

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160698

铁基氧载体化学链 CO₂ 重整 CH₄ 方法制备合成气

何映龙, 于敦喜, 雷体蔓, 吕为智, 徐明厚

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 提出一种铁基氧载体 (Fe₃O₄/FeO) 化学链 CO₂ 重整 CH₄ 方法制备合成气。为评价该系统的性能, 采用 Aspen Plus 软件对其进行过程模拟和热力学分析。以 CH₄ 转化率、CO₂ 转化率、能源利用效率和产气氢碳比 (H₂/CO) 为评价指标, 得到系统的优化运行条件, 并研究各操作参数 (包括各反应器的温度和压力、氧载体甲烷比和 CO₂ 甲烷比) 对系统性能的影响。结果表明: 当系统处于优化工况时, 得到 CH₄ 转化率为 97.91%、CO₂ 转化率为 32.76%、能源利用效率为 93.77% 及产气氢碳比为 0.93。该系统能有效利用 CO₂ 和 CH₄ 这两种温室气体获得较低氢碳比的合成气, 利于二甲醚的高效合成。

关键词: 温室气体; 化学链重整; 合成气; 二甲醚; 模拟

中图分类号: TE 665

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 12—5222—07

Chemical looping CO₂/CH₄ reforming using Fe-based oxygen carrier for syngas production

HE Yinglong, YU Dunxi, LEI Timan, LÜ Weizhi, XU Minghou

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: The chemical looping based on Fe₃O₄/FeO oxygen carrier was employed in the CO₂/CH₄ reforming to produce syngas. The process was simulated and analyzed using the Aspen Plus software to evaluate the performance of the system. CH₄ conversion rate, CO₂ conversion rate, energy efficiency and H₂/CO ratio in the syngas produced were calculated and the optimum operation conditions were obtained. Sensitivity analysis of the system including reactor temperature and pressure, and Fe₃O₄/CH₄ and CO₂/CH₄ ratios were also performed. It was found that CH₄ conversion rate of 97.91%, CO₂ conversion rate of 32.76%, energy efficiency of 93.77% and H₂/CO ratio of 0.93 in the syngas produced were obtained at the optimum operating conditions in the system. The results indicated that the system could potentially bring about considerable conversion rates of CH₄ and CO₂. Furthermore, the produced syngas with a lower H₂/CO ratio was suitable for the synthesis of dimethyl ether.

Key words: greenhouse gas; chemical looping reforming; syngas; dimethyl ether; simulation

引 言

目前, 我国能源战略面临三大困境: 以煤炭为主的消费结构, 加剧环境污染^[1-2]; 石油供应缺口巨大, 危及能源安全^[3-5]; 能源利用效率低下, 导致资

源浪费^[6-7]。因此, 我国的能源消费整体将向多元化、清洁化和高效化方向发展^[8-9]。二甲醚作为一种无毒、无腐蚀、易液化的清洁燃料^[10], 不仅燃烧效率高、动力性能好, 而且污染排放少^[11], 是我国摆脱能源困境的重要选择之一。二甲醚一步制备法是指

2016-05-23 收到初稿, 2016-09-20 收到修改稿。

联系人: 于敦喜。第一作者: 何映龙 (1992—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51376071, 51520105008); 国家国际科技合作专项项目 (2015DFA60410)。

Received date: 2016-05-23.

Corresponding author: Prof. YU Dunxi, yudunxi@hust.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51376071, 51520105008) and the International S & T Cooperation Program of China (2015DFA60410).

合成气 (H₂ 和 CO 的混合物) 在一定温度、压力和多功能催化剂作用下^[12]直接合成二甲醚的工艺, 因工艺简短、合成气转化率高、经济效益好, 在学术界和企业界都备受关注^[13], 其主要反应为



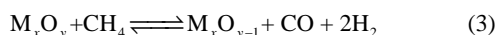
研究指出, 当原料合成气的氢碳比 (H₂/CO) 接近 1 时该工艺的二甲醚产率与合成气利用率达到最高^[14-15]。但目前工业生产合成气的氢碳比普遍不小于 3^[15], 需要经过一系列分离净化处理才能用于二甲醚一步合成法。

合成气的制备方法有很多, 其中 CO₂ 催化重整 CH₄ 制合成气反应如下



该反应不仅可以避免传统的煤基合成气制备过程中污染重、流程长、投资高、水耗大等问题^[16-17], 而且利用 CO₂ 和 CH₄ 这两种温室气体, 所产生合成气的氢碳比约为 1, 有利于二甲醚的高效合成。但该反应也存在诸多瓶颈^[18], 如贵金属催化剂的使用不利于工业化、积炭易导致催化剂失活、反应物转化率低等。

化学链燃烧 (chemical looping combustion, CLC) 是德国科学家 Richter 和 Knoche^[19]在 1983 年提出的一种新型基于循环氧载体的燃烧过程。耦合化学链技术已成为 CH₄ 重整领域新的研究热点^[20-21], 如 Zhu 等^[22-23]将铈基复合氧载体化学链应用于水蒸气重整 CH₄, 主要反应如下



发现该过程具有较好的 CH₄ 选择性氧化特性及分解水制氢性能, 而且避免了气体分离的问题, 利于制备高纯度 H₂。但该工艺产生合成气的氢碳比不小于 2。

本研究提出一种铁基氧载体 (Fe₃O₄/FeO) 化学链 CO₂ 重整 CH₄ 方法, 原理如图 1 所示。在 CH₄ 氧化反应器中, 氧载体 Fe₃O₄ 提供的活性氧与 CH₄ 发生反应, 主要产生 CO 与 H₂, 随后被还原的氧载体 FeO 进入 CO₂ 还原反应器, 被 CO₂ 重新氧化, 实现氧载体 Fe₃O₄ 的再生, 并生成 CO, 降低系统的产气氢碳比。利用 Aspen Plus 软件对该系统进行过程模拟与热力性能分析, 基于 CH₄ 转化率、CO₂ 转化率、能源利用效率和产气氢碳比等评价指标分别研究主要运行参数对系统性能的影响, 并得到系统优化的运行条件。该系统在实际工业生产中需要更加深入的研究, 比如利用气体分离工艺减少气体产

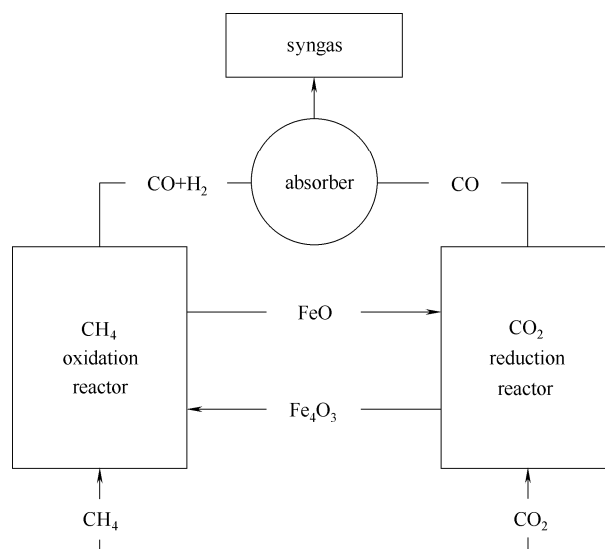


图 1 铁基氧载体化学链 CO₂ 重整 CH₄ 系统原理

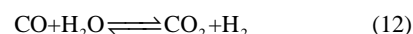
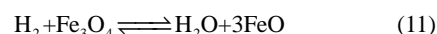
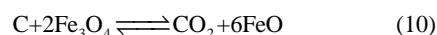
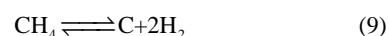
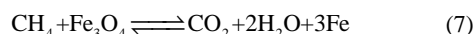
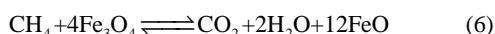
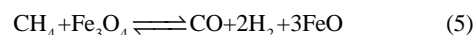
Fig.1 Schematic diagram of chemical looping CO₂/CH₄ reforming using Fe-based oxygen carrier

物中杂质气体的含量、通过改性手段改善氧载体的循环再生性能, 但在本研究简化模型中不进行讨论。

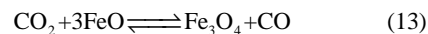
1 系统模型建立

基于 Aspen Plus 平台的铁基氧载体化学链 CO₂ 重整 CH₄ 系统模型的流程如图 2 所示, 模型包括 4 个操作单元和 8 个物流。

在 CH₄ 氧化反应器 (CH₄-REAC) 内, 氧载体 Fe₃O₄ 与 CH₄ 发生氧化还原反应, 其中主要的反应如下



在 CO₂ 还原反应器 (CO₂-REAC) 内, 氧载体还原生成的 FeO 进入该反应器, 与 CO₂ 发生氧化还原反应^[24], 其中主要的反应如下



2 系统性能研究

2.1 性能评价指标

对该系统进行热力学分析时, 主要考虑以下操

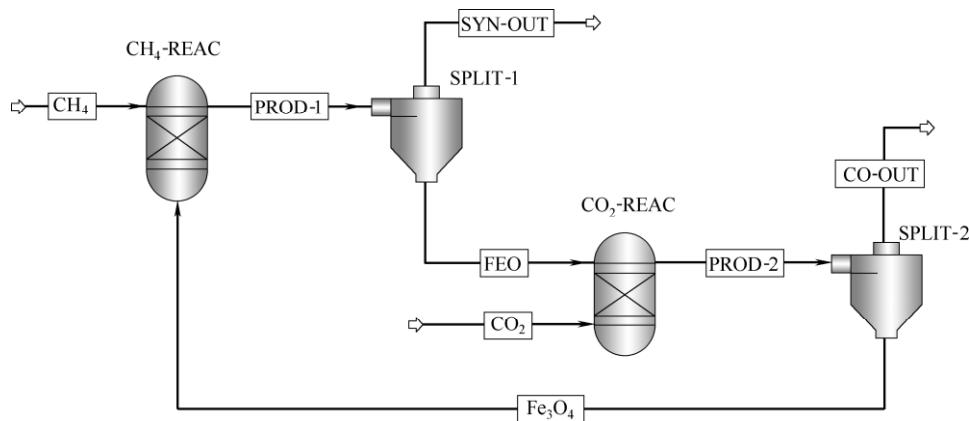


图 2 铁基氧载体化学链 CO₂重整 CH₄系统流程

Fig.2 Flow sheet of chemical looping CO₂/CH₄ reforming using Fe-based oxygen carrier

作参数对系统性能的影响：CH₄ 氧化反应器温度 (T_1) 和压力 (p_1)、CO₂ 还原反应器温度 (T_2) 和压力 (p_2)、氧载体甲烷比 (Y_1) 和 CO₂ 甲烷比 (Y_2)。 Y_1 、 Y_2 定义为

$$Y_1 = \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ 摩尔流率 (kmol}\cdot\text{h}^{-1})}{\text{CH}_4 \text{ 摩尔流率 (kmol}\cdot\text{h}^{-1})} \quad (14)$$

$$Y_2 = \frac{\text{CO}_2 \text{ 摩尔流率 (kmol}\cdot\text{h}^{-1})}{\text{CH}_4 \text{ 摩尔流率 (kmol}\cdot\text{h}^{-1})} \quad (15)$$

评价该系统的主要性能指标有：CH₄ 转化率 (η_1)、CO₂ 转化率 (η_2)、能源利用效率 (θ) 和产气氢碳比 (n)。分别定义为

$$\eta_1 = 1 - \frac{\text{反应残留CH}_4 \text{ 的量 (kmol}\cdot\text{h}^{-1})}{\text{参与反应CH}_4 \text{ 的量 (kmol}\cdot\text{h}^{-1})} \quad (16)$$

$$\eta_2 = 1 - \frac{\text{反应残留CO}_2 \text{ 的量 (kmol}\cdot\text{h}^{-1})}{\text{参与反应CO}_2 \text{ 的量 (kmol}\cdot\text{h}^{-1})} \quad (17)$$

$$\theta = \frac{\text{产物气体热值 (kJ}\cdot\text{h}^{-1})}{\text{反应气体热值与系统能耗 (kJ}\cdot\text{h}^{-1})} \quad (18)$$

$$n = \frac{\text{系统产气中H}_2 \text{ 的量 (kmol}\cdot\text{h}^{-1})}{\text{系统产气中CO 的量 (kmol}\cdot\text{h}^{-1})} \quad (19)$$

为了评价系统性能，根据系统特征的定性分析及相关文献的数据整理初步确定系统各操作条件范围^[21]，考虑 CH₄ 氧化反应器温度 (T_1) 范围 500~1500℃、压力 (p_1) 范围 1~40 atm (1 atm = 101.3 kPa, 下同)，氧载体甲烷比 (Y_1) 0~4.3，CO₂ 还原反应器温度 (T_2) 范围 100~1100℃、压力 (p_2) 范围 1~40 atm，CO₂ 甲烷比 (Y_2) 1~5。然后针对以上操作参数进行灵敏度分析，研究各操作参数对系统性能的影响，并确定优化运行条件。经过多次过程模拟及数据分析，最终确定优化条件为：CH₄ 氧化反应器温度 (T_1) 和压力 (p_1) 分别为 850℃ 和 1 atm，氧载体甲烷比 (Y_1) 为 1.1，CO₂ 还原反应器温度 (T_2)

和压力 (p_2) 分别为 170℃ 和 1 atm，CO₂ 甲烷比 (Y_2) 为 3.3。

以下分析单一操作参数对系统整体性能的影响，对应其他参数均取优化值^[21]。

2.2 CH₄ 氧化反应器温度 T_1 的影响

由图 3 可知，在 CH₄ 氧化反应器中反应 (5) 所示的 CH₄ 部分氧化过程和反应 (6) 所示的 CH₄ 完全氧化过程存在相互竞争。当 T_1 在 500~850℃ 范围内上升时，气体产物中残留的 CH₄ 体积分数下降，即 CH₄ 转化率提高。H₂ 和 CO 的体积分数增大，而 H₂O 和 CO₂ 的体积分数减小，说明 CH₄ 部分氧化反应 (5) 随温度升高逐渐占据主导地位。同时，发现 H₂/CO > 2 且 H₂O/CO₂ < 2，与反应 (5) 和反应 (6) 的化学计量数之比 (均为 2) 均不符，说明在该条件下 CO 相对于 H₂ 更易被氧化。Zhao 等^[25] 研究了富氢气体的 CO 优先氧化 (CO-PROX) 反应，指出 Fe 氧化物可以促进 CO-PROX 催化反应，与本

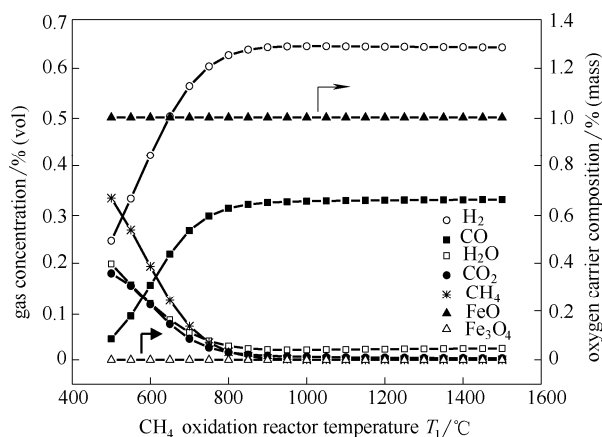


图 3 温度 T_1 对 CH₄ 氧化反应器产物成分的影响

Fig.3 Effects of temperature T_1 on product composition in CH₄ oxidation reactor

研究模拟的结果相符。当 T_1 在 $850\sim 1500^\circ\text{C}$ 范围内时, 气体产物中主要是 H_2 和 CO 且 $\text{H}_2/\text{CO}\approx 2$, 证明 CH_4 主要通过反应 (5) 完全反应。另外, 在所研究的整个温度范围内 ($500\sim 1500^\circ\text{C}$) 反应后的氧载体主要是 FeO , 说明在反应 (5) 和反应 (6) 的共同作用下氧载体 Fe_3O_4 总能反应完全。本研究 CH_4 氧化反应器的优化温度取 850°C 。

2.3 CH_4 氧化反应器压力 p_1 的影响

由图 4 可知, 随着 p_1 在 $1\sim 40$ atm 范围内升高, CH_4 氧化反应器内 CH_4 、 H_2O 和 CO_2 的体积分数增大, 而 H_2 和 CO 的体积分数减小。由反应 (5) 和反应 (6) 可知, CH_4 部分氧化和完全氧化均为体积增大的反应, 而且增大的倍数均为 3, 因此压力的提高不利于其正反应的进行, 会直接导致气体产物中残留的 CH_4 增加。同时, 反应 (5) 中过量的氧载体 Fe_3O_4 会使 H_2 和 CO 被进一步氧化为 H_2O 和 CO_2 , 最终表现为 CH_4 完全氧化反应 (6) 作用增强。同样, p_1 在 $1\sim 40$ atm 范围内时, 反应后的氧载体主要是 FeO , 说明在反应 (5) 和反应 (6) 的共同作用下氧载体 Fe_3O_4 总能反应完全。本研究 CH_4 氧化反应器的优化压力为 1 atm。

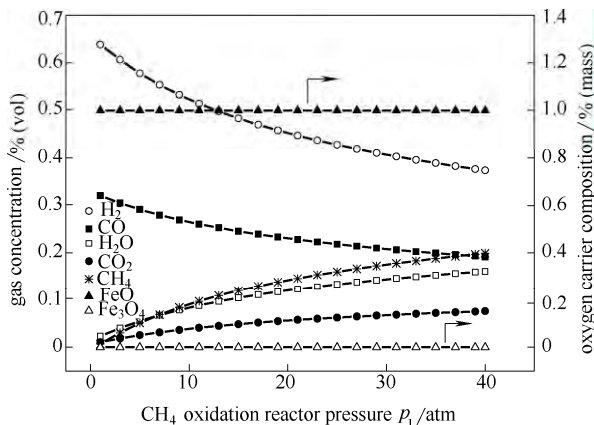


图 4 压力 p_1 对 CH_4 氧化反应器产物成分的影响

Fig.4 Effects of pressure p_1 on product composition in CH_4 oxidation reactor

2.4 氧载体甲烷比 Y_1 的影响

图 5 显示, 当 Y_1 在 $0\sim 1.1$ 范围内时, CH_4 在部分氧化反应 (5) 中相对过量, 因此 Y_1 增大导致 CH_4 转化率提高以及 H_2 和 CO 体积分数上升, 同时氧载体 Fe_3O_4 可完全反应生成 FeO 。当 Y_1 在 $1.1\sim 3.9$ 范围内时, 氧载体 Fe_3O_4 在反应 (5) 中相对过量, 但在 CH_4 完全氧化反应 (6) 中相对不足, 因此反应后的氧载体仍以 FeO 为主, 但随着 Y_1 增大, 气体产物中的 H_2 和 CO 不断被氧化为 H_2O 和 CO_2 , 而且没

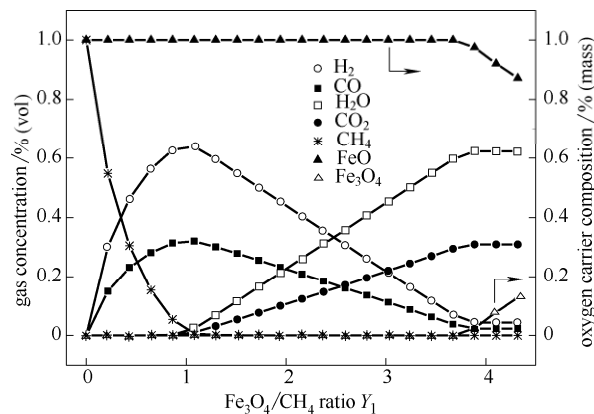


图 5 氧载体甲烷比 Y_1 对 CH_4 氧化反应器产物成分的影响
Fig.5 Effects of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CH}_4$ ratio Y_1 on product composition in CH_4 oxidation reactor

有过量的 CH_4 存在。 Y_1 在 $3.9\sim 4.3$ 范围内时, 氧载体 Fe_3O_4 在反应 (6) 中也已过量, 因而 CH_4 主要生成 H_2O 和 CO_2 。本研究优化的氧载体甲烷比为 1.1。

2.5 CO_2 还原反应器温度 T_2 的影响

由图 6 可知, 当 T_2 在 $100\sim 170^\circ\text{C}$ 范围内升高时, CO_2 还原反应器的气体产物中生成的 CO 和过量的 CO_2 的体积分数都基本不变, 其中 CO 的体积分数约为 0.33, 即 CO_2 的转化率约为 33%。而反应后的氧载体中主要是 Fe_3O_4 。当 T_2 在 $170\sim 500^\circ\text{C}$ 范围内上升时, CO 的体积分数下降, 反应后的氧载体中残留 FeO 的质量分数上升。由反应 (13) 可知该反应为放热反应, 因此反应温度升高会导致反应物 CO_2 和 FeO 的转化率降低。当温度超过 500°C 时, 气体产物和氧载体中各组分比例均保持不变。本研究 CO_2 还原反应器优化的温度为 170°C 。

2.6 CO_2 还原反应器压力 p_2 的影响

由图 7 可知, p_2 变化对 CO_2 还原反应器中气体

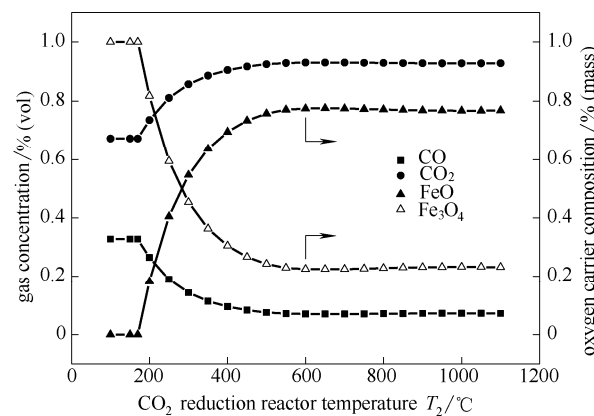


图 6 温度 T_2 对 CO_2 还原反应器产物成分的影响

Fig.6 Effects of temperature T_2 on product composition in CO_2 reduction reactor

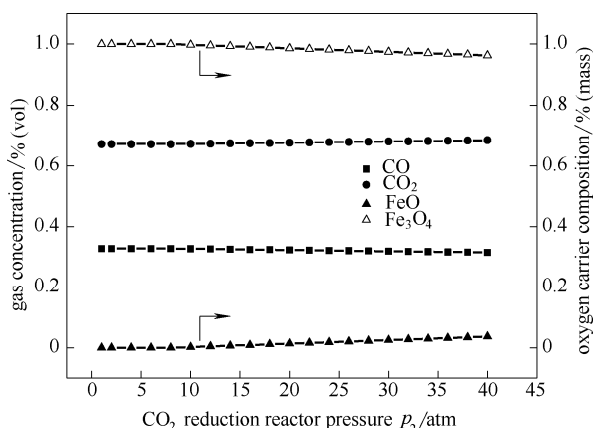


图 7 压力 p_2 对 CO_2 还原反应器产物成分的影响

Fig.7 Effects of pressure p_2 on product composition in CO_2 reduction reactor

产物和反应后氧载体的成分无显著影响，因为 CO_2 还原反应 (13) 为等体积反应。本研究 CO_2 还原反应器的优化压力为 1 atm。

2.7 CO_2 甲烷比 Y_2 的影响

由图 8 可知，当 Y_2 在 1.0~3.3 范围内增加时，气体产物中生成的 CO 和过量的 CO_2 的体积分数不变，其中 CO 的体积分数约为 0.33，但反应后氧载体中 Fe_3O_4 的质量分数不断增加，说明 FeO 处于过量状态，相对增加的 CO_2 使 FeO 转化率提高，但 CO_2 的转化率始终保持为 33% 左右。当 Y_2 在 3.3~5.0 范围内增加时，过量的 CO_2 使 FeO 反应完全，同时导致反应生成的 CO 的体积分数下降。本研究优化的 CO_2 甲烷比为 3.3。

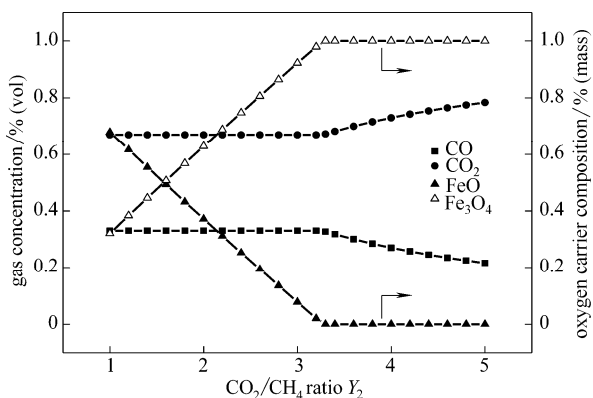


图 8 CO_2 甲烷比 Y_2 对 CO_2 还原反应器产物成分的影响

Fig.8 Effects of CO_2/CH_4 ratio Y_2 on product composition in CO_2 reduction reactor

2.8 系统优化结果分析

在优化运行工况下模拟铁基氧载体化学链 CO_2 重整 CH_4 系统得到各反应器的产气组成及系统的评

价指标见表 1。由表 1 可知，虽然整个系统中 CO_2 转化率 (η_2) 仅为 32.76%，但 CH_4 转化率 (η_1) 为 97.91%，能源利用效率 (θ) 为 93.77%，而且系统产气氢碳比 (n) 为 0.93，满足一步法高效合成二甲醚的要求。同时，考虑到 CO_2 来源丰富且成本低廉，相对较低的 CO_2 转化率不会显著影响该系统的技术经济性。另外，在 CO_2 还原反应器中反应 (13) 为放热反应，生成的氧载体 Fe_3O_4 也作为热载体携带部分显热进入 CH_4 氧化反应器，为后续的吸热反应提供所需的热量和氧，可提高系统的能源利用效率。

表 1 优化工况下各反应器的产气组成及系统的评价指标

Table 1 Gas concentration in reactors and evaluation index for system at optimum operating conditions

Item	CH_4 oxidation reactor	CO_2 reduction reactor
optimum operating conditions		
temperature/ $^{\circ}\text{C}$	850	170
pressure/atm	1	1
mole ratio of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CH}_4$	1.1	
mole ratio of CO_2/CH_4		3.3
gas concentration/% (vol)		
CH_4	0.70	
H_2	63.87	
H_2O	2.33	
CO	32.03	32.76
CO_2	1.07	67.24
system evaluation index		
CH_4 conversion $\eta_1/\%$		97.91
CO_2 conversion $\eta_2/\%$		32.76
energy efficiency $\theta/\%$		93.77
H_2/CO ratio n		0.93

Note: 1 atm = 101.3 kPa.

3 结 论

提出一种铁基氧载体化学链 CO_2 重整 CH_4 方法制备具有较低氢碳比的合成气，进而用于一步法高效合成二甲醚。利用 Aspen Plus 软件对系统进行过程模拟和热力学分析，通过研究单一操作参数（各反应器的温度和压力、氧载体甲烷比和 CO_2 甲烷比）对系统整体性能评价指标（ CH_4 转化率、 CO_2 转化率、能源利用效率和产气氢碳比）的影响确定系统的优化运行条件，得出以下结论。

(1) 铁基氧载体化学链 CO_2 重整 CH_4 系统的优化运行工况为： CH_4 氧化反应器的温度 (T_1)

和压力 (p_1) 分别为 850℃ 和 1 atm, 氧载体甲烷比 (Y_1) 为 1.1; CO₂ 还原反应器的温度 (T_2) 和压力 (p_2) 分别为 170℃ 和 1 atm, CO₂ 甲烷比 (Y_2) 为 3.3。

(2) 在优化运行工况下模拟得到系统的评价指标为: CH₄ 转化率 (η_1) 为 97.91%, CO₂ 转化率 (η_2) 为 32.76%, 能源利用效率 (θ) 为 93.77%, 产气氢碳比 (n) 为 0.93。

(3) 该系统可有效利用 CO₂ 和 CH₄ 这两种温室气体获得具有较低氢碳比的合成气, 并有利于一步法高效合成二甲醚。考虑到 CO₂ 来源丰富且成本低廉, 相对较低的 CO₂ 转化率不会显著影响系统的技术经济性。

(4) 铁基氧载体 (Fe₃O₄/FeO) 在该系统中表现出良好的循环性能, 通过调节工艺参数可实现氧载体深度的还原和再生, 而且氧载体的转化状态主要受温度和反应物比例控制。

References

- [1] 濮洪九. 洁净煤技术产业化与我国能源结构优化 [J]. 煤炭学报, 2002, 27 (1): 1-5.
PU H J. Industrialization of clean coal technology and optimization of China energy structure [J]. Journal of China Coal Society, 2002, 27 (1): 1-5.
- [2] 孙伟, 刘小伟, 徐义书, 等. 两种改性高岭土减排超细颗粒物的对比分析 [J]. 化工学报, 2016, 67 (4): 1179-1185.
SUN W, LIU X W, XU Y S, *et al.* Contrastive analysis of reducing ultrafine particulate matters emission by two modified kaolin [J]. CIESC Journal, 2016, 67 (4): 1179-1185.
- [3] 张雷. 中国能源安全问题探讨 [J]. 中国软科学, 2001, (4): 7-12.
ZHANG L. Discussion about the energy security of China [J]. China Soft Science, 2001, (4): 7-12.
- [4] 华贲, 王小伍. 低碳时代中国有机化工走势的探讨 [J]. 化工学报, 2010, 61 (9): 2169-2176.
HUA B, WANG X W. Trend of China's organic chemical industry in low carbon era [J]. CIESC Journal, 2010, 61 (9): 2169-2176.
- [5] 刘昌俊, 许根慧. 一碳化工产品及其发展方向 [J]. 化工学报, 2003, 54 (4): 524-530.
LIU C J, XU G H. C₁ chemical products and trend of development [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2003, 54 (4): 524-530.
- [6] 霍宗杰. 能源结构与粗放型经济增长 [D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
HUO Z J. The energy structure and the extensive economic growth pattern [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2010.
- [7] 王静康, 龚俊波, 鲍颖. 21 世纪中国绿色化学与化工发展的思考 [J]. 化工学报, 2004, 55 (12): 1944-1949.
WANG J K, GONG J B, BAO Y. Some thoughts about development of Chinese green chemistry and chemical engineering in china in 21st century [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, 55 (12): 1944-1949.
- [8] 李文华. 新时期国家能源发展战略问题研究 [D]. 天津: 南开大学, 2013.
LI W H. In the new era national energy development strategy research [D]. Tianjin: Nankai University, 2013.
- [9] MA L, LIU P, FU F, *et al.* Integrated energy strategy for the sustainable development of China [J]. Energy, 2011, 36 (2): 1143-1154.
- [10] SEMELSBERGER T A, BORUP R L, GREENE H L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel [J]. Journal of Power Sources, 2006, 156 (2): 497-511.
- [11] SORENSON S C. Dimethyl ether in diesel engines: progress and perspectives [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2001, 123 (3): 652-658.
- [12] ASTHANA S, SAMANTA C, BHAUMIK A, *et al.* Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: enhanced selectivity in the presence of MgO [J]. Journal of Catalysis, 2016, 334: 89-101.
- [13] 王兆谦, 潘伟雄, 李晋鲁, 等. 三相床中合成气直接合成二甲醚的新进展 [J]. 化工进展, 2003, 22 (8): 828-832.
WANG Z Q, PAN W X, LI J L, *et al.* Recent advance in direct synthesis of dimethyl ether from syngas in three-phase reactors [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22 (8): 828-832.
- [14] PENG X D, WANG A W, TOSELAND B A, *et al.* 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.
- [15] PARK H W, HA J K, LEE E S. Kinetic mechanism of dimethyl ether production process using syngas from integrated gasification combined cycle power plant [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31 (12): 2130-2135.
- [16] 黄开东, 李强, 汪炎. 煤化工废水“零排放”技术及工程应用现状分析 [J]. 工业用水与废水, 2012, 43 (5): 1-6.
HUANG K D, LI Q, WANG Y. Techniques for wastewater zero discharge in coal chemical industry and their application status [J]. Industrial Water & Wastewater, 2012, 43 (5): 1-6.
- [17] 路勇, 沈师孔. 甲烷催化部分氧化制合成气研究新进展 [J]. 石油与天然气化工, 1997, 26 (1): 6-14.
LU Y, SHEN S K. New developments of methane catalytic partial oxidation (CPO) to synthesis gas [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 1997, 26 (1): 6-14.
- [18] 靳治良, 钱玲, 吕功煊. 二氧化碳化学——现状及展望 [J]. 化学进展, 2010, 22 (6): 1102-1115.
JIN Z L, QIAN L, LÜ G X. CO₂ chemistry—actuality and expectation [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22 (6): 1102-1115.
- [19] RICHTER H J, KNOCHE K F. Reversibility of combustion processes [C]//ACS Symposium Series. Oxford: Oxford University Press, 1983: 71-85.
- [20] ADANEZ J, ABAD A, GARCIA-LABIANO F, *et al.* Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38 (2): 215-282.
- [21] 赵海波, 陈猛, 熊杰, 等. 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.
ZHAO H B, CHEN M, XIONG J, *et al.* Process simulation of chemical looping reforming systems for hydrogen production [J].

- Proceedings of the CSEE, 2012, **32** (11): 87-94.
- [22] ZHU X, WANG H, WEI Y, *et al.* Hydrogen and syngas production from two-step steam reforming of methane using CeO₂ as oxygen carrier [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2011, **20** (3): 281-286.
- [23] ZHU X, WEI Y, WANG H, *et al.* Ce-Fe oxygen carriers for chemical-looping steam methane reforming [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, **38** (11): 4492-4501.
- [24] WANG J, YU D, ZENG X, *et al.* Effect of carbon dioxide on the high temperature transformation of siderite under low oxygen conditions [J]. Fuel, 2015, **148**: 73-78.
- [25] ZHAO Z, LIN X, JIN R, *et al.* MO_x (M = Mn, Fe, Ni or Cr) improved supported Co₃O₄ catalysts on ceria-zirconia nanoparticulate for CO preferential oxidation in H₂-rich gases [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, **115**: 53-62.