

科研与开发

电解煤浆制取氢气的工艺研究

印仁和¹, 张磊¹, 姬学彬¹, 吕士银¹, 张新胜², 范钦柏³

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2. 华东理工大学国家重点化学工程联合实验室, 上海 200237; 3. 美国气体技术研究院, Des Plaines, 伊利诺斯州 60018, 美国)

摘要:首次对我国煤炭进行了电解制氢的工艺条件探讨,用自制 Pt/Ti 催化电极和 Pt-Ir/Ti 催化电极作为工作电极,分别研究了反应过程中煤浆浓度、电解温度、电解质硫酸的浓度、不同煤种、不同溶液催化剂 Ce^{4+} 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 Fe^{3+} 及 Fe^{2+}/Fe^{3+} 对电解制氢的影响。使用不同电极时电流密度相差较大, Pt-Ir/Ti 电极比传统的 Pt 片电极对电解煤炭制氢的催化效果要好。以 Pt-Ir/Ti(摩尔比 1:2)为工作电极所得最大电解制氢效率为 99.7%, 氢气流速为 19.7 mL/(cm²·h)。 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的联用大大提高了电解制氢的效率。阳极气体分析主要组分是 CO₂ 及少量 CO, 还有痕量的低沸点有机物气体, 且 CO₂ 与氢气体积比为 1:(10~20), 大大降低了对该方法引起温室效应的预期。

关键词: 电解; 水煤浆; 氢气; 催化; 电流效率

中图分类号: TQ213

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)06-0027-04

Study of producing hydrogen by electrolysis of coal slurries

YIN Ren-he¹, ZHANG Lei¹, JI Xue-bin¹, LU Shi-yin¹, ZHANG Xin-sheng², FAN Qin-bai³

(1. Department of Chemistry, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. National United Chemical Engineering Laboratory, Shanghai 200237, China;

3. Gas Technology Institute, Des Plaines, IL 60018, USA)

Abstract: This may be the first report for producing hydrogen by electrolysis of local coal slurries in China. With Pt-/Ti and Pt-Ir/Ti(1:2) electrodes prepared in the laboratory as the working electrodes, the influences of different electrolytic conditions, including the concentration of coal slurries and of sulfuric acid, temperature, kinds of electrodes and coal, and the catalysts such as Ce^{4+} , $Fe(CN)_6^{3-}$, Fe^{3+} and Fe^{2+}/Fe^{3+} in the solution on the hydrogen production were studied. The iridium content in the electrode affected the electrochemical performance of the coal and adding iron(III) and iron(II) in the coal slurry significantly increased the average current densities developed in the coal electrolytic cell. The maximum current efficiency found in the electro-oxidation of coal on a Pt-Ir/Ti(1:2) electrode was 99.7% for H₂ generation with 19.7 mL/(cm²·h) hydrogen produced. Anode gas analysis indicated that the main component is CO₂ with trace CO. Some low hydrocarbon byproducts with lower boiling point were observed. The amount of CO₂ was only 1/20 - 1/10 in volume of H₂ produced, which would decrease the ability to cause more greenhouse effect.

Key words: electrolysis; coal slurries; hydrogen; catalyze; current efficiency

在硫酸电解质中, 电解煤浆制氢的主要反应为^[1-2]: $C(s) + 2H_2O(l) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2(g)$, 在阳极主要产生的是 CO₂ 气体, 阴极则产生纯净的 H₂^[1-11]。该反应的理论电解电压为 0.21 V, 实际为 0.8~1.2 V, 传统电解水的理论电压 1.23 V, 实际需要 1.6~2.2 V, 该方法实际消耗的能量仅为电解水的 1/3~1/2, 制备氢气的成本仅为目前氢气成本的 1/5, 并且煤中的硫、氮等元素在电解过程中被氧化留在电解液中, 不会有像煤炭燃烧造成的硫、氮氧化物的环境污染, 所以无论从煤炭的清洁利用还是廉价新能源氢的开发方面来看都是极具应用前景的一

种新的制氢途径。自从 1979 年 Coughlin 和 Farooque^[1-2]在 Nature 等杂志上发表了相关文章后, 煤浆电解制氢这一方法的研究才有了较大发展, Park 等对其机理进行了初步研究^[4], 但因为电解效率不理想, 20 多年来没有实质性进展。近年来美国 Botte 教授^[8-9]研究了溶液催化剂及其电解工艺条件对煤浆电解制氢效率的影响, 在改进工艺条件方面做了有益的工作, 取得了较好的成绩。但是 Botte 的研究工作未涉及催化阳极的研究^[9]。我国煤矿资源丰富, 但对我国自产煤浆的电解制氢工艺等方面的研究至今未见报道, 此项研究对国家可持续发展的战

收稿日期: 2007-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20673071), 国家重点化学工程联合实验室资助项目(06407)

作者简介: 印仁和(1944-), 男, 本科, 教授, 主要从事材料电化学方面的研究, 021-66133517, yinh@shu.edu.cn。

略目标有着重大意义。笔者首次对我国神府、神木、下峪口煤的电解制氢工艺及影响因素做了较系统的研究,开展了阳极催化电极的研究,比较了 Pt/Ti 和 Pt-Ir/Ti 2 种电极的催化作用,结果发现 Pt/Ti、Pt-Ir/Ti 电极比传统所用的 Pt 电极催化效果好,其中 Pt-Ir/Ti 的效果更好,制氢电解效率达 95% 以上,并发现阳极制得 CO_2 与阴极 H_2 的体积比为 1:(10~20),大大降低了该方法引起温室效应的预期。

1 实验方法

1.1 分析测试仪器

使用 XMB270 型三辊四筒球磨机对颗粒状煤样球磨 2 h,得到细粉再过 300 目筛。电极的表面形貌由日本产的 JSM-6700F 场发射电子扫描显微镜(SEM)观察。由上海计量标准气体检测中心用 GC-8820 型气相色谱(热导检测器, TCD)及 HP 5890 气相色谱仪(火焰离子化检测器, FID)分析气体组分。

1.2 催化电极的制备

1.2.1 钛基体的预处理

钛基体表面有一层不导电的氧化膜,非常致密,该氧化膜严重影响了镀层与基体之间的结合力。钛基体处理过程:分别用 0#、2#、4# 金相砂纸打磨→丙酮超声除油 5 h→二次蒸馏水超声清洗→在 90℃、30% HCl 中处理 10 min→二次蒸馏水清洗备用。

1.2.2 催化电极的沉积

Pt/Ti 电极的制备:在上述方法处理过的新鲜基体上,在 -0.2~0.5 V 电位间,以 50 mV/s 扫描速度,在室温搅拌的条件下进行循环伏安扫描,镀层的厚度通过扫描圈数进行控制,本实验扫描 80 圈,沉积量为 3.45 mg/cm^2 ,沉积液组成为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,支持电解质为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 。

Pt-Ir/Ti 电极的制备:在支持电介质为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 的条件下固定镀液中 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,镀液中 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的浓度 0.01 mol/L,使溶液中 Pt/Ir 浓度比为 1:2,在 -0.25~0.5 V 范围内沉积,制得 Pt-Ir/Ti 电极。因为铂铱电极共沉积速度相对较慢,所以沉积 120 圈,扫描范围为 -0.25~0.5 V,制备电极的沉积量为 4 mg/cm^2 左右。

1.3 电解实验反应条件

常压;反应温度 40~80℃(水浴控温);用 1 mol/L 硫酸制备煤浆,煤浆浓度 0.02~0.12 g/mL(文中煤浆无特别说明均指 1 mol/L 硫酸制备的煤

浆);煤颗粒的粒径 10~40 μm ;硫酸浓度 1~4 mol/L;工作电极为 Pt/Ti, Pt-Ir/Ti(电极面积 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$);对电极为 Pt 电极(电极面积为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$);电解池为 H 形玻璃隔膜电解池,通过 CL-200 型恒温加热磁力搅拌器控制水煤浆的搅拌速率。

2 实验结果与讨论

2.1 电极表面形貌的 SEM 表征及空白 $I-E$ 曲线

由电极表面 SEM 图可以看出, Pt/Ti 和 Pt-Ir/Ti 电极镀层比较平整,颗粒大小比较均匀,经过胶带粘贴测试和划痕测试,镀层都不会剥落,镀层与基体结合力好,加入 Ir 元素后,镀层更加平整紧密,结合力更好。由图 1 比较也可以看出, Pt/Ti 电极颗粒比较分散,表面颗粒相对较大,加入 Ir 元素以后,颗粒堆积紧密,粒径为几百纳米。

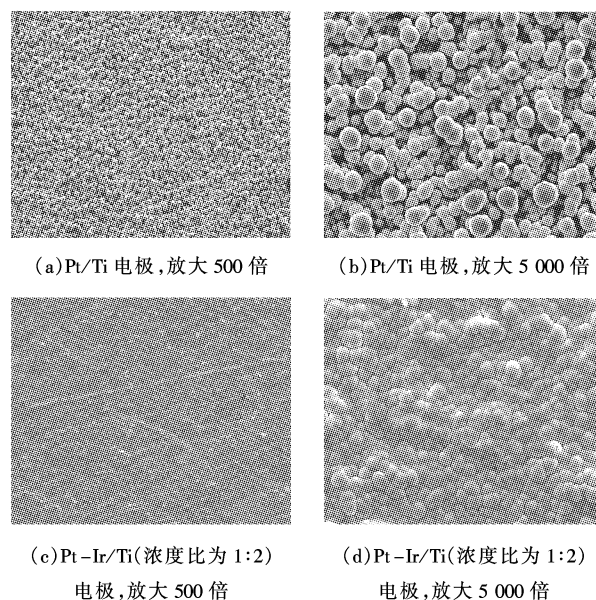
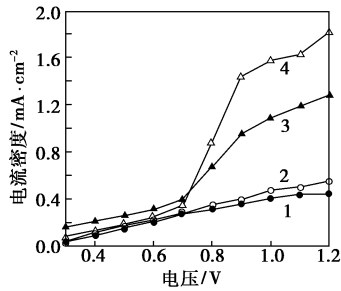


图 1 电极的 SEM 图

为了证实电解过程中在给定电压范围内,主要是煤而非硫酸发生了电解氧化,笔者分别做了 Pt/Ti 和 Pt-Ir/Ti 电极在硫酸及煤浆中的空白实验。从 2 种电极在硫酸及神府煤煤浆中的空白实验可以看出,随着电解槽两端外加电压的增加,克服一定的溶液电阻,电流密度也相应增加。Pt/Ti、Pt-Ir/Ti 电极在硫酸中的电流密度较小,在 1.2 V 时电流密度分别为 0.45、0.55 mA/cm^2 ,而 2 种电极在神府煤煤浆中,在 0.7 V 后电流发生突跃,在 1.2 V 时分别为 1.27、1.81 mA/cm^2 ,由此可见在 0.7 V 后主要是神府煤发生了反应。由图 2 还可以看出, Pt-Ir/Ti 的催化效果好于 Pt/Ti 电极,可能是由于 Pt-Ir/Ti 电极表面颗粒更细小,比表面积较大,与煤颗粒的接触更

充分的缘故,与图1结果吻合。



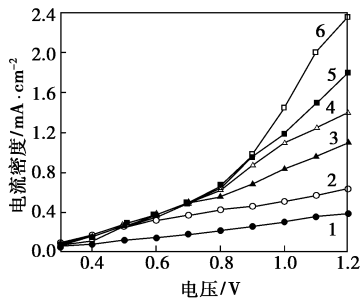
1—Pt/Ti 在 1 mol/L 硫酸空白液中;2—Pt-Ir/Ti 电极在 1 mol/L 硫酸空白液中;3—Pt/Ti 在神府煤煤浆中;4—Pt-Ir/Ti 在神府煤煤浆中

图2 Pt/Ti 和 Pt-Ir/Ti 电极在 1 mol/L 硫酸及 0.12 g/mL 神府煤煤浆中的 *I-E* 曲线比较(65℃)

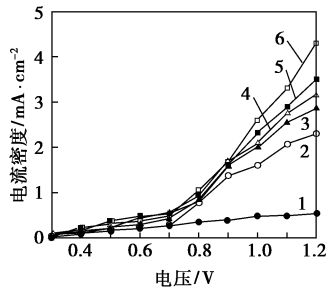
2.2 Pt/Ti、Pt-Ir/Ti 电极在神府煤中改变工艺条件的讨论

2.2.1 煤颗粒浓度的影响

图3为Pt/Ti、Pt-Ir/Ti电极为工作电极时改变煤浆浓度的*I-E*曲线。电流密度随着外加电压的增大而增大,在较低电压时电流密度随电压改变影响不大,在0.7V后,煤发生了氧化反应,煤浆浓度的影响逐渐增大,且电流密度随着煤浆浓度的增大有一直上升的趋势。还可看出Pt-Ir/Ti电极的催化效果要比Pt/Ti电极好。煤浆浓度过高,磁力搅拌



(a)Pt/Ti 电极



(b)Pt-Ir/Ti 电极

1—Pt/Ti 在 1 mol/L 硫酸空白液中;2~6—神府煤煤浆浓度依次为 0.02、0.05、0.08、0.10、0.12 g/mL

图3 Pt/Ti 电极和 Pt-Ir/Ti 电极在改变神府煤煤浆浓度时的 *I-E* 曲线(65℃)

器不容易搅拌均匀。该实验中选用的煤浆浓度为 0.12 g/mL。

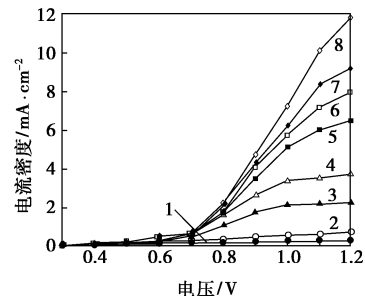
2.2.2 反应温度及电解质硫酸浓度的影响

实验得出,温度对电解反应的影响为:室温下电流较小,随着温度升高,电流密度增大,反应加速。Coughlin 等^[1]曾指出,高温(200~600℃)有利于煤中C等有机物的反应,但以后的研究者研究温度一般较低(40~80℃)。实验中当温度超过65℃时温度影响减小,考虑实验的可操作性,温度一般控制在65℃左右。

电解质硫酸浓度对电流也会产生一定的影响。随着酸浓度增加,电流增大。但是当加入溶液催化剂后,酸的浓度影响相对较小,且考虑到使用高浓度酸既增加成本也相应对反应装置要求较高,故酸的浓度不宜过高。实验中酸的浓度选为 1 mol/L。

2.2.3 溶液催化剂的影响

Park 等^[4-5]对煤炭的氧化机理进行了研究,认为煤炭电解氧化与煤炭中的杂质 Fe 离子有很大的关系,Fe³⁺在阳极对碳进行了氧化(4Fe³⁺ + C + 2H₂O → CO₂ + 4Fe²⁺ + 4H⁺ + 其他产物)。图4为在神府煤中加入 Fe³⁺后的*I-E*曲线。以Pt/Ti和Pt-Ir/Ti为工作电极在神木煤及下峪口煤中在加入不同浓度 Fe³⁺后的*I-E*比较见表1。这2种煤中加入 Fe³⁺后,当电压大于0.7V时,电流迅速增大,说明了 Fe³⁺是良好的溶液催化剂,这与文献[4-9]中结论一致。但笔者还发现,所加 Fe³⁺浓度存在一个最佳值,大于这个值电流反而减小。Pt/Ti为工作电极时 Fe³⁺浓度最佳值为 80 mmol/L, Pt-Ir/Ti为工作电极时 Fe³⁺浓度则为 60 mmol/L,这可能是反应过程中生成了一些膜层吸附在电极表面,从而阻碍了



1—Pt/Ti, 1 mol/L 硫酸空白液;2—Pt-Ir/Ti, 1 mol/L 硫酸空白液;3—Pt/Ti, 神府煤煤浆;4—Pt-Ir/Ti, 神府煤煤浆;5—Pt/Ti, 加入 5 mmol/L 硫酸铁的神府煤煤浆;6—Pt/Ti, 加入 10 mmol/L 硫酸铁的神府煤煤浆;7—Pt-Ir/Ti, 加入 5 mmol/L 硫酸铁的神府煤煤浆;8—Pt-Ir/Ti, 加入 10 mmol/L 硫酸铁的神府煤煤浆

图4 Pt/Ti 和 Pt-Ir/Ti 电极在 0.12 g/mL 神府煤煤浆中改变铁离子浓度的 *I-E* 曲线(65℃)

反应进一步进行的缘故。

而同时加入溶液催化剂 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 后,可能由于存在协同作用,在 0.6 V 左右电流密度明显增大,1.2 V 时加入 10 mmol/L Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 后其电流密度是只加入 10 mmol/L Fe^{3+} 的 2 倍左右。实验表明,自制的 Pt-Ir/Ti 电极加入 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 后在 1.0 V 时电流密度为 24.4 mA/cm²,优于文献[9]报道的 21 mA/cm²,这也进一步说明自制 Pt-Ir/Ti 电极是较好的催化电极,所选择的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是比较好的溶液催化剂,更有利于水煤浆的电解制氢。

表 1 Pt/Ti 和 Pt-Ir/Ti 电极在 0.12 g/mL 神府煤煤浆中加入不同溶液催化剂后的电流密度 mA/cm²

工作电极	无溶液 催化剂	溶液催化剂			
		Ce^{4+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
Pt/Ti(1.0 V)	0.39	0.39	2.8	3.4	7.9
Pt-Ir/Ti(1.0 V)	0.41	0.41	8.5	13.2	21.8
Pt/Ti(1.2 V)	0.45	0.45	3.5	6.5	15.0
Pt-Ir/Ti(1.2 V)	0.55	0.55	10.2	25.7	39.5

注:4 种溶液催化剂的浓度均为 40 mmol/L。

由表 1 可见,以 Pt/Ti 和 Pt-Ir/Ti 电极为工作电极,在 0.12 g/mL 神府煤煤浆中加入 Ce^{4+} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 4 种溶液催化剂后,电流密度都明显增大,其中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电子对协同作用下电流密度改变最大。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 中的铁元素相比 Fe^{3+} 稳定,不如 Fe^{3+} 易与煤表面的有机官能团反应,催化效果不如 Fe^{3+} 。由于 Ce^{4+} 生成 Ce^{3+} (1 mol/L H_2SO_4) 的标准电极电势为 1.45 V,故而在 1.0 V 以下的槽电压下 Ce^{4+} 基本没有参与反应,电流密度改变不大,即在较低电压下 Ce^{4+} 的催化效果不如 Fe^{3+} 及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 。

2.2.4 不同种类的煤的电解效率比较

氢气的电解效率是根据产生氢气的量和电解过程中的平均电流计算得到的。表 2 可以清楚看出 3 种煤中加入 3 价铁后电流密度的差异,可能是由于 3 种煤的粒径及比表面积差异等因素造成的,具体的原因还需进一步研究。煤的产地对电解煤浆制氢也有很大的影响(见表 3),神府煤及神木煤比下峪口煤更适合电解制氢。

表 2 1.2 V 槽电压下 3 种煤中加入 10 mmol/L 硫酸铁后的电流密度 mA/cm²

	硫酸铁后的电流密度		
	神府煤	神木煤	下峪口煤
Pt/Ti 电极	10.1	9.0	2.1
Pt-Ir/Ti 电极	12.2	10.3	5.2

表 3 3 种煤的煤浆中用 Pt-Ir/Ti 为工作电极时在 1.2 V 槽电压下加入 60 mmol/L $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 产氢效率比较

	神府煤	神木煤	下峪口煤
平均电流密度/mA·cm ⁻²	43	41	34
产氢速率/mL·cm ⁻² ·h ⁻¹	17.9	17.0	13.4
电流效率/%	99.7	99.5	95.0

2.3 电解后的阴阳极气体和阳极溶液组分分析

2.3.1 气相色谱分析阴阳极气体组分

在 1.2 V 槽电压下,控制水浴温度为 65℃,在 1 mol/L 硫酸中加入 60 mmol/L Fe^{3+} 溶液催化剂后电解 24 h,收集到的阴阳极气体分别通过 GC-8820 型气相色谱热导监测器及 HP5890 气相色谱仪(火焰离子化监测器)分析。结果表明,阴极得到的是体积分数为 98% 较纯净的氢气。阳极气体组分分析结果见表 4。

表 4 阳极气体组分分析结果

阳极气体组分	CO_2	CO	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4	C_3H_6
体积分数/%	95.67	4.3	0.01	0.0005	0.0005	0.004	0.002

文献[1]中提到 H_2 和 CO_2 量的比例为 (3.5 ~ 8.0):1,经反复实验,笔者所得的 H_2 和 CO_2 的体积比为 (10 ~ 20):1。Botte 等^[8]研究结果是在反应开始 30 min 内,未加入溶液催化剂的情况下阳极产生 12 mL/cm² 左右的 CO_2 ,当加入 100 mmol/L Fe^{3+} 后,阳极产生 22 mL/cm² 左右的 CO_2 ,阳极产生气体的电流效率为 12.9%。Murphy 等^[11]则提出阳极产物可能是 $\text{C}_8 \sim 18$ 的有机混合物。而该实验中收集到的 H_2 和 CO_2 比例远大于 2:1,可能是因为 Fe^{3+} 的适量加入有利于煤表面先形成表面氧化物,如羟基、羧基及羰基类有机物及腐殖酸^[10],随着氧化的进行,最后生成较小的分子如 CO_2 ,但仍有部分中间产物没有完全转化为 CO_2 。

2.3.2 电解后阳极溶液产物的阳极红外分析

电解 24 h 后的阳极水煤浆,离心后取出上层清液,用 CH_2Cl_2 溶液萃取,分离提取出有机物组分,进行红外光谱分析(图略)。1 638.16 cm⁻¹ 出现羰基的尖锐的强吸收峰,3 478.79 cm⁻¹ 处宽而钝的峰是 —OH, 2 062.16 cm⁻¹ 可能是 —C=C— 或者 —C≡C—。红外光谱图进一步显示煤电解的产物十分复杂,首先生成了一些中间化合物如 —COOH、—COH 等,最后生成了小分子的 CO_2 。

(下转第 32 页)

取步骤如表 1 所示。

表 1 大黄的提取方案

方案	预处理	提取溶剂
1	3 mL 水浸润 30 min	30 mL 水
2	3 mL 水浸润 30 min	30 mL 乙醇
3	3 mL 乙醇浸润 30 min	30 mL 乙醇
4	3 mL 乙醇浸润 30 min	30 mL 水
5	3 mL 水和乙醇的混合溶液 (体积比 1:10) 浸润 30 min	30 mL 水和乙醇的混合溶 液(体积比 1:10)
6	3 mL 水和乙醇的混合溶液 (体积比 10:1) 浸润 30 min	30 mL 水和乙醇的混合溶 液(体积比 10:1)

加入提取溶剂后开始计时,预定时间到达时,取 0.2 mL 提取液,加入染色剂 0.6% 的醋酸镁甲醇溶液染色,用紫外分光光度计(Agilent 8453 型)于 510 nm 处测定游离蒽醌的浓度。实验所用标准溶液为 1,8-二羟基蒽醌(>95%, Alfa Aesar 公司)的甲醇溶液。由于标准溶液及染色剂皆为甲醇溶液,所以提取液中水或乙醇的含量可能会对游离蒽醌的浓度测定造成一定的影响,在该实验中由于染色剂的量远大于提取液的量,其影响可以忽略。

1.2 大黄颗粒的表征

将大黄颗粒置于溶剂中充分浸润,经冻干后,制备扫描电子显微镜(SEM)样品,拍摄颗粒照片。

(上接第 30 页)

由于仍有部分中间产物没有完全转化,所以阴阳极气体体积比为(10~20):1,这个结果与气体分析结果一致。煤电解液中的组分也有待更深入的研究。

3 结语

在使用自制 Pt-Ir/Ti 电极、1 mol/L 硫酸、煤质量浓度 0.12 g/mL、控温 65℃ 的情况下,神府煤、神木煤比下峪口煤更适合电解制氢。在实验涉及的 4 种溶液催化剂中,催化效果最好的是 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$,其次是 Fe^{3+} , Ce^{4+} 在 1.2 V 以下的槽电压下催化效果并不如 Fe^{3+} 系催化剂。电解煤的反应机理较复杂,阳极气体中主要是 CO_2 及少量的 CO,此外还有微量的低沸点小分子有机物,阴极则是较纯净的氢气,其中阳极 CO_2 与阴极 H_2 的体积比大约为 1:(10~20),这降低了该方法引起温室效应的预期。

参考文献

- [1] Coughlin R W, Farooque M. Hydrogen production from coal, water and electrons[J]. Nature, 1979, 279: 301 - 303.
- [2] Coughlin R W, Farooque M. Electrochemical gasification of coal-simul-

1.3 刚性微通道中的传质实验

利用长 100 mm、直径 0.5 mm 的毛细管作为刚性微通道,酸性铬蓝甲为示踪物进行传质实验。首先将毛细管浸入溶液中,放置一段时间以吸上溶液;然后将毛细管取出,擦去外表面附着的溶液;把毛细管顶端封住,将其插入大体积纯溶剂中,同时开动搅拌器,定时取样分析。利用紫外分光光度计(Agilent 8453 型)测定大体积溶剂中酸性铬蓝甲的浓度。具体实验方案如表 2 所示。

表 2 刚性微通道传质实验方案

方案	毛细管内的 溶剂	初始质量分数 $c_0/10^{-6}$	毛细管外的 溶剂	时间/s
1	水	1750	水	60
2	水	1750	乙醇	60
3	水	1750	甲醇	60
4	水	1750	丙酮	60

在管内外溶剂相同情况下,提出如下假设:

- (1)管内传质为单纯的分子扩散传质;
- (2)主体溶液浓度均匀,且远远小于毛细管内溶液的平均浓度;
- (3)毛细管中的液柱高度在整个过程中保持稳定,即不存在静压差引起的宏观流动。

taneous production of hydrogen and carbon dioxide by a single reaction involving coal water, and electrons[J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1980, 19(2): 211 - 219.

- [3] Coughlin R W, Farooque M. Hydrogen production from coal, water and electrons[J]. Ind Eng Chem Process, 1982, 21: 559 - 564.
- [4] Dhonge P M, Stilwell D E, Park Su-Moon. Electrochemical studies of coal slurry oxidation mechanisms[J]. J Electrochem Soc, 1982, 129(8): 1719 - 1724.
- [5] Dhonge P M, Park Su-Moon. Electrochemical studies of coal slurries: III. FTIR studies of coal oxidation mechanisms[J]. J Electrochem Soc, 1983, 130(7): 1539 - 1542.
- [6] Okada G, Guruswamy V, Bockris J O'M. On the electrolysis of coal slurries[J]. J Electrochem Soc, 1981, 128: 2097 - 2102.
- [7] Kawakami Koei, Fujio Kazunori, Kusunoki Koichiro, et al. Kinetic study of coal slurry electrolysis oxidation and desulfurization of Illinois No. 6 coal by aqueous ferric chloride[J]. Fuel Processing Technology, 1988, 19: 15 - 29.
- [8] Patil P, Botte G G. 206th Electrochemical Society Meeting[C]. Hawaii: The Electrochemical Society Inc, 2004: 559 - 565.
- [9] Patil P, De Abreu Y, Botte G G. Electrooxidation of coal slurries on different electrode materials[J]. J Power Sources, 2006, 158: 368 - 377.
- [10] 鲁道夫·安东尼奥·M·戈麦斯. 从烃化合物工业电解生产氢: 中国, 1478056A[P]. 2004 - 02 - 25.
- [11] Murphy O J, Bockris J O'M. On the splitting of water[J]. Int J Hydrogen Economy, 1985(10): 453 - 474. ■