

渐变孔隙率纤维载体微反应器的甲醇重整制氢性能

周伟^{1,2}, 俞炜¹, 裴普成², 柯育智¹, 刘阳旭¹

(1. 厦门大学 机电工程系, 厦门 361005, 中国;

2. 汽车安全与节能国家重点实验室, 清华大学, 北京 100084, 中国)

摘要: 甲醇重整制氢微反应器是一种实现高效氢燃料电池的在线供氢的有效方法。该文以切削加工的铜纤维为原材料, 结合低温固相烧结技术, 制造形成具有渐变孔隙率结构作为催化剂载体的新型多孔铜纤维烧结板(PCFSS), 采用两层浸渍方法负载 Cu/Zn/Al/Zr 四元体系催化剂。用扫描电镜(SEM)进行微观形貌分析。改变反应空速(GHSV)和反应温度, 对几种不同孔隙率结构的微反应器, 测试分析了制氢性能。结果表明: 相比于 80% 的均匀孔隙率多孔铜纤维烧结板, 以进口端到出口端孔隙率为 90%~70% 的渐变 PCFSS 为催化剂载体的微反应器, 展现出 95% 的甲醇转化率和 0.51 mol/h 的较好氢气摩尔流量, 并具有较好反应稳定性能。

关键词: 制氢微反应器; 甲醇水蒸气重整; 多孔铜纤维烧结板; 催化剂载体; 渐变孔隙率

中图分类号: TK 91

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1674-8484.2018.01.011

Performances of a methanol reforming microreactor with gradient porosity fiber support for hydrogen production

ZHOU Wei^{1,2}, YU Wei¹, PEI Pucheng², KE Yuzhi¹, LIU Yangxu¹

(1. Department of Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

2. State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Methanol reforming microreactor for hydrogen production is one of the effective tools to realize on-line hydrogen supply for fuel cells. A porous copper fiber sintered sheet (PCFSS) with gradient porosity was fabricated using the cutting copper fiber by a low temperature solid-phase sintering technology. A two-layer impregnation method was employed to load the Cu/Zn/Al/Zr catalysts on PCFSS. A surface morphology of PCFSS with different gradient porosities was discussed based on the scanning electronic microscope (SEM) observation. Some PCFSSs with different porosity structure were used as catalyst support in the microreactor for hydrogen production. Reaction performances were investigated by varying the reaction gas hourly space velocity (GHSV) and the temperature. The results show that the microreactor exhibits a better methanol conversion (95%) with the gradient PCFSS with a porosity of 90%~70% from the inlet to the outlet having a

收稿日期 / Received : 2017-10-05.

基金项目 / Supported by : 汽车安全与节能国家重点实验室开放基金 (KF16072); 福建省杰出青年科学基金项目 (2017J06015).

第一作者 / First author : 周伟 (1982—), 男 (汉), 湖南, 教授。E-mail: weizhou@xmu.edu.cn.

第二作者 / Second author : 俞炜 (1993—), 男 (汉), 浙江, 硕士研究生。E-mail: 19920161151432@stu.xmu.edu.cn.

hydrogen molar flow rate of 0.51 mol/h and a better catalytic reaction stability compared with the PCFSS with an uniform porosity of 80%.

Key words: microreactor for hydrogen production; methanol steam reforming; porous copper fiber sintered sheet; catalyst support; gradient porosity

微反应器 (microreactor) 由于具有高比表面积和优良的传质传热特性且可为多相反应系统提供有效的界面, 可以满足快速反应、易于转移等需求, 已发展成为化工反应系统中的新型能源转化装备^[1]。近年来, 以各种碳氢化合物为燃料的制氢微反应器成功为质子交换膜燃料电池等提供在线氢源, 为解决氢燃料电池的氢源储存和运输等问题提供了一条崭新的思路, 因此新型制氢微反应器研制引起了广大研究者的广泛兴趣^[2]。特别是, 与传统电解水制氢和化石燃料制氢相比, 甲醇重整制氢具有原料价格低廉、易于储存运输、反应温度低和反应装置易放大等优点, 被认为是最易实现商业化的技术方法之一^[3]。

中国科学院大连化学物理研究所王树东等设计了集催化燃烧、预热气化和重整于一体的制氢集成反应系统, 并对蜂窝催化剂的甲醇重整制氢反应进行了动力学研究^[4-5]。重庆大学王锋等设计出百瓦级甲醇重整制氢系统, 将预热、气化、过热均流和重整反应功能集于一体, 并建立了反应器的数学和动力模型并进行了三维数值模拟分析^[6]。在制氢微反应器中, 多孔金属材料由于具有三维网状的多孔结构和高比表面积的特征, 可有效地均匀负载催化剂使其形成微结构型催化剂, 因此成为制氢微反应器中最有发展前景的催化剂载体材料^[7-8]。

金属纤维多孔材料则是以金属纤维为原料制造形成的一种新型多孔金属材料, 在微反应器的设计与应用中已经得到相关研究学者的广泛关注。

在国际上, 如日本九州大学 Takuya Kitaoka^[9-10] 等以金属纤维为原料, 利用湿法造纸技术将金属纤维材料制备成纤维浆, 将催化剂与纤维浆混合并加入助剂, 增强催化剂载体的负载性能, 可获得较高的甲醇转化率和催化剂稳定性。美国奥本大学 B. K. Chang^[11] 等以金属纤维为原料, 利用固相烧结技术将金属纤维烧结板的连接点来装填催化剂颗粒, 把该层应用于质子交换膜燃料电池吸附有害气体以防止电极中毒。瑞士 Bryan Bromley^[12] 等利用厚度为 300 μm 超薄的铁铬铝合金纤维烧结板作为催化剂载体设计了一种新型微反应器, 并在 N_2O 分解实验中显示出了优异的催化反应特性。

在中国, 华东师范大学路勇^[13-14] 等采用不锈钢、镍纤维形成可裁剪的具有大孔隙率三维网状结构催化剂载体, 在氨气分解、低温气相氧化等反应中获得应用, 强化了催化反应过程, 取得较好的实际应用效果。华南理工大学王清辉^[15] 等利用微观 X 射线断层扫描方法对金属纤维多孔材料进行几何建模, 并对其渗透性和力学性能开展了相关研究工作, 为金属纤维多孔材料在燃料电池、微反应器中应用提供设计依据。

本文以多齿刀具加工的铜纤维为原料, 通过设计模压装置并结合低温固相烧结工艺, 制造出一种具有渐变孔隙率结构的新型多孔铜纤维烧结板, 采用两层浸渍的方法将 Cu/Zn/Al/Zr 催化剂负载于多孔铜纤维烧结板, 在设计出的甲醇重整制氢微反应器中进行了性能对比测试, 重点研究了在不同反应参数条件下多孔铜纤维烧结板的孔隙率结构对甲醇重整制氢微反应器的性能影响规律。

1 实验方法

1.1 渐变孔隙率结构多孔铜纤维烧结板的制造

外观尺寸 70 mm \times 40 mm \times 2 mm 的长方形薄板的多孔铜纤维烧结板, 若令体积为 V , 质量为 m , 铜的密度为 ρ , 则其孔隙率可采用质量体积法直接计算^[16]:

$$\eta = 1 - \frac{m}{\rho V} \quad (1)$$

渐变孔隙率结构多孔铜纤维烧结板的制造工艺过程主要包括纤维加工、纤维模压和纤维烧结 3 个步骤, 如图 1 所示。

首先, 以多齿刀具切削加工出的具有连续型铜纤维为原料, 根据纤维长径比的要求, 剪切成长度在一定范围 (10~20 mm) 的短纤维^[16]。

其次, 通过设计模具先把铜纤维以最高孔隙率的对应质量均匀填充底板模腔, 再结合压板形成线性渐变质量填充腔进行铜纤维二次填充, 经过模压成型并在螺栓拧紧的作用下对金属纤维施加一定预紧力, 获得渐变孔隙率 (孔隙率的范围为 70%~90%) 多孔铜纤维烧结板的压坯。

最后, 纤维烧结在箱式气氛保护电阻炉中进行, 根据烧结炉升温速率特点, 采用阶段式升温工艺, 采

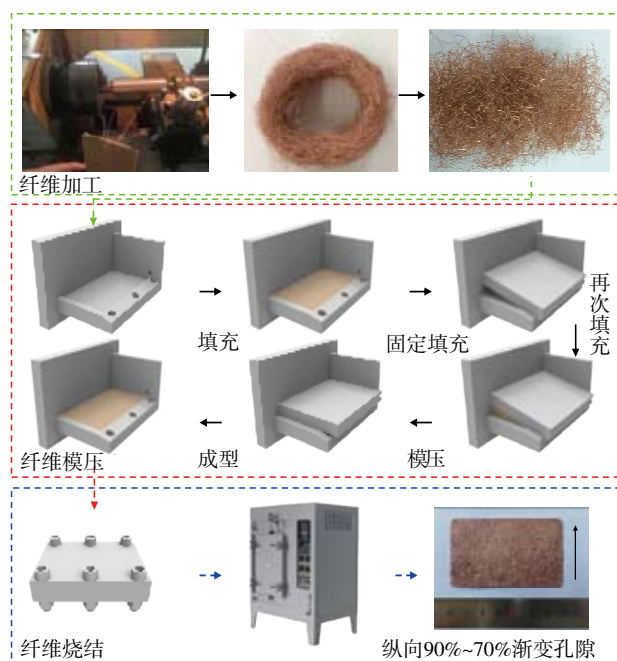


图1 多孔铜纤维烧结板的制备工艺过程

用可编程温度控制器对温度进行控制。在烧结氛围控制方面采用氢气还原氛围, 烧结温度为 950 °C, 保温时间为 30 min。当烧结程序执行完毕后, 随炉冷却至室温后取出工件, 拆开模压装置, 就可以获得具有渐变孔隙率的多孔铜纤维烧结板。根据先前的研究工作, 80% 均匀孔隙率的多孔铜纤维烧结板的制造也可通过设计类似的专用模具经过模压和烧结获得^[15]。

1.2 催化剂的负载

多孔铜纤维烧结板在进行催化剂负载前需要使用超声波清洗机在酒精溶液中清洗 5~10 min, 以祛除表面的杂质和有机物。为了开展催化剂负载工作, 首先按摩尔比 $n[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] : n[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] : n[\text{Al}(\text{NO}_3)_3] : n[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4] = 11 : 6 : 4 : 1$ 配成混合液, 再与溶胶 Al_2O_3 混合制成催化剂的前驱体混合液, 其中铜离子含量为 4.6%。Cu 是催化剂的活性中心, 组分 Zn 和 Al 起到助

催化、防止中毒及耐温作用, 含 Zr 催化剂不仅能够提高铜的还原能力, 还增大了铜的金属表面积和分解能力, Al_2O_3 溶胶作用是增强催化剂在铜纤维烧结板上的附着力。采用两层浸渍的方法^[17], 将载体板放在催化剂的前驱体混合液 (Al_2O_3 溶胶和硝酸盐溶液) 中进行充分浸渍, 之后置于在烘箱炉里面烘干, 如此反复进行直到催化剂负载完毕, 可获得负载有 Cu/Zn/Al/Zr 催化剂的两层催化剂结构^[18-19], 负载催化剂的外观, 如图 2 所示。

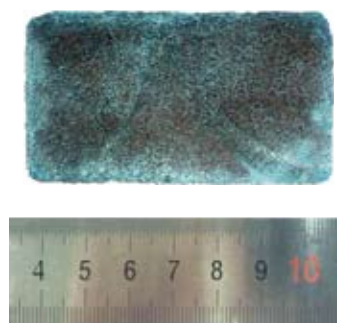


图2 负载催化剂的渐变孔隙率铜纤维烧结板

在负载过程中, 载体板的催化剂负载量为 0.5 g。为有效活化催化剂, 负载有催化剂的多孔铜纤维烧结板使用前在 400 °C 下通入 100 mL/min 的氮气焙烧 2 h, 随后在 300 °C 下再通入 100 mL/min 的氮气和 50 mL/min 的氢气的混合气还原 1 h。图 3 是渐变孔隙率多孔铜纤维烧结板及其负载 Cu/Zn/Al/Zr 四元体系催化剂的 SEM 图。

从图 3 可观察到: 多孔铜纤维烧结板具有相互连通的三维网状孔隙结构 (如图 3a), 有利于催化剂均匀负载, 形成具有三维网状的全连通结构型催化剂 (如图 3b)。另外, 在放大 4 000 倍的情况下, 负载于多孔铜纤维烧结板上的催化剂表面呈现出花枝状微观结构 (如图 3c)。多孔铜纤维烧结板载体表面的这些微观结构有利于有效增加催化剂附着量, 增大反应接触面积,

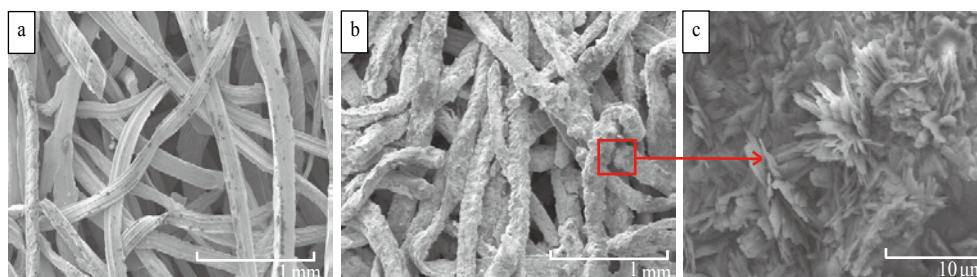


图3 渐变孔隙率铜纤维烧结板及其负载 Cu/Zn/Al/Zr 四元体系催化剂的 SEM 图

从而提高载体板结构在微反应器中的制氢性能。

1.3 甲醇重整制氢微反应器的设计

图4是微反应器中不同孔隙率结构载体板放置方式示意图。该微反应器主要是由进口管、蒸发腔、重整腔、出口管4部分组成。在反应过程中,甲醇和水的混合反应物由电子微量注射泵注入,通过入口管道流入蒸发腔进行蒸发气化后进入放置有负载催化剂的多孔铜纤维烧结板的重整腔。在一定反应条件和催化剂的共同作用下发生甲醇水蒸气重整反应,从而产生富氢气体,通过出口管排出。为有效研究不同孔隙率结构载体板对甲醇水蒸气重整制氢的影响,以均匀孔隙率和渐变孔隙率结构铜纤维烧结板为催化剂载体进行微反应器的制氢性能对比。其中均匀孔隙率的多孔铜纤维烧结

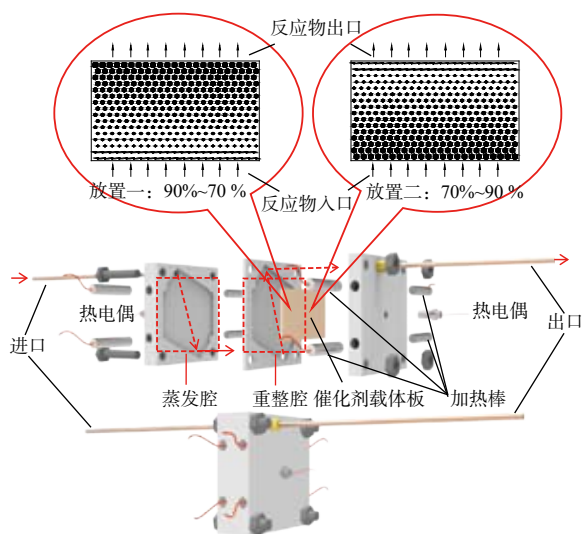


图4 微反应器中不同孔隙率结构载体板放置方式示意图

板的孔隙率为80%,渐变孔隙率结构多孔铜纤维烧结板以2种方式放置:90%~70%多孔铜纤维烧结板表示反应物由90%孔隙率部分流入,从70%孔隙率部分流出;70%~90%多孔铜纤维烧结板表示反应物由70%孔隙率部分流入,从90%孔隙率部分流出。

1.4 甲醇重整制氢反应实验测试系统

甲醇重整制氢反应实验系统如图5所示。

该系统由氢气氮气供气系统、质量流量控制器、电子注射泵、温度控制仪、反应器、冷凝器、干燥器、电子皂泡流量计、计算机、气相色谱仪等组成。实验过程中,利用电子注射泵将甲醇和水的混合液体(摩尔比 $n[\text{甲醇}]:n[\text{水}]=1:1.3$)注入反应器进行重整反应^[16],体积流量控制在6~14 mL/h范围,对应的反应气体空速(reaction gas hourly space velocity, GHSV,定义为单位质量催化剂在单位时间处理的气体体积)在 $9.75\sim 22.75\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 范围。通过热电偶、加热棒和温度控制器将反应温度控制在 $280\sim 380\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应所得到的富氢气体经过冷凝器分离出未反应完全的甲醇和水蒸气,最后再经过干燥后,用气相色谱仪GC1690分析重整气体成分,用电子皂泡流量计测量体积流量。

2 结果与讨论

2.1 甲醇水蒸气重整制氢过程分析

实验所用的甲醇水混合溶液,经蒸发腔气化,通入重整腔,发生甲醇水蒸气重整反应。其主要反应过程如下^[20-22]:

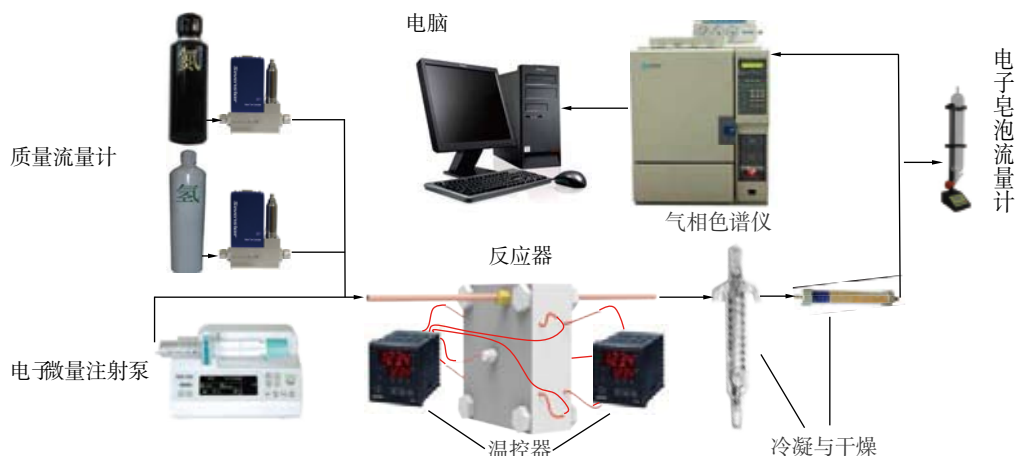


图5 甲醇重整制氢反应实验系统示意图

将重整气采样分析后, 由以下公式计算出甲醇转化率 X 以及重整气中氢气的摩尔流量 q_{n,H_2} [16]。

$$X = \frac{q_{n,RG}(\varphi_{CO} + \varphi_{CO_2})}{q_{n,in}}, \quad (4)$$

$$q_{n,H_2} = q_{n,RG}\varphi_{H_2}. \quad (5)$$

式中: $q_{n,RG}$ 是重整气体的摩尔流量, φ 为各种气体体积分数, $q_{n,in}$ 是进入微反应器中的甲醇摩尔流量。

2.2 孔隙率结构对甲醇重整制氢性能的影响

图 6 和图 7 是以渐变孔隙率结构多孔铜纤维烧结板为催化剂载体微反应器在不同的反应空速 (GHSV) 与反应温度下的甲醇转化率和氢气摩尔流量图。

从总体趋势来看, 在相同的反应温度条件下, 渐变孔隙率的铜纤维烧结板的甲醇转化率都随反应空速的

增大而减小, 氢气流速随反应空速的增大而增大。反应物流速越快所停留时间越短, 容易导致反应不充分, 甲醇转化率将会降低, 但是由于反应物体积流量加大, 氢气摩尔流量也会适当增加 [23]。在相同反应空速下, 甲醇转化率和氢气摩尔流量随温度先增大后减小, 这是因为随着温度上升到一定值 (约 340 °C), 较高温度抑制了水气转化式 (3) 的进行, 从而使得甲醇转化率变低。从渐变孔隙率结构多孔铜纤维载体板放置方式来看, 以 90%~70% 多孔铜纤维烧结板作为催化剂载体, 甲醇转化率可达 95% 以上, 氢气流量可达 0.5 mol·h⁻¹。

相比于 70%~90% 多孔铜纤维烧结板, 在相同的反应条件下, 90%~70% 多孔铜纤维烧结板表现出较大甲醇转化率和氢气摩尔流量。这主要是由于当反应物由高孔隙率向低孔隙率方向流动时, 在高孔隙率部分的

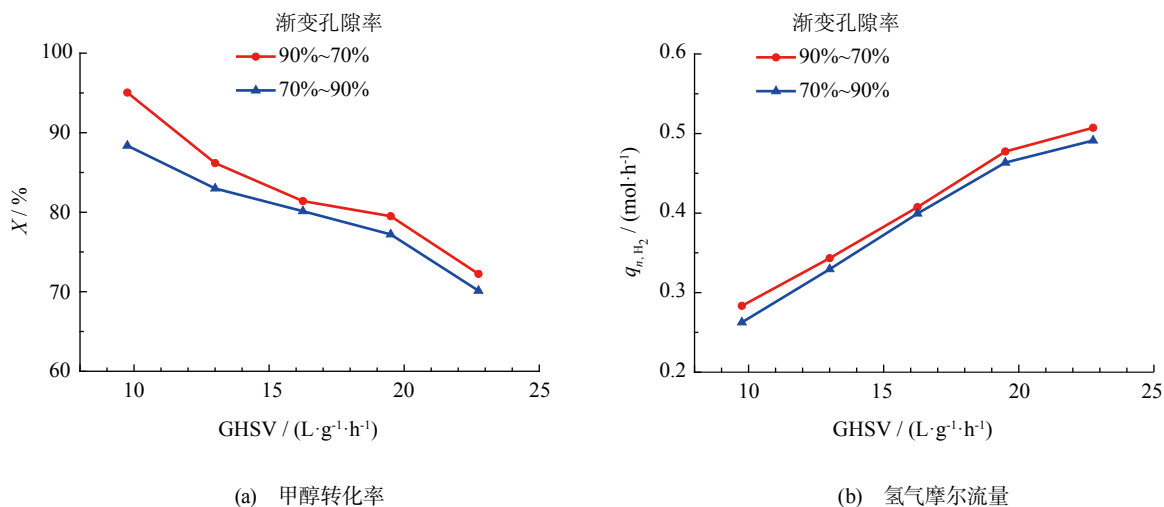


图 6 不同反应空速下甲醇转化率和氢气摩尔流量

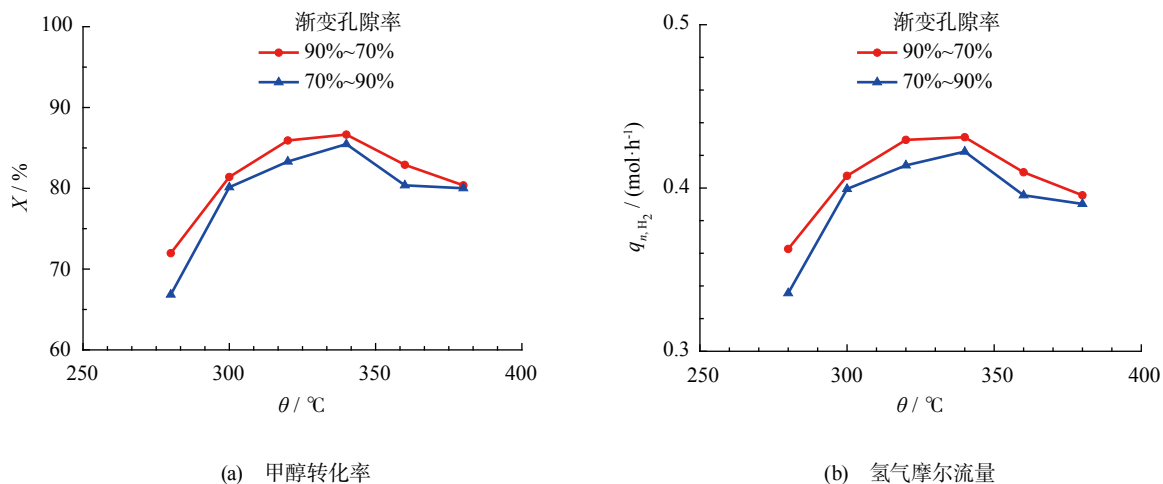


图 7 不同反应温度下甲醇转化率和氢气摩尔流量

孔隙较多、孔结构较大,具备较小的压降,非常有利于反应物的均匀分配。当反应物流入低孔隙率部分时,较大的压降使得反应物驻足时间增加^[24],可以使得反应物与催化剂载体充分接触,从而促进反应的充分进行。

图8和图9是以渐变孔隙率结构与均匀孔隙率结构的多孔铜纤维烧结板为催化剂载体的微反应器在不同的反应空速与反应温度下的甲醇转化率和氢气摩尔流量图。

可以看出,从总体上来看,以90%~70%多孔铜纤维烧结板为催化剂载体的微反应器的甲醇转化率和氢气摩尔流量高于80%均匀孔隙率结构的多孔铜纤维烧结板。如在反应温度为320℃,注射空速为16.2 L·g⁻¹·h⁻¹的条件下,以渐变孔隙率结构多孔铜纤维烧结板作为催化剂载体的微反应器的甲醇转化率为85.9%和氢气摩

尔流量为0.43 mol·h⁻¹,高于以80%均匀孔隙率多孔铜纤维烧结板作为催化剂载体的甲醇转化率(84.5%)和氢气摩尔流量(0.42 mol·h⁻¹)。

该研究结果表明通过改变孔隙率分布情况,即从大孔隙率流向小孔隙率时候,有利于反应流体的扩散与扰动,增强反应物的传热与传质效果,有利于提高微反应器的制氢反应性能。因此,当反应物由90%孔隙结构流向70%孔隙结构时,渐变孔隙率多孔铜纤维烧结板作为催化剂载体的制氢微反应器表现出较好的制氢性能。

2.3 稳定性实验测试

在测试催化剂稳定性实验时,以90%~70%渐变孔隙率结构的多孔铜纤维烧结板为催化剂载体,在摩尔比 $n[\text{甲醇}] : n[\text{水}] = 1 : 1.3$, 反应温度为300℃,

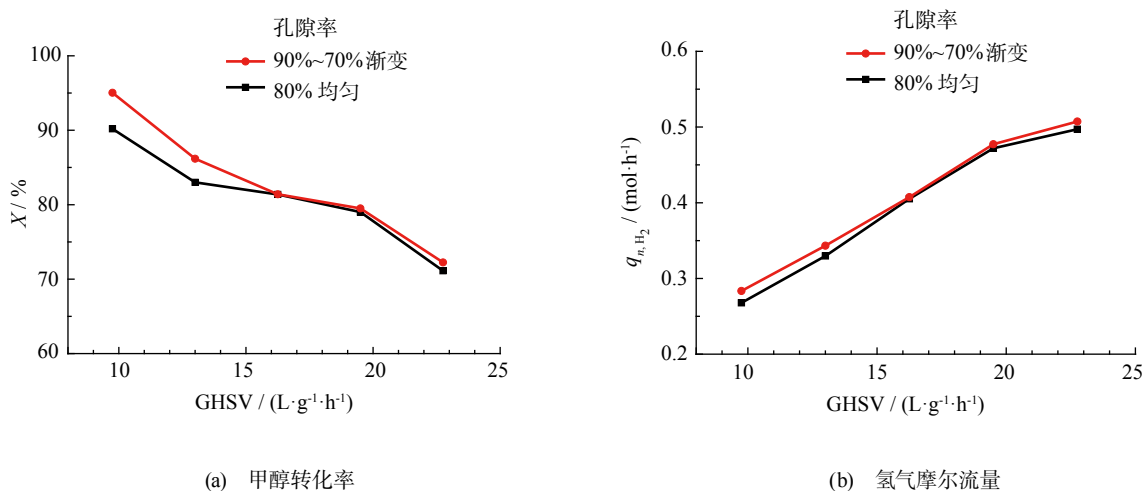


图8 不同反应空速下甲醇转化率和氢气摩尔流量

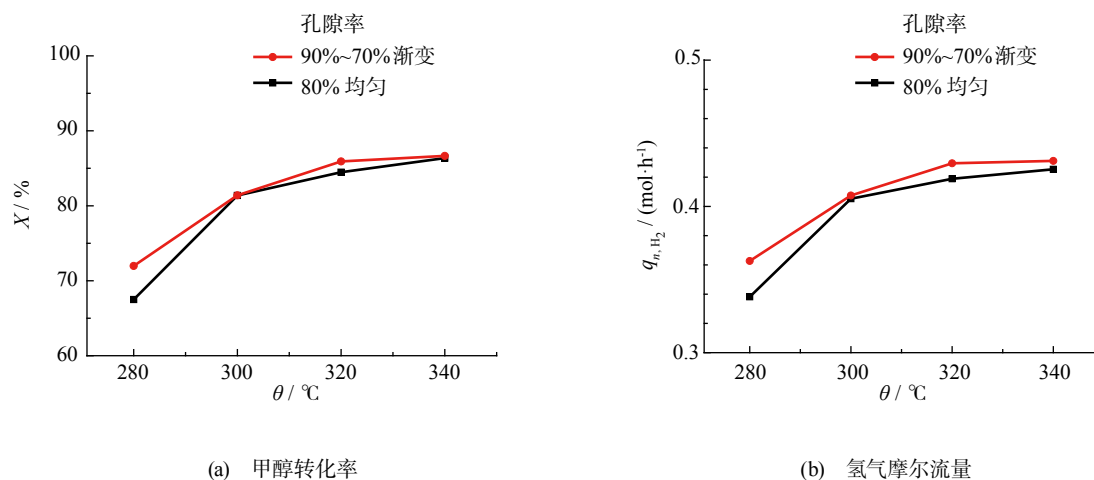


图9 不同反应温度下甲醇转化率和氢气摩尔流量

注射空速为 $16.2 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下, 进行连续 18 h 的制氢性能实验, 其甲醇转化率与氢气摩尔流量如图 10 所示。

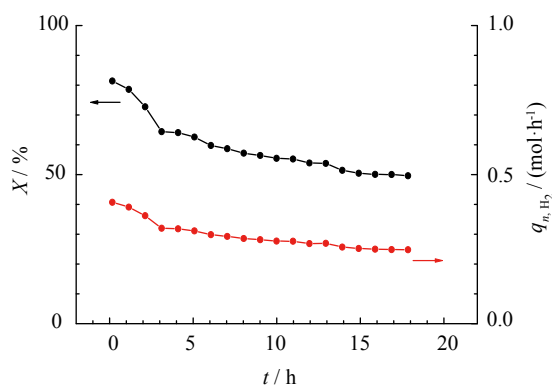


图 10 负载催化剂的 90%~70% 渐变孔隙率铜纤维烧结板的稳定性

由图 10 可以看出, 随着反应时间的增加, 甲醇转化率和氢气流速在反应前 3 h 后出现下降趋势, 之后逐渐趋于稳定。这是因为在甲醇重整反应的初始阶段, 催化剂活性中心容易出现烧结现象, 催化剂表面产生积碳, 从而导致催化剂活性下降以及在重整气的反应流动作用下, 部分催化剂出现脱落现象^[25]。

3 结 论

以切削铜纤维为原材料, 利用模压和固相烧结技术, 制造形成具有均匀孔隙率结构和渐变孔隙率结构的多孔铜纤维烧结板; 利用两层浸渍方法负载 Cu/Zn/Al/Zr 四元体系催化剂; 设计出以多孔铜纤维烧结板作为催化剂载体的层叠式制氢微反应器; 对不同孔隙率结构的多孔铜纤维载体板的微反应器的制氢反应性能进行了对比研究。

与 80% 均匀孔隙率结构的多孔铜纤维烧结板相比, 以 70%~90% 渐变孔隙率的多孔铜纤维烧结板 (反应物由 70% 低孔隙率部分流入, 从 90% 高孔隙率部分流出) 作为催化剂载体, 微反应器的制氢性能较差。以 90%~70% 渐变孔隙率的多孔铜纤维烧结板 (反应物由 90% 高孔隙率部分流入, 从 70% 低孔隙率部分流出) 作为催化剂载体, 由于有利于反应物的均匀分布, 强化传热传质过程, 微反应器表现出较好的制氢性能。

因此, 研制开发出的新型渐变孔隙率多孔铜纤维烧结板, 通过控制反应物的流动方向, 可提高甲醇重整制氢反应器的催化反应效率, 实现更加高效的氢气

生产过程, 从而为质子交换膜燃料电池、氢动力电子器件等提供可靠的在线氢源, 具有重要的应用前景。

参考文献 (References)

- [1] Kolb G. Review: Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy [J]. *Chem Eng Processing Process*, 2013, **65**(7): 1-44.
- [2] Chein R Y, Chen Y C, Lin Y S, et al. Experimental study on the hydrogen production of integrated methanol-steam reforming reactors for PEM fuel cells [J]. *Int'l J Therm Sci*, 2011, **50**(7): 1253-1262.
- [3] Krummrich S, Llabres J. Methanol reformer: The next milestone for fuel cell powered submarines [J]. *Int'l J Hydrogen Energy*, 2015, **40**(15): 5482-5486.
- [4] 潘立卫, 王树东. 板式反应器中甲醇自热重整制氢的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2004, **32**(3): 362-366.
PAN Liwei, WANG Shudong. Study on autothermal reforming of methanol in plate reactor [J]. *J Fuel Chem and Tech*, 2004, **32**(3): 362-366. (in Chinese)
- [5] 汪丛伟, 潘立卫, 张纯希, 等. 蜂窝催化剂上甲醇自热重整制氢的动力学研究 [J]. *燃烧化学学报*, 2005, **33**(6): 717-721.
WANG Congwei, PAN Liwei, ZHANG Chunxi, et al. Kinetics of hydrogen production by autothermal reforming of methanol on honeycomb catalyst [J]. *J Fuel Chem and Tech*, 2005, **33**(6): 717-721. (in Chinese)
- [6] 王锋, 李隆键, 漆波, 等. 微型反应器中甲醇水蒸气重整制氢研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2008, **42** (4): 509-514.
WANG Feng, LI Longjian, QI Bo, et al. Methanol steam reforming for hydrogen production in a minireactor [J]. *J Xi'an Jiaotong Univ*, 2008, **42**(4): 509-514. (in Chinese)
- [7] Reichelt E, Heddrich M P, Jahn M, et al. Fiber based structured materials for catalytic applications [J]. *Appl Catalysis A: General*, 2014, **476**(6): 78-90.
- [8] Shen C C, Jian T Y, Wang Y T. Steam reforming of methanol in a compact copper microchannel foam reactor [J]. *Fuel Cells*, 2013, **13**(6): 965-970.
- [9] Koga H, Fukahori S, Kitaoka T, et al. Paper-structured catalyst with porous fiber-network microstructure for autothermal hydrogen production [J]. *Chem Eng J*, 2008, **139**(2): 408-415.
- [10] Koga H, Kitaoka T, Nakamura M, et al. Influence of a fiber-network microstructure of paper-structured catalyst on methanol reforming behavior [J]. *J Mater Sci*, 2009, **44**(21): 5836-5841.
- [11] Chang B K, Lu Y, Tatarchuk B J. Microfibrous entrapment of small catalyst or sorbent particulates for high contacting-efficiency removal of trace contaminants including CO and H₂S from practical reformates for PEM

- H₂-O₂ fuel cells [J]. *Chem Eng J*, 2006, **115**(3): 195-202.
- [12] Bromley B., Hessel V., Renken A., et al. "Sandwich Reactor" for heterogeneous catalytic processes: N₂O decomposition as a case study [J]. *Chem Eng & Tech*, 2008, **31**(8): 1162-1169.
- [13] LING Min, ZHAO Guofeng, CHEN Wei, et al. Microfibrous structured catalytic packings for miniature methanol fuel processor: methanol steam reforming and CO preferential oxidation [J]. *Int'l J Hydrogen Energy*, 2011, **36**(20): 12833-12842.
- [14] ZHAO Guofeng, DENG Miaomiao, JIANG Yifeng, et al. Microstructured Au/Ni-fiber catalyst: Galvanic reaction preparation and catalytic performance for low-temperature gas-phase alcohol oxidation [J]. *J Catal*, 2013, **301**(5): 46-53.
- [15] WANG Qinghui, HUANG Xiang, ZHOU Wei, et al. Three-dimensional reconstruction and morphologic characteristics of porous metal fiber sintered sheet [J]. *Mater Charact*, 2013, **86**(8): 49-58.
- [16] TANG Yong, ZHOU Wei, XIANG Jianhua, et al. An innovative fabrication process of porous metal fiber sintered felts with three-dimensional reticulated structure [J]. *Mater Manuf Processes*, 2010, **25**(7): 565-571.
- [17] TANG Yong, ZHOU Wei, PAN Minqiang, et al. Porous copper fiber sintered felts: An innovative catalyst support of methanol steam reformer for hydrogen production [J]. *Int'l J Hydrogen Energy*, 2008, **33**(12): 2950-2956.
- [18] WANG Chunzheng, HAN Lupeng, ZHANG Yakun, et al. Endogenous growth of 2D AlOOH nanosheets on a 3D Al-fiber network via steam-only oxidation in application for forming structured catalysts [J]. *Green Chem*, 2015, **17**(7): 3762-3765.
- [19] ZHOU Wei, TANG Yong, WANG Qinghui, et al. Optimization of catalyst loading for porous copper fiber sintered felts used in methanol steam reforming microreactors [J]. *Chem Eng Tech*, 2013, **36**(2): 307-314.
- [20] Park G G, Dong J S, Park S H, et al. Development of microchannel methanol steam reformer [J]. *Chem Eng J*, 2004, **101**(1): 87-92.
- [21] YU Hao, Chen Hongqing, PAN Minqiang, et al. Effect of the metal foam materials on the performance of methanol steam micro-reformer for fuel cells [J]. *Appl Catalysis A: General*, 2007, **327**(1): 106-113.
- [22] MEI Deqing, FENG Yanbing, QIAN Miao, et al. An innovative micro-channel catalyst support with a micro-porous surface for hydrogen production via methanol steam reforming [J]. *Int'l J Hydrogen Energy*, 2016, **41**(4): 2268-2277.
- [23] ZENG Dehuai, PAN Minqiang, WANG Liming, et al. Fabrication and characteristics of cube-post microreactors for methanol steam reforming [J]. *Appl Energ*, 2012, **91**(1): 208-213.
- [24] Boomsma K, Poulikakos D. The Effects of compression and pore size variations on the liquid flow characteristics in metal foams [J]. *J Fluids Eng*, 2002, **124**(1): 245-251.
- [25] Wild P J D, Verhaak M J F M. Catalytic production of hydrogen from methanol [J]. *Catal Today*, 2000, **60**(1): 3-10.