

超低污染觸媒燃燒器之系統設計

李新國* 葉早發* 汪成斌* 朱光馨** 林崎蓮**

*國防大學中正理工學院應用化學系

**中山科學研究院第四研究所

摘 要

本研究結合反應速率實驗公式、固定床反應器轉化率與 GHSV 關係式及質能平衡原理來設計直徑 250mm 觸媒燃燒系統，全系統包含預熱燃燒器、文氏管一及文氏管二、直徑 250mm 蜂巢式觸媒燃燒器、以及均質燃燒器等四大部分。預熱燃燒器燃燒 35% 的甲烷，將所有的燃料及空氣預熱，並於文氏管一及文氏管二中完成預混後進入蜂巢式觸媒；蜂巢式觸媒之轉化率為 52%，產生高溫及高活性之自由基，並進一步於均質燃燒器中達到完全燃燒。

本研究根據各組件之耐溫限度完成全系統之質能平衡及系統設計。UHC、CO、及 NO_x 之排放濃度量測值分別為 16、18 及 6ppm，幾達個位數之超低污染排放標準。

關鍵詞：觸媒燃燒器、Pd/Rh/Al₂O₃ 觸媒、蜂巢式觸媒、超低污染燃燒

System Design of Ultra-Low Emission Catalytic Combustor

Hsin-Gwo Lee*, Tsao-Fa Yeh*, Chen-Bin Wang*
Kuang-Shing Chu** and Chi-Lien Lin**

*Department of Applied Chemistry, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

**Chemistry Division of Chung Shan Institute of Science and Technology

ABSTRACT

A catalytic combustor system consists a preheat combustor, two venturi tubes, a ϕ 250mm honeycomb catalytic combustor, and a homogenous combustor was designed and tested. In the preheat combustor, 35% of methane was burnt to preheat the downstream methane/air mixture. The methane/air mixture underwent further mixing in venturi tubes, and then entered the ϕ 250mm honeycomb combustor. Catalytic reactions took place in the honeycomb combustor, and methane conversion of 52% was achieved. The outlet gases then entered the downstream homogenous combustor, in which high temperature free radicals underwent homogeneous reactions and nearly complete combustion was detected. The UHC, CO and NO_x emission were 16, 18, and 6 ppm, respectively, nearly single digit ultra-low emission level was proved.

KeyWords: catalytic combustor, Pd/Rh/Al₂O₃ catalyst, honeycomb catalytic, ultra-low emission combustion.

文稿收件日期 92.6.12; 文稿修正後接受日期 92.11.25.
Manuscript received June 12, 2003; revised Nov. 25, 2003.

一、前言

日益嚴格之環保標準為未來之趨勢，以美國為例，針對新建之燃燒發電機組，已立下 NOx 排放量介於 3~25ppm 範圍內之規範，且要求在污染較嚴重地區，NOx 之排放量必須為個位數 (<10 ppm)，禁止興建不符合規定之發電廠。燃燒污染物質中最為棘手者乃為 NOx，NOx 主要係由燃燒時空氣中之氮氣及氧氣在火焰中之高溫環境反應而成；即使採用不含氮之天然氣燃料，若不加以控制，燃燒所產生之 NOx 可高達 100ppm。為降低 NOx 之排放，先進國家所發展出之燃燒技術如表 1 所示，由表 1 可知，低“燃/空”比預混燃燒器(Dry-Low-NOx, DLN)之成本較低，可將 NOx 之排放量降低至 25ppm，然而其對 CO 及 UHC 排放濃度之控制並不理想(CO >50ppm，UHC >50ppm)；如欲將 NOx 排放量降至個位數，則需額外加裝選擇性觸媒還原裝置(Selective Catalytic Reduction, SCR)，除了大幅增加成本外，亦衍生出氨氣洩漏之問題；表 1[1]所示之最佳者，乃為超低污染觸媒燃燒技

術，不但可將污染物質排放量降至個位數，亦具備成本與 DLN 系統相近，運轉噪音低，燃燒穩定度高之優點；此外，其降低污染之方式為防止其產生，而非 SCR 之將已經形成之污染物質清除。

新近發展之小型氣渦輪機分散式發電系統(表 2)，渦輪機葉片多採用不銹鋼材料，操作溫度低於 1000°C，基於一般燃燒有低可燃濃度之限制，例如，甲烷燃料在當量比低於 0.46(絕熱燃燒溫度約為 1220°C 時)，即無法順利燃燒，而觸媒燃燒器則可不受此限制，最適合用於小型氣渦輪機[2]。

表 2. 用於分散式發電系統之氣渦輪機特性[4]。

	AlliedSignal	Elliot Energy	Capstone	Northern Research
Power	75 kw	45 kw -200 kw	30 kw-60 kw	70 – 250 kw
Gas Turbine Type	Single Stage Radial Turbine	----	----	----
Gas Turbine Material	Stainless Steel	Stainless Steel	----	Stainless Steel
Fuels	Gas and Liquid	Natural Gas, Diesel Kerosene, Gasoline, Alcohol	----	----
Fluid T into Turbine (°C)	900	>870	>870	704
NOx, ppm	<25	<9	9	----

表 1. 各種燃氣發電系統之比較[3]。

燃燒技術概要	燃燒溫度(°C)	污染物	特性
傳統擴散火焰燃燒器 (Diffusion Flame Combustor)	2000	NOx: 75-200 ppm	火焰與爐壁接觸冷卻產生不完全燃燒現象，不符合環保要求
擴散火焰燃燒器 + 蒸汽或水之注入	1500-1800	NOx: 75 ppm(CO 100ppm) 25 ppm(CO 250ppm)	水中之雜質會大幅降低渦輪機葉片之壽限，需用純水，設備及營運成本高
低“燃/空”比預混燃燒器 (Dry-Low-NOx, DLN)	大於 1500	NOx: 25 ppm CO: >50ppm UHC: >50ppm	設備及營運成本低，然而在燃料供應不穩時，“燃/空”比低於燃燒界限，會造成熄火現象，運轉噪音高，操作溫度及濃度範圍窄
DLN + SCR(Selective Catalytic Reduction)	大於 1500	NOx: 5 ppm NH ₃ : 10-20 ppm	大幅提高設備及營運成本，在燃料供應不穩時，“燃/空”比低於燃燒界限時，會造成熄火現象，噪音高，操作溫度及濃度範圍窄，有氨氣洩漏問題
觸媒燃燒器 ^a	小於 1350	NOx: 3ppm CO: <10ppm UHC: <10ppm	成本與 DLN 系統相近，運轉噪音低，燃燒穩定，當“燃/空”比低於燃燒界限時，不至於熄火，較低之操作溫度可降低渦輪機葉片之熱衝擊，提升渦輪機之壽限

a: 熄火溫度約為 400°C，遠低於低“燃/空”比預混燃燒器之 1200°C

觸媒燃燒器含有一多平行管道之蜂巢式擔體，每一個管道之內表面則浸鍍一層多孔隙觸媒，單一管道之燃燒反應速率與溫度之關係以及觸媒燃燒之反應機理如圖 1 [3]及圖 2 [4]所示。圖 1 顯示，觸媒燃燒反應速率與觸媒內部之化學反應及反應物之擴散速率有關，在溫度較低時，觸媒表面之反應速率較低，燃料及空氣有充足的時間擴散進入觸媒之孔隙中，此時為化學反應動力控制(Kinetic Control)狀態，一旦觸媒引發氧化反應，其所釋放之熱能，可大幅提高觸媒之溫度，致使反應速率與溫度呈指數關係增加，到達圖 1 中之轉折區，逐漸形成反應物擴散進入觸媒孔隙中之速率低於觸媒表面反應速率的情況，之後的觸媒燃燒反應，則為質傳控制(Mass Transfer Control)狀態，當溫度持續增高，觸媒氧化反應可產生 CO_2 、 H_2O 、自由基、及燃燒中間產物(圖 2)，高溫之自由基及燃燒中間產物具有相當的活性，可在蜂巢式觸媒管道內及其後端之均質燃燒段中進行圖 1 所示之快速的均質燃燒，引燃低“燃/空”比之均質燃燒反應，達到完全燃燒功能。

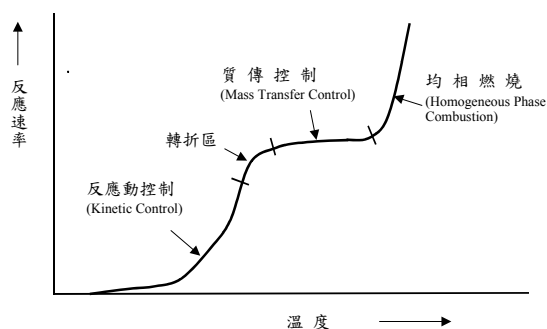


圖 1. 蜂巢式觸媒之單一管道反應速率與溫度之關係。

本研究根據圖 2 之反應機理，利用直徑 20mm 觸媒燃燒反應器之實驗數據求出反應速率公式及甲烷燃燒轉化率與空速(Gross Hour Space Velocity, GHSV)及溫度的關係，完成不同

當量比之甲烷燃燒相關“燃/空”參數計算以及燃燒產物比熱及絕熱燃燒溫度計算之後，進行直徑 250mm 觸媒燃燒器系統(包括預熱燃燒器、文氏管一及文氏管二、直徑 250 mm 蜂巢式觸媒燃燒器、以及均質燃燒器等四大部分)之設計，其燃燒功率為 100kw，與表 2 所示分散式發電氣渦輪機之功率相當，最後從事系統之測試並與設計值比對，建立觸媒燃燒技術能量。

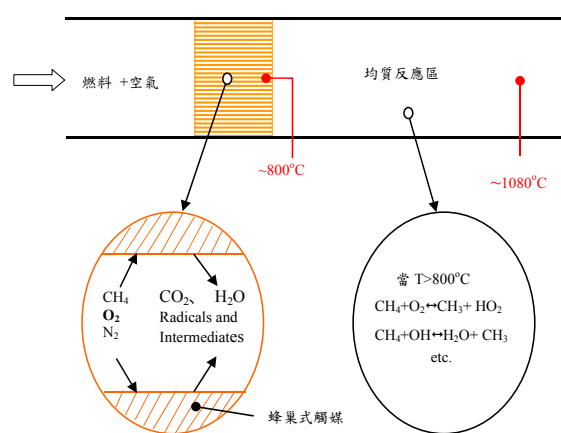


圖 2. 觸媒燃燒器之燃燒反應機理。

二、實驗及基本分析

設計功率 100kw 之觸媒燃燒器需先求出：

1. 甲烷燃燒反應速率公式
2. 甲烷燃燒轉化率與 GHSV 及溫度的關係
3. 不同當量比下甲烷燃燒反應“燃/空”參數：包含空氣與燃料摩爾比 $(A/F)_{\text{mol}}$ 、質量比 $(A/F)_{\text{wt}}$ 、甲烷摩爾濃度 $(C_{\text{CH}_4, \text{mol}\%})$ 及甲烷質量濃度 $(C_{\text{CH}_4, \text{wt}\%})$
4. 燃燒產物之比熱及絕熱燃燒溫度，分述如下：

2.1 甲烷燃燒反應速率公式

甲烷燃燒反應速率公式係利用實驗求出，實驗裝置為圖 3 所示之直徑 20mm 固定床反應器

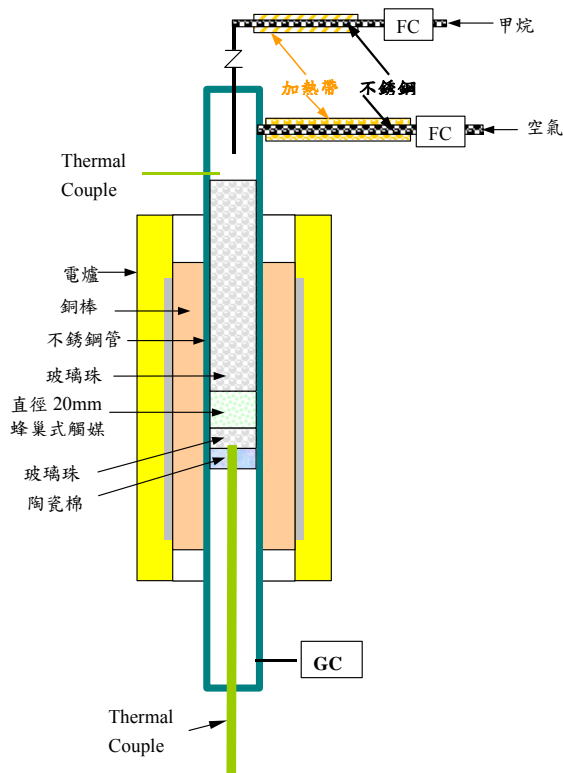


圖3. 直徑20mm、孔隙度400cps、浸度Pd/Rh/Al₂O₃觸媒之400cps金屬擔體觸媒反應器。

(Fixed-Bed Micro-Reactor)，使用400cps金屬材料觸媒擔體，浸鍍Pd/Rh/Al₂O₃觸媒，浸鍍厚度為30 μm，實驗之GHSV為30,000h⁻¹、溫度為600℃；實驗時假設氧氣濃度為定值，以甲烷的濃度為變數，反應為m階，並利用HP5890氣相射譜量測甲烷之轉化率，用以求出反應速率公式：

$$r = kC_{CH_4}^m \quad (1)$$

公式(1)中，k為反應速率常數，C_{CH₄}為甲烷的濃度(wt%)，針對不同尺寸大小但實驗條件相同之情況下利用20mm燃燒器求出之反應速率實驗公式應不影響擴量計算，因實驗公式是利用濃度變化實驗數據來求出，此時，單位體積之觸媒擔體下對於操作環境及系統參數(如操

作溫度範圍、浸渡觸媒特性等)並未改變，且蜂巢式觸媒燃燒器之反應動力學公式為觸媒之特性，與觸媒之大小無直接關連。在低甲烷濃度下(2.2 wt%)，氧氣為大幅超量之情況，故反應式為氧之零級反應及甲烷之m階反應，本研究使用無因次化之Rate Equation運用於實驗條件一致，大小不同系統間之研討。針對固定床反應器，反應速率公式為：

$$k\tau = \frac{1 - (1 - x)^{1-m}}{(1 - m)(C_{CH_4}^0)^{m-1}} \quad (2)$$

公式(2)中，τ為停滯時間(Retention Time)，C_{CH₄}⁰為甲烷之起始濃度，x為轉化率；實驗結果及公式(2)回歸分析所得之反應速率公式如表3所示。

表3. 直徑20mm觸媒反應器，GHSV為30,000h⁻¹、溫度600℃、Pd/Rh/Al₂O₃/400cps金屬觸媒擔體，之甲烷轉化率及反應速率公式。

當量比(φ)	C _{CH₄} ⁰ , wt%	轉化率(x)
0.1	0.58	0.829
0.2	1.15	0.853
0.4	2.28	0.885
$r = kC_{CH_4}^{0.0507}$		

2.2 甲烷燃燒轉化率與GHSV及溫度的關係

甲烷燃燒轉化率與GHSV及溫度關實驗亦使用圖三之觸媒反應器，GHSV之範圍為5,000至30,000h⁻¹，溫度範圍為100至850℃，實驗結果如圖4所示。當量比為0.4，甲烷之氧化轉化率遠高於氧化鋁及無觸媒(blank)之轉化率；當GHSV為10,000時，同一觸媒連續二次昇溫，氧化反應之再現性良好；在溫度大於600℃及較高之GHSV條件下，反應呈現遲滯現象，乃因活

性較高之PdO分解為活性較低之Pd之故[5]，雖然有此一遲滯現象，就整體趨勢而言，圖4顯示GHSV愈高則轉化率愈低。在工程設計上，本研究使用與直徑20mm相同之條件(包括觸媒配方、擔體型態、反應溫度、甲烷濃度)來從事直徑250mm蜂巢式觸媒燃燒器之設計，針對m階反應及GHSV為停滯時間的倒數(1/τ)而得公式(3)GHSV與轉化率之關係式為：

$$GHSV = \frac{k(1-m)(C_{CH_4}^0)^{m-1}}{1-(1-x)^{1-m}} \quad (3)$$

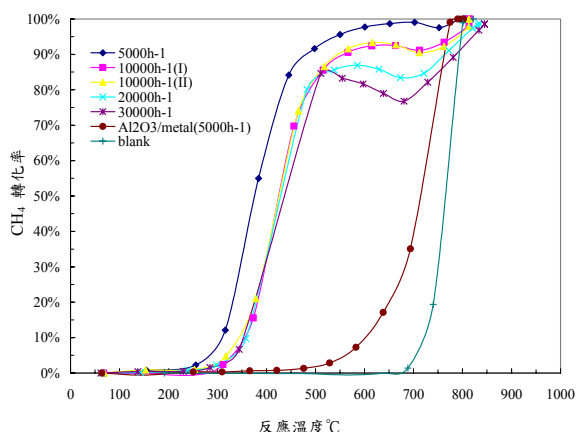


圖 4. 直徑 20mm 觸媒反應器，Pd/Rh/Al₂O₃/400cpsi 金屬觸媒擔體，在不同溫度及 GHSV 條件下之甲烷轉化率。

因變換觸媒大小不影響公式(3)之分子項 k 常數，利用 GHSV 的比例來作擴量設計，可將許多變數除去 (如觸媒擔體之體積)而得到只有時間為倒數的單位。

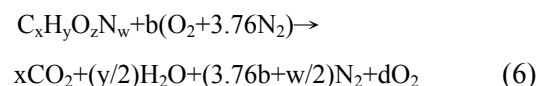
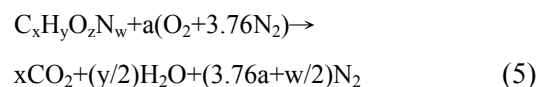
Arrhenius Equation($k=A\exp(-E_A/RT)$)之溫度項因20mm與250mm觸媒燃燒器的操作溫度範圍一致情況下，反應途徑之能量變化(如附圖 1-1)活化能主要與觸媒種類有關，在大尺寸與小尺寸所使用之觸媒一樣、反應濃度相同的條件下， E_A 基本上是不變的，故Arrhenius Equation

之活化能與溫度項均不變的狀況下，k值可視為相同而消去。故可導出公式(4)所示之轉化率與GHSV之關係，再將20mm觸媒反應器轉化率實驗值(x_{20mm})及GHSV_{20mm}代入公式(4)即可求出 x_{250mm} 與GHSV_{250mm}之關係，進而求出觸媒之體積，以利系統之細部設計。

$$\frac{GHSV_{20mm}}{GHSV_{250mm}} = \frac{1-(1-x_{250mm})^{1-m}}{1-(1-x_{20mm})^{1-m}} \quad (4)$$

2.3 甲烷燃燒反應”燃/空”參數計算

燃料燃燒之當量關係 (Stoichiometry Relation)，及非當量關係 (貧氧或過氧)之化學反應式分別如公式(5)及(6)所示：



公式(5)及(6)中 $C_xH_yO_zN_w$ 為燃料之分子式， $O_2 + 3.76 N_2$ 為空氣之組成

$$a = x + y/4 - z/2 \quad (7)$$

$$b = d + x + y/4 - z/2 \quad (8)$$

若以甲烷為燃料，則公式(5)中空氣與甲烷之摩爾比為 $4.76 \times a$ ，公式(6)中空氣與甲烷之摩爾比為 $4.76 \times b$ ，定義 $(A/F)_{stoic,wt}$ 為空氣與甲烷在當量關係下之質量比，則

$$(A/F)_{stoic,wt} = (m_{air}/m_{CH_4})_{stoic} =$$

$$4.76 \times a \times (MW_{\text{air}}/MW_{\text{CH}_4}) \quad (9)$$

同理，空氣與甲烷在非當量(貧氧或過氧)關係下之摩爾及質量比為：

$$(A/F)_{\text{mol}} = 4.76 \times b \quad (10)$$

$$\begin{aligned} (A/F)_{\text{wt}} &= (m_{\text{air}}/m_{\text{CH}_4}) \\ &= 4.76 \times b \times (MW_{\text{air}}/MW_{\text{CH}_4}) \end{aligned} \quad (11)$$

公式(9)及(11)中 m_{air} 、 m_{CH_4} 及 MW_{air} 、 MW_{CH_4} 分別為空氣與甲烷之質量及分子量。

由公式(10)及(11)可推導出甲烷之摩爾濃度、質量濃度及燃燒反應當量比， $\phi = (A/F)_{\text{stoic}} \div (A/F) = (F/A) \div (F/A)_{\text{stoic}}$ ，與 a 、 b 、 MW_{air} 及 MW_{CH_4} 之關係，如下所示：

$$C_{\text{CH}_4, \text{mol}\%} = \frac{1}{1 + 4.76 \times b} \quad (12)$$

$$C_{\text{CH}_4, \text{wt}\%} = \frac{1}{1 + 4.76 \times b \times (MW_{\text{air}}/MW_{\text{CH}_4})} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{F/A}{(F/A)_{\text{stoic}}} \\ &= \frac{4.76 \times 1/b \times (MW_{\text{CH}_4}/MW_{\text{air}})}{4.76 \times 1/a \times (MW_{\text{CH}_4}/MW_{\text{air}})} = \frac{a}{b} \end{aligned} \quad (14)$$

針對甲烷燃料，由公式(7)可知 $a = 2$ ，利用公式(8)至公式(14)求出不同當量比之 b 、 d 、 $(A/F)_{\text{mol}}$ 、 $(A/F)_{\text{wt}}$ 、 $C_{\text{CH}_4} \text{ mol}\%$ 、及 $C_{\text{CH}_4} \text{ wt}\%$ 等燃燒反應相關參數，根據質能平衡原理[5]之計算結果歸納於表四。

表4.不同當量比之甲烷燃燒反應相關“燃/空”參數。

ϕ	b	d	$(A/F)_{\text{mol}}$	$(A/F)_{\text{wt}}$	$C_{\text{CH}_4, \text{mol}\%}$	$C_{\text{CH}_4, \text{wt}\%}$
0.02	100.00	98	476.0	856.0	0.2	0.12
0.05	40.00	38	190.4	342.4	0.5	0.29
0.10	20.00	18	95.2	171.2	1.0	0.58
0.20	10.00	8	47.6	85.6	2.1	1.15
0.30	6.67	5	31.7	57.1	3.1	1.72
0.40	5.00	3	23.8	42.8	4.0	2.28
0.50	4.00	2	19.0	34.2	5.0	2.84
0.60	3.33	1	15.9	28.5	5.9	3.39
0.70	2.86	1	13.6	24.5	6.8	3.93
0.80	2.50	1	11.9	21.4	7.8	4.46
0.90	2.22	0	10.6	19.0	8.6	4.99
1.00	2.00	0	9.5	17.1	9.5	5.52
1.10	1.82	-0.18	8.7	15.6	10.4	6.04
1.20	1.67	-0.33	7.9	14.3	11.2	6.55

2.4 甲烷燃燒產物之比熱及絕熱燃燒溫度

本觸媒燃燒器之甲烷當量比為0.4，由表四可知空氣與甲烷之質量比為42.8，甲烷燃料之重量僅為2.28%，其餘為空氣，因此可推斷甲烷燃燒產物之比熱與空氣大致相同，可使用空氣之比熱與溫度的關係[6]來估算甲烷燃燒產物的熱值(Δh)：

$$\Delta C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5 \quad (15)$$

$$\Delta h = \int_{298}^{T_0} \Delta C_p dT \quad (16)$$

$$\begin{aligned} (a = 1.0506, b = -0.00025, c = (1E-06)/3, \\ d = -(1E-09)/4, e = (4E-13)/5, f = -1E-17) \end{aligned}$$

針對不同甲烷濃度之絕熱燃燒溫度，本研究利用NASA程式來計算，程式之輸入資料包括甲

烷及空氣之分子式、生成熱 (Heat of Formation)、當量比、壓力及溫度。計算時，先求得不同溫度下燃燒生成物之熱力學特性，再使用內插法，求出燃燒生成物之焓(Enthalpy)為零之燃燒溫度，即為該當量比及壓力條件下之絕熱燃燒溫度(T_{ad})，甲烷絕熱燃燒溫度與當量比之關係如圖五所示。絕熱燃燒溫度之在當量比為 1 或略高於 1 時呈現最大值(1atm, 2062°C)，在此溫度下 N_2 及 O_2 將快速反應，產生大量的 NO_x [7]。觸媒燃燒器可在低於燃燒界線之當量條件下穩定地燃燒，將絕熱燃燒溫度控制在 1100°C 以下，除了符合小型氣渦輪機之耐溫限制外，亦可大幅降低 NO_x 之產生。

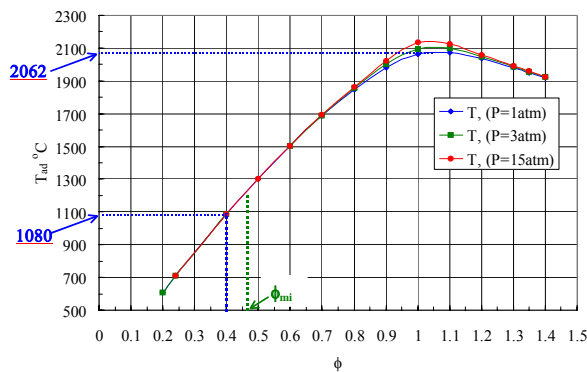


圖 5. 絕熱燃燒溫度(T_{ad})與”甲烷/空氣”當量比之關係(甲烷之可燃界線為 $\phi_{min} = 0.46$, $\phi_{max} = 1.64$)。

三、直徑 250mm 觸媒燃燒系統設計

求出反應速率公式、GHSV 與轉化率之關係式，並完成不同當量比之甲烷燃燒相關”燃/空”參數計算及燃燒產物比熱及絕熱燃燒溫度計算之後，方得以進行直徑 250mm 觸媒燃燒系統之設計[8]。

蜂巢式觸媒燃燒器使用直徑 250mm 孔隙度為 400cps 之金屬擔體，擔體之管道內壁浸鍍一層 Pd/Rh/ Al_2O_3 觸媒；操作基準點則盡量與前述

直徑 20mm 之觸媒反應器相同：最高當量比為 0.4，觸媒反應之溫度 $T_{in,觸媒}-T_{o,觸媒}$ 分別為 400 °C 至 800°C，在工程設計上則採用直徑 20mm 觸媒反應器在 600°C 平均溫度下之實驗數據來設計直徑 250mm 蜂巢式觸媒燃燒器之觸媒大小。

直徑 250mm 觸媒燃燒系統如圖 6 所示，爐體採用可耐溫 1200°C 以上之 Inconel 601 合金材料，可抗震、耐壓、並易於加工，全系統包括預熱燃燒器、文氏管一及文氏管二、觸媒燃燒器、以及均質燃燒器等四大部分，本觸媒燃燒器之最高設計溫度為 1080°C，與一般小型氣渦輪機之操作溫度相符，由圖 5 可知甲烷當量比為 0.4，預熱燃燒器及完成部分之燃燒，將流入文式混合管二之氣體預熱到 400°C 後，再進入觸媒燃燒器中進一步燃燒，燃燒後之溫度到達 800°C，接著反應繼續於均質燃燒器內進行(圖 2)。

預熱燃燒器之燃燒方式為擴散式燃燒，其當量比約為 0.9，由於甲烷濃度分佈不均勻，火焰中有溫度高達 2062°C 之區域，為了避免預熱燃燒器在高溫環境下產生大量的 NO_x ，因此在其下端注入空氣($A_{文氏管二}$)，將之迅速冷卻，以縮短氮氣及氧氣在高溫下反應成 NO_x 的時間，此高濃度(當量比為 0.9)燃燒→快速冷卻→低濃度(當量比為 0.4)之燃燒方式(Rich→Quick Quench→Lean)，可將 NO_x 之產生降至最低[9]。

本設計採用了兩組文氏混合管，於文氏管一中，流入觸媒燃燒器之甲烷($F_{觸媒燃燒器}$)先與空氣($A_{文氏管一}$)混合，降低甲烷濃度之後再經由 4 支岐管沿切線方向流入文氏管二，再與預熱燃燒器之熱氣會合，經過文氏管一及文氏管二之混合後之”燃料/空氣”之溫度升高到 $T_{in,觸媒}$ (400°C)，由圖 4 可知，此一溫度足以引發觸媒燃燒反應；預熱氣體於前渦旋管中，經進一步混合達到均勻的溫度及濃度，再流入觸媒燃燒器。此兩段式之混合方式可避免流入文氏管二

中之燃料與預熱燃燒器之高溫空氣接觸時，形成局部之高濃度及高溫區域，引起自燃造成危險。”燃料/空氣”混合均化系統之設計，亦需考慮注入預熱燃燒器下游之冷空氣(A_{文氏管二})流量，使預熱燃燒器之燃燒氣體與空氣混合後溫度(T_{文氏管二})低於不銹鋼材質之耐溫極限。預先加熱混合後之甲烷及空氣於蜂巢式觸媒中，在觸媒之催化作用下，完成部分之燃燒反應使溫度到達800°C，產生含有自由基之氣體，當高溫之自由基流入下游之均質燃燒器，即可完成全部的燃燒反應。

為求得可靠的設計，必須對全系統做質能平衡，計算F_{預熱燃燒器}、A_{預熱燃燒器}、F_{觸媒燃燒器}、A_{觸媒燃燒器}、A_{文氏管一}、A_{文氏管二}、F_{觸媒燃燒器}、T_{文氏管二}、以及觸媒燃燒器之轉化率(x_{觸媒燃燒器})，並求出蜂巢式觸媒之體積，作為材料選擇及控制系統之規格訂定依據。

四、觸媒燃燒器之質能平衡

4.1 F_{觸媒燃燒器}、F_{預熱燃燒器}、A_{觸媒燃燒器}、A_{預熱燃燒器}之決定

直徑250mm觸媒燃燒系統之設計功率為100kw，根據甲烷的熱質(45,000kJ/kg)可算出甲烷之總需求率(F_{主燃燒器+預熱燃燒器})為8.00kg/h，由表4可知，當量比為0.4時，甲烷之質量百分率為2.8%，因此總空氣需求率(A_{觸媒燃燒器+預熱燃燒器})為342.3 kg/h，圖6顯示分配至預熱燃燒器及觸媒燃燒器之空氣流量分別為A_{預熱燃燒器}及A_{觸媒燃燒器}；預熱燃燒器燃燒部分之甲烷將所有的氣體加熱，甲烷當量比為0.9，由表4可知空氣與甲烷之質量比為19.0；將每公斤主燃燒器及預熱燃燒器之空氣與甲烷加熱到T_{in,觸媒}之熱量需求(Δh)以及

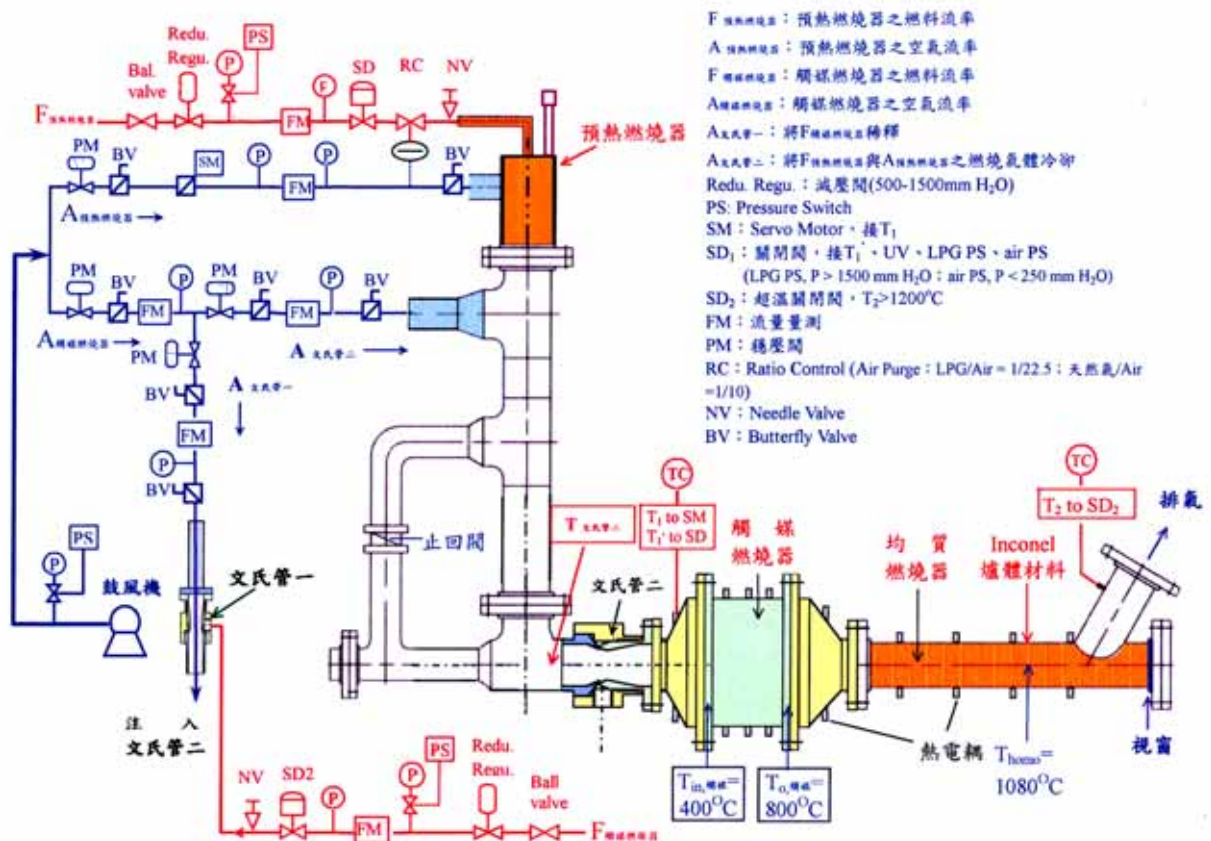


圖 6. 功率 100kw 直徑 250mm 觸媒燃燒器之系統設計。

預熱燃燒器燃燒熱分別為：

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (17)$$

$$45000 \times F_{\text{預熱燃燒器}} = (A+F)_{\text{主燃燒器+預熱燃燒器}} \times \Delta h \quad (18)$$

公式(17)中， T_1 為298K、 $T_2=T_{in, \text{觸媒}}$ 為673K，公式(18)中，主燃燒器及預熱燃燒器之空氣與甲烷總流量 $(A+F)_{\text{觸媒燃燒器+預熱燃燒器}}$ 為已知，利用公式(18)可求出 $F_{\text{預熱燃燒器}}$ ，再由空氣與甲烷之質量比可求出 $A_{\text{預熱燃燒器}}$ ；由於總空氣需求率及總甲烷需求率為已知，因此可求出 $A_{\text{觸媒燃燒器}}$ 及 $F_{\text{觸媒燃燒器}}$ ，計算結果歸納於表5。

表5. $T_{in, \text{觸媒}}$ 為400°C， $F_{\text{觸媒燃燒器}}$ 、 $F_{\text{預熱燃燒器}}$ 、 $A_{\text{觸媒燃燒器}}$ 、 $A_{\text{預熱燃燒器}}$ 計算結果。

$F_{\text{預熱燃燒器}}$, kg/h	2.77
$A_{\text{預熱燃燒器}}$, kg/h	52.7
$F_{\text{觸媒燃燒器}}$, kg/h	5.23
$A_{\text{觸媒燃燒器}}$, kg/h	289.6

4.2 文氏管一及文氏管二之空氣流量($A_{\text{文氏一}}$ 及 $A_{\text{文氏二}}$)計算

圖6中， $A_{\text{觸媒燃燒器}}$ 分成兩路分別流入文氏管一及文氏管二，其流量分別為 $A_{\text{文氏管一}}$ 及 $A_{\text{文氏管二}}$ ，用以將 $F_{\text{觸媒燃燒器}}$ 稀釋並將預熱燃燒器之燃燒氣體冷卻：

$$A_{\text{觸媒燃燒器}} = A_{\text{文氏管一}} + A_{\text{文氏管二}} \quad (19)$$

由於 $T_{\text{文氏管二}}$ 不宜超過不鏽鋼之耐溫限度，因此必須求出適當的 $A_{\text{文氏管一}}$ 及 $A_{\text{文氏管二}}$ 流量及 $T_{\text{文氏管二}}$ ；質能平衡時先設定 $\phi_{\text{文氏管一}}$ 當量比或及重量比 $(A/F)_{wt, \text{文氏管一}}$ ，由於 $F_{\text{觸媒燃燒器}}$ 及 $(A/F)_{wt, \text{文氏管一}}$ 為已知，因此可求出 $A_{\text{文氏管一}}$ ，將 $A_{\text{文氏管一}}$ 代入公式(19)可求出 $A_{\text{文氏管二}}$ 。

定義預熱燃燒器之燃燒產物及冷卻空氣($A_{\text{文氏管二}}$)之總流量為：

$$(A+F)_{\text{文氏管二}} = A_{\text{預熱燃燒器}} + F_{\text{預熱燃燒器}} + A_{\text{文氏管二}} \quad (20)$$

$A_{\text{文氏管二}}$ 與 $A_{\text{預熱燃燒器}}$ 和 $F_{\text{預熱燃燒器}}$ 之燃料氣體混合後之溫度為 $T_{\text{文氏管二}}$ ，則將每公斤燃燒混合氣體加熱到 $T_{\text{文氏管二}}$ 所需之熱量可利用公式(17)求出，公式(17)中， $T_1=298K$ 、 $T_2=T_{\text{文氏管二}}$ ；預熱燃燒器燃燒放熱量為 $(45,000) \times (F_{\text{預熱燃燒器}})$ ，能量平衡公式為：

$$f(T) = [(A+F)_{\text{文氏管二}}] (\Delta h) - (45,000) \times (F_{\text{預熱燃燒器}}) = 0 \quad (21)$$

將 $(A+F)_{\text{文氏管二}}$ 代入公式(21)中，利用數值方法，針對不同之 $\phi_{\text{文氏管一}}$ 或 $(A+F)_{\text{文氏管二}}$ 可求出 $T_{\text{文氏管二}}$ ，計算結果歸納於表6，

表6. 不同 $\phi_{\text{文氏管一}}$ 下 $A_{\text{文氏管一}}$ 及 $A_{\text{文氏管二}}$ 流量之 $T_{\text{文氏管二}}$ 溫度。

$\phi_{\text{文氏管一}}$	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95
$(A/F)_{wt, \text{文氏管一}}$	42.8	34.2	28.5	24.5	21.4	19.0	18.0
$A_{\text{文氏管一}}$, kg/h	224	179	149	128	112	99.4	94
$A_{\text{文氏管二}}$, kg/h	66	111	140	162	178	190.2	195
$(A+F)_{\text{文氏管二}}$, kg/h	121	166	196	217	233	246	251
$T_{\text{文氏管二}}$, °C	1173	835	706	636	593	564	552

當 $A_{\text{文氏管一}}=99$ kg/h、 $A_{\text{文氏管二}}=190$ kg/h時， $T_{\text{文氏管二}}=564$ °C，符合不鏽鋼材質之耐溫限度。

4.3 直徑250 mm蜂巢式觸媒轉化率及觸媒大小設計

前述 $F_{\text{預熱燃燒器}}$ 、 $A_{\text{預熱燃燒器}}$ 、 $F_{\text{觸媒燃燒器}}$ 、 $A_{\text{觸媒燃燒器}}$ 、 $A_{\text{文氏一}}$ 、 $A_{\text{文氏二}}$ 之計算結果可作為流量設計及控制系統規格訂定之依據，接著需從事觸媒燃燒器之轉化率估算及觸媒大小之訂定。

在燃燒反應時，蜂巢式觸媒之溫度由入口

之400°C升到800°C，其控制參數甚多，亦不容易精確地掌握，因此本設計乃利用直徑20mm觸媒燃燒器在同一溫度範圍、同一當量比並使用相同的觸媒條件下之實驗轉化率(圖4)及反應速率公式為基礎，來求出直徑250mm蜂巢式觸媒之體積；針對m階反應，直徑20mm及直徑250mm觸媒燃燒之GHSV關係式如公式(4)，GHSV_{20mm}為30,000h⁻¹，x_{20mm}為0.816，將之代入公式(4)即可求出x_{250mm}與GHSV_{250mm}之關係，在求GHSV_{250mm}之前，需先根據質能平衡求出直徑250mm蜂巢式觸媒之轉化率，轉化率公式如下：

$$x_{250mm} = \frac{F_{in} - F_{out}}{F_{in}} \quad (22)$$

又觸媒燃燒器之放熱量 $\Delta h \times (A+F)$ _{觸媒燃燒器+預熱燃燒器}為進入燃料與出口燃料之流量差乘以甲烷之低熱值：

$$\Delta h \times (A+F)_{\text{觸媒燃燒器+預熱燃燒器}} = (F_{in} - F_{out}) \times (LHV_{CH_4}) \quad (23)$$

將公式(22)代入公式(23)得

$$x_{250mm} \times F_{in} \times LHV_{CH_4} = \Delta h \times (A+F)_{\text{觸媒燃燒器+預熱燃燒器}} \quad (24)$$

公式(23)及公式(24)中， Δh 可由公式(17)求出，此時， $T_1 = T_{in, \text{觸媒}} = 673 \text{ K}$ 、 $T_2 = T_{o, \text{觸媒}} = 1073 \text{ K}$ ；又已知 F_{in} 為5.23kg/h， $(A+F)$ _{觸媒燃燒器+預熱燃燒器}為350.3 kg/h， LHV_{CH_4} 為45,000kJ/kg，代入公式(24)得 $x_{250mm} = 0.542$ ，再將 x_{250mm} 代入公式(25)可得 $GHSV_{250mm} = 45,808 \text{ h}^{-1}$ 。由GHSV之定義：

$$GHSV_{250mm} = \frac{(A+F)}{V_{250mm}} \quad (25)$$

公式(25)中 $A+F = 302.4 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{h}$ 、 V_{250mm} 為蜂巢式觸媒之體積 $GHSV_{250mm}$ 代入公式(25)，可得 $V_{250mm} = 6601 \text{ cm}^3$ ，已知蜂巢式觸媒之直徑為250mm，則其高度為134mm，蜂巢式觸媒之長徑比為0.538，其值小於1，有利於安裝及觸媒浸鍍品質之提升。

五、討論

本研究依據圖2之反應機理，利用小型觸媒反應器實驗及質能平衡原理完成預熱燃燒器、文氏混合管、觸媒燃燒器及均質燃燒器之系統設計。針對蜂巢式觸媒之設計，除了本研究的方法外，亦有利用理論模擬來設計[4,10,11,12]，理論模擬考慮到流場之質傳及熱傳；在觸媒反應機構方面則以複雜的吸附、表面反應、脫附及擴散過程來表示(例如Langmuir-Hinshelwood模式[13])，若以流場之熱傳及質傳相似性所求得之參數並無法快速估算燃燒器參數，因要解非線性方程式，可作為數值模擬研究專題[ref. [4] pp.264]，並利用電腦程式模擬計算完成設計，故蜂巢式觸媒管道內之均質反應多以CHEMKIN模式[14]來預估，但時程太長且Pd觸媒之表面反應速率在CHEMKIN程式並無建立相關反應速率數據(僅Pt觸媒有)，因此必須做大量基礎實驗才能定訂。由於本觸媒燃燒器系統甚為複雜，預熱燃燒器中2.77kg/h之甲烷經燃燒及急速冷卻後，再與5.23kg/h之甲烷及289.6kg/h之空氣混合，形成溫度為400°C之混合物，其化學成分難以預測，此外，無論是20mm或250mm觸媒燃燒器當甲烷燃燒之反應速率由入口逐漸提升到某一位置時，因擴散控制及PdO分解的影響使得所謂的Extensive Rate穩定，經前置反應達到所有燃燒器之溫度條件穩態亦即不因時間而改變或稱Steady State，除了溫度會影響反應速率之決定

外，但尚需考量擴散(Diffusion)及PdO分解、反應物吸附、生成物脫附與流場等複雜因素，故本研究之反應速率係取20mm燃燒器實驗在400°C~800°C多次實驗取得溫度平均值(約600°C)，據此定訂反應速率實驗公式用於擴量設計，因小尺寸實驗與大尺寸實驗之溫度條件(包括觸媒配方、擔體型態、反應溫度、甲烷濃度)相似，所以擴量設計可使用觸媒系統常使用之GHSV關係式來設計。針對Pd/Rh/Al₂O₃觸媒在溫度高於600°C時，其活性體之變化(PdO→Pd)導致觸媒反應速率公式不易掌握，單靠理論計算來設計本系統之蜂巢式觸媒，實有其困難。

本研究提出的方法可快速的完成系統設計，系統測試結果如表7所示，將表7中蜂巢式觸媒入口及出口溫度之量測值代入公式(24)，可推算直徑250mm蜂巢式觸媒之轉化率為0.52，與計算值(x_{250mm}=0.542)相當接近，顯示結合直徑20mm蜂巢式觸媒反應速率實驗公式(公式(3))、固定床反應器轉化率與GHSV關係式(公式(4))、及質能平衡原理來設計直徑250mm觸媒燃燒系統為可靠的方式。

表7. 直徑250mm觸媒燃燒系統設計值與量測值比較。

	設計值	量測值
φ	0.4	0.4
F 預熱燃燒器, kg/h	2.77	2.8
A 預熱燃燒器, kg/h	52.7	53
F 觸媒燃燒器, kg/h	5.23	5.1
A 觸媒燃燒器, kg/h	289.6	290
A 文氏管一, kg/h	99.4	99
A 文氏管二, kg/h	190.2	188
T _{in, 觸媒} , °C	400	408
T _{o, 觸媒} , °C	800	795
T _{homo} , °C	1080	1090
UHC, ppm	--	16
CO, ppm	--	18
NOx	--	6

表7中均質燃燒器之量測溫度為1090°C，顯

示在觸媒的催化下，可引燃均質燃燒反應，達到完全燃燒，與圖1及圖2之觸媒燃燒現象相符；均質燃燒器之量測溫度略高於設計溫度(1080°C)，或許是甲烷燃料之實際熱值及燃燒產物比熱與質能平衡計算之數據略有出入所致；在污染排放方面，本系統已接近超低污染之水準，UHC及CO之排放濃度略高於10ppm，可能係反應器之保溫略嫌不足，導致接近管壁部位之燃燒完全度略低之故。

一般蜂巢式觸媒管道內之流動型態為層流(Laminar Flow)，部份用於氣渦輪機之蜂巢式觸媒，為達到較高的功率，流動型態介於層流及紋流(Turbulent Flow)之轉折區(Transition Zone)，其雷諾數約為2,000至3,000[15]。使用實驗數據來從事不同尺寸蜂巢式觸媒之設計，其管道內之流動型態必須一致[4]，若使用層流狀態下之實驗數據，來設計紋流之蜂巢式觸媒燃燒器將產生不可預期的誤差，導致錯誤的判斷[4]，本研究依據20mm觸媒反應器之實驗數據來設計直徑250mm蜂巢式觸媒燃燒器，蜂巢式觸媒管道內流動型態之比較計算歸納於表8，直徑20mm及直徑250mm蜂巢式觸媒管道之雷諾數均小於2,100，流場均為層流之形態，符合蜂巢式觸媒之設計原則。

表8. 壓力1atm、溫度873K、黏度3.91×10⁻⁵ kg/s·m、密度0.399 kg/m³、蜂巢式觸媒管道內徑0.001m，直徑20mm及直徑250mm蜂巢式觸媒管道之雷諾數計算。

蜂巢式觸媒直徑, mm	250	20
蜂巢式觸媒之管道橫截面積, cm ² ^a	344	2.2
GHSV, h ⁻¹	45,088	30,000
(A+F) _{total, 298K} , m ³ /h	302	0.13
蜂巢式觸媒管道內流速(873K, 1atm), m/s ^b	2.4	0.2
雷諾數, Re	73	2.2

a:蜂巢式觸媒管道橫截面積=橫截面積×0.7;
b:u_{873K} = {(A+F)_{total, 298K}÷蜂巢式觸媒管道橫截面積}×873K/298K

六、結論

- (一) 當溫度大於600°C、GHSV高於20,000h⁻¹時，甲烷燃燒反應呈現遲滯現象，乃因活性較高之PdO分解為活性較低之Pd之故。
- (二) 蜂巢式觸媒管道內之流動狀態為層流時，蜂巢式觸媒入口及出口溫度之設計值與量測值相當接近，顯示結合直徑20mm反應速率實驗公式、固定床反應器轉化率與GHSV關係式、及質能平衡原理來設計直徑250mm觸媒燃燒系統為可靠的方式。
- (三) 在低於甲烷之可燃界限情況下，在觸媒的催化下，仍可順利地引燃觸媒燃燒及後端的均質燃燒，達到完全燃燒之功能；UHC、CO、及NO_x量測數據亦顯示本觸媒燃燒系統之污染排放幾達超低污染排放之程度。
- (四) 未來將針直徑250mm觸媒燃燒系統做一系列的實驗量測，包括不同當量比下觸媒燃燒器之點火溫度、蜂巢式觸媒之轉化率、均質燃燒器之燃燒完全度、及污染排放等；在觸媒耐溫限度下提高燃燒功率(或觸媒管道內之雷諾數)，求出系統操作極限，做為工程應用之依據。

符號說明

C_{CH_4}	甲烷的濃度(wt%)
$C_{CH_4}^0$	甲烷之起始濃度
F_{in}	觸媒燃燒器入口燃料之流量
F_{out}	觸媒燃燒器出口燃料之流量
k	反應速率常數
V_{250mm}	蜂巢式觸媒之體積

x	轉化率
X_{20mm}	20mm觸媒反應器轉化率實驗值
X_{250mm}	250mm觸媒反應器轉化率實驗值
τ	停滯時間(Retention Time)
ΔC_p	甲烷燃燒產物之比熱
Δh	甲烷燃燒產物的熱值

參考文獻

- [1] Bozza F., Tuccillo R., and Fontana G., "Performance and Emission Levels in Gas Turbine Plants", Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 116, No. 1, pp.53-62, 1994.
- [2] Victor de Basi, "Low Cost and High Efficiency Make 30 to 80 kW Micro turbines Attractive," Gas Turbine World," January -February, pp.28-31, 1998.
- [3] Griffin, T. A. and Pfefferle L. D., "Gas Phase and Catalytic Ignition of Methane and Ethane in Air over Platinum," AIChE Journal, Vol. 36, No. 6, pp.861-870, 1990.
- [4] Hayes, R. E. and Kolaczkowski, S. T., "Introduction to Catalytic Combustion," Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [5] Lin, C. L., Chu, K. S., Lee, J. S., and Lin, Y. T. "Catalytic Combustion of Methane over the Monolith Catalysts," IPCAT-3, 2003.
- [6] Turns, S. R., "An Introduction to Combustion," 2nd. Edition, McGraw-Hill, 2000.
- [7] De Nevers, N., "Air Pollution Control Engineering," McGraw-Hill, 1995.
- [8] 經濟部能源委員會,"高效率觸媒燃燒發電系統開發四年計畫91年度期末報告", 91

年12月

- [9] Lefebvre, A. H., "The role of fuel preparation in low-emission combustion," *J. Engineering for gas turbines and power*, Vol. 117, No. 4, pp. 617-654, 1995.
- [10] Kolaczkowski, S. T., Thomas, W. J., Titiloye, J. and Worth, D.J., "Catalytic Combustion of Methane in a Monolith Reactor: Heat and Mass Transfer Under Laminar Flow and Pseudo-Steady-State," *Comb. Sci. Tech.*, Vol. 118, No. 1-3, pp.79-100, 1996.
- [11] Groppi, G., Tronconi, E., and Forzatti, P., "Investigations on Catalytic Combustion for Gas Turbine Applications through Mathematical Model Analysis," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 138, No. 2 pp.177-197, 1996.
- [12] Deutschmann, O., Foralski, C. T., Schmidt, L. D., Raja, L. L., Kee, R. J., and Warnatz, J., "Comparison of Navier-Stokes, Boundary-Layer, and Plug-Flow models for Simulating Flow in a Catalytic-Combustion Honeycomb Channel," *Work in Progress Poster, 27th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1998.
- [13] Bond, G. C., "Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications," 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [14] Coltrin, M. E., Kee, R. J., Rupley, F. M., and Meeks, E., "Surface-Chemkin-III: A Fortran Package for Analyzing Heterogeneous Chemical Kinetics at a Solid-Surface-Gas-Phase Interface," *Sandia Report SAND96-8217*, CA. 1996.
- [15] Andrzej, C. and Jacob, A. Mouljin, "Monoliths in Heterogeneous Catalysis," *Catal. Rev-Sci. Eng.*, Vol.36, No. 2, pp.179-270, 1994.