

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

火的使用在人類文明扮演相當重要的角色，從遠古人類學會用火來加熱、煮熟食物開始，並隨著對火使用的技術進步，人類開始燒陶，冶金。直到石化燃料的發現以及瓦特發明蒸氣機，更是揭開人類文明嶄新的一頁，因為火的使用使人類走出有別於其他靈長類的未來。

然而火焰在燃燒時常會產生一些污染，以石化燃料來說可能產生的污染物有一氧化碳、醛類、未燃碳氫化合物 (UHC)、煙灰 (soot)、氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) ...等。隨著時代進步，生活水準提升，人們越來越重視環保，如何減少燃燒所產生的污染物以及增加燃燒效率，遂成為一個重要的潮流和趨勢，觸媒燃燒也因此氾氾而生，尤其許多歐美等先進國家在這方面更有不少的研究。

觸媒燃燒是一種催化反應，最先是西元 1818 年 Davy[1]在研發適用於地下煤礦礦工的安全照明設備時意外發現的。當時發現煤氣和氧氣在熱鉑線上混合時，能產生足夠的熱量使鉑線 (platinum wire) 引燃 (ignited)，並且使燃燒持續。Berzelius (1835~1836 年) 稱此類現象為 *Catalysis*。之後在 1840 年，Davy[2]於實驗中觀察到鉑線能在常溫下與可燃氣體進行表面反應 (surface reaction)，釋放出高熱產生無火焰燃燒反應，此發現開啟了往後非均勻相 (heterogeneous)

觸媒燃燒之研究。

觸媒燃燒是利用觸媒降低反應的活化能，並且與燃氣行表面反應而放出熱量[3]，如此可穩定貧油燃燒、增加反應速率、降低燃燒的極限，並且使反應在低溫下發生，如此除了可以增加燃燒效率之外，還可減少熱氮氧化物（thermal NO<sub>x</sub>）產生而降低污染。關於觸媒反應的機制大概可分為七個步驟（如圖 1.1）[3]：

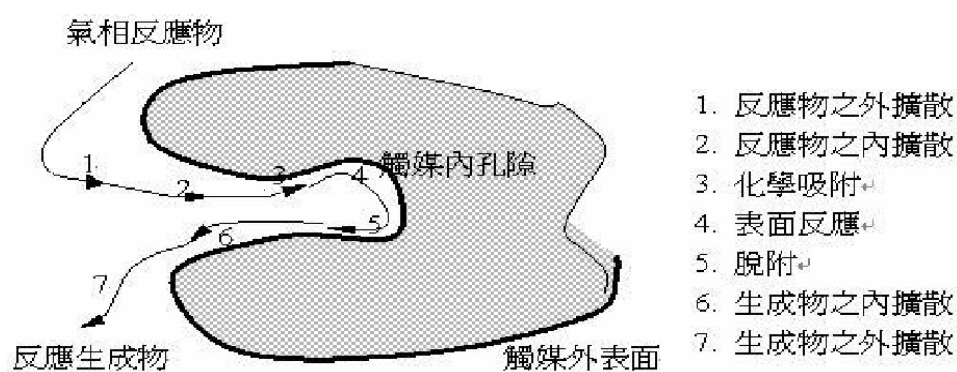


圖 1.1、觸媒反應機制圖[3]

- (1) 反應物由氣相擴散至觸媒外表面。
- (2) 反應物擴散至觸媒內孔隙。
- (3) 反應物與內孔隙表面上之活性物質發生化學吸附。
- (4) 發生表面反應。
- (5) 反應生成物由內孔隙表面脫附。
- (6) 生成物由內孔隙往外擴散至觸媒外表面。
- (7) 生成物由外表面擴散至氣相中。

藉由觸媒之吸附，表面反應及脫附反應達到氧化放熱效果。如果觸媒表面溫度夠高，熱傳、質傳速率夠快，則可以進而點燃大部

分的均勻氣相燃燒。圖 1.2 以蜂巢式獨石觸媒（Honeycomb monolith catalyst）為例。首先，預混燃料氣體進入燃燒室並且擴散至觸媒表面進行反應，此時接近入口處為低溫狀態，氣相化學反應可忽略。觸媒壁經由表面反應放熱並以傳導、對流及輻射進行熱傳。稍下游處靠近壁面之燃氣因觸媒表面反應產生的高熱而被預熱成較高的溫度，在此區域若累積足夠的能量便會點燃氣相火焰，並擴散回主流場且向下游發展，在此區域之邊界層因壁面附近的氣相燃燒而膨脹成長。此時壁面附近的氣體溫度接近絕熱火焰溫度，而邊界層外靠近通道中心處則因為氣相燃燒未擴散至此，故燃氣的溫度和濃度與入口處相近。到更下游處，氣相火焰燃燒因能量傳遞和質量傳遞，而傳至下游管道全部，於是達成完全點燃。在此區域觸媒壁之高熱以傳導及輻射方式將能量傳回入口處，觸媒燃燒反應到此完全建立，此時熱的損失以輻射方式自管道末端散失。

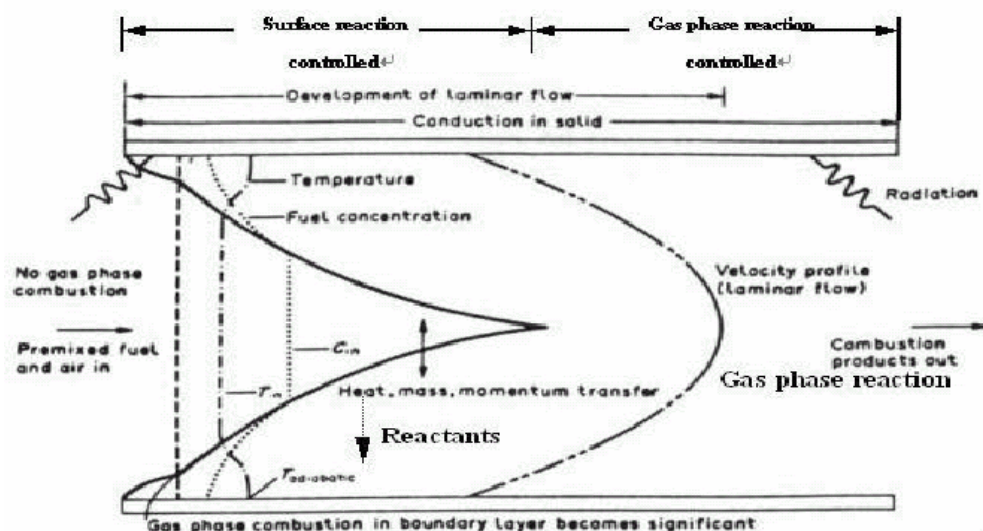


圖 1.2、觸媒床之燃燒反應圖[4]

## 1.2 文獻回顧

自從 1840 年 Davy 發現觸媒引燃現象以來，對於觸媒燃燒已經有許多研究。Pfefferle et al.[4] 對當時觸媒燃燒的研究做回顧和介紹，並且使用一直徑及長度各為 15cm 的筒型觸媒燃燒器進行實驗(內部觸媒的直徑為 15cm，長度為 7cm)，通入 50kg/hr 的無鉛汽油進行燃燒，比對觸媒燃燒器與傳統燃燒器之產物，發現  $\text{NO}_x$  及 CO 等污染物均大幅減少。其認為觸媒可在相當低的溫度和當量比下進行氧化(燃燒)反應，而且幾乎沒有  $\text{NO}_x$  的生成，減少  $\text{NO}_x$  污染。

Arai and Machida[5]對高溫觸媒燃燒器的發展做一研究，其文獻內容包括介紹  $\text{NO}_x$  排放條件的概述和各種觸媒與觸媒支撐材料的特性，以及其使用上的溫度和條件上的討論。

Schefer et al. [6-8] 觀察氫/空氣流過加熱的白金催化性平板之邊界層。實驗量取板面位置 5mm、20mm 高的地方其溫度、密度、速度之邊界層，當量比範圍從 0.05 到 0.3，平板溫度在 1200K 左右，並利用模擬結果與之比對。實驗結果發現，壁面局部增溫會使熱邊界層的厚度增加。在數值模擬方面發現，由於表面反應會使板面附近的氫氣濃度減少並且會抑制氣相產生的自由基，所以對開始氣相反應的過程有強烈的抑制效應(inhibition)。另外也發現燃氣在接觸 470K 如此低的板面時，壁面就會有反應放熱的情形，使得可以減少加熱板面用的電流而仍然維持壁溫在 470K。

Bui et al. [9]在數值模擬方面研究氫/空氣混合氣於白金上的均相 (homogeneous) 點燃，利用停滯點流場的模型，並加進氣體動力學、表面動力學以及傳遞現象於模擬中。結論認為白金催化性壁面的均相點燃溫度要大於鈍性表面，其中  $O_2$  的吸附強烈影響點燃均相反應的溫度。另外也發現，表面的當量點(surface stoichiometric point)大約是在氣相中有~15%  $H_2$  的時候，這與氣相當量點在~30%  $H_2$  不同，而且最大點燃溫度即發生在表面當量點時。

Fernandes et al. [10]在實驗與數值模擬上研究氫預混燃氣於白金薄片的自動發熱現象(autothermal behavior)，採用停滯點流(stagnation point flow)方式進行，並比較不同燃氣濃度造成不同白金薄片的表面溫度。其發現氫/氧比列 1.5 時，白金薄片上只要通入 2A 的電流，即可引發溫升，然而當氫/氧比增加到 5.0 時反而溫升的情況變的不明顯。

Appel et al.[11]在實驗與數值方面，研究氫預混燃氣於白金觸媒均相反應點燃現象。其實驗部分利用兩個 300mm × 104mm × 10mm 在表面塗佈白金的陶瓷平行板以及側邊兩個透明石英板，並在陶瓷板背面加上電熱線圈，最外層再加上絕熱陶瓷，如此圍成一個截面為 7mm × 104mm、長 300mm 的流道。在流道通入室溫下不同當量比、不同進口流速的氫預混燃氣，量測壁溫及觀察火焰點燃的位置，並比較數值模擬與實驗結果，認為 Warnatz[12]的氣相模擬方法與實驗結果較為符合。

Deutschmann et al. [13] 在數值模擬方面研究  $CH_4$ 、 $CO$  和  $H_2$  在常

壓下於 Pd、Pt 薄片的觸媒點燃。模擬結果與文獻的實驗結果相符，即  $\text{CH}_4$  的濃度增加會降低點燃溫度，而  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  的濃度增加卻會增加點燃溫度。

Dupont et al.[14]在實驗和模擬方面研究甲烷於蜂巢式獨石觸媒之燃燒，分別使用 Pd 及 Pt 為觸媒。其實驗進行時，會先點燃火焰將整體設備預熱，之後再通入所要量測的燃氣。結果指出在觸媒方面，Pd 對於甲烷之催化效果來的比 Pt 好。另外其討論也指出在燃氣進口處附近會幾乎完全將甲烷氧化完成，因此會使壁面最高溫出現在進口約 10mm 處。之後在下游流道燃氣中殘存的甲烷會有部分氧化成一氧化碳，推測這現象與反應時氧氣量已經變少有關。

Dupont et al.[15]實驗和模擬研究甲烷的觸媒燃燒，分別對停滯點流場以及蜂巢式獨石觸媒燃燒器作分析。對表面溫度，甲烷的轉換量 (conversion)， $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  的排放量，觸媒床的壁溫及氣體溫度等等數據。在研究中指出觸媒反應之燃氣當量比可以低於火焰可燃下限的當量比，並且幾乎沒有一氧化碳、氮氧化物及未燃燃氣排放，是相當乾淨的燃燒方式。其同時在實驗及模擬的結果也指出，觸媒反應會抑制氣相燃燒的開始。

Seo et al.[16]設計數種不同觸媒組合的混合式觸媒燃燒器 (hybrid catalytic combustor)，在實驗和模擬方面研究燃燒液態天然氣的情形。在數值模擬方面，對不同燃氣預熱溫度、燃氣轉換量和  $\text{CO}$  排放量做一模擬。在實驗方面，量測不同形式觸媒床壁面的溫度、燃氣轉換量、引燃溫度及燃氣預熱溫度之影響。其結果認為觸媒床設計以第一段為

Pd，第二段為 Pt 的效果較好，如此能以較低的燃氣預熱溫度獲得較高的出口溫度。因為 Pd 對甲烷的催化活性較大，可以在較低的溫度引燃，但是 Pd 具有自我調節性 (self regulation)，會使整體溫度維持在 800°C，然而 Pt 不具自我調節性，因此用在後段可使溫度持續上升。

Wierzba and Depiak [17] 利用實驗研究氫氣、氫氣/甲烷預混燃氣於觸媒上之預熱溫度與燃料轉換量關係，而觸媒方面也比較 Pt 和  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  的差異。結果發現氫/空氣預混燃氣之預熱溫度在 75°C 通入 Pt 的觸媒反應器，便可有 50% 以上的轉換量，當溫度到達 125°C 時氫氣幾乎已完全反應 ( $\Phi=0.35$ ,  $u=1\text{m/s}$ )。甲烷/空氣方面，其溫度須到達 500K 以上才開始有反應量，當轉換量達到 100% 時，預熱溫度要將近 1100K ( $\Phi=0.35$ ,  $u=1\text{m/s}$ )。至於氫/甲烷/空氣混合氣方面，發現在低溫時，氫氣促進甲烷在 Pt 觸媒上的催化效應並不明顯。另外對於氫氣不同當量比以及不同進口流速的比較發現，在當量比增加時，預熱溫度會隨之減少，而流速增加時需增加預熱溫度才能達到相同的轉換率。

Deutschmann et al.[18] 在實驗與數值模擬方面，研究氫氣可促進甲烷在白金上的催化反應。先單純通入溫度 300K，4.25~6.0 vol.% 的氫氣於直徑 5cm、長 5cm 的蜂巢式觸媒床，如此使出口端溫度介於 600~700K 之間。當出口溫度到達 600~700K 後再開始加入甲烷/空氣混合氣，其結果發現當開始通入的氫氣濃度太低 ( $\leq 4.25 \text{ vol.}\%$ ) 時，則之後即使再通入超過點燃極限當量比的甲烷 ( $\geq 6\%$ )，其溫度仍然維持不變，意即甲烷火焰並未被點燃。若一開始通入的氫氣濃度越高

( $\geq 4.75$  vol%)，則之後再通入的甲烷/空氣混合氣可以在越低的濃度下引燃 (light-off)。因此增加越多的氫氣，越能幫助甲烷在觸媒床上的引燃。

Boehman et al.[19]研究不均勻的混合燃氣在觸媒與非觸媒燃燒，對產生  $\text{NO}_x$  的影響，發現非觸媒燃燒器對不均勻混合燃氣在生成  $\text{NO}_x$  方面，比觸媒燃燒器來得敏感。此外觸媒的熱慣性 (thermal inertia)，在表面放熱不均勻時，扮演著緩衝的角色。

Euchi et al.[20]討論高溫觸媒燃燒的優點，並指出將觸媒燃燒器用於氣渦輪機上，可以在不降低燃燒效率的條件下，降低燃燒溫度且穩定貧油燃燒的情形。

Vaillant and Gastec[21]利用觸媒製作家庭瓦斯熱水器之燃燒器，他們將蜂巢式觸媒經過適當的排列和設計後，指出可以讓  $\text{NO}_x$ 、CO 和  $\text{CH}_4$  的排放量降至 0 ppm。其中他們也指出若觸媒塗佈、分配不當，則反而會使  $\text{NO}_x$  或 CO 的排放增加。

Kesselring [22] 指出當通過燃氣的質量流率過高時，會導致觸媒前端冷卻，進而冷卻擴散至下游，致使整個觸媒床壁面反應熄滅，因此冷卻達吹熄狀態，反應不再進行。

### 1.3 研究目的

綜觀文獻回顧所提及，大部分的模擬研究大致是以停滯點流場和單一蜂巢式獨石觸媒方式進行。實驗方面則多針對加熱的停滯點流場

或以整體燃氣對觸媒床進口的預熱溫度、出口溫度、出口燃氣的轉換率做研究。較少針對在沿流場的方向進行研究，最對多也只量取壁面沿流場方向的溫度，少有同時量取壁面與流場溫度者。然而在實用上的觸媒為蜂巢式獨石的型態，亦即燃氣流向與觸媒壁面平行，以燃氣流場與觸媒壁面成側壁關係較多，雖然 Schefer et al. [6-8]以側壁方式研究催化性壁面之燃氣邊界層，但是其壁面溫度以電熱方式固定在 1200K 左右，在實用上壁溫並非完全屬於高溫的狀態，亦包括入口段的較低溫區域。因此對較低溫的催化性壁面溫度與流場溫度分佈作實驗量測是有其必要性。

此外，許多數值模擬的文獻（如[23、24]及前述之文獻回顧所提及），其表面非均勻反應的詳細基礎反應係數，如吸附係數（sticking coefficient）、pre-exponential coefficient 等因實務的困難，目前仍有極大的未定性，這與氣相反應已相當可靠的狀況大不相同。本實驗的研究數據，將可配合數值方法提供上述難以確定的觸媒反應相關係數選擇時的比對依據。