

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Frères Mentouri Constantine 1
Département de Génie Climatique

N° d'ordre : **01/GC/2020**

N° de série : **86/DS/2020**

THESE

**En vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES**

Filière : Génie Climatique

Spécialité : Génie Climatique

Présentée par : NEZZARI Belkacem

Directeur de thèse : Pr. GOMRI Rabah

THEME

**Thermodynamique et modélisation biphasique de la production de
l'hydrogène par énergie solaire**

Thèse soutenue le : 30/11/2020

Devant le jury composé de :

M. KABI Abdenacer	Professeur,	Université Frères Mentouri Constantine 1	Président
M. GOMRI Rabah	Professeur,	Université Frères Mentouri Constantine 1	Rapporteur
M. ROUABAH Mohamed Salah	Professeur,	Université Frères Mentouri Constantine 1	Examineur
M. BOUGRIOU Cherif	Professeur,	Université Batna 2	Examineur
M. MAMERI Abdelbaki	MCA,	Université Oum El Bouaghi	Examineur

SOMMAIRE

Sommaire	i
Dédicace	vii
Remerciement	viii
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xix
Nomenclature	xxiii
Résumé en Arabe	xxiv
Résumé en Français	xxv
Résumé en Anglais	xxvii
Introduction Générale	1
CHAPITRE 1 : Recherche Bibliographique	3
Introduction	3
1 – Procédés de production de l’hydrogène par énergie solaire	3
2 – Production de l’hydrogène à partir de l’eau par la thermolyse solaire	4
3 – Production de l’hydrogène à partir de l’eau par cycles thermochimiques	9
3. 1 – Généralités sur les cycles thermochimiques	9
3. 2 – Cycles thermochimiques à deux pas	11
3. 2. 1 – Système à oxyde métallique / métal utilisant l’eau comme source d’hydrogène	11
3. 2. 2 – Système oxydes métallique / oxydes métalliques réduits utilisant l’eau comme source d’hydrogène	12
3. 3 – Principaux cycles Réalisés par différents travaux	15
4 – Production de l’hydrogène à partir des fossiles riches en carbone	20
4. 1 – Production de l’hydrogène par reformage	20
4. 1. 1 – Reformage du méthane à vapeur d'eau ou au CO ₂	20
4. 1. 2 – Reformage du méthanol à vapeur d'eau	21
4. 2 – Production de l’hydrogène par craquage des fossiles riches en Carbone	25
4. 3 – Production de l’hydrogène par gazéification des fossiles	27

4. 3. 1 – Schéma du principe de la gazéification	27
4. 3. 2 – Exemples de travaux exécutés	28
a – Gazéification solaire du charbon avec la vapeur d'eau ou au CO ₂	28
b – Gazéification à vapeur d'eau du résidu du pétrole (pet coke)	29
c – Pyrolyse et gazéification à vapeur d'eau du résidu du pétrole (pet coke)	30
4. 4 – Production d'hydrogène par oxydation partielle avec plasma thermique	33
5 – Production de l'hydrogène par la biomasse	33
6 – Production de l'hydrogène par autres méthodes	35
7 – Conclusion	35
CHAPITRE 2: Thermodynamique du craquage thermique du méthane	37
1 – Généralités et définitions	37
2 – Craquage thermique du méthane.....	41
2.1 – Etapes de la réaction de pyrolyse du méthane	41
2.2 – Aspects cinétiques	42
3 – Conclusion pour la cinétique du craquage du méthane	46
4 – Réacteurs utilisés en procédés de craquage du méthane	46
4. 1 – Description générale	46
4. 2 – Réacteur tubulaire	46
4. 3 – Réacteur à cavité	47
4. 4 – Réacteur à noyau tournant	49
4. 5 – Emplacement et position des réacteurs	50
CHAPITRE 3 : Solaire thermodynamique	51
1 – Introduction	51
2 – Centrales solaires thermodynamiques	52
2.1 – Centrales solaires thermodynamiques à concentration	52
2.2 – Centrales à concentrateur parabolique	53
2.3 – Centrales à Tour	53
3 – Comparaisons des différentes centrales solaires à concentration	55

4 – Limitations et avantages des procédés solaires pour différentes zones terrestres	56
CHAPITRE 4 : Equations physiques et modèles mathématiques.....	58
1 – Introduction	58
2 – Equation de la fraction volumique	58
3– Conservation de la masse	58
3.1– Equation de continuité	58
3.2– Equation de conservation des espèces chimiques.....	59
3.3– Equation de quantité de mouvement	59
- Force de portance	60
- Force de masse virtuelle	60
- Conservation de l'énergie	61
4– Modélisation mathématique	62
4.1– Equation de quantité de mouvement	62
4.2– Coefficient d'échange	62
- Coefficient d'échange fluide – fluide	62
- Coefficient d'échange Fluide-Solide	64
- Coefficient d'Echange solide-Solide	66
5– Contraintes de cisaillement dans les solides	66
- Viscosité de collision	67
- Viscosité cinématique.....	67
- Viscosité apparente.....	66
- Viscosité frictonnelle.....	67
6– Description du transfert de chaleur.....	69
- Coefficient d'échange de chaleur	69
- Transfert de chaleur par rayonnement thermique.....	69
7– Modèles de turbulence	69
- Le modèle de turbulence $k - \epsilon$	69
- Le modèle de turbulence $k - \epsilon$ à bas Reynolds	71
8– Algorithme de solution	73

CHAPITRE 5 : Simulation, Résultats et Discussion	74
1 – Définition du problème	74
1. 1 – Géométrie du réacteur du craquage et Conditions aux limites	74
1. 1. 1 – Géométrie du réacteur	74
1. 1. 1. a – Forme du réacteur en 3 dimensions	74
1. 1. 1. b – Contours du réacteur	75
1. 1. 2 – Domaine du calcul et Conditions aux limites	75
1. 1. 2. a – Géométrie en deux dimensions	75
1. 1. 2. b – Conditions aux limites	75
1. 2– Position du réacteur et matériels	76
1. 3 – Schéma cinétique	77
1. 4 – Nature de l'écoulement	77
2 – Simulations et résultats	77
2. 1 – Diamètres des particules de carbone	77
2. 2 – Réactions chimiques des trois mélanges	78
2. 2. 1 – Réaction chimique pour un mélange de deux phases (biphasique).....	78
2. 2. 2 – Réaction chimique pour un mélange de trois phases (triphasique).....	78
2. 2. 2. A – Mélange à poudre micrométrique	78
2. 2. 2. B – Mélange à poudre nanométrique	78
2. 2. 3 – Réaction chimique pour un mélange de 5 phases	79
2. 3 – Choix des débits	79
2. 4 – Choix du profil de rayonnement solaire sur la paroi du réacteur	79
2. 5 – Choix du maillage	79
3 – Cas étudiés	82
3. 1 – Mélange diphasique	82
3. 1. 1 – Mélange biphasique avec un débit de 0.4L/min	82
3. 1. 1. a – Utilisation d'une concentration de 16000 soleils	82
– Transfert thermique et champs de températures	82
– Fractions massiques produites	86

3. 1. 1. b – Utilisation d’une concentration de 5000 soleils	88
– Transfert thermique et champs de températures	88
– Fractions massiques produites	91
3. 1. 1. c – Comparaison des résultats des deux concentrations solaires	92
3. 2 – Mélange triphasique	94
3. 2. 1 – Mélange triphasique à poudre à particules micrométrique	94
3. 2. 1. a – Utilisation d’une concentration de 16000 soleils	95
– Transfert thermique et champs de températures	95
– Fraction massique produites	98
3. 2. 1. b – Utilisation d’une concentration de 5000 soleils	100
– Transfert thermique et champs de températures	100
– Fraction massiques produites	102
3. 2. 2 – Mélange triphasique à poudre nanométrique.....	103
3. 2. 2. a – Utilisation d’une concentration de 16000 soleils	103
– Transfert thermique et champs de températures.....	103
– Fractions massiques produites	107
3. 2. 2. b – Utilisation d’une concentration de 5000 soleils	110
– Transfert thermique et champs de températures	110
– Fractions massiques produites	113
3. 2. 2. c – Comparaison	114
3. 3 – Mélange de 5 phases	117
3. 3. 1 – Débit de 0.4L/min et concentration solaire maximale 16MW/m ²	117
3. 3. 1. 1 – Transfert thermique et champs de températures	117
3. 3. 1. 2 – Fractions massiques produites	120
3. 3. 2 – Débit de 0.4 L/mn et concentration solaire maximale 5MW/m ²	124
3. 3. 2. 1 – Transfert thermique et champs de températures	124
3. 3. 2. 2 – Fractions massiques produites	127
3. 3. 3 – Comparaison	130
3. 3. 3. 1 – Comparaison des températures à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur	130
3. 3. 3. 2 – Comparaison des températures le long du réacteur	130

3. 3. 3. 3 – Comparaison des fractions massique	132
3. 4 – Conclusion de la simulation des trois mélanges pour un débit de 0.4 L/min.....	133
3. 4. 1 – Comparaison de la température à 5 mm de la paroi chauffée	133
3. 4. 2 – Comparaison de la température le long du réacteur (L1–L1)	134
3. 4. 3 – Comparaison des fractions massiques	133
3. 5 – Choix du mélange et du nombre de phases pour la suite des travaux	135
3. 5. 1 – Débit de 0.1 L/min et concentration solaire maximale 16MW/m ²	135
3. 5. 1. 1 – Champs de températures	135
3. 5. 1. 2 – Fractions massiques produites	139
3. 5. 2 – Débit de 0.1 L/min et concentration solaire maximale de 5MW/m ²	140
3. 5. 2. 1 – Champs de températures	140
3. 5. 2. 2 – Fractions massiques produites	142
3. 5. 3 – Comparaison	142
3. 5. 4. 1 – Débit de 0.58 L/min et concentration solaire maximale 16MW/m ²	141
3. 5. 4. 2 – Débit de 0.58 L/min et concentration solaire maximale 5 MW/m ²	143
3. 5. 5. 1 – Débit de 0.7635 L/min) - concentration solaire maximale 16MW/m ²	144
3. 5. 5. 2 – Débit de 0.7635 L/min) - concentration solaire maximale 5MW/m ²	145
3. 5. 6 – Vérification de la température pour un débit de 1.25 L/min	147
3. 6 – Synthèse des travaux de simulation	147
3. 6. 1 – Débit massique de l'hydrogène en fonction du débit de CH ₄	147
3. 6. 2 – Débit massique de CH ₄ non craqué en fonction du débit injecté	148
3. 6. 3 – Le sort de la poudre noire du carbone	149
Conclusion générale	150
Références bibliographiques	153

DEDICACE

Je dédie ce travail à ma mère, à toute ma famille, à mes frères et sœurs et à tous ceux qui travaillent jour et nuit pour former les étudiants, éduquer et enseigner les enfants de mon pays.

REMERCIEMENT

J'adresse mes sincères remerciements à

Monsieur, le docteur. Pr. **GOMRI Rabah** pour son encadrement de ce travail et pour son soutien scientifique et pédagogique durant cette longue période. Merci pour toute attitude positive et pour la confiance que vous m'avez accordé.

Monsieur le docteur. Pr. **KABI Abdenacer** pour son accord de présider le jury.

Monsieur le docteur. Pr. **ROUABAH Mohamed Salah** pour son accord d'examiner ce mémoire.

Monsieur le docteur. Pr. **BOUGRIOU Cherif** pour son accord d'examiner ce mémoire.

Monsieur le docteur. MCA. **MAMERI Abdelbaki** pour son accord d'examiner ce mémoire et pour toute attitude positive

Je remercie monsieur **Allaoua Fayçal** professeur d'Anglais au lycée Ahmed Cherif Mentouri pour l'aide qu'il m'a présenté pendant la traduction et pour toute attitude positive.

Je remercie également le docteur **Harisi Athmane** pour l'aide et pour toute attitude positive (université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi)

Je présente aussi mes remerciements à toute l'équipe administrative du département de génie climatique (Constantine 1)

Un chaleureux merci à ma mère.

Je ne dois pas oublier de remercier ma femme pour le soutien moral et ses encouragements afin que j'aboutisse à finir cette recherche malgré mes responsabilités et mes charges familiales. Un grand merci à mes enfants pour leurs encouragements et leur patience pour le temps qui aurait dû leur être alloué pendant toutes ces années.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1	3
Figure 1–1 : Procédés de production de l’hydrogène par énergie solaire [1]	3
Figure 1–2 : Différents processus de la production de l’hydrogène en fonction de la température [2]	4
Figure 1–3 : Variation de ΔH^0 , $T\Delta S^0$ et ΔG^0 en fonction de la température pour la séparation directe des deux composants de l’eau [2]	5
Figure 1–4 : Rendement équilibré de H ₂ pour la séparation thermique directe de l’eau comme fonction de température et de pression [2]	5
Figure 1–5 : Fractions molaires des composants de la dissociation de l’eau à la pression de 0.1 at [3]	6
Figure 1–6 : Fractions molaires des composants de la dissociation de l’eau à la pression de 1at [3]	7
Figure 1–7 : Fractions molaires des composants de la dissociation de l’eau à la pression de 10 at [3]	7
Figure 1–8 : Fractions molaires des composants de la dissociation de l’eau à la pression de 100 at [3]	8
Figure 1–9 : Fractions molaires des composants de la dissociation de l’eau en fonction de la pression [3]	8
Figure 1–10 : L’évolution de la production de H ₂ en fonction de la température [5]	10
Figure 1–11 : Rendement thermique η [%] du cycle solaire UT3 [5]	10
Figure 1–12 : Schéma de dissociation de l’eau par cycles thermochimique à deux pas par le système oxyde métallique / métal [4]	11
Figure 1–13 : Variation de ΔG^0 de la décomposition thermique de : a) Fe ₃ O ₄ et b) Co ₃ O ₄ en fonction de la température [7]	12
Figure 1–14 : Variation de ΔG^0 de la décomposition de l’eau avec : a) FeO et b) CoO en fonction de la température sous 1 bar [7]	13
Figure 1–15 : Relation entre la quantité d’hydrogène obtenue le système Co _x Fe _{3-x} O ₄ /ZrO ₂ réduit thermiquement à 1400°C [11]	13
Figure 1–16 : Température du réacteur en (°C) en fonction de l’intensité du rayonnement solaire et de la quantité du méthanol injecté [20]	22

Figure 1–17 : Conversion (%) en fonction de l'intensité du rayonnement solaire et de la quantité du méthanol injecté [20]	22
Figure 1–18 : Concentration volumétriques (%) en fonction du l'intensité du rayonnement solaire [20].....	23
Figure 1–19 : Taux de conversion du méthanol en fonction du rapport molaire eau / méthanol [20].....	23
Figure 1–20 : Rapport molaire H ₂ / Méthanol en fonction du rapport molaire eau / méthanol [20]	23
Figure 1–21 : Concentration de H ₂ en fonction du flux solaire [20]	24
Figure 1–22 : Rendement de H ₂ en fonction de la puissance solaire [20]	24
Figure 1–23 : Efficacité thermochimique en fonction l'intensité du rayonnement solaire [20]	24
Figure 1–24 : Effet de la température sur la conversion avec du CH ₄ avec : Flux solaire = 960 W/m ² et flux d'argon = 0.8 L/min) [23]	26
Figure 1–25 : Principe de la gazéification des matériaux riches en Carbone [27]	28
Figure 1–26 : Fractions molaires des espèces obtenues en fonction de la température « carbone – vapeur » [2]	29
Figure 1–27 : Fractions molaires des espèces obtenues en fonction de la température « carbone – CO ₂ » [2]	29
Figure 1–28 : Structure micrographique des particules du résidu du pétrole (Pd coke) [27, 30]	31
Figure 1–29 : Structure micrographique des particules du résidu du pétrole (Flexi coke) [27, 30].....	31
Figure 1–30 : Variation de la composition de l'équilibre thermodynamique avec la température pour le système CH _x O _y +(1-y)H ₂ O sous un bar pour Flexicoke [30]	32
Figure 1–31 : Variation de la composition de l'équilibre thermodynamique avec la température pour le système CH _x O _y + (1-y)H ₂ O sous un bar pour PD coke [30].....	32
Figure 1–32 : Variation des rendements de H ₂ et CO en fonction de la température[30]	32
Figure 1–33 : Représentation schématique des principaux processus d'une bioraffinerie thermo – chimique lignocellulosique modifiée d'après [33]	34
CHAPITRE 2	37
Figure 2–1 : De la biomasse à l'hydrogène par pyrolyse avec une stratégie	

de coproduits [39].....	40
Figure 2–2 : Représentation du processus gazéification de la biomasse à la vapeur pour la production de l’hydrogène, S/B : rapport vapeur / biomasse [33].....	40
Figure 2–3 : Taux de conversion à l’équilibre thermodynamique de la réaction de craquage du méthane [42].....	43
Figure 2–4 : Schéma du réacteur tubulaire (un volume de $6,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$) utilisé en craquage du méthane [47].....	47
Figure 2–5 : Schéma du réacteur de type cavité (un volume de $9,1 \times 10^{-7} \text{ m}^3$) utilisé en craquage du méthane [47].....	48
Figure 2–6 : Schéma du réacteur de type cavité [1] modifié d’après Abanades et Flamant [47]	48
Figure 2–7 : Tube du réacteur [1] modifié [51]	49
Figure 2–8 : Réacteur à cavité confinée et exposée au rayonnement solaire concentré [21]	49
Figure 2–9 : Photo d’un collecteur parabolique à concentration (www.psa.es/webeng/instalaciones/discos.html)	50
	51
CHAPITRE 3	
Figure 3–1 : Principe de fonctionnement d’une centrale solaire à concentration.....	52
Figure 3–2 : Concentrateur parabolique avec moteur Stirling www.psa.es/webeng/instalaciones/discos.html	53
Figure 3–3 : Schéma de principe d’une centrale à Tour [52]	54
Figure 3–4 : Utilisation des différents systèmes de concentration à travers le monde (2009) [53]	56
Figure 3–5 : Carte d’insolation du monde. Moyenne annuelle du rayonnement solaire par jour en kJ/m^2 [53].....	57
Figure 3–6 : Puissance solaire reçue par un m^2 par un à travers le monde [55]	57
CHAPITRE 4	58
Figure 4 –1 : Etapes des méthodes de solution basées sur la pression	73
	74

CHAPITRE 5	
Figure 5-1 : Forme du réacteur supposée rempli par le mélange	74
Figure 5-2 : Volume intérieure du réacteur occupé par le mélange en demi-coupe	74
Figure 5-3 : Géométrie Du Domaine De Calcul	75
Figure 5-4 : Dimensions de particules données par a) [22] et b) [24]	78
Figure 5-5 : Comparaison des fractions de H ₂ pour différents maillages à t = 20 secondes	80
Figure 5-6 : Comparaison des vitesses de sortie pour plusieurs maillages à deux instants différents	80
Figure 5-7 : Comparaison des fractions massique du noir de carbone pour un maillage de 63949 mailles pour différents pas de temps	81
Figure 5-8 : Comparaison de la température de sortie pour un maillage de 63949 mailles pour différents pas de temps	81
Figure 5-9 : Flux du rayonnement solaire incident sur la paroi du réacteur (paroi soumise au rayonnement solaire) sous une concentration solaire de 16000 soleils	82
Figure 5-10 : Profils de la température statique de la phase gazeuse obtenus par simulation à t =1, 10, 20, et 27 secondes le long du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)	83
Figure 5-11 : Zone principale de craquage	83
Figure 5-12 : Profils du rayonnement incident pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm) avec un débit de 0.4 L/min.....	84
Figure 5-13 : Température statique moyenne à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1-C1) pour un mélange de 2 phases et une poudre homogène (d = 50 nm) avec un débit de 0.4 L/min et un rayonnement maximal de 16 MW/m ²	85
Figure 5-14 : Profils de la température statique obtenus par simulation entre 4 et 27 secondes le long du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm).....	85
Figure 5-15 : Contour de H ₂ dans la zone principale de craquage pour un mélange biphasique (d = 50 nm) à t = 5 s	86
Figure 5-16 : Profils de la fraction de H ₂ obtenu par simulation entre 4 et 27 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm).....	87
Figure 5-17 : Flux du rayonnement solaire incident sur la paroi du réacteur (paroi soumise au rayonnement solaire) sous une concentration solaire de 5000 soleils.....	88
Figure 5-18 : Température statique moyenne des gaz à t =1, 10, 20, 50 et 90 secondes	89

sur la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 2 phase (d = 50 nm).....	
Figure 5–19 : Rayonnement thermique incident à travers le mélange à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1–C1) pour un mélange de 2 phases et une poudre homogène (d = 50 nm) maximal de 5 MW/m ²	90
Figure 5–20 : Température statique moyenne à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1–C1) pour un mélange de 2 phases et une poudre homogène (d = 50 nm)	90
Figure 5–21 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre t = 5 et 90 secondes le long du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)	91
Figure 5–22 : Profils de la fraction de H ₂ obtenues par simulation entre t = 5 et 90 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)	92
Figure 5–23 : Comparaison des profils de la température statique à 5 mm de la paroi chauffée pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm).....	93
Figure 5–24 : Comparaison des profils de la fraction de l'hydrogène à la sortie du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)	94
Figure 5–25 : Contours de la radiation incidente pour un mélange triphasique micrométrique (d ₁ = 52 μm et d ₂ = 25 μm) à t = 10 secondes.....	95
Figure 5–26 : Température statique moyenne de la paroi chauffée par le concentrateur à t = 1 et 64 secondes pour un mélange de 3 phases (d = 25, 52 μm)	96
Figure 5–27 Profils du rayonnement incident à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange triphasique (d ₁ = 50 μm et d ₂ = 25 μm)	97
Figure 5–28 : Température statique moyenne des gaz à t = 1 et 64 secondes à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 3 phases (d = 25, 52 μm) ...	97
Figure 5–29 : Profils de la température statique de la phase entre t = 5 et 64 secondes le long du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 25, 52 μm)	98
Figure 5–30 : Figure 5–30 : Contours de H ₂ dans la zone principale du craquage pour un mélange triphasique	99
Figure 5–31 : Profils de la fraction entre 05 et 64 seconde à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = (20, 52 μm).....	99
Figure 5–32 : Température statique moyenne de la paroi chauffée par le concentrateur entre t = 1 et 65 secondes pour un mélange de 3 phases (d = 25, 52 μm.....	100
Figure 5–33 : Profils du rayonnement incident à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange triphasique	101

Figure 5–34 : Profils de la température statique moyenne à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange triphasique	102
Figure 5–35 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre t = 5 et 65 secondes le long du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 25, 52 μm).....	102
Figure 5–36 : Profils de la fraction de H ₂ entre t = 5 et 65 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 52 et 25 μm).....	103
Figure 5–37 : Température statique moyenne des gaz à t = 1 et 95 secondes sur la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)	104
Figure 5–38 : Rayonnement thermique incident à travers le mélange à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1–C1) pour un mélange de 3 phases et une poudre inhomogène (d = 20, 80 nm)	105
Figure 5–39 : Température statique moyenne des gaz à t = 1 et 95 secondes à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm).....	106
Figure 5–40 : Champs de température à t = 10 et 95 secondes pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm) avec un débit de 0.4 L/min. Rayonnement max = 16 MW/m ²	107
Figure 5–41 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre 5 et 90 secondes le long du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm).....	107
Figure 5–42 : Evolution de la fraction de CH ₄ à travers le réacteur aux instants 1 et 2 secondes pour un mélange de trois phases sous une concentration de 16000 soleils et un débit de 0.4 L/min.....	108
Figure 5–43 : Evolution de la fraction de CH ₄ à travers le réacteur aux instants 5 et 10 secondes pour un mélange de trois phases sous une concentration de 16000 soleils et un débit de 0.4 L/min.....	109
Figure 5–44 : Evolution de la fraction de CH ₄ à travers le réacteur à 5 et 10 secondes pour un mélange de trois phases sous une concentration de 16000 soleils et un débit de 0.4 L/min	109
Figure 5–45 : Profils de la fraction de H ₂ entre t = 5 et 95 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)	110
Figure 5–46 : Température statique moyenne des gaz à t = 1 et 128 s sur la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)	111
Figure 5–47 : Rayonnement thermique incident à travers le mélange à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1 – C1) pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)	111

Figure 5–48 : Température statique moyenne des gaz à $t = 1$ et 128 seconde à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 3 phases ($d = 20, 80$ nm)	112
Figure 5–49 : Profils de la température statique entre 1 et 128 secondes le long du réacteur pour un mélange de 3 phases ($d = 20, 80$ nm)	113
Figure 5–50 : Profils de la fraction de H_2 entre 5 et 128 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases ($d = 20, 80$ nm)	114
Figure 5–51 : Températures statiques du mélange gazeux T_1 et des particules T_2 de carbone à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire 3 phase ($d_1 = 20$ nm et $d_2 = 80$ nm) pour les deux concentrations de 16000 et 5000 soleils	115
Figure 5–52 : Champs de températures à travers le réacteur pour les deux concentrations solaires pour un débit de 0.4 L/min et une poudre hétérogène de deux diamètres ($d_1 = 20$ nm et $d_2 = 80$ nm).....	115
Figure 5–53 : Comparaison des profils de la température statique de la phase gazeuse, aux mêmes instants le long du réacteur pour un mélange de 3 phases ($d = 20$ et 80 nm)	116
Figure 5–54 : Comparaison des profils de fraction de l'hydrogène à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases ($d = 20$ et 80 nm)	116
Figure 5–55 : Profils de la température statique moyenne des gaz entre $t = 1$ et 70 secondes de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm).....	118
Figure 5–56 : Rayonnement thermique incident à travers le mélange à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1–C1) pour un mélange de 5 phases avec une poudre inhomogène ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)	118
Figure 5–57 : Température statique moyenne des gaz entre $t = 1$ et 70 secondes à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)	119
Figure 5–58 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre 5 et 70 secondes le long du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm) ...	120
Figure 5–59 : Contours de CH_4 dans la zone principale du craquage pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)	121
Figure 5–60 : Contours de H_2 dans la zone principale du craquage pour un mélange 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)	121
Figure 5–61 : Contours du CH_4 dans la zone principale de craquage pour un mélange de 5 phases $V = 0.23578$ m/s à $t = 10$ s et $\Delta\tau = 0.04$ s - $d = (20, 40, 60$ et 80 nm)	122

Figure 5–62 Contours de H ₂ dans la zone principale du craquage pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm), V = 0.23578 m/s à t = 10 s et Δτ = 0.04 s	122
Figure 5–63 : Evolution de la dissociation du méthane au cours du temps entre t = 3 et 70 s pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60, et 80 nm).....	123
Figure 5–64 : Profils de la fraction de H ₂ entre 5 et 70 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	124
Figure 5–65 : Température statique moyenne des gaz entre t = 1 et 120 s de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)....	125
Figure 5–66 : Rayonnement thermique incident à travers le mélange entre t = 1 et 120 secondes à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	126
Figure 5–67 : Température statique moyenne des gaz entre t = 1 et 120 secondes à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	126
Figure 5–68 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre 5 et 120 s le long du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm).....	127
Figure 5–69 : Evolution de la fraction du méthane au cours du temps pour un mélange de 5 phases (t = 3, 10 et 50 secondes).....	128
Figure 5–70 : Evolution de la fraction du méthane au cours du temps pour un mélange de 5 phases (t = 70 et 120 secondes)	128
Figure 5–71 : Evolution de la fraction de l'hydrogène au cours du temps pour un mélange de 5 phases à t = 3, 10 et 50 secondes.....	129
Figure 5–72 : Evolution de la fraction de l'hydrogène au cours du temps pour un mélange de 5 phases à t = 70 et 120 secondes	129
Figure 5–73 : Profils de la fraction de H ₂ entre 5 et 120 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	130
Figure 5–74 : Températures statiques du mélange gazeux T ₁ et des particules T ₂ de la poudre de carbone hétérogène de 4 diamètres (20, 40, 60 et 80 nm)	131
Figure 5–75 : Comparaison de la température statique de la phase gazeuse le long du réacteur (L1–L1) pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	132
Figure 5–76 : Profils de la fraction de H ₂ à t = 70 s et à 120 s à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm) en fonction de la concentration..	133
Figure 5–77 : Température à 5 mm de la paroi chauffée en fonction du nombre de	134

phases et en fonction de la concentration solaire pour un débit de 0.04 L/min	
Figure 5 – 78 : Température statique moyenne le long du réacteur suivant la ligne L1–L1 en fonction du nombre de phase et en fonction de la concentration	135
Figure 5–79 : Température statique moyenne des gaz entre $t = 1$ et 45 s de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)....	134
Figure 5–80 : Température statique moyenne des gaz à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire de $t = 1$ à 45 secondes pour un débit de 0.1 L/min et une concentration de 16000 soleils	137
Figure 5–81 : Température statique moyenne des gaz à 5, à 10 et à 15 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire à $t = 1$ s pour un débit de 0.1 L/min et une concentration de 16000 soleils	137
Figure 5–82 : Température statique moyenne des gaz à 5, à 10 et à 15 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire à $t = 45$ s pour un débit de 0.1 L/min et une concentration de 16000 soleils	138
Figure 5–83 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre 5 et 53 secondes le long du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)	139
Figure 5–84 : Profils de la fraction de H_2 obtenu par simulation entre 5 et 45 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60, 80$ nm).....	139
Figure 5–85 : Température statique moyenne des gaz à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire à $t = 1, 10, 20$ et 43 secondes pour un débit de 0.1 L/min et une concentration de 5000 soleils	140
Figure 5–86 : Température statique moyenne des gaz à 5, à 10 et à 15 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire à $t = 10$ s pour un débit de 0.1 L/min et une concentration de 5000 soleils	141
Figure 5–87 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre 5 et 43 secondes le long du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)	141
Figure 5–88 : Profils de la fraction de H_2 entre 5 et 40 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm).....	142
Figure 5–89 : Températures statiques du mélange gazeux T_1 et des particules T_2 de la poudre de carbone hétérogène de 4 diamètres ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm).....	143
Figure 5–90 : Profils de la fraction de H_2 entre 5 et 53 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)	143
Figure 5–91 : Profils de la fraction de H_2 entre 5 et 87 secondes à la sortie du réacteur	144

pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	
Figure 5-92 Profils de la fraction de H ₂ entre 5 et 64 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm).....	145
Figure 5-93 : Profils de la fraction de H ₂ entre 5 et 100 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	146
Figure 5-94 : Températures statiques du mélange gazeux T ₁ et des particules T ₂ de la poudre hétérogène du noir de carbone avec 4 diamètres (20, 40, 60 et 80 nm).....	147
Figure 5-95 : Profils du débit massique de H ₂ obtenu à la sortie du réacteur en fonction du débit de CH ₄ et en fonction de la concentration du rayonnement solaire	148
Figure 5-96 : Débit du CH ₄ non craqué à la sortie du réacteur en fonction du débit et en fonction de la concentration du rayonnement solaire	148

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1	3
Tableau 1-1 : Températures approximatives pour les quelles $\Delta G_{réa}^0$ est égale à zéro pour les réactions (2 – 19), (2 – 20) et (2 – 21) [4]	15
Tableau 1-2 : Réactions chimiques par le procédé hydrolyse [14]	16
Tableau 1-3 : Températures de libération d'O ₂ par le système CeO ₂ -MO _x [15]	18
Tableau 1-4 : Réaction de l'hydrolyse du système Ce ₂ O ₃ /CeO ₂ avec T _c : Température du réacteur, T _{gaz} : Température des particules des gaz [17]	20
Tableau 1-5 : Résultats expérimentaux du craquage du CH ₄ [21]	25
Tableau 1-6 : Composition chimique du résidu du pétrole [27, 30]	31
 CHAPITRE 2	 37
Tableau 2-1 : Cinétiques des réactions 1, 3 et 4 du schéma simplifié (1) selon [46, 47]	44
Tableau 2-2 : Cinétiques des réactions 1, 2, 3 et 4 du schéma simplifié (1) selon [46] et [47]	45
 CHAPITRE 3	 51
Tableau 3-1 : Intervalles de température et Concentration des capteurs solaires (modifié) [52]	51
Tableau 3-2 : Performances des procédés des technologies de concentration solaire [52, 54]	55
 CHAPITRE 4	 58
Tableau 4-1 : Valeurs des constantes α_1, α_2 et α_3 du modèle de Morsi et Alexandre [62].....	63
Tableau 4-2 : Différents modèles de turbulence k – ϵ à bas Reynolds [76, 77]	72
 CHAPITRE 5	 74
Tableau 5-1 : Fraction de H ₂ entre la 4 ^{ième} et la 27 ^{ième} seconde à la sortie du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)	87
Tableau 5-2 : Fractions d'hydrogène entre t = 5 et 90 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)	92

Tableau 5-3 : Fractions de H ₂ entre 5 et 64 secondes pour un mélange triphasique V = 0.23578 m/s (débit de 0.4 L/min).....	99
Tableau 5-4 : Fractions de H ₂ entre 05 et 65 secondes pour un mélange triphasique (d ₁ = 52 µm et d ₂ = 25 µm).....	102
Tableau 5-5 : Fractions de H ₂ entre 05 et 25 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20 et 80 nm)	109
Tableau 5-6 : Fractions de H ₂ entre 05 et 128 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20 et 80 nm).....	113
Tableau 5-7 : Fraction de H ₂ et le taux de craquage à la sortie du réacteur entre 5 et 70 secondes pour un mélange de 5 phases (d = (20, 40, 60 et 80 nm).....	123
Tableau 5-8 : Fraction de H ₂ et le taux de craquage à la sortie du réacteur entre 5 et 70 secondes pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm).....	129
Tableau 5-9 : Température statique moyenne à la sortie du réacteur en fonction du nombre de phase et en fonction de la concentration solaire.....	134
Tableau 5-10 : Résultats finaux pour différents mélanges pour un débit de 0.4 L /min	135
Tableau 5-11 : Fractions de H ₂ entre 5 et 53 secondes pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	144
Tableau 5-12 Fractions de H ₂ obtenues pour un débit de 0.58 L/min d'un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	144
Tableau 5-13 : Fraction de H ₂ et le taux de craquage à la sortie du réacteur entre 5 et 70 secondes pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	145
Tableau 5-14 : Fraction de H ₂ et le taux de craquage à la sortie du réacteur entre 5 et 100 secondes pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)	146

NOMENCLATURE

a : Azimut solaire

α : Coefficient d'absorption du rayonnement thermique

A_r : Facteur Pres-exponentiel, [s^{-1}]

C_D : Coefficient de la trainé [-]

c_l : Coefficient de portance, [-]

$C_{p,q}$: Chaleur spécifique à pression constante de la phase q , [$J/kg.K$]

$C(s)$: Carbone noire

$C(1)$: Poudre du noir de carbone de diamètre $d_1 = 20nm$

$C(2)$: Poudre du noir de carbone de diamètre $d_2 = 40nm$

$C(3)$: Poudre du noir de carbone de diamètre $d_3 = 60nm$

$C(4)$: Poudre du noir de carbone de diamètre $d_4 = 80nm$

d_p : Diamètre des particules ou des gouttelettes de la phase p , [m]

d_s : Diamètre de la particule de la phase s , [m]

E_c : Energie d'activation, [$J/kmol$]

f : Fonction de la trainée, [-]

\vec{F}_k : Force de volume externe, [$kg.m.s^{-2}$]

$\vec{F}_{lift,k}$: Force la portance, [$kg.m.s^{-2}$]

$\vec{F}_{vm,k}$: Force la masse virtuelle, [$kg.m.s^{-2}$]

g : Constante de l'attraction universelle, [$m.s^{-2}$]

$G_{tk,m}$: Energie cinétique turbulente, [J]

h_q : Enthalpie spécifique la $q^{ième}$ phase, [$J.kg^{-1}$]

I : Intensité du rayonnement thermique, [$W.m^{-2}$]

$I_0(t)$: Rayonnement extraterrestre, [$W.m^{-2}$]

I_{cs} : Constante solaire sur une surface de la terre normale au soleil, [$W.m^{-2}$]

Q_{pq} : Intensité de la chaleur échangée entre la $p^{ième}$ et la $q^{ième}$ phase

\vec{q}_q : Flux de chaleur, [$W.m^{-2}$]

$h_{pq}(= h_{qp})$: Coefficient de transfert de chaleur volumétrique entre phases, [$J.m^{-3}$]

h_{pq} : Enthalpie d'interphase, [$J.kg^{-1}$]

K_{ls}, K_{sl} : Coefficient d'échange de la quantité de mouvement entre les gaz ou les particules de du noir de carbone d'un côté et les particules de la poudre du noir de carbone de l'autre côté, [$kg.s^{-1}$]

k_q : Conductivité thermique de la $q^{\text{ième}}$ phase, [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
 K_{pq}, K_{qp} : Coefficient d'échange de la quantité de mouvement entre phases, [kg.s^{-1}]
 L : Latitude
 \dot{m}_{qp} : Flux de transfert massique de la $p^{\text{ième}}$ phase à la $q^{\text{ième}}$ phase, [$\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$]
 \dot{m}_{pq} : Flux de transfert massique de phase la $q^{\text{ième}}$ à la $p^{\text{ième}}$ phase, [$\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$]
 N : Nombre total des phases
 n : Indice de réfraction
 $n(t)$: Nombre progressif du jour de l'année
 Nu_j : Nombre de Nusselt
 p : Pression partagée par toutes les phases, [Pa]
 p_s : Pression du $s^{\text{ième}}$ solide, [Pa]
 Pr : Nombre de Prandtl
 q : Chaleur produite intérieurement par unité de volume solaire, [W.m^{-3}]
 Q_{pq} : Intensité du flux de chaleur échangé entre les phases p et q , [J]
 R : Constante universelle des gaz, [$\text{J.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
 Re : Nombre de Reynolds
 R_m : Rayon moyen de la distance Terre - soleil [m]
 R_s : Rayon solaire [m]
 \vec{r} = vecteur position
 \vec{R}_{kj} : Force d'interaction entre phases [kg.m.s^{-2}]
 s : Longueur du chemin, [m]
 \vec{s} : Vecteur direction
 \vec{s}' = Vecteur de la direction de la diffusion du rayonnement thermique (scattering)
 S_q : Terme Source
 T : Température (K)
 \vec{v}_m : Vitesse du mélange [m.s^{-1}]
 \vec{v}_p : Vitesse de la phase p , [m.s^{-1}]
 V_q : Volume de la phase q , [m^3]
 \vec{v}_p : Vitesse de la phase p , [m.s^{-1}]
 \vec{v}_{pq} : Vitesse d'interphase, [m.s^{-1}]
 α : Altitude solaire

α_q : Fraction volumique de la phase q
 β : Inclinaison par rapport à l'horizontal
 β_r : Facteur de température (-)
 δ : Déclinaison solaire
 $\hat{\rho}$: Masse volumique effective de la phase k, [kg.m⁻³]
 ρ_m : Masse volumique du mélange [kg.m⁻³]
 ρ_q : Masse volumique de la phase q, [kg.m⁻³]
 λ_q : Viscosité apparente de la phase q, [kg.m⁻¹.s⁻¹]
 μ_k : Viscosité de cisaillement de la phase q, [kg.m⁻¹.s⁻¹]
 μ_{rp} : Viscosité de la phase p et r, [kg.m⁻¹.s⁻¹]
 $\mu_{t,m}$: Viscosité turbulente du mélange, [kg.m⁻¹.s⁻¹]
 σ : Constante de Stefan – Boltzmann, [W.m⁻².K⁻¹]
 σ_s : Coefficient de la diffusion du rayonnement thermique (scattering)
 τ_s : Temps de relaxation de la particule dans les gaz, [s]
 τ_p : Temps de relaxation de la particule dans la phase p, [s]
 $\bar{\bar{\tau}}_q$: Tenseur de contrainte et de déformation de la q^{ième} phase, [kg.m⁻¹.s⁻²]
 Φ : Fonction phase
 Ω' : Angle solide

ملخص

يبدو الهيدروجين اليوم كبديل للوقود المسؤول عن الغازات الدفيئة. في هذا السياق تأتي هذا المحاكاة العددية لظاهرة التكسير الحراري للميثان. في المحاكاة ، أخذنا في الاعتبار وجود الكربون كمسحوق متجانس وغير متجانس. يعتبر الخليط متعدد الطور أو الحالات ، طوره الرئيسي هو طور الغاز المكون من الميثان والهيدروجين ، وتتكون المراحل الثانوية من جزيئات صلبة من مسحوق أسود الكربون بنفس الأقطار أو بأقطار مختلفة. تحدث ظاهرة تكسير الميثان في الهيدروجين وأسود الكربون في بوتقة أسطوانية يبلغ قطرها 16 cm وطولها 40 cm تحت حرارة الإشعاع الشمسي المركز دون أي محفز. تم علاج ثلاث حالات لخلائط مختلفة ؛ الحالة الأولى يتكون الخليط فيها من طورين (حالتين) ؛ يتكون الطور الرئيسي من الغازين CH_4 و H_2 ، الطور (الحالة) الثانوي عبارة عن مسحوق أسود الكربون متجانس يتكون من جزيئات متماثلة قطرها 50 nm. للحالة الثانية ، لدينا خليطان ، أحدهما يتكون من مسحوق ميكرومتر غير متجانس بأقطار ($d = 25 \mu m$ و $52 \mu m$) بالإضافة إلى CH_4 و H_2 . الخليط الآخر عبارة عن مسحوق نانومتري غير متجانس بأقطار ($d = 20$ و 80 nm) بالإضافة إلى CH_4 و H_2 . وأخيرًا ، الحالة الثالثة هي من خمس مراحل (أطوار أو حالات) مع مسحوق بأربعة أقطار مختلفة و التي تمثل المراح أو الحالات الثانوية الأربعة من للكربون الأسود ($d = 20, 40, 60 \text{ nm}$) بالإضافة إلى CH_4 و H_2 . تعمل جزيئات مسحوق الكربون كعامل مساعد في تكسير الميثان نظرًا لخصائصها الإشعاعية الهامة. بالنسبة لظاهرة الاضطراب تم تطبيق نموذج $k - \epsilon$ بعدد رينولدز منخفض. تم استخدام برنامج حساب "ANSYS FLUENT" لمحاكاة ظاهرة التصدع أو التكسير الحراري للميثان باختيار النموذج الفيزيائي Eulerian - Eulerian. يتم إدخال الميثان في البوتقة دون أي محفز. بعد التحقق من استقلال نتائج محاكاة الحالة الأولى (مسحوق متجانس مع $d = 50 \text{ nm}$) عن الشبكة والتحقق من صحتها بمطابقتها مع أعمال تجريبية، أكملنا محاكاة للمزيجين الآخرين (ثلاث مراحل وخمس مراحل) باستخدام تدفق من الميثان يقدر بـ 0.4 L/min . أظهرت النتائج الأولى أن الزيادة في أقطار مسحوق الكربون تقترب أكثر فأكثر من حقيقة ظاهرة التكسير الحراري للميثان ، ولكنها تتطلب أوقات كبيرة لإتمام الحسابات. أظهرت النتائج نفسها أن اختيار المسحوق الميكرومتر يودي إلى نسب أقل من الكتل الكلية للهيدروجين المنتج مقارنة بالمسحوق النانومتري. وهكذا ، يتم إجراء دراسة لحالة المراحل الخمس (خليط نانومتري) بدلالة سرعة الحقن وكثافة الإشعاع الشمسي المركز. تعتمد كميات الهيدروجين التي يتم الحصول عليها باستخدام مفاعل أنبوبي تحت حرارة مركزين شمسيين على تدفق دخول الميثان وتركيز المكثف الشمسي بمسحوق أسود الكربون متكون من جزيئات مكونة من 4 أقطار مختلفة. في حالة تدفق لا يتجاوز 0.3 L/min ، فإن التركيزات الشمسية المستعملة تعطي نفس الكمية من الهيدروجين. تصل كميات الهيدروجين التي تم الحصول عليها إلى الحد الأقصى لقيم تدفق المدخلات بين 0.58 و 0.62 L/min للمفاعلين ثم تنخفض إذا قمنا بزيادة التدفق. أي زيادة في تدفق الدخول ليس ضروريا. تم تفسير جميع النتائج. تعد أبعاد التجويف أو البوتقة المختارة مهمة وهذا يسمح بالانتقال من المقياس التجريبي إلى المقياس الصناعي. العمل دون محفز يسهل فصل الغازات الناتجة عن التفاعل الكيميائي. يتم استخدام الكربون الأسود في المجال الصناعي أو عزله كحل مفيد لخصوبة التربة.

Résumé

L'hydrogène apparaît aujourd'hui comme une alternative aux combustibles responsables des gaz à effet de serre. Dans ce contexte vient cette simulation numérique du phénomène du craquage thermique du méthane. Dans la simulation on a tenu compte de l'existence du carbone comme poudre homogène et inhomogène. Le mélange est considéré poly-phasique, sa principale phase est la phase gazeuse composée de méthane et d'hydrogène, les phases secondaires sont constituées par des particules solides de la poudre du noir de carbone de mêmes ou de différents diamètres. Le phénomène du craquage du méthane en hydrogène et en noir du carbone se déroule dans une cavité cylindrique de 16 cm de diamètre et de 40 cm de longueur sous la chaleur de la radiation solaire concentrée sans aucun catalyseur. Trois cas ont été traités ; un premier cas de deux phases ; sa phase principale est formée par les deux gaz CH_4 et H_2 , la phase secondaire est une poudre homogène de noire de carbone constituée par des particules identiques de 50 nm de diamètre. Pour le deuxième cas nous avons deux mélanges, l'un d'eux est formé par une poudre hétérogène micrométrique de deux diamètres ($d = 25$ et $52 \mu\text{m}$) en plus de CH_4 et H_2 . L'autre mélange est avec une poudre hétérogène nanométrique de deux diamètres ($d = 20$ et 80 nm) en plus de CH_4 et H_2 . Finalement le troisième cas est de cinq phases avec une poudre de quatre diamètres différents représentant les quatre phases secondaires de carbone ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm) en plus de CH_4 et H_2 . Les particules de la poudre du carbone jouent le rôle d'un catalyseur du phénomène de craquage du méthane grâce à leurs propriétés radiatives importantes. Le modèle de turbulence $k - \epsilon$ à bas Reynolds a été appliqué. Un code de calcul "ANSYS FLUENT" est utilisé pour simuler les phénomènes de fissuration en choisissant le modèle Eulérien – Eulérien. Le méthane est introduit dans la cavité sans aucun catalyseur. Après la vérification de l'indépendance des résultats du premier cas (poudre homogène avec $d = 50 \text{ nm}$) du maillage et leur validation avec des travaux expérimentaux, une simulation en injectant un débit de 0.4 L/min pour les deux autres mélanges (trois phases et cinq phases) a été exécutée. Les premiers résultats montrent que l'augmentation des diamètres de la poudre du carbone s'approche plus en plus de la réalité physique du phénomène de craquage mais elle exige des temps de calculs considérables. Les mêmes résultats montrent que le choix d'une poudre micrométrique conduit à des fractions massiques inférieures en hydrogène produit en comparaison avec une poudre nanométrique. Ainsi une étude paramétrique du cas de cinq phases (mélange nanométrique) est réalisée en fonction de la vitesse d'injection et de l'intensité du rayonnement solaire concentré. Les quantités d'hydrogène obtenues en utilisant un réacteur

tubulaire sous la chaleur de deux concentrateurs dépendent du débit d'entrée et de la concentration du concentrateur solaire avec une poudre du noir de carbone formée par des particules de 4 diamètres différents. Pour un débit ne dépassant pas 0.3 L/min, les deux concentrations donnent la même quantité d'hydrogène. Les quantités d'hydrogène obtenues atteignent des valeurs maximales pour un débit d'entrée compris entre 0.58 et 0.62 L/min pour les deux réacteurs puis elles décroissent si nous augmentons le débit. Toute augmentation du débit est donc inutile. Tous les résultats sont ensuite interprétés. Les dimensions de la cavité choisies sont importantes et ça permet ainsi de passer de l'échelle expérimentale à l'échelle industrielle. Le travail sans catalyseur facilite davantage la séparation des gaz de craquage. L'utilisation et la séquestration du noir de carbone sont proposées comme solutions utiles pour l'industrie et pour la fertilité du sol.

Abstract

Hydrogen appears today as an alternative to the fuels responsible for greenhouse gases, in this context comes this numerical simulation of the phenomenon of methane thermal cracking. In the simulation we took into account the existence of carbon as a homogeneous and non-homogeneous powder. The mixture is considered poly – phasic, its main phase is the gas phase composed of methane and hydrogen, and the secondary phases are consisting of solid particles of the carbon black powder of the same or of different diameters. The phenomenon of methane cracking into hydrogen and carbon black takes place in a cylindrical cavity 16 cm in diameter and 40 cm in length under the heat of concentrated solar radiation without any catalyst. Three cases have been chosen; in all cases the primary phase contains methane and hydrogen gases. In the first case, we consider two phases; its main phase is formed of CH₄ and H₂ gases; the secondary phase is a homogeneous carbon black powder with 50 nm of diameter. For the second case we have two mixtures, one of them is formed by a heterogeneous micrometric powder of two diameters ($d = 25$ and $52 \mu\text{m}$) in addition to CH₄ and H₂. The other mixture is with a heterogeneous nanopowder of two diameters ($d = 20$ and 80 nm) in addition to CH₄ and H₂. And finally, a third case of five phases with a powder of four different diameters 20, 40, 60 and 80 nm. The carbon powder particles act as a catalyst for methane cracking due to their significant radiative properties. The low Reynolds $k - \epsilon$ turbulence model was applied. A calculation code "ANSYS FLUENT" is to simulate cracking phenomena by choosing the Eulerian - Eulerian model. A simulation by injecting a flow rate of 0.4L / min for the three mixed was performed. After verifying the independence of the results of the first case (homogeneous powder with $d = 50 \text{ nm}$) of the mesh and their validation with experimental work, a simulation by injecting a flow rate of 0.4L / min for the two other mixtures (three phases and five phases) has been executed. The first results show that the increase in the diameters of the carbon powder is getting closer and closer to the physical reality of the cracking phenomenon but it requires considerable calculation times. The same results show that the choice of a micrometric powder leads to lower mass fractions of hydrogen compared to a nanometric powder. Thus, a parametric study as a function of the inlet velocity and the intensity of solar radiation is realized. The quantities of hydrogen obtained using a tubular reactor under the heat of two concentrators depend on the input flow and the concentration of the solar concentrator with a carbon black powder formed by particles of 4 different diameters. For a flow rate not exceeding 0.3L / min, the two concentrations give the same amount of hydrogen. These quantities of hydrogen obtained

reach maximum values for an inlet flow rate between 0.58 and 0.62 L / min for the two reactors, and then they decrease if we increase the flow rate. Any increase in throughput is therefore unnecessary. All results are then interpreted. The dimensions of the cavity chosen are important and this allows moving from the experimental scale to the industrial scale. Working without a catalyst further facilitates the separation of cracked gases. The use and sequestration of carbon black are proposed as useful solutions for industry and for soil fertility.

Introduction Générale

La civilisation humaine est fondée sur notre système énergétique qui facilite avec l'évolution technologique un niveau de vie plus élevé. Actuellement la consommation mondiale d'énergie primaire repose à 80% sur les énergies fossiles. Notre futur sera caractérisé par la protection de l'environnement. Le réchauffement de la terre provoqué par les gaz à effet de serre est le nouveau défi que doit affronter l'humanité et auquel elle doit trouver une réponse pour assurer un développement durable avec un faible impact sur la biosphère. La solution visée par toute la communauté internationale est le recours aux énergies renouvelables avec leur diversité. Les idées s'accordent et s'orientent vers la filière hydrogène comme énergie et vecteur énergétique vu ces multiples avantages à condition qu'il soit obtenu de sources propres basées sur l'exploitation de l'énergie solaire. De notre part, nous contribuons par ce travail intitulé « **Thermodynamique et modélisation biphasique de la production de l'hydrogène par énergie solaire** ».

Le présent travail comprend 4 chapitres et deux annexes; La production de l'hydrogène à partir des ressources renouvelables par la voie solaire est très bénéfique et les différents processus suivis dans ce domaine font l'objet du premier chapitre. Dans ce chapitre on a introduit une étude bibliographique détaillée le plus possible en exposant les différentes méthodes utilisées par les chercheurs pour la production de l'hydrogène en exploitant l'énergie solaire. Les recherches expérimentales montrent les températures nécessaires et les contraintes associées à chaque processus. La thermolyse solaire est la voie espérée mais actuellement son faible rendement la rend inutile. Les cycles thermochimiques de deux pas et plus peuvent être considérés des bonnes voies pour la production de l'hydrogène à partir de l'eau et les oxydes métalliques sous des températures modérées mais les problèmes de contamination et les contraintes rencontrées représentent un empêchement pour les adopter. Le reformage et la gazéification des hydrocarbures sont accompagnés des gaz à effet de serre comme le CO_2 , le CH_4 , etc. Le craquage solaire des hydrocarbures se déroulant en absence d'oxygène évite toute combustion et ne produit que l'hydrogène et le noir de carbone. Le méthane est un hydrocarbure à grand rapport H/ C (rapport $\text{H/C} = 4$). Le craquage du CH_4 ou bien du gaz naturel conduit à une exploitation optimale de leur consommation comme une matière fossile mais leurs produits (H_2 et le noir de carbone) sont considérés propres. La cinétique de réaction de la fissuration du CH_4 a été abordée par le deuxième chapitre où on a introduit une étude thermodynamique de la gazéification et le reformage des hydrocarbures suivie d'une analyse détaillée de la cinétique du craquage du méthane avec quelques exemples des réacteurs utilisés dans ce processus. Le craquage est une réaction chimique hautement endothermique se déroulant sous de très hautes températures assurées par des fortes concentrations

du rayonnement solaire. L'énergie solaire concentrée est une fonction de l'intensité du rayonnement solaire incident et des moyens technologiques utilisés. À travers le troisième chapitre nous avons traité le solaire thermodynamique « systèmes de hautes concentrations ». Le quatrième chapitre est consacré aux équations physiques décrivant le phénomène du craquage du méthane. On a choisi le modèle Euler – Euler pour décrire l'écoulement réactif se déroulant dans le réacteur. Dans ce chapitre, nous avons présenté les équations de la turbulence. Il est important à noter que le modèle Euler – Euler est celui qui décrit les phénomènes des écoulements des fluides d'une manière la plus générale. La simulation du craquage du CH_4 a été traitée par le cinquième chapitre. Nous avons commencé ce chapitre par une description détaillée de la géométrie du réacteur, les contours, les conditions aux limites imposées, les conditions de démarrage, la position du réacteur par rapport au concentrateur et les sondes de contrôle de la température et leurs positions. On a défini les réactions chimiques pour les trois mélanges choisis dans cette simulation selon le nombre des diamètres de la poudre du noir de carbone. Le premier mélange est diphasique avec une poudre carbonique de nanoparticules homogènes de 50 nm de diamètre. Le deuxième mélange est triphasique ou nous avons travaillé avec deux poudres, la première est une poudre inhomogène de 25 et 52 μm de diamètres tandis que la deuxième poudre est nanométrique de 20 et 80 nm de diamètre. Le troisième mélange contient cinq phases avec une poudre formée par des nanoparticules de quatre diamètres (20, 40, 60 et 80 nm). La phase principale pour les trois mélanges est la phase gazeuse composée par le méthane et l'hydrogène gazeux. Nous avons choisi les conditions initiales et les paramètres d'Arrhenius nécessaires à la simulation comme l'énergie d'activation et le facteur exponentiel. Après une première simulation consacrée à la vérification de l'indépendance des résultats du maillage, nous avons choisi un maillage de 63949 mailles. On a réalisé la simulation pour chaque mélange avec des études détaillées des résultats obtenus en particulier le transfert de chaleur par rayonnement, les champs de températures puis les fractions massiques obtenues en travaillant sous deux concentrations solaires choisies ; une concentration de 16000 et une autre de 5000 soleils. Nous avons comparé les résultats de chaque cas étudié sous 16000 soleils à ceux obtenus sous 5000 soleils. Une comparaison générale des trois cas a été effectuée. La comparaison a montré que le mélange contenant cinq phases semble le meilleur pour la production de l'hydrogène, la raison pour la quelle nous avons poursuivi le reste de la simulation par une étude paramétrique en fonction du débit de CH_4 injecté en utilisant un mélange de cinq phases. On a complété la simulation par une synthèse montrant la possibilité et les limites de la production de l'hydrogène dans réacteur tubulaire dont l'une de ses parois transversales est soumise à un rayonnement solaire concentré.

CHAPITRE 1

Recherche bibliographique

1. Introduction

Les méthodes et les techniques de la production thermochimique de l'hydrogène par utilisation de l'énergie solaire sont diverses. Jusqu'à présent les chercheurs et les scientifiques ont utilisé des différentes voies comme la thermolyse solaire, les cycles thermochimiques solaires, le reformage solaire, le craquage solaire, la gazéification solaire, la Pyrolyse solaire de la biomasse et d'autres techniques solaires. L'eau est la source de l'hydrogène pour la thermolyse et les cycles thermochimiques solaires, les matières fossiles (gaz naturel, pétrole, charbon) sont la source d'hydrogène par les procédés de reformage, de craquage et de gazéification solaires tandis que la biomasse est utilisée comme source d'hydrogène pour la pyrolyse et la gazéification solaires.

L'eau est utilisée comme réactif des réactions chimiques pour le reformage et la gazéification solaire. C'est à dire une combinaison entre l'eau et les fuels fossiles pour ces deux techniques. Notons que toutes ces réactions chimiques sont des réactions endothermiques à hautes températures et l'énergie solaire concentrée est la seule source d'énergie.

2. Procédés de production de l'hydrogène par énergie solaire

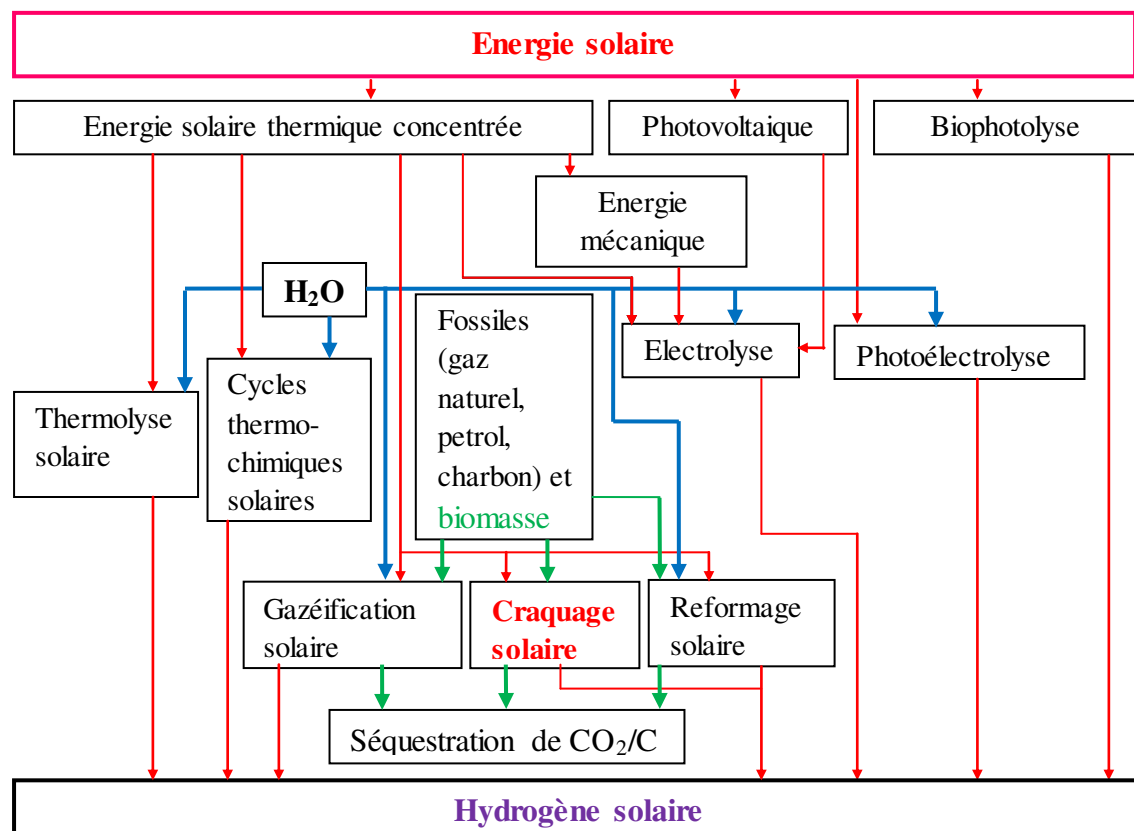


Figure 1-1 : Procédés de production de l'hydrogène par énergie solaire modifiés d'après[1]

Les différents procédés de la production de l'hydrogène par énergie solaire peuvent être groupés d'une manière générale selon la figure 1-1 [1]

La figure 1-2 [2] présente les principaux processus utilisés dans la production de l'hydrogène en fonction de la température exigée, cette figure montre les intervalles de températures pour chaque processus.

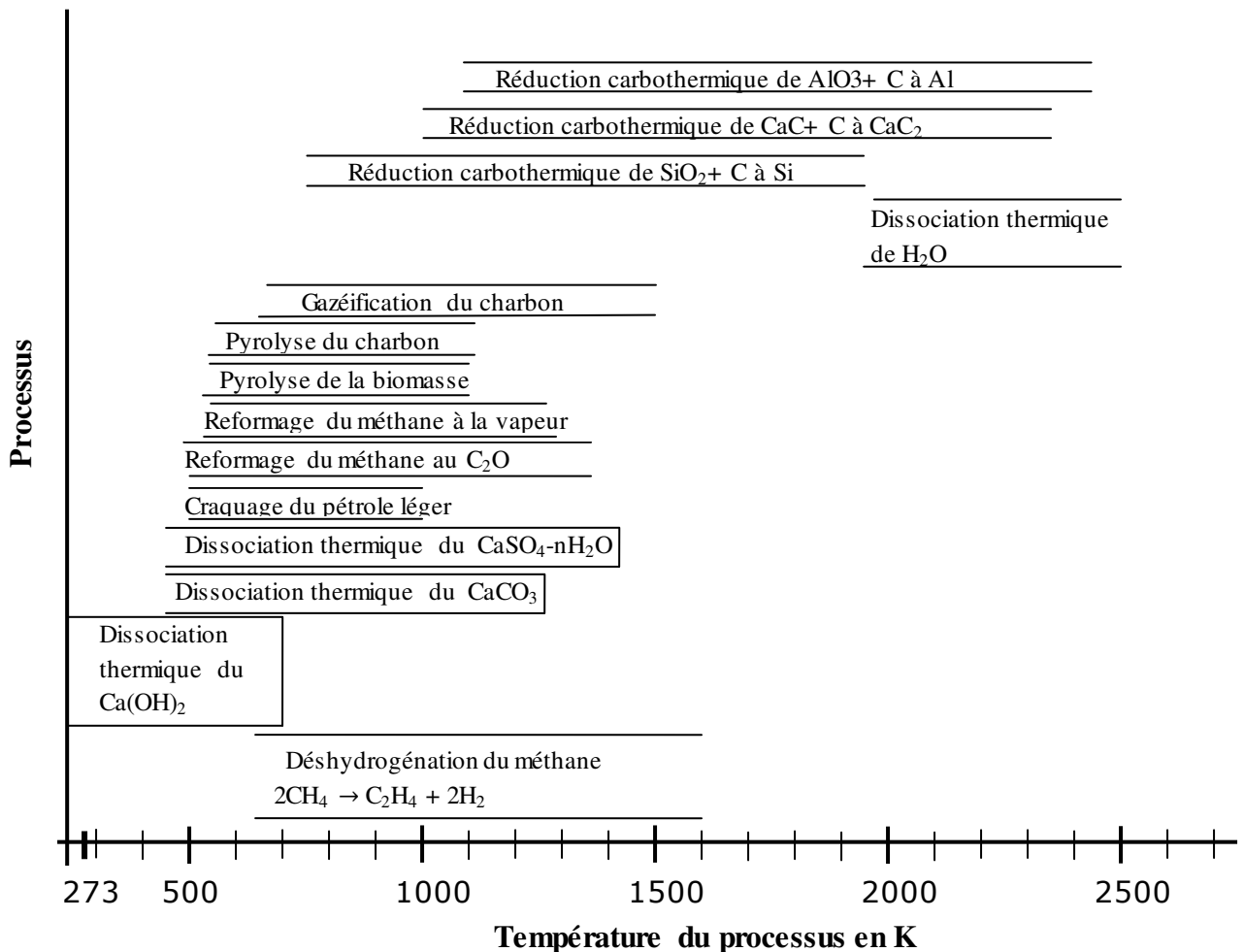


Figure 1-2 : Différents processus de la production de l'hydrogène en fonction de la température modifiée d'après [2]

3. Production de l'hydrogène à partir de l'eau par la thermolyse solaire :

Cette méthode est connue sous le nom de dissociation thermique de l'eau, elle est caractérisée par la réaction :



Cette réaction ne peut se dérouler que sous de très hautes températures et qu'on ne peut pas aboutir à des degrés de dissociation raisonnables qu'au-dessus de 2500 K.

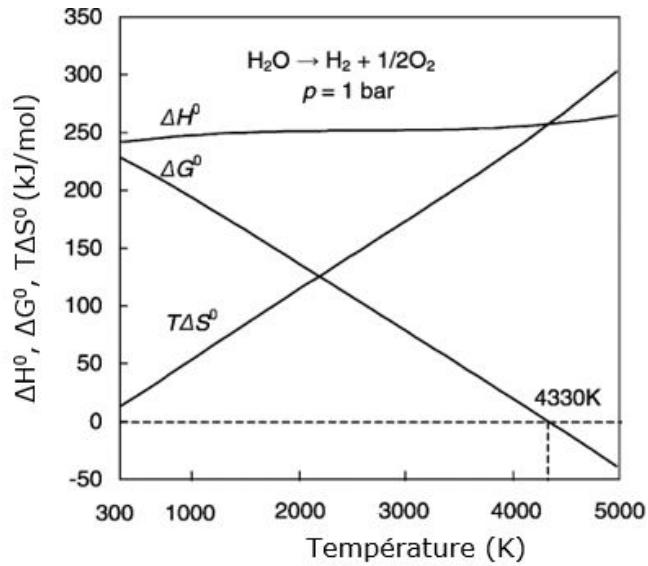


Figure 1-3 : Variation de ΔH^0 , $T\Delta S^0$ et ΔG^0 en fonction de la température pour la séparation directe des deux composants de l'eau [2]

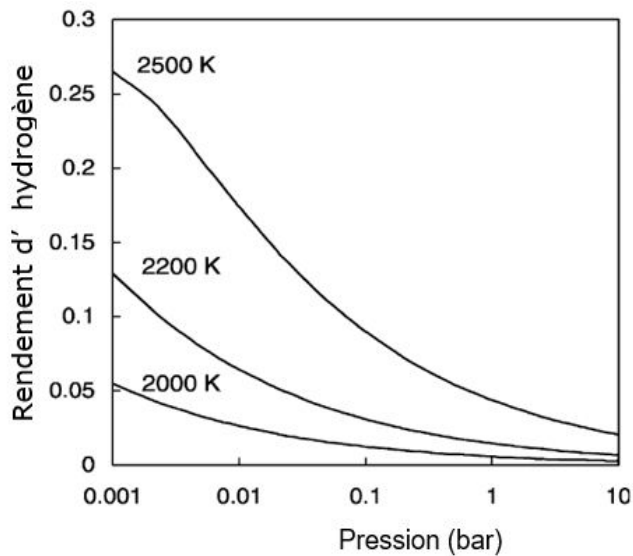
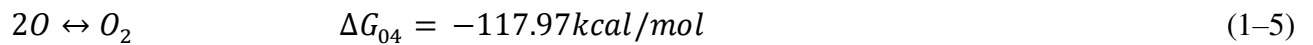
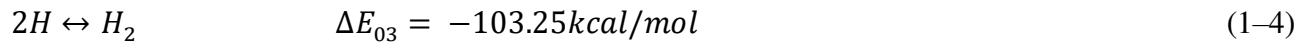
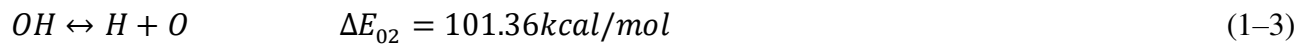
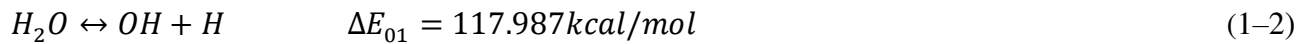


Figure 1-4 : Rendement équilibré de H_2 pour la séparation thermique directe de l'eau comme fonction de température et de pression [2]

Il a été remarqué qu'aux températures au-dessous de 3000 K, la proportion des deux gaz (O et H) est petite devant celles de H_2 , O_2 et OH. Il a été remarqué aussi qu'au-dessous de 2000 K, les deux fractions molaires de l'hydrogène et de l'oxygène deviennent extrêmement petites. Alors une température au-dessus de 2000 K est exigée, cela pose un problème sévère pour le choix des équipements nécessaires. Selon une autre étude faite par Etievant en 1999 [3], l'eau est initialement à la température ambiante et à la pression atmosphérique puis elle est chauffée à la température d'ébullition ce qui permet sa vaporisation. On continue à chauffer la vapeur jusqu'à la température

du réacteur. Quand la température atteint 1200 K, la dissociation commence et le processus passe par les étapes décrites par les équations (1-2), (1-3), (1-4) et (1-5).



Les résultats obtenus dépendent de la température et de la pression. Ils sont donnés par les figures 1-5 à 1-9.

Fractions molaires des composants de la dissociation de l'eau

- Fractions molaires à $p = 0.1$ at d'après Etievant en 1991 [3]

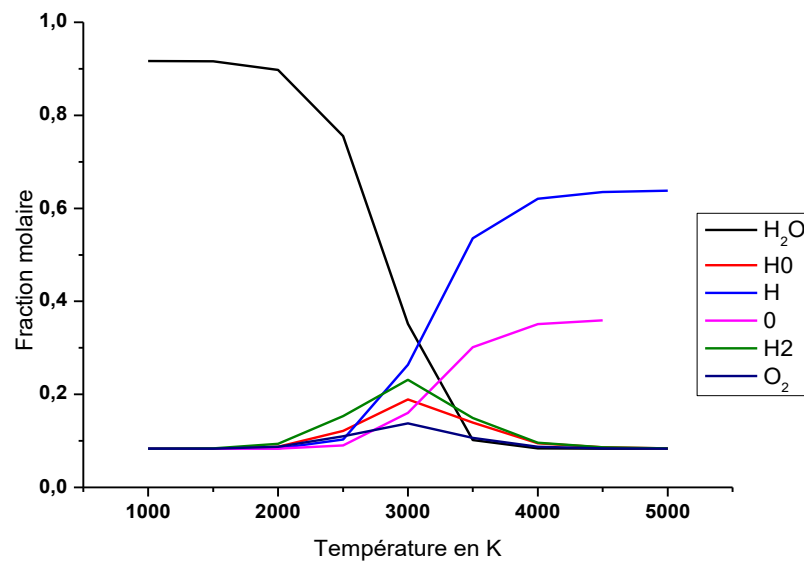


Figure 1-5 : Fractions molaires des composants de la dissociation de l'eau à la pression 0.1at [3]

- Fractions molaires à $p = 1$ at d'après Etievant en 1991 [3]

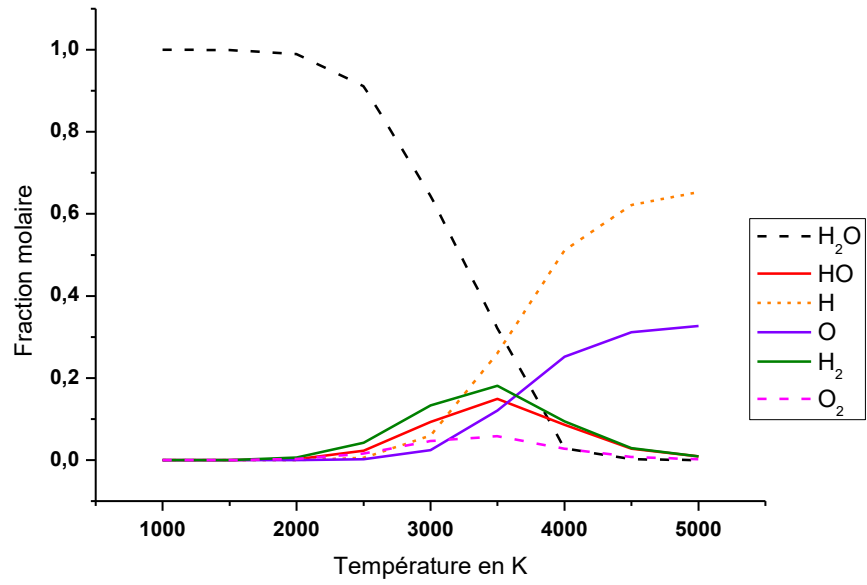


Figure 1-6 : Fractions molaires des composants de la dissociation de l'eau à la pression 1at [3]

- Fractions molaires à $p = 10$ at d'après Etievant en 1991 [3]

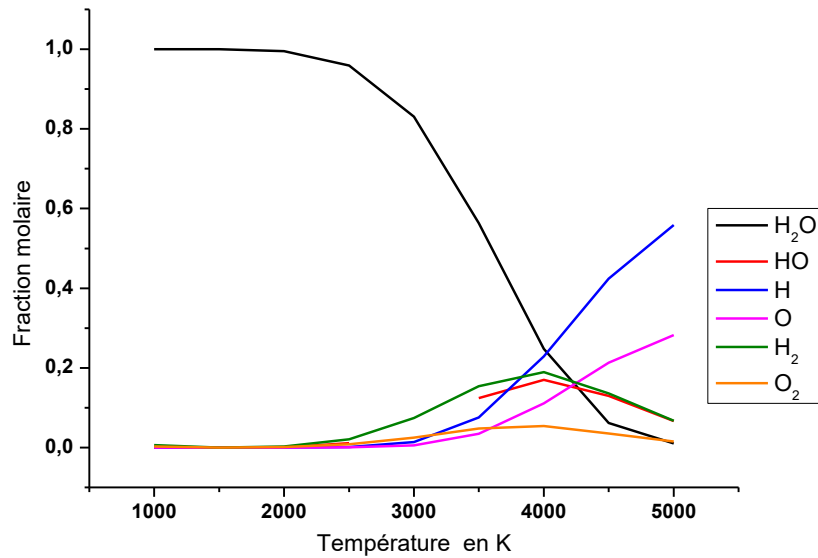


Figure 1-7 : Fractions molaires des composants de la dissociation de l'eau à la pression 10 at [3]

- Fractions molaires à $p = 100$ at d'après Etievant en 1991 [3]

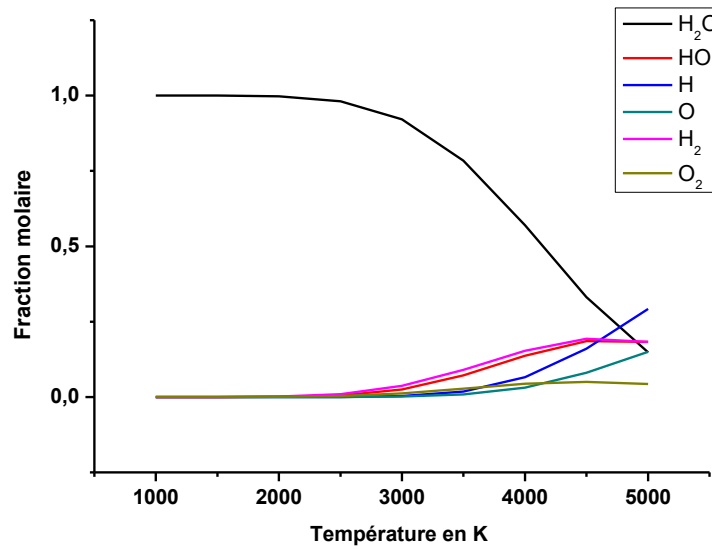


Figure 1–8 : Fractions molaires des composants de la dissociation de l'eau à 100 at [3].

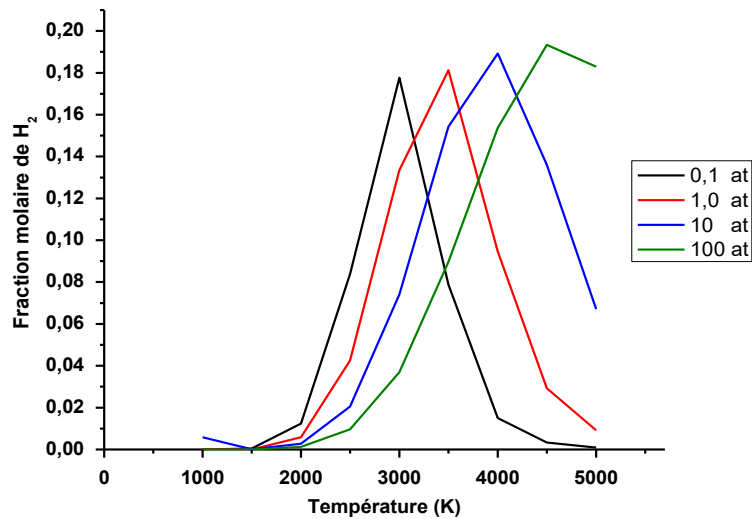


Figure 1–9 : Fractions molaires des composants de la dissociation de l'eau en fonction de la pression [3]

Ces résultats montrent que la dissociation de l'eau exige des hautes températures de l'ordre de 2500 K et plus et que la quantité d'hydrogène produite dépend de la pression et de la température. C'est à dire qu'elle croît avec la pression et la température jusqu'à $T = 4500$ K puis elle décroît pour des raisons thermodynamiques. Les produits gazeux obtenus forment un mélange explosif et une technique de séparation est exigée. Des membranes semi-perméables basées sur ZrO_2 et de matériaux à haute température ont été testées à 2500 K [4]. Les chocs thermiques qui se produisent lors du travail sous des hauts flux solaires, ne peuvent pas être supportés par ces membranes faites

en céramique, alors Kodama en 2003 [2] a proposé l'injection d'un gaz froid pour les refroidir. Steinfeld [4] a aussi montré que l'expansion dans un tube où une cible irradiée puis immergée dans la vapeur d'eau est une simple technique à réaliser mais on peut finir avec un mélange gazeux explosif. De plus, les très hautes températures demandées par la thermodynamique du processus (par exemple 3000 K pour 60% de dissociation de l'eau sous un bar) posent des problèmes matériels sévères et peuvent mener à une ré-radiation considérable du réacteur vers son environnement ce qui baisse l'efficacité et le rendement.

4. Production de l'hydrogène à partir de l'eau par cycles thermochimiques

4.1 Généralités sur les cycles thermochimiques

Cette technique est connue sous le nom de dissociation (séparation) des deux éléments de l'eau par la méthode de deux pas. Cette technique n'exige pas des hautes températures et évite aussi le besoin aux techniques de séparation des deux gaz produits (l'hydrogène et l'oxygène).

Les réactions cycles thermochimiques à deux pas, se déroulent sous des températures modérées. Les études antérieures exécutées sur les cycles thermochimiques à pas multiples (plus de deux pas) pour la séparation des deux éléments de l'eau étaient principalement caractérisées par leurs processus dont les températures sont au-dessous de 1200 K. Ces chaleurs à températures au-dessous de 1200 K, sont disponibles de sources nucléaires et autres sources thermiques que la source solaire. Ces cycles exigent des pas multiples (plus de deux pas). Ils sont connus par leurs inefficacités et les problèmes posés consistent dans le transfert de chaleur et la séparation des produits obtenus dans chaque étape de ces cycles à pas multiples. Ces contraintes ont été examinées par Steinfeld en 2001 [4]. Selon [4] les cycles à 3 pas basés sur la composition thermique de H_2SO_4 à 1140 K ont été examinés par Serpone et al. en 1992. Les cycles de UT3 à 4 pas basés sur l'hydrolyse de $CaBr_2$ et $FeBr_2$ à 1020 et 870 K respectivement ont été examinés par Sakurai et al. en 1996 [5] et par [4]. Les 4 pas de ce cycle sont donnés par les équations (1-6), (1-7), (1-8) et (1-9). Les températures des quatre pas successifs sont respectivement 1033 K, 845 K, 493 K et 833 K

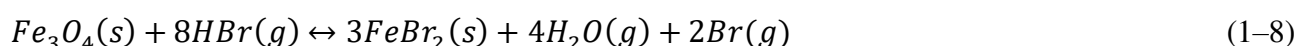
1^{er} pas : à $T=1033$ K, ce pas est donné par la réaction (1-6)



2^{iem} pas : à $T=845$ K, ce pas est donné par la réaction (1-7)



3^{iem} pas : à $T=493$ K, ce pas est donné par la réaction (1-8):



4ⁱèm pas : à T= 833 K, ce pas est donné par la réaction (1-9):

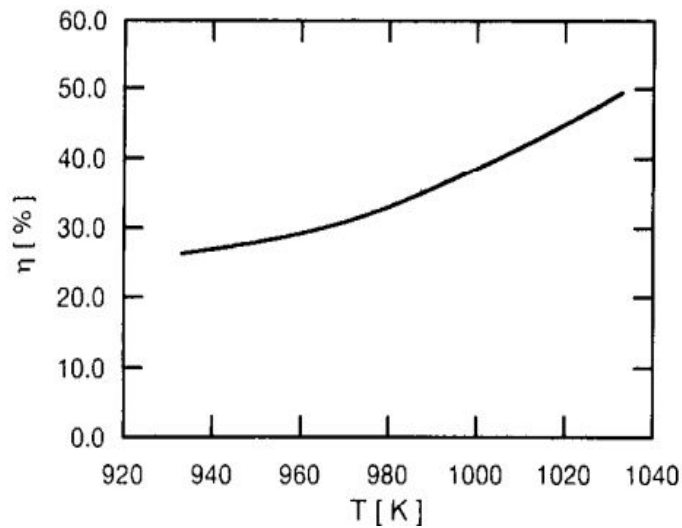
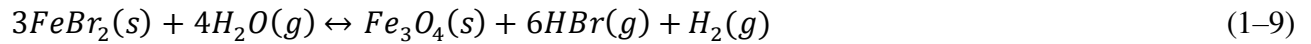


Figure 1-10 : Rendement thermique η [%] du cycle solaire UT3 [5]

Ce cycle contient 4 réactions reliées entre elles par l'intermédiaire des équipements spéciaux, la chaleur est assurée par un champ d'héliostats. L'hydrogène et l'oxygène sont produits et séparés par une membrane en zirconium-silicone. La durée de ce cycle est une heure environ

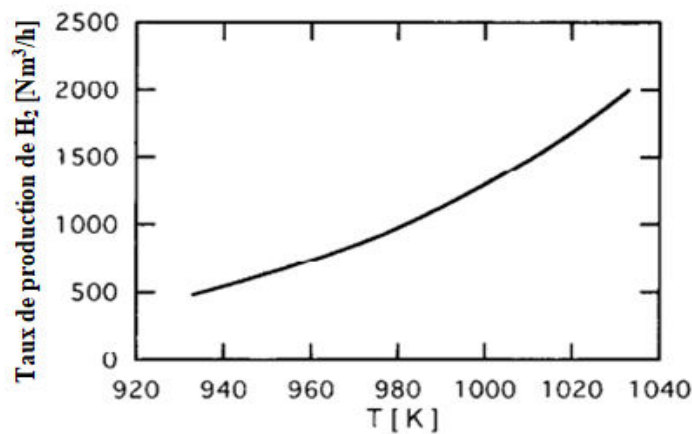


Figure 1-11 : Évolution de la production de H₂ (en Nm³/h) en fonction de la température [5]

Un cycle de trois pas exécuté par Abanades en 2006 [6] en utilisant MnO avec NaOH a donné de l'hydrogène au-dessous de 900 K. Ces dernières années sont caractérisées par un progrès considérable dans le développement des systèmes optiques de concentration solaire à grande échelle. Ces systèmes optiques sont capables d'assurer des concentrations dépassant 16000 soleils (1 soleil = 1 kW/m²). Les hauts flux radiatifs de ces systèmes optiques à température de stagnation dépassant 4000 K pour les concentrations de 16000 soleils et 3000 K pour les concentrations de

5000 soleils permettent la conversion de l'énergie solaire aux réservoirs thermiques à 2000 K et plus, la quelle est exigée par la plupart des cycles thermochimiques à deux pas et utilisant des réactions chimiques des oxydes métalliques réduits. Des exemples de ces cycles ont été étudiés et examinés par Steinfeld et al. en 2001 [4]

4. 2 Cycles thermochimiques à deux pas

4. 2. 1 Système à oxyde métallique / métal utilisant l'eau comme source d'hydrogène

Les deux étapes de ces systèmes sont données par le schéma de la figure 1–12 et par les équations suivantes :

1^{er} pas : ce pas est donné par la réaction (1–10)



2^{iem} pas : ce pas est donné par la réaction (1–11)



Où M désigne le métal et M_xO_y désigne l'oxyde métallique correspondant

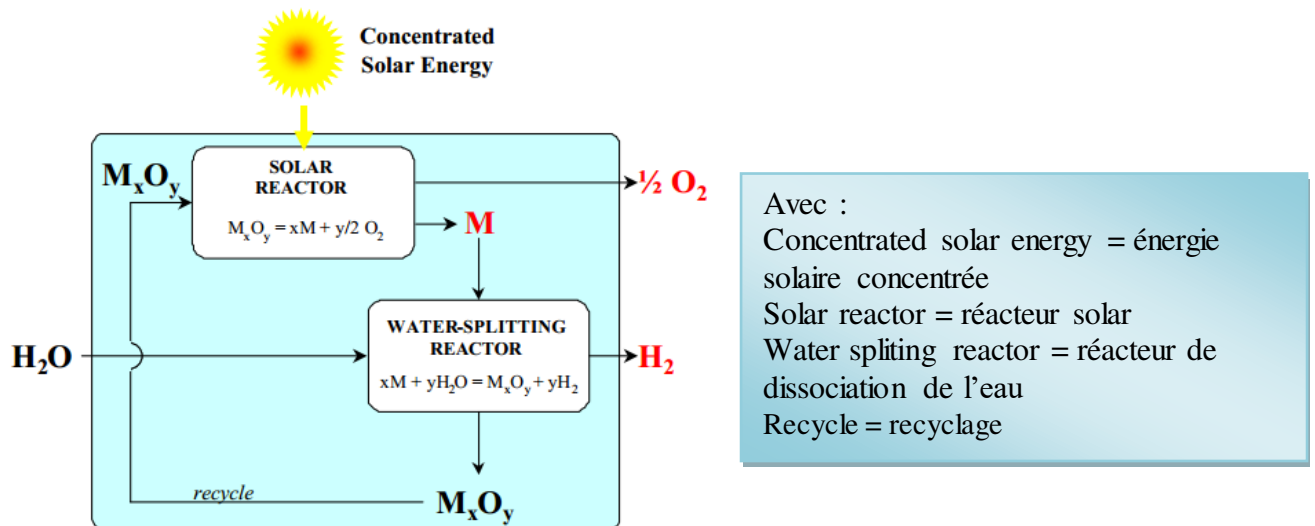


Figure 1–12 : Schéma de dissociation de l'eau par cycles thermochimique à deux pas par le système oxyde métallique / métal [4]

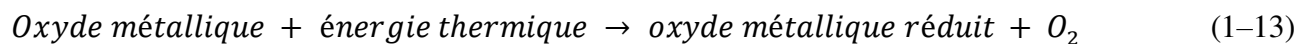
Le premier pas est endothermique et représente la dissociation de l'oxyde métallique en métal où en oxyde métallique à valence inférieure sous l'effet de la chaleur solaire concentrée (dissociation thermo-solaire). Le deuxième pas est exothermique, il est caractérisé par l'hydrolyse du métal à des températures modérées (inférieures à environ 800 K pour former H_2 et l'oxyde métallique correspondant. La réaction nette est représentée par (1–12). L'eau est la source d'hydrogène durant ces cycles à deux pas. Les produits se caractérisent par leur séparation imposée par les étapes du

cycle. La chaleur libérée peut être utilisée pour effectuer la réaction dans un réacteur auto-thermique. La réaction nette est $H_2O \rightarrow H_2 + 0,5O_2$ (équation (1-12)). L'hydrogène et l'oxygène sont formés en différentes étapes, éliminant ainsi la nécessité d'une séparation des gaz à haute température



Il est important de noter que H_2 et O_2 sont produits en deux différentes étapes où O_2 est produit durant le premier pas tandis que H_2 est produit durant le deuxième pas. On évite ainsi la formation d'un mélange explosif et tout besoin à la séparation de ces deux gaz à ces hautes températures.

4. 2. 2 Système oxydes métallique / oxydes métalliques réduits utilisant l'eau comme source d'hydrogène



Originellement, un cycle de ce type a été proposé par Nakamura en 1977 [7] en utilisant le système Fe_3O_4 / FeO , la décomposition thermique à haute température sous l'effet de la chaleur solaire de la magnétite (Fe_3O_4) en oxyde du fer (FeO) aura lieu sous des températures supérieures à 2500 K sous une pression d'un 1 bar. Ce système été étudié expérimentalement par Tofighi et al. en 1978 [8], par Sibieude et al. en 1982 [9] et par [10].

Le premier pas est donné par la réaction (1-15) :



Cette réaction se déroulant à 2500 K est fortement endothermique.

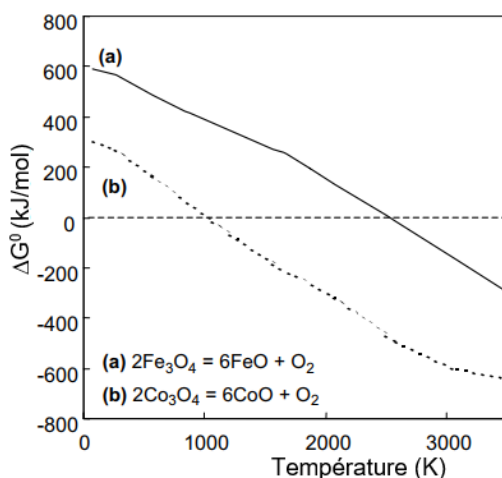


Figure 1-13: Variation de ΔG^0 de la décomposition thermique de : a) Fe_3O_4 et b) Co_3O_4 en fonction de la température sous 1 bar [7]

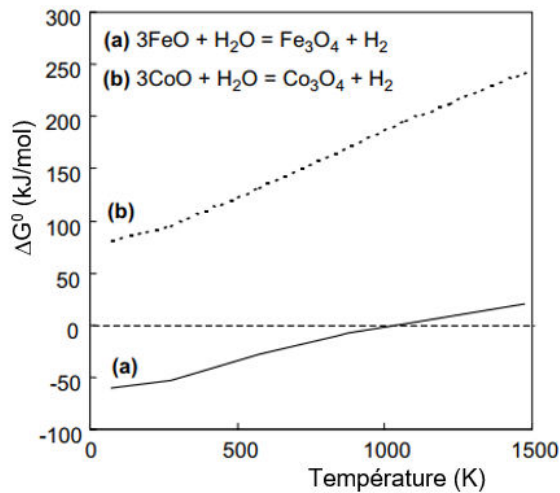


Figure 1–14: Variation de ΔG^0 de la décomposition de l'eau avec : a) FeO- b) CoO en fonction de la température sous 1 bar [7]

Dans une étude expérimentale de Kodama et al. en 2005 [11], les systèmes à fibres d'oxydes de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 / \text{ZrO}_2$ où x est compris entre 0.0 – 1 ont été préparés en enduisant les particules de ZrO_2 avec la ferrite en utilisant une méthode d'oxydation aérienne de suspensions aqueuses à base de fer (Fe (II) hydroxyde-Kodama et al. en 2002 et en 2003). Le résultat de cette étude est donné par la figure (1–15).

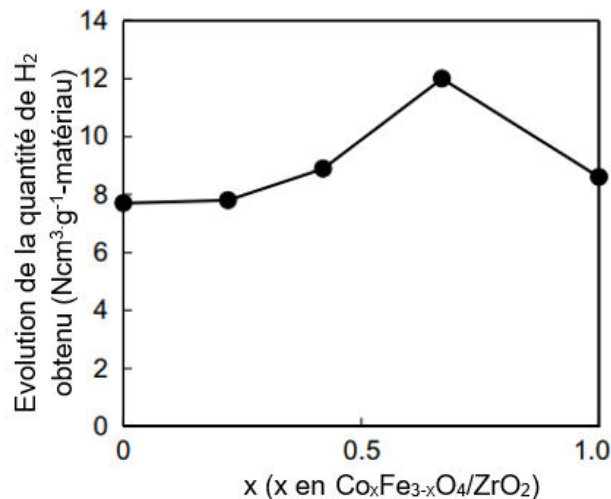


Figure 1–15 : Relation entre la quantité d'hydrogène obtenue et le système $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ réduit thermiquement à 1400°C [11]

Une étude en 1999 de Steinfeld et al. [12] basée aussi sur le système $\text{Fe}_3\text{O}_4(l) / 3\text{FeO}(l)$, décrit une méthodologie pour le développement initial de réacteurs thermochimiques solaires pour convertir l'énergie solaire concentrée aux combustibles chimiques. L'étude a examiné l'aspect thermodynamique du processus chimique de la décomposition de l'oxyde de fer au-dessus de 1875

K, dans le cadre d'un cycle thermochimique en deux étapes pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau.

La réaction (1-16) est au cœur de deux idées majeures pour stocker la lumière du soleil sous la forme d'énergie chimique. L'oxyde FeO réagit exo-thermiquement à basse température avec H₂O ou avec CO₂ pour produire H₂ ou C (solide) selon les deux équations (1-17) et (1-18) respectivement



La première étape est endothermique. Lors de cette étape, la magnétite (Fe₃O₄) est décomposée thermiquement en oxyde de fer (FeO) et en oxygène à des températures élevées. L'énergie solaire concentrée est la source de chaleur de processus à haute température. Dans la seconde étape (exothermique), l'oxyde de fer est mis à réagir avec l'eau pour produire de l'hydrogène; la magnétite est recyclée à la première étape. La réaction nette est: H₂O = H₂ + 0,5O₂ ; l'hydrogène et l'oxygène sont produits en différentes étapes en éliminant ainsi le besoin à la séparation des gaz à haute température.

Dans l'étude O. Steinfeld et R. Palumbo [4], les réactions chimiques (1-19), (1-20), (1-21) et (1-22) montrent les réductions électrothermiques et carbo-thermique des oxydes métalliques par les procédés solaires pour la production de l'hydrogène



Où M désigne le métal et M_xO_y désigne l'oxyde métallique correspondant. Les énergies libres de Gibbs de la formation de nombreux oxydes métalliques stables tels que ZnO, MgO, SiO₂, CaO, Al₂O₃ et TiO₂ diminuent avec la température, tandis que leurs enthalpies de formation restent relativement indépendantes de la température. Le tableau 1-1 indique les températures approximatives auxquelles l'énergie libre de Gibbs standard ΔG°_{réac} pour les réactions (1-19), (1-20) et (1-21) est égale à zéro pour différents oxydes métalliques d'importance (JANAF, 1985, Steinfeld et al., 1998a) [4].

Tableau 1-1 : Températures approximatives pour les quelles $\Delta G_{réac}^0$ est égale à zéro pour les réactions (1-19), (1-20) et (1-21) [4]

Oxyde métallique	$\Delta G_{réac 1-17}^0 = 0$	$\Delta G_{réac 1-18}^0 = 0$	$\Delta G_{réac 1-19}^0 = 0$
Fe ₂ O ₃ *	3700 K	920 K	890 K
Al ₂ O ₃	> 4000 K	2320 K	1770 K
MgO	3700 K	2130 K	1770 K
ZnO	2335 K	1220 K	1110 K
TiO ₂ *	> 4000 K	2040 K	1570 K
SiO ₂ *	4500 K	1950 K	1520 K
CaO	4400 K	2440 K	1970 K

* : Fe₂O₃*, TiO₂* et SiO₂* se décomposent en oxydes de valence inférieure avant la dissociation complète du métal

4. 3 Principaux cycles réalisés par différents travaux

- **Le système TiO₂ / TiO_x** avec : $x < 2$

Ce système est étudié par Steinfeld en 2001 [4]. Cette étude expérimentale de la réaction de la réduction thermo-solaire de TiO₂ réalisée dans une atmosphère d'argon sous la température de 2700 K a produit des mélanges de Ti_nO_{2n-1} avec n compris entre 1 et 4, mais la conversion chimique a été limitée par le taux auquel O₂ commence à se diffuser à partir du mélange liquide –gaz de l'interface.

- **Les systèmes (Mn₃O₄/MnO, Co₃O₄/CoO) :**

Ces systèmes étaient l'objet d'une recherche effectuée par Steinfeld en 2001 [4]. Le rendement de ces systèmes en hydrogène selon la réaction du deuxième pas était trop faible et ils ne peuvent être d'aucune importance pratique.

- **Substitution partielle de Fe dans Fe₃O₄ par d'autres métaux**

Selon Chavin en 2007 [13], une substitution partielle du fer dans Fe₃O₄ par d'autres métaux comme Mn et Ni, forme des oxydes métalliques mixtes (Fe_{1-x}M_x)O₄ qui peuvent être réduits sous des températures inférieures à celles exigées pour la réduction de Fe₃O₄ tandis que la phase de [(Fe_{1-x}M_x)O₄] est capable de séparer les deux composants de l'eau.

- **Le système ZnO /Zn**

Les réactions chimiques du système ZnO /Zn sont données par (1-23) et (1-24)



La décomposition de ZnO est endothermique [$\Delta H^\circ_{298} = 478$ kJ/mol et à $T=2340$ K, $\Delta G^\circ = 0$, $\Delta H^\circ = 395$ kJ/mol].

D'après Abanades [6], ce système est le candidat le plus favorable pour être utilisé dans le processus de deux pas de la production de l'hydrogène par la séparation des deux éléments de l'eau. Selon ce chercheur, à 2340 K, $\Delta G^\circ=0$ et $\Delta H^\circ= 395$ kJ/mol, le rendement de l'hydrogène atteint 29% sans aucune récupération de chaleur. Avec récupération de chaleur, ce rendement passe à 82% selon Seinfeld en 2001 [4]. Weidenkaff et al. [6] ont déterminé les énergies d'activation par thermogravimétrie, elles sont comprises entre 310 – 350 kJ/mol. Moeller et palumbo [4] ont dérivé la loi du taux de la réaction et les paramètres d'Arrhenius pour les boulettes de ZnO directement irradiées. Vishinvestsky et al en 2007 [14] ont étudié ce système expérimentalement en obtenant de l'hydrogène de la vapeur du zinc, ils citent à titre de comparaison le tableau (2-2) des différentes réactions chimiques par le procédé hydrolyse.

Tableau 1-2 : Réactions chimiques par le procédé hydrolyse [14]

Productivités théoriques d'hydrogène des différentes réactions par hydrolyse	Mole H ₂ par g-réactifs	MoleH ₂ par g-métal	L H ₂ par g-Métal	g-métal g-oxyde Métallique par mole H ₂	$\Delta H_{773\text{ K}}$ (kJ/g-Me)
$2\text{B} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$	0.0396	0.139	3.00	23.21	-23.4
$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0.0278	0.056	1.25	33.99	-17.7
$\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{MgO}$	0.0236	0.041	0.92	40.31	-14.6
$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{FeO}$	0.0135	0.018	0.40	71.85	-0.66
$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{ZnO}$	0.0120	0.015	0.34	81.41	-1.69

L'expérience comprend deux étapes, l'étape rapide aura lieu quand le développement du processus commence à une température de 400°C suivie par une forte augmentation de la température dans la zone de la réaction. Le rendement de la production de l'hydrogène est fortement dépendant de la température quand l'écoulement de la vapeur commence, il varie entre 24-81%. Une haute

conversion est obtenue quand la température atteint 510°C sachant que la réactivité du Zinc obtenu par la réaction sous la chaleur solaire (sol Zinc) est supérieure à celle de la poudre du zinc commerciale dans les mêmes conditions opératoires. L'étape lente commence à une température supérieure à 300°C et reprend après la fin de l'étape rapide, elle prend des heures pour aboutir à sa fin accompagnée d'une diminution dans la production de H₂ avec une grande dépendance de la réactivité avec la température. Le taux de production de H₂ décroît après le pic solaire.

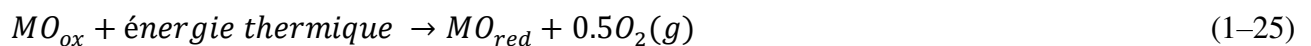
- **Le système CeO₂-MO_x avec M = (Mn, Fe, Ni, et Cu)**

Ce système a été étudié par Kaneko et al. en 2007 [15]

Les réactions de ce processus sont comme suit :

Réduction de l'oxyde métallique MO_x:

La réaction de la réduction est donnée par (1-25). L'oxygène est libéré durant cette réaction.



Production de l'hydrogène :



Ce processus a montré que l'addition de MO_x (M: ion de métal de transition divalent ou trivalent) au dioxyde de cérium CeO₂ a renforcé la capacité du CeO₂ à libérer l'oxygène (O₂) à une température plus basse et à la génération rapide d'hydrogène (H₂). Les céramiques réactives CeO₂ – MO_x (M = Mn, Fe, Ni, Cu) ayant des points de fusion élevés ont été synthétisées avec la méthode de combustion à partir de leurs nitrates pour la production solaire de H₂. Les échantillons préparés CeO₂ – MO_x étaient des solutions solides entre CeO₂ et MO_x avec la structure en fluorite par la mesure de diffractométrie aux rayons X. Des réactions de séparation de l'eau en deux étapes avec des céramiques réactives CeO₂ – MO_x se sont déroulées à 1573–1773 K pour l'étape de libération d'O₂ et à 1273 K pour l'étape de génération H₂ par irradiation d'un four à image infrarouge en tant que simulateur solaire. Les quantités de O₂ dégagées lors de la réaction de libération d'O₂ avec CeO₂ – MO_x sont directement proportionnelles à la température de réaction. Les quantités de H₂ dégagées lors de la réaction de génération H₂ avec les systèmes CeO₂ – MO_x, à l'exception de M = Cu, étaient supérieures à celles du système CeO₂ après la réaction de libération d'O₂ aux températures de 1673 et 1773 K. Les quantités de H₂ dégagées lors de la réaction de génération H₂ avec les systèmes CeO₂-MnO et CeO₂-NiO étaient supérieures à celles des systèmes CeO₂-Fe₂O₃, CeO₂-CuO et CeO₂ après la réaction de libération de O₂ à la température de 1573 K. Les quantités de H₂ dégagées après la réaction de libération de O₂ à la température de 1773 K en cm³ par gramme de CeO₂-MO_x étaient de 0.975 à 3.77 cm³/g. La réaction de libération d'O₂ à 1673 K et la réaction de génération de

H₂ à 1273 K avec CeO₂-Fe₂O₃ a été répétée 4 fois avec une stabilité stoechiométrique. Le système Fe₃O₄ /FeO libère O₂ à T=2500 K, Le système M_xFe_{3-x}O₄ avec M = (Mn, Co) libère O₂ à T < 2500 K et le système ZnFe₂O₄/ NiFe₂O₄ peut libérer O₂ à T = 1800 K.

Les températures de fusion de ZnFe₂O₄ et NiFe₂O₄ coïncident presque avec les températures de la libération d'O₂ et par conséquent la fusion de la ferrite réduite pendant la réaction de la libération d'O₂ ne permet pas la décomposition de l'eau.

Le tableau 1-3 montre les températures de libération de O₂ et les taux de H₂ produits à la température 1273 K. Ce tableau montre clairement l'efficacité du CeO₂-MO_x dans la production de l'hydrogène en comparaison avec d'autres systèmes

Tableau 1-3 : Températures de libération de O₂ par le système CeO₂-MO_x [15]

CeO ₂ -MO _x	Températures de libération de O ₂	O ₂ (cm ³ /g)	H ₂ (cm ³ /g)
CeO ₂	1673	0.427	0.287
	1573	0.344	0.206
	1773	1.108	0.757
	1673	0.562	0.325
CeO ₂ -MnO	1673	1.545	1.962
	1573	0.377	0.537
	1773	1.786	3.773
	1673	0.983	1.310
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	1673	1.860	3.832
	1573	0.694	0.217
	1773	3.365	1.941
	1673	1.181	0.816
CeO ₂ -NiO	1673	1.001	1.076
	1573	0.621	0.606
	1773	2.578	2.728
	1673	1.356	1.446
CeO ₂ -CuO	1673	3.137	0.139
	1573	0.522	0.173
	1773	1.555	0.975
	1673	0.843	0.468

- Production de H₂ et Zn par utilisation de ZnO et CH₄ :

Une étude expérimentale faite par Seinfeld et al. en 1995 [16] montre la possibilité de produire l'hydrogène et le zinc en même temps en utilisant le méthane comme réactif intermédiaire. Le processus se déroule selon la réaction (1-27)



Mais avant d'aboutir à réaction finale, le processus passe par les équations suivantes :



La décomposition de ZnO(s) exige 2350 K. Mais avec le méthane comme réactif intermédiaire, cette décomposition aura lieu à 1200 K. D'après un code de calcul appartenant à la NASA (NASA – CET85), le CO₂ est éliminé à T ≥ 1200 K.

. Le système Ce₂O₃ / CeO₂

La séparation des éléments de l'eau par la méthode de deux pas, en utilisant l'oxyde de cérium était l'objet d'une recherche exécutée par Abanades en 2006 [17]. Pour ce cas les deux équations sont :

Réaction du 1^{er} pas :



Réaction du 2^{ièm} pas :



- Résultat de la réaction de l'hydrolyse :

Tableau 1–4 : Réaction de l'hydrolyse du système $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ avec : T_c : Température du réacteur, T_{gaz} : Température des particules des gaz [17]

$T_c/T_{\text{gaz}}(^{\circ}\text{C})$	Masse d'échantillon initial (g)	Valeur de $2-x$ coefficient de CeO_{2-x}	Moles de H_2 produit	Volume de H_2 (L)	L $\text{H}_2/\text{g CeO}_{2-x}$
600/570	1.730	1.698	3.13E-03	0.0764	0.0442
600/570	1.448	1.542	4.03E-03	0.0984	0.0679
500/470	0.952	1.588	2.37E-03	0.0579	0.0609
550/515	1.585	1.590	3.93E-03	0.0960	0.0606
470/440	1.954	1.715	3.32E-03	0.0812	0.0416
650/600	1.123	1.637	2.45E-03	0.0599	0.0534
500/470	0.810	1.518	2.37E-03	0.0580	0.0717
550/515	0.545	1.510	1.62E-03	0.0397	0.0729

Le tableau 1–4 englobe les résultats de la réaction de l'hydrolyse [17]. Les avantages de cette méthode sont la production de l'hydrogène à partir de l'eau sans dégagement d'aucun gaz polluant en recyclant le cérium, le processus est effectué sous des très basses températures en comparaison avec d'autres processus (400–600°C), de plus elle ne nécessite aucune technique de séparation de l'hydrogène et de l'oxygène puisqu'ils sont produits séparément. Selon le chercheur, ce processus peut être une bonne alternative aux autres processus utilisant les cycles à deux pas pour la production de l'hydrogène par la voie solaire vu ses avantages.

. Le système $\text{ZrO}_2\text{-Ni}_x\text{-Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Ce système a été étudié par Kodama et al. en 2008 [18]. Cette étude expérimentale montre que l'hydrogène peut être produit à 1000°C

5. Production de l'hydrogène à partir des fossiles riches en carbone

5.1 Production de l'hydrogène par reformage

5.1.1 Par reformage du méthane à la vapeur d'eau ou au CO_2

Le reformage thermochimique du gaz naturel comme le méthane avec la vapeur d'eau où le gaz carbonique est hautement endothermique. Les produits des réactions thermochimiques s'appellent gaz de synthèse. Ces réactions sont données par :



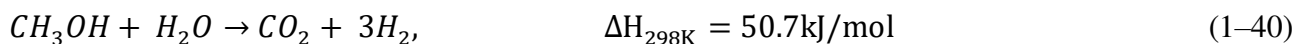
D'après Kodama en 2003 [2], les deux réactions précédentes permettent de donner une conversion équilibrée du méthane dépassant 90% à $T = 1000 \text{ K}$. Alors les deux processus de reformage du méthane (à vapeur d'eau et au CO_2) représentent des bons chemins vers la conversion de l'énergie solaire aux fuels chimiques. Ces deux processus étaient l'objet de plusieurs recherches pendant les deux décennies passées.

Selon Jingwen Qiu et al.[19], la chaleur solaire concentrée est utilisée pour le reformage du méthane avec une boucle de carbone. Ce procédé est hautement endothermique. Ce processus augmente l'utilisation du CO_2 et réduit les émissions de carbone. En optimisant ce système proposé, l'efficacité énergétique peut atteindre environ 67.13% avec une réduction simultanée des émissions de CO_2 de 34.98% par rapport au procédé de reformage du méthane à vapeur « SMR ». L'analyse exergetique est utilisée pour évaluer la localisation de l'irréversibilité dans le processus. La partie maximale du destructeur exergetique a été localisée dans le reformeur avec une contribution de 68%. De plus, les effets de la variation horaire de l'irradiation normale directe sur les performances thermodynamiques et la conversion du méthane sur les quatre jours typiques (équinoxe de printemps, solstice d'été, équinoxe d'automne, solstice d'hiver) ont été analysés. Les travaux en cours pourraient être utiles pour le domaine de la production d'hydrogène solaire.

5. 1. 2 Reformage du méthanol à la vapeur d'eau.

Une étude expérimentale de Reformage du méthanol à la vapeur d'eau menée par Qibin et al. en 2009 [20] montre la possibilité de produire l'hydrogène en utilisant l'énergie thermo-solaire sous des moyennes températures (150–300°C) et sous la pression atmosphérique.

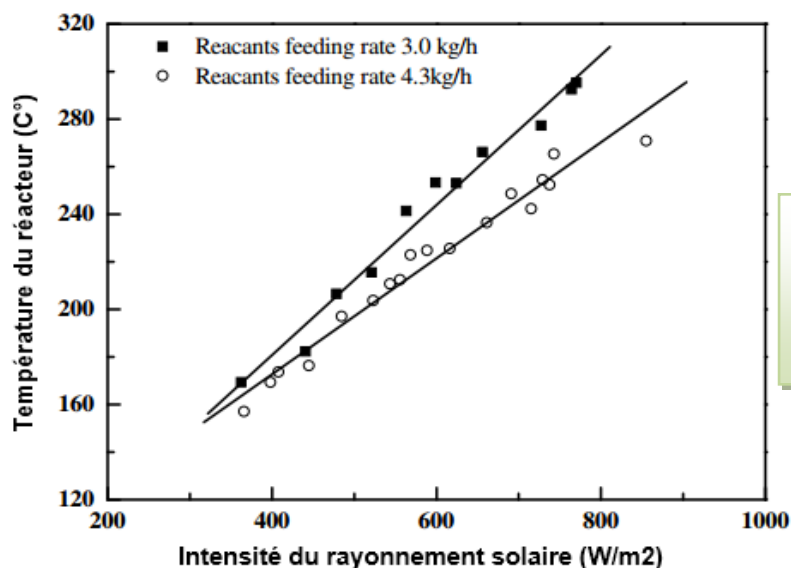
La réaction chimique du processus est donnée par :



Avec un flux solaire variant entre 300 et 900 kW/m^2 , la conversion du méthanol atteint 90% et le pourcentage de l'hydrogène représente 66% à 74% de la quantité des gaz obtenus lors de cette réaction.

Le rendement d'hydrogène obtenu est compris entre 2.65 à 2.9 mol de H_2 /mol du méthanol alors que le rendement théorique maximal est fixé à 3.0 mol de H_2 .

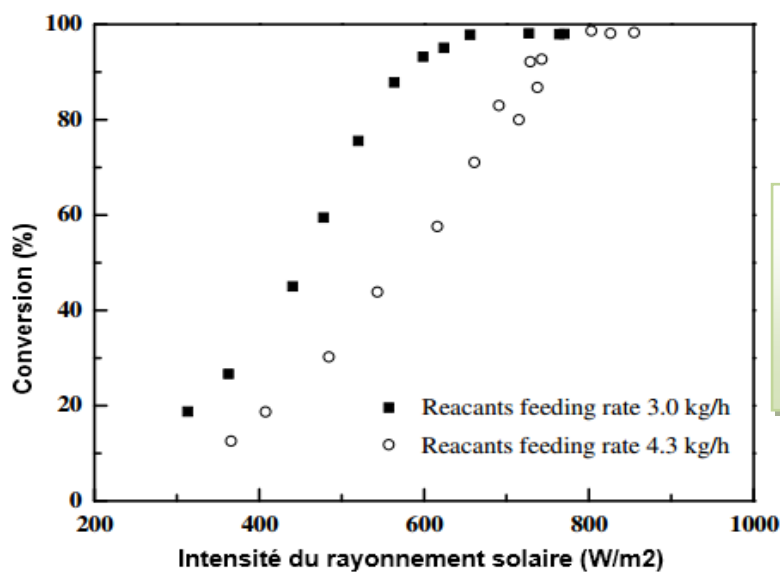
Les différents résultats de cette recherche expérimentale sont donnés par les figures (1–14) à (1–21).



Avec :

Reactants feeding rate = taux
d'alimentation desn réactifs

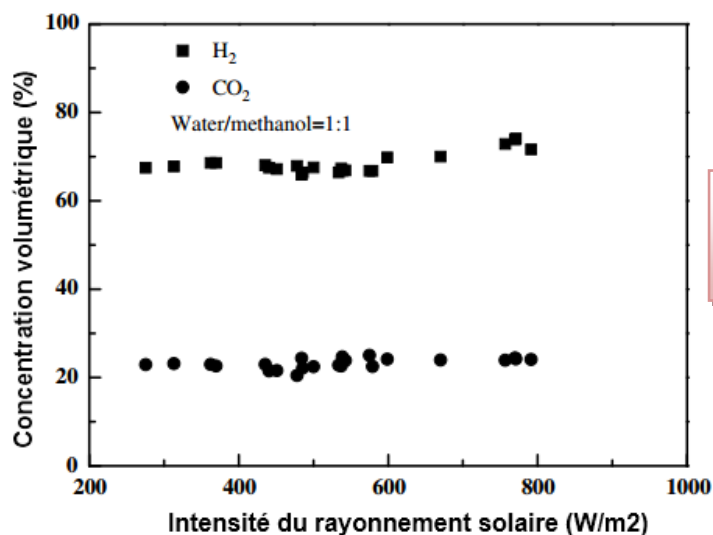
Figure 1–16 : Température du réacteur en (°C) en fonction de l'intensité du rayonnement solaire et de la quantité du méthanol injecté [20]



Avec :

Reactants feeding rate = taux
d'alimentation desn réactifs

Figure 1–17 : Conversion (%) en fonction de l'intensité du rayonnement solaire et de la quantité du méthanol injecté [20]



Avec :
Water /methanol = Eau / méthanol

Figure 1-18 : Concentration volumétriques (%) en fonction de l'intensité du rayonnement solaire [20]

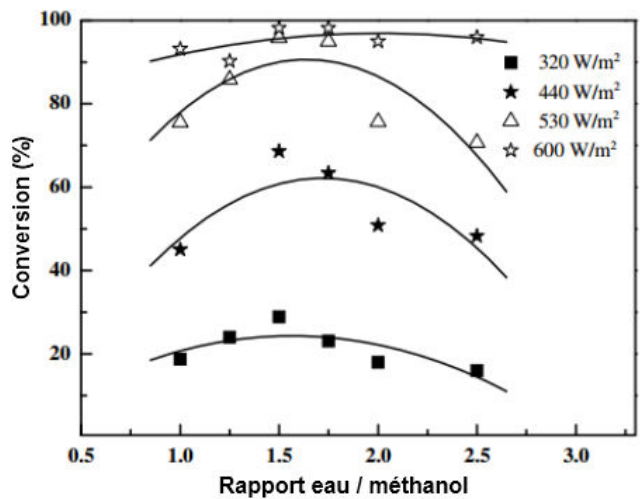


Figure 1-19 : Taux de conversion du méthanol en fonction du rapport molaire eau/méthanol [20]

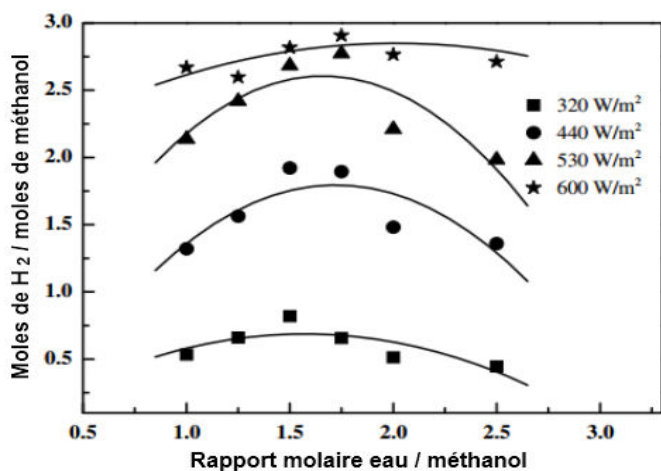
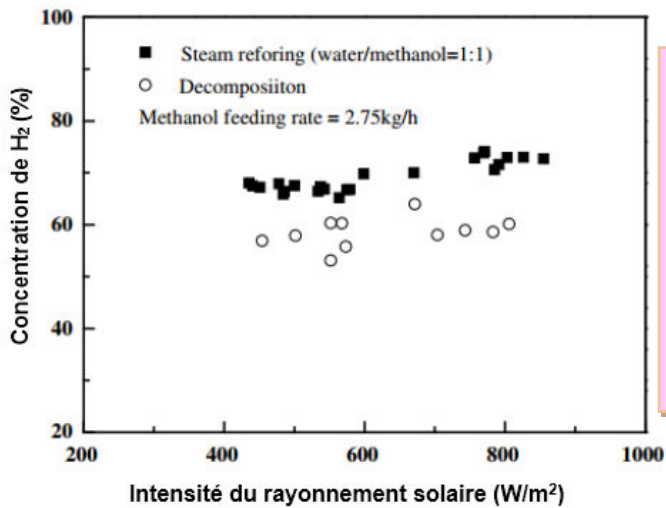


Figure 1-20 : Rapport molaire H₂ / Méthanol en fonction du rapport molaire eau / méthanol [20]



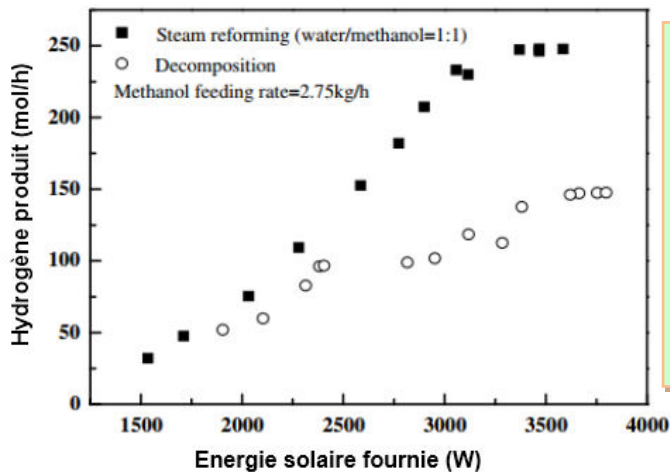
Avec :

Steam reforming (water methanol) =
reformage à la vapeur (eau méthanol)

Decomposition = décomposition

Methanol feeding rate = taux
d'alimentation du méthanol

Figure 1-21 : Concentration de H₂ en fonction du flux solaire [20]



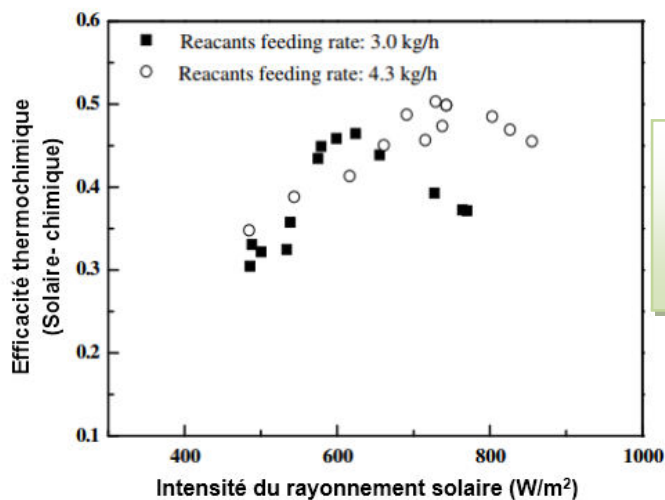
Avec :

Steam reforming (water methanol) =
reformage à la vapeur (eau méthanol)

Decomposition = décomposition

Methanol feeding rate = taux
d'alimentation du méthanol

Figure 1-22 : Rendement de H₂ en fonction de la puissance solaire [20]



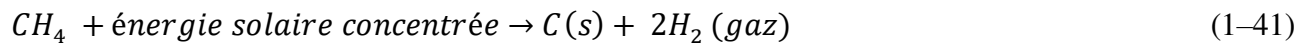
Avec :

Reactants feeding rate = taux
d'alimentation des réactifs

Figure 1-23 : Efficacité thermo-chimique en fonction l'intensité du rayonnement solaire [20]

5. 2 Production de l'hydrogène par craquage des fossiles riches en Carbone

Le craquage du méthane sous la chaleur solaire concentrée donne uniquement le carbone (sous forme de poudre noire) et de l'hydrogène gazeux. La réaction chimique est donnée par :



Selon une étude expérimentale réalisée par Hirsh al. en 2003 [21] en utilisant un réacteur à cavité cylindrique de 100 mm de diamètre et de 210 mm de longueur. La chaleur solaire est assurée par un concentrateur parabolique de 8.5 m de diamètre délivrant jusqu'à 40 kW avec une concentration maximale de 5000 soleils (un soleil = 1000 W/m²) et 120 m² d'héliostats mouvant avec le soleil. La réaction (1-41) aura lieu pour des températures variant entre 800–1500 K. Quand la température atteint 1600 K, un rendement de conversion chimique (en carbone solide et en hydrogène gazeux) de 67% a été obtenu. Selon [21], des particules de carbones ont été détectées dans le réacteur après le craquage avec des dimensions de 21 et 50 nm. Un résumé des résultats de cette étude est montré par le tableau 1-5

Tableau 1-5 : Résultats expérimentaux du craquage du CH₄ [21]

I (W/m ²)	930	900	980	980
Pyromètre (°C)	1230	1180	1385	1325
F ₀ , CH ₄ (mol/s)	14.88E-05	7.44E-05	7.44E-05	14.88E-05
y ₀ , CH ₄	0.2	0.11	0.11	0.2
yCH ₄	0.086	0.042–0.050	0.0028–0.0049	0.008–0.025
yH ₂	0.17	0.11–0.098	0.17–0.18	0.28–0.27
yC ₂ H ₂	0.020	0.008–0.010	0.018–0.026	0.044–0.047
F (mol/s)	8.3E-4	7.1E-4	7.5E-4	9.1E-4
XCH ₄	0.52	0.60–0.53	0.97–0.95	0.95–0.84
YH ₂	0.48	0.52–0.47	0.91–0.88	0.85–0.82

Etude expérimentale et modélisation théorique du craquage du méthane dans un réacteur solaire par Abanades à Odeillo en 2008 [22].

Les résultats de l'étude montrent que les conversions chimiques sont 97% pour l'expérience et 90% pour la modélisation théorique en utilisant un concentrateur de 2 m de diamètre, la conversion du CH₄ se déroule à l'aide d'un flux d'argon. La même expérience conduit à une conversion de 20%

seulement si un concentrateur de 1.5 m est utilisé. Les mesures ont montré la diminution des températures des parois quand on augmente le débit du CH₄ injecté [22]

Etude expérimentale et théorique réalisée en 2006 par S. Abanades, G. Flamant [23]:

Cette étude porte sur la décomposition thermique en une seule étape (pyrolyse) du méthane sans catalyseur. Le procédé produit l'hydrogène et le noir de carbone (CB) de haute qualité à partir du méthane par la chaleur de l'énergie solaire concentrée. C'est une voie non conventionnelle pour une production d'hydrogène potentiellement rentable à partir de l'énergie solaire sans émettre du dioxyde de carbone à l'environnement puisque le carbone solide est séquestré. Un réacteur chimique solaire à haute température a été conçu pour étudier le dédoublement thermique du méthane pour la génération de l'hydrogène. Il dispose d'un récepteur en graphite de type buse qui absorbe l'énergie solaire et transfère la chaleur à l'écoulement du réactif à une température permettant la dissociation de la molécule de CH₄. Des investigations théoriques et expérimentales ont été effectuées. La température, la géométrie de la buse en graphite, les débits de gaz et la fraction molaire CH₄ ont un effet fort sur la conversion chimique finale du méthane. Des simulations numériques ont montré qu'un simple récepteur tubulaire n'est pas suffisamment efficace pour chauffer le gaz dans la zone centrale, limitant ainsi la conversion chimique. Dans ce cas, la réaction a lieu seulement dans une région mince située près de la paroi chaude en graphite. La conversion maximale en CH₄ (98%) a été obtenue avec une buse améliorée, ce qui permet un chauffage au gaz plus efficace en raison de sa zone d'échange de chaleur plus élevée. Une poudre noire constituée par des particules de 10 à 50 nm a été obtenue.

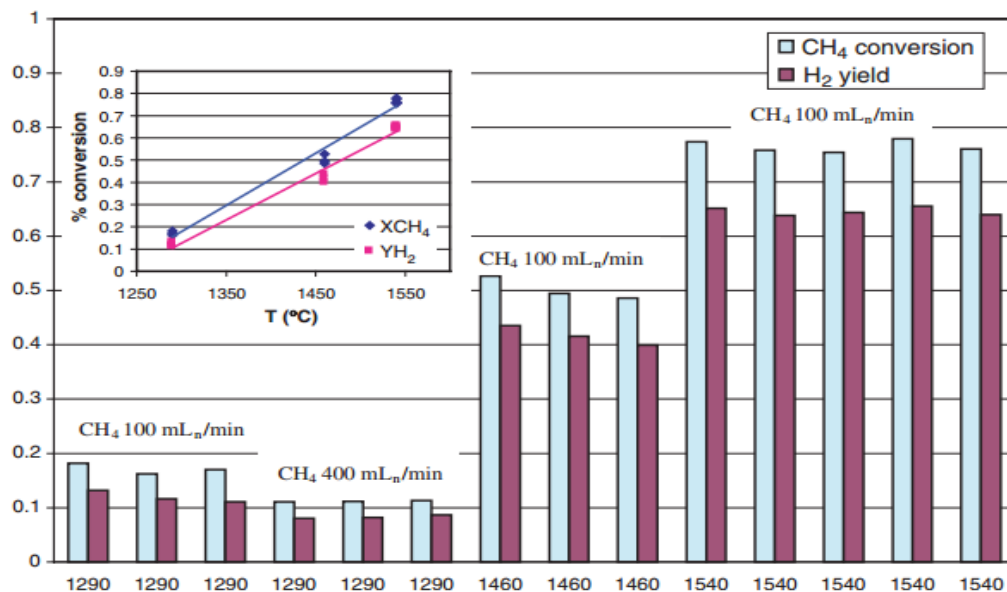


Figure 1-24 : Effet de la température sur la conversion du CH₄ avec : Flux solaire = 960 W/m² et flux d'argon = 0.8 L/min) [23]

La figure 1–24 montre la conversion du méthane en fonction de la température, le débit du CH₄, flux d'argon et l'intensité du rayonnement solaire. Dans ce processus, les gaz responsables de l'effet de serre ne sont pas produits par la réaction chimique. La réaction chimique du couplage hydrogénique du méthane est donnée par :



Dans le cas de n = 2, l'équation (1–42) devient :



- Une étude expérimentale réalisée où le noir de carbone produit par la réaction est sous forme de cendre libre, amorphe avec des particules de tailles comprises entre 20 et 40 nm, permet une conversion de 90% de CH₄ dans un réacteur solaire alimenté en particules de carbone en tant que catalyseur et à des températures supérieures à 2000 K [24]. Une simulation numérique du phénomène de craquage a montré la possibilité de production d'hydrogène à partir du gaz naturel (dont le composant majoritaire est le CH₄), le mélange est considéré comme biphasique, la poudre de carbone résultante supposée homogène. Le modèle choisi par les chercheurs est un modèle stationnaire [25]. Une étude expérimentale du craquage du méthane réalisée par G. Maag et al avec une puissance solaire de 5kW. Le réacteur a fonctionné dans un intervalle de température entre 1300 et 1600K. Le réacteur a été alimenté par le méthane avec des particules micrométriques de carbone noir et de l'argon. Les performances du réacteur ont été examinées pour les paramètres opérationnels, à savoir l'apport d'énergie solaire, la fraction volumique des particules de carbone ajoutées, le débit volumique de l'argon et la concentration molaire de CH₄. Une conversion de méthane avec un rendement en hydrogène de plus de 95% ont été obtenus pour des temps de séjour inférieurs à 2.0 s [26].

5.3 Production de l'hydrogène par gazéification des fossiles

5.3.1 Schéma du principe de la gazéification :

La figure (1–25) montre le principe de la gazéification des matériaux riches en carbone à vapeur d'eau sous la chaleur solaire concentrée. Dans ce processus, un mélange constitué de vapeur d'eau et des matériaux riches en carbone est introduit dans une cavité, l'ensemble est soumis à un flux de rayonnement solaire concentré. Les hautes températures provoquent la réaction chimique, qui est hautement endothermique et conduisent ainsi à un mélange de gaz de synthèse où l'hydrogène est l'élément désiré.

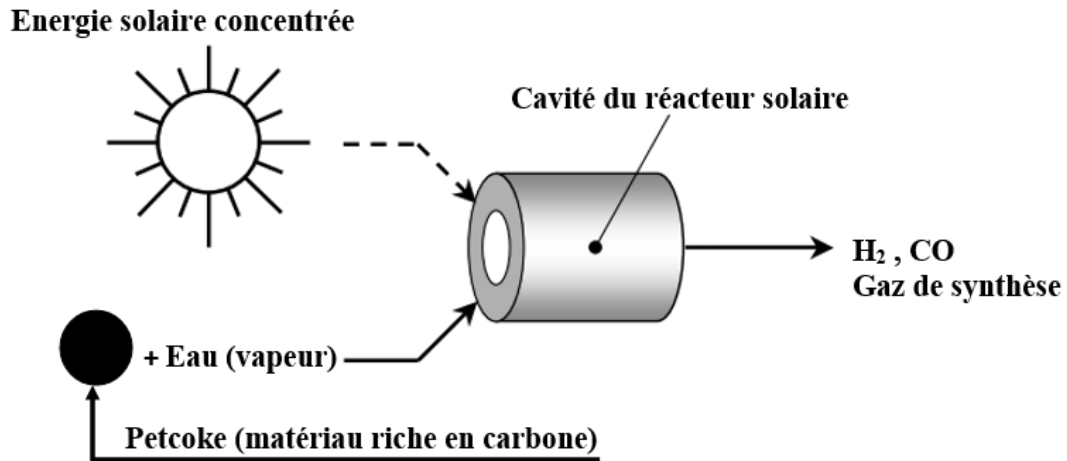


Figure 1–25 : Principe de la gazéification des matériaux riches en Carbone [27]

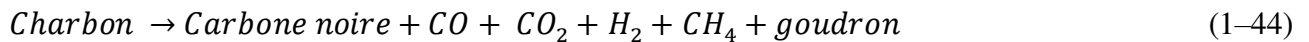
5. 3. 2 Exemples de travaux exécutés :

a – Gazéification solaire du charbon avec la vapeur d'eau ou CO₂

D'après Kodama en 2003 [2], ce processus est hautement endothermique. L'utilisation de l'énergie solaire comme seule source de chaleur évite l'émission du CO₂ donné par la combustion des fuels fossiles quand ils sont utilisés pour produire de la chaleur.

La gazéification du charbon contient deux étapes principales :

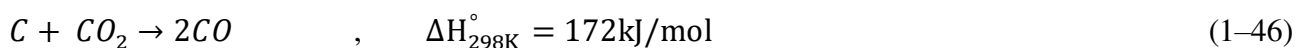
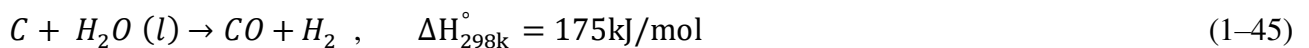
L'étape pyrolyse



Cette réaction est peu endothermique. À la fin de la réaction de pyrolyse, le charbon atteint la température de 1200 K.

L'étape gazéification :

La gazéification à la vapeur d'eau est donnée par la réaction (2–45) par contre celle au CO₂ est donnée par la réaction (1–46). Ces deux réactions sont hautement endothermiques.



Pour ce processus et avec les deux systèmes seulement CO et H₂ sont produits entre 1200–1300 K et sous une pression de bar. Les figures (1–25) et (1–26) montrent les résultats obtenus en fonction de la température et de la pression.

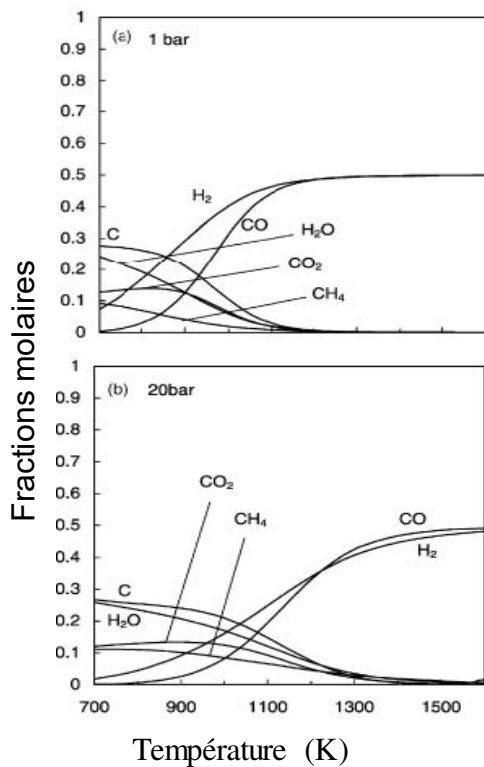


Figure 1–26: Fractions molaires des espèces obtenues en fonction de la température « carbone – vapeur » [2]

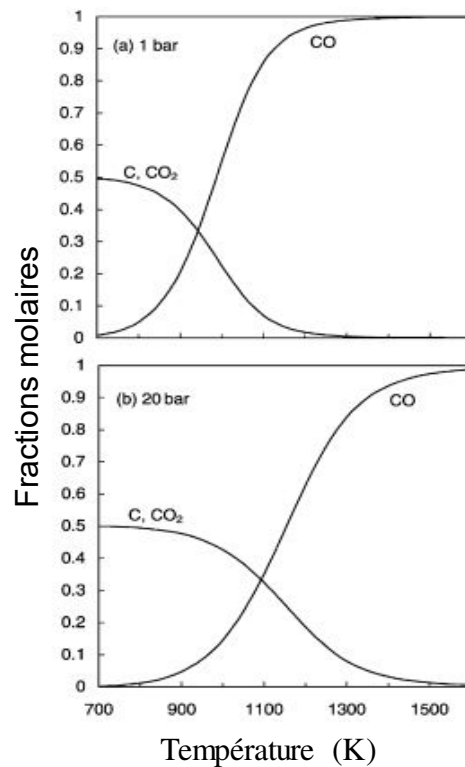
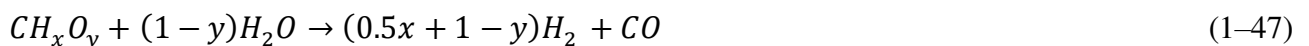


Figure 1–27 : Fractions molaires des espèces obtenues en fonction de la température « carbone – CO₂ » [2]

b – Gazéification à vapeur d'eau du résidu de pétrole (pet coke)

Dans une étude expérimentale et théorique (modélisation numérique) de Zraggen et al [28] pour la gazéification à la vapeur solaire du coke de pétrole en gaz de synthèse du résidu de pétrole (pet coke) comme source d'hydrogène où seulement l'énergie solaire est utilisée comme source de chaleur, un réacteur chimique solaire a été testé et modélisé. La réaction chimique de ce type de processus est donnée de façon générale par :



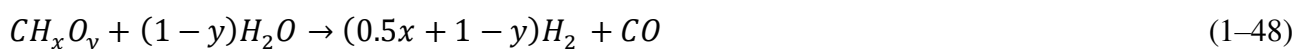
Des expériences solaires dans un four solaire à débit élevé ont été réalisées pour une puissance absorbée comprise entre 3.3 et 6.6 kW, pour des températures nominales comprises entre 1296 et 1818 K à travers le réacteur et pour un débit massique de réactif compris entre 1.85 et 4.45 g/min du résidu de pétrole (petcoke) et de 3.68 à 9.04 g/min de vapeur d'eau. Entre 1300 et 1800 K, cette réaction produit un mélange équilibré entre H₂, CO et avec 5% de CO₂. Les conversions chimiques du coke de pétrole et de la vapeur ont atteint respectivement 87% et 69%. La qualité des gaz de synthèse est notamment supérieure à celle obtenue par combustion du même résidu de pétrole. Le rendement de conversion énergétique, défini comme la part d'énergie solaire absorbée (tant

d'énergie chimique que la chaleur sensible), variait de 10% à 20%. La validation a été réalisée en comparant les valeurs calculées et mesurées pour les températures, les conversions chimiques et les rendements de conversion d'énergie. Le modèle prédit un rendement de conversion d'énergie de 63% et un taux de gazéification du coke de pétrole de 76 kg/h pour une puissance absorbée de 1 MW dans un réacteur à grande échelle.

c – Pyrolyse et gazéification à la vapeur d'eau du résidu de pétrole (pet coke)

Dans un procédé où la pyrolyse et la gazéification sont combinées, les résidus de pétrole ont été traités à l'aide de la vapeur d'eau dans un réacteur chimique sous vide pour avoir des gaz de synthèse. L'expérience a été réalisée dans un four solaire de 5 kW fonctionnant dans une plage de température de 1420 à 1567 K. La charge d'alimentation a été injectée en continu avec une pulvérisation sous forme liquide à 423 K dans la cavité du réacteur avec un débit coaxial de la vapeur où le rapport molaire H₂O/C varie de 1.1 à 7.2. Le four est directement exposé à un rayonnement solaire concentré supérieur à 1800 soleils. Le taux de conversion chimique après un seul temps de séjour d'une seconde atteint 50% à 1472 K. Les gaz de synthèse produits sont de haute qualité avec une composition de 68% de H₂, 15% de CO, 14% de CO₂ et 2% de CH₄. Les indicateurs de performance des processus, à savoir, la conversion du carbone et l'efficacité énergétique étaient généralement inférieures à celles obtenues par la gazéification à vapeur du coke de pétrole sous l'effet d'énergie solaire dans des conditions de fonctionnement comparables [29]

Une expérience de Zraggen et al. en 2007 [30] montre la gazéification à la vapeur du coke de pétrole réalisée dans un réacteur chimique à haut débit à écoulement tourbillonnaire alimenté en boue sous l'effet du rayonnement solaire concentré de 5 kW. L'équation du processus est donnée par :



Dans ce travail, une boue d'eau de coke de pétrole a été injectée en continu dans un récepteur de cavité solaire en créant un écoulement de vortex directement exposé au rayonnement solaire concentré. Pour une température nominale du réacteur de 1500 K, un rapport molaire eau-coke de pétrole de 4,8 et un temps de séjour de 2.4 s, le taux maximal de conversion du coke de pétrole était de 87%. La composition de gaz de synthèse typique produite était de 62% de H₂, 25% de CO, 12% de CO₂ et 1% de CH₄. L'efficacité de conversion de l'énergie solaire, définie comme la part d'énergie solaire absorbée sous forme d'énergie chimique et de chaleur sensible, atteignait 17%.

Selon une étude de recherche menée par Trommer [27] la gazéification sous la chaleur solaire concentrée de deux substances du résidu de pétrole a été réalisée, voir la figure 1-28. Un code de

calcul (HSC- Outokumpu) a été utilisé. Les compositions chimiques des deux substances sont données par le tableau 2-6.

Tableau 1-6 : Composition chimique du résidu de pétrole [27, 30]

	PD coke		Flexicoke	
	(Poids %)	(mol %)	(Poids %)	(mol %)
Carbone	88.21	62.06	92.70	90.11
Hydrogène	4.14	34.71	0.67	7.76
Nitrogène	2.28	1.37	0.90	0.75
Oxygène	1.46	0.77	0.92	0.92
Sulfure	4.16	1.10	1.98	0.72
Nickel (ppm)	414		2263	
Vanadium (ppm)	2207		16 202	
Sodium (ppm)	100		326	
LHV (kJ/kg)	35 876		32 983	
Rapport molaire H/C (mol/mol)	0.5581		0.0859	
Rapport molaire O/C (mol/mol)	0.0124		0.0074	
LHV : faibles ou minimales valeurs de chauffage				

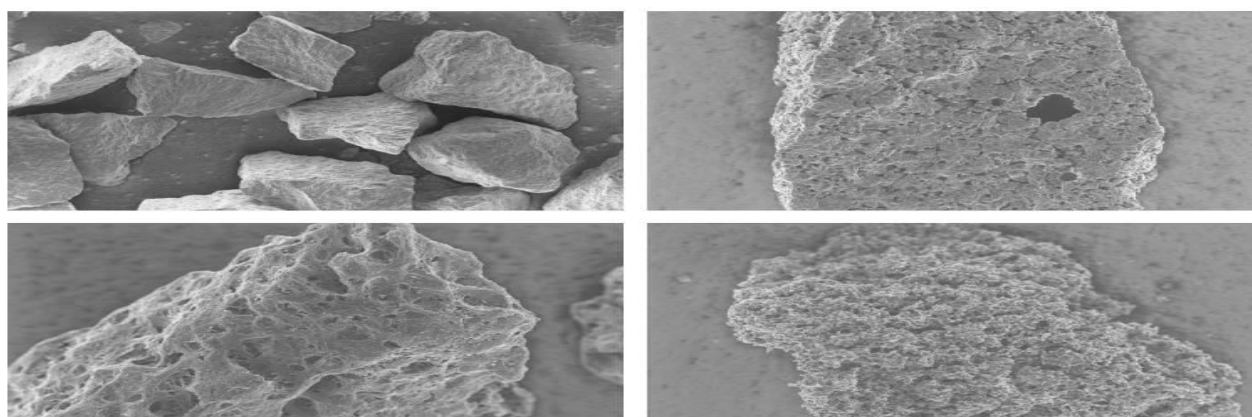


Figure 1-28 : Structure micrographique des particules du résidu de pétrole Pd coke [27, 30]

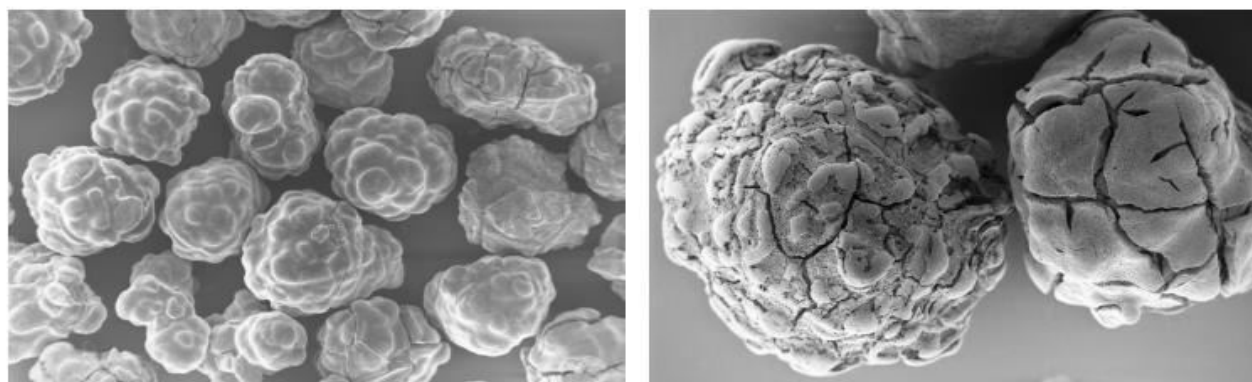


Figure 1-29 : Structure micrographique des particules du résidu de pétrole Flexicoke [27, 30]

Les résultats suivants sont obtenus :

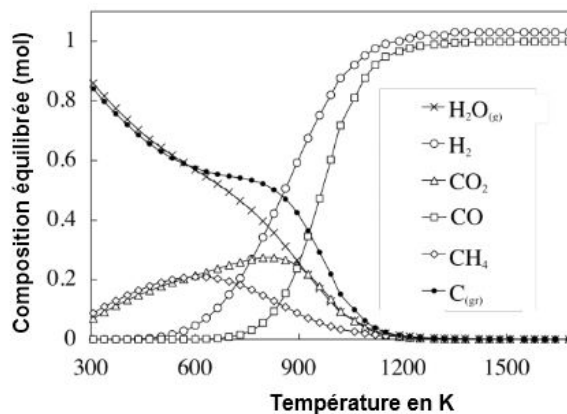


Figure 1-30 : Variation de la composition de l'équilibre thermodynamique avec la température pour le système $\text{CH}_x\text{O}_y + (1-y)\text{H}_2\text{O}$ sous un bar pour Flexicoke [30].

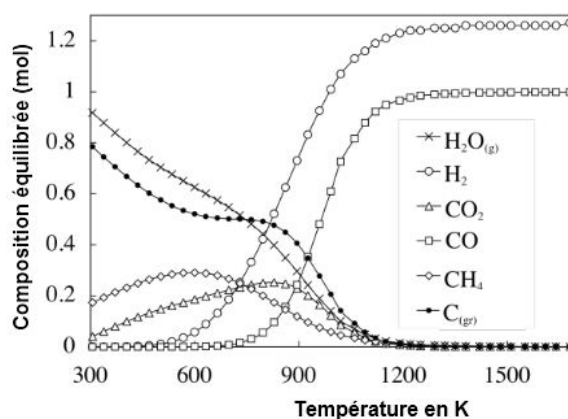


Figure 1-31 : Variation de la composition de l'équilibre thermodynamique avec la température pour le système $\text{CH}_x\text{O}_y + (1-y)\text{H}_2\text{O}$ sous un bar pour PD coke [30]

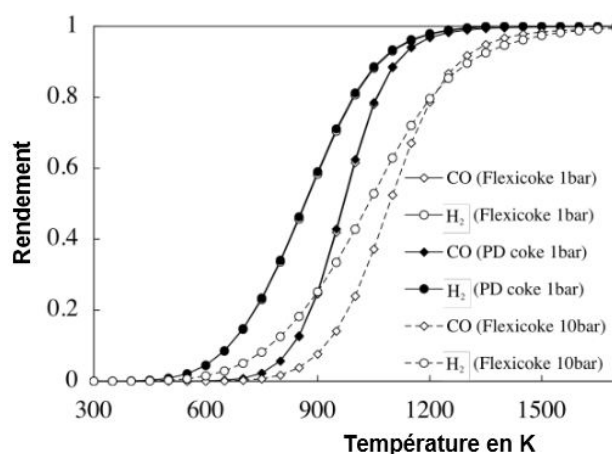
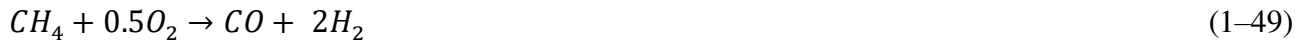


Figure 1-32 : Variation des rendements de H_2 et CO en fonction de la température [30]

5. 4 Production d'hydrogène par oxydation partielle avec plasma thermique :

Cette étude contient une partie théorique et une autre expérimentale [31]. Les équations des réactions décrivant les phénomènes physiques d'oxydation et de reformage de cette recherche sont les suivantes:

Oxydation partielle du méthane :



Reformage à vapeur d'eau



Reformage du plasma (craquage) :



Les résultats de l'expérience sont 45.4 % H₂ – 6.9 % CO – 1.5 % CO₂ – 1.1 % C₂H₂ – 0.9 % CH₄

6. Production de l'hydrogène par la biomasse

La gazéification est l'une des méthodes les plus efficaces et les plus étudiées pour la production d'énergie et de combustibles à partir de biomasse car différentes matières premières de la biomasse peuvent être manipulées, avec la génération de gaz de synthèse constitué de H₂, CO et CH₄, qui peuvent être utilisés pour plusieurs applications. Pratiquement 96% des technologies de production de H₂ reposent sur des sources non renouvelables, les procédés les plus utilisés étant le reformage du gaz naturel (48%) et du pétrole (30%), suivis de la gazéification du charbon (18%). Seulement 4% de H₂ produit est obtenu par électrolyse de l'eau [32]. Par conséquent, pour atteindre les objectifs en matière de consommation de combustibles fossiles et de réduction des émissions de CO₂, de nouveaux procédés durables dérivés de sources renouvelables doivent être développés tels que les procédés thermochimiques utilisant la biomasse comme matière première comme il est illustrée par la figure 1-32 [33]

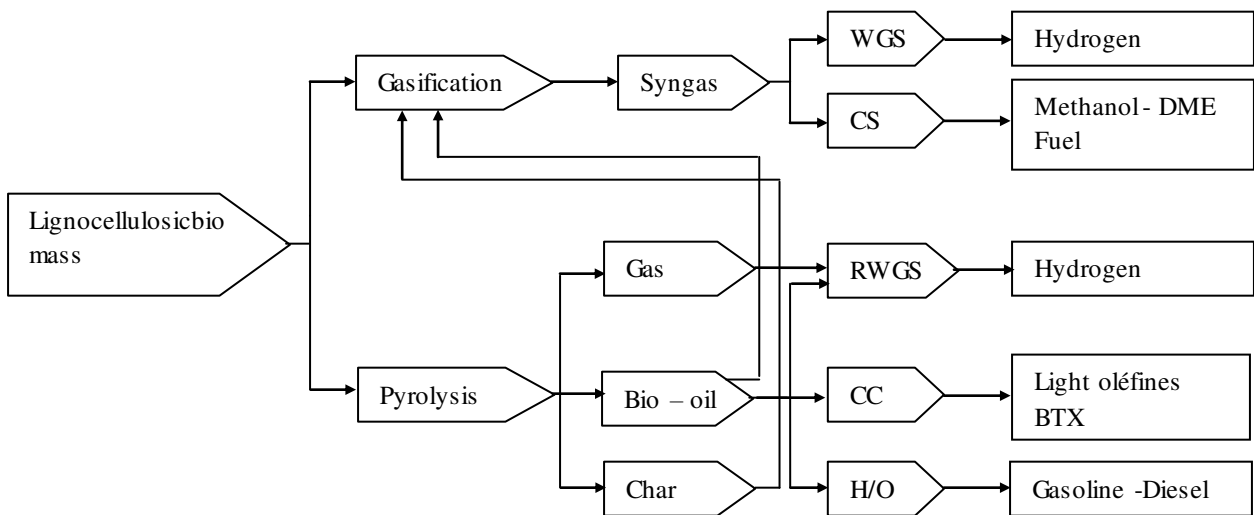


Figure 1–33 : Représentation schématique des principaux processus d’une bioraffinerie thermo-chimique lignocellulosique (modifiée) [33]

Avec :

Gasification = gazéification, Syngas = gaz de synthèse, char = graphite du bois, Bio-oil = huiles végétales, **WGS** : Water gas shift = Remplacement des gaz par l’eau, **CS** : catalytic synthesis = synthèse catalytique, **DME** : Dimethyl Ether = Éther diméthylique, **CC** : catalytic cracking = craquage catalytique, **RWGS** : Reforming water gas shift = reformage des gaz échangés par l’eau, light olefines = oléfines légères, **BTX** : Benzène-Toluène-Xylène = benzène – toluène - xylène; **H/O** : hydrodeoxygenation = hydrodésoxygénation, Gasoline – Diesel = essence–diesel

Les produits de la biomasse représentent une bonne voie vers l’hydrogène solaire. L’exemple suivant montre un produit de l’agriculture utilisé comme source d’hydrogène.

Production de H₂ à partir des coquilles de noisettes :

Cette étude était faite par Midilli et al. en 2000 [34]. Elle utilise deux sources de chaleur, la chaleur électrique et la chaleur solaire. L’énergie électrique pour produire les gaz (combustion) puis l’énergie solaire pour séparer l’hydrogène.

Les gaz sont produits par combustion à des températures comprises entre 500 – 700°C. H₂ est séparé par utilisation d’un réacteur solaire à membrane en palladium sous des températures comprises entre 180 – 250°C. L’énergie est assurée par un concentrateur parabolique de 1.5 m de diamètre. Le réacteur est de 0.02 m de diamètre et 0.460 m de longueur. Une membrane en palladium pour la séparation des gaz avec une sélectivité élevée qui permet une fuite d’hydrogène gazeux pur avec un diamètre d’atome de 2.2×10^{-10} m et empêche en même temps la perméation du CO et des autres gaz

avec un diamètre de 3.8×10^{-10} m. L'analyse chromatographique des résultats des coquilles de noisettes montre l'obtention de 11.8% de H_2 , 18.0% de CO, 12.5% de CH_4 et 57.7% de CO_2 et autres produits. Dans une autre étude par simulation validée [35], la gazéification de la même matière (coques de noisettes) dans un gazéificateur à lit fluidisé circulant a été analysée pour la première fois selon une approche de quasi-équilibre développée dans l'environnement Aspen Plus et utilisée pour valider et améliorer un modèle existant de gazogène à lit fluidisé bouillonnant. L'unité de gazéification a été intégrée à un réacteur WGS (water-gas shift) pour augmenter la teneur en hydrogène dans le flux de sortie et à une unité d'adsorption à pression alternée (PSA) pour la séparation de l'hydrogène. La quantité de H_2 sec obtenue sur le gazéificateur était de 31.3% en moles et cette valeur augmentait à 47.5% en moles après la réaction de WGS. Les résultats de la simulation ont été comparés et validés par rapport aux données expérimentales rapportées dans la littérature. Le modèle de processus a ensuite été modifié en remplaçant l'unité PSA par un module de séparation à membrane de palladium. Les résultats finaux du présent travail ont permis de comparer les effets des deux systèmes de conditionnement, PSA et membrane de palladium, indiquant une augmentation comparative du taux de récupération d'hydrogène de 28.9% avec la membrane de palladium par rapport à la configuration de PSA.

7. Production de l'hydrogène par autres méthodes

- Décomposition de H_2S :

Selon une étude de Baykara en 2006 [36], la décomposition thermo-solaire de H_2S à 1000 K et sous une atmosphère donne les deux gaz H_2 (g) et $0.5S_2$ (g). Ces deux gaz sont séparés par une membrane spéciale. Ce processus a plusieurs avantages puisqu'il permet la décomposition de H_2S considéré comme un composant très polluant de l'environnement et la production simultanée de H_2 et du soufre sous des températures modérées.

8. Conclusion

Cette étude nous a permis de connaître les avantages, les inconvénients et d'identifier les contraintes de chaque technique et de chaque méthode suivie dans la production de l'hydrogène par la voie solaire. Il apparaît que le craquage, des matériaux riches en carbone comme le méthane, constitue une solution à court et à moyen terme du problème de la dégradation écologique. Cette technique nous permet de produire l'hydrogène sans dégagement des gaz à effet de serre comme le CO_2 ou des composants toxiques comme le CO. La disponibilité du méthane en Algérie ne pose pas de contraintes supplémentaires, en plus de la faisabilité de cette technique comme il a été prouvé dans les travaux expérimentaux. L'injection de l'hydrogène produit dans les réseaux gaziers améliore la combustion et minimise les émissions des gaz dangereux pour l'environnement. Dans le présent

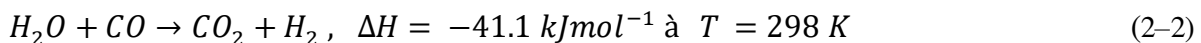
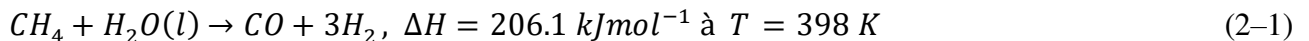
travail le craquage du méthane est traité par la suite (cinquième chapitre), mais il est indispensable d'aborder tout à bord la thermodynamique et la physique des processus de gazéification et de craquage des matériaux riches en carbone comme les hydrocarbures et la biomasse (deuxième chapitre), les modèles mathématiques choisis pour un écoulement multiphasique Euler – Euler de type mélange et les méthodes numériques nécessaires pour ce phénomène de craquage (quatrième chapitre).

CHAPITRE 2

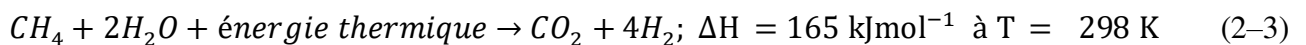
Thermodynamique du craquage thermique du méthane

1. Généralités et définitions

Environ 96% de l'hydrogène du monde est actuellement produit à partir du gaz naturel, le pétrole ou le charbon (48% de gaz naturel, 30% de la plupart du pétrole qui est consommée dans les raffineries, 18% à partir du charbon, et 4% restants par électrolyse de l'eau) [37]. En général, la pureté de l'hydrogène à partir de combustibles fossiles est d'environ 98%, bien que la pureté de plus de 99,99% puisse être obtenue avec des techniques de purification de pointe. Le gaz naturel est le plus propre de tous les combustibles fossiles puisqu'il contient le méthane comme composant principal. Le méthane a le plus haut rapport hydrogène/carbone parmi les hydrocarbures, d'où le carbone et ses composants liés générés comme sous-produits sont minimales. Le processus de SMR (Steam methane reforming) se compose de deux étapes. La première est le procédé de reformage du méthane dans lequel le méthane mélangé avec de la vapeur est passé sur un lit de catalyseur à température et à pression élevées pour former un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone (réaction 2-1) appelés gaz de synthèse. La deuxième étape est la réaction de relâchement dans laquelle le monoxyde de carbone produit à partir de la première étape réagit avec la vapeur d'eau supplémentaire pour libérer de dioxyde de carbone et plus d'hydrogène (réaction 2-2)



La réaction globale peut être écrite comme :

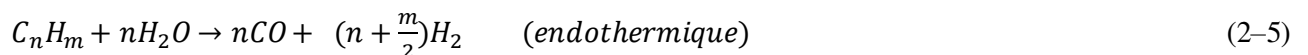
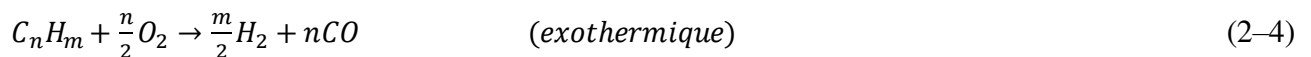


La réaction 2-3 est endothermique, elle est entraînée par le reformage du méthane.

La réaction 2-1 est effectuée à 700–900°C et sous des pressions comprises entre 1.5 et 3 MPa. La réaction 2-2 est effectuée en une ou en deux étapes. La réaction de conversion à haute température se produit à des températures comprises entre 340°C et 450°C et une réaction à basse température qui aura lieu entre 190 et 250°C. Les alliages à base de nickel ou de nickel (nickel supporté par de l'alumine, fer - nickel, etc. ...) sont généralement utilisés en tant que catalyseurs. Avant le processus de reformage, les gaz d'alimentation sont soumis à un procédé de désulfuration afin d'éviter l'empoisonnement du catalyseur par le soufre. Le flux de produit constitué d'hydrogène et du dioxyde de carbone est refroidi, puis le dioxyde de carbone est éliminé en utilisant des absorbants

de CO₂. L'efficacité du processus de conversion d'énergie des combustibles fossiles à l'hydrogène est d'environ 65 à 85%. En utilisant les dernières techniques pour éliminer le dioxyde de carbone, on peut produire de l'hydrogène de l'ordre de 99.99% de pureté. Le SMR ne convient pas pour les hydrocarbures plus lourds que le naphtha.

L'oxydation partielle peut être utilisée comme matière première en passant du méthane, à l'huile lourde, puis au charbon. De plus, avec la réaction de relâchement (conversion) (2-2), le processus se déroule via les deux réactions suivantes:

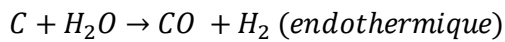


La première étape exothermique est la production des gaz de synthèse, où l'hydrocarbure est oxydé avec de l'oxygène. L'énergie supplémentaire nécessaire pour la réaction (3-5) est fournie par la combustion d'hydrocarbures supplémentaires. Le monoxyde de carbone généré est converti en dioxyde de carbone dans la réaction de conversion (réaction 2-2). Les réactions sont effectuées à des températures supérieures à 1150°C pour les hydrocarbures lourds et à environ 600°C pour les fractions plus légères que le naphtha. Les pressions varient de 3 à 12 MPa. Le rendement de conversion de l'énergie du procédé est d'environ 50%.

Le reformage auto-thermique est une forme combinée de l'oxydation partielle et de reformage du méthane à la vapeur (RMV) connu sous le nom SMR (Steam methane reforming). Cela permet l'utilisation de la chaleur de la réaction exothermique pour soutenir les réactions RMV (SMR) sans chauffage externe. Dans ce cas, l'oxygène est introduit dans une zone de combustion où la combustion partielle du méthane aura lieu. Le mélange de gaz chaud est ensuite envoyé à la zone de RMV (SMR). Ainsi, l'énergie thermique nécessaire pour le RMV (SMR) est créée à l'intérieur sans apports extérieurs.

Un autre procédé utilisé pour la production d'hydrogène en utilisant des combustibles fossiles est la gazéification du charbon. Le charbon est soumis à une oxydation partielle à hautes températures et une pression d'environ 5MPa à l'aide de l'oxygène et de la vapeur d'eau en produisant un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, le méthane et d'autres composants. À une température supérieure à environ 1000°C à 1 bar, la majorité d'hydrogène et du CO reste. Le procédé général peut être représenté par les réactions suivantes :





(2-7)

La production de 1 kg de H₂ par reformage à la vapeur produit 10.66 kg de CO₂, 146.3 grammes de méthane et des traces de benzène, CO, oxydes d'azote (NO et NO₂), l'oxyde nitreux (N₂O), les hydrocarbures non méthaniques, de particules et d'oxydes de soufre (SO_x et SO₂). L'industrie américaine de l'hydrogène produit 11 millions de tonnes d'hydrogène par an, en exploitant 5% du gaz naturel consommé des Etats-Unis et en libérant 74 millions de tonnes de CO₂. Une usine typique de production d'hydrogène par le RMV (SMR) avec la capacité d'un million de m³ d'hydrogène par jour produit 0.3 à 0.4 million m³ de CO₂ par jour qui est libéré normalement dans l'atmosphère. La quantité de CO₂ est doublée si la gazéification du charbon est utilisée.

La modification du processus conventionnel du reformage du méthane à la vapeur (SMR) pour incorporer un adsorbant dans le reformeur pour éliminer le CO₂ du flux produit peut offrir un certain nombre d'avantages par rapport aux procédés conventionnels. Le bouleversement de l'équilibre de la réaction de cette façon entraîne la réaction produisant plus d'hydrogène à des températures plus basses que les réacteurs classiques SMR. Bien qu'il soit encore au stade de la recherche, le coût de l'hydrogène à partir de ce processus modifié devrait être de 25 à 30% inférieur, principalement en raison de la réduction du capital et des coûts d'exploitation.

La biomasse est considérée comme une ressource abondante et renouvelable, fondée bien sûr sur l'eau disponible et les nutriments du sol un point souvent ignoré. La biomasse représente environ 12% de l'approvisionnement énergétique du monde d'aujourd'hui. Cultures herbacées énergétiques, cultures énergétiques ligneuses, cultures industrielles, les cultures agricoles et les cultures aquatiques, les cultures et les déchets animaux, les déchets de la sylviculture et des résidus et des déchets industriels et municipaux peuvent être utilisés pour la production d'énergie. L'hydrogène peut être produit à partir de biomasse en utilisant des procédés thermochimiques. La pyrolyse et la gazéification sont des voies thermochimiques très réalistes pour la production d'hydrogène

La production d'hydrogène par pyrolyse de la biomasse consiste à chauffer rapidement la biomasse à des températures élevées dans l'absence de l'oxygène [38-40]. Des produits tels que l'hydrogène, le méthane, le dioxyde de carbone, le goudron, de l'huile, le carbone noir et d'autres produits solides, liquides et gazeux en fonction de la nature biologique de la biomasse, sont produits à la suite de la pyrolyse. Le méthane et d'autres hydrocarbures peuvent également être convertis en hydrogène par des méthodes appropriées mentionnées dans la section précédente. La température utilisée pour les gammes de pyrolyse varie de 400 à 600°C et la pression est comprise entre 0.1 et 0.5 MPa. La gazéification de la biomasse se déroule en présence d'oxygène et de vapeur.

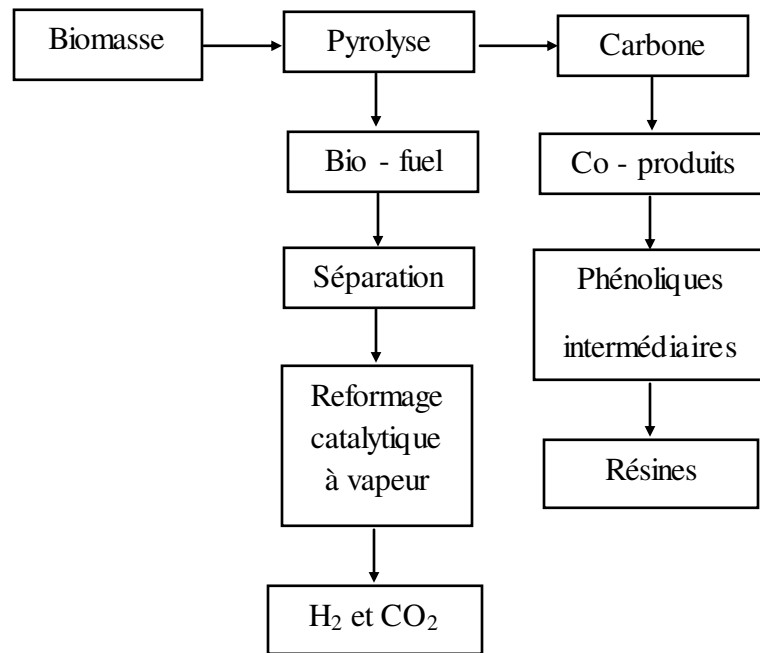
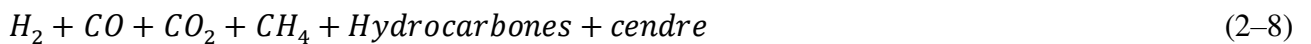
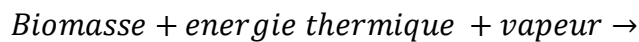


Figure 2–1 : De la biomasse à l'hydrogène par pyrolyse avec une stratégie de co–produits [39]

Le procédé de la pyrolyse et de la gazéification de la biomasse montré par la figure 2–1 peut être représenté sous la forme [2–8] :



Selon [33], la biomasse peut être convertie en hydrogène selon un processus schématisé par la figure 2–2 dans des intervalles de températures entre 700 et 1200°C. Les produits formant un mélange très complexes sont montrés par la même figure contenant un pourcentage volumique de 30 à 50% d'hydrogène. Parmi les contraintes rencontrées dans ce processus la séparation des gaz de synthèse.

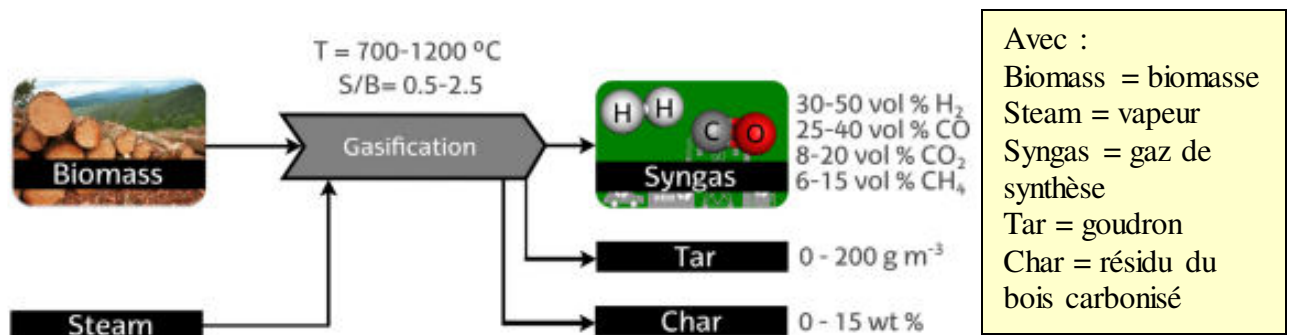
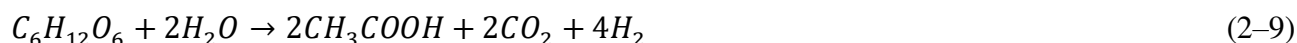


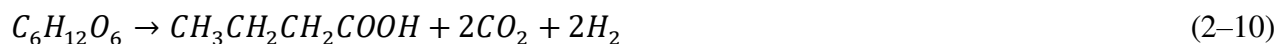
Figure 2–2 : Représentation du processus gazéification de la biomasse à la vapeur pour la production de l'hydrogène, S/B : rapport vapeur / biomasse [33]

Le méthane, les hydrocarbures et le monoxyde de carbone peuvent être convertis en hydrogène en utilisant respectivement le RMV (SMR), l'oxydation partielle et les réactions de conversion du gaz. La gazéification est généralement utilisée pour la biomasse avec une teneur inférieure à 35% d'humidité.

La bio-photolyse où la réaction de conversion biologique et la fermentation conduisant à l'obtention des gaz sont des processus biologiques très prometteurs malgré le fait que les méthodes biologiques de production d'hydrogène sont encore au stade de la recherche. La biomasse glucose donne un rendement maximal de quatre moles de H₂ par mole de glucose avec de l'acide acétique comme sous-produit, voir la réaction suivante :



Les produits sont réduits à la moitié avec du butyrate comme produit final de fermentation.

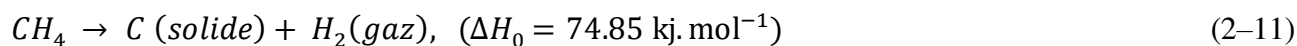


Bien que le dioxyde de carbone soit libéré dans la plupart des procédés de conversion de la biomasse à l'hydrogène, l'émission de CO₂ nette est nulle en raison de la photosynthèse des plantes vertes.

2. Craquage thermique du méthane

2.1 Etapes de la réaction de pyrolyse du méthane

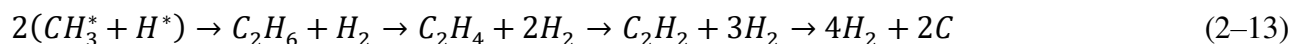
Vu l'importance du méthane et sa nécessité pour l'industrie de plus en plus comme vecteur énergétique et en tenant compte de son abondance dans la nature et de la stabilité chimique de sa molécule, des recherches considérables ont été menées pour étudier la caractérisation de la réaction de pyrolyse du méthane. La dissociation thermique du méthane est une réaction hautement endothermique. Elle est décrite par l'équation :



La réaction est initiée en formant un radical libre de la forme:



Les études expérimentales ont montré que la réaction passe par une série de réactions données par l'équation (2-13) :



2.2 Aspects cinétiques

La fissuration du méthane nécessite la division des fortes liaisons C-H avec une énergie de dissociation de 104 kcal / mol ce qui exige des températures élevées pour cette réaction endothermique malgré tout catalyseur susceptible d'affaiblir cette liaison.

D'après l'analyse thermodynamique théorique, l'énergie de Gibbs de la réaction de craquage du méthane a été rapportée comme suit [41] :

$$\Delta G^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) = 89658.88 - 102.27 \cdot T(K) - 0.00428 \cdot T(K)^2 - 2499358.99 / (T(K)) \quad (2-14)$$

Lorsque l'énergie de Gibbs de la réaction est égale à zéro, les conditions de température pour développer la réaction ont lieu. Selon cette expression, autour de 819 K (545°C), la réaction commencera théoriquement à se développer. Dans la littérature, on trouve des différentes études et des différents résultats expérimentaux consacrés à la cinétique du craquage du méthane, parmi ces études :

une évaluation supplémentaire de l'équilibre thermodynamique de la réaction de craquage du méthane obtenue avec la banque Cantera [41, 42]. La figure 2-3 montre l'évolution de cette réaction représentée en fonction de la température et que, vers 1200°C, la conversion totale du méthane en hydrogène est théoriquement possible. Néanmoins, la conversion complète dans un dispositif pratique ou dans un équipement expérimental dépend fortement de la cinétique de la réaction. La compréhension de la théorie cinétique du craquage est déjà en cours.

Pour calculer le taux d'avancement de la réaction chimique $K(T)$, la plupart des analyses cinétiques de la réaction de craquage du méthane utilise une cinétique de premier ordre avec un modèle d'Arrhenius du type :

$$K(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-15)$$

Où k_0 est le facteur pré - exponentiel et E_a est l'énergie d'activation

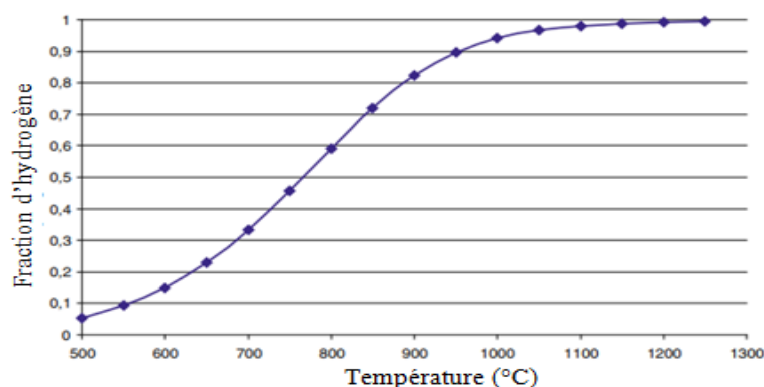
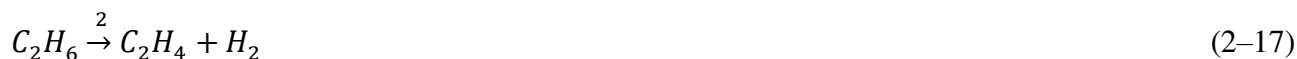


Figure 2-3 : Taux de conversion à l'équilibre thermodynamique de la réaction de craquage du méthane [42]

Des travaux de mécanismes radicalaires très complexes (36 réactions élémentaires prises en compte par Olsvik et al. [43] ; 119 réactions par Billaud et Guéret [44] jusqu'à des schémas très simplifiés. Parmi ceux-ci deux schémas sont les plus couramment utilisés, le premier (2-16 à 2-19), établi dans les années 30, assimile la pyrolyse du méthane à une succession de déshydrogénations.



Ce mécanisme permet de mettre en évidence les réactions consécutives qui ont lieu à haute température. De l'avancement de celles-ci dépend la sélectivité en produits. Pour obtenir un rendement maximal en hydrogène et en carbone, il est donc important d'assurer l'avancement maximal et d'isoler les produits finaux avant d'éventuelles recombinaisons, d'où l'intérêt de la trempe. Néanmoins, si cette trempe est effectuée trop « tôt », on obtient davantage de produits secondaires (autres que H₂ et C). L'analyse des équilibres chimiques complexes lors de la réaction du craquage de CH₄ nous permet d'identifier les gammes de températures correspondant aux domaines de stabilité de certaines molécules. En fait, la température est le paramètre important dans les réactions de craquage. En dessous de 1200°C, on observe que les espèces riches en hydrogène (CH₄, C, H) sont particulièrement stables, alors que l'acétylène se forme préférentiellement au dessus de 1200°C. Dans cette gamme de températures, l'hydrogène se trouve essentiellement sous forme moléculaire. À une température encore plus élevée, les molécules se décomposent en atomes. L'augmentation de la pression entraîne une augmentation de la concentration des produits riches en hydrogène (CH₄, C₂H₄) au détriment des composés pauvres en hydrogène (C₆H₆). Cela est

certainement dû à la difficulté croissante de diviser une liaison C–H à haute pression. L'augmentation de la pression entraîne donc une baisse de la conversion du méthane notamment [45]. Les réactions 1, 2 et 3 sont d'ordre 1 tandis que la réaction 4 est d'ordre 2. Holmen et al. [46] et [47] ont déterminé les cinétiques des réactions 1, 3 et 4 de ce mécanisme (Tableau 2–1). La concentration en éthane étant trouvée expérimentalement très faible, ils supposent que la vitesse de la réaction 2 est très grande devant celle de la réaction 1.

Tableau 2–1 : Cinétiques des réactions 1,3 et 4 du schéma simplifié (1) donné par les équations (2–16), (2–18) et (2–19) selon [46, 47]

Réaction i	$K_{0,i}$ (s^{-1} ou $m^3 mol^{-1} s^{-1}$)	E_a ($J mol^{-1}$)
1	4.5E+13	380400
3	2.58E+8	167200
4	1E+8	185500

Le schéma cinétique le plus simplifié est la réaction globale (2–20). Cette approximation vient du fait qu'en pratique les autres hydrocarbures qui se forment lors des réactions secondaires restent dans des concentrations très basses (moins de 1 % de la concentration d'entrée de méthane) [47].



La cinétique de la réaction globale n'est pas connue avec précision, notamment en ce qui concerne l'ordre de la réaction. Dahl et al. [48] ont récemment proposé une loi cinétique d'ordre 4.4, écrite sous la forme (2–21).

$$\frac{dX_{CH_4}}{dt} = 6.10^{11} \exp\left(\frac{-2500}{T}\right) [1 - X_{CH_4}]^{4.4}, 1533 < T(K) < 2144 \quad (2-21)$$

$$\text{En réalité, la vitesse de réaction s'écrit : } r = kC_{CH_4}^{4.4} \quad (2-22)$$

L'écriture des bilans conduit aux expressions suivantes de l'évolution du taux de conversion du méthane :

Pour le craquage dans un réacteur fermé

$$\frac{dX_{CH_4}}{dt} = kC_0^{3.4}(1 - X_{CH_4})^{4.4} \quad (2-23)$$

Avec C_0 ($C_0 = n_0/V$) représente la concentration initiale, n_0 le nombre de mole initial de méthane dans le réacteur, V est le volume du réacteur.

Pour le craquage dans un réacteur ouvert de type piston :

$$\frac{dX_{CH_4}}{dt_s} = k \left(\frac{F_0}{Q} \right)^{3.4} (1 - X_{CH_4})^{4.4} \quad (2-24)$$

F_0 : Flux molaire de méthane entrant dans le réacteur

t_s : Temps de séjour des gaz à l'abscisse z ?

Q : Débit volumique à l'abscisse z ?

Les expressions (2-23) et (2-24) montrent bien que la constante présentée dans l'équation (2-21) inclut la concentration initiale et, de plus en réacteur à piston, apparaît le débit Q qui varie en fonction de l'abscisse z du fait de la dilatation chimique. La relation (2-21) n'est donc pas une expression correcte d'une vitesse de réaction.

Dans les travaux d'Abanades et Flamant [47], l'analyse des gaz montre la présence d'hydrogène, d'éthane, d'éthylène et d'acétylène ainsi que de méthane (celui-ci n'a pas été complètement consommé). Ces analyses chromatographiques permettent d'accéder à la concentration des différents produits à la sortie de l'installation. Le débit d'argon étant très supérieur au débit d'alimentation en méthane, il est possible de négliger l'augmentation de débit due à la dilatation chimique à la traversée du réacteur. Outre la distribution de produits, la position de l'arrivée d'argon et le débit d'argon ont été étudiés. Ces deux paramètres sont directement reliés à la trempe du procédé. Leur modification influence les rendements dans les différents produits. Afin de rendre compte de ces distributions de produits, un modèle cinétique comportant quatre réactions données par le système (1) donné par les réactions (2-16) à (2-19) est choisi.

En supposant le réacteur parfaitement agité, on peut alors établir un système de quatre équations à quatre inconnues (les constantes de vitesse). La résolution de ce système permet la détermination des quatre constantes pour chaque expérience. Une régression linéaire dans le diagramme d'Arrhenius permet alors de déterminer les paramètres (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) des constantes cinétiques. Les résultats suivants ont été obtenus (tableau 2-2) :

Tableau 2-2 : Cinétiques des réactions 1, 2, 3 et 4 du schéma simplifié (1) selon [46, 47]

Réaction i	Ordre	k_{i0}	E_{ai}
1	1	$1.8E+5 \text{ s}^{-1}$	125 kJ mol^{-1}
2	1	$4.9E+6 \text{ s}^{-1}$	119 kJ mol^{-1}
3	1	$2.9E+8 \text{ s}^{-1}$	150 kJ mol^{-1}
4	2	$2.1E+6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	83 kJ mol^{-1}

3. Conclusion pour la cinétique du craquage du méthane

Trommer et al [49] et [27], en supposant cette réaction d'ordre 1, obtiennent une énergie d'activation de l'ordre de 147–162 kJ mol⁻¹ et un facteur pré-exponentiel de l'ordre de $1.07 \times 10^6 - 7.54 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Toutefois, la réaction est effectuée dans ce cas en présence de particules de carbone sur lesquelles les auteurs supposent que le méthane est adsorbé préalablement à sa décomp

osition. Malgré la validité limitée des résultats, ils correspondaient plutôt bien aux valeurs rapportées dans la littérature. Selon les paramètres cinétiques obtenus, une température de 1500 K est nécessaire pour atteindre la conversion complète aux temps de séjour inférieurs à 1 seconde.

Le craquage thermique du méthane est une méthode utile pour la production d'hydrogène. Ici, le méthane est subdivisé à haute température en utilisant le rayonnement solaire pour produire de l'hydrogène et du noir de carbone. Cette dernière méthode permet la production d'hydrogène sans combustion, c'est-à-dire sans aucun autre élément sauf l'hydrogène et le noir de carbone. Un objectif qui semble déchaîne les passions de tout le monde.

4. Réacteurs utilisés en procédés de craquage du méthane

4.1 Description générale

Les réacteurs utilisés dans les procédés de craquage sont des réacteurs conçus pour les hautes températures (HT). Ils sont réalisés en oxyde de Zirconium ou en graphite. Ces deux matériaux supportent bien les hautes températures, en particulier de l'ordre de 2000 K. L'oxyde de Zirconium est un matériau friable et poreux, ce qui permet de construire des réacteurs simplement à la main. Le graphite présente l'avantage d'être plus dur et donc usinable, de sorte que les dimensions du réacteur sont plus précises. Néanmoins, son principal inconvénient est sa forte conductivité thermique, qui induit des pertes thermiques importantes et une difficulté récurrente de chauffer le réacteur à des températures suffisantes. Aussi la plupart des expériences ont finalement été réalisées avec des réacteurs en oxyde de Zirconium. Parmi ces réacteurs utilisés dans la pyrolyse solaire selon [47], les réacteurs tubulaires et les réacteurs à cavités.

4.2 Réacteur tubulaire

C'est un réacteur constitué d'une simple tuyère cylindrique creusée directement dans le matériau, il est placé au centre d'un tube en quartz schématisé par la figure 2–4. Ce type de réacteur présente l'avantage d'être simple de construction, mais l'inconvénient de n'être chauffé directement qu'à son extrémité qui est placée au foyer « F2 ». Par conséquent, l'homogénéité de la température le long de la tuyère n'est pas garantie. Ce gradient se traduit notamment par un dépôt de carbone localisé essentiellement sur les 5 derniers millimètres du réacteur. On peut assimiler cette zone de dépôt à la

portion du réacteur où la température est suffisante pour que la réaction ait lieu. C'est cette distance qui servira de référence par la suite pour déterminer le volume du réacteur. La trempe est effectuée grâce à un courant d'argon arrivant à contre-courant des produits. L'efficacité de la trempe peut être modulée en faisant varier la distance L du tube d'arrivée de l'argon à la sortie du réacteur. Le dépôt de carbone sur les parois en quartz est observé en arrière du réacteur, de sorte qu'il n'occulte pas le rayonnement.

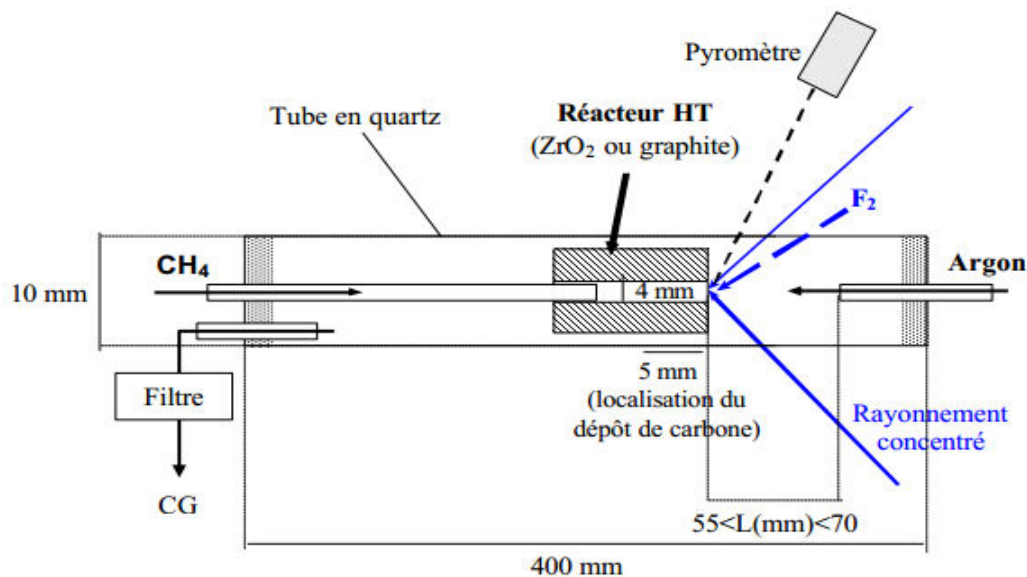


Figure 2-4 : Schéma du réacteur tubulaire (un volume de $6.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$) utilisé en craquage du méthane [47]

Il permet d'absorber le rayonnement de façon plus homogène. En outre, ce réacteur a été conçu de sorte que son hydrodynamique soit proche d'un réacteur parfaitement agité. Ses propriétés (concentrations et températures homogènes de valeurs égales à celles en sortie du réacteur) sont donc plus propices à la détermination de la cinétique.

4.3 Réacteur à cavité

Le réacteur est placé dans une enceinte en pyrex, selon une configuration illustrée par la figure 2-5 issue des travaux de [47]. Le foyer est placé de telle sorte que le rayonnement entre totalement dans la cavité. Ce réacteur est une cavité sphérique creusée dans deux blocs de zircone emboîtables l'un dans l'autre. Du fait de fortes pertes thermiques, les températures atteintes avec ce réacteur n'ont toute fois pas été suffisantes (maximum de 1400 K) pour convertir le méthane. Dans ce cas, la trempe est assurée par un jet d'argon perpendiculaire aux jets de gaz en sortie du réacteur. Ce système permet d'éviter un dépôt de carbone sur la paroi en Pyrex en face du réacteur, qui viendrait occulter le rayonnement.

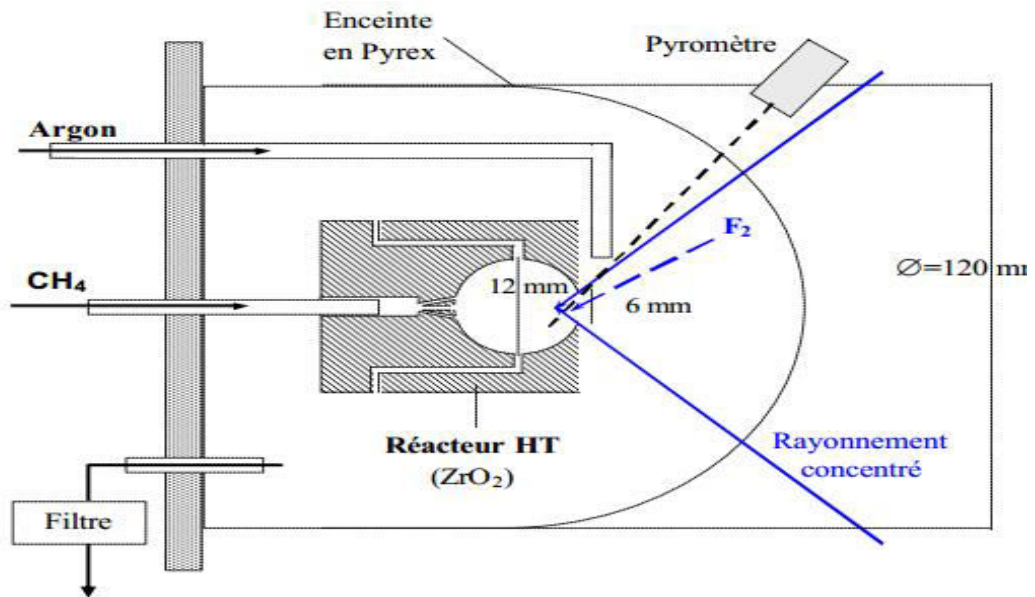


Figure 2-5 : Schéma du réacteur de type cavité (un volume de $9.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3$) utilisé en craquage du méthane [47]

Les tubes en graphite situés au milieu sont chauffés à la fois par le rayonnement solaire direct passant à travers l'ouverture et par le rayonnement infrarouge (IR) des parois de la cavité environnante comme il est montré par la figure 2-6 [50]. La longueur du tube chauffé inséré, dans la cavité en graphite est d'environ 0.161m; la longueur restante (environ 0.203 m) correspond à la zone d'isolation (Figure 2-7), basée sur le système de Rodat et al. [51]. Trois couches isolantes différentes entourent la cavité du réacteur pour réduire les pertes par conduction.

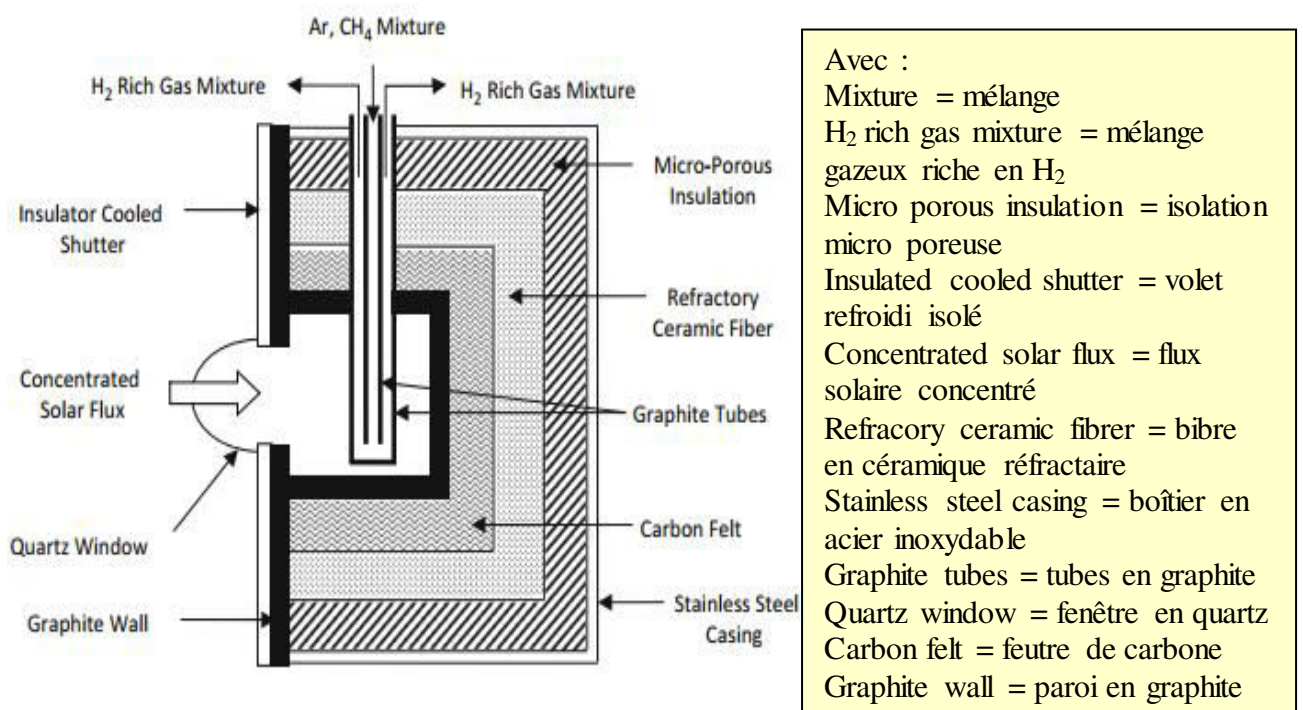


Figure 2-6 : Schéma du réacteur de type cavité [1] modifié d'après Abanades et Flamant [47]

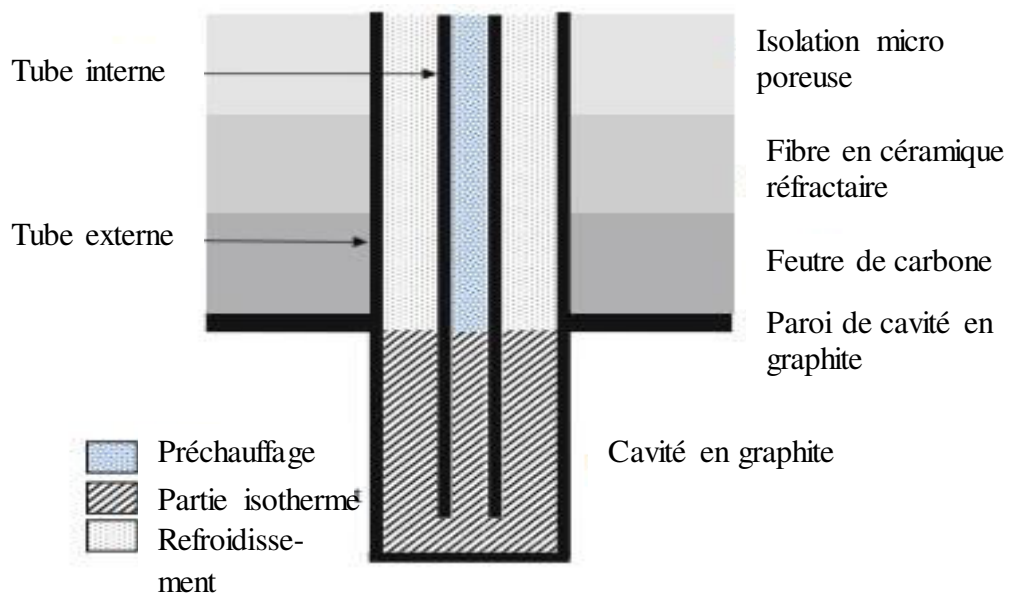


Figure 2-7 : Tube du réacteur modifié d'après [1] et [51]

4.4 Réacteur à noyau tournant

Les réacteurs à noyau tournant pour la coproduction C et H_2 par décomposition thermique de CH_4 sous l'effet de la chaleur solaire concentrée sont des réacteurs à cavité à fenêtre transparente fermée. L'alimentation consiste en un flux continu de CH_4 chargé de particules du noir de carbone de taille micrométrique où nanométrique, le réacteur est un récepteur de cavité confinée et directement exposé à une irradiation solaire concentrée. Les particules de carbone d'alimentation remplissent les fonctions d'absorbeurs radiants et de sites de nucléation pour la réaction hétérogène, voir la figure 2-8

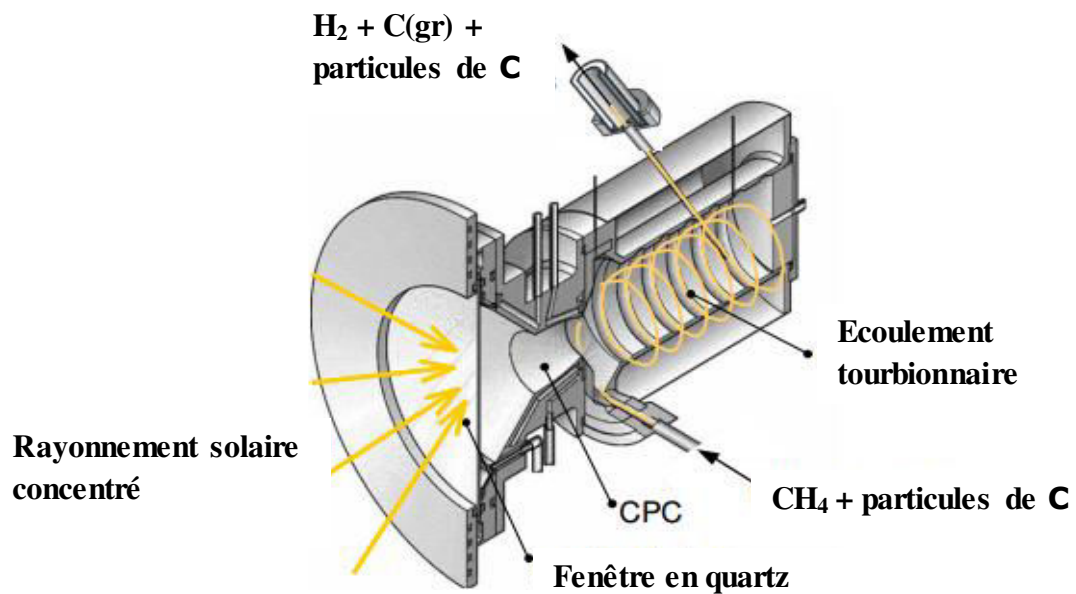


Figure 2-8 : Réacteur à cavité confinée et exposée aux rayonnements solaires concentrés modifié et traduit d'après [21].

4.5 Emplacement et position des réacteurs

La figure 2–9 montre le montage d'un réacteur sur un concentrateur parabolique. On voit que le réacteur est placé au foyer du concentrateur parabolique. Le rayonnement solaire concentré est orienté vers le réacteur à chauffer suivant la façon désirée.



Figure 2–9 : photo d'un collecteur parabolique à concentration

www.psa.es/webeng/instalaciones/discos.html

CHAPITRE 3

Solaire thermodynamique

1. Introduction

Le solaire thermodynamique connu aussi sous le nom de CSP (Concentrated Solar Power) désigne l'ensemble des techniques visant à transformer l'énergie du rayonnement solaire en chaleur, puis à convertir cette chaleur en énergie mécanique et électrique au moyen d'un cycle thermodynamique en misant un système mécanique (turbine, générateur..) en jeu. Ces techniques sont encore, pour l'essentiel, dans un état expérimental.

Le tableau 3 – 1 montre les rapports de concentration donnés par quelques capteurs utilisés dans le domaine d'exploitation de l'énergie solaire. Le même tableau montre les types d'absorbeur et les intervalles de températures correspondantes.

Tableau 3–1 : Intervalles de température et Concentration des capteurs solaires (modifié) [52]

Mouvement	Type de capteur	Type d'absorbeur	Rapport de concentration	Intervalle de température indicative (°C)
	Capteur plan	Plan	1	30 – 80
Stationnaire	Capteur à tube sous vide	Plan	1	50 – 200
	Capteur parabolique composé	Tubulaire	1 – 5	60 – 240
5 – 15			60 – 300	
Dispositif de suivi selon un seul axe	Capteur Fresnel linéaire	Tubulaire	10 – 40	60 – 250
	Capteur cylindrique	Tubulaire	15 – 50	60 – 300
	Capteur parabolique	Tubulaire	10 – 85	60 – 400
Dispositif de suivi selon deux axes	Réflecteur parabolique	Point « Focal »	600 – 16000	100 – 3000
	Collecteur à champs d'héliostats	Point « Focal »	300 – 1500	150 – 2000

2. Centrales solaires thermodynamiques

2.1 Centrales solaires thermodynamiques à concentration

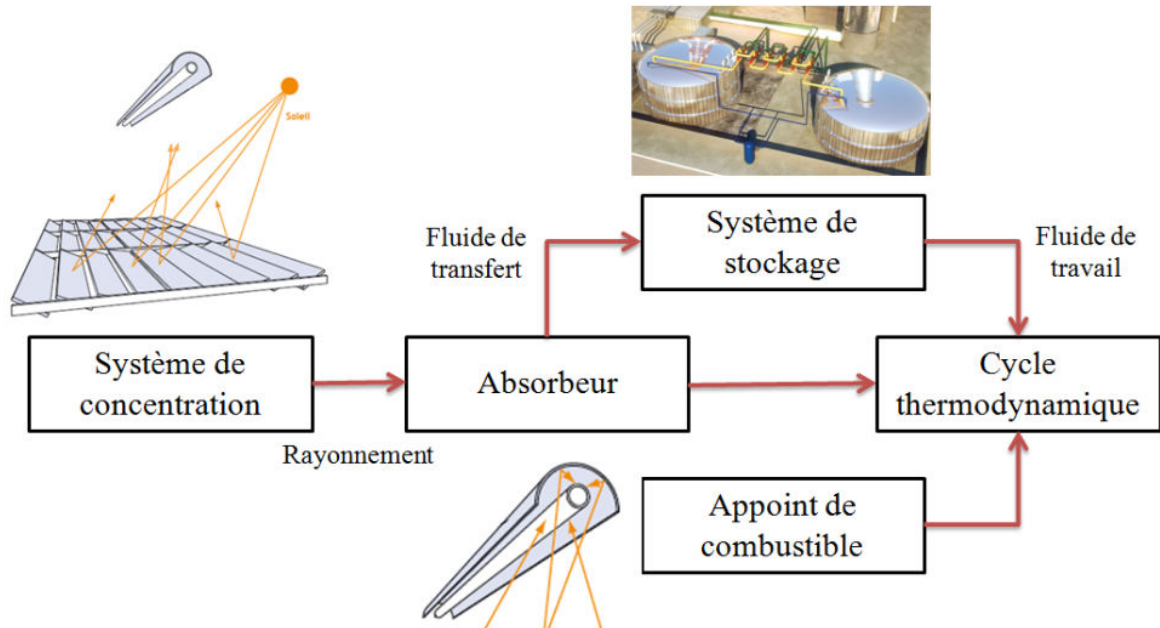


Figure 3–1 : Principe général de fonctionnement d'une centrale solaire à concentration.

Comme le montre la Figure 3–1, une centrale solaire thermodynamique à concentration se compose de trois sous-systèmes principaux : un champ solaire permettant la captation et la concentration du rayonnement, un absorbeur et un système de conversion de la chaleur en électricité. L'absorbeur reçoit le rayonnement solaire concentré par les réflecteurs du champ solaire et le convertit en chaleur qui est transférée au fluide caloporteur. Le fluide caloporteur (de transfert) alimente en source chaude le système de conversion qui est le cycle thermodynamique.

Dans les centrales actuelles et en particulier celles qui sont réalisées sur sites moins ensoleillés comme le montre la figure 3–1, un système d'appoint et/ou un système de stockage sont installés pour améliorer les performances et augmenter le facteur de capacité, c'est-à-dire sa durée annuelle de fonctionnement. Pour les centrales réalisées sur sites fortement ensoleillés (zones de la ceinture solaire englobant une partie importante du territoire algérien), le temps de mise en service de ces systèmes d'appoint peut être minimisé le plus possible. Le sous-système de stockage permet de compenser l'intermittence du flux solaire.

2.2 Centrales à concentrateur parabolique

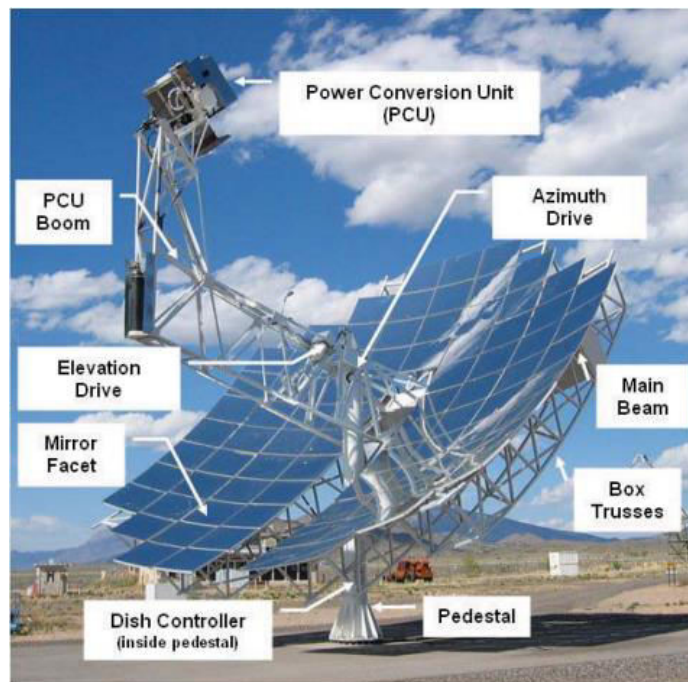


Figure 3-2 : Concentrateur parabolique avec moteur Stirling [53]

Un concentrateur parabolique est constitué d'un réflecteur de forme parabolique qui réfléchit le rayonnement solaire sur un récepteur monté sur le point focal. Les composants du système sont présentés sur la Figure 3-2. La concentration parabolique permet d'atteindre les facteurs de concentration les plus élevés ; de 1000 à 16000 soleils et les températures de fonctionnement peuvent dépasser largement 3000°C pour l'utilisation des réacteurs de craquage et de la pyrolyse thermique comme par exemple dans le cas de craquage du gaz naturel et du méthane. Cependant, pour les autres procédés à température modérée, celle-ci est limitée de 700°C à 850°C selon les moteurs (où réacteur) thermiques qui se trouvent au point focal de la parabole. Ces concentrateurs sont montés sur une structure avec un système de suivi ayant deux degrés de liberté. Le flux collecté est généralement utilisé directement par un moteur thermique monté sur le récepteur se déplaçant avec la structure de la parabole. Le cycle de Stirling est généralement utilisé pour la conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique.

2.3 Les centrales à Tour

Dans ces centrales, des tours très élevées sont construites. Au sommet de ces tours on place des récepteurs « généralement des chaudières » sur lesquels on concentre le rayonnement solaire au

moyen d'un champ de capteurs appelés héliostats et qui peuvent être munis des dispositifs de suivi du soleil pour capter l'intensité maximale du rayonnement solaire durant toute la journée.

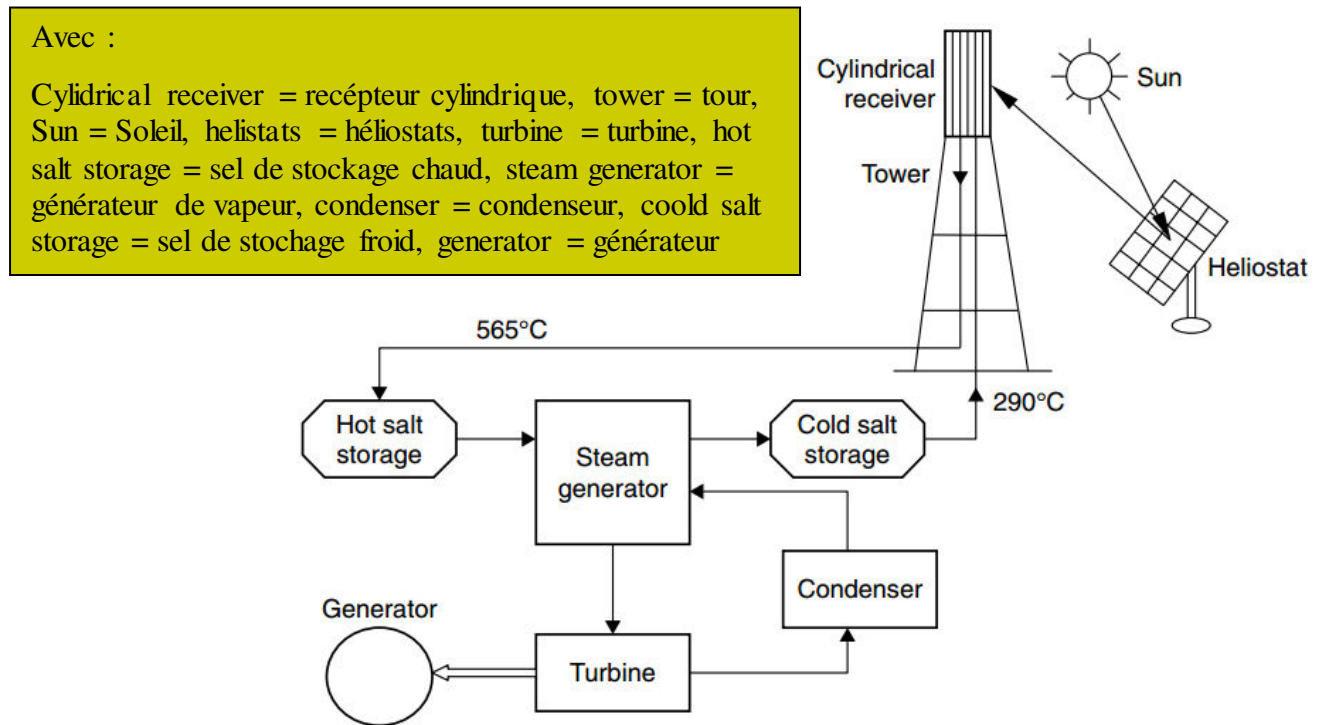


Figure 3–3 : Schéma de principe d'une centrale à Tour [52]

Les tours de puissance ou les systèmes de récepteurs centraux utilisent des milliers de miroirs individuels appelés héliostats dont le rôle est de renvoyer l'énergie solaire sur un récepteur situé au sommet d'une haute tour. Le récepteur recueille la chaleur du soleil et la transfère à un fluide caloporteur (sel fondu) qui traverse le récepteur. Cette énergie thermique est ensuite optionnellement stockée puis elle sera transmise à un système de conversion de puissance, qui la convertit en électricité. Un système de récepteur central (figure 3–3) est composé de cinq composants principaux : les héliostats, y compris leur système de suivi, le récepteur, le système de transport et d'échange de chaleur, le système de stockage thermique et le système de contrôle.

Dans de nombreuses études des projets de l'énergie solaire, il a été observé que le collecteur est l'élément qui représente le coût le plus élevé du système ; par conséquent, un moteur efficace est justifié pour obtenir la conversion maximum utile de l'énergie collectée.

Les centrales de puissance à tour sont assez grandes, généralement 10 MW ou plus, tandis que les dimensions optimales sont fixées pour des puissances de 50 à 400 MW. On estime que les centrales à tours pourraient produire de l'électricité à environ 0.04 \$ US / kWh cette année (2020) [52].

L'énergie thermique du sel est utilisée pour produire de la vapeur dans un générateur de vapeur conventionnel situé au pied de la tour. Le système de stockage du sel fondu retient efficacement la chaleur de sorte qu'elle puisse être stockée pendant des heures ou même des jours avant d'être utilisée pour produire de l'électricité.

3. Comparaisons des différentes centrales solaires à concentration

Les quatre principaux types de centrales solaires à concentration sont énumérés dans le tableau 3–2. On distingue les concentrateurs ponctuels, c'est-à-dire deux degrés de liberté (hauteur solaire et azimut) et les concentrateurs linéaires avec un degré de liberté. Les centrales à concentrateur parabolique et les centrales à tour sont des concentrateurs ponctuels. Les centrales cylindro-paraboliques et les centrales « Linéaire -Fresnel » sont des concentrateurs linéaires.

Le Tableau 3–2 résume les principales caractéristiques des différentes technologies de procédés solaires à concentration tel que : (e) : Expérimenté, (p) : Prototype, ST : Turbine à vapeur, CC : Cycle combiné, GT : Turbine à gaz. Rendement solaire = puissance électrique générée / puissance incidente, Facteur de capacité = nombre d'heures total de fonctionnement par an [8760 heures/an].

Tableau 3–2 : Performances des procédés des technologies de concentration solaire [52, 54]

	Cylindro-parabolique		Linéaire -Fresnel	Centrale à tour		Concentrateur parabolique	
Puissance (MW)	10 – 200		10 – 200	10 – 150		0,01– 0,4	
Concentration	70 – 80		25 – 100	300 – 1000		1000 – 3000	
Température opératoire (°C)	200 – 500			600 – 1000			
Rendement solaire max. (%)	21 (e)		20 (e)	20 (e) – 35(p)		29(e)	
Rendement solaire annuel (%)	10 – 15 (e)	17 – 18 (p)	9 – 11 (p)	8 – 10 (e)	15 – 25 (p)	16 – 18 (e)	18 – 23 (p)
Rendement - cycle thermique (%)	30 – 40 TV(ST)		30 – 40 TV(ST)	30 – 40 TV(ST)	45 – 55 CC	30 – 40 Stirling	45 – 55
Facteur de capacité (%)	24 (e)	25(e) – 70(p)	25(e) – 70(p)	25(e) – 70 (p)		25 (p)	
Surface utilisée au sol [m ² /(MWh.an)]	6 – 8		4 – 6	8 – 12		8 – 12	

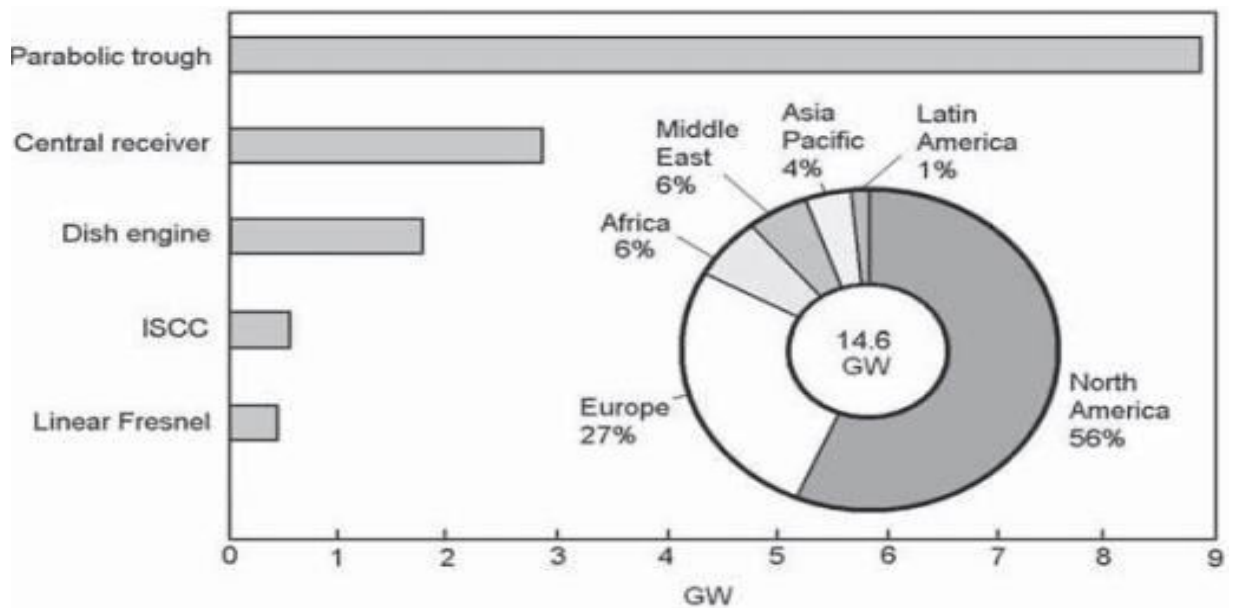


Figure 3-4 : Utilisation des différents systèmes de concentration à travers le monde [53]

La figure 3-4 montre l'utilisation des différents systèmes de concentration d'énergie solaire à travers le monde (en 2009) y compris les systèmes cylindro-parabolique, récepteur central avec héliostats, paraboloïdes, systèmes solaires à cycle combiné intégré (ISCC) et les systèmes compacts à réflecteurs linéaires de Fresnel CLFR [53]

4. Limitations et avantages des procédés solaires pour différentes zones terrestres

Les Figures 3-5 et 3-6 illustrent l'ensoleillement direct annuel reçu sur la surface du globe terrestre. Une très forte disparité est visible entre les pôles et la ceinture solaire. La ceinture représente les lieux où l'ensoleillement direct annuel est supérieur à $2000 \text{ kWh m}^{-2}\text{an}^{-1}$. Mais quel que soit la situation géographique, l'énergie solaire possède les caractéristiques inhérentes à sa nature même : l'intermittence de la disponibilité, la discontinuité et une faible densité énergétique. Les intermittences peuvent être prévisibles (fluctuations journalière ou saisonnière) et non prévisibles (nuage ...). La demande peut ainsi être en opposition de phase avec la période de forte disponibilité. De plus, l'utilisation d'une source d'énergie est de fait d'autant plus facile que celle-ci est dense et régulière. Ces problèmes qui se retrouvent dans les principaux types d'énergies renouvelables constituent les handicaps de ces sources d'énergie primaire par rapport aux énergies fossiles.

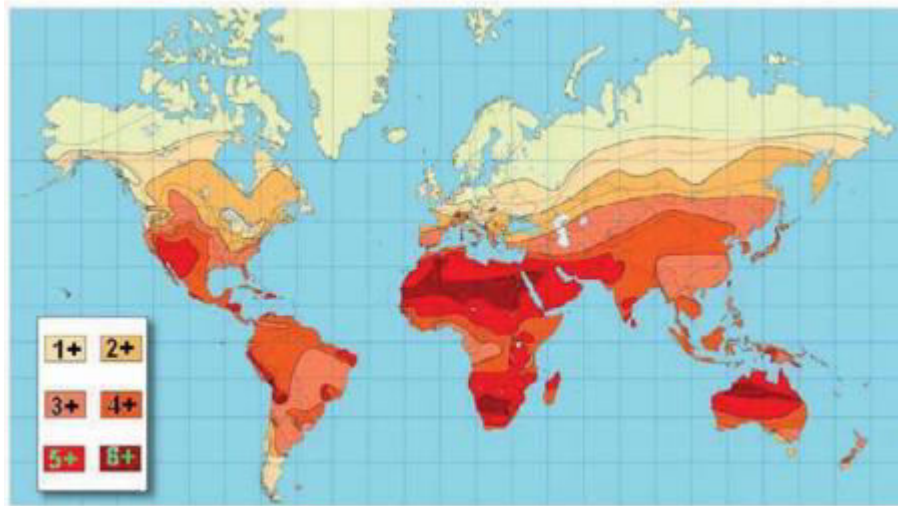


Figure 3–5 : Carte d'insolation du monde. Moyenne annuelle du rayonnement solaire par jour en kJ/m^2 [53]

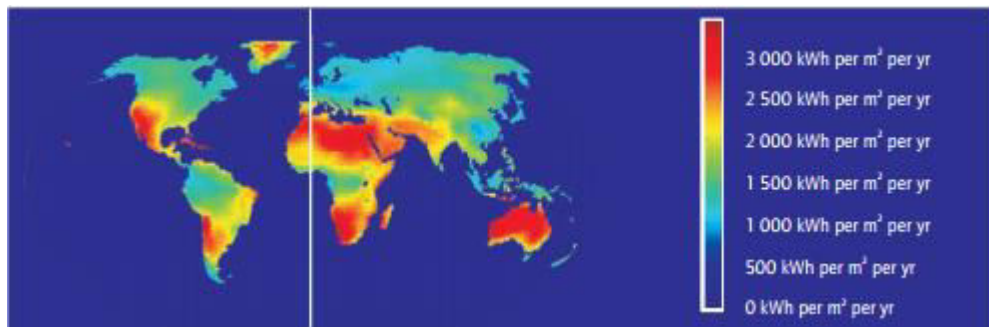


Figure 3–6 : Puissance solaire reçue par un m^2 par un à travers le monde en kWh [55]

CHAPITRE 4

Equations physiques et modèles mathématiques

1. Introduction

Les écoulements réactifs sont des phénomènes physiques très complexes, pour les décrire il faut choisir un modèle qui s'approche le plus possible de la réalité physique de ces écoulements. Dans cette simulation, nous avons choisi le modèle Euler – Euler. Ce modèle est le seul qui prend en charge la réalité de ces phénomènes physiques de manière la plus générale [56–59].

2. Equation de la fraction volumique

Le volume de la phase q est donné par [56, 57 et 58] :

$$V_q = \int_V \alpha_q dV \quad (4-1)$$

Avec α_q est la fraction volumique de la phase q et selon [56–57, 59] :

$$\sum_{q=1}^n \alpha_q = 1 \quad (4-2)$$

La masse volumique effective de la phase q est donnée par $\hat{\rho} = \alpha_q \rho_q$ et ρ_q représente la masse volumique physique de la phase q

3. Conservation de la masse

3.1 Equation de continuité

Par addition du terme source et selon [59], l'équation de continuité de la phase q est donnée par :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q) = \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) + S_q + S_{qR} \quad (4-3)$$

Ou \vec{v}_q : la vitesse de la phase q ; \dot{m}_{qp} le transfert de masse de la p^{ieme} phase à la q^{ieme} phase et \dot{m}_{pq} le transfert de masse de la q^{ieme} phase à la p^{ieme} phase ; p et q dénotent deux phases différentes et S_q est le terme source, ce terme englobe tous les termes sources sauf celui des réactions chimiques hétérogènes et qui est indiqué par S_{qR} . Les deux termes \dot{m}_{pq} et \dot{m}_{qp} sont négligés dans cette simulation car toutes les phases constituent un seul mélange bien agité.

3.2 Equation de conservation des espèces chimiques

Pour un modèle général Eulérien – Eulérien d'un écoulement multiphasique réactif de type mélange, l'équation de conservation des espèces chimiques dans sa forme la plus générale est donnée par l'équation (4-4)

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q X_{iq}) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q X_{iq} \vec{v}_q) = \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{p^i q^j} - \dot{m}_{q^i p^j}) + S_q + S_{qR} \quad (4-4)$$

S_q définit le terme source, il peut inclure la diffusion du mélange, le taux des réactions chimiques homogènes et le taux de création par addition à partir des phases dispersées plus n'importe quelle autre source qui peut être spécifiquement ajouté cas par cas.

S_{qR} détermine le terme source des réactions chimiques hétérogènes. Le Code ANSYS FLUENT calcule ce terme en utilisant l'équation (4-5)

$$S_{qR} = k \prod_{i=1}^{N_R} \left(\frac{X_{iq} \rho_q \alpha_q \times 1000}{M_i} \right)^{st} \times 10^{-3} \quad (4-5)$$

X_{ik} , représente la fraction massique de l' i^{ieme} espèce dans la q^{ieme} phase, st indique le coefficient stoechiométrique du réactif, N_R est le nombre total des réactions chimiques hétérogènes et M_i le poids moléculaire de i^{ieme} espèce reactive.

3.3 Equation de quantité de mouvement

Se référant à [56, 59] et appliquant le modèle général d'Euler –Euler pour un écoulement réactif type mélange, le bilan de la quantité de mouvement d'une phase q conduit à l'équation générale donnée par (4-6) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q \vec{v}_q) = -\alpha_q \nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_q + \alpha_q \rho_q \vec{g} + \sum_{p=1}^n (\vec{R}_{pq} + \dot{m}_{pq} \vec{v}_{pq} - \dot{m}_{qp} \vec{v}_{qp}) + (\vec{F}_q + \vec{F}_{lift,q} + \vec{F}_{vm,q}) \quad (4-6)$$

Où $\bar{\tau}_q$ est le tenseurs de contraintes de la q^{ieme} phase. Ce tenseur est donné par :

$$\bar{\tau}_q = \alpha_q \mu_g (\nabla \vec{v}_q + \nabla \vec{v}_q^T) + \alpha_q \left(\lambda_q - \frac{2}{3} \mu_g \right) \nabla \cdot \vec{v}_q \bar{I} \quad (4-7)$$

Où μ_g est la contrainte de viscosité par cisaillement, λ_q est la viscosité du bloc de la phase q , \vec{F}_q est une force externe ; $\vec{F}_{lift,q}$ représente une force de portance agissant sur la phase q , $\vec{F}_{vm,q}$ est la force de la masse virtuelle, \vec{R}_{pq} représente l'interaction entre les phases et p est la pression commune (du mélange) agissant sur l'ensemble des phases.

\vec{v}_{pq} la vitesse entre phases est définie comme suit :

- Si $\dot{m}_{pq} > 0$ c'est-à-dire qu'il y a un transfert de masse de la phase p vers la phase q et dans ce cas $\vec{v}_{pq} = \vec{v}_p$
- $\dot{m}_{pq} < 0$ c'est-à-dire qu'il y a un transfert de masse de la phase q vers la phase p et dans ce cas $\vec{v}_{pq} = \vec{v}_q$

- $\dot{m}_{qp} > 0$ c'est-à-dire qu'il y a un transfert de masse de la phase q vers la phase p et dans ce cas et de même $v_{qp} = v_p$
- $\dot{m}_{qp} < 0$ c'est-à-dire qu'il y a un transfert de masse de la phase p vers la phase q et dans ce cas $v_{qp} = v_q$

ANSYS FLUENT utilise une simple interaction de la forme :

$$\sum_{p=1}^n \vec{R}_{pq} = \sum_{p=1}^n K_{pq} (\vec{v}_p - \vec{v}_q) \quad (4-8)$$

Où $K_{pq} = (K_{qp})$ est un coefficient d'échange interphase. Ce coefficient est donné par :

$$K_{pq} = \frac{\alpha_q \alpha_p \rho_p f}{\tau_p} \quad (4-9)$$

τ_p est le temps de relaxation de la particule, voir (4-17).

3.4 Force de portance

Pour les écoulements multiphasiques, ANSYS-FLUENT inclut l'effet de la force de la portance sur les particules de la phase secondaire. Cette force est importante surtout si les particules sont très larges. La force de portance agissant sur une phase secondaire p par une phase primaire q est donnée par la relation (4-10) [60]:

$$\vec{F}_{lift} = -C_l \rho_q \alpha_p (\vec{v}_q - \vec{v}_p) \times (\nabla \times \vec{v}_q) \quad (4-10)$$

C_l : Coefficient de portance

ρ_q : Masse volumique de la phase primaire

α_p : Fraction volumique de la phase secondaire

\vec{V}_q : Vitesse de la phase primaire

\vec{V}_p : Vitesse de la phase secondaire

On note ici que $\vec{F}_{lift,q} = -\vec{F}_{lift,p}$

En comparaison à la force de la trainée, la force de la portance n'est pas importante alors il n'y a pas raison de la prendre en considération mais si elle est significative on doit la tenir en compte. Par default, cette force n'est pas incluse dans le programme ANSYS-FLUENT.

3.5 Force de masse virtuelle

Quand la phase secondaire est accélérée par rapport à la phase primaire, l'inertie de la phase primaire contournée par l'accélération des particules agit sur ces particules par une force dite force de la masse virtuelle, elle est calculée par [60] :

$$\vec{F}_{vm} = -0.5\alpha_p\rho_q \left(\frac{d_q\vec{v}_q}{dt} - \frac{d_p\vec{v}_p}{dt} \right) \quad (4-11)$$

Le terme $\frac{d_q}{dt}$ signifie la dérivée particulaire. Pour toute variable ϕ , cette dérivée est donnée par:

$$\frac{d_q(\phi)}{dt} = \frac{\partial(\phi)}{\partial t} + (\vec{v}_q \cdot \nabla)\phi \quad (5-12)$$

On note toujours que $\vec{F}_{vm,q} = -\vec{F}_{vm,p}$, cette force est importante si la masse volumique de la phase secondaire est plus petite par rapport à la masse volumique de la phase primaire. Par default elle n'est pas incluse dans les calculs par ANSYS-FLUENT.

3.6 Conservation de l'énergie

Dans les écoulements multiphasiques, on écrit l'équation de l'enthalpie de chaque phase séparément comme suit :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q h_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{u}_q h_q) = \\ & -\alpha_q \frac{\partial P_q}{\partial t} + \bar{\tau}_q : \nabla \vec{u}_q - \nabla \cdot \vec{q}_q + \vec{S}_{h_q} + \sum_{p=1}^n (Q_{pq} + \dot{m}_{pq} h_{pq} - \dot{m}_{qp} h_{qp}) \end{aligned} \quad (4-13)$$

h_q : Enthalpie spécifique de la $q^{ième}$ phase

S_{h_q} : Le terme source incluant les termes sources dus à la réaction chimique ou au rayonnement.

\vec{q}_q : Flux de chaleur

Q_{pq} : Intensité de la chaleur échangée entre la $p^{ième}$ et la $q^{ième}$ phase

On considère que $Q_{pq} = -Q_{qp}$ et $Q_{qq} = 0$

h_{pq} : Enthalpie d'interphase

4. Modélisation mathématique

On présente dans cette section les équations gouvernant un écoulement multiphasique (avec n phase). On suppose ici que chaque phase se comporte comme un fluide.

4.1 Equation de quantité de mouvement

Pour un écoulement fluide –fluide, la conservation de la quantité de mouvement pour une phase fluide q est

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{v}_q \vec{v}_q) = -\alpha_q \nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_q + \alpha_q \rho_q \vec{g} + \sum_{p=1}^n (K_{pq} (\vec{v}_p - \vec{v}_q) + \dot{m}_{pq} \vec{v}_{pq} - \dot{m}_{qp} \vec{v}_{qp}) + (\vec{F}_q + \vec{F}_{lift,q} + \vec{F}_{vm,q}) \quad (4-14)$$

\vec{g} est la pesanteur universelle

p désigne une autre phase du mélange en interaction avec la phase q

Pour un écoulement fluide – solide, l'équation de la quantité de mouvement de la $s^{ième}$ phase solide est donnée par l'équation (4-15)

$$(\alpha_s \rho_s \vec{v}_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \vec{v}_s \vec{v}_s) - \alpha_s \nabla p - \nabla p_s + \nabla \cdot \bar{\tau}_s + \alpha_s \rho_s \vec{g} + \sum_{l=1}^N (K_{ls} (\vec{v}_l - \vec{v}_s) + \dot{m}_{ls} \vec{v}_{ls} - \dot{m}_{sl} \vec{v}_{sl}) + (\vec{F}_s + \vec{F}_{lift,s} + \vec{F}_{vm,s}) \quad (4-15)$$

Où p_s est la pression du $s^{ième}$ solide, $K_{ls} = K_{sl}$ est le coefficient d'échange entre la phase fluide ou solide l et la phase solides, N est le nombre total des phases.

4.2 Coefficient d'échange

Coefficient d'échange fluide – fluide

Pour un écoulement fluide – fluide ou la phase secondaire est formée de bulles, le coefficient d'échange de ces bulles est donné par (4-16)

$$K_{pq} = \frac{\alpha_q \alpha_p \rho_p f}{\tau_p} \quad (4-16)$$

f est la fonction de traînée

τ_p est le temps de relaxation particulaire, ce terme est défini par (4-17)

$$\tau_p = \frac{\rho_p d_p^2}{18 \mu_q} \quad (4-17)$$

d_p : Diamètre des bulles

ρ_p : Masse volumique physique de la phase p

C_D : Coefficient de traînée

R_e : Nombre de Reynolds

p : Indique la $p^{ième}$ phase

q : Indique la $q^{ième}$ phase

Pour le modèle de Schiller et Naumann [61] :

$$f = \frac{C_D R_e}{24} \quad (4-18)$$

Où

$$\left. \begin{aligned} C_D &= \frac{24(1+0.15 R_e^{0.687})}{R_e} \quad \text{si } R_e \leq 1000 \\ C_D &= 0.44 \quad \text{si } R_e > 1000 \end{aligned} \right\} \quad (4-19)$$

R_e le nombre de Reynolds relatif pour une phase primaire q et une phase secondaire p est défini par l'équation (4-20)

$$R_e = \frac{\rho_q |\vec{v}_p - \vec{v}_q| d_p}{\mu_q} \quad (4-20)$$

Pour deux phases secondaires p et r , le nombre de Reynolds relatif est calculé selon la relation (4-21)

$$R_e = \frac{\rho_{rp} |\vec{v}_r - \vec{v}_p| d_{rp}}{\mu_{rp}} \quad (4-21)$$

Où $\mu_{rp} = \alpha_p \mu_p + \alpha_r \mu_r$ représente la viscosité du mélange formé par les phases p et r .

Le modèle de Schiller et Naumann est utilisé par default. Ce modèle est acceptable pour une utilisation générale pour la plupart des écoulements des paires de phases fluide – fluide.

Pour le modèle de Morsi et Alexandre [62] :

$$f = \frac{C_D R_e}{24} \quad (4-22)$$

Avec :

$$C_D = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{R_e} + \frac{\alpha_3}{R_e^2} \quad (4-23)$$

Les valeurs de α_1 , α_2 et α_3 sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 4 – 1 : Valeurs des constantes α_1 , α_2 et α_3 du modèle de Morsi et Alexandre [62]

Valeurs de Re	α_1	α_2	α_3
si $0 < R_e < 0.1$	0	24	0
si $0.1 < R_e < 1$	3.690	22.73	0.0903
si $1 < R_e < 10$	1.222	29.1667	-3.8889
si $10 < R_e < 100$	0.6167	46.50	-116.67
si $100 < R_e < 1000$	0.3644	98.33	-2778
si $1000 < R_e < 5000$	0.357	148.62	-47500
si $5000 < R_e < 10000$	0.46	-490.546	578700
si $R_e \geq 10000$	0.5191	-1662.5	5416700

Le modèle de Morsi et Alexandre est le modèle le plus complet mais les calculs avec ce modèle sont moins stables par rapport aux autres modèles.

Pour le modèle symétrique :

$$K_{pq} = \frac{\alpha_p(\alpha_p \rho_p + \alpha_q \alpha_q) f}{\tau_{pq}} \quad (4-24)$$

Avec :

$$\tau_{pq} = \frac{(\alpha_p \rho_p + \alpha_q \rho_q) \frac{(d_p + d_q)^2}{2}}{18(\alpha_p \mu_p + \alpha_q \mu_q)}, \quad (4-25)$$

$f = \frac{C_D R_e}{24}$ est le coefficient de traînée.

$$C_D = \frac{24(1 + 0.15 R_e^{0.687})}{R_e} \quad \text{si} \quad R_e < 1000 \quad (4-26)$$

$$C_D = 0.44 \quad \text{si} \quad R_e > 1000 \quad (4-27)$$

R_e est le nombre de Reynolds défini par les équations (4-20) et (4-21)

Si nous avons une seule phase dispersée alors $d_p = d_q$ avec

$$d_p = \frac{d_p + d_q}{2} \quad (4-28)$$

Coefficient d'échange Fluide-Solide

Les coefficients d'échange fluide-solide K_{sl} peuvent être écrits sous la forme générale suivante :

$$K_{sl} = \frac{\alpha_s \rho_s f}{\tau_s} \quad (4-29)$$

$\tau_s = (\rho_s d_s^2) / (18\mu_l)$, est le temps de relaxation de la particule, d_s est le diamètre des particules de la phase s

Toutes les définitions de f incluent une fonction de traînée C_D qui est basée sur le nombre de Reynolds R_{e_s}

Pour le modèle de Syamlal-O'Brien, le coefficient f est donné par la relation [63] :

$$f = \frac{C_D R_{e_s} \alpha_l}{24 v^2 r_{r,s}} \quad (4-30)$$

Où la fonction de traînée est obtenue par Dalla Valle [64] sous la forme :

$$C_D = \left(0.63 + \frac{4.8}{\sqrt{R_{e_s}/v_{r,s}}} \right)^2 \quad (4-31)$$

Ce modèle est basé sur la vitesse terminale des particules dans un lit fluidisé ou les corrélations sont basées sur la fraction volumique et le nombre de Reynolds donné par [65] :

$$R_{e_s} = \frac{\rho_l d_s |\vec{v}_s - \vec{v}_l|}{\mu_l} \quad (4-32)$$

l : Indique la $l^{\text{ième}}$ phase fluide, s est la $s^{\text{ième}}$ phase solide et d_s le diamètre des particules de la phase solide

Le coefficient d'échange fluide - solide est calculé d'après :

$$K_{sl} = \frac{3\alpha_s\alpha_l\rho_l}{4v^2 r_s d_s} C_D \left(\frac{R_{e_s}}{v_{r,s}} \right) |\vec{v}_s - \vec{v}_l| \quad (4-33)$$

Où $v_{r,s}$ est une corrélation de la vitesse terminale de la phase solide [66] avec :

$$v_{r,s} = 0.5 \left(A - 0.06R_{e_s} + \sqrt{(0.06R_{e_s})^2 + 0.12R_{e_s}(2B - A) + A^2} \right) \quad (4-34)$$

$$\text{Avec} \quad A = \alpha_l^{4.14} \quad (4-35)$$

$$\text{Si } \alpha_l \leq 0.85, \text{ on a : } B = 0.8\alpha_l^{1.28} \quad (4-36)$$

$$\text{Si } \alpha_l \geq 0.85, \text{ on a : } B = \alpha_l^{2.65} \quad (4-37)$$

Pour le modèle de Wen et Yu [67], le coefficient d'échange fluide-solide est de la forme suivante :

$$K_{sl} = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s\alpha_l\rho_l|\vec{v}_s-\vec{v}_l|}{d_s} \alpha_l^{-2.65} \quad (4-38)$$

$$\text{Où } C_D = \frac{24}{\alpha_l R_{e_s}} \left[1 + 0.15(\alpha_l R_{e_s})^{0.687} \right] \quad (4-39)$$

$$\text{Et } R_{e_s} = \frac{\rho_l d_s |\vec{v}_s - \vec{v}_l|}{\mu_l} \quad (4-40)$$

Ce modèle est approprié pour les écoulements dilués.

Le modèle de Gidaspow [68] est une combinaison du modèle Wen et Yu [67] et l'équation d'Ergun [69].

Quand $\alpha_l > 0.8$, le coefficient d'échange fluide -solide K_{sl} est sous la forme :

$$K_{sl} = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s\alpha_l\rho_l|\vec{v}_s-\vec{v}_l|}{d_s} \alpha_l^{-2.65} \quad (4-41)$$

$$\text{Où } C_D = \frac{24}{\alpha_l R_{e_s}} \left[1 + 0.15(\alpha_l R_{e_s})^{0.687} \right] \quad (4-42)$$

Quand $\alpha_l \leq 0.8$ le coefficient K_{sl} est donné par :

$$K_{sl} = 150 \frac{\alpha_s(1-\alpha_l)\mu_l}{\alpha_l d_s^2} + 1.75 \frac{\rho_l \alpha_s |\vec{v}_s - \vec{v}_l|}{d_s} \quad (4-43)$$

Coefficient d'Echange solide-Solide

Le coefficient d'échange solide- solide K_{sl} est calculé par la relation [70] :

$$K_{sl} = \frac{3(1+e_{ls})\left(\frac{\pi}{2} + C_{fr,ls} \frac{\pi^2}{8}\right) \alpha_s \rho_s \alpha_l \rho_l (d_l + d_s)^2 g_{0,ls}}{2\pi(\rho_l d_l^3 + \rho_s d_s^3)} |\vec{v}_l - \vec{v}_s| \quad (4-44)$$

Où e_{ls} est le coefficient de restitution, $C_{fr,ls}$ est le coefficient de friction entre les particules de la $l^{\text{ième}}$ et la $s^{\text{ième}}$ phases solides ($C_{fr,ls} = 0$), d_l est le diamètre des particules de la phase solide l et $g_{0,ls}$ est le coefficient de la distribution radiale.

5. Contraintes de cisaillement dans les solides

Le tenseur de contraintes solides contient la viscosité de cisaillement et la viscosité apparente (du volume) de l'échange de la quantité de mouvement due à la translation et à la collision de la particule. Un terme de frottement de la viscosité peut également être inclus pour tenir compte de la translation viscoplastique qui se produit lorsque les particules d'une phase solide atteignent la fraction maximale du volume solide.

Les parties de collision et de cinétique, et la partie de frottement optionnelle, sont ajoutées pour donner la viscosité de cisaillement des solides :

$$\mu_s = \mu_{s,col} + \mu_{s,kin} + \mu_{s,fr} \quad (4-45)$$

Viscosité de collision

La partie collisionnelle de la viscosité de cisaillement est modélisée d'après Gidaspow et al [82] Syamlal et al [71] comme suit :

$$\mu_{s,col} = \frac{4}{5} \alpha_s \rho_s d_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left(\frac{\theta_s}{\pi}\right)^{1/2} \quad (4-46)$$

Viscosité cinématique

Pour la partie cinématique de la viscosité, on utilise deux expressions :

D'après Syamlal et al [71]

$$\mu_{s,kin} = \frac{\alpha_s d_s \rho_s \sqrt{\theta_s \pi}}{6(3-e_{ss})} \left[1 + \frac{2}{5} (1 + e_{ss}) (3e_{ss} - 1) \alpha_s g_{0,ss} \right] \quad (4-47)$$

D'après Gidaspow et al [82]

$$\mu_{s,kin} = \frac{10\rho_s d_s \sqrt{\Theta_s \pi}}{96\alpha_s(1+e_{ss})g_{0,ss}} \left[1 + \frac{4}{5}\alpha_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \right]^2 \alpha_s \quad (4-48)$$

Viscosité apparente

La viscosité apparente compte la resistance des particules granulaires à la compression et à la detente [72] :

$$\lambda_s = \frac{4}{3}\alpha_s^2 \rho_s d_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left(\frac{\Theta_s}{\pi} \right)^{1/2} \quad (4-49)$$

Viscosité frictonnelle

Dans les écoulements denses à faible cisaillement, où la fraction volumique secondaire pour une phase solide s'approche de la limite de l'emballage, la génération des contraintes est principalement due à la friction entre les particules. La viscosité des contraintes de cisaillement du solide calculée par FLUENT ne tient pas en compte par défaut la friction entre les particules. Selon Schaeffer [73], cette viscosité est donnée par :

$$\mu_{s,fr} = \frac{p_s \sin\phi}{2\sqrt{I_{2D}}} \quad (4-50)$$

p_s : Est la pression du solide

ϕ : Est l'angle du frottement interne

I_{2D} : Est le second invariant du déviateur du tenseur de contraintes

Les contraintes de frottement sont souvent écrites sous la forme newtonienne :

$$\tau_{friction} = -P_{friction} \vec{I} + \mu_{friction} (\nabla \vec{u}_s + (\nabla \vec{u}_s)^T) \quad (4-51)$$

La contrainte de friction est ajoutée à la tension prédit par la théorie cinétique quand la fraction volumique solide dépasse la valeur critique. Cette valeur est normalement est égale à 0,5 lorsque l'écoulement est tridimensionnel et la limite maximale d'emballage est d'environ 0,63. Alors :

$$P_s = P_{kinetic} + P_{friction} \quad (4-52)$$

$$\mu_s = \mu_{kinetic} + \mu_{friction} \quad (4-53)$$

Le calcul de la pression de frottement est principalement semi-empirique, tandis que la viscosité de frottement peut être dérivée à partir des premiers principes. L'application de la loi de Coulomb modifiée conduit à une expression de la forme :

$$\mu_{friction} = \frac{P_{friction} \sin \phi}{2\sqrt{I_{2D}}} \quad (4-54)$$

ϕ : Est l'angle du frottement interne

I_{2D} : Est le second invariant du déviateur du tenseur de contraintes

Deux autres modèles sont disponibles sur FLUENT: le modèle de Johnson - Jackson et le modèle de Syamlal et al pour la pression de friction.

Le modèle de Johnson et de Jackson [74] pour la pression de friction est défini comme suit :

$$P_{friction} = F_r \frac{(\alpha_s - \alpha_{s,min})^n}{(\alpha_{s,max} - \alpha_s)^p} \quad (4-55)$$

Avec le coefficient $F_r = 0.05$, $n = 2$ et $p = 3$ [75]; la valeur critique pour la fraction volumique du solide est 0.5. Le coefficient F_r a été modifié pour le rendre une fonction de la fraction volumique

$$F_r = 0.1\alpha_s \quad (4-56)$$

Pour ce modèle, la viscosité de friction est :

$$\mu_{friction} = P_{friction} \sin \phi \quad (4-57)$$

Le deuxième modèle qui est utilisé est le modèle de Syamlal et al décrit par [71]. La comparaison des deux des modèles résulte dans la différence des contraintes normales de frottement par ordre de magnitude.

6. Description du transfert de chaleur

La balance de l'énergie pour la phase q est écrite en termes de l'enthalpie de phase est définie par :

$$H_q = \int c_{p,q} dT_q \quad (4-58)$$

Où $c_{p,q}$ est la chaleur spécifique à pression constante de la phase q

Coefficient d'échange de chaleur

Le taux de transfert d'énergie entre phases est supposé une fonction de la différence des températures

$$Q_{pq} = h_{pq} (T_p - T_q) \quad (4-59)$$

Où $h_{pq} = (h_{qp})$ est le coefficient de transfert volumétrique entre la $p^{ième}$ et la $q^{ième}$ phases.

$$h_{pq} = \frac{6k_q \alpha_p \alpha_q Nu_p}{d_p^2} \quad (4-60)$$

Le nombre de Nusselt (Nu_p) est déterminé dans la littérature par plusieurs corrélations. Dans le cas de l'écoulement multiphasique fluide – fluide, FLUENT utilise la corrélation de Ranz et Marshall [56, 57] donnée par :

$$Nu_p = 2.0 + 0.6Re_p^{1/2} Pr^{1/3} \quad (4-61)$$

Re_p : le nombre de Reynolds relatif basé sur le diamètre de $p^{ième}$ phase et la vitesse relative $|\vec{u}_p - \vec{u}_q|$.

Pr : Est le nombre de Prandtl de la $q^{ième}$ phase où :

$$Pr = \frac{c_p \mu_q}{k_q} \quad (4-62)$$

Transfert de chaleur par rayonnement thermique

L'équation du transfert radiatif dans sa forme générale est donnée par (4-63)

$$\frac{dI(\vec{r}, \vec{s})}{ds} + (a + \sigma_s)I(\vec{r}, \vec{s}) = an^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \Phi(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega' \quad (4-63)$$

\vec{r} = vecteur position, \vec{s} = vecteur direction, \vec{s}' = Vecteur de la direction de la diffusion du rayonnement thermique (scattering), s = Longueur du chemin, a = coefficient d'absorption, n = indice de réfraction, σ_s = coefficient de diffusion du rayonnement thermique (scattering), T = température locale, σ = constante de Stefan–Boltzmann ($\sigma = 5.672 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$), I = intensité du rayonnement thermique, Φ = fonction phase, Ω' = angle solide

Le concentrateur fournit des quantités de chaleurs importantes, par conséquent les températures sont très élevées et les transferts de chaleur par rayonnement thermique sont dominants à travers le réacteur et le milieu réactionnel. Pour prendre le transfert de chaleur par rayonnement en compte on choisit un modèle simple ne nécessitant pas de moyens de calcul de grande capacité.

Pour des espèces chimiques absorbantes avec diffusion isotrope, le flux de rayonnement est calculé selon l'équation (4-64)

$$q_r = \frac{1}{3(a+\sigma_s)} \nabla G \quad (4-64)$$

G désigne le rayonnement incident et pour tenir compte de la source de chaleur de rayonnement dans l'équation énergétique, nous utilisons l'équation (4-65) qui considère que l'écoulement à travers le réacteur se comporte comme un corps gris. L'expression de $(-\nabla \cdot q_r)$ peut être directement substituée dans l'équation énergétique pour tenir compte de la chaleur due au rayonnement thermique.

$$-\nabla \cdot q_r = aG - an^2 \sigma T^4 \quad (4-65)$$

6. Modèles de turbulence

Le modèle de turbulence $k - \epsilon$

Pour la turbulence d'un modèle mélange [76], les équations de k et de ϵ sont données par :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m k) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m k) = \nabla \cdot \left(\mu_m + \frac{\mu_{t,m}}{\sigma_k} \nabla k \right) + G_{k,m} - \rho_m \epsilon \quad (4-66)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m \epsilon) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m \epsilon) = \nabla \cdot \left(\mu_m + \frac{\mu_{t,m}}{\sigma_\epsilon} \nabla \epsilon \right) + \frac{\epsilon}{k} (C_{1\epsilon} G_{k,m} - C_{2\epsilon} \rho_m \epsilon) \quad (4-67)$$

Où ρ_m et \vec{v}_m sont calculées d'après :

$$\rho_m = \sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_i \quad (4-68)$$

$$\vec{v}_m = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_i \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_i} \quad (4-69)$$

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mu_i \quad (4-70)$$

La viscosité turbulente $\mu_{t,m}$ est calculée par la relation :

$$\mu_{t,m} = \rho_m C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (4-71)$$

La production de la turbulence de l'énergie cinétique $G_{k,m}$ est calculée par :

$$G_{k,m} = \mu_{t,m} (\nabla \vec{v}_m + (\nabla \vec{v}_m)^T) : \nabla \vec{v}_m \quad (4-72)$$

Coefficients de fermeture et les relations auxiliaires

$$C_{\epsilon 1} = 1,44, C_{\epsilon 2} = 1,92, C_\mu = 0,99, \sigma_k = 1,0, \sigma_\epsilon = 1,3 \quad (4-73)$$

Le modèle de turbulence $k - \epsilon$ à bas Reynolds

Le modèle de turbulence donné par les deux équations (4-66) et (4-67) est limité aux applications à nombre de Reynolds élevé. Même dans le cas du modèle $k - \omega$, bien qu'on ait pu obtenir des résultats suffisamment précis en intégrant à travers la sous-couche visqueuse, on a prêté attention aux effets de faible nombre de Reynolds. Par exemple, le modèle ne parvient pas à prédire le pic aigu de l'énergie cinétique de turbulence près de la paroi pour l'écoulement dans les tuyaux et les canaux . La plupart des modèles à deux équations ne parviennent pas à prédire une valeur réaliste de la constante additive C dans la loi de la paroi, et nécessitent un amortissement visqueux pour ce faire. Enfin, il existe des applications pour lesquelles les effets visqueux doivent être représentés avec précision. Cette section traitera des corrections de nombres à bas-Reynolds couramment utilisées.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m k) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m k) = \nabla \cdot \left(\mu_m + \frac{\mu_{t,m}}{\sigma_k} \nabla k \right) + G_{k,m} - \rho_m \epsilon \quad (4-74)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m \epsilon) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m \epsilon) = \nabla \cdot \left(\mu_m + \frac{\mu_{t,m}}{\sigma_\epsilon} \nabla \epsilon \right) + \frac{\epsilon}{k} (C_{1\epsilon} f_1 G_{k,m} - C_{2\epsilon} f_2 \rho_m \epsilon) \quad (4-75)$$

Dans ce cas la viscosité turbulente $\mu_{t,m}$ est calculée par la relation :

$$\mu_{t,m} = \rho_m C_\mu f_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (4-76)$$

La dissipation ε est liée à la quantité ε_0 par la relation :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon \quad (4-77)$$

La quantité ε_0 est la valeur de ε à $y = 0$

Les équations (4-76) à (4-77) contiennent cinq fonctions d'amortissement empiriques $f_1, f_2, f_\mu, \varepsilon_0$ et E . Ces fonctions dépendent d'un ou de plusieurs de ces trois paramètres adimensionnels suivants :

$$Re_T = \frac{k^2}{\varepsilon \mu_m}, R_y = \frac{k^{1/2} y}{\mu_m}, y^+ = \frac{v_T}{\mu_m} y, v_T \text{ est la vitesse de friction sur la paroi.}$$

Les détails des modèles de turbulence à bas Reynolds sont groupés dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Différents modèles de turbulence $k - \epsilon$ à bas Reynolds [76-77]

Modèle	f_1	f_2	f_μ				
Standard	1,0	1,0	1,0				
Jones - Launder	1,0	$1 - 0.3\exp(-Re_T^2)$	$\exp\left[\frac{-2.5}{1+0.02Re_T}\right]$				
Hoffman	1,0	$1 - 0.3\exp(-Re_T^2)$	$\exp\left[\frac{-1.75}{1+0.02Re_T}\right]$				
Nagano - Hishida	1,0	$1 - 0.3\exp(-Re_T^2)$	$[1 - \exp(-Re_T/62.5)]^2$				
Chien	1.0	$1 - \exp(-0.00115y^+)$	$1 - 0.22 \exp\left(-\left(\frac{Re_T}{6}\right)^2\right)$				
Lam - Bremhorst	$1 + \left(\frac{00.5}{f_\mu}\right)^3$	$1 - \exp(-Re_T^2)$	$(1 - \exp(-0.0165R_y))^2 \left(1 + \frac{20.5}{Re_T}\right)$				
Modèle	ϵ_0	E	C_μ	$C_{\epsilon 1}$	$C_{\epsilon 2}$	σ_k	σ_ϵ
Standard	0	0	0.09	1.44	1.92	1.0	1.3
Jones - Launder	$2\mu_m \left(\frac{\partial\sqrt{k}}{\partial y}\right)^2$	$2 \frac{\mu_m \mu_{m,t}}{\rho_m} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right)^2$	0.09	1.44	1.92	1.0	1.3
Hoffman	$-\frac{\mu_m}{y} \frac{\partial k}{\partial y}$	0	0.09	1.81	2.0	2.0	3.0
Nagano - Hishida	$-2\mu_m \left(\frac{\partial\sqrt{k}}{\partial y}\right)^2$	$\mu_m \mu_{m,t} (1 - f_\mu) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right)^2$	0.09	1.45	1.90	1.0	1.30
Chien	$2\mu_m \frac{k}{y^2}$	$-2\mu_m \frac{\epsilon}{y^2} \exp\left(-\frac{y^+}{2}\right)$	0.09	1.35	1.80	1.0	1.3
Lam - Bremhorst	0	0	0.09	1.44	1.92	1.0	1.3

7. Algorithme de solution

On a appliqué l'algorithme SIMPLER « Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations » basé sur les itérations jusqu'à la convergence. L'organigramme de l'algorithme couplé basé sur la pression est donné par la figure 4-1 :

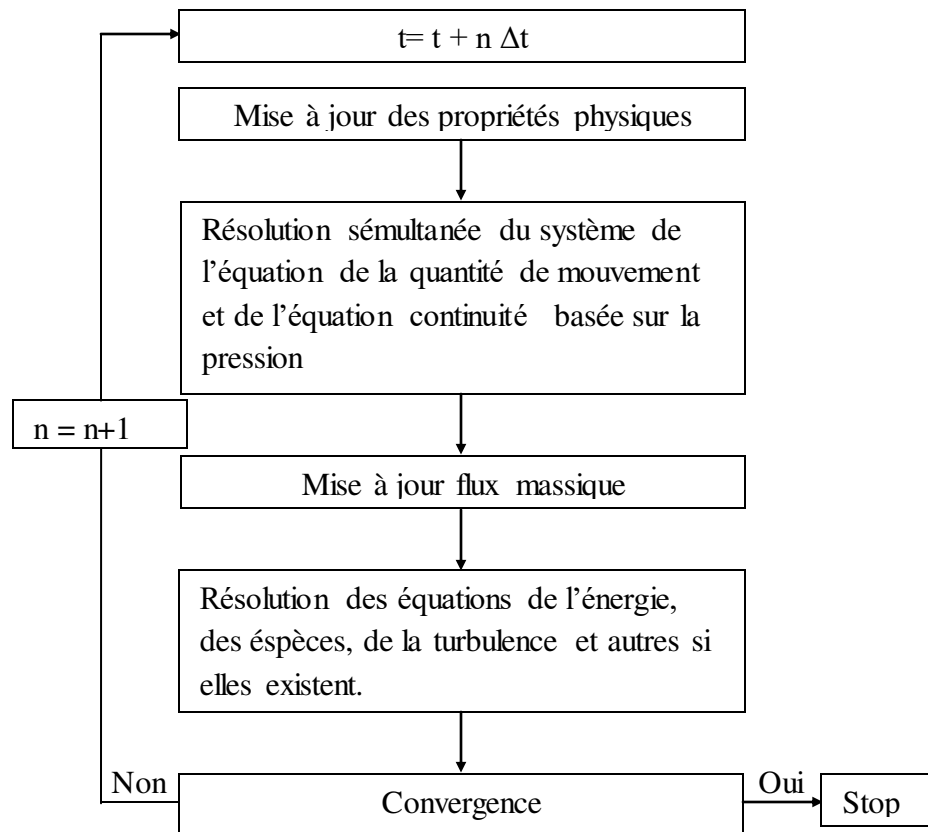


Figure 4 –1 : Etapes des méthodes de solution basées sur la pression

Les étapes de résolution d'un écoulement multiphasique réactif transitoire (compressible à bas Reynolds) selon le modèle de Euler–Euler entre un temps t_n et un temps t_{n+1} ($t_{n+1} = t_n + \Delta t$) sont données d'après [56, 59] comme suit :

- 1- Intégration du bilan massique des espèces pour les fractions massiques, y compris une mise à jour de la masse volumique en raison du changement de composition du mélange.
- 2- Résolution de boucle itérative pour les estimations de la fraction volumique des différentes phases du mélange, de la température et de la vitesse.
- 3- Calcul des différentes forces agissant sur l'écoulement.
- 4- Recalcul des vitesses en résolvant les équations de la quantité de mouvement.
- 5- Calcul itératif pour obtenir une correction de la pression partagée pour toutes les phases et le mélange et pour avoir des nouvelles valeurs (valeurs corrigées) des vitesses des phases ou des particules contenues par le mélange.
- 6- Solution des équations de l'énergie et du modèle de turbulence.

CHAPITRE 5

Simulation, résultats et discussion

1. Définition du problème

1.1 Géométrie du réacteur du craquage et conditions aux limites

1.1.1 Géométrie du réacteur

1.1.1. a Forme du réacteur en 3 dimensions

La figure 5–1 montre la géométrie de la cavité dans laquelle se déroulent le craquage et les conditions aux limites choisies. Le maillage est réalisé par un logiciel **mailleur** « Gambit ». L'effet de paroi est pris en considération. Le réacteur choisi dans cette simulation est un corps cylindrique dans laquelle est placé un noyau contenant un vide tubulaire permettant l'injection du méthane. Le coté latéral opposé à l'entrée du méthane est soumis au rayonnement solaire tandis que la figure 5 – 2 montre uniquement le volume du mélange de gaz résultant de la réaction chimique du craquage se déroulant dans le réacteur sous l'effet de la chaleur du rayonnement solaire. L'écoulement est considéré bidimensionnel. Pour des raisons de symétrie par rapport à l'axe de la cavité, la surface maillée représente la moitié d'une coupe longitudinale prise le long du réacteur (en traits en pointillé).

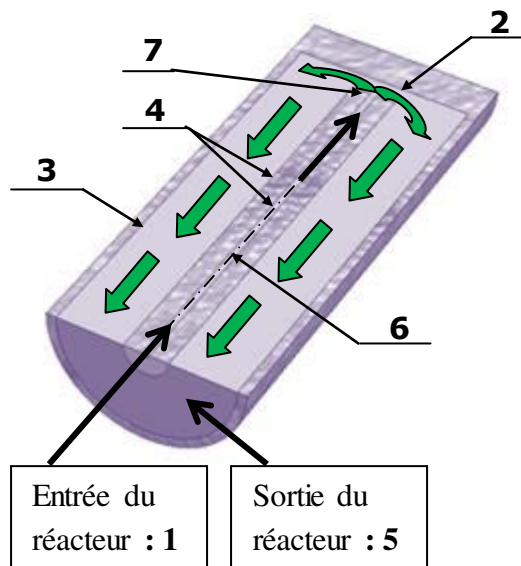


Figure 5–1 : Forme du réacteur supposé rempli par le mélange en demi-coupe

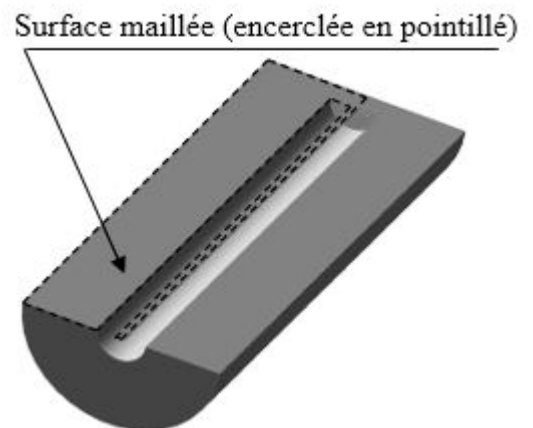


Figure 5 –2 : Volume intérieur du réacteur occupé par le mélange en demi-coupe

1. 1. 1. b Contours du réacteur

- 1- Orifice (Entrée du méthane)
- 2- Paroi soumise au rayonnement solaire
- 3- Paroi longitudinale extérieure (adiabatique)
- 4- Parois longitudinales intérieures (adiabatiques)
- 5- Sortie du réacteur
- 6- Axe du réacteur (Symétrie)
- 7- Paroi latérale (adiabatique)

1. 1. 2 Domaine du calcul et conditions aux limites

1. 1. 2. a Géométrie en deux dimensions

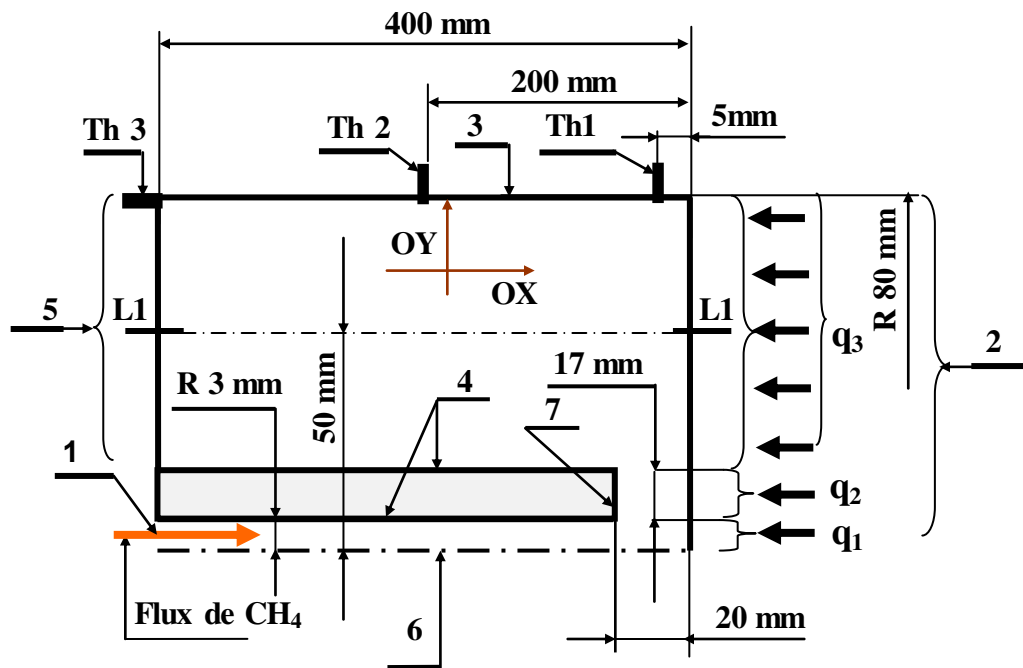


Figure 5-3: Géométrie du domaine de calcul

1. 1. 2. b Conditions aux limites

- 1- Orifice (entrée du méthane): orifice de l'injection du méthane, on spécifie le débit d'entrée, le diamètre hydraulique et l'intensité de la turbulence (en %).
- 2- Paroi soumise au rayonnement solaire : on divise cette paroi en 3 zones, la première zone est un cercle de 6 mm de diamètre recevant un flux solaire q_1 , la deuxième est annulaire de 3 mm pour le rayon intérieur et 20 mm pour le rayon extérieur, elle reçoit un flux solaire q_2 tandis que la

troisième est aussi annulaire avec 20 mm pour le rayon intérieur et 80 mm pour le rayon extérieur et reçoit de sa part un flux solaire q_3 .

3- Paroi longitudinale extérieure (adiabatique) : le réacteur se trouve dans une très chaude atmosphère, pour cela on néglige tout échange de chaleur entre le réacteur et son environnement à travers ces parois $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{y=80 \text{ mm}} = 0$.

4- Parois longitudinales intérieures (adiabatiques) : ces parois représentent les limites du noyau du réacteur et par raison de symétrie, tout échange à travers ces parois dans la direction radiale est considéré égale à zéro $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{y=3 \text{ et } 20 \text{ mm}} = 0$.

5- Sortie du réacteur : on considère que la quantité de matière introduite dans le réacteur est égale à la quantité qui sort pour éviter toute accumulation dans le réacteur. La condition aux limites « out flow » considère que la dérivée de n'importe quelle fonction scalaire ou vectorielle par rapport à x à la sortie soit égale à zéro, c'est à dire : $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{x=80, 20 \leq y \leq 80} = 0$.

6- Symétrie : l'écoulement est considéré indépendant de l'angle de rotation autour de l'axe de symétrie ce qui permet de réduire le maillage de 3 dimensions à un maillage de 2 dimensions selon un plan de coupe longitudinal symétrique par rapport à l'axe du réacteur. La condition aux limites « symétrie » considère que la dérivée de n'importe quelle fonction scalaire ou vectorielle par rapport à y ($y \rightarrow 0$) soit égale à zéro $\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{y \rightarrow 0} = 0$, $y = r$

7- Paroi latérale internes (adiabatique) : cette paroi est la limite latérale du noyau, tout transfert de chaleur par conduction selon la direction axiale est négligé $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=380 \text{ mm}} = 0$

1. 2 Position du réacteur et matériels

L'axe longitudinal du réacteur est horizontal et la paroi soumise au rayonnement solaire est dans le plan focal du concentrateur. Nous n'avons pas discuté la séparation des composants de sortie du réacteur dans cette simulation. On suppose que les parois du réacteur sont adiabatiques et par conséquent, le matériau du réacteur n'est pas pris en compte pour des raisons de simplification. Il est également supposé que les intensités du rayonnement solaire choisi atteignent directement le mélange gazeux.

Pour mesurer la température, des thermocouples spéciaux [78] sont utilisés. La paroi longitudinale extérieure est perforée pour insérer ces thermocouples. Les deux thermocouples Th1 et Th2 sont fabriqués en Iridium/Iridium-Rhodium (Ir-IrRh40), qui mesure jusqu'à 2000°C (3600°F) pour les débits de l'ordre de 0.2 L/mn. Th1 est placé à 5 mm de la paroi exposée à la chaleur tandis que Th2 est à 0.2 m de cette paroi. Ces thermocouples (Th1 et th2) sont introduits dans le réacteur à une

profondeur de 5 à 7 mm pour mesurer la température maximale. Pour des débits d'ordre de 0.1 L/min, un thermocouple de Tungstène-Rhénium/Tungstène-Rhénium (WeRe3-WeRe25) est placé à Th1 pour mesurer jusqu'à 2400°C (4350°F). Au point Th3 à la sortie du réacteur, un thermocouple de type B fabriqué en PtRh30-PtRh6 est placé pour mesurer jusqu'à 1600°C, voir la figure 5-3 . Pour mesurer la température à travers la fenêtre du réacteur (paroi exposée au rayonnement solaire), un pyromètre d'une plage allant de 400 à 3500°C est placé à distance et devant cette fenêtre.

1.3 Schéma cinétique

Le craquage est gouverné par la seule réaction chimique donnée par l'équation (5-1)



Mais pour pouvoir prendre en considération la non – homogénéité de la poudre de carbone, nous avons choisi trois cas donnés par les équations (5-3), (5-4) et (5-5)

Le taux constant d'avancement de la réaction chimique est calculé par l'application de la loi d'Arrhenius modifiée donnée par l'équation (5-2). En supposant que la réaction (1) est d'ordre 1, d'après [22] et [47], l'énergie d'activation est de l'ordre de 147 kJmol⁻¹ et le facteur pré-exponentiel est égal à 1E+6 s⁻¹, β_r : Facteur de température (-) et T_q température de la phase q.

$$k = A(T_q)^{\beta_r} \exp\left(-\frac{E}{RT_q}\right) \quad (5-2)$$

1.4 Nature de l'écoulement

L'écoulement est considéré turbulent pour des raisons géométriques malgré le faible nombre de Reynolds, de plus il est réactif. On a appliqué le modèle de turbulence k-ε à bas Reynolds.

2. Simulations et résultats

On a travaillé dans cette simulation avec trois mélanges multiphasiques, un mélange biphasique, un mélange triphasique et un autre mélange de 5 phases. On cite par la suite les réactions chimiques pour les trois mélanges et la nature de la poudre du carbone pour chaque cas.

2.1 Diamètres des particules de carbone

Pour choisir les diamètres des particules de la poudre du noir de carbone, on s'est basé sur les travaux expérimentaux de Flamant [22] et JK Dahl [24] où la poudre de carbone recueillie dans le filtre était amorphe et que le diamètre des particules était compris entre 20 et 100 nm pour le premier travail et dans l'intervalle de 20 à 40 nm pour le second travail (figure 5-4). Dès le moment de la formation de chaque particule de carbone, cette dernière joue le rôle de catalyseur du phénomène de craquage du méthane grâce à ses propriétés radiatives importantes [22]. Le choix de

plusieurs diamètres augmente considérablement le temps de calcul mais il approche plus de la réalité physique du rayonnement par ces particules lors de la fissuration. La simulation a montré que l'augmentation du nombre de diamètres donne de meilleurs résultats.

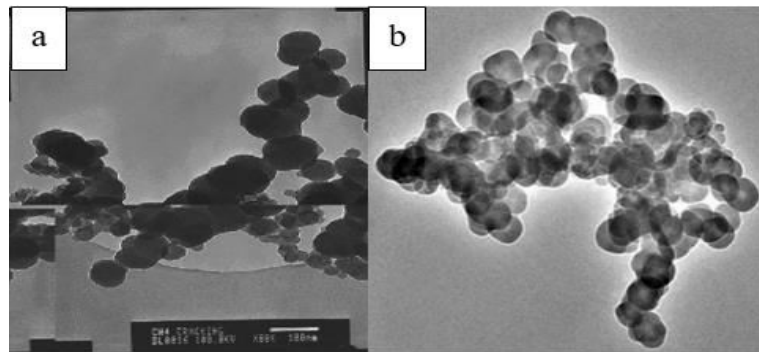


Figure 5-4: Dimensions de particules données par (a) [22] et (b) [24]

La figure 5-4 montre les particules du noir de carbone et leurs tailles obtenues par Flamant : (a) [22] et JK. Dahl : (b) [24], ces expériences prouvent que la taille des particules est comprise entre 20 et 100 nm pour [25] et entre 20 et 40 nm pour [24]. Nous avons pris quelques valeurs de l'intervalle 20–100 nm pour notre simulation, les valeurs choisies sont 20, 40, 50, 60 et 80 nm.

2. 2 Réactions chimiques des trois mélanges

2. 2. 1 Réaction chimique pour un mélange de deux phases (biphasique)

Pour une poudre de carbone homogène, la réaction chimique adoptée est la suivante :



Le carbone est considéré comme poudre solide homogène de diamètre $d = 50$ nm.

2. 2. 2 Réaction chimique pour un mélange de trois phases (triphase)

La réaction chimique adoptée est la suivante :



Pour ce cas, nous avons traité deux types de mélanges.

2. 2. 2. a Mélange à poudre micrométrique

La poudre du noir de carbone est micrométrique où :

C_1 : Représente la poudre du noir de carbone de l'ensemble des particules de diamètre $d_1 = 25 \mu m$

C_2 : Représente la poudre du noir de carbone de l'ensemble des particules de diamètre $d_2 = 52 \mu m$

2. 2. 2. b Mélange à poudre nanométrique

La poudre du noir de carbone est nanométrique où :

C_1 : Représente la poudre du noir de carbone de l'ensemble des particules de diamètre $d_1 = 20$ nm

C_2 : Représente la poudre du noir de carbone de l'ensemble des particules de diamètre $d_2 = 80$ nm

2. 2. 3 Réaction chimique pour un mélange de 5 phases



C_1 : Représente la poudre du noir de carbone formée par l'ensemble des particules de diamètre d_1

C_2 : Représente la poudre du noir de carbone formée par l'ensemble des particules de diamètre d_2

C_3 : Représente la poudre du noir de carbone formée par l'ensemble des particules de diamètre d_3

C_4 : Représente la poudre du noir de carbone formée par l'ensemble des particules de diamètre d_4

Dans ce cas de 5 phases, on a supposé que $d_1=20$ nm, $d_2=40$ nm, $d_3=60$ nm et $d_4=80$ nm

2. 3 Choix des débits

Dans une première simulation, on a opéré pour un débit utilisé dans le travail expérimental réalisé par Flamant [47] où $Q = 0.4$ L/min, le simple calcul nous donne une vitesse de 0.23578 m/s et en appliquant le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ à bas Reynolds. Dans un deuxième cas on a opéré avec une vitesse de 0.45 m/s c'est-à-dire un débit de 0.76 L/min en appliquant toujours le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ à bas Reynolds et les paramètres d'Arrhenius choisis sont $1E+6$ s⁻¹ pour le facteur pré-exponentiel et $147E+6$ J/kmol pour l'énergie d'activation [22, 47]

2. 4 Choix du profil de rayonnement solaire sur la paroi du réacteur

L'idée de désigner sur la paroi du réacteur des zones soumises à différents flux de rayonnement solaire a été appliquée par [79]. L'étude expérimentale de [80] et [47] montre des concentrations élevées: un rayonnement maximum de 19.5 MW/m² avec une moyenne de 15 MW/m² sur une surface circulaire de 1 cm de diamètre et selon [80], le flux maximum donné par un concentrateur de 2 m de diamètre atteint 16 MW/m², nous avons utilisé les valeurs moyennes du rayonnement produit par ces concentrateurs. Notre choix est ($16, 5$ et 1 MW/m²) pour le premier cas et ($5, 2$ et 1 MW/m²) pour le deuxième cas pour q_1, q_2 et q_3 respectivement. La figure 5-3 indique cette condition aux limites appliquées sur la paroi du réacteur chauffée par le concentrateur.

2. 5 Choix du maillage

La simulation transitoire est effectuée sur plusieurs maillages dont le nombre de mailles varie de 16659 à 168400 mailles en utilisant des pas de temps différents ($\Delta\tau = 0.005, 0.010, 0.020, 0.040, 0.050$ et 0.100 s). Nous avons réalisé la comparaison par deux manières distinctes, comparaison en fonction du pas de temps et comparaison en fonction du nombre de mailles. La comparaison est basée sur les fractions massiques des espèces des réactions chimiques simulées dans ce problème, la vitesse de sortie du gaz et la température de sortie. Pour cette comparaison, on a opéré avec une

vitesse d'injection de 0.45 m/s en utilisant les intervalles de temps précédents sur des différents maillages. Il s'est avéré qu'à partir de 94480 mailles ou cellules, les résultats n'ont pas changé et ils sont similaires à ceux donnés par un maillage de 63949 cellules même si nous varions le nombre de cellules ou si nous varions le pas de temps $\Delta\tau$, de plus, les résultats des calculs semblent et coïncident à peu près à ceux donnés par un pas de temps de 0.04 s. On montre ici par les figures 5-5 à 5-8 quelques exemples de cette comparaison.

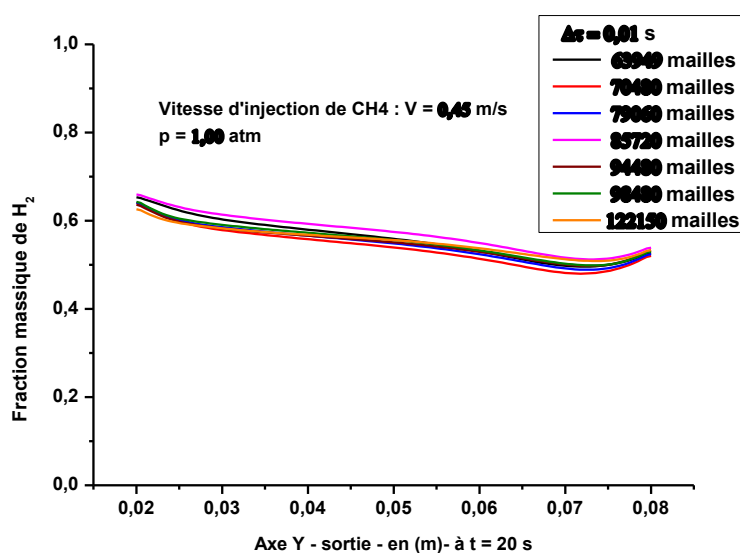


Figure 5-5 : Comparaison des fractions de H_2 pour différents maillages à $t = 20$ secondes

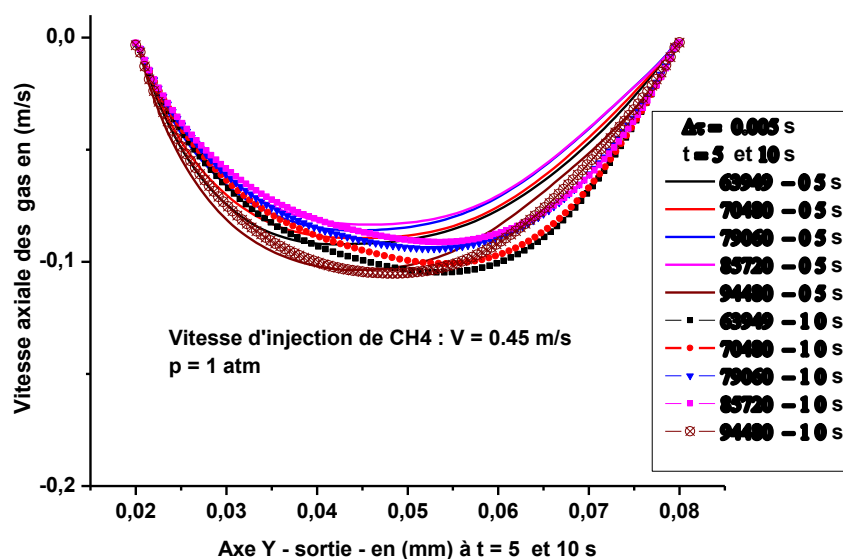


Figure 5-6 : Comparaison des vitesses de sortie pour plusieurs maillages à deux instants différents

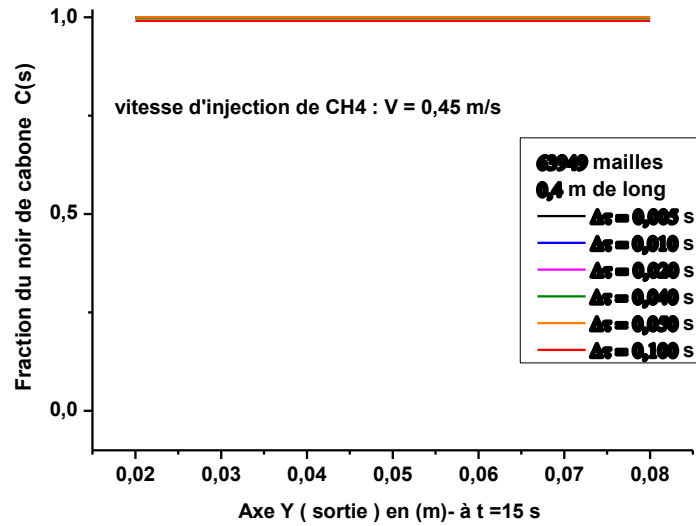


Figure 5–7 : Comparaison des fractions massiques du noir de carbone pour un maillage de 63949 mailles pour différents pas de temps.

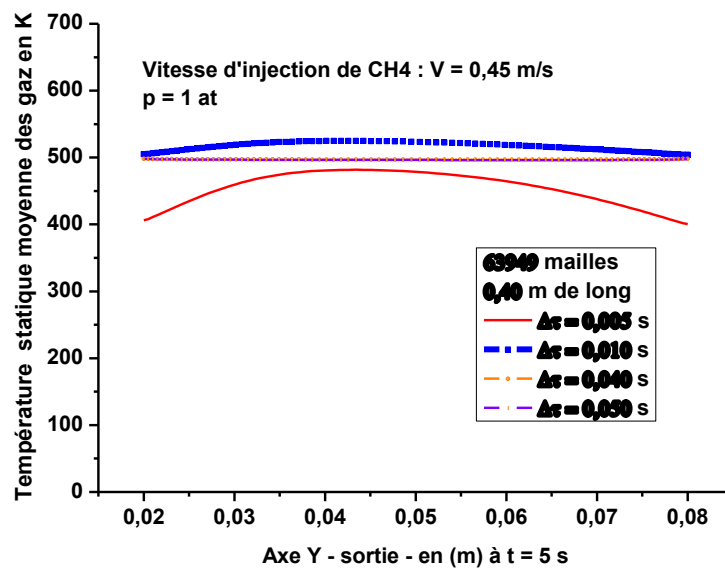


Figure 5–8 : Comparaison de la température de sortie pour un maillage de 63949 mailles pour différents pas de temps.

3. Cas étudiés

3.1 Mélange biphasique

3.1.1 Mélange biphasique avec un débit de 0.4 L/min

3.1.1.a Utilisation d'une concentration de 16000 soleils

Dans un premier cas on a commencé par le débit de 0.4 L/min [47] en supposant que le mélange est biphasique, la réaction chimique est celle donnée par (5–2). Les paramètres d'Arrhenius choisis sont $1E+6 \text{ s}^{-1}$ pour le facteur pré-exponentiel et 1476 J/kmol pour l'énergie d'activation [22, 47], la poudre du noir de carbone est supposée homogène de diamètre $d = 50 \text{ nm}$, le craquage supposé se déroulant sous la pression atmosphérique, le rayonnement solaire est montré par la figure 5–9 et sa valeur maximale est fixée à 16 MW/m^2 .

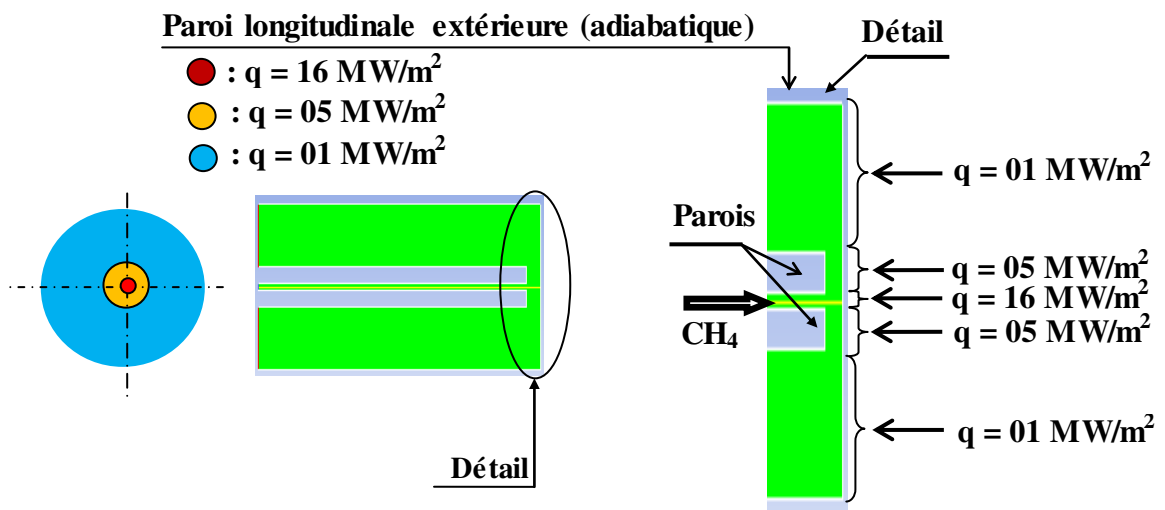


Figure 5–9 : Flux du rayonnement solaire incident sur la paroi du réacteur (paroi soumise au rayonnement solaire) sous une concentration solaire de 16000 soleils.

Transfert thermique et champs de températures

Le craquage dépend essentiellement de l'énergie fournie au réacteur et la température est le paramètre indicatif de cette chaleur disponible. On montre par la suite, les températures à travers le réacteur.

La figure 5–10 montre les profils de la température sur la paroi soumise au rayonnement solaire donnée par simulation. Pour la première seconde, la température (maximale) au point focal du réacteur atteint 3240 K et elle est comprise entre cette valeur et 2923 K sur un cercle de 3 mm de rayon ($q = 16 \text{ MW/m}^2$). Pour une première zone annulaire de $r = 3$ à $r = 20 \text{ mm}$ ($q = 5 \text{ MW/m}^2$), la température est comprise entre 2923 et 2281 K, l'intervalle de la température est de 2281 à 1567 K

pour la deuxième zone annulaire avec $r = 20$ à $r = 80$ mm ($q = 1$ MW/m²). La température augmente avec le temps et à $t = 27$ secondes, les trois intervalles précédents sont de 3251 à 2947 K, de 2947 à 2339 K et de 2339–1678 K pour les trois zones respectivement. Avec ces températures, la paroi chauffée transmet son énergie par rayonnement et par convection au mélange et au milieu de la réaction chimique.

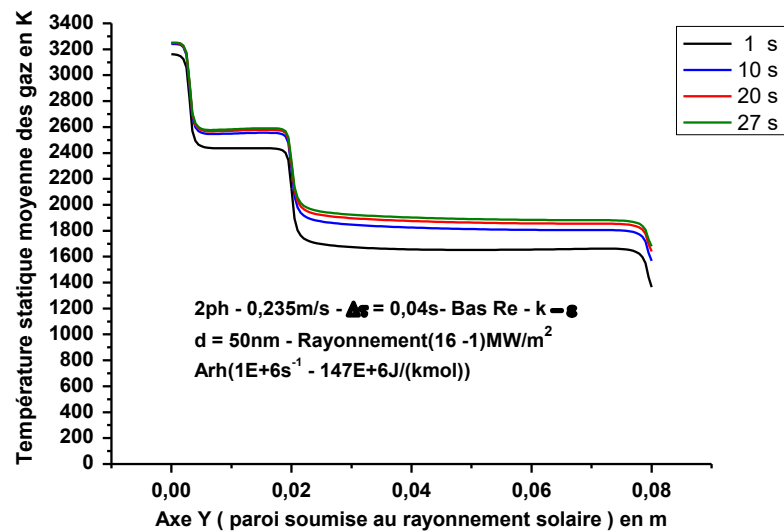


Figure 5–10 : Profils de la température statique de la phase gazeuse obtenus par simulation à $t = 1, 10, 20,$ et 27 secondes le long du réacteur pour un mélange de 2 phases ($d = 50$ nm)

La zone principale de craquage est située entre la paroi transversale (plan focal) du réacteur comme la montre la figure 5–11 et la paroi latérale interne (entre $x = 0.385$ m et $x = 0.4$ m). On doit vérifier le transfert thermique et en particulier le rayonnement incident à travers le mélange et les valeurs des températures dans cette zone car la dissociation thermique complète du méthane exige une température de 1200°C.

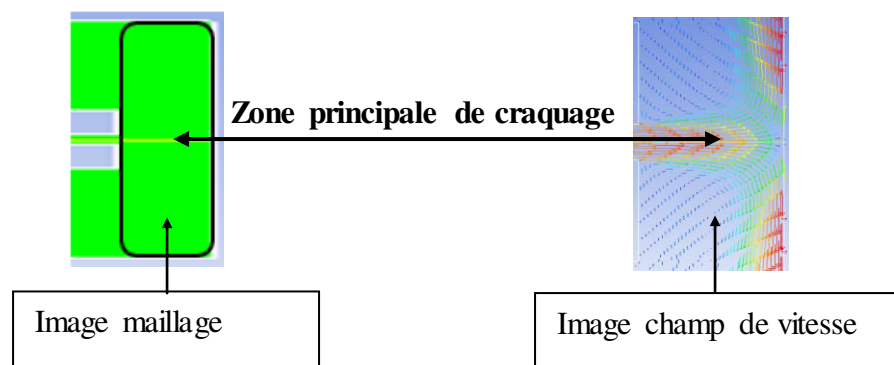


Figure 5–11 : Zone principale de craquage

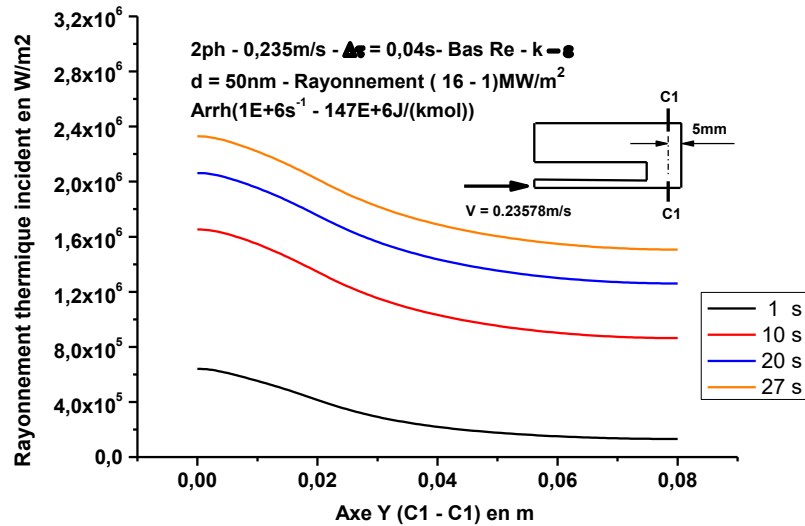


Figure 5–12 : Profils du rayonnement incident pour un mélange de 2 phases ($d = 50 \text{ nm}$) avec un débit de 0.4 L/min

La figure 5– 12 montre le flux thermique par rayonnement à travers le mélange qui passe par une section prise à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur solaire. À $t = 1$ seconde, le flux du rayonnement thermique transmis est compris entre 0.13 à $0.64 \text{ E}+6 \text{ W/m}^2$. Cette chaleur rayonnée par la paroi elle-même sous forme d'ondes électromagnétiques dans le vide car le CH_4 n'arrive pas encore à ce point du réacteur et ce parcours nécessite environ deux secondes pour y arriver. Dès l'arrivée du CH_4 au voisinage de la paroi chauffée par le concentrateur, la chaleur rayonnée s'intensifie par la diffusion et par rayonnement par les espèces chimiques constituant le mélange et à $t = 27$ secondes, le flux rayonné varie de 1.6 à 2.26 W/m^2 . Le rayonnement thermique a un effet principal sur la température à travers le réacteur.

La figure 5–13 montre les profils de la température à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement du concentrateur (coupe C1–C1). Dès la deuxième seconde du fonctionnement du réacteur correspondant à l'arrivée de CH_4 à la zone de craquage, le transfert thermique s'intensifie par l'écoulement et par le rayonnement des espèces chimiques qui constituent le mélange, ce qui augmente énormément la température. On remarque sur la figure 5–13 que la température à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur dépasse 1200°C dans la majorité du réacteur à partir de la dixième seconde et permet ainsi le craquage du méthane.

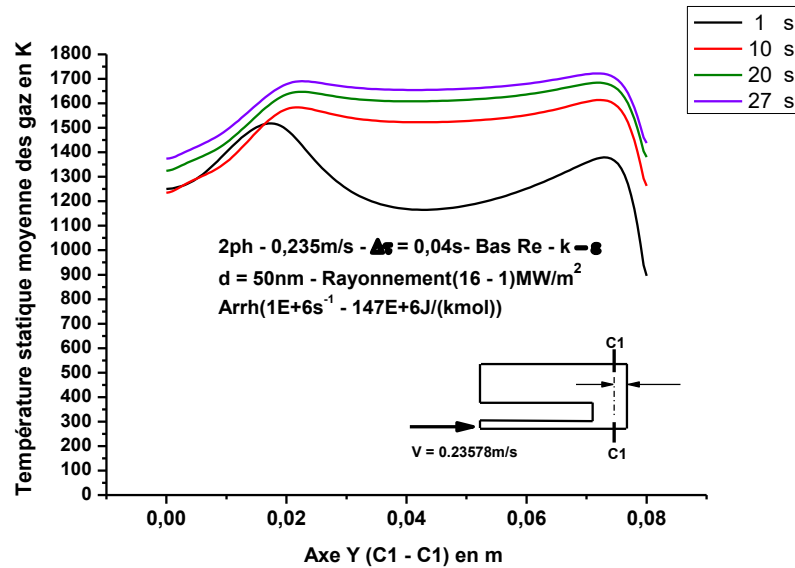


Figure 5–13 : Température statique moyenne à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1–C1) pour un mélange de 2 phases et une poudre homogène ($d = 50 \text{ nm}$) avec un débit de 0.4 L/min et un rayonnement maximal de 16 MW/m^2

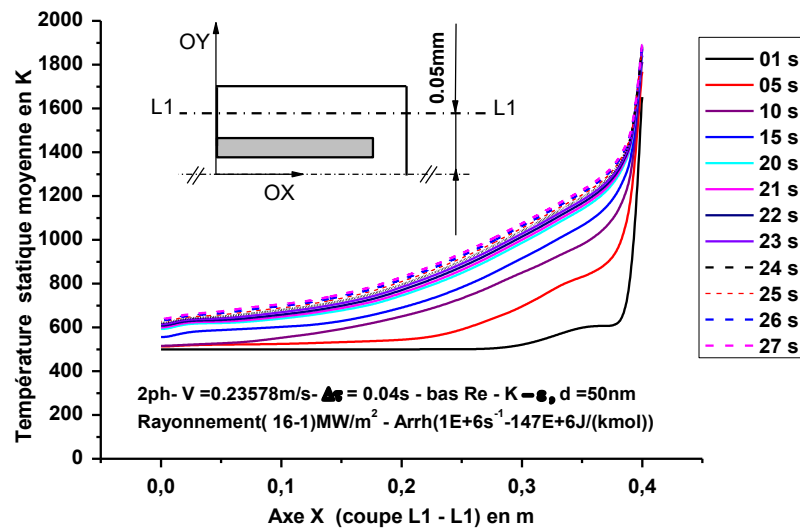


Figure 5–14 : Profils de la température statique obtenus par simulation entre 1 et 27 secondes le long du réacteur pour un mélange de 2 phases ($d = 50 \text{ nm}$)

Les températures statiques moyennes des gaz et des particules le long du réacteur et au milieu de la zone annulaire, sont données par la figure 5–14. Dès la dixième seconde, la température atteint 1812 K au voisinage de la paroi chauffée selon la coupe L1–L1 et dépasse 1513 K à 5 mm de cette paroi sur la même ligne. À $t = 20$ secondes, la température augmente à 1200°C à 8 mm de la paroi chauffée par le concentrateur. À $t = 27$ secondes, la température donnée par le calcul atteint 1200°C à 10.5 mm de la même paroi citée plus haut. L'augmentation de la température est due

principalement au rayonnement des différentes espèces chimiques à travers le mélange et au transport par convection et par diffusion.

Fractions massiques produites

La figure 5–15 représente la fraction de l’hydrogène à travers le réacteur à 5 secondes du début du craquage, on voit que le méthane est quasiment converti en hydrogène avec un taux de 99 %. Les premières quantités de méthane sont craquées car la chaleur disponible est très importante malgré la forte consommation par absorption de la réaction chimique. Puis on aura une accumulation du méthane avec le temps et à $t = 16$ secondes, le taux de craquage baisse et atteint la valeur minimale (90%). Après la 16^{ième} seconde, le taux de craquage augmente à nouveau et s’achève par un taux de 92.7% par les effets convectif et diffusif et par rayonnement à travers le mélange. La figure 5–16 montre les profils des fractions massiques de H_2 à la sortie du réacteur et le tableau 5–1 montre les détails de ce processus où il regroupe les fractions de l’hydrogène obtenu par simulation en appliquant sur la paroi latérale du réacteur un rayonnement maximal de 16 MW/m^2 comme le montre la figure 5–15 sachant qu’on s’est basé sur les travaux [22, 47 et 80] pour choisir des valeurs comprises entre 16 et 1 MW/m^2 .

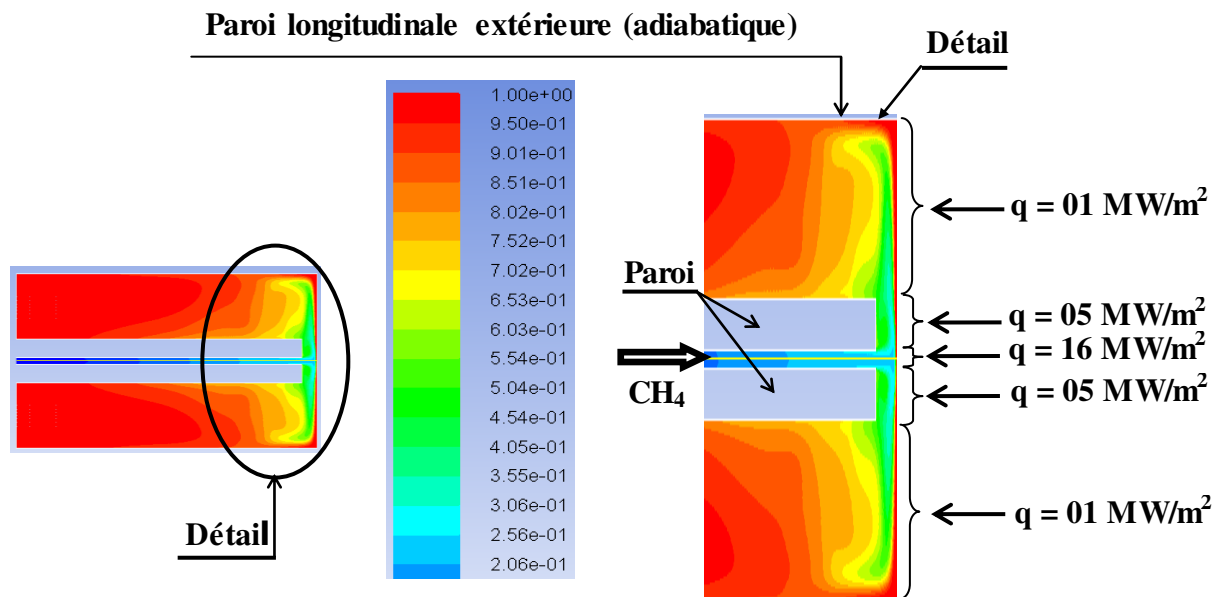


Figure 5–15 : Contours de H_2 dans la zone principale de craquage pour un mélange biphasique,

Tableau 5–1: Fraction de H₂ entre la 4^{ème} et la 27^{ème} seconde à la sortie du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)

t (s)	Fr de H ₂	t (s)	Fr de H ₂	t (s)	Fr de H ₂
4	0.99358989	12	0.91048795	20	0.90799227
5	0.98986295	13	0.90584034	21	0.91100136
6	0.97666023	14	0.90250364	22	0.91407602
7	0.96304818	15	0.90082000	23	0.91651239
8	0.95060989	16	0.90039580	24	0.91877511
9	0.93956432	17	0.90118250	25	0.9214575
10	0.92897375	18	0.90294670	26	0.92427511
11	0.91810557	19	0.90528852	27	0.92692068

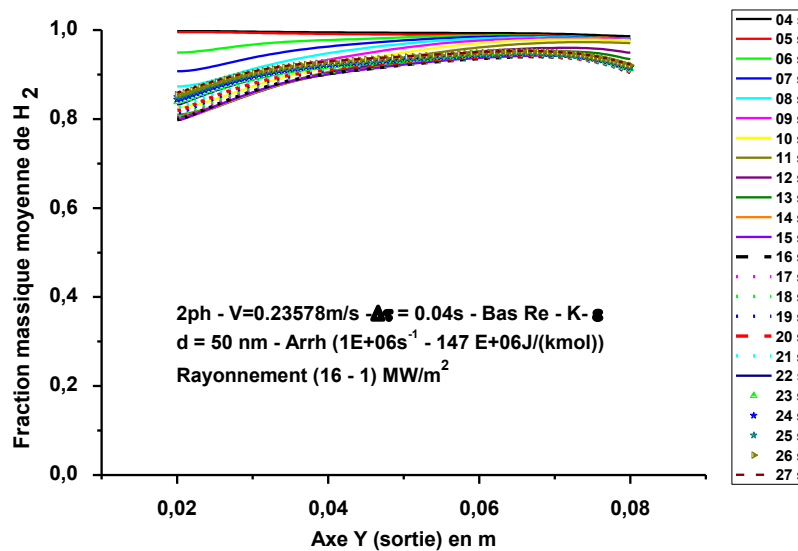


Figure 5–16: Profils de la fraction de H₂ obtenu par simulation entre 4 et 27 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)

3. 1. 1. b Utilisation d'une concentration de 5000 soleils

Dans ce deuxième cas on a opéré aussi par un débit de 0.4 L/min [47] et en supposant toujours que le mélange est biphasique, la réaction chimique est donnée par (5–1). Les paramètres d'Arrhenius choisis sont 1E+6 s⁻¹ pour le facteur pré-exponentiel et 147E+ 6 J/kmol pour l'énergie d'activation [22, 47], le craquage supposé se déroulant sous la pression atmosphérique, la poudre du noir de carbone est supposée homogène de diamètre, d= 50nm et la valeur maximale du flux du rayonnement solaire est fixée à 5 MW/m². Pour plus de détails, voir figure 5–17

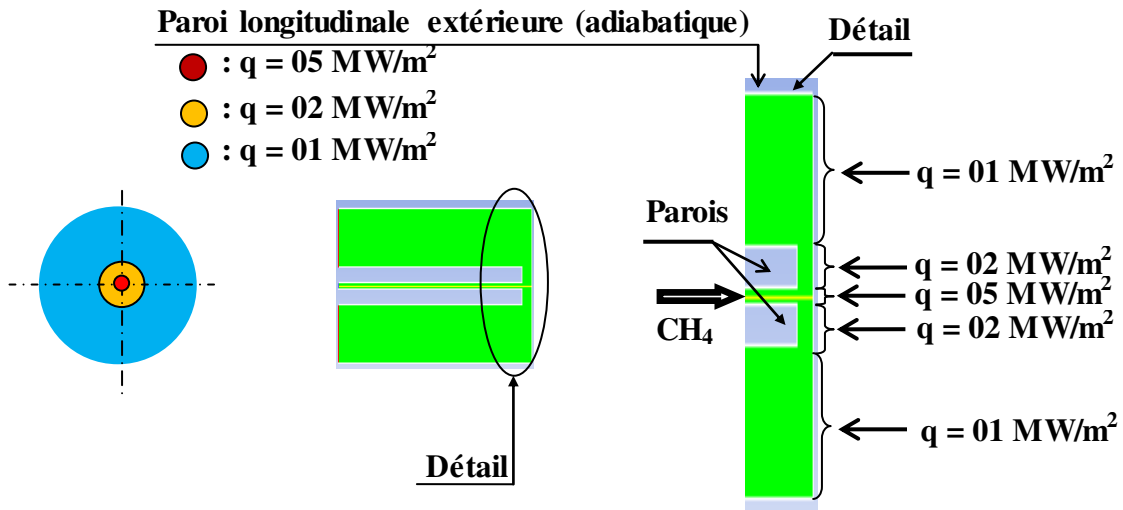


Figure 5–17 : Flux du rayonnement solaire incident sur la paroi du réacteur (paroi soumise au rayonnement solaire) sous une concentration solaire de 5000 soleils

Transfert thermique et champs de températures

La figure 5–18 indique les profils de la température sur la paroi soumise au rayonnement solaire donnée par simulation. Pour la première seconde, la température au centre de la paroi latérale chauffée (point focal) atteint 2366 K et elle est comprise entre cette valeur et 2156 K sur un cercle de 3 mm de rayon (où $q = 5 \text{ MW/m}^2$). Pour une première zone annulaire de $r = 3$ à $r = 20$ mm ($q = 2 \text{ MW/m}^2$), la température est comprise entre 2156 et 1819 K, l'intervalle de la température est de 1819 à 1361 K sur la deuxième zone annulaire avec $r = 20$ à $r = 80$ mm ($q = 1 \text{ MW/m}^2$). La température augmente avec le temps et à $t = 50$ secondes, les trois intervalles précédents sont de 2480 à 2300 K pour le cercle focal de 3 mm de rayon, de 2300 à 1992 K sur la zone annulaire et de 1992 à 1606 K pour le reste de la paroi soumise au rayonnement solaire. Au moment de la stabilisation de la conversion du méthane correspondant à $t = 90$ secondes, les trois intervalles de la température sur la paroi soumise au flux solaire sont de 2500 à 2333 K, de 2333 à 2045 K et de 2045 à 1694 K pour les trois zones précédentes respectivement. Ces hautes températures permettent le transfert d'une importante énergie par rayonnement, par convection et par diffusion à travers le réacteur où se déroule la réaction chimique.

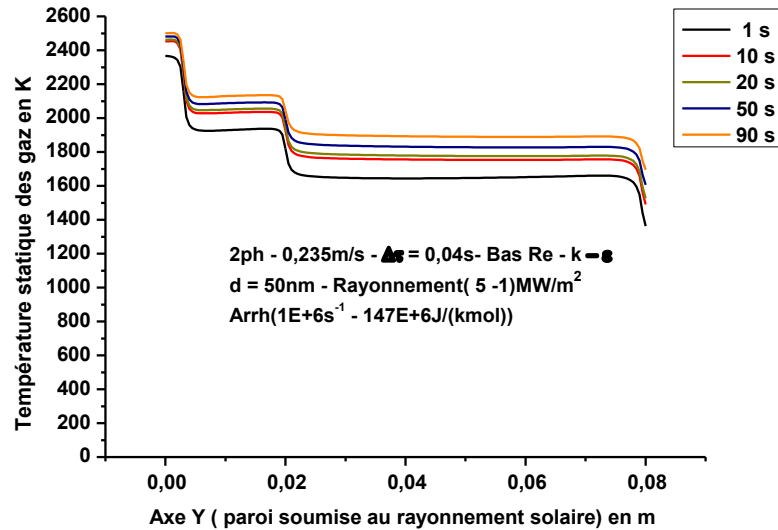


Figure 5–18 : Températures statiques moyenne des gaz à t=1, 10, 20, 50 et 90 secondes sur la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)

Au démarrage de l'injection du CH₄ dans le réacteur et au temps t = 1 seconde, la paroi chauffée rayonne vers le milieu de la réaction chimique à travers un vide par ondes électromagnétiques car le gaz avec une vitesse de 0.23578 m/s n'atteint pas un voisinage situé à 5 mm de cette paroi chauffée et par conséquent le flux du rayonnement thermique atteint une valeur de 1.92E+6 W/m² au centre de la section définie par C1– C1 et la valeur de 0.94E+6 W/m² sur un point périphérique de cette même section illustrée par la figure 5–19. Le flux du rayonnement thermique atteint 1.8E+6 W/m² et 1.525E+6 W/m² pour les mêmes points respectivement au temps t = 90 secondes. Cette différence entre les deux instants revient au rayonnement des espèces chimiques, au transport par convection et par diffusion à travers le mélange. Ce transfert de chaleur par rayonnement augmente la température au cours du temps comme il est prouvé par la figure 5–20.

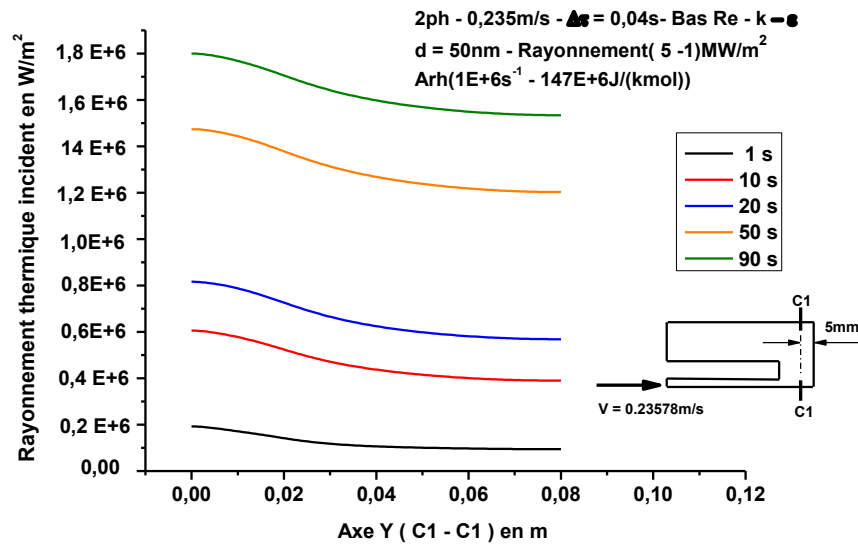


Figure 5–19 : Rayonnement thermique incident à travers le mélange à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1–C1) pour un mélange de 2 phases et une poudre homogène (d = 50 nm)

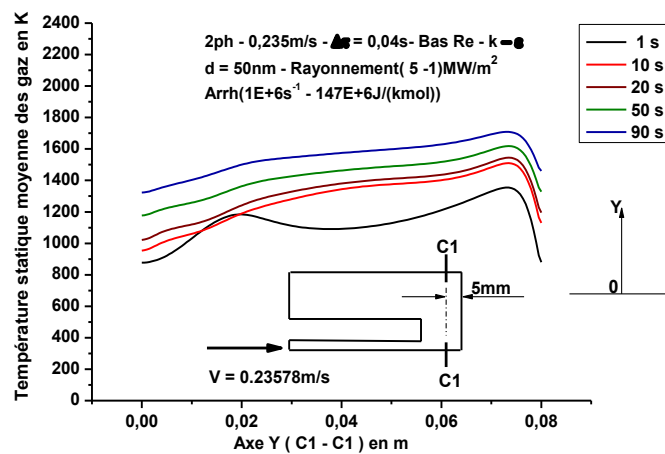


Figure 5–20 : Température statique moyenne à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1–C1) pour un mélange de 2 phases et une poudre homogène (d = 50 nm)

La figure 5–20 montre les profils de la température sur une section prise à 5 mm de la paroi chauffée (C1–C1). À $t = 1$ seconde, la température maximale enregistrée est 1354 K, à $t = 50$ secondes, la température maximale est 1618 K, soit 1345°C. La température maximale a atteint 1708 K après 90 secondes de fonctionnement du réacteur. Les températures dans cette zone principale de craquage sont capables de dissocier la molécule de méthane malgré que le flux du rayonnement de la concentration de 5000 soleils n’atteigne pas les mêmes valeurs données par celle de 16000 soleils et par conséquent les températures au voisinage de la paroi chauffée par 5000 soleils ne sont pas élevées comme celles données par la concentration de 16000 soleils.

Selon la figure 5 – 21, la température de la paroi chauffée atteint 1829 K et une valeur de 1491 K au voisinage de la paroi chauffée (à 5 mm de cette paroi) sur la ligne (L1–L1) après 50 secondes de fonctionnement du réacteur. Ces valeurs deviennent 1889 et 1600 K aux mêmes points respectivement. La température atteint 1479 K à 8.5 mm de la paroi extérieure soumise au rayonnement solaire. Le phénomène de transfert par rayonnement, par convection et par diffusion augmente considérablement la température le long du réacteur. À la sortie du réacteur, la température varie de 504 à 848 K quand le temps varie de 5 à 90 secondes.

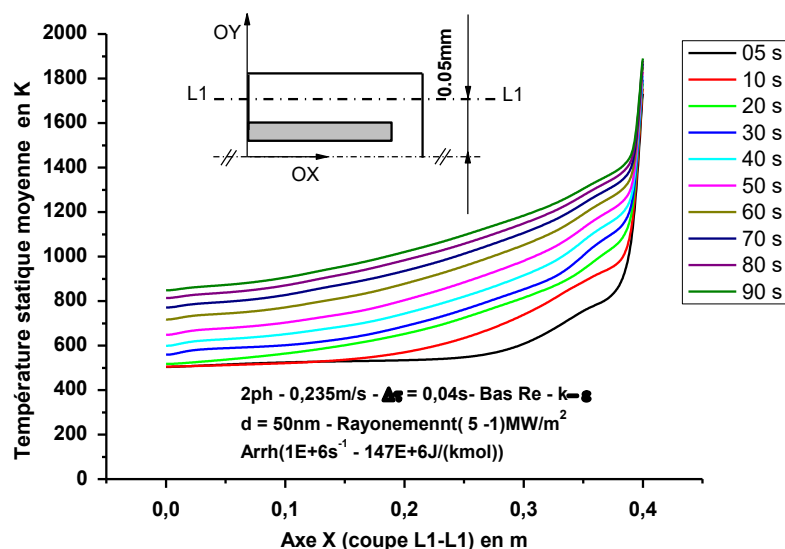


Figure 5–21 : Profils de la température statique de la phase gazeuse obtenus par simulation entre $t = 5$ et 90 secondes le long du réacteur pour un mélange de 2 phases ($d = 50$ nm)

Fractions massiques produites

Le tableau 5–2 et la figure 5–22 montrent le taux de conversion et les fractions d'hydrogène obtenues entre la 5^{ème} et la 90^{ème} seconde. D'après la même figure et le même tableau un minimum de conversion est obtenu après 40 secondes. Ce minimum est dû à l'accumulation du CH₄ puis sous le transfert de chaleur par rayonnement, par convection et par diffusion ; le taux de conversion s'accroît. On voit que malgré l'importante durée du temps (90 s), la conversion atteint seulement 81.2%. Cela est dû à la concentration du rayonnement solaire limité par 5 MW/m².

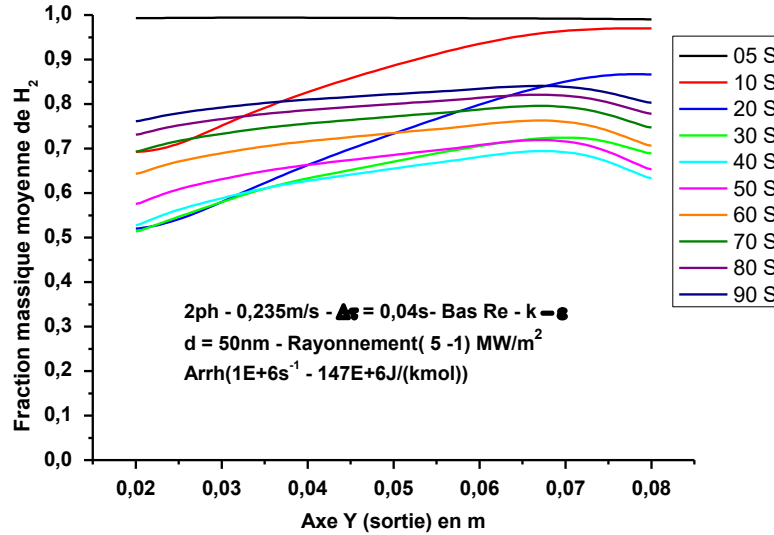


Figure 5–22 : Profils de la fraction de H₂ obtenues par simulation entre t = 5 et 90 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)

Tableau 5–2 : Fractions d’hydrogène entre t = 5 et 90 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)

Temps (s)	Fraction(H ₂)	Taux de conversion	Temps (s)	Fraction(H ₂)	Taux de conversion
5	0.99284625	99.20%	50	0.6678533	66.80%
10	0.86211625	86.20%	60	0.72001568	72.00%
20	0.71746102	71.70%	70	0.75910591	75.90%
30	0.65004364	65.00%	80	0.78884591	78.90%
40	0.63529023	63.50%	90	0.81219852	81.20%

3. 1. 1. c Comparaison des résultats des deux concentrations solaires

Selon la figure 5–23, les températures des gaz et des particules à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire sont suffisantes pour craquer la molécule du méthane car elles dépassent la valeur de 1200°C exigée par la thermodynamique pour le phénomène de la dissociation du CH₄. Par la figure 5–24 on représente une comparaison entre les taux de conversion du CH₄ pour deux concentrations solaires différentes. La courbe donnée en trait continu donne la fraction de l’hydrogène produit après une durée de 27 s en appliquant une concentration solaire comprise entre

16 e 1 MW/m² tandis que la courbe en trait discontinu donne la fraction de l'hydrogène après 80 s sous une concentration comprise entre 5 et 1 MW/m² en gardant les mêmes conditions opératoires sauf la concentration du rayonnement solaire. La différence du taux de conversion est due à la quantité d'énergie injectée pour chaque cas.

La figure 5–24 montre que le taux de craquage dépend du rayonnement solaire et de la concentration du concentrateur quel que soit le temps mis pour le craquage pour cette valeur du débit de 0.4 L/min. La figure montre que le taux de craquage dépasse 90% avec une concentration de 16000 soleils après un temps de 27 secondes et ce taux n'atteint pas à 85% après un temps de 90 secondes avec une concentration de 5000 soleils. La réaction du craquage est hautement endothermique et la fissuration de la molécule de CH₄ nécessite beaucoup d'énergie

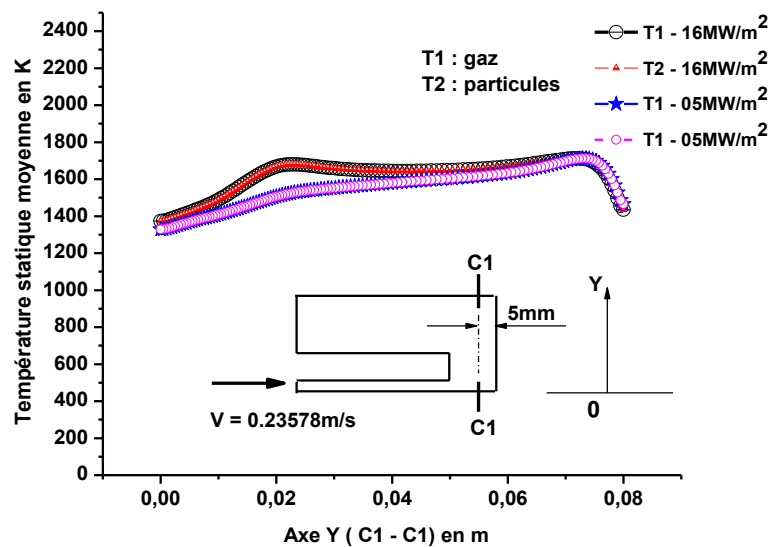


Figure 5–23 : Comparaison des profils de la température statique à 5 mm de la paroi chauffée pour un mélange de 2 phases (d = 50 nm)

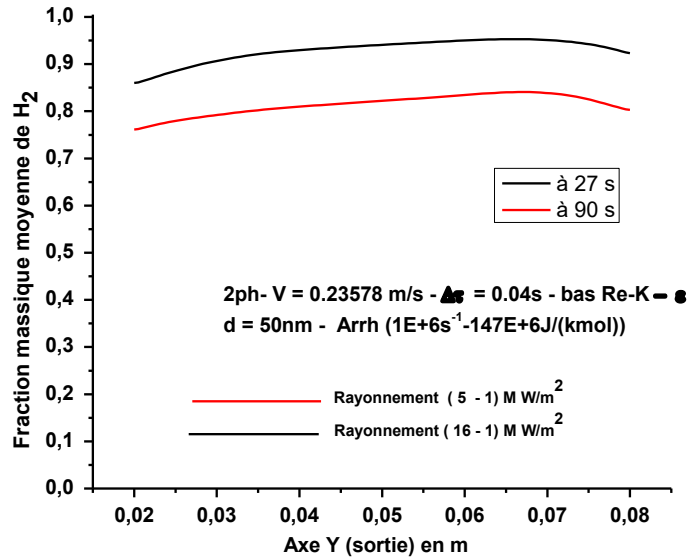


Figure 5–24 : Comparaison des profils de la fraction de l’hydrogène à la sortie du réacteur pour un mélange de 2 phases ($d = 50$ nm)

3. 2 Mélange triphasique

Dans ce cas on a opéré par le même débit de 0.4 L/min [47] et en supposant que le mélange est triphasique, la réaction chimique est donnée par la réaction (5–3), les paramètres d’Arrhenius choisis sont $1E+6 s^{-1}$ pour le facteur pré-exponentiel, et $147E+6 J/kmol$ pour l’énergie d’activation [22, 47], le craquage supposé se déroulant sous la pression atmosphérique.

3. 2. 1 Poudre à particules micrométriques

La poudre de particules micrométriques a été obtenue par des travaux expérimentaux comme [21]. Dans certains cas, des particules du charbon ont été ajoutées pour favoriser le transfert et l’échange thermique par l’augmentation de la diffusion du rayonnement entre les particules du mélange afin d’augmenter le taux de conversion du CH_4 [21]. Pour tenir cette possibilité en compte, on a supposé que la poudre du carbone soit de deux diamètres différents $d_1 = 52 \mu m$ et $d_2 = 25 \mu m$, cette poudre représente les deux phases secondaires, alors la deuxième et la troisième phase sont les deux ensembles des particules de diamètres d_1 et d_2 tandis que la phase principale est la phase des deux gaz CH_4 et H_2 .

3. 2. 1. a Utilisation d'une concentration de 16000 soleils

Dans ce cas on a choisi une poudre à particules micrométriques avec les mêmes paramètres d'Arrhenius : $1E+6 \text{ s}^{-1}$ pour le facteur pré-exponentiel et $147E+6 \text{ J/kmol}$ pour l'énergie d'activation. Les particules micrométriques ont été détectées par [21] en compte de l'addition des particules du charbon pour favoriser et intensifier l'échange thermique au sein du mélange sans participer dans la réaction chimique. Ces particules ajoutées jouent le rôle d'un catalyseur.

Transfert thermique et champs de températures

Le choix de la concentration du rayonnement solaire dans un premier cas comme le montre l'exemple de la figure 5–25 où les valeurs des intensités du rayonnement solaire concentré sont comprises entre 16 et 1 MW/m^2 . La même figure montre le rayonnement incident à travers le mélange le long du réacteur. On remarque un flux par rayonnement important au voisinage de la paroi chauffée par le concentrateur puis une forte diminution à cause de l'absorption par la réaction de craquage.

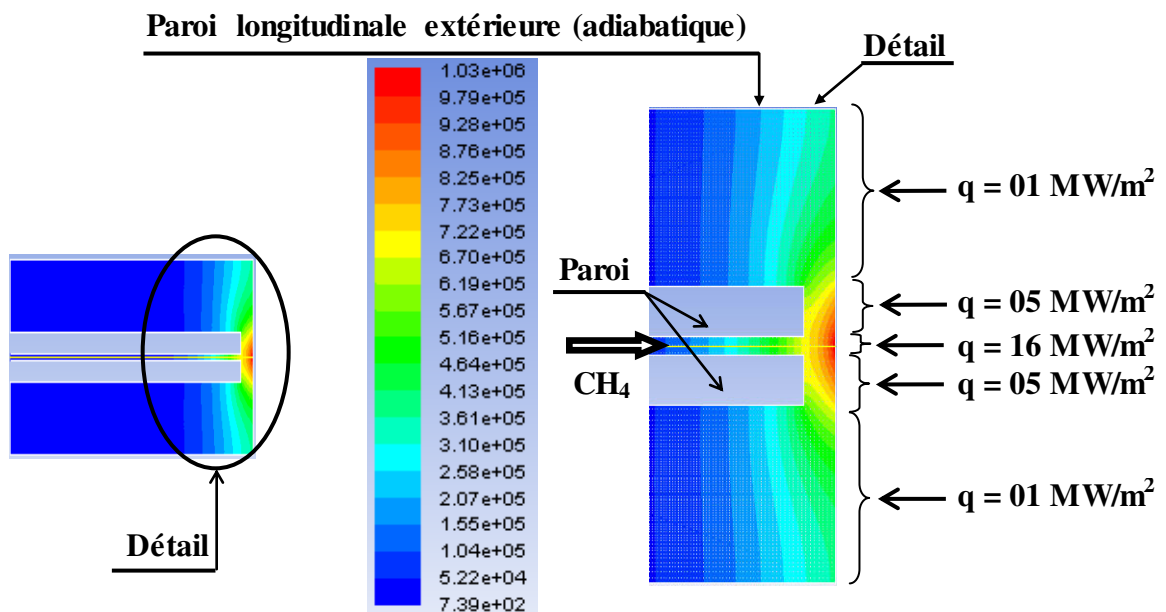


Figure 5–25 : Contours de la radiation incidente pour un mélange triphasique micrométrique ($d_1 = 52 \mu\text{m}$ et $d_2 = 25 \mu\text{m}$) à $t = 10 \text{ s}$

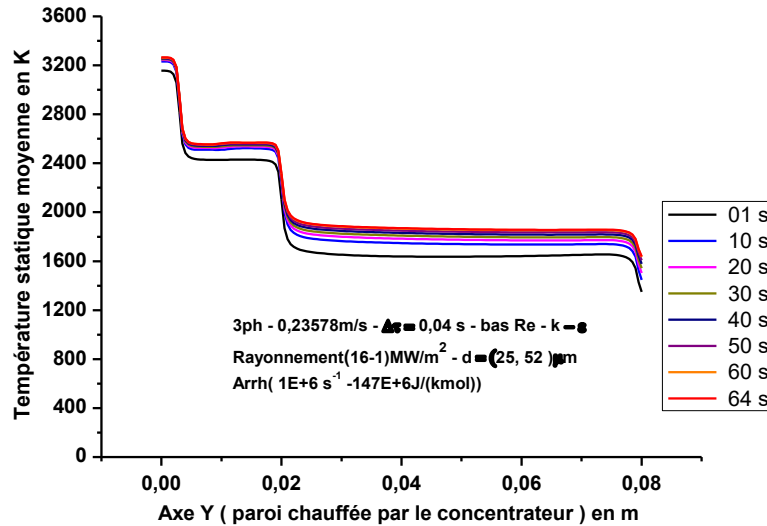


Figure 5–26 : Température statique moyenne de la paroi chauffée par le concentrateur à t = 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 64 secondes pour un mélange de 3 phases (d = 25, 52 μ m)

La figure 5–26 indique la variation de la température sur la paroi chauffée par le concentrateur au cours du temps. La température varie de 3156 K à 2812 K sur le cercle focal (de r = 0 à r = 3 mm), de 2812 K à 2107 K sur la première zone annulaire (de r = 3 à r = 20 mm) et de 2107 K à 1349 K durant la première seconde du temps. La courbe indique des valeurs de 3264 à 2944 K, de 2944 à 2315 K et de 2315 à 1638 K pour les trois zones précédentes respectivement après un temps de 64 secondes.

La figure 5–27, montre qu'à l'instant t = 1 seconde et avant l'arrivée du CH₄ à la zone de craquage, la paroi est chauffée par le concentrateur. À cet instant le flux thermique du rayonnement atteint une valeur moyenne de 1.44 E+5 W/m² avec un pic de 3.38E+5 W/m² au centre de la paroi (r = 0) soumise au rayonnement du concentrateur. À t = 64 secondes ces valeurs deviennent 1.67E+6 W/m² comme flux moyen et 2.01E+6 W/m² au centre de la paroi par effet du rayonnement par les espèces chimiques constituantes le mélange et par effet du transport thermique. Le transfert thermique joue un rôle fondamental sur les valeurs de la température le long du réacteur et en particulier dans la zone de craquage, à 5 mm de la paroi chauffée par le réacteur. On a enregistré de valeurs dépassant 1200°C pour un rayon de 0.064 à 0.078 mm à t = 40 seconde. À t = 60 secondes la température dépasse 1200°C sur un intervalle de r = 0.045 à r = 0.0789 mm. Cette variation de la température montre qu'il faut plus de temps pour que les mêmes températures s'étalent sur tout le réacteur. Il semble que les particules micrométriques ont un effet négatif sur le transport convectif car elles exigent une importante force de la traînée et on aura besoin

probablement à un flux gazeux supplémentaire comme l'argon par exemple mais nous avons choisi de travailler sans catalyseur.

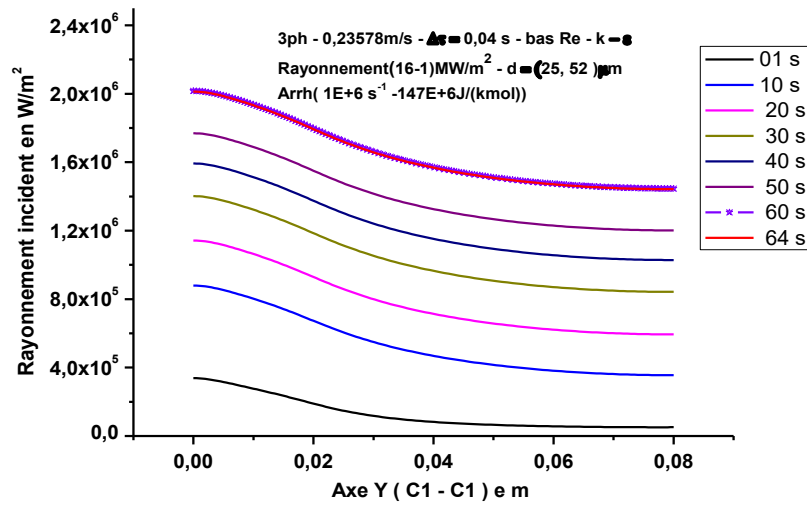


Figure 5-27 : Profils du rayonnement incident à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange triphasique ($d_1=50 \mu\text{m}$ et $d_2=25 \mu\text{m}$)

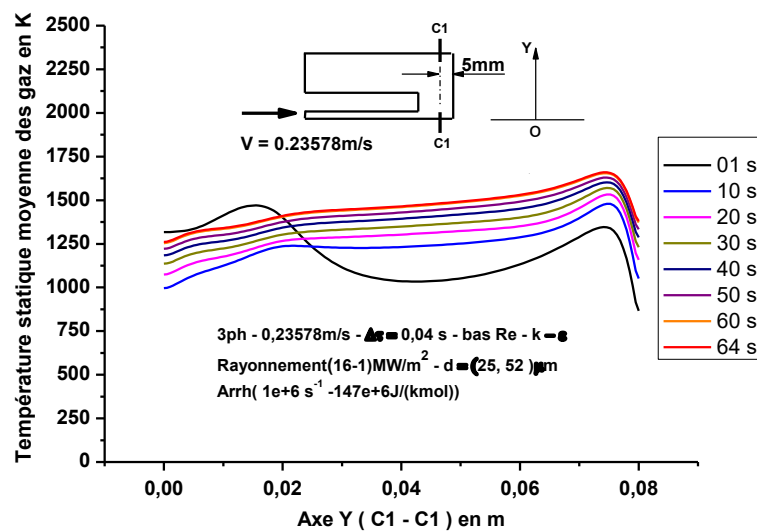


Figure 5-28 : Température statique moyenne des gaz à $t = 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ et 64 secondes à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 3 phases ($d = 25, 52 \mu\text{m}$)

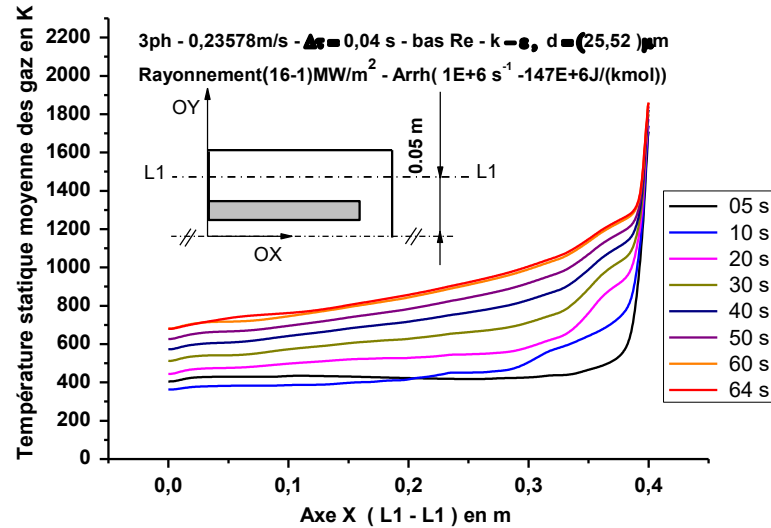


Figure 5–29 : Profils de la température statique de la phase entre $t = 5$ et 64 secondes le long du réacteur pour un mélange de 3 phases ($d = 25,52 \mu\text{m}$)

Selon la figure 5–29, la température le long du réacteur décroît rapidement en s'éloignant de la paroi chauffée par le concentrateur et elle est efficace que sur une profondeur de 5 mm à partir du centre focale la paroi chauffée vers la sortie du réacteur. Cela est du toujours à l'effet négatif de la poudre micrométrique sur le transport de la chaleur et par conséquent on remarque une énergie importante dégagée à l'extérieur du réacteur à travers sa sortie par manque d'absorption.

Fraction massique produites

La figure 5–30 montre les contours de la fraction de l'hydrogène obtenu par la simulation en utilisant un pas de temps de 0.04 s dans la zone principale du craquage à $t = 10$ secondes. La figure indique une forte accumulation du CH_4 non craqué par la présence d'une fraction moins importante dans la zone de craquage.

Le tableau 5–3 et la figure 5–31 montrent les fractions de l'hydrogène obtenues en choisissant la valeur $1\text{E}+6 \text{ s}^{-1}$ pour le facteur exponentiel et $147\text{E}+6 \text{ J/kmol}$ pour l'énergie d'activation. Pour un débit à échelle expérimentale, on obtient un taux de conversion dépassant 74% après un temps de 64 secondes et la conversion commence à se stabiliser aux alentours de cette valeur. Le taux de conversion obtenu n'est pas très élevé car les températures indiquées plus haut (section A–1) ne sont pas très efficaces pour avoir une fissuration importante du méthane dans l'existence d'une poudre micrométrique exigeant un catalyseur permettant un bon transport de chaleur.

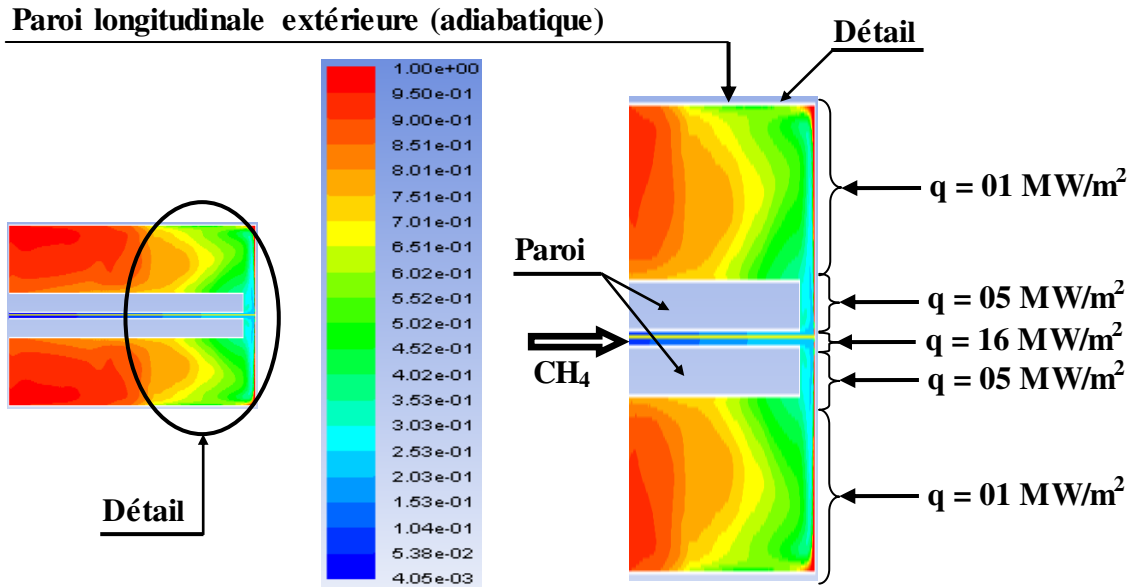


Figure 5–30 : Contours de H₂ dans la zone principale du craquage pour un mélange triphasique

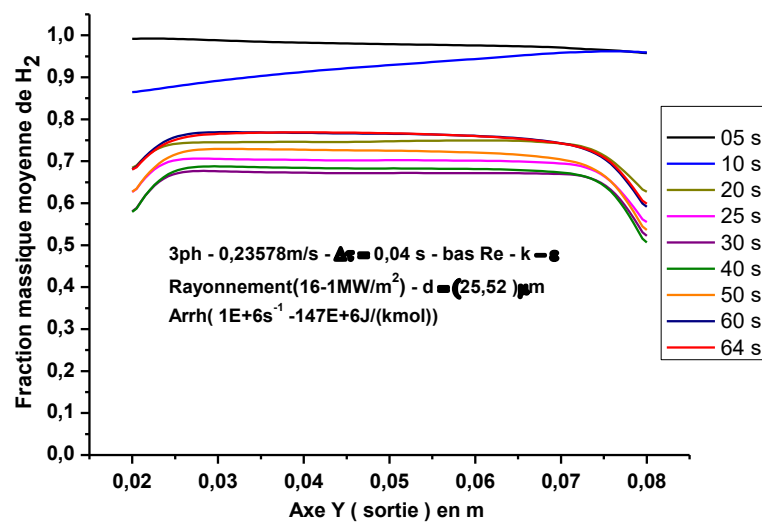


Figure 5–31 : Profils de la fraction entre 05 et 64 seconde à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = (20, 52 μ m))

Tableau 5–3 : Fractions de H₂ entre 5 et 64 secondes pour un mélange triphasique

V = 0.23578 m/s (débit de 0.4 L/min)

Temps (s)	05	10	20	30
Fr de H ₂	0.9786	0.9241	0.7332	0.6569
Temps (s)	40	50	60	64
Fr de H ₂	0.6630	0.7009	0.7424	0.7420

3. 2. 1. b – Utilisation d’une concentration de 5000 soleils

On a opéré aussi avec les paramètres d’Arrhenius suivants : $1E+6 \text{ s}^{-1}$ pour le facteur exponentiel et $147E+6 \text{ J/kmol}$ pour l’énergie d’activation avec une concentration solaire de 5000 soleils,

Transfert thermique et champs de températures

Selon la figure 5–32 à $t = 1$ seconde, la température varie de 2375 à 2183 K sur le cercle focal (de $r = 0$ à $r = 3 \text{ mm}$) de la paroi chauffée par le concentrateur. Au même instant pour $r = 3$ à $r = 20 \text{ mm}$, ces températures deviennent respectivement 2183 K et 1846. Pour la troisième zone annulaire (de $r = 20$ à $r = 80 \text{ mm}$), les températures correspondantes sont 1846 et 1368 K. Au cours du temps, la température augment sur la même paroi et à $t = 65$ secondes, on a trouvé des valeurs de 2479 à 2291 K pour le cercle focal (de $r = 0$ à $r = 3 \text{ mm}$) de la paroi, des valeurs de 2291 à 1974 K pour la deuxième zone annulaire (de $r = 3$ à $r = 20 \text{ mm}$) et des valeurs de 1974 K à 1559 K pour la troisième zone annulaire (de $r = 20$ à $r = 80 \text{ mm}$).

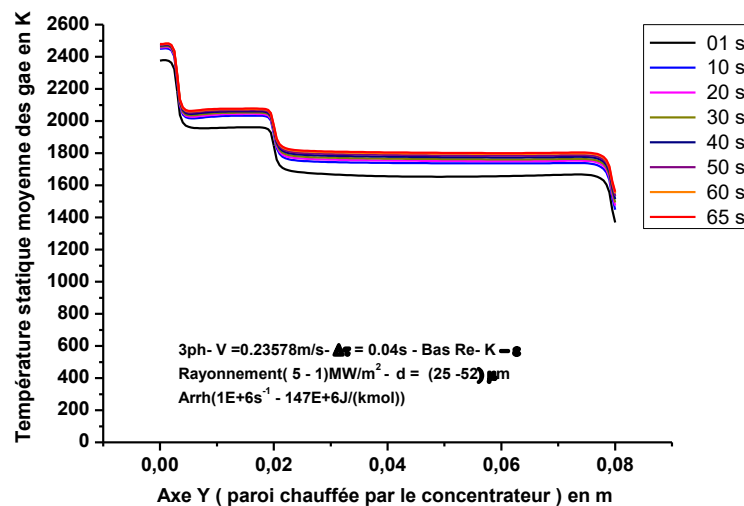


Figure 5–32 : Température statique moyenne de la paroi chauffée par le concentrateur entre $t = 1$ et 65 secondes pour un mélange de 3 phases ($d = 25, 52 \mu\text{m}$)

Selon la figure 5–33, à $t = 1$ seconde et avant l’arrivée du CH_4 à la zone de craquage, le flux du rayonnement à travers le mélange émis de la section (C1–C1) à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire a une valeur moyenne de $1.642E+5 \text{ W/m}^2$ puis avec le temps, le calcul nous a donné un pic de $1.04E+6 \text{ W/m}^2$ au centre de la même section (C1–C1) et $0.844E+6 \text{ W/m}^2$ sur un point périphérique de cette valeur devient $9.225E+5 \text{ W/m}^2$ à $t = 65$ secondes. Ces valeurs sont inférieures à celles trouvées dans le cas d’un mélange de deux phases à particules nanométriques où le flux rayonné atteint $1.8E+6 \text{ W/m}^2$ et $1.525E+6 \text{ W/m}^2$ pour les mêmes points respectivement au

temps $t = 90$ secondes (figure 5–19). Il semble que les particules micrométriques sont moins efficaces dans l'absence d'une force de trainée importante. L'inefficacité du transfert thermique à travers le mélange conduit à énergie insuffisante pour la fissuration du CH_4 .

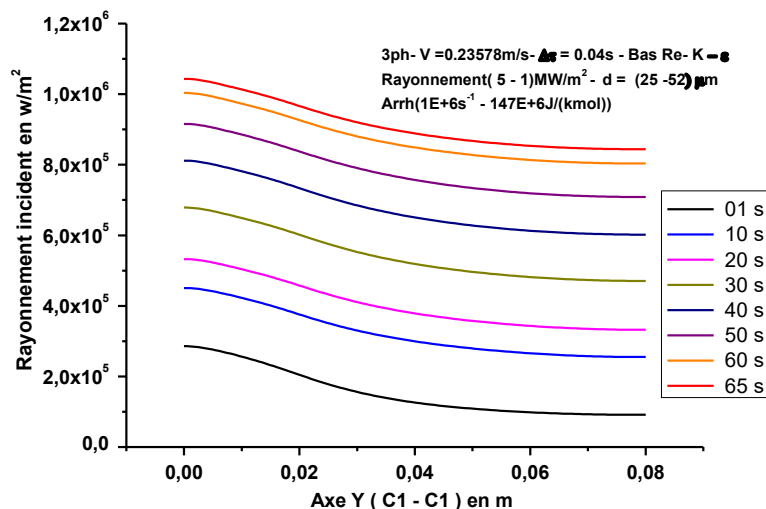


Figure 5–33 : Profils du rayonnement incident à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange triphasique

La figure 5–34 montre les profils des températures à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur. Les valeurs de la température dépassent la valeur de 1200°C dans une petite zone du réacteur (de $r = 0.07$ à 0.0775 mm) et par conséquent le taux de craquage n'est pas important.

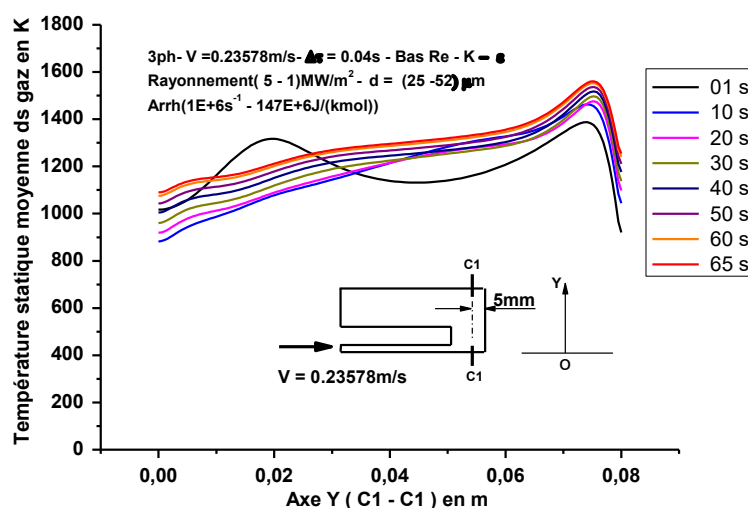


Figure 5–34 : Profils de la température statique moyenne à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange triphasique

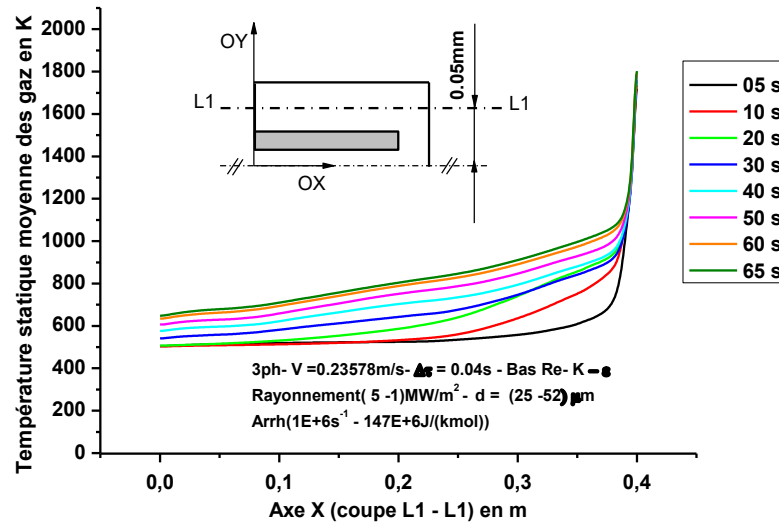


Figure 5–35 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre $t = 5$ et 65 secondes le long du réacteur pour un mélange de 3 phases ($d = 25, 52 \mu\text{m}$)

La figure 5–35 donne la variation de la température des deux gaz (méthane et hydrogène) à travers le long du réacteur en fonction du temps. La température atteint la valeur de 1200°C juste au voisinage de la paroi du réacteur soumise au rayonnement concentré (à une profondeur de 3 mm suivant la ligne (L1–L1)).

Fractions massiques produites

Le tableau 5–4 montre la fraction de l’hydrogène donné par la simulation avec un taux de conversion de 44 % environ à $t = 65$ secondes. La figure 5–36 montre les profils de la fraction massique de l’hydrogène obtenus. Ces résultats sont justifiés par les températures données par les deux figures 5–34 et 5–35.

Tableau 5 – 4 : Fractions de H₂ entre 05 et 65 secondes pour un mélange triphasique $d_1 = 52 \mu\text{m}$ et $d_2 = 25 \mu\text{m}$

Temps(s)	5	10	20	30
Fr de H ₂	0.98368875	0.8160958	0.65119	0.53151966
Temps (s)	40	50	60	65
Fr de H ₂	0.45887193	0.43059648	0.43439216	0.44323807

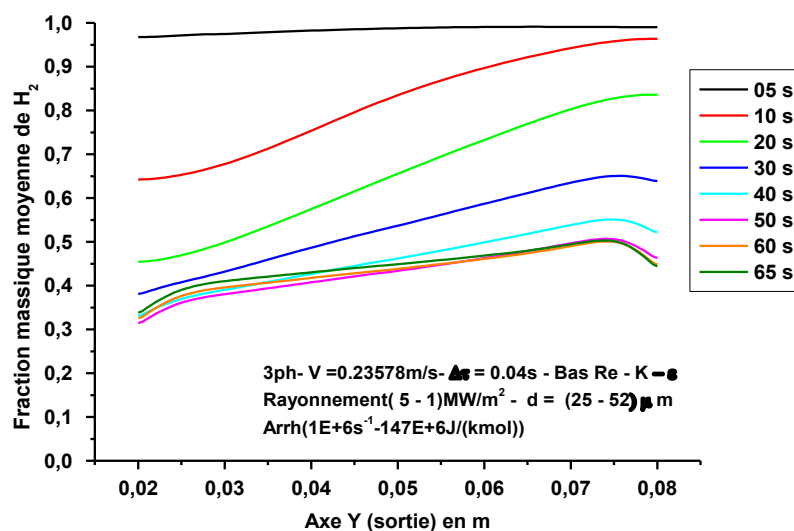


Figure 5–36 : Profils de la fraction de H_2 entre $t = 5$ et 65 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases ($d = 52$ et $25 \mu\text{m}$)

3. 2. 2 Mélange triphasique à poudre nanométrique

On suppose dans ce cas que la poudre du carbone est aussi fine avec deux diamètres $d_1 = 20 \text{ nm}$ et $d_2 = 80 \text{ nm}$. On garde les mêmes autres paramètres et conditions opératoires.

3. 2. 2. a Utilisation d'une concentration de 16000 soleils

Transfert thermique et champs de températures

Selon la figure 5–37, à $t = 1$ seconde et au centre ($r = 0$) de la paroi chauffée sous une puissance de 16 MW/m^2 , la température calculée est 3200 K . Cette température baisse à 2855 K ($r = 3 \text{ mm}$). Sur la zone annulaire ($r = 0.003$ à 0.020 m) où le flux thermique est de 5 MW/m^2 (voir figure 5–9), la température atteint 2855 et 2116 K respectivement. Sur la troisième zone de cette paroi (voir figure 5–9), la température atteint 1450 K pour $r = 0.0795 \text{ m}$ et 1375 pour $r = 0.08 \text{ m}$. À $t = 50$ secondes, les températures obtenues sont ($3252 - 2944 \text{ K}$) pour la première la zone ($r = 0$ à 3 mm), ($2944 - 2325 \text{ K}$) sur deuxième la zone ($r = 3$ à 20 mm) et ($2325 - 1652 \text{ K}$) pour la troisième zone ($r = 20$ à 80 mm). L'échauffement atteint son maximum et les températures sont identiques pour $t = 90$ et $t = 95$ secondes. Les valeurs obtenues sont ($3257 - 2958 \text{ K}$), ($2958 - 2364 \text{ K}$) et ($2364 - 1721 \text{ K}$) respectivement sur les trois zones de la paroi chauffée. Avec ces dernières hautes températures enregistrées et qui dépassent 1448°C , la paroi chauffée transmet une forte chaleur au mélange par rayonnement et par convection en favorisant ainsi la fissuration de la molécule de CH_4 .

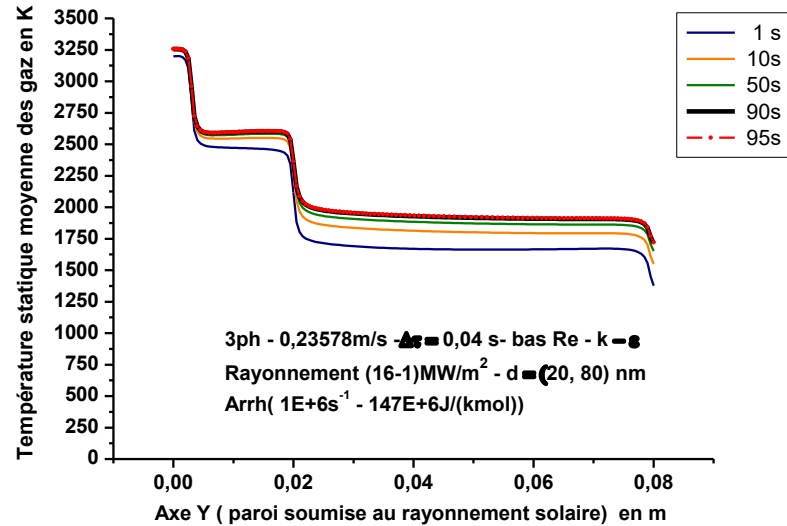


Figure 5–37 : Température statique moyenne des gaz à t = 1 et 95 secondes sur la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)

D'après la figure 5–38 le rayonnement incident à travers le mélange s'accroît au cours du temps où il passe de $0.8E+6 \text{ W/m}^2$ à l'instant $t = 1$ seconde à $2.6E+6 \text{ W/m}^2$ à l'instant $t = 95$ secondes sur l'axe du réacteur. Cette augmentation est causée par la diffusion, la convection et le rayonnement de la chaleur à travers le mélange ainsi que le rayonnement de la paroi chauffée par l'énergie solaire concentrée. Si on compare ce cas à celui donné par la figure 5–10 qui présente le cas d'une poudre homogène à un seul diamètre dans un réacteur sous une concentration de 16000 soleils, on remarque l'importance d'une poudre à deux diamètres différents sur le rayonnement. Quand les températures sont élevées, le transfert par rayonnement est dominant et par conséquent il est le facteur influençant l'augmentation de la température à travers le réacteur et surtout au voisinage de la paroi chauffée par le concentrateur comme il indiqué par la figure 5–39

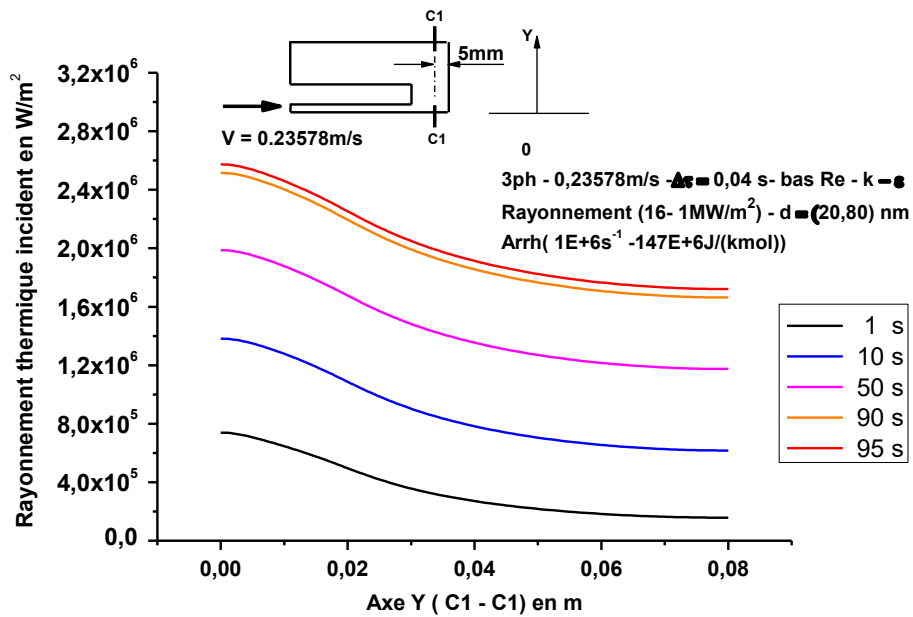


Figure 5–38 : Rayonnement thermique incident à travers le mélange à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1–C1) pour un mélange de 3 phases et une poudre inhomogène ($d = 20, 80$ nm)

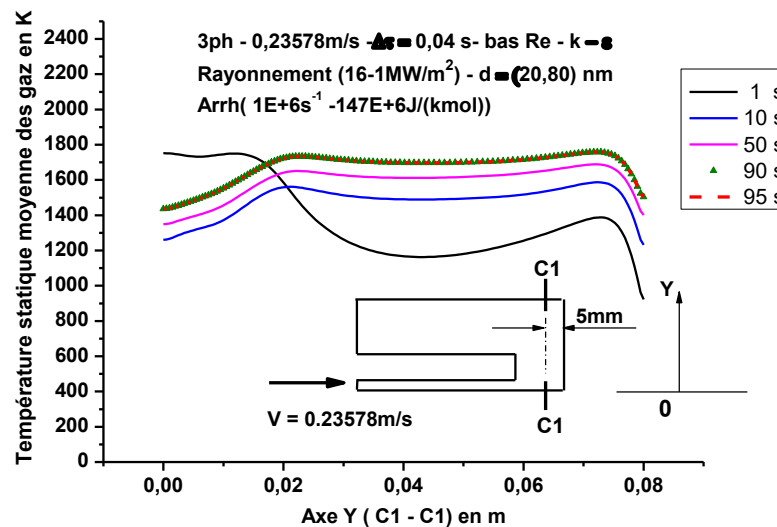


Figure 5–39 : Température statique moyenne des gaz à $t = 1$ et 95 secondes à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 3 phases ($d = 20, 80$ nm)

D'après les explications citées au paragraphe précédent et au temps $t = 1$ seconde, le voisinage de la paroi chauffée est encore vide puisque à une vitesse de 0.23578 m/s, le gaz n'arrive pas à ce milieu. Ce dernier est dominé par le rayonnement thermique de cette paroi ce qui explique l'intervalle de la température de 1751 à 1585 K sur une section circulaire de $r = 0$ à 0.02 m, voir figure 5–42.

À $t = 2$ secondes, le méthane arrive à la zone de craquage (voir figure 5–42) et absorbe la chaleur et la température devient 1480 K au lieu de 1751 K. À $t = 5$ secondes, la température devient 1375 K sous l'effet de l'absorption de la réaction chimique (voir 5–42). L'accumulation de méthane à $t = 10$ secondes (figure 5–43) absorbe plus de chaleur et la température décroît à 1231 K. À partir de cet instant et sous l'effet du transfert thermique par rayonnement des espèces chimiques, par convection et par diffusion, la température reprend à augmenter. À $t = 95$ secondes, la température devient importante au voisinage de la paroi comme la montre la figure 5–39. Entre $t = 90$ et $t = 95$ secondes, le fonctionnement du réacteur atteint sa limite et la température à 5 mm de la paroi chauffée atteint des valeurs supérieures à 1700 K pour un rayon variant de 0.02 à 0.075 mm de la section (C1–C1). Selon la figure 5–40, on remarque la diffusion de la chaleur à travers le mélange et la variation de la température au cours du temps. La zone principale de craquage s'élargit par le transfert de la chaleur par l'écoulement. La température de 1200°C s'étale sur une zone plus large à $t = 95$ secondes en comparant à celle où $t = 10$ secondes.

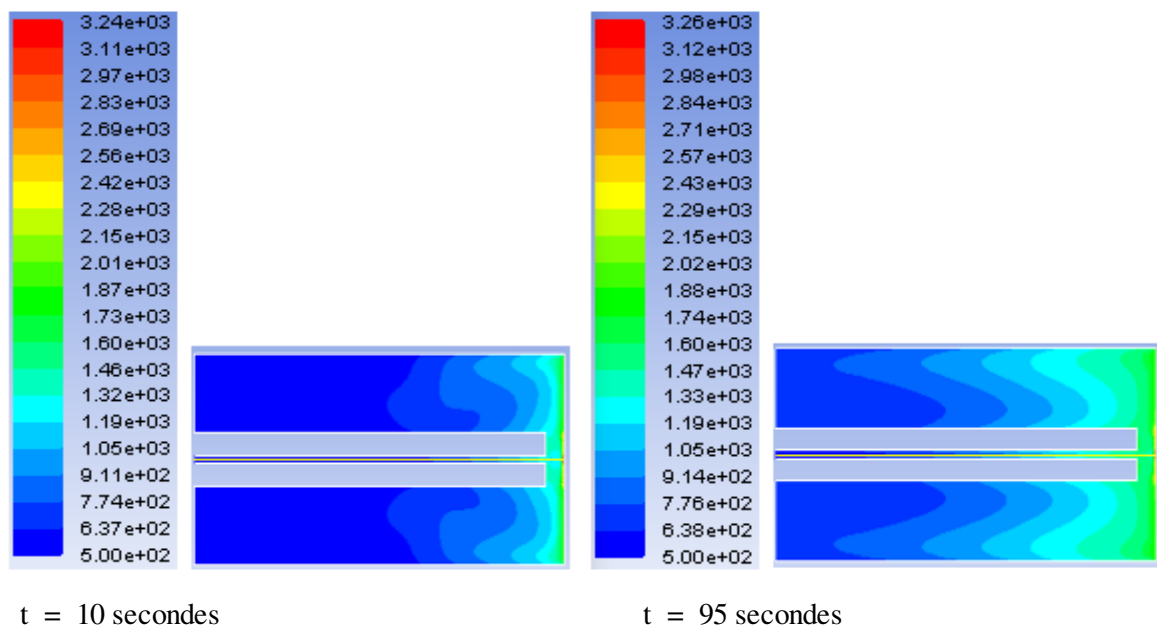


Figure 5–40 : Champs de température à $t = 10$ et 95 secondes pour un mélange de 3 phases ($d = 20, 80$ nm) avec un débit de 0.4 L/min. Rayonnement max = 16 MW/m²

La figure 5–41 montre la variation du champ de la température à travers le réacteur au cours du temps. La diffusion du mélange, son rayonnement et le transport par convection favorisent la propagation de la chaleur le long du réacteur et par conséquent l'obtention des hautes températures sur une partie importante du réacteur. La température à la sortie du réacteur varie au cours du temps. À $t = 5$ secondes, la température est égale à 514 K et à $t = 95$ secondes, la température des gaz à la

sortie atteint 710 K. Cette augmentation est due au transport de la chaleur par l'écoulement. La chaleur non absorbée influence aussi la température à la sortie du réacteur.

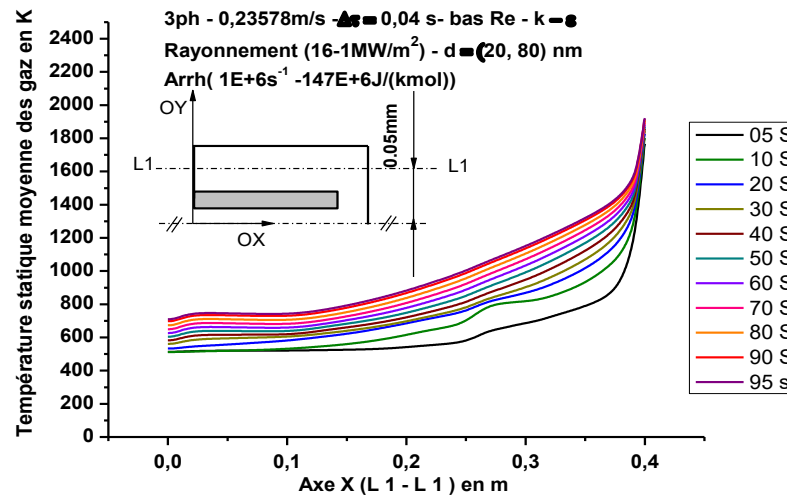


Figure 5-41 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre 5 et 90 secondes le long du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)

Fractions massiques produites

Dans un premier cas, on considère que le rayonnement maximal est égal à 16 MW/m². Avec un débit de 0.4 L/min et sans aucun catalyseur. Les autres paramètres sont conservés.

Pour donner une idée bien claire sur l'évolution du craquage au cours du temps, on présente la figure 5-42 qui montre les contours de la fraction massique moyenne du méthane à deux instants. À t = 1 seconde et avec une vitesse de 0.23578 m/s, le méthane n'atteint pas le voisinage de la paroi chauffée par le concentrateur car le parcours du réacteur tout entier exige environ 2 secondes. À t = 2 secondes, le méthane arrive en petite quantité où il est quasiment craqué. La figure 5-43 indique quand le temps passe et à partir de t = 5 secondes, Le CH₄ s'accumule de plus et un minimum de craquage est atteint à 30 secondes (voir tableau 5-5) mais quand l'écoulement arrive au cours du temps à transférer par rayonnement, par diffusion et par convection une quantité de chaleur importante, le taux de fissuration s'accroît à nouveau jusqu'à sa limite et le phénomène se comporte comme stationnaire comme il illustré par la figure 5-45 et le tableau 5-5.

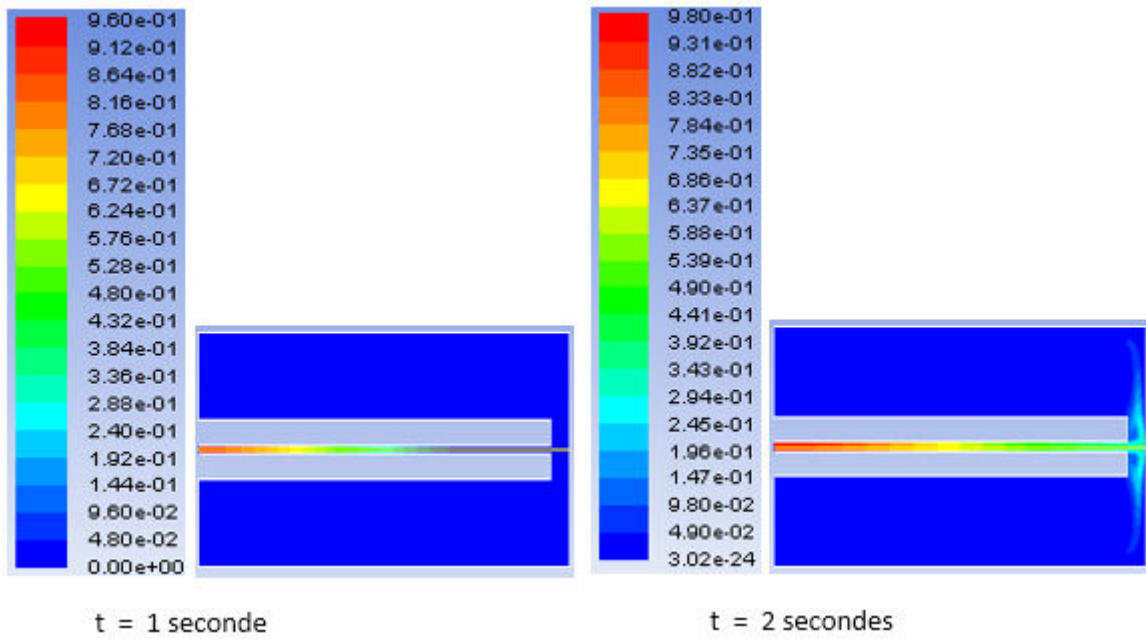


Figure 5–42 : Evolution de la fraction de CH_4 à travers le réacteur aux instants 1 et 2 secondes pour un mélange de trois phases sous une concentration de 16000 soleils et un débit de 0.4 L/min.

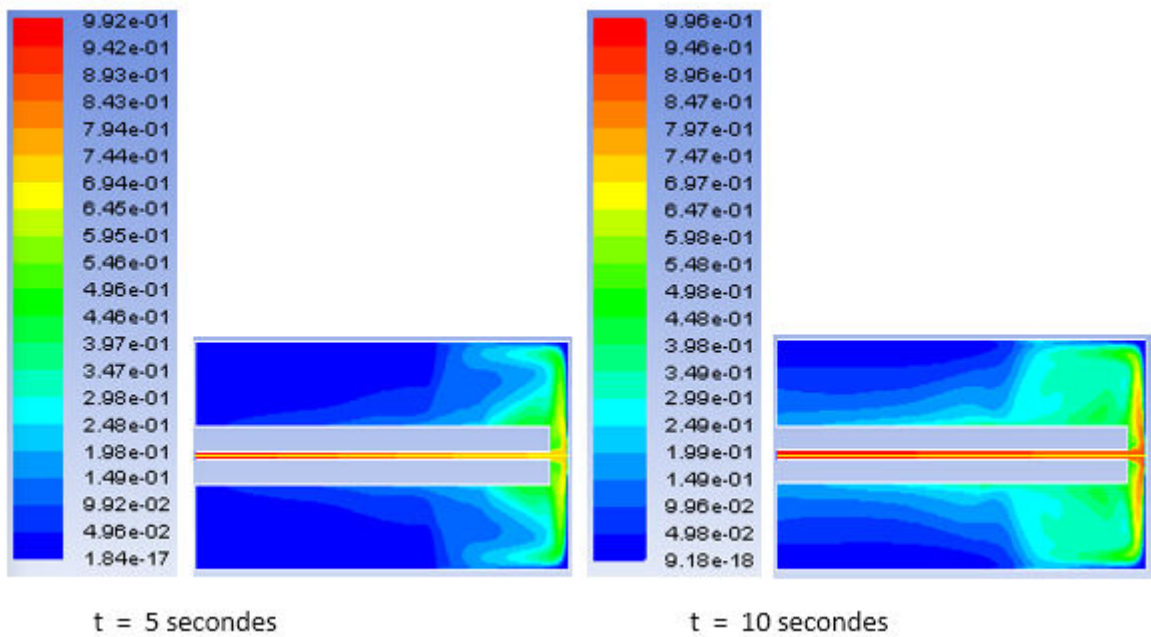
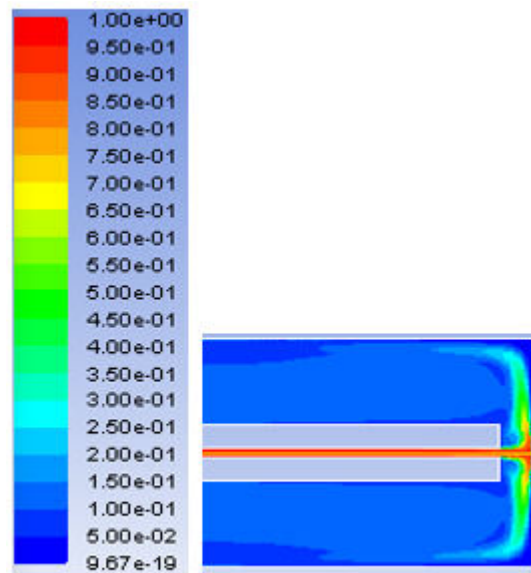


Figure 5–43 : Evolution de la fraction de CH_4 à travers le réacteur aux instants 5 et 10 secondes pour un mélange de trois phases sous une concentration de 16000 soleils et un débit de 0.4 L/min



t = 95 secondes

Figure 5-44 : Evolution de la fraction de CH_4 à travers le réacteur à 5 et 10 secondes pour un mélange de trois phases sous une concentration de 16000 soleils et un débit de 0.4 L/min

On obtient un taux conversion de 93% environ après 95 secondes comme le montre le tableau 5-5. La figure 5-45 illustre la fraction massique de l'hydrogène donnée par la simulation aux différents instants. Un minimum de fissuration du méthane est atteint après 30 secondes. À partir de t = 90 secondes il n'y a pas de changement remarquable du taux de craquage.

Tableau 5-5 : Fractions de H_2 entre 05 et 25 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20 et 80 nm)

Temps (s)	5	10	20	30	40	50
Fr de H_2	0.9822	0.9125	0.8399	0.8276	0.8467	0.8695
Taux de craquage	98.22%	91.25%	83.99%	82.76%	84.67%	86.95%
Temps (s)	60	70	80	90	95	/
Fr de H_2	0.8887	0.904	0.9156	0.925	0.929	/
Taux de craquage	88.87%	90.4%	91.56%	92.5%	92.9%	/

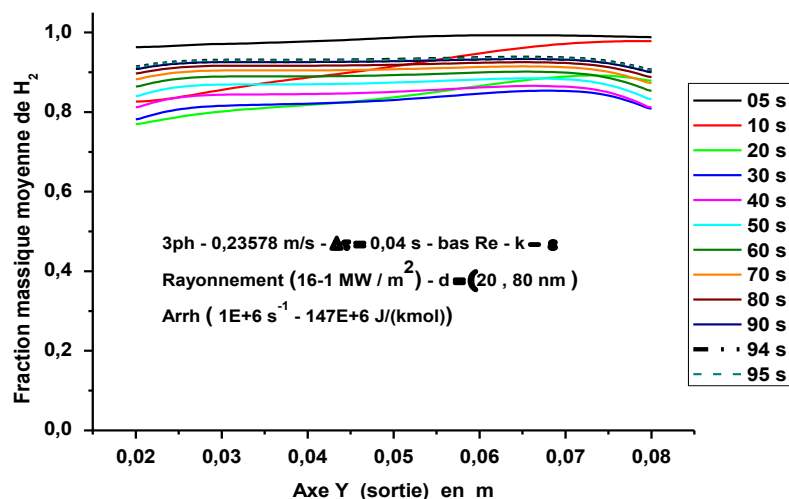


Figure 5 – 45: Profils de la fraction de H₂ entre t = 5 et 95 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)

3. 2. 2.b Utilisation d'une concentration de 5000 soleils

Dans un deuxième on a simulé toujours sans aucun catalyseur avec une concentration maximale de 5MW/m², nous gardons toujours les mêmes autres paramètres.

Transfert thermique et champs de températures

Selon la figure 5–46 et à t = 1 seconde, le voisinage de la paroi chauffée par le rayonnement solaire concentré est encore vide. La température est donc influencée directement par le rayonnement du concentrateur, au centre de cette paroi, la température atteint 2400 K puis elle décroît à 2193 sur un cercle de 3 mm de rayon (flux thermique appliqué = 5 MW/m²). Sur la deuxième zone de la paroi (de r = 3 à 20 mm), ces valeurs deviennent 2193 – 1827 K (Flux thermique appliqué = 2 MW/m²). Sur le troisième anneau (de r = 20 à 80 mm) nous obtenons 1827 – 1371 K (Flux thermique appliqué = 1 MW/m²). La température augmente avec le temps et à t = 128 secondes les températures enregistrées sont les suivantes : (2494–2322 K) pour le premier cercle (q = 5 MW/m²), (2322 – 2024 K) pour la zone deux (q = 2 MW/m²) et (2024 – 1665 K) sur la zone trois (q = 1 MW/m²).

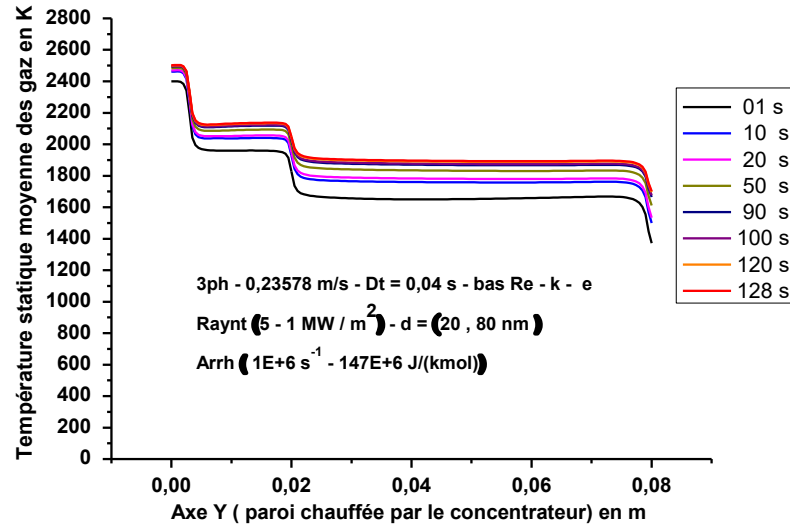


Figure 5-46 : Température statique moyenne des gaz à t = 1 et 128 s sur la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)

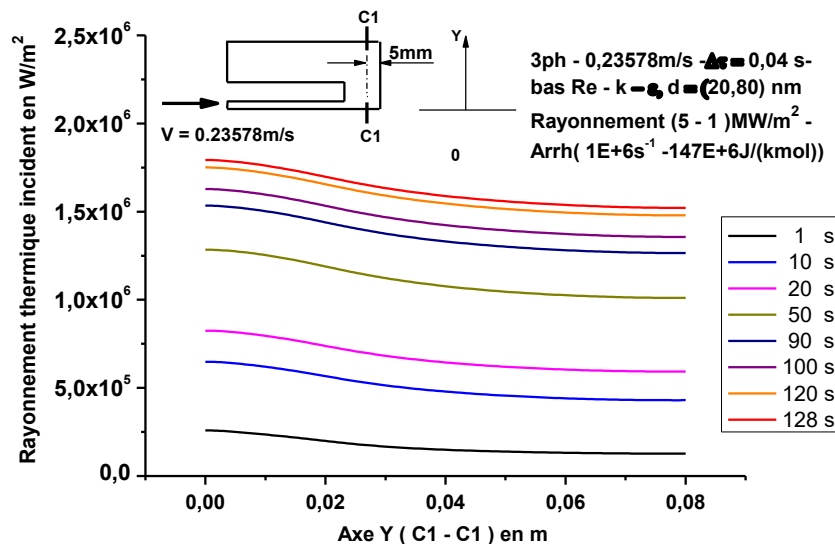


Figure 5-47 : Rayonnement thermique incident à travers le mélange à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1 – C1) pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)

La figure 5-47 illustre les profils du flux thermique par rayonnement à 5 mm de la paroi chauffé par le concentrateur. À t = 1 seconde, le voisinage de la paroi est encore vide, la paroi rayonne à travers le vide et ce flux atteint une valeur moyenne de $0.1744E+6 \text{ W/m}^2$. L'intensification du transfert par rayonnement, par convection et par diffusion à travers le mélange, multiplie ce flux et sa valeur moyenne devient $1.63E+6 \text{ W/m}^2$ après 128 secondes avec un rapport supérieur à 9 entre les deux instants de 1 et 9 secondes ($1.63/0.1744 = 9.35$). Malgré cette évolution, la valeur du flux par

rayonnement n'est pas aussi importante comme celle donnée par la concentration de 16000 soleils. L'influence du rayonnement thermique sur la température est illustrée par figure 5-48.

La figure 5-48 montre que la température à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire atteint des valeurs maximales de 1246 à 1325 K au cœur du réacteur ($r = 0$ mm) pour la première seconde du démarrage de ce dernier. À $t = 10$ secondes, toutes les valeurs de la température sont inférieures à 1200°C sur le plan de la section C1-C1. Pour $10 \leq t \leq 50$ secondes, ces températures demeurent encore inférieures aux valeurs précédentes dans la même zone du réacteur mais elles augmentent et atteignent pour $t = 20$ secondes une valeur maximale de 1548 K pour $r = 0.0735$ m et des valeurs supérieures à 1200°C seulement pour un rayon variant de 0.066 à 0.077 m. À partir de $t = 90$ secondes, la température dépasse 1200°C pour $r \geq 0.02$ m sur le même plan de la coupe C1-C1. Les températures dans la zone principale de craquage ne sont pas efficaces pour $t \leq 90$ secondes et cela explique la forte diminution du taux de craquage comme il est indiqué par la figure 5-50. Si les températures n'atteignent pas 1200°C , le craquage n'aura pas lieu et par conséquent la chaleur ne sera pas absorbée et elle sera dégagée vers l'extérieur. Cette situation est montrée par la figure 5-49 où des hautes températures apparaissent à la sortie du réacteur (847 K et à $t = 128$ secondes) contrairement au cas de la concentration de 16000 soleils, voir la comparaison de ces deux cas sur la figure 5-51.

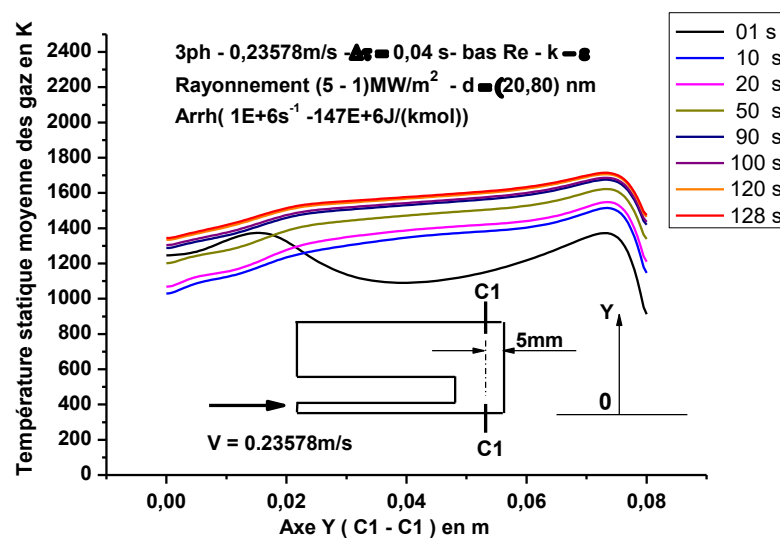


Figure 5-48 : Température statique moyenne des gaz à $t = 1$ et 128 seconde à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 3 phases ($d = 20, 80$ nm)

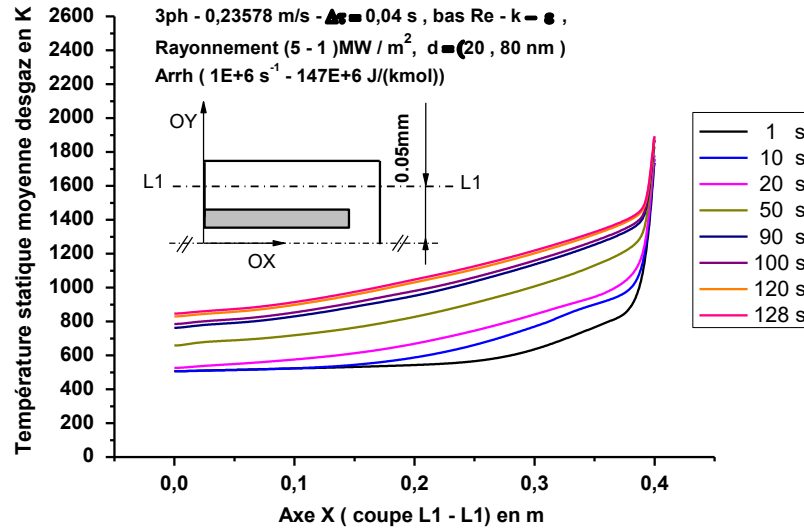


Figure 5–49 : Profils de la température statique entre 1 et 128 secondes le long du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)

Fractions massiques produites

La figure 5–50 et le tableau 5–6 donnent les résultats après 128 secondes. Un taux de craquage de 84.3% est obtenu. Il semble qu'un taux de craquage commence fort pour les premières quantités du CH₄ injecté. La dissociation diminue entre les deux instants t = 30 et t = 40 secondes par le manque d'une chaleur suffisante pour un processus hautement endothermique exigeant des fortes températures. Le transfert thermique s'intensifie à travers le mélange au cours du temps et par conséquent le taux de craquage augmente à nouveau où il se stabilise à 84.3% après 128 secondes.

Tableau 5–6 : Fractions de H₂ entre 05 et 128 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20 et 80 nm)

Temps en s	05	10	20	30	40	50	60	120	128
Fr de H ₂	0.9842	0.8618	0.7257	0.6547	0.656	0.7153	0.682	0.8328	0.843
Taux de conversion	98.4%	86.2%	72.6%	65.5%	65.6%	71.5%	68.2%	83.3%	84.3%

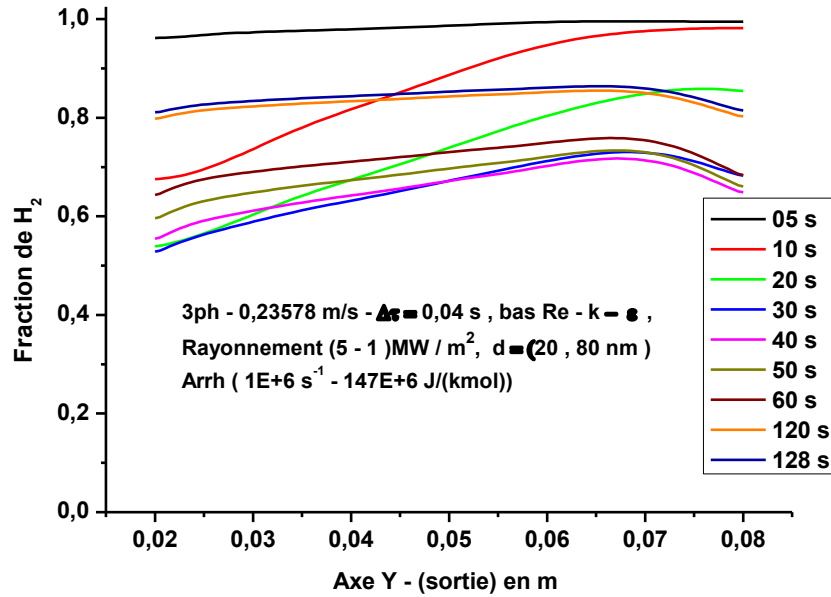


Figure 5–50 : Profils de la fraction de H₂ entre 5 et 128 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases (d = 20, 80 nm)

3. 2. 2. c – Comparaison

La figure 5–51 montre que les températures nécessaires au craquage sont suffisantes pour dissocier la molécule de méthane, ces températures dépassent la valeur de 1200°C à 5 mm de la paroi exposée au rayonnement solaire le long de la largeur du réacteur sauf le point du centre où agit le flux du CH₄ et au coin extérieur à cause d’une recirculation. On remarque que les températures sont plus efficaces avec une concentration de 16000 soleils qu’avec celle de 5000 soleils. Pour une vision plus générale, on présente les champs de températures à travers le réacteur par les deux cas par la figure 5–53. Selon la figure 5–46, le transport de la chaleur par convection et le rayonnement des espèces chimiques jouent tous les deux un rôle important et augmentent énormément la température à travers le réacteur permettant ainsi aux hautes températures de s’étaler aussi sur toute la longueur du réacteur et ne pas rester seulement au voisinage de la paroi chauffée au fur à mesure avec le temps. Pour le cas de la concentration de 5000 soleils et comme les températures sont inférieures à 1200°C pour $t \leq 90$ secondes, la chaleur est transportée vers l’extérieur. Si la chaleur n’arrive pas à craquer le méthane c’est à dire qu’elle ne sera pas absorbée et par conséquent elle sera dégagée vers l’extérieur du réacteur. Cette chaleur dégagée se traduit par l’augmentation de la température à la sortie du réacteur. Pour plus de détail, voir figure 5–47.

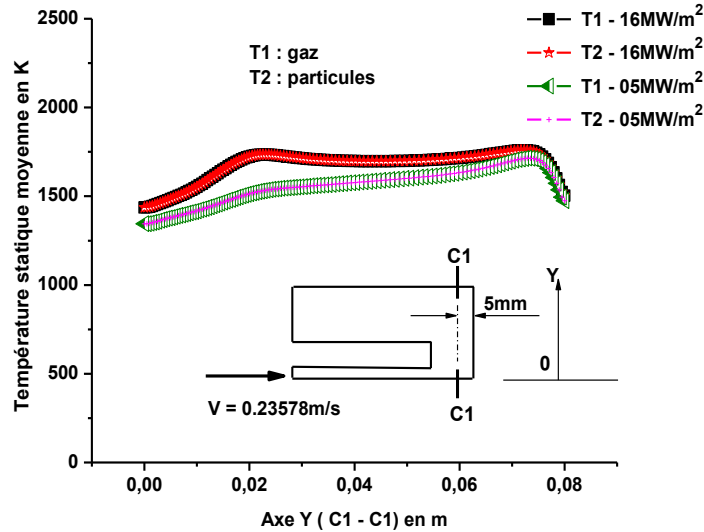
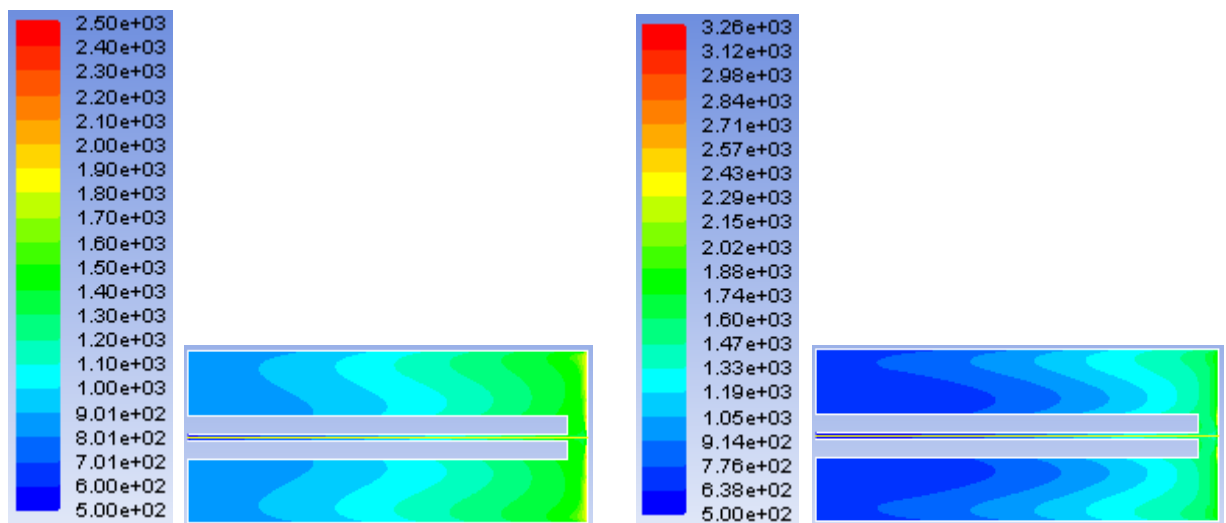


Figure 5-51 : Températures statiques du mélange gazeux T_1 et des particules T_2 de carbone à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire 3 phase ($d_1 = 20$ nm et $d_2 = 80$ nm) pour les deux concentrations de 16000 et 5000 soleils.



a) - Concentration : 5000 soleils

b) - Concentration : 16000 soleils

Figure 5-52 : Champs de températures à travers le réacteur pour les deux concentrations solaires pour un débit de 0.4 L/min et une poudre hétérogène de deux diamètres ($d_1 = 20$ nm et $d_2 = 80$ nm).

Les figures 5-52 et 5-53 montrent clairement qu'au voisinage de la paroi soumise au rayonnement solaire les températures données par la concentration de 16000 soleils sont plus élevées que celles données par la concentration 5000 soleils. D'après la figure 5-53 on remarque qu'à la sortie du réacteur les températures données par la concentration de 5000 soleils sont supérieures à celle données par la concentration de 16000 soleils. Quand les températures n'atteignent pas 1200°C , il y

aura un dégagement de chaleur si le craquage n'aura pas lieu, la figure 5-53 illustre clairement ce phénomène de non absorption de la chaleur en cas d'absence de la fissuration du CH₄. La différence en températures des deux concentrations explique la différence en taux de craquage comme il est indiqué par la figure 5-54.

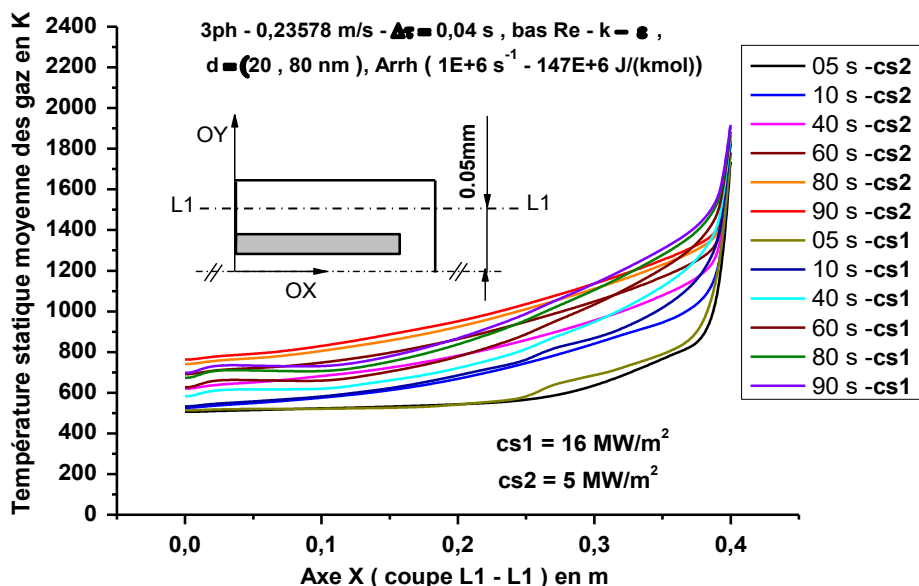


Figure 5-53 : Comparaison des profils de la température statique de la phase gazeuse, obtenues par simulation aux mêmes instants le long du réacteur pour un mélange de 3 phases ($d = 20$ et 80 nm)

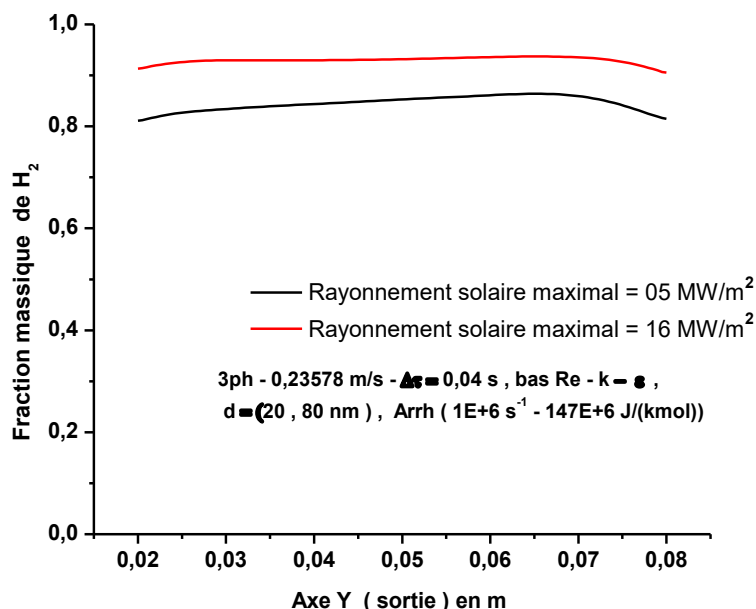


Figure 5-54 : Comparaison des profils de fraction de l'hydrogène à la sortie du réacteur pour un mélange de 3 phases ($d = 20$ et 80 nm) .

3. 3 Mélange à 5 phases

Cette fois - ci, le noir de carbone est supposé constitué d'une poudre formée par des particules de 4 diamètres différents (20, 40, 60 et 80 nm). Chaque ensemble de même diamètre représente une phase. De plus de la phase des deux gaz (CH_4 et H_2) le mélange est alors de cinq phases. L'équation de la réaction chimique proposée pour ce modèle est l'équation (5-4).

3. 3. 1 Débit de 0.4 L/min et concentration solaire maximale 16 MW/m²

Dans ce cas on a opéré par le même débit de 0.4 L/min [22, 47], c'est-à-dire avec la même vitesse $V = 0.23578$ m/s et en appliquant le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ à bas Reynolds. Les paramètres d'Arrhenius choisis sont $1\text{E}+6$ s⁻¹ pour le facteur pré-exponentiel et $147\text{E}+6$ J/kmol pour l'énergie d'activation [36, 59]. Le rayonnement solaire est maintenu aux mêmes valeurs mais la poudre du noir de carbone est supposée inhomogène de 4 diamètres différents (20, 40, 60 et 80 nm). La simulation est effectuée avec un pas de temps $\Delta \tau$ égal à 0.04 secondes.

3. 3. 1. 1 Transfert thermique et champs de températures

Commençons tout d'abord par les températures de la paroi chauffée par le concentrateur présentées par la figure 5-55. Au centre de cette paroi chauffée, la température varie de (3258 à 3390 K) à (2910 à 3051 K) aux instants $t = 1$ et $t = 70$ secondes respectivement sur la zone déterminée par $r = 0$ à 3 mm. Sur la zone deux (de $r = 3$ à $r = 20$ mm), la température calculée varie de (2910–2129 K) à (3051 à 2064 K) pour les mêmes instants précédents respectivement. Pour la zone trois (de $r = 20$ à $r = 80$ mm), le calcul nous donne (2129 à 1403 K) et (2364 à 1729 K) toujours aux mêmes instants précédents respectivement. Au cours du temps la température dépasse largement 1200°C sur toute la paroi chauffée ce qui assure un bon transfert par rayonnement et par convection au milieu de la réaction chimique.

La figure 5 -56 présente les profils du flux thermique par rayonnement à travers le mélange à 5 mm de la paroi chauffée. Le rayonnement est de $4\text{E}+5$ W/m² au centre du réacteur à $t = 1$ seconde où le méthane n'arrive pas encore à cette position. Ce flux est causé par le rayonnement de la paroi chauffée dans le vide sous forme d'ondes électromagnétiques. Les valeurs de la même figure indiquent que ce rayonnement accroit progressivement à $2.7\text{E}+6$ W/m² à $t = 90$ secondes sous l'effet de la diffusion, de la convection et du rayonnement de la paroi chauffée.

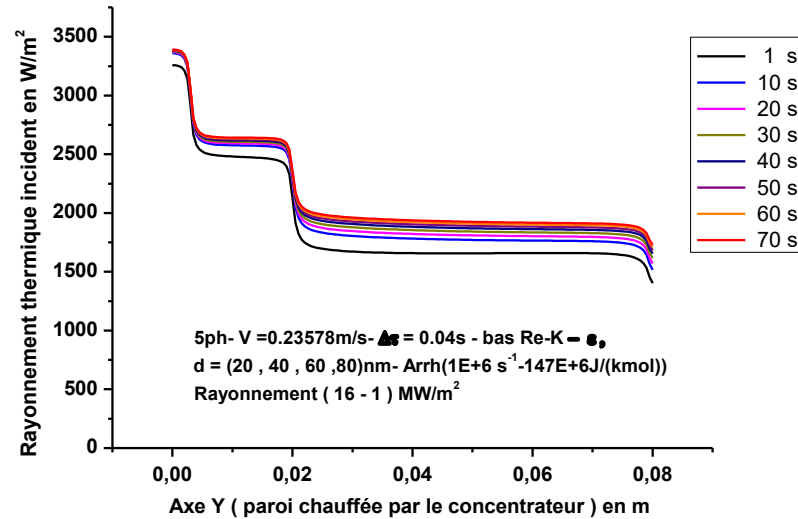


Figure 5–55 : Profils de la température statique moyenne des gaz entre $t = 1$ et 70 secondes de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

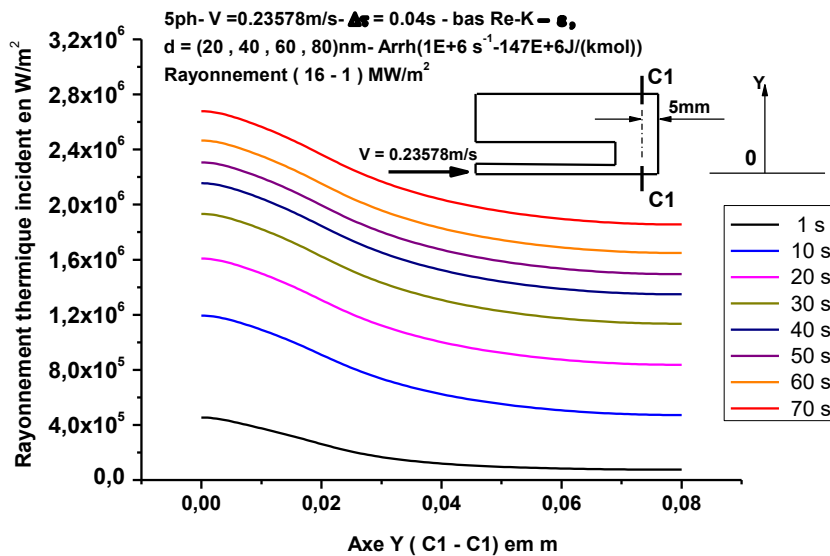


Figure 5–56 : Rayonnement thermique incident à travers le mélange à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire (C1–C1) pour un mélange de 5 phases avec une poudre inhomogène ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

On examine aussi la température à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur illustrée par la figure 5–57. Ce milieu représente la zone de craquage la plus importante. Sur l'axe du réacteur, la chaleur correspondant à 2300 K est absorbée rapidement par la réaction chimique. Cette valeur de 2300 K décroît très vite à moins de 1400 K à la dixième seconde. Le temps passe encore et les

températures augmentent à nouveau sous l'effet d'échauffement de la paroi et sous l'effet du transport de la chaleur par convection et par diffusion et par l'effet du rayonnement thermique à travers le mélange. Selon cette figure et à $t = 10$ secondes, la température dépasse 1200°C à travers le réacteur tout entier. Cette situation présente un très bon avantage pour activer la fissuration

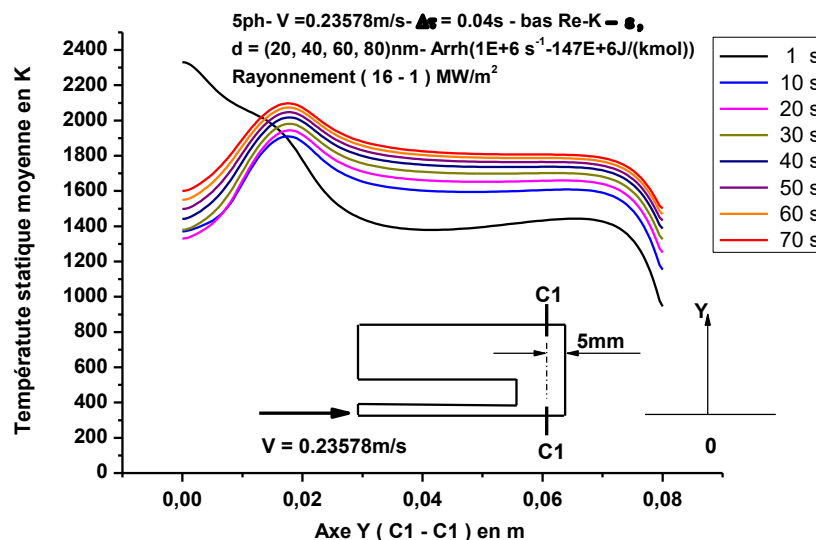


Figure 5–57 : Température statique moyenne des gaz entre $t = 1$ et 70 secondes à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

La figure 5–58 illustre la température des gaz à travers le réacteur sur une ligne se trouvant à 50 mm ($L1-L1$) prise parallèlement à l'axe longitudinal du réacteur, la température des gaz à la sortie du réacteur varie de 410 K (à $t = 5$ secondes) à 659 K (à $t = 70$ secondes). Au voisinage de la paroi et suivant la ligne ($L1-L1$), la température est très élevée ce qui permet un bon craquage et moins de dégagement de chaleur vers l'extérieur du réacteur.

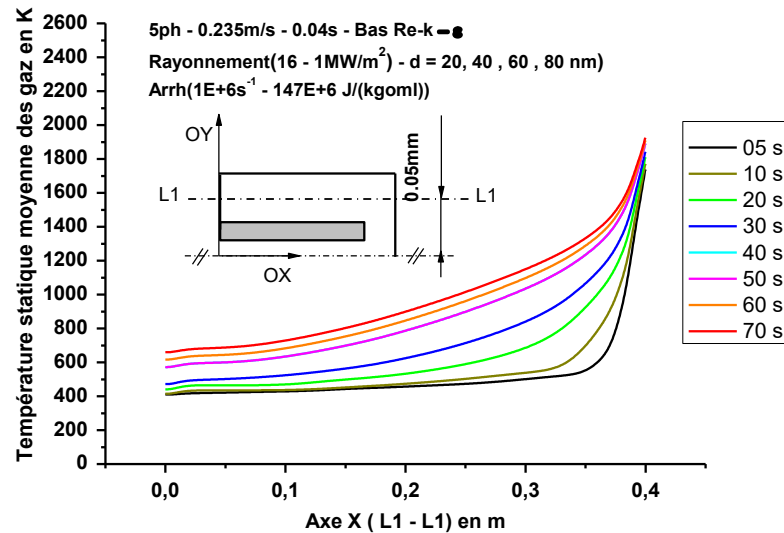


Figure 5–58 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre 5 et 70 secondes le long du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

3. 3. 1. 2 Fractions massiques produites

On suit l'évolution des fractions massiques de l'hydrogène et du méthane à travers le réacteur en fonction du temps. Selon la figure 5–59 et à $t = 3$ secondes, la quantité du méthane injecté dans le réacteur est encore petite et par conséquent elle est quasiment craquée et selon la figure 5–60, la fraction de l'hydrogène s'approche de l'unité. La figure 5–61 indique qu'à $t = 10$ secondes, le CH_4 s'accumule dans le réacteur et exige instantanément de fortes chaleurs pour être craqué ce qui baisse le taux de craquage. La figure 5–62 montre que la fraction de l'hydrogène a baissée c'est-à-dire le taux de fissionnement décroît dans la zone de craquage. Ce taux ne reprend d'augmenter que par le transport de la chaleur par l'écoulement. L'évolution de la fissionnement du CH_4 au cours du temps, est illustrée par la figure 5–63 à plusieurs instants

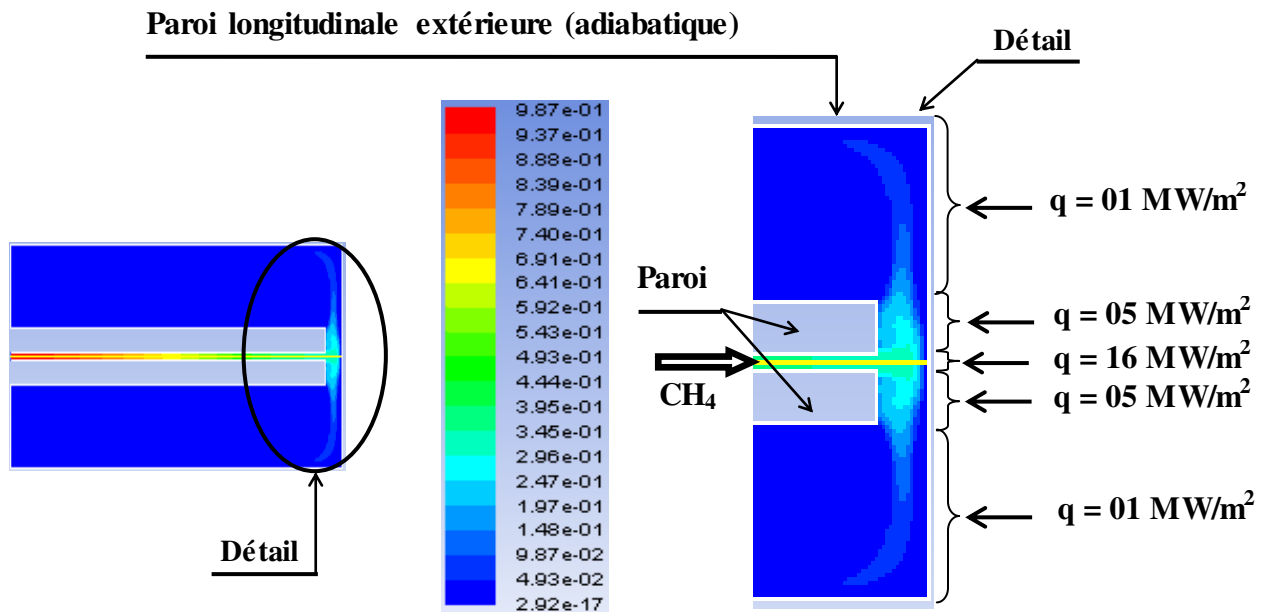


Figure 5-59 : Contours de CH₄ dans la zone principale du craquage pour un mélange de 5 phases, d = (20, 40, 60 et 80 nm)

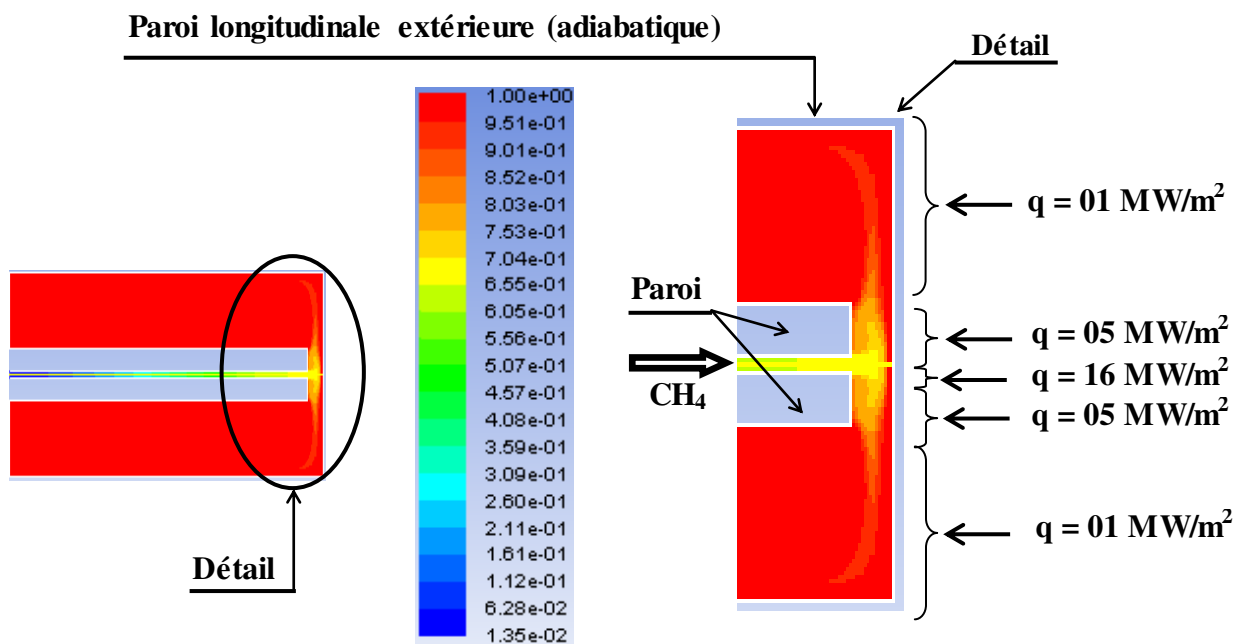


Figure 5-60 : Contours de H₂ dans la zone principale du craquage pour un mélange de 5 phases, d = (20, 40, 60 et 80 nm)

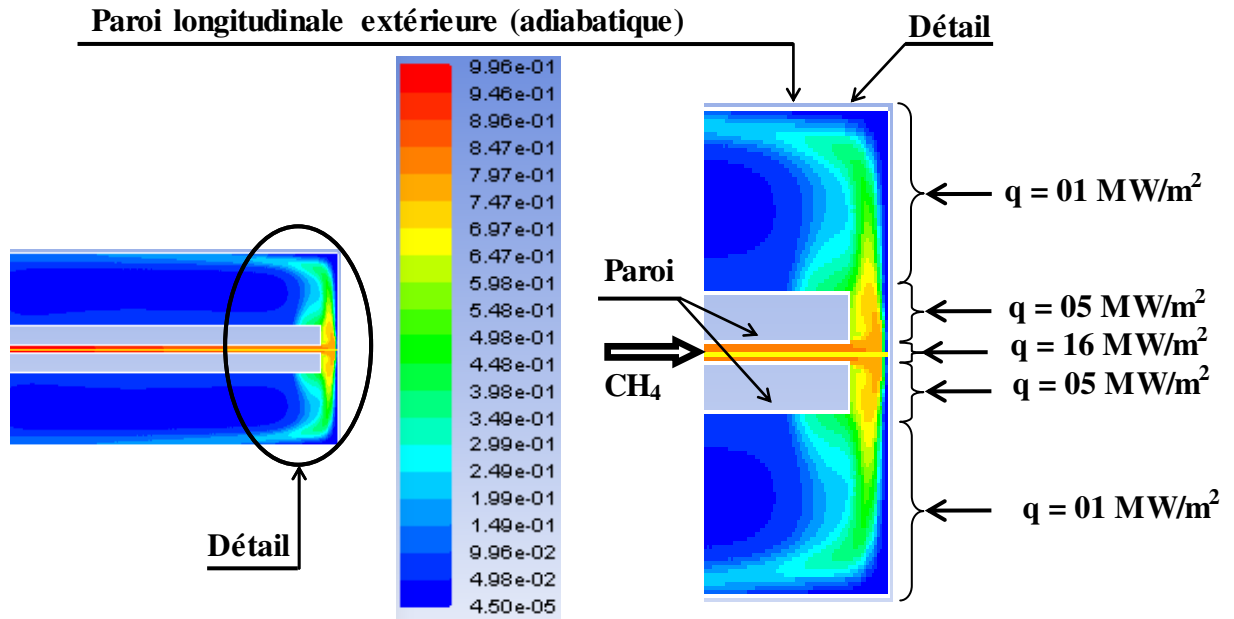


Figure 5-61 : Contours de CH₄ dans la zone principale de craquage pour un mélange de 5 phases
 $V = 0.23578$ m/s à $t = 10$ s et $\Delta\tau = 0.04$ s - $d = (20, 40, 60$ et 80 nm),

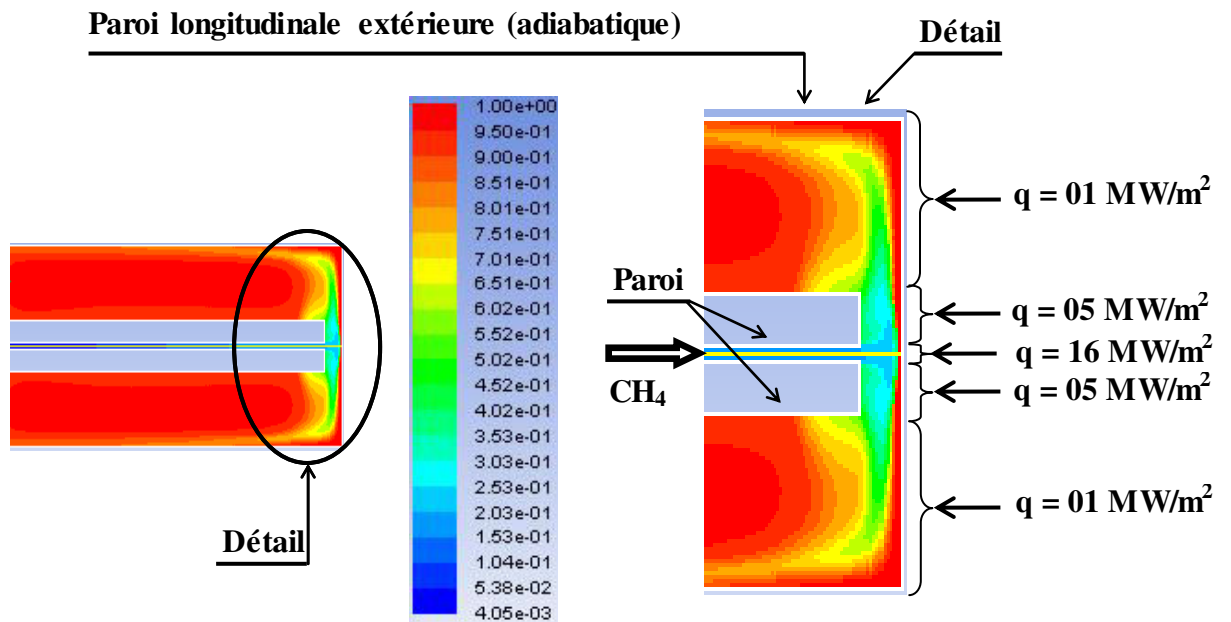


Figure 5-62 : Contours de H₂ dans la zone principale du craquage pour un mélange de 5 phases
 $V = 0.23578$ m/s à $t = 10$ s et $\Delta\tau = 0.04$ s, $d = (20, 40, 60$ et 80 nm

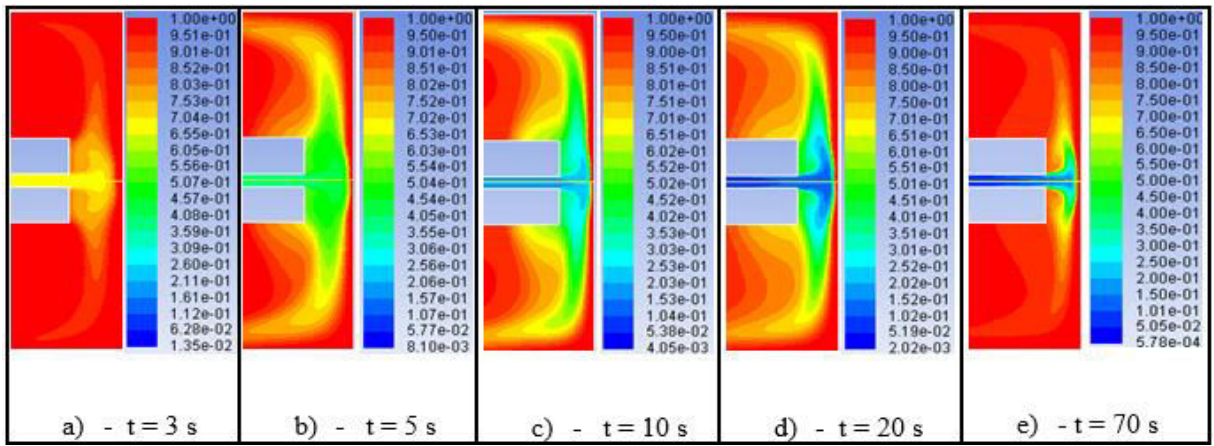


Figure 5–63 : Evolution de la dissociation du méthane au cours du temps entre $t = 3$ et 70 s pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60,$ et 80 nm), $\Delta\tau = 0.04$ s, débit de 0.4 L/min

La figure 5–64 montre les fractions massiques obtenues à la sortie du réacteur. Le tableau 5–7 englobe les fractions de l'hydrogène obtenues entre 5 et 70 secondes. Pour un temps plus long, nous obtenons des plus hautes températures à travers le réacteur ce qui conduit à des taux de craquage plus élevés surtout dans le cas d'un débit à échelle expérimentale.

Tableau 5–7 : Fraction de H_2 et le taux de craquage à la sortie du réacteur entre 5 et 70 secondes pour un mélange de 5 phases ($d = (20, 40, 60$ et 80 nm)

Temps(s)	5	10	20	30
Fr de H_2	0.97640943	0.92121523	0.91000307	0.92736534
Temps(s)	40	50	60	70
Fr de H_2	0.94501545	0.95597114	0.96330693	0.96854864

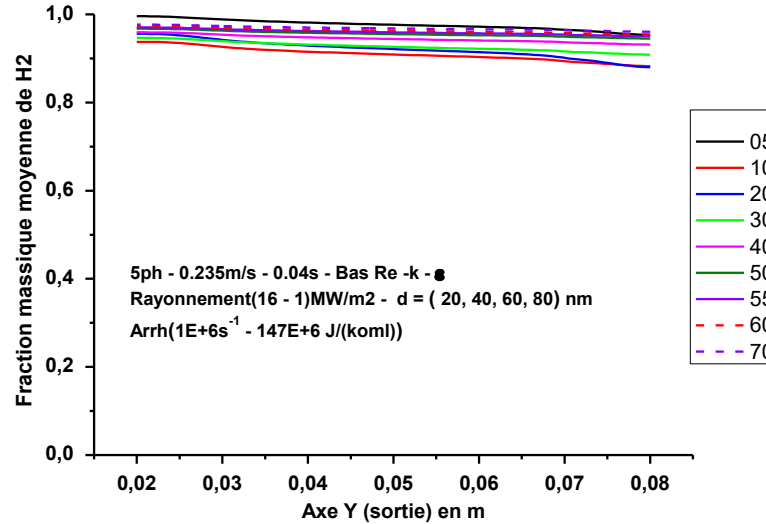


Figure 5–64 : Profils de la fraction de H₂ entre 5 et 70 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)

3.3.2 Débit de 0.4 L/min et concentration solaire maximale 5 MW/m²

Dans ce cas on a opéré par le même débit de 0.4 L/min [22, 47], c'est-à-dire avec la même vitesse $V = 0.23578$ m/s et en appliquant le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ à bas Reynolds. Les paramètres d'Arrhenius choisis sont $1E+6$ s⁻¹ pour le facteur pré-exponentiel et $147E+6$ J/kmol pour l'énergie d'activation [22, 47], le rayonnement solaire maximal est maintenu à 5 MW/m². La poudre du noir de carbone est supposée hétérogène de 4 diamètres différents (20, 40, 60, et 80 nm). La simulation est effectuée avec un pas de temps $\Delta\tau$ égal à 0.04 s.

3.3.2.1 Transfert thermique et champs de températures

La figure 5–65 illustre les températures calculées sur la paroi soumise au rayonnement solaire. Pour le premier cercle (de $r = 0$ à $r = 3$ mm, la température passe de (2434–2224 K) quand $t = 1$ seconde à (2572–2379 K) si $t = 120$ secondes. Pour la zone deux de la même paroi (de $r = 3$ à $r = 20$ mm), les températures calculées pour les mêmes instants sont (2224–1826 K) et (2379–2044 K) respectivement tandis que pour la troisième zone (de $r = 20$ à $r = 80$ mm), les températures enregistrées sont (1826 – 1406 K) et (2044 – 1698 K) aux mêmes instants respectivement. La figure indique qu'à partir de la dixième seconde toutes les valeurs de la température de la paroi dépassent 1200°C. Ces hautes températures permettent un rayonnement énorme au milieu de la réaction chimique ainsi que le transfert par convection.

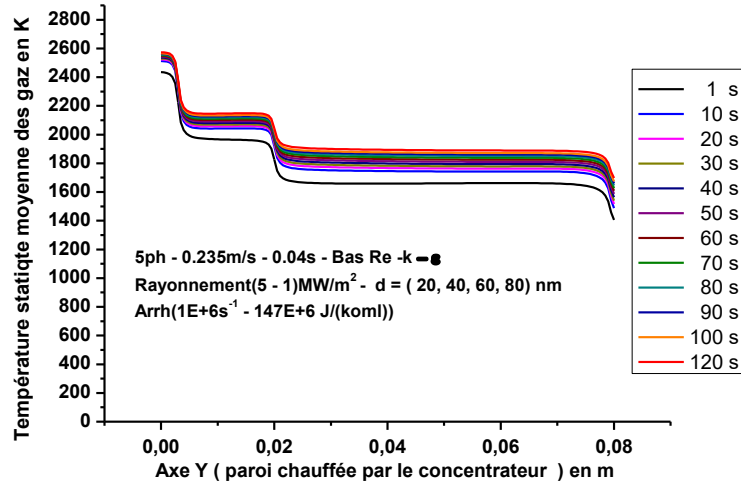


Figure 5–65 : Température statique moyenne des gaz à t = 1-120 secondes de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)

La figure 5–66 représente le flux du rayonnement thermique incident à travers le mélange à 5 mm de la paroi le long de la largeur du réacteur. Sa valeur accroit progressivement au cours du temps. Ce flux passe de 0.2E+5 W/m² à la première seconde du fonctionnement du réacteur où ce dernier n'est pas plein par le gaz à une valeur supérieure à 1.8E+6 W/m² après 120 secondes quand les températures deviennent maximales. Ces valeurs sont bien sure inférieures à celles données par la concentration de 16000 soleils, voir figure 5–55.

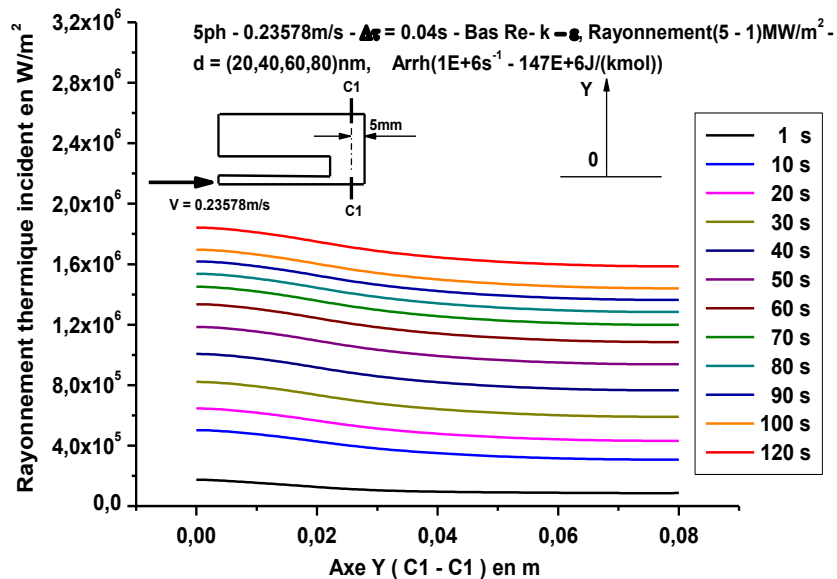


Figure 5–66 : Rayonnement thermique incident à travers le mélange entre t = 1 et 120 secondes à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)

Selon la figure 5–67, la température est toujours très haute au centre du réacteur sur le plan défini par la coupe C1–C1 à cause d’absence de l’absorption. Ces températures baissent significativement quand le gaz arrive pour un certain temps. Les transferts par rayonnement et par convection à travers le mélange jouent tous les deux un rôle important pour l’augmentation de la température. Pendant la première seconde le méthane est seulement dans la zone tubulaire du réacteur et il n’arrive pas à la zone de craquage chauffée par le rayonnement émis par la paroi transversale du réacteur. À cet instant la température est égale à 1700 K sur l’axe du réacteur (C1–C1). Puis sous l’effet de l’absorption, les températures décroissent rapidement avant d’augmenter à nouveau par échauffement de la paroi du réacteur et par transfert thermique. À $t = 120$ secondes, la température varie de 1340 à 1755 k à travers le réacteur

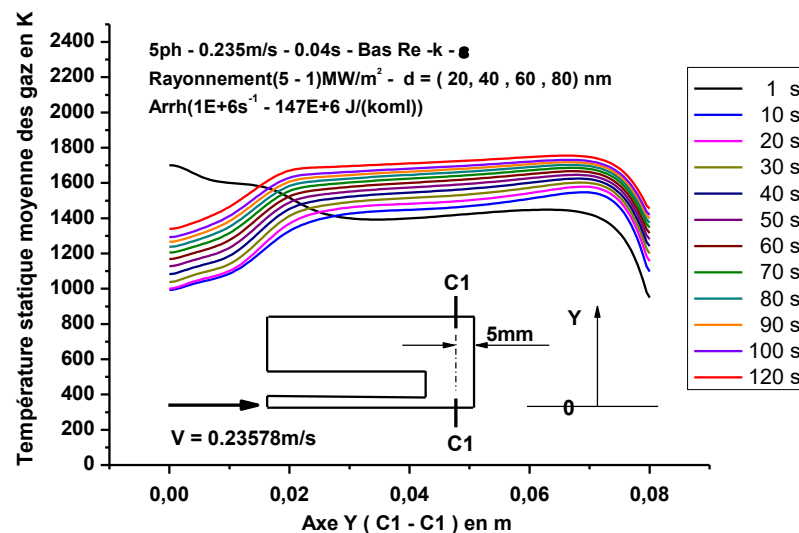


Figure 5–67 : Température statique moyenne des gaz entre $t = 1$ et 120 secondes à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

À la sortie du réacteur la température varie de 500 à 834 K dans un intervalle de temps de 5 à 120 secondes comme il est illustré par la figure 5–68. Dans ce cas aussi quand la température de 1200°C ne s’étale pas sur la totalité de la zone de craquage, la fissuration ne se déroule dans les bonnes conditions et il n’y aura pas absorption de toute la chaleur fournie par le concentrateur. Cette chaleur non absorbée sera dégagée en dehors du réacteur et par conséquent les composants du mélange sortent très chauds.

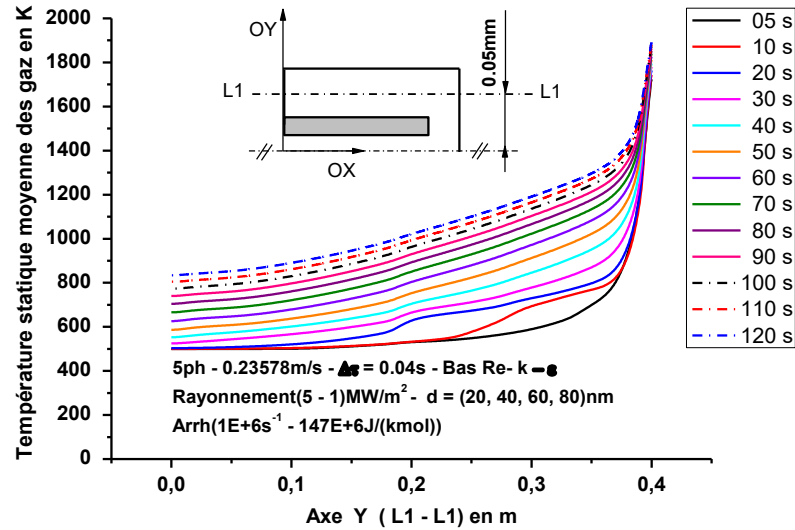


Figure 5–68 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre 5 et 120 secondes le long du réacteur pour un mélange de 3 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

3.3.2.2 Fractions massiques produites

La figure 5–69 (a, b et c) montre l'évolution de la dissociation du CH_4 à plusieurs instants. À $t = 3$ secondes, le méthane est craqué entièrement puis il s'accumule pour un certain temps ($t = 10$ secondes et $t = 50$ secondes). Avec le temps le transfert de chaleur s'intensifie à travers le mélange et par conséquent le taux de la fissuration remonte à nouveau, voir la figure 5 –70 (d et e). D'une autre part, la figure 5–71 (a, b et c) et la figure 5–72 (d et e) indiquent la conversion en hydrogène pour les mêmes instants cités précédemment. Selon les profils de la fraction de l'hydrogène produit illustrés par la figure 5–73, le taux de craquage atteint sa valeur la plus basse en 30 secondes puis sous l'effet de l'augmentation de la température à travers le réacteur par les deux procédés de transfert thermique (rayonnement et convection) avec le temps, le craquage du CH_4 augmente à nouveau et atteint des valeurs significatives comme le montre le tableau 5–8 et aussi la figure 5–73.

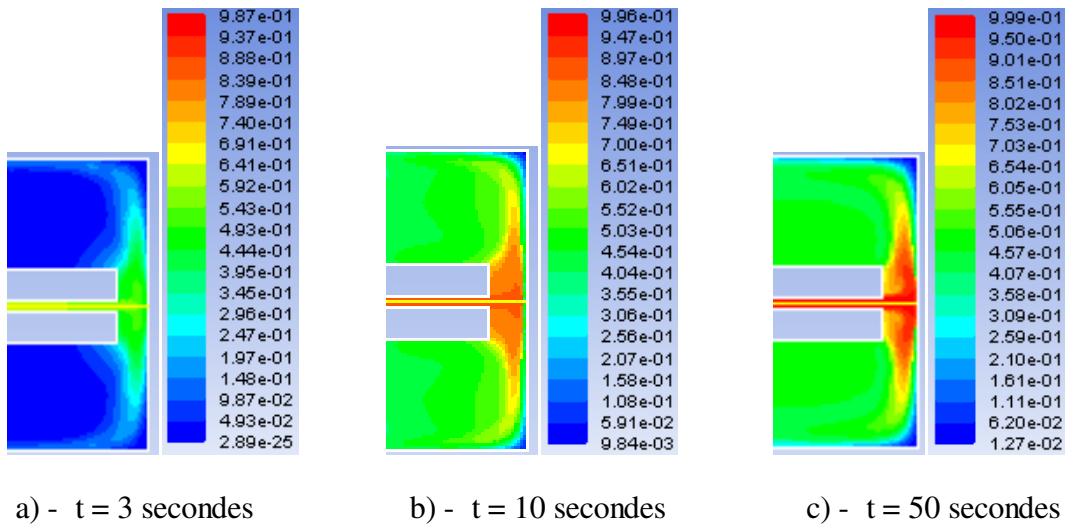


Figure 5-69 : Evolution de la fraction du méthane au cours du temps pour un mélange de 5 phases ($t = 3, 10$ et 50 secondes).

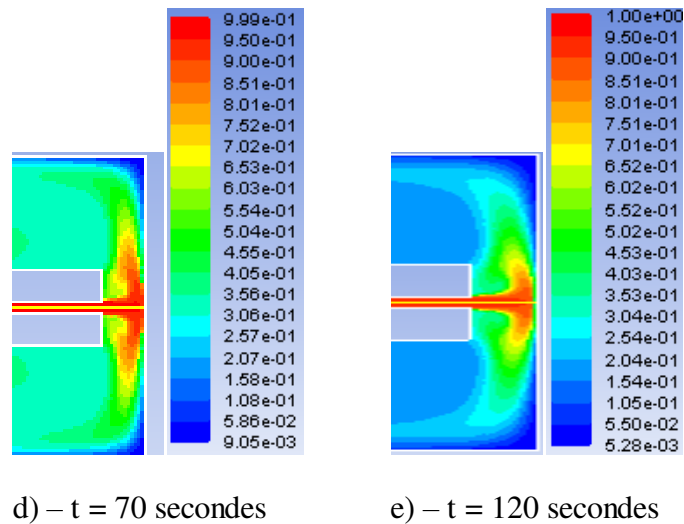
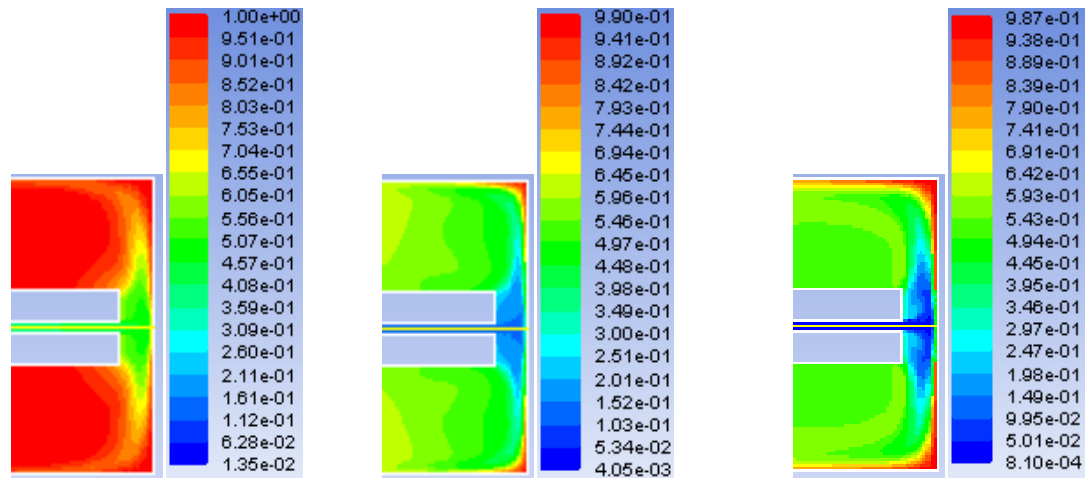


Figure 5-70 : Evolution de la fraction du méthane au cours du temps pour un mélange de 5 phases ($t = 70$ et 120 secondes).

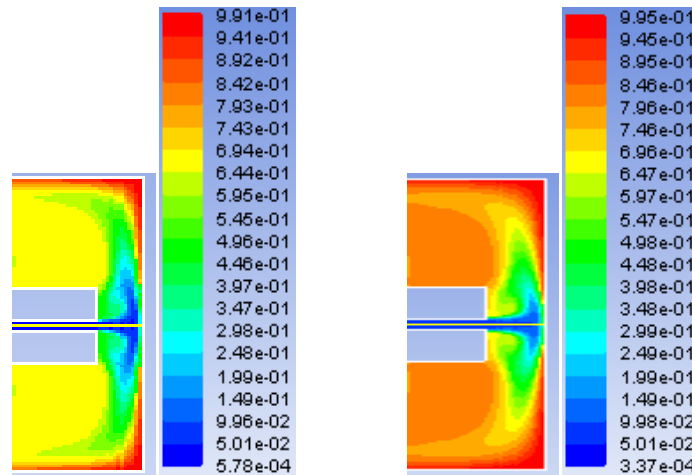


a) – t = 3 secondes

b) – t = 10 secondes

c) – t = 50 secondes

Figure 5–71 : Evolution de la fraction de l'hydrogène au cours du temps pour un mélange de 5 phases (t = 3, 10 et 50 secondes)



a) – t = 70 secondes

b) – t = 120 secondes

Figure 5–72 : Evolution de la fraction de l'hydrogène au cours du temps pour un mélange de 5 phases (t = 70 et 120 secondes).

Tableau 5–8 : Fraction de H₂ et le taux de craquage à la sortie du réacteur entre 5 et 70 secondes pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)

Temps (s)	5	10	20	30	40	45	50
Fr de H ₂	0.9970	0.91002	0.77110	0.6727	0.6739	0.68596	0.70423
Temps (s)	60	70	80	90	100	110	120
Fr de H ₂	0.7448453	0.7796565	0.8068422	0.8281797	0.8453191	0.8593663	0.871082

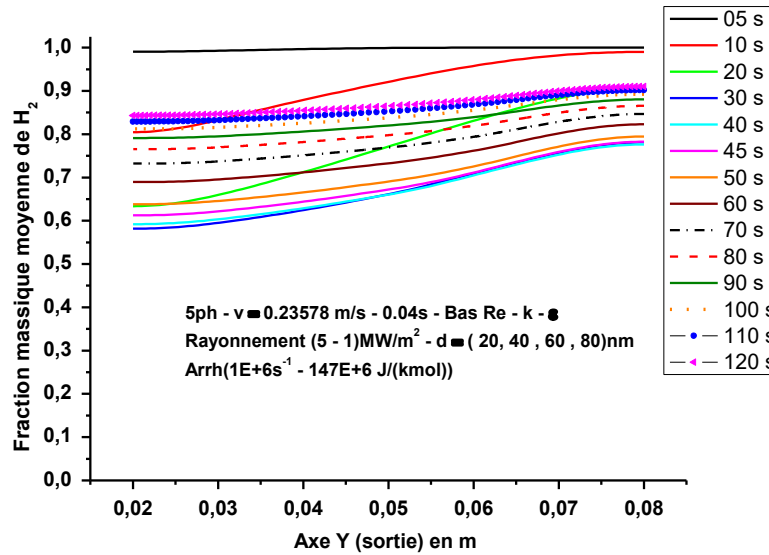


Figure 5–73 : Profils de la fraction de H_2 entre 5 et 120 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

3. 3. 3 Comparaison

3. 3. 3. 1 Comparaison des températures à 5 mm de la paroi chauffée par le concentrateur

La figure 5–74 montre les températures des gaz (CH_4 , H_2) et des particules (poudre de carbone) à 5 mm de la paroi chauffée par le rayonnement solaire (section C1–C1). Les températures indiquées par cette figure dépassent clairement la valeur de $1200^\circ C$ à travers la zone de craquage, sauf à deux endroits ; le coin du réacteur où se trouve une petite zone de recirculation (stagnation) pour les deux concentrations solaires et le centre de la paroi où le flux de CH_4 injecté agit directement (cas de 5 MW/m^2). La figure 5–74 montre également que le phénomène de craquage est possible dans cette atmosphère de température.

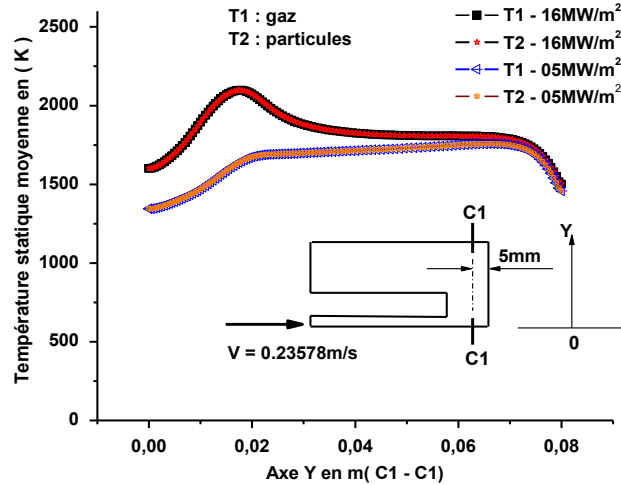


Figure 5–74 : Températures statiques du mélange gazeux T_1 et des particules T_2 de la poudre de carbone hétérogène de 4 diamètres (20, 40, 60 et 80 nm)

3. 3. 3. 2 Comparaison des températures le long du réacteur

La figure 5–75 montre la température le long du réacteur suivant la ligne L1–L1 pour un débit de 0.4 L/min sous les deux concentrations solaires (16 MW/m² et 5 MW/m²) pour quelques instants. Sur la même figure il est clair que les températures de la zone de craquage (zone proche de $x = 0.4$ m) données par la concentration de 16000 soleils sont supérieures à celles données par la concentration de 5000 soleils. Les températures à la sortie du réacteur données par la concentration 5000 soleils sont supérieures à celles données par la concentration 16000 soleils puisque dans le cas de 5000 soleils la température 1200°C ne s'étale pas sur la totalité de la zone du craquage ce qui empêche la fissuration à un taux élevé et par conséquent la chaleur non absorbée sera dégagée en dehors du réacteur contrairement au cas de 16000 soleils où la chaleur fournie est fortement absorbée par la réaction chimique sachant que la température de 1200°C s'étale cette fois- ci sur la totalité de la zone de craquage.

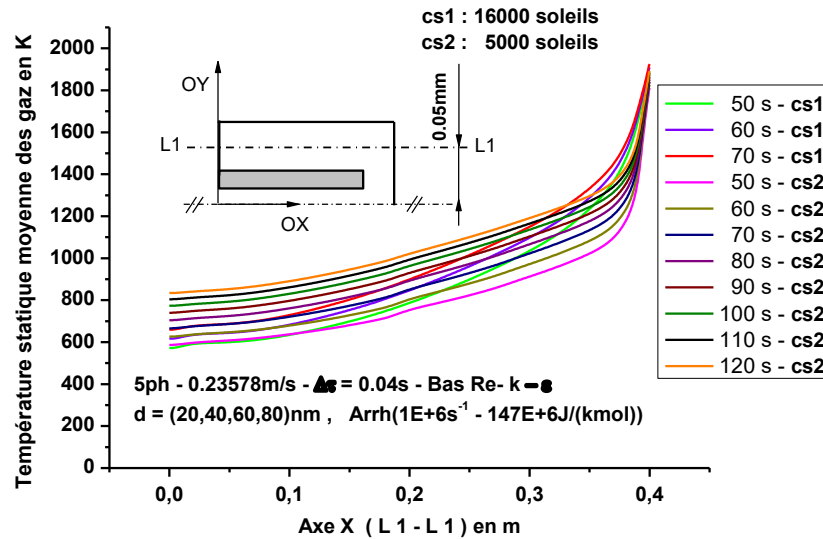


Figure 5–75 : Comparaison de la température statique de la phase gazeuse le long du réacteur (L1–L1) pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

3. 3. 3. 3 Comparaison des fractions massique

On compare maintenant le cas d'un mélange de 5 phases. Sur la figure 5–76 sont illustrés les taux de craquage produits sous les chaleurs de la concentration solaire de 16000 soleils et de la concentration de 5000 soleils. La figure 5–76 montre qu'il y a possibilité de produire de l'hydrogène par simulation en supposant que la poudre du noir de carbone est formée par des particules fines de 4 diamètre différents ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm) en utilisant des concentrateurs solaires de 16 MW/m^2 ou des concentrateurs solaires de 5 MW/m^2 . Dans les deux cas les taux de craquage sont importants pour un débit de 0.4 L/min , le premier cas nous donne un taux de craquage de 97% environ et le deuxième cas nous donne un taux de craquage de 87% . Cette comparaison nous permet de dire que l'utilisation d'un concentrateur de 5 MW/m^2 au lieu d'un concentrateur de 16 MW/m^2 semble préférable même le taux de craquage du CH_4 est inférieure à 90% si on tient compte de l'effet de la chaleur solaire à très forte concentration sur les matériaux utilisés dans l'installation du craquage. D'autre part si on compare les mélanges de deux et trois phases à celui de 5 phases, on voit que ce dernier donne des résultats meilleurs si en se référant aux travaux expérimentaux [22, 47].

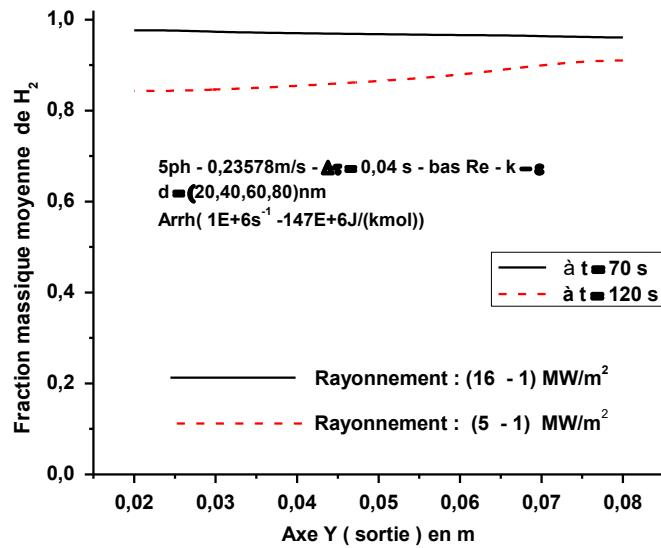


Figure 5–76 : Profils de la fraction de H₂ à t = 70 et à 120 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm) en fonction de la concentration

3. 4 Conclusion de la simulation des trois mélanges pour un débit de 0.4 L/min

La température est un paramètre principal pour le craquage, nous commençons alors par la comparaison des températures pour les phases étudiées.

3. 4. 1 Comparaison de la température à 5 mm de la paroi chauffée

La figure 5–77 représente la température sur la section C1–C1 à 5 mm de la paroi chauffée pour les différentes phases étudiées précédemment en fonction de la concentration solaire. Cette figure montre que la température pour le cas de 5 phases est supérieure à celle des deux autres cas. Cette différence revient au nombre de diamètres des particules. Pratiquement la poudre du noir de carbone est hétérogène. L'augmentation du nombre de diamètre s'approche de plus de la réalité. L'augmentation du nombre de phase permet probablement un transfert de chaleur plus efficace.

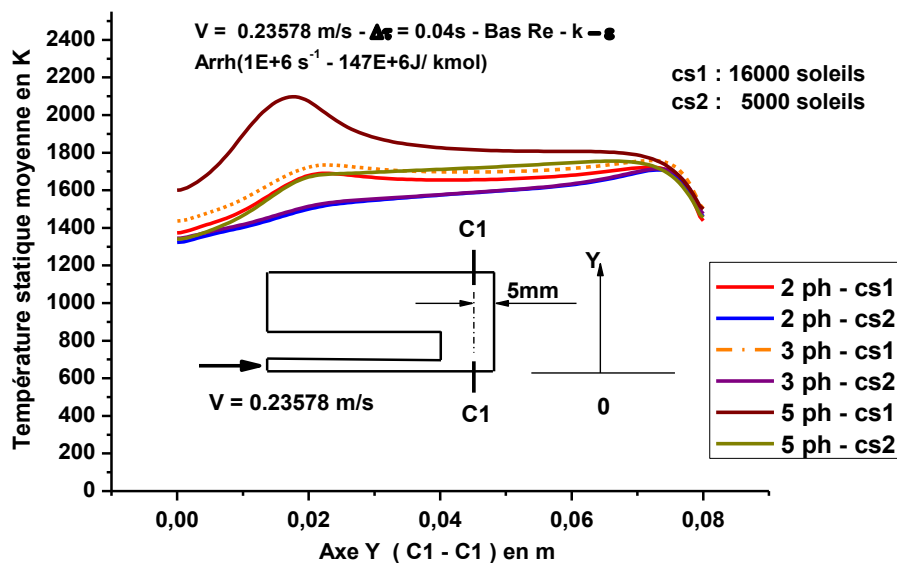


Figure 5–77 : Température à 5 mm de la paroi chauffée en fonction du nombre de phases et en fonction de la concentration solaire pour un débit de 0.4 L/min.

3. 4. 2 Comparaison de la température le long du réacteur (selon L1–L1)

Tableau 5– 9 : Température statique moyenne à la sortie du réacteur en fonction du nombre de phase et en fonction de la concentration solaire

Phases	Température	
	Concentration = 16000 soleils	Concentration = 5000 soleils
Mélange de deux phases	Température de sortie en K	Température de sortie en K
	Temps de craquage = 27 s	Temps de craquage = 90 s
Mélange de trois phases	640	848
	Temps de craquage = 95 s	Temps de craquage = 128 s
Mélange de cinq phases	710	847
	Temps de craquage = 90 s	Temps de craquage = 120 s
	659	834

Le tableau 5–9 illustre les températures de sortie du réacteur en fonction du nombre de phases et en fonction de la concentration solaire appliquée, les différentes valeurs de la température de sortie pour tous les cas, ont été interprétées précédemment. Pour la concentration de 16000 soleils, ce tableau indique que les deux mélanges de 2 et de 5 phases absorbent plus de chaleur que le mélange de trois phases. On ne remarque pas une grande différence entre les trois mélanges pour le cas de la concentration de 5000 soleils.

Le tableau 5–9 montre quand la chaleur n'est pas efficace pour craquer la molécule de méthane (la température reste au-dessous de 1200°C) elle sera dégagée à l'extérieur du réacteur comme il est illustré par la figure 5–78. La température de sortie est un indice de chaleur dégagée

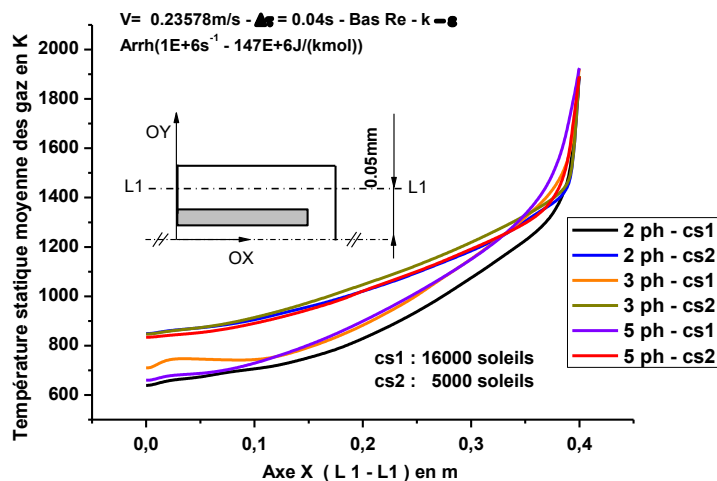


Figure 5–78 : Température statique moyenne le long du réacteur suivant la ligne L1–L1 en fonction du nombre de phase et en fonction de la concentration.

3. 4. 3 Comparaison des fractions massiques

Pour un débit de 0.4 L/min, le tableau 5–10 montre les taux de craquage pour les différents cas. Les taux de craquage les plus élevés sont donnés par les mélanges de 2 et 5 phases mais si on compare ces résultats avec ceux obtenus expérimentalement on choisit le cas d'un mélange de 5 phases.

Tableau 5 – 10 : Résultats finaux pour différents mélanges pour un débit de 0.4 L /min

Type du mélange		2 phases d = 50 (nm)	3 phases d = 25 et 52 (µm)	3 phases d =20 et 80 (nm)	5 phases d = 20, 40, 60 et 80 (nm)
Taux de conversion	Rayonnement 16 MW/m ²	92.70 %	93.43 %	92.9 %	96.90 %
	Rayonnement 5 MW/m ²	8.20 %	44.32 %	84.75 %	87.10 %

3. 5 Choix du mélange et du nombre de phases pour la suite des travaux

D'après le tableau 10 on peut choisir un mélange de 5 phases c'est-à-dire une poudre de 4 diamètres différents pour la suite des travaux puisqu'elle donne les plus grands taux de craquage

3. 5. 1 Débit de 0.1 L/min et concentration solaire maximale 16 MW/m²

3. 5. 1. 1 Champs de températures

Par la figure 5–79 nous voulons connaître l'évolution de la température sur la paroi chauffée par le concentrateur dans le cas d'un faible débit sous une forte concentration solaire. La température s'accroît avec la variation du temps de 1 à 45 secondes pour les zones de la paroi comme suit :

De (3259 à 2910 K) à (3409 à 3062 K) pour $r = 0$ à 3 mm , de (2910 à 2136 K) à (3062 à 2328 K) pour $r = 3$ à 20 mm et de (2136 à 1410 K) à (2328 à 1685 K) pour $r = 20$ à 80 mm.

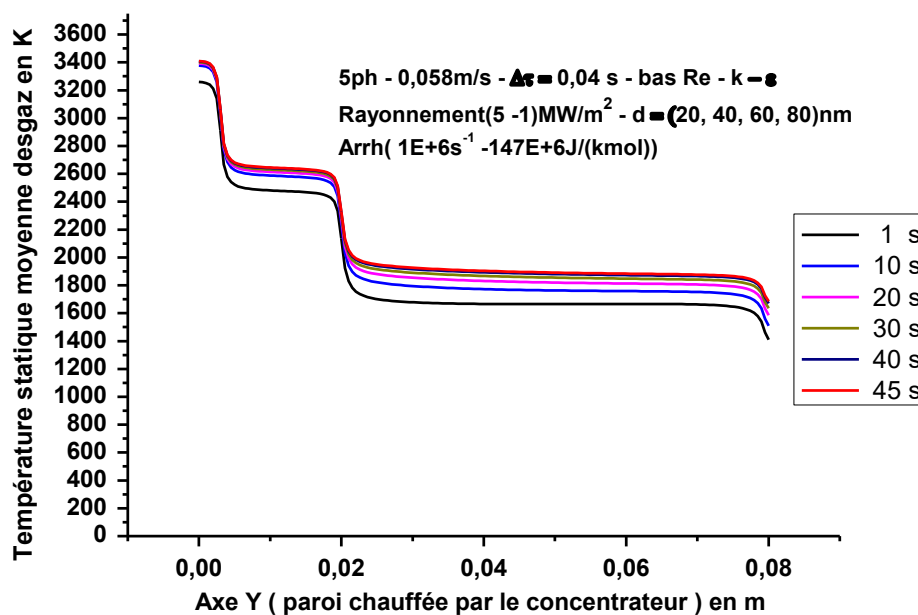


Figure 5–79 : Température statique moyenne des gaz entre $t = 1$ et 45 secondes de la paroi chauffée par le concentrateur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

Pour confirmer l'efficacité de la chaleur de craquage on présente la température au voisinage de la paroi chauffée pour ce cas aussi par la figure 5–80 suivant un plan passant par la ligne C1–C1. Selon cette figure la température dépasse 1200°C sur la section C1–C1 pour un rayon variant de 0 à 0.074 m, c'est-à-dire à partir de l'axe du réacteur jusqu'à une profondeur de 6 mm de la paroi longitudinale extérieure dès la première seconde. La température augmente au cours du temps pour atteindre des valeurs supérieures à 1200°C sur la quasi-totalité de la section C1–C1. Cette atmosphère de hautes températures constitue un milieu très favorable pour la fissuration du CH_4 .

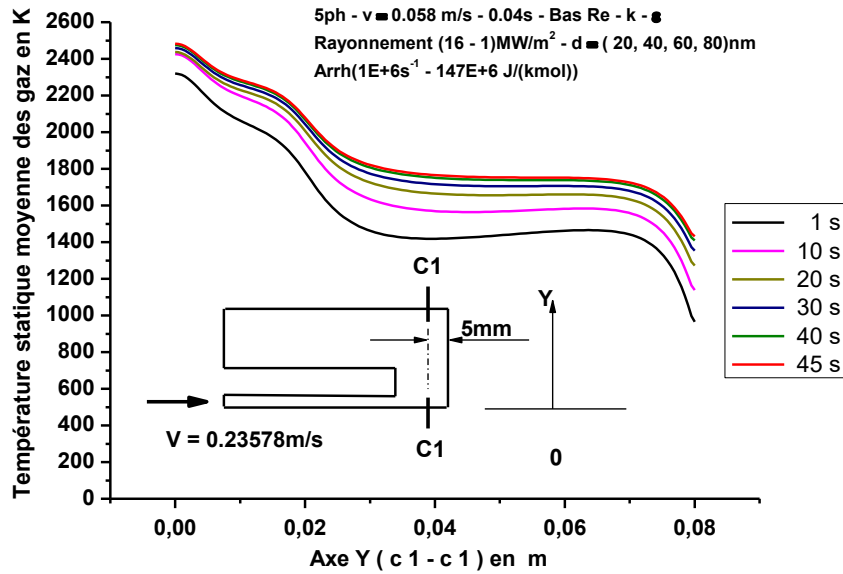


Figure 5–80 : Température statique moyenne des gaz à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire de t = 1 à 45 secondes pour un débit de 0.1 L/min et une concentration de 16000 soleils.

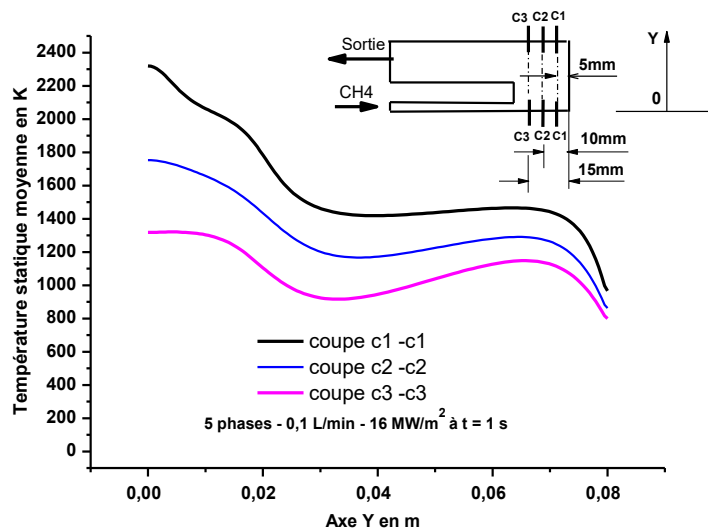


Figure 5–81 : Température statique moyenne des gaz à 5, à 10 et à 15 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire à t = 1 s pour un débit de 0.1 L/min et une concentration de 16000 soleils.

La figure 5–81 montre les températures des gaz (CH₄ et H₂) dans la zone principale de craquage à 5, à 10 et à 15 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire. Les températures sont maximales au cœur du réacteur (le plus proche du point focal). À t = 1 seconde, le méthane n'atteint pas encore cette position et la température dépasse 2300 K à 5 mm de la paroi du réacteur se trouvant en face du concentrateur où le rayonnement solaire agit directement ; elle décroît à 1800 K en s'éloignant à

10 mm. Ces fortes températures sont dues au rayonnement de la paroi chauffée par le concentrateur au milieu de la réaction à travers un vide.

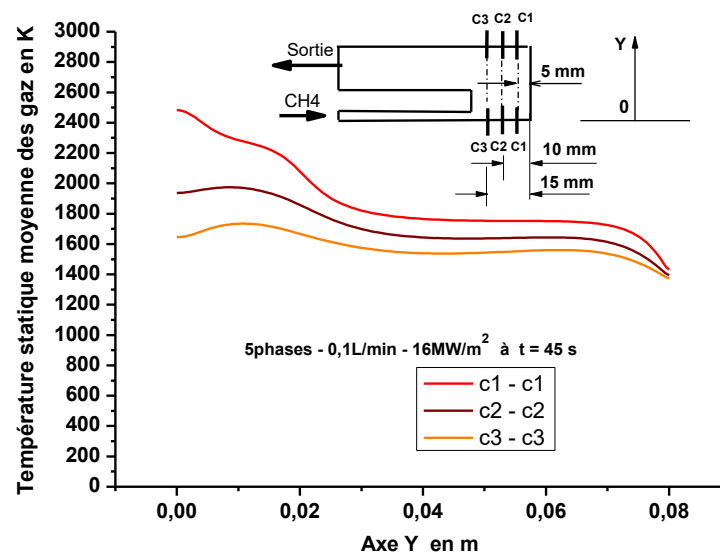


Figure 5–82 : Température statique moyenne des gaz à 5, à 10 et à 15 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire à t = 45 s pour un débit de 0.1 L/min et une concentration de 16000 soleils.

On examine les températures à d'autres profondeurs du réacteur par la figure 5–82. Cette figure représente la température selon trois sections prises à 5, à 10 et à 15 mm à la 45^{ème} seconde. Selon la même figure, la température atteint au moins 1200°C à une profondeur de 15 mm (section c3–c3) pour un rayon variant de 0 à 0.075 m.

La figure 5–83 montre la variation de la température le long du réacteur. Les valeurs de la température sont très importantes dans la zone principale de craquage se trouvant dans la partie du réacteur où la longueur varie de 38 à 40 cm. Ces valeurs de la température permettent le craquage complet de la quantité injectée du méthane. Cette fois ci, la quantité de méthane injecté est très faible et la réaction de craquage se déroule dans les bonnes conditions et c'est ainsi l'absorption de la chaleur fournie par le concentrateur atteint son maximum. À la sortie du réacteur on n'aura pas beaucoup de chaleur dégagée et la température de sortie ne dépassera pas 500 K à 5 secondes, 532 K après 30 secondes et 582 K à 45 secondes où se stabilise le taux de craquage. Pour plus de détails, se référer toujours à la figure 5–50.

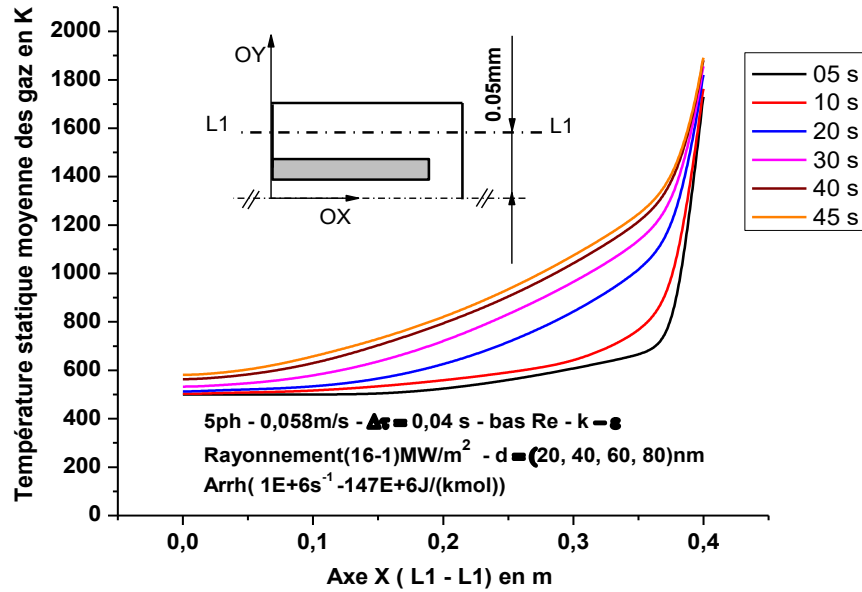


Figure 5–83 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre 5 et 53 secondes le long du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

3.5.1.2 Fractions massiques produites

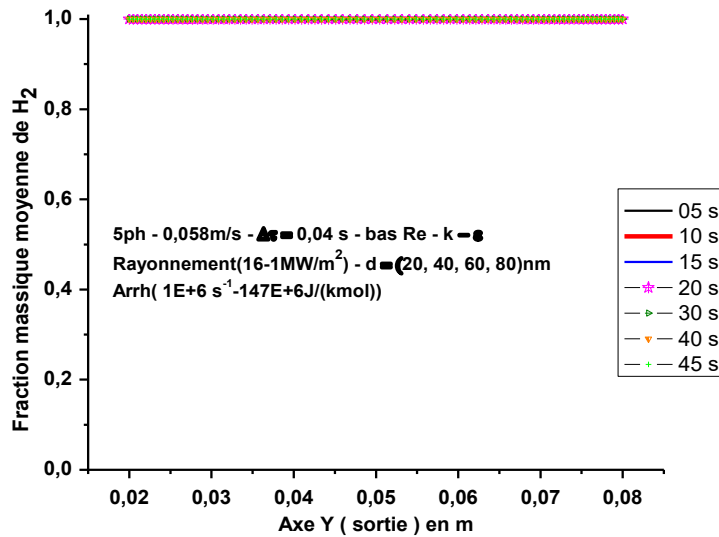


Figure 5–84 : Profils de la fraction de H_2 obtenu par simulation entre 5 et 45 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

La figure 5–84 montre les fractions massiques moyennes de l'hydrogène à la sortie du réacteur entre 5 et 45 secondes pour un débit de 0.1 L/min et sous une concentration solaire de 16000 soleils. La faible quantité de CH_4 injecté dans ce cas est craquée entièrement dès le premier instant d'introduction du CH_4 au réacteur

3.5.2 Débit de 0.1 L/min et concentration solaire maximale de 5 MW/m²

3.5.2.1 Champs de températures

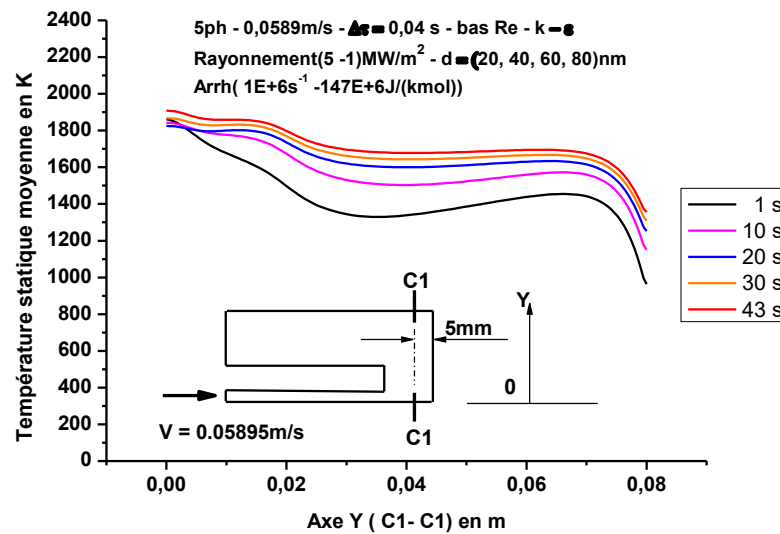


Figure 5–85 : Température statique moyenne des gaz à 5 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire à t = 1, 10, 20 et 43 secondes

La figure 5–85 montre l'évolution de la température à 5 mm (coupe C1–C1) de la paroi soumise au rayonnement solaire. À partir de t = 10 secondes la température a des valeurs supérieures à 1200°C quand le rayon varie de 0 à 0.075 m. Une température minimale de 1220°C est enregistrée si $r \geq 0.077$ m c'est-à-dire à une profondeur de 3 mm de la paroi longitudinale extérieure. À t = 43 secondes, les températures sont supérieures à 1200°C sauf à une profondeur de 2 mm de la paroi longitudinale extérieure. Ces conditions permettent un bon craquage du méthane injecté.

Pour bien montrer la possibilité du craquage, on a pris les profils des températures pour trois positions : x = 0.395, x = 0.390 et x = 0.385 mm. Ces positions sont correspondantes à C1–C1, C2–C2 et C3–C3 respectivement. La figure 5–86 illustre les profils de la température à trois positions définies précédemment. Pour x = 0.390 m et $r \leq 75$ mm, la température dépasse la valeur de 1200°C.

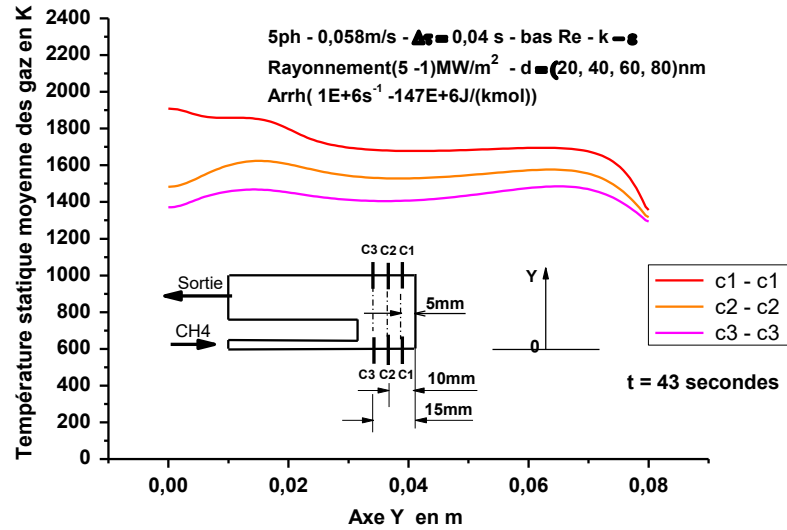


Figure 5–86 : Température statique moyenne des gaz à 5, à 10 et à 15 mm de la paroi soumise au rayonnement solaire à t = 10 s

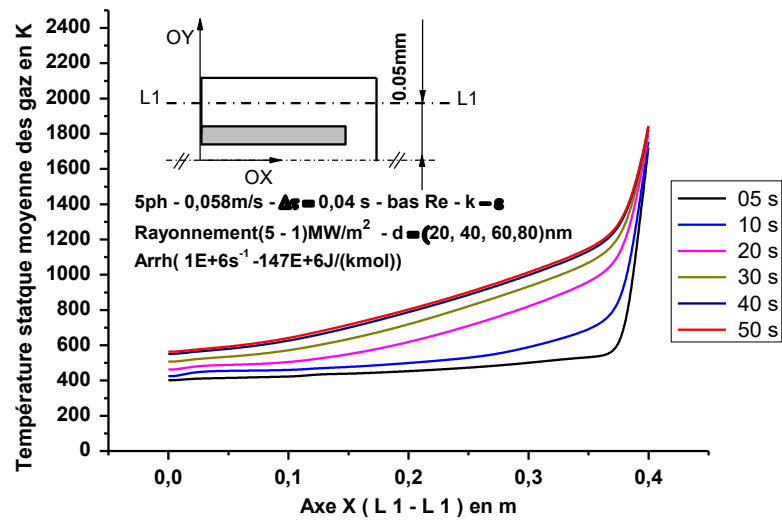


Figure 5–87 : Profils de la température statique de la phase gazeuse entre 5 et 43 secondes le long du réacteur pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

Nous avons déjà expliqué pour ce cas que les températures sont importantes et s'étalent sur la zone de craquage et vu le faible débit le CH_4 injecté est entièrement craqué. L'absorption de la chaleur atteint son maximum. La faible quantité de méthane introduite ne transporte pas beaucoup de chaleur à l'extérieur du réacteur. Pour les cinq premières secondes, la température à la sortie atteint seulement 400 K puis elle s'accroît au cours du temps pour atteindre 551 K et 565 K à la 40^{ème}

et à la 43^{ème} seconde respectivement. L'importante absorption et le faible transport minimise le dégagement de la chaleur vers l'extérieur du réacteur. Pour plus de détails voir la figure 5–87.

3. 5.2.2 Fractions massiques produites

La figure 5–88 montre les fractions massiques moyennes de l'hydrogène à la sortie du réacteur entre 5 et 40 secondes pour un débit de 0.1 L/min et sous une concentration solaire de 5000 soleils. La faible quantité de CH₄ injectée dans ce cas aussi est craquée entièrement.

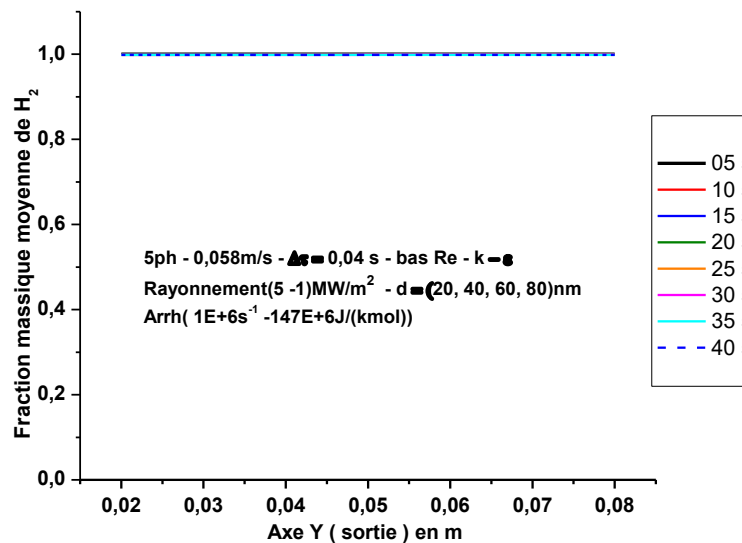


Figure 5–88 : Profils de la fraction de H₂ entre 5 et 40 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)

3. 5.3 Comparaison

Pour un faible débit comme 0.1 L/min, les deux concentrations 16000 soleils et 5000 soleils donnent les mêmes taux de craquage. Par conséquent il est tout à fait préférable de choisir la petite concentration vu son effet moins néfaste sur l'équipement employé.

3.5.3.1 Débit de 0.58 L/min sous deux concentrations solaires

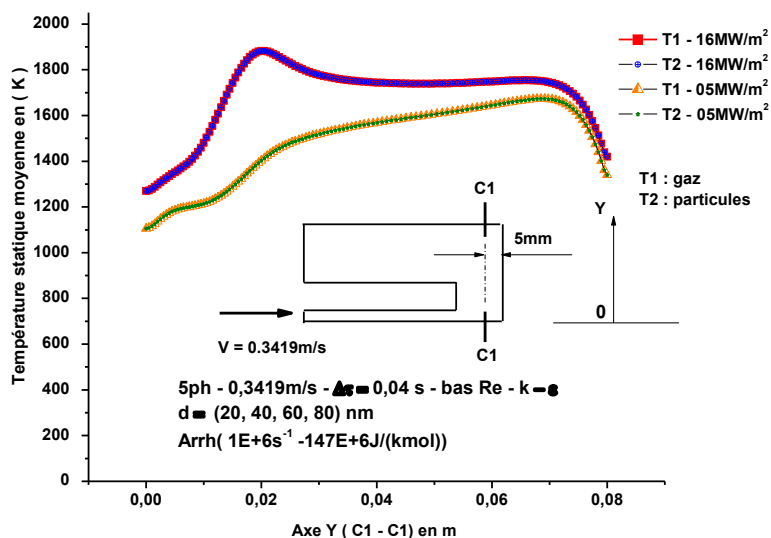


Figure 5–89 :

Températures statiques du mélange gazeux T₁ et des particules T₂ de la poudre de carbone

hétérogène de 4

diamètres (d = 20, 40, 60 et

80 nm)

80 nm)

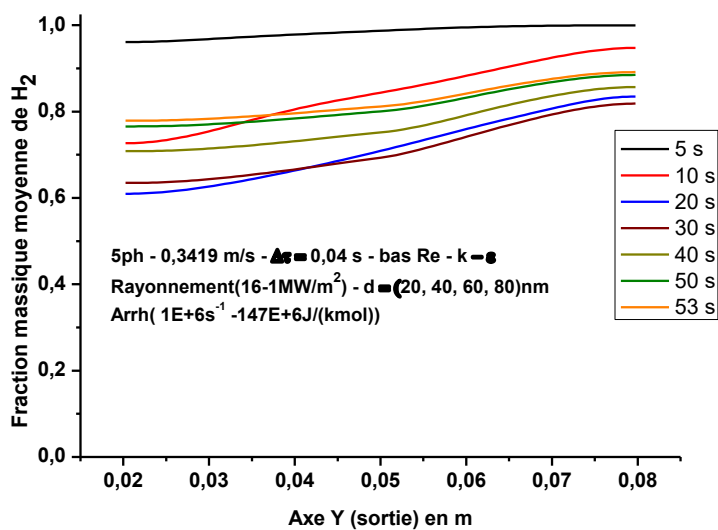


Figure 5–90 : Profils de la fraction de H₂ entre 5 et 53 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)

Les résultats de la simulation du craquage du méthane en injectant un débit de 0.58 L/min c'est à dire une vitesse de 0.3419 m/s et sous un débit de 16 MW/m² sont groupés dans le tableau 5-11. Après 53 secondes, le taux de craquage se stabilise à 82.5%

Tableau 5-11 : Fractions de H₂ entre 5 et 53 secondes pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)

Temps (s)	05	10	20	30	40	50	53
Fraction de H ₂	0.984105	0.840782	0.715322	0.712611	0.769664	0.814881	0.825323

3. 5. 3. 2 Débit de 0.58 L/min et concentration solaire maximale 5 MW/m²

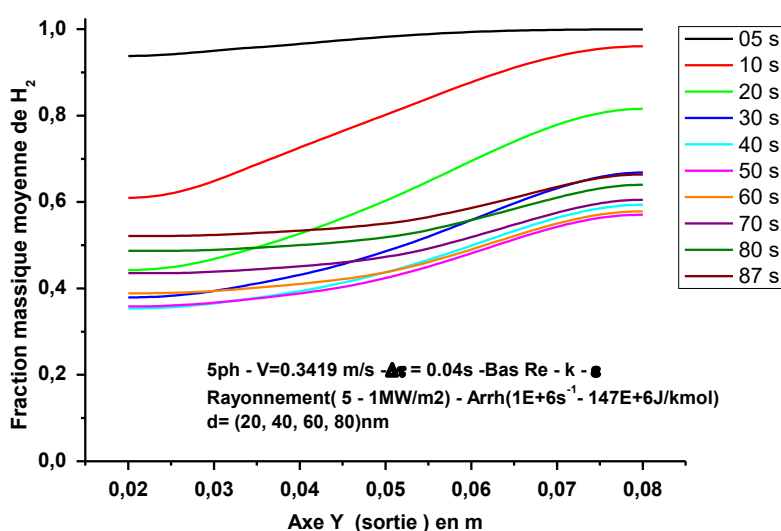


Figure 5-91 : Profils de la fraction de H₂ entre 5 et 87 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20 , 40, 60 et 80 nm)

Les résultats de la simulation du craquage du méthane en injectant un débit de 0.58 L/min c'est à dire une vitesse de 0.3419 m/s et sous un débit de 5 MW/m² sont groupés dans le tableau 5-12. Après 83 secondes, le taux de craquage se stabilise à 57.3%

Tableau 5-12 : Fractions de H₂ obtenues pour un débit de 0.58 L/min d'un mélange de 5 phases (d = 20 , 40, 60 et 80 nm)

Temps	05 s	10 s	20 s	30 s	40 s	50 s	60 s	70 s	80 s	87 s
Fraction de H ₂	0.976	0.795	0.618	0.507	0.458	0.447	0.464	0.499	0.543	0.573

3. 5. 5. 1 Débit de 0.7635 L/min - concentration solaire maximale 16 MW/m²

Dans ce cas on a opéré avec une vitesse de 0.45 m/s c'est-à-dire un débit de 0.76 L/min en appliquant le model de turbulence k-ε à bas Reynolds et paramètres d'Arrhenius choisis sont les mêmes, $1E+6 s^{-1}$ pour le facteur pré-exponentiel et $147E+6 J/kmol$ pour l'énergie d'activation [20], le rayonnement solaire est maintenu aux mêmes valeurs. La poudre du noir de carbone est toujours supposée de 4 diamètres différents (20, 40, 60 et 80 nm). La simulation est effectuée avec un pas de 0.04 secondes. La concentration solaire maximale est égale à $16 MW/m^2$. Le tableau 5-13 résume la fraction massique de l'hydrogène obtenue en fonction du temps.

Tableau 5-13 : Fraction de H₂ et le taux de craquage à la sortie du réacteur entre 5 et 70 secondes pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)

Temps (s)	5	10	20	30
Fraction de H ₂	0.92508295	0.62991932	0.56033989	0.50825045
Temps (s)	40	50	60	64
Fraction de H ₂	0.52722023	0.58549523	0.6431475	0.6622117

Le résultat obtenu montre que l'hydrogène produit devient de plus en plus significatif avec le temps avec un débit plus important ce qui constitue un bon chemin vers la production de l'hydrogène par le craquage de CH₄ tout en opérant avec des grands débits.

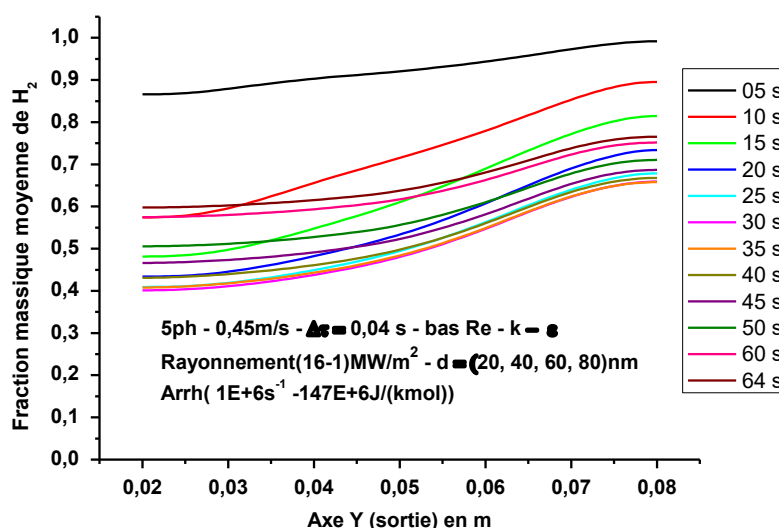


Figure 5-92 : Profils de la fraction de H₂ entre 5 et 64 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20, 40, 60 et 80 nm)

3. 5. 5. 2 Débit de 0.7635 L/min - concentration solaire maximale 5 MW/m²

Dans ce cas on a opéré avec une vitesse de 0.45 m/s c'est-à-dire un débit de 0.76 L/min en appliquant le model de turbulence $k - \epsilon$ à bas Reynolds et les paramètres d'Arrhenius choisis sont les mêmes, $1E+6 \text{ s}^{-1}$ pour le facteur pré - exponentiel et $147E+6 \text{ J/kmol}$ pour l'énergie d'activation [22, 47], le rayonnement solaire est maintenu aux mêmes valeurs, la poudre du noir de carbone est toujours supposée de 4 diamètre différents (20, 40, 60 et 80 nm). La simulation est effectuée avec un pas de 0.04 secondes

Tableau 5–14 : Fraction de H_2 et le taux de craquage à la sortie du réacteur entre 5 et 100 secondes pour un mélange de 5 phases ($d = 20, 40, 60$ et 80 nm)

Temps (s)	05	10	20	30	40	50
Fraction de H_2	0.8036	0.616	0.435	0.33556	0.32839	0.3041
Temps (s)	60	70	80	90	100	/
Fraction de H_2	0.29597	0.29862	0.30837	0.3218	0.3376	/

Le tableau 5–14 montre qu'avec un débit de 0.76 L/min sous moins de chaleur solaire on peut aussi produire de l'hydrogène par craquage du méthane car la chaleur nécessaire au craquage est transportée par convection, par diffusion et par rayonnement à travers le mélange, entre les deux instants 60 et 70 s, nous avons les taux de craquage les plus bas puis le taux de craquage augmente à nouveau mais le taux de conversion reste non satisfaisant vu l'augmentation du débit du méthane injecté.

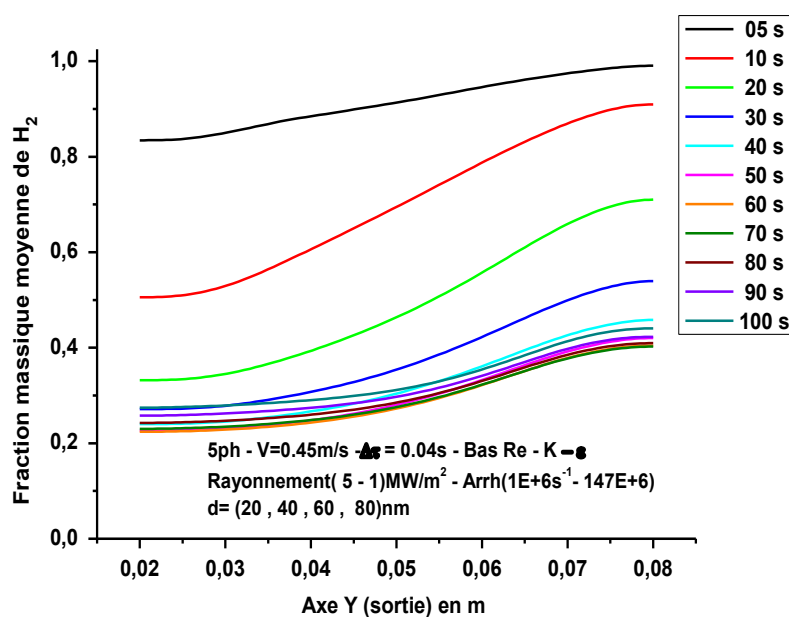


Figure 5–93 : Profils de la fraction de H₂ entre 5 et 100 secondes à la sortie du réacteur pour un mélange de 5 phases (d = 20 , 40, 60 et 80 nm)

3. 5. 6 Vérification de la température pour un débit de 1.25 L/min

On montre par la figure 5–94, les températures au voisinage de la paroi soumise au rayonnement solaire en injectant un débit de 1.25 L/min par application des deux concentrations solaires. On remarque qu'il y a possibilité de craquer le CH₄ car la température dépasse la valeur de 1200°C sur une partie de la zone du craquage.

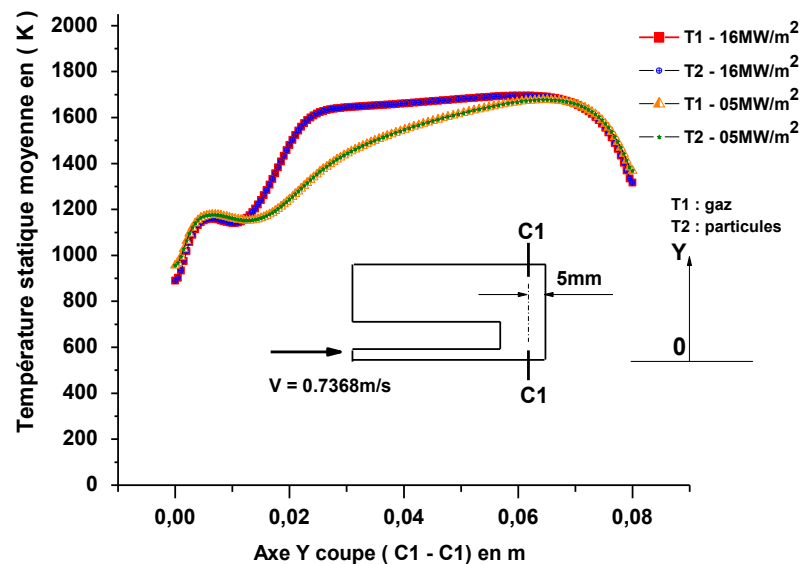


Figure 5–94 : Températures statiques du mélange gazeux T₁ et des particules T₂ de la poudre hétérogène du noir de carbone avec 4 diamètres (20, 40, 60 et 80 nm).

3.6 Synthèse des travaux de simulation

On a effectué des simulations en utilisant des différentes valeurs du débit du CH₄ introduit dans le réacteur, les résultats obtenus sont comme suit :

3. 6. 1 Débit massique de l'hydrogène en fonction du débit de CH₄

La figure 5–95 montre la variation de la fraction massique moyenne de l'hydrogène obtenue en fonction du débit du méthane introduit pour les deux concentrations, la production de H₂ atteint un maximum pour un débit de CH₄ compris entre 0.58 et 0.62 L/min puis diminue avec l'augmentation du débit où les quantités de CH₄ injectées nécessitent plus d'énergie pour être craquées.

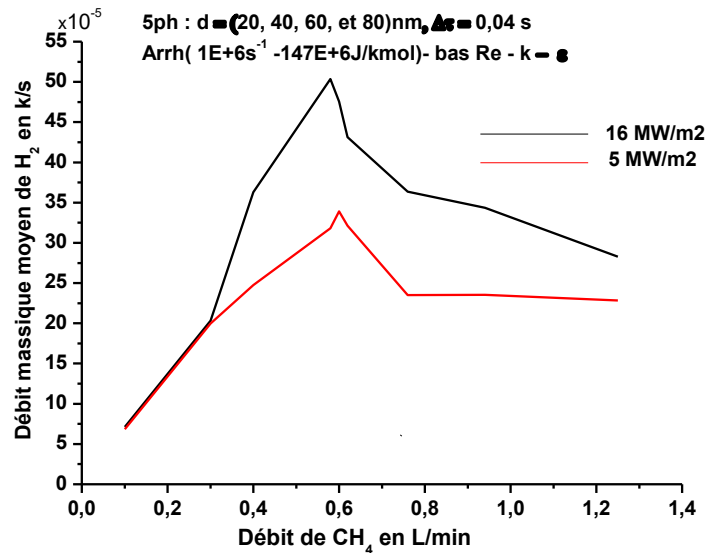


Figure 5–95 : Profils du débit massique de H₂ obtenu à la sortie du réacteur en fonction du débit de CH₄ et en fonction de la concentration du rayonnement solaire.

3. 6. 2 Débit massique de CH₄ non craqué en fonction du débit injecté

La figure 5–96 montre l'augmentation de la fraction massique moyenne de CH₄ à la sortie du réacteur en fonction du débit injecté pour les deux concentrations utilisées. La limitation de la chaleur fournie par le concentrateur ne permet pas le craquage total du CH₄ quand ses quantités introduites deviennent de plus en plus importantes

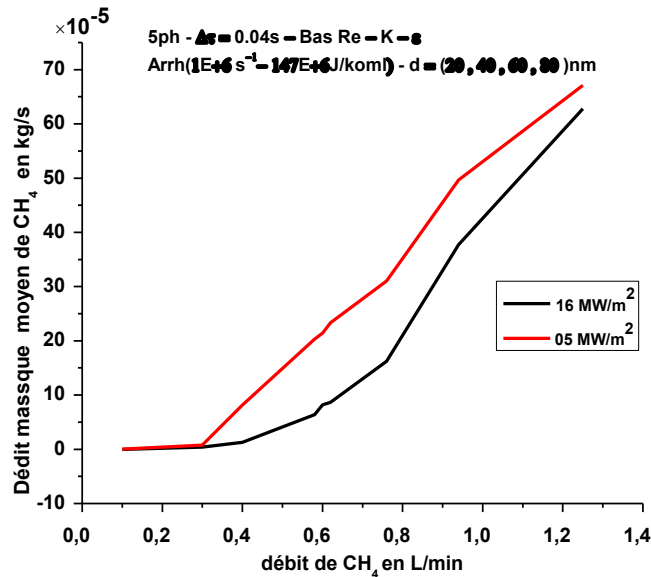


Figure 5–96 : Profils de débit massique de CH₄ non craqué à la sortie du réacteur en fonction du débit d'injection et en fonction de la concentration du rayonnement solaire.

Les deux courbes données par les figures 5–95 et 5–96 montrent les limites d'utilisation des réacteurs solaires dans la production de l'hydrogène sans aucun catalyseur par l'énergie solaire concentrée en faisant varier le débit d'entrée. L'un des deux concentrateurs opère avec une concentration de 5000 soleils et l'autre opère avec une concentration de 16000 soleils. Les quantités d'hydrogène obtenues en utilisant un réacteur tubulaire sous la chaleur de deux concentrateurs dépendent du débit d'entrée et de la concentration du concentrateur solaire. Pour un débit ne dépassant pas 0.3 L/min les deux concentrations donnent la même quantité d'hydrogène car ces petites quantités du méthane injecté n'exigent pas de fortes chaleurs pour être craquées. Ces quantités d'hydrogène obtenues atteignent des valeurs maximales pour un débit d'entrée compris entre 0.58 et 0.62 L/min pour les deux réacteurs puis elles décroissent si nous augmentons le débit. Toute augmentation du débit est donc inutile.

A la fin de ces travaux de simulation nous arrivons à conclure que le craquage du méthane dans un réacteur tubulaire sous l'effet de la chaleur solaire concentrée sans introduire aucun catalyseur est faisable dans le cas où on n'injecte pas des quantités du méthane nécessitant des chaleurs dépassant celles fournies par les concentrateurs solaires de 16000 ou de 5000 soleils.

3. 6. 3 – Le sort de la poudre du noir de carbone

Le craquage du méthane donne aussi du carbone noir et on doit trouver des solutions pour cette poudre. C'est avéré que la séquestration même à grandes quantités semble parmi les meilleures

solutions adoptées. Cependant et afin de réaliser une séquestration permanente, le carbone doit être mis hors de danger. Le carbone noir, en particulier, risque de brûler ou d'autres réactions chimiques pouvant le libérer pour former le CO₂ ou le méthane. Le carbone noir est très bénéfique pour le sol, la retenue de l'eau par le sol et l'agriculture. Le carbone noir réduit considérablement les rejets des gaz à effet de serre comme le CH₄ et le N₂O provenant de processus de décomposition naturelle dans le sol [81]. Le carbone noir peut être utilisé pour améliorer les piles à combustible [82]. Il y a aussi beaucoup d'application de cette poudre. Le carbone noir est utilisé dans le caoutchouc, les pigments et les revêtements etc...

Conclusion générale

La vie des humains et leur civilisation sont basées sur le système énergétique appliqué avec ses divers inconvénients. Les spécialistes ne cessent pas de chercher des solutions adaptées aux différents problèmes accompagnant l'application de ce système. La majorité des idées se focalisent sur les énergies propres dont l'hydrogène comme issue principale pour cette crise de pollution et de réchauffement climatique et son effet sur la santé des humains et sur la flore de toute la planète. Avec ces propriétés, l'hydrogène présente une solution souhaitée par la plupart des chercheurs à travers le monde pour mettre fin à toute dégradation supplémentaire de l'environnement et pour favoriser le développement durable. L'hydrogène comme énergie et vecteur énergétique est devenu un choix de la communauté internationale pour ses multiples qualités, l'hydrogène comme carburant de grand pouvoir calorifique, sa combustion ne relâche que l'eau, il peut être utilisé dans différents secteurs. On rencontre ses applications dans beaucoup d'activités dont notre vie a besoin. Pour ne pas perdre les qualités de la solution « Hydrogène » il devrait être produit à partir des énergies renouvelables ou par des processus optimisant l'utilisation des fossiles tout en minimisant le rejet des polluants et les gaz à effet de serre à notre environnement. Le gisement solaire à travers notre pays est très important, une grande partie de l'Algérie se trouve dans une zone appelée ceinture solaire qui reçoit le plus grand rayonnement incident provenant du soleil. La voie solaire garantit le développement durable espéré par tous les états de notre planète. La première source de l'hydrogène est l'eau qui représente 70% de la masse de la terre. Les progrès technologiques

n'assurent pas actuellement un bon rendement de la production de l'hydrogène à partir de cette source par fissuration thermique de la molécule d'eau sous l'effet de l'énergie concentrée. Cette contrainte constitue un obstacle devant son adoption comme solution efficace. La biomasse comme matière inépuisable commence à prendre sa place pour la production de l'hydrogène. La production de l'hydrogène par la gazéification de la biomasse est accompagnée toujours par plusieurs éléments considérés indésirables comme le CO₂, Le CO, le CH₄, le goudron, le graphite etc....tout processus d'utilisation de la biomasse comme source d'hydrogène doit inclure un équipement de séparation de ses différentes espèces chimiques produites.

La pyrolyse ou le craquage solaire des matériaux riches en hydrogène ne met pas en jeu l'utilisation d'aucun élément en particulier l'oxygène. Ce processus évite la production de toutes espèces chimiques ou tous composants nocifs dans l'absence de toute combustion. La molécule du méthane possède un rapport H/C équivalent à quatre, son craquage par l'utilisation de l'énergie solaire a mérité et a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs. Nous contribuons de notre part par cette étude de simulation de craquage de la molécule de méthane par énergie solaire à forte concentrations. On a commencé par une approche théorique et cinétique du phénomène de la fissuration thermique du méthane en tenant compte de la poudre du noir de carbone comme poudre homogène et inhomogène. Le mélange est considéré polyphasique, sa principale phase est la phase gazeuse dont les composants sont le méthane et l'hydrogène gazeux et d'autres phases secondaires constituées par des particules solides de la poudre du noir de carbone de même ou de différents diamètres. Le modèle physique Euler – Euler qui donne la possibilité de résoudre les équations des écoulements polyphasiques réactifs de manière la plus générale, a été appliqué. Le noir de carbone a été traité comme poudre à échelle nanométrique et même micrométrique. Dans cette simulation on a traité trois mélanges différents ; un premier mélange de deux phases comportant une poudre homogène de 50 nm de diamètre, un deuxième mélange de trois phases avec une poudre inhomogène de deux diamètres (20 et 80 nm) tandis qu'un troisième mélange de cinq phases dont le noir de carbone est considéré une poudre de quatre diamètres (20, 40, 60 et 80 nm) et un autre cas de trois phases avec une poudre micrométrique de deux diamètres (25 et 52 µm). On a supposé que la fissuration du méthane se déroule dans une cavité cylindrique de 160 mm de diamètre et 400 mm de longueur placée aux foyers de deux concentrateurs solaires, le premier fournit une concentration de 16 MW/m² (16000 soleils) tandis que le deuxième assure une puissance de 5 MW/m² (5000 soleils). Les conditions opératoires choisies sont celles appliquées par certains travaux expérimentaux pour permettre la comparaison des résultats obtenus par la simulation à ceux trouvés par ces expériences. A l'aide du logiciel Gambit, on a exécuté un maillage rectangulaire en tenant en compte l'effet de la paroi. Plusieurs maillages ont été testés et après comparaison des

résultats de ces différents maillages on a abouté à vérifier l'indépendance du maillage. Par suite un maillage de 63949 mailles a été retenu. Les débits d'entrée du méthane utilisés sont ceux appliqués dans les recherches expérimentales, on a opéré principalement avec un débit de 0.4L/min et on a simulé six cas différents ; un mélange de deux phases sous l'énergie de deux concentrations solaires nous a permis d'examiner les températures à travers le réacteur et de montrer la possibilité du craquage du CH_4 avec des taux de conversion très élevés (un taux de conversion de 92.7% sous 16000 soleils et 81.2% sous 5000 soleils) et de valider les résultats en les comparant à ceux obtenus pratiquement. Nous avons répété les mêmes étapes pour les deux autres mélanges contenant trois et cinq phases. Pour chaque mélange on a comparé les températures dans la zone de craquage et les fractions massiques produites en fonction de la concentration solaire. On a complété la simulation en injectant un débit de 0.4L/min par une comparaison générale des résultats des trois mélanges en fonction de concentration. La comparaison des résultats obtenus par les calculs de la simulation a montré que l'augmentation du nombre des diamètres de la poudre de carbone conduit à des résultats meilleurs en se rapprochant de plus de la réalité de la réaction du craquage. Pour la suite des travaux on a pris en considération seulement le cas de cinq phases dont la poudre est constituée de particules de 4 diamètres différents (20, 40, 60 et 80 nm). La cinquième phase de ce mélange consiste dans les deux gaz (CH_4 et H_2). Nous avons effectué une étude paramétrique des champs de températures et de la production de l'hydrogène en fonction du débit d'entrée du CH_4 sans oublier l'étude du transfert thermique et les champs de températures de quelques cas. La simulation montre que les deux concentrateurs peuvent craquer les quantités du méthane injectées jusqu'à un maximum puis la conversion baisse sous l'insuffisance de la chaleur fournie par les concentrateurs quand ces quantités injectées dépassent certaines limites. Le craquage produit plus de l'hydrogène, le noir de carbone pour le quel on a supposé sa séquestration comme solution efficace et utile pour la verdure. Le craquage du méthane ouvre une voie très importante pour optimiser la consommation du méthane et même du gaz naturel en Algérie vu leurs disponibilité et vu l'important du gisement solaire à travers notre pays.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ibrahim Dincer, Anand S. Joshi. Solar Based Hydrogen Production Systems. Springer Briefs in Energy, 2013, <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7431-9>
- [2] Kodama, T. High-Temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29, 567–597. [https://doi.org/10.1016/S036-1285\(03\)00059-5](https://doi.org/10.1016/S036-1285(03)00059-5)
- [3] Etiévant, C. Solar high-temperature direct water splitting- a review experiments in France. Solar Energy Material, 1991, 24, 413–440. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(91\)90080-5](https://doi.org/10.1016/0165-1633(91)90080-5)
- [4] Aldo Steinfeld., Robert Palumbo. Solar thermo - chemical process technology. Encyclopedia of physical science & technology. R.A Meyers. Ed. Academic press, 2001, 15, 237–256.
- [5] Sakurai, M., Bilgen, E., Tutsumi, A., Yoshida, K. Solar UT–3 thermo chemical cycle for hydrogen production. Solar Energy, 1996, 57, 51–58. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(96\)00034-5](https://doi.org/10.1016/0038-092X(96)00034-5)
- [6] Abanades, S, Flamant, G. Thermo chemical hydrogen production from a two step solar- driven water-splitting cycle based on cerium oxides. Solar Energy, 2006, 80, 1611–1623. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.12.005>

- [7] Nakamura T. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Solar Energy*, 1977, 19, 467–475, [https://doi.org/10.1016/0038-092x\(77\)90102-5](https://doi.org/10.1016/0038-092x(77)90102-5)
- [8] Tofighi A, Sibieude F, Ducarrior M, Benezech G. Décomposition thermique à l'air de la magnétite au foyer d'un four solaire. *Rev Int Htes Temp Refract*, 1978, 15, 7–13
- [9] F. Sibieude, M. Ducarroir, A. Tofighi, J. Ambriz. High Temperature Experiments With A Solar Furnace: The Decomposition Of Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , Cdo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1982, 7, 79–88, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(82\)90209-9](https://doi.org/10.1016/0360-3199(82)90209-9)
- [10] A. Tofighi, F. Sibieude. Dissociation of magnetite in a solar furnace for Hydrogen Production: Tentative production evaluation of a 1000 kW concentrator from small scale (2 kW) Experimental results. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1984, 9, 293–296, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(84\)90079-x](https://doi.org/10.1016/0360-3199(84)90079-x)
- [11] Kodama, T., Kondoh, Y., Yamamoto, R., Andou, N., Satou, H. Thermochemical-hydrogen production by a redox system of ZrO_2 supported- Co(II)-Ferrite. *Solar Energy*, 2005, 78, 623–631. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.04.008>
- [12] Steinfeld A., Sanders S., Palumbo R. Design aspects of solar thermo chemical engineering-a case study: Two- step Water – Splitting cycle using the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ redox system. *Solar Energy*, 1999, 65, 43–53. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00092-9)
- [13] Chavin P., Abanades S., Flamant G., Lemort F. Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production. *Energy*, 2007, 32, 1124–1133. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.023>
- [14] I.Vishnevetsky, M. Epstein, Production of hydrogen from solar zinc steam atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 2791–2802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.04.004>
- [15] H. Kaneko, T. Miura, H. Ishihara, S. Taku, T. Yokoyama, H. Nakajima, Y. Tamaura. Reactive ceramics of $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ (M= Mn, Fe, Ni, Cu) for H_2 generation by two-step water splitting using concentrated solar thermal energy. *Energy*, 2007, 32, 656–663. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.05.002>
- [16] A.steinfeld, A. Frei, P. Kuhn, D.Wuillemin. Solar thermal production of Zinc and syngas via combined ZnO -reduction and CH_4 reforming process. *International Journal of hydrogen Energy*, 1995, 20, 793–804 [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00016-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00016-7)

- [17] Abanades, S, Flamant, G. Thermo chemical hydrogen production from a two step solar- driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*, 2006, 80, 1611–1623. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.12.005>
- [18] T. Kodama, n.Gokon, R.Yamamoto. Thermochemical two-step water splitting by ZrO₂- supported Ni_xFe_{3-x}O₄ for solar hydrogen production. *Solar Energy*, 2008, 82, 73–79, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2007.03.005>
- [19] Jingwen Qiu, Lin Zhu, Lulin Li, Yongdong He, Menghui Zhou. Solar driven novel methane reforming with carbon looping for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 24441–24449, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.224>
- [20] Qibin Liu, Huihong, Jian yuan, Hongguangjin et Ruixian Cai – experimental investigation of hydrogen production integrated methanol steam reforming with middle temperature solar thermal energy. *Applied Energy*, 2009, 86, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.03.006>
- [21] Hirsch, D., Steinfeld, A. Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29, 47–55. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00048-X)
- [22] Abanades S., Flamant G., Hydrogen production from solar thermal dissociation of methane in a high- temperature fluid wall chemical reactor. *Chemical engineering and processing:Process Intensification*, 2008, 47, 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.01.006>
- [23] Stéphane Abanades, Gilles Flamant, Solar hydrogen production from the thermal splitting of methane in a high temperature solar chemical reactor, *Solar Energy*, 2006, 80, 1321–1332, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.11.004>
- [24] Jaimee K. Dahl, Karen J. Buechler, Alan W. Weimer, Allan Lewandowski, Carl Bingham. Solar-thermal dissociation of methane in a fluid-wall aerosol flow reactor - *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29, 725–736, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.08.009>
- [25] F.J. Valdés-Parada, H. Romero-Paredes, G. Espinosa-Paredes - Numerical simulation of a tubular solar reactor for methane cracking. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 3354–3363. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.022>
- [26] G. Maag, G. Zanganeh, A. Steinfeld. Solar thermal cracking of methane in a particle-flow reactor for the co-production of hydrogen and carbon, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, 7676–7685, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.037>

- [27] Dominic Trommer. Thermodynamic and kinetic analyses of the solar thermal gasification of petroleum coke. Doctoral thesis - Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2006
<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005274601>
- [28] A. Zraggen, P. Haueter, D. Trommer, M. Romero, D.C de Jesús, A. Steinfeld. Hydrogen production by steam – gasification of petroleum coke using concentrated solar power–II Reactor, design, testing and modeling. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 32, 797–811, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.011>
- [29] A. Zraggen, P. Haueter, G. Maag, M. Romero, A. Steinfeld, Hydrogen production by steam-gasification of carbonaceous materials using concentrated solar energy—IV. Reactor experimentation with vacuum residue, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33, 679–684, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.038>
- [30] A. Zraggen, P. Haueter, G. Mag, A. Vidal M. Romero, et A. Steinfeld. Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power –III. Reactor, design, testing and modelling. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 992–996, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.10.001>
- [31] S.C. Kim, Y.N. Chun. Production of hydrogen by partial oxidation with thermal plasma. Renewable Energy, 2008, 33, 1564–1569, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.09.013>
- [32] International Energy Agency (IEA). Technology roadmap: Hydrogen and fuel cells. Paris.2015.
https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Technology_Roadmap
- [33] Aitor Arregi, Maider Amutio, Gartzten Lopez, Javier Bilbao, Martin Olazar. Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review, Energy Conversion and Management, 2018, 165, 696–719, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089>
- [34] Adnani Midilli, PervizRzayev, HayatiOlgun, TeomanAyhan. Solar hydrogen production from hazelnut shells, International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25, 723–732, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00097-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00097-X)
- [35] Vera Marcantonio et al, Process analysis of hydrogen production from biomass gasification in fluidized bed reactor with different separation systems. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44, 10350–10360, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.121>
- [36] S.Z.Baykara, E.H.Figen, A.Kale et T. Nejat Veziroglu - Hydrogen from hydrogen sulphide in black sea – International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 1246–1250, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.07.021>

- [37] C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, “Light, Water, Hydrogen, the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis”, Springer Science + Business Media, LLC, 2008.
- [38] Meng Ni, Dennis Y.C. Leung, Michael K.H. Leung, K. Sumathy. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology* 2006, 87, 461–472, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.003>
- [39] R. Evans, L. Boyd, C. Elam, S. Czernik, R. French, C. Feik, S. Philips, E. Chaornet, Y. Parent, Hydrogen from biomass-catalytic reforming of pyrolysis vapors, FY 2003 Progress Report, National Renewable Energy Laboratory “Colorado”, 2003
https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/fl2/hfcit_annual_progress_report_2003.pdf
- [40] Ayhan Demirbas, Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43, 897–909, [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(01\)00080-2](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(01)00080-2)
- [41] Zhen Fang, L. Richard, Jr. Smith, Xinhua Qi. Production of Hydrogen from Renewable Resources. *Biofuels and Biorefineries*, <https://doi.org/10.1007/978-94-017-7330-0>
- [42] Goodwin DG, Moffat HK, Speth RL. Cantera. An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. 2014. Version.2.1.2
<http://www.cantera.org>.
- [43] Olsvik, O., Rokstad, O.A., and Holmen, A. Pyrolysis of Methane in the Presence of Hydrogen. *Chemical Engineering Technology*, 1995, 18, 349–358, <https://doi.org/10.1002/ceat.270180510>
- [44] F. Billaud and C. Gueret. Thermal decomposition of pure methane at 1263 K. Experiments and mechanistic modelling, *Thermochimica Acta*, 1992, 211, 303–322
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)87029-a](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)87029-a)
- [45] Guéret, G., Daroux, M., and Billaud, F. Methane Pyrolysis: Thermodynamics. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52, 815–827. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(96\)00444-7](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(96)00444-7)
- [46] Holmen, O. A. Rokstad, A. Solbakken. High-Temperature Pyrolysis of Hydrocarbons.1. Methane to Acetylene. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1976, 15, 439–444, <https://doi.org/10.1021/i260059a017>
- [47] Flamant, G. Production d’hydrogène par énergie solaire –Programme énergie CNRS-MRNT - DGA–Rapport final du projet intégré HYSOL. (2002–2004).
http://www.gedeon.prd.fr/ATELIERS/27-28/11/2003/presentations/H2-Solaire_IMP-CNRS%20flamant.pdf.

- [48] Dahl, J.K., Barocas, V.H., Clough, D.E., and Weimer, A.W. Intrinsic kinetics for rapid decomposition of methane in an aerosol flow reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27, 377–386, [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(01\)00140-9](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(01)00140-9)
- [49] D. Trommer, D. Hirsch, and A. Steinfeld, Kinetic Investigation of the Thermal Decomposition of CH₄ by Direct Irradiation of a Vortex-flow Laden with Carbon Particles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29, 627–633, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.07.001>
- [50] Abanades S, Flamant G, High-temperature solar chemical reactors for hydrogen production from natural gas cracking. *Chem Eng Comm*, 2008, 195, 1159–1175. <https://doi.org/10.1080/00986440801943602>
- [51] Rodat S, Abanades S, Flamant G. High-temperature solar methane dissociation in a multi tubular cavity-type reactor in the temperature range 1823–2073 K. *Energy Fuel*, 2009, 23, 2666–2674. <https://doi.org/10.1021/ef900037v>
- [52] Sotéris.Kalogirou. *Solar energy – engineering- Processes and systems*. First edition – Elsevier – 2009, ISBN 978-0-12-374501-9
- [53] C. Julian Chen. *Physics of Solar Energy*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey – 2011, ISBN 978-0-470-64780-6, <https://www.wiley.com/en-tj/Physics+of+Solar+Energy-p-9780470647806>
- [54] Quoilin Sylvain. *Les Centrales Solaires à Concentration*. Université de Liège Faculté des sciences appliquées, Mai 2007 http://www.labohtap.ulg.ac.be/staff/squoilin/files/centrales_solaires_SQ070925.pdf
- [55] International Energy Agency, *Technology Roadmap Concentrating Solar Power*, OECD/IEA, 2010, ISBN: 9789264088139
- [56] Jacobsen H. A. *Chemical Reactor Modeling-multiphases reactors flows*. Springer-Verlag – Heidelberg, Berlin, 2008, <https://doi.org/10.1007/978-3-540-68622-4>
- [57] Vivek V. Ranade. *Computational Flow Modeling For Chemical Reactor engineering - Process Systems engineering*, 2002, 5, 85–122. [https://doi.org/10.1016/S1874-5970\(02\)80005-4](https://doi.org/10.1016/S1874-5970(02)80005-4)
- [58] Clayton T. Crowe. *Multiphase flow handbook*. Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487–2742, Taylor& Francis Group, LLC- 2006
- [59] Guan Heng yeoh–JiyuanTu. *Computational techniques for multi-phases flows*. First edition, Elsevier Ltd - 2010.

- [60] D. A. Drew, R. T. Lahey. In *Particulate Two-Phase Flow*. Butterworth-Heinemann. Boston, MA, 1993, 509–566. . ISBN: [0750692758 9780750692755](#)
- [61] Schiller L., Naumann Z. A Drag Coefficient Correlation, *VDI Zeitung*, 1935, 77, 318–320.
- [62] S. A. Morsi and A. J. Alexander. An Investigation of Particle Trajectories in Two-Phase Flow Systems. *Journal of Fluid Mechanics*, 1972, 55, 193–208,
<http://doi.org/10.1017/s0022112072001806>
- [63] M. Syamlal and T. J. O'Brien. Computer Simulation of Bubbles in a Fluidized Bed. *AIChESymp. Series* 1989, 85, 22–31.
- [64] J. M. Dalla Valle. *Micromeritics*. Pitman, London. 1948
- [65] J. R. Richardson and W. N. Zaki. Sedimentation and Fluidization: Part I. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1954, 32, 35–53.
- [66] J. Garside and M. R. Al-Dibouni. Velocity-Voidage Relationships for Fluidization and Sedimentation. *I & EC Process Des. Dev.* 1977, 16, 206–214. .
- [67] C.-Y. Wen and Y. H. Yu. *Mechanics of Fluidization*. Chem. Eng. Prog. Symp. Series. 1966, 62, 100–111.
- [68] D. Gidaspow, R. Bezburuah, and J. Ding. Hydrodynamics of Circulating Fluidized Beds, Kinetic Theory Approach. In *Fluidization VII, Proceedings of the 7th Engineering Foundation Conference on Fluidization*, 1992, 75–82.
- [69] S. Ergun. Fluid Flow through Packed Columns. *Chem. Eng. Prog.* 1952, 48(2), 89–94. .
- [70] M. Syamlal. The Particle-Particle Drag Term in a Multiparticle Model of Fluidization. National Technical Information Service, Springfield, VA. [DOE/MC/21353-2373](#), [NTIS/DE87006500](#), 1987.
- [71] M. Syamlal, W. Rogers, and O'Brien T. J. *MFIX Documentation: Volume1, Theory Guide*. National Technical Information Service, Springfield, VA. [DOE/METC-9411004](#), [NTIS/DE9400087](#), 1993.
- [72] C. K. K. Lun, S. B. Savage, D. J. Jeffrey, and N. Chepurniy. Kinetic Theories for Granular Flow: Inelastic Particles in Couette Flow and Slightly Inelastic Particles in a General Flow Field. *Journal of Fluid Mechanics*, 1984, 140, 223–256.
- [73] D. G. Schaeffer. "Instability in the Evolution Equations Describing Incompressible Granular Flow". *J. Diff. Eq.* 1987, 66, 19–50. .

- [74] P. C. Johnson and R. Jackson. Frictional-Collisional Constitutive Relations for Granular Materials, with Application to Plane Shearing. *Journal of Fluid Mechanics*, 1987, 176, 67–93. .
- [75] R. Ocone, S. Sundaresan, and R. Jackson. Gas-particle flow in a duct of arbitrary inclination with particle-particle interaction. *AIChE Journal*, 1993, 39, 1261–1271..
- [76] David C. Wilcox. *Turbulence Modeling for CFD*. Third edition, 2006, ISBN: 978-1928729-08-2-(1-928729-08-8)
- [77] Klaus A. Hoffmann, Steve T. Chiang. *Computational Fluid Dynamic vol 3*. Fourth Edition, 2000, ISBN : 0- 9326731-6-8.
<https://pdfslide.net/download/link/computational-fluid-dynamics-voliii-hoffmann.pdf>
- [78] Beckerath AV, Eberlein A, Julien H, Kersten P, Kreutzer J. Pressure and temperature measurement. U.S. Edition-WIKA, Instrument Corporation, 2008.
- [79] Z'Graggen A, Steinfeld A. A two-phase reactor model for the steam-gasification of carbonaceous materials under concentrated thermal radiation. *Chem Eng Process: Process Intensification*, 2008, 47(4), 655– 662. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.12.003>
- [80] Hernandez ED, Olalde G, Bonnier G, LeFrieux F, Sadli M. Evaluation of the application of a solar furnace to study the suitability of metal oxides to be used as secondary reference points in the range 2000-3000°C. *Measurement*, 2003, 34, 101–109.
[https://doi.org/10.1016/S0263-2241\(03\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0263-2241(03)00027-7)
- [81] Malcolm Fowles. Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy. *Biomass and Bioenergy* 2007, 31, 426–432, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.01.012>
- [82] Lale Isıkel S, anlı, Vildan Bayram , Sajjad Ghobadi , Nilay Düzen , Selmiye Alkan Gurse. Engineered catalyst layer design with graphene-carbon black hybrid supports for enhanced platinum utilization in PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 1085–1092, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.210>
- [83] Arrhenius S On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Philosophical Magazine*, 1896, 41, 237–276, <https://doi.org/10.1080/14786449608620846>
- [84] Jefferson M, Sustainable energy development: performance and prospects, *Renewable Energy* 2006, 31, 571–582, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.09.002>
- [85] Linak WP, Wendt JOL Trace metal transformation mechanisms during coal combustion. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39, 173–198, [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)90179-1](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)90179-1)

- [86] Sun L, Yin X, Liu X, Zhu R, Xie Z, Wang Y, A 2000-year record of mercury and ancient civilizations in seal hairs from King George Island, West Antarctica. *Science of the Total Environment*, 2006, 368, 236–247, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.092>
- [87] Muir DCG, Shearer RG, Van Oostdam J, Donaldson SG, Furgal C, Contaminants in Canadian arctic biota and implications for human health: Conclusions and knowledge gaps. *Science of the Total Environment*, 2005, 352, 539–546 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.030>
- [88] Bockris JOM, The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002, 27:731–740, [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(01\)00154-9](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(01)00154-9)
- [89] Turner JA. A realizable renewable energy future. *Science* 1999, 285, 687–689, <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.687>
- [90] Veziroglu, TN., Muradov NZ. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30, 225–237. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.03.033>
- [91] Brett Parkinson, Mojgan Tabatabaei, David C Upham, Benjamin Ballanger, Chris Creig, Simon Smart, Eric FcFarland. Hydrogen production using methane: Techno-economics of decarbonizing fuels and chemicals, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 2540–2555, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.081>
- [92] Szabolcs Szima, Calin Cristian Cormos, Techno – Economic assessment of flexible decarbonized on natural gas dry reforming. *International journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 31712–31723, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.115>
- [93] Kartick C. Mondal, S. Ramesh Chandran, Evaluation of the economic impact of hydrogen production by methane decomposition with steam reforming of methane process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39, 9670–9674, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.087>
- [94] Tracey K. Tromp et al. Potential environmental impact of a hydrogen economy on the stratosphere. *Science*, 2003, 300, 1740–1742. <https://doi.org/10.1126/science.1085169>
- [95] G. Lorenzini, C. Biserni & G. Flacco - *Solar Thermal and Biomass Energy*-WIT Press – Southampton, Boston-2010. <http://www.witpress.com>, ISBN : 978-1-84564-147-4

