

Thermochimie et combustibles solaires

LABORATOIRE
PROCÉDÉS, MATÉRIAUX
et ENERGIE SOLAIRE

UPR 8521 du CNRS,
conventionnée avec
l'université de Perpignan

PROCESSES, MATERIALS
and SOLAR ENERGY
LABORATORY



Master ER&S
2015
Université
Mohammed V

**FLAMANT
Gilles**

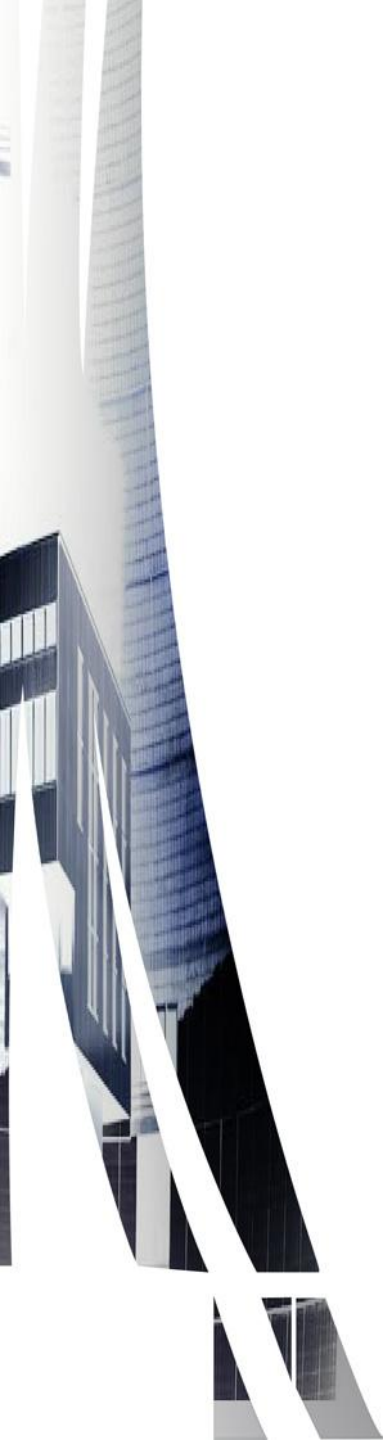
Directeur
PROMES-CNRS

Gilles.flamant@promes.cnrs.fr



Sommaire

- Définition / introduction
- Les voies vers les combustibles solaires de synthèse
- Les réactions chimiques
- L'hydrogène
- Le reformage
- La pyrogazéification
- Les cycles thermochimiques





Définition

- Transformation de la chaleur solaire en énergie chimique (stockée dans les liaisons chimiques)
- Les combustibles solaires sont des composés chimiques produits par thermochimie solaire qui peuvent être utilisés comme vecteur énergétique
- La thermochimie solaire est plus large, elle permet de produire des combustibles mais également des composés intermédiaires et des matériaux, de valoriser des sous-produits et déchets ...



Exemples combustibles

- **Gaz:**

Hydrogène H_2 , Méthane CH_4 , monoxide de carbone CO and Syngas (mélange H_2 et CO)

- **Liquides:**

Méthanol CH_3OH , Hydrocarbures synthétiques
-CH₂-

- **Solides:**

Metaux produits par réduction solaire



Exemples vecteurs chimiques

- **Gaz:**

Hydrogène H_2

Méthane CH_4

- **Liquides:**

Méthanol CH_3OH

Hydrocarbures synthétiques $-CH_2-$

- **Solides:**

Aluminium, magnésium



Exemples réactions endothermiques

Réactions à haute température: 900°C – 1500°C

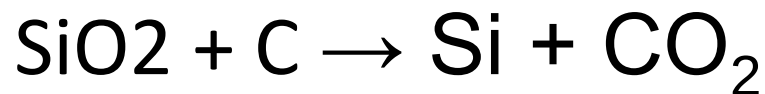
- **Décarbonatation :**



- **Fusion :**

Solide $\rightarrow$ liquide

- **Réduction :**





3 voies vers les combustibles solaires (cas H_2)

➤ Tout solaire (décomposition de l'eau)

La source d'énergie est le soleil et la source d'hydrogène est l'eau

➤ Tout renouvelables (solaire + biomasse)

La source d'énergie est le soleil et la source d'hydrogène et de carbone sont la biomasse (C, H, O) et l'eau. Le CO_2 produit est neutre. Le contenu énergétique des produits est augmenté par l'énergie solaire

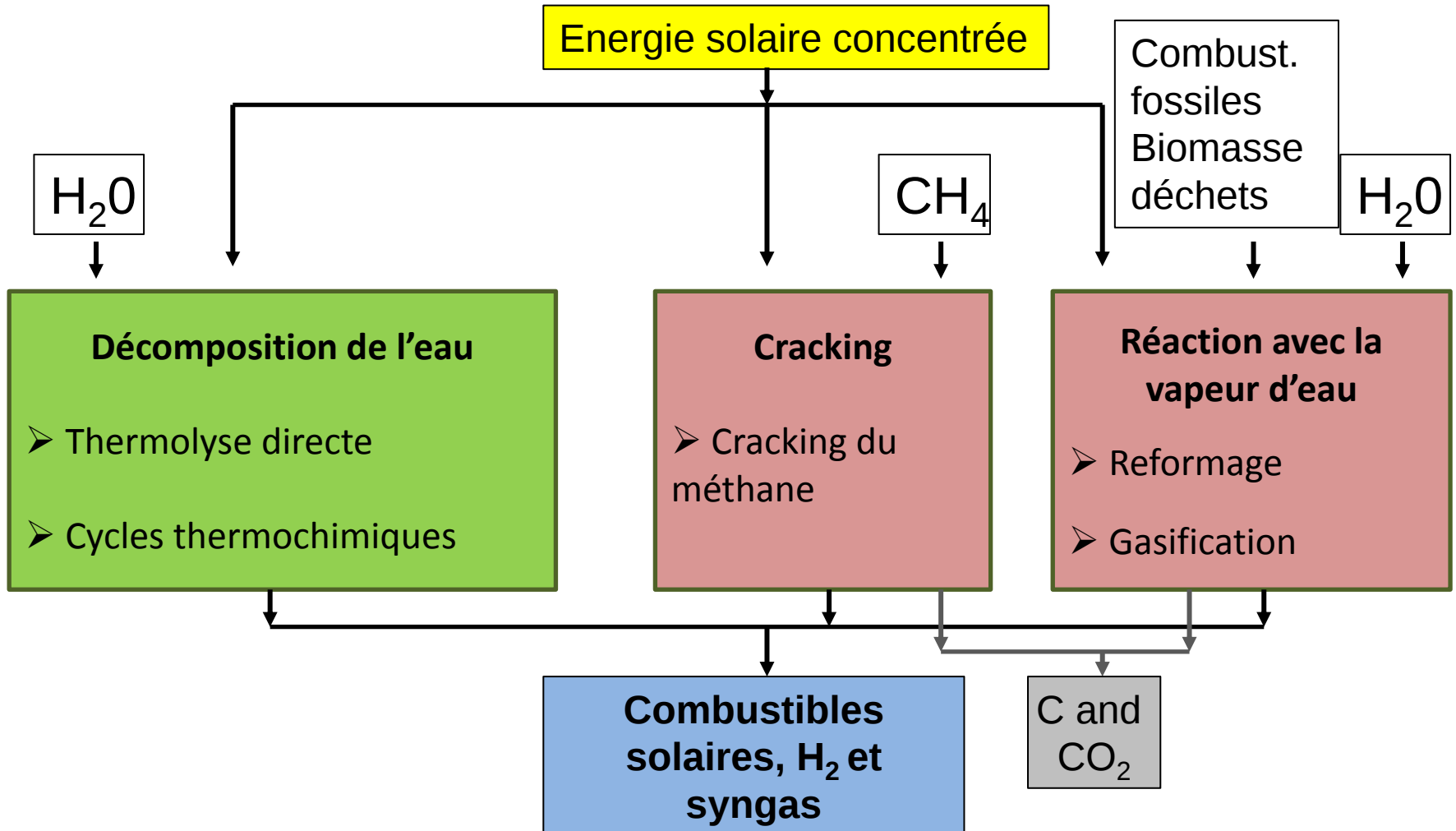
➤ Hybride (solar + combustibles fossiles)

La source d'énergie est le soleil et la source d'hydrogène et de carbone sont les hydrocarbures (C, H, O, N, S) et l'eau. Le CO_2 produit par mole de H_2 est réduit et le contenu énergétique des produits est augmenté par l'énergie solaire

Voies vers les combustibles solaires



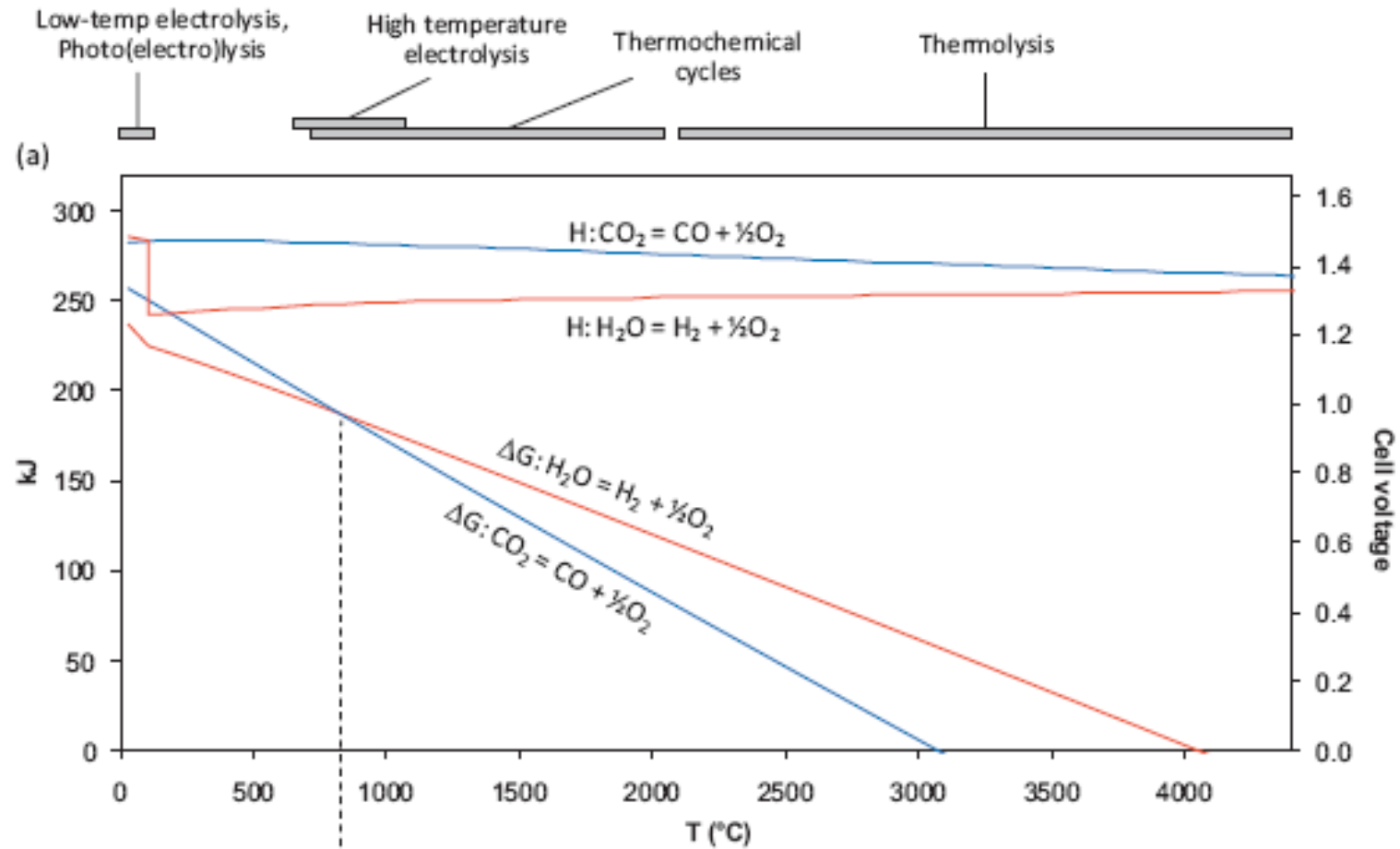
Energie solaire concentrée



Voies vers les combustibles solaires

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 0 \text{ at } T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$





Voies vers les combustibles solaires

Un critère pour évaluer les voies « tout renouvelables » (pyrogénéification de la biomasse p.e.) et « hybrides » (réformage p.e.):

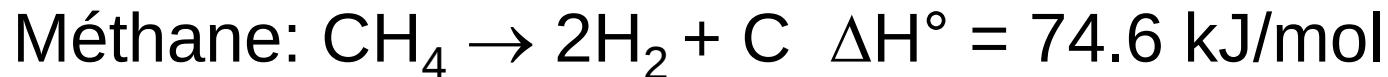
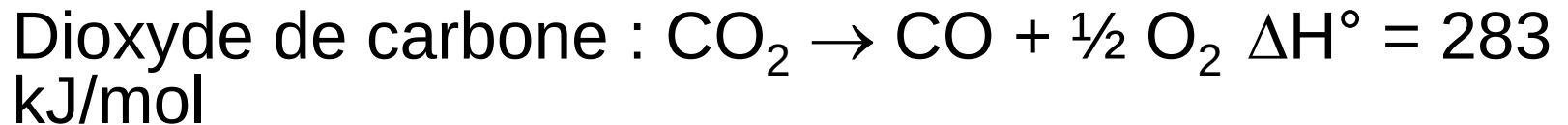
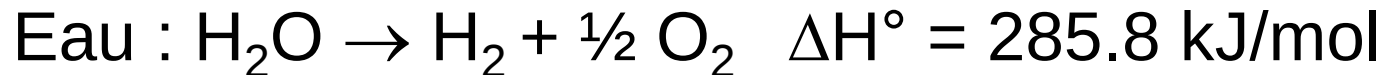
Le facteur d'amélioration énergétique (FAE, *upgrading factor*) = fraction d'énergie solaire stockée dans les produits par rapport à leur valeur énergétique initiale,

$$\text{FAE} = (\text{PCI produits}) / (\text{PCI réactifs})$$



Réactions chimiques

- Cracking thermique



Il faut 4 fois moins d'énergie pour décomposer le méthane que l'eau



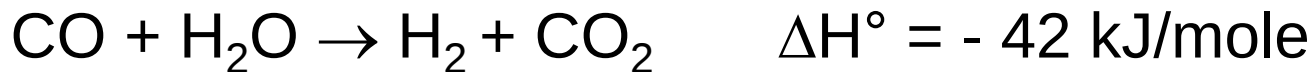
Réactions chimiques (gaz)

- Reactions avec la vapeur et le CO₂

Reformage du méthane à la vapeur (SMR):



Conversion du monoxyde de carbone (WGS):



Reformage du méthane avec le CO₂ (« sec »)





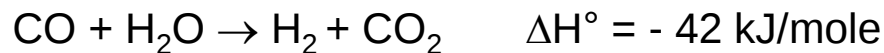
Réactions chimiques (solide-gaz)

- Réactions avec la vapeur et le CO_2

Gazéification du charbon:



Combinée généralement avec:



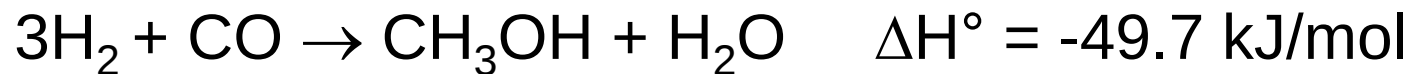
Cycles thermochimiques de décomposition de l'eau
(Exemple)



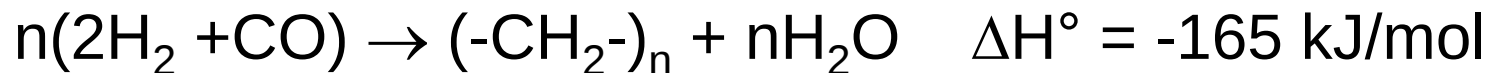


Réactions chimiques (conversion en vecteurs liquides)

- Syngas en méthanol



- Syngas en essence





Réactions chimiques (conversion en vecteurs gazeux)

- Syngas en méthane (méthanation)





L'hydrogène, intermédiaire incontournable

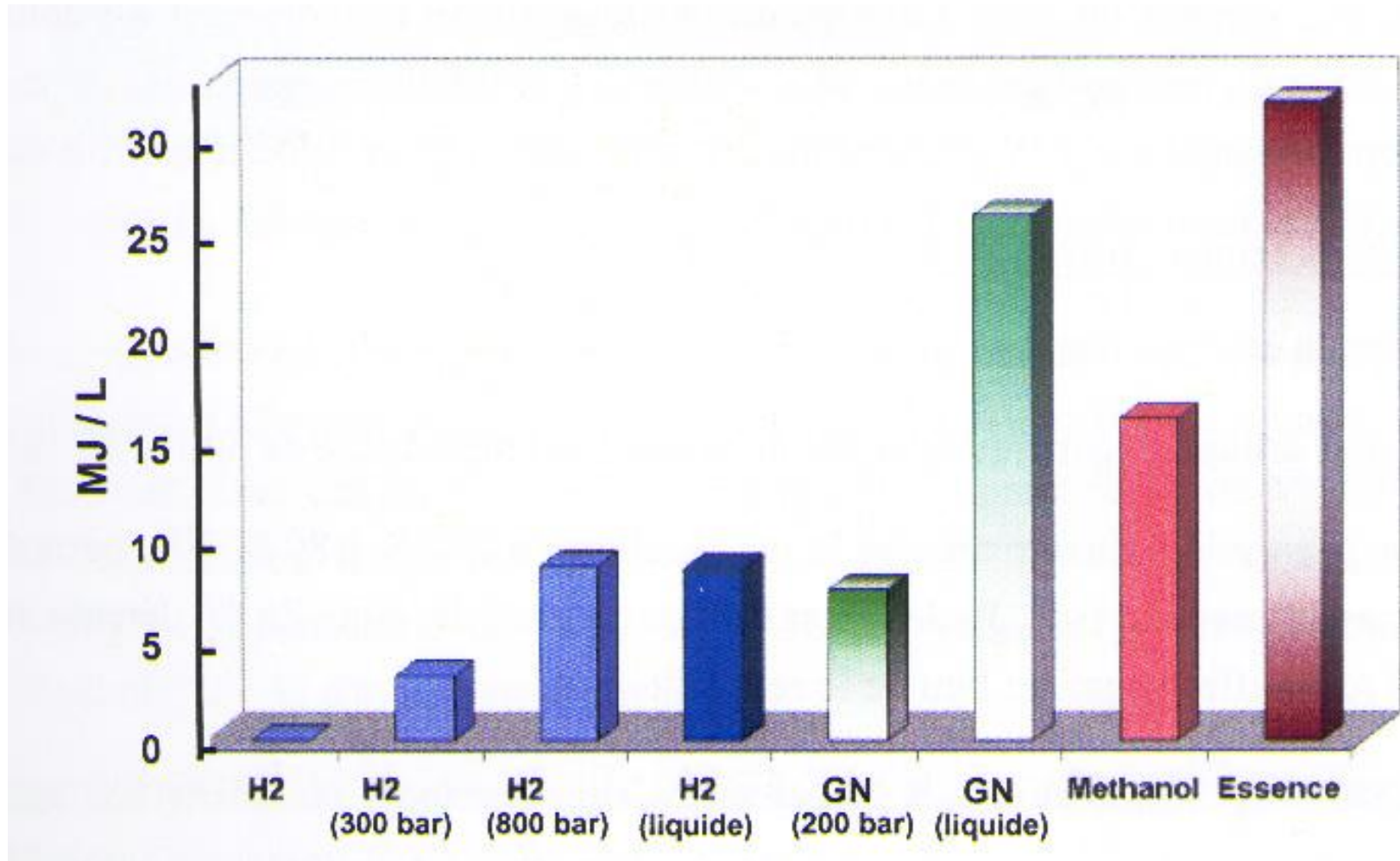
L'hydrogène n'est pas une ressource primaire mais un vecteur

Table 1 Physical and chemical properties of hydrogen, methane and petrol

Properties	Hydrogen (H ₂)	Methane (CH ₄)	Petrol (-CH ₂ -)
Lower heating value (kWh kg ⁻¹)	33.33	13.9	12.4
Self-ignition temperature (°C)	585	540	228–501
Flame temperature (°C)	2,045	1875	2,200
Ignition limits in air (Vol%)	4–75	5.3–15	1.0–7.6
Minimal ignition energy (mW s)	0.02	0.29	0.24
Flame propagation in air (m s ⁻¹)	2.65	0.4	0.4
Diffusion coefficient in air (cm ² s ⁻¹)	0.61	0.16	0.05
Toxicity	No	No	High



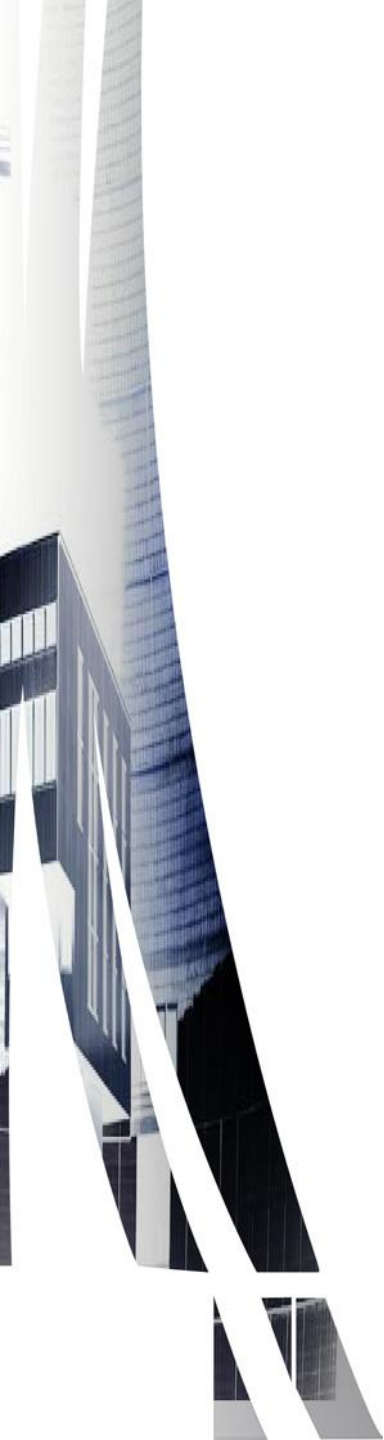
L'hydrogène,
intermédiaire
incontournable





L'hydrogène, intermédiaire incontournable

Propriété	Hydrogène	Méthane
Pouvoir calorifique inférieur (PCI/LHV)	120 kJ/kg 11 kJ/l (gas, 1 atm) 8500 kJ/l (liq.)	50 kJ/kg 33 kJ/l (gas, 1 atm) 20920 kJ/l (liq.)
Pouvoir calorifique supérieur (PCS/HHV)	142 kJ/kg	55,6 kJ/kg
Masse volumique (gaz)	0.087 kg/m ³	0.65 kg/m ³



Exemples

Reformage

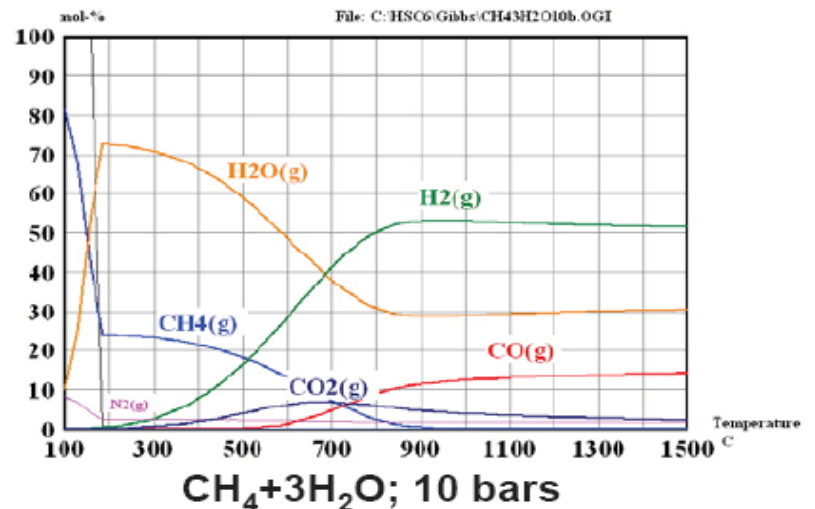
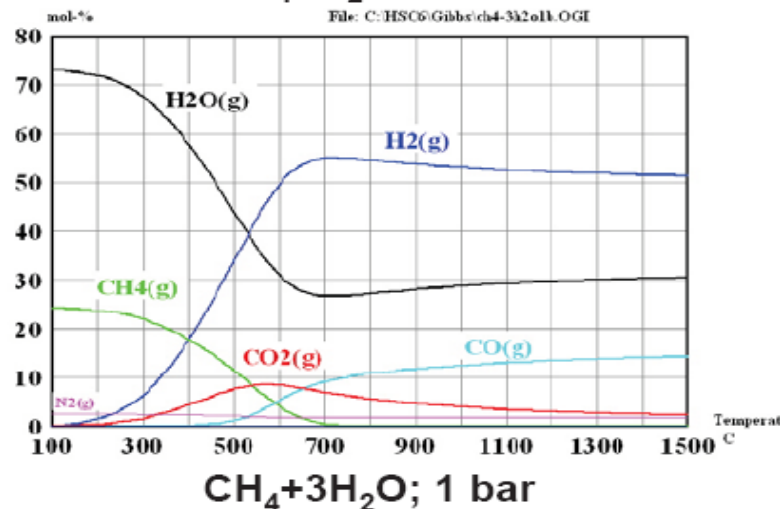
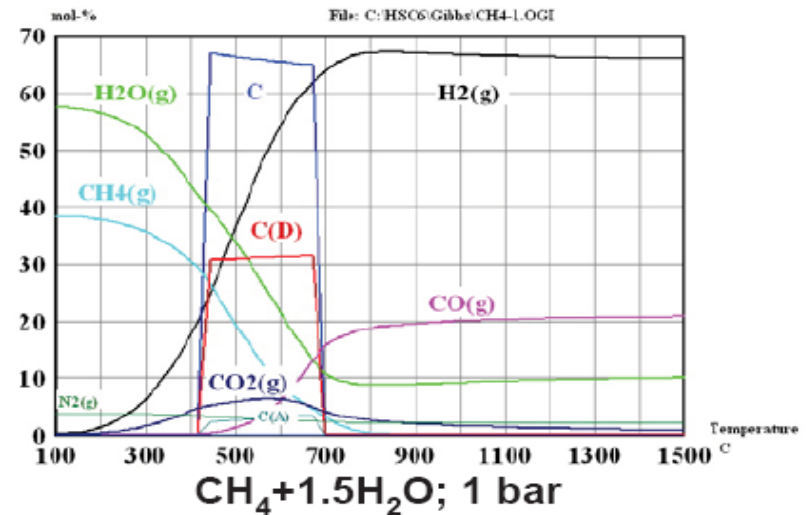
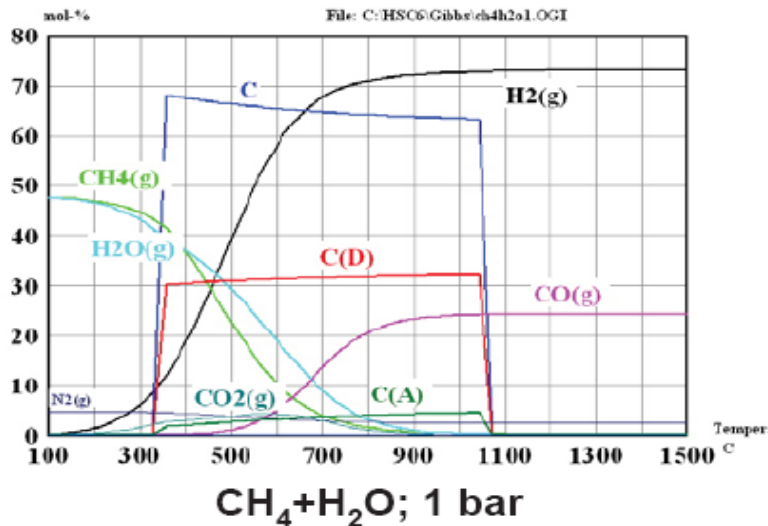
(95% production H_2 actuellement)

pyrogazéification

cycles thermochimiques

Reformage du méthane

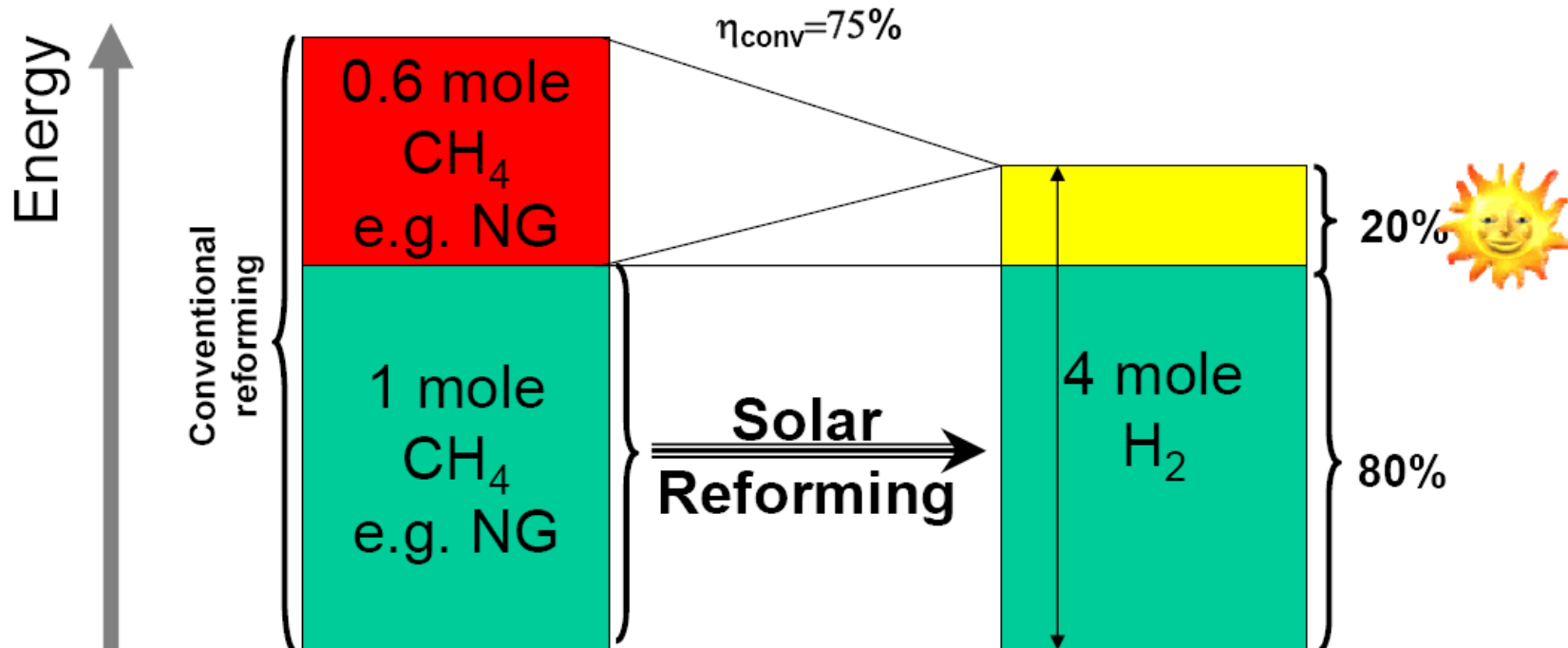
STEAM REFORMING OF METHANE- EQUILIBRIUM COMPOSITION





Reformage solaire du méthane

Economie de 40% de combustible
FAE $\approx 20\%$



Assuming that from 1 mole methane 4 mole H₂ can be produced via reforming, WGS and recycling of the off-gas to the feedstock after removal of CO₂ and H₂.



Reformage du méthane

Voie classique

Reformage à la vapeur: conditions opératoires

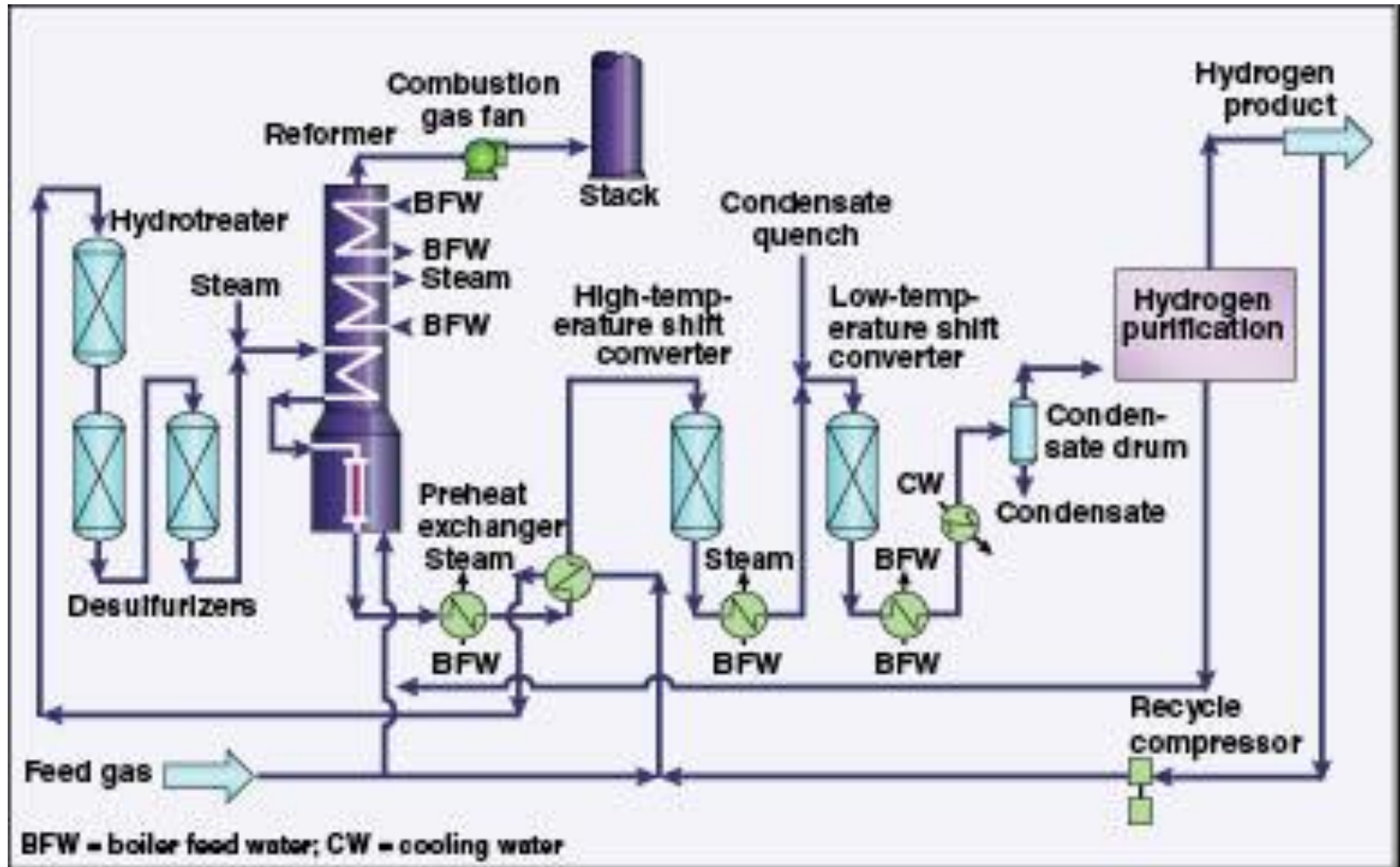
- température : 750 - 850 °C
- pression : 30-40 bars max
- H_2O/C mini : 2.5
- Catalyseur base Ni (sur alumine)
- Le soufre est un poison

Reformage à la vapeur : réactif

- Du gaz naturel au naphta (sans soufre)
- Pas de composés insaturés dans la charge (conduit au bouchage du lit catalytique)

Reformage du méthane

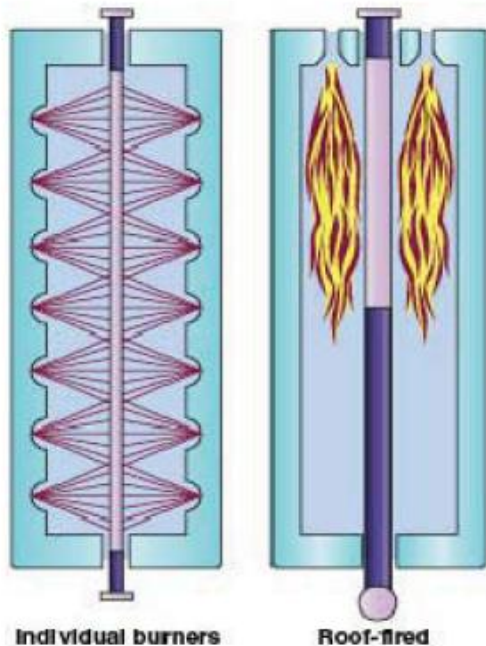
Voie classique



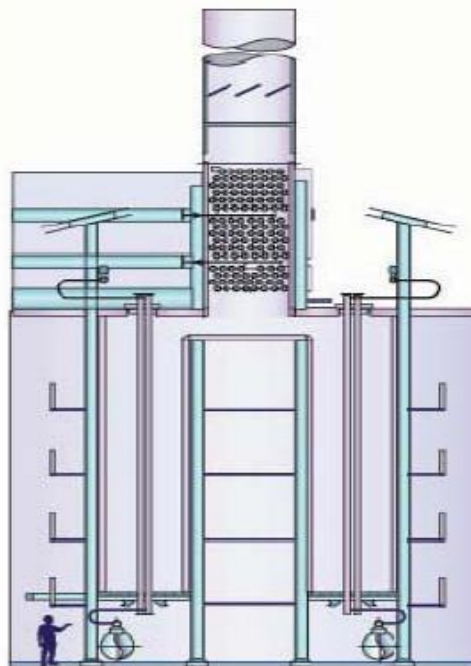
Reformage du méthane

Typical Industrial Reformers

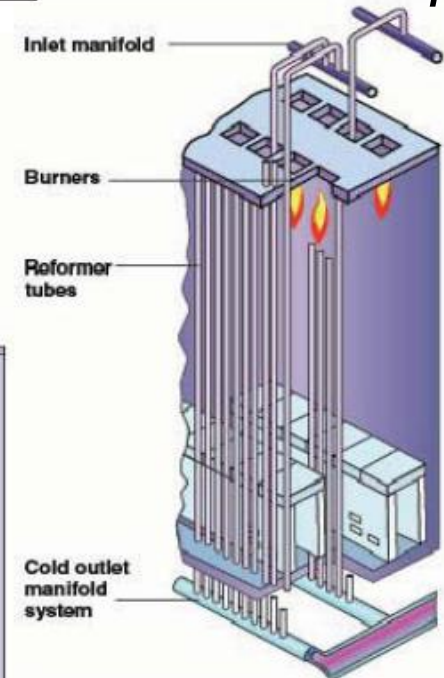
Voie classique



Maintaining a tube-wall temperature that is hot enough for the reforming reaction but not overheating the tube surface is a critical factor in reformer heater design



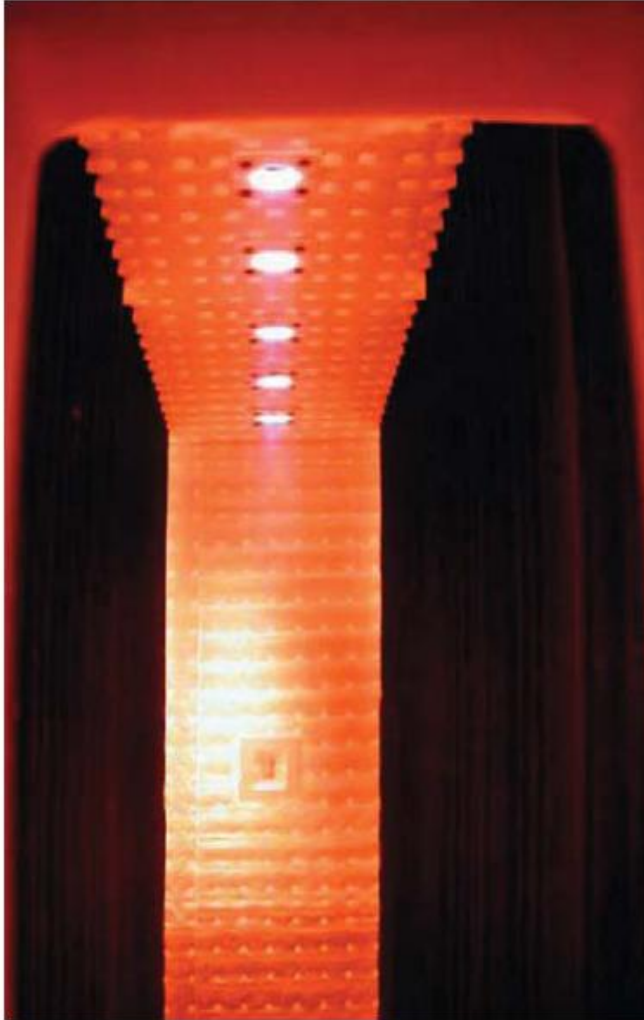
A typical side-fired has over 350 burners. Tubes are 125mm ID; 13mm thick; 12m long made of Cr25%Ni20% alloys



The tubes are spaced to allow the down flames to fire between them. The radiant gases leave the box horizontally at the bottom and used to generate the process steam.

Reformage du méthane

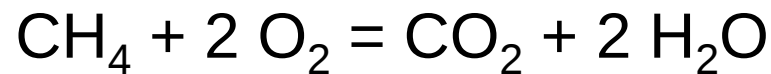
Voie classique



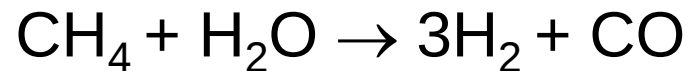


Reformage du méthane

Voie solaire



$$\Delta H_c = - 891 \text{ kJ/mole}$$



$$\Delta H_g = + 206 \text{ kJ/mole}$$

$$\text{FAE} = (891 + 206) / 891 = 1,23$$

Reformage du méthane

Voie solaire

Projet ASTERIX DLR/CIEMAT (mi 90)

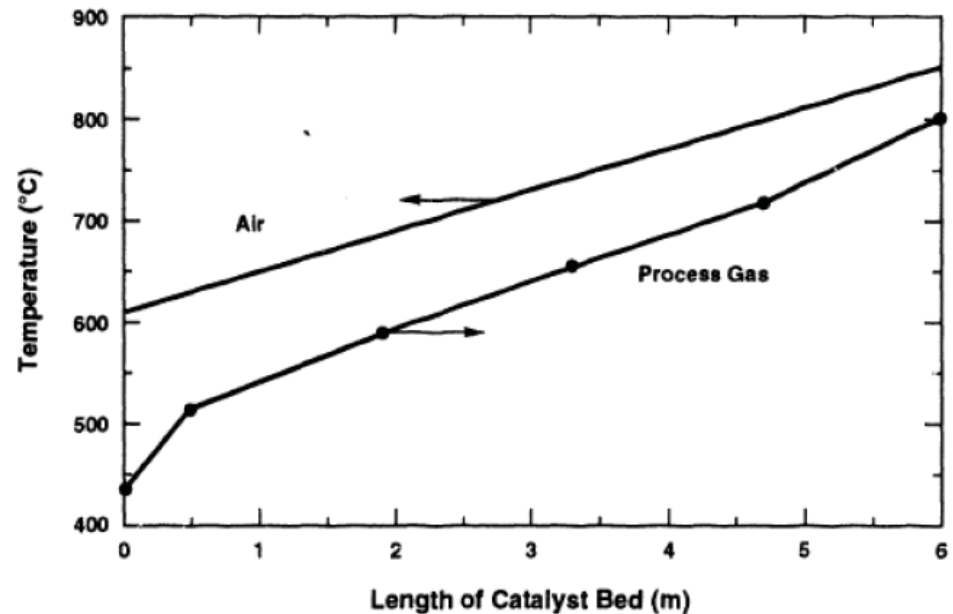
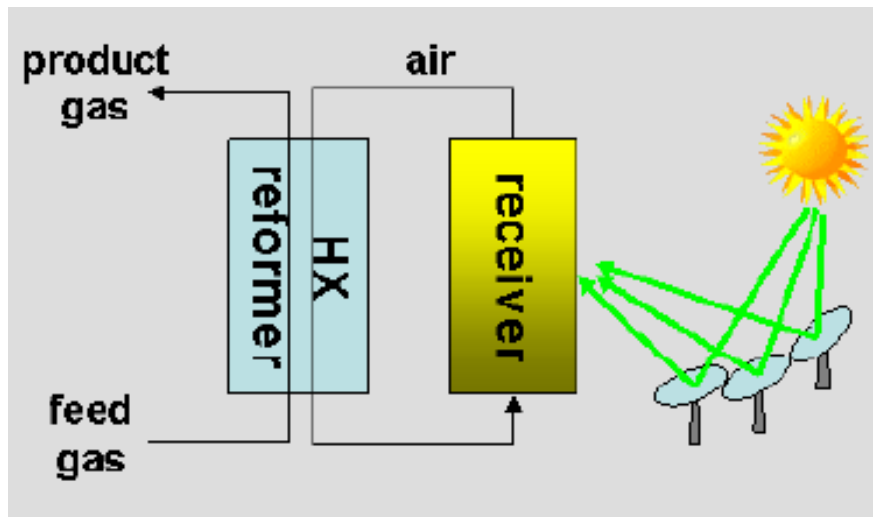


Figure 4. Temperature behavior along the ASTERIX reformer tube.



Reformage du méthane

Voie solaire

Table 1. Results of the Steady State ASTERIX Tests ($m_{\text{air}} = 525 \text{ kg/hr}$)

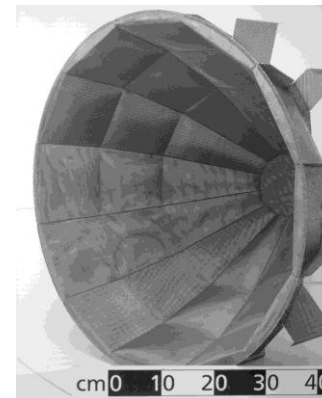
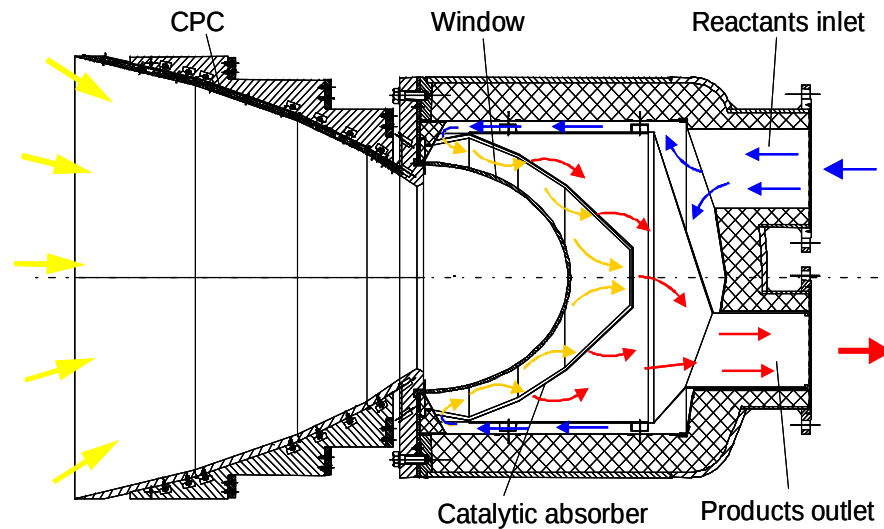
Test no.	1	2	3	4	5
Temperature (°C)	702	750	753	802	803
Pressure (bars)	7.6	7.7	7.7	6.1	7.8
Water-mass flow (kg/h)	26	32	36	35	39
Composition of the synthesis gas					
- H ₂ O (mol-%)	33.8	30.9	35.5	31.3	31.3
- H ₂ (mol-%)	48.6	52.4	44.6	50.7	51.0
- CO (mol-%)	4.6	6.3	9.4	11.3	10.4
- CO ₂ (mol-%)	7.4	6.9	7.5	5.4	5.7
- CH ₄ (mol-%)	5.6	3.5	3.0	1.3	1.6
Approach (°C)	9	14	3	10	8
CH ₄ conversion (%)	68	79	84	93	91

Reformage du méthane

Voie solaire

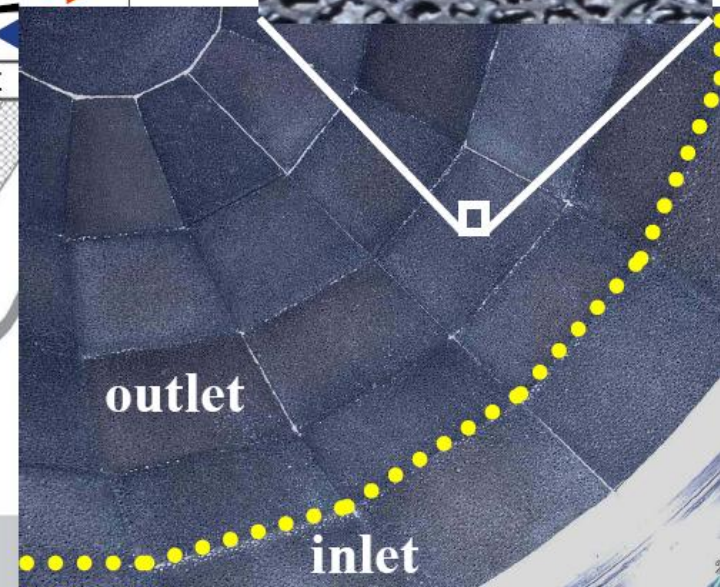
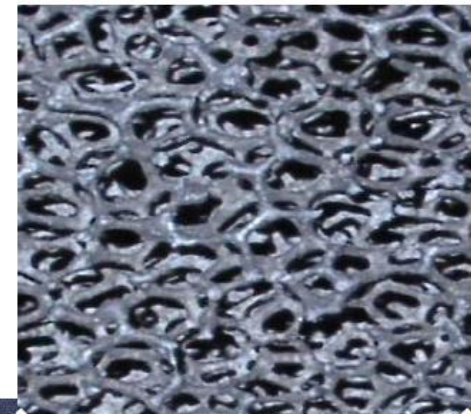
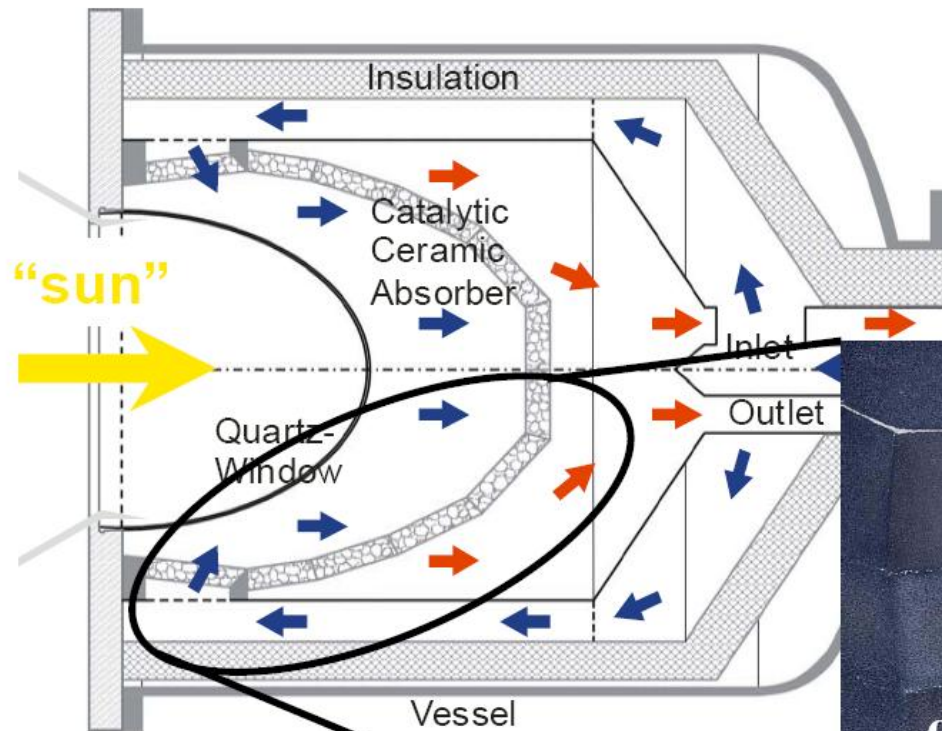
Projet SOLREF (EU), DLR

- 200 kW
- Rh catalyst
- 1100 K
- 10 bar



Reformage du méthane

Voie solaire



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft

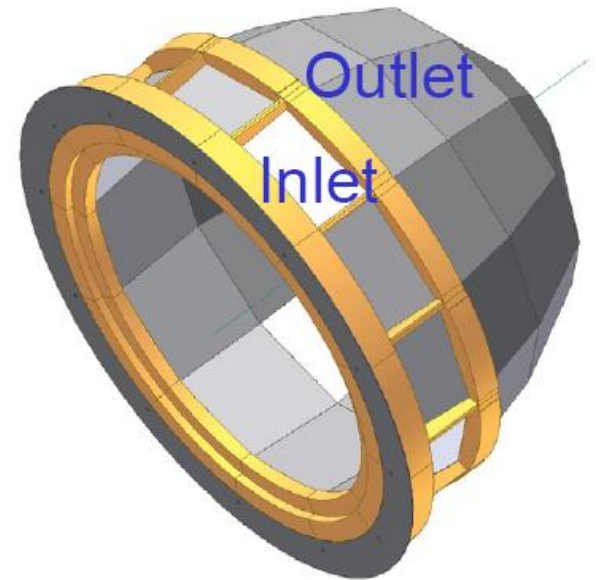
Reformage du méthane

Voie solaire

EU-project SOLASYS (duration
1998 bis 2002).

Results:

- In the gas absorbed power:
100 to 220 kW_{th} (more power
was not available)
- Reforming temperature:
700 to 765°C
- Operation pressure:
4 to 9 bar_a
- Conversion of methane:
max. 78 % (close to
theoretical equilibrium)



Reformage du méthane

Voie solaire

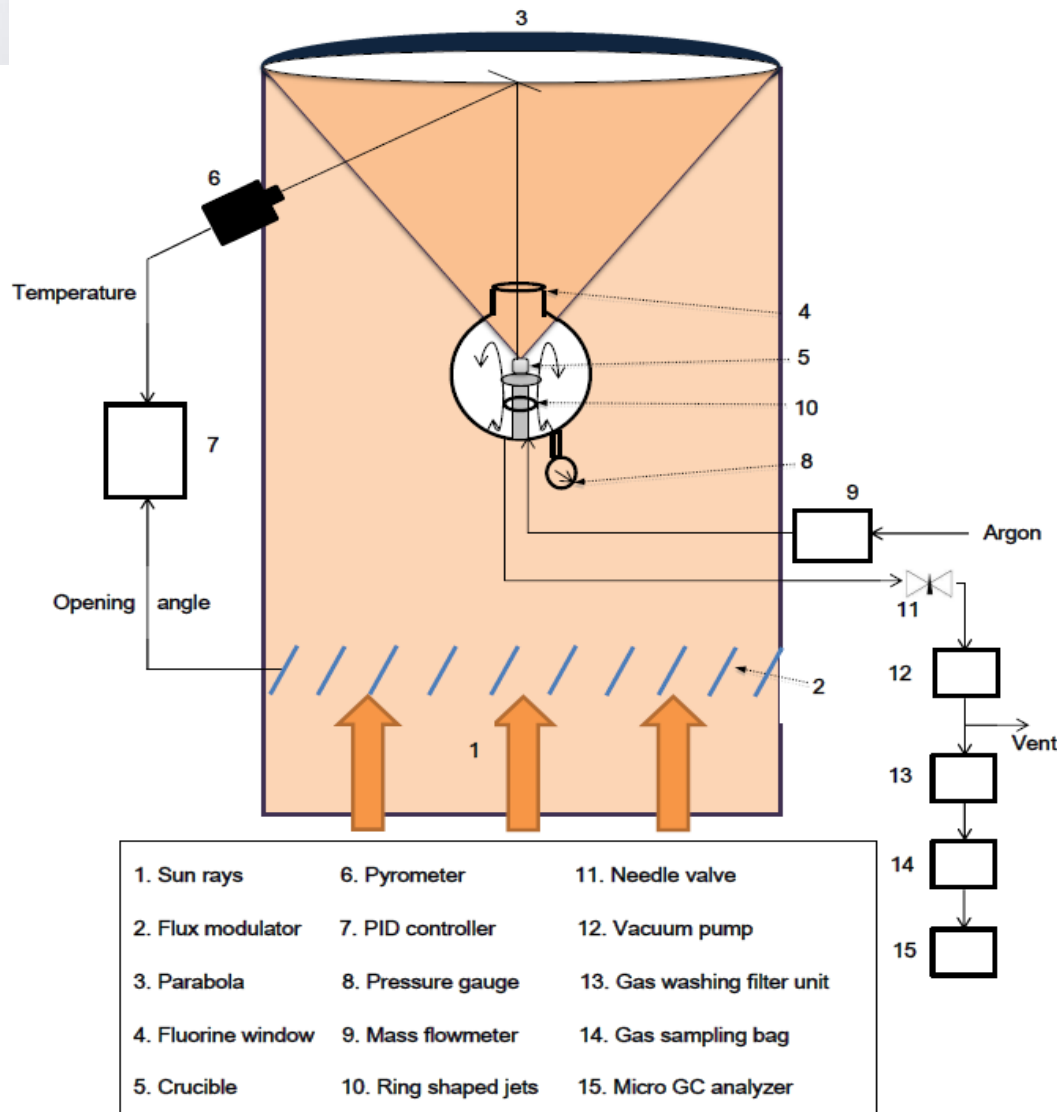


Pyrolyse solaire de sous produits agricoles

Recherche en cours

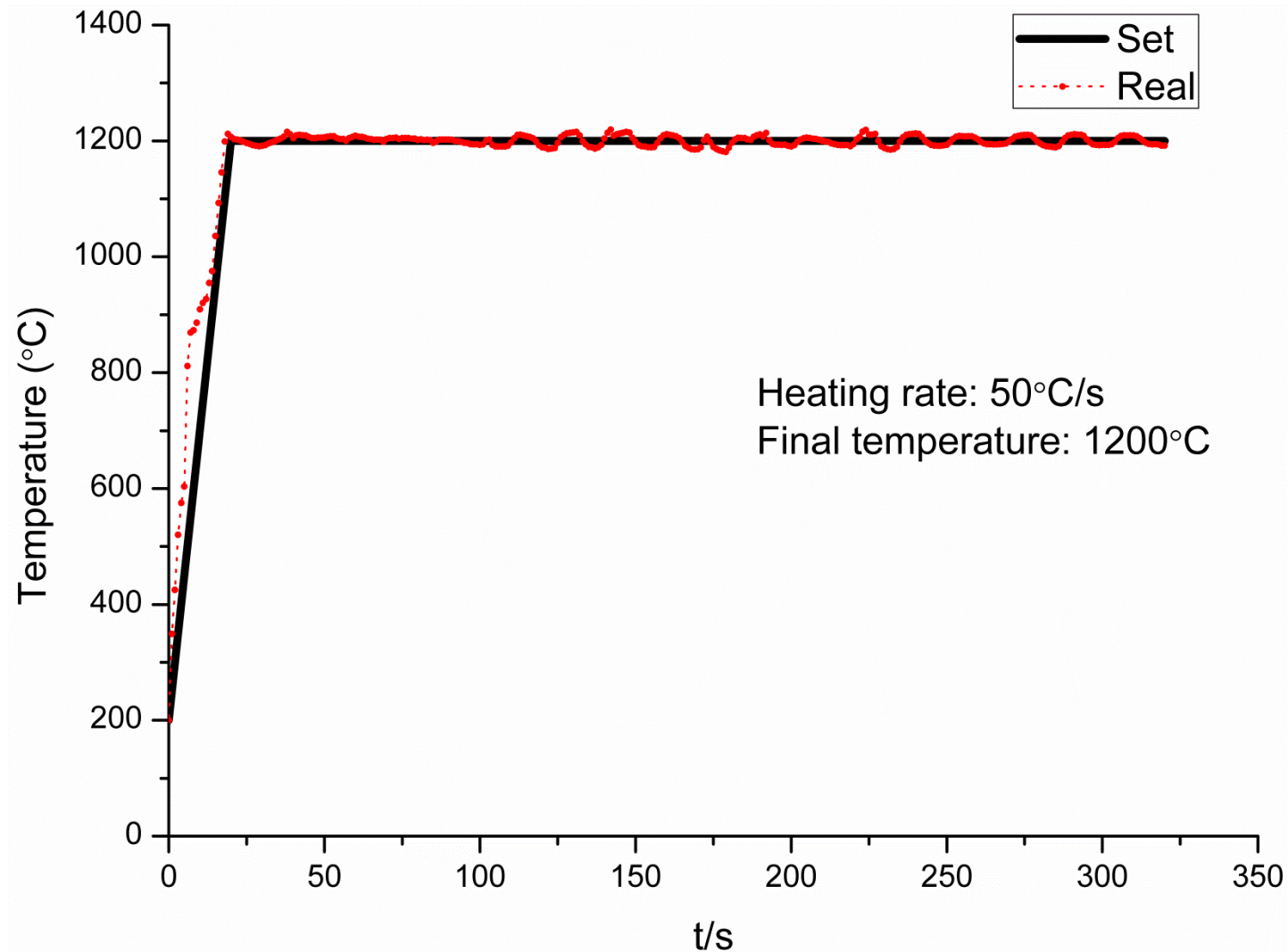
Biomass →

Gaz + produits liquide + solide



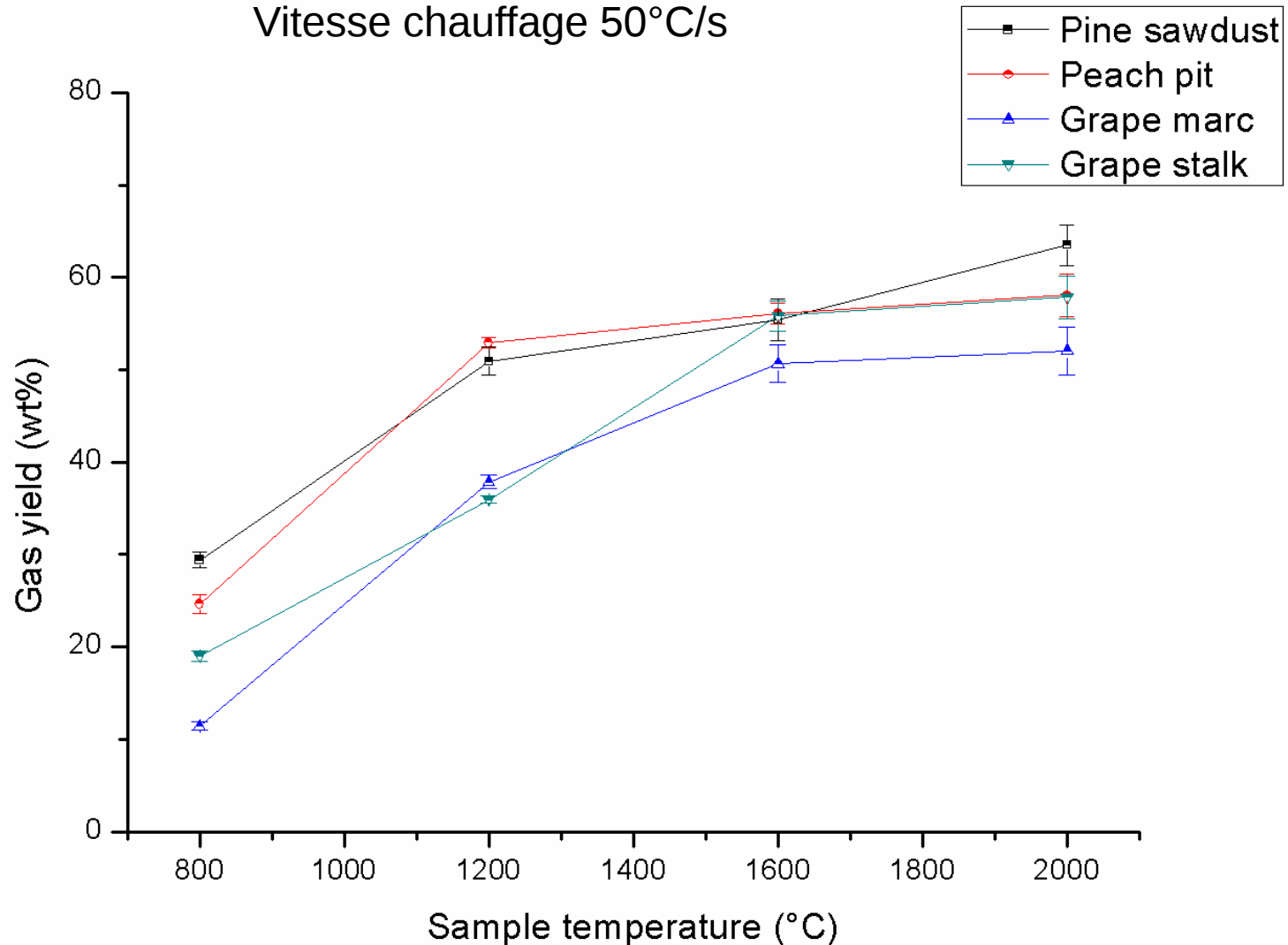
R Li et al. *Renewable Energy*, à paraître 2016

Pyrolyse solaire de sous produits agricoles

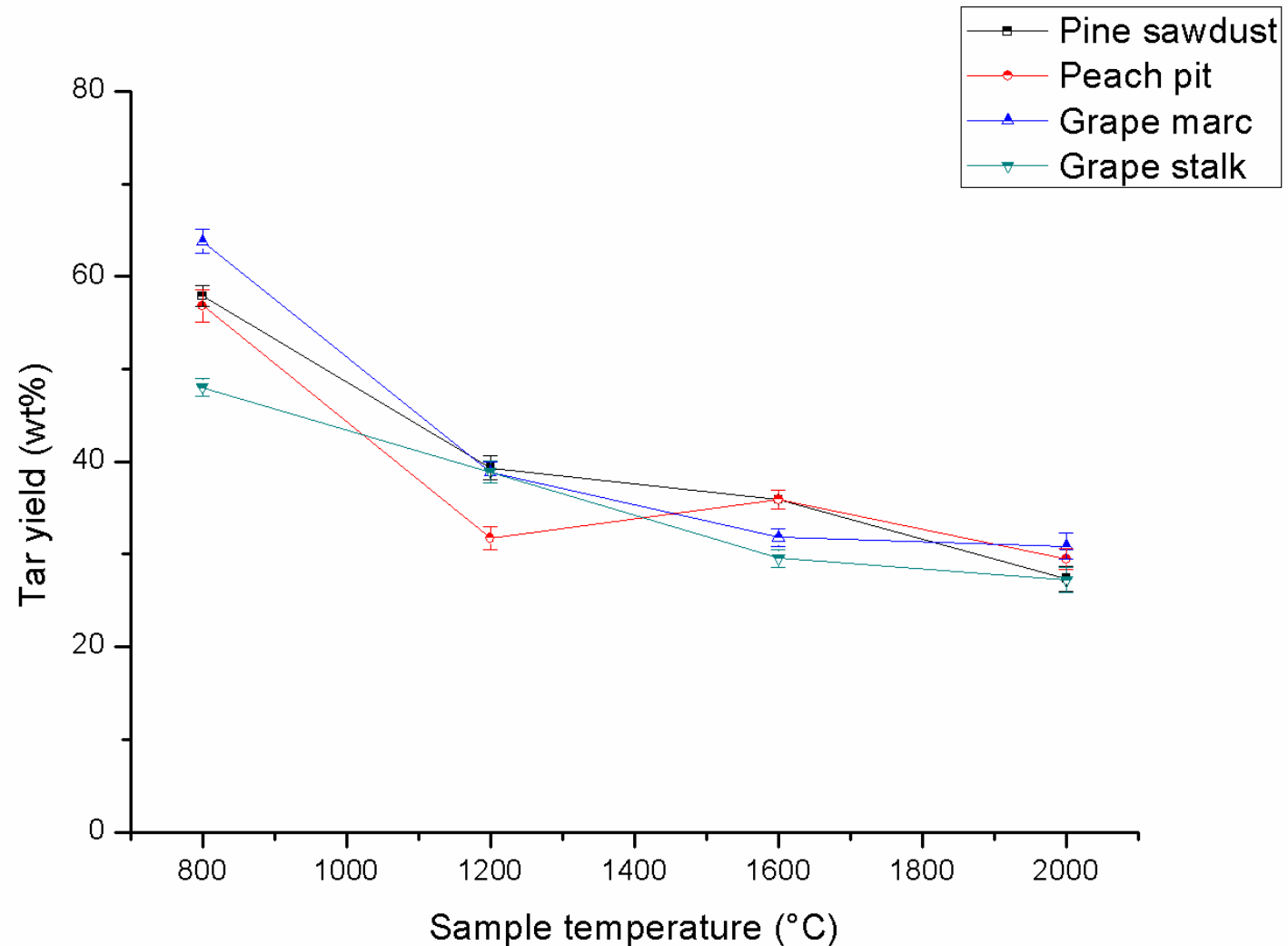


Pyrolyse solaire de sous produits agricoles

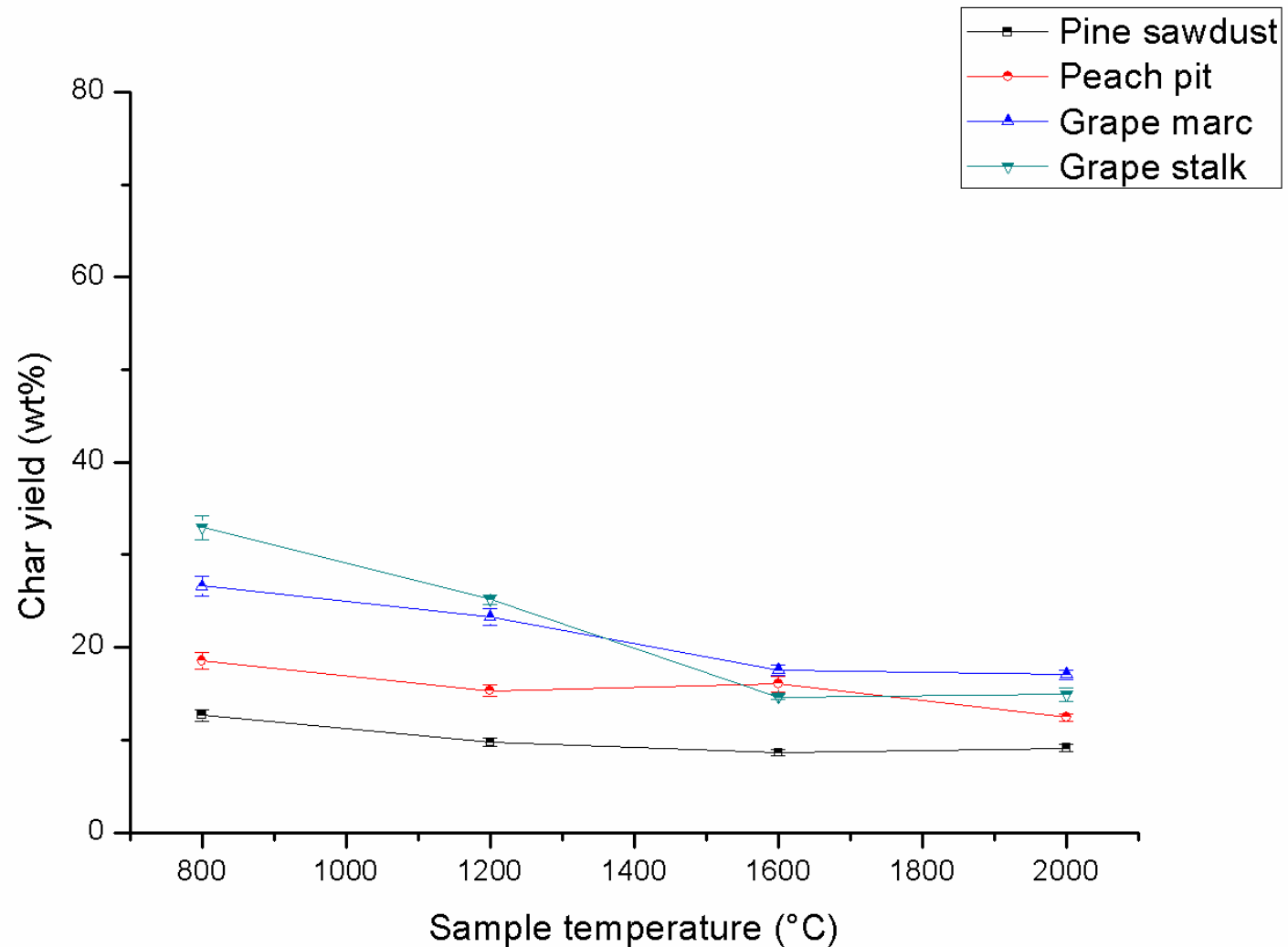
Vitesse chauffage 50°C/s



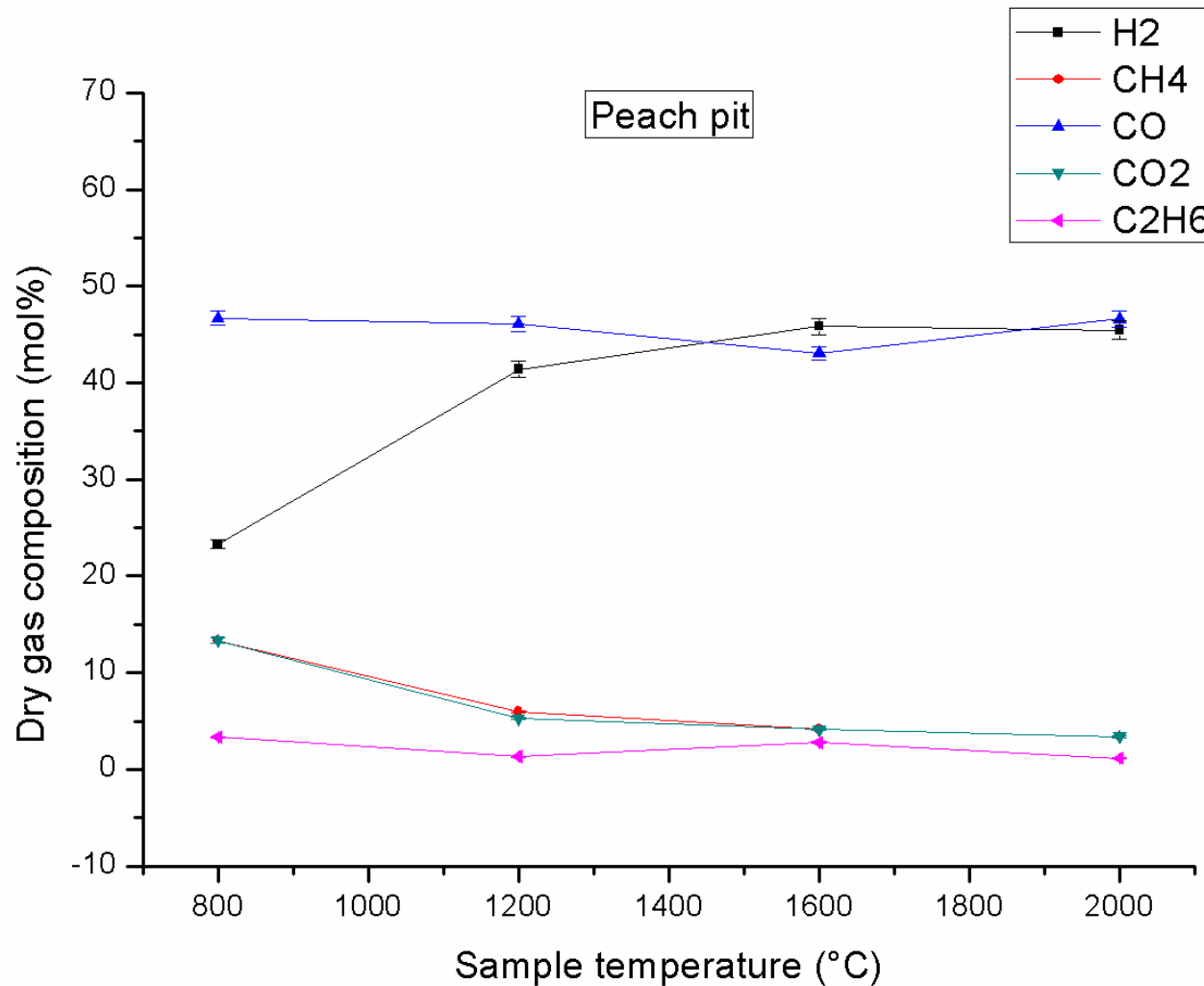
Pyrolyse solaire de sous produits agricoles



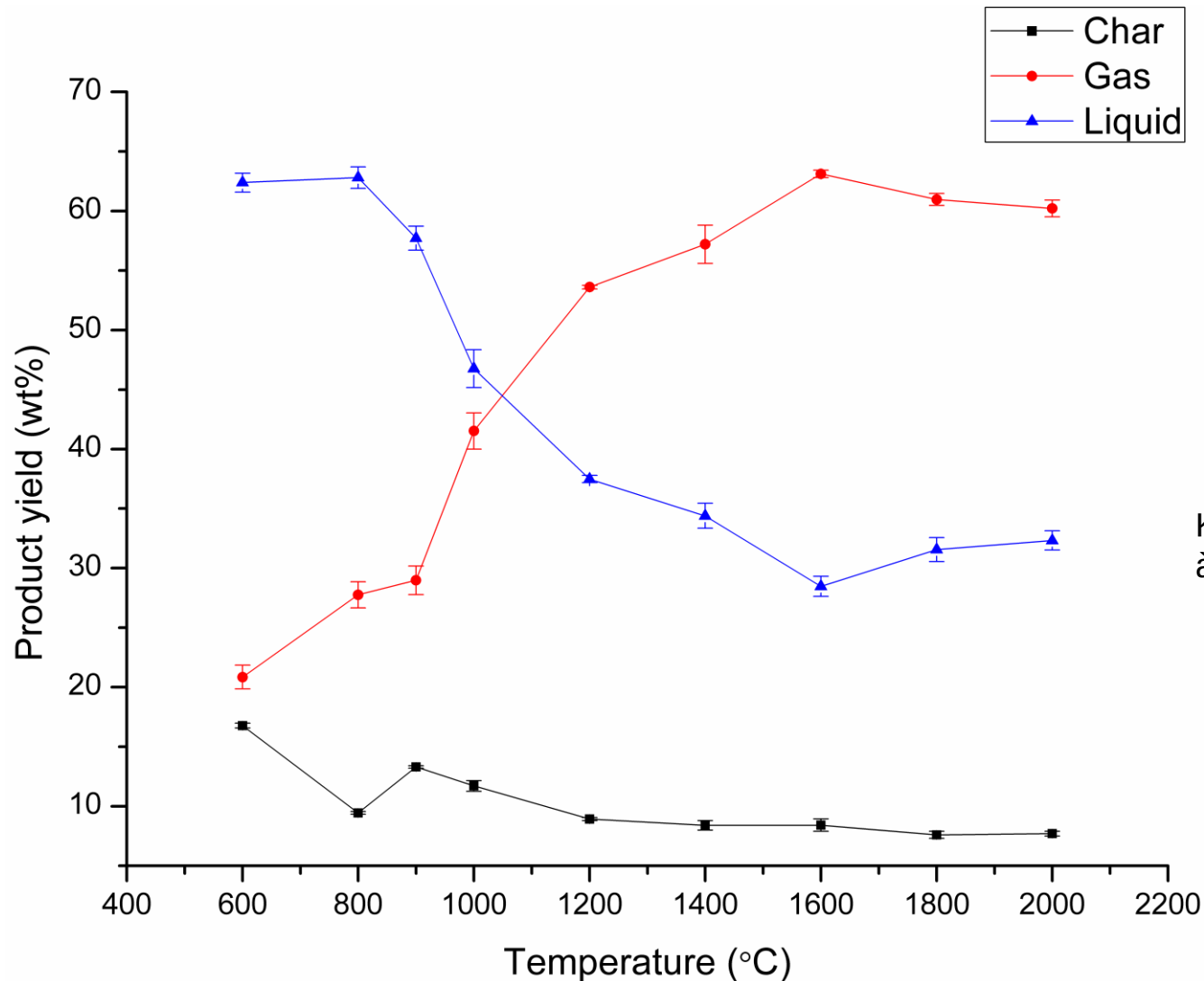
Pyrolyse solaire de sous produits agricoles



Pyrolyse solaire de sous produits agricoles



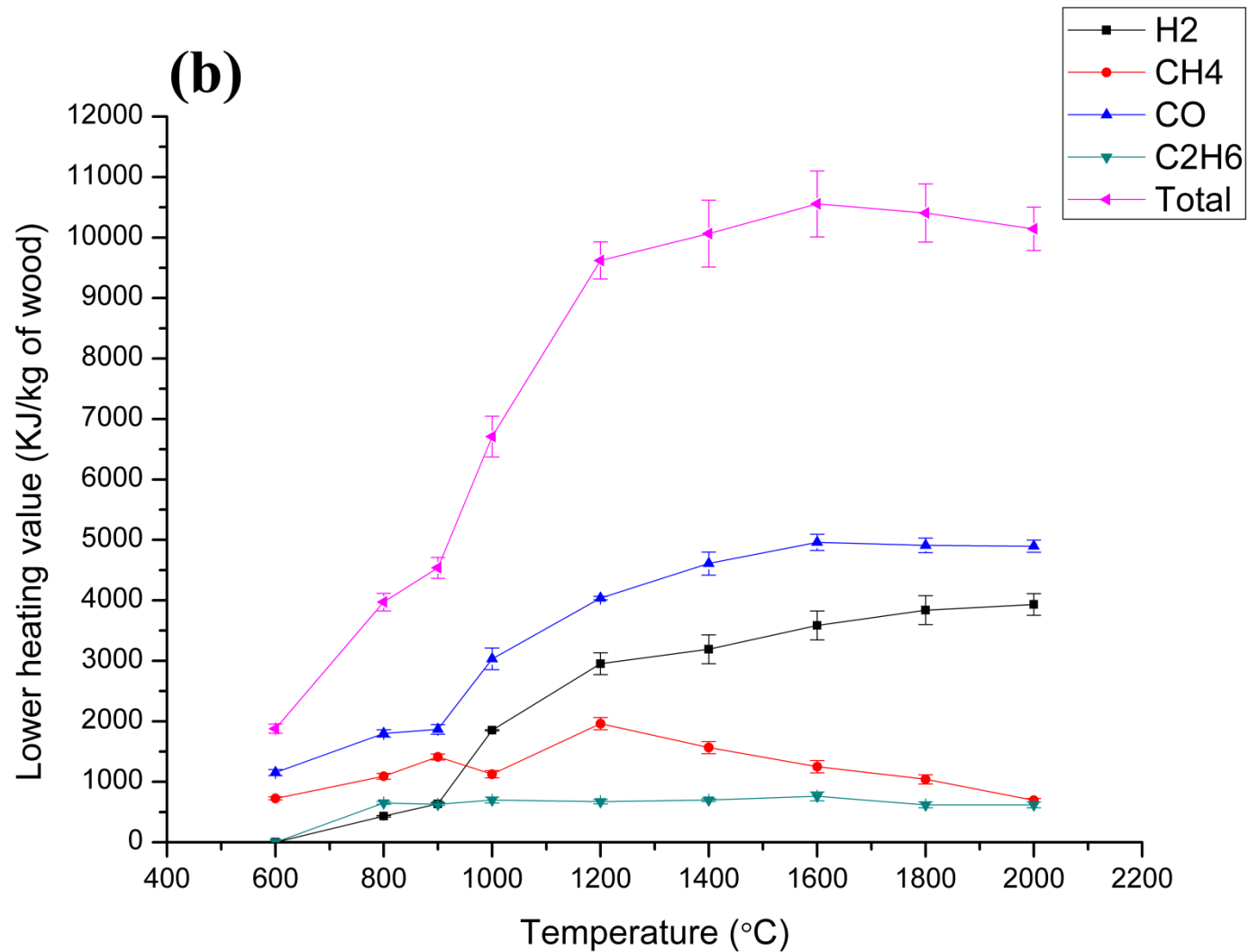
Pyrolyse solaire de bois (Hêtre)



K Zeng et al. *Energy*,
à paraître 2016

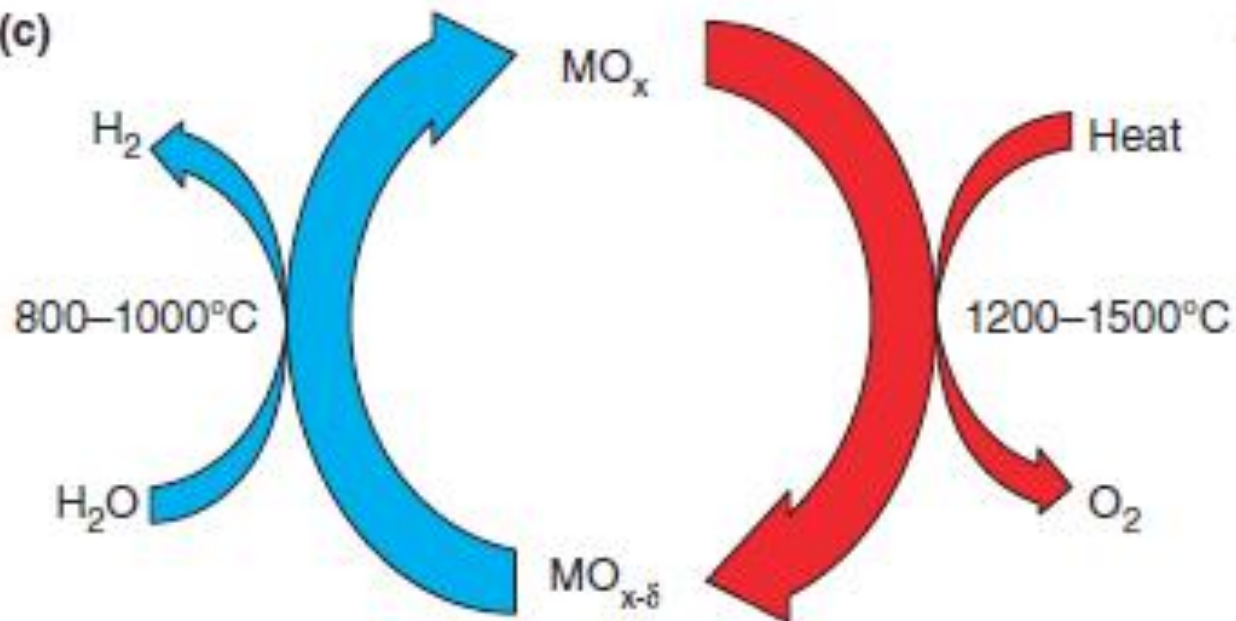


Pyrolyse solaire de bois (Hêtre)



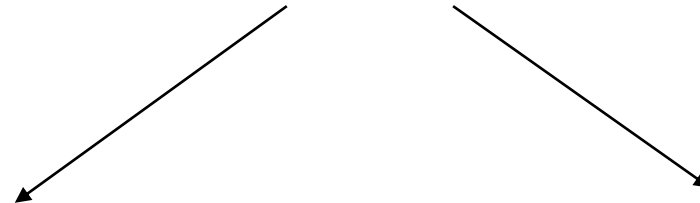
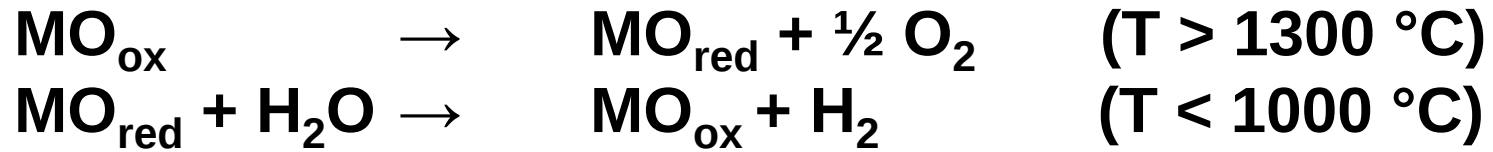
Cycles thermochimiques

(c)





Cycles thermochimiques



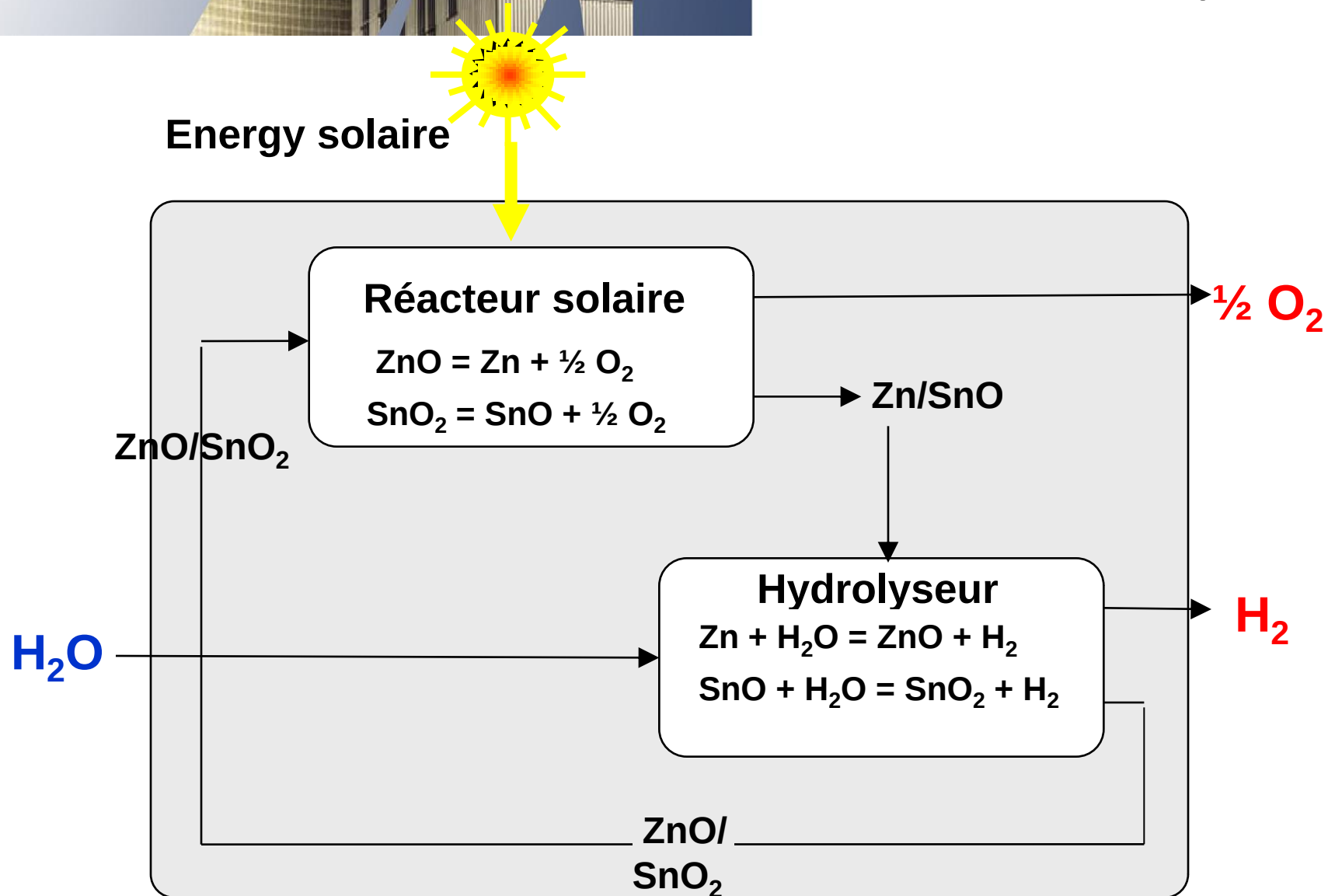
Oxydes non volatils

Oxydes Fe, Ce ...

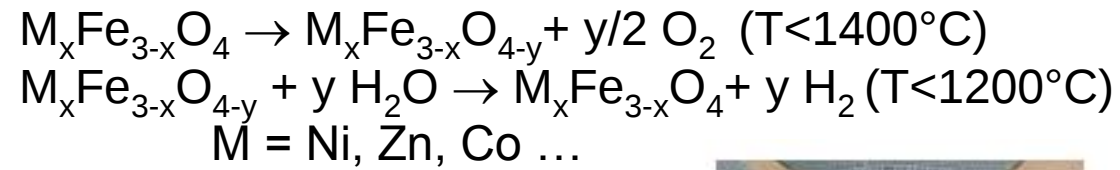
Oxydes volatils

Oxydes Zn, Sn

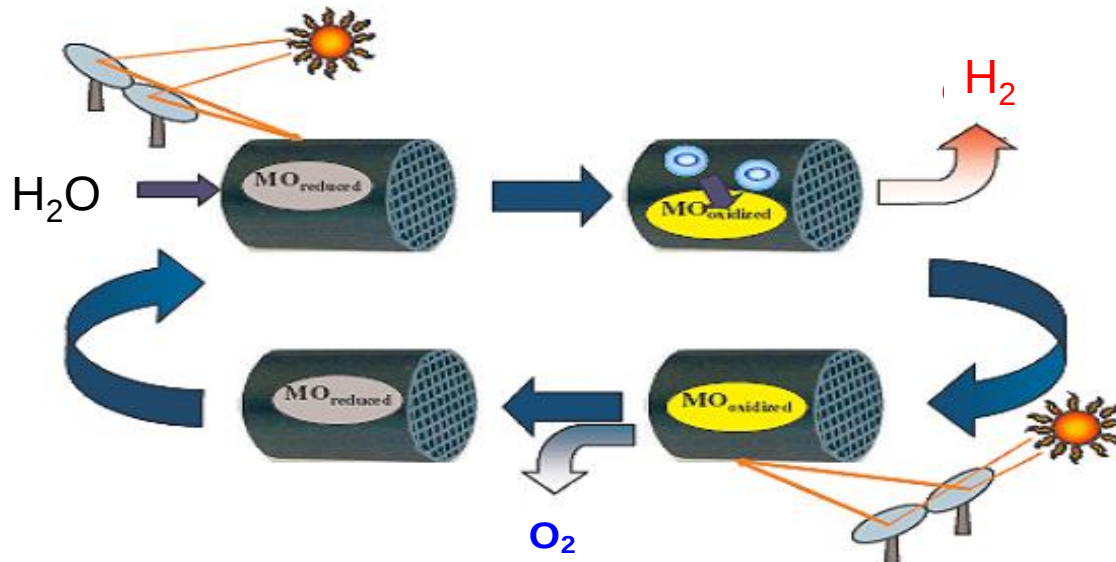
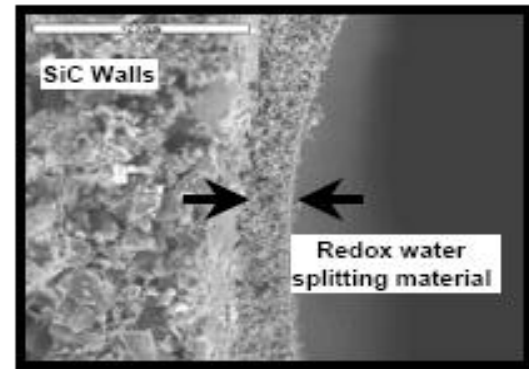
Cycles thermochimiques



Cycles thermochimiques



Cycles ferrites



Cycles thermochimiques

Cycles ferrites EU : projets Hydrosol

Réacteur à deux chambres testé
à PSA (Espagne)
DLR/APTL/PSA

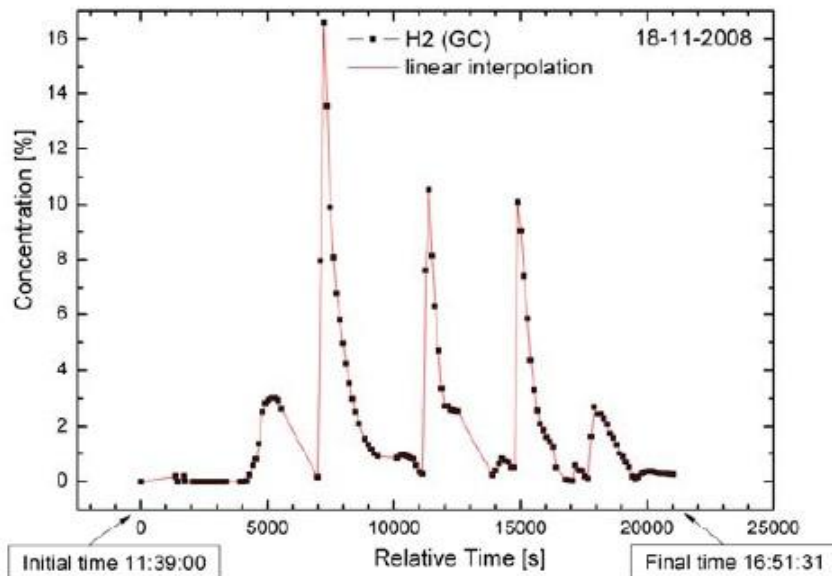
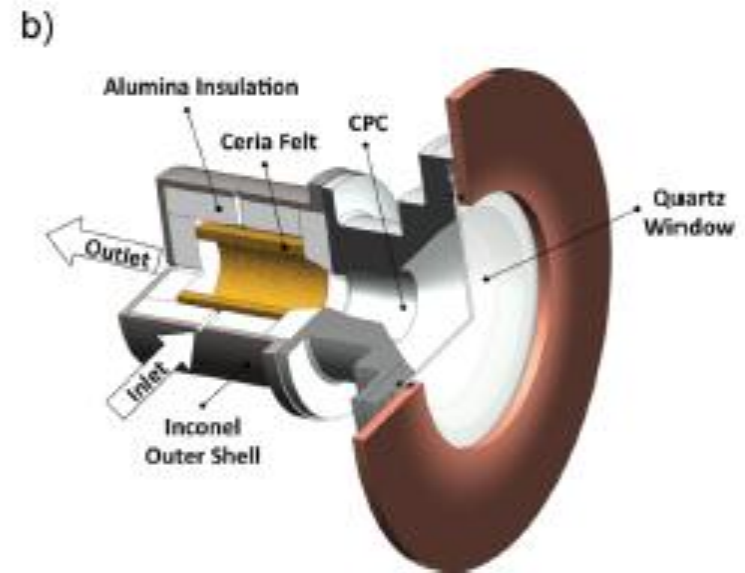
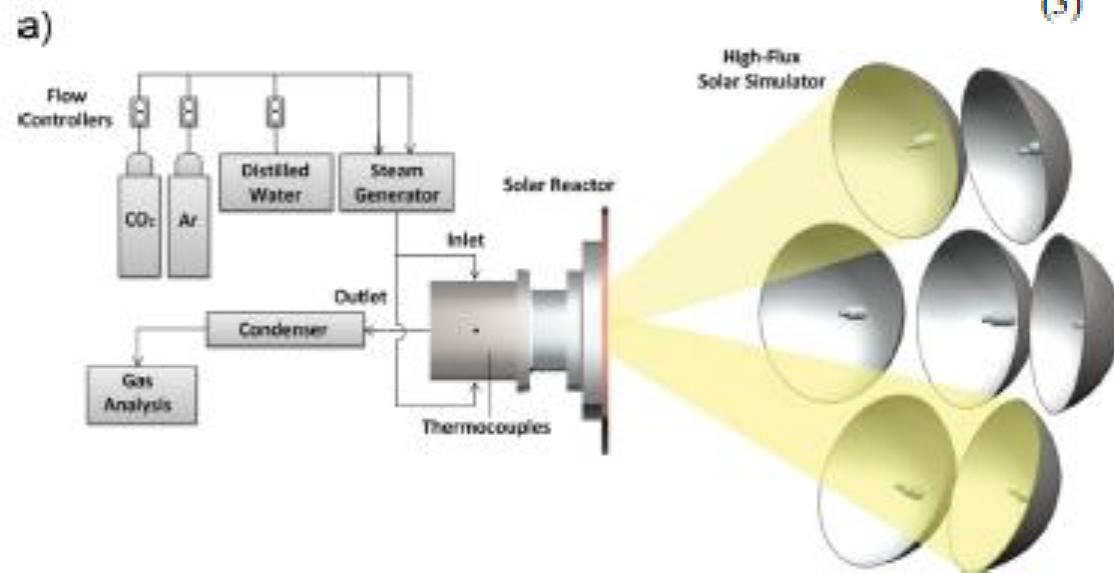
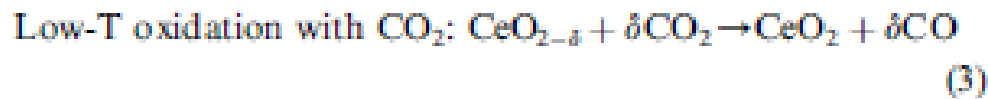
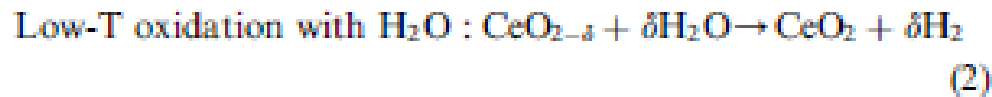


Fig. 8. Concentration of hydrogen detected by the GC



Cycles thermochimiques

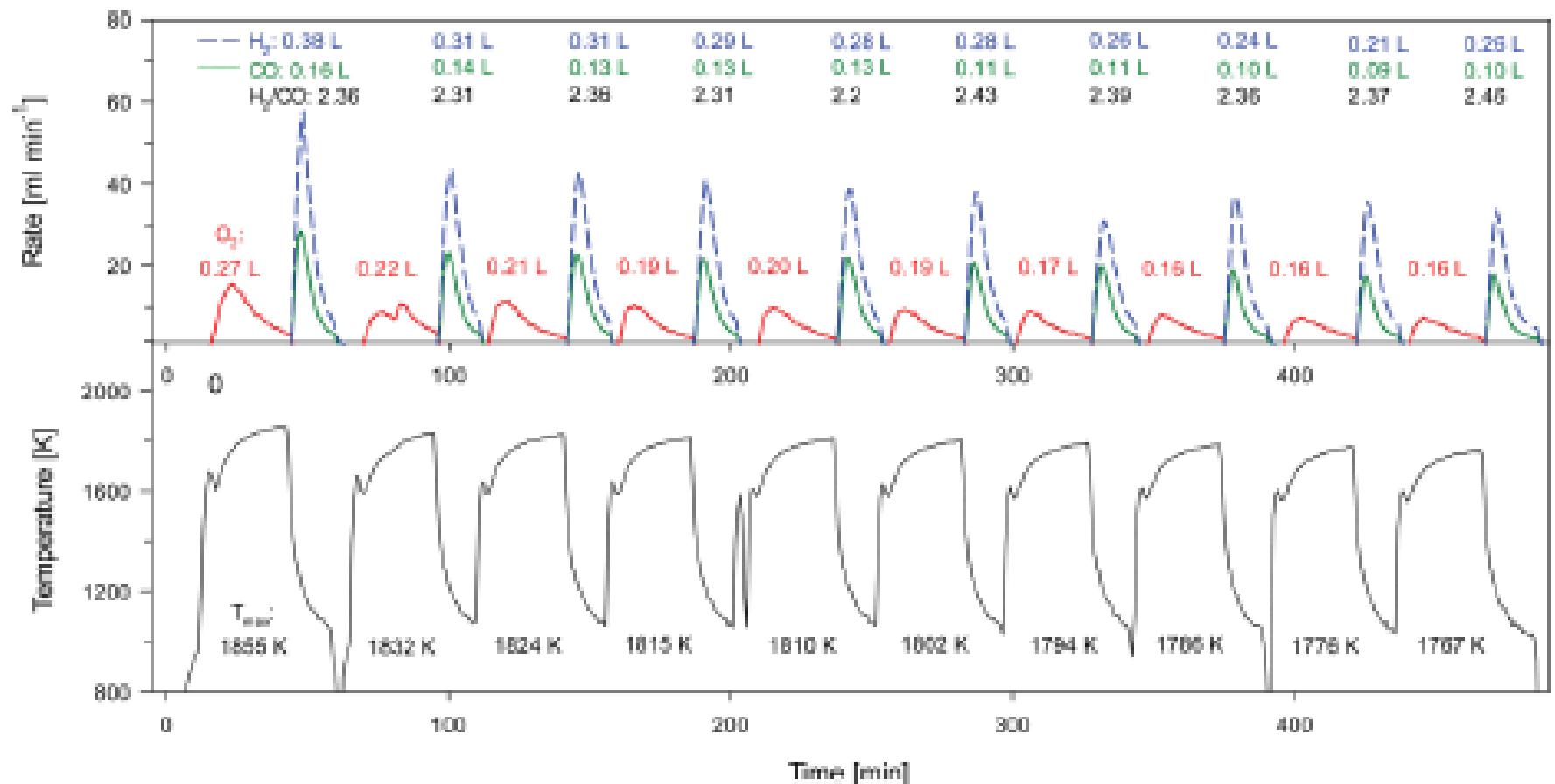
Cycle Céline ($\text{CeO}_2/\text{CeO}_{2-\delta}$)



Simulateur solaire ETH - Suisse

Cycles thermochimiques

Cycle Céline
($\text{CeO}_2/\text{CeO}_{2-\delta}$)





Rendements

$$\eta_G = \eta_{\text{opt}} \cdot \eta_{\text{re}}$$

$$\eta_{\text{re}} = [r(T)V_R\Delta H_r(T_r) + \Delta H_{\text{sensible}}(T_o \rightarrow T_r)] / P_{\text{solar}}$$

$$= (P_{\text{sol}} - P_{\text{pertes}}) / P_{\text{sol}}$$

$$P_{\text{pertes}} = A_{\text{ap}}\epsilon\sigma T^4$$

$$r = k_0 \exp(-E/RT)f(C_R)$$

Rendements

Baseline case optimization for solar ZnO dissociation and coal gasification and for a constant solar concentration ratio of 500 suns (typical for Rankine-based solar power plants).

	Efficiencies (%)						Reactor operating conditions		
	Field	Intercept	Secondary	Optical	Reactor	Total	Average operating temperature (K)	Peak operating temperature (K)	Flux density (MW/m ²)
<i>ZnO dissociation</i>									
1 MW, 10 m ² heliostat	66.7	86.4	92.1	53.1	55.5	29.5	1910	2014	4.5
10 MW, 120 m ² heliostat	67.3	86.0	92.2	53.4	55.9	29.8	1912	2013	4.6
100 MW, three cavities 120 m ² heliostat	63.7	88.7	91.7	51.8	57.0	29.2	1920	2017	4.8
<i>Coal gasification</i>									
1 MW, 10 m ² heliostat	69.9	95.4	92.9	61.9	66.0	40.9	1308	1469	2.2
10 MW, 120 m ² heliostat	69.4	95.2	93.1	61.5	66.3	40.8	1307	1470	2.9
100 MW, three cavities 120 m ² heliostat	65.4	96.2	93.1	58.6	66.8	39.9	1308	1483	2.5
<i>Thermal receiver 500 kW/m²</i>									
1 MW, 10 m ² heliostat	72.4	96.5	–	69.9	–	–	n/a		
10 MW, 120 m ² heliostat	70.0	97.5	–	68.2	–	–			
100 MW, northfield 120 m ² heliostat	64.5	99.5	–	64.2	–	–			

Rendement max : 40% pour la gazéification et 30% pour le cycle ZnO/Zn

Conclusion

- La thermochimie solaire est un mode de stockage de l'énergie solaire dans les liaisons chimiques (combustibles) ou dans des produits semi-finis
- L'hydrogène est un intermédiaire clé
- A court terme la pyro-gazéification solaire de produits carbonés est possible (1200°C)
- A long terme la décomposition de l'eau et du dioxyde de carbone est faisable

Merci de votre attention

