

Die Kopplung entscheidet

Analyse der Ausgasungen aus Biomasse bei thermischen Prozessen

Eine neue Kopplung von Thermogravimetrie und GC automatisiert die kontinuierliche oder ereignisgesteuerte Charakterisierung der Ausgasungen aus Biomassen bei thermischen Prozessen. Einzelkomponenten in Gasmischungen lassen sich so besser identifizieren.

ERWIN KAISERSBERGER* UND SONJA EICHHOLZ*



1 Thermowaage TG 209 F1 Iris mit beheizter Transferleitung zur JAS-Ventilbox auf dem Agilent GC-MS.

Bilder: Netzsch

Als regenerative und weitgehend CO₂-neutrale Energiequelle ist Biomasse Gegenstand intensiver Untersuchungen. Neben Verfahren zur direkten Gaserzeugung (Biogasanlagen) werden viele thermische Behandlungsschritte studiert, um aus Biomasse energiereiche Festbrennstoffe herzustellen, die dann als Beimischung zu konventionellen Brennstoffen (Kohle) oder als alleiniger Energieträger in Verbrennungsanlagen einsetzbar sind. Dazu müssen die flüchtigen Anteile thermisch ausgetrieben werden, um den gebundenen Kohlenstoff als wirksamen Energieträger zu erhalten. Für die Modellierung von thermischen Behandlungen (Verbrennung, Pyrolyse) im Labormaßstab bietet die thermische Analyse bewährte Untersuchungsmethoden:

Die Thermogravimetrie (TG) dient zur genauen Erfassung der temperaturabhängigen Massenänderungen und die oft simultan angewandte Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DDK, engl. DSC) erlaubt die Bestimmung von energetischen Änderungen. In traditionellen Gerätekombinationen, wie direkt gekoppelten Massenspektrometern (MS) und Infrarot-Spektrometern (FTIR), werden die aus der Biomasse entweichenden Gase kontinuierlich erfasst und analysiert oder sie werden pauschal in Adsorptionsröhrchen kondensiert, anschließend thermisch desorbiert und einer separaten Analyse zugeführt.

Die Zersetzungsprozesse der Biomassehauptbestandteile (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) sind überlagert und die direkte Kopplung von Gasanalysesystemen kann meist keine Auftrennung und Identifikation der Einzelkomponenten erreichen. Bei der Analyse von vorher in

Adsorptionsröhrchen kondensierten Produkten geht andererseits der unmittelbare Zusammenhang mit der Temperatur der Gasabspaltung aus der Biomasse weitgehend verloren. Die Gaschromatographie (GC) ist eine hochauflösende Methode zur Auftrennung flüchtiger und semi-flüchtiger Verbindungen. Die Gasmischungen

LABOR PRAXIS PLUS

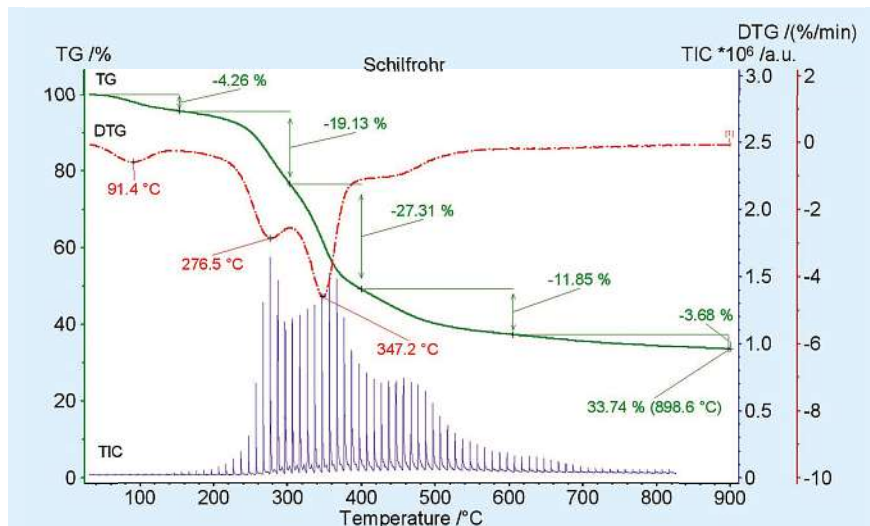
PRINT: Wie sich mittels Thermogravimetrie der Fasergehalt von Proben bestimmen lässt, beschreibt ein Beitrag in der LABORPRAXIS 3/2008 ab Seite 86.

ONLINE: Weitere Abbildungen zum Beitrag sowie weitere Informationen zum Thema finden Sie auf laborpraxis.de über InfoClick **2865959**.

SERVICES: Buch-Tipp: Jürgen Böcker erläutert in einer Buchreihe die Grundlagen zur Instrumentellen Analytik mittels Chromatographie oder Spektroskopie (laborpraxis.de/bookshop)

* E. KAISERSBERGER, S. EICHHOLZ:

Netzsch-Gerätebau GmbH, 95100 Selb,
Tel. +49 (0) 92 87 / 881 - 0



2 19,79 mg Schilfrohr, Pyrolyse in Helium mit 10 K/min, Bestimmung der Restfeuchte, der flüchtigen Anteile und des gebundenen Kohlenstoffs, mit Verlauf des Total-Ionen-Chromatogramms (TIC) für die flüchtigen Anteile.

werden – basierend auf den Unterschieden in der Verteilung der Komponenten zwischen einer stationären Phase (z.B. innere Beschichtung einer Kapillare) und einer mobilen Phase (z.B. Helium als Spülgas) – aufgetrennt. Da diese Gastrennung in der GC-Trennsäule einige Zeit in Anspruch nimmt – die Dauer ist abhängig von den Probeneigenschaften, der Gasflussrate und Länge der Trennsäule sowie von der Art der stationären und mobilen Phasen – ist eine direkte Kopplung von GC-MS an die TG mit kontinuierlichem Gasfluss nicht möglich.

Der neue Lösungsweg ist dennoch eine direkte Kopplung von TG/STA mit einem GC-MS (s. Abb. 1), wobei in einer quasi-kontinuierlichen Arbeitsweise eine softwaregesteuerte Gasprobennahme (Probenschleife in beheiztem Ventilblock) und Injektion des Gases, auch in kurzen Zeitintervallen, verwirklicht ist. Die Massenspektrometrie wird als Detektionssystem am Auslass der GC-Trennsäule eingesetzt und zeichnet die Zeitverteilung der getrennten Gaskomponenten im Spülgasfluss auf. Aufgrund dieser Vortrennung der Gase durch den GC und die hohe Empfindlichkeit und Auflösung des MS lassen sich Strukturinformationen gewinnen, die eine zuverlässige Identifizierung der meisten abgespaltenen Gaskomponenten erlauben.

Die Vorteile dieser neuen Kopplung sind:

- TG/STA-GC-MS-Kopplung mit automatischer, Ereignis-gesteuerter oder temperaturabhängiger GC-MS-Ansteuerung.

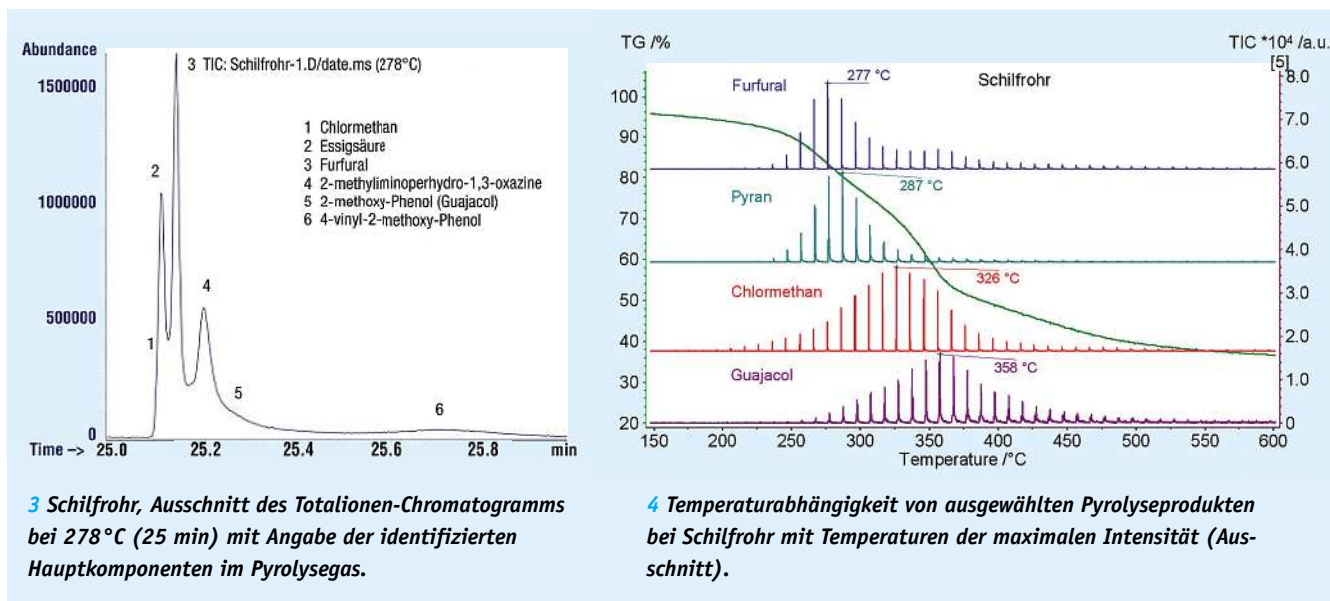
- Vollständig beheizbarer Gastransfer (300 °C) vom TG/STA-Ofenausgang zur Ventilbox und dem Injektor am GC-MS.
- Schnelles MS mit weitem Massenbereich für die Analyse des Gas-Chromatogramms.
- Eigenständige Anwendung des GC-MS für Flüssigkeit-/Gas-Injektion zu jeder Zeit möglich.

Proben und Ergebnisse

Als Vertreter von Energiegräsern wurde Schilfrohr (*Phragmites australis*) im kontinuierlichen Modus untersucht. Die getrockneten Gräser wurden vor der Messung zur Homogenisierung klein gehackt und gemörsert.

Kernholz einer einheimischen Eiche (*quercus robur*) wurde als feines Sägemehl einer ereignisgesteuerten TG-GC-MS-Analyse zugeführt. Für die Thermogravimetrie mit GC-MS-Kopplung wurden Proben-Einwaagen von ca. 4 mg bis 20 mg in Aluminiumoxid-Schälchen eingesetzt. Als Atmosphäre im Probenraum wurde Helium bzw. Stickstoff gewählt. Das Transportgas für den GC war Helium.

Die Aufheizung von Schilfrohr in der Thermowaage führt zur Abspaltung von Restfeuchte und von flüchtigen Anteilen in einem mehrstufigen Prozess (s. Abb. 2). Das primäre Untersuchungsziel war die Analyse der organischen Bestandteile im Bereich 200 °C bis 550 °C, die durch die Totalionenstromkurve (TIC) bei 1 min Injektionsintervallen und dem Massenspektrometer-Scan-Bereich von 45 bis 300 u



sehr gut analog der Massenänderungsrate (DTG) dargestellt werden. Die Restmasse (hier 33,74% ausgewertet bei 899 °C, oder mehr praxisbezogen 37,42% bei 600 °C) ist das Maß für den gebundenen Kohlenstoff (Energieträger) und den Mineralgehalt (Asche). Die weitere Auswertung der TIC-Kurve, z.B. in den DTG-Peaks 277 °C und 347 °C, erlaubt auch bei den kurzen Intervallen von 1 min in der GC-Trennkapillare (konstant bei 250 °C) eine gute Identifizierung der Hauptkomponenten in dem Pyrolysegas (s. Abb. 3).

Die Variation der Injektionsintervalle, der GC-Kapillartemperatur und der Trägergas-Durchflussrate bieten dem Anwender breiten Spielraum, um die Auftrennung von Gasgemischen bei dieser quasi-kontinuierlichen Betriebsweise der TG-GC-MS-Kopplung bei Bedarf zu optimieren. Dabei bleibt in jedem Fall der genaue Bezug zur Temperatur der Gasabsplattung erhalten (s. Abb. 4). Durch die Triggerung der GC-MS-Analyse über die Proteus-Software und den Import der Daten in die TG-Auswertung kann der Temperaturverlauf der

hier ausgewählten Molekülonen für Furfural (m/z 96), substituiertes Pyran (m/z 114), Chlormethan (m/z 50) und Guajacol (m/z 124) sehr klar in Bezug zur Massenänderung der Schilfrohrprobe aufgezeigt werden. Diesen Vorteil der zuverlässigen Identifizierung von überlappenden Gasabsplattungen einschließlich der exakten Temperatur ($<\pm 0,5$ °C) und Zeitkorrelation ($<\pm 0,1$ min) mit dem zugrundeliegenden Massenverlust der Probe in der temperaturprogrammierten TG-Messung kann die sonst gebräuchliche Pyrolyse-GC-MS aufgrund der fehlenden direkten Temperaturmessung unmittelbar an der Probe nicht bieten. Die neuartige Kopplung von TG-GC-MS bietet darüber hinaus eine automatische Erkennung von Massenverlusten mit unmittelbarer Ansteuerung der GC-MS-Analyse (Ereignis-gesteuerte Betriebsweise). Die Eichenholzprobe wurde mit 20K/min in Stickstoffatmosphäre aufgeheizt, bis die eingestellte Schwelle der Massenverlustrate von 8%/min erstmals erreicht wurde (s. Abb. 5, laborpraxis.de). In diesem Moment wird

die Aufheizung angehalten (Isotherme bei 291 °C) und ein Teil des Inhalts der Probenschleife in die GC-Trennkapillare eingespritzt (Split 10:1). Mit dem GC-Ofenprogramm (z.B. 0,5 min 60 °C isotherm, Aufheizung 25 K/min auf 310 °C, Dauer ca. 10 min) wird eine weitgehend vollständige Auftrennung des bei 291 °C abgesplatteten Gasgemisches erreicht (s. Abb. 6, laborpraxis.de).

Die Analyse der einzelnen Peaks im registrierten TIC-Chromatogramm und Identifizierung von Einzelkomponenten kann automatisch über die Bibliotheksuche erfolgen (NIST 08 MS Spektrenbibliothek integriert), hier soll beispielhaft für polyzyklische Aromaten der Nachweis von substituiertem Phenanthren dargestellt werden (s. Abb. 7, laborpraxis.de).

Durch den Mausklick auf den Peak im TIC-Chromatogramm bei 9,156 min öffnet sich das Spektrum, wie es vom Massenspektrometer bei diesem Zeitpunkt aufgenommen wurde. Der weitere Mausklick auf dieses Spektrum liefert Vorschläge aus der Spektrenbibliothek, sortiert nach Güte der Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum. Bei dem untersuchten Eichenholz konnte im vorliegenden Fall eindeutig das substituierte Phenanthren identifiziert werden. Für die Quantifizierung der identifizierten Gase stehen sowohl auf der Thermoanalyseseite als auch auf der GC-MS-Seite verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Eine einfache Methode bietet die Flächenbestimmung anhand des Totalionen-Chromatogramms (liefert die GC-MS-Software), korreliert mit der zugehörigen Massenänderung (liefert TG-Software).

LP-TIPP ■ zur TG-GC-MS-Kopplung

Die gute Trennung von Gasgemischen in einer entsprechenden GC-Trennsäule (Schnellwechselsystem für Trennkapillaren ohne Unterbrechung des Massenspektrometer-Vakuums eingebaut) und die hohe Empfindlichkeit eines schnellen Massenspektrometers konnten durch die neue Kopplungsart direkt mit einer Thermowaage kombiniert werden. In weitgehend automatischem Versuchsablauf werden hierdurch sehr gut temperaturkorrelierte Ergebnisse für die Gasanalyse bei organischen Stoffen erzielt, bei entsprechender Auswahl von Trennsäulen sind auch anorganische und Permanentgase gut abzutrennen. Für die Untersuchung der Pyrolyse von Biomasse hat sich diese neue Kopplung bereits sehr gut bewährt.

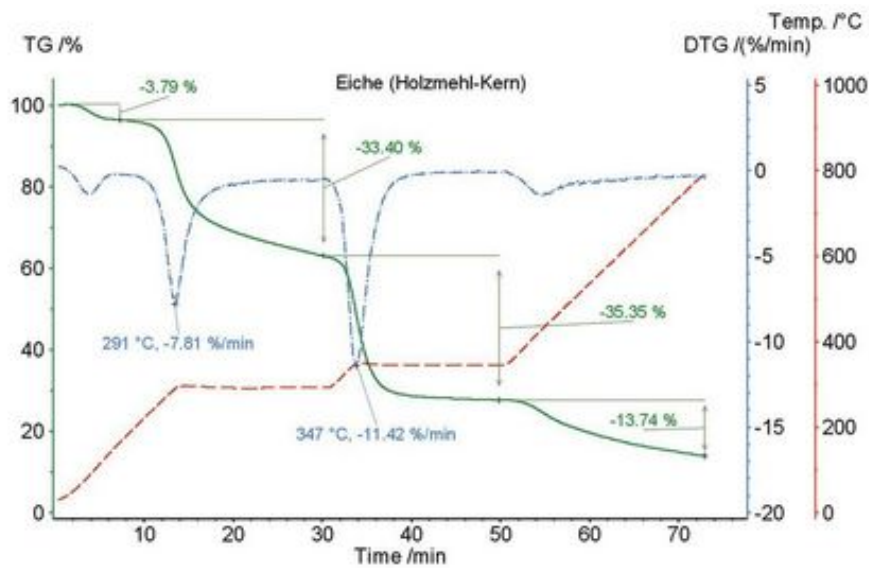


Abb. 5: Ereignisgesteuerter TG-GC-MS Versuch an Eichenholz (4,37 mg) mit zwei automatisch detektierten Massenverluststufen, Stopp der Aufheizung mit gleichzeitigem Start der GC-MS Analyse. (Bild: Netzsch)

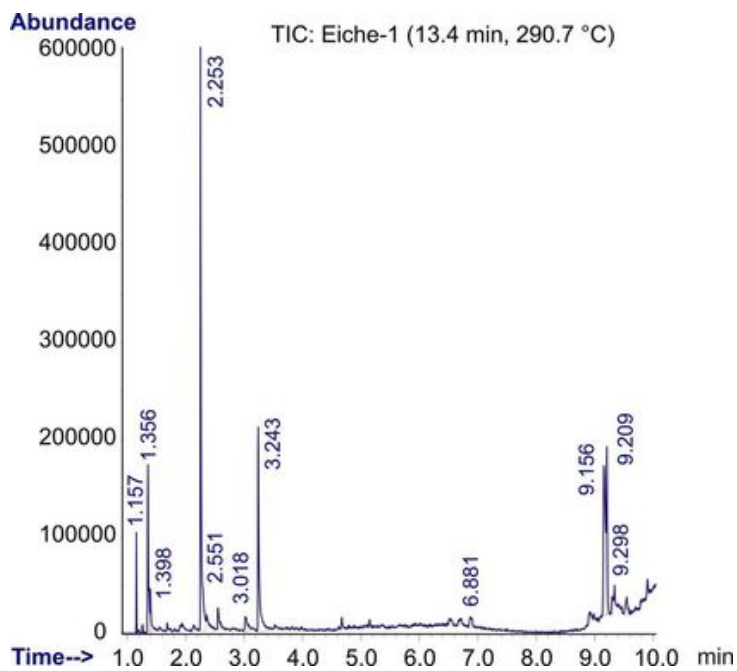


Abb. 6: TIC-Chromatogramm für Eichenholz bei 291 °C mit Angabe der Retentionszeiten für die Hauptpeaks. (Bild: Netzsch)

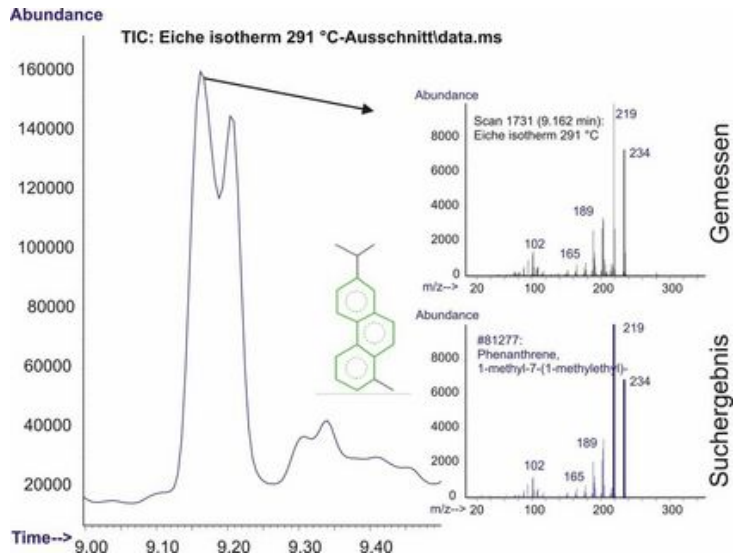


Abb. 7: Identifizierung von 1-methyl-7-(1-methylethyl)-Phenanthren bei der Pyrolyse von Eichenholz bei 291 °C am TIC-Peak bei 9,156 min; gezeigt ist das gemessene Spektrum und die sehr gute Übereinstimmung (99%) mit dem NIST-Bibliotheksspektrum für das substituierte Phenanthren. (Bild: Netzsch)