



Doctoral Thesis

Thermodynamic and kinetic analyses of the solar thermal gasification of petroleum coke

Author(s):

Trommer, Dominic

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005274601> →

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. 16 784

**THERMODYNAMIC AND KINETIC
ANALYSES OF THE SOLAR THERMAL
GASIFICATION OF PETROLEUM COKE**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by
DOMINIC TROMMER
Dipl. Chem.-Ing. ETH
born December 17, 1977
citizen of Ramsen (SH)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Aldo Steinfeld, examiner
Prof. Dr. Marco Mazzotti, co-examiner

2006

Abstract

The objectives of this thesis are the theoretical and experimental analyses of the chemical kinetics and thermodynamics of the solar thermal gasification of petroleum coke.

Equilibrium computation of the stoichiometric system of petcoke and steam at 1 bar and 1300 K result in an equimolar mixture of H_2 and CO . A 2nd-law analysis for electricity generation using the gasification products indicates the potential of doubling the specific electrical output and halving the specific CO_2 emissions vis-à-vis conventional petcoke-fired power plants.

Rate laws for pyrolysis and reactive gasification are derived: Pyrolysis is modeled as a linear combination of first order decomposition reactions. The model for the reactive gasification bases upon a Langmuir-Hinshelwood type reaction mechanism considering reversible sorption of gaseous species and irreversible reactions among adsorbed species and with molecules from the gas phase. Further, the grain model is used to account for mass transfer limitations in the solid.

The rate constants are determined experimentally by thermogravimetry in the 900-1300 K temperature interval using H_2O-CO_2-Ar mixtures and gaseous reaction products are detected by GC. The TG experiments show a different reactivity for delayed coke samples if they are gasified as received, after partial gasification in an entrained flow reactor, or after temperature-treatment above 1300 K.

Experiments with laboratory scale fluidized bed reactors featuring two different modes of heat transfer were performed. The particles in the bed were heated by direct and indirect thermal radiation from the ETH's high-flux solar simulator using transparent and opaque fluidization tubes. An effect of the heat transfer mode on the reaction kinetics was not observed and rate data complies with data from the TG experiments.

The design of a 5 kW solar thermal cavity reactor with entrained flow of gas and solids operated with a fine ground coke slurry is presented. Experiments at PSI's solar furnace yielded chemical conversion of carbon and steam up to 87% and 69%, respectively, at a solar power input in the range 3.3-6.6 kW and a coke mass flow rate in the range 1.85-4.45 g/min. Operation with a stoichiometric feed produced a gas with $H_2/CO \approx 2$ and $CO_2/CO \approx 0.3$.

A mathematical reactor model is developed based on the axial dispersion model. The axial dispersion number is obtained from residence time distribution measurements. The model is extended by means of radial temperature profiles extracted from a heat transfer simulation. The kinetic model is used to calculate the reactor performance and the modeled data is compared with the experimental campaign. Mass transfer in the gas phase was analyzed and found to have no effect for the used particle size and temperatures.

The research presented in this work serves as a fundamental reaction kinetics study that can be applied for the design of solar thermal gasification reactors.

Zusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit befasst sich mit der theoretischen und experimentellen Analyse der Reaktionskinetik sowie mit der Thermodynamik für die solarthermische Vergasung von Petrolkoks.

Die Gleichgewichtszusammensetzung eines stöchiometrischen Reaktionssystems bestehend aus Wasserdampf und Petrolkoks bei 1 bar und 1300 K ergibt eine äquimolare Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Eine thermodynamische Analyse für die Umwandlung der Vergasungsprodukte in Elektrizität zeigt auf, dass der solare Prozess gegenüber konventionellen thermischen Kraftwerken mit Koksfeuerung die spezifische Elektrizitätsproduktion verdoppelt bei gleichzeitiger Halbierung der spezifischen Emissionen.

Geschwindigkeitsgesetze für die Pyrolyse und die oxidative $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Vergasung des Petrolkoks werden aufgestellt: Die Pyrolyse wird als Linearkombination von Zersetzungsreaktionen erster Ordnung modelliert. Das Modell der oxidativen Vergasung basiert auf einem Reaktionsmechanismus nach Langmuir-Hinshelwood, der reversible Sorptionsprozesse der gasförmigen Reaktanden und irreversible Reaktionen zwischen den adsorbierten Spezies berücksichtigt. Das 'Grain'-Modell wird verwendet, um den Stofftransport im Innern der Kokspartikel zu modellieren.

Die Geschwindigkeitskonstanten werden für den Bereich 900-1300 K experimentell bestimmt. Dazu wurden Experimente in einem Thermogravimeter mit Probeatmosphären mit unterschiedlichen Konzentrationen von Wasser und Kohlendioxid durchgeführt. Die gasförmigen Produkte wurden mittels Gaschromatographie analysiert. Die TG-Experimente ergaben verschiedene Reaktivitäten für die Vergasung von Delayed-Koks Proben. Dabei kam es darauf an, ob die Proben im Originalzustand, nach erfolgter partieller Vergasung in einem Flugstaubreaktor oder nach vorgängiger thermischer Deaktivierung bei Temperaturen oberhalb 1300 K vergast wurden, ergaben sich verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten.

Im Weiteren wurden Experimente mit Wirbelschichtreaktoren im Labormassstab durchgeführt. Zwei Typen von Reaktoren wurden verwendet, die sich in der Art und Weise des Energieeintrages in die Wirbelschicht unterschieden. In beiden Reaktoren wurde die Wirbelschicht durch Bestrahlung mit dem ETH High-Flux Solarsimulator beheizt. In einem Fall erfolgte der Strahlungseintrag direkt durch eine transparente Reaktorwand aus Quarz, im anderen indirekt über eine opake Keramikwand. Ein Einfluss der Art des Wärmeeintrages auf die chemische Kinetik konnte nicht festgestellt werden.

Das Design eines 5 kW Flugstaubreaktors für die solarthermische Vergasung von Petrolkoks Pulver mit Wasserdampf wird beschrieben. Experimente im Solarofen am PSI in Villigen ergaben einen Stoffumsatz von bis zu 87% für Kohlenstoff und 69% für Wasser. Dies erfolgte bei einem solaren Strahlungseintrag in der Höhe von 3.3-6.6 kW und einem Koksmassenstrom in der Höhe von 1.85-4.45 g/min. Im stöchiometrischen Betrieb ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},0} = \dot{n}_{\text{C},0}$) bei einer Nenntemperatur von 1500 K

produzierte der Reaktor ein Gas mit $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$ und $\text{CO}_2/\text{CO} \approx 0.3$.

Ein mathematisches Modell für einen Flugstaubreaktor wurde entwickelt, welches auf dem axialen Dispersionsmodell basiert. Die axiale Dispersionszahl wurde experimentell aus der Verweilzeitverteilung des Reaktors bestimmt. Das Dispersionsmodell beinhaltet radiale Temperaturgradienten, die von den Resultaten einer Simulation der Wärmetönung im Reaktor abgeleitet wurden. Der Stoffumsatz im Reaktor wurde mit dem Modell für die chemische Kinetik berechnet und mit den experimentellen Daten aus der Versuchskampagne mit dem 5 kW Pilotreaktor validiert. Die Analyse des Stofftransportes in der Gasphase ergab, dass dieser unter den gegebenen Bedingungen keinen limitierenden Einfluss ausbt.

Die vorliegende Arbeit behandelt die reaktionskinetischen und thermodynamischen Grundlagen für den Bau und den Betrieb von solarthermischen Vergasungsreaktoren.