

文章编号: 0253-2409(2005)04-0391-05

甲醇水蒸气重整制氢 Pd/ZnO 催化剂的研究

王艳华¹, 张敬畅¹, 徐恒泳²

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 采用并流共沉淀法制备 Pd/ZnO 甲醇水蒸气重整制氢催化剂, 考察了 Pd 的质量分数和还原温度对催化剂性能的影响。结果表明, 当 Pd 质量分数为 15.9%, 还原温度为 573 K 时, 催化剂有较好的甲醇转化率及二氧化碳选择性。TPR 结果表明, PdO 在室温下被还原为金属 Pd, 在 440 K 开始有部分 ZnO 被还原。XRD 分析结果表明, PdZn 合金是甲醇水蒸气重整反应的活性中心, 在 21.9% Pd/ZnO 催化剂上出现了 Pd₂Zn 合金相, 导致催化剂的活性下降; 反应过程中还原催化剂形成 PdZn 合金, 其活性不如相同条件下纯氢还原的。15.9% Pd/ZnO 催化剂及工业铜基催化剂的初始稳定性结果显示, 在 8 h 内, 15.9% Pd/ZnO 催化剂上甲醇转化率保持在 66% 以上, 而铜基催化剂的活性下降了 14.4%。

关键词: 甲醇; 水蒸气重整; 催化剂; 制氢

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A

甲醇水蒸气重整制氢体系研究较多的是 Cu 基催化剂^[1-6], 该催化剂有高的活性及选择性, 但是由于较高的反应温度 (> 543 K) 会使催化剂中的 Cu 活性组分微晶长大, 导致催化剂失活, 这对于在反应器中利用燃烧部分甲醇为甲醇水蒸气提供热量的热集成 (heat integration) 体系来说是不利的。另外, 从氢分离角度考虑, 采用高性能金属 Pd 膜与甲醇水蒸气重整制氢进行集成, 是现场小规模制氢的重要研究方向^[7]。由于 Pd 膜在 573 K 以下会发生氢脆而导致 Pd 膜损坏^[8], 因此, 开发能够在 573 K 以上使用的高温甲醇水蒸气重整催化剂十分必要。Pd、Pt 等贵金属催化剂有着良好的热稳定性, 是甲醇水蒸气重整制氢催化剂开发的新方向^[9-13]。本文提出采用并流共沉淀法制备 Pd/ZnO 系列催化剂, 考察了催化剂组成及还原温度对催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备 将一定浓度的氯化钯溶液、硝酸锌溶液、碳酸钠溶液并流共沉淀于盛有少量蒸馏水的烧杯中, 在沉淀过程中保持 328 K 并不断搅拌, 溶液的 pH 值为 9.0 ~ 10.0。待沉淀完毕后, 继续搅拌老化 2 h, 用去离子水洗涤, 直至无 Na⁺。383 K 烘干 12 h, 633 K 焙烧 2 h, 制成不同质量分数的 Pd/ZnO 催化剂。将催化剂压片成型、破碎后备用。

1.2 催化剂表征 X 射线衍射 (XRD) 测试是在日本理学 Rigaku D/max-rB 上进行, 采用 CuK α 射线

($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)。晶粒用 Scherrer 方程进行计算。四方晶系的晶胞参数按 $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$ 公式计算, d_{hkl} 为晶面间距, hkl 为晶面指数, 晶胞参数 $a = b \approx c$ 。催化剂的比表面积 (BET) 采用 NOVA 4000 型分析测定仪在液 N₂ 温度下测定, 测定前样品均在 583 K 抽空处理 3 h。程序升温还原 (TPR) 实验中催化剂装量 0.02 g, 样品在 623 K Ar 气氛中处理 1 h 降至室温并切换 Ar/H₂ (4.1% H₂) 混合气进行程序升温还原, 升温速率为 5 K/min。采用 GC-8A 色谱仪 TCD 检测。

1.3 催化剂性能评价 催化剂的性能评价在固定床流动反应体系中进行, 不锈钢反应器内径为 12 mm, 内置内径为 6 mm 的热电偶套管。催化剂装量 0.06 g ~ 0.20 g, 用 4 g 石英砂稀释。气体流量由质量流量计控制。醇水混合液流量由高压恒流泵控制。醇水混合液先经气化室 (553 K) 再进入反应器。催化剂 (40 目 ~ 60 目) 以流量为 37 mL/min 的高纯氢在一定温度下预还原。反应条件为, 常压, 523 K, 质量液时空速 (WHSV) 17.2 h⁻¹ ~ 57.2 h⁻¹, H₂O/CH₃OH (摩尔比) 为 1.0。产品气由日本岛津 GC-2010 气相色谱仪在线分析, 用 Porapak Q 和 13X 串联色谱柱程序升温分析 CH₃OH、H₂O、CO、CO₂, 柱长各 2 m, 热导检测器检测, 载气为 He, 原料气中引入 N₂ 做内标。氢气产率通过物料平衡计算。

收稿日期: 2005-03-24; 修回日期: 2005-06-07。

联系作者: 徐恒泳, Tel: 0411-84581234; E-mail: xuhy@dicp.ac.cn。

作者简介: 王艳华 (1973-), 女, 黑龙江阿城人, 博士研究生, 物理化学专业。E-mail: wht-221@163.com。

2 结果与讨论

2.1 不同钯质量分数催化剂的物相 由图1可知,不同质量分数的 Pd/ZnO 催化剂经 573 K 还原后, XRD 图上都有六方晶格的 ZnO 衍射峰及四方晶格的 PdZn 合金衍射峰。5.2% ~ 15.9% Pd/ZnO 催化剂的 PdZn 合金峰衍射角与标准谱图($2\theta = 41.2^\circ$, 44.1°)基本吻合,随 Pd 质量分数增加峰强度不断增强。21.9% Pd/ZnO 的 PdZn 合金衍射峰(111)面峰形不对称,对照标准谱图,判断存在少量的 Pd₂Zn 衍射峰(110)与之交叠,衍射角 41.584° 。Pd 的质量分数增加到 21.9%, PdZn 合金相发生变化生成部分的 Pd_xZn 合金相。

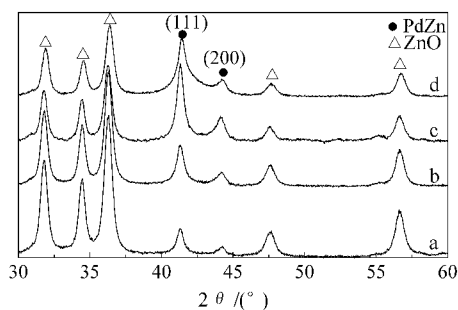


图1 不同质量分数 Pd/ZnO 经 573 K 还原后的 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of different Pd-loading catalysts reduced at 573 K

a 5.2% Pd/ZnO ; b 10.5% Pd/ZnO ;
c 15.9% Pd/ZnO ; d 21.9% Pd/ZnO

不同质量分数 Pd/ZnO 催化剂的物性参数见表1。从表1可以看出,不同质量分数的 Pd/ZnO 催化剂还原后 PdZn 合金的晶胞常数与纯 PdZn 合金的晶胞参数($a = b = 0.41 \text{ nm}$, $c = 0.3346 \text{ nm}$)非常相近,其数据的偏差在误差范围内。说明不同质量分数 Pd/ZnO 催化剂经 573 K 高纯氢还原后都形成了 PdZn 合金。从表1中也可看出,催化剂随 Pd 质量分数的增加比表面积下降。

表1 不同质量分数 Pd/ZnO 催化剂的物性参数

Table 1 Parameters of physical property for different Pd loading catalysts

Catalyst Pd w / %	Specific surface area $A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Lattice parameters of PdZn alloy	
		a = b / nm	c / nm
5.2	42.95	0.409 4	0.333 1
10.5	39.24	0.409 7	0.334 2
15.9	38.99	0.410 0	0.332 3
21.9	34.75	0.408 9	0.332 2

catalysts pre-reduced at 573 K for 1 h

2.2 还原温度对催化剂物相的影响 由图2可见,不同温度还原的催化剂结构有很大差异。未还原的 15.9% Pd/ZnO 催化剂(如图2a)无 PdO 晶相峰($2\theta = 41.9^\circ$),仅有 ZnO 晶相峰,说明未还原的催化剂上 PdO 呈无定形,高分散状态。图2b是经室温还原的催化剂的 XRD 图,由图2b可知,除 ZnO 晶相峰外,在 $2\theta = 40^\circ \sim 43^\circ$ 有一宽峰,可能是弥散的 Pd 晶相峰($2\theta = 40.4^\circ$),说明 PdO 在室温可被还原成无定形的金属 Pd^[9]。催化剂经 523 K 还原后(图2c)已没有金属 Pd 晶相峰,出现了高度分散的 PdZn 合金晶相峰($2\theta = 41.2^\circ$, 44.1°)。573 K 还原后的催化剂(图2d)出现明显的 PdZn 合金峰。随还原温度的继续升高,形成的 PdZn 合金峰逐渐增高变窄,用德拜-谢乐公式计算得出,还原温度从 573 K 增加到 773 K, PdZn(111)晶粒从 14.4 nm 长到 27.3 nm, ZnO(101)晶粒从 13.5 nm 长到 20.7 nm,还原温度的升高使 PdZn 合金粒子及 ZnO 晶粒明显长大。本文采用共沉淀法制备的 Pd/ZnO 催化剂产生 PdZn 合金的温度比文献[9]低 100 K,可能因为共沉淀法制备的催化剂,比表面积大, ZnO 粒子小, Pd 可以高度分散在 ZnO 表面。

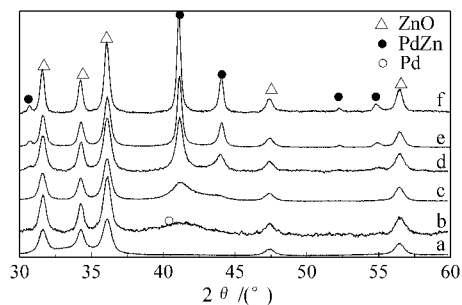


图2 15.9% Pd/ZnO 催化剂不同还原温度的 XRD 图

Figure 2 XRD patterns of 15.9% Pd/ZnO reduced at different temperatures

a fresh ; b room temperature ; c 523 K ;
d 573 K ; e 673 K ; f 773 K

2.3 还原后及反应后催化剂的物相 从图3可以看出,催化剂经室温还原后(图3a),只有弥散的 Pd 晶相峰及 ZnO 晶相峰,可见 PdO 在室温下就可以被氢气还原。图3b是室温还原后的催化剂 523 K 经甲醇水蒸气重整反应 8 h 后的 XRD 图,由图3可知,在反应条件下产物中的氢气也能够使 ZnO 还原,进而形成 PdZn 合金催化反应。比较图3b与图3c可以看出,在反应过程中形成的 PdZn 合金峰比 523 K 高纯氢气还原的 PdZn 合金峰略有宽化,可能形成高

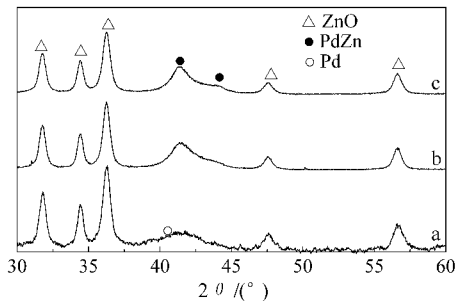


图3 15.9% Pd/ZnO 催化剂还原及反应后的 XRD 图

Figure 3 XRD patterns of 15.9% Pd/ZnO

- a reduced at room temperature ;
- b reduced at room temperature , and after methanol reforming reaction at 523 K ;
- c reduced at 523 K

度分散的 PdZn 合金,也可能有部分 Pd 没有形成合金,它对反应结果的影响,将在 2.6 中详细讨论。

2.4 催化剂 TPR 谱 图 4 是纯 PdO(光谱纯)、纯 ZnO(共沉淀法制备)及不同 Pd 质量分数的 Pd/ZnO 催化剂的 TPR 谱。在图 4(a)中可以看出,纯 ZnO 谱放大 8 倍后,可在 752 K 左右观察到耗氢峰,纯 ZnO 难于被还原。图 4(b)纯氧化钯谱上只在 370 K 左右出现一个倒峰,此峰是纯 PdO 在室温 H₂ 气氛下完全被还原成金属 Pd 后,又溶解 H₂ 生成 PdH_x, PdH_x 随温度的升高分解放氢形成的^[10]。图 4(c)-(f)分别为 5.2%、10.5%、15.9%、21.9% Pd/ZnO 催化剂还原峰。从图中可以看出不同质量分数的 Pd/ZnO 催化剂的 TPR 峰基本一致,都是在 370 K 左右出现倒峰,在高于 500 K 出现一个正峰。正峰是部分 ZnO 被还原的耗氢峰^[11]。与纯 ZnO 的还原峰比较可知, Pd 的引入使 ZnO 还原温度提前且还原数量增多,这是因为 Pd 原子将氢分子解离成氢原子后溢流到 ZnO 基质上,活泼的溢流氢原子易于还原 ZnO

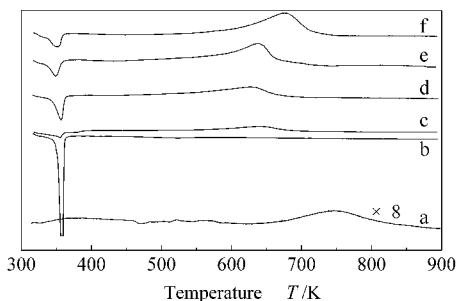


图4 TPR 谱图

Figure 4 TPR profiles

- a ZnO ; b PdO ; c 5.2% Pd/ZnO ; d 10.5% Pd/ZnO ;
- e 15.9% Pd/ZnO ; f 21.9% Pd/ZnO

所致, ZnO 还原峰大小与 Pd 质量分数有关,这是因为 Pd 质量分数越多溢流氢原子越多,还原 ZnO 的量也越多。正峰峰尖温度为 641 K、628 K、645 K 及 675 K, 5.2% Pd/ZnO 较 10.5% Pd/ZnO 难于还原且还原量低,因为 Pd 质量分数低获得的溢流氢少,所以 ZnO 难于还原且还原量少; 10.5% Pd/ZnO、15.9% 及 21.9% Pd/ZnO 正峰峰尖温度依次增加,可能是随 Pd 质量分数增加,涉及到体相 ZnO 的还原。还原的 Zn 与 Pd 形成了 PdZn 合金,此结果由 XRD 证实(图 1)。

2.5 钯质量分数对催化剂活性的影响 在还原温度 573 K, 反应温度 523 K, WHSV 57.2 h⁻¹ 时,考察了不同 Pd 质量分数对甲醇转化率和二氧化碳选择性及氢气产率的影响。由图 5 可见, Pd 质量分数对催化剂活性有很大影响。当 Pd 质量分数低于 15.9% 时,随着 Pd 质量分数的增加,甲醇转化率和二氧化碳选择性明显增加。当 Pd 质量分数达到 15.9% 时,催化剂表现出最佳活性,甲醇转化率达 21%, 二氧化碳选择性达 93%, 氢气产率 1.1 mol/(g_{cat}·h)。当 Pd 质量分数大于 21.9% 时,催化剂的活性急剧下降。这是由于,当 Pd 质量分数低于 15.9% 时,随着 Pd 质量分数的增加,单位质量催化剂上 PdZn 合金活性中心增多。当 Pd 质量分数大于 15.9% 时,催化剂还原后 PdZn 合金出现混晶,生成了对甲醇水蒸气重整反应无活性的 Pd₂Zn 合金粒子,从而明显降低了催化剂的活性和二氧化碳选择性。

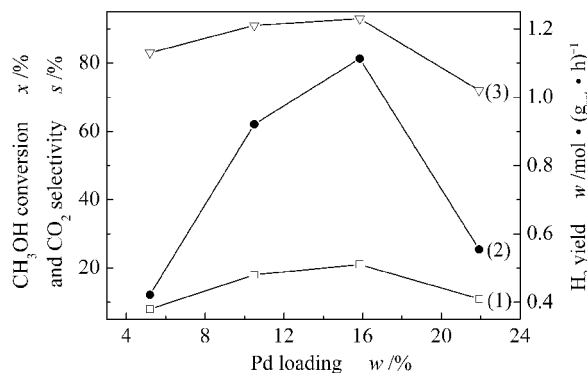


图5 钯质量分数对甲醇转化率、二氧化碳选择性及氢气产率的影响

Figure 5 Influence of Pd loading on methanol conversion, CO₂ selectivity and hydrogen yield

(1) conversion ; (2) yield ; (3) selectivity

2.6 还原温度对催化剂活性的影响 在 523 K, WHSV 17.2 h⁻¹, 对经不同温度还原的 15.9% Pd/ZnO 进

行了实验研究,考察其甲醇水蒸气重整制氢反应的活性和选择性及氢气产率,结果见图 6。

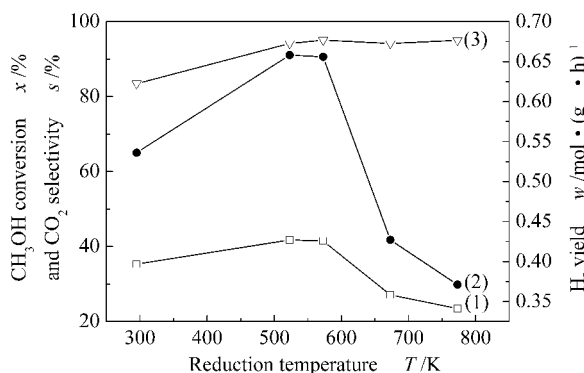
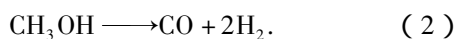
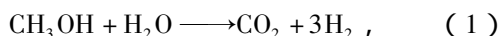


图 6 还原温度对甲醇转化率、二氧化碳选择性及氢气产率的影响

Figure 6 Influence of reduction temperature of 15.9% Pd/ZnO on methanol conversion, CO₂ selectivity and hydrogen yield

(1) conversion ; (2) yield ; (3) selectivity

从图 6 看出,室温下还原的催化剂的转化率比 523 K 还原的催化剂低 6%, 二氧化碳选择性低 10%。从图 3 可知,室温还原的催化剂有弥散的 Pd 晶相峰,经过反应后有 PdZn 合金相生成,但可能仍有部分 Pd 没有形成合金或形成高分散的 PdZn 合金。文献 [9] 报道,在 Pd/ZnO 催化剂上甲醇水蒸气重整反应路线是:



认为反应 (1) 的活性中心是 PdZn 合金,反应 (2) 的活性中心是 Pd。因而甲醇转化率和二氧化碳选择性要低一些。523 K、573 K 还原的催化剂活性最高,它们转化率及选择性相当,转化率超过 41%, 氢气产率达到 0.65 mol/(g_{cat} · h), 二氧化碳选择性超过 94%。673 K 和 773 K 还原的催化剂活性明显

参考文献:

- [1] 李永峰, 林维明, 余林. 两种甲醇水蒸气重整制氢催化剂的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(5): 617-621. (LI Yong-feng, LIN Wei-ming, YU Lin. Two kinds of methanol steam reforming catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(5): 617-621.)
- [2] AGRELL J, BIRGERSSON H, BOUTONNET M, MELIAN-CABRERA I, NAVARRO R M, FIERRO J L. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃[J]. J Catal, 2003, 219(2): 389-403.
- [3] 潘相敏, 宋小瑜, 余瀛, 周伟, 马建新. 湿混法制备甲醇氧化重整制氢 CuZnAlZr 催化剂[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 339-343. (PAN Xiang-min, SONG Xiao-yu, YU Ying, ZHOU Wei, MA Jian-xin. Wet-mixed CuZnAlZr catalysts for oxidative steam reforming of methanol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(3): 339-343.)
- [4] TSAI A P, YOSHIMURA M. Highly active quasicrystalline Al-Cu-Fe catalyst for steam reforming of methanol[J]. Appl Catal A, 2001, 214(2): 237-241.
- [5] GÜNTHER M M, RESSLER T, JENTOF T R E, BEMS B. Redox behavior of copper oxide/zinc oxide catalysts in the steam reforming of methanol studied by *in situ* X-ray diffraction and absorption spectroscopy[J]. J Catal, 2001, 203(1): 133-149.
- [6] LIU Y Y, HAYAKAWA T, SUZUKI K, HAMAKAWA S, TSUNODA T, ISHII T, KUMAGAI M. Highly active copper/ceria catalysts for

下降,但选择性不变,从图 2 可知,还原温度高于 573 K, PdZn 合金峰明显变高变窄,说明高温还原的 PdZn 晶粒长大,而晶粒长大对反应明显不利。

2.7 催化剂的初始稳定性考察 图 7 是自制 Pd 基催化剂(15.9% Pd/ZnO)与工业铜基催化剂(CuO/ZnO/Al₂O₃)的初始稳定性比较。工业铜基催化剂采用文献 [14] 的预处理条件。从图 7 中可以看出, Pd/ZnO 催化剂与工业 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在相同反应条件下,初始活性铜基催化剂相对高些,甲醇转化率为 69%, 而钯基催化剂为 67%。但是 Pd 基催化剂比铜基催化剂要稳定得多。在 8 h 内, Pd 基催化剂的催化活性基本不变,甲醇转化率始终保持在 66% 以上,没有发现该催化剂的失活,相比之下, CuO/ZnO/Al₂O₃ 工业催化剂则很快失活,由初始的甲醇转化率 68.7% 降至 54.3% 8 h 下降了 14.4%。并流共沉淀法制备的 Pd/ZnO 催化剂对甲醇水蒸气重整制氢反应表现出高的催化活性及稳定性。对于二氧化碳选择性,在 15.9% Pd/ZnO 催化剂上,二氧化碳选择性维持在 94% 左右, CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上的选择性维持在 97.6% 左右,在 8 h 内均没有变化。

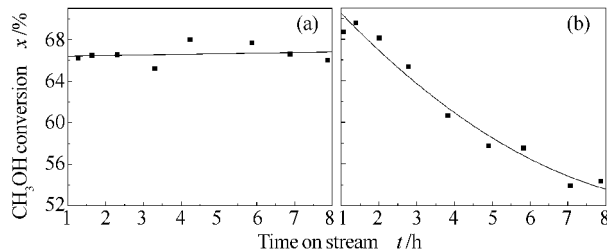


图 7 甲醇水蒸气重整制氢催化剂的初始稳定性

Figure 7 Time course of the steam reforming of methanol at 573 K; WHSV = 57.2 h⁻¹

(a) 15.9% Pd/ZnO reduced at 573 K for 1 h

(b) CuO/ZnO/Al₂O₃ reduced at 573 K for 6 h

- steam reforming of methanol[J]. Appl Catal A ,2002 ,**223**(1-2) :137-145.
- [7] LIN Y M ,REI M H. Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor[J]. Catal Today ,2000 ,**67**(1-3) :77 - 84.
- [8] NAM S E ,LEE S H ,LEE K H. Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electro-deposition[J]. J Membr Sci ,1999 ,**153**(2) :163-173.
- [9] IWASA N ,MASUDA S ,OGAWA N ,TAKEZAWA N. Steam reforming of methanol over Pd/ZnO : Effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction[J]. Appl Catal A ,1995 ,**125**(1) :145-157.
- [10] IWASA N ,MAYANAGI T ,NOMURA W ,ARAI M ,TAKEZAWA N. Effect of Zn addition to supported Pd catalysts in the steam reforming of methanol[J]. Appl Catal A ,2003 ,**248**(1-2) :153-160.
- [11] CHIN Y H ,DAGLE R ,HU J L ,DOHNALKOVA A C ,WANG Y. Steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalys[J]. Catal Today ,2002 ,**77**(1-2) 79-88.
- [12] CHIN Y H ,WANG Y ,DAGLE R A ,LI X S. Methanol steam reforming over Pd/ZnO : Catalyst preparation and pretreatment studies[J]. Fuel Process Technol ,2003 ,**83**(1-3) :193-201.
- [13] TAKEZAWA N ,IWASA N. Steam reforming and dehydrogenation of methanol : Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals[J]. Catal Today ,1997 ,**36**(1) :45-56.
- [14] 张新荣,史鹏飞,刘春涛. 甲醇水蒸气重整制氢 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的研究[J]. 燃料化学学报,2003 ,**31**(3) 284-288.
(ZHANG Xin-rong ,SHI Peng-fei ,LIU Chun-tao. A study on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production by steam reforming of methanol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2003 ,**31**(3) 284-288.)

Study of Pd/ZnO catalyst for hydrogen production from steam reforming of methanol

WANG Yan-hua¹ ,ZHANG Jing-chang¹ ,XU Heng-yong²

(1. School of Science ,Beijing University of Chemical Technology ,Beijing 100029 ,China ;

2. Dalian Institute of Chemical Physics ,The Chinese Academy of Sciences ,Dalian 116023 ,China)

Abstract : Pd/ZnO catalysts with Pd loadings between 5.2% and 21.9% for steam reforming of methanol to hydrogen have been prepared by co-precipitation. The effects of Pd loadings and the reduction temperatures on the catalytic performance have been investigated in a stainless steel reactor at 1 bar ,523 K ,17.2 h⁻¹ ~ 57.2 h⁻¹ (WHSV) and H₂O/CH₃OH(mol ratio)=1.0. The 15.9% Pd/ZnO catalyst at a reduction temperature of 523 K ~ 573 K has the best methanol conversion. 41% of methanol conversion ,94% of selectivity for CO₂ and 0.65 mol/(g_{cat} · h) of hydrogen yield are obtained at 1 bar ,523 K and 17.2 h⁻¹ over 15.9% Pd/ZnO reduced at 573 K. The temperature programmed reduction (TPR) results show that PdO can be reduced to Pd at room temperature , and some of ZnO can be initially reduced at about 440 K. Introduction of Pd facilitates the reduction of ZnO. The X-ray diffraction (XRD) results of various Pd loading catalysts , reduced at 573 K , confirm the existence of hexagonal ZnO and tetragonal PdZn alloy. Moreover , minor cubic Pd₂Zn on 21.9% Pd/ZnO is also observed. PdZn alloy may be the active site for the titled reaction , while Pd₂Zn on 21.9% Pd/ZnO results in low activity. XRD results of 15.9% Pd/ZnO reduced at different temperatures show a peak ascribed to PdZn alloy appeared progressively , which becomes remarkably intense and sharp with the increasing reduction temperature. A marked PdZn alloy occurs when the reduction temperature rises up to 573 K , which suggests that PdZn alloy forms easily over Pd/ZnO catalysts prepared by co-precipitation. The crystal size of Pd-Zn alloy (111) grows up from 14.4 nm to 27 nm while the reduction temperature rises from 573 K to 773 K. XRD of 15.9% Pd/ZnO , subjected to methanol reforming at 523 K after reduction at room temperature , also shows the peak ascribed to PdZn alloy. Though the hydrogen product can reduce the catalyst , the best reduction atmosphere is under pure hydrogen conditions. The initial stability tests over 15.9% Pd/ZnO and the commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst are operated at 573 K. The results show that the methanol conversion over 15.9% Pd/ZnO remains a constant value for 8 h without deactivation. On the contrary , the methanol conversion over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst gradually decreases with time on stream.

Key words : methanol ; steam reforming ; catalyst ; hydrogen production

Corresponding author : XU Heng-yong , Tel : 0411-84581234 ; E-mail : xuhy@dicp.ac.cn.

Author introduction : WANG Yan-hua (1973-) , female , Ph. D. student , physical and chemical specialty.

E-mail : wht-221@163.com.