

國立臺灣大學工學院化學工程學系



碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

以 CFD 耦合反應動力學模擬生質物於氣泡式流化床

反應器之快速熱裂解

Modeling of Biomass Fast Pyrolysis in a Bubbling
Fluidized Bed Using CFD Coupling Reaction Kinetics

廖偉智

Wei-Jhih Liao

指導教授：郭修伯 教授

Advisor: Hsiu-Po Kuo, Professor.

中華民國 110 年 7 月

July 2021



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

以 CFD 耦合反應動力學模擬生質物於氣泡式流化床反應器之
快速熱裂解

Modeling of Biomass Fast Pyrolysis in a Bubbling Fluidized Bed
Using CFD Coupling Reaction Kinetics

本論文係廖偉智(r08524082)在國立臺灣大學化學工程學系完成之
碩士學位論文，於民國 110 年 07 月 13 日承下列考試委員審查通過及
口試及格，特此證明

口試委員：

郭修仁

(簽名)

(指導教授)

林祥泰

黃安妮

系主任、所長

林祥泰

(簽名)

誌謝



本論文得以如期順利完成，首先，衷心感激指導教授郭修伯博士，於 109 年 6 月將我加入粉體與流體操作實驗室。兩年的歲月呼嘯而過，研究生涯中，承蒙教授在數據分析、觀念整合與釐清研究架構的指導，此外，教授撥冗假日時間，不斷給予論文敘述上的建議並監督進度，過程中獲益良多，深致感謝。同時，在模擬操作研究上，感謝黃安婉教授、許婉儀助理與王萱助理的協助，使得本研究有重大的突破。論文口試期間，承蒙口委林祥泰教授與黃安婉教授給予嚴謹的建議，提升論文內容品質，謹此致上由衷的敬意。

此外，非常感激致廷學長，在 109 年暑假給予模擬的教學與提醒，接著，感謝實驗室全體研究生，建丞、令琇、秉鈞、緯峻、煥庭與家佑，不斷給予建議、提醒與鼓勵，透過健身與打籃球一起抒發累積的壓力。期許畢業的夥伴們，未來就業鵬程萬里，而學弟妹們，祝研究順利且獲得突飛猛進的成果。

再者，感謝老天爺讓我如願進入台灣大學，順利完成碩士學位。當然，兩年的研究期間，爸媽給予精神及金援的支助功不可沒，才能讓我無後顧之憂面對挑戰，期許自己未來能夠將碩班所學的發揮得淋漓盡致。最後，將畢業這份喜悅與身邊的親朋好友共享。

偉智 謹致

2021 年 7 月

摘要

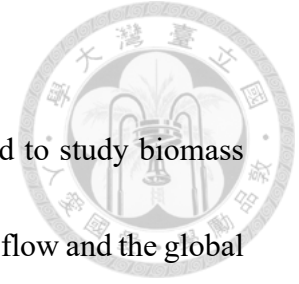


本論文以計算流體力學(Computational Fluid Dynamics, CFD) 歐拉多相流模擬(Eulerian multiphase simulation)氣泡式流體化床中的生質物快速熱裂解行為，並採用了顆粒動力學理論(Kinetic theory of granular flows, KTGF)考慮固體相、Miller and Bellan (1997)反應動力學模型考慮生質物三成分(纖維素、半纖維素、木質部)的二階段熱裂解反應。研究分別採用 3 相模型(混合氣相、床質相、生質物相)與 4 相模型(混合氣相、床質相、生質物相、焦炭相)進行多相流模擬。當氣體流速為 0.36 m/s，3 相模擬、4 相模型、實驗(Xue et al. 2012)的生質油、合成氣和焦炭的質量產率分別為 70.8%、16.1%、13.1%；70.7%、16.2%、13.1%； $71.7 \pm 1.4\%$ 、 $20.5 \pm 1.3\%$ 、 $13.5 \pm 1.5\%$ ，產率模擬結果得到實驗的驗證。細部模擬結果分析，發現現有系統設計有尚未轉化的活化木質素離開反應器，且二次熱裂解於空床區持續發生將生成的生質油裂解為合成氣，導致生質油產率無法再提升。

本研究為了提高生質油產率，嘗試透過改變底部進氣流速改變滯留時間、反應器上半部溫度增加活化木質素一次裂解、或加入螺旋導板增加活化木質素滯留時間。結果顯示，加入螺旋導板、底部進氣流速為 0.56 m/s 時，生質油的產率提高至 75.4%，可較原有操作時的生質油產率提升 6.6%。

關鍵字：計算流體力學、生質物快速熱裂解、歐拉多相模型、氣泡式流體化床

Abstract



Three-dimensional Eulerian multiphase CFD modeling is used to study biomass fast pyrolysis in a bubbling fluidized bed. Kinetic theory of granular flow and the global multi-stage reaction kinetics (Miller and Bellan, 1997) are coupled with the current CFD simulations. When the fluidizing nitrogen velocity is 0.36 m/s, the product yields of tar oil, syngas and char obtained from three-phase modeling (gas mixture, sand and biomass), four-phase modeling (gas mixture, sand, biomass and char) and experimental work (Xue et al. 2012) are 70.8%:16.1%:13.1%, 70.7%:16.2%:13.1%, and $71.7 \pm 1.4\%$, $20.5 \pm 1.3\%$, $13.5 \pm 1.5\%$, respectively. The predicted yields are in good quantitative agreement with the previous experiments. Simulation results indicate that there are two reasons limiting a higher tar-oil yield. Firstly, activated lignin leaves the reactor before pyrolyzing to tar oil. The secondary cracking reaction occurred in the freeboard converts tar oil to syngas. To increase the tar oil yield fraction, we try to alter the entry carry gas velocity, to increase the temperature of reactor upper section and to install a spiral guide. After installing the spiral guide and the entry carry gas velocity being 0.56 m/s, the yield of tar oil increases to 75.4%, which is 6.6% higher than the original design.

Keywords: Computational Fluid Dynamics (CFD), Biomass fast pyrolysis, Eulerian multiphase modeling, Bubbling Fluidized Bed (BFB)

目錄



目錄	i
圖目錄	iii
表目錄	xvi
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	3
2.1 替代能源-生質物	3
2.2 生質物組成	3
2.3 熱處理	5
2.3.1 焙燒 (Torrefaction)	6
2.3.2 氣化 (Gasification)	6
2.3.3 熱裂解 (Pyrolysis)	6
2.4 流體化床	8
2.5 快速熱裂解在流化床的模擬	11
2.5.1 多相流計算模型	11
2.5.2 熱裂解反應動力學模型	13
2.6 文獻中的生質物快速熱裂解的 CFD 模擬	17

第三章 模擬方法	21
3.1 反應器結構和邊界條件.....	22
3.2 尤拉多相流運動模型.....	24
3.3 顆粒動力學模擬.....	29
3.4 反應動力學.....	35
3.5 建模計算方法	39
3.6 後處理.....	40
3.6.1 產率	40
3.6.2 物質分布、運動行為、溫度分布與反應發生	41
第四章 結果與討論	42
4.1 二維模擬.....	42
4.2 三維模擬 (3 相與 4 相)	48
4.3 流體化氣速的影響.....	61
4.4 反應器上半部壁溫的影響.....	95
4.5 加入螺旋導板.....	124
第五章 結論	156
參考文獻	159

圖目錄



圖 2.1 生質物主要組成結構：纖維素、半纖維素、木質素。(Hsu et al. 1980; Huber et al. 2006)	4
圖 2.2 流體化床反應器的種類。(a)氣泡式流體化床 (BFB) (b)循環式流體化 (CFB)。(Gómez-Barea et al. 2010)	10
圖 2.3 計算方法的思維。左邊為 Eulerian 模型，右邊為 Lagrangian 模型。(Authier et al. 2009)	12
圖 2.4 焦炭的重量隨時間變化下，實驗值 (ϕ_1, ϕ_2 為不同熱通量) 和預測值(LM 為 Lagrangian 模型，GM 為 Eulerian 模型) 的比較。(Authier et al. 2009)	12
圖 2.5 二階段生質物熱裂解反應機制。(Miller and Bellan 1997)	13
圖 2.6 Eulerian 模型於多相的設定(混合氣相、生質物相、床質相)、相跟相之間的關係和化學反應程序圖。(Jalalifar et al. 2018)	17
圖 2.7 利用 CFD 預測的結果 (a)反應器牆壁溫度對產率的影響 (b)進氣溫度對產率的影響。(Xiong et al. 2013)	18
圖 2.8 預測各種生質物裂解後產率的分佈情形。(Xue et al. 2012)	19
圖 2.9 使用了 RAN 反應動力學模型預測不同生質物裂解後產率分佈。(Eri et al. 2018)	20
圖 3.1 反應器幾何形狀和邊界條件。	23

圖 3.2 加入螺旋導板之反應器幾何形狀和邊界條件。	23
圖 3.3 二階段生質物熱裂解反應的路徑。(Miller and Bellan 1997)	35
圖 4.1 二維 Eulerian 3 相模型模擬使用(a)網格數 2035、(b)網格數 5725，於反應器出口處監測生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)、與未反應生質物(Unreacted) 質量隨模擬時間的變化。	43
圖 4.2 二維 Eulerian 4 相模型模擬使用(a)網格數 2035、(b)網格數 5725，於反應器出口處監測生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)、與未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。	44
圖 4.3 二維 Eulerian 6 相模型模擬使用(a)網格數 2035、(b)網格數 5725，於反應器出口處監測生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)、與未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。	45
圖 4.4 在網格數 2035 或網格數 5725 下，(a)3 相模擬之生質物相、(b)4 相模擬之焦炭相、與(c)4 相模擬之生質物相，在穩態下瞬時的速度分佈。	46
圖 4.5 在網格數 2035 或網格數 5725 下，6 相模擬之 (a)焦炭相、(b)纖維素相、(c)半纖維素相、(d)木質素相，在穩態下瞬時的速度分佈。	46
圖 4.6 三維 Eulerian 模型 3 相(3P)與 4 相(4P)模擬，生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)、與未反應生質物(Unreacted)質量於 (a)反應器出口端、(b)殘留於反應器內隨模擬時間的變化。	49

圖 4.7 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬所預測的紅橡木與流體化床中熱裂解的產物質量分布圖。	51
圖 4.8 三維 Eulerian 3 相模型，於瞬時穩定狀況下(第 8 秒)，體積分率(a)混合氣體相、與(b)床質相，速度與向量(c)氣體主相、(d)床質相、與(e)生質物相，滯留時間(f)混合氣體相、與(g)生質物相。(黑色粗虛線為緻密區與空床區界線).....	54
圖 4.9 三維 Eulerian 4 相模型，於瞬時穩定狀況下(第 8 秒)，體積分率(a)混合氣體相、與(b)床質相，速度與向量(c)氣體主相、(d)床質相、(e)生質物相、與(f)焦炭相，滯留時間(g)混合氣體相、(h)生質物相、與 (i)焦炭相。(黑色粗虛線為緻密區與空床區界線).....	54
圖 4.10 三維 Eulerian 模型(a)3 相、(b)4 相，穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度變化的分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度).....	56
圖 4.11 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬在穩態狀況之下，各化學反應發生速率隨反應器高度變化的分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)	59
圖 4.12 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬在穩態狀況之下，各成份質量分率隨反應器高度變化的分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)...	60
圖 4.13 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之生質油(Tar)質量流率隨模擬時間的變化。	62

圖 4.14 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下， 監測反應器出口處之合成氣(Syngas)質量流率隨模擬時間的變化。.....	63
圖 4.15 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下， 監測反應器出口處之焦炭(Char)質量流率隨模擬時間的變化。.....	64
圖 4.16 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下， 監測反應器出口處之未反應生質物(Unreacted)質量流率隨模擬時間的變化。 ..	65
圖 4.17 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下， 監測反應器內殘留之生質油(Tar)質量隨模擬時間的變化。	67
圖 4.18 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下， 監測反應器內殘留之合成(Syngas)質量隨模擬時間的變化。	68
圖 4.19 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下， 監測反應器內殘留之焦炭(Char)質量隨模擬時間的變化。	69
圖 4.20 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下， 監測反應器內殘留之未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。	70
圖 4.21 三維 Eulerian 模型，(a)~(d)為 3 相模擬結果、(e)~(h)為 4 相模擬結果。 改變底部流化氣速之產率質量分佈分析。	73
圖 4.22 三維 Eulerian 模型，加入螺旋導板的 3 相(3P)與 4 相(4P)模擬。不同底部 進氣時，床質相於穩定區間內，瞬時(第 8 秒)體積分率分佈。	74

圖 4.23 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.26 \text{ m/s}$ 穩態
狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。 76

圖 4.24 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$ 穩態
狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。 77

圖 4.25 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態
狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。 78

圖 4.26 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態
狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。 79

圖 4.27 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.26 \text{ m/s}$ 穩態
狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側
邊進料的高度)..... 81

圖 4.28 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$ 穩態
狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側
邊進料的高度)..... 82

圖 4.29 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態
狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側
邊進料的高度)..... 83

圖 4.30 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.56$ m/s 穩態
狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側
邊進料的高度)..... 84

圖 4.31 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.26$ m/s 穩態
狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊
界)..... 87

圖 4.32 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.36$ m/s 穩態
狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊
界)..... 88

圖 4.33 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.46$ m/s 穩態
狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊
界)..... 89

圖 4.34 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.56$ m/s 穩態
狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊
界)..... 90

圖 4.35 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.26$ m/s 穩態
狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空
床區邊界)..... 91

圖 4.36 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$ 穩態
狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空
床區邊界)。..... 92

圖 4.37 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態
狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空
床區邊界)..... 93

圖 4.38 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態
狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空
床區邊界)..... 94

圖 4.39 三維 Eulerian 模型 (a)3 相模擬、與 (b)4 相模擬，於不同反應器上半部
壁溫下，監測反應器出口處之生質油 (Tar)質量隨模擬時間的變化。 96

圖 4.40 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁
溫下，監測反應器出口處之合成氣(Syngas)質量隨模擬時間的變化。 97

圖 4.41 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁
溫下，監測反應器出口處之焦炭(Char)質量隨模擬時間的變化。 98

圖 4.42 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁
溫下，監測反應器出口處之未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。
..... 99

圖 4.43 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器內殘留之生質油(Tar)質量隨模擬時間的變化。..... 101

圖 4.44 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器內殘留之合成氣(Syngas)質量隨模擬時間的變化。..... 102

圖 4.45 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器內殘留之焦炭(Char)質量隨模擬時間的變化。..... 103

圖 4.46 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器內殘留之未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。
..... 104

圖 4.47 三維 Eulerian 模型 (a)~(d)3 相模擬、與 (e)~(h)4 相模擬，改變反應器上半部壁溫之產率質量分佈。..... 107

圖 4.48 三維 Eulerian 模型進行 3 相(3P)與 4 相(4P)模擬，於不同反應器上半部壁溫時，穩定區間瞬時(第 8 秒)的床質相體積分率分佈。..... 108

圖 4.49 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 773K 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)..... 110

圖 4.50 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 873K 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)..... 111

圖 4.51 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 973K 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度).....	112
圖 4.52 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 1073K 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度).....	113
圖 4.53 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 773K 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界).....	116
圖 4.54 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫壁溫 873K 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界).....	117
圖 4.55 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫壁溫 973K 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)。	118
圖 4.56 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫壁溫 1073K 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界).....	119

圖 4.57 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 773K 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界).....	120
圖 4.58 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 873K 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界).....	121
圖 4.59 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 973K 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界).....	122
圖 4.60 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 1073K 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界).....	123
圖 4.61 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之生質油(Tar)質量隨模擬時間的變化。 ...	126
圖 4.62 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之合成氣(Syngas)質量隨模擬時間的變化。	127
圖 4.63 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之焦炭(Char)質量隨模擬時間的變化。	128

圖 4.64 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。	129
圖 4.65 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之生質油(Tar)質量隨模擬時間的變化。 ...	131
圖 4.66 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之合成氣(Syngas)質量隨模擬時間的變化。	132
圖 4.67 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之焦炭(Char)質量隨模擬時間的變化。	133
圖 4.68 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之未反應生成物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。	134
圖 4.69 三維 Eulerian 模型 (a)~(c)3 相模擬、與(d)~(f)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速之產率質量分佈。	137
圖 4.70 三維 Eulerian 模型，加入螺旋導板的 3 相(3P)與 4 相(4P)模擬。不同底部進氣時，床質相於穩定區間內，瞬時(第 23 秒與第 18 秒，分別是 V_{N_2} ，為 0.36 m/s 與 0.46 m/s 或 0.56 m/s)體積分率分佈。	138

圖 4.71 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$ 穩態 狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。	140
圖 4.72 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態 狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。	141
圖 4.73 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態 狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。	142
圖 4.74 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} =$ 0.36 m/s 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線 為反應器側邊進料的高度).....	145
圖 4.75 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} =$ 0.46 m/s 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線 為反應器側邊進料的高度).....	146
圖 4.76 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} =$ 0.56 m/s 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線 為反應器側邊進料的高度).....	147
圖 4.77 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} =$ 0.36 m/s 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區 與空床區邊界).....	150

圖 4.78 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)..... 151

圖 4.79 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)..... 152

圖 4.80 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)..... 153

圖 4.81 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)..... 154

圖 4.82 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)..... 155

表目錄



表 2.1 不同熱裂解模式下產物分佈(Bridgwater 2018)。	7
表 2.2 四大類粉體的特色及應用(Grace 1986; Kuo and Huang 2015)。	8
表 2.3 實驗值(ϕ_1 , ϕ_2 為不同熱通量)和預測值(LM 為 Lagrangian 模型，GM 為 Eulerian 模型)的比較。(Authier et al. 2009).....	13
表 2.4 二階段生質物熱裂解之反應常數。(Curtis et al. 1988; Koufopoulos et al. 1991; Di Blasi 2000).....	14
表 2.5 進階複雜型生質物一階與二階段熱裂解反應機制、活化能與阿瑞尼士常數。(Ranzi et al. 2008; Ranzi et al. 2014)	15
表 2.6 生質物組成比例(wt%)。(Xue et al. 2012)	19
表 2.7 不同生質物的組成比例(wt%)。(Blondeau et al. 2012; Authier et al. 2014; Ancacouce et al. 2014)	20
表 3.1 三相(3P)模擬時，各相於 Eulerian 模型中的定義。	25
表 3.2 四相(4P)模擬時，各相於 Eulerian 模型中的定義。	25
表 3.3 六相(6P)模擬時，各相於 Eulerian 模型中的定義。	25
表 3.4 固相的物理參數以及模型選擇。	32
表 3.5 相與相之間熱傳係數及拖曳係數採用的模型。	33
表 3.6 反應器中各物質的物理性質	34

表 3.7 二階段生質物熱裂解參與的 10 條化學反應式(莫爾反應式)。	35
表 3.8 生質物組成份的熱裂解反應動力學參數。(*Curtis et al. 1988; Miller and Bellan 1997)	37
表 3.9 反應物和生成物的標準焓 H_f° 。	38
表 3.10 求解器數值方法模型。	39
表 4.1 本論文不同相數之 2 維 Eulerian 模擬預測之產率分佈(質量分布)與氣體相出口溫度與文獻值的比較。	47
表 4.2 三維 Eulerian 3 相模擬(3P)與 4 相模擬(4P)之質量平衡計算。	50
表 4.3 三維 Eulerian 3 相模擬(3P)與 4 相模擬(4P)預測之產率分佈(質量分布)與氣體相出口溫度與文獻值的比較。	52
表 4.4 三維 Eulerian 模型中，以 3 相模擬與 4 相模擬，於不同底部進氣流速之質量平衡的計算。	71
表 4.5 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於各流速穩態狀況下，混合氣相的平均滯留時間。	75
表 4.6 三維 Eulerian 模型中，以 3 相模擬與 4 相模擬，改變反應器上半部壁溫之質量平衡的計算。	105
表 4.7 三維 Eulerian 模型中，以 3 相模擬與 4 相模擬，在加入螺旋導板後於不同底部進氣流速之質量平衡的計算。	135

表 4.8 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於各流速穩態狀況下，混合氣相的平均滯留時間。	139
表 5.1 以不同邊界條件，採用不同相數(3P 或 4P)之模擬所預測之產物產率(質量分佈)比較表。	157

第一章 緒論



由於人們認知化石能源的供應量不斷減少，以及更加認識其所產生的污染物，人們對環境保護、全球暖化和氣候變化更具敏感性，轉而重視使用可再生能源，助於減少全球溫室氣體排放。以生質物作為一種再生能源製備化學品受到了廣泛關注，與使用微生物將生物質轉化為所需化學品產物的方法相比，生質物的熱化學轉化具有停留時間短，規模大的優勢。透過在無氧環境進行裂解(快速熱裂解)的方式取得再生能源化學品，產物通常分為三類：合成氣體(CO_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2 和 C_2 碳氫化合物)，可冷凝液體(生質油和焦油)、與焦炭。其中，可冷凝液體有最大的優勢可再利用精練化學品受到重視，而可冷凝液體的產率質量取決於熱處理的程度，即反應器內的溫度分佈以及產物在系統內的滯留時間。

生質物熱裂解結合了流體力學、混合、分離、化學反應和熱傳遞，涉及了多數的物理和化學現象。為了瞭解整個反應過程及運動行為，近幾年隨著電腦計算能力提高，由偏微分方程表示的質量、動量與能量的守恆定律精細數學模型，已經可以由電腦數值求解器高效率地計算。計算流體動力學(Computational Fluid Dynamics, CFD)已被廣泛用於設計，優化和預測不同單元操作運作過程中的物理及化學現象。生質物是纖維素、半纖維素、木質素和少量其他有機物的混合物，它們各自以不同的速率、不同的機制和途徑進行熱裂解。本論文以計算流體動力學觀察流化床反應器中複雜的生物質熱裂解反應以及多相流的行為，應用 2 維與

3 維 Eulerian 模型耦合複雜的化學反應，模擬生質物在氣泡式流體化床中的熱裂解行為，並使用 Xue et. al., (2012)文獻中的實驗結果進行模擬驗證。

有別於其它文獻的 3 相(混合氣體相、生質物相、床質相) 模擬方法，本研究首次利用 4 相(混合氣體相、生質物相、床質相與焦炭相)及 6 相混合氣體相、纖維素相、半纖維素相、木質素相、床質相及焦炭相)進行模擬。本論文比較不同模擬相數所預測得出的產物比例與運動行為與文獻的實驗結果、三相模擬結果進行比較，並進行改進設計：

第一部分，以模擬預測的產物分佈與前人文獻實驗結果驗證，再針對模擬進行流態等更細部的分析與討論。

第二部分，為了增加木質素在反應器之轉化率，本論文嘗試在反應器中加入螺旋導板的新設計。該設計能增加滯留時間、改變空床區溫度、與改變底部進氣流速。並以此三個改變對於產率、流化狀態，化學反應的發生、各相的運動行為與系統中的溫度分佈的影響進行完整的分析。

第二章 文獻回顧



2.1 替代能源-生質物

化石燃料的使用對全球變暖產生巨大影響，因此全球都正在努力減少對化石燃料的依賴，化石燃料約佔碳排放量的 98%。此外，由於化石燃料的不斷消耗，人們思考從不可再生能源轉向可再生的生物能源(生物燃料)。生物燃料來自生質物，減碳外也可顯著減少有害氣體如 SO_x 和 NO_x 的排放。常用的生質物示例包括植物殘料，例如森林殘留物(枯死的樹木，樹枝和樹樁)、稻殼、棕櫚殼、木屑和城市固體廢物，這些生質物經熱裂解可以提供可再生液體，氣體和固體燃料的來源。生質物其可歸因再生的性質和排除溫室氣體計算排放的能力，生質物被認為是全世界發達和發展中經濟體都具有最大潛力滿足現代社會能源需求的可再生能源。

2.2 生質物組成

生質物的組成份和石油有很大的差異，石油的組成是大量的碳和氫，而生質物卻是個富含氧的有機化合物。生質物組成主要含有：纖維素、半纖維素、木質素、礦物、有機萃取物等。

纖維素：在乾木材中佔 40~50wt%，是相當大分子量(分子量約 1 百萬)的線性聚合物，為除去葡萄糖中的水而形成的葡萄糖酐，被聚合成 5000-10000 個葡

葡萄糖單元的長纖維素鏈。纖維素聚合物的基本重複單元由兩個葡萄糖酐單元組成，稱為纖維二糖單元。如圖 2.1 (Huber et al., 2006; Hsu et al., 1980)，每個葡萄糖結構為 6 個碳的環，導致纖維素相當堅韌。結構比半纖維素更能抵抗熱分解。纖維素中存在無定形區域，其中包含水合水與自由水。當快速加熱時，該水在纖維素分子化學脫水之前，可透過類似於蒸汽爆炸的過程破壞結構。

半纖維素：在軟木佔約 28 wt%，硬木佔約 35 wt%。半纖維素泛指許多非纖維素的多醣類聚合而成，主要是以木聚單醣為主鏈再加上不同的官能基，如圖 2.1。大多存在纖維素和木質素的表面，半纖維素的分子量比纖維素低。結構則是平面狀的結構，其主分子鏈短，分枝多，結構相對於纖維素較不堅固。

木質素：含量僅次於纖維素和半纖維素，佔軟木質量的 23~33 wt%，硬木質量的 16~25 wt%，是一複雜的有機聚合物。在化學上，木質素是交叉連結的酚聚合物，非晶體的高分子化合物，主要組成芳族化合物，由於自由基反應是非選擇性無規則縮合，因此會導致各個單元之間存在大量可能的相互連接。

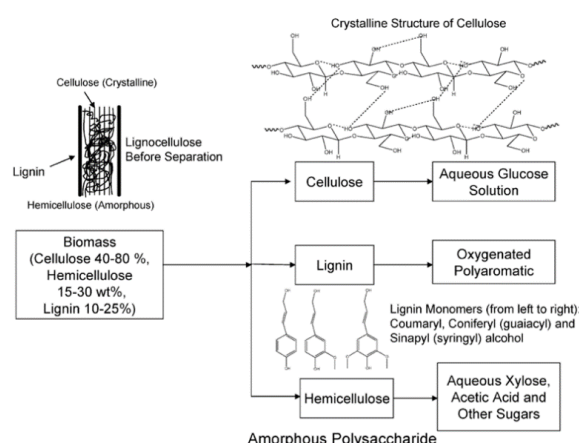


圖 2.1 生質物主要組成結構：纖維素、半纖維素、木質素。(Hsu et al. 1980; Huber et al. 2006)

對於以上的分析，半纖維素在熱分解中的較高活性可能歸因於其化學結構。就熱裂解而言，按最容易降解至最難降解的順序排列是半纖維素 > 纖維素 > 木質素。半纖維素具有無定形的結構，分子強度很低，並且容易被稀酸或稀酸水解。

相反的，纖維素分子是由葡萄糖單元的聚合物，沒有任何分支，並且是結晶的，堅固的並且抗水解。木質素不同於由多醣組成的纖維素和半纖維素，因為它由三種苯丙烷組成並且高度交聯。木質素的熱穩定性因此非常高，並且難以分解。在熱重分析 DTG 的分析下，在 493-588K 主要是半纖維素分解；在 588-673K 要是纖維素分解；大於 673K 則主要是木質素分解(Yang et al. 2007; Yang et al. 2006)。

2.3 熱處理

熱處理前處理程序包括破碎、乾燥、混合等，透過造粒程序移除不可或不適於燃燒的成分，並使生質燃料更均勻。造粒技術是指在一定壓力作用下，把原來鬆散、細碎、無定形的生質物原料，壓縮成密度較大的粒狀、棒狀、塊狀等各種成形燃料。產業化的生質物造粒程序，結合破碎、篩選、乾燥、調配、擠壓成形等方法，把原本成分複雜、含水率高及熱值較低的生質物或廢棄物，製成性質均勻穩定、含水率低及熱值高的固體燃料，具有易於儲運及燃燒的優點，達到同時有效回收資源與能源利用的效能(Arena 2012)。

2.3.1 焙燒 (Torrefaction)

焙燒技術為將生質物中所含纖維素、半纖維素和木質素部分裂解的過程，过程中相較於其他熱處理方式加溫速度緩慢且時間長，目的為有效去除水、大部份揮發物以及增加產物熱值，最終可產生再生能源(生物煤)。生物煤相比木材有更好的燃燒率且廢棄更少，在物理和化學性質結構上與煤炭相似，具有疏水性及脆性，故會被同時放入火力發電系統(Van der Stelt et al. 2011)。

2.3.2 氣化 (Gasification)

生質物氣化是以缺氧空氣或水蒸氣將生質物於固定床或是流化床中進行裂解、燃燒和焦炭重組反應。加入部分氧氣是為了提供生質物和生質油裂解所需的熱量。氣化過程中，氧氣和水蒸氣的流量比例最為重要，因反應過程為一連串的氣體交叉反應，其主產物為合成氣 (例如 CO_2 、 H_2 、 CO 、 CH_4)，環境務必維持高於 1073K，避免生成過多的焦炭及副反應的發生。故通常會單元後面會連接傳統的燃燒器中燃燒，例如鍋爐或是更高效的能量轉換裝置(Gomez-Barea and Leckner 2010; Peterson et al. 2008)。

2.3.3 熱裂解 (Pyrolysis)

過程中，生物質在於無氧的情況下迅速加熱。裂解方式以氣體滯留時間區分為快速裂解、中速裂解及慢速裂解 3 種，如表 2.1(Bridgwater 2018)。快速裂解反應時間最短，約有數秒，產物以生質油為主。慢速裂解氣體停留時間長達

數小時至數十小時，主要產物以焦炭為主，也稱為碳化反應。中速裂解反應則介於兩者之間，而使用何種裂解方式取決於所需的主要產物而定。不過，生質油的取得，還是以快速熱裂解為主；取得大量的合成氣，使用氣化反應為佳；焦炭則以焙燒反應(Mohan et al., 2006; Czernik and Bridgwater 2004)。

表 2.1 不同熱裂解模式下產物分佈(Bridgwater 2018)。

Mode	Conditions	Tar	Char	Syngas
Fast	Moderate temperature (around 773K), short hot vapor residence time ~ 1 second	75%	12%	13%
Intermediate	Moderate temperature (around 773K), moderate hot vapor residence time ~ 10-20 seconds	50%	20%	30%
Slow	Low temperature (around 673K), very long hot vapor residence time	30%	35%	35%

2.4 流體化床

流體化床就是以流體使粉粒體流體化的非勻相操作單元。流體化床運用廣大的非勻相接觸面積，提供粉粒體與流體間優異的熱傳遞或質量傳遞管道。粉粒體流體化時呈現如流體般的輕易運動狀態，增加系統中的粉體混合與分布均勻性。在常壓下，依照流體化行為的不同，英國布拉德福德大學粉粒體技術研究所 Derek Geldart 教授在 1973 (Geldart 1973)把粉粒體的流體化床行為分為 4 類，(Grace 1986; Kuo and Huang 2015)將 4 種顆粒運用範圍及型態整理，如表 2.2，其中 d_p 為粉體粒徑。

表 2.2 四大類粉體的特色及應用(Grace 1986; Kuo and Huang 2015)。

粉體類型	特色	例子
Geldart A (充氣式)	粉體型態非常細小(d_p 約 30-100 μm)且容易流體化，床體明顯膨脹，氣泡形狀大小均一，透過氣泡運動，使床體中的粉體均勻混合。實務上可設計為循環式的流體化床操作，運用於石化工業、油電燃氣工業所採用。	觸媒
Geldart B (類沙式)	粉體大小(d_p 約 100-800 μm)，發生流體化，立即生成氣泡，氣泡隨高度上升而成長，最終破裂於緻密向上端，破裂剎那容易造成系統不穩定。此粉體類型相比其他更適合用於均勻混合，運用於乾燥、焚燒、汽電共生等操作。	食鹽、拌水泥、河砂

Geldart C	粉體大小(d_p 約 30 μm)，粉體之間作用力過強，當氣體流過粉體時，整體難以呈現流體化的型態，而呈現渠道的現象，造成整個系統的粉體無法均勻混合或熱傳效率低。為了改善此現象，適合在系統外安裝震動機制，改善整體運動方式。
Geldart D	粉體大小(d_p 約 1 mm)以上，由於粉體體積大、重力大，粉體間空隙大，操作上相對於其他類粉體有最高的最小流體化速度。氣體在系統中容易形成渠道，造成床體混合不佳。氣泡的上升速度一般小於間隙氣體速度應用上，運用於噴流流體化操作，常用於乾燥、表面包衣等程序。

流體化床反應器具有許多優勢，特別是在混合、具有連續性，反應速率。氣泡式 bubbling fluidized bed (BFB)和循環式 circulating fluidized bed(CFB)這兩種類型，如圖 2.2 (Gomez-Barea and Leckner 2010)。顯示了兩種類型的流體化床系統的主要區別。CFB 反應器較高，設有連續的顆粒回收系統，用於將顆粒重新注入床層，具有較高的流體化速度，通常在 2-5 m/s 的範圍內。CFB 為運用床質和反應物(例如，焦炭顆粒)循環操作。床質的回收及氣流的循環增加顆粒的停留時間而導致反應物有更高的轉化效率。BFB 中的速度僅為 0.5-2 m/s，為了保持顆粒與流化氣體的比例，透過氣泡在緻密相的成長及運動，使緻密相的顆粒能夠均勻混合，最後氣泡在空床區破裂，避免滯留於反應器導致熱傳效率變差。BFB 應用極為廣

泛，快速的分離非理想產物或如何避免副反應發生，皆為設計反應器須考量的重點(Taghipour et al. 2005)。

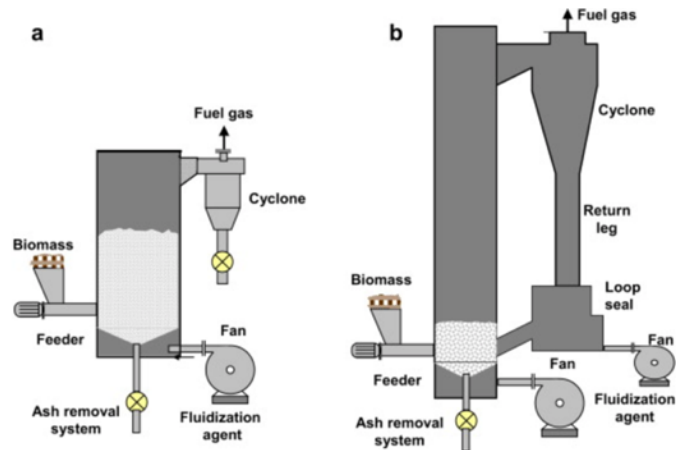


圖 2.2 流體化床反應器的種類。(a)氣泡式流體化床 (BFB) (b)循環式流體化 (CFB)。(Gómez-Barea et al. 2010)

2.5 快速熱裂解在流化床的模擬

生質物熱裂解技術原理與應用於文獻中已經取得相當大的進展，但是仍有需要解決一些技術挑戰使生產大規模工業化。實驗室規模顯示出的流體化床反應器設計，在規模擴張及優化產線層面具有局限性。在三維全尺寸反應器中，氣體-固體流的反應測量非常具有挑戰性，尤其在高溫下進行氣固運動。但是，隨著最先進的計算流體力學方法不斷發展，可用於流體化床的行為進行設計和優化，同時能最大程度地減少對昂貴且耗時的實驗測試的需求，並降低與開發新的製程設施相關的風險。目前 CFD 已被廣泛用於理解流體動力學對化學反應器性能的影響。對於氣固多相流，現在也可以合理地預測流化床的流體運動行為(Wang and Yan 2008; Pan et al. 2016)。

2.5.1 多相流計算模型

在模擬多相流體化床中，通常以兩種計算方法對生質物顆粒進行熱裂解建模：尤拉模型 (Eulerian model)與拉格朗吉模型 (Lagrangian model)。Lagrangian 模型以顆粒為參考標準，考慮顆粒在內部的空間和時間中移動的變化，而 Eulerian 模型以固定點為參考標準。一般來說，在 Eulerian 模型中，將質量和熱傳方程式編寫在整個粒子相上，在任何時候，顆粒在部分熱裂解時都被視為生質物和焦炭的混合物；在 Lagrangian 模型中，質量和熱傳方程式是在假設生質物和焦炭在兩個不同相的假設下編寫，如圖 2.3 (Authier et al. 2009)。於不同熱通量的情況下進行

兩種不同的模型的模擬，焦炭的重量隨時間變化可獲得如圖 2.4 (Authier et al. 2009)，兩種模型具有類似趨勢。與實驗值的熱裂解產率比較如表 2.3 (Authier et al. 2009)，兩種模型結果大致相同。氣體與焦炭產率於不同實驗情況中模擬則有較有明顯的差異。由於 Lagrangian 模型的需花較多的時間計算，故本研究得在流體化床生質物熱裂解採用了 Eulerian 模型計算，並修改了圖 2.3 的模型，將生質物和焦炭視為分別兩相。

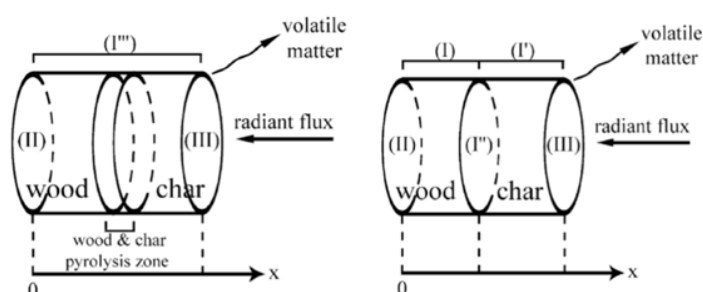


圖 2.3 計算方法的思維。左邊為 Eulerian 模型，右邊為 Lagrangian 模型。(Authier et al. 2009)

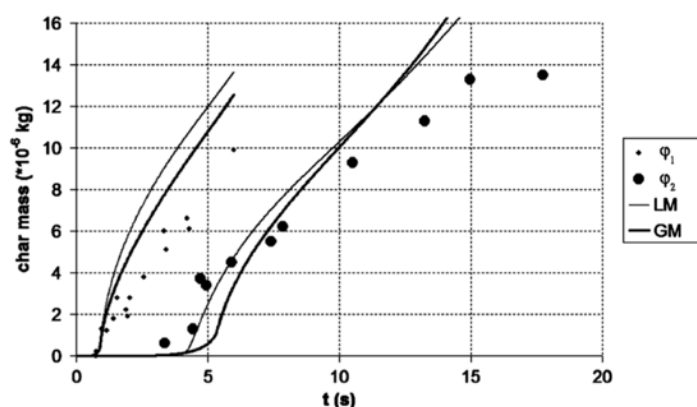


圖 2.4 焦炭的重量隨時間變化下，實驗值 (ϕ_1 , ϕ_2 為不同熱通量) 和預測值 (LM 為 Lagrangian 模型，GM 為 Eulerian 模型) 的比較。(Authier et al. 2009)

表 2.3 實驗值(φ_1 , φ_2 為不同熱通量)和預測值(LM 為 Lagrangian 模型, GM 為 Eulerian 模型)的比較。(Authier et al. 2009)

Heat flux	Approach	Syngas(wt%)	Tar(wt%)	Char (wt%)
φ_1	LM	16 \pm 1	65 \pm 1	19 \pm 2
	GM	17 \pm 1	65 \pm 1	18 \pm 3
	Experimental	21 \pm 7	62 \pm 5	11 \pm 2
φ_2	LM	15 \pm 1	64 \pm 1	21 \pm 1
	GM	15 \pm 1	65 \pm 1	20 \pm 1
	Experimental	8 \pm 4	61 \pm 1	22 \pm 9

2.5.2 熱裂解反應動力學模型

熱裂解過程中, 滯留時間長短影響第二階段裂解的發生機會, 造成不同的產物分佈。從文獻不難發現, 較常見的生質物裂解反應動力機制為二階段熱裂解反應(Miller and Bellan 1997), 簡稱為 MB 機制, 如圖 2.5。圖 2.5 一開始生質物在高溫環境下先被活化(k_1 反應), 接著被裂解成為生質油、合成氣和焦碳(k_2 與 k_3 反應), k_1 、 k_2 與 k_3 視為第一階段裂解反應。 k_4 反應為第二階段的裂解反應, 與生質油在反應器的滯留時間與反應器溫度有關, 也是影響產率分佈的最後階段。表 2.4 為整理文獻中 MB 模型的反應動力學參數列表。

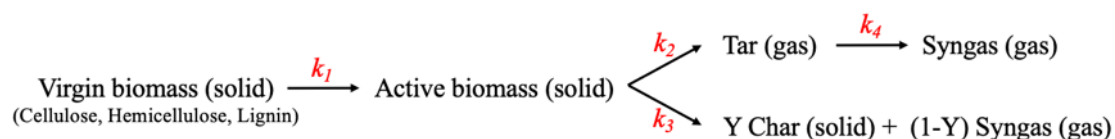


圖 2.5 二階段生質物熱裂解反應機制。(Miller and Bellan 1997)

表 2.4 二階段生質物熱裂解之反應常數。(Curtis et al. 1988; Koufopoulos et al. 1991; Di Blasi 2000)

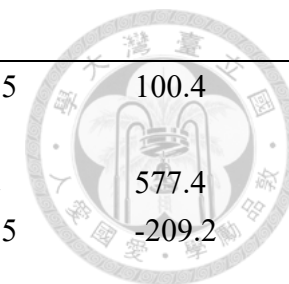
Components	Reaction	Y of k_3	A (s^{-1})	E (J/kgmol)	ΔH (kJ/kg)
Cellulose	k_{1c}	-	2.8×10^{19}	2.424×10^8	0
	k_{2c}	-	3.28×10^{14}	1.965×10^8	255
	k_{3c}	0.35	1.3×10^{10}	1.505×10^8	-20
Hemicellulose	k_{1h}	-	2.1×10^{16}	1.867×10^8	0
	k_{2h}	-	8.75×10^{15}	2.024×10^8	255
	k_{3h}	0.60	2.6×10^{11}	1.457×10^8	-20
Lignin	k_{1l}	-	9.6×10^8	1.076×10^8	0
	k_{2l}	-	1.5×10^9	1.438×10^8	255
	k_{3l}	0.75	7.7×10^6	1.114×10^8	-20
Tar	k_4	-	4.25×10^6	1.08×10^8	-42

由 Ranzi et al. (2008)所研究的進階複雜機制，簡稱為 RAN 機制。最初的 RAN 機制並不考慮第二階段裂解，後續由作者與其他人的研究(Ranzi et al. 2014)另外考慮二階段裂解。最廣為使用的一階段與二階段 RAN 反應機制與參數整理如表 2.5 (Ranzi et al. 2014)。

表 2.5 進階複雜型生質物一階與二階段熱裂解反應機制、活化能與阿瑞尼士常數。(Ranzi et al. 2008; Ranzi et al. 2014)

Reaction formula	A (s ⁻¹)	E (KJ/mol)	ΔH (kJ/kg)
Primary pyrolysis			
CELL → CELLA	8×10^{13}	192.5	447.7
CELL → 5H ₂ O + 6Char	8×10^7	125.5	-1087.8
CELLA → LVG	4×10^{12}	41.8	732.2
CELLA → 0.95HAA + 0.25GLYOX + 0.2Acetaldehyd + 0.25HMFU + 0.2Acetone + 0.16CO ₂ + 0.23CO + 0.9 H ₂ O + 0.1CH ₄ + 0.61Char	1×10^9	133.9	899.6
HCELL → 0.4HCell1 + 0.6HCell2	1×10^{10}	129.7	548.1
HCELL1 → 0.75G(H ₂) + 0.8CO ₂ + 1.4CO + 0.5CH ₂ O + 0.25CH ₃ OH + 0.125ETOH + 0.125H ₂ O + 0.625CH ₄ + 0.25C ₂ H ₄ + 0.675Char	3×10^9	113.0	447.7
HCELL1 → XYZ	3×10^{12}	46	707.1
HCELL2 → 0.2CO ₂ + 0.5CH ₄ + 0.25C ₂ H ₄ + 0.8CO + 0.8H ₂ + 0.7Formaldehyde + 0.25Methanol + 0.125ETOH + 0.125H ₂ O + Char + 0.8G(CO ₂)	1×10^{10}	138.1	259.4
LIG-C → 0.35LIG-CC + 0.1pCoumary + 0.08Phenol + 0.41C ₂ H ₄ + H ₂ O + 0.495CH ₄ + 0.32CO + G(CO ₂) + 5.735Char	4×10^{15}	202.9	602.5
LIG-H → LIG-OH + Acetone	2×10^{13}	156.9	523.0
LIG-O → LIG-OH + CO ₂	1×10^9	106.7	510.4
LIG-CC → 0.3pCoumary + 0.2 phenol + 0.35 Acrylic-acid + 0.7H ₂ O + 0.65CH ₄ + 0.6C ₂ H ₄ + G(CO ₂) + 0.8G(CO) + 6.4Char	5×10^6	131.8	288.7

LIG-OH \longrightarrow LIG + H ₂ O + Methanol + 0.45CH ₄ + 0.2C ₂ H ₄ + 1.4G(CO) + 0.6G(COH ₂) + 0.1G(H ₂) + 4.15Char	3×10^8	125.5	100.4
LIG \longrightarrow FE2MACR	8×10^{12}	50.2	577.4
LIG \longrightarrow H ₂ O + 2CO + 0.2Formaldehyde + 0.4 Methanol + 0.2 Acetone + 0.6CH ₄ + 0.65C ₂ H ₄ + 0.5G(COH ₂) + 5.5Char +G(CO)	1.2×10^9	125.5	-209.2
G(CO ₂) \longrightarrow CO ₂	1×10^5	100.4	0
G(CO) \longrightarrow CO	1×10^{13}	209.2	0
G(COH ₂) \longrightarrow CO + H ₂	5×10^{11}	272.0	0
G(H ₂) \longrightarrow H ₂	5×10^{11}	313.8	0
Secondary pyrolysis			
HAA \longrightarrow 2CO + 2H ₂	4.28×10^6	108.0	-42
GLYOX \longrightarrow 2CO + H ₂	4.28×10^6	108.0	-42
Acetone \longrightarrow 0.5CO ₂ + 0.5H ₂ + 1.25C ₂ H ₄	4.28×10^6	108.0	-42
HFMU \longrightarrow 3CO + 1.5C ₂ H ₄	4.28×10^6	108.0	-42
LVG \longrightarrow 2.5CO ₂ + 1.5H ₂ + 1.75 C ₂ H ₄	4.28×10^6	108.0	-42
XYL \longrightarrow 2CO ₂ + H ₂ + 1.5 C ₂ H ₄	4.28×10^6	108.0	-42
pCoumary \longrightarrow CO ₂ + 2.5C ₂ H ₄ + 3C	4.28×10^6	108.0	-42
Phenol \longrightarrow 0.5CO ₂ + 1.5C ₂ H ₄ + 2.5C	4.28×10^6	108.0	-42



2.6 文獻中的生質物快速熱裂解的 CFD 模擬

計算流體動力學已成為設計和優化各種單元操作及輸送現象的強大工具。以離散數學為方法，為各種流體動力學問題建立計算模型，使用數值方法進行分析，並解決與流體流動、傳熱、傳質和反應有關的實際問題。在計算流化床熱裂解時，通常會選擇使用 Eulerian 模型在多相的設定(混合氣相、生質物相、床質相)且耦合化學反應(MB 模型或 RAN 模型)，如圖 2.6(Jalalifar et al. 2018)。流化床熱裂解已經進行了許多模擬研究，在這方面，已經廣泛研究了各種反應條件對產率的影響，包括反應溫度、原料的粒徑、床料的粒徑、氣體流速和入口位置等等，如圖 2.7(Xiong, Aramideh, and Kong 2013; Jalalifar et al. 2018)。

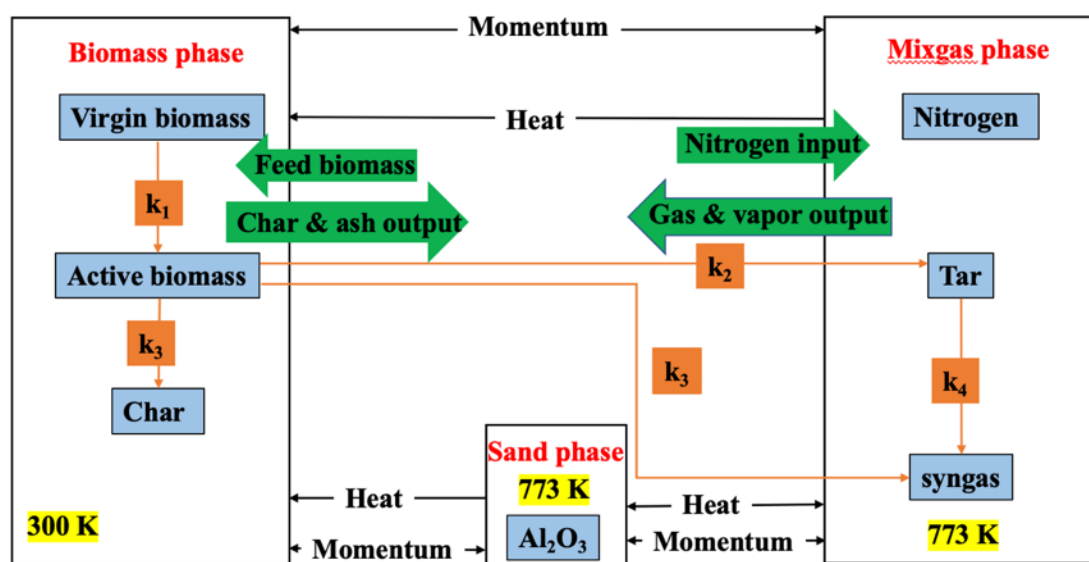
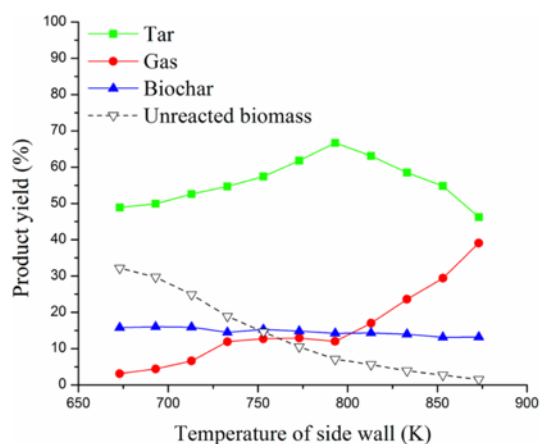


圖 2.6 Eulerian 模型於多相的設定(混合氣相、生質物相、床質相)、相跟相之間的關係和化學反應程序圖。(Jalalifar et al. 2018)

(a)



(b)

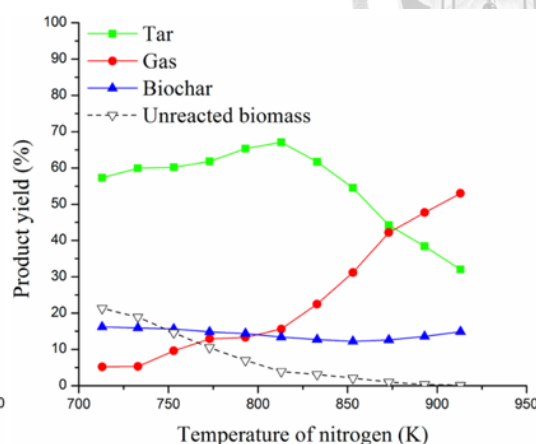


圖 2.7 利用 CFD 預測的結果 (a)反應器牆壁溫度對產率的影響 (b)進氣溫度對產率的影響。(Xiong et al. 2013)

圖 2.7 顯示，透過兩種方法可以控制生質物快速熱解反應器的溫度。一種是改變側壁的溫度，另一種是在進入床之前加熱氮氣。產率隨側壁溫度的變化或進氣溫度的不同，溫度的升高使更多的生質物裂解反應而提高了生質油產率，但溫度於 800 K 時會出現轉折點，為生質油產率開始下降，導致的原因為高溫下有利於二次裂解反應發生，使更多的生質油分解形成合成氣。

在快速熱裂解模擬當中，生質物的組成會明顯影響整個產率上的比例，如表 2.6。不同生質物組成比例亦對應到不同的產物分布預測，如圖 2.8。該模擬預測純纖維素的生質油氣產率最高、焦炭的產率隨木質素含量的增加而增加。在 (Xue et al. 2012) 文獻中，模擬純半纖維素的裂解，並和純纖維素的裂解模擬比較。

因在分子結構上半纖維素是相對於纖維素更容易被裂解，由圖 2.8 的預測，纖維素和半纖維素比例總和越高的生質物，越有利於提高生質油的產率。



表 2.6 生質物組成比例(wt%)。(Xue et al. 2012)

Biomass	Pure cellulose	Bagasse	Corn stover	Switchgrass	Red oak
Cellulose	100	36	48	42	41
Hemicellulose	0	47	30	34	32
Lignin	0	17	22	24	27

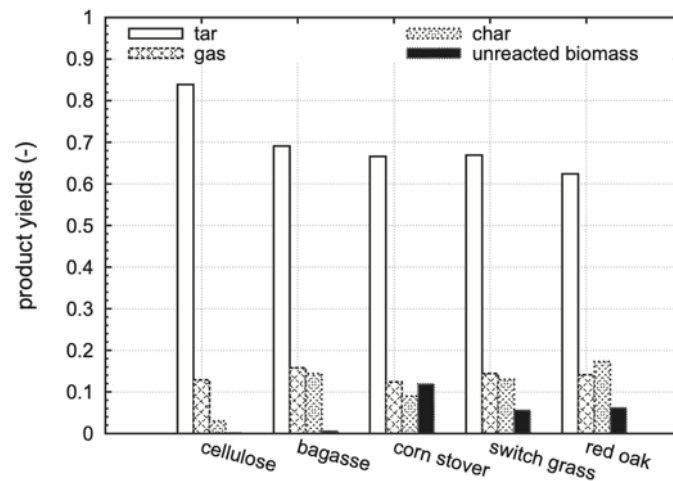


圖 2.8 預測各種生質物裂解後產率的分佈情形。(Xue et al. 2012)

在(Eri et al. 2018)文獻中使用了 RAN 反應動力學模型預測產物分布，如圖 2.9。與 MB 模型比較不一樣的在於，當生質物中纖維素和半纖維素比例總和越高如表 2.7，獲得生質油的產率應最高，但是，來自於 Oak 的生質油比例卻大於 Bagasse。顯示使用不同的化學動力學預測，生質油的生成路徑明顯不同。

表 2.7 不同生質物的組成比例(wt%)。(Blondeau et al. 2012; Authier et al. 2014; Ancacouce et al. 2014)

Feedstock	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	LIG-C	LIG-H	LIG-O
Bagasse	36	47	17	17	0	0
Beech	48	28	24	11	0	13
Oak	51	27.8	21.2	3.2	2.9	15.1
Pine	45	28	27	7	7	10

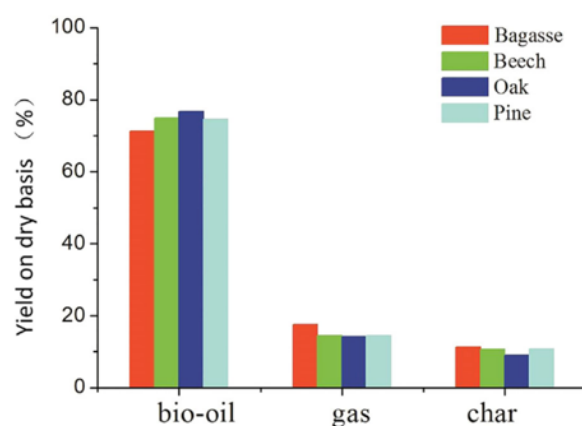


圖 2.9 使用了 RAN 反應動力學模型預測不同生質物裂解後產率分布。(Eri et al. 2018)

第三章 模擬方法



為了減少實驗所需的時間，計算流體力學 CFD 借助數值分析求解統御方程式來研究流體流動、熱傳，並能耦合化學反應等進行多物理量分析。本研究 CFD 採用有限體積法，將整個系統解析為小單元網格，透過小單元網格內的統御方程式計算每個網格內的壓力，溫度，濃度、反應速率等參數的數值解。

Lagrangian 模型和 Eulerian 模型已應用於多相系統的 CFD 建模。Lagrangian 模型計算氣固系統中每個粒子的牛頓運動方程式，以及碰撞模型來處理理想或非理想粒子與粒子間作用引起的能量耗散，涉及的大量計算時間，使得在模擬大量顆粒流化床時，相當耗時。Eulerian 模型在數學上將所有相(包含粒子相)視為連續且完全相互運動的，利用 Navier-Stokes 方程式描述相互作用的各相的動量平衡。

3.1 反應器結構和邊界條件

本論文所探討的反應器幾何結構與實驗室的實體流體化床反應器同，如圖 3.1。高度為 342.9 mm，直徑為 38.1 mm，側邊開孔高度為 13.3 mm (孔下沿)，側孔直徑為 7.3 mm。採用了二維及三維建模，透過 ANSYS meshing 軟體切割計算網格。二維模擬的網格分析，分別測試網格數量為 2,035 (element size = 2.5 mm) 與 5,725 (element size = 1.5 mm) 的結構網格；三維模擬的網格數為 127,016 (element size = 1.5 mm) 的非結構網格；改善設計的三維模擬加入螺旋擋板後，網格數目為 182,851 (element size = 1.5 mm) 的非結構網格。

流體化氣體為氮氣，反應器由底部進入系統，採用 velocity inlet 的邊界設定；反應器左邊為少量的氮氣伴隨生質物進入反應器，採用 mass flow rate 的邊界設定；頂端為系統出口，採用 pressure outlet 的邊界設定，設為一大氣壓。反應器牆壁設為 no slip 並溫度為恆溫 773K。底部氣體入口溫度為 773K，床質性質與石英砂(silica)相同，初始填充高度為 55 mm。

在不同的設計中，我們改變部分的邊界條件：

- 1) 改變反應器 80 mm 以上牆壁溫度：873K、973K 或 1073K
- 2) 底部氣體進料：0.26 m/s、0.36 m/s、0.46 m/s 或 0.56 m/s。
- 3) 為了增加尚未裂解的木質素能在反應器上半部進行裂解反應，本論文嘗試在

反應器中加入螺旋導板增加未反應生質物的滯留時間。螺旋導板位置於反應器高度 100 mm-342.9 mm 處，如圖 3.2。螺旋導板邊界設定為絕熱。

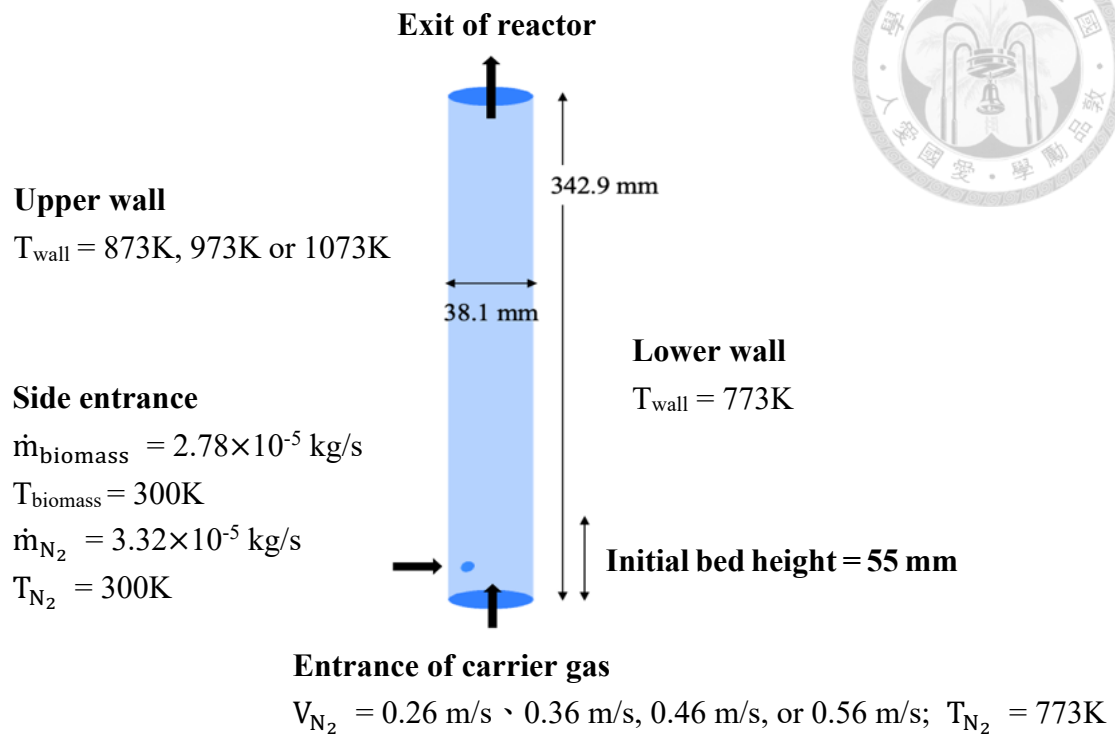


圖 3.1 反應器幾何形狀和邊界條件。

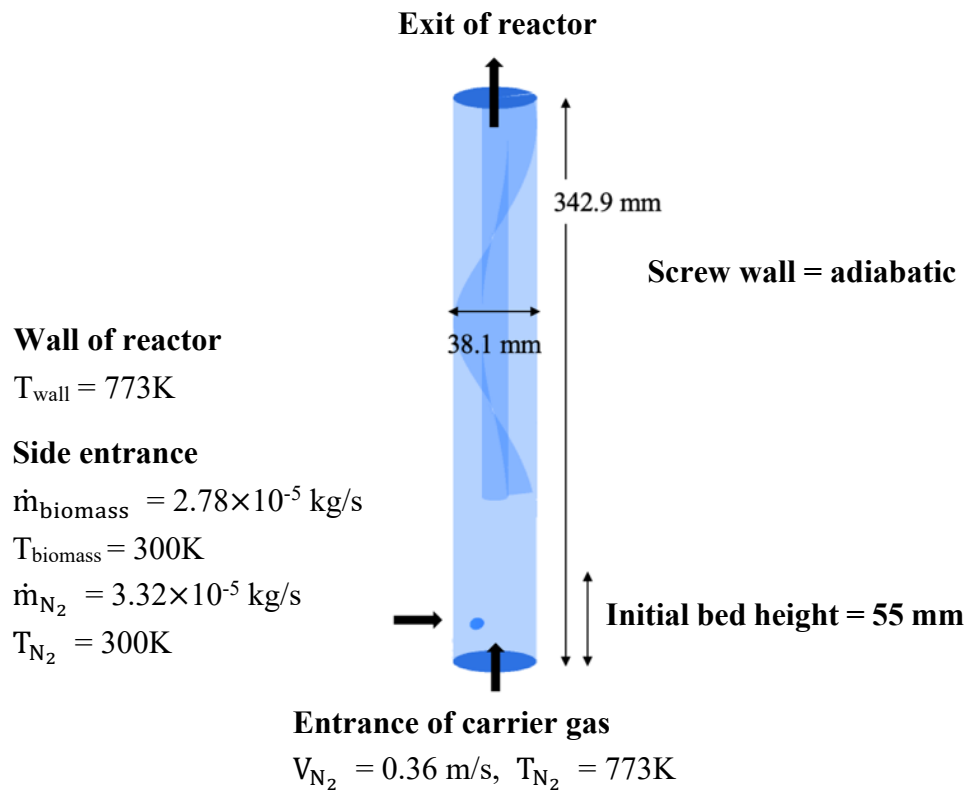


圖 3.2 加入螺旋導板之反應器幾何形狀和邊界條件。

3.2 尤拉多相流運動模型

本論文使用了 Eulerian 模型進行流化床模擬。在本論文 Eulerian 模型模擬時，將系統中的氣體設定為主相(Primary phase)，將固體顆粒相設為次要相(Secondary phase)。Eulerian 模型中的固相顆粒流變，採用了由 Jenkins and Savage (1983)提出了顆粒流動力學理論(Kinetic theory of granular flows, KTGF)，該理論假設顆粒溫度(Granular Temperature)與顆粒動能成正比。

表 3.1. 3.2. 3.3，說明本研究以不同的觀點設定本研究的多相流。其中，表 3.1 為在前人文獻中最常見的各相設定：將混合氣相(主相)、生質物相(次要相一)、床質相(次要相二)分別設定為系統中的 3 相。但在反應過程中，生質物熱裂解時，焦炭同時間生成。由於生質物未必完全轉化為焦炭，生質物(及部分轉化的生質物)和焦炭的物理性質不同。從這角度看來，生質相、焦炭的流體力學行為不同，故可將焦炭獨立為一相(次要相三)以更正確的描述系統，而系統則共設定有 4 相(混合氣相、生質物相、焦炭相與床質相)，如表 3.2。

此外，生質物主要組成由纖維素、半纖維素與木質素，若以熱裂解速率不同為考量，則可將它們由生質物相中再各自獨立為單一相，則系統中共設定為 6 相(混合氣相、纖維素相、半纖維素相、木質素相、焦炭相與床質相)，如表 3.3。

表 3.1 三相(3P)模擬時，各相於 Eulerian 模型中的定義。

Gas mixture (Primary phase)	Biomass phase (Secondary phase 1)	Sand phase (Secondary phase 2)
	Virgin-Cellulose	
	Virgin-Hemicellulose	
Nitrogen	Virgin-Lignin	
Syngas	Active-Cellulose	Bed material
tar	Active-Hemicellulose	
	Active-Lignin	
	Char	

表 3.2 四相(4P)模擬時，各相於 Eulerian 模型中的定義。

Gas mixture (Primary phase)	Biomass phase (Secondary phase 1)	Sand phase (Secondary phase 2)	Char phase (Secondary phase 3)
	Virgin-Cellulose		
Nitrogen	Virgin-Hemicellulose	Bed material	Char
Syngas	Virgin-Lignin		
Tar	Active-Cellulose		
	Active-Hemicellulose		
	Active-Lignin		

表 3.3 六相(6P)模擬時，各相於 Eulerian 模型中的定義。

Gas mixture (Primary phase)	Cellulose phase	Hemicellulose phase	Lignin phase	Sand phase	Char phase
Nitrogen	Virgin-	Virgin-	Virgin-		
Syngas	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Bed material	Char
Tar	Active-	Active-	Active-		
	Cellulose	Hemicellulose	Lignin		

在 Eulerian 模型中，各連續相必須遵守質量守恆、動量守恆及能量守恆等三個守恆方程式，在 control volume 網格中，所有相的體積分率總和為 1。

$$\alpha_g + \sum_{i=1}^n \alpha_{si} = 1 \quad (3.1)$$

其中 α 為體積分率，下標 g 和 si 分別指氣相與其他固體相， n 為固體相的總相數，而各相均遵守自有的守恆方程式。

Eulerian 模型：

質量守恆

氣相：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{u}_g) = \sum_{i=1}^n R_{sig} \quad (3.2)$$

固相：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_{si} \rho_{si}) + \nabla \cdot (\alpha_{si} \rho_{si} \vec{u}_{si}) = \sum_{i=1}^n R_{gsi} \quad (3.3)$$

其中 ρ 為密度， \vec{u} 為速度， R_{sig} 、 R_{gsi} 分別由固相至氣相與由氣相至固相間的質量傳送

動量守恆

氣相：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g \vec{u}_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g) = & -\alpha_g \nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_g + \alpha_g \rho_g \vec{g} + \\ & \sum_{i=1}^n K_{sig}(\vec{u}_{si} - \vec{u}_g) \end{aligned} \quad (3.4)$$

固相：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_{si}\rho_{si}\vec{u}_{si}) + \nabla \cdot (\alpha_{si}\rho_{si}\vec{u}_{si}\vec{u}_{si}) = -\alpha_{si}\nabla p_{si} + \nabla \cdot \bar{\tau}_{si} + \alpha_{si}\rho_{si}\vec{g} + \sum_{i=1}^n K_{sig}(\vec{u}_g - \vec{u}_{si}) - \sum_{i=1, i \neq m}^n K_{sism}(\vec{u}_{si} - \vec{u}_{sm}) \quad (3.5)$$

其中， $\bar{\tau}$ 為黏度剪應張力， p 為壓力， \vec{g} 為重力加速度， K_{sig} 、 K_{sism} 分別為固相至氣相、與固相至固相的動量交換係數。

本論文採用適用在稠密(或稀疏)床質固相和氣相流動系統的 Gidaspow

(Gidaspow 1994)拖曳力模型計算動量交換係數：

當 $\alpha_g > 0.8$

$$K_{sig} = \frac{3}{4}C_D \frac{\alpha_{si}\alpha_g\rho_g|\vec{u}_{si} - \vec{u}_g|}{d_s} \alpha_g^{-2.65} \quad (3.6)$$

$$C_D = \frac{24}{\alpha_g Re_s} \left[1 + 0.15(\alpha_g Re_s)^{0.687} \right] \quad (3.7)$$

$$Re_s = \frac{\rho_g d_s |\vec{u}_s - \vec{u}_g|}{\mu_g} \quad (3.8)$$

當 $\alpha_g \leq 0.8$

$$K_{sig} = 150 \frac{\alpha_{si}(1-\alpha_g)\mu_g}{\alpha_g d_s^2} + 1.75 \frac{\alpha_{si}\rho_g|\vec{u}_{si} - \vec{u}_g|}{d_s} \quad (3.9)$$

其中， C_D 為拖曳係數， Re_s 為相對雷諾數， μ 為黏度。

另外在生質物固相與氣相間採用 Syamlal-O'Brien (Syamlal and Obrien 1988)拖

曳力模型計算動量交換係數：

$$K_{sig} = \frac{3}{4}C_D \frac{\alpha_{si}\alpha_g\rho_g|\vec{u}_{si} - \vec{u}_g|}{v_{r,si}^2 d_s} \left(\frac{Re_s}{v_{r,si}} \right) \quad (3.10)$$

$$C_D = \left(0.63 + \frac{4.8}{\sqrt{\frac{Re_s}{v_{r,si}}}} \right)^2 \quad (3.11)$$

在固相間交換係數，採用 Syamlal-O'Brien Symmetric 模型搭配流體最小流體化速

度計算動量交換係數：

$$K_{sism} = \frac{3(1 + e_{sism}) \left(\frac{\pi}{2} + \frac{C_{fr,sism} \pi^2}{8} \right) \alpha_{si} \rho_{si} \rho_{sm} \alpha_{sm} (d_{si} + d_{sm})^2 g_{0,sism}}{2\pi (\rho_{si} d_{si}^3 + \rho_{sm} d_{sm}^3)} \quad (3.12)$$

$$\times |\vec{u}_{si} - \vec{u}_{sm}|$$

其中， K_{sism} 、 $g_{0,sism}$ 、 $C_{fr,sism}$ 與 e_{sism} 分別為固相之間動量交換係數、徑向分佈函數、摩擦係數與恢復係數。

能量守恆

氣相：

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_g \rho_g C_p T_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g C_p T_g \vec{u}_g) = \nabla \cdot q_g + \sum_{i=1}^n h_{sig} (T_{si} - T_g) + \sum_{i=1}^n X_{sig} + \Delta H_g \quad (3.13)$$

固相：

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_{si} \rho_{si} C_p T_{si}) + \nabla \cdot (\alpha_{si} \rho_{si} C_p T_{si} \vec{u}_{si}) = \nabla \cdot q_{si} + \sum_{i=1}^n h_{gis} (T_g - T_{si}) + \sum_{i=1}^n X_{gis} + \Delta H_{si} \quad (3.14)$$

其中， C_p 為比熱， T_g 、 T_{si} 為氣相與各固相的溫度， q 為熱傳導通量， ΔH 為反應熱。 h_{sig} 、 h_{gis} 分別由固相至氣相，和氣相至固相的熱傳係數。 X_{sig} 、 X_{gis} 分別為由固相至氣相，和由氣相至固相的熱交換量。

氣-固相之間熱傳係數適合採用顆粒流動性質的 Gunn (Gunn 1978)模型估算：

$$Nu = (7 - 10\alpha_g + 5\alpha_g^2) \left(1 + 0.7Re_s^{0.2}Pr^{\frac{1}{3}}\right) + (1.33 - 2.4\alpha_g + 1.2\alpha_g^2)Re_s^{0.7}Pr^{\frac{1}{3}} \quad (3.15)$$

其中， Nu 為流體與顆粒邊界處熱對流與熱傳導的比值， Pr 為普朗特數。

$$Nu = \frac{h_f L}{k_f} \quad (3.16)$$

其中， h_f 為流體之熱對流係數， k_f 為流體之熱傳係數， L 為顆粒之特徵長度。

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k_f} \quad (3.17)$$

其中， c_p 、 k_f 與 μ 分別為流體之比熱、熱傳係數與動黏度。

固-固相之間熱傳係數採用低雷諾數適用的 Tomiyama 模型(Tomiyama 1998) 估算：

$$Nu = 2.0 + 0.15Re_s^{0.8}Pr^{0.5} \quad (3.18)$$

3.3 顆粒動力學模擬

以連續體為觀點的 Eulerian 模型，顆粒相的物理性質(如固體壓力、粒子黏度、粒子溫度等)以顆粒動力學模型估計：

固體壓力 (Solids pressure)

固體壓力(Solids pressure)採用 Lun-et-al 模型：

$$P_{si} = \alpha_{si}\rho_{si}\theta_{si} + 2\rho_{si}(1 + e_{ss})\alpha_{si}^2 g_{o,ss}\theta_{si} \quad (3.19)$$

其中， θ_{si} 為粒子溫度， e_{ss} 為粒子碰撞恢復係數， $g_{o,ss}$ 為修正當粒子距離變化時碰撞機率的徑相分佈係數(Radial distribution function) ，以 Ogawa-et-al 模型估算：

$$g_{o,sisj} = \frac{d_{si}g_{o,sjsj} + d_{sj}g_{o,sisi}}{d_{si} + d_{sj}} \quad (3.20)$$

$$g_{o,sisi} = \left[1 - \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_{s,max}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{-1} + \frac{1}{2} d_{si} \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{si}}{d_{si}} \quad (3.21)$$

其中， d_{si} 和 d_{sj} 為固相粒子粒徑， $\alpha_{s,max}$ 為最大填充率， n 為固相總數。

粒子溫度 (Granular temperature)

粒子溫度用能量守恆估算：

$$\frac{3}{2} \left[\frac{\partial}{\partial y} (\alpha_{si} \rho_{si} \theta_{si}) + \nabla \cdot (\alpha_{si} \rho_{si} \vec{v}_{si} \theta_{si}) \right] = (-p_{si} \bar{I} + \overline{\tau}_{si}) : \nabla \vec{v}_{si} + \nabla \cdot$$

$$(k_{\theta si} \nabla \theta_{si}) - \gamma_{\theta si} + \varphi_{g si} + \varphi_{s isj} \quad (3.22)$$

其中， $(-p_{si} \bar{I} + \overline{\tau}_{si}) : \nabla \vec{v}_{si}$ 為由固體應力張量產生的能量， $k_{\theta si} \nabla \theta_{si}$ 為擴散能量， $k_{\theta si}$

為擴散係數， \bar{I} 為張量， $\varphi_{g si}$ 流體與固相能量交換， $\varphi_{s isj}$ 為固相間的能量交換。

固體剪切應力 (Solids shear stresses)

流化床中的固相運動，顆粒的平移和碰撞產生剪切力和體積黏度 (Bulk viscosities)。在粒子剪切黏度涵蓋動力黏度、碰撞黏度及摩擦黏度：

$$\mu_s = \mu_{s,col} + \mu_{s,kin} + \mu_{s,fr} \quad (3.23)$$

本論文床質相動力黏度採用 Gidaspow 模型計算：

$$\mu_{si,kin} = \frac{10 \rho_{si} d_{si} \sqrt{\theta_{si} \pi}}{96 \alpha_{si} (1 + e_{ss}) g_{0,ss}} \left[1 + \frac{4}{5} g_{0,ss} \alpha_{si} (1 + e_{ss}) \right]^2 \quad (3.24)$$

其他固相動力黏度則採用 Syamlal-O'briena 模型計算：

$$\mu_{si,kin} = \frac{d_{si} \rho_{si} \sqrt{\theta_{si} \pi}}{6(3 - \alpha_{ss})} \left[1 + \frac{2}{5} (1 + e_{ss}) (3e_{ss} - 1) \alpha_{si} g_{0,ss} \right] \quad (3.25)$$

碰撞黏度則採用 Gidaspow 模型計算：

$$\mu_{si,col} = \frac{4}{5} \alpha_{si} \rho_{si} d_{si} g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left(\frac{\theta_{si}}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.26)$$

摩擦黏度計算則為 Schaeffer 模型計算：

$$\mu_{s,fr} = \frac{p_s \sin \varphi}{2\sqrt{I_{2D}}} \quad (3.27)$$

本體黏度 (Bulk viscosity)

本體黏度考慮了顆粒對壓縮及膨脹的抵抗力，採用 Lun-et-al. 模型：

$$\lambda_s = \frac{4}{3} \alpha_s^2 \rho_s d_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left(\frac{\theta_s}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$


綜上，流化床熱裂解反應模擬的各相的物理參數、相與相之間的作用力和物質的

物理性質，如表 3.4 固相的物理參數以及模型選擇，表 3.5 相與相之間熱傳係數

及拖曳係數的設定，表 3.6 參與整個反應之物質的物理性質。



表 3.4 固相的物理參數以及模型選擇。



Material	Biomass (cellulose, hemicellulose, lignin)	Bed material (SiO₂)	Char
Diameter (mm)	0.4	0.52	0.4
Frictional packing limit (-)	0.5	0.5	0.5
Internal angle of friction (deg)	45	35	42
Packing limit (-)	0.59	0.59	0.59
Granular viscosity	Syamlal-Obrien	Gidaspow	Syamlal-Obrien
Granular bulk viscosity	Lun-et-al	Lun-et-al	Lun-et-al
Frictional viscosity	Schaeffer	Schaeffer	Schaeffer
Granular temperature	Algebraic	Algebraic	Algebraic
Solid pressure	Lun-et-al	Lun-et-al	Lun-et-al
Radial distribution	Lun-et-al	Lun-et-al	Lun-et-al

表 3.5 相與相之間熱傳係數及拖曳係數採用的模型。

Inter-phase	Heat transfer coefficient	Drag coefficient
SiO ₂ -Gas mixture	Gunn	Gidaspow
Biomass-Gas mixture	Gunn	Syamlal-Obrien
Char-Gas mixture	Gunn	Syamlal-Obrien
Biomass-SiO ₂	Tomiyama	Syamlal-Obrien-symmetric
Char-Biomass	Tomiyama	Syamlal-Obrien-symmetric
SiO ₂ -Char	Tomiyama	Syamlal-Obrien-symmetric

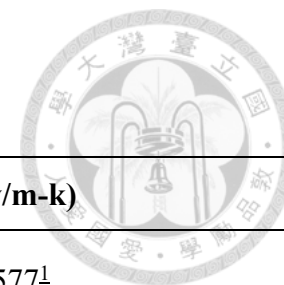


表 3.6 反應器中各物質的物理性質

Species	ρ (kg/m ³)	W (g/mole)	Cp (j/kg-k)	K (w/m-k)
Tar	7 ^C	100 ¹	2500 ¹	0.02577 ¹
Syngas	1.3658 ⁵	30 ¹	1100 ¹	0.02577 ¹
Nitrogen	Piecewise-linear ³	28 ^C	Piecewise-linear ³	Piecewise-linear ³
Cellulose		162 ^C		
Hemicellulose	255.6 ^M	132 ^C	Piecewise-linear ⁴	0.07937 ⁵
Lignin		208 ^C		
Char	107.4 ^M	12 ^C	Piecewise-linear ⁴	0.07086 ⁵
Silica	2650 ²	60 ^C	800 ²	0.27 ²

* ρ : density; W: molecular weight; Cp: heat capacity; k: thermal conductivity; C: 計算值 ; M: 測量值

* ¹(Xiong and Kong 2014), ²(Jalalifar et al. 2018), ³The Engineering Tool Box, ⁴(Koufopoulos et al. 1991), ⁵(李致廷 2019)

3.4 反應動力學

本論文以(Miller and Bellan 1997)二階段反應動力學模型進行模擬，如圖 3.3，其中 Y 值代表纖維素、半纖維素和木質素的反應時所產生焦炭的質量分率(依生質物的組成，估計為 0.35, 0.6, 0.75)，則可整理出表 3.7 的化學反應式。

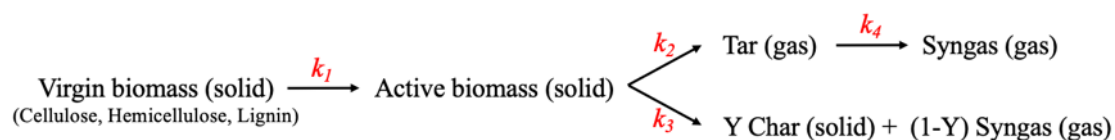


圖 3.3 二階段生質物熱裂解反應的路徑。(Miller and Bellan 1997)

表 3.7 二階段生質物熱裂解參與的 10 條化學反應式(莫爾反應式)。

Primary pyrolysis reactions			
1 Virgin cellulose	→	1 Active cellulose	Rxn 1
1 Virgin hemicellulose	→	1 Active hemicellulose	Rxn 2
1 Virgin lignin	→	1 Active lignin	Rxn 3
1 Active cellulose	→	1.62 Tar	Rxn 4
1 Active hemicellulose	→	1.32 Tar	Rxn 5
1 Active lignin	→	2.08 Tar	Rxn 6
1 Active cellulose	→	4.725 Char + 3.51 Syngas	Rxn 7
1 Active hemicellulose	→	6.6 Char + 1.76 Syngas	Rxn 8
1 Active lignin	→	13 Char + 1.733 Syngas	Rxn 9
Secondary pyrolysis reaction			
1 Tar	→	3.333 Syngas	Rxn 10

10 條反應動力式的參數則以(Curtis and Miller 1988)文獻參考，整理如表 3.8，而以焦炭(Char)之標準焓，搭配表 3.7 化學反應式，可求出表 3.9 的各物質標準焓。其中生質油和合成氣的標準焓是由生質物中纖維素、半纖維素和木質素的莫爾百分率為基礎，線性擬合而得：

$$H_{f.tar}^{\circ} = H_{c.tar}^{\circ} \times X_{cell} + H_{h.tar}^{\circ} \times X_{hemi} + H_{l.tar}^{\circ} \times X_{lig} \quad (3.29)$$

$$H_{f.syn}^{\circ} = H_{c.syn}^{\circ} \times X_{cell} + H_{h.syn}^{\circ} \times X_{hemi} + H_{l.syn}^{\circ} \times X_{lig} \quad (3.30)$$

其中， $H_{f.tar}^{\circ}$ 、 $H_{f.syn}^{\circ}$ 分別為生質油和合成氣之標準焓； $H_{c.tar}$ 、 $H_{c.syn}$ 分別為純纖維素計算出來之生質油與合成氣標準焓； $H_{h.tar}$ 、 $H_{h.syn}$ 分別為純半纖維素計算出來之生質油與合成氣標準焓； $H_{l.tar}$ 、 $H_{l.syn}$ 分別為純木質素計算出來之生質油與合成氣標準焓， X_{cell} 為纖維素、 X_{hemi} 為半纖維素與 X_{lig} 為木質素的莫爾分率。

表 3.8 生質物組成份的熱裂解反應動力學參數。(*Curtis et al. 1988; Miller and Bellan 1997)

Components	Reaction	Y of k_3	A (s^{-1})	E (J/kgmol)	ΔH (kJ/kg)	
Cellulose	k_{1c}	-	2.8×10^{19}	2.424×10^8	0	Rxn 1
	k_{2c}	-	3.28×10^{14}	1.965×10^8	255	Rxn 4
	k_{3c}	0.35	1.3×10^{10}	1.505×10^8	-20	Rxn 7
Hemicellulose	k_{1h}	-	2.1×10^{16}	1.867×10^8	0	Rxn 2
	k_{2h}	-	8.75×10^{15}	2.024×10^8	255	Rxn 5
	k_{3h}	0.60	2.6×10^{11}	1.457×10^8	-20	Rxn 8
Lignin	k_{1l}	-	9.6×10^8	1.076×10^8	0	Rxn 3
	k_{2l}	-	1.5×10^9	1.438×10^8	255	Rxn 6
	k_{3l}	0.75	7.7×10^6	1.114×10^8	-20	Rxn 9
Tar	k_4	-	4.25×10^6	1.08×10^8	33.49*	Rxn 10

表 3.9 反應物和生成物的標準焓 H_f° 。

Component	Enthalpy (J/kmole)
Virgin cellulose	9.62×10^7
Active cellulose	9.62×10^7
Virgin hemicellulose	2.98×10^7
Active hemicellulose	2.98×10^7
Virgin lignin	2.56×10^7
Active lignin	2.56×10^7
Tar-Cellulose	8.5×10^7
Tar-Hemicellulose	4.8×10^7
Tar-Lignin	3.78×10^7
Syngas-Cellulose	2.65×10^7
Syngas-Hemicellulose	1.54×10^7
Syngas-Lignin	1.24×10^7
Char	-101.268



3.5 建模計算方法

本論文使用 FLUENT 2020 R1 為數值模擬求解器。表 3.10 整理相關的求解模型。其中，傳輸反應 Finite-rate/eddy-dissipation 模型經常被使用於流體化反應(觸媒反應、氣化反應和燃燒反應等等)耦合應用；Heterogeneous stiff chemistry solver 化學反應求解器則限用於非穩態下相(相內)及非均相反應計算。本研究模擬時間為 10 秒、20 秒與 25 秒。

表 3.10 求解器數值方法模型。

Model	Parameter Value
Turbulence	Standard k-ε
Species transport - Turbulence chemistry interaction	Finite-rate/eddy-dissipation
Reaction	Arrhenius kinetic (Heterogeneous stiff chemistry solver)
Discretization schemes setting	1st order upwind
Time-solving type	Transient
Time step (s)	5×10^{-4} (total 20000, 40000, or 50000 steps)



3.6 後處理

3.6.1 產率

以模擬結果先界定穩定區操作區間。再以模擬穩定區間內(5 秒)，離開反應器的各物質質量總和進行產率的估算。產物的產率分析，主要針對生質油、合成氣、焦炭和未反應完成的生質物。因在實驗結果中，並無法分辨出焦炭和未反應完成的生質物，因此與實驗比較時，我們將焦炭和未反應完成的生質物總合視為焦炭。各產物的產率計算方法如下：

$$\delta_{tar} = \frac{\int (m_{gm.f} y_{t.f}) dt + m_{gm.r} y_{t.r}}{\int [m_{gm.f} (y_{t.f} + y_{s.f}) + m_{c.f} + \sum_{i=1}^n m_{b.f} y_{i.f}] dt + m_{gm.r} (y_{t.r} + y_{s.r}) + m_{c.r} + m_{b.r}} \quad (3.31)$$

$$\delta_{syngas} = \frac{\int (m_{gm.f} y_{s.f}) dt + m_{gm.r} y_{s.r}}{\int [m_{gm.f} (y_{t.f} + y_{s.f}) + m_{c.f} + \sum_{i=1}^n m_{b.f} y_{i.f}] dt + m_{gm.r} (y_{t.r} + y_{s.r}) + m_{c.r} + m_{b.r}} \quad (3.32)$$

$$\delta_{char} = \frac{\int (m_{c.f} + \sum_{i=1}^n m_{b.f} y_{i.f}) dt + m_{c.r} + m_{b.r}}{\int [m_{gm.f} (y_{t.f} + y_{s.f}) + m_{c.f} + \sum_{i=1}^n m_{b.f} y_{i.f}] dt + m_{gm.r} (y_{t.r} + y_{s.r}) + m_{c.r} + m_{b.r}} \quad (3.33)$$

其中， $m_{gm.f}$ 、 $m_{b.f}$ 、 $m_{c.f}$ 為混合氣相、生質物相和焦炭相為離開反應器之質量， $m_{gm.r}$ 、 $m_{b.r}$ 、 $m_{c.r}$ 為混合氣相、生質物相和焦炭相殘留餘反應器之質量， $y_{t.f}$ 、 $y_{s.f}$ 為生質油和合成氣為離開反應器之質量分率， $y_{t.r}$ 、 $y_{s.r}$ 為生質油和合成氣為

殘留於反應器之質量分率， y_{if} 為生質物內成分(纖維素、半纖維素與木質素) 之
離開反應器之質量分率， $m_{c,r}$ 焦炭殘留反應器之質量。



3.6.2 物質分布、運動行為、溫度分布與反應發生

利用 ANSYS CFD-POST 來觀察各相的運動行為、化學反應的位置、反應物和生成物的分佈、溫度分佈等等。

在分析不同反應器高度上的各產物質量分率時，我們在反應器內達穩態時，在各反應器高度橫切面上分析物質在該橫切面的質量與其質量流率。計算質量分率公式如下：

$$\text{該物質的質量} = \text{某相質量} \times \text{該相內該物質的質量分率} \quad (3.34)$$

相的運動行為、化學反應的發生位置、與溫度分佈，同樣於反應器內達穩態下，於不同反應器高度橫切面上觀察其變化。

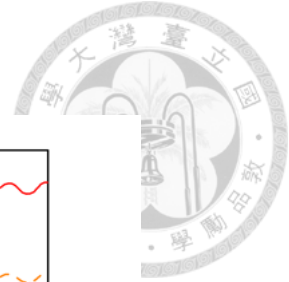
第四章 結果與討論



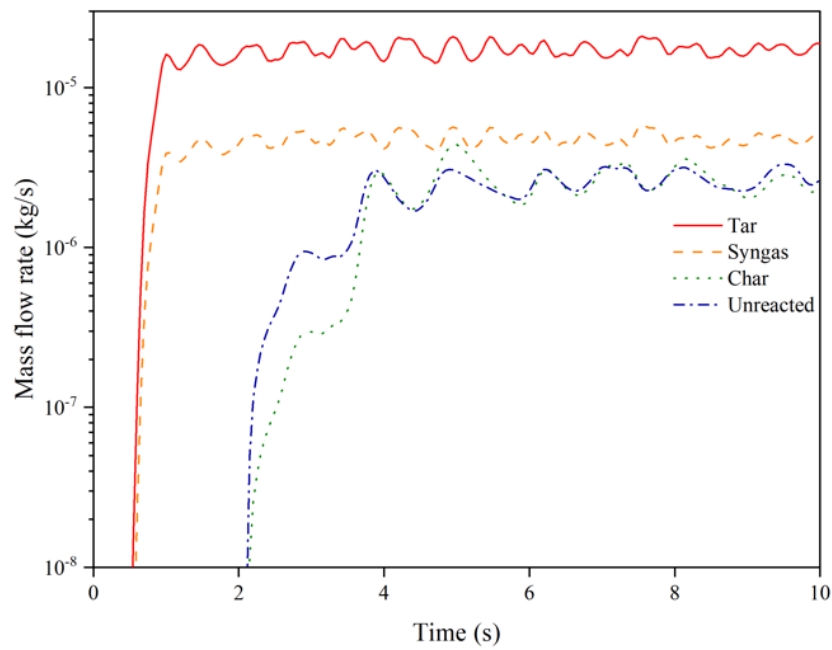
4.1 二維模擬

圖 4.1. 4.2. 4.3 分別為應用 3 相、4 相與 6 相模擬時，在反應器出口監測生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)、與未反應生質物(Unreacted)隨模擬時間變化的出口質量流率。而圖(a)與圖(b)分別為 2035 網格數與 5725 網格數模擬的結果。結果顯示 2035 網格數與 5725 網格數預測出的四種產物質量分佈情況大致相同，且皆約 4 秒後產物出口質量流率監測呈現穩定。在 3 相模擬中，生質物相包含未反應生質物與焦炭，因此未反應生質物與焦炭同相同步運動。因此 3 相模擬的圖 4.1，其未反應生質物質量與圖 4.2. 4.3 中 4 相和 6 相模擬的未反應生質物有明顯的差距。

圖 4.4 與圖 4.5 進一步分析在穩態下瞬時(第 8 秒)，網格數目對於系統內生質物相與焦炭相的速度分佈的影響。結果顯示 2035 網格數與 5725 網格數預測出的速度分佈大致相同。在 3 相模擬中生質物相包含未反應生質物與焦炭，因此運動時均同步運動，如圖 4.4 (a)；而在圖 4.4 (b)與(c)與圖 4.5 中，生質物與焦炭分開運動，焦炭的運動行為明顯與生質物運動行為不同。4 相與 6 相模擬時，生質物相的運動幾乎在反應器下側的緻密相內，也導致速度分佈主要呈現在緻密相。因此，本論文在 Eulerian 模型中，將焦炭相分出一個新的相而進行 4 相或 6 相的模擬討論確有必要。



(a)



(b)

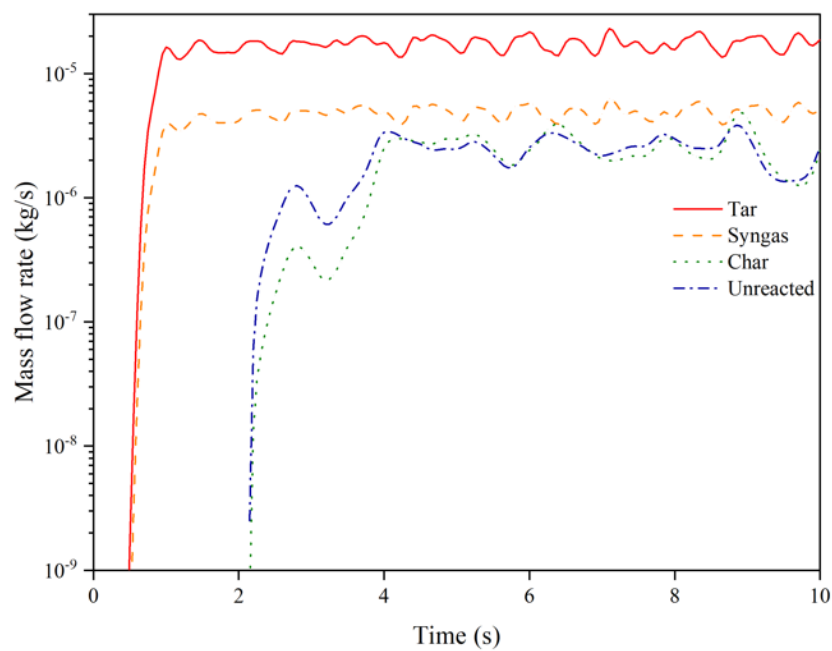
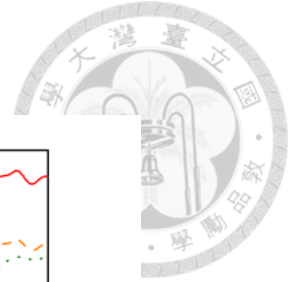
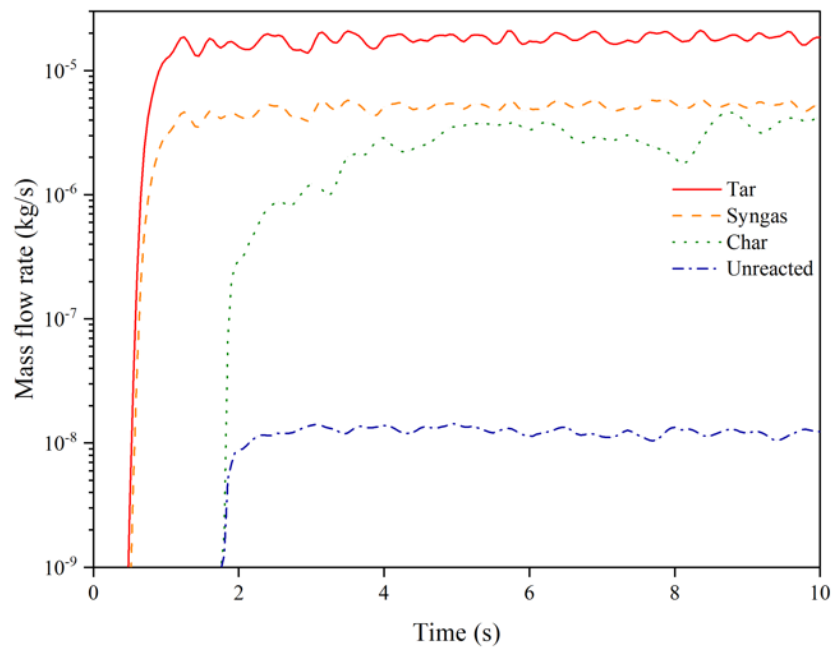


圖 4.1 二維 Eulerian 3 相模型模擬使用(a)網格數 2035、(b)網格數 5725，於反應器出口處監測生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)、與未反應生質物(Unreacted) 質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

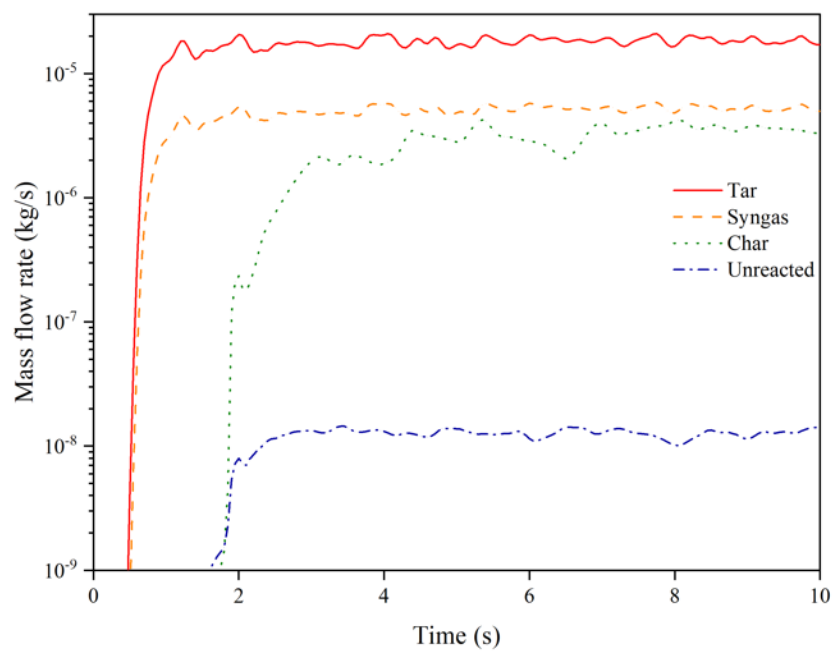
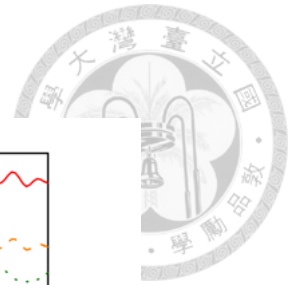
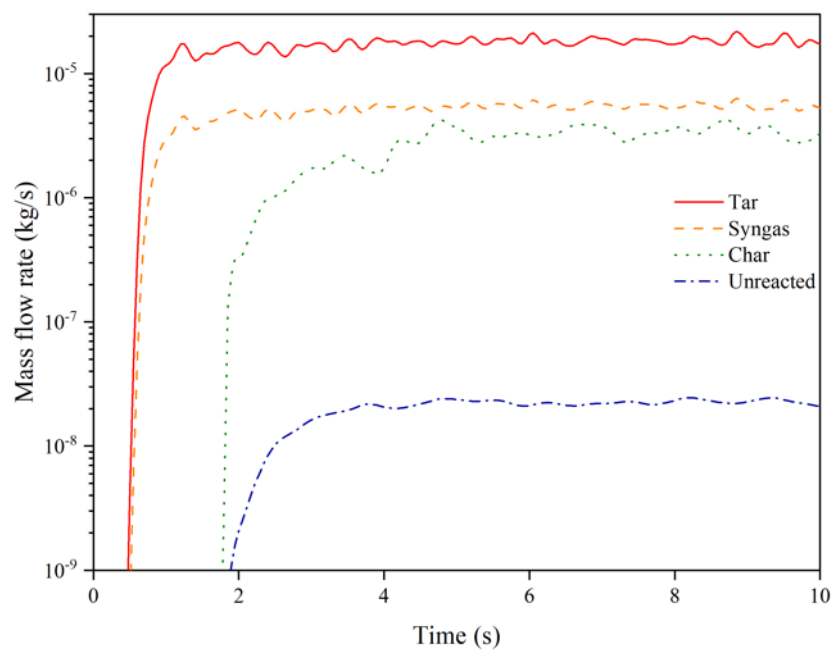


圖 4.2 二維 Eulerian 4 相模型模擬使用(a)網格數 2035、(b)網格數 5725，於反應器出口處監測生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)、與未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

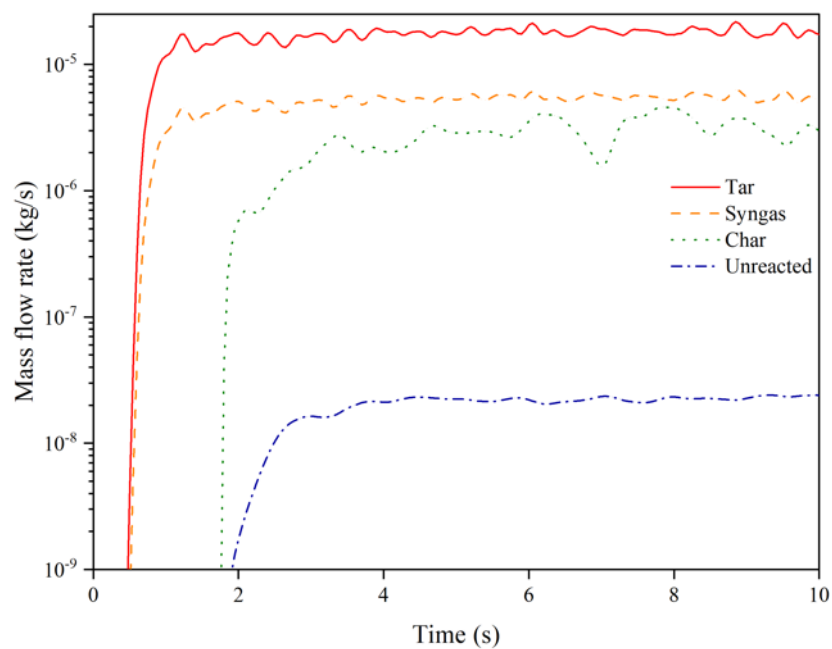


圖 4.3 二維 Eulerian 6 相模型模擬使用(a)網格數 2035、(b)網格數 5725，於反應器出口處監測生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)、與未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。

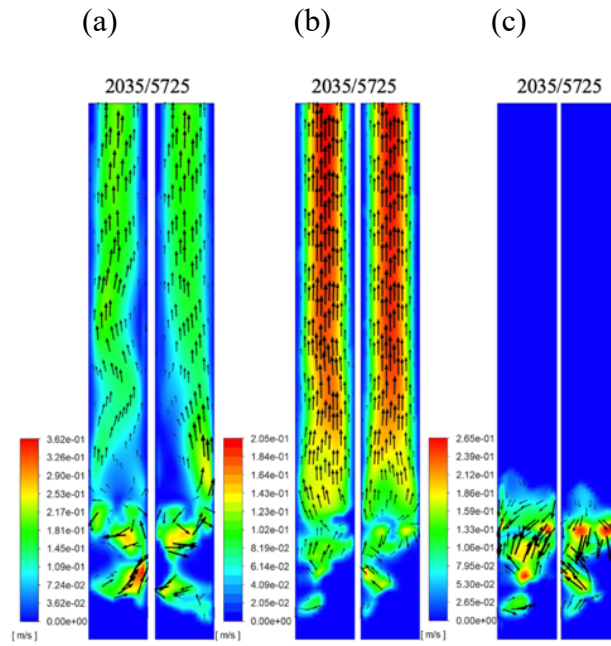


圖 4.4 在網格數 2035 或網格數 5725 下，(a)3 相模擬之生質物相、(b)4 相模擬之焦炭相、與(c)4 相模擬之生質物相，在穩態下瞬時的速度分佈。

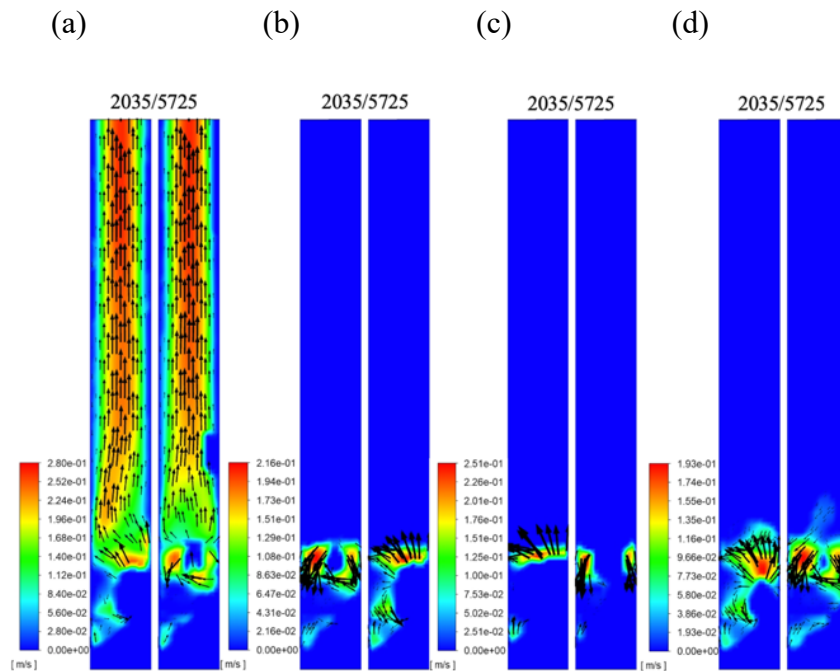


圖 4.5 在網格數 2035 或網格數 5725 下，6 相模擬之 (a)焦炭相、(b)纖維素相、(c)半纖維素相、(d)木質素相，在穩態下瞬時的速度分佈。

表 4.1 比較 2 維 Eulerian 模型在設定 3 相、4 相或 6 相模擬所預測的生質油、合成氣、與焦炭的產物質量分佈、及出口溫度(氣體主相)與文獻的實驗結果與 3 相模擬值比較。生質油、合成氣、與焦炭的產物分佈是由模擬穩定區間(5 秒至 10 秒)，出口離開反應器的質量總和進行產率計算；而為了與實驗比較，表中的模擬焦炭的總量包含焦炭相與未反應生質物。由表 4.1，本論文 3 相模擬(3P)與 4 相模擬(4P)所預測的產物質量分佈與氣體出口溫度均與文獻中的模擬預測值高度相似，尤其是 4 相模擬的產物質量分佈與氣體出口溫度預測結果，與文獻中的實驗值更相符。6 相模擬的預測結果與實驗值差異較大，可能是如圖 4.5 分析，生質物因分纖維素相、半纖維素相、與木質素相三相設定，與床質相太多拖曳作用，導致運動速度小存留於反應器下方，產生過多未反應之生質物(焦炭總量)。

表 4.1 本論文不同相數之 2 維 Eulerian 模擬預測之產率分佈(質量分佈)與氣體相出口溫度與文獻值的比較。

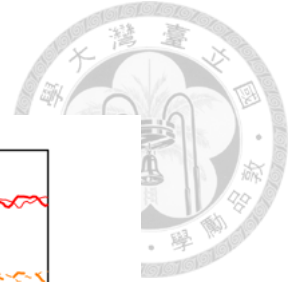
Method	Tar (wt%)	Syngas (wt%)	Char (wt%)	Tg (K)
Experiment*	71.7±1.4	20.5±1.3	13.0±1.5	773
Previous 3P (2D)*	63.4	18.1	18.5	772
This work with 2035 mesh (element size = 2.5 mm)				
3P	64.3	16.8	18.9	772
4P	67.8	18.3	13.9	772
6P	61.4	16.7	21.9	772
This work with 5725 mesh (element size = 1.5 mm)				
3P	64.6	16.8	18.6	772
4P	66.4	18.5	15.1	772
6P	60.5	17.0	22.5	772

*(Xue et al. 2012)

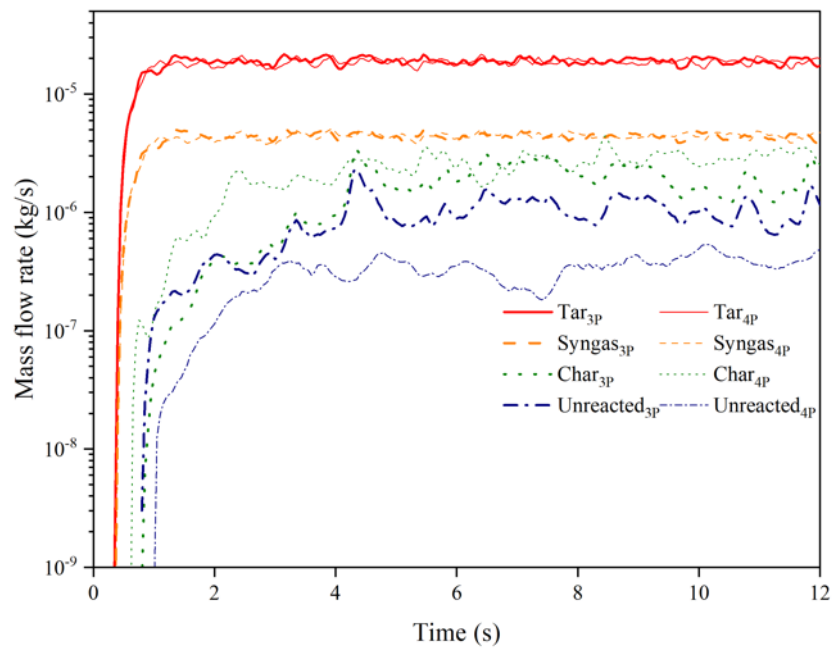
4.2 三維模擬 (3 相與 4 相)

本論文於 4.1 節探討模擬方法 3 相、4 相與 6 相模型中，2 維模擬預測結果顯示，4 相模擬預測的產物質量分佈與氣體出口溫度均與文獻中的模擬預測值與實驗量測高度相似，且 4 相模擬能預測焦炭的運動軌跡。本節採用三維的 3 相與 4 相模型，並且與文獻中的實驗值比較。

圖 4.6 為應用於 3 相(3P)與 4 相(4P)模擬時，生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)與未反應生質物(Unreacted)隨模擬時間變化的質量流率與殘留質量，而圖(a)與圖(b)分別為監控離開與殘留反應器的質量流率與殘留質量。圖 4.6 (a)結果顯示 3 相與 4 相的生質油與合成氣離開反應器之質量流率大致相同，而焦炭與未反應生質物的質量流率有些差異。因 3 相模擬中生質物相中包含生質物與另外加上的焦炭，使得生質物相密度大於 4 相模擬的焦炭相。而 4 相模擬中的焦炭相密度小，造成 4 相模擬的焦炭相單位時間離開反應器的質量流率高於 3 相模擬中的焦炭。未反應生質物的離開系統的質量流率則是 4 相模擬預測值小於 3 相模擬預測值，可能是 4 相模擬時，生質物相與床質相有較大的相互拖曳作用，出口質量流率較小。圖 4.6(b)顯示，各物質殘留質量 6 秒後震盪變小，呈現大致穩定。由圖 4.6，本節後續剖析資料則擷取穩態的 6 秒至 10 秒的化學反應、各相的速度與分佈、與溫度等資訊，進行平均值計算分析。



(a)



(b)

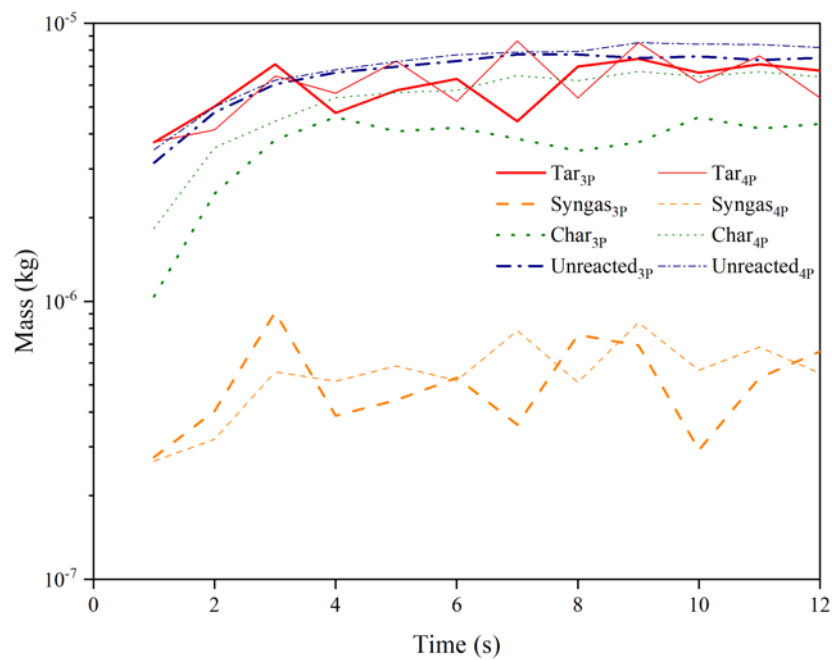


圖 4.6 三維 Eulerian 模型 3 相(3P)與 4 相(4P)模擬，生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)、與未反應生質物(Unreacted)質量於 (a)反應器出口端、(b)殘留於反應器內隨模擬時間的變化。

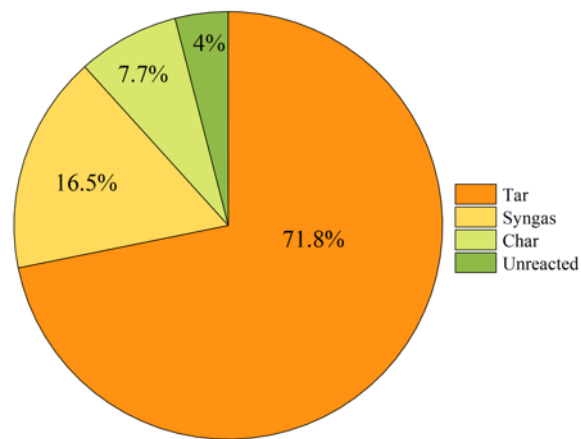
表 4.2 為計算 3 相模擬與 4 相模擬之質量平衡。原生生質物以 2.78×10^{-5} kg/s 進入系統，而模擬時間段為 12 秒，統計模擬時間段與結束當下，所生成的產物(生質油、合成氣與焦炭)和未反應生質物的質量之總和視為輸出質量，進行質量平衡的計算，而誤差值為質量平衡後的結果除上總輸入質量。結果顯示，3 相模擬與 4 相模擬的誤差值界為 3%~4%之間，得知系統遵守質量守恆定律。確認質量守恆後，可增加後續研究的可信度。

表 4.2 三維 Eulerian 3 相模擬(3P)與 4 相模擬(4P)之質量平衡計算。

	Input (kg)	Output (kg) + Residual (kg)	Mass balance	Error (%)
This work 3P (3D)	3.336×10^{-4}	3.206×10^{-4}	1.30×10^{-5}	3.9
This work 4P (3D)	3.336×10^{-4}	3.210×10^{-4}	1.26×10^{-5}	3.8

圖 4.7 為由模擬穩定區間(5 秒至 10 秒)，出口離開反應器的質量總和進行產率計算所預測的生質油、合成氣、焦炭與未反應生質物的產物質量分佈。結果顯示(a) 3 相與(b) 4 相模擬的產物質量分布大致相同。

(a)



(b)

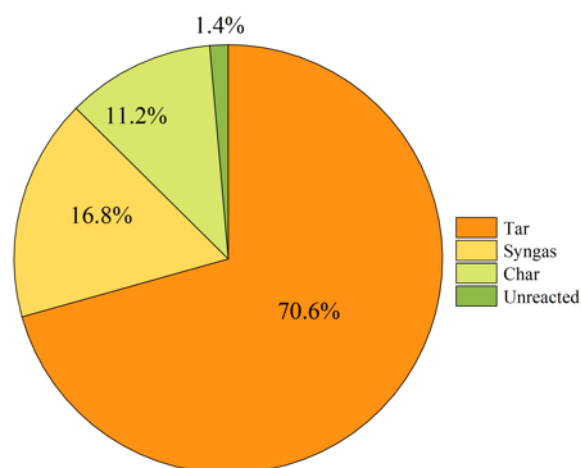


圖 4.7 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬所預測的紅橡木與流體化床中熱裂解的產物質量分布圖。

表 4.3 比較三維 Eulerian 模型在設定 3 相與 4 相模擬所預測的生質油、合成氣、與焦炭的產物質量分佈、及出口溫度(氣體主相)與文獻的實驗結果與 3 相模擬值比較。生質油、合成氣、與焦炭的產物分佈是由在 6 秒至 10 秒穩態時，由出口離開反應器與最後殘留量在反應器中的總量估算；而為了與實驗比較，表中的模擬焦炭的總量包含焦炭與未反應生質物。由表 4.3，本論文 3 相模擬(3P)與 4 相模擬(4P)所預測的產物質量分佈與氣體出口溫度均與文獻中的實驗值高度相似，且較前人模擬更為接近實驗值。

表 4.3 三維 Eulerian 3 相模擬(3P)與 4 相模擬(4P)預測之產率分佈(質量分布)與氣體相出口溫度與文獻值的比較。

	Tar (wt%)	Syngas (wt%)	Char (wt%)	T _g (K)
Experiment*	71.7±1.4	20.5±1.3	13.5±1.5	773
Previous 3P (3D)*	61.5	16.5	22.0	772
This work 3P (3D)	71.8	16.5	11.7	773
This work 4P (3D)	70.6	16.8	12.6	773

*(Xue et al. 2012)




圖 4.8 與圖 4.9 分別為三維 Eulerian 3 相模型與 4 相模型，於瞬時穩定狀況下(第 8 秒)，各相的體積分率、速度(含向量)與滯留時間。圖 4.8 與圖 4.9 之(a)與(b)結果顯示，氣泡式流化床反應器中幾乎由氣體主相與床質相所組成，由於氣體速度小於床質的終端速度，使得反應器中可明顯分為緻密區與空床區(黑色虛線)。得知膨脹後的床質相高度大約為 80 mm (緻密區)。我們定義在 80mm 以下為床緻密區，以上為空床區。床質因其終端速度大於氣體流速與受到重力影響，導致床質運動方向以向下居多，如圖 4.8 (d)與圖 4.9 (d)。相比圖 4.8 (e)生質物相(3P)與圖 4.9 (f)焦炭相(4P)，清楚發現焦炭相 (4P)的速度值大於生質物相(3P)，因 3 相模擬中的生質物相內含有未反應生質物與焦炭，密度較大所致。圖 4.9(e)與(f)結果顯示，4 相模擬中生質物相與焦炭相運動並不同步，而 4 相模擬時，生質物相與焦炭相在緻密區的滯留時間相比 3 相模擬更長，如圖 4.8 (g)與圖 4.9 (h)與(i)，得知主要因為生質物相、焦炭相與床質相之間太多拖曳作用。

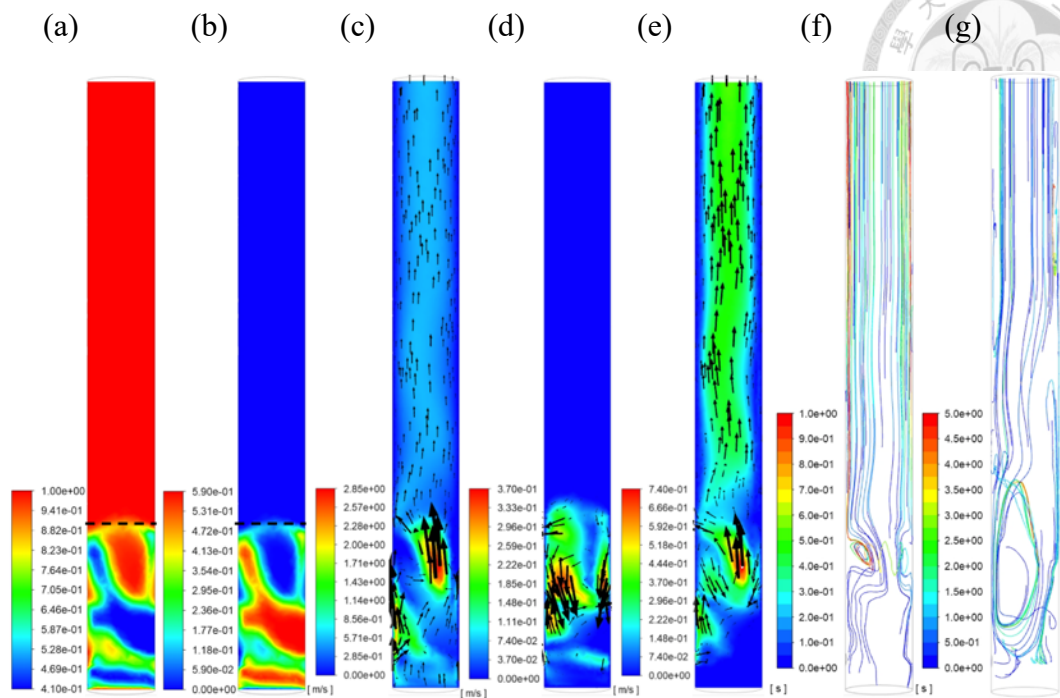


圖 4.8 三維 Eulerian 3 相模型，於瞬時穩定狀況下(第 8 秒)，體積分率(a)混合氣體相、與(b)床質相，速度與向量(c)氣體主相、(d)床質相、與(e)生質物相，滯留時間(f)混合氣體相、與(g)生質物相。(黑色粗虛線為緻密區與空床區界線)

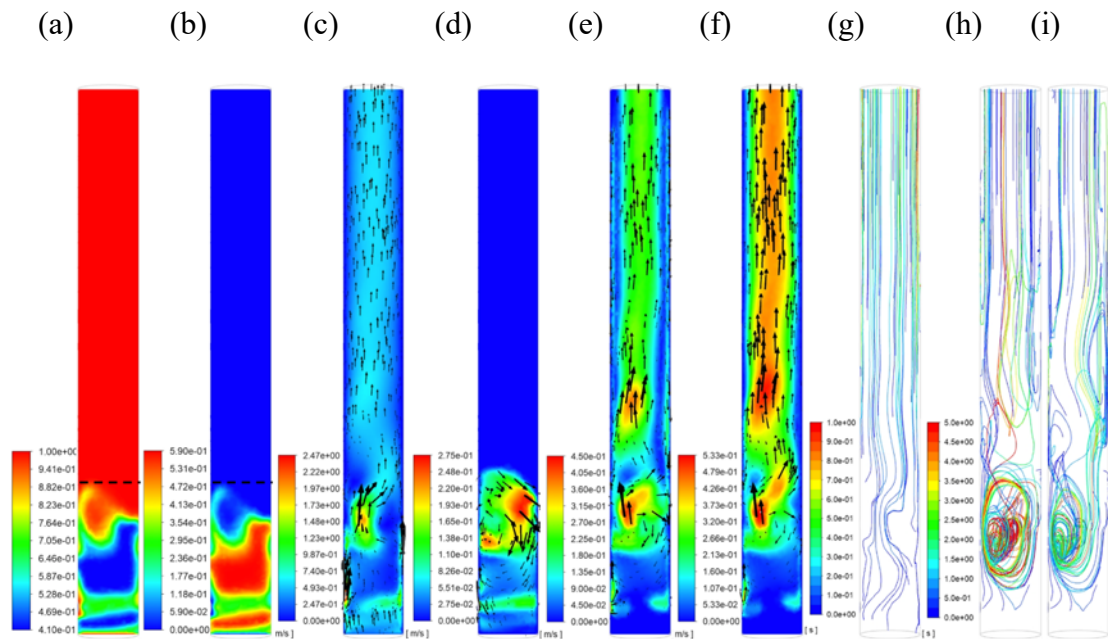
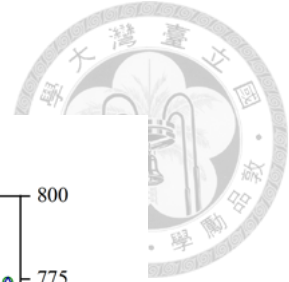


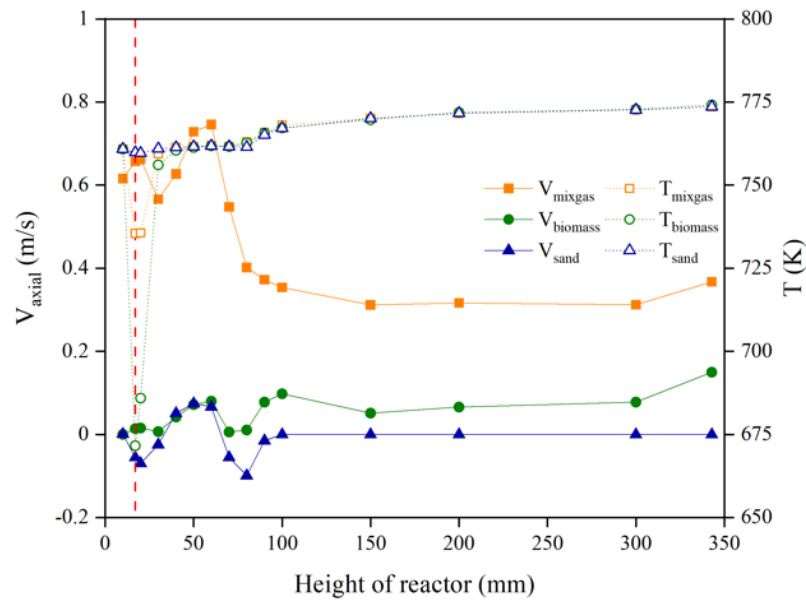
圖 4.9 三維 Eulerian 4 相模型，於瞬時穩定狀況下(第 8 秒)，體積分率(a)混合氣體相、與(b)床質相，速度與向量(c)氣體主相、(d)床質相、(e)生質物相、與(f)焦炭相，滯留時間(g)混合氣體相、(h)生質物相、與 (i)焦炭相。(黑色粗虛線為緻密區與空床區界線)

圖 4.10 為穩態狀況下，各相軸速度與溫度隨反應器高度變化之分佈圖，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相與 4 相的模擬結果。結果顯示，各相之軸向速度於空床區，大致呈現穩定狀態，在緻密區中，發現次要相軸向速度為正負值相間，得知次要相的運動呈現上下震盪運動，推測為受到拖曳力與重力的影響。相比圖(a)生質物相(3P)與圖(b)焦炭相(4P)，清楚發現焦炭相(4P)的軸向速度值大於生質物相(3P)，因 3 相模擬中的生質物相內含有未反應生質物與焦炭，密度較大所致。

各相的溫度分佈分析中，粗虛線表示反應器側邊生質物與氮氣進料位置，位於反應器高度 17 mm 處(側邊進料中心)。因側邊進料溫度皆為 300K，生質物進入反應器立即發生裂解反應，導致此處各相溫度變化劇烈。



(a)



(b)

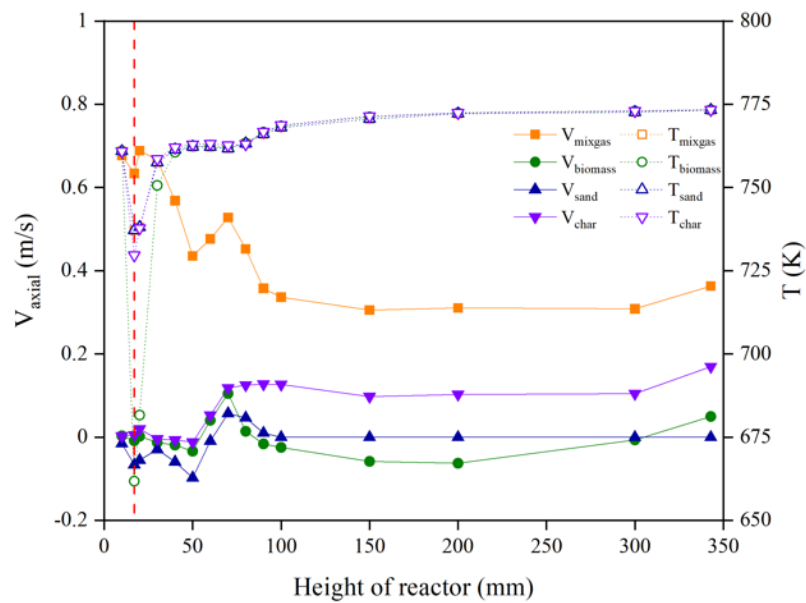


圖 4.10 三維 Eulerian 模型(a)3 相、(b)4 相，穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度變化的分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)




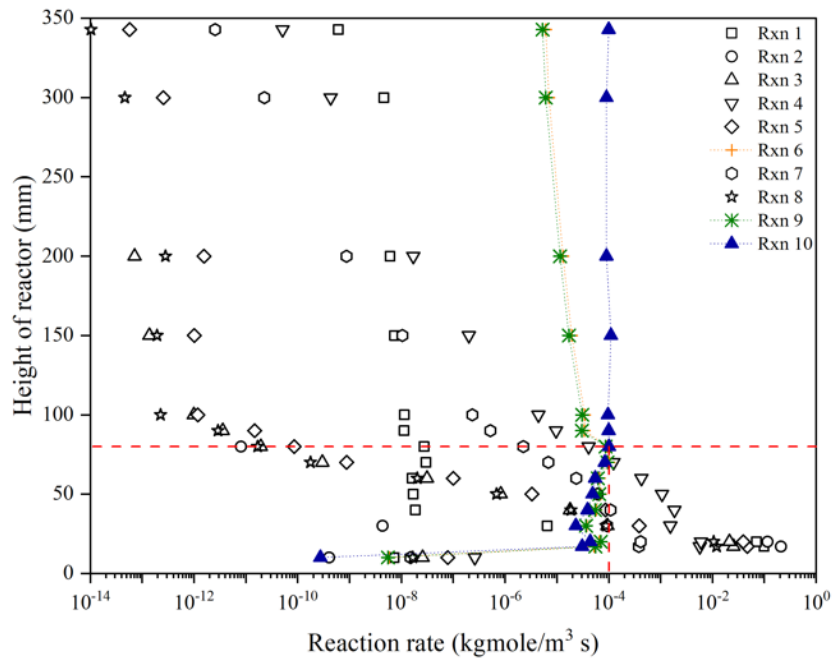
圖 4.11 為穩態狀況下，10 個化學反應發生速率隨反應器高度變化的分佈圖，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相與 4 相的模擬結果。圖 4.12 穩態狀況下，物質質量分率隨反應器高度變化的分佈圖，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相與 4 相的模擬結果，其中，原生纖維素、半纖維素或木質素縮寫為 VC、VH 或 VL；活化纖維素、半纖維素或木質素縮寫為 AC、AH 或 AL。如圖 4.11.4.12 所示，穩態狀況下，反應 1、反應 2 與反應 3 於緻密區皆已結束反應，而原生纖維素、原生半纖維素與原生木質素的質量分率於空床區皆為零；而大部分的活化纖維素與活化半纖維素的反應 (反應 4、5、7 與 8)在反應器下方的緻密區皆已結束反應，同時在反應器上方空床區，活化纖維素與活化半纖維素的質量分率分佈呈現為零。反應 6、反應 9 與反應 10 則遍佈整個反應器，因活化木質素反應與二步裂解反應的頻率因子較低，導致反應速率較慢，其中，反應 6 與反應 9 於緻密區與空床區的反應速率分佈大致相同。透過以上的分析，顯示生質油主要來自活化纖維素與活化半纖維素被大量裂解 (反應 5 與 6)於緻密相，不過，緻密區的反應 10 反應速率卻低於空床區，得知反應 10 反應速率(一階反應)受濃度影響較小。

比較 3 相模擬與 4 相模擬，兩者相差較明顯為反應 6 與反應 9。3 相模擬的反應 6 與反應 9 的反應速率大於 4 相模擬，圖 4.12 也能明顯看出於空床區 3 相模擬的活化木質素的質量分率大於 4 相模擬預測。主要因為未反應生質物與焦炭同步運動，造成活化木質素滯留於反應器內時間短於 4 相模擬預測。

結合以上各化學反應反應速率、質量分布與溫度分佈，得知活化纖維素與活化半纖維素轉化率遠高於活化木質素。主要是因為活化木質素熱裂解的反應 6 的頻率因子較低，於 773K 低溫環境下不利於活化木質素熱裂解反應的發生。在氣泡式流體化床反應器系統中，裂解反應主要發生於床質緻密區。氣體主相、生質物相與床質相能有較多的氣固之間交互作用與裂解反應。因此，本論文在 4.3 節改變氣體流速以改變緻密相高度的大小；在 4.4 節改變反應器上半部的壁溫以熱裂解活化木質素，以求得更高的生質油產物比例。



(a)



(b)

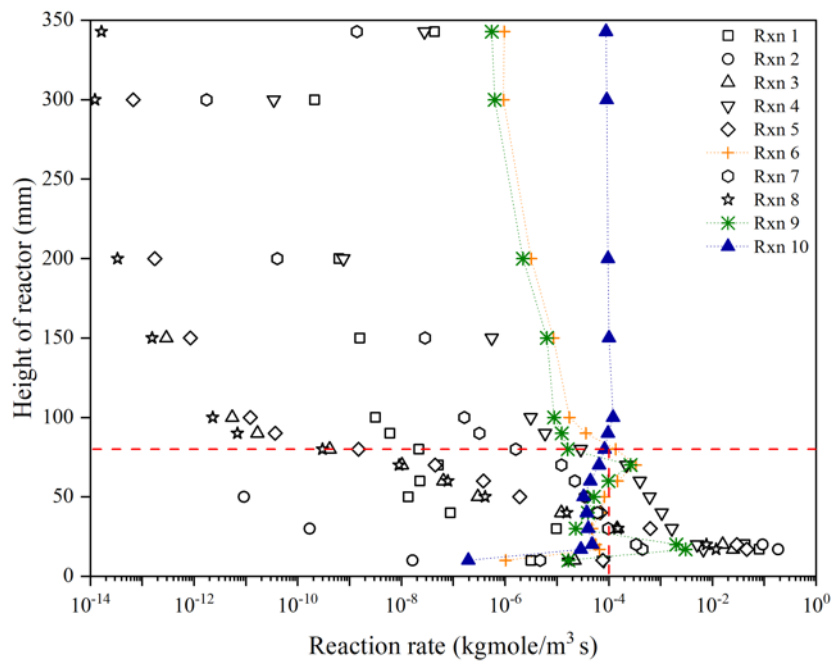
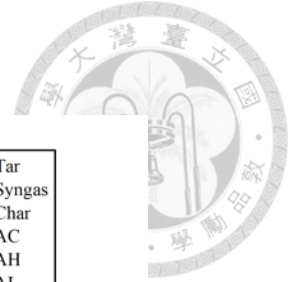
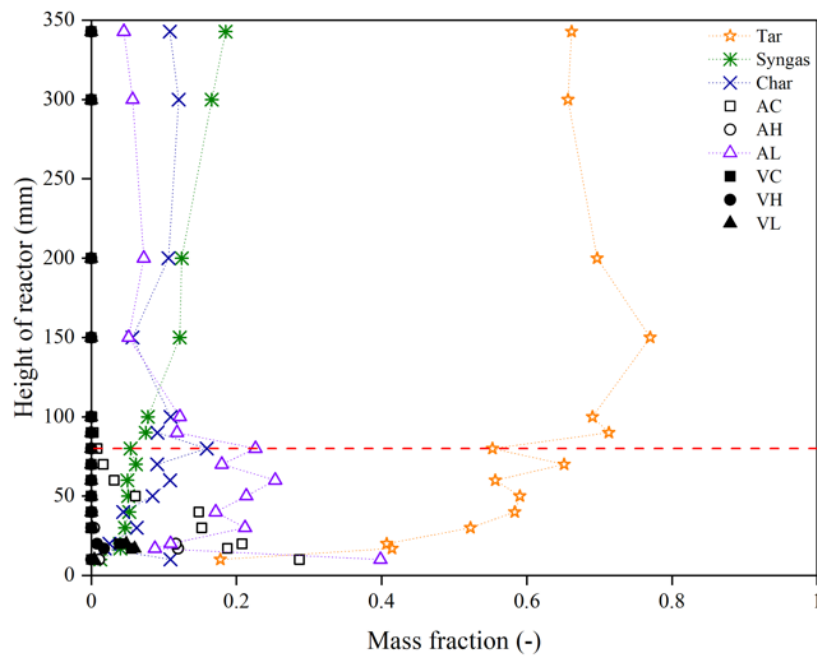


圖 4.11 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬在穩態狀況之下，各化學反應發生速率隨反應器高度變化的分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

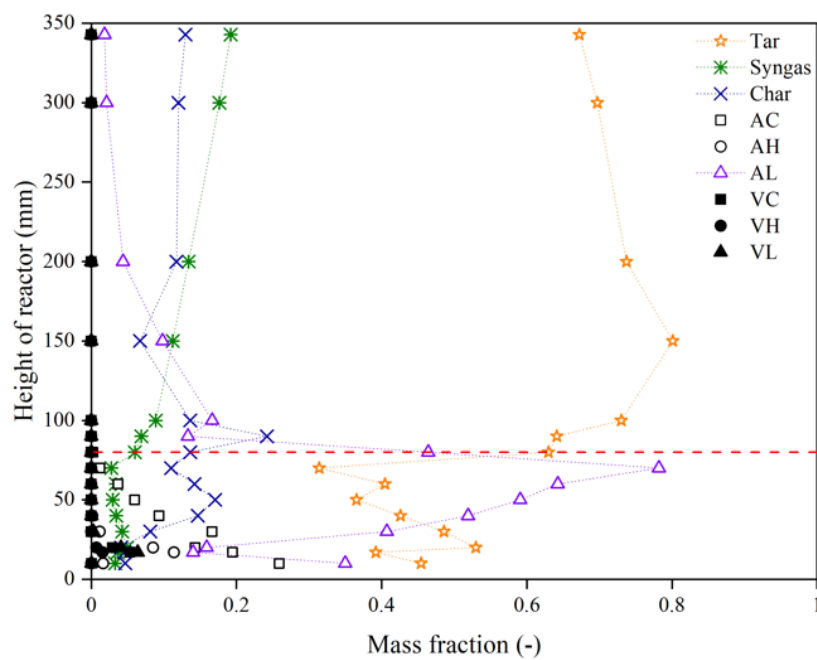


圖 4.12 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬在穩態狀況之下，各成份質量分率隨反應器高度變化的分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)

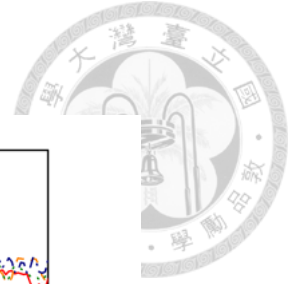
4.3 流體化氣速的影響

4.2 節結果顯示生質油產物在反應器較高的高度時，因進行反應 10 二次反應轉化成合成氣而降低生質油產率。本節透過調整底部流體化氣速， V_{N_2} ，為 0.26 m/s, 0.36 m/s, 0.46 m/s 或 0.56 m/s 以改變產物滯留時間，觀察底部氣體流速對產物分布之影響。

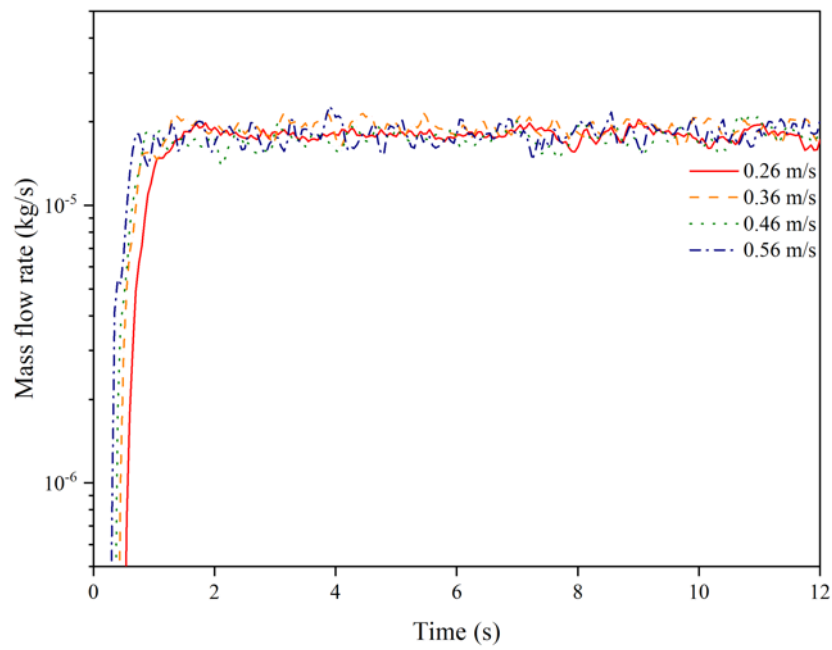
圖 4.13. 4.14. 4.15. 4.16 分別為在反應器出口監測生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)與未反應生質物(Unreacted)隨時間的質量流率變化，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果。結果顯示生質油與合成氣的出口質量流率在模擬 2 秒後呈現穩定；焦炭與未反應生質物的出口質量流率震動幅度較大，大約在模擬 7 秒後呈現穩定；流速較高的操作稍快達到穩態。

底部氣體流速增大而達穩態時，合成氣的出口質量流率減少，未反應生質物的出口質量流率增加，生質油與焦炭出口質量流率差異不大。顯示氣體流速增加，雖然可以減少滯留時間引起的生質油二次熱裂解，但也減少了生質物一次熱裂解產製生質油與合成氣的反應時間，因此生質油與焦炭出口質量流率影響不大，卻增加未反應的生質物出口質量流率、降低合成氣出口質量流率。

而圖 4.16(a)3 相模擬與圖 4.16(b)4 相模擬所預測的未反應生質物出口質量流率分佈明顯不同，因 3 相模擬中生質物相中包含生質物與另外加上的焦炭，使得未反應生質物與焦炭同步運動。



(a)



(b)

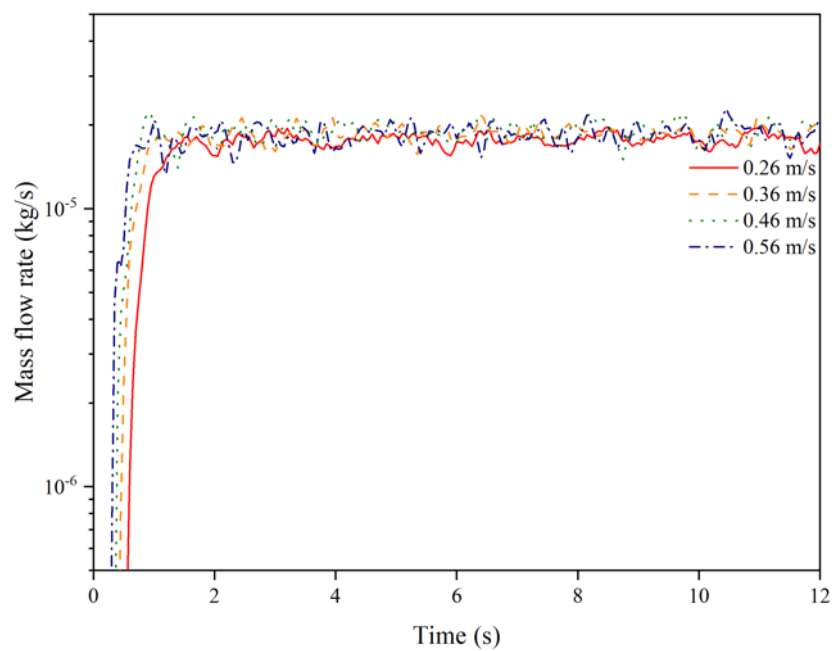
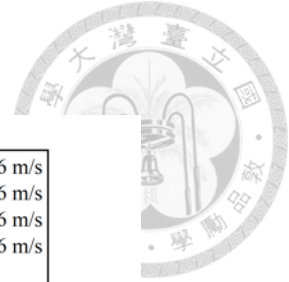
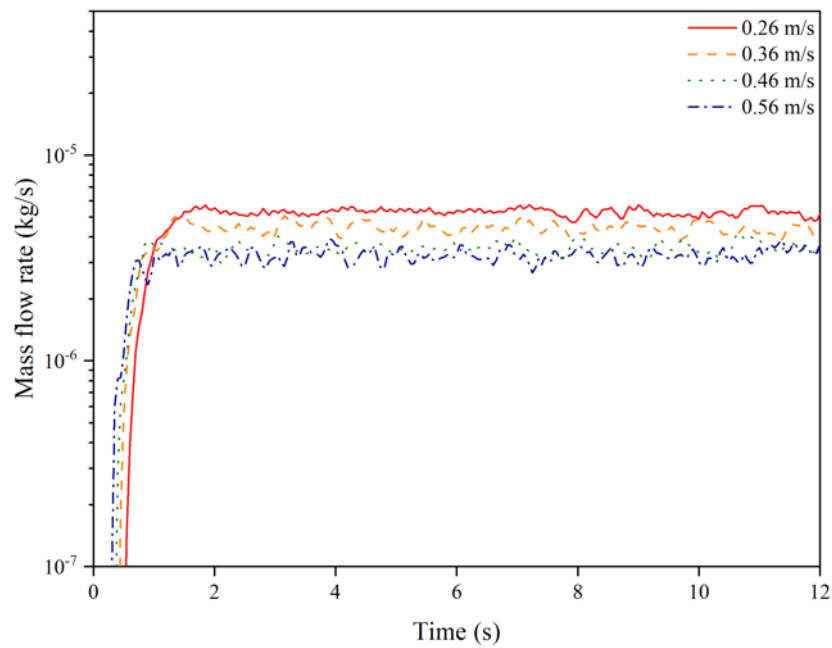


圖 4.13 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之生質油(Tar)質量流率隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

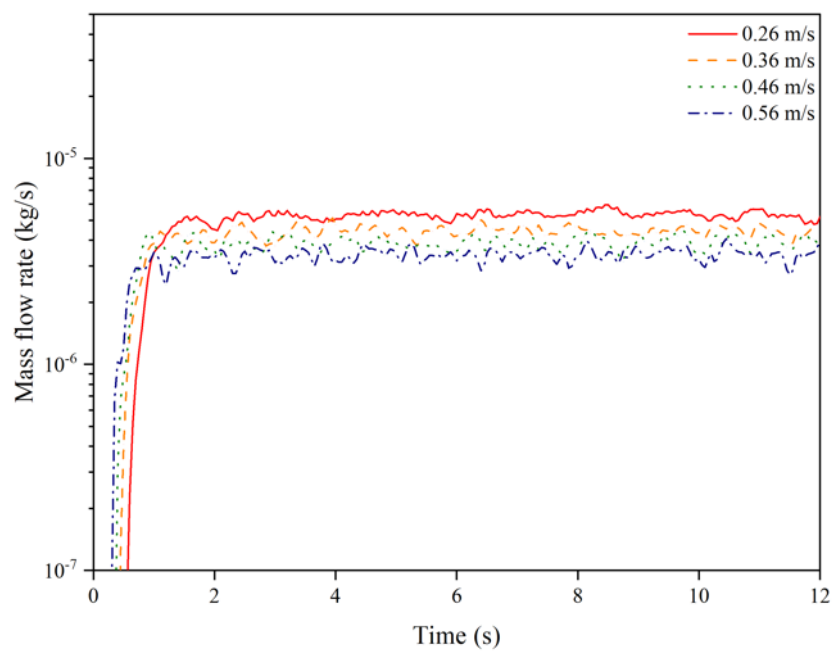
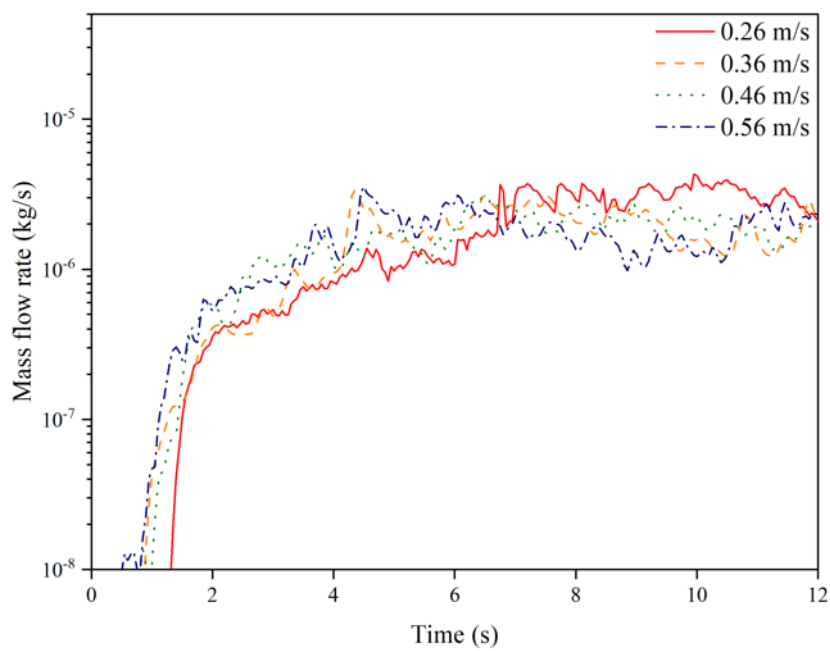


圖 4.14 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之合成氣(Syngas)質量流率隨模擬時間的變化。

(a)



(b)

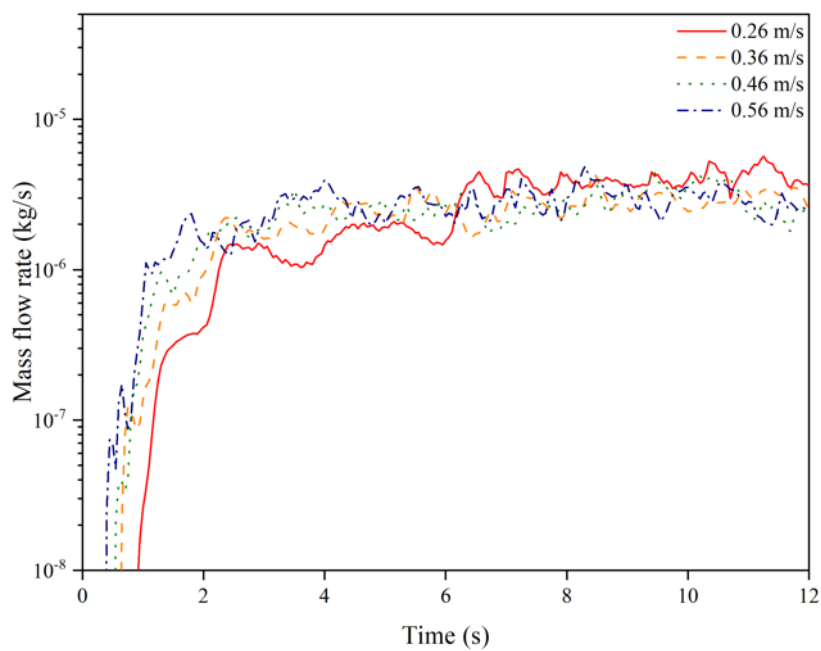
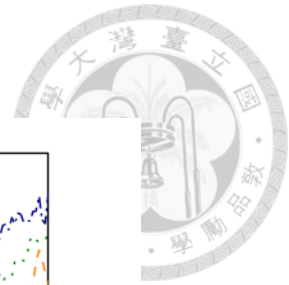
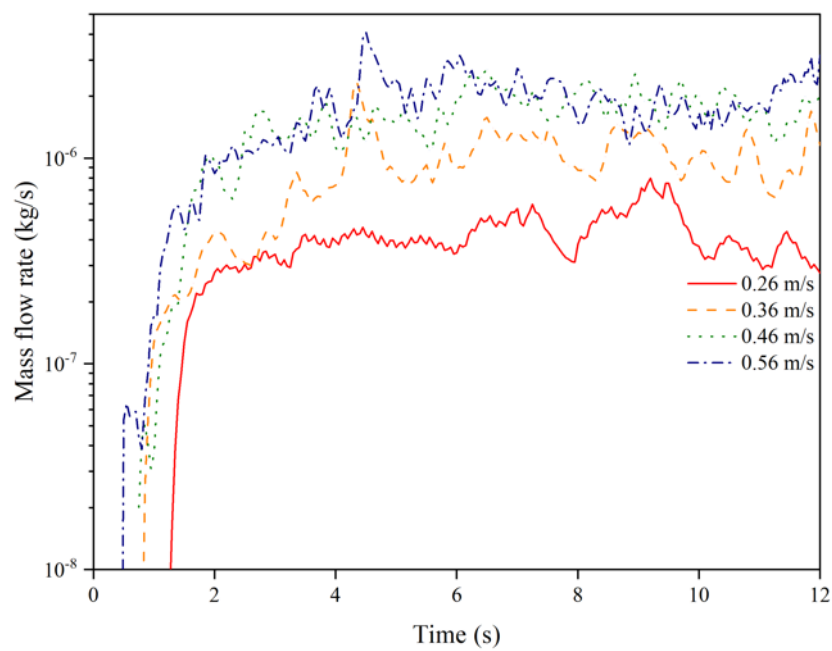


圖 4.15 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之焦炭(Char)質量流率隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

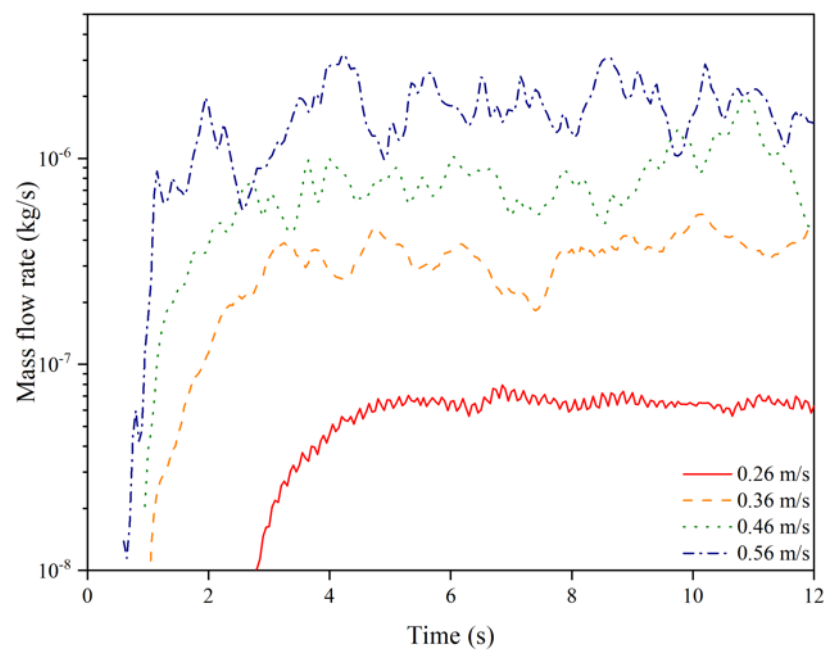
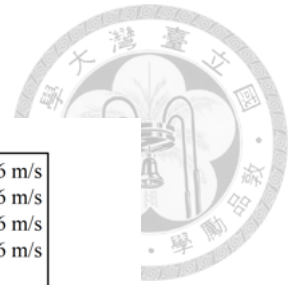


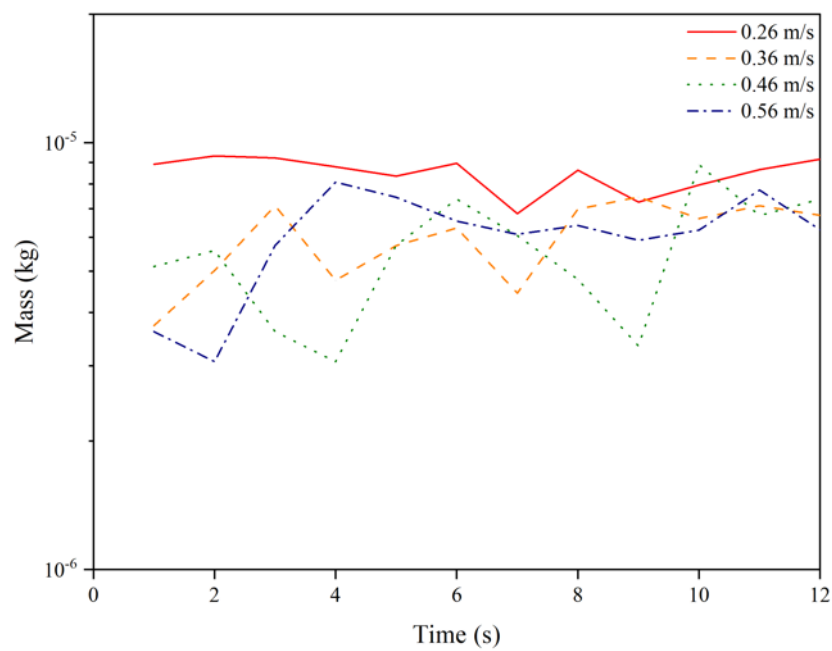
圖 4.16 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之未反應生質物(Unreacted)質量流率隨模擬時間的變化。

圖 4.17.4.18.4.19.4.20 為模擬時，監測殘留於反應器的生質油、合成氣、焦炭與未反應生質物隨模擬時間變化的累積殘留質量分佈圖，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果。結果顯示，較低的底部氣體流速時，生質油、合成氣與焦炭殘留於反應器質量分佈皆較高，僅未反應生質物殘留於反應器質量分佈較低。當底部氣體流速較低時，生質物因滯留時間較長，生成產物(生質油、合成氣與焦炭)轉化率提高。在模擬的 0 秒至 10 秒期間內，生質油與合成氣殘留於反應器的質量分佈於某穩定值附近呈現震盪，而焦炭與未反應生質物則逐漸累積於反應器內，而在模擬 7 秒後大致於某穩定值附近呈現穩定。

如圖 4.13.4.14.4.15.4.16.4.17.4.18.4.19.4.20，物質的殘留與離開反應器的質量皆於模擬開始「7 秒」後呈現穩態，因此後續剖析資料則擷取穩態的 7 秒至 10 秒的化學反應、各相的速度與分佈、與溫度等資訊，進行 3 秒內的數值平均計算與分析。



(a)



(b)

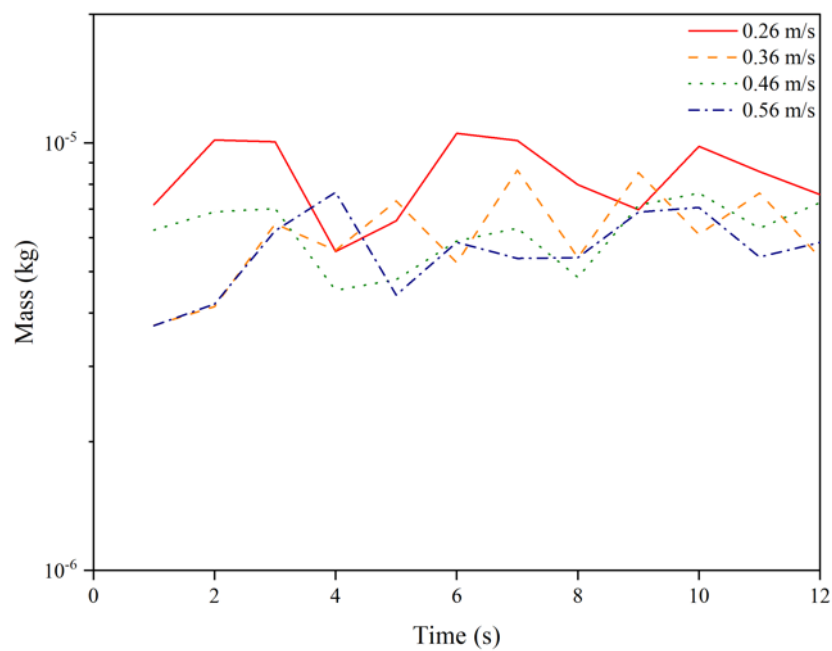
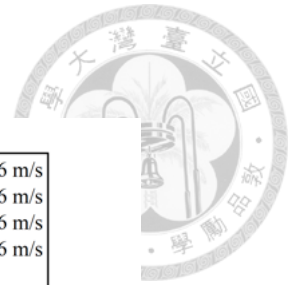
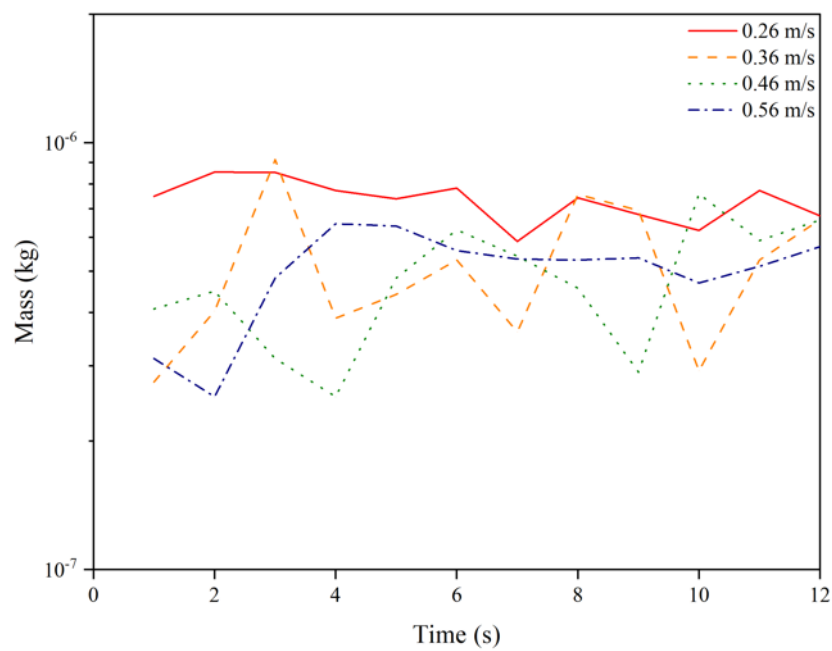


圖 4.17 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之生質油(Tar)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

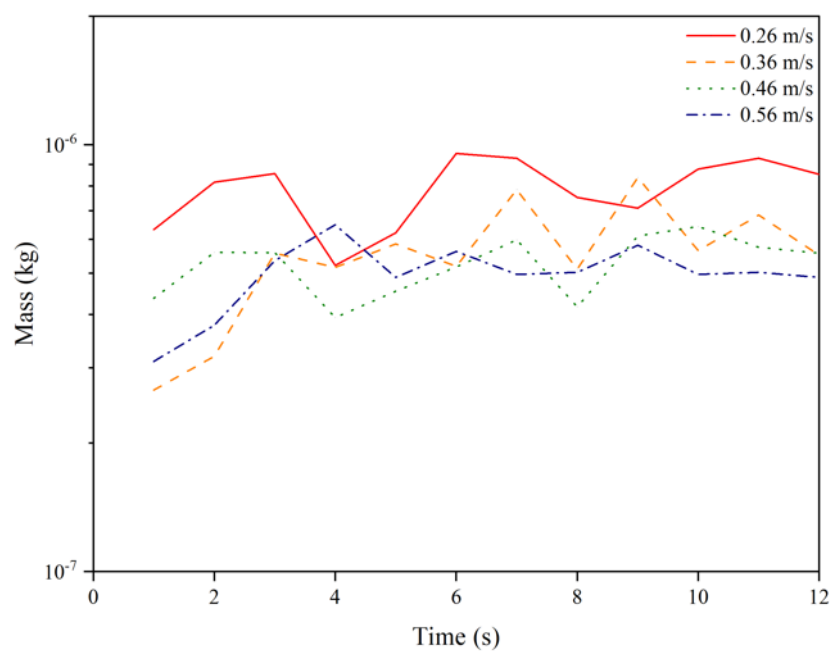
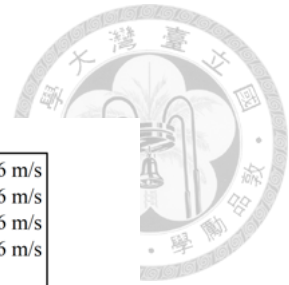
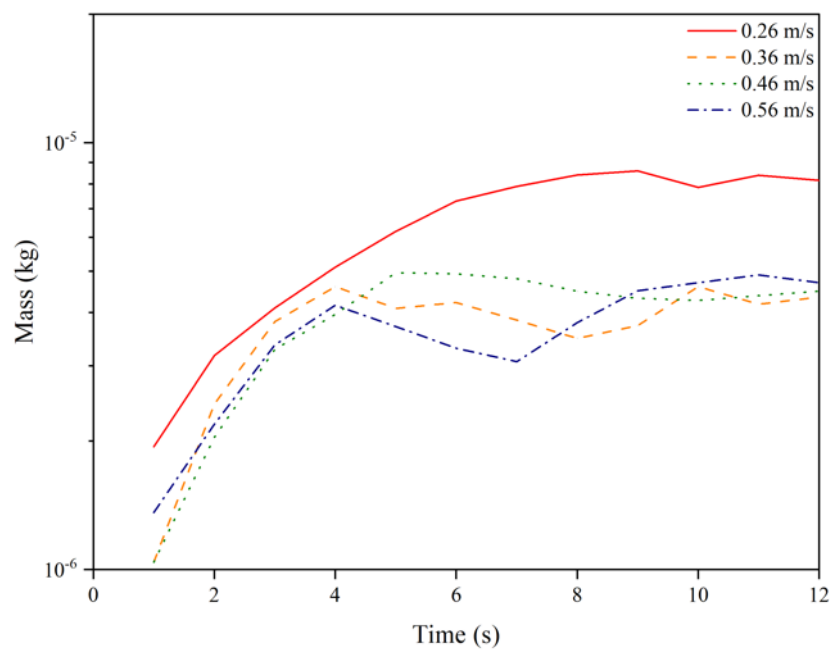


圖 4.18 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之合成(Syngas)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

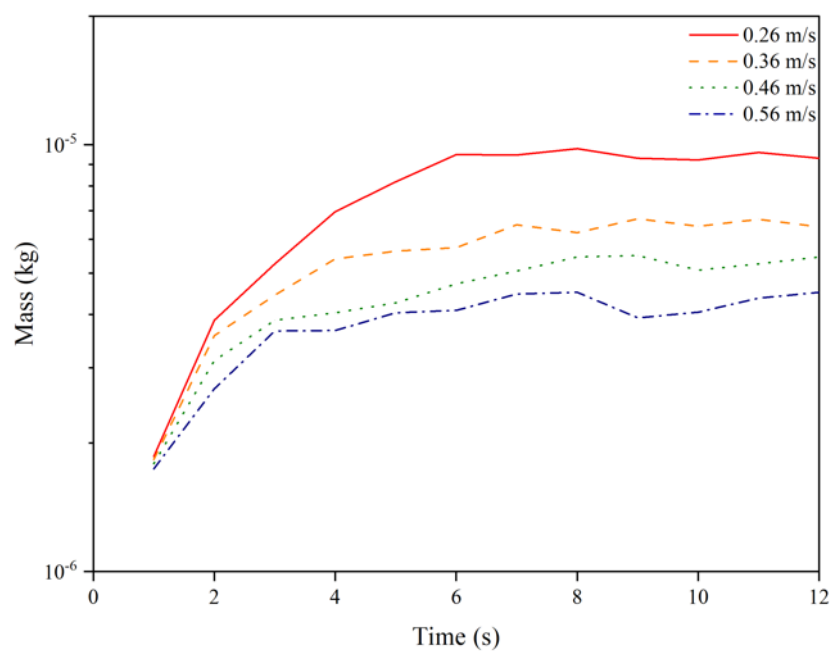
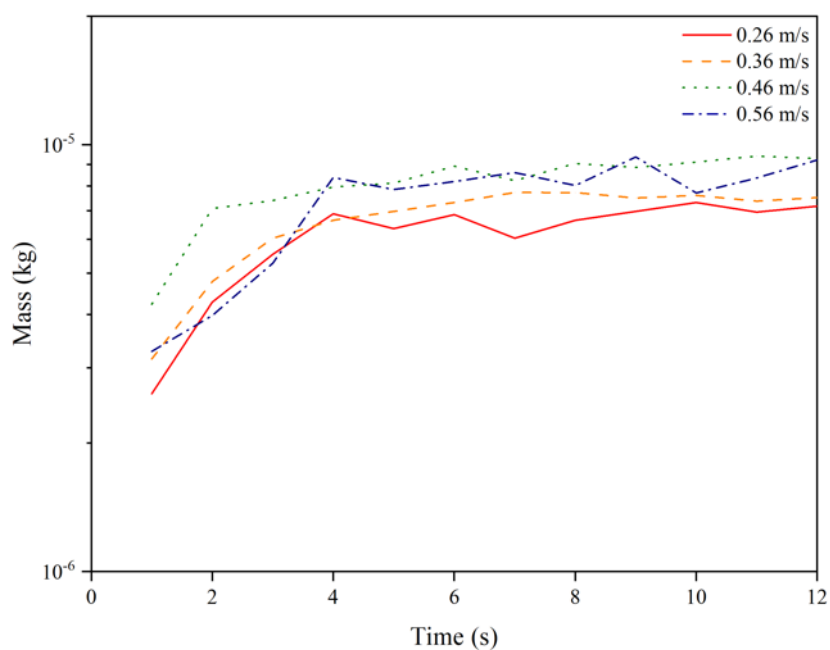


圖 4.19 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之焦炭(Char)質量隨模擬時間的變化。

(a)



(b)

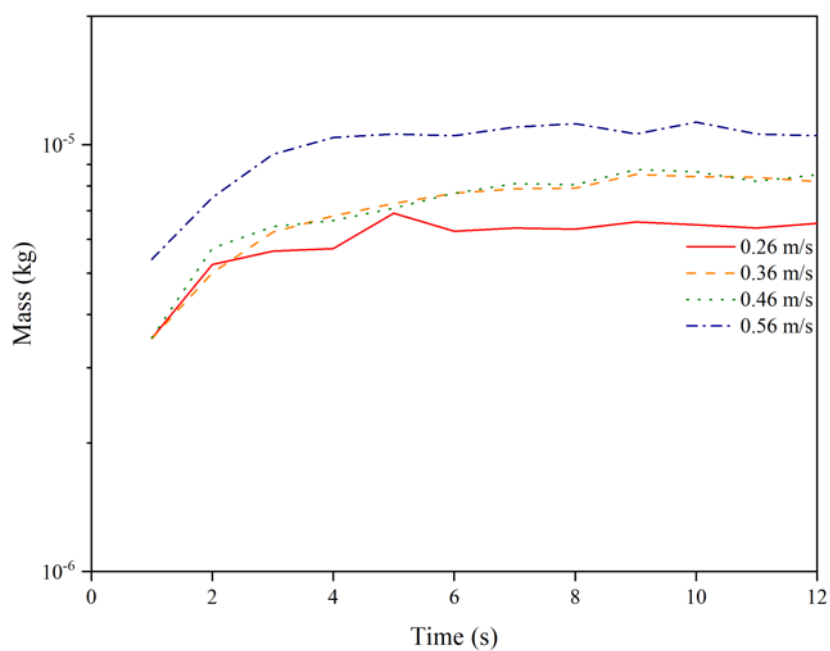


圖 4.20 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。

表 4.4 為計算 3 相模擬與 4 相模擬之質量平衡，於不同底部進氣流速條件操作下。原生生質物以 3.336×10^{-5} kg/s 進入系統，而模擬時間段為 12 秒，統計模擬時間段與結束當下，所生成的產物(生質油、合成氣與焦炭)和未反應生質物的質量之總和視為輸出質量，進行質量平衡的計算，而誤差值為質量平衡後的結果除上總輸入質量。結果顯示，3 相模擬與 4 相模擬的誤差值界為 2%~7%之間，顯示為合理範圍，對於提高預測精確性降低誤差，可將模擬條件的 time step 縮小(本研究 time step 為 5×10^{-4})。確認系統遵守質量守恆定律後，對於分析產率質量將有更高的可信度。

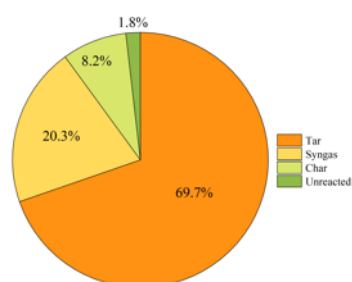
表 4.4 三維 Eulerian 模型中，以 3 相模擬與 4 相模擬，於不同底部進氣流速之質量平衡的計算。

	Input (kg)	Output (kg) + Residual (kg)	Mass balance	Error (%)
$V_{N_2} = 0.26$ m/s (3P)	3.336×10^{-4}	3.096×10^{-4}	2.4×10^{-5}	7.19
$V_{N_2} = 0.26$ m/s (4P)	3.336×10^{-4}	3.116×10^{-4}	2.2×10^{-5}	6.60
$V_{N_2} = 0.36$ m/s (3P)	3.336×10^{-4}	3.206×10^{-4}	1.30×10^{-5}	3.90
$V_{N_2} = 0.36$ m/s (4P)	3.336×10^{-4}	3.210×10^{-4}	1.26×10^{-5}	3.77
$V_{N_2} = 0.46$ m/s (3P)	3.336×10^{-4}	3.241×10^{-4}	9.5×10^{-6}	2.84
$V_{N_2} = 0.46$ m/s (4P)	3.336×10^{-4}	3.236×10^{-4}	1.0×10^{-5}	3.10
$V_{N_2} = 0.56$ m/s (3P)	3.336×10^{-4}	3.186×10^{-4}	1.5×10^{-5}	4.50
$V_{N_2} = 0.56$ m/s (4P)	3.336×10^{-4}	3.226×10^{-4}	1.1×10^{-5}	3.30

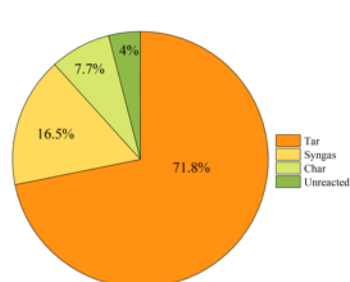
圖 4.21 為由模擬穩定區間(7 秒至 12 秒)，於不同底部進氣流速條件操作下，累積出口離開反應器的質量所進行產率計算預測的生質油、合成氣、焦炭與未反應生質物的產物質量分佈；而圖(a)~(d)、與圖(e)~(h)分別為 3 相模擬與 4 相模擬結果。

結果顯示，底部進氣流速增大，因減少二次裂解反應的發生，生質油的產率提高，合成氣的產率下降，3 相模擬與 4 相模擬結果分佈大致相同。不過，高流速 V_{N_2} 為 0.56 m/s 時，生質油的產率質量反而下降。這是因為高流速時，滯留時間下降，一次反應也來不及發生，而轉化率下降，離開反應器的未反應生質物的產率質量提高。

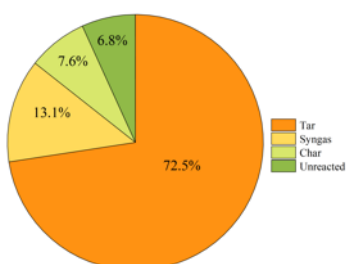
(a) $V_{N_2} = 0.26 \text{ m/s}$



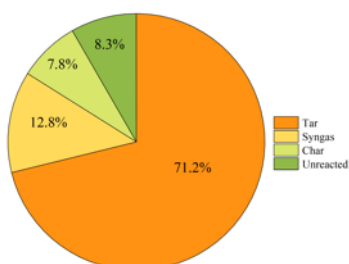
(b) $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$



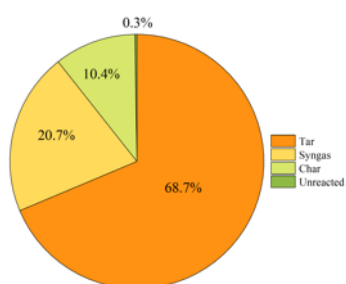
(c) $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$



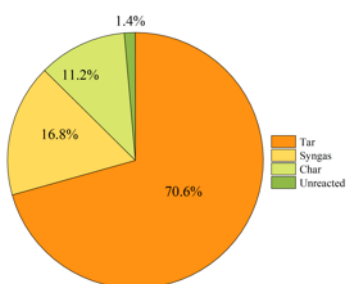
(d) $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$



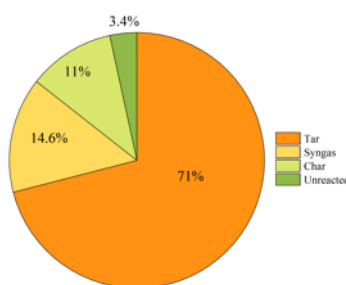
(e) $V_{N_2} = 0.26 \text{ m/s}$



(f) $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$



(g) $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$



(h) $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$

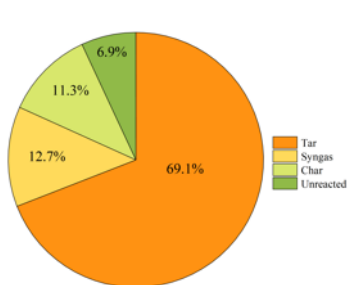


圖 4.21 三維 Eulerian 模型，(a)~(d)為 3 相模擬結果、(e)~(h)為 4 相模擬結果。改變底部流化氣速之產率質量分佈分析。

圖 4.22 為在穩定區間內，瞬時(第 8 秒) 的床質相體積分率分佈。結果顯示，3 相或 4 相模擬皆顯示系統中的床質相進行流體化床氣泡床的操作條件，當底部進氣流速， V_{N_2} ，為 0.26 m/s, 0.36 m/s, 0.46 m/s 或 0.56 m/s 時，其膨脹床高度分別為 80 mm、80 mm、90 mm 或 90 mm。我們定義膨脹床高度以下為床緻密區，以上為空床區。

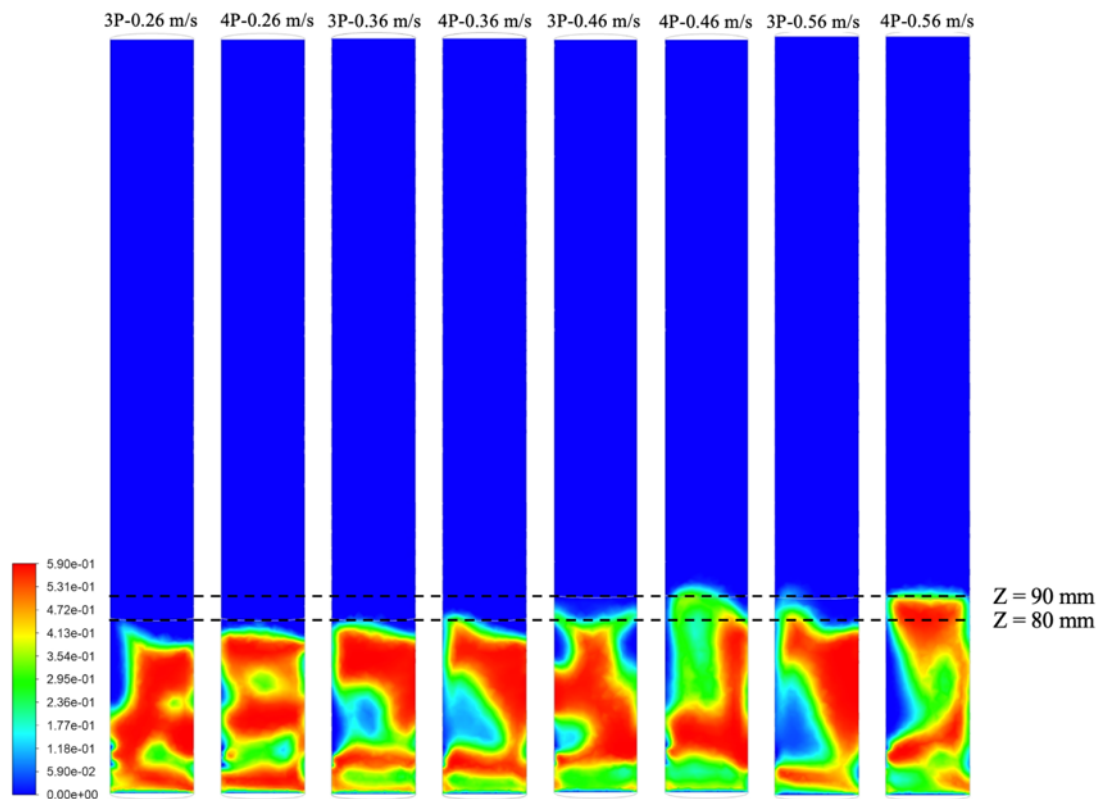


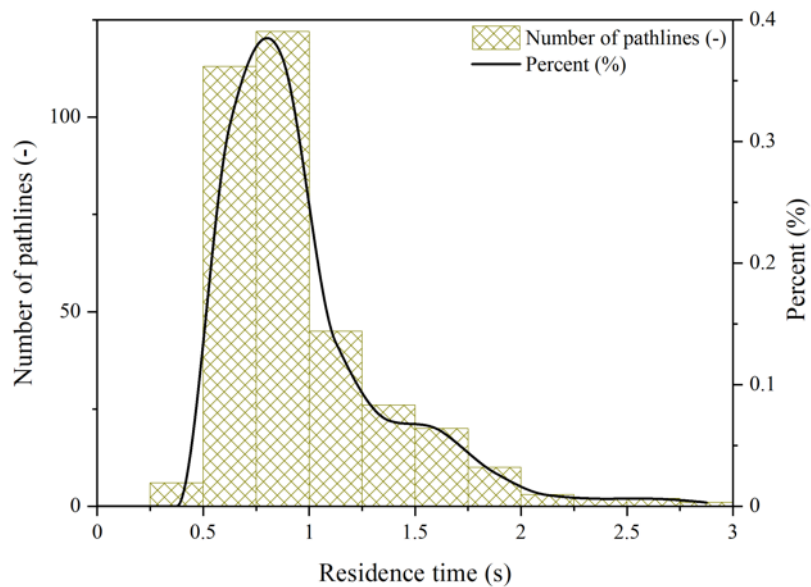
圖 4.22 三維 Eulerian 模型，加入螺旋導板的 3 相(3P)與 4 相(4P)模擬。不同底部進氣時，床質相於穩定區間內，瞬時(第 8 秒)體積分率分佈。

圖 4.23. 4.24. 4.25. 4.26 分別為底部流體化氣速, V_{N_2} , 為 0.26 m/s, 0.36 m/s, 0.46 m/s 或 0.56 m/s 且為穩態狀況下, 混合氣相的滯留時間分佈圖。其中, 穩態下各底部進氣流速的平均滯留時間, 如表 4.5。

表 4.5 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬, 於各流速穩態狀況下, 混合氣相的平均滯留時間。

	Eulerian three phases	Eulerian four phases
$V_{N_2} = 0.26 \text{ m/s}$	0.92 s	0.96 s
$V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$	0.77 s	0.78 s
$V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$	0.62 s	0.64 s
$V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$	0.55 s	0.50 s

(a)



(b)

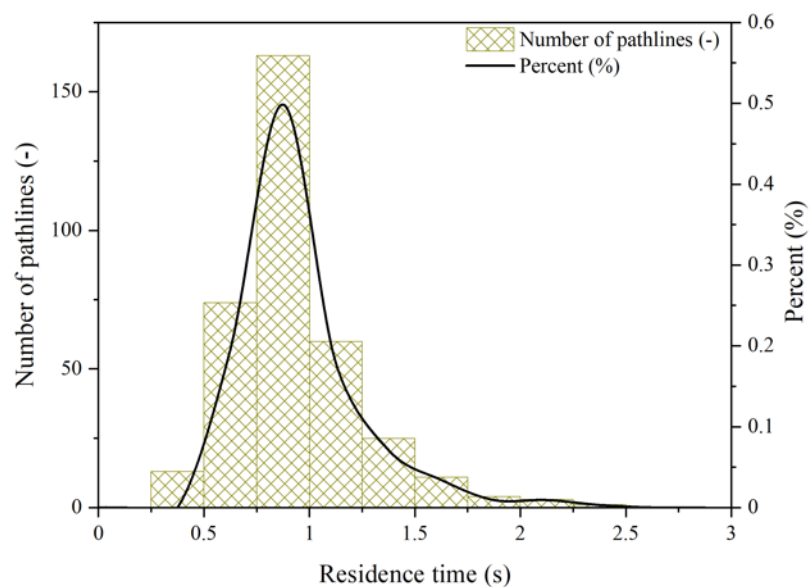
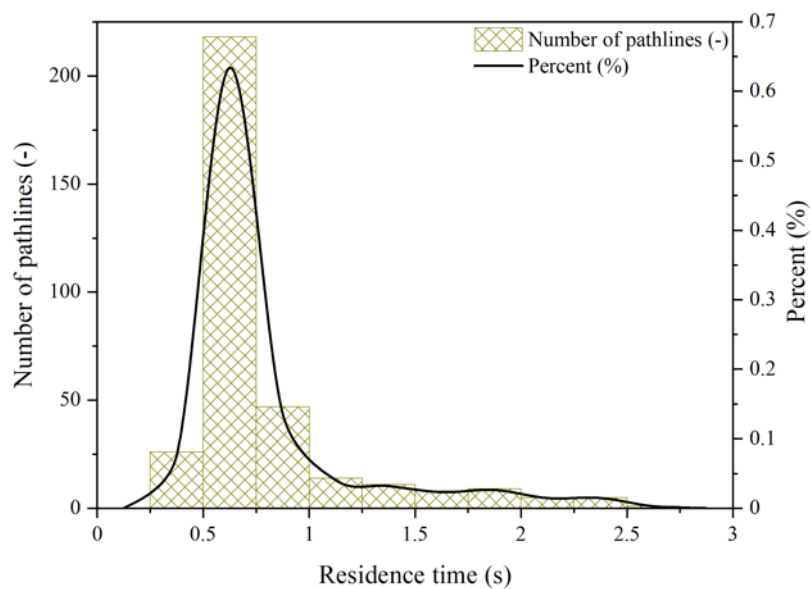


圖 4.23 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.26$ m/s 穩態狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。

(a)



(b)

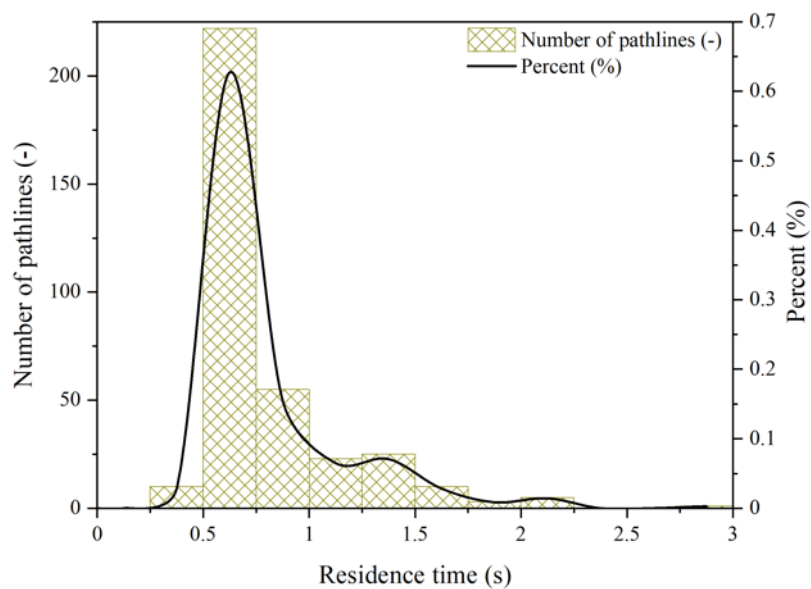
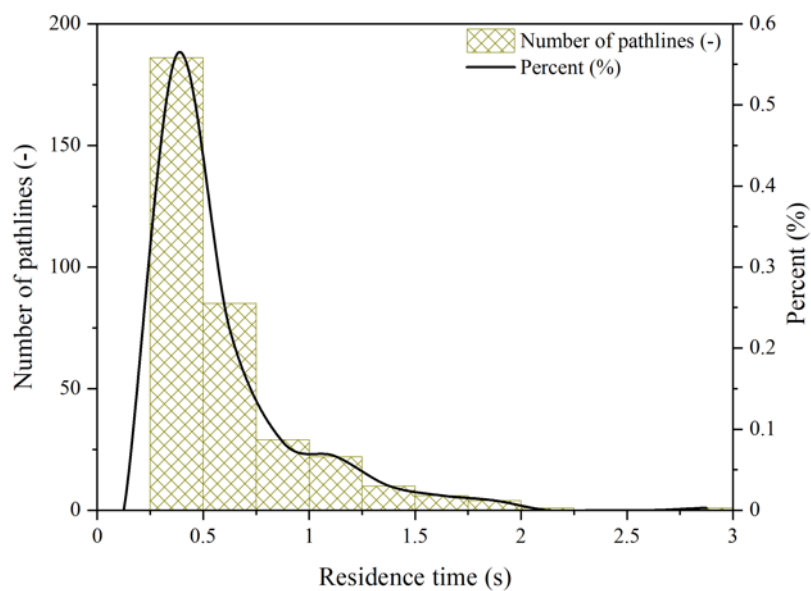


圖 4.24 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.36$ m/s 穩態狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。

(a)



(b)

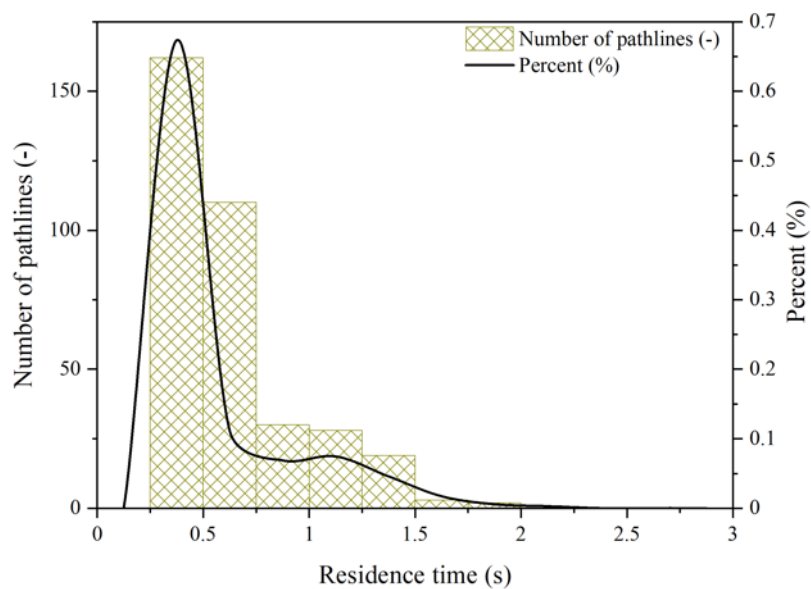
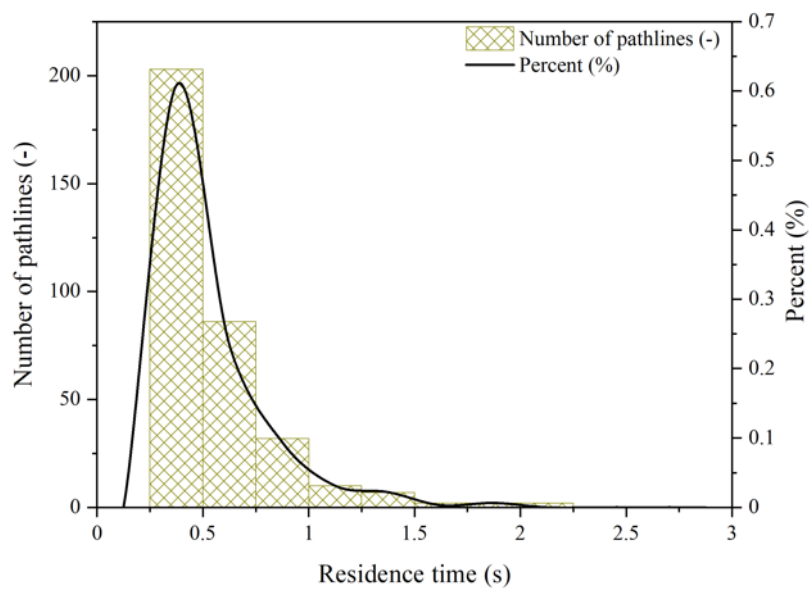


圖 4.25 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。

(a)



(b)

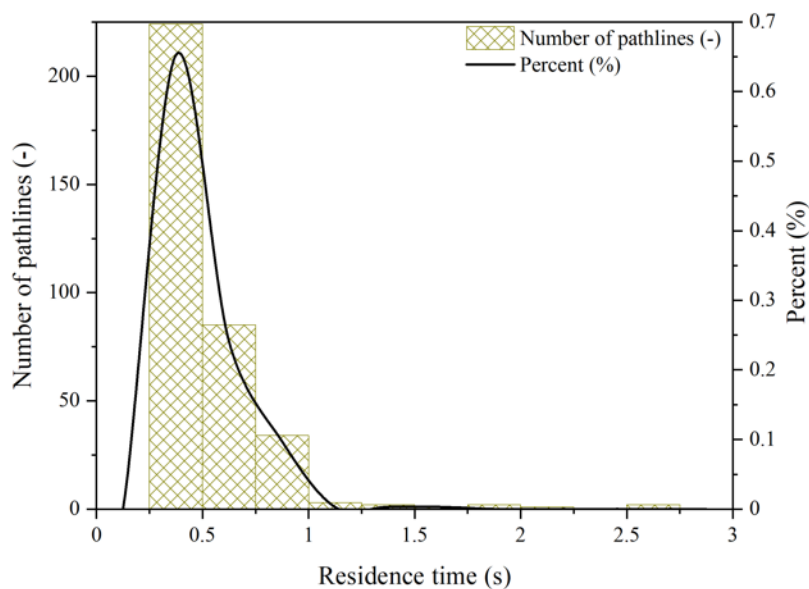
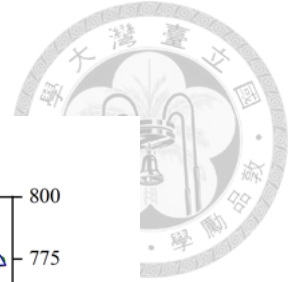


圖 4.26 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。

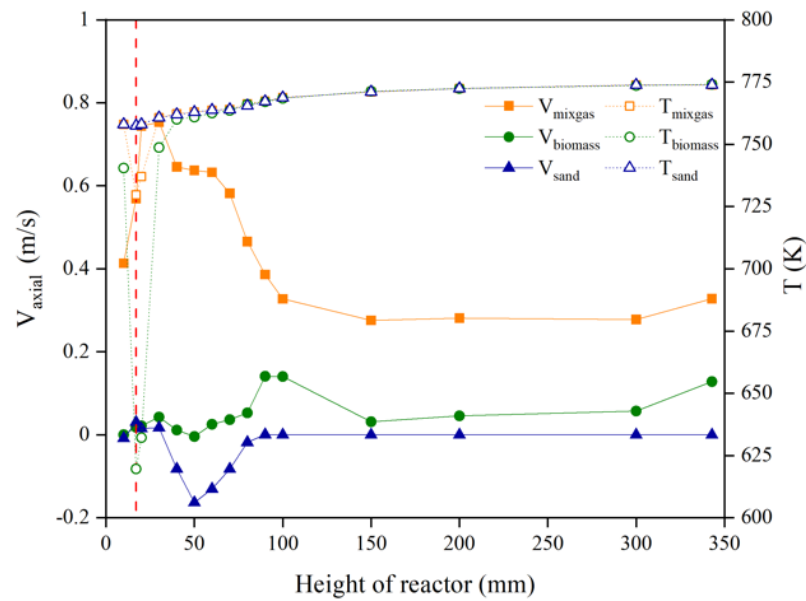
圖 4.27. 4.28. 4.29. 4.30 分別為底部流體化氣速, V_{N_2} , 為 0.26 m/s, 0.36 m/s, 0.46 m/s 或 0.56 m/s 且為穩態狀況下, 各相的橫截面平均軸速度與橫截面平均溫度隨反應器高度變化圖, 而圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果。垂直虛線為反應器側邊生質物與氮的進料口(側邊進料口中心高度 = 17 mm)。

提高底部進氣流速對各相在空床區之軸向速度皆有提升, 由於 3 相模擬中生質物相包含未反應生質物與焦炭, 密度較小, 圖(a)的生質物相(3P)的軸向速度值高於圖(b)的生質物相(4P)。次要相(生質物、焦炭與床質)在緻密區中的軸向速度分佈大致相同, 顯示氣體相給予其他次要相的拖曳力小於次要相之間拖曳力作用, 導致次要相的軸向運動不受流化氣體速度的影響, 次要相的速度變化則因為各相間複雜拖曳而變化較劇烈。而各相在空床區的軸向速度則因無交互拖曳而呈現穩定。

因側邊進料生質物與氮氣溫度皆為 300K 且進料口中心位於反應器高度 17 mm 處, 生質物進入反應器立即發生裂解反應, 導致此高度附近各相溫度有明顯變化。當提升 773K 氣體主相底部進氣流速, 單位時間進入系統的熱通量越高, 越能提供熱裂解反應所需反應熱, 導致生質物相於側邊進料口溫度變化程度較不劇烈, 但高流速提供的高熱通量, 仍無法提高活化木質素之轉化率。因此, 在 4.4 節與 4.5 節, 分別將透過提高反應器上半部的壁溫與加入螺旋導板, 嘗試提高活化木質素之轉化率, 以求得更高的生質油產率。



(a)



(b)

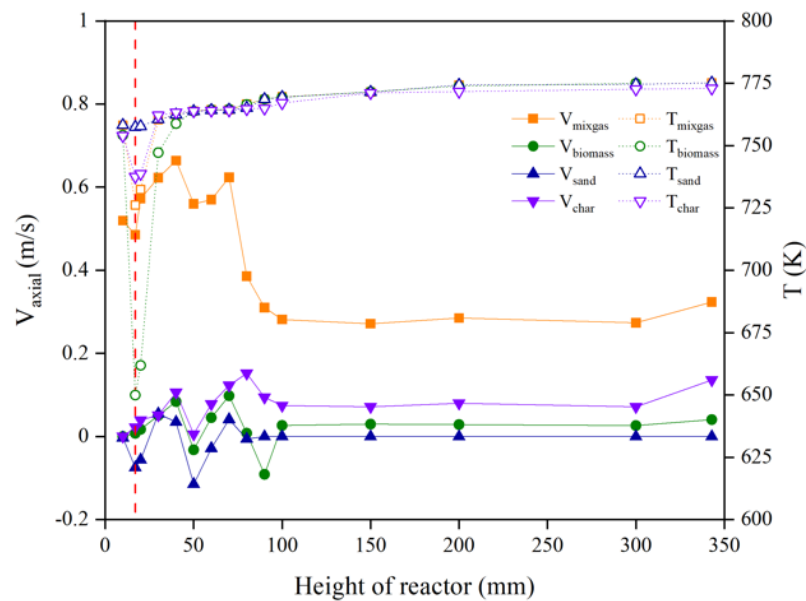
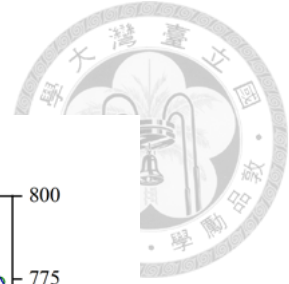
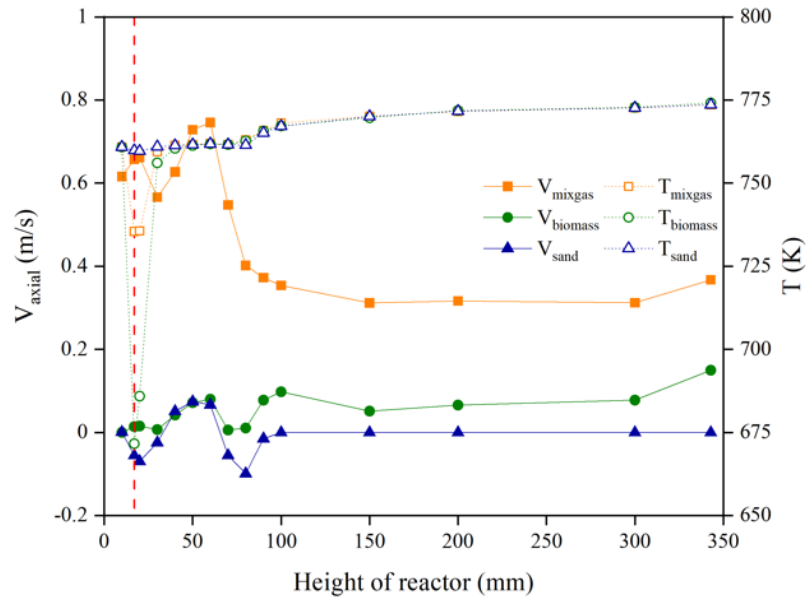


圖 4.27 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.26$ m/s 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)



(a)



(b)

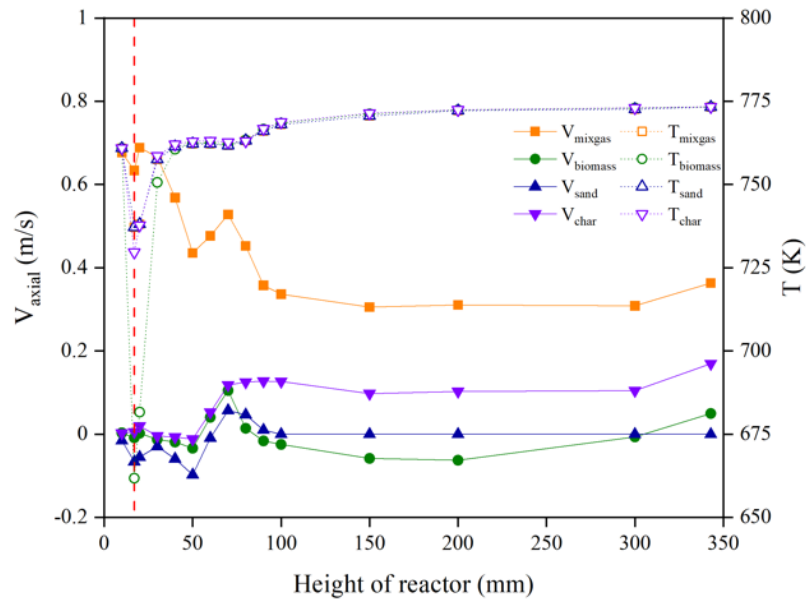
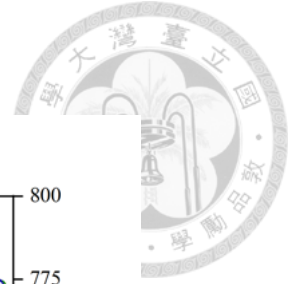
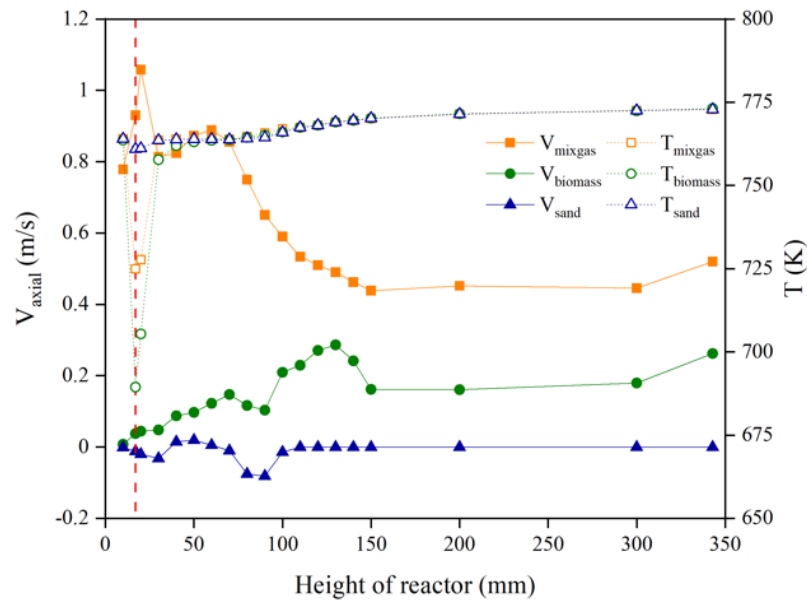


圖 4.28 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.36$ m/s 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)



(a)



(b)

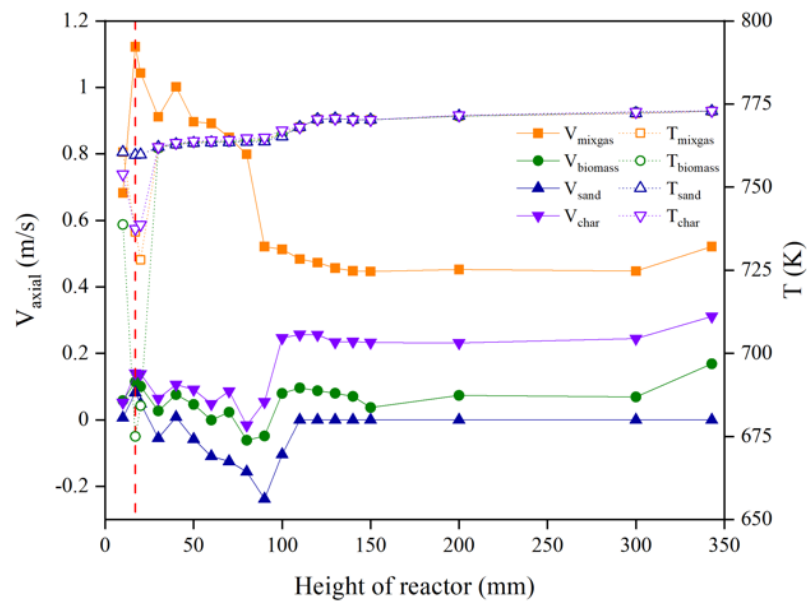
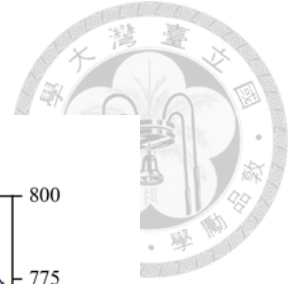
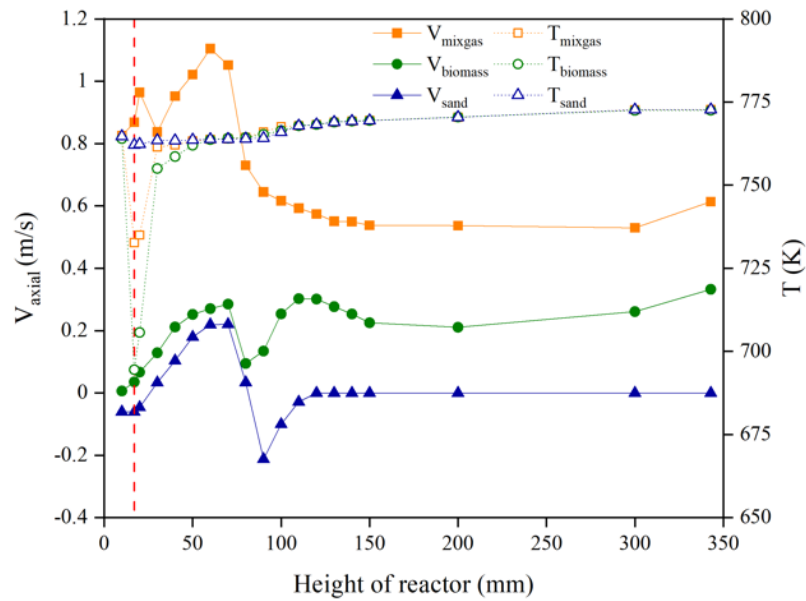


圖 4.29 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.46$ m/s 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)



(a)



(b)

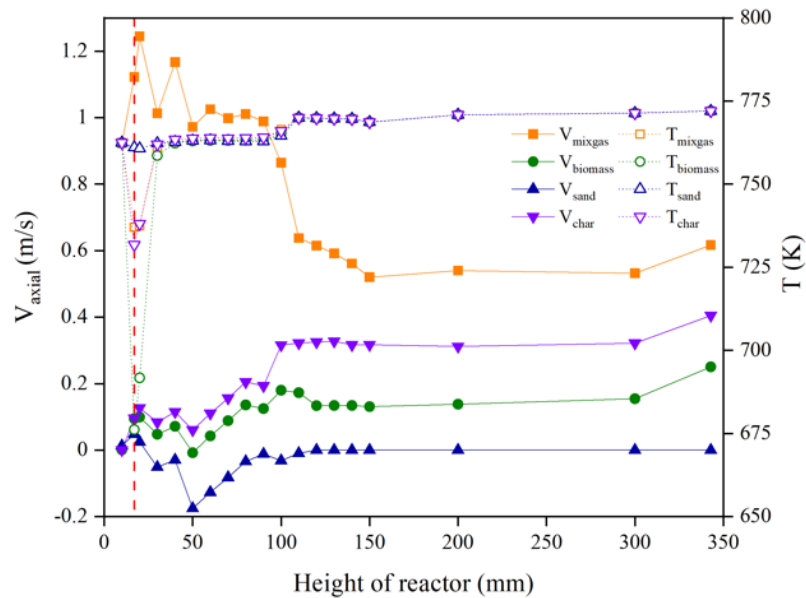


圖 4.30 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.56$ m/s 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)




圖 4.31. 4.32. 4.33. 4.34 分別為底部流體化氣速, V_{N_2} , 為 0.26 m/s, 0.36 m/s, 0.46 m/s 或 0.56 m/s 且穩態狀況下, 10 個化學反應在反應器不同高度的發生速率圖, 而各物質質量分率隨反應器高度的變化則分別呈現於圖 4.35. 4.36. 4.37. 4.38, 圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果, 其中, 原生纖維素、半纖維素或木質素縮寫為 VC、VH 或 VL; 活化纖維素、半纖維素或木質素縮寫為 AC、AH 或 AL。結果顯示, 反應 1、反應 2 與反應 3 於緻密區反應劇烈, 原生纖維素、原生半纖維素與原生木質素皆已完全反應(質量分率於空床區皆為零), 分別轉化為活化纖維素、活化半纖維素與活化木質素。同時, 大部分生成的活化纖維素與活化半纖維素在緻密區也即時進行反應 4、反應 5、反應 7 與反應 8 轉化為生質油、焦炭與合成氣, 因此在空床區活化纖維素與活化半纖維素的質量分率分佈為零。因活化木質素第二步裂解反應 6、反應 9 與二次裂解反應 10 的頻率因子較低, 導致反應速率較慢, 反應 6、反應 9 與二次裂解反應 10 則遍佈整個反應器發生。其中, 反應 6 與反應 9 於緻密區與空床區的反應速率分佈大致相同。因在空床區活化木質素被裂解不易發生, 提升底部進氣流速時, 不同反應器高度的化反應 6 與反應 9 的變化小。透過以上的分析, 顯示目前系統的生質油生成主要來自於緻密區的活化纖維素與活化半纖維素的大量裂解(反應 5 與 6)。

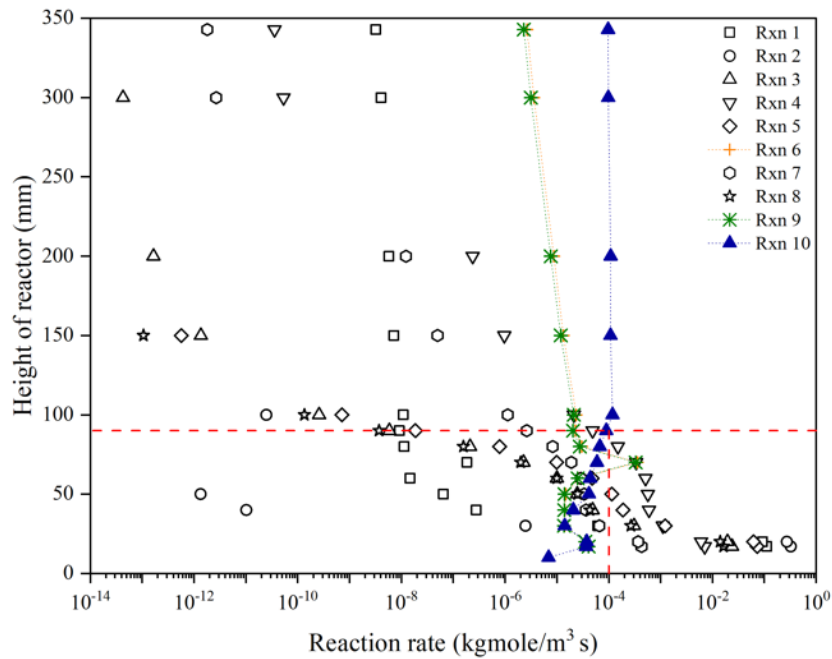
3 相模擬與 4 相模擬在反應 6、反應 9 與活化木質素的質量分率有著明顯差異。可能為 4 相模擬時, 生質物相與床質相有較大的相互拖曳作用, 而活化木質素在緻密區的滯留時間拉長, 導致提高活化木質素轉化率。底部進氣流速的提升,

可觀察紅色垂直虛線(緻密床與空床區的邊界)的升高，且反應 10 在空床區的反
應速率有稍微下降，顯示反應 10 受到氣體主相的滯留時間影響：氣體流速增加，
滯留時間減少，反應速率下降。





(a)



(b)

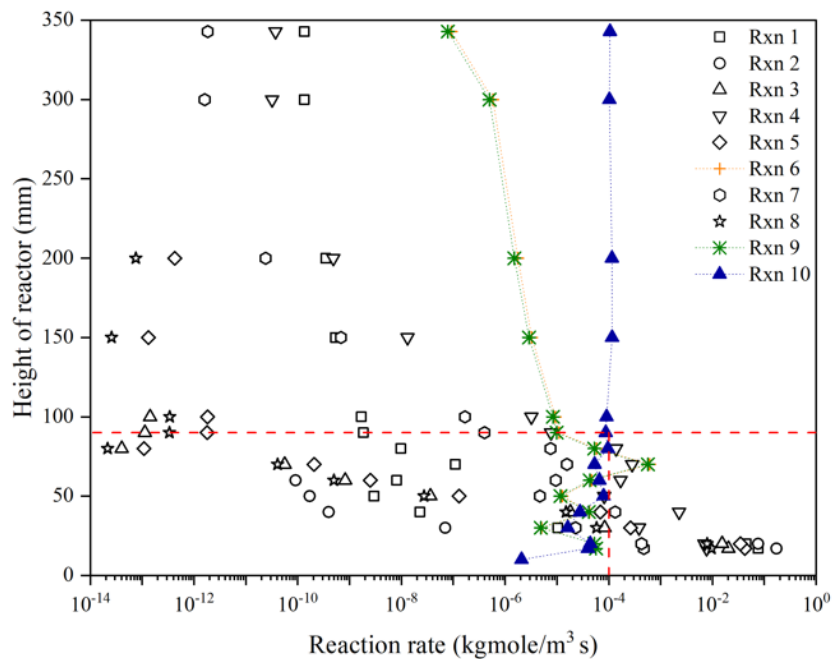
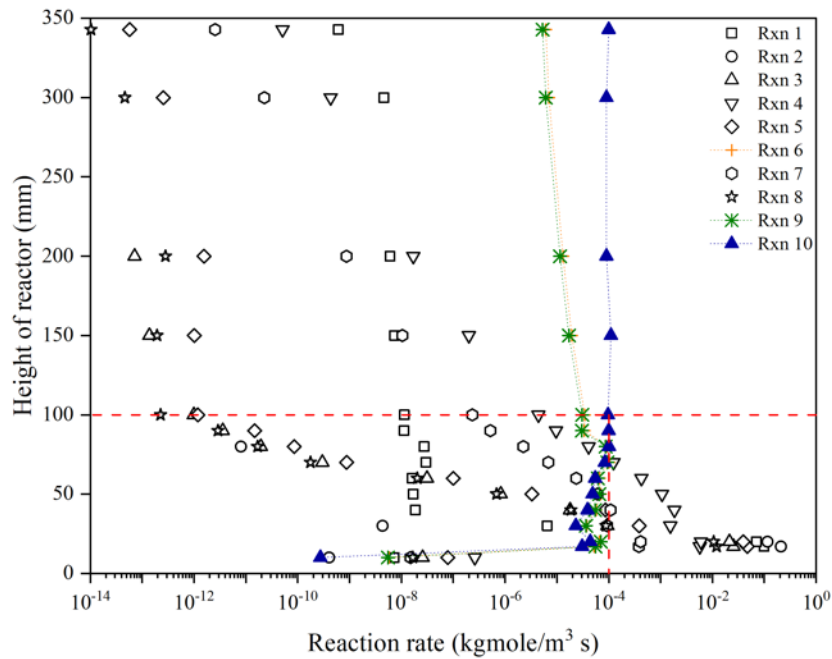


圖 4.31 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.26$ m/s 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

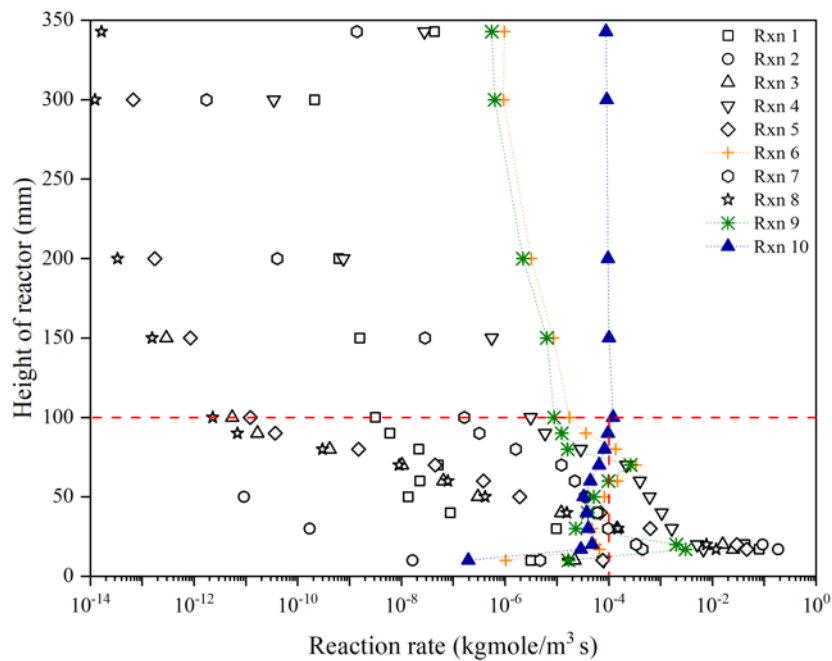
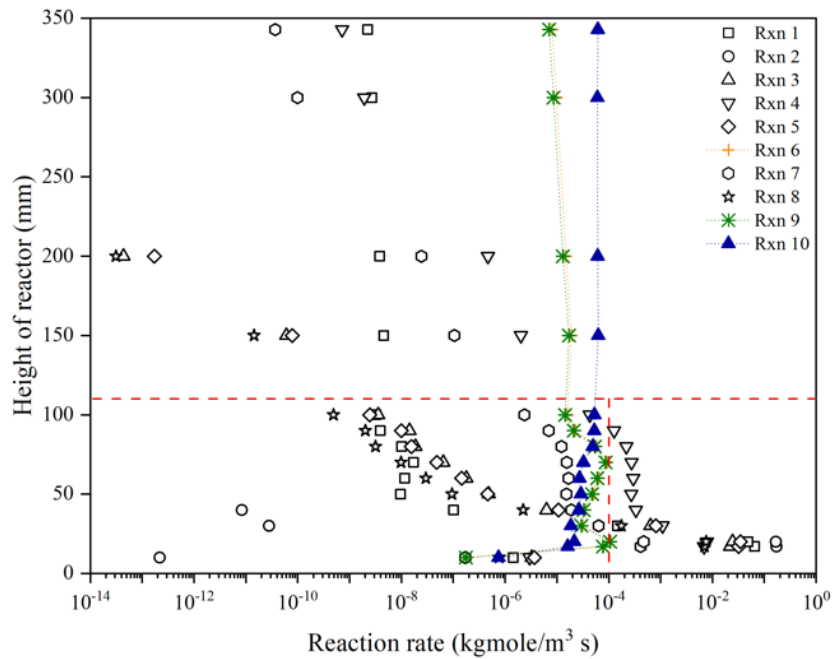


圖 4.32 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.36$ m/s 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

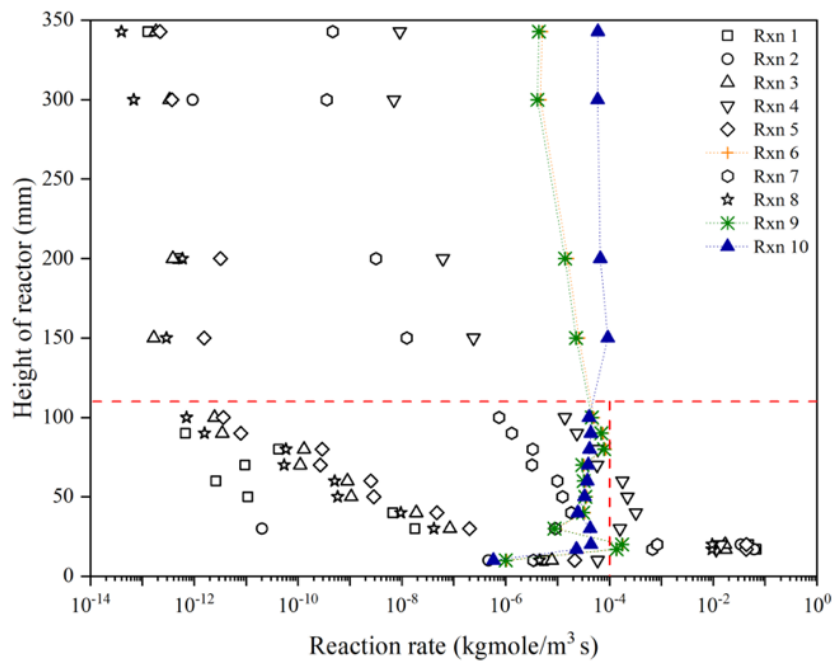
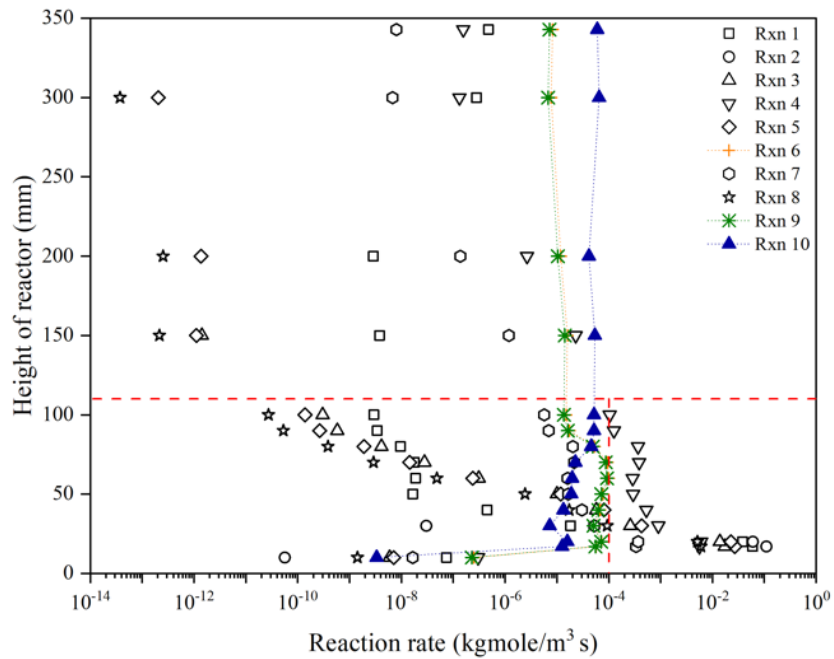


圖 4.33 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.46$ m/s 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

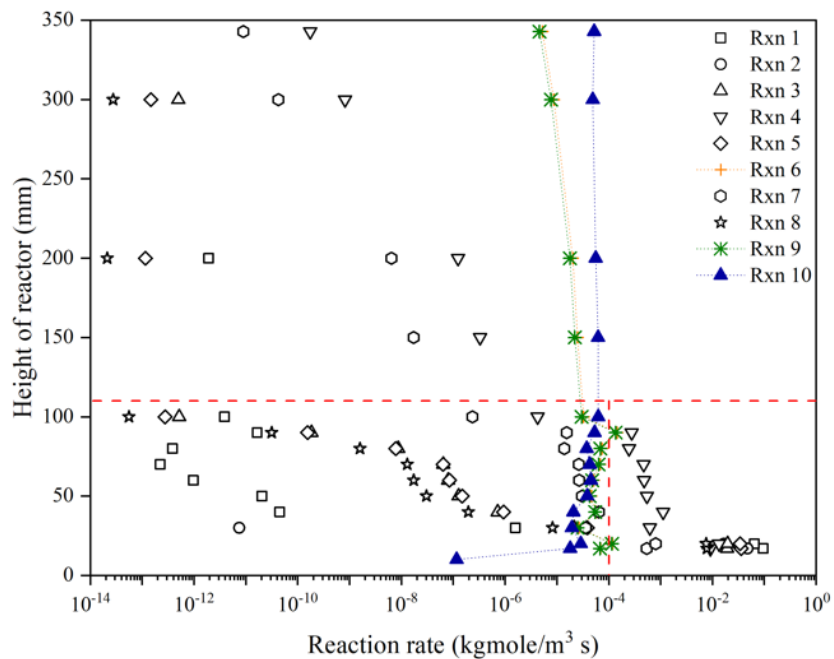
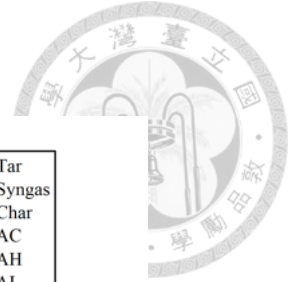
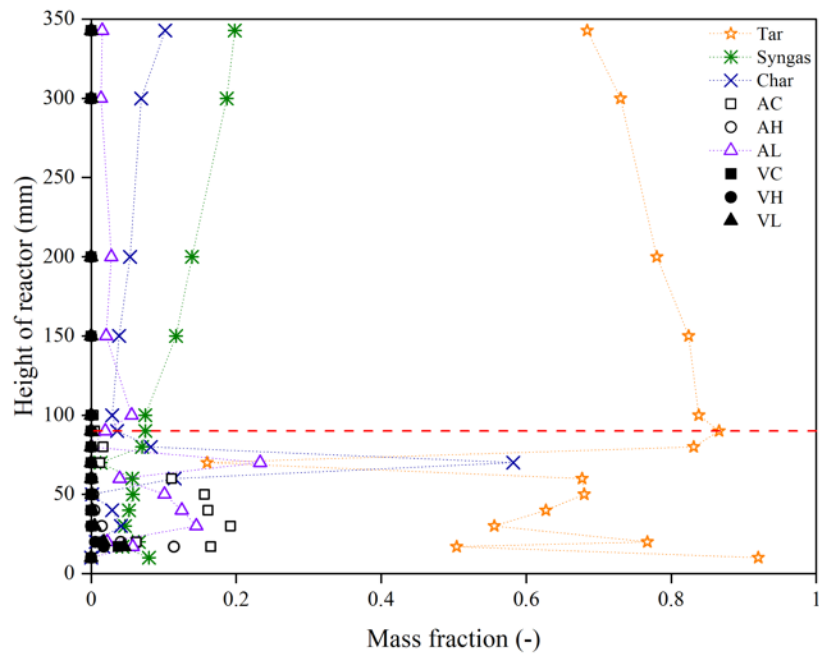


圖 4.34 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.56$ m/s 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

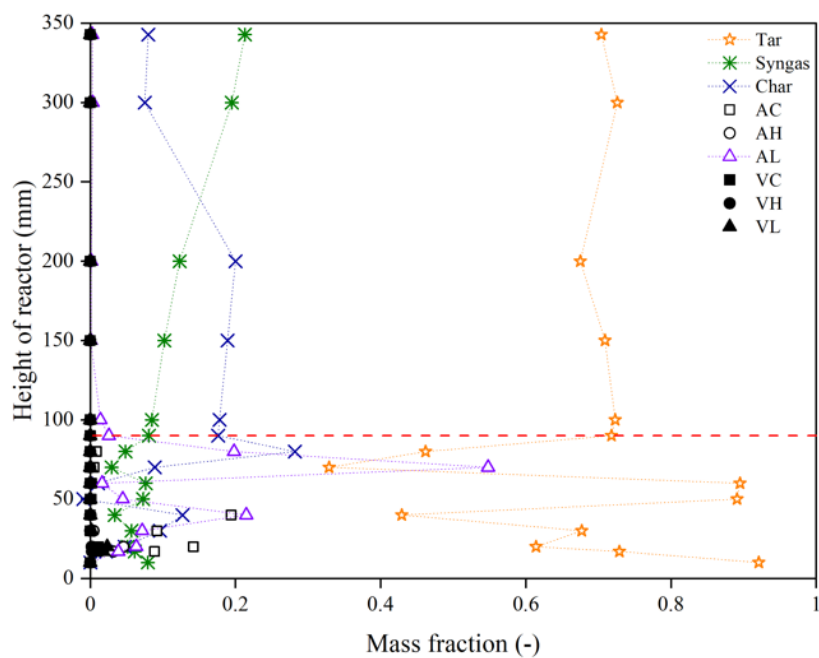
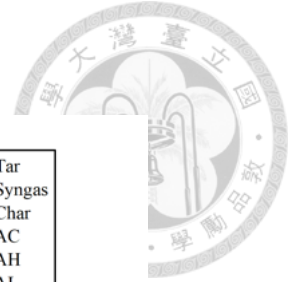
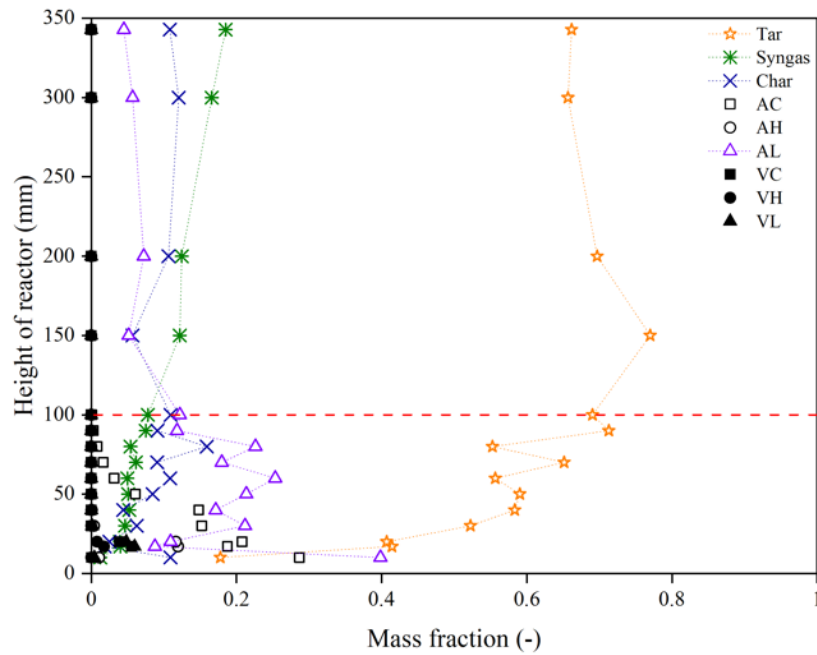


圖 4.35 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.26$ m/s 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

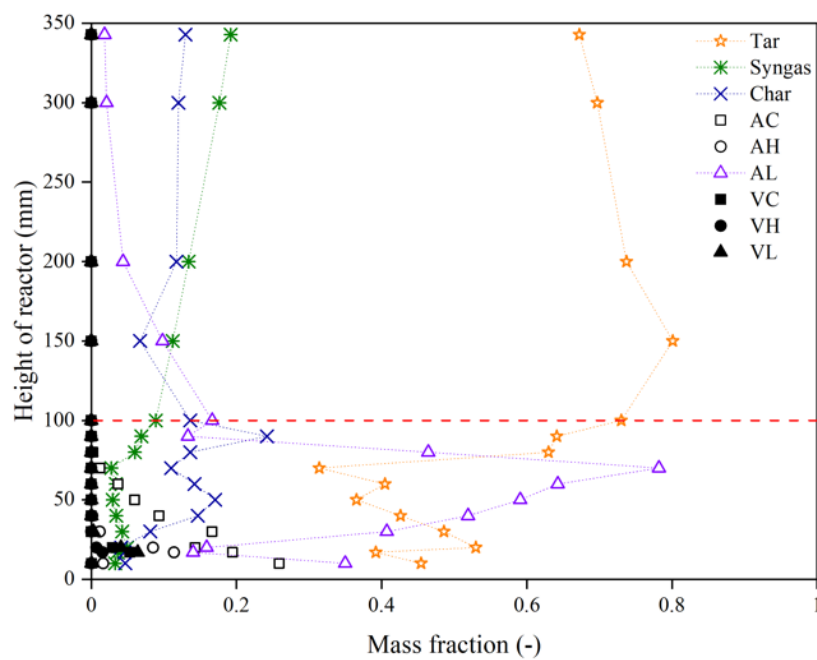
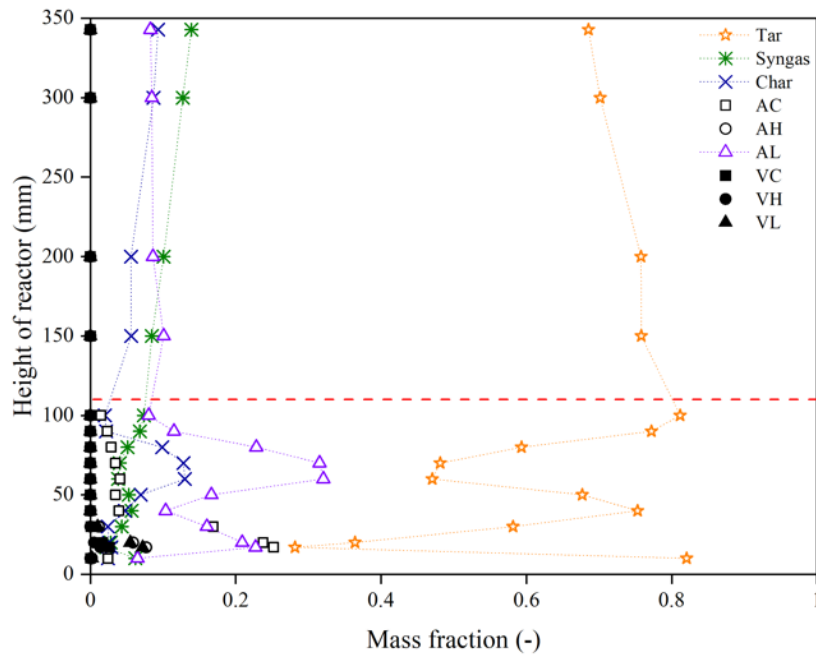


圖 4.36 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)。



(a)



(b)

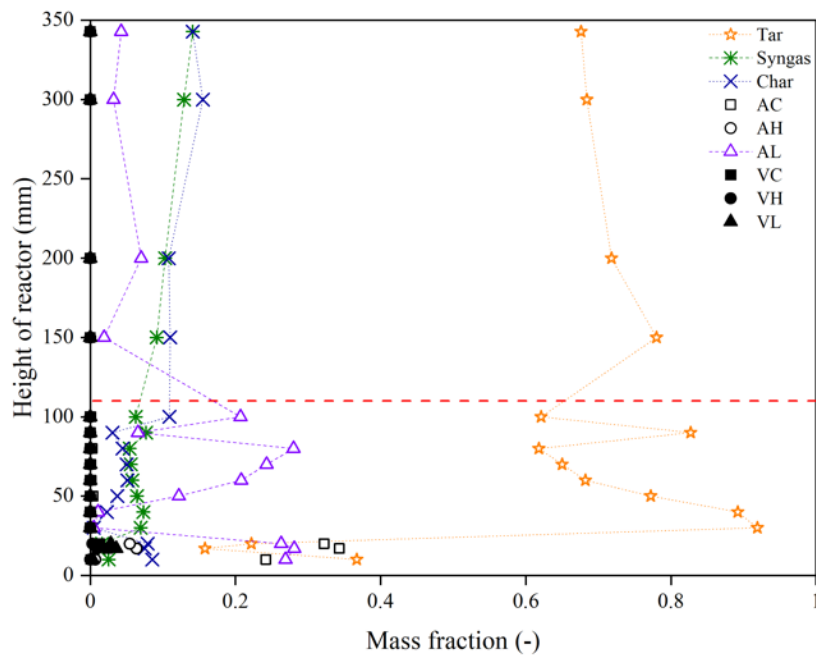
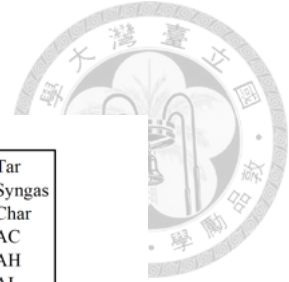
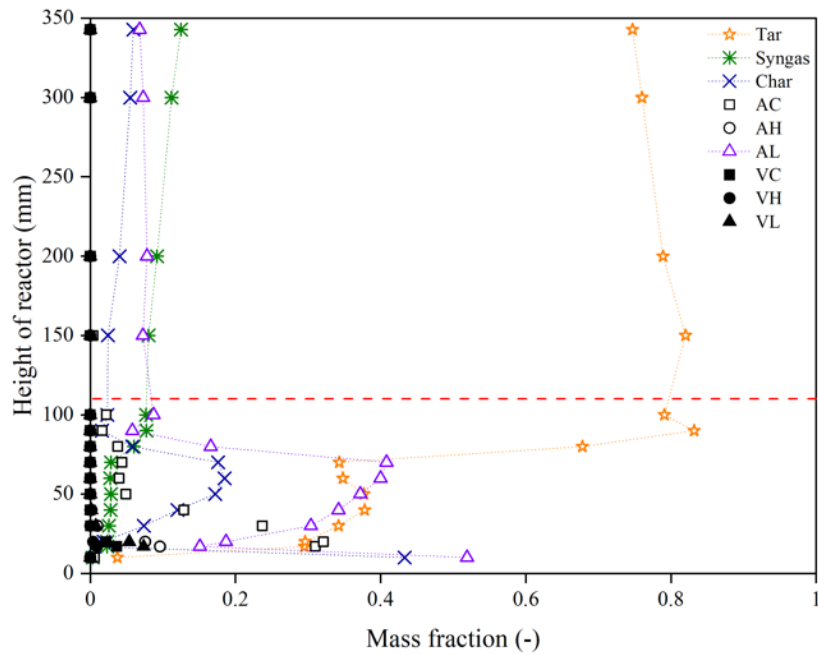


圖 4.37 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

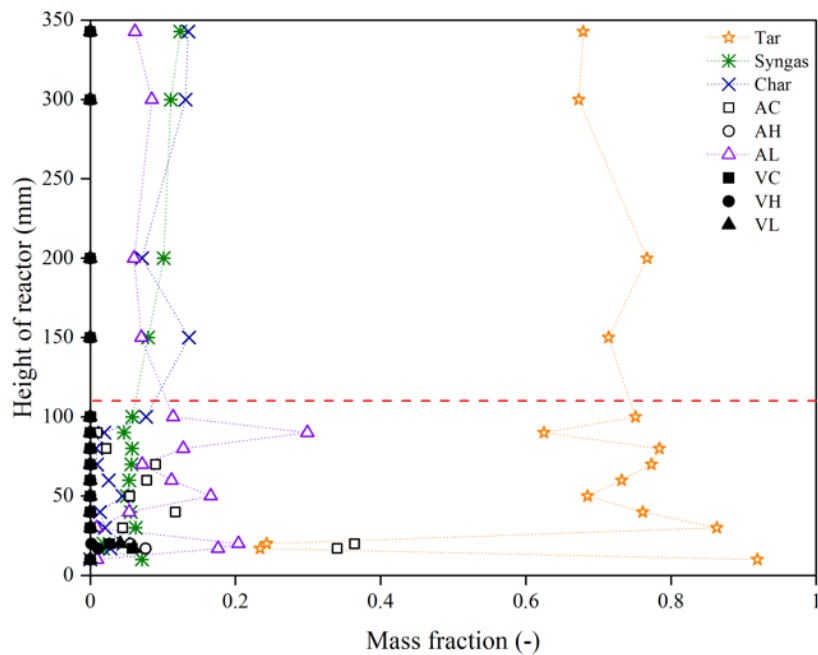
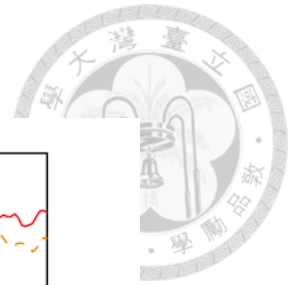


圖 4.38 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)

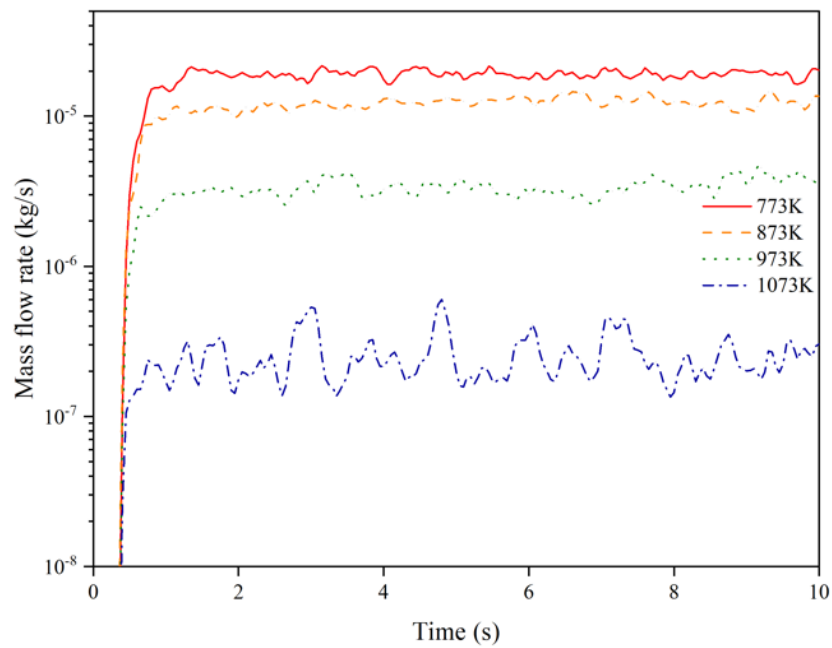
4.4 反應器上半部壁溫的影響

在 4.2 與 4.3 節模擬結果分析後，發現現有設計在操作時，大量活化木質素離開反應器。於 4.2 節得知，當底部進氣流速為 0.36 m/s 時，膨脹床高度大約在反應器高 80 mm 處，故在本節將反應器 80 mm 高度以上的壁溫設為 873K、973K 或 1073K，透過改變反應器上半部溫度讓活化木質素離開反應器前能裂解以增加生質油產率。

圖 4.39. 4.40. 4.41. 4.42 為模擬不同反應器上半部溫度時，分別在反應器出口監測生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)與未反應生質物(Unreacted)隨時間的質量流率變化，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果。由 3 相模擬與 4 相模擬的結果分析，生質油、合成氣與焦炭隨時間離開反應器的質量流率變化大致相同，而未反應生質物離開反應器的質量流率則因 4 相模擬時，生質物相與床質相有較多的相互拖曳作用較不易離開出口較低。反應器上半部的壁溫對生質油與合成氣的質量速率有明顯的影響：提升壁溫生質油出口質量速率減少，合成氣出口質量速率增加。提高壁溫雖可將活化木質素裂解為生質油，尤其是在高溫 1073K 時，圖 4.42 (a)顯示未反應生質物已大幅降低，但生質油因為發生 2 次熱裂解(反應 10)，總體生質油產率反而下降。圖 4.39. 4.40. 4.41. 4.42 顯示生質油與合成氣的出口質量流率在模擬 2 秒後呈現穩定；焦炭與未反應生質物的出口質量流率震動幅度較大，大約在模擬 5 秒後呈現穩定。以質量流率分析，系統於模擬 5 秒後呈現穩態。



(a)



(b)

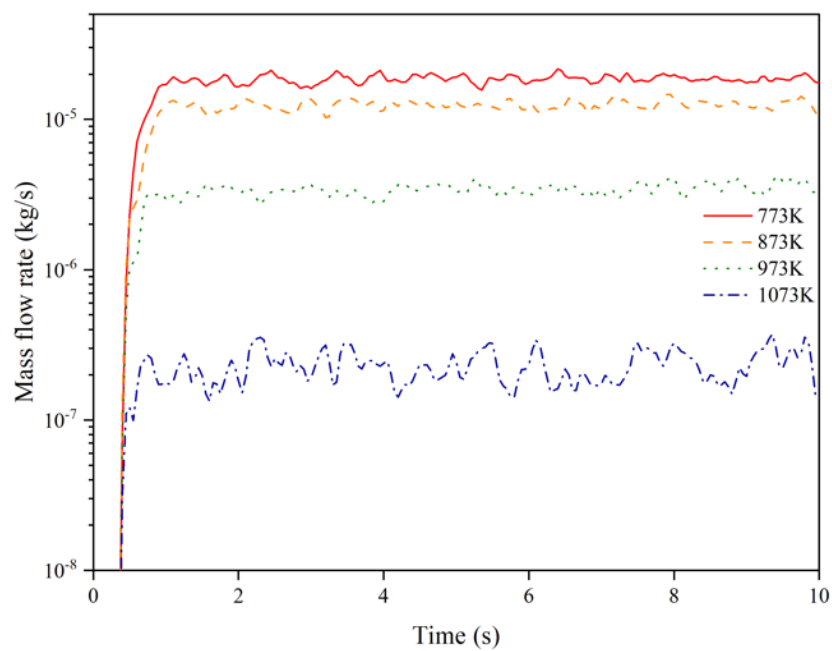
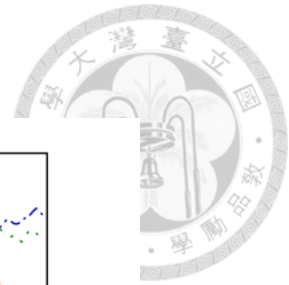
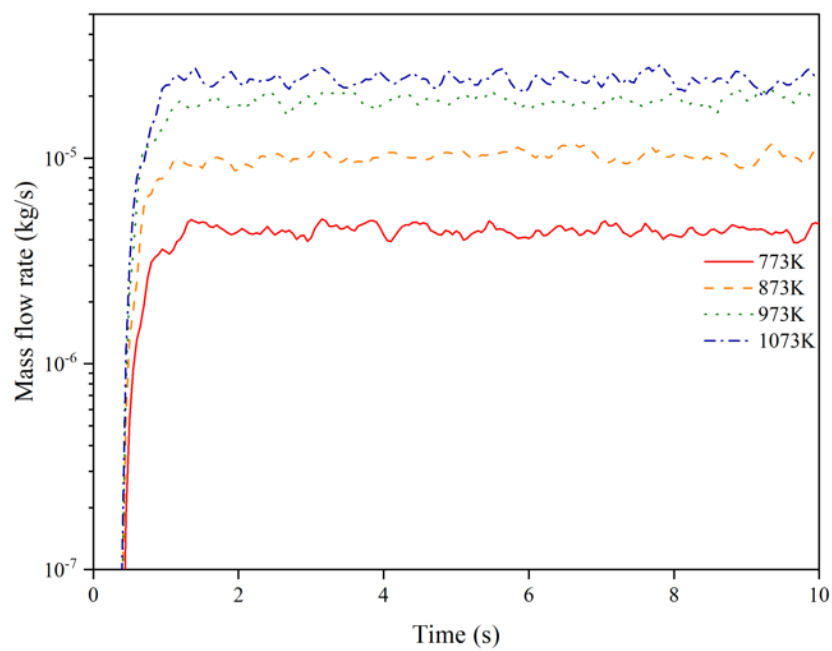


圖 4.39 三維 Eulerian 模型 (a)3 相模擬、與 (b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器出口處之生質油 (Tar)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

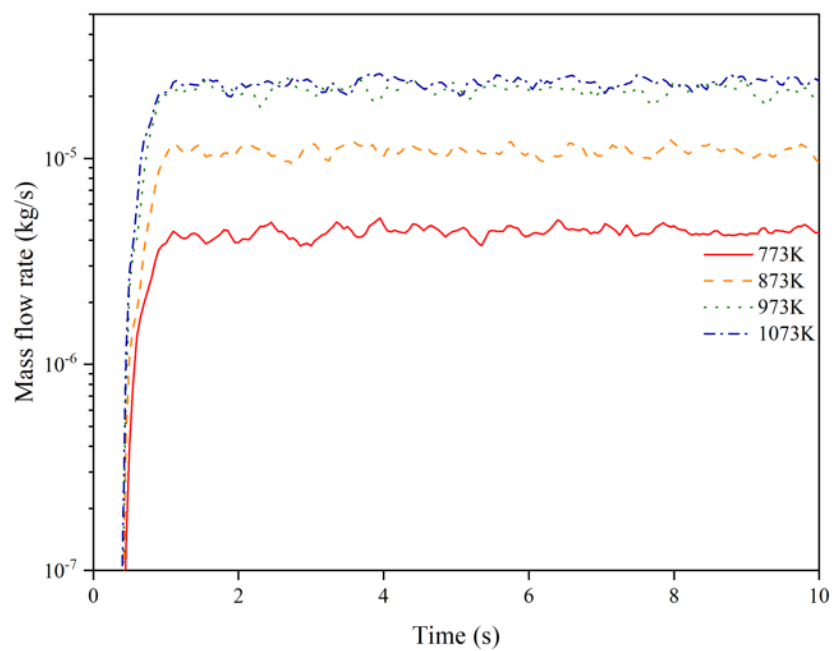
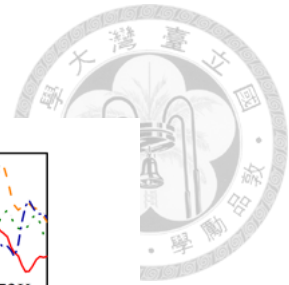
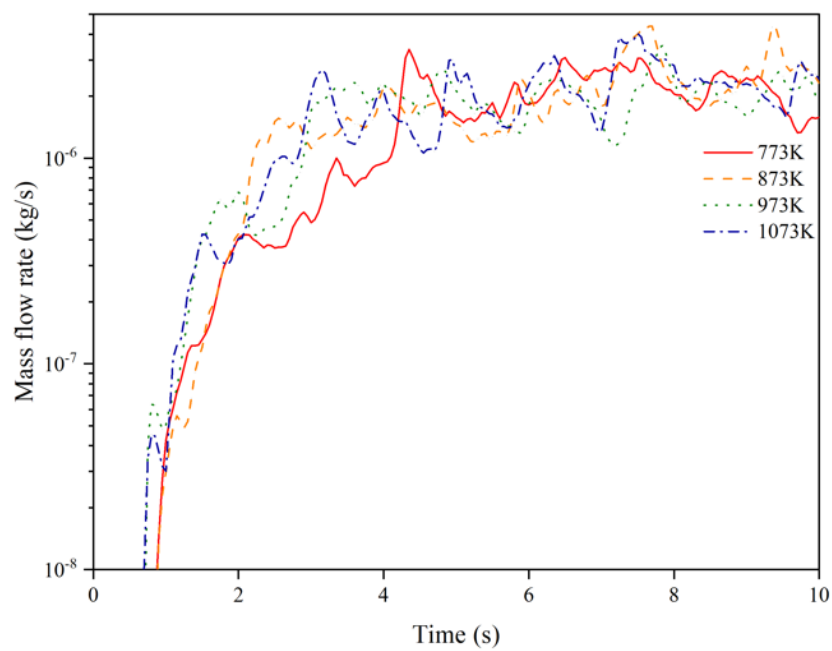


圖 4.40 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器出口處之合成氣(Syngas)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

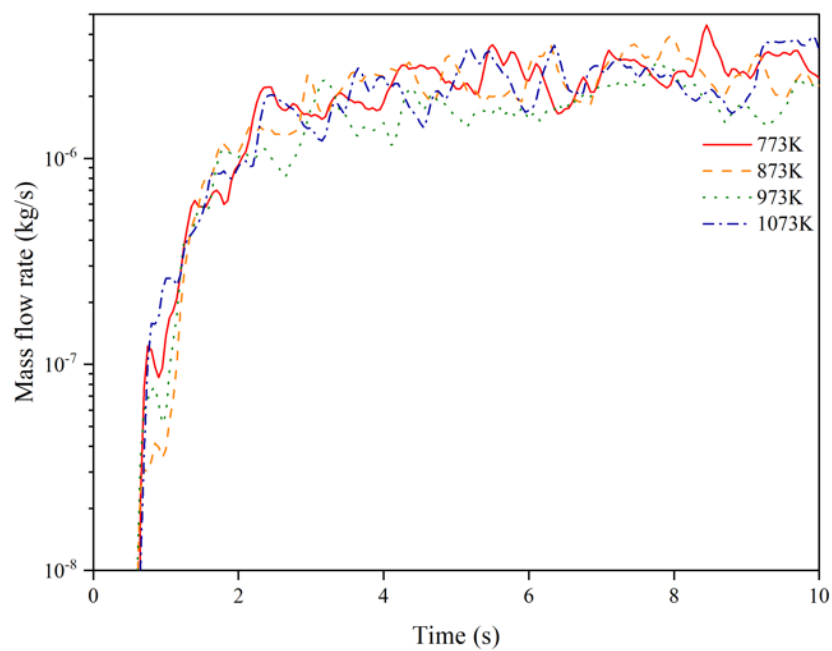
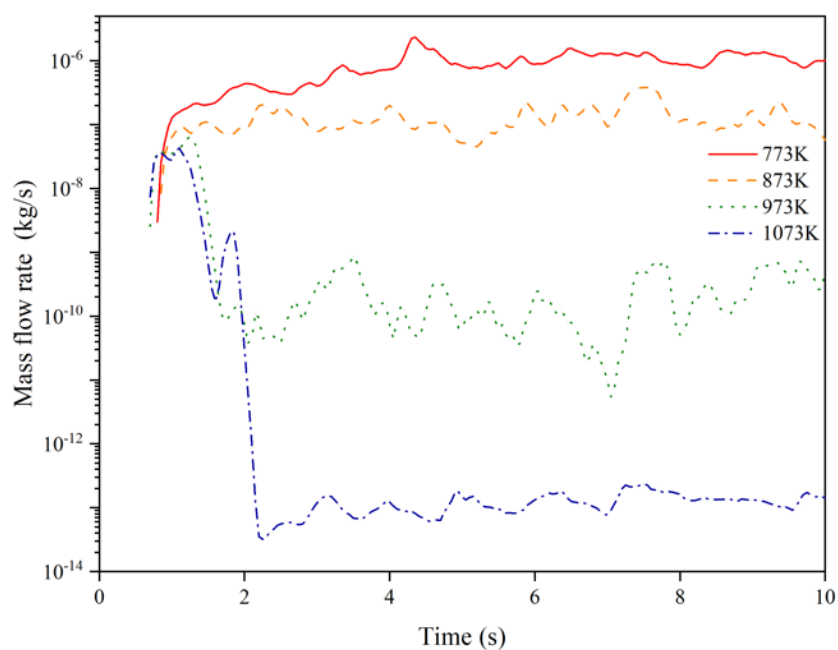


圖 4.41 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器出口處之焦炭(Char)質量隨模擬時間的變化。

(a)



(b)

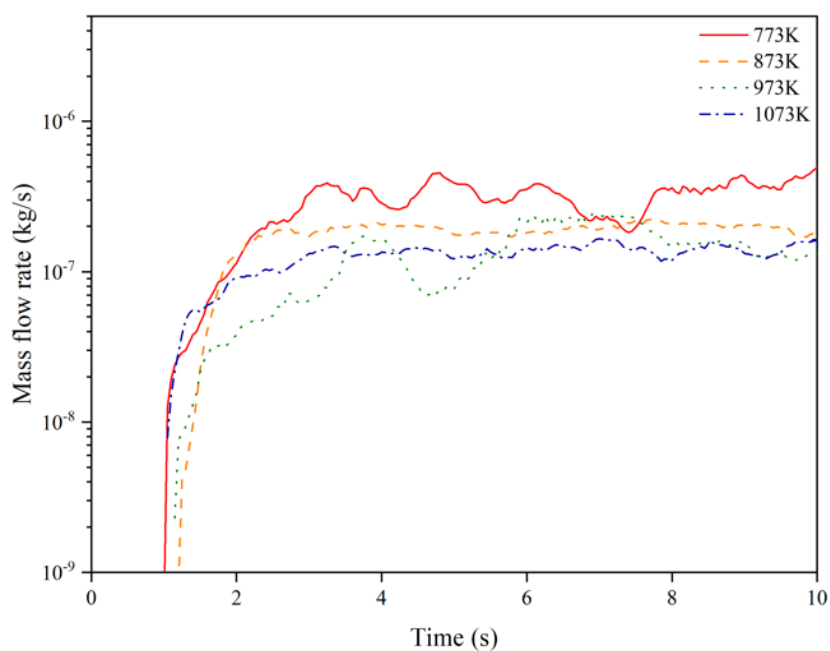
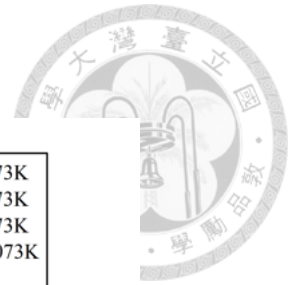


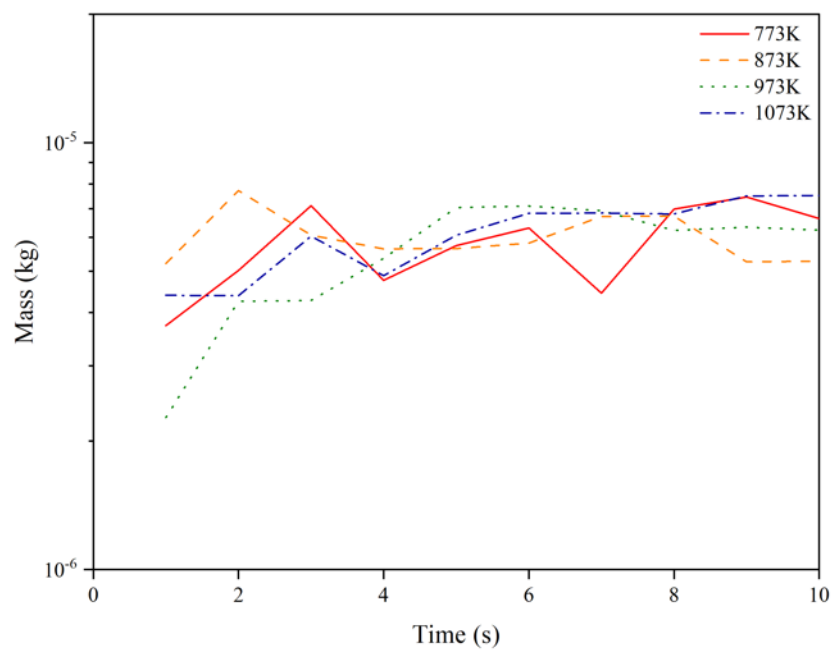
圖 4.42 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器出口處之未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。

圖 4.43.4.44.4.45.4.46 為模擬時，監測殘留於反應器的生質油、合成氣、焦炭與未反應生質物隨模擬時間變化的質量分佈圖，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果。結果顯示，反應器上半部的壁溫變化對於殘留於反應器的生質油與合成氣的影響不明顯，在模擬時間段持續震盪，得知生質油與合成氣在膨脹床區生成及消耗，在上半部的壁溫變化不影響一次裂解。在上半部的壁溫變化的高溫驅使下，有助於生質物於空床區的熱裂解，殘留的未反應生質物質量下降。因氣體加熱膨脹後流速增加，將殘留於反應器的焦炭吹出系統而減少，相關的化學反應於後續討論。模擬時間段內，生質油與合成氣呈現穩定震盪，而焦炭與未反應生質物，在模擬 7 秒後趨於穩定。

如圖 4.39.4.40.4.41.4.42.4.43.4.44.4.45.4.46，物質的殘留與離開反應器的質量皆於模擬開始「7 秒」後呈現穩態，因此本節後續剖析資料則擷取穩態的 7 秒至 10 秒的化學反應、各相的速度與分布、與溫度等資訊，進行 3 秒內的數值平均計算與分析。



(a)



(b)

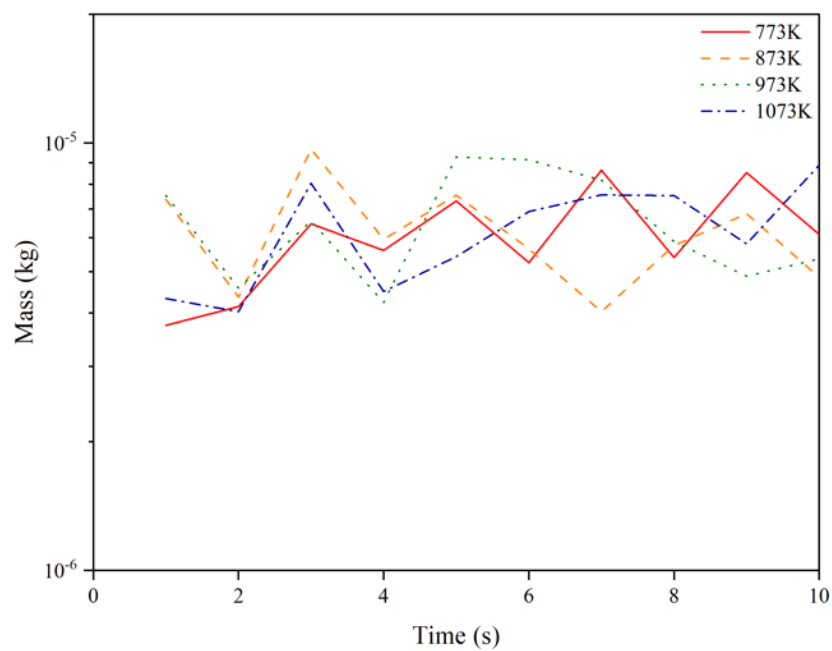
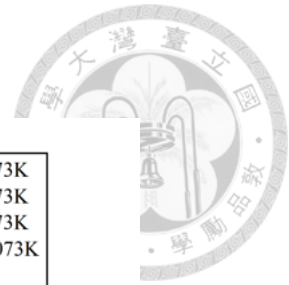
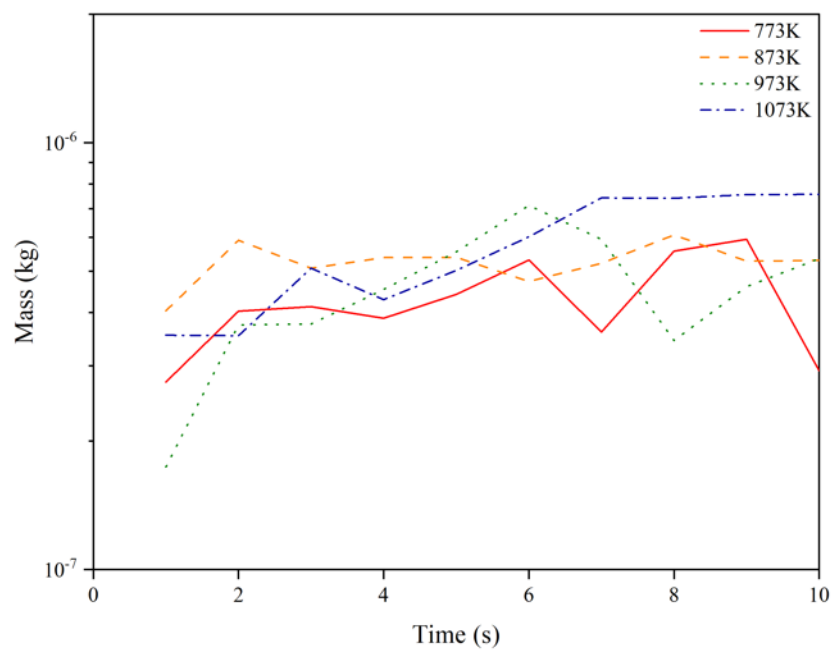


圖 4.43 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器內殘留之生質油(Tar)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

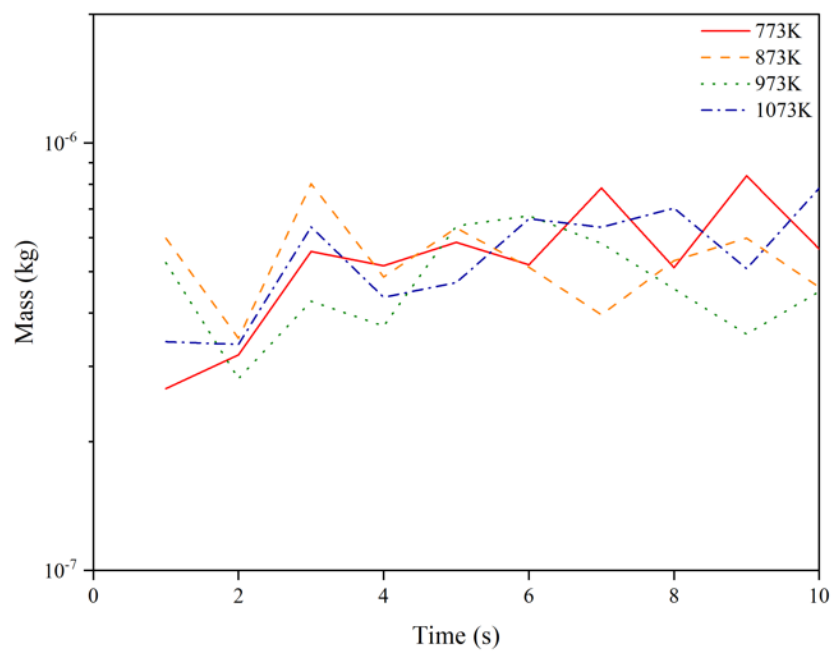
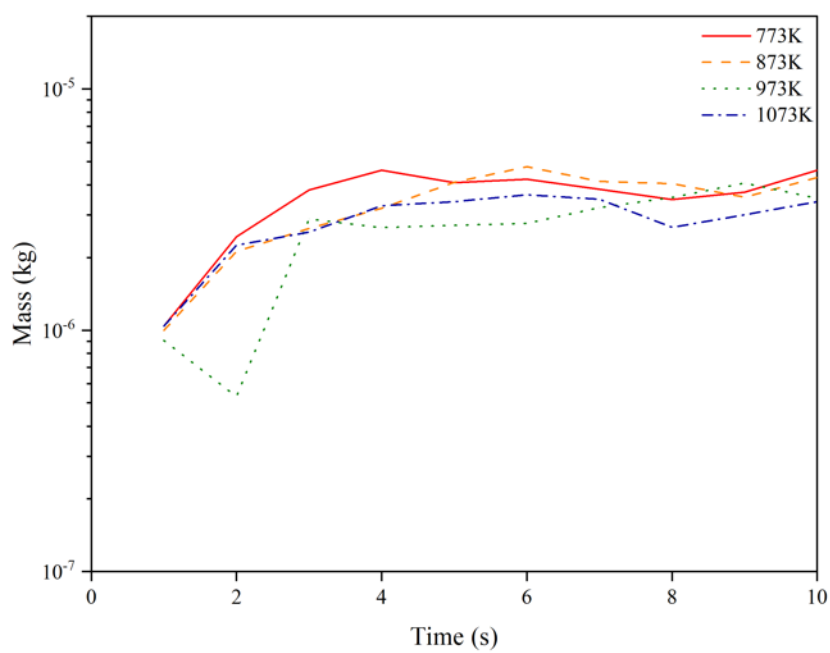


圖 4.44 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器內殘留之合成氣(Syngas)質量隨模擬時間的變化。

(a)



(b)

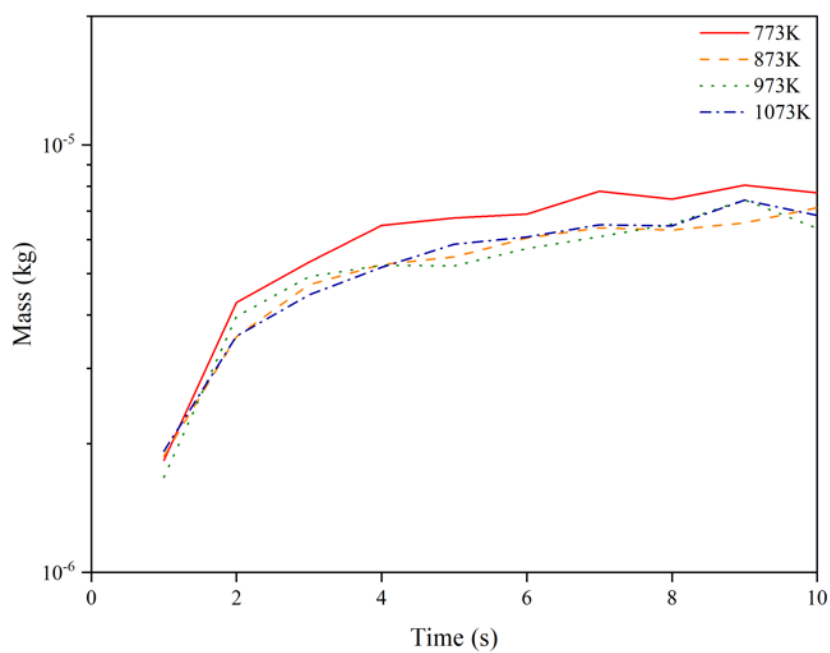
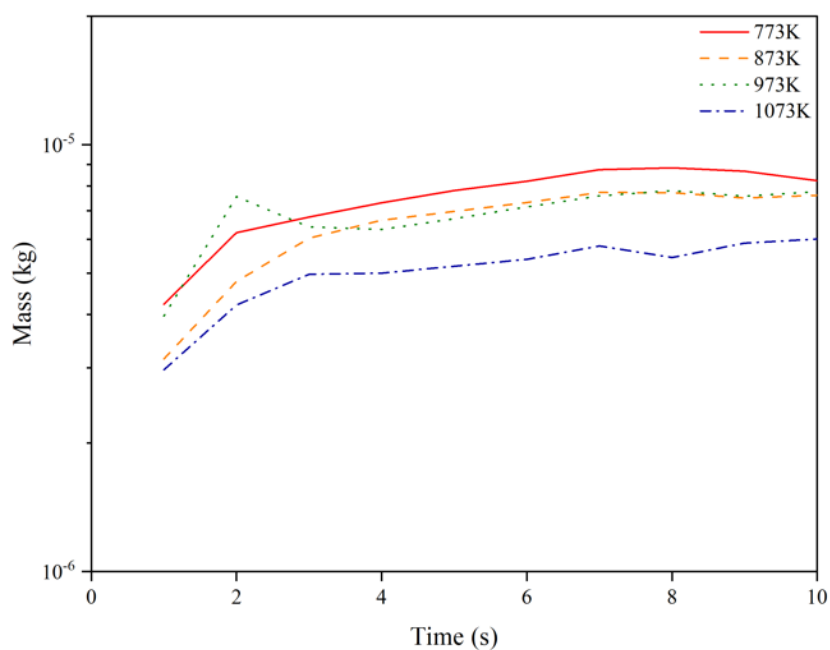


圖 4.45 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器內殘留之焦炭(Char)質量隨模擬時間的變化。

(a)



(b)

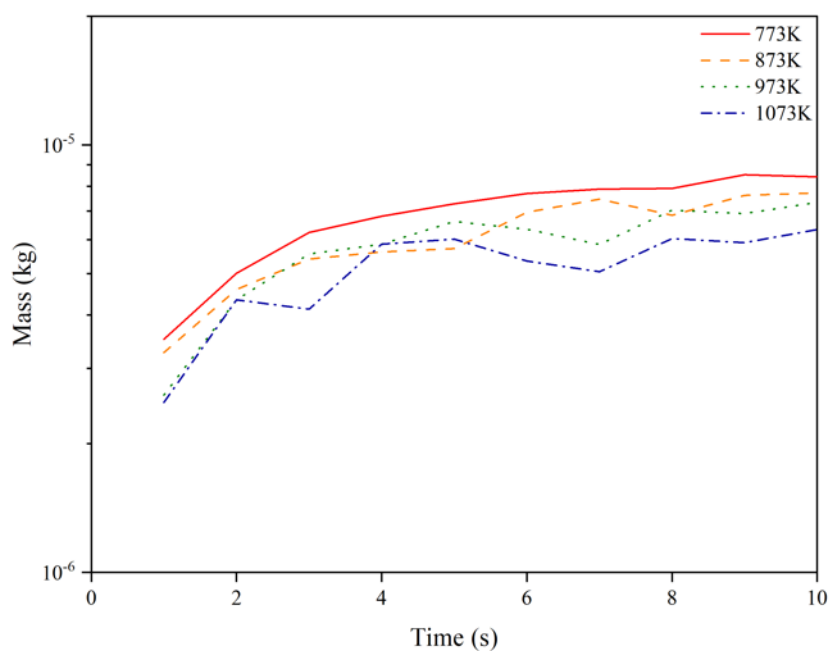


圖 4.46 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於不同反應器上半部壁溫下，監測反應器內殘留之未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。

表 4.6 為計算 3 相模擬與 4 相模擬之質量平衡，於不同操作下的床上半部壁溫操作下。原生生質物以 $2.78 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$ 進入系統，而模擬時間段為 10 秒，統計模擬時間段與結束當下，所生成的產物(生質油、合成氣與焦炭)和未反應生質物的質量之總和視為輸出質量，進行質量平衡的計算，而誤差值為質量平衡後的結果除上總輸入質量。結果顯示，3 相模擬與 4 相模擬的誤差值界為 2%~7%之間，得知系統遵守質量守恆定律。確認遵守質量守恆後，可增加後續分析的可信度。

表 4.6 三維 Eulerian 模型中，以 3 相模擬與 4 相模擬，改變反應器上半部壁溫之質量平衡的計算。

	Input (kg)	Output (kg) + Residual (kg)	Mass balance	Error (%)
T = 773K (3P)	2.78×10^{-4}	2.67×10^{-4}	1.1×10^{-5}	3.96
T = 773K (4P)	2.78×10^{-4}	2.66×10^{-4}	1.2×10^{-5}	4.32
T = 873K (3P)	2.78×10^{-4}	2.71×10^{-4}	7.0×10^{-6}	2.52
T = 873K (4P)	2.78×10^{-4}	2.68×10^{-4}	1.0×10^{-5}	3.60
T = 973K (3P)	2.78×10^{-4}	2.68×10^{-4}	1.0×10^{-5}	3.60
T = 973K (4P)	2.78×10^{-4}	2.59×10^{-4}	1.9×10^{-5}	6.83
T = 1073K (3P)	2.78×10^{-4}	2.66×10^{-4}	1.2×10^{-5}	4.31
T = 1073K (4P)	2.78×10^{-4}	2.60×10^{-4}	1.8×10^{-5}	6.47

圖 4.47 為由模擬穩定區間(5 秒至 10 秒)，在不同操作下的床上半部壁溫操作下，分析累積出口離開反應器質量流率所進行的生質油、合成氣、焦炭與未反應生質物的產率分析；而圖(a)~(d)、圖(e)~(h)分別為 3 相模擬與 4 相模擬結果。

結果顯示，3 相模擬與 4 相模擬的產率質量分佈大致相同。提升反應器上半部的壁溫，合成氣產率質量明顯大幅提升，且離開與殘留於反應器的未反應生質物產率質量均減少。顯示提升溫度，有效提高活化木質素的轉化率。其中，圖 4.47 (d)與(h)顯示，反應器上半部的壁溫為 1073K 的產率分佈與氣化反應相似 (Bridgwater 2018)，此設計能夠透過此改變壁溫使快速熱解反應獲得與氣化反應相似的高合成氣產率分佈。

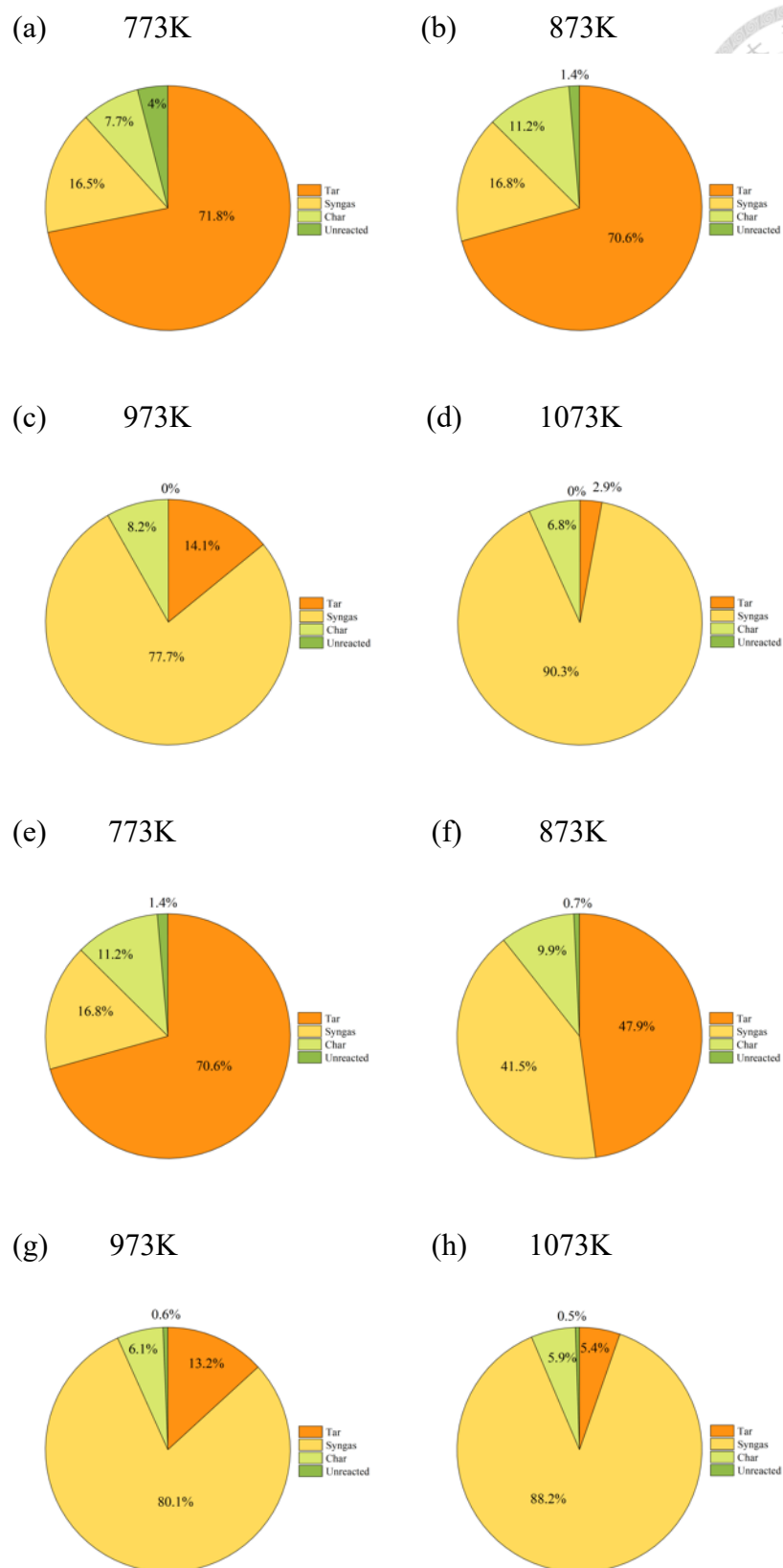


圖 4.47 三維 Eulerian 模型 (a)~(d)3 相模擬、與 (e)~(h)4 相模擬，改變反應器上半部壁溫之產率質量分佈。

圖 4.48 為在穩定區間內瞬時(第 8 秒)的床質相體積分率分佈圖。結果顯示，3 相或 4 相模擬皆顯示系統中的床質相進行流體化床氣泡床的操作條件，而膨脹床高度約為 80 mm。我們定義膨脹床高度以下為床緻密區，以上為空床區。

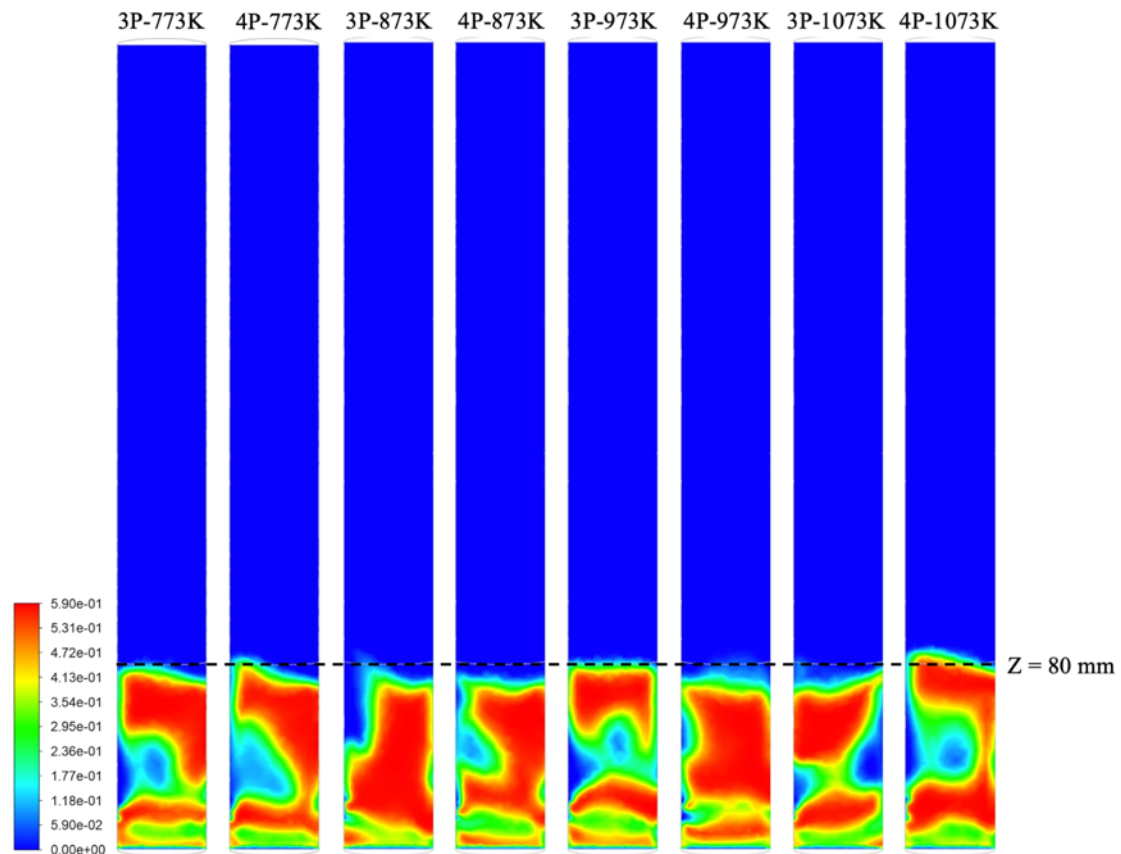


圖 4.48 三維 Eulerian 模型進行 3 相(3P)與 4 相(4P)模擬，於不同反應器上半部壁溫時，穩定區間瞬時(第 8 秒)的床質相體積分率分佈。


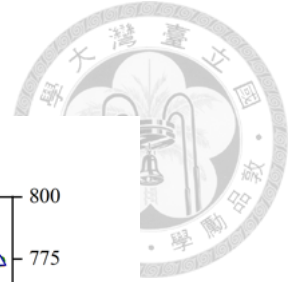


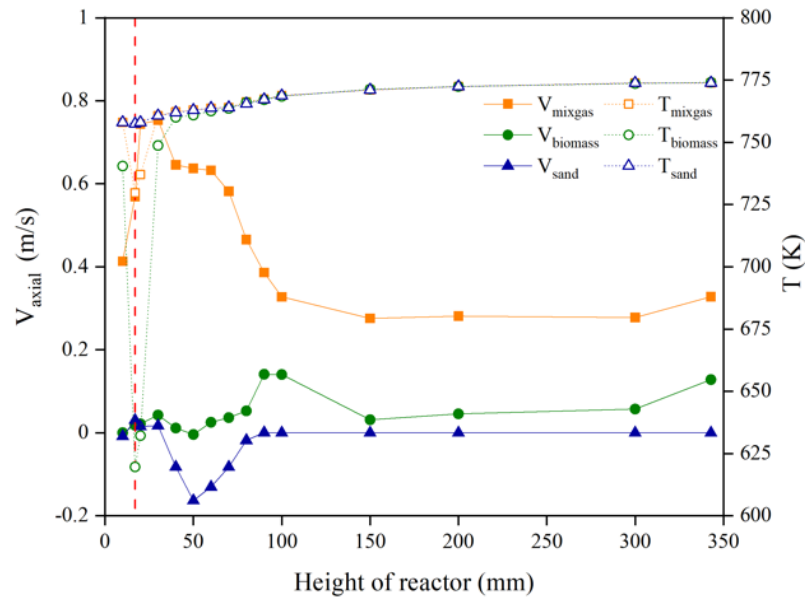
圖 4.49. 4.50. 4.51. 4.52 分別為反應器上半部壁溫於 773K、873K、973K 或 1073K 且穩態狀況下，各相的橫截面平均軸速度與橫截面平均溫度隨反應器高度變化圖，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相的模擬的結果。垂直虛線為反應器側邊生質物與氮的進料口(側邊進料口中心高度 = 17 mm)。結果顯示，調整不同的反應器上半部壁溫時，各相之軸向速度於空床區，大致呈現穩定狀態。由於 3 相模擬中生質物相包含未反應生質物與焦炭，密度較小，圖(a) 3 相模擬的生質物相的軸向速度值高於圖(b) 4 相模擬的生質物相軸向速度值。4 相模擬中，提高反應器側壁溫度時，因活化木質素轉化率提升，生質物相漸少，生質物相的軸向速度(軸向速度值為同一截面上，所有網格軸向速度的平均值)在空床區接近零。

緻密區中次要相(生質物、焦炭與床質)的軸向速度分佈大致相同，顯示次要相之間拖曳力作用不小於氣體相給予其他次要相的拖曳力，導致次要相的軸相運動不受流化氣體速度的影響，次要相的速度變化則因為各相間複雜拖曳而變化較劇烈。而各相在空床區的軸向速度則因無交互拖曳而呈現穩定。

因側邊進料生質物與氮氣溫度皆為 300K 且進料口中心位於反應器高度 17 mm 處，生質物進入反應器立即發生裂解反應，導致此高度附近各相溫度有明顯變化。各相在空床區的溫度變化不明顯，僅提高反應器上半部的壁溫時，隨壁溫增加各相溫度上升。



(a)



(b)

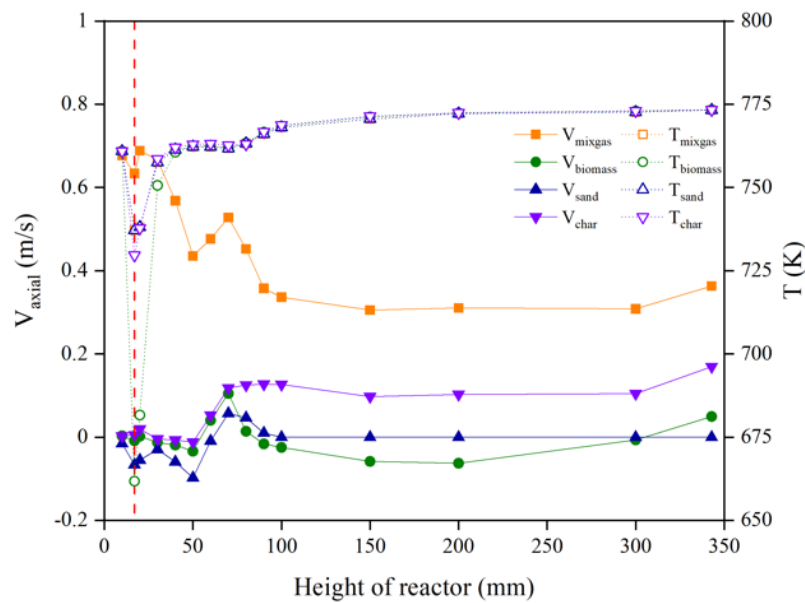
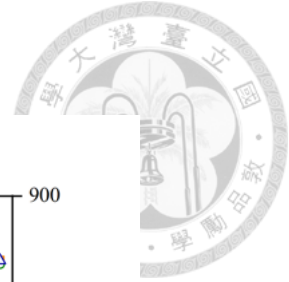
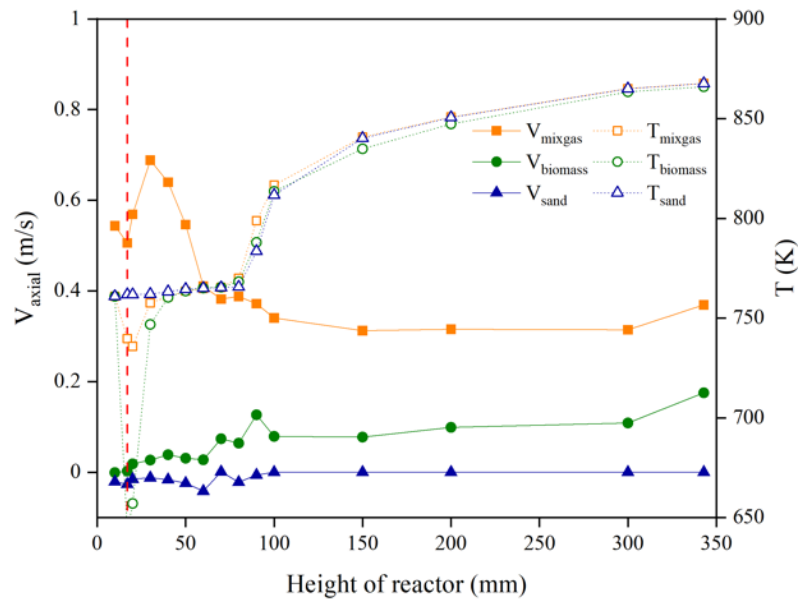


圖 4.49 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 773K 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)



(a)



(b)

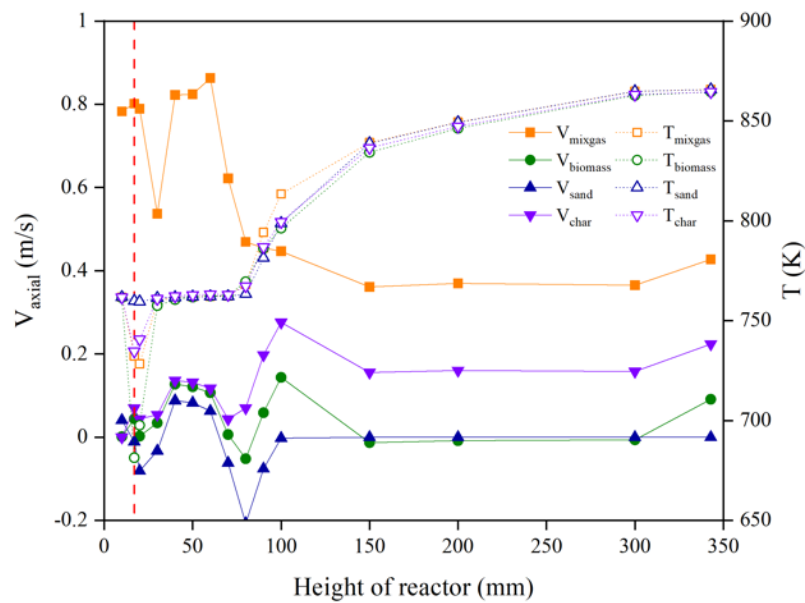
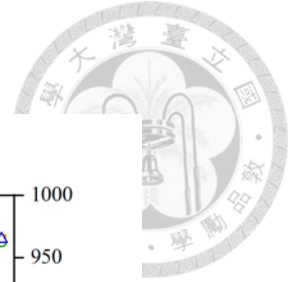
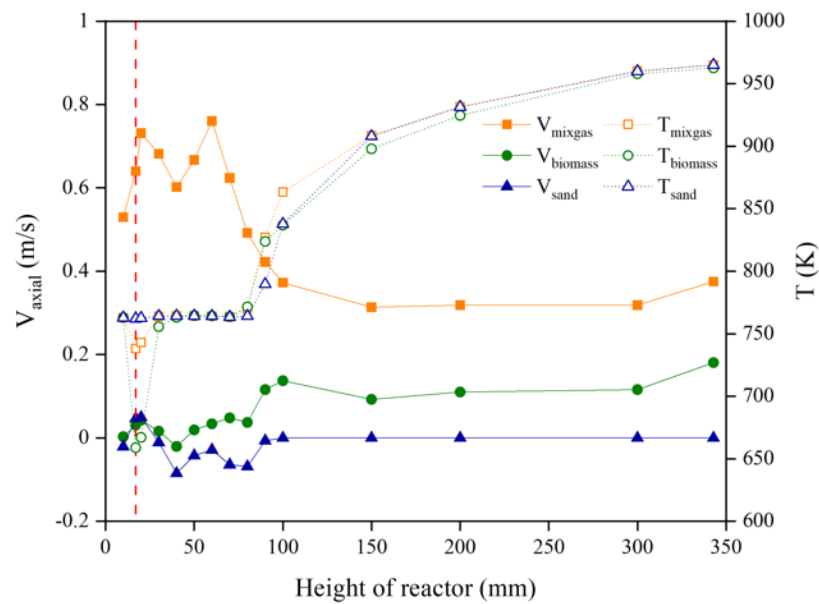


圖 4.50 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 873K 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)



(a)



(b)

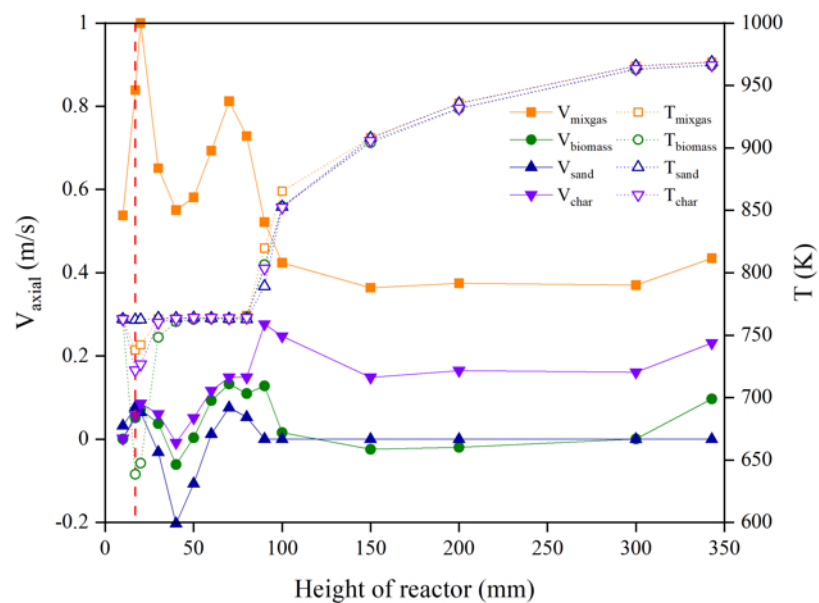
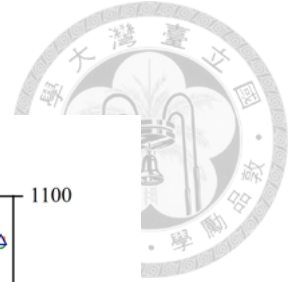
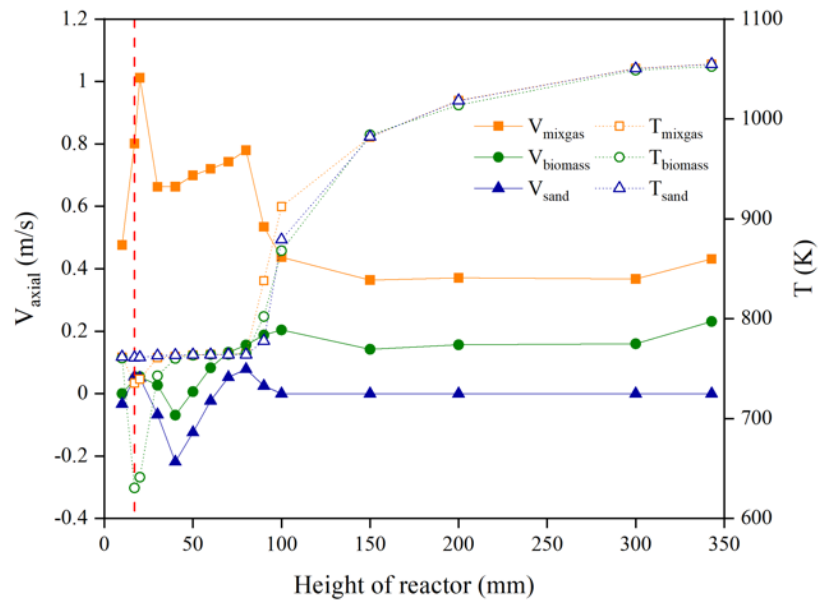


圖 4.51 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 973K 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)



(a)



(b)

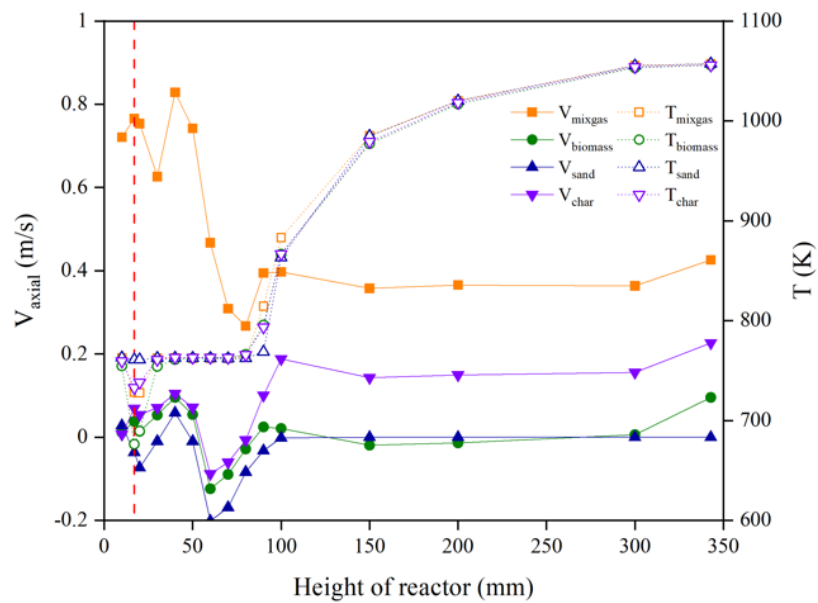


圖 4.52 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 1073K 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)




圖 4.53. 4.54. 4.55. 4.56 別為反應器上半部壁溫於 773K、873K、973K 或 1073K 且穩態狀況下，10 個化學反應在反應器不同高度的發生速率圖，而各物質質量分率隨反應器高度的變化則分別呈現於圖 4.57. 4.58. 4.59. 4.60，圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果，其中，原生纖維素、半纖維素或木質素縮寫為 VC、VH 或 VL；活化纖維素、半纖維素或木質素縮寫為 AC、AH 或 AL。結果顯示，原生纖維素、原生半纖維素與原生木質素於緻密區皆已完全反應(質量分率於空床區皆為零)，得知反應 1、反應 2 與反應 3 反應劇烈，分別轉化為活化纖維素、活化半纖維素與活化木質素。大部分生成的活化纖維素與活化半纖維素在緻密區也即時進行反應 4、反應 5、反應 7 與反應 8 轉化為生質油、焦炭與合成氣，因此在空床區活化纖維素與活化半纖維素的質量分率為零。提升反應器上半部的壁溫對活化木質素轉化為生質油、焦炭與合成氣的反應 6 與反應 9 有明顯的影響。於空床區，活化木質素的質量分率分佈隨著反應器高度與反應器上半部的壁溫提高逐漸減少，甚至為零。

活化纖維素與活化半纖維素幾乎在緻密區結束一次裂解反應，表示反應 4 與反應 5 受反應器上半部的壁溫溫度影響較小；根據勒沙特略原理，在空床區提高溫度有助於活化木質素裂解為生質油的吸熱反應 6 向形成產物方向進行、而不利活化木質素裂解為焦炭與合成氣的放熱反應 9 發生，因此，提升反應器上半部的壁溫，有助於活化木質素於空床區被裂解成生質油。

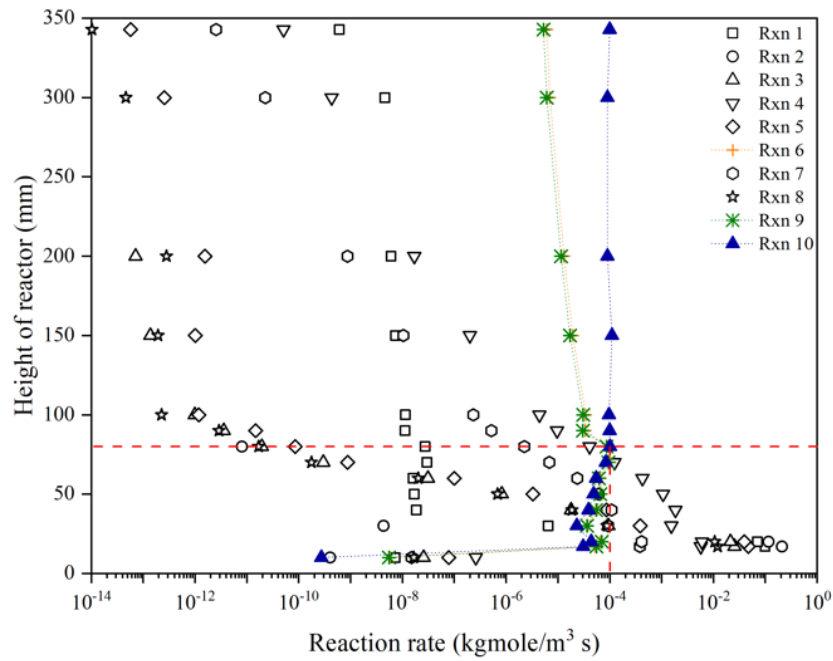
而模擬結果的產率質量圖 4.47 與物質質量分率圖 4.57.4.58.4.59.4.60 卻呈現提高壁溫，合成氣質量逐漸提高，顯示生質油二次裂解為合成氣的反應 10 在最終產率的變化扮演重要角色。而反應 10 亦為吸熱反應，表示生質油不斷被反應 10 消耗，造成合成氣質量分率提升。

細部分析反應的發生區，圖 4.55.4.56 顯示，4 相模擬時，反應 6 與 9 的反應速率約於反應器高度 150 mm 處結束反應，比 3 相模擬於提早於反應器高度較低區即結束。可能是 4 相模擬時，生質物相與床質相有較大的相互拖曳作用，導致生質物有較長的滯留時間於緻密區，漸而活化木質素裂解於較低處即完成。

圖 4.59.4.60 顯示，在反應器上半部的壁溫為 973K 與 1073K 時，在反應器的空床區 150 mm-200 mm 處，出現生質油與合成氣的質量分率交叉點。若降低反應器高度，或是由此處將生成物移除系統，可能有較高的生質油產物比例。



(a)



(b)

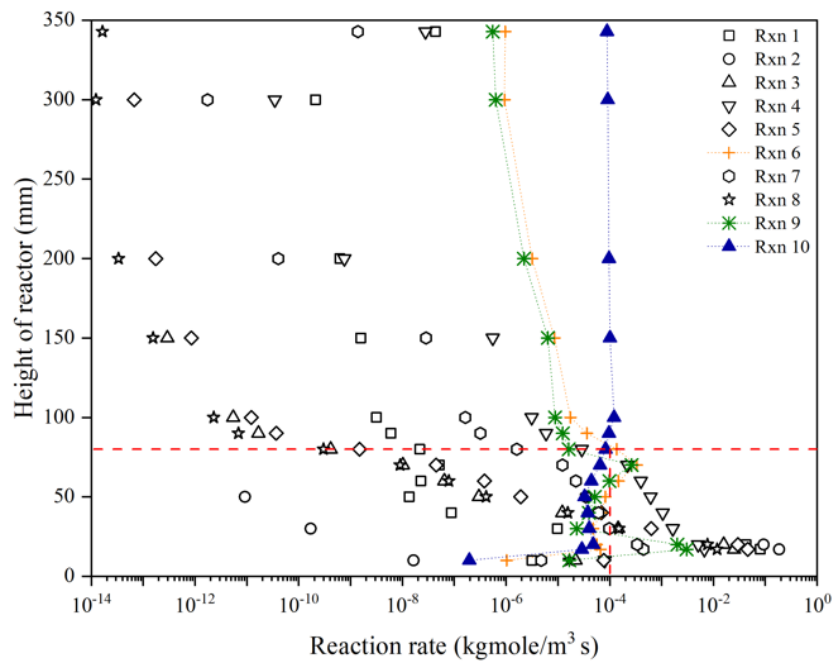
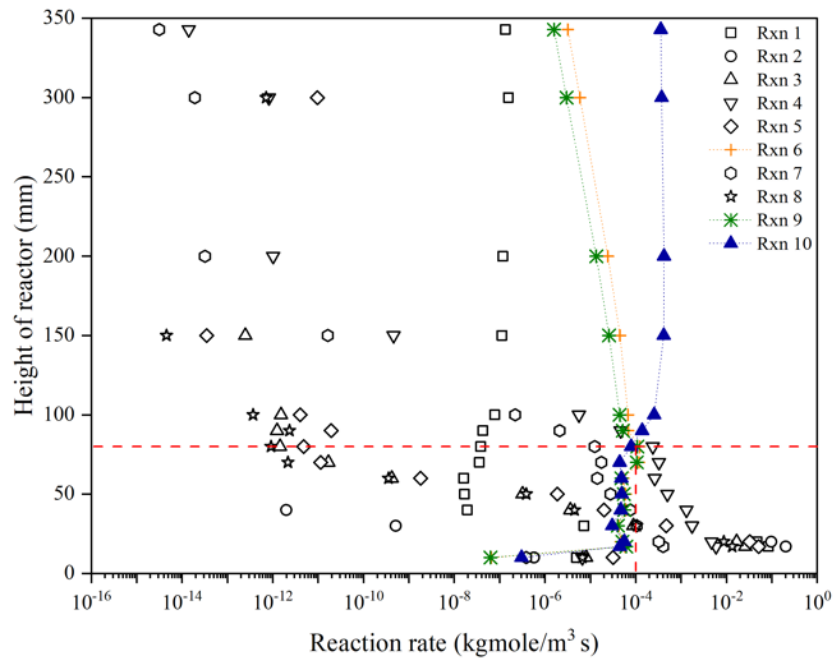


圖 4.53 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 773K 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

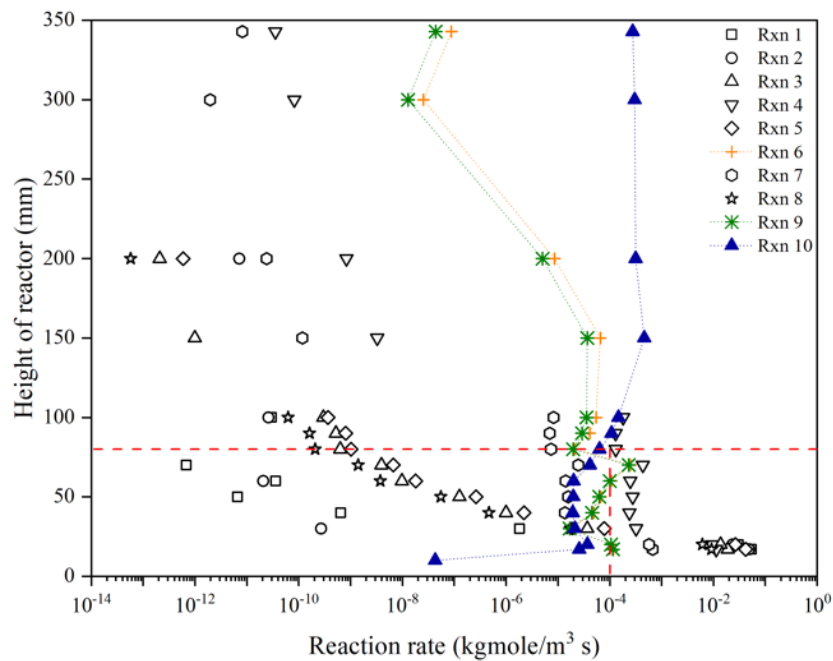
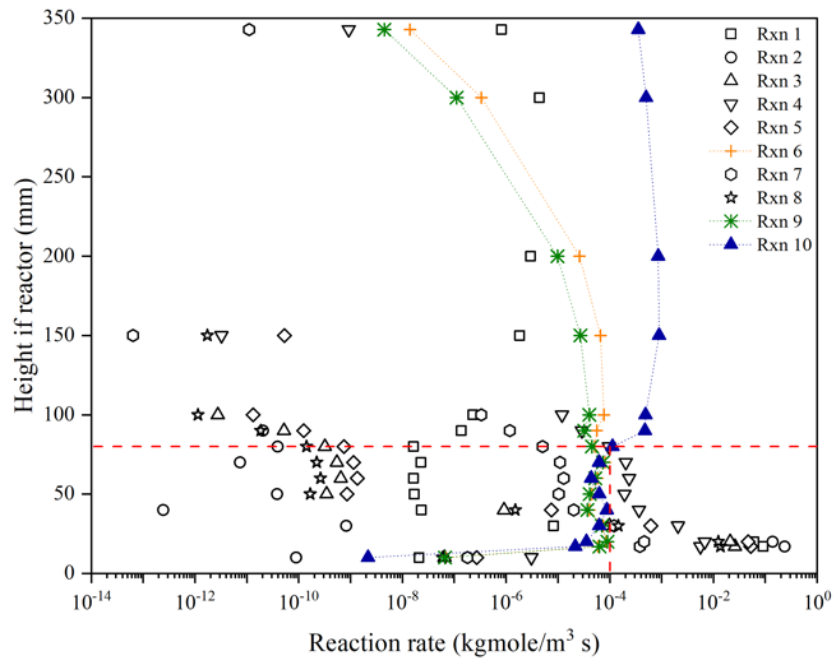


圖 4.54 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫壁溫 873K 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

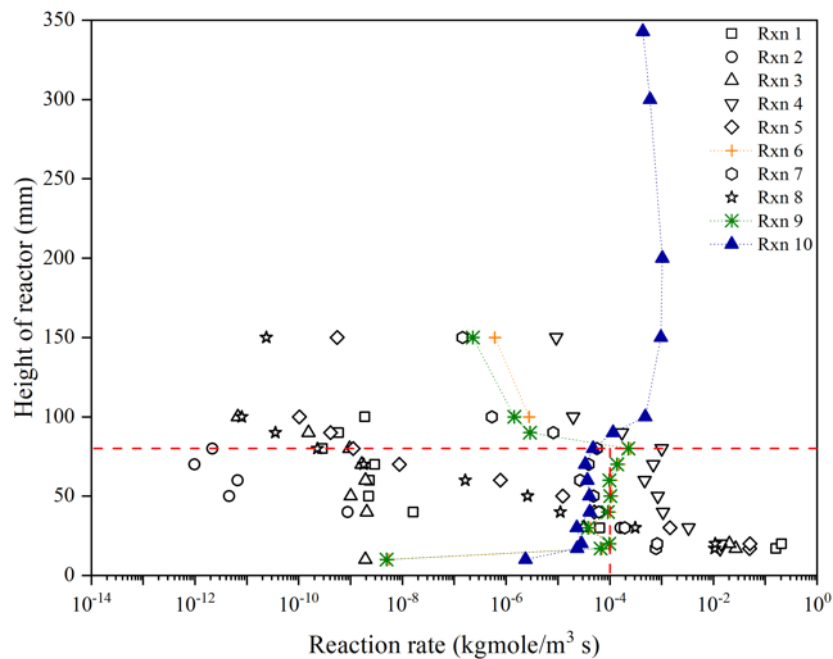
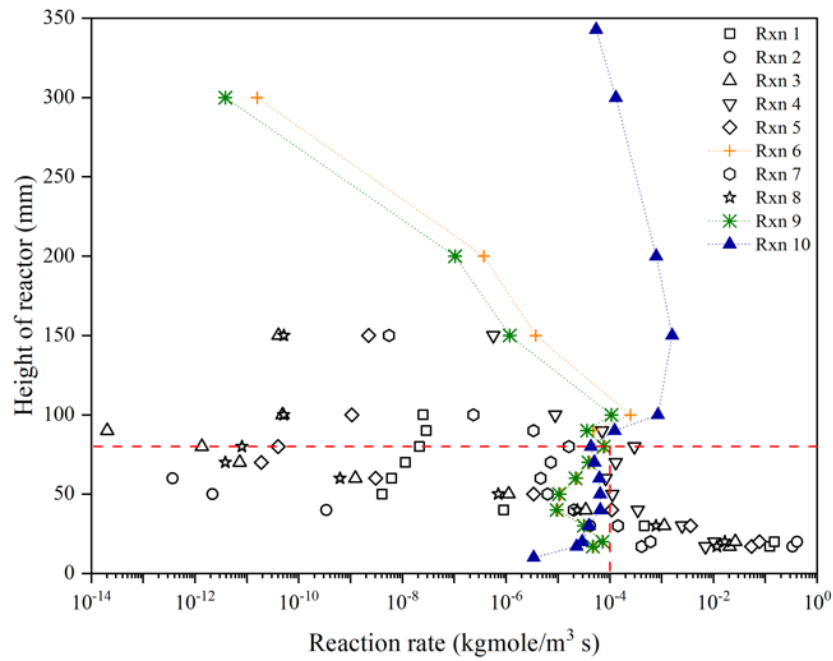


圖 4.55 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫壁溫 973K 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)。



(a)



(b)

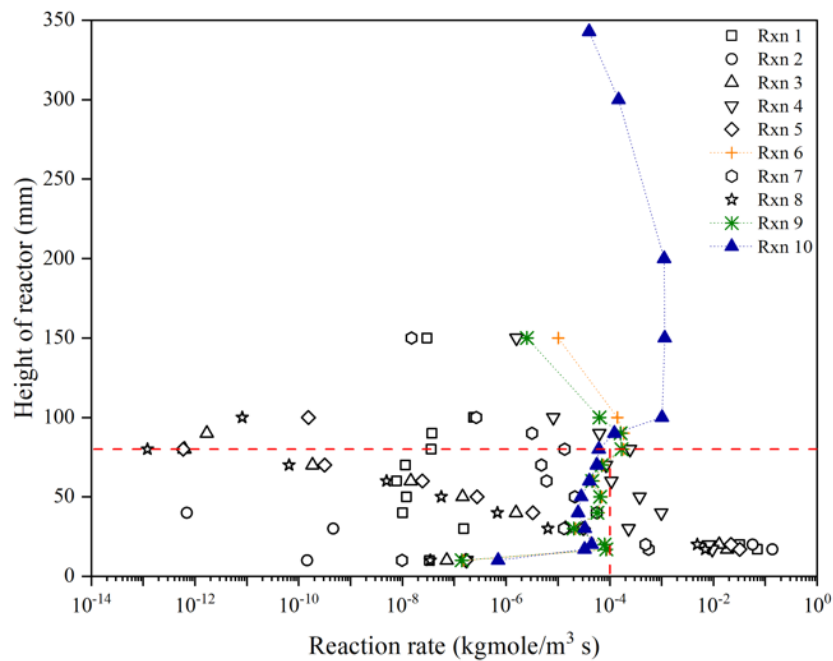
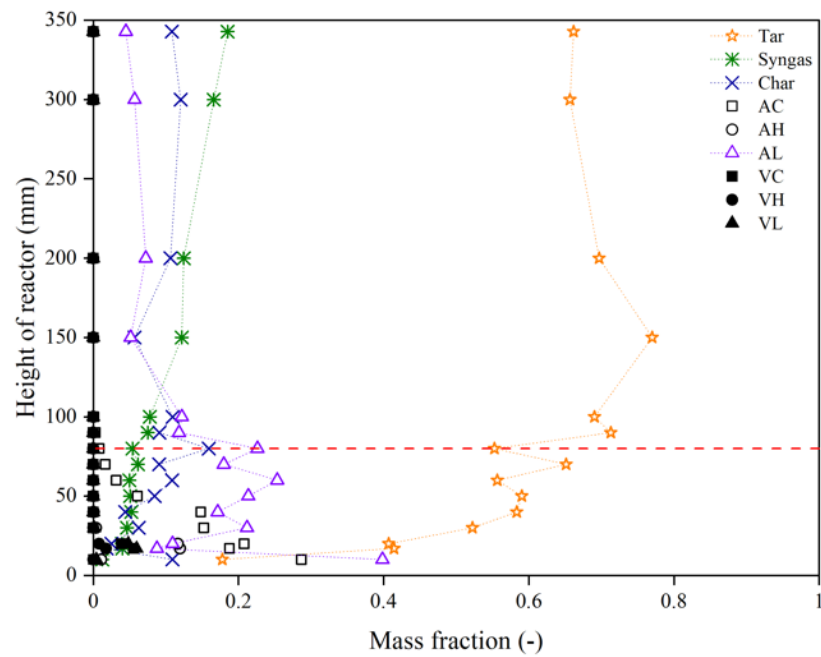


圖 4.56 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫壁溫 1073K 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

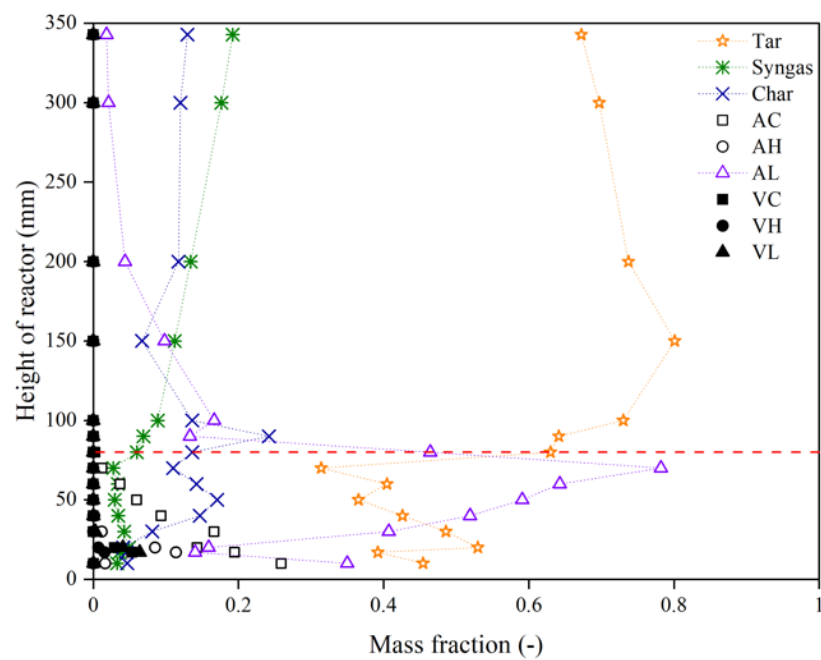
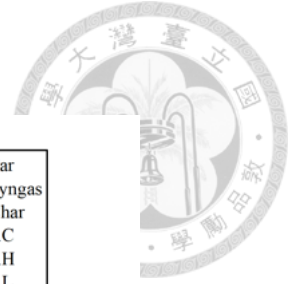
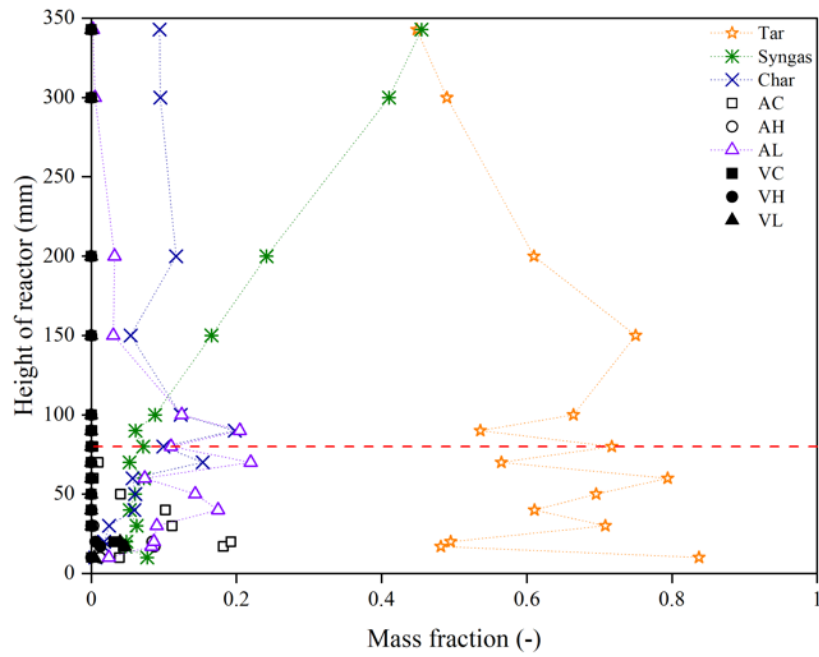


圖 4.57 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 773K 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

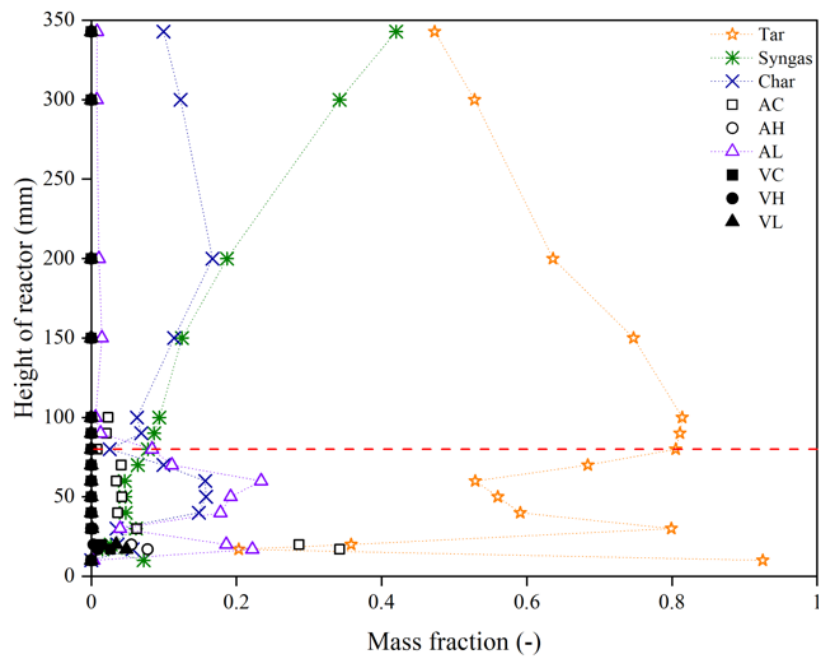
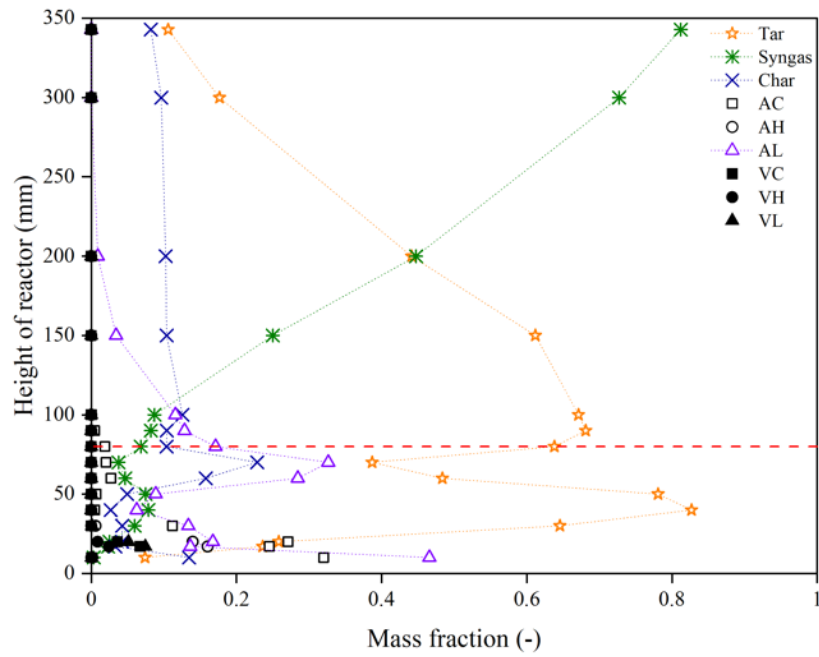


圖 4.58 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 873K 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

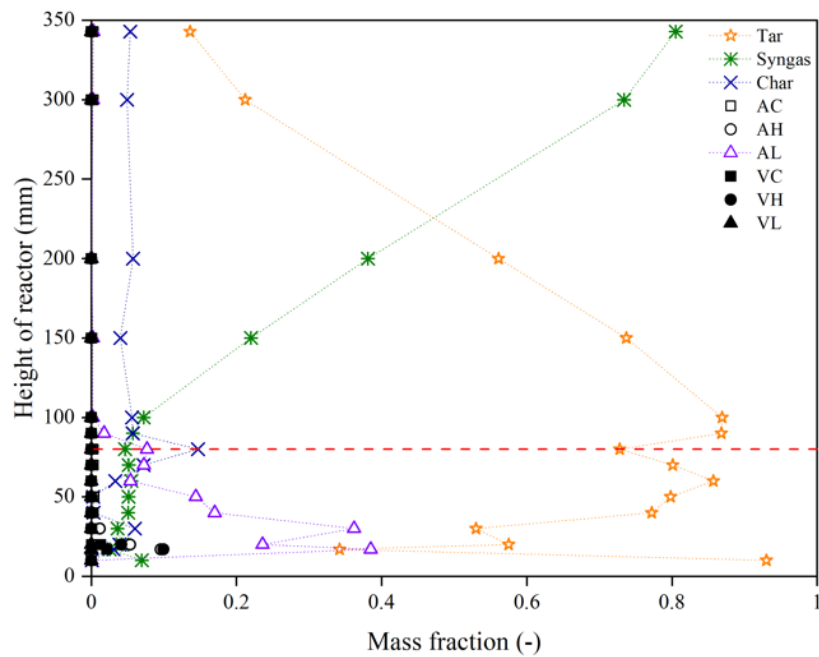
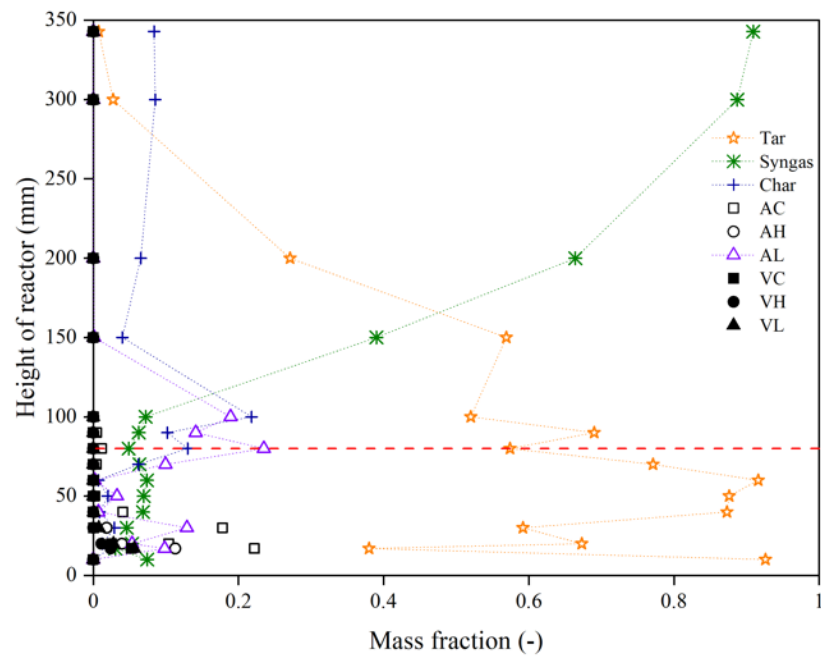


圖 4.59 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 973K 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

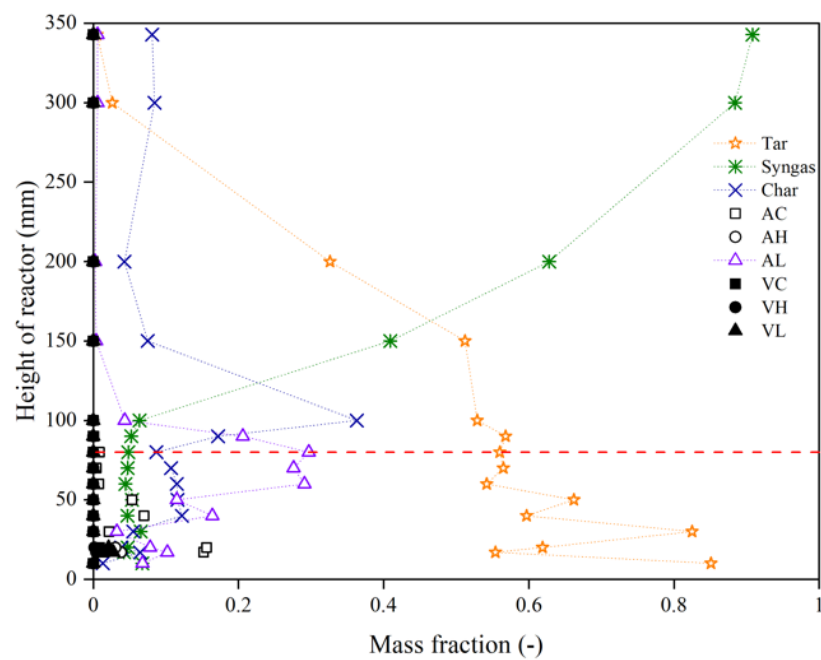


圖 4.60 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於反應器上半部壁溫 1073K 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)

4.5 加入螺旋導板

在 4.2 與 4.3 節快速熱裂解反應中，發現有大量活化木質素未轉化為生質油即離開反應器，於 4.4 節中提高反應器上半部的溫度，雖可增加活化木質素轉化為生質油，但也導致二次裂解反應將生質油轉化為合成氣。本節透過加入螺旋導板並且調整底部進氣流速， V_{N_2} ，為 0.36 m/s, 0.46 m/s 或 0.56 m/s 以改變各相滯留時間，其能增加生質油產率。於 4.2 節得知，若底部進氣流為 0.36 m/s 時，以床質體積分率判斷的膨脹床高度大約在反應器 80 mm。為了避免螺旋導板干擾緻密區的流化氣泡床行為，故將螺旋導板設於反應器高度 100 mm 至 342.9 mm 間。

在不同氣體流速下，圖 4.61. 4.62. 4.63. 4.64 分別為在加裝螺旋導板的反應器出口監測生質油(Tar)、合成氣(Syngas)、焦炭(Char)與未反應生質物(Unreacted)隨時間的質量流率變化，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果。結果顯示，加入螺旋導板的系統中，底部氣體流速對生質油出口質量流率的影響不明顯；但底部氣體流速增大時，合成氣的出口質量流率減少，焦炭與未反應生質物的出口質量流率增加。流速增加可減少滯留時間引起的生質油二次熱裂解，但也減少了生質物的一次熱裂解產製生質油。

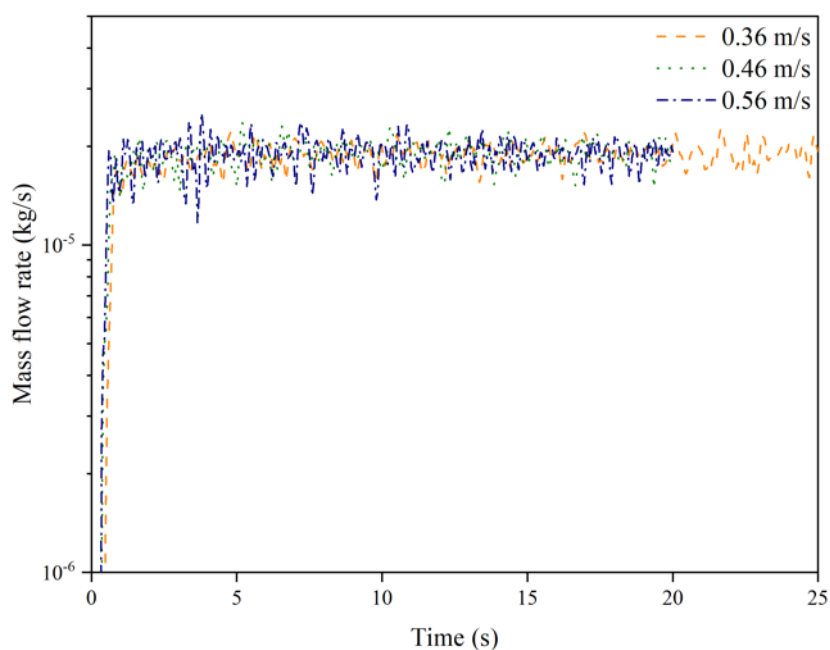
3 相模擬與 4 相模擬所預測的焦炭與未反應生質物出口質量流率具明顯差別。因 3 相模擬中生質物相中包含生質物與另外加上的焦炭，使得未反應生質物與焦炭於流化時同步運動。比較 4.3 節未加入螺旋導板，因為焦炭相與生質物相

與螺旋導板間的摩擦導致這兩相的軸相速度下降，焦炭與未反應生質物離開反應

器的質量流率分佈明顯下降，尤其是最低流速的 0.36 m/s 最為明顯。



(a)



(b)

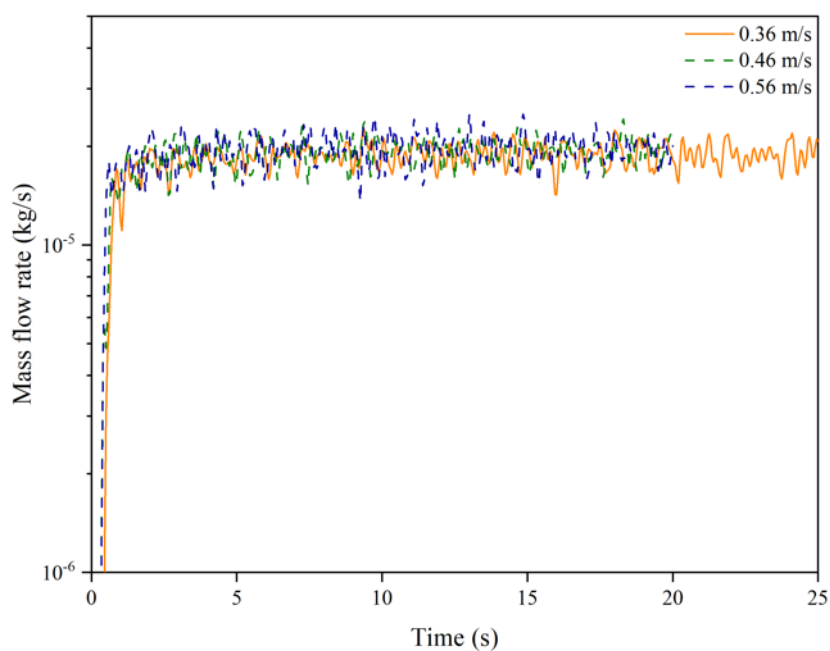
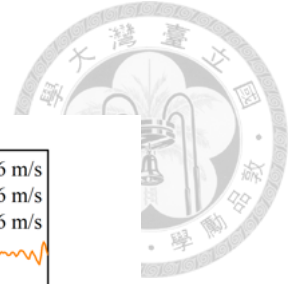
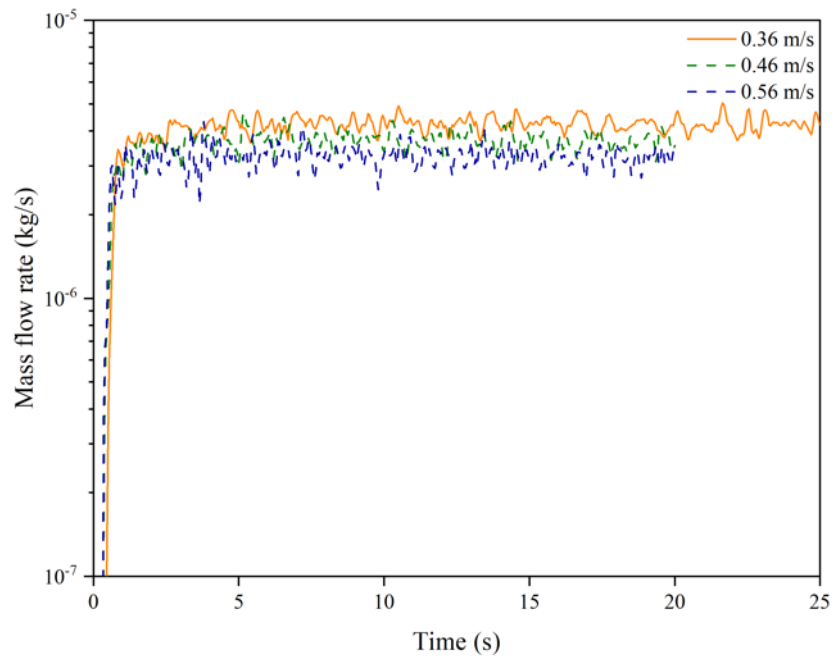


圖 4.61 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之生質油(Tar)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

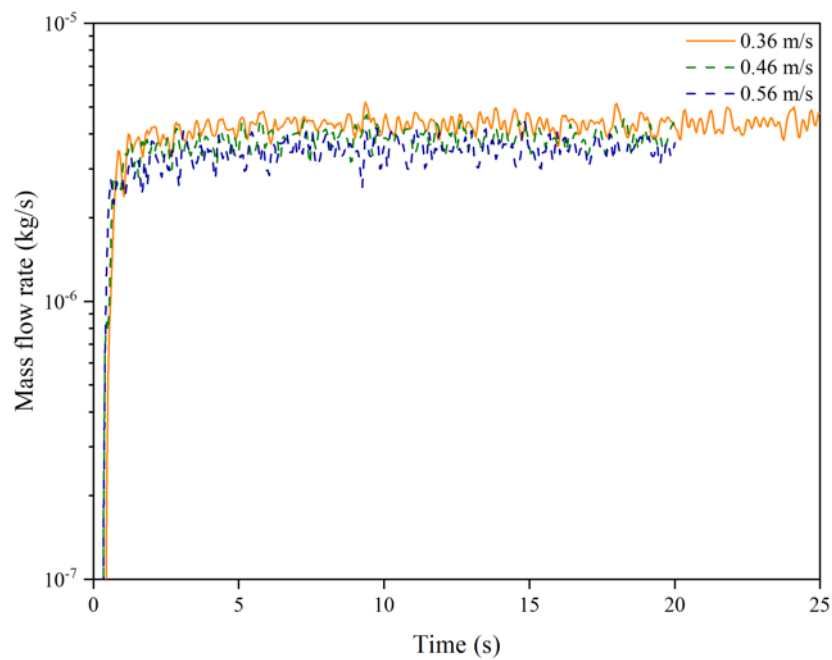
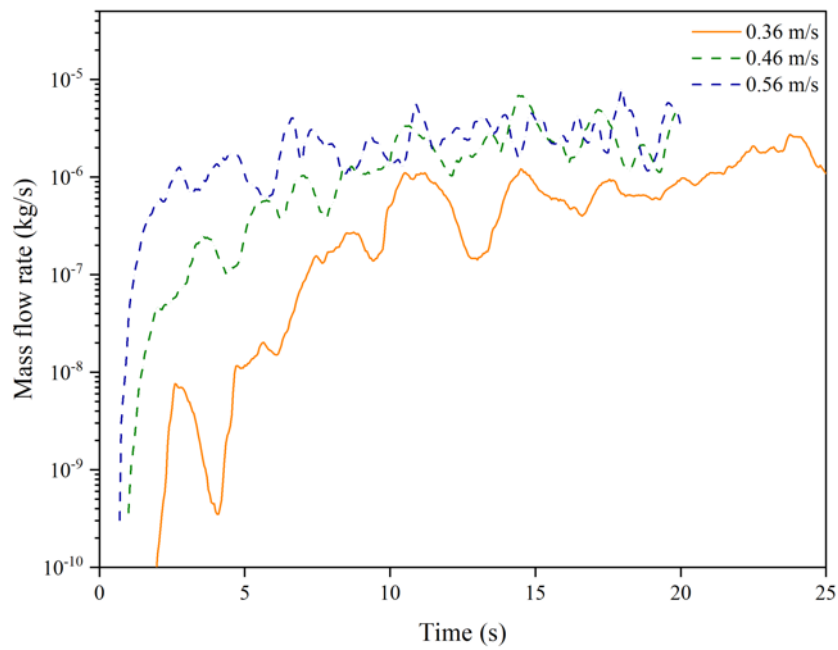


圖 4.62 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之合成氣(Syngas)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

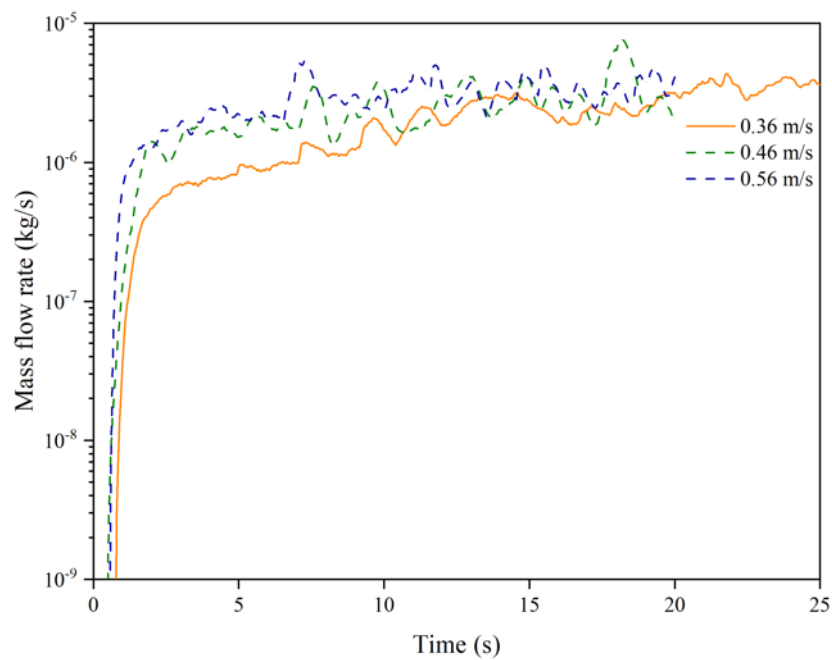
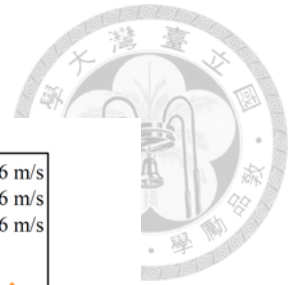
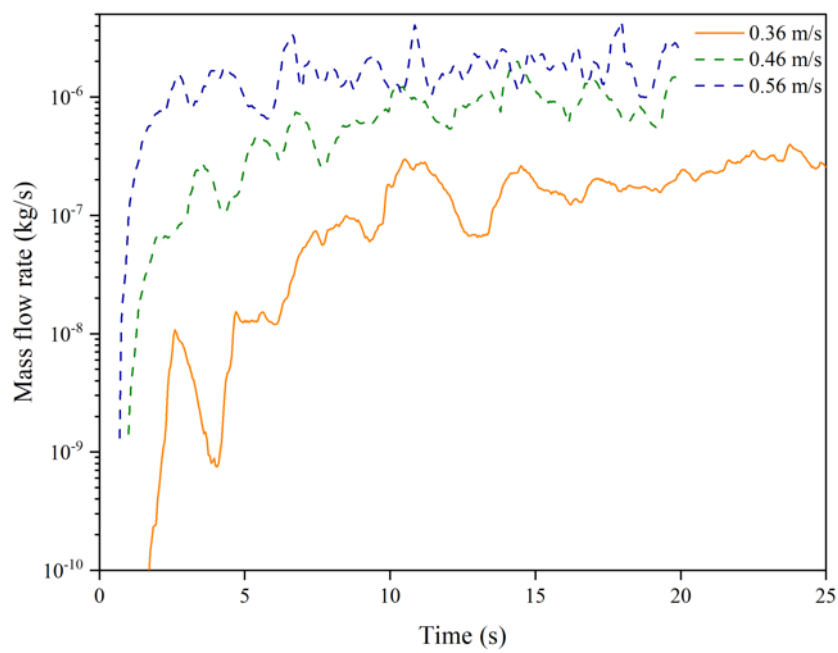


圖 4.63 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之焦炭(Char)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

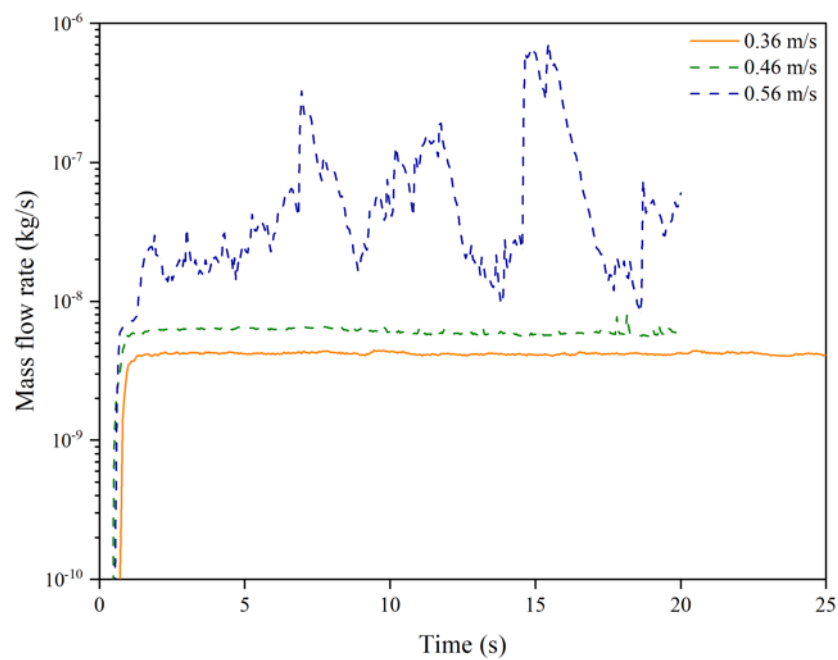
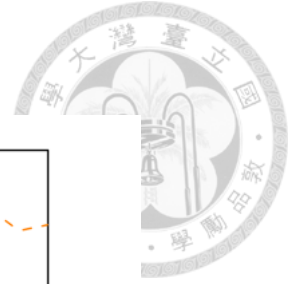


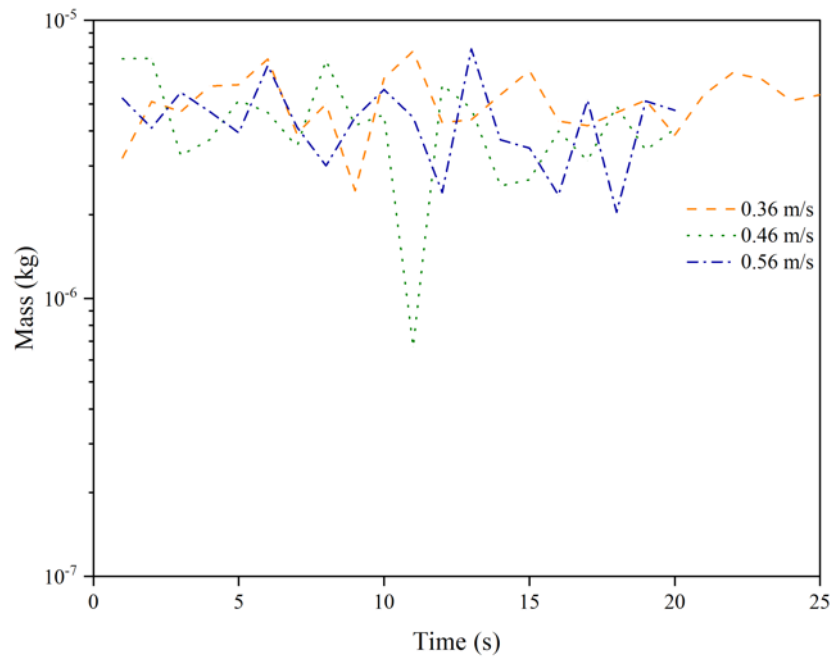
圖 4.64 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器出口處之未反應生質物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。

在不同氣體流速下，圖 4.65. 4.66. 4.67. 4.68 為在加裝螺旋導板的反應器，分別監測殘留於反應器中的生質油、合成氣、焦炭與未反應生質物隨模擬時間變化的質量分佈圖，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果。結果顯示，加入螺旋導板的設計，底部氣體流速對於生質油與合成氣在反應器中的殘留影響不明顯，在模擬時間段持續震盪。而焦炭與未反應生質物，隨底部進氣流速增加而減少殘留於反應中的質量。

圖 4.61. 4.62. 4.63. 4.64 顯示生質油與合成氣的出口質量流率在模擬 2 秒後呈現穩定；焦炭與未反應生質物的出口質量流率震動幅度較大， V_{N_2} ，為 0.36 m/s 大約在模擬 22 秒後呈現穩定，而 V_{N_2} ，為 0.46 m/s 與 0.56 m/s 大約在模擬 17 秒後呈現穩定。另，當底部進氣流速為 0.36 m/s，焦炭與未反應生質物殘留於反應中的質量在模擬時間 22 秒後趨於穩定；0.46 m/s 與 0.56 m/s 時，焦炭與未反應生質物殘留於反應中的質量則在模擬時間 17 秒後趨於穩定。因此本節後續剖析資料，在底部進氣流速為 0.36 m/s 時，擷取穩態區間 22 秒至 25 秒進行分析；在底部進氣流速為 0.46 m/s 與 0.56 m/s 時，擷取穩態區間 17 秒至 20 秒進行分析。化學反應、各相的速度與分布、與溫度等資訊，均於此 3 秒內的數值平均計算與分析。



(a)



(b)

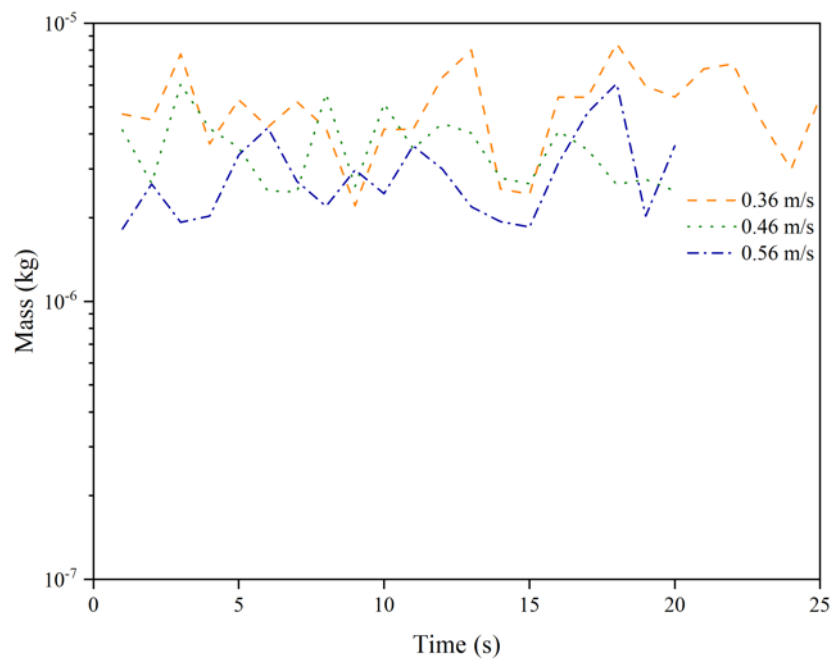
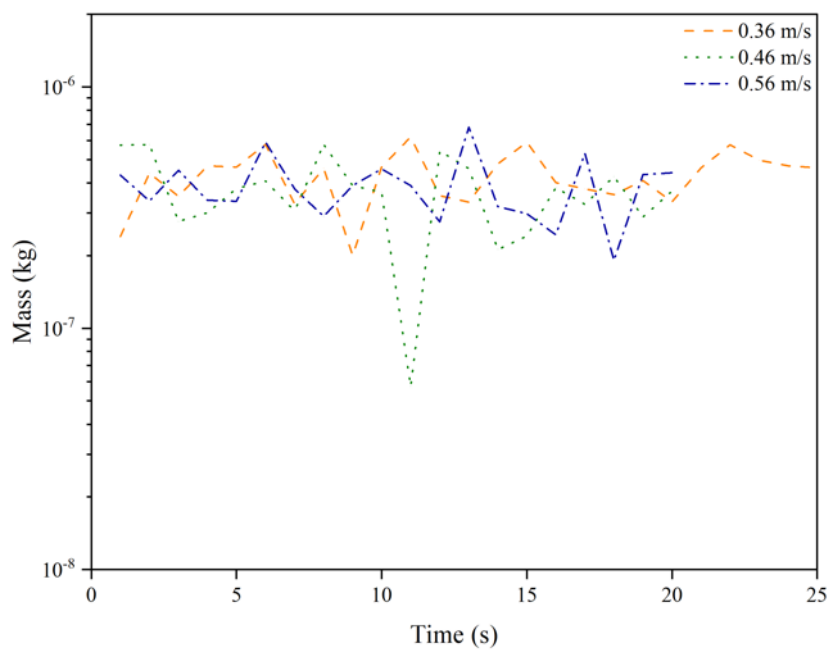


圖 4.65 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之生質油(Tar)質量隨模擬時間的變化。

(a)



(b)

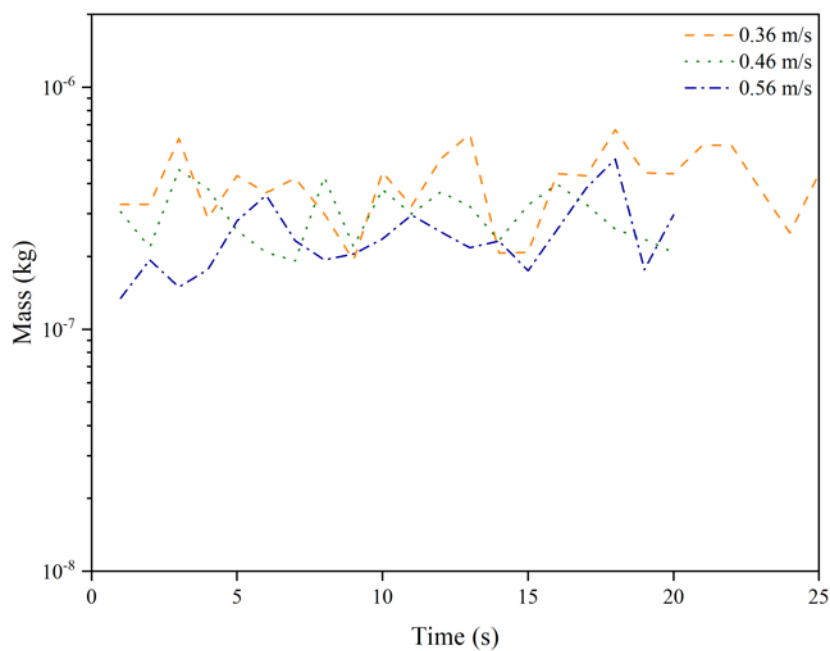
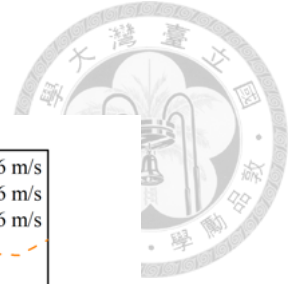
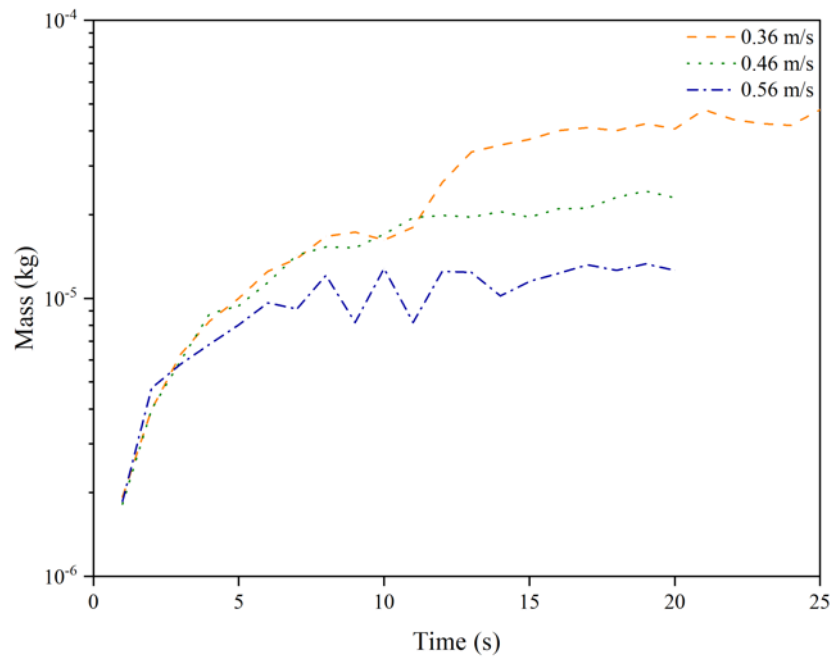


圖 4.66 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之合成氣(Syngas)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

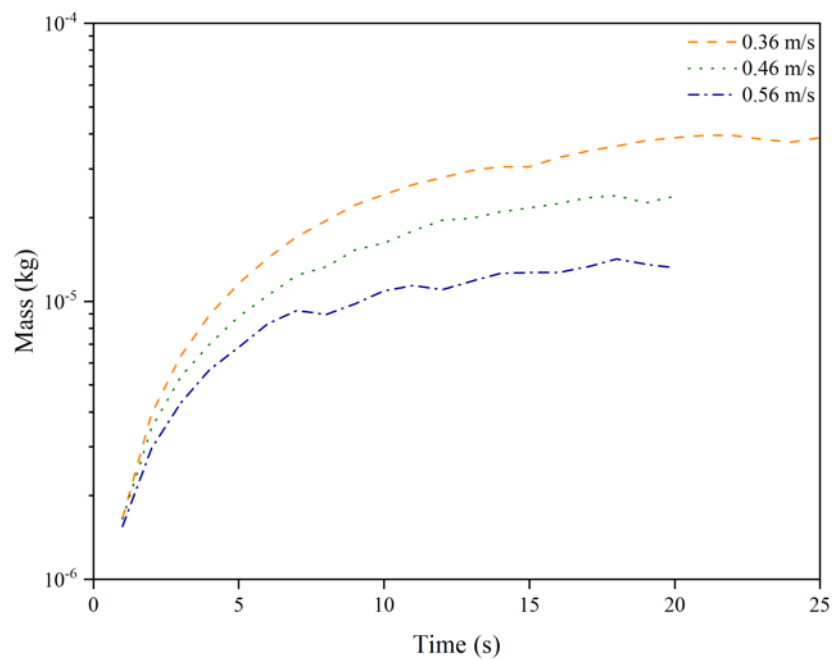
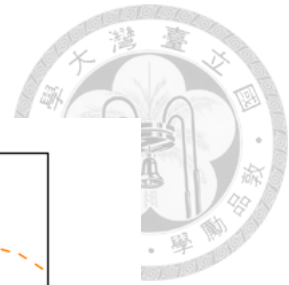
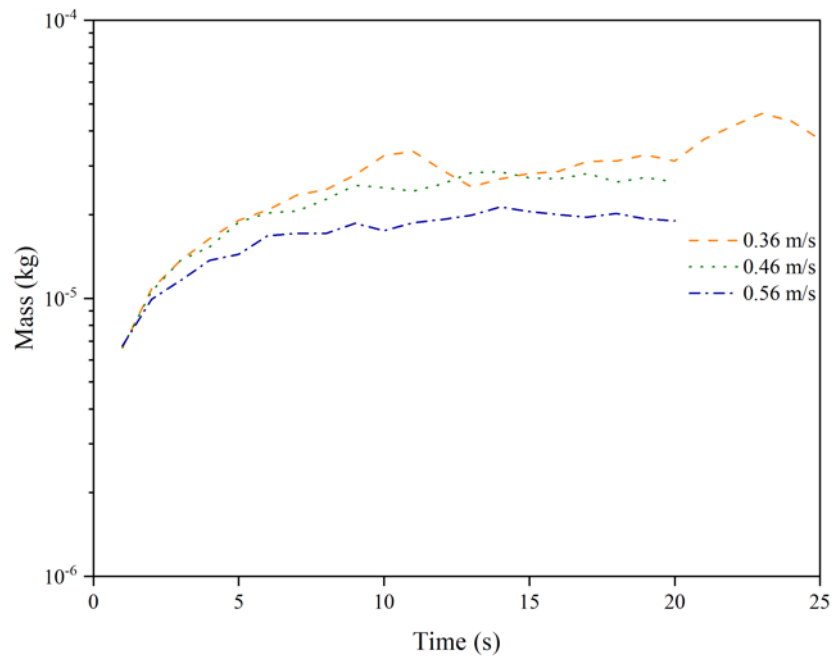


圖 4.67 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之焦炭(Char)質量隨模擬時間的變化。



(a)



(b)

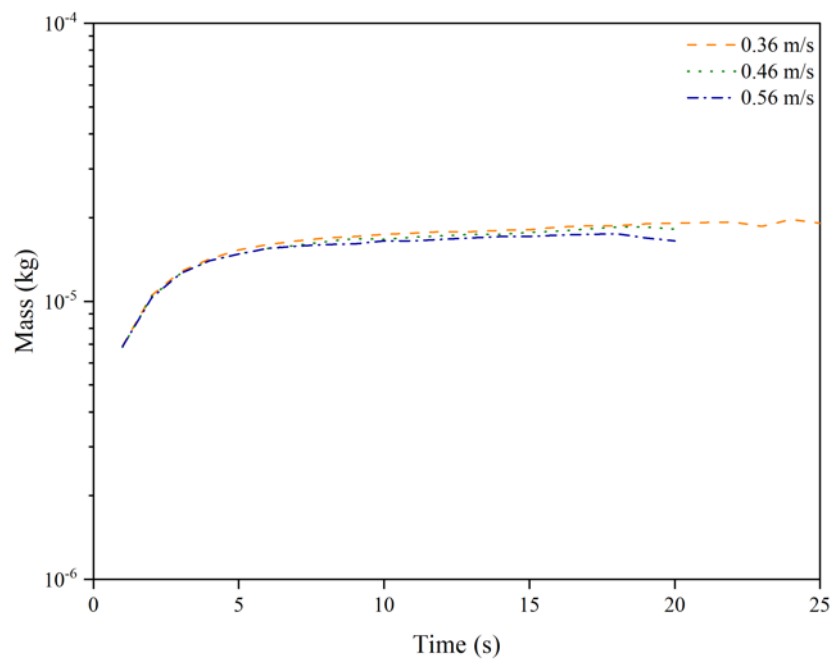


圖 4.68 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速下，監測反應器內殘留之未反應生成物(Unreacted)質量隨模擬時間的變化。

表 4.7 為加入螺旋導板後於不同底部進氣流速之質量平衡的計算，包含 3 相模擬與 4 相模擬。原生質物以 2.78×10^{-5} kg/s 進入系統，而 V_{N_2} 為 0.36 m/s 與 V_{N_2} 為 0.46 m/s 或 0.56 m/s 分別以 25 秒或 20 秒的時間段進行模擬。統計模擬時間段與結束當下，所生成的產物(生質油、合成氣與焦炭)和未反應生質物的質量之總和視為輸出質量，進行質量平衡的計算，而誤差值為質量平衡後的結果除上總輸入質量。結果顯示，3 相模擬與 4 相模擬的誤差值界為 2%~5%之間，推測將模擬的 time step 下修(本研究 time step 為 5×10^{-4})，將有效降低誤差值。確認系統符合質量守恆定律後，對於分析產率質量將有更高的可信度。

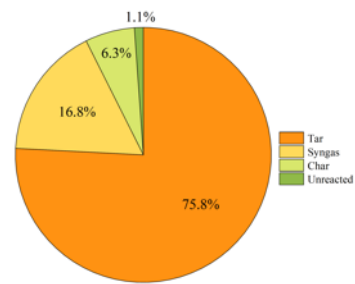
表 4.7 三維 Eulerian 模型中，以 3 相模擬與 4 相模擬，在加入螺旋導板後於不同底部進氣流速之質量平衡的計算。

	Input (kg)	Output (kg) + Residual (kg)	Mass balance	Error (%)
$V_{N_2} = 0.36$ m/s (3P)	6.96×10^{-4}	6.77×10^{-4}	1.9×10^{-5}	2.73
$V_{N_2} = 0.36$ m/s (4P)	6.96×10^{-4}	6.74×10^{-4}	2.2×10^{-5}	3.16
$V_{N_2} = 0.46$ m/s (3P)	5.57×10^{-4}	5.43×10^{-4}	1.4×10^{-5}	2.51
$V_{N_2} = 0.46$ m/s (4P)	5.57×10^{-4}	5.40×10^{-4}	1.7×10^{-5}	3.05
$V_{N_2} = 0.56$ m/s (3P)	5.57×10^{-4}	5.31×10^{-4}	2.6×10^{-5}	4.67
$V_{N_2} = 0.56$ m/s (4P)	5.57×10^{-4}	5.41×10^{-4}	1.6×10^{-5}	2.87

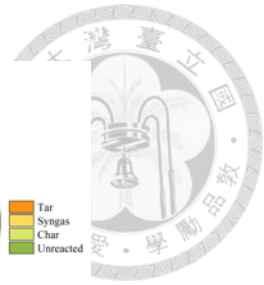
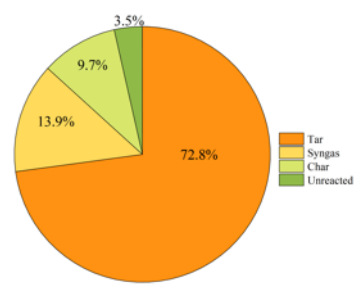
圖 4.69 為模擬穩定區間 (15 秒至 20 秒、與 20 秒至 25 秒)，在不同的流速時，由累積離開反應器的質量所進行的生質油、合成氣、焦炭與未反應生質物的產率分析；而圖(a)~(c)、圖(d)~(f)分別為 3 相模擬與 4 相模擬結果。

結果顯示，3 相模擬與 4 相模擬中殘留的焦炭與未反應生質物的產率質量有明顯差異，顯示 4 相模擬時，次要相間受到較多的拖曳作用影響，漸而影響了生質物熱裂解的過程。提高底部進氣流速對生質油與合成氣產率質量的變化與圖 4.21 未加螺旋導板時相似，皆顯示流速的增大，因減少二次裂解反應的發生，導致生質油的產率質量提高，合成氣的產率質量下降。圖 4.69(a)~(c) 3 相模擬結果顯示，氣體流速增加時，減少滯留時間而降低生質油的二次熱裂解反應，但同時也減少了生質物的一次熱裂解產製生質油，使得底部進氣流速 V_{N_2} ，為 0.56 m/s 時，生質油的產率質量提高，合成氣的產率質量下降。圖 4.69(d)~(f) 4 相模擬結果顯示，底部進氣流速不影響未反應生質物產率，而低流速時，焦炭產率明顯較高，根據圖 4.67，推測殘留的焦炭多寡與活化木質素熱裂解反應有關，相關化學反應於後續討論。而底部進氣流速 V_{N_2} ，為 0.56 m/s 時，生質油產率明顯提高至 75.4%。

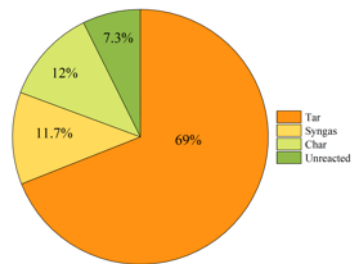
(a) $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$



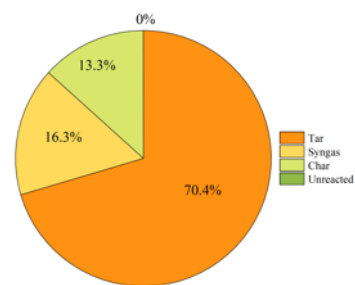
(b) $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$



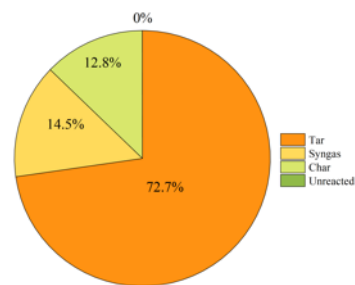
(c) $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$



(d) $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$



(e) $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$



(f) $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$

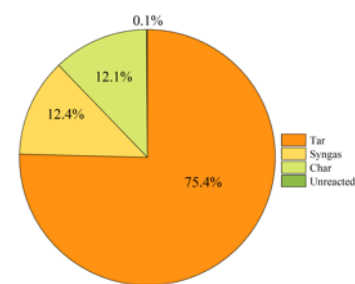


圖 4.69 三維 Eulerian 模型 (a)~(c)3 相模擬、與(d)~(f)4 相模擬，加入螺旋導板於不同底部進氣流速之產率質量分佈。

圖 4.70 為在穩定區間內，瞬時(第 23 秒與第 18 秒，分別是 V_{N_2} ，為 0.36 m/s 與 0.46 m/s 或 0.56 m/s)的床質相體積分率分佈，系統為氣泡床流體化操作。結果顯示，當加入螺旋導板時，底部進氣流速， V_{N_2} ，為 0.36 m/s, 0.46 m/s 或 0.56 m/s 時，其膨脹床高度分別為 80 mm、90 mm 或 90 mm，相比 4.3 節，膨脹床高度並不受影響。

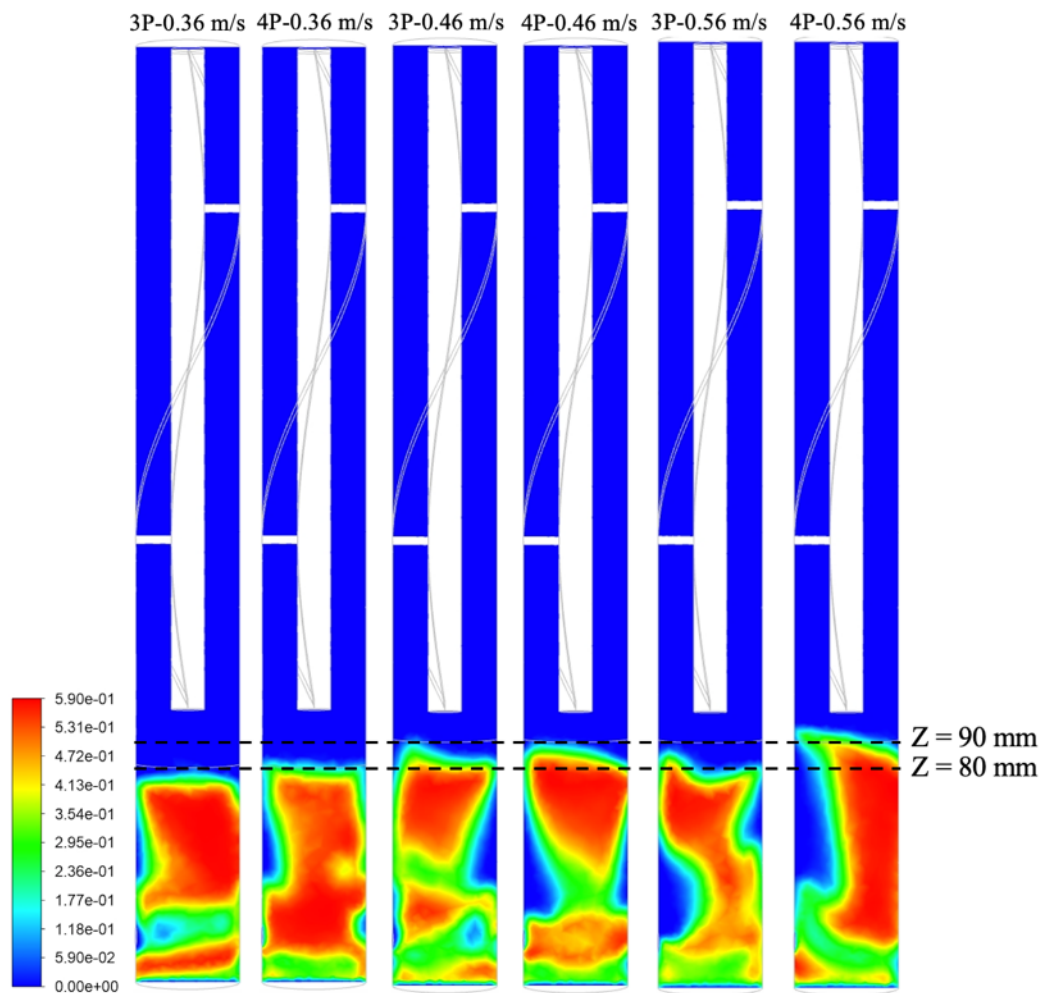


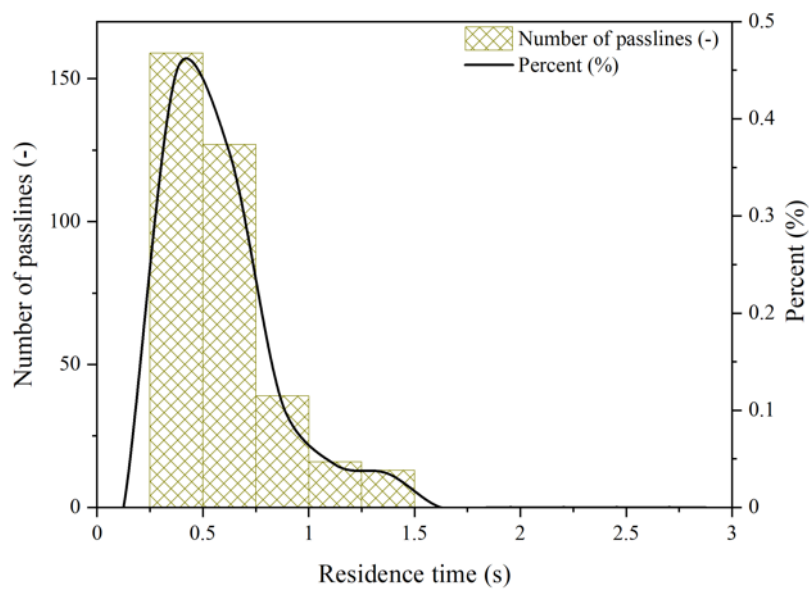
圖 4.70 三維 Eulerian 模型，加入螺旋導板的 3 相(3P)與 4 相(4P)模擬。不同底部進氣時，床質相於穩定區間內，瞬時(第 23 秒與第 18 秒，分別是 V_{N_2} ，為 0.36 m/s 與 0.46 m/s 或 0.56 m/s)體積分率分佈。

圖 4.71. 4.72. 4.73. 4.74 分別為底部流體化氣速, V_{N_2} , 為 0.36 m/s, 0.46 m/s 或 0.56 m/s 且為穩態狀況下, 混合氣相的滯留時間分佈圖。其中, 各底部進氣流速下的平均滯留時間如表 4.8。在 Eulerian 4 相模擬分析發現, 加入螺旋導板, 不僅有助於活化木質素裂解(未反應生質物產率)如圖 4.69, 且混合氣相的滯留時間明顯下降如表 4.8, 使得底部進氣流速 V_{N_2} , 為 0.56 m/s 時, 生質油產率明顯提高至 75.4%。

表 4.8 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬, 於各流速穩態狀況下, 混合氣相的平均滯留時間。

	Eulerian three phases	Eulerian four phases
$V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$	0.60 s	0.62 s
$V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$	0.51 s	0.50 s
$V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$	0.43 s	0.42 s

(a)



(b)

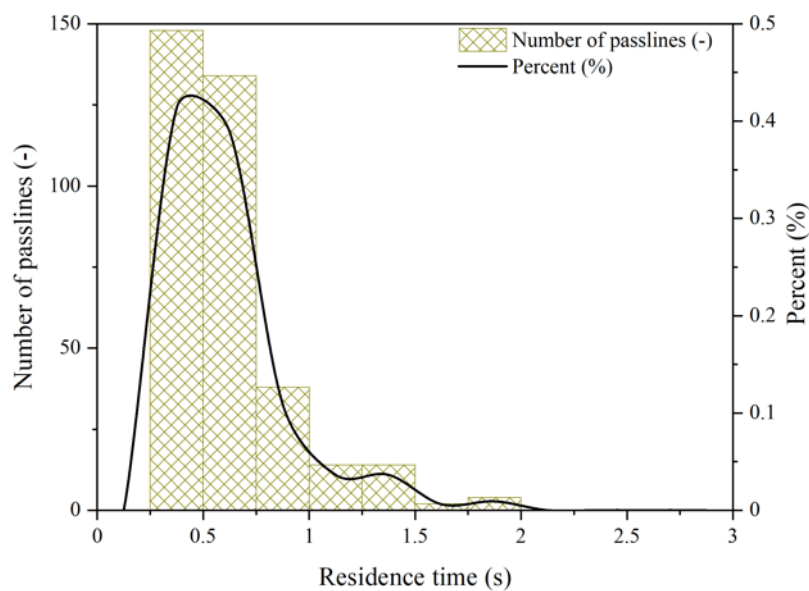
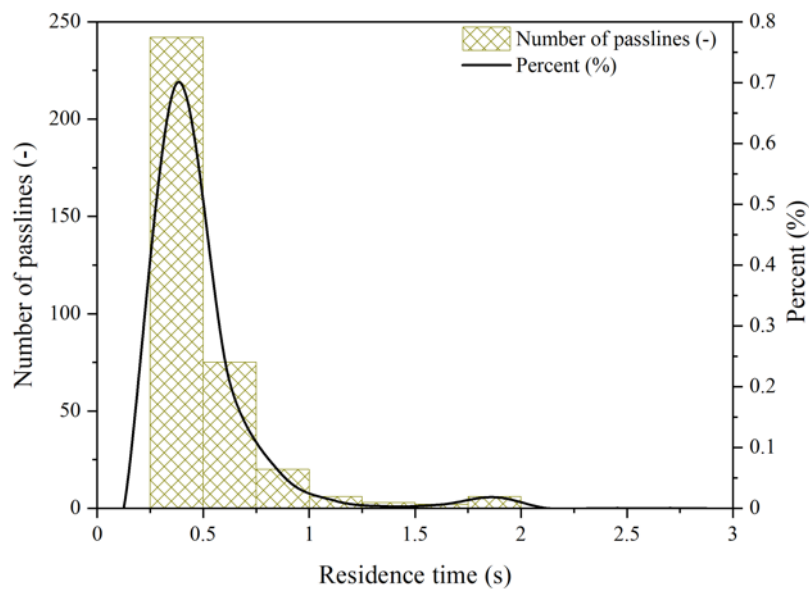


圖 4.71 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.36$ m/s 穩態狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。

(a)



(b)

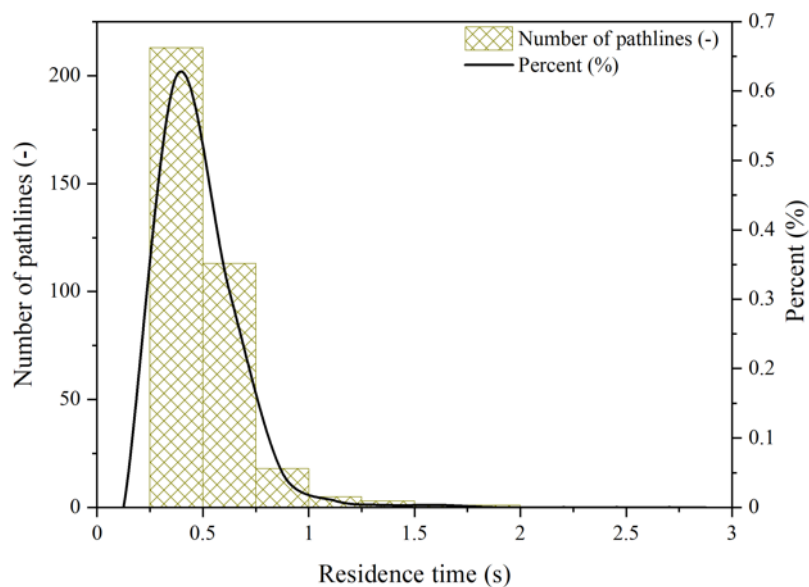
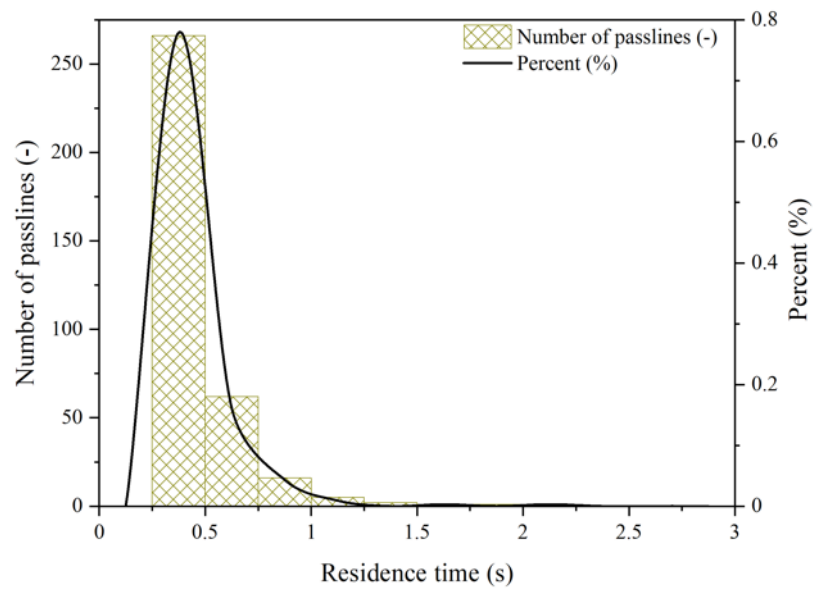


圖 4.72 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.46$ m/s 穩態狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。

(a)



(b)

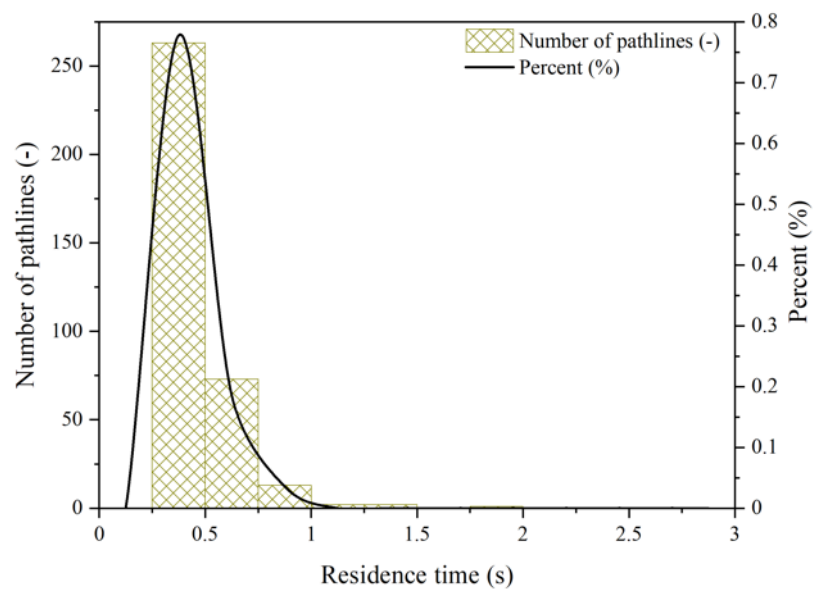


圖 4.73 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，混合氣相的滯留時間之分佈。

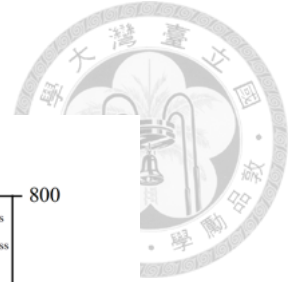
圖 4.74.4.75.4.76 分別為加入螺旋導板後，於底部流體化氣速， V_{N_2} ，為 0.36 m/s, 0.46 m/s 或 0.56 m/s 且為穩態狀況下，各相的橫截面平均軸速度與橫截面平均溫度隨反應器高度變化圖，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果。垂直虛線為反應器側邊生質物與氮的進料口(側邊進料口中心高度 = 17 mm)。在空床區，提高底部進氣流速時，各相之軸向速度皆提升。且氣體主相軸向流速較圖 4.28.4.29.4.30 未加螺旋導板的氣體主相軸向速度高。此現象因加入螺旋導板後，氣體主相流經的截面積縮小而加速。

由於 3 相模擬中生質物相包含未反應生質物與焦炭，密度較小，圖(a)的生質物相(3P)的軸向速度值高於圖(b)的生質物相(4P)。生質物相於空床區的軸向速度為 0 m/s，顯示於某個高度時，無生質物的存在。次要相(生質物、焦炭與床質)在緻密區中的軸向速度分佈大致相同，顯示次要相之間拖曳力作用大於氣體相給予其他次要相的拖曳力，導致次要相於緻密區軸向運動時，不受流化氣體速度的影響，次要相的軸向速度變化則因為各相間複雜拖曳而變化較劇烈。而各相在空床區的軸向速度則較為穩定，得知生質物相或焦炭相於空床區體積分率較低，使得次要相間的拖曳作用較不明顯。

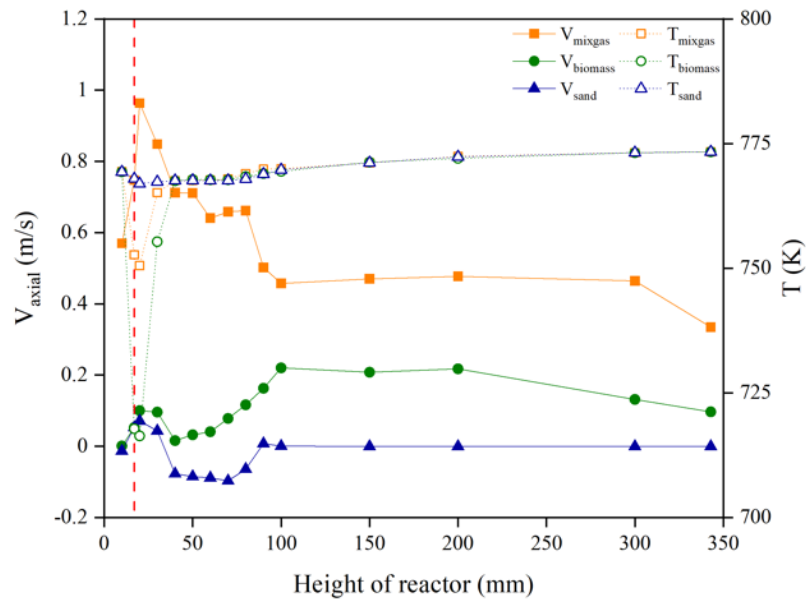
因側邊進料生質物與氮氣溫度皆為 300K 且進料口中心位於反應器高度 17 mm 處，生質物進入反應器立即發生裂解反應，導致此高度附近各相溫度有明顯變化。3 相模擬與 4 相模擬時，因受螺旋導板影響，使混合氣相軸向速度提高，

加快帶走側邊進入較為低溫的氮氣，導致生質物相於緻密區的溫度梯度，比無加裝時變化較為緩和。





(a)



(b)

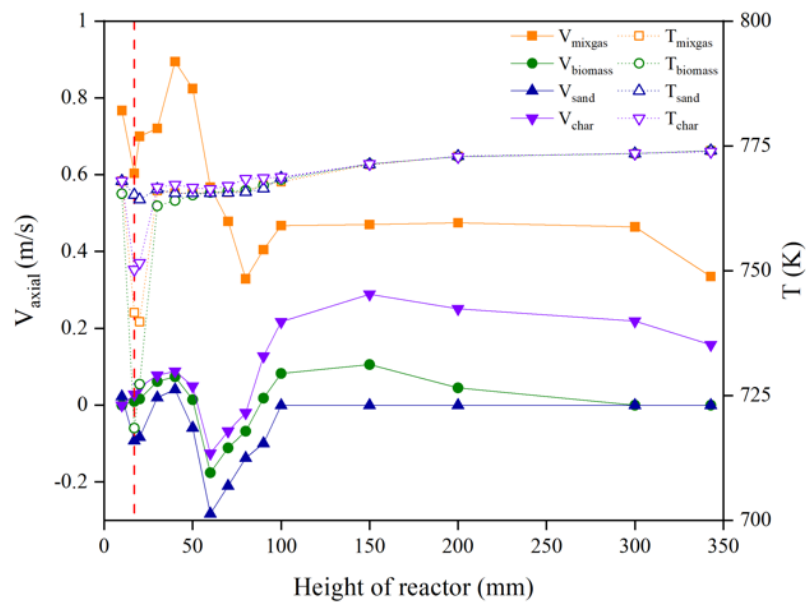
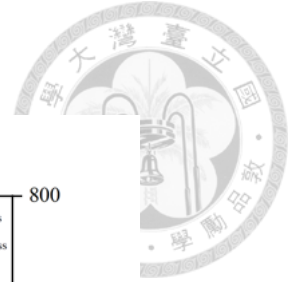
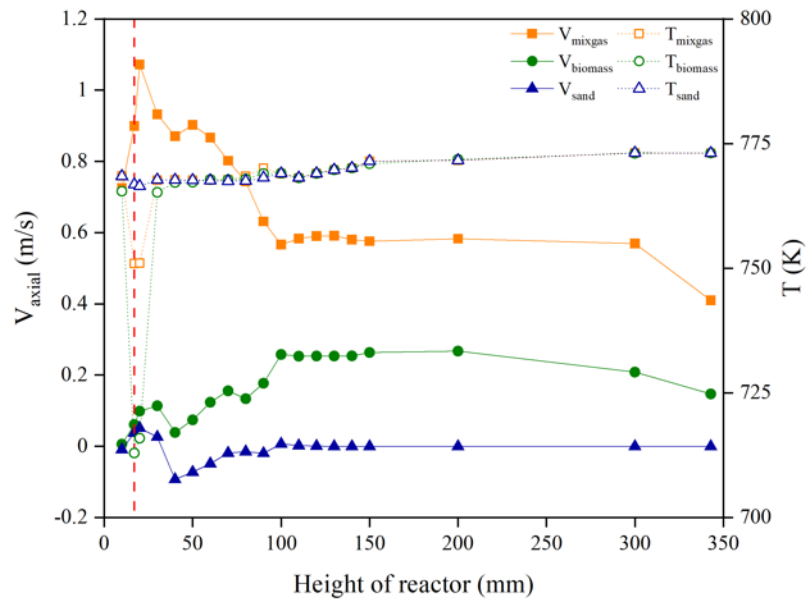


圖 4.74 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)



(a)



(b)

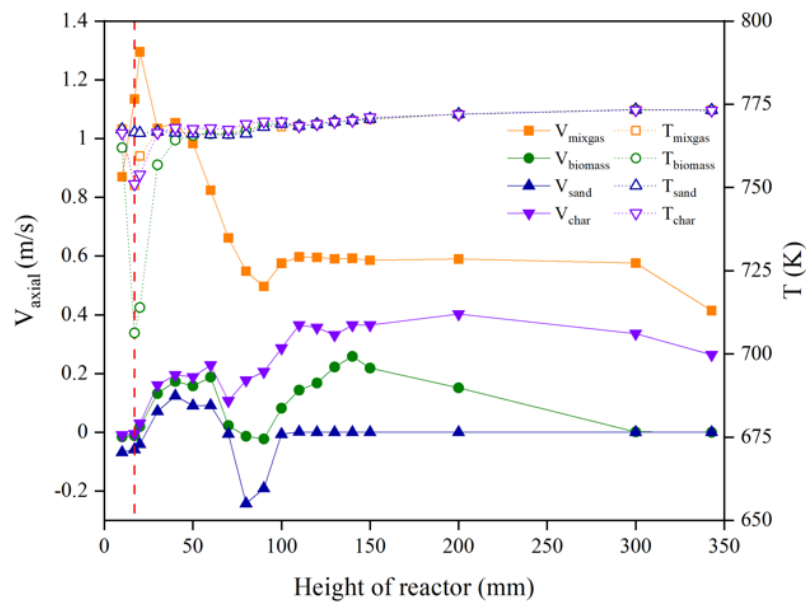
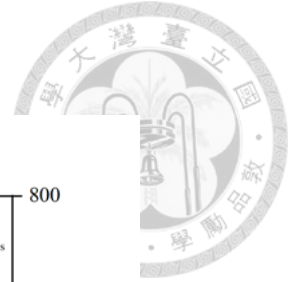
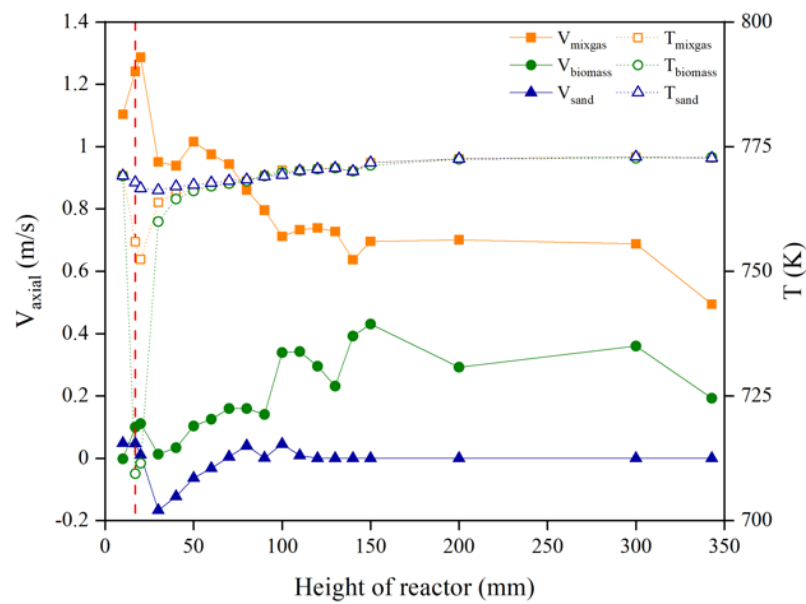


圖 4.75 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)



(a)



(b)

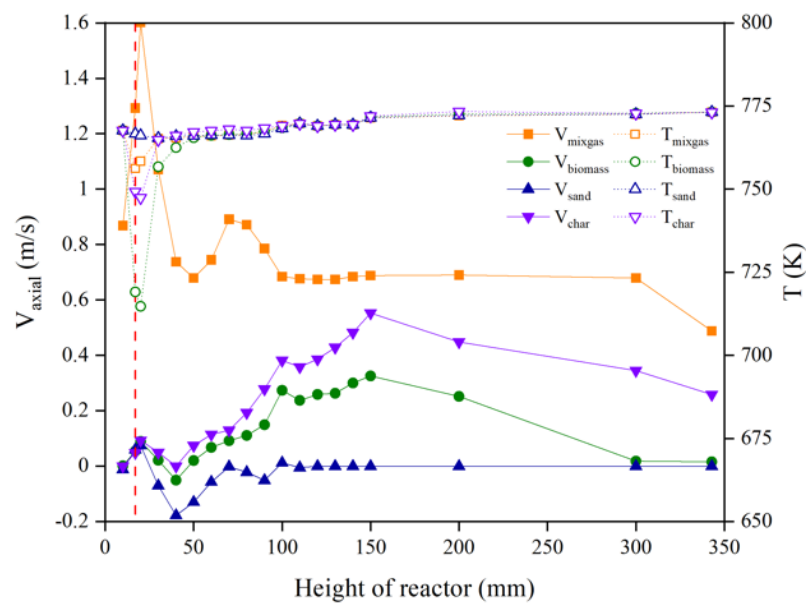


圖 4.76 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各相軸向速度與溫度隨反應器高度之分佈。(紅色垂直虛線為反應器側邊進料的高度)




圖 4.77.4.78.4.79 分別為加入螺旋導板後，於底部流體化氣速, V_{N_2} , 為 0.36 m/s, 0.46 m/s 或 0.56 m/s 且為穩態狀況下，10 個化學反應在反應器不同高度的發生速率圖。而各物質質量分率隨反應器高度的變化則分別呈現於圖 4.80. 4.81. 4.82，而圖(a)與圖(b)分別為 3 相模擬與 4 相模擬的結果，其中，原生纖維素、半纖維素或木質素縮寫為 VC、VH 或 VL；活化纖維素、半纖維素或木質素縮寫為 AC、AH 或 AL。當流速上升，3 相模擬與 4 相模擬的化學反應分佈有明顯差異。4 相模擬時，相與相之間或次要相與導板之間摩擦增加，使得 4 相模擬中未反應生質物殘留於反應器的質量大於 3 相模擬，而活化木質素進行的反應 6 與反應 9 在較高的空床區反應速率已無法測得，表示活化木質素已多數在膨脹床區熱裂解完成。

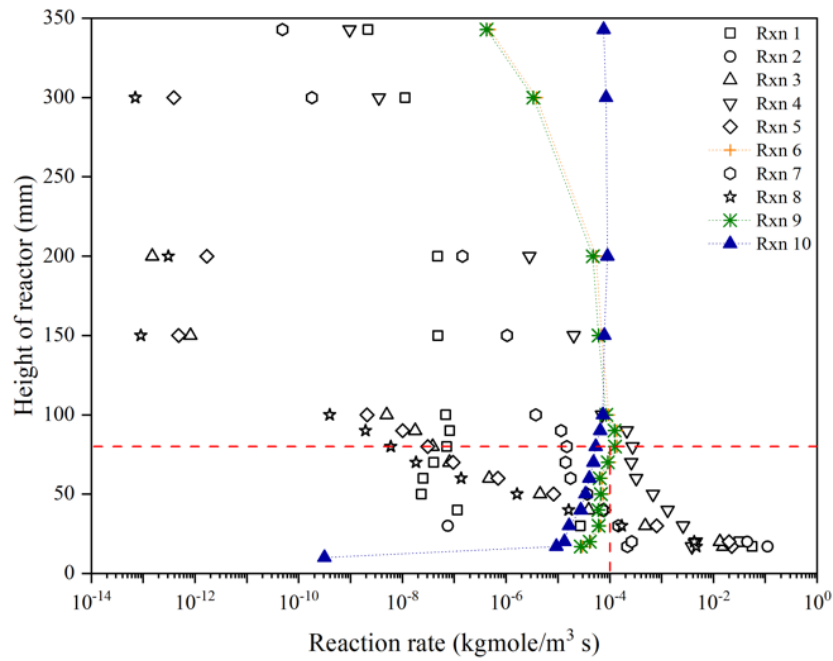
3 相模擬且流速較低時，焦炭殘留在反應器的質量提高，使得活化木質素與床質熱交換效率較差。根據勒沙特略原理，活化木質素熱解生成焦炭與合成氣的放熱反應 9 優勢於活化木質素熱解生成生質油的吸熱反應 6；當流速高，焦炭殘留量下降，系統給予的熱量可以大幅被活化木質素吸收，使得吸熱反應 6 發生機率優勢於放熱反應 9。而二次熱裂解反應 10 的反應速率於不同底部進氣流速下並無明顯差距，合成氣產率卻有明顯差距，得知來自於反應 9 的大量發生所致。

反應 1、反應 2 與反應 3 於緻密區反應劇烈，原生纖維素、原生半纖維素與原生木質素皆已完全反應(質量分率於空床區皆為零)，分別轉化為活化纖維素、活化半纖維素與活化木質素。大部分生成的活化纖維素與活化半纖維素在緻密區

也即時進行反應 4、反應 5、反應 7 與反應 8 轉化為生質油、焦炭與合成氣，因此
此在空床區活化纖維素與活化半纖維素的質量分率分佈為零。透過以上的分析，
顯示目前系統的生質油生成主要來自於緻密區的活化纖維素與活化半纖維素的
大量裂解 (反應 5 與 6)。



(a)



(b)

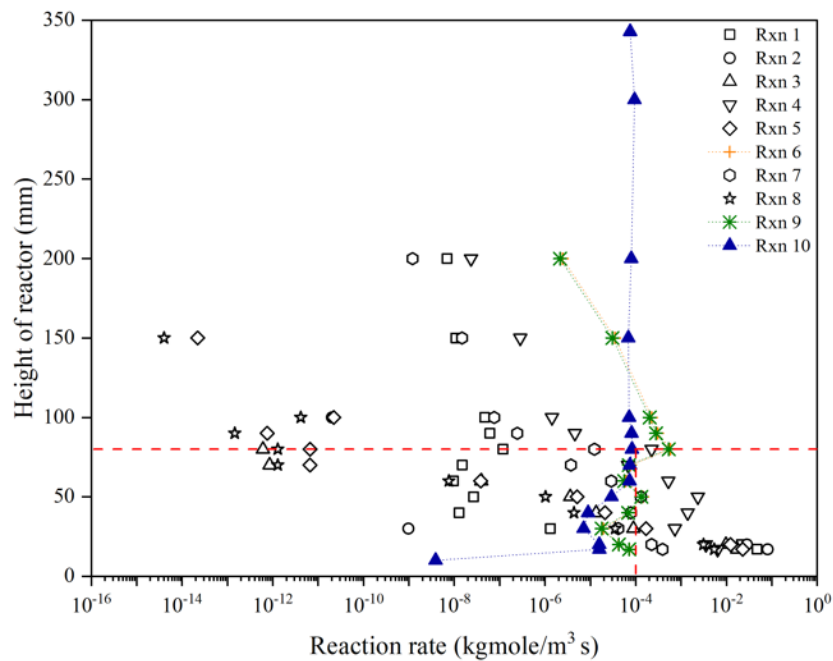
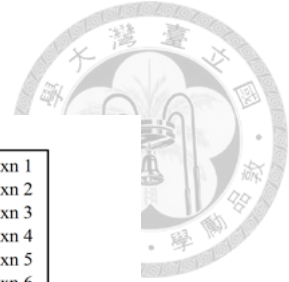
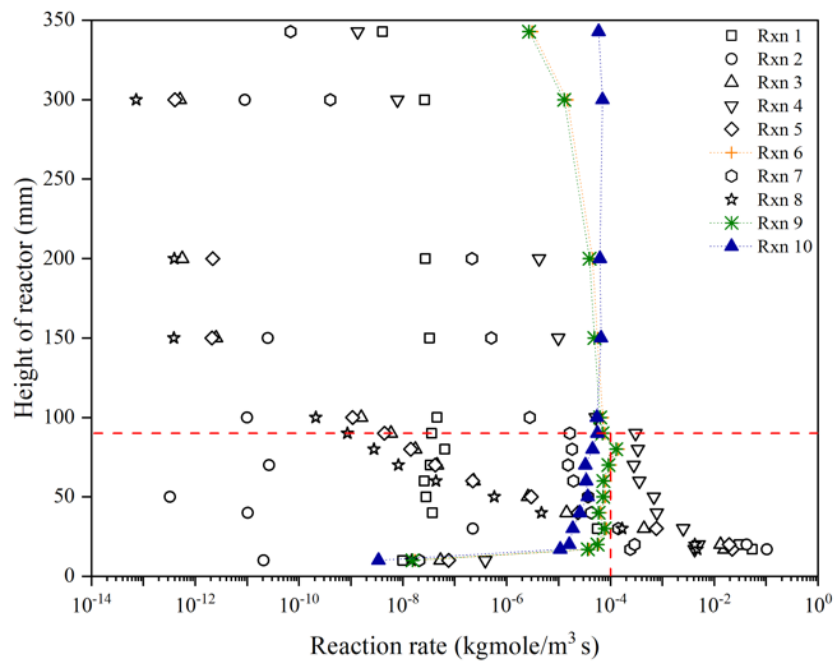


圖 4.77 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

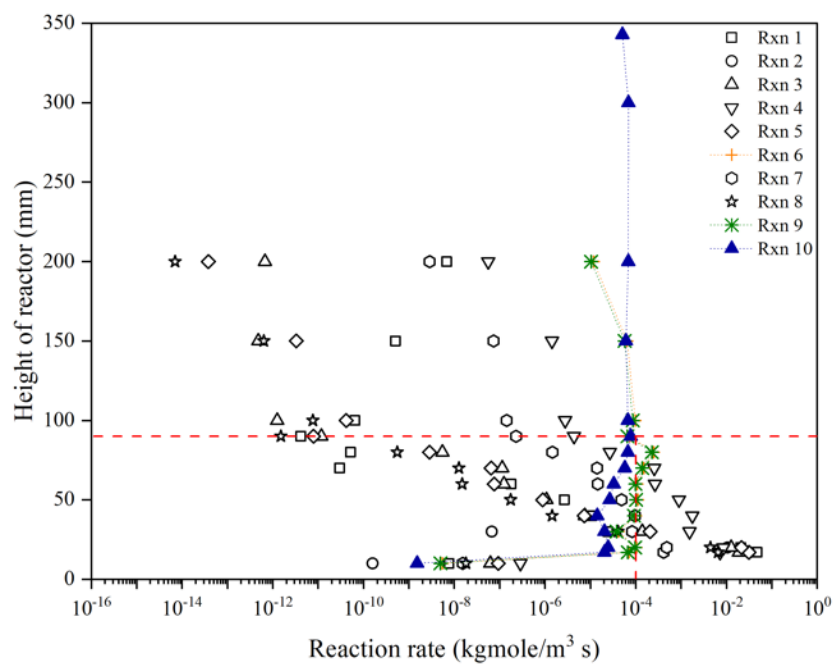
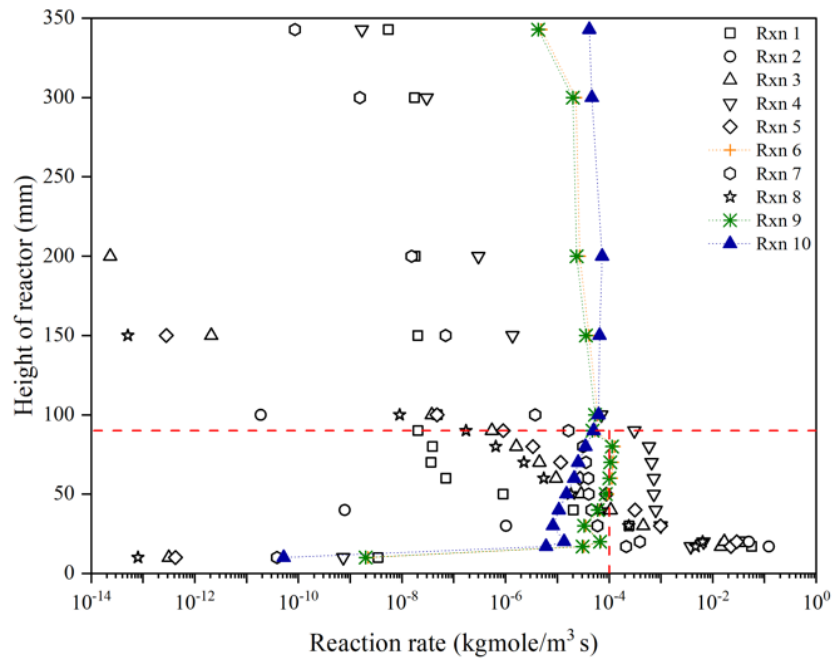


圖 4.78 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

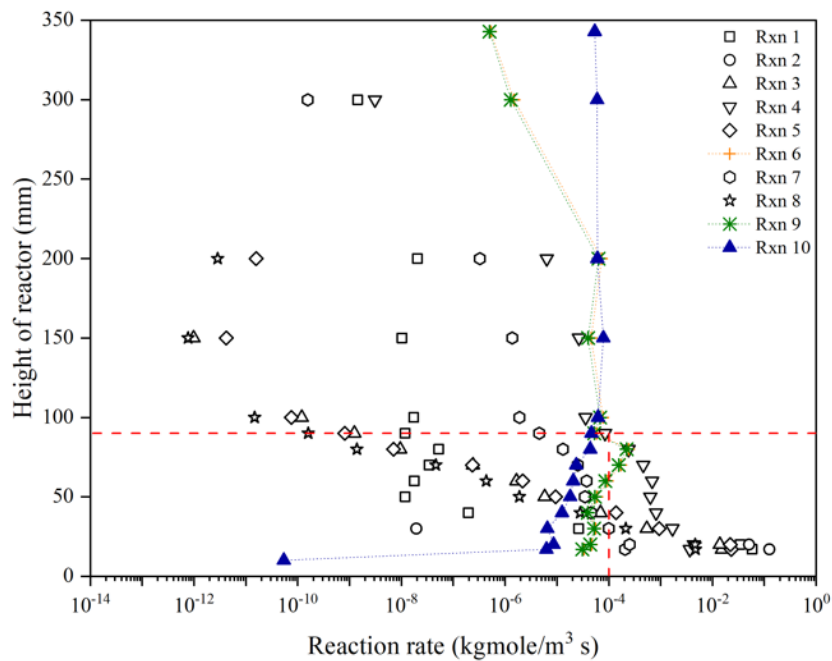
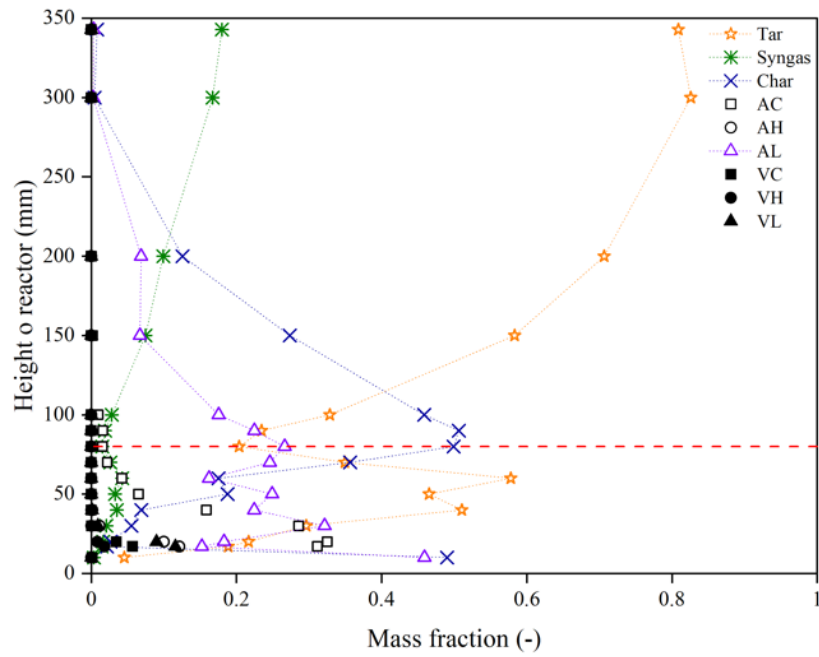


圖 4.79 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各化學反應隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

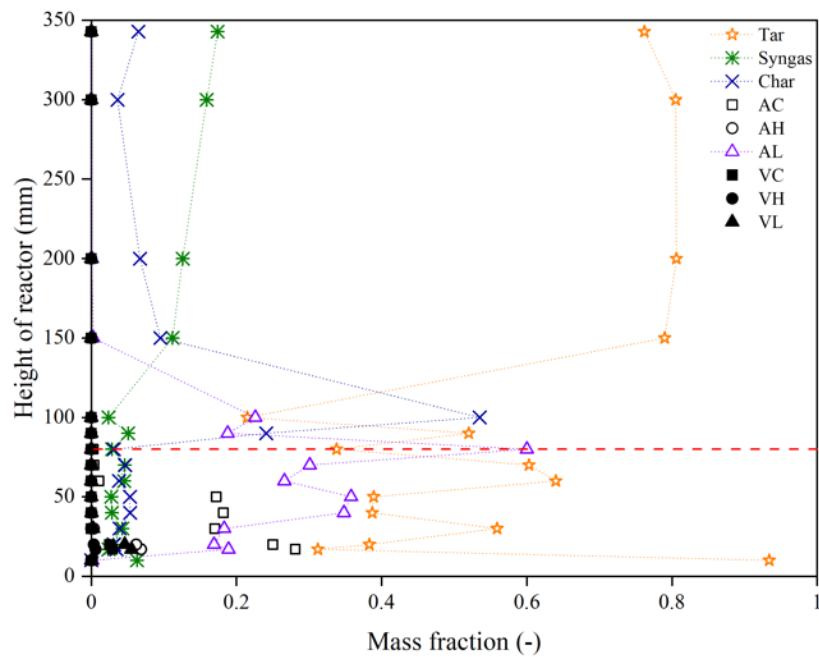
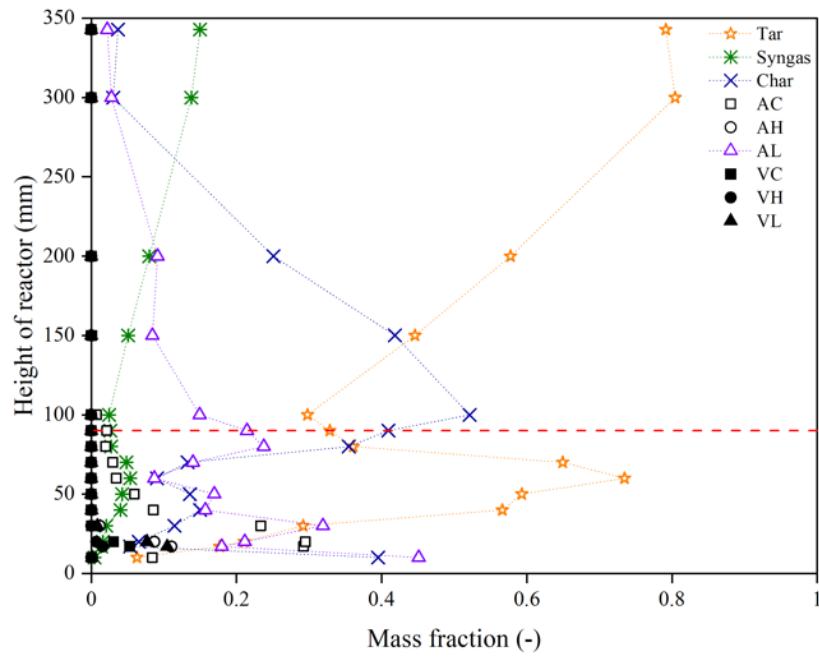


圖 4.80 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.36 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

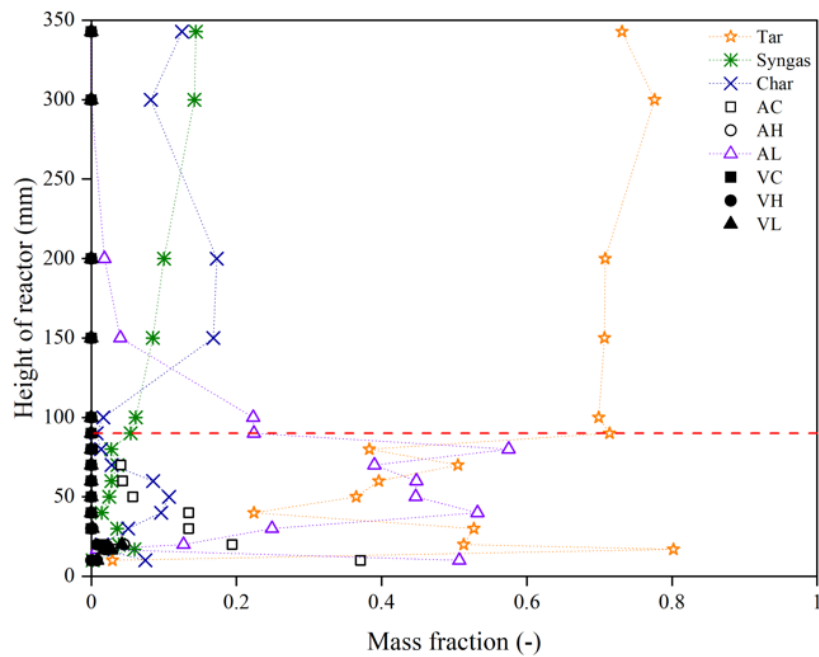
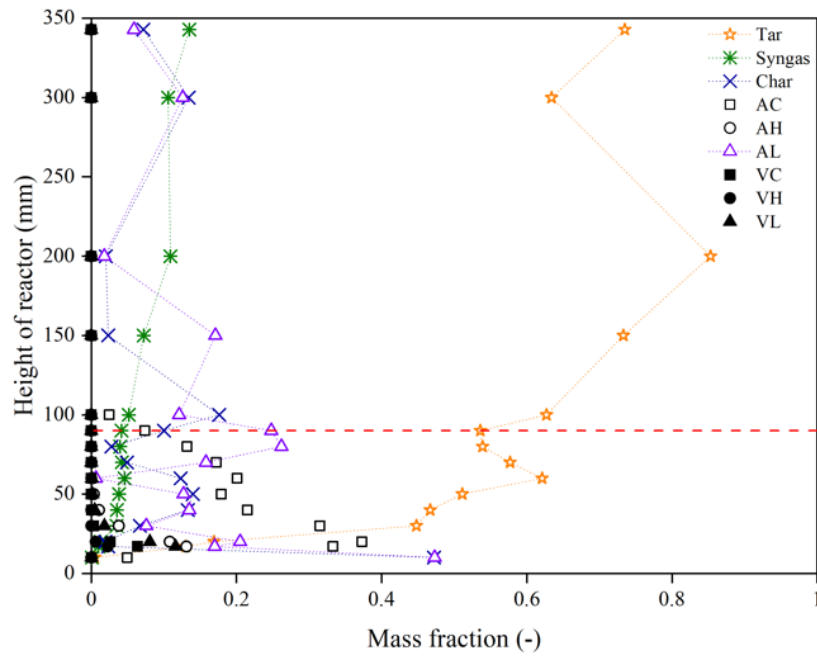


圖 4.81 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.46 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)



(a)



(b)

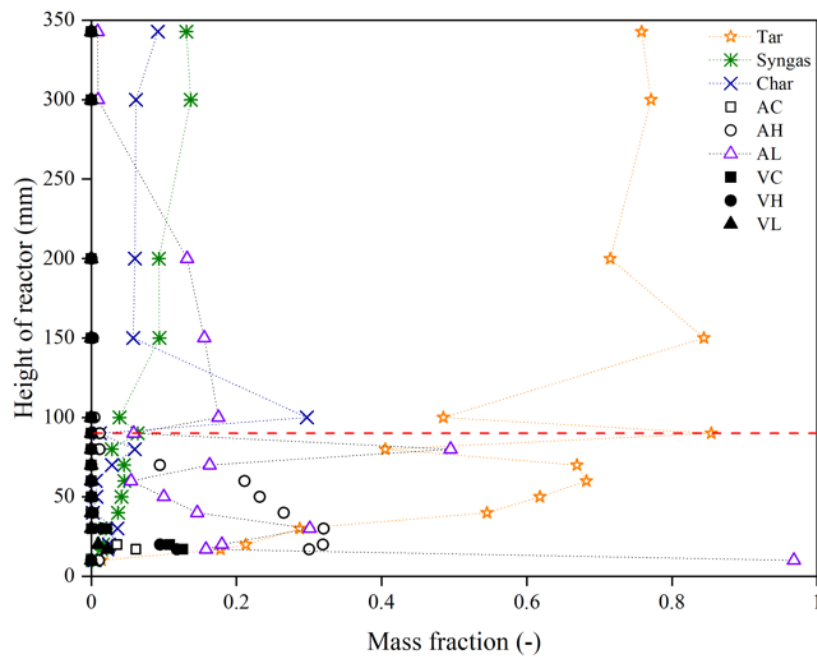


圖 4.82 三維 Eulerian 模型(a)3 相模擬、與(b)4 相模擬，加入螺旋導板於 $V_{N_2} = 0.56 \text{ m/s}$ 穩態狀況下，各物質之質量分率隨反應器高度之分佈。(紅色水平虛線為緻密區與空床區邊界)

第五章 結論



本研究透過計算流體力學 Computational Fluid Dynamics (CFD) Ansys Fluent 軟體中的歐拉模型(Eulerian model)，搭配顆粒動力學理論耦合全面的多階段反應動力學，以 3 維模擬於氣泡式流化床中，生質物快速熱裂解的運動與反應行為。由於本研究認為當系統流化時，生質物相與焦炭相的運動行為不同，故與文獻中不同而特將焦炭相獨立為一個相。

本論文以歐拉 3 相(3P, 混合氣相、床質相、生質物相)與 4 相(4P, 混合氣相、床質相、生質物相、焦炭相)進行模擬。根據模擬結果，發現生質油產物在反應器較高的高度時，因進行反應 10 二次裂解轉化成合成氣而降低生質油產率，且顯示現有設計在操作時，大量活化木質素離開反應器。本研究為了提高生質油產率質量，嘗試調整底部進氣流速、反應器上半部溫度與加裝上螺旋導板。表 5.1 為不同操作條件於穩態時所的產物產率比較表。加裝螺旋導板後，且調整底部進氣流速為 0.56 m/s 時，可得最高生質油產率 75.4%；而提升反應器上半部的壁溫為 1073K，合成氣產率質量明顯大幅提升，且焦炭產率質量有顯著的下降。

表 5.1 以不同邊界條件，採用不同相數(3P 或 4P)之模擬所預測之產物產率(質量分佈)比較表。

Method	Tar (wt%)	Syngas (wt%)	Char (wt%)
Experiment*	71.7±1.4	20.5±1.3	13.5±1.5
Previous 3P *	61.5	16.5	22.0
This work 3P	71.8	16.5	11.7
This work 4P	70.7	16.8	12.5
Alter the entry carry gas velocity			
$V_{N_2} = 0.26$ m/s (3P)	69.7	20.3	10.0
$V_{N_2} = 0.26$ m/s (4P)	68.7	20.7	10.6
$V_{N_2} = 0.36$ m/s (3P)	71.8	16.1	13.1
$V_{N_2} = 0.36$ m/s (4P)	70.7	16.2	13.1
$V_{N_2} = 0.46$ m/s (3P)	72.6	13.1	14.3
$V_{N_2} = 0.46$ m/s (4P)	71.0	14.6	14.4
$V_{N_2} = 0.56$ m/s (3P)	71.2	12.8	16
$V_{N_2} = 0.56$ m/s (4P)	69.1	12.7	18.2
Increase the temperature of reactor upper section			
T = 773K (3P)	71.8	16.5	11.7
T = 773K (4P)	70.7	16.8	12.5
T = 873K (3P)	49.6	40.7	9.7
T = 873K (4P)	47.9	41.5	10.6
T = 973K (3P)	14.1	77.7	8.2
T = 973K (4P)	13.2	80.1	6.7
T = 1073K (3P)	2.9	90.3	6.8
T = 1073K (4P)	5.5	88.6	5.9
Install a spiral guide and alter the entry carry gas velocity			
$V_{N_2} = 0.36$ m/s (3P)	75.8	16.8	7.4
$V_{N_2} = 0.36$ m/s (4P)	70.4	16.3	13.3
$V_{N_2} = 0.46$ m/s (3P)	72.8	13.9	13.3
$V_{N_2} = 0.46$ m/s (4P)	72.7	14.5	12.8
$V_{N_2} = 0.56$ m/s (3P)	69.0	11.7	19.3
$V_{N_2} = 0.56$ m/s (4P)	75.4	12.4	12.2

*(Xue et al. 2012)

此外，在進行不同邊界條件進行 Eulerian 3 相模型與 Eulerian 4 相模型的模擬時，3 相模擬與 4 相模擬所預測的生質油、合成氣與焦炭產率相似性，而焦炭產率有明顯差異，尤其在加入螺旋導板時，推測 4 相模擬，可能為次要相間受到較多的拖曳作用影響，且次要相與螺旋導板間的摩擦所致。生質物與床質、焦炭與床質彼此的相間拖曳作用不同，焦炭相的運動行為與生質物相應為不同，故歐拉多相模擬時，將焦炭相視為獨立運動相較為合理。

參考文獻



- Arena, U. 2012. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review, *Waste Manag*, 32: 625-39.
- Authier, O., M. Ferrer, G. Mauviel, A. E. Khalfi, and J. Lede. 2009. Wood Fast Pyrolysis: Comparison of Lagrangian and Eulerian Modeling Approaches with Experimental Measurements, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48: 4796-809.
- Bridgwater, A. V. 2018. Pyrolysis of solid biomass: Basics, processes and products. In, *Energy from Organic Materials (Biomass): A Volume in the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Second Edition* (Springer).
- Czernik, S., and A. V. Bridgwater. 2004. *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*.
- Eri, Q. T., B. L. Wang, J. Peng, X. J. Zhao, and T. Li. 2018. Detailed CFD modelling of fast pyrolysis of different biomass types in fluidized bed reactors, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96: 2043-52.
- Geldart, D. 1973. Types of Gas Fluidization, *Powder technology*, 7: 285-92.
- Gidaspow, D. 1994. *Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions* (Academic press).
- Gomez-Barea, A., and B. Leckner. 2010. Modeling of biomass gasification in fluidized bed, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36: 444-509.
- Grace, J. . 1986. Contacting modes and behaviour classification of gas—solid and other two-phase suspensions, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64: 353-63.
- Gunn, D. J. 1978. Transfer of Heat or Mass to Particles in Fixed and Fluidized-Beds, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 21: 467-76.
- Hsu, T. A., M. R. Ladisch, and G. T. Tsao. 1980. Alcohol from Cellulose, *Chemtech*, 10: 315-19.
- Huber, G. W., S. Iborra, and A. Corma. 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chem Rev*, 106: 4044-98.
- Jalalifar, S., R. Abbassi, V. Garaniya, K. Hawboldt, and M. Ghiji. 2018. Parametric analysis of pyrolysis process on the product yields in a bubbling fluidized bed reactor, *Fuel*, 234: 616-25.
- Koufopoulos, C. A., N. Papayannakos, G. Maschio, and A. Lucchesi. 1991. Modeling of the Pyrolysis of Biomass Particles - Studies on Kinetics, Thermal and Heat-Transfer Effects, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69: 907-15.

- Kuo, H.P., and A. N. Huang. 2015. 你是風兒我是沙—流體化床.財團法人國家實驗研究院科技政策研究與資訊中心.
- Miller, R. S., and J Bellan. 1997. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics, *Combustion Science and Technology*, 126: 97-137.
- Mohan, D., C. U. Pittman, and P. H. Steele. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy & Fuels*, 20: 848-89.
- Pan, H., X. Z. Chen, X. F. Liang, L. T. Zhu, and Z. H. Luo. 2016. CFD simulations of gas-liquid-solid flow in fluidized bed reactors—A review, *Powder Technology*, 299: 235-58.
- Peterson, A. A., F. Vogel, R. P. Lachance, M. Froling, M. J. Antal, and J. W. Tester. 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies, *Energy & Environmental Science*, 1: 32-65.
- Ranzi, E., M. Corbetta, F. Manenti, and S. Pierucci. 2014. Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass, *Chemical Engineering Science*, 110: 2-12.
- Ranzi, E., A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci, and S. Sommariva. 2008. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis, *Energy & Fuels*, 22: 4292-300.
- Syamlal, M., and T. J. O'Brien. 1988. Simulation of Granular Layer Inversion in Liquid Fluidized-Beds, *International Journal of Multiphase Flow*, 14: 473-81.
- Taghipour, F., N. Ellis, and C. Wong. 2005. Experimental and computational study of gas-solid fluidized bed hydrodynamics, *Chemical Engineering Science*, 60: 6857-67.
- Tomiyama, A. 1998. Struggle with computational bubble dynamics, *Multiphase Science Technology*, 10: 369-405.
- Van der Stelt, M. J. C., H. Gerhauser, J. H. A. Kiel, and K. J. Ptasinski. 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review, *Biomass bioenergy*, 35: 3748-62.
- Wang, Y., and L. Yan. 2008. CFD studies on biomass thermochemical conversion, *Int J Mol Sci*, 9: 1108-30.
- Xiong, Q. G., S. Aramideh, and S. C. Kong. 2013. Modeling Effects of Operating Conditions on Biomass Fast Pyrolysis in Bubbling Fluidized Bed Reactors, *Energy & Fuels*, 27: 5948-56.
- Xiong, Q. G., and S. C. Kong. 2014. Modeling effects of interphase transport coefficients on biomass pyrolysis in fluidized beds, *Powder technology*, 262: 96-105.

- Xue, Q., D. Dalluge, T. J. Heindel, R. O. Fox, and R. C. Brown. 2012. Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors, *Fuel*, 97: 757-69.
- Yang, H. P., R. Yan, H. P. Chen, D. H. Lee, and C. G. Zheng. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86: 1781-88.
- Yang, H. P., R. Yan, H. P. Chen, C. G. Zheng, D. H. Lee, and D. T. Liang. 2006. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin, *Energy & Fuels*, 20: 388-93.
- 李致廷. 2019. 氣泡式流體化床中生質物快速熱裂解之反應流體力學數值模擬, 長庚大學.