

文章编号:0254-0096(2019)05-1351-08

# 生物质 CO<sub>2</sub>/空气混合气氛下气化焦油析出特性研究

俞海淼, 陈 庚, 马 通, 陈德珍

(同济大学机械与能源工程学院, 上海 200092)

**摘 要:** 以松木木屑和水稻秸秆作为生物质原料,在自制小型气流床气化炉上开展 CO<sub>2</sub>/空气混合气化焦油析出特性实验研究,考察 CO<sub>2</sub>/C 比、温度和生物质种类对焦油产率、组分和露点温度的影响。结果表明,相比于纯空气气化,CO<sub>2</sub>/空气混合气化能降低焦油产率,促使焦油组分发生改变,特别是杂环化合物和重多环芳烃组分。随着 CO<sub>2</sub>/C 比升高,松木和秸秆的焦油露点温度总体先升高后下降。不同种类的生物质添加相应量的 CO<sub>2</sub>能有效控制焦油析出,改善产气品质。

**关键词:** 生物质; CO<sub>2</sub>/空气; 焦油; 露点温度; GC-MS

**中图分类号:** TK6

**文献标识码:** A

## 0 引 言

生物质气化过程中,焦油是不可避免的副产物,易与水、焦炭等粘结,堵塞送气管道,使气化设备运行发生困难<sup>[1-3]</sup>。因此,采取有效方法降低焦油产率,既能提高气化效率,又能提高产气品质,对发展生物质气化技术具有重要的意义。

气化剂的选择对焦油的析出特性有重要影响<sup>[4]</sup>。其中,常见的气化剂有空气、氧气、水蒸气等,在不同气化氛围下,焦油的形成和转化各有特点<sup>[5]</sup>。迄今为止,大部分学者均基于以上气化剂进行焦化油形成和转化的研究<sup>[6-8]</sup>。而 CO<sub>2</sub>作为产气中重要组成,不仅能与半焦反应,提高产气品质,同时也可与焦油发生重整反应,降低焦油产率。然而,纯 CO<sub>2</sub>或 CO<sub>2</sub>/其他气体混合作为气化剂来研究焦油析出特性的实验较少见。Pohorely 等<sup>[9]</sup>利用流化床,采用橡木片比较不同气化氛围下(CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>和 N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)的焦油析出特性。Garcia 等<sup>[10]</sup>以 CO<sub>2</sub>为气化剂时,研究 Ni/Al 催化剂对木屑焦油的催化效果。但以上研究重点集中在 CO<sub>2</sub>与其他气化剂的横向对比和当 CO<sub>2</sub>为气化剂时催化剂对焦油产率的影响方面,缺少 CO<sub>2</sub>本身对焦化油析出特性影响的纵向深度研究,特别是焦油组分和露点温度方面。

中小型气化炉通常采用空气做气化剂,为便于

比较,本研究以空气气化为对比工况。实验以小型自制气流床气化炉为平台,展开 CO<sub>2</sub>/空气混合气氛下焦油析出特性的研究,探究 CO<sub>2</sub>/C 比(0~1.0),反应温度(700~1100 ℃),生物质种类(木本类植物和草本类植物)等因素对焦化油析出特性的影响,以期合理再利用 CO<sub>2</sub>充当气化剂降低焦油产率、改善产气品质提供技术参考。

## 1 实 验

### 1.1 实验原料

实验选用的秸秆来自上海郊区的水稻稻秆,松木来自吉林地区典型的马尾松木屑,通过粉碎过筛得到粒径小于 0.3 mm 的颗粒,2 种原料的工业和元素分析结果如表 1 所示。松木木屑和水稻秸秆的三组分(纤维素、半纤维素、木质素)质量分数分别为 48.92%、19.33%、31.75% 和 48.69%、29.89%、21.42%。测试仪器为 HPLC-20AT 高效液相色谱仪(日本岛津公司)。

### 1.2 实验装置及流程

实验采用 Badzioch 型层流气流床气化炉<sup>[11]</sup>,气化实验系统主要由微粉给料机、气化剂预热系统、气化反应炉、焦油收集系统等组成,试验流程如图 1 所示。反应管内径为 48 mm,加热

收稿日期: 2016-12-14

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划(2012AA063504)

通信作者: 俞海淼(1976—),男,博士、副教授,主要从事生物质热解气化技术方面的研究。hmyuzj@tongji.edu.cn

段长度为 600 mm,周围均匀分布有 12 根硅碳加热棒。

实验过程中,当反应器的温度到达设定温后,原料由微粉给料机伴随载气(N<sub>2</sub>)送入气化炉,给料量 4 g/min,载气流量为 1.5 L/min。同时,预热 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 至 500 ℃,送入气化炉内,其中 O<sub>2</sub> 流

量选取气化当量比  $ER=0.25$  计算得到,为模拟空气,N<sub>2</sub>总流量和 O<sub>2</sub> 流量的比例则为 79:21。采用冷补集法<sup>[12]</sup>收集焦油,装置如图 2 所示。其中产气经左侧阀门进入收集系统,分别通过 4 个吸收瓶进行焦油的收集(1、4 装有水,2、3 装有二氯甲烷 DCM)。

表 1 实验原料的工业分析和元素分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of the experimental materials

原料	工业分析/%,wt					元素分析/%,wt				
	水分	灰分	挥发分	固定碳	LHV/MJ·kg <sup>-1</sup>	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]
松木木屑	9.43	2.85	72.64	15.08	17.52	44.40	4.91	38.29	0.02	0.10
水稻秸秆	7.61	14.88	64.41	13.11	14.40	32.22	5.83	38.58	0.65	0.23

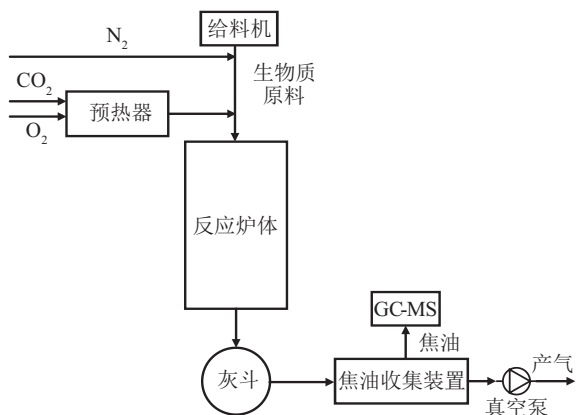


图 1 实验流程示意图

Fig.1 Schematic representation of the experimental system

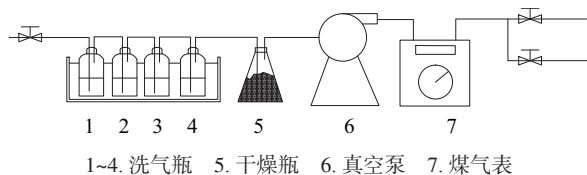


图 2 焦油收集装置

Fig.2 Tar collection system

### 1.3 分析方法

实验中采用冷捕集法收集到的焦油可通过计算得到焦油产率,气化焦油产率定义为单位给料量经气化后产生的焦油量,可按式(1)计算:

$$Y_{tar} = \frac{m_{tar}}{m_{biomass} \times t} \quad (1)$$

式中,  $Y_{tar}$  ——焦油产率,mg/kg;  $m_{tar}$  ——收集到的焦油总质量,mg;  $m_{biomass}$  ——生物质原料给料速率,kg/min;  $t$  ——反应时间,min。

利用面积归一化定量法计算出各种成分的相对质量分数,并以此计算焦油中各组分的产率,如式(2)所示:

$$Y_{tar,i} = Y_{tar} \times W_i \quad (2)$$

式中,  $Y_{tar,i}$  ——某种焦油组分的产率,mg/kg;  $Y_{tar}$  ——焦油总产率,mg/kg;  $W_i$  ——某种焦油组分的相对质量分数,%。

焦油组分通过 QP2010 SE 型气相色谱质谱仪 (GC-MS, 岛津公司) 进行分析。测试过程采用分流进样,分流比为 1:10,载气为高纯氦气。其柱箱升温程序为从 35 ℃ 开始,升温速率为 30 ℃/min,升至 120 ℃,然后调整升温速率为 18 ℃/min,升到 300 ℃,保持 5 min 结束。测试所用 GC 色谱柱为 RTX-5MS 毛细管柱 (RESTEK 公司),其长度为 30 m,膜厚为 0.25 μm,内径为 0.25 mm。MS 部分的离子源温度为 230 ℃,采用全扫描方式扫描,扫描宽度为 35~500 amu。谱峰鉴别采用谱库 NIST11 和 NIST11s。

### 1.4 焦油组分的分类方法

焦油是一种成分极其复杂的混合物,不同的研究者根据各自不同的关注点对焦油采用不同的分析方法,相应产生不同的焦油分类方法<sup>[13]</sup>。

该研究采用荷兰能源研究中心 (ECN) 的分类方法,由 Paasen 等<sup>[14]</sup>根据焦油的危害将焦油组分为 5 类,如表 2 所示。实验获得焦油样本通过 GC-MS 检测后,经标准谱库检索和相关文献资料查阅,确认 46 种成分,再根据 ECN 分类标准进行组分分类,结果见表 3。

表2 焦油组分分类

Table 2 Classification of tar compounds

类型	名称	性质
1	GC无法测得	生物质组分,最重的焦油(树脂)
2	杂环化合物	通常具有较高的水溶性,比如苯酚、甲酚、喹啉、吡啶
3	芳香族组分、轻烃(1环)	除苯以外的单环轻碳氢化合物,不构成关于凝缩和溶解性的问题,如甲苯、二甲苯、乙苯
4	轻多环芳烃(2~3环)	低温浓缩即使在非常低浓度,比如萘、茚、甲基萘、联苯
5	重多环芳烃(4~6环)	在低浓度、高温条件下也会凝聚,比如荧蒹、芘、花

表3 焦油组成成分

Table 3 Components of tar

中文名称	英文名称	分子式	类型	中文名称	英文名称	分子式	类型
苯	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	—	茚	Indene	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	4
吡啶	Pyridine	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	2	萘	Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	4
噻吩	Thiophene	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	2	1-甲基萘	Naphthalene, 1-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	4
苯酚	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	2	2-甲基萘	Naphthalene, 2-methyl-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	4
苯甲腈	Benzonitrile	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	2	茱萸烯	Acenaphthylene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	4
苯甲醛	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	2	联苯烯	Biphenylene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	4
对甲酚	p-Cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	2	茱萸	Acenaphthene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	4
邻甲酚	Phenol, 2-methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	2	联苯	Biphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	4
间甲酚	Phenol, 3-methyl-	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	2	芴	Fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	4
苯并呋喃	Benzofuran	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	2	蒽	Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	4
5-降冰片烯-2-甲醛	5-Norbornene-2-carboxaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	2	菲	Phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	4
4-乙基苯酚	Phenol, 4-ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	2	2-苯基萘	Naphthalene, 2-phenyl-	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	4
异喹啉	Isoquinoline	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	2	荧蒹	Fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	5
2-异丙苯基萘	Naphthalene, 2-(1-methylethenyl)-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O	2	芘	Pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	5
二苯并呋喃	Dibenzofuran	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	2	苯并(G,H,I)荧蒹	Benzo[ghi]fluoranthene	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	5
甲苯	Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	3	苯并[A]蒽	Benz[a]anthracene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	5
苯乙炔	Phenylethyne	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	3	苯并[C]菲	Benzo[c]phenanthrene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	5
苯乙烯	Styrene	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	3	苯并萘	Triphenylene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	5
间二甲苯	Benzene, 1,3-dimethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	3	苯并(B)荧蒹	Benz[b]fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5
乙基苯	Ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	3	苯并[E]芘	Benzo[e]pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5
邻二甲苯	o-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	3	苯并荧蒹	Benzo[j]fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5
对二甲苯	p-Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	3	苯并[k]荧蒹	Benzo[k]fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5
邻甲基苯乙烯	2-vinyl	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	3	花	Perylene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5

## 2 结果与讨论

### 2.1 CO<sub>2</sub>/C 对焦油组分和含量的影响

气化当量比  $ER=0.25$ , 反应温度  $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下, 不同  $\text{CO}_2/\text{C}$  比对松木和秸秆焦油产率及组分含量的影响如表 4 所示。由表 4 可见在相同反应条件下, 水稻秸秆的焦油产率明显低于松木木屑。这主要归因于水稻秸秆的高灰分含量和较低木质素含量, 而木质素的裂解则是焦油的主要来源<sup>[15]</sup>。随着  $\text{CO}_2/\text{C}$  比的提高, 松木和秸秆的焦油总产率呈现出不同

的变化趋势。前者随  $\text{CO}_2/\text{C}$  的增加而逐步降低, 当  $\text{CO}_2/\text{C}=0.75$  时, 焦油产率降低至  $2083\text{ mg/kg}$ , 相比于空气气化时的  $4076\text{ mg/kg}$  下降了  $48.90\%$ , 这是因为  $\text{CO}_2$  加入有利于干焦油重整反应的发生<sup>[5]</sup>, 促使更多的焦油裂解生成永久性小分子气体, 反应方程式如式(3)所示:



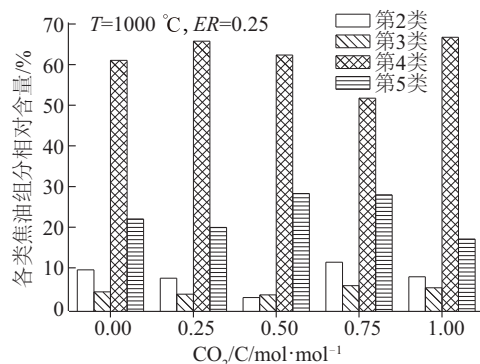
而秸秆的焦油产率则是先增加后降低, 特别是在  $\text{CO}_2/\text{C}$  比为 1 时, 出现明显下降。秸秆焦油产率的增加由表 4 可看出主要是苯含量的升高, 这可能是由于大量多环芳烃的降解。

表 4 CO<sub>2</sub>/C 对焦油产率和组分的影响

Table 4 Effects of CO<sub>2</sub>/C on tar yield and composition

项目	松木木屑 CO <sub>2</sub> /C/mol·mol <sup>-1</sup>					水稻秸秆 CO <sub>2</sub> /C/mol·mol <sup>-1</sup>				
	0	0.25	0.50	0.75	1.00	0	0.25	0.50	0.75	1.00
焦油产率/mg·kg <sup>-1</sup>	4076	3211	2657	2083	1850	910	1009	965	933	493
苯/mg·kg <sup>-1</sup>	1936	1456	988	464	831	385	602	437	321	267
第2类焦油/mg·kg <sup>-1</sup>	162	70	266	304	20	54	33	18	74	19
第3类焦油/mg·kg <sup>-1</sup>	104	137	124	64	87	25	17	22	39	13
第4类焦油/mg·kg <sup>-1</sup>	1285	1073	878	523	611	326	272	335	322	153
第5类焦油/mg·kg <sup>-1</sup>	590	476	400	728	301	120	84	154	176	40

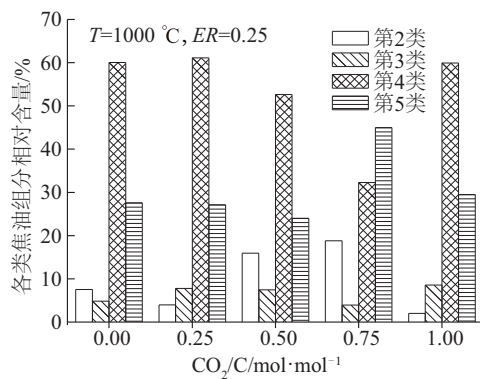
同时由表 4 可知, 无论松木焦油和秸秆焦油, 苯含量均为最高, 这与人研究得到结论是一致的<sup>[16]</sup>。考虑到苯对于焦油整体的凝结及水溶性几乎无影响, ECN 对焦油组分分类时将苯排除。第 2~第 5 类焦油的相对含量分布, 如图 3 所示。结果显示, 二者焦油均含有大量的第 4 类和第 5 类焦油, 特别是秸秆焦油, 在所有  $\text{CO}_2/\text{C}$  的工况条件下, 第 4 类和第 5 类焦油的相对含量之和均超过 80%。当加入一定量  $\text{CO}_2$  时, 松木和秸秆焦油中各类焦油组分的



b. 水稻秸秆

图 3 CO<sub>2</sub>/C 比对焦油组分相对含量的影响

Fig. 3 Effects of CO<sub>2</sub>/C on the relative content of tar components



a. 松木木屑

相对含量变化不大。但当  $\text{CO}_2/\text{C}$  比增加到 0.75 时, 焦油组成成分均发生较明显的变化。松木焦油由于萘(Naphthalene)的大量减少, 第 4 类焦油的相对含量下降  $32.29\%$ , 同时由于异喹啉(Isoquinoline)和 4 环多环芳烃如芘(Pyrene)、荧蒹(Fluoranthene)的增加, 第 2 类和第 5 类焦油的相对含量分别上升



18.79%和 44.97%。秸秆焦油组分分布也出现类似变化。

## 2.2 温度对焦油组分和含量的影响

在  $ER=0.25$ ,  $CO_2/C=0.25$  条件下,温度对松木和秸秆焦油产率及组分含量的影响如表 5 所示。由表 5 可知反应温度变化对气化焦油析出特性影响显著。当温度从 700 ℃ 升至 800 ℃ 时,焦油产率略有增加,主要是因为在这一阶段,苯的含量大幅增加,

而第 2 类焦油的含量则出现下降,表明在这一阶段杂环化合物发生降解生成大量的苯。但随着温度进一步升高,松木和秸秆的焦油产率开始显著下降,松木的焦油产率从 15983 mg/kg 下降至 5980 mg/kg,下降了 63.59%;秸秆的焦油产率从 4450 mg/kg 下降至 1216 mg/kg,下降了 72.67%。显然,温度升高能增加焦油裂解反应速率,促使焦油重整反应进行,使更多的初级焦油转化为永久性气体和其他小分子产物<sup>[5]</sup>,从而降低产气中的焦油含量。

表 5 温度对焦油产率和组分的影响(mg/kg)  
Table 5 Effects of temperature on tar yield and composition(mg/kg)

组分	松木木屑					水稻秸秆				
	700 ℃	800 ℃	900 ℃	1000 ℃	1100 ℃	700 ℃	800 ℃	900 ℃	1000 ℃	1100 ℃
焦油产率	15198	15983	5980	3223	2271	4047	4450	1216	1009	458
苯	2337	5254	2094	1476	1076	828	1658	529	602	301
第2类焦油	4135	1875	529	64	174	1362	461	121	33	6
第3类焦油	3413	3256	675	139	56	1091	934	137	17	5
第4类焦油	4739	4838	2059	1088	558	641	1285	381	272	104
第5类焦油	573	760	623	455	407	126	112	48	84	41

反应温度对松木和秸秆焦油中第 2~第 5 类焦油的相对含量分布影响如图 4 所示。结果显示,各类焦油组分分布随温度的升高发生明显的变化。第 2 类焦油在温度为 1000 ℃ 时已基本降解。而第 4 类焦油相对含量随着温度的升高而逐渐增加,并在 1000 ℃ 时达到最高值。而第 5 类焦油相对含量随温度的变化略有不同。松木焦油中的第 5 类焦油相对含量增加的幅度比较稳定;秸秆焦油的第 5 类焦油相对含量在较低温度区增长缓慢,但温度为 1000 ℃ 时,由于芘(Pyrene)和荧蒹(Fluoranthene)大量生成,第 5 类焦油相对含量显著升高。这可能是温度升高更有利于较轻的焦油组分裂解。同时,部

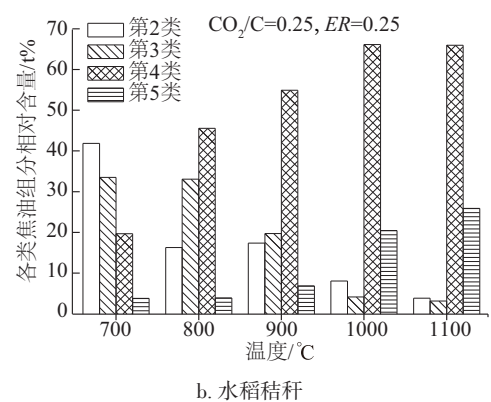
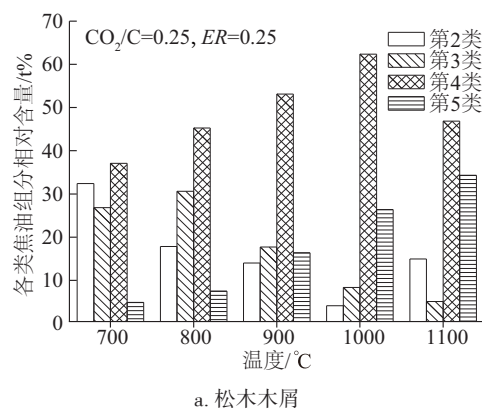


图 4 温度对焦油组分相对含量的影响  
Fig. 4 Effects of temperature on the relative content of tar components



分较轻的焦油组分(第 2、第 3 类焦油)可能重新生成较重的焦油组分(第 4、第 5 类焦油)<sup>[15]</sup>。

## 2.3 焦油的露点温度

生物质气化焦油的凝结可能导致设备故障或堵塞,高维护成本和减少操作时间导致运营成本的增加。而焦油的凝结不仅与焦油含量有关,更与焦油的露点温度密切相关。该研究中松木木屑与水稻秸秆的焦油露点温度根据 ECN 提供完整计算模

型计算得到<sup>[17]</sup>。

$\text{CO}_2/\text{C}$  比对焦油露点的影响如图 5 所示,其中松木和秸秆的变化规律基本一致。松木和秸秆的焦油露点温度总体随  $\text{CO}_2/\text{C}$  比的增加先升后降,在  $\text{CO}_2/\text{C}=0.75$  时达到最高,其中松木的焦油露点温度为  $187.4\text{ }^\circ\text{C}$ ,相比空气气化提高  $14.13\%$ ;而秸秆焦油露点温度则是从  $141.6\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $162.4\text{ }^\circ\text{C}$ 。根据 Bergman 等<sup>[18]</sup>的研究,焦油露点温度与各焦油组分浓度的关系如图 6 所示。其中第 5 类焦油是影响焦油露点温度的关键,即使在极低浓度下(小于  $0.1\text{ mg}/\text{Nm}^3$ ),第 5 类焦油的露点温度依然高于  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。松木焦油中第 5 类焦油含量远高于秸秆,这是松木焦油露点温度高的主要原因,而与苯含量多少并不相关。

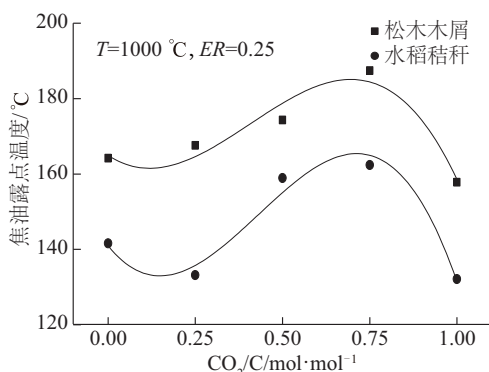


图 5  $\text{CO}_2/\text{C}$  比对焦油露点温度的影响

Fig. 5 Effects of  $\text{CO}_2/\text{C}$  on tar dew temperature

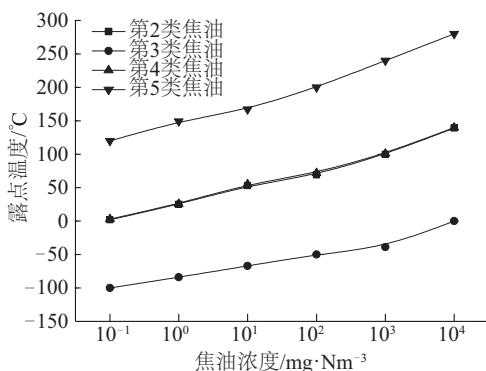


图 6 焦油露点与焦油浓度的关系<sup>[18]</sup>

Fig. 6 Relation between tar dew point and concentration of different classes<sup>[18]</sup>

图 7 为反应温度对松木和秸秆焦油露点温的影响。在绝大部分工况条件下,松木焦油的露点温度均高于秸秆焦油。造成这种差异主要是因为木

质素中含有大量的醚氧键<sup>[19]</sup>,而醚氧键断裂后易生成环戊二烯自由基,进一步反应生成萘,萘与氧气接触则可能会生成茚基,而茚基和环戊二烯自由基均为生成 PAHs 的前驱体,使得含有较高木质素含量的松木焦油比秸秆焦油含有更多的第 5 类焦油。此外,由图 7 可知在较低反应温度范围( $700\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ ),温度对松木焦油露点影响程度远大于对秸秆的影响。松木焦油露点温度由  $107.6\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $174.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,升高  $61.99\%$ ,而秸秆焦油露点温度仅上升  $17.57\%$ 。当在反应温度高于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  后,二者露点温度总体均较稳定。

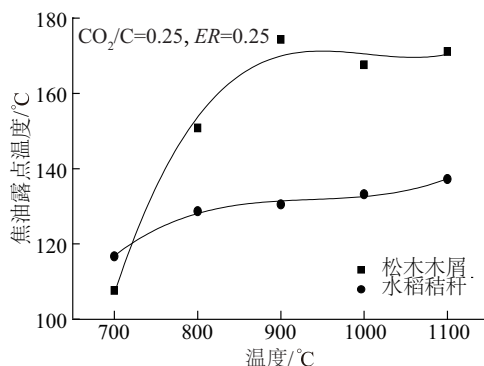


图 7 反应温度对焦油露点温度的影响

Fig. 7 Effects of reaction temperature on tar dew temperature

若从焦油露点温度和产率的角度考量,秸秆等草本类生物质可能比富含木质素的松木等木本类生更适合  $\text{CO}_2$ /空气气化。

### 3 结 论

1) 研究结果表明,不同  $\text{CO}_2/\text{C}$  比条件下,秸秆的焦油产率均明显低于松木,但松木焦油产率受不同  $\text{CO}_2/\text{C}$  值影响更显著。二者的第 2~第 5 类焦油组分总体变化不大,但  $\text{CO}_2/\text{C}=0.75$  时,杂环化合物和重多环芳烃(4~6 环)的相对含量上升,轻多环芳烃(2~3 环)的相对含量下降。适量添加  $\text{CO}_2$  有利于降低焦油产率,当  $\text{CO}_2/\text{C}=0.75$  时,松木焦油产率相比于空气气化下降  $48.90\%$ ;秸秆焦油产率在  $\text{CO}_2/\text{C}=1$  时也出现明显下降。

2) 反应温度对气化焦油析出特性的影响非常显著。当反应温度达到  $900\text{ }^\circ\text{C}$  后,松木和秸秆的焦油产率均出现明显下降。焦油组分分布也随温度的变化发生明显改变。在温度升高至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时,杂环化合物几乎全部降解;多环芳烃的相对含量随着

温度的升高而逐渐升高。

3) 松木焦油的露点温度总体高于秸秆焦油。随着 CO<sub>2</sub>/C 比的升高, 二者焦油露点温度变化趋势一致, 总体先升高后下降。在 700~900 °C 范围内, 松木焦油露点随温度的升高而大幅升高。而秸秆焦油的露点温度则是缓慢上升。900 °C 后反应温度的提升对松木和秸秆焦油露点温度影响均不显著。

4) 不同种类的生物质添加相应量的 CO<sub>2</sub>, 不仅能降低焦油产率, 同时也会改变焦油的组成成分及露点温度。并且松木降焦油效果显著高于秸秆。

### [参考文献]

- [1] 陈冠益, 刘 聪, 颜蓓蓓, 等. 生物质焦油热解动力学分析[J]. 太阳能学报, 2016, 37(3): 529—534.
- [1] Chen Gaunyi, Liu Cong, Yan Beibei, et al. Kinetic analysis of corn-cob tar pyrolysis[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2016, 37(3): 529—534.
- [2] 马隆龙, 吴创之, 孙 立. 生物质气化技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 128—131.
- [2] Ma Longlong, Wu Chuangzhi, Sun Li. Biomass gasification technology and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003, 128—131.
- [3] 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.
- [3] Wang Sulan, Zhang Quanguo, Li Jihong. Chemical composition of biomass tar and its distillations[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2006, 27(7): 647—651.
- [4] 陈汉平, 杨海平, 李 斌, 等. 生物质流化床气化焦油析出特性的研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(4): 433—437.
- [4] Chen Hanping, Yang Haiping, Li Bin, et al. Evolving characteristics of tar during biomass fluidized bed gasification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(4): 433—437.
- [5] Prabir B. Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory[M]. London: Academic Press, 2010, 97—99.
- [6] Herguido J, Corella J, Gonzalezaiz J. Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, 31(5): 1274—1282.
- [7] Hernandez J J, Ballesteros R, Aranda G. Characterisation of tars from biomass gasification: Effect of the operating conditions[J]. Energy, 2013, 50: 333—342.
- [8] Tursun Y, Xu Shaoping, Wang Guangyong, et al. Tar formation during co-gasification of biomass and coal under different gasification condition[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 111: 191—199.
- [9] Pohorely M, Jeremias M, Svoboda K, et al. CO<sub>2</sub> as moderator for biomass gasification[J]. Fuel, 2014, 117(Part A): 198—205.
- [10] Garcia L, Salvador M L, Arauzo J, et al. CO<sub>2</sub> as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperatures using a Ni/Al coprecipitated catalyst[J]. Fuel processing technology, 2001, 69(2): 157—174.
- [11] Badzioch S, Hawksley P. Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1970, 9(4): 521—530.
- [12] Brage C, Yu Qizhuang, Chen Guanxing, et al. Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation[J]. Fuel, 1997, 76(2): 137—142.
- [13] Ahrenfeldt J, Thomsen T P, Henriksen U, et al. Biomass gasification cogeneration—a review of state of the art technology and near future perspectives[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 50(2): 1407—1417.
- [14] Kiel J H, Van Paasen S V B, Neeft J P A. Primary measures to reduce tar formation in fluidized-bed biomass gasifier: Final report SDE project P1999-012[R]. ECN 2004, ECN-C-04-014.
- [15] Yu Haimaio, Zhang Ze, Li Zeshen, et al. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification[J]. Fuel, 2014, 118: 250—256.
- [16] Van Paasen S V B, Kiel J H. Tar formation in a fluidized-bed gasifier: Impact of fuel properties and operating condition[R]. ECN 2004, ECN-C-04-013.
- [17] Tersites. The ECN tar dew point site[EB/OL]. <http://www.thersites.nl>, 2016-10-02.
- [18] Bergman P C A, Paasen V B, Boerrigter H. The novel “OLGA” technology for complete tar removal from biomass producer gas[A]. Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste[C], Strasbourg, France, 2002.
- [19] Sharma R K, Hajaligol M R. Effect of pyrolysis

conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds

[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 66(1-2): 123—144.

## STUDY ON CHARACTERISTICS OF TAR FORMATION DURING BIOMASS GASIFICATION WITH CO<sub>2</sub>/AIR

Yu Haimiao, Chen Geng, Ma Tong, Chen Dezhen

(School of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The characteristics of tar formation derived from pine sawdust and rice straw during biomass gasification with CO<sub>2</sub>/air were studied in a bench-scale entrained-flow gasifier. The effects of CO<sub>2</sub>/C ratio, temperature, and biomass type, on the composition and yield of tar as well as dew point temperature were investigated. Results showed that compared with pure air gasification, CO<sub>2</sub>/air as gasifying agent could reduce tar yield, and adjust tar components, especially for heterocyclic compounds and heavy PAHs. With the increase of CO<sub>2</sub>/C ratio, the tar dew point of both pine and straw generally increased first and then decreased. The improvement of syngas quality and tar elimination could be effectively obtained with the addition of a corresponding amount of CO<sub>2</sub> to different biomass types.

**Keywords:** biomass; CO<sub>2</sub>/air; tar; dew point temperature; GC-MS