

Entschlüsselung der Pyrolysekinetik von Olivenkernbiomasse: TG-Analyse und dazugehöriger kinetischer Ansatz

Dr. Mohammed Bouzbib, Dr. Elena Moukhina, und Dr. Stefan Schmölzer

Einleitung

Auf dem Weg zu nachhaltigen und Kreislauf-Energiesystemen hat sich die Pyrolyse als ein wichtiger thermochemischer Prozess erwiesen. Sie ermöglicht die Umwandlung einer Vielzahl von kohlenstoffbasierten Rohstoffen in wertvolle Brennstoffe, Chemikalien und kohlenstoffreiche Feststoffe.

Zu den verschiedenen Materialien, die sich für die Pyrolyse eignen, gehören Biomasse und organische Abfälle, Kunststoffe und kautschukbasierte Materialien wie Altreifen. Je nach Zusammensetzung und Verarbeitungsbedingungen ergeben sich aus diesen Rohstoffen unterschiedliche Endprodukte von Biokohle und Synthesegas bis hin zu Kraftstoffen und industriellen Kohlenstoffmaterialien.

Biomasse als erneuerbare Ressource hat viel Aufmerksamkeit für ihr Potenzial zur Herstellung von Biokraftstoffen und höherwertigen Chemikalien erregt. Die Umwandlung von Biomasse durch Prozesse wie Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung bietet nachhaltige Lösungen, um den wachsenden Energiebedarf zu decken [1].

Unter den verschiedenen Biomasse-Rohstoffen stellen Olivenkerne eine besonders wertvolle Ressource dar [2]. Olivenkerne sind ein Nebenprodukt der Olivenindustrie und besitzen aufgrund ihres geringen Wassergehalts und ihres hohen Anteils an Lignozellulose ein hohes Energiepotenzial. Diese Eigenschaften machen Olivenkerne ideal für die Herstellung von Biokraftstoffen durch Pyrolyse. Darüber hinaus können Olivenkerne in Biokohle, Aktivkohle und Biochemikalien umgewandelt werden, was eine Vielzahl von Anwendungen über die Energiegewinnung hinaus ermöglicht.

Auf der Grundlage thermogravimetrischer Messungen wird eine umfassende kinetische Analyse der Olivenkernbiomasse durchgeführt. Zur Bestimmung der wichtigsten kinetischen Parameter und zur Prozessoptimierung durch Simulation kommt die Software NETZSCH Kinetics Neo zum Einsatz.

Messbedingungen

Die Messbedingungen sind in Tabelle 1 gelistet. Die erhaltenen TG-Kurven sind die Basis für die kinetische Auswertung der Zersetzungsreaktion.

Tabelle 1 Testparameter der thermogravimetrischen Analyse (TG)

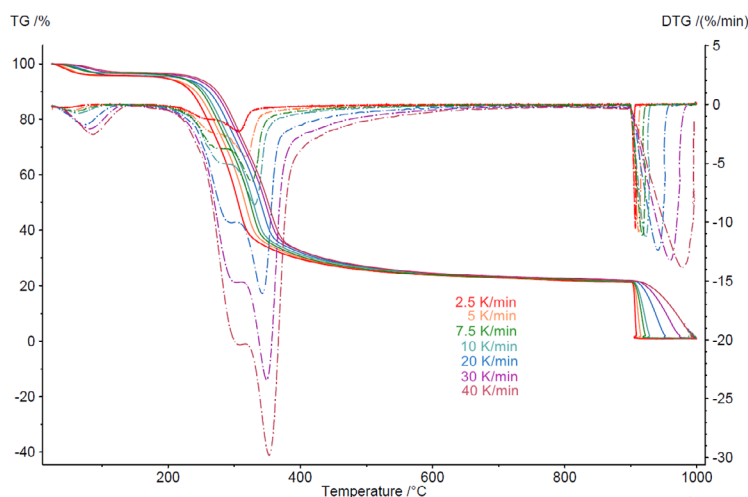
Gerät	NETZSCH TG 309 <i>Classic</i>
Tiegel	Al ₂ O ₃ , offen
Probeneinwaage	9,65 mg bis 9,85 mg
Temperaturbereich	25 °C bis 1000 °C
Atmosphäre	Stickstoff (40 ml/min), Umschalten auf synthetische Luft (40 ml/min)
Heizraten	2,5 K/min, 5 K/min, 7,5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min,

Messergebnisse

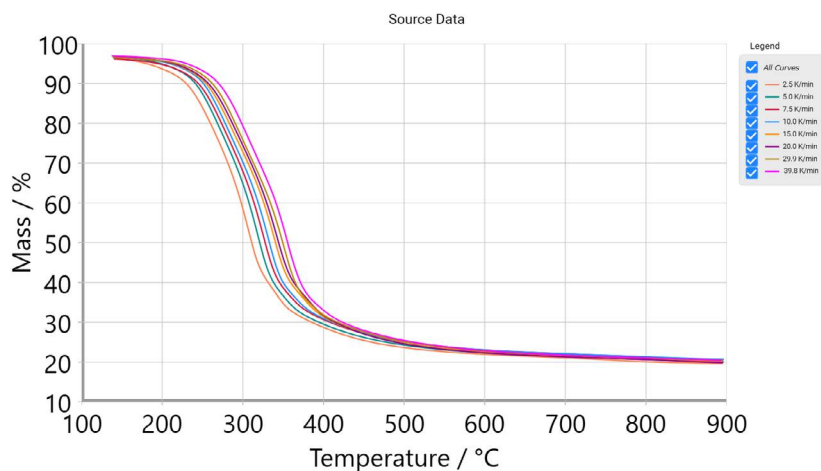
Die TG-Messungen in Abbildung 1 zeigen die TG- und DTG-Kurven (erste Ableitung) von Messungen an Olivenkernen bei Aufheizraten von 2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20, 30 und 40 K/min in inerter Atmosphäre. Der erste Massenverlust zwischen Raumtemperatur und 130 °C ist auf die Verdunstung von Feuchtigkeit zurückzuführen und geht mit einem Massenverlust von 3,3 % einher [3]. Nach dem Dehydratationsprozess treten bei Temperaturen zwischen 130 °C und 700 °C mehrere sich überlagernde Massenverlustschritte durch den thermischen Abbau der Hemizellulose auf, gefolgt vom Abbau der Zellulose und schließlich einem kontinuierlichen Massenverlust, der möglicherweise auf den Ligninabbau zurückzuführen ist [4]. Die bei Temperaturen über 700 °C beobachteten Massenverluste werden dem thermischen Abbau der elastischen Ligninstrukturen zugeschrieben [5]. Sie verschieben sich mit zunehmender Aufheizrate zu höheren Temperaturen (kinetischer Einfluss) [6].

Kinetische Analyse der thermischen Zusammensetzung

Mit Hilfe der Software NETZSCH Kinetics Neo kann die in Abbildung 2 wiedergegebene Abhängigkeit des Zersetzungsprozesses von der Heizrate ausgewertet werden. In Abbildung 2 sind die Kurven für mehrere Heizraten dargestellt. Die TG-Profile lassen darauf schließen, dass der Pyrolyseprozess bis 700 °C noch nicht vollständig abgeschlossen ist, sondern bis 900 °C weiter voranschreitet, begleitet von einer Massenänderung. Der anfängliche Massenverlust bis 140 °C, der mit der Wasserabgabe zusammenhängt, wurde nicht in der kinetischen Analyse berücksichtigt [3]. Gleiches gilt für den Massenverlust bei 900 °C, der beim Übergang von Stickstoff zu Sauerstoff durch Verbrennung auftritt. Diese Daten wurden in der kinetischen Analyse ebenfalls nicht berücksichtigt. Abbildung 2 zeigt die TG-Messkurven zwischen 130 °C und 900 °C, die für die kinetische Analyse verwendet wurden.



1 TG-Messungen an Olivenkernen mit unterschiedlichen Heizraten; durchgezogene Linien: TG, gestrichelte Linien: DTG



2 Zersetzung der Olivenkerne bei 900 °C mit unterschiedlichen Heizraten, gemessene TG-Daten

APPLICATIONNOTE Entschlüsselung der Pyrolysekinetik von Olivenkernbiomasse: TG-Analyse und dazugehöriger kinetischer Ansatz

Aus den thermogravimetrischen Messungen lässt sich mit der Software Kinetics Neo der Umsatzgrad α berechnen, wobei α im Bereich von 0 bis 1 (Gleichung 1) liegt.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

m_0 : Ausgangsmasse

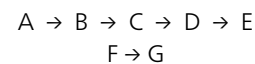
m_t : Masse zum Zeitpunkt t

m_∞ : Endmasse

Aufgrund der Komplexität der Biomasse ist ein detailliertes Verständnis der Reaktionskinetik für die Auslegung effizienter Reaktoren und die Optimierung der Prozessbedingungen unerlässlich [8]. Die Pyrolyse von Hemicellulose beginnt bei relativ niedrigen Temperaturen (~200 °C) [9]. Die Zersetzung von Cellulose umfasst mehrere Stufen, unter anderem die Bildung eines amorphen Zwischenprodukts und die Produktion von Levoglucosan [10]. Lignin ist aufgrund seiner aromatischen Ringstruktur die stabilste Komponente, wobei die Zersetzung in einem Temperaturbereich von 170 °C bis zum Ende des Prozesses abläuft [3].

Wie in Abbildung 3 veranschaulicht, erfolgt die thermische Zersetzung von Olivenkernen in mehreren Stufen, wobei

die Umsatzrate als erste Ableitung des Umsatzes nach der Zeit definiert ist. Die Schulter bei 198 °C kennzeichnet den frühen Abbau der Hemizellulose, gefolgt von ihrer Hauptabbauphase bei ca. 260 °C. Die hauptsächliche Zersetzung der Zellulose erfolgt bei ca. 306 °C mit einer späten Zersetzungsphase bei 340 °C. Lignin schließlich zersetzt sich langsam und zeigt bei 384 °C eine Schulter. [7] Dies deutet auf einen mehrstufigen Reaktionsprozess hin, der mit einem fünfstufigen kinetischen Modell beschrieben werden kann:



Die Reaktionsgeschwindigkeit j der einzelnen Stufen wird durch folgende Funktion (Gleichung 2) ausgedrückt:

$$\text{Reaction Rate}_j = A_j \cdot f(e_j, p_j) \cdot \exp(-E_j/(RT)) \quad (\text{Eq 2})$$

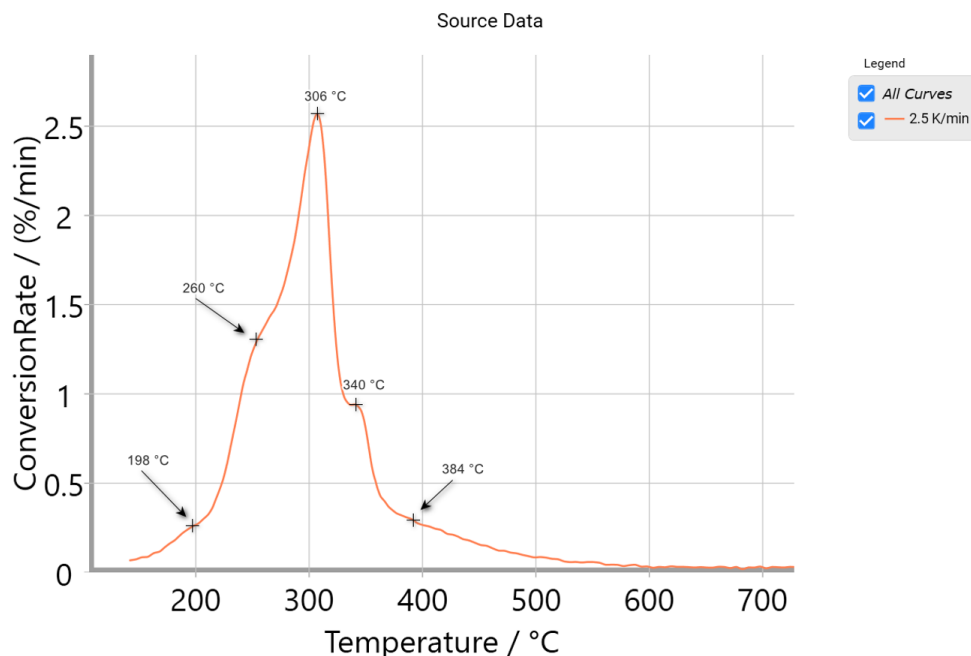
A_j : präexponentieller Faktor

E_j : Aktivierungsenergie [J/mol]

T : Temperatur [K]

R : Gaskonstante (8,314 J/K.mol)

$f(e_j, p_j)$: Funktion in Abhängigkeit des Edukts e_j und der Konzentration des Produkts p_j



3 Umsatzrate der Messung mit 2,5 K/min bis 700 °C. Ein Peak und 4 Schultern zeigen einen 5-stufigen Zersetzungsprozess an.

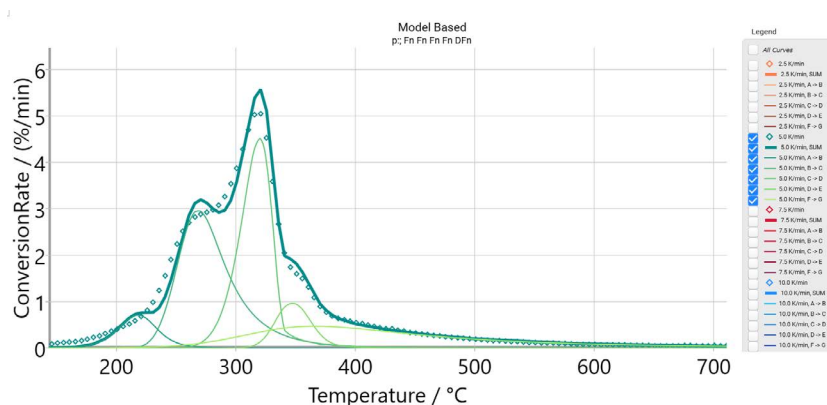
APPLICATIONNOTE Entschlüsselung der Pyrolysekinetik von Olivenkernbiomasse: TG-Analyse und dazu-gehörender kinetischer Ansatz

Die thermische Zersetzung des Olivenkerns kann durch fünf Peaks beschrieben werden, die der Summe der Peaks bei 198, 260, 306, 340 und 384 °C entsprechen, wie in Abbildung 4 dargestellt. Diese Peaks repräsentieren die einzelnen Reaktionsstufen des sequentiellen Abbaus von Hemizellulose, Zellulose und Lignin während des Pyrolyseprozesses [6].

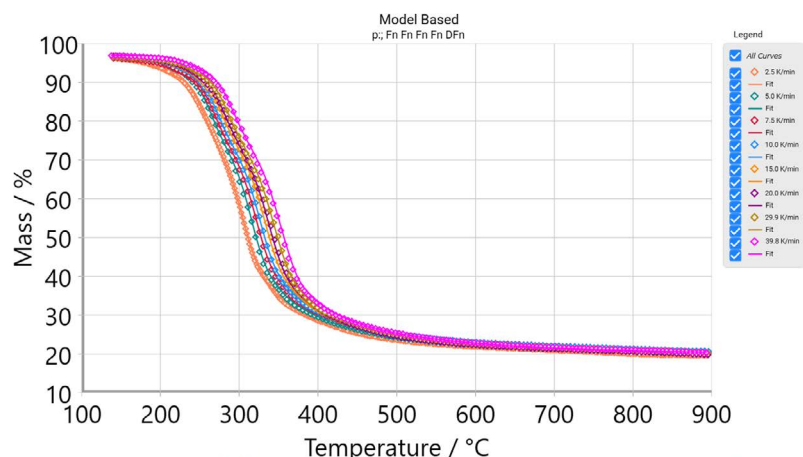
Die Messdaten sind dabei als Symbole dargestellt und die Summenkurve aus allen berechneten Einzelpeaks als dunkelgrüne, durchgezogene Linie. Es ergibt sich eine gute

Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten. Das Ergebnis unterstreicht die These, dass es sich um einen 5-stufigen Prozess handelt.

Abbildung 5 zeigt einen Vergleich zwischen den gemessenen TG-Daten und den mit dem 5-stufigen Kinetikmodell der NETZSCH Kinetics Neo Software berechneten Kurven. In Tabelle 2 sind die Kinetikparameter zusammengefasst. Die Ergebnisse weisen eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Daten mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,999 auf.



4 Umsatzrate der Messung mit 5 K/min bis 700 °C. Ein Peak und 4 Schultern zeigen einen 5-stufigen Zersetzungsprozess an.



5 Kinetische Auswertung der Zersetzung des Olivenkerns. Rauten: experimentelle Daten; durchgezogene Linien: berechnete Kurven auf Basis der fünfstufigen Reaktion.

Tabelle 2 Kinetische Parameter des thermischen Abbaus von Olivenkernen

Reaktionsstufe	A → B Fn ¹	B → C Fn ¹	C → D Fn ¹	D → E Fn ¹	F → G DFn ²
Aktivierungsenergie [kJ/mol]	151,824	165,479	194,592	206,720	179,468
Log (Pre-Exp) Log (1/s)	14,083	13,792	15,116	15,286	12,093
Reaktionsordnung	1,832	2,732	1,039	1,466	6,304
Beitrag	0,061	0,336	0,313	0,073	0,217
Bestimmtheitsmaß	0,999				

¹Fn: Reaktion n-ter Ordnung

²DFn: eindimensionale Diffusion n-Ordnung

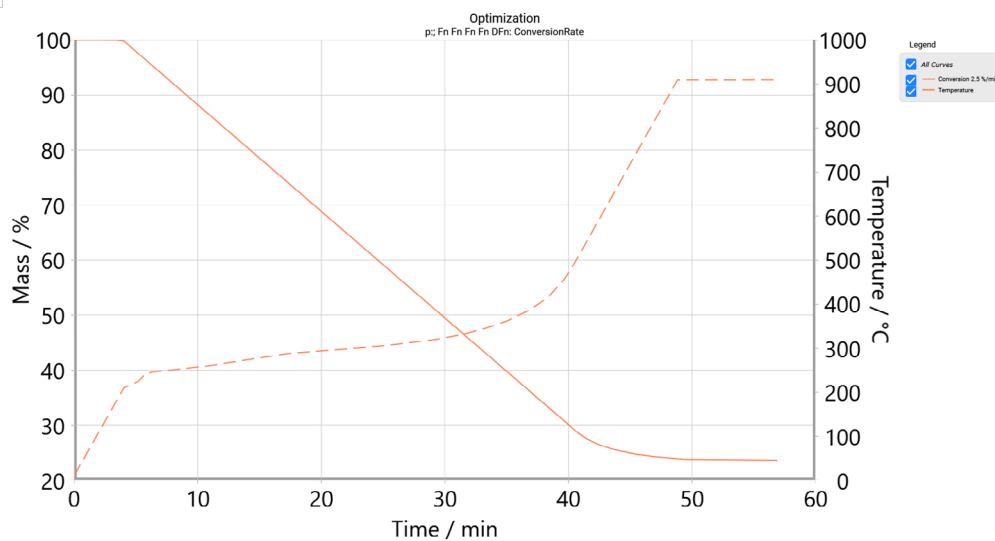
APPLICATIONNOTE Entschlüsselung der Pyrolysekinetik von Olivenkernbiomasse: TG-Analyse und dazugehöriger kinetischer Ansatz

Wird nicht der Masseverlust aus Abb. 6, sondern der Umsatzgrad auf der y-Achse aufgetragen (Abb. 7), lässt sich daraus ablesen, dass – laut Berechnung – der gewünschte Umsatzgrad von 2,5 %/min zwischen ca. 5 min und etwas mehr als 40 min eingehalten wird. Davor und danach fällt er geringer aus.

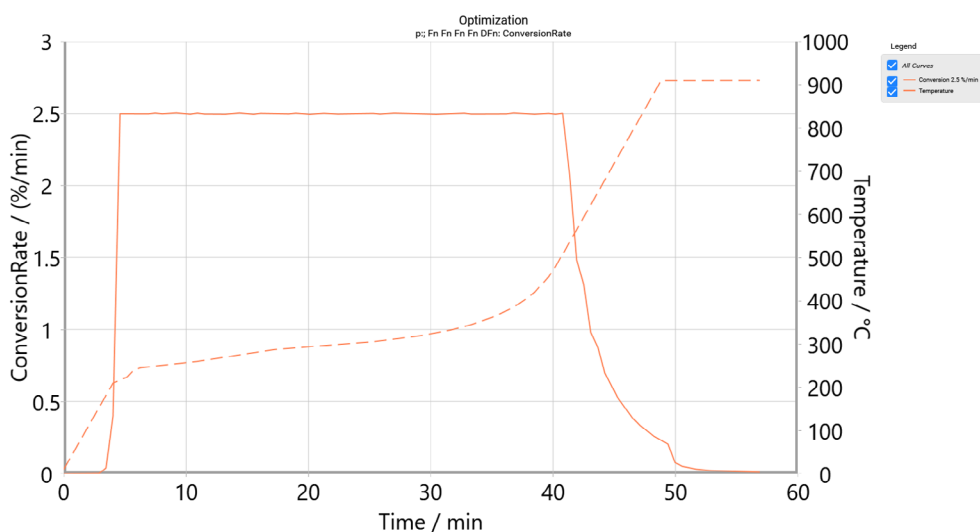
Simulation: Prozessoptimierung

Im Anschluss an die kinetische Analyse und der Bestimmung aller relevanten kinetischen Parameter erfolgt im

nächsten Schritt die Prozessoptimierung (siehe Abbildungen 6 und 7). Das Ziel ist, den Zersetzungsprozess so zu steuern, dass die Gesamtzeit bis zum Erreichen eines gewünschten Umsatzes durch Anpassung des Umsatzrate minimiert wird. Abbildung 7 zeigt das Temperatur- und Zeitprogramm für einen Umsatzrate von 2,5 %/min, was dem simulierten Umsatzgrad entspricht.



6 Optimiertes Temperaturprogramm (gestrichelte Linie) für den kontrollierten konstanten Massenverlust 2.5 %/min von Umsatzrate und Massenverlustkurve (durchgezogene Linie) für dieses Temperaturprogramm.



7 Umsatzgrad (2,5 %/min) vs. Zeit zur Prozessoptimierung; durchgezogene Linie (Umsatzgrad) und gestrichelte Linie (Temperatur).

Fazit

Durch die Kombination von NETZSCH TG-Messungen mit der NETZSCH Kinetics Neo Software wurde eine umfassende kinetische Analyse durchgeführt, um kinetische Parameter zu bestimmen und den betrachteten Prozess zu optimieren. Dies ermöglicht, die Gesamteffizienz zu verbessern und die Gesamtzeit, die erforderlich ist, um den gewünschten Umsatz zu erreichen, zu minimieren. Exakte kinetische Parameter sind entscheidend für die Entwicklung effizienter Reaktoren, die die Gesamtleistung des Prozesses verbessern. Dieser Ansatz kann auf eine Vielzahl von Ausgangsmaterialien wie Biomasse, Kunststoffe und Gummi angewendet werden.

Literature

- [1] Wang S., Dai G., Yang H., & et al. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86.
- [2] García Martín, J. F., Cuevas, M., Feng, C. H., Mateos, P. Á., García, M. T., & Sánchez, S. (2020). Energetic valorisation of olive biomass: Olive-tree pruning, olive stones and pomaces. In *Processes* (Vol. 8, Issue 5). <https://doi.org/10.3390/PR8050511>
- [3] Asimakidou, T., & Chrissafis, K. (2022). Thermal behavior and pyrolysis kinetics of olive stone residue. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(16). <https://doi.org/10.1007/s10973-021-11163-w>
- [4] Lopez-Velazquez, M. A., Santes, V., Balmaseda, J., & Torres-Garcia, E. (2013). Pyrolysis of orange waste: A thermokinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.016>
- [5] Sanginés, P., Domínguez, M. P., Sánchez, F., & San Miguel, G. (2015). Slow pyrolysis of olive stones in a rotary kiln: Chemical and energy characterization of solid, gas, and condensable products. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 7(4). <https://doi.org/10.1063/1.4923442>
- [6] Moukhina, E. (2012). Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(3). <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2406-3>
- [7] Marcilla, A., García, A. N., Pastor, M. v., León, M., Sánchez, A. J., & Gómez, D. M. (2013). Thermal decomposition of the different particles size fractions of almond shells and olive stones. Thermal behaviour changes due to the milling processes. *Thermochimica Acta*, 564. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.019>

- [8] SriBala, G., Carstensen, H. H., van Geem, K. M., & Marin, G. B. (2019). Measuring biomass fast pyrolysis kinetics: State of the art. In *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* (Vol. 8, Issue 2). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/wene.326>
- [9] Zhou, H., Long, Y., Meng, A., Chen, S., Li, Q., & Zhang, Y. (2015). A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA. *RSC Advances*, 5(34), 26509–26516. <https://doi.org/10.1039/c5ra02715b>
- [10] Burnham, A. K., Zhou, X., & Broadbelt, L. J. (2015). Critical review of the global chemical kinetics of cellulose thermal decomposition. In *Energy and Fuels* (Vol. 29, Issue 5, pp. 2906–2918). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00350>