

## 天然氣中的高級烴類...結焦／失效...預重整

△天然氣中的**高級烴類**比**甲烷**活潑，在**傳統重整Ni 基催化劑**上，高級烴更傾向於**結焦**，使催化劑迅速**失效**。

▽為此，在SMR 裝置之前加一個**預重整**過程，使高級烴轉變成**CH<sub>4</sub>、COX、H<sub>2</sub> 和H<sub>2</sub>O** 的混合物，這樣可以降低SMR 裝置的**總水/碳比**，提高效率。

- 預重整可使製氫工廠處理不同組成的進料，從而確保SMR 的**原料氣體組成的一致性**。

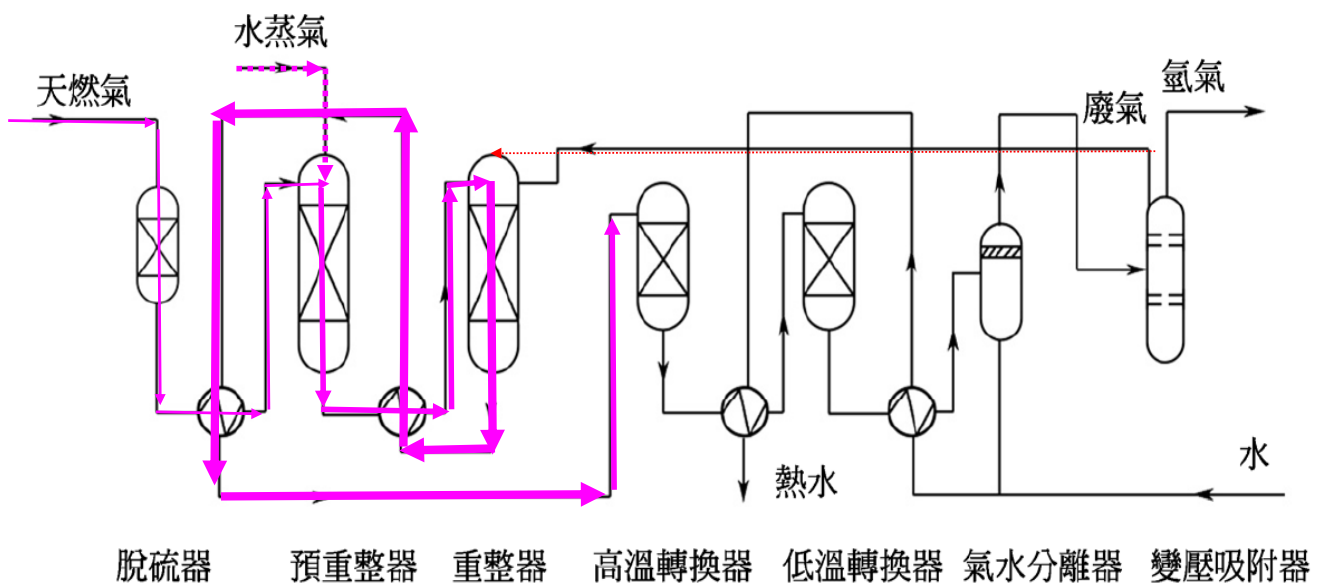
⊙目前，國際上有許多公司和研究機構致力於研發燃料電池天然氣重整氫源系統，且已有一系列**不同功率**的系統可以**商業化**。

◇整個氫源系統包括**天然氣脫硫、燃燒蒸發(水)、重整製氫、CO 轉換反應和CO 淨化**過程，

- 圖3.7 是天然氣水蒸氣重整氫源系統的基本技術流程。

Source: rational@enermaster.com.tw (2010/05/) 【(全華科技)201003(AlanG.MacDiamid)FC技術(03)FC的燃料與氧化劑供應】 (p.25)

## 天然氣(水蒸氣重整法)製氫系統的基本流程



Source: rational@enermaster.com.tw (2010/05/) 【(全華科技)201003(AlanG.MacDiamid)FC技術(03)FC的燃料與氧化劑供應】 (p.26)

## 熱解製氫...非催化的熱解...連續催化熱解

△傳統的天然氣製氫技術都伴隨有大量的CO<sub>2</sub> 排放，例如，天然氣水蒸氣重整製氫技術，生產1kg 氫氣，就排放13.7kg CO<sub>2</sub>。

- 其他的製氫過程都會產生CO。在燃料電池的應用中，燃料中的CO 必須脫除至20ppm 以下，這使得整個製氫系統更加複雜，且投資昂貴。

▽近年來，天然氣熱解製氫技術引起了關注，因為這是一個無CO<sub>2</sub> 和CO 排放的製氫過程，而且副產品是具有經濟價值、易於儲存且可作為未來資源利用的固體炭，從而減輕了對大氣的污染，其反應式為

- $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ,  $\Delta H_{298} = -75.6 \text{ kJ/mol}$  (3.6)

△由於甲烷分子中C-H 鍵能大，非催化的熱解需要在非常高的溫度(1200 °C)下進行。

▽為降低反應溫度，增加甲烷的平衡分解率，近年來已成功開發出了連續催化熱解天然氣製氫技術，將各種過渡金屬催化劑用於該過程，可以降低CH<sub>4</sub> 熱裂解的溫度。

## 天然氣部分氧化製氫 (1)

⊙天然氣部分氧化製氫(Partial Oxidation of Methane, POM)自20 世紀90 年代以來引起了廣泛關注，近10 年來發展較快，其反應式如下：

- $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ,  $\Delta H_{298} = +35.7 \text{ kJ/mol}$  (3.7)

◇圖↓是天然氣部分氧化製氫流程圖。

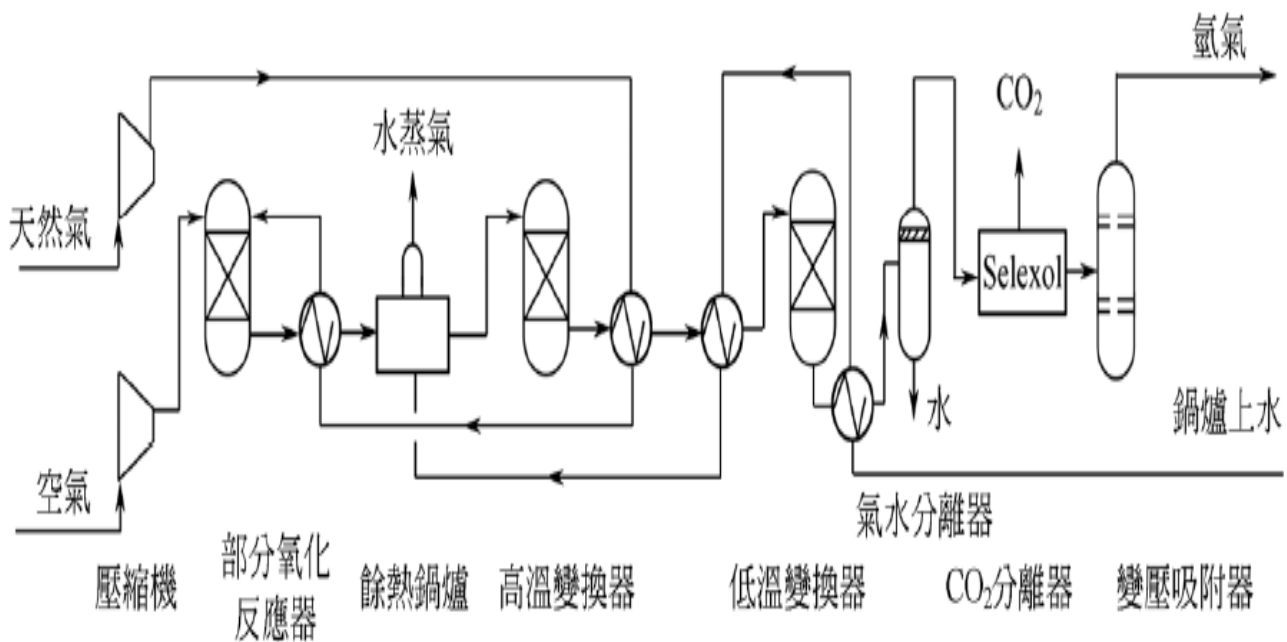
- 主要過程為深度脫硫後的天然氣經壓縮、預熱到620°C 後進入部分氧化反應器與壓縮空氣反應，反應器操作壓力為7.2MPa，氧碳比為0.6。
- 反應器出口合成氣經餘熱回收後，依次經高、低溫轉換器將CO 轉化掉。
- 轉化掉CO 的合成氣經冷卻分離水後其主要成分為氫氣、氮氣和CO<sub>2</sub>。
- 該合成氣先經聚乙二醇二甲法Selexol 分離CO<sub>2</sub>，然後再經變壓吸附分離出氫氣。

## 天然氣部分氧化製氫 (2)

- ⊙ 甲烷部分氧化是**放熱**過程，反應條件是**常壓高溫**，**催化劑**主要是**負載型**金屬催化劑，如**貴金屬**(Ir、Rh、Ru、Pd、Pt)、**Ni基**催化劑、**焦綠石型**氧化物 $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 和**鈣鈦礦型**氧化物 $\text{LaMO}_3$ (M = Ni、Rh、Co、Cr)。
  - Ni基催化劑因其**成本**低而被廣泛使用，但是Ni基催化劑上會因為易於**積碳**或高溫下的金屬流失而失效。
- ⊙ POM 與SRM 的不同之處在於，它的反應是放熱反應，**啟動速度**快，**反應速率**比SRM 反應速率快**1~2 個數量級**，
  - 但其產物中的**H<sub>2</sub>** 純度低，**能效**差。
- ⊙ POM 因可實現自熱反應，無須外界供熱，無須使用耐高溫的合金鋼管反應器，只需採用**廉價**的**耐火材料**堆砌**反應器**，其設備**造價**明顯降低。
  - 但以下幾方面的因素限制了部分氧化技術的發展，如**廉價氧**的來源、催化劑床層的**熱點**問題、催化材料的反應**穩定性**和操作體系的**安全性**。

Source: rational@enermaster.com.tw (2010/05/) 【(全華科技)201003(AlanG.MacDiamid)FC技術(03)FC的燃料與氧化劑供應】 (p.29)

## 天然氣部分氧化製氫流程圖



Source: rational@enermaster.com.tw (2010/05/) 【(全華科技)201003(AlanG.MacDiamid)FC技術(03)FC的燃料與氧化劑供應】 (p.30)

## 自熱重整製氫

◎ **ATR** (Autothermal Reforming of Methane = 自熱重整製氫) 是在反應中同時引入水蒸氣和空氣。

- 水蒸氣重整是吸熱反應，部分氧化是放熱反應，ATR過程實現了兩個反應的耦合，反應體系本身實現熱量自給。
- 該方法具有啟動快、H<sub>2</sub> 濃度高的特點。

◎ ATR 的化學反應式如下(x為O<sub>2</sub> 與CH<sub>4</sub> 物質的量的比):

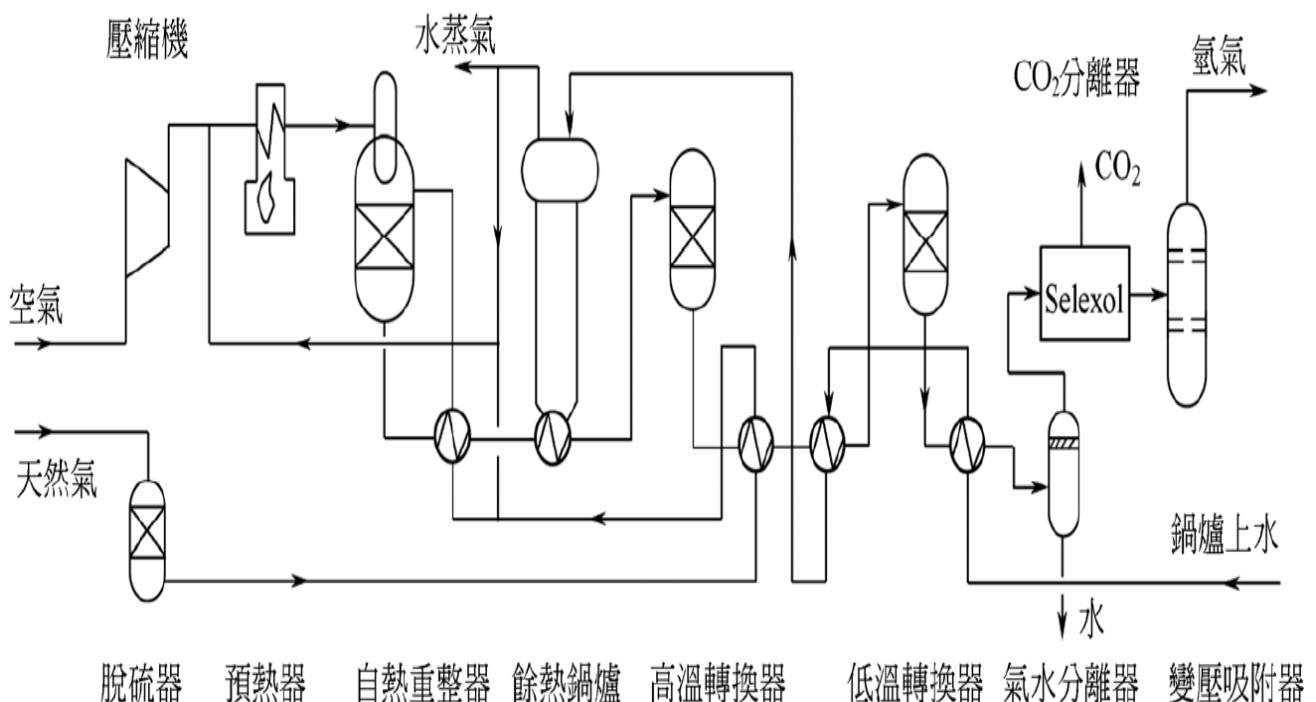
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2, \Delta H_{298} = -206\text{kJ/mol} \dots\dots(3.8)$
- $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2, \Delta H_{298} = +35.7\text{kJ/mol} \dots\dots(3.9)$
- $\text{CH}_4 + x\text{O}_2 + (1-2x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + (3-2x)\text{H}_2 \dots\dots(3.10)$

◇ 如圖↓所示為天然氣自熱重整製氫流程圖。

- 深度脫硫後的天然氣和中壓水蒸氣混合後預熱到650°C，空氣和中壓水蒸氣混合後預熱到500°C，然後進入ATR進行反應。
- 自熱重整器操作壓力為3.4MPa，氧氣和天然氣的的分子比為0.65，水蒸氣和天然氣的分子比為1.6。
- 反應產物經換熱降溫後，經高溫&低溫轉換，再經Selexol分離CO<sub>2</sub>，經變壓吸附分離出氫氣。

Source: rational@enermaster.com.tw (2010/05/) 【(全華科技)201003(AlanG.MacDiamid)FC技術(03)FC的燃料與氧化劑供應】 (p.31)

## 自熱重整製氫



Source: rational@enermaster.com.tw (2010/05/) 【(全華科技)201003(AlanG.MacDiamid)FC技術(03)FC的燃料與氧化劑供應】 (p.32)

## 比較ATR / SRM

- ⊙ATR 技術與SRM 技術相比，其優勢在於變外供熱為自供熱，反應熱量利用較合理。
- 自熱重整的基本概念是吸熱蒸汽重整反應和放熱部分氧化反應同時發生。
  - Joensen 和Rostrup-Nielsen 認為，如果向燃料/氧化劑的混合物中加入水蒸氣，並使其透過催化劑層，那麼催化劑、工作溫度和壓力將會決定蒸汽重整反應的行程。
  - Dvorak 等人曾試圖測定在不同催化劑作用下蒸汽重整反應和部分氧化反應的速率，並且通常假定部分氧化反應能夠比蒸汽重整反應更快地達到平衡，這也被稱為催化部分氧化間接原理。
  - Dvorak 等人的研究指出，擔載型Ni催化劑有促進「催化部分氧化間接原理」的趨向，而擔載型Ru催化劑有促進部分氧化反應、蒸汽重整平行進行的「直接原理」趨向。

Source: rational@enermaster.com.tw (2010/05/) 【(全華科技)201003(AlanG.MacDiamid)FC技術(03)FC的燃料與氧化劑供應】 (p.33)

## 天然氣重整氫源系統國際研發概況(1)

公司	技術	產品名稱	市場
ZTEK	水蒸氣重整	ZES 4000H	固定電站
		ZES 2000H/75E	加氫站
		ZES 600H	
Tokyo Gas	水蒸氣重整	-	PEMFC 汽電共生系統加氫站
SOFCo-EFS	催化部分氧化	ReforMax™	固定電站
	自熱重整	Bench Brat™	移動市場
Intelligent Element		Hestia hydrogen generator	攜帶型電源
		Intelligent solutions™	固定電站
			移動市場

Source: rational@enermaster.com.tw (2010/05/) 【(全華科技)201003(AlanG.MacDiamid)FC技術(03)FC的燃料與氧化劑供應】 (p.34)



## 天然氣重整氫源系統國際研發概況(2)

公司	技術	產品名稱	市場
Harvest Energy Technology	水蒸氣重整	Fuel/Pro M-500	攜帶型電源
		Fuel/Pro Microgen	固定電站
		Fuel/Pro Integra	加氫站
H2Gen	水蒸氣重整	H2Gen2000	固定電站
		H2Gen10000	加氫站
		Model 5L	攜帶型電源
Genesis	水蒸氣重整	Model 10L	
		Model 15L	
		Model 20L	
InnovaTek	水蒸氣重整	InnovaGenTM	攜帶型電源
			輔助電源
			住宅電源

Source: rational@enemaster.com.tw (2010/05/) 【(全華科技)201003(AlanG.MacDiamid)FC技術(03)FC的燃料與氧化劑供應】 (p.35)

## 天然氣重整氫源系統國際研發概況(3)

公司	技術	產品名稱	市場
Chevron Texaco	水蒸氣重整	-	固定電站
			加氫站
HyRadix	自熱重整	AptusTM	固定電站
		Adéo™	加氫站
		AgilonTM	
IdaTech	水蒸氣重整	PMF20TM	加氫站固定電站
大連化學物理研究所	水蒸氣重整	-	攜帶型電源
			固定電站
	自熱重整		加氫站

Source: rational@enemaster.com.tw (2010/05/) 【(全華科技)201003(AlanG.MacDiamid)FC技術(03)FC的燃料與氧化劑供應】 (p.36)