

超高溫水氣轉化反應觸媒性能之實驗探討

林筵翔^a，林志彥^a，陳炎洲^b，簡瑞興^{a*}

^a 國立中興大學機械系

^b 國立聯合大學能源工程系

*Email: rychein@dragon.nchu.edu.tw

摘要

本研究為開發適用於超高溫(750-850°C)水氣轉化反應(Water-gas shift reaction, WGSR)之觸媒，藉由改變觸媒的成分、促進劑的摻雜比例以進行觸媒性能測試。實驗於超高溫環境中操作，透過改變不同的進料水碳比與長時間的操作，以探討觸媒於一氧化碳(CO)轉化、氫氣(H₂)產量與熱穩定性等之性能。本研究以 2.5wt% Pt/Al₂O₃ 觸媒做為性能比較基準，藉由改變促進劑 CeO₂ 的添加比例、金屬摻雜含量，以測試觸媒在高溫反應時之性能。結果發現，以 2.5wt%Pt-2.5wt%Ni/5wt%CeO₂/Al₂O₃ 之雙金屬觸媒進行 WGSR 在高水碳比為 5 及反應溫度為 750°C 時，可獲得最佳之 CO 轉化率(76.5%)，且經過 36 小時測試後並沒有活性下降問題，展現了良好的熱穩定性。將白金含量降低至 0.5wt%之觸媒於相同條件下測試，其 CO 轉化率平均為 69.9%，亦展現良好的熱穩定性且成本可大幅減少。

Keywords: 超高溫水氣轉化，CO 轉化率，雙金屬觸媒，熱穩定性。

1 簡介

依據經濟部能源局2010年能源產業技術白皮書，2008年我國煤炭消耗量已超過6,200萬公噸，佔總體能源供應量的32.4%，且使用量逐年提升。預計2020年將達總體能源供應量的37%。目前煤炭仍約有130餘年可開採，遠高於石油之40年及天然氣之60餘年。由於其相對價廉且蘊藏量豐富，長期價格穩定，無疑的將為穩定國內能源扮演著重要的角色。然而使用化石燃料卻使大氣中的二氧化碳(CO₂)等溫室氣體(greenhouse gases)急速累積，造成環境汙染，全球暖化與氣候變遷等問題，對環境、自然資源、生態系統、及人類健康造成日益明顯的負面衝擊。因此，發展潔淨能源，CO₂捕獲及封存，為全球能源科技研發的重點之一。

以煤為燃料之IGCC動力廠為例，依據CO₂捕獲之方式可分為燃燒前(pre-combustion)、燃燒後

(post-combustion)、以及富氧燃燒(Oxyfuel combustion)等[1]。在燃燒前CO₂之捕獲，需藉由氣化技術(Gasification Technology)將煤炭在氣化爐中氣化成以一氧化碳(CO)、CO₂與氫(H₂)為主之合成氣(synthesis gas, or syngas)來達成。之後經由水氣轉化反應(water-gas shift reaction, WGSR)，加入水蒸汽並與合成氣中之CO反應轉化成H₂及CO₂，再將H₂與CO₂分離而獲得氫，分離後之CO₂再加以捕獲及封存。分離獲得之氫可成為IGCC或燃料電池之燃料。由上述之燃燒前CO₂捕獲，WGSR扮演相當重要之角色。WGSR為一大家所熟知且被廣泛探討及應用之化學反應，此反應為一放熱反應，且反應平衡常數與溫度成反比，亦即溫度低時，有利於H₂及CO₂之生成，但低溫時反應率較低，為提升CO轉化率(CO conversion)，傳統上WGSR分成兩個階段：高溫WGSR (High-temperature WGSR, HTWGSR)及低溫WGSR (Low-temperature WGSR, LTWGSR)進行。HTWGSR之反應溫度範圍為350-420°C，通常使用Fe-Cr合金為觸媒，而LTWGSR之反應溫度範圍為180-250°C，使用之觸媒為Cu-Zn合金。自LTWGSR反應而產出之CO₂及H₂則利用一以amine為溶劑之酸性氣體分離(Acid gas removal, AGR)程序加以分離。上述之傳統之WGSR產氫及CO₂分離程序，須要二個轉化反應器，一個中間冷卻器及一個氣體分離程序，方可獲得所需之H₂及CO₂，CO₂需再加壓後進行封存，因此投入之設備成本較高。此外，煤炭氣化爐之合成氣體出口溫度約為800~1000°C左右，為進行WGSR產生之H₂及CO₂分離，合成氣體須先降溫至WGSR之操作溫度，因此整體之熱效率將為之下降。

為降低WGSR成本及提升IGCC熱效率，本研究之目的為發展可在高溫下進行WGSR之觸媒，將反應器直接接於氣化爐出口後，或接於經淨化之合成氣體之後，或使用於兩階段WGSR中之HTWGSR。其優點為可以避免大量之能量消耗於合成氣之冷卻，轉化後之H₂與CO₂混合氣體再經氣體分離程序加以分離，而維持在高壓之CO₂可減少其封存時所需之壓縮功。且未來在克服膜反應器高溫性能及穩定性之問題後，可與膜反應器

(membrane reactor)結合，進一步提升氯化產氫技術之效能。

2 實驗方法及架構

本研究進行之 WGSR 高溫觸媒開發之實驗架構，如圖 1 所示。反應器為石英材質之圓管，其內徑為 4mm、外徑為 6mm，長度為 60cm。實驗將觸媒填充於反應器中央處，兩端以石英綿固定之，並置於管狀高溫爐中。在進料處以三通閥連接 CO 與汽化後之水蒸氣，進料的液態水以針筒式幫浦供給並經預熱器將液態水氣化與 CO 同相混合，並以質量流量計(mass flow controller (MFC), Brooks 5850E)控制 CO 的進氣量。水之流量由設定之水碳比(S/C ratio)調整。反應後的氣體經過冷凝器於出口端以數位式流量計連接電腦讀取出口流量平均數值，並將乾氣體收集以氣相層析儀 (Gas Chromatography (GC), Agilent 7898B)進行成分分析。透過檢量線換算所得之氣體體積百分比濃度，可計算 CO 轉化率、氫氣產量與氫氣選擇性，以了解不同的操作溫度、進料水碳比及觸媒成分對水氣轉化反應之影響。

本研究採用含浸法進行觸媒之製備 [2, 3]，將乾燥過後之氧化鋁球含浸於金屬溶液，經過乾燥鍛燒後，製成所需之觸媒。參考 Haryanto et al. [4, 5]之研究，表 1 為本研究擬製作之 WGSR 觸媒，並將以 Pt/Al₂O₃觸媒為比對基準，嘗試加入 CeO₂及採用雙金屬觸媒，以探討其對 WGSR 之影響。觸媒載體為氧化鋁球 (γ -type Al₂O₃) 粒徑為 0.5-1.2mm，比表面積為 220m²/g。

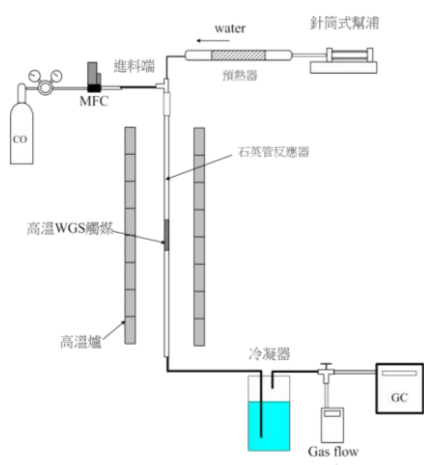


圖 1、WGS 反應實驗配置示意圖。

表一觸媒組成成分

觸媒種類 \ 觸媒含量(g)	Al ₂ O ₃	Ce (1~5%)	Pt (0.5~2.5%)	Ni (2.5%)
Pt/Al ₂ O ₃	5	0	0.125	0
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	5	0.05	0.125	0
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	5	0.15	0.125	0
Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	5	0.25	0.125	0
Pt-Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	5	0.05	0.125	0.125
Pt-Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	5	0.15	0.125	0.125
Pt-Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	5	0.25	0.125	0.125
Pt-Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	5	0.25	0.025	0.125
Pt-Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	5	0.25	0.05	0.125
Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	5	0.25	0	0.125

本研究利用數位流量計讀取出口端氣體之體積流率及 GC 分析所得之組成氣體成分濃度可換算得出一氧化碳、二氧化碳以及氫氣的出口莫耳流率。即可計算各觸媒進行 WGS 反應之一氧化碳轉化率 (X_{CO})、氫氣產量 (H_2 production)、氫氣產率 (H_2 yield) 以及氫氣選擇性 (H_2 selectivity) 以分析反應之結果。各項指標之定義如下：

$$\text{CO 轉化率: } X_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO,in} - \dot{n}_{CO,out}}{\dot{n}_{CO,in}} \times 100\% \quad (1)$$

其中 $\dot{n}_{CO,in}$ 為一氧化碳進料莫耳流率， $\dot{n}_{CO,out}$ 為一氧化碳出口莫耳流率。

$$\text{H}_2 \text{ 產率: } H_2 \text{ yield} = \frac{\dot{n}_{H_2,out}}{\dot{n}_{CO,in}} \quad (2)$$

其中 $\dot{n}_{H_2,out}$ 為氫氣出口莫耳流率。

H₂ 選擇性:

$$S_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,out}}{\dot{n}_{CO,out} + \dot{n}_{CO_2,out} + \dot{n}_{H_2,out}} \times 100\% \quad (3)$$

其中 $\dot{n}_{CO_2,out}$ 為二氧化碳出口莫耳流率。

3 實驗結果與討論

3.1 實驗參數選定

進行 WGS 實驗時，本研究 CO 入口流率固定為 10 sccm，反應溫度為 750~850°C。出口端以數位流量計讀取並記錄平均數值，每兩小時收集氣體於 GC 進行成分分析。圖 2 為以 2.5wt% Pt / Al₂O₃ 觸媒在 750°C、進料水碳比 S/C=1~7 進行 WGS 反應所得之 CO 轉化率量測結果，可得知在 S/C=1 與 S/C=2 之間變化最大，CO 轉化率由 32.1% 上升至 59.3%，CO 轉化效果明顯提升。S/C=5 之後，CO 轉化率上升趨勢減緩，S/C=5 時 CO 轉化率為 73.6%，S/C=6 時 CO 轉化率為 74.8%，S/C=7 時 CO 轉化率為 75.4%。雖然 CO 轉化率隨進料 S/C 提高而增加，但越高的 S/C 代表使用的水蒸氣越多，不利於 IGCC 之熱效率，故本研究選擇以進料水碳比 S/C=1~5 以下進行實驗測試。

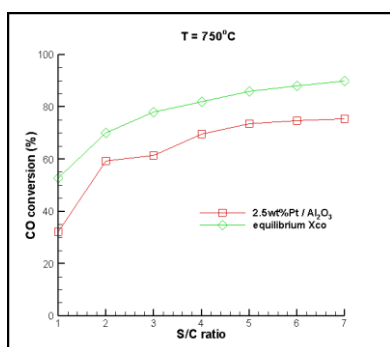


圖 2、以 2.5wt% Pt / Al₂O₃ 觸媒在 750°C、S/C=1~7 進行 WGS，CO 轉化率與 S/C 的關係。

3.2 2.5wt% Pt/Al₂O₃ 觸媒 WGS 性能

本研究以 2.5wt% Pt/Al₂O₃ 觸媒之 WGS 性能作為觸媒改良之比對基準，因此首先測試此觸媒在高溫反應下之性能。圖 3(a) 為 2.5wt% Pt/Al₂O₃ 觸媒於操作溫度 750°C 進行 WGS，在連續 36 小時測試中改變進料水碳比之 CO 轉化率變化情形。在 0~12 小時、S/C=1，平均 CO 轉化率為 34%。在 12~24 小時、S/C=3，平均 CO 轉化率為 52%，在 24~36 小時、S/C=5，平均 CO 轉化率為 58.4%。圖 3(b) 顯示在 24~36 小時、進料水碳比 S/C=5 時其氫氣產量約為 4.35×10^{-4} mol/min，而 GC 測得之出口氫氣濃度約為 39.7%。

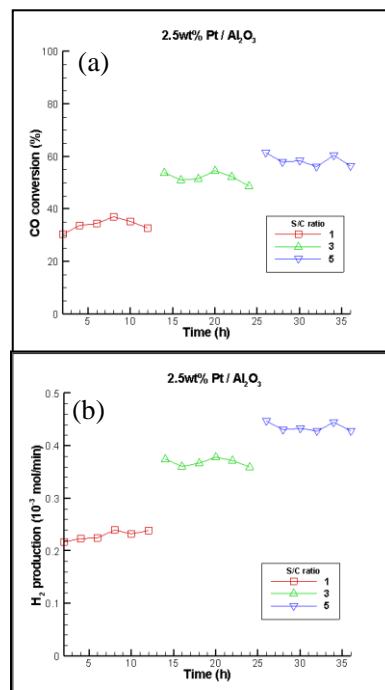


圖 3、2.5wt% Pt/Al₂O₃ 觸媒之 WGS 性能。反應溫度為 750°C，連續 36 小時測試。(a) CO 轉化率，及(b) 氫氣產量。

圖 4 為反應溫度 750°C，800°C 以及 850°C 時，改變進料水碳比之觸媒性能測試結果。可觀察到當進料水碳比越高其 CO 轉化效果越好，在 S/C=5 時其平均 CO 轉化率為 75.5%。圖 4 顯示當溫度提高其 CO 轉化率會稍微下降，在相同進料水碳比 S/C=5，操作溫度 800°C 時(圖 4(b))，其 CO 轉化率平均為 66%，操作溫度 850°C 時(圖 4(c))，其 CO 轉化率平均為 64.5%。而在進料水碳比 S/C=1，操作溫度 750°C 時其 CO 轉化率平均為 34.3%(圖 4(a))，800°C 時其 CO 轉化率平均為 32.7%，850°C 時其 CO 轉化率平均為 32.1%。顯示在低進料水碳比時，CO 轉化率較無明顯差異，750°C 時轉化率略高一些。在操作溫度 800 及 850°C 的結果顯示在不同進料水碳比下其 CO 轉化率仍然相當接近。圖 4 加入了各種 S/C ratio 下之平衡轉化率(Xco)，結果顯示其實驗之結果，與平衡轉化率(Xco)之趨勢符合，即反應溫度越低、進料水碳比越高時，CO 轉化效果較好的現象。

3.3 添加 CeO₂ 之影響

文獻指出 [6, 7]，添加 CeO₂ 有提高觸媒活性與穩定性的效果，並促進 WGS 反應。為了確定 CeO₂ 的添加比例對高溫 WGS 之影響，本研究製備 3 種比例之 Pt/CeO₂/Al₂O₃ 觸媒，其中 Ce 含量為載體之 1、3、5wt%。圖 5 顯示 Pt/CeO₂/Al₂O₃ 觸媒在 SC=5、反應溫度 750°C

時，經過 12 小時測試結果。圖 5(a) 顯示，2.5wt%Pt/1wt%CeO₂觸媒之 CO 轉化率平均為 81.1%，2.5wt%Pt/3wt%CeO₂觸媒之 CO 轉化率平均為 78.1%，2.5wt%Pt-5wt%CeO₂觸媒之 CO 轉化率平均為 81%。比較於未添加 Ce 之 2.5wt%Pt/Al₂O₃觸媒，可發現添加促進劑 CeO₂ 之白金觸媒轉化效果提升了 3-5%，但對於不同比例 Ce 添加量其 CO 轉化結果甚為接近。其中以含量 5wt% CeO₂ 之觸媒其 CO 轉化表現較為穩定。圖 5(b) 顯示含 5wt% CeO₂ 之觸媒有最佳氫氣產量平均為 4.67×10^{-4} mol/min。

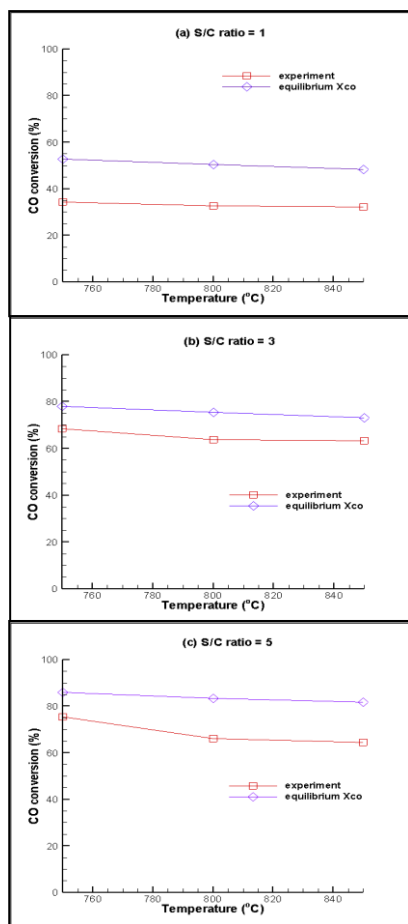


圖 4 以 2.5wt% Pt/Al₂O₃觸媒進行 WGS 反應，CO 轉化率隨溫度變化之情形。(a) S/C=1，(b) S/C=3，(c) S/C=5。

3.4 單一 Ni/CeO₂/Al₂O₃WGS 性能

由於價格較低，Ni 為一經常使用之觸媒材料。一般文獻指出，Ni 觸媒可適用於高溫反應[8, 9]。為了測試單一 Ni 金屬為觸媒之 WGS 效果，將摻入促進劑 CeO₂ 並固定含量為 5wt%以用於比較有無白金觸媒之差異性。由圖 6 發現，Ni/CeO₂/Al₂O₃觸媒在高溫反應下，其 CO 轉化率隨進料水碳比的增加反而降低，與含有白

金觸媒的 WGS 結果截然不同。在操作溫度 750°C、S/C=1 時平均 CO 轉化率為 23.1%，而在 S/C=5 時平均 CO 轉化率降至 11%，顯然 Ni/CeO₂/Al₂O₃觸媒不適合使用於高溫 WGS 反應，其原因仍需深入探討。

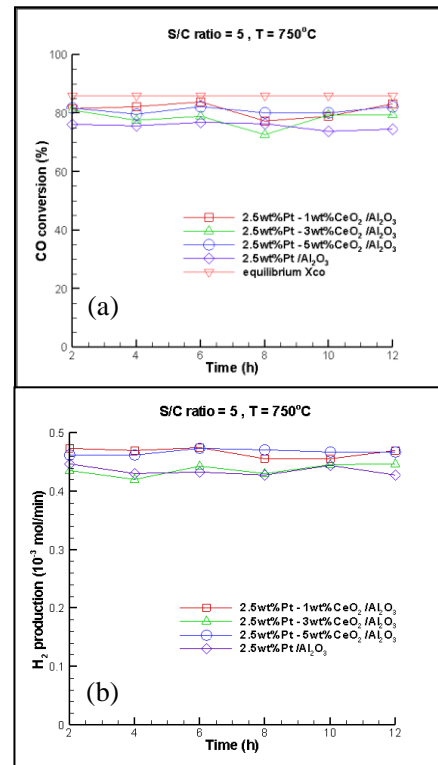


圖 5、2.5wt% Pt/CeO₂/Al₂O₃觸媒中，CeO₂添加量對 WGS 性能影響。反應溫度為 750°C，S/C=5。(a) CO 轉化率及(b)H₂。

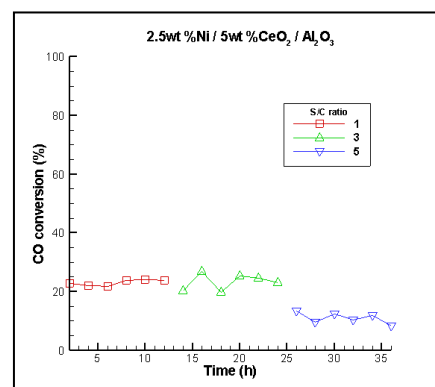


圖 6、單一金屬 Ni 觸媒以 2.5wt% Ni/5wt%CeO₂/Al₂O₃之成分對 WGS CO 轉化率之影響。反應溫度為 750°C。

3.5 Pt-Ni 雙金屬觸媒

為了探討雙金屬觸媒是否可適用於高溫 WGS，以前

述之 2.5wt%Pt/5wt%CeO₂/Al₂O₃ 觸媒為主，加入了 2.5wt% 的 Ni，使觸媒成為雙金屬觸媒 (bimetallic catalyst)。圖 7 為 2.5wt%Pt-2.5wt%Ni/5wt%CeO₂/Al₂O₃ 觸媒，經過 36 小時 WGS 之結果。顯然地雙金屬觸媒可獲得較佳之 CO 轉化率。在反應溫度為 750°C 時，當 S/C=1, 3, 5 時，相較於 2.5wt%Pt/Al₂O₃ 觸媒，CO 轉化率分別提高了 4.5%，6%，以及 7%。

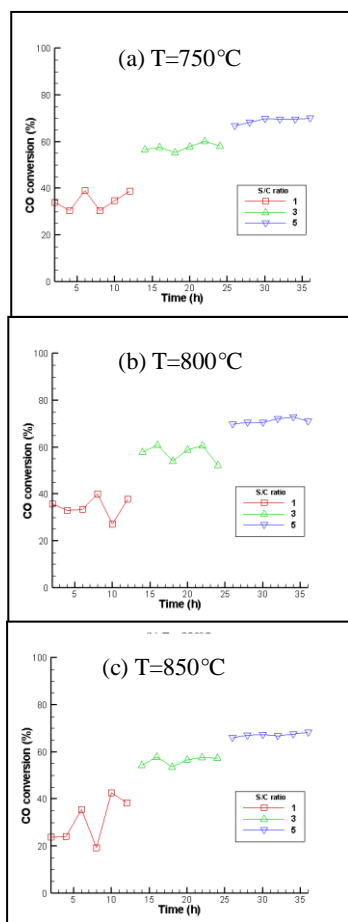


圖 7 以 2.5wt%Pt-2.5wt%Ni/5wt%CeO₂ / Al₂O₃ 觸媒進行 WGS，CO 轉化率隨進料水碳比變化之情形。反應溫度 (a)750°C，(b) 800°C，及(c) 850°C。

以 Pt-Ni/CeO₂/Al₂O₃ 觸媒進行 WGS 反應測試結果發現，在 750°C、高水碳比 S/C=5，進行了 36 小時測試後 CO 轉化率仍然表現穩定顯見，Ni 觸媒的加入具有高溫穩定作用。由於白金價格非常高，為了降低觸媒成本，減少 Pt 用量則為必然的解決之道。將白金含量由 2.5wt% 減少至 0.5、1wt% 進行測試，WGS 測試結果，如圖 8 所示。相較於圖 7 之 2.5wt%Pt 觸媒，可發現 Pt 比例較低的觸媒在低水碳比 S/C=1 時其 CO 轉化率較不穩定，以 Pt=0.5wt% 為例(圖 8(a))，在前 12 小時測試下，其

CO 轉化率最高為 27.3%，最低的卻只有 6.3%。而當水碳比提高後狀況明顯有改善許多，在 S/C=5 時，Pt=0.5wt% 之觸媒其平均 CO 轉化率為 69.9%，Pt=1wt% 之觸媒其平均 CO 轉化率為 62.3%。由此結果可發現白金含量高低並非完全是 CO 轉化率優劣的決定因素，實驗結果顯示 Pt=0.5wt% 雖然在低水碳比時較不穩定卻在高水碳比下 CO 轉化率高於 Pt=1wt% (圖 8(b))相較於圖 7 之 2.5wt%Pt 觸媒其平均 CO 轉化率為 76.5%，顯示 0.5wt% 雖然在 CO 轉化率上少了約 6.6%，但成本卻只有 2.5wt%Pt 觸媒的 1/5，其節省下來的成本相當可觀。

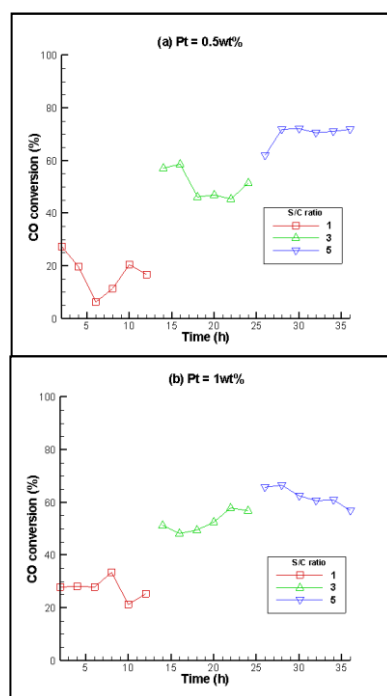


圖 8 雙金屬觸媒 Pt 含量對 WGS 性能之影響。反應溫度為 750°C。(a) Pt = 0.5wt%，(b) Pt = 1wt%。

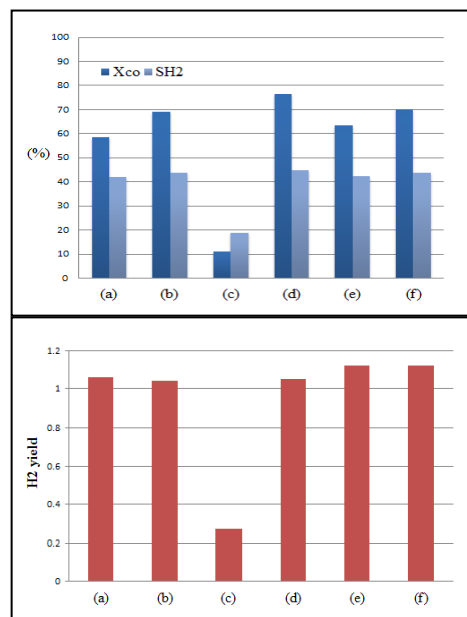


圖 9 各種觸媒之 X_{CO} 轉化率, S_{H_2} , 以及 H_2 yield 表現。反應溫度 $750^{\circ}C$, $S/C = 5$ 。(a) 2.5wt% Pt/ Al_2O_3 , (b) 2.5wt% Pt/ CeO_2/Al_2O_3 , (c) 2.5wt% Ni/ CeO_2/Al_2O_3 , (d) 2.5wt% Pt-2.5wt% Ni/ CeO_2/Al_2O_3 , (e) 1wt%Pt-2.5wt%Ni/ CeO_2/Al_2O_3 , (f) 0.5wt% Pt-2.5wt% Ni/ CeO_2/Al_2O_3 。(CeO₂ 含量皆為 5wt%)。

4 結論

本研究之實驗結果顯示, 雙金屬觸媒 Pt-Ni/ CeO_2/Al_2O_3 在高溫 WGSR 中, 具有可接受之 CO 轉化率及熱穩定性。降低 Pt 含量, 僅導致些微之性能下降, 但觸媒成本可大幅下降。圖 9 為本研究所有測試之觸媒性能比較, 在反應溫度為 $750^{\circ}C$ 、進料水碳比 $S/C=5$, 反應時間為 36 小時, 結果顯示, 最佳之 CO 轉化率為 76.5%, 最佳之氫氣選擇性約在 44%, 氫氣獲得率約為 1.08。低含量 Pt 及提高 Ni 含量觸媒之性能及穩定性, 需進一步探討。

Acknowledgments

本研究承能源國家型計劃第一及第二期(NEP-I, NEP-II)經費補助, 謹以致謝。

參考文獻

- [1] P. Linga, R. Kumar, P. Englezos. "The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide," *J. Hazardous Materials*, **149**, pp. 625-629, 2007.
- [2] A.M. Karim, J.A. Federici, D.G. Vlachos. "Portable power production from methanol in an integrated thermoelectric/micro-reactor system," *J. Power Sources*, **179**, pp.113-120, 2008.
- [3] J.P. Brunelle. "Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides," *Pure Appl. Chem.*, **50**, pp.1211-1129, 1978.
- [4] A. Haryanto, S. Fernando, S. Adhikari. "Ultrahigh temperature water gas shift catalysts to increase hydrogen yield from biomass gasification," *Catalysis Today*, **129**, pp.269-274, 2007.
- [5] A. Haryanto, S.D. Fernando, S.D. Filip To, P.H. Steele, L. Pordesimo, S. Adhikari. "Hydrogen production through the water-gas shift reaction: Thermodynamic equilibrium versus experimental results over supported Ni catalysts," *Energy & Fuels*, **23**, pp. 3097-3102, 2009.
- [6] M.C. Alvarez-Galvan, R.M. Navarro, F. Rosa, Y. Briceno, M.A. Ridaio, J.L.G. Fierro. "Hydrogen production for fuel cell by oxidative reforming of diesel surrogate : Influence of ceria and/or lanthana over the activity of Pt/ Al_2O_3 catalysts," *Fuel*, **87**, pp. 2502-2511, 2008.
- [7] K.R. Hwang, S.K. Ihm, J.S. Park. "Enhanced CeO_2 -supported Pt catalyst for water-gas shift reaction," *Fuel Processing Technology*, **91**, pp.729-736, 2010.
- [8] C. Ratnasamy, J.P. Wagner. "Water Gas Shift Catalysis," *Catalysis Reviews*, **51**, pp.325-440, 2009.
- [9] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides. "A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single and composite metal oxide carriers," *Catalysis Today*, **127**, pp.319-329, 2007.