

**Pressurized Simultaneous
Thermal Analysis (PSTA)**



**Charakterisierung von Festbrennstoffen
(Stein- und Braunkohle, Biomasse und Müll)**

mittels Hochdruck STA

Dr. Heinz Renner

Linseis Messgeräte GmbH

Vielitzer Str. 43, 95100 Selb

Mail: info@linseis.de

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Geschichte der Thermogravimetrie

ca. 3000 v.Chr.: Ägypten (Metallurgie)



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Geschichte der Thermogravimetrie

1853: Talabot-Persoz-Rogeat Desiccator (Lyon) (Bestimmung des Wassergehalts von Textilien) 1. Kommerzielles Thermogravimetrie Gerät

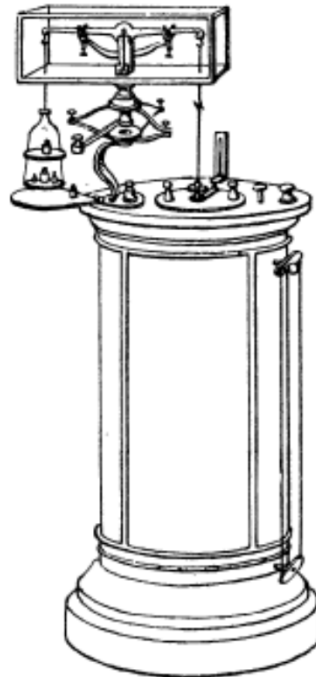


FIG. 95. — Appareil de conditionnement Talabot-Persoz-Rogeat.

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Geschichte der Thermogravimetrie

**1915: Kotaro Honda (Tohoku, Japan)- 1. Thermowaage
(Erste Messungen der Gewichtsänderung mit
definierten Temperaturprogrammen)
Charakterisierung von Stählen**

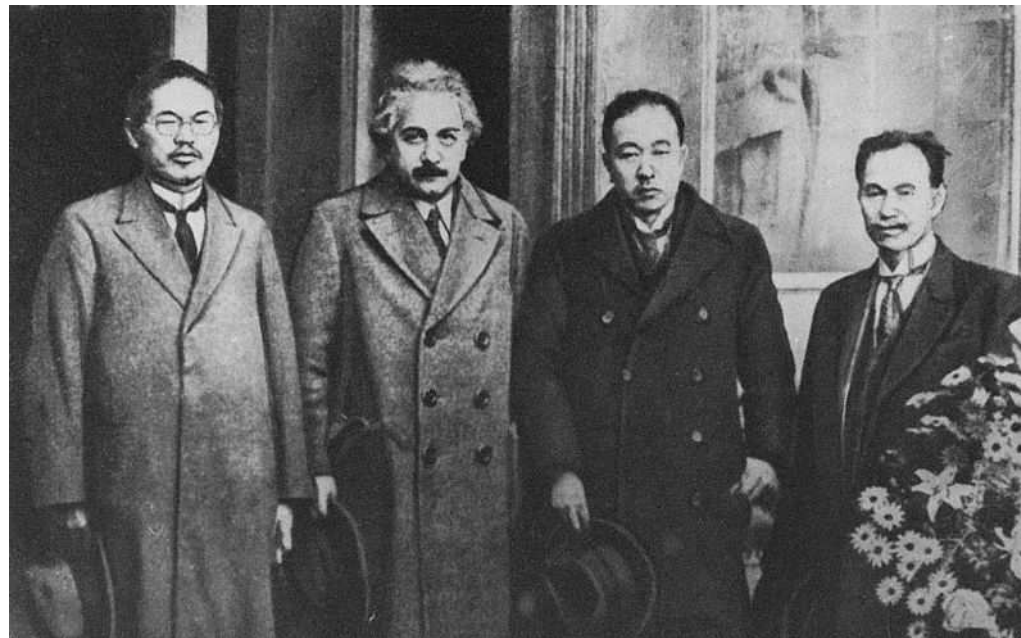


Foto von 1922

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Geschichte der Thermogravimetrie

1960er Jahre: Simultane Thermische Analyse (STA- TG/DTA)

**1970er Jahre: Kopplungen STA bzw. TG mit
Massenspektrometern (später auch FTIR)**



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Geschichte der Thermogravimetrie

Seit den 1970er Jahren bis 2010:

- Verbesserung der Empfindlichkeit und Auflösung
- Bessere Kopplungstechniken
- Messung in unterschiedlichsten Atmosphären (auch korrosiv, z.B. Magnetschwebewaage)

2010: NEUE TRENDS IM BEREICH THERMOGRAVIMETRIE

- Hohe Drucke und Temperaturen
- spezielle Atmosphären (aufwändige Gaskontrolle)
- in-situ Gasanalysen

**Anwendungen: Vergasung von Festbrennstoffen,
Gasspeicherung, Katalyse u.a.**

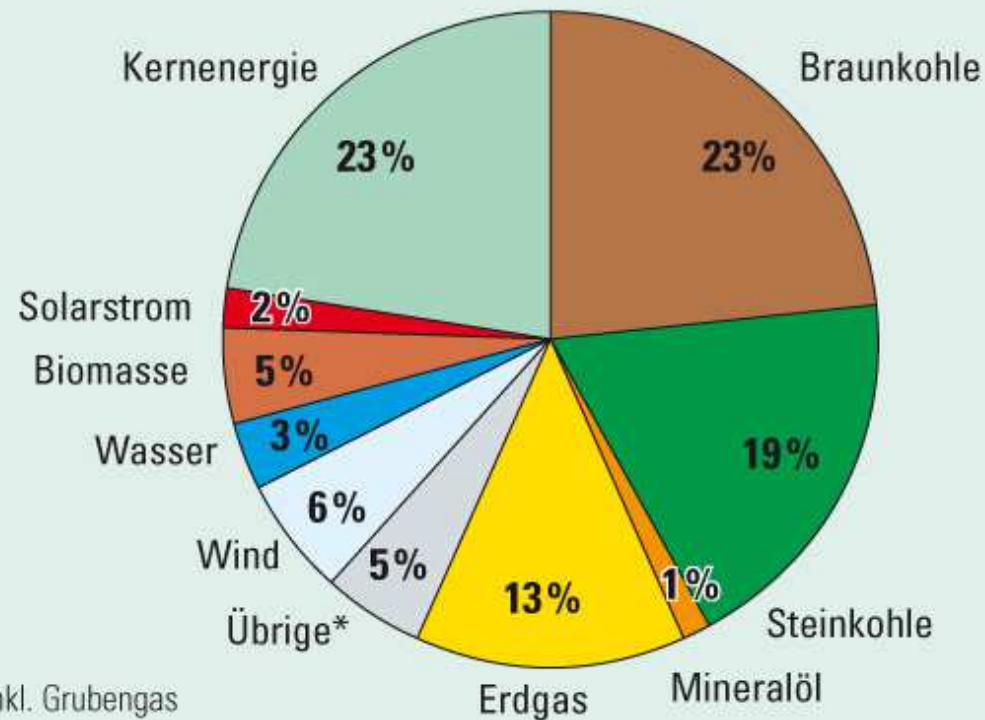
Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Energiewende – aktueller Energiemix

Stromerzeugungsmix in Deutschland

Bruttostromerzeugung 2010 insgesamt: 624 TWh

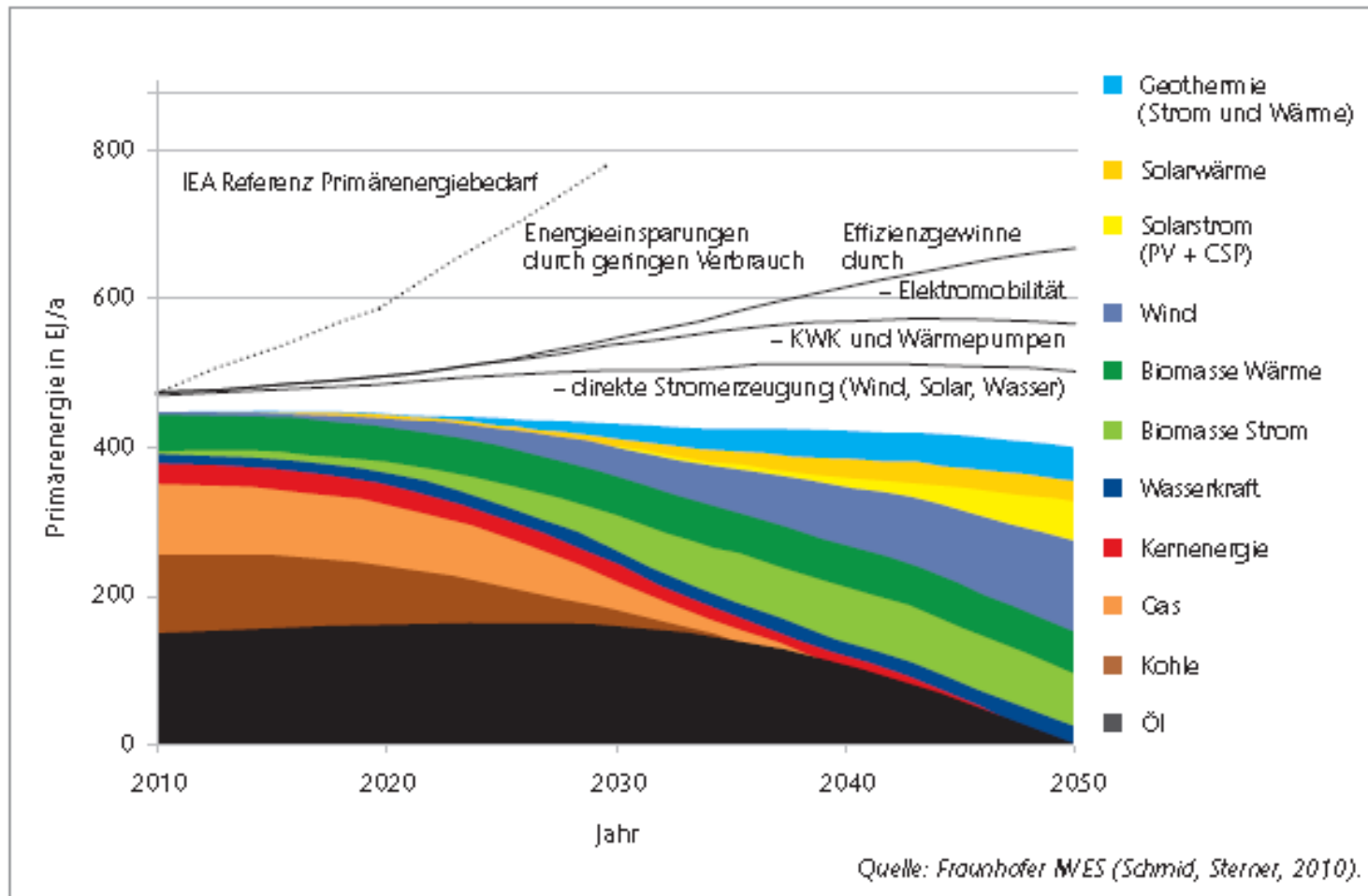


Quelle: Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e. V., 7/2011

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



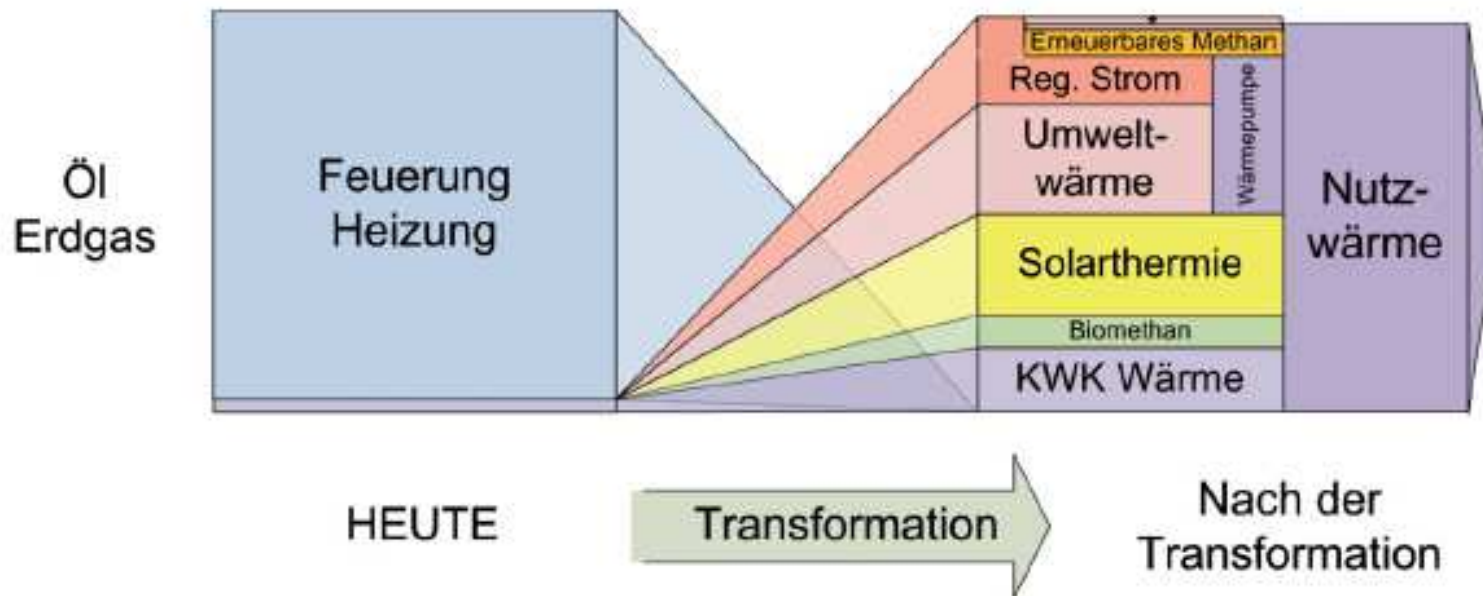
Energiewende – globales Szenario bis 2050



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Energiewende – Szenario Wärmearzeugung

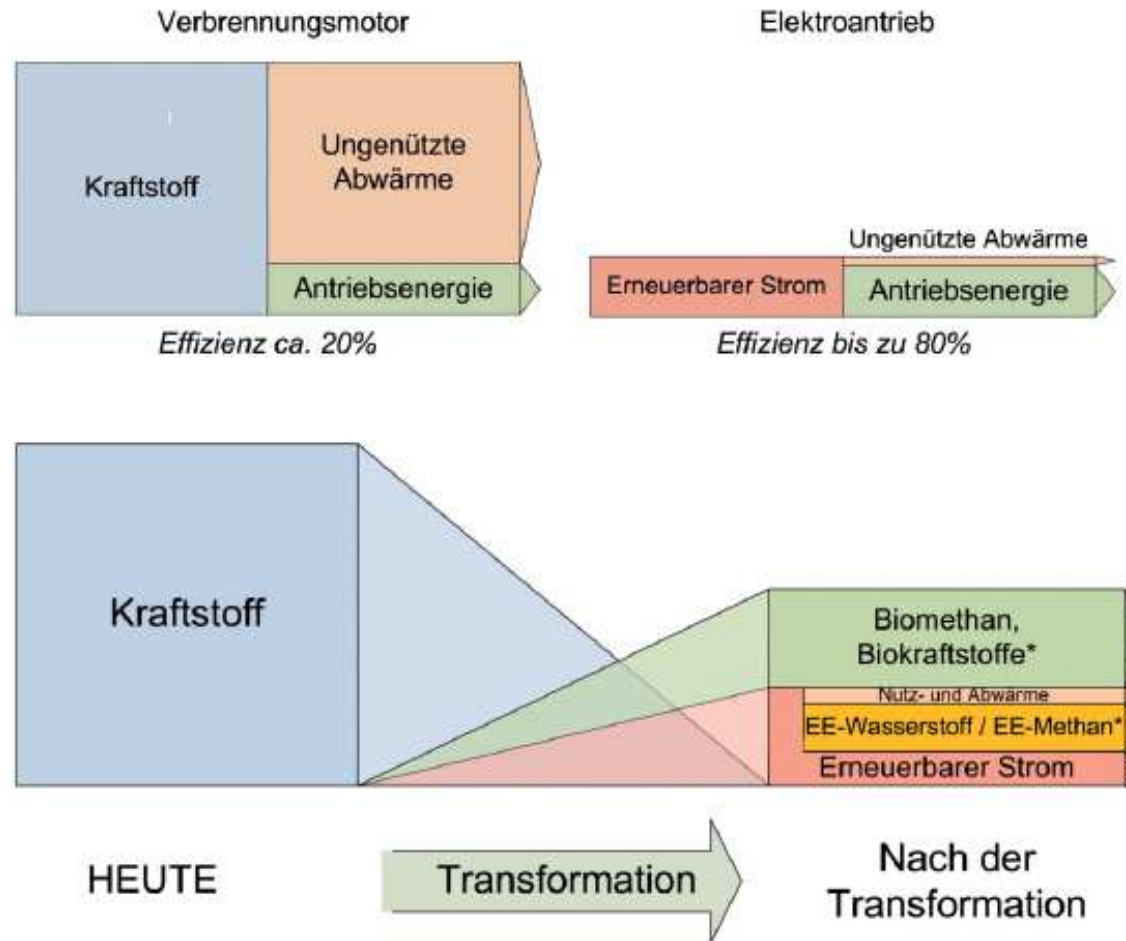


Quelle: Fraunhofer IWES

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Energiewende – Szenario Mobilität

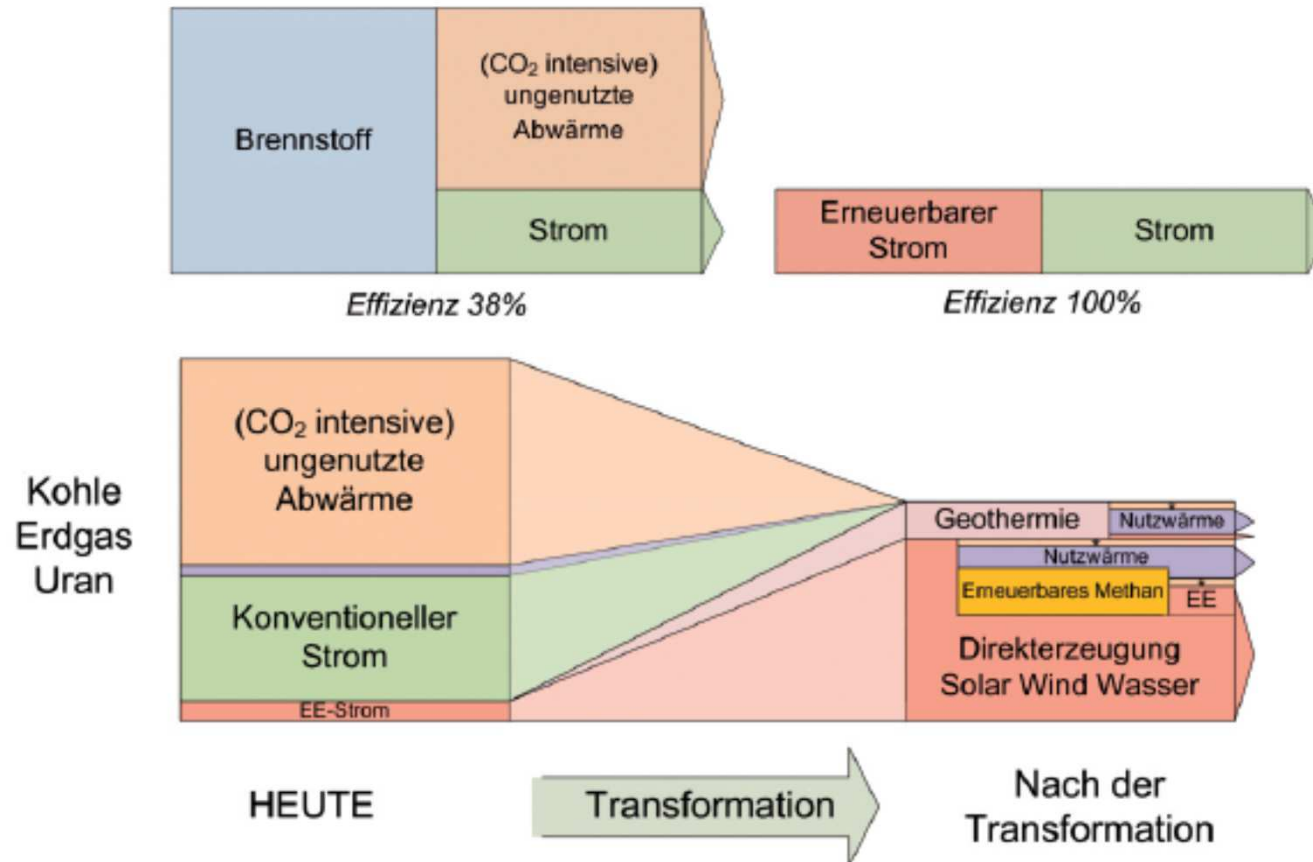


Quelle: Fraunhofer IVES

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Energiewende – Szenario Stromerzeugung

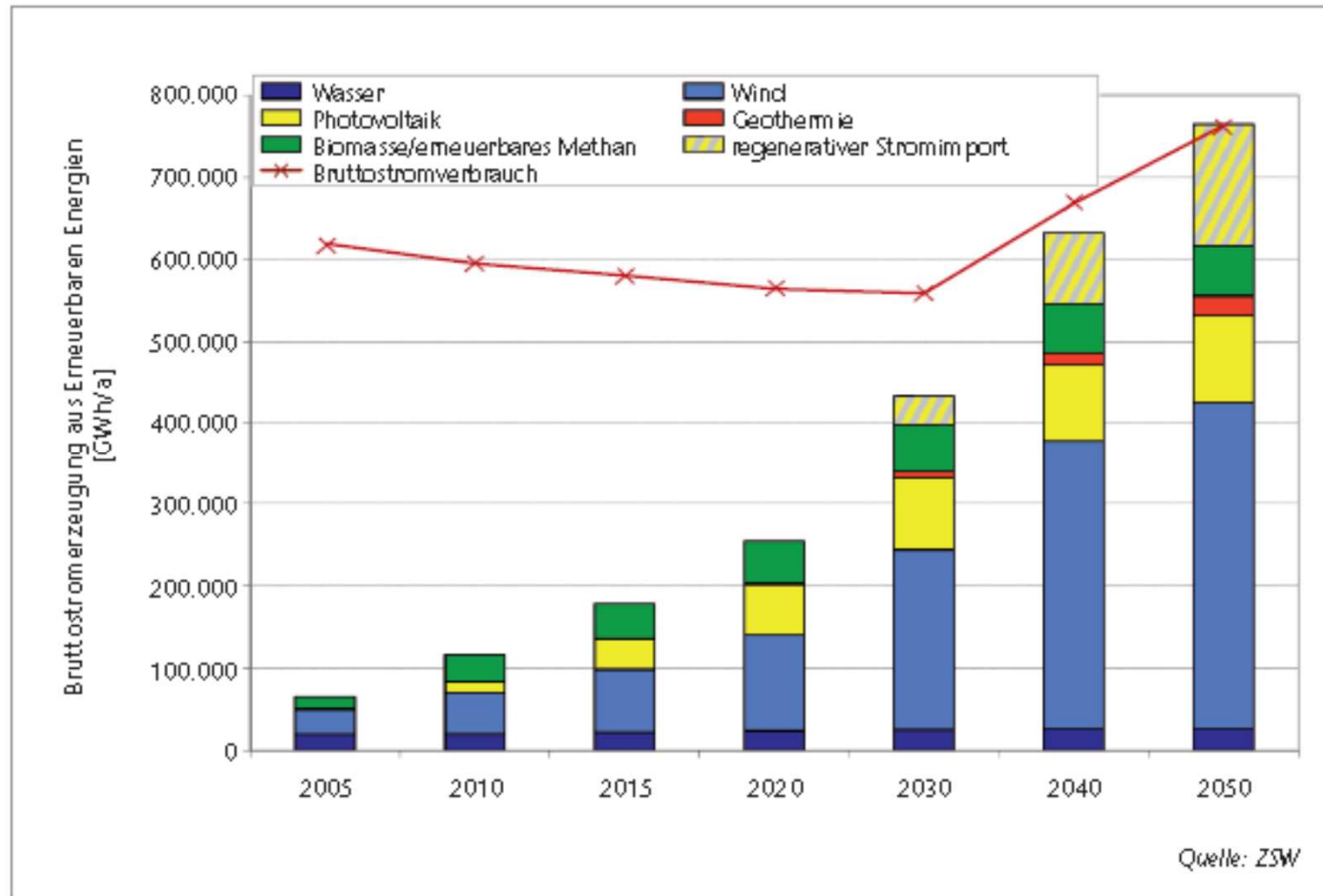


Quelle: Fraunhofer IWES

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Energiewende – Szenario Strommix Deutschland



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Forschungsschwerpunkt Festbrennstoffe

- **Kohle, Biomasse, Müll**
- **Effizienzsteigerung**
- **Reduktion CO₂- Ausstoß**
- **Reduktion Schadstoffemissionen**

Analysenmethoden

- **Simultane TG/DSC liefert quantitative Ergebnisse**
- **in-situ Kopplungstechniken**
- **Messungen unter realen Bedingungen (Temperatur, Druck, Atmosphären)**

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)

LINSEIS

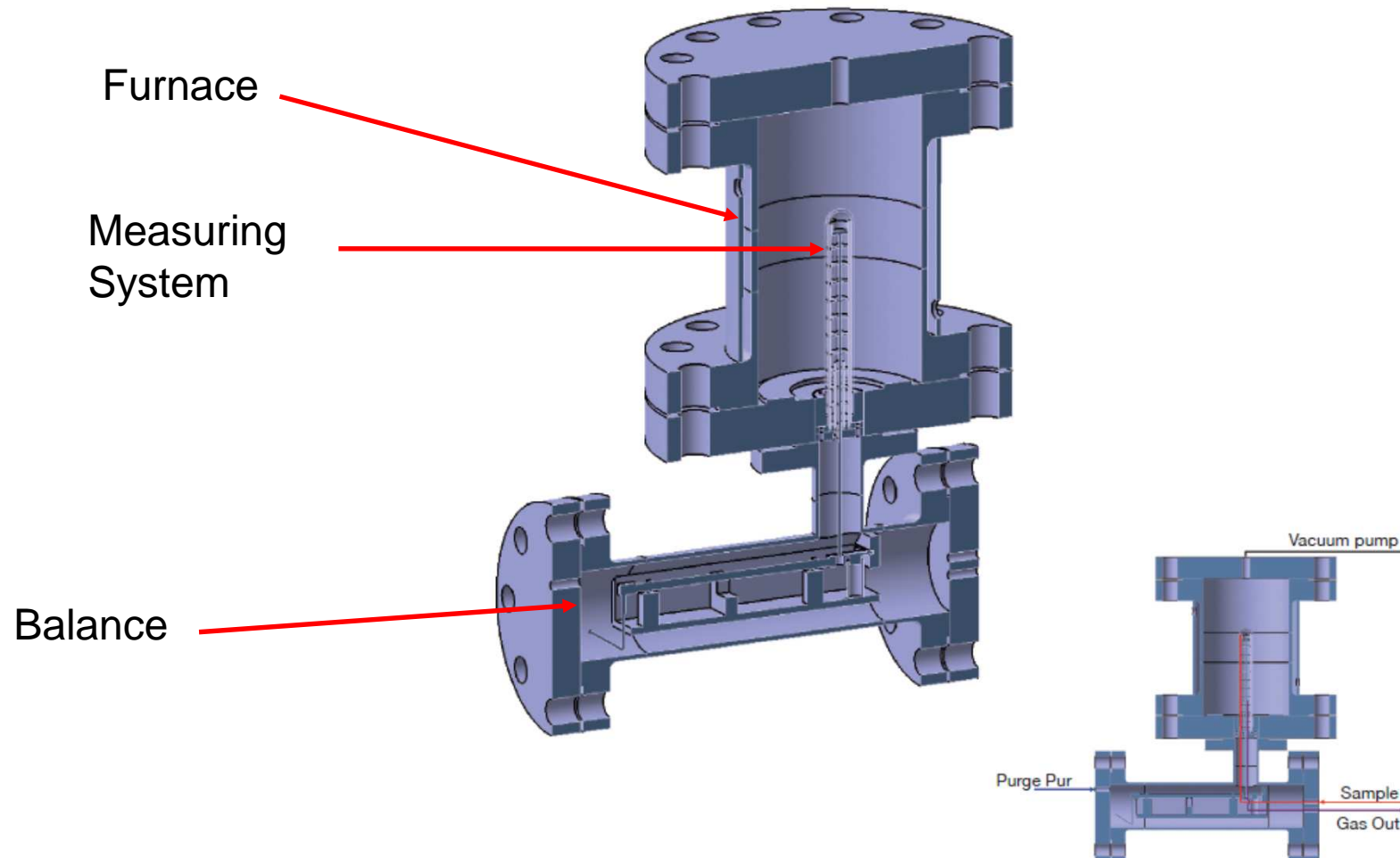
Beispiel Linseis Hochdruck STA

- Temperaturen bis 1600 °C
- Drucke: Vakuum bis 150 bar
- Gewichts- und DSC- bzw. DTA- Signal
- Kopplungsmöglichkeiten MS, FTIR, Raman, ELIF



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)

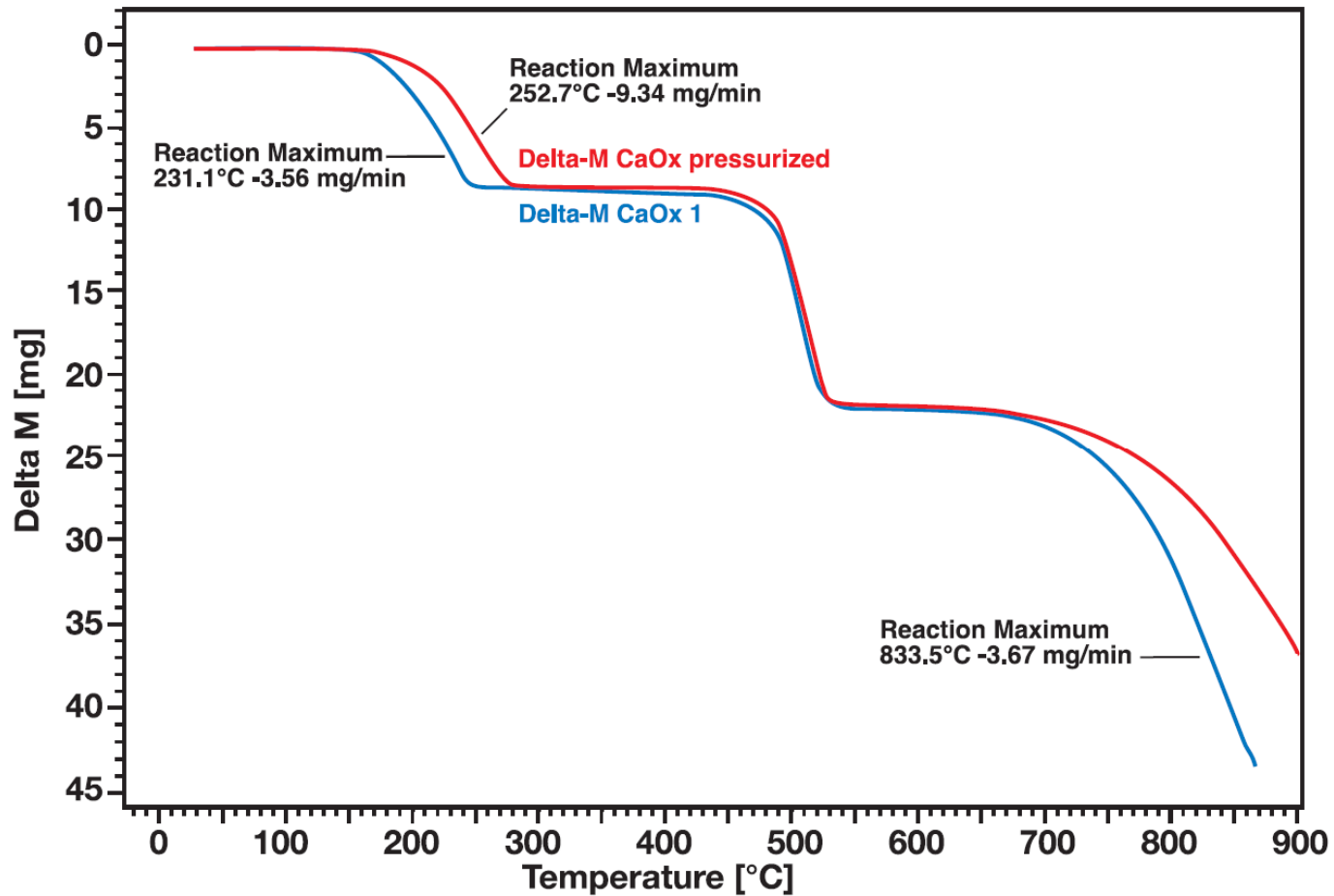
STA HP/2



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Calciumoxalat bei verschiedenen Drucken (Normaldruck und 20 bar)



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)

In-situ Analyseverfahren

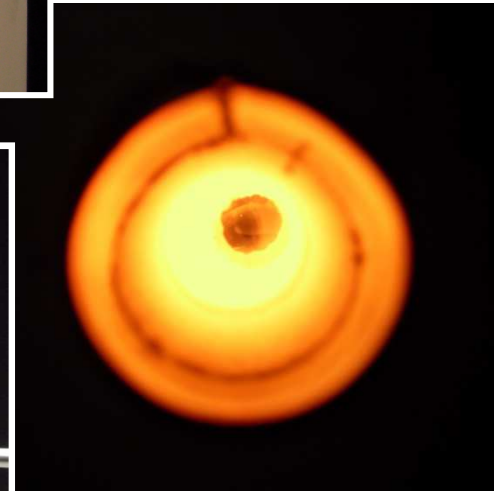
Durch Bohrungen in das undurchsichtige Schutzrohr (Keramik, Aluminiumoxid) auf einer Ebene wurde ein optischer Zugang unmittelbar oberhalb der Probe geschaffen

Um dennoch die Gasdichtigkeit des Schutzrohres zu gewährleisten, wurden optisch in weitem Bereich (von UV – IR) durchlässige und hochtemperatur-beständige Scheiben aus UV-Saphir mit einem speziellen Hochtemperaturkeramikkleber eingeklebt.

Durch die realisierten 3 Öffnungen durch Isolierung und Gehäuse sind wichtige optische laserbasierte Analyseverfahren in-situ realisierbar

Beispiel: ELIF

LINSEIS



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)

In-situ Gasanalyse

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

- Messung von Haupt- und Spurengaskomponenten bis hin zum ppm Bereich, z.B. H₂O, CO₂, CO, H₂S,..
- Polare Moleküle vorausgesetzt

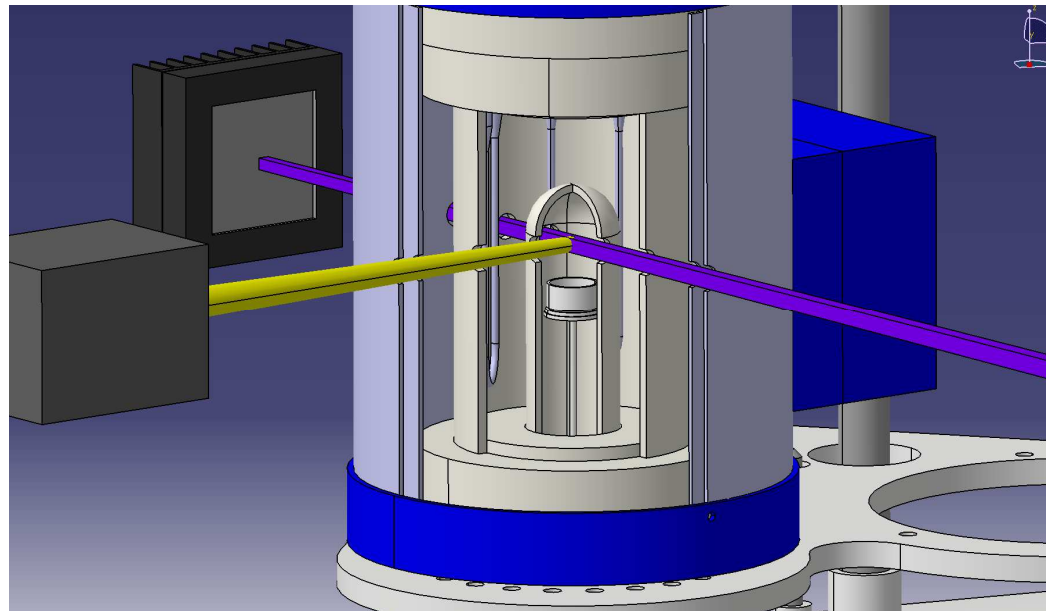
Raman-Spektroskopie

- Messung von Hauptgaskomponenten
- Auch nichtpolare Moleküle wie H₂ oder N₂ können gemessen werden

ELIF: Excimer Laser induced Fragmentation Fluorescence

- UV-Laser-basierte Methode zur Messung von gasförmigen Alkaliverbindungen (z.B. NaCl, NaOH, KCl, KOH)
- Auch bei 193 nm im tiefen UV ist ein Zugang durch UV-Saphir möglich

LINSEIS



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Vorteile des optischen in-situ Zugangs

- **Keine Abkühlung/Veränderung** des zu messenden Gases (z.B. kein Auskondensieren, keine Umwandlungsreaktionen, keine Gleichgewichtsverschiebungen)

=> viele Stoffe mit hoher Kondensationstemperatur wie z.B. Alkalien (Na, K, und deren Verbindungen) sind somit überhaupt erst messbar, beheizbare Kapillaren gehen nur bis zu einigen 100 °C, der optische Port erlaubt Messungen bis 1600 °C
- **Kein Eingriff** in das zu messende System (wie z.B. beim Absaugen)
- **Keine Verunreinigung des Messgases** in der Zuleitung zum Messgerät
- **Echte online-Messung** (keine Totzeit bis Messvolumen am Messgerät eintrifft)

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



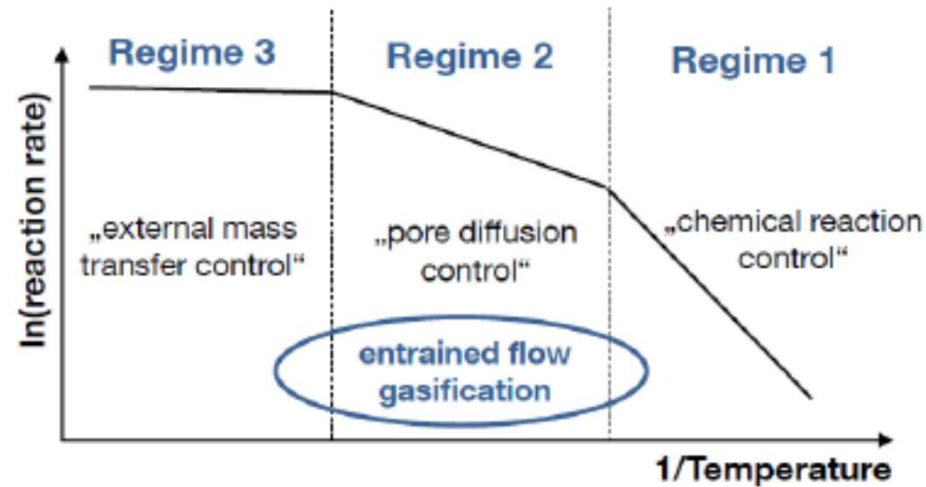
Charakterisierung von Festbrennstoffen mit der PSTA

- **Simulation der Vorgänge in einem Festbrennstoff Vergaser**
 - **Temperaturen bis 1600 °C**
 - **Drucke bis 50 bar**
 - **Pyrolyse- und Vergasungs- Kinetik**
- **Optimierung existierender Vergasungstechniken und
Entwicklung neuer Techniken
(IGCC- Integrated Gasification Combined Cycle;
Schlüsseltechnologie für künftige Kohle- und
Biomassevergasung)**

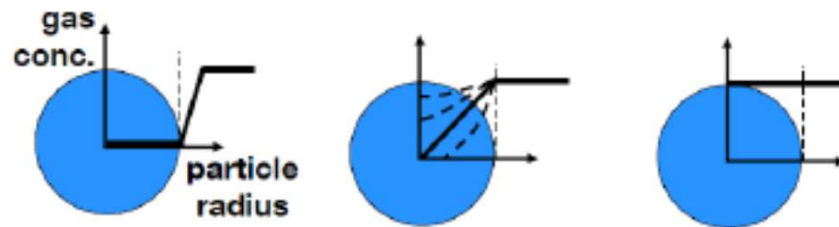
Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Kinetik der Kohlevergasung



Gas concentration within a char particle:



The influence of temperature on reaction rate and gas concentration within a char particle

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Abhängigkeit der Kinetik vom Druck

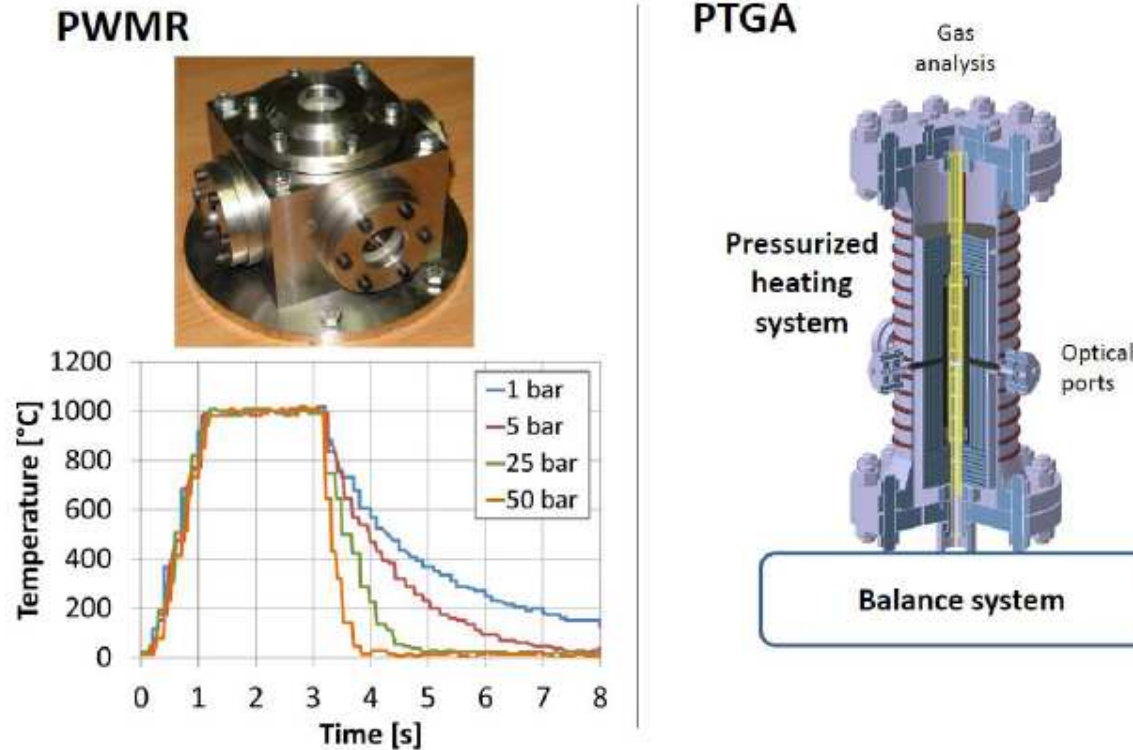


Figure 4: Bench-scale facilities: Pressurized Wire Mesh Reactor with temperature profile for different pressures (left) and design of the Pressurized Thermogravimetric Analyzer (right)

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Braunkohlevergasung bei 1500 °C und 5 bar Druck (MS - Ergebnisse)

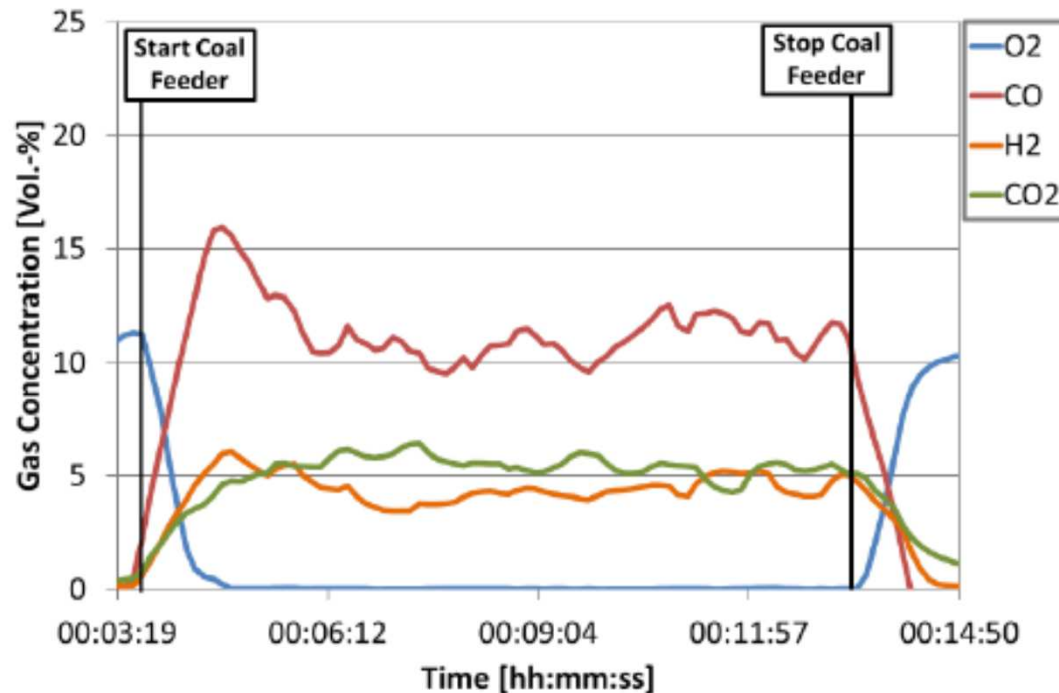


Figure 3: Gas profile measured by mass spectroscopy during integral gasification of lignite (T=1500 °C, p= 0.5 MPa, O/C =1.3, coal feed rate 1.25 kg/h, gas balance: nitrogen)

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



in-situ FTIR während der Vergasung von Anthrazit bei 1100 °C

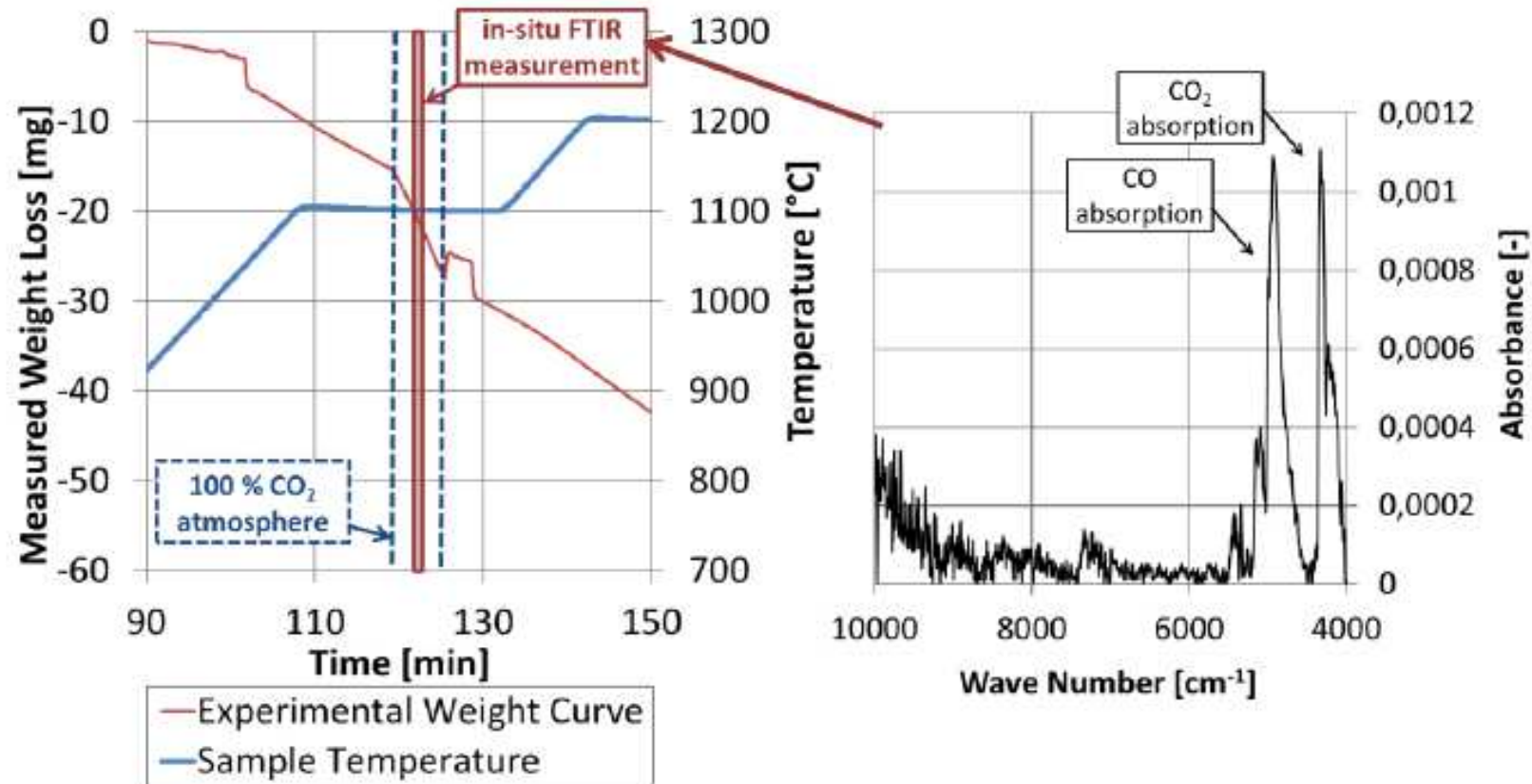


Figure 6: In-situ FTIR measurement during CO₂ gasification of an anthracite in a TGA system (sample temperature 1100°C, pure CO₂ atmosphere (gas flow rate 20 ml/min (at 273 K, 1.013 bar)) during FTIR measurement, FTIR measurement time 30 s, CO adsorption at 4300 cm⁻¹, CO₂ adsorption at 4900 cm⁻¹)

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



CCS – Carbon Capture and Storage

Beispiel: Calcium Looping (CaL)



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



Kalksteinuntersuchungen mit einer TGA

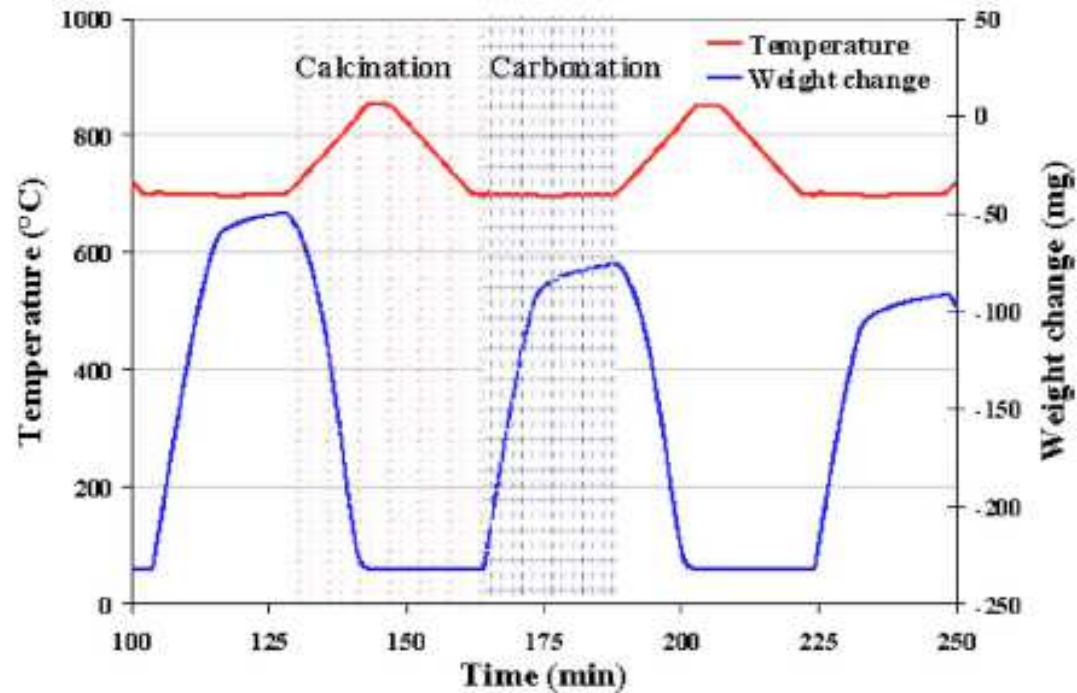


Fig. 3 A typical TGA curve showing several calcination-carbonation cycles

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)

Calcium Looping Effizienz

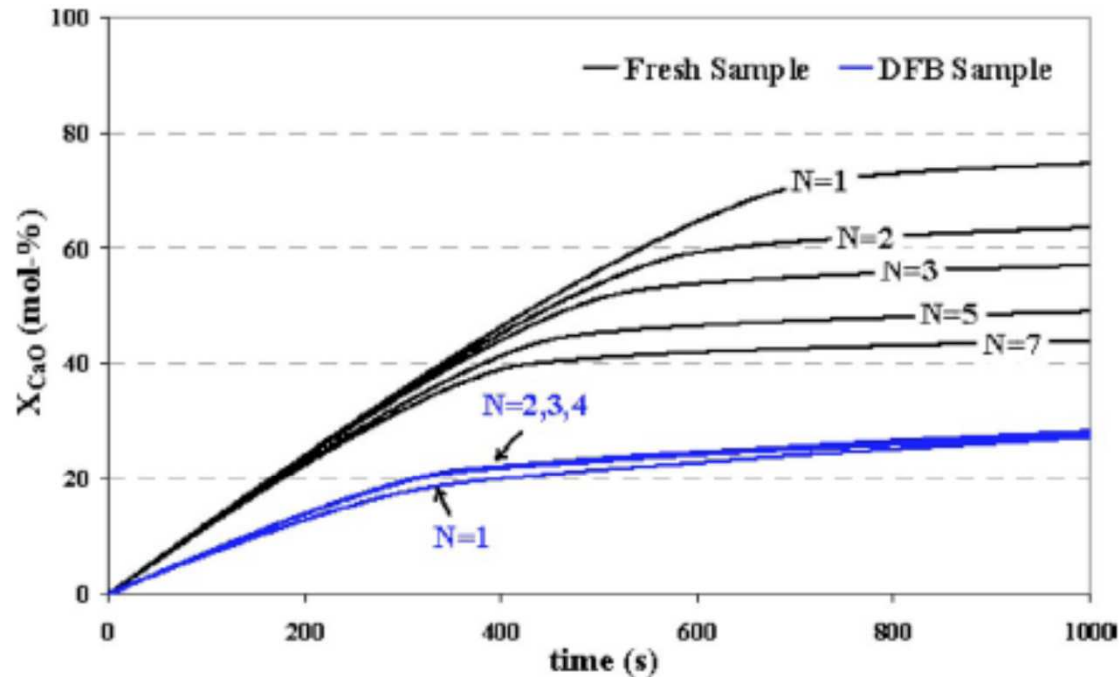


Fig. 4 Comparison of the CaO conversion for fresh limestone and for a sample taken from the DFB facility. N is the calcination-carbonation cycle number in the thermobalance. $T_{\text{carbonation}} = 700^{\circ}\text{C}$, $Y_{\text{CO}_2} = 15 \text{ vol } \%$, $T_{\text{calcination}} = 850^{\circ}\text{C}$, and $Y_{\text{CO}_2} = 0 \text{ vol } \%$.

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



CaL unter realen Bedingungen

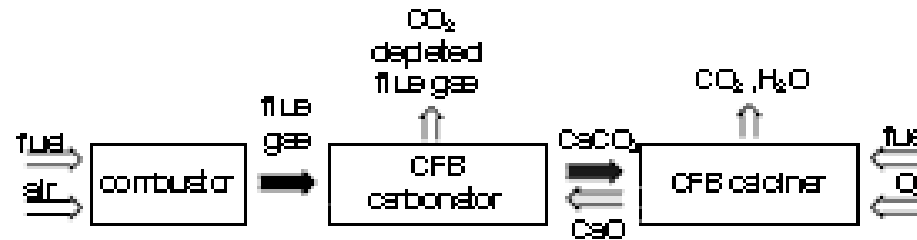
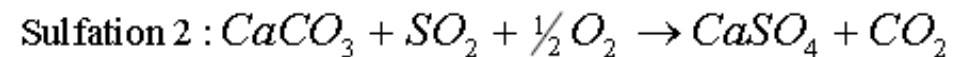
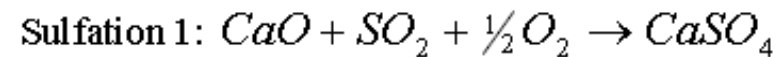
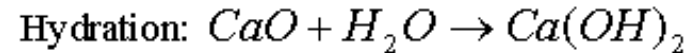


FIGURE 1. PROCESS FLOW DIAGRAM SHOWING THE MAIN COMPONENTS OF A CaL PROCESS.



Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)



CaL unter realen Bedingungen

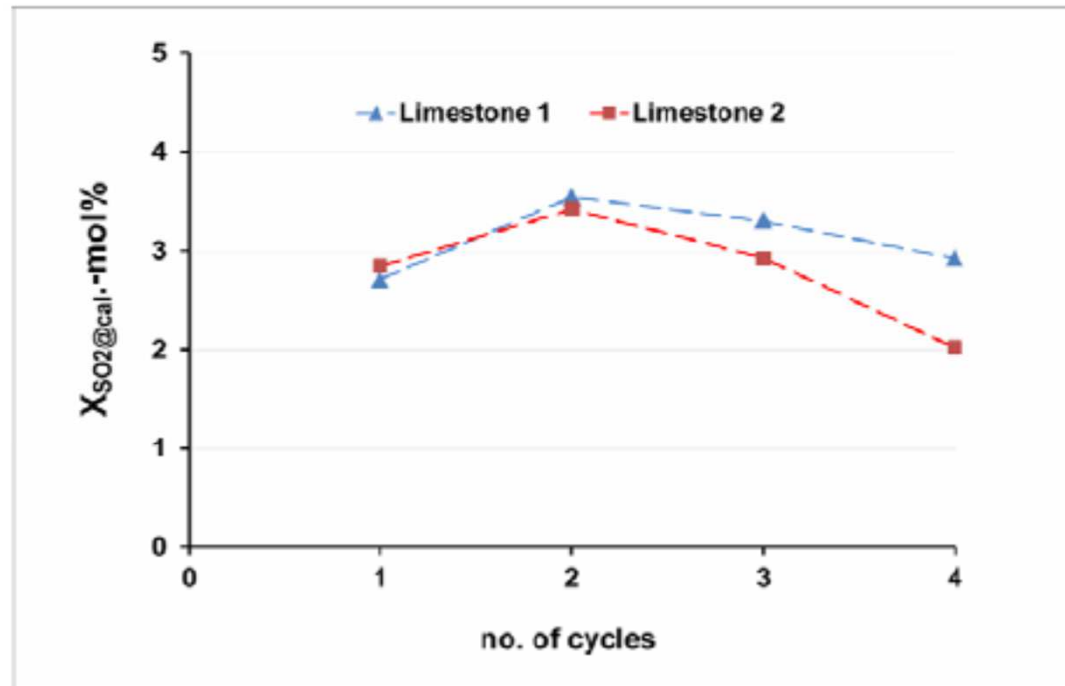


FIGURE 3. CaO TO CaSO₄-MOL% CONVERSION OF LIMESTONE 1 AND 2 AT 900°C, 3000 PPM SO₂ AND 5% O₂ FOR 20 MINUTES.

Pressurized Simultaneous Thermal Analysis (PSTA)

LINSEIS



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!