

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

高氣壓狀態下電漿之基礎特性研究
--焦油採樣方法建立與採樣分析

Fundamental study of high-pressure plasmas
-- Development of tar sampling method and samplings

計畫編號：992001INER026

受委託機關(構)：國立中央大學

計畫主持人：張木彬 教授

核研所聯絡人員：李灝銘 博士

聯絡電話：03-4227151#34663

E-mail address：hmlee@iner.gov.tw

報告日期：2010/11/24

目 錄

目 錄	I
圖 目 錄	II
表 目 錄	III
中文摘要	IV
ABSTRACT.....	V
作者及所屬單位	VI
壹、計畫緣起與目的	1
貳、研究方法與過程	1
一、採樣方法	1
(一)焦油採樣方法.....	2
(二)焦油採樣方法建立.....	10
二、生質氣化技術與焦油生成之相關性	17
(一)焦油定義與分類.....	17
(二)焦油的分析.....	24
參、主要發現與結論	27
一、焦油採樣程序及結果	27
(一)採樣方法測試結果.....	27
(二)模組採樣結果.....	28
(三)模組產氣情形與焦油生成之關連性.....	35
二、焦油的生成與控制	39
肆、結論與建議	47
伍、參考文獻	49

圖 目 錄

圖 2-1	高分子焦油採樣	4
圖 2-2	常壓固定床生質氣化系統之微粒及焦油採樣	5
圖 2-3	焦油採樣系統	6
圖 2-4	焦油及 VOCs 合併採樣系統	7
圖 2-5	有機溶劑流失量與溫度及有機溶劑沸點之相關性	8
圖 2-6	乾式焦油採樣程序	9
圖 2-7	焦油採樣系統設計	11
圖 2-8	焦油採樣方法同步比對設計	13
圖 2-9	小型生質物產氣系統	13
圖 2-10	小型氣化模組尾氣中焦油採樣實況	15
圖 2-11	小型氣化模組排氣端採樣實際情形	16
圖 2-12	固相焦油樣品處理	16
圖 2-13	氣相衝擊瓶採樣後情形	18
圖 2-14	氣相焦油收樣情形	19
圖 2-15	焦油濃縮示意圖	20
圖 2-16	焦油產率與最大操作溫度之相關性	22
圖 2-17	不同焦油濃度下焦油種類與露點溫度之相關性	24
圖 3-1	採樣編號 B-1 採樣過程中尾氣主要氣體組成	35
圖 3-2	採樣編號 B-2 採樣過程中尾氣主要氣體組成	36
圖 3-3	採樣編號 B-3 採樣過程中尾氣主要氣體組成	36
圖 3-4	採樣編號 B-4 採樣過程中尾氣主要氣體組成	37
圖 3-5	採樣過程中 CO/CO _x ratio 尾氣主要氣體組成	38
圖 3-6	不同操作溫度下單位生質物所產生之化合物組成	40
圖 3-7	不同操作溫度下各種生質氣物種之產氣體積	41
圖 3-9	溫度與能量密度對合成氣中萘去除之影響	46

表 目 錄

表 2-1	經分類之焦油化合物組成	21
表 2-2	不同裂解或氣化技術產生之焦油成份	21
表 3-1	有無濾紙焦油採樣方法測試結果	27
表 3-2	小型氣化爐出口之焦油採樣結果	28
表 3-3	小型氣化模組排氣口焦油採樣結果	30
表 3-4	小型氣化模組之焦油去除效率	31
表 3-5	爐體尾氣焦油之組成	32
表 3-6	大型氣化爐管道沈積物之化學組成	34

中文摘要

本計畫旨在配合核能研究所「有機物電漿氣化發電技術之開發」，進行電漿氣化廠電漿操作特性與氣化性能之評估，以供電漿氣化爐精進之參考。核研所之電漿氣化廠，主要生質物氣化為合成氣，經氣體淨化後，利用淨化後之氣體，作為原料進行發電，或是以淨化後之合成氣作為原料產製高經濟價值的液態燃料。核研所目前的電漿氣化爐可以產出合成氣，但焦油問題如何仍不清楚。焦油常導致氣化系統的堵塞管線、降低生質物使用率、增加後續氣體淨化的麻煩等困擾，因此掌握電漿氣化特性與焦油生成之關連性，對於核研所電漿氣化爐的運轉與生質能轉化效率，具有正面的價值與幫助。鑑此本委託研究案致力建立焦油採樣方法，並至核研所進行焦油採樣分析工作，提供核研所評估電漿氣化爐焦油生成率，並期使能了解焦油生成與電漿操作參數之關係。另一方面，本研究案亦針對焦油之生成特性、採樣方法、分析儀器與技術、電漿去除焦油等方面進行文獻蒐集與回顧，提供核研所未來研究之參酌。

關鍵字：氣化爐、焦油、採樣方法、分析技術

Abstract

This project aims to evaluate the characteristics of the plasma gasification plant of INER. The results can be a good reference for the development of the plasma gasifier of INER. The plasma gasification plant is designed to convert biomass into synthesis gases (or so called “syngas” hereafter.) These gases are then purified by a set of gas cleaning devices. The cleaned syngas services either as the fuel for electricity generation or as the raw materials for liquefaction into high-economical chemicals. Although INER’s gasifier can product syngas, the gasifier is still suffered by “tar,” which results in clogging of pipes, reducing the biomass energy utilization, and being difficult to the operation and maintenance of the gas cleaning devices. According to the facts, it is deemed necessary to better understand the relationship between the plasma gasification parameters and the formation of tar. Therefore, this project is going to analyze the relationship between the plasma operation parameters and the formation of tar, to evaluate the tar destruction efficiency of the plasma tar cracker, and to investigate the tar removal efficiency of the gas cleaning devices. With the experimental data, this project will suggest the suitable operation strategy. Additionally, paper reviews on tar formation, sampling of tar, analysis method of tar, plasma tar cracker are also covered in this project.

Keywords: gasifier, tar, sampling method, analysis technology

作者及所屬單位

計畫名稱：高氣壓狀態下電漿之基礎特性研究

計畫投標單位：國立中央大學

單位負責人：蔣偉寧 校長

單位地址：32001 桃園縣中壢市五權里中大路 300 號

計畫主持人：張木彬 教授

協同主持人：紀凱獻 博士

計畫主持人所屬單位：環境工程研究所

計畫主持人電話：(03)4227151#34663

計畫主持人信箱：mbchang@ncuen.ncu.edu.tw

計畫連絡人：洪保鎮

計畫主持人所屬單位：環境工程研究所

計畫連絡人電話：(03)4227151#34695

計畫連絡人信箱：973406002@cc.ncu.edu.tw

壹、計畫緣起與目的

生質能的能源利用，廣泛定義係指有機物經生物或化學反應後，轉換成不同的能量應用方式，例如由農業廢棄物、都市垃圾、有機污泥等經由燃燒、熱解或氣化等化學轉化技術，或利用生物轉化技術（厭氧分解）產生沼氣之能量利用等。生質物氣化技術（gasification）之應用，即是符合前述永續能源應用概念之技術，其中尤以歐盟各國應用生質物（biomass）作為氣化燃料，重新奠定生質燃料氣化技術之發展，因此，未來台灣地區發展利用生質能及廢棄物衍生燃料之能源利用技術，將是一項重要且具發展潛力之新能源利用技術，不僅可減少能源需求量及有效提昇能源利用效率，同時亦可降低污染物排放。

然而，目前氣化技術發展尚面臨一些挑戰，主要包括氣化過程產生之焦油問題、產氫效能與純化、能源成本降低及衍生污染物再利用等，其中又以焦油產生是影響氣化產能之最大關鍵所在。過去許多研究探討之重點，即在於使用較佳操作條件與促進氣化反應，將焦油進行裂解或催化裂解反應成氣體，囿於經濟可行性之考量，離實用價值仍有一段距離，因此，如何有效且經濟地解決氣化過程產生大量焦油問題，遂成為目前氣化技術亟待改善之重要研發課題之一。

貳、研究方法與過程

依據計畫要求，本研究將工作方向區分為兩大主軸，一為焦油採樣方法建立與評估，一為氣化爐文獻整理。以下針對焦油之採樣方法及氣化爐之文獻收集過程進行說明。

一、採樣方法

焦油採樣方法至今仍未有公告標準方法，歐盟雖於早期嘗試建立通用之採樣方法，然而隨著不同的操作系統、去除設備、溫度、壓力...等等因素之影響，採樣系統與方式亦需進行適度之改變或修正。過去之焦油研究大多針對裂解系統或內燃機尾氣進行了解，該系統大多操作於常壓或微正壓下，一般公告之煙道採樣方法已足夠應付。

近年來生質物氣化技術受到高度重視與電漿技術的蓬勃發展，將兩者結合亦成時勢所趨，然而一般高溫電漿均操作於高壓下，核能研究所操作經驗指出該系統爐體出口之管道壓力及溫度可能高達 5 atm 及 300°C 以上，因此一般操作於負壓至微正壓狀態之煙道採樣方法難以適用於該系統。

因此本研究初步整理過去焦油採樣所使用之方法進行整理，並對本研究團隊針對本計畫所使用之模組所建立之採樣方法進行說明。

(一)焦油採樣方法

焦油之定義十分廣泛，故物種特性亦有極大之差異，隨著碳數與鍵結型態的不同，其蒸氣壓、水溶性、溶點、沸點...等等，均會影響焦油之氣固相分佈，故也因此隨著採樣目標物種及系統操作特性，採樣方法亦需隨之改變。

不論是在實驗室內之小型模組亦或是實場的管道採樣，大多以液相吸收法進行樣品收集，然而所使用之溶劑則各有不同。

1996 年 Oesch et al. [1] 乃使用圖 2-1 之系統進行實廠煙道之高分子焦油 (heavy tar, M.W.>200) 採樣，故以收集固相部

份為主。該系統操作於常壓下，並適用於低水氣含量及低濃度輕焦油之煙道氣流。採氣流量為 7~8 dm_s^3/min (cube-decimeter per minute at 0°C and 1 atm)，總採氣體積介於 100~600 dm_s^3 。採樣點溫度在 400~850 $^\circ\text{C}$ 之間，且當氣流溫度超過 700 $^\circ\text{C}$ 時，採樣管溫度應設定在 650~700 $^\circ\text{C}$ ，以避免所採集之焦油在採樣管內進一步反應。濾紙固定器之溫度則維持在 150 $^\circ\text{C}$ 。然而為避免有部份樣品穿透濾紙，因此後端仍需連接內置二氯甲烷 (CH_2Cl_2 , dechloromethane (DCM)) 的衝擊瓶，以吸收穿透濾紙之焦油氣體。

Hasler et al. [2]使用如圖 2-2 所示之系統採集固定床生質氣化爐尾氣之粉塵及焦油。氣流流經冷凝管後，先於 0 $^\circ\text{C}$ 之水浴槽中進行水氣收集，後續再以串連之苯甲醚 (methoxy benzene or anisole) 進行焦油之收集，最後再於室溫下以除塵器過濾未被去除之微粒，最後為避免對人體有害之氣體 (如 CO 、 H_2 、 H_2S ...) 逸散，故於出口端設置一燃燒器將有害物質焚化。但因為系統將除塵器設計於系統後端，故無法將固相焦油及氣相焦油分開收集。

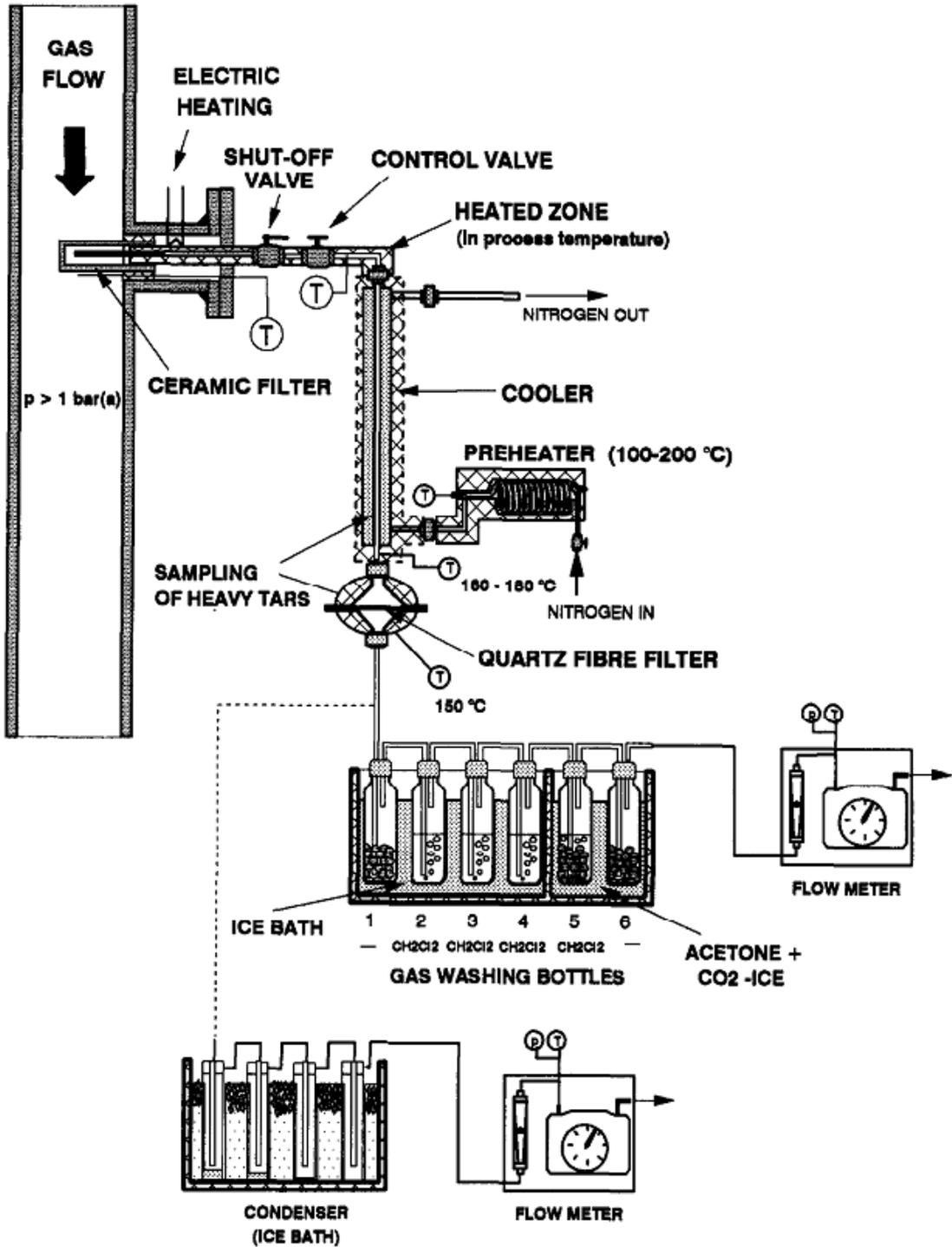
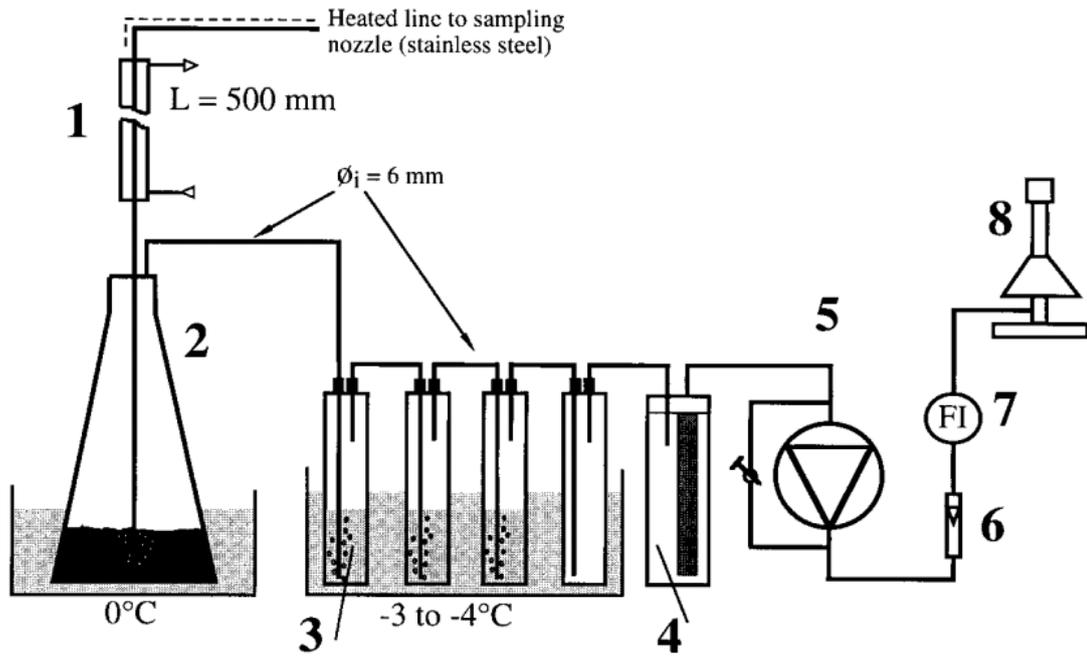


圖 2-1 高分子焦油採樣[1]



- | | | | |
|----|---|----|-----------------------|
| 1: | Heat exchanger (water cooled) | 5: | Vacuum pump |
| 2: | Moisture condensation bottle (2 l) | 6: | Flow indicator |
| 3: | Tar impinger bottles (app. 50 ml anisole) | 7: | Gas volume integrator |
| 4: | Residual particle filter | 8: | LCV burner |

圖 2-2 常壓固定床生質氣化系統之微粒及焦油採樣[2]

European Commission 曾提出一套用以採集並量測生質氣化爐尾氣中的有機污染物及微粒的方法[3]。該程序可適用於不同操作條件下之採樣，包含不同之載氣（如空氣、氧氣...等）、流向（如 updraft 或 downdraft）及爐體型式（如 fixed bed 或 fluidized bed gasifier），並適用於溫度範圍 0-900.8°C，壓力範圍 0.6-60 bars 及濃度範圍介於 1-300 mg/m³ 之狀態。圖 2-3 為該系統之採樣流程。此流程包括四個部分：氣體預處理、微粒過濾、焦油收集和體積測量。氣流經過濾後通過 6 支串聯的衝擊瓶。第 1 支衝擊瓶之主要目的為收集水分，氣體中的冷凝水和焦油會被異丙醇(Isopropanol)所吸收。氣流之熱量將會被衝擊瓶外的水帶走，或於衝擊瓶前設置熱交換器以降低氣流溫

度。對於高含水率的氣體(如含水氣的氯化氣體)，熱交換器的裝設可提高水氣收集之效率是必要的。第 2~5 支衝擊瓶內置異丙醇，用以收集較不易溶於水之焦油成份。

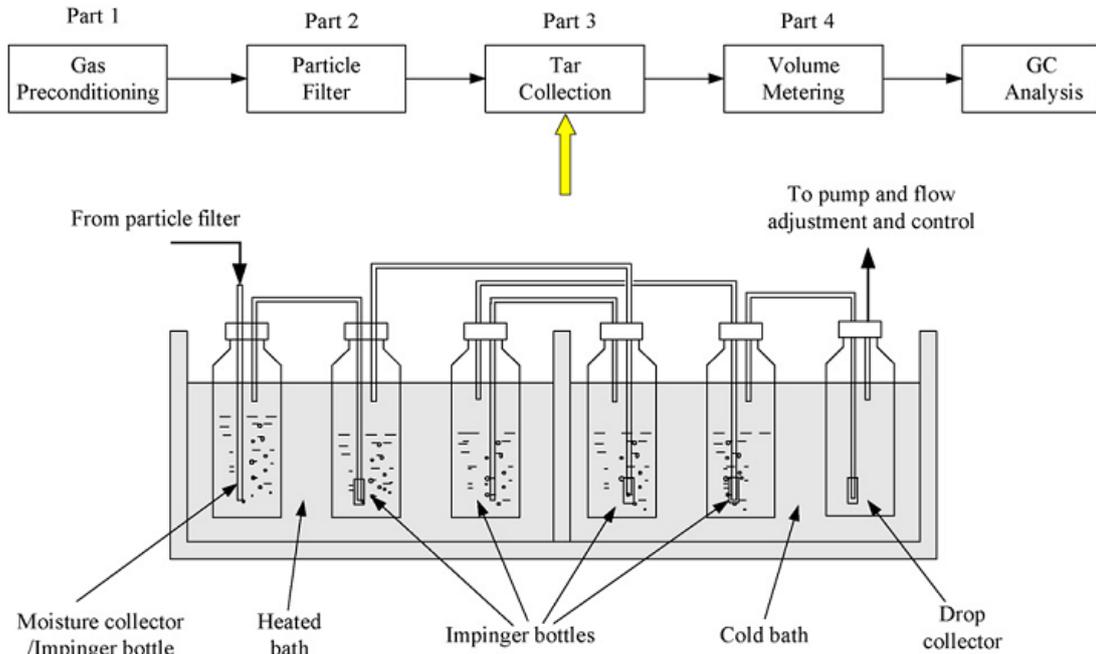


圖 2-3 焦油採樣系統[3]

Phuphuakrat et al. [4]採用 Biomass Technology Groups (BTGs)開發之採樣系統，流程如圖 2-4 所示。該系統於氣相收集方面共分為三個部份。第 1 部份共計 5 支衝擊瓶，內置異丙醇溶劑 (100 mL)，並以溫度 $3\pm 1^{\circ}\text{C}$ 之砂/水/冰混合浸浴，主要目的為收集分子量較高之焦油樣品。第 2 部份共計 4 支衝擊瓶，內置異丙醇溶劑 (100 mL)，並置於可溫控在 $-22\pm 1^{\circ}\text{C}$ 之冰箱中，主要目的為收集分子量較低之輕焦油樣品。第 3 部份由 2 支 cotton filter 及 1 支活性碳 (activated carbon) 管柱串聯組成，主要目的為收集殘留之揮發性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs)。因此，在經過該系統的採集後，出口端

便可引出氣體，以 GC-TCD 即時進行氣體組成分析，如 H₂、CO、CO₂、H₂S...。經測試後指出在 0.8 L/min 的採氣狀態下，焦油採樣之準確率介於 5.2-29%。

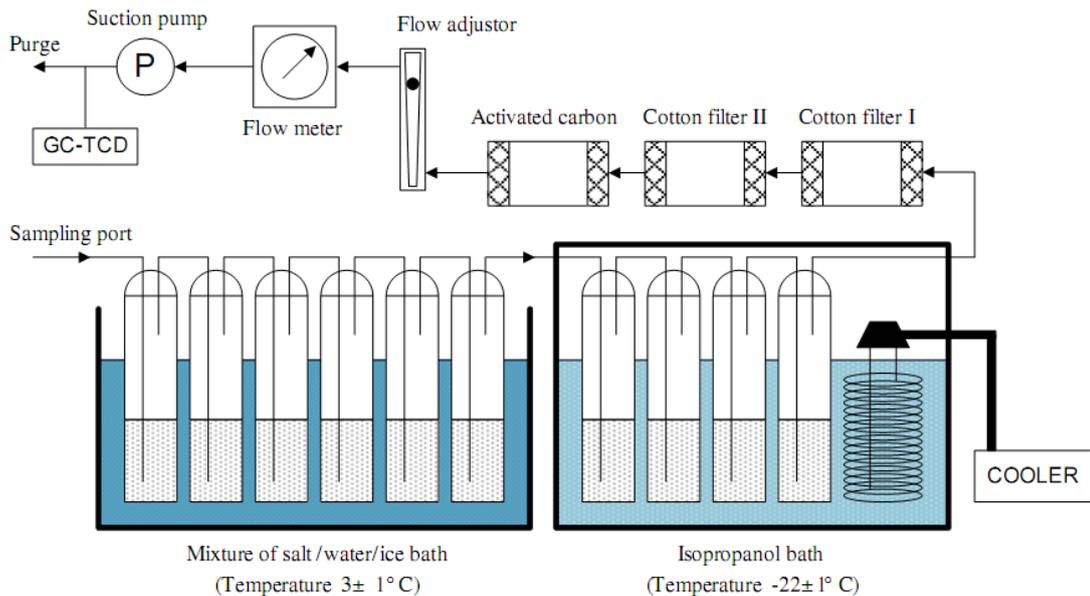


圖 2-4 焦油及 VOCs 合併採樣系統[4]

在吸收溶劑方面以 DCM、異丙醇較常被採用。其它如 Qin et al. [5]使用甲醇/三氯甲烷混合溶劑 (3:1) 進行採集；Brage et al. [6] 則使用 “DCM+n-pentane” (1:1, v/v) 及 “DMC+2-propanol+acetoneitrile” (45 :45 :10, v/v) 分別收集芳香族化合物及酚類化合物。Hasler et al. [2]進一步比較不同有機溶劑之適用性，測試不同有機溶劑於流量 0.6 Nm³/hr、有機溶劑流失量 3 g/Nm³下，有機溶劑沸點及採樣溫度之相關性，其結果如圖 2-5 所示。由圖中可知在相同的流量及流失量條件下，苯甲醚可適用於較高之採樣溫度，其次則為 isopropyl glycol。最易於採樣過程中流失之溶劑為二氯甲烷。在該研究

中選用苯甲醚作為焦油吸收溶劑，然為配合苯甲醚之選用，故作者針對各物種之分類如下：

1. Particles：以濾紙過濾過濾採樣後之溶劑後，將濾紙及其過濾殘留物以適當溶劑進行萃取後，仍留在濾紙上之微粒者稱之。
2. Heavy tar：定義以 200°C 以上之高分子有機化合物者稱之。將上述過濾後之溶劑以 155°C（苯甲醚的沸點）乾燥後，所剩下之殘留物者。
3. PAH: Polyaromatic hydrocarbons。在該研究中以 USEPA 公告之 16 種 PAH 進行分析。
4. Phenols：帶有「-OH」基之苯環類化合物者稱之。
5. Water soluble organic residue：經去除樣品中的 particle 及苯甲醚後，將所剩之水溶劑氣化後之微量殘留固體物者稱之。

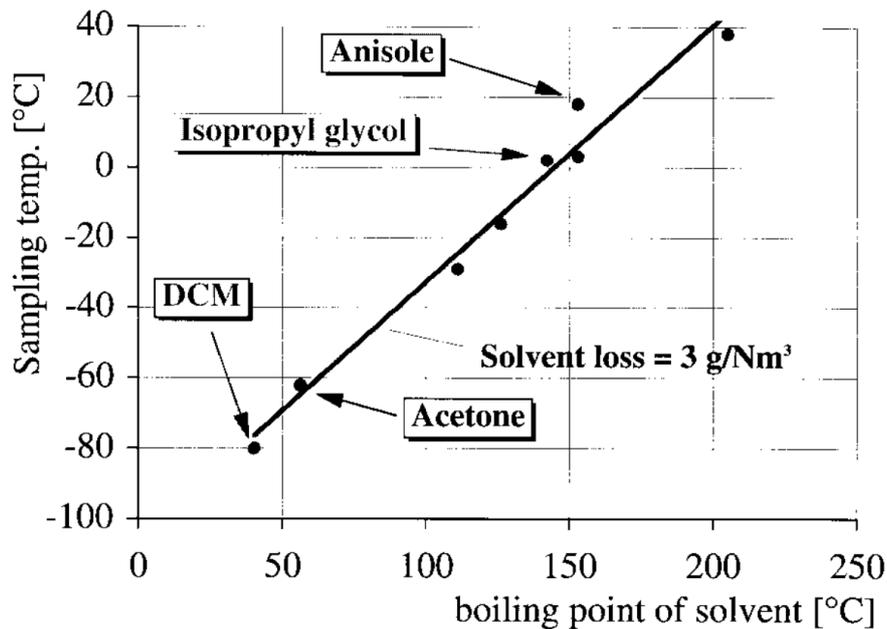


圖 2-5 有機溶劑流失量與溫度及有機溶劑沸點之相關性[2]

由上述之說明可知該方法因受限於苯甲醚的使用，故無法進一步討論低沸點之輕焦油（light tar），而僅能分析 PAH。另一方面，由於未設置過濾設備，故微粒與焦油一同被衝擊瓶所收集，因此無法進一步了解附著於固相或於管道中形成固相微粒之焦油型態。

除了液相吸收法之外，使用固相吸附劑進行焦油採樣亦被部份學者所採用。圖 2-6 為固相吸附管之採樣裝置示意圖。Phuphuakrat et al. [4]使用 Sibata Scientific Technology Ltd.販售之焦油吸附管。該系統由充填 100 mg 及 50 mg 之二階活性炭管（Charcoal tube，O.D. 6 mm）及充填 520 mg 及 260 mg 之二階矽膠管（Silica gel tube，O.D. 8 mm）所組成，活性炭管吸附非極性（non-polar）有機化合物，矽膠管則吸附極性（polar）有機化合物。吸附後之樣品僅需以 1 mL 的 CS_2 及 2 mL 的丙酮分別淋洗活性炭管及矽膠管，即可將焦油或有機化合物樣品脫附出來。

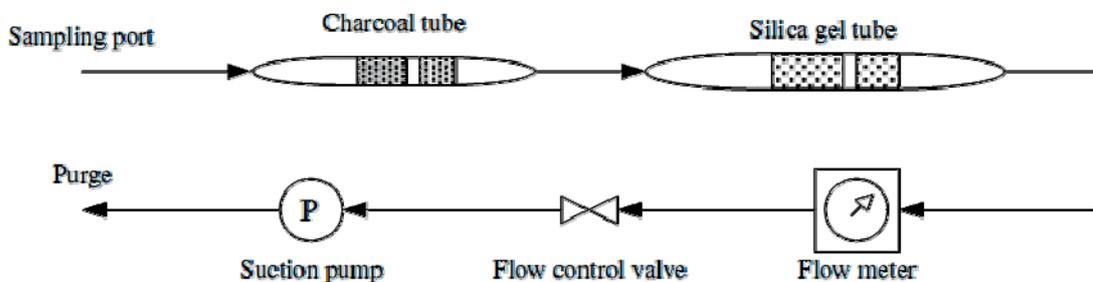


圖 2-6 乾式焦油採樣程序[4]

本研究認為該系統之優勢在於該系統的裝置簡單，且不需設置冷卻裝置。後續樣品的處理亦相當簡便，經以芳香族化合物標準品測試後，其準確率介於 90.9~97.4% 之間。然而該系統最主要之缺點在於無法進行長時間之採樣，根據原廠建議之採樣流量 (0.5 L/min) 下，僅能採集 3 min 之樣品量，且因使用管狀吸附劑，對於高粒狀物濃度、高含水率或高焦油濃度之煙道氣條件下，對吸附管採樣是相當不利的。因此，本研究將以有機溶劑吸收法進行焦油採樣方法之建立。

(二) 焦油採樣方法建立

透過前述各種焦油採樣方法之介紹後可知焦油採樣仍未有通用或最佳之方法，雖然 European Commission 早在 2000 年便已提出焦油採樣方法 (如圖 2-3 所示)，然而本研究於文獻搜尋時，均未發現有文獻明確指出採用該方法進行焦油收集。大部份研究仍使用自行開發之方法或商用之套裝模組[4]進行焦油採樣。推測其原因可能是受限於不同模組及操作條件上的差異，造成該系統的推廣不易。

為此本研究整合前述各種焦油採樣方法，並考量核研所氣化爐設置及計畫經費後，設計出兩套採樣方法進行核能研究所氣化爐尾氣焦油之採樣評估，如圖 2-7 所示。圖中兩種採樣方法最主要之差異在於濾紙的有無，此設計乃考量氣化爐尾氣中之焦油及粒狀物量未知。若粒狀物濃度過高，濾紙會快速阻塞，再加上高分子焦油之黏稠特性，採樣系統將難以維持長時間採樣。然若站在研究立場，仍希望探討附著於粒狀物表面之焦油特性。因此，採樣方法之第一步為評估使用濾紙是否可適

用於採集核研所氣化爐尾氣中之焦油。

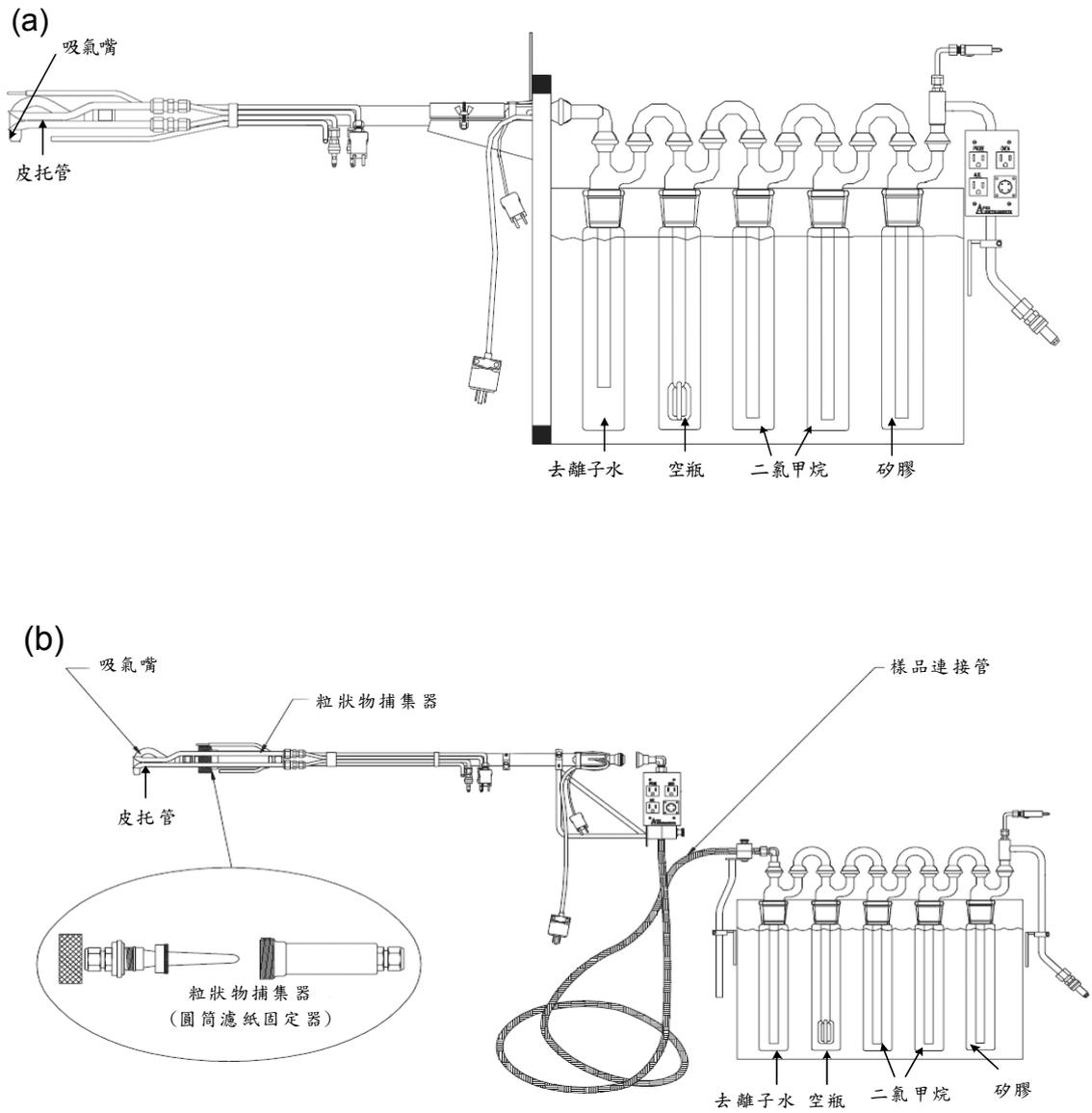


圖 2-7 焦油採樣系統設計：(a)粒狀物與氣相焦油合併收集；(b)以圓筒濾紙收集粒狀物

圖 2-7(a)之煙道氣流經採樣管吸引後，直接進入衝擊瓶中，第一支衝擊瓶內置 100 mL 之去離子水，以去除水氣；第二支衝擊瓶為空瓶；第三、四支衝擊瓶內置 100 mL 之二氯甲烷；第五支則放置吸水矽膠去除殘餘水氣後，排出氣流。圖 2-7(b)的衝擊瓶設置與(a)相同，兩者最大之不同在於濾紙的有無。目前煙道採樣所使用的濾紙主要分為兩種，一為平面濾紙，一為圓筒濾紙。圓筒濾紙因呈現圓錐狀，具有較大之粒狀物擔載能力，故可適用於高粒狀物濃度之煙道採樣。為同步比較兩種方法之適用性，故將兩種採樣方法裝置於模組盲板上，如圖 2-8 所示。圖中左側為使用圓筒濾紙之吸氣嘴及其圓筒濾紙固定器，右側則是未設置濾紙之吸氣嘴。中間之鐵管為皮托管，其目的為即時監測排放管道內之壓差，進而換算得到管道內之即時流速變化，以確保吸氣嘴保持在等動力吸引。

圖 2-9 為核研所另一套小型生質物氣化模組。由於大型模組操作相對困難，所需動用之人力物力均大，且大型模組於 8 月進行改善，為避免因此造成計畫行程延誤，故在大型模組無法操作期間，本計畫以小型模組進行焦油採樣及物種評估。



圖 2-8 焦油採樣方法同步比對設計

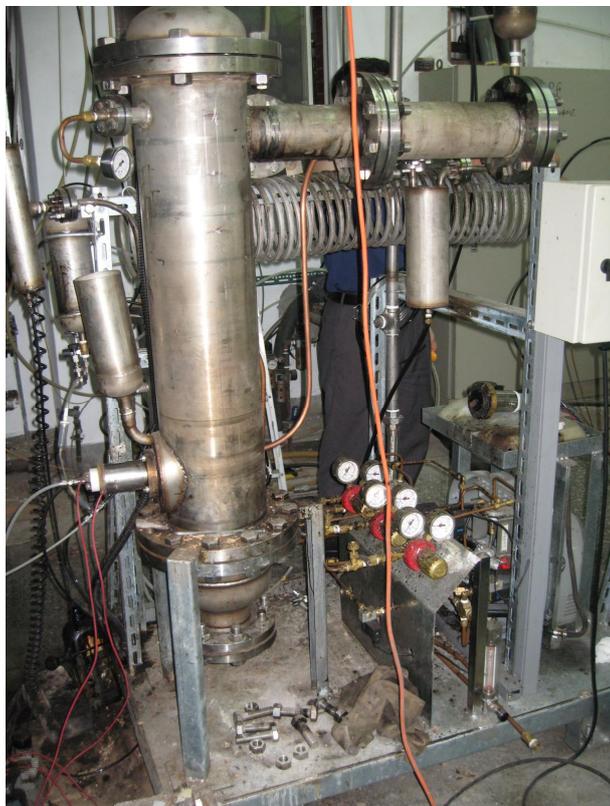


圖 2-9 小型生質物產氣系統

圖 2-10 為小型氣化模組的採樣實際情形。生質物（於本研究中為 wood）經高溫缺氧產氣後，在爐出口及氣水分離器之間的管線中引出生質氣流，以取得最原始之未經任何設備處理之氣流（圖(a)），採樣氣流經一開關閥及管線（圖(b)）後進入濾紙固定器捕集固相微粒及焦油（圖(c)），濾紙固定器之操作溫度維持在 110°C，以避免水氣凝結。經過濾後之氣流進行內置二氯甲烷之衝擊瓶組（圖(d)），以冰水浴使冷卻溫度維持在 0~4°C 之間。水氣會在此凝結，氣相焦油則被二氯甲烷吸收。氣流最後流經採樣主機及抽氣馬達後（圖(e)），由於氣流中仍含有高濃度的 CO、CO₂... 等對人體有害之氣體，故以管線導引氣流至戶外排放。在採樣過程中，氣化模組本身有一溫度偵測系統，並顯示即時讀值於面板上（圖(f)），於採樣過程中，亦每隔 5~10 分鐘便紀錄該讀值乙次，作為後續比較之參考。

除爐體出口外，本研究另針對小型氣化爐之排氣進行樣品收集，採樣情形如圖 2-11 所示。經觀察發現出口端有大量白煙與凝結水流出，而氣流溫度已降至周界溫度，因此推測出口之白煙應是沸點較低之揮發性有機物或未被去除之微粒。因此本研究設計一符合該氣流情況之採集系統。由於出口流量接近 80 slpm 且含有大量水氣，無法直接進行樣品全量收集，故以旁抽之方式，引出部份氣流進行收集。因氣流溫度已降至周界溫度，故不需額外進行加熱，因加熱後可能會造成收集之樣品氣固相分佈改變，故直接將濾紙固定器及衝擊瓶進行串聯，分別收集氣相及固相樣品。

樣品經收集後，可分為兩部份，一為濾紙固定器收集之固相

樣品，一為濾紙固定器出口管線及衝擊瓶組之氣相樣品。樣品帶回實驗室後，濾紙由固定器內移至玻璃皿中，待陰乾後進行秤重（包含粒狀物及固相焦油），並轉移至索氏萃取管內。如圖 2-12 所示。樣品以二氯甲烷進行 24 小時萃取後，經減壓濃縮並陰乾後，即可獲得固相焦油樣品，並秤重取得固相焦油重量，並進一步計算得固相焦油濃度。



圖 2-10 小型氣化模組尾氣中焦油採樣實況

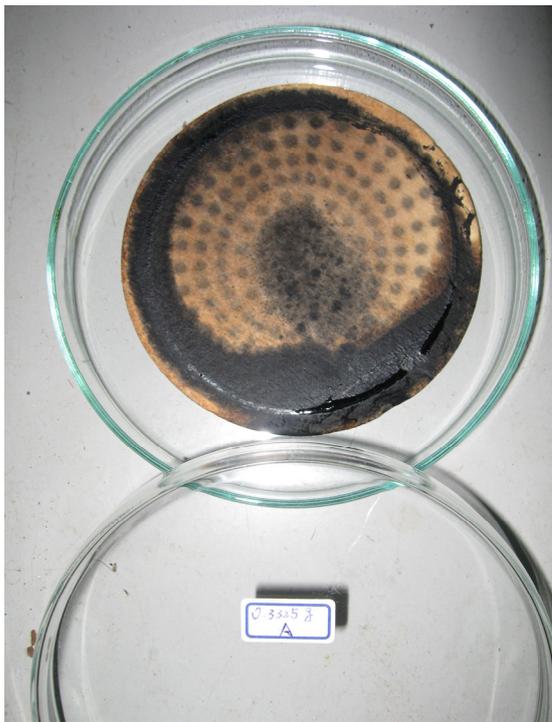


(a)戶外排氣端樣品收集



(b)抽氣馬達與流量計

圖 2-11 小型氣化模組排氣端採樣實際情形



(a)濾紙



(b)索氏萃取裝置

圖 2-12 固相焦油樣品處理

圖 2-13 為採樣後之衝擊瓶情形，由圖中可明顯可見隨著編號 1 之衝擊瓶有最多的焦油，隨著各衝擊瓶之吸收，最後一支之衝擊瓶幾呈現透明之顏色，意即本系統之設計可有效捕集所吸引氣流中之氣相焦油。圖 2-14 為氣相焦油之收樣情形，樣品以二氯甲烷進行沖提並轉移至分液漏斗（圖(a)）。經振盪後，靜置水層分離，二氯甲烷難溶於水且密度較水大，故為下層液，排出後之溶劑即為含有焦油之二氯甲烷溶劑（圖(b)）。上層水進行秤重並計算含水率後棄置。下層二氯甲烷溶劑經減壓濃縮並陰乾後，即可獲得氣相焦油樣品（圖(c)），並秤重取得氣相焦油重量，可進一步計算得氣相焦油濃度。

最後將上述所有固相及氣相焦油樣品以二氯甲烷轉移至玻璃瓶中儲存，提供核能研究所相關單位進行其它研究之用。

二、生質氣化技術與焦油生成之相關性

焦油是由複雜的碳氫化合物濃縮而成，因焦油具黏稠性，易黏附於管壁上，長期累積將會提高管道壓阻，若累積於閥件、彎管或漸縮段等位置，更有可能造成管道堵塞，若未能妥善控制，對於後端設備（如熱交換器、袋式集塵器...等）之操作將造成極負面之影響。為此，有效控制氣化系統之操作條件，降低尾氣中之焦油生成量，除配合核研所氣化系統之操作測試外，本研究透過 ScienceDirect (<http://www.sciencedirect.com/>) 系統查詢國際期刊，並收集相關文獻，希冀作為本研究氣化爐未來操作之參考。

本章先行針對焦油之定義與特性進行介紹如后：

(一) 焦油定義與分類（以下內容整理自 Li and Suzuki 發表於 **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 之「Tar

property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview」部份內容譯文)



1 號瓶



2 號瓶



3 號瓶



4 號瓶

圖 2-13 氣相衝擊瓶採樣後情形



(a)轉移樣品至分液漏斗



(b)振盪後靜置樣品使水層分離



(c)樣品濃縮陰乾後之焦油樣品
圖 2-14 氣相焦油收樣情形

焦油的形成是在氣化過程中形成的一系列複雜的反應。焦油的形成與反應條件有極大之相關性，由於提高反應溫度，在氣相中會產生許多二次反應，含氧化合物轉化為輕煙，芳香煙，含氧化合物和烯煙物質，進一步於三級反應中形成更複雜的高分子碳氫化合物及較大分子的多環芳香煙化合物(PAH) [7]。

Elliott [8]探討生質裂解產物的組成與不同程序得到之氣化焦油產物結果提出焦油的形成途徑，Milne[9]則將其歸納如圖

2-15 所示。圖中指出隨著不同的操作溫度參數，由初級產物到酚類化合物，再到芳香族碳氫化合物的轉換過程。表 2-1 則是透過 GC/MS 分析不同焦油的化學組成之分類結果。

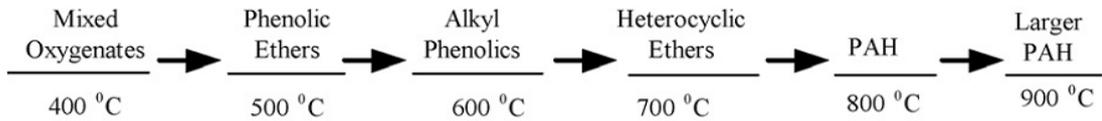


圖 2-15 焦油濃縮示意圖[9]

Baker et al. [10]隨後指出概念上「焦油」產量和反應溫度間的關係，並整理於圖 2-16 中。他們證實「焦油」生成的程度與不同反應物之關係，當使用上流式氣化器時，約有生質材料（wood）的 12 wt.%的焦油產生，而下流式氣化器則有小於 1%的焦油產生。含蒸汽之流體化床氣化爐的焦油，在 600°C 下，焦油含量為 15%，而在 750°C 則有 4%之焦油含量。對於含氧氣之流體化床，在 750°C 之操作條件下，其焦油含量為 4.3%，至 810°C 時則為 1.5%。Battelle Columbus Laboratories 的同流式氣化器當操作至 1000°C 時，焦油含量約 1%。表 2-2 列出不同技術對焦油成份之影響。

至於焦油元素組成，尚未有足夠的數據，建立與溫度的關係性。焦油中的碳、氫和氧含量並不隨操作溫度的改變而變化，但 4 個物種之中只有一種可支持此推論。碳的質量比率在焦油中大約 54.5%，氫氣比率 6.5%和氧氣比率約為 39%，這些數值可視為焦油中碳、氫和氧的概略含量。

表 2-1 經分類之焦油化合物組成[3]

Tar class	Class name	Property	Representative compounds
1	GC-undetectable	Very heavy tars, cannot be detected by GC	Determined by subtracting the GC-detectable tar fraction from the total gravimetric tar
2	Heterocyclic aromatics	Tars containing hetero atoms; highly water soluble compounds	Pyridine, phenol, cresols, quinoline, isoquinoline, dibenzophenol
3	Light aromatic (1 ring)	Usually light hydrocarbons with single rings; do not pose a problem regarding condensability and solubility	Toluene, ethylbenzene, xylenes, styrene
4	Light PAH compounds (2-3 rings)	2 and 3 rings compounds; condense at low temperature even at very low concentration	Indene, naphthalene, methylnaphthalene, biphenyl, acenaphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene
5	Heavy PAH compounds (4-7 rings)	Larger than 3-ring, these components condense at high-temperatures at low concentrations	Fluoranthene, pyrene, chrysene, perylene, coronene

表 2-2 不同裂解或氣化技術產生之焦油成份[8]

Conventional flash pyrolysis (450-500 °C)	Acids aldehydes ketones furans alcohols complex oxygenates phenols guaiacols syringols complex phenols
High-temperature flash pyrolysis (600-650 °C)	Benzenes phenols catechols naphthalenes biphenyls phenanthrenes benzofurans benzaldehydes
Conventional steam gasification (700-800 °C)	Naphthalenes acenaphthylenes fluorenes phenanthrenes benzaldehydes phenols naphthofurans benzantracenes
High-temperature steam gasification (900-1000 °C)	Naphthalene acenaphthylene phenanthrene fluoranthene pyrene acephenanthrylene benzantracenes benzopyrenes 226 MW PAHs 276 MW PAHs

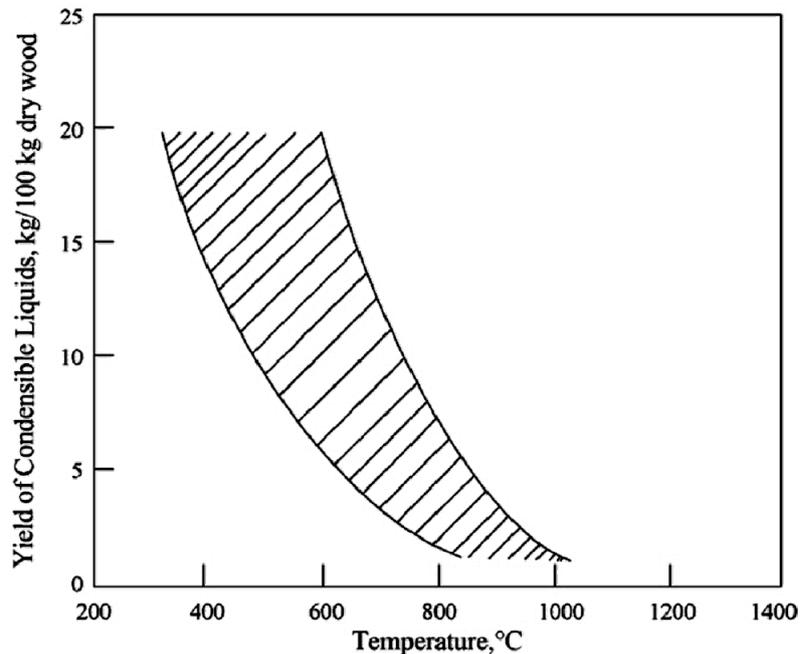


圖 2-16 焦油產率與最大操作溫度之相關性[10]

由上述可知焦油是一種複雜的碳氫化合物縮合後的混合物，包含單環到 5 環的芳香族化合物，並伴隨有含氧碳氫化合物和複雜之多環芳香族碳氫化合物(PAH)，因此不同研究團隊有不同的焦油定義。1998 年在布魯塞爾舉辦的 EU/IEA/US-DOE 會議規範焦油的檢測策略，專家們同意將分子量大於苯分子量的所有有機污染物定義為焦油 [11]。

以焦油化合物的分子量為基礎，學者將焦油成分劃分為 5 種類別[12,13]，如表 2-1 所示。焦油一旦達到飽和（或過飽和）時，氣膠的形成和沉積將會造成設備內部的堵塞。如果所有的焦油皆以氣相呈現，並不需擔心堵塞現象，因此認為焦油問題，基本上無需關心焦油量，而是要注意焦油的特性和組成。

焦油的縮合現象是所有焦油物種的整體影響，並在合成氣中呈現出來。焦油的總蒸氣壓由其成分來決定的。當焦油蒸汽壓超

過焦油飽和蒸汽壓，根據 Raoult 定律[14]，氣體成為飽和（或過飽和）狀態。由熱力學看，這種狀態導致飽和蒸汽凝結。焦油露點溫度即為實際焦油的總分壓等於焦油飽和壓力時的溫度。因此在冷凝方面的問題，焦油露點是評估合成氣淨化系統的重要參數。由此推測當焦油露點溫度低於預期的最低溫度，被冷凝或焦油氣膠阻塞的問題應可被解決。為了達成這種想法，故發展出可預測出合成氣中焦油物種濃度露點的計算工具。圖 2-17 為 Bergman et al. [15]所提出之焦油露點和濃度間的關係。凝結曲線是以不同焦油分類來區別，例如：焦油為第 5 分類的露點曲線僅包含第 5 類的焦油。此外，每個焦油物種均視為具有相同的總質量濃度來比較。因為成分未知，露點計算不包含第 1 類焦油。對於循環流體化床(CFB)氣化爐而言，一般認為第 1 類焦油於 300-350°C 開始凝結[15]。即使是在第 5 級焦油濃度低到大約 0.1 mg/m³，對應的露點 (°C) 仍超過高濃度的第 2、3 和 4 類焦油有效露點（如 1,000 mg/m³）。圖 2-10 中指出第 5 類焦油顯著影響整體焦油露點。即使在極低濃度的第 5 類焦油（e.g. <1 mg/m³）情形下，露點溫度仍高於 100°C。圖中明確指出當合成氣中存在有一定濃度的焦油時，露點溫度約 25°C 時已可由合成氣中移除部份的第 2 及 4 類焦油。當第 3 類焦油的濃度尚未達到 10,000 mg/m³ 時，其影響並不具重要性。

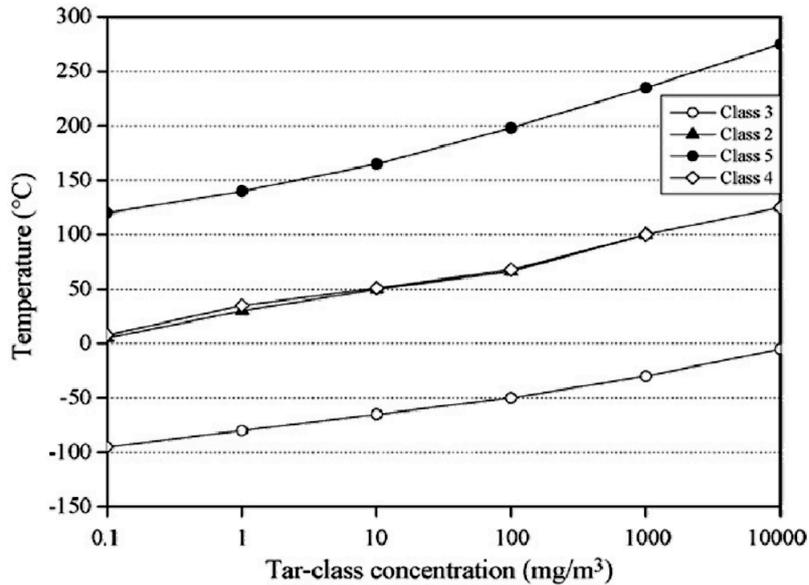


圖 2-17 不同焦油濃度下焦油種類與露點溫度之相關性[15]

(二)焦油的分析

在過去幾十年，已有數個焦油線上 (on-line) 和離線 (off-line) 的採樣與分析的方法被開發出來。離線採樣方法是透過表面冷凝、濾紙、冷有機溶劑或合適之吸附材質來收集焦油。然而在焦油分析方面，則最常使用氣相層析儀 (GC/MS) 或重量法 (溶劑及凝結水經小心的氣化後，對焦油進行秤重)。後者在 UNDP/World Bank 已使用超過 10 年[3]。然而重量法僅可獲得焦油物種於煙道中之濃度，對於物種組成與判斷，仍需透過 GC 串聯其它偵測設備，如質譜儀 (Mass)、火焰離子偵測器 (FID) ... 等，才可進行定性或定量之工作。

Buck Scientific Inc. 以 GC-PID 針對 Naphthalene 和煤焦油進行科學分析。PID (Photo-ionization detector) 比傳統的 TCD 或 FID 更為靈敏，尤其對煤焦油分餾液中具有烯烴和芳香烴過飽和化合物有強烈的感應，此為另一個優勢。然而，TCD 和 FID 檢測器

價格較低。導致許多具有分餾程序的實廠在設備有限的情況下，將樣品委外分析以取得較多的結果。設備：Buck 910GC；管柱：Mxt-5 (30 m × 0.53 mm × 0.50 μm)；偵檢器：PID；注射器：熱分流/不分流、250°C；載氣：氦氣(20 mm/sec)；升溫程序：60°C，10°C/min，350°C。[16]

Aygun et al. [17]發展一種用於 benzo[a]pyrene 之測定及萃取方法。藉由高壓液層析法 (HPLC) 使 benzo[a]pyrene 得以被辨識和量化。

Alben 利用 GC-MS (EI 及 CI) 對商用煤的溶出液中分析多環芳香烴 (PAHs) [18]。鹼性及中性的萃取液中主要以含烷基、氮取代及原本的多環芳香烴化合物。這些在加氯的萃取液中是很少的，反而以含氧化和含鹵素的多環芳香烴為主。

Zhang et al.以 HPLC 進行系統化的研究，由煤及石油的高分子產物中針對 PAHs 進行辨識與定量。在高解析管柱分離後的 PAHs，可透過四種方法進行鑑定：(1)相對停留時間(RRT)；(2)stop-flow-UV 掃描；(3)螢光特徵指標 Φ' ；(4)在不同的 UV 波長下的 V' 指標。定量方法中，該研究針對外標法(External Standard, E-X)，內標法(Internal standard, I-N)和外標感應因子(External standard-response factors, E-F)進行比較。結果指出建議使用 E-F method。有兩個研究指出如何定量反應因子(F)，包括 HPLC peak-area method 和使用 UV 光譜儀的 UV 吸光度法(absorbance method)。該報告指出吸光度法是較建議的方法。從兩種不同的方法可得到 30 種多環芳香烴的 F 值。最後，煤焦油瀝青、熱裂後的殘渣油和乙烯程序產生的殘渣油都可使用此方法

進行分析。[19]

Karellas and Karl 開發一個應用於激光光譜的光學測量系統。該系統不僅可以測量氣體的基本組成(H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2O)，它也提供產氣中高碳氫化合物的資料，如焦油。但是該系統較適用於低焦油含量之氣流。[20]

在本研究中為了解焦油成份，故嘗試以 GC/MS 進行採樣後之焦油樣品分析，另取得沈積於大型氣化爐尾氣管道內之固體樣品，經以二氯甲烷萃取後亦進行分析。使用之操作參數如下：

GC: Agilent 6890

MS: Agilent 5973

Inlet temperature: 260°C

Carrier gas and flow rate: Helium (1.9 mL/min)

Column: DB-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

Temperature ramp: 170°C, 10 min, 8 °C/min, 320°C, 12 min

Transport temperature: 280°C

Source temperature: 230°C

本操作方式乃參考 USEPA 之 Method 8270C 之「Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS)」之方法進行設定。該方法主要用於半揮發性有機物 (Semivolatile Organic Compounds, SVOCs) 之定性定量，經前述說明已知焦油乃是具有單環以上之多種有機化合物所組成，亦屬於半揮發性有機物之範疇，故應用此方法進行焦油分析。

參、主要發現與結論

本研究經文獻整理及實場採樣後獲致數項結果，以下分別針對「焦油採樣方法及結果」及「焦油生成與控制」兩大部份進行說明。

一、焦油採樣程序及結果

於第貳章中已說明本研究所使用用採樣流程及設計，並分為兩階段進行焦油採樣，第一階段為採樣方法確立，第二階段則為模組採樣工作。茲分述如下：

(一)採樣方法測試結果

表 3-1 為氣化爐出口之採樣結果。經重量法定量結果得到其粒狀物濃度平均為 1.14 g/Nm^3 ，焦油濃度平均為 4.10 g/Nm^3 。採樣時監測到之氣流溫度介於 $89\sim 105^\circ\text{C}$ 之間，若與圖 2-17 比較發現在本研究的採樣參數條件下得知其焦油樣品可能以表 2-1 中焦油分類的 Class 2、4 及 5 為主。另一重點在於兩種採樣方法所獲得之結果相近，相對誤差百分比分別為粒狀物 7.9%、焦油濃度 4.9%及含水率 4.3%。證實該氣化系統之尾氣可採用圓筒濾紙進行採樣，也因此可進一步探討焦油的氣固相分佈特性。本研究後續之焦油採樣工作均以濾紙採集為主。

表 3-1 有無濾紙焦油採樣方法測試結果

採樣方法	粒狀物濃度 (g/Nm^3)	焦油濃度(g/Nm^3)		含水率(%)	備註
Cooled Probe	1.09	4.20		10.3	無濾紙過濾
Filter / Condenser	1.18	濾紙：2.63	總量：4.00	9.87	濾紙過濾
		吸收液：1.27			

(二) 模組採樣結果

表 3-2 列出本計畫針對小型模組之爐體出口採樣結果。共計有兩批次之採樣，樣品編號各以 A 及 B 表示。其中採樣編號 A-1 於採樣過程中，氣化模組後端之氣水分離器堵塞，導致生質氣體無法經由產氣模組後端排出，造成大量煙氣經由採樣模組排至週界，導致採樣系統所收集到的焦油及水氣量較高。而採樣編號 A-2 則是發生氣化模組之氣流量由原本之 80 slpm 異常下降至 30 slpm，因此採樣編號 A-3 之操作參數與採樣編號 A-2 相同，然於採樣過程中採樣編號 A-3 之模組氣流量則穩定維持 80 slpm。比較採樣編號 A-2 及 A-3 之結果發現氣流量的改變並未顯著影響後端的焦油生成量。

表 3-2 小型氣化爐出口之焦油採樣結果

採樣編號	粒狀物濃度 (g/Nm ³)	焦油濃度(g/Nm ³)			含水率 (%)	氣流流向
		濾紙 (固相)	吸收液 (氣相)	總濃度		
A-1	0.658	1.18	0.675	1.85	17	上流式
A-2	0.501	0.601	0.323	0.924	14	下流式
A-3	0.409	0.521	0.343	0.864	13	下流式
B-1	1.43	10.7	52.1	62.8	18	上流式
B-2	0.922	9.98	41.2	51.2	18	上流式
B-3	0.354	1.79	1.84	3.63	9	下流式
B-4	0.079	0.573	0.728	1.30	9	下流式

生質物：木塊（每批次約 3.5 kg）；流量：80 slpm（Air）。

將測試參數進行分類，可初步將氣流流向分為「上流式」(氣流方向由爐體下方進氣，上方出氣)及「下流式」(氣流方向由爐體上方進氣，下方出氣)兩類。比較後發現當氣流為下流式時，不論是固相焦油或氣相焦油，產量均較上流式為低，推測可能因為生質物產氣後所剩餘之殘留物均沈積在爐體下方，成為具有過濾作用之底層，微粒及焦油通過時被截留，因而降低尾氣中的微粒、焦油及水氣含量。另一方面，若分別比較上流式(A-1、B-1、B-2)及下流式(A-2、A-3、B-3、B-4)之結果，則發現其結果差異頗大。以上流式之結果來說明，樣品 A-1、B-1 及 B-2 之粒狀物濃度高低相差約 2 倍，固相焦油及氣相焦油之高低落差更分別高達約 9 倍及 77 倍。顯示氣化爐操作不穩定或有其它不確定因素存在。初步推測可能原因如下：

1. 由於系統為批次操作，生質物需於起爐前全數投入爐內，且受限於爐體大小，因此置入之生質物於氣化過程中，每批次均有不同的崩落情形。造成即使操作參數相同，仍有可能結果迥異。
2. 生質物含水率不同，造成尾氣中水氣的影響無法準確掌握。於本計畫中之生質物為 wood，不同生質物、不同種類或不同來源等因素均可能造成反應過程之影響。且 wood 於不同天氣條件下，受相對濕度或下雨與否之影響，進而成為氣化爐操作的潛在變因。

除小型氣化爐出口外，本研究另在小型氣化模組排氣端進行三次採樣，採樣過程如圖 2-11 所示，表 3-3 為採樣結果。

表 3-3 小型氣化模組排氣口焦油採樣結果

採樣 編號	粒狀物濃度 (g/Nm ³)	焦油濃度(g/Nm ³)			含水率 (%)	氣流流向
		濾紙 (固相)	吸收液 (氣相)	總濃度		
C-1	1.73	0.146	0.455	0.601	3.3	上流式
C-2	8.93	0.057	0.143	0.200	2.3	下流式
C-3	6.39	0.036	0.171	0.207	2.3	下流式

生質物：木塊（每批次約 3.5 kg）；流量：80 slpm（Air）。

比較氣流流向與氣、固相焦油濃度之變化趨勢，發現與小型氣化爐出口之焦油濃度變化趨勢相同，不論氣相或固相焦油濃度，均以下流式較低，水氣含量亦略低於上流式之操作參數。若進一步比較焦油之去除效率，其結果如表 3-4 所示。需說明的是小型氣化模組並未特別設置專屬之防制設備，僅在不同階段設置除水或冷卻管線，迫使氣流溫度下降，並將氣流中之不純物（如焦油或水氣等）凝結而去除。有趣的是，雖未設置特殊或專用之污染物去除系統，僅透過冷凝的效果，對下流式的氣相焦油去除效率便可達到 80% 以上，上流式更超過 98%。對固相焦油的去除效率均有 90% 以上。若考慮焦油之特性，透過圖 2-17 及表 2-1，可知當氣流溫度降至室溫或周界溫度時，表 2-1 中除 Class 3 之化合物較不易凝結外，其它類別之物種僅需有 1 mg/m³，便已達到露點溫度，因此可透過冷凝之方式去除。

表 3-4 小型氣化模組之焦油去除效率

氣流流向		上流式	下流式
平均固相焦油濃度 (g/Nm ³)	爐出口	7.29	0.871
	排氣端	0.146	0.047
去除效率		98.0%	94.6%
平均氣相焦油濃度 (g/Nm ³)	爐出口	31.3	0.809
	排氣端	0.455	0.157
去除效率		98.6%	80.6%
平均總焦油濃度 (g/Nm ³)	爐出口	38.6	1.68
	排氣端	0.601	0.204
去除效率		98.4%	87.9%

然而需要強調的是，小型氣化模組因架構較大型氣化爐簡單，操作亦為批次系統，所產生之焦油量遠低於大型氣化爐尾氣中之焦油量。因此，在小型氣化模組之管線雖未因焦油凝結造成管線堵塞，但小型氣化爐出口之焦油濃度已十分顯著，若在大型氣化爐仍產生如此之焦油濃度，其焦油總量將十分可觀，進而亦可能造成後端管線的堵塞或設備的耗損。故如何降低尾氣中焦油的生成量，並設計適用之防制設備進行微粒及焦油的去除，對大型氣化爐是十分重要的。

另一方面，為進一步了解焦油組成，本研究將收集到之焦油，取適量以二氯甲烷稀釋後，以 GC/MS 進行分析，其結果如表 3-5 所示。

表 3-5 爐體尾氣焦油之組成

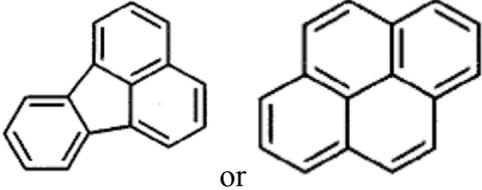
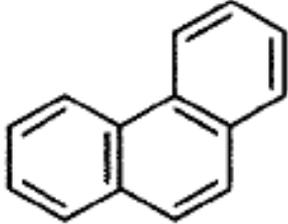
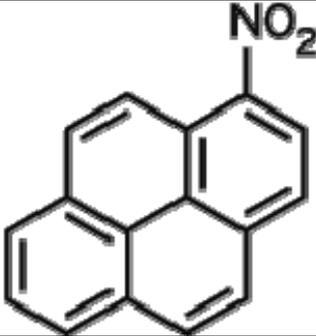
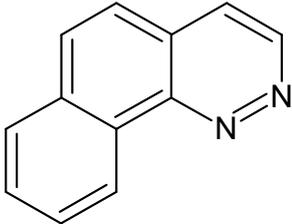
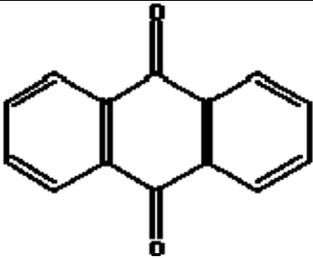
化合物	分子量	百分比	結構式
4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid	168	17.5%	
1,2,3-trimethoxy-5-methyl-Benzene	182	14.5%	
2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol	164	9.3%	
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone	162	5.5%	
Desaspidinol	210	4.3%	

表中所列之五種化合物為分佈比率較高之化合物，可發現均以單苯環類之化合物為主，且隨著分子量的增加而遞減。另由結果發現，不論是氣相或固相，其焦油樣品均以這五種化合物為主，總和分佈比例占所有可偵測物種的 50%（或更高）。有趣的是，若與取自大型氯化爐管道內沈積之固相樣品萃取得到之焦油進行比較（結果如表 3-6 所示），則可發現沈積物內主要以三環類之化合物為主，且物種分佈十分集中，最主要之物種為 Fluoranthene（或 Pyrene）及 Phenanthrene，兩者所占比率便高達 60% 以上。與直接採集自氣流中之焦油有明顯的不同。

實際上，於分析時亦可在煙道採樣之焦油樣品中發現表 3-6 之物種存在，然其所占比率大多僅有 2% 或更低。然透過高、低分子物種之特性進行推測，可輕易了解到高分子物種相較於低分子物種普遍具有較高之沸點與較低之蒸氣壓，因此較不易受高溫影響而脫附至氣流中，因此隨著長時間的累積，便使得高分子物種於管道沈積物中的濃度逐漸提高，也因此造成表 3-5 及表 3-6 兩者明顯之差異。

另一方面，本研究所使用的 DB-5MS 於分類上屬於低極性之管柱，因此對於同屬低極性之高分子物種（5 環以上之物種），容易停留於管柱內或需極長的時間與高溫下才可自管柱內流出，因此難以藉由單一管柱分析所有高低分子之物種。未來可嘗試使用不同極性與特性之管柱，進行更深入之焦油特性探討。

表 3-6 大型氣化爐管道沈積物之化學組成

化合物	分子量	百分比	結構式
Fluoranthene or Pyrene	202	34.52	 <p>Chemical structures of Fluoranthene and Pyrene are shown, separated by the word "or".</p>
Phenanthrene	178	34.31	 <p>Chemical structure of Phenanthrene is shown.</p>
1-Nitropyrene	247	9.9	 <p>Chemical structure of 1-Nitropyrene is shown, with a nitro group (NO₂) attached to the first ring.</p>
Benzo(h)cinnoline	180	5.16	 <p>Chemical structure of Benzo(h)cinnoline is shown, with a nitrogen atom in the fused ring system.</p> <p>(推測)</p>
9,10-Anthracenedione	208	3.93	 <p>Chemical structure of 9,10-Anthracenedione is shown, with two carbonyl groups (C=O) attached to the 9 and 10 positions of the anthracene ring.</p>

(三)模組產氣情形與焦油生成之關連性

本研究除進行焦油採樣外，核能研究所並提供氣化模組操作時尾氣中主要氣體組成之逐時變化趨勢，圖 3-1~圖 3-4 分別為採樣編號 B-1~B-4 於採樣期間尾氣中 H₂、CO、CO₂、CH₄ 及氣化爐下端溫度之變化情形。由於本研究之採樣工作乃由氧含量作為系統是否開始穩定產氣之依據，因此採樣工作前，需等待氧含量降至 0%，並穩定至少 1 分鐘後，乃開始採樣工作，因此在採樣過程中，氧的含量極低。

就變化趨勢來看，H₂、CO 及 CH₄ 之變化趨勢是相同的，三種氣體均為重要的合成氣產物，具有熱質高且能源利用效率高之氣體。在氣體組成方面，由圖中可見氣流中的主要組成以 CO 及 CO₂ 為主，因氧與生質物中的碳行不完全燃燒，進而產生具有可燃特性之 CO。就能源利用之角度來看，CO/CO_x ratio 可作為產氣效果優劣的指標之一。

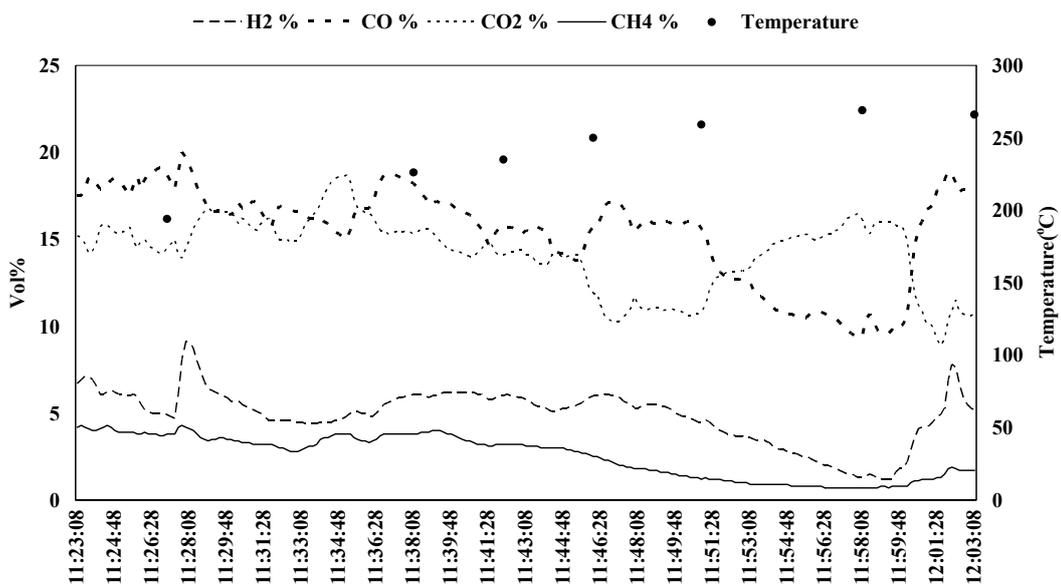


圖 3-1 採樣編號 B-1 採樣過程中尾氣主要氣體組成

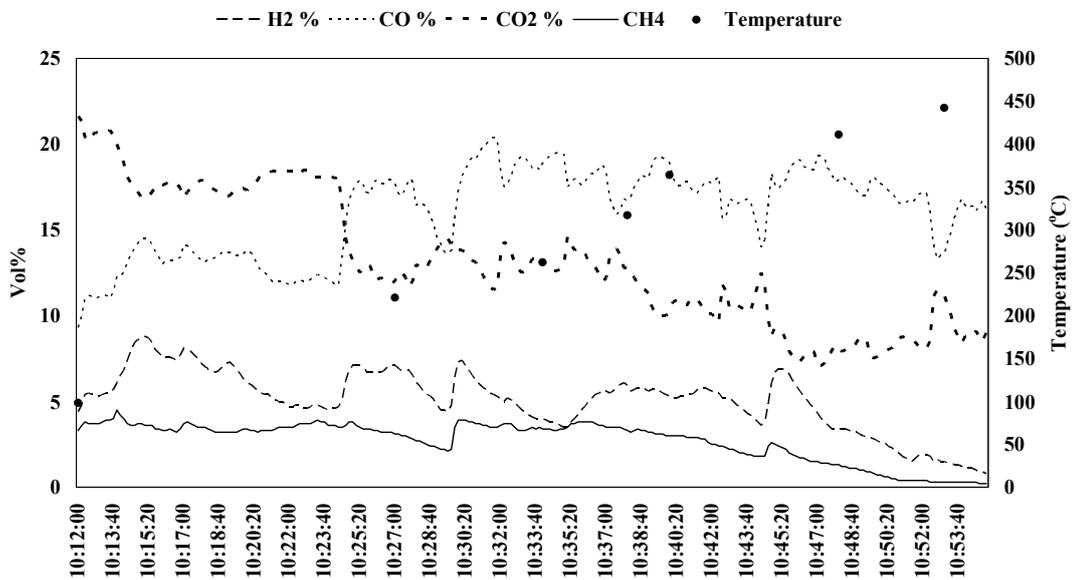


圖 3-2 採樣編號 B-2 採樣過程中尾氣主要氣體組成

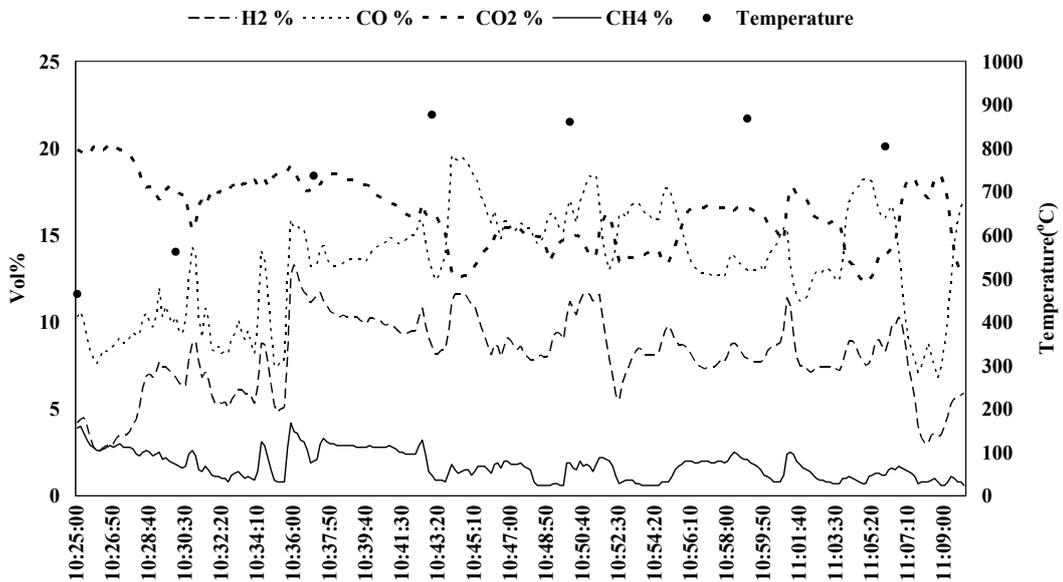


圖 3-3 採樣編號 B-3 採樣過程中尾氣主要氣體組成

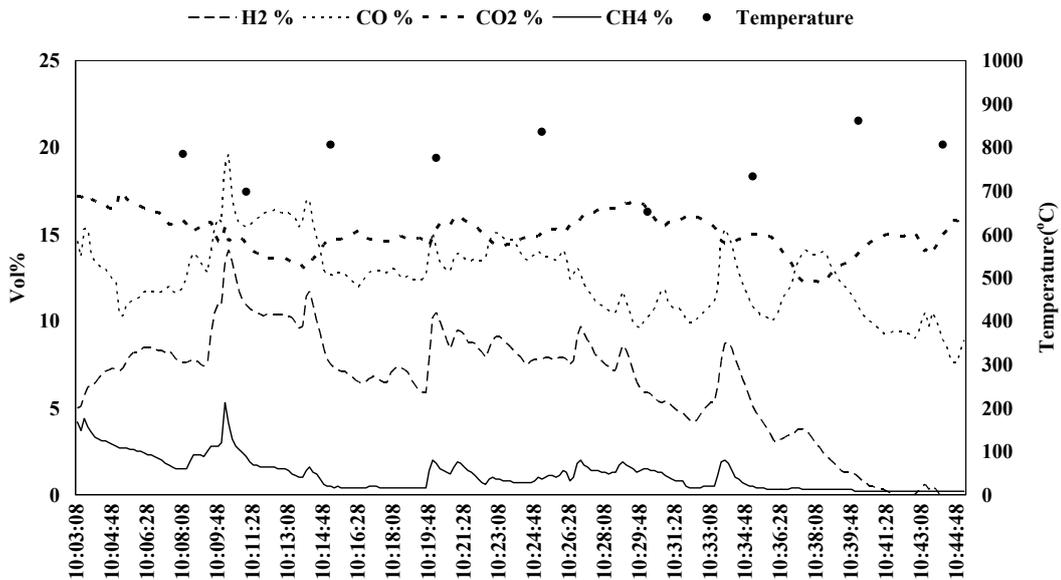


圖 3-4 採樣編號 B-4 採樣過程中尾氣主要氣體組成

圖 3-5 列出採樣編號 B-1~B-4 於採樣時尾氣中的 CO/CO_x ratio，由圖中發現不論是上流式（採樣編號 B-1 及 B-2）或下流式（採樣編號 B-3 及 B-4）， CO/CO_x ratio 均介於 0.4~0.6 之間，就平均值來看，上流式 CO/CO_x ratio 較高，B-1 及 B-2 分別為 0.52 及 0.56；下流式則略低，B-3 及 B-4 均為 0.45。此外， CH_4 亦是以上流式之產率較高。反觀 H_2 ，因與 CH_4 共同競爭 H 原子，故 H_2 產率在下流式操作時較上流式要高。然就同一批次來看，其逐時趨勢之變化是相同的，故 CO 、 H_2 及 CH_4 產率受系統操作參數之影響趨勢是相同的。

若比較溫度變化，則發現下流式之溫度遠高於上流式，然而對於產氣量似無顯著之影響。由圖 3-5 之採樣編號 B-2 中，雖可略為發現隨著溫度的提高， CO/CO_2 ratio 亦隨之提昇，但在 B-1、B-3 及 B-4 則未能發現該現象。顯示應另有其它重要之參數影響產氣效率。

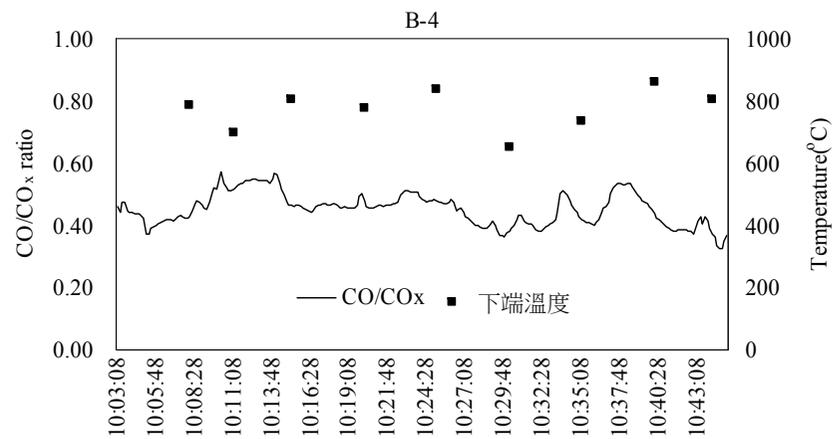
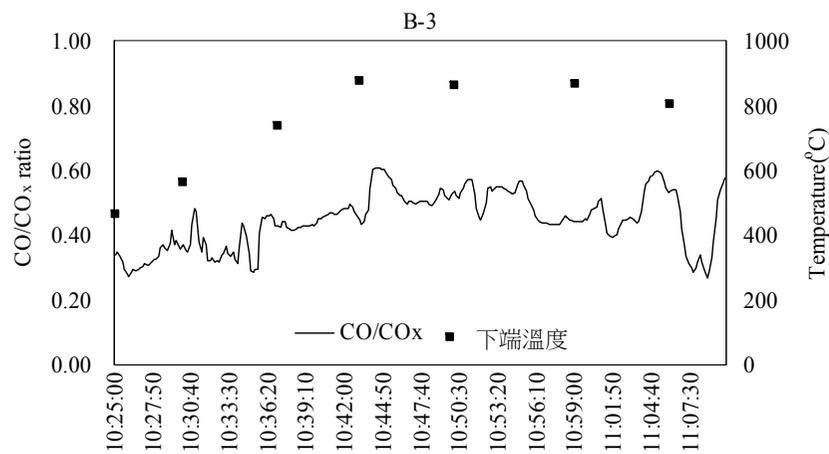
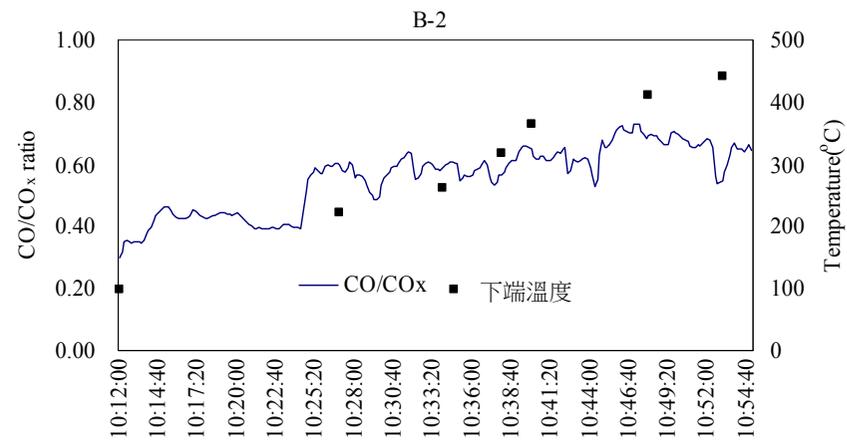
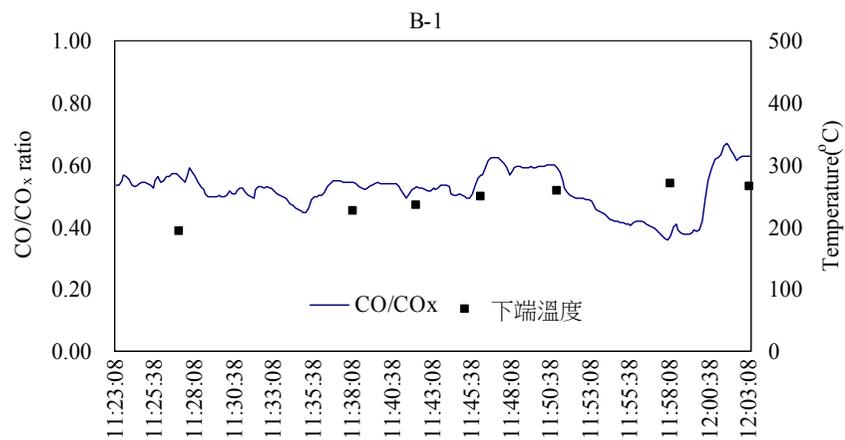


圖 3-5 採樣過程中 CO/CO_x ratio 尾氣主要氣體組成

然就最適化操作條件來看，則是十分難以決擇的。透過一連串的焦油採樣與氣化爐產氣結果比較，發現上流式具有略高下流式之產氣效率，且較低的爐溫亦表示降低系統操作上之危險性，然而尾氣含有較高濃度之焦油及水氣。反觀下流式操作之產氣效率僅略低於上流式，且尾氣中之焦油及水氣含量則顯著低於上流式操作，但高達 800°C 之操作溫度卻提高系統操作上的危險性。上流式與下流式兩者間應如何取捨？未來於系統改善上應如何突破？溫度之變化似非重要之參數，如何獲取更具決定性之參數，亦成為未來應必須掌握之重點。現恐難以現有之研究成果進行決定性之結論。

二、焦油的生成與控制

由前述已初步了解如何減少焦油生成並去除已生成之焦油，對於大型氣化爐而言，是十分重要的。

在減少焦油生成方面，由圖 2-16 可觀察到當生質物使用乾木塊時，焦油產率與操作溫度之相關性。操作溫度越高時，尾氣所產生之焦油量越少。Dufour et al. [21]則進一步量測不同產物隨著不同操作溫度之變化趨勢，其結果如圖 3-6 所示。圖中之溫度為反應器爐壁之溫度。由圖中發現當爐壁操作溫度為 800°C 時，具有最大之焦油產量，然後隨著溫度越高或越低，焦油濃度隨之減少，其它化合物(如 water、char 及 gases)在高於 800°C 的爐壁溫度操作狀態下，生成量沒有顯著的變化。在產氣方面(如圖 3-7 所示)，在氣化爐產生之氣體中，較為重要的氣體為 H₂、CO 及 CH₄ 等可燃性氣體，由圖中可見當爐壁溫度達 800°C 時，具有最高之 CO 產量，然而 H₂ 卻隨

著溫度的提高，其產量顯著提昇，且在該研究過程中發現不論爐壁溫度為何 CO₂ 產量均未有顯著改變。

然而值得一提的，雖然相關發表文獻均指出其產氣效率良好，但隨著生質物的不同、氣化爐的設計、載氣流量及操作溫度等的些微變動，均可能造成尾氣物種的顯著改變。由本研究之採樣結果即可發現，即便是使用相同批次的木料與模組操作參數，其尾氣中所獲致之焦油濃度仍有顯著之變化。因此上述學者之研究成果僅供本計畫參考，然對於核研所開發之模組，其產氣量及焦油產量，仍需進行更多之了解與討論，以逐步釐清模組特性，進而獲取較佳之操作條件。

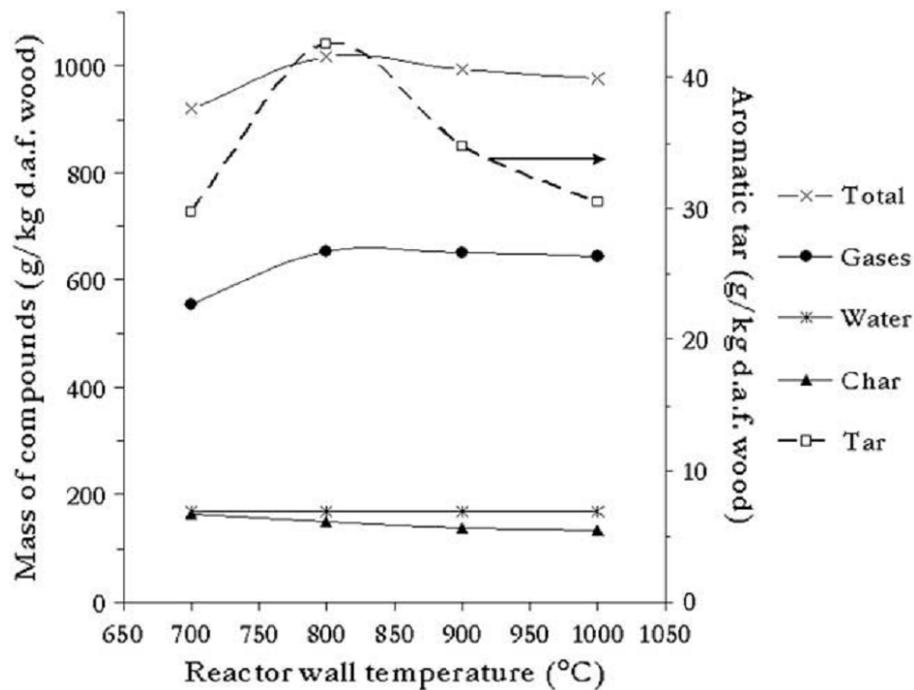


圖 3-6 不同操作溫度下單位生質物所產生之化合物組成[21]

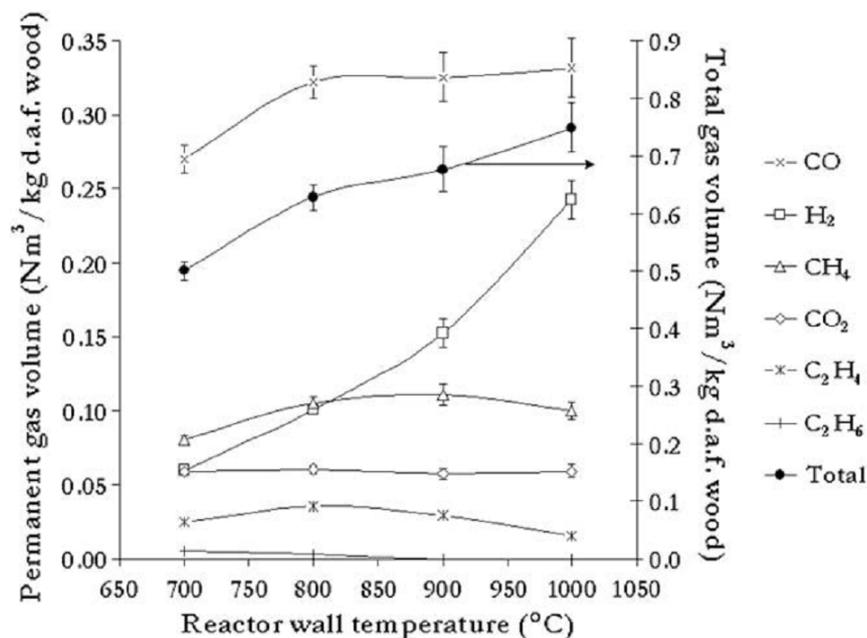


圖 3-7 不同操作溫度下各種生質氣物種之產氣體積[21]

就操作策略而言，若無法有效降低焦油之生成，則僅能「去除已生成之焦油」。此階段不外乎是透過空氣污染防制設備之設置，藉以控制氣化爐尾氣中已生成之焦油。Li and Suzuki [3]指出大部份之實驗室研究對於焦油轉化的方式主要為使用結構與焦油化合物相似之物種作為焦油替代物進行實驗室試驗，常用的物質有甲苯、萘 (naphthalene) ...等。但可預期的是這些物種較易去除，因此與實場氣化爐尾氣之情形仍有明顯的差異。

Hasler et al. [22]曾比較不同控制設備對不同焦油物種之去除效率，其結果如圖 3-8 所示。由圖中可發現不論是那一類型之焦油物種，Sand bed filter 之去除效率均是最高，其次為 Fabric filter，但對於水溶性高之有機殘餘物，水洗塔 (wash tower) 則較為適用。對於低沸點之酚類物質 fabric filter 之捕集效率較低。然而這些去除方式均屬於較傳統之物理去除機制。

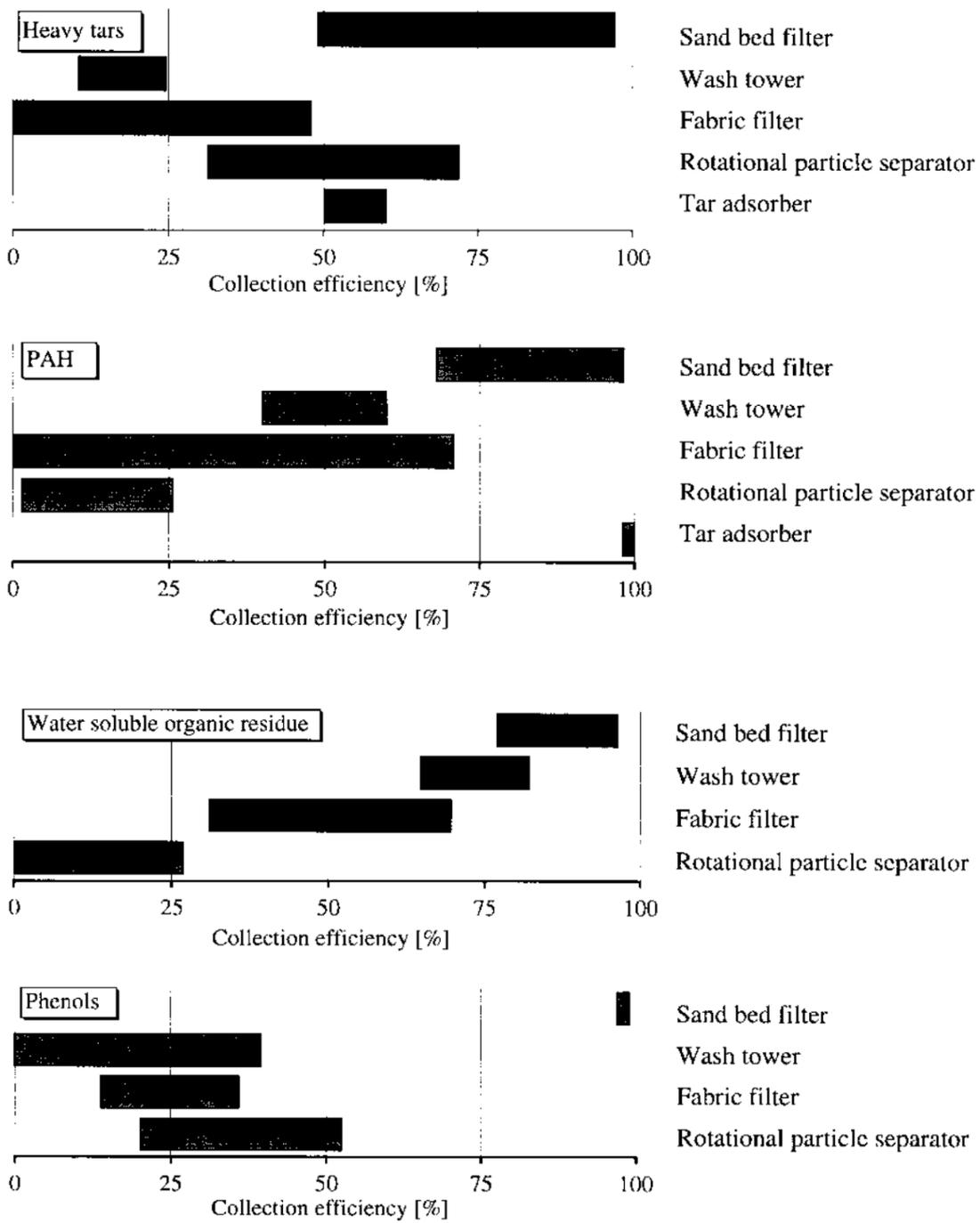


圖 3-8 不同設計對不同焦油類型之去除效率[21]

Han and Kim [23]整理焦油相關之控制技術與機制進行說明，以下針對該研究所收集與整理之資料進行簡單之介紹。

焦油之去除可分為物理法、熱轉化、觸媒轉化及電漿轉化等方法。

物理法較為常見的有洗滌器 (Scrubber)、濾布 (Filter)、旋風集塵器 (Cyclone) 及靜電集塵器 (Electrostatic precipitator, EP) 等。但因焦油具有黏稠特性，因此濾布及旋風集塵器等方式較不適用於焦油的去除。採用 Venturi scrubber (文氏洗滌器) 去除焦油之研究結果發現其去除效率隨著不同的操作條件有極大之落差，範圍介於 51%~91%[24]。Bridgwater [25]則指出洗滌器尾氣之焦油濃度應可低於 20~40 mg/Nm³。

EP 常見於火力電廠尾氣中的粒狀物去除。Paasen 將 EP 應用於上流式及下流式之氣化爐體，其結果指出對粉塵及焦油的去除效率分別超過 99%及介於 40~70%之間[26]。Dinkelbach 則使用濕式 EP 於英國某座氣化爐之焦油去除，實廠操作結果證實該系統可有效去除焦油，並維持穩定之長時間操作[27]。

在熱轉化 (或熱破壞) 方面，因研究所使用之溫度均超過 900°C[28]，Brandt 所使用之溫度更高達 1,200°C[29]，本研究認為不符合經濟效應，因此不深入介紹。

在觸媒破壞方面，Sutton et al. [30]指出觸媒應具有下述之七大特性：

1. 應有效去除焦油。
2. 若希望產生合成氣，則觸媒應具有轉化甲烷之能力。
3. 觸媒必需能夠承擔在預期情形下之合成氣操作條件。

4. 觸媒必需能夠承受高含碳量或燒結造成之失活現象。
5. 觸媒應具有容易再生之特性，並重覆使用。
6. 觸媒硬度應夠高。
7. 觸媒成本應越低越好。

觸媒去除焦油之研究，迄今主要以三種類型之觸媒為主，分別為：dolomite catalyst、alkali metal catalyst 及 nickel catalyst，簡述如后：

Dolomite catalyst 乃由白雲石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)所組成。Simell and Kurkela [31]比較數種不同之金屬氧化物對甲苯之去除能力由大至小為： $\text{CaO} > \text{CaMg}(\text{O})_2 > \text{MgO} > \text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CaMg}(\text{O})_2$ 乃將 Dolomite 煅燒後之產物)。Devi [32-34]則是將 Dolomite 經過 Olivine (橄欖石) 之處理後，Dolomite 對萘的去除能力由 46% 提昇至 80%。但不論如何進行試驗，Zhang [35]指出 Dolomite 對焦油 (或模擬焦油) 之去除效率均難以超過 90%~95%。

常見的 Alkali metal catalyst 有 K_2CO_3 及 Na_2CO_3 。Mishima et al. [36]比較不同鹼土金屬觸媒於 800°C 下之活性大小為 $\text{Na} > \text{Li} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ 。

鎳基觸媒 (Ni-based catalyst) 常見於石化工業的石油腦 (naphtha) 及甲烷 (methane) 的轉化，已有許多商用觸媒被應用於實場上。Zhang et al. [37]比較三種商用鎳基觸媒對焦油的轉化效率，其結果發現對高分子焦油之破壞效率超過 99%，更可提昇氫氣的產率達 6~11% (體積比率，乾基)，效果顯著。

Engelen et al. [38]及 Ma et al. [39]更發展含鎳基觸媒之觸媒

濾布，研究中使用含有 2.5 wt% Al_2O_3 、1.0 wt% Ni 及 0.5 wt% MgO 觸媒的濾布處理含有萘及苯(作為焦油的替代物)的合成氣流(50 vol% N_2 、12 vol% CO、10 vol% H_2 、11 vol% CO_2 、12 vol% H_2O 、5 vol% CH_4 及 0~200 ppm H_2S)，結果指出在 850°C 下之轉化效率高達 99% (過濾速度為 2 cm/s)。然而溫度之影響十分顯著，若操作在 800°C 時，則去除效率僅有 77%。另一方面， H_2S 亦有顯著之影響。當使用含鎳-鈣觸媒 (1 wt% / 0.5 wt%) 的濾布時，苯之轉化效率 (900°C) 在 H_2S 濃度為 50、100 及 200 ppm 時分別為 98%、78% 及 57%。

除了觸媒以外，電漿技術則是較為新穎之技術之一。Nair 研究團隊使用電暈放電 (Corona plasma) 技術嘗試去除氣流中之模擬焦油物質 [40-43]。圖 3-9 為溫度與能量密度對合成氣中萘去除之影響。由圖中可知隨著溫度提昇與能量密度的增加，萘的去除效率亦隨之提昇。此結果與 Pemem [44] 運用 Gliding-arc 方法去除焦油所獲致之結果相同。Han and Kim [23] 則指出電漿技術最大之優勢在於可操作於高溫狀態下，可直接對模組或實場進行煙道氣改善工程。

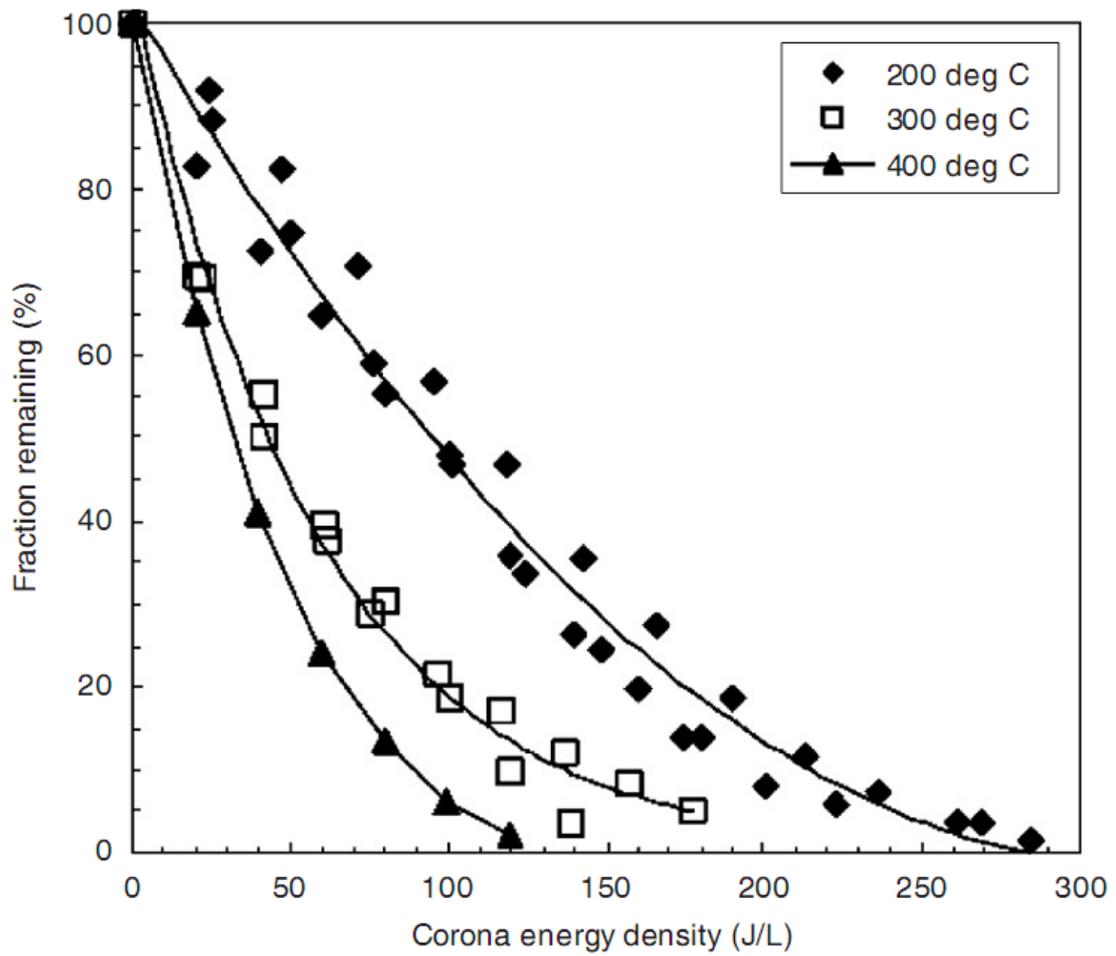


圖 3-9 溫度與能量密度對合成氣中萘去除之影響[43]

肆、結論與建議

透過實際採樣及文獻整理，研究結果明確指出氣化爐雖可產生具有高能源價值之氣體，然而對於尾氣中之焦油生成現象及系統之操作穩定性，仍有許多待克服之問題需進一步努力。本研究乃一基礎特性研究，希冀透過本研究之資料收集與模組採樣調查，對氣化模組之改進與未來焦油減量有所助益。茲整理歸納本計畫之初步結論，並建議可能之努力方向如下：

結論：

1. 本研究成功建立氣化焦油線上採樣分析設備與技術，並實際用於本研究案的採樣分析工作。本研究測試了 Cooled Probe 及 Filter/Condenser 兩種焦油採樣方法，兩者差異在 5% 範圍內，顯示兩種方法皆為可行。本研究建議使用 Filter/Condenser 方法，因為此法同時提供固相、氣相的焦油組成，資訊較為豐富。本研究所建立的採樣方法與設備，已在這一年合作過程中傳授核研所，若後續需要協助，我們樂意提供協助。
2. 採樣結果，下流式操作模式的焦油濃度為 $1.7 \pm 1.3 \text{ g/Nm}^3$ ，上流式為 $38.6 \pm 32.4 \text{ g/Nm}^3$ ，下流式氣化爐的焦油濃度明顯遠低於上流式，此結果與文獻相符。另一方面，根據經濟部 98 年能源白皮書指出，氣化焦油濃度目標為 $<10 \text{ g/Nm}^3$ ；再者工研院目前的研究須利用觸媒方可將焦油濃度降至上述目標，核研所的電漿氣化爐，若採用下流式操作模式，已可符合經濟部規範，乃核研所電漿氣化爐之優勢。

建議：

1. 大型氣化爐因操作複雜，且所需人力較大，於本計畫僅進行採樣乙次，取得氣固相樣品及管道沈積物樣品共計 4 個。自八月開始進行設備改善後，便無機會進行大型氣化爐焦油及產氣之實際採樣，實為可惜。考慮未來實廠化之目標，未來有機會仍應持續以大型氣化爐為採樣標的進行規劃，提高未來研發與市場化之可行性。
2. 本研究中雖已證實核能研究所使用之氣化模組可使用濾紙進行採樣。然而在本計畫執行過程中，模組仍僅操作在微正壓或微負壓之條件。未來若需進行高壓氣化系統之採樣，則採樣系統需改用不銹鋼材質之衝擊瓶或收集系統，方可在不使用調壓器之狀態下，進行高濃度之焦油採樣。
3. 焦油成份複雜，本研究以 GC/MS 搭配 DB-5MS 管柱，分析可能之焦油成份，初步結果顯示在氣化爐尾氣所採集到之焦油樣品以單環類之芳香族為主，管道沈積物則以 3~4 環之芳香族為主，然而對於更高環數之化合物，難以藉由單一管柱完全掌握。未來應持續了解不同化合物之組成，並進一步嘗試焦油物種之定量，以作為氣化爐操作優劣之參考。

伍、參考文獻

1. Oesch, P., Leppämäki, E. and Ståhlberg, P., “Sampling and Characterization of High-Molecular-Weight Polyaromatic Tar Compounds Formed in the Pressurized Fluidized-Bed Gasification of Biomass”, *Fuel*, Vol. 75, pp. 1406-1412 (1996).
2. Hasler, P., Nussbaumer, T., “Sampling and Analysis of Particles and Tars from Biomass Gasifiers”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 18, pp. 61-66 (2000).
3. Li, C. and Suzuki, K., “Tar Property, Analysis, Reforming Mechanism and Model for Biomass Gasification – An Overview”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, pp. 594-604 (2009).
4. Phuphuakrat, T., Namioka, T. and Yoshikawa, K., “Tar Removal from Biomass Pyrolysis Gas in Two-Step Function of Decomposition and Adsorption”, *Applied Energy*, Vol. 87, pp. 2203-2211 (2010).
5. Qin, Y. H., Feng, J. And Li, W. Y., “Formation of Tar and Its Characterization during Air-Steam Gasification of Sawdust in a Fluidized Bed Reactor”, *Fuel*, Vol. 89, pp. 1344-1347(2010).
6. Brage, C., Yu, Q., Chen, G. And Sjöström, K., “Tar Evolution Profiles Obtained from Gasification of Biomass and Coal”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 18, pp. 87-91 (2000).
7. Milne, T. A., Evans, R. J., Abatzoglou, N., “Biomass Gasifier ‘Tars’: Their Nature, Formation, Destruction, and Tolerance Limits in Energy Conversion Devices”, *Proceedings of the 3rd biomass conference of the Americas*, Vol. 1, pp. 729-738 (1997).
8. Elliott, D. C., “Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils”, *Proceedings of the ACS*

- Symposium Series 376: Pyrolysis Oils from Biomass* (1988).
9. Milne, T. A., Evans, R. J. and Abatzoglou, N., “Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation, and Conversion”, NREL/TP-570-25357 (1998).
 10. Baker, E. G., Brown, M. D., Elliott, D. C. and Mudge, L. K., “Characterization and Treatment of Tars from Biomass Gasifiers”, *AIChE Summer National Meeting*, pp. 1–11 (1988).
 11. Maniatis, K. and Beenackers, A. A. C. M., “Tar Protocols. IEA Bioenergy Gasification Task”, *Biomass and Bioenergy*, Vol 18, pp. 1-4 (2000).
 12. Sousa, L. C. R., “Gasification of Wood, Urban Wastewood (Altholz) and Other Wastes in a Fluidised Bed Reactor”, *Technische Wissenschaften ETH Zurich* (2001).
 13. Anna, P., Sylwester, K. and Wlodzimierz, B., “Effect of Operating Conditions on Tar and Gas Composition in High Temperature Air/Steam Gasification (HTAG) of Plastic Containing Waste”, *Fuel Process Technology*, Vol. 87, pp. 223-233 (2006).
 14. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Polling, B. E., “The Properties of Gases & Liquids”, 4th edit, McGraw-Hill, (1988).
 15. Bergman, P. C. A., Paasen, V. B. and Boerrigter, H., “The Novel “OLGA” Technology for Complete Tar Removal from Biomass Producer Gas”, *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, Expert Meeting, France (2002).
 16. Kevin Attra Courtesy of Buck Scientific Inc., “Ultra-Sensitive Coal Tar Distillate Analysis by GC-PID”, *Originally Published*, <http://www.environmental-expert.com>, 2006.
 17. Aygun, F., Demirci, A. and Ozcimder, M., “Liquid Chromatographic Method for the Determination of Benzo[a]pyrene in Filter Tar of

- Turkish Cigarettes”, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, Vol. 44, pp. 1488-1490 (1996).
18. Alben, K., “Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Chlorination Effects on Commercial Coal-Tar Leachate”, *Analysis Chemistry*, Vol. 52, pp. 1825-1828 (1980).
 19. Zhang, C., Zhang, X., Yang, J. and Liu, Z., “Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Heavy Products Derived from Coal and Petroleum by High Performance Liquid Chromatography”, *Journal of Chromatogram A*, Vol. 1167, pp. 171-177 (2007).
 20. Karellas, S. and Karl, J., “Analysis of the Product Gas from Biomass Gasification by Means of Laser Spectroscopy”, *Optics and Lasers in Engineering*, Vol. 45, pp. 935-946 (2007).
 21. Dufour, A., Girods, P., Masson, E., Rogaume, Y. and Zoulalian, A., “Synthesis Gas Production by Biomass Pyrolysis: Effect of Reactor Temperature on Product Distribution”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 1726-1734 (2009).
 22. Hasler, P., Morf, P., Bühler, R. and Nussbaumer, T., “Gas Cleaning and Waste Water Treatment for Small Scale Biomass Gasifiers”, Swiss Federal Office of Energy, Swiss Federal Office for Education and Science, 1998.
 23. Han, J. and Kim, H., “The Reduction and Control Technology of Tar during Biomass Gasification/Pyrolysis: An Overview”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 12, pp. 397-416 (2008).
 24. Hasler, P., “Evaluation of Gas Cleaning Technologies for Small Scale Biomass Gasifiers”, Swiss Federal Office of Energy and Swiss Federal Office for Education and Science, 1997.
 25. Bridgwater, A. V., “The Technical and Economic Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation”, *Fuel*, Vol. 74, pp.

- 631-653 (1995).
26. Paasen, S. V. B., Rabou, “Tar Removal with Wet ESP: Parametric Study”, The Second world conference and technology exhibition on biomass for energy, industry and climate Protection, pp. 205-210 (2004).
 27. Dinkelbach, L., “GASREIniging En Prime Mover Design: Fase A: Realisatie En Beproeving van een Basisconfiguratie Ten Behoeve van Biomassa Warmte-Kracht Koppeling”, Report ECN: ECN-C-00-084, 2000.
 28. Houben, M. P., “Analysis of Tar Removal in a Partial Oxidation Burner”, The dissertation of Eindhoven University, 2004.
 29. Brandt, P., “Decomposition of Tar in Gas from Updraft Gasifier by Thermal Cracking”, Proceedings of the First World Conference on Biomass for Energy and Industry, 2000.
 30. Sutton, D., Kelleher, B. and Ross, J. R. H., “Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification”, *Fuel Process Technology*, Vol. 73, pp. 155-173 (2001).
 31. Simell, P. and Kurkela, E., “Tar Removal from Gasification Gas in Biomass Gasification and Pyrolysis”, CPL Press, 1997.
 32. Devi, L., “Catalytic Removal of Biomass Tar: Olivin as Prospective in Bed Catalyst for Fluidized Bed Biomass Gasifiers”, The dissertation of Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
 33. Devi, L., Ptasinski, K. J., Janssen, F. J. J. G. and Van Paasen, S. V. B., “Catalytic Decomposition of Biomass Tars: Use of Dolomite and Untreated Olivine”, *Renewable Energy*, Vol. 30, pp. 565-587 (2005).
 34. Devi, L., Ptasinski, K. J. and Janssen, F. J. J. G., “Pretreated Olivine as Tar Removal Catalyst for Biomass Gasifiers: Investigation Using Naphthalene as Model Biomass Tar”, *Fuel Process Technology*, Vol.

- 86, pp. 707-730 (2005).
35. Zhang, X., “The Mechanism of Tar Cracking by Catalyst and the Gasification of Biomass”, The dissertation of Zhejiang University (China), 2003.
 36. Mishima, M., Suzuki, T. and Watanabe, Y., “Steam Gasification of Oil Coke Catalyzed by Alkali Metal Hydridotetracarbonylferrates: Effects of Alkali Metal Cations”, *Fuel Process Technology*, Vol. 16, pp. 45-53 (1987).
 37. Zhang, R., Brown, R. C., Suby, A. and Cummer, K., “Catalytic Destruction of Tar in Biomass Derived Producer Gas”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 45, pp. 995-1014 (2004).
 38. Engelen, K., Zhang, Y., Draelants, D. J. and Baron, G. V., “A Novel Catalytic Filter for Tar removal from Biomass Gasification Gas: Improvement of the Catalytic Activity in Presence of H₂S”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 665-670 (2003).
 39. Ma, L., Verelst, H. and Baron, G. V., “Integrated High Temperature Gas Cleaning: Tar Removal in Biomass Gasification with a Catalytic Filter”, *Catalysis Today*, Vol. 105, pp. 729-734 (2005).
 40. Nair, S. A., Yan, K., Pemen, A. J. M., Winands, G. J. J., van Gompela, F. M., van Leukena, H. E. M., van Heescha, E. J. M., Ptasinskib, K. J. and Drinkenburgb, A. A. H., “A High-Temperature Pulsed Corona Plasma System for Fuel Gas Cleaning”, *Journal of Electrostatics*, Vol. 61, pp. 117-127 (2004).
 41. Nair, S. A., “Corona Plasma for Tar Removal”, The dissertation of Eindhoven University of Technology, 2004.
 42. Nair, S. A., Yan, K., Safitri, A. and Pemen, A. J. M., “Streamer Corona Plasma for Fuel Gas Cleaning: Comparison of Energization Techniques”, *Journal of Electrostatics*, Vol. 63, pp. 1105-1114

(2005).

43. Nair, S. A., Yan, K., Safitri, A. and Pemen, A. J. M., “Tar Removal from Biomass-Derived Fuel Gas by Pulsed Corona Discharges” *Fuel Process Technology*, Vol. 84, pp. 161-173 (2003).
44. Pemen, A. J. M., “Conditioning of Biomass Derived Fuel Gas Using Plasma Techniques”, 12th European conference on biomass for energy, industry and climate protection, 2002.