

基于 Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂ 催化剂的 甲醇水蒸汽重整制氢试验

戴晓旭, 纪常伟, 句丙杰, 梁晨, 张翊

(北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘要: 模拟内燃机尾气余热在非贵金属催化剂 Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂ 的作用下, 进行甲醇水蒸汽重整制氢试验. 采用自行设计的燃料重整制氢装置, 通过调整燃料重整的试验条件来提高产氢率, 并得到较优的重整制氢方案. 结果表明: 反应温度是甲醇水蒸汽重整反应中最关键的因素, 重整气中氢气的体积分数随着温度的升高而逐渐加大. 空速会直接影响反应原料滞留在催化剂表面的时间, 因此空速为最小值 376 h⁻¹ 时, 重整制氢效果更好. 最佳的水醇物质的量比和原料流量分别为 6:1 和 0.4 mL/min. 在最佳的试验条件组合下, 当反应温度为 600 °C 时, 重整气中氢气的体积分数可以达到 56.61%. 因此, 基于 Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂ 催化剂的车载甲醇水蒸汽重整制氢技术具有实际应用的可行性.

关键词: 氢气; 甲醇; Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂ 催化剂; 水蒸汽重整

中图分类号: TK 413.114

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2013)07-1109-07

Steam Reforming of Methanol to Produce Hydrogen Over Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂ Catalyst

DAI Xiao-xu, JI Chang-wei, JU Bing-jie, LIANG Chen, ZHANG Yi

(College of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: This study carries out the methanol steam reforming to produce hydrogen with the simulated engine exhaust heat over non-noble Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst. An apparatus was designed to complete catalytic reforming experiments, and multiple parameters were adjusted to improve the hydrogen yield and find the better reforming method. The results showed that the reaction temperature was the key factor in the methanol steam reforming. The hydrogen volume fraction in syngas increased with the increase of temperature. Meanwhile, the gas hourly speed velocity could affect the residence time directly of methanol vapor on the surface of the catalysts. Therefore, the effect of reforming was better when the gas hourly speed velocity achieved to minimum: 376 h⁻¹. And the optimal water methanol molar ratio and feedstock flow rate were 6:1 and 0.4 mL/min, respectively. When the reaction temperature was 600 °C, the hydrogen volume fraction in the reformed gas could achieve to 56.61% at the best conditions. Thus, the steam reforming of methanol over Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst may become a promising and practical way for producing hydrogen on vehicles.

Key words: hydrogen; methanol; Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst; steam reforming

收稿日期: 2012-01-03.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50976005).

作者简介: 戴晓旭(1986—), 男, 博士研究生, 主要从事内燃机污染控制、燃烧与节能技术方面的研究, E-mail: xiaoxu@emails.bjut.edu.cn.

近些年来,随着能源危机的不断加剧,大气污染日趋严重,寻找一种清洁、可替代能源的工作已经刻不容缓。氢气作为一种可再生的替代燃料,在一定程度上可以缓解人类对化石燃料的依赖^[1-3]。燃料电池技术将氢气的化学能直接转化成电能,应用于车辆发动机,可以真正实现CO₂的零排放。然而氢气发动机不能保证足够的动力输出。以氢气作为化石燃料添加剂,在内燃机中实现混氢燃烧不但可以降低能源消耗和排放,还能保证足够的输出功率^[4-6];但是氢气不易存储和运输,而且增加氢气储存装置不但会提高成本,还会带来安全隐患。甲醇是燃料重整制氢中最为常用的反应原料,甲醇来源广泛,生产工艺成熟,主要来自煤化工和天然气合成,可以利用煤炭、天然气、煤层气和生物质等制成。而我国的煤炭和天然气资源丰富,这就从源头上保证了甲醇水蒸汽重整制氢的原料供应。乙醇特别是生物乙醇来源于甘蔗、谷物和秸秆等,是一种越来越受到广泛应用的可再生能源,可以生物分解,还可以有效避免硫中毒^[7-9]。此外,醚、汽油和柴油也可以作为水蒸汽重整的原料。利用安全系数相对较高的甲醇代替氢气随车携带,并回收内燃机尾气余热对其进行水蒸汽重整制氢,在线制取重整气(富氢气体)与汽油混合燃烧,不但保证了氢气的供应,解决了氢气的存储和运输问题,而且保证了足够的动力输出^[10]。

水蒸汽重整(SR)、部分氧化重整(POR)以及自热重整(AR)和催化裂解(CD)^[11-14]是目前主要的燃料重整制氢方法。水蒸汽重整产氢率较高,但是需要外部热源;而部分氧化重整是放热反应,不需配备热源,但是产氢率比较低;自热重整结合了水蒸汽重整和部分氧化重整,但是其反应器结构复杂。而催化裂解制氢不需要去离子水,反应原料在催化剂和一定的温度条件下,就可以实现裂解制氢。但是催化裂解往往需要较高的反应温度,而且催化剂表面容易形成积碳而降低催化剂的使用寿命。

目前,国内外学者在燃料重整方面做了大量研究工作,如华南理工大学化工学院陈兵等^[15]研究了Cu/Zn/Al系催化剂的甲醇氧化重整制氢反应,通过试验得到了活性、选择性及稳定性较好的催化剂Cu₆₀Zn₃₀Al₅Ce₅,并且评价了该催化剂条件下反应温度和物料配比对重整制氢效果的影响。在裂解制氢方面,中国科学院兰州化学物理研究所的王卫平等^[16]在研究Co/Fe催化剂乙醇裂解和部分氧化制氢过程中发现:Co/Fe催化剂在乙醇部分氧化和裂

解制氢过程中,都显示出较高的氢气选择性,并推断出Co/Fe合金可能是裂解反应的活性组分。Lima等^[17]探究了Pt/ZrO₂、Pt/CeO₂和Pt/CeZrO₂催化剂在乙醇水蒸汽重整中的作用,试验结果表明:当催化剂为Pt/CeO₂和Pt/CeZrO₂时,容易产生较多的H₂和CO。然而在催化剂Pt/ZrO₂的作用下,则容易产生更多的乙烷和乙醛。

考虑到生产成本的因素,制备催化剂的材料逐渐由Pt、Rh、Pd等贵金属向较为廉价的Ni、Cu、Zn和稀土材料发展,提高催化剂的选择性、防硫、防积炭的能力是燃料重整制氢技术的工作重点和发展方向。国内外对于燃料尤其是甲醇水蒸汽重整制氢的研究已经相当深入,而它们大多局限于贵金属催化剂,并侧重于催化剂结构的分析。然而除了催化剂自身结构特性,反应条件对甲醇水蒸汽重整制氢过程的作用也十分关键,对于日后的车载应用更是如此。本研究通过自行设计的燃料重整系统,模拟内燃机尾气温度条件,实现了甲醇的水蒸汽重整制氢反应。所用催化剂为非贵金属催化剂Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂,试验考察了反应温度、水醇物质的量比、空速和原料流量对甲醇重整制氢的影响,并得到最佳的试验条件和方案,为日后车载燃料重整制氢的应用奠定基础。

1 试验系统及方案

本试验在一套自行设计的燃料催化重整反应系统中进行,如图1所示。该系统主要分为4个部分:1)载气供给单元,包括氩气气源、质量流量计和质量流量控制器。2)原料供给单元,包括重整原料瓶、平流泵、预热器和温控仪。3)催化重整单元,包括加热炉、催化剂、反应器、加热线圈和温控仪。4)产物分析单元,包括冷阱、干燥器、六通阀、定量管、气相色谱分析仪和计算机。

由气瓶输出的载气是高纯Ar,压力为0.3 MPa左右。载气一支路直接连通气相色谱分析仪,另一支路经质量流量计进入预热器。K型热电偶和温控仪协同控制预热器的温度,平流泵将重整原料泵入预热器,加热汽化后进入反应器。加热炉调节反应器的温度,重整反应在催化剂的作用下进行。然后重整气进入冷阱去除未反应的原料以及其他常温下为液态的产物。测量前,通过冷阱的重整气经六通阀直接进入大气;测量时,由色谱分析仪输出的一支路载气推动定量管中的待测重整气进入色谱分析仪。气相色谱分析仪的检测单元是热导检测器

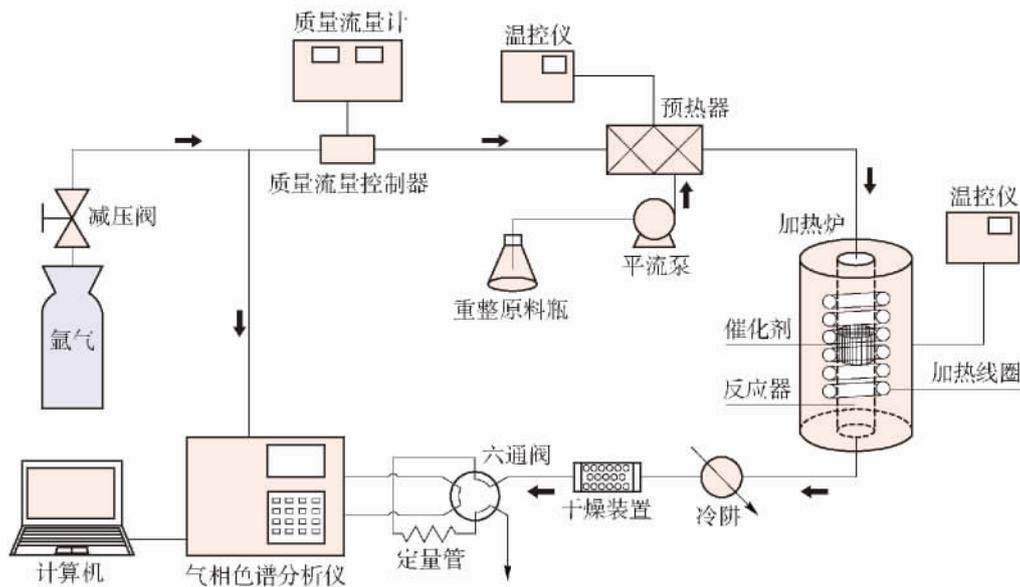


图 1 燃料重整系统

Fig. 1 Schematic diagram of the fuel reforming system

(TCD). 进样后,载气携带待测组分分流过测量臂,而此时参考臂流过的仍是纯载气. 热导检测器的两臂是热敏电阻,当通过不同的气体组分时,两臂的电阻值也不同,此时有电压信号输出. 电压信号与组分体积分数相关,与气相色谱分析仪配套的软件会记录下待测气体组分的色谱峰.

2 催化剂的制备

Cu、Ni 等非贵金属催化剂在甲醇水蒸汽重整制氢反应中表现出优越的催化性能,而且成本与贵金属催化剂相比较低. 但是 Cu 系催化剂易积炭,提高非贵金属的抗积炭能力、减少反应副产物、进一步降低反应温度,是研究人员的主要工作方向^[18-19]. 本研究选用的非贵金属催化剂是 Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂. 具体制备方法如下:

1) 用等体积浸渍法将拟薄水铝石、Ba(NO₃)₂、La(NO₃)₃·6H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶解. 烘干后用研钵研碎,经过煅烧后制得稳定氧化铝.

2) 将稳定氧化铝、拟薄水铝石、Ce(NO₃)₃·6H₂O 加入去离子水溶解后,在胶体磨中打胶,并用氨水调节胶液 pH 值至中性.

3) 将堇青石蜂窝载体加工成小圆柱体,测定其质量、吸水量和排水量.

4) 载体放入玻璃皿中,倒入胶液将载体完全浸没,用空压机将载体上的残液吹掉,避免堵眼,并测定上胶率.

5) 将蜂窝载体浸渍在催化剂溶液中,该溶液中

主要包含: Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O 和 Zr(NO₃)₄·5H₂O,浸渍后的蜂窝载体经过烘干、煅烧即可得到试验所需的催化剂.

3 试验结果与分析

本研究采用水蒸汽重整制氢的方法将甲醇在催化剂 Cu-Zn/Al₂O₃-ZrO₂ 的作用下转化成重整气(富氢气),富氢气的主要成分是 H₂ 和 CO. 通过改变试验主要参数(反应温度: 450~700 °C,水醇物质的量比: 4:1~8:1,空速: 376~1 800 h⁻¹,原料流量: 0.2~0.6 mL/min),得到不同的甲醇水蒸汽重整制氢效果,并对试验结果进行分析. 试验中 H₂ 和 CO 在重整气中的体积分数定义为

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{(V_{\text{H}_2})_{\text{out}}}{(V_{\text{total}})_{\text{out}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{CO}} = \frac{(V_{\text{CO}})_{\text{out}}}{(V_{\text{total}})_{\text{out}}} \times 100\%$$

式中: φ_{H_2} 和 φ_{CO} 分别表示乙醇水蒸汽重整产生的重整气中 H₂ 和 CO 的体积分数; $(V_{\text{H}_2})_{\text{out}}$ 和 $(V_{\text{CO}})_{\text{out}}$ 分别表示重整气中 H₂ 和 CO 体积; $(V_{\text{total}})_{\text{out}}$ 表示重整气总的体积.

3.1 反应温度对水蒸汽重整的影响

当反应温度为 450~700 °C、水醇物质的量比为 6:1、空速为 720 h⁻¹、原料流量为 0.4 mL/min 时,反应温度对甲醇水蒸汽重整制氢效果的影响见图 2 和图 3. 随着反应温度的升高,重整气中 H₂ 和 CO 的产率呈逐渐上升的趋势. 整个反应温度范围内,重整

气中 H_2 体积分数的平均值可以达到 29.54% ,而 CO 体积分数的平均值仅为 4.88% . 但是随着反应温度的持续升高 H_2 和 CO 在重整气中的体积分数的增幅却在减小. 当反应温度分别为 450 $^{\circ}C$ 、600 $^{\circ}C$ 和 700 $^{\circ}C$ 时,重整气中的 H_2 体积分数分别为: 10.35%、37.05% 和 44.33%; CO 的体积分数分别为: 4.04%、5.34% 和 5.47% .

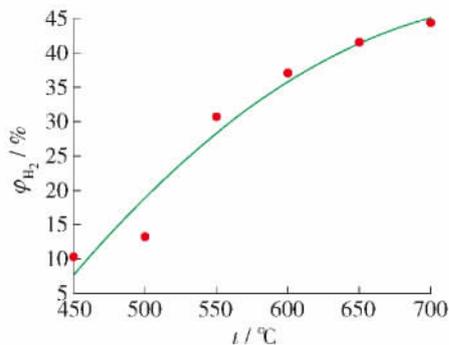


图2 反应温度对重整气中 H_2 体积分数的影响
Fig. 2 Effect of reaction temperature on H_2 volume fraction in syngas

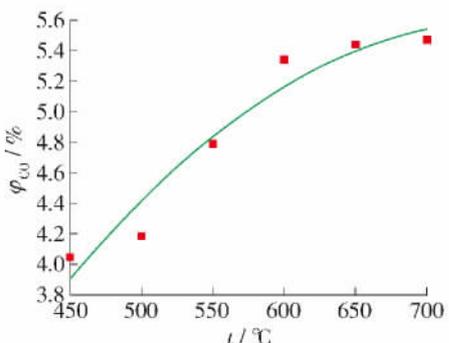


图3 反应温度对重整气中 CO 体积分数的影响
Fig. 3 Effect of reaction temperature on CO volume fraction in syngas

水蒸汽重整反应中起关键作用的是催化剂,而反应温度则会直接影响催化剂的活性. 因此,温度的变化会直接影响重整气中 H_2 和 CO 的体积分数. 对于大多数重整催化剂而言,其活性一般与温度成正比,但并不能说明反应温度越高越好. 首先考虑到实际应用,同样的重整制氢效果,反应温度越低越好. 其次,过高的反应温度会影响催化剂的机械强度,降低其使用寿命,同时也会增加催化剂表面积炭的概率^[20]. 温度过高会引起催化剂的烧结致使催化剂表面不能与重整原料直接接触反应,从而降低重整制氢效果. 因此,当反应温度处于高温区时,重整气中的 H_2 和 CO 体积分数的增幅有所下降.

3.2 水醇物质的量比对水蒸汽重整的影响

为了探究水醇物质的量比对重整气中 H_2 和 CO 体积分数的影响,试验在反应温度 600 $^{\circ}C$ 、空速为 720 h^{-1} 、原料流量为 0.4 mL/min、水醇物质的量比 4:1 ~ 8:1 的条件下进行,如图 4、5 所示. 从图 4 可看出,随着水醇物质的量比不断增加,重整气中 H_2 的体积分数呈先升高而后下降的趋势,且当水醇物质的量比为 6:1 时, H_2 的体积分数可以达到 37.05%. 甲醇的水蒸汽重整反应是可逆的,因此适当地增加反应原料中水的比例,可以有效促进反应向着生成 H_2 的方向进行. 因此,当水醇物质的量比由 4:1 增加到 6:1 时,重整气中 H_2 的体积分数逐渐升高. 然而,过量的水蒸发需要消耗大量的热量,从而增加了试验系统的能耗. 因此,随着水醇物质的量比的进一步增加,重整气中 H_2 的产量开始呈下降趋势.

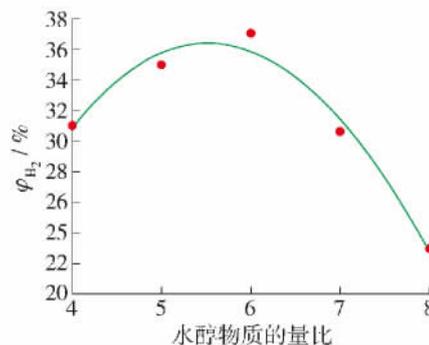


图4 水醇物质的量比对重整气中 H_2 体积分数的影响
Fig. 4 Effect of water/methanol molar ratio on H_2 volume fraction in syngas

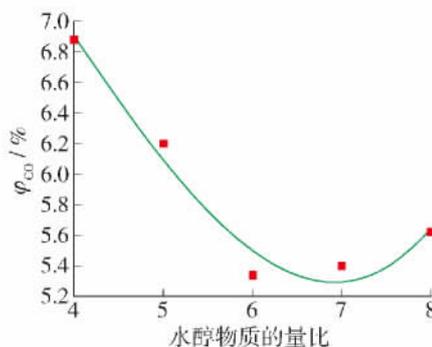
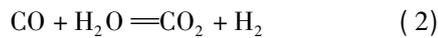


图5 水醇物质的量比对重整气中 CO 体积分数的影响
Fig. 5 Effect of water/methanol molar ratio on CO volume fraction in syngas

如图 5 所示,重整气中 CO 的体积分数随着水醇物质的量比的增加,呈先降低后升高的趋势. 当水醇物质的量比为 6:1 时,CO 的体积分数可以达到 5.34%. 对比图 4 和 5 可以看出,随着水醇物质的

量比的不断增加,重整气中CO和H₂体积分数的变化趋势是相反的.水蒸汽重整反应过程中,水汽转移反应(WGSR)是很关键的一步,如反应方程式(2)所示^[21]:



在CO和水蒸汽的参与下,水汽转移反应作为副反应可以进一步产生H₂.因此,重整气中H₂和CO体积分数的变化趋势是呈反比的.

3.3 空速对水蒸汽重整的影响

图6和图7的试验各参数分别为:反应温度600℃,水醇物质的量比为6:1,原料流量为0.4 mL/min,空速为376~1800 h⁻¹.空速定义为:每小时进料的体积比催化剂的装填体积.本试验系统管路中的气体由载气推动,载气的空速会直接影响气相甲醇溶液在催化剂表面上的滞留时间.如图6所示,当空速为1800 h⁻¹时,混合气体流速过快,滞留时间短,催化重整的时间也会相应缩短,从而降低了H₂的产率.而当空速为376 h⁻¹时,水蒸汽重整反应进行得更加充分,重整气中H₂的体积分数也比较高.由图6可以看出,H₂的产率随空速的增加逐渐降低.当空速为1800 h⁻¹时,重整气中H₂的体积分数仅为18.07%;当空速为376 h⁻¹时,重整气中H₂的体积分数可达56.61%,H₂产率的增幅可以达到213%.空速对重整气中CO体积分数的影响如图7所示.当空速由376 h⁻¹增加到1800 h⁻¹时,重整气中CO体积分数由7.79%下降到4.33%.可以看出重整气中CO体积分数的变化趋势与H₂类似.原因同样是过高的空速会缩短反应原料在催化剂表面上的滞留时间,以致甲醇蒸汽还没有和催化剂充分接触并反应就被载气推出反应器,最终导致重整气中CO含量的降低.

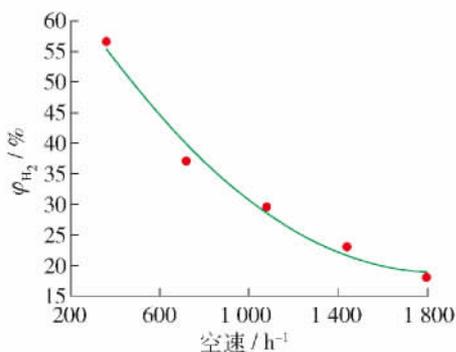


图6 空速对重整气中H₂体积分数的影响

Fig. 6 Effect of gas hourly speed velocity on H₂ volume fraction in syngas

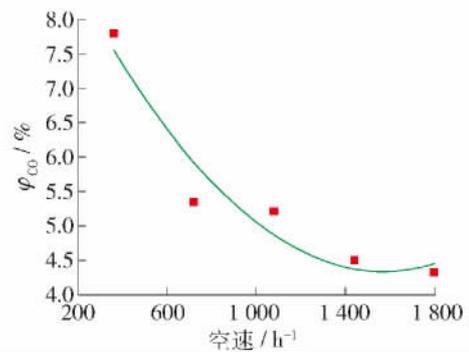


图7 空速对重整气中CO体积分数的影响

Fig. 7 Effect of gas hourly speed velocity on CO volume fraction in syngas

3.4 原料流量水蒸汽重整的影响

如图8和9所示,考察了反应温度600℃、水醇物质的量比为6:1、空速为720 h⁻¹条件下,不同原料流量对甲醇水蒸汽重整反应的影响.可以看出,重整气中H₂和CO体积分数都是随着原料流量的增加而呈现先升高后降低的趋势.当原料流量为0.4 mL/min时,H₂和CO的体积分数分别为37.05%和5.34%.乙醇水蒸汽重整反应的原料是由无水甲醇和去离子水组成,当原料流量为0.2 mL/min时,由于原料供应不足,导致重整气中的H₂和CO的产率过低;而当原料流量达到0.6 mL/min时,过量的原料供应超出了催化剂的转化能力.此时过量的乙醇不但不能充分反应产生H₂,而且还会消耗系统能量.因此,当原料流量为0.4 mL/min时,可以获得较高的H₂和CO产率.

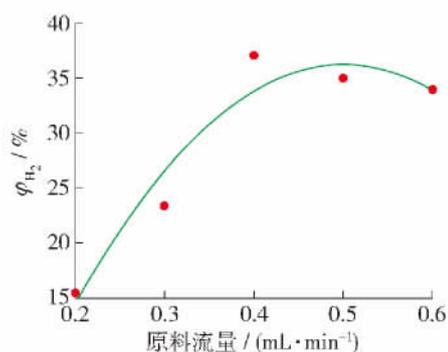


图8 原料流量对重整气中H₂体积分数的影响

Fig. 8 Effect of feedstock flow rate on H₂ volume fraction in syngas

综上所述,由图2~9可以看出,本试验中所改变的主要参数(反应温度、水醇物质的量比、空速以及原料流量)对甲醇的水蒸汽重整反应的影响作用不尽相同.反应温度是影响催化剂活性的最直接因

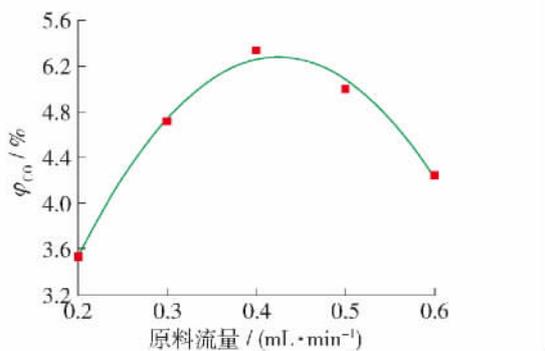


图9 原料流量对重整气中CO体积分数的影响

Fig. 9 Effect of feedstock flow rate on CO volume fraction in syngas

素,对于本试验所选用的催化剂 $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 而言,温度越高氢产率就越大;反应中去离子水的适度增加,可以促进反应正向进行,而过高则会造成系统能耗过大,因此选择适度的水醇物质的量比很重要;空速过高会导致重整原料在催化剂表面附近的滞留时间缩短,从而缩短了反应时间,降低了反应效率;过高的原料流量会超过催化剂的转化能力,使得反应不能充分进行。

4 结论

1) 本试验中影响甲醇水蒸汽重整制氢效果的主要因素分别是:反应温度、水醇摩尔比、空速以及原料流量,并且它们对重整制氢效果的影响各不相同。反应温度是最关键的影响因素;重整气中 H_2 和 CO 体积分数和反应温度成正比;空速过高会降低重整反应的效率;水醇物质的量比和原料流量的值都应选择适中。

2) 在非贵金属催化剂 $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的作用下,甲醇重整制氢效果比较显著。当反应温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、水醇物质的量比 6:1、空速为 376 h^{-1} 、原料流量为 0.4 mL/min 时,重整制氢效果最佳,此时重整气中氢气的体积分数可以达到 56.61%。因此,由于催化剂成本低,重整制氢效果明显,基于 $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂的甲醇水蒸汽重整制氢技术在未来的车载应用方面具有现实可行性。

参考文献:

- [1] ROLLIER J D, GONZÁLEZ-AGUILAR J, PETITPAS G, et al. Experimental study on gasoline reforming assisted by nonthermal arc discharge [J]. *Energy & Fuel*, 2008, 22 (1): 556-560.
- [2] 毛宗强. 氢能及其近期应用前景 [J]. *科技导报*, 2005,

23(2): 34-38.

MAO Zong-qiang. Moving towards hydrogen energy [J]. *Science & Technology Review*, 2005, 23(2): 34-38. (in Chinese)

- [3] 张轲,刘述丽,刘明明,等. 氢能的研究进展 [J]. *材料导报*, 2011, 25(5): 116-119.

ZHANG Ke, LIU Shu-li, LIU Ming-ming, et al. Research developments of hydrogen energy [J]. *Materials Review*, 2011, 25(5): 116-119. (in Chinese)

- [4] ANDREA T, HENSHAW P, TING D. The addition of hydrogen to a gasoline-fueled SI engine [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(14): 1541-1552.

- [5] 汪硕峰,纪常伟,闫皓,等. 混氢体积分数对汽油机性能影响的试验研究 [J]. *内燃机工程*, 2011, 32(1): 43-48.

WANG Shuo-feng, JI Chang-wei, YAN Hao, et al. Experimental study on effect of hydrogen addition fraction on performance of sigasoline engine [J]. *Chinese Internal Combustion Engine Engineering*, 2011, 32(1): 43-48. (in Chinese)

- [6] 汪硕峰,纪常伟,焦磊,等. 混氢改善汽油机低怠速性能研究 [J]. *农业机械学报*, 2012, 43(5): 22-26.

WANG Shuo-feng, JI Chang-wei, JIAO Lei, et al. Effect of hydrogen addition on improving low idle speed performance of SI engine [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural*, 2012, 43(5): 22-26. (in Chinese)

- [7] MARIN F, BOVERI M, BARONETTI G, et al. Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol: a mechanism proposal over copper-nickel catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(1): 67-71.

- [8] DELUGA G, SALGE J, SCHMIDT L, et al. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming [J]. *Science*, 2004, 303(5660): 993-997.

- [9] FERNANDO S, HANNA M. Development of a novel biofuel blend using ethanol-biodiesel-diesel microemulsions: EB-diesel [J]. *Energy Fuels*, 2004, 18 (6): 1695-1703.

- [10] TSOLAKIS A, MEGARITIS A. Catalytic exhaust gas fuel reforming for diesel engines-effects of water addition on hydrogen production and fuel conversion efficiency [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29 (13): 1409-1419.

- [11] 刘鹏翔,刘源,叶季蕾. 乙醇水蒸汽重整催化剂的研究进展 [J]. *世界科技研究与发展*, 2005, 27(6): 69-75.
- LIU Peng-xiang, LIU Yuan, YE Ji-lei. The development of catalysts in ethanol steam reforming for fuel cells [J].

- World Sci-tech R&D , 2005 , 27 (6) : 69-75. (in Chinese)
- [12] GUARIDO C , CESAR D , SOUZA M. Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst [J]. Catalysis Today , 2009 , 142(3/4) : 252-257.
- [13] REESE M , TURN S , CUI H. High pressure autothermal reforming in low oxygen environments [J]. Journal of Power Sources , 2009 , 187(2) : 544-554.
- [14] MOSTAFA S , JASON R , HEINRICH H , et al. Catalytic decomposition of alcohols over size-selected Pt nanoparticles supported on ZrO₂: a study of activity , selectivity , and stability [J]. Applied Catalysis A: General , 2009 , 366(2) : 353-362.
- [15] 陈兵,董新法,林维明. 甲醇催化氧化重整反应制氢的研究 [J]. 分子催化, 2006, 14(3) : 205-208.
CHEN Bing , DONG Xin-fa , LIN Wei-ming. Hydrogen production by catalytic oxidation and reforming of methanol [J]. Journal of Molecular Catalysis , 2006 , 14 (3) : 205-208. (in Chinese)
- [16] 王卫平,吕功煊. Co/Fe 催化剂乙醇裂解和部分氧化制氢研究 [J]. 分子催化, 2002, 16(6) : 433-437.
WANG Wei-ping , LÜ Gong-xuan. Production of hydrogen from ethanol via decomposition and catalytic partial oxidation over Co/Fe catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis , 2002 , 16(6) : 433-437. (in Chinese)
- [17] LIMA S , SILVA A , CRUZ I , et al. H₂ production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO₂ , Pt/CeO₂ and Pt/CeZrO₂ catalysts [J]. Catalysis Today , 2008 , 138(1) : 162-168.
- [18] 倪哲明,毛江洪,潘国祥,等. Pd 催化甲醇裂解制氢的反应机理 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(5) : 876-882.
NI Zhe-ming , MAO Jiang-hong , PAN Guo-xiang , et al. Mechanism of palladium-catalyzed methanol decomposition for hydrogen production [J]. Acta Physico-Chimica Sinica , 2009 , 25 (5) : 876-882. (in Chinese)
- [19] 吴倩,陈豪慧,李佟茗. 稀土金属氧化物在乙醇重整制氢催化剂中的应用 [J]. 化工进展, 2008, 27(2) : 187-189.
WU Qian , CHEN Hao-hui , LI Tong-ming. Application of rare earth metal in steam reforming of ethanol [J]. Chemical Industry and Engineering Progress , 2008 , 27 (2) : 187-189. (in Chinese)
- [20] SUELVE I , PINILLA J , LAZARO M. Effects of reaction conditions on hydrogen production and carbon nanofiber properties generated by methane decomposition in a fixed bed reactor using a NiCuAl catalyst [J]. Journal of Power Sources , 2009 , 192(1) : 35-42.
- [21] PROFETI L , DIAS J , ASSAF J , et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals [J]. Journal of Power Sources , 2009 , 190(2) : 525-533.

(责任编辑 张 蕾)

(上接第 1083 页)

- [12] KILKIS B I. Panel cooling and heating of buildings using solar energy [C]// Solar Energy in the 1990s , SED-vol. 10. New York: American Society Mechanical Engineers , 1990: 1-7.
- [13] KILKIS B. Enhancement of heat pump performance using radiant floor heating systems [J]. ASM , 1992 , 28: 119-129.
- [14] 蔺洁,陈超,李清清. 回折型布置方式低温热水地板辐射换热器传热性能 [J]. 北京工业大学学报, 2012 , 38(10) : 1570-1575.
LIN Jie , CHEN Chao , LI Qing-qing. Heat transfer properties of hot water floor heat exchanger with a two-pass style system [J]. Journal of Beijing University of Technology , 2012 , 38(10) : 1570-1575. (in Chinese)
- [15] 蔺洁. 低温热水地板辐射供暖特性的实验研究 [D]. 北京: 北京工业大学建筑工程学院, 2011.
LIN Jie. Experimental study on thermal properties of low temperature hot water floor radiant heating [D]. Beijing: College of Architecture and Civil Engineering , Beijing University of Technology , 2011. (in Chinese)
- [16] 杨世铭,陶文铨. 传热学 [M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 66-67.
- [17] HOLMAN J P. Heat Transfer [M]. 9th Edition. Beijing: China Machine Press , 2005: 163-166.
- [18] 王补宣. 工程传热传质学: 上册 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 85-87.

(责任编辑 张 蕾)