



Doctoral Thesis

Solar thermal dissociation of Zinc Oxide Reaction Kinetics, Reactor Design, Experimentation, and Modeling

Author(s):

Schunk, Lothar O.

Publication Date:

2008

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005722706> →

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. 18041

SOLAR THERMAL DISSOCIATION OF ZINC
OXIDE—

REACTION KINETICS, REACTOR DESIGN,
EXPERIMENTATION, AND MODELING

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
LOTHAR OLIVER SCHUNK

Dipl.-Ing. M. Sc.
born October 20, 1978
in Kassel, Germany

accepted on recommendation of
Prof. Dr. Aldo Steinfeld, examiner
Prof. Dr. Alexander Wokaun, co-examiner
Dr. Wojciech Lipiński, co-examiner

2008

Abstract

A two-step H₂O-splitting thermochemical cycle based on the Zn/ZnO redox reactions is proposed for producing solar H₂; the two steps are (1) the endothermal dissociation of ZnO and (2) the exothermal hydrolysis of Zn. Several aspects of the first step of the cycle are investigated in the framework of this dissertation along with the development of a solar-driven thermogravimeter (TG) and an improved engineering design of a 10 kW solar reactor prototype.

The solar-driven TG, which enables online measurement of sample weight loss, temperature, and radiative flux, is developed to study the reaction kinetics and heat transfer for a packed-bed of ZnO particles undergoing solar thermal dissociation under conditions similar to those found in solar reactors. Isothermal runs in the temperature range 1834–2109 K were conducted and fit to a zero order Arrhenius rate law resulting in an apparent activation energy of $361 \pm 53 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and a frequency factor of $14.03 \cdot 10^6 \pm 2.73 \cdot 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Application of L'vov's kinetic theory yield results close to those found experimentally. A transient model of the packed-bed of ZnO particles that couples the rates of radiation, conduction, and convection heat transfer with the rate of the reaction is formulated and solved numerically using the finite volume method and the explicit Euler time integration scheme. The reaction is found to occur only in the uppermost part of the ZnO layer, which is typically of an ablation regime, characterized by the rate of radiative transfer to the endothermic reaction that proceeds faster than the rate of heat conduction to the depth of the ZnO packed-bed. The thermal transport properties of ZnO at high temperatures, namely the

extinction coefficient and the absorptivity of ZnO, are extracted by matching numerical results to those obtained experimentally.

An improved engineering design of the 10 kW solar reactor prototype for the thermal dissociation of ZnO at above 2000 K was accomplished. The reactor features a rotating cavity receiver lined with ZnO particles that are held by centrifugal force. With this arrangement, ZnO is directly exposed to concentrated solar radiation and serves simultaneously the functions of radiant absorber, chemical reactant, and thermal insulator. The multilayer cylindrical cavity is made of sintered ZnO tiles placed on top of a porous 80%Al₂O₃-20%SiO₂ insulation and reinforced by a 95%Al₂O₃-5%Y₂O₃ ceramic matrix composite, providing mechanical, chemical, and thermal stability and a diffusion barrier for product gases. The functionality of the engineering design was demonstrated in eight experimental runs where the cavity tiles were composed of ZnO tiles. The longest run exceeded four hours of operation. Operation at temperatures exceeding 2000 K was achieved during experimentation with the cavity composed of the Al₂O₃. The peak solar-to-chemical energy conversion efficiency was 3.1±0.3%. Variation of the quench gas flow rate resulted in a maximum net Zn yield of 44.9%.

A transient heat transfer model is developed for analyzing the thermal performance of the solar reactor prototype for the solar-driven dissociation of ZnO in the 1600–2136 K range. The model couples radiation, convection, and conduction heat transfer to the reaction kinetics for a shrinking domain and simulates a transient ablation regime with semi-batch feed cycles of ZnO particles. Validation is accomplished in terms of the numerically calculated and experimentally measured temperature profiles and reaction extents for a 10 kW reactor prototype tested in PSI's high-flux solar simulator and subjected to peak solar concentration ratios exceeding 5000 suns. Scaling-up the reactor technology to 100 and 1000 kW solar thermal power input yield a maximum solar-to-chemical energy conversion efficiency of 54.5 and 61.6%, respectively, mainly as a result of higher reaction rates at higher operating

temperatures and a reduction in the conduction losses through optimization of the geometry to minimize water-cooled components.

Zusammenfassung

Ein 2-Schritt chemisches Verfahren zur Wasserspaltung, das auf den ZnO/Zn Redoxreaktionen basiert, wird zur Wasserstoffherzeugung vorgeschlagen. Es umfasst im ersten Schritt die endotherme Zersetzung von Zinkoxid und im zweiten Schritt die exotherme Hydrolyse von Zink. Neben der Entwicklung eines solar betriebenen Thermogravimeters (TG) und eines verbesserten Solarreaktorprototyps werden mehrere Aspekte des ersten Schrittes im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersucht.

Das solar betriebene TG ermöglicht die Onlinemessung der Probenmassenabnahme, Probentemperatur und des Strahlungsflusses. Es wurde für die Untersuchung der Reaktionskinetik und des Strahlungsaustausches eines Festbettes aus Zinkoxidpartikeln entwickelt, die dort vergleichbaren Bedingungen wie in Solarreaktoren ausgesetzt sind. Eine isotherme Versuchsserie wurde im Temperaturbereich von 1834 K bis 2109 K durchgeführt und durch ein Arrhenius Reaktionsmodell nullter Ordnung mit einem Frequenzfaktor von $14.03 \cdot 10^6 \pm 2.73 \cdot 10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und einer scheinbaren Aktivierungsenergie von $361 \pm 53 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenähert. Ähnliche Werte wurden mit L'vov's kinetischer Theorie gefunden. Es wurde ein instationäres Modell des Zinkoxidfestbettes, das die Strahlungs-, Wärmeleitungs- und Konvektionswärmeströme mit der Reaktionsrate koppelt, entwickelt und numerisch mit der finiten Volumenmethode und der expliziten Eulerintegrationsmethode gelöst. Mit diesem Modell wurde gezeigt, dass die Reaktion nur im oberen Teil der Zinkoxidschicht stattfindet, was typisch für einen Ablationsprozess ist. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass die Rate des Strahlungswärmeflusses zur endothermen Reaktion grösser als die Rate des Wärmeleitungsflusses in die Tiefe des Zinkoxidbettes ist. Thermische Transportgrößen wie der Auslöschungsfaktor und das Absorptionsvermögen von ZnO bei hohen Temperaturen wurden

mittels Vergleich von numerischen und experimentellen Ergebnissen extrahiert.

Das verbesserte Design des 10 kW solaren Reaktorprototypen für die thermische Zersetzung von ZnO bei über 2000 K besteht aus einer rotierenden Kavität, auf der Zinkoxidpartikel durch Zentrifugalkraft gehalten werden. Mit dieser Anordnung ist ZnO konzentrierter Solarstrahlung direkt ausgesetzt und dient gleichzeitig als Strahlungsabsorber, chemischer Reaktant und thermischer Isolator. Die mehrschichtige zylindrische Kavität besteht aus gesinterten Zinkoxidplatten, die auf eine poröse 80%Al₂O₃-20%SiO₂ Isolationsschicht geklebt sind. Die Isolationsschicht ist mit einer Schicht aus Al₂O₃-Faserverbundkeramik stabilisiert, die mechanische, chemische und thermische Stabilität sowie eine Diffusionsbarriere für Produktgase gewährleistet. Die Funktionalität des Designkonzeptes mit ZnO Kavitätsplatten wurde in einer Serie von acht Experimenten gezeigt. Das längste Experiment übertraf vier Betriebsstunden. Betriebstemperaturen über 2000 K wurden in einer Experimentserie mit einer Al₂O₃-Platten Kavität erreicht. Die maximale Wandlungseffizienzen von solarer zu chemischer Energie betrug 3.1±0.3%. Eine maximale Nettozinkausbeute von 44.9% wurde durch Veränderung des Abkühlungsgasflusses erreicht.

Ein instationäres Wärmetransfermodell wurde entwickelt, um die thermische Effizienz des Reaktorprototyps für die solar betriebene Zersetzung von ZnO im Temperaturbereich von 1600 bis 2136 K zu untersuchen. Das Modell koppelt Strahlungs-, Wärmeleitungs- und Konvektionswärmeströme mit der Zersetzungsreaktion für ein schrumpfendes Zinkoxidfestbett und simuliert einen instationären Ablationsmodus mit halb-kontinuierlichen Zinkoxidförderzyklen. Die Verifizierung des Modells geschah mittels Vergleich von numerisch berechneten und gemessenen Temperaturprofilen und Reaktionsgraden des 10 kW Reaktorprototyps, der im PSI-Solarsimulator bei einem Konzentrationsverhältnis von über 5000 Sonnen getestet wurde. Die

Aufskalierung der Reaktortechnologie zu 100 und 1000 kW solarthermischer Leistungszufuhr resultiert in maximalen Wandlungseffizienzen von solarer zu chemischer Energie von jeweils 54.5% und 61.6%. Die hohen Effizienzen sind hauptsächlich auf höhere Reaktionsraten bei höheren Temperaturen und auf eine Reduktion von Wärmeleitungsverlusten durch Optimierung der Geometrie zur Minimierung der wassergekühlten Komponenten zurückzuführen.