

Simultane STA-FT-IR-Messung der Biomasse Stroh

Dr. Alexander Schindler

Einleitung

Stroh ist der Oberbegriff für gedroschene, getrocknete Getreidehalme und Blätter von Pflanzen, die zur Herstellung von Ölen und Fasern genutzt werden. Neben der landwirtschaftlichen Nutzung besitzt Stroh das Potential, künftig ein wichtiger CO₂-neutraler Energieträger zu werden. Als Nebenprodukt im Ackerbau stellt es eine ausgezeichnete Biomasse dar. Im Gegensatz zu anderen Biokraftstoffen werden für den Anbau keine speziellen Maßnahmen oder zusätzliches Ackerland benötigt. Die Flugasche des Verbrennungsprozesses kann auch als Bio-dünger wieder in der lokalen Landwirtschaft eingesetzt werden.

Die Thermogravimetrische Analyse (TG) oder Simultane Thermische Analyse (STA), die sich auf die Simultane TG und Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC) bezieht, ist besonders geeignet zur Untersuchung von Pyrolyse- oder Verbrennungsprozessen. Aussagen über die thermische Stabilität der meist festen Brennstoffe, über Reaktionstemperaturen, aber auch über das kinetische Verhalten der Verbrennung können damit schnell erhalten werden. Desweiteren können der Massenverlust während der Pyrolyse oder Verbrennung und der Aschegehalt quantifiziert werden.

Die hier diskutierte Messung zeigt das Zersetzungsverhalten von Stroh [1]. Dabei werden die während der Zersetzung freigesetzten Gase mittels FT-IR-Spektroskopie durch Einsatz des voll integrierten STA-FT-IR-Kopplungssystem NETZSCH *Perseus* STA 449 (siehe Abbildung 1) detektiert.

Messergebnisse

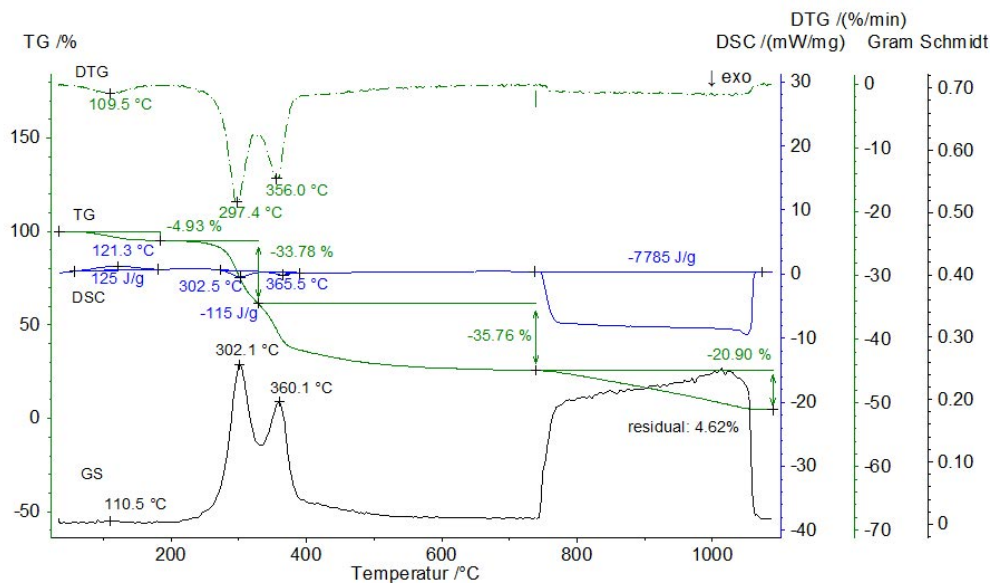
Eine pulverförmige Strohprobe unbekannter Herkunft mit einer ursprünglichen Masse von 28,64 mg wurde in einem Pt-Tiegel mit gelochtem Deckel bei einer Heizrate von



- 1 NETZSCH *Perseus* STA 449: FT-IR-Spektrometer von Bruker, direkt gekoppelt mit der simultanen Thermoanalyse-Apparatur STA 449 *Jupiter*[®], ausgestattet mit optionalem Probenwechsler (ASC). Der Probenraum des Ofens, die beheizbare Kopplungsschnittstelle sowie die Gaszelle des FT-IR-Spektrometers sind teilweise transparent dargestellt, um den Gasweg der freigesetzten Gase aufzuzeigen [1].

20 K/min aufgeheizt und gemessen. Bei 740 °C wurde die Gasatmosphäre von reinem Stickstoff auf Luft umgeschaltet (die Gasflussraten betragen jeweils 70 ml/min). Unterhalb 740 °C traten drei Massenverluststufen von 4,9 %, 33,8 % und 35,8% auf, begleitet von einem endothermen und zwei

APPLICATIONNOTE Simultane STA-FT-IR-Messung der Biomasse Stroh

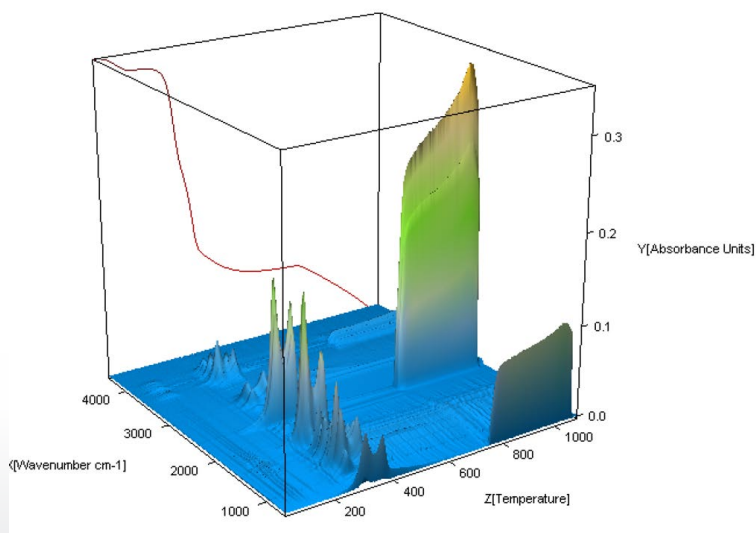


2 Temperaturabhängige Massenänderung (TG), Massenänderungsrate (DTG, gestrichelt) und Gram-Schmidt-Signal (GS) einer Strohprobe. Bei 740 °C wurde die Gasatmosphäre von Stickstoff auf Luft umgeschaltet.

exothermen überlappenden Effekten mit Enthalpien von 125 J/g und insgesamt -115 J/g (siehe Abbildung 2). Während dieser Massenverluststufen zeigt das Gram-Schmidt-Signal, das die Summe der gesamten FT-IR-Absorptionen für alle Wellenzahlen widerspiegelt, Maxima bei 111 °C, 302 °C und 360 °C, die gut mit der DTG-Kurve übereinstimmen. Eine weitere Massenverluststufe von 20,9 % sowie ein exothermer Effekt mit einer Gesamtenthalpie von -7,79 kJ/g traten nach dem Umschalten auf Luft bei

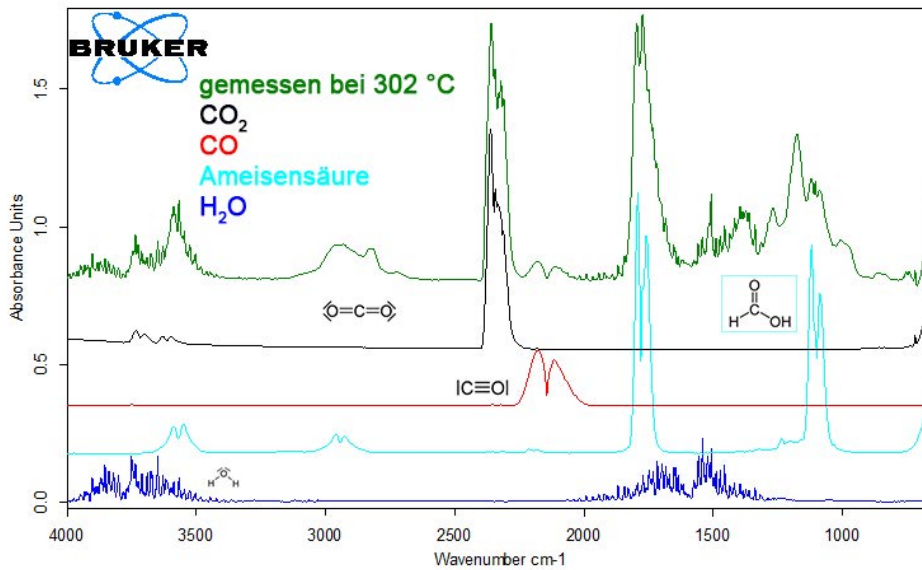
740 °C auf. Diese Beobachtung ist auf das Verbrennen des sogenannten Pyrolyserußes zurückzuführen; die Restmasse von 4,6 % spiegelt den Aschegehalt wider.

Die 3-D-Ansicht der gesamten in Abbildung 3 gezeigten FT-IR-Daten von Stroh ist besonders unterhalb von 740 °C während der Pyrolyse der Probe interessant. Die starke FT-IR-Absorption bei höheren Temperaturen ist auf die Freisetzung von CO₂ aufgrund der Verbrennung zurückzuführen.



3 Wellenzahlen-abhängige FT-IR-Absorptionen der Strohprobe in Abhängigkeit der Temperatur. Die entsprechende TG-Kurve ist in der hinteren ZY-Ebene gezeigt.

APPLICATIONNOTE Simultane STA-FT-IR-Messung der Biomasse Stroh

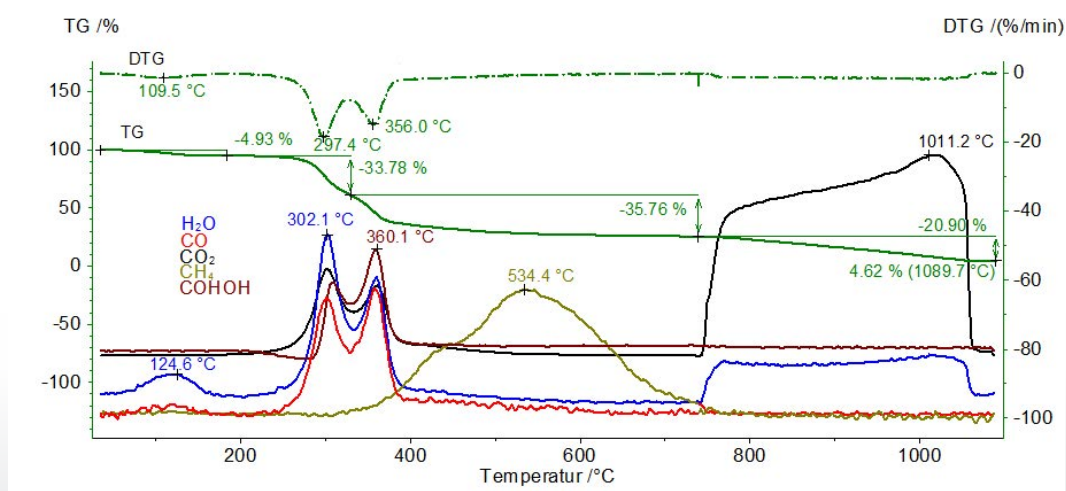


4 FT-IR-Spektrum der untersuchten Strohprobe bei 302 °C zusammen mit dem Datenbankspektren von CO₂, CO, Ameisensäure HCOOH und H₂O (von oben nach unten). Die Spektren wurden zur besseren Übersicht neu skaliert und verschoben.

Durch einen Vergleich mit den Literaturdaten konnten die charakteristischen FT-IR-Absorptionsspektren vor und während dem Einsetzen der Pyrolyse identifiziert werden, wie exemplarisch für eine Temperatur in Abbildung 4 gezeigt. Bei 302 °C wurden die Permanentgase CO₂, CO, H₂O, aber auch organische Moleküle wie Ameisensäure (HCOOH) detektiert. Die Integration der FT-IR-Absorptionen über die Zeit (= Temperatur) im charakteristischen Wellenzahlenbereich wird durch so genannte Spuren dargestellt. Der Bereich zwischen 2200 und 2450 cm⁻¹ wurde für CO₂

integriert, zwischen 1950 und 2150 cm⁻¹ für CO, zwischen 1300 und 1600 cm⁻¹ für H₂O und zwischen 1000 und 1150 cm⁻¹ für HCOOH.

Wie aus Abbildung 5 ersichtlich ist, wurde während der 1. Massenverluststufe H₂O freigesetzt (Entweichen von Feuchtigkeit) und während der 2. und 3. Massenverluststufen (Pyrolyse) CO und CO₂, aber auch HCOOH. CH₄ trat in einem großen Bereich mit einem Maximum bei 534 °C auf und CO₂ wurde wiederum bei 740 °C infolge der Verbrennung in Luft detektiert.



5 Temperaturabhängige Massenänderung (TG), Massenänderungsrate (DTG, gestrichelt) und FT-IR-Spuren für H₂O, CO, CO₂, Ameisensäure HCOOH und CH₄ (jede Spur in individuellen willkürlichen Einheiten). Bei 740 °C wurde die Gasatmosphäre von Stickstoff auf Luft umgeschaltet.

Zusammenfassung

Die Einsatzmöglichkeiten des sehr kompakten STA-FT-IR-Kopplungssystems NETZSCH *Perseus* STA 449 konnten anhand der Pyrolyse der Biomasse Stroh [1] gut aufgezeigt werden. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den detektierten Massenverluststufen und den freigesetzten Gasen beobachtet, was die Vorteile der direkten Kopplungsschnittstelle herausstellt. Die Identifikation der entweichenden Gase mittels Datenbanksuche erlaubt eine detaillierte Interpretation der Massenverluststufen, insbesondere während der Pyrolyse der Probe.

Literatur

[1] A. Schindler, G. Neumann, A. Rager, E. Füglein, J. Blumm, T. Denner: J Thermal Anal Calorim, DOI 10.1007/s10973-013-3072-9 (online and freely available at <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10973-013-3072-9>)