

DISS. ETH NO. 23336

HIGH-TEMPERATURE THERMOCHEMICAL STORAGE REACTOR  
CONCEPTS AND THEIR INTEGRATION INTO CONCENTRATED  
SOLAR POWER PLANTS

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

presented by

STEFAN STRÖHLE  
MSc ETH ME  
born on 20.09.1985  
citizen of Untervaz (GR)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Aldo Steinfeld, examiner  
Dr. Andreas Haselbacher, co-examiner  
Dr. Antje Wörner, co-examiner

2016

## Abstract

Thermochemical storage of high-temperature (450–1000 °C) thermal energy can be applied to concentrated solar power systems to ensure round-the-clock electricity dispatchability. Reversible, non-catalytic gas–solid reactions are used to convert thermal into chemical energy during endothermic charging and *vice versa* during exothermic discharging. This thesis investigates reactor concepts and analyzes their impacts on the performance of concentrated solar power plants by using  $6 \text{Mn}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 4 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  as the model reaction and air as the heat transfer fluid.

A packed- and a fluidized-bed reactor with direct contacting of the heat transfer fluid and the solid reactants are simulated based on idealized contacting patterns and empirical reduction/oxidation rate laws. It is shown how the characteristic gas-solid contacting patterns and the resulting spatial temperature distributions in the reactors influence (1) the integration of the storage into a concentrated solar power plant and (2) the performance of the power plant. Considering computed heat transfer fluid outflow temperatures and the operating requirements by the power block and the solar field, the preferred integration into the power plant is identified to be parallel for the packed bed and serial for the fluidized bed. A more detailed comparison of these two plant configurations shows that a parallel integration of a well-designed storage is advantageous due to the increased power block inlet temperatures and the absence of limitations on the attainable duration of discharging. Furthermore, combining thermochemical and sensible energy storage in one storage unit is beneficial for the parallel integration of a batch-type storage because it merges increased volumetric and gravimetric energy storage densities provided by the thermochemical section with reduced outflow temperatures during charging provided by a low-cost sensible section. To increase the volumetric and gravimetric energy storage densities, the sensible heat storage section could be replaced with a cascade of thermochemical and/or latent heat storage materials operating at lower temperatures. Compared to batch reactors, continuous reactors with counter-current flow patterns of the

heat transfer fluid and the solid reactants have the potential to further increase the volumetric and gravimetric energy storage densities. However, the operation of continuous reactors may introduce additional challenges such as the transport of the hot solids, the mechanical stresses on the solids, and the stabilization of the outflow temperatures of both fluid and solid phases.

Finally, a novel concept of thermal energy storage is proposed for controlling the outflow temperature of the heat transfer fluid during discharging. The concept is based on a combination of a thermochemical and a sensible heat storage section that are placed in series with respect to the flow direction of the heat transfer fluid. The thermochemical storage section, located at the hot end of the storage, is comprised of a tube bundle that physically separates the solid reactants from the heat transfer fluid. The pressure of the gas reactant in the tubes is adjusted using an external compression unit. As a result, the equilibrium temperature of the reaction can be adjusted to reach the rate and temperature of the oxidation that allow the heat transfer fluid passing the tube bundle to be heated to the desired temperature. Transient simulations of the combined storage confirm that the heat transfer fluid can be heated to a constant outflow temperature during discharging that is equal to or higher than the inflow temperature during charging. The calculated cycle efficiency of the combined storage accounts for the parasitic losses introduced by the adjustment of the gas reactant pressure and is compared with the cycle efficiency of a sensible storage that is operated under equivalent conditions.

# Zusammenfassung

Thermochemische Hochtemperatur-Wärmespeicher (450–1000 °C) bieten die Möglichkeit zur flexiblen Stromproduktion in thermischen Solarkraftwerken. Reversible, nicht-katalytische Gas/Feststoff-Reaktionen ermöglichen die Umwandlung von thermischer zu chemischer Energie während dem endothermen Laden und die umgekehrte Umwandlung während dem exothermen Entladen. Diese Arbeit widmet sich der Untersuchung verschiedener Reaktorkonzepte für die thermochemische Wärmespeicherung und analysiert deren Einfluss auf die Leistungsmerkmale eines thermischen Solarkraftwerkes. Als Basis für die Untersuchungen dienen das Reaktionssystem  $6 \text{Mn}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 4 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$  als Speichermedium und Luft als Wärmeübertragungsmedium.

Mithilfe eines empirischen Reaktionsmodells und vereinfachter numerischer Strömungssimulationen eines Festbettes und eines fluidisierten Bettes werden die Auswirkungen der Durchmischung der Feststoffphase auf (1) die Integration des Speichers in das thermische Solarkraftwerk und (2) das Verhalten des thermischen Solarkraftwerks untersucht. Aufgrund der berechneten Austrittstemperaturen des Wärmeübertragungsmediums und den Anforderungen sowohl der Turbine als auch des Solarkonzentrators sollte das Festbett vorzugsweise in paralleler Anordnung, und das fluidisierte Bett in serieller Anordnung zur Turbine in das Kraftwerk integriert werden. Eine genauere Betrachtung dieser beiden Kraftwerkkonfigurationen führt zum Vorschein, dass die parallele Integration eines entsprechend ausgelegten Speichers vorteilhaft ist, da dadurch beim Eintritt in die Turbine höhere Temperaturen erreicht werden und die Dauer des Entladens nicht eingeschränkt wird. Darüber hinaus ist es für die parallele Integration eines diskontinuierlichen Speichers vorteilhaft den thermochemischen Speicher mit einem sensiblen Wärmespeicher zu kombinieren, da dies den Vorteil der erhöhten Speicherdichte eines thermochemischen Speichers mit dem Abkühlen des Wärmeübertragungsmediums im vergleichsweise kostengünstigen sensiblen Wärmespeichermedium vereinigt. Um die Energiespeicherdichte zusätzlich zu erhöhen, könnte der sensible Wärmespeicher mit weiteren, bei tieferen

Temperaturen betriebenen thermochemischen und/oder Latentwärmespeichern ersetzt werden. Im Vergleich zu diskontinuierlichen Reaktoren bieten kontinuierliche Reaktoren mit entgegengesetzter Strömung des Wärmeübertragungsmediums und der Feststoffe das Potenzial für höhere Energiespeicherdichten. Allerdings führt der Betrieb kontinuierlicher Reaktoren mutmasslich zu zusätzlichen Komplikationen wie zum Beispiel die Bewegung und mechanische Belastung der Festkörperreaktanden und der Erhalt der gewünschten Austrittstemperaturen der beiden Phasen.

Letztendlich wird eine neues Konzept zur thermischen Wärmespeicherung vorgestellt welches die Regulierung der Austrittstemperatur des Wärmeübertragungsmediums während dem Entladen erlaubt. Das Konzept basiert auf der Kombination eines thermochemischen und eines sensiblen Wärmespeichers, welche entlang der Strömungsrichtung des Wärmeübertragungsmediums seriell angeordnet werden. Der thermochemische Wärmespeicher befindet sich am heissen Ende des Speichers und besteht aus einem Rohrbündel welches die Reaktanden räumlich vom Wärmeübertragungsmedium trennt. Durch eine externe Kompressionsanlage kann der Druck des gasförmigen Reaktanden in den Röhren reguliert werden. Dies erlaubt die Anpassung der Gleichgewichtstemperatur des Reaktionssystems, wodurch die Oxidation bei der erforderlichen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt werden kann um das vorbeiströmende Wärmeübertragungsmedium auf die gewünschte Temperatur zu erhitzen. Instationäre Simulationen des kombinierten Speichers bestätigen, dass das Wärmeübertragungsmedium während dem Entladen auf eine konstante Austrittstemperatur erhitzt werden kann, welche gleich hoch oder höher als die Eintrittstemperatur während dem Laden sein kann. Die Effizienz des kombinierten Speichers, welche die mechanische Arbeit zur Regulierung des Drucks im Rohrbündel berücksichtigt, wird mit der Effizienz eines sensiblen Speichers verglichen welcher unter equivalenten Bedingungen betrieben wird.