

## Projet «HYDROSOL»

### Réacteur monolithique pour la production d'Hydrogène via la dissociation de l'eau par voie solaire



A.G. Konstandopoulos\*, C. Agrafiotis\*

#### Partenaires

\*Aerosol and Particle Technology Laboratory (APTL) (Coordinateur), CERTH/CPERI, P.O.Box 361, 57001, Thessalonique, GRECE

Laboratory of Inorganic Materials, CERTH/CPERI, P.O.Box 361, 57001, Thessalonique, GRECE

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Institut für Technische Thermodynamik, Solarforschung, D-51170 Köln, ALLEMAGNE

Heliotech Aps, Grusbakken 12, 2820, Gentofte, DANEMARK

Johnson Matthey Fuel Cells Centre, Sonning Common, RG4 9NH, Reading, GRANDE BRETAGNE

#### Résumé

L'équipe de recherche du projet HYDROSOL a développé un réacteur innovant pour la production d'hydrogène à partir d'eau et d'énergie solaire. Ce réacteur, basé sur la décomposition de l'eau via un cycle thermochimique haute température, est construit à partir de monolithes (nids d'abeille) en céramique réfractaire, à faible épaisseur de paroi inter-canaux (haute densité de canaux), et permettant d'absorber efficacement le rayonnement solaire. Les canaux du monolithe sont recouverts de matériaux actifs capables de dissocier la molécule de vapeur d'eau en «capturant» l'oxygène et laissant ainsi seulement l'hydrogène pur dans les gaz de sortie. Dans une seconde étape le matériau qui a capté l'oxygène est régénéré (i.e libère l'oxygène capté précédemment), toujours à l'aide de la chaleur solaire, et ainsi un cycle opérationnel est mis en place. Un réacteur pilote a été conçu, construit, et fonctionne actuellement de façon continue sur une installation solaire en conditions réelles : par exemple 40 cycles successifs de production constante d'hydrogène ont été effectués avec succès durant 2 jours. La conception d'un capteur/réacteur de plus grande puissance, et le couplage avec un système solaire à concentration de grande capacité existant, sont en cours pour démontrer la faisabilité à grande échelle d'une unité de production «d'hydrogène solaire». De telles unités offrent de nouvelles opportunités

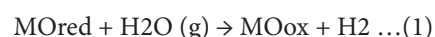
aux régions du monde qui ont un «potentiel solaire» énorme, comme les pays du Maghreb, et qui peuvent ainsi devenir d'importants producteurs locaux «d'hydrogène propre».

#### Introduction

L'énergie solaire potentiellement disponible est gigantesque. Sa collecte, puis sa conversion en combustible tel que l'hydrogène, représentent des enjeux technologiques d'un intérêt majeur pour notre futur proche. Par ailleurs une des techniques ayant un formidable intérêt économique au vu de la faible valeur du réactif initial est la dissociation de l'eau (water splitting) en oxygène et hydrogène. L'union de systèmes solaires à concentration (haute température) et de matériaux capables de dissocier l'eau et de produire de l'hydrogène représente donc un concept d'une grande importance sur l'économie et la situation énergétique mondiale, et ceci à long terme. L'état de l'art de la «chimie solaire» pour la dissociation de l'eau en hydrogène (+ oxygène) est basé sur des réactions

mettant en jeu des couples oxydoreducteurs (redox), matériaux qui peuvent jouer comme dissociateurs de l'eau à certaines températures. Selon ce principe, dans une première étape (water splitting) le matériau redox actif (habituellement l'état réduit d'un oxyde de métal) est oxydé en prenant l'oxygène de l'eau et produisant de l'hydrogène, suivant la réaction (1). Dans une deuxième étape, l'état oxydé du réactif est réduit,

pour être utilisé à nouveau (régénération), libérant ainsi l'oxygène de son réseau cristallin, suivant la réaction (2):



En dépit de recherches sur les couples redox (ferrites, oxyde de fer, oxyde de manganèse, oxyde de zinc), les réacteurs solaires proprement dit sont apparus seulement très récemment dans la littérature. Certains d'entre eux sont basés sur des réacteurs rotatifs: ces procédés sont complexes, ont un coût de fonctionnement important et emploient tous 2 réacteurs distincts: un pour la dissociation de l'eau et un pour le procédé de régénération.

#### Résultats - Discussion

La singularité du procédé HYDROSOL réside dans la combinaison de 2 nouveaux concepts:

- Des nanoparticules ayant une très haute activité pour la dissociation de l'eau et la régénération (nanoparticules synthétisées par de nouvelles techniques: aérosol, combustion et réactions sous atmosphère contrôlée en oxygène)
- Le dépôt de ces matériaux actifs sur des réacteurs constitués de matériaux céramiques réfractaires spéciaux ayant une haute capacité d'absorption du rayonnement solaire.

Les précédents travaux du Consortium ont démontré que des monolithes multicanaux (nids d'abeille) en céramique se comportent comme des capteurs so-

laire thermiques et peuvent atteindre des températures supérieures à 1100°C. Le concept de les combiner avec des matériaux permettant la dissociation de l'eau à haute température n'avait cependant jamais été proposé auparavant. A travers HYDROSOL, le consortium a proposé et développé un réacteur solaire innovant pour la production d'hydrogène par dissociation de la vapeur d'eau (Figure 1a). Le réacteur solaire obtenu est construit à partir de matériaux céramiques réfractaires spéciaux optimisés pour absorber le rayonnement solaire et atteindre des températures suffisamment hautes. Les canaux du monolithe sont recouverts avec le matériau redox actif permettant la dissociation de l'eau, et l'ensemble ressemble de façon très similaire aux convertisseurs catalytiques utilisés dans les échappements automobiles. Quand la vapeur d'eau passe à travers le réacteur solaire, le matériau redox décompose l'eau en «capturant» l'oxygène et laissant s'échapper l'hydrogène pur dans l'effluent (Figure 1b). Dans une étape ultérieure, le matériel capturant l'oxygène est régénéré en augmentant la quantité d'énergie solaire absorbée par le réacteur (Figure 1c) et ainsi un processus cyclique est établi. Des matériaux hautement actifs pour la capture de l'oxygène (basés sur des oxydes de fer dopés avec d'autres composés) ont été synthétisés en employant différentes techniques; les plus actifs ayant été produits par une technique aérosol au laboratoire APTL. L'évaluation des couples redox sur le réacteur solaire a prouvé la faisabilité de la production d'hydrogène solaire par le procédé HYDROSOL ainsi que la stabilité de l'assemblage couple redox/support céramique. Durant le projet, différentes organisations de capteur/réacteur ont été étudiées et analysées en termes de possibilités de grande puissance, de rendement thermique, de fiabilité, de possibilité d'évolutions et de montée en pression. Le choix final s'est porté sur un arrangement modulaire où chaque module est constitué d'un monolithe qui sert de chambre de réaction. La conception modulaire permet la production continue d'hydrogène car un module effectue la dissociation de

l'eau tandis que dans un même temps un autre module est régénéré. Dans ce concept, également, on évite toute partie mobile et les inconvénients de fiabilité et de conduite qui y sont liés. Ce principe a été mis en pratique par la conception et la construction d'un pilote appelé "conti reactor" (Figures 1d, 1e). Ce réacteur solaire intégré, fonctionnant en continu dans une centrale solaire en conditions réelles, est le seul existant de la sorte. Entre autres, il a produit avec succès de l'hydrogène en continu sur plus de 40 cycles pendant une période 2 jours ininterrompue (Figure 1f). **HYDROSOL** est la première démonstration de production chimique d'hydrogène par voie solaire à partir d'eau, avec un vrai potentiel pour le futur, et doit être intégré dans des unités solaire de plus grande puissance telles les tours solaires. L'objectif est d'atteindre un coût de l'hydrogène de 24 centimes d'Euro/kWh à moyen terme et 10 centimes d'Euro/kWh sur le long terme. En ce qui concerne le rendement, un rendement de réaction de 28% a été atteint, ainsi qu'un rendement global du procédé de 9% (prenant en compte les pertes thermiques). Ces valeurs sont usuelles pour cette taille de réacteur pilote. Une augmentation de rendement est attendue en diminuant la quantité de gaz vecteur (flushing), en améliorant la quantité de rayonnement reçue par le monolithe, en utilisant des monolithes plus longs, et plus particulièrement en augmentant la puissance du système.

### Conclusions

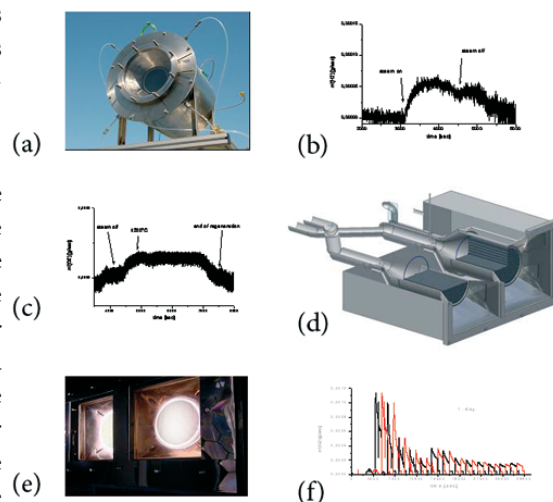
La technologie développée non seulement produit de l'hydrogène, un combustible «propre» considéré comme le vecteur énergétique du futur avec l'avènement des piles à combustible, mais présente aussi l'avantage de n'utiliser que de l'énergie renouvelable (soleil) et de l'eau, et de ne produire aucune émission de CO<sub>2</sub>. Ceci en fait un procédé entièrement respectueux de l'environnement et répond plus que favorablement aux préc-

occupations énergétiques actuelles. Basés sur ces résultats encourageants, les efforts actuels de l'équipe de recherche concernent le passage à grande échelle de la technologie et le couplage à un système solaire à concentration de grande puissance (tour solaire) pour pouvoir démontrer durablement la faisabilité et la viabilité d'une importante unité de production d'hydrogène solaire.

### Reconnaissance scientifique internationale

Le projet HYDROSOL est internationalement reconnu et a reçu différents prix prestigieux:

- Le prix «Global-100 Eco Tech» lors de l'exposition internationale EXPO 2005 (Aichi, Japon), récompensant une technologie «...qui contribue de manière significative à la résolution des problèmes environnementaux et à la création d'un futur durable...»
- Le prix «Réalisation Technique», décerné par l'IPHE (International Partnership for the Hydrogen Economy) et remis lors du WHEC 2006 (World Hydrogen Energy Conference, Lyon, France, 13-16 Juin 2006). L'IPHE a reconnu HYDROSOL comme le "...seul cycle thermochimique solaire qui est opérationnel, complètement en cycle fermé, et capable de produire de l'hydrogène en continu..."



**Figure 1:** (a) Vue de face du capteur/réacteur solaire pour la production d'hydrogène [1], (b) débit d'hydrogène durant la dissociation de l'eau [2], (c) débit d'oxygène durant la régénération [2], (d) vue schématique du réacteur à deux chambres ("conti reactor") pour la production continue d'hydrogène [3], (e) réacteur en fonctionnement [3], (f) production continue d'hydrogène: débit d'hydrogène durant la première journée de tests de 2 monolithes [3].