

燃料电池供氢系统研究进展

代磊¹, 李明¹, 胡鸣若²

(1. 同济大学化学系化工研究所, 上海 200092; 2. 上海交通大学燃料电池研究所, 上海 200240)

摘要:对燃料电池供氢系统的研究进展进行了综述,介绍了重整制氢方法、反应器类型以及富氢气体的各种净化技术。对比了蒸汽重整、部分氧化重整和自热重整 3 种制氢反应各自的特点,对不同反应器的研究结果及优缺点进行了分析。总结了富氢气体中 CO 的脱除工艺,包括选择性氧化、甲烷化、变压吸附和膜分离,其中 CO 选择性氧化相对其他方法更具优势。探讨了制氢过程中各种技术的特点和急需解决的问题,并对供氢系统的应用前景做了展望。

关键词:燃料电池; 供氢; 重整; 净化

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)11-0020-04

Progress in hydrogen generation system for fuel cells

DAI Lei¹, LI Ming¹, HU Ming-ruo²

(1. Department of Chemistry, Institute of Chemical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Institute of Fuel Cell, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The recent development of hydrogen generation system for fuel cells is reviewed in this paper. Reformation process for hydrogen production, different types of reformers and purification technologies are introduced. The properties of steam reformation, autothermal reformation, the partial oxidation are compared. The research results of different reactors and their advantages and disadvantages are analyzed. CO abatement processes, including preferential oxidation, methanation, pressure swing adsorption and membrane separation are summarized. Compared to other technologies, preferential oxidation has more advantages. The characteristics of hydrogen generation technologies and existing problems are discussed, and the future of the hydrogen generation system is forecasted.

Key words: fuel cell; hydrogen generation; reformation; purification

随着社会经济的不断发展,能源危机日益加剧,正在逐渐影响着人们的生产和生活。为了从根本上解决能源问题,近期人们将注意力集中在新能源的研究上,并都取得了一定的进展。在各种新能源中,氢能是最理想的能源,具有传统能源不可比拟的特点,特别是应用于燃料电池中,其高效、环保的优点更加突出,因而氢能的开发引起了众多研究者的重视。目前,用于制取氢气的方法很多,包括电解法、裂解法、重整法等,并且均已经有成功使用的经验。在这些方法中,重整法具有能量利用率高、工艺成熟、成本低等优点,因此成为目前工业上使用最多的制氢技术。

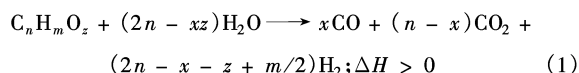
重整制氢使用的燃料可以是烃类或醇类等燃料,目前开发应用的重整技术主要有蒸汽重整、部分氧化重整和自热重整。蒸汽重整是使用最广泛的制

氢方法。经过重整制取的富氢气体中除了包含大量的氢气外,还包括 CO、CO₂ 等气体,必须通过净化工艺脱除杂质气体,从而不影响燃料电池的正常使用。

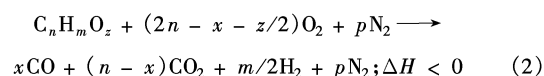
1 制氢工艺

1.1 制氢反应

蒸汽重整是将燃料与水蒸气混合,在适宜温度和催化剂的作用下发生重整反应产生 H₂,主要反应式如下:



部分氧化重整是在 O₂ 供应不足的情况下燃料发生氧化还原反应生成 H₂,反应式如下:

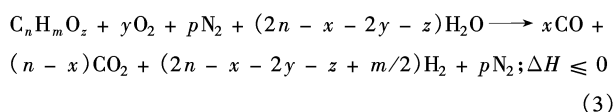


收稿日期: 2009-07-22

基金项目: 国家自然科学基金(20506019)和上海市自然科学基金(08ZR1409800)资助项目

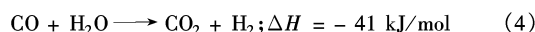
作者简介: 代磊(1984-),男,硕士生,主要从事气体吸附分离研究;李明(1972-),男,博士后,副教授,主要从事气体吸附分离研究,通讯联系人, limingt@tongji.edu.cn。

自热重整是将蒸汽重整和部分氧化重整结合,然后在一定条件下达到热量的自平衡,反应式如下:



在这些反应中,加入重整器的燃料可以是甲醇、乙醇、天然气、液化石油气、汽油、柴油等物质,制取富氢气体。蒸汽重整制取的 H_2 浓度最高,但反应是吸热的,需要外部提供热量;部分氧化重整是放热反应,不需要外界提供热量,启动快,对负载变化响应也较快,对燃料的适应性较强;自热重整结合了蒸汽重整和部分氧化重整的优势,对系统控制设计的要求更高。部分氧化重整和自热重整由于使用空气, N_2 的进入会稀释出口气体中 H_2 的含量, H_2 的浓度相对较低。

为进一步制取 H_2 以及降低 CO 含量,可以通过变换反应,将 CO 和 H_2O 在催化剂的作用下生成 CO_2 和 H_2 :



该反应在脱除 CO 的同时能够生成等量的 H_2 。通常先经过高温变换至反应达到平衡,再经过低温变换使反应进一步进行,最终产生更多的 H_2 , CO 体积分数也降至 1% 左右。

1.2 反应器

1.2.1 管式反应器

管式反应器主要有 2 种类型:套管式反应器和列管式反应器。Liu 等^[1]设计了一种管式甲醇自热重整器,内填 2 段使用 CeO_2-ZrO_2 包覆处理的 $ZnO-Cr_2O_3$ 催化剂,在重整器前面安装一个反应物分布器,可使反应物均匀分布,能更有效地发挥反应器的性能。穆昕等^[2]设计了一种套管式反应器,包括燃烧腔、重整腔以及 2 个预热蒸发腔,燃烧释放的热量得到合理利用,可在室温下实现自启动,制氢过程自热运行。

管式反应器结构简单,添加或取出催化剂都很容易,而且不会破坏催化剂,存在的问题是对于燃料电池系统来说,体积较大,催化剂利用率低,换热面积有限。

1.2.2 板式反应器

板式反应器在反应器内部发生重整反应,在反应器之间发生燃烧反应。Schoegl 等^[3]设计了便携式能源系统中气体燃料重整器,该反应器由 4 个平行流道组成,物料在反应器内交错流动,可以实现热量的循环使用。潘立卫等^[4]研制了一种板翅式反应器,使用不锈钢材料,每个反应器按照由内向外的顺

序依次包含 1 个重整腔、2 个燃烧腔和 2 个气化腔,其中重整腔内进行甲醇的水蒸气重整反应,燃烧腔内进行氢氧的催化燃烧反应,所有腔均采用板翅结构,通过反应器的组合即可构成反应装置,有利于扩大规模。陈志华等^[5]开发了一种新型紧凑式甲醇蒸汽重整系统,主要包括 2 个板翅式换热器和 1 个板翅式重整器,减少了不必要的设备,并改变了催化剂的填充方式,换热器与重整器之间采用逆流换热,提高了整个系统的传热效率。

板式反应器结构紧凑,换热面积大,传热性能好,容易放大,生产效率高。存在的问题是扩大规模时相邻反应器之间的热量传递需要合理控制,催化剂的使用量较大。

1.2.3 微反应器

微反应器内部包含各种形状的微通道,当反应物通过微通道时发生相应的反应,其尺寸较小,结构工整,比表面积较大,反应空间较小,从而加强了传质和传热能力,提高了化学反应的转化率。Kim 等^[6]设计的重整器由两段微燃烧器以及微蒸发腔和微重整腔联合组成,在第二段微燃烧器中使用很小的火焰点燃低质烃类和空气的混合物,火焰进入第一段燃烧器中。结果表明,热量实现了很好的传递。Yu 等^[7]设计的甲醇蒸汽重整微反应器由蒸发器、重整器以及电热器 3 部分组成,在重整器中,每块金属泡沫都涂有催化层,可以在催化剂保持很高活性的条件下产生富氢气体。于新海等^[8]研制了一种新型甲醇重整微槽道反应器,使用电火花技术,在合金片上加工出平行微槽道,通过扩散焊将多层合金片焊接,再通过溶胶-凝胶法将催化剂涂层负载到反应器的内壁,在一定反应条件下,反应器产生的 H_2 可供 11W 的燃料电池使用。

与传统反应器相比,微反应器具有体积小而结构工整的特征,传热、传质和反应效率高,安全又便于携带。对于便携式燃料电池来说,微反应器是理想的重整反应器,但存在的问题是制作成本较高,加工精度要求高,处理能力有限,大规模使用还应解决成本、使用寿命等问题。

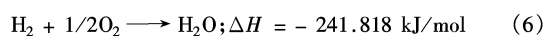
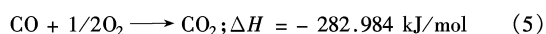
2 气体净化工艺

通过重整产生的富氢气体除了包含大量的氢气外,还包括 CO 、 CO_2 等气体,由于 PAFC 和 PEMFC 的 Pt 电极对 CO 的吸附作用大于对 H_2 的吸附作用,造成 CO 吸附在电极上而不能发生电化学反应,毒化电极,因此必须将 CO 体积分数降至 10×10^{-6} 以下。

CO 的净化可以先经过变换反应,将 CO 体积分数降至 1% 左右,再进行 CO 的进一步脱除。目前净化方法主要包括选择性氧化、CO 甲烷化、钯膜分离和变压吸附。此外,如果净化工艺在脱除 CO 的同时能够脱除 CO₂、N₂ 等其他气体,以纯氢的方式进入燃料电池,将有可能进一步提高燃料电池的性能。

2.1 CO 选择性氧化

CO 选择性氧化是使用高选择性的催化剂,使 CO 优先被吸附氧化,达到对 CO 进一步净化的目的。该反应中 CO 和 H₂ 的氧化是竞争反应:



因而研究的重点在于开发高选择性的催化剂。由于选择性氧化具有操作简单、可集成化、成本较低等优势,是目前脱除 CO 的主要方法。用于 CO 选择性氧化反应的催化剂主要有金催化剂、铂催化剂、Ru/Rh 催化剂以及非贵金属催化剂等。Manzoli 等^[9]通过沉积-沉淀法制备了负载在 CeO₂ 上的纳米金催化剂,考察了掺杂不同金属离子的 CeO₂ 对金催化剂结构和氧化还原性的影响。结果表明,CO 选择性氧化速率的不同归因于金催化剂表面金颗粒的浓度,负载在 CeO₂ 上的金催化剂表现了对混合气中 CO₂ 和 H₂O 更好的惰性。Tompos 等^[10]研制了多相 Au-MgO 催化剂用于 CO 的选择性氧化,使用多组分催化剂材料并加入改性剂,CO 的处理温度可降低至 80~100℃。金催化剂能够在低温下有效脱除富氢气体中的微量 CO,对 CO₂ 不敏感,抗湿性能良好,但金粒子的粒径是影响催化剂活性的重要因素,因此如何能够减小其粒径又能保证不富集是金催化剂研究的重点和难点。

Wang 等^[11]研究了低温下 Pt-SiO₂ 和使用稀土金属氧化物改性后 Pt-SiO₂ 催化氧化 CO 的性能,结果表明加入稀土金属元素氧化物可以明显提高 Pt-SiO₂ 的催化性能,催化活性取决于氧化物的碱度,活性最高的是 Pt-CeO₂/SiO₂。张建国等^[12]将 Fe-20Cr-5A 金属蜂窝基体高温氧化处理后,负载 Al₂O₃ 涂层,再浸渍金属铂,制备出用于 CO 选择性氧化的催化剂,其反应活性和选择性较相同条件下未处理时明显提高。Pt 对 CO 的吸附能力较强,可以很好地实现对 CO 的脱除,但其活性温度较高,因此需要通过加入助剂或改变催化剂载体,以及对催化剂进行预处理来提高低温下催化剂的活性和选择性。

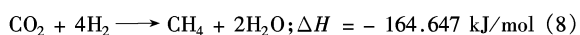
Galletti 等^[13]分别制备了沸石分子筛、Al₂O₃、TiO₂、CeO₂ 负载的 Rh 基催化剂,用于对富氢气体中

CO 的选择性氧化,其中添加质量分数为 1% 3A 沸石的 Rh 基催化剂催化性能最好,在 80~120℃ 条件下可将 CO 体积分数降至 10×10⁻⁶ 以下。陈喜蓉等^[14]使用浸渍法制备了负载型 Ru/γ-Al₂O₃ 催化剂。研究表明,担载质量分数为 1% 的 Ru/Al₂O₃ 在载体表面高度分散,活性温度在 170~190℃,CO 的转化率在 99% 以上,能够满足燃料电池气体净化的要求。Ru/Rh 催化剂可以实现对 CO 的深度脱除,但同 Pt 催化剂相比,催化活性较低。

Guo 等^[15]制备了 MnO_x 改性的 Co₃O₄-CeO₂ 催化剂,当 n(Co):n(Ce):n(Mn)=8:1:1 时,催化剂在 80~180℃ 条件下表现出了良好的 CO 催化氧化活性以及较高的选择性,并且具有良好的抗 CO₂ 和抗 H₂O 性能。非贵金属催化剂与贵金属催化剂相比,具有价格便宜、来源丰富的优点,但操作温度较高。

2.2 CO 甲烷化

CO 甲烷化是将 CO 和 CO₂ 与 H₂ 发生反应生成 CH₄:



Liu 等^[16]制备了 CO 甲烷化的催化剂 Ni/ZrO₂,并在含有 CO₂ 体积分数为 20% 的富氢体系中研究了其活性和选择性,其中担载质量分数为 1.6% 的 Ni 催化剂活性最高,出口气体中 CO 体积分数在 20×10⁻⁶ 以下,消耗氢气量为 7%。Panagiotopoulou 等^[17]研究了负载贵金属催化剂的 CO 甲烷化性能,结果表明,催化剂的催化性能、表观活化能以及选择性取决于金属的性质,相对于 Pd 和 Pt, Rh 和 Ru 的催化性能较高,另外在 CO 甲烷化条件下,CH₄ 的选择性随温度升高逐步提高。

CO 甲烷化最大特点是不必引入其他气体进入体系中,但反应 1 mol CO 需要消耗 3 mol 的 H₂,并且由于 CO₂ 也会与 H₂ 发生反应,从而导致 H₂ 被消耗。另外,CO₂ 和 H₂ 还可能发生变换反应的逆反应,导致 CO 的生成。

2.3 变压吸附

变压吸附(PSA)主要是利用混合气体中各组分在吸附剂上的平衡吸附量或扩散速率的不同,通过改变压力实现对气体的分离。Mohamad 等^[18]将活性炭用质量分数为 34.57% 的 SnCl₂·2H₂O 浸渍,然后在 180℃ 下干燥,制备了 AC-SnO₂。实验结果表明,当用于富氢体系中变压吸附处理 CO 时,AC-SnO₂ 的吸附性能大于 AC 的吸附性能,对于初始

体积分数为 0.01% 的 CO, 最终体积分数可以降至 10.4×10^{-6} 。席怡宏^[19]将膜分离与变压吸附 2 种净化技术结合, 经过膜分离后的渗透气进行脱氧处理后进入变压吸附, 变压吸附工艺采用三塔一均流程, 最终 H₂ 的体积分数达 99.99%, 回收率为 90%, CO 的体积分数低于 1×10^{-6} 。

变压吸附提纯氢气与其他方法相比有以下优点: 原料范围广, 处理范围大, 操作费用低, 吸附剂寿命长。存在的问题是设备体积较大, 工艺控制过程复杂。

2.4 钯膜分离法

膜分离法是利用混合气体中各组分对膜的渗透性差别实现分离。脱除 CO 常用金属钯膜, 可以选择性地通过 H₂, 而阻止其他气体通过。目前钯膜主要用于 CO 选择性氧化后, 进一步脱除富氢气体中其他杂质气体。

Barbieria 等^[20]使用 Pd-Ag 膜处理水煤气变换反应的产品气, 在膜的两侧存在压差, 不使用吹扫气, 在渗透气一端得到纯 H₂, 收率为 70%。徐恒泳等^[21]以氧化铝多孔陶瓷管作支撑体, 通过对其表面进行有效修饰和控制制备过程中的关键步骤, 制备出高效复合金属钯膜, 透过氢气的纯度可达 99.97%, 回收率在 80% 以上, CO 的含量对透氢率没有影响。张建^[22]将氨分解反应制氢与钯膜分离集成, 研究工艺条件对制氢效率的影响, 实验表明, 500 h 内, H₂ 的纯度为 99.97% ~ 99.98%, 回收率维持在 84% 左右, 透氢量为 $30 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 装置稳定性较高。

膜分离法可以获得高纯度 H₂, 不过随着过程的进行, CO 等气体在 Pd 膜上的吸附会使 H₂ 的渗透性能变差, 导致 Pd 表面中毒。另外膜分离也存在效率低、使用寿命有待进一步完善等问题。

3 结论与展望

氢能作为一种理想的能源已经受到越来越多研究者的关注, 而目前所使用的制氢方式中, 重整制氢是主流。随着燃料电池这一供电方式在技术上的不断突破以及燃料电池使用范围的不断扩大, 对燃料电池供氢系统的要求也会越来越高。目前供氢系统研究的重点在于结构的高效紧凑, 能量的综合利用, 体积的小型化; 开发具有更高活性、更高选择性、成本低廉的催化剂, 降低富氢气体中 CO 含量避免电极被毒化。另外开发成套的燃料电池设备在国外受到很多研究者的重视, 国内也已有研究人员在进行

这方面的开发工作。

在重整技术方面蒸汽重整相对比较成熟, 但对于燃料电池系统来说也需要进行改进, 例如可以改变反应器的结构; 其他重整技术如部分氧化重整、自热重整等也有自身的优势, 具有很大的发展空间。随着研究的不断深入, 在实现燃料电池系统的实用化和商业化的过程中, 供氢系统将伴随燃料电池以及其他配套设施的不断进步而取得更加迅速的发展。

参考文献

- [1] Liu N, Yuan Z S, Wang C W, *et al.* Bench-scale methanol autothermal reformer for distributed hydrogen production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 139: 56 - 62.
- [2] 穆昕, 潘立卫, 王树东. 微型套管式制氢反应器中物流分布的研究[J]. *现代化工*, 2008, 28(2): 58 - 61.
- [3] Schoegl I, Ellzey J L. A mesoscale fuel reformer to produce syngas in portable power systems[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 3223 - 3230.
- [4] 潘立卫, 王树东. 板翅式反应器中甲醇水蒸气重整制氢[J]. *化工学报*, 2005, 56(3): 468 - 473.
- [5] 陈志华, 涂善东, 王正东. 板翅式甲醇蒸汽重整制氢系统的开发[J]. *天然气化工*, 2004, 29(4): 47 - 49.
- [6] Kin K B, Kwon O C. Studies on a two-staged micro-combustor for a micro-reformer integrated with a micro-evaporator[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 182: 609 - 615.
- [7] Yu H, Chen H Q, Pan M Q, *et al.* Effect of the metal foam materials on the performance of methanol steam micro-reformer for fuel cells[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 327: 106 - 113.
- [8] 于新海, 涂善东, 王正东, 等. 甲醇重整微槽道反应器的性能[J]. *华东理工大学学报: 自然科学版*, 2005, 31(6): 792 - 796.
- [9] Manzoli M, Avgouropoulos G, Tabakova T, *et al.* Preferential CO oxidation in H₂-rich gas mixtures over Au doped ceria catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2008, 138: 239 - 243.
- [10] Tompos A, Hegedus M, Margitfalvi J L, *et al.* Multicomponent Au/MgO catalysts designed for selective oxidation of carbon monoxide application of a combinatorial approach[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 334: 348 - 356.
- [11] Wang F, Lu G X. High performance rare earth oxides LnO_x (Ln = La, Ce, Nd, Sm and Dy)-modified Pt/SiO₂ catalysts for CO oxidation in the presence of H₂[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 181: 120 - 126.
- [12] 张建国, 郑景省, 张纯希, 等. Pt/Al₂O₃ 涂层金属蜂窝催化剂的制备及其 CO 选择性氧化催化性能[J]. *催化学报*, 2008, 29(5): 421 - 425.
- [13] Galletti C, Stefania, Saracco G, *et al.* Catalytic performance of rhodium-based catalysts for CO preferential oxidation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(15): 5304 - 5312.
- [14] 陈喜蓉, 邹汉波, 陈胜洲, 等. 负载型 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化剂上富氢气体中 CO 选择性氧化去除研究[J]. *应用化工*, 2008, 37(2): 135 - 139.

该工艺系统的主要流程如下:经过烟气前处理系统(除尘,使颗粒物质量浓度降到 100 mg/m^3 以下;脱硫,使 SO_2 质量浓度降低到 $100 \sim 200 \text{ mg/m}^3$ 以下;降温(使烟气温度降低到 60°C 等)处理后的烟气经增压后(一般增压到 $3\,000 \text{ Pa}$ 左右),从吸收塔下部进入,在塔内与由塔顶喷射的吸收剂溶液逆相接触。烟气中的 CO_2 与吸收剂发生化学反应而形成弱联结化合物,脱除了 CO_2 的烟气从吸收塔上部被排出吸收塔,经换热后送至 N_2 回收系统或直接排空。而吸收了 CO_2 的吸收剂富 CO_2 吸收液(简称富液)经富液泵抽离吸收塔,在贫富液热交换器中与贫 CO_2 吸收液(简称贫液)进行热交换后,被送入再生塔中解吸再生。富液中结合的 CO_2 在热的作用下被释放,释放的 CO_2 气流经过冷凝和干燥后,送至 CO_2 回收利用系统。再生塔底的贫液在贫液泵作用下,经过贫富液换热器换热、贫液冷却器冷却到所需的温度,从吸收塔顶喷入,进行下一次的吸收。

化学吸收法分离回收 CO_2 的特点在于:①技术工艺成熟,应用广泛;②回收后 CO_2 纯度高,可达 99% 左右;③设备占地庞大,投资较大;④ CO_2 回收成本相对较高。

1.2 富氧燃烧法

由于锅炉烟气中 CO_2 体积分数一般为 $3\% \sim 15\%$,在较低的压力下,从以 N_2 为主体的混合气中分离较低浓度的 CO_2 气体难度很大,从而导致分离设备复杂,成本较高^[3]。由前所述,在进行 CO_2 强化采油之前,必须先获得高浓度的 CO_2 。如果燃烧后的锅炉烟气中 CO_2 的含量较高,则烟气中 CO_2 的分离就可以直接采用较为便宜的物理法进行,从而使 CO_2 回收成本降低。在这一背景下, O_2/CO_2 燃烧就应运而生。 O_2/CO_2 燃烧技术又称空气分离/烟气再循环技术,或富氧燃烧技术^[4]。其工艺原理如图 2

所示。

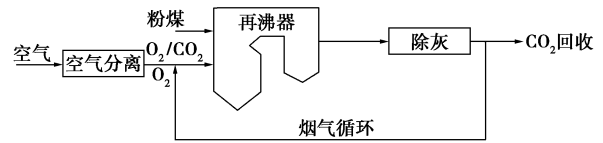


图 2 典型的富氧燃烧脱除二氧化碳工艺原理

富氧燃烧技术工艺流程为:富氧燃烧时采用空气分离获得的氧(纯度为 95% 或更高)和一部分锅炉排气构成的混合气体代替空气作矿物燃料燃烧时的氧化剂。采用纯氧时,经过多次循环后,烟气中经干燥脱水后 CO_2 体积分数可高达 95% ,大部分的烟气可不必分离而进行直接液化回收处理,排气经冷凝脱水后,其中 $70\% \sim 80\%$ 循环使用,余下排气中的 CO_2 经压缩脱水后加以利用与处理。富氧燃烧后排放的烟气中 CO_2 体积分数可达 95% 以上,因而烟气可以加压到采油所需的压力后直接注入油田进行三次采油^[5]。

富氧燃烧技术相对于传统的锅炉燃烧而言,对密封性要求比较严格,因此,只需对现有锅炉进行相应的改造即可。富氧燃烧技术中,需要增加空气分离制氧系统,获得所需的高纯度氧气。而目前的空分制氧系统需要消耗较多的能源,因而成为富氧燃烧技术中能耗最大的地方^[6]。另外,富氧燃烧技术也需要增添耐高温、耐磨损的循环风机,用于将含高浓度 CO_2 的烟气部分循环到锅炉炉膛。

因此,在分离回收 CO_2 上富氧燃烧技术的特点是:① CO_2 回收成本较低,由于排放的烟气中 CO_2 体积分数可高达 95% 以上,可直接予以利用,或采用能耗较小的物理方法进一步提高浓度后再利用;②空分系统产生的高纯度 N_2 也可以进一步利用,获得一定的经济收益;③可降低锅炉的热损失,优化

(上接第 23 页)

- [15] Guo Q, Liu Y. MnO_x modified $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ catalysts for the preferential oxidation of CO in H_2 -rich gases[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 82: 19 - 26.
- [16] Liu Q H, Dong X F, Mo X M, et al. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008, 17: 268 - 272.
- [17] Panagiotopoulou P, Kondarides D I, Xenophon E. Selective methanation of CO over supported Ru catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 88(3): 1 - 9.
- [18] Mohamad A B, Iyuke S E, Daud W R W. Adsorption of carbon monoxide

on activated carbon-tin ligand[J]. Journal of Molecular Structure, 2000, 550(5): 511 - 519.

- [19] 席怡宏.膜分离-变压吸附联合工艺生产燃料电池氢气[J].上海化工, 2008, 30(1): 26 - 28.
- [20] Barbieria G, Brunetti A, Tricoli G, et al. An innovative configuration of a Pd-based membrane reactor for the production of pure hydrogen. Experimental analysis of water gas shift[J]. Journal of Power Sources, 2008, 182: 160 - 167.
- [21] 徐恒泳,王玉忠,刘淑红,等.天然气或液体燃料现场制氢新工艺[J].石油与天然气化工, 2004, 33: 23 - 28.
- [22] 张建.氮分解制氢与钯膜分离氢的研究[D].大连:中国科学院大连化学物理研究所, 2006. ■