

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19920131152887

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

多孔金属载体结构柱形甲醇重整
制氢微反应器的性能研究与优化

Development and Optimization of a Cylindrical Laminated
Methanol Steam Reforming Microreactor with Porous Metal
as Catalyst Support

张军鹏

指导教师姓名: 周 伟 副 教 授

专 业 名 称: 机械制造及其自动化

论文提交日期: 2 0 1 6 年 5 月

论文答辩时间: 2 0 1 6 年 5 月

学位授予日期: 2 0 1 6 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 月 20 日

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

以低碳醇为燃料的制氢微反应器可为燃料电池等微小型电子装置提供安全可靠的在线氢源，从而引起世界各国研究者的广泛关注。本文以多孔金属材料为载体，设计制造了一种新型层叠式柱形甲醇水蒸气重整制氢微反应器，可获得较佳的制氢效果。论文主要研究内容如下：

(1) 载体结构甲醇水蒸气重整制氢微反应器设计

利用 Solidworks 软件设计了一种新型层叠式柱形甲醇水蒸气重整制氢微反应器。其中蒸发腔设计栅板结构，可有效增强反应溶液的汽化效果以及重整腔入口流体分布的均匀性。载体板采用多孔金属材料，降低加工成本，提高催化剂的负载性能以及反应器的传热传质效果。

(2) 泡沫金属载体制氢反应器的制氢性能研究

以多孔泡沫金属为载体，利用超声振动的方法测试了不同厚度和材质的泡沫金属的催化剂负载性能。在此基础上，通过改变反应空速以及反应温度的方法，研究了载体板的放置方式、孔隙率（PPI）、材质对制氢反应性能的影响。研究表明：以 100PPI 泡沫铜为载体，采用无间隙层叠方式放置可获得较佳的制氢性能。

(3) 金属纤维烧结板载体制氢反应器的制氢性能研究

以连续型切削铜纤维与铝纤维为原料，采用固相烧结技术制备不同孔隙率的多孔金属纤维烧结板。在观察分析载体板微观结构的基础上，对比了铜纤维烧结板与铝纤维烧结板的催化剂负载性能。通过改变反应空速与反应温度的方法，重点研究金属纤维烧结板的孔隙率、梯度孔隙结构、材质对制氢反应性能的影响。研究表明：孔隙率为 90%×80%×70% 梯度孔隙结构的铜纤维烧结板表现出更佳的制氢性能。

(4) 多孔金属材料载体制氢反应器的制氢性能优化

为了提高泡沫金属以及铝纤维烧结板的负载性能，通过对多孔载体材料表面改性以及改善负载方法，提高其催化剂负载性能与稳定性。研究发现经过二次烧结处理的泡沫铜以及阳极氧化反应处理的铝纤维烧结板可获得更佳的催化剂负载性能以及制氢性能。

关键词：制氢微反应器；泡沫金属；金属纤维烧结板；表面处理

Abstract

In recent years, microreactors for hydrogen production fueled by hydrocarbons successfully provided the on-line hydrogen source for PEMFC. Therefore, microreactors has prospect of providing hydrogen for microelectronics powder equipment. In this dissertation, porous metal fiber sintered felt(PMFSF) and metal foams were used as catalyst supports for constructing a new type of cylindrical laminated methanol steam reforming microreactor for hydrogen production, which demonstrated excellent performance in hydrogen production. Main research results are as follows:

(1) Construction of a new type methanol steam reforming microreactor

A new type of cylindrical laminated methanol steam reforming microreactor for hydrogen production has been constructed by designing grid trays in the evaporation chamber and placement in the reaction chamber, which could effectively enhance the uniformity of fluid distribution to avoid cold spots and strengthen the heat and mass transfer. Porous materials were used as supports to reduce the production cost and improve catalyst coating performance.

(2) Hydrogen production performance of metal foams

The two-layer impregnation method was used to coat the Cu/Zn/Al/Zr catalysts, and the ultrasonic vibration method was employed to investigate the coating performance of metal foams of different types and thicknesses. Furthermore, the effect of the foam type, type of catalyst placement, and porosity (PPI) on the performance of the methanol steam reforming microreactor were studied by varying the gas hourly space velocity (GHSV) and reaction temperature. The results showed that the microreactor containing 100PPI copper foams without clearance cascading (3×2) showed the highest hydrogen production performance.

(3) Hydrogen production performance of porous metal fiber sintered felt

Based on the study of metal foams hydrogen production performance, a novel PMFSF has been produced by the solid-state sintering of copper and aluminous fibers. The microstructures of the catalyst supports were observed with scanning electron

microscopy and the ultrasonic vibration method was employed to investigate the coating performance of PMFSF. Furthermore, the effect of the PMFSF material, porosity, and porosity gradients on the performance of the methanol steam reforming were studied by varying the gas hourly space velocity (GHSV) and reaction temperature. The results proved that the microreactor with porous copper fiber sintered felt of 90%×80%×70% porosity showed the highest hydrogen production performance.

(4) Optimization of microreactor for hydrogen production with porous metal supports

In order to improve the catalyst loading performance of foam metals and aluminum fiber sintered felt, the methods of surface preparation and improvement of catalyst load means were used to improve the catalyst loading performance and catalyst stability. The results showed that copper foam diposed by second sintering and aluminum fiber sintered felt diposed by anodic oxidation could get better performance of catalyst loading and hydrogen production.

Key words: Methanol steam reforming microreactor ; Metal foams; Porous metal fiber sintered felt;Surface preparation

目录	
摘要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 课题背景与研究意义	1
1.2 国内外制氢微反应器研究现状	3
1.2.1 典型微通道结构.....	3
1.2.1.1 平行微通道结构.....	3
1.2.1.2 弯曲式微通道结构.....	4
1.2.1.3 微凸台阵列型微通道.....	4
1.2.1.4 仿生微通道结构.....	5
1.2.2 多孔载体微通道结构.....	7
1.2.2.1 多孔泡沫金属载体材料.....	7
1.2.2.2 金属纤维多孔材料.....	8
1.3 微通道反应器的制造技术	9
1.3.1 传统微通道制造技术.....	9
1.3.1.1 精密切削加工技术.....	9
1.3.1.2 化学刻蚀技术.....	9
1.3.1.3 LIGA 技术.....	10
1.3.1.4 特种加工技术.....	11
1.3.2 多孔载体微通道制造技术.....	12
1.3.2.1 泡沫金属载体制造技术.....	12
1.3.2.2 金属纤维载体制造技术.....	14
1.4 课题来源与本文主要研究内容	16
1.4.1 课题来源.....	16
1.4.2 本文的主要研究内容.....	17
1.4.2.1 研究目的.....	17
1.4.2.2 研究内容.....	17

第二章 多孔载体制氢微反应器设计与测试系统	19
2.1 引言.....	19
2.2 甲醇重整制氢反应原理.....	19
2.3 制氢微反应器的结构设计.....	20
2.4 制氢反应测试系统的搭建.....	22
2.5 气相色谱仪的原理及标定.....	22
2.6 制氢性能指标分析.....	24
2.7 本章小结.....	25
第三章 泡沫金属载体制氢性能研究	26
3.1 引言.....	26
3.2 催化剂的负载与表征.....	26
3.2.1 催化剂的制备.....	26
3.2.2 催化剂的负载与激活.....	28
3.3 泡沫金属载体负载性能分析.....	29
3.4 放置方式对制氢反应性能的影响.....	30
3.5 孔隙率对制氢反应性能的影响.....	32
3.6 泡沫金属材质对反应性能的影响.....	33
3.7 催化剂稳定性测试.....	34
3.8 本章小结.....	35
第四章 金属纤维烧结板载体制氢性能研究	36
4.1 引言.....	36
4.2 金属纤维烧结板的烧结成型.....	36
4.3 金属纤维烧结板负载性能分析.....	38
4.4 梯度孔隙结构对反应性能的影响.....	40
4.5 金属纤维烧结板材质对反应性能的影响.....	44
4.6 催化剂稳定性测试.....	45
4.7 本章小结.....	46
第五章 多孔金属材料载体制氢反应器的性能优化	47

5.1 引言.....	47
5.2 多孔载体材料的表面处理.....	47
5.2.1 泡沫铜的固相烧结处理.....	47
5.2.2 铝纤维的阳极氧化处理.....	48
5.3 催化剂负载性能的优化.....	48
5.4 制氢性能测试.....	50
5.5 催化剂稳定性测试.....	51
5.6 本章小结.....	52
第六章 总结与展望.....	53
6.1 论文总结.....	53
6.2 展望.....	54
参考文献.....	55
致谢.....	62
攻读硕士学位期间发表的论文和取得的科研成果.....	63

Contents

Abstract(in Chinese)	I
Abstract(in English)	II
Chapter1 Introduction	1
1.1 Background and research purpose	1
1.2 Research progress of microreactor	3
1.2.1 Typical microreactors structure.....	3
1.2.1.1 Parallel structure.....	3
1.2.1.2 Curved structure.....	4
1.2.1.3 Slightly convex structure.....	4
1.2.1.4 Bionic structure.....	5
1.2.2 Porous support material.....	7
1.2.2.1 Metal foams.....	7
1.2.2.2 Porous metal fibers.....	8
1.3 Manufacturing technology of microreactor	9
1.3.1 Manufacturing technology of typical microreactor.....	9
1.3.1.1 Precision turning technique.....	9
1.3.1.2 Chemical etching.....	9
1.3.1.3 LIGA.....	10
1.3.1.4 Special processing technique.....	11
1.3.2 Manufacturing technology of porous support microreactor.....	12
1.3.2.1 Manufacturing technology of metal foams.....	12
1.3.2.2 Manufacturing technology of porous metal fibers.....	14
1.4 Project source and research contents	16
1.4.1 Project source.....	16
1.4.2 Research contents.....	17
1.4.2.1 Research purpose.....	17
1.4.2.2 Research contents.....	17

Chapter2 Manufacture of methanol steam reforming microreactor and testing system for H₂ production.....	19
2.1 Introduction.....	19
2.2 Principle of methanol reforming.....	19
2.3 Design of microreactor for H ₂ production.....	20
2.4 Construct of testing system for H ₂ production.....	22
2.5 Principle and calibration of gas chromatograph.....	22
2.6 Indicator of H ₂ production performance.....	24
2.7 Summary.....	25
Chapter3 H₂ production performance of metal foams.....	26
3.1 Introduction.....	26
3.2 Catalyst coating.....	26
3.2.1 Catalyst production.....	26
3.2.2 Catalyst loading and activation.....	28
3.3 Analysis of catalyst coating performance.....	29
3.4 The effect of three types placement on H ₂ production performance.....	30
3.5 The effect of porosity (PPI) on H ₂ production performance.....	32
3.6 The effect of supports material on H ₂ production performance.....	33
3.7 Catalyst stability test.....	34
3.8 Summary.....	35
Chapter4 H₂ production performance of metal fiber sintered felt.....	36
4.1 Introduction.....	36
4.2 Sintering of metal fiber sintered felt.....	36
4.3 Analysis of catalyst coating performance.....	38
4.4 The effect of porosity gradients on H ₂ production performance.....	40
4.5 The effect of supports material on H ₂ production performance.....	44
4.6 Catalyst stability test.....	45
4.7 Summary.....	46

Chapter5 Optimization of microreactor for H₂ production with porous metal supports.....	47
5.1 Introduction.....	47
5.2 Surface preparation of porous metal supports.....	47
5.2.1 Solid-phase sintering of copper foam.....	47
5.2.2 Anodic oxidation process of porous aluminum fiber sintered felt.....	48
5.3 Optimization of catalyst coating performance.....	48
5.4 Test of H₂ production performance.....	50
5.5 Catalyst stability test.....	51
5.6 Summary.....	52
Chapter 6 Conclusion and Prospect.....	53
6.1 Conclusion.....	53
6.2 Prospect.....	54
References.....	55
Acknowledgements.....	62
Achievements.....	63

第一章 绪论

1.1 课题背景与研究意义

随着世界工业与经济的飞速发展，人们对石油等化石燃料的需求也逐渐增加，因此造成的能源危机与环境污染问题也成为经济发展的瓶颈。按照当前人们对化石能源的开采速度，石油等资源可能只够人们使用 60 到 100 年。另外随着人们生活水平的提高，汽车数量的增加也加剧了能源短缺，环境污染，以及交通拥挤等问题的严重性。所以开发其他可替代的清洁能源成为解决当前能源危机的首要途径。

目前，国际上研究的可再生清洁能源主要有风能、太阳能、水能、潮汐能、地热能 and 生物质能，这些能源的共同点是受时间限制，如太阳能、风能；受地域限制，如地热能、水能、潮汐能、生物质能^[1]。氢能是氢的化学能，氢在地球上主要以化合态的形式出现，是宇宙中分布最广泛的物质，它构成了宇宙质量的 75%，氢能主要优点有：除核燃料外，氢的发热值是所有化石燃料、化工燃料和生物燃料中最高的，每千克氢燃烧后的热量大约为 142351kJ/kg，是汽油发热值的 3 倍，酒精的 3.9 倍，焦炭的 4.5 倍^[2]。氢气的燃烧产物是水，对环境无任何污染。另外氢能资源储备丰富，可以水为原料制取。其生产过程可以看做是产物与原料的循环利用，演绎了可持续发展的经典过程。因此，氢能也有望替代石油成为交通和工业燃料的理想选择之一。

随着以纯氢为燃料的质子交换膜燃料电池（PEMFC）技术的成熟，氢能也能转化为电能供人们使用^[3-4]。发展氢燃料电池技术以及开发氢能燃料电池汽车是未来汽车行业的发展方向。目前，国内外各大汽车企业，如德国的奔驰、奥迪，美国通用汽车以及日本的本田、丰田等都已研制出氢燃料电池汽车，并逐渐做商业化推广。在国内，上汽集团在氢燃料电池汽车的开发方面获得了技术性突破，并计划在 3-5 年时间内，实现燃料电池汽车的量产。虽然氢能通过氢燃料电池推广应用于汽车等移动设备可有效减少石油等化石燃料的消耗，但是由于氢气的不稳定性，以及难以储存和压缩的缺点成为纯氢燃料电池商业化应用的一大阻碍。

在解决燃料电池氢源方面，高压钢瓶储存法、低温液态储氢法存在安全性能差，制造和运输成本高等问题^[5-6]；吸附储氢法包括活性炭和碳纳米管等，其吸附储氢在能量密度、成本价格、工作温度、及可逆循环性能等方面还存在较大不

足^[7-8]。AB5、AB2 储氢合金质量储氢密度短期内还很难达到商业化要求^[9]。因此，传统的直接供氢方法难以有效的解决燃料电池氢源问题。目前主要的制氢技术包括化石燃料制氢、太阳能制氢、水电解制氢、热化学制氢和生物质制氢等^[10]。而以高能量密度的低碳醇（甲醇和乙醇）为原料，利用重整技术，通过微通道反应器催化反应生成氢气，可为氢燃料电池提供在线氢源，引起了国内外学者的广泛关注^[11-12]。甲醇与乙醇等低碳醇来源广泛，价格和制备工艺低廉，同时其含碳量低，重整气产物中产生的碳氧化物少，对环境污染以及燃料电池毒性较小，并且低碳醇的重整反应条件温和，反应消耗低，成为公认的移动氢源燃料。因此，研究与开发以高能量密度低碳醇为原料的制氢微反应器，成为解决燃料电池氢源供应的重要研究方向。

要解决车载及其他氢燃料电池的移动氢源问题，制氢设备就必须实现与燃料电池的一体化设计，具备体积与质量小、制氢效率高的特点。传统的制氢重整设备由于体积庞大质量重，难以满足一体化设计的需求。而拥有大比表面积微通道反应器，在具有高效反应特点的同时，其体积要比常规反应器小 1-2 个数量级，这就能满足车载移动氢源系统对反应体积以及效率的极端需求。另外由于微反应器具有很小的流动边界层厚度，所以在微通道反应器内部的传热传质效果非常好。同时小的反应体积可有效抑制反应器中的火焰扩张，这就使得反应器无需任何复杂的安全措施就能在爆炸范围内操作，非常适合用于现场制氢。

按照加工方法以及微通道的结构特点，制氢微反应器可分为典型微通道反应器以及多孔载体微通道反应器。对于典型的微通道制氢反应器而言，通常是采用 MEMS、激光加工、电火花加工、切削加工的技术方法，加工形成具有平行式，微凸台式和弯曲式的微通道阵列结构^[13-18]。典型微通道结构加工工艺简单，微通道比表面积大。但催化剂一般是通过浸渍，化学和物理气相沉积等方法负载在微通道表面，往往存在催化剂附着量小、易脱落，且加工制造成本高等问题。而以多孔材料作为催化剂载体的微反应器，除了具有反应流道短，反应压降小的特点外，其载体板具有三维的多孔网状结构和更大的比表面积，可更有效均匀地负载催化剂而形成微结构型催化剂，成为制氢微反应器中最有发展前景的催化剂载体材料。

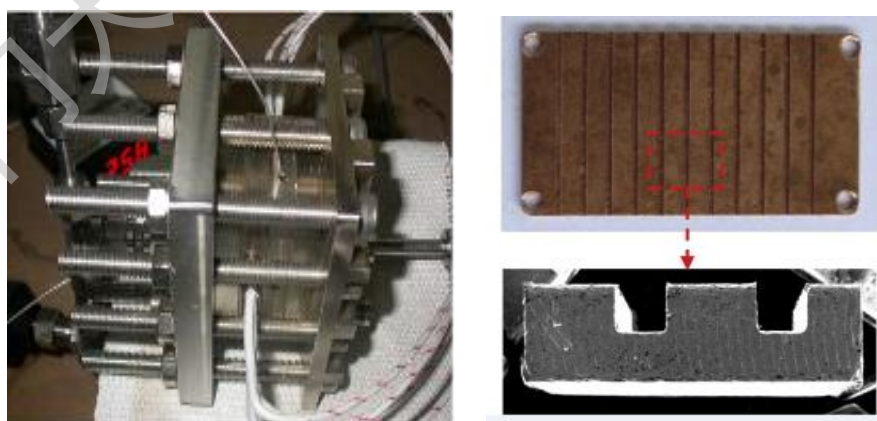
1.2 国内外制氢微反应器研究现状

随着精密加工技术的发展,近年来,微通道反应器已经在化学化工反应领域大规模应用,全世界范围内的学者对微反应器的研究也越来越深入,在微反应器的设计制造和装配等方面都获得了重要的研究成果。将微通道反应器应用于甲醇水蒸气重整反应在保证高效制氢和高能量密度的同时,大大降低生产制造成本,可有效减小制氢微反应器的体积,实现与燃料电池的一体化设计。

1.2.1 典型微通道结构

1.2.1.1 平行微通道结构

平行式微通道是一种广泛使用的一种微通道结构。其结构简单,从微通道结构的截面来看,微通道可分为矩形、齿形、圆形、V形、梯形等结构。在过去的几十年里,诸多研究人员已经对平行式微通道进行了大量的基础研究,并将仿真结果与实验结果作误差分析,建立了实验结果与响应的数值模拟分析模型。不同的微通道结构及不同的分布方式对于化学反应过程中的传热、传质、保温都会产生不同的影响。平行式微通道具有结构简单,制造方便、运用范围广泛等优势,在机械性能上具有常规方法所无可比拟的特性。在流体催化反应,换热散热等领域中,平行式微通道是最常用的一种微通道结构。华南理工大学的潘敏强^[19]教授课题组设计了一种矩形和齿形平行微通道如图 1-1 所示,研究了不同微通道结构及分布方式对制氢性能的影响,研究得出均匀分布的直角微通道具有最好的制氢性能。



(a) 反应器外观图

(b) 微通道载体外观及 SEM 图

图 1-1 平行微通反应器^[19]

韩国延世大学的 Arunabha Kundu^[20]开发了一种层叠式矩形微通道反应器,

在该微通道中甲醇水溶液必须通过每一块板的微通道来回循环从而产生反应，反应器中每个微通道板有 40 条微通道，微通道宽 300 μm ，深 200 μm 。研究者所设计的层叠式微通道提高了传热传质效果和催化剂的稳定性，可有效提高矩形微通道壁面的反应速率和延长制氢时间。目前，在微反应器微通道研究中，常规平行式微通道结构不仅制造方便，成本低，且具有反应过程传质传热效率高等优点，但是随着反应过程的进行，催化剂由于负载强度低容易脱落，使得反应器的稳定性较差。

1.2.1.2 弯曲式微通道结构

弯曲式微通道是一种利用化学刻蚀技术制造而成的微通道结构，这种弯曲式微通道结构可以延长溶液与溶质在微通道内的接触时间从而使混合充分进行，避免了催化剂容易脱落导致的接触不充分。德国微技术研究所（IMM）^[21]开发了一种新型微混合器，如图 1-2 所示，在该混合器中混合流体必须通过一个带坡行壁面的交叉形通道结构逆流注入混合单元，所设计的通道宽度为 25 μm 或 40 μm ，研究者所设计的弯形通道壁可使层流液体的接触面积增加，可有效地提高分离壁面的机械稳定性。

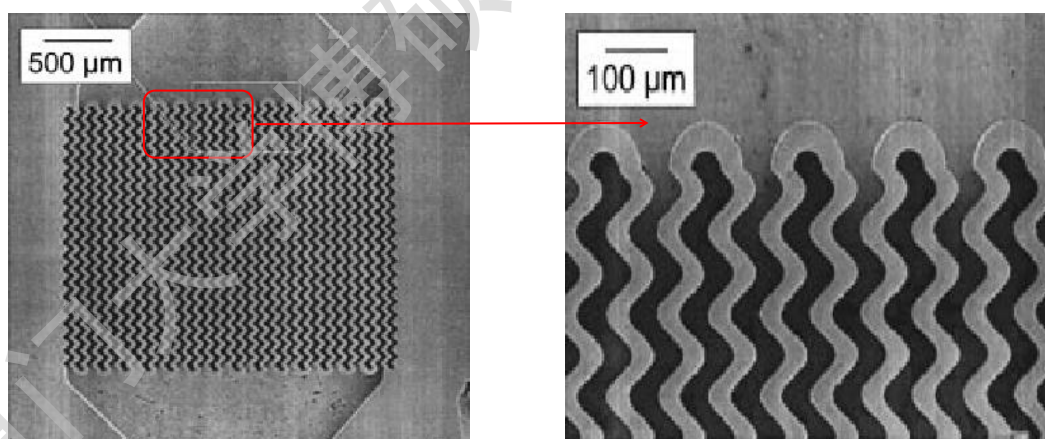


图 1-2 弯曲式微通道混合器^[21]

1.2.1.3 微凸台阵列型微通道

近年来，微通道不断向着高能量密度、低制造成本发展。比表面积更大、传热性能更佳的微凸台阵列型微通道得到了较大的发展，如图 1-3 所示。一般的微凸台结构有圆形或矩形结构，凸台结构对于催化剂的负载和反应时的充分接触都有极大的影响。浙江大学的梅德庆教授等课题组对微凸台阵列型微通道进行了一系列研究，研究得出：圆形微凸台阵列型微通道的引入，比表积极大增大，传

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.