行政院國家科學委員會專題研究計畫　成果報告

含氧乳化汽油添加劑對機車引擎排放多環芳香烴化合物之影響

計畫類別：個別型計畫
計畫編號：NSC93-2211-E-041-012-
執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日
執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：米孝萱

計畫參與人員：游育欣 彭企殿

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中　華　民　國 94 年 10 月 28 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 93-2211-E-041-012

執行期限：93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

主持人：米孝萱　　嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

計畫參與人員：游育欣、彭企殿　嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中文摘要

台灣地區地狹人稠機動性車輛密度高居世界第一，移動性污染源排放之廢氣已被公認為都市空氣污染之主要來源，這些移動性污染源對於台灣地區環境空氣品質造成相當大之污染，而其排放之廢氣中的多環芳香烴化合物(PAHs)在近十年來受到許多研究學者的重視。

多環芳香族碳氫化合物 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)由二環或二環以上之五碳或六碳芳香烴鍵結而成之多環碳氫化合物，其包含族群相當龐大且其結構種類繁雜。

根據過去之研究結果【Dansette, 1979; Doll et al., 1981; Josephson, 1984; Speizer, 1986; Menzie et al., 1992】顯示，一般相信 PAHs 為引起肺癌之主要可能因素，特別是在都會地區空氣品質惡劣之環境中，移動性污染源密集排放的情形更加嚴重。

由於 PAHs 為半揮發性有機污染物，因此其可能產生之排放源及其氣、粒狀物相分佈，除影響環境空氣品質外，其危害環境與人體健康之潛能，更值得關切。

本實驗是利用市售汽油與少量比例的水進行乳化混合，適當比例混合後找出其各種特性參數，並觀察其穩定性，確認其可以乳化完全後，再將其加入一機車之模擬引擎進行各種不同轉速條件之試運轉，在確認其可以順利運轉之後，採集在各種不同轉速條件下所產生之廢氣，分析排放廢氣中氣相及粒狀物相中所含之多環芳香烴化合物(PAHs)濃度，並比較不同混合比例所產生(PAHs)濃度之差異。

本實驗之目的在於，期待能從不同比例之混合乳化油中找出可以使機車引擎排放更少量之(PAHs)的混合比例，以及找出能燃燒更完全的混合油品，以達到減少空氣污染之目的。

Abstract

Oxygenates commonly used include various alcohols and aliphatic ethers to satisfy the oxygen content in the gasoline specification by EPA. However, for the suggested carcinogenicity, MTBE was or will be prohibited to use as gasoline oxygenated additives in USA and the other countries in the world. In order to decrease air pollutants emission from the exhaust of motor vehicles and increase the combustion efficiency, legislation were enacted by EPA in Taiwan and other countries to find safer additives in gasoline fuel to reduce CO, NOx, and other toxic pollutants. The major potential alternatives to MTBE are oxygenated emulsified additives which is a surfactant blended with water to form emulsion gasoline. The purpose of this research is to investigate the effect of oxygenated emulsified additives adding in base gasoline on gaseous pollutants including CO, NOx, HC, PAH and particle-bound PAH emission from 4-stroke and 2-stroke single cylinder spark ignition (SCSI) motor gasoline-powered engine, respectively, operated on a dynamometer. A leadfree base gasoline (LBFG) will be used as target power-fuel, which will be premixed with oxygenated emulsified additives in different fraction by volume to meet the oxygen content standards. The engine will be simulated for the idling condition and for the cruising speed at different operation loading. The emission characteristics of twenty-one individual PAHs and their BaPeq in the exhaust, gasoline, and the ambient air will be determined. Engine exhaust samples will be collected by a PAH sampling system, while the ambient air sample will be collected by using a standard PS-1 sampler. Twenty-one individual PAHs will be analyzed by a gas chromatography/mass

spectrometer (GC/MS). The effect of oxygenated emulsified additives adding in gasoline may emit more or less pollutants, especially air toxics, from the tail pipe of SCSI motor engines in Taiwan. Moreover, the standard of SCSI motor fuel content provisions concerning reformulated gasoline should be modified to allow refineries to discontinue or lessen the use of oxygenated and its feasibility also will be addressed and evaluated in this study.

二、緣由與目的

解決當前移動性污染源排放空氣污染物之有效策略為提升或改善油品品質，然而基於技術成本與環保的考量，研擬特定油品品質參數除可使汽油符合相關環保規範，同時亦可使汽油引擎維持馬力、扭力、油耗與低污染之操控條件，特別在汽油性能管制標準中符合毒性空氣污染物之排放標準。我國環保署於民國九十一年底針對汽柴油成分與性能標準加以修正，並計畫於九十六年起增加成分標準管制項目，均著眼於以前瞻性之環保標準確保我國空氣品質之提升。但台灣地區車輛之使用因受氣候因素與經濟環境之影響，機車遂成為使用總數最高之交通工具。根據我國交通部民國 92 年底車輛監理統計資料顯示，台灣地區機動車輛總數約為 1,850 萬輛，其中機車總數約為 1,235 萬輛，佔機動車輛總數之 66.7%。此為數龐大之污染貢獻，使得機車密度全球第一的蕞爾小島承受著相當嚴重之環境壓力。但為達成以提升油品品質而降低污染源排放之目標，其他國家亦依其交通工具與市場需求亦先後制定其對燃料油品之環保要求，但其實際成效如何與新配方汽油所衍生的環境問題卻引起相當分歧的爭議。

車輛引擎排放空氣污染物除影響環境空氣品質外，微量有害空氣污染物之排放其危害環境與人體健康的潛能更值得關切[Vinuesa et al., 2003; Brož et al., 2000; Marsh et al., 1999; Vainiotalo et al., 1999; Bennett et al., 1996]。而根據過去研究結果顯示[Mi et al., 2001; Muller et al., 1998; Nielsen, 1996]，都會地區移動性污染源密集排放有害性空氣污染物，單獨以多環芳香烴化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)對人體因吸入而導致引起肺癌的年平均風險約為百萬分之五以上。在此時全球對於內燃機引擎仍依賴甚深且汽油油耗量仍呈現成長的趨勢下，逐年增加環境污染負荷導致潛在不利人體健康風險亦隨之提高[Martin et al., 2002; Mi et al., 2001]。

受到全球石化燃料日漸枯竭之可能情況，與國際環保要求日漸趨嚴，發展節能與降污之燃料種類，在過去廿年的油品改善與研發均有長足之進步[Nadim et al., 2001]，車輛引擎替代燃料之使用目的主要在於提高燃料之熱效率及降低車輛空氣污染物之排放，因此以烷化物來取代高毒性或致癌性強之芳香烴族與烯烴族化合物，亦或以液化石油氣(LPG)或壓縮天然氣(CNG)作為替代燃料均已肯定具有相當之取代性，但仍需考慮經濟性與其必須進行之車輛引擎修改。其中含氧添加劑為近來較受重視之研究議題，同時因環保法規對於燃料油中含氧比例之要求，眾多取代添加劑之選用雖能符合環保法規之要求，但亦衍生污染排放增加及環境污染潛勢蔓生之疑慮[Poulopoulos et al., 2000]。

含氧乳化添加劑作為燃料油中摻水乳化之界面穩定劑(surfactant)，所乳化形成之燃料油(emulsion fuels)被公認兼具省能及降污之替代燃料，同時添加後亦能符合燃料中氧含量之需求，但其適用情況仍應考慮燃料油與界面穩定劑之種類，同時內燃機引擎型式與運轉條件亦影響其污染排放[Lin et al., 2003]。因此本研究針對兩款不同親水親油平衡值(HLB)之含氧乳化汽油添加劑以不同比例之添加量對四行程及二行程機車引擎燃燒排放傳統性空氣污染物及多環芳香烴化合物之影響加以探討，作為機車專用油品研發與應用之基礎，並提供具體的研究成果與建議。

三、研究方法與設備

1.配製乳化油

配製乳化油時先計算好混合的油、水、乳化劑，比例之後先混合油和乳化劑。

依比例把油和乳化劑倒入旋蓋試管後，放入超音波震盪器中混合均勻，時間設定五十分鐘，在放入超音波震盪器，震盪十五分鐘後把計算好比例的水也加入旋蓋試管中一起震盪(超音波震盪器不關掉直

接在超音波震盪器裡面打開旋蓋試管加水進去)。

2.ES 值分析

乳化油配製完成後，在相同溫度下靜置 14 天，記錄乳化層體積和總乳化液體積的比例。

3.引擎型式與操控條件

本實驗採用之汽油引擎為光陽豪邁 125 水平式 4 行程頂上凸輪軸式(Over Head Camshaft, OHC)引擎，排氣量為 124.6 c.c.，壓縮比為 9.2：1。本引擎測試平台加裝馬力試驗機以控制引擎操作，馬力試驗機以水冷渦電流連線控制，控制參數包含引擎轉速與扭力。由於一般機車引擎為無段變速控制行駛時速，故依據引擎動力分析資料，以控制引擎轉速及扭力來模擬實際行車狀況，汽油引擎分別於 1800、5570 轉速下進行操作，模擬之行車狀態分別為怠速惰轉、30 km/hr 之操作狀態。

4.燃料油品

本研究係探討市售汽油 92-LFG、95-LFG，與少量不同比例的水和乳化劑 Span80，所製成之乳化油，進行單汽缸引擎對其廢氣中 PAHs 排放之影響。

5.機車廢氣採樣設備(3)

機車引擎之廢氣採集系統(如 Fig.1 所示)，於排氣管尾部加裝排氣稀釋道，再以定速抽引幫浦進行廢氣抽引。排氣稀釋道主要在提供一固定而準確之稀釋比例，供黑煙、懸浮微粒或其他氣狀污染物持續量測之用。

6.PAHs 分析方法(3)

利用煙道 PAHs 採樣系統進行採樣，測定圓筒濾紙上粒狀物所含之 PAHs，即代表粒狀物相 PAHs 之含量，而分析由玻璃套筒(含 PUF 及 XAD-16 樹脂)所吸附之 PAHs，即稱為氣相 PAHs，冷凝水及管線殘留亦分別進行分析。由於 PAHs 之濃度無法以直接監測法測得，因此採得之樣品必須先經前處理步驟，才能以儀器測定。其前處理及分析程序包括萃取、濃縮、管柱淨化、再濃縮及以氣相層析質譜儀(GC/MSD)分析 21 種 PAHs。

四、結果與討論

1. 本實驗使用的親油性乳化劑是 Span80 其 HLB 值為 4.3 ，以下為其性質:

Type	HLB	Specific gravity
Span 80 (sorbitan monooleate)	4.3	0.98

介面活性劑是一種改變表面張力的物質，乳化劑是介面活性劑的一種，介面活性劑有親水性和親油性結構，親水性較強的話可則偏向水溶性，反之則偏向溶油性。

而 HLB(hydrophile-lipophile balance)就是定義介面活性劑(包括乳化劑) 親水性和親油性的關係，是一種相對比較數據，數值一般介於 1~40 之間，數值越大表示越偏相親水性，反之則偏向溶油性。使用親水性乳化劑易生成水包油(oil in water; O/W)結構；使用親油性乳化劑易生成油包水(water in oil; W/O)結構。

由表一研究結果顯示 92 無鉛汽油較不易乳化，乳化所需添加的 Span 80 比例也較多。

本研究進行乳化所需添加的 Span 80 含量皆在 10%以上，其中以 92 無鉛汽油含水率 20%較難乳化，其所需之 Span 80 含量在 28%以上。

2.ES (Emulsification stability)值代表乳化層在相同溫度下靜置一段時間後的保持能力，其表示方法為，乳化層體積和總乳化液體積的比例。此實驗結果顯示 ES 值在相同含水率樣品之間差異不大；而且隨著含水率的增加有逐漸下降的趨勢。

95 無鉛汽油加水 5%之 ES 值為最大，而 92 無鉛汽油加水 20%之 ES 值則為最小。

由表二可看出 95 無鉛汽油的 ES 值普遍都比 92 無鉛汽油高，在含水率 20%時有顯著的差異，由此可得知 95 無鉛汽油比 92 無鉛汽油更適合高含水率的乳化。ES 值在相同含水率樣品之間差異不大之原因可能為，相同含水率之樣品在乳化劑飽和的情況

下，油，水，乳化量是相同的，故乳化層在相同溫度下靜置一段時間後的保持能力亦相同。

3.由表三和表四得知，本研究測試之引擎排放廢氣之中，大多以低分子量之 Nap 濃度最高。其中 92 無鉛汽油加 5%水和 11% Span80 的乳化油所得到的 Nap 濃度最高為 2860(mg/L)；而 92 無鉛汽油加 20%水和 32% Span80 的乳化油所得到的 Nap 濃度為最低 1640(mg/L)。而在 21 PAHs 中種毒性當量最高的 BaP 含量則是以 95 無鉛汽油加 5%水和 13%Span80 的乳化油 BaP 濃度 1.16(mg/L)為最高，而 92 無鉛汽油加 20%水和 32% Span80 的乳化油所得到的 Bap 濃度為最低 0.60(mg/L)。

但各種不同乳化油之間 BaP 濃度差異不大，只有在 92 無鉛汽油含水率 20%時明顯下降許多。在總 PAHs 方面以 92 無鉛汽油加 5%水和 11% Span80 的乳化油濃度最高為 2910(mg/L)；而 92 無鉛汽油加 20%水和 32% Span80 的乳化油所得到的總 PAHs 濃度為最低 1660(mg/L)。

由表三和表四看來，Nap 濃度，BaP 濃度，和總 PAHs 濃度，都有隨著含水率增加而下降的趨勢。而下降的程度在 92 無鉛汽油含水率 20%時最為明顯。在表三和表四推測，PAHs 濃度的下降可能和含水率越高乳化油裡所含的石油成分越少亦有關係。而在相同含水率中則是以 Span80 含量較高者，PAHs 濃度較低。由此可看出乳化油對引擎 PAHs 排放有正面的影響，而且乳化油中含水率越高，排放的 PAHs 越少。

五、結論與建議

本實驗之目的在於，期待能從不同比例之混合乳化油中找出可以使機車引擎排放更少量之(PAHs)的混合比例，以達到減少空氣污染之目的。

研究之結果如下說明：

1.所有受測汽油引擎之總 PAHs 排放濃度，以 92 無鉛汽油加 5%水和 11% Span80 的乳化油濃度最高為 2910(mg/L)，個別 PAHs 排放濃度則以低分子量之 Nap 為主。

2.92 無鉛汽油加 20%水所排放之總 PAHs 濃度皆較其它實驗比例乳化油低。

3.對於排氣中 PAHs 之濃度及其排放係數而言，乳化油有使排放的 PAHs 濃度減少之功效。

六、計畫成果自評

本研究之研究成果均達成預期之目標，寄送國際期刊之論文初稿亦已完成。

七、參考文獻

1. Broz, J.; Grabic, R.; et al.; “The Effect of Oils on PAH, PCDD, PCDF, and PCB Emissions from a Spark Engine Fueled with Leaded Gasoline”,Energy Policy, Vol. 30,pp. 371-384 (2002).

2. Collier, A. R.; Jemma, C. A.; Wedekind, B.; Hall, D. E.; Heinze, P, “Sampling and analysis of Vapour-phase and Particulate-bound PAH from Vehicle Exhaust”, SAE Paper 982727 (1998).

3.陳峰毅，“不同油品對機車引擎排放多環芳香烴特徵之影響” 南台科技大學化學工程系碩士論文，九十二年七月(2003).

4. Camarsa, M.; Hublin, M.; Mackinven, R, “Impact of EPEFE Data on the European Auto-Oil Process”, SAE Paper 961076 (1996).

5.Mi, H. H., et al., ” Effect of the Gasoline Additives on PAHs Emission”, Chemosphere, Vol. 36, No. 9, pp.2031-2041 (1998).

6.Cherng-Yuan Lin*, Kuo-Hua Wang ” The fuel properties of three-phase emulsions as an alternative fuel for diesel engines” , Fuel 82 (2003) 1367－1375.

7.王國華，“多重相乳化油性質及其引擎特性研究” 國立海洋航運技術研究所碩士論文，九十年六月(1901).

8.陳立緯，“乳化參數對於多重相乳化油之乳化特性及引擎性能之影響” 國立海洋航運技術研究所碩士論文，九十二年一月(1903).

9. Soo Keat Ooi，Simon Biggs *., ” Ultrasonic initiation of polystyrene latex synthesis”, Ultrasonics Sonochemistry 7 (2000) 125－133

.

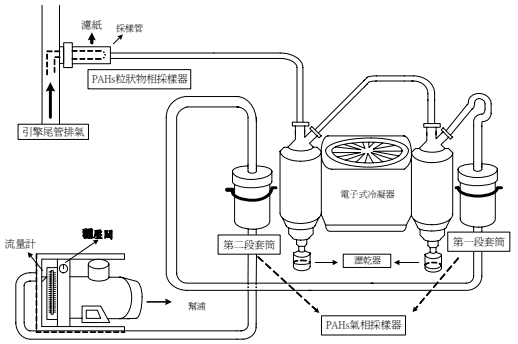

Fig.1. PAH sampling system

表一 添加乳化劑之實驗汽油實驗條件

	92-無鉛汽油(92-LFG)			95-無鉛汽油(95-LFG)		
水	5%	10%	20%	5%	10%	20%
Span80	11%	12%	28%	11%	10%	10%
	12%	13%	29%	12%	11%	11%
	14%	14%	30%	14%	12%	12%
	15%	15%	31%	15%	13%	13%
	16%	16%	32%		14%	14%
	17%	17%	33%		15%	15%
	18%	18%	34%			16%
	19%	19%	35%			17%
	20%	20%				18%
		21%				19%
		22%				20%
		23%				
		24%				
		25%				
		26%				
		27%				
		28%				
		29%				
		30%				

表二 乳化穩定度 Emulsification stability (ES)

92-無鉛汽油(92-LFG)						95-無鉛汽油(95-LFG)					
水 5%		水 10%		水 20%		水 5%		水 10%		水 20%	
Span80	ES	Span80	ES	Span80	ES	Span80	ES	Span80	ES	Span80	ES
11%	0.88	12%	0.80	28%	0.47	11%	0.90	10%	0.82	10%	0.67
12%	0.87	13%	0.78	29%	0.46	12%	0.86	11%	0.82	11%	0.68
14%	0.87	14%	0.78	30%	0.43	13%	0.89	12%	0.83	12%	0.68
15%	0.85	15%	0.77	31%	0.42	14%	0.89	13%	0.82	13%	0.67
16%	0.82	16%	0.77	32%	0.42	15%	0.89	14%	0.80	14%	0.68
17%	0.85	18%	0.73	33%	0.42			15%	0.80	15%	0.67
18%	0.85	19%	0.77	34%	0.42					16%	0.67
19%	0.84	20%	0.76	35%	0.40					17%	0.67
20%	0.85	21%	0.72							18%	0.62
		22%	0.72							19%	0.63
		23%	0.69							20%	0.63
		24%	0.61								
		25%	0.65								
		26%	0.63								
		27%	0.63								
		28%	0.64								
		29%	0.61								
		30%	0.65								

表三 92 無鉛乳化汽油中 PAHs 含量(mg/L)

92-無鉛汽油(92-LFG)						
	5%水 11%Span80	5%水 17%Span80	10%水 12%Span80	10%水 19%Span80	20%水 28%Span80	20%水 32%Span80
PAHs	Mean(mg/L)	Mean(mg/L)	Mean(mg/L)	Mean(mg/L)	Mean(mg/L)	Mean(mg/L)
Nap	2860	2660	2660	2420	1770	1640
Acpy	4.77	4.43	4.43	4.03	2.95	2.73
Acp	3.68	3.42	3.42	3.11	2.28	2.10
Flu	6.02	5.59	5.60	5.10	3.73	3.44
PA	9.32	8.66	8.66	7.90	5.77	5.33
Ant	5.08	4.72	4.72	4.30	3.15	2.90
FL	0.46	0.43	0.43	0.39	0.29	0.26
Pyr	0.96	0.89	0.89	0.81	0.59	0.55
CYC	1.20	1.12	1.12	1.02	0.74	0.69
BaA	1.52	1.41	1.41	1.29	0.94	0.87
CHR	0.54	0.50	0.50	0.45	0.33	0.31
BbF	0.89	0.83	0.83	0.75	0.55	0.51
BkF	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
BeP	1.18	1.10	1.10	1.00	0.73	0.68
BaP	1.04	0.97	0.97	0.88	0.65	0.60
PER	0.96	0.89	0.89	0.81	0.59	0.55
IND	0.93	0.87	0.87	0.79	0.58	0.53
DBA	0.46	0.43	0.43	0.39	0.29	0.26
BbC	0.81	0.75	0.75	0.68	0.50	0.46
BghiP	0.42	0.39	0.39	0.36	0.26	0.24
COR	1.16	1.08	1.08	0.98	0.72	0.66
Total	2910	2700	2700	2460	1800	1660

表四 95 無鉛乳化汽油中 PAHs 含量(mg/L)

95-無鉛汽油(95-LFG)						
	5%水 13%Span80	5%水 14%Span80	10%水 12%Span80	10%水 13%Span80	20%水 12%Span80	20%水 14%Span80
PAHs	Mean(mg/L)	Mean(mg/L)	Mean(mg/L)	Mean(mg/L)	Mean(mg/L)	Mean(mg/L)
Nap	2440	2400	2320	2290	2020	1960
Acpy	5.68	5.61	5.41	5.34	4.71	4.57
Acp	4.07	4.02	3.87	3.82	3.37	3.27
Flu	6.26	6.18	5.95	5.88	5.19	5.04
PA	9.84	9.72	9.36	9.24	8.16	7.92
Ant	5.51	5.44	5.24	5.17	4.57	4.44
FL	0.63	0.62	0.60	0.59	0.52	0.51
Pyr	1.31	1.30	1.25	1.23	1.09	1.06
CYC	1.28	1.26	1.22	1.20	1.06	1.03
BaA	1.65	1.63	1.57	1.55	1.37	1.33
CHR	0.84	0.83	0.80	0.79	0.69	0.67
BbF	0.51	0.50	0.48	0.48	0.42	0.41
BkF	0.36	0.36	0.34	0.34	0.30	0.29
BeP	1.17	1.16	1.12	1.10	0.97	0.94
BaP	1.16	1.14	1.10	1.09	0.96	0.93
PER	0.93	0.92	0.88	0.87	0.77	0.75
IND	1.15	1.13	1.09	1.08	0.95	0.92
DBA	0.48	0.48	0.46	0.45	0.40	0.39
BbC	0.94	0.93	0.90	0.89	0.78	0.76
BghiP	0.47	0.46	0.44	0.44	0.39	0.38
COR	1.19	1.18	1.13	1.12	0.99	0.96
Total	2480	2450	2360	2330	2060	2000