

固態硼氫化鈉錠穩定釋氫之系統建置與動態特性研究

許瑞純、陳逸航*

Department of Chemical Engineering, Tamkang University

淡江大學化學工程與材料工程學系

國科會計畫編號：NSC101-2221-E-032-034-MY2

摘要--本研究將建立固態硼氫化鈉錠水解產氫系統，並求得 Ru/Al₂O₃ 觸媒之動力學參數。為了使產氫系統之儲氫量提高，先建立系統數學模式並分析影響系統之最重要變數。系統中，利用蠕動式幫浦將進料水量注入至固態硼氫化鈉錠，並且利用多孔不鏽鋼膜片當作水的分散器。固態硼氫化鈉錠為硼氫化鈉與觸媒粉末壓製而成，直徑為 1.5 cm 厚度為 0.2 cm。系統的設計變數與操作變數為：硼氫化鈉與觸媒比例、燃料錠的孔隙度、操作溫度與進料水量。由靈敏度分析結果得知，影響系統儲氫量最重要的變數是進料水量與操作溫度。這些變數會影響水的利用率。本研究會對系統進料水量在反應消耗、硼酸鈉結晶(NaBO₂·(xH₂O))消耗及蒸發水三個部分分配進行討論。最後，最佳操作條件為 50°C，進料水量為 0.0026 mL/min，能得到最高儲氫量為 7 wt.%，實驗與模擬結果符合。

關鍵字：固態硼氫化鈉、水解產氫、多孔膜分散器

一、前言

隨著世界的科技進步、人口增加，能源需求議題益日受到重視。近年來太陽能、風能、氫能等低污染新能源，成為近期研究的重點[1]。其中氫能可與質子交換膜燃料電池配合使用，不僅使用廣泛、高功率密度、低溫低壓下也能進行發電，且反應氫氣與氧氣後的產物為水，無石化燃料碳排放等問題。氫能目前最關鍵的技術為儲存氫氣的方法[2]。化合物儲氫(硼氫化鈉(NaBH₄))，釋氫條件簡單、安全性高，具理論儲氫量為 10.8wt%[3]。可將其應用在攜帶式電子產品上。本研究的重點在探討固態硼化鈉水解釋氫機構設計，以提高氫氣的釋放量。

二、實驗

2.1 實驗系統建置

硼氫化鈉水解產氫之反應式為：



圖 1 為硼氫化鈉產氫實驗反應器，圖 2 為氫氣測量系統示意圖。實驗的基本儀器架構，

將液相硼氫化鈉錠置於圖 1(A)反應器中，並將反應器放入恆溫水槽中(圖 2. a)，控制操作溫度。若進行固態硼氫化鈉水解產氫時，則使用圖 1(B-D)之反應器。固相反應器進料水是由蠕動式幫浦(圖 2. b)送入水分散器，藉由多孔不鏽鋼膜片，將進料水均勻分散於硼氫化鈉錠上，進行產氫實驗。反應器內反應產生的氫氣通入氫氣收集筒(圖 2. f)的同時，氫氣會將氫氣收集桶內的水排入排水收集桶(圖 2. g)中，再利用電子天秤(圖 2. h)紀錄每三秒的累積重量，並由電腦(圖 2. k)處理數據。反應器內裝有溫度計(圖 2. e)，紀錄反應器內實際反應溫度，經由溫度接受器(圖 2. i)及訊號轉接器(圖 2. j)，將數據傳輸至電腦儲存。

2.2 藥品

硼氫化鈉錠水解反應在研究上，硼氫化鈉選用大陸製工業級試藥(純度 98%)，觸媒使用鈦金屬觸媒 (Ru/Al₂O₃) (5 wt.% Ruthenium on alumina, powder, Aldrich)，進料水為蒸餾水。

2.3 固態硼氫化鈉壓錠

硼氫化鈉錠的製備，將硼氫化鈉顆粒用瑪瑙研鉢磨碎後，與觸媒粉末均勻混和，再藉由

壓錠模具與油壓機，將其壓製成圓柱狀固態錠，其直徑為 1.5 cm，厚度為 0.2 cm。

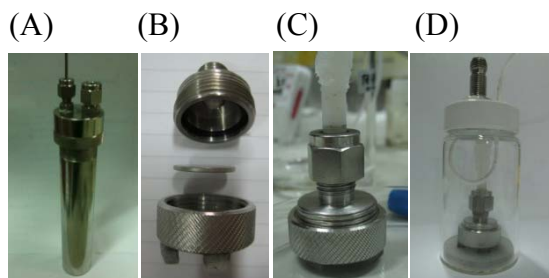


Fig. 1 Reactor configuration (A) Liquid, (B-D) Solid sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation.

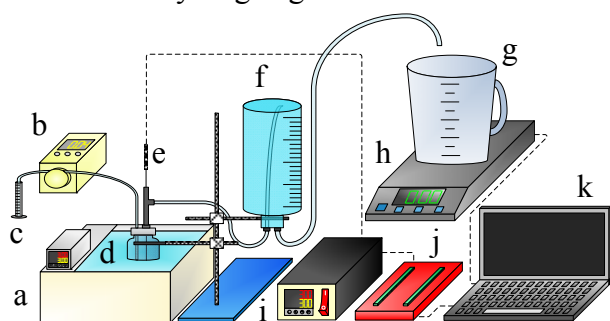


Fig 2. Hydrogen measurement system.

三、觸媒動力式分析

為建立固態硼氫化鈉水解產氫之數學模式，鈎觸媒之動力學參數建立極為重要，在此利用批次液相硼氫化鈉水解反應器(圖 1(A))，以求得所需之動力學數據。

3.1 觸媒動力式建立

將硼氫化鈉液相水解反應，置於批次反應器中進行反應，操作在固定的溫度及反應體積下，批次反應設計方程式(反應速率式以觸媒量為基底)如式(2)所示：

$$V_0 \cdot \left(\frac{dC_A}{dt} \right) = r_A \cdot W_{cat} \quad (2)$$

其中 C_A 為反應器內硼氫化鈉濃度(mol L^{-1})， V_0 為反應器之體積(L)， r_A 為反應速率($\text{mole gcat}^{-1} \text{min}^{-1}$)， W_{cat} 為觸媒重量(g)。硼氫化鈉液相水解反應動力式以 L-H 表示，如式(3)所示：

$$r_A = -k_{L-H} \cdot \frac{K_a \cdot C_A}{1 + K_a \cdot C_A} \quad (3)$$

其中 k_{L-H} ：L-H 反應速率常數(mole

$\text{gcat}^{-1} \text{min}^{-1}$)， K_a ：吸附常數(L mole^{-1})，藉由 Matlab 求解上式(2)與(3)，可得到觸媒動力式之模擬結果，並與實驗結果做比較。L-H 動力式在溫度控制 40°C 到 80°C 之間，以圖 2 收集產氫量曲線。

3.2 鈎觸媒動力式參數回歸

以 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 之產氫實驗數據與式(2)，進行反應速率常數回歸後，利用阿瑞尼亞方程式(Arrhenius equation)可求出動力式之頻率因子(k_0)與活化能(E_a)，分別為 $8.05 \times 10^8 \text{ L gcat}^{-1} \text{min}^{-1}$ 與 $63.72 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。利用熱力學平衡常數與吉布斯自由能(Gibbs free energy)之關係，可找出標準狀態下的($T=25^\circ\text{C}$) 吸附常數之焓(Enthalpy)跟熵(Entropy)。不同溫度之吸收常數資料，可使用線性最小平方回歸得到。回歸結果可得， ΔH^θ 為 $-68.8 \text{ kJ mole}^{-1}$ ， ΔS^θ 為 $-0.181 \text{ kJ mole}^{-1}$ 。

四、固態硼氫化鈉錠水解產氫模式建立

4.1 系統描述

固態硼氫化鈉錠水解產氫系統之反應器裝置，如圖 1(D)所示。反應器上方有三個孔道，分別是溫度探棒孔道、進料水入口與氫氣出口。進料水由幫浦將水注入，利用多孔不鏽鋼片做為水的分散器，將進料水均勻提供給固態硼氫化鈉錠反應使用。此多孔不鏽鋼膜片直徑為 1.9 cm，錠直徑為 1.5 cm。多孔不鏽鋼膜片表面分佈的平均孔洞直徑為 $1 \mu\text{m}$ 。溫度計放置在固態硼氫化鈉錠的周圍，以量測反應之溫度。進料水進入系統後，水溶液接觸到觸媒後，產生主要產物氫氣與副產物硼酸鈉。

4.2 模式建立

固定進料供水量，提供給固態硼氫化鈉錠水解產氫系統使用，由於進料水緩緩提供，進料水不會瞬間充滿整個反應錠。如此做法固態硼氫化鈉錠將一層一層向下反應，依照液位所處位置進行水解反應。因此固態硼氫化鈉錠內水佔有的體積(V_{H_2O})為反應體積(V_{rxn})。如圖 3 所示，進料水進入反應錠後，在錠內部的孔道

中受重力的影響向下移動，固態硼氫化鈉錠孔隙度(ε)，孔洞體積(V_ε)。

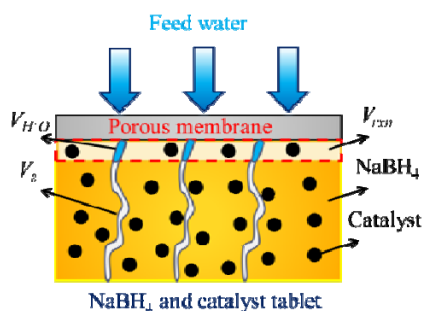


Fig. 3 Reactor model illustration

4.2.1 模式假設

此反應器之系統模式假設為：

- (1) 進料水平均進入固態硼氫化鈉錠。
- (2) 反應中硼氫化鈉濃度為飽和濃度。
- (3) 反應物與觸媒均勻混和且孔洞體積均勻分布於反應體積中。

4.2.2 系統數學模式建立

由上述模式假設的基礎，推導各成份之莫耳平衡方程式，與各成份體積變化如下所示：
硼氫化鈉莫耳數對時間改變量如式(4)所示：

$$\frac{dn_{NaBH_4}}{dt} = r_{NaBH_4} \times W_{cat} \frac{V_{H_2O}}{V_\varepsilon} \quad (4)$$

其中 n_{NaBH_4} 為硼氫化鈉莫爾數(mole)、 r_{NaBH_4} 為反應速率式(mole/gcat/min)、 W_{cat} 為反應觸媒量(g)、 V_{H_2O} 為水的體積(mL)、 V_ε 為孔洞體積(mL)。

水之莫耳數對時間改變量如式(5)所示：

$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = F_{H_2O,In} - F_{H_2O,Out} + 2 \times r_{NaBH_4} \times W_{cat} \frac{V_{H_2O}}{V_\varepsilon} - n_{evap} \times \frac{V_{H_2O}}{V_\varepsilon} + x \times r_{NaBH_4} \times W_{cat} \frac{V_{H_2O}}{V_\varepsilon} \quad (5)$$

其中為 n_{H_2O} 水莫耳數(mole)、 $F_{H_2O,in}$ 為進料水莫耳流率(mole/min)、 $F_{H_2O,out}$ 出料水莫耳流率(mole/min)、 n_{evap} 為水蒸發量(mole)、 x 為結晶水個數。

硼酸鈉之莫耳數對時間改變量如式(6)所示：

$$\frac{dn_{NaBO_2}}{dt} = -r_{NaBH_4} \times W_{cat} \frac{V_{H_2O}}{V_\varepsilon} \quad (6)$$

其中 n_{NaBO_2} 為硼酸鈉莫耳數(mole)。

孔隙體積對時間變化如式(7)所示：

固態硼氫化鈉錠之孔隙體積與時間之變化如式(7)所示：

$$\frac{dV_\varepsilon}{dt} = -r_{NaBH_4} \cdot W_{cat} \cdot \frac{M_{NaBH_4}}{\rho_{NaBH_4}} \frac{V_{H_2O}}{V_\varepsilon} + r_{NaBH_4} \cdot W_{cat} \cdot \frac{M_{NaBO_2 \cdot xH_2O}}{\rho_{NaBO_2 \cdot xH_2O}} \frac{V_{H_2O}}{V_\varepsilon} \quad (7)$$

其中 M_{NaBH_4} 為硼氫化鈉分子量(g/mole)、 ρ_{NaBH_4} 為硼氫化鈉密度(g/mL)、 $M_{NaBO_2 \cdot xH_2O}$ 為硼酸鈉結晶水分子量(g/mole)、 $\rho_{NaBO_2 \cdot xH_2O}$ 為硼酸鈉結晶水密度(g/mL)。Zhang *et al.*, 2007[4]提出在不同操作溫度下，每產生一莫耳的氫氣所夾帶水氣莫耳數量，可由道耳吞定律推導出，並計算出水蒸氣蒸發量。

氫氣產生速率如式(8)所示：

$$F_{H_2} = -4 \times r_{NaBH_4} \times W_{cat} \frac{V_{H_2O}}{V_\varepsilon} \quad (8)$$

其中 F_{H_2} 為氫氣產生速率(mole/min)。

水利用率與硼酸鈉結晶水個數

水的利用率可以了解此產氫系統在水管理上優劣 Proisini and Gislou. (2010)[5]。依照不同實驗條件以及文獻上硼酸鈉結晶水個數，利用多項式回歸方式，可求得硼酸鈉結晶水個數與溫度關係。回歸結果如下式所示：

$$x = (-1.2973 \times 10^{-11})T^7 + (3.8 \times 10^{-8})T^6 + (-4.6 \times 10^{-5})T^5 + (0.03)T^4 + (-11.8)T^3 + (2.72 \times 10^3)T^2 + (-3.5 \times 10^5)T + (1.9 \times 10^7)$$

4.3 固態硼氫化鈉解產氫模擬結果與實驗驗證

圖4結果顯示，實驗與模擬產氫結果為3.3 mL/min。在此條件下之水的利用率為1.9。實驗量測到之溫度較實際溫度低2.5°C，主要因為溫度計量測到反應器內氣體溫度所致。由模擬的結果來看，硼氫化鈉濃度(C_{NaBH_4})在反應過程中保持17.5 mole/L，是因為進料水量少，濃度不會稀釋，保持為當時溫度之飽和濃度。反應體積(V_{rxn})維持 1.8×10^{-3} mL，反應使用之觸媒量(W_{cat})為 1.76×10^{-3} 。反應體積與觸媒量固定的原因是，當進料水開始進入固態硼氫化鈉錠，此時反應區塊比較小，所以水消耗量較少。接續反應區域會往下移動。當反應區域往下移

動過程中，使用之觸媒會被包覆在硼酸鈉中不會往下累積，所以觸媒量也為穩態。反應結束後，反應體積(V_{rxn})因進料水填滿所有孔隙體積為 1.8×10^{-3} mL，而觸媒量(W_{cat})為總觸媒量 0.0266 克。

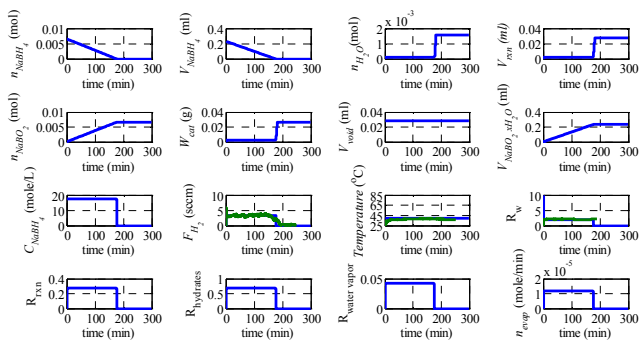


Fig. 4 Simulation and experiment result for base case

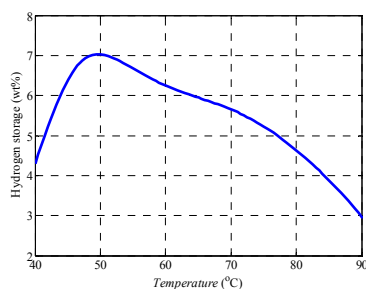


Fig 5. Optimal design for maximum system hydrogen storage capacity

4.4 靈敏度分析與最適化系統儲氫量

影響產氫之系統變數為：孔隙度、觸媒量、進料水量、操作溫度。由靈敏度分析結果顯示，操作溫度與進料水量對儲氫量影響最大。以系統儲氫量為目標函數，最適化變數為操作溫度與進料水量進行最適化模擬，結果如圖 5 所示。結果顯示溫度在 50°C 之下，因為在低溫條件下硼酸鈉的結晶水會吸收較多的進料水，使得進料水量無法完全供給固態硼氫化鈉水解產氫。溫度在 50°C 以上，所蒸發的水量會增加，用於硼氫化鈉反應量相對變少。最適化結果，在環境溫度為 50°C ，進料水量 0.0026 mL/min 之條件為最佳操作條件。模擬產氫結果為 3.0 mL/min 。在此條件下之水的利用率為 1。在此條件下進料水使用的比例為；反應耗水佔 0.5、結晶耗水 0.4、蒸發水量佔 0.1。

五、結論

本研究中，使用的觸媒是鈦觸媒($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$)進行批次水解產氫實驗以求得 L-H 觸媒動力學參數。將此動力學參數用於固態硼氫化鈉錠水解產氫模式內，建立硼氫化鈉、進料水、硼酸鈉、氫氣莫耳平衡式，再以實驗驗證。由靈敏度分析結果得到，溫度對水的利用率影響最大。由最適化結果可得，最佳操作溫度為 50°C 。實驗驗證部分，設定所需產氫量為 3.0 mL/min ，則需要的進料水量為 0.0026 mL/min 。依照不同的電子產品使用程度會有不一樣的耗能量，對不同氫氣需求所需進水量作圖，以產出需求且平穩之氫氣。

六、參考文獻

- [1] Andrews, J. and B. Shabani, "Re-envisioning the Role of Hydrogen in a Sustainable Energy Economy," *Int J Hydrogen Energy*, **37**, 1184 (2012).
- [2] Santos, D. M. D. and C. A. C. Sequeira, "Sodium Borohydride as a Fuel for the Future," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 3980 (2011).
- [3] Demirci U. B., O. Akdim and P. Miele, "Ten-year Efforts and a No-go Recommendation for Sodium Borohydride for On-board Automotive Hydrogen Storage," *Int J Hydrogen Energy*, **34**, 2638 (2009).
- [4] Zhang, J. S., Y. Zheng, J. P. Gore, I. Mudawar and T. S. Fisher, "1 kWe Sodium Borohydride Hydrogen Generation System Part II: Reactor Modeling," *Journal of Power Sources*, **170**, 150 (2007).
- [5] Prosini, P. P. and P. Gislou, "Water Consumption During Solid State Sodium Borohydride Hydrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 11234 (2010).