

文章编号:0254-0096(2018)11-3178-07

流光电晕裂解焦油模型化合物的动力学模拟

徐 彬^{1,2}, 谢建军¹, 阴秀丽¹, 邓官垒³, 吴创之¹, 闫克平³

(1. 中国科学院广州能源研究所; 中国科学院可再生能源重点实验室; 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310028)

摘 要: 选用萘、苯酚为焦油模型化合物, 构建萘、苯酚裂解的化学动力学模型。考察初始浓度、温度及水分对萘、苯酚裂解特性的影响; 并对苯酚进行生成速率分析和敏感性分析, 得到其裂解路径。结果表明: 计算值与实验值较好吻合; 200 °C时萘、苯酚裂解率从90%提高至99%, 能量密度增加70%; 在200~500 °C范围内, 注入能量密度相同时, 萘裂解率在约400 °C时达最大值, 而苯酚裂解率随温度增高而逐渐上升; 在200 °C时H₂O的加入对于裂解所需能量密度无显著影响; 苯酚与O、H自由基的反应是其主要裂解路径。

关键词: 化学动力学; 焦油; 苯酚; 流光电晕

中图分类号: TQ018

文献标识码: A

0 引 言

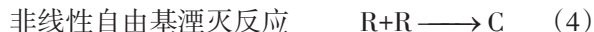
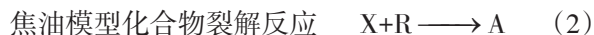
焦油作为生物质气化过程的副产物之一, 可在常温下冷凝从而影响下游燃气利用设备的正常运行^[1]。因此将焦油脱除是燃气利用的重要环节。现有的焦油净化技术如物理除去法、热裂解法和催化裂解法等都存在设备庞大、二次污染、能耗高和催化剂失活快等问题。流光电晕放电技术作为一种污染物控制手段, 在脱硫脱硝^[2-4]和挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)^[5,6]脱除等领域被广泛关注。Van Heesch等^[7]和Nair等^[8-10]将该技术应用于生物质粗燃气净化。研究结果表明, 以萘作为焦油模型化合物, 脉冲电晕放电裂解萘需要的能量密度为400~600 J/L; 将该净化工艺直接与100 kW的木片气化炉相连, 实验发现当温度为200 °C、能量密度为148 J/L时, 有62%的重焦油被裂解为轻质组分。Nair等^[11,12]对流光电晕放电裂解萘进行化学动力学模拟, 获得萘的裂解机理。

苯的羟基衍生物是焦油的重要组成部分, 可占焦油质量分率的37%^[13]。但现有文献较少研究它们在流光电晕放电过程中的裂解行为及反应机理。本文选用苯酚、萘为焦油模型化合物, 基于

Chemkin 软件平台, 构建流光电晕放电裂解苯酚、萘的化学动力学模型。考察初始浓度、反应温度和水分对裂解的影响, 并对苯酚进行生成速率分析和敏感性分析, 探究其裂解机理和反应路径。

1 模型的建立

流光电晕放电裂解焦油的化学反应包括生成自由基的反应, 自由基与背景气体分子、焦油分子的反应以及自由基之间的反应为^[14]:



式中, M——背景气体; R——自由基; X——焦油模型化合物分子; A、B、C——中间物种。

为着重研究裂解过程的反应机理, 本计算采用零维模型。放电产生的自由基量由G值(反应体系每接受100 eV能量产生的自由基个数)决定, 模拟条件与Nair^[8]实验条件一致。实验中使用脉冲电晕放电, 因此自由基的产生也是脉冲的, 这给计算带来不便。为便于处理, 本文将其简化为时间连续模型^[15], 即自由基在整个反应时间内平均产生。

收稿日期: 2016-07-26

基金项目: 国家自然科学基金(51576200); 广东省科技计划(2014A010106017; 2016A040403097)

通信作者: 谢建军(1976—), 男, 博士、副研究员, 主要从事固体燃料洁净转化方面的研究。xiejj@ms.giec.ac.cn

放电产生的自由基种类与背景气体的组成有关,计算中采用合成气的组成(体积分数)为:20%CO、17%H₂、12%CO₂、1%CH₄、其余为 N₂。放电过程中产生的自由基主要为 O、H、N 及 CH₃ 自由基。不同自由基的 G 值由文献[11,12,16]中获取。

流光电晕放电体系的反应时间 t 可表示为:

$$t = \frac{E_D V_R}{E_p f} \quad (5)$$

式中, E_D ——注入能量密度, J/L; E_p ——单脉冲注入的能量, 焦耳/脉冲; f ——脉冲频率, Hz; V_R ——反应体积, L, 定义为^[17]:

$$V_R = V \frac{298}{T_R} \quad (6)$$

式中, V ——反应器体积, L; T_R ——气体温度, K。

焦油模型化合物在流光电晕放电条件下的裂解率 C 定义为:

$$C = \frac{[X]_{in} - [X]_{out}}{[X]_{in}} \times 100\% \quad (7)$$

式中, $[X]_{in}$ ——裂解前焦油模型化合物的体积分数; $[X]_{out}$ ——裂解后焦油模型化合物的体积分数。剩余率则为 $(100\% - C)$, %。计算使用化学反应动力学软件 Chemkin 进行, 反应机理包含 112 种组分和 738 个基元反应。化学动力学数据取自文献[18,19]。

2 模型验证

图 1 为流光电晕放电分别裂解焦油模型化合物萘与苯酚, 其裂解剩余率随能量密度的变化规律。计算时气体温度为 200 °C, 压力为 0.1 MPa, 萘、苯酚的体积分数分别为 700×10^{-6} 、 900×10^{-6} 。由图 1 可知, 计算值与实验值^[20]可较好吻合, 两者之间的最大相对误差小于 10%; 且随着注入能量密度的增加, 萘与苯酚的含量逐渐下降。对于苯酚的裂解, 与能量密度较小时相比, 当能量密度较大时, 计算值与实验值之间的差值较大。随着能量密度的进一步增大, 差值有扩大趋势且计算值始终略高于实验值。可能的原因是流光电晕放电裂解苯酚时, 一部分苯酚会通过热分解消耗掉, 而模型并未考虑热分解的影响; 随着能量密度的增大, 根据式(5), 相应的反应时间变长, 通过热分解消耗的苯酚逐渐增多, 导致计算值与实验值的差值逐渐增大。

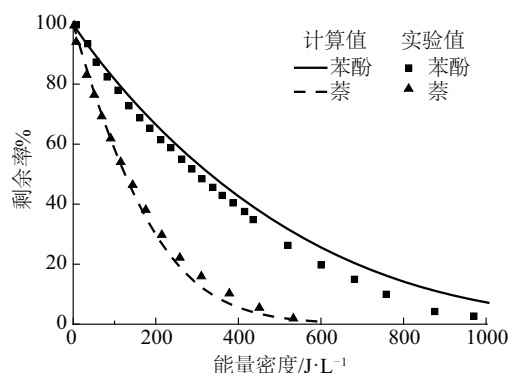


图1 萘与苯酚剩余率随注入能量密度的变化

Fig. 1 Change tendency of cracking ratio in terms of energy density

综上所述, 该模型可较好地描述苯酚与萘在流光电晕放电等离子体中的裂解与变化趋势。

3 结果与讨论

3.1 影响因素分析

3.1.1 初始浓度的影响

典型粗燃气中焦油的含量为 3~5 g/Nm³, 换算成标准状态下萘、苯酚的体积分数为 600×10^{-6} ~ 1300×10^{-6} 。图 2 模拟计算 200 °C 下, 净化后裂解率分别为 90% 和 99% 时所需的能量密度随体积分数变化的趋势。由图 2 可见, 裂解苯酚比萘需要更多的能量, 完全裂解萘需要约 600 J/L, 而裂解苯酚则需要大于 1000 J/L 的能量密度, 焦油中不同成分裂解所需能量密度不同。随着焦油模型化合物初始浓度的增加, 裂解所需的能量逐渐上升; 并且将萘、苯酚裂解率从 90% 提高到 99%, 裂解所需能量密度可增加 70%。这是因为焦油模型化合物剩余率较小时, 放

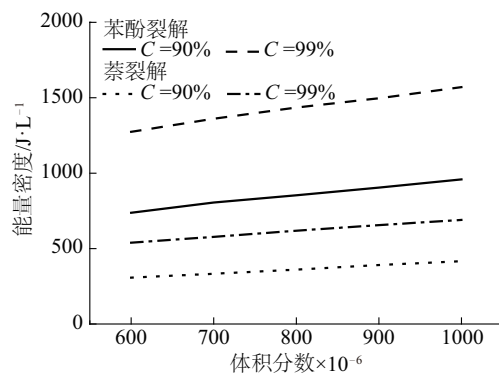


图2 不同体积分数时裂解萘和苯酚需要的能量密度

Fig. 2 Required energy of tar model compounds cracking in terms of different volume fraction

电产生的自由基的湮灭反应加强并成为主导反应。与剩余率较大时相比,此时裂解相同数量的焦油分子所需的能量密度有较大增加。这表明,片面追求高焦油裂解率可能导致流光电晕放电过程无效用能增加,在实际应用过程中应综合考虑。

3.1.2 温度的影响

图 3 为在不同温度下裂解萘所需的能量密度,萘的体积分数均为 700×10^{-6} 。据图 1 可知,在 200~400 °C 范围内,随着温度的升高,萘裂解所需能量密度逐渐下降,温度的升高有利于萘的裂解。但温度进一步上升到 500 °C 时,裂解所需能量再次增大,在约 400 °C 裂解所需能量密度最小。通过文献[11]可知,萘最主要的裂解路径是与 O 自由基的反应;当温度高于 200 °C 时, H_2 将取代 CO 成为 O 自由基的最主要的湮灭组分,并且温度越高,这种趋势越明显^[12]。当温度高于 400 °C 时,大量的 O 自由基与 H_2 反应生成 OH 与 H 自由基,导致与萘反应的 O 自由基的比例减小;生成的 OH 自由基可参与萘的裂解反应,但在 CO 存在的情况下,大量的 OH 自由基将被其消耗掉^[11],并不能平衡损失的 O 自由基。而且高温下大量的 H 自由基会与裂解产物萘酚反应又重新化合生成萘^[12]。这两方面的作用抵消了温度升高对萘裂解的有利影响,因此出现 500 °C 时裂解萘所需的能量密度大于 400 °C 时情形。

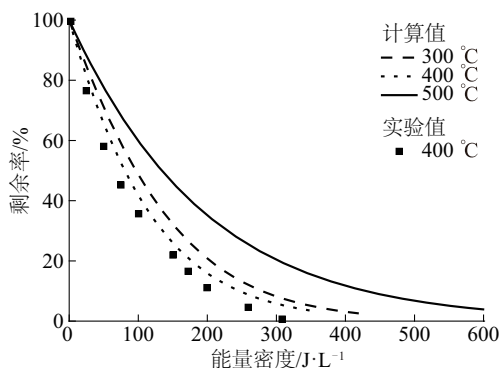


图 3 萘在不同温度下的剩余率随能量密度的变化规律

Fig. 3 Effect of temperature on naphthalene cracking

图 4 给出不同温度下苯酚裂解随能量密度变化趋势的计算结果,苯酚的体积分数均为 900×10^{-6} 。可看出,与萘在约 400 °C 裂解时存在能量密度最小值不同,随着温度的升高,裂解苯酚所需的能量密度逐渐减小,而且在 400 °C 和 500 °C 下裂解所需的能量密度远小于 200 °C (图 1) 和 300 °C 下的所需

能量。

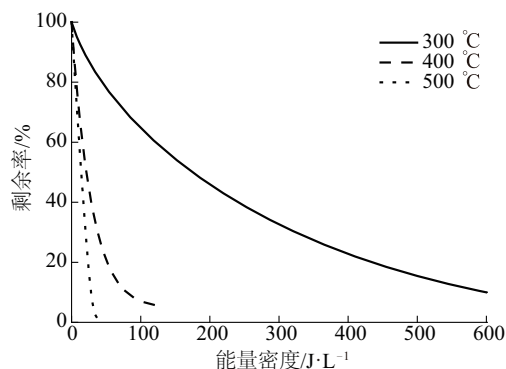


图 4 苯酚在不同温度下的裂解率随能量密度的变化规律

Fig. 4 Effect of temperature on phenol cracking

3.1.3 H_2O 的影响

在流光电晕放电过程中,高能电子与 H_2O 碰撞,可生成 OH 自由基。图 5 给出当反应温度 200 °C,压力 0.1 MPa,气氛为合成气时 H_2O 的加入对萘裂解的影响,其中萘的体积分数为 600×10^{-6} ,OH 自由基的 G 值可由文献[21]获得。

由图 5 可见,计算结果与实验结果^[14]符合较好,在合成气中加入 H_2O 对裂解萘所需的能量密度没有显著影响。 H_2O 的加入为反应体系额外引入一定数量的 OH 自由基和 H 自由基。其中 OH 自由基大部分被 CO 所消耗,对萘裂解反应的促进作用有限。同时,200 °C 下 H 自由基对萘裂解没有促进作用^[11]。图 5 中加入体积分数 10% 的 H_2O 后计算所得曲线虽然与实验结果趋势一致,但仍有一定差别。除模型假设及反应机理不完善带来的误差外,只考虑高能电子与 H_2O 碰撞生成 OH 也会带来一定的误差。当高能电子与 H_2O 碰撞后,会有以下 2 个反应发生:



式(8)所示化学反应是主要的反应路径^[21],但是仍有小部分 O 自由基通过式(9)所示反应生成,其形成的 O 自由基使得 G_0 略有上升,图 5 中的点线代表当 $G_0 = 1.2$ (不考虑式(9)时 $G_0 = 1.134$) 时的计算结果,可看出,这时计算结果与实验结果吻合得更好。

本小节还模拟计算 H_2O 的加入对苯酚裂解的影响(图 6),其中苯酚的体积分数均为 900×10^{-6} 。可看出,与萘的裂解一样, H_2O 的加入对于苯酚裂解

所需能量密度无显著影响。根据上述讨论可知, 200 ℃下 H 自由基对苯酚的裂解也无促进作用。

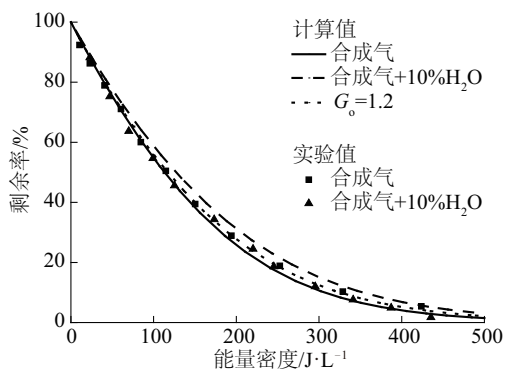


图5 H₂O的加入对萘裂解的影响

Fig. 5 Effect of H₂O addition on naphthalene cracking

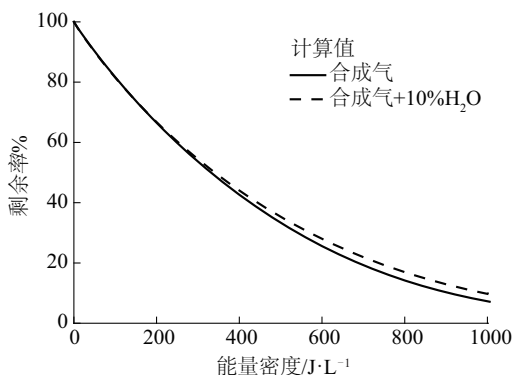


图6 H₂O的加入对苯酚裂解的影响

Fig. 6 Effect of H₂O addition on phenol cracking

3.2 苯酚裂解机理分析

3.2.1 生成速率分析和敏感性分析

生成速率(rate of production, *ROP*)反映某一基元化学反应对目标组分生成的影响大小。*ROP* 值为正表示该反应促使目标组分生成;为负则表示该反应消耗目标组分。本文借鉴前人研究方法^[22],在模拟计算过程中,通过考察基元化学反应的 *ROP* 值随反应时间的变化规律,以此研究和判别目标组分转化和生成/消耗途径。表 1 列出下文涉及到的相关反应及其序号。

图 7 和图 8 分别是 200 ℃和 500 ℃下苯酚的 *ROP* 分析结果。根据图 7 可知,200 ℃下苯酚裂解的主要途径是通过与 O 自由基反应生成苯氧基(R680),再进一步转化为其他物质的反应;主要的生成反应是苯氧基与 C₃H₆(R686)、苯氧基与 H 自由基(R660)的 2 个反应,但生成速率远小于苯酚

的消耗速率(经 R680 所示反应)。因此 200 ℃下, O 自由基在苯酚的裂解过程中有着至关重要的作用。

表 1 相关反应序号及反应式

Table 1 Selected reactions of phenol cracking

反应序号	化学反应式
R11	$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
R24	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$
R48	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$
R147	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$
R492	$2\text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_4\text{H}_4 + 2\text{H}$
R529	$\text{CH}_2\text{CHCCH}_2 + \text{M} = \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H} + \text{M}$
R600	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$
R602	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$
R660	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H} = \text{C}_6\text{H}_5 + \text{OH}$
R675	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
R676	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} = \text{C}_5\text{H}_5 + \text{CO}$
R679	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2$
R680	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{OH}$
R686	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_5$
R687	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

由图 8 还可看出,500 ℃下苯酚裂解的主要途径是苯酚与 H 自由基经 R660 所示反应生成苯;另一条较为重要的路径是与 H 自由基反应生成苯氧基(R679)。主要的生成路径是苯氧基与 H 自由基重新化合为苯酚。与 200 ℃下不同,此时 H 自由基对苯酚裂解起重要作用。

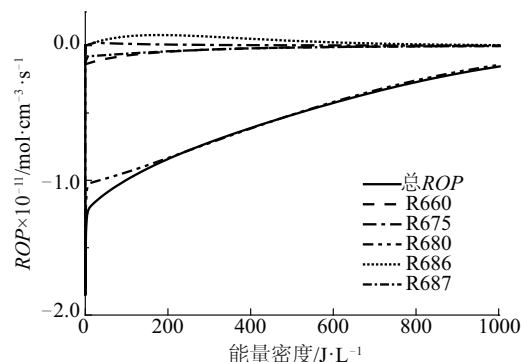


图7 200 ℃时苯酚的生成速率

Fig. 7 *ROP* of phenol cracking at 200 ℃

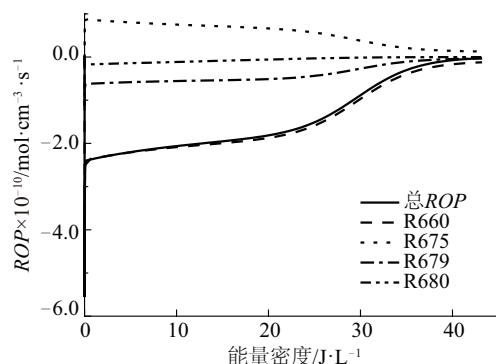


图8 500 °C时苯酚的生成速率

Fig. 8 ROP of phenol cracking at 500 °C

在 ROP 分析的基础上,为揭示不同反应对苯酚裂解的重要程度,对该反应机理进行敏感性分析^[23]。图 9 和图 10 分别给出 200 和 500 °C 下苯酚的敏感性分析结果,其敏感性系数选取该反应在整个裂解反应中的最大值。当敏感性系数为正时,表示该反应对苯酚的裂解起阻碍作用,为负则起促进作用。

由图 9 可见,在 200 °C 时,对苯酚裂解起重要促进作用的反应为苯酚与 O 自由基的反应(即 R680),阻碍作用较大的 2 个反应为 R24 与 R48。由上述讨论可知,苯酚与 O 自由基的反应是其裂解的主要途径。反应 R24 与 R48 是消耗 O 自由基的反应,因此阻碍了苯酚的裂解,并且,反应 R24 生成的 OH 自由基并不能平衡损失的 O 自由基。

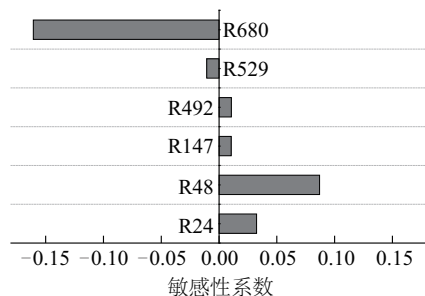


图9 200 °C重要苯酚裂解反应的敏感性系数

Fig. 9 Sensitivity coefficient of selected important reactions of phenol cracking at 200 °C

如图 10 所示,500 °C 时对苯酚裂解起重要促进作用的反应为 R24 与 R660。由上述讨论可知, R660 是苯酚裂解的主要途径,且 H 自由基在该过程中起重要作用。500 °C 时大量的 O 自由基与 H₂ 反应生成 H 和 OH 自由基(R24),OH 自由基还可进一步和氢气通过反应 R11 生成 H 自由基,所以 R24

对苯酚的裂解起促进作用。对苯酚裂解阻碍作用较大的反应为 R679,即苯酚与 H 自由基反应生成苯氧基的反应。该反应的 ROP 为负(图 8),是一个消耗苯酚的反应,却对苯酚的裂解有较大的阻碍。原因是反应 R679 消耗 H 自由基生成了苯氧基,苯氧基与 H 自由基反应又化合为苯酚(R675)。如图 8 中反应 R679 的 ROP 值的绝对值略大于反应 R675 的 ROP 值的绝对值,可知经反应 R679 消耗的苯酚,可由反应 R675 生成,净的结果为苯酚的浓度大致不变;但该过程却消耗了对苯酚裂解非常重要的 H 自由基,所以反应 R679 起阻碍作用。类似的, 200 °C 时苯酚裂解的主要反应 R680,也因为生成苯氧基成为起阻碍作用的反应。

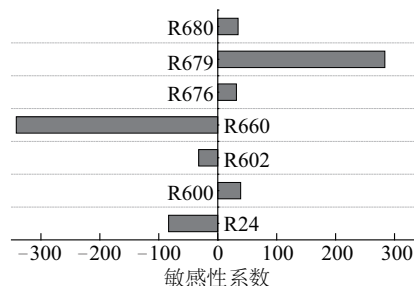


图10 500 °C重要苯酚裂解反应的敏感性系数

Fig. 10 Sensitivity coefficient of selected important reactions of phenol cracking at 500 °C

通过上述分析可知,温度不同,苯酚的主要裂解路径以及对裂解影响较大的反应均有较大不同: 200 °C 下与 O 自由基的反应为主要裂解路径,转变为 500 °C 下与 H 自由基的反应占主导。在这一过程中,随着温度的升高,反应 R24 消耗越来越多的 O 自由基,除了直接生成的 H 自由基,OH 自由基还可进一步反应生成 H 自由基(R11),H 自由基的浓度将会远大于 O 自由基浓度;同时,通过计算机理中反应 R660 的反应速率常数^[19]可知,其速率常数随温度增长很快。两方面的作用导致较高温度时反应 R660 的反应速率增大很多,所以高温下与 H 自由基的反应成为主要的裂解途径。这也是较高温度下苯酚裂解所需能量密度急剧下降的主要原因。

3.2.2 苯酚裂解路径分析

根据模型计算结果和上述分析,流光电晕放电条件下苯酚的主要裂解路径(图 11)为:

1)与 O 自由基反应生成苯氧基,苯氧基再进一

步与 O 自由基反应转化为其他物质;

2) 与 H 自由基反应生成苯, 一部分苯会与 O 自由基反应生成苯氧基。苯氧基与 H 自由基反应化合为苯酚的反应是重要的副反应。并且, 上述路径在苯酚裂解反应过程中的相对重要程度跟反应温度有关。

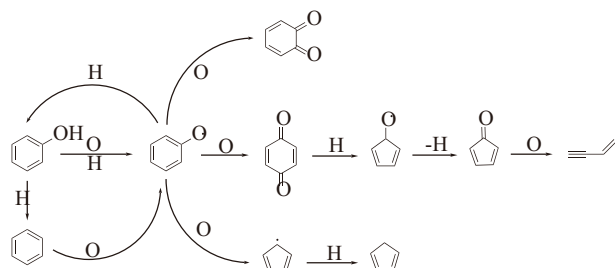


图 11 苯酚的裂解路径

Fig. 11 Reduced scheme of phenol cracking in streamer corona discharges

4 结 论

建立萘与苯酚在流光电晕放电等离子体中的裂解模型, 模型计算结果与实验结果较好吻合, 在合成气气氛下, 考察初始浓度、反应温度和水分子对萘与苯酚裂解的影响, 并对苯酚进行 ROP 分析和敏感性分析, 获得苯酚裂解路径, 得到以下结论:

1) 萘、苯酚裂解所需能量密度随着初始浓度上升而逐渐增加, 200 °C 时使萘、苯酚裂解率从 90% 提高到 99% 所需能量密度增加 70%;

2) 当温度上升时, 与萘存在最佳裂解温度不同, 裂解苯酚所需能量大幅下降。温度的不同, 会导致苯酚主要裂解路径的不同, 如 200 °C 下与 O 自由基的反应是主要裂解途径, 而 500 °C 时与 H 自由基的反应占主导。

3) 200 °C 时 H₂O 的加入对于萘和苯酚裂解所需能量密度无显著影响。

[参考文献]

[1] Han Jun, Kim Heejoon. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(2): 397—416.

[2] Huang Liwei, Dang Yongxia. Removal of SO₂ and NO_x by pulsed corona combined with in situ Ca(OH)₂ absorption[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(3): 518—522.

[3] Obradović B M, Sretenović G B, Kuraica M M. A dual-use of DBD plasma for simultaneous NO_x and SO₂ removal from coal-combustion flue gas[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2-3): 1280—1286.

[4] Yu Q, Wang H, Liu T, et al. High-efficiency removal of NO_x using a combined adsorption-discharge plasma catalytic process[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(4): 2337—2344.

[5] Vandembroucke A M, Morent R, De Geyter N, et al. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195: 30—54.

[6] Thevenet F, Sivachandiran L, Guaitella O, et al. Plasma-catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment: A review[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47 (22) : 224011.

[7] Van Heesch B, Pemen G, Yan K P, et al. Pulsed corona tar cracker[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2000, 28(5): 1571—1575.

[8] Nair S A, Pemen A J M, Yan K P, et al. Chemical processes in tar removal from biomass derived fuel gas by pulsed corona discharges[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003, 23(4): 665—680.

[9] Nair S A, Yan K P, Safitri A, et al. Streamer corona plasma for fuel gas cleaning: Comparison of energization techniques[J]. Journal of Electrostatics, 2005, 63 (12): 1105—1114.

[10] Nair S A, Yan K P, Pemen A J M, et al. A high-temperature pulsed corona plasma system for fuel gas cleaning[J]. Journal of Electrostatics, 2004, 61 (2) : 117—127.

[11] Nair S A, Yan K P, Pemen A J M, et al. Tar removal from biomass-derived fuel gas by pulsed corona discharges. A chemical kinetic study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43 (7) : 1649—1658.

[12] Nair S A, Yan K P, Pemen A J M, et al. Tar removal from biomass derived fuel gas by pulsed corona discharges: Chemical kinetic study II[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44 (6) : 1734—1741.

[13] 王素兰, 张全国, 李继红. 生物质焦油及其馏分的成分分析[J]. 太阳能学报, 2006, 27(7): 647—651.

[13] Wang Sulan, Zhang Quanguo, Li Jihong. Chemical composition of biomass tar and its distillations[J]. Acta

- Energiae Solaris Sinica, 2006, 27(7): 647—651.
- [14] Pemen A J M, Nair S A, Yan K P, et al. Pulsed corona discharges for tar removal from biomass derived fuel gas [J]. Plasmas and Polymers, 2003, 8(3): 209—224.
- [15] Penetrante B M, Schultheis S E. Non-thermal plasma techniques for pollution control [M]. Berlin: Springer, 2012, 321—337.
- [16] Bityurin V A, Filimonova E A, Naidis G V. Simulation of naphthalene conversion in biogas initiated by pulsed corona discharges [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2009, 37(6): 911—919.
- [17] Nair S A. Corona plasma for tar removal [D]. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2004.
- [18] Richter H. Formation and consumption of PAH and their radicals in premixed rich low pressure benzene flames [A]. International Symposium on Combustion [C], Sapporo, Japan, 2002.
- [19] NIST Chemical Kinetics Database [EB/OL]. <http://kinetics.nist.gov/>, 2016-03-25.
- [20] Nair S A, Pemen A J M, Yan K P, et al. Tar removal from biomass- derived fuel gas by pulsed corona discharges [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 84(1-3): 161—173.
- [21] Filimonova E A, Naidis G V. Effect of gas mixture composition on tar removal process in a pulsed corona discharge reactor [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2010, 257(1): 012018.
- [22] 赵善辉, 罗永浩, 苏 毅, 等. 部分氧化对焦油模型化合物苯酚转化的机理 [J]. 化工学报, 2013, 64(10): 3790—3796.
- [22] Zhao Shanhui, Luo Yonghao, Su Yi, et al. Reaction mechanism for partial oxidation of biomass tar [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2013, 64(10): 3790—3796.
- [23] 侯金丽, 金 平, 蔡国飙. 基于敏感性分析的氧/甲烷燃烧反应简化机理 [J]. 航空动力学报, 2012, 27(7): 1549—1554.
- [23] Hou Jinli, Jin Ping, Cai Guobiao. Reduced mechanism for oxygen/methane combustion based on sensitivity analysis [J]. Journal of Aerospace Power, 2012, 27(7): 1549—1554.

KINETIC STUDY OF TAR MODEL COMPOUNDS CRACKING BY STREAMER CORONA DISCHARGES

Xu Bin^{1,2}, Xie Jianjun¹, Yin Xiuli¹, Deng Guanlei³, Wu Chuangzhi¹, Yan Keping³

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences; Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences; Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: Based on two typical tar model compounds-naphthalene and phenol, a chemical kinetic model on the tar cracking was established in this paper. Effects of the initial concentration, the temperature and the moisture on the cracking of tar model compound were investigated. And the main route for phenol cracking was obtained via the sensitivity analysis and rate-of-production analysis. The results indicated that the calculation values are in basically agreement with the experimental data. It is found that the percentage of energy density required for cracking will be enhanced by approximately 70% with the cracking ratio from 90% to 99% at 200 °C. Moreover, with the increase of temperature from 200 to 500 °C, the cracking ratio is observed to have a peak for naphthalene at approximately 400 °C while it will increase gradually for phenol under the same energy density. In addition, it is demonstrated that the moisture has no obvious effect on the cracking energy required in the syngas when temperature is at 200 °C. Subsequently, the reaction with O and H radicals is proved to be the main route for the phenol cracking.

Keywords: chemical kinetics; tar; phenol; streamer discharge