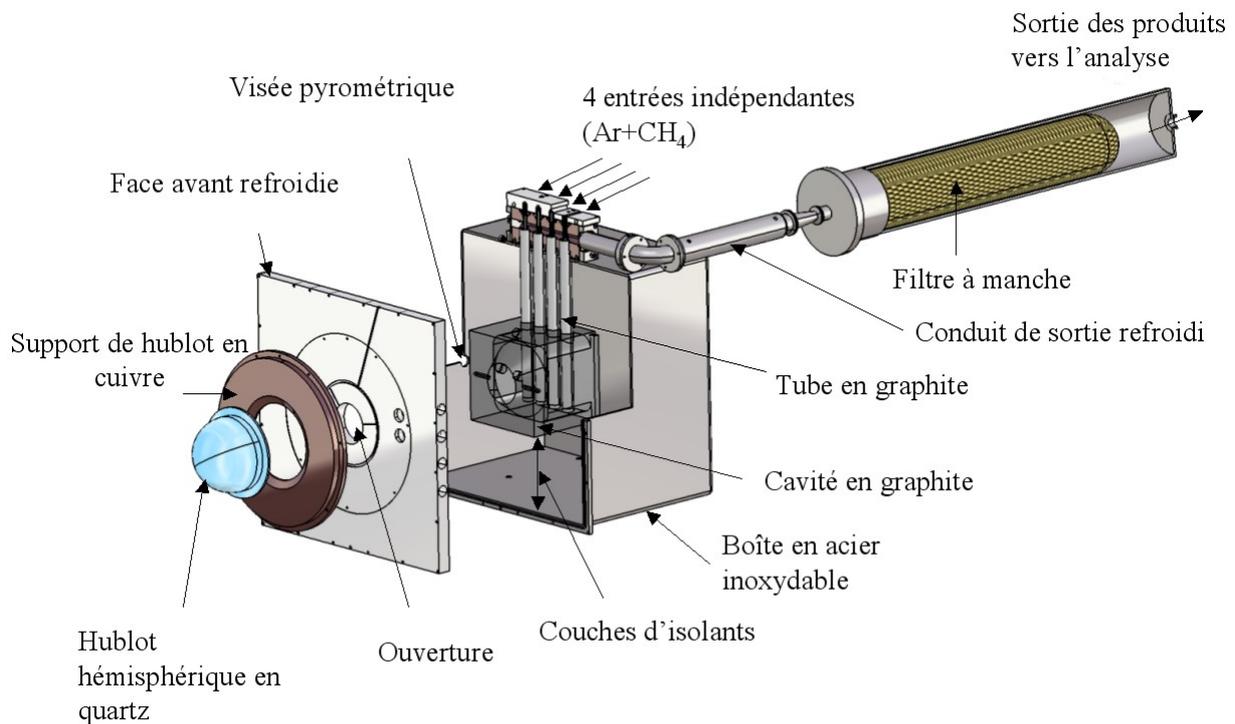


## Production d'hydrogène à l'échelle 20 kW<sup>1</sup>

Des études préliminaires au développement du réacteur solaire de 20 kW ont été menées avec un dispositif expérimental (tube) immergé dans un réacteur plasma servant de source de chaleur externe [95]. Elles ont permis le design d'un premier réacteur de 20 kW.

### 2.1. Description du réacteur de 20 kW



**Figure 14 : Réacteur solaire de 20 kW (conception et réalisation CNRS-PROMES)**

<sup>1</sup> Ce chapitre a fait l'objet des articles scientifiques suivants :

- S. Abanades, S. Tescari, S. Rodat, G. Flamant, Natural gas pyrolysis in double-walled reactor tubes using plasma arc or concentrated solar radiation as external heating source, *Journal of natural gas chemistry*, 18(1), 2009, 1-8.
- S. Rodat, S. Abanades, J. Coulié, G. Flamant, Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor, *Chemical Engineering Journal*, 146(1), 2009, 120-127.
- S. Rodat, S. Abanades, G. Flamant, High-Temperature Solar Methane Dissociation in a Multitubular Cavity-Type Reactor in the Temperature Range 1823-2073 K, *Energy & Fuels*, 23, 2009, 2666-2674
- S. Rodat, S. Abanades, J.L. Sans, G. Flamant, Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10 kW solar chemical reactor prototype, *Solar Energy*, 83(9), 2009, 1599-1610.
- 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, G. Flamant, Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype, *Solar Energy*, 2010, In Press.
- G. Maag, S. Rodat, G. Flamant, A. Steinfeld, Heat transfer model and scale-up of an entrained-flow solar reactor for the thermal decomposition of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, acceptée.

Le réacteur est présenté sur la Figure 14. Il est composé d'un récepteur cubique en graphite. L'arête mesure 20 cm et le diamètre de l'ouverture est de 9 cm. Le réacteur est conçu pour une puissance nominale de 10 kW, les mesures calorimétriques ont montré par la suite que la puissance incidente était plutôt de l'ordre de 20 kW. 4 zones réactionnelles tubulaires sont disposées verticalement dans la cavité et fonctionnent en parallèle. Chaque zone réactionnelle est composée de deux tubes concentriques en graphite (12/4 mm pour le tube intérieur (configuration A) et 24/18 mm pour le tube extérieur). Afin d'augmenter le temps de séjour, de retarder l'obstruction des tubes par le carbone formé, et de tester un tube en alumine, différentes configurations de tubes intérieurs ont été utilisées ; la configuration du tube extérieur n'a pas changé :

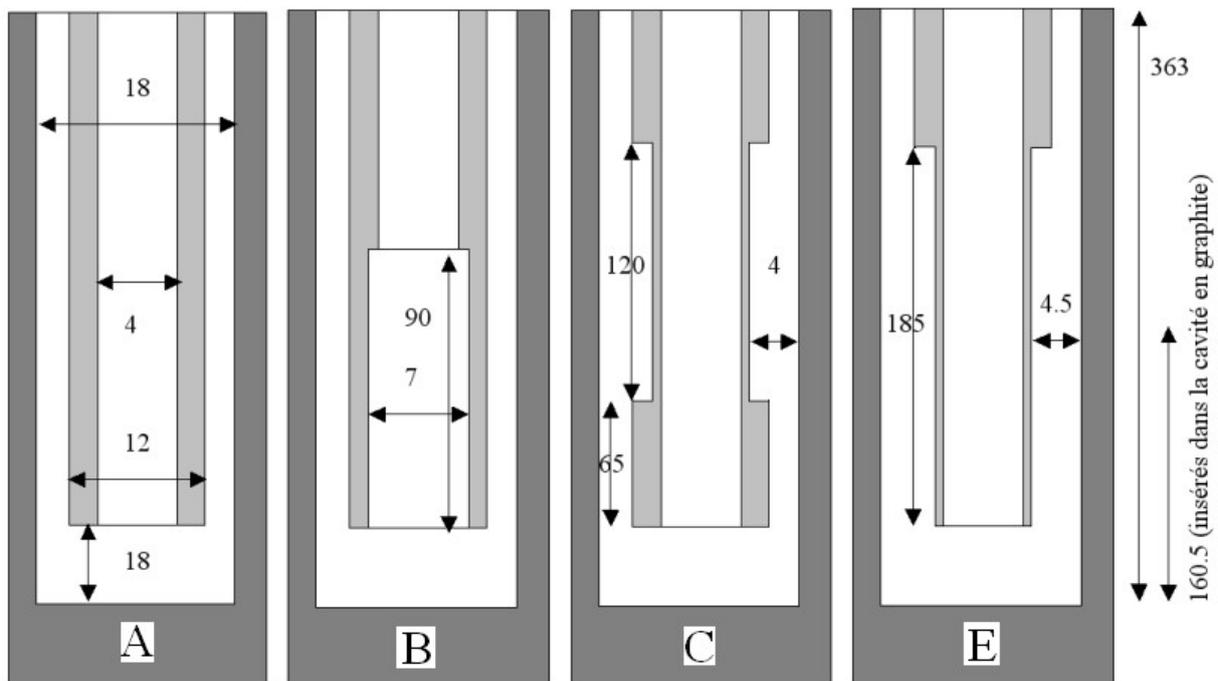
Configuration B : tube intérieur en graphite (12x4 mm) avec reperçage (diamètre 7 mm) sur 90 mm afin d'augmenter le temps de séjour dans la partie la plus chaude.

Configuration C : tube intérieur en graphite (12x4 mm) avec un chariotage sur 120 mm qui permet d'augmenter l'espace annulaire dans la partie avec la plus forte déposition de carbone.

Configuration D : tube intérieur en alumine (12x8 mm), idem configuration A sauf que le diamètre intérieur passe de 4 à 8 mm.

Configuration E : tube intérieur en graphite (12x4 mm) avec un chariotage sur 185 mm.

Les dimensions sont présentées sur la Figure 15.



**Figure 15 : Coupes des tubes pour les configurations A, B, C et E (dimensions en mm, échelle non respectée)**

Le mélange  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  est introduit dans le tube intérieur et les produits sortent par l'espace annulaire entre les deux tubes ; ceci permet un préchauffage des réactifs par les produits. La longueur d'un tube est 380 mm, 160,5 mm sont chauffés dans la cavité graphite alors que la longueur restante passe à travers la zone isolée. Cette dernière est composée de 3 isolants différents entourant la cavité en graphite afin de limiter les pertes par conduction. L'épaisseur totale de l'isolation est 150 mm (50 mm pour chaque isolant). L'isolant en contact avec la cavité graphite est du feutre graphite, l'isolant intermédiaire est constitué de fibres céramiques réfractaires (62%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{SiO}_2$ , et liants organiques). La dernière épaisseur isolante est un

matériau microporeux (20% ZrO<sub>2</sub>, 77,5% SiO<sub>2</sub>, 2,5% CaO). La conductivité thermique de chaque isolant est donnée en fonction de la température dans le Tableau 2. L'enveloppe du réacteur (535x535x373 mm) est en acier inoxydable. La face avant est usinée dans de l'aluminium et présente des canaux concentriques pour un refroidissement à l'eau. Une pièce annulaire en cuivre, également refroidie, permet de maintenir un hublot hémisphérique en quartz (à l'origine, un hublot plat était utilisé, mais des problèmes de tenue en température ont imposé le passage à un hublot hémisphérique). Ce hublot isole la partie graphite de toute présence d'oxygène qui pourrait entraîner l'oxydation des tubes et de la cavité. Cette dernière est aussi balayée par un flux d'azote. Le rayonnement solaire concentré est transmis vers la cavité corps noir à travers l'ouverture. Les plans du réacteur sont fournis dans l'ANNEXE 1. A la fois le rayonnement direct et infra-rouge en provenance des parois chaudes contribuent au chauffage des tubes. Le système de concentration utilisé est le four de 1 MW du laboratoire PROMES-CNRS à Odeillo (Figure 16). Il est composé de 63 héliostats (45 m<sup>2</sup> par héliostat) qui suivent la course du soleil et d'un concentrateur parabolique (1830 m<sup>2</sup>) qui peut atteindre des concentrations de près de 10 000 soleils au foyer. Pour les expériences à l'échelle de 20 kW, seule une partie des héliostats est utilisée et un volet permet de contrôler la puissance et la densité de flux incidentes.

**Tableau 2 : Conductivité thermique des différentes couches d'isolants en fonction de la température**

Feutre graphite		Fibre céramique réfractaire		Isolant microporeux	
Température maximale >3273 K		1873 K		1273 K	
Température (°K)	Conductivité thermique (W/m/K)	Température (°K)	Conductivité thermique (W/m/K)	Température (°K)	Conductivité thermique (W/m/K)
1673	0.429	1273	0.18	473	0.022
1873	0.53	1473	0.25	673	0.025
2173	0.824	1673	0.35	873	0.035
2473	1.298	1873	0.48	1073	0.044

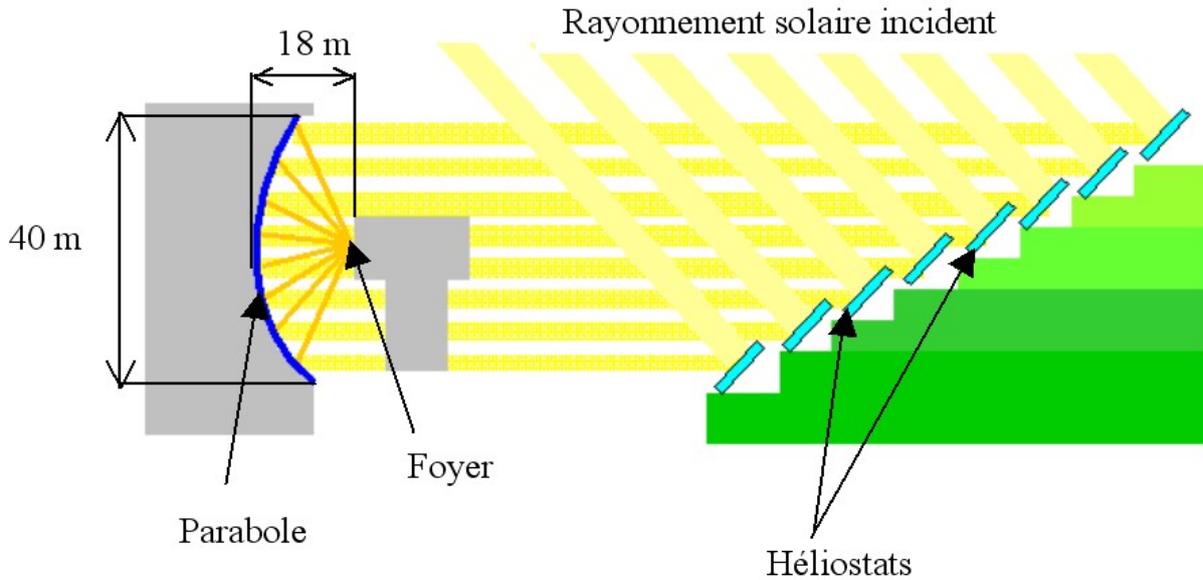
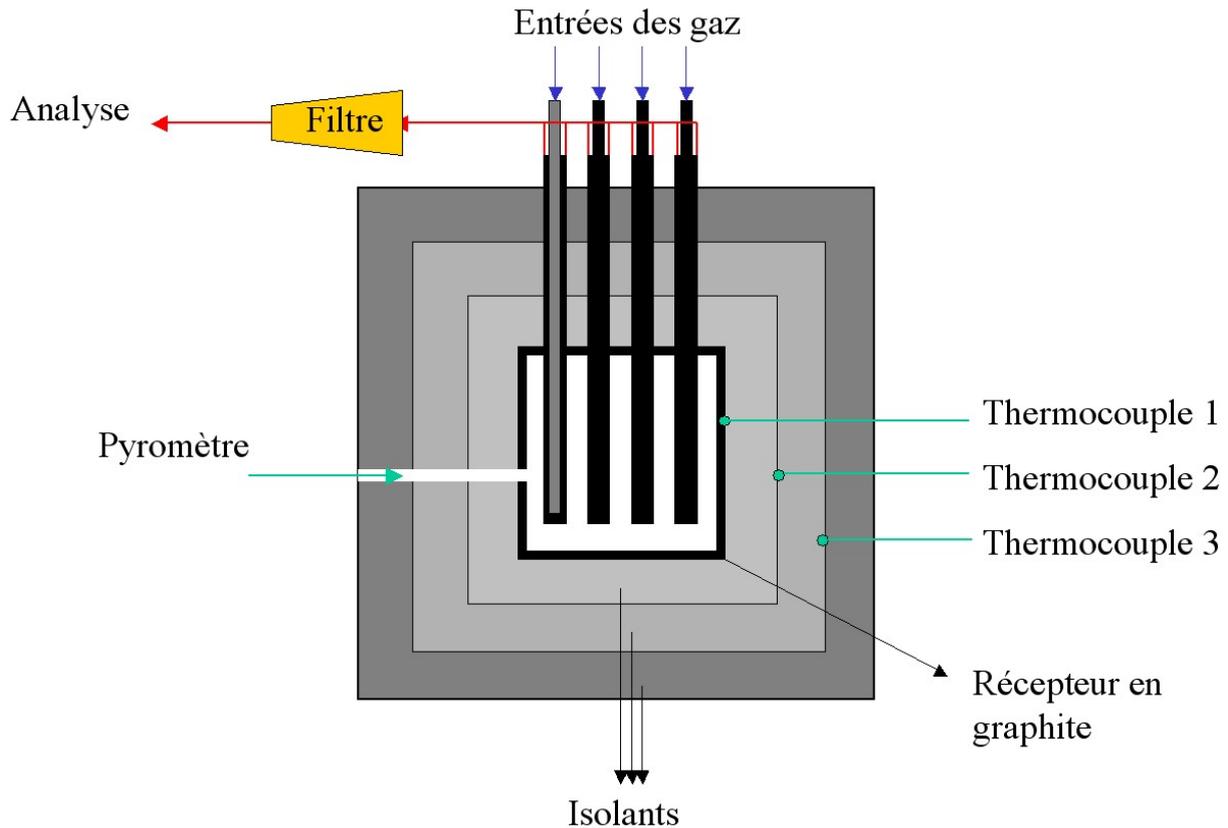


Figure 16 : Schéma de principe du four solaire de 1 MW (ANNEXE 2)

## 2.2. Equipements et procédure expérimentale

Avant chaque expérience, une pompe à vide permet de vider le réacteur et une alimentation en azote est effectuée. Ceci permet d'évacuer l'oxygène de la cavité en graphite. Les tubes quand à eux sont balayés par de l'argon. Une fois l'alimentation en eau de refroidissement mise en oeuvre, les portes du four peuvent alors être ouvertes progressivement afin de chauffer le réacteur. La période de chauffage est de l'ordre de 30 min. La température est contrôlée par un pyromètre optique « solar blind » (longueur d'onde :  $5.14 \mu\text{m}$ ) qui pointe vers la paroi d'un tube à travers une fenêtre en fluorine. Des thermocouples Pt-Rh (type B ou S) et Chromel-Alumel (type K) permettent aussi un contrôle de la température à différents points du réacteur (Figure 17) : le thermocouple 1 est en contact avec la cavité en graphite, le thermocouple 2 est situé entre la première et la deuxième couche d'isolant (feutre graphite-fibre céramique réfractaire), le thermocouple 3 est positionné entre la deuxième et la troisième couche d'isolant (fibre céramique réfractaire-isolant microporeux). Pour les expériences au delà de 1873K, le contrôle de la température n'était possible que grâce au pyromètre.



**Figure 17 : Position du pyromètre et des différents thermocouples**

Une fois la température désirée atteinte, un mélange argon-méthane est injecté dans les tubes. 8 débitmètres massiques (4 pour l'argon, 4 pour le méthane) permettent de contrôler les débits par voie numérique à l'aide d'un logiciel de pilotage. Deux débitmètres sont ainsi dédiés à chaque tube (Brooks Instruments modèle 5850 S, gamme 0-10 NL/min pour le méthane et 0-20 NL/min pour l'argon, précision 0,7% de la mesure +/- 0,2% de la pleine échelle). A la sortie du réacteur, après refroidissement, les produits sont dirigés vers un filtre à manche (diamètre : 127 mm, longueur : 800 mm) pour séparer les particules de carbone. Le filtre est en Ryton avec une membrane Mikrotex (type 3601-57, 500 g/m<sup>2</sup>). Une partie du débit est dérivée vers un appareil de chromatographie en phase gaz grâce à une pompe d'échantillonnage (pompe péristaltique). Un échantillon est alors prélevé par la pompe interne de l'appareil (Varian CP 4900). Deux colonnes permettent l'analyse des gaz : voie 1 (MolSieve 5A PLOT 10M Backflush) pour H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> ; voie 2 (PoraPLOT U 10M Backflush) pour H<sub>2</sub> et les hydrocarbures tels que CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Le gaz vecteur utilisé est l'argon qui sert également pour la dilution du méthane durant les expériences de craquage, ce qui permet d'éliminer les effets de la matrice. Un analyseur en ligne de méthane et d'hydrogène est également utilisé (Rosemount NGA 2000 MLT3). Les méthodes de détection mises en jeu pour l'hydrogène et le méthane sont la conductivité thermique et l'absorption infrarouge respectivement. La résolution est de 1% de la pleine échelle. La mesure de la teneur en méthane permet la compensation d'interférences pour la mesure sur l'hydrogène. La pression réduite dans les tubes est contrôlée par une pompe à vide de type Venturi (PIAB P6010 SI32-3X4, pression d'alimentation 4 bars, débit maximal de vide : 3.2 NL/s à -40 kPa). Des capteurs de pression (cellules céramiques) disposés à l'entrée de chaque tube permettent le contrôle du bouchage des tubes. Ils permettent de rapporter des pressions

entre 0 et 4 bars absolu, la précision est +/- 0,30% de la pleine échelle. Une photo de l'installation expérimentale est donnée sur la Figure 18.

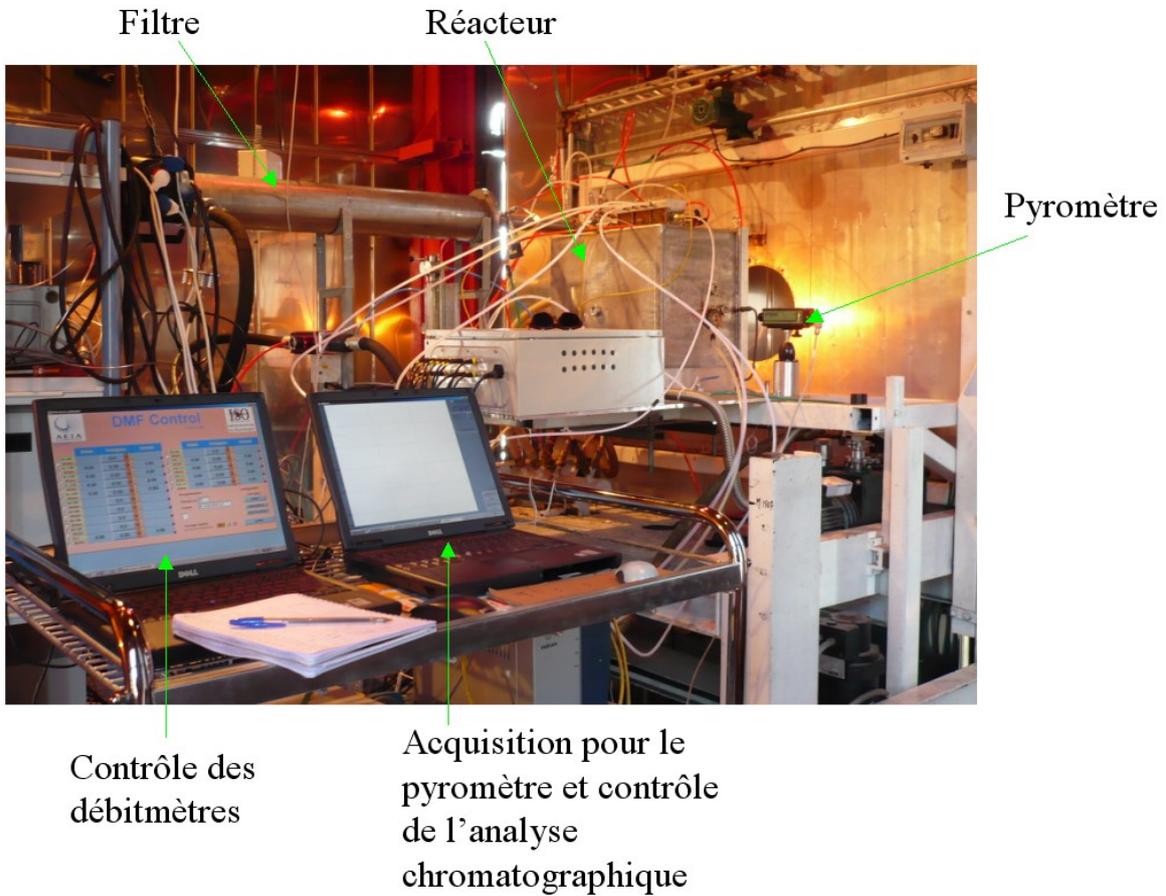


Figure 18 : Dispositif expérimental au foyer du four solaire de 1 MW

### 2.3. Résultats expérimentaux à l'échelle 20 kW

Deux campagnes d'expériences ont été menées au grand four solaire avec le réacteur de 20 kW. La première concerne des essais à basses températures (1670K-1770K) tandis que la seconde concerne des essais à plus hautes températures (1820K-2070K).

Les résultats sont souvent donnés en fonction du temps de séjour  $\tau$  (s) (ou space time [96]) dans le réacteur :

$$\tau = \frac{V_r}{Q_0} \quad (13)$$

$V_r$  est le volume du réacteur en  $m^3$  (égal au volume réactionnel compris à l'intérieur de la cavité en graphite) et  $Q_0$  est le débit à la référence en  $m^3/s$  sachant que la référence est prise à l'entrée de la cavité en graphite supposée isotherme et isobare. La température est celle mesurée par le pyromètre et la pression est de l'ordre de 40 kPa (sauf mention contraire). Bien entendu la valeur exacte de la pression correspondant à chaque test a été prise pour le calcul.

Le fait de travailler en dépression permet notamment d'augmenter la vitesse de circulation. Cette dépression est rendue possible par une pompe à effet Venturi. Même si ce temps de séjour ne prend pas en compte l'expansion chimique, il permet de donner un temps caractéristique de la réaction.

Les critères de performances sont les suivants :

- La conversion du méthane : c'est le rapport entre la quantité de méthane transformée et la quantité de méthane injectée, il donne donc une information sur la fraction de méthane convertie (quel que soit le produit obtenu : H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,...).

$$\text{Conversion du méthane : } X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{0,\text{CH}_4} - F \cdot y_{\text{CH}_4}}{F_{0,\text{CH}_4}} \quad (14)$$

- Le rendement en hydrogène : c'est le rapport entre la quantité d'hydrogène produite et la quantité d'hydrogène qui serait produite si la dissociation du méthane était totale. Ainsi, il permet d'apprécier la quantité de méthane effectivement convertie en hydrogène, un des produits à valoriser.

$$\text{Rendement en hydrogène : } Y_{\text{H}_2} = \frac{F \cdot y_{\text{H}_2}}{2 \cdot F_{0,\text{CH}_4}} \quad (15)$$

Si la décomposition du méthane n'engendrait que du carbone et de l'hydrogène alors la conversion du méthane et le rendement en hydrogène seraient égaux,  $Y_{\text{H}_2}/X_{\text{CH}_4}$  donne une idée de la quantité de sous-produits.

- Le rendement en carbone : c'est le rapport entre la quantité de carbone récupérée sous forme solide et la quantité de carbone contenue dans le méthane injecté. Cela permet de quantifier l'efficacité de la conversion du méthane en carbone solide, produit à valoriser également.

$$\text{Rendement en carbone : } Y_{\text{C}} = \frac{F_{0,\text{CH}_4} - (F \cdot y_{\text{CH}_4} + 2 \cdot F \cdot y_{\text{C}_2\text{H}_2} + 2 \cdot F \cdot y_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2 \cdot F \cdot y_{\text{C}_2\text{H}_6})}{F_{0,\text{CH}_4}} \quad (16)$$

où  $F_{0,\text{CH}_4}$  est le débit molaire de CH<sub>4</sub> à l'entrée,  $y_i$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$  et  $F$  est le débit molaire total à la sortie (avec l'argon pour gaz de dilution) obtenu selon :

$$F = \frac{F_{\text{Ar}}}{1 - (y_{\text{CH}_4} + y_{\text{H}_2} + y_{\text{C}_2\text{H}_2} + y_{\text{C}_2\text{H}_4} + y_{\text{C}_2\text{H}_6})} \quad (17)$$

Ces définitions supposent que les seules espèces présentes sont CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. D'autres molécules telles que des composés aromatiques peuvent se former mais n'ont pas été identifiées en quantités significatives.

Par différentiation des formules précédemment décrites, il est possible d'estimer l'incertitude sur les différents paramètres.

Incertitude relative sur  $Y_{H_2}$  :

$$\frac{\Delta Y_{H_2}}{Y_{H_2}} = \frac{\Delta F}{F} + \frac{\Delta y_{H_2}}{y_{H_2}} + \frac{\Delta F_{0,CH_4}}{F_{0,CH_4}} = 0.05 + 0.0013 + 0.007 = 0.0583 \quad (18)$$

L'incertitude sur le débit total est estimée par rapport à la détermination de ce dernier par deux méthodes (bilan sur H ou utilisation du débit d'argon (Eq. (17))). Les autres incertitudes sont des données constructeur (chromatographe et débitmètre de méthane). On obtient une valeur qui ne dépend d'aucun paramètre :  $\frac{\Delta Y_{H_2}}{Y_{H_2}} = 0.0583$ . C'est l'évaluation du débit total qui présente la plus grande incertitude.

Incertitude relative sur  $X_{CH_4}$  :

$$\frac{\Delta X_{CH_4}}{X_{CH_4}} = \frac{0.0583 \times (1 - X_{CH_4})}{X_{CH_4}} \quad (19)$$

L'incertitude relative est fonction de  $X_{CH_4}$ , les valeurs typiques n'excèdent pas 4%.

Incertitude relative sur  $X_C$  :

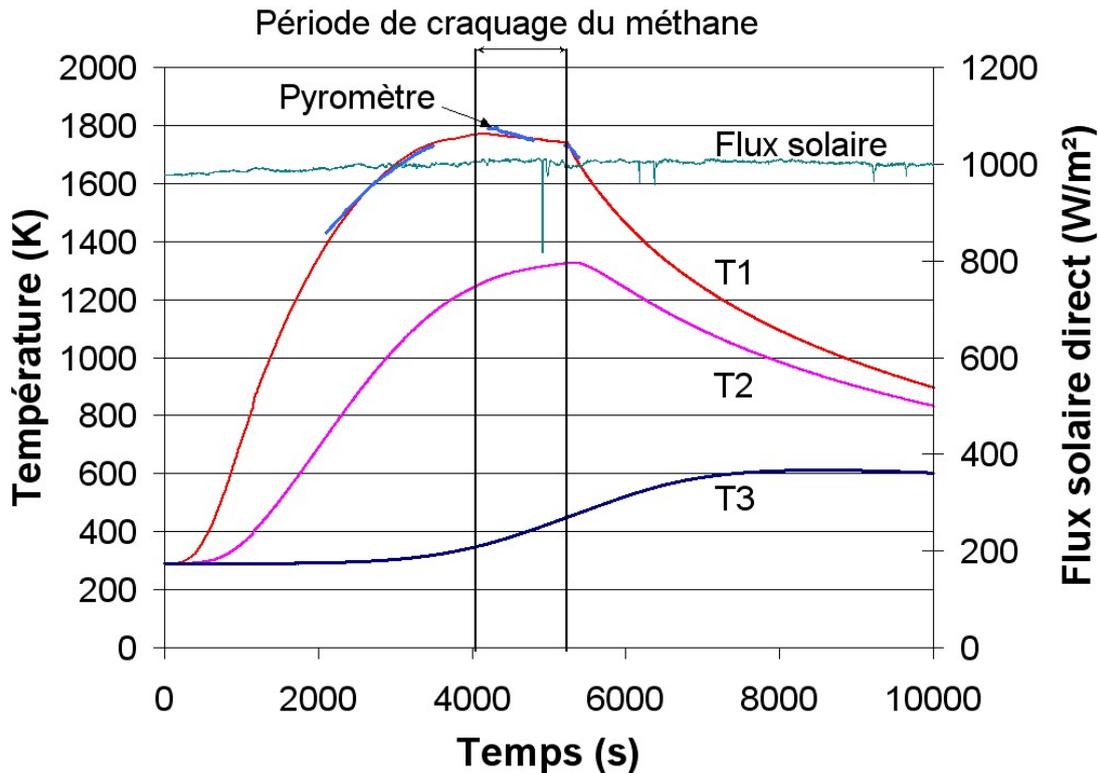
$$\frac{\Delta X_C}{X_C} = \frac{F \times (y_{CH_4} + 2 \cdot y_{C_2H_2} + 2 \cdot y_{C_2H_4} + 2 \cdot y_{C_2H_6})}{F_{0,CH_4} \times X_C} \frac{\Delta F_{0,CH_4}}{F_{0,CH_4}} + \frac{F \times (y_{CH_4} + 2 \cdot y_{C_2H_2} + 2 \cdot y_{C_2H_4} + 2 \cdot y_{C_2H_6})}{F_{0,CH_4} \times X_C} \frac{\Delta F}{F} + \frac{2 \cdot F y_{C_2H_2}}{F_{0,CH_4} \times X_C} \frac{\Delta y_{C_2H_2}}{y_{C_2H_2}} + \frac{2 \cdot F y_{C_2H_4}}{F_{0,CH_4} \times X_C} \frac{\Delta y_{C_2H_4}}{y_{C_2H_4}} + \frac{2 \cdot F y_{C_2H_6}}{F_{0,CH_4} \times X_C} \frac{\Delta y_{C_2H_6}}{y_{C_2H_6}} + \frac{F \cdot y_{CH_4}}{F_{0,CH_4} \times X_C} \frac{\Delta y_{CH_4}}{y_{CH_4}} \quad (20)$$

L'incertitude relative moyenne sur les expériences est de 10% mais peut dépasser 20% dans certain cas, notamment si le débit total est important et le rendement en carbone faible.

Les valeurs de rendement en hydrogène et méthane sont donc fiables, le rendement en carbone peut présenter une incertitude plus importante. Ce dernier est aussi calculé en supposant que seules les espèces  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  sont présentes (les hydrocarbures lourds sont négligés).

### 2.3.1. Mesures et distribution de la température

Des résultats typiques de mesures de températures sont présentés pour un test expérimental. La Figure 19 montre l'évolution temporelle de la température dans le réacteur donnée par les trois thermocouples T1, T2 et T3 (Figure 17) ainsi que par le pyromètre.



**Figure 19 : Evolution de la température au niveau des différents capteurs (thermocouples T1, T2, T3 et pyromètre) et flux solaire incident**

La courbe de la température donnée par le pyromètre présente des discontinuités car par périodes le pyromètre avait été positionné sur d'autres visées que celle définie sur la Figure 17 mais celles-ci ont été très vite obstruées pour limiter les pertes thermiques et aussi pour des raisons de surchauffe au niveau des supports de fenêtres en fluorine. Une seule visée a été conservée et équipée d'un serpentin de refroidissement en cuivre parcouru par de l'eau. L'origine des abscisses coïncide avec le début de l'ouverture des volets du grand four, c'est à dire le début du chauffage. Le flux solaire incident (DNI : Direct Normal Irradiation) est relativement stable tout au long de l'expérience (environ 1000 W/m<sup>2</sup>, ce qui est une valeur typique d'une journée bien ensoleillée sur le site de Font-Romeu du laboratoire PROMES). L'équilibre thermique n'est pas atteint sur l'épaisseur d'isolant du réacteur puisque les températures données par les thermocouples T2 et T3 ne sont pas stables pendant la période de craquage (légère augmentation). De plus, après la période d'injection de méthane, les volets du four sont fermés et pourtant on remarque que la température au niveau du thermocouple T3 continue à augmenter. Des simulations en régime transitoire sur une tranche de réacteur ont montré que l'équilibre thermique du réacteur ne pouvait être atteint en une journée de soleil. Toutefois, la période de craquage du méthane correspond à une température relativement stable du thermocouple T1 donc on peut considérer un régime permanent local dans la cavité en graphite. La régulation de la température n'est pas chose aisée, car un four solaire ne peut être régulé comme un four électrique par exemple. De nombreux paramètres rendent cette tâche difficile :

- Tout d'abord, l'exploitation du réacteur a commencé avec un hublot plat en quartz, qui a souvent subi des surchauffes et donc est devenu plus ou moins absorbant par dévitrification, rendant la transmission du rayonnement solaire moins efficace en fin d'expérience et entraînant ainsi des problèmes de régulation de la température. Ce

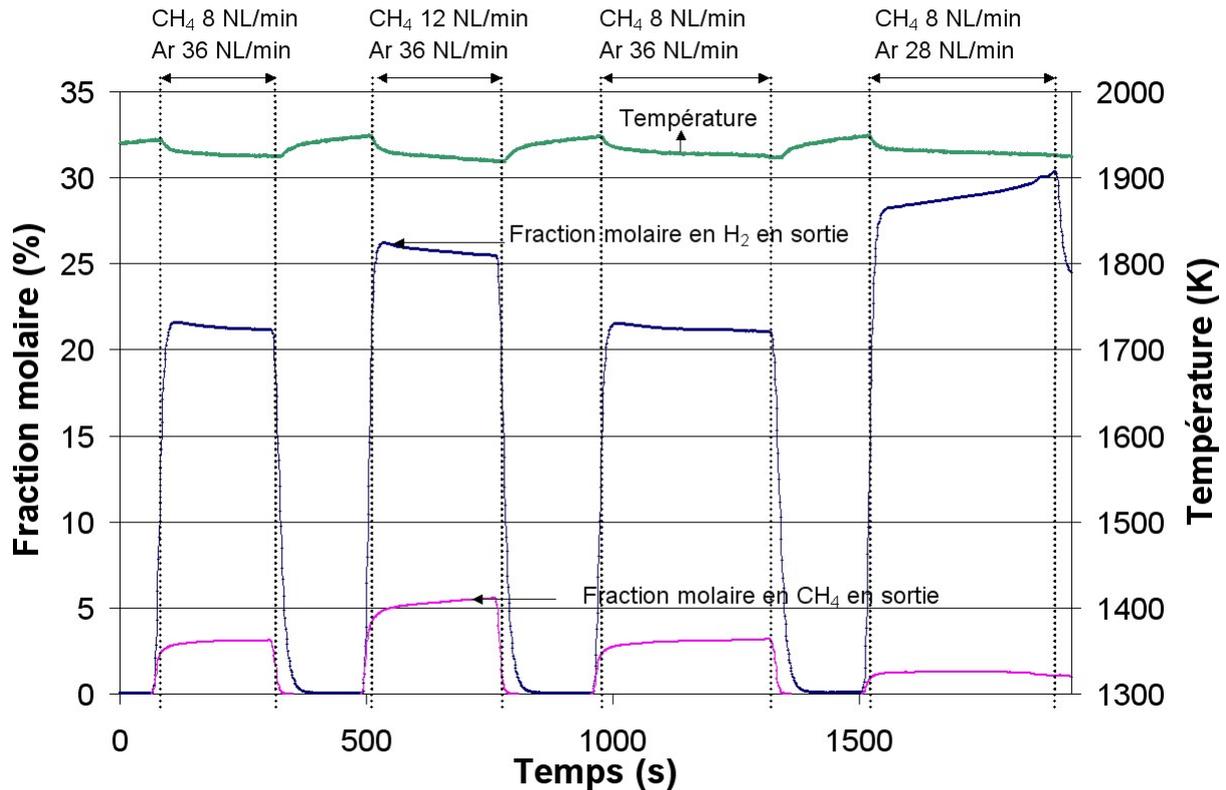
hublot a été remplacé par un hublot hémisphérique pour la deuxième campagne expérimentale, ce qui a résolu ce problème.

- Les variations de flux solaire, dues au passage d'un nuage, peuvent aussi perturber la régulation ; le choix d'une journée parfaitement ensoleillée permet de s'affranchir de ce phénomène mais il faut savoir que même sans nuage le flux solaire varie en fonction de l'heure de la journée.
- La réaction de craquage qui est endothermique perturbe aussi la température.
- L'évolution de la température du réacteur montre que l'on travaille en régime transitoire.
- La mesure par pyrométrie suppose que la transmission de la fenêtre en fluorine ne varie pas au cours de l'expérience, pour cela nous avons notamment dû prendre des précautions lors de l'utilisation de tubes en graphite neufs qui ont tendance à dégazer (goudrons ou brais utilisés comme liants lors de la fabrication) qui peuvent venir se déposer sur la fenêtre.

Tous ces paramètres font qu'il n'est pas possible d'avoir une régulation parfaite de la température mais l'inertie de la cavité permet d'absorber une partie des variations et, par conséquent, il est tout de même possible d'assurer un bon contrôle de la température par l'intermédiaire des volets du grand four qui laissent passer plus ou moins de flux solaire en fonction de l'angle d'ouverture. Une attention particulière a été portée à cette mesure qui est un paramètre de première importance. On peut estimer que la température a été contrôlée à  $\pm 25\text{K}$ . Un élément intéressant aussi est le bon accord entre la température donnée par le thermocouple T1 et le pyromètre, ce qui permet d'avoir une mesure redondante, donc plus fiable.

### **2.3.2. Régime établi, stabilité et reproductibilité**

Les fractions molaires en  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$  en sortie de réacteur données par l'analyseur en ligne ainsi que la température mesurée par le pyromètre sont représentées sur la Figure 20. La pression est de l'ordre de 70 kPa. Quatre conditions expérimentales, testées successivement, sont étudiées : le premier test est mené avec 36 NL/min d'argon et 8 NL/min de méthane, le second avec 36 NL/min d'argon et 12 NL/min de méthane, le troisième est identique au premier afin de tester la reproductibilité, le dernier test est effectué avec 28 NL/min d'argon et 8 NL/min de méthane.



**Figure 20 : Mesure en ligne de la fraction molaire en  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$  dans le gaz de sortie ainsi que de la température pour 4 expériences successives**

Tout d'abord, la courbe de la fraction molaire en  $\text{H}_2$  présente un plateau pour les trois premières conditions expérimentales 1 à 2 minutes après l'injection du méthane. Ceci montre qu'on atteint rapidement un régime établi. Pour le dernier test, ce plateau n'est pas observé même après 6 minutes, et la fraction molaire en  $\text{H}_2$  augmente progressivement. Ceci provient de l'augmentation de pression résultant du bouchage des tubes par un dépôt de carbone. Ainsi, le temps de séjour est augmenté et induit une meilleure conversion, d'où l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2$ .

Ensuite, les premier et troisième tests expérimentaux prouvent que des résultats similaires (à moins de 1% de différence) sont obtenus pour des conditions expérimentales identiques à la fois pour la concentration en  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$ . Il n'y a donc pas d'influence du test précédent.

Finalement, la mesure de température montre des fluctuations qui sont fonctions de la présence ou de l'absence de méthane dans le gaz d'injection. Dès que le méthane est injecté, la température diminue, alors qu'elle augmente quand on stoppe le débit de méthane (le débit d'argon étant maintenu). La variation est de l'ordre de 20-30 K. Cette diminution de température vient du fait que la réaction de craquage est endothermique. Ainsi, une légère surchauffe du réacteur sous argon permettait d'anticiper cette réduction de température afin d'atteindre la température cible lors de l'injection de méthane.

Cette série de test a une importance évidente pour la confiance que l'on peut apporter aux résultats qui vont suivre. Notamment, on voit qu'un régime stable est atteint après quelques minutes et que les résultats obtenus sont reproductibles.

### 2.3.3. Influence de la température sur la réaction de craquage

La température maximale de travail a été de 2073K. Sur la Figure 21, la conversion du CH<sub>4</sub> et la fraction molaire en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sont tracées en fonction du temps de séjour pour différentes températures (1740K, 1823K, 1973K, et 2073K). La fraction molaire de méthane dans le gaz injecté est maintenue à 20% tandis que le débit total injecté est changé afin de modifier le temps de séjour. L'influence de la température est claire : plus la température est haute, plus la conversion est élevée pour un temps de séjour donné. Pour un temps de séjour de 11 ms, la conversion du méthane est de 62%, 79%, 93%, et 100% à 1740K, 1823K, 1973K, et 2073K respectivement. La conversion du méthane est totale pour des températures supérieures à 1823K et pour un temps de séjour supérieur à 25 ms. Concernant la fraction molaire en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en sortie, il semble qu'elle soit plus affectée par le temps de séjour que par la température. Les plus faibles concentrations en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sont obtenues pour les plus grands temps de séjour.

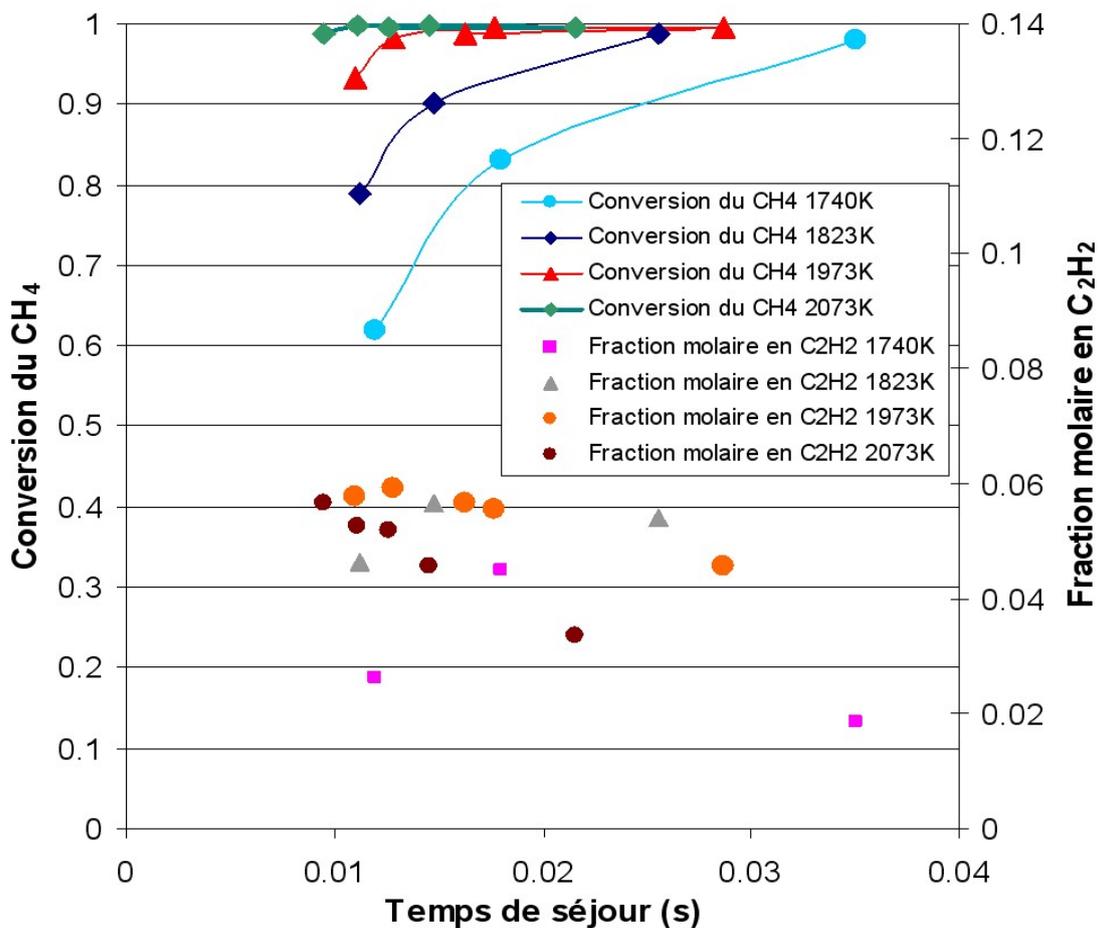


Figure 21 : Conversion du CH<sub>4</sub> et fraction molaire en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en sortie pour différents temps de séjour et températures

En supposant une cinétique du premier ordre [59],[60],[61],[62] et un réacteur piston, le temps de séjour  $\tau$  et la conversion du méthane sont reliés d'après [83] par :

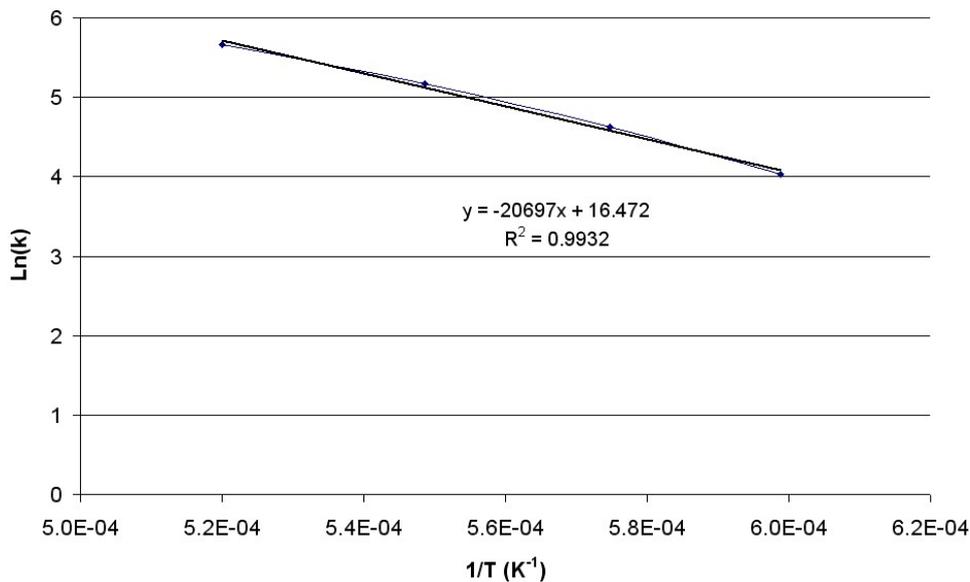
$$k\tau = -(1+\alpha)\beta \ln(1-X_{CH_4}) - \alpha\beta X_{CH_4} \quad (21)$$

où  $\alpha$  est le facteur d'expansion chimique,  $\beta$  le facteur de dilatation physique, et  $k$  le taux de réaction qui suit une loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (22)$$

où  $E_a$  représente l'énergie d'activation (J/mol),  $k_0$  le facteur pré-exponentiel ( $s^{-1}$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits (8,3145 J/mol K), et  $T$  la température absolue (K).

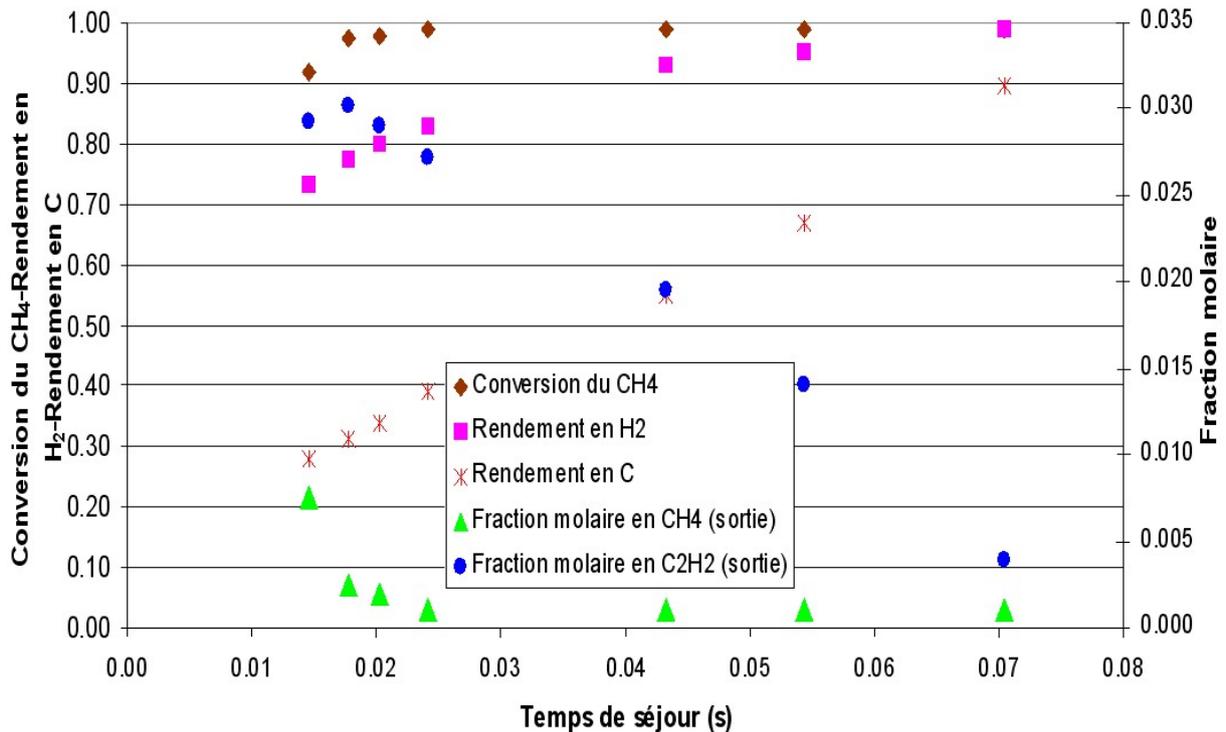
Ainsi il est possible de déterminer la constante cinétique  $k$  pour différentes températures expérimentales. A partir du tracé  $\ln(k)=f(1/T)$  ( $k$  est une moyenne sur au moins 3 points à  $T$  sur la Figure 22), une régression linéaire ( $R^2=0,9932$ ) permet d'estimer un facteur pré-exponentiel de  $1,42 \times 10^7 s^{-1}$  et une énergie d'activation de 172 kJ/mol. Ces valeurs sont en accord avec les paramètres que l'on trouve dans la bibliographie pour des réactions de craquage hétérogènes (catalytiques). Les noirs de carbone produits peuvent jouer le rôle de catalyseur. Ce modèle simplifié permet d'estimer que l'incertitude (à  $T = 1823K$ ) sur la conversion du méthane est de  $\pm 3\%$  pour une incertitude sur la température de  $\pm 25K$  (ce qui correspond à l'incertitude sur la mesure expérimentale de la température). De même, l'incertitude sur la conversion du méthane est inférieure à  $\pm 2\%$  si le temps de séjour est connu à  $\pm 10\%$ . En revanche, une variation de  $\pm 6\%$  sur l'énergie d'activation (estimée sur la pente de la droite  $\ln(k)=f(1/T)$ ), affecte la conversion du méthane de  $\pm 17\%$ . Ainsi, l'incertitude sur la température et le temps de séjour ont peu d'impact sur la valeur de la conversion du méthane alors que la valeur de l'activation d'énergie est plus critique et ne peut être prise ici que comme un ordre de grandeur de ce paramètre cinétique.



**Figure 22 : Détermination des paramètres de la loi cinétique d'Arrhenius par régression linéaire du tracé  $\ln(k)=f(1/T)$**

### 2.3.4. Influence du temps de séjour sur la réaction de craquage

L'influence du temps de séjour sur la décomposition du méthane a été étudiée pour une température de 1823K. Le temps de séjour varie entre 15 et 70 ms (Figure 23). Afin de modifier le temps de séjour, le débit total a été changé tout en conservant une fraction molaire en méthane constante dans le mélange injecté (10%).



**Figure 23 : Conversion du CH<sub>4</sub>, rendement en H<sub>2</sub>, rendement en C et fractions molaires en CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en sortie en fonction du temps de séjour**

La première conclusion est que la conversion du méthane et le rendement en hydrogène sont améliorés quand on augmente le temps de séjour. Si on rentre davantage dans le détail, on peut voir apparaître une partie du schéma réactionnel de la décomposition du méthane. Pour les temps de séjour compris entre 15 et 18 ms, le rendement en H<sub>2</sub> augmente en raison d'un meilleur taux de décomposition du méthane (la concentration en CH<sub>4</sub> en sortie diminue) alors que la concentration en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en sortie augmente légèrement. Le CH<sub>4</sub> est donc converti en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, libérant ainsi 1,5 moles de H<sub>2</sub> par mole de CH<sub>4</sub> converti ( $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ ). Pour des temps de séjour plus longs, le rendement en H<sub>2</sub> est amélioré en raison de la décomposition du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Ce dernier constitue un intermédiaire réactionnel comme discuté précédemment. Des tendances similaires sont observées sur la Figure 21. Pour les plus faibles températures (1740 K et 1823 K), la concentration en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> présente un maximum alors qu'elle décroît de façon monotone pour des températures plus élevées, certainement parce que le maximum est atteint pour des temps de séjour plus faibles. Ceci suggère que la formation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est plus rapide à plus haute température. Le rendement en carbone est aussi tracé sur la Figure 23 et on observe que la diminution de la concentration en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> correspond à l'augmentation du rendement en carbone. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est effectivement converti en noir de carbone et H<sub>2</sub>. Les rendements en H<sub>2</sub> et en C sont deux paramètres intéressants qui permettent de suivre et de quantifier l'accomplissement des deux objectifs du projet de dissociation du CH<sub>4</sub>, à savoir, la production conjointe de H<sub>2</sub> et de noir de carbone. Sur la Figure 23, on relève un rendement en H<sub>2</sub> de 73% pour un temps de séjour de l'ordre de 15 ms. Ceci signifie que 73% de H<sub>2</sub> contenu dans le CH<sub>4</sub> injecté est transformé en H<sub>2</sub> (gaz). Pour des temps de séjour plus grands, cette valeur est encore meilleure et prouve que la conversion du CH<sub>4</sub> en H<sub>2</sub> est efficace. En ce qui concerne le noir de carbone, seulement 28% du contenu initial en C dans CH<sub>4</sub> est transformé

en carbone solide pour un temps de séjour de 15 ms, ce qui signifie que la conversion du CH<sub>4</sub> en noir de carbone n'est pas très élevée. Ceci est dû à la présence substantielle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pour les faibles temps de séjour. Un temps de séjour de 70 ms est nécessaire afin d'obtenir une fraction molaire en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> inférieure à 0,5% et, par suite, un rendement en C de 90% est atteint. Une fraction molaire en méthane de 50% dans le mélange injecté a aussi été expérimentée à 1923 K pour un temps de séjour de 79 ms et la fraction molaire en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> résultante était de moins de 300 ppm. L'utilisation de méthane pur (sans dilution à l'argon) a permis de travailler avec un temps de séjour de 124 ms à 1923 K. La concentration en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> était alors inférieure à 400 ppm. Afin d'augmenter le rendement en H<sub>2</sub> et d'éviter la formation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, il est préférable de travailler avec des longs temps de séjour tandis qu'une augmentation de température n'est pas obligatoire [97].

Il est toutefois intéressant de s'attarder sur cette notion de temps de séjour, défini ici comme le « space time ». Une alternative à cette définition est le temps de séjour moyen  $\tau_m$  qui prend en compte le débit en sortie du réacteur et non plus le débit en entrée :

$$\tau_m = \frac{V_r}{Q_0 \beta (1 + X_{CH_4} \alpha)} \quad (23)$$

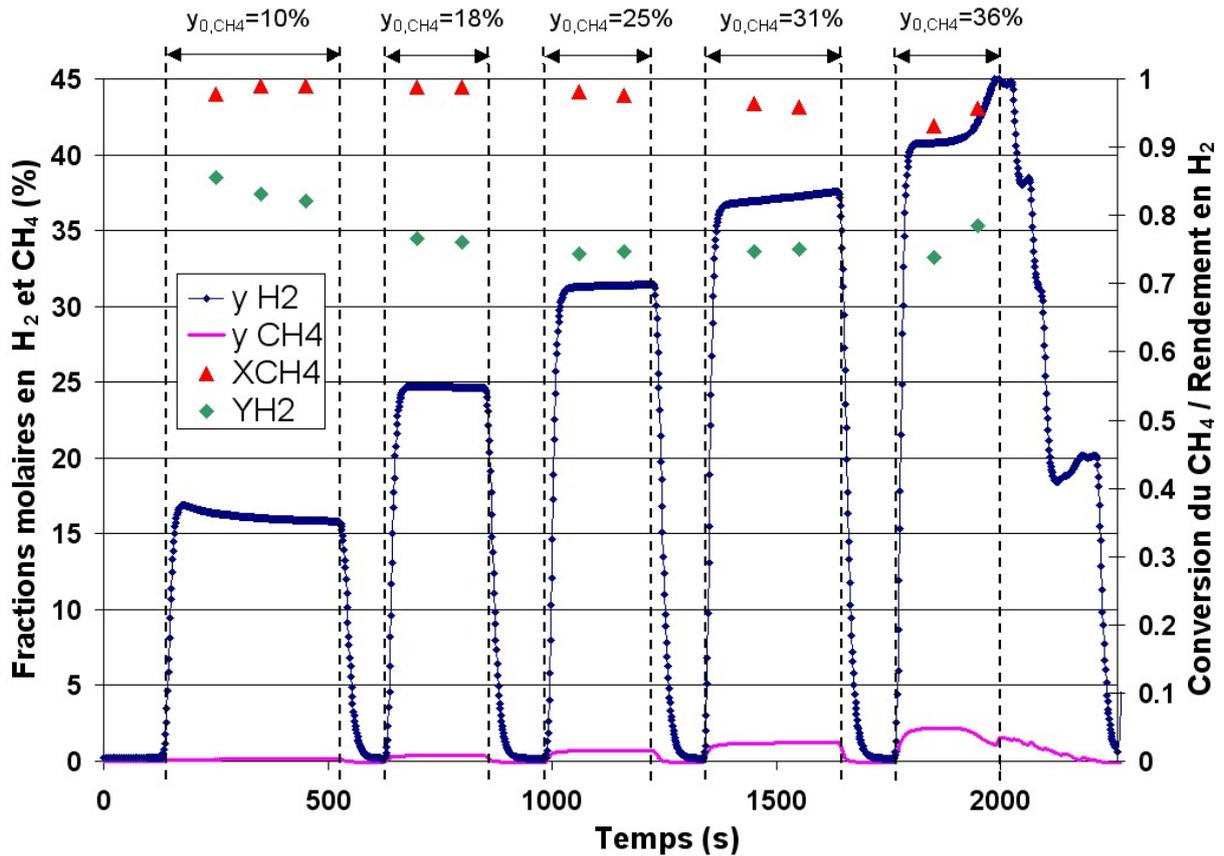
avec

- $\alpha$  facteur d'expansion chimique  $\left( \frac{1}{1 + \frac{F_{Ar}}{F_{0,CH_4}}} \right)$
- $\beta$  facteur de dilatation physique  $\left( \frac{RT}{PT_0} \right)$
- $F_{Ar}$  débit molaire d'argon (mol/s)
- $F_{0,CH_4}$  débit molaire de méthane à l'entrée (mol/s)
- $P$  pression de la zone réactionnelle (Pa)
- $P_0$  pression à la référence (Pa)
- $Q_0$  débit volumique à la référence (m<sup>3</sup>/s)
- $T$  température de la zone réactionnelle (K)
- $T_0$  température à la référence (K)
- $V_r$  volume réactionnel (m<sup>3</sup>)

Si la référence est prise à l'entrée de la cavité graphite, considérée comme le lieu de réaction isotherme, alors  $\beta=1$ . Ainsi pour un mélange injecté à 10% molaire en méthane et  $X_{CH_4}=1$ ,  $\tau=1,10 \tau_m$ . Le temps de séjour « vrai » (temps requis à un traceur inerte pour traverser le volume de réacteur) est contenu entre le « space time  $\tau$  » et le temps de séjour moyen  $\tau_m$ . Pour une dilution suffisante à l'argon, les simulations avec le code Dsmoke présentées dans la suite (section 2.4.2), montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre le temps de séjour « vrai » et le « space time ». Evidemment lorsque une dissociation totale est obtenue avec du méthane pur, le « space time » devient deux fois plus grand que le temps de séjour moyen.

### 2.3.5. Influence de la fraction molaire en méthane sur la réaction de craquage

L'influence de la concentration en méthane, dans le mélange d'alimentation, sur la réaction de dissociation a été étudiée avec un débit constant d'argon (18 NL/min) et un débit de méthane variant entre 2 et 10 NL/min, c'est à dire, pour des fractions molaires en méthane en entrée variant de 10% à 36% (Figure 24).



**Figure 24 : Rendement en H<sub>2</sub>, conversion du CH<sub>4</sub> et fractions molaires en H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en sortie pour 5 conditions expérimentales avec augmentation de la fraction molaire en CH<sub>4</sub> en entrée (T = 1923K)**

La température était de 1923K. Pour chaque test, un plateau est atteint sur les courbes des concentrations molaires en H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en sortie. Le niveau de chaque plateau augmente lorsque l'on augmente la fraction molaire en CH<sub>4</sub> en entrée. Ainsi, plus la fraction molaire en CH<sub>4</sub> en entrée est grande, plus la quantité d'H<sub>2</sub> produite est importante. Cependant, la conversion du CH<sub>4</sub> diminue conjointement puisqu'on observe une augmentation de la quantité de CH<sub>4</sub> dans le gaz de sortie. Ce dernier effet est dû à la réduction du temps de séjour (de 20 ms à 17 ms) et à la réaction endothermique. Le rendement en H<sub>2</sub> et la conversion du CH<sub>4</sub> sont aussi reportés par des symboles ponctuels. La conversion du CH<sub>4</sub> est effectivement réduite par l'augmentation de la fraction molaire en CH<sub>4</sub> à l'entrée. Le rendement en H<sub>2</sub> semble décliner plus tôt. Néanmoins, 93% de conversion en CH<sub>4</sub> et 74 % de rendement en H<sub>2</sub> sont toujours atteints pour une fraction molaire en CH<sub>4</sub> à l'entrée de 36%. Par conséquent, augmenter la fraction molaire en CH<sub>4</sub> en entrée jusqu'à 36% permet d'augmenter le rendement énergétique, puisqu'une conversion acceptable du CH<sub>4</sub> est maintenue. Un test expérimental a aussi été mené à 1923 K pour du méthane pur. La dissociation était complète : le débit de H<sub>2</sub> en sortie était le double du débit de CH<sub>4</sub> (Figure 25). La quantité de sous-produits était négligeable. Toutefois, l'absence de dilution a clairement augmenté le temps de séjour et engendré un dépôt de carbone pyrolytique très dense dans le tube.

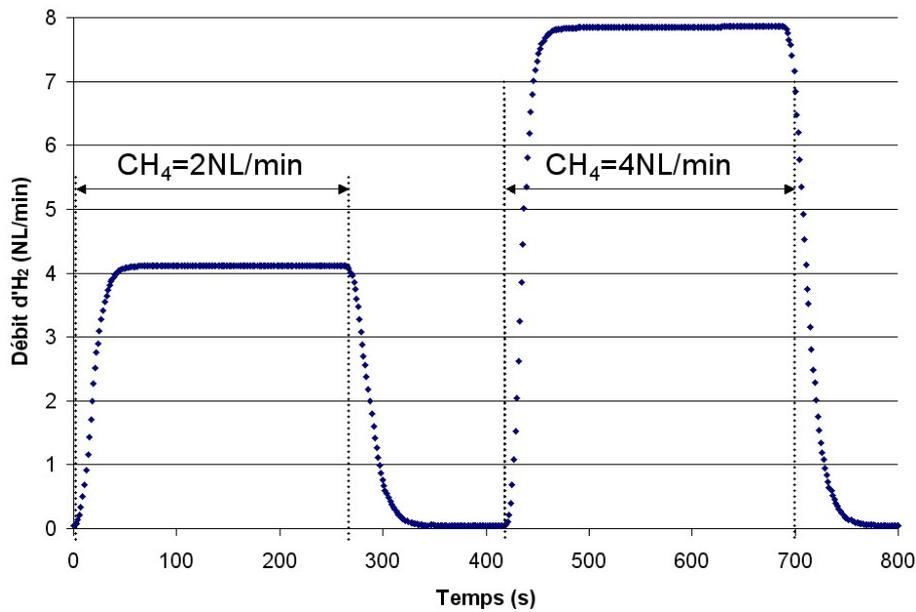


Figure 25 : Production d'H<sub>2</sub> à partir de méthane pur (2-4 NL/min,  $\tau=124$  ms - 62 ms)

Pour un débit total constant (20 NL/min), la Figure 26 montre que la conversion en CH<sub>4</sub> et le rendement en H<sub>2</sub> sont constants, quelle que soit la fraction molaire en méthane à l'entrée entre 10% et 30%, pour les températures 1670K, 1740K, et 1873K. D'ailleurs à 1873K, la conversion est totale. Le fait que le débit total reste constant est une façon de conserver un même temps de séjour (environ 18 ms).

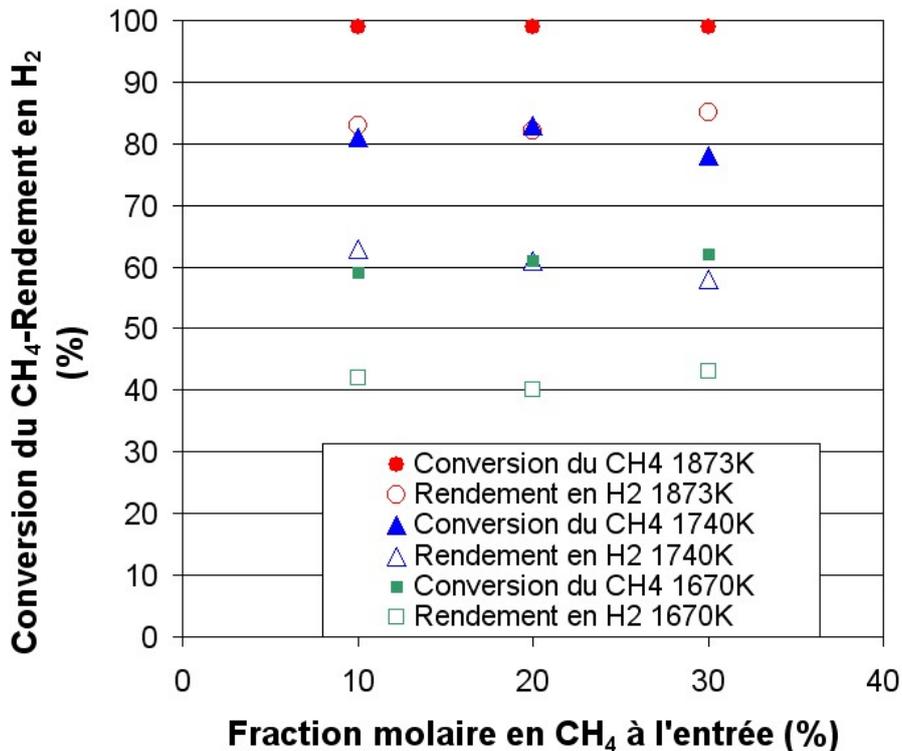
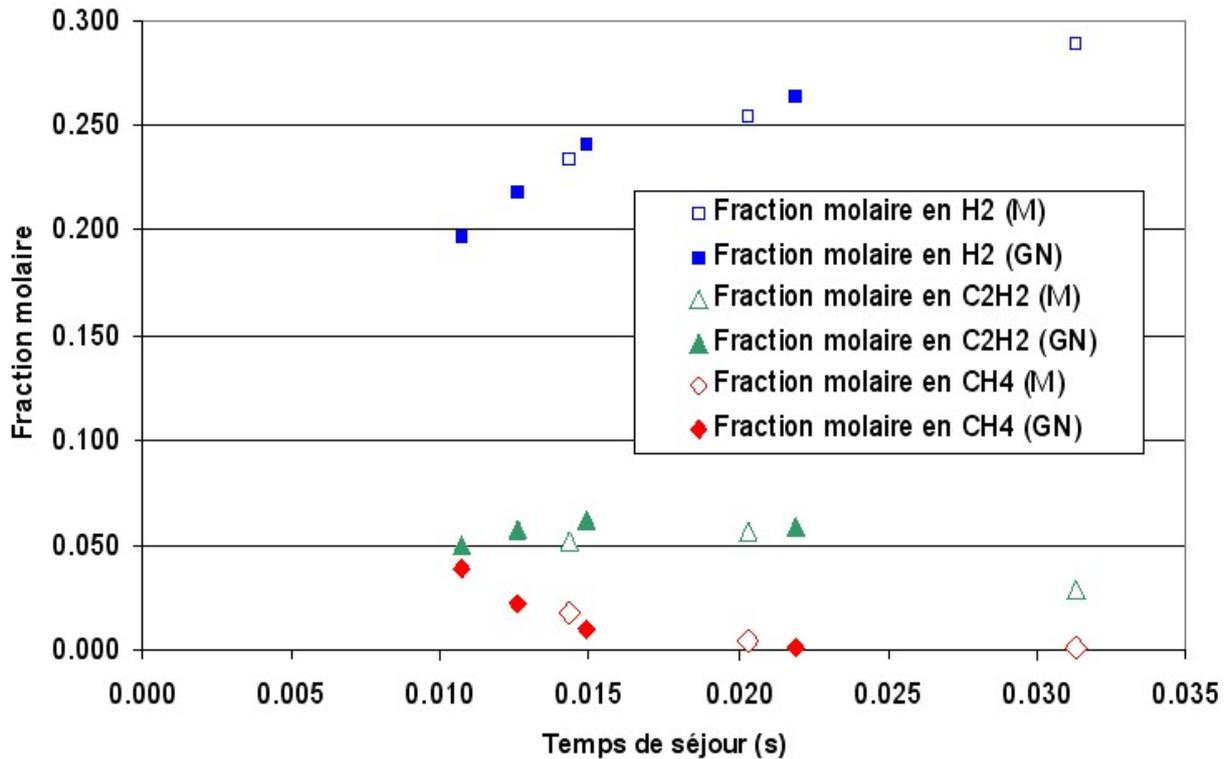


Figure 26 : Conversion du CH<sub>4</sub> et rendement en H<sub>2</sub> en fonction de la fraction molaire en CH<sub>4</sub> en entrée pour trois températures (1670 K, 1740 K et 1873 K)

Cette figure met donc en jeu les trois paramètres étudiés précédemment : pour un temps de séjour donné, on vérifie que l'augmentation de température permet d'atteindre de meilleurs rendements et aussi que l'augmentation de la fraction molaire en méthane à l'entrée de 10% à 30% n'a pas d'influence significative. Cette dernière observation restera vraie tant que le transfert de chaleur compense la demande énergétique. En effet, augmenter la fraction molaire en méthane engendre une plus grande consommation d'énergie ; cet apport d'énergie pourrait s'avérer limité par le transfert de chaleur au delà d'un certain débit, et donc on observerait effectivement une influence de la fraction molaire en méthane à l'entrée. Il est possible d'augmenter l'efficacité d'un futur récepteur en matière de transfert de chaleur, notamment en travaillant en régime turbulent. Afin de retarder le plus possible le bouchage des tubes nous n'avons pas augmenté davantage la fraction molaire en méthane dans ces conditions ; une dilution est de toute façon nécessaire pour assurer au mieux l'évacuation des noirs de carbone. La fraction molaire apparaît comme un paramètre de second plan par rapport à la température et au temps de séjour, puisque l'influence sur la conversion du  $\text{CH}_4$  et le rendement en  $\text{H}_2$  reste limitée. En revanche, on verra que c'est un paramètre qui a une influence importante sur l'efficacité énergétique.

### **2.3.6. Comparaison entre craquage du méthane et craquage de gaz naturel**

Pour un test expérimental, du gaz naturel a été utilisé au lieu du méthane afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la composition du gaz réactif. En effet, afin de mieux maîtriser la composition du gaz à l'entrée, du méthane est couramment utilisé pour les expériences de craquage. Cependant, il convient de s'assurer qu'un comportement similaire est obtenu avec du gaz naturel. Dans le cas d'une application industrielle, le gaz naturel serait directement utilisé, compte tenu de sa disponibilité. Une analyse chromatographique du gaz naturel à notre disposition nous a permis de mettre en évidence environ 9.5 % d'éthane et des traces de  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$ . La Figure 27 regroupe les fractions molaires en  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  en fonction du temps de séjour, pour deux expériences similaires de craquage, de méthane pour l'une et de gaz naturel pour l'autre, à 1873K.



**Figure 27 : Fractions molaires en H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> après craquage du Méthane (M) ou du Gaz Naturel (GN) à 1873K**

Connaissant la composition du gaz naturel, il est possible de corriger la mesure des débitmètres grâce aux « facteurs de gaz », facteurs de correction fournis par le fabricant. Le débit équivalent en hydrogène et carbone de l'alimentation était de 0,892 mol/min de H<sub>2</sub> et 0,446 mol/min de C pour le cas au méthane pur et de 0,884 mol/min H<sub>2</sub> (-1%) et 0,462 mol/min C (+3.5%) pour le cas au gaz naturel, le C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> étant plus riche en carbone qu'en hydrogène comparativement au méthane. La comparaison montre une faible différence, à peine quelques pour-cent, ce qui est tout à fait dans la gamme des incertitudes expérimentales. Comme prédit par le code de simulation cinétique Dsmoke [98] (section 2.4.2), aucun changement n'est observé sur la conversion du méthane et le rendement en hydrogène lors du craquage du méthane ou du gaz naturel pour un temps de séjour supérieur à 1 ms. Seul un écart est obtenu pour des temps de séjour plus courts, en raison de la présence d'éthane, plus facile à décomposer que le méthane. Les données expérimentales présentées ici montrent que les résultats de craquage du méthane sont similaires à ceux du craquage du gaz naturel et que par conséquent, les résultats sont bien extrapolables pour ce type de gaz, majoritairement composé de méthane. Une attention toute particulière doit être tout de même portée dans le cas de gaz naturels contenant du CO<sub>2</sub>, car celui-ci peut se décomposer en CO, un gaz hautement toxique. Un prétraitement d'élimination des sulfures est souvent réalisé sur ZnO si nécessaire [99].

### 2.3.7. Bilan matière

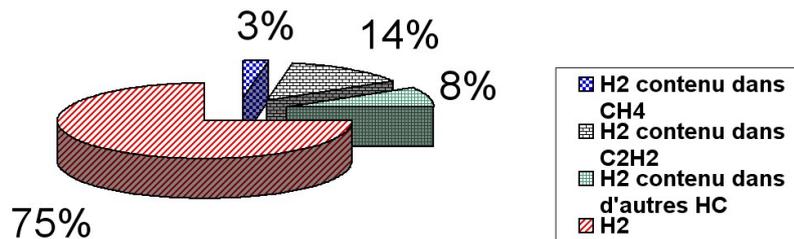
Un bilan matière a été établi lors d'une série de 5 expériences à 1923K avec un débit volumique d'argon constant (18 NL/min) et un débit de méthane variant entre 2 et 10 NL/min. Ce bilan est tout à fait typique de la répartition de la matière sur les différents essais expérimentaux réalisés sur le réacteur de 20 kW. Les tubes réactionnels de même que le filtre

ont été pesés avant et après l'expérience. La quantité de carbone accumulée dans les tubes était de 26,4 g tandis que 1,5 g était présent dans le filtre. Un total de 146,5 NL/min de méthane avait été injecté durant l'expérience. Un bilan matière a ainsi pu être effectué entre d'une part la quantité de matière en sortie et d'autre part la quantité initiale de matière injectée. En faisant le rapport des espèces H et C en sortie et en entrée, on obtient un ratio de 93% (Eq. (24)) pour le carbone et 92% (Eq. (25)) pour l'hydrogène. Ces calculs ont été effectués en considérant uniquement les espèces H<sub>2</sub>, C, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, les autres hydrocarbures sont négligés.

$$C(\text{ratio}) = \frac{F_{CH_4} + 2F_{C_2H_2} + F_C}{F_{0,CH_4}} \quad (24)$$

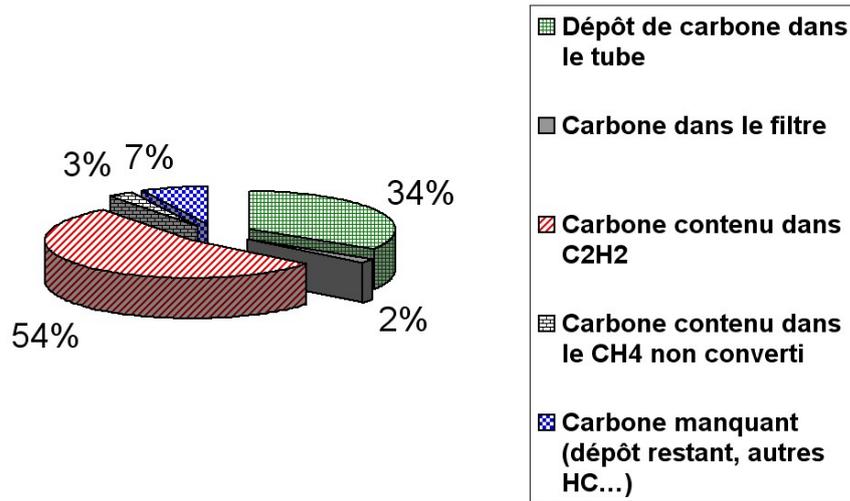
$$H(\text{ratio}) = \frac{4F_{CH_4} + 2F_{C_2H_2} + 2F_{H_2}}{4F_{0,CH_4}} \quad (25)$$

La Figure 28 montre le bilan matière sur H. 75% de l'hydrogène atomique se retrouve sous forme d'hydrogène gazeux (H<sub>2</sub>), 14 % sous forme de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 3% est contenu dans le CH<sub>4</sub> non converti et les 8% restant sont attribués aux autres hydrocarbures. D'après ce bilan, CH<sub>4</sub> est efficacement converti en H<sub>2</sub> (rendement en H<sub>2</sub> de 75% sur la série expérimentale).



**Figure 28 : Bilan matière typique sur H (T=1923K, Ar=18 NL/min)**

La Figure 29 quant à elle donne la répartition du bilan matière sur le carbone. 54% du carbone initialement injecté est contenu dans C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Seulement 36% du carbone est récupéré sous forme solide soit dans les tubes (34%) soit dans le filtre (2%). 3% du carbone réside dans le CH<sub>4</sub> non converti. La part restante (7%) correspond probablement à la part de carbone déposé et non récupéré, mais peu aussi être contenu dans les hydrocarbures non pris en compte. On constate que le méthane n'est pas aussi bien converti en carbone solide qu'il peut l'être en H<sub>2</sub>, ceci en raison de la présence d'une quantité substantielle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



**Figure 29 : Bilan matière typique sur C (T=1923K, Ar=18 NL/min)**

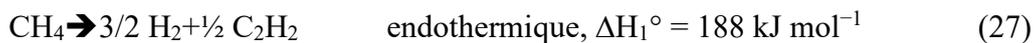
Remarque : l'importance de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dans le bilan carbone peut paraître grande au vu des fractions molaires en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> obtenues (quelques pour-cent) ; cependant la fraction molaire en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> apparaît bien plus conséquente si on fait abstraction de la dilution à l'argon. Par exemple, à 1923K avec Ar=18 NL/min et CH<sub>4</sub>=6 NL/min, on obtient une composition en sortie qui est la suivante (fractions molaires): Ar=0,617, H<sub>2</sub>=0,308, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=0,069, CH<sub>4</sub>=0,005, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=0,001, si on se réfère uniquement aux espèces autres que l'argon on obtient la composition suivante : H<sub>2</sub>=0,804, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=0,18, CH<sub>4</sub>=0,013, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=0,003. Ceci donne un aperçu de la composition du gaz de réaction non dilué, la fraction molaire en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est alors de 18%.

### 2.3.8. Bilan d'énergie

En raison de la présence de sous-produits, le rendement thermochimique, pour être précis, doit prendre en compte un mécanisme de décomposition du méthane qui intègre ces produits intermédiaires. Hors, cette efficacité est souvent calculée selon [79]:

$$\eta_{ch} = \frac{F_{0,CH_4} \cdot X_{CH_4} \cdot \Delta H_{\text{Reactants}(T_0) \rightarrow \text{Products}(T_{\text{reactor}})}}{P_{\text{solar}}} \quad (26)$$

La définition du rendement thermochimique selon l'équation (26) ne donne l'efficacité réelle que dans le cas où la dissociation est totale, sinon, ce rendement est sous-estimé. Les résultats expérimentaux tout comme les modèles cinétiques montrent que l'acétylène est le seul sous-produit présent en quantités significatives à la sortie du réacteur. C'est pourquoi, un mécanisme simple de décomposition du méthane en deux étapes est proposé :



La valeur de l'enthalpie standard de la formation de l'acétylène à partir de méthane (Eq. (27), couplage du méthane [100]) est plus de deux fois l'enthalpie standard de la dissociation directe du méthane (Eq. (7)). Une partie de l'acétylène formé à partir du méthane n'est pas

dissociée selon Eq. (28). Ce produit intermédiaire doit être pris en compte pour calculer l'efficacité du réacteur. Les taux d'avancement des réactions successives (27) et (28) sont solutions du système suivant :

$$F_{H_2} = (1/2 \cdot X \cdot Y + 3/2 \cdot X) \cdot F_{0,CH_4} \quad (29)$$

$$F_{C_2H_2} = (1 - Y) 1/2 \cdot X \cdot F_{0,CH_4} \quad (30)$$

où Y est le taux de conversion de la réaction (28) défini par  $Y = F_{H_2} / F_{0,C_2H_2}$  où  $F_{0,C_2H_2}$  est le débit molaire en acétylène issu de la réaction (27). Le taux de conversion X de la réaction (27) devrait être égal au taux de conversion  $X_{CH_4}$  défini par l'équation (14) si le mécanisme réactionnel se résumait au modèle proposé (réactions (27) et (28)). Néanmoins, cette hypothèse n'est pas exactement vérifiée puisque X est toujours plus petit (environ 6%) que  $X_{CH_4}$ . Ceci prouve que le mécanisme réactionnel inclut d'autres étapes réactionnelles étudiées plus en détail dans la partie modélisation. Notamment, on pourrait ajouter au modèle décrit précédemment, la réaction de pyrolyse directe du méthane [57], ce qui permettrait de découpler la production d'hydrogène et la production d'acétylène et ainsi combler l'écart observé entre X et  $X_{CH_4}$ . Toutefois, ce modèle à deux étapes réactionnelles est capable de décrire correctement la production des trois espèces majoritaires (C,  $C_2H_2$ , et  $H_2$ ) d'une façon relativement simple. Il permet ainsi de proposer une définition plus élaborée pour le rendement thermochimique,

$$\eta_{ch, \text{modèle à 2 étapes}} = \frac{F_{0,CH_4} \cdot X \cdot \int_{T_0}^{T_{\text{reactor}}} C_{p_{CH_4}} \cdot dT + F_{0,CH_4} \cdot X \cdot \Delta H_1(T_{\text{reactor}}) + 1/2 \cdot F_{0,CH_4} \cdot X \cdot Y \cdot \Delta H_2(T_{\text{reactor}})}{P_{\text{solar}}} \quad (31)$$

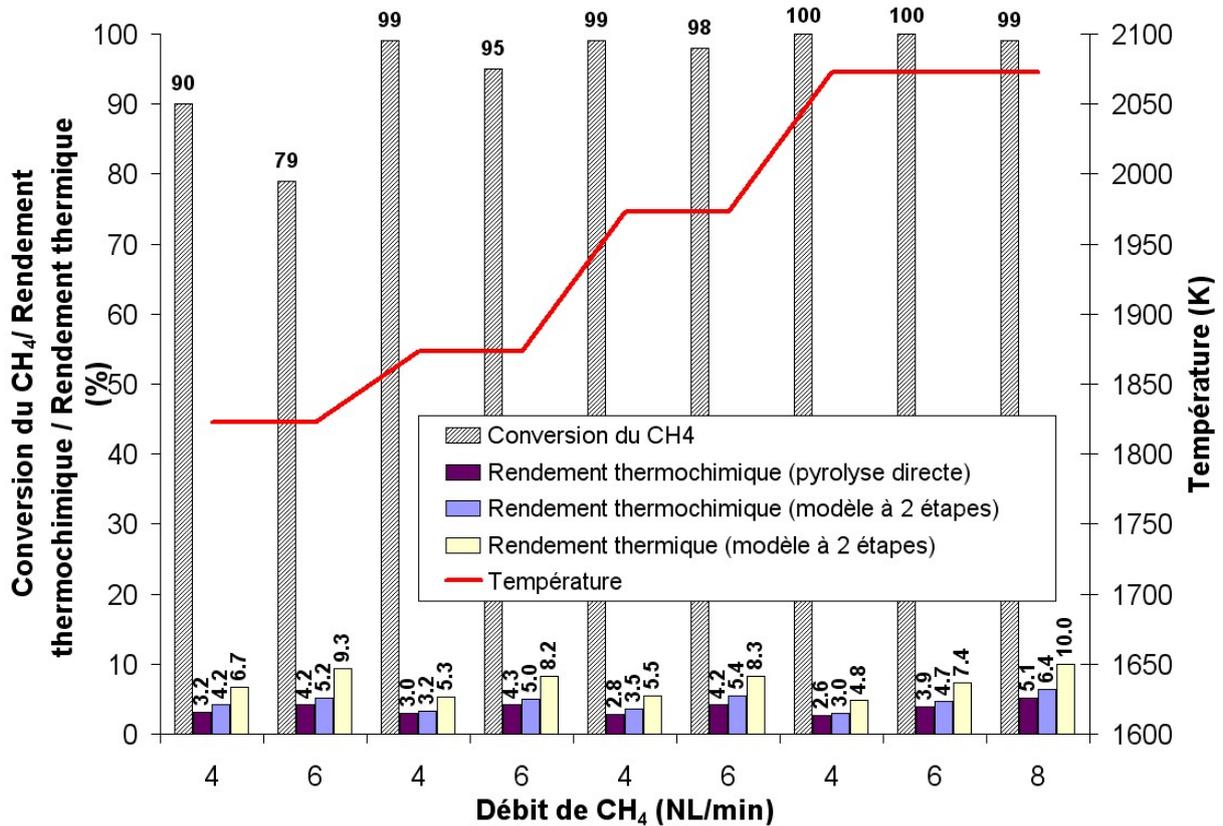
et le rendement thermique :

$$\eta_{th, \text{modèle à 2 étapes}} = \frac{F_{0,CH_4} \cdot \int_{T_0}^{T_{\text{reactor}}} C_{p_{CH_4}} \cdot dT + F_{0,CH_4} \cdot X \cdot \Delta H_1(T_{\text{reactor}}) + 1/2 \cdot F_{0,CH_4} \cdot X \cdot Y \cdot \Delta H_2(T_{\text{reactor}}) + F_{Ar} \int_{T_0}^{T_{\text{reactor}}} C_{p_{Ar}} \cdot dT}{P_{\text{solar}}} \quad (32)$$

Pour chaque expérience, l'énergie solaire incidente est calculée à partir de mesures calorimétriques [101] effectuées au préalable et qui permettent d'estimer la puissance incidente dans le réacteur en fonction des paramètres utilisés (ouverture des volets du grand four solaire, rayonnement direct normal) (ANNEXE 3). Ces mesures ont été réalisées au centre de l'ouverture du réacteur (diamètre d'ouverture du calorimètre : 15 mm). La puissance totale incidente est estimée en supposant que le flux solaire concentré est homogène au niveau de l'ouverture du réacteur, ce qui peut entraîner une légère sur-estimation de la densité de flux (le flux décroît quand on s'éloigne du centre, des effets d'ombres peuvent survenir sur les bords). La puissance nette reçue varie entre 13 kW et 25,8 kW en fonction de la température de travail entre 1670K et 2073K.

La Figure 30 illustre l'évolution des rendements définis précédemment à 1823K, 1873K, 1973K, et 2073K. Pour chaque température, la fraction molaire en méthane à l'entrée est de 20%. Evidemment, le rendement thermochimique (Eq. (31)) est toujours inférieur au rendement thermique (Eq. (32)). Le rendement thermochimique du réacteur est plus élevé si la présence de  $C_2H_2$ , intermédiaire très énergétique, est prise en compte. En revanche, la

formation de  $C_2H_2$  diminue la quantité d'énergie disponible pour le craquage du méthane. En effet, l'énergie consommée par mole de méthane convertie est plus grande pour le mécanisme de décomposition à deux étapes ( $\Delta H_1$  (endothermique) +  $\frac{1}{2} \cdot Y \cdot \Delta H_2$  (exothermique)) que pour la pyrolyse directe du méthane ( $(\Delta H_1$  (endothermique) +  $\frac{1}{2} \cdot \Delta H_2$  (exothermique)) dans la mesure où tout le  $C_2H_2$  n'est pas converti ( $Y$  plus petit que 1). Ainsi, la fraction d'énergie solaire dédiée à l'enthalpie de la réaction est augmentée lorsque le produit intermédiaire  $C_2H_2$  est pris en compte dans le calcul.



**Figure 30 : Conversion du CH<sub>4</sub> et rendements du réacteur (pour un mécanisme de pyrolyse directe ou de décomposition à deux étapes) en fonction de la température et du débit de CH<sub>4</sub> (fraction molaire de CH<sub>4</sub> en entrée : 20%)**

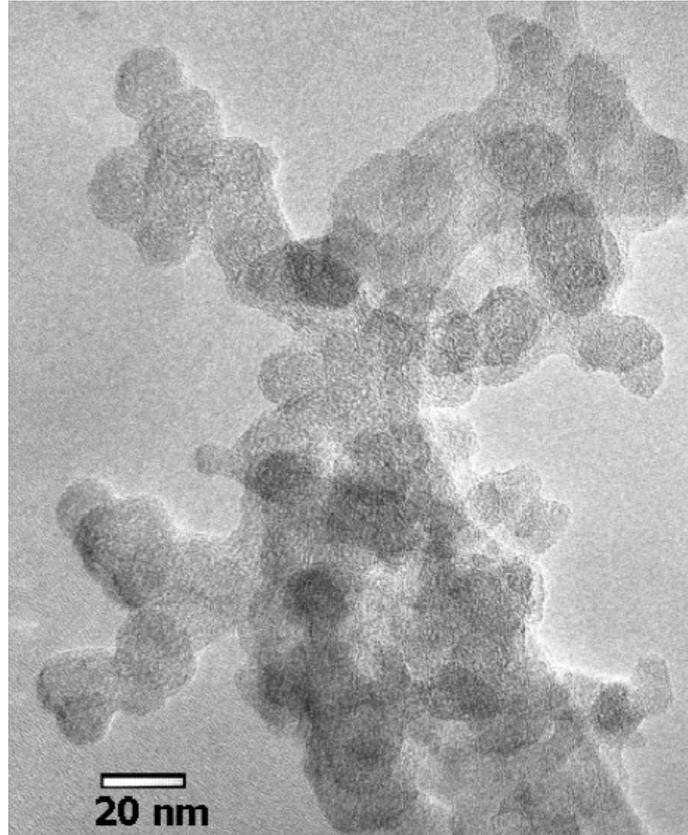
Pour une température donnée, une augmentation du débit de méthane entraîne une augmentation significative des rendements (à la fois thermochimique et thermique), mais en contrepartie affecte la conversion du méthane, plus particulièrement à faible température. A 1823 K, la conversion du méthane est seulement de 79% pour 6 NL/min de méthane introduit, alors que la conversion est quasiment totale pour des températures plus élevées. Sur la base des efficacités calculées, une gamme de températures optimales pour le fonctionnement du réacteur apparaît. En effet, la conversion du méthane dépasse 95% pour des températures supérieures à 1873K, alors que le rendement thermique tend à décroître quand on augmente la température (9,3% à 1823K et 7,4% à 2073K pour 6 NL/min de CH<sub>4</sub>). Ceci est dû à l'augmentation des pertes radiatives avec la température. Afin de maximiser à la fois la conversion du CH<sub>4</sub> et l'efficacité thermique du réacteur, une température comprise entre 1873K et 1973K est conseillée, la partie basse de la gamme étant privilégiée pour le couplage du procédé avec les technologies de concentration solaire existantes. Cette gamme de

température a été identifiée sur des critères d'optimisation de l'efficacité du réacteur. Néanmoins, l'optimisation du procédé global nécessite un travail additionnel prenant en compte l'adaptation des technologies de concentration solaire existantes ainsi que les propriétés des noirs de carbone, ces deux aspects étant des points clés pour l'optimisation économique. Il faut noter aussi que les rendements fournis ne sont que des estimations de rendements instantanés. Comme on a pu le voir, le régime thermique du réacteur n'est pas permanent. Augmenter la température du réacteur nous a naturellement conduit à augmenter l'énergie incidente. En revanche, l'augmentation de la quantité de méthane à dissocier n'a pas permis d'observer un besoin énergétique supérieur sur la durée des expériences en raison de l'inertie thermique du réacteur. Par conséquent, l'énergie incidente a été considérée constante pour une température de réacteur donnée. Dans le cas présent, ces rendements conservent cependant une signification dans la mesure où l'énergie consommée par la réaction est faible par rapport à l'énergie dissipée (rendement maximum de 10%). L'optimisation du récepteur doit aussi se faire conjointement avec l'analyse des propriétés des noirs de carbone.

### **2.3.9. Noirs de carbone**

A l'échelle 20 kW, plusieurs conditions expérimentales sont testées lors d'une expérience solaire. Le noir de carbone récupéré en fin d'expérience dans le filtre est donc issu de différentes conditions opératoires : on collecte un mélange de nanoparticules dont les propriétés ne peuvent être corrélées avec les conditions expérimentales. Une étude détaillée des propriétés des noirs de carbone sera discutée d'après les résultats à l'échelle 50 kW : durant cette campagne, un seul point expérimental est testé par expérience et les caractéristiques des noirs de carbone obtenus peuvent donc être reliées directement aux conditions d'opération.

Néanmoins des analyses ont été faites sur ces premiers échantillons. On a essentiellement pu identifier deux sortes de carbone. Dans le filtre, nous avons pu récupérer une poudre noire correspondant à du noir de carbone, parfois sous forme de dépôt assez peu adhérent sur la sortie du tube (dépôt thermophorétique). La Figure 31 montre bien une structure de noir de carbone avec des particules primaires de l'ordre de 20 nm.

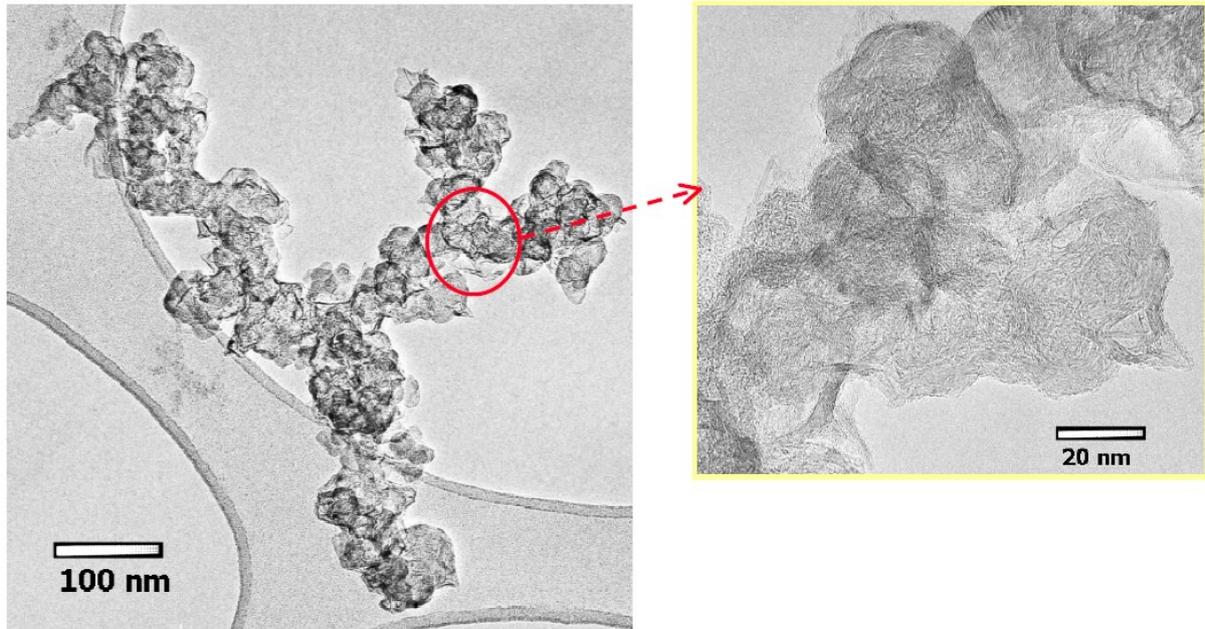


**Figure 31 : Echantillon de noir de carbone observé au TEM (source APTL, Grèce)  
(Filtre, 1440°C)**

Un dépôt de noir de carbone dit pyrolytique [48], très adhérent aux parois et se détachant le plus souvent sous forme de feuillets gris argent de moins de 1 mm d'épaisseur épousant la forme du tube (Figure 32), a été observé sur les échantillons provenant du brossage des tubes. Après plusieurs expériences avec un même tube, le passage au tour a été nécessaire pour retrouver le diamètre original. En revanche, ce type de dépôt s'est avéré plus facile à détacher sur des tubes en alumine mais il est important de considérer qu'une réaction de carboréduction est possible [102]. Une image TEM est proposée sur la Figure 33 pour un échantillon correspondant à la Figure 31 (même expérience) mais provenant du tube : on remarque des plans de graphène plus marqués caractéristiques d'un carbone pyrolytique.



**Figure 32 : Photo du dépôt de carbone pyrolytique obtenu après brossage d'un tube**



**Figure 33 : Echantillon de noir de carbone observé au TEM (source APTL, Grèce)  
(Tube, 1440°C)**

Pour des expériences sans dilution du méthane, une grosse structure graphitique a également été observée sur l'extrémité du tube intérieur. Enfin, pour les expériences aux plus faibles températures, le jaunissement des flacons plastiques de prélèvement des particules a démontré la présence de molécules aromatiques adsorbées [103].

## 2.4. Modélisation du réacteur de 20 kW

### 2.4.1. Modèle 3D global sous Fluent® 6.2.16

Un modèle 3D global du réacteur a été développé avec le logiciel commercial Fluent® (6.2.16) sur le modèle proposé dans [104]. Le maillage a été créé grâce à la version 2.2.30 de Gambit. Le modèle utilisé est un modèle multiphase appelé mixture. Ce modèle est adapté à la simulation d'écoulements multiphasiques où les phases se déplacent à des vitesses différentes. Dans le cas présent, deux phases sont considérées : la phase gaz (argon, méthane, hydrogène) et une phase solide (noirs de carbone). Ce modèle simule l'écoulement diphasique en résolvant les équations de conservation de la masse (continuité), de la quantité de mouvement et de l'énergie, ainsi que la fraction volumique pour la phase solide et l'expression des vitesses relatives.

Conservation de la masse :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \nabla \cdot (\rho_m \cdot \vec{v}_m) = 0$$

où  $\vec{v}_m$  est la vitesse pondérée par la masse (m/s) et  $\alpha_k$  est la fraction volumique de la phase k :

$$\vec{v}_m = \frac{\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \vec{v}_k}{\rho_m}$$

et  $\rho_m$  est la masse volumique du mélange (kg/m<sup>3</sup>) :

$$\rho_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k$$

Conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \vec{v}_m) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m \vec{v}_m) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu_m (\nabla \vec{v}_m + \nabla \vec{v}_m^T)) + \rho_m \vec{g} + \vec{F} + \nabla \cdot (\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \vec{v}_{dr,k} \vec{v}_{dr,k})$$

où n est le nombre de phases (deux dans notre cas, une phase gazeuse et une phase solide),  $\vec{F}$  est une éventuelle force externe (N) et  $\mu_m$  (kg/m/s) est la viscosité du mélange :

$$\mu_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \mu_k$$

$\vec{v}_{dr,k}$  est la vitesse de dérive de la phase secondaire (solide)(m/s):

$$\vec{v}_{dr,k} = \vec{v}_k - \vec{v}_m$$

Conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^n (\alpha_k \rho_k E_k) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^n (\alpha_k \vec{v}_k (\rho_k E_k + p)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) + S_E$$

où  $k_{eff}$  est la conductivité effective (W/m/K) ( $= \sum \alpha_k (k_k + k_t)$ ),  $k_t$  est la conductivité turbulente définie d'après le modèle de turbulence utilisé). Dans le cas présent, l'écoulement est laminaire puisque le nombre de Reynolds n'excède pas 2000 ( $k_t=0$ ). Le premier terme du membre de droite représente le transfert d'énergie par conduction.  $S_E$  comprend toute autre source de chaleur.

Pour le modèle gaz parfait incompressible choisi (pertes de charge négligeable dans le réacteur),  $E_k = h_k$  où  $h_k$  est l'enthalpie sensible de la phase k (J/kg).

Le transfert de chaleur par rayonnement est simulé grâce au modèle des ordonnées discrètes. L'équation de transfert radiatif est résolue sous la forme :

$$\frac{d(I(\vec{r}, \vec{s}))}{ds} + (a + \sigma_s) I(\vec{r}, \vec{s}) = an^2 \frac{\sigma T^4}{\Pi} + \frac{\sigma_s}{4\Pi} \int_0^{4\Pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \phi(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega'$$

avec:

- $\vec{r}$  vecteur position
- $\vec{s}$  vecteur direction
- $\vec{s}'$  vecteur direction de la diffusion
- $s$  longueur du trajet (m)
- $a$  coefficient d'absorption (1/m)
- $n$  indice de réfraction
- $\sigma_s$  coefficient de diffusion (1/m)
- $\sigma$  constante de Stefan-Boltzmann ( $5.672 \times 10^{-8}$  W/m<sup>2</sup>.K<sup>4</sup>)
- $I(\vec{r}, \vec{s})$  luminance totale (W.m<sup>-2</sup>.sr<sup>-1</sup>), dépend de la position ( $\vec{r}$ ) et de la direction ( $\vec{s}$ )
- $T$  température locale (K)
- $\phi$  fonction de phase
- $\Omega'$  angle solide (stéradian)

Le modèle des ordonnées discrètes est un modèle qui transforme l'équation de transfert radiatif en une équation de transport de l'intensité radiative en coordonnées cartésiennes. Il résout l'équation de transfert radiatif pour un nombre fini d'angles solides, chacun associé à un vecteur direction  $\vec{s}$  fixé dans le repère (x, y, z). Chaque octant de l'espace angulaire  $4\pi$  est discrétisé en  $N_\theta \times N_\Phi$  angles solides appelés angles de contrôle. Les angles  $\theta$  et  $\Phi$  sont les angles polaires et azimutaux. En 3D, un total de  $8N_\theta \times N_\Phi$  angles sont résolus.  $N_\theta$  et  $N_\Phi$  ont été fixés à 2 tandis que la pixellisation (résolution) de  $\theta$  et  $\Phi$  a été prise égale à 1 (paramètres par défauts). Pour plus de précision, ces valeurs pourraient être augmentées mais nécessitent rapidement une puissance de calcul importante.

Une UDF (User Defined Fonction) a été programmée pour prendre en compte l'absorption du nuage de particules en fonction de la fraction volumique. Pour des particules sphériques, le coefficient d'absorption est défini par :

$$K_{a\lambda} = A_{particule} \cdot N_{particule} \cdot Q_{a\lambda} = \frac{\pi d_p^2}{4} \cdot \frac{f_v}{V_p} Q_{a\lambda} = \frac{3 Q_{a\lambda} f_v}{2 d_p}$$

où  $A_{particule}$  est la surface projetée d'une particule ( $m^2$ ),  $N_{particule}$  est le nombre de particules par unité de volume,  $d_p$  est le diamètre d'une particule (m),  $f_v$  est la fraction volumique des particules,  $V_p$  est le volume d'une particule ( $m^3$ ),  $\lambda$  est la longueur d'onde (m) et  $Q_{a\lambda}$  est l'efficacité d'absorption.

Dans le domaine de Rayleigh ( $x = \pi d/\lambda \ll 1$ ):

$$Q_{a\lambda} = xF(n, k)$$

n et k sont la partie réelle et imaginaire de l'indice complexe de réfraction ( $m = n - ik$ ), F(n, k) s'écrit sous la forme:

$$F = \frac{24nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2}$$

Pour une température de paroi de 2273K, la longueur d'onde d'émission maximale du corps noir est 1,3  $\mu m$  ce qui donne des valeurs approximatives pour n et k de 2 et 0,8 respectivement [105].

D'après une étude de Caliot et al. [106] sur les transferts radiatifs dans un mélange gaz-particules solides, l'influence de la diffusion (dispersion) peut être négligée par rapport à l'absorption : pour des particules de 100 nm à 2000 K avec  $n=1,7$  et  $k=0,8$ ,  $Q_{a\lambda}/d_p$  vaut  $200 \cdot 10^4 m^{-1}$  alors que  $Q_{d\lambda}/d_p$  ( $Q_{d\lambda}$  efficacité de diffusion) vaut  $5 \cdot 10^4 m^{-1}$ . En conséquence, la diffusion est négligée dans le modèle. L'absorption par la phase gaz est aussi négligée étant donné que le méthane est dilué dans l'argon et que ce dernier n'absorbe pas les radiations. Pour plus de précision et/ou pour des fractions de méthane élevées, l'absorption du gaz devrait être prise en compte [107].

Equation sur la fraction volumique de la phase solide :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_p \rho_p) + \nabla \cdot (\alpha_p \rho_p \vec{v}_m) = -\nabla \cdot (\alpha_p \rho_p \vec{v}_{dr,p}) + \sum_{q=1}^n (\dot{m}_{qp} - \dot{m}_{pq})$$

où  $\dot{m}_{qp}$  est le transfert de masse de la phase q à la phase p et  $\dot{m}_{pq}$  est le transfert de masse de la phase p à la phase q (kg/s).

Vitesse relative :

La vitesse relative est définie comme la vitesse de la phase secondaire (phase solide p) relativement à la vitesse de la phase primaire (phase gaz q) :

$$\vec{v}_{pq} = \vec{v}_p - \vec{v}_q$$

Elle est donnée par le modèle de Manninen et al [108].

### Réaction chimique

Une réaction hétérogène produisant des particules solides à partir d'une phase gazeuse a été introduite. Pour cela une seconde UDF a été programmée pour intégrer la cinétique chimique hétérogène dans Fluent®. Un modèle suivant une loi d'Arrhenius a été choisi d'après les résultats préliminaires obtenus au cours des expériences avec un réacteur plasma [95] ( $E_a = 281$  kJ/mol,  $k = 2 \times 10^{10}$  s<sup>-1</sup>). La phase secondaire est considérée granulaire avec un diamètre de particules uniforme de 30 nm [109]. La formation des particules, leur croissance et leur agglomération ne sont pas considérées.

Pour des raisons de symétrie, seulement la moitié du réacteur a été simulée (plan de symétrie vertical). Le maillage 3D comporte 4 135 433 cellules. Différents maillages ont été utilisés en fonction des parties du réacteur ; notamment, un maillage plus fin a été appliqué au niveau des tubes où l'hydrodynamique et la réaction chimique sont particulièrement importants. L'objectif est de minimiser la ressource informatique nécessaire tout en permettant une bonne convergence et des résultats indépendants du maillage. Une résolution séparée des équations a été utilisée. La phase gaz est supposée idéale. La viscosité, la chaleur spécifique et la conductivité thermique étaient fonctions de la température. Les propriétés des fluides proviennent de différentes bases de données [110],[111], ainsi que d'autres sources bibliographiques afin d'avoir des informations redondantes [112],[113],[114] (ANNEXE 4). Les données des matériaux (graphite et isolants) sont celles mentionnées par les fournisseurs. Les principales conditions aux limites sont les suivantes (Figure 34):

- La température de la face avant et de la partie haute des tubes est fixée à 300K compte tenu du refroidissement.
- Le coefficient de convection au niveau de l'enveloppe du réacteur est fixé à 20 W/m<sup>2</sup>/K [115].
- L'énergie solaire entrante est simulée par une irradiation incidente uniforme et diffuse à travers une paroi semi-transparente (densité de flux 2000 kW/m<sup>2</sup>), aucun profil de flux n'est utilisé, l'épaisseur de la fenêtre en quartz n'est pas considérée.
- La pression de travail est 40 kPa (absolus) et la température d'entrée est de 300K. Pour ces conditions, la vitesse en entrée est 14,76 m/s (4 NL/min) avec une fraction massique de méthane de 0,09102 (fraction molaire de 0,2).

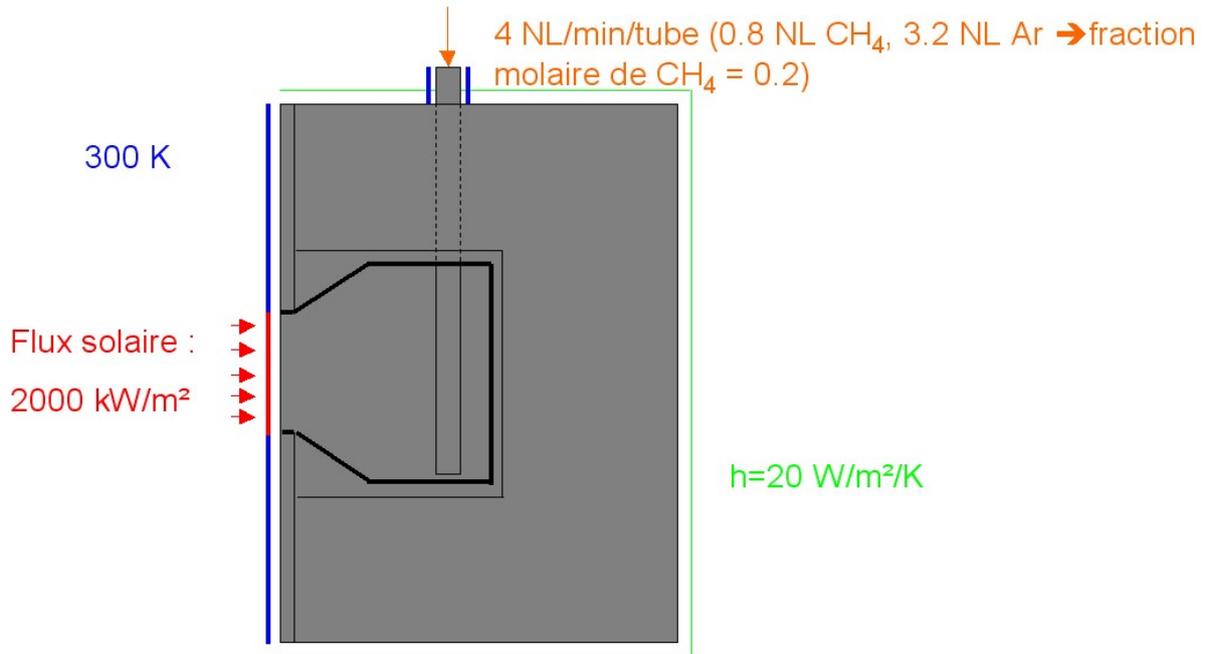


Figure 34 : Conditions aux limites définies pour la simulation 3D du réacteur de 10kW

Les simulations montrent que la température maximale est de 2160 K dans la cavité en graphite (Figure 35) alors que la température du tube intérieur est de 2120 K (Figure 36).

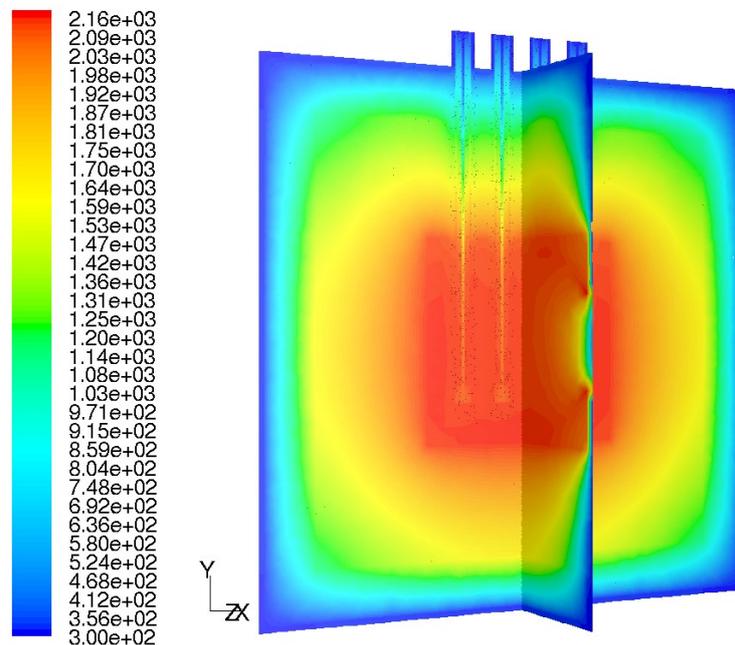
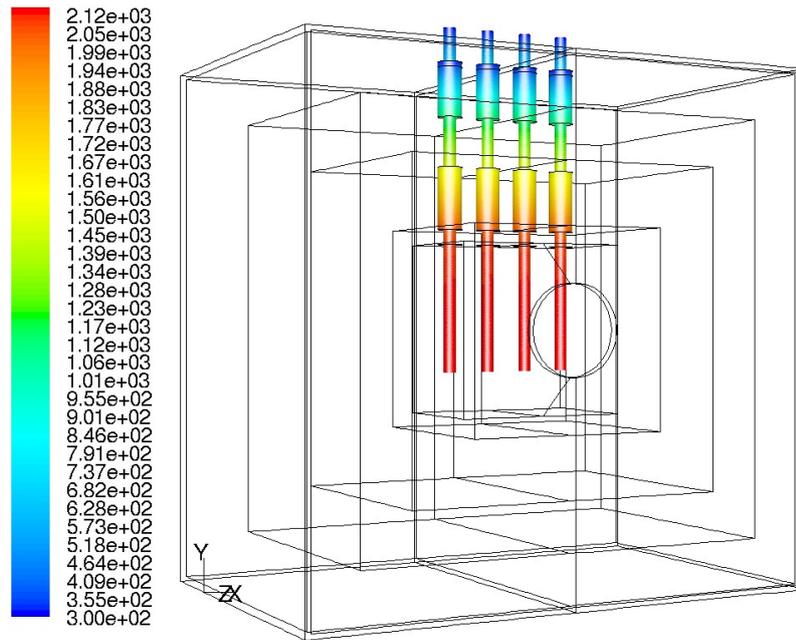


Figure 35 : Distribution de température à l'intérieur du réacteur (K)



**Figure 36 : Contour de température au niveau des tubes (K)**

La distribution spatiale de la température dans la cavité (tubes et zones fluides) est assez homogène. La température des quatre tubes à l'intérieur de la cavité est uniforme, ce qui permet un chauffage efficace. Concernant la température de l'enveloppe extérieure du réacteur (inox), elle reste près de 300K, ce qui permet de dire que l'isolation est tout à fait convenable.

La Figure 37 donne la température des gaz circulant dans les tubes ainsi que celle des tubes intérieurs et extérieurs (parois) en fonction de la coordonnée y (la distance par rapport à la base des tubes, i.e. le point le plus bas des tubes : seule la partie ascendante de l'écoulement des gaz (dans l'espace annulaire) est considérée). Les courbes confirment que la température du gaz et des parois des tubes sont similaires dans la zone correspondant à la cavité en graphite. Pour des valeurs plus grandes de la cote y, la température du gaz à l'intérieur des tubes est plus élevée que la température des parois. Ceci est dû au fait que les tubes traversent les isolants dans cette zone et sont refroidis sur la sortie. Cela permet d'expliquer le dépôt thermophorétique observé dans cette zone. De plus, il faut noter que les isolants n'étaient pas à l'équilibre thermique durant les expériences, leur température était donc plus faible, intensifiant par conséquent le phénomène de thermophorèse.

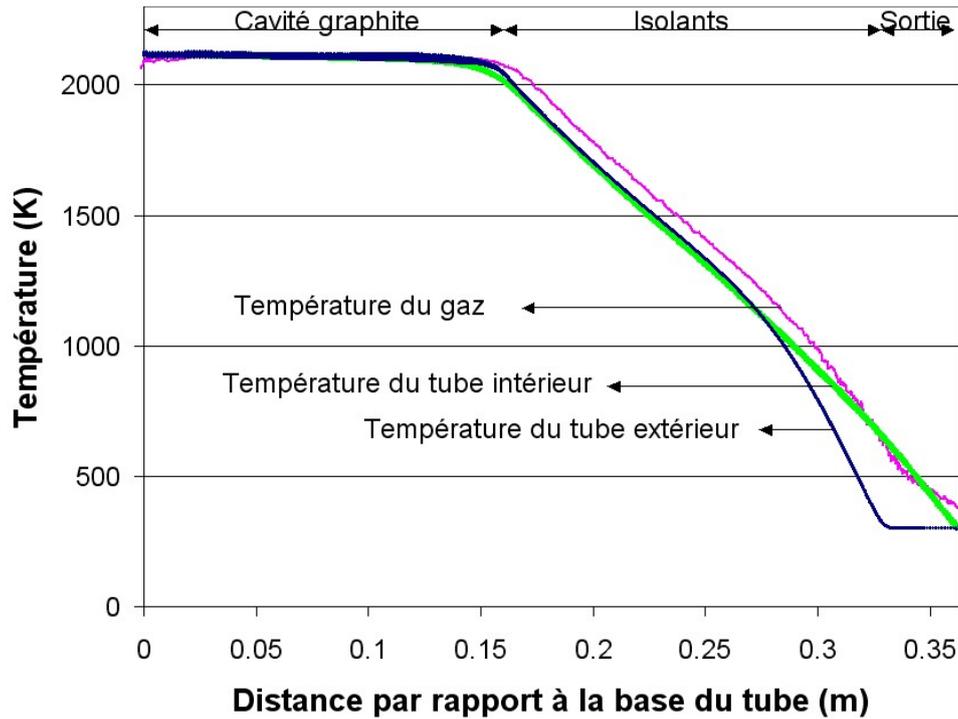


Figure 37 : Profils de température du gaz, des tubes intérieur et extérieur

D'après un bilan thermique donné par le modèle (Figure 38), environ 60% de l'énergie solaire entrante (12,7 kW) est perdue par rayonnement infrarouge à travers le hublot en quartz. L'absorption par la fenêtre en quartz n'est pas prise en compte car elle est négligeable à 1,38  $\mu\text{m}$  (pic d'émission lumineuse du corps noir à 2100K selon la loi de Wien) ; la valeur fournie par le fabricant est de  $0,005 \text{ cm}^{-1}$ . L'énergie perdue à travers les parois représente 35% de l'énergie solaire entrante, notamment à travers la face avant en aluminium qui est réfrigérée (20% de l'énergie solaire entrante). L'énergie restante est évacuée par le gaz (5%). Les principales pertes sont donc les pertes par radiations IR et les pertes par la face avant refroidie. La première perte peut être limitée par une meilleure concentration solaire et/ou un traitement spécifique de la fenêtre afin de limiter les pertes par radiations IR, la seconde nécessite un design différent permettant d'augmenter l'épaisseur d'isolant en face avant ; l'utilisation d'un concentrateur secondaire pourrait apporter une amélioration à ce dernier problème et sera discuté dans la suite, sur l'optimisation du réacteur de 50 kW.

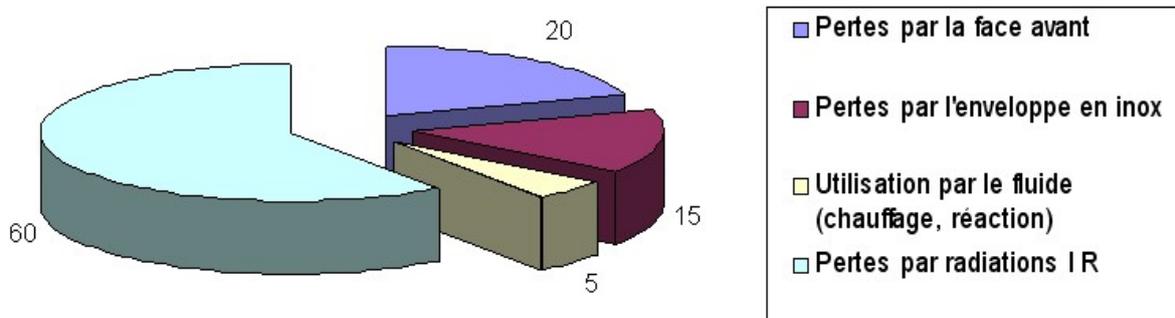


Figure 38 : Bilan thermique du réacteur

On constate sur la Figure 39 que la réaction est totale pour les conditions de la simulation (33% de fraction molaire en H<sub>2</sub> en sortie correspond à la dissociation totale de 3,2 NL/min de CH<sub>4</sub> dans 12,8 NL/min d'Ar). Pour les conditions de la simulation (3,2 NL/min de méthane), la puissance théorique pour la réaction de craquage, définie comme  $F_{0,CH_4} \cdot \Delta H_{Reactants(298K) \rightarrow Products(Treactor)}$ , s'élève à 515 W pour une température moyenne du réacteur de 2000 K. Ce flux d'énergie quantifie la fraction de l'énergie solaire absorbée dédiée à l'enthalpie de la réaction : elle représente 4% de l'énergie solaire entrante. Cette efficacité ne prend pas en compte l'enthalpie sensible nécessaire au chauffage de l'argon (12,8 NL/min), ce qui mène à une meilleure efficacité thermique (autour de 7%). D'après la Figure 38, l'efficacité thermique déduite de la simulation est du même ordre de grandeur même si elle est légèrement plus faible (5%). En effet, la définition théorique ne considère pas le fait qu'une partie de la chaleur des produits est rendue au réacteur durant leur évacuation à travers la zone isolée (les produits sont évacués à une température plus faible que la température de réaction).

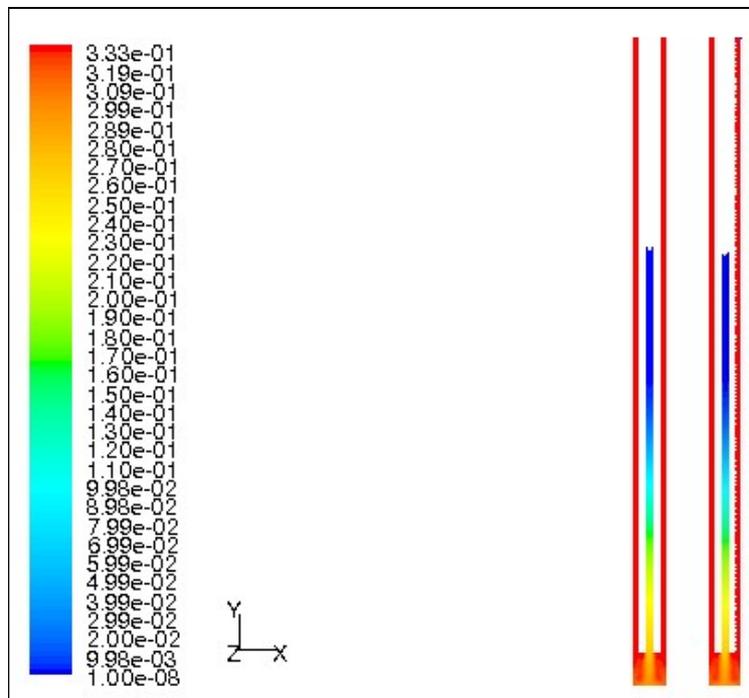


Figure 39 : Fraction molaire en H<sub>2</sub>

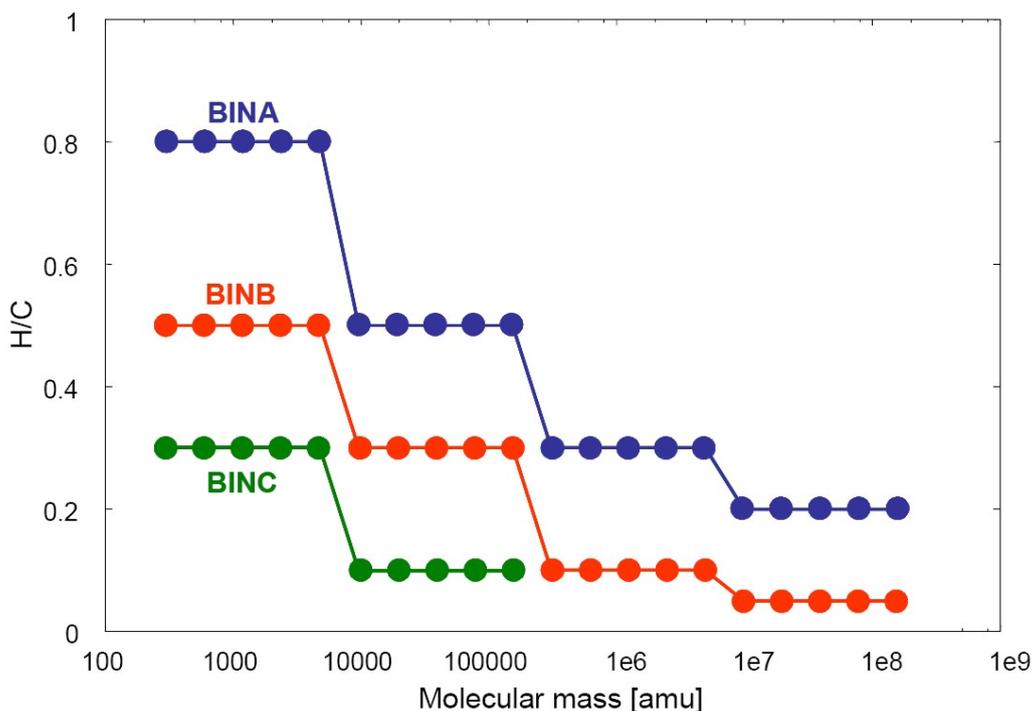
Les mesures expérimentales indiquent une température de cavité plus faible que celle prédite par le modèle. La température des tubes n'a pas dépassé 2070 K et ce pour une puissance entrante supérieure (de l'ordre de 25 kW). Des pertes additionnelles dans la configuration réelle du réacteur peuvent expliquer cette tendance. En effet, et notamment pour les premiers essais, le réacteur était équipé de 4 visées pyrométriques pour mesurer la température de cavité en différents points. On peut estimer l'énergie perdue par cette voie à 600 W d'après la loi de Stefan-Boltzman qui donne la quantité d'énergie émise par un corps noir pour une température donnée, 1700K dans le cas présent. La fenêtre était également balayée par un flux d'azote afin d'éviter des problèmes de surchauffe (débit de N<sub>2</sub> : 20 NL/min, température d'entrée : 300K, température de sortie : 800K). L'énergie correspondante est de 220 W. Ces déperditions ne semblent pas expliquer à elles-seules les pertes énergétiques. Les phénomènes de conduction via les conduits de visées pyrométriques et les supports de la cavités sont aussi

à prendre en compte car ils peuvent constituer des ponts thermiques importants. Ces pertes additionnelles ne sont pas incluses dans le modèle. Néanmoins, les simulations permettent de donner une évaluation du comportement thermique du réacteur. Une température homogène est obtenue dans la cavité (comportement proche du corps noir). De plus, on observe que dans cette même cavité, la température du gaz et des parois restent très proches, ce qui permet en première approximation d'assimiler la température de réaction à celle donnée par le pyromètre.

## 2.4.2. Analyse cinétique avec le code Dsmoke

### 2.4.2.1. Description du modèle cinétique

Le logiciel Dsmoke a été utilisé en collaboration avec N-GHY, partenaire du projet Solhycarb, pour réaliser une étude cinétique du craquage du méthane. Ce logiciel a été développé par Faravelli et Ranzi de l'université Polytechnique de Milan [116]. Il utilise un schéma cinétique détaillé, avec des procédures d'association qui permettent de réduire la complexité du problème en créant des groupes caractéristiques (« lumping procedure », [117]), pour modéliser la transformation des alcanes dans une large gamme de composition (du méthane au diesel). Il inclut également un modèle cinétique détaillé pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et la formation des suies. Le mécanisme de formation et de croissance des HAP et des suies à haute température est basé sur des réactions homogènes entre les espèces contenues en phase gaz. Plus de 240 espèces et 14 000 réactions sont intégrées dans ce code. Dsmoke a été testé précédemment pour une large gamme de données expérimentales qui n'incluent pas des processus de transport ni de diffusion, comme les réacteurs pistons et parfaitement agités, les réacteurs fermés, les tubes à choc, les machines à compression rapide et les moteurs. Il a aussi été validé pour une grande variété de problèmes en ingénierie chimique tels que la combustion, la pyrolyse oxydative et le reformage à la vapeur de mélanges d'alcanes, pour des applications futures à la propulsion hypersonique [118] ou pour la prédiction des NO<sub>x</sub> dans les fours à verre [119]. En utilisant une approche sectionnelle [120], les HAP composés de plus de 20 atomes de carbone et les particules de suies de diamètres allant jusqu'à 60 nm sont divisés en un nombre limité de classes qui couvrent différentes gammes de masses molaires. Chaque classe est représentée par deux ou trois pseudo-espèces, appelées BIN, avec un nombre fixé d'atomes de carbone et d'hydrogène [121]. Le rapport H/C diminue lorsque la masse molaire augmente. BIN1 a 20 atomes de carbone et présente trois ratio H/C différents : 0,8, 0,5, et 0,3, ainsi les espèces incluses dans le modèle sont BIN1A (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>), BIN1B (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>), et BIN1C (C<sub>20</sub>H<sub>6</sub>). BIN(n+1) contient deux fois plus d'atomes de carbone que BIN(n). La gamme des masses molaires est également doublée. Cette approche exponentielle sectionnelle permet d'économiser de la ressource informatique tout en maintenant une description juste des composés à faible masse molaire. Pour les plus petits BIN, 3 ratios H/C différents sont sélectionnés (0,8, 0,5 et 0,3) alors que pour les BIN plus grands, les ratios H/C sélectionnés diminuent afin de mieux suivre la tendance du mécanisme global de déshydrogénation. Les ratios H/C assignés au dernier BIN sont 0.2 et 0.05.



**Figure 40 : Définition des classes de molécules (BINs) décrivant la croissance des particules [116]**

Pour notre étude, tous les BIN sont considérés comme des particules de suies. Le modèle permet d'obtenir les résultats des itérations pour un nombre limité d'espèces sélectionnées (jusqu'à 30) même si beaucoup plus sont résolues. Par conséquent les espèces prépondérantes ont été soigneusement déterminées et suivies : H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, BINs, HAPs: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>; Hydrocarbures non méthaniques (HCNM): C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> et les radicaux libres: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. Le modèle cinétique qui prend en compte les phénomènes de nucléation, de formation des radicaux ainsi que les mécanismes de croissance des particules et d'oxydation sont décrits en détail dans [120]. Lors des simulations, le temps de séjour est déterminé à chaque itération en prenant en compte la composition chimique correspondante.

#### 2.4.2.2. Analyse cinétique de la décomposition du méthane

Avant de modéliser les expériences réelles, une étude cinétique de la décomposition du méthane dans un réacteur idéal a été conduite. Le réacteur idéal choisi est un réacteur piston isotherme à P=101,325 kPa. Ni le préchauffage des réactifs, ni le refroidissement des produits ne sont considérés. Les résultats des calculs sont présentés en fonction du temps de séjour. L'étude porte essentiellement sur les effets de la température et de la composition du gaz en entrée.

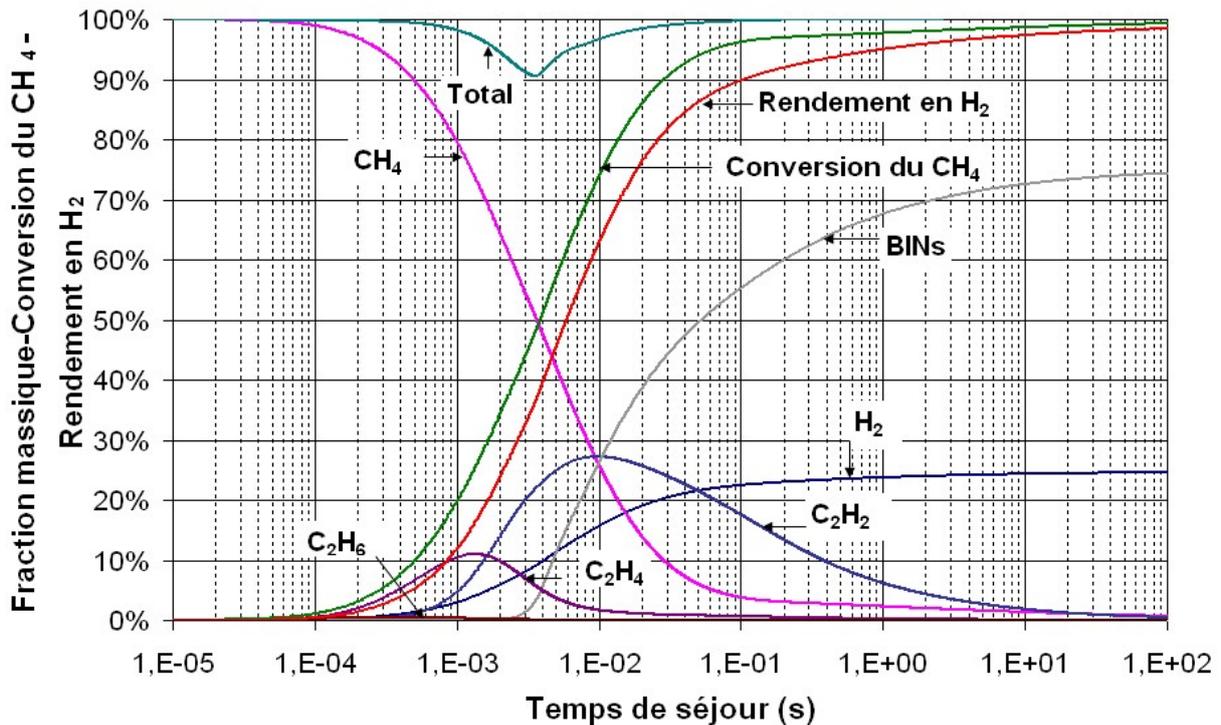
- Etude cinétique

L'évolution des fractions massiques, de la conversion du méthane et du rendement en hydrogène en fonction du temps de séjour dans un réacteur piston isotherme à 1700K est

donnée sur la Figure 41. Dans un premier temps, une injection de méthane pur est simulée. Le temps de séjour varie de  $10^{-5}$  s à 100 s, ce qui est une gamme extrêmement large et non réaliste ; cependant cette gamme a été choisie afin de suivre les mécanismes réactionnels impliqués dans la formation de  $H_2$  et du noir de carbone. La fraction massique totale est proche de 100% excepté pour des temps de séjour entre 0,3 ms et 30 ms. Une fraction massique proche de 100% signifie que les espèces sélectionnées sont les principaux composés effectivement présents et que les sous-produits sont négligeables. Une fraction massique totale inférieure à 100% signifie que des sous-produits, différents des espèces sélectionnées, sont également formés. Cela peut être des HAPs ou d'autres hydrocarbures intermédiaires non sélectionnés. Dans ce cas de figure, la composition réelle du milieu réactif peut avoir à être étudiée plus précisément.

La fraction massique en  $H_2$  peut atteindre 25%, valeur qui correspond à la valeur théorique limite pour la dissociation complète du  $CH_4$ . Concernant le conversion du  $CH_4$ , une valeur de 90% est atteinte pour un temps de séjour voisin de 30 ms. Un temps de séjour supérieur à 100 ms est nécessaire pour atteindre une conversion totale. Le rendement en  $H_2$  augmente dès que la conversion du  $CH_4$  commence. Ce rendement augmente fortement entre  $10^{-3}$  s et  $10^{-1}$  s. Un rendement de 90% est atteint pour un temps de séjour de 100 ms. Au delà, le rendement en  $H_2$  augmente plus doucement jusqu'à 100%. L'augmentation du temps de séjour conduit à la formation successive de  $C_2H_6$ , puis  $C_2H_4$  et  $C_2H_2$ . Ce schéma réactionnel est en accord avec le modèle de déshydrogénation du  $CH_4$  via  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ , et  $C_2H_2$  proposé par Back et Back [54]. Durant les premières étapes de la décomposition, de l'hydrogène est libéré, ensuite,  $C_2H_2$  sert de point de départ à la croissance des suies et d'autre part à la libération d' $H_2$ . Néanmoins, la simulation montre que d'autres composés sont impliqués dans le mécanisme réactionnel puisque entre  $3 \times 10^{-4}$  et  $3 \times 10^{-2}$  s, on observe jusqu'à 10% de fraction massique totale manquante quand seuls les composés sélectionnés sont pris en compte. La fraction massique absente peut aussi être observée pour les autres températures : plus la température est élevée, plus le déficit dans la fraction massique totale apparaît tôt. Ce résultat donnant une indication sur la formation des hydrocarbures intermédiaires, cela signifie que les produits sont plus pollués (présence d'espèces non suivies pouvant correspondre à des HAP ou à d'autres hydrocarbures non sélectionnés) aux faibles températures qu'aux plus hautes températures. Par exemple, à 1500K, les hydrocarbures intermédiaires sont observés entre 10 ms et 0,3 s.

Bien que la conversion du  $CH_4$  commence significativement à  $\tau = 10^{-4}$  s, la formation des suies apparaît seulement à  $\tau > 2 \times 10^{-3}$  s. La quantité de suies augmente rapidement jusqu'à  $\tau = 1$  s et plus doucement pour des temps de séjour supérieurs. La concentration massique maximale en BINs (75%, ce qui correspond à la fraction massique maximale de carbone qui peut être atteinte pour une dissociation totale du  $CH_4$ ) serait idéalement atteinte après 100 s. Le diamètre des suies augmente avec le temps de séjour pour se stabiliser autour de 60 nm (la limite du modèle) pour des temps de séjour suffisamment longs.



**Figure 41 : Evolution des fractions massiques, de la conversion du CH<sub>4</sub> et du rendement en H<sub>2</sub> à 1700K en fonction du temps de séjour**

- Analyse paramétrique

Une analyse paramétrique a été menée sur la température et la composition du gaz (gaz naturel).

Les Figure 43 et Figure 44 font état de la conversion du CH<sub>4</sub> et du rendement en H<sub>2</sub> en fonction du temps de séjour pour différentes températures entre 1500K et 2300K. En ce qui concerne la conversion, plus la température est élevée, plus la dissociation commence pour de faibles temps de séjour (Figure 43). En effet, la décomposition commence à partir de 10<sup>-3</sup> s à 1500 K au lieu de 4x10<sup>-6</sup> s à 1900 K. La même tendance est observée sur les profils de rendement en H<sub>2</sub> (Figure 44), cependant, pour des températures supérieures à 1900 K, un plateau est atteint pour des valeurs de l'ordre de 75-80% durant lequel le rendement en H<sub>2</sub> croît plus lentement. Ce ralentissement correspond essentiellement au C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> non converti illustré sur la Figure 45 en fonction du temps de séjour pour différentes températures. A 1500K, la formation de H<sub>2</sub> est retardée et se produit pour des temps de séjour supérieur à 1 s ; à cette même température, le rendement en H<sub>2</sub> final n'atteint pas 95% car même pour les plus longs temps de séjour, on ne parvient pas à une dissociation totale. Le pic de formation de tous les hydrocarbures légers envisagés (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) se déplace vers les faibles temps de séjour quand la température augmente. Néanmoins, il apparaît aussi que du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> n'est toujours pas converti pour les plus longs temps de séjour et que le niveau de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> restant est le plus important pour les plus hautes températures (4% massique après 10 s à 2300K). En conclusion, une augmentation de température ne supprime pas la formation d'hydrocarbures secondaires.

La formation des BINs (Figure 42) commence entre 2x10<sup>-4</sup> s pour la plus haute température (2300K) et 2x10<sup>-2</sup> s pour la plus faible température (1500K). Pour des temps de séjour supérieur à 20 ms, l'évolution de la fraction massique des BINs est très similaire quelle que soit la température, mise à part pour le cas à 1500K où la formation des BINs commence plus tard et la fraction massique n'atteint pas 75% même après 100 s.

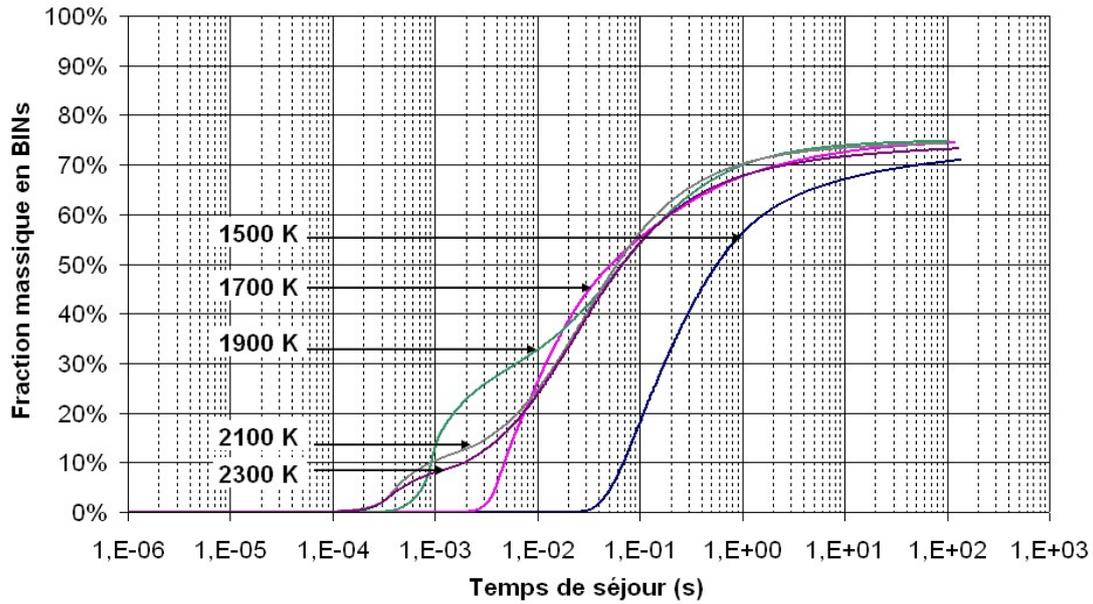


Figure 42 : Fraction massique en BINs en fonction du temps de séjour pour différentes températures

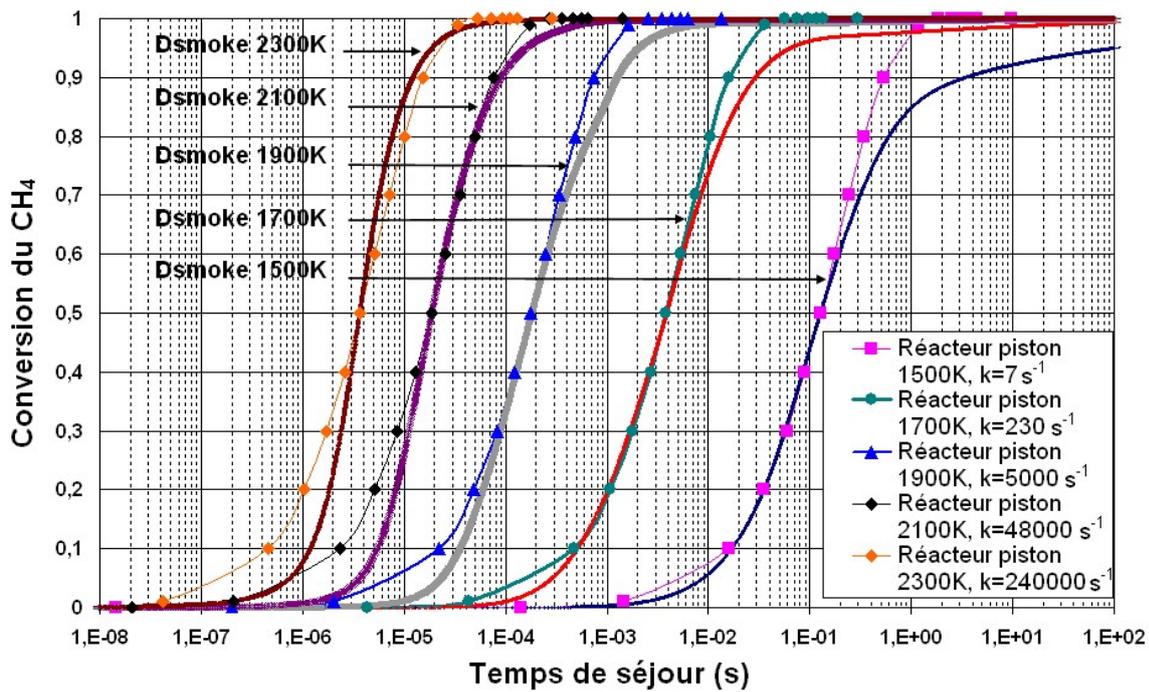


Figure 43 : Conversion du CH<sub>4</sub> en fonction du temps de séjour pour différentes températures obtenue avec le modèle cinétique Dsmoke ou par une cinétique directe du premier ordre dans un réacteur piston

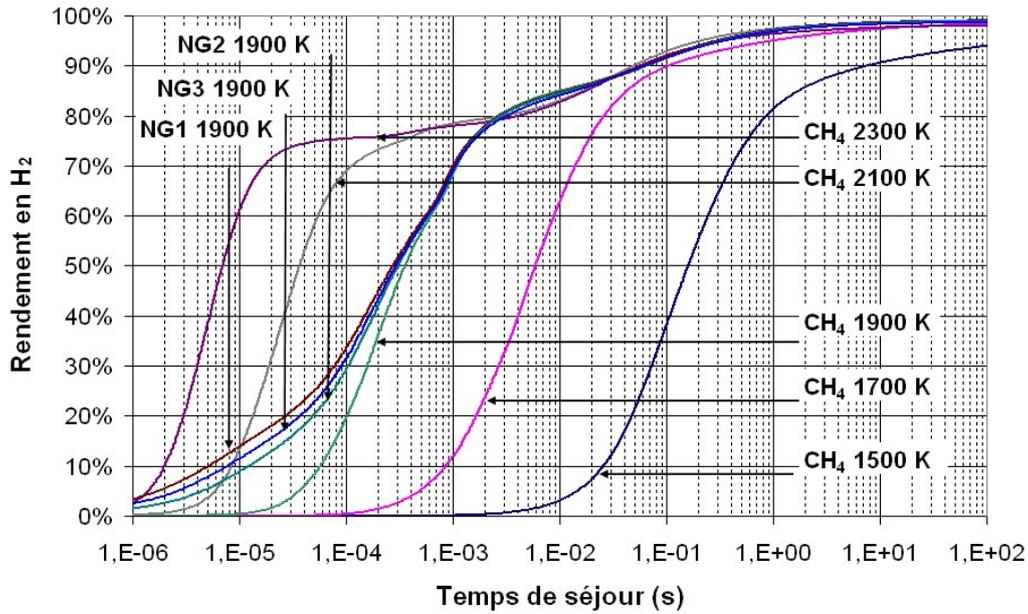


Figure 44 : Rendement en H<sub>2</sub> en fonction du temps de séjour pour différentes températures et compositions du gaz naturel

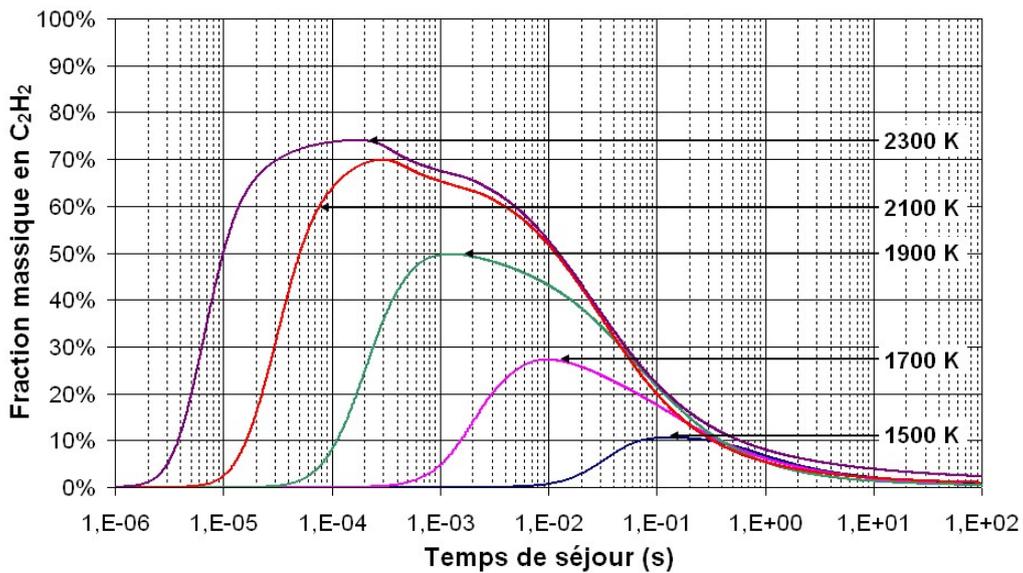


Figure 45 : Fraction massique en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en fonction du temps de séjour pour différentes températures

En se basant sur les résultats de la Figure 43, les paramètres cinétiques pour la dissociation directe du méthane dans un réacteur idéal ont été identifiés. D'après le modèle défini par l'équation (21), pour chaque température étudiée, il est possible d'identifier le taux de réaction  $k$  qui permet la meilleure régression des valeurs simulées (Figure 43). Ensuite, sur le tracé de  $\ln(k)=f(1/T)$ , une régression linéaire permet d'estimer un facteur pré-exponentiel de  $1,17 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  et une énergie d'activation de 380 kJ/mol. Le facteur de détermination obtenu est tout à fait acceptable (0,9990) et montre que l'hypothèse d'une réaction de premier ordre n'est pas aberrante. Ces valeurs de paramètres cinétiques sont dans la gamme rapportée pour la réaction homogène (non catalysée) de la dissociation du méthane [122].

La sensibilité du modèle à la composition du gaz pour une température de 1900K est présentée sur la Figure 44 pour trois gaz naturels différents et pour du méthane pur. La composition des gaz est donnée dans le Tableau 3.

**Tableau 3 : Composition des différents gaz naturels envisagés**

	Fraction volumique (%)					
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Méthane (REF-G1)	100					
Modified Algeria gas (NG1)	91,2	6,5	2,1	0,2		
Modified Groningen gas (NG2)	83,5	4,7	0,7	0,2		10,8
North Sea gas (NG3)	88,2	5,4	1,2	0,4	1,4	3,2

La conversion du CH<sub>4</sub> et le rendement en H<sub>2</sub> ne varient pas quelle que soit la composition du gaz pour des temps de séjour supérieurs à 1 ms. Pour des temps de séjour inférieurs à 1 ms, la conversion du CH<sub>4</sub> et le rendement en H<sub>2</sub> sont meilleurs pour le gaz naturel que pour le méthane pur en raison de la présence d'éthane.

Dans le cas du gaz naturel de composition C<sub>w</sub>H<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, le rendement en hydrogène est défini par :

$$Y_{H_2} = \frac{F \cdot y_{H_2}}{X/2 \cdot F_0 \cdot C_{wH_xN_yO_z}} \quad (33)$$

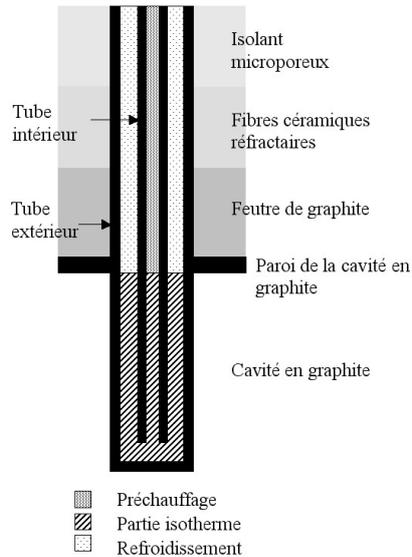
Une attention toute particulière doit être portée dans le cas où le gaz naturel contiendrait du CO<sub>2</sub> (NG3) puisque celui-ci est converti en CO, un gaz toxique. Pour un usage potentiel dans une pile à combustible type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), une purification serait requise pour éviter l'empoisonnement du catalyseur à l'anode (couramment basé sur du platine) par le CO. La tolérance maximale au CO pour ce type d'application est de 100 ppm [123].

### 2.4.3. Simulation cinétique dans le cas d'un réacteur solaire tubulaire

#### 2.4.3.1. Modèle de réacteur

Le modèle du réacteur solaire introduit dans Dsmoke tient compte du fait que les 4 tubes sont identiques puisqu'ils sont en parallèles dans une cavité isotherme. De plus, chaque tube est alimenté indépendamment avec les mêmes débits. Les expériences confirment également que la conversion reste inchangée quand on arrête l'alimentation d'un seul tube. Par conséquent, un unique tube a été modélisé pour les simulations de cinétique. Le parcours des gaz dans le tube peut être divisé en trois zones : une zone de préchauffage, une zone isotherme et une zone de refroidissement. Etant donné le concept de réacteur tubulaire et compte tenu que

l'écoulement dans le tube est laminaire, un modèle de réacteur piston a été utilisé. Chaque tube est ainsi modélisé par l'association de trois réacteurs pistons en série (Figure 46).



**Figure 46 : Schéma des parties du tube constituant le modèle à trois réacteurs pistons**

- Réacteur piston de préchauffage :

La température du gaz augmente linéairement de 300 K jusqu'à la température du réacteur mesurée durant le test expérimental. Cette zone correspond à la partie du tube intérieur comprise dans la couche isolante. Etant donné que le graphite a une conductivité thermique bien plus grande que celle des isolants, le gradient de température le long du tube est directement relié à la conductivité du graphite selon la loi de Fourier. En conséquence, un profil de température a été choisi en faisant l'approximation que la conductivité ne dépend pas de la température. Ce profil n'a pas requis d'ajustement additionnel puisqu'il n'affecte pas les résultats. En effet pour des températures ne dépassant pas 1770 K, les simulations montrent qu'il n'y a pas de réaction dans cette zone car à la fois la température et le temps de séjour sont trop faibles. Le préchauffage assure uniquement la montée en température et par conséquent a été négligé dans les simulations cinétiques pour des températures inférieures à 1770K. D'autre part, une approximation est faite sur la longueur de la région thermiquement développée puisqu'on suppose que la température est toujours égale à la température des parois. Deux paramètres favorisent un tel équilibre thermique : d'abord la conductivité thermique de l'argon est multipliée par 3 entre 300 K et 1700 K, de plus le méthane absorbe le rayonnement infra-rouge [107].

- Réacteur piston isotherme :

La température du gaz est fixée à la température mesurée par le pyromètre pendant l'expérience. Cette zone des tubes située dans la cavité en graphite (et qui reçoit ainsi directement les radiations solaires et infra-rouges) approche un comportement isotherme et est considérée comme telle.

- Réacteur piston de refroidissement :

La température du gaz diminue depuis la température de la zone isotherme jusqu'à 373 K. Cette zone correspond à l'espace annulaire entre les deux tubes concentriques au niveau des isolants. Elle a été nommée « refroidissement » car elle n'est pas exposée aux radiations solaires et, par conséquent, la température diminue. De même que pour la zone de préchauffage, le profil de température décroît de façon linéaire.

#### 2.4.3.2. Simulations et validation expérimentale (1670 K-1770 K)

Dans un premier temps, une étude cinétique a été menée sur les essais dont la température est comprise entre 1670 K et 1770 K. Dans cette gamme de température, la conversion est négligeable dans la partie préchauffage. Pour chaque simulation, les valeurs expérimentales de températures et de pressions utilisées sont reportées dans le Tableau 4.

**Tableau 4 : Conditions expérimentales et résultats correspondants**

	Ar(NL/min)	CH <sub>4</sub> (NL/min)	Pression(Pa)	T <sub>pyromètre</sub> (K)	Temps de séjour (s)	Gaz de sortie (fraction molaire)		
						H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
1	10.8	1.2	40000	1770	0,032	0,1625	0,0018	0,0202
2	16	4	38000	1770	0,018	0,2518	0,0138	0,0392
3	16	4	35000	1770	0.017	0,2555	0,0055	0,0417
4	20	4	35000	1770	0.014	0,2170	0,0090	0,0302
5	16	4	32000	1700	0.018	0,2056	0,0294	0,0398
6	16	6	35000	1710	0.017	0,2925	0,0340	0,0530
7	16	6	25000	1710	0.012	0,2278	0,0790	0,0361
8	10.8	1.2	30000	1670	0.027	0,1033	0,0227	0,0207
9	16	8	30000	1670	0.013	0,1230	0,2123	0,0179
10	18	2	30000	1670	0.018	0,0795	0,0388	0,0160
11	16	4	30000	1670	0.018	0,1480	0,0727	0,0282
12	14	6	30000	1670	0.018	0,2270	0,1000	0,0426
13	18	2	30000	1740	0.018	0,1177	0,0173	0,0258
14	16	4	30000	1740	0.018	0,2173	0,0307	0,0448
15	14	6	30000	1740	0.018	0,2943	0,0560	0,0536
16	24	6	30000	1740	0.012	0,1617	0,0703	0,0264
17	8	2	30000	1740	0.035	0,2523	0,0037	0,0187

La composition du gaz en fonction du temps de séjour selon le modèle cinétique Dsmoke est donnée dans la Figure 47 et la Figure 48 pour la condition expérimentale 2 (température : 1770K, fraction molaire de  $\text{CH}_4$  : 20%).

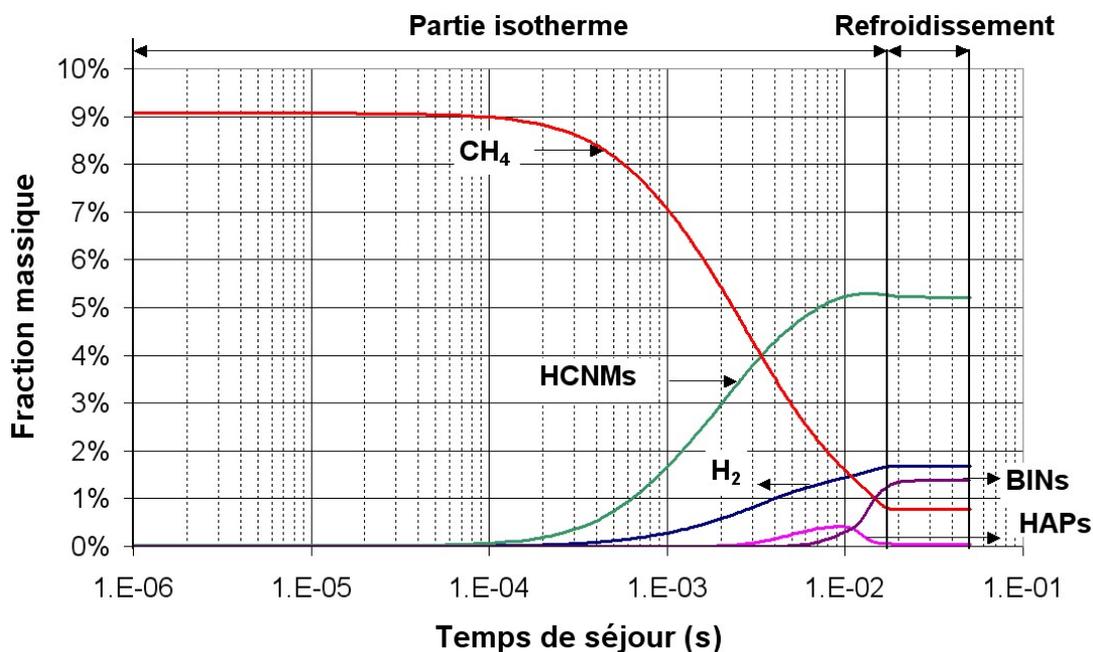


Figure 47 : Composition du gaz en fonction du temps de séjour selon le modèle cinétique Dsmoke pour la condition expérimentale 2

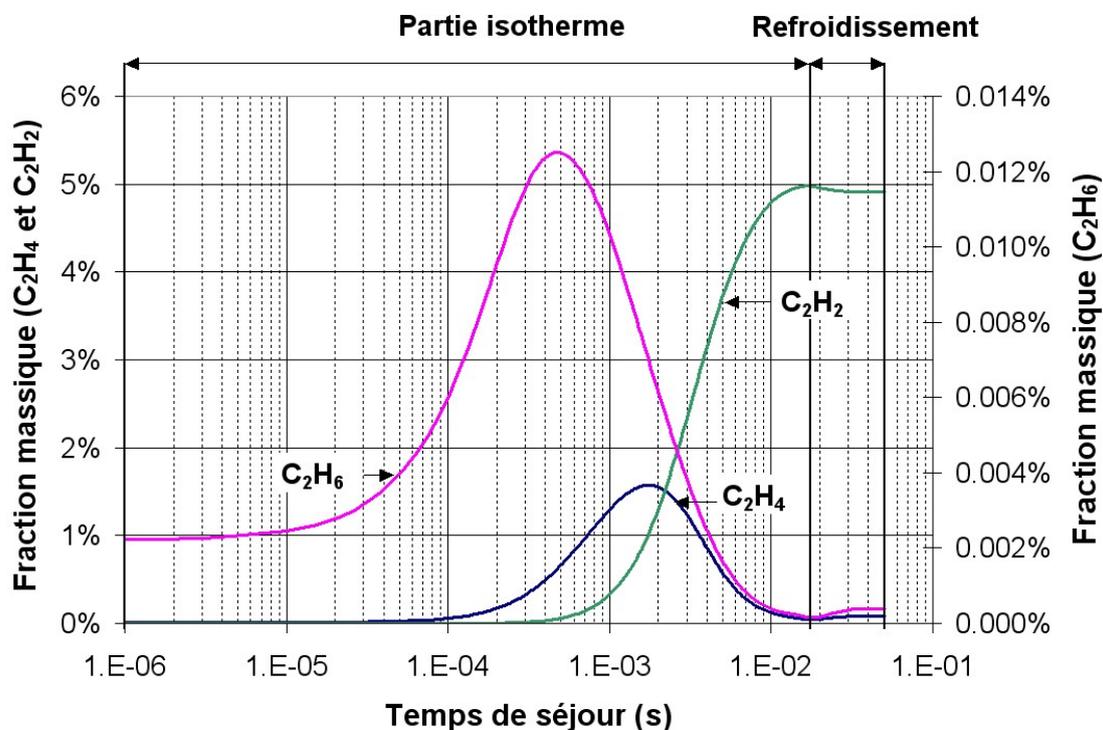
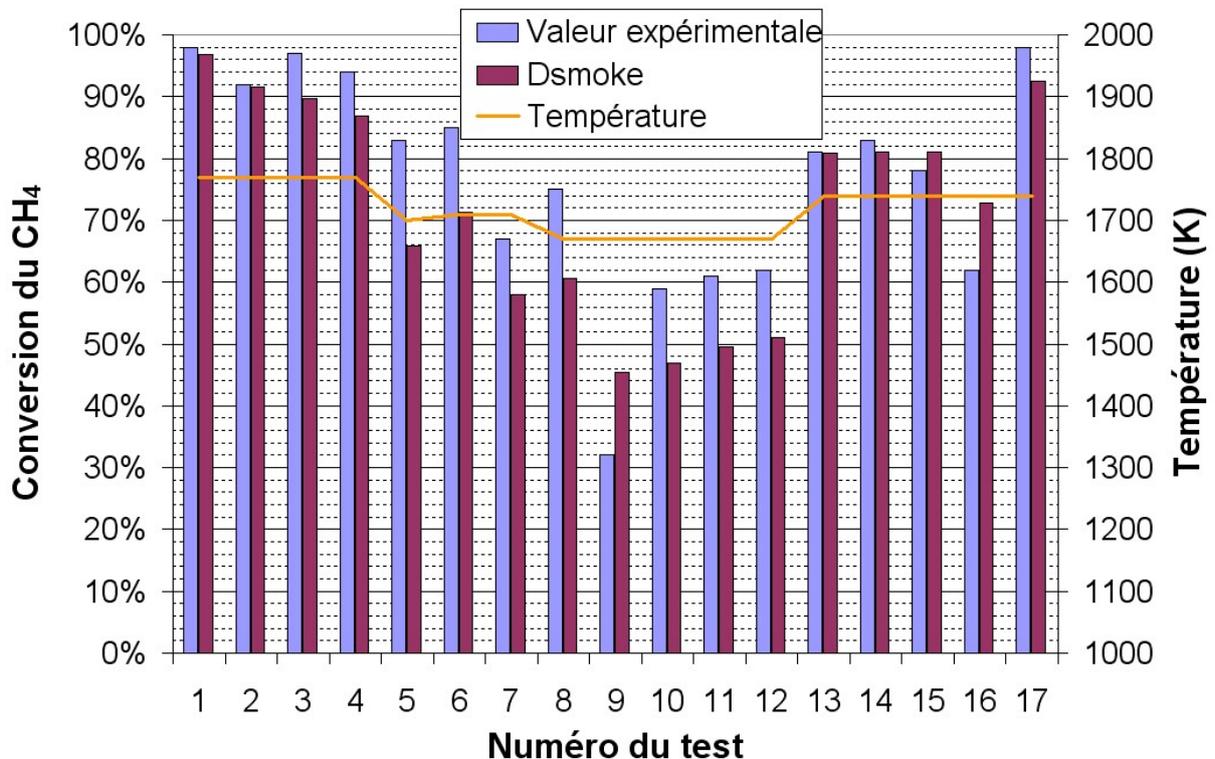


Figure 48 : Fractions molaires en  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  en fonction du temps de séjour selon le modèle cinétique Dsmoke pour la condition expérimentale 2

Comme on pouvait s'y attendre, la partie isotherme est la zone clé du réacteur : la conversion du méthane et la production d'hydrogène ont principalement lieu dans ce réacteur piston isotherme de même que la formation non simultanée des HCNMs, HAPs et BINS. On note également que la formation de noir de carbone apparaît plus tard que la production de H<sub>2</sub>. Ces résultats sont reportés sur la Figure 47 en fonction du temps de séjour, dont l'origine est fixée à l'entrée de la zone isotherme. Le temps de séjour est de l'ordre de 17 ms dans la partie isotherme et d'environ 34 ms dans la zone de refroidissement. Le CH<sub>4</sub> commence à se dissocier après  $1 \times 10^{-4}$  s. La formation de HCNMs (hydrocarbures légers) est d'abord observée, suivie ensuite par la formation de H<sub>2</sub>. Après, HAPs et BINS sont formés sur un laps de temps très court. En fait, la décomposition des HAPs et la formation des noirs de carbone commencent juste au niveau de la sortie de la zone isotherme pour  $\tau > 10$  ms.

Parmi les HCNMs, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont les premières espèces formées à partir de la décomposition du méthane, comme le montre la Figure 48. Ces deux espèces sont ensuite converties en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> avec une conversion presque totale à la sortie de la zone isotherme ( $\tau > 10$  ms). Lors du refroidissement, la formation de noir de carbone continue doucement pendant que la quantité de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> augmente légèrement ; ces deux dernières espèces sont vraisemblablement formées à partir de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, en raison de la baisse de température. Les fractions molaires en CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> prédites en sortie de réacteur sont 0.014, 0.248, et 0.056 respectivement, ce qui correspond de près aux valeurs expérimentales du Tableau 4, excepté pour C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

La Figure 49 compare la conversion expérimentale du méthane et celle obtenue selon les simulations cinétiques avec Dsmoke.



**Figure 49 : Valeurs de la conversion expérimentale du CH<sub>4</sub> et valeurs prédites via Dsmoke pour les différents tests**

Pour la majorité des tests, la conversion expérimentale du  $\text{CH}_4$  est plus grande que la valeur prédite par la modélisation mais il y a quand même un accord raisonnable entre les deux séries (écart moyen de 13%). Les particules de carbone accumulées dans le tube pourraient jouer le rôle de catalyseur. Cet effet catalytique n'est pas inclus dans le code Dsmoke (réaction homogène), ce qui peut expliquer pourquoi les simulations donnent généralement une conversion du  $\text{CH}_4$  plus faible que celle obtenue expérimentalement. Le modèle de réaction homogène considéré par Dsmoke est en accord avec la valeur relativement élevée de l'énergie d'activation (380 kJ/mol) identifiée d'après le modèle de réacteur piston (Eq. (21)). Cependant, pour un nombre limité de cas (tests N° 9, 15, 16), la conversion du  $\text{CH}_4$  prédite est plus grande que celle obtenue expérimentalement. Cela peut s'expliquer par l'incertitude sur la connaissance de la température réelle du gaz. Dans certains cas, et notamment pour de forts débits de  $\text{CH}_4$  en entrée, la température du gaz peut être significativement plus faible que celle de la paroi mesurée par le pyromètre, en raison de l'endothermicité de la réaction. Si la température du gaz est sur-estimée, alors la conversion prédite par Dsmoke peut devenir plus grande que la donnée expérimentale.

L'influence de la température est aussi claire : plus la température est élevée, plus la conversion est bonne, comme le montre la Figure 49. La réaction de dissociation du méthane est endothermique, par conséquent, une augmentation de température entraîne un meilleur taux de conversion. D'après les données thermodynamiques [47], la décomposition du méthane est totale entre 1273 K et 2273 K. En raison des limitations cinétiques, la conversion expérimentale du méthane n'est pas complète, ce à quoi on pouvait s'attendre vu que les temps de séjour sont relativement faibles. Il y a une forte influence du temps de séjour sur le taux de réaction d'après les simulations avec Dsmoke.

En ce qui concerne la comparaison entre les rendements en hydrogène, simulés et expérimentaux, l'écart moyen est de 15%, ce qui n'est pas aussi bon que pour la conversion du méthane. Le rendement expérimental en hydrogène est généralement plus grand que celui prévu par les simulations. Aussi, Dsmoke prévoit une concentration en  $\text{C}_2\text{H}_2$  en sortie plus grande que celle observée expérimentalement (écart moyen 31 %), ce qui explique l'écart sur le rendement en  $\text{H}_2$ . Ce désaccord entre simulations et expériences est certainement dû aux propriétés catalytiques du noir de carbone qui ne sont pas intégrées dans le code Dsmoke. Une réaction hétérogène en surface peut aussi avoir lieu sur la paroi des tubes [84], augmentant ainsi la dissociation. De plus, la limitation en taille des BINs tend à déplacer les équilibres chimiques vers la formation d'hydrocarbures plus légers afin de s'opposer à une formation trop importante de BINs. Concernant les concentrations en  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  dans le gaz de sortie, elles sont trop faibles pour conclure quantitativement mais ces concentrations tendent à décroître quand la température augmente.

L'évolution temporelle des fractions molaires en  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  à 1740 K obtenues selon le modèle sont reportées sur la Figure 50 et la Figure 51 (lignes continues) ainsi que les points expérimentaux correspondants à chaque test expérimental (symboles).

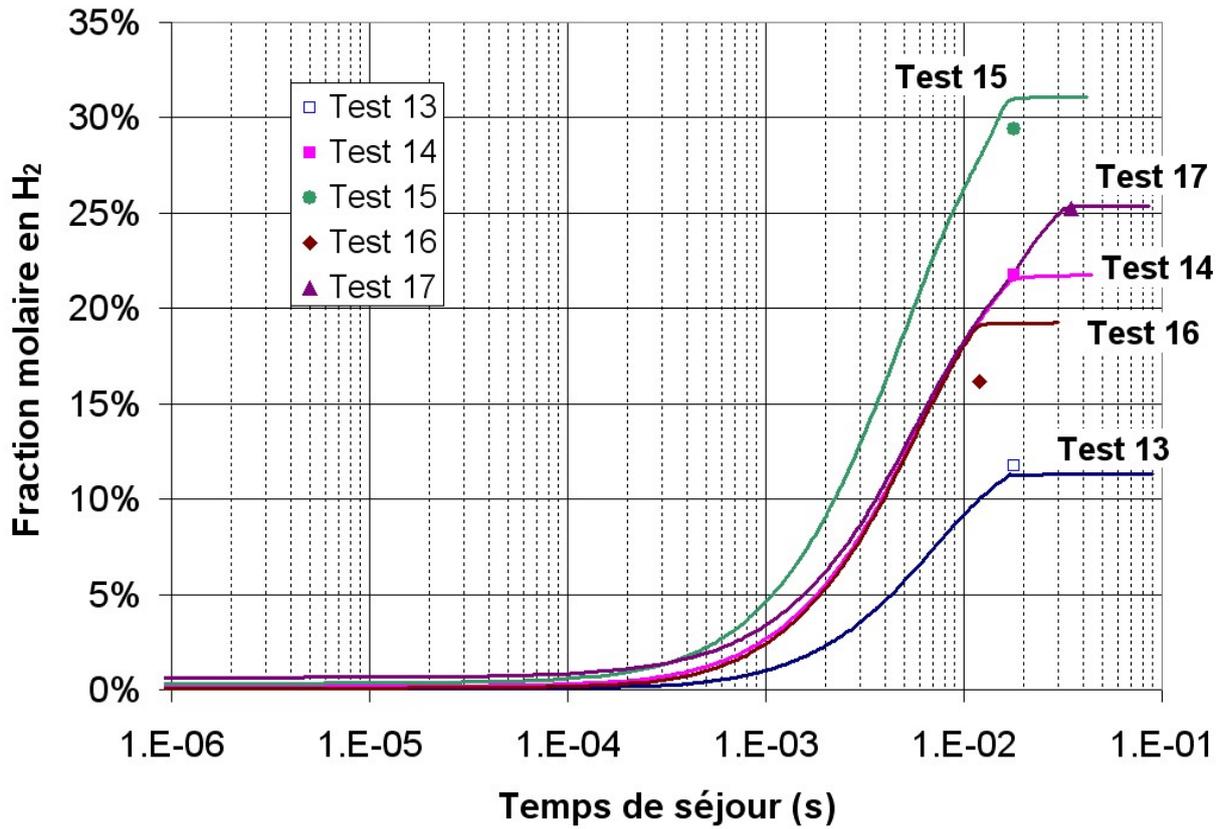


Figure 50 : Fractions molaires en H<sub>2</sub> simulées en fonction du temps de séjour et points expérimentaux correspondants à 1740 K

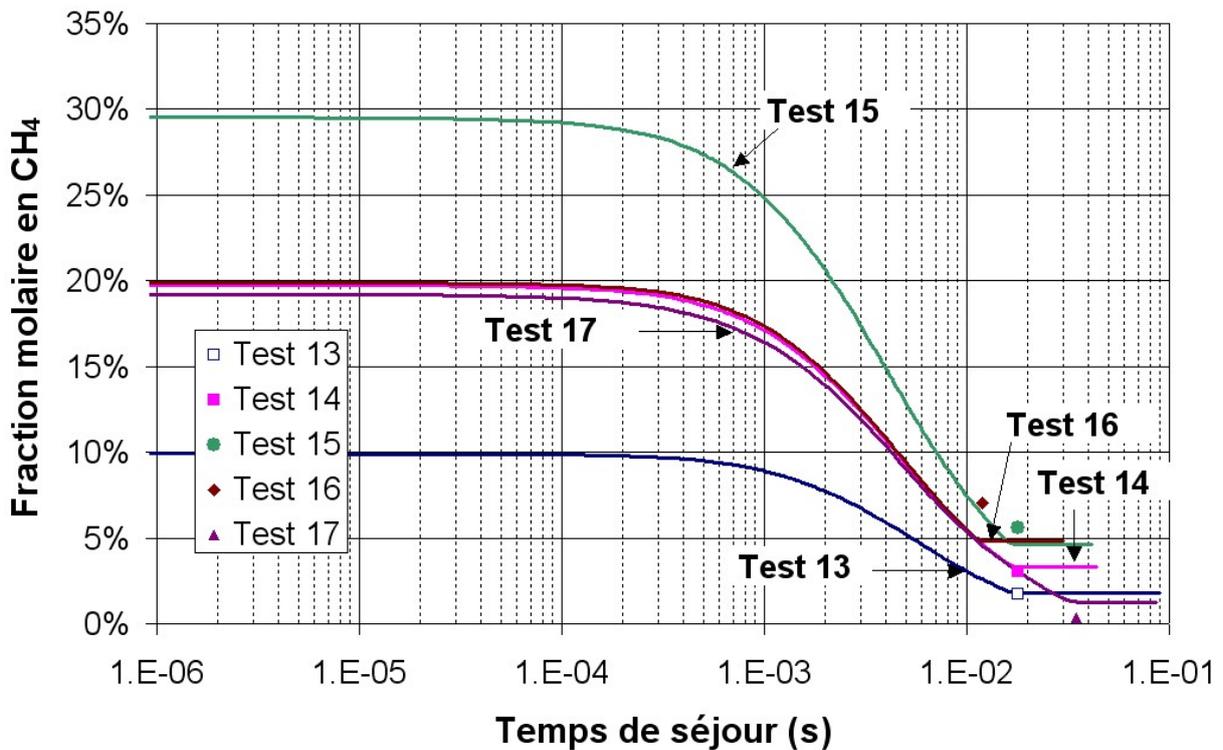


Figure 51 : Fractions molaires en CH<sub>4</sub> simulées en fonction du temps de séjour et points expérimentaux correspondants à 1740 K

La rupture de pente sur les courbes a lieu entre la partie isotherme et la zone de refroidissement, ce qui prouve qu'une augmentation du temps de séjour dans la zone isotherme (où le taux de réaction est le plus élevé) pourrait améliorer la conversion du méthane. Au niveau de ce point de transition (rupture de pente), l'abscisse donne le temps de séjour réel du gaz (expansion chimique incluse) dans la partie isotherme, ce qui correspond approximativement au temps de séjour qui est calculé sans prendre en compte l'expansion chimique (valeurs données dans le Tableau 4 pour chaque condition expérimentale). En fait, les temps de séjour obtenus selon les deux méthodes de calcul (modèle cinétique Dsmoke et « space time ») sont similaires en raison de la forte dilution à l'argon. De plus, les fractions molaires en  $H_2$  et  $CH_4$ , expérimentales ou prédites, sont très comparables, ce qui permet de valider le modèle cinétique Dsmoke pour une application au procédé solaire de craquage du méthane. Le modèle permet de prévoir la conversion chimique en fonction du temps de séjour pour des conditions données de température, pression et débits. Ainsi il peut être utilisé comme outil de dimensionnement pour des mises à l'échelle industrielle. Par exemple, le temps de séjour requis pour obtenir une conversion acceptable du méthane est un paramètre clé qui doit déterminer les dimensions de la zone réactionnelle.

#### 2.4.3.3. Tests à plus hautes températures

Des simulations ont aussi été effectuées sur certains essais à plus hautes températures. Pour des températures supérieures à 1873K, il n'est pas possible de négliger la conversion dans la zone de préchauffage : à 1873K, la conversion à l'entrée de la zone isotherme est déjà de 3.37% pour un débit de méthane de 2 NL/min et d'argon de 8 NL/min. Il n'est plus possible alors de considérer uniquement une réaction isotherme dans la zone isotherme comme c'était le cas pour les températures plus faibles. Par conséquent, l'origine des temps de séjour ne peut plus être prise à l'entrée de la zone isotherme dans le modèle, mais elle est prise à l'entrée de la zone de préchauffage. Les résultats des simulations ont moins d'intérêt puisque les conversions expérimentales et prédites sont quasi totales. Le rendement expérimental en hydrogène est toujours plus élevé que celui prévu par les simulations. La conclusion est toujours la même, à savoir que Dsmoke a tendance à sur-estimer la formation d'acétylène, qui au niveau expérimental est mieux dissocié par effets catalytiques des noirs de carbone. Ceci est bien illustré par la Figure 52 sur laquelle sont reportés les résultats (en terme de fractions molaires en  $CH_4$ ,  $H_2$  et  $C_2H_2$ ) d'une simulation (lignes continues) et expérimentaux (symboles). Pour la simulation, les débits de méthane et d'argon sont de 0,8 NL/min et 7,2 NL/min respectivement pour une température de 1823 K. Afin d'obtenir différents temps de séjour, les points expérimentaux correspondent à différents mélanges (débit d'argon de 28.8 NL/min à 7.2 NL/min, débit de méthane de 3.2 NL/min à 0.8 NL/min) à 10% molaire en méthane, le dernier point correspondant aux conditions de la simulation. Le temps de séjour qui a été associé aux points expérimentaux correspond au « space time » (Eq. (13)) auquel a été ajouté le temps de séjour dans la partie préchauffage (valeur obtenue sur Dsmoke) afin d'avoir la même origine, à savoir, pour ces hautes températures, l'entrée dans la zone de préchauffage. On voit clairement que pour les plus grands temps de séjour, le modèle favorise la formation d'acétylène alors que les données expérimentales montrent plutôt une dissociation de l'acétylène au profit de l'hydrogène. Le dernier point expérimental sort de la zone isotherme en raison de l'approximation qui est faite sur le calcul du temps de séjour qui ne prend pas en compte l'expansion chimique.

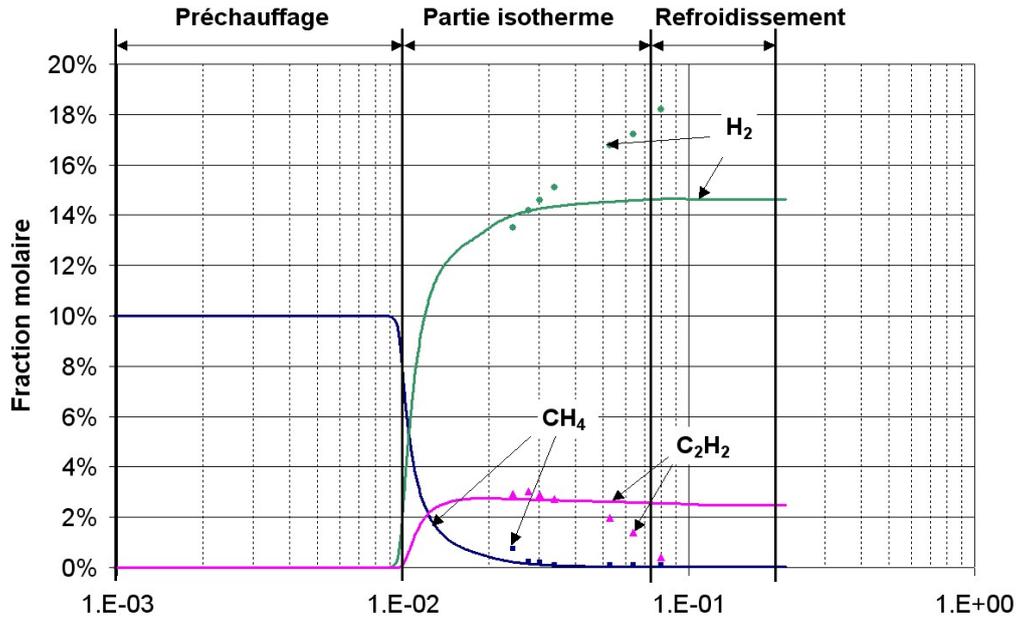


Figure 52 : Fractions molaires en CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> expérimentales et simulées en fonction du temps de séjour à 1823 K (mélanges à 10% de méthane)

### Conclusion du chapitre 2 :

Le réacteur de 20 kW a permis d'étudier en détail la chimie de la réaction de dissociation du méthane. De nombreux points expérimentaux (total de 76) ont été réalisés pour des températures comprises entre 1670K et 2070K, des débits de méthane allant de 0,8 à 12 NL/min et une fraction molaire en méthane à l'entrée comprise entre 10% et 100%. Il est possible d'atteindre une conversion totale du méthane et des rendements satisfaisants en hydrogène (supérieur à 75%). Toutefois la présence substantielle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> réduit le rendement en carbone lorsque les temps de séjour sont faibles. En effet, augmenter la température favorise la conversion du méthane mais la décomposition de l'acétylène est davantage favorisée par l'augmentation du temps de séjour. L'expérimentation de plusieurs points expérimentaux lors d'une même expérience au grand four solaire n'a pas permis de corréler les propriétés des noirs de carbone aux conditions d'opération. De plus, les quantités récupérées étaient faibles (de l'ordre du gramme). Néanmoins, des particules nanométriques et structurées ont pu être observées au MET. Le réacteur a également été simulé en 3 dimensions pour mettre en évidence notamment son comportement thermique et travailler sur le dimensionnement. Les principales pertes ont été identifiées au niveau de la fenêtre et de la face avant refroidie. Des gradients de température entre les produits et la paroi des tubes ont mis en évidence la présence de forces thermophorétiques responsables du dépôt de carbone en sortie du réacteur. Les nombreuses données expérimentales ont rendu possible une analyse approfondie des mécanismes réactionnels avec le logiciel Dsmoke. Une étude cinétique générale a confirmé notamment la présence importante d'acétylène lors du processus de dissociation du méthane. Ensuite, le code a montré un accord convenable avec les essais expérimentaux. Ceci nous a permis de valider son utilisation dans le cadre de la dissociation du méthane même si seules des réactions homogènes sont considérées. Tous ces résultats ont été publiés dans les références suivantes : [95], [98], [124], [125], [126], [127]. Afin d'obtenir des résultats plus pertinents sur les propriétés des noirs de carbone, un réacteur de 50 kW a été proposé avec un design légèrement différent. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.