

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

甲醇重組器部分氧化與自熱式重組模式切換之冷起動暫態
特性研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2212-E-168-013-

執行期間：94年08月01日至95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：郭宗欽、蔡賢德、賴銘彬

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 12 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

甲醇重組器部分氧化與自熱式重組模式切換之冷起動暫態特性研究

Transition Characteristics of Methanol Reformer from Partial Oxidation Reforming to Auto-thermal Reforming during Cold Start

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2212-E-168-013

執行期間：94年8月1日至95年7月31日

計畫主持人：洪榮芳

共同主持人：

計畫參與人員：郭宗欽、蔡賢德、賴銘彬

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 95 年 9 月 10 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

甲醇重組器部分氧化與自熱式重組模式切換之冷起動暫態特性研究 Transition Characteristics of Methanol Reformer from Partial Oxidation Reforming to Auto-thermal Reforming during Cold Start

計畫編號：NSC 94-2212-E-168-013

執行期限：94 年 8 月 1 日至 95 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：郭宗欽、蔡賢德、賴銘彬

崑山科技大學機械工程系

摘要

本研究針對甲醇重組器部分氧化法切換至自熱式重組法暫態特性進行研究。實驗參數包括甲醇進料率、 O_2/C (氧氣/甲醇莫耳數)比及 S/C (水汽/甲醇莫耳數)比等。本研究的主要目的在於探討部分氧化法切換為自發熱重組法的暫態反應，並提升氫氣的產出。

由實驗研究結果得知，不同甲醇供應率，須配合不同 O_2/C 比及不同 S/C 比，才能使重組器發揮較佳效能，達到較佳的 H_2 產出效果。採用自發熱重組法穩態性能實驗結果，於甲醇進料率 25cc/min、 S/C 比 2.5 及 O_2/C 比 0.14 時，可得 48.01 Vol % 的最高氫氣產出濃度，17.28 L/min 的氫氣產出流率。

關鍵字：甲醇重組器、部分氧化法、自發熱重組法、氫氣產出

Abstract

The transition characteristics of partial oxidation shifting to autothermal reforming of a methanol reformer was investigated in this study. The experimented parameters included methanol supply rate, O_2/C ratio and S/C ratio. The main objective was to improve the transient response of the shifting process and hydrogen production.

The results showed that the best hydrogen production was obtained with different O_2/C ratio and S/C ratio, respectively, for different methanol supply rate. The operating parameters for the best hydrogen production was with methanol supply rate of 25cc/min, O_2/C ratio of 0.14 and S/C ratio of 2.5; and the best hydrogen concentration was 48.01 Vol% and 17.28 L/min volume flow rate.

Keywords: methanol reformer, partial oxidation reforming, autothermal reforming, hydrogen production

1. 前言

由於環保意識高漲與漸趨嚴重的能源危機，再加上人類生活品質的提升、工業生產的需要，因此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。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。

二十一世紀能源技術是全球人類都在積極的計畫和執行，目標是有系統地發展及生產最乾淨的交通工具用燃料。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。

國內外燃料重組產氫方面的研究已有逐年增加的趨勢。國內方面，有林弘民[1]自行設計製作一小型甲醇重組器，針對自發熱與水蒸氣重組法進行重組器性能量測與數值模擬，採用電子控制式噴嘴作為甲醇重組器的進料方法，對於線上即時改變進料量與 S/M 有相當良好的成效，經實驗發現當 S/M=1.86、O₂/C=0.279，總進料量 6.02 g/min 與反應溫度於 350 °C 時，氫氣最高產量為 0.2056 mole/min，可以供應 370 W 的 PEMFC 所使用，轉化效率可達 97 % 以上。詹前歆[2]建立一甲醇重組器，主要係針對甲醇重組器冷起動暫態過程與穩態特性進行實驗研究，甲醇進料率設定於 30.3 cc/min、加熱功率 240 W、加熱溫度 100 °C、冷起動空氣供應率 80 L/min、穩態 O₂/C 比 0.26 以及穩態模式切換溫度 100 °C 時，可於最短時間內快速起動。自冷起動開始，氫氣達穩定最大產率所需時間約只要 150 秒；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 時達氫氣最大產出濃度約 39.9 Vol %，氫氣產出流率約 22.3 L/min，甲醇的轉化效率約可達 98 % 以上。自發熱重組法穩態性能實驗結果得知，於甲醇進料率 25.5cc/min、S/C 比 0.90 以及 O₂/C 比 0.20 時可得最大氫氣產出濃度，約 49.61 Vol %，氫氣產出流率 23.33 L/min。國外方面，有 Han 等人[3]則建立一 3kW 的甲醇重組器進行研究，重組的方法主要是以甲醇水蒸氣重組法為主，再加上金屬薄膜之純化處理來產出高純度的氫氣。冷起動之後經過 15 分鐘達最大的氫氣輸出。此一系統的熱效率高達 89 %，為現今所有發表資料中效率最高者。Höhlein 等人[4]製作一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；亦認為起動特性仍不符合預期要求。Lindström 等人[5]成功建立一套甲醇重組系統，冷起動達反應時間只需 300 秒左右，反應溫度達 260 °C 時轉換效率約 90 %。Liu 等人[6]以柴油為燃料，建立一套自發熱重組器探討不同的反應濃度與生成物濃度，以及改變 O₂/C 比對結果之影響，當 O₂/C=0.6，S/C=2，觸媒出口溫度 590 °C 時，氫氣濃度約 32 %，CO 濃度約 5 %，CO₂ 約 16 % 左右。

2. 研究目的

本研究針對甲醇重組器由部分氧化法切換至自發熱重組法的產氫暫態特性進行研究，以瞭解在這兩種重組法切換過程的暫態反應，並進而達到提升氫氣產出的目的。

3. 實驗方法及步驟

3.1 實驗設備

本研究的主體架構重組器，由本實驗室自行設計組裝。本體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。蜂巢式陶

瓷擔體塗佈上觸媒，主成分為 Pt 加上混合氧化物 Cu-ZnO/Al₂O₃。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、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。觸媒出口溫度提供加熱控制器的回授訊號。氣體取樣分析系統包括氣相層析儀(GC, Agilent 6850)、冷凝器、抽氣泵、取樣袋及氣密針等，實驗配置如圖 1 所示。

3.2 實驗方法

本研究所採用的重組方法為部分氧化法 (Partial oxidation reforming, POX) 與自發熱重組法(Auto-thermal reforming, ATR)，並探討這兩種模式切換過程的暫態反應。主要實驗參數設定包括加熱功率、加熱溫度、甲醇進料率、穩態 O₂/C 比與 S/C 比等。首先以部分氧化法進行重組器冷起動，當觸媒達反應溫度之後，即導入水份，進行自發熱重組法，以提升氫氣產出。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，必須分別準備四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)為氫氣(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。

4. 結果與討論

圖 2~圖 5 為在各種甲醇供應率、配合對應 O₂/C 比及 S/C 比的情況下，由部分氧化法切換為自發熱重組法的暫態過程。首先圖 2 為甲醇進料率 10 cc/min、O₂/C 比 0.48 以及 S/C 比 1.0，部分氧化法切換至自發熱重組法之暫態過程。由圖可看出重組器觸媒出口之溫度，因為水的蒸發吸熱及水氣轉移的放熱關係，溫度先有下降然後有上升的趨勢。氫氣產出濃度與 CO₂ 產出濃度也有上升的趨勢，分別提升約 6.84 Vol % 與 2.28 Vol %，CO 濃度與 N₂ 濃度則有下降的趨勢，分別約 1.46 Vol % 與 6.74 Vol %。此現象主要是由於部分氧化重組法切換為自發熱重組法時，有水氣轉移反應的發生，導入重組器內部的水氣會與重組氣體中的 CO 結合成 CO₂ 並釋放出氫氣，因此，氫氣濃度與 CO₂ 濃度上升，CO 濃度則會下降。圖 3 則 S/C 比為 2.5，其他實驗參數則與前圖相同，部分氧化法切換自發熱重組法之過程變化。由圖得知，於 420 秒導入水汽前為部分氧化重組法，此時 S/C 比為零，於第 420 秒將水噴入重組器後，即從部分氧化切換為自發熱重組法。由圖可看出重組器內部溫度與上圖趨勢相近。在氣體產出方面，氫氣產出濃度與 CO₂ 產出濃度分別約上升 10.61 Vol % 與 3.49 Vol %，CO 產出濃度與 N₂ 產出濃度則分別約下降 2.55 Vol % 與 6.74 Vol %。接著，圖 4~圖 5 為甲醇進料率 25 cc/min 時，由部分氧化法切換為自發熱重組法之暫態過程。首先圖 4 所示為，O₂/C 比 0.14 以及 S/C 比 1.0，由部分氧化法切換為自發熱重組法氣體產出之暫態過程。由圖可知，氫氣產出濃度與 CO₂ 產出濃度，分別上升約 13.01 Vol % 與 2.49 Vol %，CO 產出濃度與 N₂ 產出濃度，分別下降約 1.53 Vol % 與 16.32 Vol %。接著圖 5 為 S/C 比 2.5，其他參數與圖 4 相同。由圖得知，氫氣產出濃度與 CO₂ 產出濃度分別上升約 16.36Vol

% 與 3.42 Vol %，CO 產出濃度與 N₂ 產出濃度則分別下降約 3.39 Vol % 與 18.21 Vol %。

由以上實驗測試結果得知，從部分氧化重組法切換為自發熱重組法，切換過程之反應相當快速，且效果相當明顯，H₂ 與 CO₂ 產出濃度皆明顯上升，而 CO 產出濃度也明顯下降，亦即表示已發揮自發熱重組法水氣轉移效果。

圖 6 所示為 S/C 比 1.0，甲醇進料率 10-25 cc/min 時，甲醇進料率對於氫氣產出氣體濃度的影響比較。由圖可知，隨著甲醇進料率的增加，氫氣產出濃度與 CO 產出濃度皆有隨之上升的趨勢。首先當甲醇進料率為 10 cc/min 時，氫氣產出濃度約為 39.61 Vol %，隨著甲醇進料率增加至 25 cc/min 時，氫氣產出濃度約為 45.28 Vol %；CO 產出濃度，則呈現先上升後下降的趨勢，當甲醇進料率為 15 cc/min 時，CO 產出濃度達到峰值，CO 產出濃度約為 19.32 Vol %，隨著甲醇進料率的增加，CO 產出濃度越來越低，當甲醇進料率為 25 cc/min 時，CO 產出濃度約為 17.29 Vol %。圖 7 所示則為 S/C 比 2.5，甲醇進料率 10-25 cc/min 時，甲醇進料率對於氫氣產出氣體濃度的影響比較。由圖可知，隨著甲醇進料率的增加，氫氣產出濃度與 CO 產出濃度皆有隨之上升的趨勢。當甲醇進料率為 10 cc/min 時，氫氣產出濃度約為 43.56 Vol %，隨著甲醇進料率增加至 25 cc/min 時，氫氣產出濃度約為 48.01 Vol %；CO 產出濃度，則呈現先上升後下降的趨勢，當甲醇進料率為 15 cc/min 時，CO 產出濃度達到峰值，CO 產出濃度約為 17.57 Vol %，隨著甲醇進料率的增加，CO 產出濃度越來越低，當甲醇進料率為 25 cc/min 時，CO 產出濃度約為 16.19 Vol %。

圖 8 所示為甲醇進料率對於產氫濃度與產氫流率的影響。由圖可知，氫氣產出濃度與氫氣產出流率皆隨著甲醇進料率的增加而上升的趨勢。當甲醇進料率為 10 cc/min，不同 S/C 比之氫氣產出濃度分別為 39.61、40.57、42.29、43.56 Vol %，氫氣產出流率分別為 11.97、13.38、14.11、15.1 L/min；當甲醇進料率提升至 25 cc/min 時，氫氣產出濃度分別為 45.28、46.12、47.11、48.01 Vol %，氫氣產出流率分別為 15.57、16.53、17.2、17.68 L/min。

圖 9 為在不同甲醇進料率及 S/C 比的情況下，由部分氧化法切換至自發熱重組法之暫態過程，氫氣產出達穩定所需的時間。由圖中可知，由部分氧化法切換為自發熱重組法達穩定狀態所需的時間，隨著甲醇供應率的增加有明顯降低的趨勢，大致上由甲醇供應率為 10 cc/min 的 120 秒，降低至甲醇進料率 25 cc/min 的 30 秒左右，這是因為當甲醇供應率較少時，反應過程的放熱量也較小，使噴入系統的水量完全蒸發所需的時間較長；反之，甲醇供應率越大，放熱量越多，較容易讓噴入的水量完全蒸發，故使時間縮短。接著，圖 10 為部分氧化法切換至自發熱重組法，系統所獲得最佳產氫濃度與流率的提升。由表可知，因為加入水汽進行反應，產氫濃度及產氫流率均有明顯增加，而且隨著甲醇進料率由 10cc/min 增加至 25cc/min，氫氣產出濃度的提升分別為 13.21、15.03、15.95 及 16.76 Vol%，產氫流率的提升則分別為 6.58、7.18、7.48 及 9.51 L/min。

5. 結論與建議

- (1) 不同的甲醇供應率，須配合著不同 O₂/C 比與搭配不同的 S/C 比的設定，才能使重組器發揮較佳效能，達到較佳的產氫效果。
- (2) 由部分氧化法切換為自發熱重組法達穩定狀態所需的時間，隨著甲醇供應率的增加而縮短，產氫濃度與產氫流率亦隨著甲醇供應率的增加而提升。
- (3) 自發熱重組法穩態性能測試實驗結果得知，於甲醇進料率 25cc/min 時，在 S/C 比 2.5 以及 O₂/C 比 0.14 時可得最大氫氣產出濃度，約 48.01 Vol %，氫氣產出流率約 17.28 L/min。

- (4) 本計畫的成果已發表國外期刊論文一篇[7]、國內研討會論文一篇[8]及碩士論文一篇[9]。

6. 參考文獻

1. 林弘民，“燃料電池用自發熱甲醇重組器性能量測與數值模擬”，碩士論文，國立中興大學機械工程研究所，2004年7月。
2. 詹前歆，“燃料電池用之甲醇重組器冷起動過程之產氫特性研究”，碩士論文，崑山科技大學機械工程系，2005年7月。
3. Han, J.S., Kim, I.S. and Choi, K.S., Purifier-integrated methanol reformer for fuel cell vehicles, *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 223-227, 2000.
4. Höhle, B., Boe, M., Bøgild-Hansen, J., Bröckerhoff, 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.
5. Lindström, B., Pettersson L. J., Development of a methanol fuelled reformer for fuel cell application *Journal of Power Sources*, 118, pp. 71-78, 2003.
6. Liu, D.J., Kaun, T.D., Liao, H.K., Ahmed, S., Characterization of kilowatt-scale autothermal reformer for production of hydrogen from heavy hydrocarbons, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, pp. 1035-1046, 2004.
7. **Rong-Fang Horng**, Huann-Ming Chou, Chiou-Hwang Lee, Hsien-Te Tsai, **2006**, Characteristics of Hydrogen Produced by Partial Oxidation and Auto-thermal Reforming in a Small Methanol Reformer, *Journal of Power Sources*, (**In press on SDOL**), **2006**. NSC 91-2212-E-168-015, NSC-94-2212-E-168-013. (SCI)
8. 郭宗欽，蔡賢德，邱韋丞，洪榮芳，陳長仁，周煥銘，甲醇重組器自發熱重組法產氫之暫態特性研究，第一屆台灣氫能與燃料電池學術研討會 2006年11月2日~3日，南投教師會館（已接受發表），NSC-94-2212-E-168-013。
9. 郭宗欽，燃料電池用之甲醇重組器自熱式重組法暫態特性研究，崑山科技大學碩士論文，中華民國95年6月。

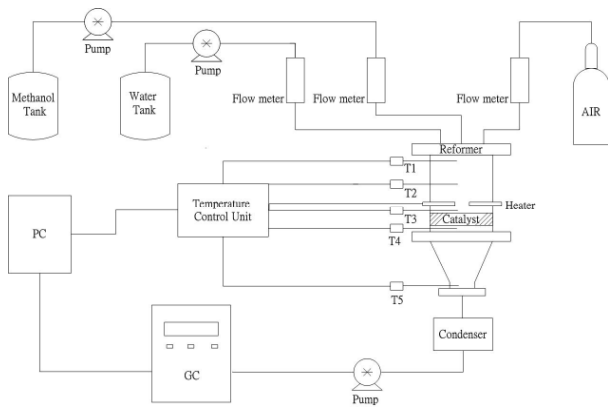


圖 1 實驗配置圖

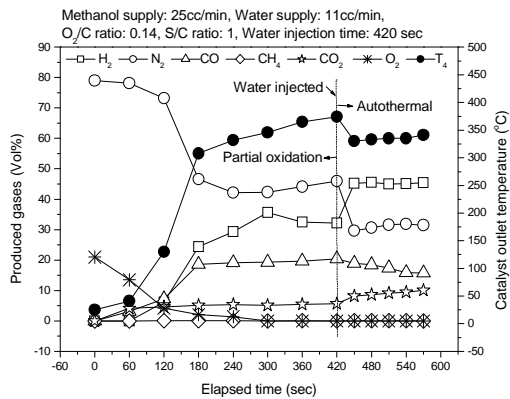


圖 4 部分氧化法切換自發熱重組法之暫態過程(S/C ratio = 1)

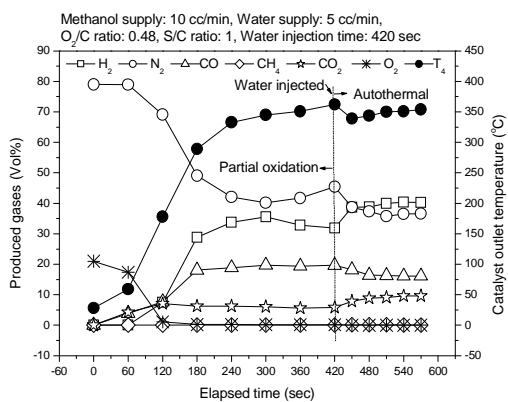


圖 2 部分氧化法切換自發熱重組法之暫態過程(S/C ratio = 1)

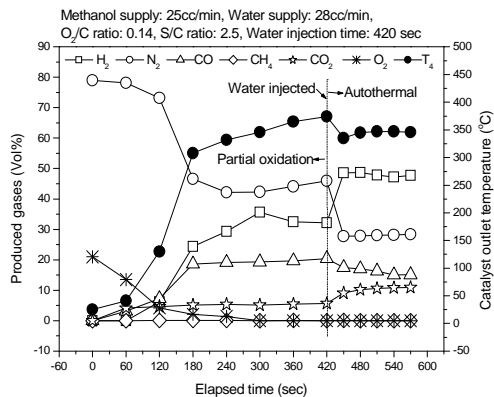


圖 5 部分氧化法切換自發熱重組法之暫態過程(S/C ratio = 2.5)

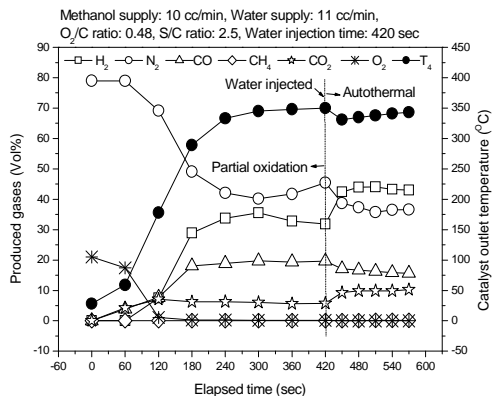


圖 3 部分氧化法切換自發熱重組法之暫態過程(S/C ratio = 2.5)

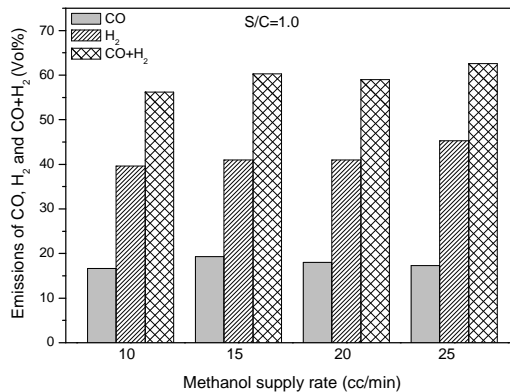


圖 6 甲醇進料率對於自發熱重組法達穩定時氫氣產出濃度的影響比較(S/C = 1)

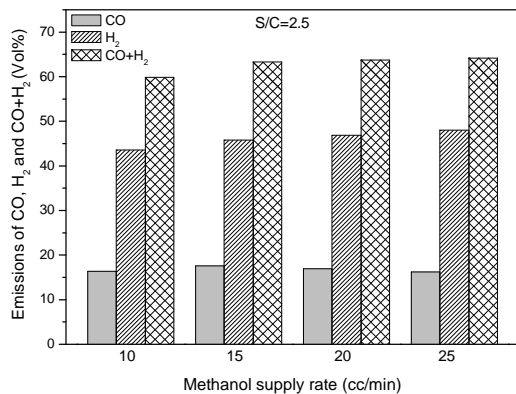


圖 7 甲醇進料率對於自發熱重組法達穩定時之氫氣產出濃度的影響比較(S/C=2.5)

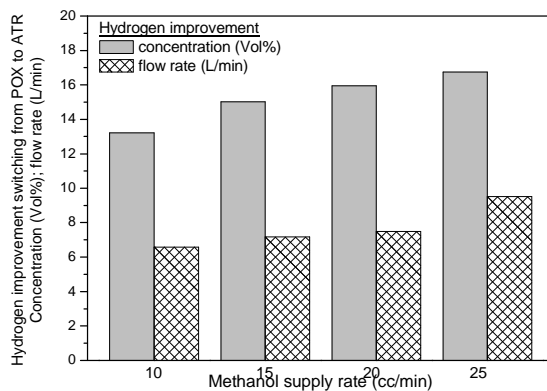


圖 10 在不同甲醇進料率、S/C 比的操作狀況下，由部分氧化法切換為自發熱重組法的最佳產氫濃度及流率提升比較

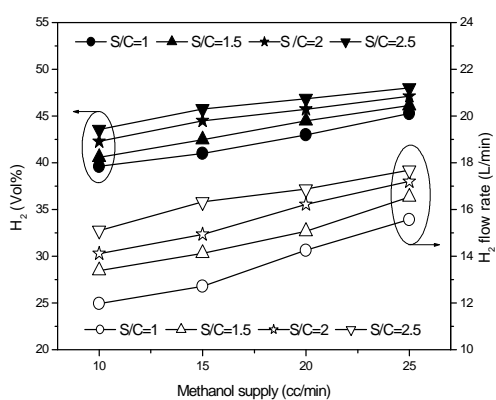


圖 8 甲醇進料率對於氫氣產出濃度與氫氣產出流率的影響

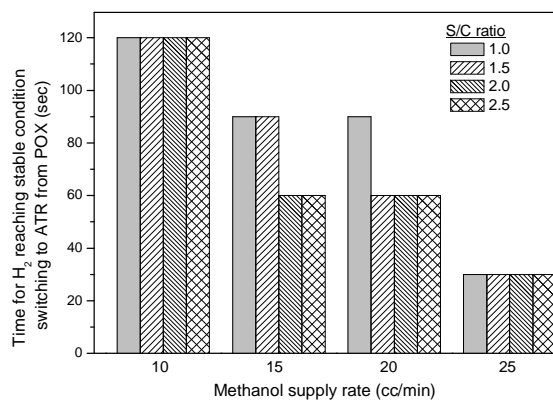


圖 9 部分氧化法切換至自發熱重組法達穩定狀態所需時間