

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

電漿改質銅鋅鋁系觸媒轉化成氣產製甲醇及二甲醚生質燃料

**Plasma Modification of Cu-Zn-Al Catalysts for Conversion of  
Syngas into Methanol and Dimethyl Ether Biofuels**

計畫編號：1012001INER015

受委託機關(構)：中原大學

計畫主持人：魏大欽

聯絡電話：03-2654124

E-mail address：tcwei@cycu.edu.tw

核研所聯絡人員：李灝銘 博士

報告日期： 101 年 11 月 30 日

## 目錄

中文摘要	1
英文摘要	2
壹、研究起源與目的	3
貳、研究方法與過程	5
一、電漿改質實驗	5
二、觸媒物化分析	6
三、合成氣轉化二甲醚實驗	7
四、反應動力學研究	7
五、以高溫微波電漿直接製備觸媒之可行性實驗	8
參、主要發現與結論	10
一、電漿改質鍛燒後觸媒之結果	11
二、電漿鍛燒觸媒之結果	24
三、合成氣轉化二甲醚之反應動力學模擬	34
四、以高溫微波電漿直接製備銅鋅鋁系觸媒之可行性探討	45
五、結論與建議	51
肆、參考文獻	53

## 中文摘要

電漿催化在過去研究中已被證實有別於傳統觸媒，具有特殊的物化特性，但電漿與觸媒之交互作用相當複雜，相關的研究仍處於啟蒙階段，許多學理與機制尚待釐清。本研究針對 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒開發電漿改質製程，除了低壓電漿改質鍛燒後觸媒，並探討直接以低溫電漿處理取代觸媒鍛燒與改質步驟，以提升其於合成氣合成二甲醚之轉化率與選擇性。最後，本研究探討以高溫微波電漿直接將前驅物溶液製備 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒之可行性。實驗結果發現，氧氣電漿處理程序可直接取代傳統鍛燒程序，並可進一步提升 CO 之轉化率與二甲醚之產率，直接以高溫電漿則可將前驅物溶液快速製備成具奈米結構之 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒。

## **Abstract**

A novel glow discharge plasma modified Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared with the goal to improve its performance on the dimethyl ether synthesis. Not only the plasma modification process is studied, the feasibility of using plasma to replace traditional calcination process was also investigated. The results showed that, although the catalysts' BET surface areas after plasma modification or plasma calcination were lower than the traditional-calcined catalyst, the copper surface area and metal dispersion of the catalysts increased after plasma modification. The catalytic performances of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> plasma modified catalysts (after calcination) are better than untreated catalyst. Moreover, the catalyst activity enhanced after O<sub>2</sub> plasma calcination which compared with traditional-calcined catalyst, due to the remarkable decrease of the copper oxide crystalline size according to XRD analysis. Finally, a kinetic model was established for the DME synthesis from syngas over the catalyst. The kinetic parameters of the model reactions were determined by regression from experimental data. The model was found to predict well on the product flowrate and reactant conversion of syngas to DME reaction under different conditions.

## 壹、計畫緣起與目的

自工業革命以來，人類對能源的使用量不斷的增加，而目前石油被廣泛使用為燃料及石油化學品的原料。近年由於石化燃料即將耗盡，石油價格不斷飆漲，能源安全無非各國政府面臨的考驗。此外，傳統石化燃料燃燒後產生的溫室氣體，造成全球暖化、氣候變化異常劇烈。如何解決能源危機、與環境的永續發展的議題持續受到重視；尋找一個潔淨、穩定的能源為各國研究人員的共同目標。

二甲醚 (dimethyl ether) 簡稱 DME，目前主要作為化妝品的噴霧劑，其物理性質與液化石油氣 (LPG) 非常相近，可作為燃料，補充油料的不足，而且二甲醚燃燒後產生  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$  等溫室氣體的排放量極低；就燃料的用途、效率以及經濟、環保議題的考量，二甲醚可說是相當具發展潛力的替代燃料。[1]

目前生產二甲醚的製程分為兩種，包括一步合成法與二步合成法。二步合成法乃由合成氣於銅系觸媒作用下轉化甲醇，再將甲醇脫水而得二甲醚。新的一步合成二甲醚法則是利用銅系觸媒與脫水催化劑 (HZSM-5、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 之雙功能觸媒 (Bi-functional catalysts) 共同作用下，在同一個反應器下同時進行合成氣轉化甲醇與甲醇脫水反應，提升二甲醚的產率。在合成甲醇中以  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  觸媒為許多學者所研究，傳統共沉澱法製備  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  觸媒之程序為：沉澱、洗滌、過濾、鍛燒、及還原等步驟。