

探討吸附式儲氫設備之最佳化操作

Discussions of the optimum operation for the equipment of adsorption hydrogen storage

吳宏達
Honda Wu

崇右技術學院 通識教育中心
Center of General Education,
Chungyu Institute of Technology
E-mail : hungta.wu@msa.hinet.net

摘要

近年來各國學者進行許多有關氫氣生產、儲存、純化與運輸之研究。雖使用固定床吸附塔進行氫氣純化已為眾所周知之程序，然其中有關各層吸附劑使用量、進氣流量、壓降等參數皆有待進一步研究，以降地系統負荷，避免因氫能的取得而造成其他能源不必要的浪費。此外，為符合業界對於廢氣移除之連續操作，本研究遂設計雙塔式吸附床對於氫氣進行純化，因此除了上述操作變數外，研究中亦由吸附系統之突破曲線探討雙塔式吸附床切換時間對氫氣純化之影響。研究結果證實吸附劑使用量及壓降皆隨著進氣流量的增加而有增大之趨勢，此外研究結果亦顯示若廢氣中含較多的水氣及二氧化碳，則需增加矽膠層及活性碳層之吸附劑，以減緩雙塔式系統之切換時間。

關鍵字詞：雙塔式吸附系統、氫氣、活性碳、矽膠、純化

Abstract

Discussions of production, storage, purification and transportation for hydrogen have been conducted in recent years. Although a fixed-bed adsorption tower used for purification of hydrogen was well-known procedure, the related parameters, such as the amount of adsorbent, the intake flow, and the pressure drop, must be considered to reduce the load on the system. Hydrogen energy should be under the condition of reducing the amount of other energy. In addition, in order to remove exhaust continuously in the operation unit. A twin adsorption-bed was designed to purify hydrogen in this study. In addition to the operating parameters mentioned above, the optimum switching time for hydrogen purification was also discussed by the breakthrough curves. The experimental results demonstrated that the amounts of adsorbent and pressure drop were increased as the intake flow increases. The more are the water vapor and carbon dioxide in the exhaust, the more the amounts of silicone gel and activated carbon are to reduce the switching time.

Keywords : Twin-adsorption system, hydrogen, activated carbon, silicone gel, purification

1. 前言

氫分子與氧分子可化合成水，氫通常以氫氣(H₂)型態存在，其為無色無味，屬於易燃的氣體。氫具有高揮發性、高能量，是能源載體和燃料，同時氫在工業生產中也有廣泛應用。工業上每年用氫量約為 5500 億立方米，氫氣可用於製造氨水和化肥，同時亦可應用於汽油精煉工藝、玻璃磨光、黃金焊接、氣象氣球探測及食品工業中。液態氫可以作為火箭燃料，因為氫的液化溫度在-253℃。氫能在二十一世紀有可能成為舉足輕重的二次能源，因其為優越的新能源，主要優點包括燃燒熱值高，每千克氫燃燒後的熱量，約為汽油的 3 倍，酒精的 3.9

倍，焦炭的 4.5 倍。燃燒的產物是水，是世界上最乾淨的能源。資源豐富，氫氣可以由水制取，而水是地球上最為豐富的資源。

此外，氫尚具有以下特點：(1)氫為所有元素中重量最輕者。在標準狀態下，其密度為 0.0899g/l；在-252.7℃ 時，可成為液體，若將壓力增大到數百個大氣壓，液氫就可變為固體氫。(2)氫氣的導熱性優於其他氣體，其可成為能源工業中良好的傳熱載體。(3)氫是自然界存在最普遍的元素。(4)除了核燃料外，氫的發熱值是所有化石燃料、化工燃料和生物燃料中最高者，約為 142,351kJ/kg，其為汽油發熱值的 3 倍。(5)燃燒性能好、點燃快、與空氣混合時有

廣泛的可燃範圍、而且燃點高、燃燒速度快。(6)與其他燃料相比、氫燃燒時、除生成水和少量氮氣外不會產生諸如一氧化碳、二氧化碳、碳氫化合物、鉛化物和粉塵顆粒等對環境有害的污染物質、而且生成的水還可繼續制氫、反復循環使用。(7)氫能利用形式多、其可通過燃燒產生熱能、發動機中產生機械功、亦可用於燃料電池、或轉換成固態氫用作結構材料。因此、使用氫來取代煤和石油、不需對現有的技術設備進行重大改造、僅需針對內燃機稍加改裝即可。(8)氫可以氣態、液態或固態的氫化物呈現、以因應貯運及各種應用環境的不同之需。

有關產氫技術方面、目前主要有以下幾種方式:(1)蒸氣重組法:目前是最有效率且最廣泛被用來製造氫氣的製程、其主要利用蒸氣與低碳素的石化原料反應產生氫氣及二氧化碳的程序。(2)部分氧化法:其主要將預熱原料、以比化學理論劑量少的氧氣與水蒸氣、在無觸媒存在條件下、於燃燒器中反應。藉由控制煙、氧及蒸氣之進料可得氫及一氧化碳。(3)水煤氣法:將蒸氣與空氣替換週期性通入炙熱之焦炭床、以數分鐘為週期、通入空氣時燃燒焦炭以加熱至1000°C左右、通入蒸氣時即發生水煤氣反應。(4)電解法:靠直流電將水電解、於負極產生氫氣正極產生氧氣的方法。(5)光電池製氫:其主要利用固態光伏打電池、在日光照射下、使用兩種半導體材料、如GaAs與GaInP₂、使之吸收日光能量。目前水電解系統製造氫氣之效率大約為75%左右、若與太陽能電池相結合、整體製氫效率約為15%左右、可做為發展其他相關技術之效率標準。另外一種具降低價格潛力之技術為光電化學電池、主要使用多晶系或奈米結構之半導體材料、染料敏化二氧化鈦觸媒、Texas Instruments 發展之微球型矽元件及有機液晶或高分子薄膜等、但效率較低。

除以化學方法製氫技術外、另有以工業廢氣為進料、而利用變壓吸附及脫附等物理方法、於系統末端得到純度及高的氫氣而回收使用。其主要利用吸附劑對各種氣體分子具有不同吸附力的原理、而達到純化氣體的目的。PSA 氫氣純化技術即為利用分子間吸附效應、回收生產高純度的氫氣、然後再利用壓力調整以脫附不純物、俾利吸附劑的再生循環使用。

目前液態氫已廣泛應用於航太動力的燃料、但有關氫能的大規模的應用目前尚有以下幾個問題尚待突破:1.廉價的制氫技術、因為氫為二次能源、氫的製取消耗大量能量、而且

當前製氫效率低、因此尋求大規模的廉價的製氫技術是各國科學家共同關心的問題。2.安全可靠貯氫和輸氫方法、由於氫易氣化、著火、爆炸、因此如何妥善解決氫能的貯存和運輸問題也就成為開發氫能的關鍵。許多科學家認為、氫能在二十一世紀有可能在世界能源舞臺上成為一種舉足輕重的二次能源、如果能用太陽能來製氫、那就等於把太陽能轉變成了高度集中的乾淨能源。目前利用太陽能分解水製氫的方法有太陽能熱分解水製氫、太陽能發電電解水製氫、陽光催化光解水製氫、太陽能製氫等。因此、未來以太陽能製得的氫能、將成為人類普遍使用的一種優質、乾淨的燃料。

早在1970年代Kowler et al. (1971)即於單塔式吸附床使用細小顆粒作為吸附劑、其使用週期約為2.5~20秒、此亦可稱之為快速壓力變換循環過程、其亦可視為RPSA的前身、然此製程雖大量提升產能、但回收率卻不高、因而未能商業化。Tamura (1974)遂提出將以同向沖洗過程取代先前之同向減壓過程、因而提高強吸附物質於管末之純度。在PSA過程中使用兩種沖洗步驟、其一為藉由高壓對於強吸附物質進行沖洗、其二為藉由低壓對於弱吸附物質進行沖洗、因而可同時得到兩種吸附質產物。Sircar and Zondolo(1977)則成功地將上述概念應用於氣體分離過程中、而同時獲得高純度的氧氣及氮氣。為分離混合氫氣及甲烷Yang and Doong(1987)利用活性炭作為吸附劑、Watson(1996)則提出層塔概念、因而建構了第一套工業用的PSA生產設備。

氫氣純化過程、有關吸附劑的使用、通常包括三層、第一層為氧化鋁與矽膠、吸附水分;第二層為活性炭、吸附CO₂與碳氫化合物;第三層則為分子篩、吸附O₂、N₂、CO與CH₄等氣體。本研究為探討雙塔式吸附床切換時間對氫氣純化之影響及系統最佳化操作、遂設計如圖1所示之雙塔式吸附系統。

2. 實驗部分

實驗過程中建立如圖1所示之雙塔式吸附系統、吸附塔中由下而上依序填充矽膠、活性炭及分子篩等吸附劑。實驗中所使用之吸附劑之表面特性如表1所示。研究中為探討吸附系統對於混和廢氣於管末對於氫氣回收之效果分析、實驗中特於吸附塔入口前將水氣、二氧化碳、氮氣及氫氣充分混合、而使混和氣體流經吸附塔、經過吸附塔之吸附作用、而於管末得到幾乎100%的氫氣。

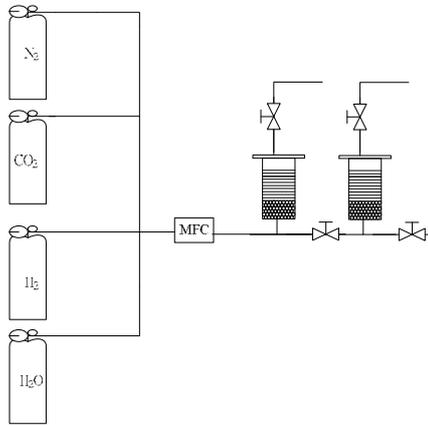


圖1 本研究所使用之雙塔式吸附系統。

於實驗中放置不等量的吸附劑，藉由吸附貫流曲線之觀察，探討較佳之吸附劑使用量。此外，實驗中亦使用不同流量之吸附質，其主要目的為探討流量變化對吸附系統純化氫氣之性能影響。脫附時間探討之主要目的為藉由能量觀點來分析雙塔式吸附系統之較佳切換時間，最後則由實驗結果綜合分析雙塔式吸附系統最佳操作條件。

表1 吸附劑表面特性

sorbent	$a/m^2 \cdot g^{-1} a$	$v/cm^3 \cdot g^{-1} b$	d/nm^c
activated carbon	990	0.094	2.7
silica gel	535	0.653	3.6
13X zeolite	440	0.117	9.9

^a BET surface area. ^b Average pore volume. ^c Average pore diameter.

3. 結果與討論

3.1 進氣流量對吸附性能之影響

由圖2可觀察到當進氣流量增加時， H_2 於出口處所測得之純度將隨流量增加而較快下降，其主要原因為由於氣體流量的增加，因而加速系統中吸附劑達飽和之狀態，使得系統中用於吸附二氧化碳、氮氣及水氣之吸附劑幾乎已達飽和狀態，造成出口處氫氣濃度比率隨著進氣流量的增加而迅速下降。

圖3、圖4及圖5所示為變化吸附劑重量對吸附效果之影響，其實驗目的不僅在於探討填充於塔中吸附劑多寡對吸附效果之影響，亦希望藉由此實驗得到不同吸附劑於塔中較適合之填充量。圖3所示為不同重量活性碳對吸附效果之影響，結果顯示當活性碳填充25g時，吸附塔大約於66分鐘左右即率先有其他氣體跑出，其有可能為因活性碳量太少，使得貫流曲線於此時率先下降；而當活性碳填充35g時，可觀察到大約於96分鐘左右，於濃度比為0.55左右又有些持平現象

產生，其可能原因為活性碳填充過量所導致；而當活性碳填充30g時，其貫流曲線約於72分鐘後，即持續下降，結果顯示此時活性碳用量應屬適當，因此，

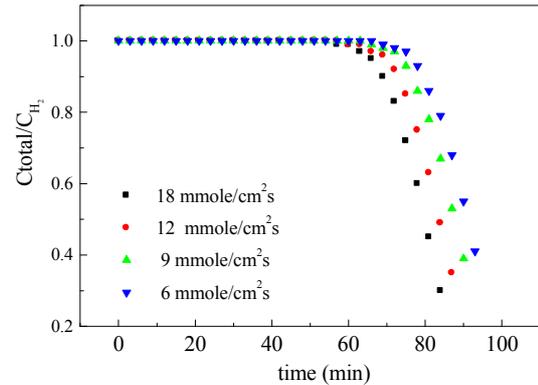


圖2 氣體流量對出口氣體濃度之影響。

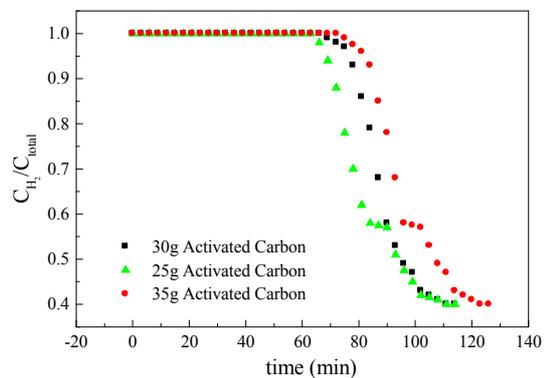


圖3 不同重量活性碳對吸附效果之影響。

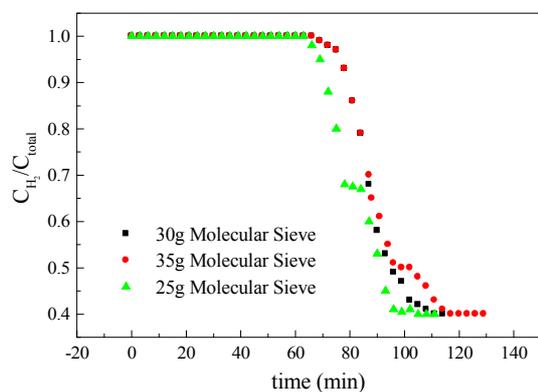


圖4 不同重量分子篩對吸附效果之影響。

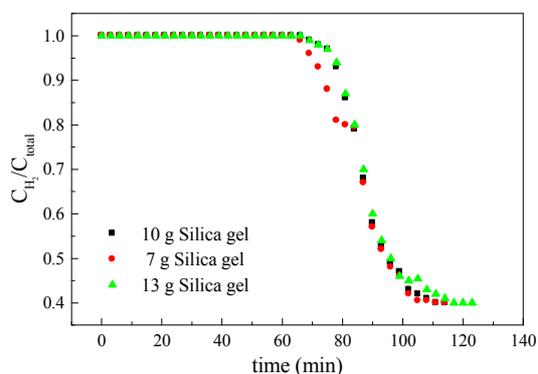


圖5 不同重量矽膠對吸附效果之影響。

填充30g的活性碳應為較佳之填充量。圖4所示為不同重量分子篩對吸附效果之影響，結果顯示當分子篩填充25g時，吸附塔大約於66分鐘左右即率先有其他氣體跑出，其有可能為因分子篩量太少，使的貫流曲線於此時率先下降；而當分子篩填充35g時，可觀察到大約於93分鐘左右，於濃度比為0.47左右又有些持平現象產生，其可能原因為分子篩填充過量所導致；而當分子篩填充30g時，其貫流曲線約於72分鐘後，即持續下降，結果顯示此時分子篩用量應屬適當，因此，填充30g的分子篩應為較佳之填充量。圖5所示為不同重量矽膠對吸附效果之影響，結果顯示當矽膠填充7g時，吸附塔大約於69分鐘左右即率先有其他氣體跑出，其有可能為因矽膠量太少，使的貫流曲線於此時率先下降；而當矽膠填充13g時，可觀察到大約於100分鐘左右，於濃度比為0.47左右又有些持平現象產生，其可能原因為矽膠填充過量所導致；而當矽膠填充10g時，其貫流曲線約於72分鐘後，即持續下降，結果顯示此時矽膠用量應屬適當，因此，填充10g的矽膠應為較佳之填充量。

3.2 脫附時間探討

為有效針對雙塔式吸附系統之切換時間進行探討，且為節省能源起見，脫附塔之氣提過程以增溫方式，將系統加至70°C，而以空氣汽提方式脫附系統中的吸附質，而探討所需之脫附時間。由表1所示為氫氣出口濃度比率分別為95%，90%，85%，70%，50%，30%，20%，10%所需之脫附時間。由表2可知，隨著出口氫氣比率的下降，脫附時間有急遽增加的現象，其意味著當吸附塔吸附愈多吸附質時，其所需之脫附時間與能量將迅速提升，因此為減少不必要之能源浪費，並提升吸附塔之使用效率，因此建議勿使其吸附飽和

時再進行脫附作用。

表2 吸附時間與相對應之氣提時間

吸附時間 (min)	所需汽提時間 (min)
35	25
40	30
45	33
50	40
55	53
60	65

3.3 切換時間探討

由圖2到圖5實驗結果分析，此吸附系統大約於60分鐘後開始會有些許其他非氫氣成分溢至出口，其表示，若系統之吸附劑填充適量，約60分鐘左右各相關吸附劑幾乎達到吸附飽和之狀態，因此雙塔式吸附系統之切換時間應在60分鐘之前進行。而由表2觀之，當吸附劑近飽和狀態時(60分鐘)，其所需脫附時間為65分鐘，而當吸附時間為35~45分鐘時，其汽提所需之脫附時間，為25分鐘增至33分鐘，然其中當吸附時間為45分鐘時，雖汽提時間由30分鐘增至33分鐘，然其增幅卻為下降，由此可見，在汽提過程中，欲從飽和狀態完全脫除以及脫除最後一部分的氣體時，其應屬最耗能之階段，而就本系統而言，最佳切換時間應為45分鐘，當將其與吸附量對照時，當時約達飽和量的70~80%之間，因此，當雙塔式吸附系統的吸附量達80%左右時，應為較佳之系統切換時間。

3.4 最佳化操作

實驗結果分析，雙塔式氫氣純化系統之最佳操作條件為氣體流量或所含吸附質濃度較低時，其貫流曲線突破所需時間則較長。經多次不同量的吸附劑操作實驗證實，單一吸附劑過量時，對氫氣純化系統效能並無幫助，反而是一種資源的浪費，而單一吸附劑量太少時，則其他非氫氣成分會提早溢出吸附塔。因此，經實驗後證實雙塔式氫氣純化系統之較佳吸附劑填充量為：矽膠10克；分子篩30克；活性碳30克。就系統之切換時間而言，由於欲從飽和狀態完全脫除以及脫除最後一部分的氣體時，其屬最耗能之階段，因此建議較佳之切換時間應為45分鐘，此時約達飽和量的70~80%之間，其應為較佳之系統切換時間。

4. 結論

本研究成功建立雙塔式氫氣純化系統，且實

驗中探討各層吸附劑使用量、進氣流量對氫氣純化效果之影響，避免因氫能的取得而造成其他能源不必要的浪費。研究中亦由吸附系統之突破曲線探討雙塔式吸附床切換時間對氫氣純化之影響。實驗結果分析，雙塔式氫氣純化系統之最佳操作條件為氣體流量或所含吸附質濃度較低時，其貫流曲線突破所需時間則較長。經多次不同量的吸附劑操作實驗證實，單一吸附劑過量時，對氫氣純化系統效能並無幫助，反而是一種資源的浪費，而單一吸附劑量太少時，則其他非氫氣成分會提早溢出吸附塔。因此，經實驗後證實雙塔式氫氣純化系統之較佳吸附劑填充量為：矽膠 10 克；分子篩 30 克；活性炭 30 克。就系統之切換時間而言，建議較佳之切換時間應為 45 分鐘，此時約達飽和量的 70~80%之間，其應為較佳之系統切換時間。

5. 參考文獻

1. Kowler, D. E., R.H. Kadlec “The Optimal Control of a Periodic Adsorber : Part I. Experiment,” *AIChE J.*, Vol.18, Iss.16, pp.1207-1212, 1972.
2. Tamura, T., “Absorption Process For Gas Separation,” U.S. Patent 3,797,201, Mar. 1974.
3. Klein, G., Vermeulen, T. “Cyclic Performance of Layered Beds for Binary Ion Exchange,” *AIChE Symposium Series*, Vol.71, No.152, pp.69-76, 1975.
4. Yang, R.T., Doong, S. J. “Hydrogen Purification by the Multibed Pressure Swing Adsorption Process,” *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, Vol.6, Iss.1, pp.7-13, 1987.
5. Watson, C. F., Whitley, R. D. “Multiple Zeolite Adsorbent Layers in Oxygen Separation,” U.S. Patent 5,529,610, assigned to Air Products and Chemicals, Inc, Jun. 25, 1996.
6. Izumi, J. “Process Off-Gas Treatment with Pressure Swing Adsorption,” *Proceedings of Symposium on Adsorption Processes*, pp.71-84, Chung-Li, R.O.C. (Taiwan), 1992.