

燃燒

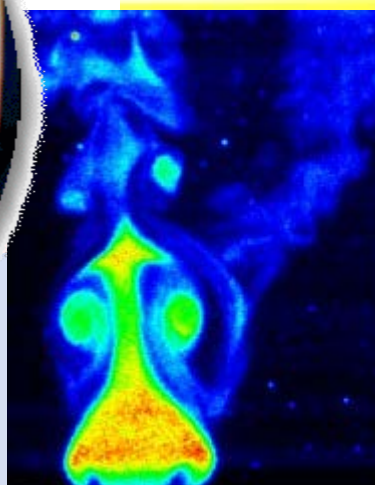


中華民國燃燒學會
The Combustion Institute of R.O.C

季刊

Combustion Quarterly

97



中華民國一百零六年五月

Vol. 26, No. 2

燃 燒 季 刊

Combustion Quarterly

第二十六卷 第二期 中華民國一百零六年五月出版

Vol. 26, No. 2

May 2017

目 錄

CONTENTS

編輯札記	3
蔡匡忠、侯順雄	
頂吹氧氣煉鋼製程的鋼液氧化反應分析	4
孫海平、劉永章、陸木榮	
生質物水熱液化技術研究	24
陳登鑑、洪俊宏、陳綺慧、劉軒誠、郭子禎、陳維新	
戶外培養嗜熱藍綠菌在平板反應器固碳及生質組成變化之研究	34
曾啟銘、陳廉潔、薛欣達、蘇峙銘、朱信、雷大同、申永輝	
生質柴油部分氧化重組產富氫合成氣之實驗研究	46
賴銘彬、林克衛、蘇脩聖、李建德、王永福	
綠色柴油對引擎性能與排污改善分析探討	59
蘇脩聖、賴銘彬、林克衛、陳偉仁	
徵稿說明	72

編輯札記

「燃燒季刊」是我國燃燒/能源領域的代表性刊物，也成功地扮演著實務應用及學術理論交流之平臺，廣受產官學研相關領域專業人士之重視。本期共刊登五篇專業論文，分別來自中國鋼鐵公司、金屬工業研究發展中心、車輛研究測試中心、光鹽檢測科技股份有限公司、大專校院等單位之研究成果。中國鋼鐵公司孫海平、劉永章、陸木榮發表之「頂吹氧氣煉鋼製程的鋼液氧化反應分析」，建立一新式模型，描述頂吹氧氣煉鋼製程中，於鋼液表面發生的化學反應、質傳及熱傳現象，可以有效率地研究鋼液和氣體的局部反應機理；金屬工業研究發展中心陳登鑑、洪俊宏、陳綺慧、劉軒誠、郭子禎研究員和成功大學陳維新教授共同發表了「生質物水熱液化技術研究」，研究中採用次臨界水熱液化法加速藻渣水解液化，產生液體燃料，並與鹼催化劑，中和過度酸化環境，避免過度水解液化、減少焦炭化及汽化的副反應問題，以提升藻類水熱液化轉化成生質燃油產率及品質；成功大學朱信、雷大同、申永輝等教授及其研究團隊曾啟銘、陳廉潔、薛欣達、蘇峙銘等人共同發表了「戶外培養嗜熱藍綠菌在平板反應器固碳及生質組成變化之研究」，研究中選定乙株耐熱藍綠菌*Thermosynechococcus* CL-1 (TCL-1)在平板式光合反應器(Flat Plate Photobioreactors, FPPBR)進行戶外高密度培養，以了解以往室內與現行戶外培養生質體產量、固碳率及生質組成變化之差異；車輛研究測試中心賴銘彬、林克衛、蘇脩聖工程師、李建德副理和光鹽檢測科技公司王永福博士共同發表「生質柴油部分氧化重組產富氫合成氣之實驗研究」，探討空燃比對於國內全廢食用油產製之脂肪酸甲酯(FAME)產出富氫合成氣特性的影響，並針對反應後之殘油進行液相產物成分分析。反應室設計乃利用多孔性介質輔助觸媒之混成式堆疊方式，結果證實多孔性介質放置於觸媒床上游有助於液態燃料與空氣預混與預熱效果，進而提高反應觸媒溫度；車輛研究測試中心蘇脩聖、賴銘彬、林克衛、陳偉仁工程師發表「綠色柴油對柴油引擎性能與排污改善分析」的研究成果，透過實驗研究，探討化石柴油中添加2、5%體積百分比的生質燃油後對引擎性能與排放的影響。結果發現，綠色柴油添加於化石柴油中可以提高引擎輸出扭力與功率，並改善粒狀污染物的排放與降低制動燃油消耗率。

整體言之，本期內容涵蓋頂吹氧氣煉鋼製程的鋼液氧化反應分析、生質物水熱液化技術、戶外培養嗜熱藍綠菌在平板反應器固碳及生質組成變化之研究、生質柴油部分氧化重組產富氫合成氣之實驗研究、綠色柴油對柴油引擎性能與排污改善分析探討等多元題材，內容相當精彩且多元，閱讀過程絕對是一場知識的饗宴，也請本刊讀者繼續支持及踴躍投稿本期刊，共同推動燃燒與能源科技之知識分享及研究交流。

副總編輯 蔡匡忠

總編輯 侯順雄

頂吹氧氣煉鋼製程的鋼液氧化反應分析

Oxygen-Steel Reaction in Top Blown Oxygen Steelmaking Process

孫海平¹、劉永章²、陸木榮³

Haiping Sun¹, Yung-Chang Liu² and Muh-Jung Lu³

中國鋼鐵股份有限公司

China Steel Corporation, Kaohsiung, 81233 Taiwan

摘要

本研究報告建立一新式模型，描述頂吹氧氣煉鋼製程中，於鋼液表面發生的化學反應、質傳及熱傳現象。此模型能夠提供：(1)在鋼液表面供氧時，氧氣的去化途徑，(2)產生廢氣的組成和流量，(3)藉由在鋼液表面的氣液反應，鋼液內碳、氧、錳和鐵等元素的溶解或移除的反應狀況，(4)爐渣的組成和產生量，(5)在鋼液表面產生的熱量，以及(6)當鋼液錳含量固定之下，氣體-鋼液界面碳優先氧化時的鋼液最低碳含量。借助這些結果，可以有效率地研究鋼液和氣體的局部反應機理。

關鍵字：氧化反應、氧氣煉鋼製程、鋼液界面反應

Abstract

A novel model that describes the chemical reactions, mass transfer and heat generation taking place on the surface of steel bath in a top blown steelmaking process is presented in this report. The model is able to provide (1) the fate of supplied oxygen at the bath surface, (2) composition and flowrate of off gas, (3) the removal/dissolving rates of carbon, oxygen, manganese, and iron from/into the steel by the gas-steel reactions at the bath surface, (4) the composition and mount of slag and (5) the heat generated at the bath surface, and (6) the minimum carbon content in steel for preferential oxidation of carbon over that of manganese at gas-steel interface. With aid of these results, the local gas-steel reaction mechanisms can be effectively studied.

Keywords: oxidation, oxygen steelmaking process, gas-steel interface reactions

¹ 中國鋼鐵股份有限公司 鋼鐵研發處，研究顧問

² 中國鋼鐵股份有限公司 鋼鐵研發處，研究員
E-mail: 150185@mail.csc.com.tw

³ 中國鋼鐵股份有限公司 鋼鐵研發處，副處長

1. Introduction

The primary objectives of oxygen steelmaking process is to remove carbon from the steel with minimum oxidation loss of metal components, mainly iron, and chromium, manganese and other alloying elements dissolved in the iron. In the production of high manganese steel, for example, one of the challenging tasks for the steelmakers is to minimize the oxidation loss of manganese during the decarburization in steelmaking process.

To understand the decarburization and the oxidation losses of manganese and iron at the bath surface of top blown steelmaking process, a detailed model has been developed for describing the rates of chemical reactions, mass transfers and heat generation during the oxygen decarburization of steel. In the production of high manganese steel, the oxygen blowing onto a bath of C-Mn-O-Fe steel in oxygen steelmaking process creates a mass transfer controlled multi-phase, multi-component and multi-reaction system at the bath surface. Targeting such complicated system, the model is the first of its kind ever that effectively broadens the knowledge in the steelmaking area and opens a new window for the analysis of the performance of the oxygen steelmaking process.

2. Development of Gas-Steel Reaction Model

2.1 Interfacial gas-steel reactions

During the oxygen blowing onto the surface of C-Mn-O-Fe steel bath in a top blown process, the oxygen gas dissolves into the steel as [O] through following reaction at gas-steel interface.



The equilibrium constant for Reaction (1) [1] is

$$K_{\text{O}_2} = \frac{a_{\text{O}}^2}{P_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

If there is carbon dioxide presented in the gas, it also produces [O] and CO through following reaction at the gas-steel interface



The equilibrium constant for Reaction (3) [2] is

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}} a_{\text{O}}}{P_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

A portion of [O] produced by Reactions (1) and (3) at the steel surface leaves the steel surface by diffusion into the steel bulk, and the rest reacts with [C], [Mn] and Fe at the steel surface through following three reactions respectively.



The equilibrium constants for above three reactions respectively are

$$K_{CO} = \frac{P_{CO}}{a_C a_O} \quad [2] \quad (8)$$

$$K_{MnO} = \frac{a_{MnO}}{a_{Mn} a_O} \quad [3] \quad (9)$$

$$K_{FeO} = \frac{a_{FeO}}{a_O a_{Fe}} \quad [4] \quad (10)$$

When the carbon monoxide produced from Reactions (3) and (5) at the steel surface contacts oxygen in gas or the incoming oxygen supplied from the lance, following reaction occurs to produce CO₂ in the gas bulk.



This reaction is commonly known as the secondary combustion reaction, its equilibrium constant is

$$K_{com} = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{O_2} P_{CO}^2} \quad [5] \quad (12)$$

2.2 Activities

The activities of carbon, oxygen and manganese in steel are given by the activity coefficients and contents of these elements as

$$a_i = f_i [i] \quad (i=C, O \text{ or } Mn) \quad (13)$$

The activity coefficients in steel are obtained from the steel composition and interaction parameters according to Henry's law as

$$\log f_i = \sum e_i^j [C] \quad (i=C, O \text{ or Mn and } j=C, O, \text{Mn, S and P}) \quad (14)$$

Following interaction parameters suggested by Science Promotion Committee of Japan [4] were used for the calculations of the activity coefficients.

The activity of iron in steel according to Raoult's law is approximated to be the molar fraction of iron in the steel as

$$a_{\text{Fe}} \approx X_{\text{Fe}} = \frac{100 - \sum [i]}{M_{\text{Fe}} \left(\frac{100 - \sum [i]}{M_{\text{Fe}}} + \sum \frac{[i]}{M_i} \right)} \quad (15)$$

Where i is the elements dissolved in the steel, such as carbon, manganese, oxygen, sulfur and phosphorus.

The activities of MnO and FeO in binary MnO-FeO slag product from the gas-steel reaction according to Raoult's law is approximated to be their molar fractions in the slag as

$$a_i \approx X_i \quad (i=\text{FeO or MnO}) \quad (16)$$

2.3 Mass transfers in gas

The chemical reactions are excluded from the reaction kinetics because they are much faster than the mass transfers in either gas or steel at higher temperatures achieved in steelmaking. Hence, the rates of reactions are controlled by diffusion of reactants and products in the gas or steel phase for the interfacial gas-steel reactions at bath surface. Or in other words, it is a mass transfer controlled reaction system. The transport rates of O₂, CO₂ and CO in the gas phase to or from the gas-steel interface are proportional to the differences in the pressures of these gases between the bulk of the gas and the steel surface. The fluxes of O₂, CO₂ and CO in the direction from the gas bulk to the gas-steel interface are given as below.

$$J_i = \frac{k_i}{RT} (P_i - P_i^*) \quad (i=\text{O}_2, \text{CO}_2 \text{ or CO}) \quad (17)$$

It is noted in Equations (17) that, the transport direction of a gas component, O₂, CO₂ or CO, is from gas bulk to the steel surface when $J_i > 0$, and it is opposite when $J_i < 0$.

2.4 Mass transfers in steel

The transport rates of carbon, oxygen and manganese in steel to the steel surface are proportional to the differences in the concentrations of these elements between the bulk and the surface of steel. The fluxes of each element in the direction from steel bulk to the gas-steel interface are expressed by

$$J_i = \frac{k_i \rho_{Fe}}{100M_i} ([i] - [i]^*) \quad (i=C, O \text{ or Mn}) \quad (18)$$

It is also noted in Equations (18) that, the transport direction of an element, carbon, manganese or oxygen, is from steel bulk to the steel surface when $J_i > 0$, and it is opposite when $J_i < 0$.

2.5 Generation of FeO

Since the composition of the binary MnO-FeO slag product from the gas-steel reaction is determined by the relative oxidation rate of one oxide to another, the FeO generation rate at the gas-steel interface is then given by

$$J_{FeO} = \frac{X_{FeO}}{X_{MnO}} J_{MnO} \quad (19)$$

2.6 Mass conservation

Neither accumulation nor loss of any elements is possible at the interface, which means the total amount of each element transported to the steel surface must be zero. Then we have the mass conservation for carbon as,

$$J_{CO} + J_{CO_2} + J_C = 0 \quad (20)$$

The mass conservation for oxygen is,

$$2J_{O_2} + 2J_{CO_2} + J_{CO} + J_O - J_{MnO} - J_{FeO} = 0 \quad (21)$$

The mass conservation for manganese is,

$$J_{\text{Mn}} - J_{\text{MnO}} = 0 \quad (22)$$

And the mass conservation for iron is

$$J_{\text{Fe}} - J_{\text{FeO}} = 0 \quad (23)$$

2.7 Mass transfer coefficients

The mass transfer coefficients in gas, k_{O_2} , k_{CO_2} and k_{CO} , and those in steel, k_{C} , k_{Mn} and k_{O} , are determined by fitting the modeling results with those observed in practice or in experiments. To reduce the number of these fitting parameters, the additional rule was applied. The rule is that the relative magnitudes of, or the ratios between, k_{O_2} , k_{CO_2} and k_{CO} and those between k_{C} , k_{Mn} and k_{O} are determined by the surface renew model and diffusivities of O_2 , CO_2 and CO in gas [6] and those of carbon [7], manganese [8,9] and oxygen [10] in steel.

In the particular case for the gas-steel reactions at the surface of the steel bath in oxygen steelmaking investigated later in Figure 1, the ratios are found to be $k_{\text{O}_2}/k_{\text{CO}_2} = 1.14$, $k_{\text{O}_2}/k_{\text{CO}} = 1.01$, $k_{\text{C}}/k_{\text{Mn}} = 2.55$ and $k_{\text{C}}/k_{\text{O}} = 1.07$ at 2500 °C, and the off gas compositions obtained from the modeling were found to well agree with that observed in practice using $k_{\text{O}_2} = 183 \text{ m/s}$ and $k_{\text{C}} = 0.00723 \text{ m/s}$. These mass transfer coefficients were used for the simulation of the reactions at the surface of the steel bath in oxygen steelmaking later in this report. The mass transfer coefficients in gas are much larger than those in steel indicating the stirring in gas is far more intense than in steel bath in a top blown steelmaking vessel.

2.8 Interfacial values

As seen in Equations (17) and (18), to calculate the transport rates of reactants and products for the interfacial gas-steel reactions, the contents or pressures of the reactants and products at the steel surface, or at the gas-steel interface, are required.

These interfacial values are the pressures of oxygen ($P_{\text{O}_2}^*$), carbon dioxide ($P_{\text{CO}_2}^*$), carbon monoxide (P_{CO}^*) at the gas side of the interface, contents of carbon ($[\text{C}]^*$), manganese ($[\text{Mn}]^*$), and oxygen ($[\text{O}]^*$) at the steel side of the interface, and molar fractions of ferrous oxide (X_{FeO}) and manganese oxide (X_{MnO}) in the slag product. The chemical reactions at high temperatures of steelmaking are so fast that the equilibriums of Reactions (1), (3), (5) through (7) are always maintained at the interface between gas

and steel. This means the interfacial values are directly governed by the equilibrium relations given in Equations (2), (4), (8) through (10). Moreover, these interfacial values are also required to satisfy the mass conservation of each element given in Equations (20) through (23). If the pressures of oxygen (P_{O_2}), carbon dioxide (P_{CO_2}), carbon monoxide (P_{CO}) in gas bulk, contents of carbon ([C]), manganese ([Mn]), and oxygen ([O]) in steel bulk are known, the interfacial values can be obtained by solving those equilibrium and mass conservation relations. Using the interfacial pressures and interfacial contents thus obtained, the flux of each element is calculated from the rate Equations (17) and (18). In these calculations, the activities of oxides in slag, a_{MnO} and a_{FeO} , are assumed to be unity if there is no slag formation, since the products of oxidation (if generated) of manganese or iron, individually, are pure oxides. However, when an oxide is produced at the gas-steel interface, the values of a_{MnO} and a_{FeO} are then solved from relative generation rates of FeO and MnO as shown in Equation (19) and the approximate relations given Equation (16).

2.9 Gas composition

Consider the gas-steel reactions occurring in a reactor, the composition of gas in the reactor is determined by (1) the gas composition before reaction, (2) the flowrate and the composition of the gas supplied into and (3) those of the gas flowed out of the reactor, (4) the secondary combustion in the gas, and (5) the reaction rate of each gas components by the interfacial gas-steel reactions in the reactor. As will be detailed in the next section in Figure 1, under the dynamic conditions in top blown steelmaking, the crater at the bath surface is considered as a reactor. O_2 is constantly supplied to the reactor with a flowrate of Q_{O_2} from the lance, and meanwhile, O_2 , CO_2 and CO are generated or consumed by the reactions (1), (3) and (5) at the gas-steel interface of the reactor. The changes of the moles of the gas components in the reactor by the oxygen supply and the interfacial gas-steel reactions are:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = -AJ_{O_2} + Q_{O_2} \quad (24)$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = -AJ_{CO_2} \quad (25)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = -AJ_{CO} \quad (26)$$

The moles of the gas components in the reactor after a small time period (dt) are

$$n'_{O_2(t+dt)} = n_{O_2(t)} + \frac{dn_{O_2}}{dt} dt \quad (27)$$

$$n'_{CO_2(t+dt)} = n_{CO_2(t)} + \frac{dn_{CO_2}}{dt} dt \quad (28)$$

$$n'_{CO(t+dt)} = n_{CO(t)} + \frac{dn_{CO}}{dt} dt \quad (29)$$

$$n'_{g(t+dt)} = n_{g(t)} + \frac{dn_{O_2}}{dt} dt + \frac{dn_{CO_2}}{dt} dt + \frac{dn_{CO}}{dt} dt \quad (30)$$

2.10 Secondary combustion

The gas composition deviates from the equilibrium relation of Equation (12) due to the changes of the amount of gas components in the reactor by Equations (27) through (30). However, the secondary combustion Reaction (11) is so fast at higher temperatures that the gas composition is instantly brought back to the equilibrium of the Reaction (11). The amounts of the gas components generated or consumed within a small time (dt) to restore the equilibrium of Reaction (11) in the gas bulk are calculated according to the stoichiometry of the Reaction (11). That is, when $\square$ mole of O_2 is reacted for restoring the equilibrium, $2\square\square$ mole of CO must be also reacted and $2\square\square$ mole of CO_2 must be generated; this also means the total amount of gas in the reactor is reduced by $\square$ mole. Then the amounts of gas components after the reestablishment of the equilibrium of Reaction (11) are

$$n_{O_2(t+dt)} = n'_{O_2(t+dt)} - \alpha \quad (31)$$

$$n_{CO_2(t+dt)} = n'_{CO_2(t+dt)} + 2\alpha \quad (32)$$

$$n_{CO(t+dt)} = n'_{CO(t+dt)} - 2\alpha \quad (33)$$

$$n_{g(t+dt)} = n'_{g(t+dt)} - \alpha \quad (34)$$

The composition or the molar fractions of the components in the gas are given by

$$X_{O_2(t+dt)} = \frac{n_{O_2(t+dt)}}{n_{g(t+dt)}} \quad (35)$$

$$X_{CO_2(t+dt)} = \frac{n_{CO_2(t+dt)}}{n_{g(t+dt)}} \quad (36)$$

$$X_{CO(t+dt)} = \frac{n_{CO(t+dt)}}{n_{g(t+dt)}} \quad (37)$$

$\square$ is the number of the mole of oxygen reacted within the small time period of dt for restoring the equilibrium of Reaction (11) and it can be solved by the equilibrium constant K_{com} given in Equation (12) as

$$K_{com} = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{O_2} P_{CO}^2} = \frac{(X_{CO_2(t+dt)})^2}{P(X_{O_2(t+dt)})(X_{CO(t+dt)})^2} = \frac{\left(\frac{n'_{CO_2(t+dt)} + 2\alpha}{n'_{g(t+dt)} - \alpha}\right)^2}{P \left(\frac{n'_{O_2(t+dt)} - \alpha}{n'_{g(t+dt)} - \alpha}\right) \left(\frac{n'_{CO(t+dt)} - 2\alpha}{n'_{g(t+dt)} - \alpha}\right)^2} \quad (38)$$

2.11 Off gas

When the volume and temperature of the reactor is given, the number of moles of the gas in the reactor (n_g) is determined by ideal gas law. Any gas supplied into the reactor, either by the top lance, by the secondary combustion Reaction (11) in the gas bulk, or by the interfacial gas-steel Reactions (1), (3) and (5), will result same amount of the gas leaving the reactor as off gas. Hence the flowrate of the off gas is

$$Q_{off} = \frac{dn_{O_2}}{dt} + \frac{dn_{CO_2}}{dt} + \frac{dn_{CO}}{dt} - \alpha \quad (39)$$

The composition of the off gas is same as that in the reactor shown in Equations (35) through (37).

2.12 Heat generation

The heat release rate from the reactor can be obtained from the supply rates of the reactants into the reactor, discharge rates of the products from the reactor, and the enthalpies of the reactants and products. For example, in the crater reactor in top blown steelmaking process proposed later in Figure 1, the reactants supplied to the reactor are

- O₂ supplied by the lance into the reactor from the reactor top,
- Carbon by mass transfer in the steel to the reactor bottom,
- Manganese by mass transfer in the steel to the reactor bottom,
- Oxygen by mass transfer in the steel to the reactor bottom, and
- Iron available at the reactor bottom.

The rates of reactants supplied into the reactor are then Q_{O_2} , AJ_C , AJ_{Mn} , AJ_O and AJ_{Fe} . Note that, the dissolved oxygen ([O]) is in fact discharged from the reactor rather than supplied to the reactor because $J_O < 0$ under oxidizing conditions in oxygen steelmaking.

The products discharged from the reactor are

- O₂ in off gas leaving the reactor,
- CO₂ in off gas leaving the reactor,
- CO in off gas leaving the reactor,
- MnO in slag leaving the reactor, and
- FeO in slag leaving the reactor.

The rates of products discharged from the reactor are $Q_{off}X_{O_2}$, $Q_{off}X_{CO_2}$, $Q_{off}X_{CO}$, AJ_{MnO} and AJ_{FeO} .

The difference of enthalpies between the reactants and products is the heat generated or absorbed by the reactor, thus the heat is calculated from

$$\text{Heat release} = (\text{Enthalpies of products}) - (\text{Enthalpies of reactants}) \quad (40)$$

The rate of heat release from the reactor is then given by

$$\begin{aligned} \text{Heat release rate} = & (\text{Enthalpies of products} \times \text{discharge rates of products}) \\ & - (\text{Enthalpies of reactants} \times \text{supply rates of reactants}) \end{aligned} \quad (41)$$

Hence, the heat release rate is obtained by

$$q = (Q_{\text{off}}(H_{\text{O}_2}X_{\text{O}_2} + H_{\text{CO}_2}X_{\text{CO}_2} + H_{\text{CO}}X_{\text{CO}}) + A(H_{\text{FeO}}J_{\text{FeO}} + H_{\text{MnO}}J_{\text{MnO}})) - (Q_{\text{O}_2}H_{\text{O}_2}^{298} + A(H_{\text{Fe}}J_{\text{Fe}} + H_{\text{[Mn]}}J_{\text{Mn}} + H_{\text{[C]}}J_{\text{C}} + H_{\text{[O]}}J_{\text{O}})) \quad (42)$$

It is noted that, the reactor is exothermic when $q < 0$, and it is endothermic when $q > 0$. In the above equation, H_i are the enthalpies of $i=\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{FeO}, \text{MnO}, \text{Fe}, [\text{Mn}], [\text{C}]$ and $[\text{O}]$ at the temperature of the reactor, $H_{\text{O}_2}^{298}$ is enthalpy of oxygen at room temperature supplied to the reactor. H_i in the above equation is calculated by

$$H_i = \Delta H_i^{298} + \int_{298}^T C_p^i dT \quad \text{for } i=\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{FeO}, \text{MnO} \text{ and Fe} \quad (43)$$

or

$$H_{[i]} = \Delta H_{i \rightarrow [i]}^T + \int_{298}^T C_p^i dT \quad \text{for } i= \text{Mn}, \text{C} \text{ and O} \quad (44)$$

Enthalpies of the formation of oxide ΔH_i^{298} [11, 12] and of dissolution of an element into the steel $\Delta H_{i \rightarrow [i]}^T$ [11, 12], and thermal capacities C_p^i [11, 12] are used for the estimations of H_i at steelmaking temperatures.

3. Application of Gas-Metal Reaction Model to Top Blown BOF Process

Figure 1 shows a local reactor at the bath surface of top blown steelmaking process. The reactor can be considered as a continuous flow stirred-tank reactor (CSTR) model or the “crater” reactor model. The crater is created by the oxygen jet impinging at the surface of the bath. The crater is assumed to be in the shape of a hemisphere with a radius of x . As the reactants, O_2 is supplied to the reactor from the top lance, carbon and manganese are supplied to the reactor from the bottom by diffusion in the steel and iron is directly available at the bottom surface of the reactor. As the products, off gas containing O_2, CO_2 and CO leaves the reactor from the top, oxygen is dissolved into the steel at the reactor bottom, and MnO and FeO leave the reactor from its edge which keeps steel surface in the reactor “clean”. Gas-steel reaction model and the secondary combustion reaction model proposed in previous section are applied to the reactions at

the curved bottom surface of the reactor and in bulk of the gas in the reactor respectively.

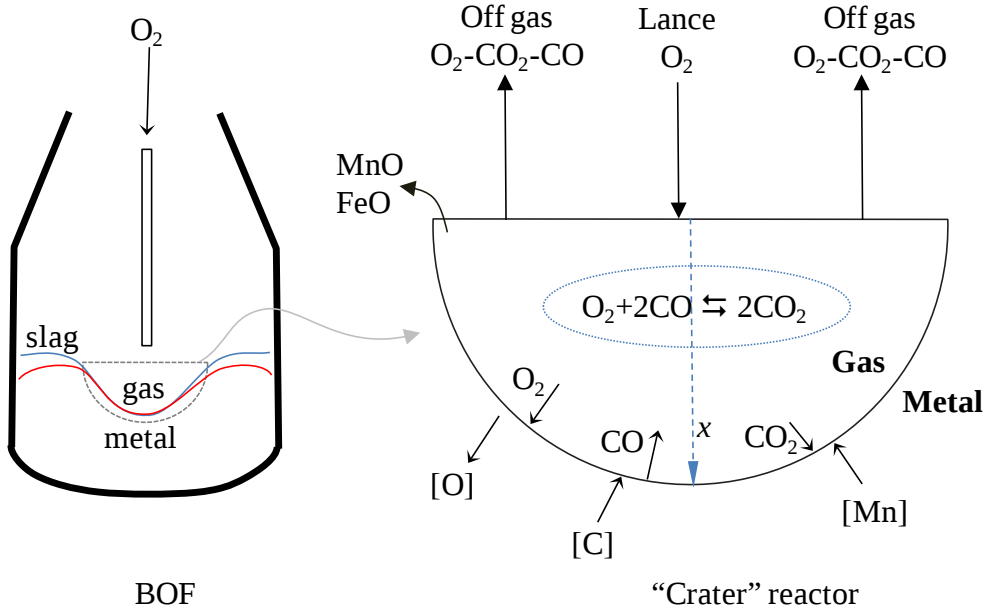


Figure 1. Schematic diagram of BOF, left, and the continuous flow stirred-tank reactor (CSTR) model, or "crater" reactor model, at bath surface, right.

4. Results and Discussion

The simulations using the crater reactor model under the operational conditions of the top blown BOF shown in Table 1 were carried out. The typical operational conditions for the final stages of BOF process were selected.

The gas temperature in the reactor (T) is estimated to be 2500 °C which is higher than the bath temperature (T_L) of 1550 °C. Both interfacial gas-steel reactions and secondary combustion reaction are assumed to occur at the gas temperature in the reactor (T). O_2 is supplied to the reactor with a remarkably high flowrate of $Q_{O_2} = 113.6$ mol/s. The depth of the crater reactor (x) is assumed to be 0.5 m; consider the crater as a hemisphere, the volume (V) of the reactor and the area of gas-steel interface (A) can be estimated from the depth. The gas in the reactor is then estimated from the volume and the temperature to be 1.15 moles. The composition and temperature of the steel bath shown in Table 1 represent the steel at final period of the BOF process. $[O]$ in steel is estimated to be 0.0123 mass% which is in equilibrium with $[C] = 0.35$ mass% according to Reaction (5) at steel temperature of $T_L = 1550$ °C and under $P_{CO} = 1$ atm.

Table 1. Conditions of the final stages of the top blow BOF steelmaking.

Parameters	Symbol	Unit	Values
Gas temperature	T	$^{\circ}\text{C}$	2500
Steel temperature	T_L	$^{\circ}\text{C}$	1550
		m^3/h	10000
O ₂ supply rate	Q_{O_2}	mol/s	113.6
		kg/s	3.64
Crater depth	x	m	0.5
Carbon in steel	[C]	mass%	0.35
Manganese in steel	[Mn]	mass%	7
Oxygen in steel	[O]	mass%	0.0123
Sulfur in steel	[S]	mass%	0.003
Phosphorus in steel	[P]	mass%	0.015

Using 100%O₂-0%CO₂-0%CO as the initial gas composition in the reactor and the other conditions shown in Table 1, the change of gas composition after starting the reactions in the reactor obtained from the model is shown by the solid lines in Figure 2. In spite of continuous supply of oxygen from the lance to the reactor after starting of the reaction, O₂ in the reactor decreases rapidly from 100% to 0.19%. CO₂ firstly increases, after a peak it decreases to a constant content. CO increases firstly and then it is kept constant. There is no change of the gas composition after about 0.01 second of the reaction. This indicates that the reactions are so fast that the steady state in the reactor is reached immediately after the initiation of the reactions. Moreover, it is reasonable to consider that the composition of the steel does not change during such a short transition period.

The fine dashed lines in Figure 2 show the change of gas composition using the initial gas composition of 1%O₂-49.5%CO₂-45.9%CO and under otherwise conditions shown in Table 1. By comparing fine dashed lines of 1%O₂ in initial gas with solid lines of 100%O₂ in initial gas, it was found that the composition of gas in the reactor after reaching steady state is not affected by the initial gas composition in the reactor. Despite the different initial gas composition in the reactor, the gas composition in the reactor after reaching the steady state is same and is shown in Table 2, and these results are not affected by the choice of the initial gas composition in the reactor.

The major reaction features provided by the model after reaching steady state are shown in Table 2. One may note that, some of the reaction features are otherwise

unavailable for a better understanding of the BOF process.

The off gas composition of 0.19% O_2 -23.2% CO_2 -76.6% CO is the gas composition in the reactor after reaching steady state in Figure 2, which is close to that commonly observed at the final stages of BOF process in practice.

For each kilogram of oxygen supplied to the reactor, there are 0.075 kg carbon removed from the steel, 0.601 kg oxygen dissolved into the steel, 0.359 kg manganese and 0.594 kg iron lost by the oxidation. These indicate the decarburization efficiency at the bath surface is painfully poor in the final stages of the process.

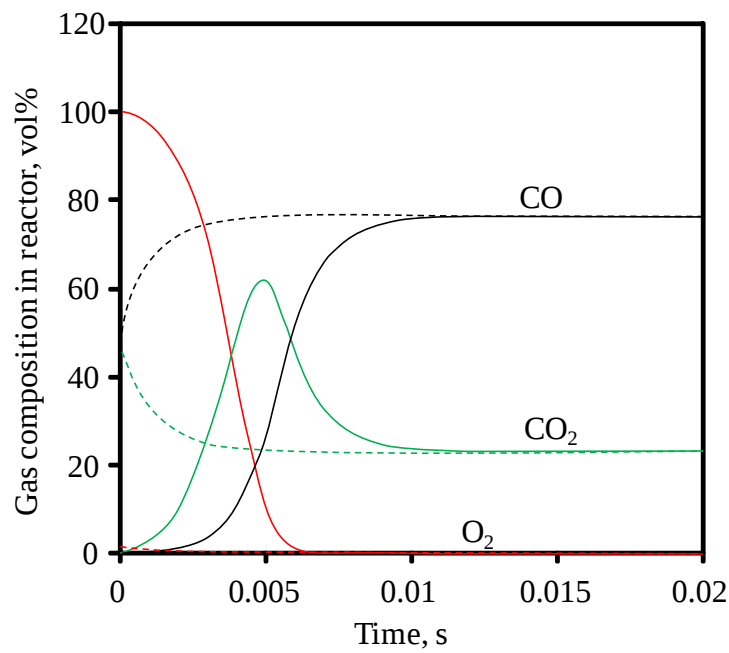


Figure 2. Change of gas composition with time in crater reactor. Initial gas composition: 100% O_2 (Solid lines) and 1% O_2 -49.5% CO_2 -49.5% CO (fine dashed lines).

Table 2. Reaction results for steady-state of the crater reactor in BOF steelmaking under the conditions given in Table 1.

Reaction features	Symbol	Unit	Values
O ₂ in off gas	O ₂	vol%	0.19
CO ₂ in off gas	CO ₂	vol%	23.2
CO in off gas	CO	vol%	76.6
CO/CO ₂ ratio in off gas	CO/CO ₂	-	3.3
C removed per kg supplied O ₂	C/O ₂	kg/kg	0.075
O dissolved per kg supplied O ₂	O/O ₂	kg/kg	0.601
Mn oxidized per kg supplied O ₂	Mn/O ₂	kg/kg	0.359
Fe oxidized per kg supplied O ₂	Fe/O ₂	kg/kg	0.594
Slag produced per kg supplied O ₂	Slag/O ₂	kg/kg	1.23
Supplied O ₂ as O ₂	F_{O_2}	%	0.038
Supplied O ₂ as CO ₂	F_{CO_2}	%	4.67
Supplied O ₂ as CO	F_{CO}	%	7.72
Supplied O ₂ as [O]	$F_{[O]}$	%	60.1
Supplied O ₂ as MnO	F_{MnO}	%	10.5
Supplied O ₂ as FeO	F_{FeO}	%	17.0
Off gas flowrate	Q_{Off}	mol/s	22.9
Molar fraction of MnO in oxide	X_{MnO}	mol/mol	0.381
Molar fraction of FeO in oxide	X_{FeO}	mol/mol	0.619
Heat released per kg supplied O ₂	q/O_2	kJ/kg	8409.1

The fates of the supplied O₂ from lance to the reactor are: 0.038% of the supplied oxygen remains un-reacted as O₂ and leaves the reactor to the off gas; 4.67% of the supplied oxygen reacts with carbon into CO₂ which leaves the reactor to the off gas; 7.72% of the supplied oxygen reacts with carbon into CO which leaves the reactor to the off gas; 60.1% of the supplied oxygen dissolves into steel via gas-steel interface which leaves the reactor into the steel bath; 10.5% of the supplied oxygen reacts with manganese into MnO which leaves the reactor and joins to slag; and 17.0% of the supplied oxygen reacts with iron into FeO which also leaves the reactor and joins to slag. These indicate the majority of supplied O₂ are consumed into unwelcome products such as [O], MnO and FeO in the final stages of BOF process.

Off gas flowrate of Q_{Off} = 22.9 mol/s obtained from Equation (49) is much less than the O₂ supply rate of Q_{O_2} = 113.6 mol/s. Such small amount of off gas is because the most of the supplied oxygen is reacted into nongaseous products, [O], MnO and

FeO, rather than into the gaseous products such as CO₂ and CO in the final stages of BOF. The small amount of off gas is frequently observed in practice during the final stages of BOF process.

The slag produced from the reactor has a composition of 0.39MnO-0.61FeO (in molar fraction) and 1.23 kg slag is produced per kg of O₂ supplied to the reactor.

Heat released from the reactor for each kilogram of supplied oxygen is found to be 8409.1 kJ/kg.

5. Summary

A crater reactor model has been developed that describes the chemical reactions, mass transfer and heat generation taking place on the surface of steel bath of top blown BOF process, particularly in the production of high manganese steel. The rates in the multi-phase, multi-component and multi-reaction system were solved based on the assumption that mass transfer is the dominating mechanism and the equilibriums are kept at the reaction sites. The model is able to provide the features of gas-steel reactions at the bath surface of BOF. The features are the fate of the supplied oxygen, composition and flowrate of off gas, the removal/dissolving rates of carbon, oxygen, manganese, and iron from/into the steel via the bath surface, the composition and the generation rate of slag, and the generation rate of heat by gas-metal reaction at the bath surface.

The model also provides the opportunity for the investigation of the minimum carbon content in steel for preferential oxidation of carbon over that of manganese in the steel, the changes of the reaction features with the oxygen blowing time, and the changes of the reaction features by changing operational parameters in BOF process.

It should be noted that, the model developed in this work is a sub-model for the local interfacial gas-steel reactions. The results are not applicable to the whole BOF process unless this model is combined with the models for other local reactions in BOF, for example, the one for steel droplet reaction in emulsion slag proposed by Sun. [13]

6. Nomenclatures

A is contact area between gas and steel, m^2 .

a_i is activity of i in steel in accordance with Henry's law.

a_{MnO} is activity of MnO in oxide product at gas-steel interface in accordance with Raoult's law.

a_{FeO} is activity of FeO in oxide product at gas-steel interface in accordance with Raoult's law.

CO_2 is carbon dioxide in gas, vol%

CO is carbon monoxide in gas, vol%

CO/CO_2 is volume ratio of carbon monoxide to carbon dioxide in gas.

C/O_2 is the mass of carbon removed from the steel by each kilogram of O_2 supplied into the reactor, kg/kg

C_p^i is thermal capacity of i ($i = O_2, CO_2, CO, FeO, MnO, Fe, Mn$, and C), kJ/mol K.

e_j^i is interaction parameter between i and j in steel. i =carbon, manganese, oxygen,, sulfur and phosphorus, j =carbon, manganese, oxygen.

F_{O_2} is the fraction of the supplied O_2 that remains as O_2 which leaves the reactor to the off gas, %.

F_{CO_2} is the fraction of the supplied O_2 that reacted into CO_2 which leaves the reactor to the off gas, %.

F_{CO} is the fraction of the supplied O_2 that reacted into CO which leaves the reactor to the off gas, %.

$F_{[O]}$ is the fraction of the supplied O_2 that dissolved into steel as $[O]$ which leaves the reactor to the steel, %.

F_{MnO} is the fraction of the supplied O_2 that reacted into MnO which leaves the reactor to the slag, %.

F_{FeO} is the fraction of the supplied O_2 that reacted into FeO which leaves the reactor to the slag, %.

Fe/O_2 is the mass of iron removed from the steel by each kilogram of O_2 supplied into the reactor, kg/kg

f_i is activity coefficient of carbon, oxygen and manganese in steel in accordance with Henry's law.

H_i is enthalpy of i ($i = \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{FeO}, \text{MnO}, \text{Fe}, [\text{Mn}], [\text{C}]$ and $[\text{O}]$), kJ/mol.

ΔH_i^{298} is standard enthalpy of formation of i ($i = \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{FeO}, \text{MnO}$, and Fe), kJ/mol.

$\Delta H_{i-[i]}^T$ is the enthalpy change for dissolution of i into steel as $[i]$ ($[i] = [\text{Mn}], [\text{C}]$ and $[\text{O}]$), kJ/mol.

J_i is flux of $\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{FeO}, \text{MnO}, [\text{Mn}], [\text{C}]$ and $[\text{O}]$ from gas or metal bulk to gas-steel interface, mol/m²s.

J_{MnO} is generation rate of MnO at gas-steel interface, mol/m²s.

J_{FeO} is generation rate of FeO at gas-steel interface, mol/m²s.

K_{O_2} is equilibrium constant for Reaction (1).

K_{CO_2} is equilibrium constant for Reaction (3).

K_{CO} is equilibrium constant for Reaction (5).

K_{com} is equilibrium constant for secondary combustion Reaction (11).

K_{MnO} is equilibrium constant for Reaction (6).

K_{FeO} is equilibrium constant for Reaction (7).

k_i is mass transfer coefficient of $\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, [\text{Mn}], [\text{C}]$ and $[\text{O}]$ in gas or in metal, m/s.

M_i is molar mass of C, O or Mn, kg/mol.

Mn/O_2 is the mass of manganese removed from the steel by each kilogram of O_2 supplied into the reactor, kg/kg

$[i]$ is content of i in steel, mass%.

$[i]^*$ is content of i at gas-steel interface, mass%.

n_{O_2} is amount of oxygen in reactor, mol.

n_{CO_2} is amount of carbon dioxide in reactor, mol.

n_{CO} is amount of carbon monoxide in reactor, mol.

n_g is amount of gas in reactor, mol.

n'_{O_2} is amount of oxygen in reactor before reestablishing equilibrium of reaction (11), mol.

n'_{CO_2} is amount of carbon dioxide in reactor before reestablishing equilibrium of reaction (11), mol.

n'_{CO} is amount of carbon monoxide in reactor before reestablishing equilibrium of reaction (11), mol.

n'_g is amount of gas in reactor before reestablishing equilibrium of reaction (11), mol.
 O/O_2 is the mass of oxygen dissolved into the steel by each kilogram of O_2 supplied into the reactor, kg/kg
 O_2 is oxygen in gas, vol%
 P_i is the pressure of oxygen in gas, atm or Pascal.
 P_{CO_2} is the pressure of carbon dioxide in gas, atm or Pascal.
 P_{CO} is the pressure of carbon monoxide in gas, atm or Pascal.
 $P^*_{O_2}$ is the oxygen pressure at gas-steel interface, atm or Pascal.
 $P^*_{CO_2}$ is the pressure of carbon dioxide at gas-steel interface, atm or Pascal.
 P^*_{CO} is the pressure of carbon monoxide at gas-steel interface, atm or Pascal.
 Q_{O_2} is the flowrate of oxygen in lance, or the rate of oxygen supply to the reactor, m^3/h , mol/s or kg/s.
 Q_{off} is the flowrate of gas leaving the reactor, mol/s.
 q is the rate of heat released from the reactor, kJ/s.
 q/O_2 is the heat released from the reactor by each kilogram of O_2 supplied into the reactor, kJ/kg.
 R is gas constant, J/mol K
 $Slag/O_2$ is the mass of slag produced by each kilogram of O_2 supplied into the reactor, kg/kg
 T is gas temperature, K or $^{\circ}C$.
 T_L is steel temperature, K or $^{\circ}C$.
 t is time after the initiation of reaction in reactor.
 V is the volume of crater reactor, m^3 .
 X_{O_2} is the molar fraction of oxygen in gas.
 X_{CO_2} is the molar fraction of carbon dioxide in gas.
 X_{CO} is the molar fraction of carbon monoxide in gas.
 X_{Fe} is molar fraction of iron in steel.
 X_{FeO} is molar fraction of FeO in slag.
 X_{MnO} is molar fraction of MnO in slag.
 x is the depth of crater reactor, m.

α is the amount of O_2 reacted for reestablishing the equilibrium of Reaction (11) during time period of dt , mol/s

ρ_{Fe} is specific mass of steel, kg/m^3 .

7. References

1. Ejima, K. Suzuki, N. Harada, and K. Sanbonggi, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., Vol. 17, pp.349-356, 1977.
2. S. Banya and Y. Matoba, Tetsu to hagane, V.48, 925-932, 1962
3. H. Sakao, Japan Society for Promotion of Science and Technology, 19th Committee of Steel Making: Recommended Equilibrium Value of Steel-Making, Tokyo, Nov., (1984), 114
4. S. Ban-ya and T. Iguchi, Japan Society for Promotion of Science and Technology, 19th Committee of Steel Making: Recommended Equilibrium Value of Steel-Making, Tokyo, Nov., (1984), 99
5. ISIJ, Iron and Steel Handbook, I: Ironmaking and Steelmaking, 3rd Ed., ISIJ, ed. Maruzen, Tokyo (1981) 14
6. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird: Molecular Theory of Gasses and Liquids, New York, Wiley, 1954
7. F. Heisterkamp and K. Lohberg: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1960), 813.
8. Y. Saito and T. Maruyama, Report of Mineral Research in Tohoku University 10(1954) 167
9. Y. Saito and T. Maruyama, Report of Mineral Research in Tohoku University 12(1956) 247
10. M. Kawakami, S. Yokoyama, K. Takagi, M. Nishimura and J. Kim: ISIJ Int., **37** (1997), 425.
11. Physical Chemistry of Metallurgy and Materials, ed. By Wenchao Li, Published by Metallurgical Industry Publisher, Oct, 2001
12. Refining Fundamentals, ed. By Qing Ma, Published by Metallurgical Industry Publisher, Oct, 2004
13. H. Sun, ISIJ International, Vol. 46, No. 11, pp. 1560–1569, 2006

生質物水熱液化技術研究

Hydrothermal Liquefaction from Biomass

陳登鑑¹、洪俊宏²、陳綺慧³、劉軒誠⁴、郭子禎⁵、陳維新⁶

Teng Chien Chen, Hung Chun Hung, Chi-Hui Chen, Hsuah-Cheng Liu, Tzu-

Chen Kuo, Wei-Hsin Chen

財團法人金屬工業研究發展中心

Metal Industries Research & Development Centre

國立成功大學航空太空工程學系

Department of Aeronautics and Astronautics, National Cheng Kung University

摘要

近年來因天然資源有限，因此再生能源成為各國研究發展重點。新興水熱液化技術可以克服傳統生質能技術必須乾燥之缺點，不須經由乾燥可直接將生質物轉化成燃料。本研究採用次臨界水熱液化法，加速藻渣水解液化，產生液體燃料，並加入鹼催化劑，減少焦炭化及汽化的副反應問題。本研究結果在廢藻渣進料固液比 40%、溫度在 320°C、催化劑 10%、壓力 100 bar、反應時間 60 分鐘反應條件下，廢藻渣生質油轉化率可達 45% 以上，進一步分析油品熱質，可達 8531 kcal/kg。未來此技術可發展運用於濕式廢棄物處理業者及再生能源產業，以提升我國生質能源產率。

關鍵字：生質物、水熱液化、生質油。

Abstract

Biomass is the alternative energy, which can apply energy transfer technology to replace fossil fuel. Biofuel can improve compatibility for combustions and storage. Hydrothermal liquefaction (HTL) is the best technology of treating wet wastes for fuels production. Around 10-20% solid content can be applied in the traditional Hydrothermal liquefaction technology, and the bio-oil conversion efficiency was

¹ 財團法人金屬工業研究發展中心，副工程師，

E-mail: chentc@mail.mirdc.org.tw

² 財團法人金屬工業研究發展中心生技能源組，副組長，

E-mail: junhung@mail.mirdc.org.tw

³ 財團法人金屬工業研究發展中心，副工程師，

E-mail: josephine@mail.mirdc.org.tw

⁴ 財團法人金屬工業研究發展中心，正工程師，E-mail: hcliu98@gmail.com

⁵ 財團法人金屬工業研究發展中心能源與精敏系統設備處，副處長，

E-mail: tckuo@mail.mirdc.org.tw

⁶ 國立成功大學航空太空工程學系，教授，

E-mail: chenwh@mail.ncku.edu.tw

below 40%. In this study, we try to develop novel technology for “Hydrothermal liquefaction of wet wastes from waste alga”. The results show that around 40% solid content was applied into this novel HTL technology, and the bio-oil conversion efficiency was reached at 45%, at the conditions of 270-320 °C, 5-15 MPa reaction pressure, and 60 min reaction time, while the heating value of produced bio-oil was 35 MJ/kg. In the future, the HTL technology can be upscaled to commercial in Taiwan and provide new and clean energy sources via waste energy recovery and utilization technologies.

Keyword: Biomass; Hydrothermal liquefaction; Bio-oil

一、前言

我國能源長年仰賴國外進口，絕大多數能源為化石燃料。大量使用化石燃料，引起嚴重環境污染與能源安全問題。研究顯示當地球溫度平均增加 2°C，將危害數百萬種類動植物，上百萬人流離失所[1-3]。我國於 2008 年公告「永續能源政策綱領」，成為再生能源發展的重要依據。除了開發具有競爭力的自產能源、降低二氧化碳排放目標之外，也能引領出本土化的相關再生能源工業發展，因此使用再生能源、生質能源取代化石燃料，以降低溫室效應，資源循環再利用目的。

相對化石燃油，生質燃料具有較高的生物降解，較低毒性和更低的污染物排放[3-8]，並有與現有動力設備相容的使用特性。根據 Utlu 和 Kocak (2008) 年所做的研究，使用生質燃料可以降低 14%CO₂ 排放量、17.1% CO 排放量和 22.5% 總廢氣排量[9, 10]。世界各國皆開始開發生質燃料技術，分別汽化、培燒、裂解及液化等不同技術[11]。有美國能源部於 2006 年時將生物燃油的生產歸類為目前立即可使用的技術，生質燃料也成為各國研究項目。我國在生質燃料產業上亦積極發展出生質燃油。

我國 103 年鍋爐重油使用量約為 150 萬公噸，佔所有能源密集工業石油產品消費約 10%[12]。近年來為節省化石燃油使用數量，許多單位嘗試加入生質燃油混合燃燒，一方面減少化石燃油使用量，另一方面能夠減少空氣污染量。經濟部能源局委託中油公司於 103 年測試，證實廢食用油轉酯化後廢油甲酯適合添加於鍋爐燃燒，添加比例可達 5%以上，硫氧化物減量 2%-12%，二氧化碳可減量 5%-22%，更符合環保的要求[13]，如國內廢食用油完全用於鍋爐燃燒，每年可減少約 7 萬公噸化石燃油使用量[14]。然而國內廢食用油除作為生質燃油用途外，亦可作為飼料油使用，導致國內料源不足、成本過高問題。若能夠利用國內現有大量濕式生質廢棄物作為料源轉廢為油，一方面可減少生質料源不足問題、提升水熱液化油產量、減少化石燃料依存度，另一方面可減少溫室氣體排放量，以符合聯合國巴黎氣候高峰會會員國在 2015 年簽署，達成 2100 年前全球平均氣溫上升不超過 2°C，並努力控制在 1.5°C 內的目標。

水熱液化法適用於含水率較高的生物質，在次臨界水的操作範圍內(如圖 1 中的 III)為水解反應。反應溫度約略為 275-370 °C 之間，壓力操作範圍在 40-220 bar 之間。水的離子積增加(如圖 2)，高度離子化的水可作為一種催化劑、脫氧劑，有利於生物質有機物水解，提高水熱液化油產率與熱值。

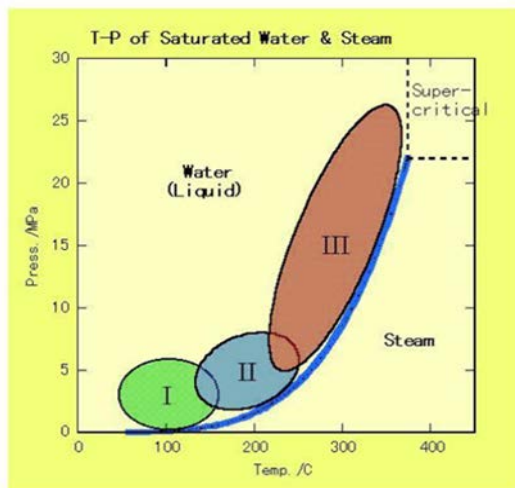


圖 1、水熱液化反應的操作範圍

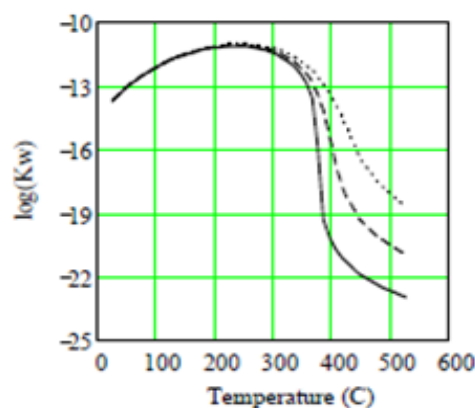


圖 2、水溫度變化與離子積變化

水熱液化操作於高壓條件下，升溫時水分保持液體狀態，所以焓值變化與熱能需求較小，在 25MPa 的高壓下，將水由常溫液態溫度升溫至 300 °C 液態時之能耗，較常溫液態水加熱至 100 °C 蒸汽時，節省 40% 熱量，說明如圖 3。

應用水熱液化反應進行能源轉換，目的是為了克服大部分生質廢棄物中高含水率問題，相較於生質物氣化(gasification)、熱裂解技術(pyrolysis)而言，本技術可以省去龐大加熱乾燥的成本，因此可以將各種高含水率料源直接進行轉換，例如：動物排泄物、廢水處理廠之有機污泥、廚餘、農業廢棄物等，可得到高熱值、低含氧量、低含水率生質燃料油[15]，熱值 29-35 MJ/kg[16]、含氧量 10-15%、含水率 5-10%，優於傳統熱裂解油熱值約 14-20 MJ/kg、含氧量 35-40%、含水率約 15-30%。

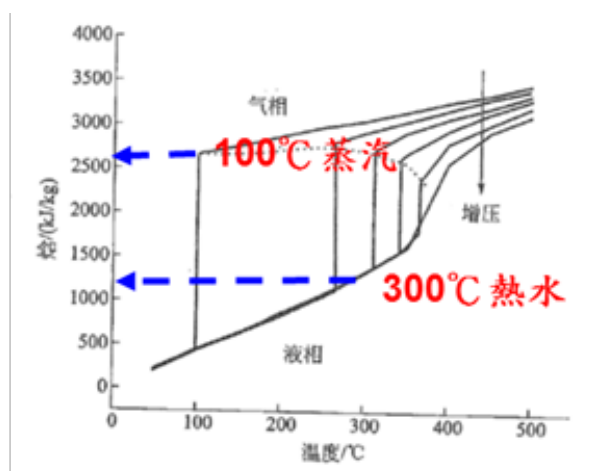


圖 3、水溫度與焓值變化

本研究擬以水熱液化技術處理處理微藻萃取營養物後廢藻渣及吸收二氧化碳氣體之固碳微藻廢棄物。以煙道氣、畜牧廢水養殖微藻固碳後，微藻體具污染源不適當作食品[17]、飼料使用，微藻體高含水率無法直接以燃燒方式去化。因此微藻體的去化再利用為國內產業如成大、台泥等微藻營養源萃取技術，及中鋼、中油、畜試所等單位推動煙道氣[18, 19]、畜牧廢水養殖微藻固碳及微藻萃取技術發展的關鍵瓶頸，影響農業生技產業永續發展。

二、研究方法

2.1 研究材料及設備

本研究以成大微藻為料源測試對象，微藻固含率固定在 40 wt%，表 1 該微藻之元素分析，氧含量為另外量測而非以扣除法計算，各種組成與過去分析相近，顯示微藻生質物在特性上差異不會過大。從分析中可發現微藻生質物之硫含量較一般化石原料低，在應用上可降低後續污染防治成本。

表 1、木顆粒元素分析

Element	C	H	O	S	N
%	46	0.42	45	0.06	0.17

財團法人金屬工業研究發展中心，於 103 年建置一套 250 mL，批次式熱化學液化設備，此設備具有攪拌裝置，轉速介於 100-900 rpm，外部電加熱裝置，最高加熱溫度為 400 °C，槽體耐壓最大承受壓力為 250 bar。設備圖如圖 4。

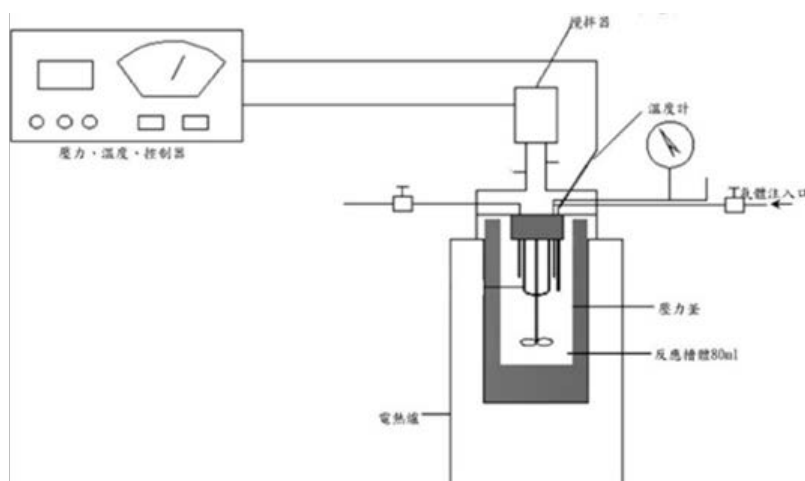


圖 4、水熱液化反應設備

2.2 研究方式

每批次將 100 g 的微藻(固含率 40 wt%)，置入反應槽體中，再加入適當催化

劑，於壓力 200 bar，不同溫度下探討微藻轉化成生質油的產率(計算方式如公式 1)。所產出的產物油、水、固形物，經由重力沉降分離方式，將上層油分離出來成為生質油。生質油再經由水分分析儀、元素分析儀、熱卡計分析其含水率、C、H、O、S、N 及熱質分析，以評估油品狀況。最後以燃燒測試方式測試油品燃燒程度，以評估油品之可燃性。

$$\text{計算方式: } \left(\frac{\text{生質油重量}}{\text{原始生質物重量}} \right) * 100\% \quad (1)$$

三、結果與討論

3.1 催化劑選擇

催化劑在水熱液化過程中扮演降低活化能、降低能源耗損及增加產率之關鍵角色^[20]。水熱液化法用於植物纖維素類之催化劑為可為鹼性催化劑^[3, 7, 15, 21-23]，將其水解後^[24]，可加速水熱液化轉化率、降低反應溫度、減少反應時間。故在本計畫中催化劑的選擇(K_2CO_3 、 KOH 及 $CaCO_3$)評估不同鹼催化劑及使用劑量對於水熱液化藻類的轉化率之影響。實驗結果如下圖 5 所示

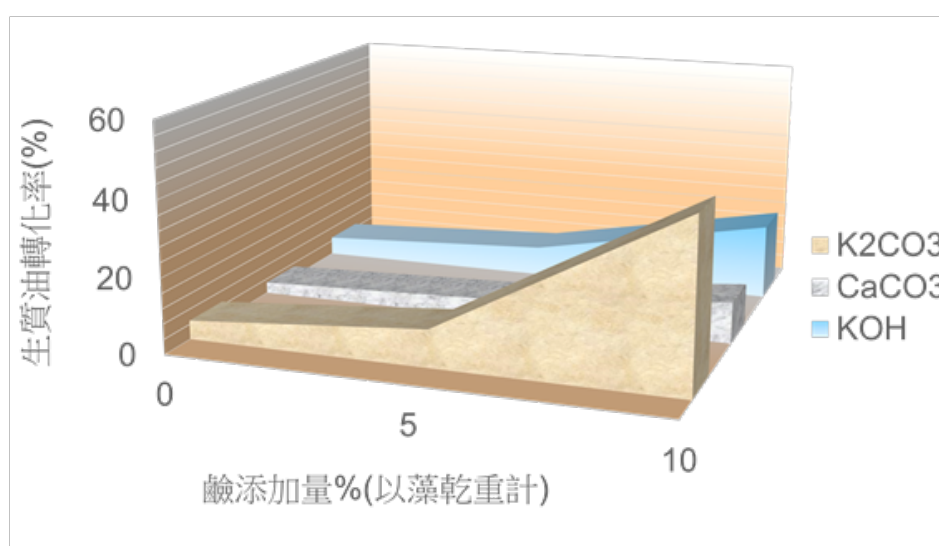


圖 5、不同催化劑對於藻類水熱液化生質油轉化率影響

從圖 5 顯示出， K_2CO_3 ，比起其他催化劑具有較強的催化能力，並且添加 10%的催化劑可提高生質油轉化率到達 45%以上，因此 K_2CO_3 為最佳的催化劑選擇。 K_2CO_3 催化劑於壓力容器中升溫至 180°C 以上，鹼催化劑釋出 OH-促進

大分子分解成小分子[25]；進一步升溫至 220 °C 以上，生質物會熱解出少量 CO、CO₂。在亞臨界水條件下易生成甲酸根促進氫氣生成，而氫氣可抑制焦炭產生，提高生質油產率如圖 6。

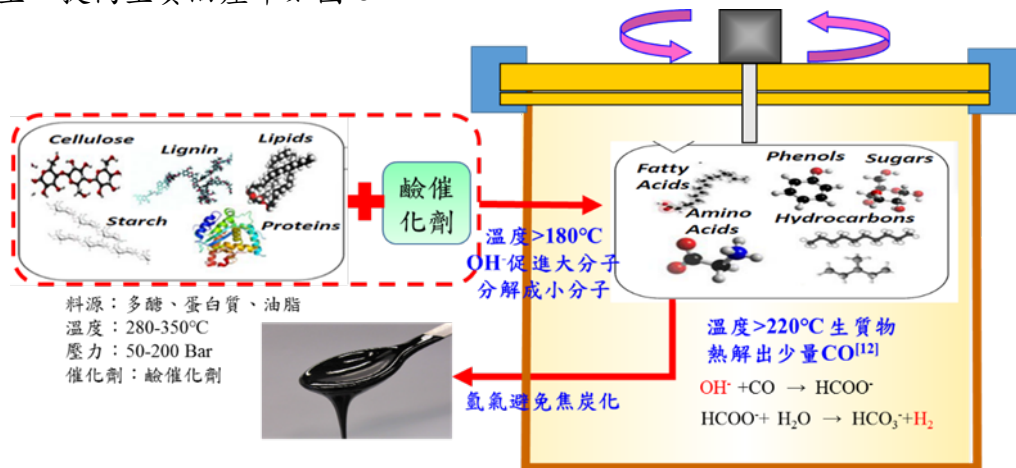


圖 6、K₂CO₃ 催化劑反應機制

3.2 反應溫度

反應溫度與反應時間在水熱液化製程當中為重要參數，根據相關研究水熱液化溫度範圍界於 270°C-370°C [21, 23, 26-28]，如圖 7。因此本研究探討不同反應溫度，其實驗結果如圖 8。

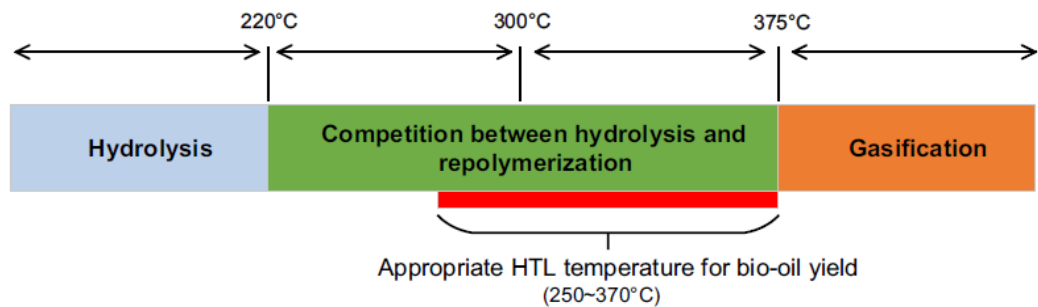


圖 7、水熱液化反應溫度範圍

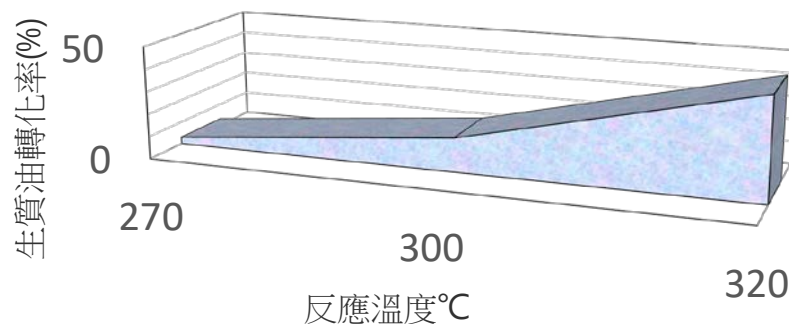


圖 8、水熱液化反應溫度影響

如圖 8 所示反應溫度在 320 °C 下，能產生最高生質油轉化率達 45% 以上。在 320 °C 溫度下，能夠充分將生質物中的大分子斷鍵成小分子，而之後在聚合成生質油，所產生的固體殘碳量最少，能夠將固形生質物充分轉化生成生質油。

3.3 反應時間

根據文獻指出反應時間介於 15-60 分鐘範圍內。若溫度過高、反應時間過久容易造成能耗過大、水熱液化油轉化率過低以及焦炭化問題[29]。本研究預計評估出最適水熱液化反應溫度與時間。實驗結果如圖 9 所示。

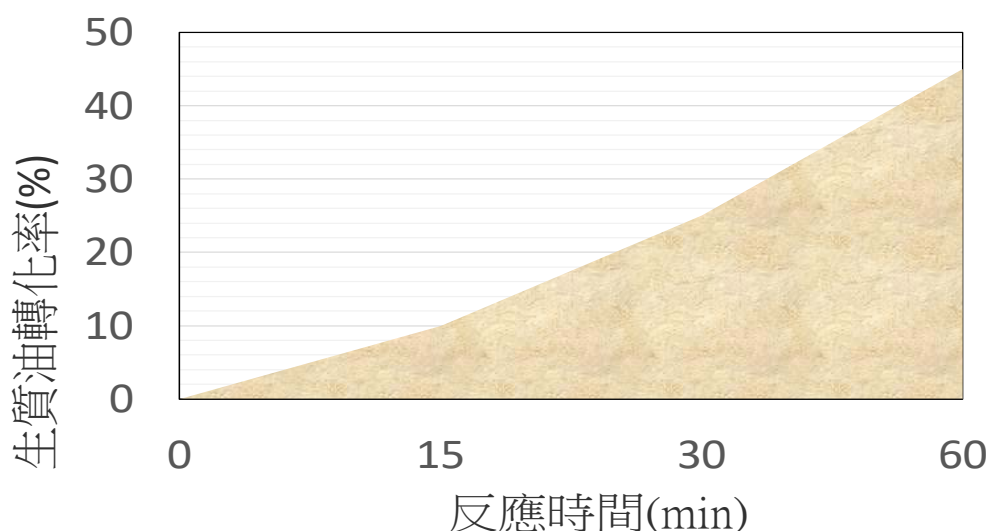


圖 9、水熱液化生質油轉化率與反應時間影響

誠如前述章節所述，微藻從大分子轉成生質油，必須經過大分子降解成小分子，小分子再次聚合成生質油的過程。而此過程需要耗費時間，若過短會造成生質油轉化率不高，若時間過長，容易再次發生再聚合狀況，形成焦炭產率過高，因此由圖 5 實驗結果所示，最佳的反應時間為 60 分鐘，可以有 45% 以上生質油轉化率。

3.4 油品分析

水熱液化油的油品特性分析包括水分、元素分析(EA)、高位發熱值(HHV)與元素分析。傳統熱裂解油油品通常氧含量過高，氫含量過低，以及水含量極高，因此造成油品品質不佳，而此次水熱液化油亦同時分析油品品質。此分析結果如下表 2。由表 2 數據顯示出，水分僅 1% 以下低於傳統熱裂解油 15-30%，含氧量約 15% 遠低於於熱裂解油 35-40%。因此水熱液化油熱質為傳統熱裂解油的 2 倍，品質高過於熱裂解油。

表 2、水熱液化油油品品質分析

分析項目	品質
水分(%)	<0.01
灰分(%)	1.22
C(%)	70.5
H(%)	10.5
N(%)	2.57
O(%)	15
S(%)	<0.01
濕基高位發熱量(kcal/kg)	8531

四、結論

利用水熱液化法將固碳微藻轉化成生質燃油，為處理含水率高生質物的最佳化技術，本研究構想利用水熱液化技術，固碳微藻固含量約 40%，先將加入 K_2CO_3 10% 鹼催化劑後，再升溫至 320 °C，壓力 50-150 bar 反應條件下，反應時間 60 分鐘，可產出生質油約 45% 左右，而分析生質油的熱質可達 8531 kcal/kg，與化石燃油熱質相差不多，優於熱裂解油約 4000 kcal/kg。分析油品中含水率僅 1% 以下，優於熱裂解油的 20-30% 含水率，因此水熱液化法研究相當成功，在未來有機會更進一步放大朝向商業化發展之程度。

五. 致謝

感謝經濟部能源局 106 年度經濟部研究機構能源科技專案-濕料源熱化學液化技術開發計畫補助。

六. 參考文獻

1. FOE, The use of palm oil for biofuel and as biomass for energy, in, 2006.
2. M. Finley, BP statistical review of world energy, in, 2013.
3. A. Ahmad, N.M. Yasin, C. Derek, J. Lim, Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (2011) 584-593.
4. M. Çetinkaya, Y. Ulusoy, Y. Tekin, F. Karaosmanoğlu, Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel, Energy Conversion and Management, 46 (2005) 1279-1291.
5. C. Carraretto, A. Macor, A. Mirandola, A. Stoppato, S. Tonon, Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations, Energy, 29 (2004)

2195-2211.

6. S. Morais, T.M. Mata, A.A. Martins, G.A. Pinto, C.A. Costa, Simulation and life cycle assessment of process design alternatives for biodiesel production from waste vegetable oils, *Journal of Cleaner Production*, 18 (2010) 1251-1259.
7. T.W. Charpe, V.K. Rathod, Biodiesel production using waste frying oil, *Waste Management* 31 (2011) 85-90.
8. C. Enweremadu, M. Mbarawa, Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 2205-2224.
9. A.N. Phan, T.M. Phan, Biodiesel production from waste cooking oils, *Fuel*, 87 (2008) 3490-3496.
10. Z. Utlü, M.S. Koçak, The effect of biodiesel fuel obtained from waste frying oil on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions, *Renewable Energy*, 33 (2008) 1936-1941.
11. W.-H. Chen, B.-J. Lin, M.-Y. Huang, J.-S. Chang, Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: a review, *Bioresource technology*, 184 (2015) 314-327.
12. 經濟部能源局, 臺灣能源指標, in, 2016.
13. 王玉樹, 國內廢食用油 中油助轉化工業燃油, in: 中國時報, 台灣, 2014.
14. 黃天如, 中油轉製生質燃油 可望解決廢食用油, in: 中國時報, 台灣, 2014.
15. D.C. Elliott, T.R. Hart, A.J. Schmidt, G.G. Neuenschwander, L.J. Rotness, M.V. Olarte, A.H. Zacher, K.O. Albrecht, R.T. Hallen, J.E. Holladay, Process development for hydrothermal liquefaction of algae feedstocks in a continuous-flow reactor, *Algal Research*, 2 (2013) 445-454.
16. U. Jena, K. Das, J. Kastner, Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*, *Bioresource technology*, 102 (2011) 6221-6229.
17. 都基峻, 曾萍, 石应杰, 王清, 张凡, 模拟烟气条件下野生混合微藻的培养, *环境科学研究*, (2010) 366-370.
18. 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, *科學發展月刊*, 510 (2015) 12-16.
19. 李澤民, 周德珍, 黃材成, 微藻作為催化劑進行光反應器固定煙道氣二氧化碳以生產氣態生質能之技術開發, in, 輔英科技大學 生物科技系, 2013.
20. U. Jena, K.C. Das, J.R. Kastner, Comparison of the effects of Na_2CO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, and NiO catalysts on the thermochemical liquefaction of microalga *Spirulina platensis*, *Applied Energy*, 98 (2012) 368-375.

21. S. Yin, R. Dolan, M. Harris, Z. Tan, Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 3657-3664.
22. Y. Zhu, K.O. Albrecht, D.C. Elliott, R.T. Hallen, S.B. Jones, Development of hydrothermal liquefaction and upgrading technologies for lipid-extracted algae conversion to liquid fuels, *Algal Research*, 2 (2013) 455-464.
23. L. Garcia Alba, C. Torri, C. Samorì, J. van der Spek, D. Fabbri, S.R. Kersten, D.W. Brilman, Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept, *Energy & fuels*, 26 (2011) 642-657.
24. 鄭冀魯, 孔永平, 陳榮霞, 一種病死豬的無害化、資源化處理方法, in, Google Patents, 2015.
25. G. Kumar, S. Shobana, W.-H. Chen, Q.-V. Bach, S.-H. Kim, A. Atabani, J.-S. Chang, A review of thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuels: chemistry and processes, *Green Chemistry*, 19 (2017) 44-67.
26. L. Zhang, P. Champagne, C. Xu, Bio-crude production from secondary pulp/paper-mill sludge and waste newspaper via co-liquefaction in hot-compressed water, *Energy*, 36 (2011) 2142-2150.
27. Y. Qu, X. Wei, C. Zhong, Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water, *Energy*, 28 (2003) 597-606.
28. U. Jena, K.C. Das, J.R. Kastner, Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 6221-6229.
29. S. Zou, Y. Wu, M. Yang, C. Li, J. Tong, Bio-oil production from sub- and supercritical water liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* and related properties, *Energy & Environmental Science*, 3 (2010) 1073-1078.

戶外培養嗜熱藍綠菌在平板反應器固碳及
生質組成變化之研究

**Outdoor Cultivation of *Thermosynechococcus* sp. with Flat
Plate Photobioreactors for CO₂ Fixation and Cellular
Composition Variation**

曾啟銘¹、陳廉潔²、薛欣達³、蘇峙銘⁴、朱信⁵、雷大同⁶、申永輝⁷

Chi-Ming Tseng, Hsin-Ta Hsueh, Chih-Ming Su, Yu-Ting Lin, Hsin Chu,

Dah-Tong Ray, Yun-Hwei Shen

國立成功大學資源工程學系

Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University

國立成功大學環境工程學系暨永續環境實驗所

Department of Environmental Engineering and Sustainable Environment Research

Laboratories, National Cheng Kung University

國立成功大學資源工程學系

Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University

摘要

本研究選定乙株耐熱藍綠菌 *Thermosynechococcus* CL-1 (TCL-1) 在平板式光合反應器(flat plate photobioreactors, FPPBR)進行戶外高密度培養，以了解以往室內與現行戶外培養生質體產量、固碳率及生質組成變化之差異。研究結果顯示戶外最大固碳率接近 3 g CO₂/L/d，小於室內控制良好條件下之 5.9 g CO₂/L/d，但戶外培養仍可獲得最大碳水化合物含量為 70%。本研究亦證實戶外培養該高溫藍綠菌株之藻藍素及類胡蘿蔔素分別可達 5%、1%及 60%之高含量。但由於藻藍素為光捕捉色素，其含量會受到光的影響，其穩定含量以光強度控制良好之室內培養較戶外培養為佳，而類胡蘿蔔素亦有相同趨勢。因此，如何在合理的成本下控制條件來穩定生長目標物質，係未來可努力之目標。

關鍵字：平板光合反應器、二氧化碳固定、藻藍素、類胡蘿蔔素、碳水化合物

¹ 國立成功大學資源工程學系，博士候選人

² 國立成功大學永續環境實驗所，研究助理

³ 國立成功大學永續環境實驗所，助理研究員，adathen@mail.ncku.edu.tw

⁴ 國立成功大學環境工程學系，博士候選人

⁵ 國立成功大學環境工程學系，教授，chuhsin@mail.ncku.edu.tw

⁶ 國立成功大學資源工程學系，教授

⁷ 國立成功大學資源工程學系，教授

Abstract

Outdoor cultivation was carried out in flat plate photobioreactors (FPPBR) with dense culture by a thermophilic cyanobacterium named *Thermosynechococcus* CL-1 (TCL-1) to figure out the difference on biomass production, CO₂ fixation, and cellular compositions. It indicated that the maximal carbon biofixation rate of indoor cultivation, 5.9 g CO₂/L/d, is better than that of outdoor, about 3 g CO₂/L/d. However, the carbohydrate content of biomass from outdoor cultivation, 70%, is much better than that from indoor. The results also showed the content of phycocyanin and carotenoid could be high value, 5% and 1% at the specific conditions. However, these two high light sensitive pigment under indoor cultivation is much stable than outdoor. Consequently, the production of phycocyanin, carotenoid, and carbohydrate under outdoor cultivation via economic and analyses and control is potential.

Keyword: Flat plate photobioreactor, CO₂ fixation, Phycocyanin, Carotenoids, Carbohydrate

一、前言

全球氣候異常的力道不斷加遽，為達成溫室氣體排放減量的共識，全球於 2015 年 12 月於巴黎召開聯合國氣候峰會 COP21[1]。為全球均溫不超過 2°C 增溫的目標來努力。而強化自然界光合固碳的能力，係對抗人為排碳的重要策略。

1990 年代，日本廣泛地進行以發電廠煙道氣所含之 CO₂ 培養微藻【Matsumoto, et al., 1995；Maeda, et al., 1995】[2-3]，廢氣溫度皆以降溫方式來避免對微藻的傷害。Brennan 與 Owende【2010】[4]整理以固碳為目的藻種進行比較，其中以 2% CO₂ 培養 *Chlorella* sp. 之產率最高(1.455 g l⁻¹ d⁻¹)。因此，相較於高溫藻種，低中溫藻種(25-30°C)針對煙道氣的使用上，有其限制。

若由 web of science 搜尋“CO₂ capture”關鍵字，2015 年至 2016 年 7 月止，共可獲得 3033 篇期刊文章。進行共字(co-words)分析後所得之策略圖(strategy scheme)，如圖 1 所示[5]。依中心度(centrality)及密度(density)來看，氣體貯存、吸附劑及吸收劑的開發，是目前關鍵性且高度發展的課題(第一象限)。微藻或藍綠菌在該主題之文章出現具有高密度，但低中心度。該結果顯見，微藻在二氧化碳捕捉的議題上雖高度發展，但仍為較孤立之主題(第二象限)。若進一步由微藻或藍綠菌相關關鍵字分析結果來看，生質柴油、生質體產出及光合反應器才是主要的重點項目[5]。

事實上，依台灣地小人稠的特性來看，如麻瘋樹之屬的能源作物係大面積需求，以微藻較具彈性的培養方式較合適台灣發展。其中又以平板光合反應器(flat plate photobioreactors, FPPBR)兼具光透及土地需求少，較適合我國的特性。

針對一系列嗜熱藍綠菌 *Thermosynechococcus* CL-1 (TCL-1)以 FPPBR 以高密

度培養之室內實驗室研究，證實 TCL-1 的確有高度潛力可在固碳的同時生產碳水化合物及色素。因此，本研究進一步在 FPPBR 將 TCL-1 進行戶外培養，以了解 TCL-1 在戶外條件下，固碳的同時，碳水化合物、藻藍素及類胡蘿蔔素產出的狀況。為 TCL-1 在固碳應用面及價值鏈上，朝實用面更進一步。

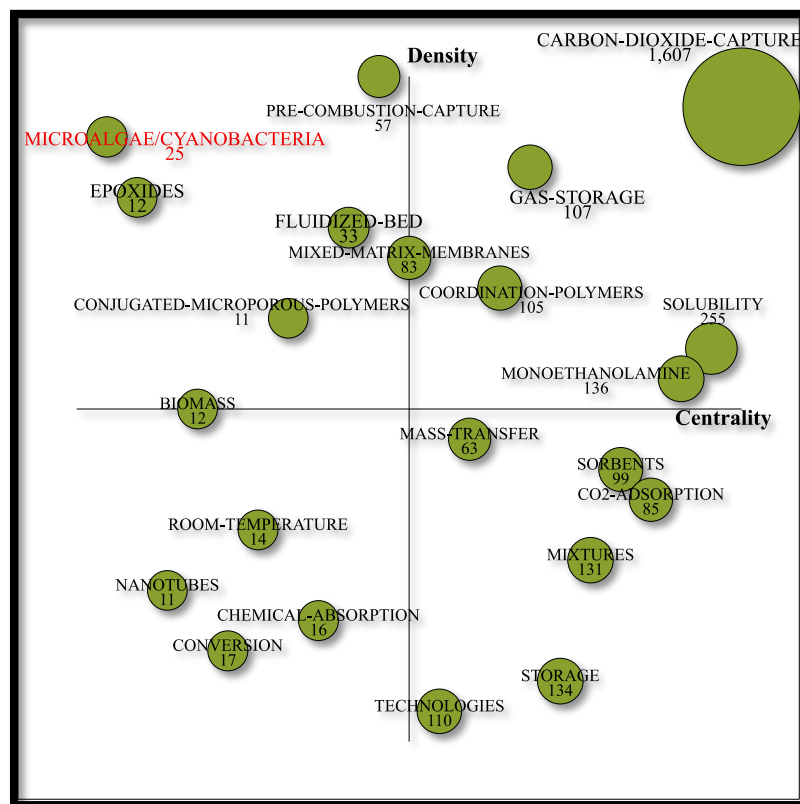


圖 1、二氧化碳捕捉之主題在 2015 年至 2016 年 7 月之關鍵字策略圖[5]

二、研究方法

2.1 菌種及植種

本研究之嗜熱藍綠菌 TCL-1 係由台東金崙溫泉分離而得[6]。TCL-1 於 30 L 之 FPPBR(長 1 米、高 1.5 米及 2 公分光徑)，光照為雙面各 23 支日光燈管(Philips, TL5-21W)及控溫 50°C 半批次培養，做為實驗植種的來源。

培養時以三倍的 modified Fitzgerald (MF) medium 進行培養，培養基成份(mg L⁻¹)為 7,920 NaHCO₃、2,040 Na₂CO₃、1,488 NaNO₃、117 K₂HPO₄、225 MgSO₄·7H₂O、108 CaCl₂·2H₂O、174 Na₂SiO₃·9H₂O、18 FeC₆H₅O₇、18 citric acid、3 Na₂EDTA 及 3 mL L⁻¹ Gaffron solution [7]。

2.2 戶外培養系統

本研究高密度培養之 FPPBR 為 1.5 公分光徑，1 公升的工作體積。由上述 30

L 之藻源取出之藻水進行離心(3,420 g) (KUBOTA, 5930)，再進行植種。植種後設定之初始濃度 0.5 g/L。培養基則採用 MF 培養基，但部分培養基比例進行調整。

為提供有效的混合，FPPBR 底部以曝氣管進行 0.5 vvm 的通氣，並於進氣前端提供水氣飽和瓶，以避免反應器水份物理性的散失。若溫度需要控制，則透過加熱或降溫控制器控制在 $50 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (HIPOINT, FH-130)。

2.3 戶外培養策略及流程

本研究之戶外培養策略共包括高低氮濃度培養、不同曝氣量、不同碳源條件及不同反應器型式比較。細部條件設定及流程如圖 2 所示。

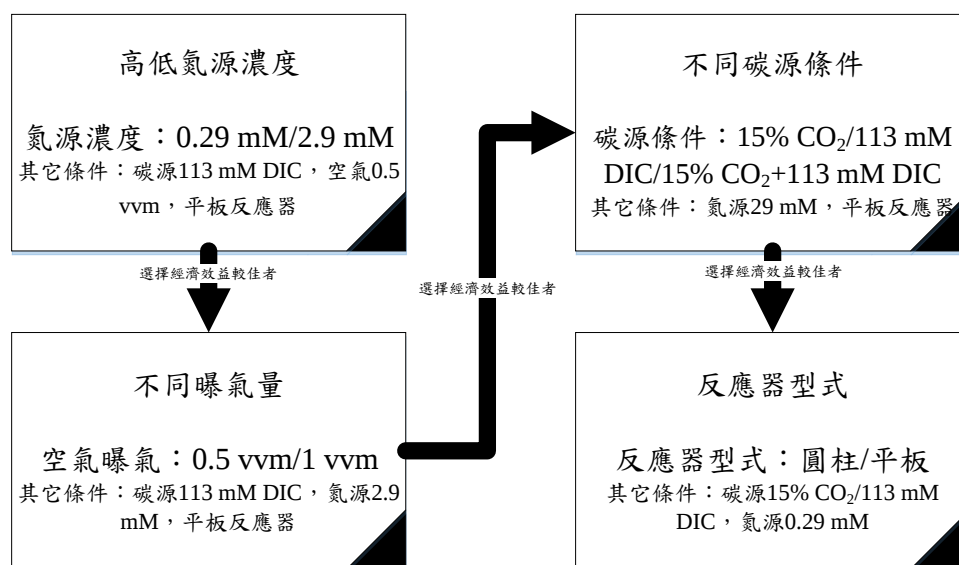


圖 2、戶外培養之策略及操作流程

另外，戶外培養之施行期間為 2013 年 9 月至 12 月，各培養時間之日均溫及平板反應器內之均溫及試驗條件如表 1 所示。

表 1、戶外及平板反應器內各試驗時間點之日平均溫度

項目 日期	試驗條件	試驗代號	戶外 日平均溫度(°C)	平板反應器內 日平均溫度(°C)
9/17	不同氮源濃度	T0917	29.3	46.3
10/18	不同氮源濃度	T1018	25.6	40.8
11/26	不同氮源濃度	T1126	21.0	34.8
11/29	不同曝氣量	T1129	15.9	50*
12/03	不同碳源條件	T1203	19.0	50*
12/10	不同反應器型式	T1210	19.5	50*

註：*表示內部控溫

2.3 生質體增長及組成分析

實驗期間之測點，每次取樣 2 至 10 mL 之藻水，進行過濾(0.45 μm glass fiber filters; Advantec, GC-50)、乾燥(105°C、24 小時)及稱重(METTLER TOLEDO, MS-105)以決定藻水的濃度。

為進行生質體組成分析，藻水取出後進行離心 2,790 g (BOECO, U-32R)、清洗三次及冷凍乾燥(EYELA, FDU-1200)，以獲得待分析的樣本。為量測 TCL-1 之碳含量，取約 3.5 mg 之乾燥藻體進行元素分析(Elementar, Vario EL III)。二氧化碳固定率則是以生質體中的碳增量乘以 3.67 (= 44/12)換算而得。

藻藍素分析以 0.5 g 乾藻體至於器皿中，使其溶解在 193.3 ml 二段水及 6.7 ml lysozyme 之溶液中。在 -70°C 結凍後在 4°C 解凍，再經 10,000 rpm 離心 15 分鐘後將固體物移除；經純化管柱純化後，以 OD_{280nm} 及 OD_{620nm} 確認純度後，PC 含量以分光在 620 及 652 nm 之測值代入下式進行計算[8]：

$$\text{PC concentration (mg mL}^{-1}\text{)} = (\text{OD}_{620\text{ nm}} - 0.474 * \text{OD}_{652\text{ nm}}) / 5.34$$

$$\text{PC content (\%)} = \text{PC concentration} / \text{dried biomass weight} \times 100\%$$

類胡蘿蔔素分析取約 5 mg 乾藻體至於器皿中。加入 1 ml，60% w/w KOH 與藻體混合後，再以超音波 10 分鐘，混合均勻後加熱 40°C、40 分鐘。接著將樣本置於暗房中 4°C，以搖晃器搖晃混合 24 小時。再添加 1 ml ethyl ether 萃取藻體直到澄清。接著將萃取液以氮氣吹乾後添加 5 ml 丙酮在 OD_{444 nm} 測定之，以標準曲線進行類胡蘿蔔素含量標定。

三、結果與討論

本研究共有幾項操作變數及應變數。操作變數包括氮源濃度、曝氣量、不同碳源條件及反應器類型。而應變數則以固碳速率、碳水化合物含量、類胡蘿蔔素含量及藻藍綠含量來呈現。以下分節進行說明。

3.1 氮源濃度對平板反應器戶外培養 TCL-1 之影響

如圖 3 所示，9/17 培養 TCL-1 之固碳速率明顯較 10/18 及 11/26 為高，由平板內的溫度來看，9/17 平板溫度為 46°C，而 10/18 及 11/26 則約為 40 或以下的相對低溫，顯見溫度的影響相當明顯。再者，在較高溫之氣候下，低氮培養下明顯較高氮為好。因此，在經濟效益的考量下，以低氮培養為後續培養之條件。

由圖 4(a)可明顯看出，在高溫生長的條件下(9/17)，較 10/18 及 11/26 之碳水化合物含量為低，其主要原因可能由於後者處於逆境，造成碳水化合物累積之潛勢，碳水化合物最大含量可達 79%。再者，三個培養時段之結果，皆以低氮的條件下，較有利於碳水化合物之累積，這與其它相關研究之結論一致 [7]。由圖 4(b)所示。低氮的條件下，皆較有利於類胡蘿蔔素的累積，其原因可能是由於在低氮下，需要累積較多的類胡蘿蔔素來避免光傷害之緣故。而由圖 4(c)看出，9/17 生

長期間所累積的藻藍素較多，而高低氮源的影響則相對較不明顯。

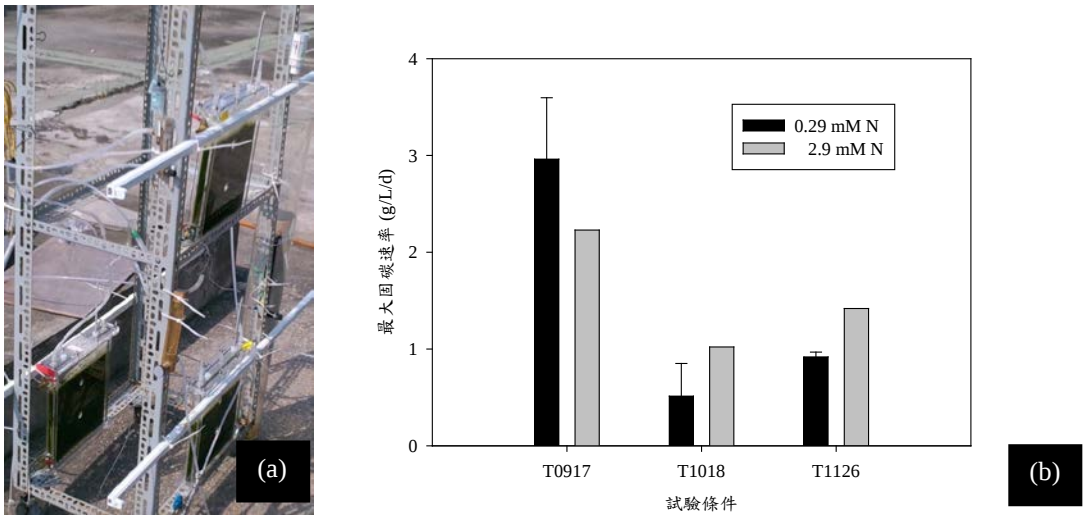
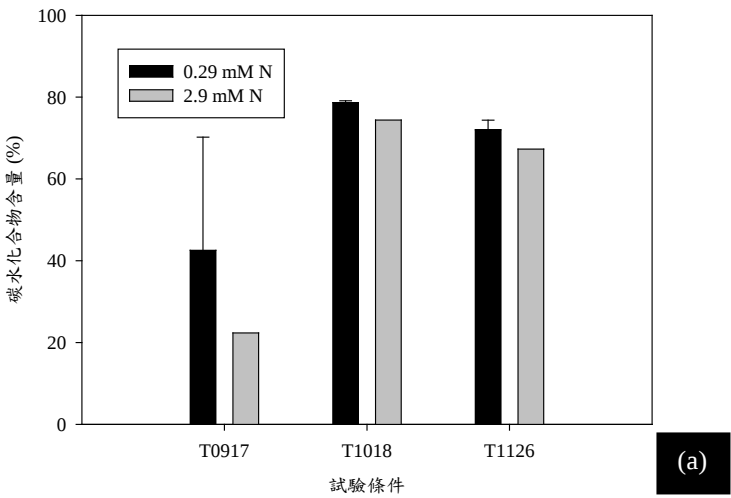


圖 3、不同氮源濃度下戶外培養 TCL-1 之固碳速率

(a)戶外試驗照片；(b)試驗結果



(a)

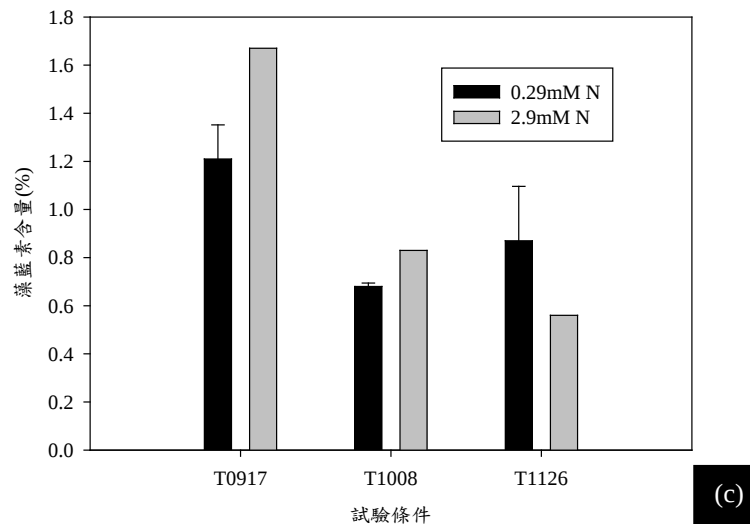
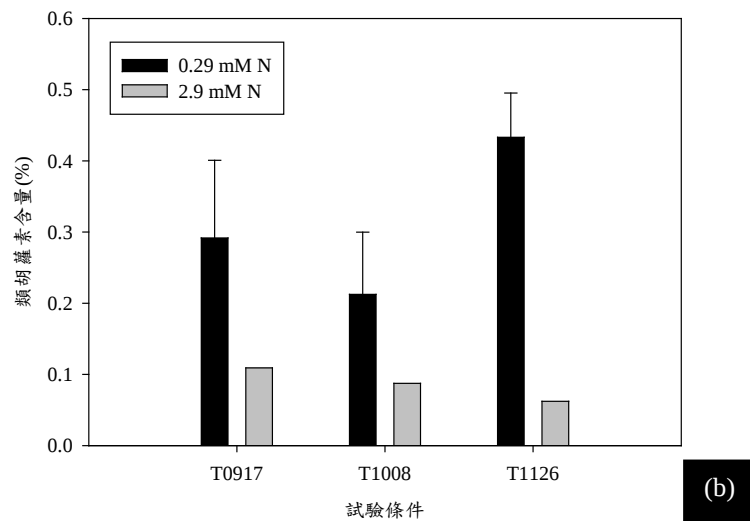


圖 4、不同氮源濃度下戶外培養 TCL-1 之生質體組成

(a)碳水化合物含量；(b)類胡蘿蔔素含量；(c)藻藍素含量

3.2 不同曝氣量對平板反應器戶外培養 TCL-1 之影響

如圖 5 所示，高曝氣量(1 LPM)之最大固碳速率明顯地比 0.5 LPM 下還高，說明高進氣量可以有助 TCL-1 之生長，可能原因是幫助 TCL-1 受光更均勻，也使光合作用產生之氧氣迅速離開培養液。另外，以理想氣體方程式推估，由於高曝氣量下每天所提供之二氧化碳量為 0.016 莫耳，而低曝氣量下僅為一半，是故，碳源供應上的差異也可能造成培養結果的不同。

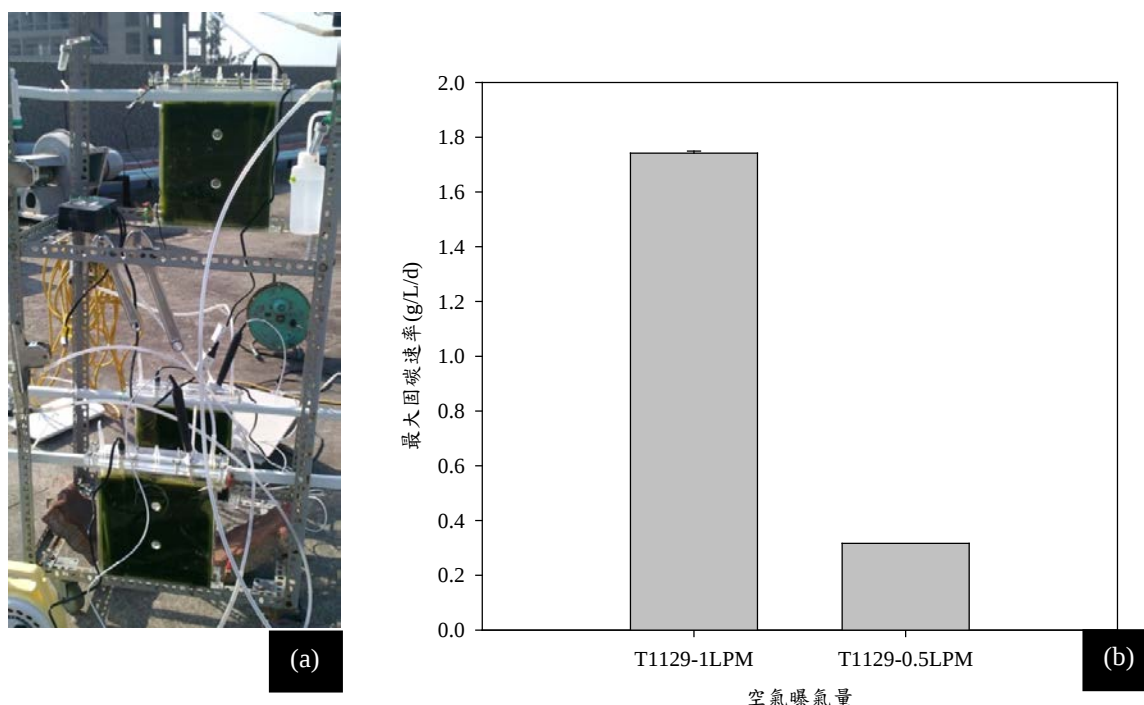


圖 5、不同曝氣量下戶外培養 TCL-1 之固碳速率(0.29 mM N)

(a)戶外試驗照片；(b)試驗結果

3.3 不同碳源條件對平板反應器戶外培養 TCL-1 之影響

如圖 6 所示，在進氣量相同且添加無機碳之條件下，進氣為空氣，其最大固碳速率為 1.94 g/L/d，進氣為 15% CO₂ 時，其最大固碳速率達 2.31 g/L/d，顯示通氣 15% CO₂ 對 TCL-1 的生長影響比空氣曝氣有利。然而，在未添加無機碳，僅曝 15% CO₂ 對 TCL-1 則明顯較有添加無機碳下有較不好的生長。

實際以理想氣體方程式進行估算，進氣為空氣條件下，曝氣碳源為每天 0.016 莫耳，而添加無機碳量為 0.19 莫耳；進氣條件為 15%CO₂ 時，其添加無機碳量一樣為 0.19 莫耳，曝氣碳源則為每天 8.2 莫耳；未添加無機碳，僅曝氣 15%CO₂ 碳源則為每天 8.2 莫耳。

進氣為空氣之實驗過程中，培養液中的無機碳(碳酸氫鈉)逐漸被 TCL-1 利用而使得培養液 pH 值逐漸拉高至 10.3。由過去相關試驗顯示[6]，控制較低之 pH 條件，有利於 TCL-1 之分裂生長。相反地高 pH 值相對傾向於僅維持細胞增長而不利於分裂。顯然通入 15% CO₂ 導致培養液為酸性，酸鹼中和之結果培養液呈弱鹼性，這 pH 生長條件比曝空氣更利讓 TCL-1 分裂生長。除酸鹼值外，碳源供應上的差異，也可能是造成生長不同的原因之一。若僅曝 15% CO₂ 而未添加無機碳僅曝氣的狀況也顯示，儘管曝氣碳源量似乎遠大於無機碳的添加量(以 1 天的量來計算)，然而曝氣之碳源似乎無法有效留於培養液中，而造成表現上較有

添加無機碳者為差。

如圖 7 所示，相較於通入 15% CO₂ 且添加無機碳，其它二條件似乎為逆境。然而所缺乏者為建構生質體之碳源，因此，碳水化合物含量之表現上似乎與固碳速率相當一致。而在類胡蘿蔔素與藻藍素含量方面，似乎以有進行 15% CO₂ 曝氣的條件較好。猜測原因可能與酸鹼值有關，但相關機制則尚不清楚。

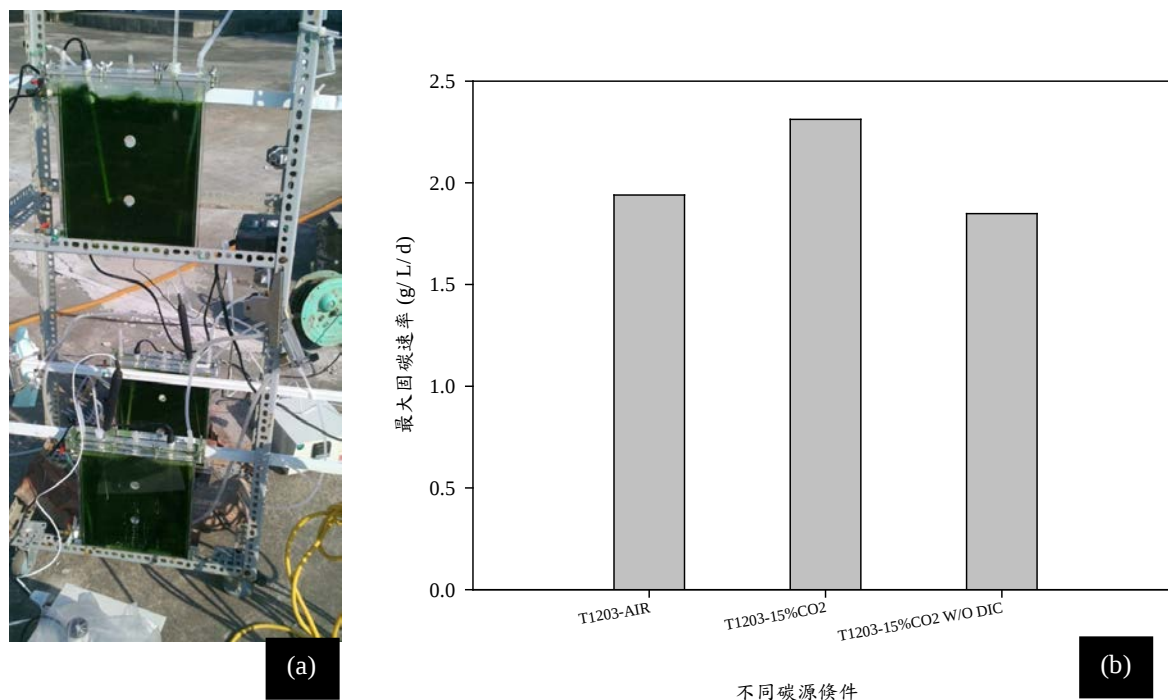


圖 6、不同碳源條件下戶外培養 TCL-1 之固碳速率(曝氣量 1 LPM & 0.29 mM N) (a)戶外試驗照片；(b)試驗結果

3.4 不同反應器型式戶外培養 TCL-1 之影響

如圖 8 所示，不同反應器進氣條件皆為空氣曝氣量 1 LPM、初始藻密度為 0.5 g/L，培養近 80 小時，反應器為管柱(2 組)和平板(2 組)。管柱式反應器規格為長 103 cm、光徑 11 cm、工作體積為 6 L，材質為壓克力。平板反應器規格為長 40.5 cm、高 60 cm、光徑為 6 cm、工作體積為 6 L，材質為玻璃。平板與管狀之最大固碳速率相比，平板略低一點，估計是平板光徑較管狀短，在初始養殖濃度 0.5 g/L 屬低濃度養殖，相同光照強度條件下，光徑較短可能導致對 TCL-1 之光傷害較大。

如圖 9 所示，平板之碳水化合物明顯比管狀培養下高，說明在不利生長之條件下，TCL-1 會累積較高的碳水化合物。而在類胡蘿蔔素方面，由於其生成與光照強度有正相關，因平板比管狀具有更高的光照強度，因此是造成平板的類胡蘿

葡素比管狀高之原因。在藻藍素方面，由於其生成與氮源有正相關，在相同 0.29 mM 低 N 源條件下，平板與管狀之藻藍素含量則相當接近。

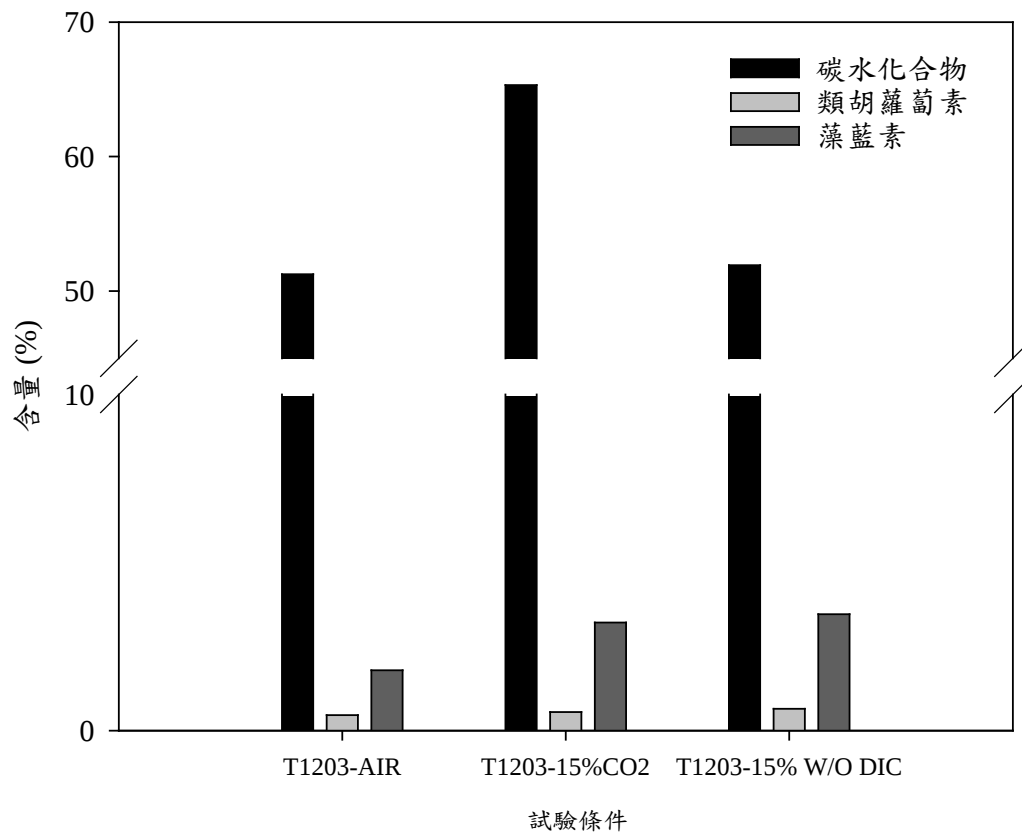


圖 7、不同碳源條件戶外培養 TCL-1 之生質體組成
(曝氣量 1 LPM & 0.29 mM N)

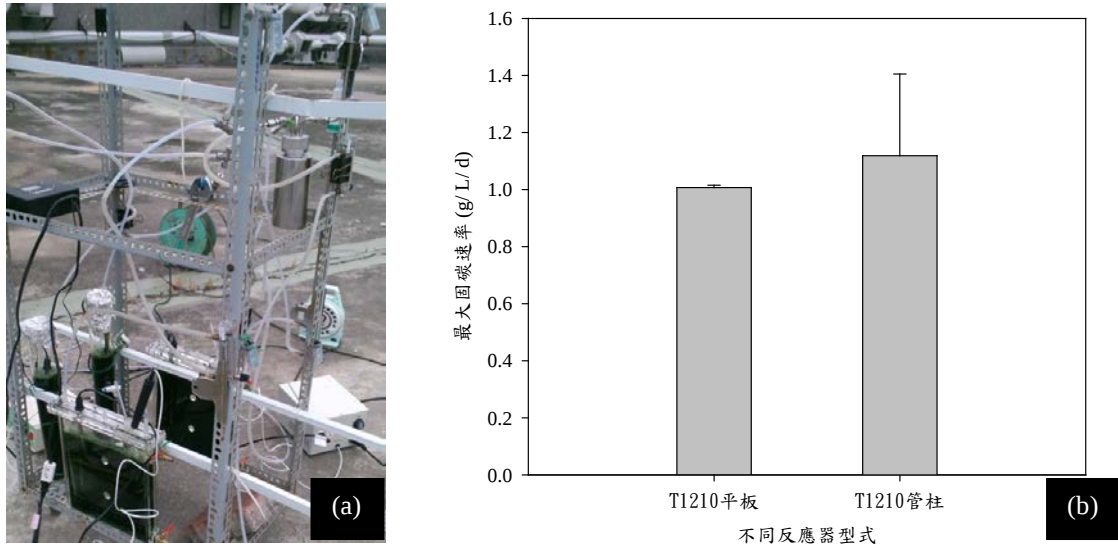


圖 8、不同反應器型式戶外培養 TCL-1 之固碳速率(15% CO₂ 1LPM & 0.29 mM N) (a)戶外試驗照片；(b)試驗結果

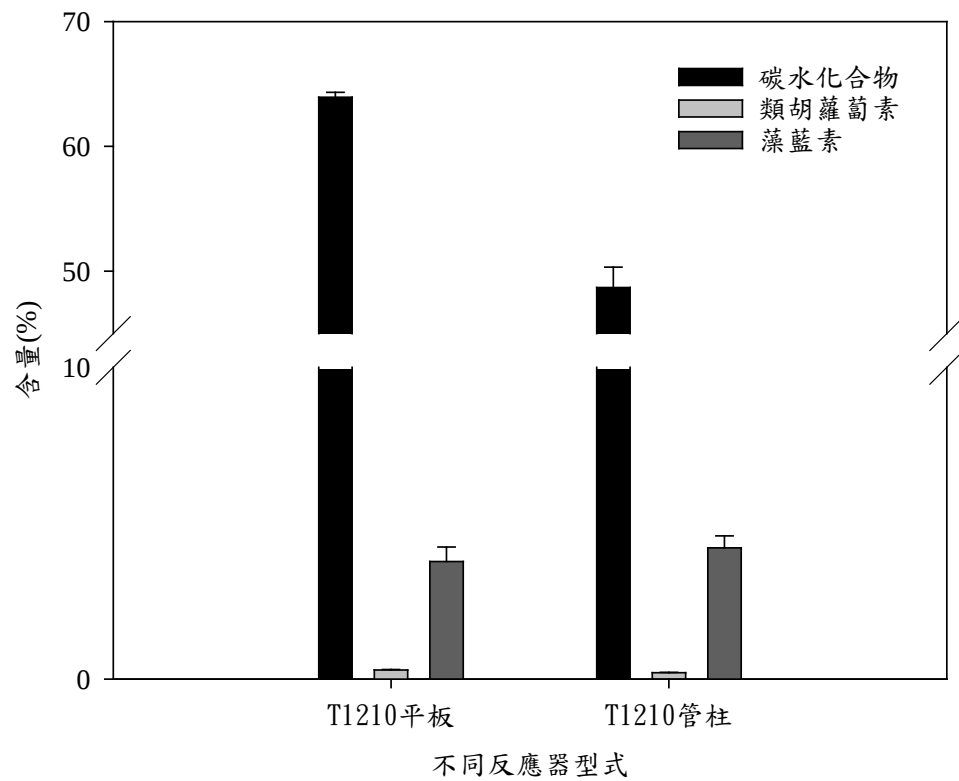


圖 9、不同反應器型式戶外培養 TCL-1 之生質體組成
(15% CO₂ 1LPM & 0.29 mM N)

四、結論

本研究證實戶外培養下之可行性。該高溫藍綠菌株之最大固碳速率可接近 3 g CO₂/L/d，而其藻藍素及類胡蘿蔔素分別可達 5%、1%及 60%之高含量。但礙於戶外條件光強度之變異，無論是藻藍素或是類胡蘿蔔素之色素含量皆有極大的差異性。因此，如何在合理的成本下控制條件來穩定生長目標物質，係進一步研究之課題。

五、誌謝

本研究感謝科技部經費之支助(NSC-102-2622-E-006-015-CC2)

六、參考文獻

1. <http://newsroom.unfccc.int/paris/>
2. Matsumoto, H., Shioji, N., Hamasaki, A., Ikuta, Y., Fukuda, Y., Sato, M., Endo, N. and Tsukamoto, T., Carbon dioxide fixation by microalgae photosynthesis using actual flue gas discharged from a boiler. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, Vol. 51/52, pp. 681–692, 1995.
3. Maeda K., Owada M., Kimura K., Omata K. and Karube I., CO₂ fixation from the flue gas on coal-fired thermal power plant by microalgae. *Energy Convers. Mgmt*, Vol. 36 (6-9), pp. 717–720, 1995.
4. Brennan, L. and Owende, P., Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew Sust. Energ. Rev.*, Vol. 14, pp. 557-577, 2010.
5. Hsueh H. T., Potential of CO₂ elimination and valued byproducts production by marine microalga isolated from Southern Taiwan, *J Microb Biochem Technol*, Vol. 8, pp. 39, 2016.
6. Hsueh H. T., Chu H. and Chang C. C., Identification and characteristics of a cyanobacterium isolated from a hot spring with dissolved inorganic carbon. *Environ Sci Technol*, Vol. 41, pp. 1909–1914, 2007.
7. Su C. M., Hsueh H. T., Li T. Y., Huang L. C., Chu Y. L., Tseng C. M. and Chu H., Effects of light availability on the biomass production, CO₂ fixation, and bioethanol production potential of *Thermosynechococcus* CL-1. *Bioresour Technol*, Vol. 145, pp. 162–165, 2013.
8. Chen C. Y., Kao P. C., Tsai C. J., Lee D. J. and Chang, J. S., Engineering strategies for simultaneous enhancement of C-phycocyanin production and CO₂ fixation with *Spirulina platensis*. *Bioresour Technol*, Vol. 145, pp. 307–312, 2013.

生質柴油部分氧化重組產富氫合成氣之實驗研究

Experimental Study on Partial Oxidation from Biodiesel for Hydrogen-rich Syngas

賴銘彬¹、林克衛²、蘇脩聖³、李建德⁴、王永福⁵

Ming-Pin Lai, Ke-Wei Lin, Siou-Sheng Su, Chien-Te Lee and Yung-Fu Wang

財團法人車輛研究測試中心

Enviroment & Energy Issue Department, Automotive Research and Testing Center,
Taiwan, R.O.C.

光鹽檢測科技股份有限公司

Light-Salt Testing Co., Ltd., Taiwan, R.O.C.

摘要

本論文為探討廢食用油產製之生質柴油於部分氧化重組產富氫合成氣體與殘油之實驗研究。反應室設計乃利用多孔性介質(Porous Media)輔助觸媒之混成式堆疊方式，證實多孔性介質放置於觸媒床上游有助於液態燃料與空氣預混與預熱效果，進而提高反應觸媒溫度。控制參數包含燃料流率與空燃比；量測參數包含反應溫度、氣相產物濃度與液相產物之相對強度。研究結果證實最佳參數為A/F 4.7時，可獲得H₂產率為74.8%，CO產率達88.2%，合成氣體輸出功率4.0 kW，重組效率72.8%，以及碳轉換率達100%。此外，透過全二維氣相層析/飛行時間質譜儀(GCxGC-TOFMS)分析明確得知殘油組成大致分為酯(Ester)、羧(Carboxyl)、烯(Alkene)、苯(Benzene)與茚(Indene)等五類，主要成分以C₁₁H₂₀O₂、C₈H₁₄O₂、C₁₂H₂₂O₂、C₁₄H₂₈與C₁₀H₈為主。

關鍵字：生質柴油、部分氧化法、合成氣

Abstract

This study investigated the production of hydrogen-rich syngas and residual oil from the partial oxidation reforming of biodiesel created using waste cooking oil. The

¹ 財團法人車輛研究測試中心，副工程師，
E-mail: hydrogenlai@artc.org.com

² 財團法人車輛研究測試中心，工程師

³ 財團法人車輛研究測試中心，副工程師

⁴ 財團法人車輛研究測試中心，副理

⁵ 光鹽檢測科技股份有限公司，博士

control parameters included biodiesel flow rate and air/fuel (A/F) ratio. The measurement parameters included reaction temperature, concentration of gaseous product, and relative intensity of liquid product. The reaction chamber was designed to stack porous media for increasing the reactivity of the catalyst, verifying that placing porous media on a catalyst bed facilitates the premixing and preheating of biodiesel and air, and thereby increases the catalyst temperature. These results demonstrated that at optimal parameter settings (i.e., an A/F ratio of 4.7), the yield of H₂ was 74.8% and the yield of CO was 88.2%. Also, under the same settings, the syngas output power was 4.0 kW, while the reforming efficiency and the carbon conversion efficiency were 72.8% and of 100%, respectively. Moreover, the comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS) analysis showed that the residual oil was mainly composed of ester, carboxyl, alkene, benzene, and indene, with corresponding main formulas of C₁₁H₂₀O₂, C₈H₁₄O₂, C₁₂H₂₂O₂, C₁₄H₂₈, and C₁₀H₈.

Keywords : Biodiesel, Partial Oxidation, Syngas

一、前言

美國能源資訊署(Energy Information Administration, EIA)預估全球 2030 年前能源使用市場仍以液態燃油(含生質燃油)為主軸，使得生質替代燃油應用仍是未來主要的發展方向。此外，國際間道路與非道路車輛污染法規越來越嚴苛，且國際癌症研究署(International Agency for Research on Cancer, IARC)更於 2012 年確認柴油引擎廢氣成分為致癌因子。對此引擎製造商與設備商也積極採行生質燃油做為提升引擎燃燒效率以及精進排氣後處理轉化之技術對應。我國目前能源政策綱領草案期於 2025 年達成非核家園目標，政策方針提到「多元自主來源」主要目標乃開發自產能源潛能，加強新及再生能源開發利用。而在「優化能源結構」主張穩定電力供應，更鼓勵有助區域供需均衡之分散式電源設置和提升能源轉換效率，降低電力系統碳排放，減少對環境衝擊與健康危害。再生能源發電系統相當多元，其中又以生質能發電方式較不受地域限制，可配合現有柴油發電機組調校直接進行分散式區域供電，並於市電聯併應用，有助於整合與擴大各類再生能源使用成效。從國際發展趨勢來看，生質柴油應用於發電機已成為小型區域發電穩定電力來源的選項，加上生質柴油引擎可產出電能、熱能、二氧化碳與水，相當有助於結合溫室農場、大學、游泳池、飯店，以及偏遠地區之能源供應設施。

國際間生質能應用產業發展逐年穩定成長，生質柴油以脂肪酸甲酯(Fatty Acid Methyl Ester, FAME)為主流。目前國內之生質柴油產製乃利用全廢食用油經轉酯反應(Transesterification Reaction)而得，有助於我國廢食用油去化，亦可以促

進零廢棄模式之循環經濟(Circular Economy)發展。於生質柴油發電機應用方面，生質柴油本身含有高比例之氧含量(約占 11 wt.%)，進而降低燃料之低發熱值(Lower Heating Value, LHV)，使得引擎性能於相同燃油消耗量時會等比例下降。因此生質燃料電力單元必須透過引擎調控，才能提升最佳動力輸出性能。然而，若能透過熱化學反應將部分熱能轉為化學能，如搭配車載生質柴油重組(Onboard Biodiesel Reforming)產富氫合成氣(H_2 -rich Syngas)技術，有機會提高引擎燃燒效率的效益，彌補生質柴油能量密度較低之問題。氫氣為地球上最佳的能源載體，可同時整合於再生能源與化石能源以進行能源型態之轉換，使得產氫技術整合於傳統內燃機引擎與新一代燃料電池儼然成為國際間發電系統開發商共同努力的方向。本研究擬先建立生質柴油產氫之特性研究，釐清控制參數對於富氫合成氣體產出之關係。

國際間，FAME 重組產氫之文獻相當有限，此技術屬初期萌芽階段，研究方向聚焦水蒸氣重組(Steam Reforming, SR)、自發熱重組(Auto-thermal Reforming, ATR)反應與部分氧化法(Partial Oxidation, POX)等[1]。Martin 等人[2]研究 Rh/ Al_2O_3 對於化石柴油(Ultra-low sulfur diesel, ULSD)與生質柴油(B7)水蒸氣重組產氫特性。實驗結果指出觸媒入口溫度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，水碳莫耳比 5，氣體空間速度為 $2200\text{-}2500\text{ h}^{-1}$ 條件設定下，ULSD 與 B7 之轉化效率分別為 97.6%與 98.7%。Nahar [3]利用吉伯士最小自由能方法(Minimization of Gibbs Free Energy Method)來進行熱力分析，理論分析乃利用 FAME 之主要成分 C18:1 油酸甲酯($C_{19}H_{36}O_2$)來進行計算。控制參數水碳莫耳比(WBFR)介於 3-12 之間，氧碳莫耳比(OxBFR)介於 0-4.8 之間，反應溫度介於 $300\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之間，操作壓力為常壓。ATR 實驗最佳參數 WBFR ≥ 9 ，OxBFR 為 4.8，反應溫度為 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 設定下， H_2 與 CO 產率分別為 68.8%與 91.66%。Cuba-Torres 等人[4]探討 MoO_2 對於生質柴油($C_{19}H_{36}O_2$)部分氧化重組產合成氣之特性研究。實驗結果指出 MoO_2 觸媒起燃溫度(Light-off Temperature)為 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反應溫度 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上之碳轉化率可達 95%以上；且 O_2/C 莫耳比 0.6 條件設定下， H_2 與 CO 產率分別可達 49%與 62%。再者，更發現過低的 O_2/C 莫耳比， MoO_2 將轉成 Mo_2C ，使得碳沉積於觸媒表面進而造成觸媒活性衰退。除此之外，賴銘彬[5]等人也透過理論分析結果得知，生質柴油($C_{19}H_{36}O_2$)部分氧化重組反應之最佳氧碳莫耳比($O_2/C_{19}H_{36}O_2$)介於 8.5-12 之間，反應溫度介於 $800\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $O_2/C_{19}H_{36}O_2$ 比為 8.5 時，反應溫度須達 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才可避開積碳區間。 $O_2/C_{19}H_{36}O_2$ 比為 12 時，積碳區間之臨界溫度約為 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。當 $O_2/C_{19}H_{36}O_2$ 比例為 8.5 時，熱中性溫度為 $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，因此須配合外部熱源來提高其反應溫度。FAME 部分氧化重組反應 $O_2/C_{19}H_{36}O_2$ 比例為 8.5 且配合反應溫度 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上可獲得最佳之重組效率，反應溫度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 與 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時分別為 81.4%與 87.7%。

綜觀上述，國際間對於 FAME 重組產氫之研究仍於起步階段，且尚未發現生質柴油產氫技術應用於生質能發電機之相關研究。有鑑於此，本研究乃先行探

討空燃比(Air to Fuel Ratio, A/F)對於國內全廢食用油產製之 FAME 進行油品產出富氫合成氣特性，並針對反應後之殘油進行液相產物成分分析，期建立相關實驗數據做為 FAME 生質柴油產氫技術應用於引擎發電機整合之研究基礎，目標提高廢食用油之循環經濟與生質能發電競爭力，協助我國 2025 年前達再生能源發電 20% 占比之目標邁進。

二、實驗設備與方法

2.1 實驗測試平台

本研究硬體架設分為產氫測試平台與生質柴油重組產氫裝置兩者。測試平台組成可分為反應物供應系統、訊號量測與擷取系統、氣液分離系統與氣相/液相產物分析系統等。反應物供應系統由生質柴油與空氣流量計及其相關閥件所組成；訊號量測與擷取系統包含逐秒量測反應物流量與反應流場溫度等訊號；產物分離系統則透過冷卻裝置進行氣/液相產物分離。

2.2 重組產氫裝置

生質柴油重組產氫裝置本體主要以不銹鋼材質與銅管纏繞而成，細部組件包括雙流體噴嘴、觸媒填充床、多孔性介質材料、氣體預熱銅管、預熱塞與熱電偶，產氫裝置外觀實照如圖 1 所示。觸媒填充床內部以 3 種材質(不銹鋼蜂巢結構/多孔性介質材料/氧化觸媒顆粒)分段裝填，從上游至下游共分為五個區塊，依序為不銹鋼蜂巢結構(L=10mm)→多孔性介質材料(L=22mm)→氧化觸媒顆粒(L=50mm)→多孔性介質材料(L=22mm)→不銹鋼蜂巢結構(L=10mm)，共計填充床總長度(L)為 114mm；觸媒填充床內部直徑為 50mm。

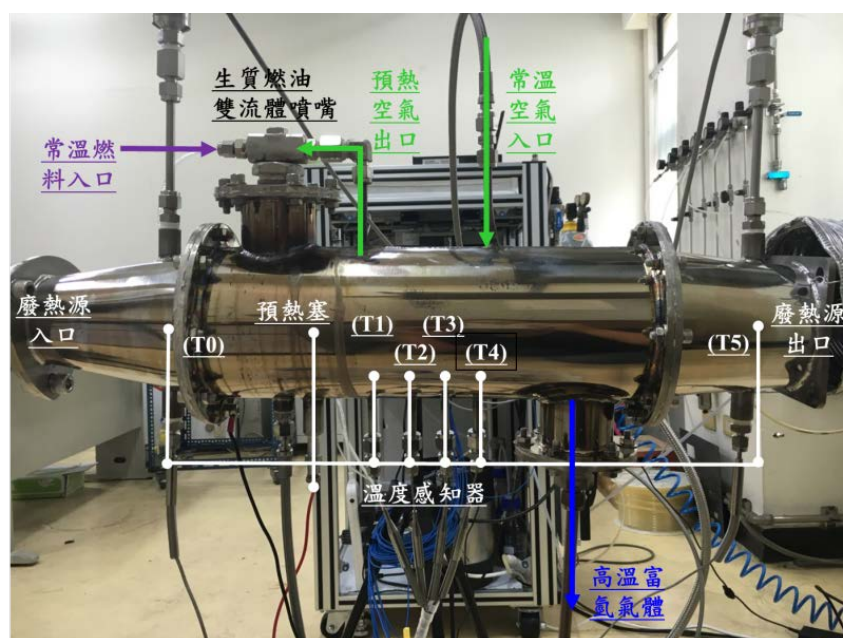


圖 1 生質燃油重組產氫單元實照圖

不銹鋼蜂巢結構的功能主要用於固定多孔性介質與氧化觸媒顆粒，防止因搖晃或震動而造成觸媒床結構鬆動，孔隙選用 100 CPSI (Cell per Square Inch)，材質為鐵鉻鋁(Fe-Cr-Al)電熱合金。多孔性介質材料的功能為提供反應物之預混(Premixing)與預熱(Preheating)功能，堆疊於觸媒填充床上游之設計作為內部熱回饋來提高觸媒床整體反應溫度，藉以提高燃料之轉化效率與合成氣產率[6,7]。本研究使用之材質為碳化矽(Oxide-bonded Silicon Carbide, OBSiC)，其具有較佳之熱傳導性與熱衝擊性(Thermal Shock)，孔隙率為 85%，孔洞大小為 30 PPI (Pore per Inch)。氧化觸媒顆粒為主要生質柴油重組產氫區段，觸媒成分為 Ru/Al₂O₃，顆粒填充床孔隙率為 15%。多孔介質觸媒填充床依堆疊介面與觸媒中心位置進行溫度量測。生質柴油則透過雙流體噴嘴來進行霧化，位於產氫裝置之正上方位置，配合高溫空氣輔助汽化；並利用預熱塞來提供觸媒低溫條件之起燃溫度。

2.3 生質柴油之油品規格

本研究使用之生質柴油來源主要是以廢食用油進行轉酯反應而得，燃油特性規格如表 1 所示。FAME 含有雙鍵(如 C18:2)，因此造成其單位質量的熱值較 ULSD 低。然而 FAME 硫份較低且本身含有 11 wt.%的氧，有助於重組參數條件，可降低硫份毒化觸媒的機會，並降低重組反應過程氧氣添加量。透過油品分析得知，FAME 之酯含量約占油品之 98%，主要成分介於 C14-C24 之間，如表 2 所示。其成分以 C18:1 反式油酸甲酯(C₁₉H₃₆O₂)、C18:2 亞油酸甲酯(C₁₉H₃₄O₂)與 C16:0 棕櫚酸甲酯(C₁₇H₃₄O)為主，約占 84.7%。成分中除了 C16:0 為飽和脂肪酸以外，其餘皆為非飽和脂肪酸。

表 1 市售化石柴油與全廢食用油產製之生質柴油的油品比較

	Unit	Petro-diesel -ULSD(D100)	Bio-diesel -FAME(B100)
Density	kg/m ³ @15 °C	834	879
Viscosity	mm ² /s@40 °C	3.0	4.5
Low Heating Value	MJ/kg	43.1	37.2
Cetane Number	-	54	50-65
Sulfur Content	mg/kg	6.10	2.02
Ester Content	%v/v	0	98.08
Carbon Content	wt.%	-	12.34
Hydrogen Content	wt.%	-	76.43
Oxygen Content	wt.%	0	11.23

表 2 全廢食用油產製之生質柴油的化學組成分析

Main Components	Global Formula	wt. %
C14:0 Methyl myristate	C ₁₅ H ₃₀ O	0.70
C16:0 Methyl palmitate	C ₁₇ H ₃₄ O	24.78
C16:1 Methyl palmitoleate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0.91
C18:0 Methyl stearate	C ₁₉ H ₃₈ O	5.18
C18:1 trans-Methyl elaidate	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	35.44
C18:2 Methyl linoleate	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	24.44
C18:3 Methyl linolenate	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	2.92
C20:0 Methyl arachidate	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0.49
C20:1 Methyl 11-eicosanoate	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	0.65
C22:0 Methyl behenate	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0.02
C22:1 Methyl erucate	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	0.01

2.4 產物分析

本研究之產物分析主要分為氣相產物與液相兩種，氣相乃藉由氣相色層分析儀 (Aglient 6850) 以進行產物定量分析。檢測分析結果透過偵測器產生之波峰 (Peak) 面積進行積分，透過面積分求得 H₂、N₂、CO、CH₄、CO₂ 等氣相物種之體積百分比。液相產物分析則透過全面二維色層分析飛行時間質譜儀 (JEOL JMS-T200GC AccuTOF-GCx) 來進行定性分析。全面二維氣相層析原理乃串連兩條不同極性之氣相層析管柱，將單一管柱上無法妥適分離的部份，交與另一不同極性的管柱，利用不同的滯留時間將複雜化合物二維分離，再透過連接飛行時間質譜儀，即可以得到待測物內各成份之精確分子質量與相對強度。

2.5 研究方法

本研究採用部分氧化重組法來進行 FAME 重組產氫反應，控制參數包含生質柴油流率、空燃比與廢熱回收溫度三種，燃料流率設定為 10 cc/min，對應輸入熱值為 5.4 kW，A/F 條件設定則介於 3.8-4.7 之間。實驗過程先採用燃燒器模擬引擎排氣條件，溫度參數暫定以產氫裝置入口位置溫度 (T₀) 為 400 °C 進行條件設定。量測參數包含觸媒床體之反應溫度、產物氣相與液相產物成分濃度。液相產物分析乃分油品前測與後測，前測為分析反應前之燃油組成，後測為分析反應後之殘油組成。分析前先將樣品冷藏靜置保存以利於油水分層，分析時取上層液體燃油進行檢測，並以二氯甲烷 (Dichloromethane, DCM) 稀釋與薄膜過濾雜質後備

用上機。

2.6 計算公式

本研究乃是利用部份氧化法來進行重組反應，透過空氣中適量的氧氣重新組合，使燃料可經由氧化放熱而釋放出熱量，將生質柴油中的碳原子(C)和氫原子(H)分解形成 H_2 及 CO 。理論反應如式(1)所示，反應物($C_{18.3}H_{35.13}O_{1.99}$)乃透過油品分析數據所計算而得。反應物主要為燃料與空氣，產物以合成氣體(H_2 與 CO)及氮氣為主。然而實際反應過程無法完全達到理論反應條件，因此可能會有 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 等副產物，以及高碳數之碳氫燃料產物生成。 H_2 與 CO 的產率(Yield)定義如式(2)及(3)所示，主要表達用意為輸入生質燃料所能產出的 H_2 與 CO 百分比率，較高之數值代表輸入單位燃料可獲得較多的產出。重組效率定義如式(4)所示，即反應物與合成氣產物之能量百分比關係。燃料的碳轉化效率(Carbon Conversion Efficiency)定義如式(5)所示，分子部份為實際參與重組反應的碳基產物($CO/CO_2/CH_4$)排放莫耳流率總和，分母部份為導入系統中的生質柴油總進料莫耳流率，碳轉化效率為重組過程中極為重要的量化指標之一，可用來得知系統燃料轉化效率。轉化效率越高，意味有更多生質柴油燃料參與產氫反應，並重新組合成其他 C_1 低碳產物。

$$C_{18.13}H_{35.13}O_{1.99} + 8.07(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 18.13CO + 17.565H_2 + 30.34N_2 \quad (1)$$

$$H_2 \text{ yield } (\%) = \frac{2 \times \text{moles of } H_2 \text{ produced}}{35.13 \times \text{moles of biodiesel fed}} \times 100\% \quad (2)$$

$$CO \text{ yield } (\%) = \frac{\text{moles of } CO \text{ produced}}{18.13 \times \text{moles of biodiesel fed}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Reforming Efficiency } (\%) = \frac{\text{Moles flowrate of } CO \times LHV_{CO} + \text{Moles flowrate of } H_2 \times LHV_{H_2}}{\text{Moles flowrate of biodiesel} \times LHV_{biodiesel}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{Carbon Conversion } (\%) = \left[1 - \frac{\text{moles of } (CO, CO_2, CH_4) \text{ produced}}{18.13 \times \text{moles of biodiesel fed}} \right] \times 100\% \quad (5)$$

三、結果與討論

3.1 重組氣體溫度分析

本研究針對生質柴油重組實驗之溫度量測結果進行分析，詳細參數及軸向溫

度分布如圖 2 所示。由於觸媒填充床體設計採用多孔性介質與觸媒混合床(PM-Catalyst Hybrid Bed)來進行內部熱回饋管理，藉以利用反應室內部與外部排氣熱回收方式來提高觸媒床反應溫度。量測溫度 T1-T4 分別位於觸媒填充床體之上游至下游，熱電偶相對鎖附位置如圖 2 所示。T1 位於預熱段(Preheating Zone)上游，T2 位於預熱段與重組段(Reforming Zone)之介面，T3 位於觸媒填充床(Catalyst Packed Bed)中央，T4 位於重組區下游位置。此外，T0 為廢熱重組器外壁氣套之入口溫度，此點溫度由燃燒器所控制(400 ± 2 °C)。實驗結果發現，FAME 於不同空燃比設定條件下，使用 FAME 作為重組反應燃料可有效透過多孔性介質將燃燒波控制於 PM 與觸媒床介面之間，預熱上游工作流體進而提高觸媒床之整體反應溫度。也透過數據得知較高的 A/F 設定可獲得較高的觸媒反應區溫度，且 A/F 參數設定範圍對於反應溫度(T1)沒有明顯差異，證實本研究設計之內部熱回饋機制可以有效將熱能儲存於 PM 與觸媒床介面位置之間，降低熱能散逸到預熱區上游的機會。目前實驗參數設定下，A/F 比操作於 4.7 將使 T2 觸媒床之介面溫度提升至 1107 °C；A/F 比操作於 4.2 時，T2 介面溫度為 1038 °C；A/F 比操作於 3.8，T2 介面溫度為 969 °C。觸媒床反應溫度可由 T3 與 T4 平均溫度來定義參數設定下之反應溫度，A/F 於 3.8、4.2 與 4.7 設定下對應之平均反應溫度依序為 847、904 與 988 °C。

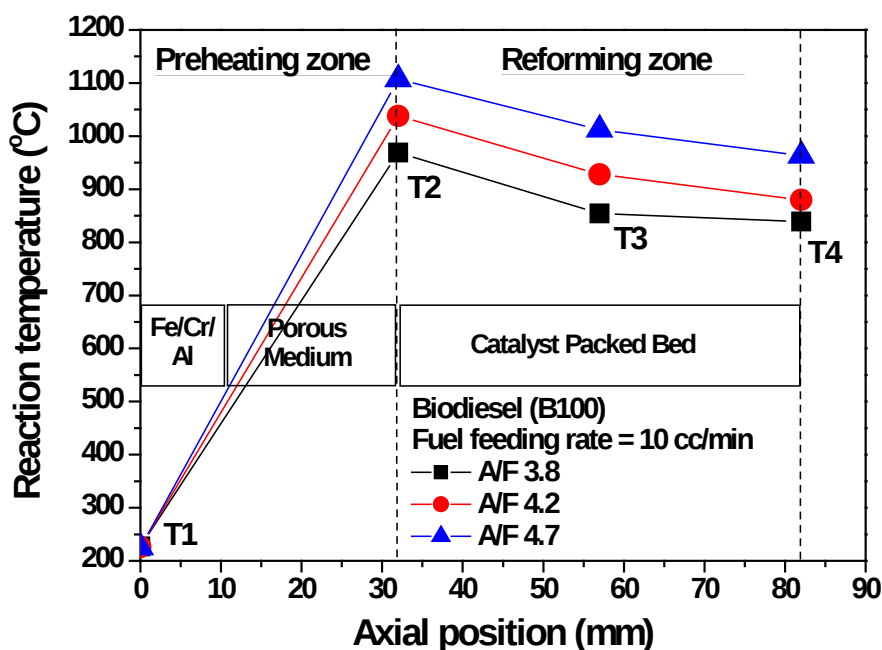


圖 2、觸媒填充床之軸向溫度分布關係

3.2 重組氣相產物分析

本小節探討生質柴油重組產物之氣相分析，FAME 經廢熱重組後 H_2 濃度介於 18.8-19.5%，CO 介於 22.6-23.1%，合成氣濃度介於 41.7-42.6%。空燃比對於合成氣產率與重組性能指標之關係如圖 3 與圖 4 所示。實驗結果指出 A/F 越高越有助於合成氣產率之提升，以 A/F 為 4.7 來說， H_2 與 CO 產率分別為 74.8%與 88.2%；而 A/F 為 3.8 則 H_2 與 CO 產率只可分別獲得 61.5%與 70.5%。此結果主要與反應溫度有關，越高之 A/F 對應較高之反應溫度有助於提高碳轉化效率，進而獲得較佳之合成氣產率，但也需要控制在觸媒所能容許的溫度限制範圍內。綜合所有實驗參數設定，得知最佳參數為 A/F 為 4.7 時，富氫合成氣體總流率(Total H_2 -rich Syngas Flowrate)可達 $3.6 \text{ m}^3/\text{h}$ ，合成氣體輸出功率(Power Output) 達 4.0 kW，重組效率(Reforming Efficiency) 72.8%，碳轉換率(Carbon Conversion) 100%。整體來說，參數設定下仍以較高之 A/F 比有較佳之性能指標產出。然而反應溫度越高對觸媒表面可能造成燒結現象，因此建議反應溫度可低於觸媒可容許之操作溫度，本研究參數設定範圍內仍以 A/F 為 4.7 乃最佳操作條件。

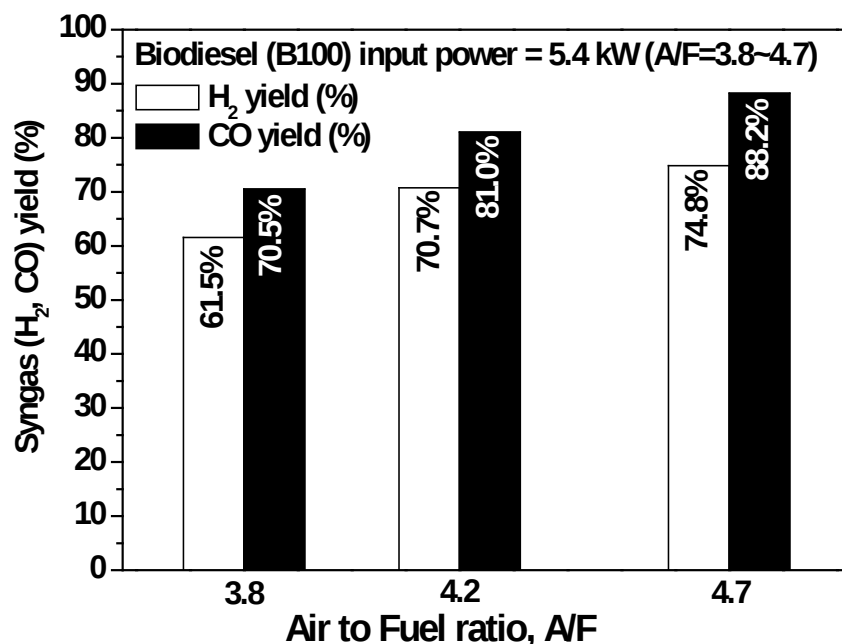


圖 3、空燃比對於合成氣產率之關係

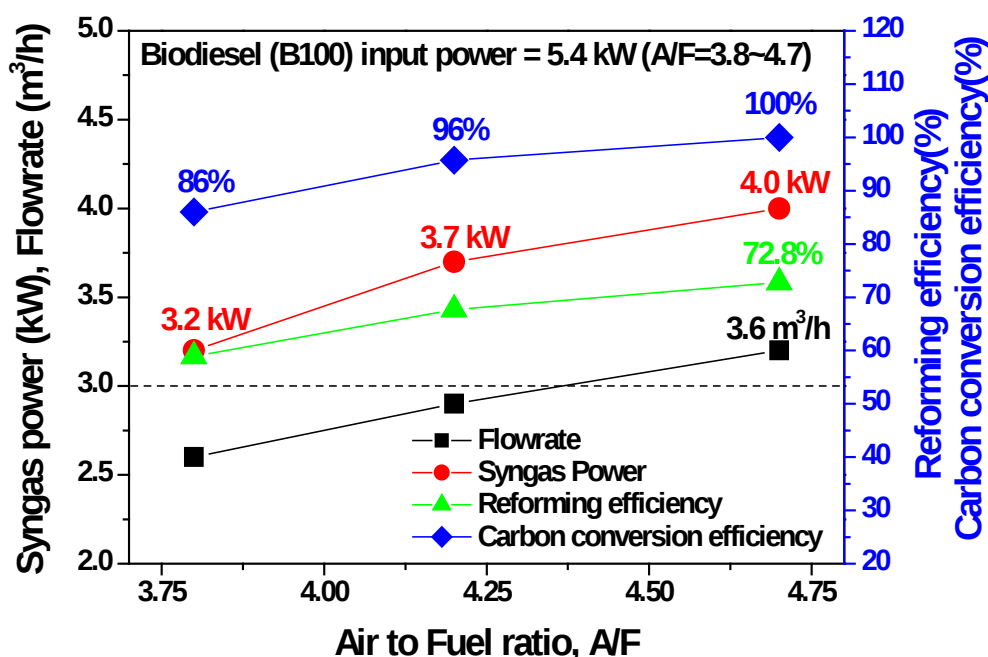


圖 4、空燃比對於重組性能指標之關係

3.3 重組液相產物分析

液相產物主要透過 GC-FID 與 GCxGC-TOFMS 分析而得，評估反應前後之碳數範圍與殘油成分，分別如圖 5(A)(B)與圖 6(A)(B)所示。透過 FAME 反應前之圖譜得知，反應前組成大致可分為 4-5 個主要成分，分別以 $C_{17}H_{34}O_2$ 、 $C_{19}H_{34}O_2$ 、 $C_{19}H_{36}O_2$ 及 $C_{19}H_{38}O_2$ 為大宗，主要成分為 $C_{19}H_{36}O_2$ ，屬於碳數分佈較高之範圍，介於 C16-C22 之間。經觸媒催化反應後，雖然殘油中仍以 FAME 為主，但相較反應前之比例已有降低的現象，且殘油中之低碳數有機化合物明顯增加(如圖 6(B)紅色圈選處)，部份 FAME 可能因氧碳莫耳比設定較低而無法有效進行重組反應就被排出。產物成份經 GCxGC-TOFMS 資料庫比對後，含量最豐富的化合物可區分為酯類(Ester)、羧類(Carboxyl)、烯類(Alkene)、苯類(Benzene)與茚(Indene)等，如表 3 所示。酯類為大宗，碳數分布介於 C7-C13 之間；羧類碳數分布介於 C15-C17 之間；烯類碳數分布介於 C10-C14 之間；苯環碳數分布介於 C8-C11 之間；茚類為 $C_{10}H_8$ 。總量(Volume) 強度可對應液相產物之相對濃度，主要成分以 $C_{11}H_{20}O_2$ 、 $C_8H_{14}O_2$ 、 $C_{12}H_{22}O_2$ 、 $C_{14}H_{28}$ 與 $C_{10}H_8$ 為主。

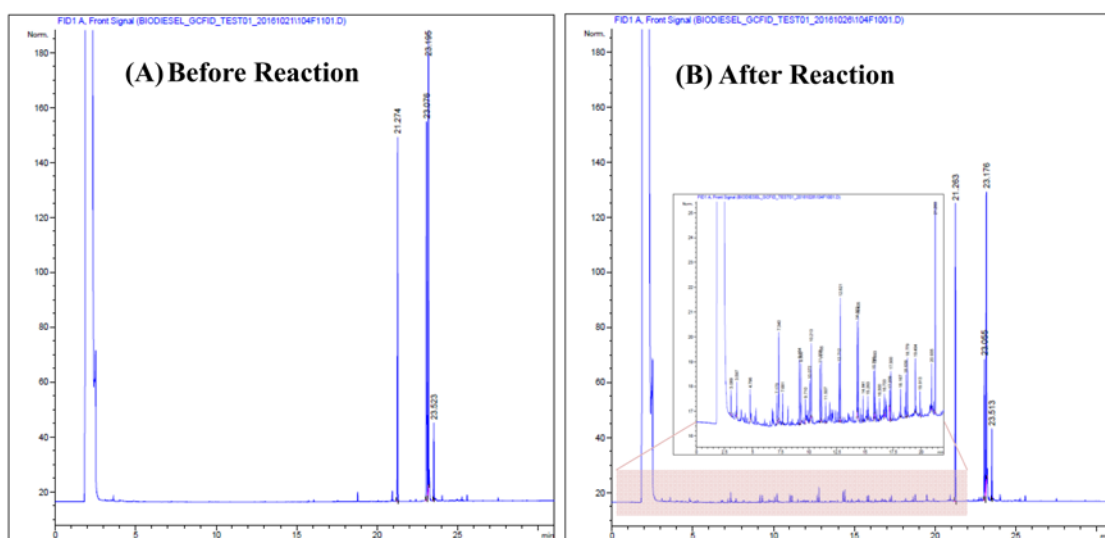


圖 5、B100 反應前後之 GC-FID 2D 圖譜

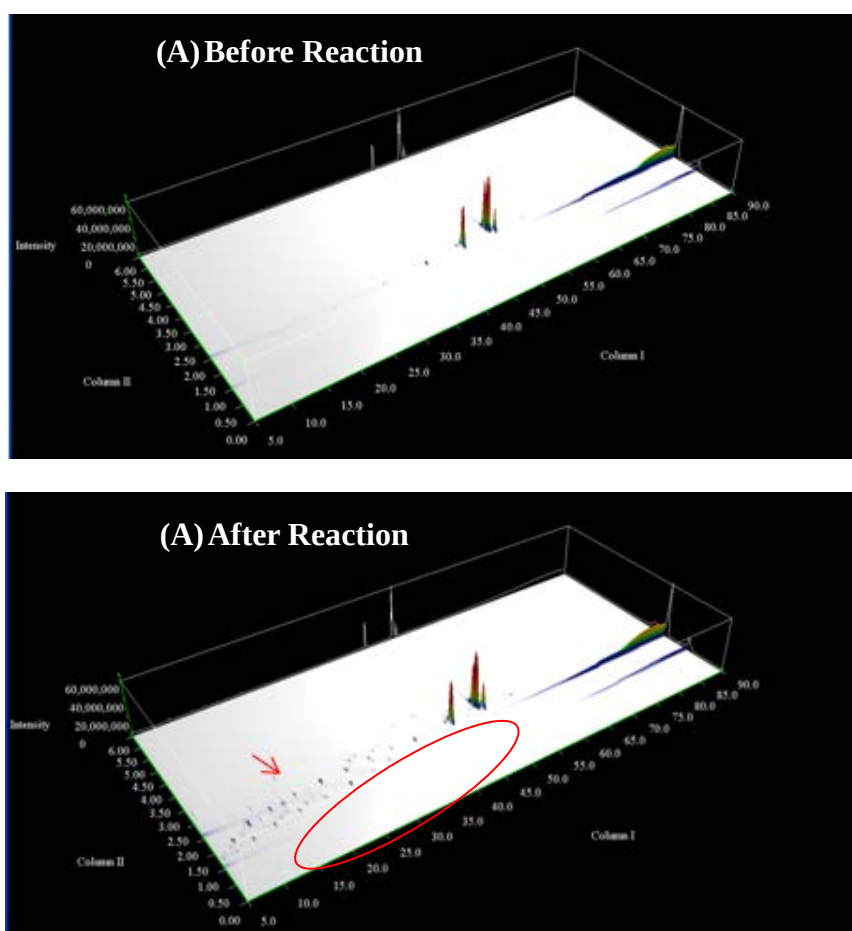


圖 6、B100 反應前後之 GC×GC-TOFMS 3D 圖譜

表 3 B100 反應後之液相產物(扣除反應物)分類及其強度

Group	Formula	Chemical Name	Volume Intensity (a.u.)
Ester	C ₇ H ₁₂ O ₂	5-Hexenoic acid, methyl ester	3,894,247
	C ₈ H ₁₄ O ₂	6-Heptenoic acid methyl ester	19,977,577
	C ₉ H ₁₆ O ₂	3-Octenoic acid, methyl ester, (Z)-	12,071,739
	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	8-Nonenoic acid, methyl ester	11,457,011
	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	4-Decenoic acid methyl ester	22,460,364
	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	10-Undecynoic acid, methyl ester	5,049,859
	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	10-Undecenoic acid, methyl ester	18,193,229
	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	Cyclopropanenonanoic acid, methyl ester	10,650,922
Carboxyl	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	Methyl myristoleate	7,737,331
	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Methyl tetradecanoate	13,383,003
	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	(Z)-Methyl hexadec-11-enoate	12,533,778
Alkene	C ₁₀ H ₂₀	decylene	4,532,934
	C ₁₃ H ₂₆	1-Tridecene	8,722,833
	C ₁₄ H ₂₈	1-Tetradecene	15,750,974
Benzene	C ₈ H ₈	Styrene	4,774,303
	C ₁₁ H ₁₆	Benzene, Pentyl-	12,439,111
Indene	C ₁₀ H ₈	1-methylideneindene	15,567,712

四. 結論

本研究乃探討 FAME 部分氧化重組之反應溫度與產物特性。透過油品分析得知我國全廢食用油產製之生質柴油酯含量約為 98%，其中主要成分為 C18:1、C18:2、C16:0 三種，約佔 FAME 總量之 84.7%。也透過實驗證實多孔性介質放置於觸媒上游有助於提高觸媒反應溫度，重組器觸媒床平均反應溫度介於 847~988 °C，最佳參數(A/F=4.7)之介面最高溫度為 1107 °C。生質柴油重組之氣相產物分析得知，FAME 實驗最佳參數為 A/F 設定為 4.7 時，合成氣體輸出功率可達 4.0 kW，重組效率 72.8%，碳轉換率 100%；而 H₂ 與 CO 產率分別為 74.8%與 88.2%。也透過生質燃油重組之液相產物分析得知，重組反應過後有助於降低燃料之碳數值，朝低碳數燃油產物發展。透過分析可明確得知殘油組成大致分為酯類、羧類、烯類、苯類與茚等，主要成分以 C₁₁H₂₀O₂、C₈H₁₄O₂、C₁₂H₂₂O₂、C₁₄H₂₈ 與 C₁₀H₈ 為主。

五、誌謝

本研究承蒙經濟部研究機構能源科技專案(計畫編號：106-D0110)補助，以及國立成功大學航空太空工程學系與崑山科技大學機械工程系之氣相產物委託分析，謹此誌謝。

六、參考文獻

1. Nicolas Abatzoglou, Clemence Fauteux-Lefebvre, Review of catalytic syngas production through steam or dry reforming and partial oxidation of studied liquid compounds, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, Vol. 5, pp. 169-187, 2016.
2. Stefan Martin, Gerard Kraaij, Torsten Ascher, Penelope Baltzopoulou, George Karagiannakis, David Wails, Antje Wörner, Direct steam reforming of diesel and diesel-biodiesel blends for distributed hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.40, pp. 75-84, 2015.
3. Gaurav A. Nahar, Hydrogen rich gas production by the autothermal reforming of biodiesel (FAME) for utilization in the solid-oxide fuel cells: A thermodynamic analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35, pp. 8891-8911, 2010.
4. Christian Martin Cuba-Torres, Oscar Marin-Flores, Craig D. Owen, Zhouhong Wang, Manuel Garcia-Perez, M. Grant Norton, Su Ha, Catalytic partial oxidation of a biodiesel surrogate over molybdenum dioxide, *Fuel*, Vol. 146, pp. 132-137, 2015.
5. 賴銘彬、林克衛、李建德，車載生質柴油部分氧化重組產富氫合成氣之熱力分析，中華民國第二十一屆車輛工程學術研討會，台南市，2016 年 11 月 18 日。
6. Rong-Fang Horng, Ming-Pin Lai, Wei-Hsiang Lai, The assessment of reformation in a porous medium-catalyst hybrid reformer under excess enthalpy condition, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 14114-14123, 2012.
7. Ming-Pin Lai, Rong-Fang Horng, Chen-Yu Chen, Wei-Hsiang Lai, The infrared thermograph observation of porous medium assisted catalyst packed-bed on excess enthalpy reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 18612-18617, 2014.

綠色柴油對柴油引擎性能與排污改善分析探討

The study of a diesel engine performance and emissions improvement with green diesel additions

蘇脩聖¹、賴銘彬¹、林克衛¹、陳偉仁²

Siou-Sheng Su, Ming-Pin Lai, Ke-Wei Lin and Wei-Ren Chen

財團法人車輛研究測試中心

Environment & Energy Issue Department, Automotive Research and Testing Center,
Taiwan, R.O.C.

摘要

生質燃油是一種具有發展潛力的替代燃料，國際間以生質柴油(Biodiesel)與綠色柴油(Green diesel)兩種為主要的發展方向，其可添加於傳統柴油中或直接作為燃料使用。研究目的在於透過實驗方式，探討化石柴油中添加 2、5%體積百分比的生質燃油後對引擎性能與排放的影響。實驗結果得知，添加綠色柴油後有提升引擎輸出扭力與功率的現象。透過換算得知，在綠色柴油添加比例為 5%時，最大扭力與功率的升幅各別為 3.2 與 3.4%。引擎最大輸出扭力與輸出功率之操作點下(1700 RPM, 3200 RPM)，制動燃油消耗率之最大降幅各別為 1.5 與 1.3%。在 FTP 暫態測試程序條件得知，兩種燃油的添加可降低引擎廢氣中氮氧化物與粒狀污染物的生成。其中以綠色柴油的降幅較為明顯，G2 與 G5 可降低 36-40.4% 的粒狀污染物排放，而氮氧化物會降低約 9.02-10.27% 的排放量。引擎轉速 1200-2200 RPM 之間，綠色柴油添加比例為 5%時，具有最低制動燃油消耗表現與最佳的熱效率提升幅度(0.8-1.82%)。透過本研究可知，綠色柴油添加於化石柴油中可以提高引擎輸出扭力與功率，並改善粒狀污染物的排放與降低制動燃油消耗率。

關鍵字：綠色柴油、引擎性能、粒狀污染物、污染排放

Abstracts

Renewable biofuels such as biodiesel (FAME) and green diesel (HVO) are an internationally perceived and developed as potential alternative fuels that can be either added in traditional diesel or used directly for compression ignition engine. The

¹ 財團法人車輛研究測試中心，副工程師，Email:
allensu@artc.org.tw

² 財團法人車輛研究測試中心，助理工程師

main objective of this study is examining the characteristic improvement of engine performance, emissions and thermal efficiency of biofuel additive content (Biodiesel and Green diesel, 2 and 5 wt.%) with petro-diesel. Results of the experiment show that the peak values of torque and power were increased to 3.2 and 3.4% with Green diesel additive. Furthermore, nitrogen oxide and particulate matter emissions were decreased with biofuel additive while the NO_x and PM emission were decreased to 9.02% and 40.2%. The brake thermal efficiency raised 0.8-1.82%, and the optimum BSFC (214.25 g/kWh) were performed between 1200 and 2200 RPM. Since the heating value per mass of green diesel is higher, brake specific fuel consumption of engine fuel was lower with green diesel (G2: 1.5% and G5: 1.3%) than with the petro-diesel. In fact, as green diesel does not contain aromatic compounds, it also helps reduce PM, unburned HC and CO emissions. Furthermore, the high cetane number of alternative fuel leads to a decreased ignition delay; therefore, reduces the potentiality of PM emission. Hence, the HVO could be an alternative fuel for CI engine than other biofuel under a properly additive ratio.

Keywords: Green diesel, Engine performance, Particulate matter

一、前言

自工業革命後人類上燃燒大量化石燃料作為工業動力的來源，也因此排放了大量的溫室氣體，產生了溫室效應造成全球性的氣候異動。為因應全球升溫造成氣候異動的問題，2015 年第 21 屆聯合國氣候變化綱要公約締約國大會(COP 21)所簽署的巴黎協議(Paris agreement)，明定至 2100 年之間全球均溫升幅不可超過 1.5°C 。於此全球升溫限制的趨勢下加上人類對於化石燃料的大量開採與過度依賴，使得能源議題日漸顯著。在氣候變遷與能源匱乏的環境下，各國持續推動再生潔淨能源的開發計畫。生質能屬於可再生能源的一種，其料源包含農作物與廢棄物、和藻類等等。目前世界各國的能源科學家和工程師皆在尋找大幅降低生質燃料成本的製程，以取代傳統化石燃料(如汽油，柴油和航空燃油等)[1]。因生質燃料對環境的友善度較高，且技術的進步與多元化，生質能源已成為世界各國的能源政策與發展的重點方向之一。

所有的生物質皆可用熱裂解、化學轉化合成或生物化學轉化的方式將植物的醣分、纖維與動物脂肪轉化為燃油，如生質柴油(Fatty Acid Methyl Ester, FAME)、氫化植物油(Hydrotreated Vegetable Oil, HVO)與乙醇等[2]。生質燃料的原料相當廣，隨各地的農作物不同而異。美國是以大豆、玉米、動物油脂為主；歐洲是以油菜籽、動物油脂為主；在日本是以廢食用油、動物油脂為主。以下則針對生質

柴油與綠色柴油進行討論。

生質柴油是一種呈琥珀色之液體，其特性與化石柴油相近，是一種潔淨替代燃料；亦可作為添加劑，主要可提高超低硫化石柴油(Ultra-low sulfur petrodiesel)之潤滑性。生質柴油主要成分為脂肪酸甲酯，是透過轉脂化反應(Transesterification)的方式製造。由於動物或植物所提煉出來的油脂主要的成分是三酸甘油脂，其可燃且具有熱值，但因黏度高並不適合使用在內燃機中。必須加入甲醇(或乙醇)反應進行轉脂化反應，使三酸甘油酯轉變成脂肪酸甲脂(或脂肪酸乙脂)與甘油。再經過中和、水洗、分離與純化後，形成褐色或透明的液體即為生質柴油(Biodiesel)。而氫化植物油，也稱為綠色柴油(Green diesel)或生物質氫化酯和脂肪酸(Hydroprocessed Ester and Fatty Acid, HEFA)，是可從廣泛的植物油和脂肪生產的可再生柴油燃料[3]。綠色柴油中的芳香烴化合物(<0.1 wt.%)和硫分(Sulfur)含量相當低，並且有相當高的十六烷值(Cetane Number: 80-99)[4]。化學上可等同於化石柴油燃料，產製過程中溫室氣體排放僅有傳統柴油的一半[5]並且可按照比例與傳統柴油混合使用，也可用於與航空用油混合作為噴射機燃料。綠色柴油在低溫時會有凝結造成燃料過濾器及噴射器管路堵塞的可能性，雖可在煉製過程透過分子異構化以降低燃料凝結的溫度，在實用上摻配比例建議不超過50%，避免因低溫時密度與黏滯力提高而影響其流動性[6]。

Lapuerta 等人[7]探討大豆油轉酯化與氫化而得生質柴油與綠色柴油之油品比較。該研究結果指出隨混摻比例提高(0-100%)，混合燃料的動黏滯係數也隨之提高。其中綠色柴油的黏滯係數上升斜率保持一致；反觀生質柴油會有兩種不同的黏度變化趨勢。這是由於兩種生質燃油分子構成的不同所造成，由前述可知氫化植物油會透過氫化過程將氧分子移除，分子結構較為簡單且與一般柴油相似，因此不同混摻比例下黏滯係數變化保持線性。而生質柴油成分中多了氧分子，造成在 0-60%之間上升的斜率較為平緩，而 60%以上的斜率則較為陡峭。Plfaum 等人[8]的研究指出柴油引擎使用綠色柴油做為燃料，於低負載的狀況下，因燃油的十六烷值高，可縮短點火延遲時間。此外，綠色柴油的化學分子結構不含芳香烴化合物且熱值與柴油相仿，可降低燃料與空氣混合的時間燃燒較為完全，進而降低粒狀污染物排放。因此實驗結果顯示，完全使用綠色柴油下(HVO: 100%)粒狀污染物的降幅相當顯著但氮氧化物有略微上升的現象。

Rodriguez-Fernández 等人[9] 探討不同生質燃油(HVO, GTL 與 Biodiesel)對柴油引擎後處理器(DPF)再生之實驗分析。透過熱重分析法(Thermogravimetric Analyzer, TGA)與微差掃描量熱法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)測試可知，再生燃油燃燒後所產生的碳粒活性較大，因此較低溫時即可被反應而不易造成柴油濾煙器(DPF)堵塞。而在 DPF 再生過程的實驗發現，因生質柴油排氣內氧氣與氮氧化物的濃度較高，可加速 DPF 內碳粒的氧化。綠色柴油雖碳粒排放較少，但因燃燒後的氧氣與氮氧化物的濃度較低，造成 DPF 再生時間較長。Singh

等人[10] 比較化石柴油、生質柴油與綠色柴油對柴油引擎操作之影響。透過歐盟穩態測試程序(European Stationary Cycle, ESC)，比較 13 個操作點的引擎污染物排放量與制動燃油消耗率。其實驗結果指出，氮氧化物的排放以生質柴油為最高，而粒狀污染物與一氧化碳則是以傳統柴油為最高(0.077 g/kWh 與 0.5 g/kWh)。此外，在一氧化碳的量測中發現，於 ESC 狀態 1 與 7 時發現到生質柴油的一氧化碳排放量與化石柴油相當，甚至高於傳統柴油。此現象可歸咎於狀態 1 與 7 是在低速低負載狀態，汽缸溫度較低且生質柴油黏滯係數較高，因燃油霧化效果差而造成燃燒不完全，使一氧化碳濃度提高的主要因素。制動燃油消耗率的比較結果可知，生質柴油的油耗明顯高於綠色柴油與化石柴油。由於生質柴油的熱值較低(37.7 MJ/kg)且氧分子含量比較高(12%)，因此燃油消耗量會明顯提高，而綠色柴油與傳統柴油因油品特性相仿，制動燃油消耗率也較為相近，甚至略低於傳統柴油。因此無論是直接做為燃料或是添加於柴油中，皆為節能減碳的一種方式。

透過上述文獻得知，生質柴油(Biodiesel)與綠色柴油(Green diesel)為現今廣為應用之油品。因此，本研究的目的在於透過實驗方式，以化石柴油為基準，比較兩種生質燃油以不同體積百分比(2, 5%)添加於化石柴油後對引擎性能與排放的研究分析。透過引擎動力計量測引擎輸出扭力、功率與制動有效燃油消耗量；再經由廢氣量測儀得知，穩態測試程序下排氣濃度之改善與比較。最後總結引擎性能與排放的改善效益，並評估兩種生質燃油於柴油引擎之適用性。

二、實驗設備與方法

2.1 油品物性比較

如表 1 所示，為化石柴油(D100)、生質柴油(B100)與綠色柴油(G100)的油品性質比較。柴油與綠色柴油的密度與黏滯係數較為相近，而生質柴油的黏度為三種油品中最高。而綠色柴油中不含水分，因此其熱值與十六烷值則為三種油品中最高。本研究在化石柴油中，分別添加 2 與 5%質量百分比的生質柴油(B2, B5)與綠色柴油(G2, G5)，作為引擎測試用油。

表 1、化石/綠色/生質柴油之油品比較

	Petro-diesel -ULSD(D100)	Green diesel -HVO(G100)	Bio-diesel -FAME(B100)
Density (kg/m ³ @15 °C)	834	779.9	879
Viscosity (mm ² /s@40 °C)	3.0	2.95	4.5
Distillation (°C@90 Vol.%)	350	291	355
Low Heating Value	43.1	47.2	37.2

	Petro-diesel -ULSD(D100)	Green diesel -HVO(G100)	Bio-diesel -FAME(B100)
(MJ/kg)			
Cetane Number	54	76.2	50-65
Sulfur Content (mg/kg)	6.10	~0	2.02
Oxygen Content (wt.%)	0	0	11

Petro-diesel: Ultra low sulfur diesel

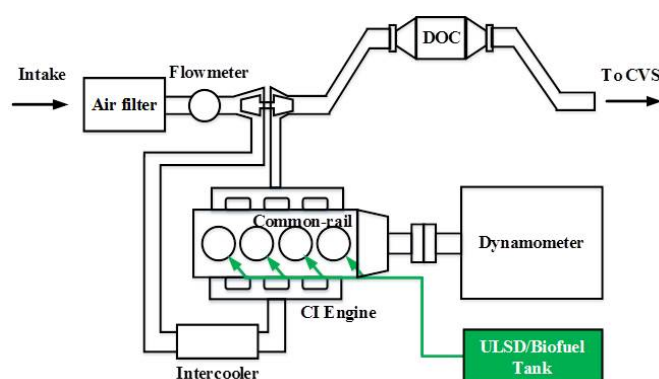
2.2 引擎實驗平台

本研究選取電控共軌式噴油系統的商用引擎(中華 4M42-4AT2)進行試驗。整體系統實照與示意如圖 2(a)、(b)所示，實驗用引擎之規格則如表 2 所示。燃油噴射系統的最高噴射壓力為 1600 bar；後處理器使用柴油氧化觸媒(Diesel Oxidation Catalyst, DOC)，符合國內四期污染排放標準。引擎動力計最大吸收馬力與驅動馬力分別為 335 kW 與 270 kW；最大吸收扭力與驅動扭力分別為 800 N-m 與 630 N-m，引擎測試轉速最高可達 8000 RPM。

廢氣取樣裝置使用全流式稀釋道定容取樣系統來進行排氣產物總量之定量分析(HORIBA CVS 94000T)。未燃碳氫化合物(THC)是透過火焰離子化方法進行量測(HORIBA FIA-125)；氮氧化物(NO_x)是透過化學螢光分析法量測(HORIBA CLA-155)；一氧化碳(CO)與二氧化碳(CO_2)是透過非發散式紅外線儀器進行分析量測(HORIBA AIA-120)。而粒狀污染物(PM)取樣方面則是透過臨界文氏管裝置進行取樣(Critical Flow Venturi, CFV)，再透過動態光散射裝置(Dynamic Light Scattering, DLS)和微量天秤進行量測與排放量計算。



(a) 測試引擎(中華 4M42-4AT2)



(b) 測試引擎周邊示意圖

圖 2、引擎實驗平台示意圖

表 2、實驗用重型柴油引擎規格

Manufacturer	中華
Engine type	4M42-4AT2
Displacement (L)	2.977
Cylinders	4
Bore * Stroke (mm)	95*105
Air breathing system	Turbocharger and intercooler
Compression ratio	17:1
Peak brake power (kW)	92
Peak torque (N-m)	294
Idle speed (RPM)	650+25/-25
Maximum speed (RPM)	3700+100/-50
Fuel injection system	Common-rail
Injection pressure (bar)	Max 1600
Cooling system	Water-cooled
After treatment device	Diesel Oxide Catalyst

2.3 實驗方法

引擎性能測試方法是依照 SAE J1995 引擎總馬力測試規範為準則，而污染測試是依照美國瞬態測試程序(US FTP Transient-Cycle)方法進行測試。FTP 測試引擎必須依照固定之行車型態於引擎動力計上運轉，測試程序建立如圖 3 所示。

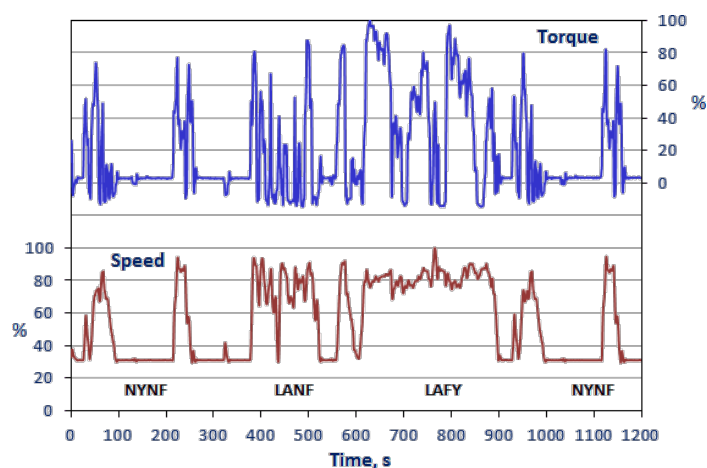


圖 3、美國瞬態測試程序(US FTP Transient-Cycle)之負載條件

2.4 引擎性能計算式

本研究中引擎制動功率(P_{kW})、制動有效燃料消耗率(Brake Specific Fuel Consumption, $BSFC$)與制動熱效率之計算如式(1)-(3)所示。其中輸出功率主要藉由扭力(Torque, T)與引擎轉速(RPM, N)量測而得；而制動有效燃料消耗率的計算則是透過燃料消耗量($\dot{m}_{fuel}$)與制動功率(P_{kW})而得；制動熱效率(Brake thermal efficiency, BTE)則是透過制動功率與輸入熱量($\dot{m}_{fuel} * LHV$)而得。

$$P_{kW} \text{ (kW)} = T \text{ (N-m)} * N \text{ (rev/min)} / 9.549 \quad (1)$$

$$BSFC \text{ (g/kW}\cdot\text{h)} = \dot{m}_{fuel} \text{ (kg/s)} / P_{kW} \text{ (kW)} \quad (2)$$

$$\eta_{th} = P_{kW} \text{ (kW)} / [\dot{m}_{fuel} \text{ (kg/s)} * LHV \text{ (kJ/kg)}] \quad (3)$$

三、結果與討論

3.1 化石柴油與不同生質燃油摻配比例之引擎性能現象探討

首先比較化石柴油與兩種生質燃油於 5%(B5 與 G5)添加比例下，引擎性能隨轉速之變化，如圖 4 所示。引擎全油門負載條件設定下，化石柴油(D100)的最大扭力值為 278.4 N-m，B5 與 G5 的最大扭力則各別為 277.2 N-m 與 293.3 N-m。而在引擎輸出功率比較可知，隨轉速提高功率也隨之增加。引擎為額定轉速下(3200 RPM)化石柴油的最大輸出功率為 91.1 kW，而 B5 與 G5 的最大輸出功率分別為 90.9 kW 與 93.7 kW。在引擎轉速提升至 3450 RPM 操作時，輸出扭力與功率呈現相當明顯的降幅，甚至遠遠低於最低轉速之測試值。此時化石柴油、B5 與 G5 的扭力與功率降低至 144.5-159.5 N-m 與 52.2-57.7 kW 之間。實驗結果證實不同生質燃油添加比例對於引擎輸出性能曲線變化與化石柴油的趨勢相當一致，並有些微的改善。

然而，最大輸出扭力與輸出功率並非在同一轉速下出現，此現象與引擎的容積效率與摩擦馬力有關。一般而言，往復式引擎的進氣量會受到歧管流道阻力、引擎轉速與溫度而變化，而進氣量則是直接影響容積效率的主要因素。容積效率在低與高轉速下較小，而在中轉速時為最大；而引擎的摩擦馬力則隨轉速增加而提高。在引擎轉速較低時，進氣歧管內的氣體慣性力較小造成容積效率不佳。隨引擎轉速增加則容積效率提高，於引擎轉速 1700 RPM 時為最大扭力之引擎轉速。引擎轉速高於 1700 RPM 後，雖氣體慣性持續提高，但進汽閥門開啟時間較短導致進氣量不足；並且因高轉速下汽缸溫度較高，吸入燃燒室內的空氣密度較低，造成容積效率下降外並因摩擦馬力的增加造成輸出扭力降低[11]。

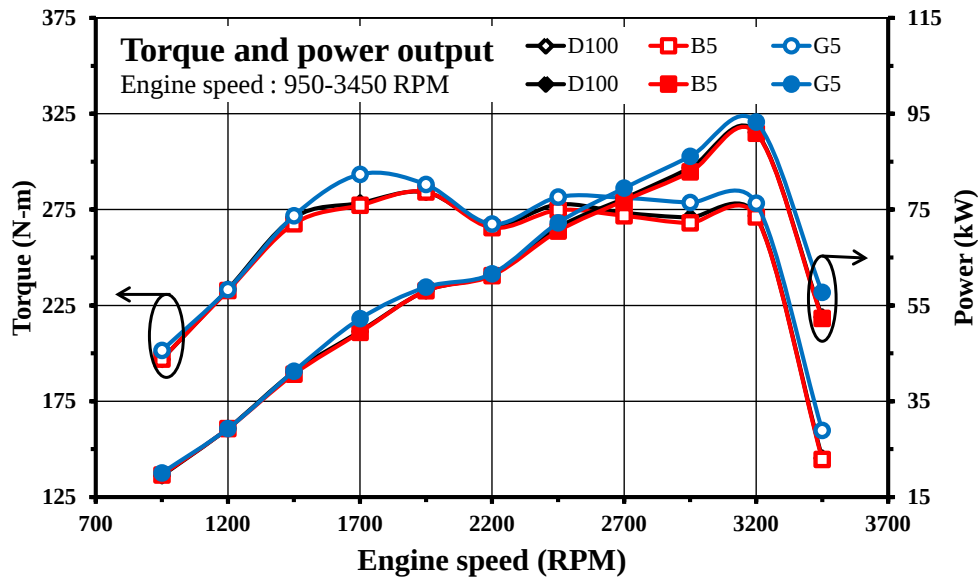


圖 4、最大扭力與輸出功率隨引擎轉速之變化

3.2 綠色柴油與生質柴油於不同摻配比例之引擎性能改善分析

以下針對生質柴油與綠色柴油以不同比例(2、5%)添加於化石柴油中的實驗數據討論，進行引擎扭力、功率與燃油消耗率之改善分析。圖 5 與 6 所示，為兩種生質燃料於不同添加比例對引擎性能之影響程度。由圖可知，在低轉速操作時 G2 與 G5 對於引擎扭力與輸出功率有正向的提升，但以 G5 的升幅較高。在引擎最大扭力轉速下，G2 與 G5 對扭力可提升 2.8%與 3.2%。提高引擎轉速後，G2 與 G5 對扭力與功率的升幅則相對較低；而 B2 與 B5 對扭力則無改善效果。在引擎最大功率之轉速下，G2 與 G5 的功率最大升幅各別為 2.7%與 2.5%。

燃油的熱值與成分會影響引擎輸出扭力和功率。由表 1 可知，因生質柴油具有 11 wt.%的氧氣且具有水分(410 ppm) [10]，因此熱值較低與一般柴油混合後會造成輸入熱量降低，對引擎扭力與輸出功率無明顯提升的效果。此外，生質柴油的黏滯係數較高($\nu_{FAME}=4.5 \text{ mm}^2/\text{s}$)，噴霧效果較差易造成燃燒較不完全，因此添加於柴油後對性能改善並無明顯提升。綠色柴油的黏度與柴油相仿，與柴油混合後對噴霧效果無太大的影響[4]。此外其成分中無氧分子且熱值較高($LHV_{HVO}=46.8 \text{ MJ/kg}$, $LHV_{Diesel}=37.2 \text{ MJ/kg}$)，添加於柴油後可提高輸入熱量，進而提高輸出扭力與功率。但因綠色柴油的碳氫結構屬於石蠟烯族(Paraffins compounds)，其特性為燃燒後絕熱火焰溫度較低不易造成氮氧化物生成[2-4, 6-8]。

如圖 7 所示為添加生質燃油後對引擎制動有效燃油消耗之改善。制動有效燃油消耗率為每單位制動功率輸出時引擎所要消耗的燃油量，可用來評估燃油經濟性。由圖可知，綠色柴油對燃油消耗改善較為明顯，特別是在低轉速範圍下的改善幅度較高，而在高轉速範圍時改善幅度逐漸趨緩。於最大扭力的轉速時，G2

與 G5 的油耗減少了 1.1%至 1.5%，而在最大輸出功率的轉速下，油耗降低了 0.9%至 1.3%。

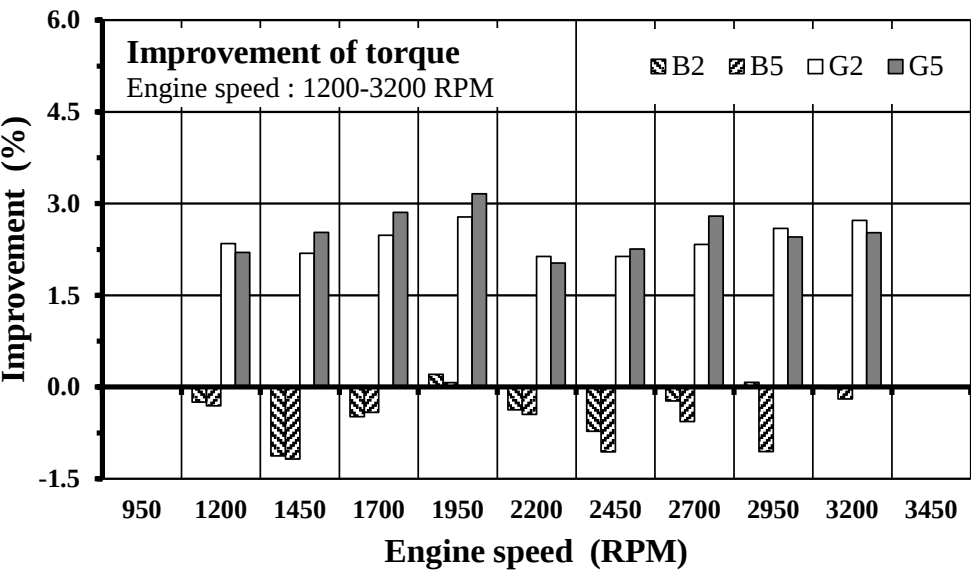


圖 5、不同生質燃油添加比例下，最大扭力隨引擎轉速提升之變化

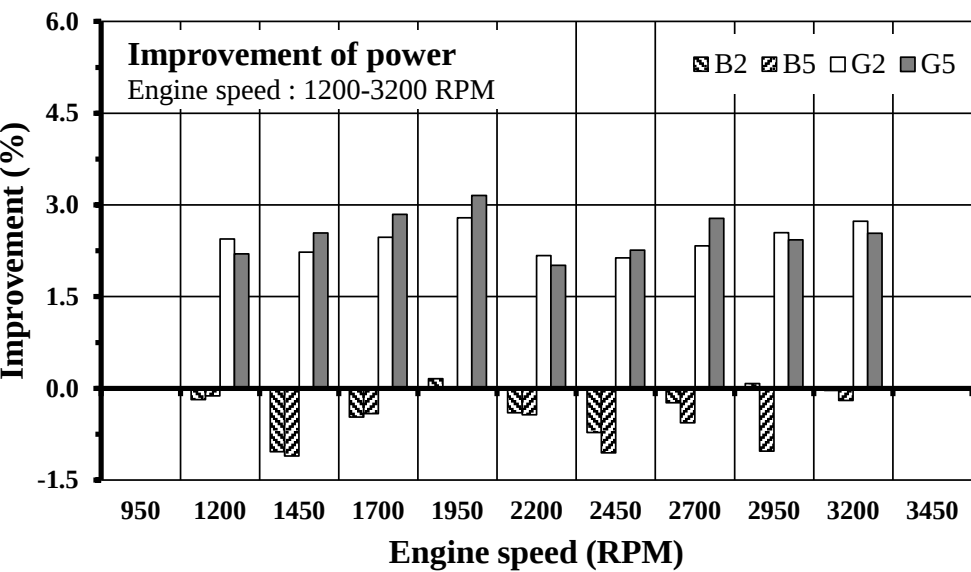


圖 6、不同生質燃油添加比例下，最大功率隨引擎轉速提升之變化

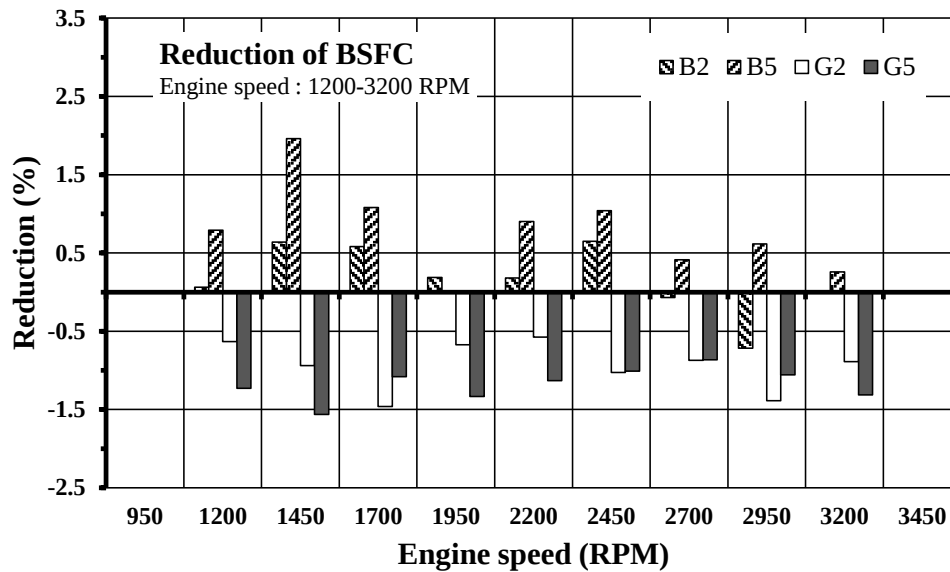


圖 7、不同生質燃油添加比例下，制動燃油消耗之改善

3.3 不同生質燃油摻配比例之排放污染物改善與熱效率綜合討論分析

兩種生質燃油添加比例下，由美國暫態(US FTP)測試程序下所測得其污染物排放(CO、CO₂、THC、NO_x與PM)之降幅，如圖 8 所示。透過兩種生質燃油的添加，皆可減少一氧化碳、二氧化碳的排放量，雖 B2 與 B5 的未燃碳氫化合物略有提高，但仍低於排放標準。而氮氧化物與粒狀污染物皆有下降的現象，特別是在 G2 與 G5 對粒狀污染物的降幅最為明顯。綠色柴油添加量為 G2 與 G5 時，粒狀污染物的最大降幅可達 36.1%與 40.4%，而氮氧化物的最大降幅為 2.5%與 3.6%。透過燃油的性質討論可知，因綠色柴油屬於石蠟烯化合物，其燃燒後不易產生粒狀污染物與氮氧化物。

總和上述討論比較兩種生質燃油可知，綠色柴油對引擎性能提升與油耗改善較為明顯。在引擎轉速為 1450-2200 RPM 區間，有較佳的扭力與輸出功率表現並有較低的油耗改善。由圖 9 所示，比較 B5 與 G5 的熱效率趨勢線可知，在 1200-2200 RPM 之間 G5 有較高的熱效率提升，其熱效率可提升 0.8-1.82%左右並具有最低制動有效燃油消耗率的操作點(214.65 g/kWh)。在此區間 B5 對於熱效率的提升為-0.165%至-1.364%，因此對熱效率的提升並無助益。而在 2450-3200 RPM 之間，G5 添加比例對熱效率的提升為 0.91-1.13%；而 B5 添加比例對熱效率雖有些微的增加，但其提升的幅度仍不顯著(-0.36%至 0.41%)。綜合圖 4 與 9 的分析比較可知，在 1200-2200 RPM 區間為容積效率較佳的轉速範圍，具有較佳的進氣量使燃燒較為完全，可將較多的熱能轉換成機械能。因此制動有效燃油消耗率為最低，並具有較高的熱效率與輸出扭力值。然而，因綠色柴油的熱值高，因此有助於引擎性能的有正面的提升外並進一步使油耗降低；反之，生質柴油黏

度大熱值低，對引擎性能的提升較不顯著且有降低的現象。

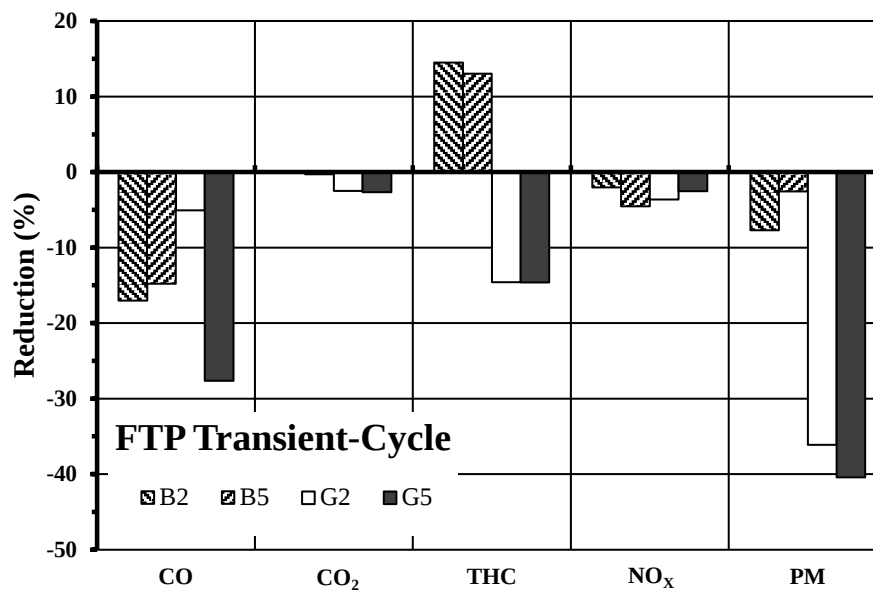


圖 8、FTP 暫態測試下，不同生質燃油對污染物排放變化

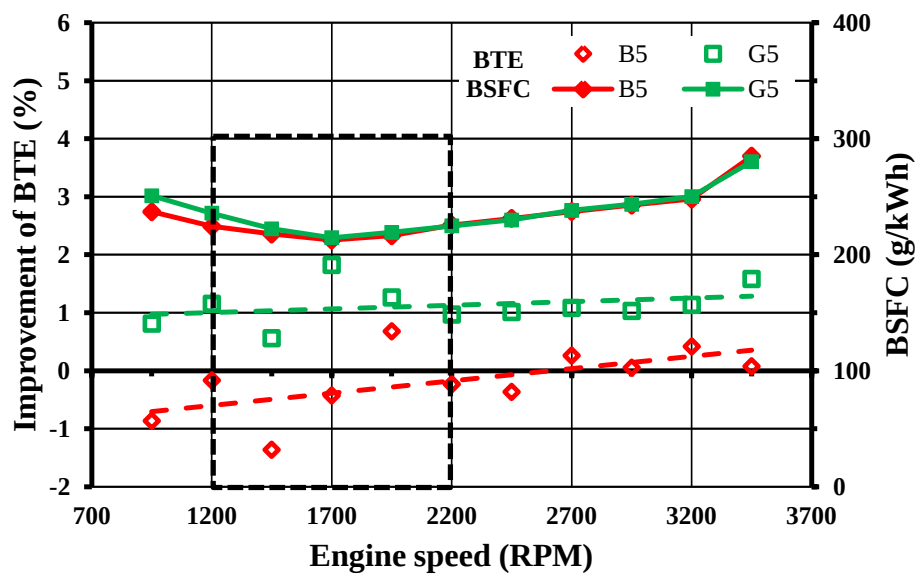


圖 9、制動有效燃油消耗率與熱效率隨引擎轉速操作之變化

五、結論

本研究經實驗測試數據比較引擎性能、油耗與污染物排放得知，綠色柴油對於引擎有較佳的改善效果。

引擎實驗結果發現，綠色柴油添加比例為 5%時，最大扭矩與輸出功率各別

為 293.3 N-m 與 93.26 kW。透過換算得知，最大扭力與輸出功率的增幅為 3.2% 與 2.7%，而添加生質柴油後對引擎性能提升效果較不顯著。在制動有效燃油消耗率的比較可知，因生質柴油熱值較低對油耗改善並無太大的助益。反觀綠色柴油的特性與柴油相近且熱值較高，於引擎轉速為 1700 RPM 下，制動有效燃油消耗可降低 1.1-1.5% 左右；而在引擎轉速為 3200 RPM 時，則油耗可降低 1-1.3%。在 FTP 暫態測試程序數據得知，綠色柴油對粒狀污染物的降低較為顯著。因綠色柴油分子結構屬於石蠟烯化合物，燃燒後不易產生粒狀污染物。G2 與 G5 對粒狀污染物的改善降幅達 36% 與 40.6%；而 B2 與 B5 的粒狀污染物降幅僅有 2.5-7.7% 左右。綜合實驗數據討論可知，引擎轉速為 1450-1950 RPM 區間，G5 具有最低的制動燃油消耗(214.6 g/kWh)且最佳的熱效率改善幅度(0.8-1.82%)。因此透過兩種生質燃油的比較，綠色柴油的性質與傳統柴油相當接近，與柴油引擎的適用性高。可提升引擎性能輸出與熱效率，並且對於粒狀污染物排放與制動有效燃油消耗率的降低皆有改善效益。

六、誌謝

本研究承蒙經濟部研究機構能源科技專案(計畫編號：106-D0110)補助，謹此誌謝。

七、參考文獻

1. G.A. Olah, Beyond oil and gas: The methanol economy, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, pp. 2636-2639, 2005.
2. S. Bezergianni, A. Dimitriadis, Comparison between different types of renewable diesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 21, pp. 110-116, 2013.
3. H. Aatola, M. Larmi, T. Sarjovaara, S. Mikkonen, Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: trade-off between NO_x particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine, *SAE International Journal of Engines* 1(1):1251-1262, 2009.
4. S.Y. NO, Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engine-A review, *Fuel*, Vol. 115, pp.88-96, 2014.
5. R. Arvidsson, S. Persson, M. Fröling, M. Svantröm, Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and jatropha, *Journal of cleaner production*, Vol. 19, pp.129-137, 2011.
6. M. Lapuerta, M. Villajos, J.R. Agudelo, A.L. Boehman, Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines, *Fuel processing technology*, Vol. 92, pp. 2406-2411, 2011.
7. M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, J.R. Agudelo, A.L. Boehman, Blending

- scenarios for soybean oil derived biofuels with conventional diesel, *Biomass Bioenergy*, Vol. 49, pp. 74-85, 2013.
8. H. Plfaum, P. Hofmann, B. Geringer, W. Weissel, Potential of hydrogenated vegetable oil in a modern diesel engine, *SAE Technical Paper* 2010-32-0081, 2010, doi: 10. 4271/ 2010-32-0081.
 9. J. Rodriguez-Fernández, M. Lapuerta, J. Sánchez-Valdepeñas, Regeneration of diesel particulate filters: Effect of renewable fuels, *Renewable Energy*, Vol. 104, pp. 30-39, 2017.
 10. D. Singh, K. A. Subramanian, S.K. Singal, Emissions and fuel consumption characteristics of a heavy diesel engine fueled with hydroprocessed renewable diesel and biodiesel, *Applied Energy*, Vol. 155, pp. 440-446, 2015.
 11. J.B. Heywood, Internal combustion engine fundamentals, McGraw-Hill Higher Education, Singapore, 1988.

2017 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 2017年5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、陳榮洪、蔡匡忠、蔡建雄（依姓氏筆畫排列）

編輯：王派毅、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

中華民國一百零六年五月出版

局版台誌號第玖玖零捌號