

# The Reaction of Particulate Zn-ZnO Mixtures with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O for the Production of CO and H<sub>2</sub>

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Weibel, David

**Publication date:**

2016

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010788123>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS ETH NO. 23357

THE REACTION OF PARTICULATE Zn-ZnO MIXTURES  
WITH CO<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub>O FOR THE PRODUCTION OF  
CO AND H<sub>2</sub>

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

DAVID KURT WEIBEL

MSc ETH EST

born on 26.11.1987

citizen of Schüpfen (BE)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Aldo Steinfeld, examiner

Prof. Dr. Javier Pérez-Ramírez, co-examiner

Dr. Zoran R. Jovanovic, co-examiner

2016

## Abstract

Because of the high O<sub>2</sub> looping capacity per unit mass of Zn, the thermochemical Zn/ZnO redox cycle has been considered as a promising path to produce solar fuels. This cycle is initiated by the highly endothermic dissociation of ZnO into a gaseous mixture of Zn and O<sub>2</sub> using concentrated solar radiation as source of heat. Quenching of the product gases yields a solid product known as “solar Zn”, a mixture of Zn and ZnO. The solar Zn is oxidized in H<sub>2</sub>O and/or CO<sub>2</sub> to produce H<sub>2</sub> and/or CO. While the product ZnO is recycled to the solar dissociation step to continue the cycle, the product gases are either directly used as fuel or further processed into liquid fuels.

The solar-to-fuel energy conversion efficiency, the key parameter determining the economic viability of the technology, increases as the conversion of Zn to ZnO in the oxidation step increases. Since the formation of an impervious ZnO scale on the Zn surface prevents pure solid Zn from attaining high conversions in either CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O, past research focused on hard-to-operate reactor concepts utilizing gaseous or liquid Zn as reactant. However, thermogravimetric studies of the oxidation of solar Zn and its surrogate Zn-ZnO blends have revealed a beneficial effect of the presence of ZnO on the reaction, allowing for the complete conversion of Zn at temperatures below the Zn melting point (420°C) within minutes. The oxidation of solid solar Zn to produce fuels is thus considered an attractive alternative to concepts using Zn vapor or liquid Zn as feedstock that allows to perform the reaction in a conventional and scalable gas-solid reactor.

To identify the reaction mechanism that explains the beneficial effect of ZnO the oxidation of blends made of Zn particles diluted with either ZnO or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles was studied thermogravimetrically in CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O atmospheres at 350-400°C. The solid products were analyzed using scanning-electron microscopy, transmission electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It was found that ZnO acts as the site for the oxidation of Zn originating from the vapor phase, thereby serving as a sink for Zn vapor and maintaining the driving force for sustainable Zn sublimation. As this Zn sublimation competes with the growth of an impervious ZnO scale over the surface of the remaining solid Zn, the presence of the ZnO increases the reaction extent according to the magnitude of its surface area. The Zn conversion rate decreased in atmospheres containing CO while the CO<sub>2</sub> concentration had no significant effect on the Zn conversion. A higher oxidation temperature resulted in an increased conversion rate and an increased the maximally attainable Zn conversion.

The kinetics of the reaction of Zn and CO<sub>2</sub> in presence of ZnO were analyzed in detail. Four reaction steps were considered: 1) the direct oxidation of the Zn surface forming the ZnO scale, 2) the sublimation of Zn from the Zn surface, 3) the Zn<sub>(g)</sub> transfer from the Zn surface to the ZnO surface, and 4) the heterogeneous reaction of Zn<sub>(g)</sub> and CO<sub>2(g)</sub> on the ZnO surface. The overall reaction rate was found to be controlled by both reaction steps (3) and (4). The rate-controlling step of the multi-step reaction (4) was identified as the reaction of adsorbed CO<sub>2</sub> and adsorbed Zn (Langmuir-Hinshelwood mechanism) or adsorbed CO<sub>2</sub> and gaseous Zn (Eley-Rideal mechanism). The corresponding reaction rate laws reflect the experimentally observed effects of the CO<sub>2</sub> and CO concentration on the Zn conversion rate well.

Various conventional gas-solid reactor designs were assessed with regard to their applicability for the oxidation of solar Zn in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to produce CO and H<sub>2</sub>. The main assessment criteria included the ability

to handle and uniformly react fine particles, the suitability for solid residence times on the order of minutes, and heat exchange characteristics that allow to dissipate the heat released by the exothermic oxidation reaction. A horizontal mixer reactor design that disperses the particles in the gas phase by means of a mixer and thus creates an intimate gas-solid contact was appraised to meet the criteria best. To evaluate this concept experimentally a lab-scale horizontal mixer reactor was designed, constructed and tested by reacting batches of either solar Zn particles or surrogate Zn-ZnO particle blends in a continuous CO<sub>2</sub> flow at 360-390°C. The concept of reacting solar Zn particles in a mixer reactor was successfully demonstrated. The temporal Zn conversion agreed well with the rates observed in thermogravimetric experiments, indicating the absence of significant mass or heat transfer limitations. A maximum CO production rate per reactor volume of 7.0 kg/m<sup>3</sup>min was attained for a 75 g blend comprising 40 wt% ZnO reacted in 1.3 l<sub>N</sub>/min CO<sub>2</sub> at 390°C. The energy required to power the mixer amounted to 4.4% of the energy content of the product CO. This energy penalty is lower with faster reacting solar Zn and can be further reduced by optimizing the mixer drive system. The particulate nature of the solid product allows for its simple recovery and recycling, in contrast to previously proposed reactor concepts that exploited liquid or gaseous Zn as feedstocks.

## Zusammenfassung

Auf Grund der hohen  $O_2$ -Aufnahmekapazität pro Masseneinheit Zn gilt der thermochemische Zn/ZnO-Redoxzyklus als vielversprechender Prozess für die Herstellung von solaren Treibstoffen. Zuerst wird ZnO in eine Zn- $O_2$ -Gasmischung dissoziiert wobei konzentrierte Solarstrahlung die nötige Prozesswärme für die endotherme Reaktion liefert. Durch das thermische Abschrecken der Gasmischung entsteht „solares Zn“, eine Feststoffmischung bestehend aus Zn und ZnO. Dieses wird mit  $CO_2$  und/oder  $H_2O$  oxidiert um CO und/oder  $H_2$  herzustellen. Durch das Zurückführen des Reaktionsprodukts ZnO in den solaren Prozess wird der Zyklus geschlossen. Die Produktgase entweder direkt als Treibstoffe verwendet oder zu Flüssigtreibstoffen weiterverarbeitet.

Der Wirkungsgrad des Zn/ZnO-Redoxzyklus, der Schlüsselparameter für dessen Wirtschaftlichkeit, steigt mit steigendem Umsatz des Zn zu ZnO im Oxidationsschritt. Weil die Entstehung einer undurchdringbaren ZnO-Passivierungsschicht auf der Zn-Oberfläche einen hohen Umsatz des festen reinen Zn in  $CO_2$  und  $H_2O$  verhindert, wurden bisher schwer realisierbare Reaktorkonzepte für die Oxidation von flüssigem oder gasförmigen Zn erforscht. Thermogravimetrische Untersuchungen der Oxidation von solarem Zn und Zn-ZnO Mischungen offenbarten allerdings einen positiven Effekt des ZnO auf die Reaktion, der es ermöglicht, Zn Partikel bei Temperaturen unterhalb dessen Schmelzpunktes ( $420^\circ C$ ) innerhalb von Minuten vollständig umzusetzen. Die Oxidation von festem solarem Zn ist somit eine interessante Alternative zu den Reaktorkonzepten für flüssiges oder gasförmiges Zn. Im Gegensatz

zu diesen Konzepten ist die Oxidation von festem Zn in einem konventionellen, skalierbaren Reaktor durchführbar.

Um den Reaktionsmechanismus zu ermitteln, welcher für den positiven Effekt des ZnO verantwortlich ist, wurde die Oxidation von Partikelmischungen aus Zn durchsetzt mit ZnO oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels Thermogravimetrie bei 350-400°C in  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Gasatmosphären untersucht. Die festen Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, und energiedispersiver Röntgenspektroskopie charakterisiert. Die ZnO-Oberfläche erwies sich als Reaktionsstelle für die Oxidation von gasförmigem Zn, dadurch verstärkt der ZnO-Zusatz die Sublimation des Zn. Da die Sublimation des Zn die Entstehung der ZnO-Passivierungsschicht auf der Zn-Oberfläche konkurriert, werden so höhere Zn-Umsätze erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in Gasatmosphären mit erhöhter CO-Konzentration ab während die  $\text{CO}_2$ -Konzentration die Reaktion nicht nennenswert beeinflusst. Eine höhere Oxidationstemperatur führte zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit und steigerte den maximal erreichbaren Zn-Umsatz.

Die Kinetik der Reaktion von Zn und  $\text{CO}_2$  in Anwesenheit von ZnO wurde vertieft untersucht. Dabei wurden vier Reaktionsschritte berücksichtigt: (1) die direkte Oxidation der Zn-Oberfläche durch  $\text{CO}_2$  unter Ausbildung einer ZnO-Passivierungsschicht, (2) die Sublimierung des Zn von der Zn-Oberfläche, (3) der  $\text{Zn}_{(\text{g})}$ -Transport von der Zn- zur ZnO-Oberfläche und (4) die heterogene Reaktion von  $\text{Zn}_{(\text{g})}$  und  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  auf der ZnO-Oberfläche. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird durch die beiden Reaktionsschritte (3) und (4) bestimmt. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der mehrstufigen Reaktion (4) wurde die Oberflächenreaktion bestimmt, entweder von adsorbiertem Zn und adsorbiertem  $\text{CO}_2$  (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) oder von adsorbiertem  $\text{CO}_2$  mit  $\text{Zn}_{(\text{g})}$  (Eley-Rideal-Mechanismus). Die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze stimmen mit den experimentell

beobachteten Effekten der CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit überein.

Verschiedene Typen von Gas-Feststoff-Reaktoren wurden auf ihre Eignung für die Oxidation von solarem Zn in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zur Herstellung von CO und H<sub>2</sub> beurteilt. Die Hauptbeurteilungskriterien umfassten die Fähigkeit feine Partikel uniform zu reagieren, die Erreichbarkeit von Reaktionszeiten von mehreren Minuten und Wärmetransporteigenschaften welche die rasche Ableitung der entstehenden Reaktionswärme von den Reaktanten ermöglichen. Ein horizontaler Mischreaktor welcher die solaren Zn-Partikel in der Gasphase dispergiert und so eine gute Durchmischung zwischen den beiden Phasen erreicht wurde als geeignet befunden. Um dieses Reaktorkonzept experimentell zu prüfen, wurde ein Labormischreaktor entworfen, gebaut und anhand der Reaktion von Chargen von solaren Zn-Partikeln und Zn-ZnO-Partikelmischungen in einem kontinuierlichem CO<sub>2</sub>-Durchfluss bei 360-390°C getestet. Das Konzept der Oxidation von solarem Zn in einem Mischreaktor wurde erfolgreich demonstriert. Die gute Übereinstimmung des gemessenen zeitlichen Zn-Umsatzes mit den thermogravimetrisch bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten weist darauf hin, dass im Reaktor die Reaktionsrate nicht durch Massen- oder Wärmetransfer limitiert ist. Eine maximale CO-Produktionsrate pro Reaktorvolumen von 7.0 kg/m<sup>3</sup>min wurde während der Reaktion einer 75 g schweren Zn-ZnO-Mischung, die 40 wt% ZnO enthielt, in 1.3 l<sub>N</sub>/min CO<sub>2</sub> bei 390°C gemessen. Der Energieverbrauch des Mischerantriebs entsprach 4.4% des Energiegehalts des hergestellten CO. Das produzierte ZnO kann problemlos zurückgewonnen und rezykliert werden.