

燃 燒 季 刊

Combustion Quarterly

第二十一卷 第三期

中華民國一百零一年八月出版

Vol. 21, No.3

August 2012

目 錄

CONTENTS

編輯札記	1
江鴻龍、陳維新	
噴射引擎機車使用酒精混合汽油為燃料所致氣態污染物影響	2
姚永真、吳信賢、蔡俊鴻、王蕙婷	
以實驗設計法探討VOCs完全氧化觸媒製備參數	18
吳信賢、周更生	
稼接奈米碳管之活性碳纖維作為氣相吸附劑之應用研究	31
江右君、林韋翔	
添加炭材對於拜香燃煙特性之影響	43
柯子星、楊奇儒、黃勝啟、林建佑	
空氣對流場中水滴對生質柴油油滴燃燒特性之影響	56
黃俊賢	
10kg/hr實驗室級漿態燃料挾帶床氣化爐	67
楊授印、楊曜維、潘則瑋、張哲川、沈政憲	
徵稿說明	82

編輯札記

自工業革命以來，機器大量取代人力，人類對能源的需求與耗用不斷地增加，對燃燒化石燃料以取得動力及電力的方式依賴甚深，燃燒的同時也排放鉅量的溫室氣體到大氣中，使得全球暖化進而產生氣候變遷的危機，此外，石化燃料於工業燃燒應用時亦伴隨著各種廢氣污染產生，對全球生態環境造成巨大災害，嚴重影響人類生態環境，使得開發再生能源及污染控制成為各國重要發展方向，故思考如何開發再生能源、減少能源使用與降低污染來改善生活環境品質並追求永續發展。本期共刊登六篇專業論文，分別來自大專院校、工研院等單位之研究成果，工業技術研究院綠能與環境研究所姚永真研究員於四行程噴射引擎機車，使用15 vol%乙醇之酒精汽油為燃料使引擎尾氣排放污染物減少之研究；工業技術研究院綠能與環境研究所吳信賢研究員利用觸媒氧化方法處理VOCs觸媒，而製程條件的研究結果可以做為低溫VOCs觸媒氧化處理的參考；元智大學機械工程學系江右君教授利用化學氣相沈積法在聚丙烯腈(PAN)系列活性碳纖維(ACFs)表面稼接奈米碳管(CNTs)，將二者結合形成不同尺度之複合吸附材料，吸附效率大於單一吸附材料；高鳳數位內容學院通識中心柯子星教授及嘉南藥理科技大學環境工程與科學系楊奇儒教授針對自製拜香(新山香、老山香)添加市售炭材(竹炭、活性炭)可增加拜香之燃燒速率、減少懸浮微粒、固相多環芳香烴化合物(P-PAHs)及總毒性當量(Total-BaPeq)之排放來達到研發低汙染拜香之重要參考依據；臺北城市科技大學機械工程學系黃俊賢教授利用空氣對流場中位於生質柴油油滴前方之水滴對生質柴油油滴燃燒火焰型態與燃燒率；國立虎尾科技大學機械與機電研究所楊授印教授與財團法人工業技術研究院沈政憲研究員開發的10 kg/hr實驗室級漿態燃料挾帶床氣化爐技術，發現氣化流場中的溫度分佈與漿態燃料的含水率及滯留時間有密切的關係，影響漿態燃料的氣化效率。透過以上各個研究了解到能源效率及污染控制上有更進一步的發展，達成節能減碳的預期目標。

整體而言，本期的內容相當精彩及多元化，閱讀過程絕對是一場知的饗宴，也請本刊讀者繼續支持及踴躍投稿本期刊，共同推動燃燒與能源科技之知識分享及研究交流。

副總編輯 江鴻龍

總編輯 陳維新

噴射引擎機車使用酒精混合汽油為燃料所致氣態污染物影響

Gaseous Pollutant Emissions from Fuel-Injection Motorcycle Fuelled by Ethanol-Gasoline blend

姚永真¹、吳信賢²

Yung-Chen Yao, Sean Wu

工業技術研究院綠能與環境研究所

Green Energy and Environment Research Laboratory, Industrial Technology Research Institute

蔡俊鴻³、王蕙婷⁴

Jiun-Horng Tsai, Yi-Ting Wang

國立成功大學環境工程學系

Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

摘要

本篇文章研究探討四行程噴射引擎機車，使用 E15 酒精汽油與 95 市售無鉛汽油為燃料所致引擎尾氣排放污染物於無觸媒排氣管條件下之差異。測試作業於車體動力計上進行，行駛型態為依國內標準測試程序 CNS 11386 採冷啟動測試。解析項目包括：法定污染物、揮發性有機污染物、醛酮類化合物及有機性有害污染物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲醛及乙醛)，並探討臭氧生成潛勢影響。

研究結果顯示，四行程噴射引擎機車使用 E15 酒精汽油 CO (2.38 g/km)與 THC (0.47 g/km)排放係數相較使用 95 市售油皆為減量，減量比例約 10%，NO_x 排放係數則無明顯減量。於總有機化合物及烷類、烯類及芳香烴等族群，使用酒精汽油為燃料所致排放係數亦較市售油為低；醛酮化合物排放係數呈相反趨勢，與市售油相較排放增加約 22%，原因為醇類燃燒易生成甲醛及乙醛所致。有機性有害空氣污染物分析結果顯示，噴射引擎機車使用酒精汽油為燃料對苯、甲苯、乙苯及二甲苯排放係數皆呈減量，減量比例為 13-22%；然會大幅增加乙醛排放，排放係數由 3.3 mg/km 增加為 6.6 mg/km。臭氧生成潛勢結果顯示，使用 E15 酒精汽油為燃料之四行程噴射引擎廢氣排放約降低 11% 總臭氧生成潛勢(0.85 g-O₃/km)，主要係因烷類、烯類及芳香烴類化合物皆有減量所致。

關鍵字：E15 酒精汽油、95 無鉛汽油、基準污染物、有機性化合物、臭氧生成潛勢

¹ 工業技術研究院綠能與環境研究所，研究員，E-mail: ycyao@itri.org.tw

² 工業技術研究院綠能與環境研究所，經理

³ 國立成功大學環境工程學系，教授

⁴ 國立成功大學環境工程學系，碩士研究生

Abstract

In this study, two four-stroke motorcycle with fuel-injection engine, were tested to evaluate the effects of ethanol-gasoline blend on air pollutant emissions. Gasoline contains 15 vol% ethanol (E15) and with a constant research octane number was used as test fuel. The commercial unleaded gasoline (RF) was also tested as a reference case. Economic Commission for Europe cycle was used for the motorcycle emission test. Criteria air pollutants (CO, THC, and NO_x) and organic air pollutant groups were analyzed. The results showed that the CO emissions (2.38 g/km) of E15 decreased by 10% for fuel-injection engines, when compared with those of RF. THC emissions also showed a reduction by 10% for fuel-injection engine (0.47 g/km). A comparable trends for NO_x emission was observed as using E15. Organic air pollutant group emission factors of E15, except carbonyl, were lower than those of RF for the test motorcycle. High emissions of acetaldehyde contributed high carbonyl group emission while using ethanol blend. Furthermore, the results of ozone-forming potential also show that using E15 may lead to low ozone-forming potential (0.85 g-O₃/km) as compared to unleaded gasoline (0.95 g-O₃/km).

Keywords: E15 blend, commercial unleaded gasoline, criteria and organic air pollutants, ozone-forming potential (OFP).

一、前言

過去十年間由於石油短缺造成高油價時代來臨，使得酒精混合汽油 (ethanol-gasoline blends) 已廣於世界各國以清潔燃料或替代燃料之姿導入燃油市場。推廣使用酒精混合汽油亦被視為空氣品質改善及溫室氣體管理措施之一。目前用於車輛運輸之酒精混合汽油之酒精比例相當廣泛，乙醇添加比例由 3% 至 97% 皆可見。表一為目前世界主要國家推廣之酒精汽油比例整理。亞洲國家亦開始導入酒精混合汽油推廣政策，中國及泰國以添加 10 vol% 乙醇之 E10 酒精汽油為主，印度及菲律賓則以添加 5 vol% 乙醇之 E5 酒精汽油為主[1-3]。國內對酒精汽油之推廣，於 2005 年全國能源會議結論已訂定生質酒精發展目標，於經濟部能源局於 2006 年 10 月提出「推動生質酒精執行計畫書」規畫自 2007 年起先推動添加 3 vol% 乙醇之 E3 酒精汽油，2011 年全國全面供應 E3，目標推廣量為 10 萬公秉，但考量車輛適用性，加油站將同時販售酒精汽油及傳統汽油；至 2025 年目標為 10% 汽油以生質酒精(E10)替代，並全面供應 E10 酒精汽油[4]。表二為我國推動酒精汽油之發展階段。

一般來說，各國中以添加 10 vol%乙醇之酒精汽油(稱為 E10)最為廣泛使用。使用 E10 時，車輛不須使用任何特殊規格之供油系統，也就是直接以現有汽車供油系統或技術即可使用 E10 做為燃料[5]；而添加高含量乙醇之酒精汽油(如：E85)則於經特殊設計之引擎車輛上才可使用。乙醇含有氧原子，與汽油混合後，可配製程具有高含氧量且辛烷值之燃油，此特點勢必會影響車輛引擎燃燒效率，同時影響尾氣排放空氣污染物特徵。

表一、主要國家推廣之酒精汽油比例

名稱	酒精與汽油比例	國家
E3	3%酒精+97%汽油	日本
E5	5%酒精+95%汽油	歐盟、印度
E10	10%酒精+90%汽油	美國、澳洲、大陸、泰國、阿根廷
E20~25	20-25%酒精+80-75%汽油	巴西
E85	85%酒精+15%汽油	美國、瑞典
E93	97%酒精+3%汽油	巴西

表二、我國推動酒精汽油發展階段

	2007-2008 年	2009 年	2011 年
推廣策略	綠色公務車計畫	都會區 E3 計畫	全面供應 E3
目標推廣量	770 公秉	1.2 萬公秉	10 萬公秉
執行重點	- 鼓勵台北市公務機關車輛使用，並開一般適用車輛選用 - 優先使用農委會試量產國產酒精，不足部份以進口酒精補充	- 於北高兩市加油站供應 E3 酒精汽油 - 優先使用農委會試量產國產酒精，不足部份以進口酒精補充 - 提供價差補助，提高市場誘因	- 加油站同時供應傳統汽油及 E3 酒精汽油 - 採自由市場機制，開放進口 - 提升生產技術，降低成本，並規劃市場誘因

使用酒精混合汽油對車輛污染排放影響之文獻甚多[1,6-15]，多數研究指出於火星塞點火引擎(即汽油引擎)使用酒精混合汽油所致一氧化碳(CO)及總碳氫化合物(THC)排放濃度較使用傳統汽油為低[1,7,10,11]，主要原因即在於乙醇提供較多的氧原子，使得引擎燃燒更為完全。使用酒精混合汽油為燃料，也會使苯、1,3-丁二烯、甲苯、二甲苯等有害空氣污染物排放降低，且有隨乙醇添加比例增加而有更多減量之現象[7,13-15]；但同時會增加醛類化合物排放，特別是乙醛[14,16]。

雖然已有許多酒精混合汽油對車輛污染排放影響之研究報告，但測試車輛仍以汽車引擎居多。然亞洲國家中，中國、印度、泰國、印尼、台灣及越南等國家擁有機車數超過一千萬輛，其中小引擎容量者(排氣量小於 150 cm³)約佔總車輛數之 50-90%，四行程機車已漸為主流車款。機車排放空氣污染物所致空氣品質問題已成為這些亞洲國家共同關切的議題，特別是在都會地區。例如在曼谷機車排放之 CO 及 THC 分別佔汽油車所致排放之 30%及 70% [17]；國內則有 28%的 CO、52%的 THC 及 19%的氮氧化物(NO_x)是由機車排放所貢獻[18]。由於機車與汽車引擎存有差異性，於小排氣量機車引擎使用酒精汽油可能所致空氣污染排放特徵具重要性。

台灣自民國 96 年 1 月 1 日起實施機車第五期排放標準，導入噴射引擎技術藉此取代化油器引擎，並自 98 年起全面銷售噴射引擎機車，可預期未來 10 年間台灣機車數量將逐漸由噴射引擎取代化油器引擎。本團隊已針對小排氣量之化油器引擎機車使用酒精汽油所致排氣特徵進行相關測試研究[19,20]，本篇文章乃以四行程噴射引擎機車為測試機車，探討使用酒精汽油與市售無鉛汽油為燃料所致引擎尾氣排放污染物之差異，期能提供讀者瞭解酒精汽油應用於機車引擎時可能造成之空氣污染排放特徵及空氣品質影響。

二、化研究方法

本研究以噴射引擎機車為對象，以 E15 酒精汽油為測試油品，量測項目包括：基準空氣污染物、揮發性有機污染物、醛酮化合物及有機性有害污染物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲醛及乙醛)等；另針對排放之有機空氣污染物計算臭氧生成潛勢值(ozone formation potential, OFP)，測試結果則與化油器引擎進行比較。

2.1 測試機車

測試機車採四行程引擎及噴射供油系統，排氣量為 125 cm³；另為呈現油品所致排放影響，測試機車未裝設觸媒轉換器。共有 2 部符合五期排放標準之同款全新機車進行尾氣排放測試。為使篩選測試車具代表性，本研究乃參考環保署機車新車型審驗資料及新車銷售數，選購前五名引擎族之車型。

2.2 測試油品

本研究使用二支測試油，一支為添加酒精比例為 15%之汽油(E15)，所使用酒精純度為 99.5%以上之無水酒精；另一支為參照油(市售 95 無鉛汽油, RF)，做為測試比較基準。測試油品乃委請國內煉油業者協助配置，並由驗證合格油品成分分析實驗室依標準測試方法進行油品成份含量測試，分析項目包括辛烷值、密度、苯含量、含氧量、熱值等，結果如表 3 所列。

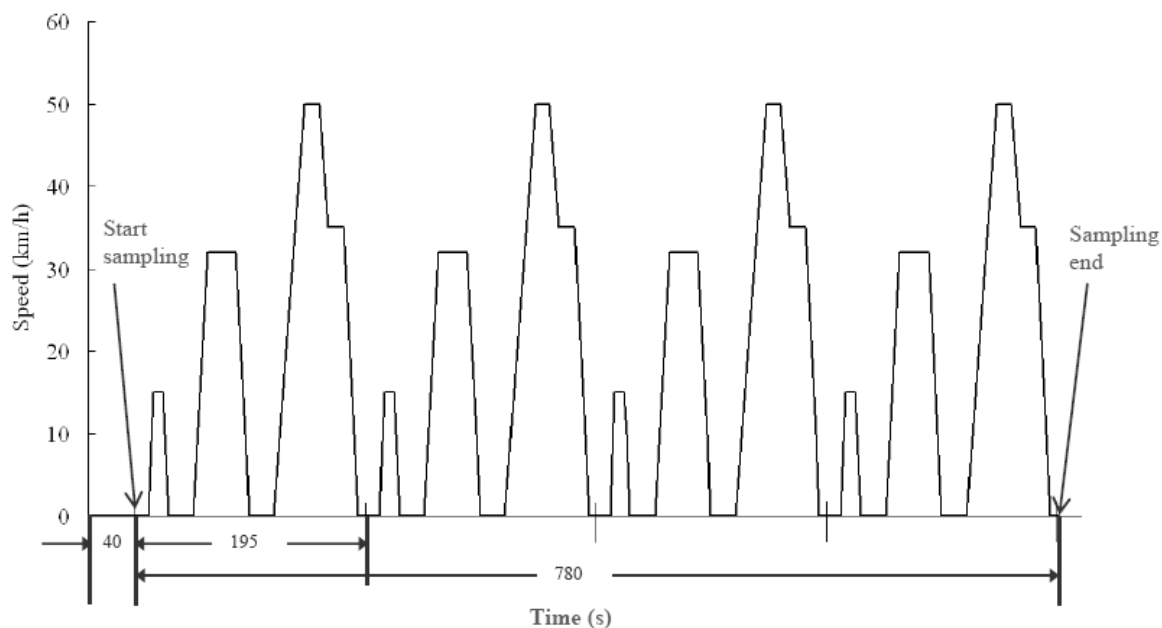
表三、測試油成份資料

油品成份	酒精汽油(E15)	95 無鉛汽油(RF)
辛烷值(Research Octane Number)	95.2	95.0
乙醇含量(vol%)	14.7	0
氧含量(wt%)	5.4	1.9 (MTBE)
芳香烴含量(vol%)	22.9	29.9
烷烴含量(vol%)	8.4	10.6
烯烴含量(vol%)	15.2	10.6
環烷烴含量(vol%)	5.8	5.9
苯含量(vol%)	0.6	0.6
淨熱值(J/g)	2380	2430

2.3 測試步驟

所有尾氣排放量測作業皆於國內機車製造廠商之合格動力計實驗室進行，測試機車架設於車體動力計(chassis dynamometer)上，以國內機動車輛行車型態規定法規及 CNS 11386 方法，亦即「歐洲經濟同盟之市區行車型態」(ECE Cycle 15)，以冷車啟動並進行四個循環測試。車體動力計實驗室設備及型號為：動力計主體(MEIDEN, 20KW)、駕駛輔助器、風場模擬系統、排氣稀釋系統、油耗測定系統、定容取樣系統(HORIBA CVS-51S)及廢氣分析儀(HORIBA MEXA-7200)。行車型態採 ECE Cycle，完整的 ECE 型態包含四個循環，每個循環為 195 秒，總測試時間為 780 秒，行駛型態包括怠速、加速、減速及定速，行駛總距離為 4 公里，平均時速為 19 公里，最高時速為 50 公里。ECE 行車型態如圖一所示。

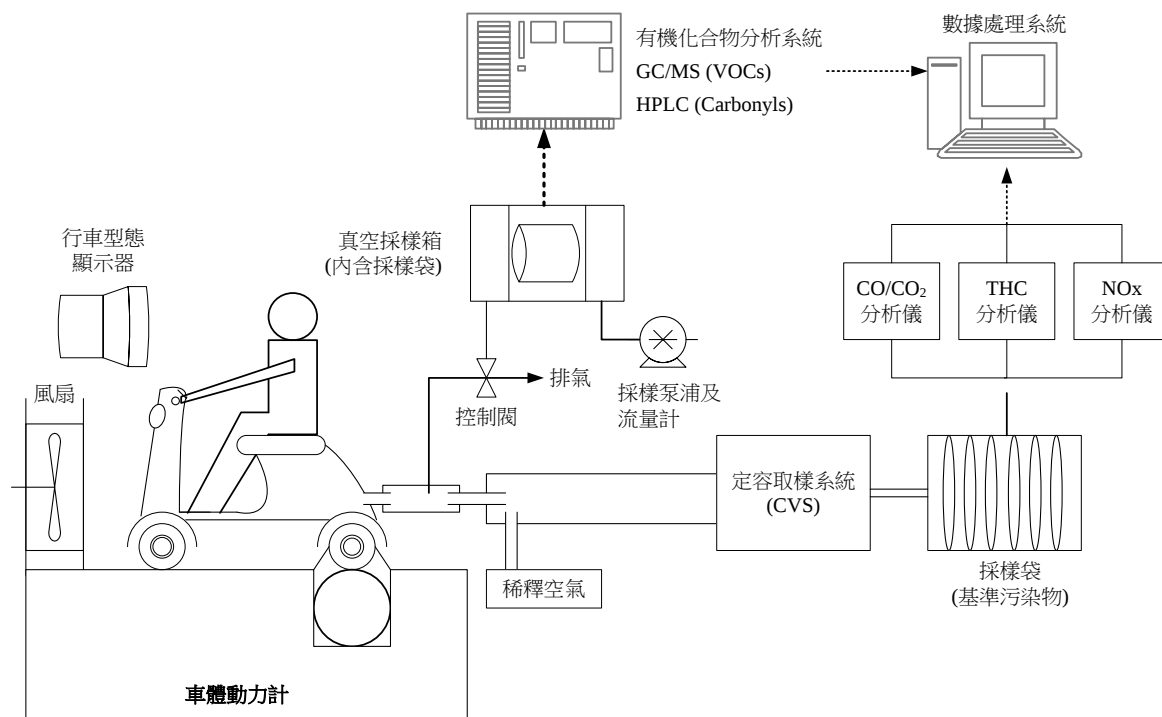
進行測試前，先以測試油將測試機車之油路進行清洗，確保測試油不受到前次測試油品造成影響；而後將機車須淨置 6 小時以上，但不可超過 30 小時。進行機車污染排放測試前，測試機車須先進行基本檢查，之後先行駛 40 秒怠速運轉才開始進行 ECE cycle，四個循環排氣測試皆收集於一個採樣袋中。



圖一、ECE 行車型態「速度與時間」分佈圖

2.4 採樣及分析步驟

圖二為採樣作業程序示意圖。採樣工作分為二大部份，一為 CO、THC 及 NO_x 等基準污染物，另一為揮發性有機物(VOCs)及醛酮化合物等有機性空氣污染物。



圖二、氣態污染物測試作業程序示意圖

2.4.1 基準污染物

測試機車於車體動力計行駛行車型態期間，尾氣排放經由定容等比例採樣系統直接送至 Tedlar 採樣袋蒐集，採樣完成後即以廢氣分析儀分析基準污染物濃度；CO 以非發散性紅外線分析儀(non-dispersive infrared analyzer)測得，THC 以火焰離子偵測器(flame ionization detection analyzer)，NO_x (NO 及 NO₂)以化學發光分析儀(chemiluminescence detection analyzer)。

QA/QC 測試程序乃符合測試程序要求，每日做一次標準氣體校正，標準氣體(CO、C₃H₈、NO 以及 CO₂)與高純度氮氣(99.95%)混合，所有測量儀器精確度為±3%。背景濃度亦一併量測，各污染物之背景濃度分別為 CO 1ppm、THC 4ppm C、NO_x 0.1ppm、CO₂ 0.04%，皆遠低於樣品濃度值。

2.4.2 有機性空氣污染物

機車排放有機性空氣污染物之採樣作業依美國聯邦環保署 Method 18 之「組合型採樣袋採樣與分析之採樣方法」及 Method TO-11A「利用 DNPH 吸附劑收集醛酮化合物與 HPLC 分析」，分別用於採集機車尾氣之揮發性有機物及醛酮化合物。VOCs 採集係將排放尾氣直接導入排氣管後端連接之採樣設備，包括鐵氟龍採樣管線、真空採樣箱及 Tedlar 採樣袋(10 升)。完成 VOC 採樣後，立即進行醛酮化合物之吸附作業，將採樣袋中所得廢氣以固定流量通過 2,4-DNPH 吸附管(Supelco)，藉以採集醛酮化合物；另為確保樣品為機車尾氣之醛酮化合物原始濃度，皆以貫穿吸附測試。

收集所得採樣袋氣體乃以氣相層析質譜儀(Varian Star 3600 GC /Varian Saturn 2000 MS)進行 VOCs 成份及濃度分析，共計分析 54 種 VOCs 物種；收集醛酮化合物之 2,4-DNPH 吸附管則先經萃取程序萃取出醛酮衍生物，再以高效能液相層析儀(HPLC)進行分析，共計可分析 15 種醛酮化合物。

三、酒精汽油對機車尾氣排放空氣污染物之影響

3.1 基準污染物排放影響

測試噴射引擎機車使用 E15 酒精汽油之 CO 排放係數為 2.38 g/km，較市售 95 無鉛汽油(RF)(2.63 g/km)減少約 10%；THC 排放係數為 0.47 g/km (E15)及 0.52 g/km (RF)，使用 E15 酒精汽油亦呈現較低排放，與 RF 相較減少約 10%；NO_x 排放係數則沒有明顯差異，使用 E15 及 RF 之 NO_x 排放係數分別為 0.32 及 0.31 g/km，排放變化僅約 3%。

相關文獻結果亦指出由於乙醇具有高含氧特性，可以改善燃燒並降低 CO 及 THC 排放[11,16]。除乙醇中氧原子影響外，其他油品組成份亦會影響 THC 排放，例如：芳香烴含量；由表三可知，E15 芳香烴含量(22.9 vol%)較 95 無鉛汽油(29.9 vol%)為低，芳香烴含量降低 THC 排放係數亦可能降低[21-23]。NO_x 生成主要和燃燒尖峰溫度與空燃比有關，與市售油相較，乙醇有較高之潛熱(latent heat)；因此，在進氣行程(intake stroke)中油氣混合溫度降低，使得燃燒溫度較低，進而影響熱氮氧化物(thermal NO_x)形成，降低 NO_x 排放[10,14]。此

外，使用 E15 酒精汽油時，測試機車之 λ 值約為 1.00，接近於理論計量平衡燃燒(stoichiometric burning, $\lambda=1$)，造成較高的燃燒尖峰溫度，則有較多 NO_x 生成。整合前述影響，可能為本研究未呈現 NO_x 排放無明顯變化之原因。

3.2 有機性空氣污染物排放影響

表四為噴射引擎機車使用酒精汽油(E15)及市售油(RF)之有機性空氣污染物排放係數(mg/km)；E15 之總有機性污染物排放係數為 217 mg/km，較市售油低約 14%。VOCs 族群排放係數顯示，使用酒精汽油或 95 市售油之 VOCs 族群排放係數分佈皆為烷類>芳香烴類>烯類>醛酮類。而使用 E15 有較低排放，烷類、烯類及芳香烴排放分別較市售油低約 18%、10%及 14%。但醛酮化合物排放係數則有明顯增加，噴射引擎機車使用 E15 之醛酮化合物排放係數為 14.0 mg/km，市售油則為 11.4 mg/km，酒精汽油所致醛酮化合物排放增加約 22%。於測試機車尾氣中，乙醛(acetaldehyde)為排放增加最多之醛酮化合物(圖三)。烯類於醛類化合物之生成扮演重要角色[24,25]，本研究結果顯示使用酒精汽油時，烯類排放大幅減少，也因此造成一次及二次醛類化合物之形成，特別是乙醛及甲醛。

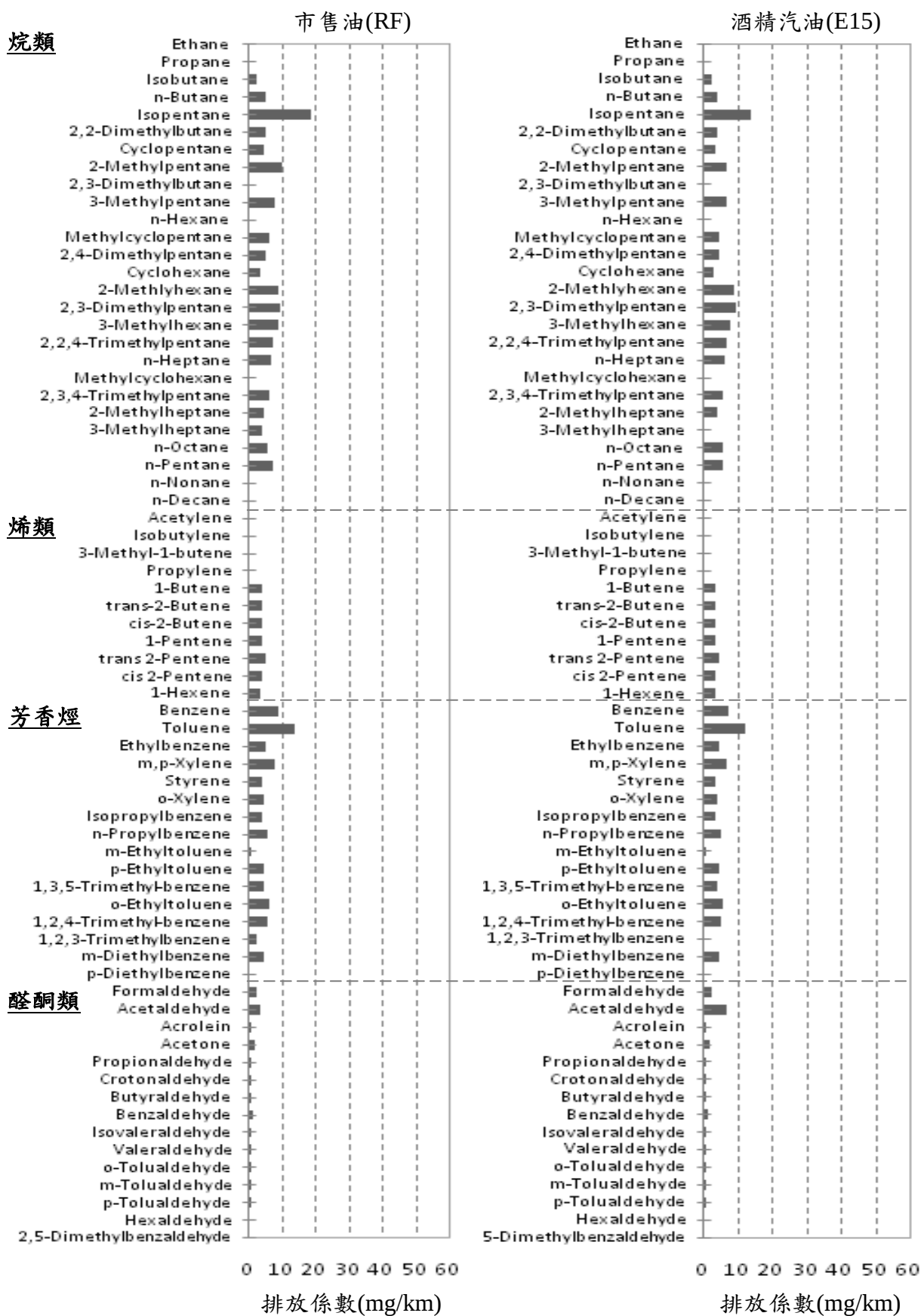
表四、噴射引擎機車使用 E15 及市售油所致有機性空氣污染物排放係數

測試油	排放係數 (mg/km)				
	Total VOCs ^{*1}	烷類 (Alkanes)	烯類 (Alkenes)	芳香烴 (Aromatics)	醛酮化合物 (Carbonyls)
RF	252.3	133.6	27.4	79.9	11.4
		110.1			
E15	217.2	(-18%) ^{*2}	24.6 (-10%)	68.5 (-14%)	14.0 (22%)

^{*1} total VOCs 排放係數為烷類(27 項物種)、烯類(11 項物種)、芳香烴(16 項物種)及醛酮化合物(15 項物種)之加總

^{*2}()內數值為 E15 與市售油(RF)相較之排放係數變化比例

圖三為噴射引擎機車使用 E15 及市售油所致有機性空氣污染物物種特徵。一般而言，烷類、烯類及芳香烴物種在使用 E15 時所致排放皆較市售油為低，排放變化比例由 0.5% (2,3-Dimethylpentane)至-33%(2-Methylpentane)。醛酮類物種中，使用 E15 時有較高的醛類排放係數，與市售油相較，乙醛排放增加 1 倍以上(3.30 mg/km 增加為 6.61 mg/km)為最多，鄰甲苯醛(o-Tolualdehyde)、戊醛(n-Valeraldehyde)、巴豆醛(crotonaldehyde)排放等增加 30%以上，甲醛排放則些微增加約 6%。

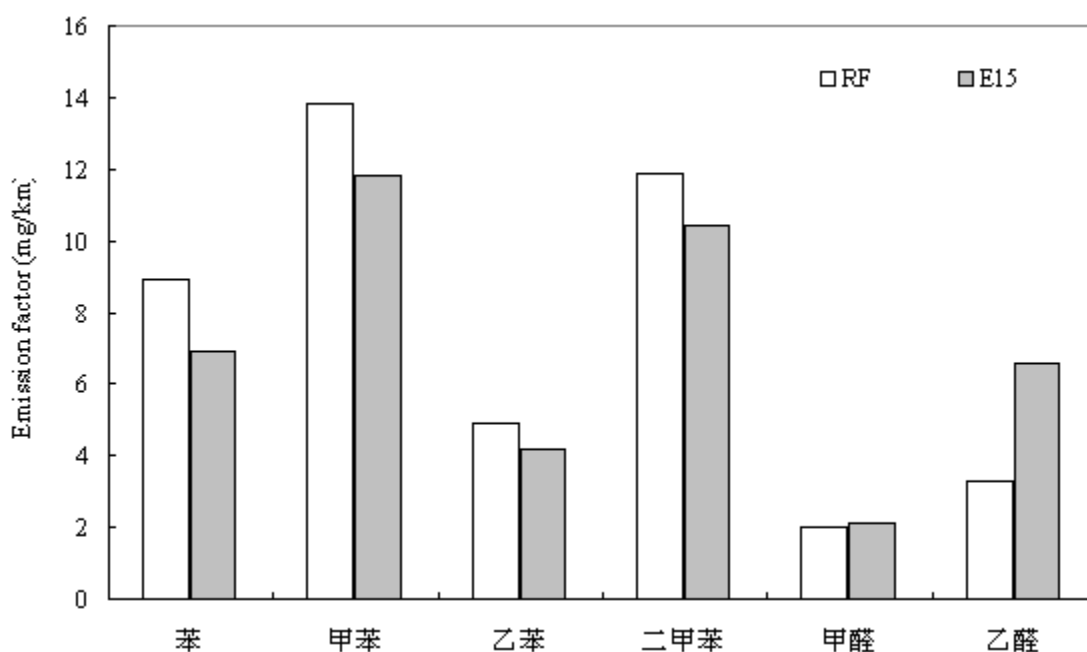


圖三、噴射引擎機車使用 E15 及市售油所致有機性空氣污染物物種特徵

整合實驗結果顯示，使用酒精汽油時烷類、烯類、芳香烴排放皆較 95 市售油低，醛酮化合物排放則有明顯增加。於噴射引擎機車中使用酒精汽油可以有效減少 VOC 族群(烷類、烯類、芳香烴)排放，主要原因為使用酒精汽油可提高油品總含氧量，提升引擎燃燒效率，因而降低 VOCs 族群排放。但使用酒精汽油會增加醛酮類排放，主要原因為醇類替代燃料燃燒時，導致甲醛及乙醛排放量增加，故增加醛酮類排放。

3.3 特定有害空氣污染物排放影響

美國聯邦環保署報告[26]指出 60%苯排放、39%乙醛排放及 33%甲醛排放皆來自於移動源；國外相關研究結果亦指出汽車尾氣排放 VOCs 主要排放特徵成分為苯、甲苯、乙苯、二甲苯[27]。因此，本研究亦針對 6 種移動源有害空氣污染物，包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲醛及乙醛等，討論使用酒精汽油與 95 市售油所致有害空氣污染物排放影響。測試油所致有害空氣污染物之排放係數(mg/km)如圖四所示。

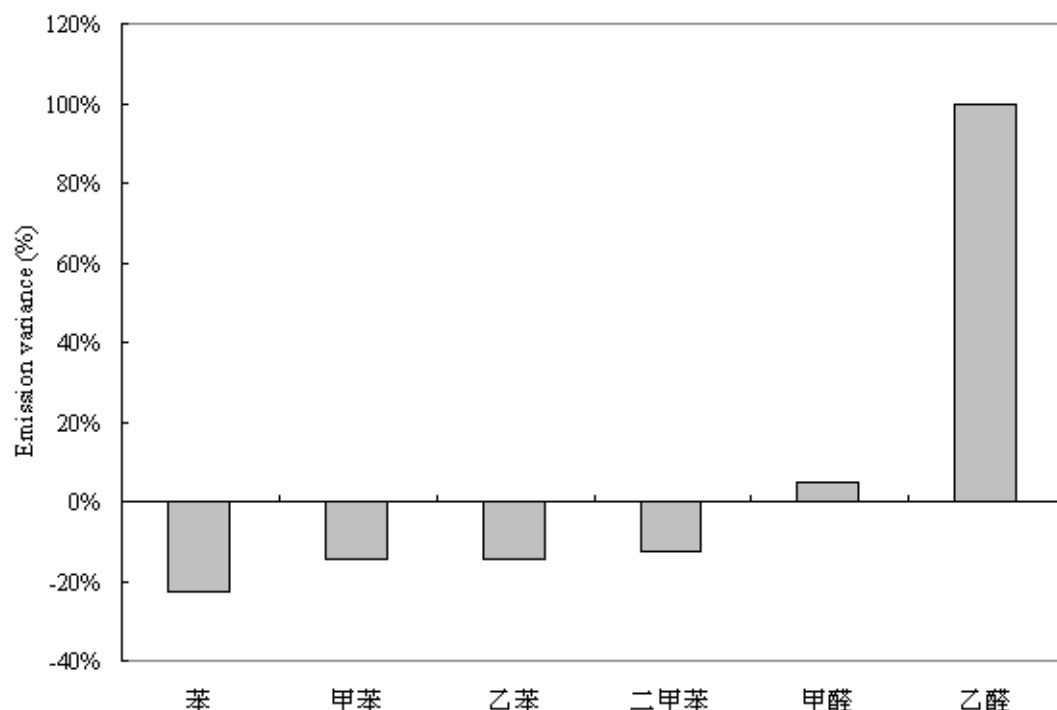


註：E15為添加酒精比例為15 %之汽油；RF為市售95無鉛汽油

圖四、測試油所致有害空氣污染物之排放係數(mg/km)

使用 E15 酒精汽油所致苯排放係數為 6.9 mg/km、甲苯為 11.8 mg/km、乙苯為 4.2 mg/km、二甲苯為 10.4 mg/km、甲醛為 2.1 mg/km、乙醛為 6.6 mg/km。使用 95 市售油所致苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲醛及乙醛之排放係數分別為 8.9、13.8、4.9、11.9、2.0、3.3 mg/km。E15 酒精汽油對苯、甲苯、乙苯及二甲苯(BTEX)排放係數降低比例可達 13~22 % (圖五)。酒精汽油之油品成分芳香烴

含量皆小於市售 95 無鉛汽油，且其含氧量高於 95 市售油，因可降低燃燒不完全而減少引擎尾氣 BTEX 排放。許多研究亦指出使用乙醇為含氧添加劑對引擎尾氣苯、1,3 丁二烯、甲苯和二甲苯等有害空氣污染物排放多為減量[3,28]。



圖五、使用酒精汽油所致有害空氣污染物排放變化

Zervas et al. (2004) [29]指出油品中的芳香烴燃燒時脫去烷基(dealkylation)形成苯自由基(benzyl radical)，與氫結合形成苯；測試油中的市售油具有較高的苯及芳香烴含量，且其含氧量較低，較易產生燃燒不完全，可能因此產生較多的苯排放。甲苯的排放來自於油品未燃燒完全，另一部分形成原因與苯相同，可能為芳香烴脫去烷基而形成甲苯，而增加甲苯排放[29]。乙苯排放亦來自於油品燃燒未完全，且另一部分乙苯的產生原因為汽油中所含甲苯與鄰二甲苯脫去一個氫或甲烷而形成 $\Phi\text{-CH}_2$ ，再與甲基作用形成乙苯。二甲苯排放不僅與油品成分有關，與油品不完全燃燒亦有極大關係；市售油含氧較低，且芳香烴成分較高，推測較易造成燃燒不完全，而產生較多的二甲苯排放。

使用酒精汽油為燃料對乙醛排放呈現明顯增量現象，主要原因為添加乙醇導致燃燒生成醛酮化合物比例增加；使用 MTBE 為汽油含氧添加劑則不會對乙醛排放有影響[14,16,30]。此外，根據文獻指出降低油品中芳香烴成分會增加醛酮排放[8,31]，其原因為降低油品中芳香烴含量會導致油品中的烷烴增加，燃燒烷烴會導致形成甲基(methyl)及乙基(ethyl)的自由基，這些自由基進一步形成甲醛及乙醛[32]。

整體而言，使用 E15 酒精汽油為燃料可有效減少 Total VOCs 及 BTEX 排

放，但相對於乙醛排放則有明顯增加。

3.4 臭氧生成潛勢

VOCs 對於臭氧形成之反應性受許多變數牽連影響，如大氣中不同 VOCs/NO_x 濃度比值、大氣中的稀釋作用和混合層高度，均會影響 VOCs 之反應性，當 VOCs/NO_x 比值在 6~8 範圍內，大部份 VOCs 成分會出現最大增量反應性。為探討各別 VOCs 物種之臭氧產生能力，增量反應性評估法(maximum incremental reactivity, MIR)為最常用之光化反應性評估指標。各別有機性化合物之 MIR 係由美國加州大學 William P. L. Carter 教授所發展，最新一版 MIR 為 2009 年執行加州空氣資源管理局(CARB)計畫之成果[33]。國內研究亦有許多研究採用 MIR 值探討移動源 VOC 排放所造成臭氧生成潛勢[34,35]，本研究亦採用 MIR 值作為光化反應性指標，探討酒精汽油與 VOC 族群對臭氧生成潛勢。

噴射引擎機車使用酒精汽油與市售油為燃料所致臭氧生成潛勢(OFP, g-O₃/km)如表五所示。與市售油相較，測試機車使用較使用 E15 為燃油時有較低的臭氧生成潛勢(0.85 g-O₃/km)，較市售油(0.95 g-O₃/km)之 OFP 降低約 11%。以物種族群來看，在使用 E15 酒精汽油為燃料時，烷類、烯類及芳香烴類所致單位里程臭氧生成潛勢皆較使用 95 市售油為燃料時為低。烷類單位里程臭氧生成變化率為-18%、烯類變化率為-10%、芳香烴變化率則為-15%。醛酮化合物所致臭氧生成潛勢計算結果則顯示使用 E15 酒精汽油有較高之 OFP 值，使用 E15 酒精汽油為燃料所致臭氧生成潛勢為 0.07 g-O₃/km，使用 95 市售油為燃料所致單位里程臭氧生成潛勢為 0.05 g-O₃/km，增加約 44%。

整體而言，使用 E15 酒精汽油為燃料，VOCs 臭氧生成潛勢明顯降低。探討 VOCs 族群導致臭氧生成潛勢之百分比，則顯示芳香烴所致臭氧生成潛勢比例最高，分別佔 Total VOCs 之 45% (E15)及 47% (RF)，烷類所致臭氧生成潛勢最少；此乃因芳香烴之排放濃度高，且光化反應性不弱，因而形成較高臭氧生成潛勢。醛酮化合物所致臭氧生成潛勢主要物種以甲醛及乙醛為主，無論是使用 E15 或 RF，其中乙醛所佔總醛酮化合物比例最高(43-60%)，其次為甲醛(27-37%)，此兩物種所致臭氧生成潛勢之比例約為 80-87%，足以顯示此兩種醛類物種排放於臭氧生成之重要性。

表五、噴射引擎機車使用酒精汽油與市售油為燃料所致臭氧生成潛勢(g-O₃/km)

物種族群	測試油	
	OFP (g-O ₃ /km)	E15
烷烴(Alkanes)	0.18	0.14
烯烴(Alkenes)	0.28	0.25
芳香烴(Aromatics)	0.45	0.38
醛酮(Carbonyls)	0.05	0.07
總計	0.95	0.85

四、結論

此篇文章以噴射引擎機車為測試車輛，於車體動力計上以符合法規之行車型態(ECE cycle)，探討 E15 酒精汽油為燃油所致機車尾氣空氣污染物排放特徵及其臭氧生成潛勢。測試結果並與市售 95 無鉛汽油比較，以展現酒精汽油對目標污染物之排放影響。

研究結果顯示，噴射引擎機車無須調整即可直接使用添加 15 vol%乙醇之酒精汽油(E15)。於基準污染物排放測試結果指出使用 E15 為燃油，其 CO 及 THC 排放係數較使用市售油時降低約 10%，但於 NO_x 排放係數則無明顯變化。E15 酒精汽油對烷類、烯類及芳香烴類化合物亦有減量效果，但會增加醛酮化合物排放，與市售油相比增量達 22%，特別是乙醛排放增加更為明顯，超過 1 倍以上。特定有害空氣污染物之排放影響則顯示使用 E15 於四行程噴射引擎機車時，可使苯、甲苯、乙苯及二甲苯產生不同程度地減量；然會大幅增加乙醛排放，主要係由於醇類於燃燒過程部分氧化所致。以臭氧生成潛勢來看，使用 E15 酒精汽油為燃料，VOCs 臭氧生成潛勢明顯降低，OFP 降低約 11%；主要係因烷類、烯類及芳香烴類化合物皆有減量所致。

本研究初步展示噴射引擎機車使用 E15 酒精汽油之氣態空氣污染物排放特徵，對基準污染物及部份有機性氣態污染物減量具有正面助益，唯實驗車輛數較少且僅測試添加 15 vol%乙醇之酒精汽油，仍需持續有更多實測數據對排放氣態污染物、臭氧生成潛勢，乃至於人體健康影響予以評估，以提供完整訊息予環保單位或能源單位，做為推行酒精汽油政策之參考。

五、參考文獻

1. US EPA, *Final Regulatory Impact Analysis: Changes to Renewable Fuel Standard Program*, EPA-420-R-10-006, Washington, DC.: U.S. EPA, Office of Transportation and Air Quality, 2010.

2. M. Balat, H. Balat and Recent Trends, Global Production and Utilization of Bio-ethanol Fuel, *Applied Energy*, Vol. 86, pp. 2273-82, 2009.
3. A. Zhou and E. Thomson, The Development of Biofuels in Asia, *Applied Energy*, Vol. 86, pp. S11-S20, 2009.
4. 梁啟源、鄭睿合，我國推動生質酒精發展之長期政策及策略，*臺灣銀行季刊*，第61卷，第1期，2010。
5. RFA. Ethanol Industry Outlook, *Renewable Fuels Association*, Washington, DC, 2011.
6. W. D. Hsieh, R. H. Chen, T. L. Wu and T. H. Lin, Engine Performance and Pollutant Emission of an SI Engine Using Ethanol-gasoline Blended Fuels, *Atmospheric Environment*, Vol. 36, pp. 403-410, 2002.
7. S. T. Leong, S. Muttamara and P. Laortanakul, Applicability of Gasoline Containing Ethanol as Thailand's Alternative Fuel to Curb Toxic VOC Pollutants from Automobile Emission, *Atmospheric Environment*, Vol. 36, pp. 3495-3503, 2002.
8. E. Zervas, X. Montagne and J. Lahaye, Emission of Alcohols and Carbonyl Compounds from a Spark Ignition Engine: Influence of Fuel and Air-fuel Equivalence Ratio, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, pp. 2414-2421, 2002.
9. M. Al-Hasan, Effect of Ethanol-unleaded Gasoline Blends on Engine Performance and Exhaust Emission, *Energy Conversion and Management*, Vol. 44, pp. 1547-1561, 2003.
10. B. Q. He, J. X. Wang, J. M. Hao, X. G. Yan and J. H. Xiao, A Study on Emission Characteristics of an EFI Engine with Ethanol Blended Gasoline Fuels, *Atmospheric Environment*, Vol. 37, pp. 949-957, 2003.
11. F. Yüksel and B. Yüksel, The Use of Ethanol-gasoline Blend as a Fuel in an SI Engine, *Renewable Energy*, Vol. 29, pp. 1181-91, 2004.
12. I. Schifter, L. Dı'az and E. Lo'pez-Salinas, Hazardous Air Pollutants from Mobile Sources in the Metropolitan Area of Mexico City, *Journal of Air & Waste Management Association*, Vol. 55, pp. 1289-1297, 2005.
13. F. D. Stump, K. T. Knapp, W. D. Ray, P. D. Siudak and R. F. Snow, Influence of Oxygenated Fuels on the Emissions from Three Pre-1985 Light-duty Passenger Vehicles, *Journal of Air & Waste Management Association*, Vol. 44, pp. 781-786, 1994.
14. S. G. Pouloupoulos, D. P. Samaras and C. J. Philippopoulos, Regulated and Unregulated Emissions from an Internal Combustion Engine Operating on Ethanol-containing Fuels, *Atmospheric Environment*, Vol 35, pp. 4399-4406, 2001.

15. R. K. Niven, Ethanol in Gasoline: Environmental Impacts and Sustainability Review Article, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 9, pp. 535-555, 2005.
16. L. W. Jia, M. Q. Shen, J. Wang and M. Q. Lin, Influence of Ethanol-gasoline Blended Fuel on Emission Characteristics from a Four-stroke Motorcycle Engine, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 123, pp. 29-34, 2005.
17. J. Xie, J. J. Shah, E. Capannelli and H. Wang, Phasing out Polluting Motorcycles in Bangkok: Policy Design by Using Contingent Valuation Surveys, *World Bank Policy Research Working Paper 3402 (WPS3402)*, 2004.
18. TEPA, Taiwan Emissions Data System, Taipei, Republic of China: *Environment Protection Administration*, 2011.
19. Y. C. Yao, J. H. Tsai and H. L. Chiang, Effects of Ethanol-blended Gasoline on Air Pollutant Emissions from Motorcycle, *Science of the Total Environment*, Vol. 407, pp. 5259-5264, 2009.
20. Y. C. Yao, J. H. Tsai and H. L. Chiang, Emissions of Organic Air Toxics from a Four-stroke Motorcycle by Using Ethanol-blended Gasoline, *Environmental Engineering Science*, Vol. 28, pp. 147-158, 2011.
21. C. L. Goodfellow, R. A. Gorese, M. J. Hawkins and J. S. McArragher, European Programme on Emission, Fuels and Engine Technologies-Gasoline Aromatics/E100 Study. SAE Technical Paper Series, 961072, *Society of Automotive Engineers*, Warrendale, PA, 1996.
22. J. S. McArragher, R. F. Becker, P. J. Bennett, G. Claus, J. Graham, G. Lang, C. J. van Leeuwen, D. Rickeard, F. Schuermann and P. Heinze, *Fuel Quality, Vehicle Technology and their Interactions*, Report No. 99/55, CONCAWE, Brussels, 1999.
23. Y. C. Yao, J. H. Tsai, A. L. Chang and F. T. Jeng, Effects of Sulfur and Aromatic Contents in Gasoline on Motorcycle Emissions, *Atmospheric Environment*, Vol. 42, pp. 6560-6564, 2008.
24. A. P. Altshuller, Estimating Product Yields of Carbon-containing Products from the Atmospheric Photooxidation of Ambient Air Alkenes, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Vol. 13, pp. 131-154, 1991.
25. E. Grosjean, J. B. De Andrade and D. Grosjean, Carbonyl Products of the Gas-phase Reaction of Ozone with Simple Alkenes, *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, pp. 975-982, 1996.
26. U.S. EPA, *Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline, Achieving Clean Air and Clean Water*, Report 420-R-99-021, Washington, DC, 1999.
27. C. C. Chan, C. K. Nien, C. Y. Tasi and G. R. Her, Comparison of Tail Pipe Emissions from Motorcycle and Passenger cars, *Journal of Air & Waste*

- Management Association*, Vol 45, pp. 116-124, 1995.
28. K. T. Knapp, F. D. Stump and S. B. Tejada, The Effect of Ethanol Fuel on the Emissions of Vehicles over a Wide Range of Temperatures, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 48, pp. 646-653, 1998.
 29. E. Zervas, X. Montagn and J. Lahaye, Influence of Fuel and Airfuel Equivalence Ratio on the Emission of Hydrocarbons from a SI Engine, *Experimental findings. Fuel*, Vol. 83, pp. 2301-2311, 2004.
 30. E. Zervas, X. Montagne and J. Lahaye, The Influence of Gasoline Formulation on Specific Pollutant Emissions, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 49, pp. 1304-1314, 1999.
 31. A. Petir and X. Montagne, Effects of the Gasoline Composition on Exhaust Emissions of Regulated and Speciated Pollutants, SAE Technical Paper Series, 932681, *Society of Automotive Engineers*, Warrendale, PA, 1993.
 32. R. MacKinven and M. Hublin, European Programme on Emissions, Fuels and Engine Technologies-Objectives and Design. SAE Technical Paper Series, 961065, *Society of Automotive Engineers*, Warrendale, PA, 1996.
 33. W. P. L. Carter, *Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications*, Prepared for California Air Resources Board Contract 07-339, University of California, Riverside, 2009.
 34. 劉育穎，機車排放醛酮類化合物特徵與光化反應性研究，國立成功大學環境工程研究所碩士論文，90年。
 35. 周欣慧，酒精汽油對不同里程車輛引擎排放氣態污染物影響研究，國立成功大學環境工程研究所碩士論文，97年。

以實驗設計法探討 VOCs 完全氧化觸媒製備參數

Optimization of VOCs catalyst synthesis conditions by fractional factorial design

吳信賢¹

Sean Wu

工業技術研究院綠能與環境研究所

Green Energy and Environment Research Laboratory, Industrial Technology
Research Institute

周更生²

Kan-Sen Chou

國立清華大學化學工程系

Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Hsin Chu,
Taiwan

摘要

在逐步加嚴的排放標準、提高的空污費率以及能源議題等因素驅動之下，節能的揮發性有機物(volatile organic compounds, VOCs)處理技術已日漸具有市場競爭力。利用觸媒氧化處理 VOCs 是其中具有潛力的方式之一。本研究製備中孔洞氧化矽擔載銀觸媒，配合進行物性檢測及丙酮完全氧化反應，其中最佳的結果是總觸媒擔載量為 18 wt%、銀擔載比例為 30 mole%、擔體比表面積為 1000 m²/g、煅燒溫度為 200 °C、煅燒時間為 24 小時。為探討影響 VOCs 觸媒氧化溫度的重要觸媒製程條件，本研究採用五因子二水準部分因子實驗設計 (2⁵⁻¹)，針對上述因子進行觸媒製備條件最佳化。結果顯示觸媒擔載量及煅燒溫度為其中對 VOCs 去除效率影響最大的因子。低觸媒擔載量及低煅燒溫度可有助於降低氧化反應溫度。觸媒製程條件的研究結果可以做為低溫 VOCs 觸媒氧化處理的參考。

關鍵字：揮發性有機物、銀觸媒、部分因子實驗設計

Abstract

The catalytic oxidation is one of the most energy-effective volatile organic compounds (VOCs) abatement technologies. However, further reducing the completely oxidation temperature of VOCs is a challenging task. This work was targeted to enhance the activity of the catalyst for low temperature oxidation of VOCs. The methodology used to meet the goal was the optimization of the synthesis

¹ 工業技術研究院綠能與環境研究所，經理，E-mail: cookwu@itri.org.tw

² 國立清華大學化學工程系，教授

conditions for silver catalyst. In the first part, the lowest oxidation temperature was found to be 195 °C, and the total loading, Ag/MnCe ratio, surface area of support, calcination temperature and calcination time of the catalyst were 18 wt%, 30 mole%, 1000m²/g, 200 °C and 24 hours, respectively. Furthermore, the effects of the synthesis conditions for lowering the oxidation temperature were studied by using the fractional factorial design (FFD). The results show the total loading and calcination temperature were the major factors of the synthesis conditions of the catalyst.

Keywords: Volatile organic compounds, silver catalyst, fractional factorial design

一、前言

歷年來，在逐步加嚴的排放標準、以及逐步提高的空污費率等因素驅動之下，產業界逐漸增加投資在改善空氣污染排放問題。從環保支出統計調查報告可以發現，國內產業部門空氣污染防治支出從 92 年度 195 億到 99 年度的 271 億、成長了接近 40%，而且已經取代水污染防治，成為是國內產業部門環保支出之最大宗。在日漸高漲的能源成本壓力之下，產業部門仍然必須思考如何減少能源使用與降低污染、謀求改善生活環境品質，同時使環保支出合理化的具體做法。以 VOCs 處理為例，提供熱能使 VOCs 完全氧化是常見的處理方式。面對能源議題，低溫氧化 VOCs 的觸媒技術已日漸具有市場競爭力。

觸媒應用在處理 VOCs 的目標是將其完全氧化成無害的 CO₂ 和 H₂O。所使用的觸媒可分為貴金屬(Noble Metal)與一般金屬氧化物(Metal Oxides)，貴金屬的活性較一般金屬氧化物來的好，普遍使用的觸媒如鉑(Pt)、鈀(Pd)等。觸媒材料價格為金屬氧化物觸媒的優勢之一。而且相較於貴金屬之價格昂貴及易燒結、毒化等缺點，金屬氧化物觸媒價格較低、且較無中毒困擾，所以現今研發之趨勢以金屬氧化物為主 (Chuang et al., 1994)。然而銀比起鈀、鉑等常見貴金屬觸媒便宜了許多，因此銀觸媒在材料成本上深具商業價值，其活性值得深入探討。

Cordi 和 Falconer (1997)研究指出，相較於使用 Al₂O₃，Ag/Al₂O₃觸媒雖未增加對 VOCs 的分解速率但可增加完全氧化為水及 CO₂ 的選擇率。Luo 等人 (1998)發現 Ag/Al₂O₃對 CO 及 Acetone 的氧化活性隨 Ag 擔載量而增加，T₉₈ 在 0.2 mol Ag/100g Al₂O₃時最高，分別為 80 °C 及 200 °C。但 Ag 擔載量增加到 0.27 時可能因分散性較差而使得活性不再增加。而 Mn/Al₂O₃和 Co/Al₂O₃的氧化活性均較 Ag/Al₂O₃為低，兩者對 CO 及 Acetone 的 T₉₈分別為 280、260 °C

及 280、280 °C。此外，Luo 等人的研究也顯示添加 Mn、Co、Ce 等助觸媒可以增加 Ag 觸媒對 VOCs 的氧化活性。在總擔載量皆為 0.27 mol /100g Al₂O₃、比例為 4:1 時，Ag-Mn、Ag-Co 對 CO 及 Acetone 的 T₉₈ 分別為 120、180 °C 及 80、190 °C。而 Ce 含量為 Ag 的 20% 的 Ag-Ce 觸媒對 CO 及 Acetone 的 T₉₈ 則分別為 70 及 150 °C。

由於分散性、助觸媒配方等都可能是影響活性因子。本研究擬利用實驗設計法 (Experiment Design) 來找出影響反應之重要因子，作為觸媒製備過程中，製程條件控制或改進的參考。本研究利用中孔材料擔載活性金屬提高分散度，並探討不同配方及擔載量的影響為探討上述因子對於 VOCs 完全氧化活性的影響。此外，觸媒結晶性差異也可能是影響活性的因素。因此本研究設計了一個部份因子實驗同時探討這些因子的影響程度。

二、研究方法

2.1 利用部分因子實驗設計法探討最佳化觸媒製備條件

本研究嘗試採用二水準部分因子設計，進行觸媒製備條件最佳化。希望找出其中對 VOCs 去除效率影響最大的因子。

根據文獻資料及實際測試經驗，在製備條件上之主要關鍵因子例如觸媒擔載量、觸媒配方、擔體比表面積、煅燒溫度、煅燒時間等。因此以五因子二水準部分因子設計 (2^{5-1}) 規劃進行 16 組實驗， 2^{5-1} 因子設計表如表一所示，表中的 Factor A、B、C、D、E 分別代表前述觸媒擔載量、觸媒配方、擔體比表面積、煅燒溫度、煅燒時間等主要關鍵因子。五個因子之高、低水準如表二所示，觸媒總擔載量為 72 及 18 wt%、與助觸媒比例為 30 及 5 mole%、擔體分別為參考 Zhao 等人(1998) 發表方法自行合成的 SBA-15 以及向默克購買的 SiO₂ 粉末；比表面積分別為 1000 及 400 m²/g、煅燒溫度則為 500 及 200 °C、煅燒時間為 3 及 24 小時。

表一、 2^{5-1} 部分因子設計

Std. no.	Factor A 總擔載量	Factor B 與助觸媒比例	Factor C 擔體比表面積	Factor D 煅燒溫度	Factor E 煅燒時間
1	—	—	—	—	+
2	+	—	—	—	—
3	—	+	—	—	—
4	+	+	—	—	+
5	—	—	+	—	—
6	+	—	+	—	+
7	—	+	+	—	+
8	+	+	+	—	—
9	—	—	—	+	—
10	+	—	—	+	+
11	—	+	—	+	+
12	+	+	—	+	—
13	—	—	+	+	+
14	+	—	+	+	—
15	—	+	+	+	—
16	+	+	+	+	+

表二、 2^{5-1} fractional factorial design

	總擔載量	與助觸媒比例	擔體比表面積	煅燒溫度	煅燒時間
	wt%	mole %	m ² /g	°C	h
High level	72	30	1000	500	24
Low level	18	5	400	200	3

2.2 初濕含浸法製備 SBA-15 擔載觸媒

含浸法為最簡單且最基本的觸媒合成方法，是觸媒研究中常採用的方式之一。一般都是將配製的溶液與所要負載的擔體充分混合，然後再經過濾、乾燥、高溫煅燒。以具尺寸效應的金觸媒製備為例，控制金屬前驅液的 pH 值在 6~10 之間，還原及擔體前處理的條件，在氧化鋁擔體上可得到金顆粒大小為 8 nm 的金晶粒(Chang et al., 1998)，一旦提高金觸媒含量時常會形成較大的金晶粒。其他影響金屬分散度的因素例如含浸時間和含浸溶劑特性(如表面張力及黏度)等含浸條件以及孔洞分佈和表面積大小等擔體性質。

而初濕含浸法(Incipient Wet Impregnation)的特色為觸媒上金屬的含量可由所用的金屬離子濃度來控制。詳細步驟如下所示：

1. 取適量 AgNO₃ 加入適量 RO 水(擔體可吸收水量)，攪拌至完全溶解。

2. 取適量擔體，慢慢將步驟 1 溶液加入擔體中，均勻攪拌。
3. 將觸媒前驅物置於 110 °C 烘箱中乾燥 24 小時除去水分。
4. 將乾燥後的觸媒前驅物置於高溫爐中，在 200、500 °C 下煅燒 5 小時。

在本研究的樣品編號方式為 a-b-c-d-e，a 為相對於擔體重量的觸媒擔載量 (wt%)、b 為觸媒配方 (Ag/MnCe mole%)、c 為擔體比表面積 (m^2/g)、d 為煅燒溫度 (°C)、e 為煅燒時間 (h)。

2.3 觸媒鑑定分析

本研究所進行的特性分析包括：使用氮吸附法測定 BET 比表積 (BET surface area)、孔隙體積 (pore volume) 及孔徑大小分佈 (pore size distribution)，以瞭解擔體材料與觸媒在製備過程結構的變化；用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察擔體和觸媒的表面形態。

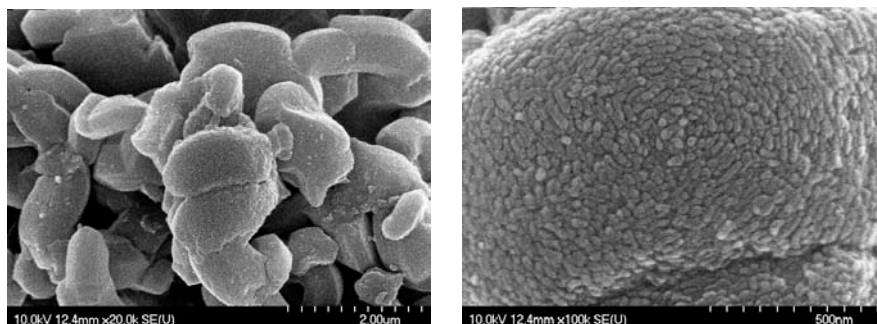
觸媒活性則採用丙酮完全氧化反應進行測試。反應裝置主要包括氣體進料系統、U 型石英反應管及控制反應溫度的管狀高溫爐等所組合而成。活性測試是在適當的溫度控制下進行，配合 GC/FID 進行反應物濃度分析，計算丙酮去除效率並記錄 99% 去除效率的溫度 (T_{99})。詳細步驟如下所示：

1. 稱取適當重量觸媒 ($\text{WHSV}=800 \text{ Lh}^{-1}\text{gcat}^{-1}$)，裝填於 U 型石英管中。
2. 以 100 ml/min 的流速，將丙酮 (250 ppm; balance, air) 攜帶至反應床中進行反應。
3. 以 GC/FID 分析反應後丙酮氣體濃度，取樣分析頻率為 1 次/min。

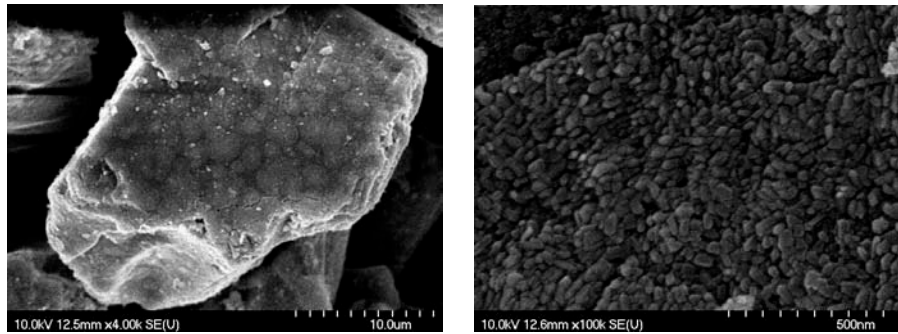
三、結果與討論

3.1 觸媒物性分析

圖一及圖二分別為 SBA-15 及 SiO_2 以初濕含浸法擔載觸媒後的表面結構影像，由圖中可看出長度約 2 μm 的 SBA-15 樣品為長條狀，部分呈現略為彎曲。而 SiO_2 粒子尺度較大 (約數十 μm) 且形狀不規則。由於圖一及圖二中的樣品之觸媒擔載量及配方皆為 high level 條件，SBA-15 及 SiO_2 表面有許多粒子大小均勻約為 20 nm 左右的顆粒且呈現緊密堆積狀。此現象在 low level 條件時不明顯，因此觸媒在表面緊密堆積的現象可能是含浸量太高所導致。

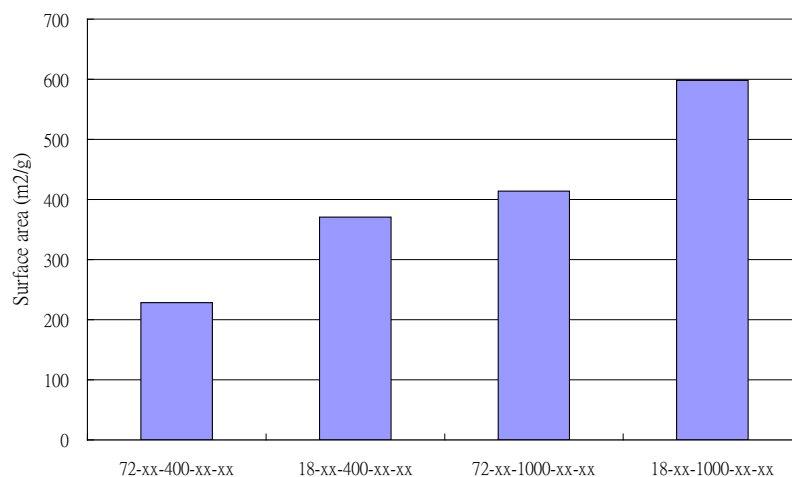


圖一、SBA-15 擔載觸媒的 SEM 照片 (72-30-1000-200-3)



圖二、SiO₂ 擔載觸媒的 SEM 照片(72-30-400-200-24)

將 16 組樣品按照擔載量及擔體比表面積大小分成 4 組，其平均比表面積如圖三所示。擔載前 SiO₂ 及 SBA-15 的比表面積分別為 440 及 1010 m²/g，4 組擔載後樣品之平均比表面積分別為 228、371、414、598 m²/g，其標準差皆大約在平均值的 10%之內。圖中顯示擔載後的比表面積與擔載量為反比。此外，原本比表面積為 1010 m²/g 的 SBA-15 在擔載觸媒之後的比表面積差異較為顯著，在高、低擔載量之下的比表面積分別只剩下大約 60%及 40%。



圖三、不同擔載量及擔體比表面積所合成觸媒的平均比表面積

3.2 觸媒活性分析結果

表一規劃製備的觸媒進行活性測試所得到的 T₉₉ 如表三所示，最低及最高溫度分別為 195 及 305 °C，差距達 110 °C 之多。製備條件同時顯示，最低溫度樣品(編號 7)的擔載量及煅燒溫度為 low level、擔體比表面積及煅燒時間為 high level。最高溫度樣品(編號 12)的擔載量及煅燒溫度為 high level、擔體比表面積及煅燒時間為 low level。

由觸媒活性分析結果可初步歸納對於降低 T₉₉ 的製程條件應該是低擔載量、低煅燒溫度以及大的擔體比表面積、長時間煅燒。但是使得活性下降的原

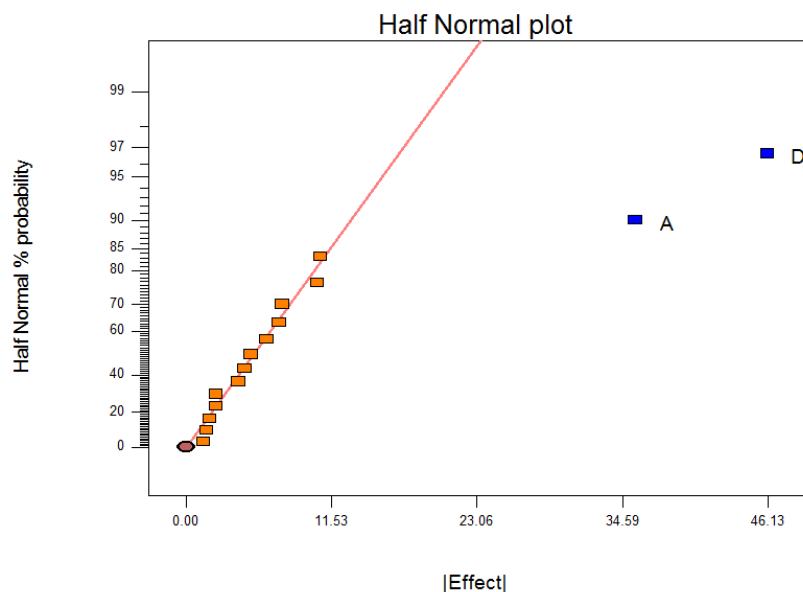
因可能如同 Luo 等人的研究所發現，與增加觸媒擔載量可能導致分散性較差有關。不過高溫、長時間煅燒導致觸媒燒結，或擔體比表面積太小都可能是使分散性變差的原因。因此仍然不清楚哪些是比較重要的影響反應因子。

表三、 2^{5-1} fractional factorial design

Std. no.	Run no.	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	Factor E	Response
		總擔載量	與助觸媒比例	擔體比表面積	煅燒溫度	煅燒時間	T ₉₉
		wt%	%	m ² /g	Deg. C	h	Deg. C
1	9	18	5	400	200	24	203
2	3	72	5	400	200	3	235
3	1	18	30	400	200	3	207
4	8	72	30	400	200	24	260
5	2	18	5	1000	200	3	200
6	6	72	5	1000	200	24	238
7	7	18	30	1000	200	24	195
8	13	72	30	1000	200	3	235
9	15	18	5	400	500	3	259
10	4	72	5	400	500	24	260
11	12	18	30	400	500	24	258
12	14	72	30	400	500	3	305
13	5	18	5	1000	500	24	251
14	11	72	5	1000	500	3	281
15	10	18	30	1000	500	3	242
16	16	72	30	1000	500	24	286

3.3 部分因子(2^{5-1})實驗結果分析

本研究所使用的實驗設計軟體為 Design Expert，將表三之實驗結果進行效應分析的常態機率圖如圖四所示。可發現觸媒配方、擔體比表面積、煅燒時間等主要因子(B、C、E)及所有的交互作用幾乎在一條直線上，可忽略其效應。但是有兩個數據很明顯的不在前述的近似直線上。這兩個完全偏離直線、具有重要效應的主要因子為觸媒擔載量(A)、煅燒溫度(D)，而且其效應貢獻比例分別為 32.9%及 55.2%。顯示觸媒擔載量(A)及煅燒溫度(D)可能是影響 T₉₉ 的主要因素。



圖四、效應值的常態機率圖

由於觸媒擔載量(A)及煅燒溫度(D)可能是影響 T_{99} 的主要因素，為進一步確認以及了解交互作用因素(AD)是否影響實驗結果。因此首先針對 5 個主因素以及交互作用因素(AD)進行變異數分析，其摘要表如表四所示。可以看到觸媒擔載量(A)及煅燒溫度(D)確實都顯著影響 T_{99} ，其他因素以及 AD 交互作用的 P 值都遠大於因素 A 及 D。因此，刪除不顯著因素後，利用 A 及 D 兩個主因素進行迴歸分析。

表四、變異數分析表

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	14152.38	6	2358.729	16.78064	0.0002
A	5076.563	1	5076.563	36.11605	0.0002
B	232.5625	1	232.5625	1.654513	0.2304
C	217.5625	1	217.5625	1.547799	0.2449
D	8510.063	1	8510.063	60.54291	< 0.0001
E	10.5625	1	10.5625	0.075145	0.7902
AD	105.0625	1	105.0625	0.747443	0.4097
Residual	1265.063	9	140.5625		
Cor Total	15417.44	15			

實驗結果的迴歸模型以編碼變數及自然變數分別顯示如公式(1)及(2)，總變異量可被此模型解釋的比例為 0.881(如表五)。

$$T_{99} = 244.7 + 17.8 * A + 23.1 * D \quad (1)$$

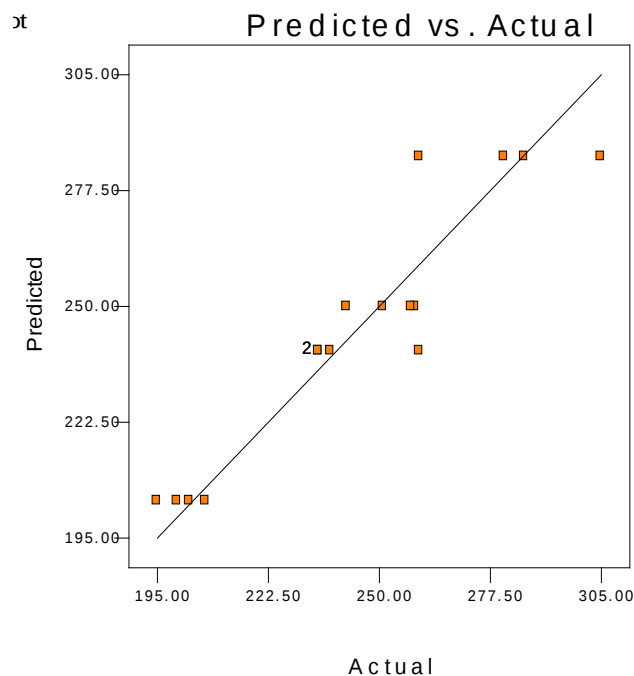
$$T_{99} = 161.2 + 0.475 * \text{Total loading} + 0.154 * \text{Calcination temperature} \quad (2)$$

表五、迴歸模型解釋的比例達 0.881

Std. Dev.	11.9	R-Squared	0.881
Mean	244.7	Adj R-Squared	0.863
C.V.	4.8	Pred R-Squared	0.820
PRESS	2773.3	Adeq Precision	15.909

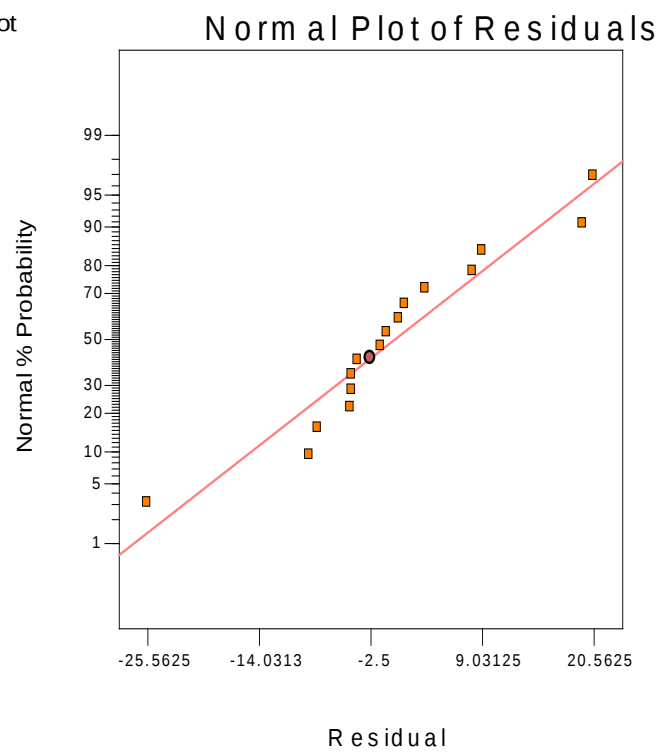
以 A 及 D 兩項主效應值建立之公式來估計 16 次實驗的 T_{99} ，預測值與實際值結果如圖五所示。計算其殘差所得之殘差常態機率圖則如圖六。由於圖中並無顯著偏離直線的數據，顯示前述 A 及 D 兩項應確為影響 T_{99} 之主要因素。

圖七顯示 A 及 D 的主效應圖以及 AD 交互作用圖，A 及 D 的主效應都顯示在 low level 時有較低的 T_{99} ，而兩者之間並無交互作用。最後由迴歸模型之等高線圖也可以看到 A 及 D 的主效應都顯示在 low level 時有較低的 T_{99} 的趨勢。根據前述測試所得到的結果顯示實驗往降低擔載量或煅燒溫度之方向進行可能會有更好結果。在後續研究之中，仍然可以繼續嘗試利用最陡上升法尋找可能的最高活性製程條件。

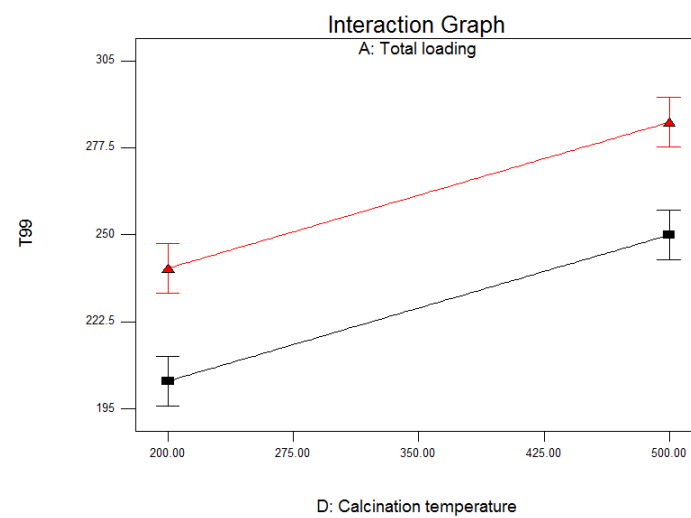
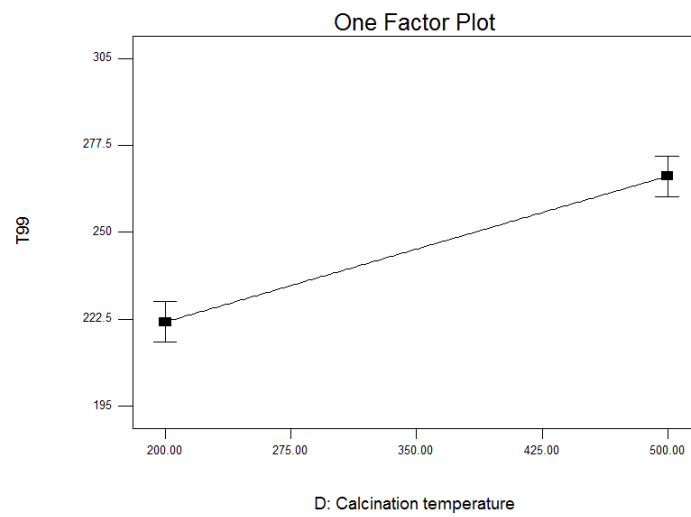
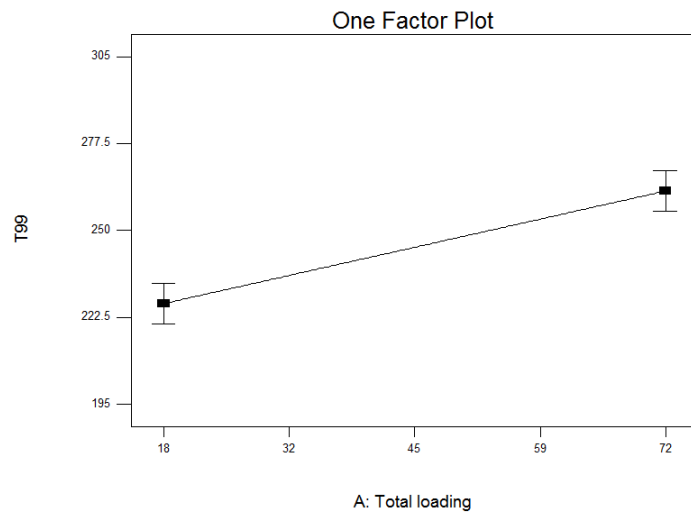


圖五、模型預測值與實際值分布

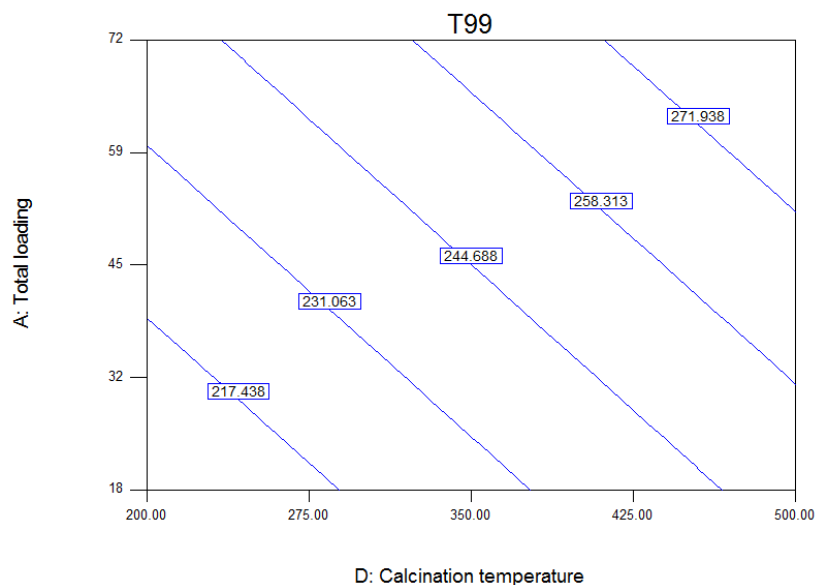
ot



圖六、殘值的常態機率圖



圖七、主效應及交互作用圖



圖八、迴歸模型之等高線圖

四、結論

由觸媒活性分析結果顯示，有助於降低 VOCs 觸媒氧化反應溫度的製程條件包括低觸媒擔載量、低煅燒溫度以及大的擔體比表面積、長時間煅燒、高的銀擔載比例等。其中最佳的結果是總觸媒擔載量為 18 wt%、銀擔載比例為 30%、擔體比表面積為 1000 m²/g、煅燒溫度為 200 °C、煅燒時間為 24 小時。進一步利用五因子二水準的部分因子實驗設計進行分析發現，總觸媒擔載量及煅燒溫度是其中影響 VOCs 去除效率較顯著的因子。在實驗設計的範圍之內，低觸媒擔載量（18 wt%）及低煅燒溫度（200 °C）可以有降低氧化反應溫度的效果，可以做為觸媒製程條件以及運用於低溫 VOCs 觸媒氧化處理的參考。

五、參考文獻

1. K. T. Chuang and B. Zhou, Kinetics and Mechanism of Catalytic Oxidation of Formaldehyde over Hydrophobic Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 33, pp. 1680-1686, 2002.
2. E. M. Cordi and J. L. Falconer, Oxidation of Volatile Organic Compounds on A Ag/Al₂O₃ Catalyst, *Applied Catalysis A*, Vol. 151, pp. 179-191, 1997.
3. M. f. Luo and X. X. Yuan, Catalyst Characterization and Activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce Composite Oxides for Oxidation of Volatile Organic Compounds, *Applied Catalysis A*, Vol. 175, pp. 121-129, 1998.
4. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica With

- Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, Vol. 279, pp. 548-552, 1998.
5. C. K. Chang, Y. J. Chen and C. Yeh, Characterizations of Alumina-Supported Gold with Temperature-Programmed Reduction, *Applied Catalysis A*, Vol. 174, pp. 13-23, 1998.

稼接奈米碳管之活性碳纖維作為氣相吸附劑之應用研究

Application of carbon nanotubes-grafted activated carbon fibers as gas-phase adsorbents

江右君¹、林韋翔²

Yu-Chun Chiang and Wei-Shiang Lin

元智大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, Yuan Ze University, Taoyuan, Taiwan

摘要

本研究利用化學氣相沈積法在 PAN 系列活性碳纖維(ACFs)表面稼接奈米碳管(CNTs)，ACFs 已知為使用相當廣泛的多孔性吸附劑，而 CNTs 也具有吸附上的應用，若能將二者結合形成不同尺度之複合吸附材料，應具有極大的開發價值。分析合成產物的物化特性，並選擇甲苯(Toluene)為吸附質，量測複合吸附材對甲苯蒸氣之貫穿曲線、程溫脫附效能及等溫吸附曲線。研究結果發現，ACFs 表面稼接的 CNTs 以類似義大利麵的形式生長、直徑約 30-70 nm。原 ACFs 與稼接 CNTs 之 ACFs 的微孔體積/總孔體積的比值分別約為 63%及 65%，反應出二樣本皆具微孔特性。但 CNTs 的稼接可能阻塞 ACFs 表面的孔隙，導致比表面積僅為原 ACFs 的 76%。隨著吸附溫度的提升，貫穿點亦較早出現，表示吸附屬於放熱反應；傳統的 Wheeler eq.可用以描述稼接 CNTs 之 ACFs 對甲苯蒸氣的吸附貫穿數據。隨著溫度的增加，兩樣本之飽和吸附量均降低，但在溫度較高的環境下稼接 CNTs 之 ACFs 對甲苯的飽和吸附量卻較原 ACFs 好。稼接 CNTs 之 ACFs 之甲苯脫附效率約為 90%，而 ACF 僅有 75%。本研究也發現，Langmuir 方程式可適當描述樣本的等溫吸附曲線。

關鍵字：奈米碳管、活性碳纖維、氣相吸附、等溫吸附曲線、貫穿曲線

Abstract

The objective of this study was to graft carbon nanotubes (CNTs) onto activated carbon fibers (ACFs) using chemical vapor deposition method. The idea was based on the fact that the ACFs were widely used porous adsorbents and the CNTs were considered as promising adsorbents. It should be attracted much attention if both materials could be incorporated as a composite adsorbent with different dimensions. The properties of the samples were characterized using several techniques. Toluene was selected as the target adsorbate, and the adsorption

¹ 元智大學機械工程學系，副教授，E-mail: ycchiang@saturn.yzu.edu.tw

² 元智大學機械工程學系，碩士研究生

breakthrough curves, the temperature programmed desorption profiles and the adsorption isotherms were measured. Results showed that the CNTs grown on ACFs were spaghetti-like with a diameter of 30-70 nm. The ratios of micropore volume to total pore volume for as-received ACFs and CNTs-grafted ACFs were 63 and 65%, implying the microporosity. However, introduction of CNTs on the surface of ACFs were believed to block part of the pores, resulting in the decrease of specific surface area to 76%. The break point occurred earlier as the adsorption temperature increased, indicative of exothermic reaction; moreover, the Wheeler equation can be successfully used to describe the breakthrough curves. The equilibrium adsorption amounts decreased with increasing temperature, and it is worthy of note that the greater adsorption amounts on CNTs-grafted ACFs were observed at 55°C compared to as-received ACFs. In addition, the desorption efficiency was better for CNT-grafted ACFs. Langmuir equation worked well for data fitting of toluene adsorption isotherms.

Keywords: Carbon nanotubes, activated carbon fibers, gas-phase adsorption, adsorption isotherms, breakthrough curves.

一、前言

以活性碳纖維(activated carbon fibers, ACFs)作為吸附劑，控制環境中空氣污染物之技術已相當成熟。與傳統顆粒狀活性碳相較，ACFs具有孔徑分布窄、比表面積大、吸/脫附速率快、壓降小、吸附量高、容易處理等優點。ACFs的比表面積約1000-2000 m²/g以上，高於傳統活性碳(~1000 m²/g)，孔徑分布亦較為一致；且在吸附飽和後，可直接使用電熱方式使所吸附的物質脫附出來以重複使用，提升其使用壽命。此外，活性碳纖維加工容易，可製成不織布、氈、紙等，以適用於不同用途。碳纖維的前驅物相當多，如：polyacrylonitrile (PAN)、pitch、rayon等。目前以PAN系列的複合材料為主流[1]，主要乃因其具有高強度、高模數以及低密度。

自從1991年Iijima發現多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)後，即受到全世界廣泛重視[2]。奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs)的比表面積、孔隙結構和極佳的機械特性，使其成為吸附劑、催化劑擔體和相關應用材質的可能替代材料。已有許多文獻提及，CNTs內部和表面吸附位置的性質及其吸附性，可利用化學改質來強化[3]。

複合材料是由兩種或兩種以上的材料經過複合工藝而製備的多相材料，各種材料在性能上可藉由互補，產生協同效應，導致複合材料的綜合性能優於原組成材料而滿足各種不同的要求[4]。CNTs/ACFs複合材料可概分為兩大類：(1)將CNTs混合至纖維前驅物中一起紡成絲；(2)將CNTs直接稼接至碳纖維表面。文獻中已

有許多探討CNTs稼接至碳纖維的相關研究，主要乃利用化學氣相沈積(CVD)法[1]；或電化學沈積法[5]使CNTs在碳纖維表面成長。An et al. [6]利用CVD法在碳纖維布表面生長垂直陣列的CNTs，CNTs長約20 μm 、內徑約2.6 nm、外徑約5.5 nm。CNTs的稼接可使原親水性的碳布表面變成疏水性，接觸角 $> 145^\circ$ ；疏水性的石墨結構將導致表面能降低。

目前文獻中有關 CNTs 稼接至碳纖維的相關研究主要著重在機械特性的探討[7]，在氣相吸附的應用尚未發現。因此，本研究利用 CVD 法在 ACFs 表面稼接 CNTs，以材料檢測技術分析複合吸附材的特性。選擇甲苯為吸附質，收集複合吸附材對甲苯之吸附貫穿曲線和程溫脫附(temperature programmed desorption, TPD)曲線，瞭解複合吸附材對甲苯蒸氣之吸附動力學和脫附特性。並量測複合吸附材對甲苯的等溫吸附曲線，評估複合吸附材的效能。

二、研究方法

2.1 CNTs/ACFs 樣本合成

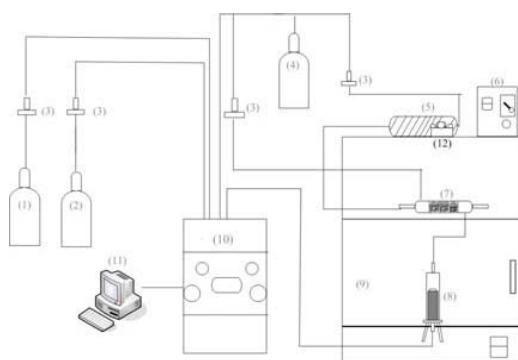
本研究所使用的活性碳纖維布由台碳科技公司所提供，型號為 AW1107，前驅物為 PAN。根據製造商提供的資料，AW1107 之比表面積約為 $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均孔徑 1.9-2.0 nm、基重 $150 \text{ g}/\text{m}^2$ 、厚度 0.6 mm，該樣本命名為 ACF。樣本在實驗前先在 100°C 真空烘箱中處理 24 h，以移除吸附在表面的水氣和二氧化碳等雜質。CNTs/ACFs 複合材料之合成係利用 CVD 法，選擇 Ar 為載流氣體，以 Acetonitrile 為碳源、Ferrocene 為觸媒。將適量 ACF 浸泡醋酸鈷後，放入管狀高溫爐內的石英管中，開啟 Ar 至設定流量。以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 將管狀高溫爐溫度升至 900°C ；接著將碳源/觸媒混合液以 $1.2 \text{ ml}/\text{hr}$ 之速率注入管狀高溫爐中，反應 2 h。結束後，在 Ar 環境中降至室溫。所合成的複合樣本命名為 CN/ACF。

2.2 樣本特性分析

所合成之樣本的材料特性分別利用場發射掃描式電子顯微技術(Field emission scanning electron microscopy, FESEM)、熱重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)、和比表面積及微孔隙度分析(Surface Area and Porosity Analysis, 簡稱 ASAP)等進行分析。FESEM 是利用電子束直接對樣品表面進行分析，藉以觀察樣本表面的形貌以及 CNTs 的生長情形。此分析是委託清華大學貴儀中心以場發射掃描式電子顯微鏡(Hitachi, S-4700, Type II)分析。TGA 可了解樣本重量隨溫度之變化，由分解溫度可評估樣本的抗氧化能力。此實驗係委託台灣大學貴重儀器中心，以熱重分析儀(TGA Instrument 5100)進行分析，載流氣體為空氣，升溫速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。藉由量測在 -196°C 、不同壓力時的氮氣吸附量，可建立等溫吸附/脫附曲線，並可推估樣本的比表面積、孔體積，平均孔徑和孔徑大小分佈等，進而了解樣本的表面微結構特性。此實驗係委託中央大學貴儀中心利用比表面積及孔隙分析儀(Micromeritics, ASAP 2010)進行分析。

2.3 吸附貫穿實驗

為了評估 CN/ACF 樣本作為氣相吸附劑的可行性，本研究選擇具代表性之揮發性有機物-甲苯為吸附質，首先探討 CN/ACF 樣本對於甲苯蒸氣的吸附動力學。吸附貫穿系統如圖一所示，甲苯濃度由氣相層析儀 (Agilent 6850, Gas chromatography/Flame ionization detector) 定量。首先將樣本固定在不鏽鋼網柱表面，利用 syringe pump 將甲苯溶液注入 VOC 產生器中生成所需要的濃度，再由載流氣體(N₂)帶至混合槽，與稀釋氣體(N₂)均勻混合，氣體總流量設定為 200 sccm。接著將含甲苯的氣流導入吸附床，出口氣流中的甲苯濃度則利用六向閥取樣，每 10 分鐘取樣一次。本研究之甲苯濃度設定為 134、407、和 667 ppm，量測在不同吸附溫度(25、40、或 55 °C)下的貫穿曲線。



(1) H₂ cylinder; (2) O₂ cylinder; (3) Mass flow Controller; (4) N₂ cylinder; (5) VOC generator; (6) Thermostat; (7) Mixing chamber; (8) Fixed-bed reactor; (9) Incubator; (10) Gas Chromatography; (11) Computer.

圖一、吸附貫穿系統示意圖

吸附貫穿實驗數據係參考反應動力方程式 (Reaction kinetic equation) 之 Wheeler equation (式 1) 進行擬合(fitting) [8]。

$$t = \frac{W_e W}{C_o Q} - \frac{W_e \rho_B}{k_v C_o} \ln \left(\frac{C_o - C}{C} \right) \quad (1)$$

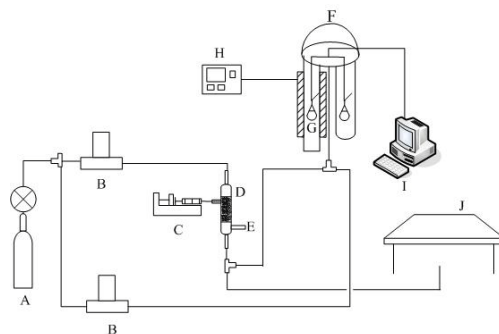
其中，t 為時間(min)；W_e 為吸附劑單位重量之吸附質的飽和吸附容量(g/g)；W 為吸附劑重量(g)；C₀ 為進流吸附質濃度(g/cm³)；C 為時間 t 時的出口吸附質濃度(g/cm³)；Q 為氣體流率(cm³/min)；ρ_B 為吸附床填充密度(g/cm³)；k_v 為吸附動力係數(1/min)。

2.4 程溫脫附(TPD)實驗

甲苯在已吸附飽和之樣本上的脫附效率，則利用 TPD 實驗系統評估。當樣本達吸附飽和後，立即放入 TPD 系統之 U 型管中進行脫附實驗，脫附溫度自室溫至 400 °C，升溫速率為 10 °C/min。出口氣流乃利用六向閥取樣，每 5 分鐘取樣一次，量測在不同溫度下的脫附量，脫附的物種濃度由熱傳導偵測器定量。

2.5 甲苯蒸氣之平衡吸附效能

CN/ACF 樣本對於甲苯蒸氣的等溫吸附曲線，則利用重力天平法量測，圖二為平衡吸/脫附系統。所使用的天平為數位記錄天平(Thermo Cahn, D-200)，可量測樣本吸附甲苯蒸氣後的重量隨時間之變化，可精確至 10^{-7} g。



A: N₂ cylinder; B: Mass flow controller; C: VOC generator; D: Mixing chamber; E: Sampling port; F: Balance; G: Sample pan; H: Temperature controller; I: Data recorder; J: Hood.

圖二、平衡吸/脫附系統簡圖

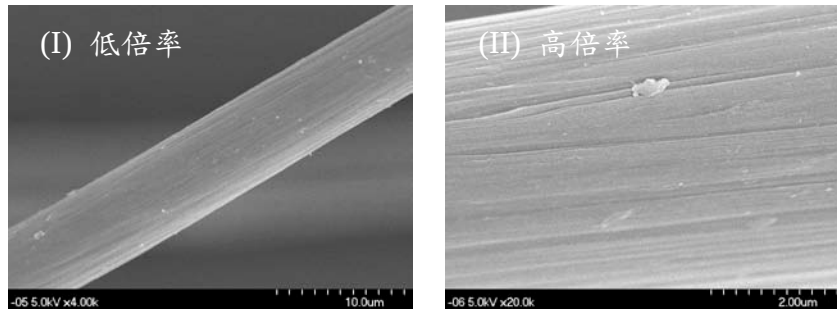
以氮氣(200 sccm)做為載流氣體，先將樣本升溫至 103 °C 處理 3 h，以移除樣本表面的水分以及雜質。待系統冷卻至實驗溫度後，將 VOC 氣體帶入吸附區，進行吸附實驗。本研究之甲苯濃度設定在 20-667 ppm，量測之吸附溫度為 25、40、或 55 °C。記錄在不同時間下的吸附量，建立動態吸附歷線。當重量變化 < 5% (在 30 min 內)，則判定已達吸附平衡。接著將吸附區的溫度瞬間提高至 150 °C 進行脫附實驗，當樣本脫附後之重量變化 < 5% (在 30 min 內)時，則判定脫附階段完成。

三、結果與討論

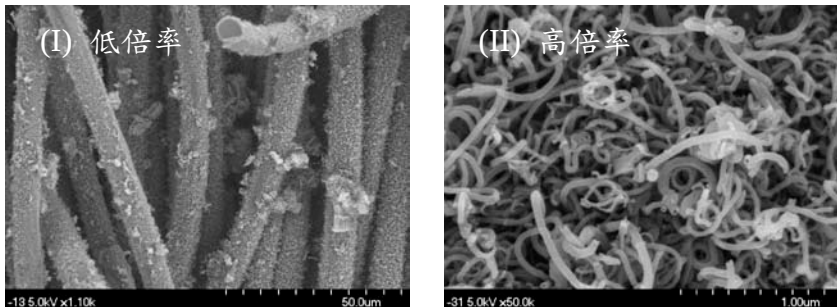
3.1 樣本之特性分析

3.1.1 場發射掃描式電子顯微(FESEM)影像

圖三為樣本之 FESEM 影像，可發現原 ACF 樣本(圖 3a)表面平滑，直徑約為 6.8 μm，將倍率放大後可觀察到表面存在凹槽和微孔。而自稼接碳管後的樣本影像(圖 3b)可發現在 ACF 表面所生長的 CNTs，以類似義大利麵的形式存在，可完全包覆 ACF 本體，而 CNTs 的直徑約為 30-70 nm。



(a) ACF

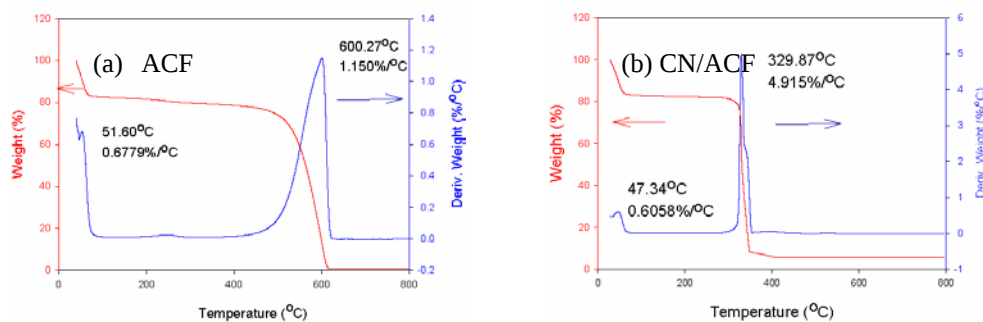


(b) CN/ACF

圖三、樣本之 FESEM 影像

3.1.2 熱重分析(TGA)

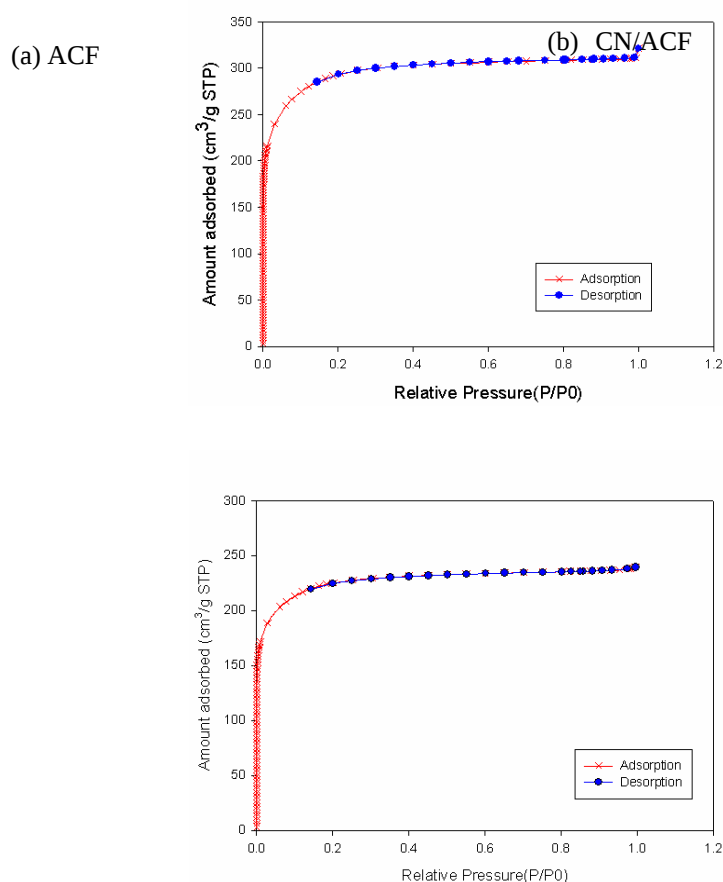
樣本的 TGA 分析結果，示如圖四。此二樣本在 50 °C 左右均出現一個明顯的質量損失，應為在室溫下樣本表面所吸附的水氣。圖 4a 可看出 ACF 的最大質量損失溫度約為 600 °C，嫁接 CNTs 後樣本的最大損失溫度降至約 330 °C (圖 4b)。CN/ACF 並未如預期出現兩個質量損失溫度，此結果可能是因為 CN/ACF 樣本在合成前，ACF 先浸泡醋酸鈷溶液所致。此浸泡過程可能使鈷離子滲入 ACF 內部，在 CNTs 的高溫合成過程中，鈷離子會還原成金屬鈷並可能與纖維反應，使纖維內部機械強度降低。當表面的 CNTs 氧化時，碳纖維一齊提早氧化，導致複合吸附材樣本的抗氧化能力降低。



圖四、TGA 分析結果

3.1.3 氮氣等溫吸脫附曲線

圖五為樣本在-196 °C (77 K)之氮氣等溫吸脫附曲線，二者的吸附量有明顯差異。兩者的等溫吸脫附曲線皆屬於 Type I，代表微孔性吸附劑。Hysteresis loop 不明顯，脫附段幾乎與吸附段重合。由 N₂ 等溫吸脫附曲線可估算表面微結構特性，示如表一。與原碳纖維的比表面積相較，稼接 CNTs 後樣本的比表面積僅為原有的 76%。可能因 CNTs 稼接於碳纖維表面時，沈積在 ACF 表面的觸媒顆粒阻塞原有的孔隙所致。ACF 與 CN/ACF 之微孔體積/總孔體積的比值分別約為 63%及 65%，亦反應出二樣本皆為微孔性。



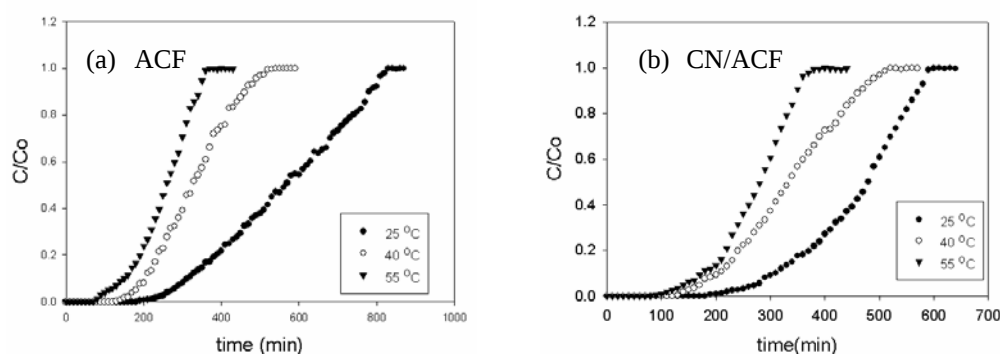
圖五、樣本在-196 °C 之氮氣等溫吸附/脫附曲線

表一、樣本之表面微結構特性

Sample	BET surface area (m ² /g)	Langmuir surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Micropore Area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)
ACF	1008	1358	0.479	0.301	662	1.90
CN/ACF	771	1030	0.367	0.238	521	1.91

3.2 樣本對甲苯蒸氣之吸附貫穿曲線

在甲苯濃度為 667 ppm，不同吸附溫度(25、40、55 °C)下的吸附貫穿曲線資料，如圖六所示。若選定 $C/C_0 = 0.1$ 為貫穿點，在 25、40、55 °C 下 ACF 的貫穿時間分別為 310、205 和 150 min；CN/ACF 的貫穿時間分別為 305、205 和 175 min。隨著吸附溫度的增加，貫穿點亦較早出現；表示吸附屬於放熱反應。若將吸附貫穿數據利用 Wheeler eq.加以擬合，可進一步探討吸附動力係數和飽和吸附量，Fitting 結果示如表二。解析結果發現，傳統的 Wheeler eq.仍可適用於具奈微米尺度的吸附劑， R^2 均可 > 0.98 。由模擬結果可得知，隨著吸附溫度的上升，ACF 及 CN/ACF 對甲苯吸附的飽和吸附量逐漸降低。雖然比表面積降低，但 CN/ACF 之飽和吸附量在 40 或 55 °C 時與 ACF 之差異並不大，顯示 CN/ACF 受到溫度的影響並沒有 ACF 大。



圖六、樣本在不同溫度下對甲苯蒸氣(667 ppm)之吸附貫穿曲線

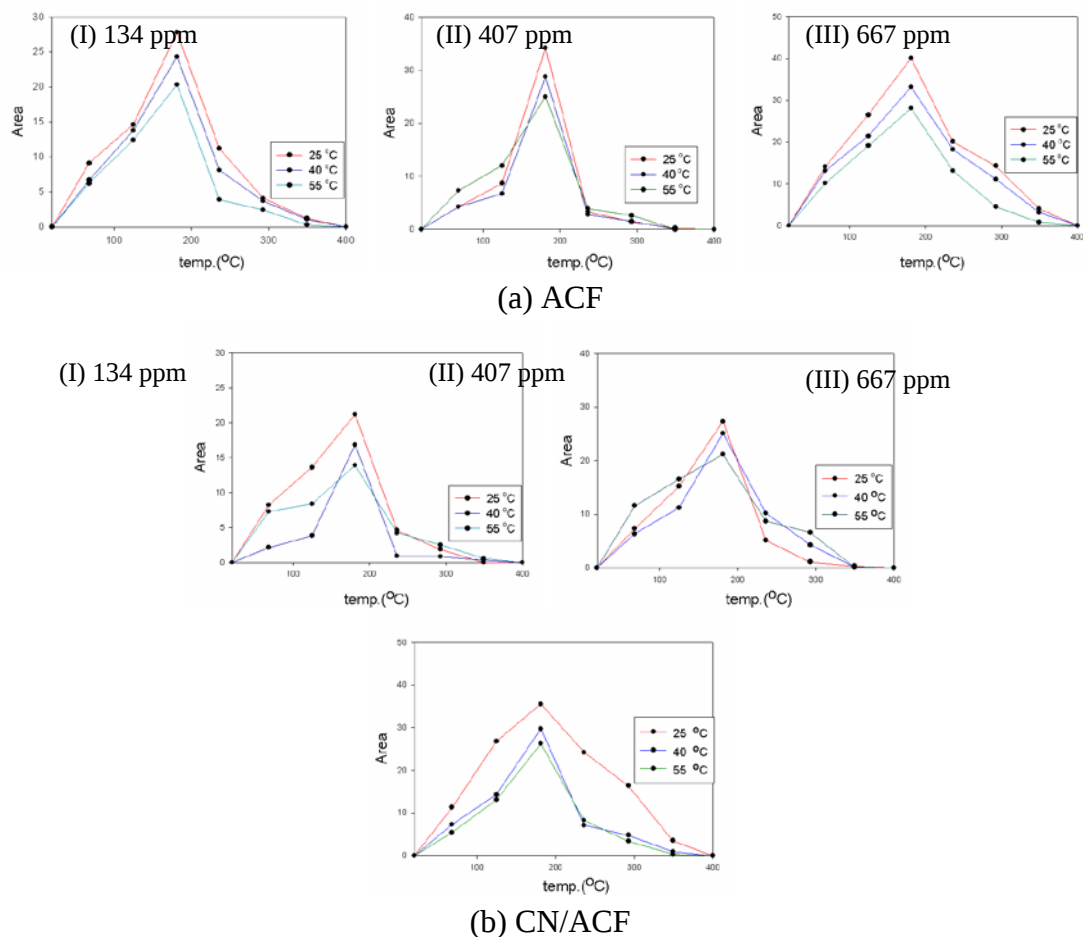
表二、吸附貫穿數據利用 Wheeler equation 之擬合分析結果

實驗條件		ACF				CN/ACF			
濃度 (ppm)	溫度 (°C)	k_v (1/min)	W_e (g/g)	R^2	貫穿時間* (min)	k_v (1/min)	W_e (g/g)	R^2	貫穿時間 (min)
134	25	265	0.056	0.995	465	317	0.040	0.992	355
	40	383	0.054	0.989	400	267	0.038	0.993	245
	55	210	0.034	0.992	250	407	0.031	0.996	255
407	25	363	0.159	0.991	450	240	0.107	0.992	290
	40	224	0.111	0.985	240	323	0.097	0.997	250
	55	231	0.116	0.984	185	398	0.103	0.996	220
667	25	218	0.25	0.991	310	349	0.206	0.991	305
	40	241	0.142	0.997	205	238	0.145	0.999	205
	55	232	0.101	0.995	150	274	0.108	0.996	175

*貫穿點設在 $C/C_0 = 0.1$

3.3 TPD 程溫脫附實驗

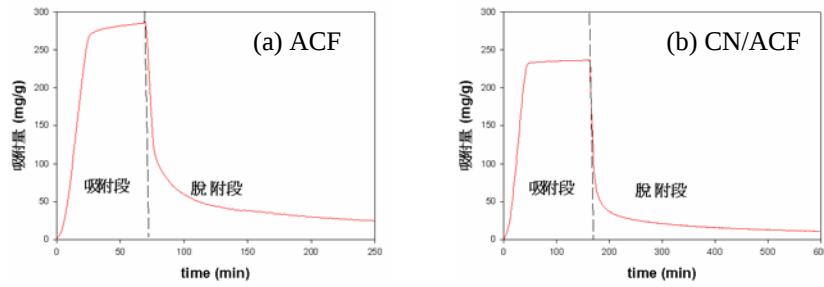
圖七為 ACF 及 CN/ACF 在不同吸附濃度(134、407、667 ppm)及不同吸附溫度(25、40、55 °C)下吸附飽和甲苯後之脫附結果。可發現因吸附溫度低時吸附量較高，脫附量也較高；表示這些吸附條件下的脫附效率應接近。各條件下 Profile 的 peak 均出現在 180 °C，可推論 180 °C 為最佳脫附溫度。



圖七、在不同甲苯濃度、溫度下吸附飽和後的脫附曲線

3.4 各樣本對甲苯蒸氣之吸脫附行為

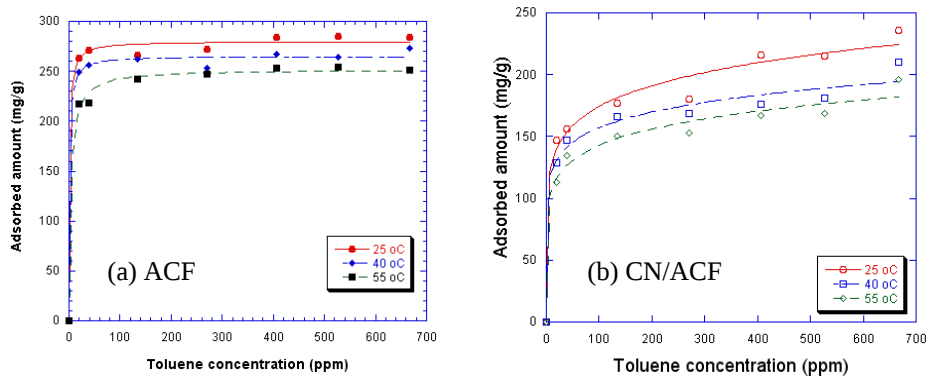
本研究利用重力天平法、在不同甲苯濃度和吸附溫度下、量測樣本重量隨時間之變化，以建立樣本對甲苯蒸氣的等溫吸附曲線。以吸附溫度 25 °C、甲苯濃度 667 ppm 為例，二樣本對甲苯的動態吸脫附曲線示如圖八。可觀察到 ACF 約 25 min 可達吸附飽和；將 CNTs 加入 ACF 後，可發現整體的吸附時間會延長至 46 min 才達吸附飽和；且 ACF 的平衡吸附量高於 CN/ACF。值得注意的是，在脫附段部份，CN/ACF 脫附速率較快且脫附效率可達 90%；反之，ACF 的脫附效率僅約 75%。



圖八、樣本對 Toluene 之動態吸脫附曲線(25 °C、667 ppm)

將各樣本在不同吸附溫度和濃度下的飽和吸附量對濃度作圖(如圖九)，可建立各樣本對甲苯吸附的等溫吸附曲線。在 20 ppm、25 °C 下，ACF、CN/ACF 的甲苯平衡吸附量分別約為 263 和 147 mg/g；而在 667 ppm、25 °C 下，ACF、CN/ACF 的甲苯平衡吸附量分別可達 284 和 216 mg/g。隨著溫度的增加，吸附量均降低，但 CN/ACF 所降低的幅度較小；顯示 ACF 或 CN/ACF 對甲苯蒸氣的吸附係屬於放熱反應，且溫度對於 CN/ACF 的影響較小。嘗試使用幾種常見的等溫吸附模式擬合後發現，Langmuir 方程式(式 2)可較適當的模擬吸附數據，其中 q_m 為吸附劑的飽和吸附量(mg/g)、 K_L 為 Langmuir 平衡常數(L/mg)、 C 為吸附濃度(mg/L)。模擬結果如圖九和表三所示， R^2 均可 > 0.98 。分析結果顯示， q_m 值隨著溫度的上升而降低，但 K_L 值之變化較不規則。如同前述，溫度對於 CN/ACF 之影響較小，在 55 °C 時，其 q_m 值甚至高於 ACF。

$$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (2)$$



圖九、樣本對甲苯的等溫吸附曲線利用 Langmuir 方程式的擬合結果

表三、樣本對甲苯的等溫吸附曲線利用 Langmuir 方程式的擬合分析結果

Adsorbent	Temp. (°C)	q_m	K_L	R^2
ACF	25	201.43	0.7192	0.996
	40	192.73	0.7267	0.997
	55	63.967	0.2539	0.996
CN/ACF	25	94.18	7.49	0.984
	40	93.83	8.94	0.984
	55	79.39	7.84	0.983

四、結論

本研究利用化學氣相沈積法在 PAN 系列 ACFs 表面稼接 CNTs，所合成的 CNTs 直徑約 30-70 nm。CNTs 以類似義大利麵形式、完全包覆在 ACFs 表面。由於在稼接 CNTs 前，ACFs 先浸泡觸媒前驅物；此舉將會導致金屬滲入碳纖維內部，降低複合吸附材的抗氧化能力。稼接 CNTs 後，複材樣本仍可保留原 ACFs 的微孔性。吸附貫穿時間與樣本的比表面積有關；而隨著吸附溫度的提升，貫穿點亦較早出現；表示吸附屬於放熱反應。同時，傳統的 Wheeler eq. 仍可適用在具奈微米尺度的吸附劑上。雖然 CNTs 的稼接可能阻塞碳纖維表面的孔隙，且比表面積僅為原碳纖維的 76%，但對甲苯的飽和吸附量卻較不受溫度影響。在溫度較高的環境下複合吸附材對甲苯的飽和吸量，甚至可能較原 ACFs 好。TPD 實驗結果顯示，180 °C 為最佳的脫附再生溫度。此外，複合吸附材之脫附速率較快且脫附效率可達 90%，而 ACFs 僅有 75%。本研究結果已證實，CNTs 稼接在 ACFs 表面所形成的奈微米複合材料，可有效作為甲苯等揮發性有機物的吸附劑，且可改善現有吸附劑的應用範圍。

五、參考文獻

1. K. Naito, J. M. Yang, Y. Tanaka and Y. Kagawa, Tensile Properties of Carbon Nanotubes Grown on Ultrahigh Strength Polyacrylonitrile-Based and Ultrahigh Modulus Pitch-Based Carbon Nanotubes, *Applied Physics Letters*, Vol. 92, pp. 231-912, 2008.
2. S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, Vol. 354, pp. 56-58, 1991.
3. Z. J. Jakubek and B. Simard, Two Confined Phases of Argon Adsorbed Inside Open Single Walled Carbon Nanotubes, *Langmuir*, Vol. 20, pp. 5940-5945, 2004.
4. <http://zh.wikipedia.org/>.
5. E. Bekyarova, E. T. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao, J. Tang, H. T. Hahn, T. W. Chou, M. E. Itkis and R. C. Haddon, Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites, *Langmuir*, Vol. 23, pp. 3970-3974, 2007.

6. F. An,, C. Lu, J. Guo, S. He, H. Lu and Y. Yang, Preparation of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays Grown onto Carbon Fiber Fabric and Evaluating Its Wettability on Effect of Composite, *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 1069-1076, 2011.
7. P. Lv, Y. Y. Feng, P. Zhang, H. M. Chen, N. Zhao and W. Feng, Increasing The Interfacial Strength in Carbon Fiber/Epoxy Composites by Controlling The Orientation and Length of Carbon Nanotubes Grown on The Fibers, *Carbon*, Vol. 49, pp. 4665-4673, 2011.
8. G. O. Wood, A Review of The Effects of Covapors on Adsorption Rate Coefficients of Organic Vapors Adsorbed onto Activated Carbon From Flowing Gases, *Carbon*, Vol. 40, pp. 685-694, 2002.

添加炭材對於拜香燃煙特性之影響

Effects of Charcoals addition to incense on air pollutant emissions

柯子星¹

Tzu-Hsing Ko

高鳳數位內容學院通識中心

Center for General Education, Kao Fong College of Digital Contents

楊奇儒²、黃勝啟³、林建佑⁴

Chi-Ru Yang, Shing-Ching Huang, Chien-Yu Lin

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

Department of Environmental Engineering and Science, Chia Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan

摘要

研究針對自製拜香(新山香、老山香)添加市售炭材(竹炭、活性炭)，先將各材料粉碎後進行熱分析(TGA、DTG、DSC)，分別解析各項拜香原料之燃燒特徵；再以固相採樣模組全量收集並分析拜香燃煙之物理、化學特性，探討添加不同炭材質成分對於拜香燃煙特徵之影響。研究結果顯示，添加炭材於拜香成分中，將增加拜香之燃燒速率、減少懸浮微粒、固相多環芳香烴化合物(P-PAHs)及總毒性當量(Total-BaPeq)之排放。其可能之機制有二：添加炭材質增加總熱值，燃燒時亦提高燃燒溫度及效率，減少燃燒因悶燒所產生之懸浮微粒，亦可能使 P-PAHs 因不耐高溫而裂解；此外，部分炭材質之燃點較高(如活性炭)，在拜香燃燒過程部分炭材質將扮演填充物的角色，在同質量的拜香燃燒時，添加炭材質則相對的會有較少的有機物被燃燒，因而減少所產生之懸浮微粒及 P-PAHs。其中，由於竹炭相對於其他炭材之開始燃燒溫度最低，與拜香原料最為接近，燃燒時將延續拜香燃燒熱量，增加拜香燃燒效率與溫度，平均可使懸浮微粒減量 55%、固相多環芳香烴化合物(P-PAHs)減量 40%，總毒性當量(Total-BaPeq)減量 53%，本研究結果將可作為研發製造低汙染拜香之重要參考依據。

關鍵字：拜香、竹炭、活性炭、懸浮微粒、多環芳香烴化合物、總毒性當量

¹ 高鳳數位內容學院通識中心，副教授

² 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系，助理教授，E-mail: cryang@mail.chna.edu.tw

³ 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系，碩士研究生

⁴ 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系，碩士研究生

Abstract

The incense custom is quite prevalent and hard to control effectively in Taiwan, so that incense smoke becomes the indoor air pollutant that most citizen frequently contact. Our study aims at four kinds of homemade incense(Liao incense, Shin Shan incense, Lao Shan incense, Chen incense) mixed with four kinds of sold charcoal texture(bamboo charcoal, charcoal, wood charcoal, activated charcoal). We use gas-solid phase sample module to collect total amount, also analysis the physical and chemical properties of combusted incense smoke. After these process, we could probe into the feasibility of incense mixed with charcoal texture, and decide the best type of charcoal texture mixed with incense.

The result of study shows that these four kinds of substance have similar impacts in various characteristics of incense smoke, such as combustion time, combustion rate, suspended particles emission coefficient of combusted incense, solid-phase polycyclic aromatic compounds. In addition, adding wood charcoal into incense could decrease combustion time, increase combustion rate, and reduce the emission amount of suspended particles effectively. However, for emission coefficient of solid-phase polycyclic aromatic compounds, there are no relatively obvious improvements.

Keywords: Incense, charcoal, active carbon, suspended particulates, polycyclic aromatic hydrocarbons, toxicity equivalency quantity.

一、前言

根據衛生署 2010 年國人死亡原因統計資料顯示，罹患惡性腫瘤導致死亡者仍高居台灣十大死亡原因之首位占死亡總人數 27%，其中罹患肺癌者佔惡性腫瘤之 20%，而與呼吸道疾病有關之鼻咽癌亦佔 1.9%。在過去相關文獻得知室內環境中吸煙及燃燒拜香均為空氣中懸浮微粒之重要來源(Brauer et al., 2000)。在東方國家拜香燃煙為主要室內空氣污染來源之一(Kao and Lung, 2000)，燃燒拜香時所產生之煙霧當中含有懸浮微粒與多環芳香烴化合物(PAHs)、芳香醛(aromatic aldehydes)以及脂肪族醛(aliphatic aldehydes)(Mimi, 1990)及(Chen, 1987)，等人認為中國人鼻咽癌之得患率較高，燒香可能為致病因子之一。

由於室內空氣污染問題日趨受到重視，而燃拜香燃煙亦是台灣多數國人時常接觸的重要室內空氣污染物，在因風俗拜香的風俗仍相當盛行而難以有效管制的當今，有關於燃燒拜香所產生空氣污染物之防治工作及研究均顯得相當急

迫且重要。而截至目前為止，有關拜香燃煙之研究多為針對既有拜香之燃燒特徵進行量測，或對於拜香燃煙進行後續處理的防治方法研究。

拜香之製造原料以竹材為拜香之骨幹，主要成分為天然木材粉末，在燃燒時由於燃燒不完全而導致會產生致突變之化合物。而木炭相對於木材原料中含有更高量之鹼金屬、鹼土金屬及其氧化物等燃燒之強化劑，並且有大比表面效應、高反應參與性和高發熱量等方面性質。此外，拜香燃燒方式為由上而下之熱傳導模式，燃燒特性較為特殊，尤其是摻配不同比例之添加物，其組成特性有較大差異時，可能導致成香不易、著火困難、燃燒不穩定、燃燒損失急劇增加，甚至有污染物排放量增加等問題，故藉由拜香、炭材交叉摻配，以了解拜香燃燒行為，尋求拜香最佳燃燒效率、空氣污染物最低排放量。有鑑於此，本研究使用自組氣固相採樣模組模擬拜香燃燒試驗，並再增加熱分析試驗項目，根據不同拜香摻配不同炭材種類之變化，探討摻配炭材拜香比對原始拜香燃燒特性之影響，同時對提昇拜香燃燒效率及降低空氣污染物排放特性之可能因素進行探討。

二、文獻探討

2.1 拜香燃燒之物理特徵

本研究分析指出，燃燒不同種類相似尺寸拜香之物理特徵：(1)燃盡時間、燃燒速率、懸浮微粒排放係數、灰質量排放係數、單位時間灰質量產生率等均有顯著差異，但單位時間懸浮微粒質量產生率卻相當類似，可見單一支拜香之燃燒時間越久，則所排放的總微粒質量越多。(2)燃燒同為線香類型之拜香，單位重量所排放之香灰越多，則所產生的懸浮微粒就越少。(楊奇儒，2006)

2.2 拜香燃燒空氣汙染物特徵

燒香祭拜祖先與敬奉神明長久以來一直是國人不可或缺的傳統習俗，依內政部統計資料顯示，2009 年台灣寺廟總計有 11,769 間，而一般寺廟工作人員或寺廟附近之居民與家中信仰宗教長期燒香之民眾皆會受到汙染物所影響；寺廟內的懸浮微粒暴露濃度約為 500~600 mg/m³，(謝居憲，1996)較一般居家環境暴露濃度高 5~16 倍，也較當時廟外馬路上的濃度高 4~5 倍。且燃香拜煙所產生的微粒以 PM_{2.5} 為主，本研究團隊在之前的研究中指出，拜香燃燒所產生的懸浮微粒之粒徑絕大部分均小於 5.6 μm，且大多數(佔總重量 95%以上)小於 1.0 μm。這些顆粒都會隨著人的呼吸而進入到肺泡中(Yang, et al., 2007)，此外，拜香燃燒所產生的懸浮微粒附著多環芳香烴化合物(PAHs)，影響人體健康。

彙整目前針對拜香燃煙之 PAHs 含量之研究顯示，EPA 所列管的十六種 PAHs 均可能存在，其濃度在數十個 ng/g 到 sub ng/g 的範圍，其中 11-13 種存在固相中，只有 3-4 種存在於氣相，且大多為 4 至 6 環(約占 90%)(Huynh, et al.,

1991, 胡竹君, 1992; 謝居憲, 1996; 林嘉明, 1996)。由於大氣塵粒中的 PAHs 含量之粒徑分佈, 在細微粒的範圍較佔優勢, 因較小粒徑之微粒具有較大之比表面積, 因此冷凝等作用後可以吸附較多氣相中的 PAHs, 或因 PAHs 從高溫處排放出來一接觸到外面的冷空氣進而冷凝成較小之微粒, 或吸附在細微粒上。

2.3 拜香與木炭之燃燒原理

拜香燃燒屬於表面固體燃燒的一種, 當拜香此固體在空氣中進行燃燒時, 空氣中的氧會擴散至拜香固體燃燒點的表面, 形成可燃物與助燃性分子的混合, 此時, 靠近固體表面吸著的氧分子先被消耗, 再依賴周遭空氣中的氧氣補充, 繼續維持燃燒的進行, 但此時氧氣分子亦須穿透燃燒固體表面所產生的燃燒煙生成物層, 始能持續供給助燃物於固體燃燒點表面。因此, 燃燒生成物層的狀態, 會干擾固體的燃燒速率。

有許多研究針對影響木炭燃燒的現象的因素進行探討, Küçük 等人(2003)研究指出影響物體燃燒的因子有: 物體種類、空氣流動速率、粒徑大小、含水量及空氣的溼度。

1. 物體種類: 一般而言, 揮發分高且固定碳低的物體, 較易達到完全燃燒, 燃燒時間也較短。(Moallemiet al., 1993)
2. 含氧率: 研究顯示在質量含氧率低於 13.5% 木炭將無法發生燃燒, 質量含氧率介於 13.5~55% 會發生悶燒現象, 質量含氧率超過 73% 會有火焰發生。在質量含氧率介於 13.5~75%, 木炭燃燒速率隨含氧量升高而加快。(Moallem 等, 1993)。
3. 木炭的孔隙: 因水份和揮發氣體的釋出, 木炭表面會有許多裂縫和孔隙, 在高溫狀況下剩餘的固體粒子和氧氣進行非均相(heterogeneous)反應, 氧氣擴散至粒子表面和內部孔隙進行反應, 此一過程較氣化反應為慢, 反應的速率隨粒子形式、環境溫度、空氣流動速率等而異。

三、研究方法

3.1 研究架構與規劃

以熱性質探討在拜香製程中添加不同種類炭材之可行性。再以燃燒時間、燃燒速率、灰排放量及排放係數、摻炭拜香燃燒後之懸浮微粒 PAHs 排放量檢視在拜香製程中添加不同種類炭材之成效, 建立後續研究參考之基本數據。

3.2 熱重分析法(TGA)

熱分析是研究物質在溫控條件下, 發生的物理或化學變化與溫度之關係, 最常被使用的方法為熱重分析法(TGA), 熱重分析常使用在測量物質的物理性質與溫度關係, 故引用在本次拜香燃煙研究, 希冀對拜香組成原料有更多的了解。一般化合物於升溫狀態下, 在惰性氣氛中會受熱裂解, 在空氣或氧氣中則會氧化燃燒, 呈現重量減少的現象。熱重量分析法是在受控制的溫度程序下, 測量物質的質量與溫度的關係的一種技術。將樣品置於特定氣氛之下改變其溫

度環境或維持在一固定溫度之下，觀察樣品的重量變化情形，可進而推斷樣品的特性與組成。

3.3 差示掃描量熱法(DSC)

將樣品與參考物質以線性的速度加熱或冷卻時，以適當的熱能使溫度維持相同，紀錄所加入的熱量差異並對溫度作圖。可偵測烓變化或熱容量變化(本實驗吸熱時，烓增加，峰朝下；放熱時，烓減少，峰朝上)，這可能是發生了物理或是化學反應。雖然 DSC 有許多的優點，但是 DSC 能然有許多侷限性(limitation)。例如無法同時得到高解析度(resolution)和高靈敏度(sensitivity)、 C_p 值測量複雜，其所得到的僅是總熱流(total heat flow)，無法分辨重疊的熱轉移。

3.4 燃燒溫度

拜香燃燒點溫度的量測，使用 IR-50 紅外線測溫儀該測溫儀，可精確測量小到 1mm 的目標，測溫範圍寬達 $-35^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、採樣頻率高達 20 次/秒。因為拜香燃燒時香枝會隨時間縮短，香頭不同點燃燒溫度亦不同，每支拜香標定兩個測溫點，因欲測量六個測溫點，固須採三支拜香，拍攝完成後將每個測溫點數據，以每三秒記錄一次溫度，每一個測溫點的數據要分開記錄，共六個測溫點數據，測量出最高溫後，將六個最高溫度平均，比較原始拜香與添加 30% 不同炭材拜香燃燒時香頭之溫度。

3.5 製香

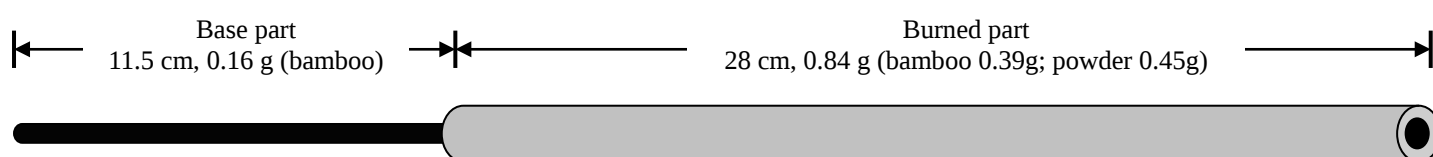
本研究利用機械由壓製香機以半手工方式製香，首先於製香前預處理拜香竹枝，秤重選取重量為 0.55g，使用前置於恆溫箱調理濕度；接著把新山香粉及老山香粉及黏粉使用 100 號的篩網過篩。添加方式將粉狀炭材混合後佔拜香粉重量之 30%。拜香製造完成後均以 35°C 烘乾 1 小時後，置於溼度為 50% 之乾燥箱中使溼度與溫度平衡 8 小時以上備用，採樣前將拜香從乾燥箱中取出，並於具有空調裝置之恆溼室中稱重。拜香成品調理後挑選每支香重約在 1.00 公克，以盡量控制因拜香之物理特徵所產生之誤差。表一為不同添加量之拜香香粉(包含木粉及黏粉)及竹支之重量。圖一為單一支拜香示意圖。

表一、Composition of test incense stick for various amounts of charcoal additive

Test incense ^a	Charcoal in powder (%)	Powder (g)			Bamboo (g) ^b
		Charcoal	Wood flour	Adhesive	
AC 00	0	0	0.315	0.135	0.55
AC30	30.0	0.135	0.118	0.135	0.55

a: the weight of one stick of all types of test incense was 1.00g (0.45g powder and 0.55g bamboo stick).

b: the weight of each stick bamboo burned was 0.39g.



圖一、Schematic diagram of test incense stick

3.6 採樣

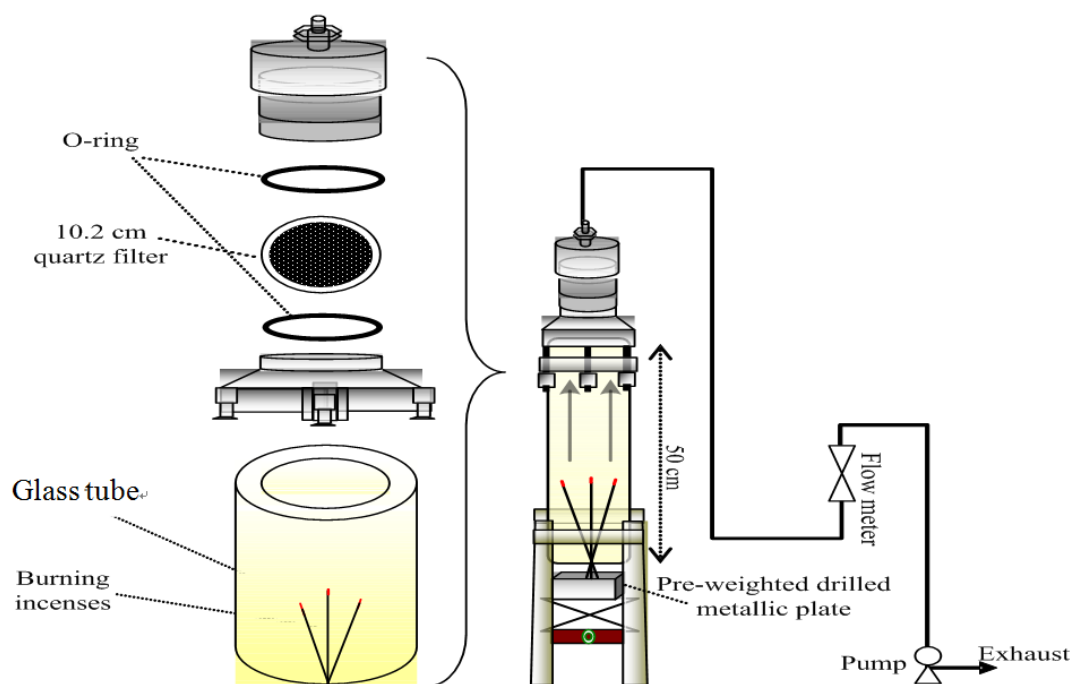
依循國人使用拜香之習慣，本研究實驗採樣一次點燃三根拜香，置於自行裝設的採樣器內，濾紙固定器部分為 PS-1 採樣器之固相模組(Dual Chamber Sampling Module)，後段加裝採樣幫浦抽氣，濾紙固定器裝設在玻璃管柱上方，玻璃管柱高度 50cm，內徑 10cm，外徑 11cm，拜香於管柱內燃燒，採樣器置放在鐵置固定架上將其騰空並以 30 L/min 之抽氣速度進行採樣。採樣設備如圖二所示。

3.7 萃取/淨化/濃縮

PAHs 為低極性化合物，易溶於弱極性或非極性有機溶劑中如：有機溶劑二氯甲烷、正己烷中。將鋁濾紙分別放入 80 mL 混合液(50% 二氯甲烷+50% 正己烷)中進行超音波震盪萃取，萃取時間為兩小時，萃取時盡可能保持低水溫，由於半揮發性化合物有光解的特性，故應避免光線之照射。經萃取後之萃取液仍含有許多非 PAHs 之雜質，為減少這些雜質對 GC/MS 分析時之影響樣品需進一步層析分離樣品。故本實驗採用之淨化方法為管柱分離法，管柱內填充矽膠 (Silica Gel)及無水硫酸鈉(Na_2SO_4) 淨化之後的萃取液再以真空旋轉濃縮機濃縮到約 10 mL，再以低流速氮氣吹拂定量濃縮到 1 mL。最後裝於褐色玻璃之密封 GC 小瓶內，存放於-4 °C 之冰箱中，避免光照並盡快以 GC/MS 作化學定性定量分析。

3.8 化學分析定性定量

為定性定量 16 種氣/固相 PAHs，本計畫使用之分析儀器之氣相層析質譜儀為 HP-5890/5972。氣相層析儀質譜儀內配置之管柱為 HP Ultra 2。GC/MS 所使用之攜帶氣體為氦氣(Helium, He)，流量為 1.1 mL/min，線性流速為 29.8 cm/sec。樣本注射口之溫度設定為 300 °C，而離子源(ion source)之溫度設定為 310 °C。



圖二、Schematic diagram of the burning tube with sampling attachments(Tsai, 2009)

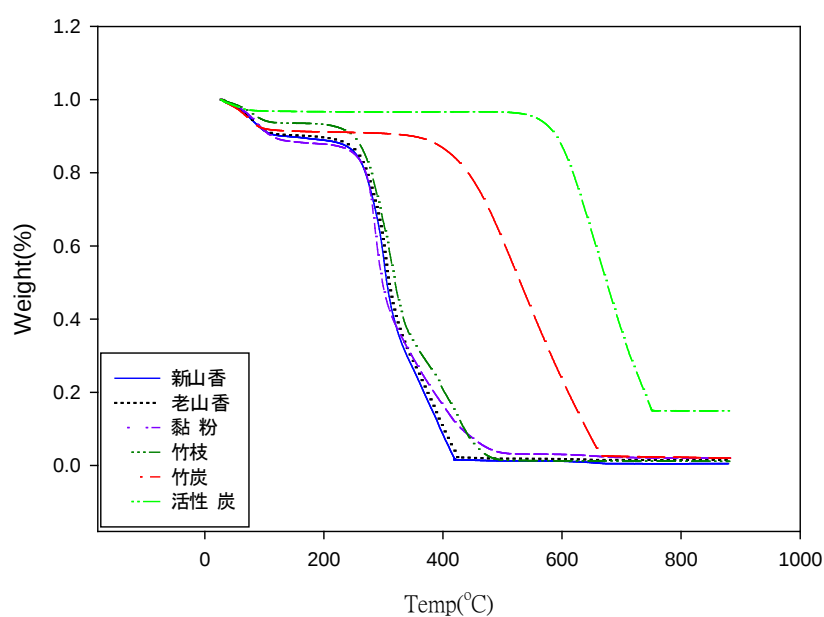
四、結果與討論

4.1 熱重損失

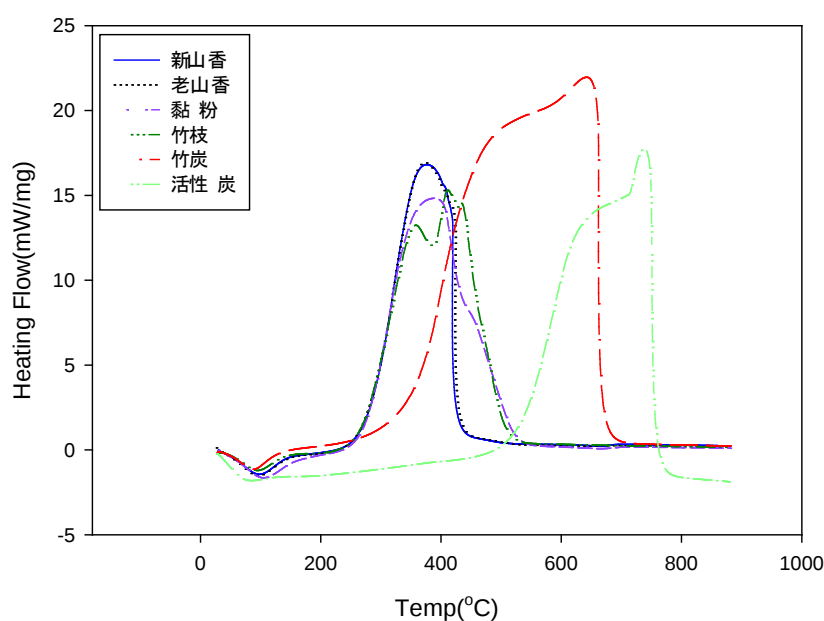
圖三為本研究 6 種拜香原料之熱重分析圖，由圖顯示，六種原料均約在 100 °C 時有重量減輕，應為水分蒸發所致。而四種同為木材材質之拜香原料(新山香粉、老山香粉、黏粉及竹支)均約在 250 °C 時開始燃燒分解，而約在 400~500 °C 時燃燒殆盡，顯示一般未含添加劑之拜香，如果燃燒條件充分(時間、含氧量、熱量傳導等)，木材材質約在 500 °C 左右應可完全燃燒。此外，竹炭約在 350 °C 時開始燃燒分解，約在 650 °C 時燃燒殆盡；而活性炭之水分相對較少(與活性炭一般孔隙率較低有關)，開始燃燒分解之溫度相對於其他材質最高約為 600 °C 時，且約在 750 °C 時燃燒殆盡。

4.2 熱能變化

圖四為本研究 6 種拜香原料之熱量差異分析圖，由圖顯示，四種同為木材材質之拜香原料(新山香粉、老山香粉、黏粉及竹支)均約在 250 °C 時開始燃燒產生熱能，其中兩種木粉(新山香及老山香粉)約在 420 °C 後即不再釋放熱能，而黏粉及竹支約在 500 °C 後才燃燒殆盡，可能的原因為兩者均含有較不易燃燒之木質素所致(黏粉之主要為楠樹皮研磨而成)。此外，竹炭約在 350 °C 時開始產生熱量，且約在 500~650 °C 時達到熱量釋放之最高峰；而活性炭相對其他材質而言較難燃燒，約在 500~650 °C 時才開始產生熱量。上述熱能隨溫度之變化將會展現於拜香之悶燒溫度上。



圖三、六種拜香原料之熱重分析圖(TGA)



圖四、六種拜香原料之熱量差異分析圖(DSC)

4.3 拜香燃燒溫度

表二為量測拜香添加竹炭及活性炭後悶燒之最高溫度，由表顯示，原始新山香最高溫度為 691 °C，老山香最高溫度為 696 °C。再與熱重分析及熱值分析之溫度比較，拜香以各種原料製成後，其悶燒之溫度將高於可分別將各原料完全燃燒之溫度，可能的原因為拜香悶燒由於含氧量不足，使燃燒較為緩慢，並將熱量累積於一小尖點上所導致。

而在香粉中添加 30%竹炭後，新山香及老山香之最高溫度分別增為 800 °C 及 792 °C，平均增加 106 °C；在香粉中添加 30%活性炭後，新山香及老山香之最高溫度分別增為 734 °C 及 732 °C，平均增加 36 °C。推測可能的原因為兩種炭材於木材材質之拜香原料(新山香粉、老山香粉、黏粉及竹支)燃燒時，均扮演熱量延續提供之角色，而由於兩種炭材之熱值高於木材材質，故可將悶燒溫度提升。此外，由於竹炭開始分解而產生熱量之溫度(350 °C)較活性炭(500~650 °C)低，故相對而言添加竹炭比活性炭將更能持續提供充足熱能，使悶燒溫度之上升較為明顯。

表二、拜香添加竹炭及活性炭之最高溫度

最高溫度*(°C)	拜香種類		平均增加溫度
	新山香	老山香	
原始	691±36	696±27	
添加竹炭	800±14	792±6	106
添加活性炭	734±13	732±23	36

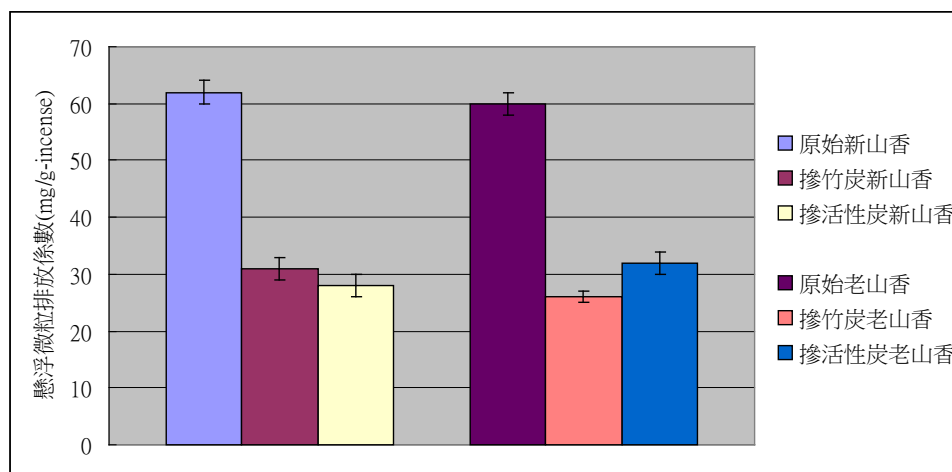
註：每種拜香採樣 6 點(採用 3 支香，每支香 2 採樣點)之最高溫度平均

4.4 空氣污染物排放特徵

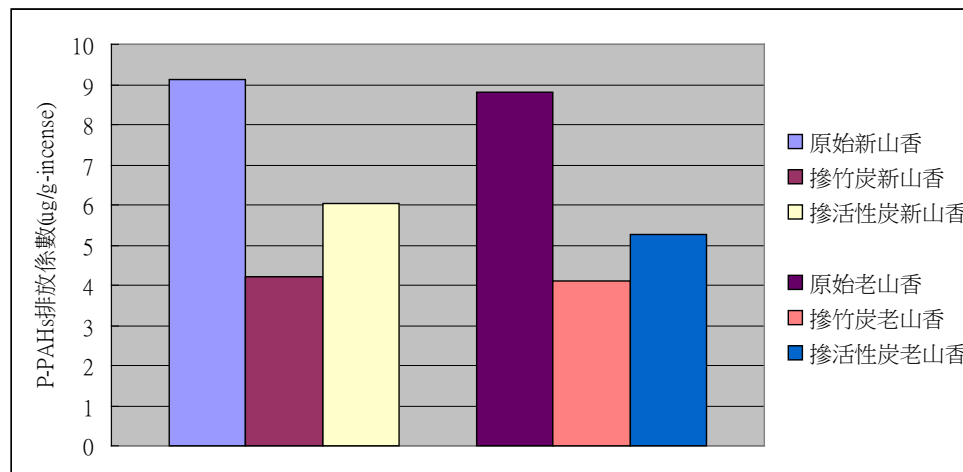
圖五顯示原始新山香燃燒後懸浮微粒排放係數從 62±2 mg/g-incense，添加 30%活性炭新山香燃燒後懸浮微粒排放係數之 28±2 mg/g-incense；添加 30%竹炭新山香燃燒後懸浮微粒排放係數之 31±2 mg/g-incense；而原始老山香燃燒後懸浮微粒排放係數從 62±2 mg/g-incense，添加 30%活性炭老山香燃燒後懸浮微粒排放係數 32±1 mg/g-incense；添加 30%竹炭老山香燃燒後懸浮微粒排放係數之 26±2 mg/g-incense。

圖六為拜香添加不同炭材之多環芳香烴排放量，由圖顯示，原始新山香之 P-PAHs 排放量為 9.14 µg/g-incense，添加 30%活性炭之 P-PAHs 排放量降為 6.04 µg/g-incense，添加 30%竹炭之 P-PAHs 排放量降為 4.20 µg/g-incense；原始老山香之 P-PAHs 排放量為 8.81 µg/g-incense，添加 30%活性炭之 P-PAHs 排放量降為 5.27 µg/g-incense，添加 30%竹炭之 P-PAHs 排放量為 4.09 µg/g-incense。

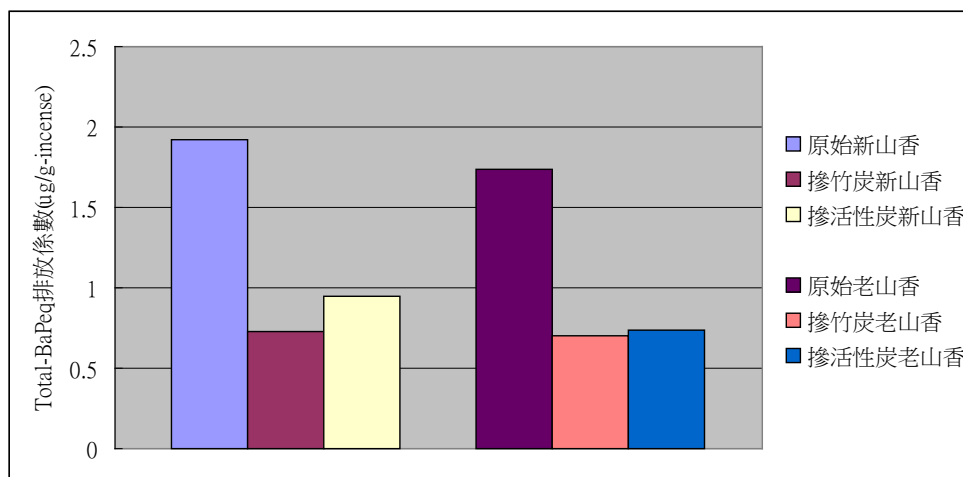
圖七為原始拜香與添加不同炭材之總毒性當量(Total-BaPeq)排放量圖，原始新山香燃煙之總毒性當量為 1.92 $\mu\text{g/g-incense}$ ，添加 30%活性炭後降為 0.95 $\mu\text{g/g-incense}$ ，添加 30%竹炭後降 0.73 $\mu\text{g/g-incense}$ ；原始老山香燃煙之總毒性當量(Total-BaPeq)為 1.74 $\mu\text{g/g-incense}$ ，添加 30% 活性炭後降為 0.74 $\mu\text{g/g-incense}$ ，添加 30%竹炭後降為 0.70 $\mu\text{g/g-incense}$ 。



圖五、拜香添加竹炭及活性炭之懸浮微粒排放係數



圖六、拜香添加竹炭及活性炭之粒狀多環芳香烴化合物(P-PAHs)排放係數



圖七、拜香添加竹炭及活性炭之總毒性當量(Total-BaP_{eq})排放係數

4.5 綜合分析

添加竹炭與活性炭材質於拜香中將可減少燃燒拜香所產生之懸浮微粒、固相多環芳香烴化合物(P-PAHs)及總毒性當量(Total-BaP_{eq})，但由於熱損失與熱值分析之數據顯示，其可能之機制有二：

- (1) 添加炭材將增加總熱值，且竹炭相對於其他炭材之燃燒溫度最低(約 350 °C)，且熱重分析及熱流最大對應溫度與拜香原料重疊部分最多，將可增加拜香燃燒效率與溫度，使有機物之燃燒效率增加，除可減少燃燒因悶燒所產生之懸浮微粒及 P-PAHs 外，由於溫度升高亦可能使 P-PAHs 因不耐高溫而裂解。
- (2) 添加炭材雖增加總熱值，但因部分炭材之燃點較高(如活性炭)，在拜香燃燒過程部分炭材將大部分無法完全燃燒分解，而扮演填充物的角色，在同質量的拜香燃燒時，添加炭材則相對的會有較少的有機物被燃燒，將減少因拜香悶燒所產生之懸浮微粒及 P-PAHs。

五、結論與建議

結論

1. 拜香香粉中添加炭材混燒，以竹炭表現最佳，平均使懸浮微粒減量55%、P-PAHs減量40%，Total-BaP_{eq}減量53%；分析可能原因：由於拜香多為纖維素、木質素組成，在較低溫度(300-500 °C)下即分解燃燒；而竹炭為相對於其他炭材之燃燒溫度最低(約400 °C)，且熱重分析(TGA)、熱流最大對應溫度(DSC_{MAX})與拜香原料最為接近，重疊部分最多，推測因此可承續拜香燃燒熱量，增加拜香燃燒效率與溫度。
2. 拜香揮發分解期溫度較低，炭材揮發分解期溫度較高，拜香與炭材混燒使得炭材提前著火燃燒；原始拜香的熱失重最大速率出現在燃燒前期，炭材熱失重最大速率出現在燃燒後期。拜香摻炭後，熱失重量最大速率有前移的趨勢，同時可以獲得更好的燃盡特性，此項可由添加炭材質之拜香燃燒

後有灰分減少之情形獲得驗證。

3. 在拜香製造過程中適量增加炭材，應可有效減少拜香燃煙懸浮微粒、PAHs、BaP_{eq}產生量，本研究結果將可作為研發製造低污染拜香之重要參考依據。

建議

1. 使用熱分析法時也常與其他分析儀器連接使用，如逸氣檢測(EGD)及逸氣分析(EGA)，可偵測拜香燃燒所產生之CO、CO₂及其他逸散氣體的排放量。
2. 利用熱分析，可以觀測在不同添加劑於拜香上完全燃燒的程度，建立拜香燃煙與燃燒溫度與碳含量的關係。

六、參考文獻

1. M. Brauer, R. Hirtle, B. Lang and W. Ott, Assessment of Indoor Fine Aerosol Contributions from Environmental Tobacco Smoke and Cooking with Portable Nephelometer, *J Exposure Anal Environ Epidemiol*, Vol. 10, No. 2, pp. 136-144, 2000.
2. T. C. Lin, C. R. Yang and F. H. Chang, Burning Characteristics and Emission Products Related to Metallic Content in Incense, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 140, No. 1-2, pp. 165-172, 2007.
3. C. J. Chen, Y. F. Wang, T. Shieh, J. Y. Chen and M. Y. Lin, Multi-factorial Etiology of Nasopharyngeal Carcinoma, *Head and Neck Oncology Research Conference*, Vol. 10-12, pp. 469-476, 1987.
4. C. K. Huynh, H. Savolainen, T. Vu-Due, M. Guillemin and F. Iseln, Impact of Thermal Proofing of a Church on its Indoor Air Quality: The Combustion of Candles and Incense as a Source of Pollution, *The Science of the Total Environment*, Vol. 102, pp. 241-251, 1991.
5. M. C. Kao and S. C. Lung, Personal Particulate Exposures in Buddhist Temples, *Chinese Journal of Public Health*, Vol. 19, pp. 138-143, 2000.
6. C. Y. Mimi, D. H. Garabran, T. B. Huan and B. E. Henderson, Occupational and Other Nondietary Risk Factors for Nasopharyngeal Carcinoma in Guangzhou, China, *International journal of cancer*, Vol. 45, pp. 1033-1039, 1990.
7. C. R. Yang, T. C. Lin and F. H. Chang, Particle Size Distribution and PAH Concentrations of Incense Smoke in a Combustion Chamber, *Environmental Pollution*, Vol. 145, No. 2, pp. 606-615, 2007.
8. 林嘉明，拜香原料然煙中多環芳香化合物之探討，國科會計畫報告，1996。
9. 胡竹君，拜香之煙及灰中多環芳香烴化合物之分析，國立清華大學原子科學研究所碩士論文，85 年。
10. 楊奇儒，低污染拜香研發：拜香主要成分對拜香燃煙特徵之影響，成功大學環境工程系博士論文，95 年。
11. 謝居憲，寺廟內部空氣中多環芳香化合物成分及特徵之研究，成功大學環境工程系碩士論文，85 年。

12. 高玫鍾、龍世俊，香客在寺廟中懸浮微粒曝露濃度之探討，*中華公共衛生雜誌*，第 19 卷，第 2 期，pp. 138-143, 2000。
13. 楊慈定，*健康拜香之研發：拜香燃煙生成微粒與氣態污染物排放特性*，國立台灣大學環境衛生研究所碩士論文，95 年。
14. 張永寧，祭祀用線香使用中藥材之調查研究，*年報*，第23 期，第 5 冊-449-編編：CCMP93-RD-039, *Yearbook of Chinese Medicine and Pharmacy*, Vol. 23, No. 5, pp. 449-582, 2005.
15. 王明光、王敏昭，*實用儀器分析*，合記圖書出版社，台北市，2003。
16. W. E. Cheng, Y. C. C. Bechtold and I. F. Hung, Incense Smoke: Characterization and Dynamics in Indoor Environments, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 23, pp. 271-281, 1995.
17. 李繡偉，*拜香燃煙分佈動態變化與增溼成長特性*，元智大學化學工程研究所碩士論文，87 年。
18. 賴臆雯，*大氣塵粒中多環芳香粒徑分佈特性之研究*，國立清華大學原子科學研究所碩士論文，89 年。

空氣對流場中水滴對生質柴油油滴燃燒特性之影響

Effects of a Water Droplet on the Combustion Characteristics of a Biodiesel Droplet Burning in Air Flows

黃俊賢¹

Jiunn-Shyan Huang

臺北城市科技大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, Taipei Chengshih University of Science and Technology

摘要

本研究以實驗方式探討空氣對流場中位於生質柴油油滴前方之水滴對生質柴油油滴燃燒火焰型態與燃燒率之影響，實驗中主要之控制參數為雷諾數(Re)及兩個液滴間之间距(d)。實驗結果顯示單獨生質柴油油滴之燃燒型態在 $Re \leq 151$ 時為環包火焰，反之，在 $Re > 151$ 時則為尾火焰。在較低雷諾數下($Re=86$)之實驗結果顯示當水滴位於生質柴油油滴前方不同间距時之油滴火焰型態均為環包火焰，生質柴油油滴燃燒率隨著液滴间距變小而降低。在較高雷諾數下($Re=173$)之實驗結果則顯示生質柴油油滴火焰型態會隨著液滴间距變小而由尾火焰逐漸演變為環包火焰，因此油滴燃燒率隨著液滴间距變小而增加。此外，當液滴间距夠大時，生質柴油油滴之燃燒現象近似於單獨油滴燃燒之特性。

關鍵字：環包火焰、尾火焰、液滴间距

Abstract

The effects of a leading water droplet on the flame configurations and burning rates of a trailing biodiesel droplet burning in air flows are investigated experimentally. The studied parameters consist of Reynolds number(Re) and droplet spacing(d). The obtained results illustrate that the flame configurations of an isolated biodiesel droplet without a leading water droplet are an envelope flame at $Re \leq 151$ and a wake flame $Re > 151$. At a lower Reynolds number, $Re=86$, the flame configuration of a burning biodiesel droplet with a leading water droplet always exhibits as an envelope flame in various droplet spacing. The burning rates are found to be depressed as the droplet spacing is decreased. For a higher Reynolds number, $Re=173$, the flame configuration behaves as a wake flame at large droplet spacing and an envelope flame at small droplet spacing. The burning rates are found

¹ 臺北城市科技大學機械工程學系，助理教授，E-mail: jshuang@tpcu.edu.tw

to enhance as the droplet spacing is decreased. On the other hand, the combustion characteristics of a trailing biodiesel droplet behave like a single droplet when the droplet spacing is large enough.

Keywords: Envelope flame, wake flame, droplet spacing.

一、前言

由於全球石油儲存量有限，地球上之石油可能將於未來數十年中消耗殆盡，若是無法適時地取得合適之替代能源，人類將面臨非常嚴重之能源危機。此外，石油燃料於工業燃燒應用時亦伴隨著各種廢氣污染產生，對全球生態造成巨大災害，嚴重影響人類之永續發展。所以目前許多工業先進國家正積極發展石油的新替代能源，例如：生質燃料、天然氣、甲醇、乙醇、氫氣等，藉以改善能源短缺及環境污染問題。然而，多數之替代燃料設計均面臨燃料儲存設備、燃料添加方式、及引擎設計變更等問題而面臨發展瓶頸。其中，生質柴油可以在柴油車輛設計不作變更下直接用來取代柴油，可說是目前各類替代能源最實際可行之方案。生質柴油亦具有再生、可生物分解之特性，故推廣生質柴油取代柴油之使用亦可減緩地球生態惡化之速率[1-3]。

許多研究已針對各類生質柴油應用於實際柴油引擎之輸出性能及排氣特性進行廣泛之研討[4-7]，相關結論簡述如下：

1. 生質柴油含熱值較低，引擎輸出馬力降低(相同耗油率下)或耗油率提高(相同馬力輸出)。一般由植物油及動物油酯化之生質柴油其熱值分別較柴油低約 7.9% 及 10.6%。
2. 由不同原料製成之生質柴油對引擎污染排放影響亦有不同，以黃豆類、油菜籽及動物油製成之生質柴油作為燃油，引擎之 NO_x 排放值較使用柴油分別增加約 16%、12% 及 3%，而 CO 分別減少 17%、25% 及 40%，PM 則減少 32%、32% 及 49% 排放。
3. 在汽車毒物污染(Mobile Source Air Toxics, MSATs)測試方面顯示使用生質柴油時，MSATs 排放量可較使用柴油之排放量減少約 15%。

綜合上述研究結果，生質柴油可經簡易製作方式獲得，其物性與柴油相近，可單獨或與柴油混合使用，故為深具使用潛力之優勢能源，但其價格約為低硫柴油之 2~3 倍及排氣中 NO_x 較高，為推廣使用之瓶頸，其中前者可藉由生質柴油製程精進及日益上漲之化石能源價格或與石化柴油混合使用以增加其競爭力，而後者則必需再繼續進行引擎及燃油研究以改善其 NO_x 排放值。目前改善生質柴油於柴油引擎運轉 NO_x 排放值之方式有二：(1)調整點火延遲角度，及(2)加水乳化生質柴油。其中，加水乳化燃油旨在形成油包水液滴，並藉由油包水液滴受熱微爆炸所形成之二次霧化作用可提升油滴霧化效果，又因乳化油內含

水，可增加噴霧動量，增加空氣引入及油氣混合，乳化油具較長點火延遲可增加引擎預混燃燒部份之比例以及燃燒溫度較低等特性，故可有效降低 NO_x 及粒狀物污染等排放[8, 9]。

上述分析亦顯示乳化生質柴油噴霧於實際柴油引擎中將可能會產生油滴及水滴兩種不同液滴，所以水滴的存在對生質柴油油滴之燃燒型態與相應燃燒率可能產生影響，並進而影響柴油引擎輸出性能。雖然單獨油滴[10-17]或雙反應油滴[18-22]於對流場中之燃燒特性已有廣泛討論，但是目前尚無完整研究成果針對水滴的存在對生質柴油油滴燃燒特性之影響進行探討。

因此，本研究針對空氣對流場中位於生質柴油油滴前方之水滴對生質柴油油滴燃燒火焰型態與燃燒率之影響進行實驗觀測，實驗中主要之控制參數為雷諾數(Re)及兩個液滴間之间距(d)。實驗內容係先進行單獨生質柴油油滴於不同雷諾數下之燃燒特性分析以作為本研究之比較基礎，然後再分別在 Re=86 及 Re=173(分別代表較低雷諾數及較高雷諾數情況)下進行水滴位於生質柴油油滴前方不同间距下之燃燒實驗，藉以歸納出相應之生質柴油油滴燃燒特性，期能於未來建立完整生質柴油油滴燃燒模式，而能應用於乳化生質柴油燃燒系統特性研究進行最佳化操作性能之研究。

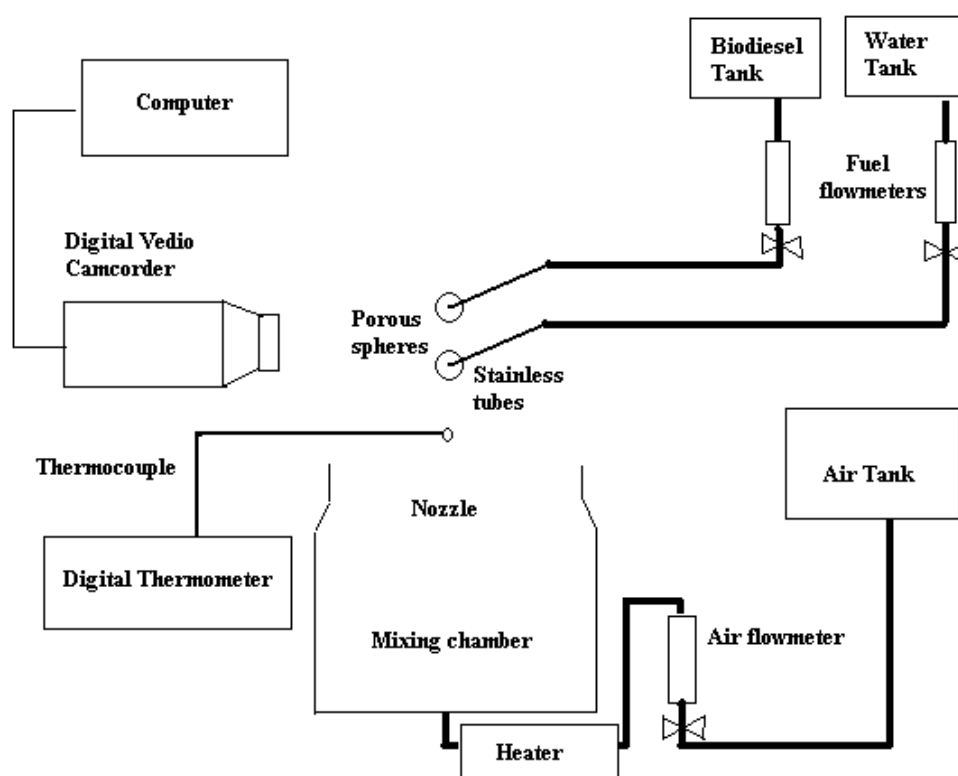
二、實驗設備與方法

本研究之實驗著重於觀察生質柴油油滴前方存在水滴時於空氣對流環境中之穩態燃燒現象，因此採用以兩個同尺寸之多孔性球體模擬水滴及生質柴油油滴，此種實驗方式適於進行長時間觀察以分析火焰型態與量測火焰結構，符合本文之實驗目的。實驗設備規劃如圖一所示，主要規劃說明如下：

1. 液滴模擬：本實驗採用兩個同尺寸串列式多孔球(直徑為 6 mm)來模擬水滴及生質柴油油滴。實驗中設置兩個油箱(位置離地面約 2m 高)分別存放水及生質柴油，並分別透過油管連接至兩個附調節閥之浮子流量計，藉由流量閥調節使液體經過浮子流量計後流入外徑為 1 mm 之不鏽鋼管而分別供給至兩個多孔球球心(不鏽鋼管與多孔球體中心水平線間夾角約 20 度，以降低對油滴燃燒型態變化之影響)，再藉由多孔球之多孔隙特性擴散至表面形成液膜。當目視液體供給量恰足以維持球體表面存在一液膜以穩定燃燒且又不致使液體滴下，即以此時之流量計讀數為該實驗狀況下之液滴燃燒率(或蒸發率)。實驗時將串列式雙多孔球放置噴嘴出口中心上方，並使後方多孔球中心固定位於噴嘴出口中心上方 40 mm 處模擬生質柴油油滴，前方多孔球球心與後方多孔球中心之距離則視實驗所需之液滴間距而調整藉以模擬水滴位於生質柴油油滴前方不同間距。
2. 液滴周圍空氣流場模擬：本實驗之液滴周圍環境變數主要為環境溫度及雷諾數，實驗時先藉由流量調節閥由空壓機將固定流率之空氣經由浮子流量計吹入一熱風槍加熱，加熱後之空氣流入一圓柱體(內徑 100 mm，高度 500 mm)配合裝置鋼珠及整流鐵網使流場均勻化後經由噴嘴吹向多孔球。噴嘴

出口中心點並以數位顯示式熱電偶量測空氣溫度作為油滴環境溫度(本實驗固定環境溫度於 493K)，並換算出相應之動力黏度值，再配合空氣流量計讀數決定雷諾數。雷諾數定義為 $Re = \frac{4\dot{m}_a D_l}{\mu \pi D^2}$ ，其中 $\dot{m}_a$ 為空氣質量流率， D_l 為多孔球直徑， μ 為空氣黏度， D 為噴嘴出口直徑。實驗時上述圓柱體、噴嘴、及多孔球體均放置於長方形中空擋風罩內(370 mm×270 mm×940 mm)藉以防止外在環境干擾，擋風罩上合適位置並挖空安裝一片透明玻璃(300 mm×210 mm)以利觀測油滴燃燒型態。

3. 油滴燃燒型態觀測：實驗中係以一台彩色數位攝影機拍攝生質柴油油滴燃燒火焰型態，並將結果傳送至個人電腦，進行油滴燃燒型態之紀錄。



圖一、本研究之實驗配置圖

三、結果與討論

本研究係在環境空氣溫度固定為 493K 下進行實驗，藉由前述實驗規劃分別觀測：(1)單獨生質柴油油滴於不同雷諾數下之燃燒特性，及(2) $Re=86$ 及 $Re=173$ (分別代表較低雷諾數及較高雷諾數情況)下水滴位於生質柴油油滴中心點前方不同間距下($d=8\text{ mm}\sim 20\text{ mm}$)之生質柴油油滴燃燒特性。本研究實驗中所採用之生質柴油係由大豆油經轉酯化反應所產製，柴油係中油公司市售之高級柴油，實驗燃油之性質表一所示，包括密度、黏度、熱值、含硫量及 16 烷指數

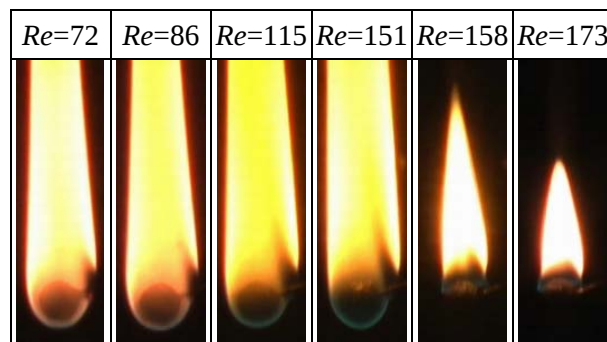
等資料。

表一、本研究所採用燃油之性質

燃油性質	密度 於 15.5 C (g/cm ³)	黏度 於 40 C (mm ² /s)	16 烷 指數	熱值 (Cal/g)	含碳量 (wt%)	含氫量 (wt%)	含氧量 (wt%)	含硫量 (wt%)
生質柴油	0.88	4.136	47.3	9490	76.53	11.72	11.75	<0.001
柴油	0.84	3.46	53.9	10317	86.71	13.28	0.014	0.0258

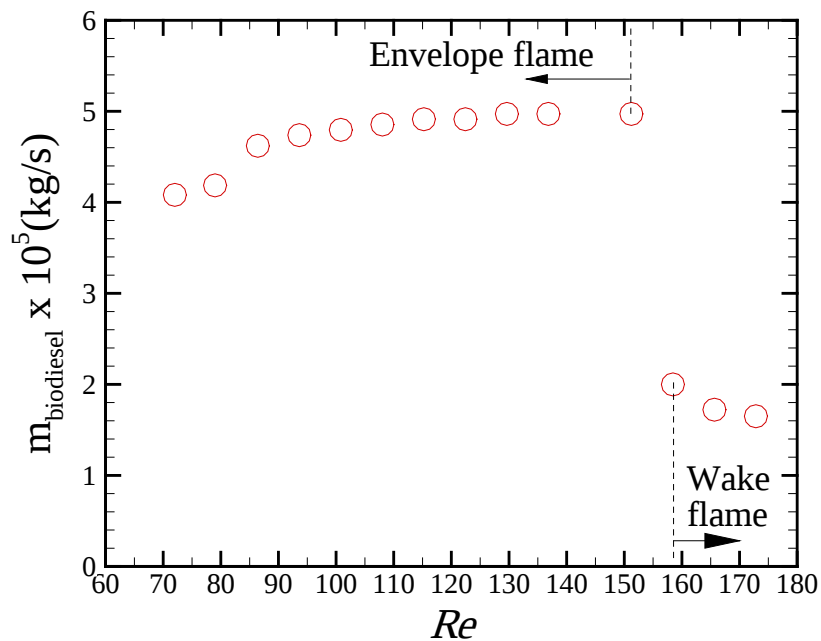
3.1 單獨生質柴油油滴燃燒特性

圖二為不同雷諾數下(Re=72~173)所觀察到之單獨生質柴油油滴燃燒火焰型態變化。本研究係在 Re=72 時以點火器點燃油滴開始實驗觀測，此時油滴周圍均為火燄所圍繞而形成所謂之「環包火焰」，隨著雷諾數增加(例如 Re=86、115、及 151 等)，油滴燃燒火焰型態仍然維持為環包火焰，但是油滴前方之火燄顏色逐漸由黃色轉變為藍色，而且火燄位置亦逐漸向油滴逼近。當雷諾數增加至 158 時，油滴前方已經不再存在火燄而僅於油滴後方存在而形成所謂之「尾火燄」，而且尾火燄長度僅為環包火燄於油滴後方火燄長度之一半以下。當雷諾數持續增加，尾火燄長度有縮短之趨勢(例如 Re=173 時)。



圖二、單獨生質柴油油滴在不同雷諾數下之燃燒型態。

圖三則為單獨生質柴油油滴在不同雷諾數下(Re=72~173)所量測之燃燒率；當油滴燃燒型態為環包火燄時($Re \leq 151$)，油滴燃燒率隨著雷諾數增加而變大；當油滴燃燒型態由環包火燄轉變為尾火燄時，油滴燃燒率急遽降低(Re=151 時之燃燒率約為 $5 \times 10^{-5}(\text{kg/s})$ ，Re=158 時之燃燒率降低為 $2 \times 10^{-5}(\text{kg/s})$)。上述火焰型態與燃燒率變化之觀測結果與以往之實驗觀察[10, 11, 23]及數值模擬分析結果[12-17]頗為一致。

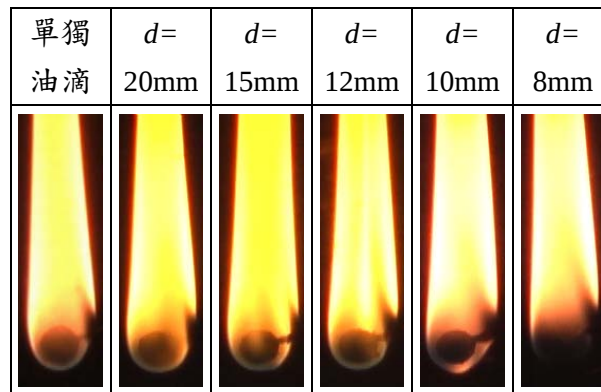


圖三、單獨生質柴油油滴在不同雷諾數下之燃燒率

3.2 油滴前方存在水滴時之燃燒特性

3.2.1 較低雷諾數時($Re=86$)之燃燒特性

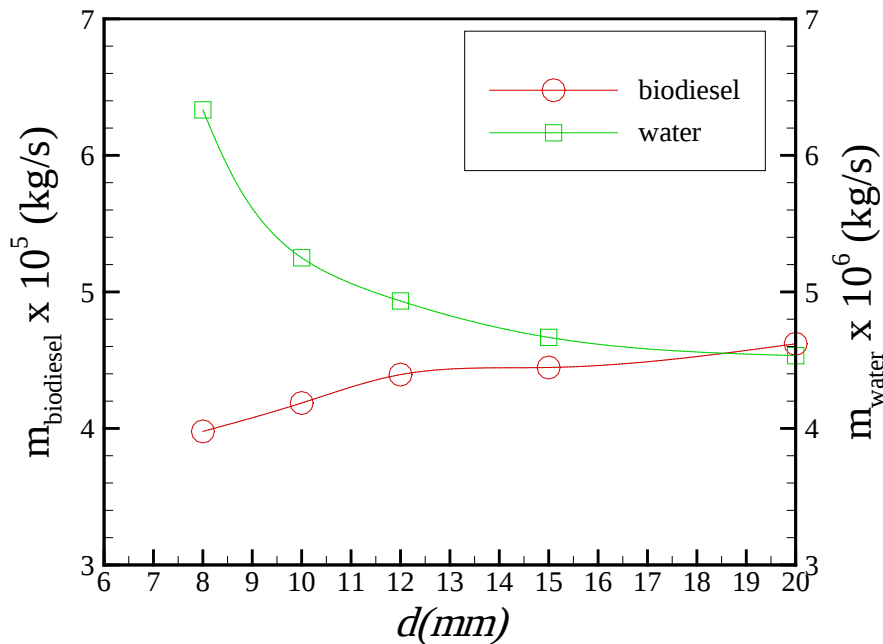
圖四為 $Re=86$ 下水滴位於生質柴油油滴中心點前方不同間距下($d=8$ mm~20 mm)之生質柴油油滴燃燒火焰型態變化。



圖四、水滴於生質油油滴前方不同間距之燃燒型態($Re=86$)

本研究係於液滴間距 $d=20$ mm 時以點火器點燃油滴開始實驗觀測，此時火燄型態為環包火焰，與單獨生質柴油油滴之燃燒火焰型態相似；隨著液滴間距逐漸減少($d=15$ mm、 12 mm 及 10 mm 等)，油滴火燄型態均維持為環包火焰，而油滴前方之燃燒區域逐漸向外擴張，此時水滴仍位於燃燒區域之外；但是當液滴間距繼續變小至水滴非常接近油滴時($d=8$ mm 等)，油滴火燄型態雖仍維持為環包火焰，可是水滴的存在會導致油滴前方之燃燒區域僅存在於油滴與水滴

間。

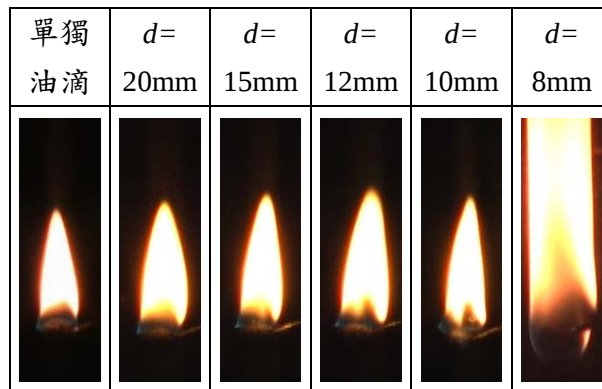


圖五、水滴於生質柴油油滴前方不同間距之油滴燃燒率及水滴蒸發率($Re=86$)

圖五為水滴位於生質柴油油滴中心點前方不同間距下($d=8\text{ mm}\sim 20\text{ mm}$)所量測之生質柴油油滴與水滴之燃燒率(或蒸發率)；當 $d=20\text{ mm}$ 時之油滴燃燒率與單獨生質柴油油滴之燃燒率(如圖三)相近，但是液滴間距變小($d=20\text{ mm}$ 逐漸減少為 8 mm)會導致油滴燃燒率降低；反之，水滴蒸發率則隨著液滴間距變小而增加。

3.2.1 較高雷諾數時($Re=173$)之燃燒特性

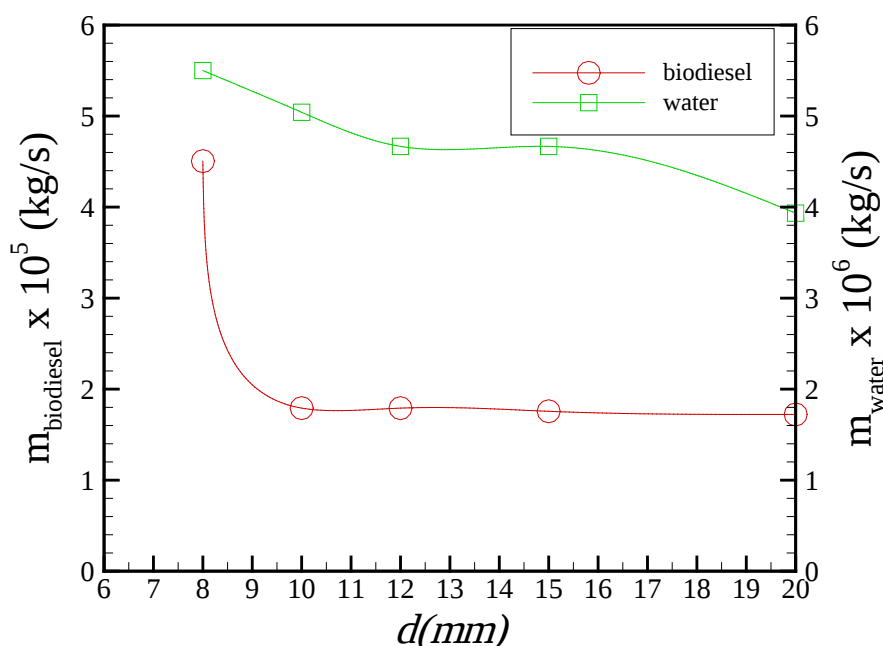
圖六為 $Re=173$ 下水滴位於生質柴油油滴中心點前方不同間距下($d=8\text{ mm}\sim 20\text{ mm}$)之生質柴油油滴燃燒火焰型態變化。



圖六、水滴於生質柴油油滴前方不同間距之燃燒型態($Re=173$)

本研究係於液滴間距 $d=20\text{ mm}$ 時以點火器點燃油滴開始實驗觀測，此時火燄型態為尾火燄，與單獨生質柴油油滴之燃燒火燄型態相似；隨著液滴間距逐漸減少($d=15\text{ mm}$ 、 12 mm 及 10 mm 等)，油滴火燄型態均維持為尾火燄，而且尾火燄長度逐漸增加；當液滴間距繼續變小至水滴非常接近油滴時($d=8\text{ mm}$ 等)，水滴的存在導致油滴前方與水滴之間能夠存在燃燒區域而形成環包火燄。

圖七為水滴位於生質柴油油滴中心點前方不同間距下($d=8\text{ mm}\sim 20\text{ mm}$)所量測之生質柴油油滴與水滴之燃燒率(或蒸發率)；當 $d=20\text{ mm}$ 時之油滴燃燒率與單獨生質柴油油滴之燃燒率(如圖三)相近，液滴間距變小($d=20\text{ mm}$ 逐漸減少為 10 mm)導致油滴燃燒率逐漸增加，當 $d=8\text{ mm}$ 時火燄型態已經轉變為環包火燄故造成油滴燃燒率急遽增加($d=10\text{ mm}$ 時之燃燒率約為 $1.8\times 10^{-5}(\text{kg/s})$ ， $d=8\text{ mm}$ 時之燃燒率增加為 $4.5\times 10^{-5}(\text{kg/s})$)。水滴蒸發率則隨著液滴間距變小而增加。



圖七、水滴於生質油油滴前方不同間距之油滴燃燒率及水滴蒸發率($Re=173$)

四、結論與建議

本研究之實驗結果業已初步探討空氣對流場中位於生質柴油油滴前方之水滴對生質柴油油滴燃燒火燄型態與燃燒率之影響。依據本研究之實驗方式及結果,可歸納出下列結論：(1)單獨生質柴油油滴之燃燒型態在 $Re \leq 151$ 時為環包火燄，反之，在 $Re > 151$ 時則為尾火燄，當油滴燃燒型態由環包火燄轉變為尾火燄時會造成油滴燃燒率急遽降低；(2)在較低雷諾數下($Re=86$)，當水滴位於生質柴油油滴前方不同間距時之油滴火燄型態均為環包火燄，生質柴油油滴燃燒率隨著液滴間距變小而降低；(3)在較高雷諾數下($Re=173$)，生質柴油油滴火

焰型態會隨著液滴間距變小而由尾火焰逐漸演變為環包火焰，油滴燃燒率隨著液滴間距變小而增加；(4)當液滴間距夠大時，生質柴油油滴之燃燒現象近似於單獨油滴燃燒之特性。

本文實驗結果已經初步歸納出空氣對流場中位於生質柴油油滴前方之水滴對生質柴油油滴燃燒火焰型態與燃燒率之影響，並由實驗結果顯示當水滴與生質柴油油滴間距越小所產生之影響越大，但是本文之實驗範圍有限，故建議於未來進行更詳盡之實驗分析以便更完整歸納出水滴對生質柴油油滴燃燒特性影響。

五、誌謝

本研究係在作者之專題學生李專瑜、朱林翔、吳鴻志、盧谷芳等同學之協助下完成，謹此致謝。

六、參考文獻

1. M. S. Graboski and R. L. McCormick, Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 24, pp. 125-164, 1998.
2. A. Demirbas, Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 30, pp. 219-230, 2003.
3. C. Carraretto, A. Macor, A. Mirandola, A. Stoppato and S. Tonon, Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, *Energy*, Vol. 29, pp. 2195-2211, 2004.
4. M. J. Haas, K. M. Scott, T. L. Alleman and R. L. McCormick, Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock, *Energy & Fuels*, Vol. 15, pp. 1207-1212, 2001.
5. A. Tsolakis, A. Megaritis and M. L. Wyszynski, Application of Exhaust Gas Fuel Reforming in Compression Ignition Engines Fueled by Diesel and Biodiesel Fuel Mixtures, *Energy & Fuels*, Vol. 17, pp. 1464-1473, 2003.
6. S. WinLee, T. Herage and B. Young, Emission Reduction Potential from the Combustion of Soy Methyl Ester Fuel Blended with Petroleum Distillate Fuel, *Fuel*, Vol. 83, pp. 1607-1613, 2004.
7. A. S. Ramadhas, C. Muraleedharan and S. Jayaraj, Performance and Emission Evaluation of a Diesel Engine Fueled with Methyl Esters of Rubber Seed Oil, *Renewable Energy*, Vol. 30, pp. 1789-1800, 2005.
8. C. Y. Lin and L. W. Chen, Emission Characteristics of Emulsions Prepared by Ultrasonic Emulsification Method, *The 13th National Conference on*

Combustion Science and Technology, Taipei, Taiwan, March 29, 2002.

9. T. S. Lee and F. H. Shen, Characteristics of Emulsification and Spray Atomization of Emulsion Biodiesel B20W10, *The 14th National Conference on Combustion Science and Technology*, Jhongli, Taiwan, March 27, 2003.
10. D. B. Spalding, The Combustion of Liquid Fuels, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 4, pp. 847-864, 1953.
11. S. R. Gollahalli and T. A. Brzustowski, Experimental Studies on the Flame Structure in the Wake of a Burning Droplet, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 14, pp. 1333-1344, 1973.
12. H. A. Dwyer and B. R. Sander, A Detailed Study of Burning Fuel Droplets, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 21, pp. 663-693, 1986.
13. T. L. Jiang, W. S. Chen, M. J. Tsai and H. H. Chiu, Double Flame and Multiple Solution Computations for a Wetted Porous Sphere Vaporizing in Reactive Flows, *Combustion Sci. Tech.*, Vol. 102, pp. 115-143, 1994.
14. T. L. Jiang, W. S. Chen, M. J. Tsai and H. H. Chiu, A Numerical Investigation of Multiple Flame Configurations in Convective Droplet Gasification, *Combustion and Flame*, Vol.103, pp. 221-238, 1995.
15. H. H. Chiu and J. S. Huang, Multiple State Phenomena and Hysteresis of a Combusting Isolated Droplet, *Atomization and Spray*, Vol. 5, pp. 1-26, 1996.
16. J. S. Huang and H. H. Chiu, Multistate Behavior of a Droplet in Dilute Sprays, *Atomization and Spray*, Vol. 7, pp. 479-506, 1997.
17. J. S. Huang and H. H. Chiu, Canonical Reacting Fluid Dynamics Analysis of Droplet Vaporization and Combustion, *Atomization and Sprays*, Vol.18, pp. 471-494, 2008.
18. A. Umemura, S. Ogawa and N. Oshima, Analysis of the Interaction between Two Burning Droplets, *Combustion and Flame*, Vol. 41, pp. 45-55, 1981.
19. J. S. Tsai and A. M. Sterling, The Combustion of a Linear Droplet Array in a Convective, Coaxial Potential Flow, *Combustion and Flame*, Vol. 86, pp. 189-202, 1991.
20. W. S. Chen, C. C. Liu and T. L. Jiang, Hysteresis Effects of Two Interactive Droplets Burning in Convective Flows, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 27, pp. 1923-1932, 1998.
21. W. S. Chen, Combustion Hysteresis and Vaporization Interaction of Two Burning Droplets with Different Sizes, *Combustion Sci. Tech.*, Vol. 154, pp. 229-257, 2000.
22. W. S. Chen, Brachial Burning and Gasification Split of a Convecting Two-Droplet System, *Atomization and Spray*, Vol. 11, pp. 29-47, 2002.
23. J. S. Huang and T. S. Lee, Comparison of Single-Droplet Combustion

Characteristics between Biodiesel and Diesel, *10th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ICLASS 2006)*, Kyoto, Japan, 2006.

10kg/hr 實驗室級漿態燃料挾帶床氣化爐

10 kg/hr Laboratory-Scale Slurry Entrained Bed Gasifier

楊授印¹、楊曜維²、潘則瑋³、張哲川⁴

Shou-Yin Yang, Yao-Wei Yang, Ze-Wei Pan, Che-Chuan Chang

國立虎尾科技大學機械與機電研究所

Institute of Mechanical and Mechanical-Electric Engineering,

National Formosa University

沈政憲⁵

Cheng-Hsien Shen

財團法人工業技術研究院綠能與環境研究所

Green Energy and Environment Research Laboratories,

Industrial Technology Research Institute

摘要

本文介紹由國立虎尾科技大學與財團法人工業技術研究院共同開發的10kg/hr 實驗室級漿態燃料挾帶床氣化爐技術，介紹包括漿態霧化器特性研究及氣化爐流場分析等。以實驗量測方式及數值模擬方法量測高黏滯係數燃料對於霧化流場特性及挾帶床氣化爐中的流場分佈。結果顯示在霧化噴嘴中的衝擊噴霧角度約為 90-120° 可以達到較佳的霧化特性。衝擊霧化隨著衝擊角增加而霧化效果會增加，且發現以適當脈衝頻率可以增加漿態燃料的霧化特性，並可以控制漿態燃料氣化反應程序。由數值方法模擬蒸發現象對於氣化流場的影響，結果發現氣化流場中的溫度分佈與漿態燃料的含水率及滯留時間有密切的關係，影響漿態燃料的氣化效率。上述的研究可提供 10 kg/hr 實驗室等級漿態燃料挾帶床氣化爐未來優化設計及操作的參數之用。

關鍵字：氣化、水煤漿、生質煤漿、挾帶床、霧化特性、PIV

Abstract

This paper introduced the 10 kg/hr laboratory-scale slurry entrained bed gasifier system developed by National Formosa University and Industrial Technology Research Institute. This study investigated the flow field characteristics of high-viscosity slurry fuel of atomizer and gasifier by experimental and numerical

¹ 國立虎尾科技大學機械與機電研究所，助理教授，E-mail: ianyong@nfu.edu.tw

² 國立虎尾科技大學機械與機電研究所，碩士研究生

³ 國立虎尾科技大學機械與機電研究所，碩士研究生

⁴ 國立虎尾科技大學機械與機電研究所，碩士研究生

⁵ 財團法人工業技術研究院綠能與環境研究所，經理

methods, respectively. These results indicated the 90-120 degree of impinging angle of atomizer has good performance, and the applied-pulse-frequency could enhance the atomization performance of slurry atomizer to control the gasification reaction in entrained bed gasifier. Meanwhile, the numerical method was employed to investigate the effect of vaporable characteristics of slurry in flow field of gasifier. The results indicated the matter of moisture, residence time of slurry affect the temperature distribution of gasifier. These results could assist to optimize the designs operation of slurry gasifier.

Keywords: Gasification, coal slurry, bio-char slurry, entrained bed, atomization characteristics, PIV

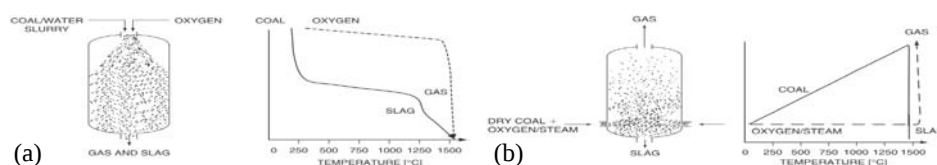
一、前言

近年來由於石油儲量與價格議題及環保意識抬頭，使得開發再生能源成為各國重要發展方向。人類在發現廉價的石化燃料之前，大多依賴植物滿足生活的需求，提升其生活的便利性。19世紀人類發現原油，創造了廉價燃料來源，促成人類工業化的發展，也提升人類生活水準。現今，隨著石油來源的短缺，而造成新興具經濟性石油需求的增加，因此開發新能源為一項重要的工作之一。此外、在開發新能源的同時，需將政治、環境因素與石化燃料的關係一併列入考量，發展具有經濟性與能源效益程序的燃料技術，因此發展具有經濟及能源效益的燃料化學加工製程是一件刻不容緩的事。在此前提下，植物類的生質物是目前唯一能提供有機碳[1-3]、生質燃料是由生植物衍生的燃料，為一個燃料的可靠來源，也是唯一能夠提供足夠液態燃料的穩定料源。而生質燃料的生產，具有比石化燃料更低的溫室效益氣體排放，且如果能開發較高效率的生質燃料製備技術，它還具有中和溫室效應氣體的功用[4-7]，而生質燃料的應用方式也是未來發展的重點之一，目前國際間煤炭的應用方式多以直接燃燒發電為主，而煤炭氣化為一新興的煤炭應用技術，因此本研究以煤炭氣化技術為基礎，擴展為生質煤漿氣化技術為發展的重點。

氣化基本原理乃是指在高溫下進行非催化性的部分氧化反應[8]，也就是使燃料與空氣進行不完全或部份燃燒反應，甚至通入蒸氣進行反應，將固態含碳物質(如生質物、煤炭等)轉換成以氣態燃料，主要為一氧化碳、氫氣、甲烷等，前兩者即俗稱之合成氣(syngas)，這些氣化產生的氣態燃料可直接做為鍋爐和發電機組的燃料，產生所需的蒸氣和電力。氣化爐依氣化流程設計型式不同，又可分为移動床(moving bed)、流體化床(fluidized bed)與挾帶流(entrained flow)三

種類型。為了能夠產製較高濃度的氫氣，因此本研究以挾帶床作為氣化反應器。

固態燃料經過研磨至平均粒徑小於 $100\mu\text{m}$ ，以氣流攜帶粉粒，因此粉粒滯留於空中的時間較短，因此以較高操作溫度及壓力($1,250\sim 1,600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\text{-}20\text{atm}$)來獲得較高的轉換效率，因此該種氣化爐多以純氧作為氧化劑，可搭配進行二氧化碳捕捉。挾帶流氣化爐具有較高的燃料適用性，在煤礦種類的選擇上較有彈性[8]。依照進料方式及進料位置區分，可分為漿態燃料進料爐頂點火式、乾式進料爐側點火式兩種；漿態燃料進料爐頂點火式挾帶流氣化爐之煤料是從爐體上方進入氣化爐，漿態燃料由爐體上方進入開始進行氧化反應，包括乾燥、裂解、氣化及還原反應等，產生的熔渣與合成氣則由氣化爐底部排出(如圖一(a))。乾式進料爐側點火式挾帶流氣化爐之煤料則是由爐體下方側邊進入，開始氧化反應產生高溫氣體，氣體所挾帶的礦灰往爐頂移動，直至礦灰被加熱至其熔點溫度時，高溫氣體與呈液態的礦灰分離，礦灰向下流動而合成氣由爐頂出口排出，其工作示意簡圖如圖一(b)所示。這兩種類型氣化爐也都分別被 GE Energy (GEE)和 Shell and Krupp-Koppers 所採用。



圖一、(a) 漿態燃料進料爐頂點火式；(b) 乾式進料爐側點火式[9]。

本研究以水煤漿進料爐頂點火式的氣化爐為主要的研究對象，水煤漿技術是 20 世紀 70 年代世界範圍內的石油危機中產生的一種以煤代油的煤炭利用新方式。其主要技術特點是將煤炭、水、部分添加劑混合後成為一種類似石油一樣的可以流動的燃料。本研究的液態進料技術主要是以衝擊式(impinging)霧化技術為主，霧化的原理基本上是一種轉化的過程(transform process)，利用液體本身的動能，亦或者是高速液體的輔助，或者是藉由外在的機械能，將大塊液體轉變成無數細小的液滴。所以本研究嘗試使用衝擊噴流霧化技術來達到控制反應流場的目地。衝擊霧化是將液態燃料直接衝擊霧化成小液滴，使得液態燃料在高溫與高壓的環境下，與氧化劑進行化學反應，其控制的關鍵為擴散與混合，並且為了使得液態燃料液滴爐內停留時間分佈度變小，以提高碳轉化率，必須要有合理的流場與速度分布對於停留時間短的物料，在未完成化學反應的

狀況下已逸出爐外，是碳轉換率低的主要原因，相較之下衝擊式霧化技術將有利於提高碳轉換率(相較於 GE-TEXACO 而言僅能達到 94~95%)達到 95%以上，另外，對於整體的液滴停留於爐內時間差縮小，因此整個爐內耐火磚受熱將趨於一致(高低溫差變化小)，因此對於整體爐內耐火泥的壽命亦將可以相較於其他濕式氣化爐的耐火泥為長，可以降低水煤漿氣化爐的運作操作成本。

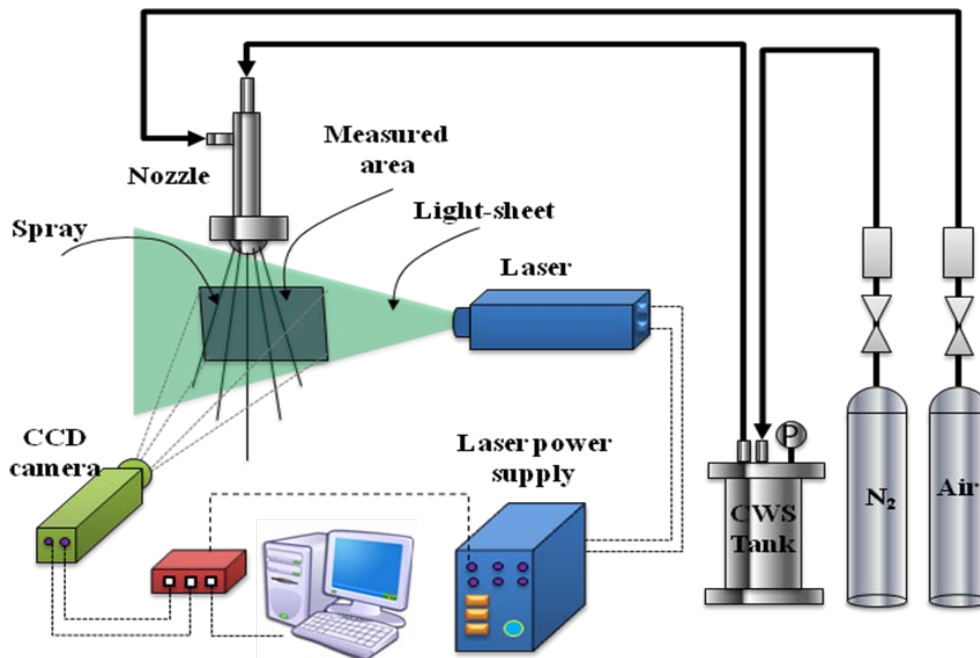
在挾帶流氣化爐中，煤炭氣化之合成氣($\text{CO}+\text{H}_2$)的產量與比例，除了與煤礦種類本身有關之外，有一甚為重要的影響因素，即氣化過程中煤粉受熱的程序。因此，挾帶流氣化爐中反應流場的設計，是目前世界各先進國家在煤炭氣化技術上最關注的研究重點之一。本研究以實驗與數值方法分別針對水煤漿霧化噴嘴量測特性及霧化反應流場的模擬分析進行研究，了解水煤漿噴嘴對於水煤漿挾帶床氣化爐噴嘴在氣化過程中，對於氣化反應的影響。因此為了能夠針對 10 kg/hr 實驗室等級氣化爐進行設計，因此分別以實驗量測及數值分析方法分析霧化噴嘴特性、漿態燃料流場分析及 10 kg/hr 實驗室等級漿態燃料挾帶床氣化爐系統。

二、水煤漿噴嘴特性量測

為了能夠了解漿態燃料霧化噴嘴燃燒系統霧化特性，以不同比例的氧化鋁與食用油進行混合，模擬不同黏滯係數的漿態燃料，於不同漿態燃料噴嘴系統的霧化特性，包括：霧化速度場量測、質量分佈及霧化夾角等。本研究主要以穩態霧化流場特性量測及脈衝式霧化噴嘴特性探討等為主。

2.1 實驗量測方法

本研究為了測試不同的霧化噴嘴特性及漿態燃料在噴嘴中霧化特性的影響，以霧化測試平台配合適當的背光影像法及 PIV 量測方式，觀測霧化噴嘴的特性(如圖二所示)。



圖二、水煤漿霧化噴嘴測試設備圖

2.1.1 霧化測試平台

本研究所使用的霧化測試平台系統(圖二)包含光學桌、光學量測儀器和三維移動平台。光學桌經由用以固定光源系統及影像擷取系統等。三維移動平台用以固定噴嘴位置，並可以調控不同衝擊霧化角度或固定單一氣助式噴嘴。將其依照所需的位置對衝擊角度，分別安裝於兩個可以做一維方向移動的光學底座上，並以光學底座進行微調，確保兩噴流衝擊於同一點上。噴嘴依需求分別連接兩個獨立的流體供應系統，包括油性流體及空氣供給系統，供應系統包括高壓氮氣瓶、儲存液體之高壓儲存槽、高壓軟管、無縫鋼管、流量計和可調節流量之計量閥。儲存槽內的漿體燃料經由氮氣瓶提供的高壓的氣體加壓後，經由管路及若干調節裝置與流量計到達噴嘴。噴嘴的組件經由一轉接頭(adaptor)與不鏽鋼管固定於三維移動平台，並可由人工方式進行調校(如圖二)。

2.1.2 影像量測方法

本研究所使用的影像量測方式包括背光影像法(direct photographic)及粒子影像測速法(particle image velocimetry, PIV)兩種為主。背光影像觀測法以一高瓦數 LED 光源，搭配數位攝影系統擷取霧化影像。粒子影像測速儀(Dantec)以一脈衝式雷射、攝影機及同步控制器所構成，雷射系統為脈衝式雷射波長 532 nm, 15 Hz。

2.2 結果與討論

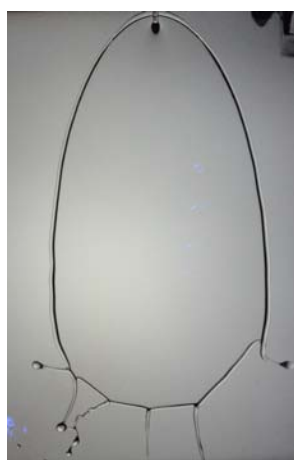
傳統的挾帶床氣化爐為了能夠提高容量及氣化效率，以增加反應室的體積為主要的研究方向，因此漿體流場與氧化劑流場的關係影響整體氣化反應的進行，因此本研究探討脈衝式漿體燃料霧化器的霧化特性，以脈衝式氧化劑控制

反應區的進行，藉以縮小整體反應器的體積，增加反應效率。另一個研究重點為以實驗量測不同的衝擊霧化噴嘴角度，以此結果設計氣助式漿體霧化噴嘴，並量測其不同黏滯係數的霧化流場特性。

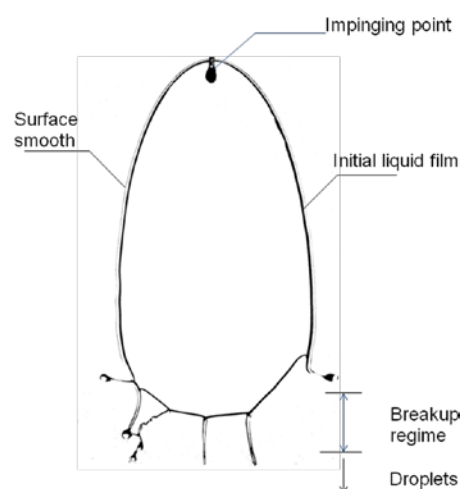
2.2.1 脈衝霧化特性探討

過去對於漿態燃料霧化研究觀測非常有限，漿態燃料包括水煤漿及生質煤漿等，為深黑色黏稠狀液體，不易以影像觀測方式進行霧化現象的討論。本實驗室先前以一近似水煤漿黏滯係數的油性液體，替代漿態燃料進行霧化特性觀測[10]。漿態燃料霧化特優劣關係整體氣化爐轉換效率，本研究以觀測方式探討氣化爐中脈衝式氧化劑進料方式對於霧化流場的特性之影響。過去研究漿態燃料挾帶床中的霧化流場資料非常有限。除了漿態燃料流體特性之外，霧化之後產生兩相流體特性與霧化液膜其表面不穩定波，會影響形成液膜斷裂和液滴成型的過程。漿態燃料挾帶床氣化爐中的霧化、燃燒及氣化過程，包括連續噴霧液膜運動行為、在兩相介面上的波動力學及主要及二次分裂的霧化機制等問題，影響氣化效率與規模。本研究以兩同質油性液體相互衝擊，衝擊點上方以脈衝氣體衝擊霧化衝擊點，以背光法觀測噴流霧化不穩定性，模擬脈衝式漿態燃料挾帶床氣化爐中液滴霧化暫態現象。圖三 a 為無脈衝氣體的噴流霧化圖，噴流速度為 17 cm/s，噴流夾角 90° ；無脈衝氣體作用時，噴流霧化可分成四個區域(圖三 b)，包括衝擊點、液膜、破碎區及液滴形成區域，且液膜表面為光滑特性，下游處液膜因表面張力因素，逐漸形成破碎區，進而產生霧化液滴。圖四為相同的噴流條件，其噴流速度為 17 cm/s，噴流夾角 90° ，衝擊點上方以脈衝方式注入氣體，壓力為 0.1 kg/m^2 ，當脈衝氣體注入液膜中，氣體向下傳遞分開初始液膜及新液膜兩端(圖四 a)，初始液膜因脈衝氣體影響，使得液膜長度改變，造成破碎頻率改變，於液膜中形成一細胞狀組織(cellular structure)，細胞組織尺寸會持續發展直到一臨界值，液膜會開始碎裂，產生液柱進而形成小液滴，隨著脈衝氣體向下游傳遞時，此現象越明顯。而新液膜也隨著新注入液體的增加，也逐漸形成新液膜，但液膜表面較為皺摺，也有利於霧化。因此反覆的以脈衝式的氣體注入霧化流場中，可形成暫歇式的流場濃度變化，也可以形成一高霧化混合的區域。圖五為不同測試 case 所揀選同一時間的霧化影像序列圖，脈衝氣體作用於噴流霧化的暫態影響分成三階段，分別為(a) 初始階段(initial stage)、(b)發展階段(development stage)及(c)完全發展階段(fully developed stage)等，整個周期約為 360 ms。脈衝氣體尚未影響噴流霧化液膜時，液膜分佈如圖五 i 所示，但當脈衝氣體作用於液膜時會於初始液膜中形成一脈衝氣區，此區域會影響液膜下游破碎區域提早產生，並使初始液膜產生細胞組織，影響霧化液滴的產生。隨著脈衝氣體結束，於衝擊點處產生新的液膜，並向下傳遞。隨著新液膜與脈衝氣體向下游傳，初始液膜的下游破碎區逐漸增大，提高霧化液滴的分佈(圖五 ii)，此外新液膜逐漸發展，向下游傳遞，且其表面隨著向下游傳遞其皺摺現象越明顯，將其稱為發展階段(圖五 iii)。當新液膜發展越完整時，初始液膜也就越往下游傳遞，碎裂成霧化液滴，而初始液膜兩旁液柱破碎成液

滴，增加霧化的效率。新液膜其表面的皺摺現象隨著向下傳遞越明顯，但當發展至一定程度時，其表面恢復初始液膜光滑現象。

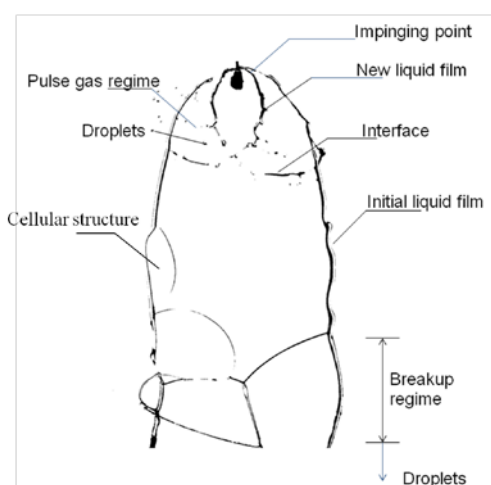


(a) 無脈衝氣體霧化影像

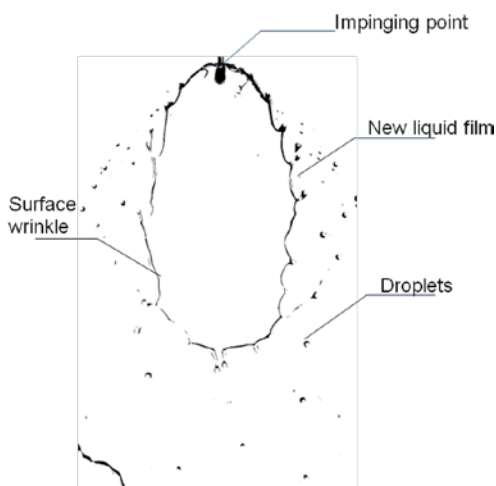


(b) Schematic of impinging spray regime

圖三、無脈衝氣體噴流霧化影像及示意圖[10]。

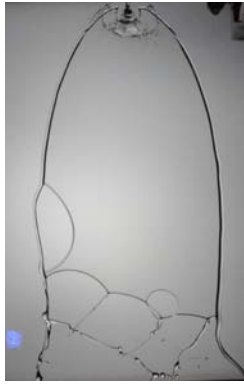


(a)發展階段

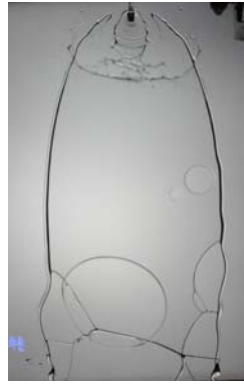


(b)完全發展階段

圖四、脈衝氣體噴流霧化發展狀態示意圖(developed stage)[10]。



(a) Time=30 ms



(b) Time=60 ms



(c) Time=90 ms



(d) Time=120 ms

(i)

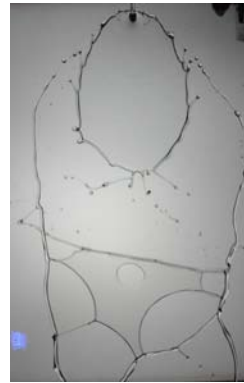
Initial stage



(e)Time=150 ms



(f) Time=180 ms



(g) Time=210 ms



(h) Time=240 ms

(ii)

Development stage



(i)Time=270 ms



(j) Time=300 ms



(k) Time=330 ms



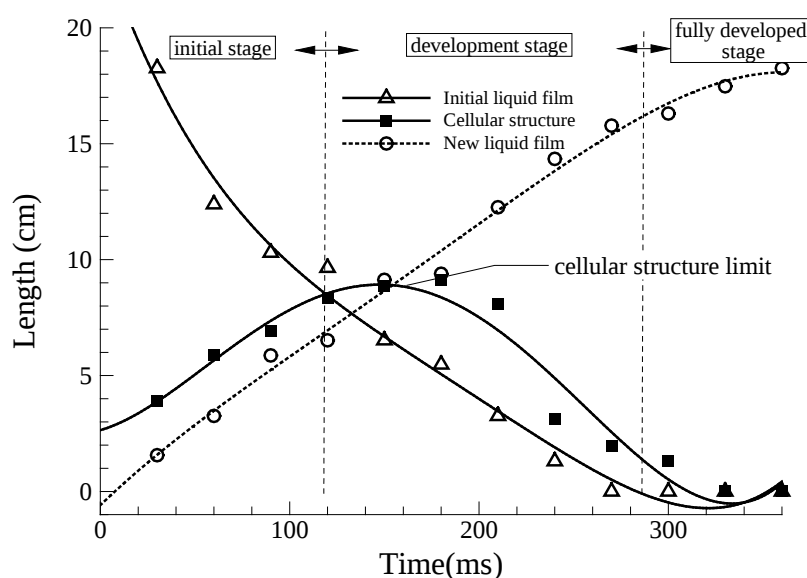
(l) Time=360 ms

(iii)

Fully developed stage

圖五、脈衝氣體噴流霧化發展影像[10]。

圖六為液膜發展與時間關係圖，隨著作用時間的增加導致初始液膜長度、細胞組織範圍及新液膜長度的改變，因細胞組織的形成，使得彼此關係無存在一線性消長的現象；在初始階段時，脈衝氣體對初始液膜的霧化影響不顯著，但因液膜長度改變；其霧化破碎頻率改變，產生細胞組織，隨著細胞組織逐漸成長；進入發展階段時，初始液膜的部分外圍液柱與下油液膜開始破碎成液滴，細胞組織開始減少，新液膜持續成長；在完全發展階段時，初始液膜與細胞組織受到表面張力的影響已經完全碎裂成液柱或液滴，新液膜則達到完整的平滑狀態。這個現象可以縮短液膜發展及破碎區域的距離，並且可以控制氧化劑的脈衝頻率及流量，進一步增加水煤漿霧化特性與氣化反應的距離，提升氣化效率。



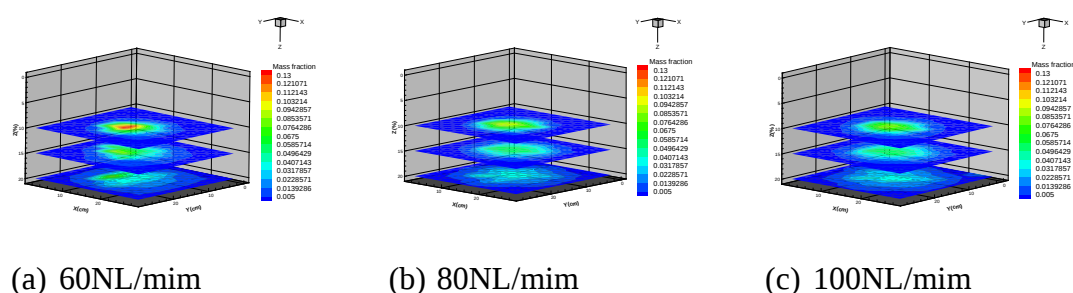
圖六、液膜發展與時間關係圖[10]。

2.2.2 PIV 霧化速度場量測及質量分佈

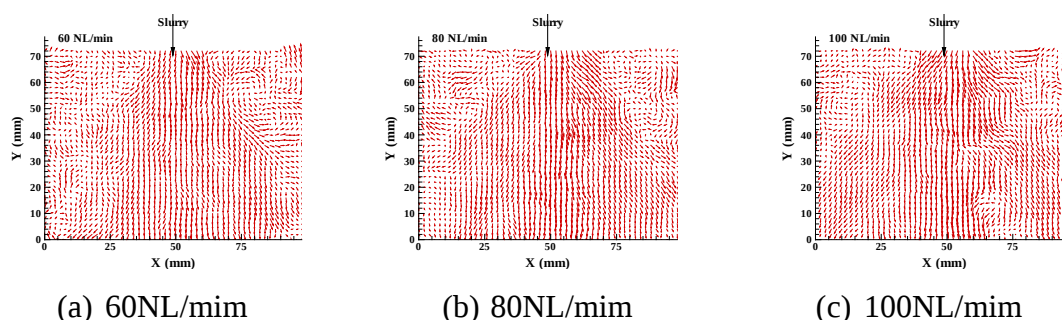
漿態燃料霧化特性好壞影響挾帶床氣化爐的轉換效率，以 20 wt.%氧化鋁混摻 80wt.%食用油模擬漿態燃料進行不同氧化劑作用下的霧化特性，包括 PIV 速度場的量測及質量分佈。

圖七、八為 20 wt.%氧化鋁混摻 80wt.%食用油的漿態燃料不同氧化劑的霧化質量分佈及 PIV 量測速度場，當氧化劑流量為 60 NL/min 時，霧化後質量的分佈集中於某些位置，隨著距離增加分佈變寬廣(圖七 a)。隨著氧化劑流量達 80, 100NL/min 時，液滴分佈較為寬廣並隨著距離增加，液滴質量分佈更為寬廣。以 PIV 技術量測漿態燃料的液滴速度。當氧化劑流量為 60 NL/min 時，其霧化夾角約為 80° ，速度大多集中於中心區域，但隨著氧化劑流量達到 80, 100 NL/min 時，霧化夾角增加約為 85° ，而液滴速度分佈也隨之分散，因此具有較好的霧化特性。

未來擬以量測霧化液滴的粒徑分佈，評估霧化噴嘴的性能。以 PIV 量測霧化速度場，漿態燃料經過霧化燃燒器後形成小液滴，本量測以將態燃料的小液滴作為量測的 seeding，結果顯示，當氧化劑流量為 60 NL/min 時，霧化後流場分佈較為均勻，隨著氧化劑流量增加時，中心處的流場速度增高，形成兩側迴流區，因此中心流場產生了擺盪的特性，這樣的特性有助於氧化劑與漿態燃料的混合，但因其中心速度增加，降低漿態燃料在反應器中的滯留時間，不利於氣化反應的進行。未來的工作中，針對氧化劑流量對於霧化粒徑及流場分佈等特性進行研究，以取得優化的氣化反應操作參數。



圖七、漿態燃料霧化質量分佈圖。



圖八、漿態燃料霧化PIV速度場。

三、漿態燃料挾帶床氣化爐數值模擬

為了建立本研究以 Fluent 進行漿態燃料在挾帶床氣化爐中的霧化流場模擬分析，探討漿態燃料液滴在挾帶床氣化爐內的蒸發現象對於流場特性的影響。

3.1 數值方法

反應器以本實驗室所建置的 10 kg/hr 等級的漿態燃料挾帶床氣化爐為模擬的對象，為了簡化計算的過程及考量計算結果準確性，以二維軸對稱計算網格(如圖七 a)，其長為 1025 mm，寬為 200 mm，以 Air-blast-Atomizer 為漿體燃料霧化器，並假設為一紊流場，並以 Realizable k- ϵ 簡化紊流計算模式；霧化顆粒的計算使用 Lagrangian 方法觀測，並加入液滴蒸發模型來觀察水分受熱蒸發的現象。統御方程式如下：

質量守恆方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_{ij}) = S_m \quad (1)$$

Navier-Stokes 方程式

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j) = \rho \bar{g}_j - \frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\tau_{ij} - \rho \overline{u_i u_j}) + F_j \quad (2)$$

能量守恆方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho c_p u_i T) = \frac{\partial}{\partial x_i}(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} - \rho c_p \overline{u_i T}) + \mu \phi + S_h \quad (3)$$

λ 為熱傳導係數； μ 為動黏度； τ_{ij} 為對稱應力張量，表示在 i 方向的 j 方向剪應力，由下列公式得到：

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \quad (4)$$

紊流模型是使用 Realizable k - ε 模型來模擬紊流波動的現象，紊流產生的應力稱為雷諾應力，方程式如下：

$$-\rho \overline{u_i u_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij} \quad (5)$$

其中 μ_t 為動黏度，由下列公式求得：

$$\mu_t = \rho C_\mu k^2 / \varepsilon \quad (6)$$

C_μ 為經驗常數； k 為紊流動能； ε 為紊流消散率，表示紊流所產生的能量以及消耗掉的能量，其方程式如下：

紊流動能

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i k) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + G_k - \varepsilon \rho \quad (7)$$

紊流消散率

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right] + C_{1\varepsilon} G_k \frac{\varepsilon}{k} - C_{2\varepsilon} G_k \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (8)$$

G_k 為速度梯度產生出的紊流動能； $C_{1\varepsilon}$ $C_{2\varepsilon}$ σ_k σ_ε 為經驗常數，分別為 1.44、1.92、1.0 及 0.09。

霧化液滴是利用 Lagrangian 方法進行顆粒的追蹤，而顆粒的運動軌跡由瞬時速度表示，方程式如下：

$$u' = \zeta (\overline{u_i^2})^{0.5} = \zeta (2k/3)^{0.5} \quad (9)$$

ζ 為 normally distributed random number；此速度用於描述渦流，當時間改變時 u' 與 ζ 也會改變直到時間停止。

離散相模型主要用來考慮液滴蒸發現象，當顆粒溫度大於蒸發溫度時開始蒸

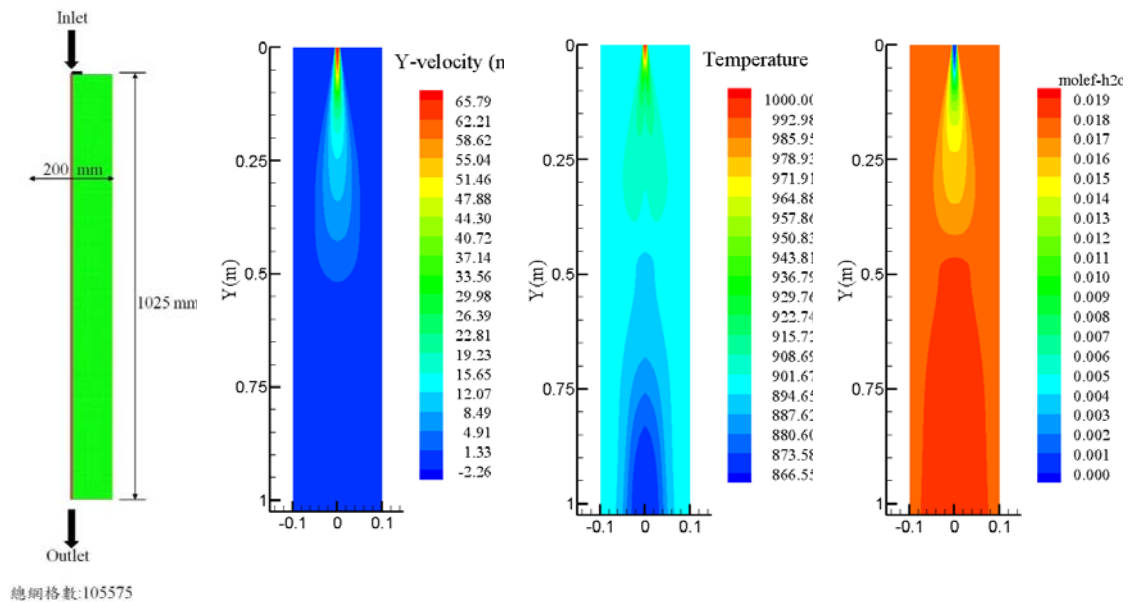
發，直到到達沸騰溫度或蒸發完畢，而蒸發率由下列公式得到：

$$\frac{dm_p}{dt} = \pi d^2 k_c (C_s - C_\infty) \quad (10)$$

k_c 為質量擴散係數； C_s 為顆粒周為蒸氣濃度； C_∞ 為整體流場蒸氣濃度，當濃度差越大蒸發率也就越大。

3.1.1 結果與討論

本研究討論蒸發對於氣化流場之影響，以漿態燃料進入一初始溫度為 1000°C 的挾帶床氣化爐中，討論漿體燃料以不同的噴霧速度及液滴尺寸產生的蒸發現象對於流場的影響。在氣化爐中液滴速度較大且集中於軸心處，隨著進入氣化爐的距離增加時，因溫度效應使得漿態燃料液滴逐漸蒸發而變小，也使得彼此距離增加；在氣化爐軸向高度高於 0.06 m ，液滴彼此之間距離增加，使得液滴受到內部回流影響較大，速度開始明顯減慢(圖九 b)。漿態燃料液滴因受熱產生蒸發現象，而吸收由氣化爐所提供的溫度，因此由溫度地高低判斷液滴蒸發程度。圖九 c 顯示在霧化器入口端，該時溫度下降並不明顯，但隨著距離增加時，其溫度下降產生明顯地變化。這顯示將態燃料在初入口端處，因液滴移動速度較高，環境溫度並未迅數的漿熱傳遞給漿態燃料液滴(圖九 c)，以致蒸發現象並不明顯。而隨著距離增加超過 0.4 m 時漿態燃料液滴快速蒸發縮小。但從蒸發現象所產生的水份分佈圖，大多數的水份產生於挾帶床氣化的入口上移處，這個現象有助煤炭進行氣化反應進行氧化還原的反應，提高氣化產氫量。



(a) 計算區域 (b) 速度分佈圖 (c) 溫度分佈圖 (d) 水分佈圖

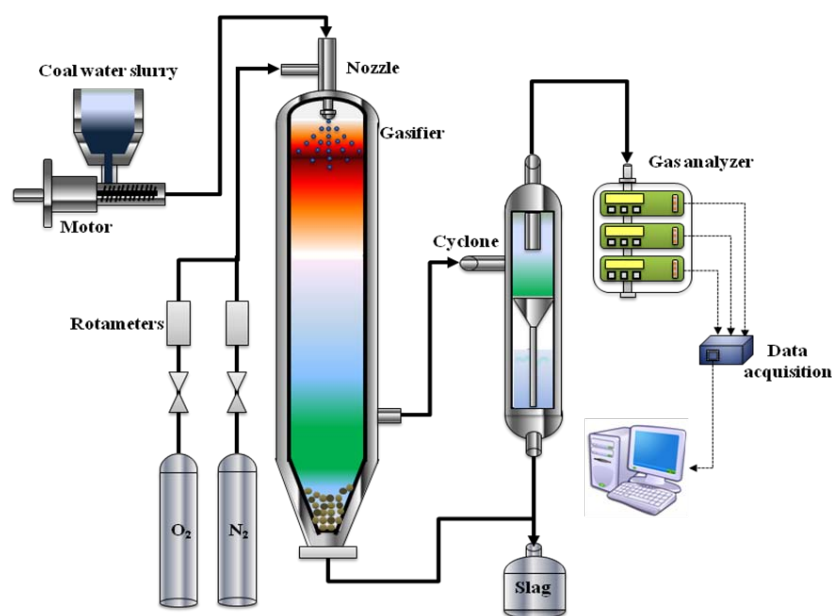
圖九、漿態燃料在氣化爐中的蒸發現象。

四、10kg/hr 漿態燃料挾帶床氣化爐

本實驗氣化設備為實驗室等級漿態挾帶床氣化爐(如圖十所示，實體圖如圖

十一)，此設備分為三個部分：(一)氣化爐本體，(二)漿態燃料製備與進料系統，(三)氣體後處理與分析系統。本實驗所使用之氣化爐總長為 1025 mm，直徑為 200mm，其反應區由上而下分別為：霧化區、蒸發區、裂解區、燃燒區、氣化區。氣化爐上方設置一天然氣烘爐設備，並於實驗前進行烘爐已達設定溫度。

本研究預計以兩種漿態燃料進行研究測試，包括水煤漿及生質煤漿兩種。水煤漿係利用約 33%水與 67%煤粉並添加 1%添加劑進行混合而成，為了使水煤漿具有高濃度、低黏度、良好的流動性與穩定性，必須於水煤漿中加入添加劑，添加劑依功能可以分為分散劑與穩定性兩種，而目前所使用之添加劑為甲基纖維素鈉鹽(Carboxymethyl Cellulose Sodium Salt)和木質素磺酸鈉(Ligninesulfonic Acid Sodium Salt)兩種；在煤碳顆粒選擇方面，為了達到減少水的用量，利用分級混合技術來使水煤漿中大小煤顆粒互相充填，已達到較高的堆積密實度。而升質煤漿，以咖啡渣及稻稈等生質廢棄物經快速裂解產置生質裂解油及生質焦炭，並將兩者以適當的混摻技術將兩者混合，霧化進入挾帶床氣化爐進行氣化反應。本研究擬以不同的生質料源(咖啡渣/稻稈)所產製的生質裂解油及生質焦炭進行不同混摻比例的氣化特性量測探討。漿態輸料方面，利用一螺旋進料泵來進行進料，漿態燃料從挾帶床氣化爐上方之噴嘴以噴霧方式進去反應區進行相關反應，噴嘴的型式差異與漿態燃料不同，其相對應之霧化效果略有差異，而良好的霧化效果與在有效的反應區域中完成反應為漿態燃料氣化之重點。本實驗以氣助式六孔噴頭之噴嘴進行水煤漿霧化，噴嘴外緣包覆水冷套進行水冷，此動作為避免噴嘴長時間於高溫下而造成損壞。



圖十、10kg/hr 水煤漿挾帶床氣化爐測試系統。



圖十一、10kg/hr 漿態燃料扶帶床氣化爐實體圖。

五、結論及未來工作

本研究為發展一高轉換率的扶帶床氣化爐，分別進行脈衝式漿態燃料霧化流場分析、漿態燃料蒸發現象及扶帶床氣化爐系統建置等。上述研究結果整理分述如下：

1. 在霧化噴嘴中的衝擊噴霧角度約為 90° - 120° 可以達到較佳的霧化特性。衝擊霧化隨著衝擊角增加而霧化效果會增加，但衝擊角度大於 120° 時，霧化液滴易覆著於反應器壁面，降低反應效率及減少反應器壽命。
2. 以衝擊角度 90° 進行脈衝式氧化劑霧化特性研究，可以發現適當地脈衝頻率可以增加漿態燃料的霧化特性，並可以控制漿態燃料氣化反應程序。
3. 由數值方法模擬蒸發現象對於氣化流場的影響，結果發現氣化流場中的溫度分佈與漿態燃料的含水率及滯留時間有密切的關係，影響漿態燃料的氣化效率。

將上述的研究成果，包括霧化流場特性量測，脈衝式霧化噴嘴特性分析與漿態燃料蒸發現象對於氣化流場的影響，應用於本實驗室所建置的 10 kg/hr 實驗室等級的扶帶床器化爐中，並進行不同漿態燃料及霧化噴嘴的測試，包括水煤漿及生質煤漿等。

六、致謝

本文承蒙國科會能源國家型計畫 NSC 100-3113-E-008-004、NSC 101-3113-E-008-004 經費支持及陳正暉先生於觀測技術指導，特此致謝。

七、參考文獻

1. D. L. Klass, *Encyclopedia of Energy*, Cleveland, C. J., Ed.; Elsevier: London,

Vol. 1, 2004.

2. D. L. Klass, Biomass for Renewable Energy, *Fuels and Chemicals*, Academic Press: San Diego, 1998.
3. C. E. Wyman, S. R. Decker, M. E. Himmel, J. W. Brady, C. E. Skopec and L. Viikari, *Polysaccharides*, 2nd ed.; Dumitriu, S., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2005.
4. C. E. Wyman and N. D. Hinman, *Appl. Biochem. Biotechnol*, Vol. 735, pp. 24-25, 1990.
5. C. E. Wyman, *Appl. Biochem. Biotechnol*, Vol. 897, pp. 45-46, 1994.
6. K. S. Tyson, Fuel Cycle Evaluations of Biomass-Ethanol and Reformulated Gasoline; Report No. NREL/TP-263-2950, DE94000227, *National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO*, 1993.
7. L. R. Lynd, J. H. Cushman, R. J. Nichols, C. E. Wyman, *Science*, Vol. 251, pp.1318-1325, 1991.
8. D. R. Simbeck, D. R. Korens, F. E. Biasca, S. Vejtasa and R. L. Dickenson, Coal Guidebook: Status, Applications and Technologies, *Electric Power Research Institute (EPRI)*, Palo Alto, 1993.
9. C. Higman and M. van der Burgt, *Gasification*, 2nd Ed., Gulf Professional Publishing Amsterdam, 2008.
10. 楊曜維、鄭智源、吳敏聖、楊授印，脈衝氣體對於噴流霧化暫態觀測，2012 中華民國燃燒學會第22屆學術研討會，高苑科技大學，中華民國101年4月21日。

徵稿說明

下列專欄，歡迎大家耕耘：

1. 專題研究--分為五大方向，分別為「能源發展與應用」、「動力設施與燃燒」、「防火與消防」、「燃燒科技發展」、「空污控制與生物效應」。
2. 燃燒科技交流--燃燒應用技術、新技術或新產品介紹、疑難討論與經驗交流、國內外相關研究機構介紹、國內外相關學會、機構、團體之動態等，相關研討會論文摘要或全文、燃燒現象照片等。
3. 燃燒論壇--開放討論基本燃燒現象、基本燃燒原理及燃燒詞彙定義等。
4. 即時資訊--政府相關政策、國內外相關科技資訊、研討會或相關活動訊息等即時之動態資訊。能源委員會、環保署、國科會、消防署等相關機構委託執行計畫之研究成果介紹等。
5. 其他--讀者意見迴響交流與燃燒相關之其他任何訊息或稿件。

來稿請寄本會【[電子信箱](#)】或

【700 台南市中西區樹林街2段33號，綠色能源科技學系 陳維新教授 收
e-mail：vwhchen@gmail.com；Tel：（06）2605031】

投稿須知

1. 文字：稿件應以中文或英文撰寫，中文文字之字型應為標楷體字，英文文字字型應為Times New Rome。
2. 題目：應力求簡潔且能充分表達論文之重要概念，請附中、英文題目各一式，英文題目請附於中文題目之後。
3. 作者：請附上中、英文之作者姓名、服務單位及職稱。作者之服務單位及職稱請以附註之方式書寫同一頁之末端，若作者為兩個人以上者，請以不同之符號標示之。
4. 摘要：以簡明扼要之方式表達論文之內容。無論以中文或英文撰寫，一律附上500 字以內之中、英文摘要各一份。英文摘要請置於中文摘要之後。
5. 字型大小：題目以16pt 黑體字，摘要、前言、文章內容之標題請以14pt 黑體字，作者介紹及文章內容以12pt 標楷體字書寫之。
6. 關鍵字：中英對照關鍵字，最多以5 個為限。
7. 圖表說明：圖說與表說應統一使用中文或英文，圖標題應在圖之下方；表標題應在表之上方。

8. 參考文獻：（列於正文之後，書寫時請依於文章中出現之先後順序排列）
Combustion Quarterly Vol. 52 17 No. 2 May 2008
- (1) 書籍：作者，書名，出版社，出版地，頁數，年。
中文如：柯清水，*石油化學概論*，正文書局，臺北，pp. 183-191，1992。
英文如：K. Owen and T. Coley, *Automotive Fuel Reference Book*, 2nd ed.,
Society of Automotive Engineers, pp. 551-587, 1997.
- (2) 期刊論文：作者，篇名，期刊名稱，卷期，頁數，年。
中文如：葉江榮，鍋爐高溫腐蝕，*台電工程月刊*，第276期，pp. 10-18，
1979。
英文如：J. T. Kummer, Catalysts for Automobile Emission Control, *Progress
in Energy and Combustion Science*, Vol. 6, pp. 177-199, 1981.
- (3) 研討會：作者，篇名，研討會論文集，出版者，頁數，年月或年。
中文如：萬皓鵬，汽電共生系統效率提升技術，*2002 汽電共生系統技術
研討會論文集*，經濟部能源委員會，pp. 84-91，91年4月。
英文如：C. K. Law, Dynamics of Stretched Flames, *Twenty-Second
Symposium (International) on Combustion*, The Combustion
Institute, pp. 1381-1402, 1988.

燃燒季刊 2012.8

發行單位：中華民國燃燒學會

發行人：施聖洋

總編輯：陳維新

副總編輯：江金龍、江鴻龍、侯順雄、蔡建雄（依姓氏筆畫排列）

編輯：石心怡、朱力民、吳志勇、吳明勳、吳耿東、洪榮芳、
姜庭隆、郭振坤、黃俊賢、陳建中、梁智創、楊授印、
楊進丁、管衍德、趙裕、蔡欣倫、劉昭忠、劉國基、
蘇崇輝（依姓氏筆畫排列）

秘書：許耀文

發行地址：32001桃園縣中壢市中大路300號
國立中央大學工學院能源研究中心

電話：(03) 4267354 ; 4267391

中華民國八十一年十二月創刊

中華民國一百零一年八月出版

局版台誌號第玖玖零捌號