

Production d'hydrogène et de noir de carbone à l'échelle 50 kW²

Etant donné une production relativement faible de noirs de carbone dans le réacteur de 20 kW, notamment en raison d'un faible taux de récupération au niveau du filtre, la construction d'un réacteur de 50 kW a été décidée en accord avec les objectifs du projet SOLHYCARB. Le concept de réacteur à chauffage indirect a été retenu lors d'une réunion avec les partenaires du projet SOLHYCARB, car ce concept de réacteur présentait une maturité plus avancée, notamment dans une perspective de production industrielle. Un nouveau design a été imaginé avec des tubes simples horizontaux afin de favoriser l'écoulement et l'évacuation des produits. Des essais préliminaires ont d'abord été effectués avec une source plasma jouant le rôle de source de chaleur externe.

3.1. Tests de craquage en tube simple dans un réacteur plasma jouant le rôle de source de chaleur externe

3.1.1. Description du réacteur plasma

Le réacteur plasma est présenté sur la Figure 53.

² Ce chapitre a fait l'objet des articles scientifiques suivants :

S. Rodat, S. Abanades, G. Flamant, Experimental Evaluation of Indirect Heating Tubular Reactors for Solar Methane Pyrolysis, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, 2010, Article 25.

S. Rodat, S. Abanades, J.L. Sans, G. Flamant, A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 2010, 7748-7758.

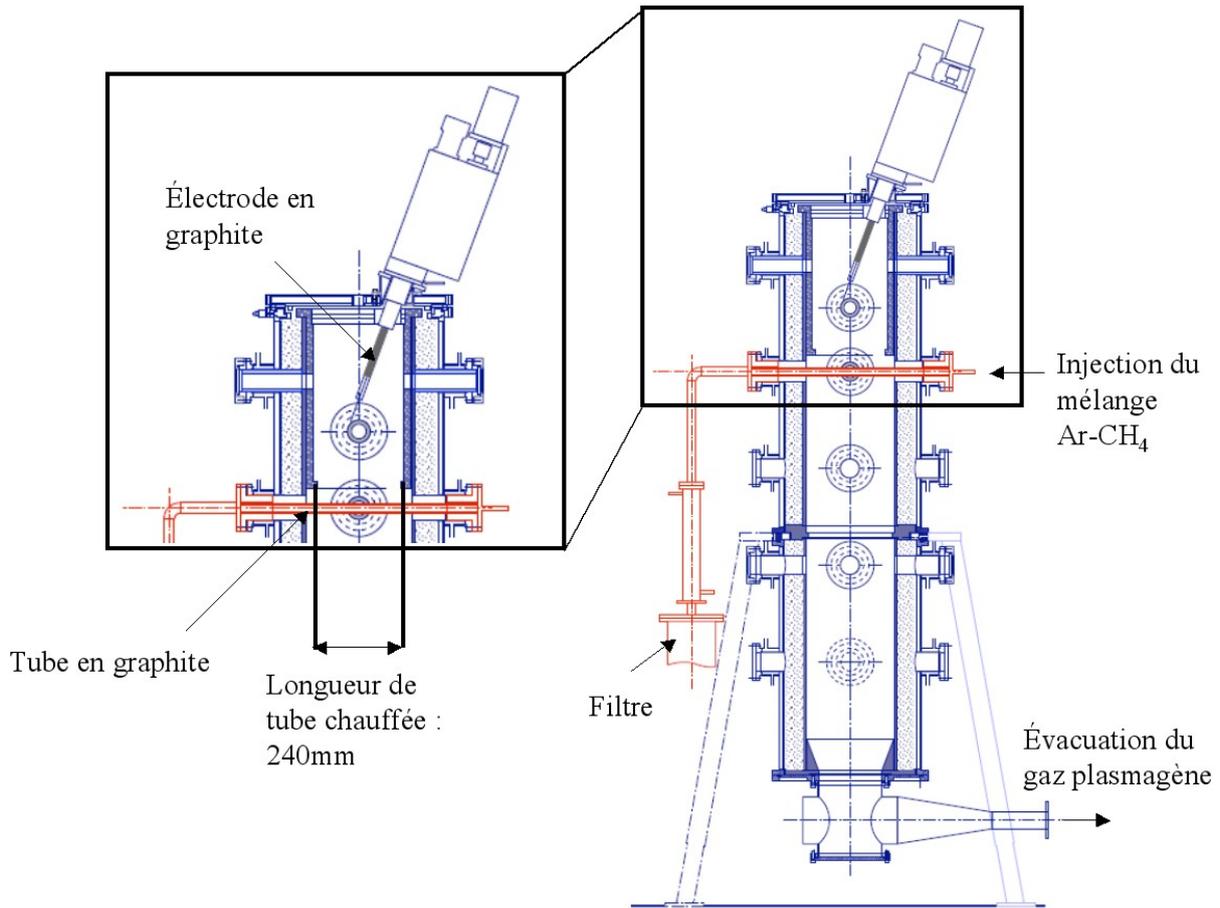


Figure 53 : Schéma du réacteur plasma équipé du tube réactionnel

Le design de ce réacteur est très similaire à celui décrit dans [128] mais le concept de chauffage indirect est utilisé dans la présente configuration. La source externe de chaleur (plasma thermique) est située dans la partie supérieure d'une cavité cylindrique verticale en graphite (1,8 m de haut, 0,28 m de diamètre intérieur). Cette source délivre la chaleur nécessaire pour la dissociation du méthane qui parcourt un tube horizontal en graphite (18/26 mm, longueur : 600 mm, distance tube-électrodes : 340 mm). Elle est alimentée par un générateur de courant alternatif triphasé à puissance variable de 366 kW maximum. Trois électrodes consommables en graphite (13 mm de diamètre) sont situées à 120° en haut du réacteur. L'érosion des électrodes est compensée par une avance manuelle. Le gaz plasmagène (azote, 80 NL/min) est admis dans un espace annulaire entre l'électrode et son support et crée un grand volume de gaz plasma dans la chambre du réacteur. Chaque électrode joue successivement le rôle d'anode et de cathode. L'arc électrique tourne à la fréquence du courant (1000 Hz). L'enveloppe du réacteur, en acier inoxydable, est refroidie à l'eau. Celle-ci est isolée de la chambre de réaction par un feutre graphite. Le tube est chauffé directement sur 240 mm par l'énergie radiative en provenance du plasma et des parois chaudes ainsi que par le gaz plasmagène lui-même qui circule vers le bas de l'enceinte cylindrique. La température du réacteur dépend des conditions opératoires (principalement, la puissance électrique et le débit de gaz plasmagène). Pour indication, la température de paroi était de 1973K pour une intensité du courant de 80 A et une puissance de 45 kW.

Un débit d'argon est d'abord introduit dans le tube en graphite pour purger l'oxygène. Ensuite le plasma est initié afin de chauffer le tube à la température cible. Lorsque le régime

permanent est atteint, le méthane est injecté avec l'argon et se dissocie en traversant le tube. La température de la paroi du tube est mesurée en son centre grâce à un pyromètre pointant sur la paroi extérieure du tube. Cette mesure est effectuée à travers une fenêtre latérale en Pyrex, perpendiculairement au tube réactionnel ; le pyromètre est équipé avec un filtre centré à $\lambda = 0,65 \mu\text{m}$. Un débit d'azote (3 NL/min) est injecté tangentiellement contre la fenêtre pour la protéger et éviter toute surchauffe. Le pyromètre a été calibré en incluant une correction pour prendre en compte la transmission du hublot en Pyrex. Après refroidissement dans un tuyaux en inox réfrigéré, les produits sont acheminés dans un filtre pour séparer les particules de carbone. Le même appareillage que celui décrit pour le réacteur solaire de 20 kW est utilisé pour caractériser les produits gazeux. Un capteur de pression est positionné à l'entrée du tube afin de contrôler la pression à l'intérieur du tube et de détecter son obstruction éventuelle par un dépôt de carbone. Dès qu'une augmentation anormale de pression est relevée, la réaction est stoppée par l'arrêt de l'alimentation en méthane.

3.1.2. Résultats principaux

Concernant l'influence du temps de séjour, de la température et de la fraction molaire en méthane dans le mélange injecté, sur la réaction de craquage, les conclusions sont les mêmes que pour les essais sur le réacteur de 20 kW et ne sont pas à nouveau présentées. En revanche, l'influence du design du tube ainsi que les performances en terme de récupération du noir de carbone dans le filtre sont explicitées dans la suite.

3.1.2.1. Design du réacteur tubulaire

La matière première pour la confection des tubes était des cylindres en graphite de 26 mm de diamètre que nous avons percés soit à 15 mm soit à 18 mm afin d'en étudier la potentielle influence sur les performances du réacteur. Six conditions expérimentales, récapitulées dans le Tableau 5, ont été testées pour chaque tube (à 1973K).

Tableau 5 : Conditions expérimentales (1 à 6) correspondant à la Figure 54 (T=1973K)

	Ar (NL/min)	CH ₄ (NL/min)	Fraction molaire en CH ₄	Temps de séjour (s) (18mm/15mm)
1	4,5	1	0,18	0,036 / 0,022
2	4,5	1,5	0,25	0,033 / 0,020
3	4,5	2	0,31	0,031 / 0,019
4	5,6	1,4	0,20	0,029 / 0,020
5	4,9	2,1	0,30	0,029 / 0,020
6	4,2	2,8	0,40	0,029 / 0,020

Les résultats sont donnés en terme de conversion du méthane, rendements en hydrogène et en carbone (Figure 54). Les courbes ne montrent pas de tendance très claire que ce soit pour la conversion du méthane ou le rendement en hydrogène pour l'un ou l'autre des tubes. L'écart moyen est de moins de 3% pour X_{CH_4} et Y_{H_2} . Concernant le rendement en carbone, l'écart moyen est de 11% et les résultats montrent que le rendement en carbone est toujours inférieur pour le tube de diamètre intérieur le plus petit. Les résultats présentés précédemment ont montré que la concentration en C_2H_2 est très sensible au temps de séjour. Ainsi, le tube ayant le plus gros diamètre offre un plus grand temps de séjour et permet d'atteindre un meilleur

avancement de la réaction de dissociation de C_2H_2 . Un effet de surface n'est pas à exclure aussi.

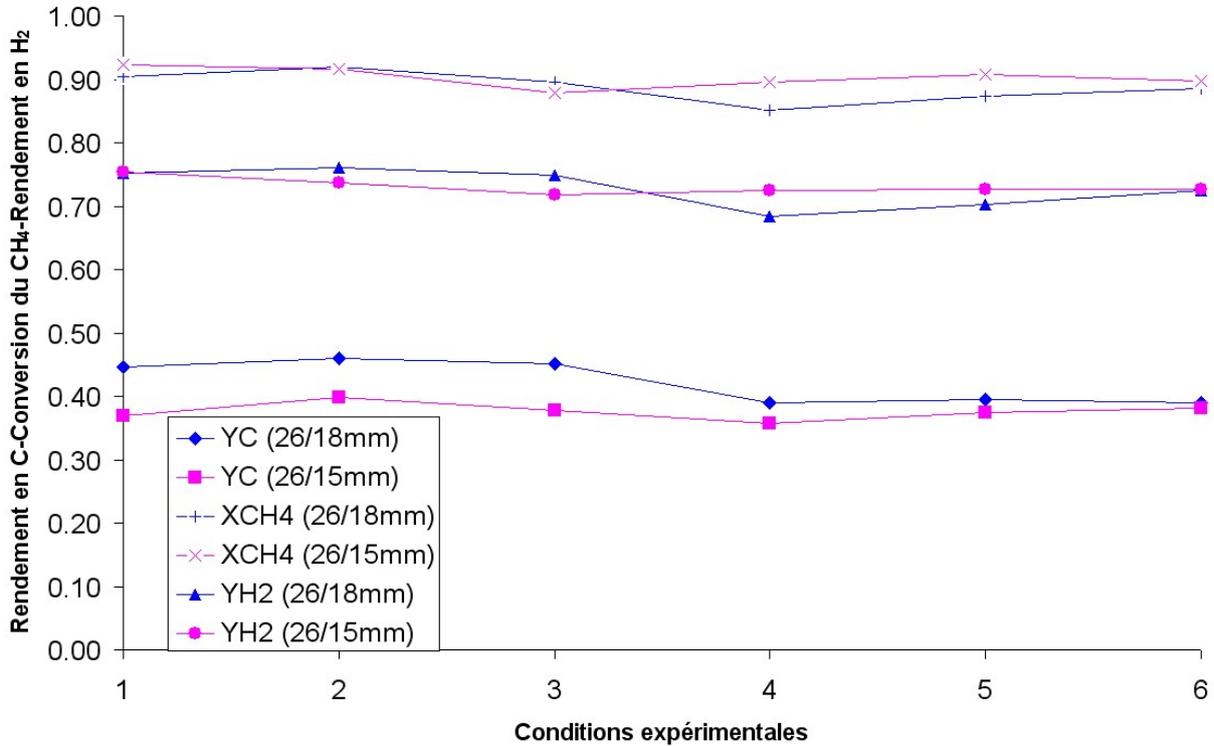


Figure 54 : Comparaison du rendement en carbone (Y_C), de la conversion du méthane (X_{CH_4}) et du rendement en hydrogène (Y_{H_2}) pour 6 conditions expérimentales et deux diamètres intérieurs de tube différents (15 mm ou 18 mm)

D'une part, augmenter le diamètre intérieur améliore le taux de réaction en raison d'une augmentation du temps de séjour (+30%) ; cela laisse aussi plus de place pour la déposition du carbone. D'autre part, un diamètre plus faible permet d'obtenir des vitesses de gaz plus élevées pouvant contribuer à une meilleure évacuation des particules vers le filtre. Néanmoins, les critères de performances évalués pour les deux configurations restent très proches et finalement, le diamètre du tube, dans la gamme étudiée, n'est pas très influent. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du coefficient de transfert de chaleur lorsque le diamètre diminue. En effet, pour un écoulement laminaire établi, le nombre de Nusselt ($Nu = h \cdot d / \lambda$, avec h le coefficient de transfert de chaleur ($W/m^2 \cdot K$), d le diamètre du tube (m) et λ la conductivité thermique ($W/m \cdot K$)) est constant ($Nu = 3,656$ [129])). Etant donné que les expériences ont été menées dans les mêmes conditions de composition, la conductivité du mélange est aussi une constante. Ainsi le rapport des coefficients de transfert pour les tubes de diamètres intérieurs 15 mm et 18 mm (h_{15mm} / h_{18mm}) correspond à l'inverse des rapports des diamètres (d_{18mm} / d_{15mm}). Ainsi, il apparaît que h_{15mm} est 20% plus grand que h_{18mm} . Ceci engendre un meilleur transfert de chaleur dans le plus petit tube et compense partiellement un temps de séjour réduit.

3.1.2.2. Bilan matière

La Figure 55 représente la fraction molaire en H_2 , CH_4 et C_2H_2 pour une expérience à 2073K et une fraction molaire en méthane variant entre 10 et 50% dans le mélange d'alimentation. Le débit d'alimentation total est maintenu constant à 7 NL/min afin de garantir des temps de séjour équivalents pour chaque expérience. Lorsqu'on augmente la fraction molaire en méthane dans l'alimentation, la fraction molaire en H_2 en sortie augmente sensiblement. Les mêmes tendances sont observées pour les espèces CH_4 et C_2H_2 mais dans une moindre proportion. Finalement, la conversion du méthane excède 98% dans chaque cas, alors que le rendement en H_2 oscille entre 81% et 85%. Ainsi, une bonne conversion peut être maintenue pour des fractions molaires en méthane allant jusqu'à 50% en entrée, ce qui permet d'améliorer l'efficacité thermochimique du réacteur. Néanmoins, il faut garder toujours à l'esprit qu'une dilution est nécessaire afin d'évacuer au mieux les particules de carbone. A la fin de l'expérience (après plus de 40 min.), la production d'hydrogène augmente rapidement alors que les fractions molaires en CH_4 et C_2H_2 diminuent. Ceci rend compte de l'obstruction du tube qui engendre une augmentation de pression et donc un plus long temps de séjour. L'expérience est alors stoppée et le tube doit être nettoyé. Cet aspect reste un problème de design à résoudre pour une production à grande échelle. L'utilisation de graphite ne permet pas un nettoyage des tubes par oxydation du dépôt, méthode généralement utilisée. Un nettoyage mécanique est requis. Cependant ce design avec un tube simple permet d'obtenir des résultats positifs en terme de bilan matière.

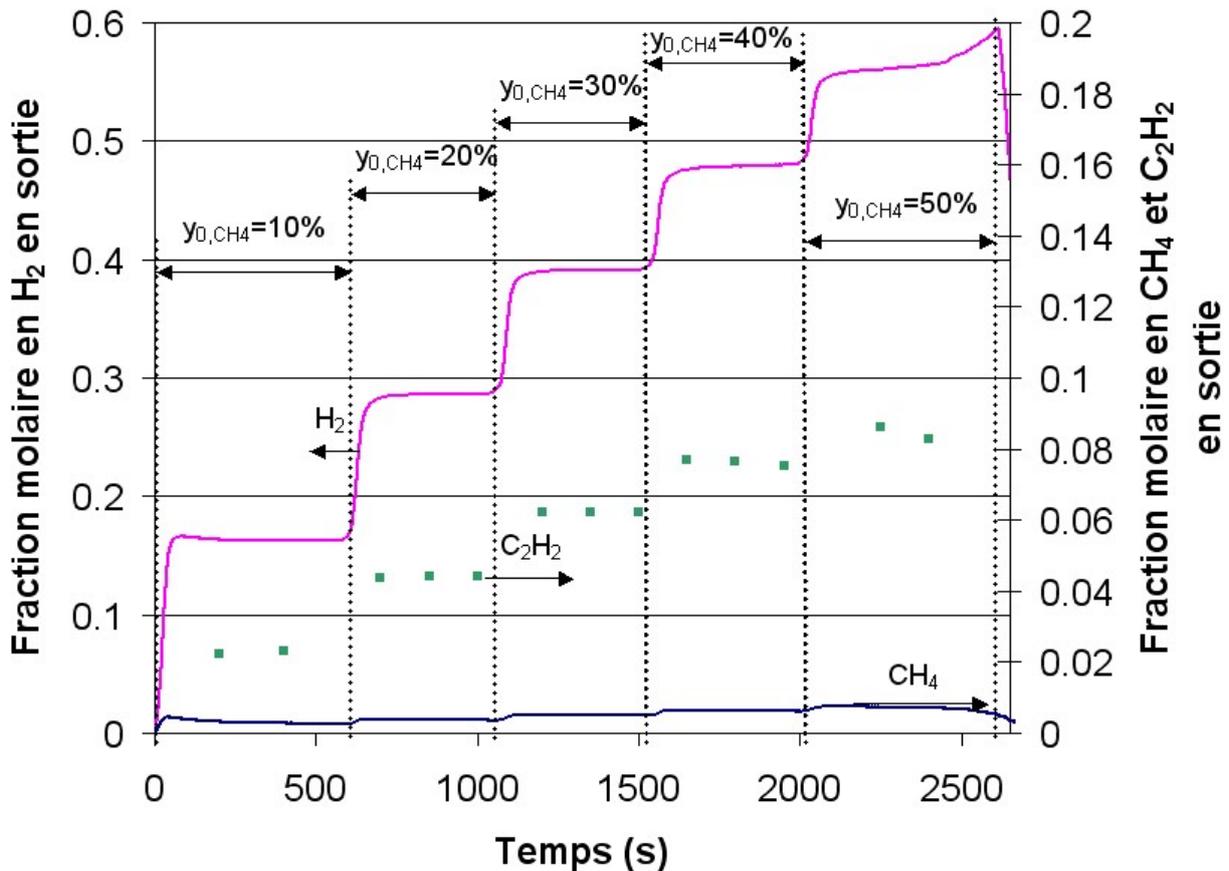


Figure 55 : Fractions molaires en H_2 , CH_4 et C_2H_2 en sortie du réacteur tubulaire pour un débit total d'alimentation de 7 NL/min ($T=2073K$)

L'intégration des données de la Figure 55 a permis d'établir les bilans matière sur le carbone et sur l'hydrogène. La procédure est tout à fait similaire à celle utilisée pour les bilans matière sur le réacteur de 20 kW. Le tube ainsi que le filtre ont été pesés avant et après les expériences. La quantité de carbone accumulée dans le tube était de 14,4 g alors que 9,91 g de carbone ont été récupérés dans le filtre. Au total, 92,7 NL de méthane ont été introduits dans le réacteur. En faisant le rapport des espèces H et C en sortie et en entrée, on obtient un ratio de près de 100% (Eq. (24)) pour le carbone et 97% (Eq. (25)) pour l'hydrogène.

Selon le bilan sur H (Figure 56), 84% des atomes d'hydrogène initialement contenus dans le méthane sont récupérés sous forme d'hydrogène gazeux (H_2), 12% sont contenus dans C_2H_2 , 1% reste sous la forme CH_4 . Les 3% manquants sont attribués à d'autres hydrocarbures. On remarque tout de même que le méthane est efficacement converti en H_2 avec un rendement en H_2 de 84%.

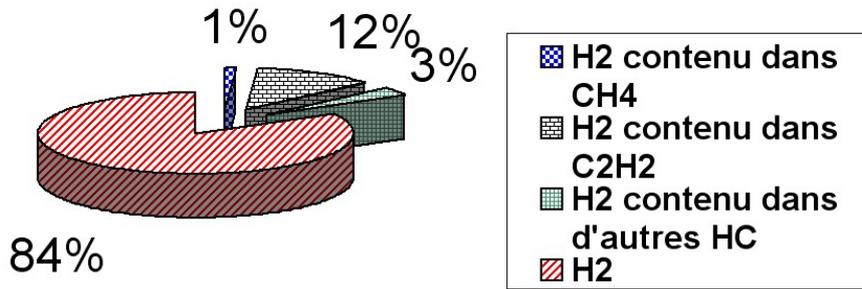


Figure 56 : Bilan matière typique sur H (T=2073K, débit total d'alimentation : 7 NL/min)

Concernant le bilan sur C (Figure 57), 50% du carbone en provenance du méthane injecté est contenu dans le C_2H_2 , 49% est récupéré sous forme solide, soit dans le tube (29%), soit dans le filtre (20%). Ainsi, il est possible de récupérer 10 fois plus de carbone dans le filtre avec la présente configuration qu'avec la configuration « double tube » utilisée pour le réacteur solaire de 20 kW. 1% du carbone reste sous la forme de méthane. En conclusion, le méthane n'est pas aussi bien converti en carbone qu'il ne l'est en hydrogène en raison de la présence substantielle de C_2H_2 . Si le produit visé est le noir de carbone, il faudra encore augmenter le temps de séjour, ce qui peut se traduire en terme de procédé par un recyclage.

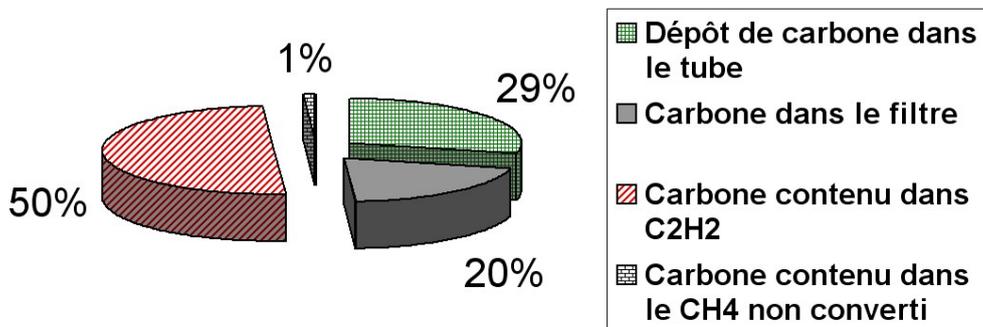
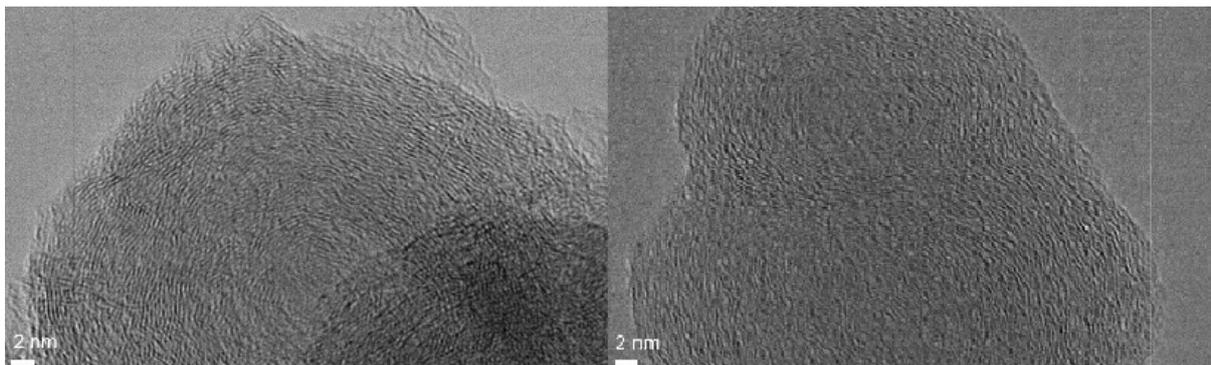


Figure 57 : Bilan matière typique sur C (T=2073K, débit total d'alimentation : 7 NL/min)

3.1.3. Noirs de carbone

Des échantillons de noirs de carbone ont été analysés par microscopie électronique en transmission. Les images sont reportées sur la Figure 58 pour deux températures différentes (2073K et 1843K). On observe des particules nanométriques. Les plans de graphène de l'échantillon à plus haute température semblent être plus organisés rappelant que les plus hautes températures favorisent la graphitisation. On peut distinguer des particules coalescées (sur l'échantillon obtenu à plus faible température) ayant probablement grandi autour de deux centres de croissance.



**Figure 58 : Echantillons de noirs de carbone observés au TEM (source APTL, Grèce)
(Filtre, 2073K à gauche, 1843K à droite)**

Un design proche de celui testé avec la source plasma a été choisi pour construire un réacteur de 50 kW, notamment dans un objectif de caractérisation des propriétés des noirs de carbone.

3.2. Description du réacteur de 50 kW

Le réacteur solaire de 50 kW (SR50, Figure 59) est similaire à celui de 20 kW dans son design. Les schémas détaillés peuvent être trouvés dans l'ANNEXE 5. Bien sûr la taille est plus importante, d'environ un facteur 2 pour les dimensions de la cavité. Les mêmes types de couches d'isolants sont conservés. Le réacteur est constitué d'une enveloppe en aluminium qui malgré une résistance thermique plus faible que l'inox offre une bien meilleure conductivité pour les parties refroidies (237 W/m.K contre 16 W/m.K). L'ouverture laissant entrer le flux solaire concentré est de 13 cm de diamètre. Les tubes, au nombre de 7, font 800 mm de long pour un diamètre intérieur de 18 mm et un diamètre extérieur de 26 mm ; ils ont dû être percés à partir de cylindres en graphite. Afin de ne pas faire supporter le poids de la cavité aux tubes, des plots en alumines, reposants sur l'enveloppe en aluminium, lui servent de support. Un hublot hémisphérique en quartz de 360 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur permet d'isoler la cavité de l'atmosphère oxydante. Il est également balayé par de l'azote. Un léger pompage dans la cavité a permis un meilleur maintien du hublot tout en assurant aussi une évacuation améliorée du gaz de balayage. La procédure expérimentale est similaire à celle utilisée pour le réacteur de 20 kW. 14 débitmètres sont utilisés afin d'alimenter indépendamment chaque tube avec un mélange contrôlé de méthane et d'argon, chacun est également équipé d'un capteur de pression absolue. Un filtre de grande capacité (6 manches) a été positionné en sortie pour récupérer les noirs de carbone ; il est notamment muni d'un

dispositif de décolmatage automatique grâce à des pulses d'air comprimé réalisés en fin d'expérience pour nettoyer les manches.

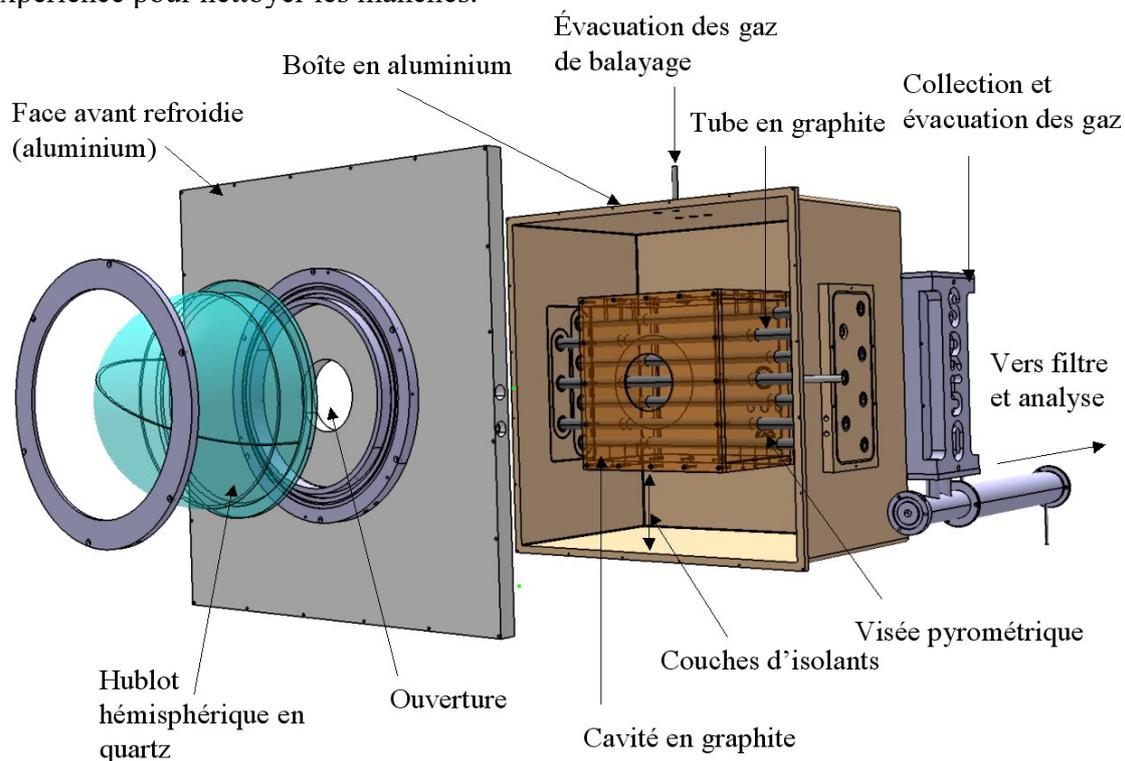


Figure 59 : Réacteur solaire de 50 kW (conception et réalisation CNRS-PROMES)

L'appareillage pour l'analyse dont l'agencement est illustré par la Figure 60 est identique à celui utilisé pour le réacteur de 20 kW. L'analyse est effectuée sur l'évacuation des produits grâce à une sortie de prélèvement équipée de son propre filtre. Ceci permet d'avoir une réponse de la mesure plus rapide en évitant d'avoir à balayer le volume important ($0,8 \text{ m}^3$) du filtre à 6 manches avant l'échantillonnage. L'analyse en ligne de la concentration en CH_4 et en H_2 ainsi que les mesures ponctuelles par chromatographie peuvent ensuite être mises en œuvre.

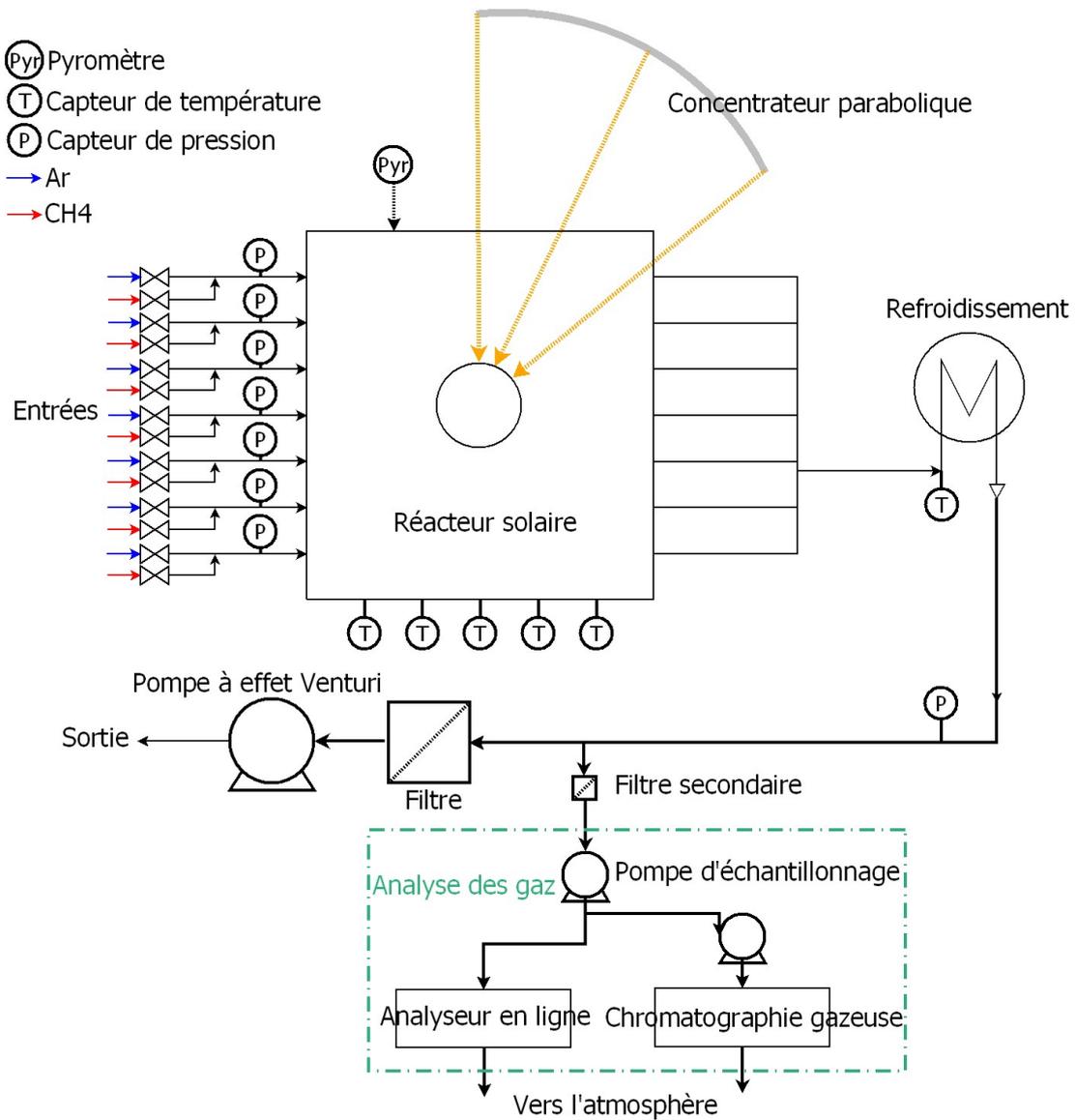


Figure 60 : Schéma de principe du fonctionnement du réacteur de 50 kW

Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un pyromètre pointant sur un tube au fond de la cavité en graphite ; un thermocouple de type B est inséré dans ce même tube afin d'avoir une mesure redondante (B_tube). Deux thermocouples de type B, protégés par une gaine d'alumine, sont positionnés au contact de la cavité en graphite sur le haut (B_top) et l'arrière (B_back). Enfin deux thermocouples de type K sont utilisés pour mesurer une température intermédiaire à l'interface entre les deux couches d'isolants les plus extérieures sur le haut et l'arrière du réacteur (K_top et K_back). L'ensemble du dispositif de mesure de température est repris par la Figure 61. Une photographie de l'installation en opération au foyer du four de 1 MW est donnée sur la Figure 62.

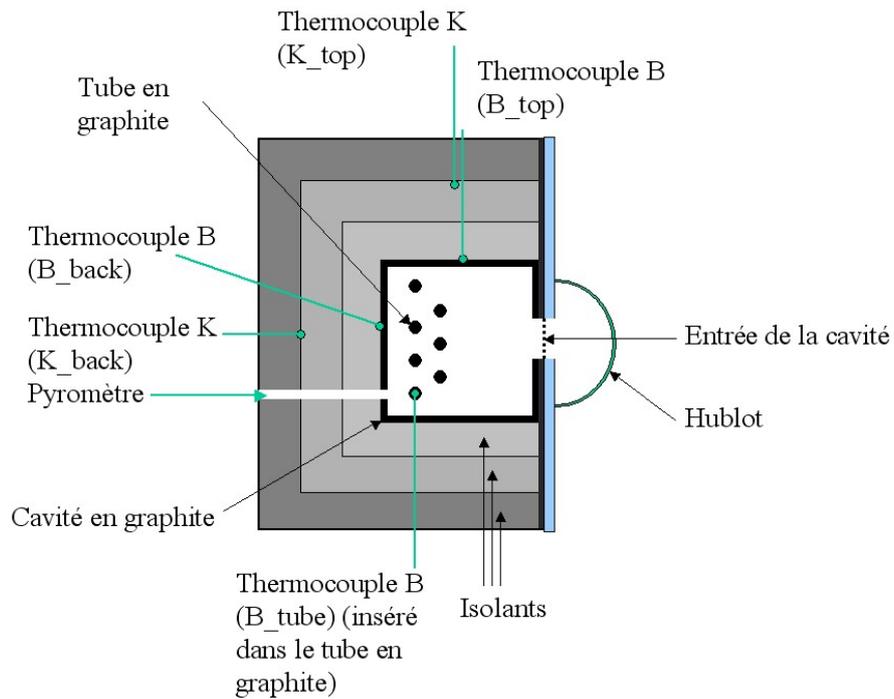


Figure 61 : Position du pyromètre et des différents thermocouples

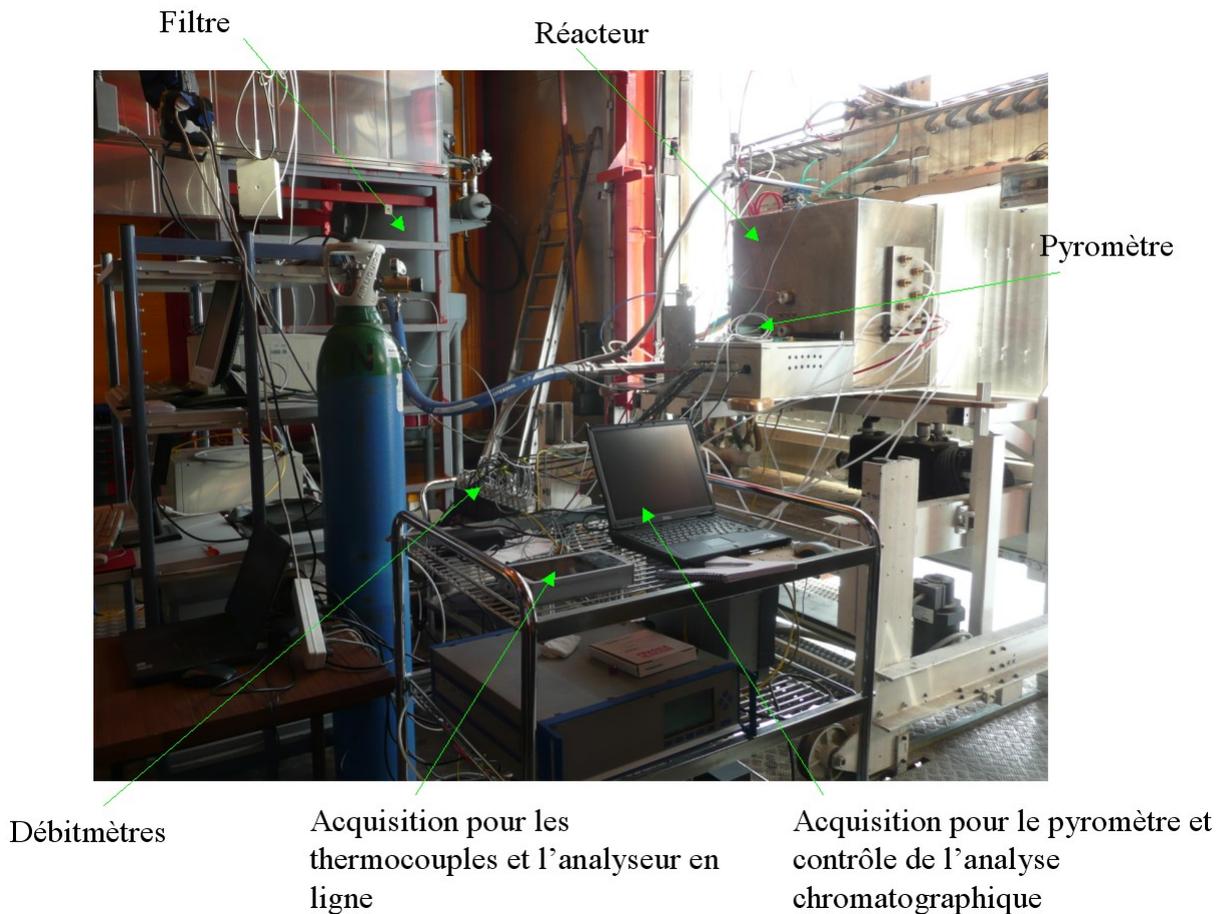


Figure 62 : Installation expérimentale en fonctionnement au foyer du four solaire de 1 MW

3.3. Résultats expérimentaux à l'échelle 50 kW

3.3.1. Conditions expérimentales

Comme indiqué précédemment, le réacteur de 50 kW a été construit dans une optique de production de quantités de noirs de carbone significatives pour une analyse détaillée. Le principal objectif était d'identifier d'éventuelles corrélations entre conditions expérimentales et propriétés des noirs de carbone. Pour cela la contrainte a été la suivante : durant une expérience, une seule condition (débits et température fixés) a été testée. Par conséquent, la quantité de points expérimentaux est réduite par rapport à la campagne réalisée avec le réacteur de 20 kW (pour laquelle les débits étaient modifiés durant une expérience) ; en revanche, les noirs de carbone collectés en fin d'expérience dans le filtre peuvent être associés à une condition expérimentale bien précise. Les différents points expérimentaux sont récapitulés dans le Tableau 6. Deux séries expérimentales ont été menées : la première série avec 10,5 NL/min de CH₄ et 31,5 NL/min d'Ar pour des températures entre 1608K et 1928K (test 1 à 5), la seconde série avec 21 NL/min de CH₄ et 49 NL/min d'Ar pour des températures variant de 1698K à 1873K (tests 6 à 9). Pour la première série, une condition expérimentale a été répétée deux fois pour vérifier la reproductibilité des résultats (tests 3 et 4). Dans la seconde série, le test 8 a été réitéré avec seulement 21 NL/min de dilution à l'argon (50% de CH₄ en entrée) au lieu de 49 NL/min (test 7). A la fin de chaque expérience, le carbone a été récupéré dans le filtre pour être analysé (échantillons d'environ 100 g).

Tableau 6 : Conditions expérimentales testées sur le réacteur de 50 kW (la pression correspond aux conditions dans les tubes)

Tests	Ar(NL/min)	CH ₄ (NL/min)	Fraction molaire en CH ₄	Pression(Pa)	T _{pyromètre} (K)	Temps de séjour(s)
1	31,5	10,5	0,25	43000	1608	0,070
2	31,5	10,5	0,25	46000	1693	0,071
3	31,5	10,5	0,25	43000	1778	0,063
4	31,5	10,5	0,25	42000	1793	0,061
5	31,5	10,5	0,25	42000	1928	0,057
6	49	21	0,3	47000	1698	0,043
7	21	21	0,5	41000	1798	0,059
8	49	21	0,3	43000	1808	0,037
9	49	21	0,3	45000	1873	0,038

3.3.2. Mesures en ligne

La Figure 63 reprend des mesures typiques de températures, DNI et fractions molaires en CH₄ et H₂ pour le test 2. On peut distinguer trois phases expérimentales : le chauffage du réacteur sous Ar, la période de craquage (injection de méthane), et le refroidissement passif du réacteur (arrêt du rayonnement solaire).

Après une période de chauffage d'environ 40 min avec des tubes balayés à l'argon, la température du réacteur atteint 1700K. Tous les capteurs de température au sein de la cavité tendent à indiquer la même gamme de température entre 1670K et 1720K. La plus haute température est donnée par le pyromètre qui pointe directement sur la paroi extérieure d'un

tube en graphite. Vers la fin de l'expérience, la plus haute température est donnée par le thermocouple B_back mais sa valeur est toujours très proche de celle donnée par le pyromètre. On peut ainsi admettre que la température de la cavité est homogène durant la période de craquage du méthane. La plus faible température est mesurée par le thermocouple inséré dans le tube (B_tube) puisqu'il est refroidi par les réactifs et par la réaction endothermique. Pendant la période de craquage, on remarque que les mesures de températures peuvent être classées dans l'ordre suivant : Pyromètre > B_tube > B_back > B_top et le classement inverse est observé pendant la phase de refroidissement passif. La température de la cavité oscille légèrement au début de la période d'injection en raison d'une diminution du DNI due au passage d'un nuage sur le champ d'héliostats. Néanmoins, il a été possible de maintenir la température proche de la valeur cible en augmentant la puissance incidente via une plus large ouverture du volet du four solaire. En ce qui concerne les thermocouples de type K, ils n'atteignent jamais une valeur constante durant la période de craquage, ce qui signifie que la zone isolée n'est pas en régime permanent pendant la période de production d'hydrogène. La température continue même à augmenter après la fin de l'irradiation du réacteur, pendant la phase de refroidissement passif, en raison de l'inertie thermique et de la faible conductivité des isolants.

Une fois la température cible atteinte et stabilisée, 31,5 NL/min d'argon et 10,5 NL/min de méthane sont injectés. H₂ est rapidement détecté en sortie ainsi que le méthane résiduel (non dissocié). Les variations de températures impactent directement les fractions molaires en H₂ et CH₄, i.e., une augmentation de température entraîne une augmentation de la fraction molaire en hydrogène et vice versa. Etant donné que la conversion du méthane augmente avec la température, la tendance est inversée pour la fraction molaire en CH₄. En effet, celle-ci diminue quand la température augmente. Même si notre appareillage ne permettait pas une mesure du C₂H₂ en ligne, les mesures successives par chromatographie ont montré que cette concentration était stable autour de la valeur 0,043. Cependant cette valeur avait une légère tendance à diminuer en fin d'expérience en rapport avec la tendance à la hausse de la fraction molaire en hydrogène et avec la diminution de la fraction molaire en méthane non converti. Après 2400 s d'expérience à température constante, l'obstruction des tubes commence à être observée. Le dépôt de carbone dans le tube entraîne une augmentation de la pression, d'où découle une augmentation du temps de séjour qui favorise la réaction de dissociation. Après environ 1h d'injection de méthane, l'alimentation dans chaque tube est successivement stoppée en raison du bouchage progressif.

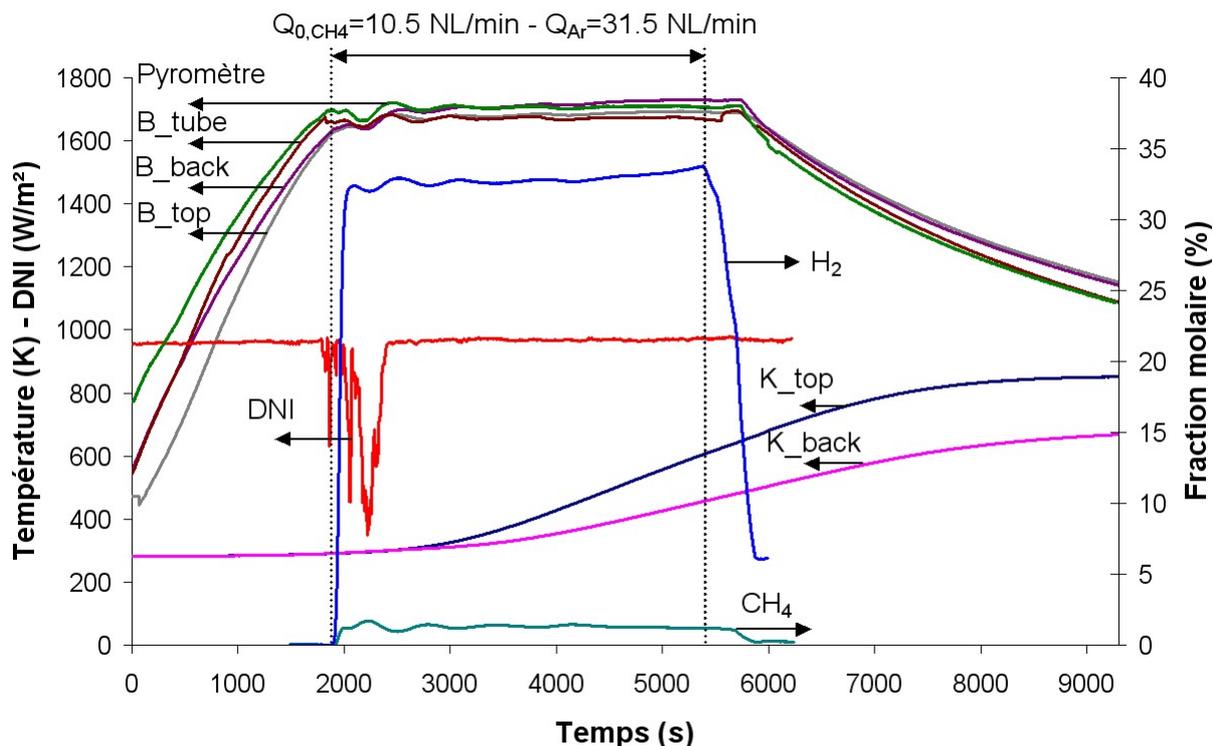


Figure 63 : Mesures en ligne des températures, DNI et fractions molaires en CH_4 et H_2

3.3.3. Conversion du méthane, rendements en hydrogène et en carbone

La Figure 64 illustre les résultats concernant la première série expérimentale (Ar : 31,5 NL/min, CH_4 : 10,5 NL/min) en termes de conversion du méthane et rendements en hydrogène et carbone pour des températures croissantes (1608K-1928K). On observe que plus la température est élevée, meilleurs sont les paramètres chimiques de conversion. De plus, la conversion du méthane est toujours supérieure au rendement en hydrogène qui est lui même supérieur au rendement en carbone. Encore une fois, on constate que la réaction de dissociation n'est pas totale : une partie du méthane n'est pas convertie tandis qu'une autre partie est transformée en hydrocarbures C_2H_y (essentiellement C_2H_2), ce qui affecte particulièrement le rendement en C. Pour des températures supérieures à 1778K, une conversion totale du méthane est atteinte. D'autre part, on peut vérifier la bonne reproductibilité des résultats (tests 3 et 4) puisque des points expérimentaux similaires conduisent à des résultats proches.

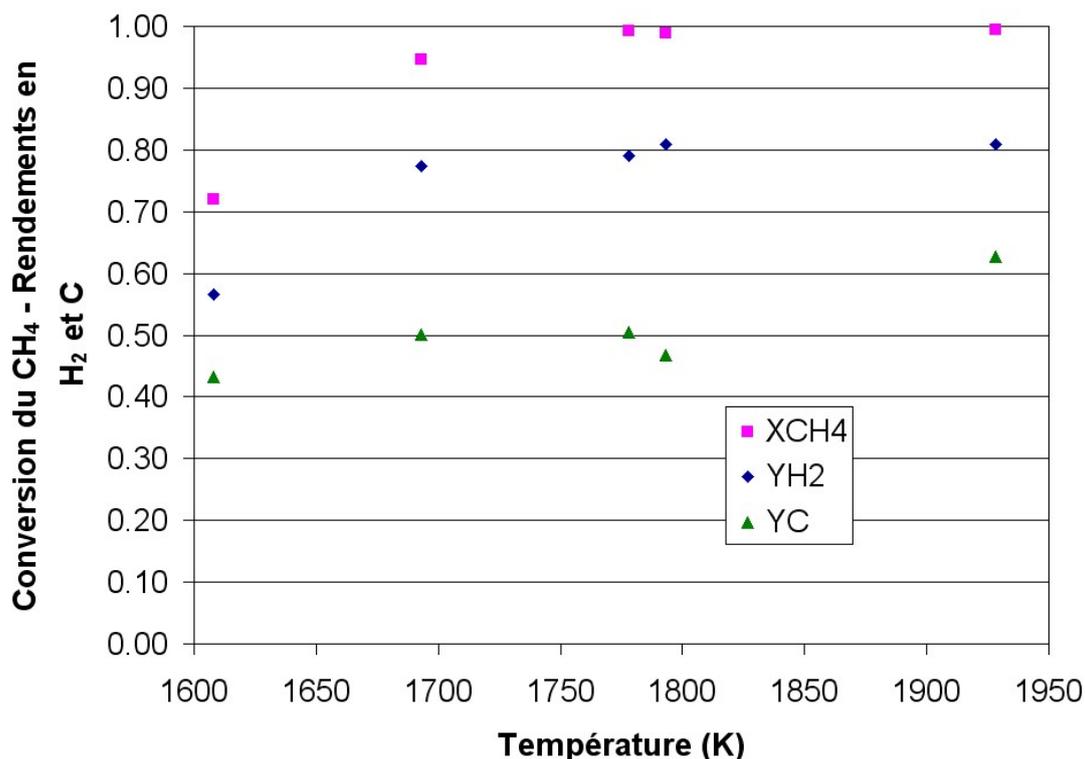


Figure 64 : Conversion du CH₄ et rendements en H₂ et C en fonction de la température pour la première série expérimentale (Ar : 31,5 NL/min, CH₄ : 10,5 NL/min)

La Figure 65 présente les résultats de la seconde série expérimentale (Ar : 49 NL/min, CH₄ : 21 NL/min) pour la gamme de température 1698K-1873K. Des tendances similaires sont obtenues en fonction de la température, mais la conversion totale du méthane n'est jamais atteinte même pour les plus hautes températures en raison de débits plus importants que pour la première série. Pour le test 7 (50% de méthane en entrée), les meilleures performances (98% de conversion du CH₄, 88% de rendement en H₂ et 49% de rendement en carbone) sont obtenues en raison d'un temps de séjour plus grand engendré par une plus faible dilution à l'argon (Ar : 21 NL/min au lieu de 49 NL/min). La comparaison des deux séries montre de meilleurs résultats pour la première série, ce qui confirme l'importance du temps de séjour. Temps de séjour et température apparaissent à nouveau comme les paramètres prépondérants.

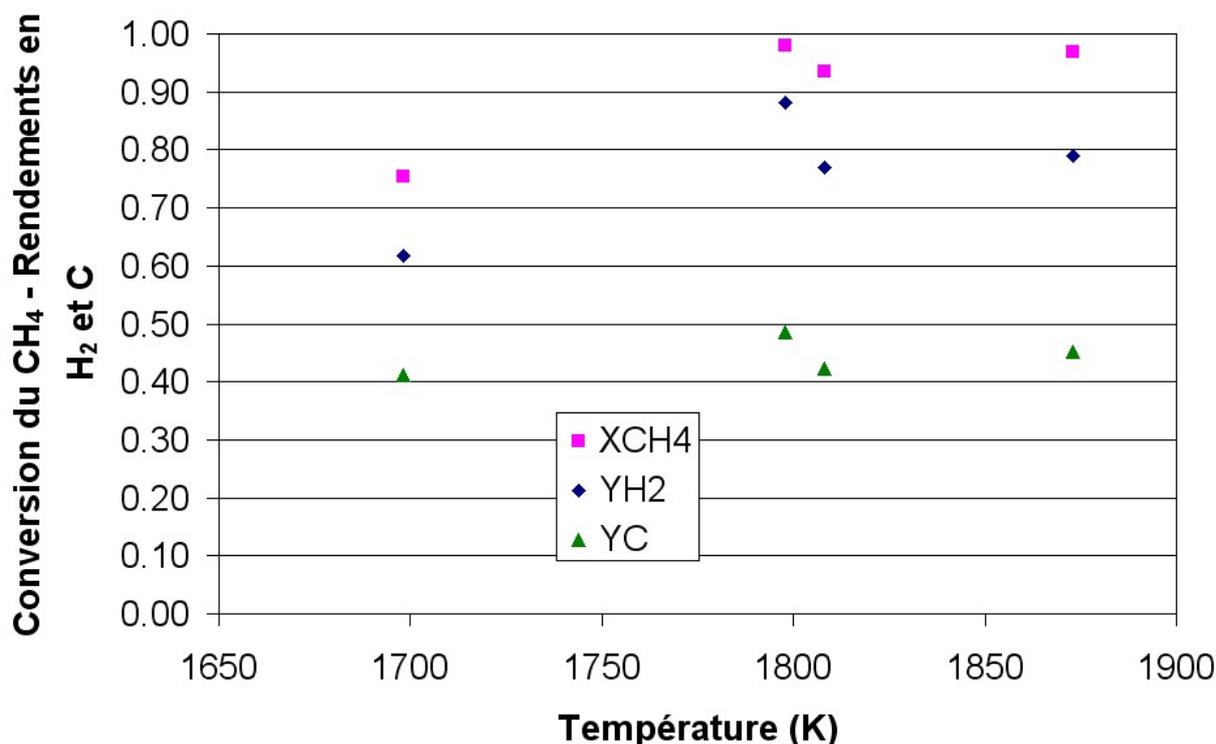


Figure 65 : Conversion du CH₄ et rendements en H₂ et C en fonction de la température pour la seconde série expérimentale (CH₄ : 21 NL/min)

3.3.4. Cinétique

De la même manière que pour le réacteur de 20 kW, la cinétique de la réaction a été évaluée selon le modèle de réacteur piston (Eq.(21)).

Pour cela, les points de la première série, qui présentent la plus large gamme de température pour un débit donné, ont été considérés. Une énergie d'activation de 196 (+/-17) kJ/mol et un facteur pré-exponentiel dans la gamme $1,57 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ - $1,61 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (en tenant compte de l'incertitude sur la régression) ont été identifiés. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues précédemment à partir des données expérimentales sur le réacteur de 20 kW ($k_0=1,42 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et $E_a = 172 \text{ kJ/mol}$). Même si ces données ne sont que des estimations par un modèle de type réacteur piston, ce relativement bon accord entre les paramètres cinétiques montre que la cinétique globale n'a pas été affectée par la modification du design du réacteur de 50 kW par rapport à celui de 20 kW.

3.3.5. Efficacité énergétique

L'efficacité énergétique basée sur les équations (31) et (32) (respectivement, rendement thermochimique et rendement thermique, avec modèle réactionnel à deux étapes) a été évaluée. Pour cela, la puissance solaire incidente a été déterminée par des mesures calorimétriques à l'entrée de la cavité en graphite (voir Figure 61, ANNEXE 3). Ainsi, la puissance utile entrant dans la cavité (c'est-à-dire reçue au niveau du dos de la face avant refroidie) a été quantifiée (Figure 66). Elle varie entre 23 et 37 kW (ce qui correspond à des densités de flux comprises entre 1,7 et 2,8 MW/m²), en fonction de la température du réacteur.

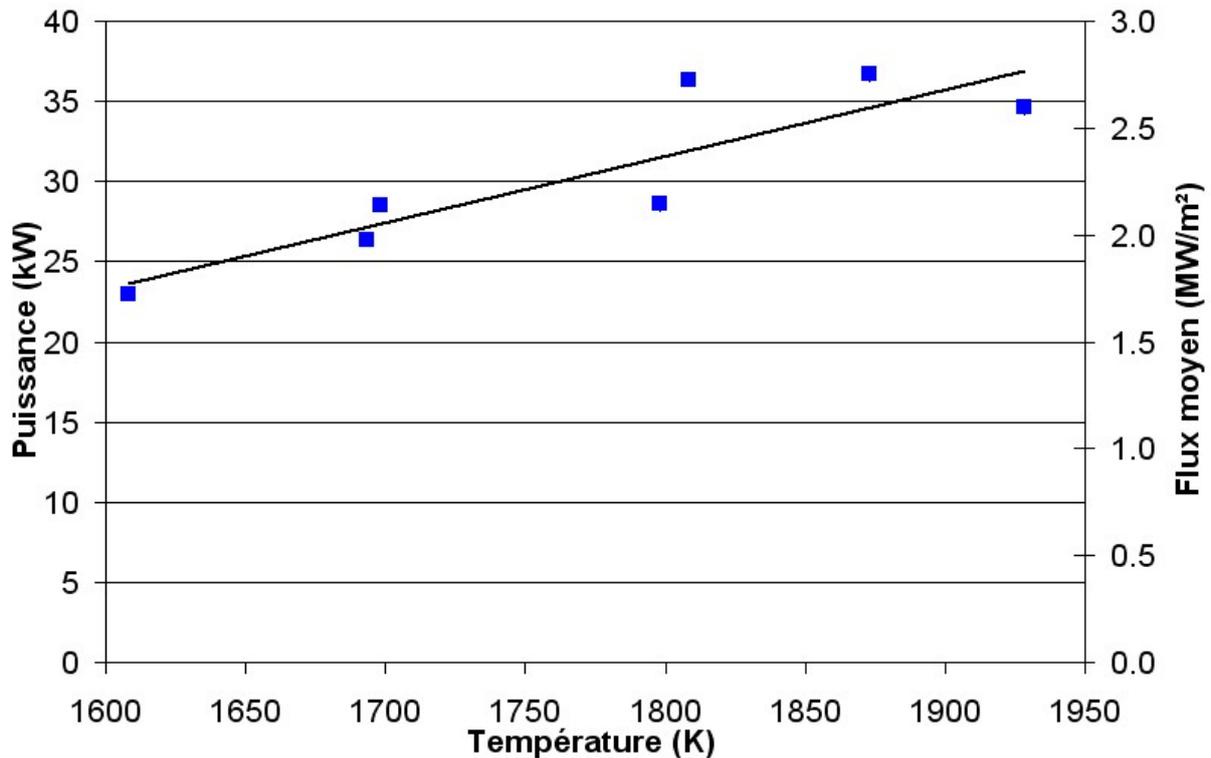


Figure 66 : Puissance totale incidente et densité de flux moyenne correspondant (mesurées à l'entrée de la cavité) en fonction de la température du réacteur de 50 kW

Les efficacités résultantes sont reportées sur la Figure 67 pour les différentes conditions expérimentales testées. Les deux séries d'expériences présentées précédemment peuvent être facilement identifiées. La première série montre des efficacités plus faibles que la seconde. Ceci est dû à un débit de méthane injecté plus important pour la seconde série, ce qui permet une plus grande conversion d'énergie thermique (comme pour le réacteur de 20 kW, on raisonne ici en efficacité instantanée, l'équilibre thermique n'étant pas atteint). Dans tous les cas, le rendement thermochimique est plus faible que le rendement thermique puisque ce dernier prend en compte aussi le chauffage de l'argon et du méthane non converti. Les meilleurs rendements thermochimiques et thermiques (13,5% et 15,2%, respectivement) sont obtenus pour le test 7, avec 21 NL/min de CH₄ et autant d'Ar. Ainsi, avec une dilution à 50%, on observe que la différence entre les deux rendements diminue en comparaison avec les essais à plus forte dilution (70 à 75%). Sur la base du test 7, la production à l'échelle pilote est de 200 g/h d'H₂ (88% de rendement en H₂), 330 g/h de CB (49% de rendement en C), et 340 g/h C₂H₂. La production de C₂H₂ est importante et cette espèce pourrait tout aussi bien être valorisée directement ou être totalement dissociée à condition d'augmenter le temps de séjour.

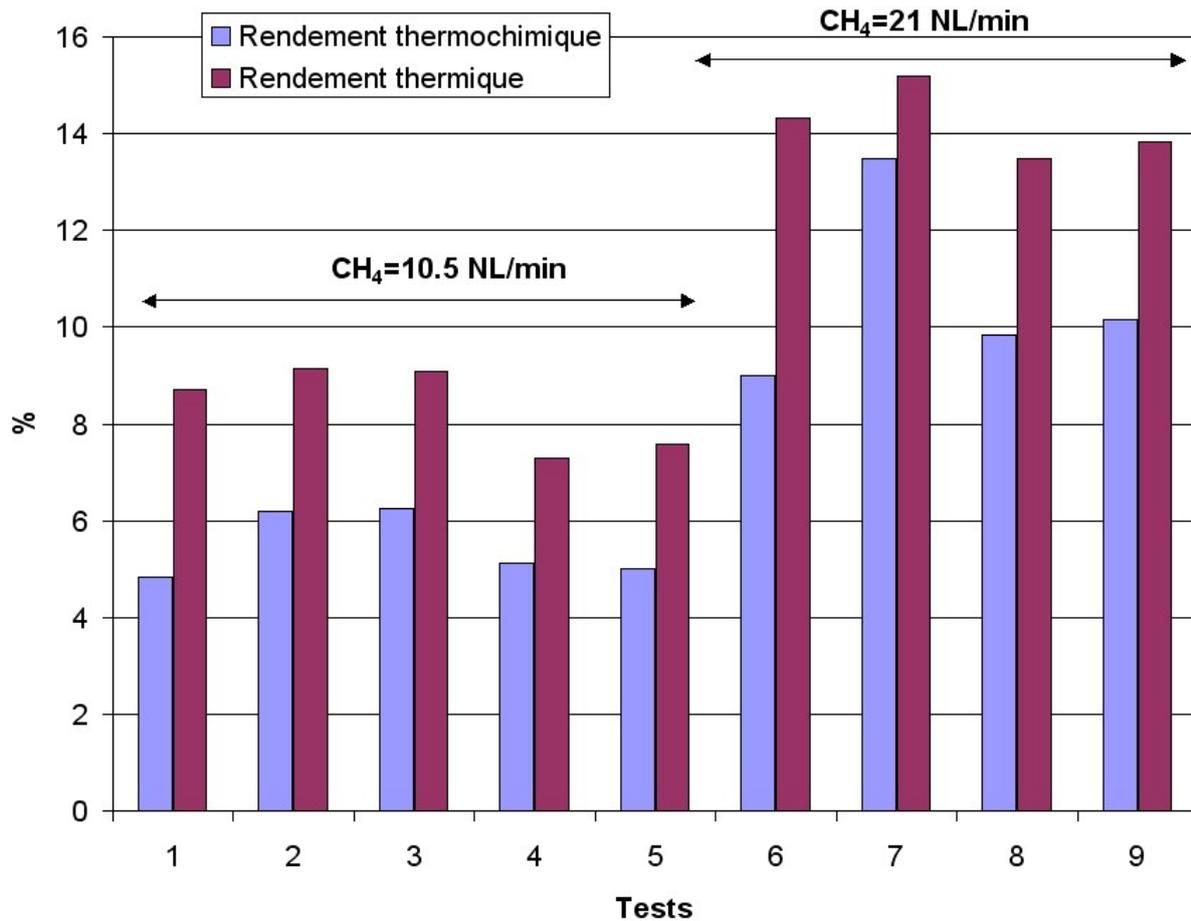


Figure 67 : Rendements thermochimiques et thermiques pour les différents essais sur le réacteur de 50 kW

3.3.6. Noirs de carbone

Des échantillons de noir de carbone de plusieurs dizaines de grammes ont été récupérés dans le filtre pour chaque condition expérimentale. Il est important de noter que chaque échantillon correspond à une seule condition expérimentale. Ces quantités ont permis d'étudier les propriétés vis-à-vis de ces conditions et en correspondance avec les possibles applications dans les procédés. Ainsi, les résultats des analyses sont présentés dans l'étude procédé.

3.4. Modélisation du réacteur de 50 kW

3.4.1. Modèle 3D global sous Fluent® 6.2.16

De la même façon que pour le réacteur de 20 kW, une simulation tridimensionnelle du réacteur de 50 kW a été menée avec un modèle similaire. Afin de réduire le temps de calcul, la symétrie horizontale du réacteur a été exploitée. De nombreux problèmes de convergences ont été rencontrés notamment liés au plan de symétrie coupant le tube central qui a donc été supprimé, une erreur a persisté sur certaines cellules (« reverse flow ») même après la

stabilisation des résidus. De plus, un modèle de réaction volumétrique a été choisi afin de simplifier les calculs en utilisant le modèle carbone solide proposé par Fluent® dans la section Materials/Fluid. Les versions 6.2.16 de Fluent® et 2.2.30 de Gambit son utilisées. Le maillage comporte 2 896 590 cellules. Les conditions aux limites sont équivalentes à celles utilisées pour le réacteur de 20 kW excepté pour le flux entrant qui est ici de 4 MW/m² à l'ouverture (et non pas à l'entrée de la cavité) :

- La température de la face avant ainsi que la température à l'entrée et à la sortie des tubes sont fixées à 300K compte tenu du refroidissement à l'eau.
- Le coefficient de convection au niveau de l'enveloppe du réacteur est fixé à 10 W/m²/K.
- L'énergie solaire entrante est simulée par une irradiation incidente uniforme et diffuse à travers une paroi semi-transparente (densité de flux 4000 kW/m²), aucun profil de flux n'est utilisé.
- La pression de travail est 40 kPa et la température d'entrée est de 300K. Pour ces conditions, la vitesse en entrée est 2,37 m/s (13 NL/min) avec une fraction massique de méthane de 0,1468 (fraction molaire de 0,3).

On obtient une température relativement homogène des tubes à l'intérieur de la cavité en graphite de l'ordre de 2230K, niveau de température comparable à celui obtenu sur la simulation du réacteur de 20 kW et qui nous a permis de valider le design avant de lancer la fabrication du prototype.

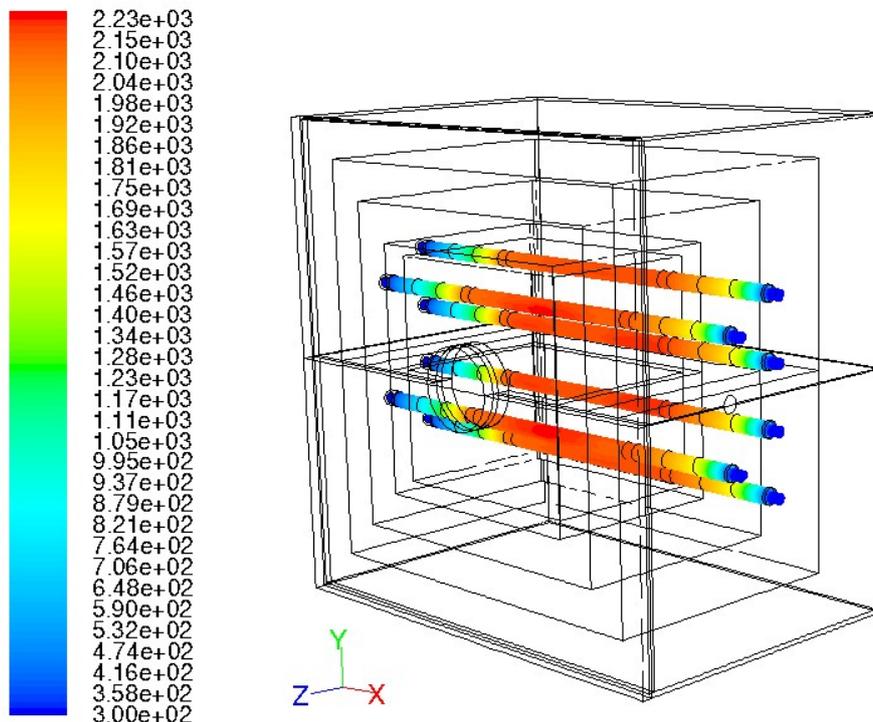


Figure 68 : Contour de la température des tubes (en K)

Ce type de simulation a l'intérêt de simuler la configuration réelle et de prendre en compte un modèle relativement complet de la réaction mais il ne permet pas de faire d'étude de sensibilité en raison du temps de calcul trop important et des difficultés récurrentes de

convergence à chaque modification de paramètre. Un nouveau modèle 2D axisymétrique est donc proposé. Ainsi, moyennant un design approché et une vision simplifiée du modèle réactionnel, on peut étudier plus efficacement le design du réacteur pour proposer des solutions d'optimisation du récepteur.

3.4.2. Modèle 2D axisymétrique et optimisation du réacteur

Un modèle numérique 2D axisymétrique a été développé avec le logiciel Fluent® (12.0.16). Afin d'obtenir une convergence suffisamment rapide et une bonne flexibilité du modèle, la réaction a été simulée par un terme puits dans le volume de la cavité (W/m^3). Ceci permet de prendre en compte l'endothermicité de la réaction tout en simplifiant la partie tubulaire qui ne peut être correctement simulée sur un modèle axisymétrique. Le maillage a été créé avec Gambit (2.6.6), il reprend le réacteur dans son ensemble (enveloppe en aluminium, isolant, cavité, face avant...) afin d'identifier et de quantifier les principales pertes thermiques. Dans un premier temps, une comparaison modèle/expérience est proposée. Ensuite un nouveau design est envisagé afin d'optimiser le rendement d'absorption du récepteur.

La Figure 69 montre le maillage 2D axisymétrique approchant la configuration réelle du réacteur. L'épaisseur réelle des couches isolantes est respectée. Néanmoins, le réacteur est considéré cylindrique avec pour diamètre la hauteur réelle du réacteur. Le hublot hémisphérique n'est pas inclus, le rayonnement solaire diffus est directement émis par une paroi semi-transparente soit au niveau de l'ouverture du réacteur, soit au niveau de l'entrée de la cavité en fonction des cas. Le balayage du hublot à l'azote est maintenu constant à 24 NL/min. Bien que le modèle ne permette pas de disposer les tubes en travers de la cavité, les pertes thermiques par conduction le long de ceux-ci sont prises en compte par une quantité de matière équivalente autour du tube d'évacuation du gaz de balayage, refroidi en sortie. Une étude de sensibilité sur la taille des mailles a été menée afin de sélectionner une grille adéquate, permettant d'obtenir des résultats indépendants de la discrétisation. Un maillage composé de 21 000 cellules a été choisi (élément : quad, type : pave) avec une résolution affinée dans la zone de propagation des radiations afin de résoudre au mieux l'équation de transfert radiatif. Le coefficient de convection est fixé à $10 W/m^2.K$ sur le contour extérieur du réacteur. Le coin haut gauche de la cavité (Figure 69) sert de point de référence pour estimer la température de la cavité.

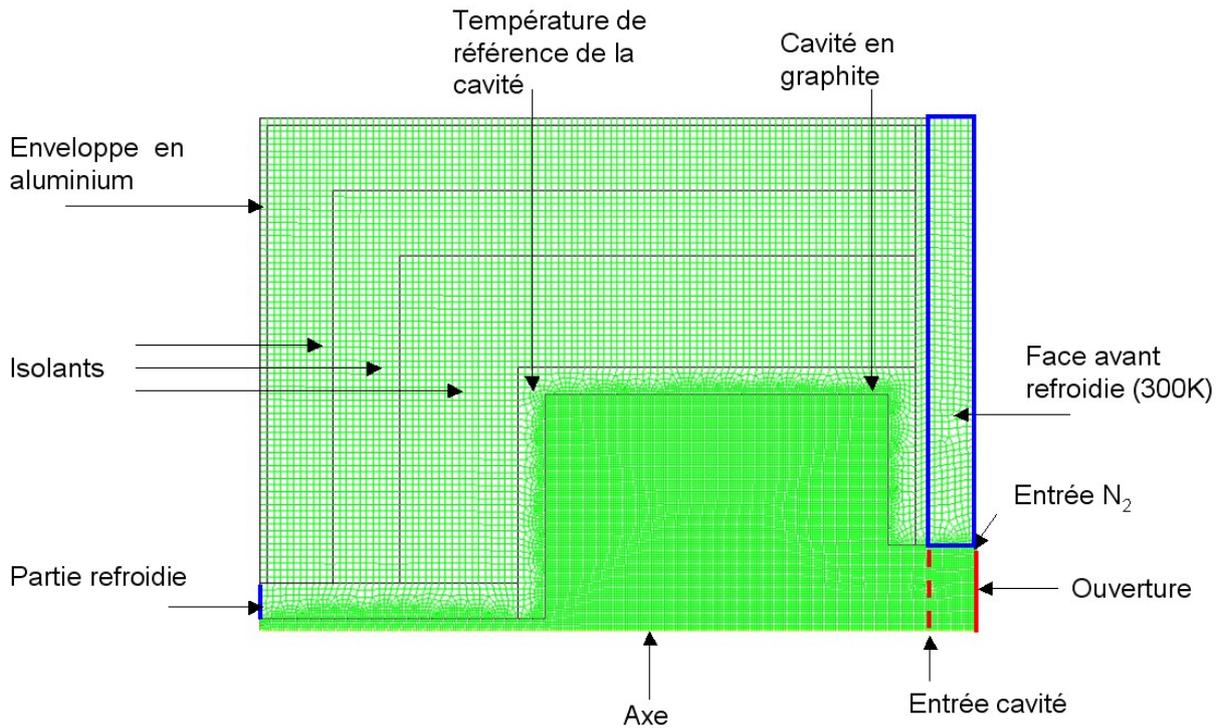


Figure 69 : Maillage 2D axisymétrique du réacteur de 50 kW

Dans un premier temps, le réacteur a été simulé pour la condition expérimentale du test 7 (débit de CH_4 et Ar de 21 NL/min à 1798K, cf. Tableau 6). Pour cette expérience, la puissance thermique nécessaire pour chauffer les réactifs et effectuer les réactions (27) et (28) était de 4316 W. Les mesures calorimétriques montrent que la puissance incidente mesurée à l'entrée de la cavité (Figure 66) était de 28,4 kW. Ainsi le réacteur a été simulé pour ces conditions (i.e. une puissance incidente de 28,4 kW ($2,2 \text{ MW/m}^2$ (le diamètre de l'ouverture est réduit de 2 mm, soit 128 mm afin de rendre possible l'injection d'azote)) sur le plan correspondant à l'entrée de la cavité (Figure 69)). L'influence du terme puits sur la température de la cavité a été étudiée (Figure 70). Evidemment, l'augmentation du terme puits entraîne une diminution de la température de la cavité. Pour un terme puits de 4316 W, la température de la cavité est de 2020K. Il est important de noter que les mesures calorimétriques ont été réalisées sur le plan appelé « entrée cavité » sur la Figure 69. La puissance incidente sur l'ouverture (Figure 69), est différente en raison de l'épaisseur de la face avant refroidie. Ainsi le modèle peut permettre de remonter à cette puissance. Pour atteindre la même température de cavité (2020K), une puissance incidente de 53 kW sur l'ouverture est requise. Cette valeur est à comparer avec les 28,4 kW nécessaires à l'entrée de la cavité et montre les pertes importantes dues à l'épaisseur de la face avant refroidie (35 mm). En effet, selon le modèle, une puissance incidente de 28,4 kW à l'entrée de la cavité correspond à une puissance incidente de 53 kW sur l'ouverture. Le flux correspondant sur l'ouverture est alors de $4,14 \text{ MW/m}^2$. Toutefois, la température de cavité prédite par le modèle est environ 200K supérieure à la valeur expérimentale (approximativement 1800K). Ceci peut être expliqué par des pertes additionnelles dans la configuration réelle par exemple via les hublots de visée pyrométrique et autres ponts thermiques tels que les tubes en alumine constituant le support de la cavité en graphite. Il a aussi été montré précédemment que les couches isolantes n'atteignent pas un régime permanent tandis que les simulations présentées ici sont en régime permanent. La demande énergétique transitoire contribue ainsi à des pertes thermiques additionnelles [130]. De plus, l'approximation du réacteur par une géométrie cylindrique, qui conduit mathématiquement à une face avant de taille réduite, peut aussi

expliquer la différence qui correspond à une perte thermique additionnelle de 6 kW (Figure 70).

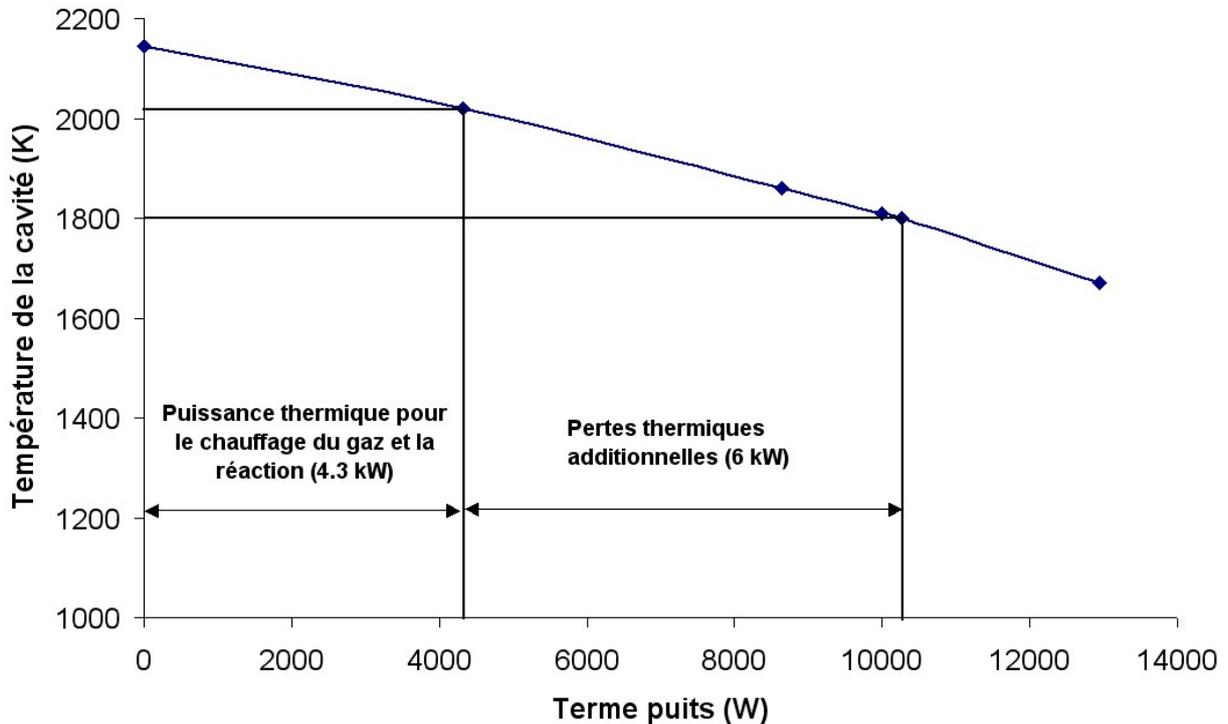


Figure 70 : Température de la cavité en fonction du terme puits pour 28,4 kW incidents sur l'entrée de la cavité (équivalents à 53 kW incidents sur l'ouverture du réacteur)

Dans la suite, on suppose que les pertes thermiques additionnelles peuvent être évitées. De ce fait, on peut alors relier directement le terme puits avec la quantité d'énergie nécessaire au chauffage des réactifs et à la réaction (modèle chimique à deux étapes). Ainsi, le terme puits maximal possible est de 10,3 kW (Figure 70) pour maintenir la température à 1800K (température expérimentale pour le test 7) avec 53 kW entrant par l'ouverture. Par conséquent, le rendement thermique maximal du réacteur vaut 19% si on suppose que toute la chaleur du terme puits est dédiée au chauffage des réactifs et à l'enthalpie de la réaction.

Les deux principales pertes ont été identifiées au niveau de la face avant refroidie (pertes par conduction, 66%) et à l'ouverture (pertes radiatives (sur l'ouverture), 9%). Afin de diminuer les pertes radiatives à l'ouverture, des flux plus importants devraient être utilisés mais cela nécessiterait un système à concentration très performant, capable de dépasser les 4140 soleils (1 soleil = 1000 W/m²). Etant donné que les pertes les plus importantes concernent la face avant, une amélioration de ce composant est proposée. Pour cela, une meilleure isolation est envisagée, suivant le modèle de la Figure 71. Les conditions aux limites sont les mêmes que pour le design précédent mais la face avant est mieux isolée grâce à une forme conique pouvant également servir de concentrateur secondaire. Néanmoins, pour n'étudier que l'influence d'une meilleure isolation, le même flux solaire est conservé (même diamètre d'ouverture). La partie conique est refroidie à 300K. Pour 53 kW entrant par l'ouverture, une température de 1800K est atteinte pour un terme puits de 35 kW, ce qui conduit à un rendement thermique de 66%. On confirme aussi, d'après le contour de température, que l'on

a une température de cavité homogène. Ce type de design permet donc de diminuer clairement les pertes en face avant, mais il nécessite toutefois l'adaptation du système à concentration en fonction de l'angle d'ouverture du cône d'admission. Pour comparaison, le rendement d'absorption d'un corps noir parfaitement isolé à 1800K irradié dans les mêmes conditions (puissance, diamètre d'ouverture) est de 86% d'après l'expression suivante [131]:

$$\eta_{\text{Absorption}} = 1 - \frac{Q_{\text{Radiation}}}{Q_{\text{Réacteur}}} = 1 - \frac{\sigma(T_{\text{Réacteur}}^4 - T_0^4)}{\text{DNI} \cdot C} \quad (34)$$

avec σ , la constante de Stephan Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$), $T_{\text{Réacteur}}$, la température du réacteur, $T_0 = 298,15\text{K}$, DNI (Direct Normal Irradiation) et C le facteur de concentration géométrique du flux solaire.

En conséquence, le design amélioré atteint 77% du rendement d'absorption du corps noir idéal. Si toute l'énergie peut effectivement être transférée aux réactifs, le réacteur produirait alors 1,6 kg/h d' H_2 , 2,7 kg/h de CB et 2,8 kg/h de C_2H_2 en supposant les mêmes performances chimiques que celles obtenues pour le test 7. Ceci correspond à environ 8 fois la production obtenue expérimentalement avec le design de base.

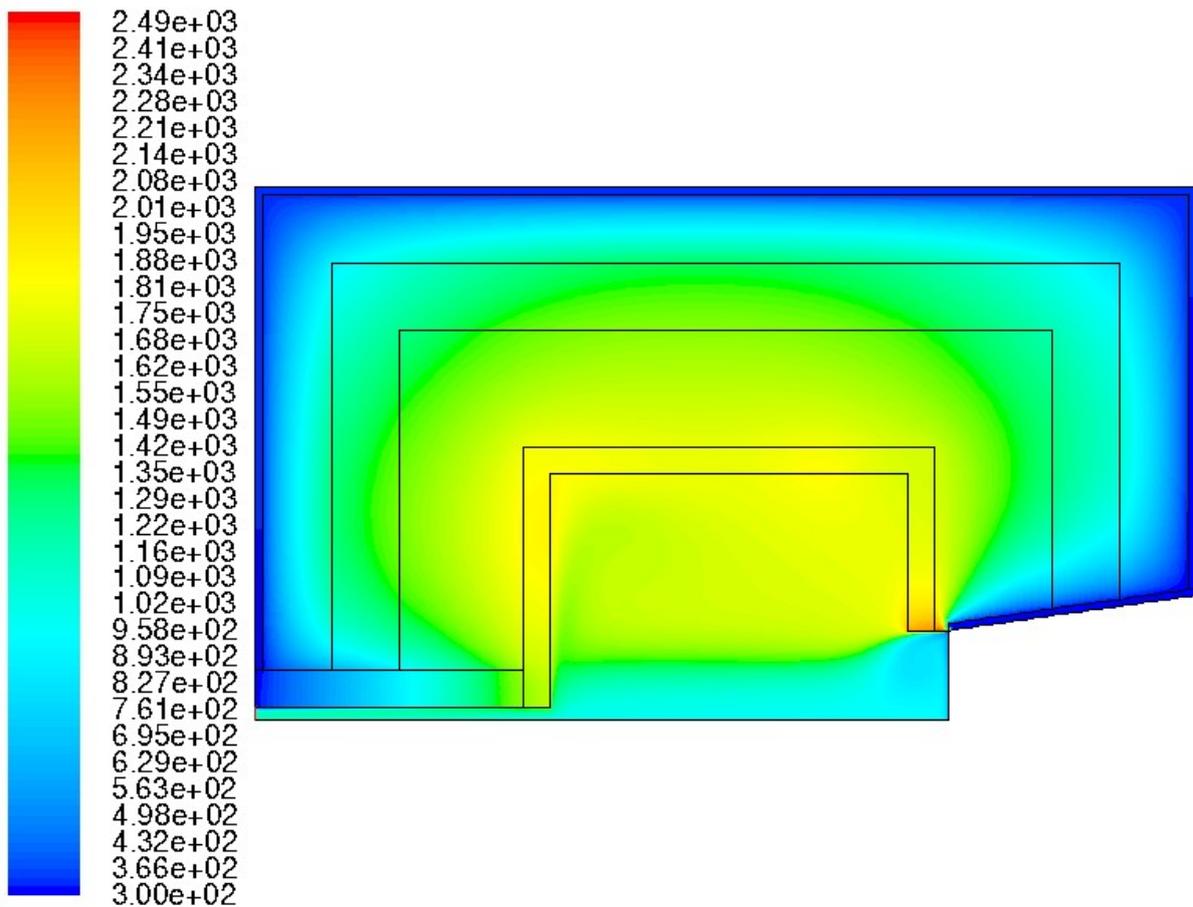


Figure 71 : Profil de température (K) du design amélioré pour 53 kW entrant par l'ouverture et un terme puits de 35 kW

Conclusion du chapitre 3 :

Un nouveau design a été choisi pour la mise en œuvre du réacteur solaire de 50 kW. Des tubes simples ont d'abord été testés sur un réacteur plasma servant de source de chaleur externe. Ceci a permis de montrer qu'on pouvait améliorer nettement la récupération du carbone par rapport à la configuration « double tube » (20% du carbone initialement introduit sous forme de méthane est récupéré directement dans le filtre tandis qu'on ne récupérait que 2% du carbone avec le double tube). Ainsi le réacteur de 50 kW a été construit et mis en service avec 7 tubes simples pour la production en quantités suffisantes d'échantillons de noirs de carbone avec des conditions opératoires fixées. En tout, 9 conditions expérimentales ont été testées, donnant 9 échantillons de noirs de carbone pouvant atteindre 100 g. Les échantillons de noirs de carbone ont pu être analysés en détail et les résultats seront discutés dans le dernier chapitre. Pour 900g/h de CH₄ injecté (fraction molaire de 50%, le reste étant de l'argon) à 1800K, le réacteur a produit 200 g/h de H₂ (rendement en hydrogène 88%), 330 g/h de noir de carbone (rendement en carbone de 49%) et 340 g/h de C₂H₂ avec un rendement thermique de 15%. Le réacteur a également été modélisé sous Fluent® en simulant la réaction endothermique par un terme puits. Ainsi, le modèle simplifié a permis de procéder à une étude de sensibilité sur le réacteur et notamment de mettre en évidence de possibles améliorations en face avant. En effet, les importantes pertes thermiques identifiées dans cette zone pourraient être diminuées moyennant une meilleure isolation qui devrait alors inclure une forme de concentrateur secondaire. Ainsi le design optimisé pourrait atteindre 77% de l'efficacité d'absorption du corps noir (86% à 1800K), i.e. 66%. Ces résultats ont donné lieu aux publications [126] et [132]. Les résultats à l'échelle pilote ont été extrapolés afin de définir un procédé solaire à l'échelle industrielle qui pourrait convertir le méthane et le valoriser en H₂ et en noir de carbone. Ainsi une étude du procédé est discutée dans la suite afin de juger des performances énergétiques, économiques et environnementales d'un éventuel développement industriel du procédé solaire de craquage du méthane.