

PE09-2.2.3-1 (DISCO2) Dissociation thermochimique et recyclage du CO₂ en combustible solaire

Equipes concernées :

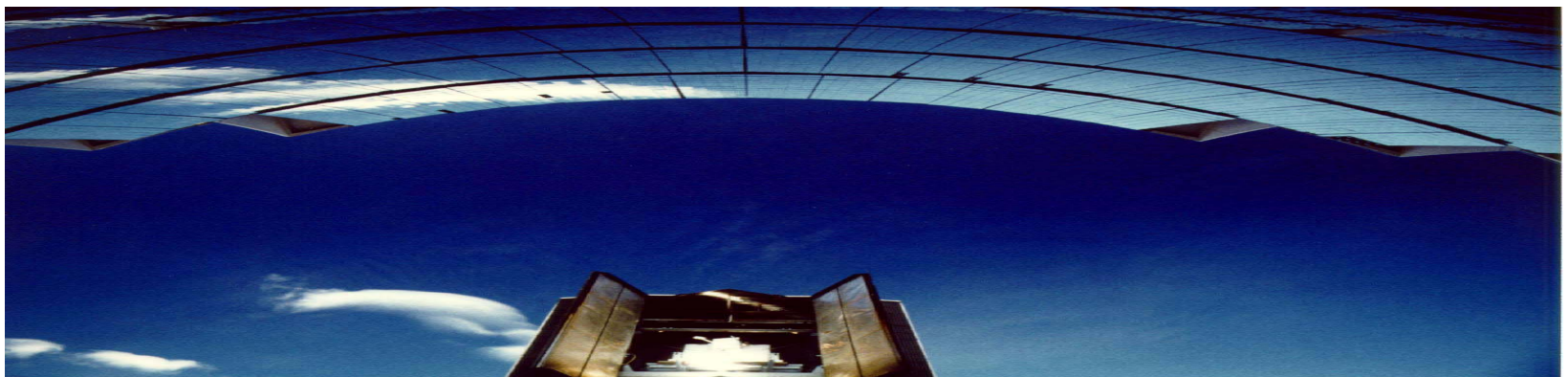
S. Abanades*, A. Legal, M. Chambon, A. Soligo, R. Garcia, G. Flamant
PROMES, Laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire (UPR 8521)
7 Rue du Four Solaire, 66120 FONT-ROMEUE



A. Julbe, A. Ayrat, J. Motuzas
IEM, Institut Européen des Membranes (UMR 5635)
Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER



* Responsable scientifique : stephane.abanades@promes.cnrs.fr



Principaux enjeux du projet :

- Revalorisation du CO₂ (alternative à la séquestration)
- Production séparée de CO et O₂ par dissociation de CO₂
- Stockage de l'énergie solaire (283 kJ/mol CO₂)
- Production de H₂, gaz de synthèse, méthanol = précurseurs pour la synthèse de différents combustibles liquides (Fisher-Tropsch)

Production de Syngas : Energie solaire + x CO₂ + (x+1) H₂O → x CO + (x+1) H₂ + (x+.5) O₂

Production de carburant liquide : x CO + (2x+1) H₂ → C_xH_{2x+2} + x H₂O

- Bilan : combustion inverse

Energie solaire + xCO₂ + (x+1)H₂O → C_xH_{2x+2}(carburant liquide) + (1.5x+0.5)O₂

Equilibre thermodynamique

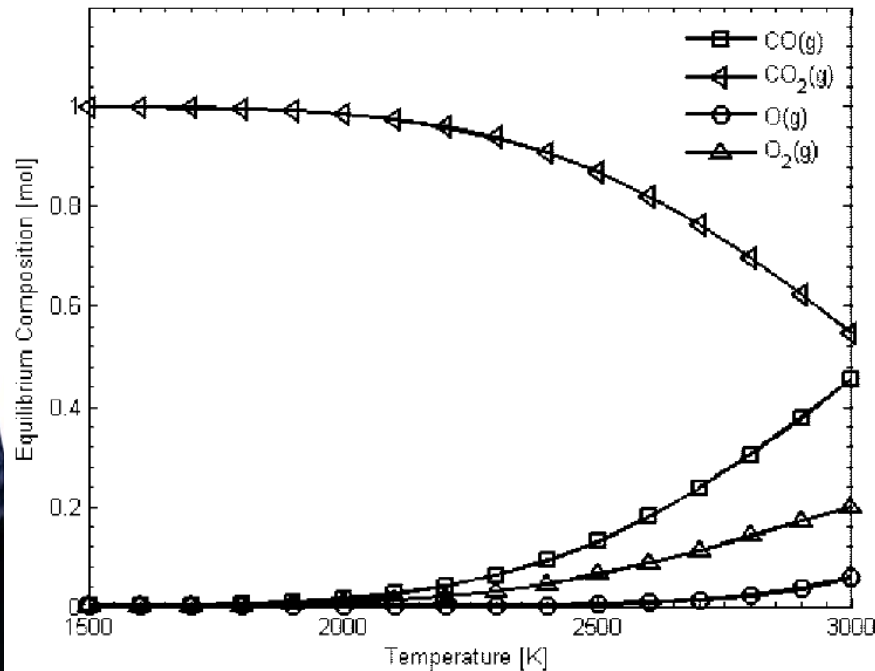
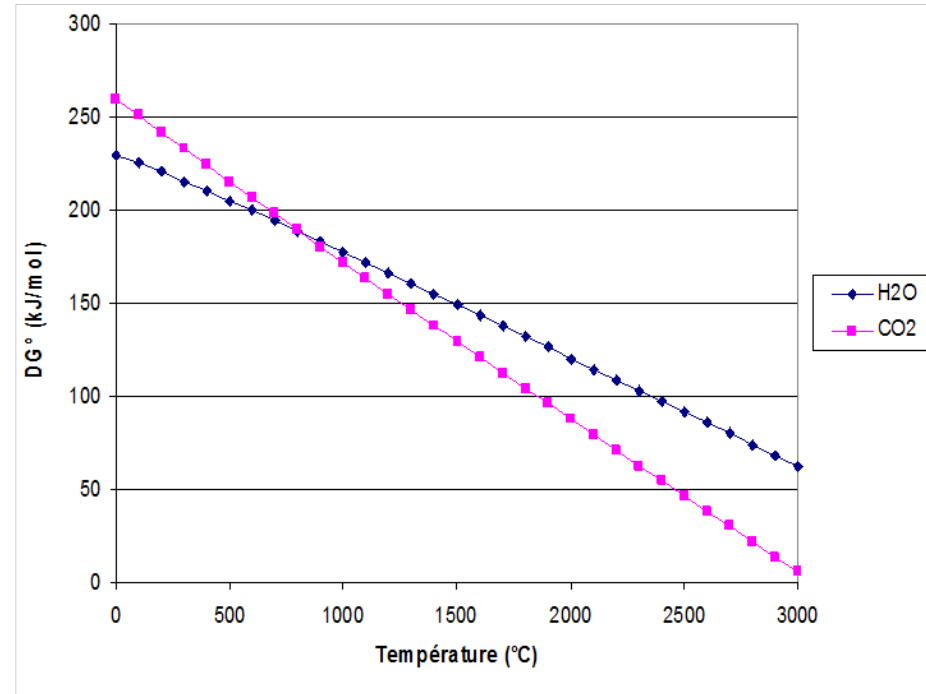


Figure 1. Variation of the equilibrium composition as a function of the temperature for 1 mol of CO₂ at 1 bar.

Variation de l'enthalpie libre de dissociation de CO₂ et H₂O

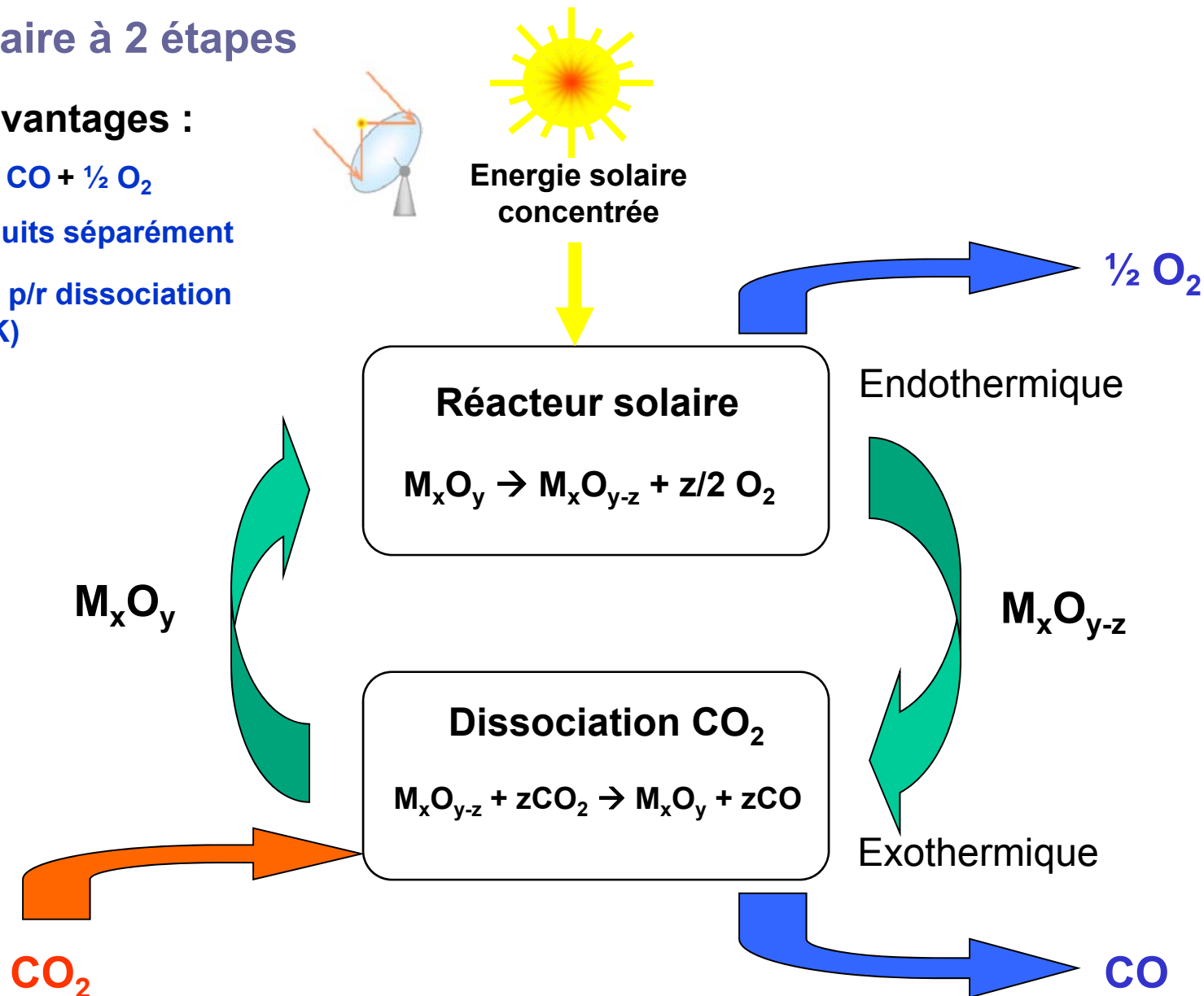


Dissociation de CO₂ favorisée par rapport à la dissociation de H₂O à haute température (>1000°C)

Procédé solaire à 2 étapes

Principaux avantages :

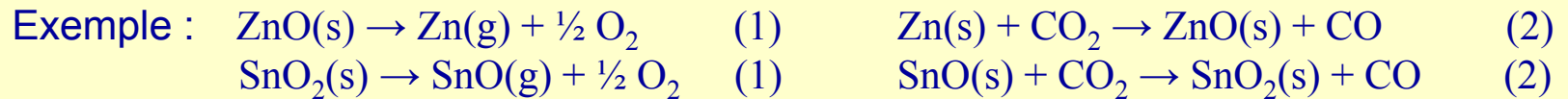
- Bilan : $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- CO et O₂ produits séparément
- $T (< 1900 \text{ K})$ p/r dissociation directe ($> 3000 \text{ K}$)



Objectifs et démarches :

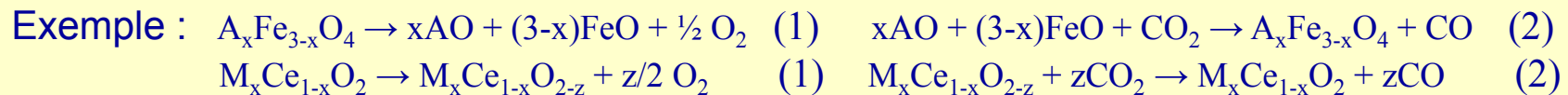
Développement de systèmes redox cycliques à base d'oxydes métalliques permettant d'abaisser la température de dissociation de CO₂ dans le domaine 1200-1700°C

1) Systèmes impliquant des oxydes volatils :



⇒ **Caractérisation de l'étape de réduction et de dissociation de CO₂ (études cinétiques), développement et mise au point de réacteurs solaires**

2) Systèmes impliquant des oxydes non volatils :



⇒ **Synthèse et caractérisation des matériaux, mise en forme, étude de réactivité**

Systèmes à oxydes volatils - Dissociation thermique :



2 réacteurs solaires prototypes (axe horizontal et vertical)



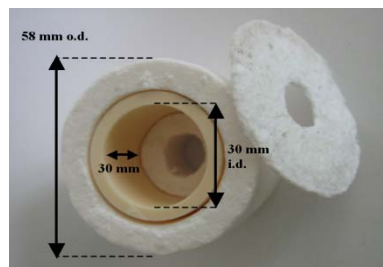
Réactif sous forme de poudre



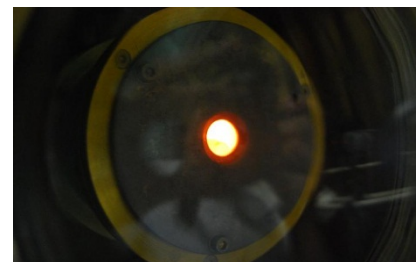
Réactif sous forme compactée (pastilles)



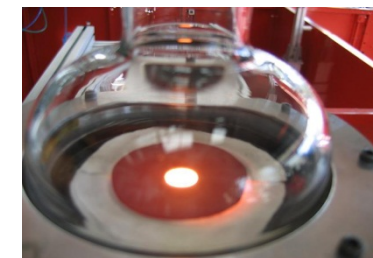
Réacteur batch



Cavité céramique



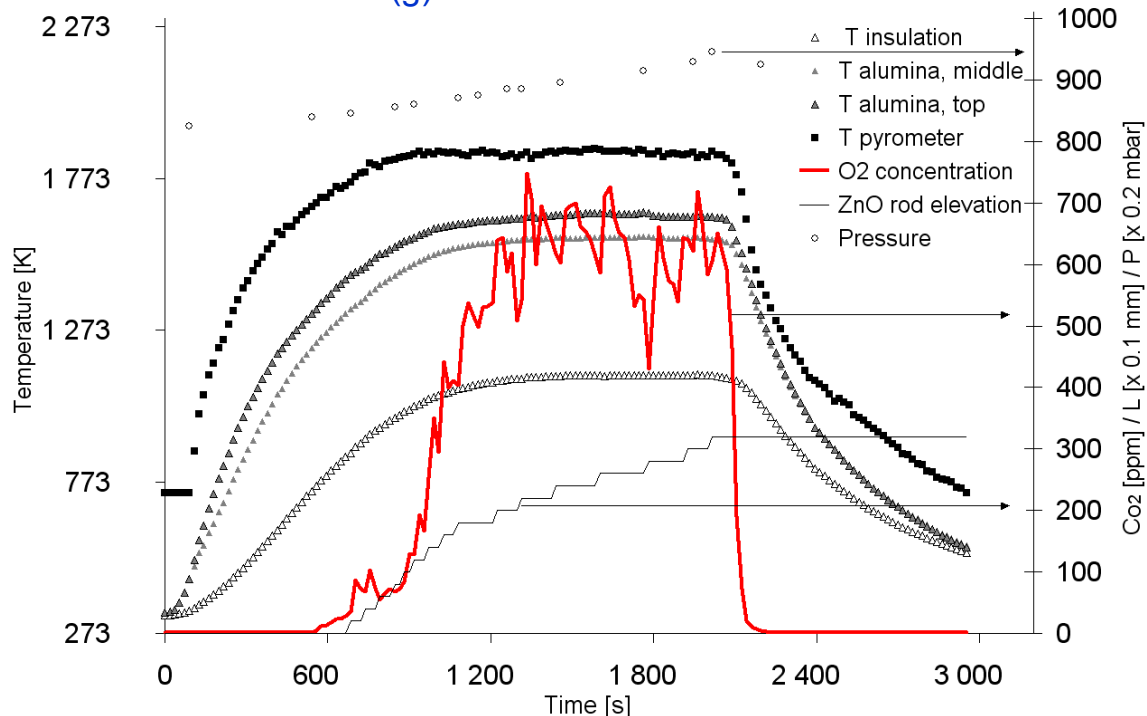
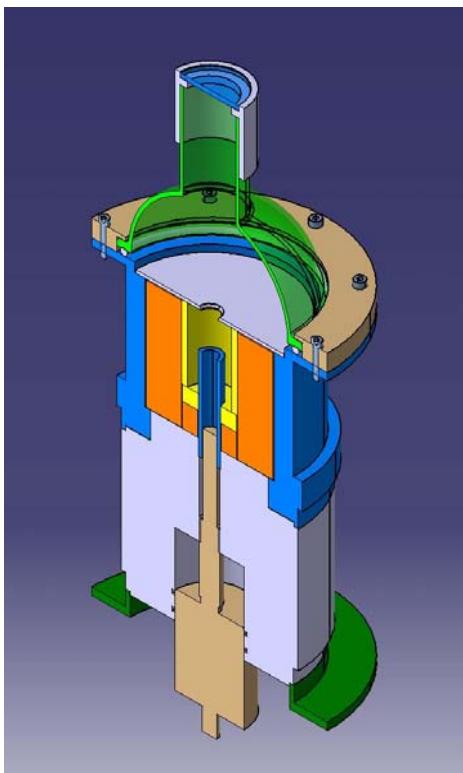
Cavité rotative



Cavité fixe

Caractéristiques du réacteur (1 kW) :

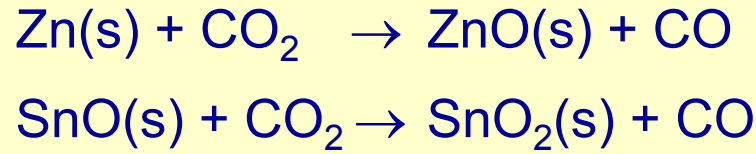
- Injection de réactif sous forme compressée (cylindres 8x4 mm)
- Atmosphère contrôlée (inerte, pression réduite)
- Mesures fiables de $T_{\text{réaction}}$ et concentration en O_2 (analyse en ligne)



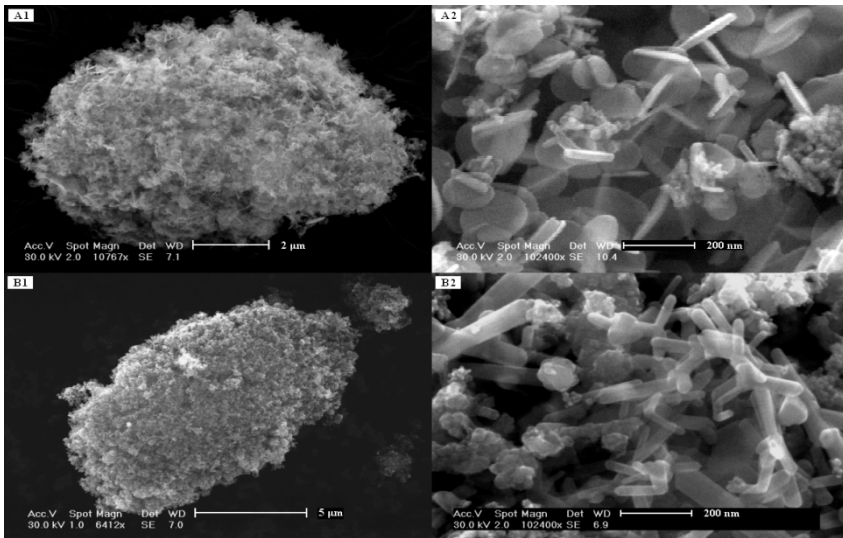
Début de dissociation pour $T_{\text{pyro}} \approx 1650\text{K}$

Émission de O_2 corrélée à l'alimentation en oxyde

→ Possibilité d'étude cinétique de la réaction de dissociation



SnO



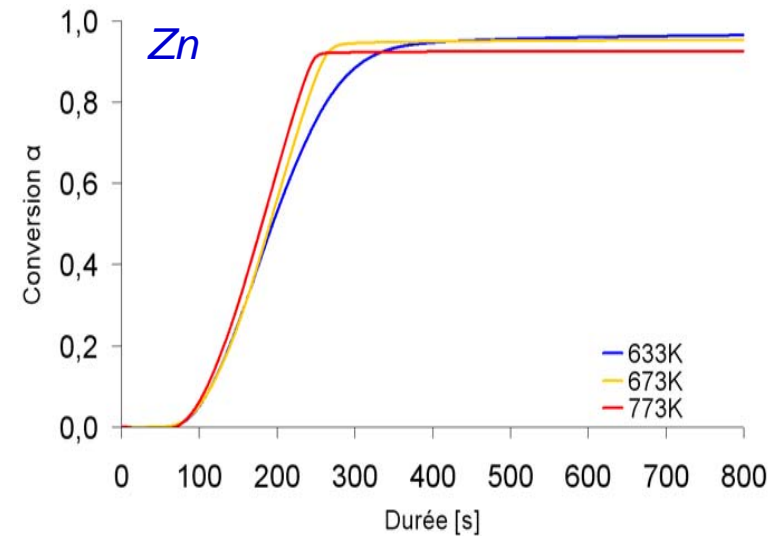
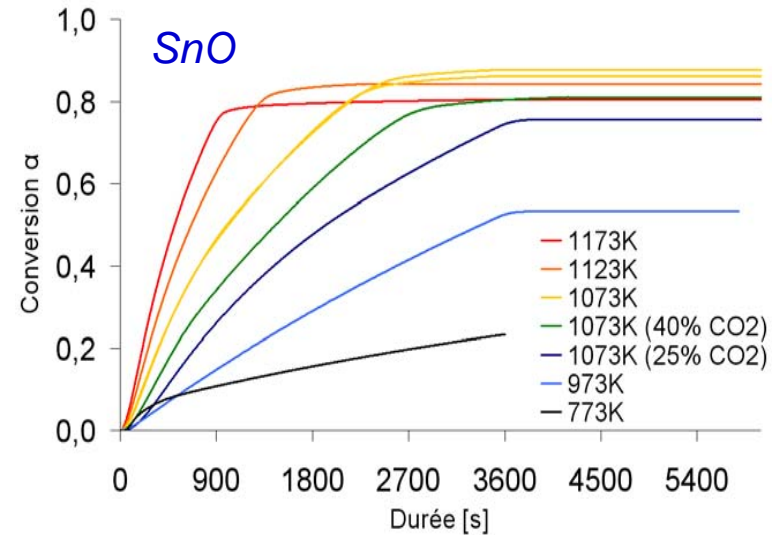
Zn

Agglomérats (~10 microns) de nanoparticules

Surface spécifique (méthode BET) :

Zn : 15-20 m²/g → 40-55 nm

SnO : 40-60 m²/g → 15-25 nm



- Réactions quasi-totales
- Pas de carbone formé (≠ prévisions thermodynamiques)

Objectifs :

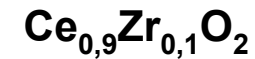
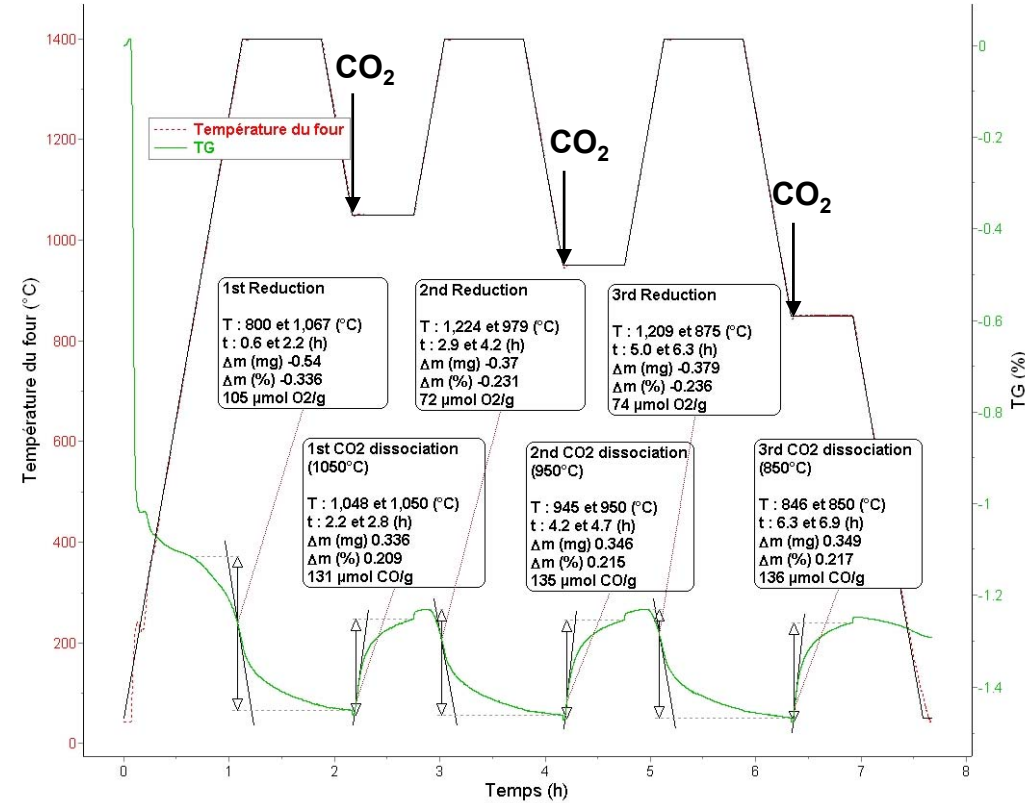
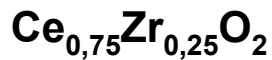
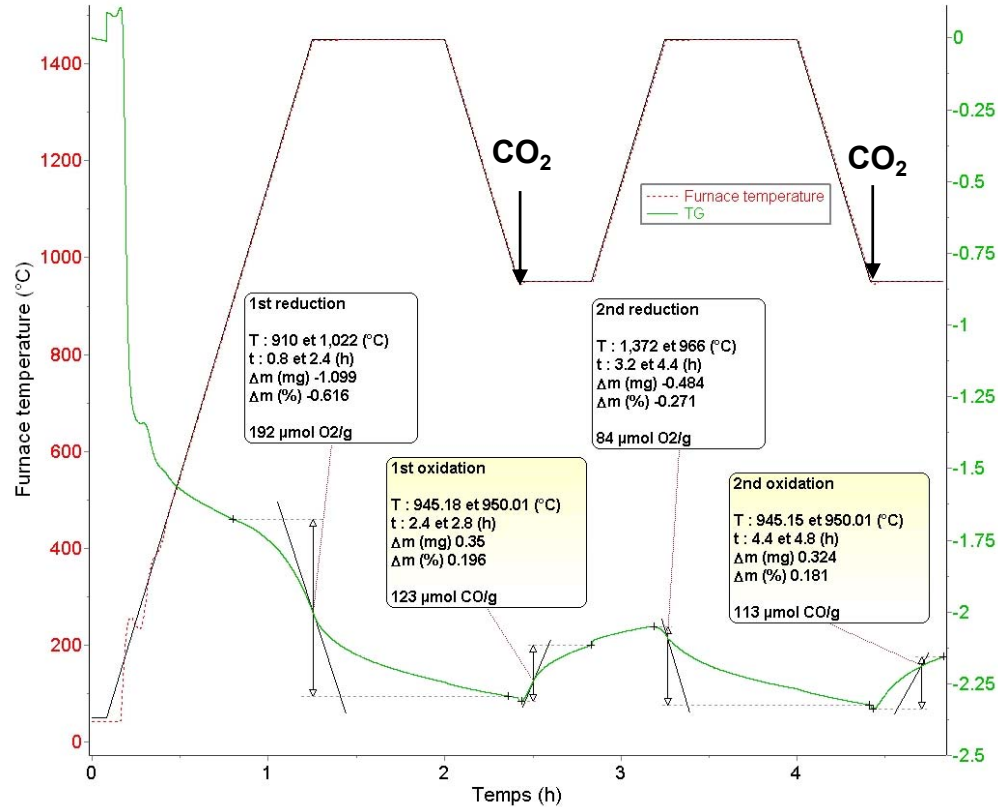
- Synthèse de composés mixtes réactifs ($M_xCe_{1-x}O_2$)
- Diminuer T_{red} ($<1400^\circ C$) par la présence de dopant
- Étude de réactivité (rendement H_2 , tests de cyclage)

Paramètres : méthode de synthèse, nature et % de dopant M, températures de réduction et oxydation...

Caractéristiques des synthèses :

- Synthèse de nanoparticules (favoriser la réduction de surface)
- Synthèse permettant le dopage de la cériane pour augmenter les lacunes $M_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ (\nearrow diffusion volumique de O^{2-})
- Synthèse permettant l'imprégnation de support (voie humide)

- Tests de cyclage : réduction à 1400°C (45 min.) et dissociation CO₂ à ~850-1050°C
- Débit de gaz neutre (Ar) : 20 NmL/min
- Teneur CO₂ : 50 %mol



- Bonne tenue au cyclage (pas de désactivation)
- Augmentation de la réductibilité quand Zr ↗
- Meilleure productivité en CO avec 10% Zr (≈0.14 mmol/g)

Conclusion

- Etude des systèmes ZnO/Zn et SnO₂/SnO pour la dissociation du CO₂
- Etude de la dissociation thermique de ZnO et SnO₂ à haute température ⇒ synthèse de Zn et SnO par voie solaire, mise au point de réacteurs
- Caractérisation de la réaction Zn/CO₂ et SnO/CO₂ (rendements et cinétiques)
- Développement de matériaux à base de cérine dopée (M_xCe_{1-x}O₂) : activation à 1400°C et réactivité avec CO₂ démontrée

Travaux en cours - perspectives

- Identification et synthèse de nouveaux matériaux
- Conception, étude expérimentale, et modélisation de réacteurs pilotes (> 10 kW)
- Développement des systèmes à base d'oxydes mixtes : influence des méthodes de synthèse, dopants, mise en forme sur supports et intégration dans un réacteur solaire

Valorisation :

1. Chambon M., Abanades S., Flamant G., Thermal dissociation of compressed ZnO and SnO₂ powders in a moving front solar thermochemical reactor, *AIChE Journal*, 2010, DOI: 10.1002/aic.12432, In Press.
2. Abanades S., Chambon M., CO₂ dissociation and upgrading from 2-step solar thermochemical processes based on ZnO/Zn and SnO₂/SnO redox pairs, *Energy & Fuels*, 24(12), 2010, 6667-6674.
3. Abanades S., Le Gal A., CO₂ splitting by thermo-chemical looping based on Zr_xCe_{1-x}O₂ catalysts, *Fuel*, 2010.