



CHARVIN Patrice
Thèse BDI CEA/CNRS
2004 - 2007



Production d'hydrogène par cycles thermochimiques de dissociation de l'eau couplés à une source d'énergie solaire

Dirigée par : Gilles FLAMANT
Pierre NEVEU
Encadrée par : Stéphane ABANADES
Florent LEMORT



Plan de la présentation

I- Généralités

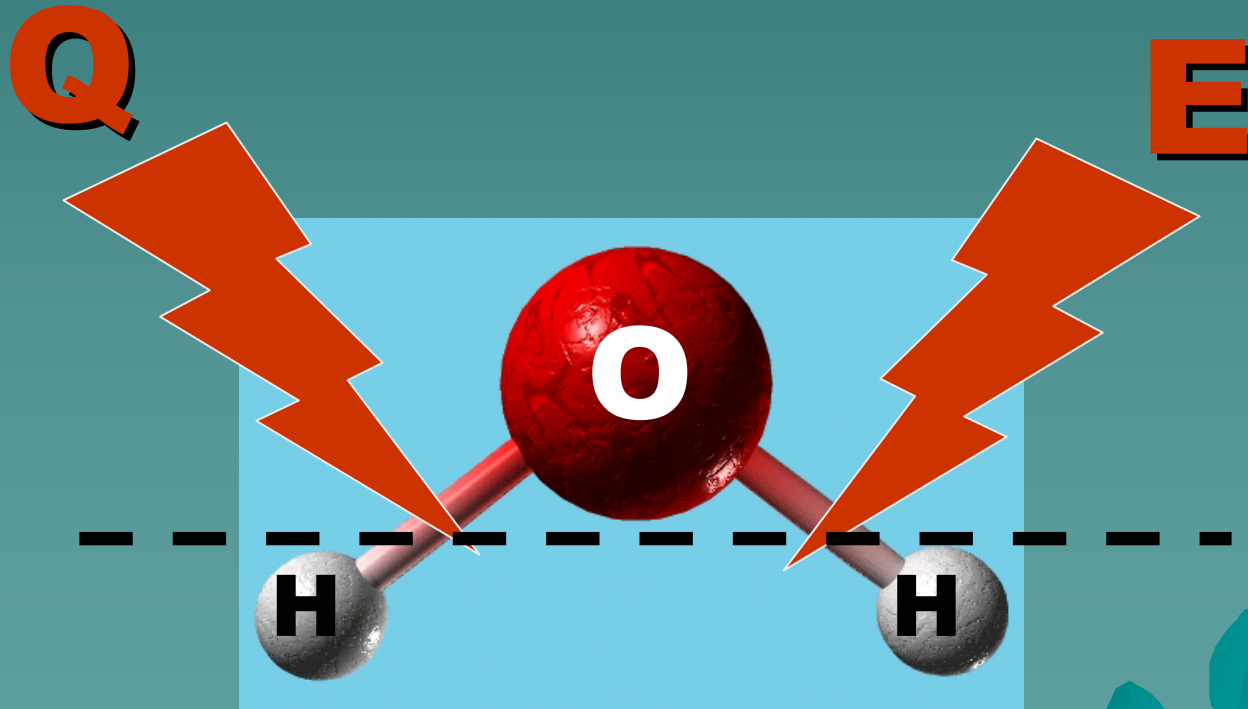
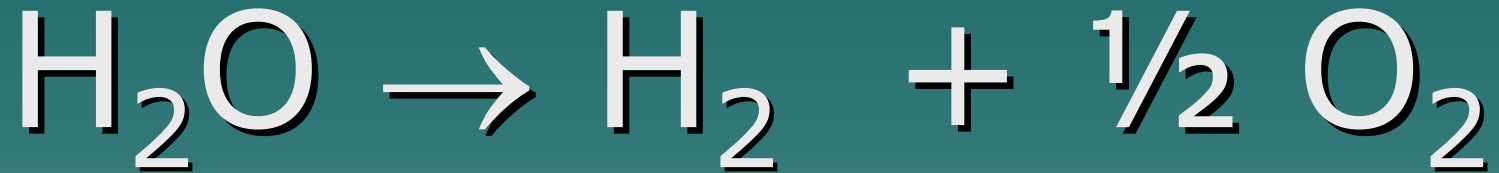
- Cycles thermochimiques
- Énergie solaire concentrée
- État de l'art

II- Travaux de thèse

- Sélection des cycles prometteurs
- Analyse exergétique
- Dispositifs expérimentaux
- Résultats expérimentaux

Conclusion et travaux futurs

Thermolyse / électrolyse directe



Thermolyse directe



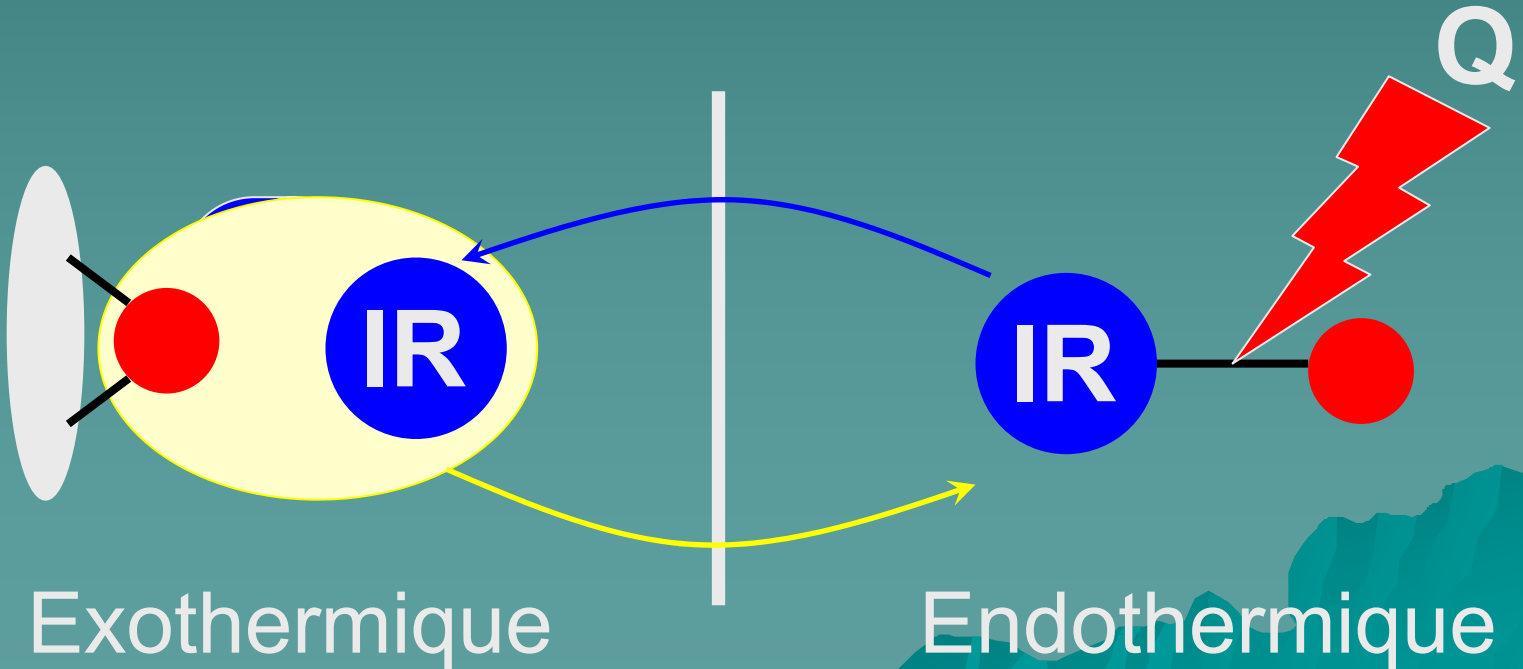
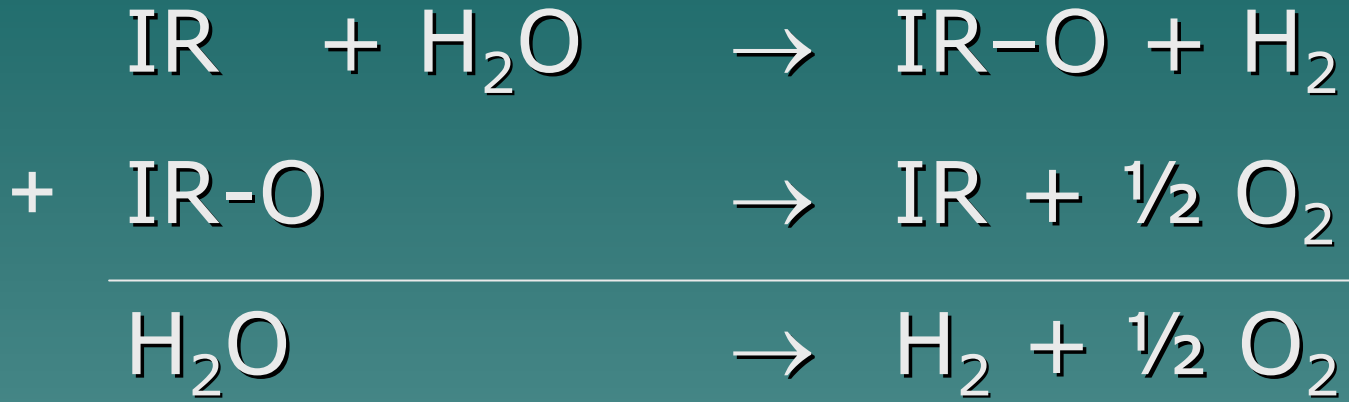
- Réaction à très haute température : >2500K

Source énergie disponible ?

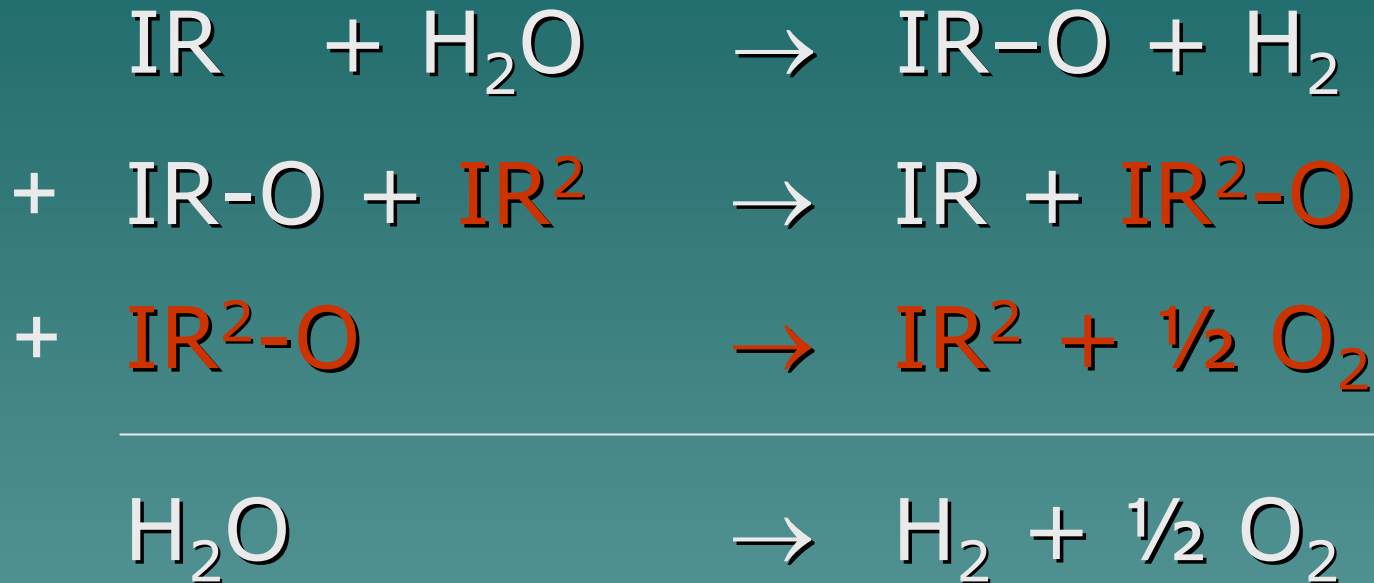
Matériaux résistants ?

- Problème de séparation des gaz produits (recombinaison)

Cycles thermo-chimiques



Cycles thermo-chimiques

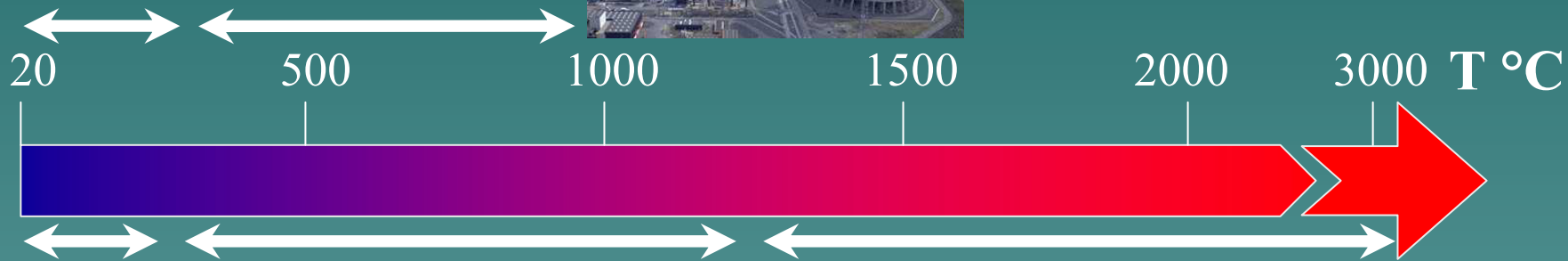


- La température maximale du cycle décroît
- Le procédé se complexifie avec une réaction et des séparations supplémentaires

Énergie solaire concentrée

Géothermie
et Biomasse

Nucléaire
(HTR-VHTR)



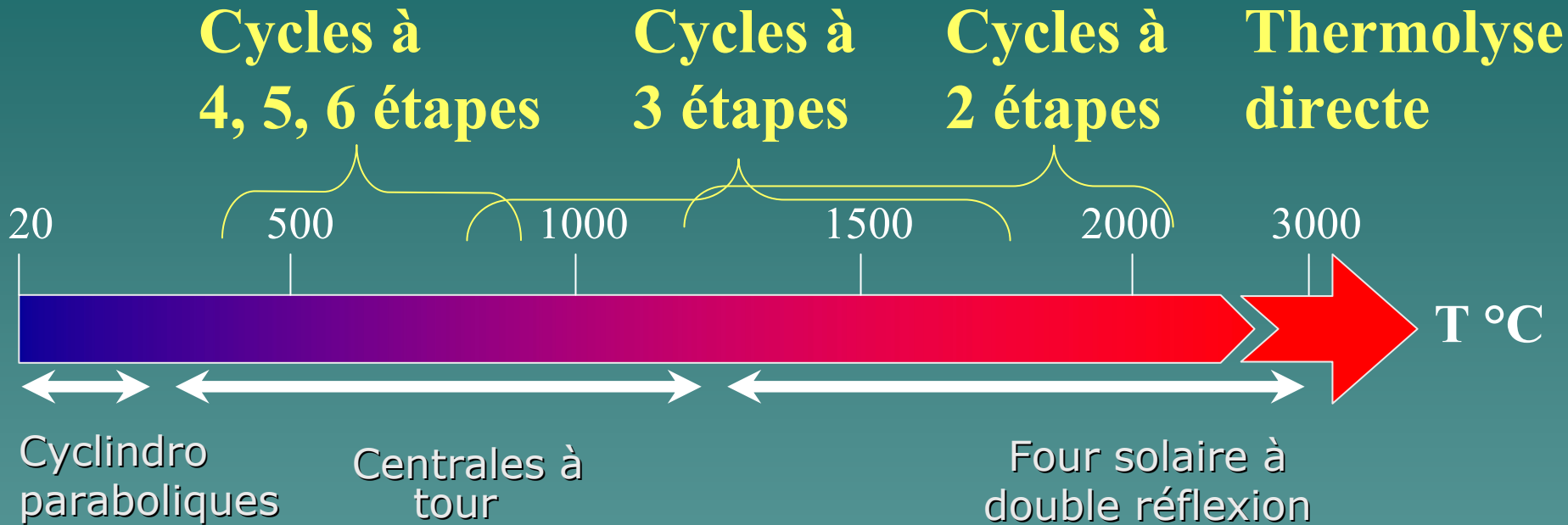
Cylindro
paraboliques

Centrales à
tour

Four solaire à
double réflexion



Énergie solaire concentrée

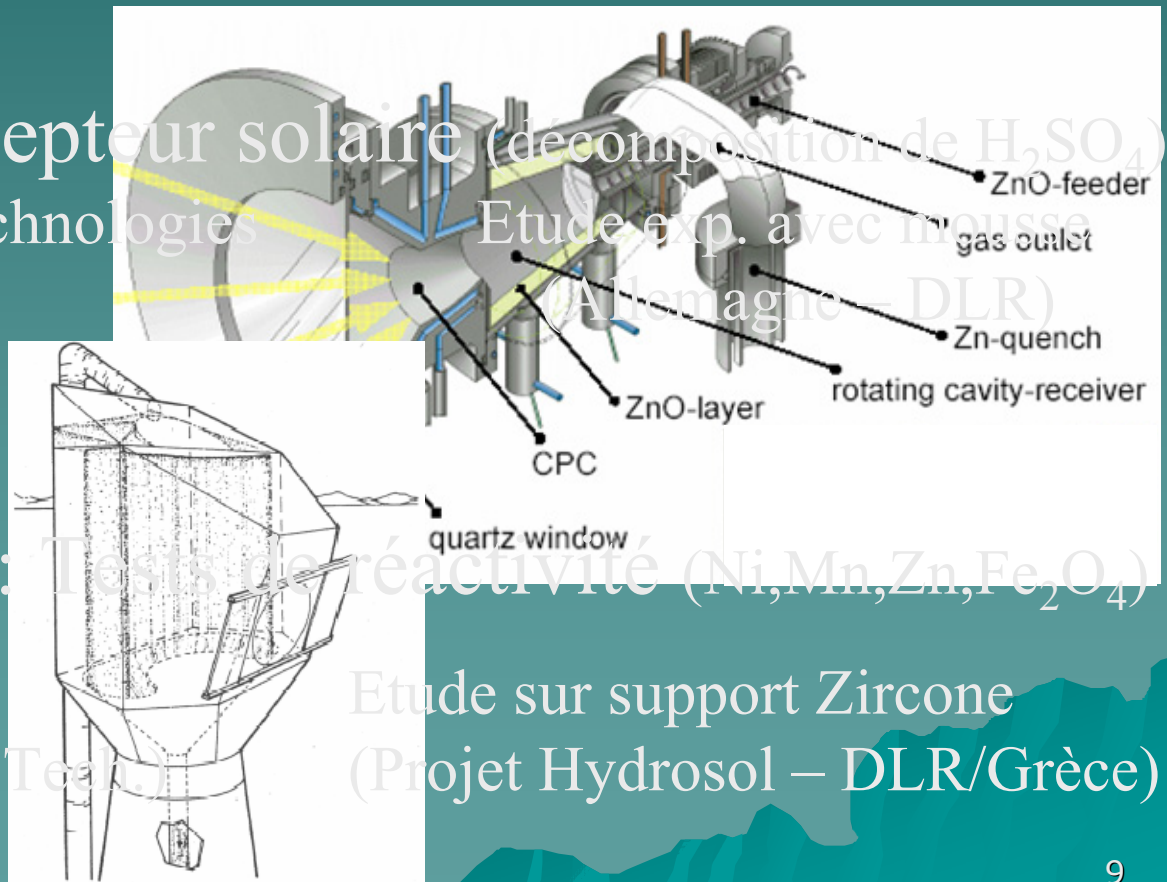
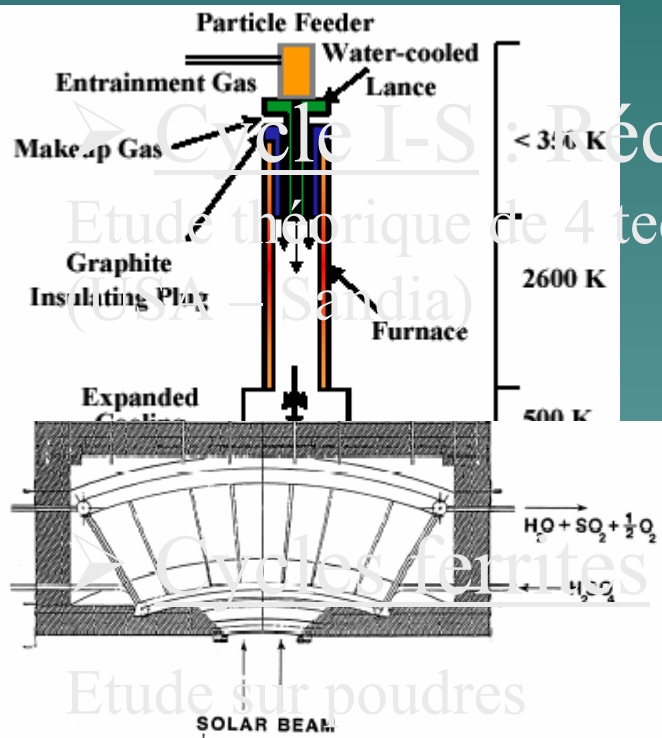


État de l'art (1)

➤ Cycle ZnO/Zn : 2 concepts de réacteur

Réacteur tubulaire à chute
(USA - U. Colorado)

Réacteur volumétrique
(Suisse – PSI)



Etude sur poudres
(Japon – Tokyo Inst. of Tech.)

Etude sur support Zircane
(Projet Hydrosol – DLR/Grèce)

État de l'art (2)

Projets:



HYDROSOL: Réacteur catalytique monolithique pour la production d'hydrogène par dissociation solaire de l'eau (DLR (All), CERTH/CPERI (Gr))



DOE: Sélection de cycles thermochimiques (ZnO/Zn, Mn_2O_3/MnO , IS, ferrites) et conception de procédés (GA, UNVL, NREL/UC, Sandia)

Projets en cours d'élaboration:

IPHE: Production d'hydrogène par cycles thermochimiques à haute température par voie solaire (DOE-USA, DLR, PROMES, PSI, ETHZ, CIEMAT, WIS)

ANR: présentation d'un projet PAN-H par PROMES

Sélection des cycles

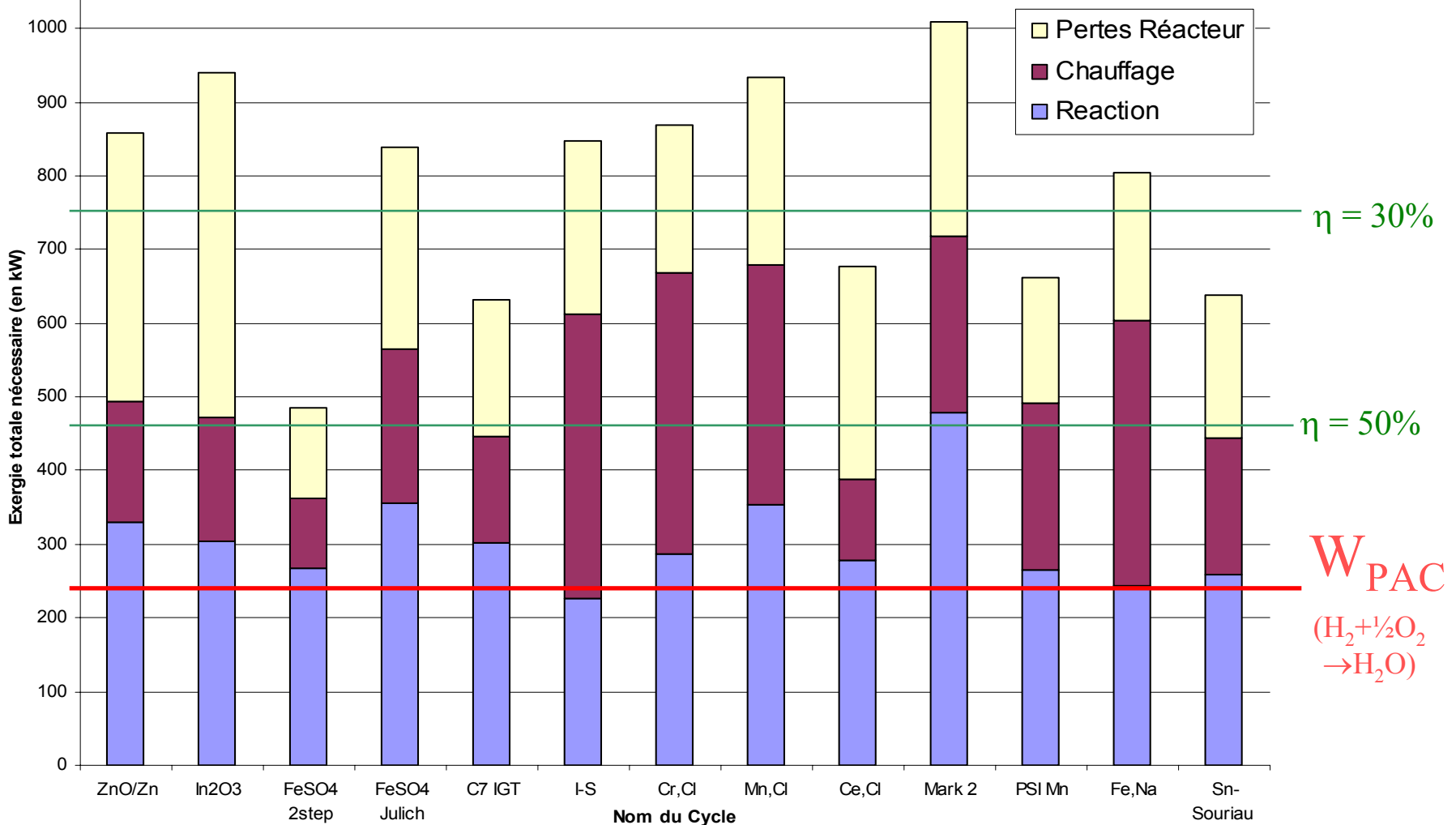
Critères de sélection:

- Complexité du procédé (Nombre d'éléments, nombre de réactions et d'étapes de séparation)
- Critère thermodynamique et exergétique (rendements)
- Critère cinétique (faisabilité, cinétique et avancement des réactions)
- Toxicité, Corrosion, Passivation des solides, séparation des produits...

⇒ **30 cycles retenus**

Analyse exergetique (cycle entier)

Exergie Totale nécessaire pour un réacteur solaire (C = 5000)



Cycles étudiés

- ◆ *Cycles oxydes en deux étapes:*

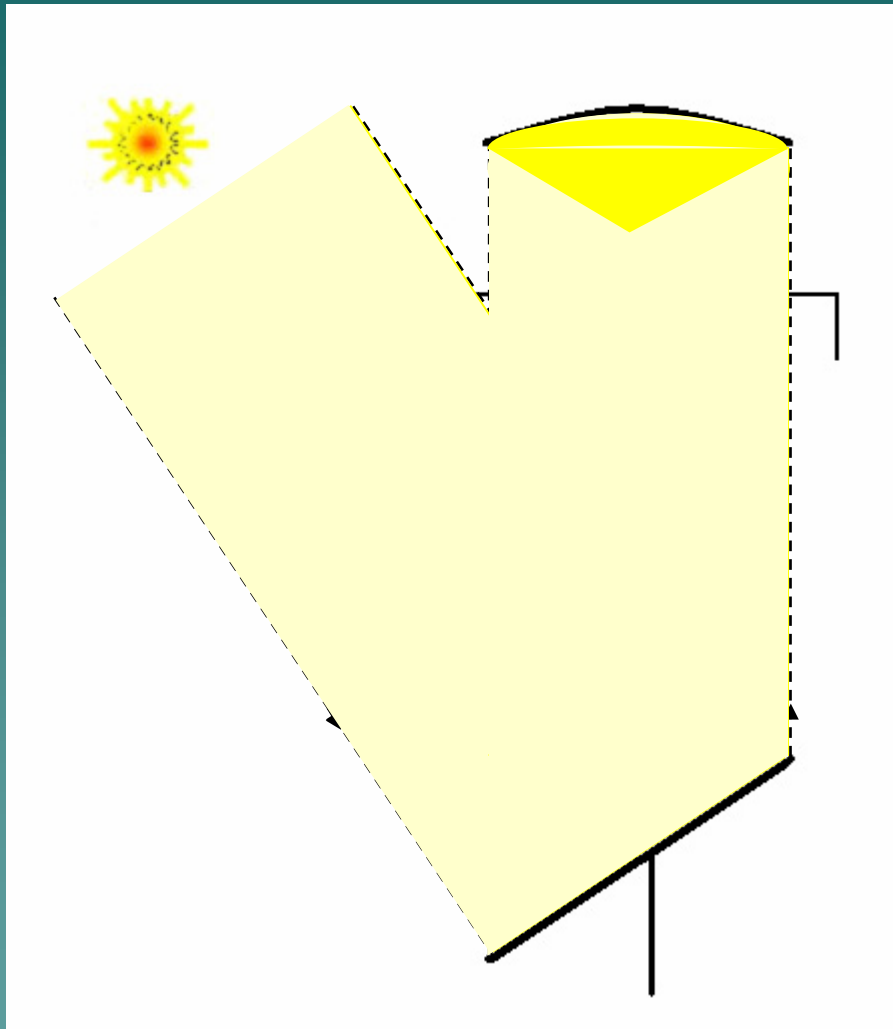
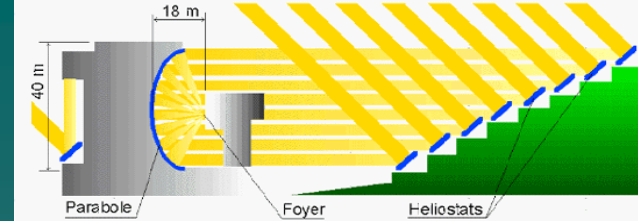


- ◆ *Cycles oxydes en trois étapes:*



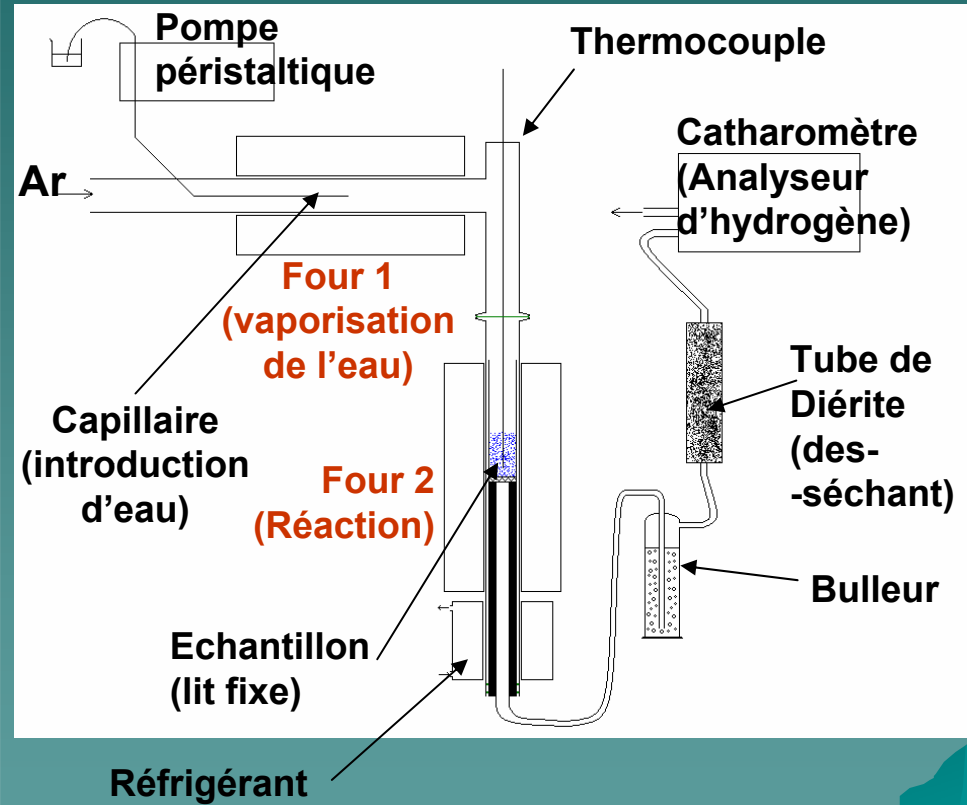
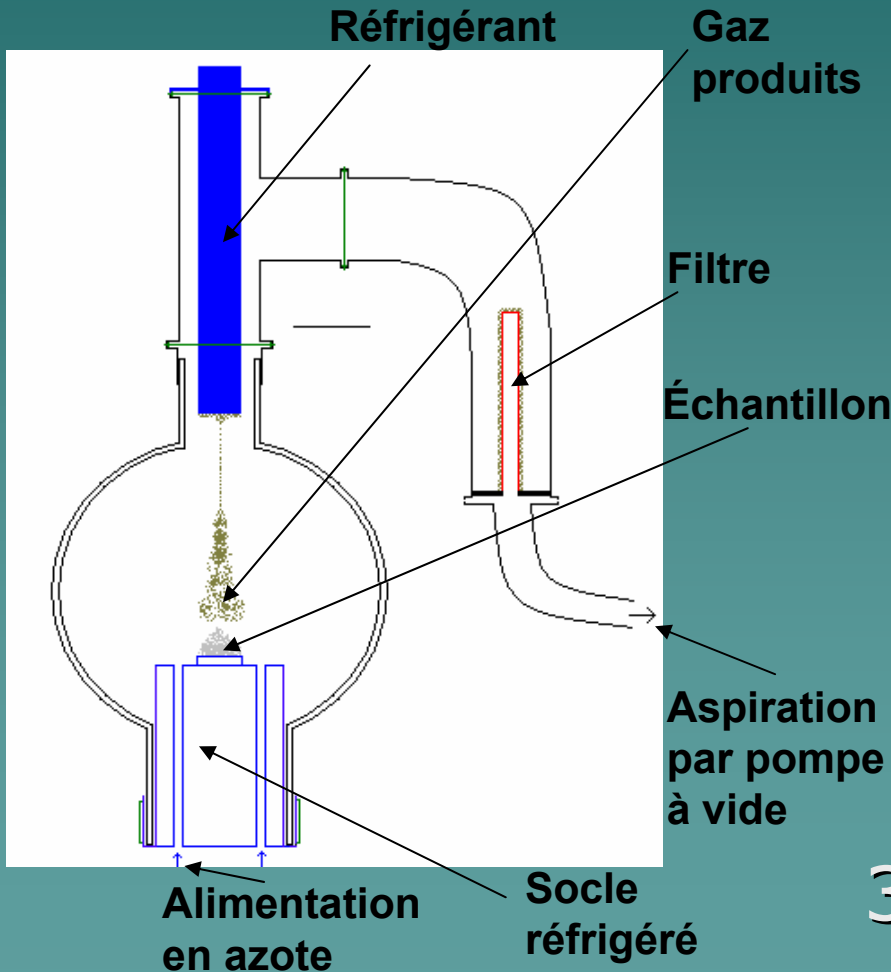
Avec M = Fe, Mn, Co, Sn, In, Ga, Ce, Nb,
Fe+M' (ferrites), Ce+M' (cerites)

Fours solaires



Température maximale au foyer : 3000°C

Dispositifs expérimentaux

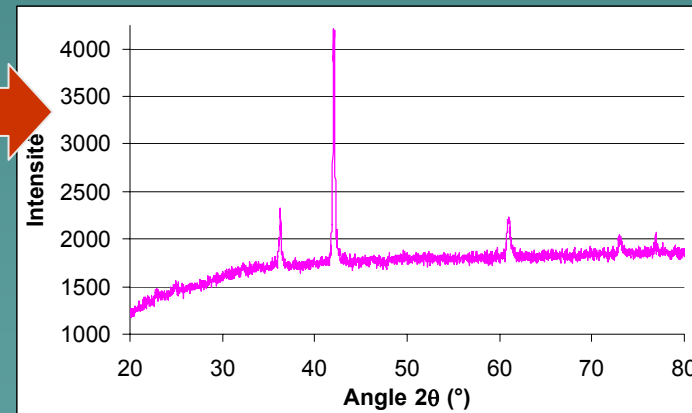
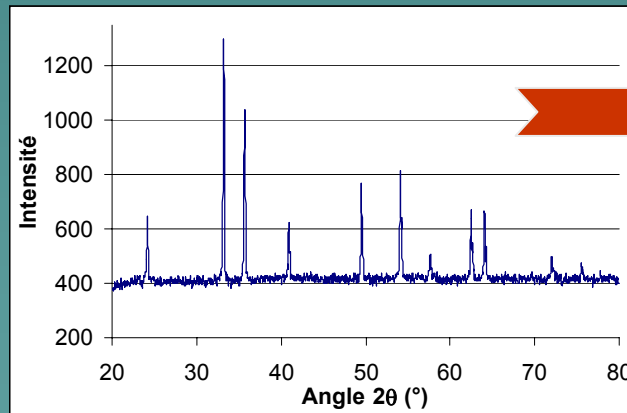


Résultats expérimentaux Hte T.

Réduction complète de la plupart des composés testés

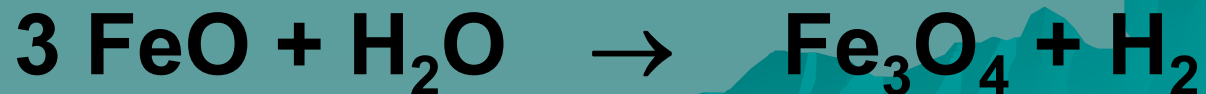
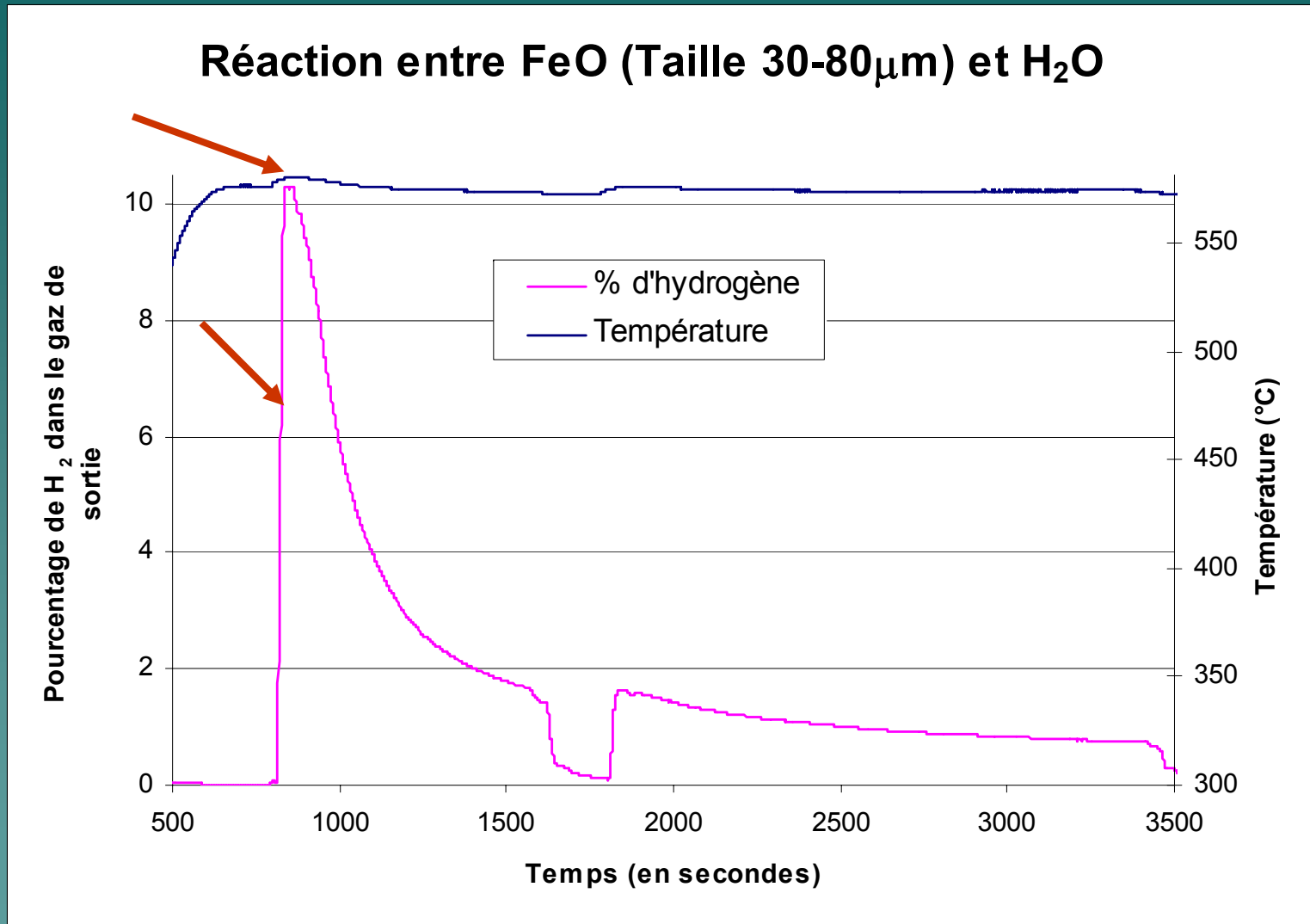
Réactifs	Produits	Rendement	Observations
Co ₃ O ₄	CoO	100%	sous air
MnO ₂	MnO	100%	sous N ₂
Fe ₂ O ₃	FeO	100%	sous N ₂
Nb ₂ O ₅	NbO ₂	0%	Vaporisation du réactif
SnO ₂	SnO	70%	Recombinaison limitée
In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃	In + In ₂ O ₃ , Ga ₂ O	0%	Recombinaison rapide
CoSO ₄ , ZnSO ₄	CoO, ZnO	100%	sous air
MnSO ₄ , FeSO ₄ , NiSO ₄	MnO, FeO, NiO	100%	sous N ₂

Diffraction RX:
Réduction de
Fe₂O₃ en FeO

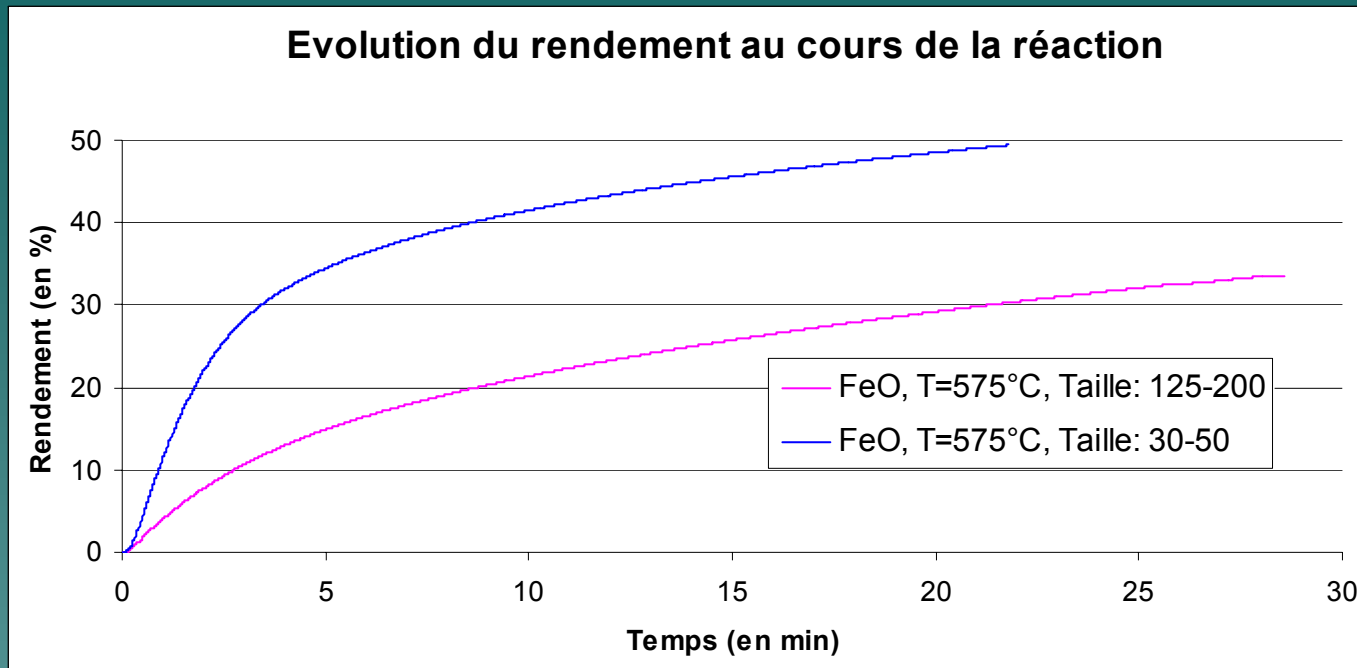


Thermobalance : Cinétiques de réduction + analyse quantitative

Résultats expérimentaux BT (1)

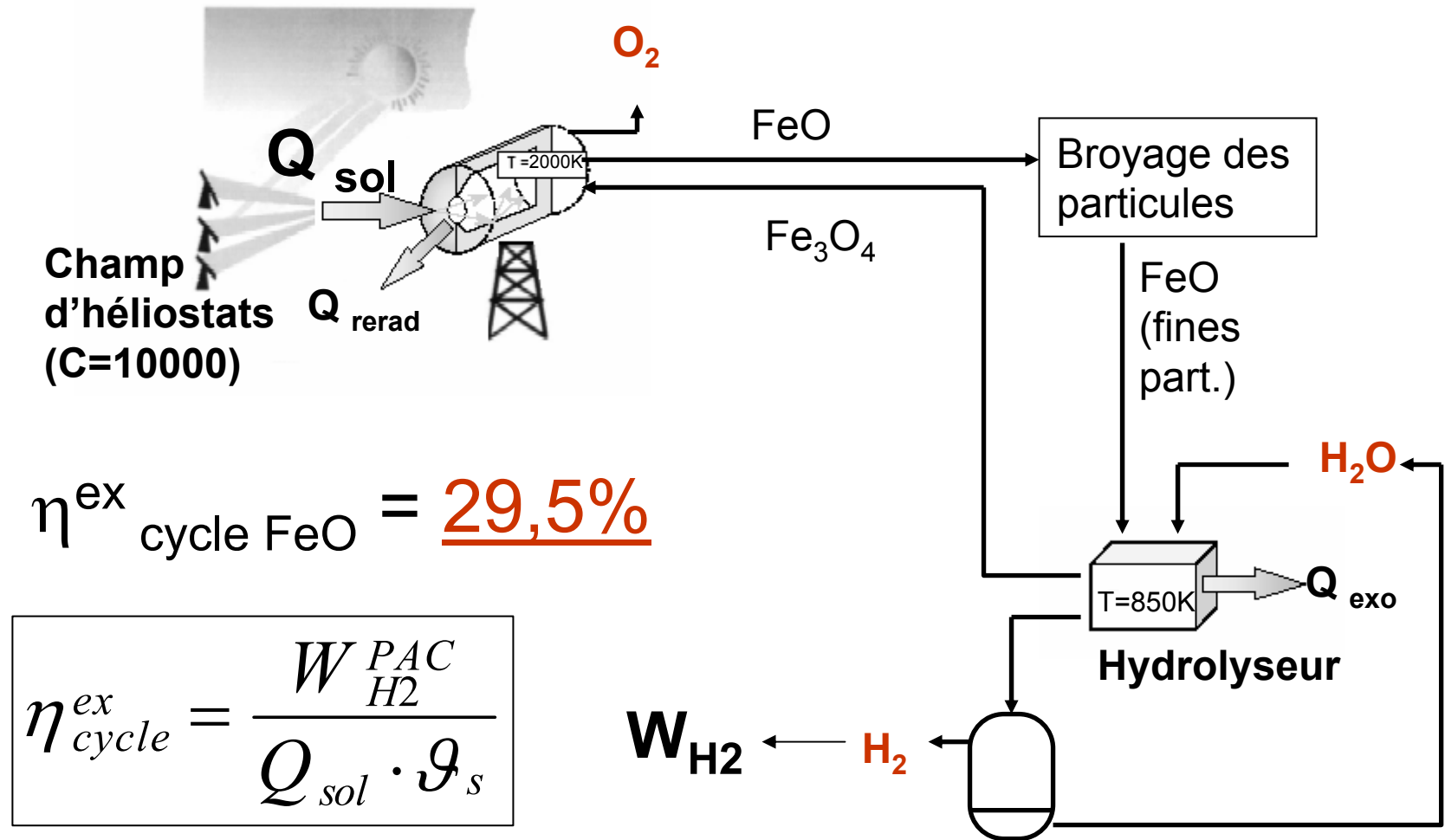


Résultats expérimentaux BT (2)



Réactif	FeO	FeO	Ce ₂ Ti ₂ O ₇
Intermédiaire	H ₂ O	NaOH	NaOH
Taille de particules (μm)	30-50	30-50	-
Température (K)	850	600	900
Temps de réaction (min)	30	15	10
Rendement	54%	30%	80%
H ₂ produit/g d'intermédiaire	2,5 mmol/g	2,1 mmol/g	1,6 mmol/g
Vol. H ₂ produit/g d'intermédiaire	56mL	47mL	36mL

Réflexions sur le procédé



Conclusion / travaux futurs

- ✓ Sélection de 30 cycles prometteurs
- ✓ Développement d'une méthode d'analyse exergétique
- ✓ Faisabilité de plusieurs cycles démontrée expérimentalement
- **Étude des systèmes oxydes non volatils et volatils**
- **Conception et test de différents réacteurs solaires**
- **Modélisation dynamique du réacteur puis du procédé**
- **Étude technico-économique (coût de H₂)**

Production scientifique

Publications:

- ◆ Stéphane Abanades, Patrice Charvin, Gilles Flamant, Pierre Neveu, Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production with concentrated solar energy, *Energy*, *In press*.
- ◆ F. Lemort, C. Lafon, M. Romnicianu, P. Charvin, Technological and chemical assessment of various thermochemical cycles: from the UT3 cycle up to two steps iron oxide cycle, *Submitted to Int. J. of Hydrogen*.
- ◆ P. Charvin, S. Abanades, G. Flamant, F. Lemort, Two-step water-splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production, *Submitted to Energy*.

Communications:

- ◆ Abanades S., Charvin P., Flamant G., Neveu P., Gomri R., Production d'hydrogène par cycles thermochimiques de dissociation de l'eau: Sélection des cycles prometteurs couplés à une source d'énergie solaire, Poster, *Congrès Société Française de Génie des Procédés*, Toulouse, 20-22 Septembre 2005.
- ◆ P. Charvin, S. Abanades, G. Flamant, P. Neveu, F. Lemort, Hydrogen production from water-splitting with thermochemical cycles using concentrated solar energy: A screening of high potential cycles, Poster, *2nd European Hydrogen Energy Conference*, Saragosse, 22-25 Novembre 2005.
- ◆ P. Charvin, S. Abanades, F. Lemort, G. Flamant, Experimental evaluation of promising solar thermochemical cycles for hydrogen production, Oral, *13th international Symposium of SolarPACES*, Seville, 20-23 Juin 2006
- ◆ P. Charvin, S. Abanades, G. Flamant, P. Neveu, F. Lemort, Screening and testing of solar thermochemical water-splitting cycles for hydrogen production, Oral, *16th World Hydrogen Energy Congress*, Lyon, 13-16 Juin 2006

Questions

