



Doctoral Thesis

H₂ production by the two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions

Author(s):

Melchior, Tom

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006038363> →

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. 18396

**H₂ PRODUCTION BY THE TWO-STEP
WATER-SPLITTING THERMOCHEMICAL CYCLE
BASED ON Zn/ZnO REDOX REACTIONS**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
TOM MELCHIOR
Dipl. Masch.-Ing. ETH
born September 2, 1979
citizen of Luxembourg

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Aldo Steinfeld, examiner
Prof. Dr. Alan W. Weimer, co-examiner

2009

Abstract

Hydrogen production by the two-step water-splitting thermochemical cycle based on ZnO/Zn redox reactions is considered. The cycle consists of the following two steps: (1) endothermic ZnO dissociation in a solar chemical reactor, and (2) exothermic hydrolysis of Zn in a non-solar reactor. In the framework of the present work, several investigations considering both steps of the cycle are performed. With regard to the first step, thermal performance of an indirectly-irradiated reactor concept is assessed in experimental and numerical investigations. The second step of the cycle is examined in a hot-wall flow tubular reactor, aiming at the efficient co-synthesis of H₂ and Zn/ZnO nanoparticles.

A solar chemical reactor consisting of a cylindrical cavity-receiver containing a tubular opaque absorber is considered for performing thermochemical processes using concentrated thermal radiation as the energy source of high-temperature process heat. A lab-scale 5 kW reactor prototype is fabricated and tested in ETH's High Flux Solar Simulator. A 2D steady-state heat transfer reactor model is formulated that encompasses the governing mass and energy conservation equations coupling radiation/convection/conduction heat transfer to the chemical kinetics, and their solution by Monte Carlo ray-tracing and finite difference techniques. An Al₂O₃ absorber, withstanding temperatures above 2000 K, was used in ZnO decomposition experiments. The cavity was made of 10 wt% YO₂-stabilized ZrO₂. Validation of the reactor model was accomplished by comparing numerically computed and experimentally measured reaction rates, determined in batch-mode experiments with pre-sintered ZnO plates in the 1780–1975 K range, and temperatures, obtained in continuous-mode runs under pure Ar flow without chemical reaction. The reactor model is utilized to simulate a continuous chemical process. Nearly completion of the reaction extent and maximum solar-to-chemical energy conversion efficiency of 28.5% are found for a reactor temperature of 2300 K. Major sources of irreversibility were associated with re-radiation losses through the cavity's aperture and conduction through reactor walls. In contrast to 2D model predictions, where uniform temperature is assumed for carrier gas, reactants and inner absorber walls, continuous-mode ZnO dissociation experiments proved unsuccessful due to inefficient heat transfer.

The steam-gasification of biochar was selected as chemical reaction for continuous-mode operation. Particles of beech charcoal were used as the biomass feedstock in a continuous steam-particle flow through the tubular absorber. The reaction product is synthesis

gas (syngas) – mainly H₂ and CO. Silicon carbide was used as absorber material. Although its maximum applicable temperature is lower than that of alumina, the thermal conductivity is higher giving better resistance to thermal shocks. Experiments were carried out in the 1074–1523 K range. The reactor model was validated by comparing numerically computed and experimentally measured temperatures and carbon conversions. Maximum carbon conversion of 26% was found experimentally. Solar-to-chemical energy conversion efficiency was low with a maximum of 1.53%. The simulation model is further applied to assess the thermal performance of 100 kW and 1 MW scaled-up solar reactor containing multiple tubular absorbers, yielding a theoretical maximum energy conversion efficiency of 39.1 and 50.1%, respectively. Compared to the lab-scale reactor, conduction losses were significantly reduced due to the larger cavity volume-to-surface ratio. Consequently, major heat losses were only re-radiation losses through the aperture.

The second step of the two-step thermochemical cycle, hydrogen production by steam-hydrolysis of zinc, was investigated in an aerosol flow reactor. This hydrolysis reactor consists of a hot-wall tube containing a flow of Zn(g) that is steam-quenched to co-produce H₂ and Zn/ZnO nanoparticles. The effects of the quenching gas flow rate and reactor wall temperature on the Zn-to-ZnO chemical conversion and particle yield were examined. Solid products were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption, and scanning electron microscopy. Quench rates of $2 - 6 \times 10^4$ K/s yielded overall chemical conversions of up to 95% at the expense of low particle yield due to significant wall deposition with subsequent hydrolysis. Aerosol particles with hexagonal structure were formed by Zn evaporation-condensation containing low ZnO mass fraction. In contrast, operation at quench rates up to 10^6 K/s led to increased particle yield but lower conversion. Filamentary and rod-like particles were formed with high ZnO content of up to 50% by surface reaction and coagulation. Major problems were related to wall depositions and low H₂ yield derived exclusively from hydrolysis of gas-borne particles collected in the filter.

A simple 1D monodisperse model accounting for coagulation, sintering, surface chemical reaction, and vapor and particle wall deposition by diffusion was utilized for reaction zone simulations. Validation was accomplished by comparing experimentally measured and numerically calculated overall chemical conversions and particle ZnO contents. The good agreement between these values was however accompanied by discrepancies in particle sizes. Sintering was found to be slow or even non-existent at prevailing reaction zone conditions. The influence of initial primary particle size, initial particle fraction and sintering rate on evolution of particle morphology was investigated.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Wasserstoffherstellung durch Wasserspaltung in einem zweistufigen thermochemischen Zyklus mittels ZnO/Zn Redoxreaktionen. Der Zyklus besteht aus folgenden Schritten: (1) die endotherme Dissoziation von ZnO in einem solar-chemischen Reaktor, und (2) die exotherme Hydrolyse mit Zn in einem nicht-solaren Reaktor. Verschiedene Untersuchungen beide Schritte betreffend wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Hinsichtlich des ersten Schritts wurde die thermische Leistungsfähigkeit eines Reaktorkonzepts mit indirekter Bestrahlung mittels experimenteller und numerischer Untersuchungen beurteilt. Der zweite Zyklusschritt wurde in einem Strömungsreaktor mit beheizten Rohrwänden untersucht, mit dem Ziel einer effizienten, simultan erfolgenden Herstellung von H₂ und Zn/ZnO-Nanopartikeln.

Ein solar-chemischer Reaktor, bestehend aus einem zylindrischen Hohlraum-Receiver, der ein lichtundurchlässiges Absorberrohr enthält, wird zur Ausführung thermochemischer Prozesse in Betracht gezogen, in denen durch konzentrierte Wärmestrahlung bereitgestellte Hochtemperaturwärme genutzt wird. Ein im Labormassstab angefertigter 5 kW-Reaktorprototyp wurde im ETH-Solarsimulator getestet. Ein stationäres 2D-Wärmetransfer-Reaktormodell wurde entwickelt, welches die Strahlungs-, Wärmeleitungs- und Konvektionswärmeströme mit der chemischen Reaktionskinetik koppelt. Die relevanten Erhaltungsgleichungen wurden mittels Monte-Carlo-Ray-Tracing- sowie Finite-Differenzen-Methoden gelöst. Experimente zur ZnO-Zersetzung wurden mit einem Al₂O₃-Absorber durchgeführt, der Temperaturen über 2000 K standhält. Die Kavität besteht aus mit 10 Gewichtsprozent YO₂ stabilisiertem ZrO₂. Die Validierung des Reaktormodells wurde durch den Vergleich numerisch berechneter und experimentell gemessener Reaktionsraten (Batch-Modus) sowie Temperaturen (kontinuierlicher Strom) ausgeführt. Hierbei wurden die Reaktionsraten im Batch-Modus mit vorgesinterten ZnO-Plättchen in einem Temperaturbereich zwischen 1780 und 1975 K bestimmt, während Temperaturmessungen mit einem kontinuierlichen Argon-Strom ohne chemische Reaktion durchgeführt wurden. Das Reaktormodell wurde anschliessend zur Simulation eines kontinuierlichen chemischen Prozesses genutzt. Die Simulationen ergaben einen fast kompletten Reaktionsumsatz sowie einen maximalen Umwandlungswirkungsgrad von solarer zu chemischer Energie von 28.5% bei einer Reaktortemperatur von 2300 K. Die Hauptwärmeverluste sind durch Rückstrahlung

aus der Kavitätsapertur und Wärmeleitung durch die Reaktorwände bedingt. Im Gegensatz zu den Voraussagen des 2D-Modells, in dem eine uniforme Temperatur in der Reaktionszone für Trägergas, Reaktanden und Absorberwand angenommen wurde, verliefen Experimente zur ZnO-Zersetzung im kontinuierlichen Strom aufgrund ineffizienten Wärmeübergangs nicht erfolgreich.

Die Wasserdampf-Vergasung von Kohle wurde als Modellreaktion für einen kontinuierlichen Prozess ausgesucht. Buchenholzkohlepartikel dienten als Biomasse-Ausgangsmaterial für den kontinuierlichen Wasserdampf- und Partikel-Strom im Absorberrohr. Das Reaktionsprodukt, hauptsächlich H_2 und CO , wird als Synthesegas bezeichnet. Als Absorbermaterial wurde Siliziumkarbid verwendet. Die maximal anwendbare Temperatur ist zwar niedriger als beim Aluminiumoxid, jedoch ist die thermische Leitfähigkeit höher, was zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität führt. Die Experimente wurden in einem Temperaturbereich zwischen 1074 und 1523 K ausgeführt. Das Reaktormodell wurde durch den Vergleich numerisch berechneter und experimentell gemessener Temperaturen und Karbonumsätze verifiziert. Experimentell belief sich der maximale Karbonumsatz auf 26%. Der Umwandlungswirkungsgrad von solarer zu chemischer Energie war niedrig und belief sich maximal auf 1.53%. Des Weiteren wurde das Modell zur Leistungsbestimmung einer Aufskalierung der Reaktortechnologie genutzt. Anstelle des Einzelrohrabsorbers enthalten die aufskalierten Reaktoren ein Rohrbündel. Maximale Umwandlungswirkungsgrade von jeweils 39.1 und 50.1% wurden für Einstrahlungsleistungen von 100 kW und 1 MW bestimmt. Wärmeverluste sind hauptsächlich auf Rückstrahlung aus der Apertur zurückzuführen, da Wärmeleitungsverluste entscheidend verringert wurden durch das vergrößerte Verhältnis zwischen Kavitätsvolumen und -oberfläche.

Der zweite Schritt des thermochemischen Zweistufen-Zyklus, die Wasserstoffproduktion durch Wasserdampf-Hydrolyse mit Zink, wurde in einem Aerosol-Strömungsreaktor untersucht. In diesem Heisswandreaktor wird ein Zinkdampfstrom durch Wasserdampf abgekühlt zur simultanen Wasserstoff- und Zn/ZnO-Nanopartikelproduktion. Der Einfluss der Kühlgasdurchflussmenge und der Reaktorwandtemperatur auf die Partikelausbeute sowie den Umsatz von Zn zu ZnO wurden untersucht. Die Partikeleigenschaften wurden durch Röntgenbeugungsanalyse, N_2 -Adsorption, und Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Kühlraten im Bereich von 2 bis 6×10^4 K/s resultierten in chemischen Gesamtumsätzen von bis zu 95%, jedoch auf Kosten der Partikelausbeute wegen erheblicher Wandablagerungen mit anschließender Hydrolyse. Die

bei diesem Verdampfungs-Kondensationsprozess entstandenen Partikel wiesen eine hexagonale Struktur mit niedrigem ZnO-Massengehalt auf. Der Betrieb bei höheren Kühlraten bis zu 10^6 K/s führte zu erhöhter Partikelausbeute jedoch niedrigeren Gesamtumsätzen. In diesen Experimenten entstanden faser- und stabförmige Partikel durch Oberflächenreaktion und Koagulation mit hohem ZnO-Gehalt bis zu 50%. Als Hauptprobleme stellten sich Wandablagerungen und niedrige Wasserstoffausbeute durch alleinige Hydrolyse an den im Filter eingesammelten Partikeln.

Ein einfaches monodisperses 1D-Modell wurde zur Simulation der Reaktionszone benutzt, welches Koagulation, Sintern, Oberflächenreaktion sowie Dampf- und Partikel-Wandablagerung durch Diffusion berücksichtigt. Die Validierung des Modells geschah mittels Vergleich der experimentell gemessenen und numerisch berechneten Gesamtumsätze und ZnO-Gehälter der Partikel. Die gute Übereinstimmung dieser Werte wurde jedoch von einer grossen Diskrepanz zwischen gemessenen und berechneten Partikelgrössen begleitet. Es stellte sich heraus, dass bei den vorherrschenden Gegebenheiten in der Reaktionszone das Sintern nur langsam oder gar nicht erfolgt. Der Einfluss der Anfangsgrösse der Primärpartikel, des Eingangspartikelanteils sowie der Sinterrate auf die Entwicklung der Partikelmorphologie wurde untersucht.