

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

燃料噴霧粒徑對於節能式甲醇重組器暫態產氫特性之研究
(第2年)

研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-168-032-MY2
執行期間：96年08月01日至97年07月31日
執行單位：崑山科技大學機械工程系

計畫主持人：洪榮芳

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：蔡賢德
碩士班研究生-兼任助理人員：廖奕璋
碩士班研究生-兼任助理人員：邱韋丞
大專生-兼任助理人員：施慶門
大專生-兼任助理人員：陳佑明
大專生-兼任助理人員：周弦篁
大專生-兼任助理人員：陳宗智

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 97 年 10 月 23 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

燃料噴霧粒徑對於節能式甲醇重組器暫態產氫特性之研究
Particle size of fuel spray on the transient characteristics of hydrogen
production in a regenerative methanol reformer

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫
計畫編號：NSC 95-2221-E-168-032-MY2
執行期間：95年 8 月 1 日至 97年 7 月 31 日

計畫主持人：洪榮芳

共同主持人：

計畫參與人員：蔡賢德、廖奕璋、邱韋丞（碩士班研究生）
施慶門、陳佑明、周弦篁、陳宗智（大學部專題生）

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：崑山科技大學

中 華 民 國 97 年 8 月 22 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告
燃料噴霧粒徑對於節能式甲醇重組器暫態產氫特性之研究
Particle size of fuel spray on the transient characteristics of hydrogen
production in a regenerative methanol reformer

計畫編號：NSC 95-2221-E-168-032-MY2

執行期限：95 年 8 月 1 日至 97 年 7 月 31 日

主持人：洪榮芳 崑山科技大學機械工程系

計畫參與人員：蔡賢德、廖奕璋、邱韋丞（碩士班研究生）

施慶門、陳佑明、周弦篁、陳宗智（大學專題生）

崑山科技大學機械工程系

摘要

本研究設計一小型甲醇重組器，分為兩部分針對產氫之暫態過程進行研究。第一部分探討甲醇噴霧粒徑對於冷起動之暫態反應及產氫特性的影響；第二部分則針對重組器節能方法對於產氫特性的影響進行研究。

進行主要研究之初，先以部分氧化法找出最佳冷起動及氫氣產率的操作參數，包括甲醇進料率及 O_2/C 等，再以此參數進行自發熱重組法探討噴霧顆粒的影響及節能的效果。節能方法即利用廢熱回收方式以提升產氫效果。

經實驗結果發現，在較小的甲醇進料流率下，改變噴霧粒徑 SMD 值對於重組器冷起動及產氫特性有明顯的影響。大致上較小的噴霧粒徑可得到較佳的甲醇轉化效率及快速的冷起動效果，但有最佳值的存在，亦即噴霧粒徑並非越小越好。甲醇進料率在 24.9cc/min，配合噴霧粒徑 30.1 μ m，觸媒溫度達 200 $^{\circ}$ C 所需時間只須 73 秒。不同甲醇進料流率，需搭配適當的噴霧粒徑才可獲得較佳的氫氣濃度。另外，採用熱回收方式雖可將高溫氣體回流至重組器外壁氣套，對重組器具有保溫的效果，減少系統對外的熱傳損失。但本研究發現，若氣流的導入位置不對，反而會使氣流對重組器造成冷卻效果，而使重組效果變差。於是本研究再針對原設計之熱回收系統改善之後，其測試結果則可獲得改善。與原系統相較下，在冷起動暫態過程，熱傳損失可減少 37kJ/min 左右，而在穩態時可減少 4kJ/min~6kJ/min 左右。在使用熱回收操作方式後，冷起動過程之甲醇轉換效率皆有明顯提升，比原系統高約 11% 左右，在穩態則高約 2~3%；熱效率在穩態時也比原系統高出約 5% 左右。而在有效利用熱回收之後，氫氣產率也明顯從原系統的 53% 提升至熱回收者的 58%。因此可以發現，在甲醇重組器採用熱回收方式之後，可使系統的整體效率明顯提升，但必須注意熱回收氣流的導入方向與位置。

關鍵字：重組器、甲醇、產氫、熱回收

Abstract

A small methanol reformer was designed to investigate the performance of hydrogen production in this study. The work was divided into two parts, the first was to explore the particle size of fuel spray on the cold start and hydrogen production; the second was to study the effect of energy saving schemes on the reforming.

In the beginning, a partial oxidation reforming was performed to determine the parameters for the reformer for the best cold start and hydrogen yield, including the methanol supply rate and O_2/C ratio. As a result, these parameters were then used for the study of the effects of particle size and energy saving on the reforming performance.

The results showed that the effect of fuel particle size influenced the cold start and hydrogen production significantly in the conditions of the small methanol flow rates. On the whole, it had a best rapid cold start with a suitable particle size. Moreover, the time for the catalyst temperature reaching 200°C was only 73 sec with the methanol flow rate of 24.9cc/min and 30.1µm SMD of particle size. In addition, better hydrogen production was obtained with the appropriate particle size for each methanol flow rate. Furthermore, the heat transfer loss of the reformer could be reduced by recycling the reformat gas with high temperature into the outer gas jacket of the reformer. However, the reforming effect could get worse because of the cooling effect caused by the recycled gas stream. The gas jacket of the reformer was therefore re-designed, and the performance of the reformer was improved. Concerning the heat transfer loss, it had the improvement of 37kJ/min for the transient condition, and 4-6kJ/min for steady state. The methanol conversion efficiency had 11% improvement for the cold start, and 2-3% for the steady; and the thermal efficiency was improved by 5%. Further, the hydrogen yield was also raised from 53% to 58% by applying the heat recycling scheme. That is, the reforming performance could be improved by recycling the high temperature reformed gas stream; nevertheless the proper design of the flow path of the recycled gas was very important.

Keywords: Reformer, methanol, hydrogen production, heat recycling

目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	I
目 錄.....	III
圖 目 錄.....	IV
表 目 錄.....	V
1. 前 言.....	1
2. 研究目的.....	2
3.研究設備與方法.....	2
3.1 研究設備.....	2
3.2 研究方法.....	3
3.3 化學理論平衡計算原理.....	3
4. 結果與討論.....	3
4.1 重組器性能測試.....	3
4.2 燃料噴霧粒徑的影響.....	4
4.3 系統採用節能措施的影響.....	5
4.4 理論平衡計算.....	7
4.5 重組器熱回收系統改善.....	7
5. 結 論.....	8
參考文獻	8

圖 目 錄

圖 1 實驗設備裝置示意圖.....	10
圖 2 甲醇重組器系統.....	10
圖 3 不同甲醇進料率搭配不同 O ₂ /C 比時，氫氣產出濃度與觸媒出口溫度之比較	11
圖 4 冷起動過程空氣供應率對於觸媒出口溫度及 H ₂ 濃度之影響 (Methanol supply: 20.5cc/min).....	12
圖 5 冷起動暫態過程中，各種甲醇進料率於不同加熱溫度下對於觸媒出口溫度及氫氣濃度產出速率之影響 (Methanol supply: 20.5cc/min).....	12
圖 6 最佳 O ₂ /C 比條件下，甲醇進料流率對於甲醇轉化效率之影響.....	13
圖 7 不同噴霧距離下，甲醇進料率搭配不同輔助空氣量對於噴霧粒徑之影響 (Methanol supply: 20.5 cc/min)	13
圖 8 各種甲醇進料流率下，噴霧粒徑大小對於觸媒出口溫度達 200°C 所需時間之比較.....	14
圖 9 最佳噴霧粒徑條件下，觸媒達 200°C 所需時間.....	14
圖 10 重組器達穩定狀態下，不同甲醇 SMD 值大小對於產出氣體濃度之影響 (Methanol supply: 20.5cc/min)	15
圖 11 各種甲醇進料率下，不同甲醇 SMD 大小對於甲醇轉化效率及氫氣產出流率之影響.....	15
圖 12 重組器達穩定狀態下，不同操作條件和不同 O ₂ /C 比對於氫氣產出流率及甲醇轉化效率之影響.....	16
圖 13 重組器達穩定狀態時，自發熱重組於不同操作條件下，S/C 比對於氣體產出濃度之影響 (Methanol supply: 20.5cc/min).....	16
圖 14 重組器在部份氧化法時，在各種甲醇進料率下，於不同溫度下，氣體產出濃度理論值與實驗值之比較(Methanol supply: 20.5cc/min)	17
圖 15 重組器在自發熱重組時，於不同溫度下，氣體產出濃度理論值與實驗值之比較 (甲醇進料率 20.5cc/min，S/C =1)	18
圖 16 冷起動暫態過程中，觸媒出口溫度對甲醇轉換效率的影響.....	18
圖 17 冷起動暫態過程中，觸媒出口溫度對熱傳損失的影響.....	19
圖 18 穩態狀況下，熱傳損失、熱效率、氫氣和 CO 產率的比較.....	19

表 目 錄

表 1 重組器規格.....	11
表 2 重組器達穩定狀態，自發熱重組於不同操作條件下，S/C 比對於反應焓及能量損失之影響.....	17

1. 前言

由於環保意識高漲與漸趨嚴重的能源危機，再加上工業生產的需求，全世界的能源消耗持續增加。能源的用途主要是發電、工業生產、交通工具及家庭電器。可用於發電的能源包括火力（煤、天然氣及重油等）、核能、水力、太陽能及風力等。在能源日益缺乏、能源使用不均、生態環境日趨惡化的嚴峻考驗下，舉世莫不關注能源消耗及相關的環境污染問題。於現今二十一世紀，能源技術為全球人類積極進行探討的計畫，目標是有系統地發展及生產最乾淨的交通工具所需燃料。美國能源部估計需要持續 15-20 年高度的研究和發展，來尋求新的方法及突破性的技術以達到目的。未來新能源有水力、風力、火力、生質能、太陽能、氫能及核能等。其中以氫能為燃料的燃料電池是不受天然條件的限制，且為安靜、無污染、又高效率的新能源技術。因此燃料電池又被認為是 21 世紀新能源科技。而氫氣的來源可由水電解取得，也可利用碳氫燃料重組而來。曲新生等人[1]近期著書，將目前產氫技術分為五大類別，主要以石化燃料重組產氫為首，其次為水電解製氫、生物產氫、生質能產氫與光熱解產氫等。其中又以石化燃料重組產氫為接近商業化之主要趨勢。重組的方式有部分氧化法(Partial oxidation reforming, POX)，水蒸氣重組法(Steam reforming)及自發熱重組法(Auto-thermal reforming)等。

目前國內外已經有許多單位針對重組器進行研究探討。Emonts 等人[2]建立可以產出相當於 50kW(LHV)氫氣的甲醇水蒸汽重組器，利用觸媒燃燒器針對重組器進行加熱，發現低負載時，甲醇的轉化效率可達 100%，操作溫度由 260°C 提升至 280°C 時可獲得明顯的改善，但溫度升高至 300°C 時，則無法再有進一步的改善；另外亦發現，溫度越高 CO 濃度越高，負載增加 CO 則越低。Wiese 等人[3]的研究仍以甲醇水蒸汽重組器為研究對象，研究狀況包括靜態、動態及起動等狀況，發覺從起動算起，約十分鐘之後才會有反應；另外亦發現供油系統的反應速率影響重組器的動態反應至鉅，建議改成噴射方式以獲得改善其反應性能。Loffler 等人 [4]則開發一組重組器，具有一個「預重組器」(Pre-reformer)先行以氧化加熱促使觸媒快速達反應溫度，主重組器再以水蒸氣重組法反應，可獲得相當高的熱效率及高純度的氫氣產出。Choi 等人[5]以 Cu-ZnO/Al₂O₃ 為觸媒，以甲醇為燃料探討加水與不加水的氫氣產出特性，發現不加水時，甲醇的反應效率可達 100%，加水的狀況氫氣產出濃度較高，CO 濃度較低。Hohlein 等人[6]製作一具有重組器、觸媒燃燒器(Catalytic Burner)及氣體處理裝置的甲醇水蒸汽重組系統，分別操作在 240°C、260°C 及 280°C 等狀況，發現重組器產出氣體之 CO 濃度與加熱模式、重組器溫度變化曲線關係密切；亦認為冷起動特性仍不符合預期要求。Chan 等人 [7]發展出整合型重組器應用在車載型高溫 PEMFC 上使用，此重組器當工作溫度在 200°C 時轉化效率幾乎達 100%，而氫氣產率 400L/(h·kg catalyst)，另外 CO 濃度在 0.2% 以下(S/C 比 1.2~2)，整合燃料電池與甲醇重組器將可改善系統效率且使系統更加的簡單。Wild 等人[8]以觸媒分別塗佈於三種擔體：顆粒狀(pellet)、泡棉狀(foam)及熱交換器(heat exchanger)等形式擔體(substrate)進行測試，發覺熱交換器式性能最佳，顆粒狀者活性衰減最慢。Horng [9] 由小型甲醇重組器進行冷起動實驗研究得知，自冷起動開始，約 220 秒即開始產出氫氣，達氫氣穩定產量所需時間約 4~5 分鐘。Horng 等人 [10] 以甲醇重組器配合多項參數進行冷起動實驗，於加熱功率 240W、設定加熱溫度 100°C、甲醇進料率 25.5cc/min、空氣流率 70L/min 時，能於最短時間內快速起動，自冷起動開始，氫氣達穩定產量所需時間約只約 3 分鐘；當觸媒出口溫度約 100°C 左右時，即開始產出氫氣，並約於 380°C 時達穩定產出氫氣濃度。Horny 等人[11]設計一微型甲醇重組器，以探討自發熱重組法產氫時，不同成分比例與製程之觸媒性能比較，此設計主要是將本體微小化，觸媒部分則以黃銅絲(Cu/Zn=4/1)為擔體，直徑為 0.25-0.4mm，將黃銅絲並列成串，而建構出類似微流道結構，此優點為可確保流道之流場為層流，並減少徑向擴散所需時間及較小的壓力降。在實驗性能測試方面，自發熱重組法於 250°C

時，觸媒即可達工作溫度，最佳操作參數下，甲醇轉化效率在 35% 時，氫氣選擇性達 60%，二氧化碳選擇性可大於 98%。Takeda 等人[12]於甲醇重組器以氧化預熱配合水蒸氣重組方式，並配合加熱器對液體燃料及水加強汽化，以加快觸媒的反應速率。Chan 等人 [13]針對甲烷自熱式重組暫態過程進行研究，以方波負載的改變，計算模擬預測重組過程的暫態特性，發現燃料的突然增加會使 CO 濃度大量升高，燃料的突然減少會使甲烷的轉化效率明顯降低。Horng 等人[14]以一小型甲醇重組器，探討加熱功率、設定加熱溫度、甲醇供應率及穩態模式切換溫度等參數，對於甲醇重組器的冷起動之溫度上升及氫氣產出特性影響的實驗研究。結果發現，加熱功率越大，觸媒進口溫度越高；但加熱功率越低，觸媒出口溫度上升越快。此一現象在較大的甲醇供應率則較明顯。穩態模式切換溫度越高，觸媒出口溫度上升越快；穩態模式切換溫度太低，氫氣的產出反應極為緩慢，最終的產出濃度亦不如高溫切換者；但切換溫度太高，亦未必能獲得最快的氫氣產出反應(response)速率。由本研究的實驗分析可得，最適當的穩態模式切換溫度為 75°C。Seo 等人[15]開發出一組可供 2kW 級之重組器，其中燃料處理器之選擇性部份氧化反應區段乃利用 Pt 配合 Ru 觸媒來進行 CO 純化動作，另外再配合熱交換器與燃燒器來控制整體反應之溫度，實驗亦證實約於反應溫度 180°C 時，加裝幾道純化系統的確可以有效將 CO 濃度降低。Qi 等人[16]則回顧整理目前燃料處理器之熱力分析與質能管理，其中也評估各種含氫之燃料，其中以甲醇作為重組產氫之燃料可獲得理論上最好的重組效率。Huang and Su 等人[17]，以 CuO-ZnO-Al₂O₃, CuO-ZnO-Al₂O₃-Pt-Rh 及 Pt-Rh 等觸媒由甲醇水溶液重組產氫，發現溫度低於 320°C 時，CuO-ZnO-Al₂O₃ 者產氫性能較好；而在高溫時，後兩者則具有較佳的產氫效果。

由以上的回顧可知，甲醇重組器反應溫度低，最有希望於移動車輛上的應用。而目前國際上對於重組器的研究也都積極的投入，而重組器冷起動的特性亦為各國亟欲解決的問題。但是研究結果都尚未能符合移動車輛實際應用的需求，故本研究即將針對此一問題為主題進行更深入的研究。另外，廢熱利用及節省能源已經成為近年來的趨勢，故重組器的熱傳損失及廢熱回收也是本研究的探討主題之一。

2. 研究目的

本研究針對甲醇噴霧顆粒大小，探討重組器冷起動及產氫特性；並將設計一組廢熱回收之節能式重組器，在重組器外圍導入高溫氣體，藉由高溫氣體流率的控制，達到控制重組器熱傳率及溫度的效果，使觸媒提早達反應溫度，促成甲醇的快速反應，提升產氫效率。

3. 研究設備與方法

3.1 研究設備

本研究的主體架構重組器，由本實驗室自行設計組裝。週邊包括燃料供應系統、溫度控制系統、氣體取樣分析系統等。其中重組器的觸媒由工研院材化所提供。蜂巢式金屬擔體塗佈上主成分為 Pt 加上混合氧化物 Cu-ZnO/Al₂O₃ 的觸媒。燃料供應系統主要包括液體燃料供應系統及氣體供應系統。液體燃料供應系統主要包括電動燃料泵、調壓閥、流量計、雙流體燃油噴嘴；氣體供應系統包括調壓閥、流量計、單孔與多孔氣嘴。溫度控制系統包括加熱塞、溫度控制器、溫度擷取裝置等。每支加熱塞加熱功率為 120W，本系統總共裝置四支，可同時提供 480W 的加熱功率，可點燃進入觸媒的混合氣並控制溫度。本系統的 K-type 熱電偶分別裝置於燃料噴霧前端及後端、觸媒進口、觸媒出口等，而本體則另外裝置三組用來量測內壁及外壁溫度。觸媒出口溫度提供加熱控制器的回授訊號。而本重組器基於節能的原則下，設計有熱回收之功能，其方式是在本體外圍加工不鏽鋼氣套 (Gas jacket)，以回收熱量。氣體取樣分析系統包括氣相層析儀(Agilent 6850 GC)、冷凝器、抽氣泵、採樣袋等。實驗配置及

甲醇重組器系統分別如圖 1 及圖 2 所示，重組器規格如表 1 所示。

3.2 研究方法

本研究主要採用部分氧化法及自發熱重組法，配合雙流體噴嘴供應不同流率的輔助空氣，以產生不同顆粒大小的燃料噴霧，探討甲醇重組器的冷起動及產氫特性。主要實驗設定參數包括 S/C 比、O₂/C 比、甲醇噴霧粒徑(Sauter mean diameter, SMD)等。實驗之初，利用 Insitec RT-sizer 粒徑分析儀量測出本系統之最佳甲醇粒徑大小及最適合的噴霧貫穿距離。再來依實驗參數規劃來進行部分氧化法進行重組器冷起動實驗，找出重組器系統的最佳參數。之後，以雙流體噴嘴通入不同的空氣流率，改變不同的甲醇噴霧粒徑，來測試噴霧粒徑大小對於冷起動時間及產氫特性之影響。實驗的進行，依序先開啟氣相層析儀達待測狀態、啟動資料蒐集系統。當一切準備完全後，隨即開啟加熱系統，並導入空氣利用加熱塞先行預熱 10 秒鐘後，甲醇燃料便開始進料，同時利用氣體取樣泵每隔 60 秒以氣密袋取樣一次，並立即利用氣密針將氣體注入氣相層析儀中，分析重組氣體產出的暫態特性，直到氣體產出成分達穩定為止。分析完後的氣密袋必須予以抽真空，亦即不能留下任何氣體在取樣袋內。下一次的冷起動測試必須待重組器本體各部位溫度均已回到室溫才可再進行測試。

另將探討熱回收及原系統加外部加熱等不同操作條件方式，配合雙流體噴嘴供應不同流率的輔助空氣，探討甲醇重組器自發熱重組法的產氫特性。主要實驗設定參數包括 S/C 比、O₂/C 比。實驗的進行，依序先開啟氣相層析儀達待測狀態、啟動資料蒐集系統。當一切準備完全後，隨即開啟加熱系統，並導入空氣利用加熱塞先行預熱 10 秒鐘後，甲醇燃料便開始進料，直到氣體產出成分達穩定之後，即利用氣體取樣泵以氣密袋取樣，並立即將氣體注入氣相層析儀中，分析重組氣體產出特性。分析完後的氣密袋必須予以抽真空，亦即不能留下任何氣體在取樣袋內。氣相層析儀為本研究的重要量測設備之一，檢量線的決定影響氣體成分的量測準確性至鉅。檢量線的決定，必須分別準備五種不同濃度之待測氣體注入氣相層析儀以求出檢量線，而且 R² (相關係數) 必須維持在 0.999 以上。往後的氣體濃度即根據此曲線求出。本系統所採用的攜行氣體(Carrier gas)為氬氣(Ar)。所採用的管柱(Column)為 SUPELCO 1-2390-U。氣相層析儀設定條件為，攜行氣體流率(Carrier gas flow) 10mL/min、注射口溫度(Inlet temperature)100°C、爐溫(Oven temperature)160°C、偵測器溫度(Detector temperature) 200°C。

3.3 化學理論平衡計算原理

化學平衡通常都以兩種平衡公式來描述，有平衡係數以及 Gibbs 最小自由能兩種計算方式，其中本研究的重組方式是利用溫度和壓力來描述熱力狀態，則 Gibbs 自由能最容易做到極小化，而且溫度及壓力都是 Gibbs 函數的原始變數，所以我們以 Gibbs 最小自由能來做計算。在本實驗中的理論平衡分析當中，利用 HSC 這套軟體來求解反應平衡組成及其熱力性質，與其相關等物理量。

HSC 化學平衡軟體是為很多不同種類的化學反應和平衡計算所設計的。此軟體包含焓(H)，熵(S)以及熱容量(c_p)，一共超過 17000 種化合物的數據。這個軟體能夠計算非均勻系統裡的多組成的平衡成份。僅需指定反應系統，輸入它的相(Phase)和物種，給定反應物的數量。再計算等溫和等壓狀況下來計算產物的平衡產出數量。平衡組成是使用 Gibbs 最小自由能法來計算。

4. 結果與討論

4.1 重組器性能測試

重組器進行燃料噴霧顆粒、熱回收等效應的影響測試之前，先以部分氧化法進行初步測試，以瞭解此一重組器系統的特性。

圖 3 為各種不同 O_2/C 比，搭配不同甲醇進料率時，氫氣產出濃度與觸媒出口溫度之比較。由圖可得知，在這四種進料流率下，其最佳氫氣產出濃度之 O_2/C 比介於 0.23~0.34 之間。 O_2/C 比過低，因為操作溫度太低，氫氣無法有效提升，亦可能造成碳粒的析出；而高 O_2/C 比將使反應溫度太高而傷害觸媒，並使氫氣氧化而使濃度降低，故在此穩態實驗中，觸媒出口溫度皆有效控制在 500°C 以內。由圖中亦可看出，甲醇流率約在 20.5-24.9cc/min 之間，於較低溫度及較低 O_2/C 即可獲得較高的氫氣產出，故往後即選用此兩種流率進行測試。

圖 4 為甲醇進料率 20.5 cc/min、穩態 O_2/C 為 0.30、設定加熱功率 480W、加熱溫度 100°C ，冷起動空氣供應率 40、60、80 及 100 L/min。當冷起動空氣供應率在 40 L/min 者其到達氫氣最大穩定產出濃度的時間約要 240 秒，為所有冷起動空氣供應率中最慢，其氫氣濃度也約只有 37%，隨著空氣供應率的增加，其反應速率隨之增快。但是當空氣量增加到 80 L/min 時，已達此進料流率下最快產出氫氣速率，約在 120 秒左右就可達到最大產氫濃度。若空氣供應率持續提升至 100L/min，則與 80L/min 者差異不大。另可發現，較低的空氣供應率之下，最後的穩定溫度明顯高於較大空氣供應率者。

圖 5 為冷起動暫態過程中，各種甲醇進料率於不同加熱溫度下對於觸媒出口溫度及氫氣濃度產出速率之影響。甲醇進料率 20.5 cc/min、冷起動空氣供應率 100 L/min、設定加熱功率 120W、穩態 O_2/C 為 0.30、加熱溫度設定範圍 80°C 、 100°C 及 120°C 三種。從圖顯示可得知，加熱溫度 120°C 者，觸媒出口溫度達 200°C 所需時間只需 78.2 秒，加熱溫度 100°C 者所需時間次之，約 90.86 秒；加熱溫度 80°C 者，所需時間約 91.7 秒。由整體冷起動速率來看，經由多重甲醇進料率的測試，發現在此進料率之冷起動時間至少縮短 20 秒以上。在此甲醇進料流率下，氫氣產出之速率也明顯比較快速，從冷起動開始，只要 60 秒即可有氫氣產出。在 120 秒時，所設定的三種加熱溫度者均已達到氫氣最大穩定產出濃度，約在 40%。

圖 6 為最佳 O_2/C 比條件下，不同甲醇進料流率對於甲醇轉化效率之影響。 O_2/C 比為 0.28~0.34、設定加熱功率為 480W、加熱溫度 100°C 。從圖得知，當甲醇進料流率在 10.0cc/min、 O_2/C 比為 0.34 時，甲醇之轉化效率可達 90.9%，此時重組器觸媒出口溫度達 314°C 。隨著甲醇進料流率的增加，其轉化效率也隨之降低，當甲醇進料流率在最大的 24.9cc/min、 O_2/C 比為 0.28 時，其甲醇轉化效率為只剩 79.91%。

由以上的測試結果可知，重組器系統，在不同的甲醇進料率、空氣供應率、設定加熱溫度等條件下，有其最佳冷起動的參數，適當的選用參數可有效縮短冷起動時間，亦可節省冷起動期間的能量消耗。本系統的冷起動最佳參數大致為，甲醇供應率為 20.5cc/min、空氣供應率 80-100L/min 可得最快的冷起動效果；穩態的最佳氫氣產出的 O_2/C 比約介於 0.23~0.34 之間。

4.2 燃料噴霧粒徑的影響

圖 7 所示為甲醇進料流率 20.5cc/min、在噴霧距離分別為 10、15 及 20cm、輔助空氣流率有 3、4、5、6、7、9、11、12L/min 的情況下，所得的甲醇噴霧粒徑。由圖中可知，甲醇噴霧粒徑皆隨著輔助空氣的增加而減小。但大致上輔助空氣流率在 7L/min 以上時，噴霧粒徑隨著輔助空氣流率增加的變化即趨平緩，輔助空氣 9L/min 時三者的噴霧粒徑即相當接近，大約介於 20-30 μm 之間。而在本重組器中，燃料則搭配 9L/min 的輔助空氣，即可接近最小的噴霧粒徑。若持續增加輔助空氣量，雖然可以繼續減小 SMD 值，但是效果有限，而且可能反而增加甲醇燃料之貫穿距離，使燃料直接衝擊到觸媒，使觸媒溫度降低，致使冷起動及產氫效果變差。

圖 8 為在各種甲醇進料流率下，平均噴霧粒徑大小對於觸媒出口溫度達 200°C 所需時間之比較。當甲醇進料率 10cc/min、SMD 值在 22.7 μ m 時，觸媒最快達 200°C 所需時間只須 115 秒；而甲醇進料 14.6cc/min 者，當 SMD 值在 22.4 μ m 時，其觸媒出口溫度達 200°C 時間只須要 101 秒。由此可發現，當甲醇進料率在 10.0cc/min 及 14.6cc/min 的低進料流率時，SMD 值約在 22 μ m 左右皆可最快速達到觸媒反應溫度。並非 SMD 值愈小越可獲得快速的冷起動效果。可能原因為當 SMD 值愈小也就是輔助空氣量越大，而輔助空氣量越大，噴霧貫穿距離越長，造成燃料直接碰撞在觸媒表面上，形成冷卻作用；另外亦可能噴霧速率太快，使得大部分燃料未反應即快速通過觸媒，故反而造成燃料轉化效果不好、觸媒升溫變慢。另由圖可發現，甲醇進料率在 20.5cc/min 和 24.9cc/min 者，SMD 值大小對於冷起動時間影響不明顯，其原因應該為，較大的甲醇供應率，單位時間內所放出的熱量較多，觸媒內部溫度較高，故能克服前述在低流率狀況下的兩個因素。

圖 9 為由圖 8 所獲得最佳噴霧粒徑條件下，觸媒出口溫度達 200°C 所需時間，並與原系統做比較。原系統的雙流體噴嘴輔助空氣流率並未經過適當調整，均隨不同 O₂/C 比而改變，所有進入重組器的空氣均由此噴嘴提供，故可能出現太多輔助空氣，造成噴霧貫穿距離太長。由圖可得知，當甲醇進料率在 10.0cc/min 時，若雙流體噴嘴的輔助空氣流率有經過最適化調整，冷起動時間可明顯比原系統快速；當甲醇進料在 24.9cc/min，重組器觸媒達 200°C 所需之時間約只要 73 秒，為所有甲醇進料流率之中的最佳反應時間。原因應為此系統利用兩支噴嘴提供空氣，一支為雙流體噴嘴，以適量的空氣提供燃料霧化所需，另一支噴嘴則只提供空氣，如此即可在燃料噴霧粒徑及貫穿距離間取得折衷值，所以冷啟動速率能有效提升。而原系統的空氣僅由雙流體噴嘴提供，輔助空氣流率過量，雖然可以有較小的燃料噴霧顆粒，但是反而造成貫穿距離太長，燃料直接噴在觸媒本體上，使得觸媒冷啟動時間延後。由此可得知甲醇燃料噴霧若經過適當的調配，將可獲得較小的甲醇噴霧顆粒，並可避免燃料噴霧直接打在觸媒上造成冷卻現象。

圖 10 為重組器達穩定狀態下，甲醇進料率為 20.5cc/min、O₂/C 比為 0.30 時，甲醇噴霧粒徑 SMD 值大小對於氣體產出濃度之影響。當 SMD 在最小值(約 5.75 μ m)，氫氣產出濃度約在 39.22%，但 SMD 值提升至 93.02 μ m 時，氫氣濃度約在 40.24%。整體 CO 濃度則約介於 15.90%~17.17%之間。由此圖可知，在此甲醇進料流率下，SMD 值大小對於氫氣產出濃度之影響不明顯，氫氣濃度介於 39.22~40.24%間，而且並非甲醇噴霧顆粒越小就可獲得較佳的氫氣產出。

圖 11 為各種甲醇進料率下，不同甲醇噴霧 SMD 大小對於甲醇轉化效率及氫氣產出流率之影響。圖的橫軸為 SMD 值大小，左縱軸為甲醇轉化效率，右縱軸為氫氣產出流率。由圖可發現，甲醇進料率在 10.0cc/min，SMD 值為 5.59 μ m 時，其最佳甲醇轉化效率 75.0%，此時氫氣產出流率可達 6.27 L/min，隨著 SMD 值增大，轉化效率則漸漸降低，當 SMD 值在 111.4 μ m 時，其轉化效率只有 58.0%，氫氣產率也只剩 4.6 L/min。甲醇進料率在 14.6cc/min 時，轉化效率可達到 78.9%。當在較大的甲醇進料率下，甲醇進料率 20.5cc/min 搭配 SMD 值 15.4 μ m，可以得到此甲醇進料流率下最佳轉化效率及最佳氫氣產出流率，分別為 89.2%和 18.0 L/min；而甲醇進料率 24.9cc/min 時搭配 SMD 值 10.44 μ m，可得到甲醇轉化效率 76.4%及氫氣產出流率 17.35L/min，此值皆為此甲醇進料流率下最佳值。

4.3 系統採用節能措施的影響

圖 12 為重組器達穩定狀態下，廢熱回收與原系統於不同 O₂/C 比下，對於氫氣產出流率之影響，採用部分氧化法。甲醇進料流率為 20.5cc/min 及 24.9cc/min、設定 O₂/C 比範圍 0.20~0.55。圖之橫軸為 O₂/C 比，縱軸為氫氣產出流率，由圖可看出當設定 O₂/C 比在 0.20 時，

甲醇進料流率 24.9cc/min，採用原系統(即未採用廢熱回收)，其氫氣產出流率為最高，可達 12.31L/min。若採用熱回收方式者，在同樣進料流率下，氫氣產出流率卻只有 9.8 L/min。隨著 O₂/C 比的提升，氫氣產出流率也會隨之增加，當 O₂/C 比設定在 0.40 時，在這二種甲醇進料流率下，原系統及廢熱回收者，氫氣產出流率皆有峰值的存在。進料流率 20.5 cc/min 者，其氫氣流率達 19.53 L/min；進料流率 24.9 cc/min 其氫氣產出流率可達 22.9 L/min。

圖 13 為重組器達穩定狀態，自發熱重組於不同操作條件下，S/C 比對於產出氣體濃度之影響。甲醇進料率 20.5 cc/min，設定 O₂/C 比 0.40，S/C 比 0~2.5，操作條件為原系統、廢熱回收及原系統加外部加熱三種。由圖可知，當操作條件在原系統下，S/C 比為 0 (即部分氧化法)氫氣濃度為 38.1%，CO 濃度為 13.59%；提升 S/C 比到 1 時，氫氣濃度為 35.44%，CO 濃度為 10.82%；設定 S/C 比為 1.5，氫氣濃度為 35.03%，CO 濃度為 9.78%；S/C 比提升到 2，氫氣濃度只有 32.1%，CO 濃度為 9.63%；S/C 比提升到 2.5，氫氣濃度為此參數設定下最低值僅為 31%，CO 濃度為 9.43%。隨著 S/C 比的提升，在原系統的操作條件下，隨著 S/C 比的增加，氫氣濃度並沒有相對的增加，反應呈現下降的趨勢。這是因為水的蒸發潛熱過大，進而使得觸媒床的溫度降低，甲醇轉化效率變差所致，由 S/C 比 0 時的 93.08% 降到 S/C 比 2.5 時的 68.26%。故在原系統下，採用自發熱重組法並無法有效提升氫氣濃度。若在相同的甲醇進料率下，操作條件改為熱回收方式、S/C 比 0，其氫氣濃度為 38.07%、CO 濃度為 13.95%；當 S/C 比 1 時，氫氣濃度為 37.86%、CO 濃度為 10.48%；S/C 比 1.5，氫氣濃度為 37.95%、CO 濃度為 9.96%；當 S/C 比提升至 2 時，氫氣濃度為 33.74%、CO 濃度為 9.17%。採用熱回收方式，S/C 比在 1~1.5 時，氫氣雖然只有維持在跟 S/C 比 0 相近的 38% 左右，但是 CO 濃度則有明顯下降，降幅約有 3.5% 左右；而在高 S/C 比時，氫氣濃度明顯下降，這應該是因為水的蒸發潛熱大過於熱回收的熱量所造成。當 S/C 比設定在 1 時，觸媒出口溫度為 460.7°C；提升 S/C 到 1.5，觸媒出口溫度降為 446.1°C；S/C 比設定 2，溫度則降至 383.7°C；而 S/C 比設定在最高的 2.5 時，溫度明顯下降至 359.2°C，從觸媒出口溫度的明顯下降可以得到佐證，為何即使採用熱回收仍無法獲得重組產出的明顯改善。若採廢熱回收加上外部加熱方式，由圖中趨勢可知，隨著 S/C 比提升，其氫氣濃度也隨之提升，設定 S/C 比 2.5 時，為此甲醇進料率下，所有操作條件中，氫氣濃度最高可達 41.7%；CO 濃度也隨著 S/C 比提升而降低，S/C 比在 2.5 時，CO 濃度最低約 6.5%。故若採用廢熱回收加上外部加熱方式能有效提升氫氣濃度，且降低 CO 濃度。

表 2 為重組器達穩定狀態，自發熱重組法於不同操作條件下，S/C 比對於反應焓及能量損失百分比之影響。由前面圖中可發現，隨著 S/C 比的增加，其 CO 濃度隨之降低，而 CO₂ 濃度則是上升，這是由於水氣轉移，CO 與 H₂O 參與反應，轉換為 H₂ 與 CO₂，因 CO₂ 的形成焓(-393.52kJ/kmol)比 CO 的形成焓(-110.52 kJ /kmol)來得大，故經計算結果可知當，CO 轉換 CO₂ 的量愈多時，其反應焓就愈大，故從表上即可知隨著 S/C 比愈大，其反應焓就愈大。由於能量損失率等於反應焓除以燃料低熱值，故能量損失率也是隨著 S/C 比的增加而增大。甲醇進料率在 20.5 cc/min，操作條件為原系統，S/C 比設定 2.5，能量損失為此甲醇進料流率下最大，約 33.52%。

4.4 理論平衡計算

圖 14 為重組器在部分氧化法時，在甲醇進料率為 20.5cc/min，不同溫度下 H₂、CO、CO₂ 濃度之比較，圖之橫軸為反應溫度，縱軸為 H₂、CO、CO₂ 濃度。由圖可知，在部分氧化法時，可知當反應溫度達 200°C 時，開始有氫氣產出，到達最大穩定產出濃度時，其反應溫度約在 700°C 左右。圖上所標示之實驗值，是當重組器達氫氣最大穩定產出濃度時，在觸媒段所量測到的溫度值，及在此溫度下，H₂、CO、CO₂ 之濃度。由圖可發現，在此情況下，理論值與實

驗值是相當接近的。

接著，圖 15 為重組器於自發熱重組法，不同 S/C 比在不同溫度下對於氣體產出濃度之影響，甲醇進料率為 20.5 cc/min、O₂/C 比為 0.4、S/C 比 1~2.5。圖之橫軸為反應溫度，縱軸為 H₂、CO、CO₂ 之濃度，由圖可知在此進料流率所設定參數下，理論分析與實驗值比較，發現差異並不大。

4.5 重組器熱回收系統改善

重組過程若由外部加熱仍需消耗外加電能，故本研究再針對重組器熱回收系統效果不佳的問題進行檢討改善。最後檢討結果，發現回收氣流流量有問題，故將熱回收氣流導引方向進行修改，應避免回收氣流直接衝向觸媒外圍壁面，以防止較低溫的回收氣流冷卻高溫的觸媒外壁，而造成熱回收效果不佳的現象。以下即為系統經過改善之後，重組器於冷起動暫態過程的測試結果，實施方法為部分氧化法。

圖 16 為甲醇重組器在不同操作條件下、於暫態過程，觸媒出口溫度對甲醇轉化效率的影響。甲醇進料率為 20.5cc/min，O₂/C 比為 0.37；操作條件分別為原系統以及熱回收，由圖中可以看出原系統以及熱回收的甲醇轉換效率皆隨著觸媒溫度越高而上升，明顯發現熱回收的轉換效率高於原系統，在熱回收冷起動暫態過程的甲醇轉化效率比原系統的轉換效率約提高 8~11% 左右，主要原因為重組器採熱回收，外壁溫度提高，因而減少能量散失，維持觸媒反應時所需要的工作溫度。所以由圖中可以發現在冷起動暫態過程，熱回收的觸媒出口溫度高於原系統者，因此熱回收者具有較高的甲醇轉化效率。而在達穩態後，使用熱回收的甲醇轉換效率整體也都高於原系統者約 2~3% 左右。因此可以瞭解在使用熱回收以後，甲醇的轉換效率皆有明顯的提升。

圖 17 為甲醇重組器在不同操作條件下的暫態過程中，觸媒出口溫度與重組器外壁熱傳損失的關係。由圖中可發現，於原系統，重組器於冷起動過程大量氧化放熱，造成重組器大量的熱傳損失，最高約為 214kJ/min 左右。而當到達穩態後，則重組器的壁面溫度已達穩定，因此熱傳損失逐漸趨於平緩，能量損失大約在 84kJ/min 左右。而在操作條件為熱回收時，由於將回收的熱量提供給重組器本體外部保溫，所以在冷起動暫態時可以發現熱回收的熱傳損失明顯降低至 177kJ/min 左右，而在達到穩態時，熱傳損失也逐漸穩定至 78kJ/min 左右。整體而言，由於熱回收有效的將熱量保留給重組器本體的使用，因此熱傳損失明顯低於原系統。圖 18 為甲醇重組器在不同操作條件下，穩態操作的熱傳損失、熱效率及重組氣體產率的比較。甲醇供應率 20.5cc/min、O₂/C 為 0.37。由此圖可知原系統和熱回收系統兩者相較之下，熱傳損失越低則熱效率越高，熱回收者的熱效率約為 62.8%，比原系統提升約 5%。另外，亦可發現氫氣及 CO 產率分別都是熱回收系統高於原系統，原系統的氫氣產率(Yield)大約為 53%，而熱回收者則約為 58% 左右，高於原系統約 5%；在 CO 產率方面，原系統的 CO 產率約 41%，熱回收時，CO 產率則比原系統高出 3%。由以上結果可以得知，當操作條件採用熱回收時，重組器經由外壁的熱傳損失減少，使得觸媒的工作溫度相對提高，而使燃料的轉化效率提升，因此氫氣和 CO 的產率也相對提高。

5. 結論

本研究利用雙流體噴嘴改變燃料噴霧粒徑，來探討重組器冷起動及產氫特性。由實驗結果得知，在較小的甲醇進料流率下，改變噴霧粒徑 SMD 值對於重組器冷起動及產氫特性有明顯的影響。在冷起動方面，大致上較小的噴霧粒徑可得到較佳的甲醇轉化效率及快速的冷起動效果，但有最佳值的存在，亦即粒徑越小效果未必越好。在較小的粒徑時，甲醇轉化效率最多可改善 20.7%。甲醇進料率在 24.9cc/min，配合噴霧粒徑 30.1 μ m，觸媒達 200°C 所需時

間只須 73 秒。於氫氣濃度方面，在各種甲醇進料流率時，需搭配適當的噴霧粒徑才可獲得較佳的氫氣濃度。

另外，採用熱回收方式雖可將高溫氣體回流至重組器外氣套，對重組器具有保溫的效果，減少系統對外的熱傳損失，但若氣流導引位置不對，使回收氣流對重組器造成冷卻效果，反而會使重組效果變差。本研究針對原先設計熱回收系統改善之後，測試結果則可獲得改善。與原系統相較下，冷起動暫態之熱傳損失可減少 37kJ/min 左右，而在達穩態後可減少 4kJ/min~6kJ/min 左右。而甲醇轉換效率方面，在使用熱回收操作方式後，其轉換效率皆有明顯提升，在冷起動暫態時高於原系統約 11% 左右，而在穩態後則提升 2~3%；熱效率在穩態時也比原系統高出約 5% 左右。而在有效利用熱回收之後，氫氣產率也明顯從原系統的 53% 提升至熱回收者的 58%。因此可以發現在甲醇重組器使用熱回收後，可使本系統的整體效率明顯提升，但必須注意熱回收氣流的導入方向與位置。

本研究截至目前為止，已投稿三篇研討會論文[18-20]、提出一個專利申請案[21]，研究成果亦正在整理準備投稿 SCI 期刊論文[22]。

參考文獻

1. 曲新生、陳發林、呂錫民，產氫及儲氫技術，五南書局，台北，2007。
2. Emonts, B., Hansen, J.B., Jorgensen, S.L., Hohlein, B. and Peters, R., Compact methanol reformer test for fuel-cell-powered light-duty vehicles, *Journal of Power Sources*, Vol. 71, pp.288-293, 1998.
3. Wiese, W., Emonts, B. and Peters, R., methanol steam reforming in a fuel cell drive system, *Journal of Power Sources*, Vol. 84, pp.187-193, 1999.
4. Loffler, D.G., Taylor, K. and Mason, D., A light hydrocarbon fuel processor producing high-purity hydrogen, *Journal of Power Sources*, Vol. 117, pp. 84-91, 2003.
5. Choi, Y. and Stenger, H.G., Fuel cell grade hydrogen from methanol on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 38, pp.259-269, 2002.
6. Hohlein, B., Boe, M., Bogild-Hansen, J., Brockerhoff, P., Colman, G. and Emonts, B., Hydrogen from methanol for fuel cells in mobile systems: development of a compact reformer, *Journal of Power Sources*, Vol. 61, pp.143-147, 1996.
7. S.H. Chan, D.L. Hoang and O.L. Ding, Transient performance of an autothermal reformer-A 2-D modeling approach, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.48, pp. 4205-4214, 2005.
8. Wild, P.J. and Verhaak, M.J.F.M., Catalytic production of hydrogen from methanol, *Catalysis Today*, Vol. 60, pp.3-10, 2000.
9. Horng, R.F., Transient Behavior of a Small Methanol Reformer for Fuel Cell during Hydrogen Production after Cold-Start, *Energy Conversion and Management*, Vol. 46(7-8), pp. 1193-1207, 2005.
10. Horng, R.F., Chen, C.R., Wu, T.S. and Chan, C.H., Cold Start Response of a Small Methanol Reformer by Partial Oxidation Reforming of Hydrogen for Fuel Cell, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 26, No. 11-12, pp. 1115-1124, 2006.
11. Horny, C., Kiwi-Minsker, L. and Renken, A., Micro-structured string-reactor for autothermal production of hydrogen, *Chemical Engineering Journal*, Vol.101, pp.3-9, 2004.
12. Takeda, K., Baba, A., Hishinuma, Y. and Chikahisa, T., Performance of a methanol reforming system for a fuel cell powered vehicle and system evaluation of a PEFC system, *JSAE Review*, Vol. 23, pp.183-188, 2002.
13. Chan, S.H., Hoang, D.L., O.L. Ding, Transient performance of an autothermal reformer—A 2-D modeling approach, *Int. J. heat and mass transfer*, Vol. 48, pp. 4205-4212, 2005.

14. Horng, R.F., Chou, H.M., Lee, C.H. and Tsai, H.T., Characteristics of Hydrogen Produced by Partial Oxidation and Auto-thermal Reforming in a Small Methanol Reformer, *Journal of Power Sources*, Vol. 161(2), pp. 1225-1233, 2006.
15. Seo, Yu Taek, Seo, Dong Joo, Jeong, Jin Hyeok and Yoon, Wang Lai, Development of compact fuel processor for 2 kW class residential PEMFCs, *Journal of Power Sources*, Vol. 163, pp. 119-124, 2006.
16. Qi, A., Peppley, B. and Karan, K., Integrated fuel processors for fuel cell application-- A review, *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, pp. 3-22, 2007.
17. Huang, C.Y., Sun, Y.M., Chou, C.Y. and Su, C.C., Performance of catalysts CuO-ZnO-Al₂O₃, CuO-ZnO-Al₂O₃-Pt-Rh, and Pt-Rh in a small reformer for hydrogen generation, *Journal of Power Sources*, Vol. 166, pp. 450-457, 2007.
18. 廖奕璋，洪榮芳，陳佑明，施慶門，甲醇重組器之熱傳損失對於重組特性的探討，第二十六屆台灣區觸媒與反應工程研討會，台中太平，勤益科技大學，2008年7月4日（光碟片版）。NSC 95-2221-E-168-032-MY2
19. 洪榮芳，周煥銘，蔡賢德，邱韋丞，廖奕璋，翁碩偉，不同操作條件對於甲醇重組器自發熱重組法之研究，第二屆台灣氫能與燃料電池學術研討會，台北市，2008年1月4-5日，pp. 336-342。NSC 95-2221-E-168-032-MY2。
20. 洪榮芳，蔡賢德，邱韋丞，溫智升，翁碩偉，燃料噴霧粒徑對於甲醇重組器冷起動產氫特性研究，中國機械工程學會第二十四屆全國學術研討會論文集，桃園中壢，2007年11月23-24日，pp. CSME805-810 (A13-0001)。NSC 95-2221-E-168-032-MY2。
21. 洪榮芳，周煥銘，賴維祥，蔡賢德，邱韋丞，節能式碳氫燃料重組器，中華民國發明專利申請中，2006年3月。NSC 95-2221-E-168-032-MY2。
22. Horng, R.F., Tsai, H.T., Liao, Y.W., Chiu, W.C., Particle size of fuel spray on the transient characteristics of hydrogen production in a methanol reformer, (will be submitted), 2008.

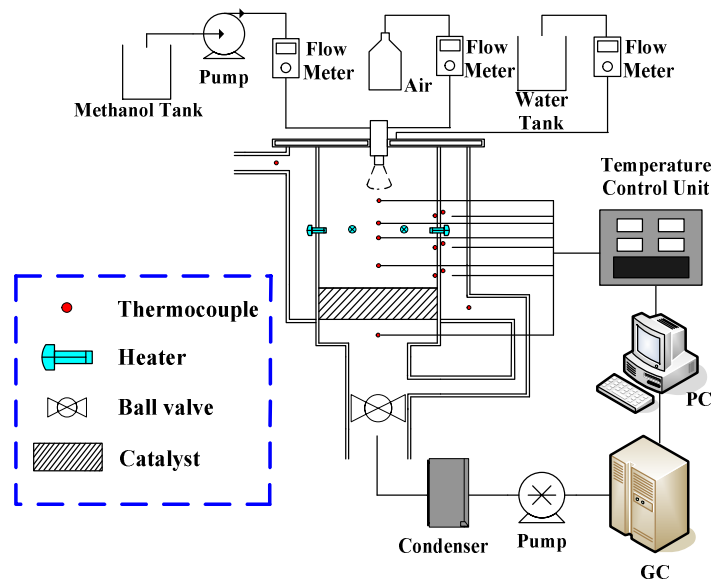


圖1 實驗設備裝置示意圖



圖2 甲醇重組器系統

表 1 重組器規格

<u>本體</u>	
反應室	φ120mm-OD, φ82mm-ID 不銹鋼管
高度	600 mm
噴嘴	甲醇、水、空氣
加熱器	120W×4 支加熱塞 (POX) 500W×3 支加熱器 (ATR)
加熱器電源	12VDC (POX) 220VAC (ATR)
<u>觸媒</u>	
擔體	金屬
直徑	φ76mm
長度	30 mm
成分	Pt 與 Cu-ZnO/Al ₂ O ₃
孔數	230 cells/in ²

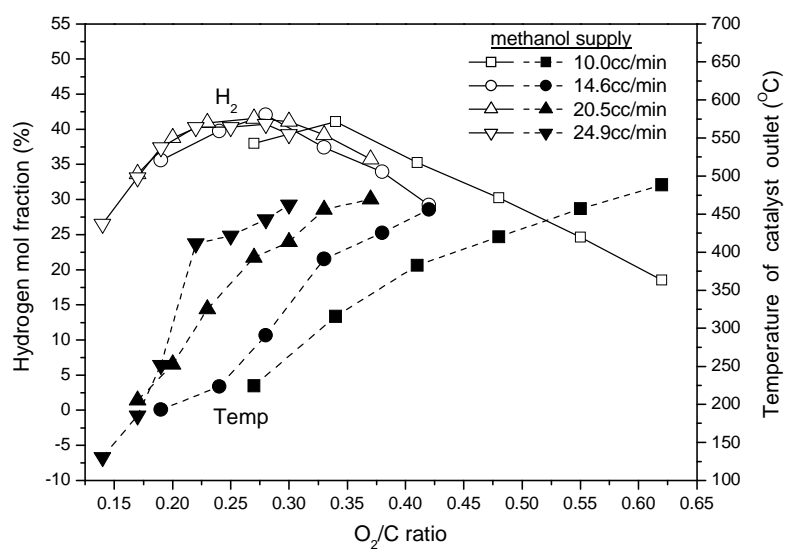


圖 3 不同甲醇進料率搭配不同 O₂/C 比時，氫氣產出濃度與觸媒出口溫度之比較

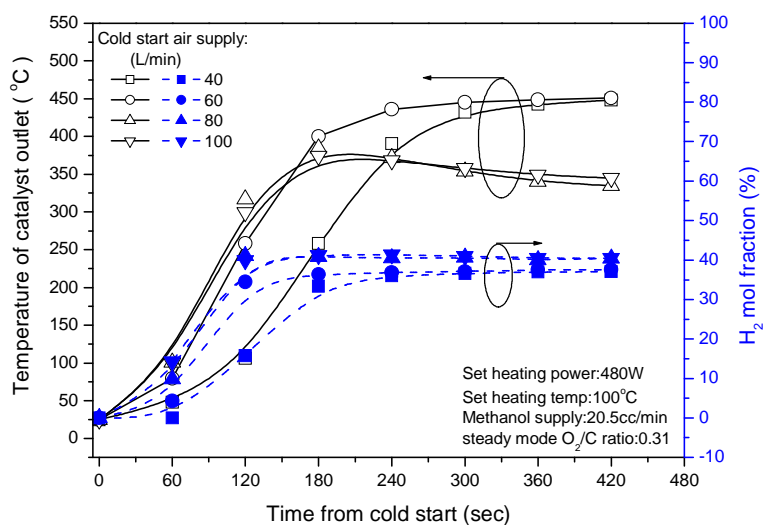


圖 4 冷起動過程空氣供應率對於觸媒出口溫度及 H₂ 濃度之影響(Methanol supply: 20.5cc/min)

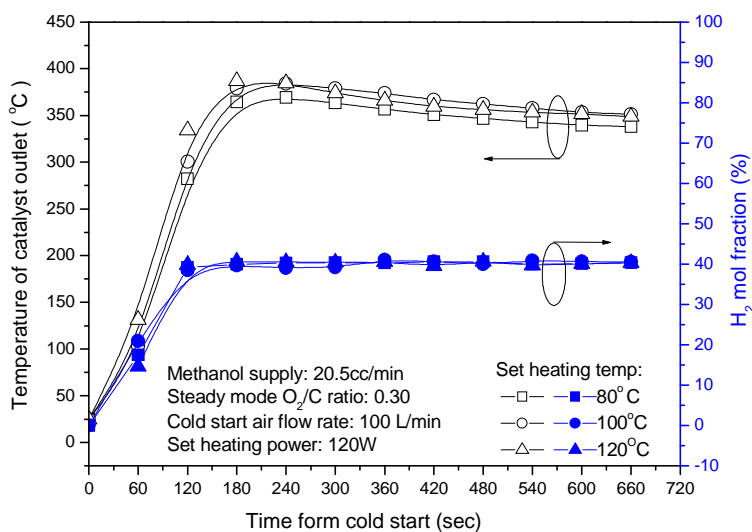


圖 5 冷起動暫態過程中，各種甲醇進料率於不同加熱溫度下對於觸媒出口溫度及氫氣產出濃度之影響 (Methanol supply: 20.5cc/min)

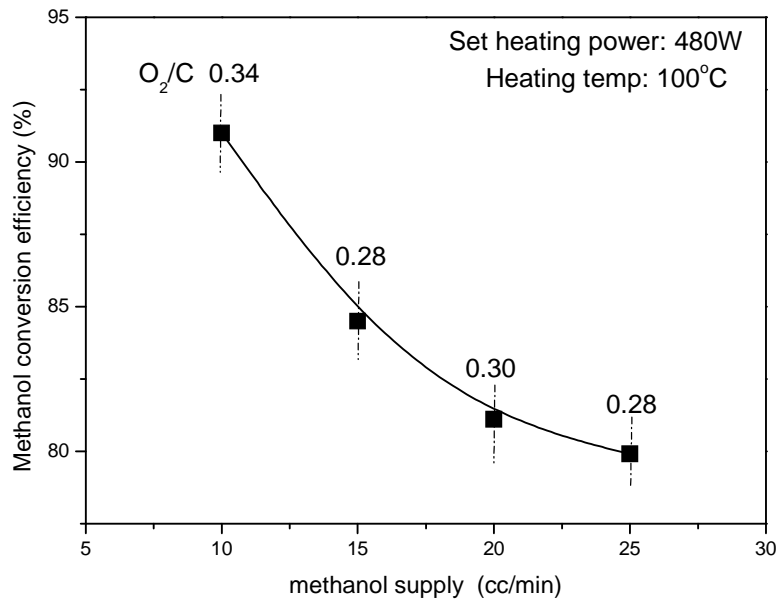


圖 6 最佳 O₂/C 比條件下，甲醇進料流率對於甲醇轉化效率之影響

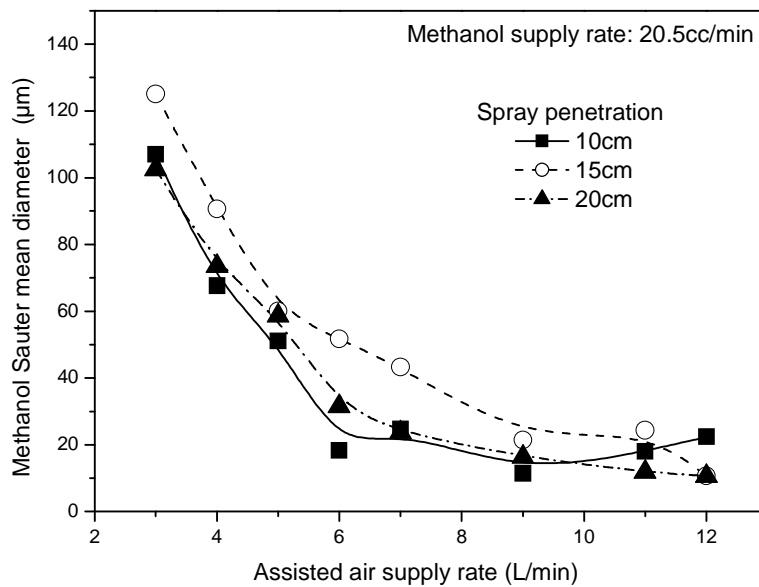


圖 7 不同噴霧距離下，甲醇進料率搭配不同輔助空氣量對於噴霧粒徑之影響 (Methanol supply: 20.5 cc/min)

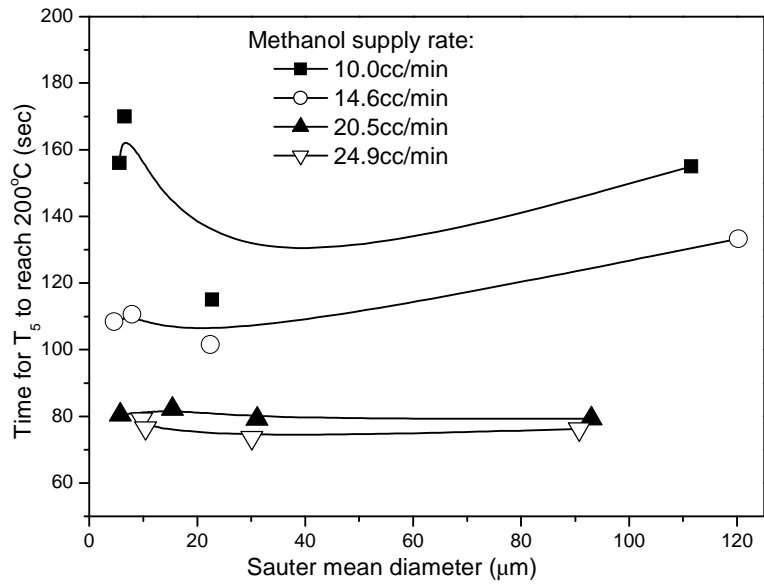


圖 8 各種甲醇進料流率下，噴霧粒徑大小對於觸媒出口溫度達 200°C 所需時間之比較

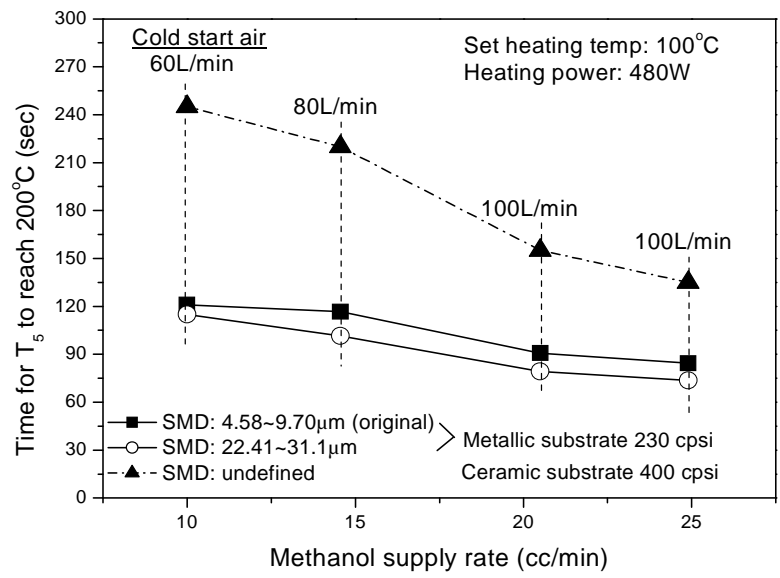


圖 9 最佳噴霧粒徑條件下，觸媒達 200°C 所需時間

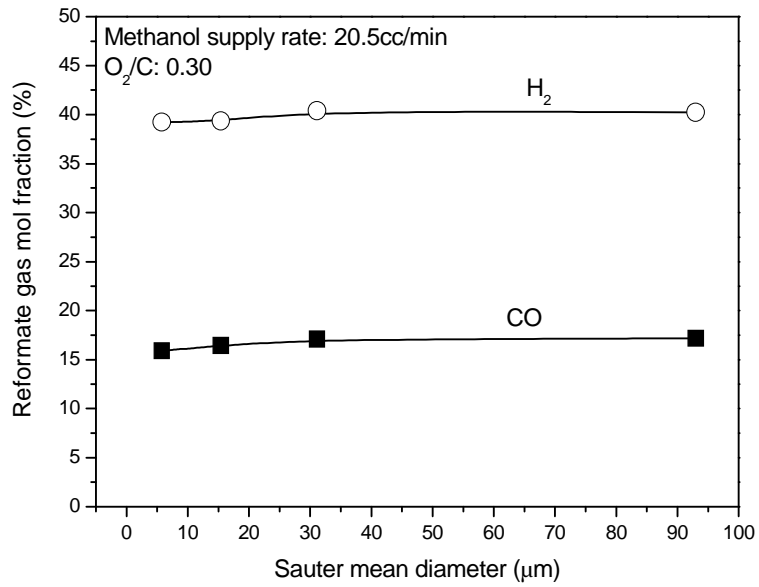


圖 10 當重組器達穩定狀態下，不同甲醇 SMD 值大小對於產出氣體濃度之影響 (Methanol supply: 20.5cc/min)

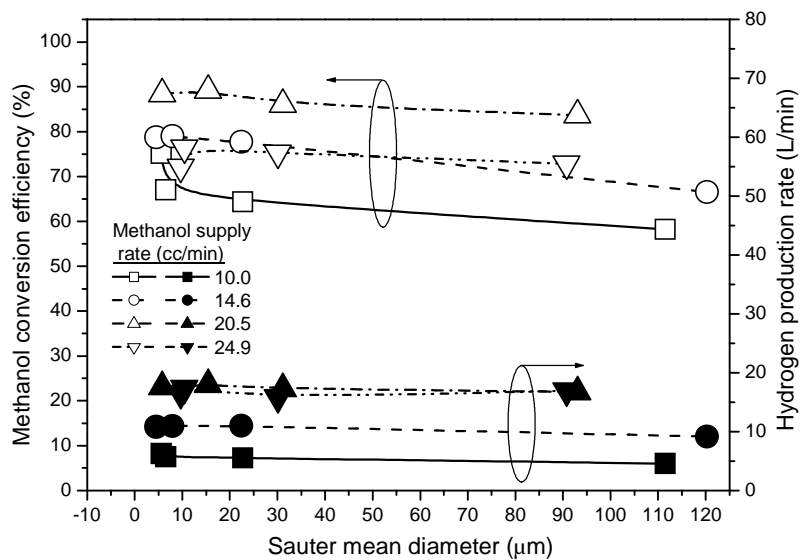


圖 11 各種甲醇進料率下，不同甲醇 SMD 大小對於甲醇轉化效率及氫氣產出流率之影響

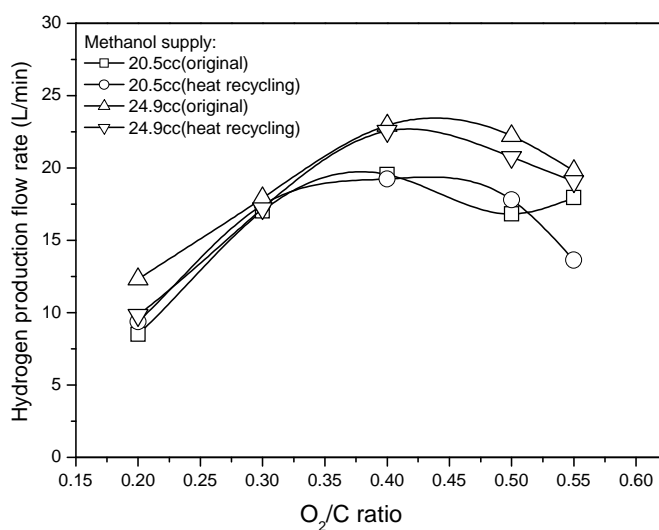


圖 12 重組器達穩定狀態下，不同操作條件和不同 O₂/C 比對於氫氣產出流率及
 甲醇轉化效率之影響

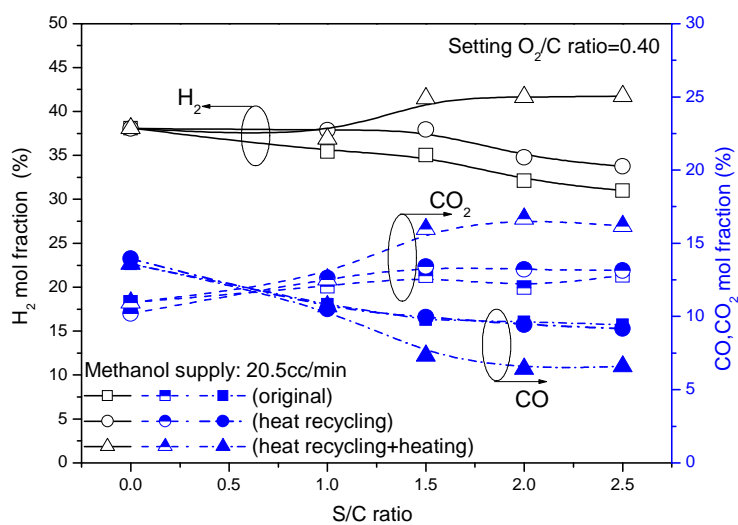


圖 13 重組器達穩定狀態時，自發熱重組於不同操作條件下，S/C 比對於氣體產出濃度之影響
 (Methanol supply: 20.5cc/min)

表 2 重組器達穩定狀態，自發熱重組於不同操作條件下，S/C 比對於反應焓及能量損失之影響

Methanol supply rate: 20.5cc/min						
S/C ratio	Original		Heat recycling		Heat recycling+heating	
	Enthalpy of reaction (kJ/mol)	Energy loss ratio (%)	Enthalpy of reaction (kJ/mol)	Energy loss ratio (%)	Enthalpy of reaction (kJ/mol)	Energy loss ratio (%)
1.0	-162.74	25.42	-148.42	23.19	-149.75	23.39
1.5	-176.83	27.63	-150.46	23.50	-142.48	22.26
2.0	-196.25	30.66	-181.12	28.30	-146.91	22.95
2.5	-214.54	33.52	-191.48	29.92	-143.90	22.48

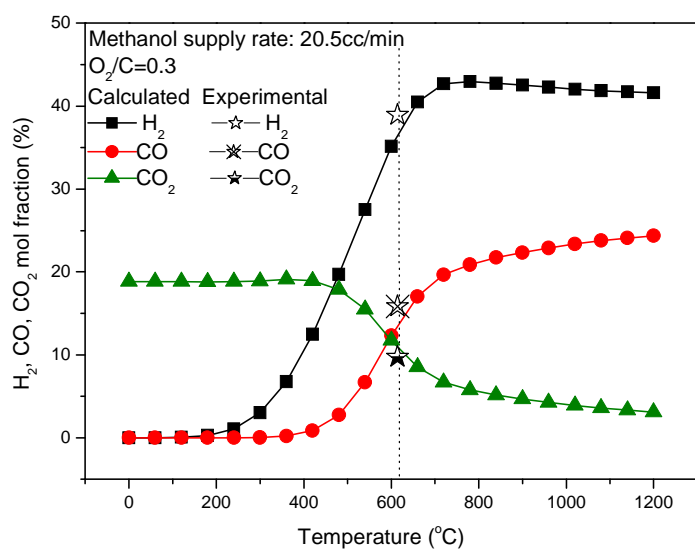


圖 14 重組器在部份氧化法時，在各種甲醇進料率下，於不同溫度下，氣體產出濃度理論值與實驗值之比較(Methanol supply: 20.5cc/min)

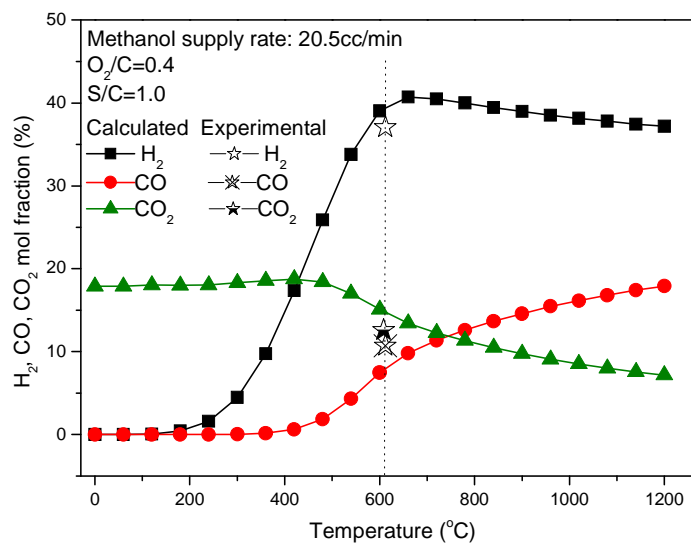


圖 15 重組器在自發熱重組時，於不同溫度下，氣體產出濃度理論值與實驗值之比較 (甲醇進料率 20.5cc/min, S/C = 1)

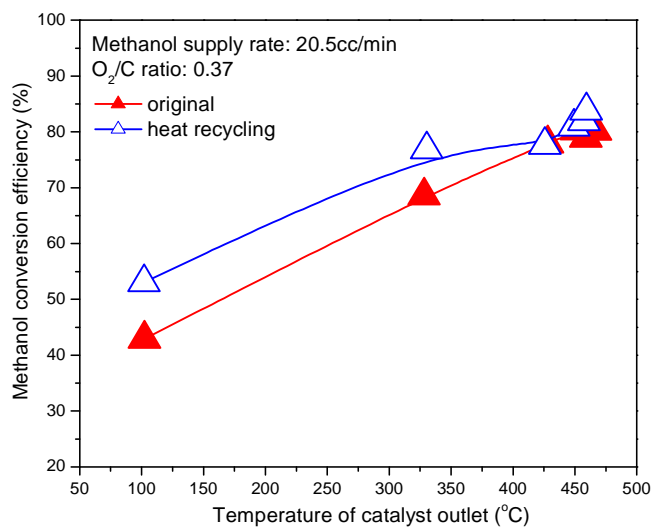


圖 16 冷起動暫態過程中，觸媒出口溫度對甲醇轉換效率的影響

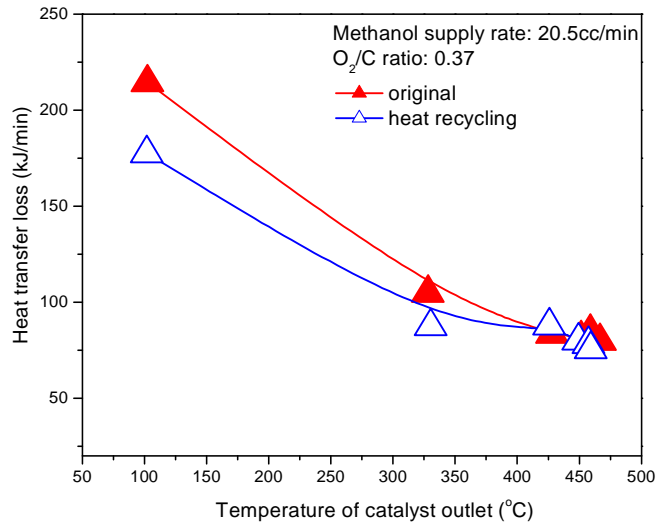


圖 17 冷起動暫態過程中，觸媒出口溫度對熱傳損失的影響

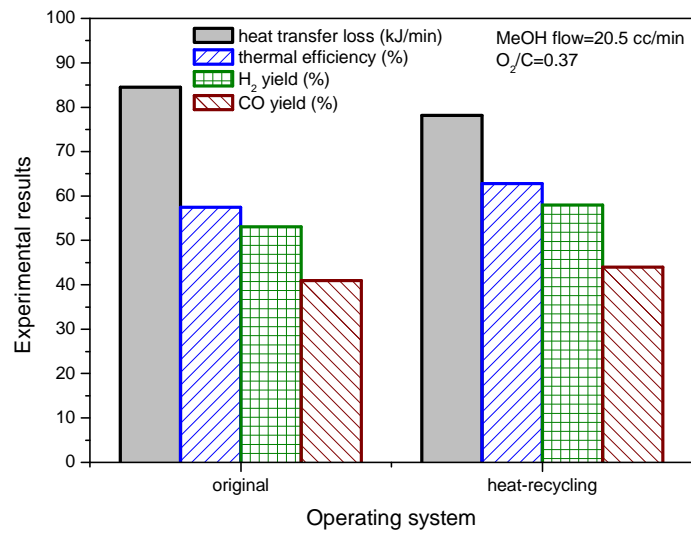


圖 18 穩態狀況下，熱傳損失、熱效率、氫氣和 CO 產率的比較