

# Thermogravimetrische Untersuchung von Althölzern mit FTIR - MS - Kopplung

**Daniela Baris** M.Sc., Dr. **Hartmut Mätzing**, Dr.-Ing. **Hans-Joachim Gehrmann** und Prof. Dr.-Ing. **Dieter Stapf**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Chemie (ITC), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

## Kurzfassung

Ein naturbelassenes Holz und zwei Althölzer wurden thermogravimetrisch untersucht und die entstehenden Pyrolysegase wurden mit einer Fouriertransformations-Infrarotabsorptions-Massenspektrometrie (FTIR-MS)- Kopplung analysiert. Bzgl. der Abnahme der Probenmasse mit steigender Temperatur zeigen die Differenz-Thermo-Gravimetrie (DTG)- Kurven unterschiedliche Strukturen, was auf unterschiedliche Inhaltsstoffe hindeutet. Analog bilden sich bei den Althölzern N-haltige Pyrolysegase, die im Fall von naturbelassenem Holz nicht nachweisbar sind. Die Messergebnisse dienen zur Erweiterung eines früher entwickelten Simulationsmodells für die Biomassepyrolyse auf Abfallhölzer.

## Abstract

A natural wood sample and two waste wood samples were investigated by thermogravimetry and the emerging pyrolysis gases were analyzed by coupled Fourier transform infrared spectroscopy- mass spectrometry (FTIR-MS)- analyzers. The mass loss curves, represented by the differential thermogravimetry (DTG)- signals, show different structures which indicates different compositions of the initial samples. In parallel, the waste wood samples emit pyrolysis gases with some nitrogenous species, while in case of the natural wood samples, no nitrogen containing pyrolysis gases were detectable. The results can be used to extend an existing simulation model to the pyrolysis of waste wood.

## 1. Einleitung

Ziel der thermischen Verwertung von biomassehaltigen Abfällen ist die CO<sub>2</sub>- neutrale Gewinnung von Strom und Wärme. In den dabei benutzten Verfahren (ein- und mehrstufige Prozesse zur Vergasung und Verbrennung) ist die pyrolytische Zersetzung des Ausgangsmaterials nach der Trocknung die erste chemische Umwandlung. Die Kenntnis der

Pyrolysekinetik ist daher eine wichtige Grundlage für die Steuerung und Simulation der nachfolgenden Prozesse. Hierfür ist es insbesondere wichtig, die Freisetzung der Pyrolysegase online quantitativ zu bestimmen. Wegen der Komplexität der Pyrolyseprozesse und der Vielzahl der entstehenden Gaskomponenten gibt es hierzu jedoch bisher verhältnismäßig wenige Veröffentlichungen. Die meisten Messungen wurden offline durchgeführt, wobei man keine Information über die zeit- bzw. temperaturabhängige Entstehung der Pyrolysegase erhält. Ein Überblick über frühere online Messungen findet sich in [1, 2]. Neuere Untersuchungen mit Fouriertransformations-Infrarotabsorptions-Massenspektrometrie (FTIR-MS)-Kopplung finden sich in [3, 4]. Bisher fehlt auch ein allgemein akzeptiertes Simulationsmodell für diese Prozesse. Ziel der vorliegenden Arbeit ist ein Vergleich der Pyrolysegasentstehung bei naturbelassenem Holz und bei Altholz. Hierzu wurden thermogravimetrische Untersuchungen bei konstanter Aufheizrate unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt und die entstehenden Pyrolysegase mit einer gekoppelten FTIR-MS-Analyse quantifiziert. Anhand dieser Ergebnisse kann ein Simulationsmodell entwickelt und validiert werden.

## **2. Experimentelles**

Die Zusammensetzung der Hölzer wurde analysiert, um mögliche Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung, der Kinetik und der entstehenden Gase zu erkennen sowie um die Hölzer untereinander vergleichen zu können. Für alle Proben wurde nach gängigen DIN-Normen der Gehalt an Flüchtigen, Wasser und Asche bestimmt. Außerdem wurden Elementaranalysen auf C, H, N, S und die Halogene durchgeführt (O aus der Differenz). Um ausschließen zu können, dass die eingewogene Masse bei der Thermogravimetrie (TG) eine störende Rolle spielt, wurden zwei unterschiedliche Einwaagen (9 mg und 66 mg) der Referenzprobe untersucht. Während der TG wurden ca. 10 mg trockene Proben von Buchenholz (Referenz) und drei Althölzern (Fuel B, Fuel C fein, Fuel C grob) in einem Netzsch Thermoanalysator STA 449 F1 unter Stickstoffatmosphäre (5 l/h) von Raumtemperatur bis ca. 800 °C mit 10 K/min aufgeheizt. Die TG- und Differenz-Thermo-Gravimetrie (DTG)-Signale wurden aufgezeichnet. Die Pyrolysegase wurden in eine auf 200 °C beheizte FTIR-Spektrometierzelle geleitet (Tensor 27, Bruker). Die Spektren wurden im Bereich von 4000 - 650  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$  ca. alle 7 sec ( $\Delta T \approx 1,2$  K) aufgenommen. Die Zeitdifferenz zwischen der Thermowaage und der FTIR-Messung wurde in der Auswertung berücksichtigt. Aufgrund der geringen Zeitdifferenz (< 50 msec.) sind Änderungen der Gaszusammensetzung während der Probenahme unwahrscheinlich. Über eine auf 300 °C beheizte Quarzglaskapillare ( $\varnothing$  75  $\mu\text{m}$ ) wurden die Pyrolysegase in ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS 403 °C, Netzsch) geleitet, und der zeitliche Verlauf der

Ionenstromintensität von 18 Massenzahlen im Bereich  $m/z = 2 - 142$  (MID Messung) wurde aufgezeichnet. Für die quantitative Auswertung wurden die Bandenintensitäten der FTIR-Spektren und soweit vorhanden - die Ionenstromintensitäten der Massenspektren benutzt.

### 3. Ergebnisse

Die Ergebnisse der chemischen Analysen sind in der Tabelle 1 dargestellt. Man erkennt daraus, dass die Althölzer deutlich mehr Asche und  $C_{\text{fix}}$  enthalten. Der hohe Ascheanteil des Feinanteils von Fuel C ist damit zu erklären, dass sich anorganische Komponenten meist in der Feinfraktion anreichern [5]. Zudem enthalten die Althölzer deutlich mehr Stickstoff als das naturbelassene Holz. Fuel B und der Grobanteil von Fuel C haben eine vergleichbare chemische Zusammensetzung.

Tabelle 1: Zusammensetzung der untersuchten Proben

	Referenz	Fuel B	Fuel C Feinanteil	Fuel C Grobanteil
Flüchtige [Gew.-%]	75,03	65,39	61,88	68,24
Wasser [Gew.-%]	6,1	8,9	7,3	7,0
Asche [Gew.-%]	0,24	1,56	15,4	0,88
$C_{\text{fix}}$ [Gew.-%]	18,63	25,71	30,82	24,76
C [Gew.-%, daf*]	49,54	51,27	55,11	51,02
H [Gew.-%, daf*]	6,08	5,84	6,33	5,97
O [Gew.-%, daf*]	44,1	41,8	35,6	41,6
N [Gew.-%, daf*]	0,21	0,95	2,61	1,16
Summenformel (daf**) **	$C_6H_{8,84}O_4N_{0,02}$	$C_6H_{8,2}O_{3,67}N_{0,1}$	$C_6H_{8,27}O_{2,9}N_{0,24}$	$C_6H_{8,42}O_{3,67}N_{0,12}$

\* daf = wasser- und aschefrei \*\* Summenformel normiert auf  $C_6$  - Einheiten

Die in der Tabelle 1 angegebenen Summenformeln wurden aus der Elementarzusammensetzung berechnet. Mit diesen Formeln wurde die Zusammensetzung der Hölzer verglichen (s.u.).

Die TG- Kurven sind in Bild 1 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Verlauf der Massenabnahme beider Einwaagen vergleichbar ist, die Massenabnahme der kleineren Einwaage jedoch

etwas früher beginnt. Dies ist damit zu begründen, dass durch die kleinere Einwaage eine bessere Wärmeleitung durch die Probe sichergestellt werden kann. Außerdem ist bei der größeren Einwaage der Trocknungspeak breiter, und der Peak für die Zersetzung der Hemicellulose tritt deutlicher in Erscheinung.

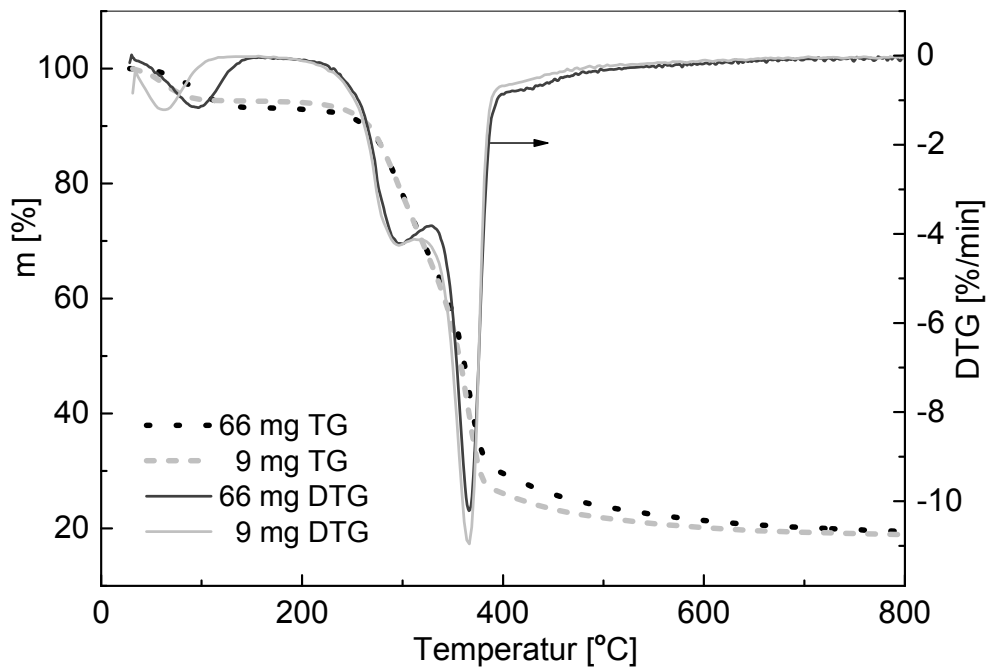


Bild 1: Massenabnahme des Referenzholzes (nicht getrocknet) bei unterschiedlicher Einwaage

Die DTG- Kurven der Hölzer sind in Bild 2 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass sich die untersuchten Holzproben in ihrem Pyrolyseverhalten deutlich unterscheiden: Während beim Buchenholz eine deutliche Schulter im Temperaturbereich um 320 °C auftritt, ist dies bei den Althölzern nicht der Fall. Vielmehr zeigt Fuel B bereits bei niedrigen Temperaturen (unter 250 °C) eine deutliche Zersetzung, die ab ca. 320 °C sehr ähnlich wie bei Fuel C abläuft (Feinanteil < 8 mm Partikelgröße, Grobanteil > 8 mm Partikelgröße). Die für Harthölzer charakteristische Schulter in den DTG - Kurven fehlt bei den Althölzern. Ursache dafür kann sein, dass es sich bei den Althölzern um Weichholz handelt oder dass die Althölzer mehr Alkalichloride und sonstige Fremdsubstanzen enthalten. Zumindest im Fall Fuel B kann vermutet werden, dass deutliche Mengen einer Fremdsubstanz vorliegen, die sich bereits ab etwa 220 °C merklich zersetzt. Darüber hinaus können die Unterschiede bei der Zersetzung der Hölzer, ebenfalls durch die Änderung der Struktur der Althölzer durch Verarbeitung, Verwendung und Lagerung entstehen. Zudem ist es möglich, dass bis zur Analyse bereits

Zersetzungsprozesse in den Hölzern begonnen haben, da die Althölzer bereits aufgearbeitet (zerkleinert) vorlagen.

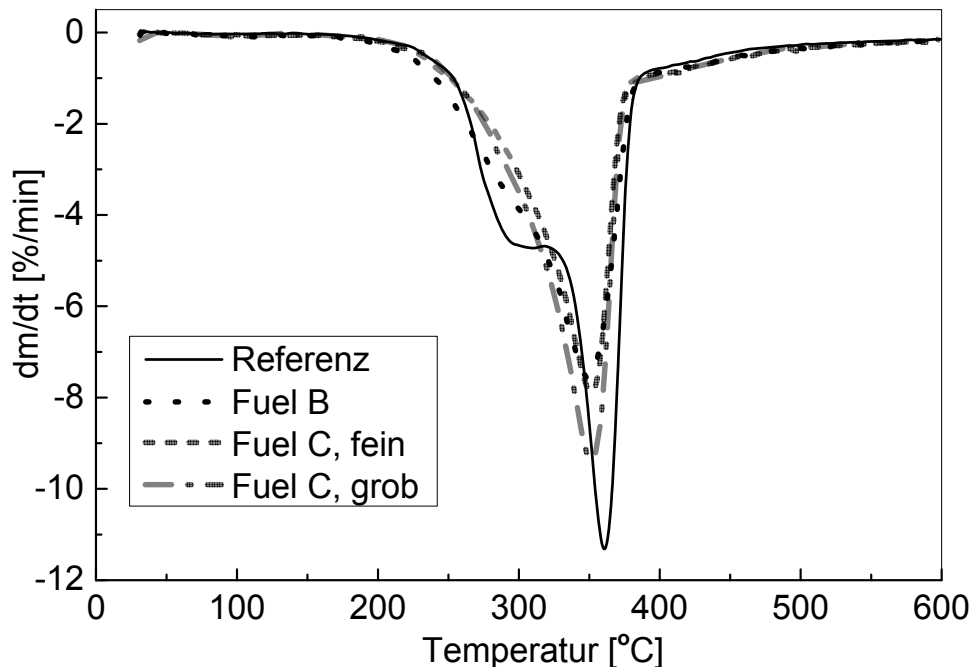


Bild 2: Gemessene DTG – Kurven für die getrockneten Proben

Die zu den DTG-Kurven gehörigen FTIR - Spektren unterscheiden sich insbesondere in den Wellenzahlbereichen  $2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  und  $1900 - 900 \text{ cm}^{-1}$ , wie im Bild 3 für einige Temperaturen dargestellt ist. Um  $2250 \text{ cm}^{-1}$  zeigen sich bei Fuel B und bei Fuel C Feinanteil im Temperaturbereich  $250 - 350 \text{ }^{\circ}C$  nach der Subtraktion von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  Doppelpeaks, die in den übrigen Proben nicht erkennbar sind. Durch Vergleich mit der Literatur kann man davon ausgehen, dass die Doppelpeaks von der Isocyan säure ( $\text{HNCO}$ ) stammen [6]. Die Bildung von  $\text{HNCO}$  ist auf Aminoplaste zurückzuführen [7, 8], die im Altholz vorhanden sein können und sich bereits vor der eigentlichen Zersetzung des Holzes verflüchtigen. Die Begrifflichkeit der Aminoplaste wird in der Literatur unterschiedlich verwendet. In dieser Arbeit handelt es sich dabei um die niedermolekularen, noch nicht vernetzten Harze, die u.a. durch eine niedrige Zersetzungstemperatur gekennzeichnet sind, wie sie experimentell beobachtet wurde. Im Wellenzahlbereich um  $950 \text{ cm}^{-1}$  ist gleichzeitig mit dem Auftreten von  $\text{HNCO}$  auch  $\text{NH}_3$  erkennbar. Die Summenformel von Aminoplasten ist ungefähr  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_5$  [7, 9]. Durch Vergleich mit den Elementaranalysen (Summenformeln) nach Tabelle 1 ergibt sich, dass Fuel B und Fuel C Feinanteil bis zu 5 Gew.-% Aminoplast enthalten.

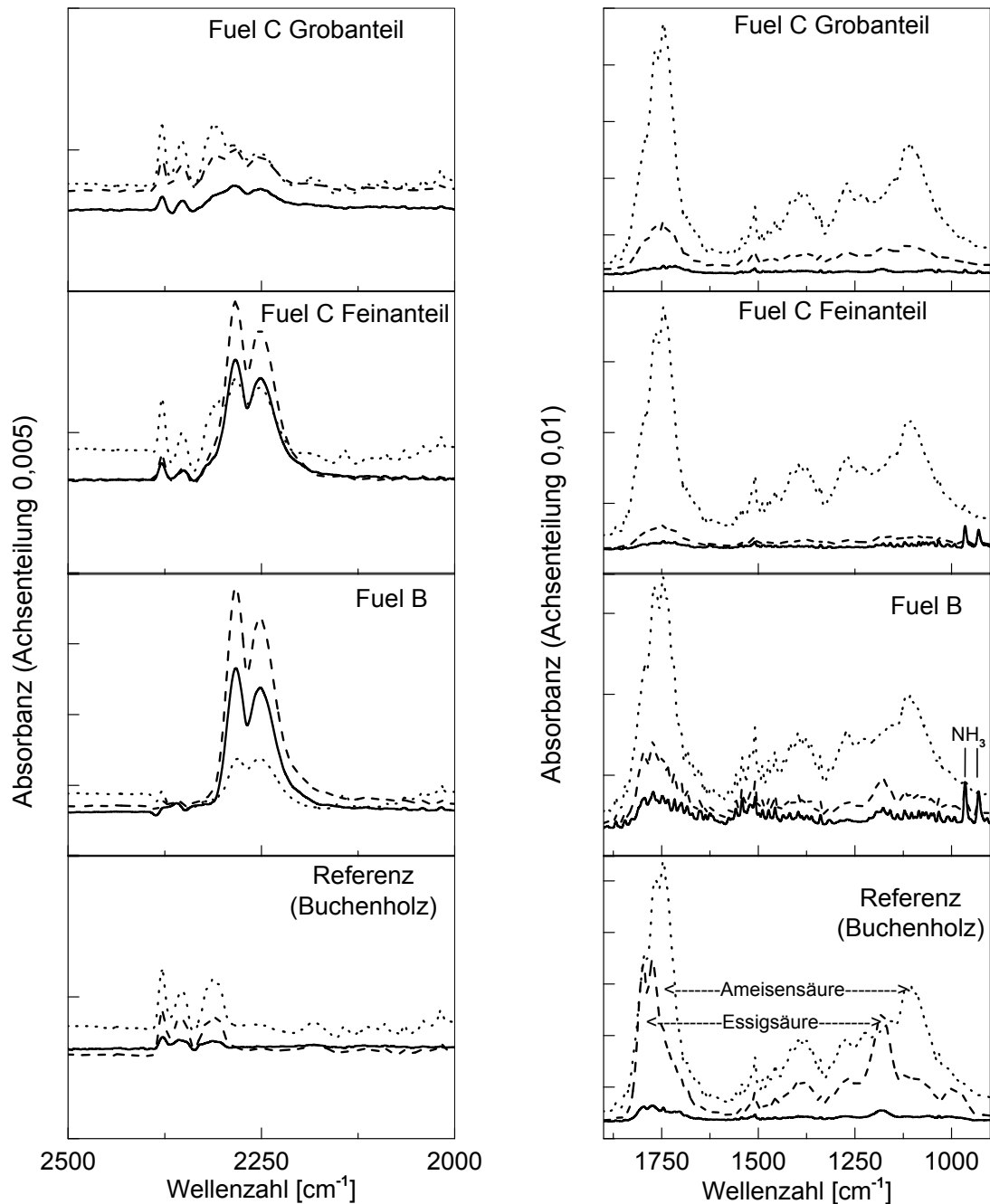


Bild 3: Vergleich der FTIR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen: — 250±10 °C, --- 285±15 °C, ..... 350±10 °C, links Teilspektren nach Subtraktion von CO und CO<sub>2</sub>, rechts vollständige Spektren.

Im Wellenzahlbereich 1900 - 900 cm<sup>-1</sup> sind hauptsächlich Essigsäure und Ameisensäure erkennbar, die sogar die meisten Wasserbanden überdecken. Die Bandenintensitäten und

damit die Konzentrationen sind jedoch bei den Althölzern deutlich kleiner als bei der Referenz. Aus der Temperaturabhängigkeit der FTIR-Spektren und dem Vergleich mit entsprechenden Literaturdaten [7, 8, 10] lässt sich folgende Reihenfolge der thermischen Zersetzung ablesen: Aminoplaste unter 280 °C, Hemicellulose bei 250 - 300 °C, Cellulose bei 300 - 350 °C, Lignin über 350 °C. Dieser Temperaturgang wird auch in den quantitativ bestimmten Freisetzungsraten (Bild 4) deutlich: Die aus allen Holzbestandteilen entstehenden Permanentgase CO und CO<sub>2</sub> folgen im Wesentlichen den DTG-Kurven (Bild 2), dagegen ist das aus Lignin und aus Sekundärreaktionen entstehende CH<sub>4</sub> erst ab ca. 350 °C nachweisbar. Die CO<sub>2</sub>- Freisetzung von naturbelassenem Buchenholz zeigt zwei deutliche Peaks bei 300 und 357 °C, die der Zersetzung von Hemicellulose und Cellulose zuzuordnen sind. Die Peakstruktur von Fuel B ist im Vergleich dazu nicht so scharf und deutlich strukturiert. Es ist naheliegend, dass dort die Zersetzung der Hemicellulose von der Zersetzung des Aminoplasten überlagert wird. Die Anwesenheit von Weichholz mit einer weniger deutlichen Peakstruktur lässt sich jedoch nicht ausschließen. Die Unterschiede können unter Umständen auch in den Verarbeitungsschritten und der Alterung des Altholzes begründet sein.

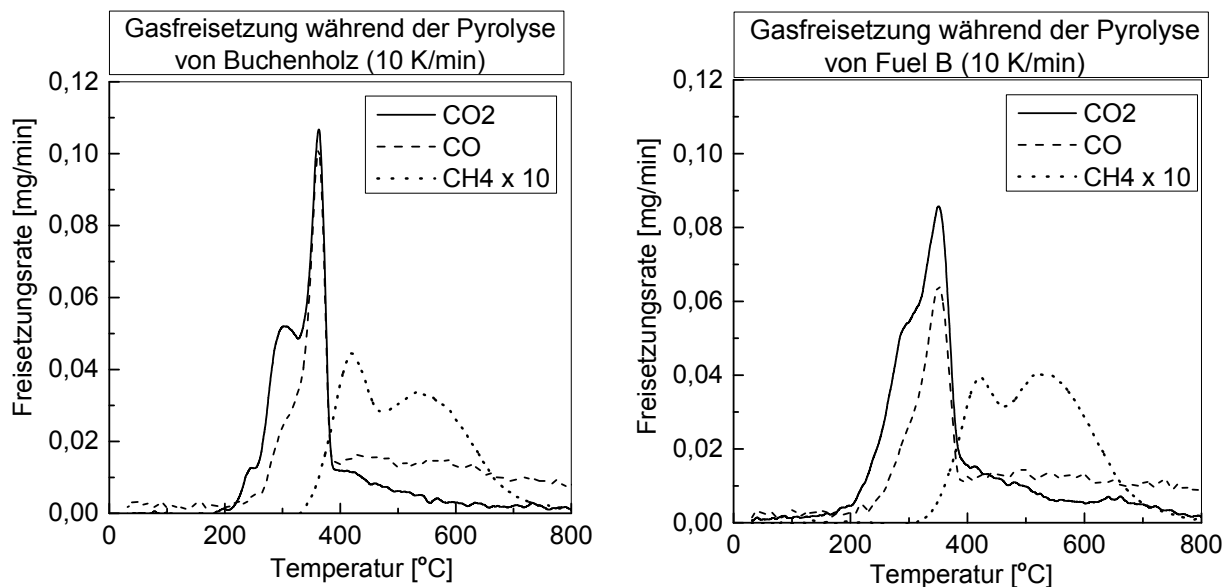


Bild 4: Ausgewählte Beispiele für die Gasfreisetzung aus der Referenz und aus Fuel B

Die Gasfreisetzung aus dem Feinanteil von Fuel C ähnelt der von Fuel B. Die Gasfreisetzung aus dem Grobanteil von Fuel C ist vergleichbar vom Referenzholz. Dies resultiert aus den oben diskutierten unterschiedlichen Zusammensetzungen sowie Behandlungen und Herkunft der Hölzer.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die kombinierte Analyse der Pyrolysegase von einem naturbelassenen und drei Althölzern mittels FTIR-MS-Kopplung gelang es, die temperatur- bzw. zeitabhängige Freisetzung wichtiger Pyrolysegase quantitativ zu erfassen. Darüber hinaus ergab die Untersuchung der FTIR-Spektren Hinweise auf die Anwesenheit von Aminoplasten im Altholz, was sich durch Vergleich mit den DTG-Kurven und den Elementaranalysen erhärten und quantifizieren ließ. Mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse lassen sich kinetische Modelle für die Pyrolyse von Biomassen validieren und erweitern. Des Weiteren soll das bestehende Brennstoffkataster [5] durch weitere Pyrolysestudien und Abbranduntersuchungen ergänzt werden, um ein Simulationsmodell weiterzuentwickeln und zu validieren.

#### 5. Literaturangaben

- [1] Meng, A.; Zhou, H.; Qin, L.; Zhang, Y.; Li, Q.: Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104 (2013) S. 28–37.
- [2] Benítez-Guerrero, M.; López-Beceiro, J.; Sánchez-Jiménez, P.; Pascual-Cosp, J.: Comparison of thermal behavior of natural and hot-washed sisal fibers based on their main components: Cellulose, xylan and lignin. TG-FTIR analysis of volatile products. *Thermochemica Acta* 581 (2014) S. 70–86.
- [3] Hwang, I.-H.; Kobayashi, J.; Kawamoto, K.: Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF. *Waste Management* 34 (2014) S. 402–410.
- [4] Harun, N.; Afzal, M.: Torrefaction of agriculture and forestry biomass using TGA- FTIR-MS. *Progress in Exergy, Energy and the Environment* (2014) S. 805–814.
- [5] Bleckwehl, S.: Charakterisierung der verbrennungstechnischen Eigenschaften fester Brennstoffe im Festbett. Dissertation. Stuttgart 2009
- [6] Hansson, K.-M.; Samuelsson, J.; Tullin, C.; Amand, L.-E.: Formation of HNCO, HCN and NH<sub>3</sub> from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds. *Combustion and Flame* 137 (2004) S. 265–277.
- [7] Feng, Y.; Mu, J.; Chen, S.; Huang, Z.; Yu, Z.: The influence of urea formaldehyde resins on pyrolysis characteristics and products of wood-based panels. *BioResources* 7 (2012) S. 4600–4613.
- [8] Debal, M.; Girods, P.; Lémmonon, J.; Karama, J.; Donnot, A.; Rogeau, Y.: TG-FTIR kinetic study of the thermal cleaning of wood laminated flooring waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 118 (2014) S. 141–151.



- [9] Zala, S.; Gondaliya, M.; Mahetar, J.: Synthesis and thermal stability of melamine-formaldehyde-nitro aniline ion-exchange resin. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 32 (2014) S. 112–118.
- [10] Liu, Q.; Zhong, Z.; Wang, S.; Luo, Z.: Interactions of biomass components during pyrolysis: a TG-FTIR study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 90 (2011) S. 213–218.