

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 沼氣再生能源開發計畫--沼氣純化發電、生產生質柴油及氫 氣製造(1/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC94-2218-E-009-032-

執行期間：94年11月01日至95年10月31日

執行單位：國立交通大學機械工程學系(所)

計畫主持人：陳俊勳

共同主持人：葉君棣，曾慶平，林志生

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 5 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

低熱值生質燃料甲烷發電系統之建立

Development of a Low Heating Value Biogas Fuel Power System

計畫編號 NSC 94-2218-E-009-032

執行期限九十四年十一月一日至九十五年十月三十一日

計畫主持人：陳俊勳

共同主持人：葉君棟、曾慶平、林志生

執行機關及單位名稱：國立交通大學機械工程學系(所)、國立清華大學化學系  
所、國立交通大學生物科技系(所)

中文摘要

如何利用台灣蘊藏之再生能源及適時發展新能源是目前發展能源之政策，而台灣現有大量廢棄物所衍生之龐大沼氣，正為目前極為可行之利用標的。然而受限於沼氣純度與後端產電技術，使得此生質能源無法被高度利用。因此，本年度子計畫一以去除沼氣中會嚴重影響發電之硫化氫來提高直接發電效率為目標。子計畫二將進行以高脂藻類生產生質柴油原料並進行二氧化碳之減量研究，在藻類培養過程中，能有效利用電廠發電所產生的二氧化碳，再循環利用礦物燃料燃燒所浪費的碳源能量，並且藻類由油脂可作為柴油發動機能源來源的一種極佳新選擇。子計畫三的目的在開發一個在實驗室已獲專利的低溫製程，有效率利用醇類、甲烷（子計畫一）及生質柴油（子計畫二）等生質燃料的產物當原料，來生產燃料電池所需要的氫氣。本研究將製備金屬催化劑，對不同的有機化合物進行重組反應，生產含氫量高的燃料氣體（HRG）。在子計畫四，將子計畫一以純化沼氣去除硫化氫所獲得的低熱值甲烷作為燃料，以一已開發完成的燃油氣渦輪引擎作為載具，將其以燃油為燃料的燃燒室(Burner)重新改裝成為適合低熱值生質能氣體燃料之微渦輪引擎燃燒系統(MGT)，然後再根據此燃燒動力系統性能來進行後段發電系統的設計與建立。

**關鍵詞：**甲烷、氫氣、生質柴油、催化劑改良、有機化合物重組、醇類、微氣渦輪機發電系統

Abstract

The utilization of renewable energy and development of new energy sources are government policy. The large amount of biogas derived from wastes is an optimal source at present. However, the application of bioconversion energy is often restricted by the low purity of biogas and the technique of generating electricity. Hence, the goal of this year for the *subproject 1* is to upgrade the utilization efficiency of biogas by removing H<sub>2</sub>S to improve the power generation rate. The CO<sub>2</sub> emitted from biogas will also be reduced by chemical and biological methods. In the *subproject 2*, the focus of research is the production of biodiesel from high lipid-content algae utilizing waste CO<sub>2</sub>. The purpose of the subproject 3 is to develop a process that may effectively **produce hydrogen from primary products of biomass** (including alcohols, methane of subproject 1 and biodiesel of subproject 2). The ultimate goal is to commercialize an inexpensive generator that may produce high quality hydrogen for fuel cell application. In

*the subproject 4*, based on the the low-heating value methane obtained from the bio-process to removing H<sub>2</sub>S from marsh gas (Subproject 1), it develops a micro gas turbine (MGT) by modifying the burner from a liquid-fuel burning gas turbine system into a gas-burning one to generate the combustion power, which is used to drive a generator to produce the electricity.

**Keywords: Methane; Hydrogen gas; Biodiesel; Catalysts development; Reforming of organic compounds; Alcohols; Electricity-generating system of Micro Gas Turbine (MGT)**

## 前言

能源是一國經濟發展的動力，要維持經濟穩定的發展，則對能源的需求亦因持續增加。近年來，由於在能源多元化、能源節約與環境保護等多方因素之考量下，對所謂低熱值生質燃料(Biomass Fuels)之應用研究受到高度關注[1]，尤其將其配合使用於工業氣渦輪引擎用來作分散式發電更是受到矚目，這主要因為氣渦輪引擎具高效率之特性。

低熱值燃料來源之大宗為生物(Biomass)燃料，例如：稻穀、紙漿、木屑以及垃圾場所產生的沼氣等。沼氣主要成分為碳氫化合物，過去通常視其為廢棄物，又不易處理；現在則因前處理與燃氣渦輪引擎發電引擎技術大幅進步，不論於系統開發技術或經濟考量上，應用低熱值燃料於燃氣渦輪發電引擎，皆具高度可行性。文獻[2]討論以紙漿為燃料，並於燃料氣化／氣渦輪發電引擎之汽電共生商業化效益評估。其預測2020年時，於美國10%電力來自此類發電裝置。除了上述來源，

工業廢棄物(如橡膠、塑膠製品)之轉換氣化，亦不可忽略。至於沼氣中甲烷(CH<sub>4</sub>)含量依來源不同而稍有差異，約在50~80%之間，所含的熱值通常在5,000kcal/m<sup>3</sup>以上，適合用燃燒或引擎發電。文獻[3]描述到如牛、羊、豬、馬與駱駝等牲畜之糞便，經乾燥後可直接燃燒供應熱能。若糞便經過厭氧處理(anaerobic treatment)，會產生甲烷和可供肥料使用之淤渣(slurry)。利用小型厭氧消化槽(anaerobic digester)，僅需三至四頭牲畜之糞便即能滿足低度開發國家中小家庭每天能量之需求。而根據工研院技術報導[4]，國外對於沼氣利用的範圍相當的廣泛，包括化工原料、家庭燃料、工廠電力與熱源及管線氣體。然因受沼氣量及經濟效益等因素限制，目前主要利用方式有下列三種：(1)直接燃燒：做為廚房爐具加熱或廠區產生蒸氣及乾燥用。(2)產生電力：經由引擎帶動發電機產生電力。(3)管線氣：經純化後產製管線氣，品質與天然氣類似，做為城鎮居民或工廠燃料等用途。至於在台灣，沼氣生產尚屬小型規模，限於當場使用，無法變成管線氣(Pipe-Line Gas)，故利用方式只侷限於廠區直接燃燒或產生電力。而沼氣發電技術早就經由農委會及工研院利用禽畜排泄物及農業廢棄物為原料大力推廣，然而由於沼氣收集設備及脫硫技術未臻成熟等因素，導致此技術研究停滯不前。

## 子計畫一：沼氣純化及除硫系統之研究

有關沼氣之利用，除直接燃燒外，針對台灣絕大部分為中、小規模之沼氣產源而言，發電為一頗具效益且有助於環保之方式。根據實際調查，這些回收甲烷發電之設備經常遭受硫化氫衍生之酸性物質(硫酸)腐蝕，因此發電效能不彰，需要時常整修此發電設備，大部分業者已不願再回收甲烷進行發電，並任意將這些氣體

四處排放或以水洗之方式曝露至環境中。由於回收甲烷氣之製程或污染源，同時伴隨著高濃度「硫化氫」與「二氧化碳」，誠如前所述，硫化氫會經常性腐蝕這些發電機具，至於過量之二氧化碳 (>40%)，將嚴重影響其發電效能，因此有效去除硫化氫並降低二氧化碳濃度，同時提高甲烷純度以提高沼氣發電系統的運轉性能，延長引擎壽命，將是能源再利用之重要課題。

本研究團隊利用硫酸鐵 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 溶液和硫化氫進行吸收 (absorption) 及氧化作用 (oxidation)，生成之產物亞鐵 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 溶液再與自營性微生物硫鐵菌進行再生作用，再生反應之產物 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 又可迴流至化學反應槽和硫化氫進行反應，完成吸收-氧化-再生之生化封閉循環系，已達到去除高濃度硫化氫之效果

## 1. 結果

### 1. 模場規模化學-生物串聯除硫系統之設計與建立 (含管線安裝和試車)

利用「化學除硫反應器」將「厭氧消化槽」逸散硫化氫進行氧化，所生成之產物亞鐵離子，再流經「生物鐵再生反應器」，以生物再生方式氧化為鐵離子，繼續迴流至「化學除硫反應器」中進行除硫反應，並設置「除硫分離槽」分離硫化氫之氧化產物硫元素。本串聯系統包括「化學除硫反應器」、「除硫分離槽」與「生物鐵再生反應器」三部分。(1) 化學除硫反應器本體為一 ID 12 cm × H 150 cm 之管柱和 4 公升的鐵離子溶液 (10 g  $\text{Fe}^{2+}$ /L 和 10 g  $\text{Fe}^{3+}$ /L);(2) 生物鐵再生反應器本體為一 ID 12 cm × H 150 cm 之管柱，於管柱內添加 120 cm 高之已固定化生物活性濾料 (內含 10 g  $\text{Fe}^{2+}$ /L 和 10 g  $\text{Fe}^{3+}$ /L);(3) 除硫分離槽本體為一 ID 20 cm × H 50 cm 之管柱則以倒三角形裝置設計，將硫化氫之氧化產物 (硫元素) 利用重力原理自然沉降以進一步回收 (詳細研究設備參見圖一)。

### 2. 模場規模化學-生物串聯除硫系統相關重要參數之評估

#### A. 化學槽參數評估

本參數評估實驗以實驗室規模化學-生物串聯除硫系統連續運轉 80 天，期間進行進氣濃度、液體迴流速度等各待測參數的變動，來觀察生物槽及化學槽之兩種鐵離子濃度轉化情形，以及各參數對於硫化氫去除效果的影響，圖二、三分別為實驗期間化學槽及生物槽鐵離子濃度變化圖，圖四為硫化氫去除效果監測圖，實驗結果分述如下：

##### (a.) 固定氣體流速及液體迴流速度，改變進氣濃度

本實驗固定硫化氫氣體滯留反應器時間(GRT)為 8 分鐘，液體(培養液)回流速度為 2.1ml/min，改變進氣濃度(各條件如表一)，各條件操作時間為 7 天。

實驗結果發現各操作條件結果之去除率皆在 93% 以上，隨著進氣濃度高低 (300~2000ppm) 而有小量變化 (93~99%)；在兩槽體鐵離子濃度變化(圖二、三)方面，當進氣濃度在 1500ppm 以下時，鐵離子濃度維持在  $10 \pm 0.8$  g/l，當進氣濃度提高至 2000ppm (條件 4)，觀察到二價鐵濃度由起始 10g/l，隨時間提高至 15g/l，三價鐵下降至 5g/l。

##### (b.) 固定氣體流速及進氣濃度，改變液體迴流速度

本實驗固定 GRT 為 8 分鐘，進氣濃度為 1000ppm，改變液體迴流速度(各條件如表二)，各條件操作時間為 7 天。

實驗結果發現各操作條件結果之去除率皆在 96% 以上，隨著液體迴流速度變化 (2.6~4.2 ml/min)，鐵離子濃度維持在  $10 \pm 0.7$  g/l。

#### B. 生物槽參數評估

本參數評估實驗以實驗室規模化學-生物串聯除硫系統連續運轉 30 天，期間進行溫度、碳源等各待測參數的變動，來觀

察生物槽及化學槽之兩種鐵離子濃度轉化情形，以及各參數對於硫化氫去除效果以及細胞生長之影響，圖五、六(含細胞生長曲線)分別為實驗期間化學槽及生物槽鐵離子濃度變化圖，實驗結果分述如下：

**(a.) 溫度之影響**

本實驗固定 GRT 為 8 分鐘，進氣濃度為 1500ppm，液體迴流速度為 2.1ml/min，控制生物槽體溫度變化為 35°C → 26°C → 18°C → 26°C → 42°C → 26°C，各條件操作時間為 5 天。

實驗結果發現 26°C 及 35°C 的操作條件對於兩槽體的鐵離子濃度變化量影響皆不大；當溫度降低至 18°C，化學槽鐵離子濃度可觀察到隨時間出現明顯變化(10±1 g/l)；當溫度提高至 42°C，濃度的變化更明顯(10±3 g/l)。硫化氫去除率方面，在 42°C 以下的去除率皆可達 99% 以上，42°C 時，去除率略降至 97%，當溫度降回 26°C，去除率又開始微幅上升(圖五)。

圖六是生物槽的鐵離子濃度變化圖，可觀察到變化趨勢和化學槽一致。在菌體生長曲線方面，觀察到 18°C 及 42°C 溫度下，菌數下降趨勢非常明顯，當溫度調回 26°C 時，菌數又開始穩定上升。

**(b.) 碳源之影響**

本實驗評估碳源存在與否對於菌數及鐵濃度變化的影響，固定 GRT 為 8 分鐘，進氣濃度為 1500ppm，液體迴流速度為 2.1ml/min，圖七可發現，當培養液中含有 0.1% 葡萄糖的碳源時，相對於缺乏碳源的反應條件，經由 30 天反應結果，菌量可達到 1.3 倍，鐵濃度變化 10±1g/l；缺乏碳源時，二價鐵氧化效果明顯低落，鐵濃度變化達 10±3g/l。在去除率方面，碳源存在者達到 98.2%，缺乏碳源者達到 94.8%。

**2. 評估系統實場放大之可行性和最佳化**

圖八為化學槽硫化氫進流量對於三價鐵還原為二價鐵的速率關係圖，圖九為生物槽二價鐵濃度對於為生物氧化二價鐵的速率關係圖。由於生物反應速率低於化學反應，因此當生物反應之氧化亞鐵速率已知，可用來預估實場放大之反應器體積。

表一

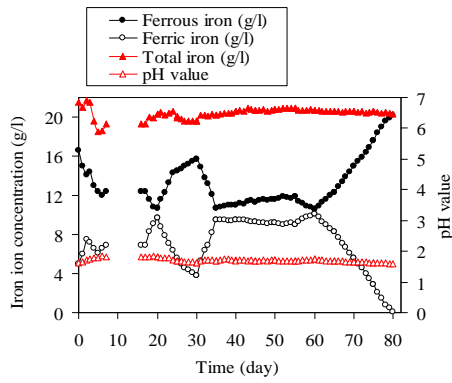
操作條件	H <sub>2</sub> S 進氣濃度(ppm)	去除率(%)	化學槽 Fe(III)濃度(g/l)
1	1000	97.3 ±1.4%	10→9.5
2	500	99.1 ±0.5%	10→9.7
3	1500	95.7 ±1.6%	10→9.2
4	2000	93.4 ±1.7%	10→8.5
5	300	99.5 ±0.2%	10→9.8

表二

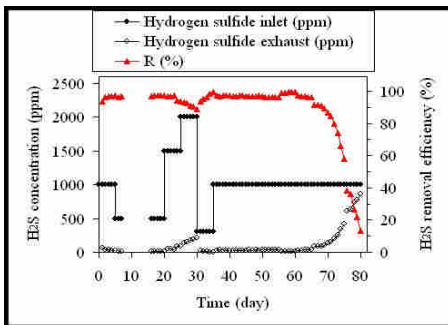
操作條件	液體回流速度(ml/min)	去除率(%)	化學槽 Fe(III)濃度(g/l)
1	2.6	97.2±0.2%	10→9.5
2	3.2	97.0±0.1%	10→9.3
3	3.7	96.8±0.2%	10→9.6
4	4.2	97.2±0.1%	10→9.4



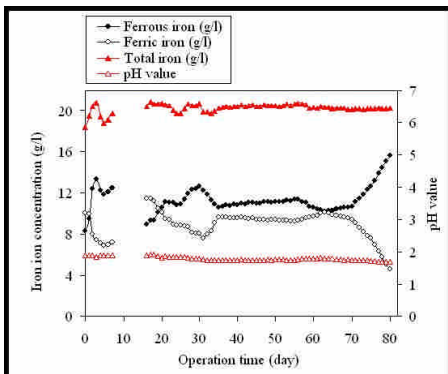
圖一 實驗室規模化學-生物串聯除硫系統



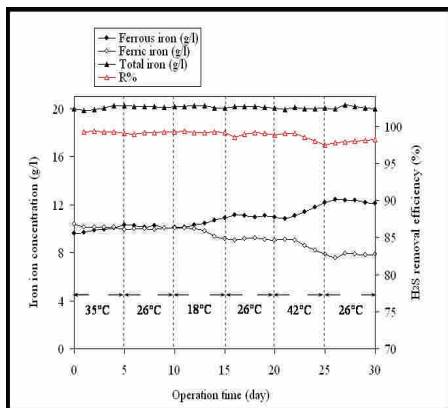
圖二 化學槽鐵離子濃度變化



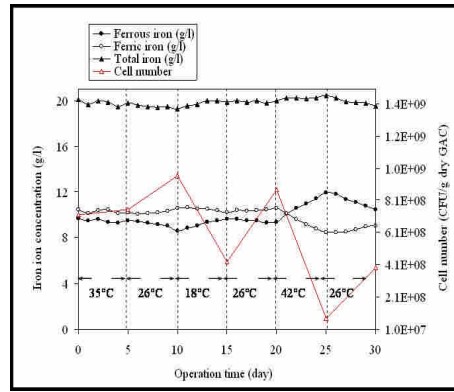
圖三 生物槽鐵離子濃度變化



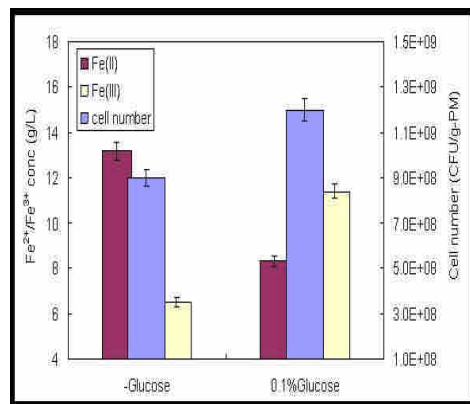
圖四 硫化氫進流濃度及去除率



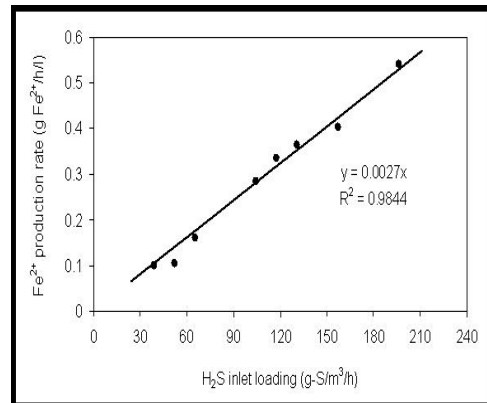
圖五 化學槽鐵離子濃度變化



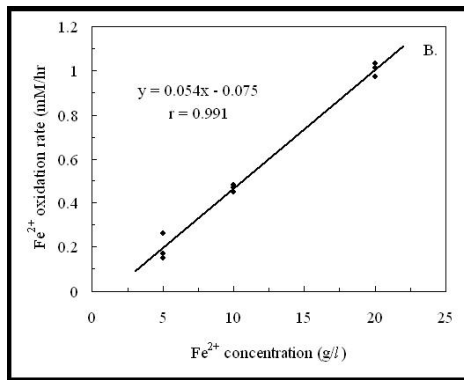
圖六 生物槽鐵離子濃度變化及菌體生長曲線



圖七 碳源對微生物生長及鐵轉化效率之影響



圖八 化學槽硫化氫進流量對於三價鐵還原為二價鐵的速率關係圖



圖九 生物槽二價鐵濃度對於為生物氧化二價鐵的速率關係圖

## 子計畫二：以高脂藻類生產生物柴油原料並進行二氧化碳減量之研究

### 前言

工業革命以來，工商業的進步與人口的遽增，造成了石化燃料的大量消耗，導致環境中 CO<sub>2</sub> 的增加，進而引起了溫室效應。為減低石化燃料所造成的污染以及對石化燃料的依賴性，生質柴油日漸被人重視。生質柴油是一種低污染且可再生性的燃料[1]，其主要來源來自於廢油或動植物油。但由於廢油來源有限，又限制於台灣地狹人稠，也不利於耕種大量產油作物作為提煉生質柴油的主要來源。因此，具有不與糧食作物爭地，且較不受季節、氣候變化等影響的海洋微藻，自然是生質柴油最佳的原料來源。微藻可藉由光合作用將太陽能轉變成化學能，並於光合作用中固定大量的 CO<sub>2</sub> 以作為碳源，並將其轉變為碳水化合物或脂質以儲存能量[2]。而某些海洋微藻在培養的過程中，調控其培養環境中的碳源、氮源或矽源，可誘使藻類快速生長或提高藻類碳水化合物轉化成油脂的效率[6]。某些高產脂微藻的油脂含量可高達細胞乾重的 50% 以上[7]。而將微藻油脂中的三酸甘油酯與甲醇反應後，再行純化即可得到所需之生質柴油。本實驗的目的在於培養海洋微藻時，藉其行使光合作用以消耗環境內大量的 CO<sub>2</sub>，並將海洋微藻內所富含的油脂轉化為生質柴油，不但能減緩地球的溫室效應，所生成的生質柴

油更可替代石化燃料，以減低 CO<sub>2</sub> 等廢氣對環境的影響。

## 1. 材料與方法

### 1.1 藻類培養

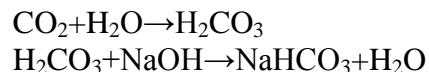
本實驗所使用的海洋微藻為 *Chlorella sp.* 與 *Nannochloropsis oculata*。將海洋微藻以 f/2 濃縮培養液培養[5]，依據實驗條件的不同再加入各種營養素或微量金屬元素。微藻的培養溫度為 24-26°C，光照強度為 15,000 Lux，日夜光照時間為 14/10 小時，通氣量為 200 mL/min。

### 1.2. CO<sub>2</sub> 減量測定

微藻的細胞數調控為  $1 \times 10^7$  cells/mL，於封閉環境下同時注入空氣與 CO<sub>2</sub>，藉由氣體流量器調整培養瓶內空氣含量，使培養瓶內 CO<sub>2</sub> 維持在 10%。待培養瓶內環境空氣含量穩定維持於 10% 後，停止空氣與 CO<sub>2</sub> 的注入，並接上 CO<sub>2</sub> 量測器，藉由 CO<sub>2</sub> 量測器內建幫浦使封閉環境內的空氣得以流動，並藉由 CO<sub>2</sub> 量測器檢測得知封閉環境內的 CO<sub>2</sub> 消耗量。

### 1.3 水中 CO<sub>2</sub> 濃度量測

為量測培養液中所含 CO<sub>2</sub> 的變化量，本實驗使用哈納(Hanna) CO<sub>2</sub> 試劑組量測溶於水中的 CO<sub>2</sub> 含量。此試劑的操作原理乃利用 CO<sub>2</sub> 溶於水中後會與水反應生成 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，藉由已知濃度的 NaOH 進行滴定測試得知水中 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的含量，即可推得水中 CO<sub>2</sub> 濃度。



### 1.4 CO<sub>2</sub> 影響生長測定

微藻於光合作用下會消耗環境內的 CO<sub>2</sub>，為探討環境中的 CO<sub>2</sub> 對微藻的生長有何影響，故於微藻培養的過程中，持續提供 10% 的 CO<sub>2</sub> 以觀察其生長狀態。此測試之培養環境皆相同，差別在於是否有持續提供總通氣量 10% 之 CO<sub>2</sub>。

### 1.5 氮源減量測定

藻類在生長的過程中，其環境必須有氮源的存在，若生長環境中缺乏氮源，則藻類將無法正常地生長。本實驗採用 Collos et al.(1999)所發表的方法，將培養液取出離心 3000 xg、10 分鐘，測其在 OD 220 nm 下之吸光值，藉由標準曲線的推算可迅速測得各生長週期中培養液的硝酸鹽含量。

## 1.6 螢光染色及分析

為快速觀察微藻中的油脂含量，本實驗採用與油脂微滴(lipid oil droplet)具有特異結合性的 Nile red，針對微藻內的脂質進行染色。將  $1 \times 10^6$  cells/mL 的微藻與 Nile red 均勻混合，使其最終濃度為 1  $\mu$ g/mL，染色 30 分鐘後離心，用培養液清洗 2 次即完成螢光染色。Nile red 以 525 nm 的波長激發後可於 560 nm 得到其激發後之吸光值，染色後使用共軛焦顯微鏡(conforcal microscope)觀察微藻中脂質的分佈。

## 1.7 油脂萃取方法

由於本實驗的最終目的除了探討微藻培養消耗環境中 CO<sub>2</sub> 外，另一方面也希望將微藻內的油脂轉化為生質柴油再行利用，而在進行轉酯化反應(transesterification)之前，需先將微藻內的油脂萃取出來以方便轉酯化反應的進行。油脂的萃取方法：將一克的乾燥藻體加入 30 mL Isopropanol，離心去除上清液，再以 1 mL 三氯甲烷/甲醇(chloroform/methanol;2/1;v/v)混合均勻後抽乾有機溶劑，再加入新鮮的三氯甲烷/甲醇 20 mL 震盪 20 分鐘，離心吸取得有機層並用水或是 0.9% NaCl 與其混合清洗(4 mL 的有機溶劑使用 20 mL 的水洗)，離心 2000 rpm、10 分鐘，移除上清液，再用甲醇/水(methanol/water;1/1;v/v)潤洗界面 1~2 次(不要與溶液完全混合)，離心並移除上層液體，利用減壓濃縮機抽乾。

## 1.8 轉酯化反應(Transesterification)

一般的動植物油，由於其黏稠度過高，並不適用於汽車引擎上，但經由轉酯化反應的過程可以將油脂內所含的三酸甘油酯轉化為脂肪酸甲酯(生質柴油)以及甘

油。目前常用的轉酯化反應主要可分為兩類，分別為化學製程以及生物製程。

### (1) 化學製程：

化學製程主要是以強酸或強鹼作為催化劑，所使用含量佔總反應含量的 1.5%，油脂與甲醇(methanol)之莫耳比為 1:3，先將催化劑與甲醇均勻混合後，再一併加入油脂，於 60°C、150 oscillations / min，反應 2 小時，反應完成後以 3,000 g 離心取上澄清液。

### (2) 生物製程：

本實驗所採用的黴菌為米根黴(*Rhizopus oryzae*)，米根黴可分泌脂解酶(lipase)將三酸甘油酯水解。由於脂解酶不能與大量甲醇混合，且反應過程中必須有水的存在，故先將油脂與甲醇等比例添加，再加入佔總反應量 15% 的水以及 10% 的米根黴以及 15% 的水，於 30°C、150 oscillations / min 反應 72 小時，每 24 小時添加一次甲醇直至油脂與甲醇的最終比例為 1:3。

## 2. 結果與討論

### 2.1 微藻之 CO<sub>2</sub> 消耗效率

為瞭解微藻消耗環境內 CO<sub>2</sub> 的效率，於  $7 \times 10^6$  cells / mL 的微藻培養瓶內同時注入總通氣量 50 mL 內含 10% 的 CO<sub>2</sub>，封閉式氣體循環連續偵測 CO<sub>2</sub> 的消耗。圖 1 所示為 *Chlorella sp.* 於總通氣量 50 mL 內含 10% CO<sub>2</sub> 內消耗 CO<sub>2</sub> 的狀態，此測試之對照組為不含藻類的海水。結果顯示無論是實驗組或是對照組，隨著時間的增加其空氣內的 CO<sub>2</sub> 都有減少的趨勢。然而藉由量測海水控制組內的 pH 值變化可發現，在 20 分鐘時，實驗組的 pH 值與控制組有相同情形，pH 會從原始值 7.6 下降至 6.7，且會發現實驗組隨著時間的增長 pH 值會回升至 7.6，對照組則無。由此推測空氣中的 CO<sub>2</sub> 會緩慢地溶解於培養液中。因為有藻類的存在，會將水中 CO<sub>2</sub> 進行光合作用而消耗且隨著水中 CO<sub>2</sub> 含量的減少，其 pH 值有逐漸上升的趨勢。藉由 pH 值的觀察，水中起始由 pH7.6 因所通入的 CO<sub>2</sub> 溶於培養液中而使 pH 下降至 6.7，而在 75 分鐘後



pH 回升至原本起始 pH 得知所通入的 CO<sub>2</sub> 75 分鐘後能被微藻所利用完，此培養濃度之微藻對於水中 CO<sub>2</sub> 的利用速率約 2 ppm/hr。圖 2 則是兩種微藻於密閉環境下，其水中 CO<sub>2</sub> 的消耗量。隨著時間的改變，水中的 CO<sub>2</sub> 含量會因微藻的消耗而逐漸減少，藉由滴定方式得知 6 小時後水中 CO<sub>2</sub> 即被消耗殆盡。由上述結果顯示，通入的 CO<sub>2</sub> 溶於培養液中並非為 CO<sub>2</sub> 減量的速率決定步驟，微藻本身對於 CO<sub>2</sub> 的利用才是主因。因此我們將微藻的培養提升至約 10<sup>8</sup> cells/mL 以及每日以外加營養源方式提供足夠的營養源，半連續式每日置換一半的培養液，使微藻能藉由本身在充足的營養下以及空間生長來提高 CO<sub>2</sub> 使用速率，且有助於未來發展成連續式培養與 CO<sub>2</sub> 減量系統。由圖 3 所示相較於圖 1，提高培養藻類濃度以及通入 10% CO<sub>2</sub> 之培養水溶液 CO<sub>2</sub> 開始消耗偵測。能在 40 分鐘以滴定方式得知水中 CO<sub>2</sub> 已消耗完畢，如此的培養方式與條件，達到約 2.75 ppm/min 的 CO<sub>2</sub> 減量速率，大大提升 CO<sub>2</sub> 減量速率將近 60 倍。

## 2.2 CO<sub>2</sub> 影響生長測定

為了探討 CO<sub>2</sub> 對於微藻生長的影響，在光合反應器中我們通入佔總通氣量 10% 之 CO<sub>2</sub>、一般大氣或是完全隔絕空氣以進行培養，其細胞增生率以及其細胞數生長曲線如圖 4 以及圖 5 所示。細胞增生率的公式為  $\ln A - \ln B / T_{A-B}$ 。以第一天與第七天的增生率相比，當通入佔總通氣量 10% 之 CO<sub>2</sub> 時，微藻的生長速率最快，且 *N. oculata* 的增生率較 *Chlorella sp.* 為高，依序為 0.87 d<sup>-1</sup> 以及 0.62 d<sup>-1</sup>。而封閉培養下的 *N. oculata* 以及 *Chlorella sp.*，其增生率最低，依序為 0.36 d<sup>-1</sup> 及 0.32 d<sup>-1</sup>。將通入 CO<sub>2</sub> 以及一般大氣的微藻相比，由於培養環境中營養源的消耗，故所有組別的細胞增生率因而逐漸下降，但有通入 CO<sub>2</sub> 的微藻其細胞增生率依舊高於通入一般大氣的微藻，明顯說明了 CO<sub>2</sub> 的通入有利於微藻的增生。圖 5 則是相同培養條件下細胞數的生長曲線，當通入佔總通氣量 10% 之 CO<sub>2</sub> 培養至第七天

時，*N. oculata* 的細胞數最高，達到 1.9 x 10<sup>8</sup> cells / mL，*Chlorella sp.* 的細胞數稍低，為 1.1 x 10<sup>8</sup> cells / mL。然而封閉培養下的 *N. oculata* 以及 *Chlorella sp.*，由於其細胞增生率低，故其整體細胞數增生範圍有限，依序為 1.2 x 10<sup>7</sup> cells/mL 及 8.0x 10<sup>6</sup> cells/mL。將 CO<sub>2</sub> 減量測定以及生長測定結果搭配比較，可以發現 CO<sub>2</sub> 的缺乏會影響培養液中的 pH 值，由於一般狀態下，水中所含有的 CO<sub>2</sub> 於六小時內即被消耗完畢，缺乏了 CO<sub>2</sub> 調控之培養液其 pH 值會隨之上升，相對地影響了微藻的生長。而持續提供 10% CO<sub>2</sub> 的微藻，其增生率逐漸下降也可能是由於微藻的細胞數逐漸增加，故其 CO<sub>2</sub> 的含量不敷使用，提升了環境內的 pH 值所帶來的負面影響。

## 2.3 氮源減量測試

此次的實驗中硝酸鹽(Nitrate)為微藻生長的主要的限制營養源(limiting nutrient)，監測硝酸鹽濃度可以使我們了解海水中營養源被消耗的情況及建立硝酸鹽消耗量和生長期轉變的相互關係。圖 6 與圖 7 分別為 *Chlorella sp.* 以及 *N. oculata* 於氮源限制的環境下微藻對於氮源消耗的曲線、細胞增生率以及細胞內油脂總產量，從整體的生長週期分析，可看出硝酸鹽的消耗與生長週期有著密切的關係，當細胞在生長指數期時，細胞不斷的增長而硝酸鹽濃度也因被微藻消耗而持續下降，當硝酸鹽濃度被微藻消耗至 50 μM 以下後，微藻便進入生長穩定期；然而若從單一時間點分析生長指數期(exponential growth phase)及穩定期(stationary phase)與油脂總產量的關係，可以很明顯的看出不同的生長時期所產生的油脂總產量也有所不同；*Chlorella sp.* 在生長指數期的油脂總產量皆維持在 12% 上下，當細胞生長進入穩定期後，油脂總產量從 12% 累積至 24%，可看出細胞內的油脂隨著培養時間的增加而累積；*N. oculata* 油脂總產量在生長指數期為 19%，初始的細胞內油脂總產量的值較 *Chlorella sp.* 的 12% 為高，而細胞生長進入穩定期後細胞內的油脂累積情況與

*Chlorella sp.*同，但在同樣的時間下所累積的總產脂量竟可高達 47%為 *Chlorella sp.* 的兩倍。當硝酸鹽用盡的同時細胞濃度也趨近於最大，並轉變為生長穩定期而油脂總產量也慢慢升高，因為光合作用的反應過程中，當藻類含有豐富的氮源時，會生成還原物質(電子)來刺激硝酸的還原作用(nitrate reduction)，使其易走向胺基酸合成的途徑，所以某些海洋微藻在氮源缺乏時，會使得光合作用所產生的還原物質因為缺乏氮而無法走向胺基酸合成，使得還原物質可能被用在脂質的生成，走向脂類生成途徑刺激脂類的合成，不走硝酸還原作用途徑，進而誘使藻類利用碳源轉化為油脂貯存在細胞體內。[7]

#### 2.4 微藻內油脂儲存狀況

圖 8 乃是使用 Nile red 針對微藻內油脂染色後的共軛焦顯微鏡結果，經由圖片得知微藻的油脂微滴分布在細胞的周圍，有的細胞甚至可累積 3~5 顆油脂微滴。

#### 2.5 轉脂化反應

轉脂化反應因其轉化方式可分為化學製程以及生物製程兩種，化學製程具有反應時間短且容易大量生產等優點，但卻有消耗大量有機溶劑、純化步驟複雜以及廢水難以處理等缺點[4]。生物製程是利用脂解酶將三酸甘油酯經由酯基交換作用直接轉化成甲基酯與甘油。具有觸媒可回收重複利用以及免除廢液處理等環保問題，但其缺點在於成本高、反應時間長以及甲醇耐受度低。我們利用微生物酵素(脂解酶)催化的轉酯化效率可達 80%。雖然酵素催化的轉化率甚佳，但由於其花費成本高且反應時間過長，故工業上多是採用鹼轉化法以進行轉脂化反應。依據文獻指出，於鹼轉化反應中，將油脂與甲醇的反應莫耳比提升為 1:6 時，即可提高其產率至 85%，達到快速、低成本且高產率的目的。但由於必須與大量的甲醇反應，相對地會提高純化的難度以及對環境的傷害性。也因此，為了避免有機溶劑的大量使用以及於純化過程中對環境的污染，酵素催化乃是

一種最適當的轉脂化方式。

### 3. 結 論

在光合反應器中通入適量的二氧化碳 CO<sub>2</sub> 有助於微藻快速生長，並有效的達到溫室氣體(CO<sub>2</sub>)的減量。降低硝酸鹽的濃度雖然使得細胞不再增長，可是卻可提高微藻的油脂產量。因此，培養時應分為兩個階段：增值階段及肥育階段，先利用最適生長環境來快速培養增加微藻的細胞濃度，再將其轉入低硝酸鹽培養環境中肥育 5 天以上，即可有效率的大量產脂。再利用酵素催化法將萃取出來的微藻油脂進行轉脂化生產生質柴油。充分的將環境中棘手的 CO<sub>2</sub> 轉換成高經濟價值的可再生能源-生質柴油。

#### 參考文獻

1. 陳志威、吳文騰。(2002)。生生不息的生質能源。科學簡訊 359:8-11.
2. Calvin M. (1962) The path of carbon in photosynthesis. *Science* 135:879-889.
3. Collos Y, Mornet F, Sciandra A, Waser N, Larson A, Harrison PJ. 1999. An optical method for the rapid measurement of micromolar levels of nitrate in marine phytoplankton cultures. *J Appl Phycol* 11:179-184.
4. Fukuda H, Kondo A, Noda H. (2001) Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J Biosci Bioeng.* 92:405-416.
5. Guillard, R. R. L. (1975) Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. Plenum, New York. In: W. L. Smith and M. H. Chanley (eds.), *Culture of Marine Invertebrate Animals*. Plenum, New York, pp. 29-60.
6. Milner HW. (1948) The Fatty Acids of *Chlorella*. *J Biol Chem.* 176:813-817.
7. Yung KH, Mudd JB. (1966) Lipid Synthesis in the Presence of Nitrogenous Compounds in *Chlorella pyrenoidosa*. *Plant Physiol.* 41:504-509.

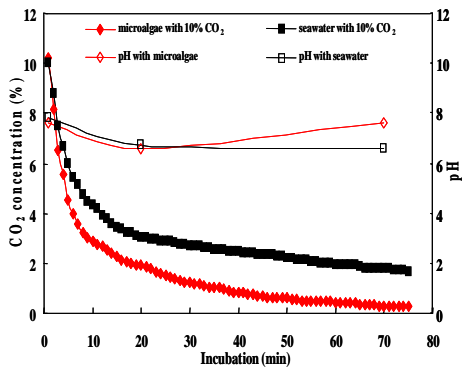


圖 1、在 15,000 Lux，26°C 環境下培養 800 mL 之微藻，當濃度達  $1.5 \times 10^7$  cells/mL 時，在封閉式環境下通入 50 mL 含 10%  $\text{CO}_2$ ，並保持內部氣體的循環。經由連續偵測空氣中  $\text{CO}_2$  含量以瞭解  $\text{CO}_2$  溶水速率及單位體積內微藻消耗  $\text{CO}_2$  的量與時間關係。左 Y 軸為空氣中  $\text{CO}_2$  濃度；右 Y 軸為水中 pH 值；X 軸為偵測培養時間。結果顯示，相較於僅存海水之控制組藻類的存在，會將水中  $\text{CO}_2$  的光合作用而消耗隨著水中  $\text{CO}_2$  含量的減少，其 pH 值有逐漸上升的趨勢。

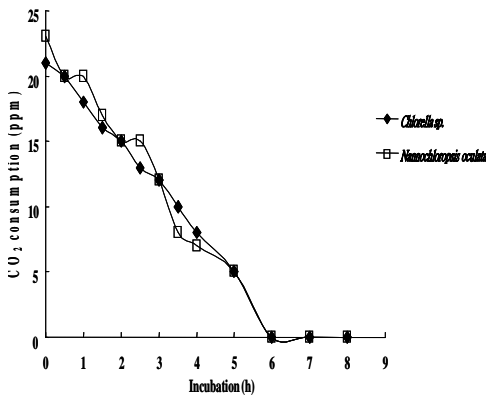


圖 2、在 15,000 Lux，26°C 環境下 *Chlorella sp.* 及 *N. oculata* 各培養 2 L，細胞濃度  $7 \times 10^6$  cells/mL，在封閉的系統中偵測水中  $\text{CO}_2$  消耗與時間關係。Y 軸為水中  $\text{CO}_2$  濃度 (ppm)；X 軸為培養時間 (h)。隨著時間的改變，水中的  $\text{CO}_2$  含量會因微藻的消耗而逐漸減少，藉由滴定檢測得知水中存在之  $\text{CO}_2$  (25 ppm) 以一定速率消耗並於 6 小時後水中  $\text{CO}_2$  即被消耗殆盡。此培養狀態下微藻對於水中  $\text{CO}_2$  的利用速率約 2 ppm/hour。

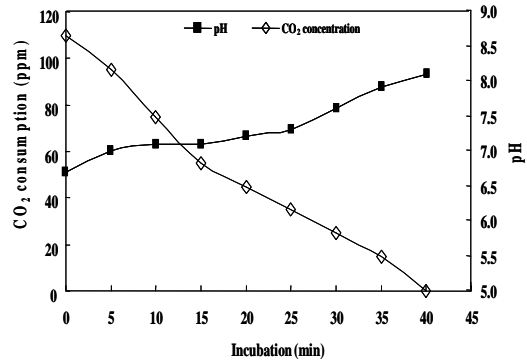


圖 3、在 15,000 Lux，26°C 環境下提供充足的養分以供生長以及提高微藻濃度至  $1 \times 10^8$  cells/mL，以通入 10%  $\text{CO}_2$  於培養液進行實驗瞭解微藻於水中  $\text{CO}_2$  消耗率。左 Y 軸為水中  $\text{CO}_2$  濃度 (ppm)；右 Y 軸為培養液 pH 值；X 軸為藻類培養時間 (min)。經過 40 分鐘後以滴定的方法得知水中  $\text{CO}_2$  已消耗完畢，可達到約 2.75 ppm/min 的  $\text{CO}_2$  減量速率。如此的培養方式與條件與圖 2 結果相較，大大提升  $\text{CO}_2$  減量速率將近 60 倍。

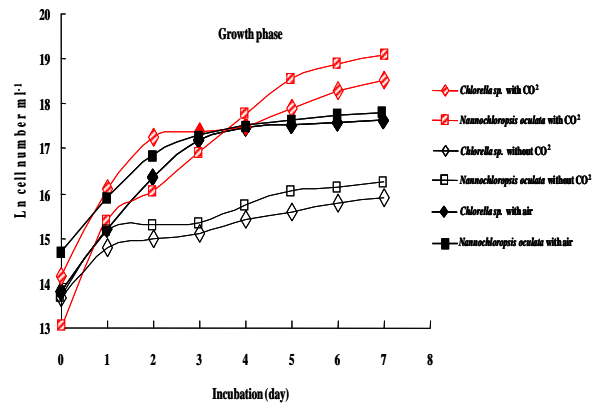


圖 4、 $\text{CO}_2$  生長測定-微藻細胞增殖率。15,000 Lux，26°C，通氣量 200 mL/min 的生長環境下，10%  $\text{CO}_2$ 、空氣的供給或是密閉的狀態下對 *Chlorella sp.* 與 *N. oculata* 增殖率的影響。細胞增殖率的表示方式乃是單位時間內曲線之差值。通入 10%  $\text{CO}_2$  的 *N. oculata* 以及 *Chlorella sp.* 其增殖率到了第六天才逐漸平緩，而於一般大氣環境下培養之 *N. oculata* 以及 *Chlorella sp.* 其增殖率到了第三天就已進入穩定期。而於密閉環境下培養的 *N. oculata* 以及 *Chlorella sp.* 僅第一天有增殖率的表現。

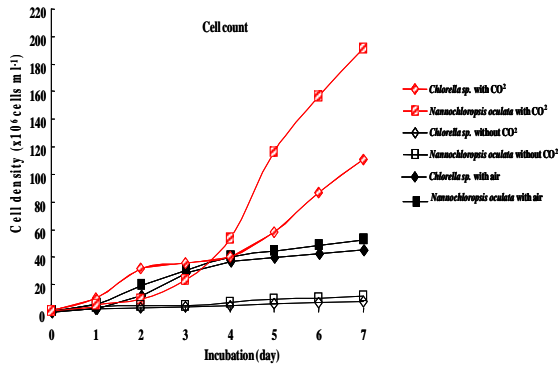


圖 5、 $\text{CO}_2$ 生長測定-微藻細胞數生長曲線。15000 Lux， $26^\circ\text{C}$ ，通氣量200 mL/min的生長環境下，10%  $\text{CO}_2$ 、空氣的供給或是密閉的狀態下對*N. oculata*以及*Chlorella sp.*細胞數的影響。在10%  $\text{CO}_2$ 的供給下，*N. oculata*以及*Chlorella sp.*的細胞數與一般大氣培養的條件下相比，皆有明顯的增加，且於10%  $\text{CO}_2$ 的供給下，*N. oculata*的生長表現更好。於一般大氣環境下培養的*N. oculata*以及*Chlorella sp.*的細胞數於第四天後，密閉環境下培養的*N. oculata*以及*Chlorella sp.*細胞數並無明顯增加。

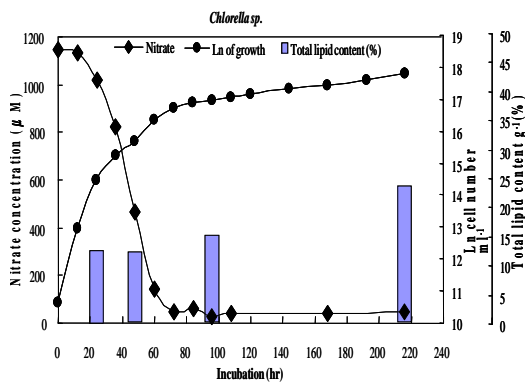


圖 6、15,000 Lux， $26^\circ\text{C}$ 的環境下通入10%  $\text{CO}_2$ ，通氣量為200 mL/min，總供給氮源限制在1,150  $\mu\text{M}$ 的環境下，觀察*Chlorella sp.*的氮源消耗的曲線、細胞增生率以及細胞內油脂總產量之關係。*Chlorella sp.*在生長指數期的油脂總產量皆維持在12%上下，當細胞生長進入穩定期後，油脂總產量從12%累積至24%，由此得知穩定期之微藻內的油脂會隨著培養時間的增加而累積。

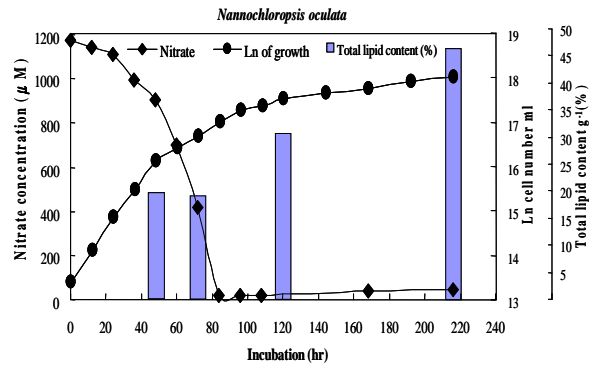


圖 7、15,000 Lux， $26^\circ\text{C}$ ，10%  $\text{CO}_2$ ，通氣量200 mL/min，總供給氮源限制在1,150  $\mu\text{M}$ 的環境下*N. oculata*的硝酸鹽消耗、生長曲線、細胞中總油脂含量的關係圖。*N. oculata*油脂含量在生長指數期為19%，其相較於同生長期*Chlorella sp.*油脂總產量12% (圖6)為高，而*N. oculata*生長進入穩定期後細胞內的油脂累積情況與*Chlorella sp.*相同，油脂含量會隨著培養時間的增加而累積，而在同樣的時間下所累積的總產脂量可達47%，為*Chlorella sp.*的兩倍。

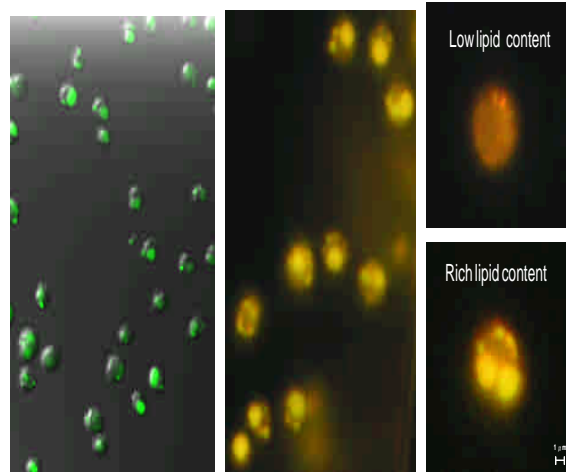


圖 8、Nile red 螢光染色 - 利用共軛焦顯微鏡觀察細胞內油脂含量及分布情況。

### 子計畫三：重組製氣器的開發

#### 前言

自從使用石化能源以來，石化工業、發電廠及交通工具所產生的污染[1-3]便不斷地破壞地球的環境，對全球的生態、氣候和人類的生活品質都造成不良的影響。氫氣是一種不具毒性、不會污染環境的乾淨燃料，而且具有取得方便以及可以再生

的特性，因此被視為未來最有潛力的能源之一[4, 5]。

## 1. 鉑催化劑的製備

### 1.1 以沈積沈澱法 (DP) 製備鉑催化劑

將  $\text{PtCl}_4$  之去離子水溶液逐滴加入步驟 ZnO 去離子水溶液中，同時用 NaOH 來控制溶液的  $\text{pH} = 8$ ，並持續攪拌 1 小時後過濾。使用大量去離子水 (1500 mL) 來清洗沉澱物。得到的產物放置在  $100^\circ\text{C}$  烘箱乾燥 24 小時，並以  $400^\circ\text{C}$  鍛燒 4 個小時後即為新鮮的  $\text{Pt}_2/\text{Zn-x}$  催化劑。

在催化劑命名中元素符號右下角所標示的數字代表金屬在催化劑中的重量百分比，鉑的含量不標示，其含量為 100 wt % 減去其他金屬所佔有的重量百分比。而 Zn 後面的字串 (-x) 則代表本催化劑所使用之氧化鉑的表面積。

### 1.2 程溫還原反應

(temperature programmed reduction, TPR)

程溫還原反應 (TPR) 是讓樣品在程序升溫的過程中通入固定流速的 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ，並使用熱傳導偵測器 (thermal conductivity detector, TCD) 偵測通過樣品後混合氣體熱傳導性的變化，由此來得知氫氣的消耗速率隨溫度變化的情形，從而了解樣品還原的行為。反應裝置如圖 2-1 所示，而裝置配件如表 2-3 所示。

進行程溫還原反應時，首先取 50 mg 的樣品置於內徑為 4 mm 的石英反應管內，再連接於氣體之管路上。利用質流控制器 (mass flow controller, MFC) 控制混合氣體的流速為 30 mL/min。藉由控溫器控制加熱爐來調整反應管的溫度。若是進行低溫 TPR 反應時，必須先利用液態氮將樣品降溫至  $-80^\circ\text{C}$  後等待紀錄器上的訊號穩定，即可以  $7^\circ\text{C}/\text{min}$  的升溫速率加熱至所

需的溫度。

### 1.3 金屬負載量的測量

秤取約 30 mg 金屬觸媒加入酸液 (1.5 mL 硝酸與 0.5 mL 鹽酸)，加熱升溫至 500 K 並持溫四小時將其溶解，再經稀釋後送測感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, ICP-MS)。藉由此種方式可以得知樣品中金屬的含量，在反推算出鉑鈦的負載量 (wt%)。

### 1.4 穿透式電子顯微鏡

(Transmission electron microscopy, TEM)

穿透式電子顯微鏡分析使用 JEOL JEM-2010 (點分辨率: 0.25 nm、線分辨率: 0.14 nm)，光源為  $\text{LaB}_6$  所產生的電子束，儀器加速電壓為 200 keV，並連接 Oxford ISIS 系統 (energy dispersive X-ray analysis, EDX) 可提供化學元素定性與定量分析。穿透式電子顯微鏡是利用電場將電子束聚焦後照射到樣品上，由於電子和樣品表面中的晶體原子產生作用而發生散射，結果可以在底片上形成明暗對比的圖案。此技術可以直接提供有關金屬顆粒的形狀與粒徑大小分佈等基本資料。TEM 樣品製備方式為取適量金屬觸媒樣品溶於乙醇中，並且利用超音波震盪使樣品均勻分散，靜置數分鐘後取上層液滴於鍍碳膜之銅網上，在真空機下抽乾後送測。

### 1.5 催化劑的甲醇重組反應活性測試

本實驗室所設置的甲醇重組製氫反應系統如圖 2-2 所示，系統中所使用的配件則列於表 2-4。首先取 0.1 g 還原過的催化劑樣品 (60~80 mesh) 放置於內徑為 4 mm 的石英反應管內，並用石英棉固定催化劑

位置。而在反應氣體方面，首先使用液態幫浦來控制甲醇的流量並以預熱器加以氣化；氧氣和載流氣體 (Ar) 則分別藉由質流控制器控制流速，連同甲醇氣體一同輸入混合槽內均勻混合 (6.1 % O<sub>2</sub>, 12.2 % CH<sub>3</sub>OH, 81.7 % Ar; n<sub>O<sub>2</sub></sub>/n<sub>MeOH</sub> = 0.5)，然後再通過觸媒床 (catalyst bed)。此外石英反應管周圍還加裝溫度控制器來控制反應溫度，等待觸媒床溫度穩定後，反應產物藉由兩臺氣相層析儀 (gas chromatography, GC) 來進行定性的分離 (其中 H<sub>2</sub> 和 CO 是用 Molecular Sieve 5A 層析管來分離，如圖 2-3 (a) 所示；H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OH 則是用 Porapak Q 層析管來分離，如圖 2-3 (b) 所示)，並用熱傳導偵測器 (TCD) 來做定量分析。

經由熱傳導偵測器作定量分析之後，計算甲醇轉化率 (C<sub>MeOH</sub>)，氫氣選擇率 (S<sub>H<sub>2</sub></sub>)，及二氧化碳 (S<sub>CO<sub>2</sub></sub>) 選擇率，氫氣產率 (R<sub>H<sub>2</sub></sub>) 其定義如下：

$$C_{MeOH} = (n_{MeOH,in} - n_{MeOH,out}) / n_{MeOH,in} \times 100\%$$

$$S_{H_2} = n_{H_2} / (n_{H_2} + n_{H_2O}) \times 100\%$$

$$S_{CO_2} = n_{CO_2} / (n_{CO_2} + n_{CO}) \times 100\%$$

$$R_{H_2} = n_{H_2} / \Delta n_{MeOH}$$

對甲醇重組反應來說 C<sub>MeOH</sub> 越高，代表反應過程中參與反應的甲醇量越多；在甲醇重組產生氫氣的同時，氫氣也有可能被反應氣體中的氧給氧化，S<sub>H<sub>2</sub></sub> 越高，代表甲醇重組反應所產生氫氣被氧化的比率越少，反應所產生的水也就較少；S<sub>CO<sub>2</sub></sub> 越高，表示甲醇脫氫之後，甲醇中的碳容易以二氧化碳的形式脫附，相對的以一氧化碳形式脫附的比率就比較小，反應後產生的一氧化碳就比較少；氫氣產率 (hydrogen yield) 用在 SRM 及 OSRM 反應，R<sub>H<sub>2</sub></sub> 代表反應掉 1 mole 的甲醇能產生多少 mole 的氫氣，R<sub>H<sub>2</sub></sub> 越高，甲醇產氫的效率越高，在 SRM 反應中 R<sub>H<sub>2</sub></sub> 的最大值是 3，即 1 mole 的甲醇最

多能產生 3 mole 的氫氣。一個好催化劑必須具有高的 C<sub>MeOH</sub>，S<sub>H<sub>2</sub></sub>，及 S<sub>CO<sub>2</sub></sub>，或是 R<sub>H<sub>2</sub></sub>。

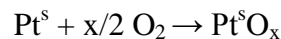
## 2. 結果與討論

### 2.1 TEM 的物性鑑定

本實驗以 TEM 來觀測 Pt 在不同支撐物上的顆粒大小分佈。照片上顏色較深的小顆粒是 Pt 金屬簇，大顆粒則是支撐物氧化鋅。計算照片中鉑金屬簇的粒徑後可得知 Pt 的平均顆粒 (d<sub>Pt</sub>)，以 TEM 觀察經過不同還原溫度 (T) 處理的 Pt<sub>2</sub>/Zn-83 催化劑，得到的結果如圖 1 所示。Pt<sub>2</sub>/Zn-83 樣品分別經過 200、300、400 °C 還原處理後，鉑金屬粒徑大約都還維持在 d<sub>Pt</sub> = 1.3 nm，但若以過高的還原溫度 (T = 500 °C) 還原，鉑金屬簇的平均顆粒則會大幅成長為 d<sub>Pt</sub> = 3.4 nm，因此可以得知 > 400 °C 的還原處理，會導致 Pt 金屬的嚴重燒結。

### 2.2 程溫還原

為了要探討還原前處理的溫度 (pretreatment temperature, T<sub>p</sub>) 對於催化劑活性的影響，首先我們把 Pt<sub>2</sub>/Zn-83 的新鮮樣品分成數份，在於不同溫度下以 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 還原一個小時，選擇的溫度有 200；300；400；500 °C，待被還原的催化劑降到室溫之後，又以 5 % O<sub>2</sub>/He 氧化一個小時，重新進行 TPR 實驗。在氧化過程中表面的鉑原子 (Pt<sup>s</sup>) 會生成氧化鉑 (Pt<sup>s</sup>O<sub>x</sub>)：



Pt<sup>s</sup>O<sub>x</sub> 存在兩種形式，經過高溫氧化會產生較高氧化態的 Pt<sup>s</sup>O<sub>2</sub>，在比較低的溫度下則會傾向於生成 Pt<sup>s</sup>O。文獻上提出 Pt<sup>s</sup>O 的還原溫度大約在 -20 °C [4]：

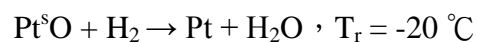


圖 2 為 Pt<sub>2</sub>/Zn-83 的新鮮樣品分別以 T<sub>p</sub> = 200；300；400；500 °C 還原處理後，室溫

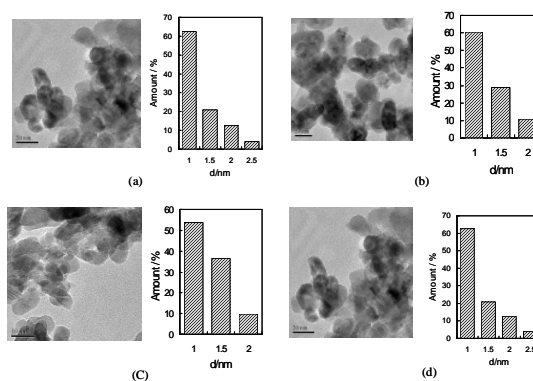
再氧化所得的 TPR 圖譜。從圖中可以看到 TPR 還原峰的溫度 ( $T_r$ )，隨著還原處理的溫度而改變，還原溫度越高，TPR 還原峰 ( $T_r$ ) 越向低溫移動 (表 2)，可能原因是低溫還原的樣品並沒有將氯離子完全移除 ( $PtO_xCl_y$  中的  $y$  並不等於 0)。當樣品中  $PtO_xCl_y$  的  $y$  越大， $T_r$  的位置就越往高溫的地方移動 (越難被還原)，但是經過較高溫的還原處理後 ( $T_p = 400^\circ C$ )  $Pt_2/Zn-83$  的還原峰已經降到  $T_r = 0^\circ C$ ，當還原溫度提高至  $500^\circ C$  時  $T_r$  更降到  $-40^\circ C$ ，表示催化劑中殘餘的氯已經大幅減少了。

### 2.3 氯對於鉑催化劑進行 POM 反應活性的影響

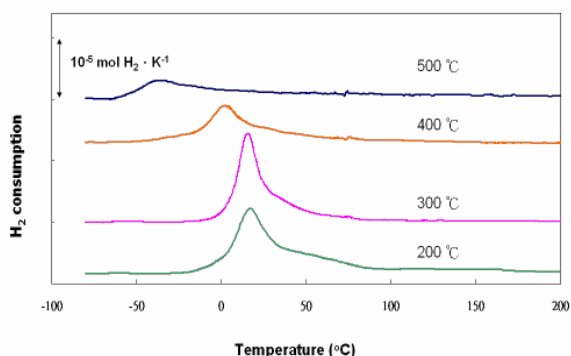
還原溫度有助於催化劑中氯離子的去除，有助於催化劑反應活性的表現，當然這必須成立在金屬分散度與含量相同的條件之下。為了要證明這個推論，我們將還原後的  $Pt_2/Zn-70$  催化劑，滴上一滴  $10^{-3} N$  的鹽酸再烘乾，之後進行 POM 反應。反應的結果為  $C_{MeOH} = 64\%$ ； $S_{H_2} = 66\%$ ； $S_{CO_2} = 95\%$  ( $T_R = 120^\circ C$ )，比相同溫度下未滴鹽酸前的活性 [ $C_{MeOH} = 78\%$ ； $S_{H_2} = 77\%$ ； $S_{CO_2} = 95\%$ ] 下降許多，由此可見氯的確會毒化鉑催化劑。因此我們試著將  $Pt_2/Zn-70$  催化劑還原兩次，期望能夠將殘餘的氯離子移除的更完全。實驗的步驟如下： $Pt_2/Zn-70$  催化劑以  $400^\circ C$  還原、室溫氧化，之後再重覆一次  $400^\circ C$  還原，而後得到二次還原處理的催化劑，最後將此催化劑拿來進行 POM 反應。很遺憾地，催化劑的活性並沒有差異。另外比較一次與二次還原處理之後  $Pt_2/Zn-70$  催化劑的低溫 TPR 圖譜，結果顯示於圖 3-12。兩個催化劑的 TPR 圖譜幾乎相同 ( $T_r = -12^\circ C$ )，由此可知多次重複的還原並不能有效地幫助氯的去除，還原溫度才是一個比較關鍵的因素。

### 參考文獻

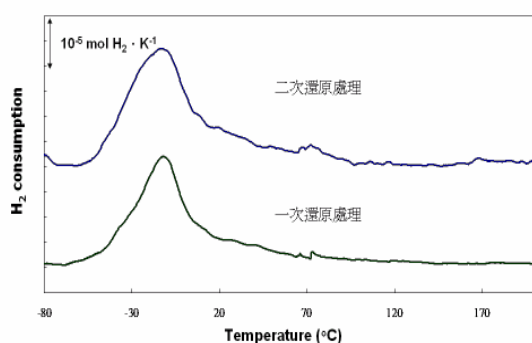
1. S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M.P. Kapoor, T. Osaki, F. Ohashi, *J. Catal.*, **194**(2000) 373.
2. T. Klaiber, *J. Power Sources*, **61**(1996) 61.
3. P. Ekdunge, M. Råberg, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**(1998) 381.
4. M. Specht, F. Staiss, A. Bandi, T. Weimer, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**(1998) 387.
5. B. Höhle, J. Bøgild-Hansen, P. Bröckerhoff, G. Colman, B. Emonts, R. Menzer, E. Riedel, *J. Power Sources*, **61**(1996) 143.
6. 葉君棣，*科學人*，**12**(2002) 52.
7. A. K. Shukla, P. A. Christensen, A. Hamnett, M. P. Hogarth, *J. Power Sources*, **55**(1995) 87.



圖一 (a)  $Pt_2/Zn-83$  樣品的 TEM 照片與粒徑分佈圖 (b)  $Pt_2/Zn-83$  樣品經  $200^\circ C$  還原後的 TEM 照片與粒徑分佈圖 (c)  $Pt_2/Zn-83$  樣品經  $300^\circ C$  還原後的 TEM 照片與粒徑分佈圖 (d)  $Pt_2/Zn-83$  樣品經  $400^\circ C$  還原後的 TEM 照片與粒徑分佈圖



圖二 Pt<sub>2</sub>/Zn-83 樣品分別以不同溫度 (200 ; 300 ; 400 ; 500 °C) 還原處理後室溫再氧化所得的 TPR 圖譜



圖三 Pt<sub>2</sub>/Zn-70 催化劑分別經過二次還原處理與一次還原處理之低溫 TPR 圖譜

#### 子計畫四：低熱值生質燃料甲烷發電系統之建立

本年度計畫四旨在設計、改裝燃氣渦輪機中的燃燒室。燃氣渦輪引擎工作方式為由渦輪驅動的壓縮機葉片吸入空氣，壓縮後的空氣進入燃燒室與甲烷混合、燃燒，之後膨脹的氣體驅動渦輪機旋轉作功發電並帶動同軸壓縮機葉片持續吸入空氣。本計畫之技術將可提升沼氣利用率及應用在發電技術上，完成低熱值生質燃料

甲烷發電系統之建立。

#### 1. 微型氣渦輪引擎

一般微型渦輪引擎其啟動程序如圖一，方式為開啟馬達使壓縮葉片旋轉吸入空氣，當渦輪葉片開始旋轉時關閉馬達並同時將火星塞點火開啟欲熱瓦斯閥，當轉速提高時再持續供給燃料。空氣流經壓縮葉片加壓後進入燃燒室，燃燒後膨脹高溫氣體推動渦輪作功。最後，氣流經渦輪葉片排出。

#### 2. 實體建模與數值模擬

本年度子計畫四分為燃燒室燃燒流場模擬及實體設計改裝，所設計的微型渦輪引擎基本尺寸數據如表一所示。目前已完成燃燒室圖形建模，並利用套裝軟體數值模擬方式探討燃燒室流場結構以驗證設計。使用電腦輔助設計 SolidWorks 軟體創建的 2D 工程圖或 3D 模型，所做的每處更改都會在所有關聯視圖、圖紙和工程圖中精確地反映出來。所有工程圖視圖、尺寸和注解都會自動更新。不必手工重新繪製複雜的剖面視圖、局部視圖或等軸測視圖。並且 SolidWorks 使用靈活的用戶介面增強了顯示效果，提供全套的直觀顯示和通過滑鼠實現的控制功能，這些功能可以減少設計環節、儘量減少對對話方塊的需求並消除視覺干擾。所有設計屬性和參數都可以使用，對於設計者來說，是非常方便且有效率的功能。本子計畫將使用此套電腦輔助設計軟體，將微型渦輪引擎燃燒室的部份，建構出 3D 模型，如圖二、三所示。

在模型建構完成之後，則選擇適當的數值模擬軟體來分析甲烷生質燃料，在微型渦輪引擎燃燒室燃燒的效能與狀態，由於微型渦輪引擎作動的物理模型包括了流體力學、動力學、結構力學...等跨領域的



結合，所以本計畫選擇具有多重物理量耦合功能之數值分析軟體 CFD-ACE+，來滿足我們的需求。

數值分析軟體 CFD-ACE+具有同步多重物理量分析、非結構性與多面體混合網格分析、前中後簡易三步程序分析、視窗化參數與最佳化設計等優點，並可透過 IGES 的檔案轉換格式，將電腦輔助設計軟體 SolidWorks 所設計的 3-D 工程圖，輕鬆的轉入數值分析軟體 CFD-ACE+ 進行分析。

整個操作流程為，首先要讀入 CFD-ACE+ 中所謂的 CFD-GEOM 程序，將物理幾何模型建構完成，並設計分析網格的數量與大小之後，我們就把設計結果置於 CFD-ACE+ 中的 CFD-ACE-GUI 求解器，進一步的去設定物理模組、邊界條件、初始條件與材料性質等特徵，完成了這些設定之後，即可進行分析，最後可透過視窗化的 CFD-VIEW 後處理軟體來檢驗以甲烷生質燃油為燃料之微型渦輪引擎的性能，而 CFD-ACE+ 之網格設定如圖四所示。

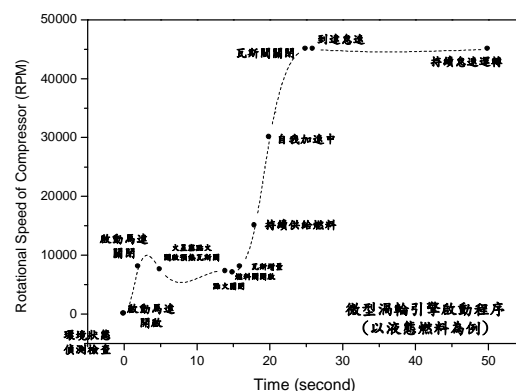
### 3. 結果與討論

本子計畫四將利用純化沼氣去除硫化氫後，所獲得的低熱值甲烷作為燃料，以一已開發完成的燃油氣渦輪引擎作為載具，將其以燃油為燃料的燃燒室重新改裝成為適合低熱值生質能氣體燃料之微型渦輪引擎發電系統，並根據數值模擬的結果改進燃燒效率，並作輸出動力效能評估。然後再根據此燃燒動力系統性能來進行後段發電系統的設計與建立，完成自動化發電系統的設計，並設計遠端監控面版，以方便使用者操作，最終完成低熱值生質能汽電共生系統的建立與實場示範操作。子計畫四的系統簡述如下：將沼氣純化後的甲烷 (CH<sub>4</sub>) 首先導至一儲槽 (Biogas

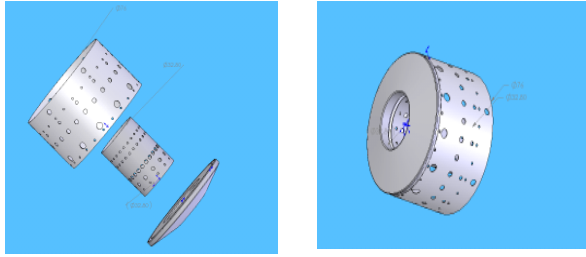
Tank)，進行提升濃度或壓縮或凝結的程序；接著再視甲烷濃度將其直接送入燃燒室 (Combustor) 並和經渦輪壓縮機 (Turbocharger) 增壓之純空氣進行燃燒或者甲烷先經渦輪壓縮機並和空氣在此預混並同時增壓再進入燃燒室燃燒；在燃燒室所產生的高溫燃氣進入第一個渦輪機 (Turbine) 產生動力推動壓縮機，剩餘的燃氣再進入發電渦輪機 (Powerturbine)，推動轉軸經一變速箱 (Gearbox) 帶動發電機來發電。

### 參考文獻

1. Sullivan, D. A., "Turbine Combustor Analysis", ASME J. of Engineering for Power, pp. 610~618, 1975.
2. Larson, E. D., "Biomass-Gasifier/Gas Turbine Cogeneration in the Pulp and Paper Industry", ASME J of Engineering for Gas Tubines and power, Vol.114, pp.665~675, 1992.
3. 黃文良、黃昭睿，"能源應用"，東華書局出版，1987 年六月。
4. 王振諧，"沼氣應用與發電技術"太陽能學刊第七卷第一期，2002 年六月。
5. <http://www.wrenturbines.co.uk>



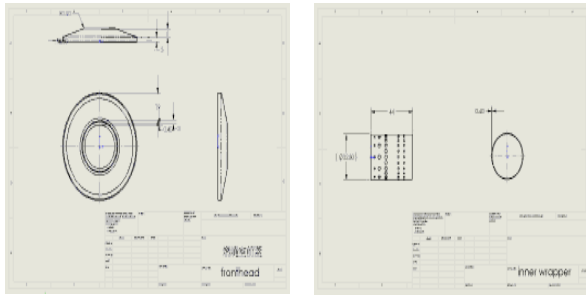
圖一：微型渦輪引擎啟動程序



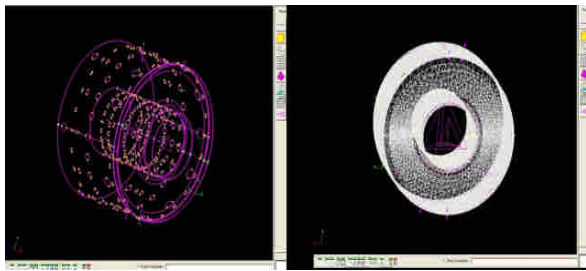
微型穿孔孔徑	0.85 釐米
--------	---------

表一：引擎燃燒筒之設計數據

圖二 燃燒室 3D 模型



圖三 燃燒室工程圖



圖四 數值軟體模擬分析

外筒徑	88 釐米
內筒徑	55 釐米
長度	68 釐米
主要穿孔孔徑	2.45 釐米
次要穿孔孔徑	1.4 釐米