及调节合成气 H_2/CO 比的功能；
- (3) 由 CL-CRM 总的反应式可以看出，该方法继承了二氧化碳重整甲烷（CDR）过程的多项优点，如有利于温室气体减排和 CO_2 资源化利用、合成气的 H_2/CO 比适合于二甲醚的合成等，同时避免了 CDR 过程中催化剂因积炭而失活的问题；
- (4) CL-CRM 过程通过化学链分两步进行，使得反应能垒更低，反应效率更高；
- (5) 铁氧化物资源丰富且易得，在 CL-CRM 的甲烷部分氧化过程和 CO_2 还原过程

中均具有良好的反应性能，是一种良好的氧载体材料。

本文主要的研究目的是：对基于化学链 CO_2 重整甲烷（CL-CRM）系统进行模拟和分析，从更加全面细致的角度理解该过程的能量利用效率、最佳运行条件、影响因素和评价指标等。同时，在此基础之上可以完成该系统的概念验证，指导后续的反应器设计等过程，为其技术经济环境的评价提供依据。而 Aspen Plus 作为一款功能强大的流程模拟软件，可以为该系统的模拟提供一个很好的平台^[29]；

本文主要的研究内容是：在简要介绍系统热力学分析方法和流程模拟软件 Aspen Plus 的基础之上，利用 Aspen Plus 对 CL-CRM 系统进行过程模拟计算和热力性能分析。设计并计算该系统的各项性能评价指标，如甲烷转化率、二氧化碳转化率、合成气质量等。同时，通过控制变量的方法，分别研究系统中主要运行参数如各反应器中的温度和压力、 CO_2 甲烷比、氧载体甲烷比等对系统性能的影响，并确定了系统优化的运行条件。

二. 基于 Aspen Plus 的模拟仿真

1. 引言

系统的建模和仿真是进行系统分析和优化的前提^[30]，针对 CL-CRM 系统，其能量转换和物质输运均较为复杂。若能借助专业的商用软件对此系统进行建模和仿真，不仅能够简化计算工作量、提高计算准确度，同时还能够确定系统优化的运行条件，有效改善系统的各项性能指标。

本章在简要介绍系统热力学分析方法和流程模拟软件 Aspen Plus 的基础之上，对 CL-CRM 系统进行过程模拟，为各个环节如 CH₄ 的氧化、CO₂ 的还原等建立了相应的模型。针对 CH₄ 转化率、CO₂ 转化率、合成气质量等系统性能指标，通过研究不同参数，如反应器的温度和压力、氧载体甲烷比、CO₂ 甲烷比等对系统性能的影响，确定系统优化的运行条件，并得到了在优化条件下，CH₄ 氧化反应器和 CO₂ 还原反应器中反应物与生成物的成分。

2. 系统的热力学分析方法

利用 Aspen Plus 对 CL-CRM 系统进行过程模拟，需要采用合理的热力学分析方法。在温度、压力一定的条件下，任一给定系统的化学平衡状态通常有三种确定方法：Gibbs 自由能函数最小化方法、平衡常数法和正逆反应速率相等法。因为该系统中，反应温度较高，化学反应和物质输运都在较快的速率下进行，为了摆脱复杂的化学反应平衡过程中的详细机理，达到化学反应热力学平衡时的判断标准是体系的 Gibbs 自由能达到最小值^[31]。Gibbs 自由能函数最小化方法从热力学平衡的角度出发，运用最优化算法对系统进行分析处理。

在计算中，通常采用 Gibbs 自由能变化来判断反应能否进行及反应进行的方向^[32]。其依据为：在一定的压力和温度条件下，由一定量元素构成的化学反应系统，在原子

组成守恒和组成非负的条件下，当系统的自由能函数最小时，系统达到平衡状态^[33]。

Gibbs 自由能是热力学分析中一个非常重要的参数，它的定义是：

$$G = U - TS + pV = H - TS \quad (2.1)$$

其中，T 是反应温度，p 是反应压强，V 是体积，U 为系统内能，S 是系统的熵，H 是系统的焓。在热力学分析中通常采用如下形式：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

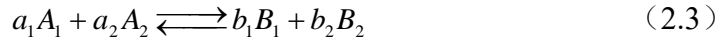
其中 ΔG 是系统的 Gibbs 自由能变， ΔH 是系统的焓变， ΔS 是系统的熵变。因此，我们通过系统内部的能量变化，即可判断反应发生的可能性及其方向性：

$\Delta G < 0$ ，表明系统将朝着正反应方向进行；

$\Delta G = 0$ ，表明系统处于平衡状态；

$\Delta G > 0$ ，表明系统将朝着逆反应方向进行。

对于任意化学反应：



在标准状态下(273.15K, 1atm)，可利用生成 Gibbs 自由能来计算化学反应的 Gibbs 自由能变：

$$\Delta_r G_m^\theta(273.15K) = (\sum b_i \Delta G_m^\theta(B_i, s, 273.15K))_{\text{product}} - (\sum a_i \Delta G_m^\theta(A_i, s, 273.15K))_{\text{reactant}} \quad (2.4)$$

式中： $(\sum b_i \Delta G_m^\theta(B_i, s, 273.15K))_{\text{product}}$ ——产物的标准摩尔生成吉布斯自由能；

$(\sum a_i \Delta G_m^\theta(A_i, s, 273.15K))_{\text{reactant}}$ ——反应物的标准摩尔生成吉布斯自由能；

s——表示物质的状态（固、液、气）。

一般情况下，通过热力学数据表只能查询到标准状态下的 $\Delta_r G_m^\theta(273.15K)$ ，然后根据下列近似公式计算一定温度 T 下的 Gibbs 自由能变：

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(273.15K) - T\Delta_r S_m^\theta(273.15K) \quad (2.5)$$

式中： $\Delta_r H_m^\theta(T)$ ——反应焓变；

$\Delta_r S_m^\theta(T)$ ——反应熵变。

公式 (2.5) 采用了近似处理，在纯物质热化学数据手册^[34]中提供了更加精确的计算方法：

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = (\sum b_i \Delta G(B_i, s, T))_{\text{product}} - (\sum a_i \Delta G(A_i, s, T))_{\text{reactant}} \quad (2.6)$$

式中： $(\sum b_i \Delta G(B_i, s, T))_{\text{product}}$ ——温度 T 下产物的 Gibbs 生成能；

$(\sum a_i \Delta G(A_i, s, T))_{\text{reactant}}$ ——温度 T 下反应物的 Gibbs 生成能。

该手册提供了详细的各单质和化合物在不同温度下的热力学数据，这大大简化了热力学计算的内容，并提高了准确度^[32]。

化学反应的标准平衡常数与标准 Gibbs 自由能之间的关系为：

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = -RT \ln K^\theta(T) \quad (2.7)$$

式中： $\Delta_r G_m^\theta(T)$ ——化学反应过程中标准 Gibbs 自由能的变化；

$\ln K^\theta$ ——反应平衡常数；

R ——气体摩尔常数；

T ——反应温度，K。

由此可得，不同温度下的平衡常数：

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta(T)}{RT} \quad (2.8)$$

利用平衡常数，可以对 CL-CRM 系统中涉及的均相反应、气-固异相非催化反应等进行计算和判断，确定反应的可能性和方向性，为热力学平衡分析提供理论依据^[32]。

3. Aspen Plus 简介

Aspen Plus 作为一款进行生产装置设计、稳态模拟和优化的大型通用流程模拟软

件^[35]，在能源、化工、医药等多个领域均有广泛的应用。为了开发新型的第三代流程模拟软件，上世纪 70 年代，美国能源部在麻省理工学院（MIT）开展了一个称作“过程工程的先进系统”（Advanced System for Process Engineering，简称 ASPEN）的项目^[36]，并于 1981 年年底完成，Aspen Plus 即诞生于该项目。

(1) Aspen Plus 的基本功能

Aspen Plus 可以服务于整个工艺生命周期，借助 Aspen Plus 可以：

- 1) 进行工艺过程中能量和质量平衡计算；
- 2) 预测物流的流率、组成和性质；
- 3) 预测操作条件、设备尺寸；
- 4) 减少装置的设计时间并进行各种装置的设计方案比较；
- 5) 在线优化完整的工艺装置；
- 6) 回归试验数据。

(2) Aspen Plus 的主要特点

- 1) Aspen Plus 具有最完备的物性系统；
- 2) 集成能力强；
- 3) 结构完整；
- 4) 强大的模型/流程分析功能。

(3) Aspen Plus 的基本用法

- 1) 建立工艺流程
 - ① 选择单元操作模型

Aspen Plus 提供了 8 类单元操作模型和 1 个用户自定义模型供用户选择使用。

② 连接各单元模块

各单元模块之间的联结除了物料关系（Material）之外，也可以是热（Heat）、功（Work）等关系。

2) 模拟参数设置

当流程建立完成后，需要设置各模块参数及进料参数等。在这里通过数据浏览器（Data Browser）来输入和设置参数。

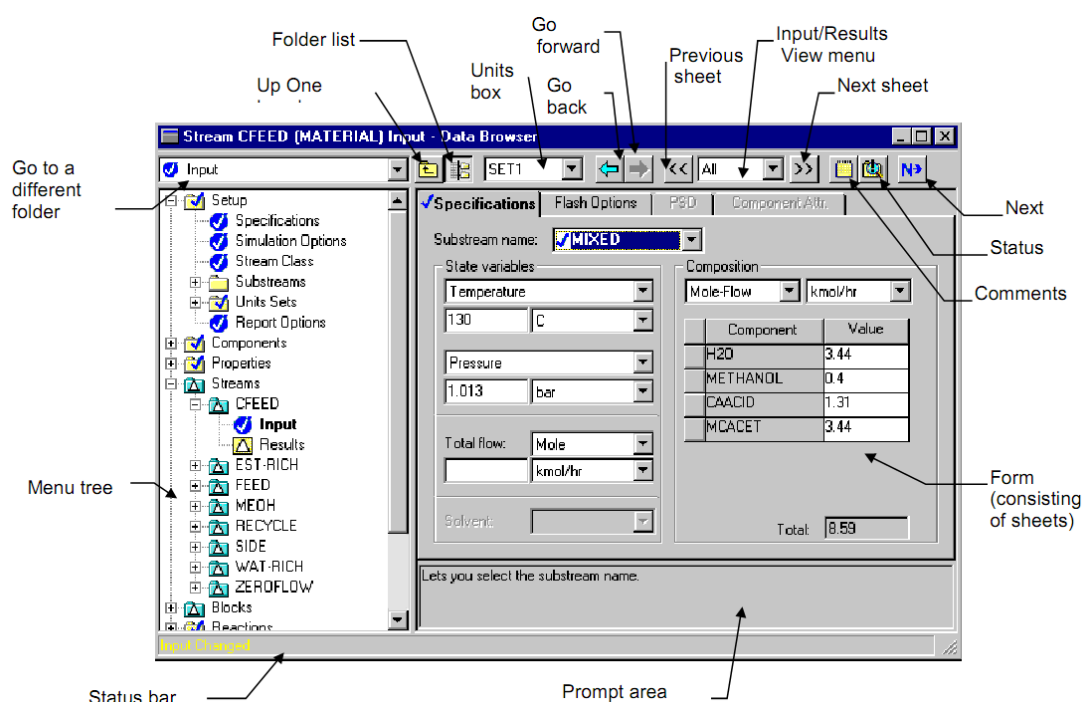


图 2-1 数据浏览器（Data Browser）

① 数据浏览器（Data Browser）

数据浏览器是用来输入模拟数据、查看结果以及定义各种对象的树状表单，如图 2-1 所示。

数据浏览器主要用来：

- 显示表单和操作对象；
- 无需回到 Date 菜单中即可查看多个结果；
- 编辑在流程中定义的对象；

- 查看模拟运行的状态和结果；
- 查看可用的结果。

② 全局参数设置（Setup）

包括该流程模拟的说明、有效相态的选择、平衡要求的确定、物流类（Stream Class）及子物流（Substream）的选取等。

当模拟的物流（Streams）中存在固体时，需要在 Setup/Specifications/Global 页面定义 Stream Class。其选择方法如表 2-1 所示：

表 2-1 Stream Class 的选项

选 项	定 义
CONVEN	不牵涉固体的模拟，或者唯一的固体是电解盐类
MIXCISLD	有 Conventional 固体存在，但是没有粒径分布
MIXNC	有 Nonconventional 固体存在，但是没有粒径分布
MIXCINC	Conventional 和 Nonconventional 固体同时存在，但是没有粒径分布
MIXCIPSD	有 Conventional 的固体存在，也有粒径分布
MIXNCPSD	有 Nonconventional 固体存在，带有粒径分布

③ 组分输入（Components）

流程模拟中至少要在组分输入表页（Components/Specifications）输入一种组分，默认的物理数据库可以满足大多数的模拟计算。

④ 物性方法选择（Properties）

在 Properties/Global 页面中设置全局的物性方法。

⑤ 规定物流（Streams）

对单元操作模型间各物流的温度、压力、流量、组分等参量进行设置。

⑥ 设置单元操作模型参数（Blocks）

对单元操作模型中各种物理环境进行设置。

运行模拟，生成报告

运行结束后可以查看模拟结果，在控制面板或者历史文件中检查完成状态。

(4) Aspen Plus 在能源领域的应用

国外把 Aspen 应用于能源行业比较早^[37]。Lee^[38]等早在 1992 年就利用 Aspen Plus 进行煤的气化模拟。Wim^[39]在 1997 年针对以希腊褐煤为燃料，同时具备脱硫和 CO₂ 捕集功能的 IGCC（整体煤气化联合循环发电）系统，通过 Aspen Plus 的流程模拟以及与其他动力循环的对比分析，发现 IGCC 动力循环系统能够在很大程度上补偿由于 CO₂ 捕集带来的效率损失。Yan^[40]利用 Aspen Plus 模拟了一种新型的分隔流化床煤气化炉（CFBCG）过程。Nikoo^[41]借助 Aspen Plus 模拟了在流化床反应器中进行生物质气化的过程，发现提升温度有利于增加氢气产量并提高碳转化效率。

通过查阅文献及相关书籍，国内外学者将 Aspen Plus 软件用于能源领域主要做了以下几个方面的工作：

1) 煤的气化过程

煤气化过程作为洁净煤燃烧技术的核心之一，是煤基醇醚燃料、整体煤气化联合循环发电（IGCC）、多联产系统等过程的基础^[42]。但是煤气化技术研发过程中，时间周期长、资金耗费大，使许多科研单位因此望而却步，导致煤气化技术的研究以及工业化进程受到了严重的阻碍^[43]。而利用 Aspen Plus 可实现煤气化工艺的模拟，并获取实验条件下难以得到的不可测参数，这将有利于煤气化过程的优化，寻找最佳操作点，提高其过程的效率^[44]。

张宗飞等人^[45]以 Aspen Plus 为模拟工具，用 Gibbs 自由能最小化方法建立了粉煤气化模型。最终发现，N₂ 气氛下粉煤的气化过程能够很好地模拟，而 CO₂ 气氛下模拟偏差较大。同时以沾化煤种为对象研究了不同操作条件下的气化性能。模拟结果表明，提高压力和温度可以使煤的气化过程强化。

2) 煤燃烧过程中碱金属元素的赋存、迁移模拟

李勇等人^[46]为了分析碱金属的赋存、迁移规律，利用 Aspen Plus 对 PFBC 过程在

1000K~1300K 温度范围内进行数值模拟，如图 2-2 所示，得到了不同煤样在燃烧后的烟气中气态碱金属的含量随温度的变化关系，与申文琴等人^[47]的实验数据相符。

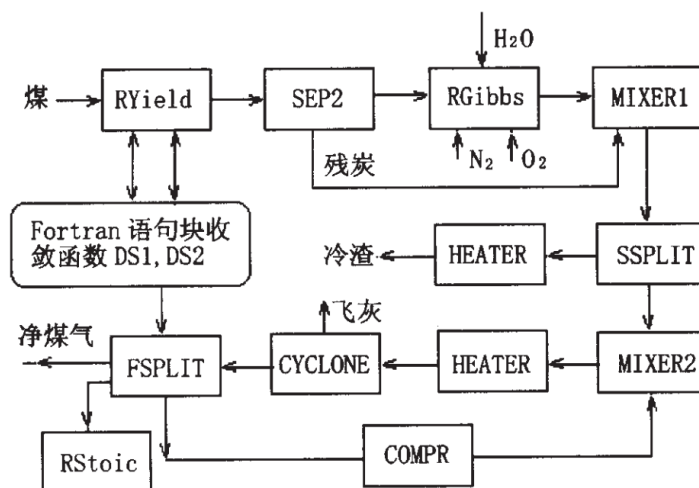


图 2-2 烟气中气态碱金属含量随温度的变化关系

3) 系统方案的模拟与优化

Aspen Plus 除了能全面模拟整个大型系统的流程，而且可以指导系统设计，并提供优化方案，为大型系统技术方案提供研究平台^[29]。孔红兵等人^[48]针对氧/燃料燃烧方式下 600MW 燃煤电厂全过程，利用 Aspen Plus 进行模拟分析和优化。结果表明：传统的 600MW 电厂改造为氧/燃料燃烧方式后，空分系统和烟气处理系统耗电量较大，导致全厂的供电效率由 37.69%降低到 25.62%，利用 Aspen Plus 对运行工况进行优化之后，全厂的供电效率提高了 3.11%，同时算出，氧/燃料燃烧方式下电厂的最佳供氧浓度为 98%。

4) 其他应用

除了上述应用外，Aspen Plus 软件还应用于发电系统热电装置的热力性能诊断^[49]、IGCC 空气分离系统特性研究^[50]以及系统生命周期的物质排放预测^[51]等。

4. 系统结构与建模

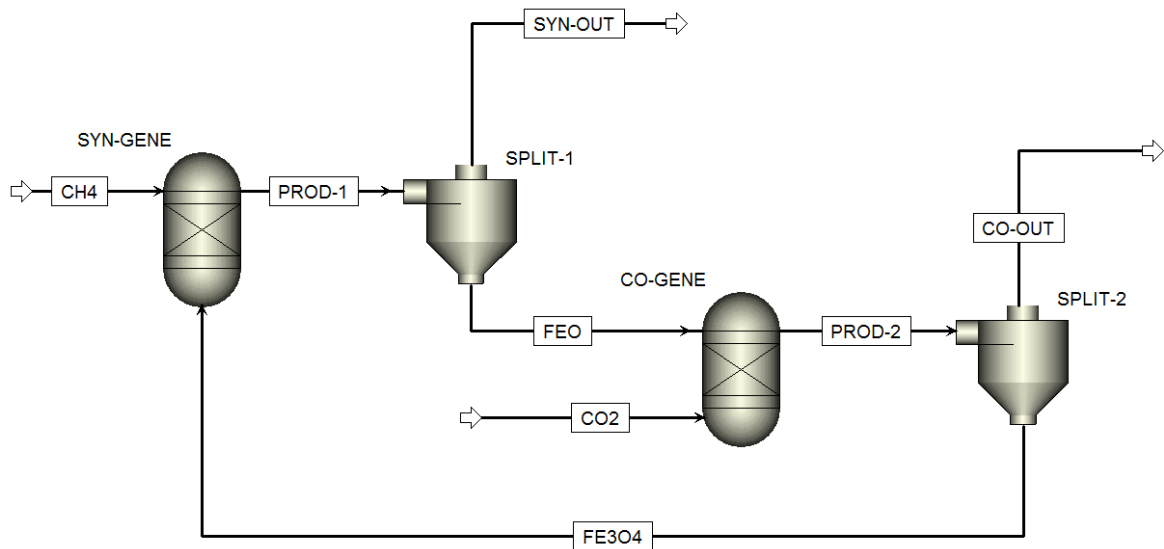


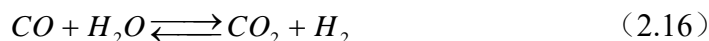
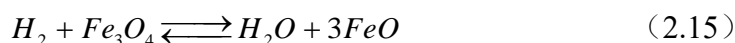
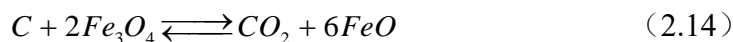
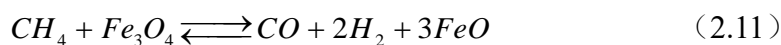
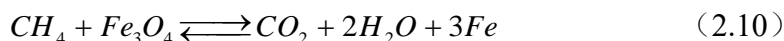
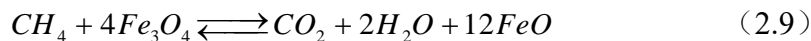
图 2-3 基于化学链 CO_2 重整甲烷 (CL-CRM) 系统的流程图

基于 Aspen Plus 平台，以 Fe_3O_4 为氧载体的 CL-CRM 系统的流程如图 2-3 所示。在此流程中，包含 4 个单元操作模型和 8 个物流，其中两个反应器均为 RGibbs 模型。此系统的工艺流程为：在 CH_4 氧化反应器 SYN-GENE (RGibbs 模型) 中，甲烷 (物流 CH4) 与氧载体 Fe_3O_4 (物流 FE3O4) 发生氧化还原反应，反应产物 (物流 PROD-1) 进入到分离器 SPLIT-1 (SSplit 模型) 中被分离开来。其中气体产物 (物流 SYN-OUT)，是 CH_4 被氧化之后产生的烟气；固体产物 (物流 FEO)，主要是氧载体 Fe_3O_4 被还原之后的产物 FeO。然后， CO_2 气体 (物流 CO2) 和处于还原态的氧载体 FeO (物流 FEO) 进入 CO_2 还原反应器 CO-GENE (RGibbs 模型) 中发生氧化还原反应，反应产物 (物流 PROD-2) 随后进入分离器 SPLIT-2 (SSplit 模型) 进行气固分离，即 CO_2 被 FeO 还原之后的气体产物 (物流 CO-OUT) 和 FeO 被氧化生成的氧载体 Fe_3O_4 (物流 FE3O4) 被分离开来，氧载体 Fe_3O_4 (物流 FE3O4) 重新进入 CH_4 氧化反应器 SYN-GENE 和 CH_4 发生氧化还原反应，如此不断循环反应。

在此系统中，主要模块为 CH_4 氧化反应器 SYN-GENE 和 CO_2 还原反应器 CO-GENE，2 个反应器中的主要化学反应过程如下：

(1) CH₄ 氧化反应器 SYN-GENE

氧载体 Fe₃O₄ 与 CH₄ 在反应器中发生氧化还原反应，CH₄ 主要被氧化生成 H₂、CO、H₂O 和 CO₂ 等，Fe₃O₄ 主要被还原生成 FeO。其中，可能发生的反应有：



(2) CO₂ 还原反应器 CO-GENE

处于还原态的氧载体 FeO 进入反应器，与 CO₂ 发生氧化还原反应，CO₂ 部分被还原生成 CO，FeO 主要被氧化生成 Fe₃O₄。其中，发生的主要反应为：



处于还原态的氧载体 FeO 在 CO₂ 气氛中被氧化生成 Fe₃O₄，同时释放出大量热量。携带大量显热的氧载体 Fe₃O₄ 进入 CH₄ 氧化反应器，可以为后续化学反应提供所需的热量和氧。

5. 计算方法和参数设置

用 Aspen Plus 软件进行模拟计算时，各种类型的组分都会涉及到物质运输的问题，不同类型的组分需要选择不同的子物流(Substream)。对于气体组分，一般选择 MIXED

子物流。对于固体组分，一般分为常规固体（Conventional Solid）和非常规固体（Nonconventional Solid），同时还可以选择是否考虑它们的粒径分布（PSD）。其中常规固体组成均匀，有确定的分子量，一般选择 CISOLID 子物流；非常规固体，如煤、纸浆等，组分不均匀且没有确定的分子量，是由被称作组分属性的经验系数来表征的物质，一般选择 NC 子物流^[52]。

表 2-2 定义组分

Component ID	Type	Component name	Formula
FE	Solid	IRON	FE
FEO	Solid	FERROUS-OXIDE	FEO
FE3O4	Solid	MAGNETITE	FE3O4
FE2O3	Solid	HEMATITE	FE2O3
C	Solid	CARBON-GRAPHITE	C
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
CH4	Conventional	METHANE	CH4
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
H2O	Conventional	WATER	H2O

在 Aspen Plus 模拟计算中，需要根据子物流的不同组合，定义物流类型（Stream class）。本章将要模拟计算的 CL-CRM 系统仅涉及气体和常规固体（考虑粒径分布），子物流选择 MIXED 和 CISOLID with PSD，因此，根据表 2-1 确定物流类型 Stream class 为 MIXCIPSD。

然后，根据该系统中可能涉及到的所有反应物与生成物，在 Aspen Plus 中定义组分，如表 2-2 所示。

同时，为氧载体 Fe_3O_4 （物流 FE3O4）定义固体的粒径分布 PSD，如表 2-3 所示。

表 2-3 定义氧载体 Fe_3O_4 的粒径分布

粒径范围/ μm	质量分数/%
40~60	10
60~80	20
80~100	40
100~120	20
120~140	10

对于 Aspen Plus 中模拟的任一系统，需要选择合适的物性方法计算所涉及到的各种物质的相关热力学性质。其中 RK-Soave 物性方程尤其适合用在气体处理、分离提纯、石化应用等方面，对于所有温度、压力下的非极性或极性较弱的混合物体系都能进行较准确的计算^[53]。针对本章将要模拟的系统，化学反应中涉及的组分多为轻气体，因此 RK-Soave 方程适用于该系统的模拟过程。

6. 系统性能的影响因素和评价指标

(1) 影响系统性能的因素

对 CL-CRM 系统进行模拟分析时，影响系统性能的主要因素如下： CH_4 氧化反应器的温度和压力、 CO_2 还原反应器的温度和压力、氧载体（ Fe_3O_4 ）甲烷比、 CO_2 甲烷比等。

本文对氧载体（ Fe_3O_4 ）甲烷比的定义为：

$$\text{氧载体甲烷比} = \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ 的质量流量}(\text{kg} / \text{h})}{\text{CH}_4 \text{ 的摩尔流量}(\text{kmol} / \text{h})} \quad (2.18)$$

本文对 CO_2 甲烷比的定义为：

$$\text{CO}_2 \text{ 甲烷比} = \frac{\text{CO}_2 \text{ 的摩尔流量}(\text{kmol} / \text{h})}{\text{CH}_4 \text{ 的摩尔流量}(\text{kmol} / \text{h})} \quad (2.19)$$

(2) 评价系统性能的指标

对于 CL-CRM 系统, 评价其合成气制备性能时, 需要考虑的主要指标如下: CH_4 转化率、 CO_2 转化率和合成气质量等。

本文对 CH_4 转化率的定义为:

$$\text{CH}_4 \text{ 转化率} = 1 - \frac{\text{合成气中残留的CH}_4\text{的摩尔流量(kmol/h)}}{\text{参与反应的CH}_4\text{的摩尔流量(kmol/h)}} \quad (2.20)$$

本文对 CO_2 转化率的定义为:

$$\text{CO}_2 \text{ 转化率} = 1 - \frac{\text{反应后残留的CO}_2\text{的摩尔流量(kmol/h)}}{\text{参与反应的CO}_2\text{的摩尔流量(kmol/h)}} \quad (2.21)$$

本文对合成气质量的定义为:

$$\text{合成气质量} = \frac{\text{甲烷氧化生成的H}_2\text{的摩尔流量(kmol/h)}}{\text{甲烷氧化和CO}_2\text{还原生成的CO的摩尔流量之和(kmol/h)}} \quad (2.22)$$

7. 系统性能研究

(1) CH₄ 氧化反应器温度的影响

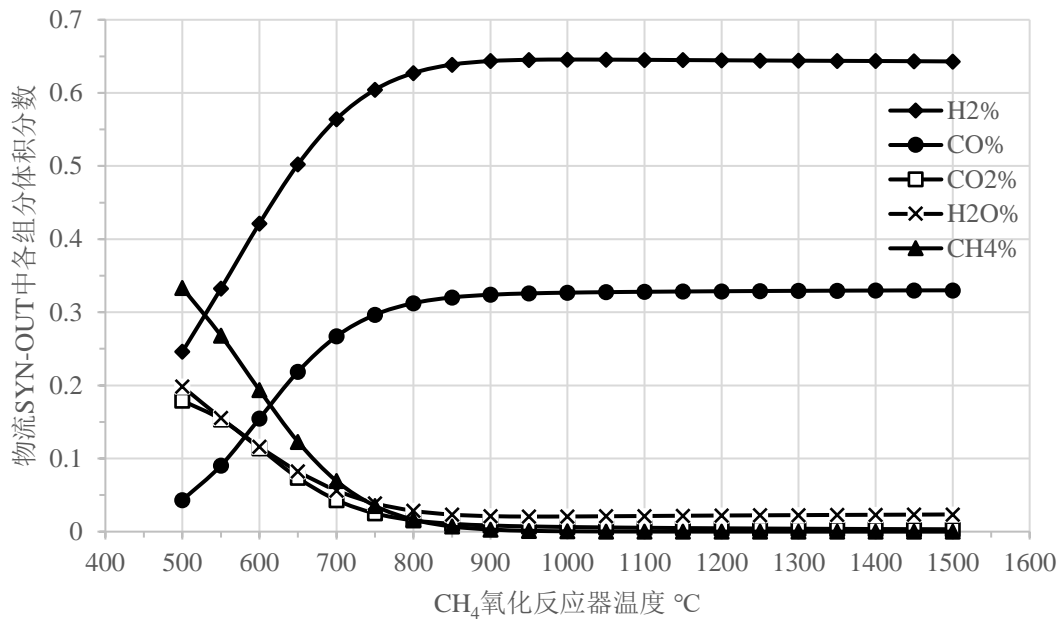


图 2-4 CH₄ 氧化反应器温度对物流 SYN-OUT 成分的影响

如图 2-4 所示，在恒温恒压（1atm）反应中，当 CH₄ 氧化反应器温度在 500℃至 850℃之间时，系统达到平衡状态后，物流 SYN-OUT 中，H₂ 和 CO 的体积分数随着温度升高而迅速增大，CH₄ 的体积分数迅速下降，CO₂ 和 H₂O 的体积分数逐渐降低。当反应器温度在 850℃以上时，各组分的体积分数基本保持不变，其中 CH₄、CO₂ 和 H₂O 的体积分数均接近于 0，H₂ 和 CO 的体积分数之和接近于 1，H₂/CO≈2。可以看出，CH₄ 的转化率受温度影响较大，温度在 500℃至 700℃之间时，其转化率随温度大致呈线性变化，温度在 850℃以上时，其转化率接近于 1。当反应温度较低时（500℃～700℃），CH₄ 易被氧载体 Fe₃O₄ 完全氧化生成 CO₂ 和 H₂O，如反应式（2.9）所示，但随着温度升高，Fe₃O₄ 被还原生成的 FeO 与 CO₂、H₂O 反应速率加快，使之还原为 CO 和 H₂，如反应式（2.15）和式（2.17）所示。

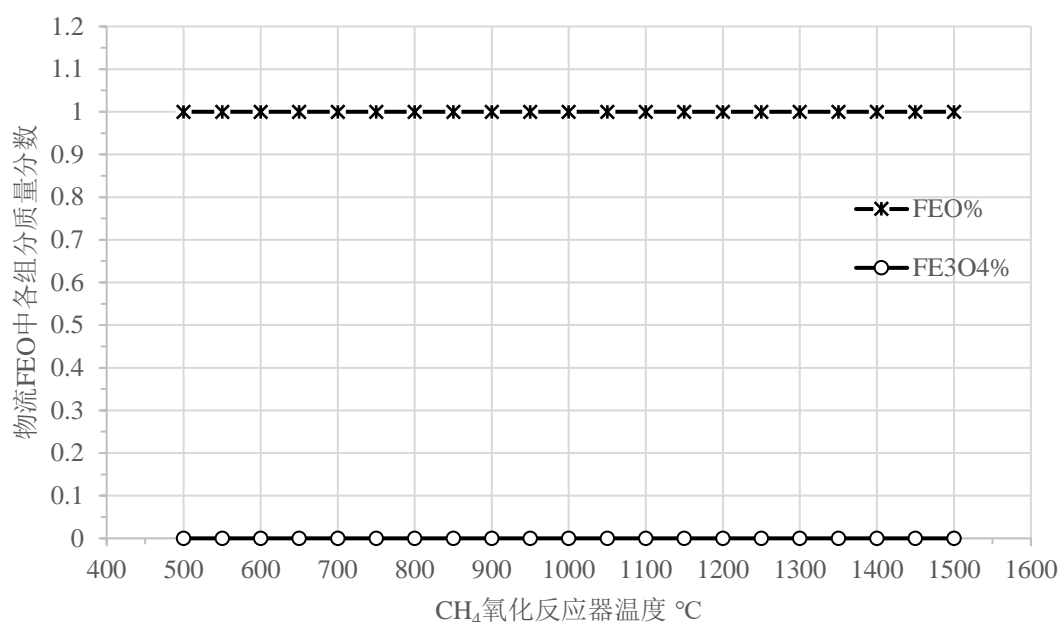


图 2-5 CH₄ 氧化反应器温度对物流 FEO 成分的影响

如图 2-5 所示，当 CH₄ 氧化反应器温度在 500℃至 1500℃之间变化时，物流 FEO 中各组分的质量分数均不发生变化，其中还原态氧载体 FeO 质量分数为 1，氧化态氧载体 Fe₃O₄ 质量分数为 0，即氧载体全部被还原。因为，在 CH₄ 氧化反应中，包括 CH₄ 的完全氧化反应(2.9)和 CH₄ 的部分氧化反应(2.11)，相对于氧化剂(氧载体 Fe₃O₄)，还原剂(包括 CH₄ 和其所生成的 CO、H₂)始终处于过量状态，即使 CH₄ 的部分氧化反应(2.11)中有稍过量的氧化剂 Fe₃O₄，产物中的 CO 和 H₂ 也能进一步将其还原为 FeO，同时生成少量 CO₂ 和 H₂O，这也是为什么图 2-4 中始终存在少量 CO₂ 和 H₂O 的原因。

综合图 2-4 和图 2-5 的分析，在本文的热力学模拟中，CH₄ 氧化反应器温度取为 850℃。

(2) CH₄ 氧化反应器压力的影响

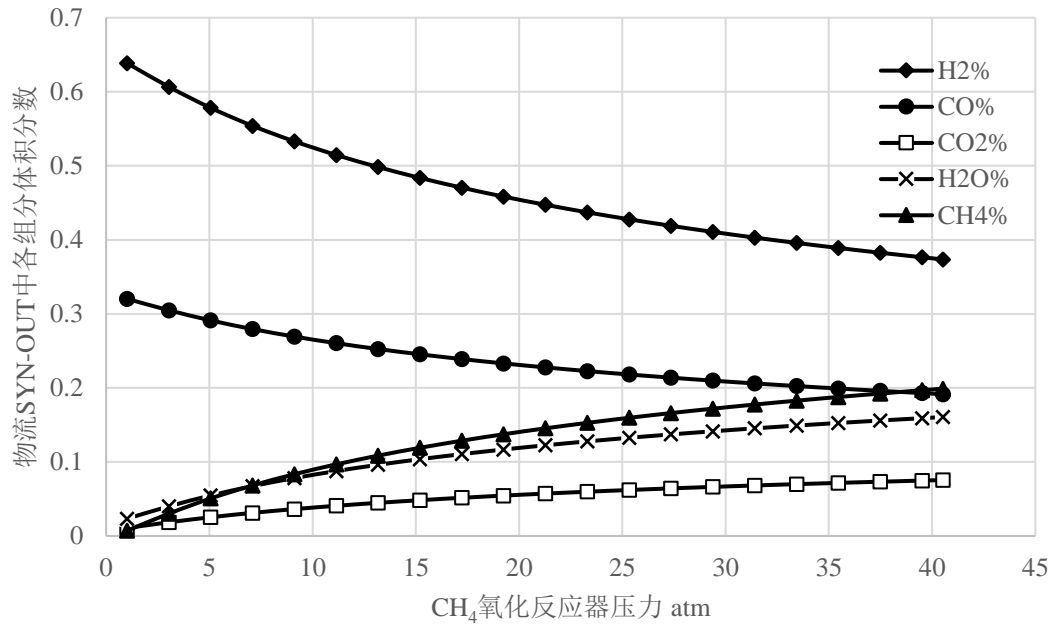


图 2-6 CH₄ 氧化反应器压力对物流 SYN-OUT 成分的影响

如图 2-6 所示，在恒温（850℃）恒压反应中，当 CH₄ 氧化反应器压力逐渐升高时，系统达到平衡状态时，物流 SYN-OUT 中，H₂ 和 CO 的体积分数逐渐降低，CH₄、CO₂ 和 H₂O 体积分数逐渐升高，CH₄ 转化率也随之降低。如式（2.11）所示，1molCH₄ 可以被氧化生成 1molCO 和 2molH₂，因此 CH₄ 部分氧化反应是一个体积增大的反应，反应器压力的提高不利于正反应的进行。

如图 2-7 所示，随着反应器压力的提高，物流 FEO 中各组分的质量分数均未发生变化，其中 FeO 和 Fe₃O₄ 的质量分数分别为 1 和 0。结合图 2-6 分析可知，当反应器压力增加，CH₄ 的部分氧化反应（2.11）中 CH₄ 转化率降低，但 CH₄ 被部分氧化生成的 CO 和 H₂ 依然能够与过量的氧载体 Fe₃O₄ 继续反应，保证氧载体被彻底还原，这也解释了图 2-6 中 CO₂ 和 H₂O 体积分数随着压力增加而逐渐升高的原因。

综合图 2-6 和图 2-7 的分析，在本文的热力学模拟中，CH₄ 氧化反应器压力取为 1atm。

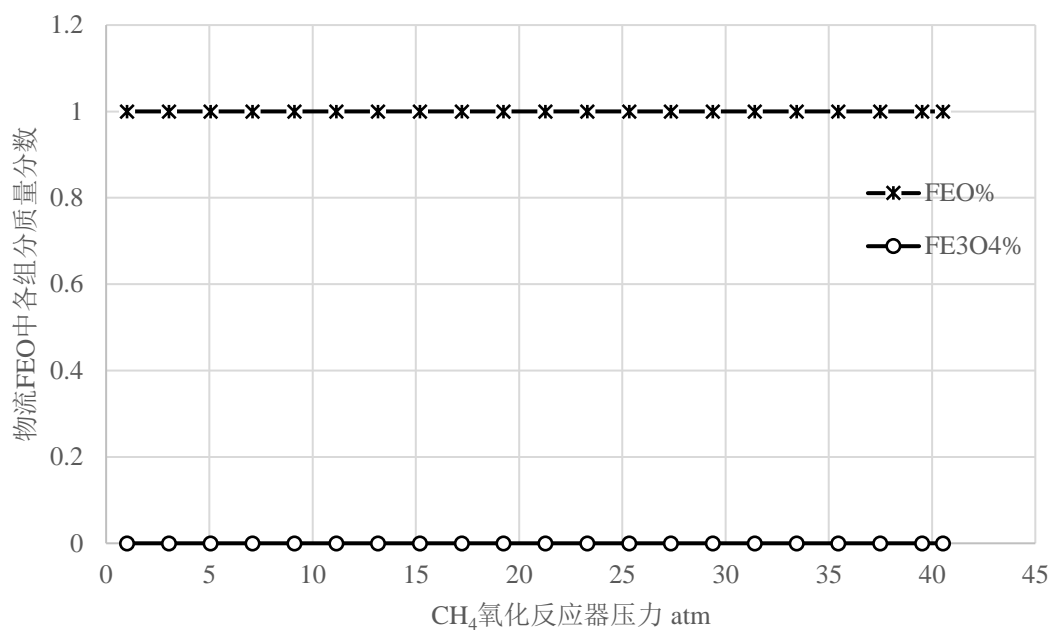


图 2-7 CH₄ 氧化反应器压力对物流 FEO 成分的影响

(3) 氧载体甲烷比的影响

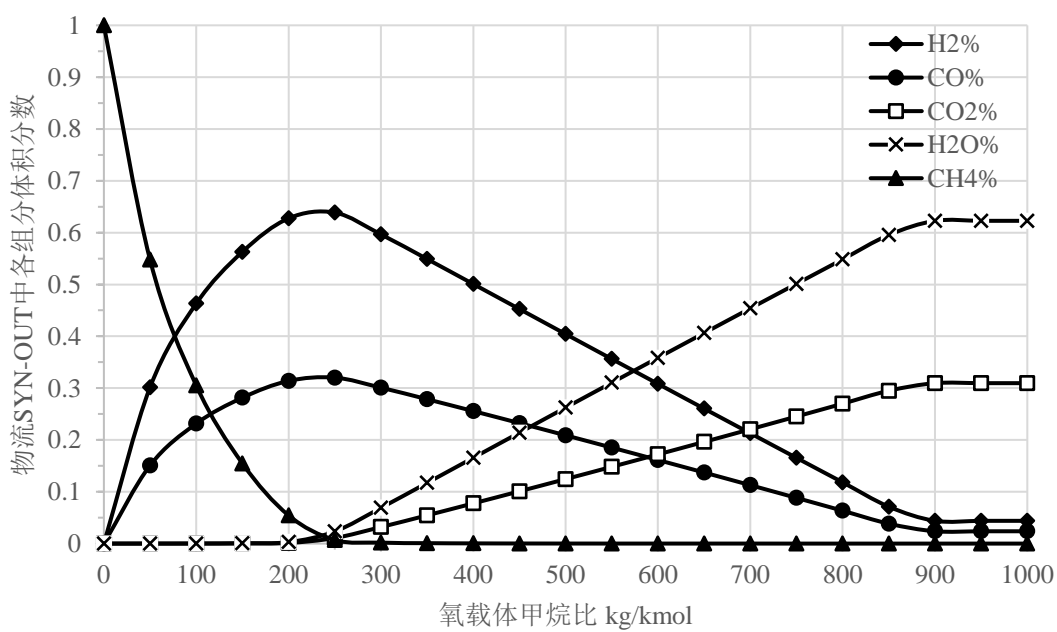


图 2-8 氧载体甲烷比对物流 SYN-OUT 成分的影响

如图 2-8 所示，在恒温恒压（850℃，1atm）反应中，以 250kg/kmol 的氧载体甲烷比为分界点，在此之前，对于 CH₄ 的部分氧化反应（2.11），还原剂 CH₄ 处于过量状态，随着氧载体的量逐渐增加，CH₄ 的转化率不断升高，气体产物 CO 和 H₂ 的体积分数也逐渐提高；在此之后，氧载体 Fe₃O₄ 处于过量状态，随着氧载体的量逐渐增加，CH₄ 的转化率保持为 1 不变，过量氧载体被 CH₄ 部分氧化生成的 CO 和 H₂ 继续还原，导致物流 SYN-OUT 中 CO 和 H₂ 的体积分数逐渐降低，CO₂ 和 H₂O 的体积分数逐渐提高。

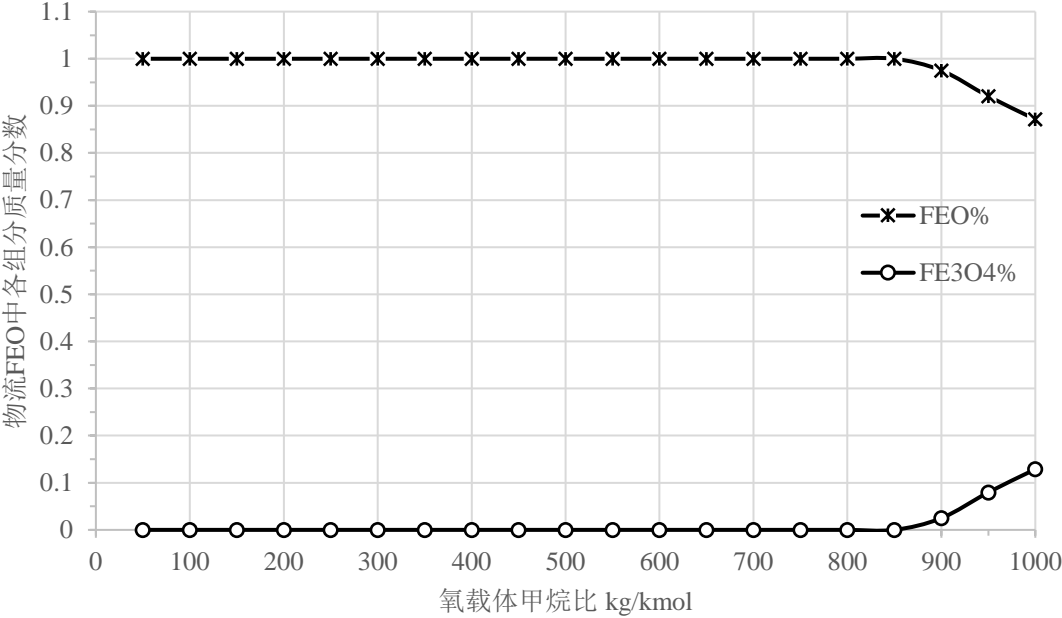


图 2-9 氧载体甲烷比对物流 FEO 成分的影响

如图 2-9 所示，当氧载体甲烷比不超过 850kg/kmol 时，能够通过 CH₄ 的部分氧化（2.11）及完全氧化（2.9）保证 Fe₃O₄ 被彻底还原。当氧载体甲烷比超过 850kg/kmol 时，过量氧载体 Fe₃O₄ 在物流 FEO 中的质量分数呈线性提高。

综合图 2-8 和图 2-9 的分析，在本文的热力学模拟中，氧载体甲烷比取为 250kg/kmol。

(4) CO₂ 还原反应器温度的影响

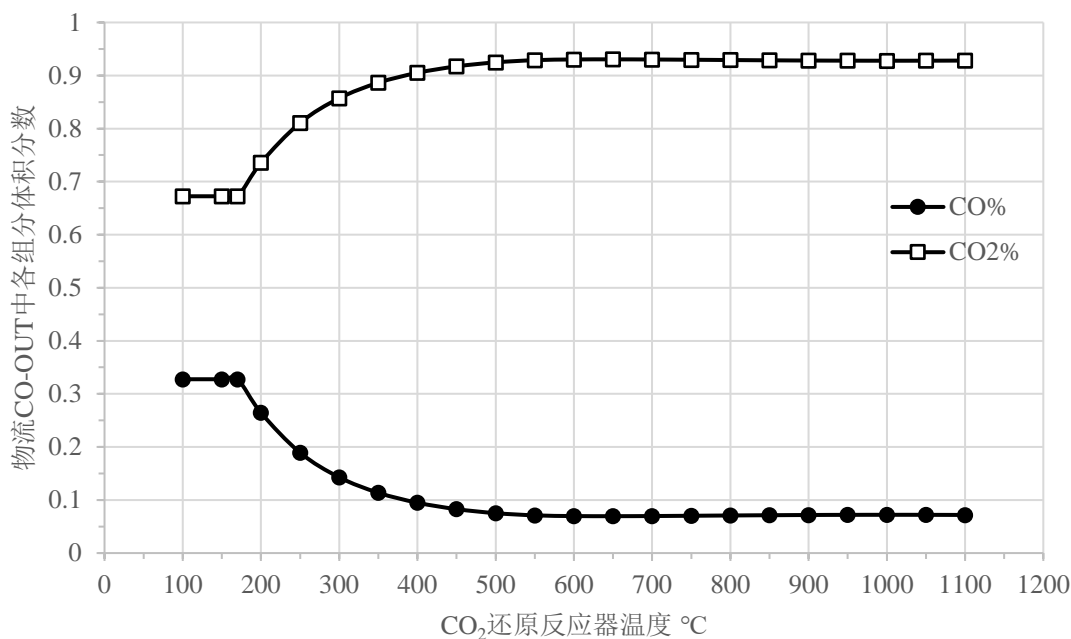


图 2-10 CO₂ 还原反应器温度对物流 CO-OUT 成分的影响

如图 2-10 所示，在恒温恒压（1atm）反应中，当 CO₂ 还原反应器温度在 100℃至 170℃之间时，系统达到平衡状态时，物流 CO-OUT 中 CO 和 CO₂ 的体积分数基本保持不变，CO₂ 的转化率约为 0.33。当反应器温度高于 170℃时，由于 FeO 和 CO₂ 之间的氧化还原反应，如式（2.17）所示，为放热反应，高温不利于正反应的进行，因此 CO₂ 的转化率随温度升高而不断降低，当温度高于 500℃时，基本保持不变。

如图 2-11 所示，当 CO₂ 还原反应器温度在 100℃至 170℃之间时，33%的 CO₂ 转化为 CO，同时将 FeO 全部氧化为 Fe₃O₄，因此在物流 FE3O4 中，FeO 和 Fe₃O₄ 的质量分数分别为 0 和 1。当反应器温度高于 170℃时，由于 CO₂ 的转化率降低，FeO 的转化率也不断降低，当温度高于 500℃时，其基本保持不变。

综合图 2-10 和图 2-11 的分析，在本文的热力学模拟中，CO₂ 还原反应器温度取为 170℃。

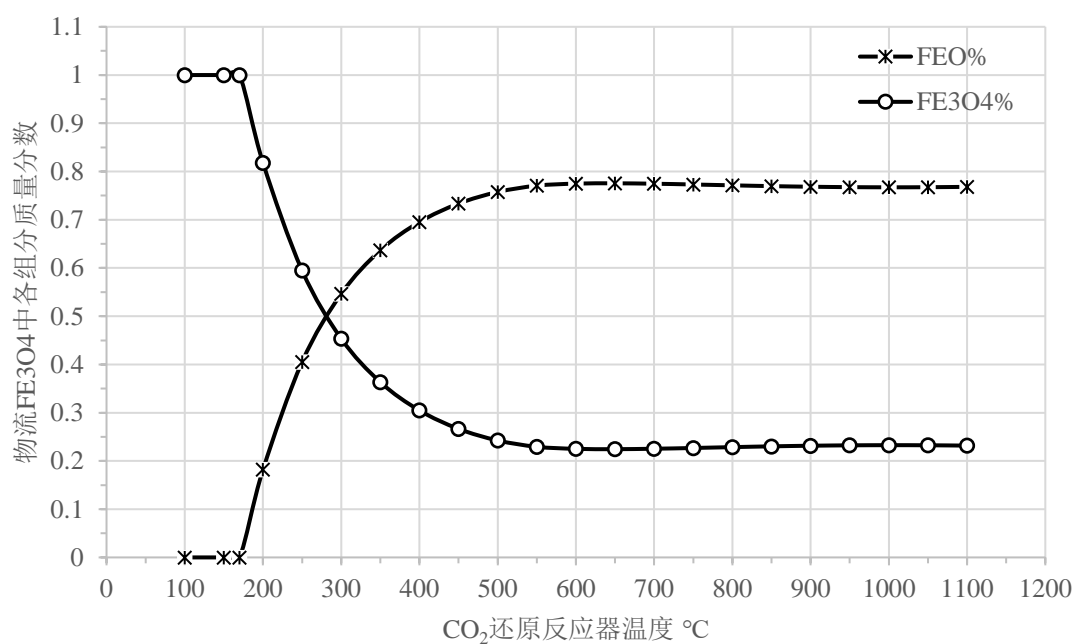


图 2-11 CO₂ 还原反应器温度对物流 FE3O4 成分的影响

(5) CO₂ 还原反应器压力的影响

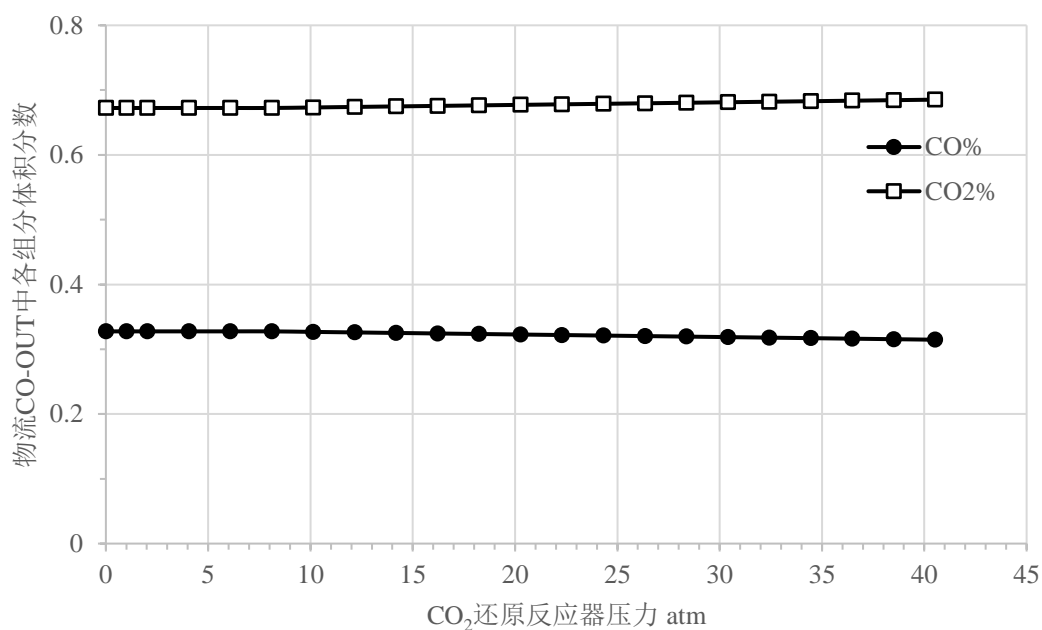


图 2-12 CO₂ 还原反应器压力对物流 CO-OUT 成分的影响

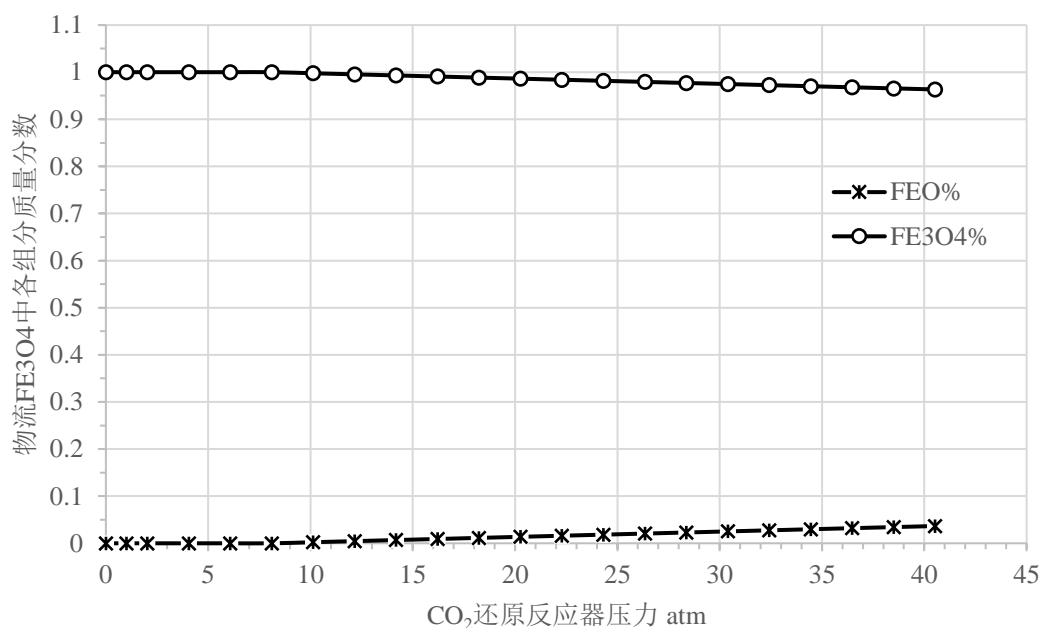


图 2-13 CO₂ 还原反应器压力对物流 FE₃O₄ 成分的影响

如图 2-12 和图 2-13 所示，在恒温（170℃）恒压反应中，随着 CO₂ 还原反应器压力不断升高，当系统达到平衡状态时，物流 CO-OUT 中 CO 的体积分数略微降低，CO₂ 的体积分数略微增加，CO₂ 的转化率略微减小。同样物流 FE₃O₄ 中 FeO 和 Fe₃O₄ 的质量分数基本不受压力变化的影响，分别大约为 0 和 1。因为 FeO 和 CO₂ 氧化还原反应中，如式（2.17）所示，1molCO₂ 还原生成 1molCO，为等体积反应，受压力影响较小。

综合图 2-12 和图 2-13 的分析，在本文的热力学模拟中，CO₂ 还原反应器压力取为 1atm。

(6) CO₂ 甲烷比的影响

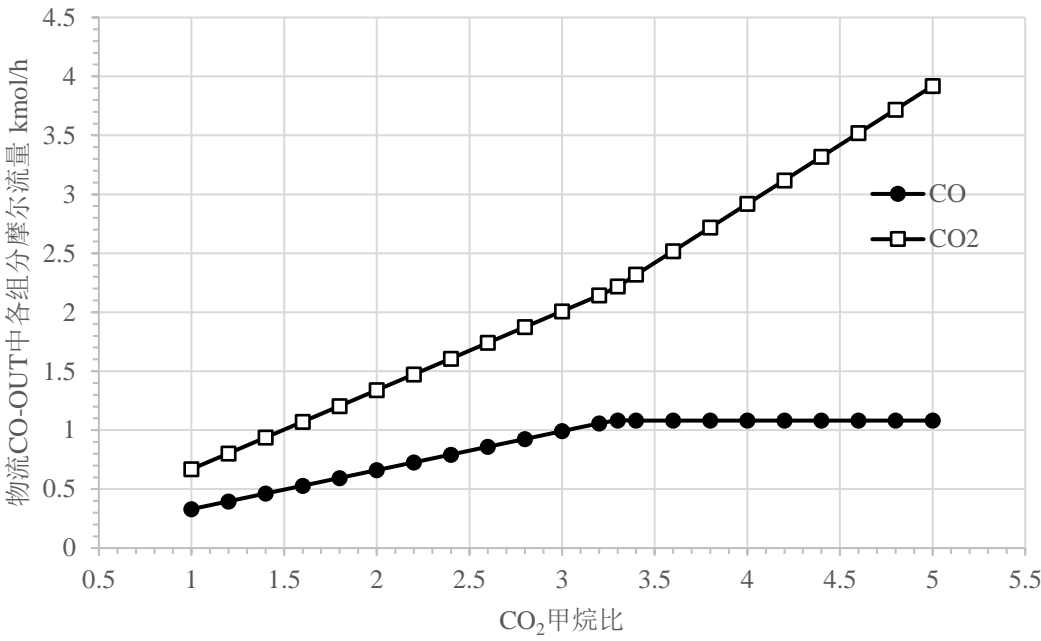


图 2-14 CO₂ 甲烷比对物流 CO-OUT 成分的影响 (a)

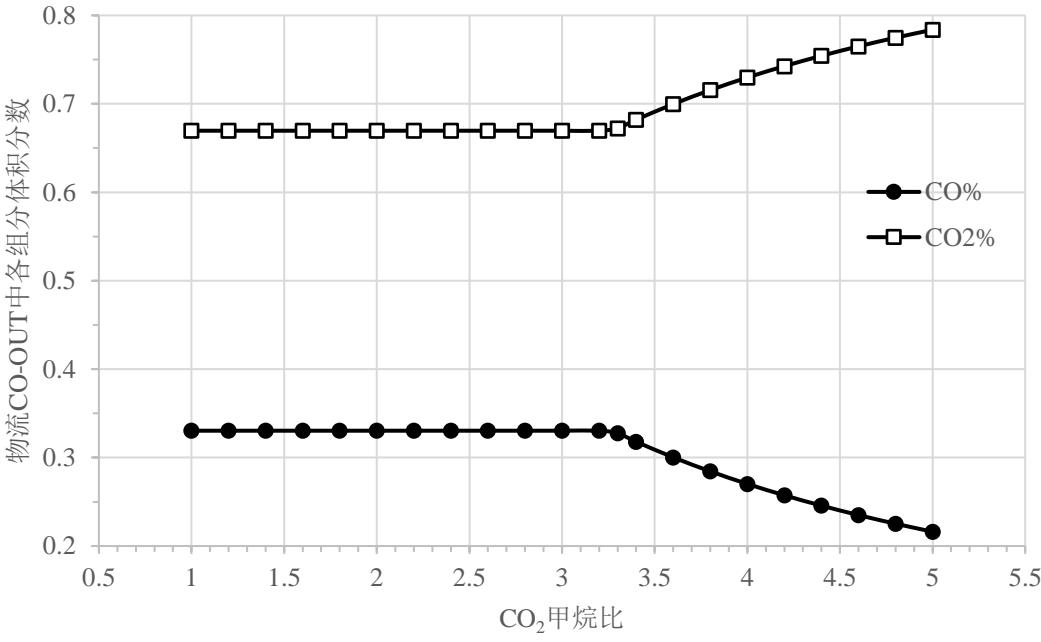


图 2-15 CO₂ 甲烷比对物流 CO-OUT 成分的影响 (b)

如图 2-14 和图 2-15 所示，当 CO_2 甲烷比在 1~3.3 之间时，随着其值的不断升高，物流 CO-OUT 中，CO 和 CO_2 的摩尔流量均近似呈线性增加（在物流 CH_4 中甲烷的摩尔流量为 1kmol/h ），但 CO 和 CO_2 的体积分数却保持不变，因此 CO_2 的转化率保持不变，约为 0.33。当 CO_2 甲烷比超过 3.3 时，CO 的摩尔流量保持不变， CO_2 的摩尔流量以更快的速度近似呈线性增加。同时，由于过量 CO_2 的稀释，导致 CO 的体积分数降低， CO_2 的体积分数上升。

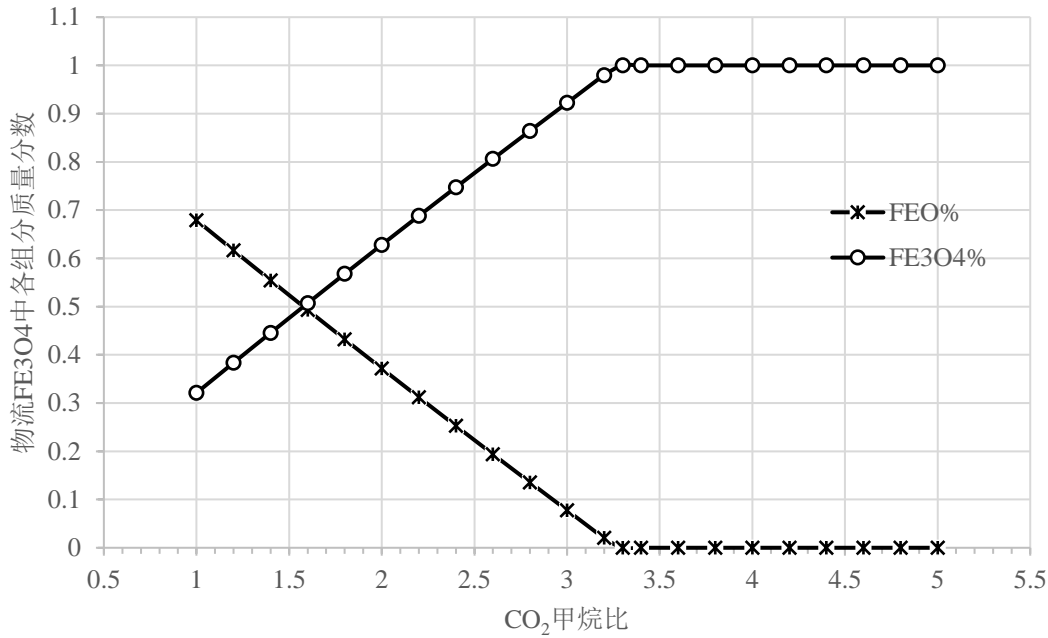


图 2-16 CO_2 甲烷比对物流 FE_3O_4 成分的影响

如图 2-16 所示，当 CO_2 甲烷比在 1~3.3 之间时，在物流 FE_3O_4 中，FeO 和 Fe_3O_4 的质量分数均近似呈线性变化。其中， Fe_3O_4 质量分数逐渐增加，FeO 质量分数逐渐减小。当 CO_2 甲烷比大于 3.3 时，由于 FeO 已经被彻底氧化生成氧载体 Fe_3O_4 ，两者的质量分数均保持不变，同时也导致图 2-15 中 CO 的摩尔流量不再变化。

综合图 2-14、图 2-15 和图 2-16 的分析，在本文的热力学模拟中， CO_2 甲烷比取为 3.3。

8. 模拟结果

借助 Aspen Plus 软件，CL-CRM 系统的模拟结果如下：

(1) CH₄ 氧化反应器（SYN-GENE）中反应物和生成物的成分如表 2-4 所示。

表 2-4 SYN-GENE 中反应物和生成物的成分

	反应物	生成物				
固体(s)	Fe ₃ O ₄	FeO				
mass%	100	100				
气体(g)	CH ₄	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O
volume%	100	0.70	32.03	1.07	63.87	2.33

(2) CO₂ 还原反应器（CO-GENE）中反应物和生成物的成分如表 2-5 所示。

表 2-5 CO-GENE 中反应物和生成物的成分

	反应物	生成物	
固体(s)	FeO	Fe ₃ O ₄	
mass%	100	100	
气体(g)	CO ₂	CO	CO ₂
volume%	100	32.76	67.24

(3) 在优化工况下，该系统性能的各项指标如下：

- ① CH₄ 转化率：97.91%
- ② CO₂ 转化率：32.76%
- ③ 合成气质量：0.93

9. 本章小结

本章利用流程模拟软件 Aspen Plus，对 CL-CRM 系统进行了全面的过程模拟和热力计算，从反应条件如 CH₄ 氧化反应器温度和压力、CO₂ 还原反应器温度和压力、氧

载体甲烷比、CO₂ 甲烷比等进行研究，确定了系统优化的运行条件，并得到了在优化条件下，两个反应器（SYN-GENE 和 CO-GENE）反应物和生成物的成分，同时完成了该系统各项性能评价指标的计算。

三. 总结与进一步工作的建议

1. 全文总结

本文以二氧化碳的资源化利用、二甲醚的合成工艺和天然气资源的转化利用为背景,针对工业上制备的天然气基合成气不符合一步法制二甲醚过程中所要求的化学计量比的问题,将 CO_2 应用于天然气基二甲醚的合成,提出一种基于化学链 CO_2 重整甲烷 (CL-CRM) 的方法。

该方法具有如下优点:

- (1) CL-CRM 中甲烷部分氧化过程避免了传统的甲烷部分氧化 (POM) 过程中需要昂贵的空分氧、反应产物易被深度氧化、 O_2/CH_4 混合物易引起爆炸等问题;
- (2) CL-CRM 中 CO_2 还原过程实现了氧载体再生、 CO_2 的资源化利用以及调节合成气 H_2/CO 比等功能;
- (3) CL-CRM 方法继承了二氧化碳重整甲烷 (CDR) 过程的多项优点,如有利于温室气体减排和 CO_2 资源化利用、合成气的 H_2/CO 比适合于二甲醚的合成等,同时避免了 CDR 过程中催化剂因积炭而失活的问题;
- (4) CL-CRM 过程通过化学链分两步进行,使得反应能垒更低,反应效率更高;
- (5) 铁氧化物资源丰富且易得,在 CL-CRM 的甲烷部分氧化过程和 CO_2 还原过程中均具有良好的反应性能,是一种良好的氧载体材料。

本文利用 Gibbs 自由能最小化的热力学分析方法,同时借助 Aspen Plus 软件平台,对 CL-CRM 系统进行了全面地模拟研究。针对 CH_4 转化率、 CO_2 转化率和合成气质量等系统性能指标,通过研究不同参数,如反应器的温度和压力、氧载体甲烷比、 CO_2 甲烷比等对系统性能的影响,确定了系统优化的运行条件,并得到了在优化条件下, CH_4 氧化反应器和 CO_2 还原反应器中反应物与生成物的成分。模拟计算的结果为:在优化条件下 (CH_4 氧化反应器的压力为 1atm、温度为 850°C 、氧载体甲烷比为 $250\text{kg}/\text{kmol}$; CO_2 还原反应器的压力为 1atm、温度为 170°C 、 CO_2 甲烷比为 3.3), CH_4

转化率为 99.30%，CO₂ 转化率为 32.76%，合成气质量（H₂/CO）为 0.93。

2. 后期工作展望

CL-CRM 是一项具有巨大潜在优势的 CO₂ 资源化利用技术，同时，对合成气的制备工艺与天然气的转化利用都是具有重要意义的。本文借助 Aspen Plus 软件平台对 CL-CRM 系统进行流程模拟与数值计算，并确定了系统优化的运行条件，算出了系统的各项性能指标。但就其实际应用而言，该技术仍需进行更深入、更广泛的研究。

(1) 可以继续借助 Aspen Plus 进一步研究在 Fe₃O₄ 氧载体中掺杂其他金属氧化物，如 NiO、ZnO、CeO₂、SnO₂ 等，对 CL-CRM 过程的影响。

(2) 对于该技术中铁基氧载体参与的两个气固相反应：CH₄ 氧化反应和 CO₂ 还原反应，可以借助 Aspen Adsorption 软件进一步模拟其中气体的吸附分离过程，对该技术中的反应机理进行更加深入的研究。

(3) 在流程模拟和数值计算的基础之上，可以根据实验需求规划实验方案，确定实验试剂、实验设备、材料制备方法、氧载体的表征手段和性能评价指标等。

致 谢

光阴似箭，岁月如梭，在华中科技大学的四年本科生活即将结束。值此论文完成之际，向大学四年中曾给予我帮助与支持、关心与爱护的老师、同学、亲友表达最为诚挚的感谢。

首先，十分感谢徐明厚教授。他思维敏捷、视野宽广、知识渊博、治学严谨、平易近人。在他的关怀和指导下，我在学习和生活、思维和心态上完成了本科生向研究生的过渡。他的倾心付出不仅为我们学生个人能力的提升，而且为我们课题组乃至整个实验室的发展创造了有利条件。祝徐老师阖家欢乐、身体健康、桃李满天下！

其次，非常感谢于敦喜教授。他治学严谨、认真负责、严格细致、低调做人、踏实做事。可以说，于老师通过他精益求精的工作作风、诲人不倦的高尚师德、朴实无华的人格魅力对我的科研素质和科研能力的培养起到了潜移默化的作用。本次毕业论文即在于老师的认真指导下完成，感谢于老师对我的严格要求和耐心指导，不仅让我领悟到了科研的神秘与乐趣、掌握了写文章的技巧与方法，还教会我许多为人处事的道理。祝于老师阖家欢乐、身体健康、事业有成！

同时要感谢温昶师兄、王建培师兄、吕为智师兄、樊斌师兄、曾宪鹏师兄、吴建群师兄、陈军师兄、于戈师兄、黄经春师兄、何兰兰师姐、项辰师姐、司梦婷师姐等，感谢他们在平时的学习生活中给予我的关照与指导。在我研究生阶段尚未开始之时，正是他们为我提出了很多宝贵的建议，让我学会了不少专业知识，使我掌握了许多科研方法，令我对自己今后的人生规划也由迷茫变得愈加清晰。

还要感谢课题组其他的所有成员，包括个性率真的乔瑜老师、睿智聪慧的刘小伟老师、年轻有为的罗光前老师、稳重帅气的龚勋老师、学识渊博的刘文强老师以及各位师兄师姐。祝各位身体健康、科研硕果累累！

感谢华中科技大学能源与动力工程学院的所有授课教师、教务科老师与辅导员，是你们四年的孜孜不倦和辛勤付出谱写了我们人生最为美好的大学时光。祝你们工作

顺利、阖家幸福、身体健康！

时光匆匆如流水，依稀还记得大学开始时的情景，转眼之间却已是毕业时节，感谢那些陪伴我一同走过大学四年的同学们。我们在学习、生活及工作中，既能相互竞争、不断超越，又能互帮互助、完善彼此。可以说，是我们相互成就了彼此不平凡的大学生活。在此，我并不追求天下有不散之宴席，但愿各位今后身体健康、学业有成、工作顺利！

最后要感谢的是我的父亲、母亲、大姐和二姐，他们的辛劳付出和无私奉献为我营造了无忧无虑的大学生活。正是他们莫大的支持与鼓励，让我总能在人生的各种起伏中一往如前、坚持不懈。在此祝他们身体健康、大吉大利、万事如意！

长风破浪会有时，直挂云帆济沧海。我将在漫漫路途上，保持积极向上的高昂斗志、乐观自信的生活态度、追求卓越的人生理念继续上下求索。

何映龙

2014年6月5日

参考文献

- [1] 贾小军. 天然气深度转化一步法合成二甲醚工艺研究 [D]; 西安石油大学, 2010.
- [2] 杨烽, 王睿. 温室气体 CO₂ 资源化催化转化研究进展 [J]. 煤炭学报, 2013, 38(6): 1060-1071.
- [3] 陈卫国, 胡娟. 二甲醚(DME)的开发与应用 [J]. 城市燃气, 2006, 05): 3-14.
- [4] 江泽民. 对中国能源问题的思考 [J]. 上海交通大学学报, 2008, 42(3): 345-359.
- [5] 李国璋, 霍宗杰. 中国能源消费、能源消费结构与经济增长——基于 ARDL 模型的实证研究 [J]. 当代经济科学, 2010, 32(3): 55-60.
- [6] 徐世晓, 赵新全, 孙平, 赵同标, 赵伟. 温室效应与全球气候变暖 [J]. 青海师范大学学报(自然科学版), 2001, 4): 43-47, 52.
- [7] 崔意华, 杨会民, 王宁波. CO₂ 资源化利用技术发展现状 [J]. 中国资源综合利用, 2013, 30(12): 37-40.
- [8] 祝星. 化学链蒸汽重整制氢与合成气的基础研究 [D]; 昆明理工大学, 2012.
- [9] Richter H J, Knoche K F. Reversibility of combustion processes [C]. Proceedings of the ACS Symposium series, Oxford University Press, 1983: 71-85.
- [10] 卢玲玲, 王树众, 姜峰, 胡昕. 化学链燃烧技术的研究现状及进展 [J]. 现代化工, 2007, 27(8): 17-22.
- [11] 赵海波, 陈猛, 熊杰, 梅道锋, 郑楚光. 化学链重整制氢系统的过程模拟 [J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(11): 87-94.
- [12] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(10): 3101-3113.
- [13] 于开录, 刘昌俊, 张月萍. 二甲醚的制备与下游产品开发研究进展 [J]. 天然气与石油, 2000, 04): 20-24+21.

- [14] Zahner J C. Conversion of modified synthesis gas to oxygenated organic chemicals [M]. Google Patents. 1977.
- [15] Brown D M, Bhatt B L, Hsiung T H, Lewnard J J, Waller F J. Novel technology for the synthesis of dimethyl ether from syngas [J]. *Catalysis Today*, 1991, 8(3): 279-304.
- [16] Hansen J B, Joensen F. High conversion of synthesis gas into oxygenates [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1991, 61(457-467).
- [17] Gogate M R, Lee S, Kulik C J. A Single-Stage, Liquid-Phase Dimethyl Ether Synthesis Process From Syngas I. Dual Catalytic Activity And Process Feasibility [J]. *Fuel science & technology international*, 1991, 9(6): 653-679.
- [18] Dybkjær I, Hansen J B. Large-scale production of alternative synthetic fuels from natural gas [J]. 1997,
- [19] Peng X, Toseland B, Tijm P. Kinetic understanding of the chemical synergy under LPDMETM conditions—once-through applications [J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54(13): 2787-2792.
- [20] 陈斌, 金红光. 煤基和天然气基 DME 联产比较 [J]. *工程热物理学报*, 2007, 04): 541-544.
- [21] Hu Y H, Ruckenstein E. Binary MgO-Based Solid Solution Catalysts for Methane Conversion to Syngas [J]. *ChemInform*, 2003, 34(6): no-no.
- [22] 姜洪涛, 李会泉, 张懿. 甲烷三重重整合成气 [J]. *化学进展*, 2006, 10): 1270-1277.
- [23] 王志. CH₄-CO₂ 催化重整制合成气的研究进展 [J]. *工业催化*, 2005, 05): 14-18.
- [24] 张翔宇, 李振花. 甲烷部分氧化制合成气催化剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2002, 21(12): 903-907.
- [25] Peng X, Wang A, Toseland B, Tijm P. Single-step syngas-to-dimethyl ether processes for optimal productivity, minimal emissions, and natural gas-derived syngas [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 1999, 38(11): 4381-4388.

- [26] Li K, Wang H, Wei Y, Liu M. Catalytic performance of cerium iron complex oxides for partial oxidation of methane to synthesis gas [J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(5): 705-710.
- [27] Ao X, Wang H, Wei Y. Novel method for metallic zinc and synthesis gas production in alkali molten carbonates [J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(8): 2063-2068.
- [28] Li K, Wang H, Wei Y, Liu M. Preparation and characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ complex oxides and its catalytic activity for methane selective oxidation [J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(2): 245-249.
- [29] 陈猛. 基于化学链的能量转换系统的 Aspen 仿真 [D]; 华中科技大学, 2009.
- [30] 张超. 复杂能量系统的热经济学分析与优化[D] [D]; 武汉: 能源与动力工程学院, 2006.
- [31] 李延兵, 肖睿, 金保升, 邓中乙. 基于 Gibbs 自由能最小原理分析 CO_2 重整 CH_4 [J]. 东南大学学报 (自然科学版), 2006, 36(5):
- [32] 宋启磊. 基于钙基载氧体化学链燃烧反应机理的研究 [D]; 东南大学, 2009.
- [33] 李延兵. 炭体系下二氧化碳重整甲烷试验研究及数值模拟 [D]; 南京: 东南大学, 2008.
- [34] Barin I, 巴伦, 乃良, 四通, 桂英. 纯物质热化学数据手册 [M]. 科学出版社, 2003.
- [35] 李盛姬, 田端正, 吴江平, 张建君. Aspen Plus 模拟在氟化工中的应用研究 [J]. 有机氟工业, 2011, 2): 36-40.
- [36] 于戈文, 徐元源, 郝栩, 李永旺. 不同煤气化过程的 FT 合成油-电多联产模拟计算 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(3): 545-551.
- [37] 赵向富. 生物质流化床气化实验研究与模拟 [D]; 武汉: 华中科技大学硕士学位论文, 2006.
- [38] Lee H, Chung K, Kim C, Han S, Kim H. Coal gasification simulation using ASPEN

- PLUS [C]. Proceedings of the US–Korea joint workshop on coal utilization technology, 1992: 447-474.
- [39] Wim F. Thermodynamic simulations of lignite-fired IGCC with in situ desulfurization and CO₂ capture [C]. Proceedings of the Fuel and Energy Abstracts, Elsevier, 1997: 154-154.
- [40] Yan H-M, Rudolph V. Modelling a compartmented fluidised bed coal gasifier process using aspen plus [J]. Chemical Engineering Communications, 2000, 183(1): 1-38.
- [41] Nikoo M B, Mahinpey N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS [J]. Biomass and Bioenergy, 2008, 32(12): 1245-1254.
- [42] 瞿海根, 单华伋, 冯大任. 煤气化技术选择设计中的主要考虑因素和依据 [J]. CHEMICAL INDUSTRY, 2013, 31(9):
- [43] 刘永, 蒋云峰, 邓蜀平, 熊志建, 王敏龙. 基于 Aspen Plus 软件的煤气化过程模拟评述 [J]. 河南化工, 2010, 14): 25-28.
- [44] 陈世豪, 曹志凯, 师佳, 江青茵, 周华. 基于 ASPEN PLUS 的固定床煤气化稳态模拟方法研究 [J]. 煤炭学报, 2012, 37(
- [45] 张宗飞, 汤连英, 吕庆元, 章卫星, 何正兆, 毕东煌. 基于 Aspen Plus 的粉煤气化模拟 [J]. 化肥设计, 2009, 46(3): 14-18.
- [46] 李勇, 肖军. Aspen plus 软件及其在燃煤发电工程中的应用 [J]. 能源研究与利用, 2005, 3): 11-13.
- [47] 申文琴, 熊利红. 热煤气中碱金属蒸汽的形成及清除方法 [J]. 煤气与热力, 1998, 18(6): 3-5.
- [48] 孔红兵, 柳朝晖, 陈胜, 张倩, 郑楚光. 600MW 富氧燃烧系统过程建模及优化 [J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(2): 53-60.
- [49] 徐越. 单轴燃气蒸汽联合循环热电装置进行热力性能试验的诊断 [J]. 燃气轮机技术, 2003, 45-47.
- [50] 邓世敏, 段立强, 官亦标, 金红光, 林汝谋, 蔡睿贤. IGCC 中空分系统特性及其

- 对整体性能影响 [J]. 工程热物理学报, 2003, 24(2):
- [51] 杨正虎, 袁益超, 刘聿拯, 曹伟武. 生物质能系统研究及发展 [J]. 上海理工大学学报, 2004, 26(1): 35-41.
- [52] Plus A. Aspen Plus user guide [J]. Aspen Technology Limited, Cambridge, Massachusetts, United States, 2003,
- [53] 熊丽君, 张忠诚. 基于 ASPEN PLUS 平台的生物质燃气脱焦工艺模拟 [J]. 山东大学学报: 工学版, 2008, 38(6): 95-98.