

以植物油為燃料運用熱電漿水蒸氣重組器的熱力平衡預測

翁頂清 蔡煥良 王啓聖

大葉大學電機工程研究所

51591 彰化縣大村鄉山腳路 112 號

摘 要

本論文運用熱力學平衡預測方法進行以水和植物油為燃料在不同條件下，使用熱電漿水蒸氣重組器所產生的富氫氣體分析。預測的結果顯示植物油和水比例為 1:32、工作溫度為 750°C 時為最佳工作條件。對於質子交換膜燃料電池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 的應用，氫氣產能在濕基、乾基條件下大約可達 56% 及 68%；對於固態氧化物燃料電池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 的應用，可用燃料的產能在濕基、乾基條件下大約可達 75% 及 94%。這些模擬結果將藉由大葉大學淨潔能源研發中心實驗室以 1kWe 熱電漿重組器進行實驗驗證。

關鍵詞：熱力學平衡預測，水蒸氣重組，熱電漿重組器

Thermodynamic Equilibrium Prediction for Steam Reforming of Vegetable Oil in Thermal Plasma Reformer

TING-CHING WENG, HUAN-LIANG TSAI and CHI-SHENG WANG

Graduate School of Electrical Engineering, Da-Yeh University

No. 112, Shanjiao Rd., Dacun, Changhua, Taiwan 51591, R.O.C.

ABSTRACT

This report presents thermodynamic equilibrium predictions for the steam reformation of vegetable oil in a thermal plasma reformer under various working conditions. An optimal operation condition was chosen at a temperature of and a mole flow ratio of 1:32 for vegetable oil to water. The predicted results show that the mole fraction of hydrogen reaches 56% and 68% on wet and dry bases, respectively, for proton-exchange-membrane fuel cell applications. Moreover, the total mole fractions of fuels for solid oxide fuel cell applications approach 75% and exceed 94% on wet and dry bases, respectively. These predicted data are compared with experimental data obtained with a 1kWe thermal plasma reformer at the Clean-Energy Research and Development Center, Da-Yeh University, Changhua, Taiwan.

Key Words: thermodynamic equilibrium prediction, steam reforming, thermal plasma reformer

一、前言

目前世界上大量依賴石化燃料，對於能源供應的安全、環境污染及溫室效應的產生造成極大的衝擊。植物油因為含有金屬、硫及氮幾乎微乎其微，以它來做為能源來源可以降低對環境的污染。目前植物油應用在再生能源上以生質柴油 (biodiesel) 為主，技術已經非常成熟。而生質柴油跟石油比起來它降低了產生溫室效應氣體的產生，也可以控制 NO_x 和 SO_x 的產生。因為它的低污染所以植物油成為目前熱門討論的再生能源之一，到目前為止以植物油所產生的生質柴油，使用在傳統引擎上它提供了和石油相同的功率，並且有較低的熱效率，但是生質柴油也有其缺點例如有高黏稠度、低揮發性的特性，且長期使用在傳統引擎上還會降低引擎的壽命。使用生質柴油為燃料時所排放的黑煙 [1, 3]，生質柴油的黏稠性 [4, 5]，所以在實際運用上必須還要針對以上的缺點繼續改善。

以生質柴油為燃料雖然會降低環境的污染，但是製造生質柴油需要使用一些有毒物質，如可燃的甲醇和具有腐蝕性的化合物如氫氧化鈉、氫氧化鉀。因為植物油含有高分子量、不飽和的碳氫化合物，所以生產的生質柴油具有高黏稠度的特性。應用生質柴油在傳統的觸媒重整產氫系統的最重要瓶頸在於它會產生過量的碳生成物和環狀阻礙物。而我們成功開發出一種不需要觸媒的熱電漿水蒸氣重組器 [9, 10, 12-14]，這種重組器是利用高溫裂解反應而非一般的火焰燃

燒，將燃料及水等反應物蒸發成氣相，由於沒有觸媒，所以不會產生硫化毒物或是碳粉的沉積的問題，在運用上具有更大的空間、較佳的轉換效率及較低的成本，在市場上也更具競爭力。另一方面，植物油可以大量使用粗放式農業或休耕的農地來生產。所以利用植物油來產氫不必擔心其原料來源，且對農村的經濟收入有正面的幫助，除此之外在休耕的土地上種植能源作物，對農夫也是一項額外的收入。

我們計畫以植物油為燃料運用熱電漿水蒸氣重組器來產氫，首先利用熱力學平衡 (thermodynamic equilibrium) 預測來模擬在不同條件下產出的富氫氣體成份，之後再擬定一個實驗計畫來進行實驗驗證，並對實驗的結果及模擬的結果做比對。在本論文研究，我們將把焦點放在如何預防產生碳沉積及最佳工作條件包含溫度和水及植物油比例。

本文最大的貢獻就是利用熱力學平衡預測，模擬將植物油及水在熱電漿重組器的化學反應，模擬結果將利用在學校淨潔能源中心的 1kWe 熱電漿重組器實驗驗證。以下是本文其他章節的介紹，第二章為 1kWe 的熱電漿重組器系統介紹，第三章為熱力學平衡預測，第四章結論。

二、系統描述

圖 1 是大葉大學淨潔能源中心 1kWe 熱電漿水蒸氣重組器的系統方塊設計圖，其中 LI、PI、TI、SW、LC、TC、NC 分別代表燃料位準計、壓力計、溫度計、開關控制、流量控制、溫度控制、噴嘴控制。燃料供給設備包括水箱及燃

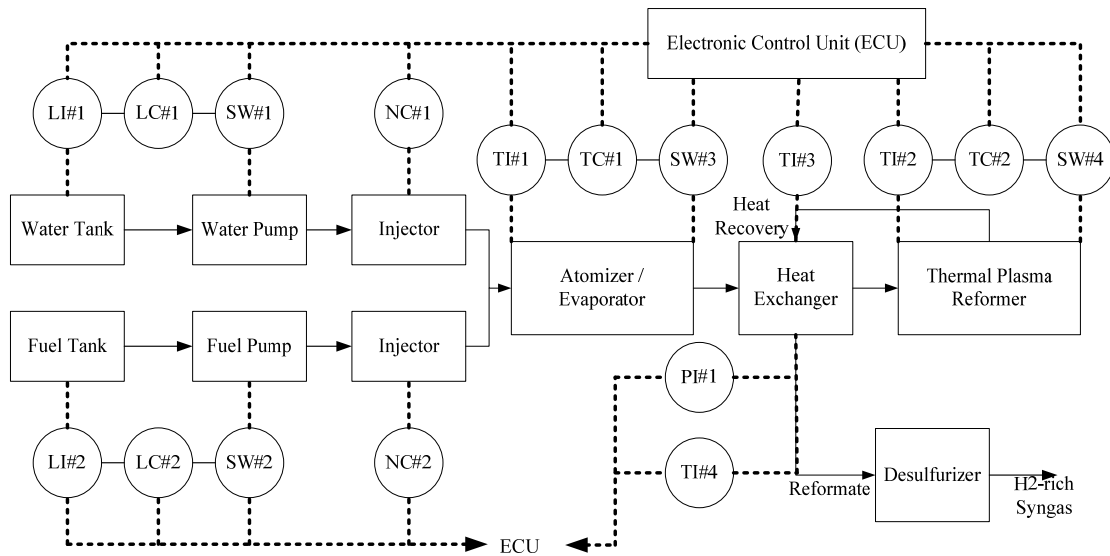


圖 1. 系統方塊圖

料儲存箱，還有抽取燃料和水到蒸發器的幫浦，而此幫浦是由一具電子控制單元（electronic control unit, ECU）利用時間脈波寬度調變所控制的，同時電子控制單元（ECU）將安裝在系統上的感測器所收集到的數據顯示在人機介面（human machine interface, HMI）上。熱電漿重組器的工作壓力在一大氣壓下，溫度及水或燃料的流量都是藉由 ECU 來做控制。假設將水和植物油在蒸發器裡依照一定比例所混合，再放進入熱電漿水蒸氣重組器裡。熱交換器是一個重要的裝置，可以有效率的回收熱能，大幅降低耗電。下面是對於一些關鍵設備的介紹。

（一）燃料供給系統

由圖 1 為系統方塊圖，水和燃料從儲存槽經由幫浦送入蒸發器，水和燃料在蒸發器內以一定比例混合並蒸發為氣體在經由熱交換器送入重組器內，而重組器輸出端再經由熱交換器橋接脫硫器將廢熱加以運用，在脫硫器後端收集富氫氣體。而各個元件上的燃料位準計、壓力計、溫度計、開關控制、流量控制、溫度控制、噴霧器控制都可經由 ECU 來控制。而從燃料槽到蒸發器的噴嘴控制是利用時間脈波寬度調變控制來調整精確的流速。目前主要的問題係因為植物油具有高黏度、低揮發性這樣的特性，這對管路及其過濾器及噴嘴會造成堵塞，也會影響蒸發器的功能及其運作。Murayama [6] 指出以植物油當燃料時，溫度若在 200°C 時可以減少碳的沉積以及活塞環的阻塞，使引擎的效能有所提升。為了降低植物油的黏度，所以我們將燃料到蒸發器噴入口處加溫至 200°C。

（二）熱電漿氫氣重組器

電漿水蒸氣重組器是整個產氫系統的關鍵設備，利用此種方法產生的氫氣可以用在不同的燃料電池上。熱電漿水蒸氣重組器可以利用水和再生燃料製造氫氣。將水和燃料利用蒸發器將燃料加熱至氣相在放入高溫的重組器裡，重組器外圍覆蓋上一層熱絕緣體，使重組器裡利用其熱輻射來達到保持高溫和熱。利用這種方法產氫不需要觸媒，因此反應爐沒有觸媒碳沉積及硫化物毒化的問題。高溫的離子和電子在反應爐裡有很強的活化作用，相當是一種活化劑。對於含有硫的燃料，我們不需要事先處理。經過重組器後，硫會和氫氣反應成為硫化氫（H₂S）化合物，只要在反應過後通過脫硫器即可有效消除。

（三）熱交換器

熱交換器在工業中大量地使用來回收製作過程中多餘

的熱量，提昇系統熱效率及整體能源轉換效率。在此系統中我們使用一個小型的熱交換器回收重組器所散失的熱量。在市場上有兩種主要的小型熱交換器，一種是平板型熱交換器（plate heat exchanger, PHE），另一種是鰭板型熱交換器（fin tube heat exchanger, FTHE），本系統採用的是鰭板型熱交換器（FTHE）。

（四）電子控制單元

1kW_e 的氫氣重組器系統是利用可程式邏輯控制器（programmable logic control, PLC）配合 ECU 所做成的。此系統的一些重要參數是可控制且可量測的，如壓力、溫度和燃料的流量，監控調整這些重要數據讓重組器可以達到最好的狀態。此系統的開機、關機程序都是利用 ECU 來控制。ECU 包含 PLC、HMI、水和燃料進料控制器、監控和警告裝置。水和燃料儲存槽分別裝有感測器，測量儲存槽的存量，同時裝有幫浦和電子開關所以可以控制其進料量。蒸發器和重組器運作時都需要同時監控其輸入電流和溫度、壓力，熱交換器包含壓力及溫度感測器。全系統裝設 7 支感測器、6 個觸發器及 4 個電子開關。

三、熱力學分析

此研究論文運用 HSC Chemistry[®] 5.1 軟體進行以水和植物油為燃料的熱力學平衡預測，來分析熱電漿水蒸氣重組器所生產的富氫合成氣體。我們以 HSC Chemistry[®] 5.1 軟體，這套軟體是以熱力學為基礎所研發的一套軟體，它可以改變一些重要的參數例如：溫度、壓力、比例，經過 Thermal Equilibrium 計算後我們可以得知蒸氣重組器在不同比例、溫度、壓力的工作條件下，產物有哪些，和產量的多寡。在這些不一樣的工作環境，可以讓我們找出最佳工作環境，然後利用實驗去驗證其預測結果。我們利用電腦程式計算在不同進料比例、溫度所發生的化學反應。在此反應中關鍵的條件是蒸氣重組器溫度及壓力還有蒸發器燃料輸入口的溫度和燃料及水的莫耳流速。植物油其組成有很大的不同，而我們所採用的植物油是亞麻仁油（C₁₈H₃₂O₂），其主要成份為含碳 77.14%、氫 11.43% 和氧 11.43%。在蒸發器的燃料輸入口溫度設定為 200°C。

（一）熱力學平衡預測

我們利用熱力學平衡預測，水蒸氣重組器在不同溫度以及在不同的水及燃料莫耳流速比。而燃料和水的比例有 1:32、1:33、1:34、1:35 和 1:36，在每個比例裡，工作溫度

由 500°C 每次遞增 50°C 至 1000°C。依照熱力學平衡預測的結果，水蒸氣重組器反應的主要產物為 C(s)、H₂、H₂O、CO、CO₂ 和 CH₄。對於運用熱電漿水蒸氣重組器產氫，我們希望達到下面幾點：

1. 降低或避免產生碳沉積。
2. 對於燃料選擇性具多樣化。
3. 實用價值以燃料電池 PEMFC、SOFC 為考量。

在 500°C 以下的低溫條件下，水/燃料的比例較低時容易產生碳沉積，所以其水和燃油比例最好不要低於 1:32，工作溫度也不要低過 750°C，這樣可以避免碳堆積在反應爐裡。在濕基的條件下，圖 2 中比例為 1:32 的曲線圖來說，H₂ 的產量一開始依照溫度增加而遞增到 750°C 的時候，其最大的莫耳分量為 56%。以圖 3 來看，在工作溫度範圍在 750°C 和 1000°C 之間，我們可以提供 SOFC 的燃料高達 75%。但在超過 750°C 高溫時轉換效率並沒明顯地增加。在圖 2 中可以發現，在高水和燃油比例中，當溫度遞增時，氫氣的產量卻降低，那是因為水量太多的關係所導致的。若要同時運用在 SOFC 及 PEMFC，最佳的工作點是在水和燃料比為 1:32、工作溫度為 750°C。在圖 4 到 8 是在乾基條件下的預測結果。在圖 4 中氫的產值隨著植物油和水的比例增加而遞增，這是因為在高比例中產生的水，隨著溫度提高而增加，可由圖 9 得知。在圖 8 中比例為 1:32，工作溫度範圍為 750°C 到 1000°C 之間，SFOC 可用燃料總產能約可達 95% 以上。

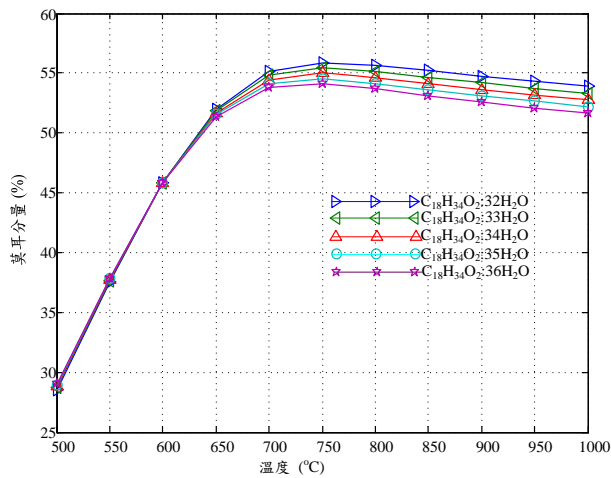


圖 2. 濕基下富氫合成氣體內 H₂ 的莫耳分量

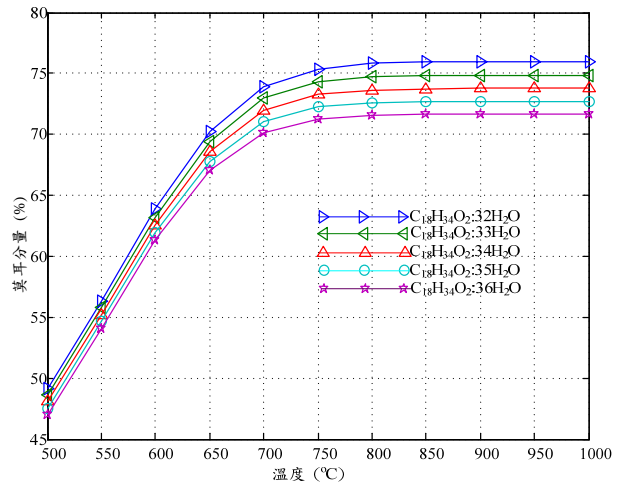


圖 3. 濕基下富氫合成氣體內 SOFC 可用燃料的總莫耳分量

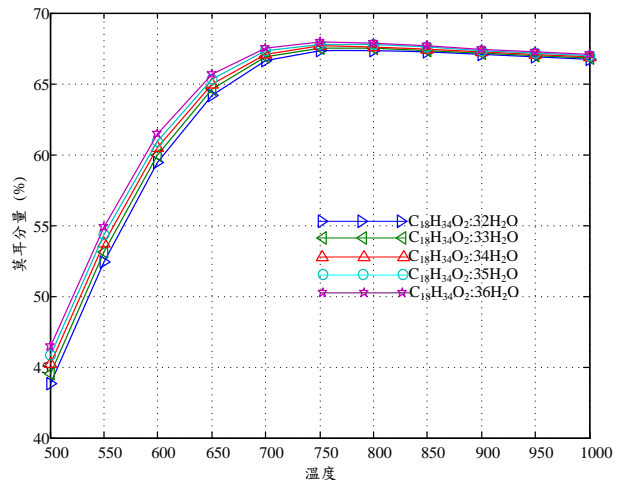


圖 4. 乾基下富氫合成氣體內 H₂ 的莫耳分量

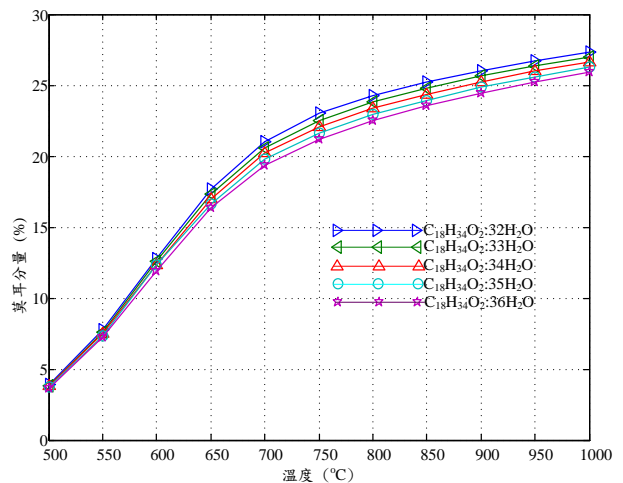


圖 5. 乾基下富氫合成氣體內 CO 的莫耳分量

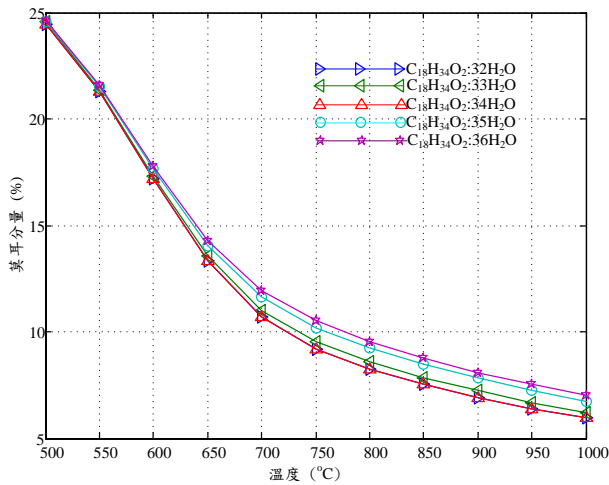
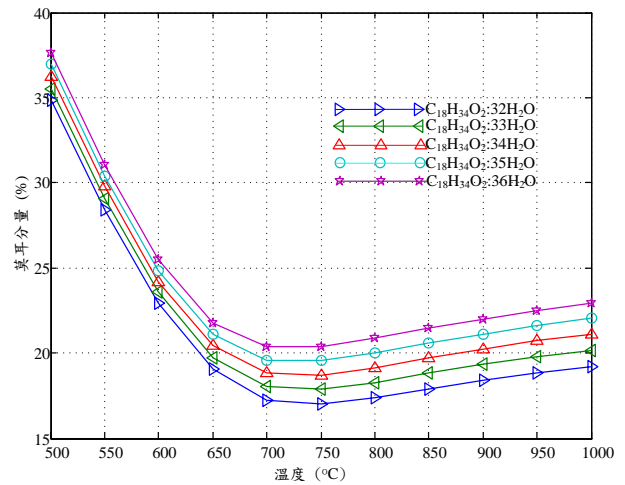
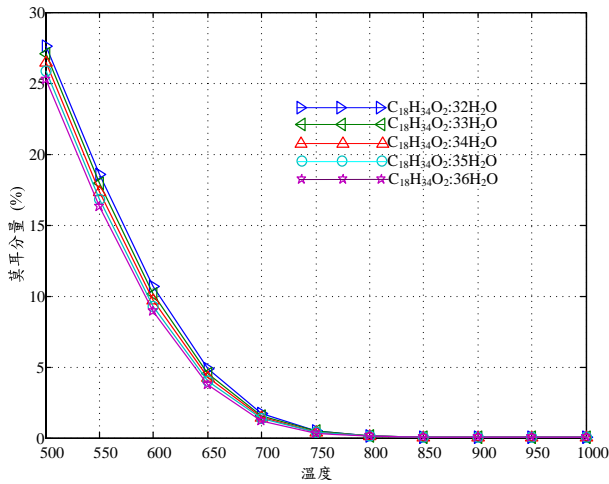
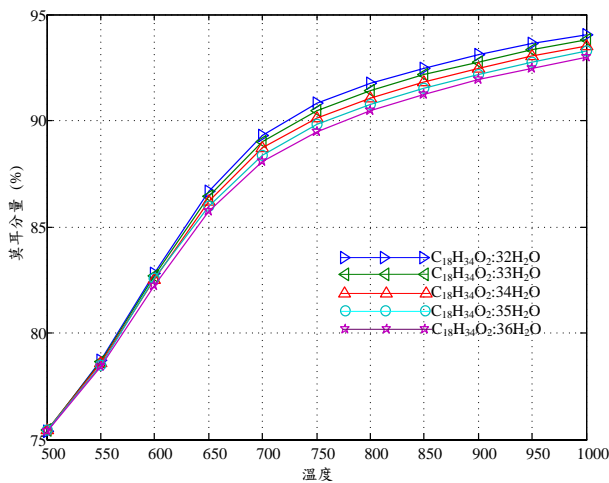
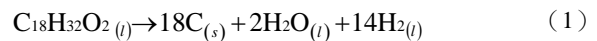
圖 6. 乾基下富氫合成氣體內 CO₂ 的莫耳分量圖 9. 濕基下富氫合成氣體內 H₂O 的莫耳分量圖 7. 乾基下富氫合成氣體內 CH₄ 的莫耳分量

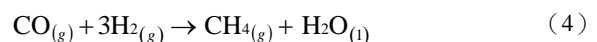
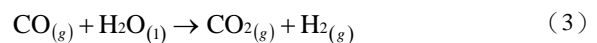
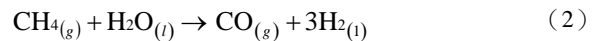
圖 8. 乾基下富氫合成氣體內 SOFC 可用燃料的總莫耳分量

(二) 可能發生的化學反應

植物油基本上是一種碳氫化合物燃料以及一些不飽和的碳氫化合物鏈，同時也含有極少量的硫、氮和金屬。植物油容易生產、獲得及運送。以植物油為燃料運用熱電漿水蒸氣重組器產氫來供應一般燃料電池是可行的。植物油在熱電漿水蒸氣重組器裡經過化學反應之後產生氫氣和其他少量的副產物，其反應的主要的關鍵因素是溫度及壓力的控制。因為熱電漿水蒸氣重組器是一種非一般燃燒的裂解過程。目前來說，並沒有參考文獻探究植物油水蒸氣重組的化學反應。所以我們假設它會同時發生熱解以下是其化學式。

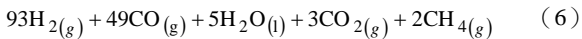
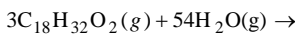


熱電漿重組器內主要構成的富氫合成氣體是 H₂、CO、CO₂ 和 CH₄。下列是這些氣體在熱電漿水蒸氣重組器內可能發生的化學反應。



式 (2) 和式 (3) 兩個化學方程式為甲烷水蒸氣重組 (methane steam reforming, MSR) 反應、以水瓦斯轉移 (water gas shift, WGS) 反應，這兩種反應可以增加氫氣產

量。式(4)是烷化(methanation)反應,而溫度達530°C [8]時,烷化反應應會受到壓制。這個反應對氫氣產量並無正面幫助,若要壓制此反應只要將溫度提高可。在式(5)中我們可以看到有碳沉積的生成,這會使重組器壽命大大降低,也會影響反應結果。碳粉的產生會導致一氧化碳下降而二氧化碳卻增加了,這個反應也剛好符合 Boundard [7] 反應。由式(1)到(3)化學方程式和利用熱力學平衡預測(工作條件為水和燃料比為1:32 溫度為750°C)的結果綜合起來其化學反應方程式如下(6)所表示



(三) 討論

我們的設計的熱電漿水蒸氣重組器是可以直接連接上SOFC,不需要再特別處理。另外對於質子交換膜燃料電池(PEMFC)的運用必須儘可能使CO的濃度及重組富氫合成氣體溫度降低。而提高植物油和水的比例可以降低CO的產生,但水的產量也增加了,由圖10和圖9可以看的出來。也可以利用高、低溫的水瓦斯移除(WGS)反應來移除CO並增加氫氣產量。另一方面來說,水/燃料比例較低時,相對會產生一些碳焦,所以低比例來說並不合適。所以我們將焦點放在比例為1:32、溫度750°C的最佳工作點上。對於PEMFC來說,我們必須選擇最有效率並且有較低CO的產氫方式。以圖3來看,當工作溫度在750°C到1000°C來看總產能相當接近75%,但是在超過750°C高溫的工作環境下產能並沒有明顯增加,也就是說大量的功率消耗但換不到更好的轉換效率。所以不論是SOFC或是PEMFC的應用來說,比例為1:32、工作溫度750°C此工作點是最佳工作點。

四、結論

以環保的觀點來看,植物油是具有成為再生能源的潛能。以熱力學平衡分析發現熱電漿水蒸氣重組器的最佳工作條件是在溫度750°C 植物油和水的比例為1:32。我們希望可以開發出,適用在不同功率及流速的系統上的自動化控制,使系統可以維持在最佳工作點。

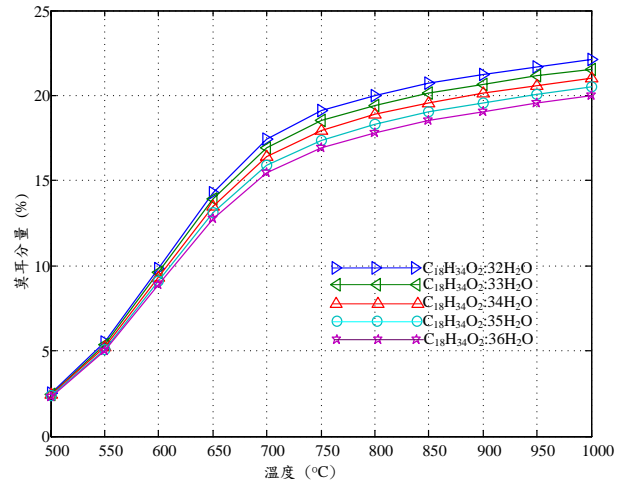


圖 10. 濕基下富氫合成氣體內 CO 的莫耳分量

誌謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會提供專題研究經費(計畫編號: NSC95-2212-E-212-044), 謹此致謝!

參考文獻

1. Armas, O., J. J. Hernandez and M. D. Cardenas (2006) Reduction of diesel smoke opacity from vegetable oil methyl esters during transient operation. *Fuel*, 85(17-18), 2427-2438.
2. Bari, S., T. H. Lim and C. W. Yu (2002) Effects of preheat of crude palm oil (CPO) on injection system, performance and emission of a diesel engine. *Renewable Energy*, 27(3), 339-351.
3. Kumar, M. S., A. Ramesh and B. Nagalingam (2003) Use of hydrogen to enhance the performance of a vegetable oil fuelled compression ignition engine. *International Journal Hydrogen Energy*, 28(10), 1143-1154.
4. Knothe, G. and K. R. Steidley (2005) Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84(9), 1059-1065.
5. Krisnangkura, K., T. Yimsuwan and R. Pairintra (2006) An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperature. *Fuel*, 85(1), 107-113.
6. Murayama, T., Y. Oh, N. Miyamoto, T. Chikahisa, N. Takagi and K. Itow (1984) Low carbon flower, low smoke, and efficient diesel operation with vegetable oils by conversion to mono-esters and blending with diesel oil or

- alcohols. SAE 1984 Transactions, SAE paper No. 841161, 93, 5.292-5.302.
7. Rapagna, S., N. Jand and P. U. Foscolo (1998) Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas. *International Journal Hydrogen Energy*, 23(7), 551-557.
8. Ryan, T. W., T. G. Dodge and T. J. Callahan (1984) The effect of vegetable oil properties on injection and combustion characteristics in two different diesel engines. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 61, 1610-1619.
9. Tsai, H. L. and C. S. Wang (2006) Analytical studies of ethanol steam reforming in the thermal plasma reformer. Proceedings of the 1ST National Conference on Hydrogen Energy and Fuel Cell, Sun-Moon Lake, Nantou, Taiwan.
10. Tsai, H. L., C. S. Wang, Y. C. Chang, G. E. Chang and J. H. Kuo (2006) Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming for 1kWe thermal plasma hydrogen reformer. Proceedings of 2006 AASRC/CCAS Joint Conference, Chung-Li, Taiwan.
11. Vasudeva, K., N. Mitra, P. Umasankar and S. C. Dhingra (1991) Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21(1), 13-18.
12. Wang, C. S. and H. Huang (2003) Fuel-flexible H₂ reformer using Advanced thermoelectric technology, 2003 Fuel Cell Seminar Abstracts, Miami Beach, Florida, USA, 3(7), 637-640.
13. Wang, C. S. (2006) Plasma reformer for hydrogen production from water and fuel. US patent 7,070,634 B1.
14. Wang, C. S., Y. C. Chang, S. S. Hong, H. B. Lee, N. H. Kuo, H. L. Tsai, K. I. Chang and C. H. Kuo (2006) Optimal design of a 1kWe thermal plasma reformer. 2006 Fuel Cell Seminar. Honolulu, Hawaii, Poster Section 3.

收件：96.03.27 修正：96.06.22 接受：96.08.22