

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

電漿催化反應機制之學理研究
Investigation on plasma-catalyst interactions

計畫編號：1002001INER031

受委託機關(構)：私立中原大學

計畫主持人：魏大欽 博士

聯絡電話：03-2654124

E-mail address：tcwei@cycu.edu.tw

核研所聯絡人員：李灝銘 博士

報告日期： 2011 年 11 月 30 日

目錄

目錄	I
中文摘要	1
Abstract	2
壹、 研究起源與目的	3
貳、 研究方法與過程	5
一、 電漿改質程序	5
二、 觸媒物性分析	8
三、 合成氣轉化二甲醚實驗	8
四、 反應動力學研究	10
參、 主要發現與結論	10
一、 電漿放射光譜	10
(一) 氫氣電漿	10
(二) 氧氣電漿	12
二、 觸媒物性分析	13
(一) XRD 晶相分析	13
(二) BET 氮氣吸脫附測試	14
(三) XPS 表面元素分析	14

(四) ICP-OES 觸媒元素組成.....	17
(五) FE-SEM 分析	18
三、 反應動力學研究	21
(一) 合成氣轉化二甲醚實驗.....	21
(二) 反應動力學模擬與預測.....	27
四、 結論	41
肆、 參考文獻	42

中文摘要

CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) 觸媒運用於合成氣 (CO+H₂) 轉化甲醇、二甲醚 (DME) 等相關研究於近幾年相當受到矚目。以傳統共沉澱法製備觸媒的程序包括：沉澱、洗滌、過濾、烘乾、鍛燒與還原等步驟。本實驗乃利用鍛燒後之 CZA 觸媒進行氫氣、氧氣電漿程序處理；過程中利用電漿放射光譜儀 (OES) 分析製程中活性物種組成。經電漿程序後的觸媒用於合成氣轉化二甲醚實驗，以瞭解電漿改質對於觸媒活性的影響；同時針對電漿處理前後的觸媒進行相關物性分析。最後根據合成氣轉化二甲醚之實驗數據進行反應動力研究，建立反應動力學模型，提出利於二甲醚生產的最佳操作參數。

Abstract

Recently, various CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) catalyst has been prepared for producing methanol and dimethyl ether (DME) from syngas (CO + H₂). The catalyst is generally prepared by coprecipitation method, which including precipitation, washing, filtration, drying, calcinations and reduction process. In this study, we developed hydrogen plasma and oxygen plasma modification on calcined CZA catalyst.

In order to understand the interplay between plasma species and catalyst surface, we used Optical Emission Spectroscopy (OES) as a plasma diagnostics tool. The plasma modified catalyst would be applied on syngas to dimethyl ether (DME) process to know the influence of catalyst activity during the plasma modification. On the other hand, characteristics of catalyst with/without plasma modification would be obtained. At last, from the experiment data, we proposed a kinetic model for DME reaction. Optimal parameters of DME synthesis were also proposed.

壹、 研究起源與目的

近年由於石化燃料即將枯竭，全球能源價格快速飆漲。另外，傳統石化燃料燃燒後產生的溫室氣體，造成全球暖化、氣候異常的現象有愈漸嚴重的趨勢。於是能源議題在能源危機、能源多樣性與環境永續發展意識的醞釀下漸漸受到重視；尋找一個潔淨、穩定的替代燃料成了各國研究人員致力的主題。

二甲醚（dimethyl ether）簡稱 DME，目前主要作為化妝品的噴霧劑，其物理性質與液化石油氣（LPG）非常相近，而且二甲醚燃燒後不會產生 CO_2 、 SO_x 、 NO_x 等溫室氣體；就燃料的用途、效率以及經濟、環保議題的考量，二甲醚可說是最具發展潛力的替代燃料。

[1-2]

目前生產二甲醚的製程分為兩種，包括一步合成法與二步合成法。二步合成法乃由合成氣於銅系觸媒作用下轉化甲醇，再將甲醇脫水而得二甲醚。新的一步合成二甲醚法則是利用銅系觸媒與脫水催化劑（HZMS-5、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）混和得雙功能觸媒（bi-functional catalysts）共同作用下，在同一個反應器下同時進行合成氣轉化甲醇與甲醇脫水反應，提升二甲醚的產率。在合成甲醇中以 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒為許多學者所研究，傳統共沉澱法製備 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒之程序為：沉澱、洗滌、過濾、鍛燒、及還原等步驟。

電漿為部分離子化的氣體，利用外加電場加速電子，具高動能的電子撞擊氣體分子，於低溫下產生大量的電子、離子、自由基與介穩態物種，進而與材料表面進行反應。低溫電漿目前廣泛運用於光電產業之薄膜沉積與蝕刻製程，亦運用於各類材料之表面改質。

電漿程序於觸媒的運用與結合乃近十年來方興起之研究領域，相較於傳統觸媒製備程序，電漿技術處理觸媒有下列優點[3]：

1. 提升活性金屬分散程度。
2. 增進觸媒活性、選擇率、減少積碳，延長觸媒使用壽命。
3. 減少能源的浪費（取代還原或鍛燒步驟）。
4. 大幅縮短製程時間。

有鑒於目前國際學術界尚未出現電漿結合觸媒於合成氣轉化甲醇、二甲醚之研究出現，且學界對於電漿物種與觸媒間之反應機制仍不了解。因此本研究將電漿程序導入觸媒製備過程中，將鍛燒後的 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒進行電漿改質程序，並致力於以下目的：

1. 電漿觸媒製成之開發。
2. 瞭解電漿改質製程對觸媒特性與二甲醚合成反應效能之影響。
3. 加入電漿診斷技術，探討電漿中活性物種與觸媒表面的交互作用。
4. 利用電漿改質後之觸媒於合成氣轉化二甲醚的實驗數據，提出反應動力學模型，尋求最利於二甲醚生產的操作參數。

貳、 研究方法與過程

本研究架構如下圖所示：

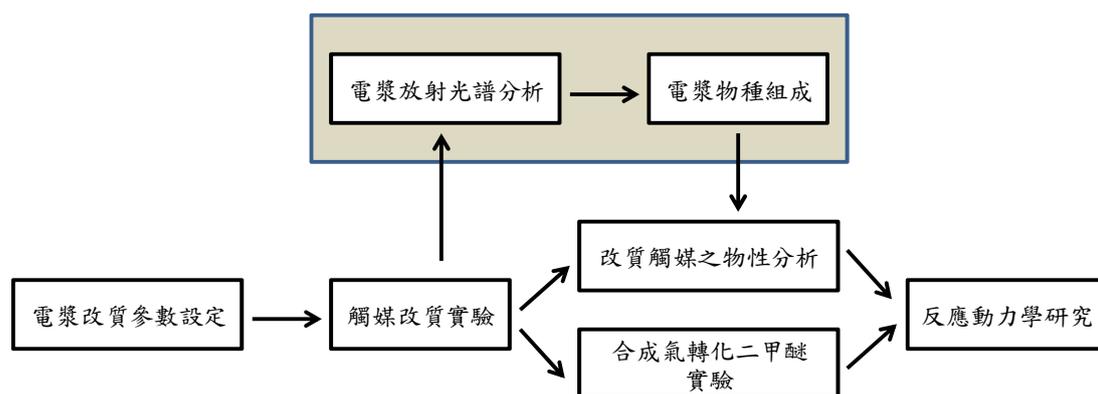


圖 1 研究流程架構圖

首先對電漿改質的條件與參數設定，進行電漿改質實驗。實驗中利用電漿放射光譜觀察電漿中各物種的組成與濃度的變化。經電漿處理過的觸媒將針對其物化特性進行分析；最後結合合成氣轉化二甲醚之實驗數據作動力學探討。詳細研究過程如下述。

一、 電漿改質程序

以傳統共沉澱法製備 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒，利用鍛燒後的觸媒進行電漿改質實驗。製程中分別使用氫氣電漿與氧氣電漿，操作壓力 200 mTorr，電漿功率 200 W，氣體流量 90 sccm，改質時間 1~3 小時；改質過程中同時利用電漿放射光譜儀量測電漿中相關活性物種的濃度，以進一步探討電漿中活性物種與觸媒之間的交互作用機

制。本實驗設備如下圖所示：

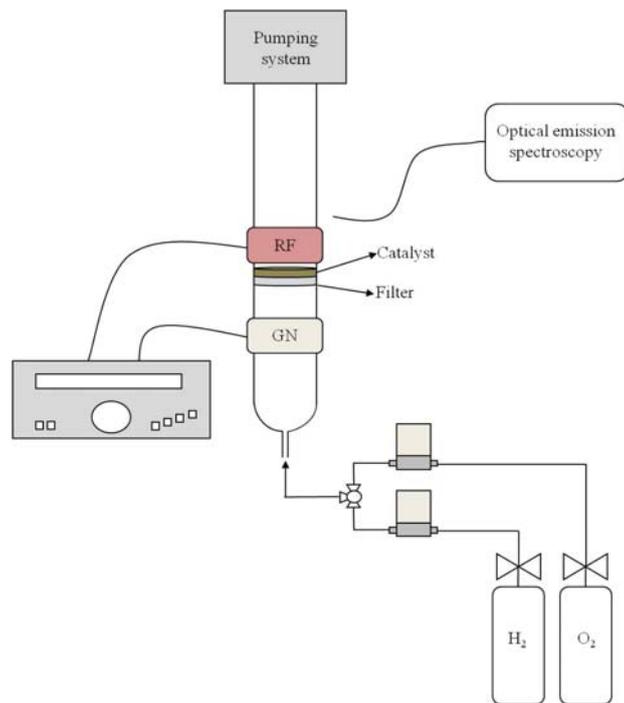


圖 2 電漿反應器示意圖

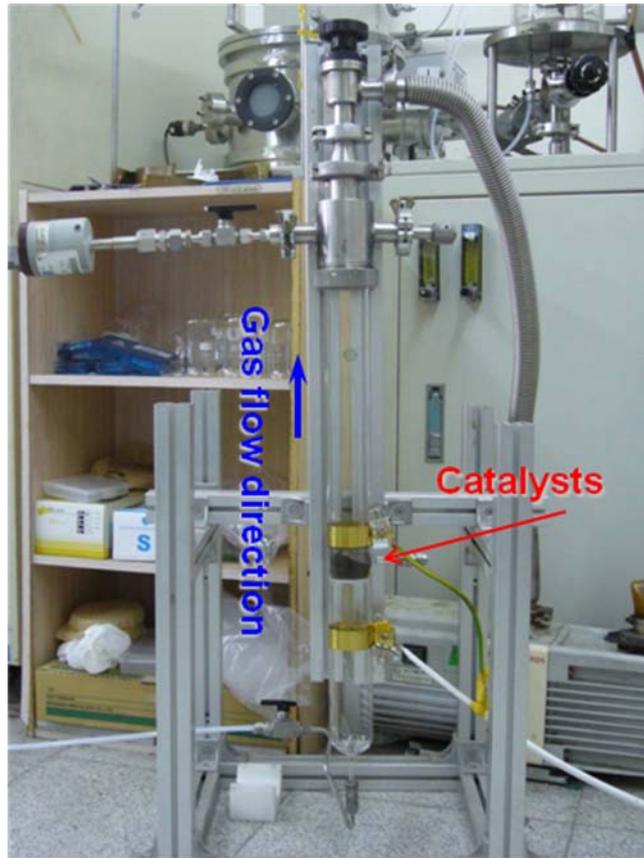


圖 3 電漿反應器實體照片

二、 觸媒物性分析

為了解觸媒經電漿改質前後物性的差異，本研究利用場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 觀察觸媒表面型態的變化；X 射線繞射儀 (XRD) 分析觸媒晶體型態；X 射線光電子能譜儀 (XPS) 分析材料表面化學性質；氮氣吸脫附 (BET) 以測定觸媒比表面積與孔洞大小；感應耦合電漿放射光譜儀 (ICP-OES) 測定觸媒中銅、鋅、鋁的含量。

三、 合成氣轉化二甲醚實驗

合成氣轉化二甲醚實驗步驟如下：

- (一) 觸媒壓錠過後研磨過篩，選擇 $250\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 大小的觸

媒粉體。

- (二) 取 1 g 觸媒、0.8 g 石英砂與 0.2 g 的 HZSM-5 混和後填入固定床反應器。
- (三) 通入氫氣、氮氣各 75 sccm，常壓下 320°C 還原 2 小時。
- (四) 反應器溫度降至室溫後，通入 300 sccm 合成氣 ($H_2/CO/N_2=64/32/4$)，蓄壓至 40 atm。
- (五) 待壓力與溫度穩定，利用 μ -GC 量測出料氣體組成。

四、 反應動力學研究

電漿改質觸媒於核研所進行合成氣轉化二甲醚實驗，主要化學反應步驟如下：



本研究針對實驗數據進行反應動力研究，分析反應物轉化率與產物選擇性。利用 Matlab 回歸數據，提出反應機制，尋求最利於二甲醚合成的操作條件。

參、 主要發現與結論

一、 電漿放射光譜

(一) 氫氣電漿

首先將電漿放射光譜來推斷電漿中活性物種與觸媒表面發生了何種作用。從氫氣電漿放射圖譜開始，下圖為純氫氣電漿與放入觸媒施打電漿第五分鐘的情形。可發現氫氣電漿主要特徵峰為 H α (656 nm)、H $_2$ (602 nm)。將波長範圍 290~450 nm 放大觀察，純氫氣電漿與放入觸媒的氫氣電漿在幾根特徵峰的強度有些微的差異，分別為 OH、CH $_2$ (309 nm)；NH (337.9 nm) 以及一些 N $_2$ 的特徵峰 (337 nm、358 nm、380 nm)。

出現 OH、CH₂ 特徵峰，推測是部分的氧化態金屬、鍛燒後殘餘微量的碳酸鹽類被電漿轟擊而斷鍵，與電漿其他活性物種結合形成氣態物種被幫浦帶出；N₂ 特徵峰的存在則認為是反應腔體有些微的漏氣。但放入觸媒的氫氣電漿中，N₂ 特徵峰強度均比純氫氣電漿強一些，推斷是觸媒粉體顆粒與顆粒間殘存微量的空氣，抽氣時需要較長的時間才能將這部分的氣體抽除。

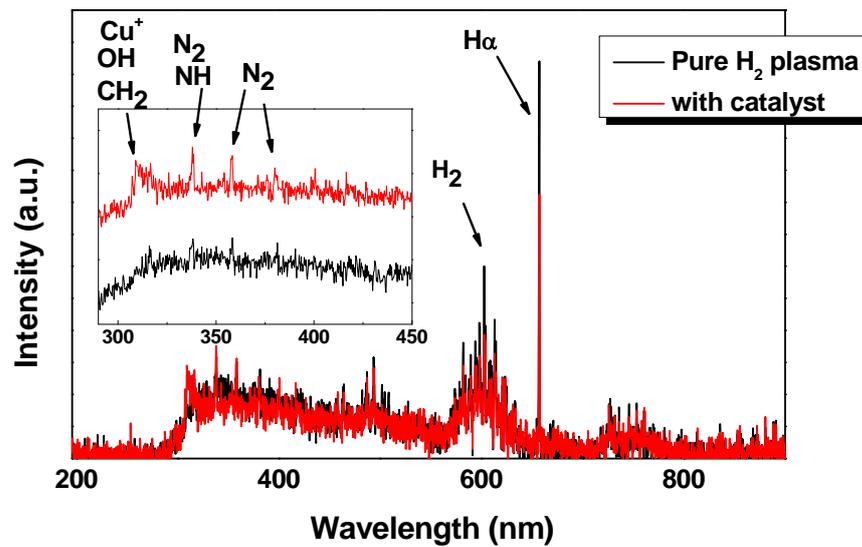


圖 4 氫氣電漿放射光譜

(二) 氧氣電漿

氧氣電漿光譜主要有 777 nm 與 844.6 nm 兩支特徵峰。無論氫氣或氧氣電漿，放入觸媒後主要特徵峰強度均有下降的現象，此乃放入觸媒後增加了電漿可碰撞的面積，消耗更多能量所致。

放大觀察 195~400 nm 波長範圍的光譜，依然可以到 OH 特徵峰 (309 nm)、 N_2 特徵峰 (337 nm)。除了氧氣電漿中活性物種與觸媒中殘餘的碳酸鹽類反應的說法，另外 Cu^+ 放射波長亦在 309.4 nm 與 309.9 nm 處；礙於電漿放射光譜儀的敏感度限制，無法進一步放大分析此區域圖譜來確認是否為 Cu^+ 的特徵峰，須藉由其他元素分析結果交叉比對。

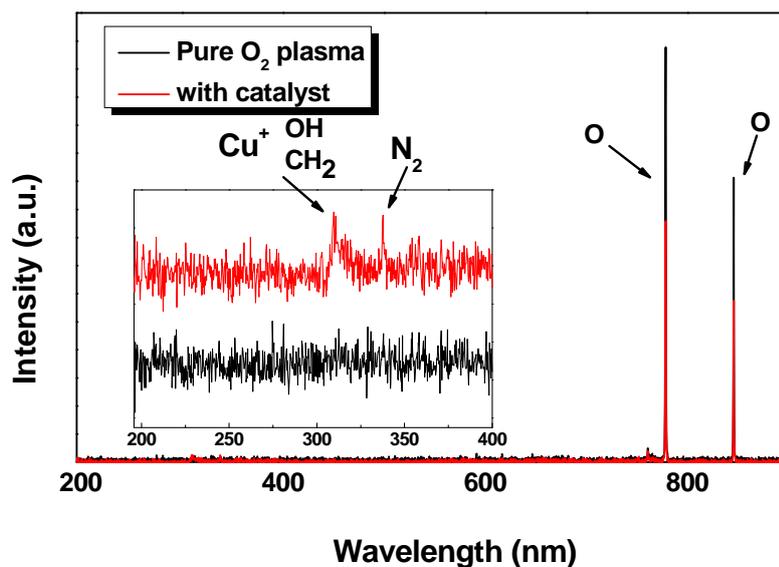


圖 5 氧氣電漿放射光譜

二、 觸媒物性分析

(一) XRD 晶相分析

透過 XRD 晶相分析，以瞭解電漿處理鍛燒後觸媒中金屬晶相的變化。圖中為不同電漿改質條件與原始觸媒的 XRD 圖譜。主要波峰有 ZnO(100)、CuO(111)， 2θ 分別為 31.7、35.5、38.7。電漿改質後各特徵峰皆無明顯差別，顯示觸媒晶相於鍛燒過程中已定型，以電漿處理鍛燒後的觸媒並不會對其晶相造成影響；觸媒並不會因為電漿程序而有燒結的現象。

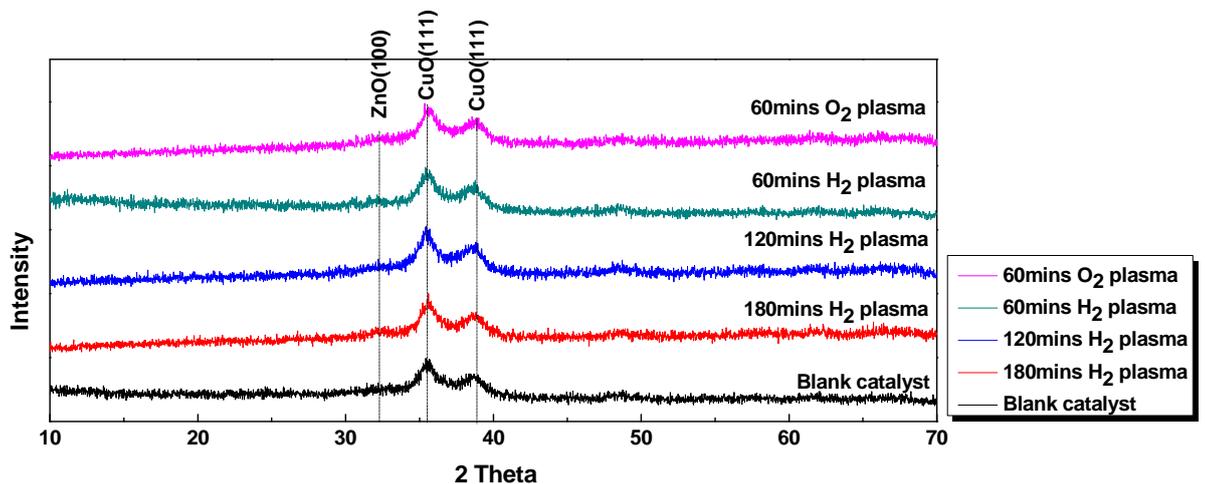


圖 6 不同 CuO/ZnO/Al₂O₃ 觸媒之 XRD 圖譜

(二) BET 氮氣吸脫附測試

利用氮氣等溫吸脫附測試，進行觸媒粉體之比表面積(Surface area)、孔洞體積(Pore volume)、孔洞大小量測(Pore size)量測。由下表可發現，經過電漿改質的觸媒其比表面積、孔洞面積與大小均有略微下降趨勢。推測主要因為電漿改質操作於低壓條件下，原本觸媒粉體孔洞中的殘存微量的氣體在製程中逐漸被幫浦帶出，又在微流體化的環境下粉體與粉體之間疊得更緊密，而造成改質後觸媒有這樣的結構特性。

表 1 不同觸媒之表面結構特性

Catalysts	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
Blank catalyst	69.98	0.295	17.66
180min H ₂ plasma	58.34	0.197	14.01
60min O ₂ plasma	60.11	0.238	14.36

(三) XPS 表面元素分析

下表為不同觸媒於 XPS 得表面元素組成。鍛燒後的觸媒仍測出含有碳元素，推測是鍛燒過程並未完全將製備觸媒前驅物中的碳完全去除。隨著氫氣電漿處理時間的增加，可以發現碳的含量有持續

下降的現象，而氧氣電漿處理一小時也可以去除部分的碳；經電漿程序後的觸媒 Cu/Zn 比值皆高於原始鍛燒後觸媒，曾有文獻[4]提到 Cu/Zn 比值上升對觸媒活性有正面影響。結合電漿放射光譜分析，無論在氫氣、氧氣電漿改質過程中均可發現 OH 與 CH₂ 的特徵峰，證實電漿程序確實能夠去除觸媒中少量的碳。

表 2 不同觸媒之 XPS 元素比分析

Catalysts	Cu2p3	Zn2p3	Al2p	C1s	O1s	Cu/Zn	Cu/Al
Blank	0.103	0.062	0.027	0.384	0.424	1.663	3.850
180H ₂	0.121	0.071	0.029	0.353	0.427	1.696	4.176
120H ₂	0.118	0.070	0.036	0.322	0.454	1.674	3.273
60H ₂	0.108	0.063	0.031	0.366	0.432	1.714	3.510
60O ₂	0.117	0.069	0.032	0.328	0.453	1.701	3.636

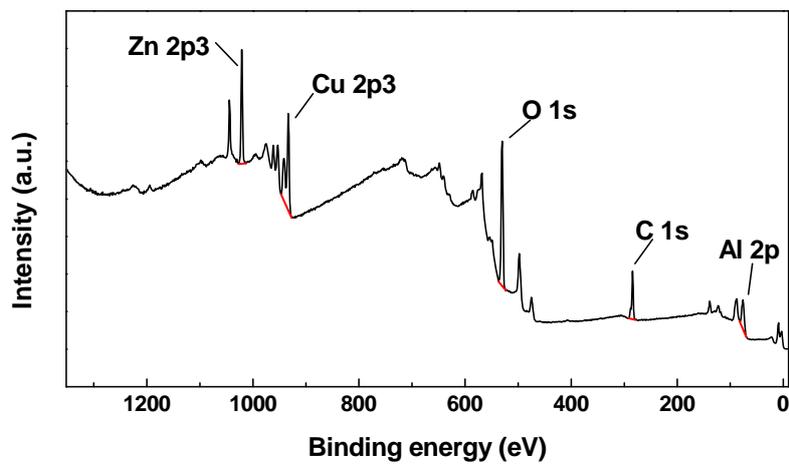


圖 7 原始觸媒之 XPS 全譜圖

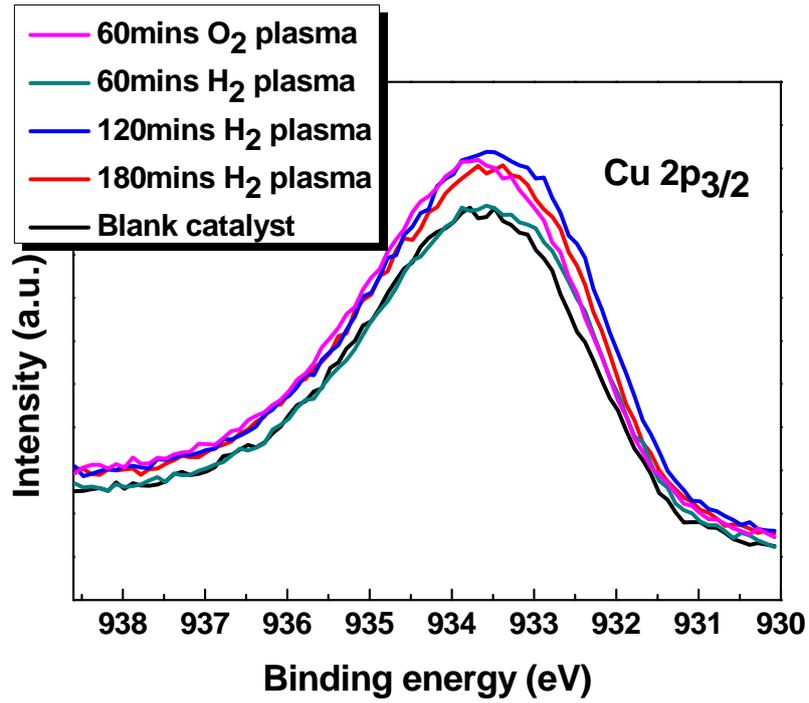


圖 8 各觸媒之 Cu 2p_{3/2} XPS 圖譜

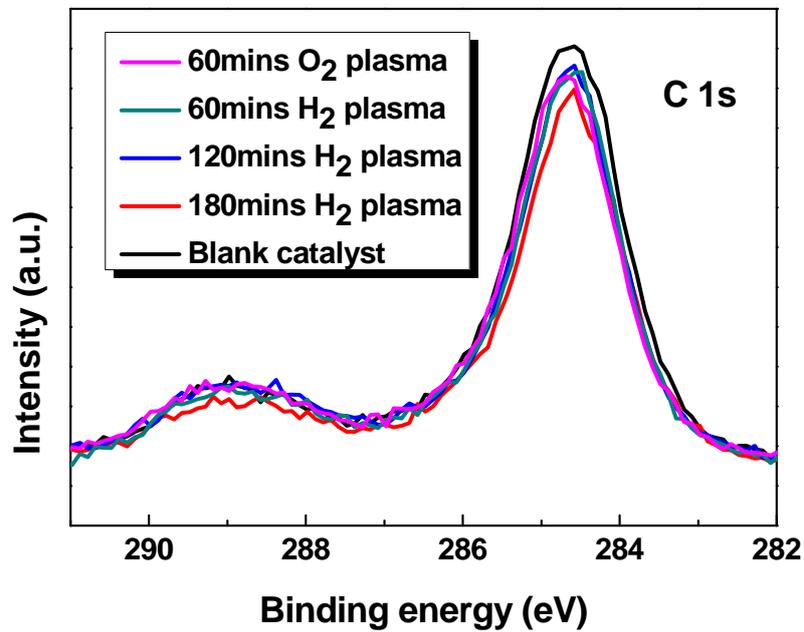


圖 9 各觸媒之 C 1s XPS 圖譜

(四) ICP-OES 觸媒元素組成

利用 ICP-OES 測得各觸媒整體元素組成，經過電漿處理過的觸媒在金屬以外的物質含量較原始觸媒來的低一些，以至金屬含量比例稍微上升的現象；Cu/Zn 比例亦略微上升，與 XPS 分析結果相符。因此我們認為經由電漿處理過的觸媒可去除少部分鍛燒後未能去除的觸媒前驅物，增加觸媒的反應活性。

表 3 利用 ICP-OES 測得各元素之重量百分比

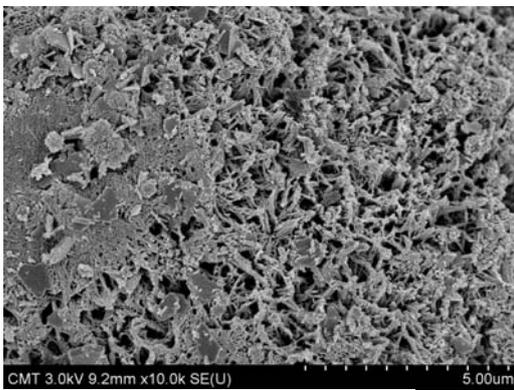
Catalysts	Zn	Cu	Al	unknown
Blank	23.6%	45.8%	3.27%	27.3%
180H ₂	23.3%	46.2%	3.26%	27.2%
120H ₂	23.5%	46.4%	3.23%	26.9%
60H ₂	22.9%	46.4%	3.33%	27.3%
60O ₂	23.7%	46.2%	3.30%	26.8%

表 4 每 100 克中各金屬之莫耳數

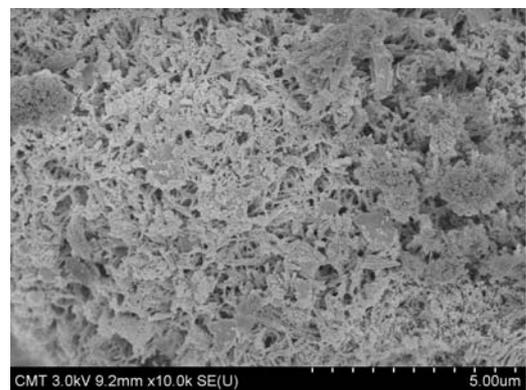
Catalysts	Zn	Cu	Al	Cu/Zn
Blank	0.361	0.721	0.121	2.00
180H ₂	0.356	0.727	0.121	2.04
120H ₂	0.359	0.729	0.120	2.03
60H ₂	0.351	0.730	0.123	2.08
60O ₂	0.362	0.727	0.122	2.01

(五) FE-SEM 分析

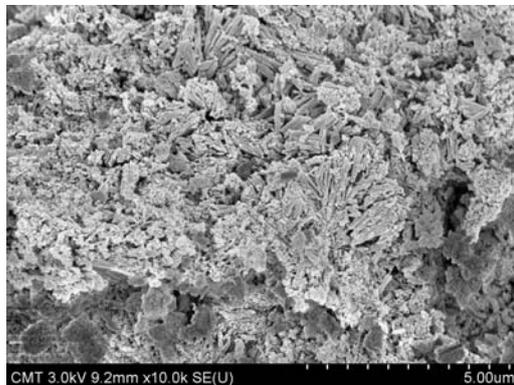
為了解電漿處理前後觸媒表面型態的差異，透過場發射掃描式電子顯微鏡進行觀察，放大倍率分別為 10k、30k、80k。從 SEM 照片也可以發現未經電漿處理的觸媒，其結構是比較蓬鬆的；而經過電漿改質的觸媒結構上堆疊得較密，與 BET 測得的結果相符。



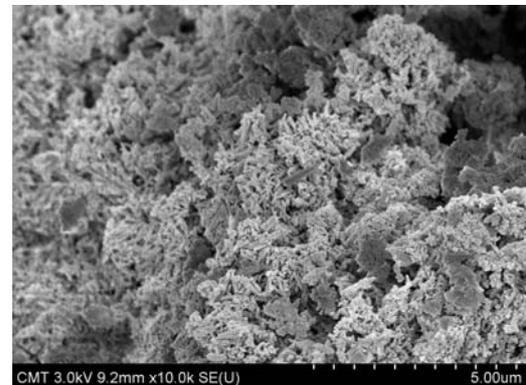
(a) Blank catalyst



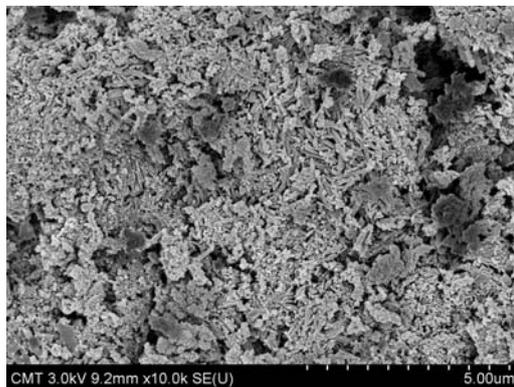
(b) H₂ plasma 3hrs



(c) H₂ plasma 2hrs

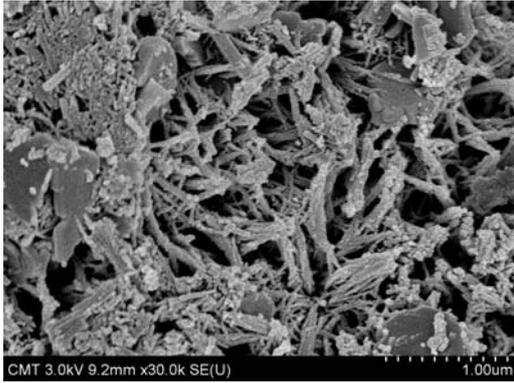


(d) H₂ plasma 1hr

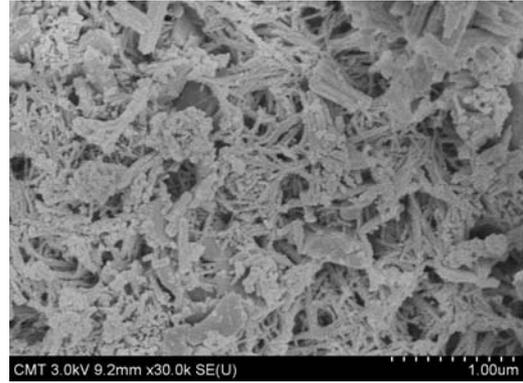


(e) O₂ plasma 1hr

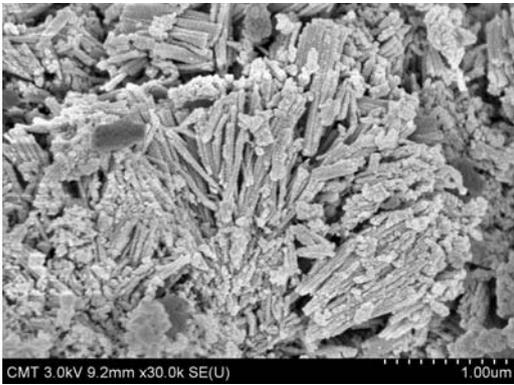
圖 10 放大倍率 10k 之 SEM 照片



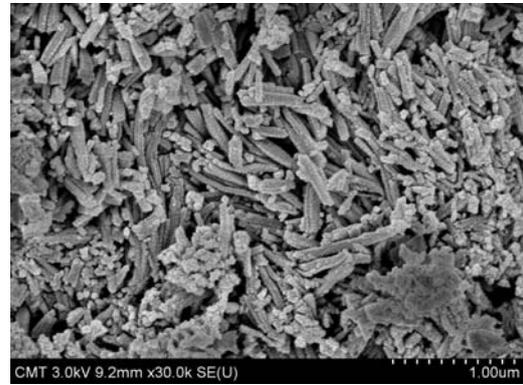
(a) Blank catalyst



(b) H₂ plasma 3hrs



(c) H₂ plasma 2hrs

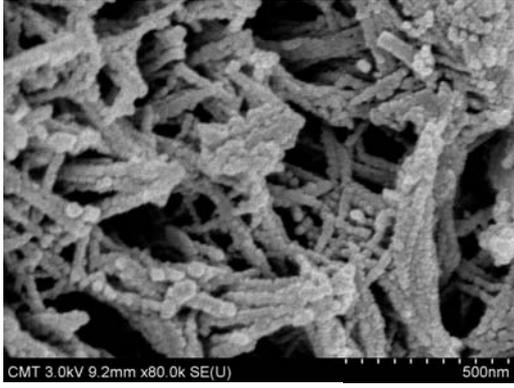


(d) H₂ plasma 1hr

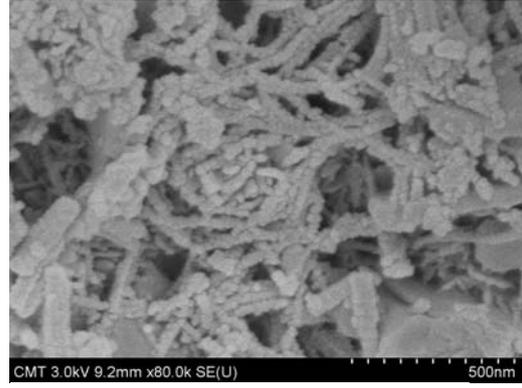


(e) O₂ plasma 1hr

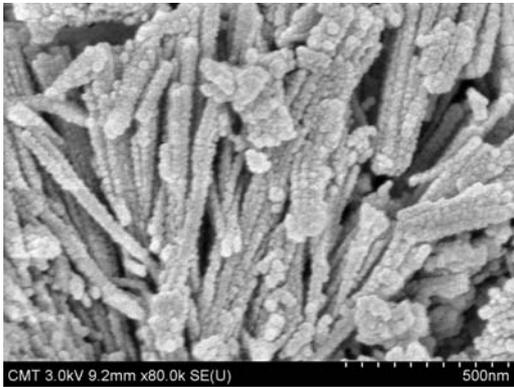
圖 11 放大倍率 30k 之 SEM 照片



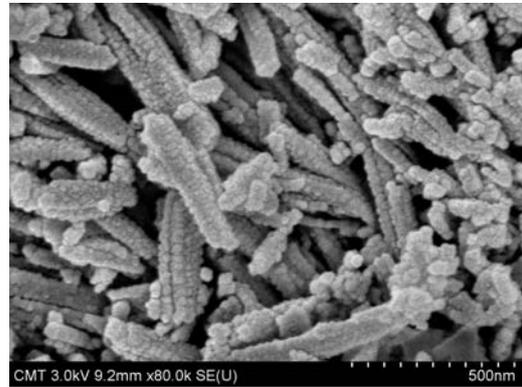
(a) Blank catalyst



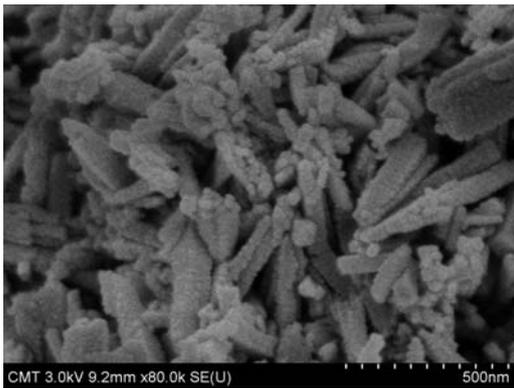
(b) H₂ plasma 3hrs



(c) H₂ plasma 2hrs



(d) H₂ plasma 1hr



(e) O₂ plasma 1hr

圖 12 放大倍率 80k 之 SEM 照片

三、 反應動力學研究

本節將針對改質前後觸媒於合成氣轉化二甲醚實驗之活性進行分析，並利用實驗數據建立動力學模型，分別從熱力學、動力學觀點預測不同實驗條件下之結果，以提出高效率生產二甲醚之製程設計準則。

(一) 合成氣轉化二甲醚實驗

各觸媒的活性分析於核能研究所進行合成氣轉化二甲醚實驗。由於生成二甲醚的化學反應為放熱反應，因此觸媒在反應器中的實際溫度大於系統設定的溫度。因此本系列實驗嘗試控制觸媒實際反應溫度，分別於 220°C、240°C、260°C、280°C 進行反應，每個溫度對出口組成採樣六次，以利於比較不同觸媒於四個溫度下的活性差異。另外為了瞭解氣相層析儀所得到的實驗數據可靠性，我們作了元素平衡的計算，證實平衡結果在可信任的範圍內。

一開始我們以橫軸為時間項探討轉化率與二甲醚選擇性，但反應溫度無法一直操作在很穩定的狀態，仍然有些小跳動；因此改以溫度為橫軸作圖較利於比較各觸媒反應的情形。

實驗結果發現，氫氣電漿處理二小時、三小時與氧氣電漿處理一小時的觸媒在一氧化碳、氫氣的轉化率較為突出，二甲醚產率也

明顯高於未改質觸媒；其中氧氣電漿改質觸媒之二甲醚產率可達未改質觸媒的兩倍。產物選擇性的部分，各點均有跳動的情形；但隨著反應溫度的提升，反應更趨向平衡而選擇性逐漸穩定。不同觸媒的產物選擇性變化不大，除了原始觸媒於溫度較低的條件下，甲醇選擇性略高於其他電漿改質觸媒，但高溫反應下亦無太大差別。

表 5 未改質觸媒實驗之進出口元素平衡計算

Temp. (°C)	C	H	O	N
240.230	0.920	0.941	0.914	1
261.408	0.952	0.997	0.955	1
285.365	0.911	0.980	0.921	1

表 6 氫氣電漿改質兩小時觸媒實驗之進出口元素平衡計算

Temp. (°C)	C	H	O	N
240.230	0.975	0.994	0.975	1
261.408	0.980	1.02	0.988	1
285.365	0.953	1.01	0.965	1

表 7 氧氣電漿改質一小時觸媒實驗之進出口元素平衡計算

Temp. (°C)	C	H	O	N
240.230	0.996	1.02	0.998	1
261.408	1.000	1.04	1.005	1
285.365	0.974	1.04	0.983	1

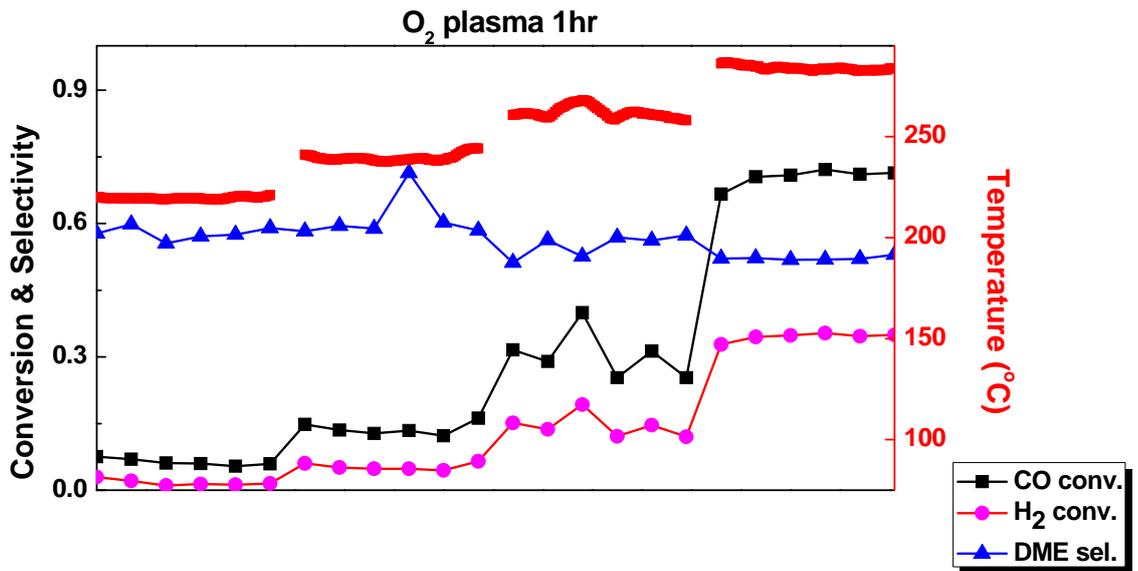


圖 13 以氧氣電漿改質一小時之觸媒反應為例，橫軸為時間項對

轉化率與二甲醚選擇性作圖

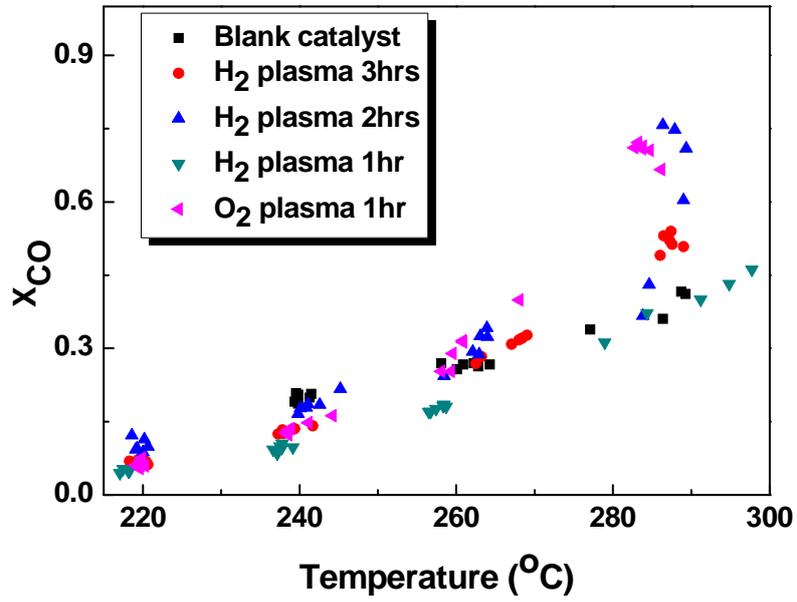


圖 14 各觸媒於不同溫度下反應 CO 轉化率

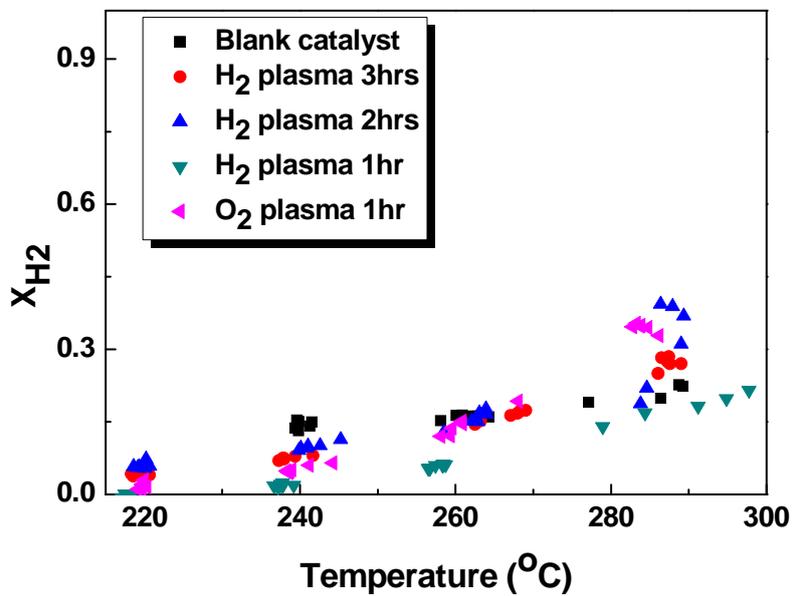


圖 15 各觸媒於不同溫度下反應 H₂ 轉化率

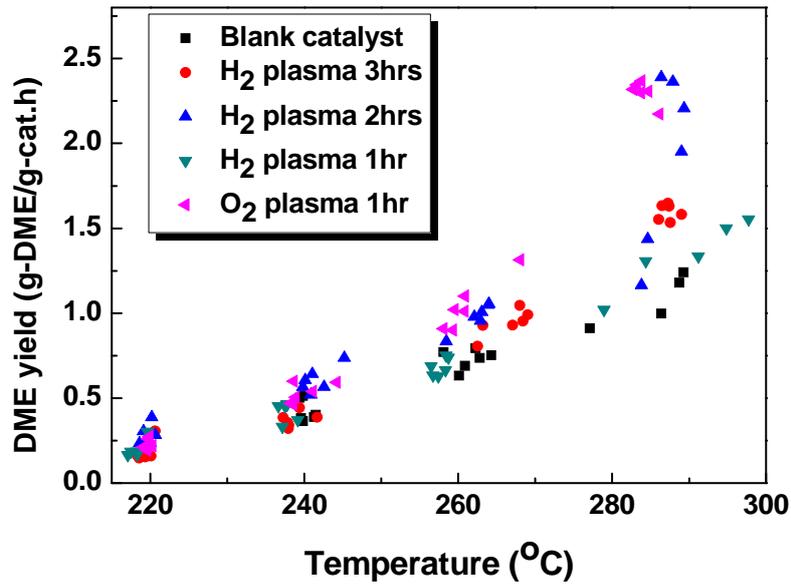


圖 16 各觸媒於不同溫度下反應 DME 產量

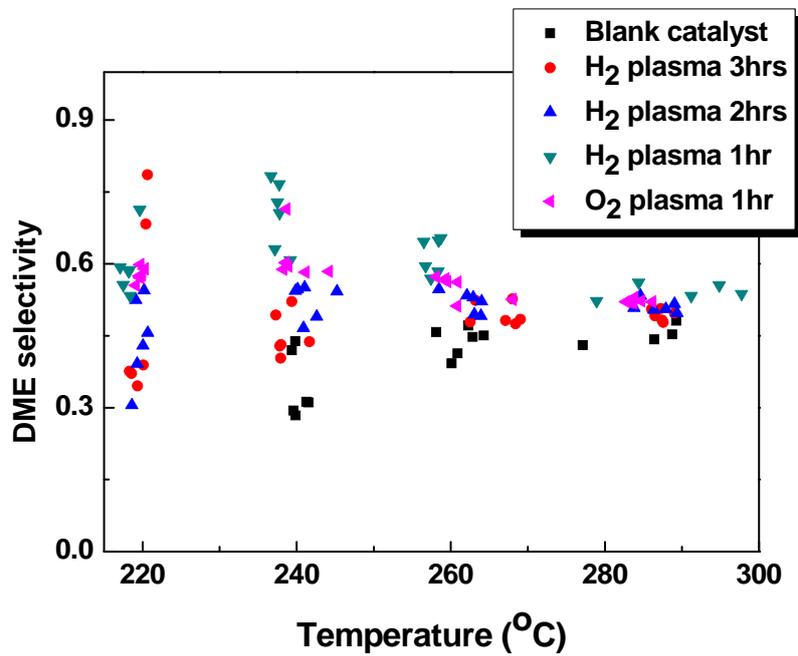


圖 17 各觸媒於不同溫度下反應 DME 選擇性

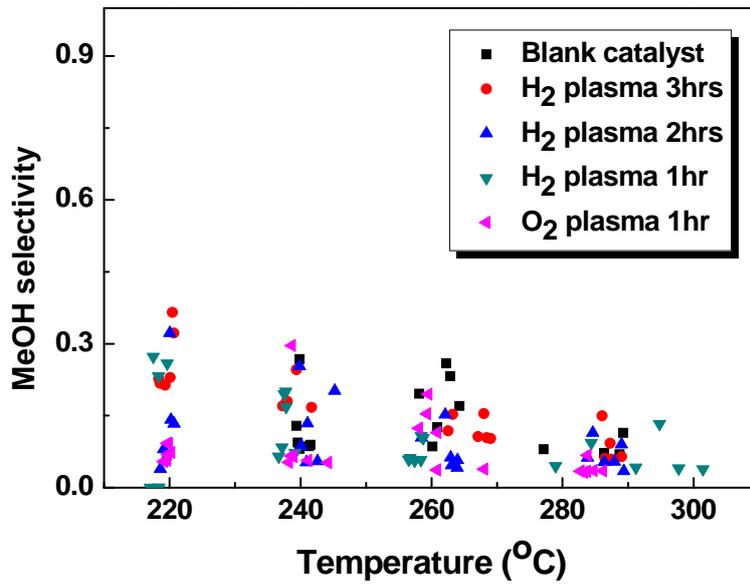


圖 18 各觸媒於不同溫度下反應甲醇選擇性

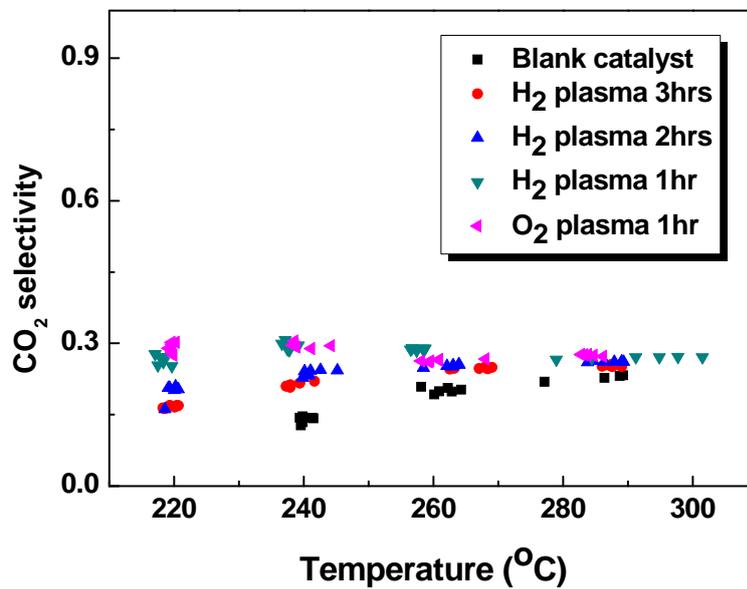


圖 19 各觸媒於不同溫度下反應 CO₂ 選擇性

(二) 反應動力學模擬與預測

合成氣轉化二甲醚實驗主要反應步驟如下(1)~(3)。先前已有學者[5-6]提出此反應的反應機制(4)~(6)，但因為實際反應的操作壓力不變，僅小範圍變動反應溫度，因此我們將反應速率式假設為簡單的形式如式(7)~(9)。其中三個反應常數又可拆成三個 k_0 與三個活化能來進行回歸；反應級數參考先前的反應機制(4)~(6)，必須將反應級數固定在一個範圍才能合乎物理意義。



$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^{0.5} [p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 - p_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{P1}]}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}) (1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}})} p_{\text{H}_2}^{1.5} \quad (4)$$

$$r_2 = \frac{k_{\text{DME}} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 (C_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 - ((C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{DME}}) / K_{P,\text{DME}}))}{(1 + 2\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}})^4} \quad (5)$$

$$r_3 = \frac{k_1 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2} K_{\text{CH,WGS}} (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{P2})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}) (1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}) (1 + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})} \quad (6)$$

$$r_1 = k_1 P_{CO}^{A1} P_{H_2}^{A2} \left[1 - \frac{P_{MeOH}}{K_1 P_{CO} P_{H_2}^2} \right] \quad (7)$$

$$r_2 = k_2 P_{MeOH}^{A3} \left[1 - \frac{P_{DME} P_{H_2O}}{K_2 P_{MeOH}^2} \right] \quad (8)$$

$$r_3 = k_3 P_{CO}^{A4} P_{H_2O}^{A5} \left[1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_3 P_{CO} P_{H_2O}} \right] \quad (9)$$

表 8 理想反應級數範圍

A1	A2	A3	A4	A5
0~1	0~0.5	0~2	0~1	0~1

利用 Matlab fminsearch 函數針對未改質觸媒、氫氣電漿處理兩小時以及氧氣電漿處理一小時觸媒的反應數據推得三種觸媒的反應動力學模型。下面圖 20~圖 25 為原始觸媒的反應數據與動力學模型計算的比較。

表 9 各觸媒反應之反應常數與活化能

	k01	k02	k03	E1(J)	E2(J)	E3(J)
Blank catalyst	51.11	0.094	29313	50982	11854	61254
H ₂ plasma	1.088	0.289	91941	35104	6391	60347
O ₂ plasma	1.097	0.277	123245	31327	6480	61455

表 10 各觸媒反應之反應級數

	A1	A2	A3	A4	A5
Blank catalyst	1	0.146	1.01	1	0.547
H ₂ plasma	1	0.364	0.604	1	0.765
O ₂ plasma	1	0.340	0.602	1	0.806

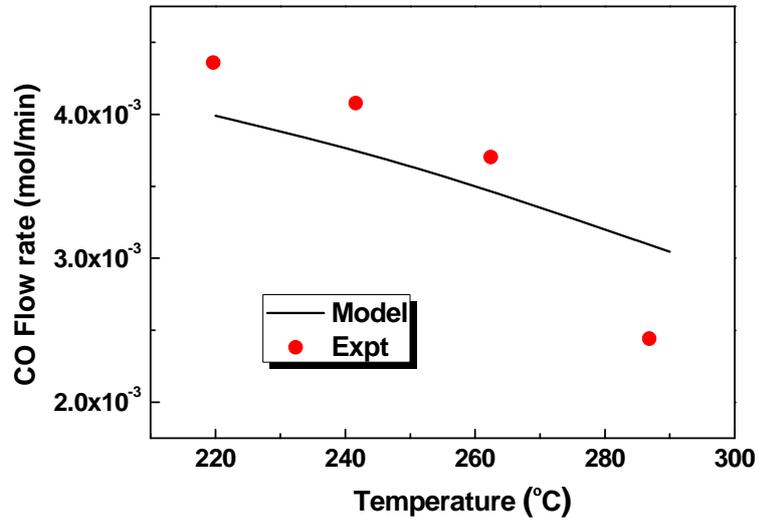


圖 20 CO 實驗與 model 出口流率比較

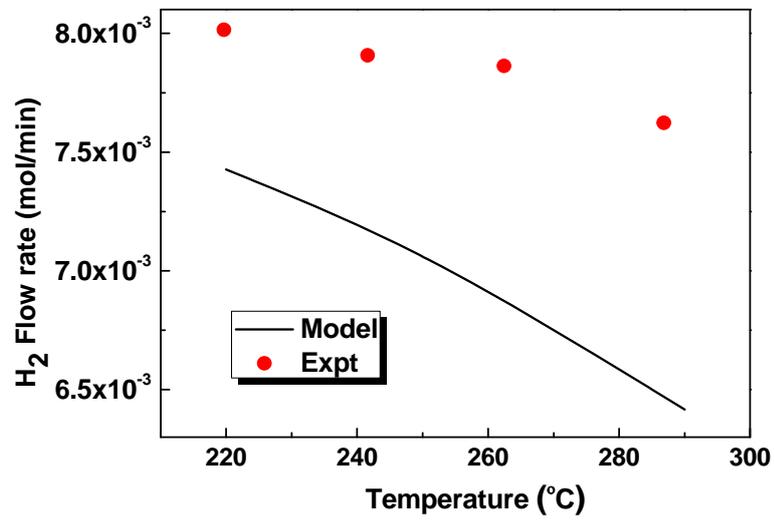


圖 21 H₂ 實驗與 model 出口流率比較

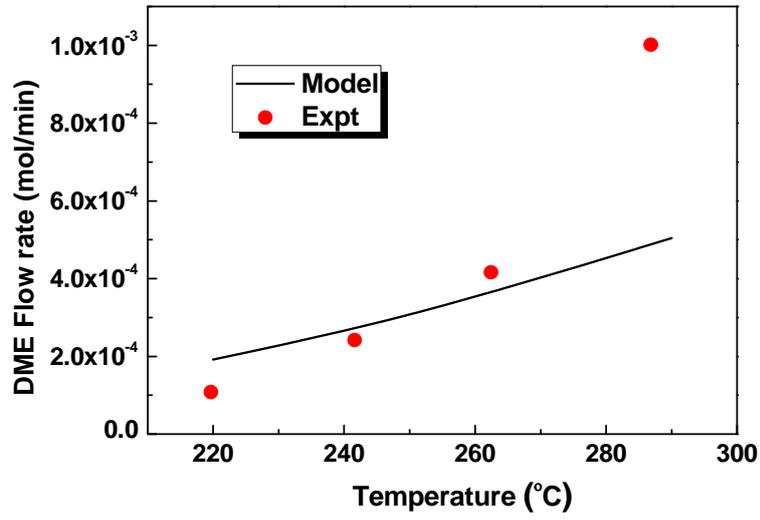


圖 22 DME 實驗與 model 出口流率比較

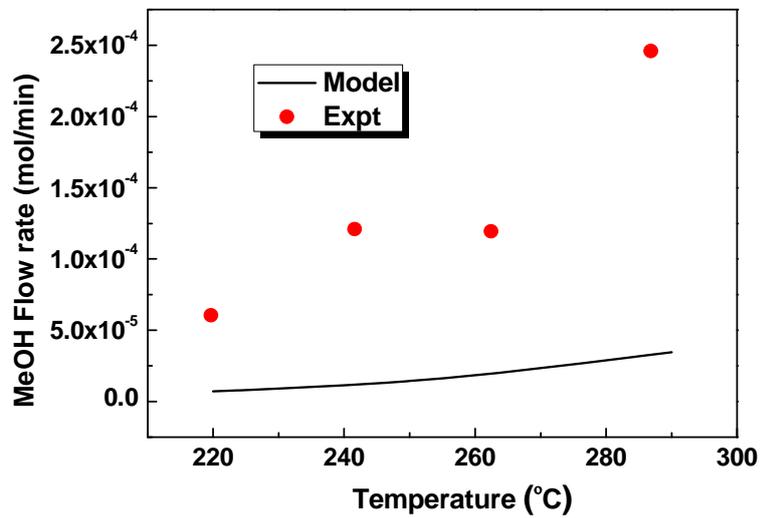


圖 23 甲醇實驗與 model 出口流率比較

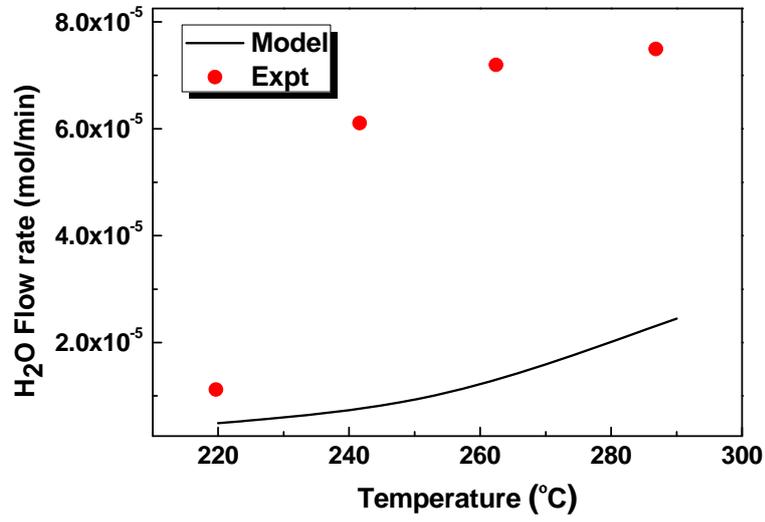


圖 24 H₂O 實驗與 model 出口流率比較

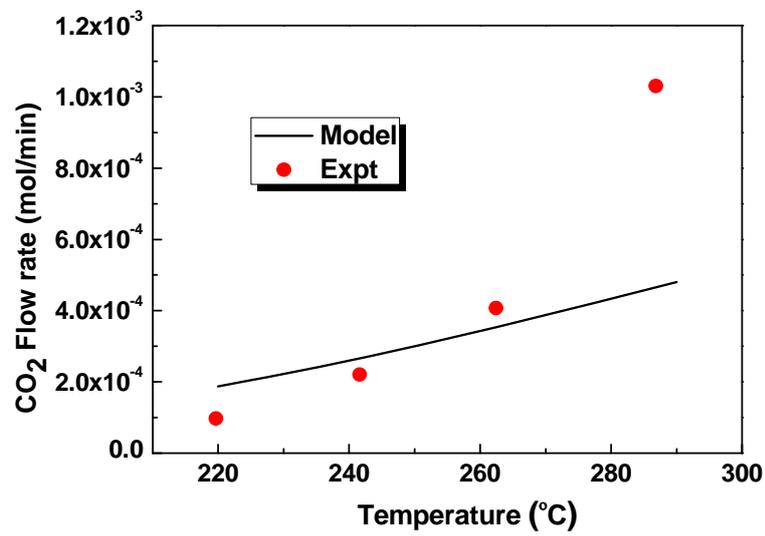


圖 25 CO₂ 實驗與 model 出口流率比較

1. 熱力學預測

利用熱力學觀點預測反應物轉化率與主要產物的選擇性。隨著反應溫度的提升一氧化碳、氫氣的轉化率與二甲醚選擇性均有下降的現象，主要因為合成氣轉化二甲醚實驗為一放熱反應；高溫操作下反應易向左邊平衡，合成氣較難生成甲醇，間接造成二甲醚選擇性下降。

壓力變化方面，壓力越高，氣體流速越慢，滯留時間增長，因此一氧化碳與氫氣的平衡轉化率與二甲醚的選擇性皆有提升。

固定進料流量 300 sccm，改變氫氣與一氧化碳比例，則會發現氫氣與一氧化碳比例上升可以提升一氧化碳轉化率以及二甲醚選擇性，但氫氣轉化率卻呈現下降。

表 11 熱力學預估不同溫度下平衡轉化率與產物選擇性

	220°C	240°C	260°C	280°C	300°C
X_{CO_e}	0.989	0.976	0.951	0.905	0.826
$X_{H_2_e}$	0.628	0.595	0.561	0.521	0.467
DME sel.	0.713	0.698	0.686	0.678	0.672
MeOH sel.	0.043	0.042	0.041	0.039	0.039
CO ₂ sel.	0.244	0.260	0.273	0.283	0.289

表 12 熱力學預估不同壓力下平衡轉化率與產物選擇性

	30atm	40atm	50atm
X_{CO_e}	0.931	0.951	0.963
$X_{H_2_e}$	0.532	0.561	0.584
DME sel.	0.679	0.686	0.693
MeOH sel.	0.036	0.041	0.044
CO2 sel.	0.285	0.273	0.262

表 13 熱力學預估不同進料配比下平衡轉化率與產物選擇性

	1.8/1.2	2.0/1.0	2.2/0.8	2.5/0.5
X_{CO_e}	0.944	0.951	0.954	0.953
$X_{H_2_e}$	0.692	0.561	0.443	0.279
DME sel.	0.671	0.686	0.707	0.750
MeOH sel.	0.029	0.041	0.052	0.071
CO2 sel.	0.300	0.273	0.241	0.179

2. 動力學預測

本段改用動力學觀點來進行實驗預測與尋找最適化參數。

下面透過反應動力學模型，在相同的操作參數下若將氧氣電漿改質觸媒之動力學模型與未改質觸媒模型比較，未改質觸媒須使用大約 2.3 g，其出口二甲醚的產量才會與使用 1 g 氧氣電漿改質觸媒的出口產量相同。

以下皆以氧氣電漿改質觸媒之動力學模型，探討預測不同操作條件下的結果。改變反應溫度，之前熱力學的結果為溫度越高反應物轉化率與產物選擇性降低；但動力預測溫度上升，其產物轉化率有先升後降的趨勢，在溫度 300°C 有最佳的反應物轉化率表現。改變壓力條件，則與原先熱力學預測趨勢相同，滯留時間變長，反應物轉化率與二甲醚選擇性皆提升。

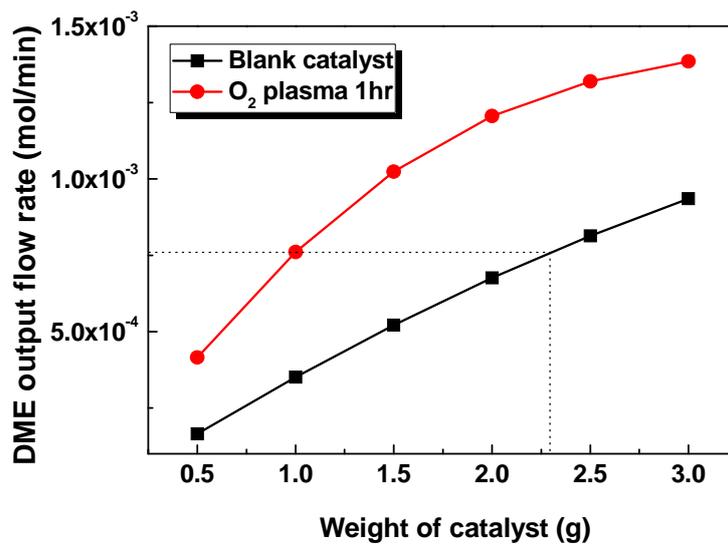


圖 26 原始觸媒需 2.3 克才能得到與氧氣電漿改質一小時觸媒相同的 DME 產量(40 atm, 280°C, 300 sccm, H₂/CO=2)

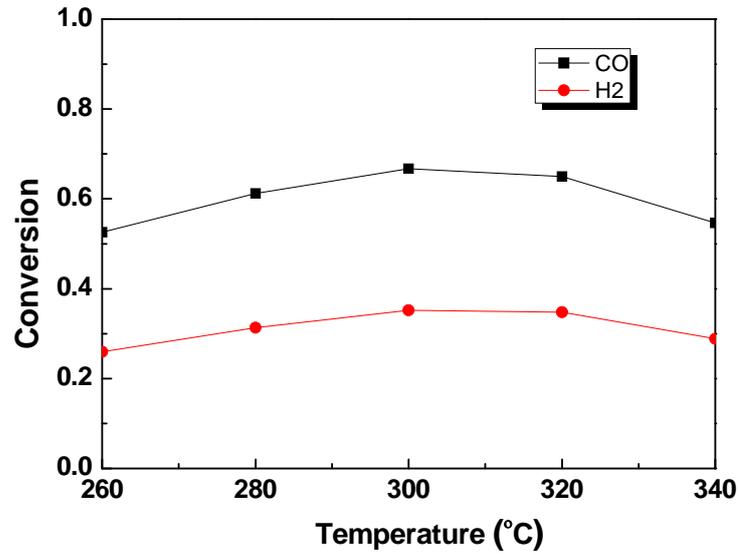


圖 27 動力學預測不同溫度下轉化率，300°C時轉化率最高(40 atm, 300 sccm, H₂/CO=2, 1g catalyst)

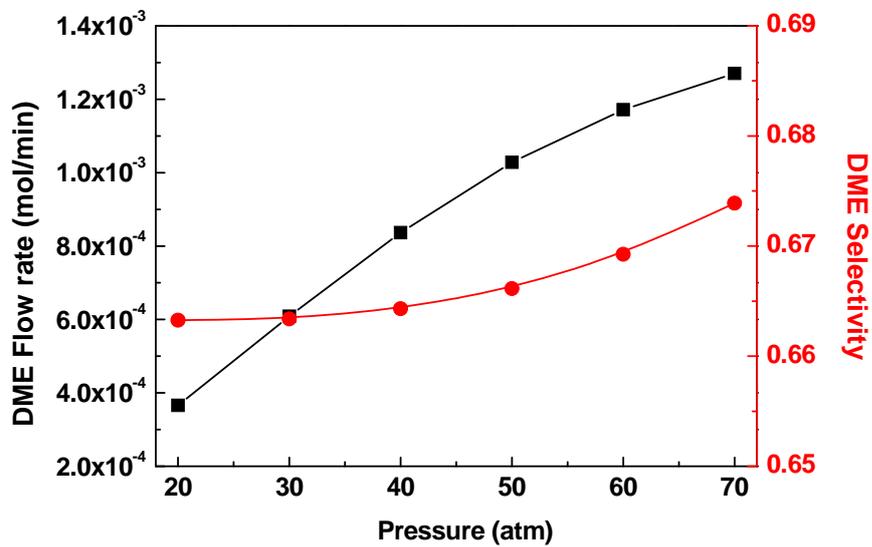


圖 28 動力學預測不同壓力對DME產量與選擇性的影響(280°C, 300 sccm, H₂/CO=2, 1g catalyst)

觸媒使用量與反應距離平衡的遠近有關。透過動力學模型，將觸媒使用量增加至 10 g，數據上可以發現大約在觸媒用量 7 g，其他條件不變的情況下，反應趨近平衡。但其實觸媒用量 4 g 之後的出口組成沒有太大的變化，亦可使用較少量的觸媒來達到接近反應平衡的出口組成。

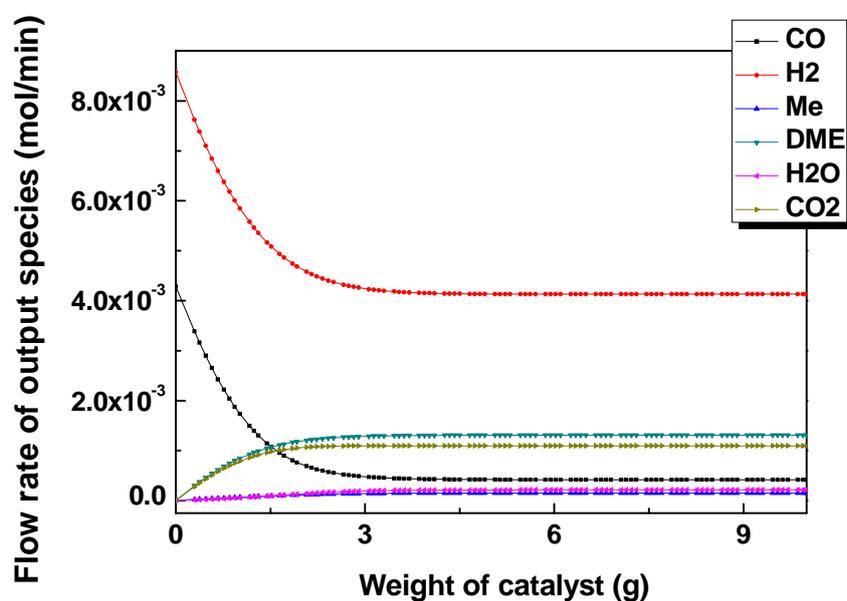


圖 29 觸媒用量與出口組成關係(40 atm, 280°C, 300 sccm, H₂/CO=2)

固定配比改變進料流率，因為流速變快滯留時間變短，因此轉化率隨流率上升而下降；而二甲醚產率則隨著流率的上升，可供反應的一氧化碳、氫氣變多而跟著上升。但是流率上升至 400 sccm 之後，二甲醚產率的增加也慢慢趨緩，顯示消耗更多氣體對於產率沒

有明顯幫助，可以作為成本考量的參考依據。

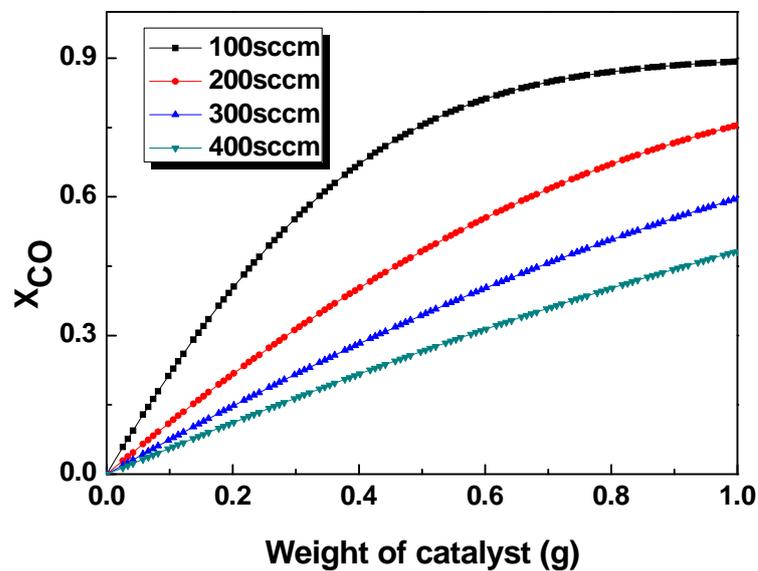


圖 30 1g 觸媒在不同進料流量下 CO 轉化率變化($H_2/CO=2/1$, 40 atm, 280°C)

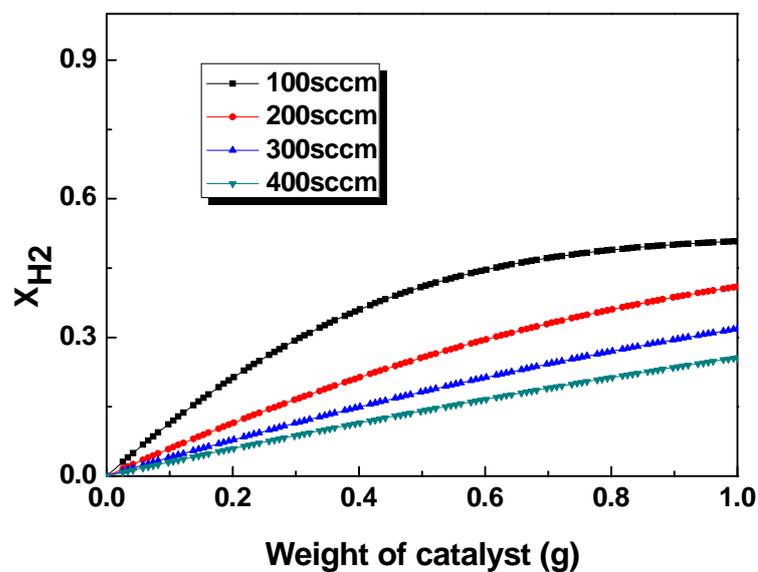


圖 31 1g 觸媒在不同進料流量下 H₂ 轉化率變化($H_2/CO=2/1$, 40 atm,

280°C)

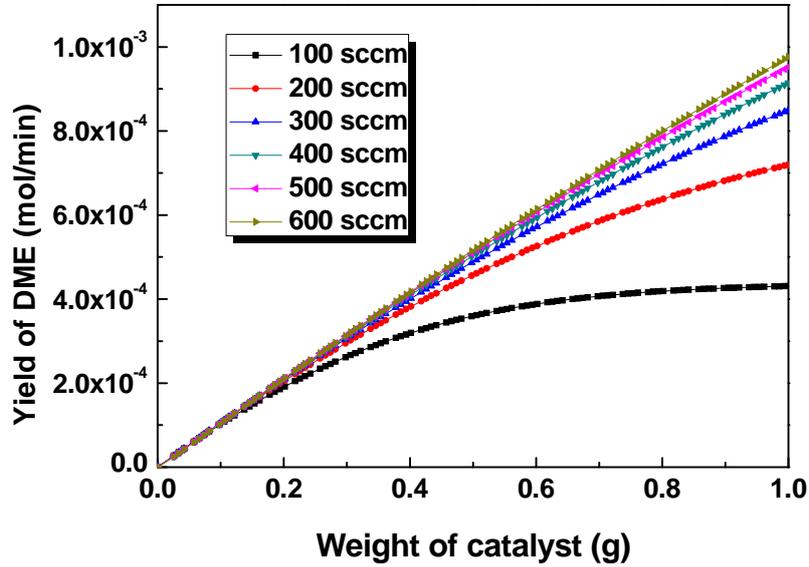


圖 32 上述條件下，提高進料流量至 400 sccm 以上對於 DME 產量的提升有限

最後探討固定一氧化碳通入量，藉由調整氫氣含量來控制不同進料配比。氫含量的增加反而降低反應物轉化率與二甲醚的出口濃度。原因是固定主要碳源，但氫氣通入量提升造成滯留時間的下降，轉化率因而下降。

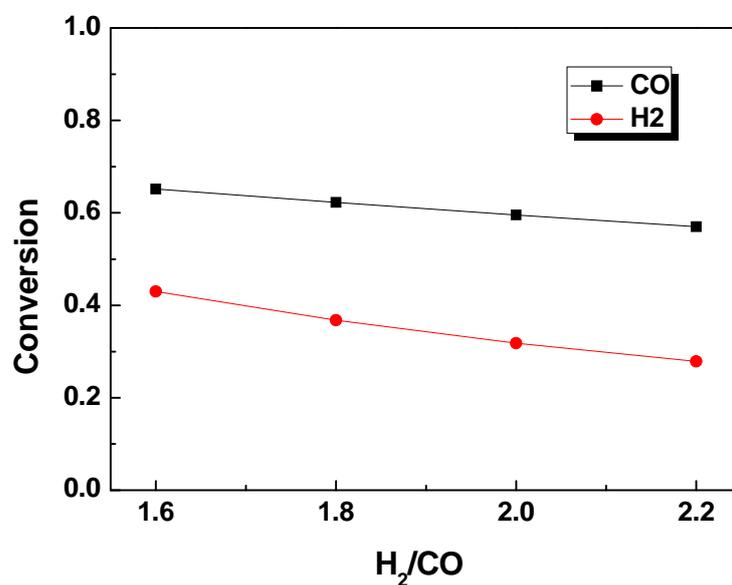


圖 33 固定 CO，改變 H₂ 通入量，反應物轉化率的變化(40 atm, 280 °C, 1g catalyst)

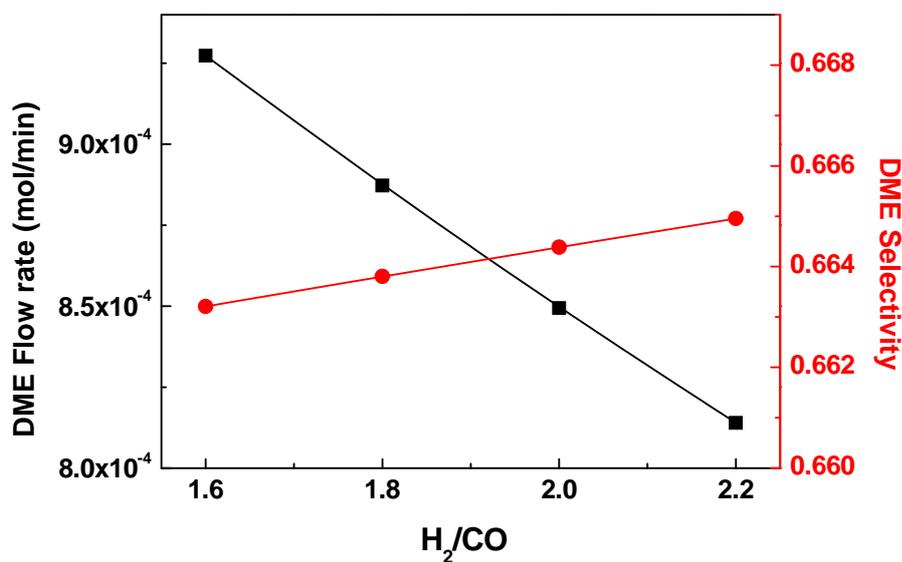


圖 34 固定 CO，改變 H₂ 通入量，40 atm，280°C，DME 產量與選擇性的變化(40 atm, 280°C, 1g catalyst)

四、 結論

- (一) 本研究使用氫氣、氧氣電漿處理鍛燒後的銅鋅鋁觸媒，發現在氫氣電漿處理兩小時與氧氣電漿處理一小時的觸媒用於合成氣轉化二甲醚實驗能提高合成氣轉化率與二甲醚產量。
- (二) 從 XPS 與 ICP-OES 得到的元素分析結果，我們認為電漿處理程序可以去除部分在鍛燒過程中未能被去除的觸媒前驅物，進而提升觸媒反應活性與穩定性。但電漿所能去除前驅物量有限，應該從觸媒製備過程中思考如何有效移除前驅物。
- (三) 本研究利用實驗數據回歸出反應動力學模型，除了可以用來預測不同操作參數下的實驗結果，尋求最適化的反應條件，亦可作為成本考量的依據。

肆、 參考文獻

- [1] 蔡信行，“二甲醚國際發展趨勢研析”，台灣綜合研究院專題分析
報導(2008)
- [2] 楊顯整，“清潔替代燃料二甲醚概述”，財團法人台灣綠色生產基
金會專題報導
- [3] Liu, C. J.; Vissokov, G. P.; Jang, B. W. L., *Catalysis Today*, 72, 173
(2002)
- [4] P. Y. Kuai et al, *Catal Lett*, 129, 493-498 (2009)
- [5] Ng, K. L.; Chadwick, D.; Toseland, B. A. *Chem. Eng. Sci.* 1999, 54,
3587.
- [6] H. W. Lim et al, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 10448–10455.