

不同进气方式对热等离子体应用于 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整的影响

白玫瑰 陶旭梅 吴青友 黄志军 李育亮 印永祥* 戴晓雁

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要: 采用大功率双阳极热等离子体装置, 对 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整制合成气进行实验研究. 实验采用两种不同的原料气输入方式: 一种是使原料气(CH_4 和 CO_2 的混合气体)作为等离子体放电气体全部通入第 1 阳极与第 2 阳极间的放电区, 直接参与放电; 另一种是保持前述状态, 再附加另一部分原料气通入从等离子体发生器喷出的等离子体射流区. 实验表明: 第 1 种方式下, CH_4 和 CO_2 同时具有很高的单程转化率和反应选择性, 但能量转化效率较低; 第 2 种方式下, 尽管 CH_4 和 CO_2 单程转化率和选择性有所降低, 但由于进料量增加, 所得合成气摩尔量较大, 因此能量转化效率高于第 1 种进气方式所得结果. 实验还发现, 保持放电电流恒定的情况下, 等离子体放电电压随通入第 1 阳极与第 2 阳极间放电区的原料气流量增加而增加, 与通入等离子体射流区的流量无关, 同时实验未发现等离子体发生器阴极和阳极被氧化或出现碳沉积现象.

关键词: 重整; 甲烷; 二氧化碳; 双阳极; 热等离子体; 能量转化效率

中图分类号: O646; O643

Effect of Different Feeding Modes on CO_2 Reforming of CH_4 by Thermal Plasma

BAI Mei-Gui TAO Xu-Mei WU Qing-You HUANG Zhi-Jun LI Yu-Liang
YIN Yong-Xiang* DAI Xiao-Yan

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

Abstract: CO_2 reforming of CH_4 was investigated using binode thermal plasma at atmospheric pressure. The experiment was conducted in two modes. One was to introduce the feed gases (CH_4 and CO_2) into the discharge region between the first anode and the second anode of the plasma generator as plasma forming gas; the other was to introduce the feed gases into the discharge region and also into the plasma jet from the exit of the plasma generator. Experimental results show that the conversion of feed gases and the selectivity of products by the former mode are higher than that by the latter. However, the energy conversion efficiency was less because of the larger feed flux and the higher amount of synthesis gas produced in the latter mode. Furthermore, during discharge in both modes, the discharge power was affected only by the feed flux into the plasma generator but the feed flux into the plasma jet, and oxidation on the cathode and anode or carbon deposition in the plasma generator was not observed in any experiments.

Key Words: Reforming; Methane; Carbon dioxide; Binode; Thermal plasma; Energy conversion efficiency

$\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整制合成气, 不仅可以合理利用自然界丰富的天然气与 CO_2 资源, 缓解两者引起的温室效应, 减轻大气环境污染, 而且该过程是强吸热反应, 可用于能量转移; 另外, 与甲烷水蒸汽重整制合成气技术路线相比, 该过程大大减少了对天然气

的消耗. 因此, 研究 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整制合成气, 对于改善能源结构、加强环境保护都具有重大意义.

$\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整制合成气是热力学上可行的反应, 但二者化学稳定性很高, 需要提供很高的活化能才能进行. 常规催化反应^[1-4]因催化剂失活一直难以

Received: July 19, 2009; Revised: September 18, 2009; Published on Web: October 20, 2009.

*Corresponding author. Email: hyyx0675@sina.com

取得突破性进展,因此,近年来等离子体重整反应受到人们的广泛关注.等离子体是一种有效的分子活化手段.与催化重整相比,等离子体重整具有转化率高、选择性好、无需担心积碳堵塞反应器通道等优点.早期用于甲烷二氧化碳重整的冷等离子体形式主要有电晕放电^[5-8]、介质阻挡放电^[9-12]、微波放电^[13]、滑动弧光放电^[14]、辉光放电^[15,16]等.考虑到合成气生产需求量大,新技术的开发必须满足两个关键条件:(1)过程容易放大;(2)能量转化效率应该尽可能大,以满足工业应用要求.前期研究表明,前述的这些冷等离子体形式,因为其放电能力有限、处理量小,满足这两个条件希望不大.

热等离子体是由稠密气体在常压或高压下电弧放电产生的.放电时电子密度高,体系温度高(约3000–50000 K),具有高温热源和化学活性粒子源的双重作用,可为甲烷二氧化碳强吸热反应提供足够的能量并加速化学反应进程.目前,这种等离子体设备的放电功率已达到数兆瓦,在相关领域已有工业级应用^[17].但迄今为止,使用热等离子体重整 CH_4 和 CO_2 的研究工作在国内外并不多见.

本实验室近几年开展了系列研究.兰天石等^[18]利用最大功率为15 kW的单阳极热等离子体将氢气作放电气体产生热等离子体射流, CH_4 和 CO_2 作为原料气送入由发生器喷嘴喷出的高温射流中,在高温射流作用下进行重整反应.结果如下:在等离子体输入功率8.5 kW,原料气流量 $1.3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}=4/6$ 条件下, CH_4 转化率为87.98%, CO_2 转化率84.34%,CO选择性82.27%,能量转化效率35.73%.在此基础上,Tao等^[19]将放电气体换成氮气,并在反应床层中填加工业催化剂,原料气流量和能量转化效率都有明显提高,在等离子体输入功率9.6 kW,原料气流量 $2.2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时, $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}=4/6$ 条件下, CH_4 转化率为88.28%, CO_2 转化率76.05%,CO选择性89.06%, H_2 选择性73.48%,能量转化效率达到了54.33%.但是,前述两个实验的共同特点是采用单阳极等离子体发生器,由于担心电极上的氧化和碳沉积,原料气没有通入等离子体放电区,而仅仅是通入从发生器喷出的等离子体射流区,即原料气没有直接与电场相互作用.为了进一步提高原料气处理量和能量转化效率,本实验首次采用较大功率的双阳极热等离子体,且将 CH_4 和 CO_2 直接作为放电气体从第二阳极前端导入等离子体发生器参与放电.此种方法既保证了反应气与电场的相互作用,同时

也充分利用了等离子体的热效应.

1 实验装置及实验方法

1.1 实验装置及流程

双阳极或多阳极结构是获得大功率热等离子体发生器的普遍方法^[17].图1为实验所采用的双阳极等离子体发生器基本结构示意图.发生器由一个阴极和两个阳极组成,各电极之间采用绝缘材料隔开.在阴极与第1阳极之间,以及第1阳极与第2阳极之间分别设有气体导入口I与气体导入口II.第1阳极为触发阳极,与阴极之间的距离($d_1=0.4 \text{ cm}$)较短,当高频高压触发时,两电极之间的电场强度较强,使工作气体被击穿而产生放电.放电在第1阳极发生后,气体中产生了大量带电粒子,由于气体的流动,放电迅速转移至已加载电压的第2阳极(即工作电极)上,同时第1阳极回路自动断开.这样,稳定的放电建立在阴极与第2阳极之间.第2阳极与阴极之间的距离($d_2=6 \text{ cm}$)较长,因此放电电压增加,放电功率明显高于单阳极热等离子体发生器.

实验工艺流程如图2所示.实验采用两种不同进气方式进行反应.第1种进气方式:将原料气(CH_4 和 CO_2 的混合气体)作为等离子体放电气体全部从气体导入口II导入发生器; CH_4 和 CO_2 在阴极与第2阳极间被等离子体化并进行重整,同时呈高温射流状从第2阳极尾端喷出进入石墨管式反应器完成反应;第2种进气方式:保持前述状态,再附加另一部分原料气从气体导入口III导入从发生器喷出的等离子体射流区,使其在石墨管式反应器中与高温射流混合并继续反应.两种方式的反应产物在缓冲罐中降温,反应尾气由引导管引出,用气相色谱进行在线分析.两

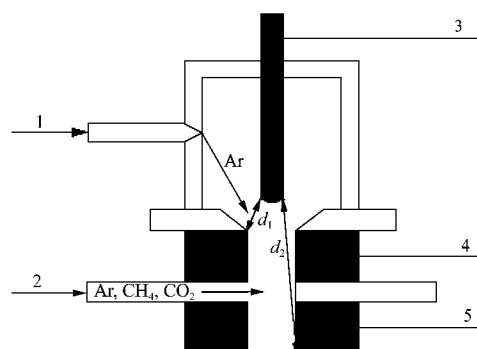


图1 双阳极热等离子体发生器基本结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of binode thermal plasma generator

(1) gas inlet I; (2) gas inlet II; (3) cathode; (4) the first anode; (5) the second anode

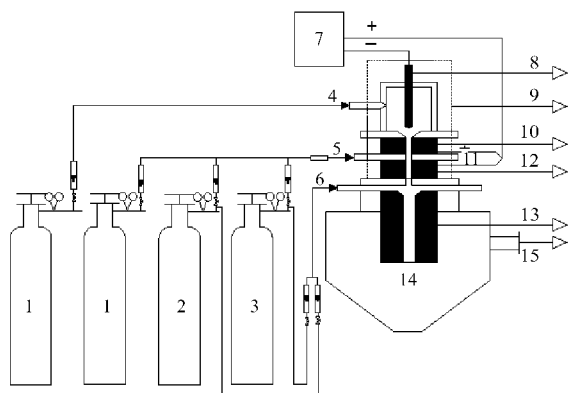


图2 实验工艺流程图

Fig.2 Process flow diagram of the experiment

- (1) Ar; (2) CH_4 ; (3) CO_2 ; (4) gas inlet I; (5) gas inlet II; (6) gas inlet III; (7) direct current power supply; (8) cathode; (9) plasma generator; (10) the first anode; (11) contactor; (12) the second anode; (13) graphite tube reactor; (14) collector; (15) gas outlet

种方式均通过调整进入导入口II或导入口III的原料气流量来研究重整反应的最佳反应条件。

1.2 分析方法

气体产物采用 SC-300 气相色谱仪 TCD 进行分析, 载气为氢气, 柱子为 $\phi 4 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$ 不锈钢填充柱, 内填 80–100 目 TDX-01, 柱温 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 气化室和热导池温度均为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 桥流 60 mA , 载气流速 $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 气相色谱分析方法采用外标法。

1.3 数据处理

气相色谱仪分析给出的成分为 Ar、CO、 CH_4 、 CO_2 , 以及各成分的体积分数. 在本实验中, 氩不参与反应, 数据分析中以 Ar 的进气体积流量为参照, 给出下列各量:

$$q = \frac{F^*}{F} = \frac{F_{\text{Ar}}/\varphi_{\text{Ar}}^*}{F_{\text{Ar}}/\varphi_{\text{Ar}}} = \frac{\varphi_{\text{Ar}}}{\varphi_{\text{Ar}}^*} \quad (1)$$

$$\Delta\varphi_{\text{CH}_4} = \varphi_{\text{CH}_4} - q \times \varphi_{\text{CH}_4}^* \quad (2)$$

$$\Delta\varphi_{\text{CO}_2} = \varphi_{\text{CO}_2} - q \times \varphi_{\text{CO}_2}^* \quad (3)$$

$$\Delta\varphi_{\text{CO}} = q \times \varphi_{\text{CO}}^* \quad (4)$$

$$\varphi_{\text{H}_2} = 2\Delta\varphi_{\text{CH}_4} - (2\Delta\varphi_{\text{CO}_2} - \Delta\varphi_{\text{CO}}) \quad (5)$$

其中, q 为反应前后的体积膨胀系数; F 、 F^* 分别为反应前后气体总体积流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$); F_{Ar} 为氩气体积流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$); φ_{CH_4} 、 φ_{CO_2} 和 φ_{Ar} 分别为 CH_4 、 CO_2 和 Ar 在原料中的体积分数; $\varphi_{\text{CH}_4}^*$ 、 $\varphi_{\text{CO}_2}^*$ 、 φ_{CO}^* 、 φ_{Ar}^* 分别为 CH_4 、 CO_2 、CO 和 Ar 在尾气中的体积分数。

原料气转化率 X 及产物选择性 S 的计算公式为

$$X_{\text{CH}_4} = \Delta\varphi_{\text{CH}_4} / \varphi_{\text{CH}_4} \quad (6)$$

$$X_{\text{CO}_2} = \Delta\varphi_{\text{CO}_2} / \varphi_{\text{CO}_2} \quad (7)$$

$$S_{\text{CO}} = \frac{q \times \Delta\varphi_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{CH}_4} \times X_{\text{CH}_4} + \varphi_{\text{CO}_2} \times X_{\text{CO}_2}} \quad (8)$$

$$S_{\text{H}_2} = \frac{q \times \Delta\varphi_{\text{H}_2}}{2 \times \varphi_{\text{CH}_4} \times X_{\text{CH}_4}} \quad (9)$$

2 实验结果和讨论

2.1 原料气流量对放电功率的影响

等离子体发生器的放电功率是放电电压和电流的乘积. 本实验采用一种可调式恒流等离子体电源. 设定放电电流, 放电功率仅与放电电压有关. 电极间距离确定后, 放电电压与从导入口 II 通入发生器的气体种类和流量有关, 不受从导入口 III 导入的原料气影响. 在两种进气方式中, 当通入发生器的原料气体积流量比为 $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}=4/6$ 时, 放电功率随进入发生器原料气流量的变化如图 3 所示, 由图可知, 放电功率随着发生器中原料气流量的增加而增加。

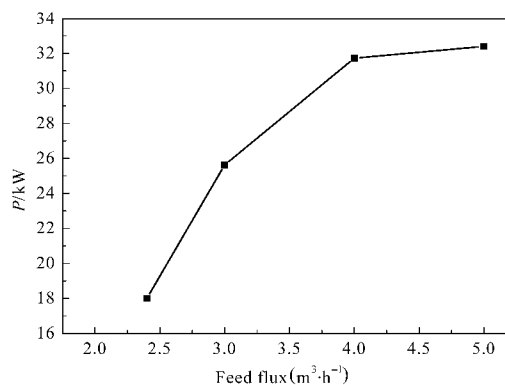
2.2 不同进气方式对反应的影响

2.2.1 第 1 种进气方式

将 $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}=4/6$ 的原料气全部从气体导入口 II 导入发生器, 原料气流量分别为 2.4 、 3.0 、 4.0 、 $5.0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. 在这些情况下, 由于流量不同带来放电功率迥异, 很难单独用原料气流量或放电功率对反应结果进行统一描述. 因此, 定义

$$\Phi = F/P \quad (10)$$

式中 P 为等离子体输入功率 (kW), F 为参加反应的原料气总流量. 这样定义的 $\Phi (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kW}^{-1})$ 是对等离子体处理能力的一种衡量. 参加反应的原料气流量越大, 输入的等离子体功率越小, 则 Φ 越大, 反之

图3 发生器中的原料气流量对放电功率(P)的影响Fig.3 Dependence of discharge power (P) on feed flux into generator in both feeding modes

flow rates: $2.4\text{--}5.0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}=4/6$, discharge current: 135 A , $d_1=0.4 \text{ cm}$, $d_2=6 \text{ cm}$

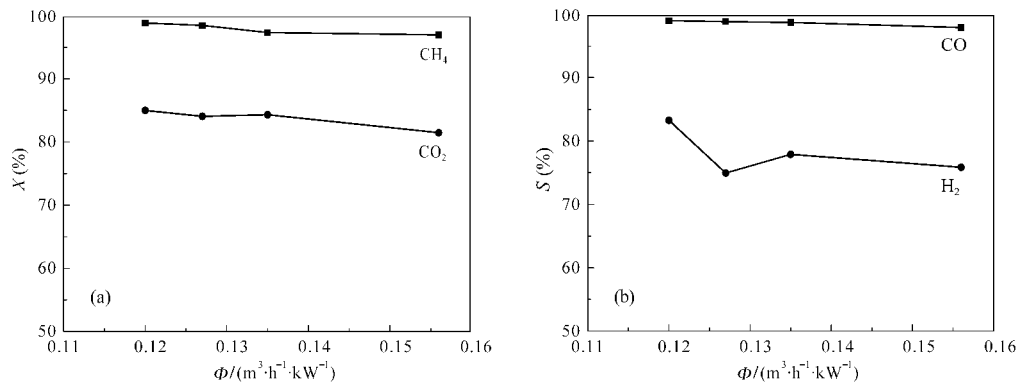


图4 第1种进气方式时 Φ 对转化率(a)和选择性(b)的影响

Fig.4 Dependence of conversions (a) and selectivity (b) on Φ in the first feeding mode

flow rates: 2.4–5.0 m³·h⁻¹, $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}=4/6$, $P=18.0\text{--}32.4$ kW

亦然. 借助(10)式定义的 Φ 可以实现对两种不同进气方式进行统一的描述. 可以预见, 较大的 Φ , 可能带来较小的反应转化率. 图4为CH₄、CO₂的转化率和CO、H₂的选择性随单位功率处理量(Φ)的变化曲线, Φ 的变化范围为0.120–0.156 m³·h⁻¹·kW⁻¹.

图4显示, CH₄、CO₂的转化率以及CO、H₂的选择性均处于高位, 只是随着 Φ 的增加略有减小. 这表明第1种进气方式下, 由于CH₄和CO₂除直接受到高温作用外, 还受到放电区中高能电子和大量活性粒子的碰撞作用, 反应极易进行. 较大的 Φ 意味着提供给单位体积原料的平均能量较低, 单位分子获得的能量较少, 所以 Φ 增加, CH₄、CO₂转化率降低. 由于在第1种进气方式的实验范围内, 放电功率随进气流量增加而增大, $\Phi=0.120\text{--}0.156$ m³·h⁻¹·kW⁻¹变化范围不大, 所以转化率和选择性的变化均不大. 对于CO、H₂的选择性随 Φ 增加而降低, 将在下面结合第二种进气方式的实验结果一并讨论.

2.2.2 第2种进气方式

在第1种进气方式下, 从发生器喷出的等离子体射流还带有很高的温度, 为了充分利用此处带出的热能, 从气体导入口III将另一部分原料气(CH₄和CO₂的混合气体)通入等离子体射流区. 由于从气体导入口III导入的原料气不影响放电功率, 第2种进气方式下的 Φ 明显高于第1种进气方式下的 Φ .

保持发生器通入2.4或3.0 m³·h⁻¹原料气($V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}=4/6$)的放电状态, 同时从气体导入口III通入另一部分原料气. 当通入发生器的原料气流量为2.4 m³·h⁻¹时, 放电功率维持在18.0 kW, 反应结果随 Φ 变化如图5所示, Φ 的变化范围为0.120–0.356 m³·h⁻¹·kW⁻¹. 当通入发生器的原料气流量为3.0 m³·h⁻¹时, 放电功率维持在25.6 kW, 反应结果随 Φ 变化如图6所示, Φ 的变化范围为0.135–0.358 m³·h⁻¹·kW⁻¹.

从图5、图6可知, 两组实验均表明, 随着通入反应器原料气流量的增加, 单位功率处理量 Φ 增

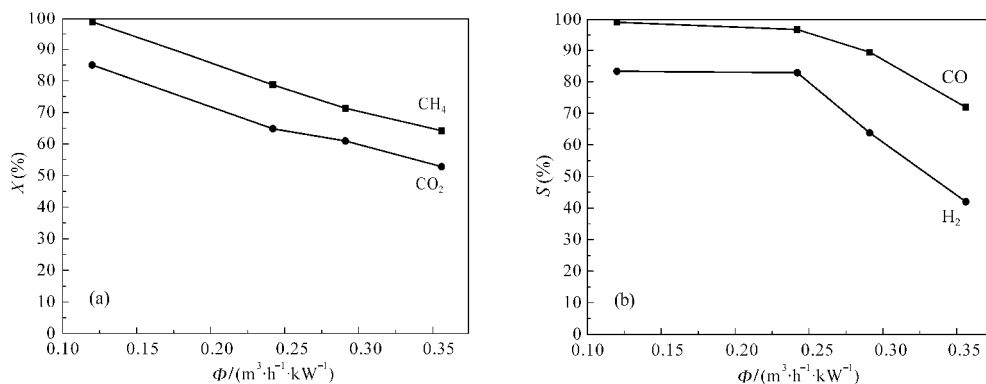
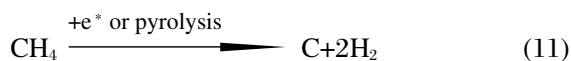


图5 第2种进气方式时 Φ 对转化率(a)和选择性(b)的影响

Fig.5 Dependence of conversions (a) and selectivity (b) on Φ in the second feeding mode

flow rate into the generator is 2.4 m³·h⁻¹, flow rates into the reactor are 0, 2.0, 3.0, 4.0 m³·h⁻¹ in turn, $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}=4/6$, $P=18.0$ kW

加, CH₄ 和 CO₂ 的转化率、CO 和 H₂ 的选择性均随之下降低. 如前所述, 转化率降低是由于 Φ 增加, 提供给单位体积原料的平均能量降低, 反应空间的温度降低. 对于 Φ 增加, CO 和 H₂ 选择性同时降低的趋势来看, 可能是由于温度较低有利于氢分子夺取氧原子生成水. 根据观察到的大量实验现象和收集的实验数据以及元素衡算, 我们推测, 热等离子体中甲烷与二氧化碳的重整反应机理如下:



式(11)和(12)是裂解反应, 产生中间产物和反应产物. 式(13)和(14)是两个竞争反应, 较低的温度有利于(14)进行, 所以H₂的选择性随 Φ 增加而降低. 由于氧原子有限, 氢气夺取氧原子后, 反应(13)受到限制, 导致CO的选择性也降低. 因此, CO和H₂的选择性同时降低. CO选择性低意味着重整反应中有积碳, 但是反应器内径为40 mm, 且无催化剂等类似的填充

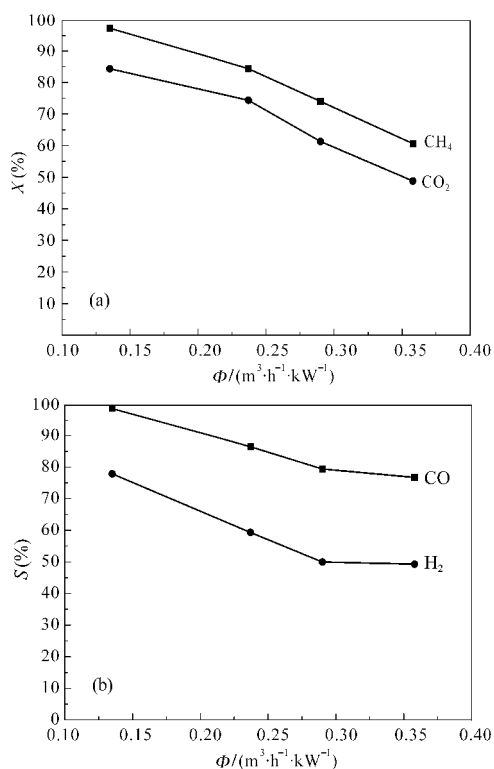


图6 第2种进气方式时 Φ 对转化率(a)和选择性(b)的影响
Fig.6 Dependence of conversions (a) and selectivity (b) on Φ in the second feeding mode

flow rate into the generator is 3.0 m³·h⁻¹, flow rates into the reactor are 0, 3.0, 4.0, 5.0 m³·h⁻¹ in turn, $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}=4/6$, $P=25.6$ kW

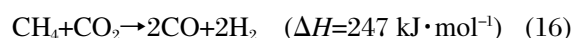
物, 碳粉在气体流动作用下沉积到收集罐中, 因此即使反应过程产生碳粉也不影响实验的稳定性.

2.2.3 两种进气方式的能量转化效率比较

重整反应过程不仅是物质转化过程, 而且也是能量转化过程, 定义 η 为过程的能量转化效率

$$\eta = \frac{m_{\text{H}_2} \times \text{LHV}_{\text{H}_2} + m_{\text{CO}} \times \text{LHV}_{\text{CO}}}{P + \Delta m_{\text{CH}_4} \times \text{LHV}_{\text{CH}_4}} \quad (15)$$

式中 m_{H_2} 、 m_{CO} 分别为反应所得产物的质量; Δm_{CH_4} 为已转化 CH₄ 的质量; LHV^[20] 为对应燃料的质量低热值. η 是对重整过程能量转化效率的衡量, η 越大表示重整过程的能量转化效率越大. 考虑重整反应方程式



η 的理论值等于 1.

图 7 给出了两种不同进气方式下, 重整反应的能量转化效率 η 随单位功率处理量 Φ 的变化, 其中 A 区、B 区分别为第 1、2 种进气方式下的反应结果. 不难看出, 使用第 2 种进气方式, 不仅处理量增加许多, 而且能量转化效率可以高于第 1 种方式. 例如, 在第 2 种进气方式下, 从导入口 II 和导入口 III 分别通入 2.4 和 2 m³·h⁻¹ 原料气, 放电功率为 18 kW, $\Phi=0.242$ m³·h⁻¹·kW⁻¹ 时, 能量转化效率最高达到 57.22%. 由此可知, 为了获得高能量转化效率, 还需要合理控制第 2 种进气方式下导入口 II 和导入口 III 的原料气流量匹配.

表 1 给出了不同等离子体方法重整 CH₄ 和 CO₂ 的能量转化效率, 由表 1 可知, 双阳极热等离子体不仅比所有冷等离子体的能量转化效率高, 且在不使用催化剂的情况下, 其能量转化效率还高于单阳极热等离子体与 Ni/Al₂O₃ 的协同重整.

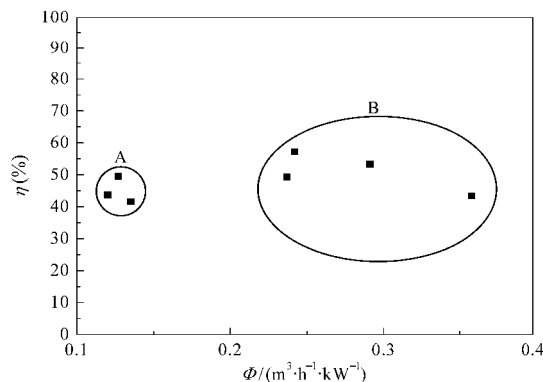


图7 Φ 对能量转换效率 η 的影响
Fig.7 Dependence of energy conversion efficiency η on Φ

flow rates: 2.4–8.0 m³·h⁻¹, $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}=4/6$, $P=18.0$ –32.4 kW

表 1 几种等离子体方法转化 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 的能量转化效率比较
Table 1 Comparison of the energy conversion efficiencies with different plasmas

Plasma form	$F/(\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1})$	$V_{\text{CH}_4}/V_{\text{CO}_2}$	P/kW	X (%)		S (%)					η (%)	Ref.
				CH_4	CO_2	CO	H_2	C_2H_2	C_2H_4	coke		
corona discharge	2.58×10^{-3}	1/1	0.046	62.4	47.8	66.8	70	15.8	1.5	—	12.80	[5]
DC corona discharge	3.6×10^{-3}	1/2	0.063	94.1	77.9	97.1	69.4	—	—	2.39	21.14	[6]
DBD+zeolite A	1.2×10^{-2}	1/1	0.400	51.53	29.32	42.69	—	12.66	12.66	—	2.82	[9]
DBD+Ni/ Al_2O_3	1.8×10^{-3}	1/1	0.130	55.71	33.48	60.9	51.92	10.12	10.12	—	2.52	[10]
microwave discharge	1.2×10^{-2}	3/2	0.120	70.8	68.8	75	—	17.8	4.1	—	24.97	[13]
gliding arc discharge	6.0×10^{-2}	1/1	0.190	~40.00	~31.00	~62	~50	~12	—	—	27.72	[14]
thermal plasma (H_2)	1.3	4/6	8.5	87.98	84.34	82.27	43.48	—	—	17.66	35.73	[18]
thermal plasma (N_2)	1.8	4/6	9.6	89.82	80.14	88.37	68.60	—	—	11.63	48.04	[19]
thermal plasma (N_2)+Ni/ Al_2O_3	2.0	4/6	9.6	92.32	82.19	90.15	75.43	—	—	9.85	54.33	[19]
binode thermal plasma	4.4	4/6	18	78.71	64.80	96.79	82.85	—	—	3.21	57.22	this work

3 结 论

采用双阳极热等离子体对 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整反应进行研究, 比较了两种不同进气方式下的反应效果. 通过此实验, 可以得到如下结论:

(1) 将原料气(CH_4 和 CO_2 的混合气体)作为放电气体通入等离子体发生器时, 等离子体放电功率随着通入发生器原料气流量的增加而增加, 未出现等离子体发生器阴极和阳极被氧化或碳沉积现象;

(2) 第 2 种进气方式下, 可获得大处理量和高能量转化效率, 但需找到原料气流量与放电功率的契合点以及合理控制从导入口 II 和导入口 III 导入的原料气流量;

(3) 在第 2 种进气方式下, 从导入口 II 和导入口 III 分别通入 2.4 和 $2\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 原料气, 放电功率为 18 kW, $\Phi=0.242\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kW}^{-1}$ 时, 能量转化效率最高达到 57.22%, 比其他等离子体形式得到的能量转化效率都高. 就重整反应过程的稳定性而言, 使用热等离子体即使出现碳沉积也不会造成反应通道堵塞或反应速率降低等问题.

References

- Nimwattanakul, W.; Luengnaruemitchai, A.; Jitkamka, S. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2006**, *31*(1): 93
- Kartick, C. M.; Vasant, R. C.; Upendra, A. J. *Applied Catalysis A: General*, **2007**, *316*(1): 47
- Liu, G. H.; Chu, W.; Long, H. L.; Dai, X. Y.; Yin, Y. X. *Chinese Journal of Catalysis*, **2007**, *28*(7): 582 [刘改焕, 储伟, 龙华丽, 戴晓雁, 印永祥. 催化学报, **2007**, *28*(7): 582]
- Liu, G. H.; Li, Y. L.; Chu, W.; Shi, X. Y.; Dai, X. Y.; Yin, Y. X. *Catalysis Communications*, **2008**, *9*(6): 1087
- Yang, Y. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2002**, *41*(24): 5918
- Li, M. W.; Xu, G. H.; Tian, Y. L.; Chen, L.; Fu, H. F. *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**, *108*(10): 1687
- Le, H.; Lobban, L. L.; Mallinson, R. G. *Catalysis Today*, **2004**, *89*(1-2): 15
- Zou, J. J.; Li, Y.; Zhang, Y. P.; Liu, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, *18*(8): 759 [邹吉军, 李阳, 张月萍, 刘昌俊. 物理化学学报, **2002**, *18*(8): 759]
- Jiang, T.; Li, Y.; Liu, C. J.; Xu, G. H.; Eliasson, B.; Xue, B. Z. *Catalysis Today*, **2002**, *72*(3-4): 229
- Song, H. K.; Choi, J. W.; Yue, S. H.; Lee, H.; Na, B. K. *Catalysis Today*, **2004**, *89*(1-2): 27
- Li, Y.; Xu, G. H.; Liu, C. J.; Eliasson, B.; Xue, B. Z. *Energy Fuels*, **2001**, *15*(2): 299
- Huang, A. M.; Xia, G. G.; Wang, J. Y.; Suib, S. L.; Hayashi, Y. J.; Matsumoto, H. *Journal of Catalysis*, **2000**, *189*(2): 349
- Zhang, J. Q.; Yang, Y. J.; Zhang, J. S.; Liu, Q. *Acta Chim. Sin.*, **2002**, *60*(11): 1973 [张军旗, 杨永进, 张劲松, 刘强. 化学学报, **2002**, *60*(11): 1973]
- Indarto, A.; Choi, J. W.; Lee, H.; Song, H. K. *Energy*, **2006**, *31*(14): 2986
- Chen, Q.; Dai, W.; Tao, X. M.; Yu, H.; Dai, X. Y.; Yin, Y. X. *Plasma Science & Technology*, **2006**, *8*(2): 181
- Li, D. H.; Li, X.; Bai, M. G.; Tao, X. M.; Shang, S. Y.; Dai, X. Y.; Yin, Y. X. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, *34*(1): 308
- Fauchais, P.; Vardelle, A. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **1997**, *25*(6): 1258
- Lan, T. S.; Ran, Y.; Long, H. L.; Wang, Y. J.; Yin, Y. X. *Natural Gas Industry*, **2007**, *27*(5): 129 [兰天石, 冉祎, 龙华丽, 王或婕, 印永祥. 天然气工业, **2007**, *27*(5): 129]
- Tao, X. M.; Qi, F. W.; Yin, Y. X.; Dai, X. Y. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, *33*(4): 1262
- Ulf Bossel. Well-to-wheel studies, heating values, and the energy conservation principle. Proceedings of Fuel Cell Forum, 2003. <http://www.ecfc.com/reports/E10.pdf>