

廢氣處理技術

燃料電池之微流道反應器一氧化碳轉化去除研究

劉毅弘*、金順志*、李純怡**、呂志興**
陳政群*、鄭名山***、曹芳海****、張慶源*****

摘要

甲醇及水蒸氣經由重組反應可產生氫氣、二氧化碳及微量的一氧化碳。氫氣可供應燃料電池發電，功率密度高於傳統電池，反應後副產物為水，是新世代清潔能源的供應系統。但微量的一氧化碳，則會對燃料電池內觸媒層造成毒化，使燃料電池功能下降及縮短使用壽命。一氧化碳轉化去除技術非常重要，可藉由觸媒轉化而避免上述問題的發生。本文主要介紹使用微流道板的微小型反應器，進行一氧化碳轉化去除的研究。單片微流道板所使用的鉑觸媒量為 6 mg，低於相同處理效率時，填充管所使用的觸媒量。經由微流道板反應器觸媒的作用，於最適操作條件時，一氧化碳濃度於反應後 8 分鐘可由 0.85% 降至 12 ppm，轉化率達 99.85%。添加 5% 水氣反應時，一氧化碳排放最低濃度的操作溫度範圍亦會增大。

【關鍵字】 一氧化碳、微流道、鉑觸媒、甲醇重組

*工業技術研究院 能源與環境研究所 新能源技術組 奈米能源技術研究室 研究員

**工業技術研究院 能環所 新能源組 燃料電池研究室 研究員

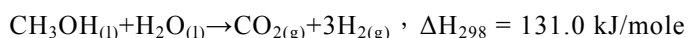
***工業技術研究院 能環所 新能源組 奈米能源技術研究室 主任/正研究員

****工業技術研究院 能環所 新能源組 組長/正研究員

*****國立台灣大學環境工程研究所 教授

一、前言

氫能是新世代的潔淨能源。甲醇重組是重要的產氫方法之一。甲醇重組產氫需經液態蒸發、甲醇重組、一氧化碳轉化去除等才能取得純淨的氫氣。甲醇水蒸氣重組法是常用的方法，由甲醇及水蒸氣反應而產生氫氣及二氧化碳。甲醇及水蒸氣反應中，包括了甲醇分解及一氧化碳的水氣轉移反應等。甲醇水蒸氣重組總反應式為：



甲醇重組過程除了會產生氫氣(H₂)外，也會有微量的一氧化碳(CO)產生，即使是微量的 CO，仍然會對後續連接的燃料電池內觸媒層造成毒化，使得燃料電池功能下降或停頓。CO 是甲醇重組過程，碳原子與水之氧原子反應生成 CO₂ 時之中間產物。雖然鉑(Pt)觸媒可藉由添加鈦(Ru)或其他金屬觸媒，使 CO 反應脫離觸媒，然而因甲醇重組過程產生的 CO 濃度高，會造成燃料電池內鉑觸媒毒化，導致燃料電池不得不增加鉑觸媒的用量。解決方式可於重組反應段，增加 CO 氧化轉化反應器，預先降低 CO 濃度，並可避免後續燃料電池觸媒因高濃度 CO 而毒化。

本研究主要目的即在降低於重組過程中所產生的 CO 濃度，藉由微流道反應器所塗佈的觸媒使 CO 轉化去除，使後續燃料電池能正常運轉。由文獻及燃料電池實際操作可知，進入燃料電池的氣體所含 CO 濃度最好能降至 20ppm 以下，才不會明顯毒化燃料電池的觸媒；CO 濃度越低，燃料電池的壽命越長。本文針對鉑觸媒氧化 CO 進行探討。文獻研究多採用填充管式觸媒進行 CO 氧化轉化，但填充管構型不易搭配組裝，體積較大、使用的觸媒量也較多，本研究採用微流道平板反應器，藉由微流道塗佈鉑/氧化鋁(Pt/Al₂O₃)觸媒而進行 CO 氧化轉化。微流道平板型式觸媒反應器易於配合甲醇重組器之整體組裝與應用。CO 轉化微流道反應器主要包括塗佈觸媒的微流道板、外側壓板及電阻絲加熱片，其優點在於構型簡單、組裝容易、小型化與低成本等，主要技術在於觸媒配方、觸媒塗佈方法與最佳操作條件等。

二、文獻回顧

對於 CO 氧化，可以採用觸媒的方式，藉由降低反應的活化能而降低反應所需

的溫度。鉑(Pt)觸媒是常用的觸媒，具有高活性與長時間穩定性，本文針對 Pt 觸媒氧化 CO，蒐集整理相關文獻，相關文獻重點如下。

Haruta^[1]等指出，富氫中 CO 的去除主要藉由觸媒進行 CO 選擇性氧化。Pt 觸媒具有高活性與穩定性的優點，受 CO₂ 與 H₂O 的影響較小，CO 轉化率高，但選擇率較低。

Igarash 等^[2]將 Pt 擔載在不同分子篩 zeolite(A-type, mordenite 與 X-type)和 γ -Al₂O₃ 上，於富氫下以 1%CO 與 0.05~3%O₂ 的氣體組成進行反應。結果發現 Pt/ γ -Al₂O₃ 有最佳活性，Pt/A 與 Pt/mordenite 則有較佳的 CO 選擇率。於 200°C，1% CO 及質量流率為 0.12gs/cm³ 時，以 Pt/ γ -Al₂O₃ 為觸媒，須加入大於 1.5%的 O₂，CO 轉化率才能大於 90%。而以 Pt/mordenite 為觸媒，採用兩階段的反應方式，只須以 0.7%O₂ 即可將 1%CO 完全轉化。以 Pt/mordenite 為觸媒選擇性氧化 CO，具有需氧量較低及選擇率較高的優勢。在含氧較高的環境，Pt/ γ -Al₂O₃ 具較佳 CO 轉化活性。

Kahlich 等^[3]探討在富氫中 CO 於 Pt/ γ -Al₂O₃ 選擇性氧化的反應動力。溫度越高反應速率越快，但 CO 轉化率卻不是越高。純 N₂ 環境其 CO 轉化率(接近 100%)高於富氫環境 CO 轉化率(80%)。於 150~200 °C 間 CO 選擇率維持於 40%，O₂ 吸附為主要速率限制，但不受 CO 分壓高低的影響。高溫時(250 °C)CO 選擇率下降，增加 CO 氣體分壓可提高選擇率。氫氣的存在會提高 CO 氧化反應的速率。於柱塞管流(plug-flow)實驗或反應動力模式發現以 Pt/ γ -Al₂O₃ 進行 CO 選擇性氧化反應的最適溫度為 200 °C。於 150~250 °C，CO 於觸媒上的甲烷化速率可忽略。

Manasilp 等^[4]以 single-step sol-gel 法製備 Pt/ γ -Al₂O₃ 觸媒，探討不同氣體、水氣存在時及不同空間流速對 CO 轉化的影響。其製備的 Pt/ γ -Al₂O₃ 觸媒，擁有高比表面積(325m²/g)，但部分的 Pt 顆粒埋於 Al₂O₃ 內層，而無法直接接觸表面的反應氣體。Pt/ γ -Al₂O₃ 觸媒對於 CO 選擇性氧化反應具有高活性，於 10%水氣添加反應溫度 160 °C 時，可將 1%的 CO 降至 10 ppm 以下。水氣的添加會增進 CO 的轉化率，推測原因有：(1)增進水氣反應(water gas shift reaction)的進行、(2)H₂O 吸附於 Pt 上形成 hydroxyl group，其氧化能力優於氧，使 CO 轉化率更為提高、(3)水氣的添加會調整 Pt₀ 與 Pt(O)_x 比例，進而直接提昇觸媒活性及選擇率。CO₂ 的加入則會降低 CO 的轉化率，其原因為：(1)逆水氣反應(reverse water gas shift reaction)的進行、

48 燃料電池之微流道反應器一氧化碳轉化去除研究

(2)在擔體上形成 carbonate、(3)因 CO₂ 的解離使得 CO 的表面濃度增加。水氣添加的正面效應大於 CO₂ 加入的負面效應。

Son 等^[5]以不同前處理方式，在富氫中 CO 選擇性氧化反應中提昇 Pt/Al₂O₃ 的活性與 CO 選擇率。Son 等先以 H₂ 在 500 °C 下還原觸媒，冷卻後滴入蒸餾水濕潤，再昇溫至 500 °C 處理。濕處理過的 Pt/γ-Al₂O₃ 觸媒顆粒粒徑約為 2 nm，較一般前處理方式的觸媒顆粒 16 nm 為小。於 150 °C 相同反應條件下，未經濕處理的觸媒轉化率為 40%、選擇率為 33%；經濕處理過的 Pt/γ-Al₂O₃ 觸媒，轉化率提昇為 100%、選擇率為 52%。提高溫度至 200 °C，未經濕處理的觸媒轉化率提高為 90%。經濕處理過的 Pt/γ-Al₂O₃ 觸媒，轉化率為 100%。

Avgouropoulos 等^[6]以初濕含浸法、共沉澱法及 sol-gel 方法分別製備 Pt/γ-Al₂O₃、Au/α-Fe₂O₃ 及 CuO-CeO₂ 觸媒，用於富氫中 CO 選擇性氧化反應，比較其催化能力。發現在較低溫範圍(<80~120 °C) Au/α-Fe₂O₃ 具有較好的 CO 選擇性氧化反應催化能力。在較高溫範圍，CuO-CeO₂ 觸媒其催化能力略優於 Pt/γ-Al₂O₃，選擇率則優於 Pt/γ-Al₂O₃，唯穩定度不及 Pt/γ-Al₂O₃ 觸媒。Pt/γ-Al₂O₃ 觸媒活性與選擇性較不受 CO₂ 與 H₂O 的負面影響，在某些溫度下甚至有增進的效果。Au/α-Fe₂O₃ 與 CuO-CeO₂ 受 CO₂ 與 H₂O 的負面影響則較大。於 80 小時連續測試發現，Au/α-Fe₂O₃ 活性會顯著降低，CuO-CeO₂ 與 Pt/γ-Al₂O₃ 觸媒活性則維持穩定。欲達成 100%轉化率，Pt/γ-Al₂O₃ 觸媒所需溫度較高，次高為 CuO-CeO₂ 觸媒，Au/α-Fe₂O₃ 觸媒最低。

Rosso^[7]等利用含浸法將 Pt、Pd 或 Ru 擔載在不同孔洞大小的分子篩 zeolite 上，進行 CO 選擇性氧化反應，發現 Pt 對於 CO 的氧化優於 Ru 及 Pd。其中以 1%的 Pt-3A (K₁₂[(AlO₂)₁₂(SiO₄)₁₂]_xH₂O)表現最佳。其轉化率於較廣溫度範圍 185~220 °C 皆可達 100%。且氫氣的消耗及逆水氣反應效應影響較小。

Liu 等^[8]以氧化鐵為促進劑，探討氧化鐵對 Pt/Al₂O₃ 觸媒的影響。發現緊鄰 Pt 的氧化鐵會部分覆蓋 Pt 金屬顆粒表面，並與 Pt 金屬顆粒產生交互作用，修飾 Pt 金屬表面上的電子狀態。氧化鐵會提供氧給吸附在 Pt 上的 CO，藉由形成非競爭型的雙吸附點機制(dual site non-competitive mechanism)來提高 CO 氧化。氧化鐵的存在會增進 Pt 氧化 CO 的活性。

Sirijaruphan 等^[9]發現氧化鐵會促進觸媒活性及提高反應物選擇率。擁有較高

活性的 PtFe 主要由於固有吸附位置活性(intrinsic site activity)增加。

Ince 等^[10]使用共含浸法製備 Pt-Co-Ce/Al₂O₃ 觸媒。發現若單獨使用 Pt-Co/Al₂O₃ 或 Pt-Ce/Al₂O₃ 觸媒，於 90 °C 下進行 CO 選擇性氧化反應，其轉化率僅 15~30%。如同時引入 Pt-Co-Ce/Al₂O₃ 觸媒，於 90 °C 反應則轉化率提高至 80~100%。其中 Pt-Co-Ce/Al₂O₃ 觸媒以 1.4wt%Pt-1.25wt%Co-1.25wt%Ce/Al₂O₃ 組成，進料氣體組成爲 1.0%CO、1.0%O₂、60%H₂、其餘爲 He，空間流速爲 24,000cm³/(gh)，反應溫度 90 °C 時，轉化率 100%且具有較高選擇率。在 90 °C 轉化率爲 100%的進料流速下，於進料氣體中添加 10%H₂O 與 25% CO₂，如欲維持 100%轉化率，反應溫度必須提升至 110 °C，選擇率則降至 45%。Pt-Co-Ce/Al₂O₃ 觸媒具有應用於燃料電池重組器 CO 轉化潛力，其反應溫度及 O₂/CO 比可較低。

文獻研究多採用填充管式觸媒進行 CO 氧化，其擔體粒徑較大，使得觸媒管體積增加。本研究則採用微流道平板方式，藉由微流道塗佈 Pt/Al₂O₃ 觸媒而進行 CO 選擇性氧化，微流道平板體積小於填充觸媒管，可節省觸媒用量，微流道平板型式觸媒反應器易於配合甲醇重組器之整體組裝與應用，故列爲本研究重點。

三、研究方法

3.1 一氧化碳轉化觸媒

使用鉑/氧化鋁(Pt/Al₂O₃)作爲 CO 轉化觸媒，氧化鋁既作爲載體，也是觸媒活性組成之一。氧化鋁載體與高分散度金屬(如鉑)間具有相互作用，可以促進金屬的催化性質。氧化鋁載體的比表面積亦會影響觸媒的催化作用，比表面積越大效果較好。

本研究使用的原料爲二氨二亞硝酸鉑溶液(Diamminebis (nitrito) platinum solution)，其化學式爲 Pt(NH₃)₂(NO₂)₂，Pt 含量爲 4%。此種氨系鉑原料在高溫鍛燒後其殘餘的雜質少於氨系鉑原料，催化活性也較佳，氨系鉑在高溫鍛燒後，仍有殘餘氨在觸媒上，使得催化效果打折。

本研究所使用的微流道板爲正方形，邊長爲 5 公分，微流道長 3 公分，寬度爲 500 微米，深度爲 300 微米，一塊板上共有 34 條平行的微流道。微流道板材質

50 燃料電池之微流道反應器一氧化碳轉化去除研究

為不鏽鋼，藉由照相製版及蝕刻而形成微流道。

微流道板塗佈 Al_2O_3 擔體的程序如下：將調製好的 Al_2O_3 漿體以乙醇或水適當稀釋。以細水彩筆沾附 Al_2O_3 漿體並塗佈於微流道板的微流道內。將留於鱗片表面或外圍平板上的多餘液體以刮板及棉花棒清除，僅留下微流道凹槽內有漿體。將含 Al_2O_3 漿體微流道板於 105°C 下乾燥 1 小時。再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫至 400°C 鍛燒 1 小時。接著再將 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ (Pt 4%) 以臨溼含浸法負載於微流道內 Al_2O_3 擔體上，形成負載式鉑金屬催化劑。Pt 塗佈方法如下：先求出微流道擔體的臨溼含水量。取適量的含鉑溶液溶解於使擔體達臨溼狀態的去離子水中，再含浸於 Al_2O_3 擔體上。將含 Pt/ Al_2O_3 催化劑微流道板以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫至 400°C 鍛燒 1 小時。微流道板觸媒塗佈後的重量扣除微流道板板重，可得塗佈觸媒的重量。本研究 Al_2O_3 擔體的重量為 30mg，Pt 的重量為 6mg。 Al_2O_3 經氮吸附比表面積(BET)量測，其比表面積為 $146\text{m}^2/\text{m}^3$ 。觸媒塗佈流程如圖 1 所示。

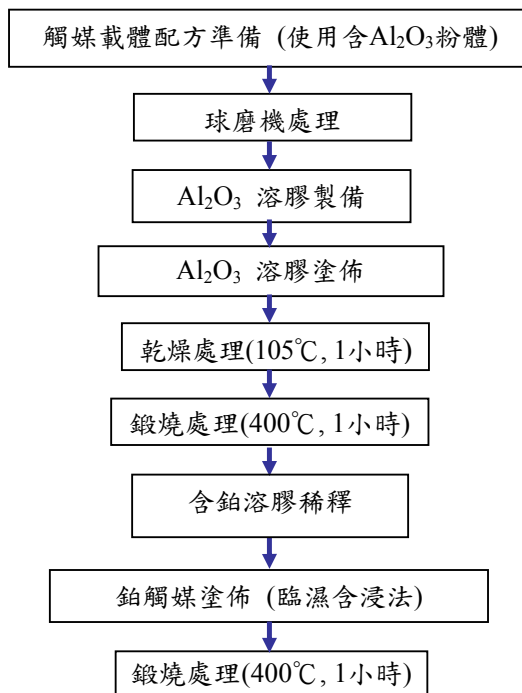


圖 1 觸媒塗佈程序

3.2 實驗裝置及方法

實驗裝置主要包括氣體供應源、氣體增濕器、微流道反應器、電子溫控器及氣體分析儀等。其裝置示意圖如圖 2 所示。實驗所使用 CO 混合氣體為預先配製的鋼瓶氣體，混合氣體其氣體濃度(體積)比例為 CO : CO₂ : H₂ = 1 : 26 : 73，混合氣體使用流量為 195 ml/min。空氣由空壓機所產生，並經脫油及冷凝器去除水分後，通入 23 或 34 ml/min 的空氣，與 CO 混合氣體混合，混合後空氣比例為 10.6% 及 14.8%，換算氧氣比例為 2.2% 及 3.1%。氣體增濕器可協助探討有水蒸氣存在時對 CO 轉化反應的影響。水蒸氣的添加乃將混合氣體通入固定水溫的氣體增濕器內，藉由曝氣方式而使氣體增濕，增濕器尾端上方裝有電子式溫溼度計，水在一固定溫度時有其對應的飽和蒸氣壓，設定適度的水溫，量測通過曝氣裝置後氣體的溫度及氣體的相對溼度。假設原混合氣體為乾燥氣體，其氣體壓力為 1 大氣壓，則氣體經過增濕裝置後其含水率可計算得出。例如溫度為 34 時，氣體含水率 = $5.323 \times 10^3 \text{ Pa} / (5.323 \times 10^3 \text{ Pa} + 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}) = 5\%$ 。

微流道反應器是由中心微流道平板及外端兩側壓板所組成，類似三明治的夾層構造。微流道平板的上下藉由薄形石墨墊片墊襯，最外端由不鏽鋼壓板以小螺絲鎖合密封，壓板外夾附由電阻線圈電路所組成的加熱片，而形成微流道反應器。藉由電子溫控器而控制微流道反應器的操作溫度。於適當反應溫度及操作條件下，CO 經觸媒催化反應後的 CO 濃度會小於 100ppm，此濃度不易以氣體層析儀(GC/TCD : gas chromatography /Thermal Conductivity Detection)量測出，故使用非散射性紅外線(NDIR : nondispersive infrared sensor)氣體分析儀對產出氣體進行分析。其量測範圍為：CO : 0~50、0~250、0~1,000、0~2,500ppm；CO₂ : 0~5、0~25、0~50、0~100%；H₂ : 0~10、0~50、0~80、0~100%。本研究所使用的量測範圍，CO 依反應後 CO 排放濃度而採用 Range1~4 量測。CO₂ 採用 Range3 : 0~50 % 量測。H₂ 採用 Range3 : 0~80% 量測。氣體分析儀的標準採樣流率為 200~1,000ml/min。採樣流率的多寡，會影響整體實驗系統氣體濃度量測的回應時間，但對於量測的精確度則影響小。

氣體分析儀須先進行標準氣體校正。實驗前先以氮氣(N₂)流通所有管路及反應器，使管路清空其他氣體，藉由管路尾端氣體分析儀確定 CO、CO₂、H₂ 濃度值是

52 燃料電池之微流道反應器一氧化碳轉化去除研究

否歸零。待氣體分析儀讀值歸零穩定後，關閉氮氣並開啓預設空氣及 CO 混合氣流量值，通入固定流量的空氣及 CO 混合氣體，待流量計穩定後審視氣體分析儀各氣體濃度數值，微調流量至氣體分析儀各氣體組成比例符合預設配比濃度值後，紀錄此原始濃度值。設定不同微流道反應器的操作溫度，由低溫往高溫逐步設定，此溫度為微流道板外端，不鏽鋼壓板側面的測溫孔內，經由熱電偶所量測到壓板中心的溫度。待流量及溫度穩定後，混合氣體由旁通管切換轉而流入微流道反應器進行反應，藉由反應器內微流道平板上所塗佈 Pt/Al₂O₃ 觸媒的催化作用，使 CO 氧化並轉化成 CO₂ 而降低原氣體內 CO 的濃度。待反應器出口 CO 濃度穩定時，紀錄其排放的 CO 濃度。升溫並重複不同的操作溫度，紀錄不同操作溫度下 CO 排放濃度穩定時的濃度。此段氣體管路須包覆加熱帶，以避免水氣在管路內凝結。反應後的氣體流經冷凝器冷凝水分後，乾燥氣體流入氣體分析儀，以量測 CO、CO₂、H₂ 等氣體濃度。藉由計算反應前後的 CO 濃度，可以瞭解 CO 的轉化率。改變不同空氣比例(如 10.6%及 14.8%)，重複上述步驟以瞭解不同空氣量供給時，CO 排放濃度的差異。

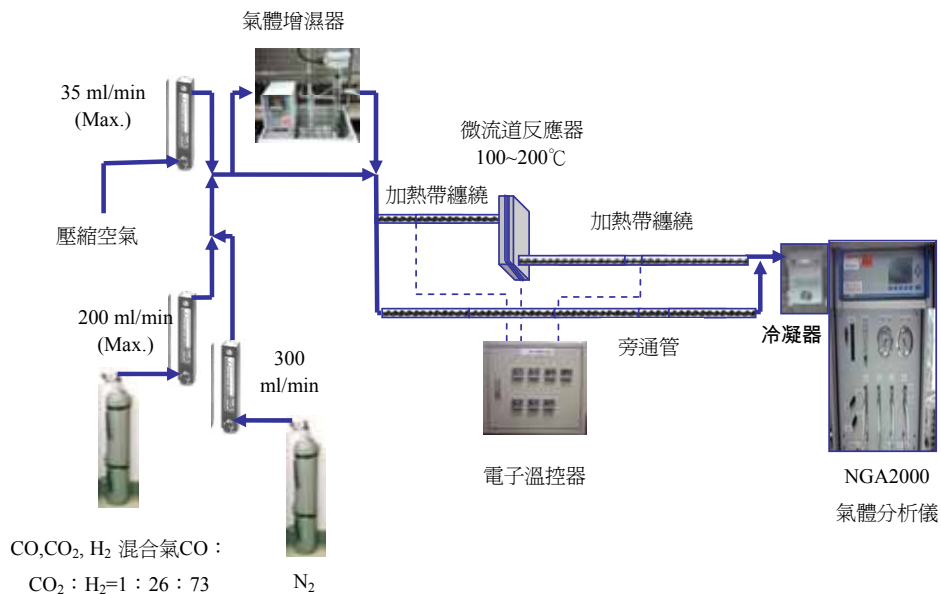


圖 2 CO 轉化實驗裝置示意圖

四、結果與討論

本研究採用微流道平板反應器，藉由微流道所塗佈鉑/氧化鋁(Pt/ Al₂O₃)觸媒進行 CO 氧化轉化。圖 3 為比較微流道反應器內使用單片微流道板或雙片微流道板重疊以進行 CO 轉化時，CO 排放濃度隨反應器操作溫度的變化圖。由圖可知使用雙片微流道板具有較低的最佳操作溫度，且 CO 濃度低於 20 ppm 以下的操作溫度範圍會大於使用單片微流道板的操作溫度範圍。使用單片或是雙片微流道板，其最低 CO 排放濃度值接近，並未因使用雙片微流道板而使 CO 排放濃度值更低，其可能原因為在使用雙片微流道板處理 CO 時，各單板處理 CO 的比例並非均等，只要提供觸媒催化轉化 CO 的反應操作條件足夠，則第一片微流道板的觸媒會優先處理大部分的 CO，剩餘未處理完的 CO 才傳到後面繼續處理。以鉑(Pt)觸媒應用於 CO 轉化去除，其 CO 轉化後的最低排放濃度有其極限，不容易因增加反應板數而使 CO 最低排放濃度更低。使用雙片微流道板具有較低的最佳操作溫度，可能原因為提供較多的反應位置，使每一位置所需處理的 CO 濃度相對減少，降低所需供給每一位置觸媒的溫度能量，進而降低整體的反應操作溫度。

圖 4 為添加不同比例的空氣時，CO 經雙片微流道板反應器的 Pt/Al₂O₃ 觸媒轉化後，CO 排放濃度隨反應器操作溫度的變化圖。由圖可知反應有一較佳的操作溫度，此時 CO 排放濃度最低。當空氣流量為 23 及 34ml/min 時 (空氣比例為 10.6%及 14.8%，換算氧氣比例為 2.2%及 3.1%)，此反應最佳操作溫度分別為 136 及 137 °C，於此溫度時 CO 排放濃度最低(18 及 12 ppm)，當溫度高於或低於此溫度時，CO 排放濃度將會上昇。觸媒對於促進反應有一適合的溫度範圍，當溫度升高並超過此範圍時觸媒的效果會下降；當溫度低於此適合的溫度範圍時，系統供給能量減少使得反應速率下降，CO 排放濃度又上昇。增加空氣的供給有助於 CO 排放濃度的下降，其原因包括提供更多的氧氣使 CO 氧化更完全，以及原始的 CO 濃度被空氣混合稀釋所導致。CO 排放濃度可低於 20 ppm 的操作溫度區間分別為空氣流量 23 ml/min 時，溫度區間為 135~138 °C；空氣流量 34 ml/min 時，溫度區間為 130~145 °C。於本研究空氣量操作範圍，當增加空氣供給時，CO 排放濃度低於 20 ppm 的溫度區間會增大。整體而言，控制溫度的影響效應大於增加供給空氣的影響效應。

54 燃料電池之微流道反應器一氧化碳轉化去除研究

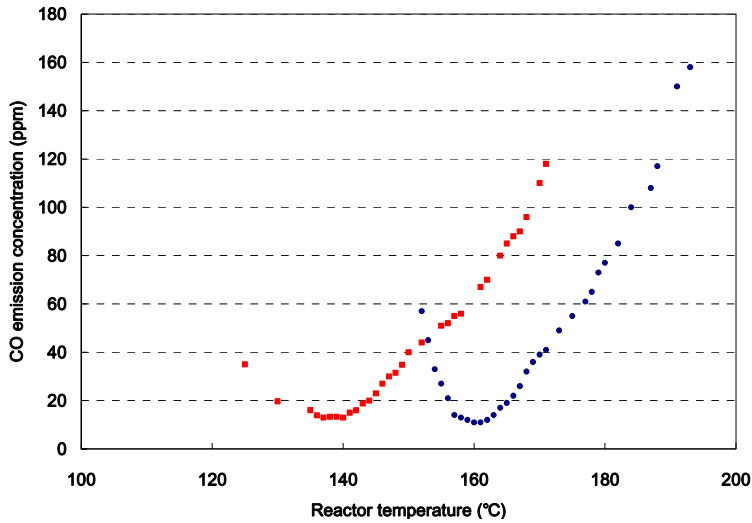


圖 3 微流道板反應器一氧化碳排放濃度隨反應器操作溫度的變化圖。■使用雙片微流道板；●使用單片微流道板。CO 混合氣體體積比例為 CO : CO₂ : H₂ = 1 : 26 : 73，CO 混合氣氣體流量為 195ml/min，空氣流量為 34ml/min，CO 轉化觸媒為 Pt/Al₂O₃。

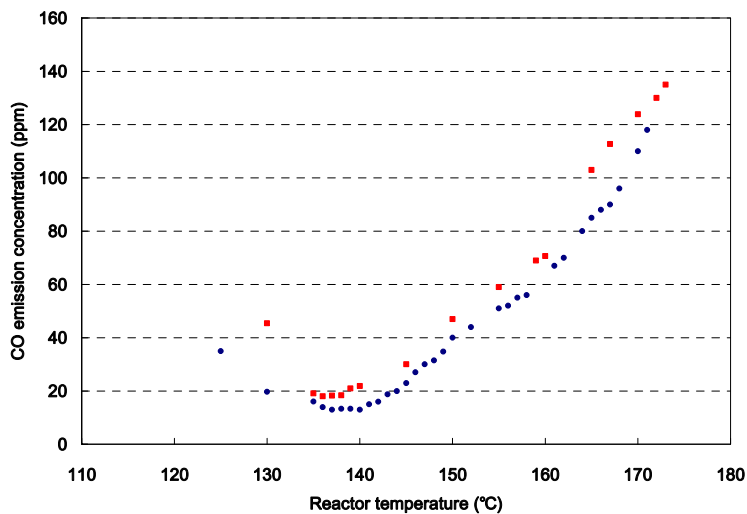


圖 4 雙片微流道板反應器，CO 排放濃度隨反應溫度的變化圖。■空氣流量為 23 ml/min；●空氣流量為 34ml/min。CO 混合氣體體積比例為 CO : CO₂ : H₂ = 1 : 26 : 73，CO 混合氣氣體流量為 195ml/min，CO 轉化觸媒為 Pt/Al₂O₃。

藉由未反應前 CO 的最初濃度值及反應後 CO 的排放濃度值加以計算，可求出各反應操作溫度時，CO 經雙片微流道反應器轉化後的轉化率。圖 5 顯示 CO 轉化率隨雙流道板反應器操作溫度的變化圖。由圖可知反應有一較佳的操作溫度範圍，此時 CO 轉化率較好。空氣流量為 23 ml/min 時，於 136~138 間 CO 轉化率可達 99.8%；空氣流量為 34 ml/min 時，於 137 及 140 時 CO 轉化率可達 99.85%。於此溫度範圍時 CO 轉化率較佳，當溫度高於或低於此溫度時，CO 轉化率將會下降，相關原因如圖 2 的說明所描述。轉化率的趨勢恰與 CO 排放濃度趨勢相反，CO 排放濃度越低，則 CO 轉化率越高。

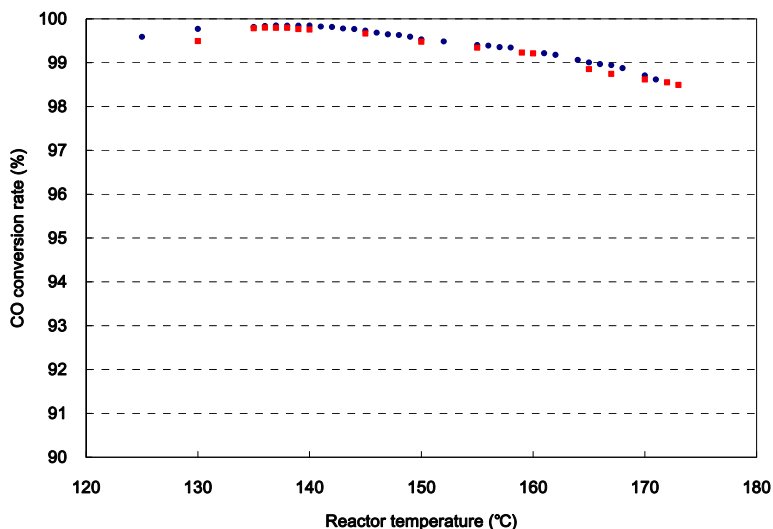


圖 5 雙片微流道板反應器，CO 轉化率隨反應器操作溫度的變化圖。■空氣流量為 23ml/min；●空氣流量為 34ml/min。CO 混合氣體體積比例為 CO:CO₂:H₂= 1:26:73，CO 混合氣體流量為 195ml/min，CO 轉化觸媒為 Pt/Al₂O₃。

圖 6 為添加不同空氣量時，CO 經雙片微流道板反應器轉化後排放濃度隨反應連續時間的變化圖。反應器操作溫度為 137。由圖可知，當空氣流量為 34 ml/min 時，通氣體進入反應器 7 分鐘後，CO 濃度可降低至 20ppm 以下；當空氣流量為 23 ml/min 時，通氣體進入反應器 9 分鐘後 CO 濃度可降低至 20ppm。增加空氣量的供給，於相同反應時間時，具有較低的 CO 排放濃度，此趨勢於最初 10 分鐘快

56 燃料電池之微流道反應器一氧化碳轉化去除研究

速反應時尤其明顯。長時間反應穩定時，較多空氣比例的 CO 排放濃度會較低，但 CO 排放濃度的差距會縮小。

圖 7 為添加不同比例的空氣時，經雙片微流道板反應器後，H₂ 排放濃度隨反應器操作溫度的變化圖。由圖可知 H₂ 排放濃度並未隨反應器操作溫度而有明顯的變化。當空氣流量為 23 及 34ml/min 時，H₂ 排放濃度分別為 62 及 65%。增加空氣的供給會使 H₂ 排放濃度降低，其原因包括提供更多的氧氣使 H₂ 氧化，以及原始的 H₂ 濃度被空氣混合稀釋所導致。

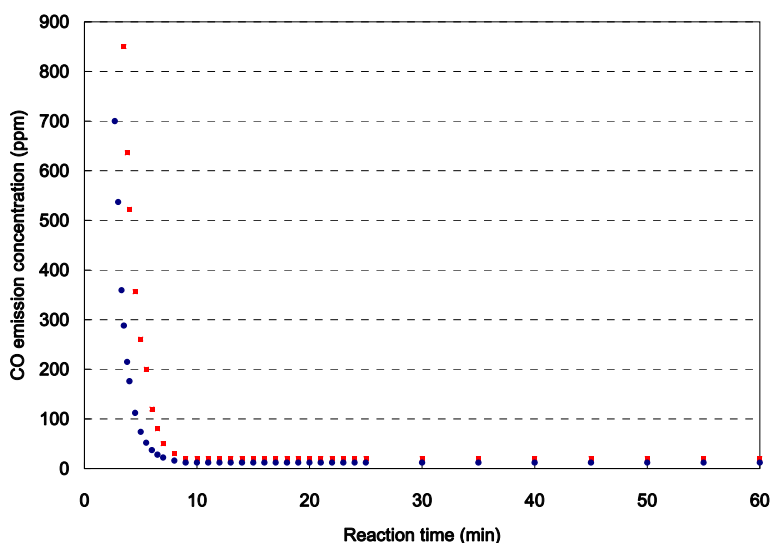


圖 6 雙片微流道板反應器，CO 轉化後排放濃度隨反應連續時間的變化圖。反應器溫度為 137 °C，●空氣流量為 34ml/min；■空氣流量為 23ml/min。CO 混合氣體體積比例為 CO:CO₂:H₂ = 1:26:73，CO 混合氣體流量為 195ml/min，CO 轉化觸媒為 Pt/Al₂O₃。

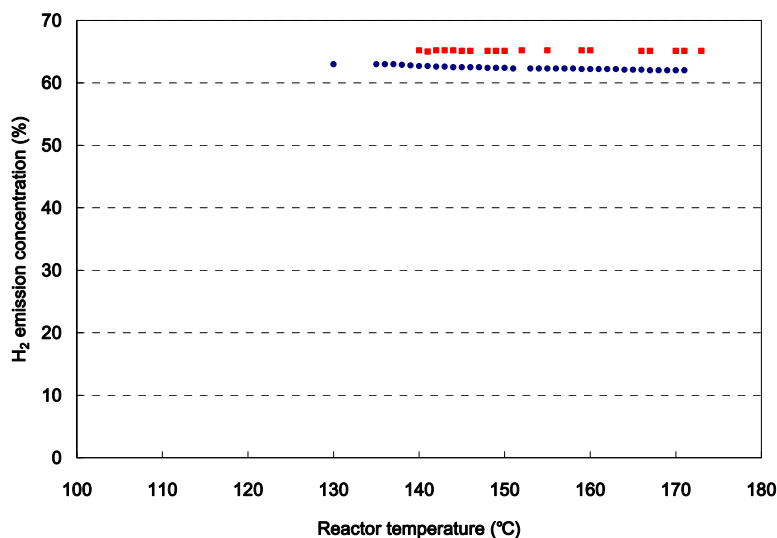


圖 7 雙片微流道板反應器，H₂ 排放濃度隨反應器操作溫度的變化圖。● 空氣流量為 34ml/min；■空氣流量為 23ml/min。CO 混合氣其體積比例為 CO:CO₂:H₂=1:26:73，CO 混合氣氣體流量為 195ml/min，CO 轉化觸媒為 Pt/Al₂O₃。

甲醇重組過程有水蒸氣參與反應，實際重組反應時水蒸氣會因未完全反應而殘留。藉由添加水氣實驗來了解 CO 轉化反應器微流道板上的觸媒受水氣的影響。圖 8 顯示添加 5% 及未添加水氣時，鉑/氧化鋁(Pt/Al₂O₃)觸媒微流道反應器 CO 排放濃度隨反應器溫度的變化圖。添加及未添加水氣時，兩者趨勢相近。添加及未添加水氣其 CO 排放最低濃度接近。添加水氣時，CO 排放低濃度的最佳操作溫度範圍較未添加水氣時廣。例如，未添加水氣時 CO 排放濃度低於 20 ppm 的操作溫度在 160 左右；而添加 5% 水氣時，CO 排放濃度低於 20 ppm 的操作溫度則擴大為 160~170。較大的操作溫度範圍有利於實際應用時對於反應器內溫度波動的容忍度。Manasilp 等學者解釋水氣的添加會增進 CO 的轉化，推測其原因有三個：(1) 增進水氣反應的進行；(2) H₂O 吸附於 Pt 上形成羥基(hydroxyl group)，其氧化能力優於氧，使 CO 轉化率更為提高；(3) 水氣的添加會調整金屬態鉑(Pt₀)與氧化態鉑(Pt(O)_x)的比例，進而直接提昇觸媒活性及對 CO 的選擇率。

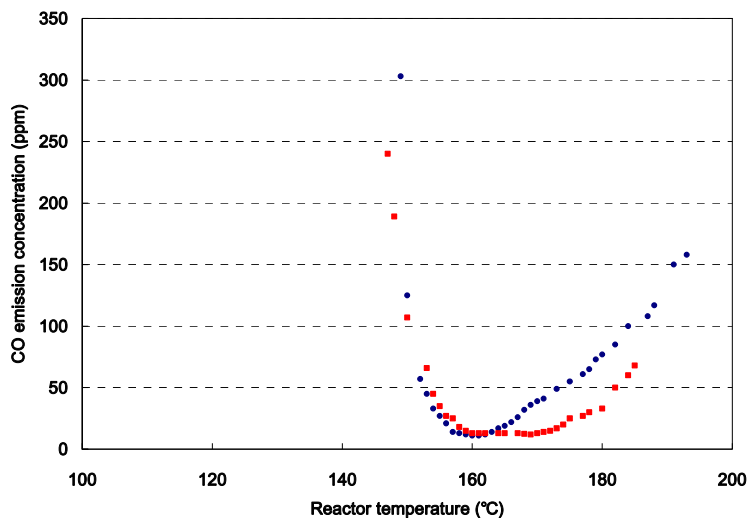


圖 8 添加及未添加水氣時，單片微流道板反應器 CO 排放濃度隨反應器溫度的變化圖。■添加 5%的水氣；●未添加水氣。空氣流量為 34 ml/min，CO 混合氣氣體流量為 195 ml/min，CO 混合氣體其體積比例為 CO:CO₂:H₂ = 1:26:73。使用觸媒為 Pt/Al₂O₃。

五、結 論

本研究藉由塗佈鉑/氧化鋁(Pt/Al₂O₃)觸媒的微流道板使 CO 有效轉化為 CO₂。微流道板具有可節省觸媒用量、容易組裝、增加反應接觸面積及縮短反應時間等優點。藉由微流道板的反應有效控制 CO 排放濃度，降低後續燃料電池觸媒毒化，延長使用壽命。本研究主要結論有：

1. 鉑/氧化鋁(Pt/Al₂O₃)觸媒微流道反應器對於促進一氧化碳(CO)轉化反應有一適合的操作溫度範圍，當溫度升高並超過此範圍時觸媒的效果會下降；當溫度低於此適合的溫度範圍時，反應系統供給能量減少使得反應速率下降，CO 排放濃度又上昇。
2. 以本研究的操作條件而言，當空氣流量為34 ml/min 及 CO 混合氣體流量為195

ml/min 時，於130~145 溫度區間，CO 經雙片微流道板反應器轉化後排放濃度可低於20ppm；空氣流量為23 ml/min 及 CO 混合氣體流量為195 ml/min 時，於135~138 溫度區間，CO 排放濃度可低於20 ppm。於此溫度區間內有一最佳的操作溫度，此時 CO 排放濃度可達最低。空氣流量為23及34ml/min 時，此反應操作溫度分別為136及137 ，CO 排放濃度分別為18及12 ppm。

- 3.增加空氣供給有助於 CO 排放濃度的下降，其原因包括提供更多的氧氣使 CO 氧化及原始 CO 濃度被空氣混合稀釋所致。當空氣流量為34 ml/min 及 CO 混合氣體流量為195 ml/min 時，於136~140 間 CO 轉化率可達99.85%；當空氣流量為23 ml/min 及 CO 混合氣體流量為195 ml/min 時，於135~138 間 CO 轉化率可達99.8%。
- 4.增加空氣量的供給可使 CO 濃度下降至某一限值的時間縮短，例如當空氣流量為23 ml/min 時，通氣體進入反應器9分鐘後 CO 濃度可降低至20ppm；當空氣流量為34 ml/min 時，通氣體進入反應器7分鐘後，CO 濃度可降低至20ppm 以下。
- 5.氫氣(H₂)反應穩定時，其排放濃度並未隨反應器操作溫度而有明顯的變化。當空氣流量為23及34ml/min 時，H₂排放濃度分別為62及65%。增加空氣的供給會使 H₂排放濃度降低，其原因包括提供更多的氧氣使 H₂氧化，以及原始的 H₂濃度被空氣混合稀釋所導致。
- 6.添加及未添加水氣其 CO 排放最低濃度接近。添加水氣時，CO 排放低濃度的最佳操作溫度範圍較未添加水氣時廣。未添加水氣時 CO 排放濃度低於20ppm 的操作溫度在160 左右；而添加5%水氣時，CO 排放濃度低於20ppm 的操作溫度則擴大為160~170 。較大的操作溫度範圍有利於實際應用時對於反應器內溫度波動的容忍度。適度水氣添加對 Pt/Al₂O₃觸媒進行 CO 轉化有正面的效益。

六、參考文獻

- 1.Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M. J., Delmon, B., "Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, Fe₂O₃, and Co₃O₄", J. Catal. Vol. 144, 175-192 (1993)
- 2.Igarashi, H., Uchida, H., Suzuki, M., Sasaki, Y., Watanabe, M., "Removal of

60 燃料電池之微流道反應器一氧化碳轉化去除研究

- carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite”, *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 159, 159-169 (1997)
3. Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A., Behm, R. J., “Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃”, *J. Catal.*, Vol. 171, 93-105 (1997)
4. Manasilp, A., Gulari, E., “Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications”, *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 37, 17-25 (2002)
5. Son, I. H., Shamsuzzoha, M., Lane, A. M., “Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by New Pretreatment for Low-Temperature Preferential Oxidation of CO in H₂ for PEM Fuel Cells”, *J. Catal.* Vol. 210, 460-465 (2002)
6. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Papadopoulou, Ch., Batista, J., Hocevar, S. and Matralis, H.K., “A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ γ -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen”, *Catal. Today*, Vol. 75, 157-167 (2002)
7. Rosso, I., Galletti, C., Saracco, G., Garrone, E., Specchia, V., “Development of A zeolites-supported noble-metal catalysts for CO preferential oxidation: H₂ gas purification for fuel cell”, *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 48, 195-203 (2004)
8. Liu, X., Korotkikh, O., Farrauto, R., “Selective catalytic oxidation of CO in H₂: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst”, *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 226, 293-303 (2002)
9. Sirijaruphan, A., Goodwin, J. G., Jr., Rice, R. W., “Effect of Fe promotion on the surface reaction parameters of Pt/ γ -Al₂O₃ for the selective oxidation of CO”, *J. Catal.*, Vol. 224, 304-313 (2004)
10. İnce, T., Uysal, G., Akın, A. N., Yıldırım, R., “Selective low-temperature CO oxidation over Pt-Co-Ce/Al₂O₃ in hydrogen-rich streams”, *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 292, 171-176 (2005)