

甘油水蒸氣重組反應及自熱化反應之熱力學分析

張程洋¹、林文雄²、吳明修¹、張振昌¹、張新福^{1*}

¹逢甲大學化學工程學系、²建國科技大學美容系

*E-mail: hfchang@fcu.edu.tw

NSC Project No.: NSC 100-2221-E-035-052

摘要(Abstract)

本研究利用MATLAB以最小化吉布斯自由能法(Minimization of Gibbs free energy)分別對甘油水蒸氣重組反應及甘油自熱化反應，進行其熱力學分析。甘油水蒸氣重組反應在不同操作參數，水/甘油莫耳比(WGMR)為1~12、壓力為1~12atm及溫度為600~1000K，計算其平衡組成，模擬結果顯示在甘油完全轉化的情況下，最佳產氫條件為壓力為1atm、溫度大於900K及WGMR為12，在該條件下，皆能有效的抑制積碳及甲烷的生成當壓力為1atm及溫度為873K時，模擬結果得到氫氣產率及二氧化碳選擇率均隨WGMR升高而增加，甲烷選擇率隨WGMR升高而降低，並與實驗數據相互比較，發現兩者趨勢皆為一致；而甘油自熱化反應在操作參數為WGMR為1~12、氧氣/甘油莫耳比(OGMR)為0~3及溫度為700~1000K，計算其平衡組成，模擬結果顯示在甘油完全轉化的情況下，在常壓下最佳產氫條件溫度為900~1000K、WGMR為12及OGMR為0~0.4，若要在該條件下達到熱中性(Thermoneutral, $\Delta H = 0$)，添加氧的比例分別為0.391(900K)及0.389(1000K)，此時的氫氣產率為5.593(900K)及5.419(1000K)。由於甘油水蒸氣重組反應及甘油自熱化反應，最佳產氫條件皆為常壓、高溫及高WGMR，因此將兩種反應在設定的參數條件下($P = 1\text{atm}$ 、 $T = 900\text{K}$ 及 $\text{WGMR} = 12$)相互進行比較，其中甘油自熱化反應為達到熱中性的情況下，模擬結果顯示，甘油水蒸氣重組反應氫氣產率及一氧化碳產率較高於甘油自熱化反應，此由於部分氫氣及一氧化碳與氧作用，生成水及二氧化碳，因而二氧化碳產率在甘油自熱化反

應高於甘油水蒸氣重組反應。當溫度高於900K時，甲烷及積碳幾乎不會生成。

關鍵字(Keywords): 甘油、水蒸氣重組反應、自熱化反應、熱中性

1. 前言

自工業革命以來，隨著經濟的蓬勃發展，化石能源的消耗甚為龐大，石油及煤在不久的將來即將用罄，尋找替代能源成為目前首要的研究主題。然而性質與石柴油相近又能減少黑灰及二氧化碳排放的生質柴油，近年來已成為各國研究開發的主軸。但在轉酯化生產生質柴油的過程中，每生產10公斤重生質柴油，就會產生1公斤重的甘油副產物，造成大量甘油的產出，造成其產量爆增與價格暴跌。由於甘油應用有限，現今仍以儲藏為主，因此如何利用過剩的甘油，將予以再資源化，乃是本研究主要的課題。甘油含有高H/C比，利用高效率担載金屬觸媒，將甘油進行水蒸氣重組及自熱化重組產生氫氣，在相關研究上已有相當的成效，然而最佳氫氣條件則眾說紛紜。而本研究利用熱力學分析以最小吉布斯自由能方法，求取甘油水蒸氣重組及自熱化重組之平衡組成，並與甘油水蒸氣重組反應及自熱化反應在傳統反應器之實驗數據提供詳細的理論依據，尋求最佳產氫效率之操作條件。

2. 基本原理

對於一個化學反應，動力學(kinetics)探討反應機構及反應速率的快慢，而熱力學(thermodynamic)則在告知反應可否發生，和反應平衡是否達成及平衡時的組成。而針對甘油水蒸氣重組(SR)和自熱化反應(ATR)，反應

表一 最小化吉布斯自由能相關方程式

$$\begin{aligned}
(G^T)_{T,P} &= g(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) & (1) \\
G^T &= \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i = \sum n_i G_i^* + RT \sum n_i \ln \hat{f}_i / f_i^* & (2) \\
\sum_{i=1}^N n_i \alpha_{ik} &= A_k & (3) \\
\Delta G_{f_i}^* + RT \ln y_i + \ln \hat{\phi}_i + RT \ln P + \sum_k \lambda_k \alpha_{ik} &= 0 & (4) \\
\bar{G}_{C(s)} = \bar{G}_{C(s)} = G_{(s)} &\cong \Delta G_{fC(s)}^* = 0 & (5) \\
dG_{C(s)} &= V_C dP = 0 & (6) \\
\Delta G_{f_i}^* + RT \ln y_i + RT \ln \hat{\phi}_i + RT \ln P + \sum_k \lambda_k \alpha_{ik} + n_C G_C &= 0 & (7) \\
P &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} & (8) \\
\ln \hat{\phi}_i &= \frac{B_i}{B} (Z-1) - \ln [Z - (1-B)] + \frac{A}{B} \left[\frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (\alpha\alpha)_{ij} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) & (9)
\end{aligned}$$

表二 SRK 方程式之相關參數

SRK方程式中的參數	氣體部分逸壓的參數
$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$A = \frac{(a\alpha)P}{(RT)^2}$
$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$	$B = \frac{bP}{RT}$
$\alpha = [1 + m(1 - (T/T_c)^2)]^{0.5}$	$B_1 = \frac{b_1 P}{RT}$
$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$	
混氣下的SRK方程式參數	
$a\alpha = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij}$	
$b = \sum y_i b_i$	
$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$	

物 $C_3H_8O_3$ 、 H_2O 及 O_2 ，產物為 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 及其他中間產物，衍生之副反應十分複雜，並非可以用單一反應式表示，因此將參與反應的各個物種，反應物及生成物(n_1, n_2, \dots, n_N)分別列出，根據熱力學第二定律指出，系統在給定的溫度和壓力下，對於平衡狀態時，總吉布斯自由能為最小值(Minimization of Gibbs free energy)。於是利用MATLAB以最小化吉布斯自由能法，求出甘油SR和ATR在傳統反應器，反應達平衡時的組成。

總吉布斯自由能再多氣體成份混合時，其方程式可以表示為方程式(2)，對於在氣相的反應平衡可將參數改為 $\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P$ ， $f_i^* = P^*$ ，並且因為每一種的化學物質的 G_i^* 在標準狀態下等於零，因此假設每一成份的 $G^* = \Delta G_{f_i}^*$ 。最後藉由拉格朗日不定乘子法(Lagrange undetermined multipliers method)，將元素平衡方程式(3)乘入Lagrange multiplier， λ_k ，並將方程式(2)合併方程式(3)改寫成方程式(4)。此外針對甘油之SR和ATR之積碳行為從文獻中得知，積碳存在的形式在此假設為氣態，因此積碳可藉由氣態碳和固態碳之相平衡來計算表示方法如方程式(5)[1]，因此在定溫的情況下，積碳的計算方式可改寫為方程式(6)，由於固態碳的莫耳體積受溫度及壓力影響並不大，加上由文獻查詢得知其值 $V_C = 4.58 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ [2]非常小，為了不增加模擬中收斂的次數及困難度，因此將積碳的吉布斯自由能假設為零。將方程式(3)與方程式(6)合併，可獲得氣固平衡的最小

化吉布斯自由能表示為方程式(7)，代入程式，鍵入相關參數，即可電腦模擬得到 n_i 值。方程式(7)中每一物質逸壓係數如方程式(9)，可以藉由Soave-Redlich-Kwong方程式(8)[3]來求得，Soave-Redlich-Kwong方程式中的參數如表二所示。各氣體成份及自熱化所需要用的參數，均從Chemical Properties Handbook[4]查詢得知。

3. 結果與討論

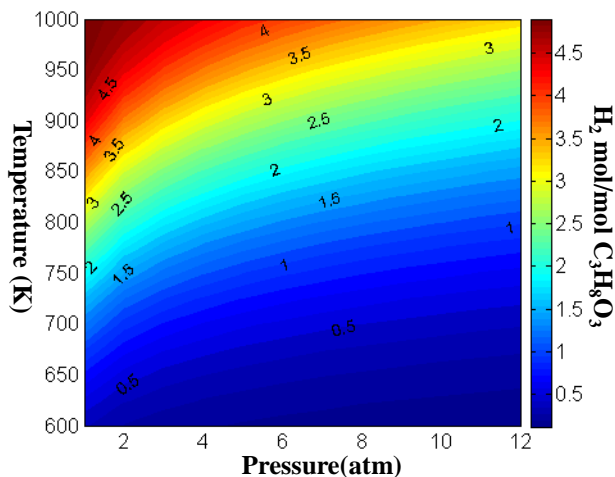
本研究以熱力學分析甘油水蒸氣重組反應及自熱化反應，在設定的參數範圍內，經由模擬結果得到，甘油的莫耳數皆小於 $10^{-10} \text{ mol/mol } C_3H_8O_3$ ，在甘油完全轉化的情況下，對操作參數的改變與氫氣產率進行討論，尋求最大氫氣產率之參數條件。

3.1 甘油水蒸氣重組反應

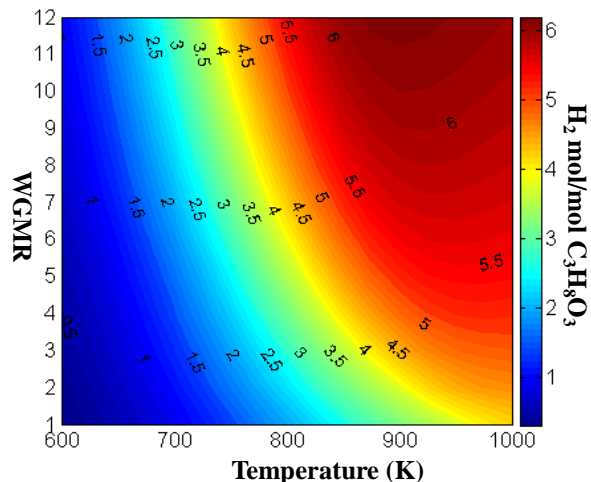
甘油與水蒸氣進入反應器內進行重組反應，其產物分別為 $C_3H_8O_3$ 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 及 $C_{(s)}$ ，設定參數範圍為：WGMR=1~12、溫度=600K~1000K、壓力=1atm~12atm。

3.1.1 壓力對氫氣產率的影響

由於甘油水蒸氣重組反應如下，其生成物計量係 $C_3H_8O_3 + 3H_2O \leftrightarrow 7H_2 + 3CO_2$ $\Delta H_{298} = 128 \text{ kJ/mol}$ (10) 數總合大於反應物計量係數總合，根據勒沙特列原理，增加壓力不利於反應進行，理論上會使氫氣產率減少；而模擬結果如圖一所示，在相同的溫度下，增加壓力氫氣產率皆有明顯的減少，此結果與理論相互符合，因此在傳統反應器仍以常壓為反應的最佳壓力條件。



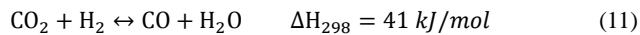
圖一 溫度與壓力之 H_2 產率關係圖(WGMR=3)



圖二 溫度與 WGMR 之 H_2 產率關係圖(P=1atm)

3.1.2 溫度及WGMR對氫氣產率的影響

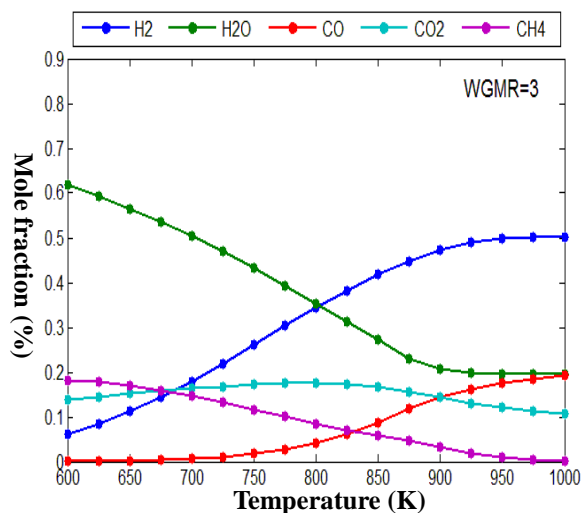
模擬結果如圖二所示，溫度為600K至900K時，氫氣產率均隨著WGMR增加而增加；而溫度由900K升至1000K，在WGMR為1至4時，氫氣產率會隨著WGMR升高而增加，反觀在WGMR為5至12時，氫氣產率會隨著WGMR升高而減少，此現象Semelsberger et al.[5]在二甲醚水蒸氣重組也有發生，推論當WGMR大於5時，會發生逆水煤氣反應(Reverse water-gas shift reaction)，造



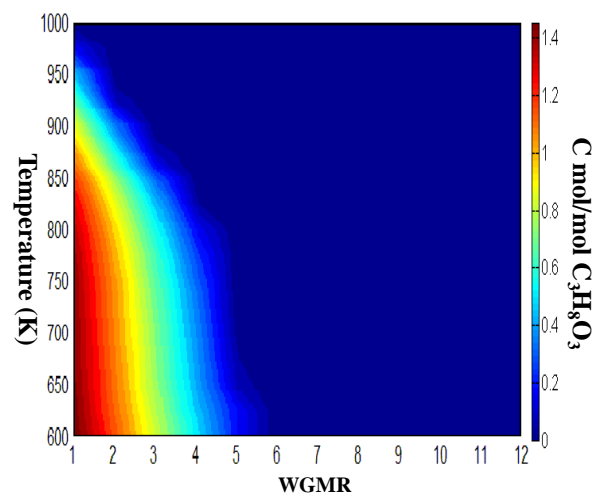
成氫氣產率減少，因此當WGMR為12及溫度為900K時，氫氣產率6.25為最大值。

3.1.3 溫度對氣相各成份莫耳分率的影響

當WGMR為3時，藉由圖三觀察得知，甲烷的莫耳分率隨著溫度升高而減少，至溫度為1000K時，幾乎



圖三 溫度與氣相各組成關係圖(P=1atm)



圖四 溫度與WGMR之積碳產率關係圖

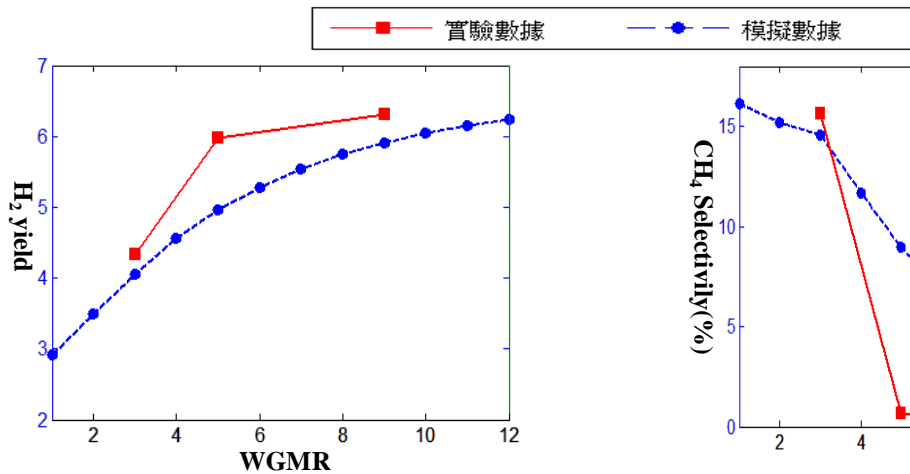
沒有甲烷的生成，由於甲烷化反應皆為放熱反應，使得在高溫下抑制了甲烷的產出，因而造成此結果。



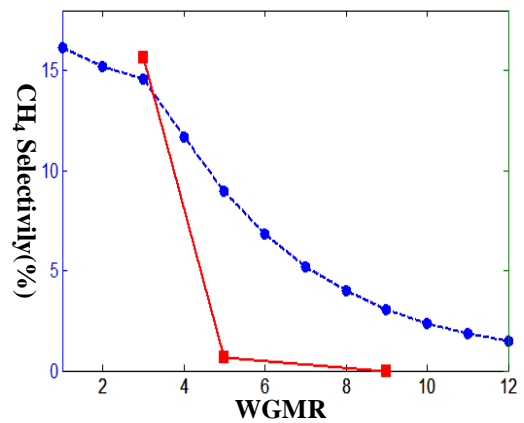
在高溫下較容易進行甘油裂解反應如式(14)，且水煤氣轉化反應(water-gas shift reaction)式(15)，為放熱反應而被限制進行，造成一氧化碳莫耳分率高溫下的莫耳分率會大於低溫時。



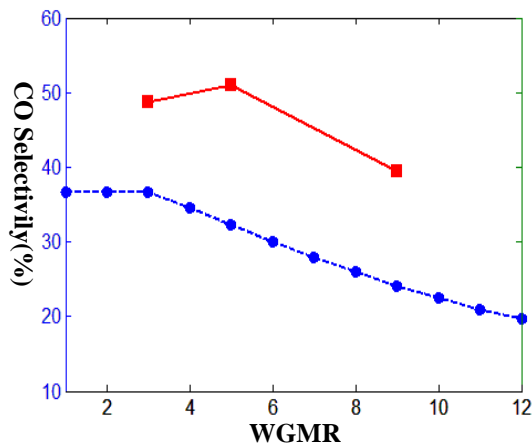
而二氧化碳的莫耳分率在WGMR為3時，其莫耳分率隨著溫度升高而增加，至800K到達最大值，隨後隨著溫度升高而降低，同時甲烷莫耳分率亦隨之降低，此時一氧化碳從緩慢生成到急速增加的轉折點，因而推



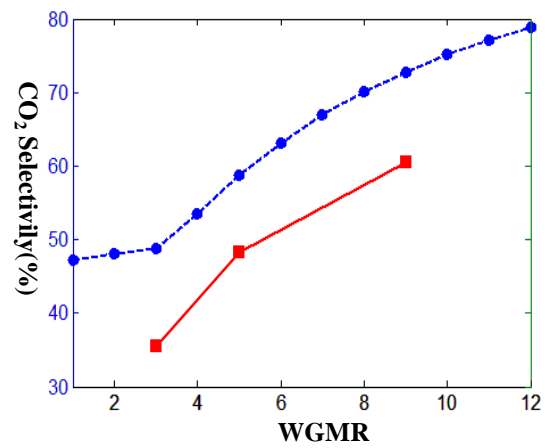
圖五 WGMR 與 氫氣產率之數據比較圖(T=600°C)



圖七 WGMR 與 CH₄ 選擇率之數據比較圖(T=600°C)

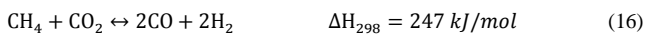


圖六 WGMR 與 CO 選擇率之數據比較圖(T=600°C)



圖八 WGMR 與 CO₂ 選擇率之數據比較圖(T=600°C)

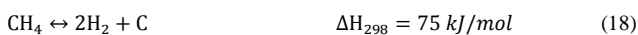
測在該溫度下進行甲烷的乾重組(dry reforming)如式(16)所示。



3.1.4 操作參數對積碳的影響

模擬結果顯示，積碳產率均隨著溫度及 WGMR 升高而減少，在溫度為 1000K 下幾乎沒有積碳的生成。由圖四得知在 WGMR 為 1，溫度為 950K 內；到 WGMR 為 5，溫度為 700K 內較容易產生積碳，在進行研究時，可避開這些操作條件，以免積碳產生導致了觸媒毒化及失去活性。

不管是乙醇、甲烷及甘油，在水蒸氣重組反應中皆有明顯的積碳問題，因此許多學者開始探討積碳是以何種反應機構所造成，以下反應由 Adhikari[6,7]所提出：

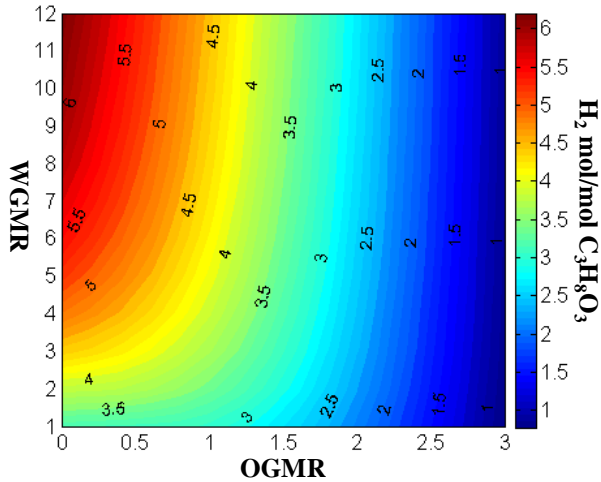


3.1.5 模擬與實驗數據的比較

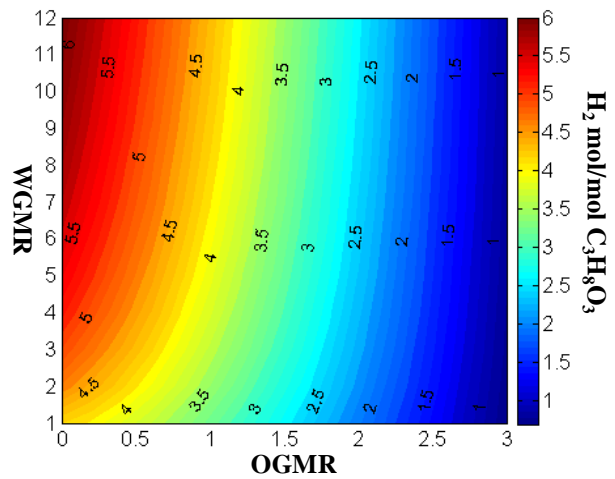
藉由圖五觀察得知，氫氣產率的實驗[8]及模擬數據整體趨勢皆是隨著 WGMR 升高而增加，但實驗數據的氫氣產率比模擬數據來的高，理論上經由熱力學平衡算出的模擬數值應當為最大值，因此推測為反應未達平衡所導致，在由圖六觀察一氧化碳選擇率，其實驗及模擬數據整體趨勢皆是隨著 WGMR 升高而減少，但實驗數據也比模擬數據來的高，因此猜測在高溫下，反應較容易進行甘油裂解反應，造成氫氣及一氧化碳產率較高，因而導致甲烷及二氧化碳選擇率減少，產生實驗數據及模擬數據其差異，如圖七及八所示。

3.2 甘油自熱化反應

甘油與水蒸氣、氧氣同時進入反應器內進行自熱



圖九 WGMR 與 OGMR 之 H_2 產率關係圖(T=900K)

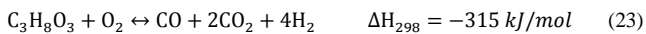
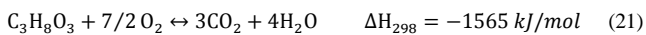


圖十 WGMR 與 OGMR 之 H_2 產率關係圖(T=1000K)

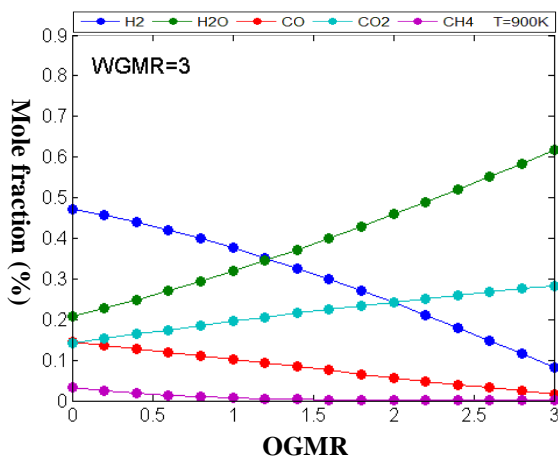
化反應，其產物分別為 $C_3H_8O_3$ 、 H_2O 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 及 $C(s)$ ，模擬熱力學之平衡組成，設定參數範圍為：WGMR=1~12、OGMR=0~3、溫度=700K~1000K、壓力=1atm。

3.2.1 操作參數對氫氣產率的影響

如同甘油水蒸氣重組反應之氫氣產率在高溫及高WGMR的條件下擁有最大值的氫氣產率。另外由圖九及圖十發現在固定WGMR的情況下，隨著添加氧氣的比例增加，氫氣產率皆有明顯的減少，因而顯示添加過多的氧氣，反而造成其他生成物變多，導致氫氣產率減少，如反應式(21)、(22)及(23)。



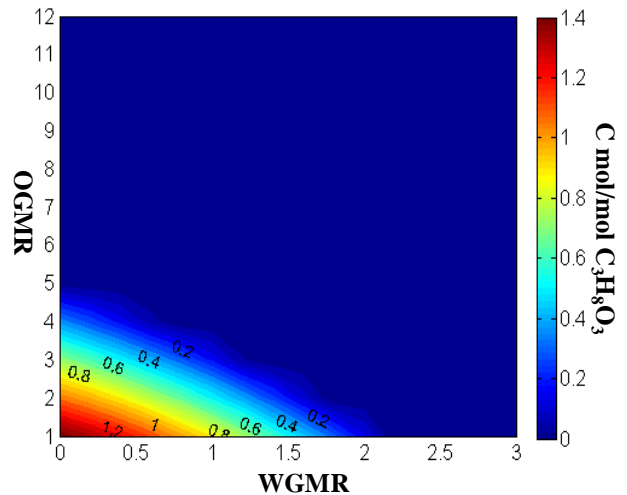
3.2.2 OGMR 對氣相各成份莫耳分率的影響



圖十一 OGMR與氣相各組成關係圖

當反應達到平衡時，在高溫下，反應較容易進行甘油裂解反應且限制了水煤氣轉化反應，產生較多的一氧化碳及氫氣，但隨著添加氧氣的比例增多，由圖十一可以發現，二氧化碳與水的莫耳分率隨著 OGMR 升高而增加，反觀一氧化碳及氫氣的莫耳分率均隨著 OGMR 升高而減少。

3.2.3 操作參數對積碳的影響



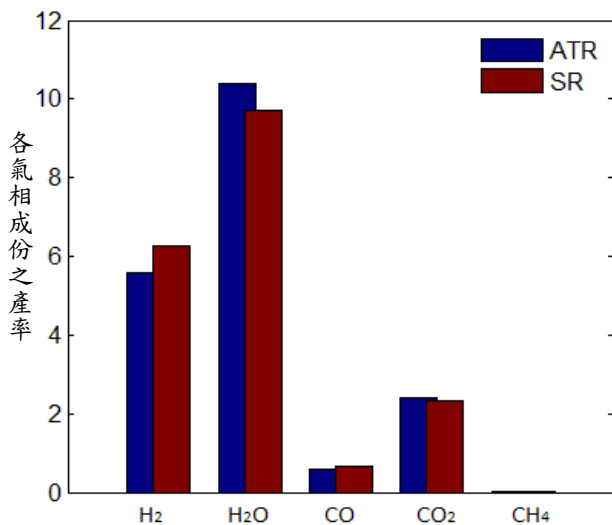
圖十二 溫度與OGMR之積碳活性度關係圖(T=700K)

模擬結果顯示積碳產率均隨著溫度升高而減少，在 1000K 下幾乎沒有積碳的生成，如同甘油水蒸氣重組反應，且在固定溫度及 WGMR 的情況下，積碳產率均隨著 OGMR 增加而減少，如圖十二所示。

3.3 甘油水蒸氣重組反應與自熱化反應之比較

在溫度為 900K 和 WGMR 為 12 時，經由計算 OGMR 為 0.391，反應將達到熱中性($\Delta H = 0$)無需外加

熱源進行反應，即所謂自熱化，其平衡組成與甘油水蒸氣重組反應之平衡組成($T=900K$ 及 $WGMR=12$)進行比較。由圖十三可觀察得知，甘油水蒸氣重組反應之氫氣產率及一氧化碳產率會比自熱化反應來的高，反觀二氧化碳產率則相反，對於產氫效率而言，甘油水蒸氣重組反應氫氣產率略佳於自熱化反應，但自熱化反應不須額外提供熱源予以反應，雖然氫氣產率較差點，但可以節省能源，因此兩種反應如何取捨，皆看需求為何來做選擇，已達到最有利的氫氣生產。



圖十三 甘油 SR 與 ATR 之平衡組成比較圖
($OGMR=0.391$)

4. 結論

本研究以熱力學分析甘油水蒸氣重組反應及自熱化反應，模擬結果顯示，在設定的參數範圍內，甘油的轉化率皆為 100%，在低溫下進行，甘油水蒸氣重組反應及自熱化反應較容易產生積碳及甲烷；而在高溫下，反應較容易進行甘油裂解反應，會生成較多的氫氣及一氧化碳。經由上述討論，甘油水蒸氣重組反應在常壓下，高溫及高 $WGMR$ 的條件下，有利於增加氫氣產率，而在本研究設定的參數範圍內，在常壓下，當 $WGMR$ 為 12 及溫度為 900K 時，氫氣產率 6.25 為最大值。而甘油自熱化反應，氫氣產率會隨著 $OGMR$ 增加而減少，當添加的氧氣與甘油比例過量時，會造成大量的水及二氧化碳產出，且氫氣產率如同甘油水蒸氣重組反應，在常壓下，高溫及高 $WGMR$ 有利於氫氣的生成，並經由計算，在溫度為 900K 及 $WGMR$ 為 12 時，甘油自熱化

反應添加氧氣與甘油的比例為 0.391，在該條件下達到熱中性，最大氫氣產率為 5.593，且完全抑制了甲烷及積碳的生成，雖然氫氣產率不及甘油水蒸氣重組反應，但自熱化反應不須額外提供熱源，因此可避免不必要的能源浪費。

5. 參考文獻

1. Lwin, Y., Daud, W., Mohamad, A., Yaakob, Z., "Hydrogen production from steam-methanol reforming: thermodynamic analysis." *Int. J. Hydrogen Energy*, 25, 47 (2000).
2. Wang, X., Li, S., Wang, H., Liu, B., Ma, X., "Thermodynamic analysis of glycerin steam reforming," *Energy & Fuels*, 22, 4285 (2008).
3. Li, Y., Wang, Y., Zhang, X., Mi, Z., "Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane." *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 2507 (2008).
4. Yaws, C. L. *Chemical Properties Handbook*, New York, McGraw-Hill. 1999
5. Semelsberger, T., Borup, R., "Thermodynamic equilibrium calculations of hydrogen production from the combined processes of dimethyl ether steam reforming and partial oxidation." *J. Power Sources*, 155, 340 (2006).
6. Adhikari, S., Fernando, S., Gwaltney, S. R., To, S. D. F., Bricka, R. M., Steele, P. H., Haryanto, A., "A Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol," *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 2875 (2007).
7. Adhikari, S.; Fernando, S.; Haryanto, A., "A Comparative Thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin," *Energy Fuels*, 21, 2306 (2007).
8. 蕭嘉翔, "甘油水蒸氣重組產氫之研究", 逢甲大學化學工程系碩士論文, 2010。

