

Échanges thermiques et bilan énergétique de la production d'hydrogène dans un réacteur sous pression

N-GHY

Processeurs et Piles à Combustibles

Philippe MARTY



*Journées d'échanges Université-Industrie sur les Piles
à Combustible et les systèmes Pile à Combustible*

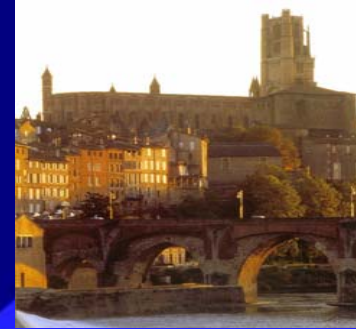
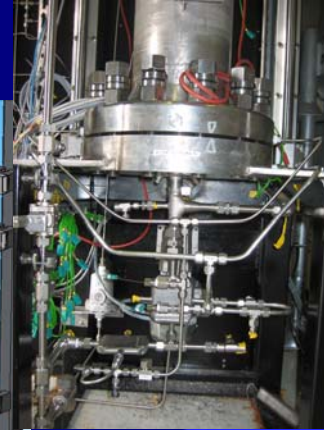
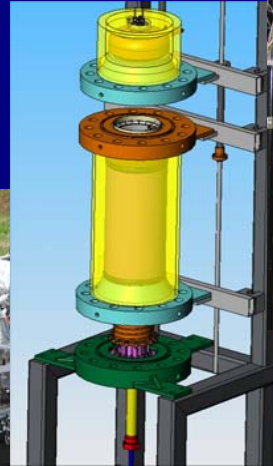
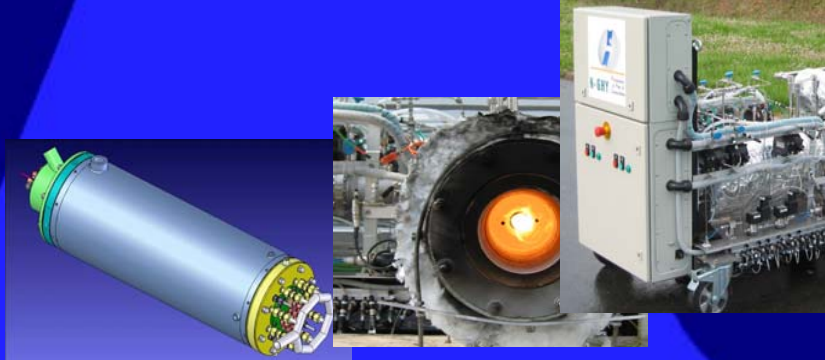
*Technocentre Renault – Guyancourt
4-5 avril 2006*



Présentation de N-GHY

Une société française située à Albi,
comptant 15 personnes

Un concepteur et développeur industriel de
générateurs d' H_2 pour PAC ($1kW_e$ à $1MW_e$)



Une société privée et indépendante

Un essaimage de l'École des Mines d'Albi-Carmaux



Un partenaire pour la coopération avec des institutions internationales de recherche et les majors de l'industrie dans différents secteurs de marchés : Énergie, Transport, Défense... pour des applications cogénération et des applications mobiles : APU, propulsion et stations-service

Qui développe un procédé breveté de reformage non catalytique pour l'extraction d'Hydrogène à partir de tout type de combustible : le Vapo-Reformage Hybride (VRH)

La production décentralisée d'hydrogène pur avec captation de CO_2 : la stratégie de N-GHY

Notre analyse sur le transport et la production d'hydrogène

- Le transport d' H_2 liquide ou gazeux par camion est très coûteux
- La production d' H_2 par électrolyse sur site n'est satisfaisante que pour les petites unités et nécessitera la disponibilité d'électricité « verte » excédentaire
- Le mode le plus économique de production d' H_2 est le reformage d'hydrocarbures
- Les réseaux de gazoducs à H_2 n'atteindront pas tous les sites consommateurs d' H_2 et le déploiement du réseau demandera plusieurs décennies
- Il existe actuellement un autre marché de l' H_2 , celui de l' H_2 industriel dans la gamme de 100 à 1000 Nm^3/h (= 300 kW à 3 MW) pour la production d'acide acétique, d'engrais, la synthèse du méthanol, la purification des carburants,...
- Il existe également un marché du CO_2 : agriculture, agroalimentaire et industriel

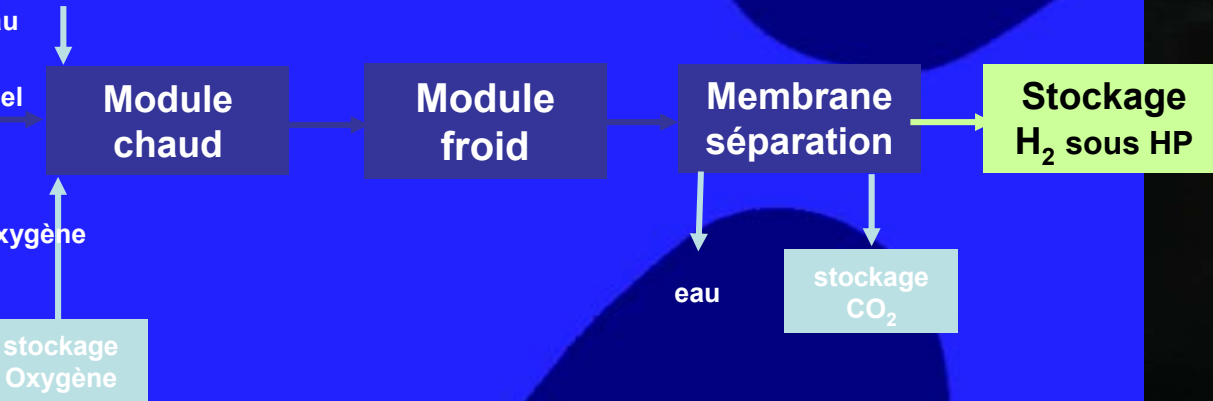
La conviction de N-GHY est qu'il est nécessaire de disposer aussi d'une technologie de production DECENTRALISEE d' H_2 , à partir d'hydrocarbures, même fossiles

La captation du CO_2 et l'utilisation de biocombustibles sont des +

La production décentralisée d'hydrogène pur avec captation de CO_2 : la stratégie de N-GHY

GENHSTOK, procédé breveté, applicable aux stations-service à H_2 et à la production d'hydrogène industriel

- Adapté à tout type de combustible
- Bon rendement
- CO_2 capté et stocké en phase liquide
 - Pas de rejets de GES,
 - Puits de CO_2 si des biocombustibles sont utilisés
- Peut être couplé à une production d' H_2 par électrolyse de l'eau

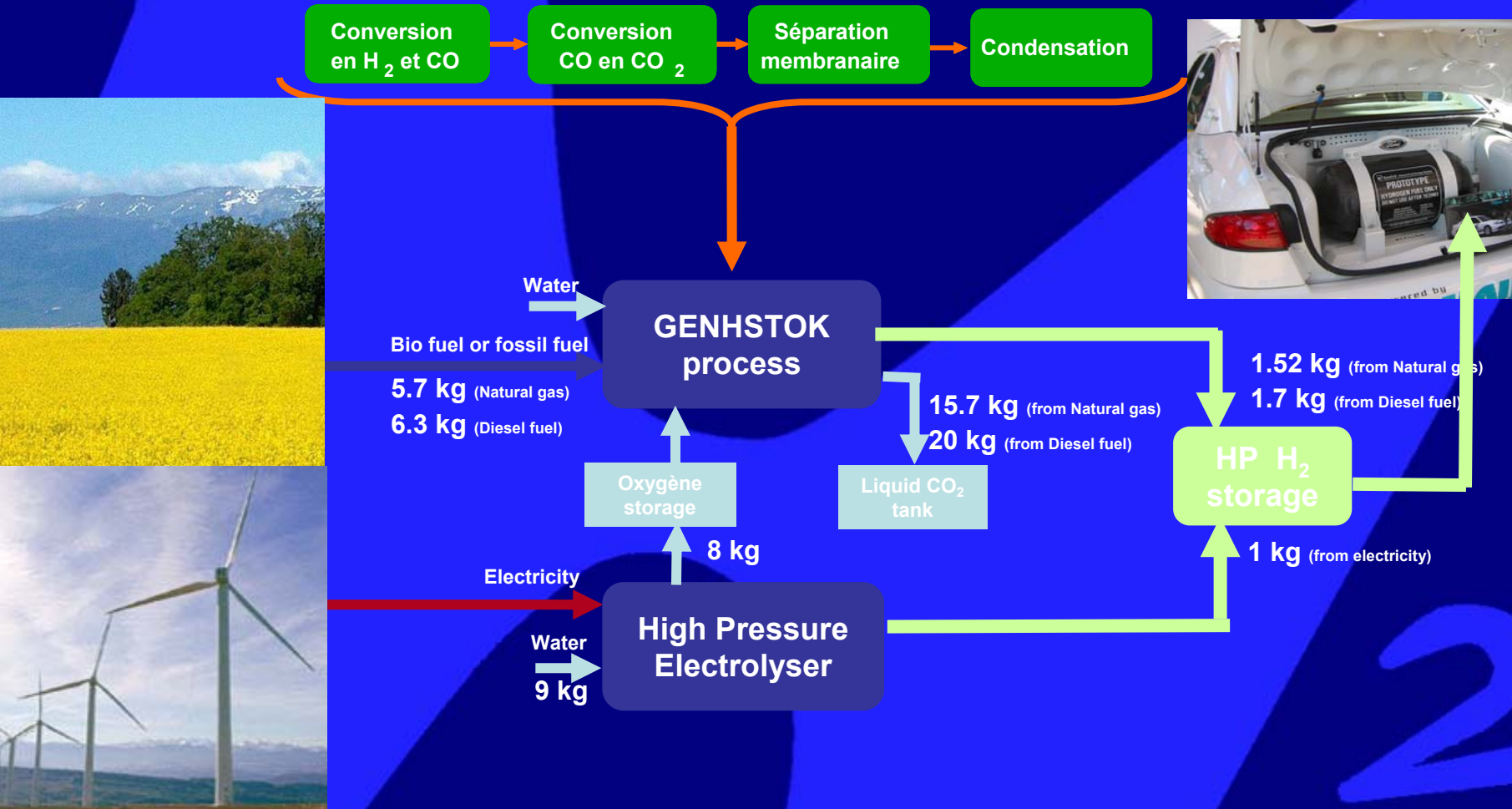


Fonctionnement HP (60 bar)



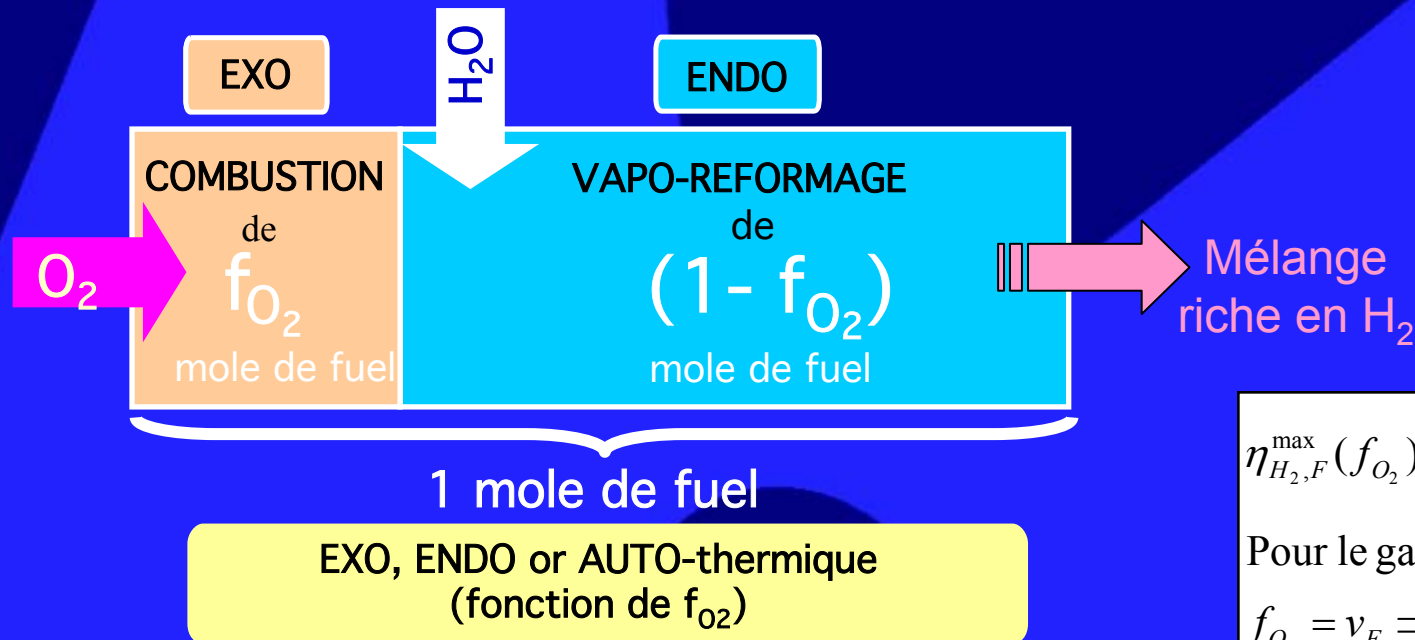
La production décentralisée d'hydrogène pur avec captation de CO₂ : la stratégie de N-GHY

GENHSTOK peut être couplé à une production d'H₂ par électrolyse HP pour valoriser O₂ et partager les utilités



Le procédé utilisé : le Vapo-Réformage Hybride non catalytique à haute température (VRH HT)

- VRH = Combinaison de 2 réactions
 - 1. COMBUSTION à l'O₂ d'une partie du combustible (EXOTH.)
 - 2. VAPO-REFORMAGE de l'autre partie du combustible (ENDOTH.)
- La COMBUSTION I apporte l'énergie nécessaire au VAPO-REFORMAGE pour la génération d'un mélange riche en H₂



$$\eta_{H_2, F}^{\max}(f_{O_2}) = \frac{1 - f_{O_2}}{1 - v_F}$$

Pour le gazole: $v_F = 0.241$

$$f_{O_2} = v_F \Rightarrow \eta_{H_2, F} = 100\% \text{ (ATR)}$$

Spécificité du procédé N-GHY : un procédé à haute température (~1400°C)

- évitant l'utilisation de catalyseurs de reformage
- aboutissant à la conversion complète du combustible
- adaptable à tout type de combustible : GN, GPL, fuel oil, naphtha, gazole, kérosène, bio-fuels...

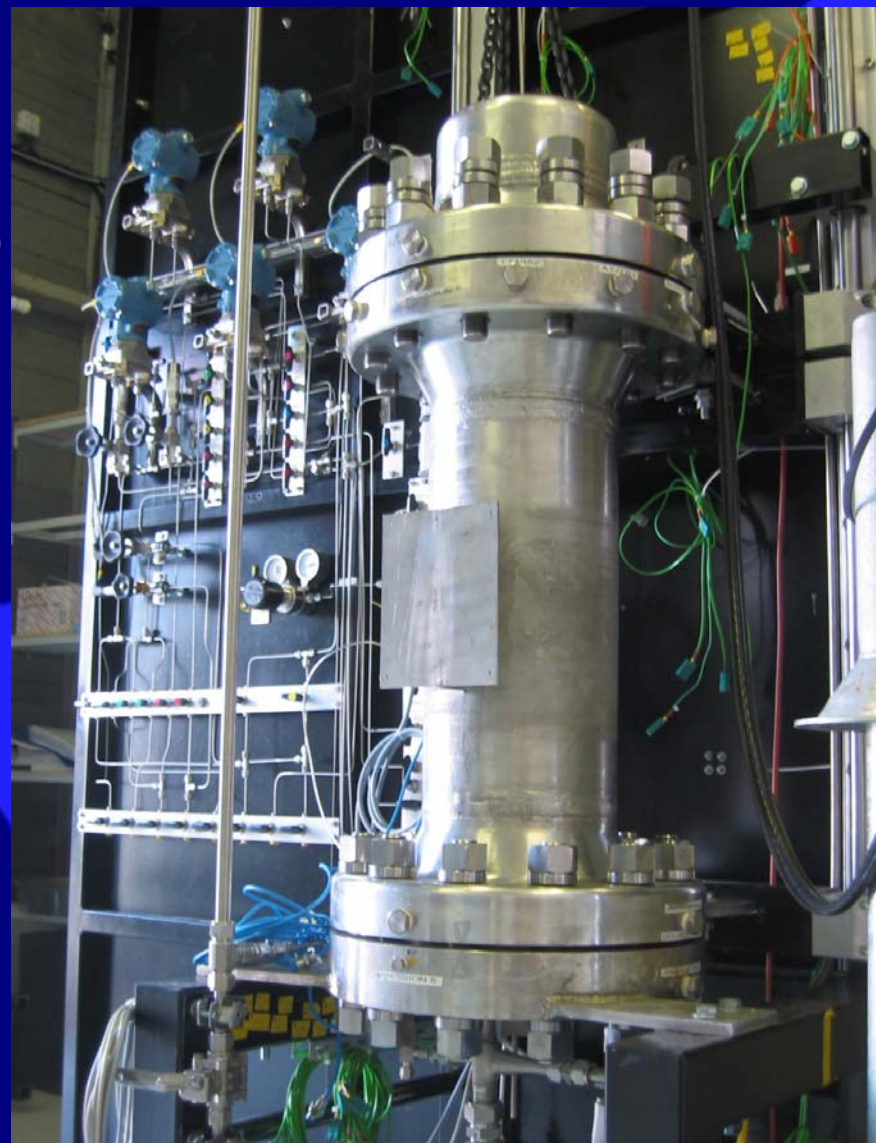
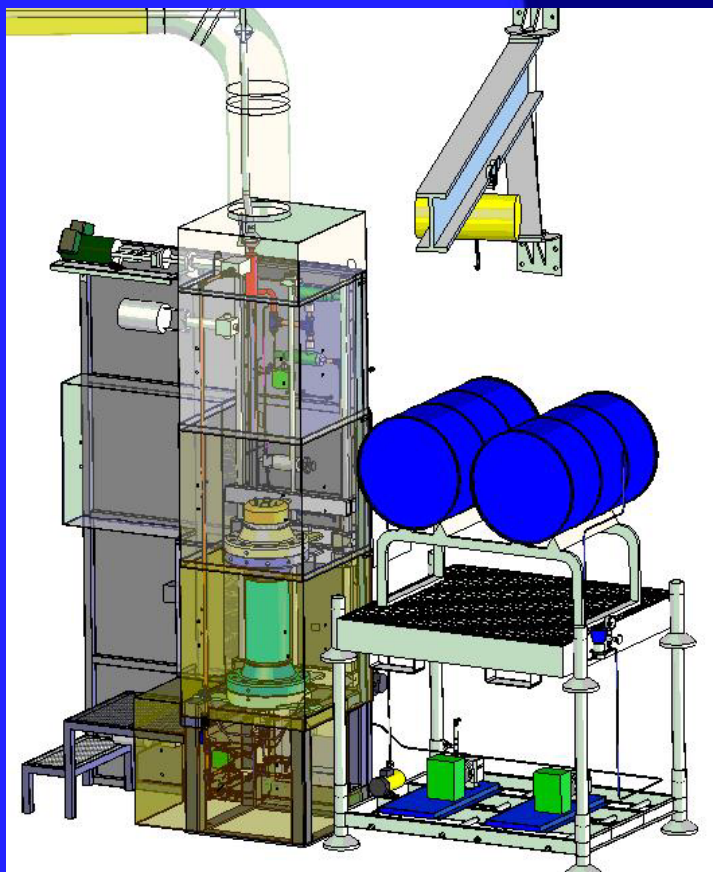
Le réacteur GENHAIP

Reformeur de gazole commercial adaptable à tout type de combustible liquide ou gazeux

Puissance thermique : 100 kW_{th}

Débit d' H_2 : $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Conçu, réalisé, testé
et certifié CE en 1 an (janv.-déc. 2005)



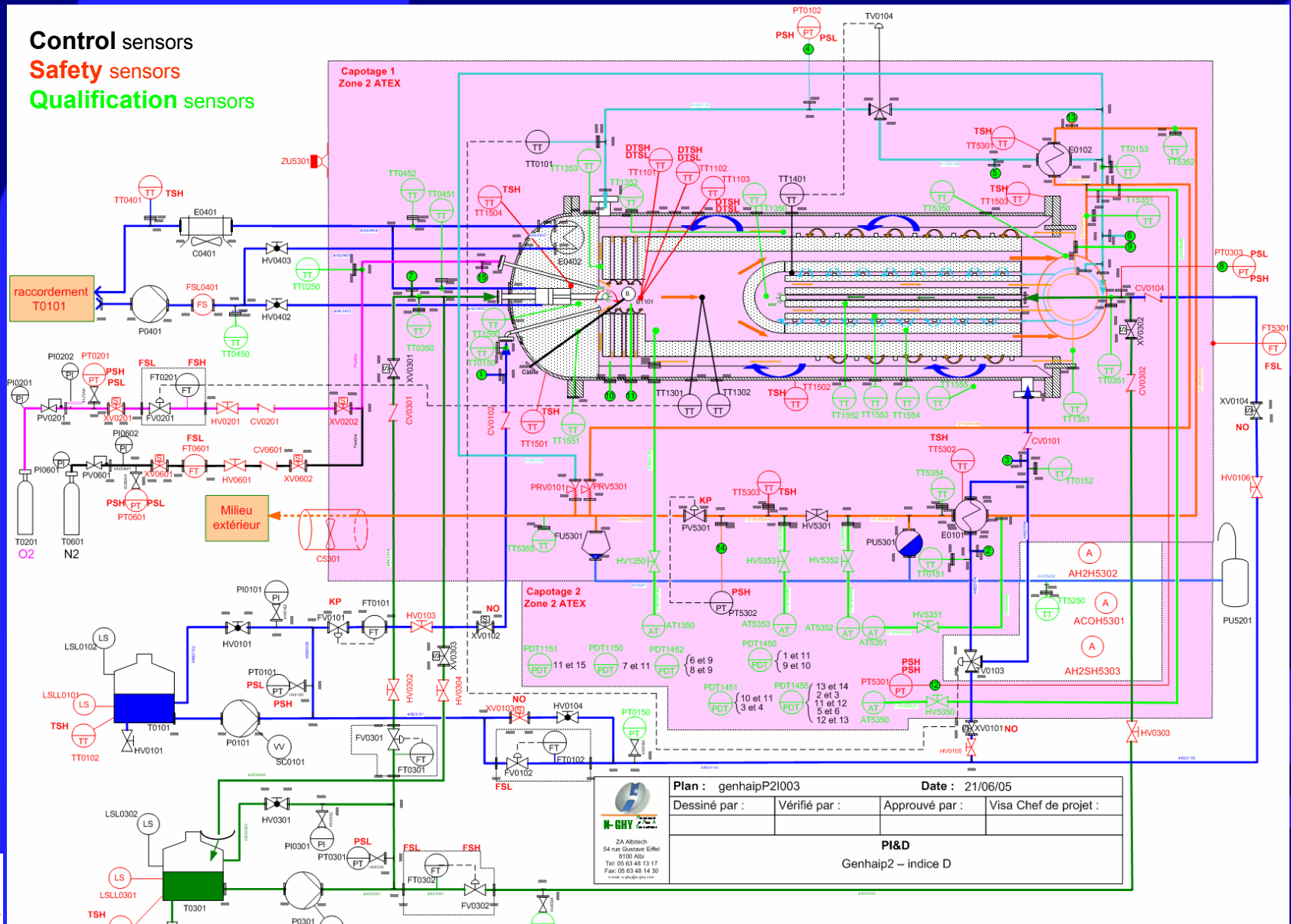
Le réacteur GENHAIP

Schéma de procédé complet du prototype GENHAIP (brevet 2005)

Control sensors

Safety sensors

Qualification sensors



Le réacteur GENHAIP

Les échanges thermiques

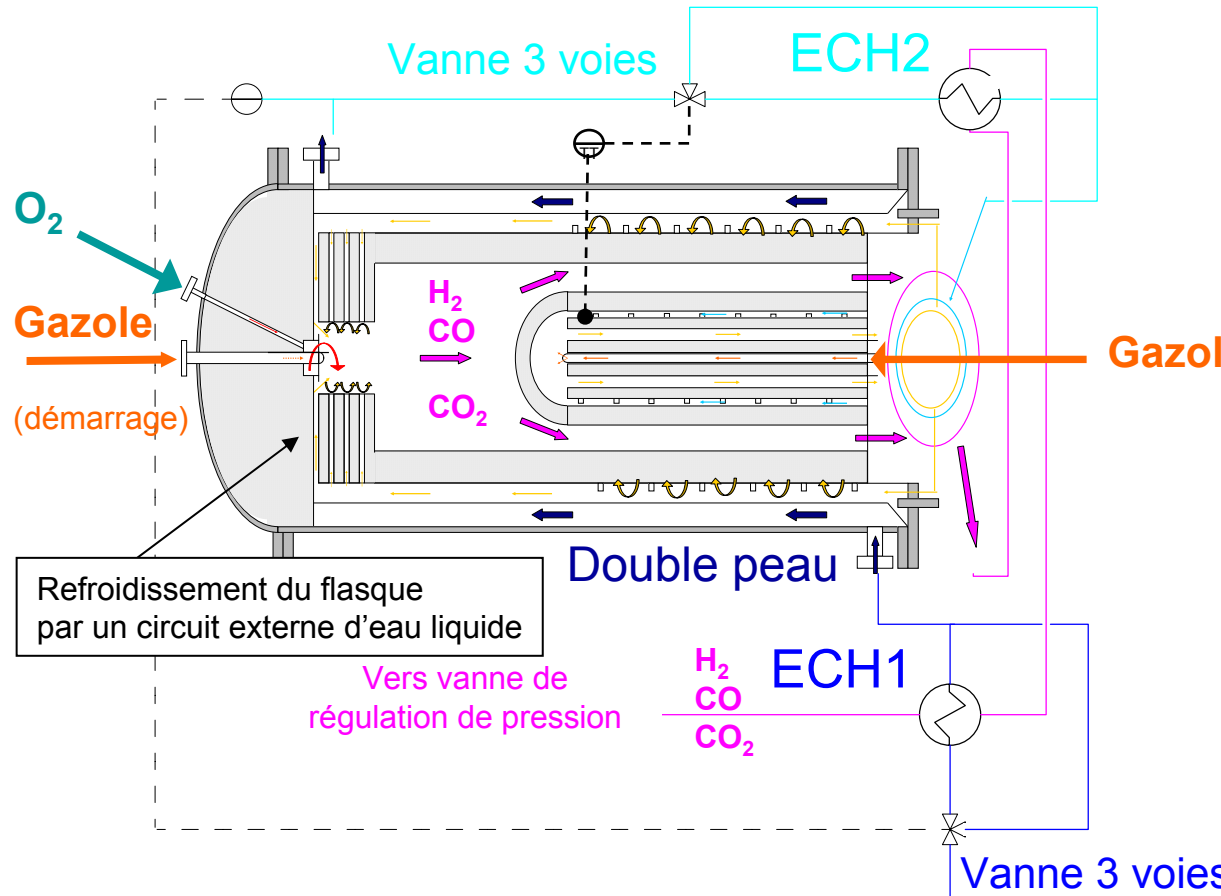
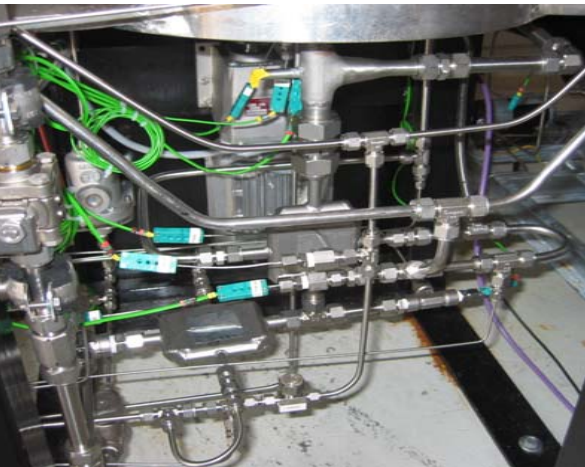
pas de préchauffeur d'O₂

pas de préchauffeur de gazole

vaporisation de l'eau :

1 Double peau

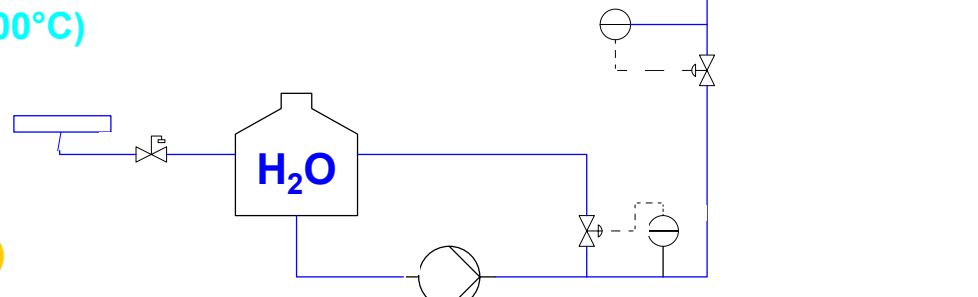
2 ECH. externes (à P > 25 kW_{th})



surchauffeur interne de vapeur d'eau à HT (> 700°C)

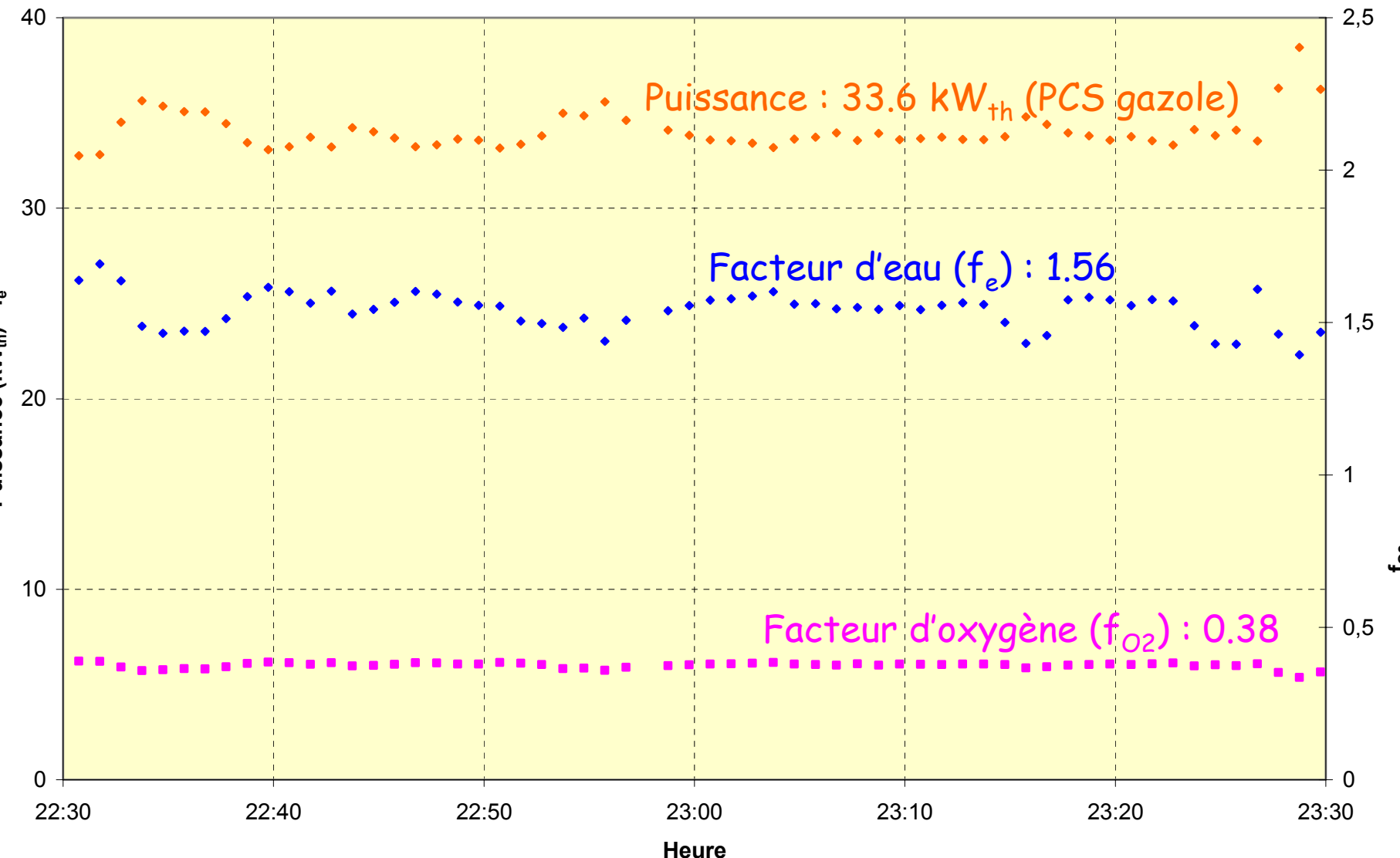
mélangeur interne de gazole et de vapeur d'eau à HT (450°C)

surchauffeur interne du mélange à HT (> 700°C)



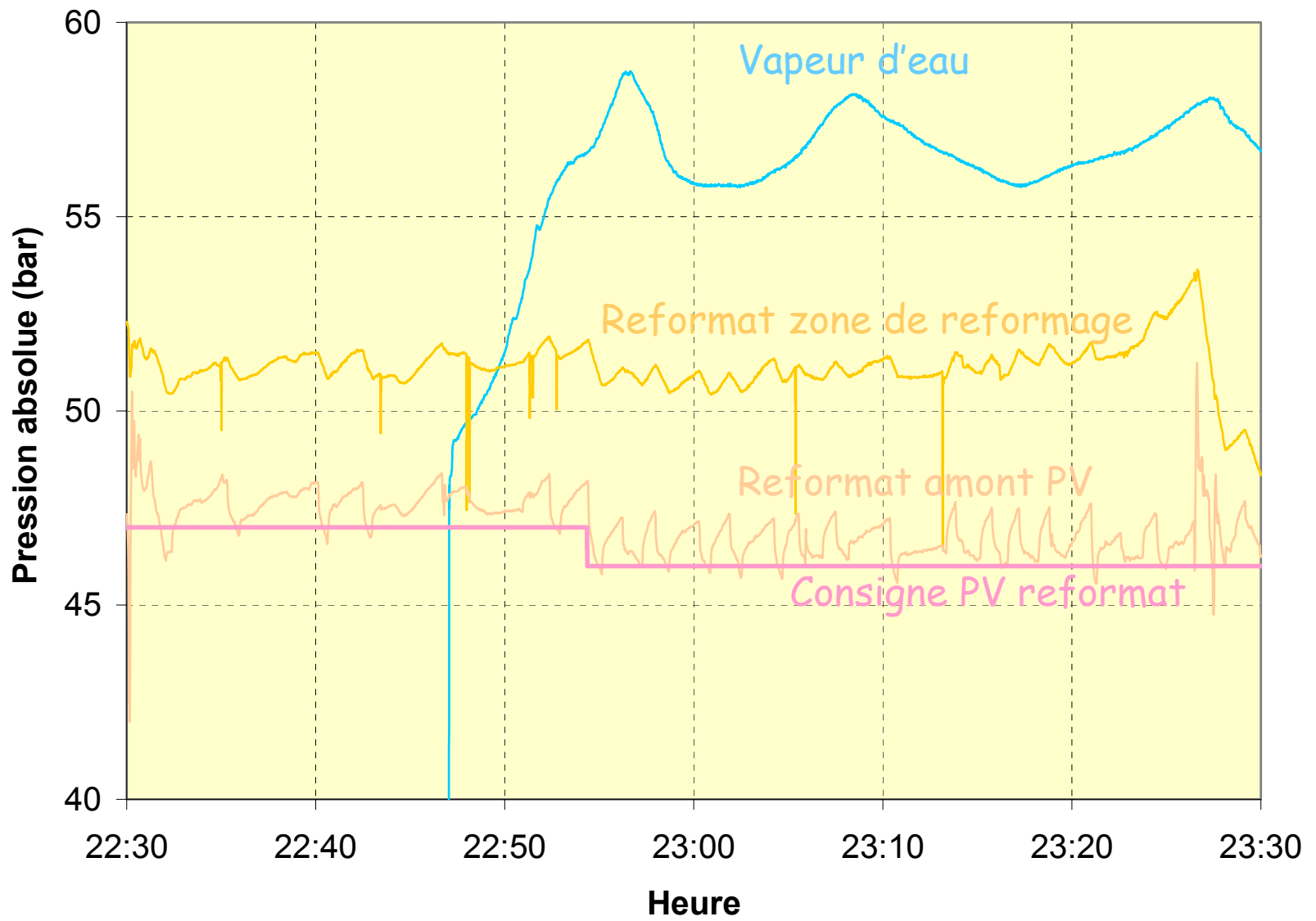
Essai de VSR du reacteur GENHAIIP (régime stationnaire)

Point de fonctionnement : puissance, facteur d'oxygène, facteur d'eau



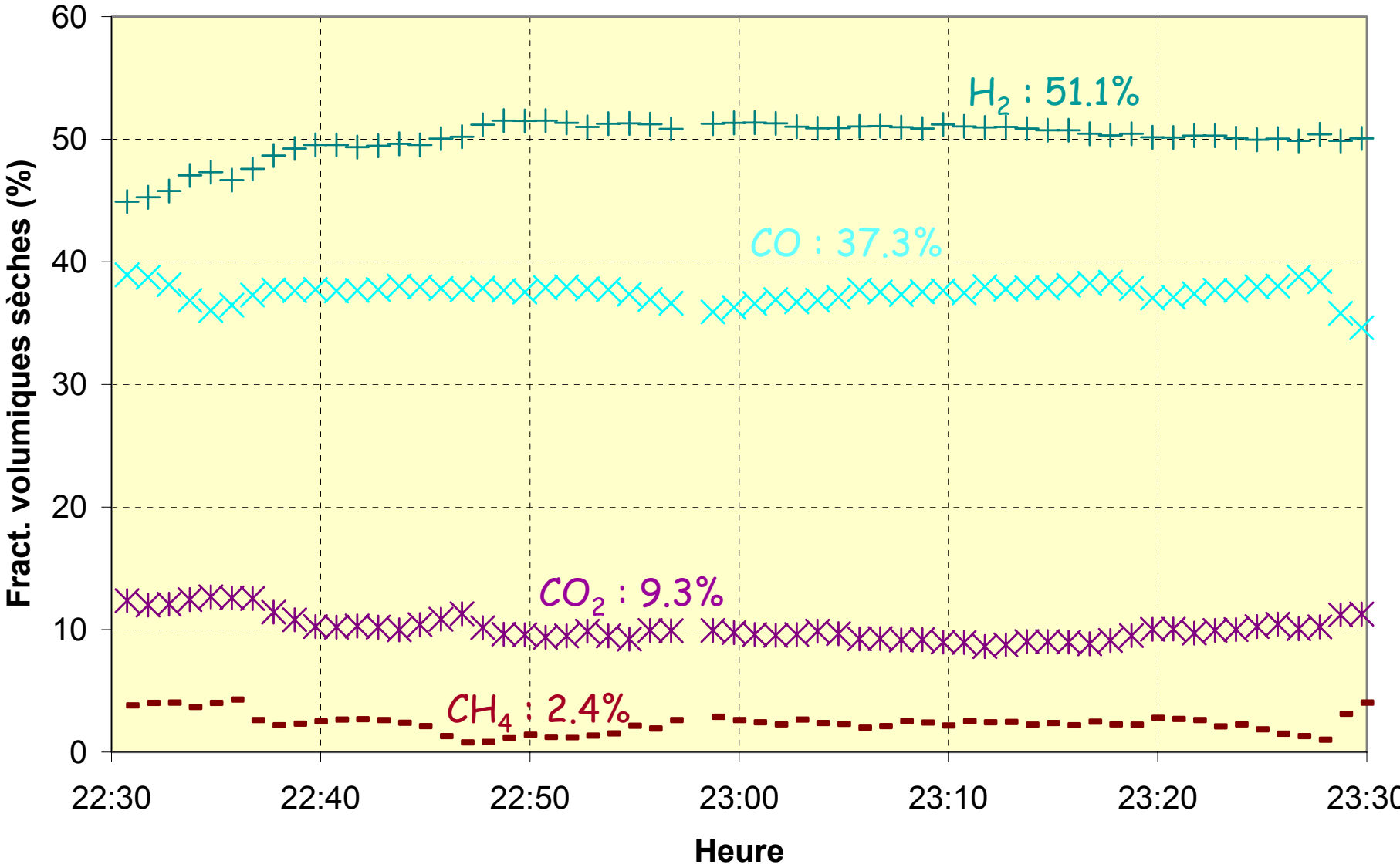
Essai de VSR du reacteur GENHAIIP (régime stationnaire)

Point de fonctionnement : pressions du reformat et de la vapeur d'eau



Essai de VSR du reacteur GENHAIIP (régime stationnaire)

Analyses chimiques : fractions volumiques sèches (SM)



ESSAI DE VSR SUR LE REACTEUR GENHAF (régime stationnaire)

Établissement des bilans atomiques (S/E)

Hypothèses

- Formule chimique du gazole $C_{n_{GO}} H_{m_{GO}} O_{p_{GO}}$
- Les fractions volumiques mesurées par le SM sont données sur produits secs
- Espèces carbonées dans les produits :
 - CO, CO₂, CH₄
 - Formation de C prise en compte par l'introduction du facteur k_C
- Fuites négligeables : conservation du débit massique total

Mise en équations

- Conservation du débit massique total $\dot{m}_{produits} = \dot{m}_{GO}^{dém.} + \dot{m}_{GO}^{ref.} + \dot{m}_{H_2O}^{dém.} + \dot{m}_{H_2O}^{ref.} + \dot{m}_{O_2}$

- Conservation du débit de carbone $\frac{\dot{m}_{CO}}{M_{CO}} + \frac{\dot{m}_{CO_2}}{M_{CO_2}} + \frac{\dot{m}_{CH_4}}{M_{CH_4}} = k_C n_{GO} \frac{\dot{m}_{GO}^{dém.} + \dot{m}_{GO}^{ref.}}{M_{GO}}$ avec $k_C \leq 1$

- Débit massique d'H₂O produite

$$\dot{m}_{H_2O\text{ produite}} = \left(\dot{m}_{GO}^{dém.} + \dot{m}_{GO}^{ref.} + \dot{m}_{H_2O}^{dém.} + \dot{m}_{H_2O}^{ref.} + \dot{m}_{O_2} \right) - k_C \cdot n_{GO} \cdot \frac{X_{H_2}^{sec} M_{H_2} + X_{CO}^{sec} M_{CO} + X_{CO_2}^{sec} M_{CO_2} + X_{CH_4}^{sec} M_{CH_4}}{M_{GO}} \cdot \frac{\dot{m}_{GO}^{dém.} + \dot{m}_{GO}^{ref.}}{X_{CO}^{sec} + X_{CO_2}^{sec} + X_{CH_4}^{sec}}$$

- Débits massiques de CO, CO₂, CH₄

$$\frac{\dot{m}_{CO}}{M_{CO}} = X_{CO}^{sec} \frac{\dot{m}_{produits} - \dot{m}_{H_2O\text{ produite}}}{\bar{M}_{produits}^{sec}}$$

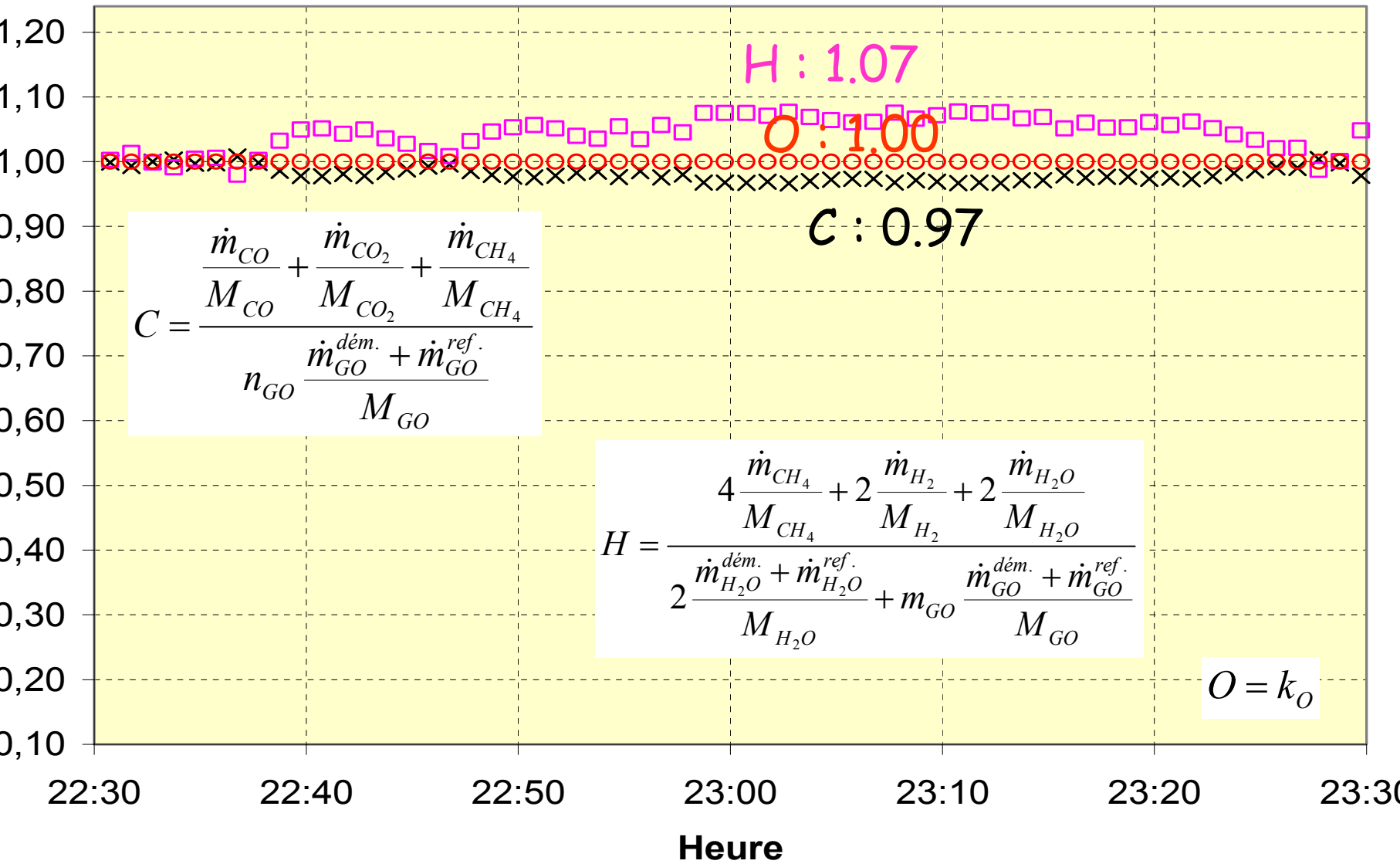
$$\frac{\dot{m}_{CO_2}}{M_{CO_2}} = X_{CO_2}^{sec} \frac{\dot{m}_{produits} - \dot{m}_{H_2O\text{ produite}}}{\bar{M}_{produits}^{sec}}$$

$$\frac{\dot{m}_{CH_4}}{M_{CH_4}} = X_{CH_4}^{sec} \frac{\dot{m}_{produits} - \dot{m}_{H_2O\text{ produite}}}{\bar{M}_{produits}^{sec}}$$



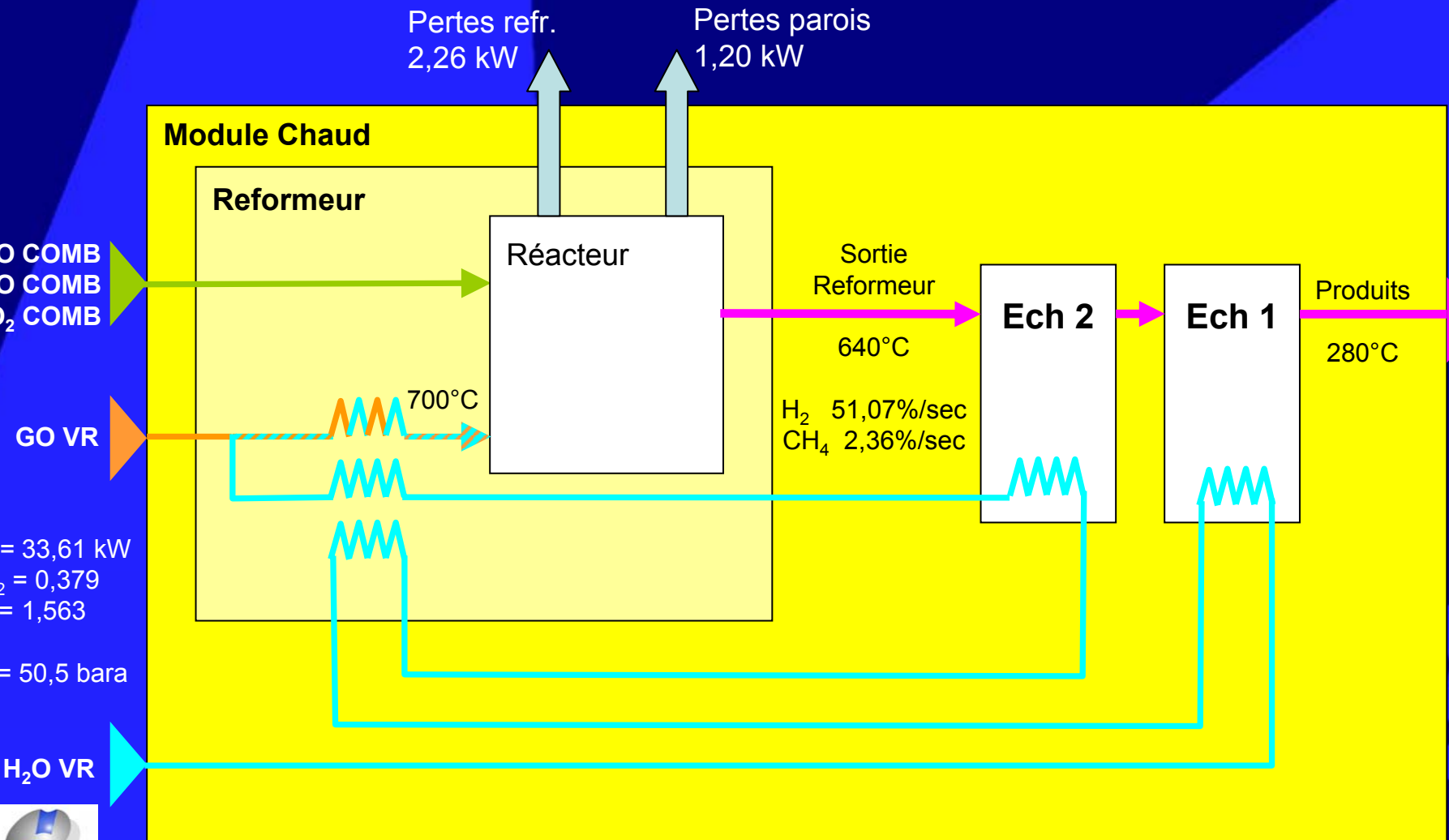
Essai de VSR du réacteur GENHAF (régime stationnaire)

Établissement des bilans atomiques (S/E)



Essai de VSR du reacteur GENHAIIP (régime stationnaire)

Schéma de principe



Essai de VSR du reacteur GENHALP (régime stationnaire)

Entrée

Bilan matière du Module Chaud

Sortie

Entrée	Module Chaud	Sortie	Calculs		Mesure
			Equil. adiab.	Non conv. CH ₄	Dépl. WGS (sec)
CO 0,737 g/s	Module Chaud Bilan matière	H ₂ 0,111 g/s	53,17%	49,78%	51,07%
O ₂ 0,940 g/s		H ₂ O 1,313 g/s			
H ₂ O 1,513 g/s		CO 0,865 g/s	31,85%	31,76%	28,56%
		CO ₂ 0,860 g/s	14,85%	16,04%	18,07%
		CH ₄ 0,041 g/s	0,03%	2,42%	2,36%
			1230°C	1306°C	1316°C
			$\eta = 81,8\%$	$\eta = 72,9\%$	$\eta = 72,9\%$
					C 0,97 H 1,07 O 1,00

Équilibre de WGS 1110°C



Essai de VSR du reacteur GENHALP (régime stationnaire)

Entrée

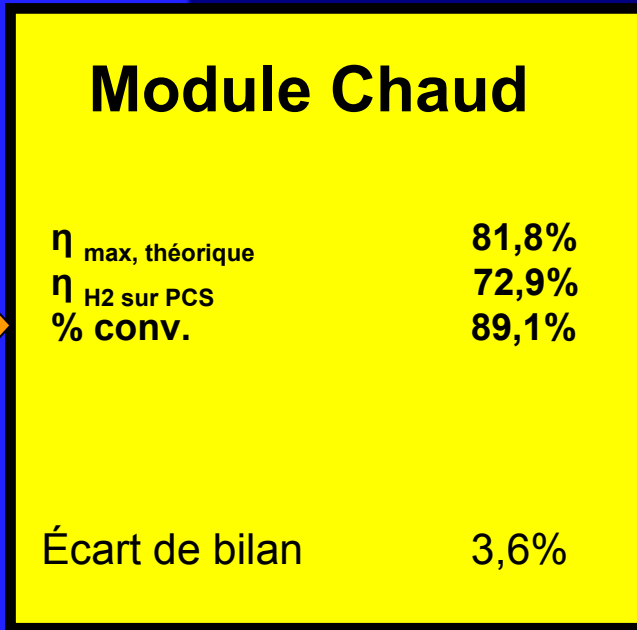
$T_e = 25^\circ\text{C}$

Bilan de puissance du Module Chaud

Sortie

$T_s = 280^\circ\text{C}$

$P_{\text{gazole}} = 33,61 \text{ kW PCS}$

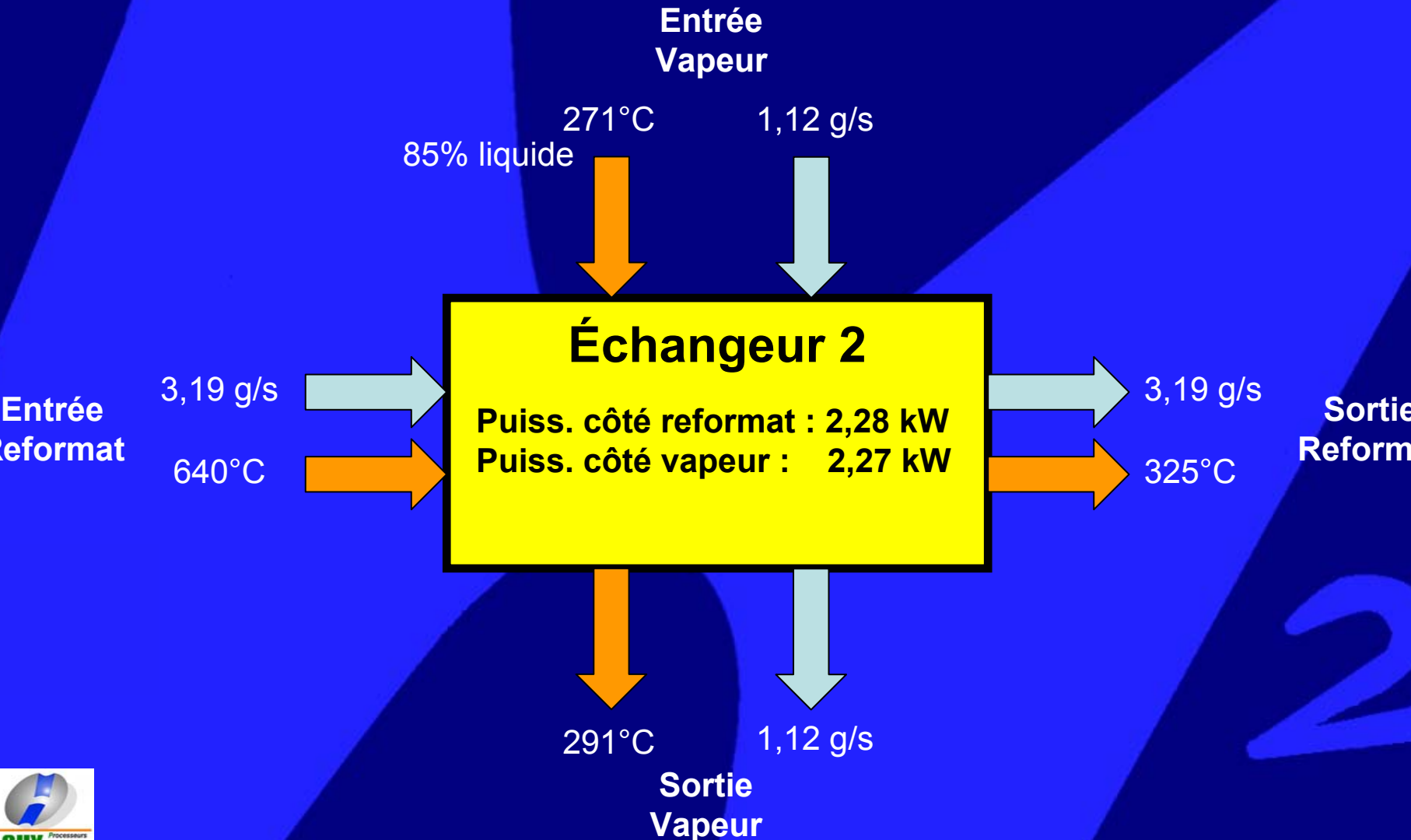


H_2 sur PCS	15,71 kW
CO sur PC	8,71 kW
CH_4 sur PCS	2,27 kW
Puiss. sensible	4,72 kW
Puiss. eau refr.	2,26 kW
Pertes paroi	1,20 kW
TOTAL	34,86 kW

T_s théorique sans pertes par eau de refroidissement = 606°C

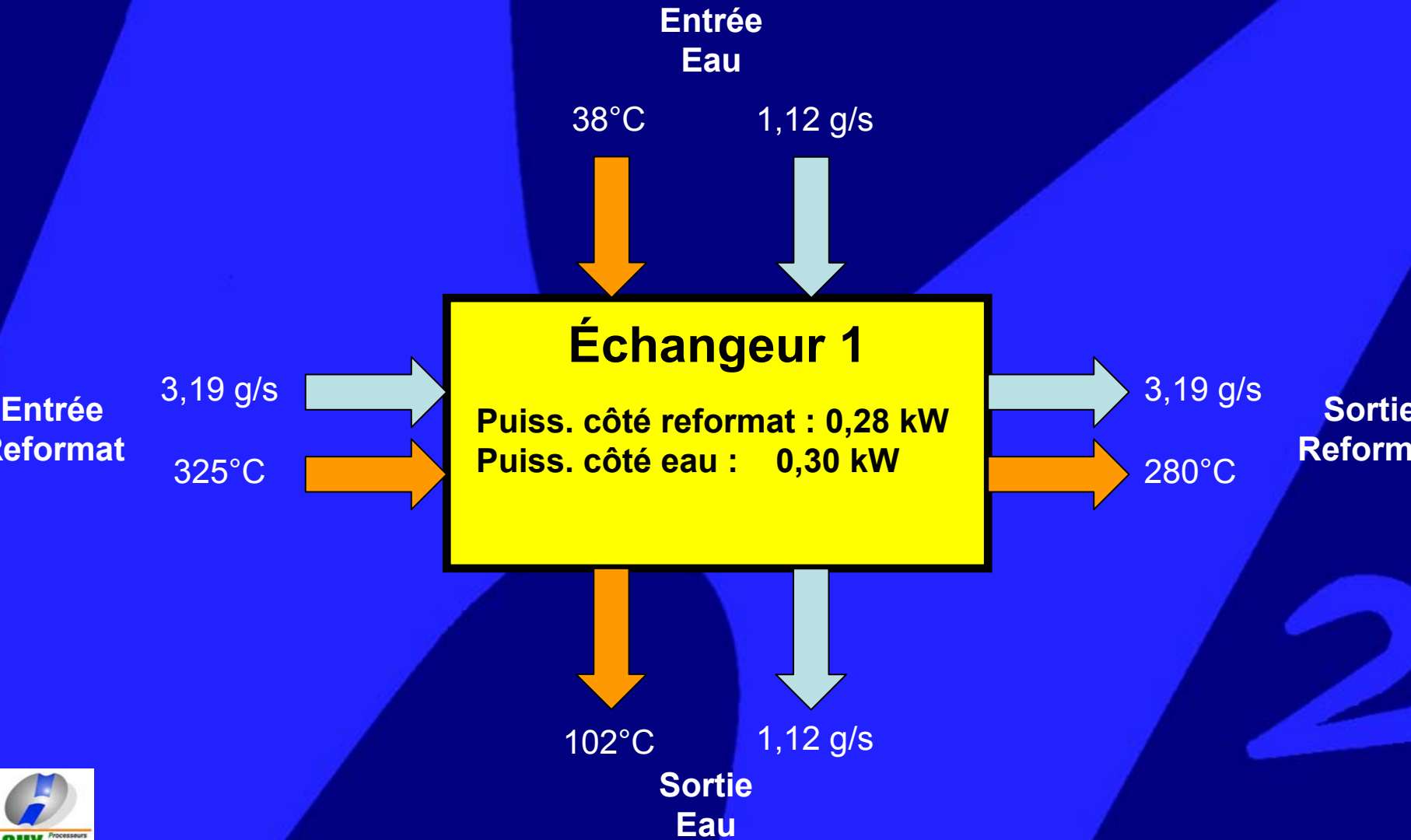
Essai de VSR du reacteur GENHALP (régime stationnaire)

Bilans matière et de puissance de l'Échangeur 2



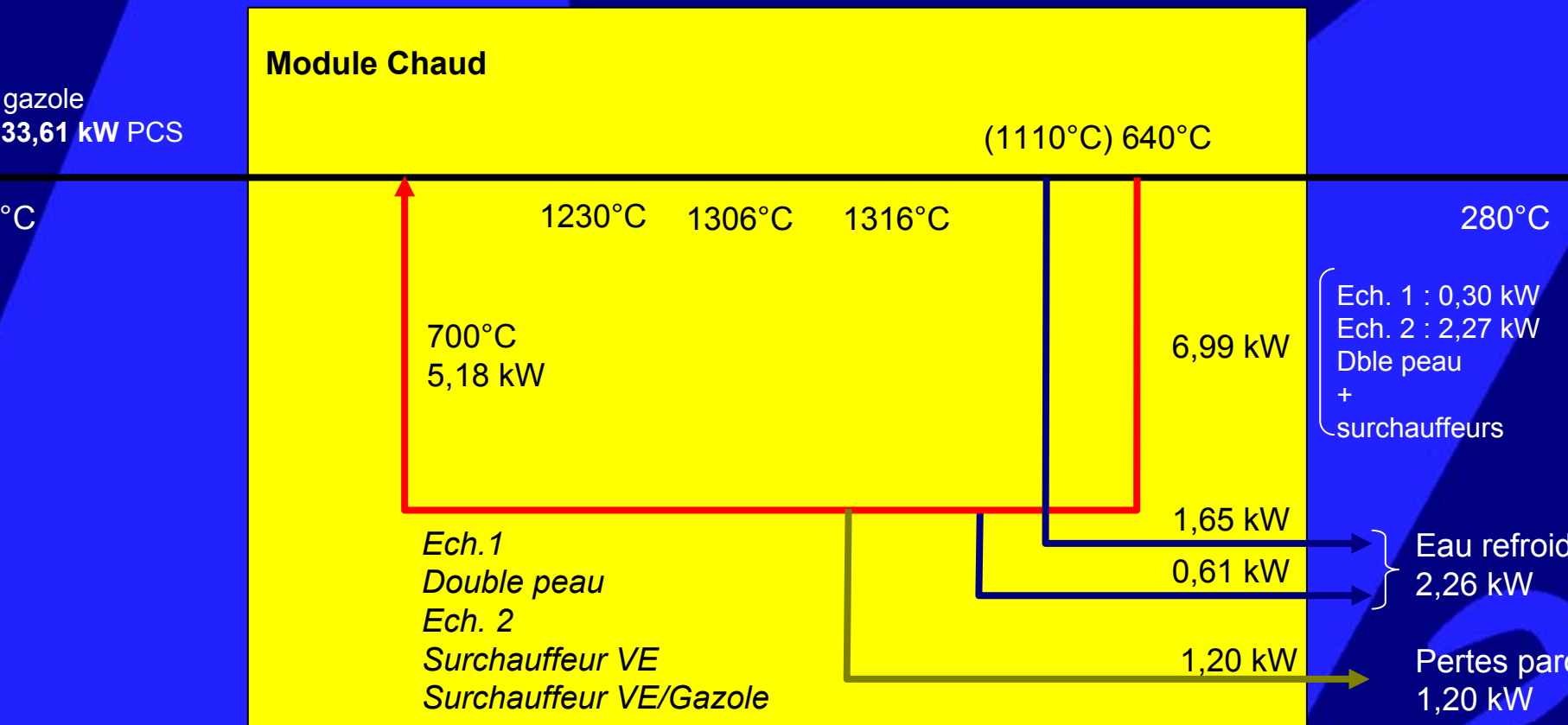
Essai de VSR du reacteur GENHALP (régime stationnaire)

Bilans matière et de puissance de l'Échangeur 1



Essai de VSR du reacteur GENHAIIP (régime stationnaire)

Résultats Module Chaud Complet



Essai de VSR du reacteur GENHALP (régime stationnaire)

Améliorations possibles

Diminuer les incertitudes de mesure chimique

- Traceur (Ar)
- Utilisation des courants ioniques du SM (et non des X_i normalisées)
- Ajout d'autres composés (C_nH_m) dans la procédure d'étalonnage du SM
- Autre analyseur en parallèle : GC, IR

Diminuer les incertitudes de débits

- Les débits de réactifs sont connus précisément mais...
- Il faut limiter les accumulations d'eau liquide et de gazole liquide dans les échangeurs internes (optimisation de la conception)

Diminuer les incertitudes des mesures de températures

Essai de VSR du reacteur GENHALP (régime stationnaire)

Augmentations possibles de rendement

Rendre le système plus adiabatique

Moins refroidir le flasque

Fonctionner à puissance plus élevée

Point NOMINAL : $100 \text{ kW}_{\text{th}} \text{ H}_2 \text{ équiv. /PCS}$

Préchauffer à 700°C l'intégralité de l'eau

Ne plus introduire d'eau liquide en zone de reformage

Augmenter la qualité des mélanges

Travailler les injections