行政院原子能委員會

委託研究計畫研究報告

內通式流體化床氣化系統熱模建置操作分析

Construction of the Interconnected Fluidized Bed Gasification Hot Model System and Its Operation Analysis

計畫編號:NL1060695 受委託機關(構):國立中興大學 計畫主持人:吳 耿 東 聯絡電話:04-22840345 ext.140 E-mail address:wukt@nchu.edu.tw 研究期程:中華民國 106 年 6 月至 106 年 12 月 研究經費:新臺幣捌拾玖萬元 核研所聯絡人員:簡 綉 雲 報告日期:106 年 11 月 29 日

目	錄
---	---

目錄	I
中文摘要	1
Abstract	2
壹、計畫的源起與目的	1
貳、研究方法與過程	9
一、生質物原料	9
二、內通式流體化床熱模氣化系統1	1
三、實驗變數及操作條件1	8
參、主要發現與結論1	9
一、氣化原料性質分析1	9
二、氣化操作溫度對合成氣組成之影響2	0
三、氣化操作氣速對合成氣組成之影響2	6
四、氣化操作條件對焦油含量之影響	1
五、結論3	4
肆、参考文獻	6

中文摘要

目前我國為 95%以上能源仰賴進口之國家,降低進口能源所帶來 之衝擊,減少對於化石燃料之依賴實為根本之道,因此,政府已訂定 明確的再生能源發展目標,其中生質物是我國除傳統水力能外最重要 的再生能源來源,不僅有利於環境保護,且兼具能源回收的效益。氣 化程序屬熱化學轉換反應,係在高溫下進行非催化性的部分氧化反應, 將含碳物質(如生質物、廢棄物或煤炭等)轉換成以氣態燃料為主,可 供利用的能源,兼具環保與能源效益,已成為全球生質能源利用的關 鍵技術之一。

因此,本計畫旨在一高150 cm,每格6 cm 見方之20 kWth 四格內 通式流體化床熱模試驗系統內進行氣化實驗,探討氣化操作溫度及氣 速對於生質物氣化合成氣組成及焦油含量之影響,以作為未來建立操 作參數及設計商業化內通式流體化床氣化系統之參考。本計畫之主要 目標為

- 完成生質物於內通式流體化床氣化爐中,不同氣化操作溫度對合成 氣組成之影響。
- 完成生質物於內通式流體化床氣化爐中,不同操作氣速對合成氣組 成之影響。
- 完成生質物於內通式流體化床氣化爐中,不同操作條件對焦油含量
 及除焦效果之影響。
- 完成兩種不同生質物於內通式流體化床氣化爐中進行氣化之成效比較。
- ※ 關鍵詞:內通式流體化床、生質物、氣化、合成氣

Abstract

Because Taiwan is not rich in land-based energy resources, the ratio of imported energy is above 95% at present. In order to decrease the amount of utilization of fossil fuel, the target share has set by the government for renewable energy. The biomass is the most important renewable energy beside conventional hydropower in Taiwan. Energy recovery from biomass can not only benefit the environment but also make profits from energy produced. Gasification, the environmental-beneficial process, defined as the conversion of carbonaceous feedstock, e.g. biomass or waste, by partial oxidation at elevated temperature, has been considered as a core technology to recover energy from biomass in the world.

This study is to investigate the feasibility of developing a novel biomass gasification system. In order to establish operational parameters and provide the information for future commercial design of an interconnected fluidized bed (IFB) gasification system, all experiments are carried out in an interconnected fluidized bed hot model gasification system with four 6 cm x 6 cm compartments, and a total high of 1.5 m.

The objectives of this study are

- 1. Designing a 20 kW_{th} interconnected fluidized bed gasification system;
- 2. Constructing a 20 kW_{th} interconnected fluidized bed gasification system;
- 3. Investigating the effect of the operational gas velocity on the syngas composition; and
- 4. Investigating the effect of the operational gasification temperature on the syngas composition.

Keywords: Interconnected fluidized bed (IFB), biomass, gasification, syngas.

壹、計畫的源起與目的

根據統計(能源局,2016),我國 2015 年使用化石燃料進行火力 發電占總發電量的 80.64%,其中石油占 4.68%、煤炭占 44.58%、天 然氣占 31.38%,這也使得我國在能源使用的二氧化碳的排放上高居 不下,在 2014年的總排放量達 249.66 Mt,占全球總排放量的 0.771%, 位居全球第 22 名,而人均排放量為 10.68 t (IEA, 2016),位居全球 第 20 名,亞洲第 1 名。因此,減少對於化石燃料之依賴實為根本之 道,其中生質能之利用不僅有利於環境保護,且兼具能源回收的效 益。在眾多生質能技術中,生質物氣化程序(biomass gasification) 屬熱化學轉換(thermochemical conversion)反應,係在高溫下進行 非催化性的部分氧化反應,將含碳物質(如生質物、廢棄物等)轉 換成以氣態燃料為主,可供利用的能源,兼具環保與能源效益,已 成為全球生質能源利用的關鍵技術之一。

所謂「氣化(gasification)」係指在高溫下進行非催化性的部分 氧化反應,將含碳物質(如廢棄物或煤炭等)轉換成以氣態燃料為 主,可供利用之能源。經氣化反應所產生之可燃氣體主要包括一氧 化碳、氫氣、甲烷等,可作直接為鍋爐與發電機組之燃料,供應所 需之蒸汽及電力;另亦有部分燃料油、焦碳、焦油、灰份等產物, 可供作其他用途,如特用化學品等;此外,氣化所生產的燃氣,亦 可轉化為甲醇,配合燃料電池之使用(吳耿東、李宏台,2001)。上 述部分氧化係指反應所需之空氣量(即含氧量)較其完全燃燒所需 之計量空氣為少,此二者之比值稱之為空氣等值比(equivalent ratio, ER)或稱空燃比、空氣因子,一般介於0.2~0.4 之間,因此氣化之最 終之產物及其比例乃依不同之媒介與操作條件而有所不同,而進行 非催化性部分氧化反應的介質(agent)一般為空氣、氧氣、氫氣、 蒸汽、或上述之混合物等。

所謂「氣化(gasification)」係指在高溫下進行非催化性的部分 氧化反應,將含碳物質(如廢棄物或煤炭等)轉換成以氣態燃料為 主,可供利用之能源。經氣化反應所產生之可燃氣體主要包括一氧 化碳、氫氣、甲烷等,可作直接為鍋爐與發電機組之燃料,供應所 需之蒸汽及電力;另亦有部分燃料油、焦碳、焦油、灰份等產物, 可供作其他用途,如特用化學品等;此外,氣化所生產的燃氣,亦 可轉化為甲醇,配合燃料電池之使用(吳耿東、李宏台,2001)。上 述部分氧化係指反應所需之空氣量(即含氧量)較其完全燃燒所需 之計量空氣為少,此二者之比值稱之為空氣等值比(equivalent ratio, ER)或稱空燃比、空氣因子,一般介於 0.2~0.4 之間,因此氣化之最

終之產物及其比例乃依不同之媒介與操作條件而有所不同,而進行 非催化性部分氧化反應的介質(agent)一般為空氣、氧氣、氫氣、 蒸氣、或上述之混合物等,但若空氣等值比為零,即在無氧加熱狀 況下,一般稱之為裂解程序(pyrolysis)。

以氣化技術處理廢棄物具有不少優點,包括(1)可有效回收及 利用廢棄物所蘊藏之能源;(2)氣化爐爐體構造簡單,操作容易;(3) 廢棄物進料彈性大,用途廣;(4)所需空氣量較直接燃燒時少,除塵 設備投資低;(5)氮氧化物及二氧化碳產量少,較少污染;(6)反應 為部分氧化,剩餘氧量很少,可避免戴奧辛前驅物氯酚之產生(吳 耿東、李宏台,2001)。

一般氣化反應的程序主要可分為四個階段(吳耿東、李宏台, 2001),第一階段為乾燥反應(drying),以蒸發反應物(即原料)所 含之水氣,溫度約為100-150°C,在此階段,反應物並未被分解。第 二階段為裂解反應(pyrolysis),係對反應物進行熱分解,溫度約為 150-700°C,會產生氣體、揮發性焦油(tar)或燃料油及焦碳(char) 殘留物。第三階段為氧化反應(oxidation),即是對裂解產生之焦碳、 焦油及氣體進行氣化或部分氧化,為一種燃燒放熱(exothermic)反 應,溫度約為700-2,000°C,其反應式如下:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H = -393.8$	kJ/mol	(1.1)	
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	$\Delta H = -241.8$	kJ/mol	(1.2)	

第四階段為還原反應(reduction),在缺氧的狀況下進行高溫的 化學反應,但因是吸熱反應(endothermic),所以溫度較氧化反應階 段為低,約為800-1,100℃。此部分的熱源可以由氧化(燃燒)階段 來提供。此階段的主要反應包括:

Boudouard反應	$CO_2 + C \rightarrow 2CO$	$\Delta H = 172.6 \text{ kJ/mol}$	(1.3)
水煤氣反應	$C + H_2 O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H = 131.4 \text{ kJ/mol}$	(1.4)
水煤氣移轉反應	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H = 41.2 \text{ kJ/mol}$	(1.5)
甲烷形成反應	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H = 75 \text{ kJ/mol}$	(1.6)

式中水煤氣(CO+H₂)即是進行氣化反應後欲被利用之主要產物。雖然整個氣化過程可區分為四個階段,但各階段並非依序發生, 也有可能同時發生,或在不同的反應區域進行,此端賴反應器(即 氣化爐)的設計而定。理論上,若原料內含碳部分完全氣化並轉化 為一氧化碳等可燃氣體,其殘餘物將會只是灰渣及焦碳(即未燃 碳)。

如前所述,氣化之最終之產物及其比例乃依不同之媒介與操作條

件而有所不同,一般生質物以空氣作為媒介進行氣化,其主要之合成燃氣產物分佈約是15-30%的一氧化碳、10-12%的氫氣、2-4%的甲烷、5-15%的二氧化碳、6-8%的水份、以及10-12%的氮 氟,若改用蒸氣作為氣化介質,則可提高氫氣的產率達50%以上。

近期發展的內通式流體化床(interconnected fluidized bed, IFB) 係整合兩個循環式流體化床及其粒子輸送管線,由多個流體化床組 成單一床體,並藉由不同的流體化速度輸送粒子於各床間,完成所 需之各種反應程序。內通式流體化床的操作過程如圖 1.1 所示,流體 化粒子於稠密床(dense bed)中下降並通過底部的孔口(orifice)進 入稀疏床(lean bed)中;粒子在稀疏床中上昇,再越過頂部的堰(weir) 進入另一稠密床中,如此周而復始。內通式流體化床具循環式流體 化床之各項優點,但無其複雜的機械結構,如粒子輸送管線等,故 具有較高之粒子循環率及較少之粒子損耗,可降低建造及操作成本, 同時操作效率亦較各傳統式流體化床為高。

內通式流體化床在實際熱模的應用上並不多,最早是由荷蘭 Delft 技術大學 Korbee et al. (1991, 1994)及 Snip et al. (1995, 1996b)進 行內通式流體化床脫硫再生之試驗;國內則有工研院於十年前左右 開發 200 kWth 內通式流體化床氣化爐,整合氣化與燃燒兩個稀疏相

流體化床,以提昇氣化效率 (Wu et al., 2004)。而今日發展之化學迴 路程序恰可應用於內通式流體化床,就化學迴路燃燒而言,兩個稀 疏床可分別作為空氣反應器及燃料反應器;而以鈣迴路進行燃燒後 捕獲二氧化碳的程序中,兩個稀疏床亦可分別作為煅燒爐及碳酸化 爐。由此可見,由於內通式流體化床兼附多種反應器之優勢,顯示 其在化學迴路之運用上之可行性與前瞻性。



4-COMPARTMENT INTERCONNECTED FLUIDIZED BED

圖 1.1 內通式流體化床示意圖

本研究團隊在過去兩年執行核研所委託「新型內通式流體化床化 學迴圈反應器流力行為之研究計畫」(吳耿東等,2014)及「粉體循 環式流體化床操作參數分析與設計優化計畫」(吳耿東等,2015), 於一每格 10 cm 見方之四格內通式流體化床冷模中探討玻璃珠、石 灰石及鐵粉於各種不同參數下的粒子循環率,主要操作參數包括粒 子床重、稠密床氣速、孔口直徑、孔口高度,以期作為未來建立操 作參數及設計商業化內通式流體化床反應系統之參考。實驗結果顯 示,四種不同粒子的實驗結果中,隨著稀疏床操作氣速之增加,粒 子循環率皆呈現上升的趨勢,床重增加時,粒子循環率亦會增加, 當孔口直徑增加時,粒子循環率呈現上升之趨勢,而孔口高度增加 時,大致上 CRS 呈現先升後降的情形。此外,石灰石隨操作時間增 加,平均粒徑減少;在稀疏床氣速增加時,平均粒徑降低;隨著床 重增加平均粒徑下降,當床重增加至13.5 kg 時,粒子因稠密床床高 已越過堰堤,粒子倒流回稀疏床,減少粒子彼此間應力造成平均粒 徑增加;但增加孔口直徑,平均粒徑會呈現上升的趨勢;隨孔口高 度增加,平均粒徑亦增加。使用鐵粉時,隨著操作時間增加,鐵粉 之平均粒徑並無太大變化,所以操作時間並不會影響到平均粒徑。

此外,本研究團隊去年執行核研所委託「內通式流體化床氣化系統熱模建置操作分析計畫」(吳耿東等,2016),已經建立一20kWth 內通式流體化床氣化熱模系統,氣化爐主體係以6mm厚SUS310不 鏽鋼建構,方型之四格床中,每格為6cm見方,床體總高為103cm, 稠密床側邊中線處設有3cm直徑孔口,距分配板高為6cm,稀疏床

側邊之堰高為30cm;並已初步進行生質物氣化試車,探討氣化氣速 及溫度對於氣化合成氣組成之影響,可在未來進行更進一步的氣化 試驗,以建立操作參數,並作為未來設計商業化內通式流體化床氣 化系統之參考。

因此,本計畫之主要目的旨在發展新型之生質物氣化技術,應 用內通式流體化床(interconnected fluidized bed, IFB)技術於生質物 氣化程序中,建置一內通式流體化床氣化熱模測試系統,以探討生 質物於不同氣化操作溫度下,其氣化合成氣之組成、氣化效率等之 影響,以提昇內通式流體化床反應系統之性能,並建立其操控條件, 作為未來設計商業化內通式流體化床氣化反應系統之參考。

貳、研究方法與過程

為能應用內通式流體化床系統熱模操作之開發,本研究乃根據 去年執行核研所委託「內通式流體化床氣化系統熱模建置操作分析 計畫」已建立一 20 kWth 內通式流體化床氣化熱模系統,延伸探討 實際運用於熱模反應器之運作方式,進行雜木與稻殼造粒之氣化實 驗,以不同之稀疏床氣速及氣化操作溫度,探討各操作條件對氣化 產物之合成氣組成與焦油含量的影響。

一、生質物原料

本研究為進行氣化試驗所需之生質物的組成分析,實驗所使用 生質物原料有兩種,分別為雜木造粒(mixed wood pellet),代號為 MP;及稻殼造粒(rice husk pellet),代號為 RP。雜木造粒是由相思、 松木、橡膠木等樹種製成,購於高雄瑩迪股份有限公司,其顆粒篩 選為直徑9 mm、平均長度約2 cm 做為實驗材料;稻殼造粒之稻殼 購於三灣碾米廠,並由工研院綠能所以 200 kg/hr 之處理量之環模造 粒機協助進行造粒,並製成直徑5 mm、長 2-3 cm 之顆粒,圖 2.1 為 兩種生質物原料之圖片。

組成分析包括工業分析 (proximate analysis) (包括水份、可燃 分、灰分等) 與元素分析 (ultimate analysis) (包括碳、氫、氧、氮、 硫等元素)及熱值之分析。上述檢測所採行之分析方法係依照我國 行政院環境保護署環境檢驗所訂定之檢測標準,主要包括 NIEA R213.20C(檢測水分)、NIEA R205.01C(檢測灰分、可燃分)、NIEA R409.21C(元素分析)及 NIEA R214.01C(熱值分析)。

試驗所使用之設備包括測定水分用之 Channel DV-602 熱風循環 烘箱,測定灰份、可燃分用之 Channel MF-40 高溫爐(+50°C~1,600°C), 測定熱值用之 Parr 6300 氣彈式熱卡計(Calorimeter),以及進行元素 分析所使用之 Vario EL 元素分析儀(Elementar)。



圖 2.1 生質物原料 (A) 雜木造粒 (B) 稻殼造粒

二、內通式流體化床熱模氣化系統

本計畫所有生質物氣化試驗均在一已建置之20kWth內通式流體 化床氣化熱模系統進行,物氣化試驗,操作條件包括氣化溫度、操作 氣速、空氣等值比 (air equivalence ratio, ER)等,主要分析項目包 括氣化合成氣組成、熱值、以及焦油量。

20 kWth 內通式流體化床氣化熱模系統係屬氣泡式流體化床型 式,最大處理量為4 kg/hr,系統主要包括內通式流體化床氣化爐、 進料、供氣、燃氣後處理和分析設備等五部分系統,圖 2.1 為本計畫 氣化測試系統之示意圖,圖 2.2 為內通式流體化床實體照片。

內通式氣泡式流體化床氣化爐主體係以 6 mm 厚 SUS310 不鏽鋼 建構,方型之四格床中,每格為 6 cm 見方,床體總高為 103 cm,稠 密床側邊中線處設有 3 cm 直徑孔口,距分配板高為 6 cm。稀疏床側 邊之堰高為 30 cm,床質高度則為 20 cm,粒子將在在稀疏床中上昇, 再越過頂部的堰進入另一稠密床中。風箱亦為四格 6 cm 見方,高 30 cm 之方管,氣體由其底部送入,送氣風管為直徑 2.54 cm 之 SUS310 不鏽鋼管;爐體並覆以保溫棉層的加熱套(15 cm),防止熱量散失。 另氣體分佈器為 2 mm 厚之 SUS310 不鏽鋼穿孔板,孔徑 1.5 mm, 開孔比為 2 %。



1.	進氣	2.	預熱器	3.	風箱	4.	内通式流體化床氣化爐
5.	進料系統	6.	旋風分離器	7.	飛灰儲桶	8.	水洗塔
9.	ID Fan	10.	燃燒機	11.	煙囪	12.	焦油取樣系統
13.	合成氣取樣系統	14.	檢測分析系統				

圖 2.1 20 kWth 內通式流體化床生質物氣化試驗系統流程圖

內通式流體化床氣化爐之加熱系統包括進氣加熱器及爐體加熱器,以電熱方式加熱,加熱線圈末端使用銅質匯流板,整合後與電源線端子連接,加熱溫度則經由 PID 無段控制。進氣加熱器可將7 Nm³/hr 空氣由室溫加熱至 800°C,爐體加熱器則可將爐體保持在 900°C。本計畫之氣化爐操作溫度設定在 700°C、750°C、800°C。

空氣供給系統使用合正機械股份有限公司 PUMA NCSE1000 型 10 匹馬力靜音式空氣壓縮機 (air compressor) 及空氣儲存槽組成, 且小型試驗爐所設計之單一床區流量為 2 - 10 Nm³/hr,以流量計進行 控制,並以 PU 軟管及銅管接頭並聯使用,由各流量計控制閥調整流量。操作時,稠密床氣速維持在 1.1 倍最小流體化氣速(minimum fluidization velocity, U_{mf}),稀疏床氣速分別操作在 2、3、4 倍 U_{mf}。 此外,爐體由上到下裝設數個測壓點及測溫點。



圖 2.2 20 kWth 內通式流體化床氣化熱模系統整體外觀圖

生質物經氣化產出之氣化合成氣 (syngas) 會先經一旋風集塵器 (圖 2.2 右方),以收集飛灰及焦碳 (char),再經過兩組溼式洗滌塔 (wet scrubber),分別為直徑 16.9 cm,高 80 cm和直徑 24 cm、高 101 cm,並以水作為洗滌液體,將合成氣之焦油及微細粉塵洗下, 並降低合成氣溫度;此外,洗滌塔內部裝設皇冠型金屬環,可增加 水與焦油之接觸面積,降低焦油附著於後半段之 I.D.Fan 和氣體流量 計中,以延長設備使用年限。圖 1.1 的三號及四號床為燃燒區,未氣 化的焦炭(char)由二號床進入此區進行燃燒,燃燒後之煙道氣(flue gas)會經另一旋風分離器(如圖 2.2 左方),以收集粉塵及灰分,並 再經上述同樣的兩組之濕式洗滌塔。所有氣體經濕式洗滌塔洗滌後 因仍含有可燃之合成氣,會再經一組二次燃燒系統燃燒後再排放至 大氣。

氯化過程產生之焦油則依據歐盟焦油量測相關計畫所產出的「焦 油及粉塵量測標準規範」(Guideline for Standardized Tar and Particle Measurement) 3.3 版進行相關建構取樣檢測系統,該規範最後版本 為國際能源總署(IEA),歐盟及美國能源部所採用,並成為歐洲標 準委員會(Comité Européen de Normalisation, CEN)之量測標準。

本研究之焦油檢測系統如圖 2.6 所示,共分為三部分,分別為焦 油取樣模組(tar sampling module)、緩衝瓶與裝配浮子流量計之真空 幫浦。含焦油之合成氣經旋風分離器後,會先經由過濾器後進入焦 油收集瓶組,每隻浸液瓶高 27 cm,直徑 5 cm,體積為 500 mL;第 一浸液瓶內裝 300 mL 異丙醇,第二瓶浸液瓶內裝直徑 6 mm 玻璃珠 200g,及250 mL 異丙醇,第三至五瓶內裝 100g玻璃珠及100 mL 異丙醇,而第六瓶浸液瓶內裝 100 mL 異丙醇,總計六支浸液瓶串連 一起,並置於放有冰塊的冰浴箱中,當合成氣流過合成氣焦油收集 模組時,即會冷凝於異丙醇中。此外,在末端裝設 2000 mL 之緩衝 瓶,瓶內裝有回收異丙醇,目的在於將焦油取樣過程中,未完全溶 於異丙醇中之焦油完全捕捉,避免焦油進入浮子流量計與真空幫浦 內,造成儀器損壞。抽吸含焦油合成氣進入之焦油收集瓶組係採用 Gast 公司 Model 0523-V3-G588EDX Rotary Vane 的 1/3 hp 真空幫浦 (vacuum pump),其抽吸流量範圍為 1.5 - 3.1 cfm,另亦加裝一流量 計,測量抽吸流量,以利後續進行焦油濃度之計算。

氯化爐所使用床質為志純公司2號石英砂(silica sand),其顆粒
密度為2.6 g/cm³,平均粒徑為437 μm,最小流體化速度是18.0 cm/s,
屬 B 群粒子。合成氣分析系統包含合成氣採樣裝置及 Agilent 7890A
氣相層析儀 (gas chromatograph, GC)。



圖 2.6 焦油取樣系統(許弘德, 2013)

合成氣取樣點位在第一座濕式洗滌塔與第二座濕式洗滌塔間, 以1 L採氣袋收集,利用氣相層析儀進行分析,所使用之管柱為 HP-Molesieve5A(30 m × 0.53 mm i.d.)及HP-Plot/Q(30 m × 0.53 mm i.d.),偵測器為熱傳導偵測器(thermal conductivity detector, TCD) 及火焰離子偵測器(flame ionization detector, FID),主要分析氣體 包含H₂、CO、CO₂及CH₄。每次分析前均先注射三次標準氣體(含固 定量之H₂、CO、CO₂及CH₄)進行分析,作為該次氣體分析之標準, 其中C_nH_m的百分比是由100%扣除N₂、O₂、H₂、CO、CO₂及CH₄之含 量後所得。

利用 GC 測得氣體組成數據後,根據其 CO、H₂、CH₄ 與 C_nH_m 之含量,並以式 2.1 來計算合成氣低熱值(lower heating value, LHV) (Dai et al., 2000; Yang et al., 2006):

 $LHV = (30 \cdot [CO] + 25.7 \cdot [H_2] + 85.4 \cdot [CH_4] + 151.3 \cdot [C_nH_m]) \cdot 4.2/1000 MJ/Nm^3 (2.1)$

其中低熱值與高熱值 (higher heating value, HHV)的差異在於低 熱值不包含水的汽化熱,過去許多文獻中合成氣熱值計算多採用 LHV,主要是因為合成氣在使用過程中,不會經過降溫步驟使水冷 凝釋放汽化熱,而是直接以高溫的狀態進入後端的燃燒爐或發電設 備中使用,因此在計算上選用LHV的方式表示合成氣之熱值。 三、實驗變數及操作條件

表2.1為本計畫進行氣化測試之各項操作條件與參數,包括氣化 原料、氣化溫度、稀疏床氣速、稠密床氣速,及ER值。此外,雜木 造粒材料的代號為MP,稻殼造粒的代號為RP。

操作條件	操作參數
氣化原料	雜木造粒(MP)、稻殼造粒(RP)
氣化溫度 (°C)	700、750、800
稀疏床氣速 (U/U _{mf})(-)	2 • 3 • 4
稠密床氣速 (U/U _{mf})(-)	1.1
ER 值(-)	0.2

表2.1 氣化實驗條件和操作參數

MP=雜木造粒代號; RP=稻殼造粒代號=; U=空床氣速; Umf=最小流體化速度

參、主要發現與結論

一、氣化原料性質分析

本項工作為進行氣化試驗所需之生質物組成分析,實驗所使用 生質物原料有兩種,分別為雜木造粒(MP);及稻殼造粒(RP)。雜 木造粒是由相思、松木、橡膠木等樹種製成,購於高雄瑩迪股份有 限公司,其顆粒篩選為直徑9mm、平均長度約2cm做為實驗材料; 稻殼造粒之稻殼購於三灣碾米廠,並由工研院綠能所以200kg/hr之 處理量之環模造粒雞協助進行造粒,製成直徑5mm、長2-3cm之 顆粒。

生質原料之組成分析包括工業分析 (proximate analysis) (包括 水份、可燃分、灰分等)與元素分析 (ultimate analysis) (包括碳、 氫、氧、氮、硫等元素) 及熱值之分析。表 3.1 即為雜木、稻殼造粒 之組成分析。

Feedstock	RP	MP			
Ultimate analysis (wt.%, daf)					
С	51.73	49.52			
Н	6.37	6.26			
Ο	41.71	43.50			
Ν	0.19	0.72			
S	0.00	0.00			
Proximate	Proximate analysis (wt.%, a.r.)				
Moisture	10.62	9.95			
Volatile	86.84	88.29			
Fixed carbon	0.68	0.75			
Ash	1.86	1.02			
Heating value (MJ/kg, a.r.)					
HHV	17.98	17.69			

表 3.1 氣化原料之組成分析

二、氣化操作溫度對合成氣組成之影響

內通式流體化床氣化反應器中氣化溫度對合成氣組成之影響, 如圖 3.1、3.2 所示。在圖 3.1 中為雜木造粒在氣化反應器中的合成氣 氣體組成,H₂和 CO 會隨著反應溫度的增加而有提升的趨勢,CO₂ 在 U/U_{mf} = 2、3 的時候有先升後降的趨勢,當 U/U_{mf} = 4 時,CO₂隨 反應溫度上升而下降, CH₄ 在溫度改變時僅有些微之變化,C_nH_m 濃度隨溫度增加有明顯下降之趨勢,其中當 U/U_{mf} = 4 時最為明顯。

圖 3.2 為稻殼造粒於氣化反應器中合成氣氣體組成,H₂和 CO 會隨著反應溫度的提升有逐漸增加的趨勢,CH₄ 濃度受溫度變化影 響不顯著,CO₂、C_nH_m隨溫度變化而下降。

隨氣化反應溫度提升,CO、H₂含量有上升的趨勢,可推測為受 水煤氣反應(C+H₂O → CO+H₂)與 Boudourard 反應(C+CO₂ → 2CO)所影響,這兩種反應皆為吸熱反應,因此當溫度提升時,反 應會趨向產生 CO、H₂而消耗 CO₂ (Ahmed and Gupta, 2009)。

根據 Karmakar and Datta (2011)的研究中指出,較高的氣化溫度 有利於蒸汽重組反應(CH₄ + H₂O → CO + 3H₂)、乾式重組反應(CH₄ + CO₂ → 2CO + 2H₂, C_nH_m + nH₂O → 2nCO + (m/2)H₂)及水煤氣 反應(C + H₂O → CO + H₂),因此促進 H₂與 CO 含量,並使 C_nH_m 含量降低及 CH4 會有些微的下降。

圖 3.3、3.4 為雜木造粒與稻殼造粒在燃燒反應器中之氣體組成, 從圖中可看出,燃燒反應器中之氣體濃度變化主要為 CO₂,其它氣 體含量較低。雜木造粒在燃燒反應器之氣體組成如圖 3.3 所示,在 U/U_{mf} = 2,CO₂隨反應溫度增加而上升,U/U_{mf} = 3、4 時,隨反應溫 度的提升,CO₂的含量有先升後降之趨勢,在不同之操作條件下 CH₄、 CO、H₂濃度趨近於零。圖 3.4 所示為稻殼造粒在燃燒反應器內之氣 體組成,U/U_{mf} = 2、3 時 CO₂含量呈先升後降之趨勢,U/U_{mf} = 4 時, CO₂濃度隨溫度提升降低。

根據實驗結果可推估在燃燒反應器中,最主要的反應為氧化反 應(C+O₂ → CO₂),C的來源為在氣化反應器中,未氣化的焦碳, 進入燃燒反應器中進行燃燒。而在燃燒反應器中,仍有少部分的CH₄、 CO、H₂,推測為氣化反應器所產生之合成氣經由內通式流體化床底 部之孔口進入燃燒反應器中,並未完全燃燒,因此測得微量之氣體 組成。



圖 3.1 雜木造粒之氣化反應器中氣化溫度對合成氣組成之影響 (a) U/U_{mf}=2;(b) U/U_{mf}=3;(c) U/U_{mf}=4



圖 3.2 稻殼造粒之氣化反應器中氣化溫度對合成氣組成之影響 (a) U/U_{mf}=2;(b) U/U_{mf}=3;(c) U/U_{mf}=4



圖 3.3 雜木造粒之燃燒反應器中氣化溫度對合成氣組成之影響 (a) U/U_{mf}=2;(b) U/U_{mf}=3;(c) U/U_{mf}=4



圖 3.4 稻殼造粒之燃燒反應器中氣化溫度對合成氣組成之影響 (a) U/U_{mf}=2;(b) U/U_{mf}=3;(c) U/U_{mf}=4

三、氣化操作氣速對合成氣組成之影響

雜木造粒於氣化反應器中操作氣速對合成氣組成之影響如圖 3.5(a)-(c)所示, CH₄、CO、H₂在不同溫度下,隨流體化氣速的增加 而有提升之趨勢, CO₂、C_nH_m則呈相反結果。圖 3.6 為操作氣速對稻 殼造粒氣化之影響,圖(a)-(c)所示, CH₄、CO、H₂,會隨流體化氣速 的提升有上升之趨勢, CO₂ 會隨操作氣速的提升而下降,稻殼造粒 在 700°C 時, C_nH_m會因流體化氣速的改變而降低,但當氣化溫度為 750、800°C 時 C_nH_m含量則會隨氣速增加而提升,推測是因稻殼所 含有的金屬元素,在高溫的環境下催化影響導致 C_nH_m 濃度之提升。

隨操作氣速的增加,CO、H₂皆有上升之趨勢,因床砂受流體化 氣速增加,而使其擾動加劇,促進乾式重組反應(CH₄+CO₂ → 2CO +2H₂,C_nH_m+nH₂O → 2nCO+(m/2)H₂)及水煤氣反應(C+H₂O → CO+H₂),因此H₂與CO含量提升。

圖 3.7、3.8 為雜木造粒及稻殼造粒在燃燒反應器之氣體組成, CO₂ 含量會隨氣速的提升而增加,因氣速改變使通氧量提升,有利 於燃燒反應進行,在圖 3.8(c)中當 U/Umf = 4 時,有偵測微量之 CO 及 CH₄,因氣速過快會將氣化反應器之氣體帶入燃燒反應器中。



圖 3.5 雜木造粒之氣化反應器中操作氣速對合成氣組成之影響 (a) 700°C;(b) 750°C;(c) 800°C



圖 3.6 稻殼造粒之氣化反應器中操作氣速對合成氣組成之影響 (a) 700°C;(b) 750°C;(c) 800°C



圖 3.7 雜木造粒之燃燒反應器中操作氣速對合成氣組成之影響 (a) 700°C;(b) 750°C;(c) 800°C



圖 3.8 稻殼造粒之燃燒反應器中操作氣速對合成氣組成之影響 (a) 700°C;(b) 750°C;(c) 800°C

四、氣化操作條件對焦油含量之影響

圖 3.9、3.10 分別為氣化操作溫度對焦油含量之影響及氣化操作 氣速對焦油含量之影響,從兩張圖中可看出在氣化合成器中並無明 顯之趨勢,推測原因是因為內通式流體化床所設置焦油取樣位置過 於接近爐體之氣體出口,因此利用真空幫浦採集焦油時可能將爐內 未反應完全之氣體採出,所以測得之焦油含量相較過去文獻之含量 高且無趨勢。

因此,未來可再進行爐體之改良測試,再進行研究,以確認於不同操作條件下對焦油含量影響之可能原因。



圖 3.9 氣化反應器中氣化溫度對焦油含量之影響 (a) U/U_{mf}=2; (b) U/U_{mf}=3; (c) U/U_{mf}=4



圖 3.10 氣化反應器中操作氣速對焦油含量之影響 (a) 700°C;(b) 750°C;(c) 800°C

五、結論

本研究旨在一30kWth 內通式流體化床氣化熱模測試系統,探 討兩種生質物於不同氣化操作條件下,其氣化合成氣之組成、氣化 效率等之影響,以提昇內通式流體化床反應系統之性能,其結論如 下:

- 1. CO、H₂含量在氣化反應器中隨反應溫度的提升而增加,C_nH_m則 隨溫度上升而減少,因為在較高的溫度下,有利於蒸汽重組反應 $(CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2)$ 、乾式重組反應 $(CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2, C_nH_m + nH_2O \rightarrow 2nCO + (m/2)H_2)$ 及水煤氣反應 $(C + H_2O \rightarrow CO + H_2)$ 。
- 在燃燒反應器中氣體組成變化主要為 CO₂,僅含有微量之 CO、
 H₂及 CH₄,因在燃燒反應器中主要為燃燒未氣化之焦碳。
- 在燃燒反應器中仍含有微量之 CO、H₂及 CH₄,主要由氣化反應
 器產生的合成氣經內通式流體化床下方之孔口進入燃燒反應器, 未來可提升床砂高度,以改善此現象。
- CO、H₂在不同溫度下,隨流體化氣速的增加而有提升之趨勢, CO₂則呈相反結果,因氣速之提升有利於床砂擾動,增進乾式重 組反應及水煤氣反應進行。

- 操作氣速對合成氣組成在燃燒反應器中,CO2含量會隨氣速的提升而增加,因氣速改變使通氧量提升,有利於燃燒反應進行。
- 氟化操作條件對焦油含量,因焦油採集裝置設置採樣點之問題, 未來可進行爐體改良,以確認不同條件下之焦油含量。
- 7.使用內通式流體化床不僅可減少粒子輸送管線,且較傳統流體化 床氣化爐增加一燃燒區,可大幅提昇氣化品質。

肆、参考文獻

- Ahmed, I and A. K. Gupta, "Characteristics of cardboard and paper gasification with CO2," Applied Energy, 86: 2626-2634 (2009).
- Dai, X., C. Wu, H. Li and Y. Chen, "The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor,"Energy & Fuels. 14:552-557 (2000).
- IEA, Key World Energy Statistics 2015, International Energy Agency (IEA), Paris (2015).
- Jones, D. R. M. and J. F. Davidson, "The Flow of Particles from a Fluidised Bed through an orifice," Rheologica Acta, 4(3), 180-192 (1965).
- Karmakar, M. and A. Datta, "Generation of hydrogen rich gas through fluidized bed gasification of biomass," Bioresource technology, 102:1907-1913 (2011).
- Korbee, R., J. C. Schouten and C. M. van den Bleek, "Modelling Interconnected Fluidized Bed Systems," AIChE Symp. Ser., 87(281), 70-77 (1991).
- Korbee, R., O. C. Snip, J. C. Schouten and C. M. Bleek van den, "Rate of Solids and Gas Transfer Via an Orifice between Partially and Completely Fluidized Beds," Chem. Eng. Sci., 49(24B), 5819-5832 (1994).
- Kunii, D., "Chemical Reaction Engineering and Research and Development of Gas- Solid Systems," Chem. Eng. Sci., 35(9), 1887-1911 (1980).

Kuramoto, M., T. Furasawa and D. Kunii, "Development of a New

System for Circulating Fluidized Particles within a Single Vessel," Powder Technol., 44, 77-84 (1985).

Kaliyan, N. (2008) Densification of biomass. ProQuest.

- Pemberton, S. T. and J. F. Davidson, "Elutriation from Fluidized Beds I. Particle Ejection from the Dense Phase into the Freeboard," Chem. Eng. Sci., 41 (2), 243–251 (1986).
- Snip, O. C., R. Korbee, J. C. Schouten and C. M. van den Bleek, "The Influence of Hydrodynamics on the Performance of an Interconnected Fluidized Bed System for Regenerative Desulfurization," AIChE Symp. Ser., 91(308), 82-92 (1995).
- Snip, O. C., R. Korbee, J. C. Schouten and C. M. van den Bleek, "Solids and Gas Transport from and between Aerated and Fluidized Beds," AIChE Symp. Ser., 92(313), 76-80 (1996a).
- Snip, O. C., M. Woods, R. Korbee, J. C. Schouten and C. M. van den Bleek, "Regenerative Removal of SO2 and NOX for 150 MWe Power Plant in an Interconnected Fluidized Bed Facility," Chem. Eng. Sci., 51A(10), 2021-2029 (1996b).
- Wu, K.-T., J. S. Wang, H. F. Lee, S. J. Hwang, H. T. Lee, "Gasification of Refuse Derived Fuel in an Interconnected Fluidized Bed Gasifier", 9th Asian Conference on Fluidized-Bed and Three-Phase Reactors (ASCON), 97-102, Taipei (2004).
- Yang, H., R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, D. T. Liang and C. Zhebg,"Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases", Fuel Processing Technology, 87: 935-942(2006).

吴耿東、李宏台,廢棄物氣化技術,工程月刊,74(4),85-96 (2001)。
吴耿東、東吟靜、邱耀平、陳柏壯、許弘德,新型內通式流體化床

化學迴路反應器流力行為之研究,行政院原子能委員會委核能研

究所委託研究計畫報告,NL1030484 (2015)。

吴耿東、蔡佳儒、邱耀平、陳柏壯、許弘德,新型內通式流體化床

化學迴路反應器流力行為之研究,行政院原子能委員會委核能研

究所委託研究計畫報告,NL1030484 (2014)。

許弘德,焙燒生質物於流體化床進行氣化之研究,國立中興大學森

林學系碩士論文,台中(2013)。

能源局,105年能源統計手冊,能源局,台北(2016)。