

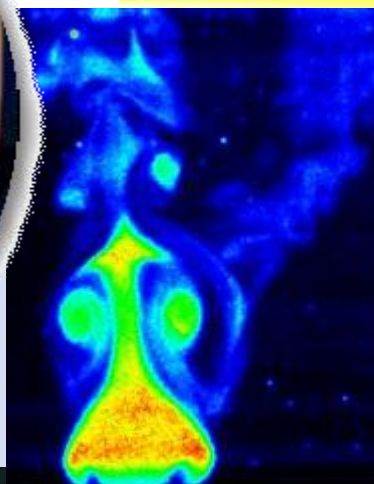
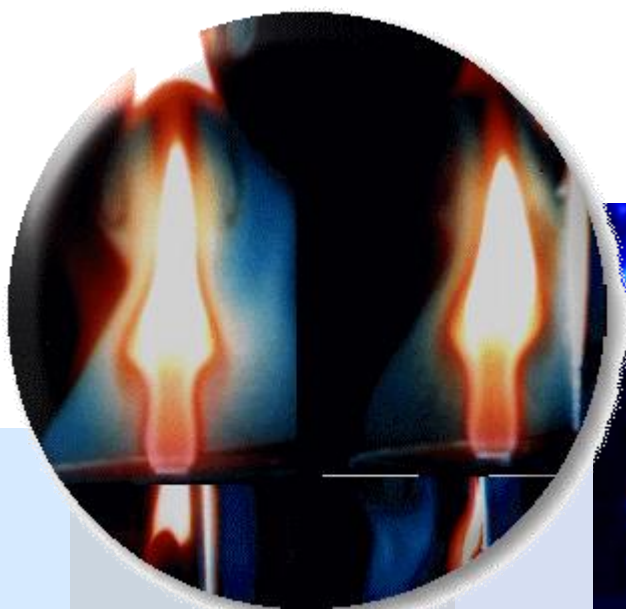
燃燒



中華民國燃燒學會
The Combustion Institute of R.O.C

季刊

Combustion Quarterly 90



中華民國一百零四年 8 月

Vol. 24, No. 3

燃 燒 季 刊

Combustion Quarterly

第二十四卷 第三期 中華民國一百零四年八月出版

Vol. 24, No.3

Aug. 2015

目 錄

CONTENTS

編輯札記	3
江鴻龍、侯順雄	
沉積在不同碳載體之奈米 Pt 觸媒的電化學性	5
江右君、吳帛軒、岳恆屹、梁家鈞、鍾均炳	
銀觸媒完全氧化 VOCs 之活性探討	15
吳信賢、周更生	
30kWt 化學迴路新燃燒系統試運轉研究	23
陳建華、沈政憲、許介寅、邱炳欽、黃國恩	
不同里程汽車使用酒精汽油之有機性氣態污染物排放特性	34
姚永真、葉俊鴻	
培養基低氮循環利用策略對微藻減碳及成本效益實廠驗證之研究	50
陳曉薇、柯子星、陳廉潔、薛欣達	
一般及事業廢棄物焚化爐監測數據水分修正來源之研究	59
曾庭科、簡聰文、孫妍婷	
CEMS 應用於固定污染源空氣污染物排放管制	70
簡聰文	
徵稿說明	88

編輯札記

人類對能源的需求與耗用不斷地增加，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，化石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，因此對污染源排放管道監測工作，亦凸顯其對環境保護減少污染排放的重要性。此外清潔及替代能源開發及污染控制發展成為各國重要發展方向，故思考如何開發清潔、替代或再生能源、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，為現階段環境保護之重要議題。本期共刊登七篇專業論文，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與國立成功大學蔡俊鴻教授以汽油小客車為對象探討不同里程汽車使用酒精汽油為燃料所致引擎尾氣排放污染物特徵，並與市售 95 無鉛汽油比較瞭解排放差異；成功大學永續環境實驗所助理研究專員簡聰文以 CEMS(連續自動監測設施)應用於固定污染源空氣污染物排放管制節省可觀人力和成本，對主管機關而言，CEMS 監測數據不僅可讓相關管理人員即時得知污染源空氣污染排放狀況，一旦發生事故可以發揮緊急應變之重要參考；國立成功大學能源科技與策略研究中心研究員曾庭科、孫妍婷與國立成功大學永續環境科技研究中心研究員簡聰文為釐清線上型水分分析儀之水分數據與標準方法分析所得數據之差異性，於本省北、中、南各挑選一廠次一般及事業廢棄物焚化廠之線上行水分儀監測數據及 RATA 數據進行比對，顯示線上水份儀之數據確實需要相關之性能規範及數據品保品管之規定；元智大學機械工程學系江右君副教授與大學部學生探討觸媒基材不同時，Pt 觸媒所展現材料和電化學特性之差異；國立成功大學永續環境實驗所助理研究員陳廉潔及薛欣達、慈惠醫護管理專科學校觀光事業科暨通識教育中心柯子星副教授、台電綜合研究所化學與環境研究室陳曉薇以螺旋藻 *Arthrospira platensis* (*A. platensis*) 以二種初始氮源濃度搭配培養液循環再利用的操作策略來進行評估其效益；工業技術研究院綠能與環境研究所研究員吳信賢與國立清華大學化學工程系周更生教授製備一系列具有不同的銀及錳、銻成分及比例的觸媒，在固定的 WHSV(重量表示的單位時空速度)之下進行異丙醇及丙酮的完全氧化反應，針對 Ag 觸媒比例，以及助觸媒成分、反應溫度進行評估，來了解在觸媒配方中的成

分與比例，對觸媒性能的影響，以及利用觸媒處理丙酮及異丙醇兩種常見 VOCs 成分的可行性;工業技術研究院綠能與環境研究所工程師陳建華等人建立一套 30kWt 化學迴路新燃燒系統，移動床作為系統技術發展主軸，設計一套可連續運轉的化學迴路新燃燒系統示範場。透過以上各個研究瞭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，論點精闢且具多元化，閱讀過程絕對是一場知識饗宴。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 侯順雄

沈積在不同碳載體之奈米 Pt 觸媒的電化學活性

Electrochemical Activity of Platinum Nanocatalysts Deposited on Carbon Supports

江右君¹、吳帛軒²、岳恆屹²、梁家鈞²、鍾均炳²

Yu-Chun Chiang, Pai-Hsuan Wu, Heng-I Yueh, Chia-Chun Liang

and Chun-Ping Chung

元智大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, Yuan Ze University

摘要

電化學觸媒的活性和穩定性為質子交換膜燃料電池商品化之主要關鍵技術需求之一。可利用減小 Pt 粒徑、改善 Pt 粒子披覆在基材上之分散性等，以提升 Pt 在基材上之活性面積。本研究利用反微胞法合成奈米 Pt 觸媒，選用經氧化的多壁奈米碳管(cCNT)和石墨烯(cG)作為 Pt 粒子的載體。研究發現，Pt/cCNT、Pt/cG 和 Pt/C 之 Pt 平均粒徑分別為 1.90 ± 0.99 、 2.08 ± 0.52 和 1.96 ± 0.50 nm。Pt 的結晶化程度和抗氧化能力均呈現下列趨勢：Pt/cG ~ Pt/cCNT > Pt/C；但 Pt 表面之化態分佈並未受到基材不同而有顯著差異，均以金屬 Pt (零價)最多，分別占 52 (Pt/cCNT)、60 (Pt/cG)、和 53 (Pt/C) at. %。由循環伏安法分析結果發現，Pt/cCNT、Pt/cG 和 Pt/C 之電化學活性面積(ECSA)分別約為 55、88 和 46 m²/g，在循環操作 600 圈後，ECSA 的衰減率分別約為 8 % (Pt/cCNT)、7 % (Pt/cG)和 33 % (Pt/C)。

關鍵詞：奈米碳管、石墨烯、觸媒、電化學活性、材料特性分析

Abstract

Electrochemical activity and stability of the catalysts applied on proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are one of the most important know-how for PEMFCs towards commercialization. In general, the enhancement of the activity can be achieved by reducing the particle sizes of the catalysts or improving the dispersion of the particles on the supports. In this study, the platinum (Pt) nanoparticles were deposited on oxidized carbon nanotubes (cCNT) or graphene sheets (cG) using the reverse micelle process. Results showed that the Pt nanoparticles on Pt/cCNT and sizes of Pt nanoparticles were 1.90 ± 0.99 and 2.08 ± 0.52 nm, respectively, where the mean size of Pt particles on Pt/C (JM) was 1.96 ± 0.50 nm. The crystallinity of Pt particles and the oxygen resistance of the samples followed the order of Pt/cG ~ Pt/cCNT > Pt/C. The metal Pt was the predominant Pt chemical state on all samples, where 52 at. % on Pt/cCNT、60 at. % on Pt/cG and 53 at. % on Pt/C (JM).

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，學士

were observed. The results from the cyclic voltammetry analysis showed that the values of electrochemical surface area (ECSA) were 88 m²/g (Pt/cG) and 55 m²/g (Pt/cCNT), much higher than that of Pt/C (JM, 46 m²/g). The long-term test illustrated the degradation in ECSA exhibited the order of Pt/C (33 %) > Pt/cCNT (8 %) > Pt/cG (7 %).

Keywords: Carbon nanotubes; Graphene; Catalyst; Electrochemical activity; Characterization

一、前言

在可攜式和定置型的應用上，質子交換膜燃料電池(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs)之能源效率高、環境負荷低等優點，已被視為最具潛力的能源技術之一。可直接將氫氣和氧氣利用電化學反應轉換成水而發電，與其他燃料電池相較，具有攜帶方便、操作溫度低與功率密度高之優點[1-2]。然而在 PEMFCs 的商品化上，目前還面臨許多挑戰，例如：成本太高、膜電極組之耐久性不佳等[3-4]。其中，最主要的關鍵技術之一即為電化學觸媒。在燃料電池系統，氧氣極的氧還原反應(Oxygen reduction reaction, ORR)速率低是低溫燃料電池效能受限的主要因素之一。目前已知 Pt/C 觸媒是 ORR 的最佳觸媒，但仍有還原速率慢、成本高等問題，阻礙了低溫燃料電池的量產和商業化。因此，開發價格合理、活性高、耐久性佳的 ORR 電化學觸媒，並進一步提升 Pt 的利用率應可促進燃料電池的商業化。一般而言，有兩種方式可以增加觸媒的電化學活性和利用率，其一為減小奈米 Pt 粒徑，另一方法為改善觸媒披覆在基材上之分散性。

文獻研究已提出許多奈米 Pt 粒子之合成方法，包括含浸法[5]、多元醇製程[6]、物理濺鍍法[7]、氣體還原法[8]等。這些方法均可成功在基材上披覆 Pt 粒子，但粒子容易產生團聚或是無法有效的去掌控成核性。然而另一技術—微乳化製程，則可以有效的改善粒子大小的均勻性並控制成核生長形態。微乳化製程係藉由界面活性劑去形成微胞機制。界面活性劑為一種雙性分子，可分為親水性及疏水性兩部分(一般親水性為有極性的一端，而長碳鏈為疏水性端)。當界面活性劑溶於水中時，親水端朝外與水分子接觸而將疏水端部分包覆(oil-in-water)以減少水和碳氫鏈的接觸面積，此現象稱為微胞(Micelle)；反之，若 water-in-oil 則稱為反微胞(Reverse micelle)[9]。

碳材已廣泛作為電極材料，應用在電容器、電池、和燃料電池觸媒載體。近年來奈米碳管(Carbon nanotubes, CNTs)已被視為具有潛力的 PEMFCs 之觸媒導電載體材料，許多研究已嘗試以 CNTs 取代碳黑。與傳統碳黑比較，CNTs 具有極佳的導電性、雜質低、觸媒負載效率高、以及電化學耐久性佳等。此外，由於特殊的電子和彈道傳遞特性，使得石墨烯在奈米科學領域受到極大的關注。石墨烯為單層碳結晶結構，可作為金屬粒子的載體或與金屬粒子形成奈米複合材料，應用在不同的領域，已受到廣泛的注意。因為石墨烯的基礎平面結構具有高比表面積和高導電性，因此近年來石墨烯已被嘗試作為觸媒粒子的載體，應用在質子

交換膜燃料電池。Li et al. [10]發現 Pt/Graphene 的電化學活性面積(Electrochemical surface area, ECSA)可達 44.6 m²/g，高於商用 Pt/C (30.1 m²/g)。顯示具有獨特電性的奈米結構碳材，可改善催化性質。

為了開發電化學活性高、耐久性佳的 ORR 電化學觸媒，本研究利用反微胞法合成奈米 Pt 觸媒，選用經氧化的多壁奈米碳管(cCNT)和石墨烯(cG)作為 Pt 粒子的載體。反微胞法係藉由界面活性劑去形成微胞機制，可有效改善粒子大小的均勻性，並控制成核生長形態。CNTs 和石墨烯均具有化性安定、機械性質強、導電性良好、比表面積高等特性，應可提高 Pt 觸媒的有效利用率以降低使用量。探討觸媒基材不同時，Pt 觸媒所展現之材料和電化學特性的差異，本研究亦選購商用 Johnson Matthey (JM)之 Pt/C (Pt: 20 wt. %)作為比較之用。

二、 研究方法

2.1 碳材的氧化

本研究使用之商用多壁 CNTs 和石墨烯樣本係購自力準國際企業有限公司，由於純 CNTs 或石墨烯的表面化性相當安定，導致 Pt 粒子不易沈積或容易產生團聚現象。因此，本研究將碳材表面予以氧化處理。選用強度較弱的檸檬酸(Citric acid, C₆H₈O₇)作為氧化劑，期望在表面官能基化的過程中可避免碳材表面結構的破壞。氧化流程是先將 200 mg 的 CNTs 或石墨烯加入 3 ml 檸檬酸水溶液中(1.6 mM)，以超音波振盪處理 15 min，接著再利用磁石持續攪拌 1 hr。在室溫下靜置 30 min 後，放入 300 °C Muffle furnace 中處理 30 min，即完成氧化程序。此檸檬酸氧化的 CNTs 和石墨烯樣本，分別稱為 cCNT 和 cG。

2.2 Pt 奈米粒子沈積

本研究選用反微胞法(Reverse micelle) [11]製備 Pt/cCNT 和 Pt/cG 樣本，其中 Pt 的重量百分比設定為 20 wt. %。選用 H₂PtCl₆ · 6H₂O 為 Pt 的前驅物，其反應過程牽涉到 PtCl₆⁻² 離子的相轉移以及後續的還原反應。取 3 ml 的 H₂PtCl₆ · 6H₂O 水溶液(0.08 M)，加入 4 ml 四辛基溴化銨(tetra-n-octylammonium bromide, ToAB, N(C₈H₁₇)₄Br)溶液(445 mg 溶於 4 ml 的甲苯)。在室溫下劇烈攪拌 30 min，使水溶液中的 PtCl₆⁻² 離子轉移到甲苯中；其中 ToAB 扮演相轉換催化劑的角色。將橙色有機層取出，加入 450 mg 的十二烷基硫醇(1-dodecanethiol, DDT, n-C₁₂H₂₅SH)，利用超音波振盪器處理 30 min，形成微乳化溶液。接著加入適量 cCNT 或 cG，並持續振盪 1 hr，使奈米碳材粒子均勻分散在溶液中。接著將甲酸鈉(Sodium formate)溶液(680 mg 溶於 10 ml 的去離子水)緩慢滴入上述混合液中(60 °C、磁石攪拌)，滴完後持續攪拌 2 hr。以濾紙過濾後，蒐集固體物，以乙醇洗除過量的十二烷基硫醇(DDT)，再利用大量的去離子水(80 °C)去除殘留的甲酸鈉。清洗好的產物先在 100 °C 烘箱中乾燥 24 hr 後，置於管狀高溫爐內，在氫氣中以 800 °C 熱處理 2 hr。所合成之樣本命名為 Pt/cCNT 或 Pt/cG。

2.3 材料特性分析

本研究利用高解析穿透式電子顯微技術(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM, Tecnai G2, 200kV)、熱重分析法(Thermalgravimetric analysis, TGA, TA Instrument 5100)、X 光繞射光譜技術(X-ray diffraction, XRD, MAC Science, MXP18)和 X 光光電子能譜技術(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Perkin-Elmer PHI 1600)來進行觸媒樣本的材料物化特性分析，以瞭解樣本的內部顯微結構、Pt 含量、抗氧化能力、繞射晶格、結晶化程度、表面元素及化態等。

2.4 電化學特性分析

在觸媒樣本之漿料配製上，觸媒及 Nafion 的重量比例設定在 3：1，加入異丙醇及少量的去離子水，以超音波振盪器處理 4 hr 即可得觸媒漿料。其中，Nafion(陽離子導體)係來自 Nafion solution (DuPont, DE-520, 5 wt. %)。電化學特性分析以循環伏安技術(Cyclic voltammetry, CV)為主，CV 分析是利用循環伏安儀(CH Instrument, Model 611C)所得到的 I-V curves 來評估。電解質為 H_2SO_4 (0.5 M)、電位範圍自 -0.2 ~ 1.0 V、掃描頻率為 20 mV/s。掃描次數設定為 600 cycles、解析度為 0.001 V，全程在氮氣環境下操作。電化學活性量測是使用傳統三電極電池：以飽和甘汞電極 (Saturated calomel electrode, SCE) 為參考電極，Pt wire 為輔助電極，觸媒樣本為工作電極。使用 glassy carbon 作為工作電極(直徑 5 mm)，清洗乾淨且風乾後，使用微量滴管將適量觸媒漿料小心滴在 glassy carbon 中央，經自然風乾後，即完成工作電極製作。

三、 結果與討論

經檸檬酸氧化的奈米碳管(cCNT)表面沈積 Pt 粒子之 HRTEM 影像，示如圖 1a。可發現檸檬酸氧化並不會改變或破壞奈米碳管原有結構，奈米 Pt 粒子可均勻沈積在 cCNT 表面，未出現團聚情況。圖 1b 為 Pt/cG 之 HRTEM 影像，由圖可發現石墨烯約有 5 層以上碳結晶構造，其基礎平面結構並沒有因為氧化而改變或破壞，而且 Pt 粒子可均勻沈積在 cG 表面，分散程度優於 Pt/cCNT。圖 1c 為商用 Pt/C (JM)之 HRTEM 影像，可清楚發現 Pt 粒子均勻分佈在碳黑表面。

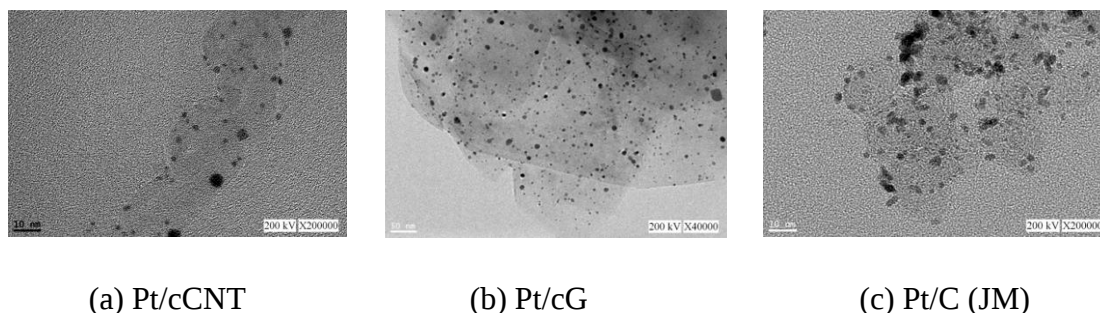


圖 1. 觸媒樣本之 HRTEM 影像

Pt 的粒徑大小分佈如圖 2 所示，Pt/cCNT 之 Pt 粒徑介於 0-6 nm 間，平均為

1.90 ± 0.99 nm，Pt/cG 之 Pt 粒徑介於 0-5 nm 間，平均為 2.08 ± 0.52 nm，和 Pt/C 之 Pt 粒徑介於 0-4 nm 間，平均為 1.96 ± 0.50 nm。從粒徑分析結果可知，經過氧化的 cCNT 和 cG 能夠有效地控制沈積在表面的 Pt 粒徑，使其接近商用樣本。可能原因為：檸檬酸氧化導致碳管表面加入含氧官能基，此含氧官能基在碳管表面可作為配位基，有利於捕集含有 Pt⁴⁺ 的反微胞。如此，即可在碳管表面固定且均勻分散反微胞，一旦加入還原劑後即可使 Pt 還原且均勻分佈在碳管表面，亦可避免 Pt 粒子聚集的現象。

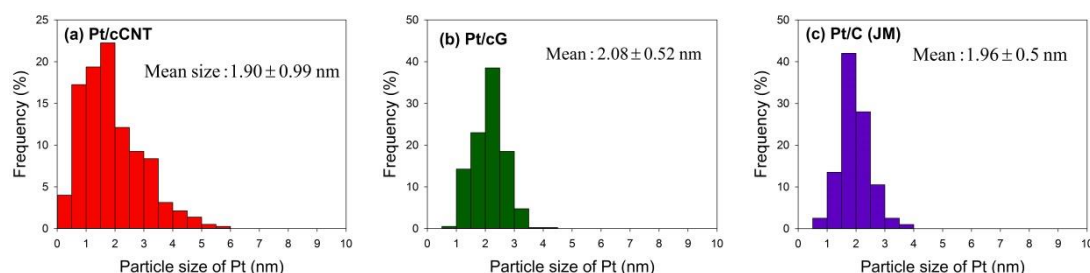
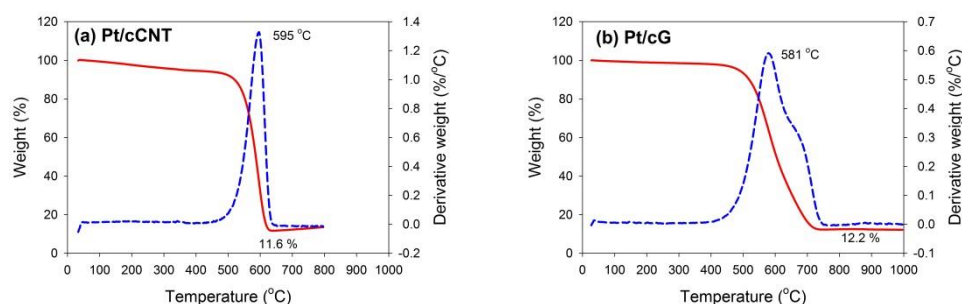


圖 2. 觸媒樣本之 Pt 粒子的顆粒大小分佈

圖 3 為各樣本的 TGA 和 DTG 分析圖譜，可發現 Pt/cCNT 和 Pt/cG 之最大質量損失溫度約可維持在 595 和 581 °C (圖 3a-b)，雖然 cCNT 和 cG 之最大質量損失溫度可達 648 和 715 °C (未顯示於此)。反之，商用 Pt/C(JM)觸媒大約在 414 °C 即出現最大質量損失(圖 3c)。由 TGA 結果可發現以石墨烯或 CNTs 為奈米 Pt 粒子的載體，可使觸媒樣本具有較佳的抗氧化能力；但 Pt 粒子的沈積會降低石墨烯或 CNTs 樣本的熱穩定性，使樣本的抗氧化能力稍降。各樣本在 1000 °C 下的殘留量分別為 11.6 (Pt/cCNT)、12.2 (Pt/cG)、和 20.4 (Pt/C) wt. %；因為基材本身會有灰份殘留(可能為金屬觸媒、或其他不純物等)，cCNT 和 cG 約分別含有 2.2 和 2.8 wt. % 的殘留量(未顯示於此)。在樣本均勻分佈的假設下，本研究由 cCNT 和 Pt/cCNT 的 TGA 殘留量，估算 Pt 的含量約 9.6 wt. %；由 cG 和 Pt/cG 的 TGA 殘留量，估算 Pt 的含量約 9.7 wt. %。而商用 Pt/C (JM)則由 ICP-AES 分析得知其 Pt 的重量百分比約為 18.3 wt. % (~ 20 wt. %)。



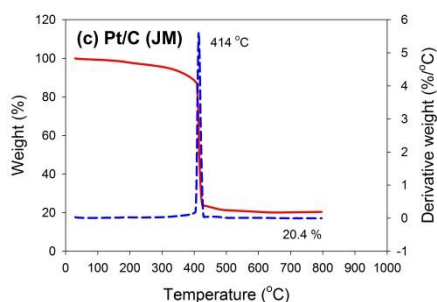


圖 3. 觸媒樣本之熱重分析(TGA)結果

各樣本的 XRD 分析圖譜示如圖 4，由分析結果可發現在 cG 和 cCNT 上沈積之 Pt 粒子的結晶化程度較 Pt/C (JM)佳，三者均可清楚觀察到 Pt(111)、Pt(200)、和 Pt(311)等 Pt 的特徵峰，呈現典型的 Pt 面心立方(f.c.c.)結構。而在 C 結構的部份，可發現 Pt/C 樣本上的 C(002)特徵峰極微弱；反之，Pt/cCNT 和 Pt/cG 樣本則可明顯觀察到 C(002) Peak。顯示 CNTs 和石墨烯的結晶化程度明顯優於碳黑，而且碳材的氧化應不會破壞其特性。

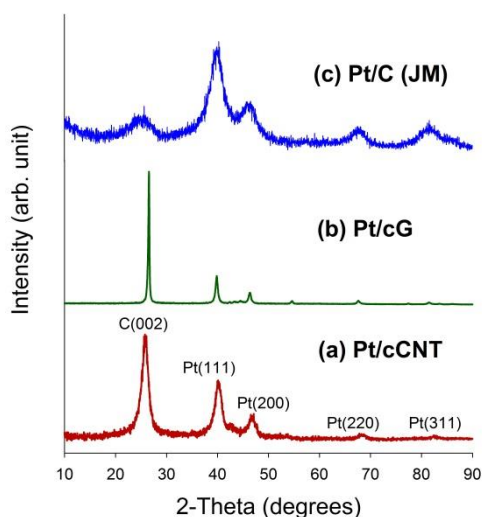


圖 4. 觸媒樣本的 XRD 分析結果

各樣本的 XPS 全能譜圖顯示，二樣本表面均出現 C1s、O1s、和 Pt4f；原子比例(atomic ratio, at. %)分別為 97.3 : 2.0 : 0.7 (Pt/cCNT)、93.5 : 5.5 : 1.0 (Pt/cG) 和 91.2 : 5.9 : 2.9 (Pt/C)。碳黑之表面氧原子含量明顯較高，顯示抗氧化能力較差；自製樣本的 Pt 含量約為商購 Pt/C 的一半；均與 TGA 分析結果相符。表 1 為 Pt/cCNT、Pt/cG 和 Pt/C 樣本之 XPS Pt4f 高解析分析結果，共解析出 3 組 doublets；分別在 71 和 74.35 eV (Pt^0)、72.4 和 75.75 eV ($Pt(II)$)、74.9 和 78.25 eV ($Pt(IV)$)。可發現三樣本在三種 Pt 化態的比例十分相近，所還原沈積的 Pt 粒子的化態主要為金屬 Pt^0 (> 50 %)，依序分別為 60.4 (Pt/cG) > 53.3 (Pt/C) > 52.2 (Pt/cCNT) at. %，各樣本的 Pt (II)和 Pt (IV)比例則相近。

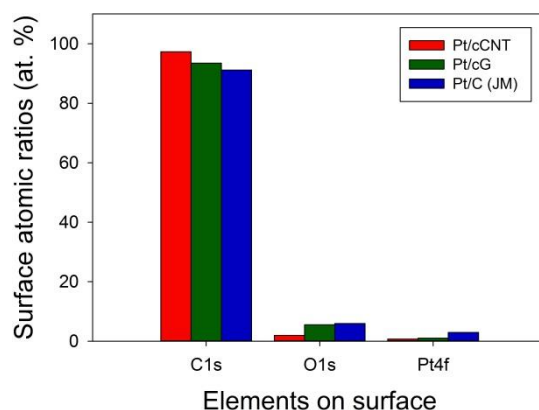


圖 5. 觸媒樣本的表面元素組成

表 1. 樣本之 XPS Pt4f 高解析分析結果(at. %)

Sample	Binding energy (eV)					
	Pt ⁰		Pt (II)		Pt (IV)	
	71	74.35	72.4	75.75	74.9	78.25
Pt/cCNT	29.8	22.4	12.7	9.5	14.6	11.0
Pt/cG	34.50	25.88	11.40	8.55	11.24	8.43
Pt/C (JM)	30.4	22.8	13.4	10.0	13.4	10.0

圖 6 為各樣本之循環伏安圖譜，可發現在 - 0.2 ~ 0.1 V 範圍出現典型的氫氣吸/脫附峰。Pt/cCNT 和 Pt/cG 需至第 100 圈才出現最大穩定電化學活性，Pt/C (JM) 則在第 30 圈即出現最大活性，顯示 Pt/cCNT 和 Pt/cG 樣本需要較長的活化時間。以此最大活性作為基準活性，經計算結果，Pt/cCNT、Pt/cG 和 Pt/C (JM) 的 ECSA 分別約為 55、88 和 46 m²/g；顯示 Pt/cG 的電化學活性優於 Pt/cCNT，遠高於商用 Pt/C (JM)。圖 6 亦顯示了 CV 的長期測試結果(30th ~ 600th cycles)，可判斷樣本的電化學穩定性。各圈之 ECSA 的計算結果，示如表 2。在 600 cycles 後，ECSA 的衰減率依次為 Pt/cG (7 %) < Pt/cCNT (8 %) < Pt/C (JM) (33 %)。此研究結果顯示，與商用 Pt/C (JM) 相較，利用反微胞法所合成的 Pt/cG 和 Pt/cCNT 具有較大的電化學活性，而在電化學活性的穩定度上也顯著優於 Pt/C (JM)。

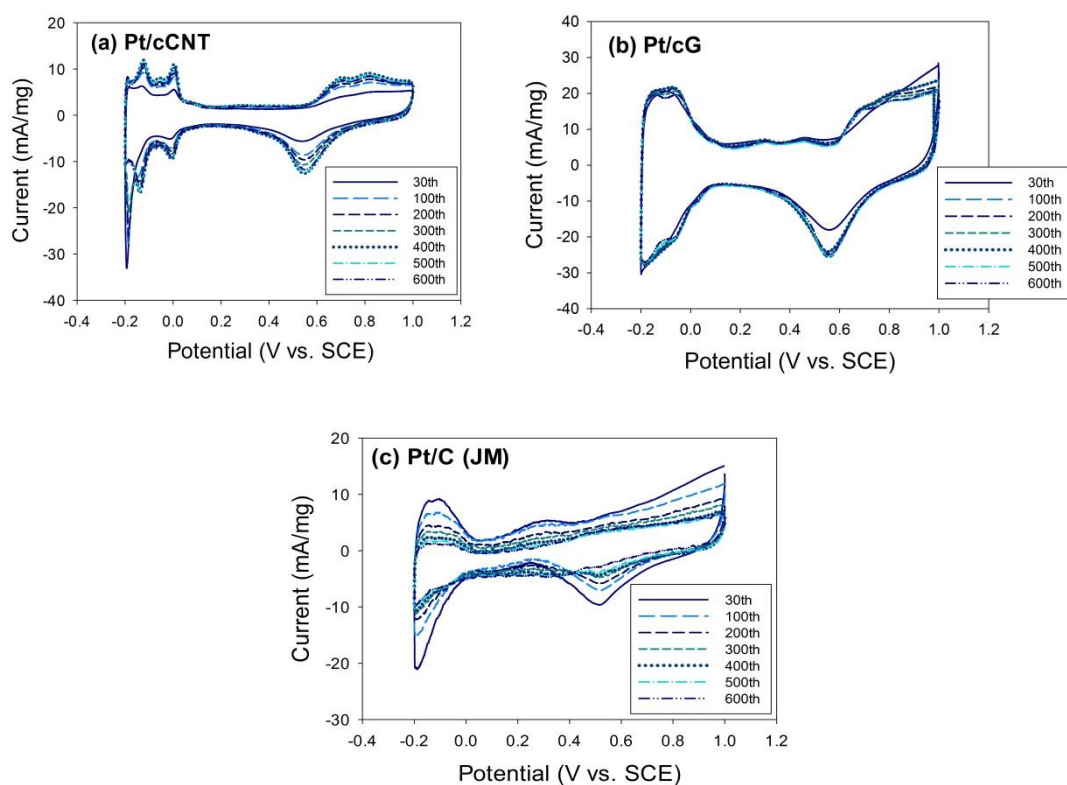


圖 6. 觸媒樣本之循環伏安曲線

表 2. 樣本之之 ECSA(m^2/g)及衰退率(%)

Sample	Parameter	30 th	100 th	200 th	300 th	400 th	500 th	600 th
Pt/cCNT	ECSA (m^2/g)	48	55	52	53	52	52	51
	Degradation (%)	—	—	5	4	6	6	8
Pt/cG	ECSA (m^2/g)	82	88	87	85	84	84	82
	Degradation (%)	—	—	2	3	5	5	7
Pt/C	ECSA (m^2/g)	46	40	34	33	33	33	31
	Degradation (%)	—	13	26	28	29	28	33

四、 結論

本研究發現反微胞法為一種極佳的 Pt 觸媒合成技術，所合成的 Pt 粒子大小接近商用 Pt/C (JM)。沈積在石墨烯表面的 Pt 之結晶化程度較 Pt/cCNT 佳，但二者的抗氧化能力相近；此兩種特性均遠高於商用 Pt/C (JM)。儘管如此，Pt 之化態分佈並未受到基材不同而有顯著差異，均以金屬 Pt^0 最多，其中又以 Pt/cG 最高。由循環伏安法分析結果發現，Pt/cG 之 ECSA 可高達 $88 \text{ m}^2/\text{g}$ ，遠高於 Pt/cCNT

和 Pt/C (ECSA 分別約為 55 和 46 m²/g)；在循環操作 600 圈後，ECSA 的衰減率也以 Pt/cG 和 Pt/CNTs 較佳。由材料特性分析和電化學分析結果顯示，以氧化石墨烯為基材可使 Pt 有效發揮其電化學活性和穩定性，其次為奈米碳管，二者均優於傳統碳黑。

五、致謝

感謝經濟部學界能源科技專案-「次 kW 級高溫低濕 PEMFC 技術開發與產業應用計畫」(執行期間：2013 年 7 月~2014 年 12 月)經費補助。

六、參考文獻

1. J. Larminie, A. Dick. Fuel Cell Systems Explained, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., UK, 2003.
2. D. Linden, T. B. Reddy. Handbook of Batteries, 3rd ed., McGraw-Hill, USA, 2002.
3. M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelsteadt, T. Xie, S. G. Yan, P. T. Yu. “Two Fuel Cell Cars In Every Garage?”, *Electrochemical Society Interface*, **14**, pp. 24-35, 2005.
4. H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner. “Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs”, *Applied Catalysis*, **B56**, pp. 9-35, 2005.
5. T. C. Deivaraj, J. Y. Lee. “Preparation of Carbon-supported PtRu Nanoparticles for Direct Methanol Fuel Cell Applications – A Comparative Study”, *Journal of Power Sources*, **142**, pp. 43-49, 2005.
6. J. H. Wee, K. Y. Lee, S. H. Kim. “Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems”, *Journal of Power Sources*, **165**, pp. 667–677, 2007.
7. H. Oh, J. Oh, H. Kim. “Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum–carbon catalysts for fuel cells”, *Journal of Power Sources*, **183**, pp. 600–603, 2008.
8. L. B. Okhlopkova, A. S. Lisitsyn, V. A. Likholobov, M. Gurrath, H. P. Boehm. “Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides Influence of pore structure of the support”, *Applied Catalysis*, **A204**, pp. 229–240, 2000.
9. 張浩洧、張文翔、游峻翔、劉鎮維，奈米級鉑材料的合成及應用，Chemistry (The Chinese Chemical society, Taipei), **65(1)**, pp. 27-33, 2007.
10. Y. Li, L. Tang, J. Li, “Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites”, *Electrochemistry Communications*, **11**, pp. 846–849, 2009.

11. J. F. Lin, V. Kamavaram, A. M. Kannan. “Synthesis and characterization of carbon nanotubes supported platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources*, **195**, pp. 466–470, 2010.

銀觸媒完全氧化 VOCs 之活性探討

Deep Oxidation of VOCs Catalysed by Silver-metal Oxide Composites

吳信賢¹、周更生²

Hsin-Hsien Wu and Kan-Sen Chou

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

國立清華大學化學工程系

Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University

摘要

本研究製備一系列具有不同的銀及錳、鈰成分及比例的觸媒，在固定的 WHSV 之下進行異丙醇及丙酮的完全氧化反應。發現降低 Ag 比例以及加入 Mn 及 Ce 雙成分助觸媒，具有優於單一成分助觸媒的氧化活性。最佳的結果是 Ag-Mn-Ce 莫耳比為 20-40-40 的觸媒，其對於 IPA 及 Acetone 的 T₉₈ 分別降低到 190°C 及 200°C。此結果亦可說明 IPA 在觸媒氧化反應過程中應該被直接成氧化成 CO₂ 和 H₂O，並沒有生成中間產物 Acetone。觸媒配方的研究結果可以做為開發低成本 VOCs 觸媒的參考。

關鍵字：揮發性有機物、銀觸媒、Ag-Mn、Ag-Ce、Ag-Mn-Ce

Abstract

This work was targeted to enhance the activity of the silver catalyst for low temperature oxidation of VOCs. The methodology used to meet the goal was the optimization of the loading of the Silver-manganese-cerium catalyst. The activity of Ag-Mn-Ce, 20-40-40 mole ratio, is higher than the other catalysts for IPA and Acetone oxidation. The results show the of T₉₈ of IPA and Acetone were 190°C and 200°C, respectively. The complete oxidation was obtained in the case of IPA by silver catalysts.

Keywords: volatile organic compounds, silver catalyst, Ag-Mn, Ag-Ce, Ag-Mn-Ce

¹ 工業技術研究院 綠色能源與環境研究所，資深研究員，
E-mail: cookwu@itri.org.tw

² 國立清華大學 化學工程系，教授

一、前言

空氣污染領域使用觸媒的情形日漸普及。在揮發性有機化合物(VOCs)、氨氣(NH₃)、氮氧化物(NO_x)、硫氧化物(SO_x)之氧化或還原反應中，觸媒技術讓廢氣處理在選擇處理方式更具彈性。現今能源與環境議題日益受到重視，觸媒技術不僅是提供了低成本且節能的技術；由於在廢氣處理過程中不會衍生廢水、廢棄物問題，其本身亦是一種潔淨技術。也因此觸媒技術在處理空氣污染的各種研究與應用更加的蓬勃發展。

空氣污染處理應用的觸媒種類繁多，如金屬、金屬氧化物、甚至微生物等。鉑、鈀等貴金屬觸媒經常使用在處理 VOCs 時將其完全氧化為 CO₂ 和 H₂O。而在 Burgos 等人(2002)的研究發現，以白金觸媒進行異丙醇氧化反應時，異丙醇雖然能在 120°C 的低溫條件達到 100%轉化，但是其反應生成的丙酮則至少需要到 270°C 才完全消失。以至於將異丙醇完全氧化為 CO₂ 和 H₂O 的溫度高於其他 VOCs 物種。

另外有許多研究針對觸媒成分進行比較，希望進一步了解鉑、鈀等貴金屬之外，不同種類觸媒的處理能力。Imamura 等人 (1988) 從 CO 氧化活性之差異探討了 Ag 跟 Mn 兩種成分組成以及製備條件。經過 400°C 鍛燒的含 Ag 和 Mn(1:1) 的複合觸媒讓 CO 氧化的 T₉₈ 從 200°C (Mn 觸媒)降低至 100°C。顯示 Ag 和 Mn 的複合觸媒可以增加對 CO 的氧化活性。

Luo 等人的研究也顯示添加助觸媒如 Mn、Co、Ce 等都可以增加 Ag 觸媒對 VOCs 的氧化活性。在 Luo 等人 (1998) 以 γ -Al₂O₃ 為擔體，利用含浸法製備 Ag、Mn、Co 及不同比例的 Ag-Mn、Ag-Co、Ag-Ce 觸媒的研究中也呈現了類似的結果。Mn 和 Co 的氧化活性均較 Ag 為低，兩者對 Acetone 的 T₉₈ 分別為 260°C 及 280°C。Ag 的 T₉₈ 在 0.2 mol Ag/100g Al₂O₃ 時最低為 200°C，且增加 Ag 擔載量並沒有降低溫度的效果，在 0.27 mol 時 T₉₈ 仍為 200°C。當加入不同比例的 Mn、Co、Ce 時發現，Ag-Mn、Ag-Co 在總擔載量皆為 0.27 mol /100g Al₂O₃、比例為 4:1 時，對 Acetone 的 T₉₈ 分別為 180°C 及 190°C。而 Ce 含量為 Ag 的 20% 的 Ag-Ce 觸媒對 Acetone 的 T₉₈ 則為 150°C。

上述研究探討了在觸媒當中 Ag 比例較高(約 50%~80%)、助觸媒為單一成分時，對 VOCs 的氧化活性的影響。然而比較 Ag 等各成分成本後值得思考的是，Ag 觸媒比例較低時 VOCs 的氧化活性。因此本研究針對 Ag 觸媒比例，以及助觸媒成分、反應溫度進行評估，來了解在觸媒配方中的成分與比例，對觸媒性能的影響，以及利用觸媒處理丙酮及異丙醇兩種常見 VOCs 成分的可行性。

二、研究方法

2.1 觸媒合成

本研究觸媒以 400 cpsi 之蜂巢陶瓷(圓柱狀,直徑 1 cm,高度 1.5 cm)為載體、以含浸法製備之 Ag-Mn-Ce 觸媒,總擔載量介於 0.05~0.1g 之觸媒。進行 1000 ppm 丙酮、異丙醇氣體之完全氧化反應。

詳細步驟如下所示：

1. 取適量硝酸銀、硝酸錳及硝酸鈾,加入適量 RO 水,攪拌至完全溶解。
2. 取蜂巢陶瓷載體,含浸至步驟 1 製備之溶液中。
3. 將上述含浸觸媒前驅物之蜂巢陶瓷置於 110°C 烘箱中乾燥 24 小時除去水分。
4. 將乾燥後的蜂巢陶瓷置於 300°C 高溫爐中煅燒 5 小時,並秤重計算觸媒擔載量。
5. 完成之 Ag-Mn-Ce 擔載之莫耳比以數字表示。例如 20-40-40 表示 Ag-Mn-Ce 擔載之莫耳比為 20%、40%、40%。

2.2 觸媒活性鑑定分析

丙酮、異丙醇氣體(載流氣體為空氣)之氧化反應條件為空間速度 $120 \text{ Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$,濃度則控制為總碳氫化合物(THC)氣體濃度 1000 ppm。在不同溫度下觸媒活性利用分析處理前後 THC 濃度來表示完全氧化反應結果,轉化率之計算公式為 $(1-C_{out}/C_{in}) \times 100\%$ 。

反應裝置主要包括氣體進料系統、U 型石英管反應器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 進行反應前後 THC 濃度分析。詳細步驟如下所示：

1. 蜂巢陶瓷擔載觸媒裝填於 U 型石英管反應床中。
2. 控制空間速度 $120 \text{ Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$ 所需的氣體流速,將 1000 ppm 丙酮或異丙醇氣體攜帶至反應床中進行反應。
3. 以程式升溫控制反應溫度為 140~240°C 之間。
4. 以 GC/FID 分析反應前後 THC 濃度,取樣分析頻率為 1 次/min。
5. 計算不同溫度下之轉化率。

三、結果與討論

3.1 單一成分助觸媒氧化丙酮及異丙醇

本文將 Ag 觸媒製作為 80 及 20 高低兩種比例,並且搭配 Mn 或 Ce 為單一助觸媒成分。首先為參考 Luo 等人(1998)的成分比例,將 Ag 與 Mn 或 Ce 的莫耳比控制在 80:20,作為觸媒當中 Ag 比例較高的配方。另外合成 Ag 與 Mn 或 Ce 的莫耳比控制在 20:80,作為觸媒當中 Ag 比例較低的配方。圖 3.1 及圖 3.2 為 1000 ppm 丙酮及異丙醇氣體,以空間速度 $120 \text{ Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$ 通過觸媒床時,在不同溫度下的 VOCs 氣體轉化率。

處理丙酮的結果如圖 3.1 所示,Ag 佔 20%時的活性高於 Ag 比例為 80%的

觸媒。相較於 80% Ag, 20% Ag 時的反應溫度最多降低了 20°C。添加 Mn 或 Ce 在 80% Ag 及 20% Ag 的效果類似，以 Mn 為助觸媒成分的活性皆高於以 Ce 為助觸媒成分的觸媒。活性為 20%-80%-0 > 20%-0-80% > 80%-20%-0 > 80%-0-20%。

圖 3.2 顯示處理異丙醇時也有類似結果。20% Ag 的活性高於 80 % Ag，且 Mn 為助觸媒成分的活性較高。最佳的組合同樣是 20%-80%-0 的 Ag-Mn，反應溫度相較於 80%-0-20% 的 Ag-Ce 降低了 20°C 以上。比較丙酮及異丙醇的反應溫度可以發現，Ag 觸媒對於異丙醇的完全氧化反應溫度低於丙酮。

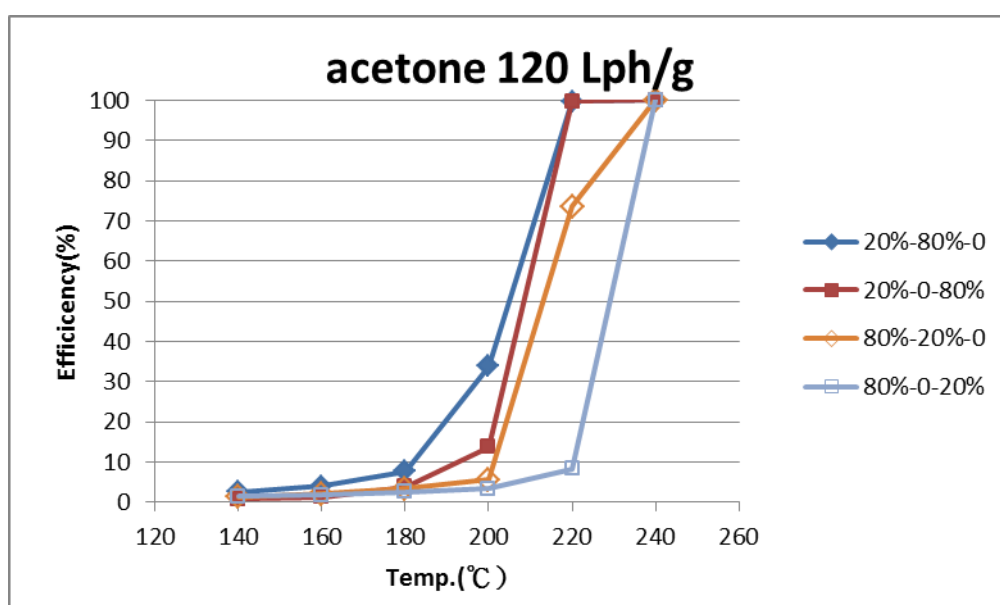


圖 3.1 不同比例之單一助觸媒對丙酮之轉化率

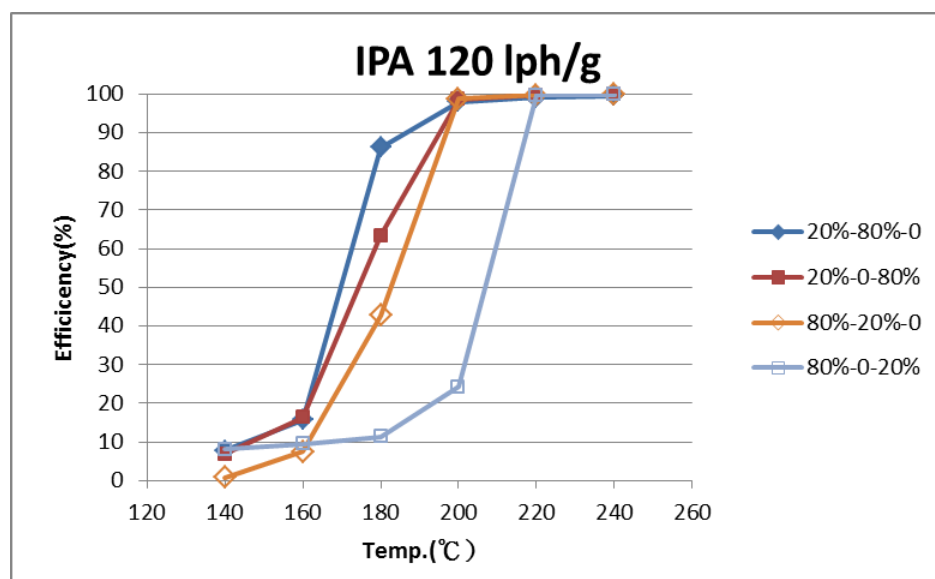


圖 3.2 不同比例之單一助觸媒對異丙醇之轉化率

3.2 雙成分助觸媒氧化丙酮及異丙醇

前述以單一成分助觸媒進行比較的結果顯示，20% Ag 的活性高於 80% Ag 的觸媒。因此選擇其中之 20% Ag 觸媒進一步比較雙成分助觸媒特性，此時助觸媒成分是相同比例的 Mn 及 Ce，各佔 40%。雙成分助觸媒在不同溫度下與單一成分助觸媒的比較測試結果如圖 3.3 及圖 3.4 所示。Ag 佔 20%、Mn 及 Ce 各佔 40% 的 Ag-Mn-Ce 活性高於 Ag-Mn 及 Ag-Ce 觸媒。讓處理丙酮與異丙醇的反應溫度又下降約 20°C。

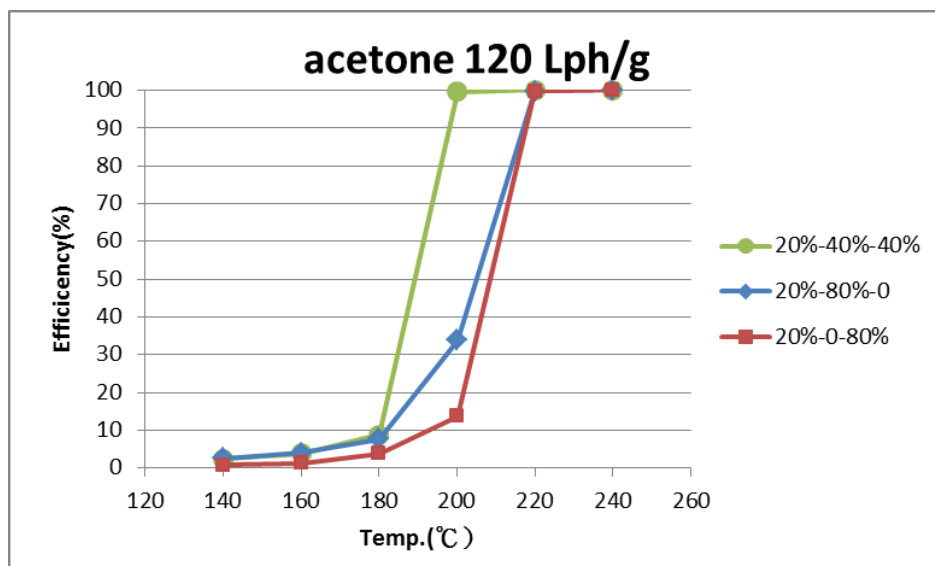


圖 3.3 雙成分助觸媒對丙酮之轉化率

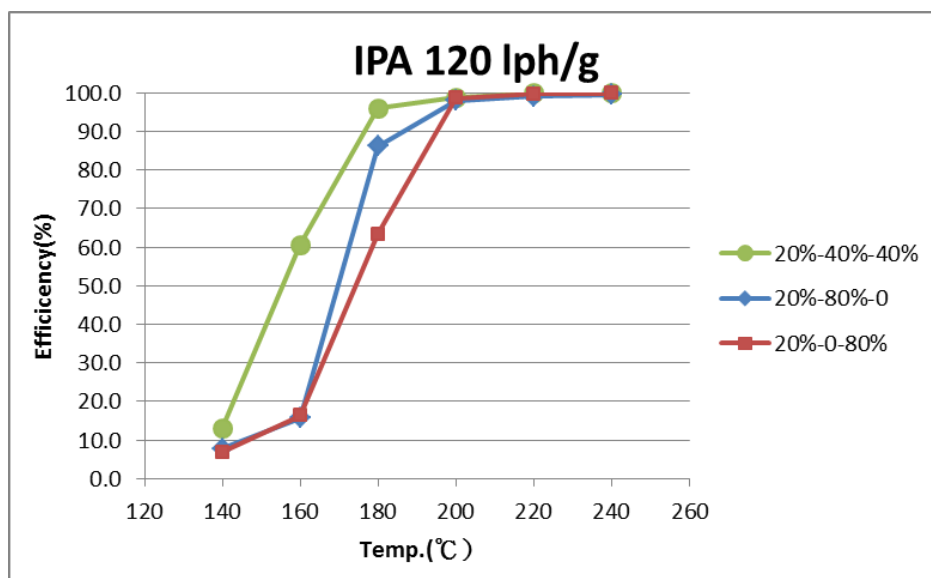


圖 3.4 雙成分助觸媒對異丙醇之轉化率

3.3 觸媒成分與氧化活性比較

探討 Ag 觸媒特性的首要原因是資源有限的貴金屬價格不僅昂貴且易受波動。而 Ag 原本在工業上已經是常用的觸媒材料，其價格則相對低廉。在金屬氧化物觸媒材料中，Mn 跟 Ce 除了本身亦具有氧化活性，其具有的儲存氧和釋放氧的能力，更可以扮演起供應氧的助觸媒角色，以更低廉的材料成本來增加銀觸媒活性。因此在固定的 WHSV 之下，本文首先比較了不同比例銀含量的 Ag-Mn 和 Ag-Ce 的氧化活性，以及進一步探討 Ag-Mn-Ce 觸媒特性。

圖 3.5 及圖 3.6 彙整了 Ag-Mn-Ce 與 Ag-Mn、Ag-Ce 三種觸媒對 Acetone 及 IPA 的 T_{98} 。如前所述，在相同的空間速度之下，Acetone 及 IPA 的結果皆顯示 20% Ag 的活性高於 80% Ag 的觸媒。且不論銀的比例高低，Ag-Mn 的活性皆高於 Ag-Ce。

進一步在 20% Ag 時加入兩種金屬氧化物助觸媒的 Ag-Mn-Ce 活性又高於 Ag-Mn 及 Ag-Ce。其中以 20% 的 Ag-Mn-Ce 觸媒對於 IPA 完全氧化活性最高， T_{98} 從 80% Ag 的 Ag-Ce 的 220°C 降低到 190°C 。Acetone 的完全氧化活性部分， T_{98} 則從 80% Ag 的 Ag-Ce 的 240°C 降低到 20% Ag 的 Ag-Mn-Ce 觸媒的 200°C 。

比較 IPA 和 Acetone 的反應溫度，IPA 被完全氧化溫度比 Acetone 還要低，換句話說，IPA 在觸媒氧化反應過程中應該被直接成氧化成 CO_2 和 H_2O ，並沒有生成中間產物 Acetone。

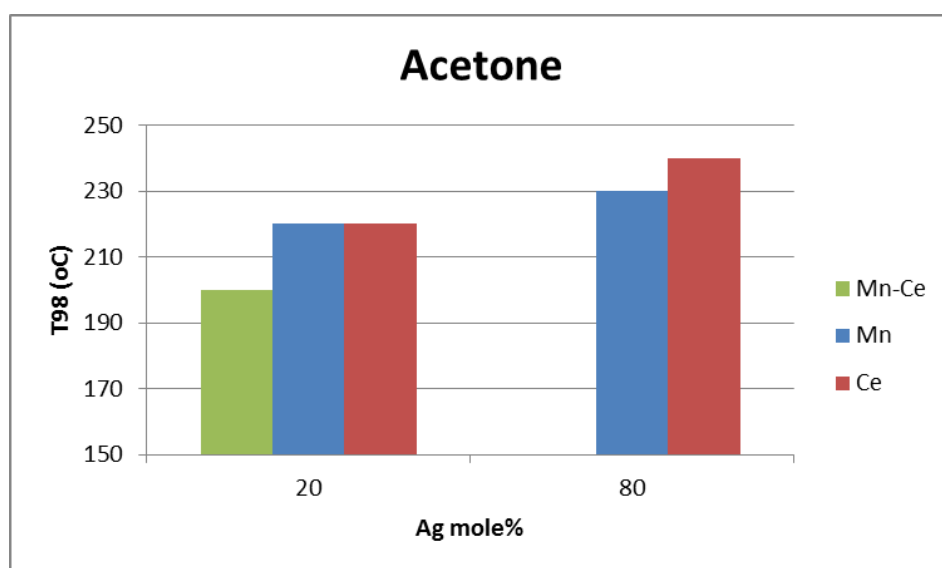


圖 3.5、不同比例觸媒配方對丙酮之 T_{98}

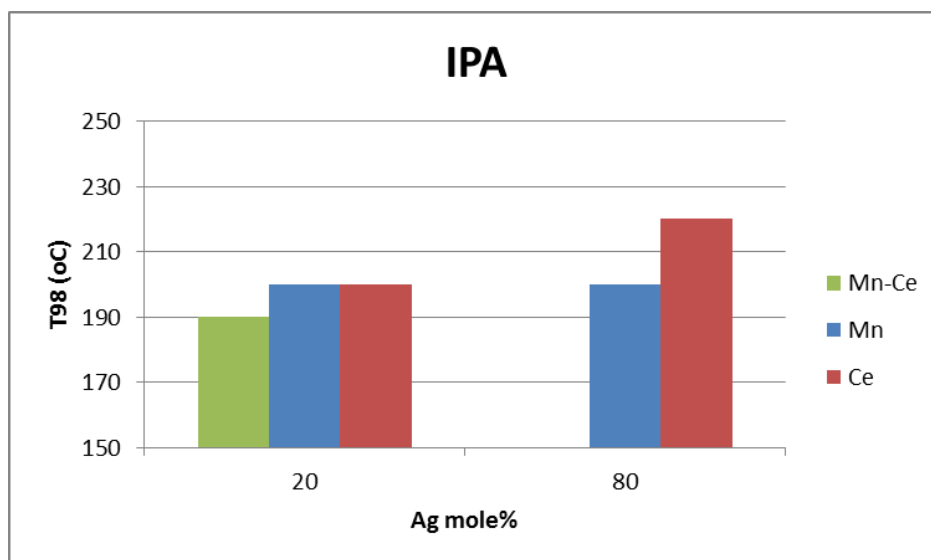


圖 3.6、不同比例觸媒配方對異丙醇之 T98

Imamura 等人 (1988) 在比較 Ag 跟 Mn 兩種觸媒成分氧化 CO 的步驟中分析了氧化反應的機制。在 CO 氧化之前，還原態的 Ag 或 Mn 先吸附氧，之後以具有活性的 Ag 或 Mn 氧化態來氧化 CO。吸附氧的 Ag 對 CO 的氧化活性強，但相對於 Mn 來說，還原態的 Ag 較難被氧化。Ag 的再氧化成為 CO 氧化反應之速率控制步驟。當 Ag 和 Mn 複合形成觸媒，Mn 可作為一個氧儲存狀態，快速的吸附氧、轉移氧來幫助 Ag 的再氧化。使 Ag 原本的速率控制步驟被加速而增加對 CO 的氧化活性。因此從成份上可以說明本文中 Ag 跟 Mn 或 Ce 等具有的儲存氧和釋放氧能力的金屬氧化物複合形成觸媒對於銀活性的幫助。

而在銀跟其他金屬氧化物一起含浸鍛燒的製備過程，Ag 比例由 80% 降到 20%，有助於銀的分散而使得觸媒活性變高。從進一步在 Ag-Mn 中加入 Ce 的實驗結果來看，氧化活性的變化並非物理混合的結果。Ce 除了也可幫助吸附氧，且促進了銀和錳的分散、使得顆粒變小的觸媒粒子活性增加及提高觸媒穩定性。讓 20% Ag 的 Ag-Mn-Ce 活性高於 Ag-Mn 及 Ag-Ce。

四、結論

工業製程排放的 VOCs 除了高濃度、高熱值狀況適合以廢氣焚化爐直接焚化方式處理。當廢氣濃度偏低、熱值不足時，或者在廢氣濃度、熱值高低變動較大時，觸媒技術可以取代直接焚化之高溫處理方式來避免耗能問題，以及獲得比高溫直燃方式具有更穩定的處理效率。

除了節能與穩定處理效率等性能，在進一步考量觸媒成本後，本文利用 Ag、Mn、Ce 進行成分及比例的組合發現，降低 Ag 比例以及加入 Mn 及 Ce 雙成分助觸媒，在固定的 WHSV 之下具有優於單一成分助觸媒的氧化活性。

IPA 及 Acetone 的 T_{98} 分別降低到 190°C 及 200°C。此結果亦可說明 IPA 在觸媒氧化反應過程中應該被直接氧化成 CO_2 和 H_2O ，並沒有生成中間產物 Acetone。

五、參考文獻

1. Imamura S. Sawada H. Uemura K. et al. (1988) "Oxidation of carbon monoxide catalysed by manganese-silver composite oxides" *J Catal.* 109:198
2. Luo, M.-f., X.-x. Yuan, et al. (1998). "Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds" *Applied Catalysis A: General* 175(1-2): 121-129.
3. Nerea Burgos, Mar'ia Paulis, M. Mirari Antxustegi, Mario Montes (2002) "Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths" *Applied Catalysis B: Environmental* 38 : 251–258

30kWt 化學迴路新燃燒系統試運轉研究

Studying of the 30kWt Chemical Looping Process of New Combustion Bench Scale

陳建華¹、沈政憲²、許介寅³、邱炳欽⁴、黃國恩⁵

Chien-Hua Chen, Cheng-Hsien Shen, Jieh-Yn Sheu, Ping-Chin Chiu, Kuo-En Huang

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

在各項二氧化碳捕獲技術當中，化學迴路技術兼具高能源效率、低污染排放及低成本二氧化碳捕獲之特性，是為最具前瞻優勢與發展潛力的技術。工研院在高雄楠梓院區已建立一套 30kWt 化學迴路新燃燒系統，本系統選擇移動床作為系統技術發展主軸，設計一套可連續運轉的化學迴路新燃燒系統示範場。本系統以甲烷氣體進料，可產出高濃度之 CO₂，還原後的載氧體與水蒸汽反應後可產出高濃度之 H₂；目前已初步完成 30kWt 化學迴路新燃燒系統相關性能驗證工作，並且也掌握相關重要操作參數。本系統亦可提供國內產業界和學術界以此測試平台進行載氧體性能測試，加速化學迴路技術之發展。

關鍵字：化學迴路程序、二氧化碳捕獲、載氧體

Abstract

Among the various CO₂ capture technologies, chemical loop technology combines high energy efficiency, low emissions and low cost of carbon dioxide capture feature. It is the most forward-looking technology advantages and development potential. Industrial Technology Research Institute (ITRI) has established a 30kWt chemical loop system at Nanzi district, Kaohsiung city. The system selects the moving bed technology. Design a continuous operation of the demonstration system. After the methane gas feed, it can produce high concentrations of CO₂ in the reducing reactor. Oxygen carrier in the oxidation reactor mixed with steam can produce high concentrations of H₂. It has been initially completed 30kWt chemical loop combustion system performance verification. This system can also be used as an oxygen carrier performance test platform and accelerate the development of chemical looping technology.

Keyword: chemical looping process, CO₂ capture, oxygen carrier

¹ 資深工程師，E-mail: wilsonchen@itri.org.tw

² 資深研究員

^{3,5} 副研究員

⁴ 研究員

一、前言

隨著全球人口及經濟活動持續增長，二氧化碳排放量長期處於上升的趨勢；為抑制二氧化碳排放不斷成長，各主要工業國已經達成提高能源生產和使用效率、發展再生能源、重新考量核能發展的重要共識；其中發展二氧化碳捕獲與封存技術(CO₂ Capture and Storage 簡稱 CCS)以降低二氧化碳排放，為相當重要之關鍵項目。台灣能源進口比例高達 99 %，且大部分仰賴煤炭及石油等化石燃料，使我國人均二氧化碳排放偏高，而總排放量名列世界排名第 22 位。我國雖非京都議定書附件一之簽約國，但各產業已逐年感受到二氧化碳減排壓力；必須加速二氧化碳減量技術之發展，以減少二氧化碳排放並提升產業競爭力。面對龐大的減量壓力，各種減碳技術皆有其一定的貢獻度，但若以單一技術來看，碳捕獲、封存與再利用(CCS&U)將為未來最具減碳潛力之技術，且重要性越來越提升；此技術不但能大幅減緩我國居高不下的二氧化碳排放，更能創造新興產業鏈，同時展現我國二氧化碳減量之決心。

捕獲二氧化碳的方法，可依燃料轉換成熱能與電能的方式，區分為燃燒後捕獲 (Post-combustion Capture)、燃燒前捕獲 (Pre-combustion Capture)、富氧燃燒 (Oxy-fuel Combustion) 等三大類，如圖 1 所示[1]。燃燒後捕獲是將排放的廢氣中把二氧化碳捕獲，是目前從大氣中捕獲二氧化碳的主要方法。由於燃燒後排放的廢氣中二氧化碳濃度不高，以煤炭或石油為燃料時，二氧化碳排放濃度僅約 12~18%；若是以天然氣為燃料，二氧化碳排放濃度更僅有 3~8%，因此必須利用化學吸收劑從廢氣中把二氧化碳捕捉住，使得捕獲成本偏高。目前較成熟的二氧化碳捕獲分離技術大致可分為物理與化學吸收、物理與化學吸附、低溫蒸餾與薄膜分離程序[2]等。吸附、低溫蒸餾與薄膜分離程序適用於高濃度二氧化碳與氮的分離，而吸收程序則適用於煙氣中的二氧化碳捕獲提濃。

燃燒前捕獲可從源頭直接產生高濃度之二氧化碳，即利用氣化技術（僅提供完全燃燒所需氧量的 1/3~1/5）生產 CO（40~60%）與 H₂（20~35%）為主之合成氣，將合成氣做為燃燒或發電用的燃料，燃燒後排放廢氣中的二氧化碳濃度就可高達 40~60 %。這時再利用捕獲技術把二氧化碳濃縮至 90%以上，技術上較直接捕獲燃燒後的低濃度二氧化碳來得經濟。至於富氧燃燒則是利用高濃度或 95%以上的氧氣取代空氣燃燒，燃料在富氧環境中燃燒，燃燒後的廢氣少了空氣中的氮氣，二氧化碳濃度高達 90%以上，不需要再經由二氧化碳捕獲或分離程序，就能直接把二氧化碳壓縮封存或再利用[3]。化學迴路程序(chemical looping process, 簡稱 CLP) 為近年來新興的二氧化碳捕獲技術，有別於傳統燃燒方法，此技術藉由載氧體與燃料反應，可獲得純度 90%以上之二氧化碳。依據美國能源部評估分析各種二氧化碳捕獲技術之成本效益，及技術實踐應用之預期時程，化學迴路兼具高能源效率、低污染排放及低成本二氧化碳捕獲之特性[4]，是為最具前瞻優勢與發展潛力的二氧化碳捕獲技術。

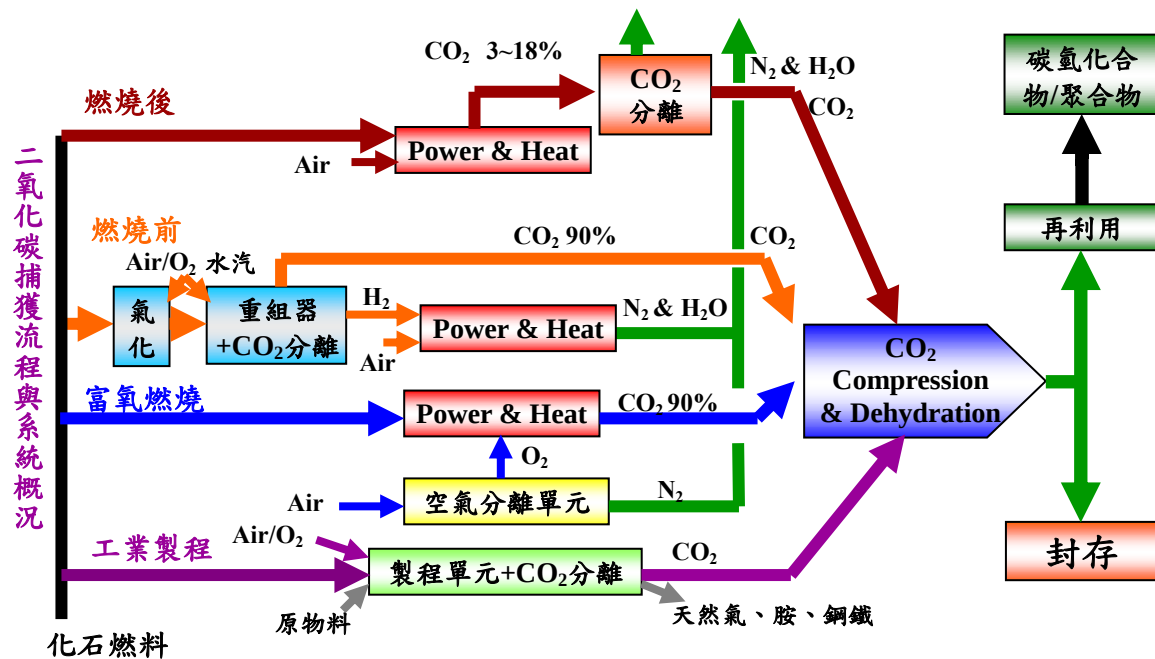


圖 1、各種 CO₂ 捕獲技術流程

二、化學迴路新燃燒系統原理

化學迴路程序泛指利用化學物質在不同反應器，發生不同的化學變化，當完成所有反應後，化學結構回到最初狀態的一種迴路，因此化學迴路是屬於一種無火焰燃燒技術，兼具高能源效率、低污染排放及低成本二氧化碳捕獲之特性，然而化學迴路程序雖為一項燃燒技術，與一般燃燒不同之處是將燃燒所需的氧來源，由空氣改為金屬氧化物中的氧原子，因此在化學迴路程序中金屬氧化物扮演了承載氧原子提供燃料進行燃燒的角色，故化學迴路技術既屬於燃燒前捕獲技術又具有純氧燃燒的特質[3]；故本程序中所使用之金屬氧化物亦稱作載氧體(Oxygen Carrier)。常見的金屬載氧體如表 1 所示[5]，其化學及物理性質之優劣與穩定性與系統運轉效率息息相關，故載氧體的評估指標包括反應性、機械強度、攜氧量、抗燒結、價格等因素。在進行燃燒反應時如式(2.1)所示，燃料(CnHm)對載氧體(MexOy)與進行還原反應，使載氧體的金屬價數降低，同時燃料被載氧體氧化為二氧化碳與水蒸汽，再將水蒸汽冷凝後即可獲得 95~99%之二氧化碳。被還原後的載氧體(MexOy-1)以空氣進行氧化反應如式(2.2)所示，使載氧體回到最氧化態。載氧體的還原與氧化在工程上分別在燃料反應器(Fuel Reactor)與空氣反應器(Air Reactor)中進行反應如圖 2 所示，並透過固體輸送裝置使載氧體可在兩個反應器之間連續循環[6]。由於載氧體在燃料反應器的還原反應大部分為吸熱反應，而在空氣反應器所發生的氧化反應則為大量放熱反應，所以整體系統之熱平衡需仰賴載氧體自空氣反應器攜帶熱能至燃料反應器，使燃料反應器可維持 800-1000°C 的反應溫度。以整體化學迴路程序而言，載氧體在兩個反應器之間反覆地還原與氧化，即形成一個完整的迴路(Looping)，在燃料反應器可獲得高純度二氧化碳，

而在空氣反應器可獲得熱能，並由總反應式(2.3)可知，化學迴路程序雖然改變燃燒反應所需的氧來源，但總反應仍是燃燒反應，可視為一種可捕獲二氧化碳的能源程序。

表 1、常見金屬載氧體攜氧量

元素	載氧體	還原態	釋出氧 原子數	氧載體可供應 氧重量(%)	技術成熟度
Ca	CaSO ₄	CaS	4	47.0	低
Mn	Mn ₃ O ₄	MnO	1	7.0	中
Fe	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	0.33	3.3	中
Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	1	10.0	
Fe	Fe ₂ O ₃	Fe	3	30.1	
Ni	NiO	Ni	1	21.4	高
Cu	CuO	Cu	1	20.1	高

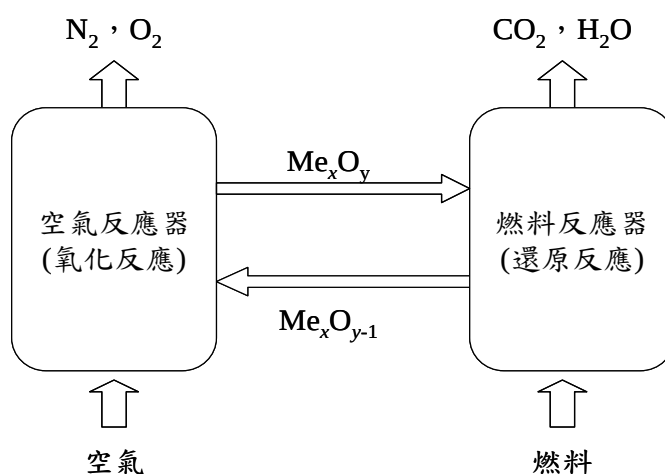
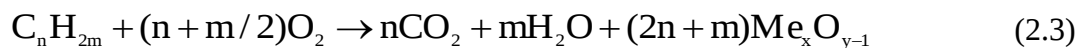
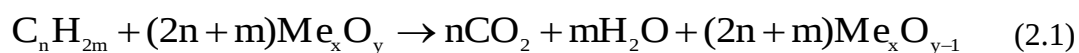


圖 2. 化學迴路燃燒程序示意圖

三、實驗設備

目前國際化學迴路系統反應器技術發展之主流，主要分為流體化床及移動床兩種。移動床技術相較於流體化床應用於化學迴路技術發展，在燃料碳轉化率、載氧體供氧量、系統裝置容量上限及系統設置成本等方面，均比採用流體化床技術為佳。因此本研究以移動床系統技術資料作為基礎，進行30 kWt氣態燃料化學迴路系統之設計，並於工研院高雄楠梓院區建立一套30kWt化學迴路新燃燒系統，如圖2所示。30kWt化學迴路新燃燒系統主要研究發展目的為：(1)經由載氧體與燃料反應後可產出高濃度二氧化碳氣體，(2)被還原載氧體與水蒸氣反應可產製氫氣。系統流程如圖3所示，主要包括燃料供應單元、反應主體單元及公用設備供應單元三部分所組成。燃料供應單元主要提供系統反應所需燃料，包括氫氣、一氧化碳及甲烷等。化學迴路反應主體單元包括還原器(RED-305)、氧化器(OXI-317)及燃燒器(CBT-331)。還原器提供載氧體與氣體燃料反應之環境，反應後氣體產物為高濃度的二氧化碳及水蒸汽，載氧體則被還原成鐵系載氧體，由 Fe_2O_3 轉化成 FeO 及 Fe 型態之混合物；被還原的載氧體利用旋轉下料閥(RV-314)輸送至氧化器，氧化器提供被還原的載氧體與水蒸汽反應之環境，反應後氣體產物為高濃度的氫氣及水蒸汽，載氧體則為被部分氧化成鐵系載氧體，由 FeO 及 Fe 型態之混合物轉化成 Fe_3O_4 之型態；被氧化的載氧體利用旋轉下料閥(RV-326)輸送至燃燒器，燃燒器提供主成分為 Fe_3O_4 的載氧體與空氣反應之環境，反應後氣體產物為高溫的氫氣及氧氣，固體產物則成為被完全氧化的 Fe_2O_3 型態載氧體，可送回還原器作為載氧體進料。公用設備供應單元則包括系統反應所需之蒸汽、空氣、煙道氣分析等設備。



圖 2、30 kWt 化學迴路新燃燒系統

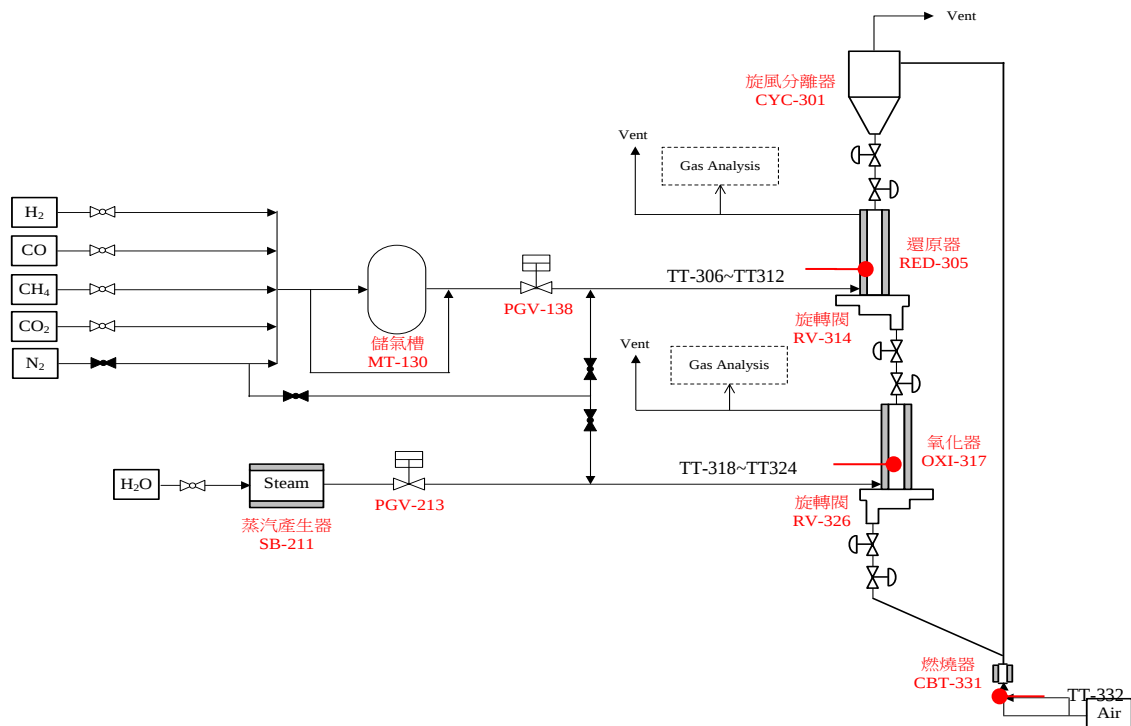


圖3、30kWt化學迴路新燃燒系統流程圖

四、結果與討論

連續運轉測試主要在探討系統運轉之穩定性，並尋求最佳操作模式。第一種操作模式如圖4所示，系統升溫初期，為將反應器及保溫棉上的水分排除，採較緩慢升溫方式，之後快速升溫至500~600℃。反應器溫度700℃以下載氧體採未循環方式加熱，主要目的為減少載氧體磨耗並避免反應器料位差異過大；超過700℃載氧體開始循環運轉，以防止載氧體燒結；由於氣送空氣及系統管線均為常溫，造成載氧體溫度急速下降，之後以平均30~40℃/hr趨勢上升。第二種操作模式如圖5所示，反應器溫度達200℃以上時載氧體便開始循環運轉，初期反應器升溫速率雖然較慢，但卻有利於系統管線逐步升溫，避免前述溫度驟降之現象，但卻會增加載氧體磨耗。

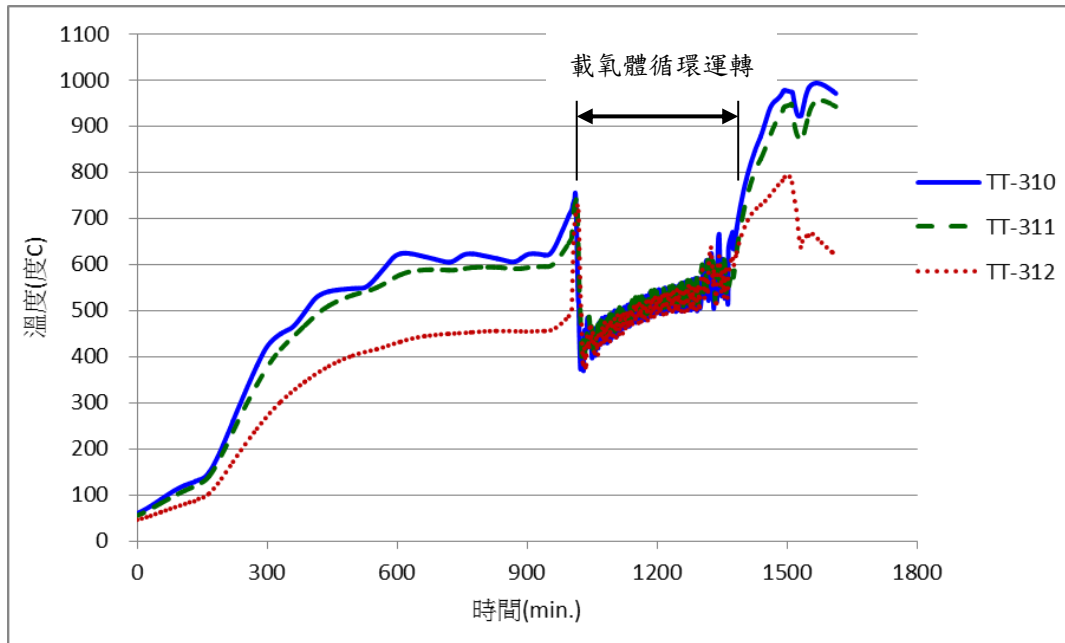


圖4、系統熱模連續運轉測試結果

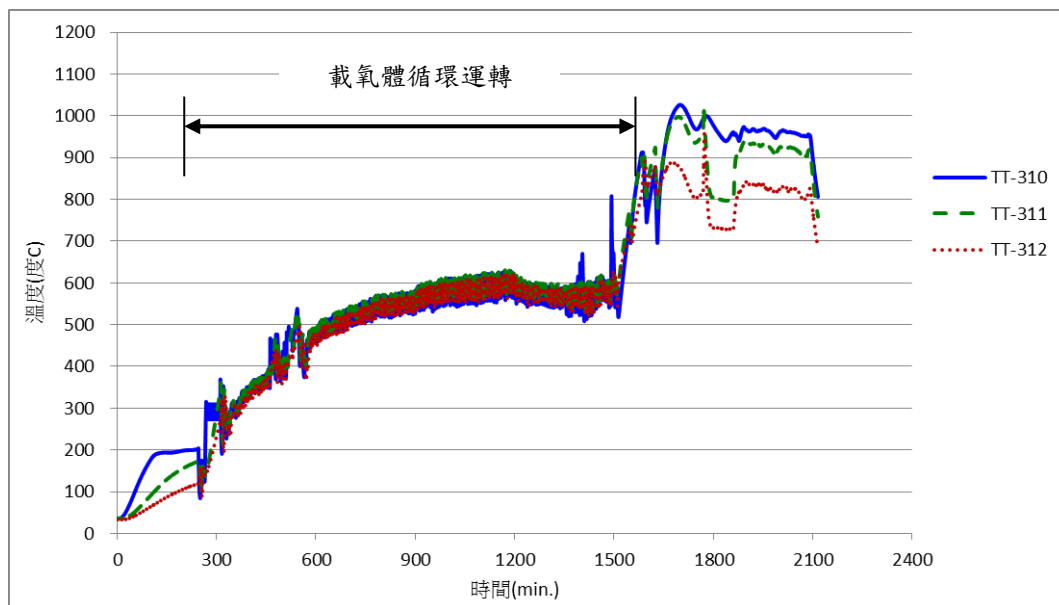


圖5、系統熱模連續運轉測試結果

當還原反應器(RED-305)到達反應溫度後，送入甲烷氣體，二氧化碳濃度快速上升至92%，之後維持穩定之濃度，如圖6所示。由於氣體分析儀並未偵測到 CH_4 、 CO 、 H_2 等氣體，進一步以氣相層析儀(Gas Chromatography, GC)取樣分析後，如圖7所示，剩餘氣體為空氣($\text{N}_2 + \text{O}_2$)；由於取樣為負壓抽氣，故少量空氣會被抽氣泵浦所帶入，由以上分析可證明進入反應器的甲烷氣體幾乎完全轉化率為二氧化碳(>98%)。圖8為還原器反應溫度分布結果，由於還原器為吸熱反應，當甲烷由還原器底部送入時，還原反應器下段(TT-310~TT-312)溫度呈現下降趨

勢；由於系統採移動床設計，還原反應器下段載氧體由旋轉閥帶往氧化反應器，中上段新鮮之載氧體便能持續與甲烷氣體反應產出高濃度二氧化碳。

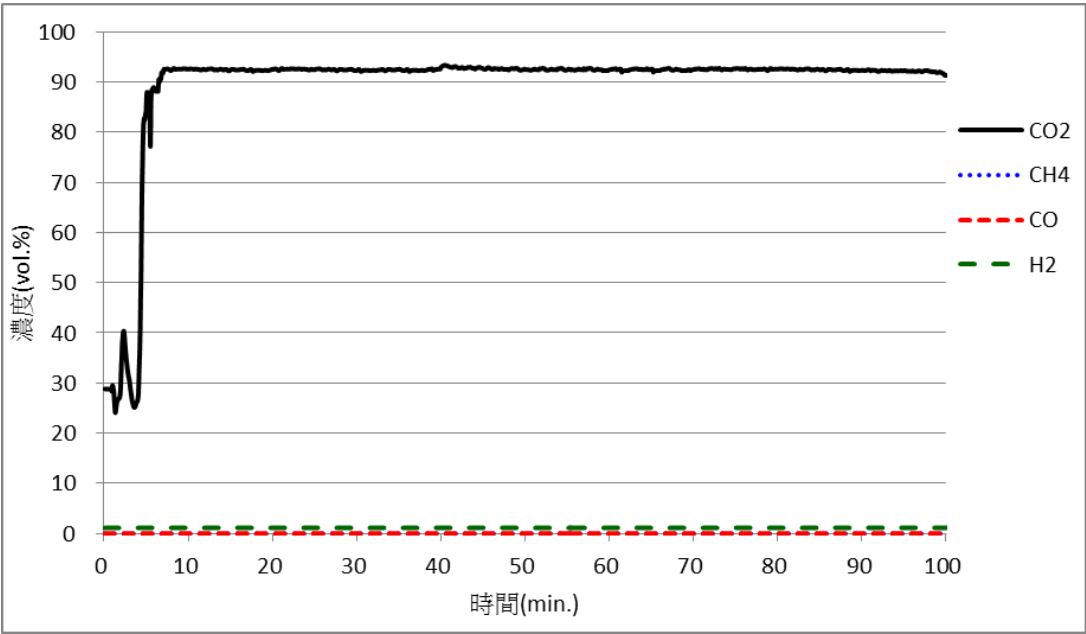


圖6、還原反應器測試結果

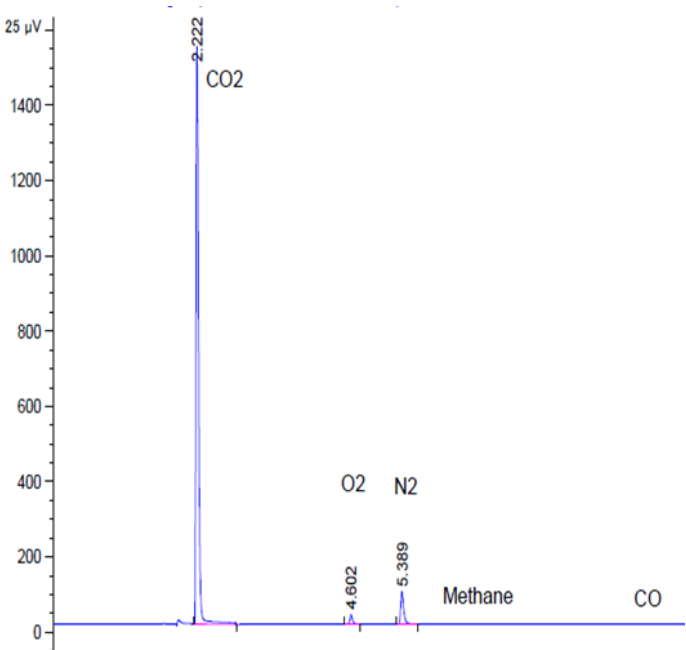


圖7、還原反應器GC分析結果

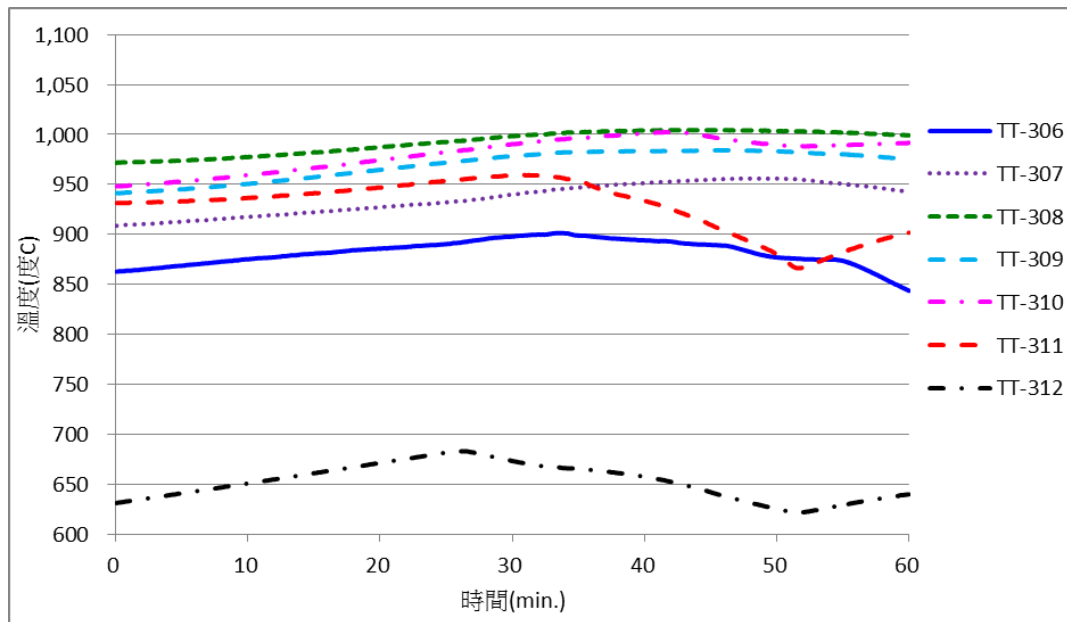


圖8、還原器反應溫度分布結果

產氫測試運轉主要是在尋找產氫反應條件，包括氧化反應器(OXI-317)溫度、水蒸汽壓力及流率等；水蒸汽調整至所需壓力與流率後，由氧化反應器底部進口通入，與經由還原反應器(RED-305)還原後的載氧體進入氧化反應器進行產氫反應，氫氣濃度快速上升至85%，之後緩慢上升至92%，如圖9所示。如同於還原反應器出口抽氣取樣分析CO₂濃度時之狀況，由於取樣為微正壓抽氣且反應器出口接近常壓，故少量空氣會經由反應器出口被抽氣泵所帶入，由於氣體分析儀除氫氣外並未偵測到其他氣體，剩餘氣體應為空氣(N₂+O₂)，因此進入反應器的水蒸汽與載氧體反應轉化為高濃度氫氣。圖10為氧化器反應溫度分布結果，由於氧化器為微放熱反應，當水蒸汽由氧化反應器底部送入時，氧化反應器下段(TT-322~TT-324)溫度呈現緩慢上升趨勢，此現象與理論放熱反應溫度升高結果一致；由於系統採移動床設計，氧化反應器下段載氧體由旋轉閥帶往燃燒反應器，中上段新鮮之載氧體便能往下流動而持續與水蒸汽反應產出高濃度氫氣。

本系統以甲烷氣體進料，可產出高濃度之CO₂，還原後的載氧體與水蒸汽反應後可產出高濃度之H₂，目前已初步完成30kWt化學迴路新燃燒系統相關性能驗證工作，並且也掌握相關重要操作參數。未來須加速化學迴路技術開發速度，諸如相關鐵系載氧體的製作成本降低與性能提升、產出氣體的定量量測、產出氣體的除塵與應用等工作。此外，本系統亦可與國內產業界和學術界密切合作，提供國內產業界和學術界此測試平台進行相關載氧體性能測試

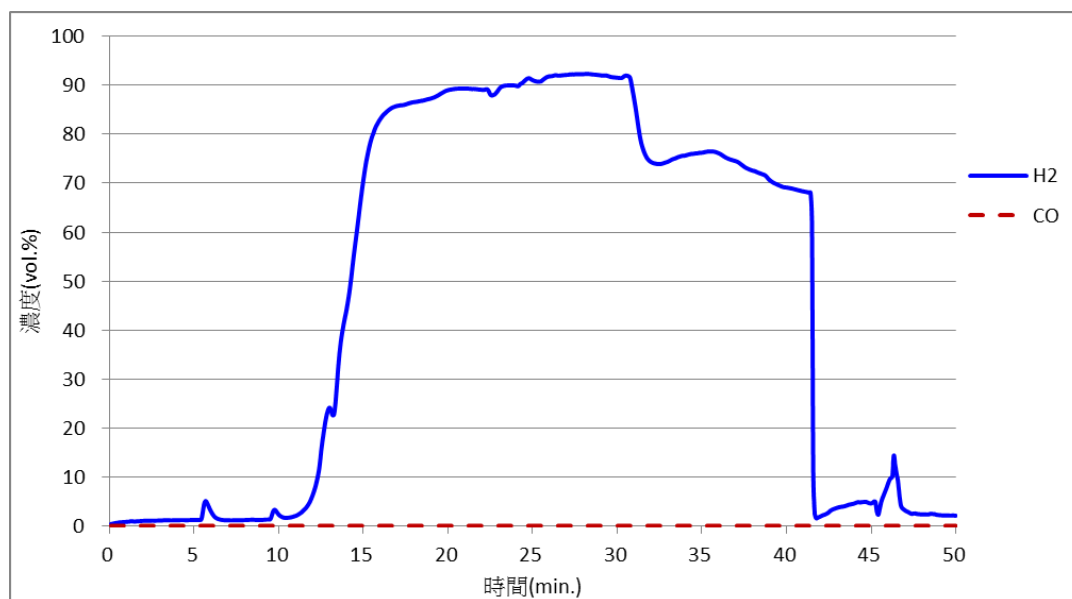


圖9、氧化反應器產氫測試結果

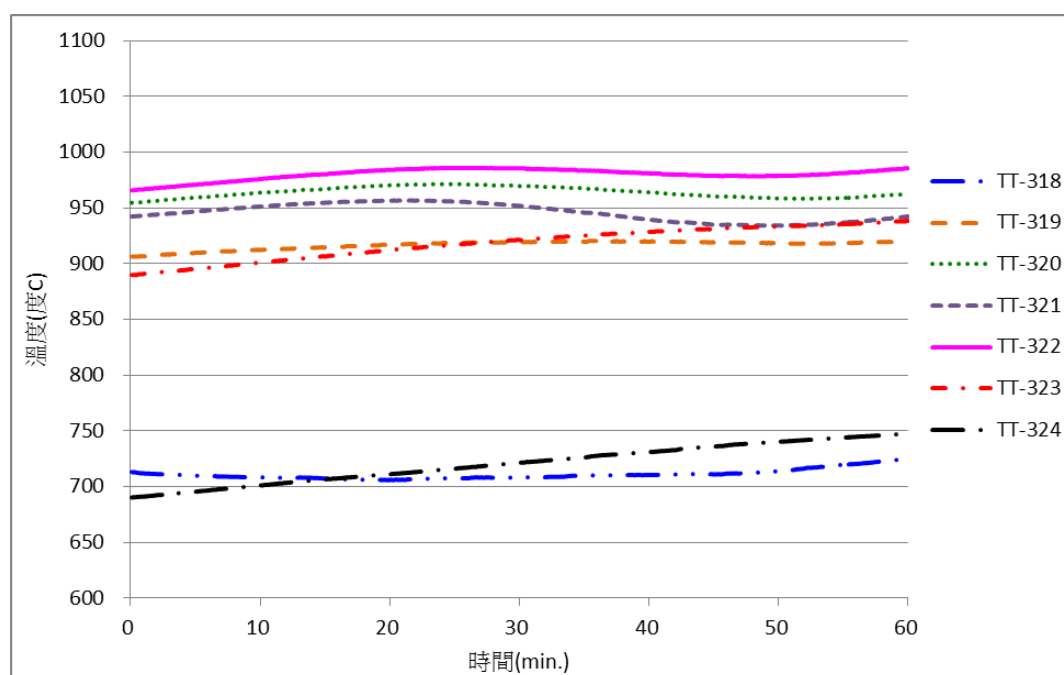


圖10、氧化反應器溫度分布結果

五、致謝

本研究感謝經濟部能源局提供研究經費。

六、參考文獻

1. IPCC 第三工作組“CO₂捕獲和封存”，政府間氣候變化專門委員會研究計畫，ISBN92-9169-519-X, 2005.
2. D. Aaron and C. Tsouris, “Separation of CO₂ form flue gas : A Review”, *Separation Science and Technology*, Vol. 40, 321-348, 2005.

3. “氣化技術開發與淨煤技術發展計畫技術報告”，經濟部能源局，九十六年四月。
4. Advances in CO₂ capture technology – The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program,” International Journal of Greenhouse Gas Control 2, (2008) 9 ~ 20.
5. 中興工程顧問公司，“高效能生質氣化試驗設施建造評估規劃計畫”，行政院環保署，2010.
6. P. Hurst, J. C. Bordon and M. Simmonds, “Chemical Looping Combustion for CO₂ Capture”, NETL Conference, May, 2003
- 7 Jones, H. R. N., The application of combustion principles to gas burner design, British Gas, 1989.

不同里程汽車使用酒精汽油之有機性氣態污染物排放特徵

Organic Air Pollutant Emission Abatement from Gasoline Vehicles by Fueling Ethanol-gasoline Blends

姚永真¹、蔡俊鴻^{2,3}

Yung-Chen Yao, Jiun-Horng Tsai

工業技術研究院 綠能與環境研究所

Industrial Technology Research Institute

Green Energy and Environment Research Laboratories

國立成功大學環境工程學系

Department of Environmental Engineering, National Cheng-Kung University

國立成功大學氣候變遷暨環境品質研究中心

Research Center for Climate Change and Environmental Quality, Sustainable

Environmental Research Center, National Cheng-Kung University

摘要

本篇文章以汽油小客車為對象探討不同里程汽車使用酒精汽油為燃料所致引擎尾氣排放污染物特徵，並與市售 95 無鉛汽油比較瞭解排放差異。測試作業於車體動力計上進行，行駛型態為美國 FTP-75 行車型態，收集測試全程之尾氣排放空氣污染物。量測空氣污染物包括：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。研究結果顯示，不同里程汽車使用 E3 酒精混合汽油所排放總有機性空氣污染物皆較市售油為低，但減量比例並不明顯(低於 10%)；各污染物族群於低里程測試車有較高減量比例。特定有害空氣污染物之排放影響則顯示不同累計行駛里程車群使用 E3 酒精汽油除乙醛排放增加外，其餘 5 項有機性有害空氣污染物皆有減量效果，然排放變化比例不大，除苯以外，甲苯、乙苯、二甲苯及甲醛等排放變化多低於 10%。中高里程汽車使用 E3、E10 及 E20 等不同比例酒精汽油之排放特徵研究結果顯示，使用 E3 至 E20 酒精汽油對不同里程測試車之總有機性空氣污染物及烷類及芳香烴類化合物排放與市售油相較皆有減量結果，減量比例隨乙醇含量增加而增加；中里程車輛減量較高里程車為多。特定有害空氣污染物分析結果顯示，使用 E10 及 E20 酒精汽油為燃料可使苯、甲苯、乙苯及二甲苯產生不同程度地減量(6-44%)，但會增加乙醛排放，特別是在高里程車輛上乙醛排放增量更為明顯，排放係數由 20 mg/km 增加為 27 mg/km (增加 38%)。

關鍵字：汽油小客車、酒精汽油、95 無鉛汽油、有機性空氣污染物、有害空氣污染物

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 國立成功大學環境工程學系，教授

³ 國立成功大學氣候變遷暨環境品質研究中心，主任

Abstract

In this study, gasoline passenger cars with different accumulated mileage were tested to investigate the ethanol-gasoline blend effect on emission abatement. Three ethanol-gasoline blends, containing 3, 10, and 20 % ethanol by volume in gasoline and with a constant research octane number were used as test fuels. The commercial unleaded gasoline (G95) was also tested as a reference case. Volatile organic compounds, carbonyls, and six organic air toxics were evaluated on a chassis dynamometer using the United States Federal Test Procedure. The results of seven gasoline passenger cars using E3 as fuel showed that the total organic air pollutant emission factors were lower than those of G95 for the test vehicles, but the emission reductions are lower than 10%. BTEX emissions also showed a low emission while using E3 as fuel at all tested vehicles. High emission reductions of organic air pollutant were observed at new or low-mileage cars. In addition, the results of two passenger cars with different accumulated mileage, i.e., mid-mileage (35,000 km), and high-mileage (140,000 km) cars, and three ethanol-gasoline blends showed that the exhausts of these total organic pollutants and BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes) were lower while using ethanol-gasoline blends, even in the case of the high-mileage car fuelled with an E3 blend. However, formaldehyde and acetaldehyde emissions increased as the ethanol content in the gasoline was increased. The influence of ethanol blends on acetaldehyde emissions was more significant for the high-mileage car; there was an increase of 38% as compared to commercial gasoline. The emission factors are from 20 mg/km (G95) increasing to 27 mg/km (E20) in the high-mileage car.

Keywords: Gasoline passenger cars, ethanol-gasoline blend, commercial unleaded gasoline, organic air pollutants, air toxics.

一、前言

酒精混合汽油(Ethanol-blended Gasoline)被視為清潔及再生燃料已廣泛使用於世界各國，推廣車輛使用酒精混合汽油亦被許多國家做為改善空氣品質及因應氣候變遷議題之策略之一。目前用於車輛運輸之酒精混合汽油所含酒精比例相當廣泛，乙醇添加比例由 3%至 97%皆可見；其中以 90 vol%汽油與 10 vol%乙醇之酒精汽油(稱為 E10)因與傳統汽油具有高度互換性且無須變更現有汽油車輛之油氣系統，而成為目前最廣泛使用者[1,2]。美國及巴西於 2013 年酒精燃料產量佔全球之 84%；美國每年約消費約 1400 億加侖汽油，其中超過 95%汽油皆摻有乙醇，主要為 10 vol%乙醇之 E10 酒精汽油；2012 年起美國環保署正式核准 E15 為商業化供應油品，全美已於 12 州加油站供應 E15，美國酒精汽油已逐漸由 E10 朝向以 E15 為主。此外，E85 (15 vol%汽油與 85 vol%乙醇)亦為美國推動重點，全美已有超過 3,200 個加油站供應 E85 酒精汽油[1]。巴西因於

國際蔗糖市場具有一定地位，透過蔗糖產量、酒精產量及市售汽油乙醇添加比例等機制，穩定供應酒精汽油；巴西全數加油站皆供應酒精汽油，主要為 E20~E25 (20-25%酒精+80-75%汽油)為主，並朝向全面供應高含量乙醇之酒精汽油(如：E93)。

臺灣於民國 94 年全國能源會議結論中訂定生質酒精發展目標，經濟部能源局於民國 95 年 10 月提出「推動生質酒精執行計畫書」，規劃自民國 96 年起先推動添加 3 vol%乙醇之酒精汽油(E3)，100 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；至民國 114 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[3]。現階段雖因國內再生能源政策不明以及對能源作物疑慮(食物做為生質燃料)等因素，E3 酒精汽油全面供應時程延後到民國 107 年；然酒精汽油已為全球汽車使用再生或替代燃料之主要燃油，仍將為國內未來再生能源發展重點。

乙醇含有氧原子，與汽油混合後，可配製成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。已有許多研究針對不同比例酒精混合汽油(乙醇比例 3-85%)與車輛尾氣排放進行探討，結果顯示汽油車使用酒精混合汽油，尾氣排放之一氧化碳(CO)及總碳氫化合物(THC)排放濃度較使用傳統汽油為低，主要原因為乙醇提供較多的氧原子，使得引擎燃燒更為完全；但對可能有較高或與傳統汽油相當之氮氧化物排放濃度[4-8]。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[6,9-11]；但同時會增加醛類化合物排放，特別是乙醛[10,12]。然須注意的是，一般傳統火星塞點火引擎可使用至 E10 酒精汽油；添加高含量乙醇(超過 10 vol%以上)之酒精汽油則需於彈性燃料車輛(flexible-fuel vehicle, FFV)使用，並適用乙醇添加比例達 85%之酒精汽油(E85)，亦可使用傳統無鉛汽油[13]。

以臺灣現況而言，民國 103 年車齡 10 年以上之老舊汽車約佔汽車總數之 54%，約 405.3 萬輛[14]，相較於其他先進國家 10 年以上汽車佔比如日本 26%、英國 9%、新加坡 3%，臺灣老舊汽車比例甚高；高里程汽車(大於 8 萬公里)對 CO、THC、NO_x 等空氣污染物排放貢獻度為新車之 5-14 倍高。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，但針對高里程傳統汽油引擎使用酒精混合汽油之研究相對較少。本篇文章乃以不同行駛里程汽車為測試車，探討使用酒精汽油與市售無鉛汽油為燃料所致汽車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老舊汽車時可能造成之空氣污染排放特徵及空氣品質影響。

二、研究方法

本研究以汽油小客車為對象，以不同比例酒精混合汽油為測試油品，量測空氣污染物包括：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；測試結果則與市售無鉛 95 汽油進行比較。

1. 測試車

測試車包括 7 部不同行駛里程之汽油小客車，排氣量介於 1,800 c.c. 至 2,400 c.c. 間，為臺灣汽油小客車銷售主要族群。車群分類參考行政院環境保護署發布之「交通工具空氣污染物排放標準」(103.03.21)，二期與三期車型審驗為耐久測試 8 萬公里，設定測試車輛累計行駛里程高於 8 萬公里者為高里程車輛(H 車群；2 輛)；另依測試車行駛里程將低於 2 萬公里者視為低里程車輛(L 車群；2 輛)，3 萬公里者為中里程(M 車群；2 輛)以及新車(行駛里程 < 50 km；1 輛)。所有供油方式皆為燃油噴射，並於排氣管使用三元觸媒作為尾氣污染控制設備；而為呈現油品所致排放影響，測試車於所有測試油之測試作業皆未進行引擎調整。

2. 測試油品

本研究使用四支測試油，包括三支酒精混合汽油，乙醇添加比例分別為 3%(E3)、10%(E10)及 20%(E20)之汽油，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, G95)，做為測試比較基準。測試之酒精混合汽油乃委請國內煉油業者協助配置，以乙醇做為主要變數進行摻配，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，主要油品規格如表 1 所列。

3. 測試組合

測試分為二類，首先針對所有測試車(新車、低、中、高里程車輛)以 E3 進行尾氣排放測試，瞭解不同里程汽車使用酒精汽油之排放特徵；再針對中里程及高里程車輛進行不同酒精混合汽油(E3 至 E20)排氣測試，瞭解各種乙醇摻配比例對車輛排氣特徵影響。表 2 為測試汽車基本資料及測試油品組合彙整表。

表 1、測試油品規格成份資料

測試油品	95 無鉛汽油	酒精混合汽油 ^a		
		E3	E10	E20
油品規格	(G95)			
辛烷值(RON)	95.4	95.3	95.1	95.2
雷氏蒸氣壓(RVP) (kPa)	55.5	47.3	54.5	50.0
淨熱值(J/g)c	2574	2570	2524	2445
乙醇含量(vol%)	-	2.9	9.9	18.5
MTBE 含量 (vol%)	10.15	-	-	-
氧含量(wt%)	1.6	1.1	3.4	6.4
烷烴含量(vol%)	10.6	8.1	8.8	8.0
烯烴含量(vol%)	9.9	15.3	13.6	11.6
環烷烴含量(vol%)	5.9	6.5	5.7	6.1

芳香烴含量(vol%)	30.2	30.3	26.1	20.6
苯含量(vol%)	0.51	0.58	0.45	0.36

^a E3, E10 及 E20 表示汽油中乙醇含量分別為 3, 10 及 20 vol%

表 2、測試汽車基本資料及測試油品一覽表

分類	車群	車輛	行車里程	排氣量	期別		測試油品			
	分類	編號	(km)	(c.c.)	二期	三期	G95	E3	E10	E20
新車	N	N1	50	2400		○	○	○		
低里程車輛	L	L1	13,000	1800		○	○	○		
		L2	16,900	1800		○	○	○		
中里程車輛	M	M1	31,000	2000		○	○	○		
		M2	34,600	2000		○	○	○	○	○
高里程車輛	H	H1	141,500	1800		○	○	○	○	○
		H2	148,300	2000	○		○	○		

4. 測試步驟

行車型態採美國 FTP-75 型態，包含冷暫態(Phase 1)、穩定態(Phase 2)及熱暫態(Phase 3)等三種行駛型態，行駛總距離為 17.8 公里，行駛時間為 1,877 秒，平均時速為 34.1 公里，最高時速為 91.2 公里。完整之 FTP-75 污染測試行車型態如圖 1 所示。

所有尾氣排放量測作業皆於國內合格動力計實驗室進行，測試汽車架設於車體動力計(chassis dynamometer)上，以冷車啟動依美國 FTP-75 行車型態收集尾氣空氣污染物。車體動力計為一能模擬實際車輛於道路行駛狀態下尾氣排放之儀器，測試時需經認證之駕駛員依模擬螢幕指示行駛行車型態，而行駛時系統根據行駛速度模擬相似之風場。車體動力計實驗室主要設備包括：動力計主體、駕駛輔助器、風場模擬系統、排氣稀釋系統、油耗測定系統、定容取樣系統及廢氣分析儀(HORIBA MEXA-9200)。進行測試前，先以測試油將測試車之油路進行清洗，確保測試油不受到前次測試油品造成影響；而後將車輛淨置 12 小時以上再進行車輛污染排放測試。

5. 採樣及分析步驟

圖 2 為採樣作業程序示意圖。測試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」，分別用於採集車輛尾氣之揮發性有機物(VOCs)及醛酮化合物。VOCs 採集為 FTP-75 行車型態完整循環之全程(whole cycle)樣品，以鐵氟龍採樣管線及真空採樣箱將全程樣品收集於 Tedlar 採樣袋(10 升)中。所獲之採樣袋空氣樣品，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；另為確保樣品為車輛尾氣之醛酮化合物原始濃度，皆以貫穿吸附測試。

車體動力計採集之氣體樣品，妥善保存後攜回實驗室進行 VOCs 及醛酮化合物分析；採樣袋氣體以氣相層析質譜儀(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。分析獲得之各測試車尾氣排放空氣污染物濃度(VOCs 及醛酮化合物)，配合汽車排放廢氣體積、模擬行駛里程數等參數，估算出汽車尾氣各項空氣污染物排放係數(g/km 或 mg/km)。

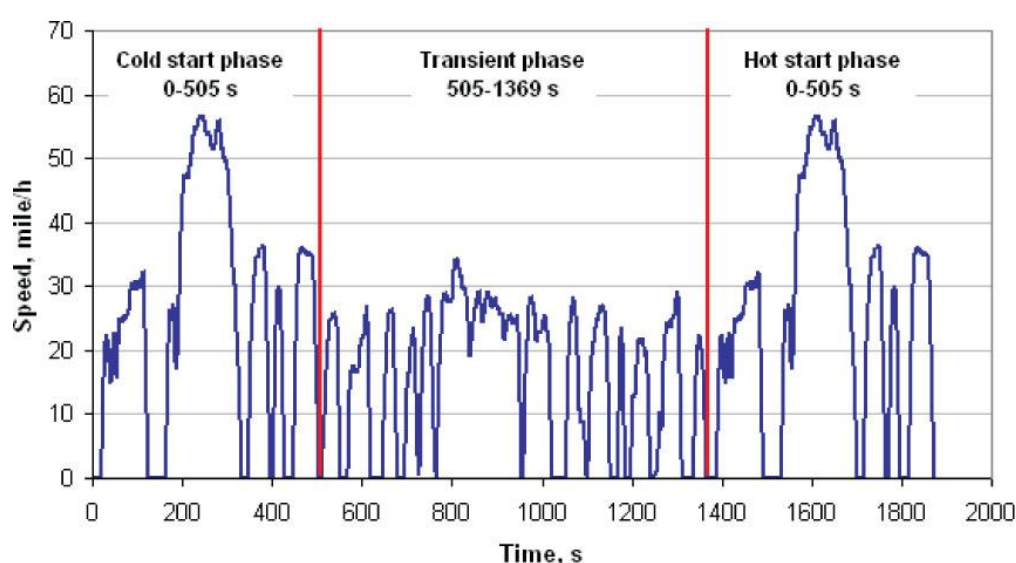


圖 1、FTP-75 污染測試行車型態

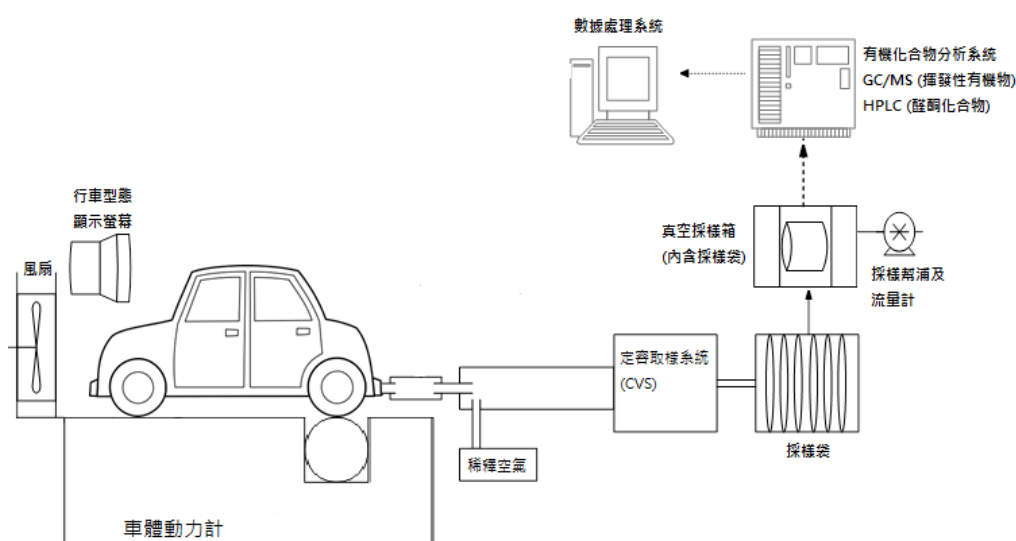


圖 2、氣態污染物測試作業程序示意圖

三、酒精汽油對汽車尾氣排放空氣污染物之影響

測試車輛依累計行駛里程分類，包括 2 部高里程車輛(H 車群) (14 萬公里)、2 部中里程(M 車群) (3 萬公里)、2 部低里程(L 車群) (1.5 萬公里)以及 1 部里程為 50 公里之新車(N 車)。測試結果分為(一)不同里程汽車使用酒精汽油之排放特徵，以及(二)中高里程汽車使用不同比例酒精汽油之排放特徵分別說明。

(一)不同里程汽車使用酒精汽油之排放特徵

所有測試車以 E3 酒精混合汽油進行尾氣排放測試並與市售 95 無鉛汽油(G95)測試結果比較，各車次有機性空氣污染物及特定有害空氣污染物排放特徵說明如下。

1. 有機性空氣污染物

表 3 為各車群使用 E3 及 G95 之總有機性空氣污染物排放係數(g/km)。測試車輛使用 E3 酒精汽油之總有機性

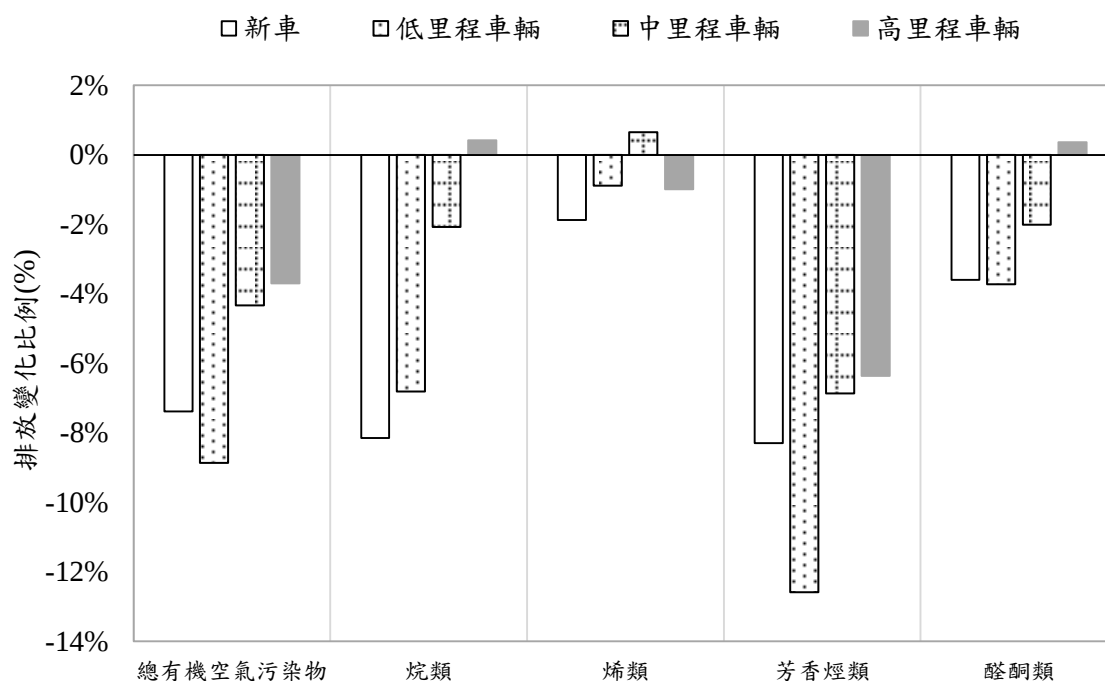
空氣污染物排放係數為 0.28 至 1.74 g/km，行駛里程愈高車輛有愈大排放係數，高里程車輛之有機性空氣污染物排放係數(1.74 g/km)為新車之 6.2 倍(0.28 g/km)，低里程車輛之 5.8 倍(0.30 g/km)。與市售 95 無鉛汽油(G95)測試結果比較，不同里程測試車使用 E3 酒精混合汽油呈現出較低總有機性空氣污染物排放，但有不同減量比例。新車使用 E3 之總有機性空氣污染物排放係數(0.28 g/km)較市售油(0.30 g/km)減少約 7 %；低里程測試車顯示出最多的減量，與 G95 相較減少約 9 %；中里程及高里程測試車使用 E3 之總有機性空氣污染物排放係數則較 G95 降低 4 %及 3 %。

以不同有機物族群來看，與市售 95 無鉛汽油(G95)測試結果相較，烷類化合物(alkanes)除高里程測試車無明顯變化外，其餘三群測試車皆呈現較低排放係數(表 3)。烯類化合物(alkenes)於各車群變化並不明顯，與 G95 相較排放變化低於 2 % (圖 3)。芳香烴類化合物(aromatics)於所有測試車群皆為減量，低里程車輛排放降低比例較高，約 13 %，中高里程測試車約 7 %。醛酮類化合物(carbonyls)排放除高里程車輛沒有明顯差異外，新車、中里程及高里程測試車皆呈現減量效果，但排放變化不大僅 2 %至 4 %。本研究使用之 95 無鉛汽油(含 MTBE)含氧量為 1.59 wt%高於 E3 酒精汽油之含氧量 1.08 wt%，推論應為造成測試車輛醛酮化合物排放略低於 95 無鉛汽油之原因。

整體而言，不同里程汽車使用 E3 酒精混合汽油所排放總有機性空氣污染物皆較市售油為低，但減量比例並不明顯，介於 4 %至 9 %間；所有測試組合中，新車使用 E3 之總有機性空氣污染物排放係數最低。與市售 95 無鉛汽油相較，一般而言各污染物族群於低里程測試車有較高減量比例，使用 E3 為燃料於烷類及芳香烴類化合物所致排放變化較為明顯，烯類及醛酮類化合物排放變化並不明顯。

表 3、各車群使用 E3 及 G95 之有機性空氣污染物排放係數(g/km)

車群分類	測試油品	排放係數(mg/km)				
		總有機空 氣污染物	烷類 (Alkanes)	烯類 (Alkenes)	芳香烴類 (Aromatics)	醛酮類 (Carbonyls)
新車(N) (n=1)	E3	282.4	109.5	27.1	128.9	16.9
	G95	304.9	119.2	27.6	140.5	17.5
低里程車輛(L) (n=2)	E3	300.2	116.6	25.9	136.3	21.4
	G95	329.4	125.1	26.1	156.0	22.2
中里程車輛(M) (n=2)	E3	416.8	129.1	46.3	216.3	25.0
	G95	435.7	131.9	46.0	232.3	25.5
高里程車輛(H) (n=2)	E3	1740.7	455.3	254.1	978.5	52.9
	G95	1807.6	453.4	256.6	1044.9	52.7



*排放變化比例為與市售無鉛 95 汽油比較；負值(-)為減量

圖 3、各車群使用 E3 為燃料之有機性空氣污染物排放變化(%)

2. 有機性有害空氣污染物

美國聯邦環保署報告[15]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[16]。因此，本研究亦針對 6 種移動源有害空氣污染物，包括苯(Benzene)、甲苯(Toluene)、乙苯(Ethylbenzene)、二甲苯(Xylene)、甲醛(Formaldehyde)及乙醛(Acetaldehyde)等，討論不同里程車輛使用酒精混合汽油與 95 市售油所致有害空氣污染物排放影響。各車群使用 E3 及 G95 所致有害空氣污染物之排放係數如表 4 所示。

一般而言，各測試車群使用 E3 酒精汽油之有機性有害空氣污染物呈現累計里程愈高測試車有較大排放之趨勢。與新車測試結果比較，高里程車(累計行駛里程超過 14 萬公里)使用 E3 酒精汽油所致各項有機性有害空氣污染物排放係數分別為新車之 6.8 倍(苯)、13.2 倍(甲苯)、8.2 倍(乙苯)、4.9 倍(二甲苯及甲醛)、5.3 倍(乙醛)。中里程測試車(累計行駛里程 3 萬公里)之各項有機性有害空氣污染物排放係數約為新車之 1.5 至 3.6 倍；低里程測試車則為 1.1 至 3.1 倍。高里程車輛引擎劣化及觸媒轉換器失效對廢氣排放空氣污染物影響甚為明顯。

與市售油相較，測試車群使用 E3 酒精汽油之苯、甲苯、乙苯、二甲苯及甲醛排放較低，乙醛排放則為增加。使用 E3 為燃油，車輛尾氣苯及乙苯排放係數變化比例較高；低里程測試車使用 E3 為燃料可降低最多之苯排放約 26 %，其次為中里程車(19 %)，新車及高里程車則分別降低約 11 % 及 6 %。新車及低里程測試車使用 E3 為燃料可降低乙苯排放約 13 %，中里程及高里程則變化不大。甲苯、二甲苯及甲醛等污染物排放變化比例約 3-9 %。各測試車群使用 E3 為燃料時，新車及低里程測試車乙醛排放增加較多，比例分別為 10 % 及 15 %，中、高里程測試車排放係數亦增加約 5 %。

整體而言，6 項有機性有害空氣污染物排放隨車輛累計里程增加而增加；不同累計行駛里程車群使用 E3 酒精汽油除乙醛排放增加外，其餘 5 項有機性有害空氣污染物皆有減量效果；然排放變化比例不大，苯排放變化較為明顯，低里程測試車使用 E3 為燃料可降低最多之苯排放約 26 %，其餘物種排放變化多低於 10 %。

表 4、各車群使用 E3 及 G95 所致有害空氣污染物排放係數(mg/km)

測試油品	測試車群	排放係數(mg/km)					
		苯	甲苯	乙苯	二甲苯	甲醛	乙醛
E3	新車	10.8	29.0	6.6	22.7	1.9	2.6
	低里程車輛	10.7	90.6	11.3	28.5	3.6	4.7
	中里程車輛	16.9	103.8	10.0	37.7	4.5	5.2
	高里程車輛	73.7	382.4	53.9	110.5	9.5	13.8

G95	新車	12.2	31.9	7.5	24.0	2.0	2.4
	低里程車輛	14.5	94.5	13.1	29.4	3.8	4.1
	中里程車輛	20.9	109.4	10.1	39.1	4.7	5.0
	高里程車輛	78.2	407.1	52.4	113.9	9.5	13.2

(二)高低里程汽車使用不同比例酒精汽油之排放特徵

以中里程(M2)及高里程(H1)等二部車進行不同酒精混合汽油(E3、E10 及 E20)排氣測試，瞭解各種乙醇摻配比例對車輛排氣特徵影響；排放測試結果與市售 95 無鉛汽油(G95)測試進行比較。有機性空氣污染物及特定有害空氣污染物之研究結果說明如下。

1.有機性空氣污染物

圖 4 及圖 5 分別為中里程及高里程測試車之總有機性空氣污染物及各組群排放係數。總有機空氣污染物隨汽油中乙醇含量增加而降低，E20 酒精混合汽油對中里程或高里程車皆顯示具最低之總有機性空氣污染物排放。與市售油相較，E20 排放減量比例為 44% (中里程測試車)及 19% (高里程測試車)。

以有機物族群來看，與市售油相較使用酒精汽油在烷類、芳香烴類及醛酮類化合物有較低排放；與市售油相較，芳香烴類化合物除於 E3 僅些微減量 2%外，在使用 E10 及 E20 時排放減量明顯，於中里程及高里程測試車之芳香烴排放減量分別為 38%至 62% (中里程車)以及 31%至 42% (高里程車)。烯類則為排放增加；於中里程測試車排放增加約 3%，高里程車輛則增加約 10%。

芳香烴類化合物於總有機物各族群中佔比最高，於使用市售油及不同配比酒精汽油(E3、E10、E20)之佔比分別為(1)中里程車：60、60、51 及 41%；(2)高里程車：58、58、46 及 42%，市售油及 E3 有較高之芳香烴排放。由表 2 測試油成分可以看出市售油及 E3 之芳香烴含量約為 30 vol%，較 E10 (26 vol%)及 E20 (21 vol%)為高，具有較高的芳香烴含量，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芳香烴類化合物排放。

使用酒精汽油時，醛酮類化合物排放較市售油約低 2-26% (中里程車)及 2-12% (高里程車)左右；但在組群排放佔比上，使用酒精汽油醛酮類化合物佔比增加，特別是中里程車輛使用 E20 為燃料，醛酮類化合物佔總有機性空氣污染物比例由使用市售油脂 4.7%增加至 6.3%。

整體而言，與市售油相較使用 E3 至 E20 酒精汽油對不同里程測試車之總有機性空氣污染物及各類族群排放皆有減量結果；中里程車輛減量較高里程車為多。此結果亦顯示臺灣使用中三期車在未經引擎調整下使用乙醇含量 20 vol%以下之酒精汽油對有機性空氣污染物排放具有減量效果。

2.有機性有害空氣污染物

表5為中里程及高里程測試車使用不同酒精混合汽油所致6種有害空氣污染物排放係數；所有測試油品所獲之有害空氣污染物排放係數，以甲苯最高。中里程車之甲苯排放係數為111 mg/km (G95)、109 mg/km (E3)、80 mg/km (E10)及62 mg/km (E20)，佔6種有害空氣污染物排放總量之45-53%；高里程車為391 mg/km (G95)、385 mg/km (E3)、329 mg/km (E10)及250mg/km (E20)，佔6種有害空氣污染物排放總量之54-62%。與市售油之甲苯排放比較，除E3酒精混和汽油僅些微減量1%外，於中里程及高里程測試車使用E10分別可降低排放28%及44%，使用E20酒精混和汽油亦有16%及36%減量，同一測試車之甲苯減量比例隨汽油中乙醇含量增加而增加(圖6)。

苯排放變化有與甲苯相似情形，中里程車排放減量比例約23% (E10)及34% (E20)，高里程車排放減量比例約16% (E10)及27% (E20)。於酒精汽油所致乙苯及二甲苯排放亦較市售油為低，且減量比例隨汽油中乙醇含量增加而增加。Zervas et al. (2004) [17]指出油品中的芳香烴燃燒時脫去烷基(dealkylation)形成芳香族自由基，如苯自由基或甲苯自由基，與氫結合形成苯或甲苯；乙苯排放亦來自於油品燃燒未完全，亦可能由汽油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。由表2測試油成分可知E10及E20酒精汽油成分中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[4,18]。此項研究結果再次顯示酒精汽油之乙醇含量對尾氣芳香烴類化合物排放具有重要影響。

除使用E3外，甲醛及乙醛排放係數於二部測試車隨汽油中乙醇含量增加而增加。高里程車使用E20之乙醛排放(27.3 mg/km)為所有測試組合中最高者；與市售油相較，排放增加約38%，中里程車排放亦增加約32%。使用酒精汽油為燃料對乙醛排放呈現明顯增量現象，主要原因為油品中添加之乙醇因燃燒反應生成醛酮化合物，導致甲醛及乙醛排放量增加[10,12,19]。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[20,21]，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[22]。

整體而言，使用E10及E20酒精汽油為燃料可有效減少BTEX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；但因油品中添加之乙醇因燃燒導致乙醛排放增加，特別是在高里程車輛上乙醛排放增量更為明顯。

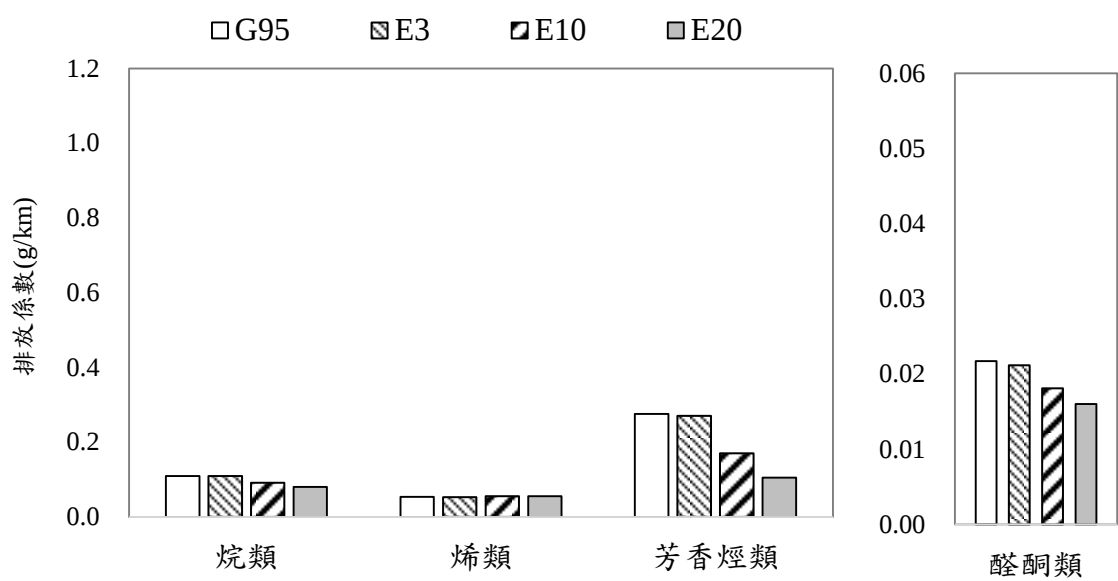


圖 4、中里程測試車(M2)使用不同酒精混合汽油之
有機性空氣污染物排放係數(mg/km)

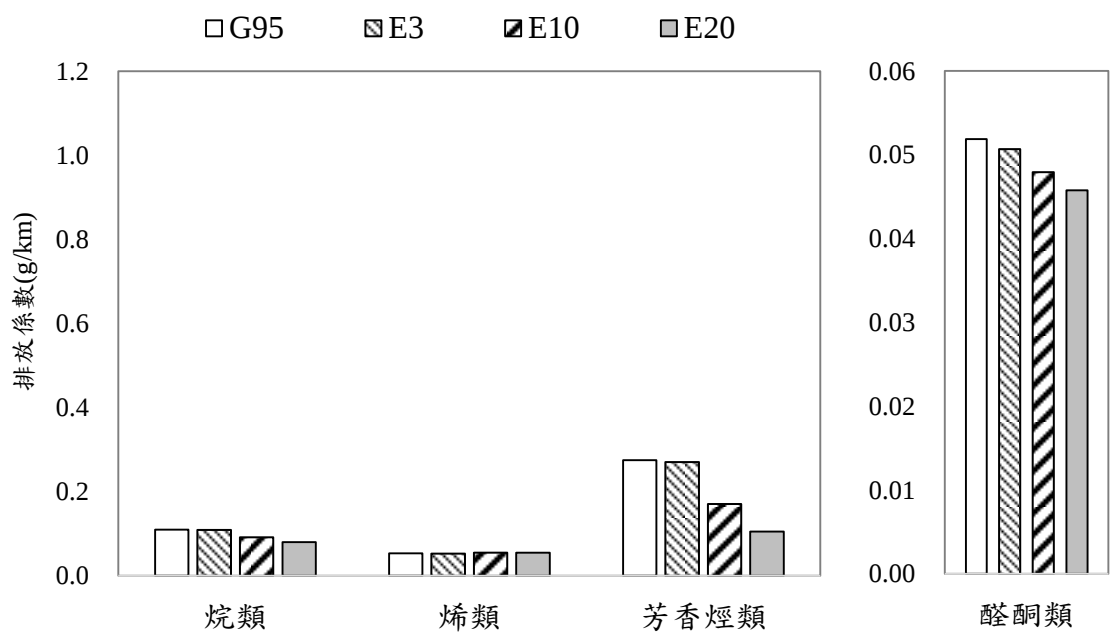


圖 5、高里程測試車(H1)使用不同酒精混合汽油之
有機性空氣污染物排放係數(mg/km)

表 5、測試車群使用不同酒精混合汽油所致有害空氣污染物排放係數(mg/km)

測試車編號	測試油品	有害空氣污染物排放係數(mg/km)					
		苯	甲苯	乙苯	二甲苯	甲醛	乙醛
M2 (中里程)	G95	29.0	110.7	11.7	44.7	6.2	5.2
	E3	28.5	109.3	11.7	43.5	6.2	5.2
	E10	22.4	80.2	10.3	35.1	6.6	5.9
	E20	19.2	62.2	9.8	32.3	7.0	6.9
H1 (高里程)	G95	62.8	391.4	47.8	102.0	12.9	19.7
	E3	60.8	385.6	46.9	100.5	13.1	20.0
	E10	52.9	329.1	45.0	90.8	14.7	24.1
	E20	46.2	250.2	40.4	80.8	15.3	27.3

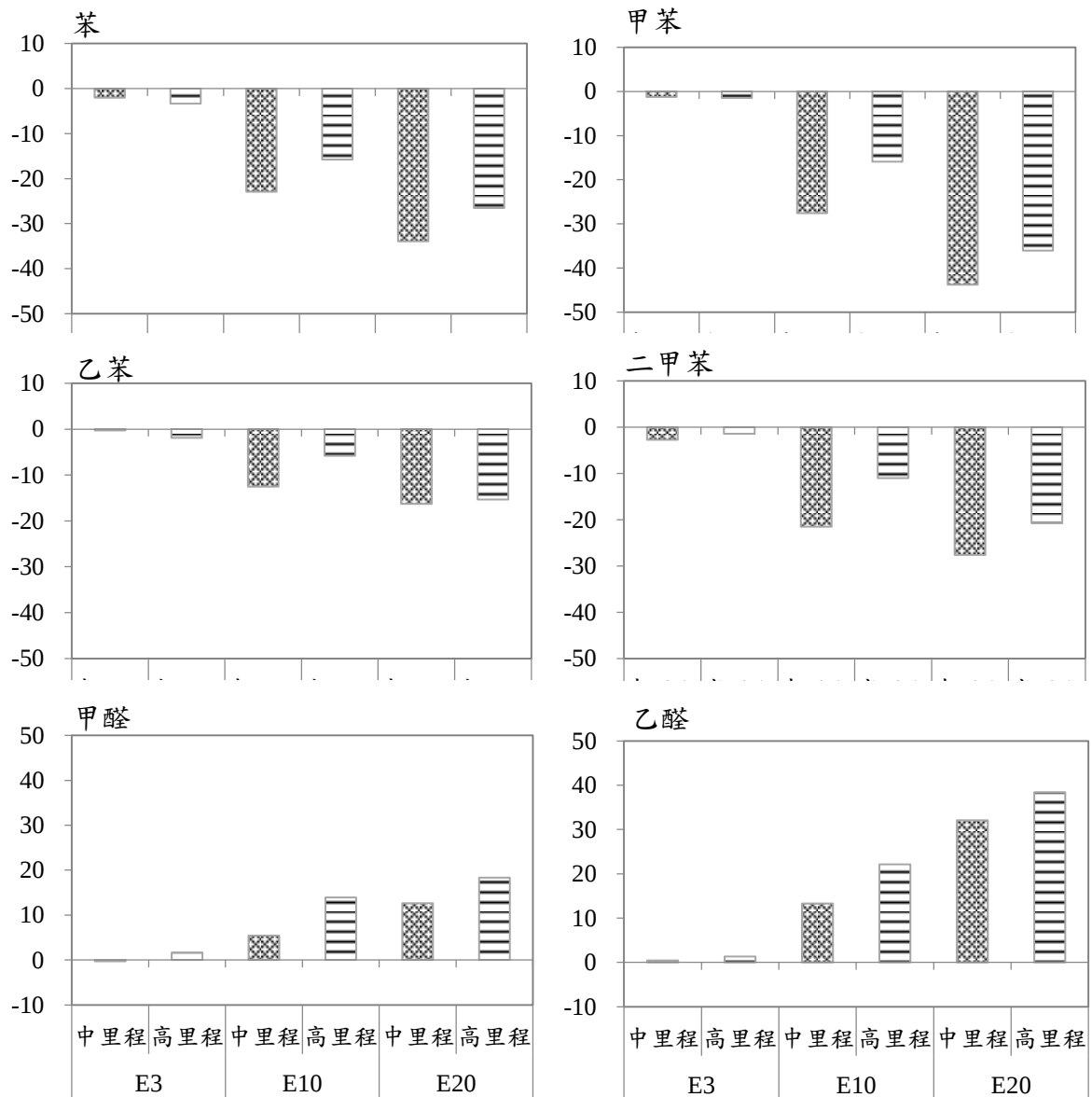


圖 6、中里程及高里程測試車使用不同酒精混合汽油之有害空氣污染物排放變化(%)

四、結論

此篇文章以汽油小客車為測試車輛，於車體動力計上以符合法規之行車型態(FTP-75)，探討不同里程汽車使用酒精汽油之排放特徵，以及中高里程汽車使用不同比例酒精汽油之排放特徵。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。

於 7 部不同里程汽車使用 E3 酒精汽油之排放特徵結果顯示，不同里程汽車使用 E3 酒精混合汽油所排放總有機性空氣污染物皆較市售油為低，但減量比例並不明顯(低於 10%)；各污染物族群於低里程測試車有較高減量比例，使用 E3 為燃料於烷類及芳香烴類化合物所致排放變化較為明顯，烯類及醛酮類化合物排放變化並不明顯。特定有害空氣污染物之排放影響則顯示不同累計行駛里程車群使用 E3 酒精汽油除乙醛排放增加外，其餘 5 項有機性有害空氣污染物皆有減量效果，然排放變化比例不大，除苯以外，甲苯、乙苯、二甲苯及甲醛等排放變化多低於 10%。

中高里程汽車使用不同比例酒精汽油之排放特徵研究結果顯示，符合三期標準之汽油小客車無須調整即可直接使用添加乙醇含量達 20 vol%之酒精汽油(E20)，且對有機性空氣污染物排放具有減量效果。與市售油相較，使用 E3 至 E20 酒精汽油對不同里程測試車之總有機性空氣污染物及烷類及芳香烴類化合物排放皆有減量結果；中里程車輛減量較高里程車為多，芳香烴類化合物減量最多約 62% (中里程車)及 42% (高里程車)。特定有害空氣污染物之排放影響則顯示使用酒精汽油為燃料可使苯、甲苯、乙苯及二甲苯產生不同程度地減量，但會大幅增加乙醛排放。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；但因油品中添加之乙醇於燃燒過程部分氧化導致乙醛排放增加，特別是在高里程車輛上乙醛排放增量更為明顯。

本研究初步展示不同里程汽油小客車使用 E3 至 E20 酒精汽油之氣態空氣污染物排放特徵，結果顯示對多數有機性氣態污染物減量具有正面助益，但甲醛及乙醛則有增量可能。唯各車群測試車僅 1-2 部，實驗車輛數較少，仍需持續有更多實測數據對排放氣態污染物、臭氧生成潛勢以及人體健康影響予以評估，做為推行酒精汽油政策之參考。

五、參考文獻

1. Renewable Fuels Association, 2011, 2012, and 2014 Ethanol Industry Outlook. Washington, DC.: Renewable Fuels Association; 2011-2014. The document available from <http://www.ethanolrfa.org/pages/annual-industry-outlook>.
2. 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.
3. 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

第六十一卷第一期，2010。

4. Zhou, A., Thomson E. The development of biofuels in Asia. *Applied Energy*, Vol 86, pp. S11–S20, 2009.
5. Hsieh, W.D., Chen, R.H., Wu, T.L., and Lin, T.H., Engine Performance and Pollutant Emission of an SI Engine Using Ethanol-Gasoline Blended Fuels. *Atmospheric Environment*, Vol. 36, pp. 403-410, 2002.
6. Leong, S.T., Muttamara, S., Laortanakul, P., 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.
7. He, B.Q., Wang, J.X., Hao, J.M., Yan, X.G., and Xiao, J.H., A Study on Emission Characteristics of an EFI Engine with Ethanol Blended Gasoline Fuels. *Atmospheric Environment*, Vol. 37, pp. 949-957, 2003.
8. Yüksel, F., Yüksel, B., The use of ethanol-gasoline blend as a fuel in an SI engine. *Renewable energy*, Vol. 29, pp. 1181-91, 2004.
9. Stump, F.D., Knapp, K.T., Ray, W.D., Siudak, P.D., and Snow, R.F., Influence of oxygenated fuels on the emissions from three pre-1985 light-duty passenger vehicles. *Journal of Air & Waste Management Association*, Vol. 44, pp. 781-86, 1994.
10. Pouloupoulos, S.G., Samaras, D.P., and Philippopoulos, C.J., Regulated and unregulated emissions from an internal combustion engine operating on ethanol-containing fuels. *Atmospheric Environment*, Vol 35, pp. 4399-4406, 2001.
11. Niven, R.K. Ethanol in Gasoline: Environmental Impacts and Sustainability Review Article, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 9, pp. 535-555, 2005.
12. Jia, L.W., Shen, M.Q., Wang, J., and Lin. M.Q., 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.
13. Ethanol Retailer,
<http://www.ethanolretailer.com/customer-benefits/flex-fuel-vehicles>
14. 交通部統計資料--機動車輛登記數，<http://stat.motc.gov.tw>
15. U.S. EPA, Blue ribbon panel on oxygenates in gasoline, achieving clean air and clean water, Report 420-R-99-021, Washington, DC., 1999.
16. Chan, C.C., Nien, C.K., Tasi, C.Y., and Her, G.R., Comparison of tail pipe emissions from motorcycle and passenger cars. *Journal of Air & Waste Management Association*, Vol 45 , pp. 116-124, 1995.
17. Zervas, E., Montagn, X., and Lahaye, J., Influence of fuel and airfuel equivalence ratio on the emission of hydrocarbons from a SI engine. 1. Experimental findings. *Fuel*, Vol. 83, pp. 2301-2311, 2004.

18. Knapp, K.T., Stump, F.D., and Tejada, S.B., 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.
19. Zervas, E., Montagne, X., and Lahaye, J., The Influence of Gasoline Formulation on Specific Pollutant Emissions, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 49, pp. 1304-1314, 1999.
20. Zervas E., Montagne X., and Lahaye J., 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.
21. Petir, A., Montagne, X., 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.
22. MacKinven, R., Hublin, M., European programme on emissions, fuels and engine technologies – Objectives and design. SAE Technical Paper Series, 961065, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA. 1996.

培養基低氮循環利用策略對微藻減碳及成本效益

實廠驗證之研究

Feasibility of Application for Medium Recycling with Low Nitrogen Source on Microalgal Carbon Dioxide Elimination and Cost Down

陳曉薇¹、柯子星²、陳廉潔³、薛欣達⁴

Hsiao-Wei Chen, Tzu-Hsing Ko, Lien-Chieh Chen, Hsin-Ta Hsueh

台電綜合研究所

Taiwan Power Research Institute

慈惠醫護管理專科學校觀光事業科暨通識教育中心

Department of Tourism Affairs, and Department of General Education, Tzu Hui

Institute of Technology

國立成功大學永續環境科技研究中心

Sustainable Environment Research Laboratories, National Cheng Kung University

摘要

以微藻進行來自於電廠排放之二氧化碳固定及生質能源產出，相較於一般陸生植物，有著高生長速率及組成多樣性的優勢，係現今有相當潛力之課題。然而，在營養鹽及水資源製造程序之高耗能，成為在實際應用上相當大的阻礙。因此，本研究以螺旋藻 *Arthrospira platensis* (*A. platensis*) 以二種初始氮源濃度搭配培養液循環再利用的操作策略來進行評估其效益。

本研究以生命週期來評估營養鹽成份、溫室建構材料、能源使用等項目之排碳並評估培養基低氮循環操作策略之減碳效益。再者，各項目之成本搭配微藻產量來評估操作策略之經濟效益。結果顯示，在低氮源初濃度下搭配培養液之循環再利用，*A. platensis* 可以較低的成本及能耗維持良好的生長狀況。最佳的操作策略下可分別得到 25%及 52%的減碳及成本效益。若搭配高單價藻藍素生長，有機會達實廠生產之效益。

關鍵字：生物固碳；生命週期評估；二氧化碳減量；成本效益

Abstract

Elimination of carbon dioxide from power plant, one of major sources of carbon dioxide emission, is an effective strategy for retardation of global warming.

¹ 台電綜合研究所，化學與環境研究室

² 慈惠醫護管理專科學校觀光事業科暨通識教育中心，副教授

³ 國立成功大學永續環境實驗所，研究助理

⁴ 國立成功大學永續環境實驗所，助理研究員，

Email: adathen@mail.ncku.edu.tw

Comparing to higher plants, microalgae is taken as a valuable candidate for bio-fixation of carbon dioxide due to its higher growth rate and various added values. However, high cost and energy use on nutrient and water production is the major obstacles for this application in our previous study via a pilot plant (tons) system test. Therefore, the further test on difference between recycling and fresh medium cultivation of *Arthrospira platensis* (*A. platensis*) is carried out based on two different initial nitrate concentrations in this study. Life cycle analysis is performed for evaluation of carbon dioxide elimination on several medium compositions, housing materials, energy use, and so on. Furthermore, economic analysis is carried out while the biomass productivity is taken as the index. The results show the notable advancement on carbon dioxide elimination (25%) and cost down (53%) can be obtained since *A. platensis* can grow well by using recycling medium in fewer cost and energy use.

Keyword: Carbon biofixation, Life cycle analysis, CO₂ elimination, Cost benefit

一、前言

電力的使用量隨著生活富裕不斷增加，儘管綠色能源的技術不斷突破，傳統發電仍是大宗，以台電 2014 的統計資料來看[1]，臺灣火力發電仍是最大宗，包括燃煤 37.6%、燃氣 32.3%、燃油 2.9%，共計 72.8%。而無碳核能雖也佔 18.6%，但由於安全性及核廢料儲存的爭議，使其有相當大的不確定性。火力發電的排碳量以 2014 年的統計資料來看[2]，高達 8,438 萬公噸 CO₂ 當量。事實上，排碳與地球暖化之間的關係不斷由破紀錄的高溫來印證。因此，二氧化碳減量係刻不容緩的要務。我國行政院在 2008 年 6 月通過「永續能源政策綱領」，訂定台灣二氧化碳排放減量的政策目標是在 2020 年減至 2005 年的排放量，2025 年降至 2000 年的排放量[3]。要達成此一目標，需要研發更有效率的減碳工具。

二氧化碳的減量的技術相當多，二氧化碳的捕獲封存與再利用技術，是目前國際公認可行且有效的減碳手段[4]。其中一項技術係將碳排供給微藻做為碳源，透過光合作用轉化為生質體，可再次成為能源或高單價產品的來源[5]。然而，在大規模培養微藻的固碳及成本效益究竟有多高，是所有研究最終需面對的問題。舉幾個問題來說，一、在實驗室控制良好的環境，在面對真實氣候條件下的差異有多大？二、大規模培養的固碳效益是否高於所有操作過程的真實排碳？三、大規模培養下，可否找到大幅降低的操作策略？要回答這些問題，就必須以真實的操作數據，適切地搭配生命週期清單(Life cycle inventory)來進行解析。以南部某火力電廠為例，以 14 天為一批次，在一溫室的養藻區操作 4.5 噸的系統。將真實的相關材料及培養基用量、用電量、人力及微藻成長曲線等，以生命週期模式及經濟評估模式進行評估，分析培養系統可改善的空間。結果發現在氮源利用及曝氣方面影響排碳及成本層面最大[6]。

因此，本研究驗證該火力電廠煙氣微藻固碳系統氮源利用策略，設計高低氮

源濃度及循環再利用等條件，透過生命週期評估及經濟效益分析，實際驗證其減碳及成本效益。

二、研究方法

2.1 數據來源

本研究之數據來源包括三大部分，最主要為微藻之培養及其養殖系統操作之數據、各培養基成份及相關如建構溫室之排放因子及成本分析之相關因子。

2.1.1 微藻培養及分析

螺旋藻株 *Arthrospira platensis* (*A. platensis*) 係由屏東東港生技研究中心取得。培養基採用 Zarrouk medium (ZM)，其組成為(g L^{-1}) 2.5 NaNO_3 、0.5 K_2HPO_4 、1.0 K_2SO_4 、1.0 NaCl 、0.04 CaCl_2 、0.08 Na_2EDTA 、0.2 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.01 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 1 mL L^{-1} Trace elements solution [7]。

現場培養之反應器為每道 1.5 tons 之工作體積，為一 30 L 培養桶串連而成，每桶之曝氣量約為 6 L/min，置於一約 100 m^2 大小之溫室中。初始微藻植種濃度約為 75 mg/L，細胞乾重係以 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾前後之乾重，除以過濾體積進行計算。測定藍藻素(C-phyococyanin, CPC)用之乾燥生質體以 vacuum freeze-dryer (FDU-1200, EYELA, Japan) 進行冷凍乾燥備用。CPC 之測定，係以分光法進行 [8]。

2.1.2 排放量推估[9]

本研究之排放量以 GHG 為對象，推估公式如下：

$$E_i = Q_i \times I_i \dots\dots\dots (eq.1)$$

E_i ：各項目之二氧化碳排放量 ($\text{kg CO}_2\text{-eq. / 1 kg dried algae}$)

Q_i ：各項目之用量，包含能源、水及化學品 ($\text{kWh, L, g / 1 kg dried algae}$).

I_i ：各項目之排放清單 ($\text{kg CO}_2\text{-eq. / kWh, L, or g}$)

2.1.3 成本推估[9]

成本推估公式如下：

$$\text{Total cost} = \sum (C_i \times Q_i \times Y^{-1}) + C_H \times H + E + M + G$$

C_i ：項目 i 的成本(TWD g^{-1} , kWh^{-1} , L^{-1})

Q_i ：項目 i 的數量($\text{g, kWh, L/1 batch cultivation}$)

Y ：Dried algae yield ($\text{kg dried algae/1 batch cultivation}$)

C_H ：人力成本(TWD/h)

H ：人力使用(hrs)

E ：設備費(TWD/1 kg dried algae)

M ：維護費(TWD/1 kg dried algae)

G ：溫室建造費(TWD/1 kg dried algae)

2.2 評估方法及模式建置

如圖 1 所示，包括建構溫室(Housing)、培養(Cultivation)、收成(Harvesting)、乾燥(Drying)、萃取至最終產物(Extraction to CPC)。虛線為系統之邊界(boundary)；大箭頭(空心)標示下一程序之狀態；而細箭頭表示能量及物質在系統之進出。

如圖 2 所示，由高低氮源濃度及培養基低氮循環再利用之操作策略，重新檢視二氧化碳排放(以下簡稱碳排)及經濟效應。在整體評估流程包括「目標與範圍之界定」、「資料收集」、「生命週期清單分析」及「衝擊評估」(碳排及成本效益)。

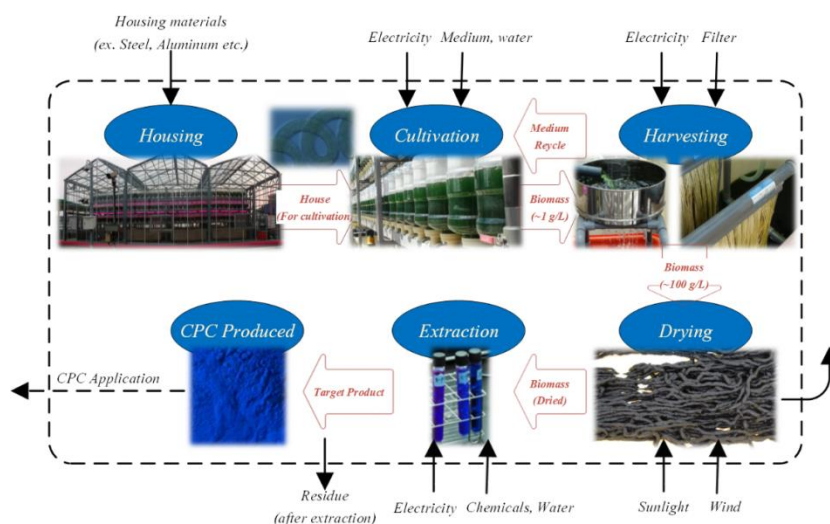


圖 1 研究目標流程(Flow chart)

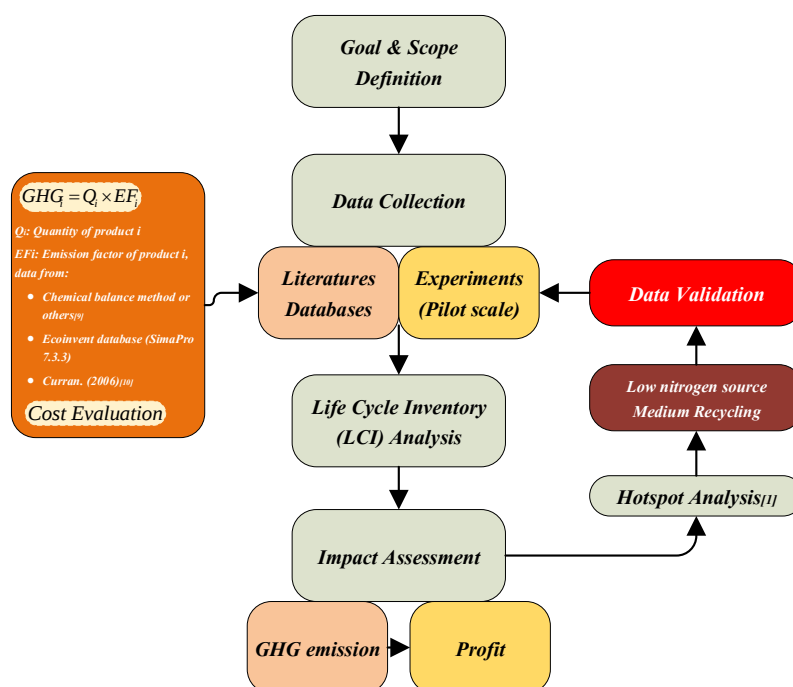


圖 2 碳排及成本效益評估流程

三、結果與討論

3.1 培養液低碳循環利用下微藻生長及藻藍素含量

在如圖 3(a)所示，在正常氮源濃度下，在較高位置的培養桶有較好的表現，相關位置示意如圖 4(a)所示。事實上，依照現場所監測光強度來看，上層在培養期間所累積接受的光量大於下層之 2 倍。光強度的大小及變化情形係決定微藻關鍵之一。

另外，在不同再生培養條件下(如圖 3(b)所示)，可看出，培養基循環利用後之生長甚至較新鮮培養基培養來得好(與圖 3(a)比較)，其可能的原因有二，第一係在較高氮濃度下，若光強度較低，反而會抑制微藻之生長；第二係來自於循環利用下之培養液總量較少，其液面高度較新鮮培養液來得低(如圖 4(b)所示)。受光及均勻性較佳可能是另一個生長較佳之原因。但無論可能原因為何，現場養殖之測試也顯示，無論是降低初始氮濃度至 1/4 倍進行培養，或是搭配培養基循環再利用之培養皆可行。

培養基氮源含量、光強度及光週期對 CPC 含量的影響極大。理論上，因 CPC 係一種藻藍蛋白，在低氮情形下，可合成的原料相對較少。然而，搭配自然界的低光所造成的效益不同。這也造成 CPC 含量的變異性較大。以 CPC 含量之測值來看，培養基循環利用下培養微藻之 CPC 含量平均為 9.8%(標準差為 4, n=8)，僅略低於新鮮培养基培養下之微藻 CPC 含量 10.4%(標準差為 4.2, n=11)。但該統計數字可看出，CPC 含量之變異很大，應是多重因素所致，無法若單純以條件控制良好的實驗室數據進行比較。

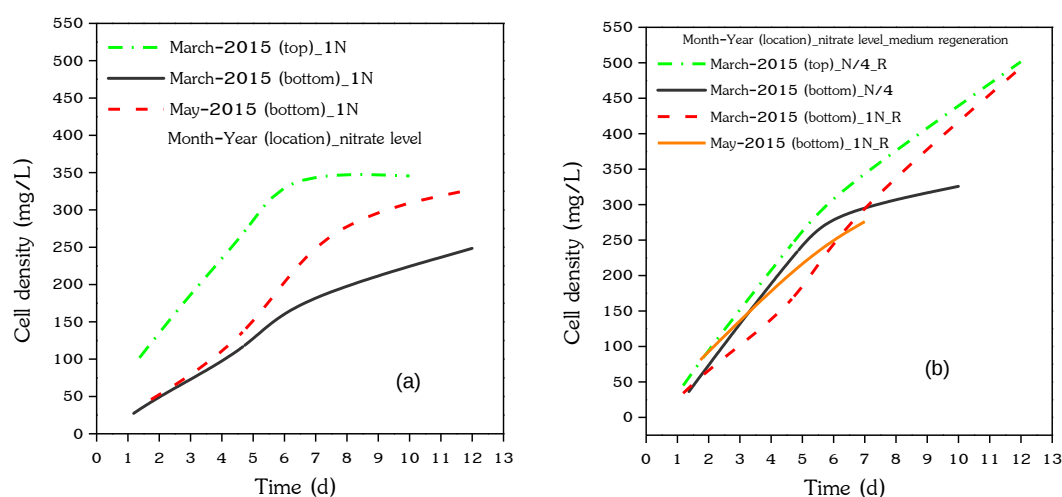


圖 3 不同氮濃度培養基循環利用下生長曲線圖(a)不同位置；(b)不同氮濃度及培養基有無再循環利用

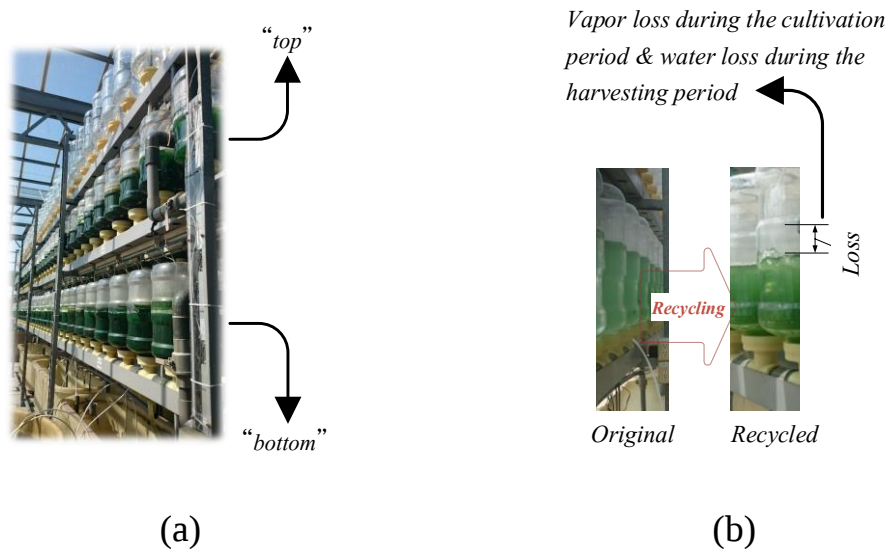


圖 4 現場培養情形 (a)不同培養位置;(b)新鮮培養基與培養基循環利用之水位比較

3.2 不同培養週期下單位微藻生產之碳排變化

由圖 5 可以看出，不同培養天數各項目碳排比例有不同的變化量，其中可明顯看出，以氮源及氣升(Air lift)之變化較為明顯。事實上，在這些項目針對一批次的微藻培養程序共可分為三大類，包括一次性的使用、持續性使用及分擔性使用。這三大類在一批次不同培養天數下排碳的比例會有不同特性的變動。

首先，一次性使用項目為 NaNO_3 等培養基，當延長微藻的培養天數，除非微藻的產量有明顯的下降(呈負成長)，否則，較長的天數會隨著微藻產量的增加而降低單位藻量生產在此項目之排碳量。以培養基中排碳比例最高的 NaNO_3 來看，可從佔總排碳 42.7%下降至 6.3%。再者，在一批次的培養程序當中之持續性使用項目就屬電力，包括氣升、曝氣等等所造成的能量使用。以排碳量最大宗的氣升來看，由培養初期排碳比例接近零，至 12 天所佔比例則明顯提升至 26%。提升的原因有二，其一為電力的使用(排碳)為線性成長，而微藻之生長則屬於飽和曲線，造成其生產單位微藻的排碳量上升；其二則為其它項目隨著培養天數增加，單位微藻排碳量的下降，造成電力使用之排碳比例相對性的上升。最後一項分類為分擔性使用項目，包括溫室建材及相關設備機具等。分擔性的排碳比例，相較不明顯，主要原因為大多有較長的使用年限所致。

如圖 6 可看出，單位微藻生產下之整體排碳量，在前 7 天隨培養天數之上升而下降，主要係因為此時的微藻較呈線性或對數之生長，加上培養基項目排碳量之下降。當微藻之生長趨於飽和或出現自解作用而呈現負成長，整體排放量就逐漸上升。因此，由圖 6 可明顯看出，單位微藻生長之排碳總量，以培養天數為 7-8 天為最低。

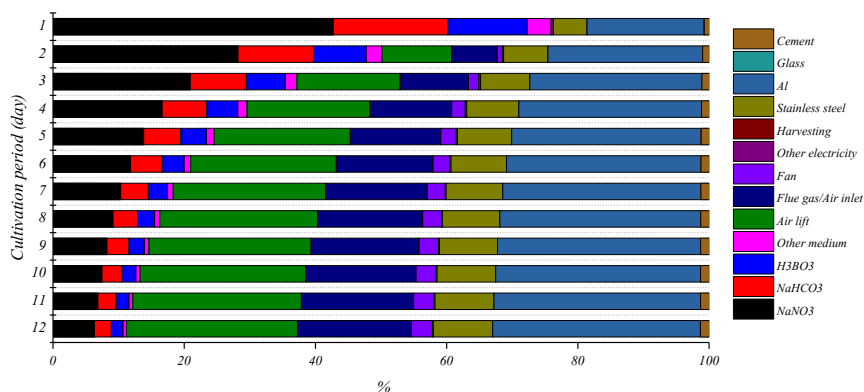


圖 5 不同培養天數下各項目單位微藻生產之碳排貢獻量

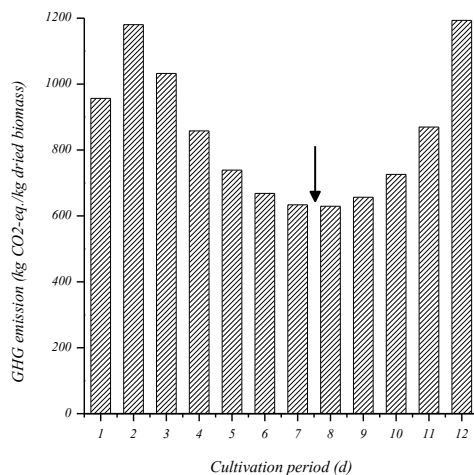


圖 6 不同培養天數下單位微藻生產之碳排總貢獻量

3.3 氮濃度及培養循環利用策略之減碳及成本效益分析

由圖 3 可看出，採用以 1/4 倍濃度之氮源並搭配循環再利用策略，較原先正常氮源濃度不循環利用的生長狀況相當，甚至較好。由圖 5 也可明顯了解，氮源添加，係屬一次性。當改變初始的添加濃度，則不論培養天數為多少，整體的碳排放量就會下降。若再搭配循環再利用策略，不僅延長了氮源的使用天數，也增加了其它培養基(包含水)的使用時間。如前所述，其微藻之生長狀況與原氮濃度不循環再利用相當或更好。其單位微藻生產量下之排碳量勢必大大降低。如圖 7 所示。若以原氮源濃度為基準，採用循環再利用策略氮源層面排碳可下降 56%、低氮策略可下降 78%、低氮加上循環再利用策略則可下降 90%之排碳。若以整體排碳來看，採低氮加上循環再利用策略可降低 25%之排放量。

另外，在成本效益方面，若以原氮源濃度為基準，採用循環再利用策略在培

養基及用水層面成本可下降 55%、低氮策略可下降 20%、低氮加上循環再利用策略則可下降 68%之排碳。若以整體成本來看，採低氮加上循環再利用策略可降低 52%之成本。

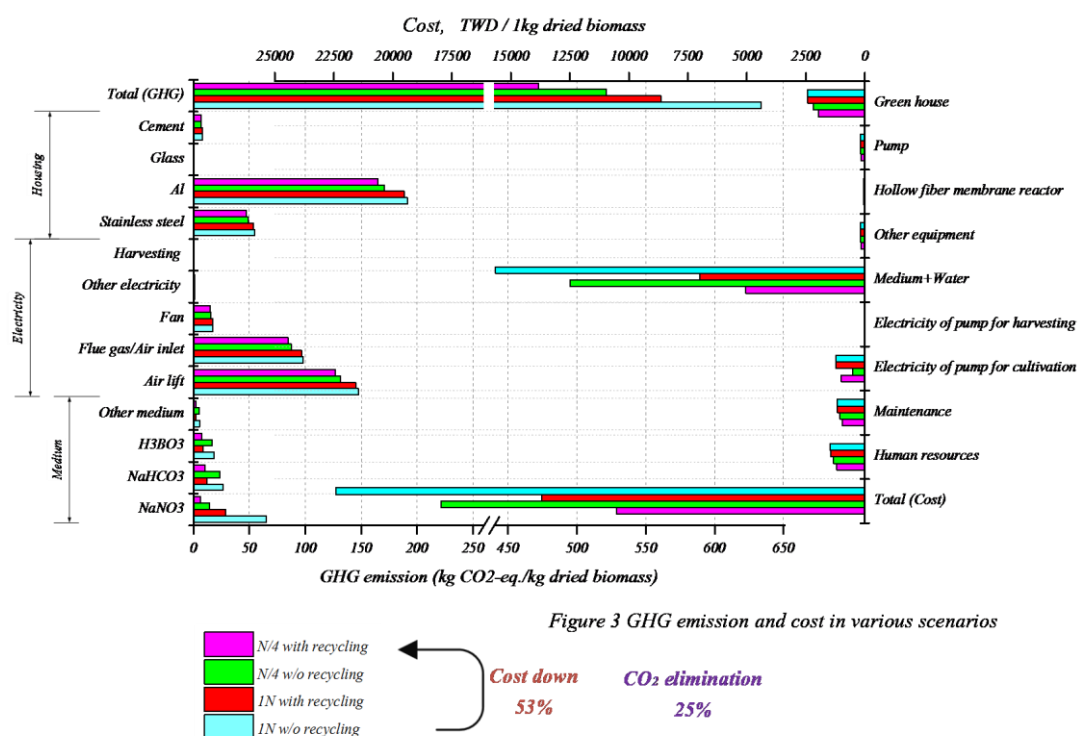


圖 7 不同氮源操作策略下總碳排削減量及成本效益

四、結論

該研究透過不同氮源使用策略來進行實廠微藻培養流程，透過實際微藻生長狀況來計算各個項目生產單位微藻量的排碳量及成本效益。研究結果發現，在低氮及培養液循環再利用策略下，微藻可維持與原氮濃度不循環再利用情況下相當的生長狀況。該操作策略可有效降低 25%的整體碳排放量及 52%之操作成本。

五、誌謝

本研究感謝科技部及台電公司在經費之支助(MOST 103-2221-E-006-007及 5460300070)。

六、參考文獻

1. http://www.taipower.com.tw/content/new_info/images/c37_img1.jpg
2. http://www.taipower.com.tw/content/new_info/new_info-e14.aspx?LinkID=15
3. 談駿嵩，二氧化碳減量排放，科學發展 510 期，4-5，2015 年 6 月。
4. 歐陽湘，二氧化碳地質封存，科學發展 510 期，6-11，2015 年 6 月。
5. 張嘉修、陳俊延、林志生、楊勝仲、周德珍、郭子禎、顏宏偉、李澤民，二

氧化碳再利用-微藻養殖，科學發展 510 期，12-16，2015 年 6 月。

6. Lu, T. H., Yasuhiro F., Hsueh H. T., Ko T. H., Chen H. W., Use of LCA in leveraging effectiveness of pilot experimental studies—a case study in algal cultivation system for phycocyanin extraction attached to a power plant, 第 9 回日本 LCA 学会研究発表会講演要旨集，16-17，2014 年 3 月。
7. Zarrouk, C., 1966. Contribution a l'étude d'une cyanophycée. Influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthèse de *Spirulina maxima*. Ph.D. Thesis, Université de Paris.
8. Yoshikawa, N., Belay, A., 2008. Single-laboratory validation of a method for the determination of c-phycocyanin and allophycocyanin in *Spirulina* (*Arthrospira*) supplements and raw materials by spectrophotometry. *J. AOAC Int.* 91, 524-529.
9. Lu, T. H., Use of LCA in leveraging effectiveness of pilot experimental studies-a case study in algal cultivation system for phycocyanin extraction attached to a power, Master Thesis, National Cheng Kung University, June, 2014.
10. Curran, M.A., Report on Activity of task force 1: data registry-global life cycle inventory data resources. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2006. 11(4), 284-289.

一般及事業廢棄物焚化爐監測數據水分修正來源之研究

The Study of Water Correction of CEMS Data for Municipal and Hazardous Waste Incinerator

曾庭科^{1*}、簡聰文²、孫妍婷³

Ting-Ke Tseng, Tsun-Wen Chien, Yen-Ting Sun

國立成功大學能源科技與策略研究中心

Research center for Energy Technology and Strategy,

National Cheng Kung University

國立成功大學永續環境科技研究中心

Sustainable Environment Research Center, National Cheng Kung University

摘要

我國固定源空氣污染物排放量計算方法規定，公私場所固定污染源計算空氣污染物排放量者，其空氣污染物之稀釋氣體、排放濃度與排氣量均以凱氏絕對溫度二七三度及一大氣壓下未經稀釋之乾燥排氣體積為計算基準，且其排放濃度與排氣量需再依其所須遵守之相關排放標準，進行含氧率校正計算。目前 CEMS 之監測數據皆依照前述規定進行監測數據之修正，其中水分之修正除了以相對準確度測試查核(RATA)之檢測數據為監測數據修正依據外，亦有直接線上水分量測及運用稀釋氣體乾、濕基量測原理計算水分等方式測得水分。其中 RATA 檢測方式為中央主管機關公告之檢測方法，屬經確認的檢測數據，但其他水分修正方式則無。因現行 CEMS 管理辦法無水分監測項目之相關性能規範，公私場所使用線上水分分析儀進行水分校正，無法確認監測設施之安裝位置是否符合適當位置，且未經相關確認程序及數據品保品管要求，無法保證監測數據之正確性。本研究為釐清線上型水分分析儀之水分數據與標準方法分析所得數據之差異性。故於本省北、中、南各挑選一廠次一般及事業廢棄物焚化廠之線上行水分儀監測數據及 RATA 數據進行比對，結果發現顯示 3 家焚化廠之水分 RATA 比對結果落在 10.7%~55.35%區間，皆比國外性能規格值 10%大，顯示線上水份儀之數據確實需要相關之性能規範及數據品保品管之規定。

關鍵字：相對準確度測試查核、線上水分分析儀、焚化廠、連續自動監測系統

¹ 國立成功大學能源科技與策略研究中心，助理研究員
E-mail: tsengtk@gmail.com

² 國立成功大學永續環境科技研究中心，助理研究員

³ 國立成功大學能源科技與策略研究中心，研究助理

Abstract

According to the regulation of the calculation method of air pollutants emission from stationary sources, the pollutants emission concentration, flow rate, dilution gas concentration of the factory must corrected to the standard condition of 273K, 1 atm and dry base. There are three methods to detect the moisture, one is the on-line moisture analyzer, another is the moisture data from Relative Accuracy Test Audit and the other is that using the detection of dry and wet base of the dilution gas concentration to get the moisture percentage. Among the three methods, only the RATA detection moisture data has followed the standard method. There is no data quality assurance and control for the on-line moisture analyzer. According to clear the difference of the moisture data from on-line moisture analyzer and RATA process, we choose 3 municipal and hazardous waste incinerator from north, middle and south Taiwan, respectively. We calculated the data difference between on-line moisture analyzer and RATA. The results show that all the RA is in the range 10.7%~55.35% larger than the regulation 10% of 40CFR75 Appendence A.

Keyword: Relative Accuracy Test Audit, The on-line Moisture Analyzer, Munipal and Harzardus Wast Incinerator, Continuous Emission Monitoring System

一、前言

固定污染源空氣污染物連續自動監測設施(Continuous Emission Monitoring System, 簡稱 CEMS; 歐盟相關法令自 2004 年統一稱之為 Automated Measuring System, 簡稱 AMS; 韓國以 Tele-Monitoring System, 簡稱為 TMS; 中國大陸稱之為「在線監測系統」)自 1975 年由美國及德國率先開始應用於大型固定污染源空氣污染物排放監測及管制, 其功能可讓固定污染源操作者及環保主管機關即時瞭解固定污染源排放情形並掌握污染防制設備之操作性能。後來其數據被引用計算排放量以及空氣污染防制費, 其即時性及準確性均遠優於定期檢測之數據。我國自民國 82 年(1993 年)起開始實施 CEMS 之管制, 原「固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理要點」及相關作業規範歷經十年之施行後, 於民國 92 年(2003 年)12 月參考國外相關法規制訂內容及趨勢, 並斟酌國內各界歷年反映之實務問題與呼應其他各項環保政策之需求, 進行修訂並提升其法律位階為「固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理辦法(以下簡稱管理辦法)」, 以求 CEMS 相關工作能更順利進行。

雖然目前國內 CEMS 的法規主體架構已趨完整, 但和美國及歐盟體系國家對於 CEMS 法規幾乎每年都隨時因應相關政策或實務問題而有修訂或增加新的監測項目及相關規範, 比較起來我國現行 CEMS 法令仍有進一步提昇與推廣的空間。而且自 92 年管理辦法發布實施以來, 歷經十多年時間, 隨著科技進步及產業製程改變, 管理辦法之相關規範已呈現規範不足及不適用之情形。因此, 除修正現行法規漏列、定義不清與屢有爭議之規範外, 應更積極且持續蒐集地方環

保機關及固定污染源對 CEMS 相關法規之意見，與彙整國際最新 CEMS 技術及法令發展趨勢。

目前國內 1~3 批 CEMS 應設置 CEMS 排放管道數量分別為 204、60 和 57 根，總計公告列管之數量為 321 根。其中第一批佔 63.5%為最主要之對象、第二批對象為都市垃圾焚化爐佔 18.7%，第三批則佔 17.8%。統計國內以 CEMS 計量之 SO_2/NO_x 排放量佔固定污染源 SO_2/NO_x 排放總量(不包含零費率之排放量計算(如天然氣、液化石油氣)及已隨油徵收之柴油排放量)之比例介於 72%~75%之間，顯示國內以 CEMS 為徵收空氣污染防制費(以下簡稱空污費)之比例相當高。然而近年來有地方主管機關多次查獲設有 CEMS 固定污染源之公私場所，更改監測設施之系統或連線功能以調整相關申報數據之手段，而短少支出空污費。鑑於部分污染行為人為減少廢氣處理之支出成本，而未維持空氣污染防制設施之操作正常，將廢氣未經妥善處理即排放至大氣，與為規避環保主管機關透過 CEMS 功能發現其不法情事，進而修改 CEMS 之系統或連線系統行欺瞞之實；又或為減少空氣污染防制費繳納額度，進而假造 CEMS 監測數據以減少空氣污染防制費之支出。

依據 102 年 3 月 29 日公告「公私場所固定污染源空氣污染物排放量計算方法規定」中規定，公私場所固定污染源計算空氣污染物排放量者，其空氣污染物之稀釋氣體、排放濃度與排氣量均以凱氏絕對溫度二七三度及一大氣壓下未經稀釋之乾燥排氣體積為計算基準，且其排放濃度與排氣量需再依其所須遵守之相關排放標準，進行含氧率校正計算。CEMS 管理辦法針對粒狀污染物、氣狀污染物、稀釋氣體及排放流率...等訂定相關性能規範，以確保 CEMS 監測數據之正確性。目前 CEMS 之監測數據皆依照前述規定進行監測數據之修正，其中水分之修正除了以相對準確度測試查核(Relative Accuracy Test Audit, RATA)之檢測數據為監測數據修正依據外，亦有直接線上水分量測及運用稀釋氣體乾、濕基量測原理計算水分等方式測得水分。其中 RATA 檢測方式為中央主管機關公告之檢測方法，屬經確認的檢測數據，但其他水分修正方式則無。因現行 CEMS 管理辦法無水分監測項目之相關性能規範，公私場所使用線上水分分析儀進行水分校正，無法確認監測設施之安裝位置是否符合適當位置，且未經相關確認程序及數據品保品管要求，無法保證監測數據之正確性。

依據美國環保署 40CFR75 附錄 A 之規範(如表 1 所示)，水分之修正方式大致可分三種，包括(1)RATA 檢測時之水分檢測結果作為監測數據水分之修正依據；(2)採用水分監測設施之監測數據；(3)採用乾/濕基稀釋氣體監測設施之監測數據計算水分。現今公私場所多以 RATA 檢測方式進行水分修正，但部分公私場所因原料成分關係，含水率變動大，若依每季 RATA 水分測值進行污染物監測數據之修正，易有數據不符排放現況之情形產生。如 CEMS 第 2 批公告對象之一般及事業廢棄物焚化爐業者，多以線上水分分析儀修正水分數據，且因監測數據易受水分影響，若僅以每季一次之 RATA 檢測數據做為水分校正依據，其監測數據有極大之不準確性。因此，考量公私場所監測數據水分修正依據有線上

水分分析儀監測數據及 RATA 檢測數據等方式，但線上水分分析儀並無相關性能規格規定，應配合現況需求增訂水分監測設施之性能規格。

表 1 美國美國環保署 40CFR75 附錄 A 有關 RATA 之規範

For this certification test...	On this type of monitor or monitoring system...	The main performance specification is...	The alternate performance specification is...	And the conditions of the alternate specification are...
RATA	Moisture	10.0% RA	$ RM_{avg} - C_{avg} \leq 1.5 \% H_2O$	--

Plain English Guide to the Part 75 Rule- U.S. Environmental Protection Agency Clear Air Markets Division 1200 Pennsylvania Avenue, NW Washington, DC 20460 June, 2009.

二、研究方法

有鑑於前述之公私場所水分修正之問題，本研究蒐集國內公告第 2 批之一般及事業廢棄物焚化爐，具有線上水分監測功能之監測設施及已使用水分監測數據進行其他污染物之監測數據修正之相關資料，其蒐集結果彙整如表 1 所示。

2.1 水分 RATA 符合度

本研究依據表 2 之調查結果，挑選北、中、南各一廠共 3 家焚化廠之 RATA 與水分監測數據相關資料，並計算水分監測數據與 RATA 水分檢測數據之 RA，以期得知了解，依據國外之水分監測設施性能規範之水分 RATA 相對準確度須小於或等於 10%之符合度。

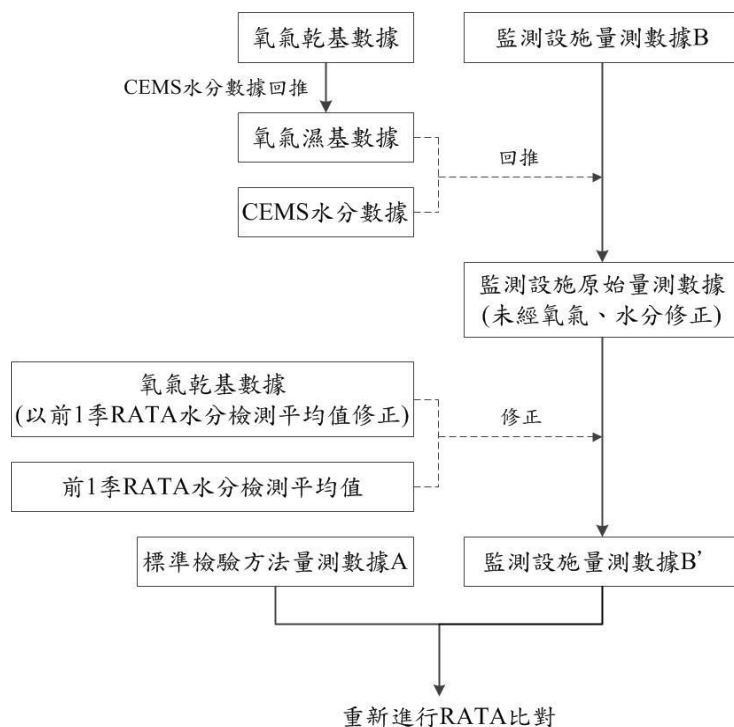
2.2 不同來源水分數據修正排放濃度之差異性

為了解以「線上水分監測數據」及「RATA 檢測水分數據」用以修正公私場所排放之污染物濃度之差異，本研究將各廠之氮氧化物與二氧化硫之 RATA 重新計算結果，其中監測設施量測數據 B 是工廠以 CEMS 即時水分數據修正所得之污染物監測數據，修正方法為先將數據 B 以 CEMS 水分數據回推為未經 CEMS 水分修正狀態(以氧氣、水分監測數據回推)，再以前一季 RATA 檢測所得之水分數據修正為 CEMS 數據 B'，並以檢測數據 A 與修正後 CEMS 數據 B'重新計算 RATA 測試結果，修正方式之流程如圖 1 所示。

表 2 第 2 批公私場所之水分監測設施與水分修正方式調查

管制編號	現行 CEMS 是否有水分監測設施功能(○/×)	現行 CEMS 監測數據之水分修正方式	
		CEMS 監測數據	RATA 檢測數據
A4000283	○	✓	
A4200130	○		✓
A4400916	○	✓	
C1600321	○	✓	
F0501686	○	✓	
F0703948	○	✓	
F2300972	○	✓	
H4307715	○		✓
O1708678	○	✓	
K7107366	○		✓
L9201289	×		✓
L0056153	×		✓
B2402442	○	✓	
N3201030	○		✓
Q7504010	○	✓	
R1407702	○	✓	
D3202577	○	✓	
E5002890	○	✓	
E5600850	×		✓
E5602998	○	✓	
S1602755	○	✓	
S2202553	○	✓	
T5900246	○		✓
G3801239	○		✓

本研究彙整，統計截止時間至 103 年 10 月。



本研究彙整，統計截止時間至 103 年 10 月。

圖 1 RATA 重新比對修正方式說明流程圖

三、結果與討論

3.1 水分 RATA 符合度

比較國內北、中、南 3 家焚化廠之 RATA 與水分監測數據相關資料，計算其線上水分監測設施之 RATA 是否與國外水分監測設施之水分 RATA 性能規格相差甚大。表 3 所示為管制編號 A4000283 焚化廠 P001~P004(102 年第 4 季)之 RATA 檢測水分數據與 CEMS 監測水分數據之 RATA 比對計算結果；表 4 所示為管制編號 B2402442 焚化廠 P001~P003(102 年第 1~3 季)之 RATA 檢測水分數據與 CEMS 監測水分數據之 RATA 比對計算結果；表 5 所示為管制編號 E5002890 資源回收廠 P001~P003(103 年第 1~3 季)之 RATA 檢測水分數據與 CEMS 監測水分數據之 RATA 比對計算結果。由各廠計算結果顯示 3 家焚化廠之水分 RATA 比對結果落在 10.7%~55.35%區間，亦即表示若以美國 40CFR75 附錄 A 水分 RATA 性能規格 10%作為管制標準，3 家焚化廠無一倖免，全數不合格。由此可知各廠之線上水分分析儀並無良好之數據品保品管要求，以致有如此結果出現。

表 3 管制編號 A4000283 焚化廠水分相對準確度(RATA)計算

管道編號	相對準確度
P001	38.65
P002	35.30
P003	19.95
P004	19.53

表 4 管制編號 B2402442 焚化廠第 1~3 季水分相對準確度(RATA)計算

煙道	相對準確度		
	P001	P002	P003
第 1 季	6.15	10.54	16.41
第 2 季	13.51	55.35	10.70
第 3 季	13.97	28.75	37.01

表 5 管制編號 E5002890 資源回收廠第 1~3 季水分相對準確度(RATA)計算

煙道	相對準確度		
	P001	P002	P003
第 1 季	16.25	32.17	31.78
第 2 季	17.88	23.67	28.1
第 3 季	26.5	23.91	21.97

3.2 不同來源水分數據修正排放濃度之差異性

為了解以「線上水分監測數據」及「RATA 檢測水分數據」修正公私場所排放污染物濃度之 RATA 差異，本研究將氮氧化物與二氧化硫之 RATA 重新計算，表 6~表 7 分別代表管制編號 A4000283 焚化廠(102 年第 4 季)氮氧化物及二氧化硫之 RATA 重新計算結果；表 8~表 9 分別代表管制編號 B2402442 焚化廠(102 年第 2 季)氮氧化物及二氧化硫之 RATA 重新計算結果；表 10~表 11 分別代表管制編號 E5002890 資源回收廠(103 年第 2 季)氮氧化物及二氧化硫之 RATA 重新

計算結果。

表 6 管制編號 A4000283 焚化廠 P001~P004 氮氧化物之 RATA 修正結果

P001				P002				P003				P004			
測試數據	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)
數據一	50.49	55.14	-4.65	103.2	91.78	11.42	47.55	47.65	-0.1	49.4	54.9	-5.5			
數據二	57.7	61.42	-3.72	86.36	90.8	-4.44	50.54	51.6	-1.06	58.59	65.82	-7.23			
數據三	64.02	65.3	-1.28	80.56	83	-2.44	46.82	46.77	0.05	48.39	52.25	-3.86			
數據四	77.78	78.86	-1.08	74.74	83.04	-8.3	63.97	66.74	-2.77	49.04	51.7	-2.66			
數據五	61.81	62.07	-0.26	80.76	81.33	-0.57	43.85	44.06	-0.21	52.31	51.85	0.46			
數據六	53.83	56.17	-2.34	84.81	90.55	-5.74	47.31	46.38	0.93	60.14	62.45	-2.31			
數據七	65.59	70.35	-4.76	70	75.15	-5.15	69.9	72.32	-2.42	50.38	63.27	-12.89			
數據八	69.89	70.95	-1.06	60.95	72.2	-11.25	73.68	73.71	-0.03	45.56	50.84	-5.28			
數據九	72.17	71.75	0.42	72.45	66.22	6.23	76.73	78.23	-1.5	52.48	63.46	-10.98			
算數平均值	63.70	65.78	-2.08	79.31	81.56	-2.25	57.82	58.61	-0.79	51.81	57.39	-5.58			
信賴係數	1.46			5.47			0.95			3.26					
相對準確度	公式 1		5.56	9.73			3.01			17.07					
	公式 2		1.61	3.51			0.79			4.02					
測試數據	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')
數據一	50.49	48.09	2.40	103.2	86.54	16.66	47.55	44.98	2.57	49.4	51.24	-1.84			
數據二	57.7	54.50	3.20	86.36	86.06	0.30	50.54	49.00	1.54	58.59	60.69	-2.10			
數據三	64.02	57.16	6.86	80.56	85.10	-4.54	46.82	45.93	0.89	48.39	50.14	-1.75			
數據四	77.78	75.27	2.51	74.74	78.79	-4.05	63.97	66.04	-2.07	49.04	48.18	0.86			
數據五	61.81	55.30	6.51	80.76	75.26	5.50	43.85	44.95	-1.10	52.31	48.50	3.81			
數據六	53.83	49.57	4.26	84.81	84.62	0.19	47.31	47.40	-0.09	60.14	56.40	3.74			
數據七	65.59	67.32	-1.73	70	71.06	-1.06	69.9	75.77	-5.87	50.38	55.82	-5.44			
數據八	69.89	66.02	3.87	60.95	68.21	-7.26	73.68	75.94	-2.26	45.56	46.55	-0.99			
數據九	72.17	66.28	5.89	72.45	60.02	12.43	76.73	79.02	-2.29	52.48	57.04	-4.56			
算數平均值	63.70	59.95	3.75	79.31	0.00	2.02	57.82	58.78	-0.96	51.81	52.73	-0.92			
信賴係數	2.03			6.18			1.96			2.49					
相對準確度	公式 1		9.07	10.34			5.05			6.58					
	公式 2		2.63	3.73			1.33			1.55					

表 7 管制編號 A4000283 焚化化廠 P001~P004 二氧化硫之 RATA 修正結果

P001				P002				P003				P004			
測試數據	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)
數據一	4.22	4.5	-0.28	10.7	7.64	3.06	2.45	2.51	-0.06	2.93	4.32	-1.39			
數據二	4.2	4.19	0.01	6.64	7.04	-0.4	2.14	2.49	-0.35	3.19	3.25	-0.06			
數據三	5.1	5.17	-0.07	3.26	4.38	-1.12	2.27	2.34	-0.07	3.07	3.6	-0.53			
數據四	3.7	3.7	0	4.91	6.13	-1.22	2.5	2.66	-0.16	2.88	4.39	-1.51			
數據五	7.43	7.5	-0.07	9.13	10.7	-1.57	2.29	2.54	-0.25	2.99	3.7	-0.71			
數據六	7.66	7.95	-0.29	2.13	2.45	-0.32	2.13	2.24	-0.11	3.09	2.55	0.54			
數據七	8.82	8.97	-0.15	3.94	5.9	-1.96	6.35	6.7	-0.35	2.41	3.24	-0.83			
數據八	10.74	11.43	-0.69	1.98	4.64	-2.66	2.92	2.81	0.11	2.08	4.35	-2.27			
數據九	9.24	9.33	-0.09	2.25	3.49	-1.24	4.25	4.35	-0.1	2.41	4	-1.59			
算數平均值	6.79	6.97	-0.18	4.99	5.82	-0.83	3.03	3.18	-0.15	2.78	3.71	-0.93			
信賴係數	0.17			1.25			0.11			0.66					
相對準確度	公式 1		5.15	41.57			8.67			57.08					
	公式 2		0.23	1.38			0.18			1.06					
測試數據	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')
數據一	4.22	3.92	0.30	10.7	7.20	3.50	2.45	2.37	0.08	2.93	4.03	-1.10			
數據二	4.2	3.72	0.48	6.64	6.67	-0.03	2.14	2.36	-0.22	3.19	3.00	0.19			
數據三	5.1	4.53	0.57	3.26	4.49	-1.23	2.27	2.30	-0.03	3.07	3.45	-0.38			

P001				P002			P003			P004		
測試數據	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)
數據四	3.7	3.53	0.17	4.91	5.82	-0.91	2.5	2.63	-0.13	2.88	4.09	-1.21
數據五	7.43	6.68	0.75	9.13	9.90	-0.77	2.29	2.59	-0.30	2.99	3.46	-0.47
數據六	7.66	7.02	0.64	2.13	2.29	-0.16	2.13	2.29	-0.16	3.09	2.30	0.79
數據七	8.82	8.58	0.24	3.94	5.58	-1.64	6.35	7.02	-0.67	2.41	2.86	-0.45
數據八	10.74	10.64	0.10	1.98	4.38	-2.40	2.92	2.90	0.02	2.08	3.98	-1.90
數據九	9.24	8.62	0.62	2.25	3.16	-0.91	4.25	4.39	-0.14	2.41	3.60	-1.19
算數平均值	6.79	6.36	0.43	4.99	5.50	-0.51	3.03	3.21	-0.17	2.78	3.42	-0.64
信賴係數	0.18			1.28			0.17			0.63		
相對準確度	公式 1		8.98	35.77			11.31			45.32		
	公式 2		0.41	1.19			0.23			0.84		

表 8 管制編號 B2402442 焚化廠 P001~P003 氮氧化物之 RATA 修正結果

P001				P002			P003		
測試數據	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)
數據一	95.64	110.11	-14.47	111.24	123.23	-11.99	111.58	113.97	-2.39
數據二	100	113.71	-13.71	115.82	124.78	-8.96	100.8	103.69	-2.89
數據三	90.99	103.74	-12.75	115.32	131.87	-16.55	84.33	90.87	-6.54
數據四	121.1	138.61	-17.51	109.31	121.98	-12.67	85.15	93.08	-7.93
數據五	112.08	128.32	-16.24	118.28	132.17	-13.89	91.22	98.26	-7.04
數據六	103.37	119.08	-15.71	124.06	140.65	-16.59	91.71	101.71	-10
數據七	110.21	128.28	-18.07	114.78	118.94	-4.16	109.26	121.21	-11.95
數據八	97.21	102.6	-5.39	119.29	124.44	-5.15	110.59	119.91	-9.32
數據九	103.3	118.77	-15.47	98.96	101.21	-2.25	103.96	115.12	-11.16
算數平均值	103.77	118.14	-14.37	114.12	124.36	-10.25	98.73	106.42	-7.69
信賴係數	2.9			4.13			2.59		
相對準確度	公式 1		16.64	12.6			10.42		
	公式 2		9.59	7.99			5.71		
測試數據	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')
數據一	95.64	117.92	-22.28	111.24	139.52	-28.28	111.58	112.88	-1.30
數據二	100	120.59	-20.59	115.82	132.97	-17.15	100.8	106.75	-5.95
數據三	90.99	113.22	-22.23	115.32	139.86	-24.54	84.33	92.47	-8.14
數據四	121.1	145.15	-24.05	109.31	124.84	-15.53	85.15	93.69	-8.54
數據五	112.08	131.26	-19.18	118.28	135.35	-17.07	91.22	103.27	-12.05
數據六	103.37	119.44	-16.07	124.06	143.18	-19.12	91.71	105.04	-13.33
數據七	110.21	130.02	-19.81	114.78	119.22	-4.44	109.26	124.63	-15.37
數據八	97.21	106.00	-8.79	119.29	127.52	-8.23	110.59	124.09	-13.50
數據九	103.3	122.61	-19.31	98.96	101.15	-2.19	103.96	117.57	-13.61
算數平均值	103.77	122.91	-19.14	114.12	129.29	-15.17	98.73	108.93	-10.20
信賴係數	3.47			6.74			3.51		
相對準確度	公式 1		21.79	19.20			13.89		
	公式 2		12.56	12.17			7.62		

表 9 管制編號 B2402442 焚化廠 P001~P003 二氧化硫之 RATA 修正結果

P001				P002			P003		
測試數據	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)
數據一	1.81	1.85	-0.04	1.01	0.14	0.87	3.79	4.09	-0.3
數據二	2.35	2.46	-0.11	0.99	0.16	0.83	2.89	3.22	-0.33
數據三	1.76	1.86	-0.1	0.96	0.34	0.62	2.33	2.56	-0.23
數據四	2	2.02	-0.02	1.18	1.22	-0.04	3.51	3.49	0.02
數據五	2.29	2.35	-0.06	0.91	1.14	0.04	3.05	3.29	-0.24
數據六	1.73	1.81	-0.08	0.94	0.67	0.24	1.95	2.22	-0.27
數據七	2.11	2.17	-0.06	1	0.36	0.58	1.98	2.16	-0.18

P001				P002			P003		
測試數據	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)
數據八	1.86	2.1	-0.24	1.06	0.25	0.75	2.12	2.04	0.08
數據九	1.86	2.05	-0.19	0.94	0.38	0.68	2.31	2.45	-0.14
算數平均值	1.97	2.07	-0.10	1.00	0.52	0.51	2.66	2.84	-0.18
信賴係數	0.06			0.26			0.11		
相對準確度	公式 1		7.87	81.93			10.74		
	公式 2		0.19	0.96			0.36		
測試數據	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')
數據一	1.81	1.77	0.04	1.01	0.16	0.85	3.79	4.37	-0.58
數據二	2.35	2.34	0.01	0.99	0.17	0.82	2.89	3.61	-0.72
數據三	1.76	1.81	-0.05	0.96	0.37	0.59	2.33	2.83	-0.50
數據四	2	1.88	0.12	1.18	1.26	-0.08	3.51	3.79	-0.28
數據五	2.29	2.16	0.13	0.91	1.18	0.00	3.05	3.80	-0.75
數據六	1.73	1.64	0.09	0.94	0.69	0.22	1.95	2.51	-0.56
數據七	2.11	1.97	0.14	1	0.37	0.57	1.98	2.44	-0.46
數據八	1.86	1.92	-0.06	1.06	0.26	0.74	2.12	2.31	-0.19
數據九	1.86	1.90	-0.04	0.94	0.38	0.68	2.31	2.72	-0.41
算數平均值	1.97	1.93	0.04	1.00	0.00	0.49	2.66	3.15	-0.49
信賴係數	0.06			0.27			0.14		
相對準確度	公式 1		5.24	80.7			23.92		
	公式 2		0.13	0.95			0.8		

表 10 管制編號 E5002890 資源回收廠 P001~P003 氮氧化物之 RATA 修正結果

P001				P002			P003		
測試數據	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)
數據一	77.86	81.39	-3.53	107.35	111.5	-4.15	80.8	84.97	-4.17
數據二	105.32	105.98	-0.66	108.08	119.9	-11.82	86	93.34	-7.34
數據三	96.37	98.21	-1.84	112.62	122	-9.38	81.03	85.39	-4.36
數據四	97.5	98.99	-1.49	92.58	99.24	-6.66	88.96	93.38	-4.42
數據五	113.49	112.48	1.01	95.04	104.89	-9.85	92.44	99.11	-6.67
數據六	93.11	96.02	-2.91	94.59	102.96	-8.37	98.7	102.16	-3.46
數據七	87.87	94.14	-6.27	95.23	99.91	-4.68	81.22	87.62	-6.4
數據八	107.19	106.49	0.7	108.7	120.24	-11.54	90.53	97.79	-7.26
數據九	116.61	117.69	-1.08	106.35	115.72	-9.37	80	87.35	-7.35
算數平均值	99.48	101.27	-1.79	102.28	110.71	-8.42	86.63	92.35	-5.71
信賴係數	1.72			2.11			1.22		
相對準確度	公式 1		3.53	10.3			8		
	公式 2		1.95	5.85			3.85		
測試數據	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')
數據一	77.86	81.61	-3.75	107.35	114.12	-6.77	80.8	86.25	-5.45
數據二	105.32	104.44	0.88	108.08	119.54	-11.46	86	93.71	-7.71
數據三	96.37	100.83	-4.46	112.62	121.74	-9.12	81.03	82.84	-1.81
數據四	97.5	97.64	-0.14	92.58	100.37	-7.79	88.96	91.88	-2.92
數據五	113.49	106.13	7.36	95.04	100.38	-5.34	92.44	101.06	-8.62
數據六	93.11	93.15	-0.04	94.59	101.74	-7.15	98.7	99.94	-1.24
數據七	87.87	95.03	-7.16	95.23	102.01	-6.78	81.22	86.72	-5.50
數據八	107.19	101.67	5.52	108.7	118.13	-9.43	90.53	98.81	-8.28
數據九	116.61	109.57	7.04	106.35	112.27	-5.92	80	88.80	-8.80
算數平均值	99.48	98.90	0.58	102.28	110.03	-7.75	86.63	92.22	-5.59
信賴係數	4.01			1.49			2.3		
相對準確度	公式 1		4.61	9.03			9.11		
	公式 2		2.55	5.13			4.38		

表 11 管制編號 E5002890 資源回收廠 P001~P003 二氧化硫之 RATA 修正結果

P001				P002			P003		
測試數據	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)	A	B	(di=A-B)
數據一	0.6	0.43	0.17	1.02	2.86	-1.84	0.69	0.86	-0.17
數據二	0.53	0.43	0.1	0.67	2.07	-1.4	0.82	0.72	0.1
數據三	0.55	0.47	0.08	1.31	2.62	-1.31	0.62	1.59	-0.97
數據四	0.5	0.44	0.06	0.72	1.45	-0.73	0.73	1.43	-0.7
數據五	0.46	0.36	0.1	0.7	1.79	-1.09	0.81	1.19	-0.38
數據六	0.47	0.39	0.08	0.81	2.32	-1.51	0.76	1.13	-0.37
數據七	0.56	0.43	0.13	0.73	3.02	-2.29	0.78	1.51	-0.73
數據八	0.52	0.41	0.11	0.78	3.59	-2.81	0.85	1.44	-0.59
數據九	0.42	0.36	0.06	0.87	6.13	-5.26	1.01	1.02	-0.01
算數平均值	0.51	0.41	0.10	0.85	2.87	-2.03	0.79	1.21	-0.42
信賴係數	0.03			1.05			0.27		
相對準確度	公式 1		24.58	363.77			88.81		
	公式 2		0.16	3.84			0.87		
測試數據	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')	A	B'	(di'=A-B')
數據一	0.6	0.43	0.17	1.02	2.93	-1.91	0.69	0.87	-0.18
數據二	0.53	0.42	0.11	0.67	2.06	-1.39	0.82	0.72	0.10
數據三	0.55	0.48	0.07	1.31	2.61	-1.30	0.62	1.54	-0.92
數據四	0.5	0.43	0.07	0.72	1.47	-0.75	0.73	1.41	-0.68
數據五	0.46	0.34	0.12	0.7	1.71	-1.01	0.81	1.21	-0.40
數據六	0.47	0.38	0.09	0.81	2.29	-1.48	0.76	1.11	-0.35
數據七	0.56	0.43	0.13	0.73	3.08	-2.35	0.78	1.49	-0.71
數據八	0.52	0.39	0.13	0.78	3.53	-2.75	0.85	1.45	-0.60
數據九	0.42	0.34	0.08	0.87	5.95	-5.08	1.01	1.04	-0.03
算數平均值	0.51	0.41	0.11	0.85	2.85	-2.00	0.79	1.21	-0.42
信賴係數	0.03			1.01			0.26		
相對準確度	公式 1		25.8	356.37			86.72		
	公式 2		0.17	3.77			0.85		

參考 CEMS 管理辦法附錄二 RATA 之相對準確度性能規範(以排放濃度或排放質量濃度為污染源排放標準者)

1. 排放標準 ≥ 100 ppm 者

a. 測試期間監測紀錄值紀錄平均值 $\geq$ 排放標準 50% 時： $\leq 20\%$ (如公式 1)

b. 測試期間監測紀錄值紀錄平均值 $<$ 排放標準 50% 時： $\leq 10\%$ (如公式 2)

2. 排放標準 < 100 ppm 者： $\leq 15\%$ (如公式 2)

$$\text{相對準確度} = \frac{|\bar{d}| + |CC|}{\text{標準檢驗方法測試平均值}} \times 100\% \text{ (公式1)}$$

$$\text{相對準確度} = \frac{|\bar{d}| + |CC|}{\text{排放標準}} \times 100\% \text{ (公式2)}$$

|CC|: 信賴係數之絕對值

A=標準檢驗方法量測數據

B=監測設施量測數據

B'=監測設施量測數據(以 RATA 水分校正)

di(差值)=A-B

di'(差值)=A-B'

管制編號 A4000283 焚化廠氮氧化物排放標準=220 ppm

管制編號 A4000283 焚化廠二氧化硫排放標準=150 ppm

管制編號 B2402442 焚化廠氮氧化物排放標準=180 ppm

管制編號 B2402442 焚化廠二氧化硫排放標準=80 ppm

管制編號 E5002890 資源回收廠氮氧化物排放標準=180 ppm

管制編號 E5002890 資源回收廠二氧化硫排放標準=80 ppm

經由修正水分監測數據而將公私場所之氮氧化物與二氧化硫重新以 RATA 平均值修正，再次進行 RATA 比對發現，若其測試期間監測紀錄值紀錄平均值 < 排放標準 50% 時，則以公式 2(排放標準)進行計算，但其比對數值之差值與排放標準值相差甚大，使 RATA 值相對變小。若將排放標準變小計算，大部分仍可達到 RATA 性能規範之要求，顯示現行排放標準規範仍有加嚴之空間。

因現行公告第 1 批~第 3 批公私場所中，以第 2 批公私場所之製程特性受水分影響較大，第 1 及 3 批公私場所較無此問題。環保署若於 CEMS 管理辦法修正草案增訂水分監測設施之性能規格後，僅以使用線上水分分析儀之公私場所較受影響，且應增列水分修正方式之規定，使公私場所有其彈性之選擇，不應全面性規範。

四、結論

就公私場所水分 RATA 性能規格符合度而言，若以美國 40CFR75 附錄 A 水分 RATA 性能規格 10% 作為管制標準，3 家焚化廠無一倖免，全數不合格。由此可知各廠之線上水分分析儀並無良好之數據品質品管要求，以致有如此結果出現。就公私場所不同來源水分數據修正排放濃度之差異性來看，將公私場所之氮氧化物與二氧化硫重新以 RATA 平均值修正，再次進行 RATA 比對發現，若其測試期間監測紀錄值紀錄平均值 < 排放標準 50% 時，則以公式 2(排放標準)進行計算，但其比對數值之差值與排放標準值相差甚大，使 RATA 值相對變小。若將排放標準變小計算，大部分仍可達到 RATA 性能規範之要求，顯示現行排放標準規範仍有加嚴之空間。

五、參考文獻

1. 「固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理辦法」，環署空字第 0920058967 號公告，2003。
2. 曾庭科、簡聰文，「固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理及輔導計畫」，行政院環保署，中華民國，P3-1~3-17，2014。
3. USEPA, 40CFR75: Continuous Emission Monitoring System, Jan 24 2008.
4. Plain English Guide to the Part 75 Rule- U.S. Environmental Protection Agency Clear Air Markets Division 1200 Pennsylvania Avenue, NW Washington, DC 20460 June, 2009.

CEMS 應用於固定污染源空氣污染物排放管制

CEMS Applied on the Control and Management of Air Pollutants Emitted from Stationary Sources

簡聰文¹

Tsung-Wen Chien.

國立成功大學永續環境科技研究中心

Sustainable Environment Research Center, National Cheng Kung University

摘要

CEMS 是一項對污染源和環保主管機關都相當相當有用的管理工具。對污染源操作人員而言，不僅可以藉由相關監測數據即時調控污染源和污染防制設備使其發揮最經濟有效的操作狀態、調整預防性維護保養作業和頻率，並由其 DAHS 自動進行相關數據的排放申報，節省可觀人力和成本。對主管機關而言，CEMS 監測數據不僅可讓相關管理人員即時得知污染源空氣污染排放狀況，一旦發生事故可以發揮緊急應變之重要參考(如空氣品質不良可以要求相關重要污染源減量或停工)，同時可由相關 CEMS 監測數據掌握污染源排放量和空污費。除此之外，也可以將相關資料提供作為排放標準研擬修訂參考，提供排放清冊資料庫計算排放量/本土化排放係數推估和空氣品質模式模擬所需之依據。

關鍵字：連續排放自動監測設施、品管圖、排放標準、總量管制與排放交易

Abstract

CEMS is one useful tool for stationary source owners and competency authorities. For sources owners and operator, they could use the CEMS data to operate the relevant stationary sources and air pollution control devices, adjust the maintenance SOPs, and submit the emission reports. For the competency authorities, they could use the CEMS data to know the real-time status of emission from stationary sources, calculate the emission amounts and air pollution fee, amended the relevant regulations and emission standards, and to be the database of emission inventory and air quality modeling.

Keywords: CEMS, Control Chart, Emission Standards, Cap-and-Trade

¹ 國立成功大學永續環境科技研究中心，助理研究員
E-mail: twchien@mail.ncku.edu.tw

一、前言

各類燃燒污染源(如燃煤/燃油鍋爐、燃氣渦輪機、一貫煉鋼的高爐/轉爐、水泥旋窯等)除了是許多產業的主要生產設備之外，同時也是二氧化硫、氮氧化物和二氧化碳等空氣污染物的主要貢獻來源。由於上述固定污染源的燃燒效率高低攸關燃料成本、製程運轉順暢和污染排放狀況好壞，因此固定污染源業主多會透過各種手段來操控污染源運轉時所需要的各項操作條件(如燃料進料量、過剩空氣比、溫度、壓力等)。而這些手段包括操作人員的經驗、製程操作參數感測器(如多點式熱電偶溫度感測器測量火焰和爐溫、紫外光/紅外光/光學影像感測火焰狀況和溫度、氣體分析儀監測鍋爐燃燒效率和排放氣體污染物濃度等)[1]、軟測量技術[2]以及預測型排放監測系統(Predictive Emission Monitoring System, PEMS)[3-5]等。

對於環境保護主管機關而言，在其研擬空氣品質管理政策時，是否能準確掌握各類污染源空氣污染物排放濃度和排放量是一重要關鍵。一般而言，計算空氣污染物排放量可以透過固定污染源排放管道空氣污染物連續自動監測設施(Continuous Emission Monitoring System, CEMS；歐盟法規 EN14181 則自 2004 年起統稱 CEMS 為 AMS (Automated Measuring System)；韓國法規則是以 TMS (Tele-Monitoring System)表示)、定期檢測、排放係數和質量平衡等幾種方式達成。在這些計算方式中，由於 CEMS 具有即時、可連續量測污染物濃度變化狀況等優點，因此主管機關指定一些排放量較大的固定污染源應設置 CEMS，並隨時將其監測數據連線傳輸至主管機關，以利隨時監控污染源排放狀況。

隨著連續自動監測技術日益進步成熟以及設備成本逐步降低的發展下，CEMS 已成為世界各國環保機關掌握污染源排放狀況和擬定各項管制政策的重要工具之一。自美國環保署和德國於 1975 年下半年率先全球採用 CEMS 開始，時至今日，美加、歐盟、澳洲、日本、台灣(1993 年起)、韓國、新加坡、中國大陸、香港、馬來西亞等地皆已有相關法令要求某些類別的大型污染源設置 CEMS。

通常 CEMS 技術多係隨著法規訂定所產生的市場需求而發展。隨著各階段各界所關切的環境議題不同，相關法令所重視的污染物亦有所變化。一開始，各國皆優先要求排放濃度高、排放量大的燃煤鍋爐設置 CEMS，其應設置的監測項目為不透光率(Opacity, OP)或粒狀污染物質質量濃度(PM)、二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)、氧氣(O₂)或二氧化碳(CO₂)和排放流率。

而隨著 CEMS 應用成效逐漸顯現以及監測技術日益成熟，各國逐漸將應設置 CEMS 之污染源擴增到其他污染源。譬如，水泥旋窯、電弧爐、焚化廠、紙漿廠、火葬場和各類化工製程等。其應設置的監測項目亦因應不同製程排放特性而增加一氧化碳(CO)、總還原硫(TRS)、氯化氫(HCl)、氟化氫(HF)、硫化氫(H₂S)、總碳氫化合物(THC)、個別物種揮發性有機物(speciated VOCs)和氣態總汞(gaseous total mercury)等；部分地方法規亦會要求監測氨(NH₃)。近年為配合溫室氣體之管制，各國或標準組織(如 ISO 和 CEN)則陸續著手制訂 CH₄和 N₂O 等項

目之連續監測設施規範。[6-7]

CEMS 設置之目的主要係支援各項空氣污染管制政策的執行與成效評估。其用途包括：

1. 掌握污染源及污染防制設施之操作狀況
2. 研擬/修訂排放標準
3. 判斷污染源空氣污染物排放情形是否符合排放標準
4. 徵收空污費及管理排放量
5. 提供排放清冊計算排放量和空氣品質模式模擬所需污染源排放資料

以下將分別針對 CEMS 監測數據運用在污染源/防制設備操作、排放濃度是否符合排放標準、排放標準研擬/修訂和空氣污染物總量管制/排放交易運用之案例。

二、污染源控制和設備檢修應用

一般而言，燃燒污染源的操作會在一定的空氣燃料比(Air Fuel Ratio, A/F)範圍內進行。為了提高空氣和燃料的混合攪拌程度使其促進燃燒，A/F 通常會略高於 1；但又過剩空氣又不能太過量致使燃燒溫度和效率下降。而為了兼顧燃燒效率和熱氮氧化物排放濃度(thermal NO_x)隨著溫度上升而激增，因此通常會藉由燃燒/排氣溫度、O₂、CO 和 CO₂ 的監測來調控污染源相關參數。

另外，如果燃燒污染源使用的燃料和操作條件穩定或變化不大，通常其污染物和稀釋氣體(如 O₂ 或 CO₂)濃度會在一定的範圍內變化。如果發現相關監測數據的變化超過原本的合理範圍，立即對污染源、防制設備和 CEMS 分別加以檢視相關操作條件，找出發生失控或故障並立即修復。以圖 1 為例[8]，一般燃煤鍋爐其 CO₂ 排放濃度應在 12-14%的範圍內變化，但經由檢視其歷史數據發現，其 CO₂ 濃度在某段期間逐漸降低，甚至降到 10%以下。經採用品質管制圖(Shewhart Control Chart，見圖 2 所示)及檢視相關操作和設備狀況後發現，此一狀況係因其 CEMS 採樣管線破損洩漏，進而造成 CO₂ 濃度被稀釋降低。而由此事件的發生亦可得知，該污染源平常的 CEMS 品保品管及維護保養工作不夠確實，同時操作人員也未確實進行相關法令要求每日零點全幅偏移測試或執行方法標準作業程序錯誤，以致於管線洩漏持續了將近半年才發現 CO₂ 監測數據異常，並造成 SO₂ 和 NO_x 等污染物因使用此一錯誤的 CO₂ 濃度進行標準狀態修正而有低報排放量和少繳空污費的情況發生。

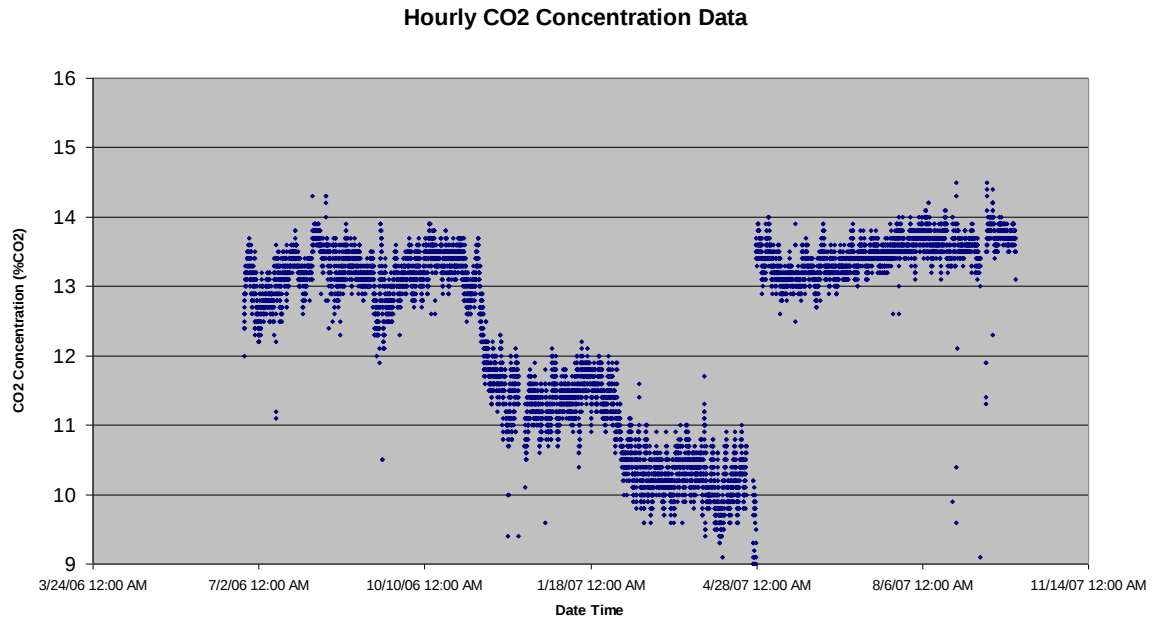


圖 1 燃煤鍋爐排放管道 CO₂ 濃度不合理變化範例[8]

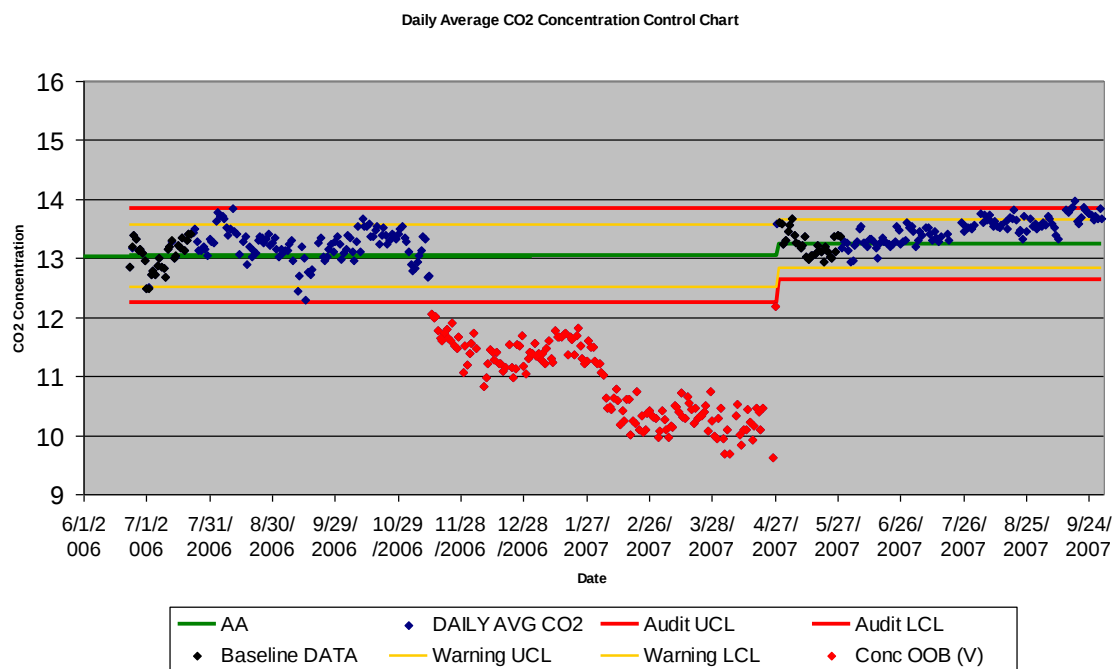


圖 2 採用品管圖技巧判斷 CEMS 監測數據是否異常之範例[8]

同樣地，以蓄熱式焚化爐為例，在其高溫廢氣和低溫新鮮空氣進行熱交換的旋轉器之間有一旋轉氣密設備。一旦此一氣密設備發生洩漏，將造成鍋爐燃燒效率降低。因此，可藉由在鍋爐後面的節煤器(economizer)或空氣加熱器下游排放管道裝設 O₂ 分析儀，藉由 O₂ 濃度是否有異常的攀升，進而及早進行預防性維護

保養(preventive maintenance)，減少燃料和操作成本的損失。

三、排放標準研擬修訂和應用

以一般複循環氣渦輪機發電機組(Combined Cycle Gas Turbine, CCGT)為例，以我國固定污染源空氣污染物排放標準的燃氣發電機組，既設污染源 NO_x 排放標準為 40 ppm (新設污染源則為 10 ppm)，但是當初國內相關 CCGT 機組在設置時經過環評後，各 CCGT 機組的 NO_x 排放標準加嚴至 18-25 ppm 之間。

由於國內民營電廠燃氣發電機組多屬於配合尖峰用電量之需求，其機組幾乎為每天起停機之操作模式。因此，其 NO_x 排放濃度雖然在滿載階段多可低於 25 ppm，可符合環評加嚴標準(如表 1 所示)，但是由於 CCGT 之特性，其在起機階段卻會有短時間的高濃度 NO_x 排放情形[9-11](如圖 3、表 2 和表 3)，尤其 NO₂ 佔 NO_x 比例(約 20~30%甚至可能高達 50%)又遠比滿載時高出許多(如圖 4)，導致民眾看到諸如圖 5 中 NO₂ 所形成的黃棕色排煙而向環保機關檢舉。因此，可由 CEMS 每日日報表小時平均值數據或 15 分鐘即時值比較複循環燃氣發電機組 NO_x 濃度變化是否與圖 3 類似，初步判斷該燃氣發電機組操作狀況及其監測數據是否合理。

表 1 民國 98~101 年國內部分電廠燃氣機組 NO_x 排放濃度(ppm)
年平均値比較

年份	A 電廠 P001	B 電廠 P001	C 電廠 P001	D 電廠 P001	E 電廠 P001	F 電廠 P504
98	10.0	11.2	20.6	16.0	12.9	18.5
99	10.3	12.4	23.5	9.9	11.6	18.6
100	9.0	11.5	25.0	12.7	12.1	19.0
101	9.4	12.2	23.0	12.4	14.3	19.2

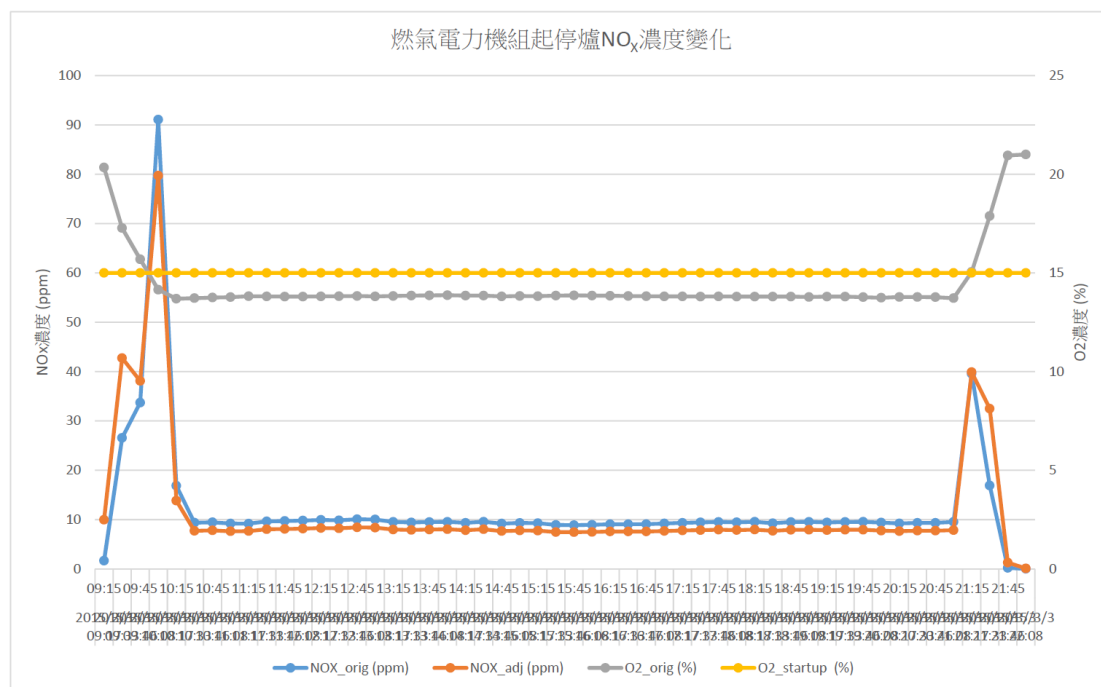


圖 3 一般氣渦輪機起爐期間 NO_x 濃度變化

由於「固定污染源空氣污染物排放標準」第十三條第一項第二款規定「氣狀污染物之監測數據，其一小时紀錄值高於排放標準值之累積時間不得超過二小時」。由於 CCGT 的操作特性，加上目前大多數商業化的 SCR 的有效工作溫度介於 300-400°C 之間(雖然目前已有一些研究或專利已可在約 100-200°C 之間的相對低溫範圍進行排煙脫硝)，在起機階段仍無法有效去除 NO_x 的排放。因此，採用燃氣發電機組之民營電廠為了避免在冷起機、暖起機和熱起機階段因 NO_x 尖峰濃度較高，導致超過排放標準的時間超過上述條款而受罰，已陸續蒐集其機組運轉轉速、CEMS 監測之 NO_x 排放濃度和排氣溫度並建立其相關性(如表 2 和表 3)，向主管機關申請環境差異分析，經審查通過後，取得於冷起機、暖起機和熱起機期間，NO_x 排放標準為 40 ppm，且其平均時間係以起機時間(如冷起機時間為 5-6 小時、熱起機為 2~4 小時)為基準，而非固定污染源排放標準係以一小时平均值為基準。此即為充分利用 CEMS 監測數據證明污染源排放特性而成功變更排放標準之案例。

表 2 嘉惠電廠 97 年 7 月 14 日冷起機 NO_x 排放濃度變化[12]

小時	負載轉速 rpm	排氣量 (Nm ³ /min @15%O ₂)	相對滿載 %	NO _x 濃度 (ppm)	含氧率 (%)	排氣溫度 °C
1	7	40.28	0.21	0	20.7	39
2	7	41.35	0.22	0	20.7	38
3	7	52.23	0.28	0	20.6	37

4	7	42.95	0.23	0	20.6	37
5	7	70.15	0.37	0	20.6	35
6	7	1738.08	9.27	38.65	20.6	62
7	3605	7286.93	38.86	75.87	20.3	123
8	3600.8	10115.93	53.95	90.01	17	110
9	3604.5	18301.25	97.61	4.84	13.9	126
10	3599.3	18750.15	100.00	0.69	13.8	129
11	3601.3	18655.6	95.00	5.56	13.9	129
12	3601.8	18699.8	99.57	5.47	13.9	129
13	3602.5	17674.33	94.26	6.09	13.9	126
14	3597.3	18755.53	100.03	5.66	13.9	128
15	3600.3	18725.55	99.87	5.13	13.9	129
16	3600.3	18651.88	99.48	5.25	14	129
17	3599	18582.95	99.11	6.28	14	129
18	3604	17319.33	92.37	6.06	14	126
19	3600.3	16222.6	86.52	6.44	14	122
20	3601.3	18506.5	98.70	5.59	13.9	128
21	3600.3	18305.6	97.63	6.84	13.9	128
22	3598	1857.35	9.91	0	13.9	92
23	6.5	49.08	0.26	0	18.2	51
24	6.5	40.78	0.26	0	20.8	46

表 3 嘉惠電廠 97 年 7 月 15 日熱起機 NO_x 排放濃度變化[12]

小時	負載轉速 rpm	排氣量 (Nm ³ /min @15%O ₂)	相對滿載 %	NO _x 濃度 (ppm)	含氧率 (%)	排氣溫度 °C
1	6.5	37.78	0.20	0	20.7	45
2	6.5	47.63	0.25	0	20.7	45
3	6.5	51.73	0.27	0	20.6	43
4	6.5	43.43	0.23	0	20.6	44
5	6.5	32.00	0.17	0	20.6	42
6	6.5	33.65	0.18	0	20.6	42
7	6.5	157.33	0.83	12.59	20.3	52
8	3546	6011.55	31.82	80.5	17.0	116
9	3602.5	18236.00	96.52	5.84	13.9	126
10	6301.3	18893.10	0.00	6.09	13.8	128
11	3605	18828.30	99.66	6.31	13.9	129
12	3601.5	18681.50	98.88	6.44	13.9	129

13	3601.3	18362.90	97.19	5.97	13.9	128
14	3600.3	18583.90	98.36	6.28	13.9	128
15	3599.8	18562.30	98.25	6.63	13.9	128
16	3602.3	18556.30	98.22	6.09	14.0	128
17	3599.3	18511.10	97.98	6.31	14.0	128
18	3601.3	18524.20	98.05	5.69	14.0	128
19	3598.3	18562.20	98.25	5.69	14.0	128
20	3602	18566.80	98.27	4.78	13.9	128
21	3599.3	18534.00	98.10	5.22	13.9	128
22	3600.3	18233.40	96.51	5.81	13.9	128
23	3598	1805.45	9.56	0	18.2	92
24	7.75	26.43	0.14	0	20.8	50

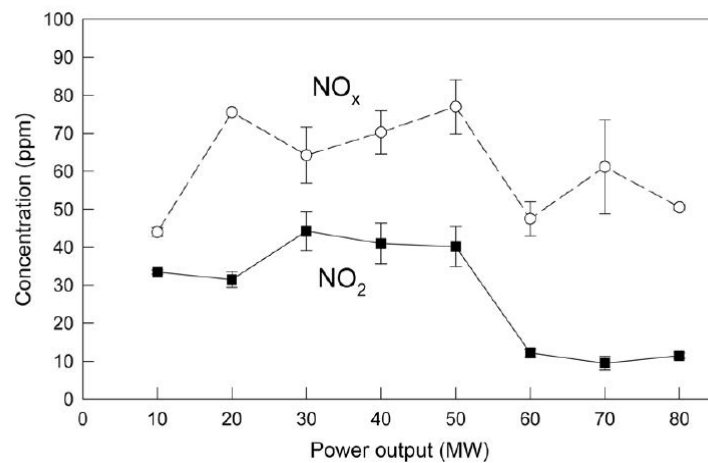
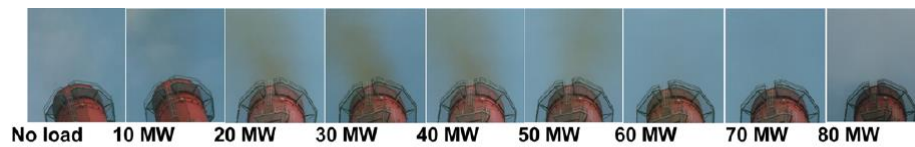


圖 4 一般複循環機組在不同負載階段 NO₂ 與 NO_x 濃度變化情形



圖 5 一般複循環機組起爐期間因 NO₂ 形成黃棕色排煙

除了我國之外，國外也有許多法規的制訂或修訂大量參考和應用污染源 CEMS 監測數據。以美國環保署 2012 年針對電力業頒佈的「汞及空氣毒物排放標準」(Mercury and Air Toxics Standards, MATS)為例，其原本規定起爐(startup)的認定規則為發電量達 1 MW 時，即已完成起爐階段，並應適用正常負載之排放標準。但 MATS 公告後，諸多電力業者陸續向美國環保署反映，此一規定在實務上窒礙難行。因此，美國環保署著手進行大規模的資料蒐集與分析[13]。其蒐集的資料內容包括 414 座電力設施(Electric Generating Units, EGU，這些污染源也受到 ARP、NBP、CAIR 和 CSAPR 管制)的污染源種類(如超臨界或亞臨界粉煤鍋爐、流體化床鍋爐)、起爐所需時間(包含順利起爐和起爐失敗)、有無設置防制設備及其種類(wet/dry FGD、SCR、non-SCR 或 uncontrolled)、在污染源起爐後各種污染防制設備可以開始正常去除污染物的所需時間以及 CEMS 監測數據(包含 SO₂/NO_x 排放濃度、排放質量和排放率)等眾多參數及其 2011-2012 年間的相關數據。

如表 4、圖 6 和圖 7 所示，美國環保署分析了將近 9500 筆包含順利和失敗的起爐事件。除了所有蒐集對象(414 座 EGUs)的分析外，並依據美國國會的要求，將操作狀況表現最好的前 12%EGUs 加以分析，由這些 EGUs 的相關數據證明可以在多快的時間內順利進入正常運轉、污染防制設備可以多快開始發揮功能，藉以制訂規則並要求老舊或操作績效不良的 EGUs 符合規定和改善污染排放狀況。

表 4 2011-2012 年期間 EGU 起爐事件分析統計[13]

Boiler-control	Normal starts	Failed starts	Total starts
PC EGU	7,364	2,103	9,467
Supercritical w/ FGD	1,612	369	1,981
Supercritical w/ SCR	1,413	324	1,737
Subcritical w/ FGD	4,827	1,335	6,162
Subcritical w/ SCR	2,578	823	3,401
CFB EGU	208	44	252

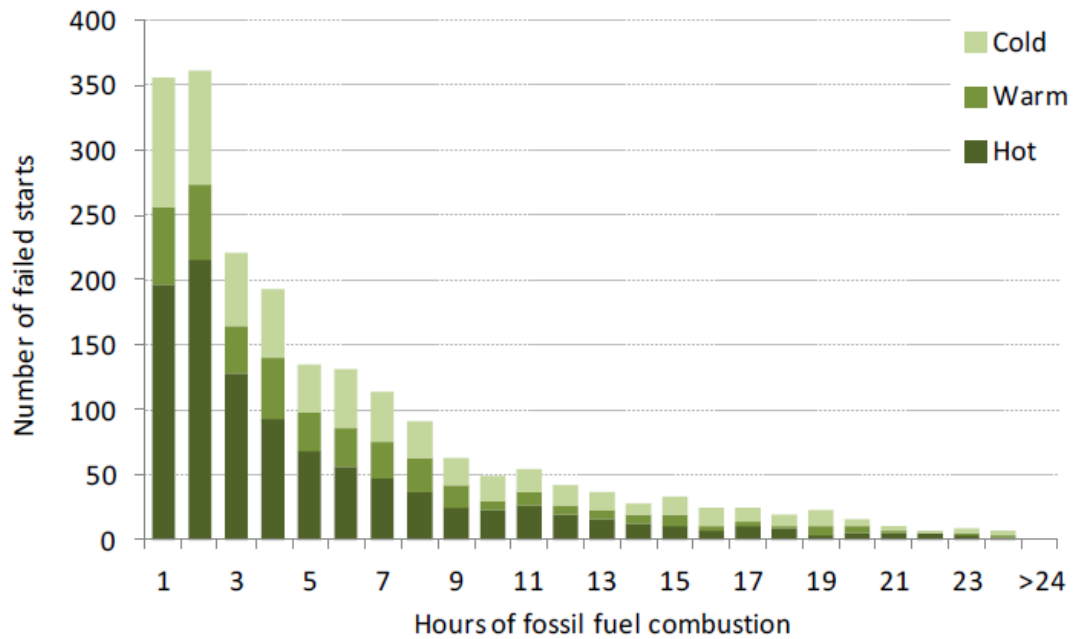


圖 6 各種起爐模式，起爐失敗所消耗的時間統計[13]

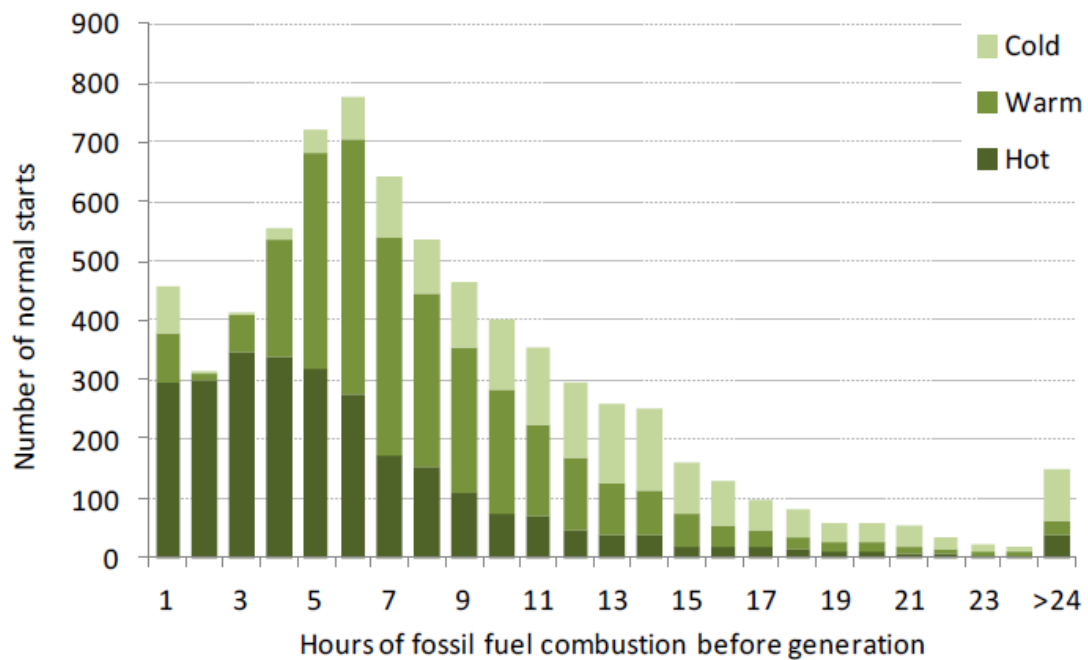


圖 7 各種起爐模式，順利起爐所消耗的時間統計[13]

經由詳細的研究分析後，美國環保署於 2014 年 11 月 19 日修訂 MATS 之起爐定義，由原本的發電量達 1 MW 後即為正常負載，修正為開始發電後的 4 小時才進入正常負載階段。同時，並要求起爐期間污染源並應遵守下列規定：

- (1) 在起爐階段應儘可能使用乾淨燃料；
- (2) 在鍋爐開始投入燃煤的1個小時內，粒狀物污染防制設備(PM control device)應可開始進行除塵作業；

(3) 提供主管機關其他資訊，包括EGUs和粒狀污染物防制設備的設計內容/規範、去除效率，以及EGUs和粒狀污染物防制設備歷年的變更紀錄和內容。

我國「電力設施空氣污染物排放標準」於 103 年 12 月 01 日修訂後，新增了不起停車的認定條件(如表 5 所列)。但由表 6 的資料顯示，國內部分 CCGTs 在正常負載的情況下，其排放氣體 O₂ 濃度仍高於 15%，如果依據國內「固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理辦法」附錄九的規定，則這些監測數據都將被視為無效數據，將嚴重影響污染源和主管機關對數據有效性的判斷。因此，有必要儘早參考美國環保署的作法進行更詳細的分析並提出符合實務的認定修訂方案。

表 5 我國電力設施空氣污染物排放標準起停車認定條件

	汽力機組及汽電共生設備鍋爐	氣渦輪機及複循環機組	引擎機組	特殊情形
起火期間	指自啟動點火裝置至排氣中含氧百分率達 8%之操作期間。	指自啟動點火裝置至排氣中含氧百分率達 15%之操作期間。	指自啟動點火裝置起一小時內之操作期間。	報經直轄市、縣(市)主管機關核可後，自啟動點火裝置起適用一定條件之操作期間。
停車期間	指於維持監測設施之正常運作下，自開始逐步關閉助燃空氣進氣閥及主燃料進料裝置至排氣中含氧百分率達百分之二十止之操作期間。			

表 6 民國 98~101 年國內部分電廠燃氣機組 O₂ 排放濃度(%)年平均值比較[7]

年份	A 電廠 P001	B 電廠 P001	C 電廠 P001	D 電廠 P001	E 電廠 P001	F 電廠 P504
98	13.8	15.6	15.2	13.6	13.5	15.5
99	13.8	15.5	14.9	13.3	13.5	15.4
100	13.7	15.5	15.4	13.1	13.6	15.5
101	14.3	15.0	15.4	13.5	13.7	15.4

另外，民國 100 年 4 月桃園縣地檢署和環保局發動大量人力，一舉破獲華亞汽電公司 CEMS 監測數據造假的案件。經此一事件後，部分污染源因心有警惕而將原本透過 CEMS 的但在但數據擷取與處理系統(Data Acquisition and Handling System, DAHS)造假的軟體加以更新，使其恢復正常監測和紀錄的模式。但在其污染源未變更及未設置排煙脫硝設備(如 SCR)的前提下，其 NO_x 排放濃度理應不會有大幅差異的情況發生。但經由彙整歷年相關 CEMS 監測數據 NO_x 月平均值並繪製趨勢圖(如圖 8)之後發現，該污染源於華亞事件(民國 100 年 4 月)發生後，其 NO_x 月平均值與以往高出了約 40 ppm，顯示該污染源亦有 CEMS 監測數據造假的狀況發生。經環保局及地檢署的追查後，順利追繳了數億元的空氣

污染防制費。

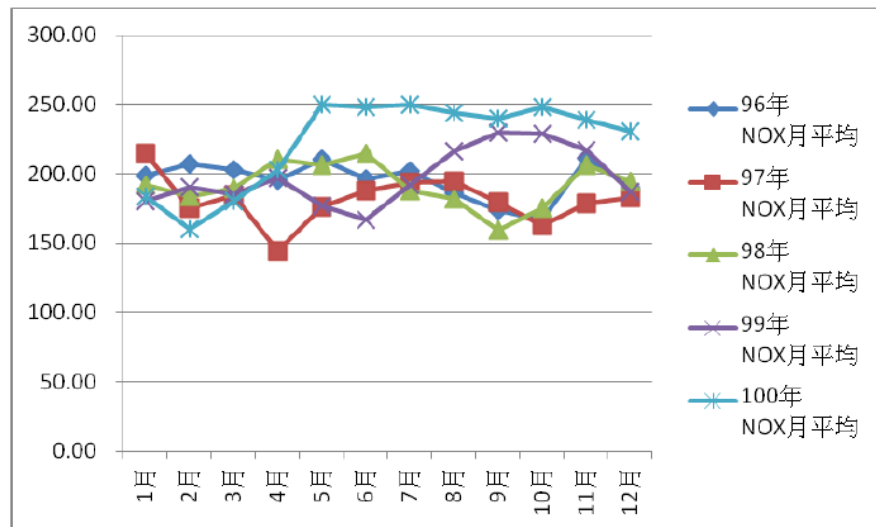
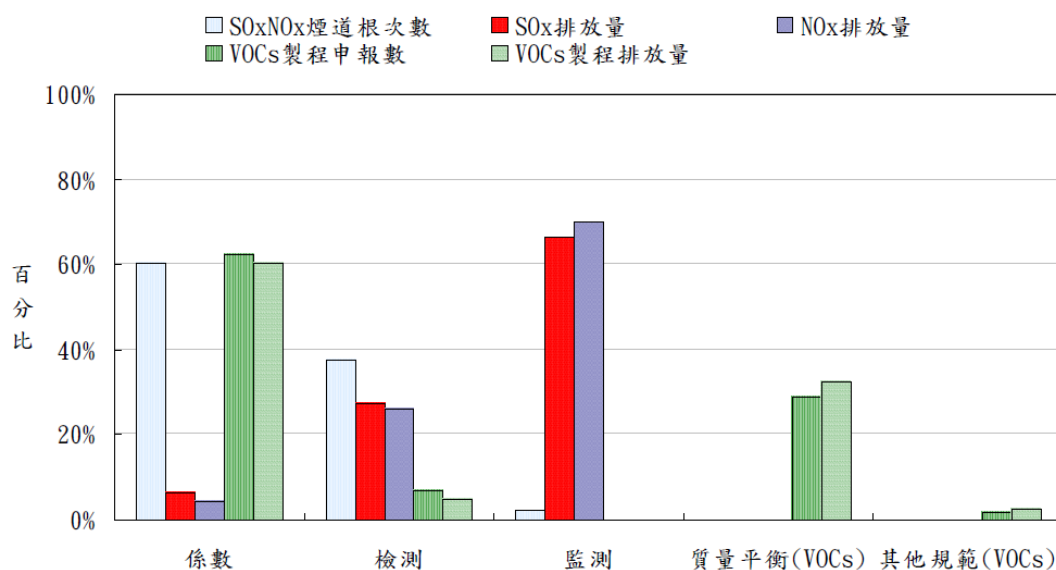


圖 8 某燃煤鍋爐排放氣體 NO_x 濃度 96-100 年期間月平均值變化趨勢

四、排放量計算、總量管制與交易

依據我國空污費收費辦法第 10 條規定，污染物排放量計量方式主要區分為採用連續自動監測計量、檢測數據計量及引用公告排放係數計量等方式。其中，國內固定污染源在 SO_x 和 NO_x 排放量經由各類計量方式所貢獻的比例方面，多數 SO_x、NO_x 煙道選用公告排放係數方式申報空污費，SO_x、NO_x 申報比例佔總煙道數之 61.5%，其原因為申報計量方式簡易，適合製程煙道規模較小且不須實施定期檢測之公私場所，其 SO_x 及 NO_x 排放量佔總量 7.8% 及 5.0%。採用檢測數據申報者則達 36.4%，多屬公告第一、二批應定期檢測之固定污染源，其 SO_x 及 NO_x 排放量達總申報量之 26.0%；採監測計量方式申報者皆為法規公告要求裝設連續自動監測設備之大型污染源，申報之製程煙道根次數最少僅 2.2%，但 SO_x 與 NO_x 排放量比例達 66.2% 及 69.0%。[14] 由此可知，CEMS 雖然安裝的數量少，但其對污染排放狀況的掌握卻是貢獻最大。

圖 9 即為統計 100 年度空污費不同申報計量方式之 SO_x 與 NO_x 煙道根次數、VOCs 製程申報數、SO_x 排放量、NO_x 排放量及 VOCs 製程排放量所佔百分比之樞紐分析圖。



註:其他規範(VOCs)包含自廠係數、法規申報及EIA規範

圖 9 民國 100 年國內固定污染源排放量申報方式統計圖[14]

回顧世界各國空氣污染管制的歷史，早期多是利用行政管制措施(如設定污染物排放標準)限制污染排放，但隨後逐漸發現，多數污染源的心態多是只要符合排放標準即可，因此許多個別污染源排放濃度雖然已可符合排放標準，但其濃度卻仍是接近排放標準(約排放標準的 80-90%)，同時在污染源數量或負載持續成長的情況下，污染物實際排放質量仍有增無減，對空氣品質的改善仍成效有限。

隨後，世界各國逐漸在排放標準的行政管制基礎上，增加污染者付費的理念，透過經濟誘因的手段，對污染排放者徵收空氣污染防制費。但是，由於每單位污染量的空氣污染防制費費率遠低於污染物防制成本，因此對於許多業者而言，寧可繳交空污費而不願裝設空氣污染防制設備，或即使裝設了污染防制設備，其處理效率也僅操作在足以使其排放濃度符合排放標準即可的水準。此現象在 2000 年之前美國尤為嚴重，許多祖父級的老舊燃煤電廠多未裝設空氣污染防制設備(FGD/SCR 的普及率不到 30%)，造成美東地區酸雨相當嚴重。

為了更有效降低空氣污染物排放所造成酸雨和霧霾等空氣污染現象，美國率先採用 performance-based approach 的概念，推動總量管制和排放量交易市場[15]。其作法是設定減量目標、分階段逐年減量、每個污染源分配一排放權(allowance，每一個排放權單位為 1 噸污染物排放量)額度，在年度內其排放權未使用的額度可以進入排放交易市場販售，但若其排放量超過當年度的排放權，則超排(excess emission)的排放量，其空污費率則變為其原本費率的 30 倍以上。此作法的經濟誘因遠高於單純的空污費徵收，因為超排的空污費率遠高於污染防制設備設置及操作成本，同時汰換鍋爐或提升其燃燒效率、增設污染防制設施或提高污染防制設備效率所減少的污染物排放量，不僅可使其超排的風險降低，所多出來的排放權額度更可以販售增加收入(其每噸排放量標售價格變化趨勢如圖 10 所示[16]，

在 2006 年達到最高峰，每一頓排放量的售價可達 1600 美元，為其空污費的 20 倍)。因此，有效誘使以燃煤為主的美國發電廠開始大量增設排煙脫硫(Flue Gas Desulfurization, FGD)和選擇性觸媒還原脫硝(Selective Catalytic Reduction, SCR)等空氣污染防治設施。

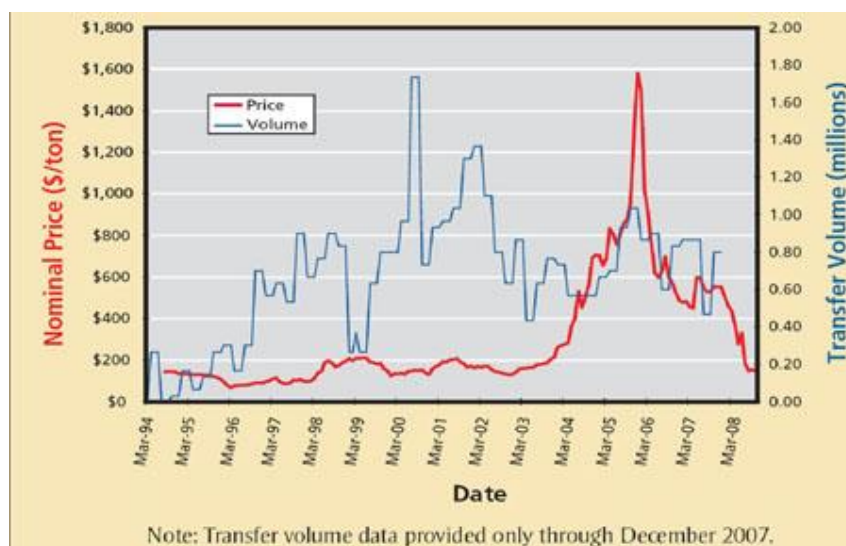


圖 10 美國 SO₂ 排放量交易量和交易價格變化趨勢[16]

美國此一清淨空氣市場(Clean Air Markets Programs)管制政策係自 1995 年開始實施全國性的酸雨計畫(Acid Rain Program, ARP)，隨後在 2003-2008 年期間增加一氮氧化物排放交易計畫(NO_x Budget Trading Program, NBP)，在 2009 年終止 ARP 和 NBP 改由跨州清淨空氣法(Clean Air Interstate Rule, CAIR)接手。到了 2015 年開始，則再由跨州空氣污染管制法(Cross-State Air Pollution Rule, CSAPR)，並在 SO₂ 和 NO_x 之外再增加粒狀物的總量管制。

此一連串的管制政策實施，不僅讓其原本設定的減量目標提早達成，成功讓 SO₂ 和 NO_x 排放量快速降低(如圖 11 和表 7 所示)，進而促使美國酸雨(如圖 12 所示)、臭氧問題大幅減緩和改善，也連帶提高其能見度和減少汞污染排放量。據其政策效益評估指出，雖然業者所投入的汰換或增設設置成本與操作成大所費不貲，但其對環境生態和人民健康的效益比高達 40:1。

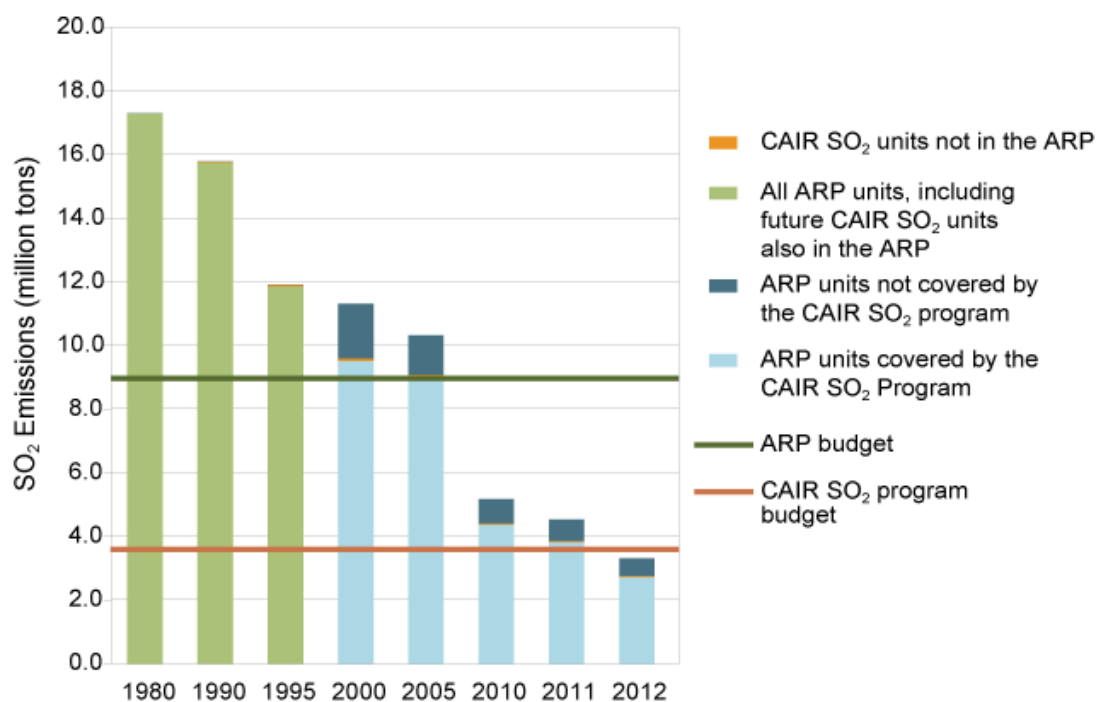


圖 11 美國 1980-2012 年電力業 SO₂ 排放量變化趨勢[17]

表 7 美國 2000-2012 年電力業各種燃料燃燒源 SO₂ 排放量變化趨勢[17]

Primary Fuel	SO ₂ Emissions (thousand tons)					SO ₂ Rate (lb/mmBtu)				
	2000	2005	2009	2010	2012	2000	2005	2009	2010	2012
Coal	10,708	9,835	5,653	5,090	3,291	1.04	0.95	0.63	0.53	0.41
Gas	108	91	22	20	6	0.06	0.03	0.01	0.00	0.00
Oil	385	292	38	31	6	0.73	0.70	0.27	0.19	0.04
Other	1	4	8	26	16	0.22	0.27	0.27	0.53	0.29
Total	11,201	10,223	5,722	5,168	3,319	0.88	0.75	0.46	0.38	0.26

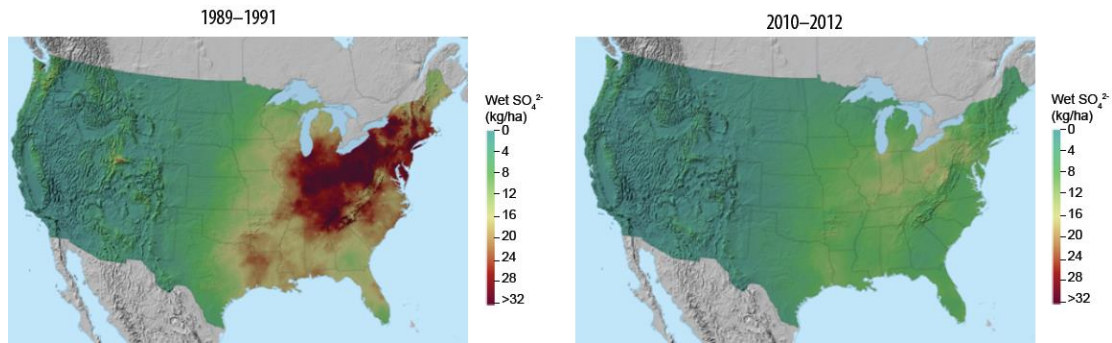


圖 12 美國實施 SO₂ 和 NO_x 總量管制前後各地濕沉降硫酸根離子濃度變化[18]

目前已實施總量管制與排放權交易的國家包括美國 CAIR 的 SO₂ 和 NO_x 排放量總量管制與交易、歐盟溫室氣體交易體系 EU-ETS GHG Emission Trading、韓國首爾都會區的排放交易系統(Emissions Trading System in the Seoul Metropolitan Area)以及印度粒狀物排放量交易系統等。

由於準確穩定的污染排放連續自動監測方式是總量管制與排放交易(cap and trade)政策能否成功最重要的基礎，因此美國環保署針對上述相關法令制訂了相較各行業別排放標準適用的 CEMS 性能規範(40CFR60, NSPS)更為嚴格的 CEMS 規範(40 CFR Part 75)，以確保排放量監測數據的精準度、穩定性和可信賴度。

除了部分排放濃度或排放量非常低的污染源(如燃氣機組)可免設 CEMS 之外，在 ARP、CAIR 和 CSAPR 等法規所管制的污染源，其 SO₂ 和 NO_x 排放量有超過 99%都是以 CEMS 監測數據定期申報其排放量，並進入排放交易市場進行交易。其中，所有的燃煤電廠都是以 CEMS 監測數據申報 SO₂ 排放量，而燃油發電機組則僅有 24%係以 CEMS 監測數據申報 SO₂ 排放量。這是因為這些燃油機組的使用率不高，因此相關法令允許其排放監測頻率可以降低而毋須使用 CEMS 進行即時監測。

由此可見，CEMS 在相關管制政策扮演的角色之重要性和所發揮的功能有多可觀。

五、結論

雖然 CEMS 的設置和操作維護成本不是一般中小型企業所能負擔，但是 CEMS 是一項相當有力的管理工具。對污染源操作人員而言，不僅可以藉由相關監測數據即時調控污染源和污染防制設備使其發揮最經濟有效的操作狀態、調整預防性維護保養作業和頻率，並由其 DAHS 自動進行相關數據的排放申報，節省可觀人力和成本。對主管機關而言，CEMS 監測數據不僅可讓相關管理人員即時得知污染源空氣污染排放狀況，一旦發生事故可以發揮緊急應變之重要參考(如空氣品質不良可以要求相關重要污染源減量或停工)，同時可由相關 CEMS 監測數據掌握污染源排放量和空污費。除此之外，也可以將相關資料提供作為排放標準研擬修訂參考，提供排放清冊資料庫計算排放量/本土化排放係數推估和空氣品質模式模擬所需之依據。因此，國內除了現行列管對象之外，未來可持續參

考國外發展趨勢，逐漸增加列管應設置 CEMS 對象和監測項目。對於 104 年 7 月開始實施的高屏地區空氣污染總量管制應該也可發揮一定的功能。

六、參考文獻

1. 徐振凱、鄭儀誠、劉子吉，光學影像感測技術應用於工業燃燒系統之回顧，燃燒季刊，第21卷，第4期，pp.23-36，2012。
2. 潘立登、李大宇、馬俊英編著，軟測量技術原理與應用，中國電力出版社，北京，pp.1-2，2009。
3. Chien, T. W., Hsieh, H. T., Chu, H., Hsu, W. C., Tseng, T. K., Hsu, C. H., Chen, K. Y., “A Feasibility Study of a Predictive Emissions Monitoring System Applied to Taipowers Nanpu and Hsinta Power Plants”, *J. Air Waste Manage. Associ.*, Vol. 60(8), pp.907-913, Aug., 2010.
4. Chien, T. W., Chu, H., Hsu, W. C., Tu, Y. Y., Tsai, H. S., Chen, K. Y., “The performance study of PEMS applied on Hsinta power station of Taipower”, *Atmos. Environ.*, Vol. 39(2), pp. 211-222, January, 2005.
5. Chien, T. W., Chu, H., Hsu, W. C., Tseng, T. K., Hsu, C. H., Chen, K. Y., “A feasibility study on predictive emission monitoring system applied to the Hsinta power plant of Taipower company”, *J. Air Waste Manage.*, Vol. 53(8), pp.1022-1028, Aug., 2003.
6. 曾庭科、簡聰文等人，103年度「固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理及輔導計畫」計畫，行政院環境保護署，EPA-103-FA12-03-A079，2014。
7. 曾庭科、簡聰文等人，102年度「固定污染源空氣污染物連續自動監測設施及數據管理」計畫，行政院環境保護署，EPA-102-FA12-03-A097，執行期間：2013年3月08日至2013年12月31日。
8. Louis Nichols, Control Chart Methodology for Evaluating CEMS Data, 2010 EPRI CEM User Group Meeting. www.epa.gov/ttn/emc/meetnw/2010/ccmLN.ppt
9. Robert J. Bivens, “Startup and Shutdown NOx Emissions from Combined-Cycle Combustion Turbine Units”, EPRI CEM User Group Meeting, Chicago, Illinois, 2002.
10. Macak, J.J. “Evaluation of Gas Turbine Startup and Shutdown Emissions for New Source Permitting”, Proceedings of the Air & Waste Management Association Annual Conference and Exhibition, Orlando, FL, June 2001.
11. David T. Suess, Eric A. Suess, and Sean R. Gregory, “Development of Startup and Shutdown Permit Limits Based Upon Historical Data from Combustion Sources Monitored by Continuous Emission Monitoring Systems”, Manuscript 2009-A-597-AWMA, Proceedings of the Air & Waste Management Association Annual Conference and Exhibition, Detroit, MI, June 2009.
12. 嘉惠電力股份有限公司，嘉惠電廠開發計畫-第四次環境影響差異分析報告(定稿本)，中華民國98年02月。

13. U.S. Environmental Protection Agency, Assessment of startup period at coal-fired electric generating units – Revised, November 2014. www.epa.gov/airtoxics/utility/matsssfinalrulesd110414.pdf
14. 曠永銓、陳辰菖等人，固定污染源空氣污染防制費查核、管理暨制度研修計畫，行政院環境保護署，EPA-101-FA12-03-A050，第4-34頁，2012。
15. John Schakenbach, Robert Vollaro, and Reynaldo Forte, Fundamentals of Successful Monitoring, Reporting, and Verification under a Cap-and-Trade Program, *J. Air Waste Manage.*, Vol. 56(11), pp.1576-1583, November 2006.
16. <http://www.epa.gov/captrade/allowance-trading.html>
17. U.S. Environmental Protection Agency, 2012 Progress Report - SO₂ and NO_x Emissions, Compliance, and Market Analyses, http://www.epa.gov/airmarkets/documents/progressreports/ARPCAIR12_01.pdf.
178. U.S. Environmental Protection Agency, 2012 Progress Report - Environmental and Health Results, http://www.epa.gov/airmarkets/documents/progressreports/ARPCAIR12_02.pdf.

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

【71070 台南市永康區崑大路 195 號，機械工程系 侯順雄 教授 收

E-mail：sshou@mail.ksu.edu.tw；Tel：(06) 2727175 ext. 253】

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：Owen K, Coley T. 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，年，卷期，頁數。
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：Zhen, H. S., Leung, C. W. and Cheung, C. S., Emission of impinging swirling and non-swirling inverse diffusion flames, *Applied Energy*, Vol. 88, pp.1629–1634, 2011.

(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：Law CK. Dynamics of Stretched Flames, Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 1381-1402, 1988.

燃燒季刊 2015年八月

發行單位：中華民國燃燒學會

發行人：林大惠

總編輯：侯順雄

副總編輯：江鴻龍、江金龍、陳榮洪、蔡建雄（依姓氏筆畫排列）

編輯：王偉成、石心怡、朱力民、吳志勇、吳明勳、吳耿東、吳展維
吳澤松、李灝銘、李約亨、杜憲文、林洸銓、林育立、洪榮芳
許聖彥、郭振坤、劉永章、陳維新、楊授印、蔡欣倫、蘇崇輝
（依姓氏筆畫排列）

秘書：曾久珍

發行地址：701臺南市大學路1號
國立成功大學機械工程學系

電話：(06) 2369715

中華民國八十一年十二月創刊

中華民國一百零四年八月出版

局版台誌號第玖玖零捌號