

乙醇蒸氣重組系統之效能最適化設計與操作

徐士恩、陳逸航*

淡江大學化學工程與材料工程學系

國科會計畫編號：NSC100-2221-M-032-060

摘要---本研究中將以乙醇為進料之燃料重組器進行模式化，藉以探討此系統的行為。本系統中包含重組單元以及氣體清除單元，蒸氣重組單元只有一個蒸氣重組器，因為蒸氣重組所排出的一氧化碳會毒化燃料電池 Pt 電極上的觸媒，一氧化碳濃度需要小於 20ppm，而氣體清除單元有三個選擇性氧化反應單元來移除一氧化碳。重組系統產生之氫氣能夠供給供應 3KW 之高分子質子交換膜燃料電池發電。首先為穩態模式的建立，接著對於整著系統進行靈敏度分析，改變進料溫度、乙醇進料條件以及重組器水/乙醇的進料莫爾比，改變入料溫度，溫度的提升使產氫量提升而效率提高，但過高的進料溫度需要提供較高能量供應會使得系統效率會下降，乙醇進料流率的增加會讓效率降低，水/乙醇莫耳比變大雖會增加產氫量但所需預熱進料的能量也會提升造成效能會降低，找出系統最佳效能為 75.59%，最佳操作條件為進料入口溫度為 665.4 °C 乙醇進料流率為 0.302 mol/min 水和乙醇的莫耳比為 4.54，以此操作條件設計出一個高效能乙醇蒸氣重組系統。

關鍵字(Keywords)：乙醇蒸氣重組、設計、操作、最適化

一、前言

質子交換膜燃料電池系統，由於具有高能源使用效率，零碳排放且成本逐漸降低，被視為取代傳統電池之最佳選擇[1]。燃料電池中使用的燃料為氫氣與氧氣，氧氣可取自於大氣之中，氫氣之來源可藉由化石燃料蒸氣重組製備[2]。石化燃料重組之後所排放出的二氧化碳會進入大氣中，造成碳循環不平衡亦被視為氣候變遷的主要因素之一。自然界植物吸收太陽光能與二氧化碳進行光合作用，轉化為生質物(Biomass)與氧氣，植物經生化分解或醱酵後可得到生質酒精，再以生質酒精產生能量，如此地球上之碳可達良好的循環[3]。本研究之主要目的，在提高乙醇蒸氣重組產氫整體效能，使燃料電池整體系統之發電效能增加。

二、乙醇重組器的模式化

2.1 系統描述

Fig. 1 為乙醇蒸氣重組器之程序流程圖。系統中可以簡單分成重組單元以及一氧化碳

氣體清除單元，重組單元包含：蒸氣重組器、氣體清除單元(三個串聯之選擇氧化反應器所組成)。

蒸氣重組器單元有一火爐，能提供蒸氣重組反應所需的熱能，並預熱進料至反應所需之溫度。重組器出口之尾氣，再以進料/出料熱交換器(Feed-effluent heat exchanger)進行熱交換，再進入選擇性氧化反應器中，進行一氧化碳移除，反應器中間需要灑水降溫以達到 PrOX 反應溫度，每段反應器的中間皆有噴水裝置，以水去做直接冷卻控制溫度，在選擇反應器入口，提供氧氣以進行一氧化碳選擇性氧化的反應物。

2.2 乙醇蒸氣重組穩態模式建立

2.2.1 乙醇蒸氣重組反應動力式

一般文獻對於乙醇重組器內部進行反應及動力學探討相當多，本研究之乙醇重組反應採用 Mas *et al.*, 2008[4]所提出之動力學，以 Ni 觸媒建立之乙醇蒸氣重組動力式，採用其模式 B 之動力式，並驗證實驗數據與模擬之動力

學參數。

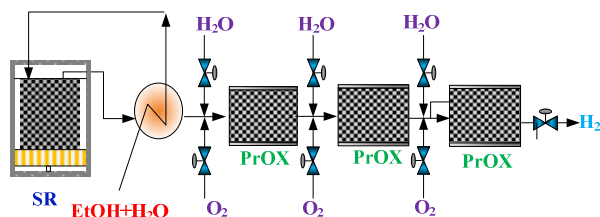
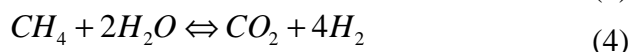
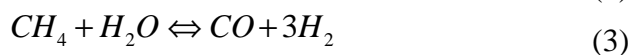
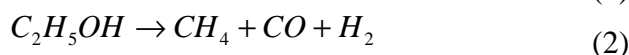
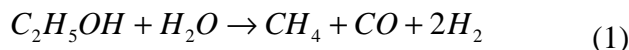


Fig. 1 Process flow diagram of ethanol steam reforming systems.

Fig. 1 之乙醇蒸氣重組器，其反應式如下所示：



式(1)-(4)為依序為乙醇蒸氣重組、乙醇分解反應、甲醇蒸氣重組。式(1)-(4)之反應動力及動力學參數，如 Table 1 所示。

2.2.2 乙醇蒸氣重組模式假設

在此重組系統中，假設以填充床反應器來描述重組器系統內所有反應器，假設氣相流體與固相反應同相，重組器中選用均相的一維反應器設計模式溫度以及濃度梯度皆在軸向發生，並假設流體為柱狀流以及系統為常壓，另外關於反應動力式假設也在這也一併列出，假設 CO 以及 CO₂ 的吸收被忽略，只有一種活性位置 (Ni⁰) 考慮，且被吸收的水跟乙醇不會解離，最後不考慮熱散失。

2.2.3 乙醇蒸氣重組反應器模式

由 2.1 節的系統描述可知，進行重組反應需要火爐供給反應進行所需要的熱，熱藉由不鏽鋼管壁傳到反應器內而進料的蛇管環繞著管壁也會吸取熱，因此考慮管壁的溫度分布，重組反應器質量以及能量平衡的穩態模式如下式(5)-(7)，分別為質量平衡，氣體溫度變化量以及管壁溫度變化量：

$$\frac{dF_i}{dw} = \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (5)$$

$$\frac{dT}{dw} = \frac{\sum_j (\Delta H_{298j}) r_j + 4U(T - T_w) / (\rho D_{tube})}{\sum_i F_i C_{pi}} \quad (6)$$

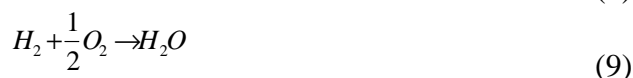
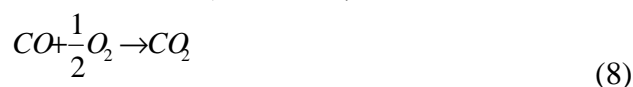
$$k_{cond} \frac{dT_w}{dw} = 4U(T - T_w) / (\rho D_{tube}) + 4U(T_A - T_w) / (\rho D_{tube}^*) \quad (7)$$

其中 F_i 為各成分物流莫耳流率 (mole/min)、 r_j 為反應速率 (mol/kgcat/min)、 w 為觸媒量 (kg)、 ν 為化學計量數、 ΔH_{298} 反應熱 (J/mol)、 k_{cond} 為熱傳導係數、 U 為總括熱傳係數 (J/min/m²/K)、 C_p 為氣體熱容量 (J/mol/K)、 ρ 為觸媒密度、 T 為反應溫度 (K)、 T_w 管壁溫度 (K)、 T_A 為蛇管溫度 (K)、 D_{tube} 以及 D_{tube}^* 為管壁內外直徑 (m)。

2.3 選擇性氧化反應穩態模式建立

2.3.1 選擇性氧化反應動力式

在選擇性氧化反應器方面，以氧與合成氣中的一氧化碳進行氧化反應將一氧化碳濃度降到 20ppm 以下，使合成氣中的氫氣能被燃料電池電極所使用，但一般實驗結果及文獻上皆顯示氧除了和一氧化碳反應外也會氧化氫氣，因此，將氫的氧化列入考慮：



式(8)-(9)之反應動力式以及動力學參數，如 Table 1 所示

2.3.2 選擇性氧化反應模式假設

此反應器假設與在 2.2.2 節提過的假設相同，並沒有太大差異一樣為均相反應，一維反應器設計溫度和濃度梯度皆在軸向發生，流體為柱狀流以及為常壓系統。

2.3.3 選擇性氧化反應反應器模式

在質量平衡的穩態模式，與式(5)相同，式(10)為氣體的溫度變化量，是因氣體與固相間之對流熱傳的影響，而式(11)為固體的溫度變化量，在固相藉由熱傳傳遞熱量之變化量，取決於在固體上進行反應，其吸或放熱的能量。

$$\frac{1}{A} \frac{d}{dz} \left(\sum_i F_i C_{pi} T_g \right) = hS(T_s - T_g) \quad (10)$$

$$-\frac{k_{cond}}{A} \frac{dT_s}{dz^2} = (1-\epsilon) \sum_j (-\Delta H_{rxn,j}) r_j \rho_{cat} - hS(T_s - T_g) \quad (11)$$

F_i 為各成分物流莫耳流率(mol/min), r_j 為反應速率(mole/kgcat/min)、 z 為反應器長度(m)、 ΔH_{rxn} 反應熱(J/mol)、 k_{cond} 為熱傳導係數、 ϵ 為空隙率(m^3/m^3)、 C_p 為氣體熱容量(J/mol/K)、 ρ_{cat} 為觸媒密度、 T_g 為氣體溫度(K)、 T_s 固體觸媒溫度(K)、 h 為熱對流係數(J/min/m²K)

Table 1 Kinetic rate expression¶meters

Rxn	$\Delta H_{298,rxn}$ (kJ/mol)	Kinetics
(1)	50	$r_1 = \frac{k_1 K_E P_E}{1 + K_E P_E + K_W P_W + K_W P_W}$
(2)	8.73	$r_2 = \frac{k_2 K_E K_W P_E P_W}{(1 + K_E P_E + K_W P_W + K_W P_W)^2}$
(3)	206.2	$r_3 = \frac{k_3 K_M K_W (P_E P_W - P_{CO} P_{H_2}^3 / K_3)}{(1 + K_E P_E + K_W P_W + K_W P_W)^2}$
(4)	165	$r_4 = \frac{k_4 K_M K_W (K_W P_E P_W^2 - P_{CO} P_{H_2}^4 / K_4)}{(1 + K_E P_E + K_W P_W + K_W P_W)^3}$
(8)	-283	$r_{PrOX,1} = k_{CO} P_{CO} P_{O_2} / (1 + K_{CO} P_{CO})^2$
(9)	-242	$r_{PrOX,2} = k_{H_2} P_{O_2}^{0.5}$
parameter	E_a (kJ/mol)	Pre-exponential factor a_0 (rate constant)
k1	278.74	2.9×10^{-5}
k2	235.06	3.1×10^{-4}
k3	123.50	1×10^{-4}
k4	213.90	2.4×10^{-4}
k _{CO}	75.41	2.15×10^{16}
k _{H2}	18.74	1.232×10^3
parameter	$\Delta H_{298,ads}$ (kJ/mol)	Pre-exponential factor a_0 (adsorption constant)
K _E	-199.70	61.7
K _M	-92.40	1135
K _W	-124.70	37.4
K _{CO}	3.13	1.248×10^3

2.4 蒸氣重組穩態模擬結果

蒸氣重組器操作溫度在 700°C 下, 乙醇進料流率為 0.3576 mol/min, 水與乙醇的比例為 5.5 惰性氣體 Argon 進料流率為 3 mol/min 進行反應, 由 Fig. 2 中可得知, 乙醇快速被反應, 轉化率為 96.48% 而 CO 的濃度(dry basis)會先上升後下降跟甲烷蒸氣重組的逆反應有關係, CO 出口濃度約為 0.8%, CO₂ 以及 H₂ 隨著反

應漸漸上升, CO 直接進入選擇性氧化反應器。在氣體清除段方面, 由於沒有任何有關於甲烷跟乙醇的反應, 所以濃度幾乎是持平不變, 經過三段 PrOX 反應器的清除, CO 濃度約為 16ppm 左右已經可以供給給燃料電池使用。

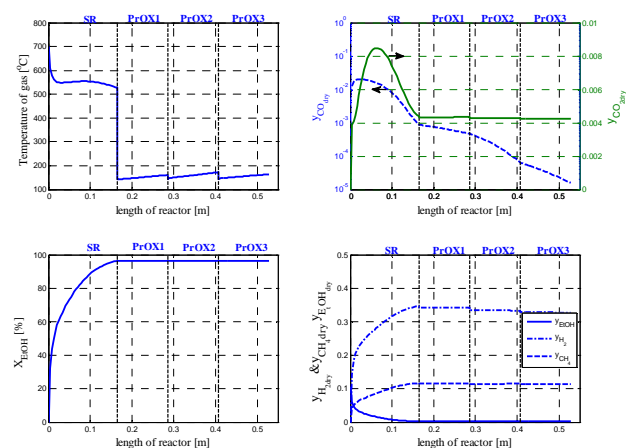


Fig. 2 Simulation results of Temperature, concentration and conversion profiles along with the reactor bed.

三、乙醇重組器效能最適化設計與操作

3.1 乙醇重組器設計之最適化

最適化之目標函數, 為最大效能與體積比, 操作變數為反應器的入口溫度, 限制氣體清除段的出口 CO 濃度小於 20ppm 而且各 PROX 的反應出口溫度不可以超過觸媒的耐溫限制, 最適化方程式如式(12)所示:

$$\text{Maximize } (e_{ff} / V_{Rxn})_{x \in \Omega}$$

$$\Omega = \{T_{PROX}, T_{SR}\} \quad (12)$$

Subject to

$$T_{PROX,out,i} < 200 \text{ } ^\circ\text{C } i=1,2,3$$

$$y_{CO} < 20 \text{ ppm}$$

3.2 乙醇重組器系統之原始設計

在本文所探討的乙醇蒸氣重組器中, 重組段體積為 1348.26 cm³, 氣體清除段的部分為三個大小相同的反應器, 氣體清除段的體積為 1738.35 cm³, 可以清楚明白氣體清除段所占系統的體積比 56.42%, 佔有系統超過一半的比率, 以單位系統體積的效能來看越大的氣體清除段, 單位體積效能比越低。

3.3 乙醇重組器系統之最適化設計

要使氣體清除段的體積減少採用 PROX 的反應溫度的改變對於讓氣體清除反應速率的影響，可由 Fig. 3 知道 PROX 溫度提升在相同觸媒量下，增加氣體清除段的入口溫度可以使得反應速率提升，反應量增加讓 CO 濃度會下降，使所用觸媒量減少，減少觸媒量就可以減少反應器體積。

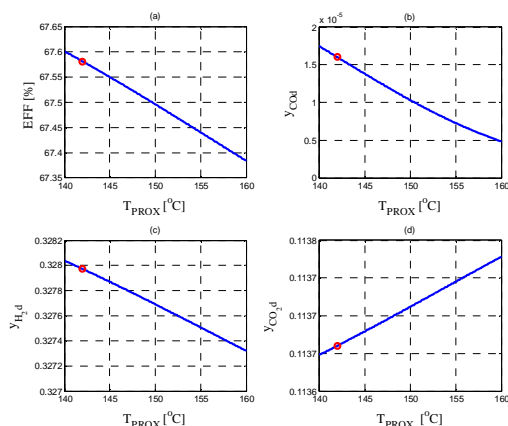


Fig. 3 System properties v.s inlet PROX temperature(a) efficiency(b) CO concentration (c)H₂ concentration(d) CO₂ concentration

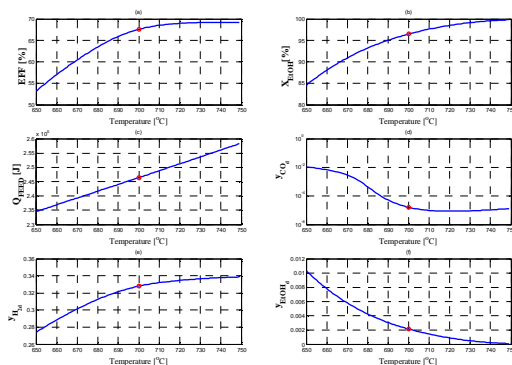


Fig. 4 System properties versus inlet temperature (a)efficiency (b)conversion(c)feed heat(d)CO concentration(e)CO₂ concentration(f) EtOH concentration

3.4 乙醇重組器系統之最適化操作

乙醇重組系統的效率會受到操作變數的影響，其中會影響到效率的操作變數包含重組反應器的進料入口溫度、水對乙醇的進料比例、乙醇進料的莫耳流率、惰性氣體 Argon 的進料流率、PROX 的入口溫度以及，對這些會影響效率的操變數去做靈敏度分析，找出影響

最大的變數為入進料入口溫度，模擬結果如 Fig.4 所示。

四、結論

將 PROX 入口溫度提升到 160⁰C 時，以相同的重組段出口條件進入氣體清除段，清除段的只需要 1305 cm³ 就能達到出口 CO 限制條件可以減少 433cm³，使單位體積效率比可以提升 3.57%。而從操作方面來看，當入口溫度的提升可以使得氫氣量提升而效率提高，入口溫度提升至 730⁰C 時，效率提升了 1.61%，CO 的濃度也比較低，由以上結果可以得知不論是操作還是設計，溫度對於整個系統的影響是相當大的。

五、參考文獻

[1]Adnan, M. and I. Dincer, “Development of Some Exergetic Parameters for PEM Fuel Cells for Measuring Environmental Impact and Sustainability,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 291, (2001).

[2] Holladay, J. D., J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, “An Overview of Hydrogen Production Technologies,” *Catal. Today*, **139**, 244, (2009).

[3]Silveria, J. L., L. B. Braga, A. C. Souza, J. S. Antunes and R. Zanzi, “The Benefits of Ehanol Use for Hydrogen Production in Urban Transportation,” *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **13**, 2525 (2009).

[4]Mas, V., M. L. Bergamini, G. Baronetti, N. Amadeo and M. Laborde, “A Kinetic Study of Ethanol Steam Reforming Using a Nickel Based Catalyst,” *Top. Catal.*, **51**, 39 (2008).