

Prof. Dr. Ralf Zimmermann
Universität Rostock, Institut für Analytische Chemie
Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock

Max-Buchner-Stipendium, Kennziffer 2793
Abschlussbericht 2011

Dipl.-Chem. Alois Fendt

Thema: Synthesegaserzeugung durch Flugstromvergasung von Öl/Koks-Slurries aus Biomasse – Grundlagen zur Prozessoptimierung mittels on-line Massenspektrometrie

Abstract:

Die Charakterisierung der bei der Schnellpyrolyse von Biomasse anfallenden Stoffe mittels on-line Photoionisations-Massenspektrometrie und statistischer Methoden zeigt eine deutlich unterscheidbare Pyrolysegaszusammensetzung für die eingesetzten unterschiedlichen Biomassetypen und Temperaturvariationen. Dies beeinflusst wiederum die Eigenschaften der Slurries und ermöglicht damit einen Beitrag für die Optimierung des Gesamtprozesses.

1. Methodik / Durchführung der Arbeiten

Im Rahmen des Verbundprojektes wurde eine on-line Prozessanalytik aufgebaut und zur Charakterisierung bzw. Überwachung der bei der Schnellpyrolyse anfallenden Stoffe eingesetzt. Diese basiert auf der Photoionisations-Flugzeitmassenspektrometrie (TOFMS, von *time-of-flight mass spectrometry*), die eine schnelle Echtzeitanalyse der organischen Bestandteile der Pyrolysegase ermöglicht. Dazu wurde zum einen ein bestehendes Massenspektrometer verwendet, das mit zwei verschiedenen Ionisationsmethoden betrieben werden kann. Das eine Ionisationsverfahren beruht auf der Resonanzverstärkten Multiphotonen-Ionisation (REMPI). Die REMPI-Methode basiert auf der Absorption von zwei oder mehr kurzen, intensiven UV-Laserpulsen und gestattet eine weiche, fragmentationsfreie Ionisation mit hoher Selektivität und Sensitivität. Dabei ist es erforderlich, dass die Moleküle zunächst in einen Zwischenzustand angeregt werden. Die Absorption eines zweiten Photons ionisiert das Molekül aus diesem Zwischenzustand heraus, falls die Energie beider Photonen größer ist als das Ionisationspotential. Die Zweiphotonenionisation eignet sich besonders zur Detektion von aromatischen Verbindungen; zu berücksichtigen ist allerdings, dass sich die Wirkungsquerschnitte sehr stark unterscheiden können. Die zweite Methode beruht auf der Ionisation mittels VUV-Strahlung (126 nm Wellenlänge), die über einen Excimer-Prozess, angeregt durch

Elektronenbeschuss von Argongas, erzeugt wird. Die dazu verwendete kompakte Lampe ionisiert die Moleküle in einem einzigen Schritt (Single Photon Ionization, SPI) nahezu fragmentationsfrei. Damit lassen sich eine Vielzahl von Verbindungen und Substanzklassen ionisieren, und zwar sowohl aromatische als auch aliphatische Verbindungen. Weiterhin wurde ein kompaktes und mobiles Massenspektrometer, das speziell für die Einphotonenionisation geeignet ist, aufgebaut, zur 2. Messkampagne fertig gestellt und für die 3. Messkampagne optimiert. Zu diesem Zweck wurde auch die VUV-Lampe, aufbauend auf dem bestehenden Konzept⁷, neu entwickelt, um die Leistungsfähigkeit, die Lebensdauer und die Zuverlässigkeit zu erhöhen (siehe auch Abbildung 2). Beide Spektrometer wurden über eine beheizte Filterstrecke an die Technikumsanlage zur Schnellpyrolyse von Biomasse am Institut für Technische Chemie – Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) angebunden. Hierbei wurden die Pyrolysegase direkt am Reaktor entnommen, mit heißem Stickstoff verdünnt und über einen Heißzyklon und beheizte Filter gereinigt. Der Transfer in die Massenspektrometer erfolgte über in Heizschläuchen geführte Kapillaren mit 200 µm Innendurchmesser (siehe Abbildung 1).

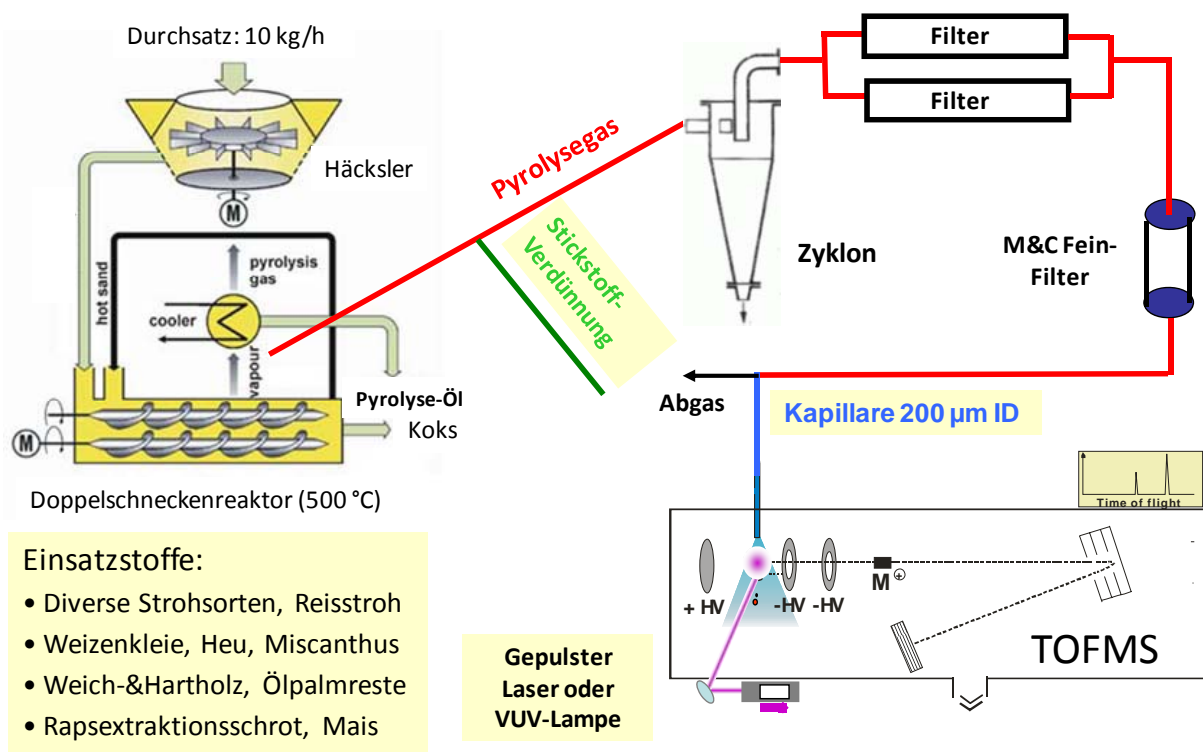


Abbildung 1: Schema der on-line Prozessanalytik an der Schnellpyrolyse-Anlage am KIT

In Abbildung 2 ist die Kopplung der Massenspektrometer an die Pyrolyse-Technikumsanlage (linkes Bild) zu sehen; rechts im Vordergrund das neu gebaute SPI-MS- und im Hintergrund das REMPI-MS-Gerät. Im rechten Bild ist eine Detailaufnahme des SPI-MS-Gerätes zu sehen, mit der neu entwickelten VUV-Lampe auf der linken Seite. Auf der rechten Seite oben ist die Ionisationsquelle mit Hochtemperatur-Einlass zu sehen; darunter befindet sich das Massenspektrometer mit orthogonalem Abzug⁶.



Abbildung 2: Fotos der Kopplung der Massenspektrometer an die Pyrolyse-Technikumsanlage und des SPI-Massenspektrometers mit der neu konstruierten VUV-Lampe

2. On-line Charakterisierung der organischen Pyrolyseprodukte im Prozessgas

Für die verschiedenen eingesetzten Biomassen wurden deutlich unterscheidbare Massenspektren mit spezifischen Mustern erhalten. Beispielsweise entstehen bei der Pyrolyse von Hartholz mehr Syringolderivate, während bei Weichholz mehr Guaiacolderivate auftreten, wie in den SPI- Massenspektren (Abbildung 3) deutlich zu erkennen ist. Dies ist auf die unterschiedliche Ligninstruktur beider Holzarten zurückzuführen. Für das Verhältnis der Signalintensitäten der S- und G-Bausteine¹⁷⁻¹⁹ wurden jeweils sieben Verbindungen mit der jeweiligen Grundstruktur berücksichtigt.

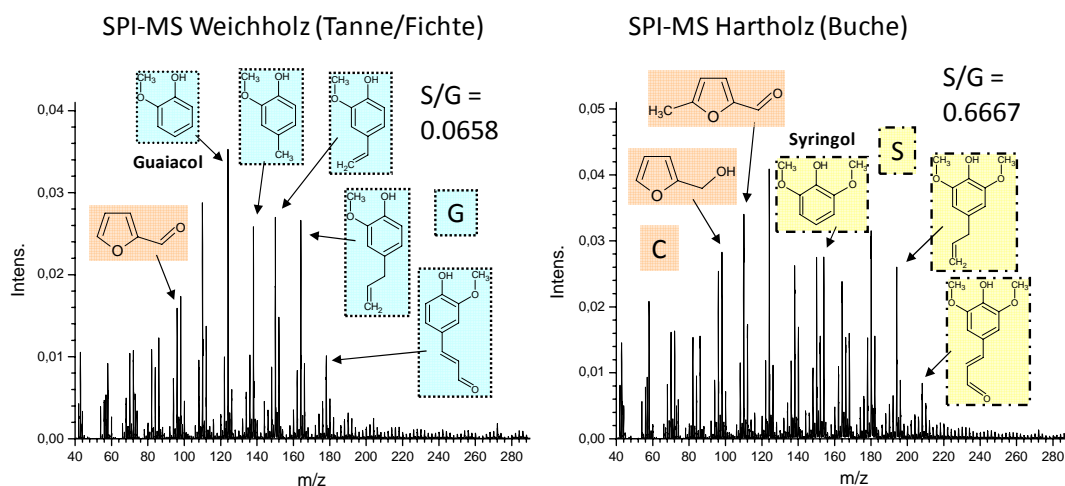


Abbildung 3: SPI-Massenspektren des Pyrolysegases von Weichholz (links) und Hartholz (rechts). Die detektierten Pyrolyseprodukte sind farblich markiert nach dem Biopolymer, aus dessen Zerfall sie stammen (G = Lignin aus Guaiacyleinheiten, S = Lignin aus Syringyleinheiten; C = Cellulose)

Die Massenzuordnung erfolgte einerseits durch Literaturstudien²⁰⁻²⁵, andererseits mit Hilfe eigener Py-GC/MS-Messungen. Am Beispiel von Miscanthus-Pyrolysegasmessungen sind in Abbildung 4 die Spektren beider Ionisationsverfahren gegenübergestellt. Im Falle der

REMPI-Ionisierung sind überwiegend Phenolderivate (Lignin-Zerfallsprodukte) zu sehen, wobei sich die Signalintensitäten auf Grund der unterschiedlichen Ionisations-Wirkungsquerschnitte stärker unterscheiden. Mit SPI-MS sind zusätzlich Ketone, Aldehyde und Furanderivate aus der Zersetzung von Cellulose und Hemicellulose sichtbar. Im Gegensatz zu den bereits gezeigten Spektren weist hier die Masse 120 die höchste Signalintensität (bei SPI-MS) auf. Dabei handelt es sich um 4-Vinylphenol, welches der so genannten H-Gruppe (von Hydroxybenzol = Phenol) zugerechnet wird. Aber auch die anderen Gruppen mit den zugehörigen Verbindungen sind vertreten.

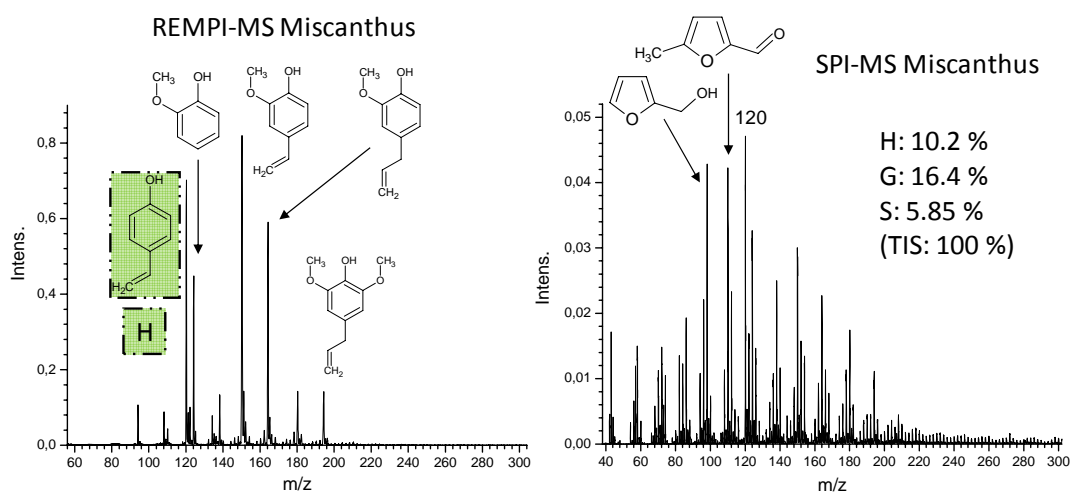


Abbildung 4: REMPI- und SPI- Massenspektren von Miscanthus-Pyrolysegasmessungen (TIS: Total ion signal)

In Abbildung 5 links ist das REMPI-Massenspektrum des Pyrolysegases von Rapsextraktionsschrot dargestellt. Hierbei fällt ein sehr starkes Indol-Signal auf (bei $m/z = 117$), welches auch mit SPI-MS, aber deutlich schwächer, zu sehen ist, neben einigen anderen stickstoffhaltigen Komponenten. Bemerkenswert ist auch das starke Vorhandensein von Substanzen mit Syringyl-Struktur, insbesondere 4-Vinylsyringol ($m/z = 180$).

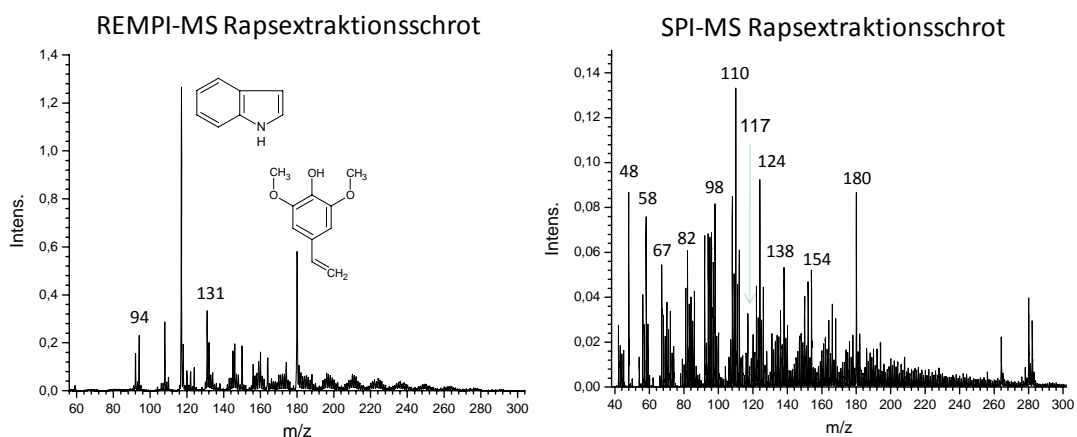


Abbildung 5: REMPI- und SPI- Massenspektren von Rapsextraktionsschrot

3. Hauptkomponentenanalyse / Clusteranalyse

Die Daten aus den SPI-MS-Messungen der 3. Messkampagne wurden auch mit Methoden der multivariaten Datenanalyse ausgewertet. Dazu wurden die Signalintensitäten der Nominalmassen zunächst über einen Zeitraum von 15 bis 30 Minuten gemittelt und normalisiert. Anschließend wurde mit dem Programm *The Unscrambler* eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 dargestellt. Im Score-Plot der ersten beiden Hauptkomponenten (links oben) wird die Unterscheidbarkeit der verschiedenen Biomassetypen (farblich unterlegt) deutlich. Die sehr ähnlichen Spektren von Miscanthus- und Mais-Pyrolysegasen werden durch die dritte Hauptkomponente (links unten) getrennt. Es zeigt sich auch, dass der verwendete Wärmeträger (Stahlkugeln bzw. dotiertes Aluminiumoxid) kaum einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Pyrolysegase hat, was auch durch die Clusteranalyse (rechts unten) bestätigt wird, deren Ergebnis auch unter Einbeziehung der verschiedenen Wärmeträger mit den Biomassetypen übereinstimmt. Dabei wurden die verschiedenen Pyrolysetemperaturen nicht berücksichtigt, da deren Auswirkung in den meisten Fällen deutlich größer ist. Rechts oben sind die Loadings-Plots der ersten zwei Hauptkomponenten aufgeführt. Hierbei zeigt sich, welche Massen, also Verbindungen, die höchste Variabilität und damit den größten Einfluss auf die Berechnung haben.

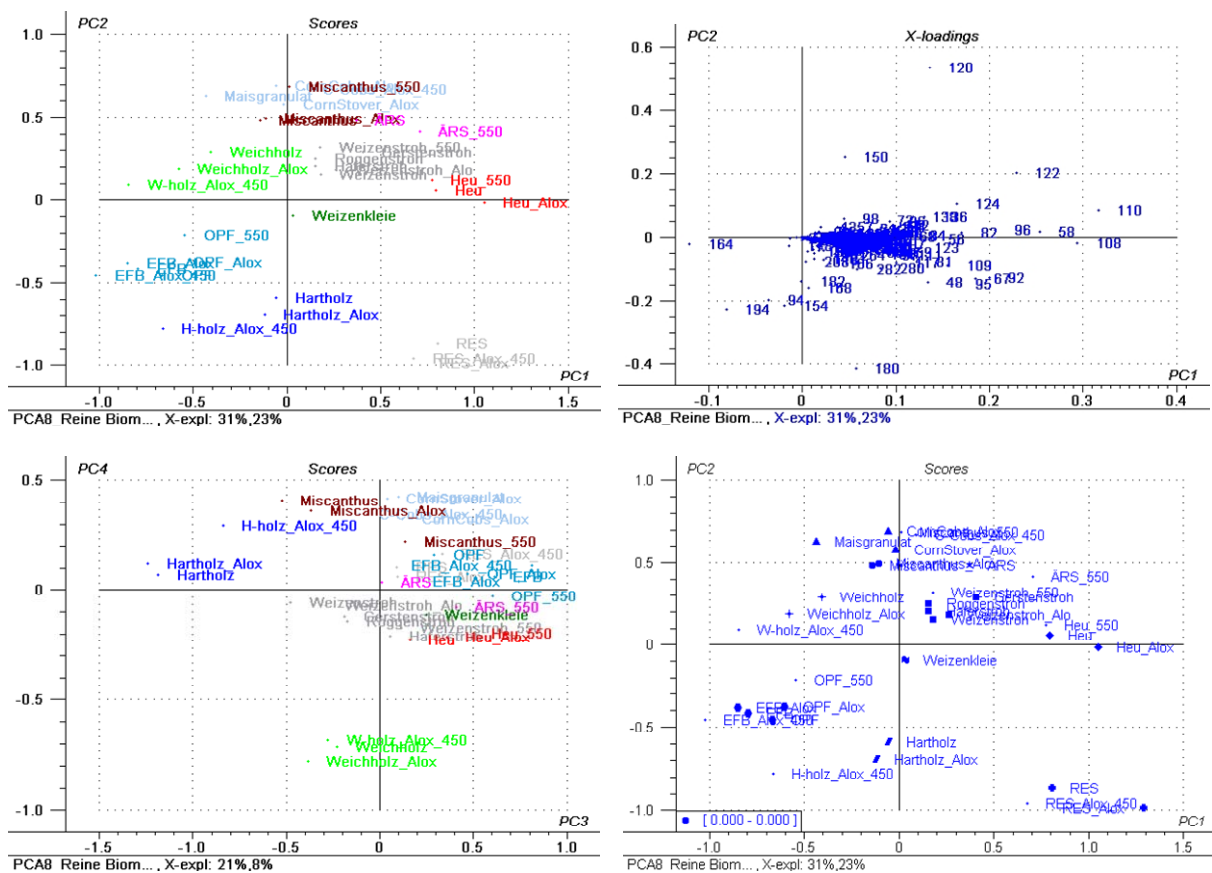


Abbildung 6: Hauptkomponentenanalyse und Clusteranalyse der Messergebnisse

In Tabelle 1 sind die aus den Loadings bestimmten wichtigsten Biomasse-Pyrolyseprodukte dargestellt. Die Rangfolge ergibt sich durch die (mit den jeweiligen erklärten Varianzen) gewichtete Summe der Loadings-Werte.

Rang	Nominal-masse	Pyrolyse-Produkte	Ionisation mit REMPI@266 nm
1	120	4-Vinylphenol	++
2	94	Phenol	++
3	180	4-Vinylsyringol / Coniferylalkohol / Guaiacylaceton / Propioguaiacon	+++
4	194	Allylsyringol	++
5	124	Guaiacol	++
6	110	5-Methylfurfural / Catechol	- / +
7	164	(Iso-)Eugenol	+++
8	122	Xylenol / Ethylphenol / Methylanisol	++
9	150	4-Vinylguaiacol	+++
10	108	Methylphenol (Cresol) / Anisol	++
11	154	Syringol	+
12	92	Toluol	++
13	95	Pyridinol	
14	138	4-Methylguaiacol	+
15	67	Pyrrol	
16	58	Aceton	
17	98	Dihydro-methyl-furanon / 2-Furanmethanol	
18	48	Methanthiol	
19	96	Furfural	
20	168	Methylsyringol	+

Tabelle 1: Rangfolge der wichtigsten Biomasse-Pyrolyseprodukte und jeweilige Ionisierbarkeit mit REMPI@266 nm (+ mäßig, ++ gut, +++ sehr gut)

4. Vergleich mit Laborexperimenten

Zum Vergleich mit dem technischen Prozess und zum besseren Verständnis der Pyrolysevorgänge wurden auch Laborexperimente durchgeführt. Einerseits wurden Biomasse-Proben aus Karlsruhe mit Hilfe einer Thermowaage mit einer Heizrate von 10 K/min analysiert. Dabei wurden das REMPI-MS und das SPI-MS-System über einen geheizten Splitter mit der Waage verbunden, um simultane Messungen zu ermöglichen.

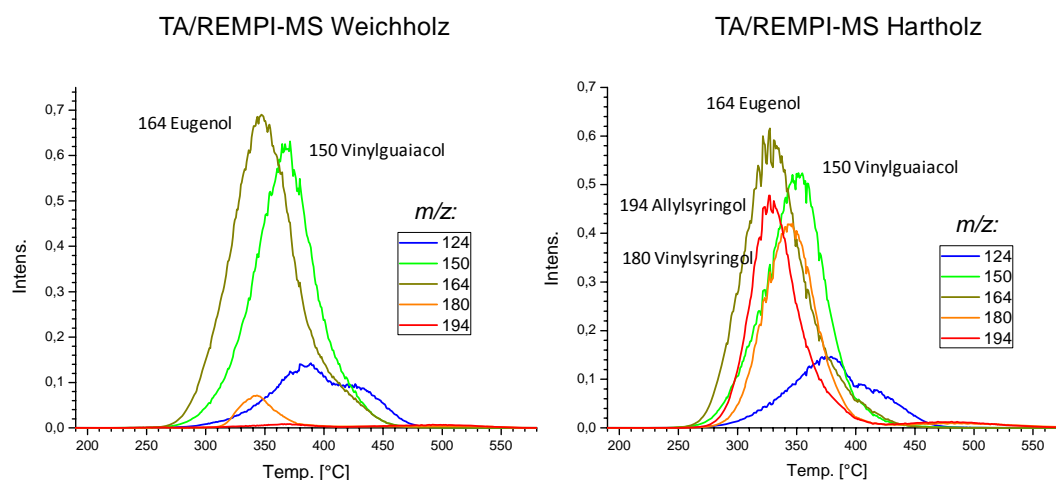


Abbildung 7: Thermische Analysen von Weich- und Hartholz mit REMPI-MS

In Abbildung 7 sind am Beispiel der Thermischen Analysen von Weich- und Hartholz (mit REMPI-MS) die Signalintensitäten ausgewählter Phenolderivate (G- und S-Bausteine) gegen die Temperatur aufgetragen. Auch hier zeigte sich, dass bei Hartholz die Syringolderivate stärker vertreten sind. Die in Abbildung 3 dargestellten Ergebnisse werden dabei bestätigt. Weiterhin wurden mit dem SPI-Massenspektrometer auch Messungen an einem Labor-Pyrolyseofen bei 400 bis 600 °C durchgeführt. Dabei wurden die eingesetzten Stoffe in einem Quarzglasrohr pyrolysiert und direkt am Auslass ohne Filterstrecke on-line gemessen. Damit soll unter anderem die Temperaturabhängigkeit der Pyrolyseprodukte näher untersucht werden. Die jeweiligen Ergebnisse der Labormessungen und der Messkampagnen werden in eigenen Veröffentlichungen detaillierter dargestellt werden.

Literatur

- (1) Bridgwater, A. V. *Thermal Science* **2004**, 8, 21-49.
- (2) Kornmayer, C. Dissertation, Universität Fridericiana, Karlsruhe, 2009.
- (3) Boesl, U. *Journal of Mass Spectrometry* **2000**, 35, 289-304.
- (4) Dorfner, R.; Ferge, T.; Yeretizian, C.; Kettrup, A.; Zimmermann, R. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 1386-1402.
- (5) Mühlberger, F.; Wieser, J.; Ulrich, A.; Zimmermann, R. *Analytical Chemistry* **2002**, 74, 3790-3801.
- (6) Zimmermann, R.; Mühlberger, F.; Fuhrer, K.; Gonin, M.; Welthagen, W. *Journal of Material Cycles and Waste Management* **2008**, 10, 24-31.
- (7) Zimmermann, R.; Mühlberger, F.; Ulrich, A.; Wieser, J. *Nachrichten aus der Chemie* **2007**, 55, 425-429.
- (8) Adam, T.; Streibel, T.; Mitschke, S.; Mühlberger, F.; Baker, R. R.; Zimmermann, R. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2005**, 74, 454-464.
- (9) Cao, L.; Mühlberger, F.; Adam, T.; Streibel, T.; Wang, H. Z.; Kettrup, A.; Zimmermann, R. *Analytical Chemistry* **2003**, 75, 5639-5645.
- (10) Dorfner, R.; Ferge, T.; Kettrup, A.; Zimmermann, R.; Yeretizian, C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2003**, 51, 5768-5773.
- (11) Heger, H. J.; Boesl, U.; Zimmermann, R.; Dorfner, R.; Kettrup, A. *European Mass Spectrometry* **1999**, 5, 51-57.
- (12) Heger, H. J.; Zimmermann, R.; Dorfner, R.; Beckmann, M.; Griebel, H.; Kettrup, A.; Boesl, U. *Analytical Chemistry* **1999**, 71, 46-57.
- (13) Streibel, T.; Hafner, K.; Mühlberger, F.; Adam, T.; Warnecke, R.; Zimmermann, R. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 384, 1096-1106.
- (14) Streibel, T.; Hafner, K.; Mühlberger, F.; Adam, T.; Zimmermann, R. *Applied Spectroscopy* **2006**, 60, 72-79.
- (15) Boesl, U.; Weinkauf, R.; Schlag, E. W. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1992**, 112, 121-166.
- (16) Wieser, J.; Murnick, D. E.; Ulrich, A.; Huggins, H. A.; Liddle, A.; Brown, W. L. *Review of Scientific Instruments* **1997**, 68, 1360-1364.
- (17) Faix, O.; Meier, D.; Grobe, I. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1987**, 11, 403-416.
- (18) Sykes, R.; Kodrzycki, B.; Tuskan, G.; Foutz, K.; Davis, M. *Wood Sci Technol* **2008**, 42, 649-661.
- (19) Yokoi, H.; Nakase, T.; Ishida, Y.; Ohtani, H.; Tsuge, S.; Sonoda, T.; Ona, T. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2001**, 57, 145-152.
- (20) Evans, R. J.; Milne, T. A. *Energy & Fuels* **1987**, 1, 123-137.
- (21) Faix, O.; Fortmann, I.; Bremer, J.; Meier, D. *Holz als Roh- und Werkstoff* **1991**, 49, 213-219.
- (22) Faix, O.; Meier, D.; Fortmann, I. *Holz als Roh- und Werkstoff* **1990**, 48, 281-285.
- (23) Giannakopoulou, K.; Lukas, M.; Vasiliev, A.; Brunner, C.; Schnitzer, H. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 128, 126-135.
- (24) Pouwels, A. D.; Tom, A.; Eijkel, G. B.; Boon, J. J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1987**, 11, 417-436.
- (25) Van der Hage, E. R. E.; Mulder, M. M.; Boon, J. J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1993**, 25, 149-183.