

溶剂吸收-称重法测定焦油的影响因素分析

谢建军, 刘华财, 李伟振, 阴秀丽, 吴创之

(中国科学院广州能源研究所; 中国科学院可再生能源重点实验室;
广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 在模拟焦油吸收装置和中试生物质气化炉系统考察正负压取样方式、粗燃气体积流量、焦油含量、取样时间、粗燃气中水分含量、焦油烘干时间、溶剂蒸发等因素对测定结果的影响。结果表明取样时间及溶剂蒸发是影响焦油测定结果准确性的2个主要因素,最佳的取样分析条件为:负压采样、粗燃气流量不大于 $2.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、焦油吸收时间 $10\sim 15 \text{ min}$ 、取样前后量取吸收溶剂体积及 60°C 条件下焦油烘干 6 h 。在上述条件下,溶剂吸收-称量法定量焦油的相对误差可小于 $\pm 5\%$ 。

关键词: 生物质气化; 粗燃气; 焦油; 测定; 相对误差; 吸收-分析法

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

0 引 言

生物质气化产生的粗燃气混有含量不等的焦油。焦油泛指气化产物中的常温可凝组分,大部分为芳香族化合物(含苯)^[1]。焦油的含量对衡量各类生物质气化工工艺的优劣性具有重要意义,针对粗燃气焦油含量为 $1 \text{ mg}/\text{Nm}^3\sim 100 \text{ g}/\text{Nm}^3$,取样温度 $0\sim 900^\circ\text{C}$ 及压力 $0.9\sim 6.0 \text{ MPa}$ 的测试条件,20世纪90年代后期国际能源署(IEA)联合美国能源部(USDOE)及欧盟(EU)主导了焦油分析草案^[2]、导则^[3]的研究,并由荷兰能源研究中心(ECN)发布第一个焦油取样分析标准^[4],即溶剂吸收-称重法(或气相色谱法)^[2,4,5]。随后其他分析方法如固相吸附法^[6,7]、固相吸附微萃取法^[8,9]、在线气相色谱法^[10]、高效薄层层析-紫外光谱法^[11]、分子束质谱^[12]、液相猝冷取样系统^[13]等的研究逐渐活跃,溶剂吸收-称重法具有简单实用的优点而被广泛使用,其过程为将过滤掉粉尘的粗燃气通入置于 $-20\sim 0^\circ\text{C}$ 环境且盛有有机溶剂的吸收瓶,吸收了焦油的有机溶剂被烘干(或蒸馏)后,称量烘干残余物即为焦油质量。通常使用 CH_2Cl_2 作为吸收溶剂,后来IEA建议用低毒性的异丙醇代替,并探讨粗燃气取样体积带来的误差^[3,4]。Xu等^[14]建议应在样品收集后的几小时

内分析,尽量不超过 24 h 。溶剂吸收-称重法自2000年发布已有十几年,但迄今鲜有文献针对焦油取样及分析环节的测量误差进行讨论。笔者使用该方法时发现相同测试条件下焦油分析结果存在波动的问题,为准确了解焦油取样分析过程的误差,本文考察焦油采样过程中正负压取样方式、粗燃气流量、焦油含量、取样时间、粗燃气中水分含量、烘干时间、焦油吸收过程溶剂蒸发等因素对测定结果的影响。

1 实 验

1.1 实验装置

图1为焦油吸收模拟装置示意图。由于苯、甲苯为焦油中的主要组分且沸点低于其他重质组分,更易产生分析测试误差,因此本文选取其为焦油模型化合物。苯或甲苯经STI 501型微量溶剂泵输送至 200°C 的气化器,并与离心风机所输送的空气在气化器内混合,得到含苯、甲苯及空气的模拟粗燃气。苯、甲苯吸收部分为置于 -10°C 的水-乙二醇混合浴环境的6个首尾相连孟氏瓶,瓶内分别盛放 $100\sim 120 \text{ mL}$ 异丙醇,并在第1个孟氏瓶进口及第6个孟氏瓶出口分别设置气体取样口。

收稿日期: 2017-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(51661145022; 51576200); 广东省科技计划(2016A040403097; 2014A010106017)

通信作者: 阴秀丽(1967—),女,博士、研究员,主要从事生物质能源转化方面的研究。xlyin@ms.giec.ac.cn

在生物质气化中试现场进行粗燃气焦油取样时,有正压取样(引风机或罗茨鼓风机下游)和负压取样(引风机或罗茨鼓风机上游)2种方式,本文模拟正压取样时将离心风机放在吸收瓶的上游,当模拟负压取样时撤掉离心风机并在吸收瓶下游设置真空泵。另外本文 2.5 节、2.6 节及 2.7 节实验均在生物质气化中试现场(木片进料量 1000 kg/h)进行,取样方法参照文献[4,5]。

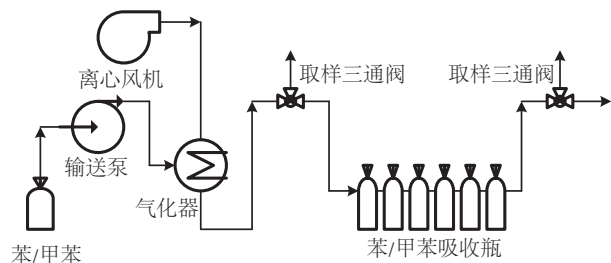


图1 苯/甲苯吸收装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of benzene and toluene sampling system

1.2 分析方法

苯、甲苯含量采用气相色谱仪(福立 FL-9800 型)分析,使用毛细管色谱柱 FFAP 分离苯及甲苯,柱箱温度 180 °C,进样器温度 150 °C,FID 检测器温度 220 °C;载气 He 的压力为 0.06 MPa,流量约为 40 mL/min;燃烧气 H₂ 压力为 0.15 MPa;助燃气为空气,压力为 0.10 MPa。

利用 GC-MS 仪(Agilent7890A-5975C 型)分析焦油的组成及含量,采用毛细管色谱柱 HP-5MS 进行组分分离,柱箱温度设置为 50 °C 恒温 1 min 后以 10 °C/min 升温至 310 °C 并恒温,进样器温度 280 °C,辅助加热器温度 280 °C,采用 MS 作为检测器,离子化方式为 EI 模式,能量 70 eV,质荷比的检测范围设为 20~450;配备自动进样器,分析 1 个样品耗时 32 min。

采用卡休儿-费舍尔水分测定仪分析焦油中的水分含量。烘干残余物采用赛托利斯分析天平称重,天平精度为 0.1 mg。

1.3 指标定义

用吸收效率 E 表示异丙醇吸收焦油模型化合物效果,如式(1)所示:

$$E = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, E ——吸收效率,%; C_{in} ——入口处苯或甲苯的体积分数; C_{out} ——出口处苯或甲苯的体积分数。

燃气中的焦油含量 C_{tar} 如式(2)所示:

$$C_{tar} = \frac{m_{tar}}{Q_{syn} \times t_s} \pm \Delta C_{tar} \quad (2)$$

式中, C_{tar} ——燃气中焦油含量, mg/m³; m_{tar} ——焦油质量, mg; Q_{syn} ——取样时燃气流量, m³/h; t_s ——取样时间, h; ΔC_{tar} ——焦油含量测定相对误差, mg/m³。

ΔC_{tar} 与 m_{tar} 、 Q_{syn} 等物理量测量的准确度有关,以溶剂吸收过程中的 m_{tar} 测量为例, Δm_{tar} 可表示为:

$$\Delta m_{tar} = \frac{m_{tar} \times E - m_{tar}}{m_{tar}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, Δm_{tar} ——焦油质量测定相对误差, mg/m³; m_{tar} 、 E 的物理意义同前。由式(3)可见,如焦油吸收效率越高则相对误差越小。

2 结果与分析

2.1 正压及负压取样方式

图 2 所示的是正压、负压取样条件下苯、甲苯的吸收特性。粗燃气流量为 1.0 Nm³/h,其中苯、甲苯的入口体积分数分别为 1061.5×10⁻⁶、314.5×10⁻⁶。由图 2 可见,在取样 0~15 min 的初始阶段,正负压取样条件下苯、甲苯的出口浓度、吸收效率均高于 85%。正压取样条件下在 30 min 内苯、甲苯的吸收效率分别保持在约 86%、94%;随着取样时间的延长,苯、甲苯的吸收效率开始急剧下降。在负压取样 0~15 min 内苯吸收效率略高于正压取样条件,大于 15 min 后苯的吸收效率急剧下降。在本实验条件下,负压取样时甲苯的吸收效率略高于正压取样。

易挥发组分在有机溶剂的吸收过程对正负压取样方式较敏感,因为在负压条件下,易挥发组分更易从溶剂表面逃逸,故而苯的吸收效率明显低于甲苯。在 0~15 min 取样时间内,负压取样方式的测定相对误差低于正压取样方式;不过正压取样方式具有在较长吸收时间内(30 min 内)吸收效率变化不大的优点,这对于罗茨风机下游的取样点是适宜的,因为此处经过上游的焦油净化工艺如高温净化、水喷淋除焦油等,仅含有少量低沸点芳香族化合物如苯、甲苯,需要经历更长吸收时间才可保证

测量准确度。

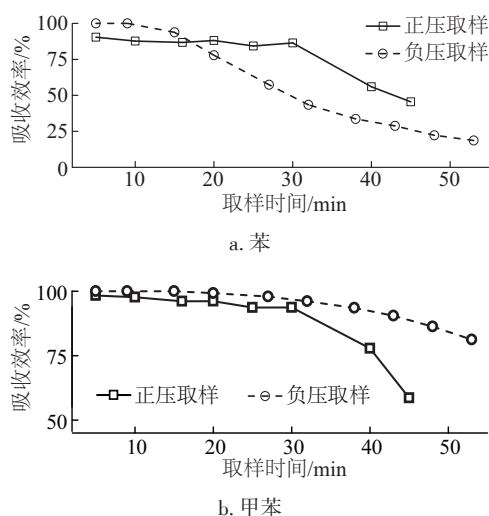


图2 正、负压取样条件下苯、甲苯的吸收效率
Fig. 2 Absorption efficiency of benzene and toluene at positive and negative pressure

2.2 粗燃气体积流量

IEA 建议取样时气体流量不要超过 $0.9 \text{ Nm}^3/\text{h}$, 以 $0.3\sim 0.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 为宜^[2]。我们发现为了保证取样管与气化炉出口的气体流速相等, 在气化中试现场进行等速取样时, 通常需要较大的取样气体流量, 因此本节实验研究粗燃气体积流量大于 $0.9 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 条件下焦油模型化合物吸收效率。图3所示为负压取样条件下改变燃气流量对苯、甲苯的吸收效率的影响。取样时粗燃气流量分别为 $1.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、 $2.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$, 粗燃气中苯、甲苯的入口体积分数分别为 1061.5×10^{-6} 、 314.5×10^{-6} 。

由图3可见, 与 $1.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 比较, $2.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 下取样 5 min 时苯、甲苯吸收效率基本相等, 随着取样时间增加, 苯、甲苯吸收效率下降幅度变大, 如取样时间为 25 min 时, 苯、甲苯的吸收效率分别降低 21.30%、10.63%。 $2.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 燃气流量下, 在经历 30 min 的吸收时间后, 苯、甲苯的吸收效率分别下降为 20.70%、82.82%。

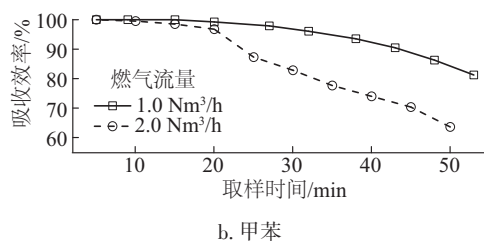
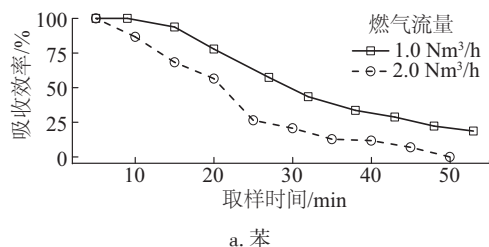


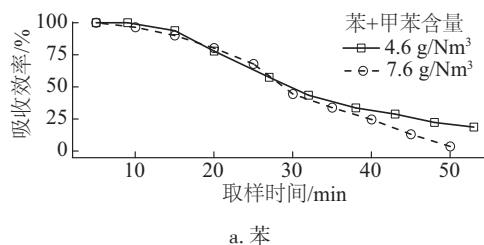
图3 负压取样条件下改变燃气流量对吸收效率的影响

Fig. 3 Influence of flow rate of syngas on absorption efficiency of benzene and toluene at negative pressure

所有粗燃气都经吸收瓶瓶口出气孔(3~5个直径约 1 mm 的小孔)进入有机溶剂, 随着粗燃气流量增加, 溶剂中气泡数目变多且气泡运动速度变快, 气泡在溶剂中的停留时间变短, 一方面气泡中的焦油难以与有机溶剂有效接触, 另一方面部分溶解于有机溶剂的焦油组分在强烈的湍流环境里挥发速度加快, 从而导致焦油组分的吸收效率下降。这表明当流经吸收瓶的粗燃气流量加大, 可显著降低轻质焦油组分的吸收效率, 使测定结果偏低。因此粗燃气体积流量大于 IEA 建议的标准在一定场合是允许的, 但需实验确定最佳的焦油吸收时间。

2.3 焦油含量

图4所示为负压取样条件下改变模拟粗燃气中苯、甲苯入口体积分数对吸收效率的影响。实验时粗燃气流量均为 $1.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$, 苯、甲苯的入口体积分数分别为 1061.5×10^{-6} 、 314.5×10^{-6} (总含量为 4.6 g/Nm^3) 和 1763.3×10^{-6} 、 510.6×10^{-6} (总含量为 7.6 g/Nm^3)。由图4可见在所研究的焦油含量范围内, 苯、甲苯的吸收效率变化趋势类似, 即随吸收时间增加, 苯、甲苯的吸收效率随之下落。吸收时间为 30 min 以前, 苯、甲苯吸收效率基本相等, 如第 30 min 时分别为 44.40%、94.65%; 当 30 min 以后, 高焦油含量条件下苯、甲苯吸收效率较低焦油含量情形略有降低。



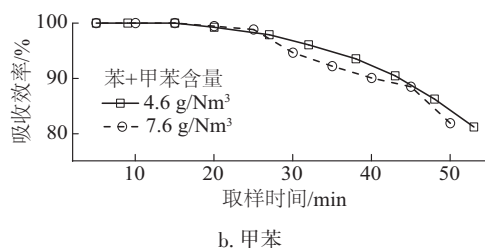


图4 负压取样条件下改变苯/甲苯含量对吸收效率的影响

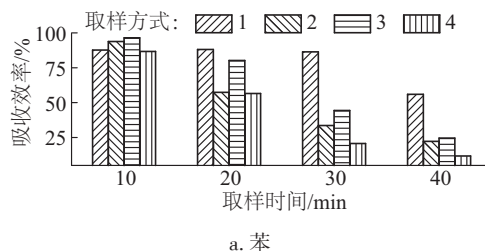
Fig. 4 Influence of benzene and toluene concentrations on absorption efficiency at negative pressure

当粗燃气中苯、甲苯浓度增加,单位时间内它们溶解在异丙醇的质量上升;随吸收时间延长,单位体积异丙醇中苯、甲苯摩尔分数更大,使液相成分通过气液界面向气相扩散的传质推动力更大,导致 30 min 后吸收效率下降幅度略大于低浓度情形。这表明当粗燃气焦油含量较大时,长时间吸收会导致焦油组分在异丙醇里的吸收效率下降,使测定结果低于真实值。

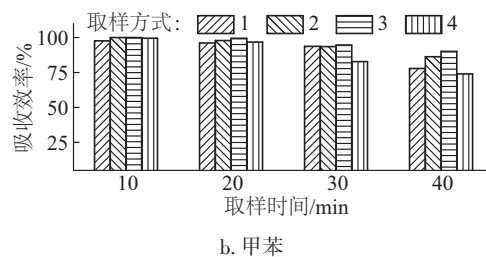
2.4 取样时间

对于足够准确的重量分析,吸收了焦油组分的混合溶液在烘干前至少须含有 100 mg/kg 的焦油^[3]。因此为了保证测量精度,必须使吸收液中溶解足够多的焦油,这意味着取样时间越长越好。不过取样时间的长短还受溶剂的饱和吸收度约束,本节从取样时间的角度考察了溶剂对焦油模型化合物的吸收效率,图 5 所示为上述 4 种取样方式下经历相同取样时间苯、甲苯吸收效率。

由图 5 可见,随着取样时间增加,苯的吸收效率迅速下降,甲苯的吸收效率也出现小幅度下降,这说明随着苯、甲苯在有机溶剂里的浓度不断升高,气-液相传质阻力不断增加,气相中苯、甲苯向液相溶解的过程变得越来越困难,因此出口苯、甲苯的浓度上升,吸收效率下降。在本实验条件下最佳的取样时间约为 10 min。



a. 苯



b. 甲苯

图5 不同取样条件下苯/甲苯吸收效率随取样时间的变化

Fig. 5 Variation of absorption efficiency of benzene and toluene with increasing sampling time

2.5 粗燃气水分含量

将吸收剂吸收得到的焦油样品烘干后称重即得到焦油含量,通常重量法对含不易挥发重质焦油组分($M > 200$ g/mol)较合适,常温烘干仅适于焦油样品不含水或焦油分子量小于菲($C_{14}H_{10}$, 178 g/mol)的情形^[2]。亲水性的异丙醇使粗燃气所含水分也随同焦油溶解,因此需在较高温度下进行烘干。烘干温度不宜过低(水分不易除去),也不宜过高(可能导致轻质焦油组分挥发),根据文献[15]并结合研究经验,本文选取烘干温度为 60 °C(略低于苯的沸点)。

本组数据取自某气化中试装置(木片加料量 1000 kg/h)各设备出口粗燃气的焦油吸收过程。分别为气化炉出口、除尘室出口、余热锅炉出口、喷淋塔出口、电捕焦出口 5 个取样点,待取样 10 min 后,将 200 mL 焦油与有机溶剂的混合液放入直径 12 cm 的表面皿,并在 60 °C 鼓风干燥箱烘干,每间隔 0.5~1 h 取出 5 mL 液体,利用水分测定仪分析其中的水分含量,考察粗燃气中水分含量所带来的误差,分析结果如图 6 所示。

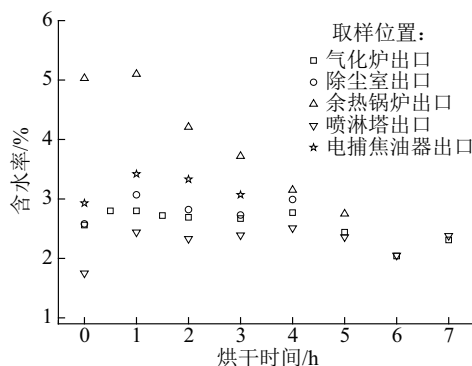


图6 焦油中水分含量随烘干时间的变化趋势

Fig. 6 Tendency of water content in tar sample with increase of duration time of tar drying

由图 6 可见,5 个焦油样品中的初始含水率为 1.75%~5.03%,当烘干时间 6 h 时,焦油样品由均质溶液变为粘稠状物质,此条件下焦油样品的水分含量最低,约为 2%左右;6 h 以后,焦油样品中的水分含量逐渐上升,且粘度变得更大,这可能是因为焦油中易挥发成分如苯、甲苯丢失及焦油聚合所致。因此为避免水分的影响,减少苯、甲苯等轻组分在烘干过程中的质量损失,60 ℃下最佳的烘干时间为 6 h。

2.6 烘干前后焦油组成及含量变化

对木片固定床气化中试气化炉出口得到的焦油样品烘干前及 60 ℃条件下烘干 5、6 h 时的组成及含量进行 GC-MS 分析,结果如图 7 所示。

由图 7 可见,烘干前焦油组分含有较多的水分与单环、双环芳烃,以及少量的三环、四环芳烃;当

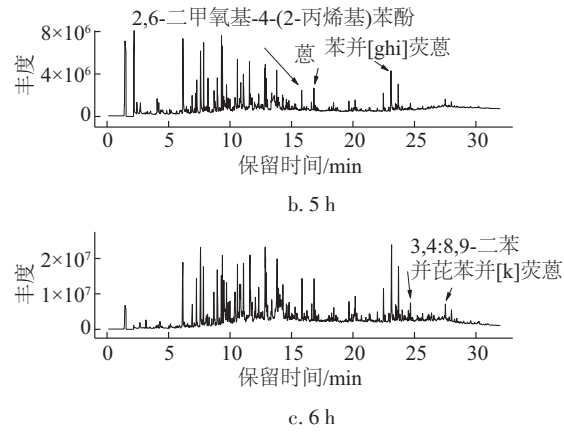
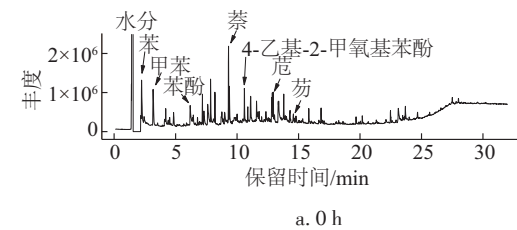


图7 不同烘干时间焦油样品 GC-MS 总离子峰变化图
Fig. 7 Variation of the total ion peak of tar by GC-MS analysis with different drying time

焦油样品在 60 ℃烘干 5 h 后,极性高于苯酚的化合物的相对含量变少,苯酚及以上化合物含量增加,苯并荧蒹(4 个苯环)含量变得显著;当烘干 6 h 后,水分含量变得更少,以苯酚为分界线,极性高于苯酚的化合物如苯、甲苯、苯乙烯等基本消失,且极性低于苯酚的其他化合物含量增加,并检测到苯并荧蒹与苯并 a 芘(5 个苯环)、1,12-苯并芘(6 个苯环)的化合物。

表 1 气化炉出口焦油样品不同烘干时间的 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS analysis results of tar sample from outlet of gasifier with different drying time

环数	环类型	代表性化合物	烘干前		60 ℃烘干 5 h		60 ℃烘干 6 h	
			峰面积/%	化合物数	峰面积/%	化合物数	峰面积/%	化合物数
0	—	H ₂ O	32.98	1	14.10	1	3.38	1
0	—	酮、酸	3.57	3	11.61	10	3.23	17
1	杂环	呋喃、糠醛、环酮	0.60	1	3.19	7	3.05	11
	苯环	苯、甲苯、苯酚	35.60	24	42.52	42	49.79	46
2	1 苯环+1 杂环	茚、苯并呋喃	4.40	5	3.53	6	2.60	5
	2 苯环	萘,联苯	13.24	10	9.79	15	16.51	21
3	2 苯环+1 环烷烃	萘烯,联苯烯,芴	2.55	4	2.23	5	3.31	12
	3 苯环	蒽	0.91	1	2.03	5	3.03	10
4	3 苯环+1 环烷烃	荧蒹	0.47	1	0.91	3	1.67	6
	4 个苯环	芘	0.44	1	0.82	2	1.09	3
>4	>4 个苯环	苯并荧蒹,苯并 a 芘,1,12-苯并芘	0.00	0	3.14	1	3.47	7
—	未识别峰	—	5.12	8	6.15	32	8.99	57
—	总计	—	99.88	59	100.02	129	100.12	196

将上述 GC-MS 结果按苯环、杂环数目进行归类,并统计其峰面积及化合物数目,如表 1 所示。由表 1 可见,焦油主要为苯/萘及其衍生物、及少量 2~4 个苯环的化合物组成。随烘干时间增加,焦油中所含水分不断减少,这与 2.5 节的实验结果吻合;但化合物种类不断增加,说明烘干过程中发生大分子化合物的裂解反应,得到小分子的酸、酮类化合物。随烘干时间延长,焦油中单环、双环化合物之间的聚合反应比较明显,表现为苯环的聚合度不断增加,并得到焦油烘干前并不含有的 4 个苯环以上的化合物。这些结果表明,在焦油烘干阶段,焦油的组成及含量

均发生变化,但由于 GC-MS 得到的峰面积仅是半定量的结果,所以无法判定轻质焦油组分如苯、甲苯质量损失是否导致烘干过程中焦油总质量损失,即焦油的总质量变化尚需进一步定量研究。

2.7 溶剂损失

溶剂吸收-称重法一般采用低沸点的有机溶剂作为焦油吸收剂,虽取样时溶剂吸收瓶置于-10℃的水-乙二醇混合浴,但因粗燃气温度较高且流速较快,随吸收时间增加溶剂的损失不可避免,本实验采用异丙醇为吸收剂,考察取样过程中的溶剂损失量及其导致的相对误差,如表 2 所示。

表 2 取样过程溶剂损失量导致的相对误差

Table 2 Relative error values of tar quantification while considering solvent loss during tar sampling process

序号	取样压力	燃气流量/ $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	焦油含量/ $\text{g} \cdot \text{Nm}^{-3}$	取样时间/ min	溶剂用量/ mL	溶剂损失/ mL	相对误差/ %
1	正压	1	4.6	30	800	45	5.96
2	负压	1	4.6	30	800	55	7.38
3	负压	1	7.6	30	800	52	6.95
4	负压	2	4.6	30	800	65	8.84
5 ^a	正压	2	6.1	10	800	100	14.29
6 ^a	负压	2	6.2	10	800	120	17.65

注:^a代表在中试气化炉出口的高温引风机前后各设置一个取样点。

由表 2 可见,各取样方式下因蒸发过程致使焦油取样前后异丙醇的体积均有损失,经计算,由于溶剂蒸发引起测定结果的相对误差约为 6%~18%;相同实验条件下,负压取样方式的溶剂损失量比正压取样方式高 2%~4%。第 5、第 6 号实验的溶剂损失量明显大于其他实验,可能跟取样点粗燃气温度较高(350~500℃)有关。因此取样过程中准确量取焦油吸收前后异丙醇的体积显得十分必要。

3 结 论

1) 苯/甲苯吸收初期负压取样方式较正压取样方式具有更高的苯吸收效率;正压取样方式具有在较长吸收时间内苯、甲苯吸收效率恒定的优点;粗燃气高体积流量(大于 0.9 Nm^3/h)下有相对误差增加的趋势,大于 IEA 建议的标准(低于 0.9 Nm^3/h)时须保证合适的焦油吸收时间,本实验条件下以不超过 15 min 为宜,此条件下焦油含量变化带来的测定相对误差可小于 2%。

2) 焦油样品 60℃下烘干可发生复杂的裂解、聚合反应,烘干后沸点低于苯酚的单环芳烃质量变小,化合物总数变多,且得到焦油烘干前并不含有的 4 个苯环以上的化合物;烘干过程水分导致的焦油测定误差小于 2%,溶剂损失带来的相对误差约为 6%~18%。

3) 焦油吸收时间及吸收剂蒸发是影响焦油测定结果准确性的 2 个主要因素,最佳的取样分析条件为:采用负压采样,粗燃气流经吸收瓶的流量不大于 2.0 Nm^3/h ,焦油吸收时间为 10~15 min,取样前后量取吸收溶剂体积,60℃条件下焦油烘干时间为 6 h;在上述条件下,采用溶剂吸收-称量法定量焦油所带来的相对误差可控制在±5%以内。

[参考文献]

- [1] Li Chunshan, Suzuki Kenzi. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview [J]. Renewable and

- Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(3): 594—604.
- [2] Simell P, Ståhlberg P, Kurkela E, et al. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998[J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 18(1): 19—38.
- [3] Neeft J, Knoef H, Buffinga G, et al. Guideline for sampling and analysis of tars and particles in biomass producer gases[R]. Energy project ERK6-CT1999-20002 (Tar protocol), 2000.
- [4] Neeft J, Knoef H, Zielke U, et al. Tar protocol. Development of a standard method for the measurement of organic contaminants ("tar") in biomass producer gases[A]. Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry [C], Sevilla, Spain. 2000.
- [5] Hasler P, Nussbaumer T. Sampling and analysis of particles and tars from biomass gasifiers[J]. Biomass & Bioenergy, 2000, 18(1): 61—66.
- [6] Brage C, Yu Qizhuang, Chen Guangxing, et al. Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation[J]. Fuel, 1997, 76(2): 137—142.
- [7] Dufour A, Girods P, Masson E, et al. Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1164(1-2): 240—247.
- [8] Woolcock P J, Koziel J A, Cai Lingshuang, et al. Analysis of trace contaminants in hot gas streams using time-weighted average solid-phase microextraction: Proof of concept[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1281: 1—8.
- [9] Woolcock P J, Koziel J A, Johnston P A, et al. Analysis of trace contaminants in hot gas streams using time-weighted average solid-phase microextraction: Pilot-scale validation [J]. Fuel, 2015, 153: 552—558.
- [10] Moersch O, Spliethoff H, Hein K R G. Tar quantification with a new online analyzing method [J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 18(1): 79—86.
- [11] Di Marcello M, Gallucci K, Rapagna S, et al. HPTLC and UV spectroscopy as innovative methods for biomass gasification tars analysis [J]. Fuel, 2014, 116: 94—102.
- [12] Carpenter D L, Deutch S P, French R J. Quantitative measurement of biomass gasifier tars using a molecular-beam mass spectrometer: Comparison with traditional impinger sampling[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(5): 3036—3043.
- [13] Kaufman Rechulski M D, Schneebeli J, Geiger S, et al. Liquid-quench sampling system for the analysis of gas streams from biomass gasification processes. Part 2: Sampling condensable compounds[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(10): 6358—6365.
- [14] Xu Ming, Brown R C, Norton G. Effect of sample aging on the accuracy of the International energy agency's tar measurement protocol[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(1): 262—264.
- [15] Xu Ming, Brown R C, Norton G, et al. Comparison of a solvent-free tar quantification method to the International Energy Agency's tar measurement protocol [J]. Energy & Fuels, 2005, 19(6): 2509—2513.

ANALYSIS OF INFLUENCING FACTORS OF MEASURING GASIFICATION TAR BY SOLVENT ABSORPTION AND WEIGHING METHOD

Xie Jianjun, Liu Huacai, Li Weizhen, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi

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

Abstract: It is important to precisely measure the tar content of syngas in evaluation of biomass gasification technology. Uncertainties of sampling and quantification of tar with solvent absorption and gravimetric measurement (SAGM) is investigated in simulated tar absorption device and syngas from a pilot fixed bed gasifier. The chief factors evolved in such uncertainty analysis include pressure of tar sampling, volumetric flow rate of syngas, mass content of tar in syngas, duration time of tar absorption, and mass content of water in syngas, volume of solvent evaporation during tar absorption process and variations of individual chemicals in tar in drying steps. The results showed that major contributions to the overall uncertainty are related to duration time of tar absorption and solvent evaporation during tar absorption steps. In order to keep the relative error of tar quantification by SAGM within $\pm 5\%$, the following optimization conditions for tar sampling and measurement are advised, i.e., tar sampling at negative pressure for 10-15 min, lower the volumetric flow rate of syngas passing the absorption bottles ($\leq 2.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$), and drying tar samples at 60°C for 6 h.

Keywords: biomass gasification; syngas; tar; quantification; relative error; absorption-analysis