

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

內通式流體化床技術進行碳基燃料與載氧體反應研究
Study of Reaction of Carbon-based fuels and Oxygen Carrier using
Interconnected Fluidized Bed

計畫編號：107A014

受委託機關(構)：國立中興大學

計畫主持人：簡瑞興

聯絡電話：04-22840433 #307

E-mail address：rychein@dragon.nthu.edu.tw

協同主持人：吳耿東

研究期程：中華民國 107 年 05 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 柒拾壹 萬元

核研所聯絡人員：簡綉雲

報告日期：107 年 12 月 18 日

目 錄

目 錄.....	1
中文摘要.....	1
英文摘要 ABSTRACT.....	2
壹、計畫源起與目的.....	4
貳、研究方法與過程.....	14
參、主要發現與結論.....	19
一、 內通式流體化床技術文獻蒐集.....	19
(一) 化學迴路循環之二氧化碳捕獲概念.....	19
(二) 氣態燃料化學迴路燃燒.....	23
(三) 固氣態燃料化學迴路燃燒.....	26
(四) 液態燃料化學迴路燃燒.....	28
(五) 合成氣化學迴路燃燒.....	29
(六) 載氧體.....	33
(七) 化學迴路技術發展.....	40
二、氣化結果-固態燃料(雜木造粒)進料.....	49
(一) 氣化溫度對合成氣組成之影響.....	50
(二) 氣化氣速對合成氣組成之影響.....	52
(三) 空氣反應器.....	55
三、氣化結果-液態燃料(大豆沙拉油)進料.....	58
四、結論.....	59
肆、參考文獻.....	61

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。此外，再加上 CO₂ 捕捉及封存，可達負碳排之效益。

本計畫前一年度建立一內通式流體化床氣化試驗系統，進行生質物化學迴路氣化實驗，探討氣化氣速及溫度對於氣化合成氣組成之影響。本年度計畫擬延續前年度之成果，繼續以內通式流體化床進行生質物氣化實驗，進一步累積實驗數據，以作為未來建立操作參數及設計商業化內通式流體化床化學迴路系統之參考。本年度之主要目標為

1. 以建立之內通式流體化床進行溫度為 700~900°C 之生物質化學迴路氣化。
2. 以固態及液態生質物為進料，並量測產製合成氣之組成及特性。
3. 以天然鈦鐵礦為載氧體及床質，探討鈦鐵礦之供氧能力及催化效應對化學迴路氣化之影響。

關鍵詞：內通式流體化床、化學迴路、固態及液態生質物、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. By integrating with carbon capture and storage, energy from biomass can become negative CO₂ emission.

For aiming for negative carbon emission, this study is to investigate the feasibility of developing a chemical looping process (CLP) integrated with a novel interconnected fluidized bed (IFB) biomass gasification system. In order to establish operational parameters and provide the information for future commercial design of an interconnected fluidized bed chemical looping process, 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. Using the established 20 kWth interconnected fluidized bed to carry out syngas production via biomass gasification for operation temperature in the range of 700~900°C.
2. Investigating the CLP for syngas production using solid and liquid

biomass as feedstock.

3. Investigating the oxygen supply capability and catalytic effect of ilmenite oxygen carrier on biomass gasification performance.

Keywords: Interconnected fluidized bed (IFB), chemical looping process (CLP), solid and liquid biomass, gasification, syngas.

壹、計畫源起與目的

溫室氣體 (greenhouse gases, GHG) 減排是當前全球性的挑戰。一般認為 CO₂ 在全球暖化中為一關鍵因素(Manabe and Wetherald, 1980; Goeppert et al., 2014)，而化石燃料 (煤，石油和天然氣) 的燃燒是二氧化碳排放量最大的貢獻者。2015 年 12 月在巴黎舉行的第二十一屆聯合國大會上巴黎氣候變化框架公約 (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC)，147 個參與國家設定了限制溫升比工業化前的水平提高 1.5°C 之願望。依據此巴黎協議，全球均致力於可降低溫室氣體排放，尋求清潔及可再生之能源。在未來建立之全球溫室氣體排放交易方案之後，預計可為再生能源之利用，帶來可觀之經濟效益。碳捕捉及封存 (carbon capture and storage, CCS) 是減少全球二氧化碳排放量，並實現更可持續的化石燃料利用必要且可行的途徑 (Adanez et al., 2012; Zhao et al., 2013)。

生物質作為能源來源被認為是大約碳中和的再生能源，並且具有相當豐富的之蘊藏量。二氧化碳被植物吸收，從大氣中去除，並以太陽能進行光合作用，將 CO₂ 儲存於生物質。這意味著使用生物質作為燃料，不會增加大氣中的二氧化碳總量，且當與 CCS 結合時，整個系統變成負碳排 (carbon negative)。同時，以生物質為能源來源也降低了對化石燃料的依賴性。根據 2011 年的 “U.S. Billion-Ton Update”，到 2030 年生物質可望取代超過 30% 之石油消耗量 (Perlack et al., 2011)。依據歐盟規劃之國家可再生能源行動計劃，在 2020 年，電力，暖氣和冷氣所需能源之 40%，將由生物質提供 (Lamers et al., 2015)。此外，IPCC 亦預測，生物能結合碳捕捉 (bioenergy integrated

with carbon capture and storage, BECCS)將對永續生物質能源供應，產生巨大之貢獻(IPCC, 2013; Zhao et al., 2017)。

根據統計(能源局, 2015)，我國 2014 年使用化石燃料進行火力發電占總發電量的 75.61%，其中石油占 7.96%、煤炭占 34.71%、天然氣占 32.94%，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 2013 年的總排放量達 248.70 Mt，占全球總排放量的 0.77%，位居全球第 22 名，而人均排放量為 10.63 t (IEA, 2015)，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。

另一方面，化學迴路程序 (chemical looping process, CLP) 為一新型之熱化學轉換技術 (如燃燒或氣化等)，係以金屬氧化物作為氧化劑 (即「載氧體」) 的無氧燃燒技術，於反應後可釋放高濃度二氧化碳，以利於捕獲二氧化碳功能，供後端壓縮與封存之用 (朱敬平, 2011)。化學迴路技術利用具備氧氣輸送性質之金屬氧化物載氧體 (oxygen carrier) 在相互串接的氧化反應器 (oxidation reactor) 與還原反應器 (reduction reactor) 內循環，並藉由載氧體氧化與燃料還原的反應，達到燃料轉化熱能、氣態燃料或發電等目的，最終的產物主要為二氧化碳與蒸汽以及部分污染物 (陳柏壯等, 2017)，如圖 1.1 所示。

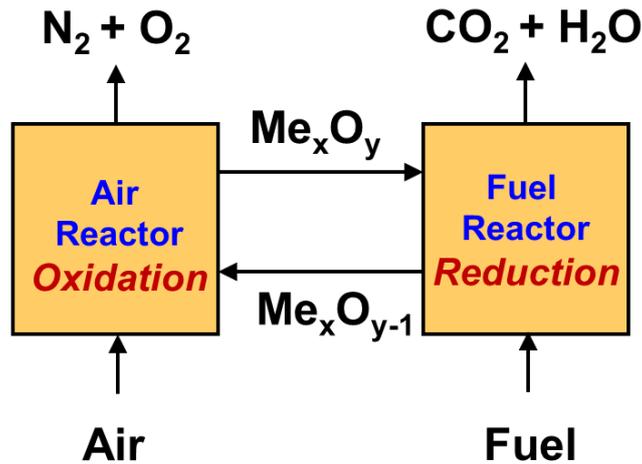
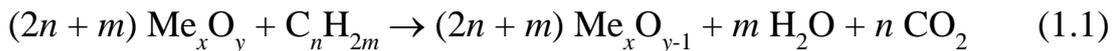


圖 1.1 化學迴路程序示意圖

化學迴路的反應機制即當燃料進入「燃料反應器」(fuel reactor) 中時，會與載氧體 (Me_xO_y) 反應，燃料經氧化成 CO₂ 與 H₂O，而 Me_xO_y 則被還原成 Me_xO_{y-1}，因此燃料反應器亦稱作還原反應器 (reducer)，其反應式如式(1.1)所示 (朱敬平，2011)。

燃料反應器:



空氣反應器:



總反應



當被還原的載氧體 Me_xO_{y-1} 再被導入空氣反應器 (air reactor)，與空氣中的氧進行反應，並轉換回 Me_xO_y 的型式，完成一個迴路 (looping)，因此空氣反應器亦稱為氧化反應器 (oxidizer)，其反應

式如式(2)所示 (朱敬平, 2011)。合併式(1.1)與式(1.2), 即得一般的燃燒反應式, 如式(1.3)所示。

當載氧體不斷在兩反應器間的迴路循環, 重複運用, 提供了燃料氧化所需要的氧; 如此一來燃料不需與空氣直接接觸, 而是與載氧體反應即可進行氧化與燃燒, 除了產生氣體僅為 CO_2 而無 N_2 外, 亦減少了燃料型 (fuel-) 與熱力型 (thermal-) 氮氧化物 (NO_x) 的產生, 可視為一種「無火焰燃燒反應」(朱敬平, 2011)。

目前全球在發展化學迴路反應器中, 主要包括「雙流體化床」(dual fluidized bed) 系統(如 Diego et al., 2007; Kolbitsch et al., 2009; Shen et al., 2009), 以及移動床(moving bed)系統(如 Fan et al., 2007), 如圖 1.2 所示。雙流體化床為兩個串聯且相互連通流體化床, 其中空氣反應器型式為「高速循環式流體化床」, 燃料反應器為「低速氣泡式流體化床」, 載氧體在燃料反應器中與燃料反應後經溢流裝置進入空氣反應器, 再被高速氣流帶入旋風分離器中分離出粒徑較小之顆粒, 再導回燃料反應器; 其優點為讓燃料與載氧體可作強烈混合接觸, 而高速提升流體化床的氣流, 亦能提供載氧體足夠的推動力, 促成迴路之持續進行 (朱敬平, 2011); 移動床式的化學迴路反應器即非以流體化方式推動燃料反應器中的載氧體, 而是讓載氧體以柱塞流 (plug flow) 的方式流動 (朱敬平, 2011)。

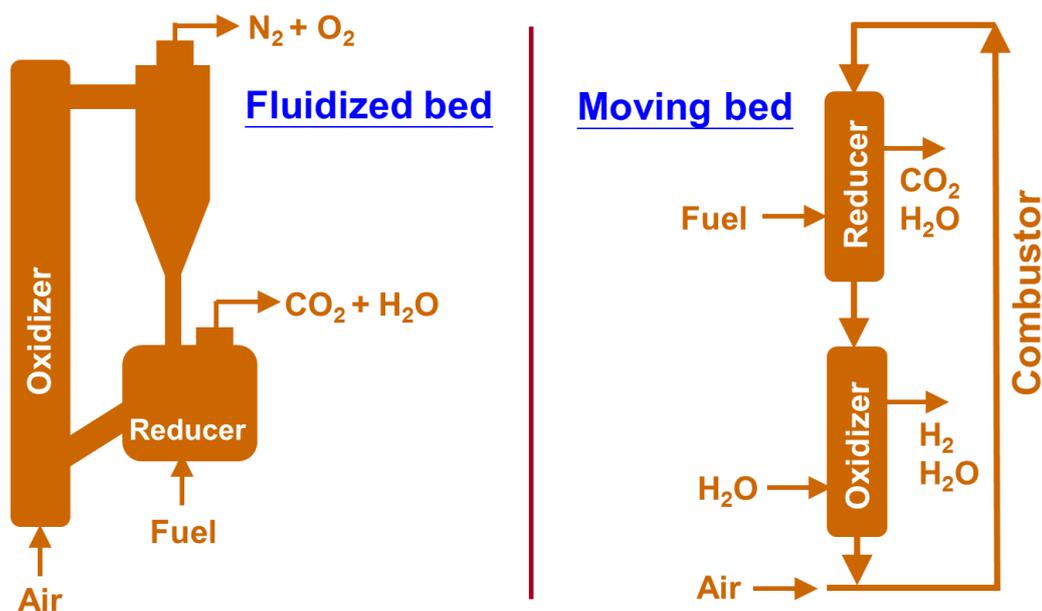


圖 1.2 化學迴路反應器型式

以雙流體化床作設計之內通式流體化床(interconnected fluidized bed, IFB)恰可作為化學迴路之反應器，其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 1.3 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。

內通式流體化床之概念始於 1980 年，Kunii (1980)針對小型固體廢棄物或生質物氣化程序的應用，提出了由兩個流體化床及輸送管

線整合成一單一床體之新設計理念，為將單一床體分為四部份，利用粒子於床間之循環取代原先複雜之輸送管線，以節省建造成本及增加反應效率。之後，Kuramoto et al. (1985) 首先對 Kunii 設計之四格床爐體進行了流體化氣速對粒子循環率影響之研究。

內通式流體化床大量的研究則自 90 年代展開，荷蘭 Delft 技術大學進行了一系列的研究，Korbee et al. (1991) 設計將方形床分成四等分，根據各種作參數從事各項粒子流流力行為研究，並正式稱其為「內通式流體化床」，而其床體設計理念也成為日後學者從事內通式流體化床研究者奉為圭臬。渠等針對設計因子（如孔口大小、粒子粒徑及床重等）及操作因子（如空床氣速）等變數研究其粒子循環速率，結果發現，當孔口愈大時，稀疏床氣速愈高，所產生的粒子循環速率也相對愈高，因此稠密床氣速控制在最小流體化速度時有較佳之粒子循環速率。Snip et al. (1996a) 則提出內通式流體化床若要達到所需之流動狀態，需由設計參數及操作參數兩方面著手。設計參數包括內通式流體化床的幾何設計（孔口大小、堰堤高度及寬度、床徑或其相對大小）與粒子特性（密度、大小、球形度及摩擦特性）；操作參數則包括空床氣速及粒子床重。

4-COMPARTMENT INTERCONNECTED FLUIDIZED BED

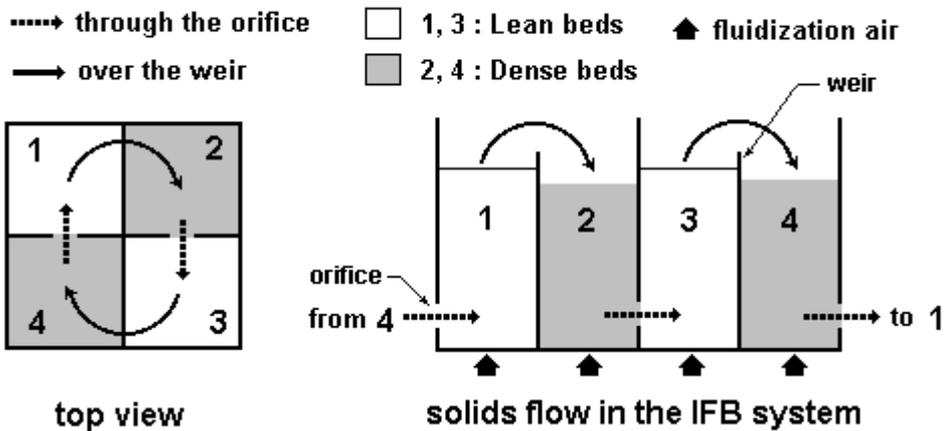


圖 1.3 內通式流體化床示意圖

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煨燒爐及碳酸化爐。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。

本校吳耿東老師的研究團隊在過去曾執行核研所委託「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。綜觀上述研究結果，其對未來在建置熱模先導設施設備上具有一定的參考價值，且透過這些不同參數下的試驗結果與數據，亦可建立起內通式流體化床反應器的操控參數，並作為將來商業化設計與開發之參考依據。

根據上述結果，本校吳耿東老師的研究團隊於 2016 年再度執行核研所委託之「內通式流體化床氣化系統熱模建置操作分析」計畫，已成功建立 20 kWth 內通式流體化床生質物氣化熱模測試系統（吳耿東等，2016），亦可作為本研究進行各項化學迴路實驗之載具。

延續 2016 年計畫成果，在 2017 年計畫中，利用前述建置之 20 kWth 內通式流體化床氣化熱模測試系統，探討以金屬載氧體提供氧，進行生質物氣化之性能試驗，以獲得操作溫度、流體化床氣體流速、載氧體填充量等參數對氣化端出口氣體組成之影響，並建立其操控

條件；同時亦進行金屬載氧體提供氧氣以及回復為金屬氧化物之循環試驗，以獲得循環試驗前後之性能變化與比較。完成之工作包括完成金屬載氧體於 20 kWth 內通式流體化床化學迴路系統之建置、氣化操作氣速對氣化合成氣組成之影響、氣化操作溫度對氣化合成氣組成之影響、以及金屬載氧體於 20 kWth 內通式流體化床之循環試驗。在操作溫度與流速之試驗，操作溫度包括 700、750，及 800°C 三組測試條件，配合三組流速變化，各是 2、3，及 4 倍 U_{mf} 。在操作溫度對合成氣組成之影響探討發現，在燃料反應器內氣體組成隨操作溫度升高 CO_2 濃度先降後升，推測為 Boudouard 氣化反應較為強勢消耗較多的 CO_2 ，隨溫度提升載氧體釋氧能力增強，導致反應出較多的 CO_2 ， CO 則是因水煤氣轉移反應先消耗了 CO 溫度再升高則走水煤氣轉移的逆反應，因此 CO 含量增加。雖然水煤氣轉移反應會產生 H_2 ，但 H_2 會使鐵還原產生 H_2O ，因此 H_2 先濃度先下降，溫度提升使甲烷分解再讓 H_2 濃度回升，對甲烷而言隨溫度上升會使其分解，在 $U/U_{mf} = 2$ 的流速下推測高溫時在鐵的催化下進行費托合成反應，使甲烷濃度再提升。

在氣體流速試驗之結果發現，在相同溫度下較快的流速相同的 ER 值下可處理較多的燃料，因此氣化產物(CO 和 H_2)就會較多，此外亦發現甲烷隨氣速上升濃度上升，推測氣速上升通入之燃料較多且該溫度適合甲烷之生成反應。

在空氣反應器對載氧體氧化性能之測試結果發現，700°C 時 $2U/U_{mf}$ 具有最低的氧含量，800°C 時 $4U/U_{mf}$ 具有最低的氧含量，推測 700°C 時氧化反應的動力較弱， $2U/U_{mf}$ 流速較慢，有較長的滯留時間，使得載氧體在空氣反應器有足夠的時間氧化，而於 800°C 時，氧

化的動力足夠，因此 $4U/U_{mf}$ 的流速快，循環率高，氧化反應頻率高，固 800°C 時 $4U/U_{mf}$ 的流速空氣反應器中含氧率較低。

在金屬載氧體循環試驗，由循環次數的差異還不能看出載氧體有性能減退之狀況，雖然在 45 次/20min 之 CO_2 與 CO 組成狀況有所差異，推測是流速差異造成反應強弱不同之影響。

為能與文獻進行比對，以驗證 IFB 之性能，本年度擬將氣化溫度由前年度最高氣化溫度為 800°C 提升至 900°C 。此外目前 CLC 以固態生物質為進料之研究較常見，而對液態生物質為進料之研究較少(Nandy et al., 2016)。因此本年度擬嘗試以液態燃油為進料，未來以處理回收廢棄油料之氣化及再利用為目標。

貳、研究方法與過程

本計畫進行氣化試驗之生質物主要係以雜木造粒 (wood pellet) 為主，其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)。

另本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)。

除雜木造粒外，本年度嘗試使用液態燃料進料。使用之燃料燃料為市售之大豆沙拉油。其工業分析及成份分析委由台大檢測。

化學迴路實驗則在於一 20 kWth 內通式流體化床氣化熱模系統內進行生質物氣化之化學迴路操作試驗，操作條件包括氣化溫度、流體化床氣體流速、載氣體填充量等，主要分析項目包括氣化合成氣組成、熱值、以及焦油量。

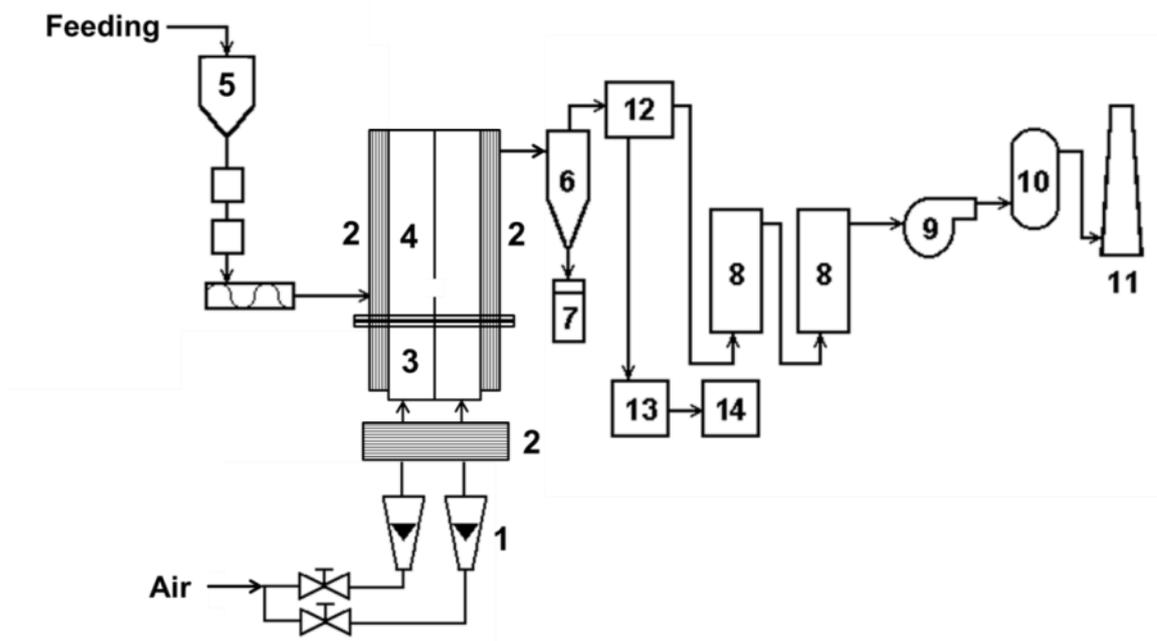
本氣化測試系統係屬氣泡式流體化床型式，固態燃料最大處理量為 4 kg/hr，系統主要包括內通式流體化床氣化爐、進料、供氣、燃氣後處理和分析設備等五部分系統，圖 2.1 為本計畫氣化測試系統之示意圖，圖 2.2 為內通式流體化床氣化爐的實體構造。內通式氣泡式流體化床氣化爐主體係以 6 mm 厚 SUS310 不鏽鋼建構，方

型之四格床中，每格為 6 cm 見方，床體總高為 150 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，故床質高度亦為 30 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，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 %。

在液態燃料進料方面，係以針筒泵，將燃料以一石英管導入流化床內進行汽化。圖 2.3 為液態燃料進料裝置圖。本研究將燃料進料量設為 4.79 g/min，其他操作條件與固態燃料相同。

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。本計畫前年度之氣化爐操作溫度設定在 700°C、750°C、800°C，本年度將氣化溫度提高至 900°C，以了解合成氣組成之變化。

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。



- | | | | |
|-------------|------------|---------|---------------|
| 1. 進氣 | 2. 預熱器 | 3. 風箱 | 4. 內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 kW_{th} 內通式流體化床生質物氣化試驗系統流程圖

氣化爐所使用床質，即載氧體，為平均粒徑 437 μm 的鐵礦砂，其最小流體化速度是 18.0 cm/s，屬 B 群粒子。生質物經氣化產出之氣化合成氣 (syngas) 會先經一旋風分離器，以收集粉塵及焦炭，再經兩組直徑 16.9 cm，高 80 cm 之濕式洗滌塔 (wet scrubber)，內部填充皇冠型金屬環，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，以利取樣分析之用。合成氣則透過取樣袋直接抽出，並注射至 Agilent 7890A 氣相層析儀 (GC) 進行分析，主要分析氣體包括氫氣、一氧化碳、甲烷、二氧化碳等。氣化合成氣熱值則依 GC 所量測之氣體組成比例，利用本單位自行設計之計算表進行熱值之計算。



圖 2.2 20 kW_{th} 內通式流體化床氣化爐實體構造

氣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。本取樣系統包括抽吸管線、過濾系統、焦油收集瓶組及真空幫浦。抽吸管線接在氣化爐旋風集塵器之後，為1/2 in的310不鏽鋼管，在進入過濾系統及焦油收集瓶組前均包覆保溫材料，並維持其溫度在350°C左右。過濾系統則用以過濾微細粉塵，採用台灣旭然公司 (Bright Sheland Int'l Co., Ltd) 所生產之Filtrafine IDV10S-3/4型316

不鏽鋼過濾器，高34.1 cm，直徑10.6 cm，內含316不鏽鋼濾網；過濾器並包覆保溫材料，維持其溫度在350°C左右，以防焦油冷凝。

含焦油之合成氣通過過濾器後即進入焦油收集瓶組，每支浸液瓶高27 cm，直徑5 cm，內裝直徑 6 mm玻璃珠100 g，及200 ml異丙醇，共計五支浸液瓶串連一起，置於放有冰塊的冰浴箱中。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，以後續進行焦油濃度之計算。

當焦油取樣完成後，將浸液瓶中之混合溶液取出並倒入四口反應器中，反應器一端則接上熱電偶溫度控制器，另一端則接上冷凝管；將溫度調整在90°C（異丙醇之沸點為82.5°C），進行蒸餾分離焦油及異丙醇，以測得焦油的總重。

此外，金屬載氧體循環的試驗亦是在於20 kWth內通式流體化床氣化系統內進行金屬載氧體提供氧氣以及回復為金屬氧化物之循環試驗，並獲得循環試驗前後之性能變化與比較。



圖2.3 液態燃料進料裝置

參、主要發現與結論

此次計畫測試的項目包含內通式流體化床技術等相關參考文獻蒐集，以鈦鐵礦做為載氧體，進行操作溫度及氣體流速對合成氣組成之影響試驗，並以金屬載氧體循環測試。以下將分段討論試驗結果與結論：

一、內通式流體化床技術文獻蒐集

(一) 化學迴路循環之二氧化碳捕獲概念

許多溫室氣體是由人類的活動而產生，每一種都代表著不同的全球增溫潛勢 (global warming potential, GWP)。影響溫室效應的氣體主要有水、二氧化碳、甲烷、一氧化二氮、氟氯碳化物和六氟化硫 (IPCC, 2007)，不同氣體對全球溫室效應的影響與其 GWP 和在大氣中濃度有關，因此，二氧化碳被視為影響最大的溫室氣體，因為二氧化碳在全球人為排放的溫室氣體中佔有高達 75% 的比例，且在大氣中的長滯留時間。

為了產生能源而對化石燃料的依賴造成大氣中的二氧化碳濃度激烈增加，全球大氣的二氧化碳濃度自工業化前的 280 ppm 增加到 2010 年的 390 ppm (GMD)，為保證平均溫度的增加低於 2°C，其被認為預防地球發生災難性變化之上限，二氧化碳的濃度不可超過 450 ppm，這意味著大氣的二氧化碳濃度不能再比現今濃度的 15% 還高。因此，盡快減少溫室氣體的排放量是必要的。

到目前為止，減少二氧化碳排放至大氣中的淨排放技術集中在 (a) 提高能源轉換效率或降低能量的消耗；(b) 轉為低碳的密集型燃料；(c) 增加可再生能源的來源 (生質燃料和風力等等)，或核能的使用；(d) 藉著強化森林與土壤中的生物吸收容量來整合二氧化

碳 (Metz et al., 2005)。很清楚的是，沒有一個技術選項能提供全部減排所需，即使上述的解決方法投入額外的努力也可能無法允許達到期望的低碳排放量。

在這背景之下，利用碳捕獲與封存 (carbon dioxide capture and storage, CCS) 達成上述目的為選項之一。碳捕獲與存封技術是從工業和能源相關來源產出濃縮的二氧化碳，將其運送至合適的位置，並使之長時間遠離大氣。IPCC 的碳捕獲與存放專題報告中對捕獲、運送和儲存程序提出可利用的不同選項的概論。

關於碳捕獲在工業和發電廠的應用上有三個主要的方法：燃燒後 (post-combustion)、富氧燃燒 (oxy-fuel combustion) 及燃燒前 (pre-combustion)，這些技術已有完整的發展且部分具有商業規模，Toftgaard et al. (2010) 簡單概述了這些技術的現況。儘管大部分的技術能夠降低二氧化碳的排放量，但卻也提高能源代價，造成程序中能源效率的損耗和增加能源成本。而之後發展了化學迴路燃燒 (CLC) 程序，它能減少碳捕獲的經濟成本。IPCC 在碳捕獲與存放的專題報告中證實化學迴路燃燒是處理碳捕獲成本最低的技術之一，之後歐盟的強化碳捕獲 (Enhanced Capture of CO₂, ENCAP) 計畫聚焦在燃燒前與富氧燃料程序，且包含化學迴路燃燒。

為了碳捕獲有許多不同化學迴路循環已被提出，內含二氧化碳或是氧的轉移 (Anthony, 2008)。一般來說，化學迴路是指氧氣運送的過程，故“化學迴路”這個詞被用在載氧體的固體循環過程，其含有燃料轉換需要的氧。在開始一個新循環之前，耗盡氧氣的固態物質需再氧化來關閉循環。燃料轉換的最終目的可以是燃燒或是產生氫氣，不同化學迴路的程序如表 3.1 所示。

為達到燃燒的目的，耗盡氧氣的固態物質必須藉空氣中的氧氣再生，通常這些程序被稱作”化學迴路燃燒 (CLC)”。

化學迴路燃燒程序可以氣態或固態物質作為初級燃料；使用氣態燃料時，載氧體會直接和燃料如天然氣和煉油氣等反應；處理固態燃料像是煤炭和生質物時會產生不同的可能性。在合成氣-化學迴路燃燒程序中，載氧體會和從氣化爐得到的氣化反應產物（合成氣）接觸，雖然初級燃料是固態，但投入化學迴路燃燒系統的燃料是氣態的。為了除去氣化爐，固體燃料和載氧體可以混合在一個反應器，如在原位氣化化學迴路燃燒（in-situ Gasification CLC, iG-CLC）的程序中，載氧體會和燃料反應器內部的固態燃料氣化反應的產物發生反應；這也可稱作化學迴路釋氧程序（Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling, CLOU），載氧體可釋出供固體燃料燃燒所需的氧。

表 3.1. 二氧化碳捕獲之化學迴路案例

Aim	Primary fuel	Process	Main features
Combustion	Gas	CLC	-Gaseous fuels combustion with oxygen-carriers
	Solid	Syngas-CLC	-Previous gasification of solid fuel - Oxygen requirement for gasification
		iG-CLC	- Gasification of the solid fuel inside the fuel-reactor - Low cost oxygen-carriers are desirable
	Solid	CLOU	- Use of oxygen-carriers with gaseous O ₂ release properties - Rapid conversion of the solid fuel
H ₂ production	Gas	SR-CLC	- Steam reforming in usual tubular reactors - Energy requirements for SR supplied by CLC fuelled by tail gas
	Gas	a-CLR	- Partial oxidation of fuel with oxygen carriers instead gaseous O ₂ - Process can be fit to produce pure N ₂ stream and the desired CO/H ₂ ratio
	Gas	CLH (OSD)	- H ₂ is produced by oxidation with steam of the oxygen-carrier - Three reactors are needed (FR, AR, and Steam reactor)
	Solid	SCL	- H ₂ is produced by oxidation with steam of the oxygen-carrier

		- Previous gasification of solid fuel with O ₂
		- Three reactors are needed (Reducer, Oxidiser, and Combustor)
Solid	CDCL	- H ₂ is produced by oxidation with steam of the oxygen-carrier
		- Coal & O ₂ are fed to the reducer reactor
		- Three reactors are needed (Reducer, Oxidiser, and Combustor)

為了產生氫氣，可藉由空氣或是蒸汽來完成載氧體的再生。當空氣被利用於再生時，可以分為兩種程序：蒸汽重組化學迴路燃燒（Steam Reforming integrated to Chemical-Looping Combustion，SR-CLC）和化學迴路重組（Chemical-Looping Reforming，CLR），CLR 其初次產物來自化學迴路系統的氫氣和二氧化碳。

其他利用可部分耗氧的物質特性來與蒸汽反應產生氫的程序稱為”水裂解（water splitting）”，在這類別可以發現化學迴路產氫氣（Chemical-Looping Hydrogen，CLH）或”一階段脫碳（One Step Decarbonization，OSD）”程序，以及所謂的化學迴路氣化（Chemical-Looping Gasification），如合成氣化學迴路（Syngas Chemical-Looping process，SCL）程序和煤炭直接化學迴路程序（Coal Direct Chemical-Looping process，CDCL）。通常這些程序需要較多空氣的氧化步驟來完成載氧體的最終再生。

這些想法的基礎可歸於 Lewis and Gilliland（1954）所發表的一個專利「純二氧化碳之生產（Production of Pure Carbon Dioxide）」，其中描述了一個類似現今 CLC 程序的概念，也介紹了用載氧體進行氧化的想法，以及使用兩個交聯流體化床將固體循環。之後在八零年代早期 Richter and Knoche（1983）提出 CLC 程序的原理，並提高了化石燃料在發電廠的熱效率，他們提出了以金屬氧化物作為載氧體（氧化銅、氧化鎳或氧化鎘）來與燃料進行氧化反應。然而，Ishida

et al. (1987) 在他們的熱力學研究中首次介紹化學迴路燃燒，其研究是為了減少在常規發電廠使用天然氣轉化成熱能時的有效能損失 (exergy loss)。

(二) 氣態燃料化學迴路燃燒

化學迴路程序根據透過由固體載氧體將氧從空氣傳送到燃料，避免燃料和空氣之間直接接觸，如圖 3.1 所示。

在第一階段，燃料透過金屬氧化物 (Me_xO_y) 被氧化為 CO_2 和 H_2O ，其金屬氧化物被還原為金屬或 $\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$ ，假設氣態燃料組成為 $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_p$ ，其還原反應如方程式 1 所示。第一階段主要產生氣體為 CO_2 和 H_2O ，透過水冷和純化後獲得較高濃度 CO_2 準備運輸和儲存，這概念與其他相關二氧化碳捕獲技術來說是主要優點，在意義上來說，CLC 本身具有二氧化碳分離能力的燃燒程序，即避免增設二氧化碳捕獲單元和額外能耗。

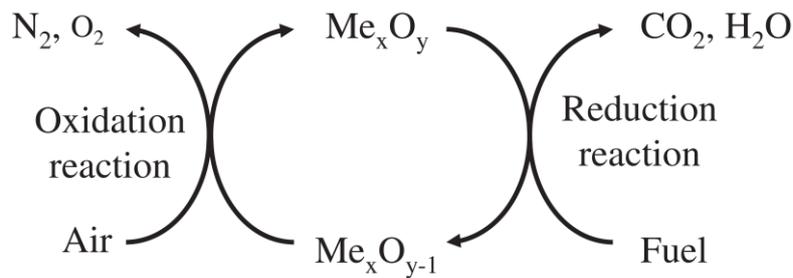
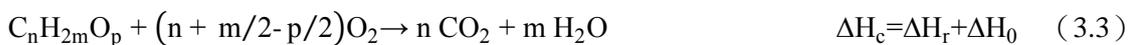
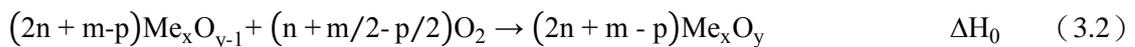
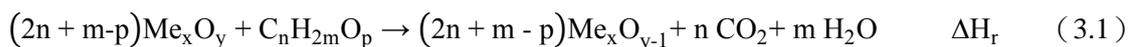


圖 3.1 一般氣態燃料化學迴路燃燒機構



化學迴路燃燒 (CLC) 概念可以在不同類型的反應器和構造中

完成，如 (a) 兩個相互連接的移動床或流體化床反應器 (b) 交互 (alternated) 的填充或流體化床反應器 (c) 旋轉反應器，如圖 3.2 所示。

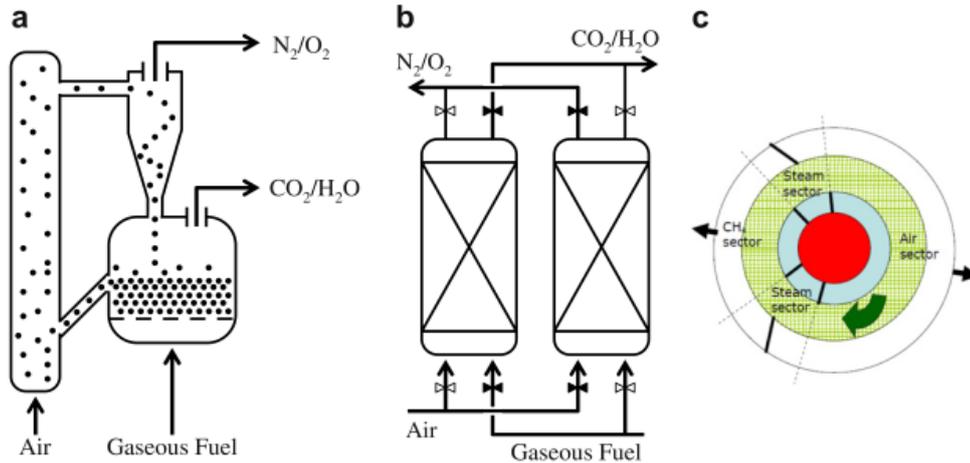


圖 3.2. CLC 反應器種類 (Hakonsem et al., 2010)

目前全球現有大多數的 CLC 工廠都使用兩個相互連接的流體化床反應器，其中一個是燃料反應器，另一個為空氣反應器，在所謂的燃料反應器中燃料進行轉換 (式 3.1)，而空氣反應器進行載氧體的再生 (式 3.2)，兩個反應器之間為了避免氣體洩漏必須使用曲折封 (loop-seal) 相連。

使用這些概念的第一個設計用於常壓下氣態燃料燃，已有許多更適合此系統的設計被研究。Lyngfelt et al. (2001) 根據循環式流體化床進行設計，考慮到程序需要良好的氣態與固態接觸，及固態物質在燃料反應器和空氣反應器之間的流動，此設置具有許多優於其他設計的優點。其他研究顯示 CLC 可以在各種設置下進行 (Kronberger et al., 2004; Kolbitsch et al., 2009)，主要由快速的上升管作為空氣反應器，和低速氣泡式流體化床作為燃料反應器，這些

配置類型偏向載體的反應性 (Lyngfelt and Thunman, 2005; Mattisson et al., 2007)，考慮到許多載氧體的還原反應比其氧化反應需要較高的顆粒滯留時間。上升管必須實現兩個目標，第一為給予固態物質足夠循環動力，第二為提供足夠氧給載體，使在燃料反應器中燃料可完全轉換。有其他作者研究兩個反應器皆為氣泡式流體化床 (Adánez et al., 2006; Ryu et al., 2010)。

近來有燃料和空氣反應器兩個皆為循環床相連的 120 kW_{th} 雙流體化床在 TUEIEN (Kolbitsch et al., 2009)，在該系統中循環式的燃料反應器與氣泡式相比，其紊流狀態改善了氣-固接觸；空氣反應器為快速床，透過氣動傳送固體。此外，固體循環速率是根據空氣流速，比起其他 CLC 配置相比，此設備有非常高的固體循環速率和較低固體存量。

Son and Kim (2006) 利用不同的設計建立了 1 kW_{th} 環形形狀反應器的雙 CFB 進行 CLC 研究，包含了兩個氣泡式流體化床在中心及兩個環形部分，兩個上升管負責循環載氧體到每個部份，反應器的環形形狀設計用來優化氧化反應器到還原反應器的熱傳遞。

與以上設計相比，新的概念為兩個交聯的氣泡床和獨立的固體流動控制，在法國的 IFP 有 10 kW_{th} 的三交聯氣泡式流體化床（一個燃料反應器和兩個空氣反應器）及獨立固體流動控制，其固體循環速率可由獨立氣體流動控制，每一個反應器的固體存量由氣動 L 閥控制 (Rifflart et al., 2010)。

Dahl et al. (2009) 和 Hakonsem et al. (2010) 提出了旋轉反應器，載氧體在不同輻射狀向外氣流之間旋轉，在兩個反應堆之間導入惰性氣體以避免兩個反應堆氣體混合，這反應器的概念主要是避

免燃料流和空氣流的氣體混合，在當前是無可避免的。

(三) 固氣態燃料化學迴路燃燒

過去幾年，氣體燃料用於化學迴路燃燒法已經發展多時，但固體燃料用於化學迴路法的研究是近幾年才被大感興趣。當煤炭做為主要的能量來源而限制二氧化碳的排放時，使用於化學迴路法的研究就變得相當具有吸引力且具前景。此外，如焦炭、固態廢棄物、生質物等固體燃料也有使用於 CLC 系統。在生質物做為進料的案例中，二氧化碳的捕獲可以視為負排放，因為二氧化碳已由大氣中被移除，如同光合作用一般。CLC 程序的參數選擇不同就會造就出不一樣的設計，其中明確的參數是選擇出合適的金屬載氧體，就可以得到較好的結果。

Shen et al. (2009b) 設計了 10 kWth 的 CLC 工廠，使用生質物或煤炭作為原料，以噴流床代替氣泡床作為燃料反應器，噴流床有兩個隔間，主要的稱為反應室，次要的為內密封 (inner seal)。在噴流床中的反應室結合了煤炭氣化反應和載氧體與煤炭合成氣的還原反應。

煤炭採用 CLC 技術的技術有兩種，如圖 3.3 所示，第一種是先將煤進行氣化再將其產物合成氣導入 CLC 系統 (syngas-CLC) (Jin and Ishida, 2004; Anthony, 2008; Wang and Anthony, 2008)；第二種是將固態燃料直接送入 CLC 系統的燃燒反應器中 (solid fuelled-CLC)，具有兩種方案可以選擇，其中一種方案是 iG-CLC (in-situ gasification chemical looping combustion) (Cao and Pan, 2006)，將用來流體化的氣體 H_2O 或 CO_2 與固體燃料進行氣化；另外一種 Mattisson et al. (2009) 稱此種反應方式為化學迴路釋氧程序 (chemical looping with oxygen

uncoupled process, CLOU), 其固體燃料是與載氧體釋出的氧氣反應燃燒。

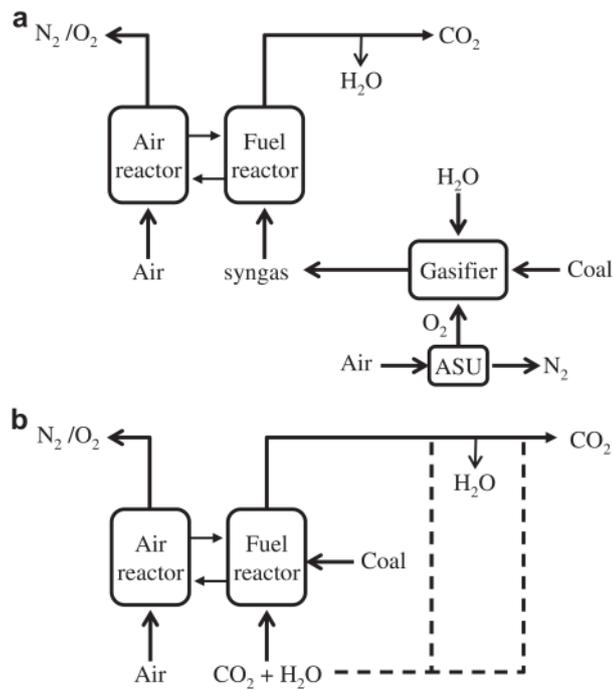


圖 3.3. 在 CLC 系統處理固態燃料兩種方式示意圖

(a) 燃料預先進行氣化反應 (syngase CLC)

(b) 燃料直接進入燃料反應器 (solid fueled-CLC)

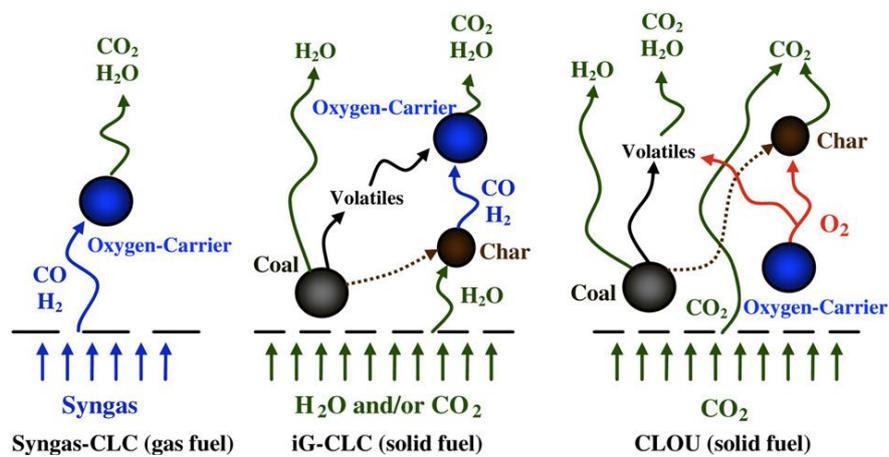


圖 3.4. 在 CLC 固態燃料系統中，燃料反應器裡三種不同程序

這些主要的反應關係如圖 3.4 所示，煤炭先進行氣化產出合成氣（主要含 CO 和 H₂）再進料到燃料反應器，這種方式 CLC 的設計近似氣體燃料進料的 CLC 系統，如天然氣進料。而 iG-CLC 系統的固態燃料是透過流體化氣體 H₂O 或 CO₂ 進行氣化反應，被氣化的固體燃料產物和其揮發份再和載氧體粒子進行燃燒反應於燃料反應器中。最後 CLOU 程序的特性則是載氧體在燃料反應器中釋出氧，煤炭在載氧體釋出充滿氧氣的環境中進行燃燒反應，如同一般的空氣燃燒。

(四) 液態燃料化學迴路燃燒

CLC 的研究大多使用氣態和固態燃料。相比之下，相對較少的研究使用液態燃料的 CLC 已經完成。Ryden (2015) 指出，其原因之一為 CLC 之反應器，大部分為循環流化床，而此類最容易以氣態或固態燃料證明 CLC 之可行性及性能評估。另一個原因是，儘管我們對液體燃料的消耗很大，目前大部分是在運輸用途，而不是流化床技術。對於小型移動排放源如車輛，以 CLC 碳捕獲是幾乎不可行的。因此，液態燃料進料之 CLC 較不受重視。然而，在使用較便宜液態燃料如重油和瀝青，以 CLC 產製熱能和動力，仍具有開發之潛力及利基。由於液態燃料的性質差別很大，包括低粘度的生物燃料(如乙醇)，半固態之石油產品(如瀝青)。因此液態燃料的 CLC 設計，很大程度上取決於採用之液態燃料種類。

德國的 Chalmers University of Technology 執行一利用液體燃料為進料之 CLC 研究工作 (Rydén et al., 2013)，其目標為重質殘油之開發、利用，並兼顧 CO₂ 捕獲。此研究設計了一 300 W，使用無含硫及含硫煤油作為燃料及用鎳，錳，銅和鐵基載氧體，可連續運行

的 CLC。研究結果顯示，可達到 99% 之燃料碳轉化率以即成功地進行二氧化碳之補捉。

Serrano et al. (2017) 以 1 kWth CLC 探討三種三種化石液態燃料，柴油，礦物潤滑油和合成潤滑油之燃燒特性，使用 Fe 基載氧體。液態燃料以蠕動泵供應，並以一蒸發器以溫度為 450°C 將燃料完全完全蒸發後送至燃料反應器。測試結果顯示，每種燃料皆可達 90% 之燃燒效率。每種測試的燃料都能達到 90% 的燃燒效率，其中以合成潤滑油的反應性最強。碳氫燃料之反應性，似乎取決於化學鍵的性質。其中烯烴（合成潤滑油）之反應性高於烷烴（柴油和礦物潤滑油）。

Moldenhauer et al. (2017) 利用一 10 kWth 之 CLC 設備，以高粘度的減壓渣油為進料。他們的進料為一燃料燃料噴射系統。提升管部分和氣體分配噴嘴中的氣體速度與一般工業循環流化床鍋爐相當。使用鈦鐵礦為載氧體。他們指出，25~87% 的燃料可被氧化，且僅有 2.5% 的碳洩漏之空氣反應器。而在燃料反應器中，大部分的硫轉化為 H₂S，也可能轉化為 SO₂，但沒有硫被傳送至空氣反應器。

(五) 合成氣化學迴路燃燒

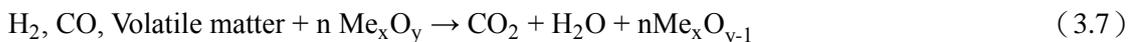
合成氣燃料化學迴路燃燒程序是先將固體燃料進行氣化反應，產出的合成氣再進料到燃料反應器中，如圖 3.3a 所示。氣化程序為吸熱反應，因此需要提供能量，且為了確保 CLC 產出的二氧化碳不會混有氮氣，因此以純氧做為氣化劑。另有直接由 CLC 系統提供能量的方法 (Xiang and Wang, 2008)，直接將氣化反應器做在空氣反應器中，藉由熱交換由空氣反應器提供氣化所需能量。

合成氣如同天然氣一般為氣體燃料，可由天然氣的實驗獲取經

驗，此程序需選擇對合成氣反應性高之載氧體，如基於鎳、銅、鐵、和錳的氧化物製造的載氧體都和合成氣有好的反應性，以降低 CLC 系統中固體存量。

圖 3.3b 所示為 iG-CLC，這種形式是將固態燃料與載氧體在燃料反應器中以物理形式混合，載氧體再與煤炭的揮發分或氣化出的氣體（大多為 H₂ 與 CO）反應。燃料反應器是以 H₂O、CO₂ 或混合兩種作為流體化氣體，並當作氣化劑的角色。如果是使用 CO₂ 作為流體化氣體，可以省下製造水蒸氣的能量，且煙道氣體中 CO₂ 可被重複循環使用，對於固態燃料也有好的反應性（Brown et al., 2010）。

iG-CLC 的固態燃料先經由氣化反應程序產生氣體產物與揮發分，如反應式 3.4-3.9，再與載氧體因還原反應所放出的氧進行氣化反應，如反應式 3.9。水煤氣轉移反應也會影響反應器製造出的氣體組成（Yang et al., 2007），其平衡方程式如 3.8 所示。被還原成 Me_xO_{y-1} 的載氧體會再被空氣氧化回 Me_xO_y，如反應式 3.9 所示，重新開始新循環，其淨化學反應式就如同一般燃燒反應式。



iG-CLC 有兩種不同的操作概念被提出，大部分的實例是使用內通式流體化床反應器（Berguerand and Lyngfelt, 2008a; Shen et al., 2009a; Cuadrat et al., 2011），另外一個替代方式則是單一的流體化床使用批次的載氧體並分成三階段（Scott et al., 2006; Brown et al., 2010）。這樣的程序可以並聯多個流體化床，並可不同時操作，而且

反應器的數目可以有許多個，可以避免不穩定的操作條件造成不穩定的狀況。

循環式流體化床應用在 CLC 系統上對於燃料的選擇彈性是比較大的，不同的固態燃料如煤、焦炭、生質物和固體廢棄物等被使用。生質物已被證明有較快的轉化速率 (Cao et al., 2006)，近來已有連續運行的 CLC 系統使用生質物，結果顯示進一步開發生質物使用於 CLC 是有展望的。一般 iG-CLC 所使用的內通式雙流體化床的結構如圖 3.5 所示，燃料反應器中進行揮發和氣化反應，如反應式 3.4-3.8 所示，所產生的氣體隨後便被氧化。

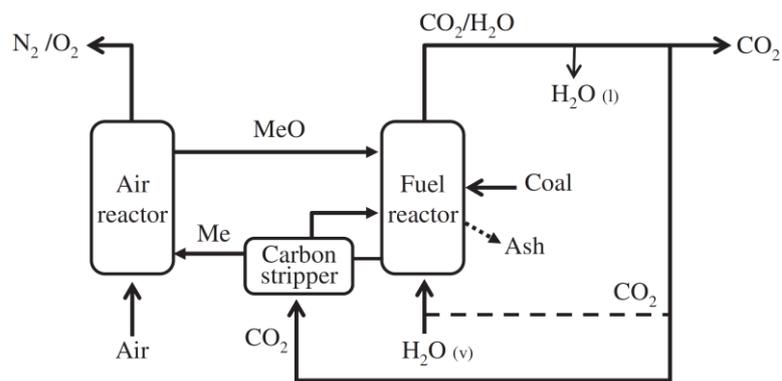


圖 3.5. iG-CLC 固體燃料程序反應器結構

理想上使用這樣的程序可以良好的捕獲二氧化碳，因為空氣沒有混到燃料，而且也不必增加額外成本或能量，更不用再作氣體分離，但當碳粒子流進入空氣反應器便會造成二氧化碳的捕獲率減少。碳的氣化反應是最緩慢的步驟，因此在 iG-CLC 中是為決定性的步驟。由於載氧體的循環會帶動碳粒子與灰分一起流動，為了讓碳粒子可以停留在燃料反應器較長時間以便進行氣化反應，在不過度增加反應器尺寸情況下，有以下幾種方案：

(1) 加裝碳粒子分離器 (carbon stripper)，將碳粒子由循環的載氧體中分離出來，再送回燃料反應器中，如圖 3.5 所示(Cao and Pan, 2006)

(2) 修改燃料反應器的設計，使流動如柱塞流 (plug flow) 般而不是均勻混合的流體化床，並且可串接好幾個反應器。如此碳粒子的殘留時間就會均勻。

為了克服 iG-CLC 系統在碳粒子氣化步驟緩慢的問題，找到的替代方案是由 Lewis et al. (1951) 先提出的想法，透過分解 CuO 製造出的氣態氧氣與固態的碳氫化合物產製出二氧化碳，發現載氧體分解出氧氣於 CLC 系統中的重要性，稱這樣的程序為化學迴路釋氧程序。

CLOU 程序是基於載氧體在燃料反應器中釋放氣態氧氣再與固態燃料燃燒，如圖 3.4 所示，此方法可以避免掉 iG-CLC 緩慢氣化的這個步驟，可以快速的轉化固體燃料，並且不需要那麼多量的載氧體，也可縮小反應器的大小與減少其他相關成本。CLC 標準程序下，用來流體化的氣體使用水氣或二氧化碳或是混合兩種，其亦扮演氣化劑的腳色，CLOU 的方案可回收二氧化碳作為流體化氣體，如此便可減少製造水氣的能量。以下是 CLOU 方案在燃料反應器的反應式：



CLOU 系統的設計需考慮燃料反應器中載氧體分解出氧氣的速

率與燃料燃燒的速率的相關性，如果載氧體分解的速率快於燃料燃燒速率，反應器中氧氣的濃度就會趨近反應平衡濃度。若燃料燃燒反應速率快於載氧體釋出氧氣的速率，反應器中氧氣的濃度就會趨近於零。

(六) 載氧體

載氧體是化學迴路氣化或燃燒技術的關鍵因素之一。在 CLC 中載氧體除提供燃料燃燒所需的氧，亦為熱載體和反應催化 (Puig-Arnabat et al., 2010; Huang et al., 2013)。目前研究較多的載氧體主要包括 Ni、Fe、Cu、Mn、Co 等過渡金屬的氧化物 (Fan et al., 2015)。載氧體係化學迴路系統運作表現的重要因素，須具備以下特性

- (1) 充足的氧氣運輸能力
- (2) 在 CLC 有適當的熱力學性質表現將燃料轉換成 CO_2 和 H_2O
- (3) 對氧化與還原反應之反應性高並可連續進行反應
- (4) 耐磨性佳
- (5) 在空氣反應器中所釋放 CO_2 量足以忽略載氧體碳沉積所降低的 CO_2 捕獲效率 (capture efficiency)
- (6) 不易燒結 (agglomeration)
- (7) 成本低廉
- (8) 對環境無害

純金屬氧化物之載氧體的反應速率通常會在幾次循環後迅速降低 (de Diego et al., 2004)，而載氧體的多孔性質提供較大的表面積會令載氧體反應性增加；添加黏著劑可增加載氧體的機械強度、耐磨性與離子導電率 (ionic conductivity of solids) (Ishida and Jin, 1994)。載氧體的不同前處理方法對其性質影響甚鉅，例如將粉狀金屬氧

化物與載體透過機械混合、擠壓成型、冷凍造粒、噴霧乾燥或 spin flash 等，金屬氧化物在載體上的分布情況，會影響到連續反覆進行氧化與還原反應的載體反應性、強度與安定性。此外，還有如浸漬法 (impregnation method)，將具多孔性的固態載體浸入含有活性金屬的溶液內，令活性金屬附著於載體上。

關於 CLC 程序對環境和健康問題的研究較少，但一般而言，鎳和鈷屬於高風險材料，因為鎳的衍生物具有致癌性且對環境有影響，同樣地，鈷除了昂貴之外，也涉及健康與安全的問題，相反地，目前認為鐵與錳在 CLC 應用上為無毒材料。García-Labiano et al. (2007) 研究一家使用 Cu 為基質的載體進行 CLC 反應的工廠，結果顯示其工廠的固態廢棄物在垃圾掩埋場屬於非危險性廢棄物。

固體的磨損行為係在流體化床反應器中的重要性質之一，以載體的抗碎強度 (crushing strength) 作為初步指標，以可流體化固體磨損行為的標準試驗做進一步的參考依據 (ASTM D5757-95)，然而實際上還需考量到氧化還原反應引起的化學應力 (chemical stress) 與物理損耗效應 (physical attrition effects)，因此，在分批或連續操作的流體化床 CLC 單元中，經過多次氧化還原反應循環的磨損結果，為較佳的參考指標。

表 3.2 各種載體磨損壽命

Carrier	Facility	Operation time (h)		T (°C)		Attrition rate (%/h)	Lifetime (h)	References
				FR	AR			
NiO/Al ₂ O ₃	CLC	10	100	≈900	1000	0.0023	40000	Lyngfelt and Thunman, (2005)
NiO/NiAl ₂ O ₄	+ CLC	10	1016	≈940	1000	0.003	33000	Shulman et al. (2009)
MgAl ₂ O ₄	kW _{th}							
NiO/NiAl ₂ O ₄	CLC	10	160	≈940	1000	0.022	4500	Linderholm et al. (2008)
	kW _{th}							

NiO/ α -Al ₂ O ₃	CLC	500	70	880	950	0.01	10000	Adánez et al. (2009)
	W _{th}							
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	CLC	10	100	800	800	0.04	2400	de Diego et al. (2007)
	kW _{th}							
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	CLC	500	60	800	900	0.09	1100	Forero et al. (2011)
	W _{th}							
CuO/NiO-Al ₂ O ₃	CLC	500	67	900	950	0.04	2700	Gayán et al. (2011)
	W _{th}							
Iron ore	CLCs	1	10	950	1010	0.0625	1600	Wu et al. (2010)
	kW _{th}							

載氧體使用壽命 (lifetime of oxygen-carriers) 定義為在沒有反應性損失或經過磨損、破碎 (fragmentation) 的狀態下，系統中載氧體顆粒處於氧化或還原反應的平均時間。表 3.2 顯示連續長時間實驗中的載氧體壽命，壽命最長的係以噴霧乾燥製備且 NiO 含量約 60% 的載氧體，約可運作 33,000 hr (Linderholm et al., 2009a)，此研究結果使用連續操作 1,016 hr 的數據推算而得。而以浸漬法製備 13% CuO 和 3% NiO 顆粒的載氧體，在 900°C 運作下壽命長達 2,700 hr (Gayán et al., 2011)。

燃料反應器中碳會沉積在載氧體上直至流入空氣反應器後才燃燒，因此會降低載氧體的 CO₂ 捕獲效率；此外，碳沉積 (deposition) 還會導致催化劑失去活性。一些實驗室規模的載氧體研究發現 (Iliuta et al., 2010) 碳沉積取決於金屬氧化物、惰性材料和水/燃料之比例。形成碳的主要方式有分解碳氫化合物，如 CH₄ 或是 CO 對 C 及 CO 的不均化反應 (disproportionation)，即 Boudouard 反應。碳形成的與否取決於載氧體，或通入到燃料氣體中的氧氣量如 H₂O 或 CO₂。沉積在載氧體上的碳可透過 H₂O、CO₂ 或載氧體上的晶格氧 (lattice oxygen) 進行氣化反應消除之 (Mattisson et al., 2006)，當氧化或蒸

汽氣化反應較碳的生成速率快時，則無碳沉積發生。

在兩個交聯的流體化床 CLC 中需避免顆粒間彼此附著和燒結，當發生燒結時，可能導致床區流動變化引起固體循環紊亂和氣體與顆粒間接觸效率降低。在溫度為 950°C 下，設備以批式和連續式進行以 Ni 為基質添加不同交合劑之載氧體實驗，看是否有燒結現象發生，使用載氧體有： Al_2O_3 、 NiAl_2O_4 、 TiO_2 和 ZrO_2 等 (Cho et al., 2006; Gayán et al., 2008; Mattisson et al., 2006)，其結果顯示 NiO/TiO_2 在反應期間無燒結傾向 (Mattisson et al., 2006)。

Cho et al. (2006) 研究發現以鐵為基質的載氧體在長時間還原反應後的氧化反應期間，鐵的形態由 Fe_3O_4 轉化 FeO 發生團塊的燒結情況，而造成去流體化現象 (Mattisson et al., 2004, Cho et al., 2006)；然而在連續操作的 CLC 程序中，並沒有如預期中發生去流體化。實際上，在規模 300 W_{th} CLC 單元使用 Fe 為基質的載氧體沒有發生燒結現象 (Abad et al., 2007c)，類似的結果也在以天然鈦鐵礦 (FeTiO_3) 為載氧體的 CLC 單元發現 (Leion et al., 2008)。

Fe 基載氧體 (Fe-based oxygen-carriers) 為目前 CLC 具有潛力的選擇，因其成本較低、環境相容性佳的優點，但其 CH_4 轉換力、氧氣運輸能力及氧化還原特性較差。由於 Fe 基載氧體可以由 Fe_2O_3 還原為 Fe_3O_4 、 FeO 或 Fe ，但因受熱力學的限制只有從 Fe_2O_3 轉變為 Fe_3O_4 可用於 CLC 流化床系統，Abad et al. (2007b) 指出，當 Fe_2O_3 含量小於 10 wt% 時不利於 CLC 流化床反應器使用； FeO 或 Fe 則會使 CO 和 H_2 濃度提升而導致二氧化碳在反應器中的純度降低。當載氧體中含有 Al_2O_3 或 TiO_2 可與 Fe(II) 反應還原形成 FeAl_2O_4 或 FeTi_2O_7 ，可將氣體完全轉換為 CO_2 和 H_2O (Abad et al., 2007a; Siriwardane and

Poston, 2007; Leion et al., 2008)。此外，有研究指出因為 FeO 氧化成 Fe₃O₄ 導致聚結問題，使得 Fe 基載氧體在熱力學上受限 (Cho et al., 2006, Rydén et al., 2010b)

Fe 基載氧體在過去實驗中顯示，在常壓 (Adánez et al., 2004; Abad et al., 2007b; Mattisson et al., 2004; Rydén et al., 2010a) 及加壓條件下 (García-Labiano et al., 2006) 皆具有良好的反應活性，特別是對燃氣中的 CH₄ 和 CO。而 Fe 基載氧體在使用上，因其化學特性使實驗過程中不易有碳形成 (Cho et al., 2005)，且無硫化物或硫酸鹽形成之危險 (Jerndal et al., 2006)。

在 Fe 基載氧體之載體目前常見的有 Al₂O₃、MgAl₂O₄、SiO₂、Ti₂O、Zr 基等，其中 Al₂O₃ 是最常見，可提升載氧體之氧運輸能力，形成 FeAl₂O₄。以 Fe 基為主之材料，與 CO 及 H₂ 反應良好，但 Fe₂O₃/SiO₂ 例外，因為會形成惰性之矽酸鐵。目前 Fe 基載氧體已在實驗室 TGA 和流化床反應器進行實驗，主要使用氣態燃料進行 CLC 的應用，但是仍需測試其連續循環單元，獲得更多粒子循環資訊。

Abad et al. (2007c) 使用冷凍造粒方式製成 60 wt% Fe₂O₃ 與 Al₂O₃ 的載氧體，在操作溫度為 800-900°C 之 300 W_{th} 連續式反應器中，通入天然氣或合成氣進行 40 hr 試驗，實驗結果顯示載氧體的活性和粒子大小變化不大，且無積碳及燒結現象，由實驗結果可知此載氧體適用於合成氣且燃燒效率達 99% (Ortiz et al., 2010)。使用浸漬於 Al₂O₃ 中的 Fe 基載氧體，以 500 W_{th} CLC 裝置通入變壓吸附 (Pressure-Swing Adsorption, PSA) (CH₄、CO、CO₂ 和 H₂) 的尾氣模擬燃燒行為，進行 50 小時試驗。實驗結果無碳形成、聚結及去流體化的問題。

CLC 在固態燃料應用中，主要使用純 Fe 氧化物做為載氧體，應用於 TGA 及批式反應器中，其中 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 在流體化床表現優良 (Leion et al., 2007)，而 Fe_2O_3 負載於 Fe_3O_4 粒子上的載氧體，經 20 次氧化還原後發現其反應性喪失 (Gao et al., 2009)。

低成本材料應用於 CLC 中近年來受到關注，由於天然礦物或工業廢棄物具有良好的反應性且成本低廉，故有希望可以將其利用 (Leion et al., 2009b; Fossdal et al., 2011)。

Fe 基載氧體具有較高的載氧能力、耐高溫 and 抗積碳性能，且來源廣泛、廉價易得，對環境沒有污染，但是較低的反應活性是 Fe 基載氧體面臨的最大挑戰 (Li et al., 2009; Huang et al., 2014)。Ni 基載氧體雖然具有較高的反應活性，但其反應過程中易燒結、易產生積碳，且具有一定的毒性，這些缺點阻礙了此類載氧體的發展和應用。目前針對單金屬氧化物在化學鏈燃燒過程中存在的不足，越來越多的研究者青睞於開發由多金屬氧化物組成的混合載氧體或者多金屬複合氧化物，因為多元金屬氧化物能顯著提高載氧體的反應活性，並有效降低積碳的產生。Huang et al. (2016) 之研究將 Fe_2O_3 和 NiO 製備成 Fe-Ni 複合氧化物，將其用作化學鏈燃燒的載氧體取得了很好的效果，並將 Fe-Ni 複合氧化物良好的反應活性歸因於一種新物相鐵酸鎳 (NiFe_2O_4) 的生成。經過實驗測試，證明 NiFe_2O_4 載氧體具有比 Fe_2O_3 更高的反應活性。

鈦鐵礦目前已被廣泛地做為載氧體使用，主要由 $\text{FeTiO}_3(\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2)$ 組成，而又以挪威和澳大利亞所產鈦鐵礦的活性優於南非鈦鐵礦，南非鈦鐵礦會呈現燒結之趨勢 (Azis et al., 2010)。比較多種天然礦物或工業廢棄物後，挪威鈦鐵礦因其與固態或氣態

燃料之反應性較高，故常被拿來使用 (Leion et al., 2009a; Leion et al., 2009b)。雖然鈦鐵礦粒子初始反應性差，但經過幾次氧化還原循環激活後，鈦鐵礦粒子之孔隙率及反應性增加，被隨著增加對於 H_2 、 CO 和 CH_4 之反應 (Adánez et al., 2010)。發現激活鈦鐵礦的氧化還原次數是根據在每次循環燃料氣體達到的還原程度，最終達到恆定的反應活性；假使當固體轉化率較小時 (低於 20%)，輸氧能力幾乎不受週期次數的影響 (Cuadrat et al., 2011)，但當固體轉化率變化較高時 (約 50%)，輸氧能力由原本 4% 降至 2.1%，因為在 100 次氧化還原反應循環後鐵會逐漸由鈦脫離 (Adánez et al., 2010)。

鈦鐵礦於使用各種固體燃料的連續操作 CLC 系統中分析其性能，在火力發電範圍在 $500 W_{th}$ (Cuadrat et al., 2011) 和 $10 kW_{th}$ (Berguerand and Lyngfelt, 2008a;b) 設備進行。由 $10 kW_{th}$ CLC 設備獲得的結果得知，其較低磨損和燒結特性和市場價格低廉，對 iG-CLC 是一個最佳選擇。

鈦鐵氧化物通常以鈦鐵礦 ($FeTiO_3$) 的形式存在，由於為一天然載氧體及其價格較低，故被廣泛應用許多化學迴路系統 (Knutsson and Linderholm, 2015; Abad et al., 2011; Leion et al., 2008)。相較於其他合成載氧體，鈦鐵礦具有足夠的反應性，以及可接受的短時間操作磨損。但是在長期使用時發現鈦鐵礦顆粒破碎增加，造成更高的磨損，其原因為經過長時間的氧化還原循環之後，鈦鐵礦內反應引起的結構變化。研究發現，經過 16 次循環後，即出現富 Fe 和富 Ti 相偏析 (phase segregation) 之現象，使結晶出現不均勻以及孔隙率增加，進而降低其強度。為改善此問題，范良士院士的研究團隊近期提出以鋁基骨架包裹鈦鐵礦之合成載氧體 (Al-based skeleton encapsulated

iron-titanium oxide) (Chung et al., 2017)，以 TGA 進行 3000 循環之測試，發現其仍維持相當之反應能力，且經高溫高壓之耐磨測試，亦發現其具有相當高之抗磨損能力，因而使化學迴路之應用，更往商業化邁進。

(七) 化學迴路技術發展

雖然在 1950 年就有生產純 CO₂ 方法的專利(Lewis and Gilliland., 1954)，但 CLC 原理卻在 1980 年由 Richter 和 Knoche (1983) 提出使用兩個相互連接的流體化床，藉此提高燃燒過程的熱效率，直到 90 年代此程序才被視作捕獲 CO₂ 的方式 (Ishida and Jin, 1994)。

目前全球大多數 CLC 工廠皆在常壓條件下，使用兩個相互連接的流體化床所構成。將流體化床與 CLC 結合的重要優點是 CFB 技術屬於成熟的技術，比起如：固體燃料燃燒（煤、生質物和廢棄物）或流體化催化裂化 (Fluid Catalytic Cracking, FCC)。有關於氣態燃料的 CLC 的文獻範圍從小規模 10 kW_{th} 在 Chalmers University of Technology 和 Institute of Carboquímica (ICB-CSIC)，到大規模 120 kW_{th} 先導級工廠在 Vienna University of Technology，如表 3.3 和圖 3.6 所示，主要營運係用氣態燃料甲烷與天然氣操作。

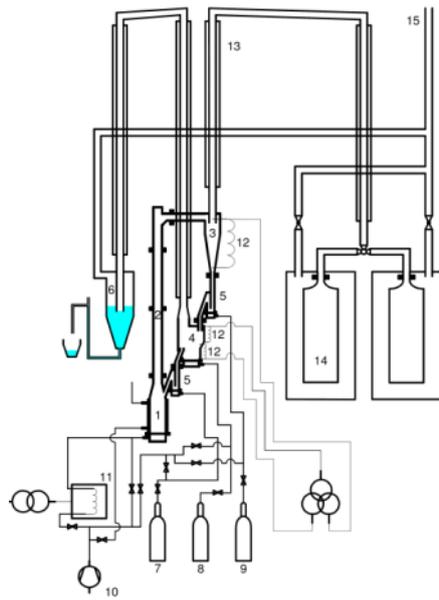
在 CHALMERS 有建立規模 10 kW_{th} 的原型 (prototypes)，使用 Ni 和 Fe 為基質的載氧體，以天然氣為燃料成功操作超過 1,300 hr (Lyngfelt and Thunman, 2005; Johansson et al., 2006; Linderholm et al., 2008; Linderholm et al., 2009b)，這群學者用同一批 Ni 為基質的載氧體成功操作超過 100 hr，首次展現 CLC 技術長期運作前景，在該單元中還進行使用 Ni 為基質的載氧體的長期試驗 (> 1000)，並以載氧體相對的反應性和物理特性評估顆粒的完整性，結果顯示燃料

轉化率高達 98-99%，使用過的載氧體變化有限。在 ICB-CSIC 規模 10 kW_{th} 的 CLC 設備，Cu 為基質以浸漬法含浸 Al₂O₃ 的載氧體，用甲烷作為燃料成功運作 120 小時、200 小時 (Adánez et al., 2006; de Diego et al., 2007)。設計 CLC 設備時，令固體在兩個反應器中的循環流速能簡單調整且可精準控制，並可完全控制將甲烷轉化成 CO₂ 和 H₂O 的反應。雖然在 CLC 運作的前 50 小時有些許 CuO 損失，但反應器能在 800°C 正常運作，載氧體沒有去活性 (deactivation) 或燒結現象。

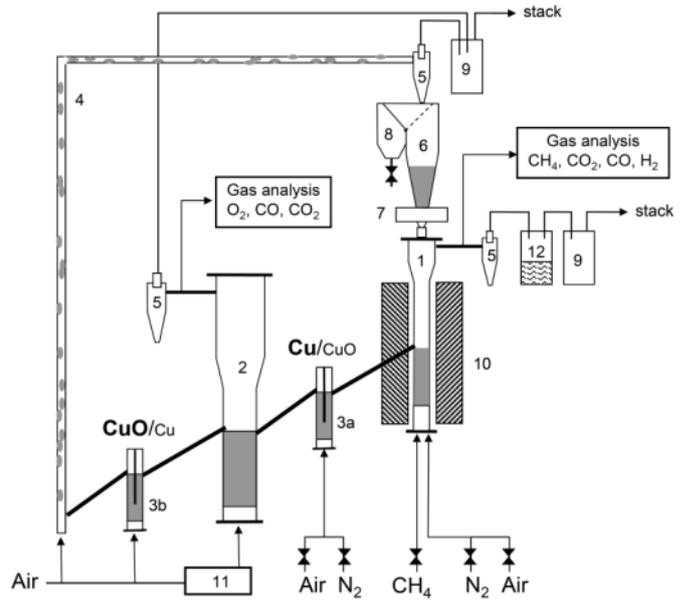
IFP-France 和 TOTAL 用 Ni 為基質的載氧體操作規模 10 kW_{th} 單元的 CLC 設備，以甲烷當作燃料達到較高的轉化率，將甲烷轉變為 CO₂ (Rifflart et al., 2010)。

中國西安交通大學一台加壓式 CLC 最高溫度達 950°C、壓力維持在 0.3 MPa 與焦爐煤氣 (coke-oven gas) 連續運作 15 小時，使用以 MgAl₂O₄ 為基質的 Fe₂O₃/CuO 載氧體，其具有高反應性、不易燒結與抗破碎 (fragmentation)，燃料最大轉化率為 92.3% (Wang et al., 2010)。

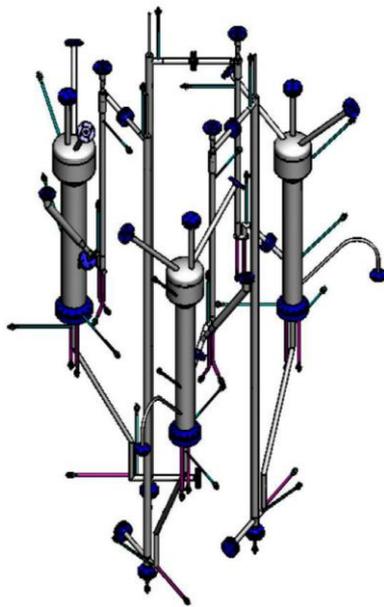
ALSTOM 公司則設置一台規模 15 kW_{th} 的動力鍋爐，以天然氣為燃料，針對不同氧化鎳載氧體，在兩個相互連接的循環流體化床中進行磨損行為之研究 (Mattisson et al., 2009)。



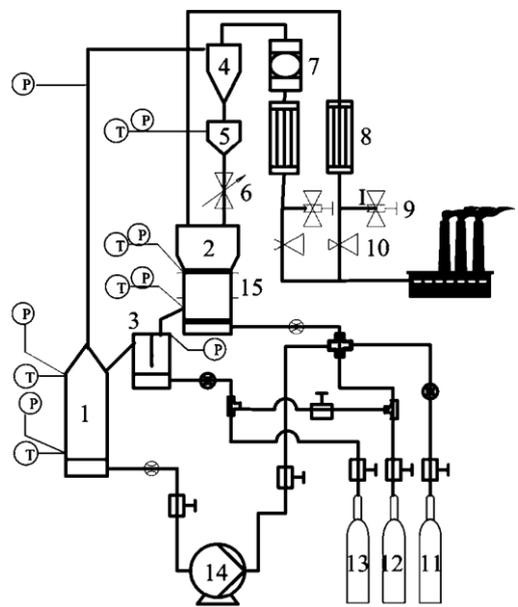
10 kW_{th} 固態燃料
(CHALMERS)
(Fang et al., 2009)



10kWth CLC 氣態燃料 (ICB-CSIC)
(Adánez, et al., 2006)

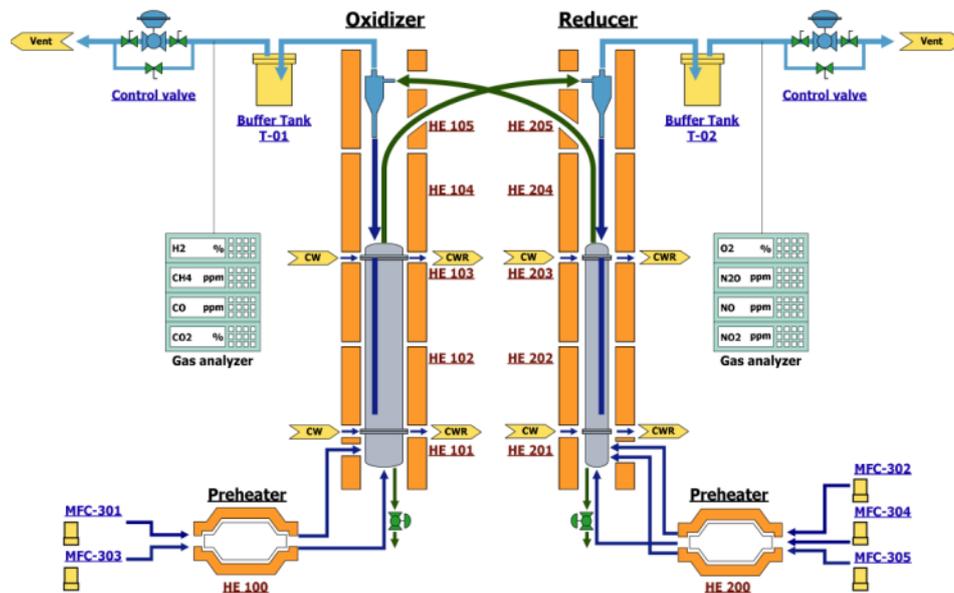


10kWth 氣態燃料 (IFP-TOTAL)
(Riffart et al., 2010)

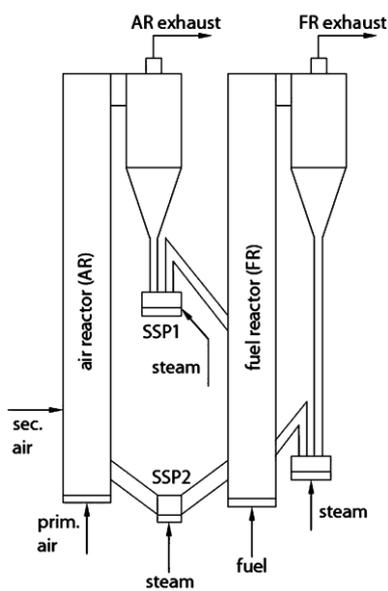


10 kWth 氣態燃料
(Xi'an Jiaotong University)
(Wang et al., 2010)

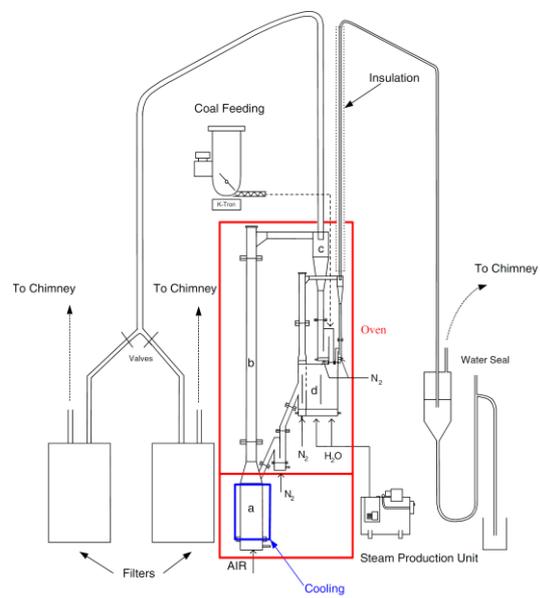
圖 3.6. 固態和氣態燃料 CLC 示範廠



50kWth KIER-2 CLC 氣態燃料 (KIER)
(Ryu, H. J. et al., 2010)

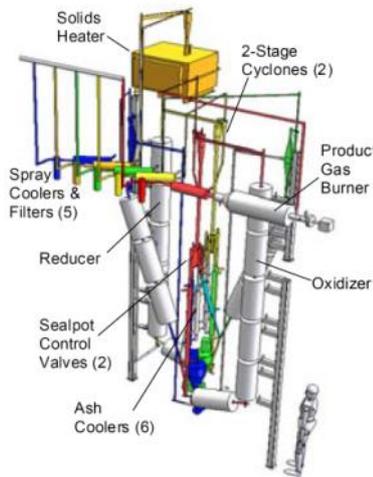


120 kWth 氣態燃料
(TUWIEN)
(Kolbitsch et al., 2009)



10 kWth 固態燃料 (CHALMERS)
(Berguerand and Lyngfelt, 2008)

圖 3.6. 固態和氣態燃料 CLC 示範廠 (續)

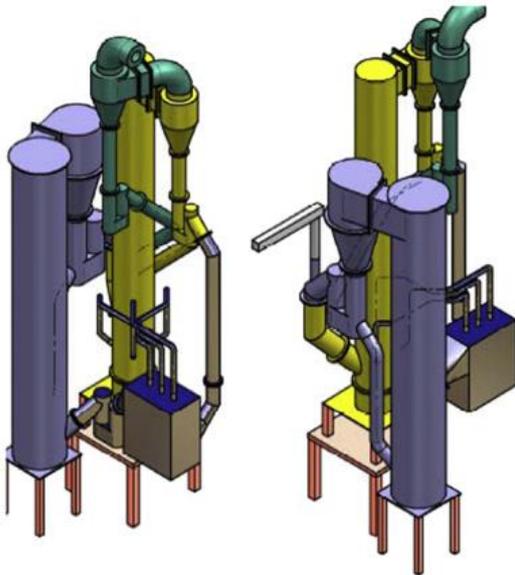


Chemical Looping Pilot Plant

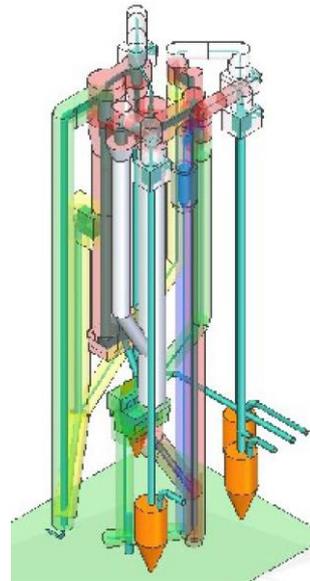
- **Designed and Built by Alstom**
- **Allows Testing of Individual Loops and Processes**
- **3 Year Successful Test Program – Completed**
- **All Chemistry/Rates Verified**
- **Automatic Control Concepts Successfully Tests**



65 kW_{th} 固態燃料 (ALSTOM)
(Shen et al., 2009)



1 MW_{th} 固態燃料 (TUD)
(Beal et al., 2010)



3 MW_{th} 固態燃料 (ALSTOM)
(Andrus et al., 2010)

圖 3.6. 固態和氣態燃料 CLC 示範廠

表 3.3 各種化學迴路裝置

Location	Unit size kWth	Configuration	Fuel	Oxygen-carrier	Operation time hours ^a	References
Gaseous fuels						
Chalmers University of Technology, CHALMERS, Sweden	10	Interconnected CFB-BFB	n.g.	NiO, Fe ₂ O ₃	1350	Lyngfelt and Thunman (2005); Linderholm, et al. (2008); Linderholm et al. (2009) ; Johansson, M. et al. (2006)
Institute of Carboquimica, ICB-CSIC, Spain	10	Interconnected BFB-BFB	CH ₄	CuO	200	Adánez et al. (2006); de Diego et al. (2007)
IFP-Total, France	10	Interconnected BFB-BFB-BFB	CH ₄	NiO	n.a.	Rifflart et al. (2010)
Xi'an Jiaotong University, China	10	Interconnected Pressurised CFB-BFB	Coke oven gas	Fe ₂ O ₃ /CuO	15	Wang et al. (2010)
ALSTOM Power Boilers, France	15	Interconnected CFB-BFB	n.g	NiO	100	Mattisson et al. (2009)
Korean Institute of Energy Research, KIER, Korea	50	Interconnected CFB-BFB (KIER-1) BFB-BFB (KIER-2)	CH ₄	NiO, CoO	28	Ryu et al. (2004a); Ryu et al. (2004b); Ryu et al. (2010a); Ryu et al. (2010b)
			CH ₄ , CO, H ₂	NiO, CoO	300	
Technical University of Viena, Tuwien, Austria	120 (CLC)	DCFB	CH ₄ , CO, H ₂	NiO, ilmenite NiO	>90	Kolbitsch et al. (2009); Kolbitsch et al.(2010); Bolhàr-Nordenkampf et al. (2009); Pröll, T. et al. (2010)
	140 (CLR)		CH ₄		20	
Solid fuels						
Chalmers University of Technology, Chalmers, Sweden	10	Interconnected CFB-BFB	Coal, petcoke	ilmenite	90	Berguerand and Lyngfelt (2008) ; Berguerand and Lyngfelt (2009)
Southeast University, China	10	CFB-spouted bed	Coal, biomass	NiO, Fe ₂ O ₃	130	Shen et al. (2009a); Shen et al. (2009b)
Ohio State University (OSU) Ohio, USA	25	Interconnected Moving bed-Entrained bed	Coal	Fe ₂ O ₃	n.a.	Fan, (2010)
ALSTOM Windsor, Connecticut, USA	65	Interconnected CFB-CFB	Coal	CaSO ₄	n.a.	Andrus et al. (2009)
Darmstadt University of Technology, TUD, Germany	1 MWth	Interconnected CFB-CFB	Coal	ilmenite	Operational in 2011	Beal et al. (2010); Ströhle et al. (2010)
ALSTOM Windsor, Connecticut, USA	3 MWth	Interconnected CFB-CFB	Coal	CaSO ₄	Operational in 2011	Andrus et al. (2009) ; Andrus et al. (2010)

韓國能源研究組織 (Korea Institute of Energy Research) 利用規模 $50 \text{ kW}_{\text{th}}$ 的 CLC 設備 KIER-1, 使用鎳和鈷之氧化物為載氧體, 以天然氣為燃料運作 28 小時 (Ryu et al., 2004a; Ryu et al., 2004b); 同一群學者製作同規模的第二代機型, KIER-2, 使用鎳和鈷之氧化物為載氧體, 以天然氣與合成氣為燃料運作 300 小時 (107), 第二代機型省去曲折封(loop-seals)、上升管(riser)和傳輸管(transport lines), 在每個反應器中固體流量控制使用獨立的固體注射噴嘴, 經過長時間操作發現能維持在高轉化率且固體能穩定而平穩地循環。

維也納科技大學一台雙流體化床試驗工廠, TUWIEN, 規模 $120 \text{ kW}_{\text{th}}$ 的 CLC 設備, 使用甲烷和合成氣為燃料, 以 Ni 為基質的載氧體和天然礦物 (鈦鐵礦) 為載氧體進行試驗, 已有操作超過 90 小時的經驗 (Bolhàr-Nordenkamp et al., 2009), 而在 CHALMERS 規模 $10 \text{ kW}_{\text{th}}$ 設備以甲烷為燃料有幾乎相同的轉化率 (Linderholm et al., 2009b), 並發現鈦鐵礦具有潛力成為富氫燃料的載氧體。

在 TUWIEN 使用一台規模 $140 \text{ kW}_{\text{th}}$ 的設備以 Ni 為基質的載氧體, 甲烷為燃料, 評估化學迴路重組程序 (a-CLR) 的潛力 (Pröll et al., 2010), 實驗證明甲烷幾乎完全轉化且燃料反應器的煙道氣符合熱力學平衡。

有些學者開始研究關於在 CLC 系統 (iG-CLC process) 使用固態燃料的研究。在 CHALMERS 一台規模 $10 \text{ kW}_{\text{th}}$ 的 CLC 系統, 以鈦鐵礦為載氧體, 使用固態燃料煤炭和石油焦 (Berguerand and Lyngfelt, 2008a; Berguerand and Lyngfelt, 2008b)。結果顯示鈦鐵礦適合在 CLC 系統做載氧體與固態燃料反應, 石油焦的 CO_2 捕獲效率約為 68-87% 低於煤炭的 CO_2 捕獲效率 (82-96%), 是因為石油焦反應性較低的緣

故。作者提出能增加 CO₂ 捕獲效率的方法，其一為優化碳粒子分離器，係將燃料反應器的旋風集塵器所收集的未燃顆粒再次循環，提升分離效果；改善燃料反應器結構以增進載氧體與燃料顆粒的接觸，或者增加燃料顆粒在燃料反應器中的滯留時間。然而在燃料反應器出可處發現有未燃化合物，作者建議在旋風集塵器之後加入氧氣拋光（oxygen polishing）的步驟，係將純氧注入氣流中。

在中國東南大學以示範規模 10 kW_{th} 的 CLC 設備進行研究，設備交聯兩個流體化床，其中燃料反應器為噴流床（spouted-fluidized bed），實驗以鐵的氧化物或 Ni 為基質的載氧體，使用生質物或煤炭為燃料進行試驗 Shen *et al.* (Shen *et al.*, 2009a,b,c)，發現以 Ni 為基質的載氧體因為共沉澱（coprecipitation）的關係，導致床區內燒結使載氧體之反應性劣化（deterioration）。

二、氣化結果-固態燃料(雜木造粒)進料

氣化溫度是影響合成氣組成重要因素之一。本研究氣化溫度為 700°C、T=750°C、T=800°C 及 T=900°C，配合三組氣化氣速變化，各是 2、3，及 4 倍 U_{mf} 。表 3.4 為氣化實驗相關操作參數。使用之燃料為雜木造粒，表 3.5 為其工業及成份分析結果。使用之載氧體為鈦鐵礦 (ilmenite) 粒子，購自三德藥品儀器行，澳洲礦。密度約為 4.7 - 5 g/cm³，平均粒徑為 217.70 μm，屬 B 群粒子，利用前述 U_{mf} 量測法得到最小流體化速度 (minimum fluidization velocity, U_{mf}) = 7.83 cm/s，載氧體成分分析見表 3.6。

表 3.4 氣化實驗相關操作參數

基本參數	
ER = 0.2	
鈦鐵礦使用重量：9 公斤	
稠密床流體化速度：U/ U_{mf} = 1.1	
變動參數	
操作溫度：T = 700°C、750°C、800°C、900°C	
稀疏床流體化速度：U/ U_{mf} = 2、3、4	

表 3.5 雜木造粒性質分析

Ultimate analysis (wt. %, daf)		Proximate analysis (wt. %, a.r.)	
N	0.72	Moisture	9.95
C	49.52	Ash	1.02
H	6.26	Volatile	86.84
S	0.00	Fixed carbon	0.68
O	43.50		
Heating value (MJ/kg, a.r.)			
HHV		17.69	

表 3.6 鈦鐵礦成分分析

成分	比例(wt%)
TiO ₂	62.4
FeO	2.8
Fe ₂ O ₃	31.4
ZrO ₂	0.11
Al ₂ O ₃	0.98
Cr ₂ O ₃	0.11
P ₂ O ₅	0.14
V ₂ O ₅	0.23
MnO	1.04
CaO	0.01
MgO	0.22
SiO ₂	0.69
Nb ₂ O ₅	0.16
S	0.01

(一) 氣化溫度對合成氣組成之影響

氣化溫度對氣化產生合成氣的組成影響甚大，氣化過程主要的影響反應式包括 Boudouard 反應、水煤氣反應、水煤氣轉移反應及甲烷水蒸汽重組反應，由 Ge et al. (2015)所展示的反應過程標準吉布斯自由能(Standard Gibbs free energy)變化如圖 3.7 所示。除水煤氣轉移反應外，Boudouard 反應、水煤氣反應及甲烷水蒸汽重組反應皆隨溫度上升 ΔG° 趨向負值也就是反應趨於自發。如圖 3.7 亦顯示，當溫度超過 800°C 後水煤氣轉移反應 $\Delta G^\circ > 0$ ，Boudouard 反應及水煤氣反應則當溫度超過 700°C 後 $\Delta G^\circ < 0$ ，甲烷水氣重組反應的溫度超過 600°C 後 $\Delta G^\circ < 0$ 。以下將以此為基礎說明氣化溫度上升對產出的氣體組成之影響。

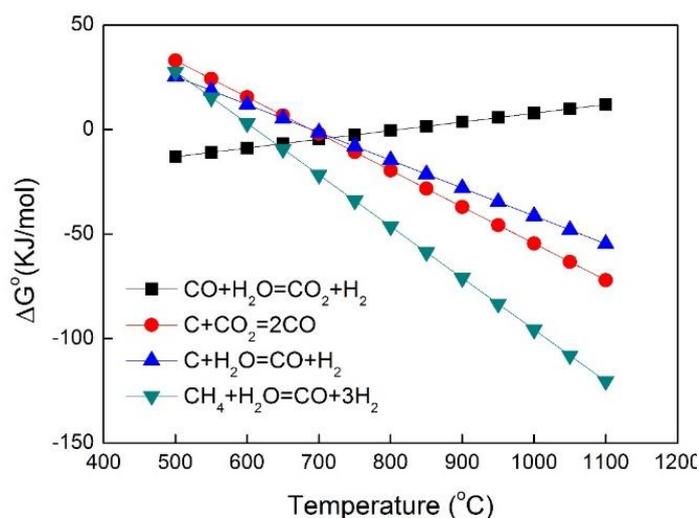


圖3.7 不同溫度下的氣化反應標準吉布斯自由能變化圖 (Ge et al., 2015)

圖 3.8(a)、3.8(b)及 3.8(c)的氣體濃度數據取自燃料反應器所採集的氣體進行分析且結果是扣除氮氣(N₂ free)重新計算而得，共有 700°C、T=750°C、T=800°C 及 T=900°C 四個氣化溫度。可以發現不管固定在哪個 U/U_{mf} 比下，CH₄ 的組成百分比皆隨著氣化溫度上升而下降，配合上段所述的甲烷水蒸汽重組反應會於氣化溫度超過 600°C 後 $\Delta G^\circ < 0$ 的狀況吻合。

若由圖 3.7 標準吉布斯自由能變化圖的結果推測，CO₂ 於氣化溫度高於 800°C 後濃度就應該逐步降低。圖 3.8(c)幾乎符合這個結果，而圖 3.8(a)、3.8(b)位於 7500°C 及 8000°C 之 CO₂ 濃度不降反升，對此本研究做了一個能量應用的假設，由載氧體以 TGA 進行之反應性測試結果，DTG 圖顯示溫度 7500°C 左右有一失重峰，且鈦鐵礦與生質物質量比越大失重峰越大，其需要吸熱來驅動反應的進行。U/U_{mf} 比越小流體化氣速就越慢，生質物就有較長的滯留時間，與鈦鐵礦接觸時間較多，另一方面所有的氣化反應方程式皆是吸熱反應，因此假定 T=750°C、800°C 時能量優先供給生質物的裂解反應，因此

氣化反應就缺乏能量動力，且 $U/U_{mf}=2$ 時因生質物就有較長的滯留時間，促使生質物產生較大的裂解反應，更能明顯表現出裂解優先使用能量的結果。裂解產生的揮發分與通入的空氣產生燃燒，燃燒提升了 CO_2 之濃度，並且 CO 濃度於 $T=800^\circ C$ 時皆未提升甚至減少亦可輔助說明能量應用這個假設。

H_2 濃度比例則是隨氣化溫度上升而上升，推測是生質物裂解及甲烷水蒸汽重組反應之影響。

(二) 氣化氣速對合成氣組成之影響

由圖 3.8 氣化溫度對合成氣組成之影響可發現 $T=750、800^\circ C$ 時反應進行較偏向生質物之裂解反應，且 U/U_{mf} 比越小時這樣的情況越是明顯。因此簡易區分成 $T=700^\circ C$ 氣化反應較強勢， $T=750、800^\circ C$ 時裂解反應較強勢， $T=900^\circ C$ 氣化反應更是明顯提升。

圖 3.9(a)、3.9(c) 分別為 $T=700^\circ C$ 及 $T=900^\circ C$ ， CO 濃度隨 U/U_{mf} 比增加而增加， H_2 濃度隨 U/U_{mf} 比增加而減少，應是 Boudouard 及 Methane formation 氣化反應的顯著表現。而圖 3.9(b) $T=800^\circ C$ 時 CO 及 H_2 濃度之變化趨勢剛好相反，符合 $T=800^\circ C$ 時裂解反應較為強勢之推論。

U/U_{mf} 比之影響體現在滯留時間上， U/U_{mf} 比較低滯留時間就較長。因此 $T=700^\circ C$ 及 $T=900^\circ C$ 氣化反應較強勢的狀態下較長的滯留時間讓氣化反應產出的 CO 再次反應使得 CO 濃度較低， H_2 濃度反而因較長的滯留時間而較高。 $T=800^\circ C$ 裂解反應較強勢的情況下氣化反應弱化，而燃燒是放熱反應不受能量應用影響，因此滯留時間較長使得因燃燒產出較多之 CO_2 。

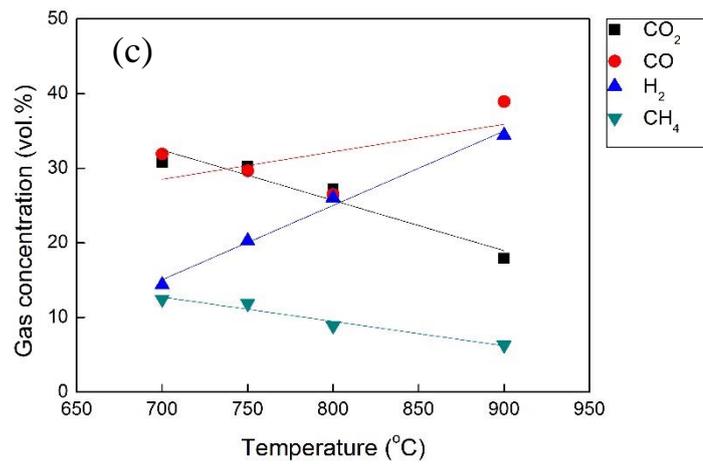
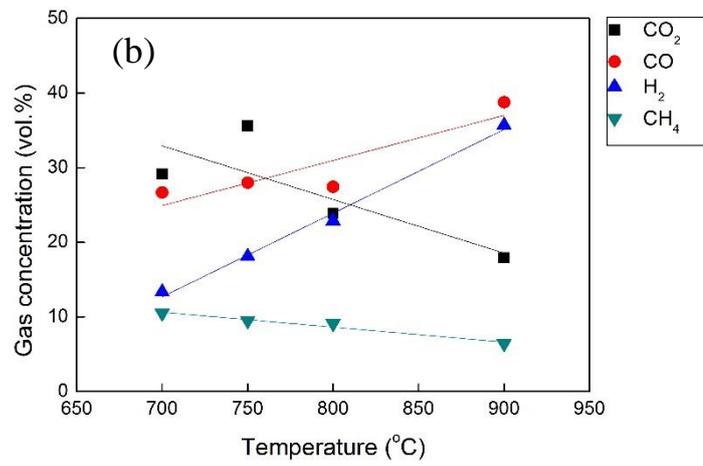
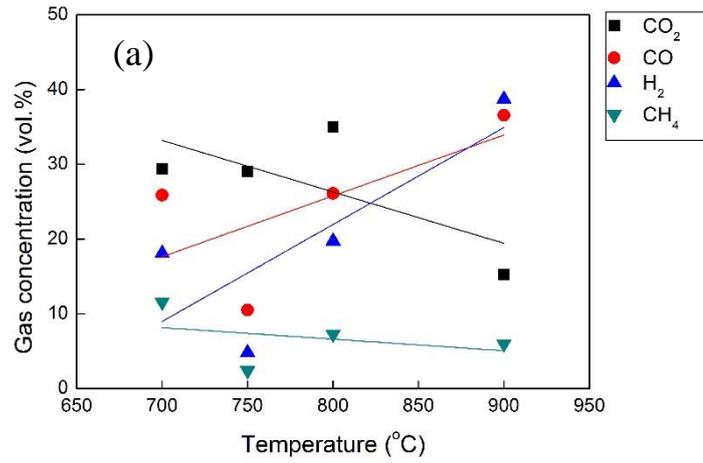


圖3.8 氣化溫度對燃料反應器出口合成氣組成之影響。U/U_{mf} = 2, (b) U/U_{mf} = 3, (c) U/U_{mf} = 4。

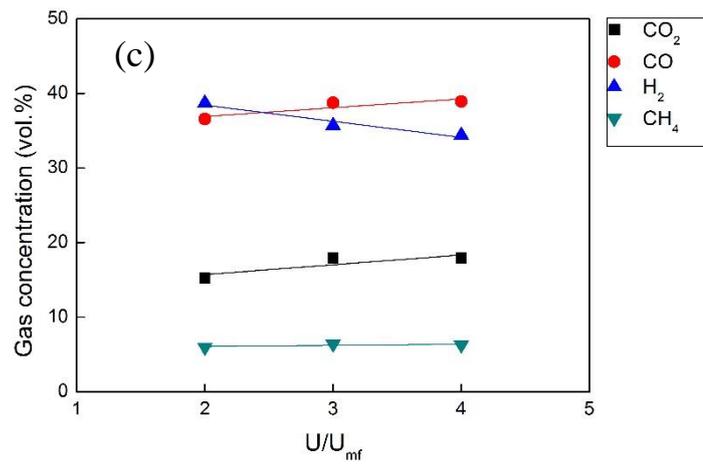
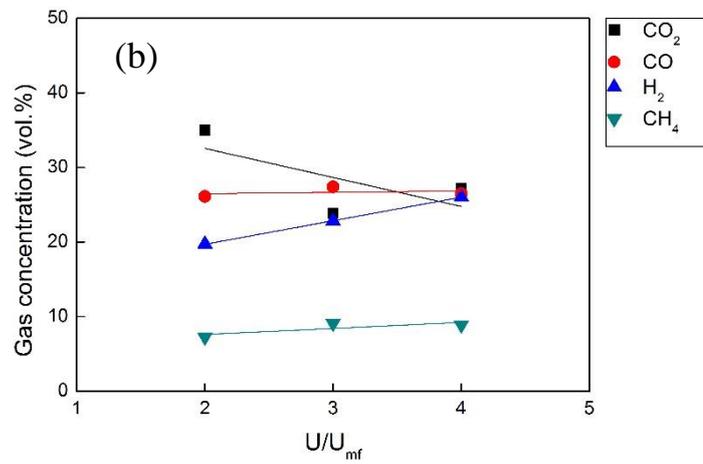
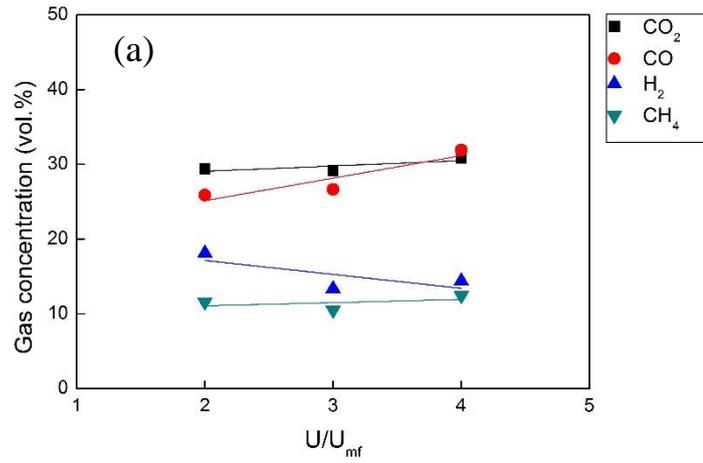


圖3.9 U/U_{mf} 比對燃料反應器出口合成氣組成之影響。(a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C。

(三) 空氣反應器

化學迴路概念裡空氣反應器有著將載氧體氧化的重要任務，Huang et al. (2013) 將經過氣化反應的載氧體通以 9%O₂ 混合 N₂ 的稀氧空氣並將溫度控制於 850°C，檢測排出的氣體中的 CO₂ 與 O₂ 含量。40 分鐘後 CO₂ 濃度趨於零，而 O₂ 濃度趨於穩定，作者認為此時載氧體的晶格氧已完全回復至使用前的狀況。

圖 3.10 為空氣反應器出口測得之 CO₂ 及 O₂ 濃度，並扣除氮氣(N₂ free)所佔比例重新計算而得。所有氣化條件採得的氣體分析結果皆無 CO、H₂，但有微量 CH₄。參考 Huang et al. (2013) 的分析方式，取 O₂、CO₂ 的濃度作圖分析，T=700°C 不論哪個 U/U_{mf} 比皆可發現其 O₂ 濃度皆偏低且 CO₂ 濃度相對較高，配合一開始的載氧體反應性測試結果，說明生質物在這個溫度下自身裂解狀況較差，有部分固體碳粒隨載氧體循環進入空氣反應器中燃燒產生 CO₂。溫度高於 T=750°C，生質物有較佳的自身裂解反應，幾乎可完全由固體轉換成氣體，CO₂ 濃度於 T=750°C 條件下為最低，此時 T=750、800°C 時有一個特別的現象，U/U_{mf}=2 時 N₂ 濃度接近空氣，但 O₂ 濃度卻少了，也沒有燃燒產生的 CO₂，推測 O₂ 氧化了載氧體故濃度因而減少，且氣化溫度 800°C 下 O₂ 濃度減少的更多。另外 T=900°C 條件下產物氣體檢測出的結果很接近空氣的組成，推測載氧體的氧化還原皆會發生於燃料反應器，當載氧體進到空氣反應器就不需要再消耗空氣反應器的氧氣，使得空氣反應器採集的分析氣體幾乎與空氣組成接近。這樣推測是基於燃料反應器也是通入空氣，T=900°C 已超過主要的生質物自身裂解反應溫度，鈦鐵礦已與生質物進行還原程序處於還原態，此時 T=900°C 的環境依然有能力提供能量使的鈦鐵礦於燃料

反應器內再氧化成氧化態，這也是為什麼氣化溫度低於 900°C 的條件無法同時在燃料反應器內進行還原與氧化的動作，因此反應環境允許的狀態下通入的空氣不會只選擇生質物進行氣化反應，亦會與對載氧體氧化。

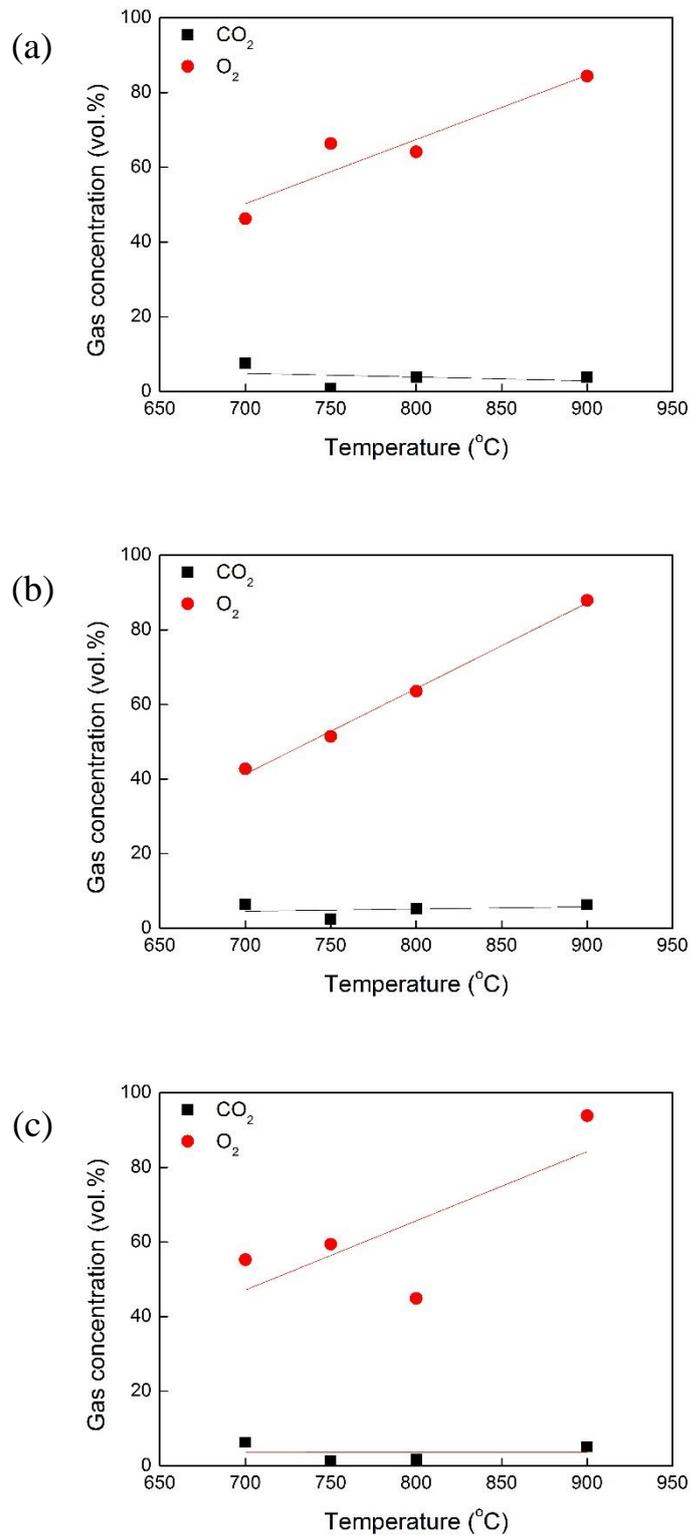


圖 3.10 空氣反應器中氣化溫度對氣體濃度之影響。 (a) $U/U_{mf} = 2$, (b) $U/U_{mf} = 3$, (c) $U/U_{mf} = 4$ 。

三、氣化結果-液態燃料(大豆沙拉油)進料

在液態燃料進料氣化實驗，採用之實驗參數與固態燃料相同，即表 3.4 所示。表 3.7 為大豆沙拉油成分分析結果，與固態燃料不同之處為液態燃料幾乎沒有水分及灰分。圖 3.11 為 $U/U_{mf} = 2$ 時，氣化溫度對合成氣組成之影響。圖 3(a)顯示，CO 濃度隨溫度提高而增加，但 $T=900^{\circ}\text{C}$ 時，CO 濃度卻下降。一般而言，溫度在 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 仍屬於氣化階段，因此 CO 濃度隨溫度提高而增加。而 $T=900^{\circ}\text{C}$ 時，可能燃燒反應增強，因而導致 CO 濃度下降。圖 3.11(b)為 H_2 濃度，其變化趨勢為隨溫度上升而增加，顯示 $T=900^{\circ}\text{C}$ 時仍有氣化反應。圖 3.11(c)為 CO_2 濃度，結果顯示， CO_2 濃度隨溫度上升而增加。如果氣化反應為主要反應， CO_2 濃度應隨溫度上升而下降，因此 CO_2 濃度量測結果，需進一步驗證。圖 3.11(d)為甲烷濃度變化，假晚濃度隨溫度商生而下降，顯示氣化反應為主要反應，符合一般生質物氣化結果之趨勢。

表 3.7 市售大豆沙拉油性質分析

Ultimate analysis (wt. %, daf)		Proximate analysis (wt. %, a.r.)	
N	0.06	Moisture	0
C	78.63	Ash	0
H	12.17	combustible	100
S	0.02		
O	10.43		
Heating value (MJ/kg, a.r.)			
HHV		17.69	

四、結論

1. 生質物於燃料反應器中 $T=750\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的條件時生質物自身裂解反應會優先使用能量，導致氣化反應的進行相較困難。 750°C 時能量更是有限，氣化反應進行的能力更會低於 800°C 時的狀況。
2. 簡易區分 $T=700^{\circ}\text{C}$ 時氣化反應較強勢， $T=750$ 、 800°C 時裂解反應較強勢， $T=900^{\circ}\text{C}$ 氣化反應更是明顯提升。
3. U/U_{mf} 比之影響體現在滯留時間上， U/U_{mf} 比較低滯留時間就較長。 $T=700^{\circ}\text{C}$ 及 $T=900^{\circ}\text{C}$ 氣化反應較強勢的狀態下較長的滯留時間讓氣化反應產出的 CO 再次反應使得 CO 濃度較低， H_2 濃度反而因較長的滯留時間而較高。 $T=800^{\circ}\text{C}$ 裂解反應較強勢的情況下氣化反應弱化，而燃燒是放熱反應不受能量應用影響，因此滯留時間較長使得因燃燒產出較多之 CO_2 。
4. $T=700$ 、 900°C 氣化反應較強勢的條件下 CO 與 H_2 之產率就相對得多，而 $T=750$ 、 800°C 裂解反應較強勢的情況就顯得不利於合成氣的產出。
5. $T=700$ 、 800°C 時的合成氣 CO_2 產量皆高於 CO 與 H_2 ，當 $T=900^{\circ}\text{C}$ 產出的合成氣可得到較良好的收益成效。
6. 氣化溫度 700°C 時有部分固體碳粒隨載氧體循環進入空氣反應器中燃燒產生 CO_2 ， $T=750$ 、 800°C 時 O_2 濃度減少，而 CO_2 濃度未增加，推測 O_2 氧化了載氧體故濃度因而減少，氣化溫度達 900°C 鈦鐵礦於燃料反應器內就會氧化回復氧化態，因此 $T=900^{\circ}\text{C}$ 下空氣反應器採集之合成氣組成與空氣相近。

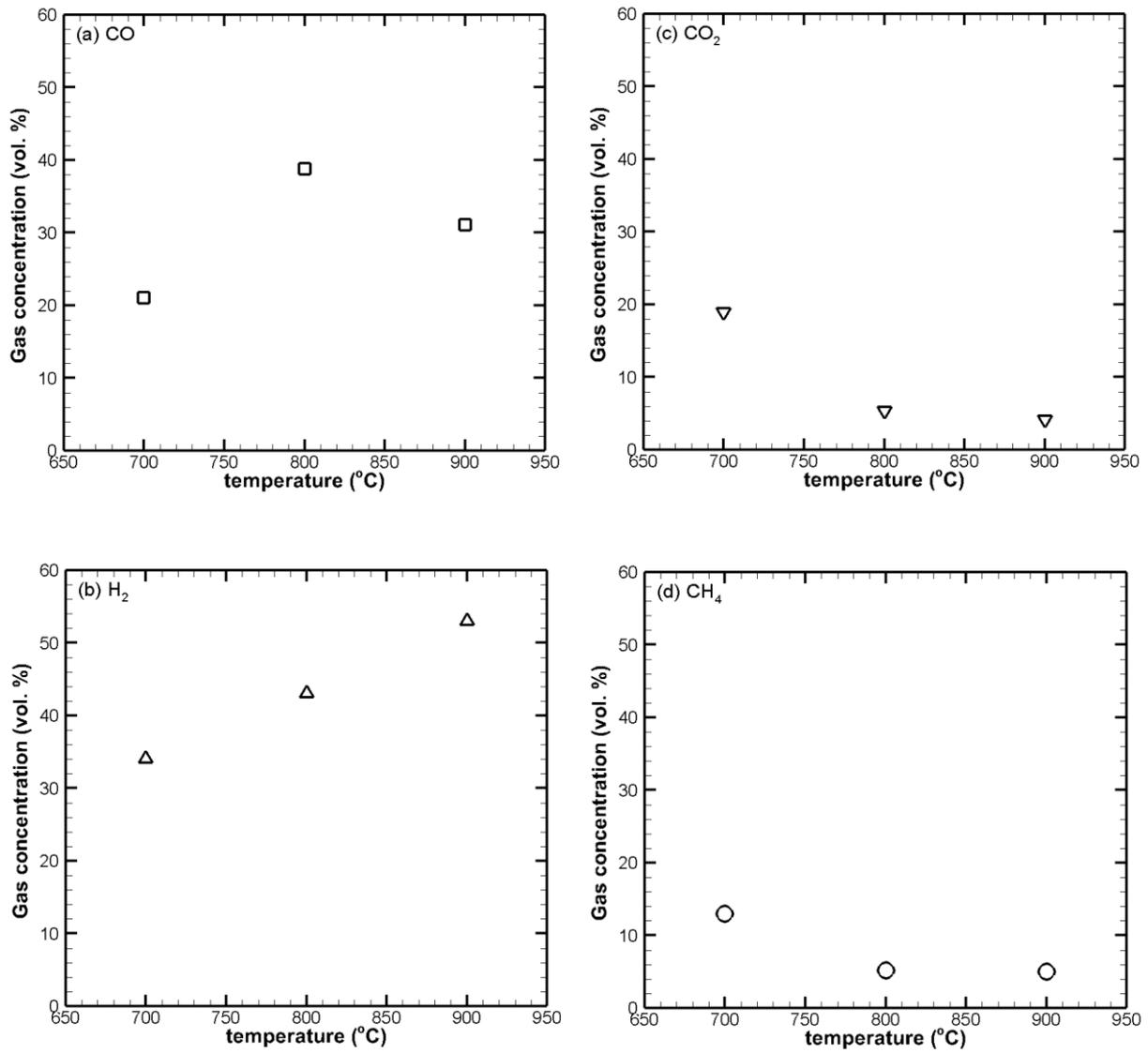


圖3.11 氣化溫度對液態燃料反應器出口合成氣組成之影響。
 $U/U_{mf} = 2$

肆、参考文献

- Adanez, J., A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan and F. Luis (2012) Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. A review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38: 215–282.
- Adánez, J., L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán and A. Abad (2004) Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuel* 18: 371-377.
- Adánez, J., P. Gayán, J. Celaya, L. F. de Diego, F. García-Labiano and A. Abad (2006) Chemical looping combustion in a 10 kW prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: effect of operating conditions on methane combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45: 6075-6080.
- Abad, A. F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán and J. Adánez (2007a) Reduction kinetics of Cu-, Ni- and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO+H₂) for chemical-looping combustion. *Energy Fuel* 21: 1843-1853.
- Abad, A., J. Adánez, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán and J. Celaya (2007b) Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe- and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science* 62: 533-549.
- Abad, A., T. Mattisson, A. Lyngfelt and M. Johansson (2007c) The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor. *Fuel* 86: 1021-1035.
- Abad, A., J. Adanez, A. Cuadrat, F. García-Labiano, P. Gayan and L. F. deDiego (2011) Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science* 66: 689-702.
- Anthony, E. J. (2008) Solid looping cycles: a new technology for coal conversion. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47:1747-1754.
- Adánez, J., C. Dueso, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán and A. Abad (2009) Methane combustion in a 500 Wth chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Energy Fuel* 23: 130-142.
- Adánez, J., A. Cuadrat, A. Abad, P. Gayán, L.F. de Diego and F. García-Labiano (2010) Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion. *Energy Fuel* 24: 1402-1413.
- Azis, M.M., E. Jerndal, H. Leion, T. Mattisson and A. Lyngfelt (2010) On the evaluation of synthetic and natural ilmenite using syngas as fuel in chemical-looping combustion (CLC). *Chemical Engineering*

- Research and Design 88: 1505-1514.
- Berguerand, N. and A. Lyngfelt (2008a) Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuels - Testing with South African coal. *Fuel* 87: 2713-2726.
- Berguerand, N. and A. Lyngfelt (2008b) The use of petroleum coke as fuel in a 10 kW chemical-looping combustor. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2: 169-179.
- Bolhàr-Nordenkamp, J., T. Pröll, P. Kolbitsch and H. Hofbauer (2009) Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW unit. *Energy Procedia* 1: 19-25.
- Brown, T. A., J. S. Dennis, S. A. Scott, J. F. Davidson and A. N. Hayhurst (2010) Gasification and chemical looping combustion of a lignite char in a fluidized bed of iron oxide. *Energy Fuel* 24: 3034-3048.
- Cho, P., T. Mattisson and A. Lyngfelt (2005) Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44: 668-676.
- Cao, Y., B. Casenas and W. P. Pan (2006) Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier. *Energy Fuel* 20: 1845-1854.
- Cao, Y. and W. P. Pan (2006) Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 1. Process analysis. *Energy Fuel* 20: 1836-1844.
- Cho, P., T. Mattisson and A. Lyngfelt (2006) Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45: 968-977.
- Chung, C., L. Qin, V. Shah and L. S. Fan (2017) Chemically and physically robust, commercially viable iron-based composite oxygen carriers sustainable over 3000 redox cycles at high temperatures for chemical looping applications. *Energy Environ. Sci.* 10: 2318-23.
- Corbella, B. and J.M. Palacios (2007) Titania-supported iron oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane. *Fuel* 86: 113-122.
- Cuadrat, A., A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego and J. Adánez (2011) The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500 kWth Chemical-Looping Coal Combustion unit. *International*

- Journal of Greenhouse Gas Control 5: 1630-1642.
- de Diego, L. F., F. García-Labiano, J. Adáñez, P. Gayán, A. Abad, B. M. Corbella and J. M. Palacios (2004) Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 83: 1749-1757.
- de Diego, L. F., F. García-Labiano, P. Gayán, J. Celaya, J.M. Palacios and J. Adáñez (2007) Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO-Al₂O₃ oxygen carrier. *Fuel* 86: 1036-1045.
- Dahl, I., E. Bakken, Y. Larring, A. Spejelkavik, S. Hakonsem and R. Blom (2009) On the development of novel reactor concepts for chemical looping combustion. *Energy Procedia* 1: 1513-1519.
- Fan, L. S., L. Zeng and S. W. Luo (2015) Chemical-looping technology platform. *AIChE J.* 61: 2-22.
- Forero, C.R., P. Gayán, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad and J. Adáñez (2011) CuO-High temperature behaviour of a CuO/ γ Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5: 659-677.
- Fossdal, A., E. Bakken, B.A. Øye, C. Schøning, I. Kaus, T. Mokkelbost and Y. Larring (2011) Study of inexpensive oxygen carriers for chemical looping combustion. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5: 483-488
- Gao, Z., L. Shen, J. Xiao, M. Zheng and J. Wu (2009) Analysis of reactivity of Fe-based oxygen carriers with coal during chemical-looping combustion. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 37: 513-520.
- García-Labiano, F., J. Adáñez, L.F. de Diego, P. Gayán and A. Abad (2006) Effect of pressure on the behaviour of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuel* 20: 26-33.
- García-Labiano, F., P. Gayán, J. Adáñez, L. F. de Diego and C. R. Forero (2007) Solid waste management of a chemical-looping combustion plant using Cu-based oxygen carriers. *Environmental Science and Technology* 41: 5882-5887.
- Gayán, P., L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adáñez, A. Abad and C. Dueso (2008) Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 87: 2641-2650.
- Gayán, P., C.R. Forero, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano and J. Adáñez (2011) *Energy Fuel* 25: 1316-1326.
- Gayán, P., C.R. Forero, A. Abad, L.F. de Diego, F. García-Labiano and J.

- Adánez (2011) Effect of support on the behaviour of Cu-based oxygen carriers during long-term CLC operation at temperatures above 1073 K. *Energy Fuel* 25:1316-1326.
- GMD. Trends in carbon dioxide. NOAA/ESRL, from the World Wide Web: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
- Goeppert, A., M. Czaun, J.-P. Jones, G. S. Prakash and G. A. Olah (2014) Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products - closing the loop. *Chem. Soc. Rev.* 43:7995–8048.
- Hakonsem, S., I. Dahl, M. Stange, A. Spejelkavik and R. Blom (2010) On the development of novel reactor concepts for chemical looping combustion-part 2. In: *Proc 1st Int Conf on Chemical Looping*. Lyon, France.
- Huang, Z., F. He and Y. P. Feng (2013) Characteristics of biomass gasification using chemical looping with iron ore as an oxygen carrier. *Int. J. Hydrogen Energy* 38:14568-75.
- Huang, Z., F. He and Y. P. Feng (2014) Biomass char direct chemical looping gasification using NiO-modified iron ore as an oxygen carrier. *Energy & fuels* 28: 183-91.
- Huang, Z., F. He, D. Chen, K. Zhao, G. Wei, A. Zheng, Z. Zhao and H. Li (2016) Investigation on reactivity of iron nickel oxides in chemical looping dry reforming. *Energy* 116:53-63.
- Ge, H., L. Shen, F. He, F and S. Ju (2015) Experiments on biomass gasification using chemical looping with nickel-based oxygen carrier in a 25kW_{th} reactor, *Applied Thermal Engineering* 85: 52-60.
- IPCC, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, New York, 2013, vol. 1.
- Ishida, M and H. Jin (1994) A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 27: 296-301.
- Iliuta, I., R. Tahoces, G.S. Patience, S. Rifflart and F. Luck (2010) Chemical-looping combustion process: kinetics and mathematical modeling. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 56: 1063-1079.
- IPCC (2007) *Climate change 2007: synthesis report*.
- Jin, H. and M. Ishida (2004) A new type of coal gas fuelled chemical-looping combustion. *Fuel* 83: 2411-2417.
- Jerndal, E., T. Mattisson and A. Lyngfelt (2006) Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and*

- Design 84: 795-806.
- Johansson, E., T. Mattisson and A. Lyngfelt (2006) Use of NiO/NiAl₂O₄ particles in a 10 kW chemical-looping combustor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45: 5911-5919.
- Kronberger, B., E. Johansson, G. Löffler, T. Mattisson, A. Lyngfelt and H. Hofbauer (2004) A two-compartment fluidized bed reactor for CO₂ capture by chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Technology* 27: 1318-1326.
- Knutsson, P. and C. Linderholm (2015) Characterization of ilmenite used as oxygen carrier in a 100 kW chemical-looping, combustor for solid fuels. *Appl. Energy* 157:368–73.
- Kolbitsch, P., T. Pröll, J. Bolhàr-Nordenkamp and H. Hofbauer (2009) Design of a chemical looping combustor using a dual circulating fluidized bed reactor system. *Chemical Engineering Technology* 32: 1-7.
- Lamers, P., R. Hoefnagels, M. Junginger, C. Hamelinck and A. Faaij (2015) Global solid biomass trade for energy by 2020: an assessment of potential import streams and supply costs to North-West Europe under different sustainability constraints. *GCB bioenergy* 7:618–34.
- Lewis, W. K., E. R. Gilliland and W. P. Sweeney (1951) Gasification of carbon metal oxides in a fluidized power bed. *Chemical Engineering Progress* 47: 251-256.
- Lewis, W. K. and E. R. Gilliland (1954) Production of pure carbon dioxide. Patent 2665972.
- Lyngfelt, A., B. Leckner and T. Mattisson (2001) A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation, application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science* 56: 3101-3113.
- Lyngfelt, A. and H. Thunman (2005) Construction and 100 h of operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor. *The CO₂ Capture and Storage Project (CCP) for Carbon Dioxide Storage in Deep Geologic Formations For Climate Change Mitigation, Volume 1 – Capture and Separation of Carbon Dioxide From Combustion Sources*. Chapter 36.
- Leion, H., T. Mattisson and A. Lyngfelt (2007) The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion. *Fuel* 86: 1947-1958.
- Leion, H. A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jerndal and T. Mattisson (2008) The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Research and Design* 86: 1017-1026.

- Linderholm, C., A. Abad, T. Mattisson and A. Lyngfelt (2008) 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen-carrier. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2: 520-530.
- Leion, H., E. Jerndal, B.M. Steenari, S. Hermansson, M. Israelsson, E. Jansson, M. Johnsson, R. Thunberg, A. Vadenbo, T. Mattisson and A. Lyngfelt (2009a) Solid fuels in chemical-looping combustion using oxide scale and unprocessed iron ore as oxygen carriers. *Fuel* 88: 1945-1954.
- Leion, H., T. Mattisson and A. Lyngfelt (2009b) Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Energy Fuel* 23: 2307-2315.
- Li, F. X, H. R. Kim and D. Sridhar (2009) Syngas chemical looping gasification process: oxygen carrier particle selection and performance. *Energy & fuels* 23:4182-89.
- Linderholm, C., A. Lyngfelt, C. Béal, A. Trikkel, R. Kuusink, E. Jerndal and T. Mattisson (2009a) Chemical-looping combustion with natural gas using spray-dried NiO-based oxygen carriers. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations* 3: 67-74.
- Linderholm, C., T. Mattisson and A. Lyngfelt (2009b) Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10 kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel. *Fuel* 88: 2083-2096.
- Manabe, S. and R. T. Wetherald (1980) On the distribution of climate change resulting from an increase in CO₂-content of the atmosphere. *J. Atmos. Sci.* 37:99–118.
- Mattisson, T., M. Johansson and A. Lyngfelt (2004) Multicycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles-Application to chemical-looping combustion. *Energy Fuel* 18: 628-637.
- Metz, B., O. Davidson, H. D. Coninck, M. Loos and L. Meyer (2005) IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge University Press.
- Mattisson, T., M. Johansson and A. Lyngfelt (2006) The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Fuel* 85: 736-747.
- Mattisson, T., F. García-Labiano, B. Kronberger, A. Lyngfelt, J. Adánez and H. Hofbauer (2007) Chemical-looping combustion using syngas as fuel. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1: 158-169.
- Mattisson, T., J. Adánez, T. Proll, R. Kuusik, C. Beal, J. Assink, F. Snijkers and A. Lyngfelt (2009) Chemical-looping combustion CO₂ ready gas power. *Energy Procedia* 1: 1557-1564.

- Mattisson, T., A. Lyngfelt and H. Leion (2009) Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3: 11-19.
- Moldenhauer, P., M. Rydén, T. Mattisson, A. Jamal and A. Lyngfelt (2007) Chemical-looping combustion with heavy liquid fuels in a 10 kW pilot plant. *Fuel Processing Technology* 156:124-37.
- Nandy, A., C. Loha, S. Gu, P. Sarkar, M. K. Karmakar and P. K. Chatterjee (2016) Present status and overview of chemical looping combustion technology. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 59:597–619.
- Ortiz, M., L.F. de Diego, P. Gayán, M.A. Pans, F. García-Labiano, A. Abad and J. Adánez (2010) Hydrogen production coupled with CO₂ capture by chemical-looping using mixed Fe-Ni oxygen carriers. In: *Proc. 1st Int Conf on Chemical Looping*. Lyon, France.
- Perlack, R. D., L. M. Eaton, A. F. Turhollow Jr, M. H. Langholtz, C. C. Brandt, M. E. Downing, R. L. Graham, L. L. Wright, J. M. Kavkewitz and A. M. Shamey (2011) US billion-ton update: biomass supply for a bioenergy and bioproducts industry. Oak Ridge National Lab, Oak Ridge, TN, 2011.
- Pröll, T., J. Bolhàr-Nordenkamp, P. Kolbitsch and H. Hofbauer (2010) Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming- a 140 kW pilot plant study. *Fuel* 89: 1249-1256.
- Puig-Arnabat, M., J. C. Bruno and A. Coronas (2010) Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and sustainable energy reviews* 14:2841-51.
- Richter, H. J. and K. F. Knoche (1983) Reversibility of combustion processes. Efficiency and costing, second law analysis of process. *ACS Symposium Series* 235: 71-85.
- Ryu, H. J., G. T. Jin, D. H. Bae and C. K. Yi (2004a) Continuous operation of a 50 kWth chemical-looping combustor: long-term operation with Ni- and Co-based oxygen carrier particles. *Proc 5th China-Korea Joint Workshop on Clean Energy Technology*, Qingdao University, China, pp: 221-230
- Ryu, H. J., G. T. Jin and C. K. Yi (2004b) Demonstration of inherent CO₂ separation and no NO_x emission in a 50 kW chemical-looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment. In: *Proc 7th Int Conf Greenhouse Gas Control Technology (GHGT-7)*. Vancouver, Canada
- Rifflart, S., A. Hoteit, M. Yazdanpanah, W. Pelletant and K. Surla (2010) Construction and operation of a 10kW CLC unit with circulation configuration enabling independent solid flow control. In: *Proc.*

- 10th Int Conf Greenhouse Gas Technology (GHGT-10). Amsterdam, Netherlands.
- Rydén, M., A. Lyngfelt and T. Mattisson (2010a) Combined manganese/iron oxides as oxygen carrier for chemical-looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU) in a circulating fluidized bed reactor system. In: Proc 10th Int Conf Greenhouse Gas Technology (GHGT-10). Amsterdam, The Netherlands.
- Rydén, M., E. Cleverstam, M. Johansson, A. Lyngfelt and T. Mattisson (2010b) Fe₂O₃ on Ce-,Ca-, or Mg-stabilized ZrO₂ as oxygen carrier for chemical-looping combustion using NiO as additive. American Institute of Chemical Engineers Journal 56: 2211-2220.
- Rydén, M. (2015) Chemical looping combustion of liquid fuels. Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture 287-298.
- Rydén M., P. Moldenhauer, T. Mattisson, A. Lyngfelt, M. Younes, T. Niass, B. Fadhel and J. Ballaguet (2013) Chemical-looping combustion with liquid fuels. Energy Procedia 37:654-61.
- Ryu, H. J., S. H. Jo, Y. Park, D. H. Bae and S. Kim (2010) Long term operation experience in a 50 kWth chemical looping combustor using natural gas and syngas as fuels. In: Proc. 1st Int Conf on Chemical Looping. Lyon, France.
- Son, S. R. and S. D. Kim (2006) Chemical-looping combustion with NiO and Fe₂O₃ in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops. Industrial and Engineering Chemistry Research 45: 2689-2694.
- Scott, A. A., J. S. Dennis, A. N. Hayhurst and T. Brown (2006) In situ gasification of a solid fuel and CO₂ separation using chemical looping. American Institute of Chemical Engineers Journal 52: 3325-3328.
- Serrano, A., F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, A. Abad and J. Adánez (2017) Chemical looping combustion of liquid fossil fuels in a 1 kWth unit using a Fe-based oxygen carrier. Fuel Processing Technology 160:47–54.
- Siriwardane, R and J. Poston (2007) Chemical-looping combustion of simulated synthesis gas using nickel oxide oxygen carrier supported on bentonite. Energy Fuel 21: 1582-1591.
- Shen, L., J. Wu and J. Xiao (2009a) Experiments on chemical looping combustion of coal with a NiO based oxygen carrier. Combustion and Flame 156: 721-728.
- Shen, L., J. Wu, J. Xiao, Q. Song and R. Xiao (2009b) Chemical-looping combustion of biomass in a 10 kW reactor with iron oxide as an

- oxygen carrier. *Energy Fuel* 23: 2498-2505.
- Shen, L., J. Wu, Z. Gao and J. Xiao (2009c) Reactivity deterioration of NiO/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10 kWth reactor. *Combustion and Flame* 156: 1377-1385.
- Shulman, A., C. Linderholm, T. Mattisson and A. Lyngfelt (2009) High reactivity and mechanical durability of NiO/NiAl₂O₄ and NiO/NiAl₂O₄/MgAl₂O₄ oxygen carrier particles used for over 1000 hours in a 10 kW CLC reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48: 7400-7405.
- Toftegaard, M. B., J. Brix, P. A. Jensen, P. Glarborg and A. D. Jensen (2010) Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 36: 581 -625.
- Wang, J. and E. J. Anthony (2008) Clean combustion of solid fuels. *Apply Energy* 85: 73-79.
- Wu, J., L. Shen, J. Hao and H. Gu (2010) Chemical looping combustion of coal in a 1 kWth reactor with iron ore as an oxygen carrier. In: *Proc. 1st Int Conf on Chemical Looping*. Lyon, France.
- Wang, S. G. Wang, F. Jiang, M. Luo and H. Li (2010) Chemical looping combustion of coke oven gas by using Fe₂O₃/CuO with MgAl₂O₄ as oxygen carrier. *Energy & Environmental Science* 3: 1353-1360.
- Xiang, W. and S. Wang (2008) Investigation of gasification chemical looping combustion combined cycle performance. *Energy Fuel* 22: 961-966.
- Yang, J. B., N. S. Cai and Z. S. Li (2007) Reduction of iron oxide as an oxygen carrier by coal pyrolysis and steam char gasification intermediate products. *Energy Fuel* 21: 3360-3368.
- Zhao, M., A. I. Minett and A. T. Harris (2013) A review of techno-economic models for the retrofitting of conventional pulverised-coal power plants for post-combustion capture (PCC) of CO₂. *Energy Environ. Sci.* 6:25-40.
- Zhao, X., H., Zhou, V. S. Sikarwar, M. Zhao, A. H. A. Park, P. S. Fennell, L. Shen and L. S. Fan (2017) Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future. *Energy Environ. Sci.* 10:1885-1910.
- 朱敬平，化學迴圈燃燒技術發展概況簡介，*中興工程季刊*，110，63-72 (2011)。
- 吳耿東、東吟靜、邱耀平、陳柏壯、許弘德，內通式流體化床氣化系統熱模建置操作分析，行政院原子能委員會委核能研究所委託研究計畫報告，NL1050621 (2016)。
- 吳耿東、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)。

吳耿東、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)。

陳柏壯、賴全、簡綉雲、邱耀平、鄭遠中，至 2016 年底化學迴路技術於美國專利之布局現況趨勢分析，中華民國第二十七屆燃燒與能源學術研討會，台中，台灣，621-628 (2017)。

能源局，104 年能源統計手冊，能源局，台北 (2015)。