

Teren uit pyrolyse en vergassing van biomassa en reststromen

Definities, vorming, eigenschappen, en bemonstering en analyse

J.P.A. Neeft

Revisies		
A		
B		
Opgesteld door: J.P.A. Neeft	Goedgekeurd door: J. Prij	ECN-Biomassa Werkeenheid: Chemische en Fysische Processen
Geverifieerd door: J.H.A. Kiel	Vrijgegeven door: H.J. Veringa	

VERANTWOORDING

Dit rapport is gemaakt als onderdeel van de Engine projecten "Cascade inzet biomassa" (1998, projectnummer 7.2111) en "Teervrij biomassa stookgas" (1999, projectnummer 7.2150). Het onderliggende rapport ECN-C--99-102 is een update en tevens openbare versie van het rapport ECN-CX--98-088.

ABSTRACT

Tars from the pyrolysis or gasification of biomass can cause a problem when pyrolysis or gasification gases are used in gas engines or gas turbines. Therefore, knowledge on tars is indispensable when integral pyrolysis or gasification installations are to be developed.

This report summarises knowledge on tars. A literature study has been performed towards the definition, formation, properties, sampling and analysis of biomass tars. Knowledge on coal tars is included in this report whenever this knowledge is applicable to biomass tars.

Definition of tars

A general definition of tars is "all hydrocarbons that are liquid at standard temperature and pressure". Recently, in an EU/IEA/DOE meeting a number of experts has come to a more specific definition of tars from biomass:

Tar = all organic contaminants with a molecular weight larger than benzene

Formation of tars

The formation of tars is inherent to the thermal decomposition of large, organic and solid fuel particles. During the thermal conversion of biomass, initially primary tars are formed (compounds such as levoglucosan and coniferyl alcohol), which are fragments of the original biomass. The primary tars decompose into secondary tars (compounds such as phenols en cresols). At high temperatures and/or long residence times, these secondary tars are converted into tertiary tars. Tertiary tars are subdivided into condensed tertiary tars (aromatic hydrocarbons or polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH's) such as benzene, naphthalene, pyrene) and alkylated tertiary tars (methyl-, ethyl-derivates of condensed tertiary tars).

With respect to pyrolysis processes, more tar is formed in fast and flash pyrolysis processes than in conventional (slow) pyrolysis processes. The flash processes yield primary and secondary tars, the fast and conventional pyrolysis processes yield secondary tars. In gasification processes the type of process determines to a large extent how much tar is formed. Biomass gasification in downdraft and cross-flow fixed-bed gasifiers results in low tar concentrations of 0,01 to 10 g/m_n³. Biomass gasification in bubbling and circulating fluidised bed gasifiers results in the formation of intermediate tar concentrations of 1-50 g/m_n³, whereas updraft fixed bed gasifiers yield high tar concentrations of 10-200 g/m_n³.

Chemical and physical properties of tars

Tars differ in chemical composition (C, H, N and O concentrations), which results in different O/C and H/C ratios. Primary tars (fast pyrolysis and entrained flow gasification) have the highest O/C and H/C ratios of 0.2-1.0 and 1.2-2.2, respectively. Tars from fixed-bed gasifiers

have lower values of 0.2-0.3 and 0.6-1.5, respectively. Fluidised bed gasifier tars have the lowest O/C and H/C ratios of 0.05-0.1 and 0.6-1.1, respectively.

Differences between the varying types of tars can also be found in values for the combustion enthalpy, which varies from 20 - 40 MJ/kg, in values for the viscosity (range 10-27000 cps), density (range 1.13-1.27 kg/dm³) and acidity (range pH of 2-7).

Tars are harmful for human health; they are irritating for the skin and can cause skin and lung cancer after exposure to high concentrations for a long period of time.

Sampling and analysis

Several institutes have developed methods for the sampling and analysis of tars. The sampling methods are based on condensation, absorption and adsorption and are briefly described in this report. Analysis can be performed on-line, which is however hardly ever done, and off-line. Two on-line analysis methods for tars that are under development are based on mass spectrometry and on a flame ionisation detector. Off-line analysis methods are most commonly used, such as (i) evaporation or distillation of the solvent followed by gravimetric detection; (ii) gas chromatographic detection; (iii) a 'Total Organic Carbon (TOC) Analyser'; or (iv) 'Size Exclusion Chromatography'.

Recently, two standard methods (Protocols) have been proposed by a group of EU/IEA/DOE-experts in order to define a reference for tar measurement, in particular for the measurement of tars on which important (financial) decisions are based. One protocol has been developed for small biomass gasifiers that allow sampling at a low temperature (*i.e.* fixed bed gasifier systems where sampling can be performed after the scrubber and upstream of the gas engine). The other protocol has been developed for large-scale gasifiers (*i.e.* fluidised bed gasifiers where sampling is performed at high temperature and possibly at a high pressure). Both protocols are based on absorption of tars in a solvent (dichloromethane), followed by gravimetric and/or gas chromatographic analysis of the tars.

TREFWOORDEN

Afval
Bemonstering en analyse
Biomassa
Pyrolyse
Teren
Vergassing

INHOUD

SAMENVATTING	7
1. INLEIDING	9
1.1 Achtergrond	9
1.2 Beperkingen	9
1.3 Leeswijzer	10
2. DEFINITIES	11
2.1 Definitie van teren: algemene definitie	11
2.2 Definitie van teren: lichte, zware en gravimetrische teren	12
2.2.1 Samenstelling en definitie van lichte teren	12
2.2.2 Definitie van zware teren en “gravimetrische teren”	13
2.2.3 Samenstelling van zware teren	14
2.3 Verschillen en overeenkomsten tussen teren en pyrolyse- of bio-olie	15
2.4 Overige definities en afkortingen	15
3. VORMING EN AFBRAAK VAN TEREN	17
3.1 Ontstaansmechanisme van teren	17
3.1.1 Vorming van primaire teren	17
3.1.2 Vorming van secundaire en tertiaire teren	18
3.1.3 Primaire en secundaire kraakreacties	19
3.1.4 Lage en hoge temperatuur teren	20
3.2 Biochemische samenstelling en invloed op teervorming	20
3.2.1 Biochemische samenstelling van biomassa	20
3.2.2 Invloed van biochemische samenstelling op teervorming	21
3.3 Vorming van teren in thermische conversieprocessen	21
3.3.1 Teergehaltes in pyrolyseprocessen	22
3.3.2 Teergehaltes in vergassingsprocessen	23
4. CHEMISCHE EN FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN TEREN	27
4.1 Chemische samenstelling	27
4.1.1 Elementaire samenstelling	27
4.1.2 Verbrandingsenthalpie	29
4.2 Fysische eigenschappen van teren	30
4.2.1 Viscositeit	30
4.2.2 Dichtheid	31
4.2.3 Zuurgraad	31
4.3 Schadelijkheid van teren voor de menselijke gezondheid	31

5.	BEMONSTERING EN ANALYSE VAN TEREN	33
5.1	Bemonstering en analyse van teren in het verleden	33
5.2	Ontwikkeling van een protocol voor bemonstering en analyse van biomassa teren	33
5.3	Overzicht van bemonsteringsmethoden van biomassa teren	34
5.3.1	Bemonstering van teren middels condensatie	34
5.3.2	Bemonstering van teren middels absorptie in een vloeistof	37
5.3.3	Bemonstering van teren middels adsorptie aan een vaste stof	38
5.3.4	Standaard 'hardware' bij bemonstering van teren	39
5.4	'Off-line' analysemethoden voor teren	41
5.4.1	Analyse van teren via gravimetrische bepaling	42
5.4.2	Analyse van teren met gas- of vloeistofchromatografie	42
5.4.3	Analyse van teren met een Total Organic Carbon (TOC) Analyzer	43
5.4.4	Analyse van teren met 'Size Exclusion Chromatography' (SEC)	44
5.4.5	Problemen bij de opwerking en bij de analyse van teermonsters	44
5.5	'On-line' analysemethoden voor teren	45
5.5.1	On-line massaspectrometrie	45
5.5.2	On-line Flame Ionisation Detector (FID)	46
5.6	Protocollen voor bemonstering en analyse van teren	47
6.	CONCLUSIES	49
	LITERATUUR	51
	BIJLAGE 1 LIJST MET GEHANTEERDE AFKORTINGEN	57
	BIJLAGE 2 ENKELE GEHANTEERDE DEFINITIES VAN TEER	59
	BIJLAGE 3 NAMEN EN STRUCTUURFORMULES VAN BIOMASSA (TEER)VERBINDINGEN	61
	BIJLAGE 4 SNELHEID VAN VERLIES VAN MOGELIJKE OPLOSMIDDELEN VIA VERDAMPING ALS FUNCTIE VAN MONSTERNAMETEMPERATUUR	67

SAMENVATTING

Teren die ontstaan bij de pyrolyse of vergassing van biomassa vormen mogelijk een probleem bij het toepassen van de pyrolyse- of stookgassen in gasmotoren en gasturbines. Kennis over teren is daarom onontbeerlijk in de ontwikkeling van integrale installaties voor pyrolyse en vergassing van biomassa.

Dit rapport beoogt reeds beschikbare kennis samen te vatten. Hiertoe is een literatuurstudie verricht naar de definitie, vorming, eigenschappen en de bemonstering en analyse van biomassa teren. In een later rapport volgt een overzicht van kennis over thermische en katalytische afbraak van teren. Waar kennis over teren uit kolen toepasbaar is op biomassa teren, is deze kennis in dit rapport opgenomen.

Definitie van teren

Een algemene definitie van teer is “alle bij standaardtemperatuur en -druk vloeibare koolwaterstoffen”. Een aantal experts is onlangs in EU/IEA/DOE-verband tot een meer specifieke definitie van teren uit biomassa vergassing gekomen:

Teer = organische verontreinigingen met een molecuulgewicht groter dan benzeen

Deze definitie is niet compleet. Echter, iedereen die met biomassa teren werkt, snapt (ongeveer) wat er mee wordt bedoeld. De interpretatie van de auteur van dit rapport is: alle in biomassa voorkomende C_xH_y -verbindingen met een moleculmassa groter dan 78 g/mol en mogelijk met hetero-atomen (N, O, S) en F-, Cl-, Br-, en I-atomen, die als molecuul kunnen worden opgevat (dus geen roet en char).

Verder worden definities gegeven voor lichte teren, zware teren en gravimetrische teren.

Vorming van teren

De vorming van teren is inherent aan de thermische afbraak van grote, organische en vaste brandstofdeeltjes. Tijdens thermische conversie van biomassa ontstaan in eerste instantie primaire teren (verbindingen als levoglucosan en coniferyl alcohol) als brokstukken van de oorspronkelijke biomassa. De primaire teren ontleden tot secundaire teren (verbindingen als fenolen en cresolen). Deze worden bij hoge temperatuur en/of lange verblijftijden omgezet in tertiaire teren, die worden onderscheiden in gecondenseerde tertiaire teren (aromatische koolwaterstoffen of polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) als benzeen, naftaleen, pyreen) en gealkyleerde tertiaire teren (de methyl-, ethyl- etc. derivaten van gecondenseerde tertiaire teren).

In pyrolyseprocessen ontstaan meer teren in snelle of 'flash' pyrolyseprocessen dan in conventionele ('langzame') pyrolyseprocessen. De 'flash' pyrolyseprocessen leveren alleen primaire en secundaire teren. In vergassingsprocessen bepaalt het type proces in sterke mate hoeveel teren ontstaan; vastbed downdraft en crossflow vergassers leveren lage teerconcentraties van 0,01-10 g/m³, bubbelend en circulerend wervelbed vergassers resulteren in middelhoge teerconcentraties van 1-50 g/m³ en vastbed updraft vergassers leiden tot erg hoge teerconcentraties van 10-200 g/m³.

Chemische en fysische eigenschappen van teren

Teren verschillen in chemische samenstelling (concentraties C, H, N en O), waardoor de O/C en H/C verhoudingen verschillen. Primaire teren (fast pyrolyse en entrained flow vergassing) bezitten de hoogste O/C en H/C verhouding van respectievelijk 0,2-1,0 en 1,2-2,2, gevolgd door

teren uit vastbedvergassers met 0,2-0,3 respectievelijk 0,6-1,5. Wervelbed bed vergassers leveren teren met een lage O/C en H/C verhouding van respectievelijk 0,05-0,1 en 0,6-1,1.

Verschillen tussen de diverse typen teren worden ook gevonden in de waarden voor de verbrandingsenthalpie (range 20 - 40 MJ/kg), viscositeit (range 10 - 27.000 cps), dichtheid (range 1,13 - 1,27 kg/dm³) en zuurgraad (range in pH van 2 - 7).

Teren zijn schadelijk voor de gezondheid; ze zijn irriterend voor de huid en kunnen huid- en longkanker veroorzaken bij langdurige blootstelling aan hoge concentraties.

Bemonstering en analyse

Bij diverse instituten zijn methoden ontwikkeld voor de bemonstering en analyse van teren. De bemonsteringsmethoden zijn gebaseerd op condensatie, absorptie of adsorptie en worden in dit rapport summier beschreven. Analyse vindt aansluitend plaats met een van de volgende methoden: (i) afdampen of destillatie van het oplosmiddel gevolgd door gravimetrische bepaling; (ii) gaschromatografische bepaling; (iii) een 'Total Organic Carbon (TOC) Analyzer'; of (iv) 'Size Exclusion Chromatography'.

Naast deze methoden waarin de teren worden bemonsterd en off-line worden geanalyseerd, worden er ook een tweetal on-line analysemethoden voor teren ontwikkeld, de ene op basis van massaspectrometrie, de andere op basis van een vlamionisatie detector.

In EU/IEA/DOE-verband is onlangs een tweetal methoden ontwikkeld voor bemonstering en analyse van teren. Deze methoden zijn als 'teerprotocollen' gepubliceerd. Dit is gedaan vanuit de behoefte aan referentie teermetingen, met name wanneer belangrijke (financiële) consequenties aan deze metingen zijn verbonden. Een van de protocollen is voor kleine biomassa vergassers waar bij lage temperatuur kan worden bemonsterd (achter de gaswasser en voor een gasmotor van een vastbed vergasser systeem), het andere protocol is ontwikkeld voor grootschaliger vergassers (fluide bed vergassers, monsternamen bij hoge temperatuur en mogelijk bij hoge druk). De beide protocollen zijn gebaseerd op absorptie van de teren in een oplosmiddel (dichloormethaan), gevolgd door gravimetrische en/of chromatografische analyse van de opgevangen teren.

1. INLEIDING

1.1 Achtergrond

Energiewinning uit biomassa en reststromen middels thermische conversie in de vorm van vergassing of pyrolyse bevindt zich in een vergevorderd ontwikkelingsstadium. Voor een aantal nieuwe en op vergassing of pyrolyse gebaseerde conversietechnieken zijn demonstratieprojecten opgezet of in voorbereiding. Deze demonstratieprojecten verlopen echter geen van allen probleemloos; met name de logistiek van brandstofaanvoer en -opslag, het voeren van de biomassa, de gasreiniging en de koppeling van de vergasser aan een gasmotor of gasturbine zorgen voor problemen.

Problemen bij de koppeling van biomassavergassers aan een gasmotor of gasturbine worden deels veroorzaakt door teren. Teren kunnen verhinderen dat een gasmotor of gasturbine langdurig en probleemloos op een stookgas kan draaien. Hoewel door leveranciers van gasmotoren en gasturbines en door onderzoeksinstituten maximale concentraties voor teren zijn genoemd (bijvoorbeeld door Jenbacher, EGT, Nuovo Pignone, GE, BTG, zie het rapport "Stookgasreiniging bij vergassing van biomassa - State of the art -" [1]), kunnen vraagtekens worden gezet bij de waarde van deze maximale concentraties omdat daarin doorgaans geen onderscheid wordt gemaakt in het soort teerverbinding. Mogelijk is dit een té grote vereenvoudiging omdat grote teerverbindingen zowel in gasmotoren als in gasturbines waarschijnlijk al bij veel lagere concentraties voor problemen zorgen dan kleine teerverbindingen. Dit is een gevolg van lagere partiaalspanningen, en mogelijk ook van een slechter verbrandingsgedrag van grote teerverbindingen.

Om in de nabije toekomst de koppeling van biomassavergassers aan gasmotoren of gasturbines tot stand te kunnen brengen voor bepaalde combinaties van biomassa brandstof, conversietechniek, procescondities, gasreiniging, en gasmotor of gasturbine, is diepgaande kennis omtrent vorming, eigenschappen, bemonstering, analyse en thermische en katalytische afbraak van teren nodig. Deze kennis betreft dan met name de hoeveelheid en aard van gevormde teren als functie van biomassa brandstof, conversietechniek en procescondities, de eigenschappen van deze teren, de efficiëntie van bestaande gasreiniging voor afbraak of verwijdering van deze teren, en de eisen die door de gasmotor of gasturbine aan concentraties teren worden gesteld.

ECN adviseert bij de totstandkoming van nieuwe biomassa conversietechnologie, en heeft daarom belang bij opbouw van kennis over biomassa teren. Om die reden is besloten om vanuit de ENGINE financiering van ECN binnen het project "Cascade inzet biomassa" (projectnummer 7.2111, onderdeel g) kennisopbouw rond teren te financieren. Het voorliggende rapport is het resultaat van dit projectonderdeel en van een update die is uitgevoerd in het ECN ENGINE project "Teervrij biomassa stookgas" (projectnummer 7.2150, onderdeel 1).

De doelstelling van dit projectonderdeel is het weergeven van de in de openbare literatuur beschikbare kennis rond vorming, eigenschappen, bemonstering en analyse van biomassa teren.

In een vervolg op dit rapport zal de in openbare literatuur beschikbare kennis over thermische en katalytische afbraak van teren worden weergegeven.

1.2 Beperkingen

Dit rapport beperkt zich tot teren uit pyrolyse en vergassing van biomassa en reststromen, waarbij de nadruk ligt op biomassa teren omdat teren uit reststromen afwijkend kunnen zijn als

de samenstelling van de reststroom sterk afwijkt van die van biomassa. Verbranding van biomassa en reststromen komt niet aan de orde omdat daarbij in vergelijking tot pyrolyse en vergassing nauwelijks teren ontstaan (concentratie PAK's lager dan 1 mg/m_n^3 [2]).

Er bestaan echter parallellen tussen biomassa teren en teren uit andere organische stoffen, met name teren uit kolen. Deze kennis wordt in dit rapport verwerkt als zij aanvullend is, bijvoorbeeld daar waar vorming en (secundaire) reacties van teren worden beschouwd. Teren uit kolen zijn in het verleden namelijk tot in meer detail bestudeerd dan biomassa teren (zie bijvoorbeeld twee zeer uitgebreide overzichtsartikelen over teren uit kolen, referenties [3] en [4]).

In deze studie is literatuur over conversieprocessen in de petroleumindustrie niet, en literatuur over de samenstelling en 'upgrading' van pyrolyse-olie slechts in beperkte mate geraadpleegd.

Ook twee recent verschenen rapporten zijn niet in dit overzicht opgenomen, enerzijds omdat ze verschenen na afronding van de eerste versie van dit rapport, anderzijds omdat de daarin opgenomen kennis dezelfde is als de kennis weergegeven in het voorliggende rapport. Het ene rapport is een overzichtsverhaal dat in opdracht van de IEA is vervaardigd door NREL (T.A. Milne en R.J. Evans) en Kemestrie (N. Abatzoglou) [5]. In dat rapport komen in de hoofdstukken II, III en IV dezelfde onderwerpen aan bod als in dit rapport, en ook de gebruikte bronnen zijn grotendeels identiek. Het tweede is een overzicht van problemen die biomassa teren kunnen veroorzaken, gemaakt in opdracht van Novem door ECN (J.P.A. Neeft) en BTG (H.A.M. Knoef en P. Ojani) waarin in de hoofdstukken 2 en 4 ook aandacht wordt besteed aan definitie, eigenschappen, bemonstering en analyse en hoeveelheid en samenstelling in biomassa stookgassen [6].

1.3 Leeswijzer

In dit rapport wordt in een viertal hoofdstukken (2 t/m 5) een gelijk aantal onderwerpen met betrekking tot biomassa teren behandeld.

In Hoofdstuk 2 worden een aantal definities gegeven van biomassa teren en subgroepen van biomassa teren.

In Hoofdstuk 3 worden vormings- en afbraakmechanismen van teren besproken.

Hoofdstuk 4 beschrijft daarop de samenstelling en eigenschappen van teren die als gevolg van de in Hoofdstuk 3 beschreven mechanismen zijn ontstaan. Met name de eigenschappen komen aan bod, die van belang zijn bij onderzoek naar en commercialisering van pyrolyse- en vergassingsprocessen van biomassa.

In Hoofdstuk 5 wordt tenslotte stil gestaan bij bemonstering en analyse van teren. De wijze van bemonstering en de mogelijk te gebruiken analysetechnieken hangen samen met de samenstelling en eigenschappen van de biomassa teren. Kennis uit de voorgaande hoofdstukken is daarom nuttig bij het bestuderen van dit hoofdstuk. Om deze reden is er voor gekozen dit hoofdstuk als laatste hoofdstuk in dit rapport op te nemen, ondanks het feit dat bemonstering en analyse in de praktijk vooraf gaat aan het beschrijven van samenstelling en eigenschappen.

In dit rapport wordt een aantal afkortingen gebruikt. Vele daarvan zijn binnen de wereld van thermische conversie van biomassa welbekend en worden daarom in de lopende tekst niet toegelicht. Voor de betekenis van de gebruikte afkortingen wordt verwezen naar Bijlage 1.

2. DEFINITIES

2.1 Definitie van teren: algemene definitie

Als over vorming en afbraak, eigenschappen, bemonstering en analyse van teren wordt gesproken, zal eerst de term 'teer' moeten worden gedefinieerd. Voorafgaand aan het noemen van definities is het nuttig deze bij voorbaat te relativiseren, omdat het woord teer een dermate algemeen gebruikte term is dat een vastomlijnde betekenis niet is te geven. Dat is deels het resultaat van de brede context waarin de term 'teer' wordt gebruikt, en deels ook het resultaat van de complexiteit van de samenstelling van dat wat onder teer kan worden verstaan, hetgeen ook geldt voor aan teer verwante termen als 'volatiles' (bijvoorbeeld uit bruin- of steenkool) of 'pek'. Omdat die vastomlijnde betekenis niet is te geven, wordt stilzwijgend verondersteld dat onderstaande definities en de term 'teer' in het vervolg van dit rapport betrekking hebben op 'biomassa teren', ontstaan uit vergassing of pyrolyse van biomassa.

Over 'teer' kan in heel algemene bewoordingen worden gesteld dat:

Teer is een verzamelnaam voor bij standaardtemperatuur en -druk vloeibare koolwaterstoffen

In de afgelopen decennia is ook binnen het biomassaonderzoek veel onduidelijkheid gerezen over de koolwaterstofverbindingen die onder deze verzamelnaam vallen. Zo worden in studies naar biomassa teren veel verschillende definities gehanteerd, die veelal pragmatisch zijn omdat ze aangeven welke teren met een bepaalde bemonsteringsmethode kunnen worden opgevangen of met een analysemethode worden gedetecteerd. Veel netter zou het zijn om aan de hand van een standaarddefinitie van teren een bijbehorende bemonsterings- en analysemethoden te ontwikkelen. Dit is echter in de praktijk verre van eenvoudig gebleken (zie Hoofdstuk 5).

In Bijlage 2 wordt als voorbeeld een aantal van de in het verleden gehanteerde definities voor teer gegeven. Uit deze bijlage blijkt de grote verscheidenheid aan definities, variërend van "condenseerbare verbindingen bij bepaalde condities", bijvoorbeeld bij kamertemperatuur (BTG, KTH) of bij -79°C (Universiteit Leeds, Wellmann), tot "alle organische verbindingen groter dan benzeen".

Onlangs heeft een groot aantal experts zich in EU/IEA/DOE-verband over teerbemonstering en teeranalyses gebogen [7]. Men heeft daar de volgende definitie van teren afgesproken [8,9]:

Teer = organische verontreinigingen met een molecuulgewicht groter dan benzeen [7]

Hoewel deze definitie nog niet compleet is, snapt iedereen wat er mee wordt bedoeld en is deze daarom in de praktijk werkzaam. De interpretatie van de auteur van dit rapport is: alle in biomassa voorkomende C_xH_y-verbindingen met een molecuulmassa groter dan 78 g/mol en mogelijk met hetero-atomen (N, O, S) en F-, Cl-, Br-, en I-atomen, die als molecuul kunnen worden opgevat (dus geen roet en char).

De definitie is nog niet compleet omdat niet is gedefinieerd waar de overgang ligt tussen grote (polycyclische aromatische) teerverbindingen en roet of kool.

Roet en kool bestaan uit heel grote polycyclische aromatische 'moleculen' (volgens de bovenstaande definitie dus heel grote teerverbindingen) van diverse grootte die als laagjes op elkaar zijn gestapeld. In kool vormen die laagjes een geheel, in roet zijn de laagjes gerangschikt tot bolletjes van enkele tientallen nanometers in doorsnede. Deze bolletjes kleven aan elkaar (zijn geagglomereerd) en vormen zo als geheel de roet.

Zowel roet als kool bezitten uitwendig en inwendig oppervlak waarop doorgaans teerverbindingen zijn geadsorbeerd die gelijktijdig met de roet of kool zijn ontstaan. Deze

verbindingen kunnen bij hoge temperatuur worden gedesorbeerd (percentage 'volatiles' in een zogeheten proximate analysis). Echter, als na desorptie de temperatuur nog iets verder wordt verhoogd, zullen opnieuw (iets grotere) verbindingen desorberen. Bij erg hoge temperatuur zullen bovendien grote verbindingen in kleinere en vluchtiger verbindingen uiteenvallen. In feite is er dus geen grens tussen 'te desorberen verbindingen' die als teer kunnen worden opgevat, en de kool of roet zelf.

Om deze reden zou de overgang tussen kool/roet en teer op een iets andere wijze moeten worden gedefinieerd. Dat zou op minstens twee manieren kunnen worden gedaan:

1. 'Teer bestaat maximaal uit x aromaatringen (met bijvoorbeeld $x=15$), grotere verbindingen heten roet of kool';
2. 'Teer' bestaat uit verbindingen die enerzijds oplosbaar zijn in een bepaald oplosmiddel (bijvoorbeeld dichloormethaan of pentaan) en anderzijds met dat oplosmiddel via extractie van roet of kool kunnen worden gescheiden. Dit in analogie met heel grote 'teerverbindingen' met de naam asfalteneen, zie Paragraaf 2.2.3.

De onduidelijkheid waar deze overgang tussen teren en roet precies ligt kan van belang zijn omdat in sommige teerbemonsterings- en analysemethoden de zwaardere teren tegelijk met roet en stof worden opgevangen. Deze teren moeten van de vaste deeltjes worden gescheiden door ze op te lossen. De keuze van het oplosmiddel kan dan van invloed zijn op de hoeveelheid zware verbindingen die oplossen en dus op de hoeveelheid "teren" die zo wordt gemeten.

Over de definitie van teer wordt tenslotte opgemerkt dat in het verleden benzeen vaak ook al niet tot teer werd gerekend. Dit is omdat benzeen vaak in relatief hoge concentraties in stookgassen voorkomt, met name in de hoge-temperatuur pyrolyse- en vergassingsprocessen. Daarnaast is benzeen zo vluchtig dat het niet als een vervelende component wordt gezien met betrekking tot condensatie.

2.2 Definitie van teren: lichte, zware en gravimetrische teren

Een aantal instituten, zoals VTT, KTH en ETH/Verenum splitst de definitie van teren verder op in 'lichte' en 'zware teren'. De definities die door deze instituten worden gehanteerd zijn niet eenduidig. Dit is geen groot probleem zolang bij het gebruik van deze termen de gehanteerde definities worden vermeld.

2.2.1 Samenstelling en definitie van lichte teren

Lichte teren zijn teren die met gaschromatografie (GC) kunnen worden gedetecteerd. De instituten die de term 'lichte teren' hanteren, hebben doorgaans aromatische teerverbindingen geanalyseerd. Onduidelijk is daarom of niet-aromatische lichte teerverbindingen kunnen worden aangetroffen in de stookgassen van bepaalde typen biomassa-vergassers (schattingen op basis van informatie in Hoofdstuk 3 leren dat de concentraties waarschijnlijk laag zullen zijn zodra de productgassen een hoge temperatuur hebben gezien).

De gebruikte definities van lichte teren staan vermeld in Tabel 1.

Tabel 1 *Definities van lichte teren*

Instituut	Definitie van lichte teren	Zwaarste aromatische verbinding volgens definitie	Referenties
ETH/ Verenum	GC-detecteerbare teerverbindingen met een kookpunt tussen 80°C en 200°C, exclusief de fenolische teerverbindingen die apart worden gedefinieerd	Indeen	[10,11]
KTH	GC-detecteerbare teerverbindingen met een molecuulgewicht tussen 78 en 202 g/mol	Fluorantheen, Pyreen (4-ringen)	[12]
VTT	GC-detecteerbare teerverbindingen met een molecuulgewicht van 79 - 202 g/mol (of met een kookpunt van 80-350°C [13]).	Fluorantheen, Pyreen (4-ringen)	[13,14]

2.2.2 Definitie van zware teren en “gravimetrische teren”

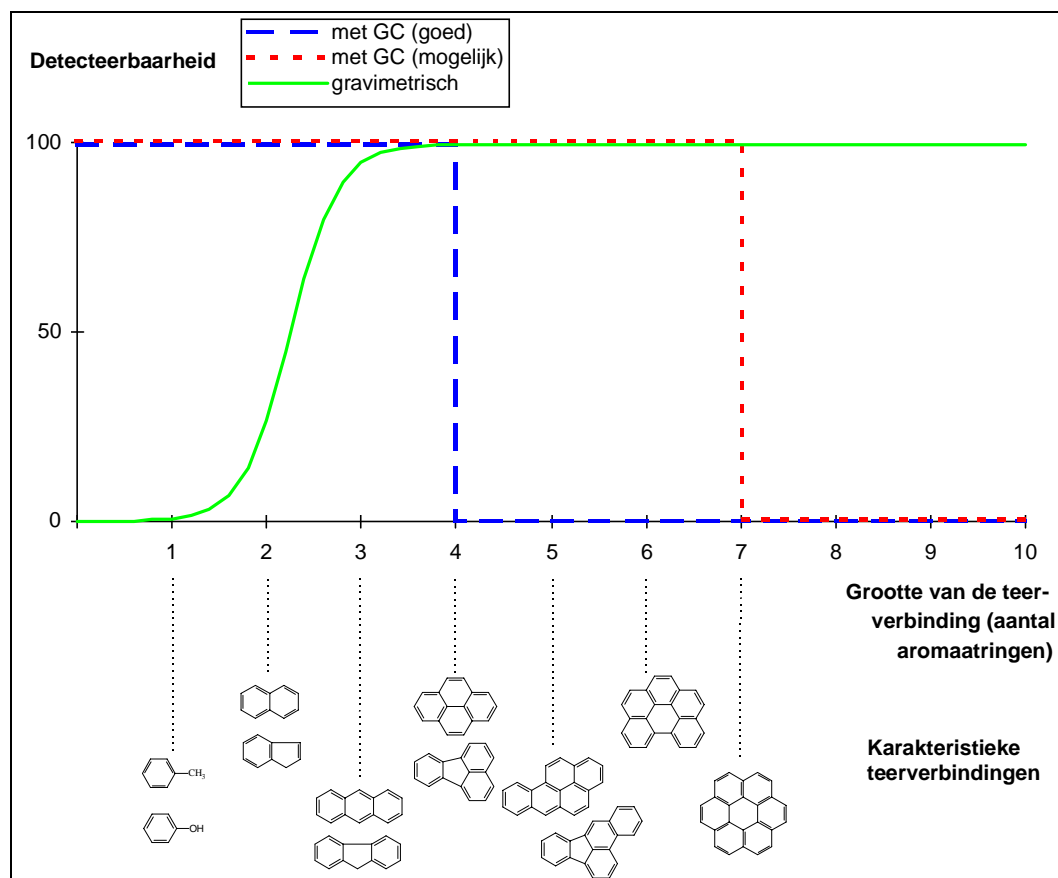
Zware teren zijn gedefinieerd als alle teren min de lichte teren. De term ‘zware teren’ kan daarom alleen worden gebruikt als de definities van lichte teren en alle teren zijn gegeven.

Zware teren kunnen niet met een gaschromatograaf worden gedetecteerd. De gebruikelijke detectiemethode verloopt gravimetrisch (zie Paragraaf 5.4.1). Omdat met een gravimetrische methode alleen via een omweg het gehalte aan zware teren kan worden bepaald, wordt de term “**gravimetrisch teer**” gebruikt en niet ‘zware teren’. De definitie van gravimetrisch teer is: “alle met een bepaalde methode gewogen teren” en is wederom niet eenduidig. Bij het geven van een gehalte aan gravimetrisch teer moet worden vermeld op welke manier teren zijn bemonsterd, welk oplosmiddel is gekozen en hoe dit oplosmiddel is verdampt of gedestilleerd om de overgebleven teren te kunnen wegen. Voor meer details wordt verwezen naar Paragraaf 5.4.1.

Bovengenoemde omweg voor het bepalen van de zware teren bestaat uit het bepalen van het restgehalte lichte teren in de gravimetrische teer, zoals in Figuur 1 wordt geïllustreerd. De reden voor deze omweg is dat een gravimetrische methode niet in staat is om alle zware teren te meten zonder lichte teren te meten. Het is namelijk onmogelijk alle lichte teerverbindingen te verdampen zonder dat zware teerverbindingen verloren gaan. In Figuur 1 is dit te zien aan de neergaande lijn voor de gravimetrische methode voor de lichtste teerverbindingen (1-, 2- en 3-ringen). Daarom moeten deze lichte teren chromatografisch worden bepaald. De overlap (de hoeveelheid lichte teren in de gravimetrische teer), in Figuur 1 het oppervlak tussen de doorgetrokken lijn en één van de onderbroken lijnen (afhankelijk van welke definitie van lichte teren is gekozen), moet dus via een extra meting met een gaschromatograaf worden bepaald. Pas dan is het gehalte aan zware teren bekend.

Dit gehalte aan lichte teren in gravimetrisch teer kan aanzienlijk zijn. Zo tonen Oesch en medewerkers [15] aan dat in gravimetrisch teer nog 40 tot 65% van de teren GC-detecteerbaar is (tot coroneen) en dus kan worden aangemerkt als ‘lichte teren’ (met definitie molecuulgewicht t/m 300 g/mol). De gravimetrische teer is in dit geval de teer die is opgevangen op een gekoelde buis op 150°C gevolgd door een filter op 150°C volgens de VTT methode voor zware teren [14,15], na bemonstering in DCM is opgelost en vervolgens is gewogen na verdamping van het DCM bij kamertemperatuur gedurende 24 uur. In deze bepaling werd dus zonder nageschakelde wasflessen gewerkt, zoals bij de bepaling van gravimetrisch teer doorgaans wel door VTT wordt toegepast [14,15]. Hasler komt tot een lager percentage van ruim 22% lichte teren of “PAKs” (presentatie tijdens [7]) in gravimetrische teren die zijn bemonsterd en geanalyseerd volgens het

ETH / Verenum protocol via absorptie in methoxybenzeen en vervolgens destillatie (niet zo maar verdampen) van de methoxybenzeen bij zo laag mogelijke temperatuur en liefst onder vacuüm [16].



Figuur 1 *Mate waarin teerverbindingen van een bepaalde grootte met gravimetrische of (gas-)chromatografische methoden kunnen worden gedetecteerd. De figuur is bedoeld als globale weergave, niet om er absolute waarden aan te ontleen.*

Randvoorwaarde voor een juiste bepaling van het gehalte aan zware teren is natuurlijk dat bij de bepaling van de gravimetrische teren geen zware teerverbindingen verloren gaan. In de praktijk komt dit neer op bemonstering bij voldoende lage temperatuur en op het erg voorzichtig afdampen of destilleren van het gekozen oplosmiddel. Voor details wordt wederom verwezen naar Paragraaf 5.4.1.

2.2.3 Samenstelling van zware teren

Ook de zware teren kunnen verder worden onderverdeeld:

- Pre-asfaltene die onoplosbaar zijn in benzeen. Dit zijn carbeen- en carboïde-achtige verbindingen die wel oplosbaar zijn in pyridine of quinoline [17];
- Asfaltene die wel oplosbaar zijn in benzeen maar niet in lichte alkanen (C₅ - C₇). Er bestaan een groot aantal ASTM-standaarden voor de bepaling van asfaltene, waarbij n-pentaaan, n-hexaaan of n-heptaaan doorgaans als oplosmiddel wordt gebruikt [17]. Omdat het oplosmiddel van invloed is op hoeveelheid, H/C-verhouding en moleculair gewicht van de asfaltene, spreekt men wel van pentaan-asfaltene, hexaaan-asfaltene en heptaaan-asfaltene [17];
- Overige, doorgaans polyaromatische koolwaterstofverbindingen tussen de zwaarste lichte-teerverbinding (moleculgewicht bijvoorbeeld 202 of 300 g/mol) en de lichtste asfaltene (moleculgewicht vanaf 500 g/mol [18]).

2.3 Verschillen en overeenkomsten tussen teren en pyrolyse- of bio-olie

Behalve teer wordt ook vaak de term pyrolyse-olie of bio-olie gebruikt om de vloeibare producten aan te duiden die ontstaan bij pyrolyse of vergassing van biomassa. In deze paragraaf wordt kort stilgestaan bij overeenkomsten en verschillen tussen teer (zoals gedefinieerd in Paragraaf 2.1) en pyrolyse-olie.

Volgens Bridgwater [19] is pyrolyse-olie (ook wel bio-olie genoemd) gelijk aan het primaire product uit pyrolyse, oftewel de primaire teer zoals in dit rapport wordt gedefinieerd (zie paragrafen 3.1.1 en 3.1.2). Teer is een secundair product volgens Bridgwater, oftewel de secundaire en tertiaire teren zoals in dit rapport wordt gedefinieerd. De opbrengst aan pyrolyse-olie in een proces kan hoog zijn (tot wel 70% op gewichtsbasis van de voeding), terwijl de opbrengst aan secundaire en tertiaire teren lager is (tot enkele procenten als over vergassingsprocessen wordt gesproken, mogelijk enkele tientallen procenten bij pyrolyse). Een helder onderscheid, waarvan onduidelijk is of die ook door anderen zo wordt opgevat, is dat pyrolyse-olie een gewenst product is uit pyrolyseprocessen, terwijl over teren wordt gesproken als sprake is van een ongewenst product. Daaruit volgt dan gelijk dat pyrolyse-olie een product is van processen waarin de olie-opbrengst is geoptimaliseerd ('snelle pyrolyse', zie Paragraaf 3.3.1) terwijl teer een product is van processen waar de teervorming wordt geminimaliseerd (conventionele pyrolyse, zie Paragraaf 3.3.1, en vergassing).

Bridgwater noemt een aantal verschillen tussen pyrolyse-olie en teer (en dus in feite tussen primaire en secundaire teren zoals gedefinieerd in dit rapport). Pyrolyse-olie neigt ten opzichte van teer naar een lagere viscositeit, een grotere stabiliteit, een betere mengbaarheid met water en een grotere homogeniteit. Op dit onderscheid wordt verder ingegaan in Hoofdstuk 4.

2.4 Overige definities en afkortingen

Een lijst met structuurformules van in de literatuur veel genoemde aromatische koolwaterstoffen is opgenomen als Bijlage 3.

Een lijst met in dit rapport gebruikte afkortingen is opgenomen in Bijlage 1.

3. VORMING EN AFBRAAK VAN TEREN

3.1 Ontstaansmechanisme van teren

3.1.1 Vorming van primaire teren

Primaire teren ontstaan wanneer molecuulbindingen in organische stoffen onder invloed van hoge temperatuur worden verbroken, waardoor moleculen ontstaan die aan de organische stof ontsnappen. De kleinste moleculen die zo ontstaan zijn gasvormige producten, de grotere moleculen vormen de teren, die vlak na hun ontstaan primaire teren worden genoemd. Het ontstaan van secundaire en tertiaire teren wordt in de volgende paragrafen toegelicht. In dit rapport ligt de nadruk op vaste organische stoffen en dan specifiek op biomassa. Echter, ook uit (bruin)kool, kunststof en rubber worden bij verhitting teren gevormd.

De initiële vorming van teren (de vorming van primaire teren) verloopt gelijk voor pyrolyse, vergassing en verbranding van biomassa, ondanks het verschil in samenstelling van de (bulk) gasfase. De reden hiervoor is dat de pyrolysereacties in de vaste biomassadeeltjes plaats vinden, waar de eventuele gasvormige reactanten als O₂, CO₂ of H₂O geen toegang tot hebben. Deze gasvormige reactanten reageren slechts aan de randen van de biomassadeeltjes.

De opwarmingsnelheid in pyrolyseprocessen heeft wel grote invloed op de hoeveelheid gevormde primaire *plus* secundaire teren. Bij hogere opwarmingsnelheden ontstaat meer teer, voor data wordt verwezen naar referentie [19]. De invloed van de opwarmingsnelheid op de vorming van primaire teren *alleen* is onduidelijk. Wel is duidelijk dat de snelheid waarmee de producten uit zowel een pyrolyserend biomassa deeltje als uit de reactor worden afgevoerd en worden afgekoeld, van grote invloed is op secundaire reacties (zie de volgende paragraaf). Lagere opwarmingsnelheden resulteren daardoor in meer secundaire reacties en dus minder (primaire plus secundaire) teren.

Onduidelijkheid bestaat over de manier waarop teren van pyrolyserende biomassadeeltjes of kooldeeltjes vrijkomen. Verdampen van teren is een belangrijk mechanisme, zoals Suuberg en medewerkers aantonen [20]. Door sommige auteurs wordt gesteld dat teren ook door een hoge superficiële gassnelheid als druppeltjes mee kunnen worden gesleurd ('shearing off' = afschuiven). Sermin Gonenc en medewerkers [21] betwisten dit beeld en stellen dat ook de grotere teren vervluchtigen.

De aard van de primaire teren is afhankelijk van de samenstelling van de biomassa of organische stof waaruit die teren worden gevormd. Voor biomassa zijn op de teervorming met name van invloed:

- De biochemische samenstelling, oftewel de hoeveelheden cellulose, hemicellulose en lignine in biomassa. Lignine wordt vaak genoemd als belangrijkste teer- en roetvormer;
- De hoeveelheid en de samenstelling van de as;
- Het vochtgehalte;
- De diameter van de brandstofdeeltjes.

Deze laatste parameter, de diameter van de brandstofdeeltjes, is mogelijk meer van invloed op secundaire reacties van teren dan op het ontstaan van primaire teren.

De primaire teren die zo ontstaan lijken qua chemische samenstelling (verhouding C, H en O) op de oorspronkelijke biomassa [19]. Het aantal verbindingen in primaire biomassa teren is al wel erg groot, hetgeen wordt veroorzaakt door de degradatie van met name lignine waaruit een breed spectrum aan fenolische verbindingen ontstaat [19,22]. Dit in tegenstelling tot de teren uit sommige organische stoffen anders dan biomassa. Zo ontstaat bij pyrolyse of vergassing van een kunststof (polymeer) soms een teer die voor een groot deel bestaat uit verbindingen waarin de monomeer is terug te vinden (de monomeer zelf of een aantal gekoppelde monomeren). Polystyreen bijvoorbeeld levert bij pyrolyse een teer met een erg hoog gehalte aan styreen.

3.1.2 Vorming van secundaire en tertiaire teren

De primaire teren zijn, in verhouding tot teren die later in met name vergassings- en verbrandingsprocessen ontstaan, instabiele verbindingen. Dit is enerzijds omdat ze nog relatief veel zuurstof- en mogelijk ook stikstof- en zwavelatomen bevatten, en anderzijds omdat de teren nog relatief veel niet-aromatische groepen bevatten. In het algemeen kan namelijk worden gesteld dat des te meer hetero-atomen (de belangrijkste zijn N, O en S) een teerverbinding bevat of des te meer niet-aromatische zijgroepen een aromatische teerverbinding bezit, des te sneller deze teerverbinding onder invloed van hoge temperatuur zal ontleden of met gasvormige reactanten of met andere teerverbindingen zal reageren. Door deze reacties ontstaan secundaire en tertiaire teren. Definities van, en karakteristieke koolwaterstoffen in, primaire, secundaire en tertiaire teren staan weergegeven in Tabel 2 [22,23].

Tabel 2 *Definities van primaire, secundaire en tertiaire teren en karakteristieke koolwaterstoffen in deze teren*

Teer	Definitie	Karakteristieke koolwaterstoffen [22,23]
Primair	Koolwaterstoffen als direct product van pyrolyse.	Zuurstof bevattende, tamelijk kleine koolwaterstoffen als primaire derivaten van de brandstof (b.v. levoglucosan uit cellulose, azijnzuur en coniferyl alcohol uit lignine, styreen uit polystyreen).
Secundair	Koolwaterstoffen die ontstaan bij de pyrolyse of de vergassing van primaire teren.	Kleine onverzadigde koolwaterstoffen (C ₁ -C ₅). Fenolen, cresolen, benzeen en hun methyl- en hydroxy-derivaten.
Tertiair	Koolwaterstoffen die bij verhoogde temperatuur (t.o.v. eerdere pyrolyse of vergassing) ontstaan uit primaire of secundaire koolwaterstoffen. Onderverdeeld in gealkyleerd en gecondenseerd.	Gealkyleerd tertiair: methylderivaten van aromaten zoals toluene, xyleen, fenol, methylnaftaleen, etc. Gecondenseerd tertiair: (poly)nucleaire aromaten zonder substituenten, zoals benzeen, naftaleen, acenaftaleen, anthraceen, phenanthreen, pyreen.

Met behulp van deze onderverdeling kan middels het volgen van concentraties van specifieke moleculen als functie van de temperatuur een inzicht in de opeenvolgende reacties worden verkregen. Figuur 2 geeft een karakteristiek voorbeeld van zo'n reactieverloop. Deze figuur werd verkregen middels het volgen van karakteristieke molecuulmassa's voor primaire, secundaire en tertiaire producten met een Molecular Beam Mass Spectrometry techniek (voor meer details zie Paragraaf 5.5.1 en referenties [22] en [23]).

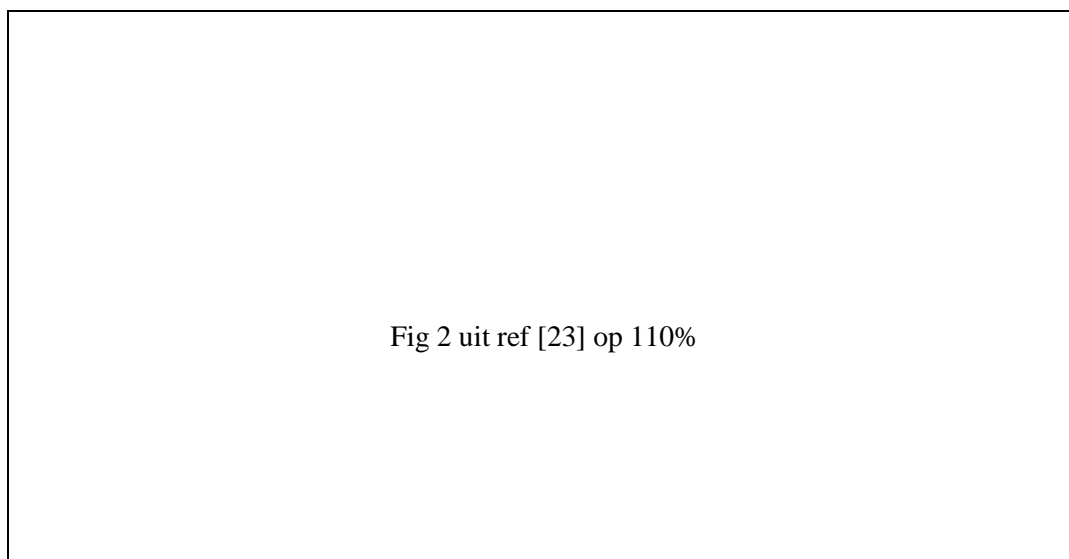


Fig 2 uit ref [23] op 110%

Figuur 2 *Het ontstaan en de afbraak van primaire, secundaire en tertiaire teren ontstaan uit pyrolyse van hout, gekraakt bij diverse temperaturen gedurende 300 ms (temperatuur op x-as). Tertiaire teren zijn onderverdeeld in gealkyleerde aromaten en gecondenseerde aromaten (= 'polynucleair aromatics = PNA'). Figuur overgenomen uit referentie [23].*

Evans en Milne stellen dat primaire en tertiaire teren ‘mutually exclusive’ zijn, dat wil zeggen dat ze niet samen (in redelijk grote concentraties) kunnen voorkomen. Dit tonen ze aan met bovenstaande Figuur 2 [23] en met een studie naar teren in pyrolyse-oliën uit pyrolyse- en vergassingsinstallaties [24]. Hierin laten ze zien dat teren uit pyrolyse-installaties en uit updraft vergassing geen tertiaire teerverbindingen bevatten en dat teer uit een downdraft vergasser voornamelijk tertiaire verbindingen en geen primaire teren bevat.

3.1.3 Primaire en secundaire kraakreacties

Er wordt in de vakliteratuur gesproken van primaire en secundaire pyrolyse- en kraakreacties, ook wel kraakreacties genoemd. Dit zijn reacties waarin biomassa-verbindingen of teerverbindingen onder invloed van verhoogde temperatuur degraderen tot kleinere verbindingen (kleinere teerverbindingen of gassen). Ook kan bij deze reacties koolstofvorming optreden.

De primaire reacties leiden, analoog aan de onderverdeling in primaire, secundaire en tertiaire teren, tot primaire teren. Echter, zoals in Tabel 3 is aangegeven, wordt een onderverdeling in secundaire en tertiaire pyrolyse- en kraakreacties niet gemaakt; de secundaire pyrolyse- en kraakreacties leiden tot secundaire en tot tertiaire teren. Tijdens de secundaire reacties wordt het totale gehalte aan teren sterk verlaagd, doordat een deel van de teren ontleedt tot gasvormige producten. Afhankelijk van de samenstelling van de gasfase kan hierbij ook een vast product (roet/koolstof) ontstaan. Dit gebeurt met name als de concentratie gasvormige reactanten (O_2 , CO_2 of H_2O) laag is, dus eerder bij het thermisch kraken van pyrolysegassen dan bij het thermisch kraken van stookgassen.

Het is echter niet de bulk gasfase die deze reacties beïnvloedt, maar de plaatselijke omstandigheden. Daardoor is het ook mogelijk dat in een CO_2 -rijk stookgas, waarin op grond van thermodynamische overwegingen roetvorming kan worden uitgesloten, plaatselijk (grote teermoleculen, teermoleculen in of nabij roetdeeltjes, teerdruppeltjes) toch roetvorming kan optreden.

Tabel 3 *Welke reacties leiden tot welke teren? Onderverdeling volgens Milne en Evans [22,23]. De temperatuur gebieden gelden voor korte verblijftijden (fast of flash pyrolyse) en liggen waarschijnlijk lager voor lange verblijftijden (>> 1 s.)*

Naam de reactie	Temperatuur gebied	Reactie bewerkstelligt
Primaire pyrolyse- reactie	400-700°C	Biomassa → Primair teer + char + gas
Secundaire pyrolyse- of kraakreactie	700-850°C	Primair teer → Secundair teer + gas
Secundaire pyrolyse- of kraakreactie	boven 850-1000°C	Secundair teer → Tertiair teer + gas

Het onderscheid in primaire en secundaire pyrolyse- en kraakreacties wordt in de literatuur veelvuldig genoemd. In de praktijk kunnen echter de primaire reacties moeilijk of zelfs onmogelijk van secundaire reacties worden onderscheiden omdat secundaire reacties onder dezelfde condities (temperaturen en drukken) kunnen optreden als primaire reacties. De secundaire reacties treden op tijdens het ontsnappen van de primaire producten uit de pyrolyserende voedingsdeeltjes of in de gasfase zolang deze nog op hoge temperatuur is. Slechts onder uitzonderlijke condities, namelijk bij kleine voedingsdeeltjes en hoge afvoersnelheden van de productgassen waarna deze snel worden gekoeld, kunnen producten worden verkregen die bijna geheel uit primaire producten bestaan.

De hoeveelheid en aard van teren die ontstaan bij pyrolyse is afhankelijk van de aard van de biomassa (zie Paragraaf 3.1.1) en van een aantal parameters van het proces. De belangrijkste daarvan zijn:

- Opwarmingsnelheid van de biomassadeeltjes in het proces;
- Verblijftijd van de gas- en teervormige producten in de biomassadeeltjes, en daarmee dus de grootte van de biomassadeeltjes;
- Verblijftijd van de gas- en teervormige producten in een hoge-temperatuur zone van het proces;
- De temperatuur in het proces.

Deze parameters beïnvloeden het optreden van secundaire reacties en daarmee de hoeveelheid teren (per kg biomassa) uit het proces. Het is onduidelijk in hoeverre deze parameters ook de hoeveelheid primaire teren beïnvloeden, omdat deze hoeveelheid niet kan worden gemeten.

3.1.4 Lage en hoge temperatuur teren

Op basis van experimentele gegevens uit pyrolyse van een aantal koolwaterstoffen onderscheiden Bruinsma en Moulijn [25] een tweetal vormingsroutes voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's). Hoewel de uitgangsmaterialen in hun studie afwijken van het uitgangsmateriaal 'biomassa' of, meer algemeen, organische stof waarvan in het onderliggende rapport wordt uitgegaan, worden deze resultaten vermeld omdat met name hoge temperatuur teren volgens mogelijk generale reactiemechanismen ontstaan waarbij de identiteit van het uitgangsmateriaal verloren gaat zodat, onafhankelijk van dat uitgangsmateriaal, mogelijk min of meer dezelfde verbindingen overblijven. Ook Simell [26] beschrijft om deze reden dezelfde twee vormingsroutes.

Bruinsma en Moulijn stellen op basis van hun experimentele resultaten voor dat bij relatief lage temperatuur ($< 1100 \text{ K} \approx 825^\circ\text{C}$) PAK's voornamelijk ontstaan door dimerisatie van aromatische verbindingen als gevolg van radicaalreacties, gevolgd door dehydrogenerings- en dealkyleringsreacties en vervolgens condensatiereacties (van aromatisch naar poly-aromatisch). Dit betekent enerzijds dat gedimeriseerde verbindingen als biphenyl karakteristiek zijn voor dit temperatuurtraject, en anderzijds dat PAK's ontstaan uit andere aromatische (teer)verbindingen en dus in dit temperatuurtraject niet uit niet-aromatische verbindingen worden gevormd.

Bij hogere temperaturen ($> 1200 \text{ K} \approx 925^\circ\text{C}$) overheersen additiereacties van acetyleen- en benzeen-entiteiten. Met name de vorming van teerverbindingen als acenaphtyleen, fluorantheen en pyreen zou uitsluitend temperatuur bepaald zijn, en dus onafhankelijk van de voeding. Ook een niet-aromatisch uitgangsmateriaal, n-decaan, resulteert in de vorming van deze verbindingen bij hoge temperatuur.

Studies naar de pyrolyse (oftewel het 'thermisch kraken') van deels met tritium (^3H) [27] of met ^{14}C [28] gelabeld naftaleen bevestigen dit beeld: tot 800°C wordt aanwezig (eenmaal gevormd in een vergasser) naftaleen moeilijk afgebroken en verliest geen waterstof. Bij 900 en 950°C is de afbraak van naftaleen niet alleen sneller, maar er wordt ook beduidend meer niet gelabeld naftaleen gevormd waarbij de C- en H- atomen dus uit niet-gelabeld naftaleen (lees voor een vergasser: andere teerverbindingen) afkomstig zijn. Gelabelde verbindingen worden in grote (in tetrahydrofuraan onoplosbare, deels waarschijnlijk roet of kool) verbindingen omgezet [28].

3.2 Biochemische samenstelling en invloed op teervorming

3.2.1 Biochemische samenstelling van biomassa

Biomassa is opgebouwd uit de drie biochemische hoofdcomponenten cellulose, hemicellulose en lignine. Daarnaast bevat biomassa, afhankelijk van soort biomassa maar ook van parameters als groeiseizoen, groeiplaats en onderdeel van de plant (hout, blad of schors) uiteenlopende hoeveelheden minerale bestanddelen en kleine hoeveelheden andere organische verbindingen.

Cellulose, hemicellulose en lignine hebben geen eenduidig gedefinieerde structuur. De structuur van cellulose (zie Bijlage 3) is de meest eenduidige; het is een polymeer waarvan alleen de polymerisatiegraad kan verschillen. Hemicellulose is een enigszins op cellulose lijkend, doch vertakt polymeer dat dus naast variatie in de polymerisatiegraad (doorgaans lager dan die van cellulose) ook in de mate van vertakking kan variëren. Dat geldt ook voor lignine, dat bovendien uit een aantal verschillende monomeren is opgebouwd, waarvan coniferyl-, sinapyl- en coumaryl-alcohol (zie Bijlage 3) de drie belangrijkste zijn [29]. Een belangrijk verschil is dat lignine is opgebouwd uit eenheden die aromaringen bezitten, terwijl cellulose en hemicellulose dat niet zijn.

De hoeveelheden cellulose, hemicellulose en lignine lopen sterk uiteen in verschillende soorten biomassa, bijvoorbeeld tussen 25 en nagenoeg 100 gew% cellulose, 0 tot 40 gew% hemicellulose en 0 tot bijna 50 gew% lignine (data uit Phyllis^{ECN} en uit [29]). Hoge concentraties cellulose komen voor in hennep, vlas en katoen, hoge concentraties hemicellulose in gras en stro, en hoge concentraties lignine in bast/schors, noten en pitten.

3.2.2 Invloed van biochemische samenstelling op teervorming

Cellulose en hemicellulose enerzijds en lignine anderzijds pyrolyseren tot sterk verschillende primaire pyrolyseproducten, zoals in Tabel 4 staat weergegeven. De producten uit cellulose en hemicellulose zijn niet aromatisch, de producten uit lignine zijn doorgaans aromatisch. Uit lignine ontstaat grotendeels een koolstofachtig residu ('char' of kool). Door verschillende auteurs (bijv. [22]) wordt aangevoerd dat biomassa zich gedraagt als de som van biochemische componenten, zodat deze resultaten voor de pure biochemische componenten worden vertaald naar biomassa's die zijn opgebouwd uit deze drie componenten. Echter, rekening moet worden gehouden met de minerale fractie van de biomassa, die een duidelijke invloed heeft op de pyrolysereacties en dus op de pyrolyseproducten. Alkalimetalen hebben bijvoorbeeld een katalytische invloed op de pyrolysereacties [22].

Tabel 4 *Voornaamste primaire pyrolyseproducten voor de drie biochemische (hoofd)componenten cellulose, hemicellulose en lignine [22]. Structuurformules van de producten zijn terug te vinden in Bijlage 3.*

Biochemische component	Voornaamste primaire pyrolyseproducten	Primaire producten zijn voornamelijk
Cellulose	Levoglucosan	Cyclisch (niet-aromatisch)
Hemicellulose	Onbekend, waarschijnlijk levoglucosan-achtige verbindingen	Cyclisch (niet-aromatisch)
Lignine	Coniferyl alcohol, Coumaryl alcohol, Sinapyl alcohol, Catechol en (methyl)Guaiacol	Aromatisch

Metingen aan secundaire pyrolyseproducten uit de biochemische (hoofd)componenten tonen aan dat lignine de belangrijkste bron van aromatische teerverbindingen is, omdat cellulose en hemicellulose alleen kleine secundaire en tertiaire producten vormen daar waar lignine aanleiding geeft tot vorming van grote aromatische verbindingen. Illustratief is een reeks metingen verricht door Evans en Milne [22], weergegeven in Figuur 3. Zij vinden naftaleen (m/z 128) als grootste product uit kraken van primaire teren uit cellulose, terwijl voor lignine vele aromatische teerverbindingen worden gevonden zoals naftaleen (m/z 128), anthraceen/phenanthreen (m/z 178), pyreen/fluorantheen (m/z 202), benzfluoranthenen en benzopyrenen (m/z 252).

3.3 Vorming van teren in thermische conversieprocessen

De concentraties teren in pyrolyse-, stook- en rookgassen zijn sterk afhankelijk van het type conversieproces (pyrolyse, vergassing of verbranding) maar ook van het reactortype. In het

onderstaande worden pyrolyse- en vergassingsprocessen besproken, omdat in pyrolysegassen en in stookgassen hoge concentraties teren voorkomen. In verbrandingsgassen zijn de concentraties teerverbindingen (vaak gemeten als PAK's) laag en afhankelijk van het type verbrandingsproces. In rookgassen van kolenverbrandingsinstallaties [30] en in uitlaatgassen van benzine- en dieselauto's [31] liggen de concentraties teer, gemeten als PAK's, in de grootteorde van 0,1 mg PAK/kg brandstof of lager.

3.3.1 Teergehaltes in pyrolyseprocessen

Pyrolyseprocessen kunnen grofweg in twee typen processen worden onderverdeeld, namelijk conventionele pyrolyse (ook wel 'langzame' pyrolyse, 'carbonisatie', of 'thermolyse' genoemd) en snelle pyrolyse ('fast' pyrolyse en 'flash' pyrolyse'). De doelstellingen van beide processen zijn doorgaans geheel verschillend.

In conventionele pyrolyse wordt vaak de ontleding van het uitgangsmateriaal nagestreefd, met als doel het maken van een kool (voor verwarmingsdoeleinden en/of gemakkelijker transport) of het ontleden van een reststroom (in afvalverwerkingsinstallaties, bijvoorbeeld het Gibros-PEC pyrolyseproces, het Noell Flugstroomproces en/of het Thermoselect proces). De teren die in deze processen ontstaan, zijn doorgaans een bijproduct dat wordt verbrand of vergast. Er ontstaan ten opzichte van de snelle pyrolyseprocessen relatief weinig teren omdat de biomassa of reststroom langzaam wordt opgewarmd en de verblijftijden van de gassen bij hogere temperatuur groot is (orde-grootte minuten tot zelfs uren), waardoor secundaire reacties kunnen optreden en de concentraties teren worden verlaagd.

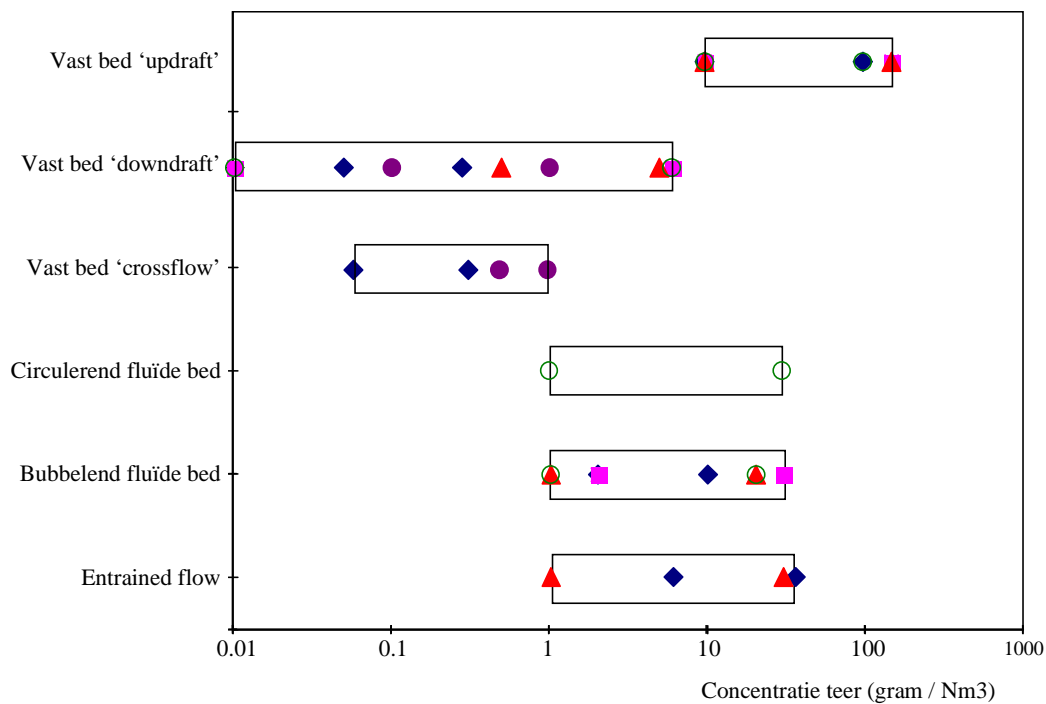
Figuur 4 uit referentie [22]

Figuur 3 Producten verkregen uit het bij een drietal temperaturen kraken van dampvormige primaire producten uit cellulose en lignine, gemeten met MBMS (zie Paragraaf 5.5.1). Op de y-as van de grafieken staat het MS-sigitaal, op de x-as de massa van de gemeten producten. De figuur is overgenomen uit referentie [22].

Typische hoeveelheden teren uit conventionele pyrolyse liggen in het bereik van 40 - 300 [18,19] of zelfs 500 [32] gram per kg biomassa. De belangrijkste teerverbindingen zijn secundaire teerverbindingen zoals fenolen, cresolen en toluen [18].

In snelle pyrolyse is de doelstelling vaak het maken van een pyrolyse-olie. Pyrolyse-olie is primair teer (zie Paragraaf 2.3). Om de opbrengst aan pyrolyse-olie te maximaliseren, worden kleine biomassa-deeltjes snel opgewarmd, worden de productgassen ook weer snel afgekoeld en worden soms lage drukken toegepast om de producten snel af te voeren. Dit alles heeft als doel om de pyrolyseproducten zo kort mogelijk bij hoge temperatuur te laten verblijven om zo de secundaire kraakreacties te onderdrukken. De optimale pyrolysetemperatuur voor het verkrijgen van pyrolyse-olie ligt rond 500°C [33,34] bij verblijftijden van 100 ms tot 1 s [33].

Met snelle pyrolyse kunnen zeer hoge opbrengsten aan pyrolyse-olie worden bereikt, tot wel 70 procent op gewichtsbasis van de oorspronkelijke biomassa [29,33], naast nog 10 procent of meer water (in [33] wordt gesproken van maximaal 64 gewichtsprocent olie en 13 gewichtsprocent water). Deze olie bevat naast de verbindingen die in conventionele pyrolyse worden gevonden, ook directe ontledingsproducten van cellulose, hemicellulose en lignine, zoals coniferyl alcohol, coumaryl alcohol en sinapyl alcohol [22]. Ook kunnen, afhankelijk van de gepyrolyseerde biomassa, waardevolle producten in de pyrolyse-olie voorkomen die eventueel kunnen worden afgescheiden. Zo kunnen uit schors van bomen fenolen worden gewonnen waaruit specifieke en waardevolle producten zoals syringylische en guaiacyclische verbindingen kunnen worden afgescheiden [35,36].



Figuur 4 Ranges van teerconcentraties, aangetroffen in verschillende typen vergassers. Data uit referenties: ◆ [37], ■ [38], ▲ [39], ○ [40] en ● [41].

3.3.2 Teergehaltes in vergassingsprocessen

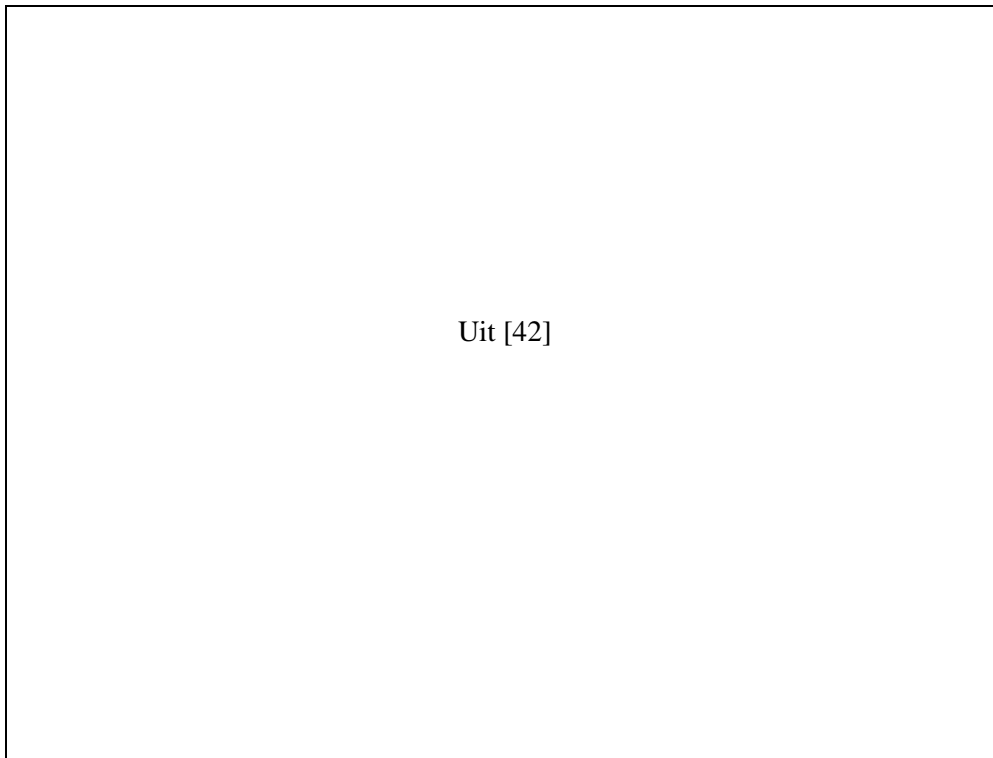
Processen waarin biomassa wordt vergast hebben doorgaans de productie van een energierijk stook- of synthegas tot doel. Tereen vormen een probleem bij het vervolgens gebruiken van het stookgas in een gasmotor of gasturbine, bij de productie van methanol of (in de toekomst) in een Stirling motor of brandstofcel. Om die reden wordt geprobeerd de vorming van tereen in deze vergassingsprocessen te minimaliseren.

De hoeveelheid en ook de aard van de gevormde tereen is sterk afhankelijk van het type vergassingsproces. Ranges van teerconcentraties die door verschillende auteurs zijn gemeld [37-41], staan weergegeven in Figuur 4. De hogere concentraties tereen komen overeen met enkele procenten van de voeding op gewichtsbasis; Bridgwater noemt in een overzichtartikel 3

procent als bovengrens voor het teergehalte bij vergassing en verstaat onder teren dan secundaire en tertiaire teren [19].

Fluide bed vergassers (wervelbed vergassers) worden doorgaans op temperaturen van 700 - 1000°C bedreven. Doordat de biomassa rechtstreeks in het fluide bed wordt ingebracht waar het fluide medium (zand) voor een erg goede warmteoverdracht zorgt, is de opwarmingsnelheid van de biomassa hoog en wordt in eerste instantie veel teer gevormd. Omdat alle producten vervolgens worden opgewarmd tot de vergassingstemperatuur, worden uiteindelijk secundaire en vooral tertiaire teren gevormd. De concentratie van deze teren is afhankelijk van de verblijftijd van de gassen in het fluide bed en in het freeboard boven het fluide bed. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 5. Erg hoge concentraties teren worden soms aangetroffen bij fluide bed vergassing van kleine biomassadeeltjes (zoals zaagsel) omdat de deeltjes zo klein zijn dat ze worden meegesleurd met de gasstroom en zodoende nog pyrolyseren in het freeboard. De aldus ontstane teren hebben een veel kortere verblijftijd bij hoge temperatuur, en dus ontstaat een veel hogere concentratie teer.

Kenmerkende teerverbindingen en hun concentraties worden later in dit rapport vermeld in Tabel 10 op p. 36.



Figuur 5 *Gemeten teerconcentraties voor verschillende voedingen als functie van de vergassingstemperatuur bij een druk van 5-8 bar. Pine saw dust = zaagsel van dennenhout, peat = turf en brown coal = bruinkool. Uit referentie [42]. De definitie van teer is in dit geval: "lichte teerverbindingen volgens de definitie van VIT (pyreen is grootste verbinding). Zie ook tabel 3 in [42].*

Vastbed vergassers kunnen worden onderscheiden in een aantal typen. Het type is van grote invloed op de teren uit de vergasser.

'Opdraft' (tegenstroom) vastbed vergassers worden gekenmerkt door het feit dat de productgassen door de verse biomassa voeding stromen. Hierdoor warmt deze voeding door en begint te pyrolyseren. Omdat de productgassen worden afgevoerd en afgekoeld, levert dit heel hoge concentraties teren, die qua samenstelling lijken op teren uit langzame pyrolyse (zie Paragraaf 3.3.1). Ongeveer 20 tot 25 gewichtsprocent van de koolstof uit de biomassa wordt omgezet in teren [43], die veel secundaire verbindingen (fenolen en organische, in water oplosbare zuren, algemeen te omschrijven als zuurstofhoudende verbindingen [44]) bevatten en

ook grote hoeveelheden alkanen en alkenen (Paragraaf 4.1 in [26]). De teren worden meestal opgevangen in twee afzonderlijke fasen: een waterig fase die de zuurstofbevattende, water oplosbare teren bevat en een afzonderlijk teerfase met de meer hydrofobe teerverbindingen [43].

‘Downdraft’ (meestroom glijdend) vastbed vergassers worden gekenmerkt door het feit dat de productgassen uit de pyrolysezone altijd een hete vergassingszone doorstromen. Primaire en secundaire teren worden hierdoor omgevormd tot secundaire en tertiaire teren en tegelijkertijd wordt de teerconcentratie verlaagd. Er wordt beweerd dat door een slim ontwerp van een meestroom glijdend vastbed vergasser de teerconcentratie sterk kan worden gereduceerd of zelfs tot nul kan worden teruggebracht [43,45]. Onduidelijk is wat de definitie van teer is geweest bij het doen van dergelijke uitspraken. Mogelijk ontstaan nog wel relatief stabiele, kleine teerverbindingen die enerzijds moeilijk zijn te detecteren (met name met bemonsteringsmethoden gebaseerd op condensatie of absorptie bij relatief hoge temperatuur) maar anderzijds mogelijk relatief weinig problemen veroorzaken als het stookgas waar ze in voorkomen, wordt benut in een gasmotor.

‘Crossdraft’ (dwars-stroom glijdend) vastbed vergassers vertonen qua operationele kenmerken overeenkomsten met meestroom glijdend vastbed vergassers. Teren worden ook in deze vergassers gekraakt tot lichte verbindingen, waardoor de teerconcentraties laag zijn [43].

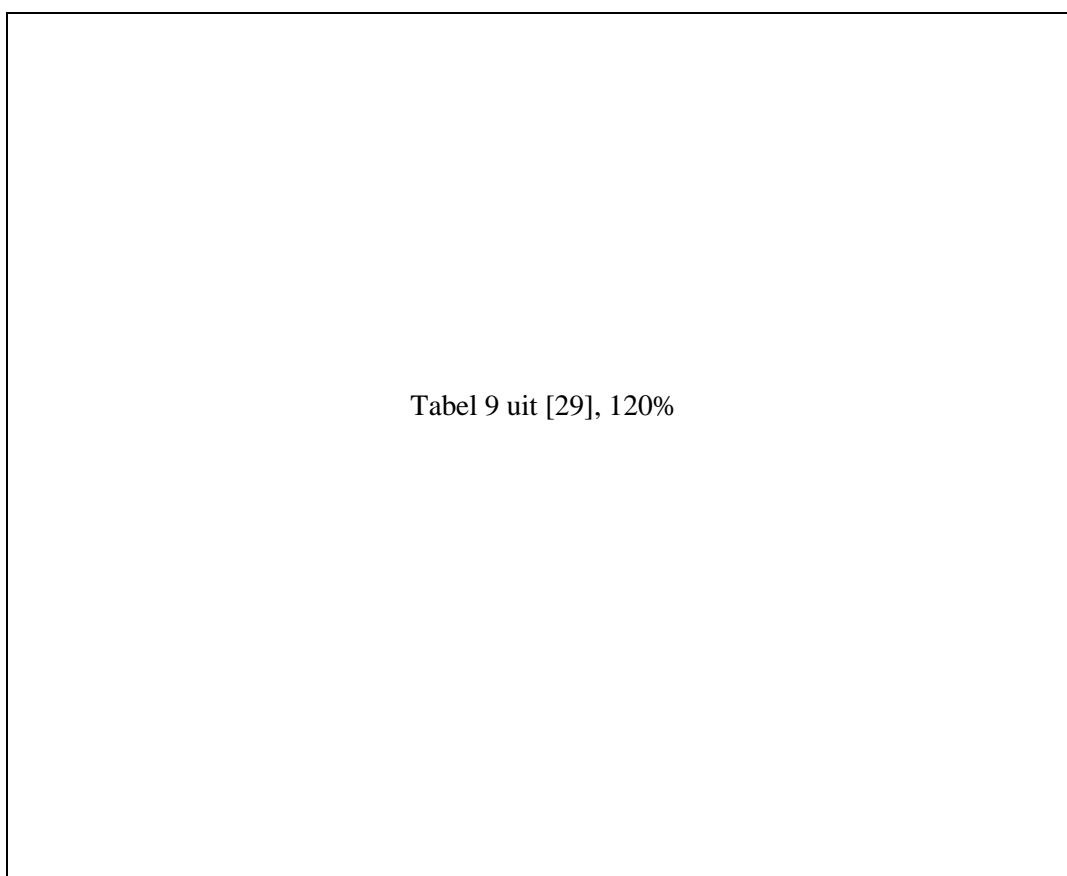
4. CHEMISCHE EN FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN TEREN

4.1 Chemische samenstelling

4.1.1 Elementaire samenstelling

Ondanks het door vele instituten toepassen van de condensatie-methode voor bemonstering van teren (zie Paragraaf 5.3.1), waardoor het verkregen teer eenvoudig kan worden gekarakteriseerd, is de elementaire samenstelling slechts in beperkte mate bepaald en in de openbare literatuur gerapporteerd. Gegevens over de samenstelling van pyrolyse-oliën (oftewel primaire teren) zijn daarentegen wel in ruime mate voorhanden.

Tabel 5 *Samenstelling en eigenschappen van bio-olie (oftewel pyrolyse-olie oftewel primaire teer) uit verschillende pyrolyseprocessen. Uit referentie [29]*



Tabel 9 uit [29], 120%

Het is belangrijk te realiseren dat er verschillen zijn in samenstelling tussen primair teer (pyrolyse-olie) en secundair en tertiair teer. Primair teer bevat met een O/C ratio van doorgaans 0.5 tot 0.7 nog erg veel zuurstof. Deze hoeveelheid zuurstof vermindert als de pyrolysetemperatuur wordt verhoogd (Figuur 4 in referentie [46]) of als de teren in een vergassingsomgeving verder kunnen reageren. Secundaire en zeker tertiaire teren zijn daardoor zuurstofarmer dan primaire teren. Ook de H/C verhouding loopt waarschijnlijk terug in de reeks primair, secundair, tertiair teer, omdat de teren in deze reeks steeds aromatischer worden en niet aromatische zijgroepen verliezen.

In Tabel 5 zijn de samenstelling en fysische parameters weergegeven voor primaire teren uit een aantal pyrolyseprocessen. Een beschrijving van, en referenties naar, deze processen kunnen worden gevonden in het overzichtsartikel van Bridgwater en Bridge [29]. Deze data zijn afkomstig van een zevental oliën uit verschillende processen en geven een goed beeld van de

samenstelling en de mogelijke spreiding in samenstelling van pyrolyse-oliën. Samenstellingen van oliën uit andere processen (bijv. uit [34,47,48]) laten zich goed met deze data vergelijken.

Teren uit vergassers bevatten veel minder zuurstof. De weinige beschikbare data wijzen op een molverhouding O/C van ongeveer 0,1 voor teren uit fluïde bed vergassers en een wat hogere verhouding van 0,2 tot 0,3 voor updraft en downdraft vastbed vergassers, zie Tabel 6. De hogere O/C verhouding voor updraft vastbed vergassers ten opzichte van fluïde bed vergassers kan worden verklaard op grond van de lagere temperaturen waarbij de teren worden gevormd en de daardoor andere teerverbindingen die ontstaan. Dit verklaart ook de hogere H/C verhouding van teren uit een updraft vastbed vergasser ten opzichte van teren uit fluïde bed vergassing. De hogere O/C verhouding voor downdraft vastbed vergassers kan op deze manier niet worden verklaard en zou, op grond van een zelfde redenering, in de buurt moeten liggen van de verhouding van fluïde bed vergassers.

Tabel 6 *Ultimate analyse van teren uit de CFB vergasser van ECN, bemonsterd door condensatie op een filter bij 30°C [49], van teren uit een updraft vastbed vergasser van VTT, opgevangen in DCM en gedestilleerd bij 75°C (zie Paragraaf 5.4.1) [26], en van teren uit verschillende vergassers (Elliott [34]), bemonsterd middels condensatie (onbekende temperatuur). ECN data zijn op natte basis (vochtgehalte van de teren onbekend), data van Elliott zijn op droge basis, van data van VTT is onbekend of deze op droge of natte basis zijn gegeven.*

Vergasser -type	Biomassa- voeding	Tempe- ratuur	Refe- rentie	Ultimate analyse (gew%)				Verhouding	
				C	H	N	O	H/C (mol /	O/C mol)
Entrained flow	Eikehout, (40x50 mesh)	477°C	[34]	52,1	6,2	< 0,1	41,4	1,4	0,6
Fluïde bed	Meranti	850°C	[49]	87,2	5,2	0,6	7,0	0,7	0,1
	Bermgras	810°C	[49]	79,0	6,4	4,4	10,2	1,0	0,1
	Bermgras/ papierslib (3/1)	810°C	[49]	75,3	6,7	4,7	13,3	1,1	0,1
	Dennehout	880°C	[34]	84,0	5,7	< 0,1	8,7	0,8	0,1
	Hardhout (eik)	900°C	[34]	85,8	4,5	< 0,1	3,5	0,6	0,03
Vastbed updraft	Houtchips (hardhout, den)	1370-1650, 93°C uit.	[34]	70,9	7,2	< 0,1	21,7	1,2	0,2
Vastbed downdraft	Houtchips (vnl eik)	900°C	[34]	67,2	5,8	< 0,1	25,0	1,0	0,3
	Turf/veen (‘sod peat’)	700- 1000°C	[26]	64,9	8,3	1,3	25,5	1,5	0,3

Wanneer teren uit een updraft vastbed vergasser worden gekraakt bij temperaturen waarbij in een fluïde bed wordt vergast, dan ontstaat een samenstelling van de teren die erg lijkt op de samenstelling van teren uit een fluïde bed reactor. Simell, die deze resultaten publiceert (Tabel 9 in [26]), voert dan ook als reden hiervoor aan dat, ondanks de vele reacties die mogelijk zijn bij temperaturen van 900°C, de reactiepaden die tot een hoge temperatuur teer leiden dezelfde moeten zijn. Hij verwijst daarbij naar reactiepaden die door Bruinsma en Moulijn worden genoemd [25], zoals beschreven in Paragraaf 3.1.4. Ook het gegeven dat de teren uit kolen die zijn ontstaan bij hoge temperatuur (bijv. uit coke ovens) dezelfde PAKs bevatten als (secundaire) biomassa teren [4], wijst in de richting van gelijke reactiepaden.

Interessant zou zijn om de samenstelling te vergelijken van hoge temperatuur teren van verschillende voedingen of uit verschillende vergassingsprocessen. Op basis van bovenstaande verklaring kan namelijk worden verwacht dat de samenstelling van hoge temperatuur teren gelijk is voor wat betreft de teerverbindingen die alleen C-, H- en mogelijk O-atomen bevatten. De hoeveelheid stikstof-, zwavel- en chloor- bevattende moleculen hangt mogelijk samen met de samenstelling van de voeding. Zo bevatten kolen-teren, ook als deze bij relatief lage temperatuur zijn ontstaan, met een O/C verhouding van 0.01 tot 0.04 (coke oven, [3]) of 0.02 tot 0.07 (DOE/METC vastbed vergasser [50,51]) veel minder zuurstof dan biomassa teren.

Het bepalen van de chemische samenstelling wordt bemoeilijkt door vocht dat samen met de pyrolyse-olie of teer wordt opgevangen. Daarnaast verlaagt het vocht de calorische waarde en de viscositeit van de olie en beïnvloedt het de zuurgraad en de stabiliteit [19,48]. Het vochtgehalte van pyrolyse-olie is typisch zo'n 10-30 gewichtsprocent (Tabel 5). Voor teren vond Elliott [34] vochtgehalten van zo'n 10-20 gewichtsprocent (Tabel 8). Al deze teren zijn met condensatiemethoden bemonsterd.

Tenslotte bevatten teren ook as. Elliott [34] rapporteert asgehalten van 1.6% en 6.1% voor teren uit een fluïde bed vergasser, 0,2% voor teren uit een updraft vastbed vergasser en 2% voor teren uit een downdraft vastbed vergasser. Voor pyrolyse-olie worden asgehalten genoemd van 0,2 en 1,5% door Bridgwater en Bridge [29], van 0,07 - 0,14% door Sipilä en medewerkers [47] en van 0,06 - 0,48% door Bakhshi en Adjaye [48]. In hoeverre deze getallen representatief zijn voor asgehalten in pyrolyse-olie en teren is onduidelijk. Het is namelijk niet denkbeeldig dat de asgehalten in teren niet alleen afhankelijk zijn van het pyrolyse- of vergassingsproces, maar ook sterk afhangen van de biomassa en van de methoden voor bemonstering en opwerking van de teren.

4.1.2 Verbrandingsenthalpie

De verbrandingsenthalpie of calorische waarde, uitgedrukt in HHV, van droge oliën (teren) uit zowel langzame als snelle pyrolyseprocessen en vergassingsprocessen ligt tussen de 19 en 25 MJ/kg [19,48,52]. Langzame pyrolyse levert een olie met een iets lagere verbrandingsenthalpie dan snelle pyrolyse [19]. Liquefactie levert een olie met een hogere verbrandingsenthalpie, namelijk een HHV van 30 MJ/kg [19] op droge basis.

Raveendran en Ganesh [52] voeren aan dat de HHV (op droge, asvrije basis) van pyrolyse-olie een functie is van de oorspronkelijke biochemische samenstelling van de biomassa waaruit de teren zijn ontstaan. Zij geven de volgende correlatie:

$$\text{HHV} = 91,61 \times (\text{fractie cellulose})^{1,18} \times (\text{fractie lignine})^{0,25} \times (\text{fractie silica-vrije as})^{-0,03}$$

In deze formule zijn de fracties gewichtsfracties en wordt een HHV berekend in MJ/kg met een standaardfout van 0,04 en een R^2 van 0,96 (R is de correlatiecoëfficiënt). Teren gevormd uit pyrolyse van biomassa's waaruit de as is verwijderd, hebben een andere, hogere HHV [52].

De verbrandingsenthalpieën van teren uit vergassers zijn waarschijnlijk hoger dan boven genoemde waarden, zeker als de teren bij hoge temperatuur zijn gevormd. Hoge temperatuur teren bestaan namelijk voornamelijk uit kleine (polycyclische) aromatische koolwaterstoffen als toluen, naftaleen en anthraceen. Verbrandingsenthalpieën van deze PAK's in vloeibare of vaste toestand staan als HHV vermeld in Tabel 7. Deze waarden wijken iets af van HHV's van de verbindingen in gasvormige toestand. Echter, omdat de verdampingsenthalpie en de smeltwarmte van deze verbindingen laag is ten opzichte van de verbrandingsenthalpie, geven de waarden uit tabel een goede indicatie voor de HHV van PAK's in gasvormige toestand. Met deze getallen kan worden geconcludeerd dat de verbrandingsenthalpie van hoge temperatuur teren ongeveer 35 - 40 MJ per kg (als HHV-waarde) moet bedragen. Deze waarden komen goed overeen met enkele waarden van > 35 MJ/kg, genoemd door Elliott [34] voor fluïde bed vergassing en teren uit een entrained flow vergasser plus een kraker bij 750°C (verblijftijd in kraker onbekend).

Tabel 7 *Verbrandingswaarde (HHV) van enkele polycyclische aromatische koolwaterstoffen [53]*

Verbinding	Vloeibaar (liq.) of vast (sol.)	Verbrandingswaarde (HHV, MJ/kg)
Benzeen	liq.	41.8
Tolueen	liq.	42.4
Xyleen	liq.	42.9 - 43.0*
Naftaleen	sol.	40.2
Fluoreen	sol.	39.9
Anthraceen	sol.	40.2
Phenanthreen	sol.	39.6
Chryseen	sol.	39.2
Fenol	sol.	32.4
o-Cresol	liq.	34.1-34.2*
Pyrrole	liq.	35.4
Pyridine	sol.	35.2
Indole	sol.	36.5
Quinoline	liq.	36.3
Thiopheen	liq.	33.3

* : afhankelijk van o-, m- of p- vorm van xyleen of cresol

4.2 Fysische eigenschappen van teren

In de onderstaande paragrafen zijn data opgenomen van viscositeit, dichtheid en zuurgraad van pyrolyse-oliën en teren uit biomassa. Over kolen-teren is zeer uitgebreide kennis bekend over deze fysische eigenschappen, inclusief de temperatuurafhankelijkheid van dichtheid en viscositeit. Deze data kunnen worden gevonden in Paragraaf 17.6 van referentie [4].

4.2.1 Viscositeit

De viscositeit van teren is een belangrijke eigenschap voor pyrolyse-oliën omdat deze het gemak van transport bepaalt. Voor teren is deze eigenschap mogelijk van belang als teren condenseren; een hoog visceuze teer is meer 'plakkerig' dan een laag visceuze teer.

De viscositeit van pyrolyse-oliën ligt tussen de 10 en 1000 cps (bij temperaturen van 30-70°C), zie Tabel 5 [19].

De viscositeit van teren is hoger en ligt tussen 200 en 40.000 cps (bij temperaturen van 30-80°C), zie Tabel 8.

Tabel 8 *Vochtgehalte, viscositeit, dichtheid en verbrandingsenthalpie voor teren uit verschillende vergasserstypen [34]*

	Vergassertype					
	Entrained flow	Ablative	Updraft	Downdraft	Fluide bed	Entrained flow + kraker bij 750°C
% vocht	16,6	16,1	8,0	11,9	20,4-27,9	13,0
viscositeit (cps)	220 @40°C	1300 @30°C	410 @40°C	75000 @78°C	9800- 26800 @51°C	41000 @65°C
dichtheid (kg/m ³) @22-35°C	1265	1280	1130	1160	1138-1150	1160
HHV, MJ/kg						
natte basis	18,4	18,8	29,3	25,1	23,3-28,4	31,7
droge basis	22,1	22,3	31,9	28,6	32,3-35,5	36,5

4.2.2 Dichtheid

De dichtheid van pyrolyse-olie ligt typisch rond de 1200 kg/m³ (Tabel 5 [19] en data uit [47]). De dichtheid van teren is iets lager: ongeveer 1150 kg/m³ (Tabel 8). Het verschil wordt mogelijk veroorzaakt door de hogere gehalten zuurstof in de pyrolyse-oliën ten opzichte van de teren.

4.2.3 Zuurgraad

Teren, en met name pyrolyse-oliën, hebben een erg lage pH van 2-3. Deze lage pH is een gevolg van het hoge gehalte aan organische zuren in de pyrolyse-olie. De olie is daardoor corrosief en tast zachtere staalsoorten aan [19,48].

4.3 Schadelijkheid van teren voor de menselijke gezondheid

Pyrolyse-olie en teren kunnen mogelijk schade toebrengen aan de menselijke gezondheid. Dit is geen probleem indien olie of teer in een gesloten proces ontstaat en vervolgens weer wordt afgebroken. Dit is zeker een probleem indien de olie het gewenste product is (bijvoorbeeld als transportbrandstof of als chemische grondstof) of indien schadelijke oliën of teren moeten worden bemonsterd voor onderzoeksdoeleinden of voor het monitoren van procescondities in een commerciële vergasser.

Over de toxiciteit van pyrolyse-olie en teren is maar weinig bekend. Enkele studies lijken aan te geven dat de toxiciteit van pyrolyse-olie van biomassa lager is dan de toxiciteit van soortgelijke vloeibare fossiele brandstoffen [19]. In pyrolyse-olie komen potentieel carcinogene verbindingen, zoals met name grotere PAK's, niet of nauwelijks voor.

Over de schadelijkheid van teren melden Elliott [34] en McNeil [4] dat teren irriterend zijn voor huid en ogen en dat het grootste gevaar van teren voor de menselijke gezondheid schuilt in de carcinogeniteit van sommige grotere PAK's, zoals dibenzanthracenen en dibenzopyrenen. De kleinste carcinogene PAK is, voor zover bekend, benz(a)anthraceen. Bekend is dat teren bij veelvuldig contact met de huid bij sommige proefdieren huidkanker kunnen veroorzaken. Effecten bij de mens treden, voor zover bekend, slechts op na langdurige en veelvuldige blootstelling aan teer, zoals bekend uit studies in de pekindustrie aan mensen die langdurig zijn blootgesteld aan druppels of deeltjes pek [4]. Het risico van inademen van teerhoudende gassen is nog minder goed bekend. Studies naar het risico van kanker onder bijvoorbeeld dakbedekkers tonen namelijk aan dat dit risico erg laag tot verwaarloosbaar is terwijl studies onder coke-oven arbeiders een hoger risico aantonen indien de arbeiders aan hoge concentraties coke-oven gassen zijn blootgesteld, waarbij echter onbekend is of de effecten worden veroorzaakt door de teren of door (een combinatie van) de in coke-oven gas voorkomende roet, H₂S, NH₃, stof en vliegias [4].

Totdat meer data een helderder uitsluitsel geven over de schadelijkheid van biomassa teren, lijkt voorzichtigheid met het omgaan van deze teren geboden.

5. BEMONSTERING EN ANALYSE VAN TEREN

5.1 Bemonstering en analyse van teren in het verleden

Diverse onderzoeksgroepen die teervorming en -verwijdering bestuderen, gebruikten tot op heden hun eigen methoden voor bemonstering en analyse van teren. Het gevolg hiervan is dat teerconcentraties niet goed met elkaar kunnen worden vergeleken. Teerconcentraties in een pyrolyse- of stookgas zullen, indien gemeten met een aantal van deze methoden, namelijk ongetwijfeld verschillende waarden te zien geven. Dit komt door de verscheidenheid aan gehanteerde definities van teer (zie Paragraaf 2.1) en vooral ook doordat veel van de gebruikte sample-methoden verre van perfect zijn. In (nagenoeg) alle methoden treden namelijk verliezen op van lichte componenten of teerdruppeltjes die niet worden afgevangen of van in leidingen achterblijvende zwaardere componenten. Verliezen van 10, 20 of nog meer procent worden acceptabel geacht.

Hoe groot het probleem met deze bemonsterings- en analysetechnieken is blijkt uit de resultaten van een serie parallelle testen die door vier instituten (DTI, BTG, Verenum en VTT) aan zowel een 'downdraft' als een 'updraft' vergasser in Denemarken zijn uitgevoerd [54]. De verschillen in concentraties stof en teer, gemeten met de vier methoden, zijn soms acceptabel (in de grootte-orde van enkele tientallen procenten) maar soms ook zeer hoog tot een factor 20 aan toe!

In de Paragrafen 5.3 tot en met 5.5 wordt een globaal overzicht gegeven van de gebruikte bemonsterings- en analysemethoden. Dit overzicht is niet compleet doordat een aantal instituten, waaronder CRE en DTI, niet in de openbare literatuur over de eigen methode heeft gerapporteerd (de DTI methode wordt kort beschreven in [54]). Een meer gedetailleerd overzicht is in opdracht van Novem gemaakt door BTG [55,56]. De resultaten van dit overzicht zijn niet verwerkt omdat het verscheen tijdens de afronding van dit rapport. Een korte beschrijving van de methoden uit dit overzicht is ook te vinden op de internet site <http://btg.ct.utwente.nl/Projects/558>.

In het verleden zijn ook bemonsterings- en analysemethoden ontwikkeld voor kwantificering van (poly-aromatische) koolwaterstoffen in buitenlucht of in auto-uitlaatgassen. Een deel van de methoden voor teren uit pyrolyse- en stookgassen is op deze methoden gebaseerd. Aanpassingen zijn echter nodig gebleken, vanwege de veel hogere concentraties teren, stof/roet en water in stook- en pyrolysegassen in vergelijking tot buitenlucht en auto-uitlaatgassen. Het voert in dit rapport te ver om een overzicht van deze methoden te geven, dat ook kan worden gevonden in o.a. de referenties [57-59].

Een review artikel over het bemonsteren van PAK's uit gassen van cokes ovens [60] beschrijft alle valkuilen en problemen die ook gelden voor het bemonsteren van teren uit biomassa pyrolyse- en stookgassen. Dit artikel kan als een zeer nuttige inleiding worden gezien voor de hieronder beschreven bemonsteringstechnieken.

5.2 Ontwikkeling van een protocol voor bemonstering en analyse van biomassa teren

Bemonstering en analyse van teren is een onderwerp dat ten tijde van de totstandkoming van dit rapport een grote belangstelling kent, omdat vanuit IEA/EU/USDOE kader wordt geprobeerd een protocol te ontwikkelen voor bemonstering en analyse van teren. Het in de voorgaande paragraaf genoemde overzicht is ondersteunend aan deze actie. De actie is zo opgezet dat het te ontwikkelen protocol brede steun moet krijgen. Daartoe is in maart 1998 in Brussel door de IEA in samenwerking met EC en USDOE een vergadering belegd [7] waar dit probleem is besproken. In die vergadering zijn twee werkgroepen gevormd (één voor kleinschalige (vastbed) en één voor grootschalige (fluïde bed) vergassers). Daarin zijn draft protocollen voor teermetingen voorbereid die in een workshop tijdens de 10e Europese biomassaconferentie in Würzburg zijn besproken en goed bevonden.

In een Europees 5^e kaderproject zal de ontwikkeling van een Protocol voor bemonsteren en analyseren van biomassa teren verder ter hand worden genomen. Dit project zal worden uitgevoerd in 2000 en 2001 met ECN als projectleider. Aan het eind van 2001 zal een workshop over dit onderwerp worden georganiseerd.

Een korte beschrijving van de 'Würzburg' draft protocollen wordt gegeven in Paragraaf 5.6.

5.3 Overzicht van bemonsteringsmethoden van biomassa teren

Bemonstering en analyse van teren worden afzonderlijk besproken omdat teren doorgaans 'off-line' worden geanalyseerd. De analysemethoden kunnen daarom min of meer onafhankelijk van de bemonsteringsmethoden worden toegepast. Deze Paragraaf 5.3 behandelt de bemonsteringsmethoden en in de volgende Paragraaf 5.4 worden de analysemethoden besproken. Er zijn één of twee uitzonderingen op de regel dat alle bemonsteringsmethoden van teren 'off-line' zijn. Deze in ontwikkeling zijnde 'on-line' technieken, waar bemonstering niet nodig is en meteen wordt geanalyseerd, worden besproken in Paragraaf 5.5.

In deze Paragraaf 5.3 zullen alleen bemonsteringsmethoden voor biomassa teren worden besproken. Teren die ontstaan uit kolen worden vaak op identieke wijze bemonsterd (e.g. [60-64]).

5.3.1 Bemonstering van teren middels condensatie

Een aantal bemonsteringsmethoden is gebaseerd op condensatie van teren bij relatief lage temperatuur op een filter of in een condensatiekamer. Bij ECN is een methode ontwikkeld op basis van glasfiber filters, bij BTG en KTH wordt al lange tijd een methode gebruikt met een condensor op lage temperatuur. Bij Universiteit "Complutense" wordt bovendien in de eerste condensor een vloeistof (waterige 'emulsifier' oplossing) gebruikt om, voorafgaand aan de condensatie bij lage temperatuur, een flink deel van de teren te verwijderen [65].

De methoden staan kort weergegeven in Tabel 9, voor meer informatie wordt verwezen naar de vermelde referenties. Hoewel deze methoden erg praktisch zijn, zeker als de hoeveelheid opgevangen teren gravimetrisch wordt bepaald, moet er toch een aantal kanttekeningen bij deze methoden worden geplaatst. De meest belangrijke is dat niet alle teren zullen worden ingevangen, omdat teerverbindingen ook bij lage temperatuur nog een redelijk hoge partiële spanning bezitten. De meest lichte teren (de kleinste verbindingen) zullen om deze reden niet worden gecondenseerd.

Een indruk van welke teerverbindingen worden ingevangen en welke niet, kan worden verkregen uit een studie door Williams [59] waarin teren uit een cokes-oven proces zijn opgevangen op een glasfiber filter bij 50°C. De teren die niet op dit filter achterbleven, zijn met een adsorptiemethode (polymeric resin absorber) ingevangen. Figuur 6 laat de resultaten zien. Hieruit wordt duidelijk dat de kleinste teerverbindingen als indeen, naftaleen, acenaftaleen niet, en middelgrote verbindingen als anthraceen, fluorantheen en pyreen slechts ten dele, bij 50°C worden ingevangen.

Deze resultaten zijn min of meer in overeenstemming met resultaten van ECN (beschreven in [66]), behaald met drie kwarts filters in serie op 250, 125 en 20°C. Na vangst van de teren en kwantificering van de individuele teerverbindingen bleek dat alleen de grootste teerverbindingen (zoals benzo(a)pyreen, een 5-ring) op het filter bij 250°C achterblijven. Kleinere verbindingen (2-, 3- en 4-ring verbindingen) worden op de beide andere filters aangetroffen, en gezien de hoge concentraties op het filter bij 20°C (bijv. van pyreen, een 4-ring) kan ook uit deze resultaten worden geconcludeerd dat waarschijnlijk een significant deel van de kleinere teerverbindingen niet op het filter bij 20°C wordt afgevangen.

Het is moeilijk om algemene uitspraken te doen over het percentage van een bepaalde teerverbinding dat op een filter of in een condensor kan worden achtergehouden. De reden hiervoor is dat de verdeling van de verbinding over gecondenseerde- en gasfase niet alleen afhangt van de temperatuur waarbij de verbinding condenseert, maar ook van de concentratie van de verbinding en mogelijk van de gassnelheid door het filter of condensor. Om deze reden

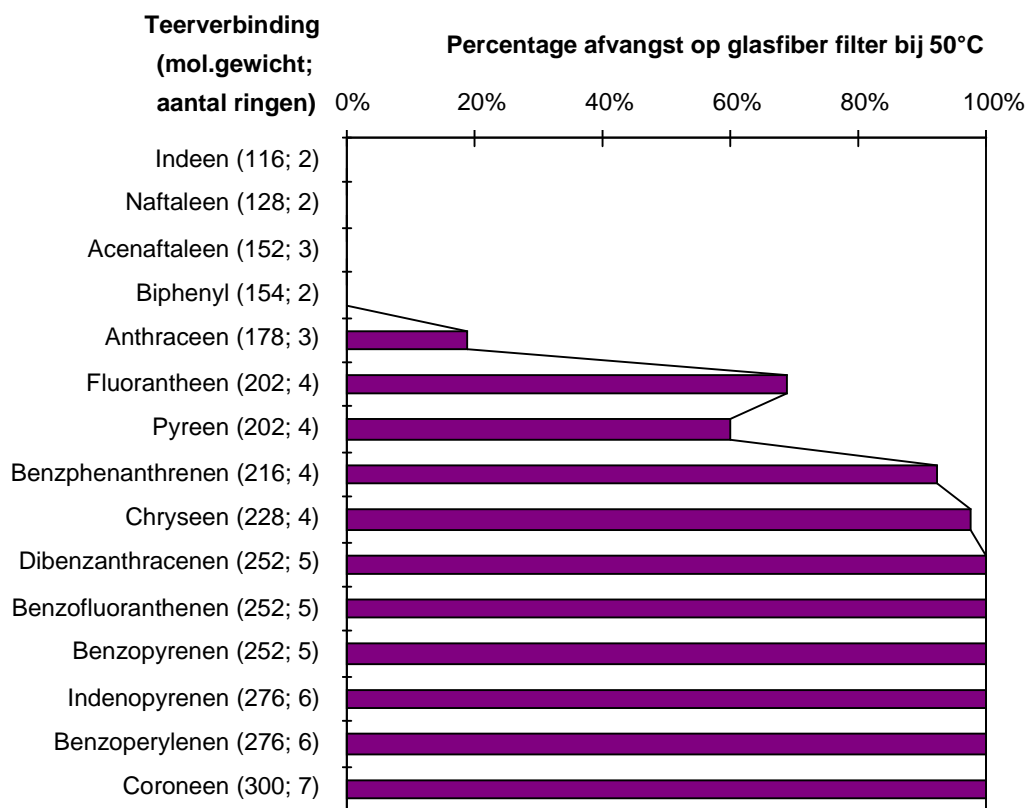
is het zonder verdere, meer gedetailleerde gegevens onmogelijk om conclusies te trekken uit de resultaten die zijn weergegeven in Figuur 6.

Tabel 9 Bemonsteringsmethoden van biomassa teren, gebaseerd op condensatie

Instituut	Korte beschrijving methode	Referenties
Batelle NREL	/ Teren worden gecondenseerd in vijf condensoren in serie, gekoeld met ijs.	[67]
BTG (“THT” methode in de UNDP/WB guideline).	Stof wordt afgevangen in een cellulose filter bij 250°C, teren worden afgevangen in een condensor bij 2°C. Als visuele check op eventueel doorgeslagen teren is een katoen-wollen filter bij kamertemperatuur aanwezig dat verkleurt indien daarop teren worden opgevangen.	[68,69]
ECN	Stof wordt opgevangen in een kwarts filter bij 250°C, teren worden gecondenseerd op kwarts filters bij 125°C en 20°C. De lichtste teren (BTX) worden on-line gemeten met een micro-GC.	[66]
IGT	Stof wordt gefilterd bij 400-500°C, gevolgd door teercondensatie in water en ijswater gekoelde condensoren.	[70]
KTH	Teren worden gecondenseerd in twee Liebig koelers gekoeld met ijs/acetone en drie cryogene ‘traps’ gekoeld met CO ₂ -ijs/acetone.	[18,71]
Universiteit “Complutense ” in Madrid	Teren worden gecondenseerd in een vijf condensoren in serie, waarvan de eerste bij kamertemperatuur wordt gehouden, de volgende twee worden gekoeld met ijs en de laatste twee eventueel worden gekoeld met CO ₂ -ijs/acetone. De eerste condensor bevat een emulgerende waterige oplossing. Ten onrechte beweren de auteurs dat hun methode veel weg heeft van de absorptiemethode van VTT [72,73] waarin teren worden geabsorbeerd in DCM bij -80°C.	[65,74]
Universiteit Stuttgart	Teren worden gecondenseerd op een drietal 1 µm glas fiber filters op 130°C. De lichtste teerverbindingen die niet condenseren worden m.b.v. on-line GC-FID gedetecteerd.	[75]
VTT	Stof wordt opgevangen in een keramisch filter in het rookgaskanaal, de teren worden opgevangen in een gethermostreerde leiding en op een kwarts fiber filter bij 150°C. Eventueel niet gecondenseerde teren worden geabsorbeerd in dichloormethaan.	[15]

Tenslotte moet nog worden vermeld dat het in feite vreemd is dat zulke slechte resultaten worden geboekt met condensatiemethoden. Als namelijk een schatting wordt gemaakt van de partiaalspanningen van teerverbindingen bij temperaturen waarop een filter of condensor zou kunnen worden bedreven, dan blijkt dat die partiaalspanningen laag zijn in vergelijking tot typische concentraties van teerverbindingen in stookgassen uit CFB of MSGB vergassers. De schattingen en typische concentraties staan in Tabel 10. De schattingen zijn gebaseerd op Antoine-vergelijkingen uit referentie [76] en uit NIST-tabellen (te vinden op het internet: <http://webbook.nist.gov/chemistry>). De waarden zijn mogelijk onnauwkeurig (grofweg tot op een factor 2, in extreme gevallen tot op een factor 10) omdat een of enkele van de temperaturen (0, 50 en 100°C) in Tabel 10 buiten het temperatuurbereik ligt die als bereik voor de parameters in de Antoine-vergelijking worden gegeven. Bovendien blijkt dat sommige Antoine-

vergelijkingen in het lage-temperatuurgebied in schattingen van partiaalspanningen te resulteren die in een grafische weergave slecht overeen komen met vergelijkingen voor hogere temperaturen. Tenslotte geldt waarschijnlijk dat de partiaalspanningen in gassen met veel teerverbindingen lager zijn dan de in Tabel 10 genoemde waarden die zijn gebaseerd op binaire systemen [77].



Figuur 6 Percentage van teerverbindingen dat bij 50°C op een glasfiber filter wordt opgevangen. Data uit referentie [59].

Tabel 10 Partiaalspanningen (uit Landolt Börstein [76]) en typische concentraties in stookgassen van biomassa vergassing in een fluïde bed [12,42,75,78-80] van een achttal kenmerkende teerverbindingen en van benzeen. Waarden uit [12] zijn genomen na stabilisatie van vergassingscondities (circa een uur). Voor condities van de vergassers wordt verwezen naar genoemde referenties.

Teerverbinding	Partiaalspanning in mg/m_n^3 bij een temperatuur van			Typische concentratie (mg/m_n^3) in fluïde bed stookgassen
	0°C	50°C	100°C	
Benzeen	120.000	3.000.000	> kookpunt	5.500 - 30.000
Toluëen	40.000	800.000	6.000.000	100 - 7.000
Fenol	250	12.000	220.000	10 - 4.000
Naftaleen	30	7.000	150.000	500 - 7.000
Fluoreen	0,03	10	1000	50 - 210
Phenanthreen	0,01	3	200 / 2700 ¹	300 - 700
Anthraceen	0,01	1	200	40 - 200
Fluorantheen	0,0	0,0	12	35 - 300
Pyreen	0,0	0,1	16	25 - 330

¹: Data uit verschillende bronnen geven flink verschillende waarden.

Uit deze Tabel 10 kan dus worden geconcludeerd dat een temperatuur van 0°C in een condensor zou moeten volstaan om teren bijna volledig uit stookgassen te verwijderen middels condensatie op de koude wand van de condensor.

Een mogelijke oorzaak voor de slechte prestaties die in de praktijk voor condensors worden gevonden, is dat door vorming van teerdruppels (aerosolen) niet alle teer wordt afgevangen. Om de vorming van teerdruppels te voorkomen zou met stapsgewijze koeling en affiltering gewerkt moeten worden, met als gevolg de noodzaak tot omslachtige spoelen van veel leidingwerk met een oplosmiddel om alle teren kwantitatief te verzamelen [57].

5.3.2 Bemonstering van teren middels absorptie in een vloeistof

Een tweede mogelijkheid om teren te bemonstering is gebaseerd op de affiniteit van de doorgaans apolaire teerverbindingen met een organisch oplosmiddel. Daardoor worden de verbindingen in het oplosmiddel geabsorbeerd. Een groot aantal instituten gebruikt dit principe in even zo veel verschillende methoden. Hoewel het principe van al die methoden gelijk is, zijn er verschillen in de uitvoeringsvorm en de complexiteit. De complexiteit loopt uiteen van een aantal in serie staande wasflessen met aceton [81], tot een combinatie van het condenseren van teren op een kwarts fiber filter, gevolgd door een zestal wasflessen in serie waarvan de laatste twee of vier met CO₂-ijs ('droog ijs') worden gekoeld tot -70 tot -80°C [14,15]. Koeling in vloeibare stikstof wordt bijna niet toegepast omdat doorgaans de gassen na de koelers on-line op gasvormige componenten worden geanalyseerd met b.v. GC. Het gebruik van vloeibare stikstof zou leiden tot condensatie van CO₂.

In onderstaande Tabel 11 wordt een overzicht gegeven van gehanteerde methoden. De methoden die door VTT zijn ontwikkeld staan beschreven in referentie [14], inclusief een uitgebreide omschrijving van de monsternamenpunten.

Tabel 11 *Bemonsteringsmethoden van biomassa teren, gebaseerd op absorptie van teren in een oplosmiddel*

Instituut	Korte beschrijving methode	Referenties
B.C. Research / Energy Research Laboratory / Queens University (Canada)	Filteren van stof en/of roet op een glas fiber filter bij 200°C. Absorptie van teren in twee wasflessen met water, een lege wasfles en een wasfles met silica gel. Apparatuur en bemonsterings- en analytische procedures zijn zeer uitvoerig beschreven.	[82]
ETH/ Verenum	Condensatie van water, gevolgd door absorptie van teren in anisol (=methoxybenzeen, C ₆ H ₅ OCH ₃) bij 0 tot -4°C.	[10,11,16,41]
Hawaii Natural Energy Institute	Condensor gekoeld in CO ₂ -ijs, gevolgd door absorptie van rest van de teren in methanol gekoeld in CO ₂ -ijs.	[78,83]
Technical University Denmark	Condensor (temperatuur onbekend) gevolgd door absorptie in aceton bij kamertemperatuur.	[81]
VTT	Aantal sterk op elkaar lijkende methoden: Condensatie zware teren op kwarts fiber filter. Absorptie lichtere teren in een aantal wasflessen met dichloormetaan in serie, de eerste gekoeld met ijs en de tweede met CO ₂ -ijs/aceton. Zeer gedetailleerde beschrijving in met name [14] en [15].	[14,15,72,73]

Bij deze methoden is van belang gedurende welke tijdsduur wordt gemeten en welk gasdebiet door de wasflessen wordt getrokken. Het voert hier te ver om op deze details in te gaan, verwezen wordt naar de in Tabel 11 genoemde referenties en naar referentie [55].

Verder is het gebruikte oplosmiddel van belang. Door de diverse instituten wordt een grote verscheidenheid aan oplosmiddelen toegepast om teren te absorberen. Het meest toegepast zijn dichloormethaan (DCM), aceton, ethanol, methanol, anisol (=methoxybenzeen), toluen en water. Bij de keuze van het oplosmiddel spelen de volgende aspecten een rol:

- Affiniteit van teren voor het oplosmiddel voor het bereiken van een goede teercollectie;
- Affiniteit van water voor het oplosmiddel. Deze moet ofwel verwaarloosbaar klein zijn om gravimetrische detectie van een groot deel van de teren mogelijk te maken. Als deze affiniteit hoger is dan moet het oplosmiddel bij temperaturen hoger dan 100°C worden verdampt zodat alleen de zwaardere fractie van de teren gravimetrisch kan worden bepaald;
- Dampspanning van het oplosmiddel. Gravimetrische detectie van alle teren is niet mogelijk als de dampspanning laag is. Als deze daarentegen erg hoog is, dan moet bij lage temperatuur worden bemonsterd om te voorkomen dat een tekort aan oplosmiddel ontstaat voordat voldoende teren zijn afgevangen om analyse mogelijk te maken (tijdsduur in de grootte-orde van een uur). Door Hasler van Verenum is dit in detail uitgezocht (resultaten gepresenteerd in de IEA / EC / USDOE vergadering ter voorbereiding van de protocollen voor teermeting [7]), zie Bijlage 4. Dichloormethaan valt aan de linkerkant buiten deze figuur en heeft dus een hogere dampspanning dan de vermelde oplosmiddelen;

Tijdens de IEA / EC / USDOE vergadering [7] werd in principe gekozen voor DCM als oplosmiddel, zie ook Paragraaf 5.6. Op het moment van verschijnen van de update van dit rapport (eind 1999) staat DCM vanwege toxische eigenschappen weer sterk ter discussie en is de algemene verwachting dat in de ontwikkeling van het Teer Protocol voor een ander oplosmiddel zal worden gekozen.

5.3.3 Bemonstering van teren middels adsorptie aan een vaste stof

Een derde mogelijkheid om teren te bemonsteren, is adsorptie aan een vaste stof. Nadeel van deze methode is natuurlijk dat de teren vervolgens, voordat ze kunnen worden geanalyseerd, van de vaste stof moeten worden gedesorbeerd met een geschikt oplosmiddel. Dit is nodig omdat in de praktijk is gebleken dat het alternatief in de vorm van een gravimetrische detectie niet goed werkt. De reden hiervoor is dat andere verbindingen dan teren aan de adsorbens kunnen adsorberen en zo, bij gravimetrische detectie, tot 'teer' zouden worden gerekend. Met name water is op deze manier een storende verbinding, en mogelijk ook NH₃, HCl en H₂S. Voor pyrolysegassen geldt deze redenering waarschijnlijk in mindere mate omdat pyrolysegassen minder water bevatten dan stookgassen, de methode zou dan eventueel kunnen worden toegepast voor biomassa's en reststromen met een laag Cl- en S-gehalte. Boroson en medewerkers [32,84] hebben een gravimetrische methode toegepast op basis van adsorptie aan actieve kool voor detectie van teren uit de pyrolysegassen uit hardhout ('sweet gum hardwood'). Hun meetmethode en definitie van teer zijn echter pragmatisch ingesteld en zij vragen zich (referenties [32] en [84]) niet af in hoeverre hun teergehaltes kunnen worden beïnvloed door onvolkomenheden in hun meetmethode.

Een in vergelijking met andere teerbemonsteringsmethoden eenvoudige methode is de recent door KTH ontwikkelde S.P.A.-methode [57,85,86]. De teren bevattende gassen worden met een gasspuit door een kolom getrokken met aminopropylsilane (NH₂) fase gebonden aan silica gel (40 µm, 60 Å). Een bemonsteringstijd van 1 minuut volstaat. De teren adsorberen op de commercieel verkrijgbare kolommen (Bakerbond 7088-01 en 7088-03 voor 100 en 500 mg, respectievelijk). De kolommen kunnen vervolgens worden bewaard of zelfs verzonden voor analyse elders.

Het voordeel van deze methode is dat de teren zonder omslachtige bemonsterings- en opwerkingshandelingen eenvoudig in oplossing worden verkregen en op een GC kunnen worden geanalyseerd. Hiertoe worden aan de kolom tracerverbindingen (para-ethoxyfenol = PEP en tertiair-butyl cyclohexaan = TBCH) toegevoegd en wordt de kolom geëluëerd met

achtereenvolgens dichloormethaan om de aromatische fractie te verkrijgen en met een 1/1 (v/v) mengsel van dichloormethaan en isopropylalcohol om de polaire fractie (fenolen) te verkrijgen. De geëluëerde vloeistoffen worden direct met GC-FID geanalyseerd.

Er zijn eerder soortgelijke sample-methoden ontwikkeld voor sampling van organische verbindingen uit vloeistofstromen of uit lucht. Brage en medewerkers [57] geven een kort overzicht van deze methoden. De methode van Berlaridi en Pawliszyn, solid-phase micro extraction (s.p.m.e.) (referentie in [57]) werkt ook via adsorptie, waarbij teren in een glasfiber aan een gebonden vloeistoffilm worden geadsorbeerd. Het voordeel van deze methode is dat geen oplosmiddel wordt gebruikt zodat er geen oplosmiddel-piek in de GC-analyse is te zien. Brage en medewerkers laten echter zien dat met deze methode lang niet alle teerverbindingen kwantitatief worden gedetecteerd [57].

Een korte beschrijving van de twee reeds genoemde adsorptietechnieken wordt gegeven in Tabel 12.

Tabel 12 *Bemonsteringsmethoden van biomassa teren, gebaseerd op adsorptie van teren op een vaste stof*

Instituut	Korte beschrijving methode	Referenties
KTH	Adsorptie van teren aan een aminophase. Methode heet 'solid-phase adsorptie' of S.P.A. Voordelen van de bemonstering ten opzichte van veel andere technieken zijn de snelheid (1 minuut), eenvoud en gemak van omgaan met de S.P.A.-kolommen.	[57,85]
MIT	Teflon wol als filter, vervolgens adsorptie van teren aan actieve kool. Leidingen worden achteraf gespoeld met pyridine. Actieve kool + teer wordt gewogen, pyridine wordt ingedampt waarna teren worden gewogen.	[32,84]

5.3.4 Standaard 'hardware' bij bemonstering van teren

In veel van de bemonsteringsmethoden wordt aandacht besteed aan de sample-punten, leidingen en aan stof- en/of roetverwijdering. In de loop der jaren is door de diverse instituten veel kennis opgebouwd die in de openbare literatuur kan worden teruggevonden en die hieronder kort zal worden geschetst.

5.3.4.1 Monsternamenpunten - isokinetisch of niet isokinetisch?

Het al dan niet isokinetisch uitvoeren van samplepunten is al lange tijd een strijdpunt wanneer over bemonstering van teren wordt gesproken. Isokinetisch bemonsteren houdt in dat de gassnelheid in het samplepunt gelijk is aan de gassnelheid van het te bemonsteren gas. Het samplepunt staat daarbij met de opening in de stromingsrichting van het te bemonsteren gas. Alleen op deze wijze kan worden voorkomen dat door afbuigen van de gasstroom deeltjes (stof, teeraerosolen) vanwege hun massa teveel of te weinig worden bemonsterd. In meer detail wordt dit toegelicht in referentie [68]. Isokinetisch bemonsteren kan worden bewerkstelligd door een verschilddruk te meten en op nul af te regelen via het debiet van het bemonsterde gas (voor details zie bijvoorbeeld referenties [14,68]), ofwel door het benodigde monsternamedebiet te berekenen en daarop af te regelen.

Isokinetisch bemonsteren van teren zou noodzakelijk zijn als teren in aerosolvorm in het te bemonsteren gas voorkomen of als teren aan stof en/of roet adsorberen en, na filtratie van roet/stof, nadien met een oplosmiddel worden teruggewonnen. Als de aerosolen of stofdeeltjes

erg klein zijn is niet isokinetisch samplen waarschijnlijk ook geen probleem. Er is weinig bekend over enerzijds de exacte condities waaronder teeraerosolen worden gevormd (condensatieproces) en anderzijds welke temperatuur hoog genoeg is om adsorptie van teerverbindingen aan stof of roet te voorkomen. Om deze reden zijn veel experts op het gebied van teerbemonstering van mening dat veiligheidshalve isokinetisch bemonsteren de voorkeur geniet. Ook de beide ontwerp-teermeetprotocollen die in EU/DOE/IEA-verband zijn opgesteld [8,9] gaan uit van isokinetisch bemonsteren waar mogelijk. Isokinetisch bemonsteren vanuit een proces dat onder druk wordt bedreven is namelijk soms niet mogelijk omdat dan het gasdebiet te hoog zou worden voor gebruik van (bijv.) wasflesjes met oplosmiddel voor absorptie van teren. Een uitgebreide beschrijving van mogelijke monsternamenpunten als functie van proces en beoogde teersoort (bijv. lichte teren volgens VTT = GC-detecteerbare verbindingen met een molecuulmassa ≤ 202 gram/mol) wordt gegeven in referentie [14].

5.3.4.2 Filter voor stof en roet

Voordat teren worden bemonsterd, wordt vaak in het bemonsterde gas aanwezige stof en roet verwijderd. De temperatuur van het filter is belangrijk, omdat teren bij lage temperatuur op het filter kunnen achterblijven en bij middelhoge temperatuur zelfs langzaam zouden kunnen reageren. Drie verschillende aanpakken worden gehanteerd:

1. Soms wordt een heet gasfilter in het rookgaskanaal toegepast. Het voordeel is dat teren bij de hoge temperatuur in het rookgaskanaal niet condenseren (zo is althans de aanname). In [14] wordt een aantal mogelijke uitvoeringsvormen van zo'n 'in-line filter' beschreven
2. Soms wordt een filter toegepast op middelhoge temperatuur. De temperatuur wordt zodanig gekozen dat enerzijds een filter praktisch goed uitvoerbaar is en anderzijds dat teren niet zullen condenseren. Het is onduidelijk in hoeverre informatie voorhanden is betreffende dit laatste punt. Als dat laatste het geval is, dan zijn de temperaturen die worden toegepast (gesinterde metaalfilters bij ongeveer 450°C [74,83,87], quartz-wol filters bij 500°C [75]) gevaarlijk in de zin dat de teren bij deze temperaturen langzaam van aard veranderen en mogelijk ook polymeriseren en zo een vaste stof vormen. Hoewel in de literatuur een aantal malen wordt aangevoerd dat de meeste teren pas condenseren bij temperaturen lager dan 250°C [72,87], wordt dit soms (ook door de auteur van dit rapport) betwijfeld en moet aan hogere temperaturen (350°C?) worden gedacht om condensatie van biomassa vergassingsteren te voorkomen.
3. Een filter op relatief lage temperatuur (150 - 300°C) kan worden toegepast om de stof en/of roet samen met de zwaardere teerverbindingen op te vangen. De opgevangen teren moeten dan later van het filter worden geëxtraheerd om te kunnen worden gekwantificeerd. In de beide teerprotocollen wordt deze aanpak gehanteerd ([8,9], in [9] voor bemonstering van zware teren). Een mogelijke foutenbron van de protocollen is daarmee dat de extractie van de teren van roet of koolstofhoudend stof onvolledig is, uit de literatuur blijkt namelijk dat extractie van polycyclische aromatische koolwaterstoffen van roet verre van eenvoudig is [58]. In de vele discussies (buiten de werkgroepen) tijdens de voorbereiding van bovengenoemde protocollen is dit aspect niet aan de orde gekomen, het oplosmiddel waarmee de teren van de stof en/of roet worden geëxtraheerd is niet geoptimaliseerd voor dit doeleinde, maar is hetzelfde als het oplosmiddel waarin de lichtere teren worden geabsorbeerd in wasflessen.

5.3.4.3 Monsternameleidingen

Monsternameleidingen moeten worden verwarmd om condensatie van teren te voorkomen. Vaak wordt een deel van de leidingen op hoge temperatuur gehouden, waarna gecontroleerd wordt afgekoeld voordat de gassen een eventueel filter en de teerbemonstering bereiken. Deze koudere leidingen worden na bemonstering vaak gespoeld met een oplosmiddel om ook de gecondenseerde teren te kwantificeren.

Verder geldt dat monsternameleidingen zo simpel en kort mogelijk moeten worden gehouden met een zo klein mogelijk volume. Ze moeten zo zijn ontworpen dat reiniging, bijvoorbeeld via spoelen met gas (stikstof) onder hoge druk mogelijk is. Meer aanbevelingen voor leidingen voor bemonstering van teren worden in gegeven in Appendix A van referentie [14] en in referentie [9].

5.4 ‘Off-line’ analysemethoden voor teren

Wanneer teren uit pyrolyse- of stookgassen zijn bemonsterd, moet voorafgaande aan de analyse, een voorbereiding van het teermonster plaatsvinden. Deze voorbereiding verschilt per gekozen bemonsterings- en analysemethode en varieert van zeer eenvoudig tot uiterst bewerkelijk en daarmee ook tijdrovend. Het voert in deze studie te ver om uitgebreid op de voorbereiding in te gaan, te meer omdat deze soms per instituut verschilt. Voor een uitgebreide beschrijving van de voorbereidingstappen van teermonsters wordt daarom verwezen naar de referenties die in Paragraaf 5.3 worden genoemd. Hier wordt slechts globaal aangegeven welke stappen doorgaans worden toegepast om de teren in een voor analyse geschikt monster om te zetten. Deze stappen (kunnen) zijn:

- Naspoelen van alle leidingen die niet of onvoldoende zijn verwarmd om condensatie van teren tegen te gaan;
- Eventueel (Soxlett) extraheren van teren van een roet/stof filter;
- Eventuele afscheiding van een waterfase van het teer bevattende oplosmiddel, gevolgd door extractie van de resten teer uit de waterfase met schoon oplosmiddel;
- Eventueel verwijderen van stof en/of sporen water uit het oplosmiddel (zie Paragraaf 5.4.5);
- Eventueel toevoegen van een interne standaard voor latere kwantificering;

Voor de keuze van het oplosmiddel (als geen absorptie-methode wordt gebruikt, want dan is het gelijk aan het absorptiemiddel) gelden de opmerkingen in Paragraaf 5.3.2.

In het vervolg van deze paragraaf worden kort de verschillende ‘off-line’ analysemethoden genoemd. In onderstaande Tabel 13 wordt kort vermeld welke teren er met deze methoden kunnen worden gemeten en hoeveel detail informatie de methoden op (kunnen) leveren.

Tabel 13 *Overzicht van ‘off-line’ analysemethoden: voor welke teren geschikt, wel of niet kwantitatief en hoeveel detailinformatie*

Paragraaf	Analysemethode ('off-line')	Soort teer	Methode is kwantitatief?	Te meten details
5.4.1	Gravimetrisch	‘Alle teren’	Ja, maar onnauwkeurig	Geen
		‘Gravimetrisch teer’	Ja	Geen
5.4.2	Gaschromatografie	‘Lichte teren’	Ja	Concentraties van individuele verbindingen
5.4.3	Total Organic Carbon (TOC) Analyzer	Alle teren	Semi, er moet gemiddelde teersamenstelling worden aangenomen	Geen
5.4.4	‘Size Exclusion Chromatography’	Alle teren	Onduidelijk, mogelijk semi-kwantitatief	Onderverdeling naar grootte van de teren

Tenslotte wordt nog vermeld dat er methoden zijn om in een opgevangen teerfractie (dus gecondenseerd of geadsorbeerd) de hoeveelheden aan functionele groepen te bepalen. Met deze methoden, die zijn ontwikkeld voor kolenteren, kunnen de gehalten worden bepaald van bijvoorbeeld hydroxyl-, carbonyl-, quinone-, ester-groepen en het gehalte aan basisch stikstof ten opzichte van totaal stikstof. Deze methoden zijn waarschijnlijk ook goed bruikbaar voor biomassa teren. Een overzicht van de methoden wordt gegeven in Paragraaf 17.3.8 van referentie [4].

5.4.1 Analyse van teren via gravimetrische bepaling

Gravimetrische bepaling van teren is een eenvoudige analysemethode. Door directe weging van een filter of een adsorbens, of door weging van het residu na afdampen van het oplosmiddel, wordt een hoeveelheid teren bepaald waarmee de concentratie in de pyrolyse- of stookgassen kan worden berekend.

Directe weging van teren wordt gedaan aan teren, opgevangen door condensatie op een filter of door adsorptie aan een vast adsorbens (zie paragrafen 5.3.1 en 5.3.3). Teren die zijn opgevangen middels condensatie in een condensor worden doorgaans opgelost in een oplosmiddel, omdat ook de leidingen naar de condensor worden gespoeld.

Weging van het residu na afdampen van het oplosmiddel is een methode die wordt toegepast voor alle bemonsteringsmethoden. Het is erg belangrijk om aan te geven op welke manier het oplosmiddel wordt afgedampt omdat zowel methode, temperatuur en tijd van afdampen de hoeveelheid residu beïnvloeden. Dit wordt veroorzaakt door vervluchtiging van de lichtere teerverbindingen (zie ook een opmerking op p.25 van referentie [14], waar wordt verwezen naar een Finstalg rapport van VTT). De standaard methode is het verdampen aan de lucht, zonder verdere maatregelen ter voorkoming van verlies van lichte teerverbindingen. Om verlies van teerverbindingen te voorkomen worden twee andere methoden toegepast, namelijk destillatie en afdampen onder verlaagde druk. Bij destillatie wordt het oplosmiddel na verdamping deels weer gecondenseerd en teruggevoerd, waardoor een goede scheiding ontstaat tussen oplosmiddel en (teer)verbindingen met een kookpunt hoger dan dat van het oplosmiddel. Bij verdampen onder verlaagde druk kan de temperatuur waarbij het oplosmiddel wordt afgedampt lager worden gehouden, zodat door een lagere partiële spanning ook het verlies van teerverbindingen kleiner is.

Enkele in de literatuur beschreven condities bij deze methoden zijn vermeld in Tabel 14.

Tabel 14 *Methoden om het oplosmiddel in te dampen zodat de aanwezige teren als residu gravimetrisch kunnen worden bepaald*

Methode	Specifieke condities plus referenties
Aan de lucht verdampen	Verdamping van DCM bij kamertemperatuur gedurende 24 uur [9,14]. Verdamping van DCM bij 105°C gedurende 1 uur [9,14,73]. Verdampen van toluen bij 65°C overnacht [67].
Verdampen of destilleren onder verlaagde druk	Destillatie van anisol, bij voorkeur onder vacuüm en bij zo laag mogelijke temperatuur [16].
Destilleren	Destillatie van DCM bij 75°C, waarbij een teermonster continu aan een kleine kolf wordt toegedruppeld zodat de (relatief kleine) kolf na afloop kan worden gewogen [9,14,73].

Met name VTT [14,73] heeft veel zorg besteed aan enkele van deze methoden, die dan ook in een van de protocollen [9] voor teermetingen zijn overgenomen. Het is opvallend dat VTT de gravimetrische methode alleen gebruikt voor 'zwarte teer monsters' (zie appendices C en D in [14]) voor bepaling van het 'evaporation residu' (in dit rapport het 'gravimetrisch teer'), terwijl andere instituten (BTG [68], ECN [66]) er een totaal teergehalte bepalen of bepaalden. Verdampen zou ook volgens VTT [73] alle teerverbindingen met een kookpunt lager dan 300°C verloren doen gaan, terwijl bij gecontroleerd en langzaam destilleren alleen verbindingen met lage kookpunten (lager dan 100°C) verdampen.

5.4.2 Analyse van teren met gas- of vloeistofchromatografie

Gas- en vloeistofchromatografie (GC resp. LC) zijn standaard detectietechnieken voor koolwaterstoffen waarmee teerverbindingen tot een bepaalde grootte uitstekend kunnen worden geanalyseerd. Voor gaschromatografie wordt coroneen (C₂₄H₁₂) genoemd als grootst mogelijk te analyseren teerverbinding, met vloeistofchromatografie ligt de grens bij nog grotere

verbindingen. De grootste teerverbindingen kunnen echter niet chromatografisch worden gedetecteerd.

Hiermee zijn GC en LC niet geschikt voor detectie van alle teerverbindingen. In de literatuur wordt door enkele auteurs voor GC genoemd welk percentage van de teren wel kan worden gemeten. De definities van de teren wordt hierbij niet altijd gegeven en deze percentages zijn daarom niet meer dan indicatief:

- Het aantal identificeerbare teerverbindingen neemt toe met de equivalentie-ratio in een vergasser en is onafhankelijk van de vergassingstemperatuur. Normaliter kan 75-90 gew% van alle teren uit een fluïde bed vergasser bij temperaturen tussen 700 en 900°C worden geïdentificeerd als afzonderlijke teerverbinding, de overige 10-25 gew% is te groot of heeft een te ingewikkelde structuur voor identificatie. Het aantal teerverbindingen neemt sterk af bij hogere vergassingstemperatuur, Kinoshita en medewerkers [78] vinden een ongeveer lineaire afname van bijna 60 identificeerbare verbindingen bij een vergassingstemperatuur van 700°C tot minder dan 30 identificeerbare teerverbindingen bij 900°C;
- Voor geoxygeneerde teren (primaire en secundaire teren) meldt Elliott (Tabel D1 van [34]) dat 32% en 45% van pyrolyse-olie uit entrained (fast-pyrolyse) processen niet kan worden geïdentificeerd met GC/MS, 41% van teren uit updraft gasifier en 30% van teren uit downdraft gasifier. Geen van deze teren kan echt als hoog temperatuur worden aangemerkt omdat de hoeveelheden secundair teer hoog zijn. Ook de teren uit de downdraft gasifier bevatten nog relatief veel secundair teer: geïdentificeerde tertiaire teerverbindingen (PAK's met eventueel methylgroepen) maken slechts 15% uit van het totaal teer, de overige geïdentificeerde verbindingen zijn alle zuurstofhoudend en maken 54% uit van het totaal teer.
- Voor gedeoxygeneerde teren (tertiaire teren) meldt Elliot (Tabel D2 uit [34]) dat 24% van de teren uit een fluïde bed vergasser (900°C, op eikenhout) niet kan worden geïdentificeerd met GC/MS.
- Voor teren uit de 'BIOSYN' vergasser (fluïde bed vergassing bij 850°C en 7 -8 bar) wordt gemeld dat PAK's 84% uitmaken van het totaal teer, de rest kan niet worden teruggevonden [88].

Met het meten van biomassa-teerverbindingen (en PAK's uit andere bronnen als buitenlucht en rook- of uitlaatgassen) is al veel ervaring opgedaan. Voor informatie over de gebruikte (capillaire) kolommen, temperatuurprogramma's, eluentia en detectoren wordt daarom verwezen naar de protocollen voor teermeting [8,9] en naar publicaties van instituten die veel ervaring hebben met chromatografische detectie van teerverbindingen, zoals Hawaii Natural Energy Institute [78,83], KTH [12,18,57,85,89] en VTT [14,15,73]. Soortgelijke informatie voor kolenteren wordt uitgebreid beschreven in referentie [4].

5.4.3 Analyse van teren met een Total Organic Carbon (TOC) Analyzer

Indien een mengsel van water en teren het resultaat is van bemonstering van teren (bijvoorbeeld uit een condensor bij lage temperatuur of een absorptie in water), dan kan het teergehalte in deze fase worden bepaald met een 'Total Organic Carbon (TOC)'- analyzer. Het mengsel moet dan wel homogeen zijn, vaak wordt daarom een emulgerend middel toegepast [65,74].

De TOC-analyzer bepaalt het koolstofgehalte in het water/teer mengsel, door de koolwaterstoffen over een katalysator te oxideren en de vrijkomende CO₂ te analyseren. Om het koolstofgehalte terug te kunnen rekenen naar een teerconcentratie, moet een gemiddelde teersamenstelling (C_xH_yO_z) worden aangenomen. Corella en medewerkers kiezen voor een mengsel van fenol, cresol, naftaleen en benzeen, afhankelijk van de samenstelling van de teren die afhangt van de katalysator waarover zij hun teren kraken [90]. In een andere studie kiezen ze voor naftaleen [91].

Voorafgaand aan de TOC-analyse moet stof en roet uit het water/teer mengsel worden gefilterd. Hierbij ontstaat een filtercake waarop de niet in water oplosbare teren zijn neergeslagen. Deze moeten op andere wijze worden gemeten (bijvoorbeeld door ze op te lossen in aceton en, na destillatie van de aceton bij 80°C, gravimetrisch te bepalen [90,91]).

5.4.4 Analyse van teren met 'Size Exclusion Chromatography' (SEC)

Teren kunnen ook worden gescheiden met vloeistofchromatography over een gepakte kolom of over een gel. De teren worden dan op grootte gescheiden en met een UV-fluorescentie of een UV-absorptiedetector gemeten. Met deze techniek, 'Size Exclusion Chromatography' (SEC), worden geen scherpe pieken gemeten die zijn terug te voeren op individuele verbindingen, zoals wel met gas- of (hoge-druk) vloeistofchromatografie wordt bereikt. Met SEC worden daarentegen patronen (SEC chromatogrammen) gemeten die iets zeggen over de grootte van de gemeten teerverbindingen. SEC wordt veel toegepast in onderzoek naar pyrolyse-olie van kolen [62] en ook van biomassa [92]. Voorbeelden van SEC chromatogrammen kunnen in deze twee referenties worden gevonden. Een voordeel van SEC is dat ook erg grote teerverbindingen zoals asfaltenen kunnen worden geanalyseerd.

5.4.5 Problemen bij de opwerking en bij de analyse van teermonsters

Bij de opwerking en analyse van teren wordt regelmatig een aantal problemen gemeld die bij meerdere bemonsterings- en analysemethoden spelen. In deze paragraaf worden de belangrijkste van deze problemen puntsgewijs opgesomd, onder vermelding van de analysetechnieken waarbij deze problemen optreden en de oplossingen die in de openbare literatuur zijn aangedragen.

- **Water**

Als een teermonster water bevat, bijvoorbeeld als gevolg van absorptie of condensatie bij lage temperatuur, dan verhindert dit water een goede gravimetrische bepaling van de teren. Verdamping van water zou namelijk een groot verlies aan teerverbindingen met zich mee brengen. Er is een aantal oplossingen voor dit probleem:

- Voorkomen van watervangst (VTT, [14,15]) door het opvangen van zware teren bij 150°C op een filter, die oplossen in DCM en later wegen. De kleine fractie zware teren die niet op het filter worden afgevangen, worden in DCM geabsorbeerd en bepaald met GC. De lichte teerverbindingen, die bij lage temperaturen (-80°C) worden geabsorbeerd in DCM, worden geanalyseerd met GC [14];
- Het organische extract uit de condensators of absorbers wordt gedroogd over anhydrous Na₂SO₄ [16,18] of calcium oxide [16], waarna het oplosmiddel alsnog kan worden verdampt of gedestilleerd en de teren kunnen worden gewogen;

- **Stof, roet en as**

Afhankelijk van de biomassa voeding, van de procesvoering (filter aanwezig) en van de manier van bemonstering van de oliën of teren, bevatten deze in meer of mindere mate vaste bestanddelen in de vorm van stof, roet en as. De afscheiding van deze vaste bestanddelen uit olie of teer is moeilijk en nog weinig onderzocht. Het verdient de voorkeur de vaste bestanddelen in de gasfase af te scheiden, dus voorafgaand aan condensatie van de olie of teer [19,48].

Ook de afscheiding van vaste deeltjes uit hoge-temperatuur kolen teren is onderzocht en bleek lastig, de stofdeeltjes zijn erg klein (0.1 - 1 µm) [4].

- **Degradatie en polymerisatie van teerverbindingen**

Teren hebben de eigenschap om van gedaante te veranderen als ze te lang bij te hoge temperaturen worden gehouden. Enerzijds kunnen ze degraderen als gevolg van secundaire kraakreacties, zoals genoemd in Paragraaf 3.1.3, anderzijds kunnen ze polymeriseren tot zwaardere verbindingen of een vaste stof.

- De enige oplossing tegen degradatie van teren is het voorkomen van te hoge temperaturen (een temperatuur van 350°C wordt vaak genoemd) voor filters en monsternameleidingen. Pekka Simell (VTT) liet in Brussel (presentatie tijdens een vergadering in maart 1998 [7]) zien hoe verhoging van de probe-temperatuur van een vergasser de gemeten concentraties van teerverbindingen kan beïnvloeden. De meest reactieve verbinding, acenaphteen, liet een afnemende concentratie zien bij probe-temperaturen hoger dan 500°C. Bovengenoemde temperatuur van 350°C lijkt dus aan de veilige kant.
- De oplossing tegen polymerisatie van teren is het voorkomen van langdurig verblijf van deze teren bij kritieke temperaturen tussen 100 en 400°C waarbij deze reacties kunnen

optreden. Bij een temperatuur hoger dan 400°C zijn veel teren nog gasvormig, bij een temperatuur van 100°C wordt de kinetiek van deze reacties blijkbaar te langzaam. De ondergrens van 100°C is gegeven voor pyrolyse-olie [19], mogelijk is een kort verblijf van teren tijdens bemonstering bij 100-200°C geen probleem met betrekking tot polymerisatie;

- Eenmaal opgevangen teren kunnen niet probleemloos weer worden verhit. De teren polymeriseren of ondergaan (net als lage temperatuur teren uit kool bij b.v. 400-450°C) kraak- en dehydro-condensatiereacties, welke leiden tot onhandelbare vaste stoffen [3].

- **Opslag van monsters**

Bij kamertemperatuur blijken teermonsters weinig reactief. Zowel voor in dichloormethaan opgeloste teren als geadsorbeerde teren (SPA-monsters) is aangetoond dat opslag gedurende langere tijd geen meetbaar effect heeft op de concentratie van teerverbindingen. Voor in dichloormethaan opgeloste teren is dit aangetoond voor opslag gedurende vele maanden (Pekka Simell, presentatie in Brussel, maart 1998 [7]). Door een aantal experts (Simell, Brage, Hasler) wordt gesteld dat opslag en versturen van monsters geen probleem is, zeker niet als dit gekoeld (-10°C of -20°C) gebeurt.

- **Detectie van polaire teerverbindingen**

Afhankelijk van het vergassings- of pyrolyseproces en van de vergassings- of pyrolysecondities, worden naast apolaire teerverbindingen (de belangrijkste zijn de PAK's) ook polaire teerverbindingen (de belangrijkste zijn fenolen en cresolen) gevormd. In een aantal methoden worden de polaire teerverbindingen niet geanalyseerd omdat deze verbindingen in de opwerkstap verloren gaan (als bijvoorbeeld water wordt afgescheiden van het apolaire oplosmiddel waarin zich de apolaire teren bevinden) of omdat ze niet worden geanalyseerd (bijvoorbeeld op een GC, waar bepaalde kolommen de fenolen en cresolen slecht scheiden en heel brede pieken als resultaat leveren). Er is een aantal instituten die hun opwerkstap voor de teermonsters zo hebben uitgewerkt dat ook apolaire teren worden geanalyseerd. Voorbeelden zijn de absorptiemethode van ETH/Verenum [10,16] en de adsorptie-methode (SPA) van KTH [57,85].

5.5 'On-line' analysemethoden voor teren

Het on-line willen analyseren van teren wordt ingegeven vanuit de behoefte om de analyse te benutten voor afregeling van het pyrolyse- of vergassingsproces waarin teren ontstaan [93] of voor afregeling van de gasreinigingsapparatuur waarmee de teren worden verwijderd. Met huidige methoden voor bemonstering en analyse duurt het bepalen van een teerconcentratie zo lang, dat optimalisatie aan de hand van gemeten waarden voor teren een moeilijke zaak is. Dat geldt zelfs voor de relatief snelle SPA-methode die na ongeveer een uur een resultaat kan leveren.

Het on-line analyseren van teren is geen eenvoudige zaak. On-line detectie van teerverbindingen met analyseapparatuur die in de voorgaande Paragraaf 5.4 ter sprake is gekomen, wordt in ernstige mate gehinderd door de aanwezigheid van andere componenten in de te bemonsteren gassen. Met name water, stof en roet, en fluctuaties in druk en debiet van het te analyseren gas geven aanleiding tot problemen. Bovendien kan geen van de in Tabel 13 beschreven analysemethoden worden toegepast.

Er worden op dit moment twee on-line technieken ontwikkeld, die in de volgende paragrafen kort worden besproken.

5.5.1 On-line massaspectrometrie

Met een massaspectrometer (MS) kunnen in principe vele verschillende teerverbindingen zo goed als gelijktijdig worden gemeten. Problemen ontstaan als vele teerverbindingen worden gemeten die deels overlappende massaspectra hebben (bijvoorbeeld: naftaleen, methyl-naftalenen en dimethyl-naftalenen) of als teerverbindingen worden gemeten met gelijke massa. In beide gevallen is het niet meer mogelijk om uit de gemeten spectra de individuele verbindingen te bepalen. De resultaten bestaan dan uit 'mogelijke verbindingen', hetgeen desalniettemin een erg krachtig resultaat kan zijn, met name in mechanistische studies, omdat

snel en on-line veel verbindingen of groepen verbindingen worden gemeten. De studies van Evans en Milne [22-24] demonstreren dit.

Een tweede probleem is dat het erg moeilijk zo niet onmogelijk is om met een MS concentraties te bepalen, omdat het kalibreren van de MS omslachtig en onnauwkeurig is, zeker als vele verschillende verbindingen worden gemeten waarvan de massaspectra overlappen zodat rekenwerk is vereist. Er wordt wel gezegd dat massaspectrometrie een 'semi-kwantitatieve' methode is.

Tenslotte geldt nog de beperking dat met MS doorgaans alleen lichtere teerverbindingen kunnen worden gemeten (bijv. tot molecuulmassa 300 [23]). De detectie van hogere molecuulmassa's (bijvoorbeeld tot 1400 amu) is mogelijk [22], echter, dit gaat ten koste van de meettijd die voor 300 amu ongeveer 1 seconde per scan bedraagt [22,23].

Het toepassen van MS voor continue bepaling van teren uit stookgassen is mogelijk als aan een aantal voorwaarden wordt voldaan:

- De te bemonsteren gassen worden ontdaan van stof en roet;
- De druk wordt op dusdanige wijze gereduceerd dat geen fluctuaties voorkomen in het gasdebiet richting MS. Fluctuaties in debiet van het te bemonsteren gas moeten door deze drukreductie afdoende worden opgevangen;
- Alle monsternamelingen zijn verwarmd tot een punt waar de druk zo ver is verlaagd dat geen condensatie optreedt.

Onderzoekers van NREL, IGT en Westinghouse [93] hebben in een stookgas met een relatief simpele samenstelling wat betreft teerverbindingen (voornamelijk benzeen, naftaleen, anthraceen en pyreen) aangetoond dat teren met een MS kunnen worden gedetecteerd. Evans en Milne hebben uitgebreid ervaring opgedaan met hun Molecular Beam Mass Spectrometer (MBMS), waarin de producten uit een kleine pyrolyse-opstelling direct in een vacuüm richting MS worden geleid [22-24]. Hoewel Evans en Milne aangeven dat de meettechniek ook geschikt is voor bepaling van teren uit vergassers en pyrolyse-installaties, hebben zij dit slechts toegepast voor een kleine vastbedvergasser (diameter reactor 2.5 cm) [24]. Wel hebben zij de pyrolyse-oliën en teren uit verschillende processen via verdamping in hun MBMS geleid voor karakterisering [24], waarmee ze de mogelijkheden van deze techniek hebben aangetoond.

Ook in Nederland bestaan plannen bij de Rijksuniversiteit Groningen om teren met MS continue te gaan meten, tot dusver is dit alleen in een experimentele opzet naar (katalytisch) teerkraken van modelverbindingen gebeurd [94,95].

Deze on-line techniek zal in de toekomst waarschijnlijk niet als standaardtechniek worden toegepast omdat de apparatuur duur en gevoelig is en moeilijk of niet kan worden verplaatst. Voor processturing aan grootschalige installaties biedt MS echter zeker mogelijkheden die verder zullen moeten worden onderzocht. Een dergelijke processturing zou kunnen zijn gebaseerd op enkele specifieke MS-pieken als maat voor de primaire en secundaire pyrolyseproducten waarmee slecht functioneren van de vergasser snel wordt onderkend [24].

5.5.2 On-line Flame Ionisation Detector (FID)

Aan de Universiteit Stuttgart is door Moersch en medewerkers [75,77,96,97] een analysemethode ontwikkeld die door de auteurs 'quasi continuous' wordt genoemd. Het totaal gehalte aan koolwaterstoffen in teerhoudende gassen wordt met behulp van een FID gemeten. Door afwisselend de gassen wel en niet over een filter te leiden, wordt het gehalte aan koolwaterstoffen in de gassen met en zonder teren gemeten. Het verschil is de concentratie aan teren. Het gebruikte filter is een 1 µm glas fiber filter of een actief kool filter [75] dat op 30°C [77] of een te kiezen temperatuur tussen 0 en 90°C [97] wordt gethermostreerd. Met een kwartsfilter op 30°C worden volgens Moersch en medewerkers teerverbindingen zwaarder dan naftaleen gemeten. Naftaleen wordt ten dele gedetecteerd en de lichtste teerverbindingen (tolueen, xyleen, volgens sommige definities benzeen) worden op deze manier niet gemeten. Ook Moersch en medewerkers baseren deze uitspraken, analoog aan de redenering in Paragraaf 5.3.1, op partiaalspanningen van teerverbindingen uit de literatuur [76] in combinatie met experimentele bevindingen waarin de temperatuur van het filter is gevarieerd. Door een actief

koolfilter te gebruiken bij lage temperatuur wordt ook een deel van de lichtere teerverbindingen gemeten.

Overigens vonden de auteurs in een vroeger stadium van de ontwikkeling van deze methode [75] dat op het filter, dat toen nog op 130°C werd gehouden, slechts 10% van de naftaleen werd afgefiltreerd (hetgeen in overeenstemming is met de hoge partiaalspanning van naftaleen bij 100°C of hoger, zie Tabel 10). In dit vroegere stadium werd het glas fiber filter gebruikt om gravimetrisch teren te bemonsteren, gevolgd door een GC-FID waarmee de kleinste teerverbindingen (benzeen tot indeen) werden geanalyseerd. Deze methode was daarmee nog niet 'quasi continuus'.

ECN heeft op dit moment (eind 1999) besloten tot de aanschaf van dit analyseapparaat dat, op basis van een patent door de Universiteit Stuttgart [96], in de tweede helft van 1999 door Ratfisch is vercommercialiseerd.

5.6 Protocollen voor bemonstering en analyse van teren

De twee teerprotocollen die na de IEA / EC / USDOE vergadering [7] door twee werkgroepen zijn ontwikkeld, zijn beide gebaseerd op absorptie van teren in een oplosmiddel. Tijdens bovengenoemde vergadering werd als argument voor het kiezen voor een absorptie-methode genoemd dat hier de meeste ervaring mee is en dit bemonsteringsprincipe zich in de praktijk heeft bewezen. De twee protocollen zijn op de 10^e Europese biomassaconferentie in Würzburg aan een groter publiek gepresenteerd, daarom zal naar deze protocollen worden verwezen als de 'Würzburg Protocollen'.

Het **protocol voor kleinschalige (vastbed) vergassers** [8] gaat uit van een monsternamepunt bij lage temperatuur (vlak voor de gasmotor in een systeem vast-bed vergasser, eventuele gasreiniging, gasmotor), een verwarmd filter voor stof en de zwaarste teren, een condensor voor verwijdering van de meeste teren en water, en een aantal wasflessen met dichloormethaan. De opwerking geschiedt via extractie van de teren uit het filter en via spoelen van de condensor en de leidingen. Alle oplosmiddel wordt dan bijeen gevoegd, eventueel kan dan een monster voor GC worden genomen, en vervolgens wordt het oplosmiddel bij 50°C ingedampt via een methode die niet aansluit bij het tweede protocol voor grootschalige vergassers.

Het **protocol voor grootschalige (fluïde bed) vergassers** [9] gaat uit van submethodes, één voor lichte teren en één voor zware teren. Monsternamepunten voor deze methoden komen deels overeen en worden apart beschreven. Er wordt een aantal mogelijke monsternameconfiguraties beschreven, afhankelijk van de druk in de vergasser en de te verwachten concentratie aan stof en teren.

Lichte teren (benzeen t/m pyreen) worden bemonsterd in wasflessen met DCM in CO₂-ijs plus aceton. De analyse is gaschromatografisch.

Zware teren worden bemonsterd op een verwarmd filter bij 150°C, waarna de doorgeslagen teren alsnog worden opgevangen in wasflessen met DCM, gekoeld in CO₂-ijs plus aceton. De zware teren worden gravimetrisch bepaald volgens methoden ontwikkeld door VTT (zie Paragraaf 5.4.1). De doorgeslagen teren kunnen, vanwege opgevangen water, niet gravimetrisch worden bepaald en worden met een GC gemeten.

Overigens is de rol van VTT bij het tot stand komen van het tweede protocol groot geweest, zoals ook blijkt uit een vergelijking tussen het protocol [9] en referentie [14] van VTT.

Tijdens de IEA / EC / USDOE vergadering [7] werd in principe gekozen voor DCM als oplosmiddel voor de beide protocollen, zie ook Paragraaf 5.6. Bij de voorbereiding van de teerprotocollen en ook later bij de presentatie van deze protocollen tijdens de 10^e Europese biomassaconferentie in Würzburg werd deze keuze overigens weer ter discussie gesteld en werd onderkend dat meer onderzoek nodig is. Twee genoemde bezwaren tegen DCM zijn de hoge vluchtigheid en de schadelijkheid (het is giftig indien ingeademd, het veroorzaakt hoofdpijn, duizeligheid en misselijkheid, het irriteert slijmvliezen en ogen), hetgeen werken 'op locatie' zou kunnen bemoeilijken. Dit geldt met name voor enkele landen waar het gebruik van DCM aan regels is gebonden.

De status van de 'Würzburg Protocollen' is als volgt (december 1999):

- De protocollen zijn met name ontwikkeld voor referentie-teermetingen, van belang voor financieel belangrijke beslissingen (bijvoorbeeld bij vergelijkingen tussen commerciële installaties ten behoeve van een investeringsbeslissing, of bij afnametesten van een nieuwe installatie) en voor het 'ijken' van diverse teermeetmethodes voor onderzoeksdoeleinden aan deze protocollen;
- De huidige protocollen hebben de status 'protocol versie 1998';
- De protocollen worden in de komende jaren verder ontwikkeld in een Europees 5^e kader project met acroniem 'Tar Protocol' (NNE5-1999-00507). Dit project, waarvan ECN coördinator is, start begin 2000, heeft een looptijd van twee jaar en heeft als doelstelling de twee 'Würzburg Protocollen' te integreren tot een Protocol voor bemonstering en analyse van teren. Op termijn moet het protocol leiden tot een door CEN gestandaardiseerde methode voor bemonstering en analyse van biomassa teren.

6. CONCLUSIES

In dit rapport wordt de in de openbare literatuur beschikbare kennis rond definities, vorming, eigenschappen en bemonstering en analyse van biomassa teren beschreven.

De conclusies die in dit rapport worden getrokken, zijn:

1. Definities van teren zijn weliswaar voorhanden, maar zijn voor wat betreft termen als 'lichte teren', 'zware teren' of 'gravimetrisch teer' nog niet eenduidig. Deze termen kunnen daarom pas worden gebruikt als de gehanteerde definitie wordt vermeld.

Een recent overeengekomen definitie voor biomassa teren is:

Teer = organische verontreinigingen met een molecuulgewicht groter dan benzeen

Deze definitie is niet compleet. Echter, iedereen die met biomassa teren werkt, snapt (ongeveer) wat er mee wordt bedoeld. De interpretatie van de auteur van dit rapport is: alle in biomassa voorkomende C_xH_y-verbindingen met een molecuulmassa groter dan 78 g/mol en mogelijk met hetero-atomen (N, O, S) en F-, Cl-, Br-, en I-atomen, die als molecuul kunnen worden opgevat (dus geen roet en char).

2. Bij de vorming van teren kunnen in grote lijnen twee deelreacties worden onderscheiden. De eerste reactie bestaat uit het onder invloed van temperaturen van zo'n 400°C tot 700°C ontleden van biomassadeeltjes tot primaire teren en het, bij dezelfde relatief milde condities, uiteenvallen van deze primaire teren tot secundaire teren. Verbindingen in primaire en secundaire teren bevatten nog veel zuurstofhoudende functionele groepen (hydroxyl- en carbonylgroepen). De tweede reactie is het onder invloed van hogere temperaturen (> 850°C) doorreageren van de secundaire teren. Hierbij ontstaan tertiaire teren in de vorm van gealkyleerde en niet gealkyleerde polycyclische aromatische verbindingen met een laag gehalte aan zuurstof.
3. Eigenschappen van teren zijn in kaart gebracht. Teren kenmerken zich door:
 - 3.a Een steeds lager gehalte aan zuurstof en waterstof in de reeks primaire, secundaire en tertiaire teren;
 - 3.b Een in verhouding tot de oorspronkelijke biomassa hoge verbrandingsenthalpie tussen circa 20 MJ/kg (secundaire teren) tot meer dan 35 MJ/kg voor tertiaire teren;
 - 3.c Een dichtheid van circa 1.15 (secundair teer) tot 1.2 (tertiair teer) kg/dm³;
4. Bemonsterings- en analysemethoden van teren zijn beschreven. Er is een grote diversiteit aan bemonsteringsmethoden. Analysemethoden zijn minder divers, echter, er was tot voor kort nog geen eenheid in gebruikte methoden. Met de ontwikkeling van protocollen voor teerbemonstering en -analyse lijkt daarin verandering te komen.

LITERATUUR

1. E.P.Schenk, S.D.Ytsma, L.P.M.Rijpkema, S.van Loo and J.H.A.Kiel: *Stookgasreiniging bij vergassing van biomassa - State of the art -*, Petten, ECN, Novem-EWAB no.9829, 72 p. (1998).
2. J.A.Kozinski and R.Saade: *Effect of biomass burning on the formation of soot particles and heavy hydrocarbons. An experimental study.* Fuel **77** (4) 225-237 (1998).
3. E.Aristoff, R.W.Rieve and H.Shalit: *Low-temperature tar.* In: Chemistry of coal utilization. Second supplementary volume (Ed. M.A.Elliott), pp. 983-1002, John Wiley and Sons, New York (1981).
4. D.McNeil: *High-temperature coal tar.* In: Chemistry of coal utilization. Second supplementary volume (Ed. M.A.Elliott), pp. 1003-1083, John Wiley and Sons, New York (1981).
5. T.Milne, N.Abatzoglou and R.J.Evans: *Biomass gasifier "tars": their nature, formation and conversion*, Golden, CO (USA), NREL, NREL/TP-570-25357, 68 p. (1998).
6. J.P.A.Neeft, H.E.M.Knoef and P.Ojani: *Behaviour of tar in biomass gasification systems. Tar related problems and their solutions*, Enschede/Petten, BTG/ECN, Novem-EWAB no.9919, 74 p. (1999).
7. K.Maniatis and A.A.C.M.Beenackers: *Introduction. Tar Protocols. The IEA Bioenergy gasification task.* Biomass and Bioenergy **18** (1) 1-4 (2000).
8. N.Abatzoglou, N.Barker, P.Hasler and H.Knoef: *The development of a draft protocol for the sampling and analysis of particulate and organic contaminants in the gas from small biomass gasifiers.* Biomass and Bioenergy **18** (1) 5-17 (2000).
9. P.Simell, P.Ståhlberg, E.Kurkela, J.Albrecht, S.Deutsch and K.Sjöström: *Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998.* Biomass and Bioenergy **18** (1) 19-38 (2000).
10. P.Hasler, R.Salzmann, H.P.Kaufmann and T.Nussbaumer: *Method for the sampling and analysis of particles and tars from biomass gasifiers.* In: Biomass for energy and industry. Proc. 10th European conference and technology exhibition (Eds. H.Kopetz et al.), pp. 1600-1603, C.A.R.M.E.N., Rimpf (Germany) (1998).
11. P.Hasler and T.Nussbaumer: *Sampling and analysis of particles and tars from biomass gasifiers.* Biomass and Bioenergy **18** (1) 61-66 (2000).
12. C.Brage, Qizhuang Yu, Guanxing Chen and K.Sjöström: *Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal.* In: Biomass for energy and industry. Proc. 10th European conference and technology exhibition (Eds. H.Kopetz et al.), pp. 1634-1637, C.A.R.M.E.N., Rimpf (Germany) (1998).
13. P.A.Simell and E.A.Kurkela: *Tar removal from gasification gas.* In: Biomass gasification & pyrolysis. State of the art and future prospects (Eds. M.Kaltschmitt and A.V.Bridgwater), pp. 207-217, CPL Press, Newbury (UK) (1997).
14. P.Ståhlberg, M.Lappi, E.Kurkela, P.Simell, P.Oesch and M.Nieminen: *Sampling of contaminants from product gases of biomass gasifiers*, VTT Research Notes 1903, Espoo, Finland, VTT, 49 p. (1998).
15. P.Oesch, E.Leppämäki and P.Ståhlberg: *Sampling and characterization of high-molecular-weight polyaromatic tar compounds formed in the pressurized fluidized-bed gasification of biomass.* Fuel **75** (12) 1406-1412 (1996).
16. H.Kaufmann and P.Hasler: *Determination of tars, condensates and particulates from biomass gasifiers*, Zürich (Austria), ETH, 18 p. (1994).
17. J.G.Speight, R.B.Long and T.D.Trowbridge: *Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks.* Fuel **65** (5) 616-620 (1984).

18. C.Brage, Qizhuang Yu and K.Sjöström: *Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor*. Fuel **75** (2) 213-219 (1996).
19. A.V.Bridgwater and S.A.Bridge: *A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies*. In: Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation (Eds. A.V.Bridgwater and G.Grassi), pp. 11-92, Elsevier Applied Science, London (1991).
20. E.M.Suuberg, P.E.Unger and W.D.Lilly: *Experimental study on mass transfer from pyrolysing coal particles*. Fuel **64** (7) 956-962 (1985).
21. Z.Sermin Gonenc, K.D.Bartle, A.F.Gaines and R.Kandiyoti: *Effect of secondary reactions on molecular mass distributions of coal pyrolysis tars produced in a hot-rod reactor*. Erdöl Erdgas Kohle **106** (2) 82-85 (1990).
22. R.J.Evans and T.A.Milne: *Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals*. Energy and Fuels **1** (2) 123-137 (1987).
23. R.J.Evans and T.A.Milne: *Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass*. In: Developments in thermochemical biomass conversion, Vol 2 (Eds. A.V.Bridgwater and D.G.B.Boocock), pp. 803-816, Blackie Academic & Professional, London (1997).
24. R.J.Evans and T.A.Milne: *Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 2. Applications*. Energy and Fuels **1** (4) 311-319 (1987).
25. O.S.L.Bruinsma and J.A.Moulijn: *The pyrolytic formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene, toluene, ethylbenzene, styrene, phenylacetylene and n-decane in relation to fossil fuels utilization*. Fuel Process. Technol. **18** (3) 213-236 (1988).
26. P.Simell: *Formation and removal of biomass-derived contaminants in fluidized-bed gasification processes*, VTT Publications 330, Espoo, Finland, VTT, 68 p. (1997).
27. T.Kabe, M.Godo, A.Ishihara, W.H.Qian, S.Otsuki and K.Mukai: *Estimation of the behaviour of hydrogen in naphthalene in pyrolysis of coal tar using tritium tracer methods*. Fuel **77** (8) 815-820 (1998).
28. T.Kabe, M.Godo, S.Otsuki, A.Ishihara, W.Qian, S.Miwa, H.Katahira and K.Mukai: *Reactivity of naphthalene in pyrolysis of coal tar using the ¹⁴C tracer method*. Energy Fuels **11** (6) 1299-1302 (1997).
29. Biomass Handbook (Eds. O.Kitani and C.W.Hall), Gordon and Breach science publishers, New York (1989).
30. A.M.Mastral, M.Callén, R.Murillo and T.García: *Short communication. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables in fluidised bed. 2. Air excess ratio*. Fuel **77** (13) 1513-1516 (1998).
31. J.P.A.Neeft: *Catalytic oxidation of soot*. Thesis, Delft University of Technology, 247 p. (1995).
32. M.L.Boroson, J.B.Howard, J.P.Longwell and W.A.Peters: *Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars*. AIChE J. **35** (1) 120-128 (1989).
33. A.V.Bridgwater and C.Peacocke: *Biomass fast pyrolysis*. In: Proc. 2nd biomass conference of the Americas (Ed. D.L.Klass), pp. 1037-1047, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (USA) (1995).
34. D.C.Elliott: *Analysis and comparison of biomass pyrolysis / gasification condensates*, Richland, Washington (USA), Pacific Northwest Laboratory, PNL--5555, 56 p. (1985).
35. H.Pakdel, C.Roy and X.Lu: *Effect of various pyrolysis parameters on the production of phenols from biomass*. In: Developments in thermochemical biomass conversion, Vol 1 (Eds. A.V.Bridgwater and D.G.B.Boocock), pp. 509-524, Blackie Academic & Professional, London (1997).
36. H.Pakdel, C.Amen-Chen and C.Roy: *Phenolic compounds from vacuum pyrolysis of wood wastes*. Canadian Journal of Chemical Engineering **75** (1) 121-126 (1997).

37. M.D.Brown, E.G.Baker and L.K.Mudge: *Environmental design considerations for thermochemical biomass energy*. *Biomass* **11** 255-270 (1986).
38. P.Hasler, R.Bühler and T.Nussbaumer: *Evaluation of gas cleaning technologies for biomass gasification*. In: *Biomass for energy and industry*. Proc. 10th European conference and technology exhibition (Eds. H.Kopetz et al.), pp. 272-275, C.A.R.M.E.N., Rimpär (Germany) (1998).
39. N.Abatzoglou: *Raw gas contaminants: an overview*. In: Lecture held at the IEA Thermal Gasification on Biomass Task, EC, and USDOE Meeting on Tar Measurement Protocol, Brussels, March 18-20 (1998).
40. R.G.Graham and R.Bain: *Biomass gasification: Hot gas clean-up*. Report submitted to the International Energy Agency Biomass Gasification working Group, Ensyn Technologies / NREL, 44 p. (1993).
41. P.Hasler: *Producer gas quality from fixed bed gasifiers before and after gas cleaning*. In: IC engines for LCV gas from biomass gasifiers. Proc. IEA Thermal gasification seminar, Zürich, October 28, 1997 (Ed. R.Bühler), pp. 13-29, Umwelt + Energie, Maschwanden (Switzerland) (1998).
42. P.A.Simell, E.A.Kurkela and P.Ståhlberg: *Formation and catalytic decomposition of tars from fluidized-bed gasification*. In: *Advances in thermochemical biomass conversion*, Vol 1 (Ed. A.V.Bridgwater), pp. 265-279, Blackie Academic & Professional, London (1994).
43. M.D.Brown, E.G.Baker and L.K.Mudge: *Evaluation of processes for removal of particulates, tars, and oils from biomass gasifier product gases*. In: *Proceedings of Energy from Biomass and Wastes X*, pp. 656-676, Elsevier Science / IGT, London / Chicago (1986).
44. CRE Group: *Identification and processing of biomass gasification tars*, Cheltenham (UK), CRE Group Ltd, ETSU-B-T1-00418/REP, 26 p. (1997).
45. *Martezo - Generator set in 100% gas cogeneration*. Information brochure, distributed at 10th European Biomass Conference, Würzburg (Germany), June 1998 (1998).
46. Qizhuang Yu, C.Brage, Guanxing Chen and K.Sjöström: *Temperature impact on the formation of tar from biomass pyrolysis in a free-fall reactor*. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **40** (1-2) 481-489 (1997).
47. K.Sipalä, E.Kuoppala, L.Fagernäs and A.Oasmaa: *Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils*. *Biomass and Bioenergy* **14** (2) 103-113 (1998).
48. N.N.Bakhshi and J.D.Adjaye: *Characteristics of a fast pyrolysis bio-fuel and its miscibility with oxygenated and conventional fuels*. In: Proc. 2nd biomass conference of the Americas (Ed. D.L.Klass), pp. 1079-1088, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (USA) (1995).
49. ECN: *unpublished results* (1998).
50. W.-Y.Wen and E.Cain: *Catalytic pyrolysis of a coal tar in a fixed-bed reactor*. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **23** (4) 627-637 (1984).
51. E.G.Baker and L.K.Mudge: *Catalytic tar conversion in coal gasification systems*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (7) 1390-1395 (1987).
52. K.Raveendran and A.Ganesh: *Heating value of biomass and biomass pyrolysis products*. *Fuel* **75** (15) 1715-1720 (1996).
53. Perry's chemical engineers' handbook. Sixth edition (Eds. R.H.Perry and D.W.Green), McGraw-Hill, New York (1984).
54. U.Zielke, P.D.Kellberg, H.Knoef, P.Hasler and P.Simell: *Parallel measurements of tar and particulates*, Aarhus (Denmark), Danish Technological Institute, 46 + Appendices p. (1999).
55. H.A.M.Knoef and H.J.Koele: *Tar measurement protocol. Realisation of a standard procedure for tar and particle content determination in producer gas from biomass gasifiers*, Enschede, BTG, Novem-EWAB no.9832, 32 p. (1998).

56. H.A.M.Knoef and H.J.Koele: *Survey of tar measurement protocols*. Biomass and Bioenergy **18** (1) 55-59 (2000).
57. C.Brage, Qizhuang Yu, Guanxing Chen and K.Sjöström: *Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation*. Fuel **76** (2) 137-142 (1997).
58. H.A.Claessens, M.M.Rhemrev, J.P.Wevers, A.A.J.Janssen and L.J.Brasser: *Comparison of extraction methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soot samples*. Chromatographia **31** (11/12) 569-574 (1991).
59. P.T.Williams: *Sampling and analysis of polycyclic aromatic compounds from combustion systems: a review*. Journal of the Institute of Energy (3) 22-30 (1990).
60. P.J.Kirton and P.T.Crisp: *The sampling of coke oven emissions for polycyclic aromatic hydrocarbons: a critical review*. Fuel **69** (5) 633-638 (1990).
61. A.Shamsi: *Catalytic and thermal cracking of coal-derived liquid in a fixed-bed reactor*. Ind. Eng. Chem. Res. **35** (4) 1251-1256 (1996).
62. C.-Z.Li and P.F.Nelson: *Fate of aromatic ring systems during thermal cracking of tars in a fluidized-bed reactor*. Energy Fuels **10** (5) 1083-1090 (1996).
63. T.S.Pather and W.A.Al-Masry: *The influence of bed depth on secondary reactions during slow pyrolysis of coal*. J. Anal. Appl. Pyrolysis **37** (1) 83-94 (1996).
64. C.Z.Li, A.N.Buckley and P.F.Nelson: *Effects of temperature and molecular mass on the nitrogen functionality of tars produced under high heating rate conditions*. Fuel **77** (3) 157-164 (1998).
65. I.Narváez, A.Orío, J.Corella and M.P.Aznar: *Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas*. Ind. Eng. Chem. Res. **35** (7) 2110-2120 (1996).
66. L.Dinkelbach, H.Klein Teeselink, C.M.van der Meijden, J.P.A.Neeft, E.P.Schenk and S.D.Ytsma: *Gasification of wood waste from public gardens for CHP production*. In: Biomass for energy and industry. Proc. 10th European conference and technology exhibition (Eds. H.Kopetz et al.), pp. 1761-1764, C.A.R.M.E.N., Rimpf (Germany) (1998).
67. M.A.Paisley and S.C.Gebhard: *Gas cleanup for combined cycle power generation using a hot gas conditioning catalyst*. In: Proc. 2nd biomass conference of the Americas (Ed. D.L.Klass), pp. 617-629, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (USA) (1995).
68. BTG: *Development of standard procedures for gas quality in biomass gasifier/power generation systems. A complementary study to "Joule" biomass gasifier projects*, Enschede, Biomass Technology Group, Novem-EWAB no.9608, 117 p. (1996).
69. H.A.M.Knoef: *The UNDP/World Bank monitoring program on small scale gasifiers (BTG's experience on tar measurements)*. Biomass and Bioenergy **18** (1) 39-54 (2000).
70. R.A.Knight: *Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass*. Biomass and Bioenergy **18** (1) 67-77 (2000).
71. C.Myrén, C.Hörnell, K.Sjöström, C.Brage and E.Björnbom: *Catalytic upgrading of the crude gasification product gas*. In: Developments in thermochemical biomass conversion, Vol 2 (Eds. A.V.Bridgwater and D.G.B.Boocock), pp. 1170-1178, Blackie Academic & Professional, London (1997).
72. J.Leppälähti and E.Kurkela: *Behaviour of nitrogen compounds and tars in fluidized bed air gasification of peat*. Fuel **70** (4) 491-497 (1991).
73. P.A.Simell and J.B.s.Bredenberg: *Catalytic purification of tarry fuel gas*. Fuel **69** (10) 1219-1225 (1990).
74. I.Narváez, J.Corella and A.Orío: *Fresh tar (from a biomass gasifier) elimination over a commercial steam-reforming catalyst. Kinetics and effect of different variables of operation*. Ind. Eng. Chem. Res. **36** (2) 317-327 (1997).

75. O.Moersch, H.Spliethoff and K.R.G.Hein: *A new system for tar sampling and analysis*. In: Biomass gasification & pyrolysis. State of the art and future prospects (Eds. M.Kaltschmitt and A.V.Bridgwater), pp. 228-234, CPL Press, Newbury (UK) (1997).
76. Landolt-Börstein: Landolt-Börstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik - Chemie - Astronomie - Geophysik und Technik. II Band. Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen. 2. Teil. Gleichgewichte ausser Schmelzgleichgewichten (Eds. K.Schäfer and E.Lax), Springer-Verlag, Berlin (1960).
77. O.Moersch, H.Spliethoff and K.R.G.Hein: *Quasi continuous tar quantification with a new online analyzing method*. In: Biomass for energy and industry. Proc. 10th European conference and technology exhibition (Eds. H.Kopetz et al.), pp. 1638-1641, C.A.R.M.E.N., Rimpf (Germany) (1998).
78. C.M.Kinoshita, Y.Wang and J.Zhou: *Tar formation under different biomass gasification conditions*. J. Anal. Appl. Pyrolysis **29** (2) 169-181 (1994).
79. E.Kurkela: *Formation and removal of biomass-derived contaminants in fluidized-bed gasification processes*, VTT Publications 287, Espoo, Finland, VTT, 47 p. (1996).
80. E.Kurkela, P.Ståhlberg and J.Laatikainen: *Pressurised fluidised bed gasification experiments with wood, peat and coal at VTT in 1991-1992. Part 1. Test facilities and gasification experiments with sawdust*, VTT Publications 161, Espoo (Finland), VTT, 55 p. (1993).
81. G.Olsen: *Research on tar cracking and application of tar*. In: Pyrolysis and gasification (Eds. G.L.Ferrero et al.), pp. 479-485, Elsevier Applied Science, London (1989).
82. G.J.Esplin, D.P.C.Fung and C.C.Hsu: *Development of sampling and analytical procedures for biomass gasifiers*. Can. J. Chem. Eng. **63** (6) 946-953 (1985).
83. J.Zhou, Y.Wang and C.M.Kinoshita: *Analysis of tars produced in biomass gasification*. In: Proc. 1st biomass conference of the Americas, Vol 1 (Ed. D.L.Klass), pp. 634-639, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (USA) (1993).
84. M.L.Borson, J.B.Howard, J.P.Longwell and W.A.Peters: *Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces*. Energy Fuels **3** (6) 735-740 (1989).
85. C.Brage, Qizhuang Yu, Guanxing Chen, C.Rosén, T.Liliedahl and K.Sjöström: *Application of solid-phase adsorption (SPA) to monitoring evolution of biomass tar from different types of gasifiers*. In: Biomass Gasification & Pyrolysis. State of the art and future prospects (Eds. M.Kaltschmitt and A.V.Bridgwater), pp. 218-227, CPL Press, Newbury (UK) (1997).
86. C.Brage, Q.Yu, G.Chen and K.Sjöström: *Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal*. Biomass and Bioenergy **18** (1) 87-91 (2000).
87. C.M.Kinoshita, Y.Wang and J.Zhou: *Effect of reformer conditions on catalytic reforming of biomass- gasification tars*. Ind. Eng. Chem. Res. **34** (9) 2949-2954 (1995).
88. H.Pakdel and C.Roy: *Hydrocarbon content of liquid products and tar from pyrolysis and gasification of wood*. Energy Fuels **5** (3) 427-436 (1991).
89. C.Brage and K.Sjöström: *Separation of phenols and aromatic hydrocarbons from biomass tar using aminopropylsilane normal-phase liquid chromatography*. Journal of Chromatography **538** 303-310 (1991).
90. J.Delgado, M.P.Aznar and J.Corella: *Calcined dolomite, magnesite, and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam: Life and usefulness*. Ind. Eng. Chem. Res. **35** (10) 3637-3643 (1996).
91. J.Delgado, M.P.Aznar and J.Corella: *Biomass gasification with steam in fluidized bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for hot raw gas cleaning*. Ind. Eng. Chem. Res. **36** (5) 1535-1543 (1997).
92. R.V.Pindoria, J.Y.Lim, J.E.Hawkes, M.J.Lazaro, A.A.Herod and R.Kandiyoti: *Structural characterization of biomass pyrolysis tars/oils from eucalyptus wood waste: effect of H₂ pressure and sample configuration*. Fuel **76** (11) 1013-1023 (1997).

93. M.A.Ratcliff, M.Onischak, D.A.Gratson, J.A.Patrick, R.J.French and B.C.Wiant: *Product analysis from the operation of a 10 ton/day, direct, fluidized bed, biomass gasifier and HFCU system*. Preprints of Papers, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry **40** (3) 681-687 (1995).
94. G.Lammers, A.A.C.M.Beenackers and J.Corella: *Catalytic tar removal from biomass producer gas with secondary air*. In: *Developments in thermochemical biomass conversion*, Vol 2 (Eds. A.V.Bridgwater and D.G.B.Boocock), pp. 1179-1193, Blackie Academic & Professional, London (1997).
95. G.Lammers and A.A.C.M.Beenackers: *Catalytic tar removal from biomass producer gas with in situ catalyst regeneration*. In: *Biomass for energy and environment. Proc. 9th European bioenergy conference*, Vol 2 (Eds. P.Chartier et al.), pp. 1416-1422, Pergamon (1996).
96. O.Moersch: *Anordnung zur Messung des Gehalts an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen in kohlenwasserstoffhaltigen Gasen*. Ger. Offen. Patent DE 19832411 A1, 6 pp. (filed 18 Jul 1998, issued 18 Mar 1999).
97. O.Moersch, H.Spliethoff and K.R.G.Hein: *Tar quantification with a new online analyzing method*. *Biomass and Bioenergy* **18** (1) 79-86 (2000).

BIJLAGE 1

LIJST MET GEHANTEERDE AFKORTINGEN

BTG	Biomass Technology Group
CRE	CRE Group Limited
DTI	Dansk Teknologisk Institut
DTU	Danmarks Tekniske Universitet
ECN	Energieonderzoek Centrum Nederland
EGT	European Gas Turbines Ltd
ENEL	Italian National Electricity Company
ETH Zurich	Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
EU	Europese Unie
FW Energy	Foster Wheeler Energy
GC	Gas Chromatografie
GE	General Electric
FID	Flam Ionisatie Detector
HHV	Higher Heating Value
IEA	International Energy Agency
IGT	Institute of Gas Technology
HPLC	'High Pressure Liquid Chromatography'
KTH	Kungl Tekniska Högskolan (Royal Institute of Technology)
LC	Liquid Chromatography = Vloeistofchromatografie
MBMS	Molecular Beam Mass Spectrometry
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MS	Massa Spectrometrie
PAK	Polycyclische Aromatische Koolwaterstof
NREL	National Renewable Energy Laboratories
RUG	Rijksuniversiteit Groningen
TOC	'Total Organic Carbon' (Totaal Organisch Koolstof)
TPS AB	TPS Termiska Processer AB
TU	Technische Universiteit
USDOE	United States Department of Energy
VTT	Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus = Technical Research Centre of Finland

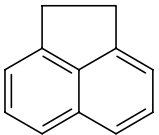
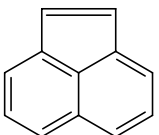
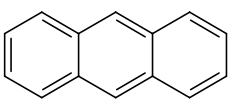
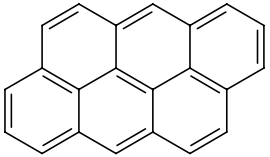
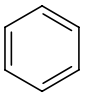
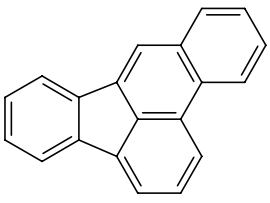
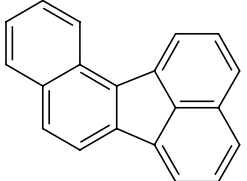
BIJLAGE 2

ENKELE GEHANTEERDE DEFINITIES VAN TEER

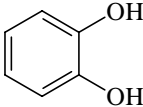
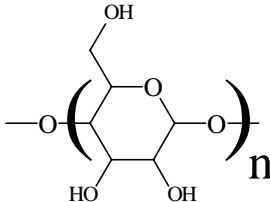
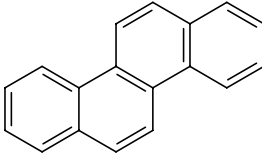
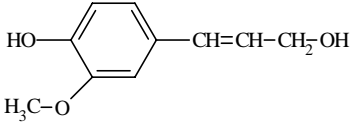
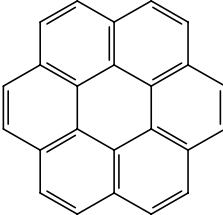
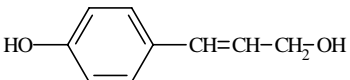
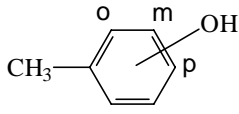
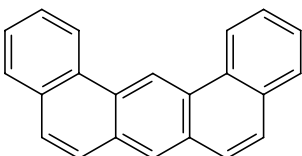
(Volgens een inventarisatie door VTT, ter voorbereiding van een vergadering in Brussel [7] waar is gesproken over de ontwikkeling van de teerprotocollen [8,9])

BIJLAGE 3

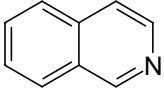
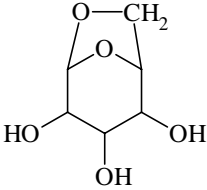
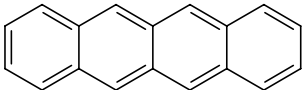
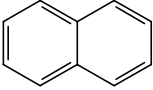
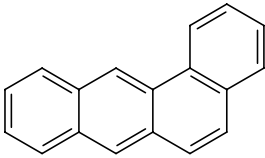
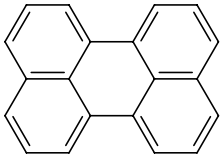
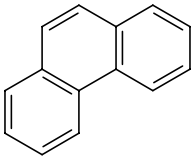
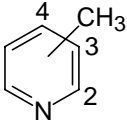
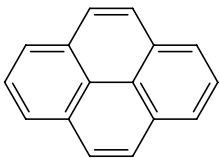
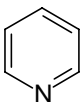
NAMEN EN STRUCTUURFORMULES VAN BIOMASSA (TEER)VERBINDINGEN


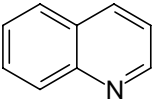
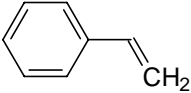
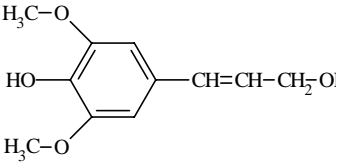

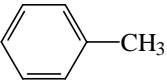
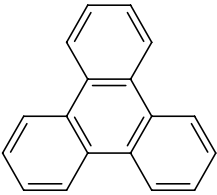
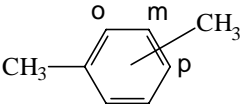
(Triviale) naam	Structuur	Elementaire samenstelling	Molecuul-gewicht (g/mol)	Kookpunt (°C)
Acenaphteen		C ₁₂ H ₁₀	154.21	279
Acenaphtyleen		C ₁₂ H ₈	152.19	265-275
Anthraceen		C ₁₄ H ₁₀	178.23	340
Anthanthreen = Dibenzo(def, mno)chryseen = Dibenzo(cd,jk)pyreen		C ₂₂ H ₁₂	276.33	
Benzeen		C ₆ H ₆	78.11	80
Benzanthraceen (1,2) = Naphthanthraceen				
Benzanthraceen (2,3) = Naphtaceen				
Benzo(b)fluorantheen = 3,4-Benzofluorantheen		C ₂₀ H ₁₂	252.31	
Benzo(j)fluorantheen = 10,11-Benzofluorantheen		C ₂₀ H ₁₂	252.31	

(Triviale) naam	Structuur	Elementaire samenstelling	Molecuulgewicht (g/mol)	Kookpunt (°C)
Benzo(k)fluorantheen = 11,12-Benzofluorantheen		C ₂₀ H ₁₂	252.31	480
Benzofuraan		C ₈ H ₆ O	118.13	174
Benzo(ghi)peryleen		C ₂₂ H ₁₂	276.33	
Benzo(c)phenanthreen = 3,4-Benzophenanthreen		C ₁₈ H ₁₂	228.29	
1,2-Benzophenanthreen = Chryseen				
9,10-Benzophenanthreen = Triphenyleen				
Benzo(a)pyreen = 1,2-Benzopyreen		C ₂₀ H ₁₂	252.31	310-312
Benzo(e)pyreen = 3,4-Benzopyreen		C ₂₀ H ₁₂	252.31	310-312
Benzoquinoline		C ₁₃ H ₉ N	179.22	338-350
Benzothiopheen		C ₈ H ₆ S	134.19	221
Biphenyl		C ₁₂ H ₁₀	154.21	256

(Triviale) naam	Structuur	Elementaire samenstelling	Molecuul-gewicht (g/mol)	Kookpunt (°C)
Catechol = 1,2-Dihydroxybenzeen		$C_6H_6O_2$	110.11	245
Cellulose		$(C_6H_{11}O_5)_n$		
Chryseen = 1,2-Benzophenanthreen		$C_{18}H_{12}$	228.29	448
Coniferyl alcohol		$C_{10}H_{12}O_3$	180.20	163-165
Coroneen = Hexabenzobenzeen		$C_{24}H_{12}$	300.35	525
Coumaron = Benzofuraan				
Coumaryl alcohol		$C_9H_{10}O_2$	150.17	
o-Cresol = 2-Hydroxytolueen m-Cresol = 3-Hydroxytolueen p-Cresol = 4-Hydroxytolueen		C_7H_8O	108.13	191 202 202
Dibenzo(a,f)anthraceen = 1,2:7,8 Dibenzanthraceen		$C_{22}H_{14}$	278.35	

(Triviale) naam	Structuur	Elementaire samenstelling	Molecuul-gewicht (g/mol)	Kookpunt (°C)
Dibenzo(a,h)anthraceen = 1,2:5,6 Dibenzanthraceen		C ₂₂ H ₁₄	278.35	
Dibenzo(f,h)anthraceen = 1,2:3,4 Dibenzanthraceen		C ₂₂ H ₁₄	278.35	
Dibenzo(def, mno)chryseen = Dibenzo(cd,jk)pyreen = Anthanthreen				
Fenol		C ₆ H ₆ O	94.11	182
Fluorantheen = 1,2 Benzacenaphteen		C ₁₆ H ₁₀	202.25	375
Fluoreen		C ₁₃ H ₁₀	166.22	293-295
Furaan		C ₄ H ₄ O	68.07	31
Guiaicol = Catechol monomethyl ether = 3-Methoxyfenol		C ₇ H ₈ O ₂	124.13	206
Indeen		C ₉ H ₈	116.16	183
Indeno(1,2,3-cd)pyreen		C ₂₂ H ₁₂	276.33	
Indole		C ₈ H ₇ N	117.15	254

(Triviale) naam	Structuur	Elementaire samenstelling	Molecuul-gewicht (g/mol)	Kookpunt (°C)
Isokinoline = Isoquinoline		C ₉ H ₇ N	129.16	242
Kinoline = Quinoline				
Levoglucosan		C ₆ H ₁₀ O ₅	162.14	
Naphtaceen = 2,3 Benzanthraceen		C ₁₈ H ₁₂	228.29	sub
Naftaleen		C ₁₀ H ₈	128.17	218
Naphtanthraceen = 1,2 Benzanthraceen		C ₁₈ H ₁₂	228.29	435 (sub)
Peryleen = Per-dinaftaleen		C ₂₀ H ₁₂	252.31	
Phenanthreen		C ₁₄ H ₁₀	178.23	340
α-Picoline = 2-Methylpyridine β-Picoline = 3-Methylpyridine γ-Picoline = 4-Methylpyridine		C ₆ H ₇ N	93.12	129 144 145
Pyreen = Benzo(d,e,f)phenanthreen		C ₁₆ H ₁₀	202.25	393
Pyridine		C ₅ H ₅ N	79.10	116

(Triviale) naam	Structuur	Elementaire samenstelling	Molecuul-gewicht (g/mol)	Kookpunt (°C)
Pyrrole		C ₄ H ₅ N	67.09	130-131
Quinoline = Benzo(b)pyridine		C ₉ H ₇ N	129.16	238
Styreen		C ₈ H ₈	104.15	145
Sinapyl alcohol = Syringenin		C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210.22	
Thionaphteen = Benzothiopheen				
Thiopheen		C ₄ H ₄ S	84.13	84
Tolueen		C ₇ H ₈	92.14	111
Triphenyleen = 9,10 Benzophenanthreen		C ₁₈ H ₁₂	228.29	425
o-Xyleen = 1,2 Dimethylbenzeen m-Xyleen = 1,3 Dimethylbenzeen p-Xyleen = 1,4 Dimethylbenzeen		C ₈ H ₁₀	106.16	144 139 138

BIJLAGE 4

SNELHEID VAN VERLIES VAN MOGELIJKE OPLOSMIDDELEN VIA VERDAMPING ALS FUNCTIE VAN MONSTERNAMETEMPERATUUR

Gepresenteerd door Philipp Hasler tijdens een door de IEA georganiseerd vergadering in Brussel ter voorbereiding van de protocollen voor teerbemonstering en -analyse [7].