

## 跨領域永續研究整合型計畫：

### 臺灣國立大學系統年輕學者創新性合作計畫執行報告

申請單位	國立中興大學、國立高雄大學、國立聯合大學
總計畫主持人	郭家宏 副教授（國立聯合大學環境與安全衛生工程學系）
總計畫名稱 (中文)	固體再生燃料於二階段流體化床催化氣化產氫及其氫氣分離純化之關鍵技術及程序開發
總計畫名稱 (英文)	Novel two-stage fluidized bed gasification integrated with membrane separation system for the high-efficiency hydrogen production from SRF
子計畫主持人	子計畫一：林秋良 教授（國立高雄大學土木與環境工程系） 子計畫二：郭家宏 副教授（國立聯合大學環境與安全衛生工程學系） 子計畫三：曾惠馨 教授（國立中興大學環境工程系）
中文摘要	<p>本計畫之研究目的將結合固體再生燃料的使用以及氫能技術作應用，透過各子計畫之技術整合(二階段流體化床、耐高溫觸媒以及氣體分離薄膜技術)開發新穎高效產氫程序。計畫共分為三個子計畫，子計畫一是將固體再生燃料以新型二階段流體化床氣化技術，將其轉換為氫氣、甲烷等氣態生質能源，並提升現行技術之效率，建立處理固體再生燃料之穩定化操作參數；隨後，子計畫二則將產生之合成氣體進行高溫催化，提升合成氣中氫氣比例，建立新穎耐高溫觸媒的製備與最佳化；最後，再以子計畫三所開發之氣體分離裝置，先進行 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 與 N<sub>2</sub> 的分離，再進行 H<sub>2</sub> 與 CO<sub>2</sub> 的分離，整合催化氣化之程序以達到碳捕獲與氫能回收利用之目的。子計畫一之研究結果顯示增設第二階段氣化爐將能提高合成氣中 H<sub>2</sub> 比例(約較第一階段提升 9.41 mol%)，而提高操作溫度與 S/B 值也能提高合成氣中 H<sub>2</sub> 比例；此外，子計畫二之研究結果顯示開發 Ni/Fe 氣化觸媒能於高溫反應環境(800°C)維持長時間催化效果(8hr)，且能有效轉化 CH<sub>4</sub> 為 H<sub>2</sub>，產氫效率可提升一倍以上；最後，子計畫三研究結果顯示研究結果指出當碳膜於 600 度之真空環境下製備而成，其氣體分選效能最佳且展現分子篩機制，具有最佳表現之 CHFM-V600 與 2008 年 Robeson 學者提出之權衡限制相比較，可以發現本研究所開發之無缺陷自支撐碳中空纖維膜明顯超出其權衡限制，代表其氣體分選效能已達水準之上。本計畫提供以 SRF 氣化產氫→催化產氫→純化氫氣的新穎技術參考，在循環經濟的概念為基礎達到淨零碳排之目的，對於環境保護、能源永續以及經濟發展皆有助益。</p>
英文摘要	The purpose of this project is to combine the use of solid renewable fuels (SRF) and

hydrogen energy technologies for application, and to develop novel and efficient hydrogen production processes through the integration of technologies in each sub-project (two-stage fluidized bed, high temperature resistant catalyst, and gas separation film technologies). The project is divided into three sub-projects. Subproject I is to convert solid renewable fuels into gaseous biomass energy such as hydrogen and methane by using a new two-stage fluidized bed gasification technology, and to improve the efficiency of the existing technology and establish stable operating parameters for processing solid renewable fuels. Subproject II will then be carried out to catalyze the syngas generated at high temperature to increase the proportion of hydrogen in the syngas and to establish the preparation and optimization of new high-temperature-resistant catalysts. Finally, the gas separation device developed in Subproject III will first separate H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>, and then H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, integrating the catalytic gasification process to achieve the purpose of carbon capture and hydrogen recovery. The results of Subproject I show that the addition of a second stage gasifier will increase the proportion of H<sub>2</sub> in the syngas (about 9.41 mol% higher than that of the first stage), and that increasing the operating temperature and S/B ratio will also increase the proportion of H<sub>2</sub> in the syngas; in addition, the results of Subproject II show that the development of Ni/Fe gasification catalyst can maintain the catalytic effect for a long time (8hr) in a high temperature reaction environment (800°C), and can effectively convert CH<sub>4</sub> to hydrogen. Finally, the results of Subproject III show that self-supporting CHFM pyrolyzed at vacuum atmosphere and 600 °C showed the remarkable performance, in comparison with that in inert gases atmosphere, and its gas separation mechanism was dominated by molecular sieving. In addition, the performance of CHFM-V600 compared with the 2008 Robeson's upper limit and the comparison clearly pointed out the gas separation capability of self-supporting CHFM in this work beyond the upper bound. This project provides a novel technological reference of SRF hydrogen production by gasification → catalytic hydrogen production → purification of hydrogen, which is based on the concept of circular economy to achieve the goal of net-zero carbon emission, which is beneficial to environmental protection, energy sustainability and economic development.

子計畫一：二階段氣化固體再生燃料優化合成氣產氫效果之研究

執行方法  
及步驟

本次實驗所使用的實驗室規模二階段流體化床氣化爐。二階段流體化床氣化爐分為兩個爐床，第一爐床與第二爐床採用相同規格，爐體材質為不鏽鋼(AISI-310)製作。爐床底部設置不鏽鋼分散板，開孔面積為 15.2%。爐體外側設有電加熱系統，外層以隔熱纖維包覆，防止熱量散失並提升加熱效率，而爐體內設置有三組電熱偶，可用以監測爐體中溫度變化情形。本次實驗過程中兩階段床質均採用石英砂，密度為 2.6 g/cm<sup>3</sup>；第一階段床質粒徑為 0.775 mm，床質高度約 2 倍之爐床直徑(H/D=2)，第二階段床質粒徑為 0.650 mm，床質高度約 1 倍爐床直徑(H/D=1)。本次實驗以固體再生燃料(SRF)為基礎，採用人工模擬的方式製作，模擬固體再生燃料之組成以 PE 塑膠袋(0.222 g)包入木屑(1.04 g)與 PP 塑膠顆粒(0.11 g)。實驗進行前會先以水柱壓力計測得流體化床之最小流

體化速度並以之作為前測試，實驗時使用之氣體流量以為最小流體化速度的 1.3 倍。實驗參數包含第一階段爐床之操作溫度、S/B 值與 ER 值。

實驗程序為先將模擬固體再生燃料在固定的時間間隔下投入氣化爐中氣化，並於第 5 分鐘後，每隔 6 分鐘為一採樣區間，在第一階與第二階氣化爐出口進行採樣。採樣時先將合成氣通過過濾裝置，將大部分氣體中所含微粒截留於 GF/A 濾紙上，過濾後的合成氣再經置於低溫水槽的衝擊瓶後，再以 GF/A 濾紙及矽膠過濾剩餘微粒及吸收多餘水氣，採樣過程以主動式採樣幫浦(SKC, Modle 224-44XR)進行採樣，而將採樣所得之合成氣保存於空氣採樣袋中。實驗完成後採樣之氣體再以電熱式氣相層析儀(GC-TCD)進行分析；電熱式氣相層析儀詳細分析條件為樣品注射孔溫度設定於 200°C，偵測器溫度為 250°C，烘箱初始溫度為 40°C 並維持 3 分鐘，而後開始升溫至 240°C 並維持 1 分鐘，升溫速度為每分鐘 30°C，樣品分析時間為 10.67 分鐘，分析合成氣中的 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 為主，將所得之分析結果計算各氣體分佈比例作為討論依據。

### 子計畫二：新穎耐高溫抗燒結 Ni-Fe 雙金屬觸媒於催化合成氣產氫之研究

研究主題主要著重於探討利用氧化鋁為載體以微波輔助兩階段退火法合成具原子分散級抗燒結、抗積碳 Ni-Fe 雙金屬氣化觸媒之技術與最佳操作條件，根據過去研究經驗與相關文獻資料，合成過程中有多項操作參數會影響觸媒之催化活性，包括活性金屬含量、Ni/Fe 比例、二階段退火法合成鍛燒溫度等需要進一步系統性地實驗分析與探討其關聯性或影響性，因此本研究將以 Central Composition Design (CCD)法作為實驗設計和實驗參數組合之依據，透過系統性的實驗設計法釐清不同操作參數之影響性與重要性，並更進一步建立最佳操作條件，作為後續以氣化觸媒之應用參考。

計畫內容將著重於探討不同控制因子與操作條件之影響，以及觸媒在合成過程與反應前後之物化特性比較，主要研究項目包括：(1) 不同載體物化條件對氣化觸媒之特性影響、(2) 不同兩階段退火法合成條件對氣化觸媒之物化特性與催化模擬進氣組成(CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>)之氫氣產率活性與 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 之轉化率(見圖 3)、(3) 氣化觸媒之活性測試(如觸媒反應溫度、空間速度、合成氣氣氣比例等)、(4)以反應曲面法(RSM)建立氣化觸媒之最佳合成條件與操作參數，作為新穎氣化觸媒應用於固體再生燃料氣化程序之參考。

### 子計畫三：高氫氣滲透選擇性碳膜的合成及其於 SRF 氣化產氫系統之應用

將 25g PEI 加入於 75g NMP(溶劑)，於 80°C、60rpm 下混和攪拌 24 小時以配置成均勻高分子溶液，並透過脫泡攪拌機高速之公、自轉力，使氧化鋁粉能均勻分散於高分子溶液中並透過強大離心力將溶液中氣泡脫除，形成均勻且無氣泡之鑄模液。將上述所獲得之鑄膜液放置於不鏽鋼槽體中並靜置隔夜以確保氣泡完全移除，並利用 1.2 kg/cm<sup>2</sup> 之氫氣氣體將鑄膜液定速打入噴絲頭，同時利用幫浦等速磊送至噴絲頭中心(孔心液流速為 40 ml/min)，而鑄膜液在孔心液的周圍形成管狀液膜後，再被擠出，經過 20 公分之氣隙距離後，新生纖維浸入外部凝固浴隔夜固化成中空纖維，再經甲醇及正己烷洗滌之溶劑置換步驟，最後放置於 80°C 烘箱乾燥。將乾燥後之高分子中空纖維膜浸泡於 VTMS 溶液中，使 VTMS 能完整地侵入中空纖維膜孔洞中，隨後將浸泡過之中空纖維膜置放於大氣環境中，使纖維中之 VTMS 與大氣中之水氣進行水解縮合反應，形成交聯的有機矽。將前處理之中空纖維置於不同熱解環境下，以高溫管狀爐進行碳化。薄膜樣品命名為 CHF<sub>M</sub>-x-T，x 代表熱解環境，T 則代表碳化溫度。例如 CHF<sub>M</sub>-V600，代表該碳中空纖維膜於真空環境下進行 600 度碳化。

本子計畫研究係利用氣體滲透測試作為薄膜分離效能之評估，而滲透試驗主要以單一氣體來進行。測試方法為在薄膜的上游端予以一進氣壓力，當薄膜兩側存在壓力差時即可作為驅動力，接著於下游端記錄單位時間內壓力之變化值，續以下列公式計算求得氣體之滲透量；而兩種氣體個別通過薄膜時之滲透量的比值即為薄膜對兩氣體之選擇率。

### 子計畫一：二階段氣化固體再生燃料優化合成氣產氫效果之研究

圖 1(a) 實驗結果顯示，第一階段出口合成氣中 H<sub>2</sub> 比例均較第二階段出口 H<sub>2</sub> 低，顯示第一階段氣化反應生成之合成氣被帶入第二階段後再次反應，使得合成氣中所含 H<sub>2</sub> 比例有明顯上升的現象，顯示應用第二階段氣化爐對於提高合成氣中 H<sub>2</sub> 組成有相當大的助益。

圖 1(b) 探討不同溫度條件下，對於合成氣中 H<sub>2</sub> 組成之影響，結果顯示當操作溫度提高時，合成氣中 H<sub>2</sub> 比例有明顯的上升趨勢，因此當溫度提升時，有助於提升 H<sub>2</sub> 比例，當第二階段操作在 700°C 時，合成氣中 H<sub>2</sub> 比例為 20.56 mol%，而當溫度提高至 900°C 時，第二階段出口合成氣中 H<sub>2</sub> 比例提升至 29.97 mol%，提升 9.41 mol%，而合成氣中 CO 與 CH<sub>4</sub> 無明顯變化，但 CO<sub>2</sub> 比例從 700°C 的 32.07 mol% 下降至 900°C 的 25.52 mol%。

圖 1(c) 探討不同 ER 值條件下，對於合成氣中 H<sub>2</sub> 組成之影響；結果顯示當 ER 值為 0.2 時，第一階段出口合成氣中 H<sub>2</sub> 比例為 16.19 mol%，而第二階段 H<sub>2</sub> 比例為 24.14 mol%；而當 ER 值為 0.3 時，第一階段 H<sub>2</sub> 比例為 17.41 mol%，第二階段 H<sub>2</sub> 比例為 26.95 mol%；當 ER 值為 0.4 時，第一階段 H<sub>2</sub> 比例為 19.14 mol%，第二階段 H<sub>2</sub> 比例為 25.66 mol%；由結果可知，當 ER 值從 0.2 提升至 0.3 時 H<sub>2</sub> 比例有增加的趨勢，而 ER 值從 0.3 提升至 0.4 時則有下降趨勢，另外從圖 3 結果發現，當 ER 值從 0.2 提升至 0.4 時，於第二階段的 CO 和 CH<sub>4</sub> 比例有下降的趨勢，而 CO<sub>2</sub> 比例有上升的趨勢，從 23.82 mol% 提升至 30.10 mol%。

圖 1(d) 研究不同 S/B 值條件下，對於合成氣中 H<sub>2</sub> 比例之影響，當 S/B 值為 0 時，第一階段出口合成氣中 H<sub>2</sub> 比例為 17.41 mol%，第二階段 H<sub>2</sub> 比例為 26.95 mol%；當 S/B 值為 0.25 時，第一階段 H<sub>2</sub> 比例為 20.60 mol%，第二階段 H<sub>2</sub> 比例為 26.96 mol%；當 S/B 值為 0.5 時，第一階段 H<sub>2</sub> 比例為 19.50 mol%，第二階段 H<sub>2</sub> 比例為 28.57 mol%；因此當 S/B 值從 0 提升至 0.5 時，第一階段與第二階段合成氣 H<sub>2</sub> 比例皆有上升的趨勢；另外從圖 4 結果也顯示，當 S/B 值從 0 提升至 0.5 時，於第二階段 CO 比例有逐漸下降的趨勢，而 CO<sub>2</sub> 比例有下降的趨勢，第二階段從 26.40 mol% 下降至 22.93 mol%。由此可以發現，當 S/B 值提升時，H<sub>2</sub> 比例逐漸提升，CO<sub>2</sub> 比例則有下降趨勢。

成果與績  
效

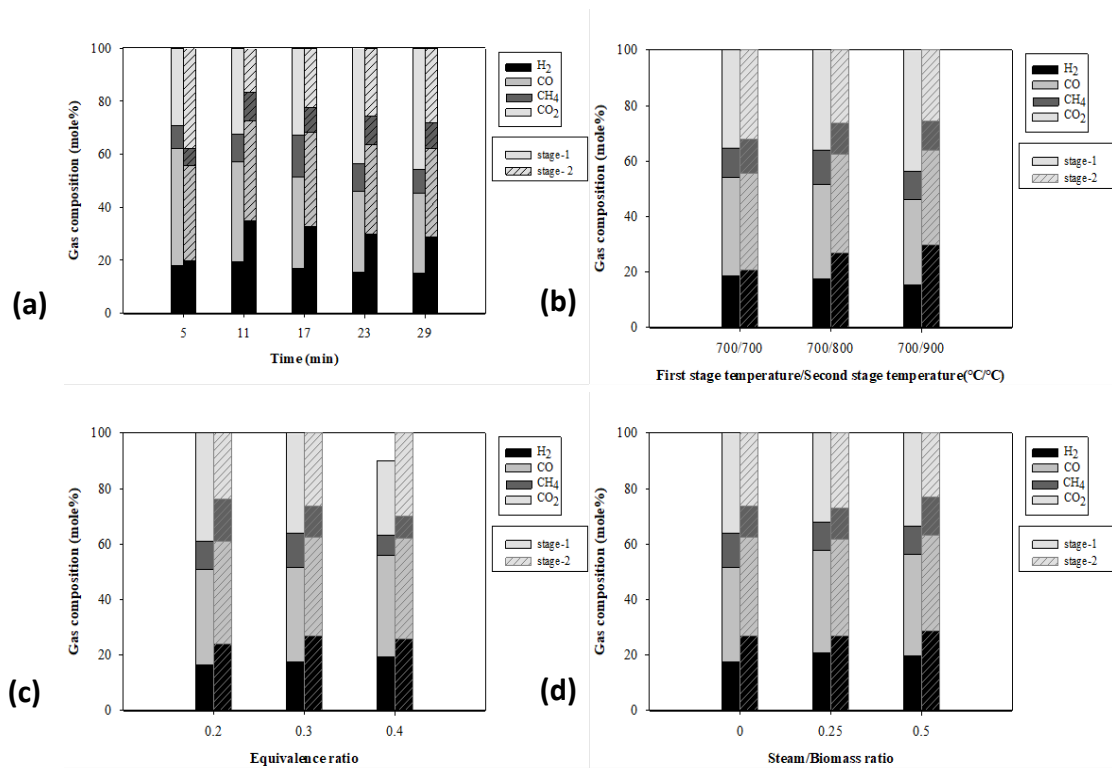


圖 1 不同操作條件對產氣分佈之影響(N<sub>2</sub>-free)：(a) 操作時間；(b)操作溫度；(c) ER 值(d) S/B 比。

**子計畫二：新穎耐高溫抗燒結 Ni-Fe 雙金屬觸媒於催化合成氣產氫之研究**

觸媒以有無結合二階段退火法製備觸媒，製備完的觸媒再進行各環境下的測試（操作溫度、甲烷比例及空間速度），得圖 2。由圖 2 可以得知多了二階段退火法的輔助，觸媒在各操作環境之下，產氫效率皆大於為結合二階段退火法之觸媒，因此推斷二階段退火法的確可以提高鎳金屬的分散性，使鎳金屬得以有效發揮催化作用。

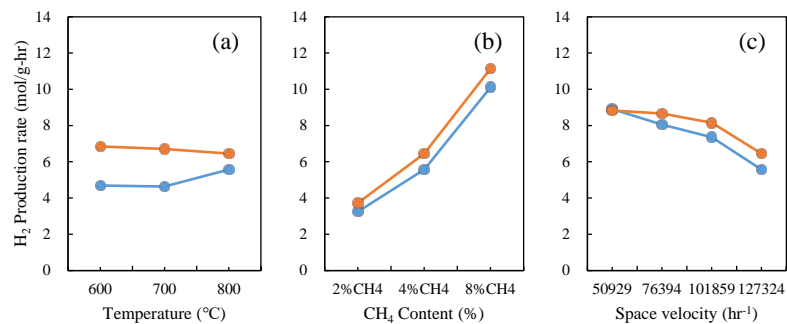


圖 2 不同製備方式對於產氫效率之影響(橙線：以二階段退火法製備) (a)操作溫度、(b)甲烷含量、(c)空間速度

圖 3 為依照是否有二階段退火法的輔助下製備之觸媒在操作溫度的環境變化下之各氣體含量。由圖 3 中的 CO<sub>2</sub> 及 CO 之氣體含量變化可得知，二階段退火法的加入並不會影響到 CO<sub>2</sub> 轉化為 CO 的反應途徑，但從圖 3 中的 CH<sub>4</sub> 及 H<sub>2</sub> 之氣體含量變化可觀察到，二階段退火法只會影響到 H<sub>2</sub> 的生成，且 CH<sub>4</sub> 的轉化幅度是遠大於僅有原子捕捉法製備的觸媒，其最大差距為操作溫度為 700°C 時的 2.14%。

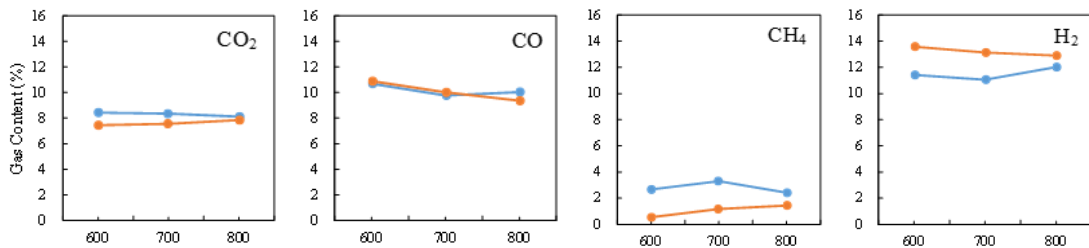


圖 3 不同製備方式在不同操作溫度下氣體含量之變化(藍線：ATM、橙線：ATM+TSA)  
 初始濃度：10% CO<sub>2</sub>、8% CO、4% CH<sub>4</sub>、10% H<sub>2</sub>

觸媒以不同鍛燒設備及相同鍛燒時間製備觸媒，之後在不同測試環境下（操作溫度、甲烷比例及空間速度）進行反應，可得圖 4，由圖中可以觀察到以相同的鍛燒時間 (MMF, MF: 8 hr) 製備觸媒，以微波加熱爐所製備的觸媒之產氫效率在各個環境下都遠超於傳統高溫爐；觸媒以不同鍛燒設備及不同鍛燒時間 (MMF: 4 hr ; MF: 8 hr) 製備觸媒，接著在不同測試環境下（操作溫度、甲烷比例及空間速度）進行反應，可得圖 4，由圖中同樣可以觀察到，即使微波加熱爐的鍛燒時間只有傳統高溫爐的一半，但其產氫效率仍然大於傳統高溫爐。結果證明，以微波的方式來製備觸媒，確實可以有效減少製備所需的時間。

觸媒在固定 Ni/Fe 為 5:1 的狀態下增加金屬含量，分別為 5:1、15:3、30:6 的金屬含量製備觸媒，再進行各環境下的測試（操作溫度、甲烷比例及空間速度），得圖 4。從操作溫度中可觀察到，三種金屬含量的觸媒，產氫效率都有明顯差異，且在 800 °C 的操作環境下，各觸媒皆無金屬燒結團聚的現象，由此可知，金屬的最大附載量仍未達上限。接著是甲烷比例和空間速度，由這兩張圖就可明顯比較出 30:6 和其餘兩者的差異，前者的產氫效率與後者有明顯的差距，而後者的兩條線段幾乎重合，由此得知，金屬含量的多寡對產氫效率有著顯著的影響性。

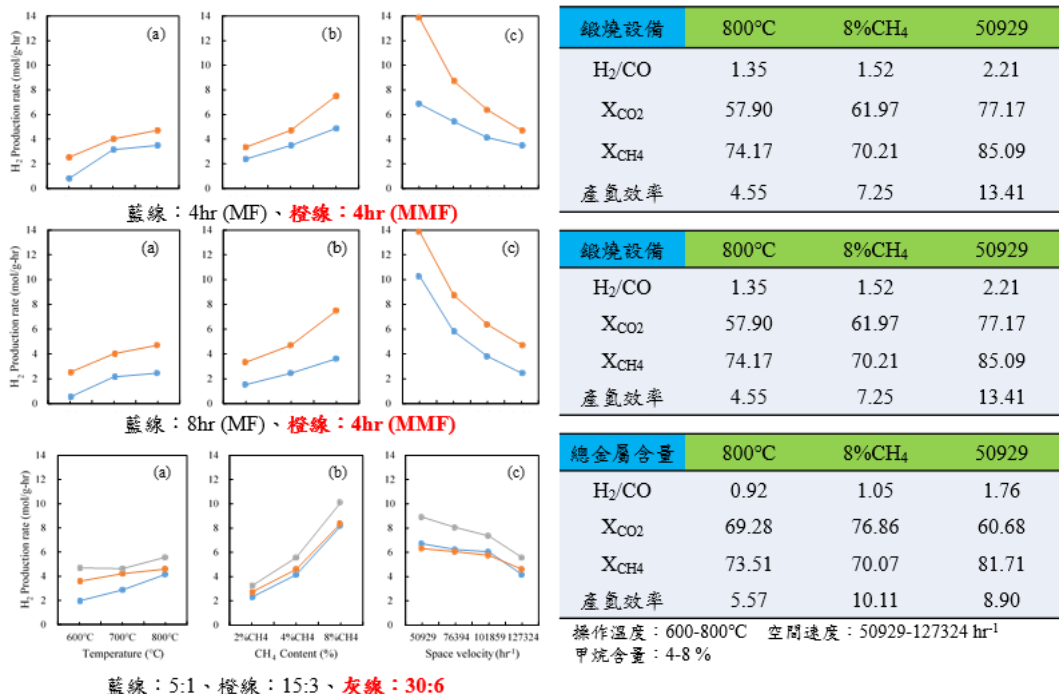


圖 4 不同測試環境下（操作溫度、甲烷比例及空間速度）觸媒效能評估

### 子計畫三：高氫氣滲透選擇性碳膜的合成及其於 SRF 氣化產氫系統之應用

圖 5 為碳化前後之中空纖維膜之 FE-SEM 剖面圖，聚醚酰亞胺高分子中空纖維膜呈

現非對撐的膜結構，其膜厚為 269  $\mu\text{m}$ ；而經過 600 度碳化過程後之碳中空纖維膜膜結構十分相似，但明顯地纖維有收縮現象，其膜厚為 192  $\mu\text{m}$ ，約收縮 28%。

碳膜層間距(d-spacing)為薄膜中碳層及碳層之距離，其數值可做為碳膜孔洞大小之依據，可藉由 XRD 繞射分析碳中空纖維膜之層間距，分析結果如圖 5-2(c)所示。可以發現當 2 theta 值於 18-23 度間有一非晶相波峰，並且可以發現當高分子中空纖維膜經碳化後，不管是真空環境下或氫氣氣體載流下，其繞射峰都有明顯右移傾向，代表其繞射角度愈來愈高，根據布拉格公式(Bragg's Law:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ )，可以得知當繞射角度愈大時，其層間距距離愈來愈小，亦證明經碳化過程後，其孔洞大小已大幅縮小，相較於高分子中空纖維膜，且文獻中亦有學者指出，在碳化過程中，係為線性的大分子結構穩定轉化成為芳香煙梯形結構的過程；因此，當碳化時，其大分子結構間的間距減少，孔洞縮小，且膜厚通常會下降。而膜厚減少的趨勢亦可從上一節之 SEM 結果證實之。

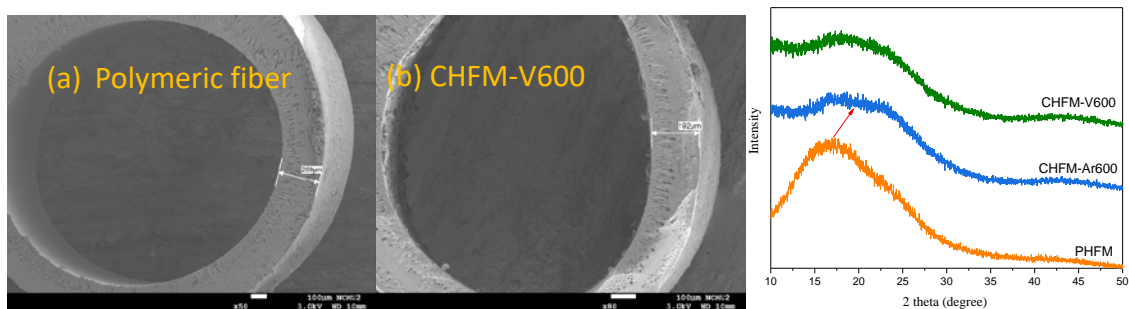


圖 5 (a)高分子中空纖維、(b) 碳中空纖維膜碳化前後之薄膜及其 FE-SEM 剖面圖、(c) XRD 圖

碳膜對於高分子薄膜難以分離之  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2/\text{CH}_4$  具有很好之分離效能，是因為碳膜同時擁有微孔及超微孔兩種孔洞結構，微孔大小落於 0.6-2 nm 之間，可提供氣體吸附能力，而超微孔因其孔洞大小小於 0.6 nm，則負責透過氣體之選擇，此外，因超微孔尺寸十分接近氣體分子的大小，因此當氣體分子形狀或大小改變將會造成碳分子篩選薄膜中氣體分子擴散係數劇烈變動，在超微孔孔洞中，碳基質和氣體分子間的交互作用包括分散和排斥之交互作用，當其超微孔孔洞尺寸小到接近氣體分子的大小時，排斥力將主導使氣體分子需有足夠活化能才能通過碳膜，基於此種活化擴散，氣體分子間只要有微小的孔洞差異，便能被碳分子篩選薄膜有效分離。此外，碳膜之孔洞數量、孔洞數量和分布可藉由製程參數改變並予以調整，如：使用之高分子前驅物、碳化程序。

因此本研究使用不同之熱解環境，製備成自支撐之碳中空纖維膜，並進行單一氣體滲透測試，探討碳化環境對於其氣體分選效能之影響，圖 6 為自支撐碳中空纖維膜之  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等五種氣體之單一氣體滲透試驗結果。整體而言，碳中空纖維膜之滲透效能皆符合  $\text{H}_2 > \text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4$ ，代表三種碳化環境下所得之自撐式碳中空纖維膜之氣體滲透機制為分子篩選機制，依據分子篩選機制，較小之氣體分子(如：氫氣)可通過碳分子篩選薄膜，反之較大之氣體分子(如：氮氣、甲烷)則被阻擋，因此碳分子篩選薄膜對於小氣體分子呈現很高之氣體選擇性與產能。在不同碳化環境的比較下，可以發現真空環境下所製備而得的自支撐碳中空纖維膜其小氣體(氫氣)滲透表現較不穩定，但在大氣體等(如二氧化碳、氮氣、甲烷)滲透量卻相對較為穩定，該現象推測為真空環境之真空度要求較高，當真空幫浦有些微老化，即會造成環境真空度下降，而造成熱解過程中產生之揮發性氣體(如二氧化碳、一氧化碳等)無法即時移除，造成孔洞堵塞，而導致氫氣滲透量表現較不穩定，但可從大氣體滲透量表現發現，儘管真空度較不穩定，產生之孔洞大小依然遠小於大氣體之氣動直徑，故可阻絕其滲透。此外，比較不同熱解環境下之碳膜氣體分選效能，可以發現 CHFM-V600 之選擇率大於其他兩者(於氮氣或氫氣

流動環境)，其  $H_2/CO_2$ 、 $H_2/N_2$ 、 $H_2/CH_4$  選擇率可高達 15.84、146.72 及 507.17。這是因為於惰性氣體下進行熱裂解，其質傳較易進行，而容易產生較大之孔洞，造成氣體分選效能下降。

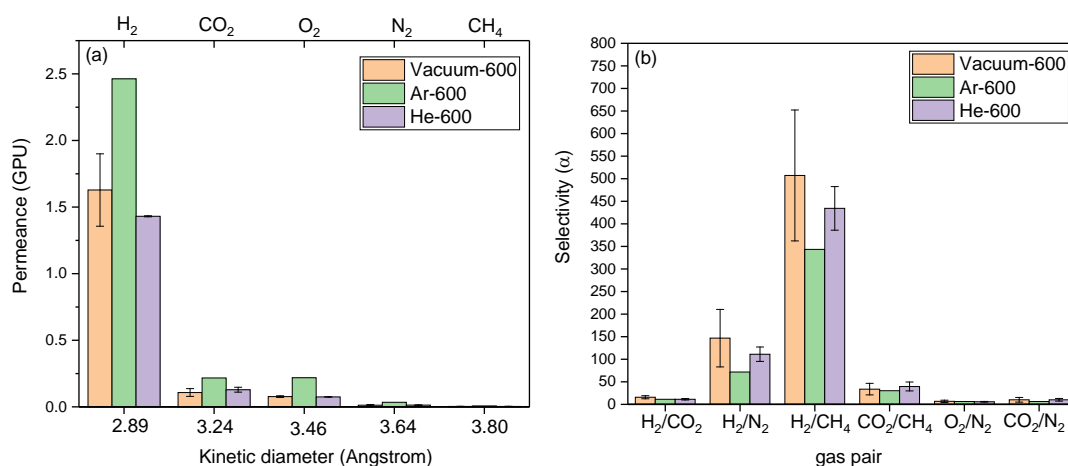


圖 6 碳化溫度為 600 度下，不同碳化環境所製備德之自支撐碳中空纖維膜其氣體滲透分選效能: (a)氣體滲透量(b)選擇率。

對永續議題之貢獻

本計畫之研究目的將結合固體再生燃料的使用以及氫能技術作應用，透過各子計畫之技術整合(二階段流體化床、耐高溫觸媒以及氣體分離薄膜技術)開發新穎高效產氫程序，提供以 SRF 氣化產氫→催化產氫→純化氫氣的新穎技術參考，在循環經濟的概念為基礎達到淨零碳排之目的，對於環境保護、能源永續以及經濟發展皆有助益。

結論與建議

本計畫整合三個子計畫，包括(1) 二階段氣化程序氣化固體再生燃料優化產氫；(2) 新穎耐高溫抗燒結 Ni-Fe 雙金屬觸媒催化產氫；(3) 高氫氣滲透選擇性碳膜純化氫氣。各子計畫重點研究成果如下：

- (1) 子計畫一實驗結果顯示，設置第二階段氣化爐有助於將第一階段產生之合成氣再進入第二階段反應進而提升合成氣中  $H_2$  比例，在無計算氮氣條件下，約可提升 10 mol%；另外提高操作溫度有助於焦油、焦炭裂解重組，提升合成氣中  $H_2$ 、 $CO$  與  $CH_4$  之比例並使  $CO_2$  比例下降，當操作溫度由  $700^\circ C$  時，提高至  $900^\circ C$  時，第二階段出口合成氣中  $H_2$  比例約較第一階段提升 9.41 mol%。而當 ER 值從 0.2 提升至 0.3 時合成氣中  $H_2$  比例有增加的趨勢，而 ER 值從 0.3 提升至 0.4 時則有下降趨勢，顯示 ER 值的提升效果有一限度。另外當 S/B 值由 0 增加至 0.5 時，第二階段  $H_2$  比例由 26.95 mol% 提升至 28.57 mol%；因此本研究結果顯示增設第二階段氣化爐將能提高合成氣中  $H_2$  比例，而提高操作溫度與 S/B 值也能提高合成氣中  $H_2$  比例。
- (2) 子計畫二研究結果指出，在不同操作因子（鍛燒設備、金屬含量、鍛燒時間、鍛燒溫度等）的數據可以得知，在單因子變數下，其最佳製備條件為，鍛燒設備為微波加熱爐、金屬含量為 30:6、鍛燒時間為 6 hr、原子捕捉法之鍛燒溫度為  $800^\circ C$ 、原子捕捉法之鍛燒時間為 5.5 hr，產氫效率為 10.11 mol/g-hr。經過 RSM 統計計算並繪製成 3D 曲面分析圖，藉由 Design-Expert 軟體可得知此階段之觸媒最佳製備條件為金屬含量為 30:6，置入微波加熱爐中並以



400°C 鍛燒 6 hr，接著以 729.38°C 混合 CeO<sub>2</sub>-P 進行原子捕捉法 4.53 hr。最佳測試環境為操作溫度為 781°C、甲烷含量 7.84% 及空間速度為 50,929 hr<sup>-1</sup>，此時的產氫效率為 15.73 mol/g-hr。

- (3) 子計畫三透過 VTMS 前處理高分子中空纖維膜，使其與大氣中水氣進行水解-縮合反應，於膜中形成交聯的有機矽，預防在高溫碳化過程中造成膜結構崩塌，最後成功製備出自支撐碳中空纖維膜，毋須額外添加機械強度增強劑，亦毋須無機基材之擔持，可有效減少製備流程繁瑣性，亦可減少膜製備成本，並探討不同熱解環境下所製備出之碳中空纖維膜膜結構及氣體分選效能，研究結果說明於真空環境下碳化所製得之碳中空纖維膜具有最佳的滲透-選擇率，H<sub>2</sub>滲透率為325.6 barrer，CO<sub>2</sub>滲透率為19.6 barrer，H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>及 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的選擇率則分別為15.84及507.17，這是因為當於真空環境下加熱時，高分子鏈段收縮性最高，導致其孔洞小於其他兩者惰性氣體下碳化之碳膜，因此具有優秀之氣體分選表現。

本計畫將透過技術整合開發固體再生燃料應用於二階段流體化床催化氣化產氫及其氫氣分離純化之程序，結合各子計畫之研究成果，提供以 SRF 氣化產氫→催化產氫→純化氫氣的新穎技術參考(如圖 7)，在循環經濟的概念為基礎達到淨零碳排之目的，對於環境保護、能源永續以及經濟發展皆有助益。

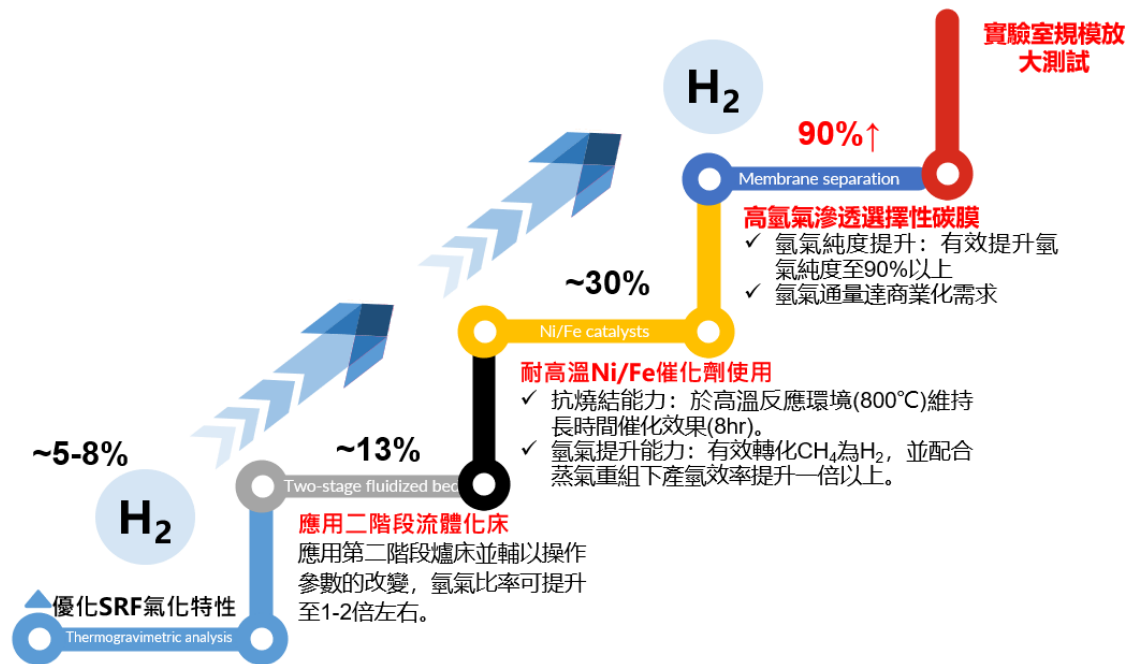


圖 7 本研究計畫整合技術成果與未來工作

附件

備註：

1. 本報告內容以5至10頁為限。
2. 報告繳交時請提供電子檔各1份至總計畫主持人所屬學校之研發處承辦人及本案承辦學校承辦人。