ETH zürich Research Collection

Doctoral Thesis

Hydrogen production by the solar thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow solar reactor

Hydrogen production by the solar thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow solar reactor

Author(s):
Hirsch, David

Publication Date:
2003

Permanent Link:
https://doi.org/10.3929/ethz-a-004624776 →

Rights / License:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted →

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection. For more information please consult the Terms of use.

ETH Library

DISS. ETH NO. 15212

Decarbonization of Fossil Fuels

Hydrogen Production by the Solar Thermal Decomposition of Natural Gas Using a Vortex-Flow Solar Reactor

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

Doctor of Technical Sciences

presented by

DAVID HIRSCH

Dipl. Chem.-Ing. ETH
born 28. 05. 1973
citizen of Zürich, ZH

accepted on the recommendation of

Prof. A. Steinfeld, examiner
Prof. A. Weimer, co-examiner
Prof. A. Wokaun, co-examiner

2003

Zusammenfassung

Die Dekarbonisierung von Erdgas mit konzentrierter Sonnenenergie als Hochtemperatur-Prozesswärme wird als Zwischenschritt zu einem nachhaltigen Energiesystem vorgeschlagen. In diesem solaren Prozess werden fossile Brennstoffe ausschliesslich als chemische Reaktanten eingesetzt. Dadurch werden fossile Energieträger eingespart und die Emission von Verunreinigungen drastisch reduziert. Nebenprodukte des Prozesses sind Wasserstoff und Kohlenstoff. Die Einlagerung letzteren vorausgesetzt, wird bis zur Stromproduktion kein CO_2 freigesetzt.

Eine thermodynamische Analyse wurde durchgeführt zur Untersuchung verschiedener technisch durchführbarer Routen zur Gewinnung elektrischer Energie aus den chemischen Produkten der Methanzersetzung, welche bei 1500 K in einem Solarreaktor (Kavität) und einem mittleren solaren Konzentrationsfaktor von 1000 abläuft. Falls der Kohlenstoff eingelagert und der Wasserstoff in einer Brennstoffzelle mit 70% Wirkungsgrad eingesetzt wird, resultiert ein Exergiewirkungsgrad von 30%. Der Vorteil dieser Route ist, dass aufgrund der Einlagerung des Kohlenstoffs kein CO_2 entsteht. Dafür beträgt der Energieverlust für die vollständige Vermeidung von CO_2 30% des elektrischen Outputs gegenüber der direkten Verwendung von Erdgas in einem Rankine-Brayton Zyklus mit 55% Wirkungsgrad. Exergiewirkungsgrade über 65% werden erzielt, wenn der Kohlenstoff entweder solar zu Synthesegas vergast oder als Reduktionsmittel von Zinkoxid in einem solaren carbothermischen Prozess dient. In beiden Fällen werden aus den Produkten des solaren Prozesses in einer Wasser-Shift- und in einer Wasserspalt-Reaktion zwei weitere Mol Wasserstoff pro Mol Kohlenstoff gewonnen. Daraus resultieren ein Nettogewinn an elektrischer Energie von 40% und eine entsprechende Reduktion der spezifischen CO_2 Emissionen im Vergleich zur konventionellen Stromproduktion. Folglich wird weniger CO_2 emittiert und Erdgas eingespart.

Ein bewährtes Solarreaktor-Konzept zur Durchführung der thermischen Zersetzung von Methan beinhaltete einen spiralartigen Gasstrom beladen mit Kohlenstoffpartikeln. Ein Solarreaktor wurde im grossen Solarofen am PSI und im Sonnensimulator an der ETH getestet. Die solare Eingangsleistung betrug typischerweise zwischen 3.5 und 5.4 kW. Es wurden Gastemperaturen bis zu 1100 K gemessen, während die Reaktortemperaturen 1300 K überstiegen. Der beste chemische Umsatz wurde mit 67% erreicht, und thermische Wirkungsgrade bis zu 16% wurden erzielt. Der produzierte Kohlenstoff wies eine nano-filamentartige Struktur auf.

Einige Experimente wurden ausgewertet, um die kinetischen Parameter zu bestimmen. Dabei wurden ein Rührkessel- und ein Strömungsreaktor-Modell unterschieden, um den Einfluss der Temperatur, der CH_4-Konzentration und der Verweilzeit auf den chemischen Umsatz zu untersuchen. Folglich wurden eine Aktivierungsenergie von 162 und 147 $kJ \cdot mol^{-1}$ und ein Frequenzfaktor von $7.54 \cdot 10^6$ und $1.07 \cdot 10^6$ für das Rohrkessel- respektive für das Strömungsreaktor-Modell erhalten. Trotz der beschränkten Gültigkeit der Resultate, stimmen diese recht gut mit Literaturwerten überein. Gemäss der erhaltenen Kinetik ist eine Temperatur von 1500 K nötig, um bei Verweilzeiten kleiner als 1 Sekunde vollständigen Umsatz zu erreichen.

Mit der Monte Carlo Methode wurde ein Modell entwickelt, um die Wärmetransportvorgänge in einem spiralartigen Gasstrom beladen mit Kohlenstoffpartikeln, der sich durch eine zylindrische Kavität bewegt, zu verstehen und vorauszusagen. Das Schwergewicht des Modells lag bei der Wärmeübertragung durch Strahlung. Zusätzlich wurden der Wärmeaustausch durch Konvektion und Leitung sowie der Energieverbrauch durch die chemische Reaktion berücksichtigt. Ausserdem wurde die spiralartige Bewegung der Gas-Partikel Mischung auf einfache Art und Weise angenähert. Die in der Simulation erhaltenen Temperaturprofile in der Kavität zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Während die Kavitätstemperaturen in der Simulation 8-25% über den experimentellen Daten lagen, stimmten die simulierten Gastemperaturen im hinteren Teil der Kavität gut mit den experimentellen Temperaturen überein. Die Modellierung erlaubte die Bestimmung der wichtigsten Wärmeverluste. Demnach wurden in jeder Simulation mindestens 47% der solaren Einstrahlung wieder durch die Apertur zurückgestrahlt und nur 0.1-4.4% durch die chemische Reaktion umgewandelt. Bessere Kenntnisse der Fluiddynamik des Spiralstrom und genauere Daten der optischen Partikel- und Gaseigenschaften werden helfen, das reale Verhalten des Solarreaktors noch besser zu simulieren.

Summary

The decarbonization of natural gas using concentrated solar energy for high-temperature process heat is proposed as a transition path to a sustainable energy system. By conducting this solar process where fossil fuels are exclusively used as chemical reactants, fossil energy carriers are conserved and the emission of pollutants is reduced drastically. Co-products are hydrogen and carbon. If the latter is further sequestered, no CO_2 emissions are released from the complete cycle for electricity generation.

A 2nd-law analysis was applied for examining several technically viable routes for extracting power from the chemical products of the CH_4 decomposition reaction, when performed in a solar cavity-receiver operating at 1500 K and under a mean solar flux concentration ratio of 1000. If carbon is sequestered and H_2 is used in a 70%-efficient fuel cell, the exergy efficiency amounts to 30%. This route offers zero CO_2 emissions as a result of carbon sequestration. However, the energy penalty for completely avoiding CO_2 reaches 30% of the electrical output, vis-à-vis the direct use of natural gas for fueling a 55%-efficient Brayton-Rankine cycle. Exergy efficiencies exceeding 65% are obtained when the carbon is either steam-gasified to syngas in a solar gasification process and the syngas further processed to H_2, or used as a reducing agent of ZnO in a solar carbothermal process for producing Zn and CO that are further converted via water-splitting and water/gas-shifting to H_2. Any of these two alternative solar processes yields two additional moles of H_2 per mole carbon and offers a net gain of 40% in the electrical output and, consequently, an equal percent reduction in the corresponding specific CO_2 emissions, as compared to the conventional combined cycle power generation. Thus, CO_2 emissions are reduced and natural gas is conserved.

A proven solar reactor concept for performing the thermal decomposition of methane featured a vortex-flow laden with carbon particles. A solar reactor was tested at the large solar furnace at PSI and at the solar simulator at ETH. The solar power input typically ranged from 3.5-5.4 kW. Gas temperatures reached up to 1100 K while reactor

temperatures exceeded 1300 K. The best chemical conversion obtained was 67% and thermal efficiencies up to 16% were achieved. The carbon produced was of nano-filamentary nature.

Some experimental results were evaluated in order to obtain the kinetic parameters. A mixed flow (MFR) and a plug flow (PFR) reactor model were distinguished, and the influence of temperature, CH_4 concentration and residence time on the chemical conversion was examined. Hence, an activation energy of 162 and 147 $kJ \cdot mol^{-1}$, and a frequency factor of $7.54 \cdot 10^6$ and $1.07 \cdot 10^6$ were obtained for the MFR and the PFR, respectively. Despite the limited validity of the results, they corresponded rather well with values reported in literature. According to the obtained kinetic parameters, a temperature of 1500 K is necessary to reach complete conversion at residence times smaller than 1 second.

A model was developed using the Monte Carlo method in order to understand and predict the heat transfer phenomena in a vortex-flow laden with particles flowing through a cylindrical cavity. The model was focused on the radiation heat transfer. In addition, the heat exchange by convection and conduction, and the energy consumption by the chemical reaction were implemented. Furthermore, the helical movement of the gas-particle mixture in a vortex-flow was approached in a simple manner. The temperature profiles in the cavity obtained from the simulation showed acceptable agreement with experiments. While the cavity temperatures in the simulation were 8-25% above the experimental values, the simulated gas temperatures in the rear region of the cavity fit well with the experimental temperatures. The model allowed the identification of the major heat losses. Thus, in any simulation run at least 47% of the solar power input was reradiated through the aperture and only 0.1-4.4% was converted by the chemical reaction. Better knowledge of the fluid dynamics of the vortex-flow and more accurate data on the particle and gas optical properties will help to better simulate the real behavior of the solar reactor.