



Doctoral Thesis

Hydrogen production by solar thermal steam gasification of coal

Author(s):

Zedtwitz, Peter von

Publication Date:

2005

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005066005> →

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](#).

DISS. ETH NO. 16212

**HYDROGEN PRODUCTION BY
SOLAR THERMAL STEAM GASIFICATION OF COAL**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
PETER VON ZEDTWITZ
Dipl. Masch.-Ing. ETH
born March 29, 1975
citizen of Götighofen, TG

accepted on recommendation of
Prof. Aldo Steinfeld, examiner
Prof. Dimos Poulikakos, co-examiner

2005

Abstract

The steam-gasification of coal (peat, lignite, bituminous, and anthracite) into syngas is investigated using concentrated solar energy as the source of high-temperature process heat. The advantages of the solar driven process over the conventional one are three-fold: (1) the calorific value of the fuel is upgraded, (2) the gaseous products are not contaminated by combustion by-products, and (3) the discharge of pollutants to the environment is avoided. A 2nd-law analysis is carried out for a blackbody solar cavity-receiver/reactor operated at 1350 K and subjected to a mean solar flux concentration ratio of 2000. Two technically viable routes for generating electricity using the gasification products are examined: (1) syngas is used to fuel a 55 %-efficient combined Brayton-Rankine cycle; and (2) syngas is further processed to H₂ (by water-shift gas reaction followed by H₂ /CO₂ separation) which is used to fuel a 65 %-efficient fuel cell. The maximum exergy efficiency, defined as the ratio of electric power output to the thermal power input (solar power plus heating value of reactants), reaches 50 % for the combined cycle route and 46 % for the fuel cell route. Both of these routes offer a net gain in the electrical output by a factor varying in the range 1.7-1.9, depending on the coal type and the power generation route, vis-à-vis the direct use of coal for fueling a 35 %-efficient Rankine cycle. Specific CO₂ emissions amounts to 0.49-0.56 kg CO₂/kWh_e, about half as much as the specific emissions discharged by conventional coal-fired power plants.

The reaction kinetics of steam gasification of charcoal are investigated for a quartz tubular reactor containing a fluidized bed and directly exposed to an external source of concentrated radiation. Langmuir-Hinshelwood type rate laws are formulated based on elementary reaction mechanisms describing reversible adsorption/desorption processes and irreversible surface chemistry. Assuming plug flow conditions and steady state, the rate constants are computed by matching theoretical and experimental results and their temperature dependence is determined by imposing an Arrhenius-type rate law.

A heat and mass transfer numerical model has been developed to simulate the steam-gasification of coal or charcoal in a fluidized-bed or a packed-bed chemical reactor. The reactor consists of a transparent quartz tube containing a bed of coal particles subjected to a flow of steam and directly exposed to an external source of concentrated

radiation. With this arrangement, the coal particles serve simultaneously as radiant absorbers and chemical reactants, providing efficient heat and mass transport. Specific focus of the model is the fundamental understanding of the radiation heat transfer within the bed, and its coupling to the chemical reaction kinetics. The Monte Carlo (MC) ray tracing method is used to determine the radiative transfer from the source to the reactor, through the reactor quartz layer, and within the bed. Spectral and directional dependent optical properties are employed for both the quartz tube and the particle bed. Refraction and reflection at the quartz/air boundaries as well as absorption and emission within the quartz layer are considered. The bed is treated as an absorbing-emitting-scattering participating medium. Two approaches are examined to describe the radiative transfer within the bed region for large particles of size parameter > 10 . In the first approach, the bed is modeled as a continuous medium, using spectral absorption and scattering coefficients based on measured spectral reflectivity, and scattering phase functions for diffuse reflecting spherical particles. In the second approach, the bed is modeled as a cloud of randomly-positioned spherical particles, with diffuse spectral reflection, absorption, and emission taking place at the particle surface. A one-dimensional grid has been applied to divide the bed region into elemental disks in axial direction. Mass and energy conservation equations that account for radiation, convection, conduction, chemical reaction, particle-mixing, and enthalpy change are applied in each element and solved numerically to calculate temperature profiles throughout the bed for particles, gas phase, and quartz tube. The system is solved iteratively due to the cross-dependence of heat-balances (radiation terms) and MC method (temperature dependent optical properties). Each iteration step requires a complete Monte Carlo ray tracing loop. The kinetic model derived in the kinetic study is used to describe the chemical reaction; the fluid dynamic behavior is modeled using empirical data. The numerical model provides a tool for pre-design and optimization of fluidized and packed bed chemical reactors subjected to high flux irradiation.

Validation is accomplished by comparing the numerically computed flux distribution, temperature profiles, product gas composition, and reaction extent with experimental data that has been obtained from tests in a quartz tubular reactor containing a bed of charcoal particles that is directly exposed to high-flux irradiation. The radiation source consisted of a high-pressure argon arc close-coupled to precision elliptical-trough mirrors to produce continuous radiative power at peak fluxes exceeding 4250 kW/m^2 ,

mostly at visible wavelengths with additional power in the near IR and UV. For the packed bed, the temperature increases monotonically because the intensive internal radiative exchange approaches a conduction-like heat transfer within the bed. For the fluidized bed, the temperature increases rapidly in the first one-quarter of the bed and then reaches an almost constant value because of the strong fluidization in the upper bed region derived from the 5-fold volumetric growth due to gas formation and thermal expansion. Above 1450 K, the product composition consisted mainly of an equimolar mixture of H₂ and CO, a syngas quality that is notably superior than that typically obtained in autothermal gasification reactors (with internal combustion of coal for process heat), besides the additional benefit of the upgraded calorific value.

Zusammenfassung

Die Wasserdampf-Vergasung von Kohle (Torf-, Braun-, Fett- und Steinkohle) in Synthesegas wurde untersucht unter Verwendung von konzentrierter Solarstrahlung als Energiequelle für den Hochtemperaturprozess. Die Vorteile des solaren, gegenüber dem konventionellen Prozess, sind dreifaltig: (1) der Heizwert des Brennstoffs wird erhöht, (2) die Prozessgase sind nicht durch Nebenprodukte der Verbrennung verunreinigt, und (3) der Ausstoss von Schadstoffen in die Umgebungsluft wird vermieden. Eine thermodynamische Analyse wurde durchgeführt für eine schwarze (vollständig absorbierende) Reaktorkavität, für eine Prozesstemperatur von 1350 K bei einer mittleren solaren Strahlungskonzentration von 2000. Zwei technisch realisierbare Routen zur Erzeugung von Elektrizität aus den Produkten der Vergasung wurden untersucht: (1) Verwendung des Synthesegases als Brennstoff in einer kombinierten Brayton-Rankine Gas-Dampfturbine mit 55 % Wirkungsgrad; und (2) Verarbeitung des Synthesegas zu Wasserstoff (Wassergasreaktion mit anschliessender Trennung von H_2 und CO_2), welcher als Brennstoff dient für eine H_2/O_2 -Brennstoffzelle mit 65 % Wirkungsgrad. Der maximale Exergiewirkungsgrad, definiert als das Verhältnis von elektrischer Nutzenergie zu thermischem Energieaufwand (solare Strahlungszufuhr plus Heizwert der Kohle), ist 50 % für Route (1), und 46 % für Route (2). Beide Routen ermöglichen einen Nettogewinn an elektrischer Nutzenergie um einen Faktor im Bereich von 1.7-1.9, abhängig von der Art der Kohle und der gewählten Route, gegenüber der konventionellen Verbrennung der Kohle und Energieerzeugung in einer Rankine Dampfturbine (35 % Wirkungsgrad). Der spezifische CO_2 Ausstoss liegt zwischen 0.49 und 0.56 $kg\ CO_2/kWh_e$, also etwa bei der Hälfte der spezifischen Emissionen eines konventionellen Kohlekraftwerks.

Die Reaktionskinetik der Wasserdampf-Vergasung von Aktivkohle wurde untersucht für einen Röhrenreaktor aus Quarz, in einer Wirbelschicht welche der direkten Bestrahlung aus einer externen Strahlungsquelle ausgesetzt ist. Langmuir-Hinshelwood Reaktionsraten wurden formuliert, basierend auf elementaren Reaktionsmechanismen für reversible Adsorptions-/Desorptionsprozesse und irreversible Oberflächenchemie. Unter Annahme von Pfropfströmung und stationären Bedingungen wurden die Reaktionsraten berechnet durch Abgleich von theoretischen und experimentellen

Resultaten; die Temperaturabhängigkeit wurde bestimmt unter Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes nach Arrhenius.

Ein numerisches Model für Wärme- und Stofftransport wurde entwickelt zur Simulation der Wasserdampf-Vergasung von Kohle oder Aktivkohle in einem Wirbelschicht- oder Festbett-Reaktor. Der Reaktor besteht aus einer transparenten Quarzröhre, in welcher ein Bett von Kohlepartikeln einem Wasserdampfstrom unterworfen wird welches direkt durch eine externe Quelle konzentrierter Strahlung bestrahlt wird. Durch diese Anordnung dienen die Kohlepartikel gleichzeitig als Strahlungsabsorber und als chemische Reaktanten, bei effizientem Wärme- und Stofftransport. Der Schwerpunkt des Models wurde gelegt auf das grundlegende Verständnis des Strahlungsaustausches innerhalb des Partikelbettes, und deren Verbindung mit der Kinetik der chemischen Reaktion. Die 'Monte Carlo ray tracing' (MC) Methode wurde verwendet um den Strahlungsaustausch von Strahlungsquelle zu Reaktor, durch die Quarzwand des Reaktors, und innerhalb des Partikelbettes zu bestimmen. Spektrale und richtungsabhängige optische Eigenschaften wurden sowohl für die Quarzwand wie auch für das Partikelbett verwendet. Sowohl Brechung und Reflexion an der Quarzoberfläche, als auch Absorption und Emission in der Quarzwand wurden berücksichtigt. Das Partikelbett wurde als absorbierendes-emittierendes-streuendes Medium betrachtet. Zwei Ansätze wurden benutzt zur Beschreibung des Strahlungsaustausches für ein Bett von 'grossen' Partikeln (size parameter > 10). Im ersten Ansatz wird das Bett als kontinuierliches Medium modelliert, wobei spektrale Absorptions- und Streukoeffizienten basierend auf Messdaten für die spektrale Reflektivität von Kohle, und die Streuungs-Phasenfunktion für diffus reflektierende sphärische Partikel verwendet werden. Im zweiten Ansatz wird das Bett als eine Ansammlung von zufällig platzierten sphärischen Partikeln modelliert, mit diffuser spektraler Reflexion, Absorption, und Emission auf der Partikeloberfläche. Ein eindimensionales Gitter wurde verwendet zur Diskretisierung des Bettes in axialer Richtung. Die Massen- und Energieerhaltungsgleichungen wurden für jedes der Elemente formuliert unter Berücksichtigung von Strahlung, Konvektion, Wärmeleitung, chemischer Reaktion, Partikeltransport, und Enthalpieänderung, und numerisch gelöst zur Bestimmung der Temperaturprofile für Partikel, Gas und Quarz innerhalb der Bettregion. Das System wird iterativ gelöst aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit der Energieerhaltungsgleichungen (Strahlungsterme) und MC Methode (Strahlungseigenschaften temperaturabhängig). Jeder Iterationsschritt erfordert einen kompletten

MC Algorithmus. Das während der kinetischen Analyse entwickelte kinetische Modell wurde verwendet zur Beschreibung der chemischen Reaktion. Das Verhalten der Wirbelschicht wurde modelliert unter Verwendung von korrelierten Daten. Das numerische Modell stellt ein Hilfsmittel dar für die Auslegung und Optimierung von solarchemischen Wirbelschicht- und Festbett-Reaktoren mit Energiezufuhr durch hochkonzentrierte Solarstrahlung.

Das Modell wurde validiert durch Vergleich von numerisch berechneter Strahlungsdichte, Temperaturprofil, Produktgasqualität, und Reaktionsumsatz mit experimentellen Daten aus Tests mit einem direkt bestrahlten Bett von Aktivkohlepartikeln in einem Quarzröhrenreaktor. Die Strahlungsquelle wurde ein Lichtbogen in Argon verwendet, mit welchem, durch Anordnung in einem elliptischen Spiegelsystem, eine kontinuierliche Strahlungsdichte von bis zu 4250 kW/m^2 erzeugt werden kann, vorwiegend im sichtbaren Spektrum, aber mit zusätzlichen Anteilen im IR und UV Bereich. Für das Festbett steigt die Temperatur monoton an, da der intensive bettinterne Strahlungsaustausch einem Energieaustausch ähnlich dem der Wärmeleitung nahekommt. Für die Wirbelschicht, steigt die Temperatur im unteren Teil des Bettes stark an und bleibt dann praktisch konstant aufgrund der starken Fluidisierung durch die 5-fache Zunahme des Gasvolumenstroms infolge von chemischer Reaktion und thermischer Ausdehnung. Über 1450 K besteht das Produktgas hauptsächlich aus einer Mischung von gleichen Teilen von H_2 und CO , also aus Synthesegas von merklich hochwertigerer Qualität als typischerweise aus autothermischer Vergasung resultiert (bei interner Verbrennung von Kohle zur Bereitstellung der Prozesswärme), neben dem zusätzlichen Vorteil des höheren Heizwertes.