

知識物件上傳表

計畫名稱：工業低碳燃燒節能技術開發計畫

上傳主題：輻射管插件催化放熱技術

提報機構：工業技術研究院綠能所

提報時間：113年06月03日

與計畫相關	<input checked="" type="checkbox"/> 1.是 <input type="checkbox"/> 2.否
國別	<input checked="" type="checkbox"/> 1.國內 <input type="checkbox"/> 2.國外：(註明國家名稱)
能源業務	<input type="checkbox"/> 1.能源政策(包含政策工具及碳交易、碳稅等) <input type="checkbox"/> 2.石油及瓦斯 <input type="checkbox"/> 3.電力及煤碳(包含電力供應、輸配、煤炭、核能等) <input type="checkbox"/> 4.新及再生能源 <input checked="" type="checkbox"/> 5.節約能源(包含工業、住商、運輸等部門) <input type="checkbox"/> 6.其他
能源領域	<input type="checkbox"/> 1.能源總體政策與法規 <input type="checkbox"/> 2.能源安全 <input type="checkbox"/> 3.能源供需 <input type="checkbox"/> 4.能源環境 <input type="checkbox"/> 5.能源價格 <input type="checkbox"/> 6.能源經濟 <input checked="" type="checkbox"/> 7.能源科技 <input type="checkbox"/> 8.能源產業 <input type="checkbox"/> 9.能源措施 <input type="checkbox"/> 10.能源推廣 <input type="checkbox"/> 11.能源統計 <input type="checkbox"/> 12.國際合作
決策知識類別	<input type="checkbox"/> 1.建言(策略、政策、措施、法規) <input checked="" type="checkbox"/> 2.評析(先進技術或方法、策略、政策、措施、法規) <input type="checkbox"/> 3.標竿及統計數據：技術或方法、產業、市場等趨勢分析 <input type="checkbox"/> 4.其他：
重點摘述	<p>鋼鐵業生產高質化鋼片為避免燃燒後煙氣污染或氧化產品，因此採用間接輻射加熱工件，輻射管加熱器為間接加熱所使用加熱技術，可將溫度加熱至700-1,000°C，一般加熱流程中為保護輻射管管壁會通入較多的燃燒過剩空氣(5-25%)降低火焰局部高溫，此舉使熱能被多餘的過剩空氣帶走而相對耗能，因此有必要進行節能改善。一般可在輻射管加熱器尾端安裝節能插件，優點為無須更動燃燒設備和安裝簡易，能有效將中間煙氣熱能傳遞到管壁提升管壁溫度達到節能功效，但煙氣中未燃盡的CH₄與CO卻沒有再利用。對此本研究開發可塗布在插件表面之耐高溫觸媒，並以鍵合技術將觸媒披覆在陶瓷磚表面製成觸媒模組，透過實驗室級煙氣催化燃燒測試系統進行效能驗證，經煙氣催化試驗優選出G觸媒可催化未燃盡的稀薄CH₄外也兼具催化CO功效，可釋放出更多熱能。</p>
詳細說明	<p>鋼鐵業生產高品質鋼片的退火塗覆線，為了保護金屬產品不受燃燒後的煙氣污染或氧化，工件需在無氧狀態下進行間接加熱，以天然氣為燃料透過輻射管加熱器提供熱能，把鋼帶溫度加熱至700-1,000°C。輻射管加熱器操作時為了避免管壁長期遭受局部高溫而毀損和有效輸送高溫煙氣到整個輻射管內，一般使用高達5-25%的過剩空氣量進行燃燒，雖可降低火焰溫度但也會從排氣中帶走過多的熱能和殘存部分未燃盡煙氣，故輻射加熱管出口煙氣溫度超過500°C，若能回收此煙氣餘熱將可減少燃料消耗。</p> <p>輻射管加熱器節能改善方式主要為安裝節能設備，如蓄熱式燃燒機或復熱器等，主要將煙氣餘熱回收並用以預熱燃燒用空氣，除可節省燃料和降低生產成本之外，更可減少污染物排放總量，然而如何直接有效實質增加輻射管加熱器爐壁表面溫度對於業者更為重要，因應做法可在輻射管尾端安裝擾流節能插件來進行節能改善與效能提升，此方式無須更動或汰換既有燃燒系統，可直接將插件放置於輻射管內部使管末的煙氣熱能可再利用。節能插件現以國外大廠Saint-Gobain及PSNergy公司最具代表性，材質</p>

為抗高溫的碳化矽，技術主要著重於插件外形設計，透過幾何設計吸收燃氣中熱量、改善輻射管末端的對流和輻射熱傳，將輻射管中央的高溫熱能傳遞到較低溫的管壁，但無應用到催化燃燒的概念，目前業界尚無催化燃燒相關的概念應用於輻射管加熱器。

綜整上述，本研究開發可塗布在插件表面的耐高溫觸媒進行催化反應將未燃爐煙氣轉化放熱，由於該關鍵觸媒材料應用於工作溫度700-1,000°C的輻射管加熱器內需具備抗高溫燒結能力，才能將未燃爐的煙氣(稀薄的CH₄與CO)再次轉化放熱。天然氣的燃燒反應通常需要較高的活化能(100-200 kJ/mol)，在482-670°C環境下可自燃，但約略900°C以上才能使天然氣完全轉化，透過觸媒可將反應活化能降低至40-80 kJ/mol[1]，催化燃燒的反應機制是燃氣(天然氣，NG)與觸媒表面晶格氧或吸附氧結合後所進行的氧化反應，整個催化燃燒的反應過程主要可分為：(1)參與反應的氣體分子擴散至觸媒表面、(2)氣體分子被觸媒吸附、(3)被吸附的氣體發生燃燒反應形成產物、(4)燃燒產物脫附及(5)擴散至氣流等步驟。目前適合用於催化CH₄的觸媒結構主要有四大類，分別為六鋁酸鹽(hexaaluminate)、鈣鈦礦(perovskite)、尖晶石(spinel)及貴金屬型(noble metals)擔載於不同氧化物。六鋁酸鹽主要結構式為XYAl₁₁O₁₉，X可以為K、Ba或La等半徑較大的元素，Y可以為Mn或Fe等半徑較小的元素。鈣鈦礦是一種鈣鈦氧化物礦物，通式為ABX₃。六鋁酸鹽及鈣鈦礦的結構雖然不同但性質相近，可利用固態合成法、溶膠-凝膠法及共沉澱法等方式進行合成，並可依照需求摻雜不同金屬元素提高催化活性。上述方法最後都必須經由高溫(>1,000°C)固態反應(solid-state reaction)才能生成觸媒產物，經過固態反應後雖提高結構熱穩定性，然而此高溫過程會導致孔洞崩塌，也相對不容易控制產物的均勻性。另尖晶石之主結構為AB₂O₄，A可以是Mg、Co、Ni、Cu等二價金屬，B為Al、Fe、Mn等三價金屬，具有良好的熱穩定性，所需的合成溫度較低，比表面積也相對較高，但其摻雜多種元素時容易出現不純晶相。而貴金屬型雖然可提升催化活性，但貴金屬成本高較不適合過量使用(如>5 wt%)，且貴金屬奈米粒子在溫度高於600°C時，容易因奧斯瓦爾德熟化(Ostwald ripening)或粒子遷移團聚(particle migration and coalescence)等機制出現而燒結團聚，導致活性大幅下降，另外，擔載貴金屬的氧化物通常也會在此高溫下崩毀。茲將上述四種觸媒結構的合成條件及材料特性，整理如表1所示[2]。觸媒材料需具有耐高溫、組成可調性及催化活性等特性，六鋁酸鹽具有較佳的耐高溫特性，因此利用擔載不同活性金屬的六鋁酸鹽進行催化性能測試，主要目的是評估過渡金屬族群對CH₄催化活性之差異。

表 1、甲烷(CH₄)催化觸媒比較

觸媒種類	比表面積 (m ² /g)	合成溫度 (°C)	CH ₄ 催化溫度(°C)	優點	缺點
六鋁酸鹽	0-30	900-1,300	<1,000	1. 熱穩定性佳 2. 可摻雜不同元素 3. 成本低	1. 低比表面積 2. 高溫合成不易控制產物均勻性
鈣鈦礦	0-30	700-1,100	<1,000		
尖晶石	>100	450-900	<900	1. 熱穩定性佳 2. 可摻雜不同元素 3. 較高比表面積	摻雜多種元素時容易出現不純晶相
貴金屬型氧化物	>100	450-600	<600	1. 高催化活性 2. 較高比表面積	1. 易燒結崩毀 2. 成本高

甲烷催化燃燒測試系統採固定床式反應器，將粒狀觸媒填充在石英管中，模擬煙氣由此管通過而與觸媒接觸，再通入後端的FTIR氣體分析儀進行濃度分析(偵測下限CH₄ 3.6 ppm)。圖1為六鋁酸鹽分別擔載四種不同金屬對2% CH₄進行催化效率比較(各觸媒以符號A、B、C和D表示)，觸媒之活性大小依序為 A > B > C > D，約590°C即可達到90%轉化率，此結果說明這些金屬對CH₄燃燒可能具有良好的催化反應活性。其中A觸媒具有良好的催化特性在約585°C即可達到T₉₀ (90%的CH₄轉化率)，應用此觸媒能有效降低燃氣轉化溫度。

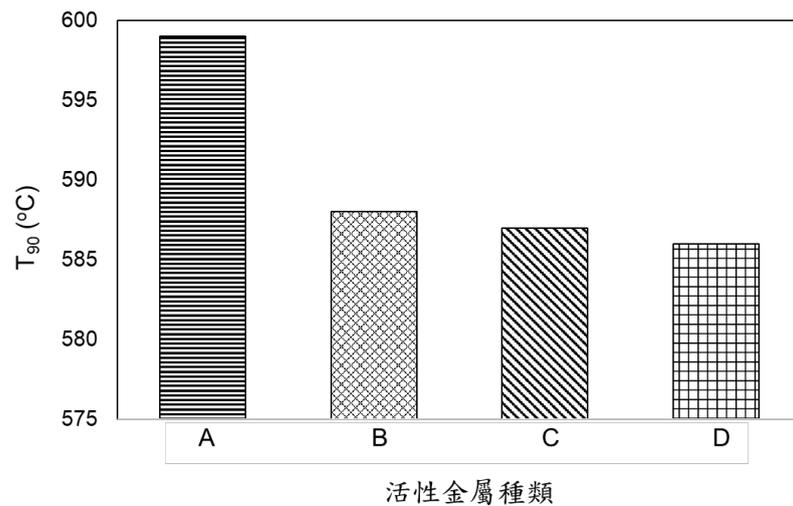


圖1、擔載不同活性金屬六鋁酸鹽觸媒對CH₄測試結果

然在研究測試過程中，發現須以大量的去離子水來清洗合成六鋁酸鹽過程中所形成的細緻膠狀物，導致衍生大量的廢水，且因粉體過細使抽氣過濾時的濾餅堆疊緊密，以每批次6 g的產量為例，約需2天的清洗時間，相當耗時。且六鋁酸鹽粉體硬度及密度較高，對於後續披覆於插件的製程(模組化製程)較難掌控，未來若要放量製備將不易控制。據此，本研究同時分析具熱穩定性與比表面積之尖晶石作為主體觸媒結構之可行性。表2綜整六鋁酸鹽及尖晶石的合成流程、材料特性以及未來產量放大的需求，由表中可知尖晶石合成時間短、製程簡易、可客製化調整、熱穩定性佳、相對容易放大產量，且製程較為環保，故選用尖晶石觸媒進行模組的效能驗證。

表2、六鋁酸鹽與尖晶石觸媒之實驗室規模合成條件及材料特性比較

觸媒	特性	合成溫度	產量/時間	密度/孔隙率	抗燒結溫度	每批次製程廢液
六鋁酸鹽		1,100°C	6 g/ 5天 30 g/ 14天	緻密/ 低孔隙率	>1,200°C	6 g/ 0.5 L 30 g/ 3 L
尖晶石		400 – 900°C	6 g/ 2天 30 g/ 2天	蓬鬆/ 高孔隙率	>1,200°C	無

本研究模組化評估方式是將抗燒結的觸媒粉體洗覆並有效鍵合於多孔陶瓷磚的表層，以提高在高溫環境下的熱穩定性，避免因為不均勻受熱而

造成脆裂。依據圖1和表2的結果以A活性金屬合成三種尖晶石模組進行煙氣催化燃燒試驗，輻射管加熱器末端常見的煙氣組成有CO、NO、CO₂、O₂和微量的CH₄，本實驗參照文獻資料配置燃燒煙氣[3,4,5]比較三種觸媒模組對煙氣中CH₄和CO的催化效能，測試條件為150 ppm CH₄、100 ppm CO、100 ppm NO、4% O₂、N₂ balance、700°C、10,000 h⁻¹ GHSV。由圖2中可發現各觸媒對CH₄皆具有良好的催化活性，可達到95%以上的轉化率，但對CO的催化效能卻有明顯的差異，依轉化率高低依序排列為G > E > F，轉化率介於30–90%之間，顯示觸媒除了可催化未燃燼的稀薄CH₄外也兼具催化CO功效。本團隊已具備新型高溫觸媒製作技術量能和實驗室級效率測試系統，後續執行策略將發展觸媒塗覆技術、模組化和放量製備方法，為求落實技術並推動產業化。

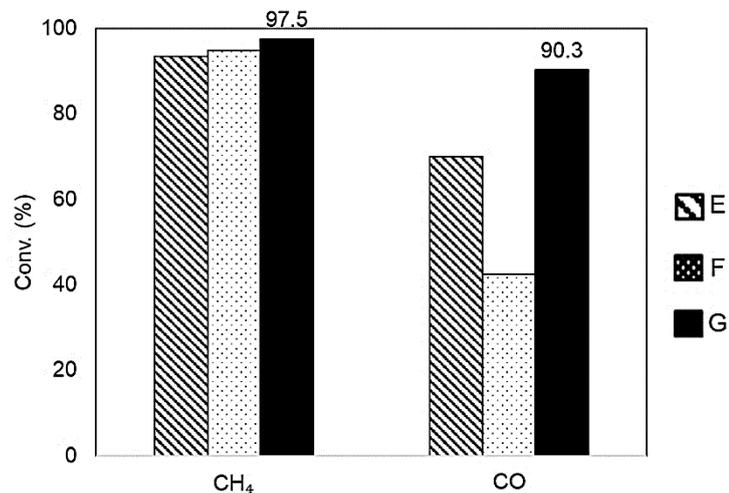


圖2、不同觸媒對煙氣測試結果

參考文獻

- [1] He, L., Fan, Y., Bellettre, J., Yue, J., & Luo, L. (2020). A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109589.
- [2] Tian, M., Wang, X. D., & Zhang, T. (2016). Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance. *Catalysis Science & Technology*, 6(7), 1984-2004.
- [3] Fan, H., Feng, J., Xie, K., Bai, W., Zhao, Y., Li, W., ... & Zhao, H. (2022). Experimental study of operating parameters on the performance of a novel U-type radiant tube with dual flue gas self-circulation structures. *Applied Thermal Engineering*, 207, 118206.
- [4] Liu, X., Tian, Y., Yu, Y., Wen, Z., Zhang, D., Li, Z., & Feng, X. (2014). Experimental studies on the heating performance and emission characteristics of a W-shaped regenerative radiant tube burner. *Fuel*, 135, 262-268.
- [5] Chuenchit, C., & Jugjai, S. (2012). Effect of tube length on combustion characteristics of a self-aspirating Radiant Tube Burner (SRTB). *Journal of Research and Applica.*