

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.09.001

车载二甲醚水蒸气重整制氢热力学分析*

郑朝蕾 李善良

(重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030)

摘要: 针对车载二甲醚水蒸气重整制氢反应体系,分析了重整体系的热力学效率;计算了体系中主要反应的化学平衡常数随温度的变化关系;确立了反应体系的独立方程并进行了热力学平衡计算,研究了水醚比、温度、压力等对平衡的影响。结果表明:重整气比二甲醚最高可增加 15.45% 的低热值;二甲醚在温度大于 473 K、水醚比大于 2 时具有很高的转化率,平衡浓度接近于零;重整气中主要成分是 H_2 、CO 和 CO_2 , 其中 H_2 含量最高,最大浓度为 72%;二甲醚中碳元素在高温、低水醚比时主要生成 CO,在低温、高水醚比时主要生成 CO_2 ;压力对反应平衡浓度影响很小。

关键词: 二甲醚 水蒸气重整 氢气 热力学分析

中图分类号: TK46⁺4 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2013)09-0001-06

Thermodynamics Analysis of Hydrogen Production in Vehicle DME Steam Reforming Reaction System

Zheng Zhaolei Li Shanliang

(Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: For hydrogen production in vehicle dimethyl ether (DME) steam reforming reaction system, the thermodynamic efficiency of reforming reaction system was analyzed. The change of chemical equilibrium constant in main reactions with temperature was confirmed. The effects of steam-to-DME ratio, temperature and pressure on equilibrium were studied. The results indicated that DME-reformed gas increased low heat value by 15.45%. DME had a high conversion when the temperature was higher than 473 K and steam-to-DME ratio was more than 2, and the equilibrium concentration was close to zero. The main components of reformed gas were H_2 , CO and CO_2 . The content of H_2 showed the most, and the largest concentration was 72%. With high temperature and low steam-to-DME, carbon in DME would be converted to CO. With low temperature and high steam-to-DME, carbon in DME would be converted to CO_2 . Pressure had little effect on the reaction equilibrium concentration.

Key words: Dimethyl ether Steam reforming Hydrogen Thermodynamic analysis

引言

二甲醚(Dimethyl ether, DME)具有稳定可靠的原料来源,并且能够实现超低排放,是一种优良的车用柴油机的代用燃料^[1]。但是二甲醚发动机 HCCI 燃烧具有着火较早的缺点,使得发动机只能在较小

负荷范围内工作^[2]。由于氢气在燃烧方面的优点,在二甲醚中掺混一定量的氢气可以很好地提高二甲醚的燃烧性能以及改善废气的排放^[3]。由于氢气具有能量密度低、生产成本低、不便于携带等问题,因此开展车载燃料重整制氢是解决氢源的重要途径^[4~5]。

收稿日期: 2012-08-22 修回日期: 2012-09-21

* 国家自然科学基金资助项目(51006128)

作者简介: 郑朝蕾,副教授,主要从事内燃机燃烧理论研究, E-mail: zhengzhaolei2002@yahoo.com.cn

车载二甲醚水蒸气重整制氢是在发动机排气管道内安装一个微型重整器,通入原料利用排气废热在催化剂的作用下发生反应,然后将重整气(DME-reformed gas, DRG)直接引入发动机。由于重整反应是强吸热反应,在降低废气排放温度的同时提高了发动机的热效率。二甲醚的水蒸气重整制氢,具有氢气含量高、重整温度较低等优点,是目前普遍使用的方法。

目前对于二甲醚水蒸气重整制氢的研究主要是燃料电池车重整制氢^[6],而对于车载重整的研究很少,发动机车载重整与燃料电池车重整最大的区别就是不需要考虑CO的浓度。重整反应的过程非常复杂,目前关于反应机理的研究还未见报道。冯冬梅^[7]与寇素原^[8]等分别就不同的独立反应体系进行了热力学研究。选择不同的独立体系会产生不同的结果,本文拟对另一种独立反应体系进行热力学分析,分析温度、压力和水醚比等对平衡组分、二甲醚转化率等的影响。

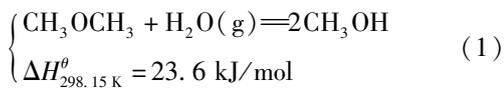
重整气中主要组分是H₂、CO和CO₂,每种组分都会对二甲醚HCCI燃烧产生影响^[9-10],因此重整气中各组分间存在一个最佳的比例。通过热力学分析可以知道不同反应条件下重整气中组分分布情况,从而确定最佳反应条件为控制二甲醚的燃烧实现超低排放提供理论依据。

1 二甲醚水蒸气重整反应热力学分析

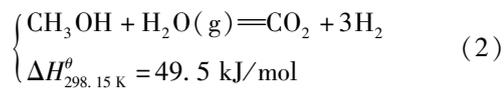
1.1 重整热效率分析

二甲醚水蒸气重整的反应过程分为两步^[11]。

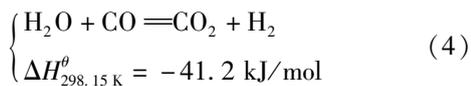
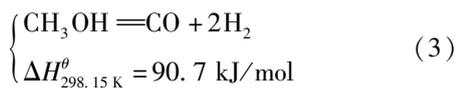
第1步是二甲醚水解成甲醇,即



第2步是甲醇水蒸气重整反应

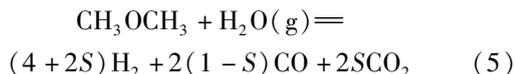


甲醇水蒸气重整反应又包含甲醇分解反应和水气变换反应



二甲醚水蒸气重整制氢体系,主要包括以上4个反应。反应体系会有CH₄、HCOOH等一些副产物产生,但其生成量非常少^[4],对二甲醚HCCI燃烧影响很小。因此,建立包含DME、CH₃OH、H₂O、CO₂、CO和H₂这6个反应物种的计算模型。

CH₃OH作为中间产物存在,反应产物主要是H₂、CO和CO₂。总的反应平衡方程式可以写为



式中S为CO₂的选择性,二甲醚中的碳元素全部生成CO₂和CO,在不同反应条件下碳元素具有不同的选择性,得到不同比例的重整气组成。

重整反应是一个强吸热反应,故通过重整可以回收一部分热量。重整热效率定义为

$$\eta = \frac{n_{\text{H}_2} V_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} V_{\text{CO}} - V_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}}{V_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}} \quad (6)$$

式中 n ——每摩尔燃料生成产物的物质的量

V ——对应物质的低热值

燃料燃烧反应为



计算式为

$$V_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} = 2H_{\text{CO}_2}^f + 3H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^f - H_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}^f \quad (8)$$

式中 H_i^f ——物种*i*在标准温度和标准压力下的标准生成焓

由于重整热效率 η 是S的线性函数,通过计算得到,当S=0即碳元素全部生成CO时具有最大的热效率(15.45%);当S=1即碳元素全部转化为CO₂时具有最小的热效率(9.25%)。

1.2 反应平衡常数与温度的关系

由前面的重整反应过程,按照复杂反应体系计量学独立性分析,该体系独立反应数为3,因此独立反应体系共有3种。本文选择独立反应(1)、(2)、(3)作为化学反应平衡模型。

在常压、温度为T的条件下,反应的标准焓变($\Delta_r H_m^\theta$)和标准熵变($\Delta_r S_m^\theta$)与温度的关系式为

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) + \int_{298.15}^T \Delta_r C_{p,m} dT \quad (9)$$

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298.15\text{K}) + \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT \quad (10)$$

反应的标准摩尔吉布斯函数为

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(T) - T\Delta_r S_m^\theta(T) \quad (11)$$

平衡时,由公式 $\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta_r G_m^\theta(T)}{RT}$ 得出反应平衡常数

$$K_{p,T} = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^\theta(T) - T\Delta_r S_m^\theta(T)}{RT}\right) \quad (12)$$

式中 $C_{p,m}$ ——各物质的定压比热容

$$C_{p,m} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (13)$$

式中 A、B、C、D——系数

利用表1中热力学数据和公式(9)~(13)可以计算出反应体系主要反应的标准平衡常数与温度的

关系,计算结果见表2。表1中 $\Delta_f H_{298.15}^\theta$ 为物质的标准摩尔生成焓。

表1 反应体系中各物质的热力学数据^[12]

Tab.1 Thermodynamic data in reaction system

组分	$\Delta_f H_{298.15}^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_{298.15}^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	A	B	C	D
CH ₃ OCH ₃	-184.1	-263.4	17.00	0.1789	-5.230×10^{-5}	-1.916×10^{-9}
CH ₃ OH	-201.2	-239.8	21.14	7.088×10^{-2}	2.585×10^{-5}	-2.850×10^{-8}
H ₂ O	-241.8	-188.8	32.22	1.923×10^{-3}	1.055×10^{-5}	-3.594×10^{-9}
CO ₂	-393.5	-213.7	19.78	7.339×10^{-2}	-5.598×10^{-5}	1.714×10^{-8}
CO	-110.5	-197.7	30.85	-1.284×10^{-2}	2.787×10^{-5}	-1.271×10^{-8}
H ₂	0	130.7	27.13	9.268×10^{-3}	-1.380×10^{-5}	7.640×10^{-9}

1.3 反应体系平衡的热力学计算

平衡的计算采用吉布斯能最小值原理,即体系达到平衡态的标准是体系总的吉布斯能最小。在给定的 T, p 下,单相体系总的吉布斯能表达式为

$$G_t = \sum_i n_i \left[\Delta_f G_i^\theta + RT \ln \left(\frac{y_i \phi_i p}{p^\theta} \right) \right] \quad (14)$$

式中 p^θ ——标准态压力,0.1 MPa

ϕ_i ——真实气体组分 i 的逸度系数

y_i ——组分 i 的摩尔分数

$\Delta_f G_i^\theta$ ——组分 i 在温度 T 时的标准生成吉布斯能

列出限制的方程,即物料平衡方程。虽然反应体系总的分子数不守恒,但是每种元素总的原子数是守恒的。用下标 k 表示特定的原子, A_k 表示体系中第 k 种元素的原子数,数值由体系的初始反应物确定。另外, a_{ik} 表示组分 i 每个分子中第 k 种元素的原子数。则该种元素的物料平衡式可写成

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (k = 1, 2, \dots, w) \quad (15)$$

求解给定条件下的体系总吉布斯能 G_t 最小,即求解一组 $\{n_i\}$ 值使 G_t 最小。Smith^[12]利用Lagrange待定乘法给出了具体的计算步骤,公式为

$$\Delta_f G_i^\theta + RT \ln \left(\frac{y_i \phi_i p}{p^\theta} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (16)$$

式中 λ_k ——引入的Lagrange乘子

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (17)$$

表2 不同反应温度下各反应的平衡常数

Tab.2 Equilibrium constant in reaction under different reaction temperatures

反应类型	反应温度/K				
	423	523	623	723	823
二甲醚水解	1.741×10^{-2}	5.839×10^{-2}	0.1296	0.2272	0.3448
甲醇水蒸气重整	1.944×10^3	4.206×10^4	3.863×10^5	2.082×10^6	7.843×10^6
甲醇分解	2.461	4.713×10^2	1.843×10^4	2.761×10^5	2.208×10^6
水气变换	7.899×10^2	8.924×10^1	20.96	7.542	3.552

$$\Delta_f G_i^\theta = \Delta_f H_i^\theta - T \Delta_f S_i^\theta \quad (18)$$

式(16)包含 N 个平衡方程,每个体系组分一个方程,式(16)包含 w 个物料守恒方程,每种元素一个方程,因此共有 $N+w$ 个方程。未知量的个数为 N 个 n_i 和 w 个 λ_k ,因此共有 $N+w$ 个未知量,所以方程组用于求解所有的变量是足够的。考虑到真实气体情况,体系中各组分的逸度系数采用PR状态方程求解^[13]。

基于以上确立的计算模型,借助1stOpt(First Optimization)软件,利用麦夸脱算法对上面的非线性方程组进行迭代求解。求出平衡时各个组分的摩尔分数 y_i ,进而求得各组分平衡浓度、二甲醚转化率以及CO₂的选择性等参数。其中,组分的平衡浓度用该组分平衡时所占重整气的摩尔分数表示。

2 计算结果与讨论

2.1 化学反应平衡常数随反应温度的变化

二甲醚水蒸气重整反应通常是在常压下进行,故计算常压下该重整反应体系所发生主要反应的平衡常数随温度的变化,计算结果如表2所示。

由表2可以看出,二甲醚水解、甲醇水蒸气重整和甲醇分解反应都是吸热反应,反应平衡常数随着温度的升高而增大;水气变换反应是放热反应,反应平衡常数随着温度的升高而降低。平衡常数的大小可以表示反应进行的程度,从数值上看二甲醚水解反应的平衡常数远小于其他反应,故二甲醚水解反应是影响反应体系进行的关键反应。二甲醚中的碳

元素全部转移到 CO 和 CO₂ 中,在较高反应温度下有利于提高二甲醚的转化率,由于高温不利于水气变换反应的进行,同时会产生较高的 CO 浓度,因此可以通过控制反应温度来获得最佳比例的重整气,实现对二甲醚 HCCI 燃烧的控制。

2.2 温度和水醚比对反应的影响

在常压,温度 423 ~ 823 K,水醚摩尔比分别为 1 ~ 8 下对反应体系进行热力学平衡计算。

2.2.1 DME 平衡转化率和平衡浓度

由图 1 可以看出,DME 转化率分别随着温度和水醚比的增大而升高,当温度高于 523 K 或水醚比大于 3 的情况下,转化率都达到了 100%,这就意味着重整气中 DME 的平衡浓度非常低,如图 2 所示,反应体系达到平衡后 DME 的平衡摩尔分数趋近于零。虽然二甲醚水解反应的平衡常数很小,由于二甲醚水蒸气重整反应和甲醇分解反应消耗甲醇,降低的甲醇浓度促进了二甲醚水解反应正向移动,因此使得反应体系中二甲醚几乎可以完全转化。

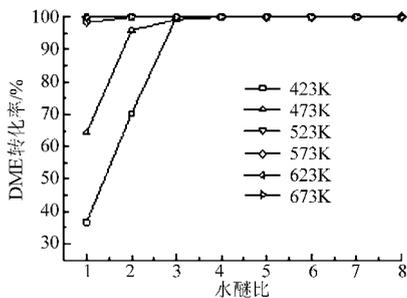


图 1 温度、水醚比对 DME 平衡转化率的影响

Fig.1 Effect of temperature and steam-to-DME ratio on equilibrium conversion of DME

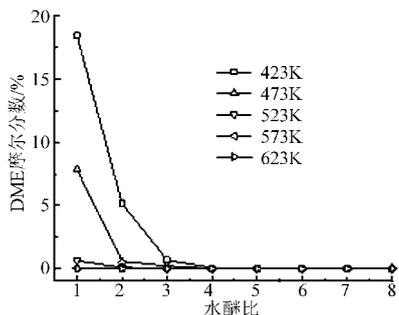


图 2 温度、水醚比对 DME 平衡浓度的影响

Fig.2 Effect of temperature and steam-to-DME ratio on DME concentration

2.2.2 H₂ 平衡摩尔分数

图 3 表示温度和水醚比对 H₂ 平衡浓度的影响,可以看出,只有水醚比小于 2、温度小于 523 K 时,H₂ 浓度随着温度的升高而增大,这是由于 3 个独立反应都是吸热反应,增加温度有利于正向反应的进行,而在其他反应条件下 H₂ 浓度随着温度的升高而降低,由前面分析知道升高温度有利于甲醇分解反

应的进行,而分解反应的产氢效率比甲醇水蒸气重整反应效率低(甲醇分解反应 1 mol CH₃OH 生成 2 mol H₂,甲醇水蒸气重整反应 1 mol CH₃OH 生成 3 mol H₂),两方面的原因导致 H₂ 浓度降低。当固定温度不变时,H₂ 浓度随着水醚比的增大先升高后逐步降低,并且在水醚比为 3 时达到最大值,这是由于水醚比的增加有利于二甲醚水解反应和甲醇水蒸气重整反应的进行,进而促进甲醇分解反应正向移动,当水醚比大于 3 以后,此时二甲醚已完全转化,过量的水对 H₂ 浓度产生稀释作用。计算结果表明,在低水醚比区域具有较高的 H₂ 平衡浓度,并且在反应温度为 473 K、水醚比为 3 时 H₂ 的浓度最大,最大摩尔分数为 72%。

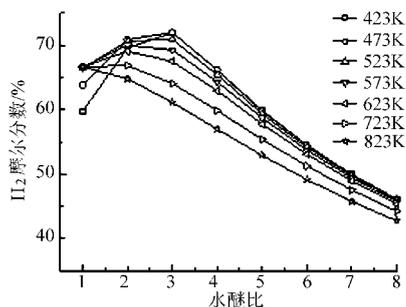


图 3 温度、水醚比对 H₂ 平衡浓度的影响

Fig.3 Effect of temperature and steam-to-DME ratio on H₂ concentration

2.2.3 CO 和 CO₂ 的平衡浓度

如图 4 所示,固定水醚比时,CO₂ 的平衡浓度随着温度的升高而有所下降,这是由于甲醇分解的活化能高于甲醇重整反应的活化能,从动力学角度分析,当温度升高,活化能大的反应速率增加的倍数比活化能小的反应速率增加的倍数大,故升高温度有利于甲醇分解反应,使得 CO₂ 浓度降低;固定温度时,CO₂ 的浓度随着水醚比的增大先升高后减小,增大水醚比有利于反应正向进行,当水醚比大于 3 后二甲醚已经转化完全,产物中过量的水对 CO₂ 浓度产生了稀释作用,使得 CO₂ 浓度有所降低。计算结果表明,在反应温度为 423 K、水醚比为 3 时,CO₂ 具

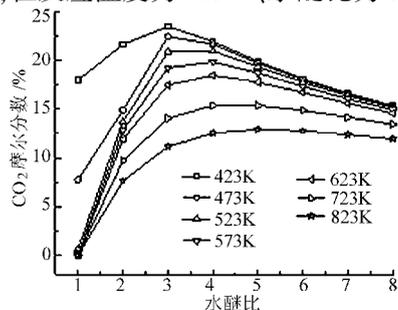


图 4 温度、水醚比对 CO₂ 平衡浓度的影响

Fig.4 Effect of temperature and steam-to-DME ratio on CO₂ concentration

有最大摩尔分数,为23.5%。

CO的产生主要来自甲醇的分解反应,由图5可以看出,CO浓度随着温度的升高而增加,这是由于甲醇分解反应是吸热反应,温度增加有利于反应的正向移动。当固定温度不变时CO浓度随着水醚比的增大而减小,这主要是因为低水醚比区域增加水量有利于甲醇水蒸气重整反应进行,产生了更多的CO₂,增大了CO₂的选择性,正如图6所示,而在高水醚比区域主要是由于过量的水产生的稀释作用。

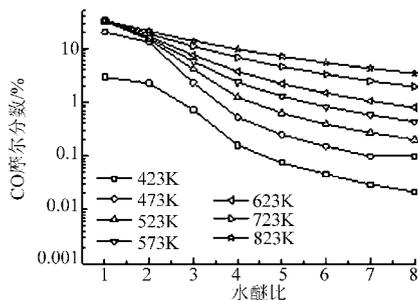


图5 温度、水醚比对CO平衡浓度的影响

Fig. 5 Effect of temperature and steam-to-DME ratio on CO concentration

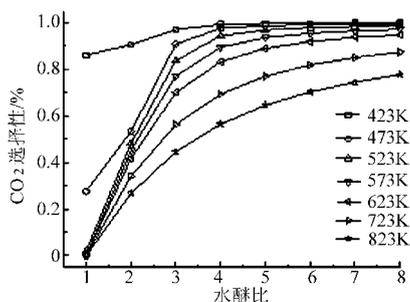


图6 温度、水醚比对CO₂选择性的影响

Fig. 6 Effect of temperature and steam-to-DME ratio on CO₂ selectivity

由图6可以看出,CO₂选择性随水醚比的增大而增大,随着温度的增大有所减小。在温度低于523 K、水醚比大于3的很大范围内CO₂都具有很高的选择性,最低选择性都为0.96。所以,在低温、高水醚比时主要生成CO₂,而在高温、低水醚比时主要生成CO。

2.2.4 副产物H₂O、CH₃OH的含量分析

如图7所示,H₂O平衡浓度随着温度升高而有所上升,随着水醚比的增大水的平衡浓度增大,特别是水醚比大于3以后增大特别快,这主要是由于过量的水造成的。因此,为了避免重整气中出现大量水分对二甲醚HCCI燃烧产生不利的影响,水醚比不能选得太大。

图8表示温度和水醚比对CH₃OH平衡浓度的影响,CH₃OH平衡浓度随水醚比的增大而降低,这

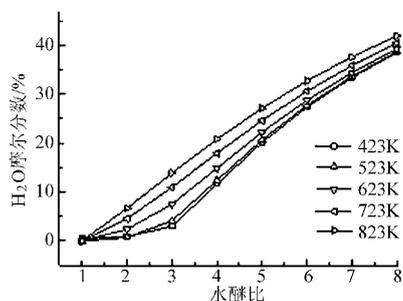


图7 温度、水醚比对H₂O平衡浓度的影响

Fig. 7 Effect of temperature and steam-to-DME ratio on H₂O concentration

说明CH₃OH作为反应体系的中间产物存在,不断地生成又很快地被消耗,使得CH₃OH在最终产物中的含量很少;随温度的升高迅速降低,是由于甲醇重整反应和分解反应是吸热反应,升高温度有利于平衡正向移动,故使得平衡体系中甲醇的含量趋于零。

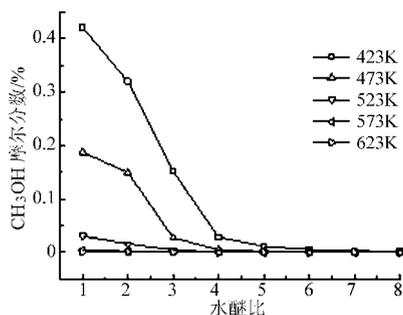


图8 温度、水醚比对CH₃OH平衡浓度的影响

Fig. 8 Effect of temperature and steam-to-DME ratio on CH₃OH concentration

2.3 压力对平衡反应体系的影响

固定水醚比为3、温度为473 K,选择压力为0.1~0.6 MPa条件下计算压力对平衡的影响。

由图9看出,压力对各组分的平衡浓度影响甚微。由上述分析可知在此温度和水醚比条件下DME转化率已达到100%,因此DME和作为中间产物的CH₃OH浓度依然接近于零。H₂、CO和CO₂的浓度随着压力的升高略微下降,而水含量略微上升,这是由于甲醇水蒸气重整反应和甲醇分解反应是分

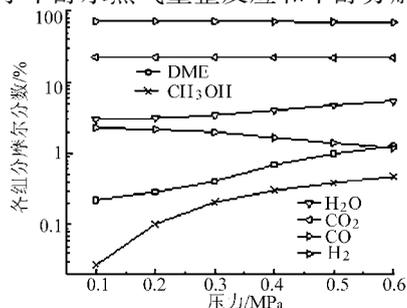


图9 反应压力对各组分平衡浓度的影响

Fig. 9 Effect of pressure on equilibrium concentration of various components

子数增加的反应,增大反应压力使平衡向右移动。

3 结论

(1) 重整气比二甲醚最高可以增加 15.45% 的低热值,可以通过利用发动机废气的热量对二甲醚进行重整来实现能量回收。

(2) 二甲醚在很宽泛的反应条件下都具有很高的转化率,重整气中的平衡浓度接近于零。

(3) H_2 是重整气中含量最高的组分,其浓度随着温度和压力的升高略有下降,随着水醚比的增大先升高后降低,并且 H_2 在低水醚比区域可以得到

较高的平衡浓度。

(4) DME 中的碳元素全部转化为 CO 和 CO_2 , 高温、低水醚比时主要生成 CO,在低温、高水醚比时主要生成 CO_2 ,故可以通过控制反应条件来控制重整气中各组分的含量。

(5) 副产物甲醇主要作为中间产物存在,最终产物中甲醇浓度趋于零。重整气中水的含量主要来自过量的水,为了避免过多的水对二甲醚 HCCI 燃烧产生不利影响,水醚比不应取得过高。

(6) 压力对反应平衡影响很小,一般选择常压。

参 考 文 献

- 姚春德,许汉君. 车用燃料发展和研究现状及其未来展望[J]. 汽车安全与节能学报,2011,2(2):101~110.
Yao Chunde, Xu Hanjun. Review of status for automotive fuel and future forecast[J]. Journal of Automotive Safety and Energy, 2011, 2(2):101~110. (in Chinese)
- Toshio Shudo, Hiroyuki Yamada. Hydrogen as an ignition-controlling agent for HCCI combustion engine by suppressing the low-temperature oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007,32(14):3 066~3 072.
- Shudo T, Ono Y, Takahashi T. Ignition control by DME-reformed gas in HCCI combustion of DME [C]. SAE Paper 2003-01-1824, 2003.
- 张武高,陆伟东,闫应. 二甲醚水蒸气重整制氢试验[J]. 农业机械学报,2010,41(2):6~9.
Zhang Wugao, Lu Weidong, Yan Ying. Experiment on the performance of steam reforming by dimethyl-ether[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(2):6~9.
- 纪常伟,句丙杰,戴晓旭. 内燃机尾气余热重整制氢混燃性能试验[J]. 农业机械学报,2013,44(1):27~32.
Ji Changwei, Ju Bingjie, Dai Xiaoxu. Mixed combustion performance experiment of syngas produced by ethanol steam reforming for engine[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(1):27~32. (in Chinese)
- Nilsson M, Pettersson L J, Lindström B. Hydrogen generation from dimethyl ether for fuel cell auxiliary power units[J]. Energy Fuel, 2006, 20(5):2 164~2 169.
- 冯冬梅,王金福,王德峥. 二甲醚水蒸气重整制氢反应平衡组成模拟计算[J]. 化学反应工程与工艺,2007, 23(5):409~415.
Feng Dongmei, Wang Jinfu, Wang Dezheng. Equilibrium composition of dimethyl ether steam reforming to hydrogen[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2007, 23(5):409~415. (in Chinese)
- 寇素原,王晓蕾,任克威,等. 二甲醚水蒸气重整制氢过程的热力学分析[J]. 天然气化工,2009,34(1):35~40.
Kou Suyuan, Wang Xiaolei, Ren Kewei, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production from dimethyl ether steam reforming[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2009, 34(1):35~40. (in Chinese)
- Shudo T, Ono Y, Takahashi T. Influence of hydrogen and carbon monoxide on HCCI combustion of dimethyl ether[C]. SAE Paper 2002-01-2828,2002.
- Toshio Shudo, Shuichi Kitahara. Influence of carbon dioxide on combustion in an HCCI engine with the ignition-control by hydrogen[C]. SAE Paper 2006-01-3248,2006.
- Daubert T E, Danner R P. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals (Data Compilation) [M]. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1989: 557~615.
- Smith J M, Van Ness H C. Introduction to chemical engineering thermodynamics[M]. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 2004: 318~325.
- 高光华,童景山. 化工热力学[M]. 北京:清华大学出版社,2007:318~325.