



**HAL**  
open science

# Production d'hydrogène et de noirs de carbone par décomposition thermique de gaz naturel dans des réacteurs solaires

Sylvain Rodat

► **To cite this version:**

Sylvain Rodat. Production d'hydrogène et de noirs de carbone par décomposition thermique de gaz naturel dans des réacteurs solaires. Génie des procédés. UPVD, 2010. Français. NNT: . tel-02567029

**HAL Id: tel-02567029**

**<https://hal.science/tel-02567029>**

Submitted on 15 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE**

présentée à

**l'Université de Perpignan**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Perpignan**

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur

Spécialités : Génie des Procédés, Génie Chimique

par

**Sylvain Rodat**

(Ingénieur INSA Toulouse)

Soutenue le 27 octobre 2010

Contact : [sylvain.rodats@gmail.com](mailto:sylvain.rodats@gmail.com)

**Production d'hydrogène et de noirs de carbone par  
décomposition thermique de gaz naturel dans des  
réacteurs solaires**

**Directeur de thèse : Gilles Flamant**

<b>Jean-Claude Charpentier</b>	<i>Président du jury, Directeur de Recherche Emérite, ENSIC, Nancy</i>
<b>Laurent Fulcheri</b>	<i>Rapporteur, Maître de recherche, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis</i>
<b>Mehrdji Hemati</b>	<i>Rapporteur, Professeur, ENSIACET, Toulouse</i>
<b>Stéphane Abanades</b>	<i>Examineur, Chargé de Recherche, PROMES, Odeillo</i>
<b>Julien Coulié</b>	<i>Examineur, Ingénieur, N-GHY, Albi</i>
<b>Gilles Flamant</b>	<i>Examineur, Directeur de Recherche, PROMES, Odeillo</i>
<b>Eusebiu Grivei</b>	<i>Examineur, Business Development Manager, Materia Nova, Mons (Belgique)</i>



## REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je tiens à remercier Gilles Flamant, mon directeur de thèse, de m'avoir fait confiance pour prendre en route le projet SOLHYCARB. Malgré sa responsabilité de directeur du laboratoire, il a toujours pris du temps pour m'éclairer, me conseiller et me relire. Des remerciements tout aussi chaleureux vont à Stéphane Abanades, mon encadrant de tous les jours, toujours disponible et qui m'a beaucoup aidé pour mener à bien les campagnes expérimentales. Ce fut vraiment un grand plaisir de travailler avec lui.

Olivier Prévost a également largement contribué aux dessins techniques, à la fabrication et au montage des expériences. Toujours prêt pour trouver des solutions de dernières minutes pour remédier au pain quotidien de fuites d'eau et autres imprévus lors des campagnes expérimentales au grand four solaire. De même, Marc Garrabos, technicien sur la machine numérique et Jean-Yves Peroy, technicien sur le réacteur plasma, m'ont permis d'accomplir les différentes phases expérimentales. Un grand merci à tous les trois.

Aussi, je remercie vivement Jean-Louis Sans, ingénieur de recherche et pilote du grand four solaire, pour ses conseils précieux, sa régulation précise sur l'ouverture des portes du grand four pour contrôler la température des mes expériences et le temps parfois perdu à regarder le ciel en se disant « on chauffe ou on chauffe pas ? ».

Il ne faut pas oublier tous les acteurs du projet qui ont collaboré et permis des échanges très constructifs : Julien Coulié pour notre collaboration sur le logiciel Dsmoke, Eusebiu Grivei pour les analyses sur les noirs de carbone, Giorgos Patrianakos pour la spectroscopie Raman et les images en microscopie en transmission... Sans tous les citer, je les remercie tous. Je suis également reconnaissant à tous les membres de mon jury, et en particulier les rapporteurs, Laurent Fulcheri et Mehrdji Hemati pour leur travail et leurs remarques pertinentes qui ont contribué à l'amélioration et à la reconnaissance de mon travail.

J'inclus dans ces remerciements tout le personnel du laboratoire PROMES : Aude Maes pour la comptabilité, Annie Autones pour le secrétariat, Didier Rives et Renée Lestrade pour les bons repas, Georges Pichelin et Laurant Lestrade responsables du service informatique... Merci aussi Pierre Neveu et Alain Ferrière, passionnés de thermodynamique et de centrales solaires respectivement, de m'avoir donné l'opportunité d'enseigner ; merci pour cette expériences et vos encouragements qui me seront d'une précieuse utilité pour l'avenir. J'ai eu également un grand plaisir à partager ces trois années avec les autres doctorants et notamment Marc Chambon du même « cru » que moi ainsi que Xavier Daguenet, infatigable conseiller et compagnon de randonnées.

Il y a encore tant de personnes à remercier ... si vous avez de près ou de loin contribué à me guider, m'aider, m'accompagner dans cette aventure et que vous n'êtes pas inscrits dans cette page, soyez certains que vous êtes présents dans mon cœur (Papa, Maman, Dorothée, Damien, Laurent, Dulce, ...).

Un grand merci à vous tous et au soleil cerdan qui me manquez tant et que j'espère retrouver un jour pas trop lointain.



# SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i> .....	1
<b>1. La production d'hydrogène et de noirs de carbone</b> .....	<b>2</b>
<b>1.1. La production d'hydrogène</b> .....	<b>2</b>
1.1.1. Matière première et énergie non renouvelables .....	2
1.1.2. Matière première non renouvelable et énergie renouvelable .....	3
1.1.3. Matière première renouvelable et énergie non renouvelable .....	5
1.1.4. Matière première et énergie renouvelables .....	5
1.1.5. L'hydrogène dans le monde .....	6
<b>1.2. La production de noir de carbone</b> .....	<b>7</b>
1.2.1. Les noirs de carbone.....	7
1.2.2. Les procédés de production de noir de carbone .....	9
1.2.3. Mécanismes de formation des noirs de carbone.....	10
1.2.4. Noirs de carbone et santé .....	12
<b>1.3. La décomposition du gaz naturel par énergie solaire</b> .....	<b>12</b>
1.3.1. Thermodynamique et cinétique de la réaction .....	12
1.3.2. Etat de l'art .....	16
1.3.3. Le projet SOLHYCARB .....	20
<b>2. Production d'hydrogène à l'échelle 20 kW</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1. Description du réacteur de 20 kW</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2. Equipements et procédure expérimentale</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3. Résultats expérimentaux à l'échelle 20 kW</b> .....	<b>27</b>
2.3.1. Mesures et distribution de la température .....	29
2.3.2. Régime établi, stabilité et reproductibilité .....	31
2.3.3. Influence de la température sur la réaction de craquage .....	33
2.3.4. Influence du temps de séjour sur la réaction de craquage.....	34
2.3.5. Influence de la fraction molaire en méthane sur la réaction de craquage .....	36
2.3.6. Comparaison entre craquage du méthane et craquage de gaz naturel.....	39
2.3.7. Bilan matière .....	40
2.3.8. Bilan d'énergie .....	42
2.3.9. Noirs de carbone.....	45
<b>2.4. Modélisation du réacteur de 20 kW</b> .....	<b>47</b>
2.4.1. Modèle 3D global sous Fluent® 6.2.16 .....	47
2.4.2. Analyse cinétique avec le code Dsmoke .....	55
2.4.3. Simulation cinétique dans le cas d'un réacteur solaire tubulaire .....	61
<b>3. Production d'hydrogène et de noir de carbone à l'échelle 50 kW</b> .....	<b>70</b>
<b>3.1. Tests de craquage en tube simple dans un réacteur plasma jouant le rôle de source de chaleur externe</b> .....	<b>70</b>
3.1.1. Description du réacteur plasma .....	70
3.1.2. Résultats principaux .....	72
3.1.3. Noirs de carbone.....	76

<b>3.2.</b>	<b>Description du réacteur de 50 kW .....</b>	<b>76</b>
<b>3.3.</b>	<b>Résultats expérimentaux à l'échelle 50 kW .....</b>	<b>80</b>
3.3.1.	Conditions expérimentales .....	80
3.3.2.	Mesures en ligne.....	80
3.3.3.	Conversion du méthane, rendements en hydrogène et en carbone .....	82
3.3.4.	Cinétique .....	84
3.3.5.	Efficacité énergétique.....	84
3.3.6.	Noirs de carbone.....	86
<b>3.4.</b>	<b>Modélisation du réacteur de 50 kW.....</b>	<b>86</b>
3.4.1.	Modèle 3D global sous Fluent® 6.2.16 .....	86
3.4.2.	Modèle 2D axisymétrique et optimisation du réacteur .....	88
<b>4.</b>	<b>Etude procédé et valorisation des produits.....</b>	<b>93</b>
<b>4.1.</b>	<b>La purification de l'hydrogène.....</b>	<b>93</b>
4.1.1.	Procédé par lavage et méthanation.....	94
4.1.2.	Procédé membranaire .....	95
4.1.3.	Procédé cryogénique .....	97
4.1.4.	Procédé par adsorption .....	99
4.1.5.	Choix du procédé de purification .....	100
<b>4.2.</b>	<b>Propriétés des noirs de carbone .....</b>	<b>105</b>
4.2.1.	Imagerie par microscopie électronique .....	106
4.2.2.	Degré de graphitisation .....	107
4.2.3.	Surface spécifique .....	109
4.2.4.	Structure du noir de carbone .....	112
<b>4.3.</b>	<b>Procédé global.....</b>	<b>115</b>
4.3.1.	Plan de circulation des fluides (Flowsheet).....	115
4.3.2.	Analyse économique .....	130
4.3.3.	Eléments d'analyse de cycle de vie.....	134
	<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>138</b>
	<b>REFERENCES .....</b>	<b>140</b>
	<b>ANNEXES.....</b>	<b>151</b>

## Introduction générale

Le dihydrogène (dénommé hydrogène dans la suite du rapport) et le noir de carbone sont deux produits utilisés industriellement. L'hydrogène sert actuellement essentiellement dans les raffineries pour la désulfuration et pour le traitement des pétroles lourds de plus en plus exploités en raison de l'épuisement des réserves. Il existe déjà clairement un marché de l'hydrogène en forte croissance sans parler de son développement dans les transports qui fait encore débat. En effet, la pile à combustible est en concurrence avec les batteries. Néanmoins, la production et l'utilisation de l'hydrogène semblent inévitables [1] et une transition rapide vers une économie de l'hydrogène est préconisée [2] ; une feuille de route a été proposée en France pour le développement conjoint de l'hydrogène et de la pile à combustible [3]. Les noirs de carbone, quant à eux, servent majoritairement le marché des pneumatiques et autres caoutchoucs. Des noirs de carbone spéciaux servent aussi dans des applications telles que les batteries, les polymères conducteurs, les encres...

Hydrogène et noir de carbone sont donc deux produits particulièrement utilisés. La production conventionnelle d'hydrogène est réalisée par le procédé de reformage tandis que les noirs de carbone sont issus principalement du procédé au four. Hydrogène et noirs de carbone sont donc produits dans des procédés séparés qui libèrent des quantités importantes de CO<sub>2</sub>. Le travail de thèse a pour objectif de proposer une solution à la question suivante : comment produire proprement hydrogène et noir de carbone ? La solution envisagée est la dissociation solaire du gaz naturel qui permet la coproduction d'hydrogène et de noir de carbone lors d'une réaction chimique sans émission de CO<sub>2</sub>. Le gaz naturel est essentiellement constitué de méthane et sera le plus souvent assimilé au méthane dans la suite.

Dans une première partie, l'état de l'art concernant la production d'hydrogène, la production de noirs de carbone et la dissociation solaire du méthane est discuté. Ainsi le cadre du travail de thèse, qui s'intègre dans le projet européen Solhycarb (2006-2010, ContractSES-CT2006-19770), est présenté.

Dans une seconde partie, le premier réacteur de 20 kW fabriqué par le laboratoire est décrit. Le dispositif expérimental ainsi que la procédure opératoire sont détaillés. Ce réacteur a principalement fourni des données sur la chimie de la réaction et l'accent est mis sur l'exploitation de la partie chimique et cinétique. Les résultats de simulations globales en 3D sous Fluent et de simulations cinétiques grâce au logiciel Dsmoke sont donnés.

Dans la troisième partie, les tests du second réacteur, à l'échelle 50 kW sont exposés. Les essais préliminaires avec un réacteur plasma servant de source de chaleur externe sont aussi montrés. Ce réacteur solaire a permis de travailler à une échelle pilote pour produire des quantités suffisantes de noir de carbone pour une analyse approfondie de leurs propriétés. Un modèle 2D sous Fluent a permis de proposer des améliorations pour le design du réacteur.

Enfin dans une quatrième et dernière partie, un procédé industriel à l'échelle 10 MW<sub>th</sub> est étudié. L'objectif étant de produire et valoriser à la fois l'hydrogène et les noirs de carbone, les procédés de purification de l'hydrogène sont répertoriés et les propriétés des noirs de carbone sont analysées en détail. Enfin, un plan de circulation des fluides est proposé intégrant un modèle simplifié de réacteur. Il permet de faire une étude économique préliminaire du procédé à partir de la production déterminée. Les résultats sont très encourageants et il semble possible d'exploiter économiquement un tel procédé.

# 1. La production d'hydrogène et de noirs de carbone

Actuellement la production d'hydrogène et de noir de carbone est le plus souvent séparée, c'est à dire qu'il existe une production d'hydrogène et une production de noir de carbone dans des procédés indépendants l'un de l'autre.

## 1.1. La production d'hydrogène

L'hydrogène n'est qu'un vecteur énergétique, il n'est présent dans l'atmosphère que sous forme de traces. Son utilisation passe donc nécessairement par sa production. Ses capacités de transport et de stockage en font un excellent candidat pour le stockage d'énergies primaires diverses (solaire, éolienne...). Il permet ensuite de restituer cette énergie suivant les besoins du consommateur, en s'affranchissant de la contrainte de disponibilité dans le temps (c'est le cas par exemple de l'énergie solaire) ou de disponibilité dans l'espace (c'est le cas des énergies fossiles). Il existe une multitude de voies de production d'hydrogène. Pour ce faire il faut toujours une source d'énergie et une source de matière première permettant de libérer de l'hydrogène. Bien entendu il existe de nombreuses combinaisons possibles. On peut utiliser une matière première non renouvelable et une énergie non renouvelable, une matière première non renouvelable et une énergie renouvelable, une matière première renouvelable et une énergie non renouvelable, une matière première et une énergie renouvelables. Une sélection des principaux procédés est présentée. Une revue bibliographique peut notamment être trouvée dans [4].

### 1.1.1. Matière première et énergie non renouvelables

Actuellement, la majorité des procédés de production d'hydrogène fonctionnent sur un schéma entièrement non renouvelable.

Il s'agit de la gazéification du charbon, du reformage du méthane, de l'oxydation partielle des hydrocarbures et du reformage autotherme.

- La gazéification du charbon :

La gazéification du charbon est un procédé relativement ancien qui effectue une combustion partielle du carbone avec un mélange oxygène-eau dont le ratio détermine la température de fonctionnement. Le procédé met en œuvre les deux réactions suivantes :



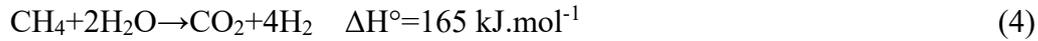
Comme l'indique l'enthalpie de la réaction (1), cette réaction est endothermique. L'énergie nécessaire est fournie par la réaction (2) qui est exothermique.

Le mélange  $\text{CO} + \text{H}_2$  obtenu est appelé gaz de synthèse composé de 70% de  $\text{CO}$  et 30% de  $\text{H}_2$ . La réaction de Water Gas Shift (3) peut être ajoutée pour convertir  $\text{CO}$  en  $\text{CO}_2$  et augmenter la quantité d'hydrogène produite :



- Le reformage du méthane :

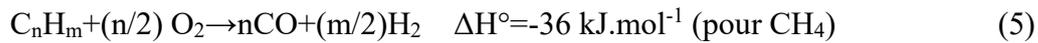
Le reformage du méthane est le procédé de production d'hydrogène le plus utilisé. Il consiste à faire réagir un mélange de méthane et de vapeur d'eau à 850°C sous une pression de 20 bars sur un catalyseur de type nickel (Eq.(4)).



La réaction est endothermique, l'énergie nécessaire est fournie par la combustion externe d'une partie du méthane.

- L'oxydation partielle :

L'oxydation partielle des hydrocarbures permet de produire du gaz de synthèse selon la réaction à 1300°C, 20 bars (5) :



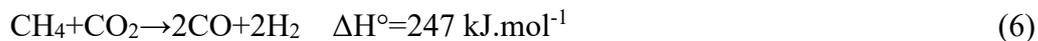
La réaction de Water Gas Shift (3) permet ensuite de convertir le CO en CO<sub>2</sub>.

- Le reformage autotherme :

Ce procédé est très prometteur, il permet de combiner la réaction endothermique du vaporeformage avec la réaction exothermique de l'oxydation partielle. L'apport de chaleur n'est pas nécessaire.

- Le reformage « à sec »

Le reformage « à sec » est une autre méthode de production d'hydrogène basée sur la réaction globale :



Cette réaction n'est pas utilisée pour la production actuelle d'hydrogène mais elle suscite un certain regain d'intérêt, notamment en raison de la revalorisation (consommation) possible du CO<sub>2</sub>.

Les idées évoluent aussi vers des solutions plus durables pour dans un premier temps stopper les émissions de CO<sub>2</sub> non renouvelable. La pyrolyse directe de gaz naturel par la chaleur générée au sein des réacteurs nucléaires (génération IV) a notamment été étudiée. La réaction est menée par bullage de gaz naturel dans des matrices constituées de métaux fondus et/ou de matériaux granulaires entre 600 et 900°C [5]. Des solutions plus durables sont également proposées, notamment par l'utilisation d'une source d'énergie renouvelable.

### 1.1.2. Matière première non renouvelable et énergie renouvelable

- Le craquage des hydrocarbures

On peut ainsi apporter l'énergie de la réaction par l'utilisation d'une source d'énergie renouvelable. Le craquage du méthane (ou plus généralement des hydrocarbures) par énergie solaire entre dans cette catégorie. L'idée est de décomposer la molécule de méthane en hydrogène et noir de carbone (Eq.(7)) qui sont deux produits valorisables. La température visée est de l'ordre de 1600°C.



La réaction est endothermique, l'objectif est d'utiliser l'énergie solaire concentrée, une énergie renouvelable. D'autre part, on remarque qu'il n'y a pas de CO<sub>2</sub> formé dans le procédé.

Le carbone est obtenu sous forme solide. Ce procédé est toutefois dépendant de la ressource fossile en méthane. L'exploitation des hydrates de méthane, représentant au moins deux fois les réserves mondiales en autres énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon), est une solution à la déplétion des ressources gazeuses [6]. Cependant, elle permettrait de prolonger notre dépendance vis-à-vis des ressources non renouvelables et il est légitime de se demander s'il est judicieux de continuer ainsi.

Des travaux ont déjà été menés sur la réaction de craquage mais grâce à un réacteur plasma. L'énergie électrique est alors utilisée, elle peut être d'origine renouvelable ou non. Un brevet a été déposé par Kvaerner pour la production d'hydrogène et de noir de carbone par un procédé plasma thermique [7]. PROMES a également développé un procédé plasma en partenariat avec l'école des Mines à Sofia Antipolis et Timcal dans le cadre du projet européen CleanCarbHy [8]. D'autres informations sur les travaux suivants peuvent être trouvées dans les références [9] et [10] par exemple. La société Atlantic Hydrogen se lance actuellement sur le marché de la décarbonisation du gaz naturel pour la production de gaz naturel enrichi en hydrogène (hythane) et a déposé un brevet avec un procédé à plasma froid [11].

- Le réformage solaire

Le reformage solaire a aussi fait l'objet de nombreux travaux. C'est un procédé concurrent au craquage du méthane qui permet d'augmenter de 28% le pouvoir calorifique supérieur du méthane par énergie solaire. Toutefois, l'énergie n'est pas décarbonisée (production de CO ou CO<sub>2</sub>) et le procédé semble moins rentable. Une review des recherches peut être trouvée dans [12]. De nombreux réacteurs ont été développés, soit à chauffage indirect avec fluide caloporteur ou par chauffage direct des tubes de reformage, soit à chauffage direct sur des mousses céramiques ou métalliques. Le rhodium est le plus souvent utilisé comme catalyseur. Parmi les travaux significatifs, un réacteur solaire à l'échelle pilote (400 kW<sub>th</sub>) a été testé en Israël dans le cadre du projet européen SOLREF [13] et une étude à l'échelle industrielle (50 MW<sub>th</sub>) a été proposée par Segal et Epstein [14]. Aussi, des essais ont été menés pour mettre en œuvre la réaction (6) par énergie solaire au Weizmann Institute of Science (Israël) [15] et aux USA [16]. Compte tenu de la forte endothermicité de la réaction et de son caractère réversible, elle est une solution envisagée sérieusement pour le stockage chimique de l'énergie solaire [17]. D'autres concepts ont été étudiés tels que le reformage du méthane par un oxyde métallique qui permet par exemple de produire du gaz de synthèse et du zinc à partir d'oxyde de zinc et de méthane [18] selon la réaction :



L'oxyde de zinc peut ensuite être utilisé pour la dissociation de l'eau ; le captage de l'oxygène par le matériau carboné permet de diminuer les problèmes de recombinaison de l'oxygène avec le métal réduit (voir cycles thermochimiques présentés section 1.1.4). La réaction de carbo-réduction a fait l'objet du projet européen SOLZINC [19] (Solzinc :  $\text{ZnO} + \beta\text{C} \rightarrow \text{Zn} + (2\beta - 1)\text{CO} + (1 - \beta)\text{CO}_2$ ). La carbo-réduction des oxydes tels que ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a aussi été évaluée à travers différents travaux et l'utilisation des ferrites de nickel comme oxydant semble prometteuse [20].

- La dissociation de H<sub>2</sub>S

Enfin, la dissociation solaire de H<sub>2</sub>S selon la réaction (9) à 1800K peut également conduire à la production d'hydrogène tout en valorisant le déchet industriel H<sub>2</sub>S [21] :

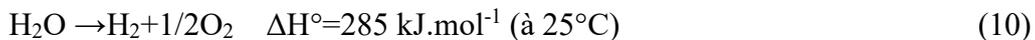


### 1.1.3. Matière première renouvelable et énergie non renouvelable

Afin de s'affranchir de la dépendance vis à vis des énergies fossiles, la matière première qui peut être utilisée pour la production d'hydrogène est l'eau, qui sera restituée lors de l'utilisation de l'hydrogène. Pour dissocier la molécule d'eau, les deux solutions envisageables sont l'électrolyse et les cycles thermochimiques. La thermolyse directe nécessite des températures extrêmement élevées de l'ordre de 5000°C à l'équilibre thermodynamique [22], ce qui rend le procédé difficile à mettre en œuvre. La séparation de l'hydrogène et de l'oxygène est aussi un défi [23].

L'énergie non renouvelable envisagée pour ce type de procédé est notamment la chaleur issue des réacteurs nucléaires dits de 4<sup>ème</sup> génération tant pour l'électrolyse haute température [24] que pour la mise en œuvre de cycles thermochimiques tels que le cycle iode-soufre [25].

L'électrolyse est basée sur la réaction de décomposition de l'eau



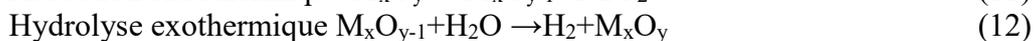
Une augmentation de la température favorise la réaction de décomposition d'où l'idée de l'électrolyse haute température [26] qui pourrait permettre d'atteindre des rendements d'électrolyse de 48% à 1000°C contre 27 % pour les méthodes conventionnelles.

Les cycles thermochimiques permettent de réaliser la décomposition de l'eau en plusieurs étapes grâce, par exemple, au cycle iode soufre mentionné précédemment.

Ces procédés peuvent être mis en œuvre grâce à l'énergie nucléaire pour des températures de réaction de l'ordre de 900°C mais cette énergie n'est pas renouvelable ; des solutions entièrement renouvelables sont à l'étude.

### 1.1.4. Matière première et énergie renouvelables

Les cycles thermochimiques utilisant l'énergie solaire concentrée comme source de chaleur permettent de mettre en œuvre des cycles à plus haute température (jusqu'à 2000°C) tels que les cycles à base d'oxydes métalliques  $\text{M}_x\text{O}_y$ . Il s'agit de la mise en œuvre d'une succession de réactions chimiques endothermiques et exothermiques dont la somme est équivalente à la réaction de dissociation de l'eau (10) :



Il existe une grande variété de cycles qui peuvent être classés dans deux catégories : les cycles oxydes non volatils (ex : ferrites) et les cycles oxydes volatils (ex : ZnO/Zn). Une analyse détaillée de ces cycles a été menée par P. Charvin [27].

Aussi, l'électrolyse alimentée par de l'électricité renouvelable fait partie de cette catégorie.

Les procédés photobiologiques, de photoélectrolyse ou encore la pyrolyse et la gazéification solaire de la biomasse sont également à l'étude ([28], [29], [30]) pour parvenir à une production d'hydrogène entièrement respectueuse de l'environnement.

### 1.1.5. L'hydrogène dans le monde

La consommation d'hydrogène dans le monde en 2006 était de 630 milliards de Nm<sup>3</sup>. La plus grande partie est utilisée en raffinerie (50%) ou pour la production d'ammoniac (34%). L'hydrogène est le plus souvent issu du gaz naturel (48%) ou d'hydrocarbures liquides (30%) [31]. Le marché actuel est en forte croissance dans les raffineries (8-10% par an) sous l'effet conjugué du renforcement des contraintes environnementales qui pèsent sur les carburants et du recours à des pétroles de plus en plus lourds [32]. Plus tard, le marché devrait être davantage porté par la transition vers une économie de l'hydrogène (hydrogène énergie). L'utilisation du gaz naturel pourrait jouer un rôle très important dans la pénétration de l'hydrogène sur le marché [33]. Ceci est rendu possible grâce au réseau de distribution déjà existant, aux ressources plus abondantes que celles du pétrole et à la possibilité d'utiliser du biogaz ou encore les hydrates de méthane (qui pourraient être exploités d'ici 10 ou 15 ans et qui multiplient par 40 000 la ressource estimée en gaz naturel (environ 50 ans)) [34]. Cette transition via le gaz naturel laisserait le temps aux technologies de production d'hydrogène à partir de l'eau de mûrir. Finalement l'hydrogène apparaît comme l'ultime étape dans le processus de décarbonisation de l'énergie depuis le charbon en passant par les combustibles liquides (Figure 1, [35]). Associé au CO, l'hydrogène forme du gaz de synthèse qui peut être transformé en hydrocarbure (procédé Fischer-Tropsch) ; associé au CO<sub>2</sub>, il permet la production de méthanol (procédé Carnol) [36]. Ainsi, l'hydrogène peut être transformé en carburant liquide, aisément utilisable, en attendant le développement des technologies piles à combustible. L'ajout d'hydrogène dans l'air d'admission des moteurs à combustion pourrait aussi permettre de réduire les émissions de NOx et d'augmenter le rendement [37]. Actuellement, 19% des émissions de CO<sub>2</sub> sont attribuées au transport [38].

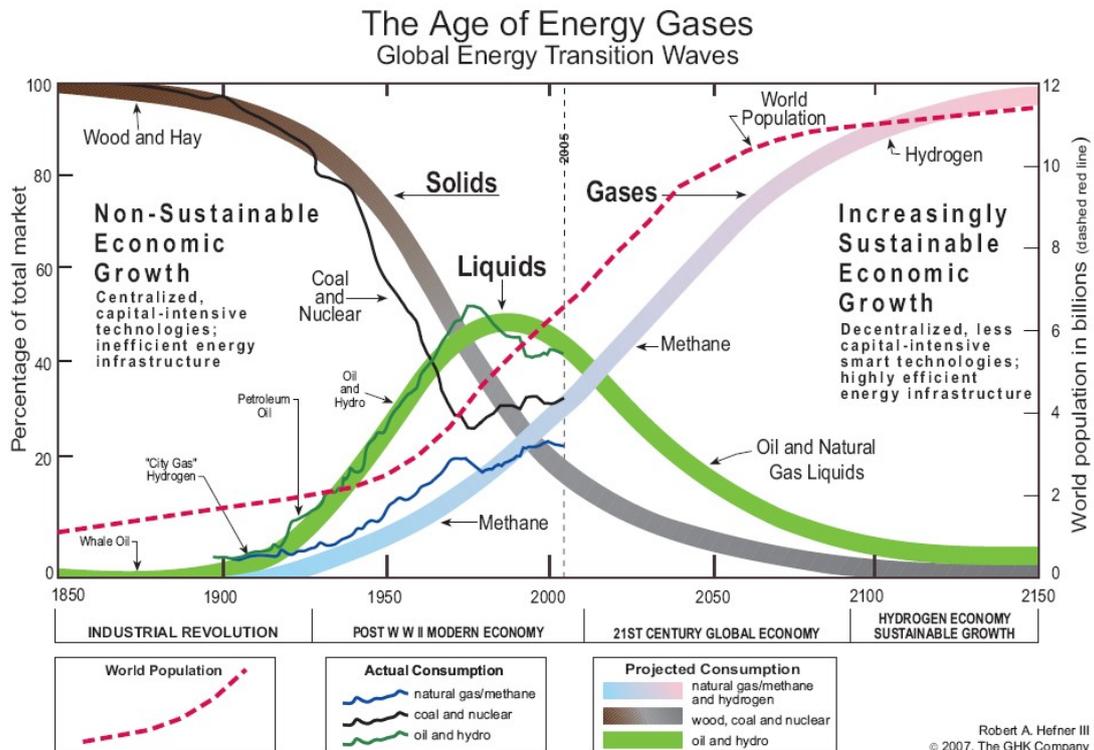
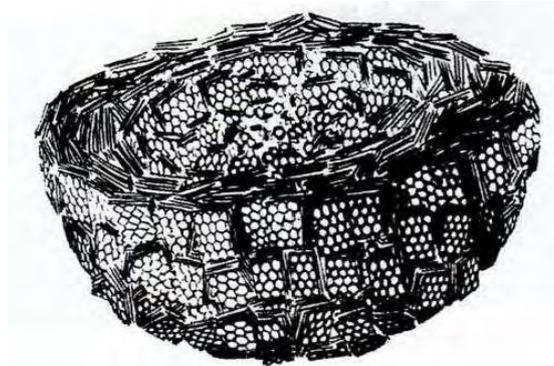


Figure 1 : Evolution du système énergétique

## 1.2. La production de noir de carbone

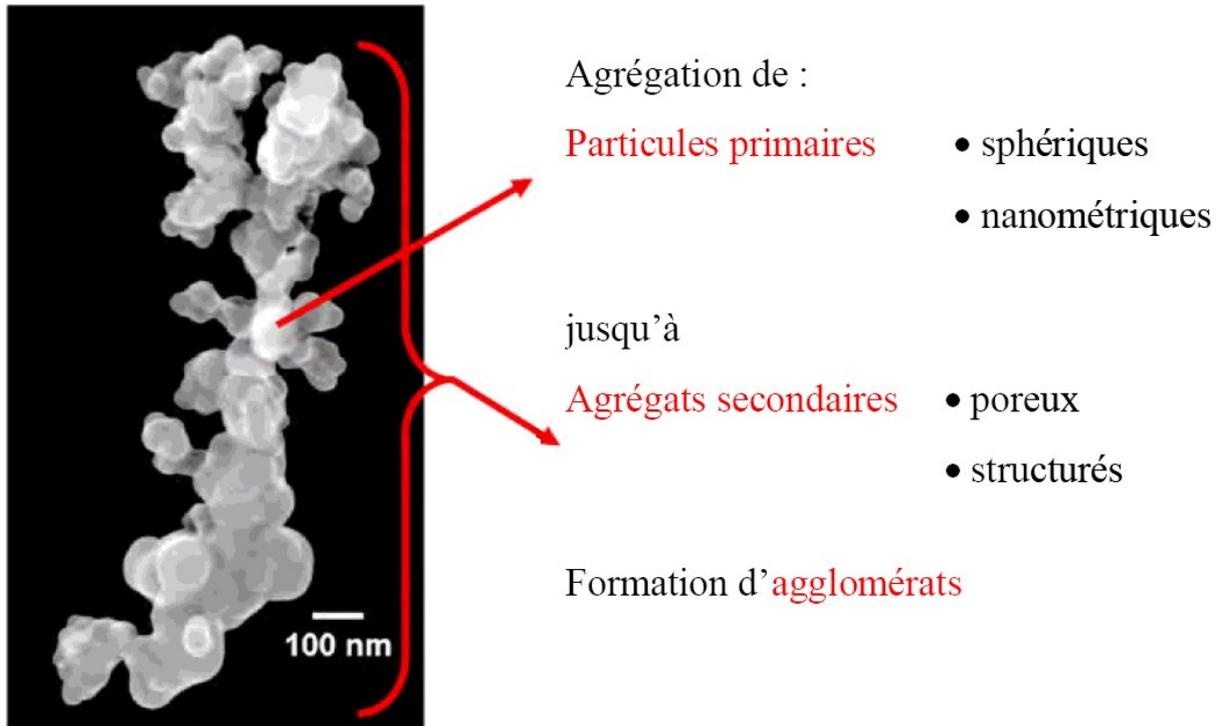
### 1.2.1. Les noirs de carbone

L'appellation générique « noir de carbone » désigne un large éventail de produits carbonés issus de différents procédés tels que le procédé Furnace (au four), le procédé Channel (de contact), le procédé Lampblack (noir de fumée), le procédé noir d'acétylène, le procédé Thermal ou encore le procédé plasma [39]. Quel que soit le procédé de fabrication, les noirs de carbone appartiennent à la classe des carbones aromatiques turbostratiques, caractérisés par des températures de formation comprises entre 700 et 2500 °C. Leur structure n'est pas à proprement parler cristalline (structure tridimensionnelle ou 3D) mais les couches aromatiques qui les composent sont des graphènes (structure 2D) empilés parallèlement avec un désordre par rotation qui est à l'origine du terme turbostratique (Figure 2).



**Figure 2 : Modèle représentant la structure en coupe d'une particule de noir de carbone [40]**

Le noir de carbone est du carbone finement divisé. On distingue plusieurs niveaux de structures (Figure 3). Le premier niveau est constitué de particules élémentaires qui se présentent généralement sous des formes presque sphériques. Leurs diamètres varient entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Ces particules sont regroupées en structures secondaires ou agrégats, eux-mêmes regroupés en agglomérats. Alors que les deux premiers niveaux de structures (particules et agrégats) mettent en jeu des liaisons fortes de type covalente, l'organisation en agglomérats résulte de liaisons de type Van Der Waals. Les noirs de carbone sont constitués de 90-99% de carbone élémentaire, ils contiennent aussi d'autres éléments comme le soufre, l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote. La quantité de ces éléments dépend des procédés de fabrication et de la nature de la matière première.



**Figure 3 : Microstructure du noir de carbone [41]**

Le noir de carbone est utilisé depuis l'antiquité pour les encres et les peintures. En 2006, la production mondiale de noir de carbone approche les 10 millions de tonnes, dont 70% pour l'industrie du pneu, 23% pour d'autres caoutchoucs et seulement 7% pour les différentes applications restantes comme les noirs spéciaux (polymères, batteries...) ou la pigmentation (encres, produits cosmétiques...) [42]. Dans les pneus, le noir de carbone joue un rôle de renforcement pour une meilleure résistance à la rupture et à l'usure. Les caractéristiques principales des noirs de carbone influant sur les propriétés finales des élastomères sont : la taille et la distribution des particules, la taille et la morphologie des agrégats et leur microstructure. Elles sont liées à la nature de la surface du noir de carbone, son organisation structurale, sa structure poreuse, sa surface spécifique et sa composition chimique. Le noir de carbone est également utilisé comme charge pour les plastiques et les peintures. Il modifie les propriétés mécaniques, électriques et optiques des matériaux dans lesquels il est dispersé, déterminant ainsi leurs applications finales. Mélangé aux plastiques, le noir de carbone assure les propriétés suivantes : protection aux UV, profondeur du noir, opacité et renforcement. Le noir de carbone est un pigment pour le toner xérographique. Il assure un rôle de contrôle d'un niveau convenable de charge électrique sur le toner, ce qui est essentiel pour le bon fonctionnement des copieurs électrographiques et des imprimantes. Enfin, il permet de donner une bonne conductivité aux polymères et est donc utilisé dans la production de composés conducteurs, notamment pour les batteries.

Le marché du noir de carbone est un marché en faible croissance. Si la production d'hydrogène devait se faire principalement par craquage du méthane dans les années à venir, alors de nouveaux débouchés devraient être trouvés, tels que le développement des composites carbone/carbone, la substitution du ciment par des matériaux carbonés ou encore son utilisation comme fertilisant [43].

### 1.2.2. Les procédés de production de noir de carbone

Il existe différents procédés de production de noirs de carbone, une présentation détaillée est notamment proposée dans l'ouvrage de J.B. Donnet [39]. D'un point de vue chimique, les procédés de fabrication des noirs de carbone peuvent être classés en deux catégories :

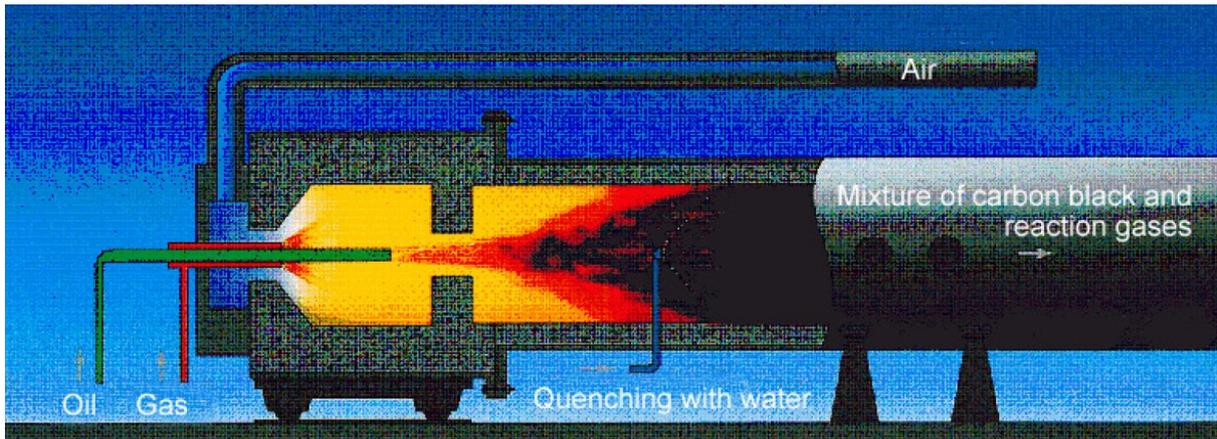
- Procédés basés sur la combustion incomplète d'hydrocarbures,
- Procédés basés sur la décomposition thermique d'hydrocarbures.

Ces deux catégories diffèrent par la présence ou l'absence d'oxygène dans le milieu. Les procédés basés sur la combustion incomplète, appelée décomposition thermo-oxydante, sont les plus courants. Quantitativement, les procédés basés sur la décomposition thermique d'hydrocarbures en absence d'oxygène sont peu développés, et c'est d'ailleurs dans cette catégorie que s'intègrent les travaux sur le craquage du méthane. Un aperçu des principaux procédés est proposé dans le Tableau 1. Il faut savoir que la production mondiale de noir de carbone contribue à 0,1% des émissions mondiales de CO<sub>2</sub>. L'amélioration de ces procédés est évidemment un levier non négligeable pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

**Tableau 1 : Classification des différents procédés de production des noirs de carbone**

Processus chimiques		Procédés	Matières premières
Décomposition thermo-oxydante	Système fermé (régime turbulent)	Furnace	Huiles aromatiques, gaz naturel
		Lampblack	Huiles aromatiques
	Système ouvert (flamme de diffusion)	Channel	Gaz naturel
Décomposition thermique	Procédés discontinus	Thermal Black	Gaz naturel (huiles)
	Procédés continus	Acetylene Black	Acétylène

Le procédé le plus utilisé actuellement est le procédé au four ou Furnace (80% de la production) (Figure 4). Il est fondé sur la combustion incomplète d'hydrocarbures en continu dans un réacteur fermé avec des vitesses de fluide élevées (0,3 à 0,8 Mach). Toutefois, c'est un procédé qui produit de grandes quantités de CO<sub>2</sub> (et d'autres gaz polluants tels que NO<sub>x</sub>, CO...) avec un faible rendement matière (rendement en carbone de l'ordre de 0,35) [44]. Ceci est dû au fait qu'une grande partie du carbone est brûlée pour apporter l'énergie nécessaire à la réaction. D'autre part ce procédé est aussi limité en température, fonction du rapport hydrocarbure/air. En augmentant le débit d'air, on augmente la température mais on détériore le rendement en carbone. Le procédé Acetylene Black permet d'obtenir des températures plus élevées (2500K) grâce à la réaction exothermique de décomposition de l'acétylène. Il produit des noirs spéciaux, notamment destinés à des applications telles que les piles, en raison de leur pouvoir conducteur.



**Figure 4 : Schéma du procédé Furnace (au four)[41]**

D'autres procédés sont en développement, notamment les procédés plasmas thermiques ou plasmas froids (hors équilibre thermodynamique) qui permettent la production de noirs de carbone mais aussi de nanotubes de carbone [45].

### 1.2.3. Mécanismes de formation des noirs de carbone

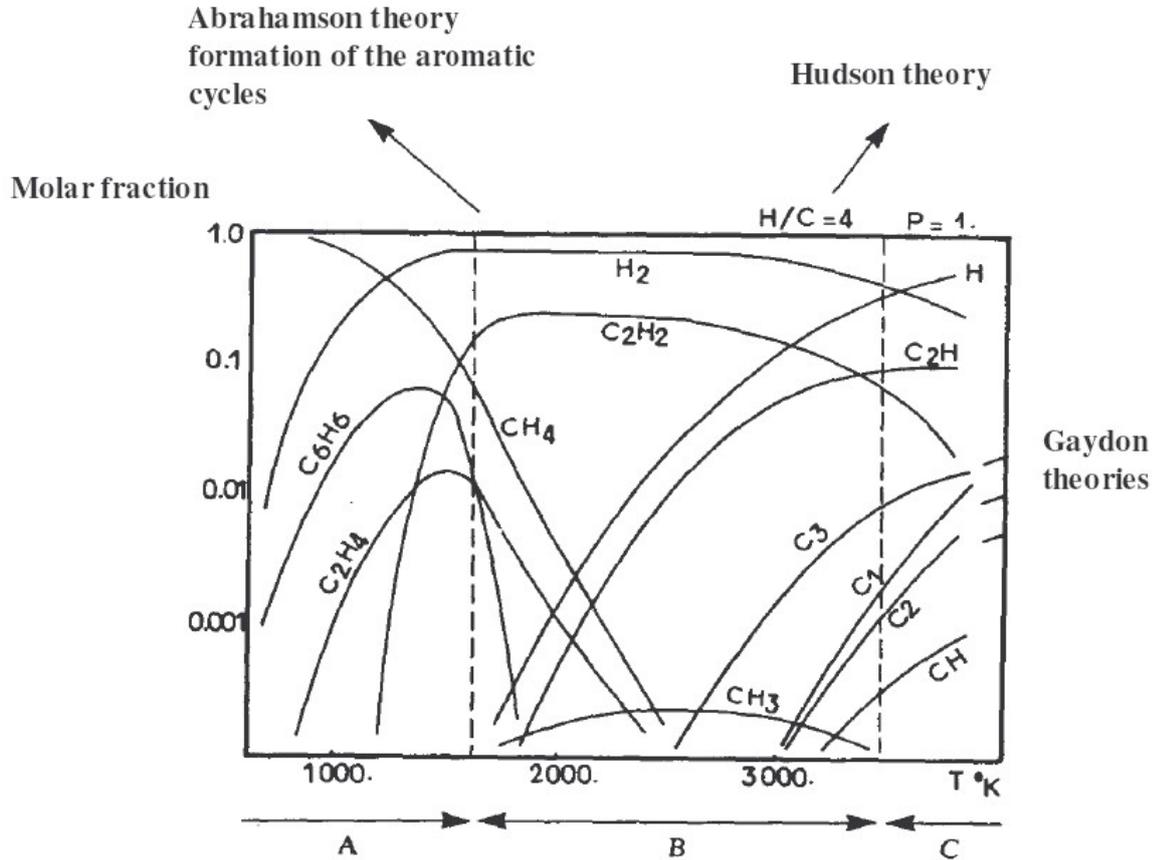
Les mécanismes de formation des noirs de carbone ne sont pas parfaitement élucidés. Cependant, trois grandes étapes ressortent [8]: la nucléation (formation de précurseurs), la formation des particules primaires par collision des précurseurs et l'agrégation (agrégats secondaires).

Parmi ces différentes étapes, la formation de précurseurs est la moins bien comprise et a fait l'objet de multiples théories : la théorie de la condensation des  $C_2$ , la théorie de la polyaromatization, la théorie de l'acétylène, la théorie du polyacétylène, ... Bolouri et al. [46] (Figure 5) ont essayé de lier les différentes théories en corrélant les résultats obtenus par le calcul de l'équilibre thermodynamique et le mécanisme de formation des noirs de carbone. Trois domaines essentiels sont ainsi mis en exergue :

- Domaine des températures comprises entre 700 et 1700K : domaine des mécanismes basés sur les cycles aromatiques,
- Domaine des températures comprises entre 1700 et 3500K : domaine des acétyléniques,
- Domaine des températures supérieures à 3500K : domaine de formation du noir à partir du carbone atomique et polyatomique.

Le domaine de température pour le craquage du méthane se situe autour de 1700K, ce qui suggère que les cycles aromatiques et l'acétylène sont impliqués dans le processus de formation des noirs de carbone. Généralement, on admet que les cycles aromatiques sont les précurseurs pour la formation des suies tandis que l'acétylène jouerait un rôle plus important pour la croissance des particules. C'est d'ailleurs le modèle simplifié proposé par Fincke et al. [47]. Guéret et al. [48] parlent d'un processus de polymérisation et déshydrogénation progressive pour des températures entre 1200 et 1800K. Ceci suggère qu'il n'y a pas de nucléation à proprement parler, mais plutôt un mécanisme continu de croissance des hydrocarbures polyaromatiques qui conduit à leur procurer les propriétés qui caractérisent les suies. C'est en tout cas l'approche proposée dans le logiciel Dsmoke utilisé pour les

simulations cinétiques des réacteurs de craquage présentés dans la suite (section 2.4.2). D'autre part, les noirs de carbone doivent être formés en phase gazeuse ; la croissance des précurseurs sur un support entraîne la formation de carbone pyrolytique, qui a des propriétés différentes de celles des noirs de carbone, notamment une plus grande organisation du cristal et une plus faible porosité.



**Figure 5 : Corrélation entre le diagramme d'équilibre (pour  $H/C = 4$  et  $P = 1$  bar) et les trois principales théories de formation du noir de carbone. A : domaine des mécanismes en présence de cycles aromatiques, B : domaine des acétyléniques, C : domaine de formation du noir à partir de carbone atomique ou polyatomique [46]**

Remarques : Le noir de carbone doit être différencié du charbon actif. Le charbon actif est obtenu par un procédé différent : carbonisation de déchets organiques suivie d'une oxydation ménagée (air, gaz carbonique, vapeur d'eau, acide nitrique), qui permet son activation. On obtient ainsi un composé à très forte surface spécifique (de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui est bien supérieur au noir de carbone de base), ce qui lui procure une très grande surface réactive notamment pour l'adsorption d'impuretés. En revanche, il présente une pureté, une graphitisation et une structure moindres par rapport au noir de carbone.

Le noir de carbone est aussi différent de la suie qui est un sous-produit indésirable de la combustion de carburants multiples (bois, charbon, produits pétroliers) ; elle est obtenue sans contrôle de procédé et sans contrôle de qualité (pureté, taille de particules...).

#### **1.2.4. Noirs de carbone et santé**

L'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité) a établi une fiche toxicologique complète sur les noirs de carbone [49]. La valeur limite d'exposition professionnelle est fixée à  $3,5 \text{ mg/m}^3$ . Les expositions devraient également porter sur les fractions submicroniques mais les méthodes de prélèvements et d'analyses ne sont pas stabilisées pour l'instant. Les noirs de carbone pénètrent dans l'organisme essentiellement par inhalation mais aussi par voie orale et cutanée et sont classés comme « agents peut-être cancérigènes pour l'homme » notamment en raison des hydrocarbures aromatiques pouvant être adsorbés à leur surface. Néanmoins, le fort pouvoir adsorbant des noirs de carbone rend les produits aromatiques peu bio-disponibles. Finalement, les noirs de carbone sont peu toxiques et ils peuvent être stockés sans risques de relargage de produits indésirables. Bien que les risques de manipulation des noirs de carbone semblent limités, ils ne sont pas parfaitement maîtrisés et le principe de précaution prévaut, d'autant plus que, en ce qui concerne nos expériences, un nouveau procédé est mis en place ; il peut potentiellement produire des nouveaux noirs de carbone avec de nouveaux risques associés (notamment particules nanométriques). C'est pour cela que nous nous sommes toujours équipés de masques FFP3 ainsi que de gants en vinyle et combinaisons (Tychem C) pour la manipulation des noirs de carbone produits.

### **1.3. La décomposition du gaz naturel par énergie solaire**

#### **1.3.1. Thermodynamique et cinétique de la réaction**

##### **1.3.1.1. Equilibre thermodynamique du méthane en fonction de la température**

Du point de vue thermodynamique, il y a deux approches possibles pour le diagramme d'équilibre de décomposition du méthane en fonction de la température : soit on se place en milieu hétérogène auquel cas le carbone solide est pris en compte [47] (Figure 6), soit on se place dans un milieu homogène, en supposant qu'il n'y a pas de particules (Figure 7). La dissociation du méthane (Figure 6) commence dès  $500^\circ\text{C}$  et est complète au delà de  $1100^\circ\text{C}$ . Les produits à l'équilibre entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $2500^\circ\text{C}$  sont le carbone et l'hydrogène moléculaire. Cependant, si les produits sont rapidement trempés en sortie à une température où ils sont stables, et ce avant que des suies n'aient pu se former, la composition est figée et l'équilibre de la Figure 6 n'est jamais atteint. C'est pourquoi il est intéressant d'avoir aussi en tête le diagramme d'équilibre excluant le carbone solide (Figure 7). On remarque alors la formation de  $\text{C}_2\text{H}_2$  avec un maximum théorique autour de  $1875^\circ\text{C}$ .

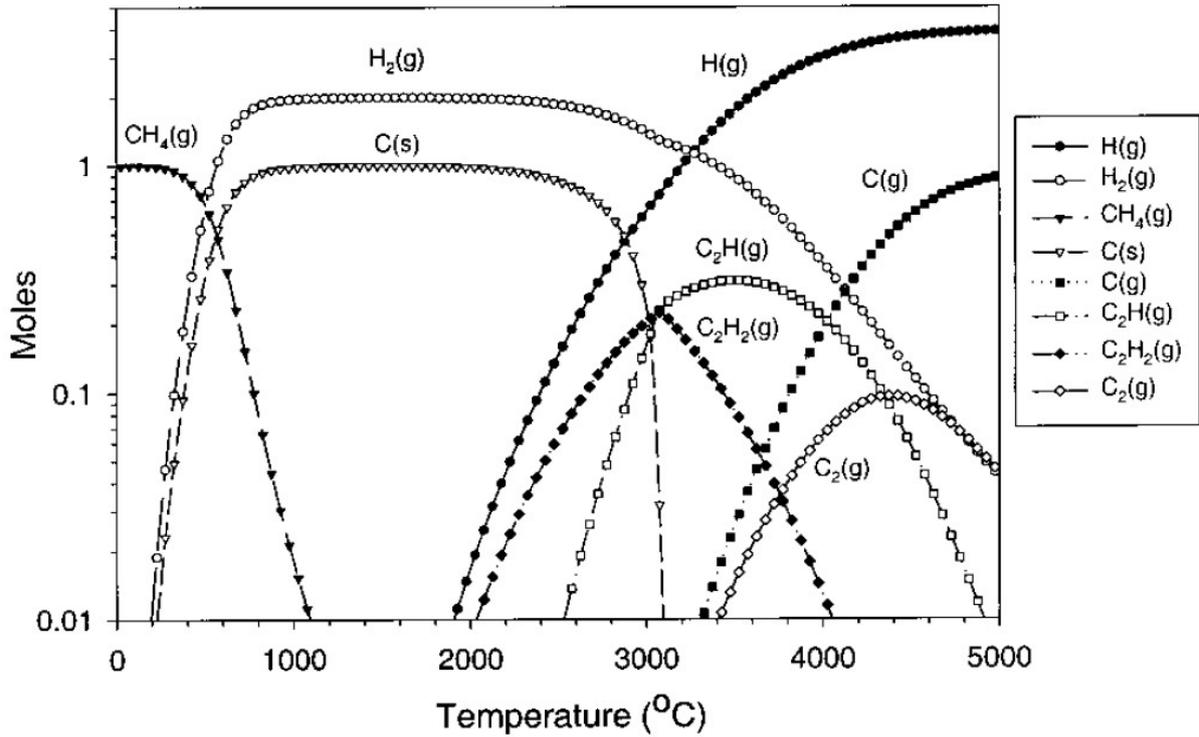


Figure 6 : Diagramme d'équilibre de la dissociation de CH<sub>4</sub> en fonction de la température, le carbone solide est inclus [47]

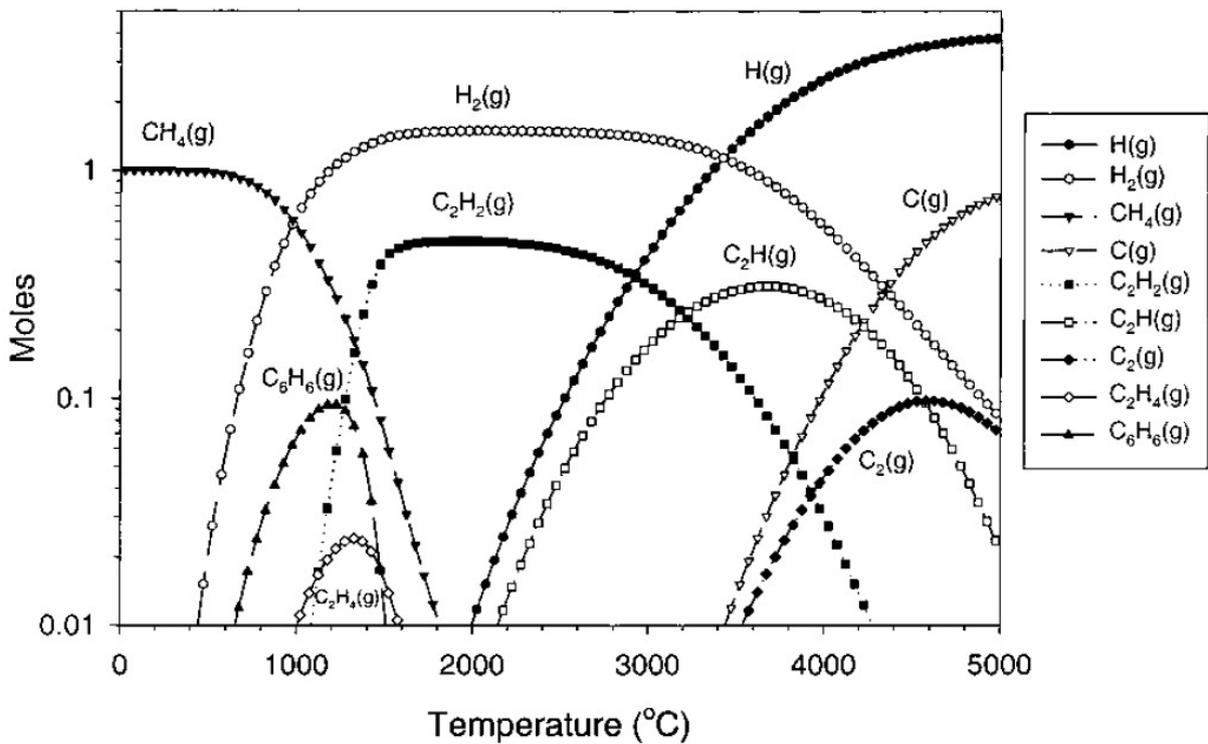
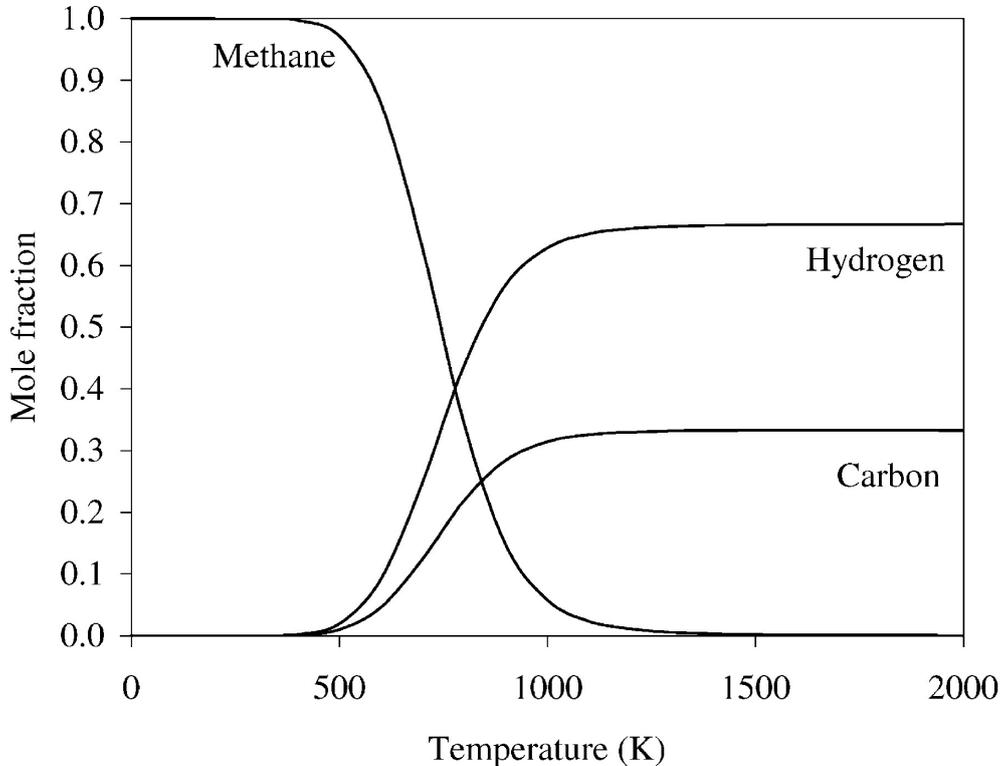


Figure 7 : Diagramme d'équilibre de la dissociation de CH<sub>4</sub> en fonction de la température, le carbone solide n'est pas inclus [47]

Hirsch et al. [50] proposent un diagramme d'équilibre simplifié avec les espèces  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{C}$  en fonction de la température (Figure 8). On constate que la dissociation du méthane est totale à l'équilibre thermodynamique pour des températures supérieures à 1400K, ce qui est parfaitement en accord avec les propos précédents.



**Figure 8 : Diagramme d'équilibre simplifié de la dissociation du  $\text{CH}_4$  en fonction de la température [50]**

Afin d'augmenter les vitesses de gaz, nous avons le plus souvent travaillé sous léger vide (40 kPa absolu) et nous avons utilisé la dilution avec un gaz inerte qui permet également d'augmenter le flux gazeux pour un transport amélioré des particules de noir de carbone. Les diagrammes d'équilibre résultant de ces modifications ont été explorés par Ozalp et al. [51]. Selon le principe de Le Chatelier, la diminution de la pression tout comme l'ajout d'un gaz inerte permet de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation des produits. En revanche, à l'échelle industrielle, une dilution à l'hydrogène (produit de la réaction) est envisagée et modifiera l'équilibre dans le sens opposé, c'est à dire, vers la formation de méthane. De même, pour des questions de sécurité, le procédé devra travailler en légère surpression de sorte qu'il n'y ait pas d'entrée d'air ; augmenter la pression ne sera pas favorable à la réaction de dissociation mais permettra d'améliorer la cinétique. Néanmoins, à pression atmosphérique, quelle que soit la dilution, l'équilibre est assez peu modifié.

### 1.3.1.2. Analyse énergétique de la réaction de craquage solaire

Il est intéressant de s'attarder sur le bilan énergétique de la réaction de craquage solaire (on suppose que la réaction est totale). Le propos est illustré par la Figure 9. L'énergie contenue dans une mole de  $\text{CH}_4$  est de 890 kJ (Pouvoir Calorifique Supérieur). Si on réalise la dissociation solaire de la molécule, la valeur énergétique des produits est alors augmentée de l'enthalpie de la réaction fournie sous forme d'énergie solaire. L'intérêt de mener cette

réaction via l'énergie solaire est qu'elle économise une énergie fossile (et donc des émissions de CO<sub>2</sub>) et permet dans le même temps de stocker de l'énergie solaire : 8% de l'énergie contenue dans les produits est d'origine solaire. 59% de l'énergie des produits est contenue dans l'hydrogène et 41% dans le carbone. Le procédé n'engendre donc aucune émission de CO<sub>2</sub>, il économise la ressource fossile, valorise l'énergie solaire (emmagasinée pour fournir l'enthalpie de la réaction mais il est aussi envisageable de valoriser la chaleur sensible des produits qui est aussi d'origine solaire) et permet de récupérer du carbone solide qui est un produit valorisable. Le carbone solide offre aussi la possibilité de stocker le carbone sans danger. Toutefois, Zedtwitz et al. [52] montrent que l'obtention de carbone solide a un coût énergétique fort. En effet, la conversion de l'hydrogène produit, en électricité, via une pile à combustible (65% d'efficacité) entraîne une perte de 36% de la production d'électricité qui serait possible par conversion directe du méthane dans un cycle Brayton-Rankine (cycle combiné turbine à gaz, turbine à vapeur, 55% d'efficacité). Le noir de carbone pourrait aussi être converti en électricité avec une efficacité théorique de 100% ( $\Delta G^\circ / \Delta H^\circ$ ) dans une pile au carbone délivrant en sortie du CO<sub>2</sub> pur, plus facile à traiter [53]. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que ce procédé n'a pas pour finalité de produire de l'électricité mais bel et bien de l'hydrogène et du noir de carbone qui sont des produits commerciaux. Un bilan exergetique ne saurait suffire à définir sa rentabilité.

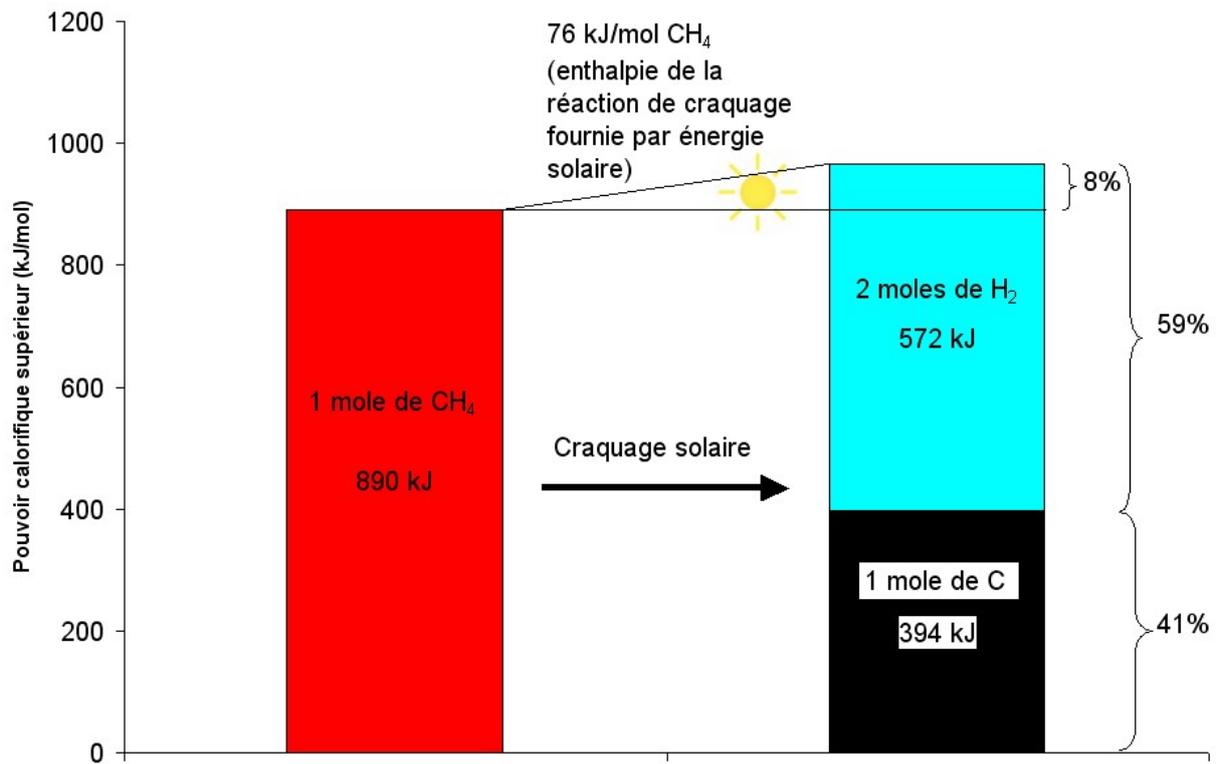


Figure 9 : Bilan énergétique du craquage solaire du méthane

### 1.3.1.3. Mécanisme et cinétique de la réaction de dissociation du méthane

Bien que la réaction globale de dissociation du méthane puisse s'écrire simplement (Eq. (7)), cette décomposition et la formation des noirs de carbone qui s'en suit sont des processus relativement complexes. Par exemple, l'équation (7) n'explique pas la formation de sous-

produits tels que  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ . Un mécanisme globalement accepté est alors la déshydrogénation progressive du méthane via la séquence :  $2CH_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C$  [54]. Des modèles plus complexes, incluant des mécanismes radicalaires, ont été rapportés. Olsvik et al. [55] et Billaud et al. [56] ont notamment proposé des modèles à 36 et 119 réactions respectivement. Des modèles plus simples prennent en compte uniquement l'acétylène comme sous-produit [57]. Une revue bibliographique complète concernant les travaux sur la décomposition du méthane après 1960 a été publiée par Billaud et al. [58]. La réaction globale de dissociation du méthane est le plus souvent considérée du premier ordre [59],[60],[61],[62]. Néanmoins, d'autres valeurs ont été publiées. Dahl et al. [63] ont identifié un ordre de 4,4 tandis que Muradov et al. [64] ont déterminé un ordre de 0,5 pour la dissociation du méthane sur des charbons actifs ou des noirs de carbone. Concernant l'énergie d'activation, elle est fonction du caractère homogène ou hétérogène de la réaction. Pour des réactions non catalytiques, l'énergie d'activation que l'on peut trouver dans la bibliographie varie entre 312 kJ/mol [65] et 451 kJ/mol [66], tandis que pour une réaction catalytique, l'énergie d'activation est plus faible (143 kJ/mol [59]-236 kJ/mol [64]). Dans ce dernier cas, de nombreux catalyseurs ont été testés tel que Ni, Fe, Co, Cu,... Toutefois, ces catalyseurs présentent une désactivation rapide due à la croissance d'un dépôt de carbone et nécessitent une fréquente étape de régénération le plus souvent par combustion, ce qui entraîne l'émission de  $CO_2$  [67]. D'autres catalyseurs, à base de carbone [68], ont été testés, notamment des noirs de carbone, ce qui permet d'utiliser le produit de la réaction de craquage. De plus, Muradov a montré que même si les noirs de carbone ont un effet catalytique moins marqué que les charbons actifs, la désactivation, elle, est plus lente [69]. Concernant la relation entre surface spécifique et activité initiale des catalyseurs carbonés, des informations contradictoires sont données. Muradov et al. montrent une relation de proportionnalité entre surface spécifique et activité [70], tandis que Kim et al. [71] n'ont pas observé cette relation, et suggèrent que toute la surface du catalyseur n'est pas active afin d'apporter une explication au phénomène.

### 1.3.2. Etat de l'art

La décomposition du gaz naturel par énergie solaire peut permettre une production combinée d'hydrogène et de noirs de carbone. Les premiers travaux que l'on trouve dans la bibliographie remontent à 1978 [72]. Une revue des travaux les plus récents a été proposée dernièrement par Ozalp et al. [73]. Différents réacteurs ont été étudiés, on peut les classer en deux catégories :

- Les réacteurs à chauffage direct :

Le gaz réactif reçoit directement le rayonnement solaire, un ensemencement en particules jouant le rôle d'absorbeurs radiatifs est nécessaire, une grande surface d'échange est ainsi obtenue.

- Les réacteurs à chauffage indirect :

Le gaz réactif ne reçoit pas directement le rayonnement solaire, celui-ci est absorbé par les parois d'un absorbeur, puis restituées par conduction et convection au gaz réactif. La surface d'échange est moins importante que pour les réacteurs à chauffage direct mais ils présentent deux avantages, à savoir que l'ensemencement en particule n'est pas nécessaire et qu'il n'y a pas de problème de déposition de particules sur la fenêtre.

### 1.3.2.1. Réacteurs à chauffage direct

Kogan et al. [74] étudient un réacteur solaire à vortex (Figure 10). Le réacteur est de forme conique avec un hublot au niveau de l'extrémité la plus large. Le gaz réactif ensemençé est injecté sous la fenêtre de sorte qu'il crée un écoulement en vortex vers la sortie située au fond du cône. Entre la fenêtre et l'injection du gaz réactif un gaz inerte est également injecté en périphérie du hublot et dirigé vers son centre ; il est accéléré par le gradient de pression négatif généré par l'écoulement en vortex. Cela permet d'empêcher un décollement de la couche limite avant le centre de la fenêtre qui est ainsi maintenue exempte de particules. Un taux de réaction de 28% a été atteint à 1320 K sans ensemençement [75]. Des tests d'ensemencement ont été effectués au préalable à température ambiante [76] et un système d'ensemencement a été mis au point [77]. Des simulations sous Fluent® ont permis de confirmer que l'écoulement réduit les dépôts sur le hublot [78].

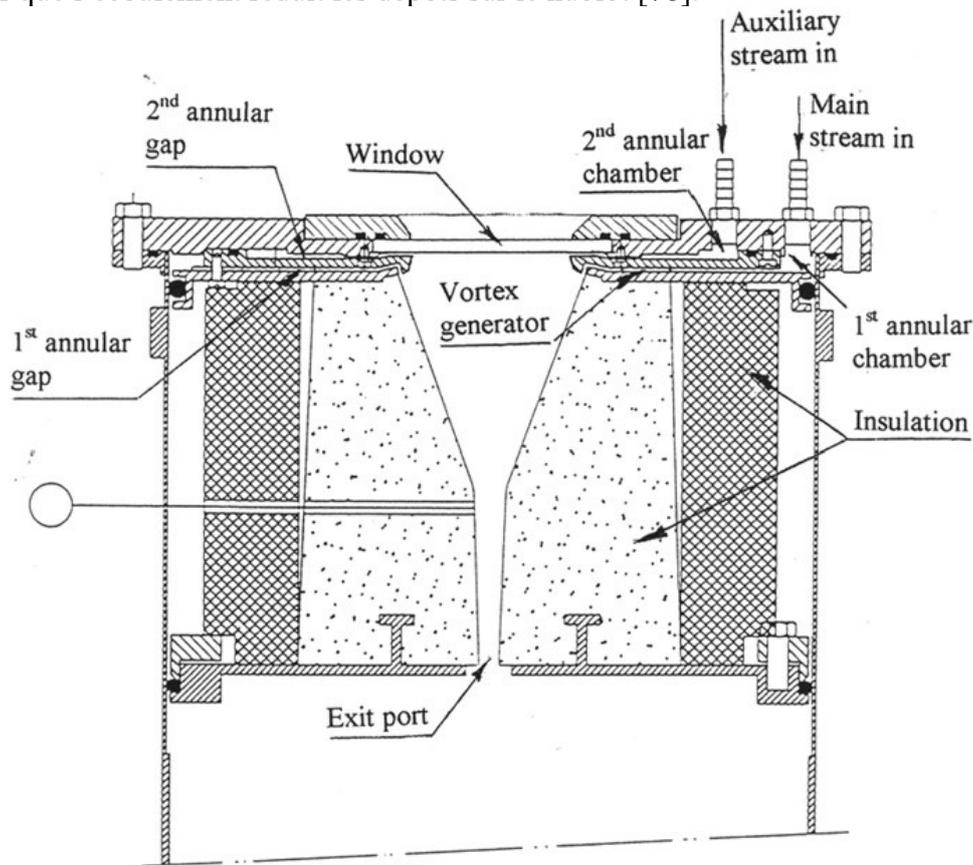
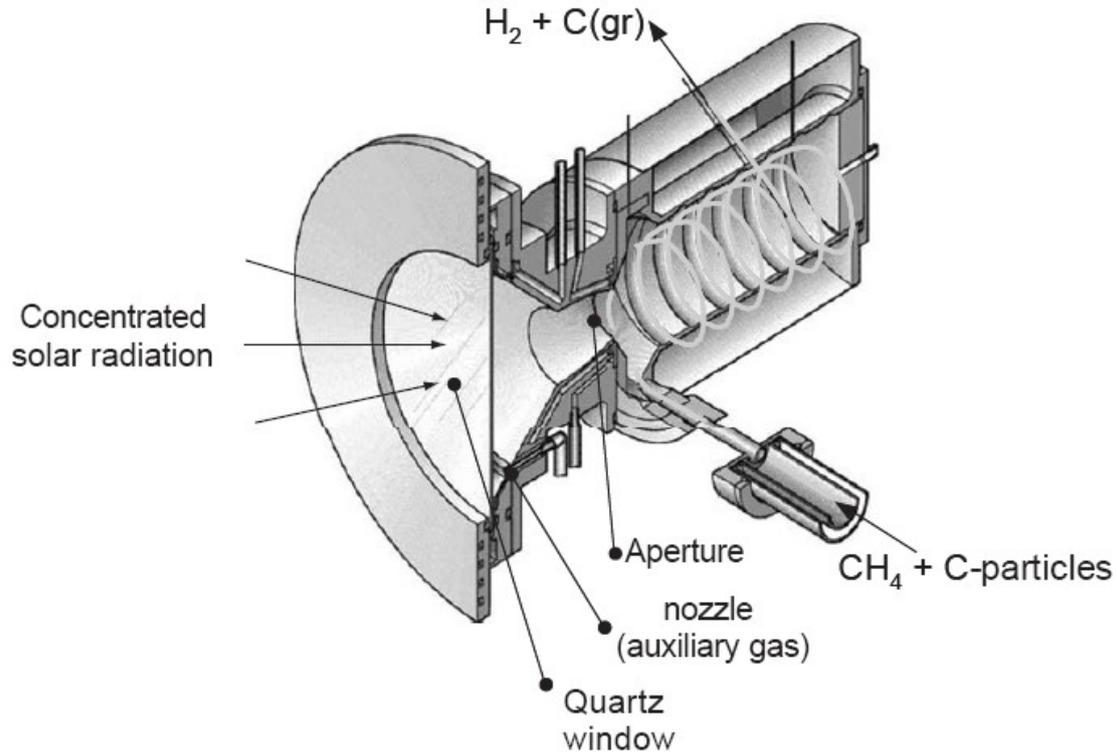


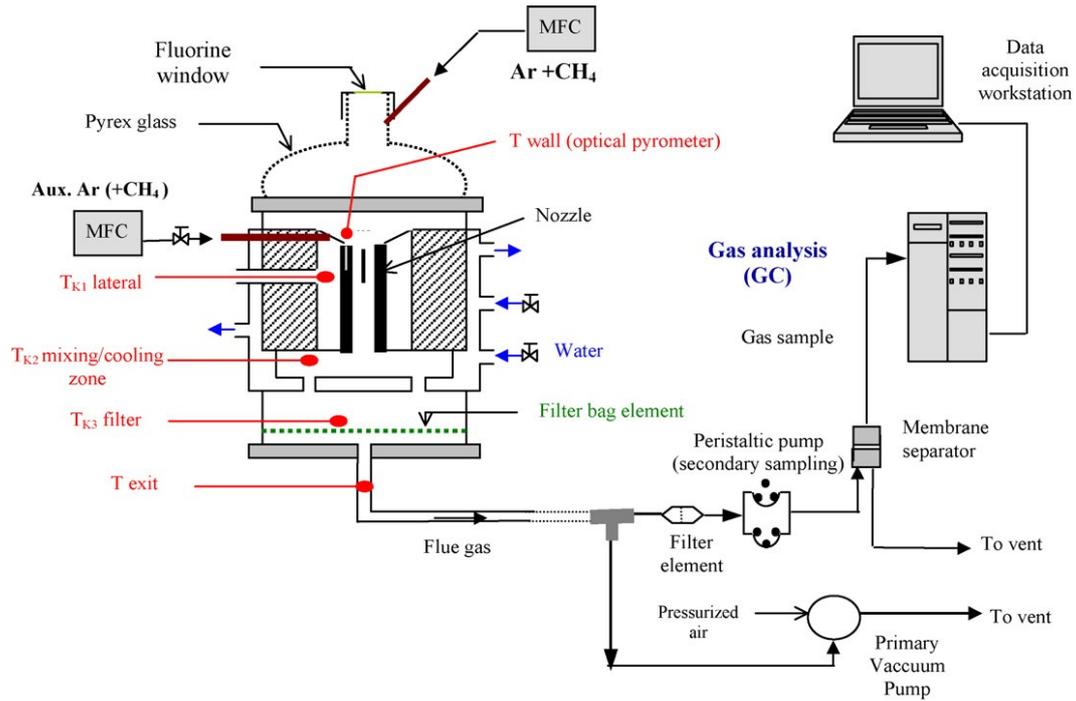
Figure 10 : Réacteur solaire à vortex (Weizmann Institute of Science, Israël)

Hirsch et Steinfeld [79] ont aussi travaillé sur un réacteur solaire à chauffage direct (Figure 11) ensemençé avec des particules de charbon actif. La conversion maximale du méthane en hydrogène était de 67 % à 1600K pour une puissance de 5 kW. Ozalp et al. ont étudié l'effet de la sculpture hélicoïdale de la cavité et montrent que même si elle permet d'augmenter la turbulence, elle n'a pas d'effet significatif sur la distribution de température, les échanges étant dominés par le transfert radiatif [80]. Dans le cadre du projet Solhycarb, un modèle en régime transitoire a été entièrement développé et validé par Maag et al. [81],[82].



**Figure 11 : Réacteur solaire (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich)**

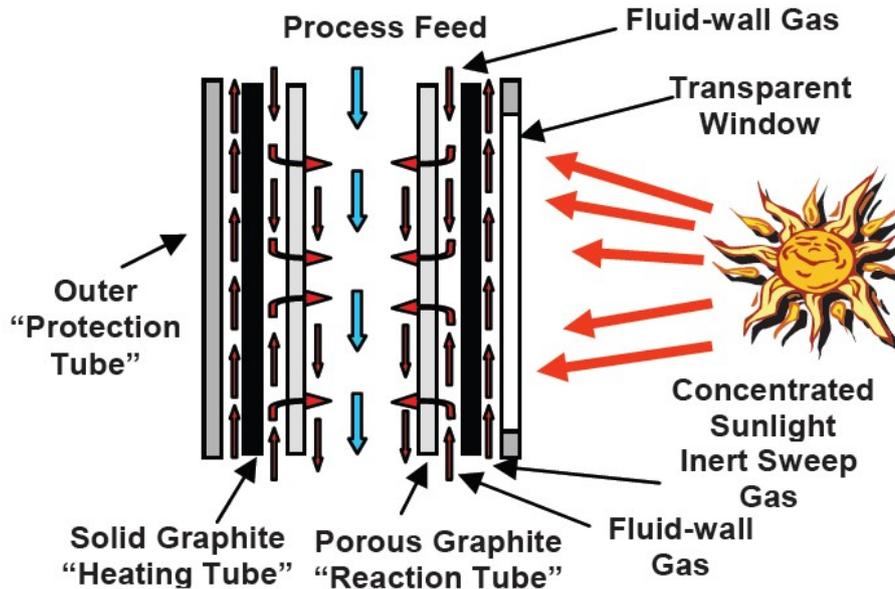
Un réacteur tubulaire en graphite (Figure 12) a également été expérimenté par Abanades et Flamant [83]. Une extrémité du tube débouche sur un hublot hémisphérique d'où est injecté un mélange argon-méthane. Le tube joue le rôle d'absorbeur et est le siège de la réaction de décomposition. La conversion du méthane et le rendement en hydrogène peuvent atteindre 97% et 90% respectivement pour une température de paroi de 1660K, ceci sans adjonction de particules [84]. Différentes géométries ont été testées : l'ajout d'une paroi au travers du récepteur tubulaire a permis de maximiser le transfert de chaleur et la surface disponible pour la réaction [85]. Un modèle de réacteur sous le logiciel commercial Fluent® est venu appuyer ces résultats [86].



**Figure 12 : Réacteur solaire tubulaire (Centre National de la Recherche Scientifique, France)**

### 1.3.2.2. Réacteurs à chauffage indirect

Wyss et al. [87] ont étudié un réacteur constitué de trois tubes concentriques. Le tube extérieur est du quartz qui permet la transmission de l'énergie solaire vers un tube de graphite compact. Ce dernier joue le rôle d'absorbeur, il entoure lui-même un tube de graphite aux parois poreuses et dans lequel circule le méthane à décomposer. L'espace annulaire entre les deux tubes de graphite permet de faire passer un balayage d'hydrogène vers le milieu réactionnel à travers le graphite poreux, en évitant ainsi le dépôt de carbone sur les parois du tube intérieur. Ce réacteur, breveté par Matovich en 1978 pour une utilisation électrique [88], a été testé au foyer d'un four solaire de 10 kW (High Flux Solar Furnace (HFSF), National Renewable Energy Laboratory (NREL)). La conversion du méthane a atteint 90% pour une température de 2133K, des noirs de carbone de taille nanométrique ont également été obtenus [89]. Plus récemment, le procédé solaire a été breveté par Weimer et al. [90].



**Figure 13 : Réacteur tubulaire à parois traversées par un fluide (National Renewable Energy Laboratory, USA)**

D'autres réacteurs ont été développés et pourraient être mis en œuvre par énergie solaire. Par exemple Steinberg [91] a proposé un réacteur à métal fondu (étain ou cuivre) dans lequel le transfert de la chaleur au méthane se ferait par barbotage du gaz et la séparation du carbone par différence de densité (de la même manière que les scories sont récupérées sur les bains d'acier). Shpilrain et al. [92] ont travaillé sur un réacteur à lit fixe. Le méthane est dissocié dans un gaz vecteur ( $H_2$  ou  $N_2$ ) chauffé à travers les particules. Un réacteur à lit fluidisé est également préconisé par Muradov et al. [93] pour une application industrielle.

### 1.3.3. Le projet SOLHYCARB

Le projet européen SOLHYCARB (2006-2010), dans lequel s'inscrit la présente thèse, a pour objet l'étude de la production couplée d'hydrogène et de noir de carbone à partir de gaz naturel et d'énergie solaire concentrée. Il regroupe différents partenaires académiques :

- CNRS-PROMES, France
- ETH-Zurich, Suisse
- PSI, Suisse
- WIS, Israël
- APTL-CERTH/CPERI, Grèce
- DLR, Allemagne

et industriels :

- TIMCAL BE, Belgique, producteur de noirs de carbone spéciaux
- ABENGOA SOLAR R&D, Espagne, développeur de centrales solaires
- CREED, France, centre de recherche et développement pour l'environnement, l'énergie et le déchet de VEOLIA

- N-GHY, France, spécialisé dans le développement industriel de générateurs d'hydrogène et de systèmes à piles à combustible

Ce projet s'intègre dans la continuité du projet HYSOL du programme énergie du CNRS-MRNT-DGA [94]. Chaque partenaire a des tâches spécifiques qui correspondent à son domaine d'expertise. 5 tâches principales sont visées :

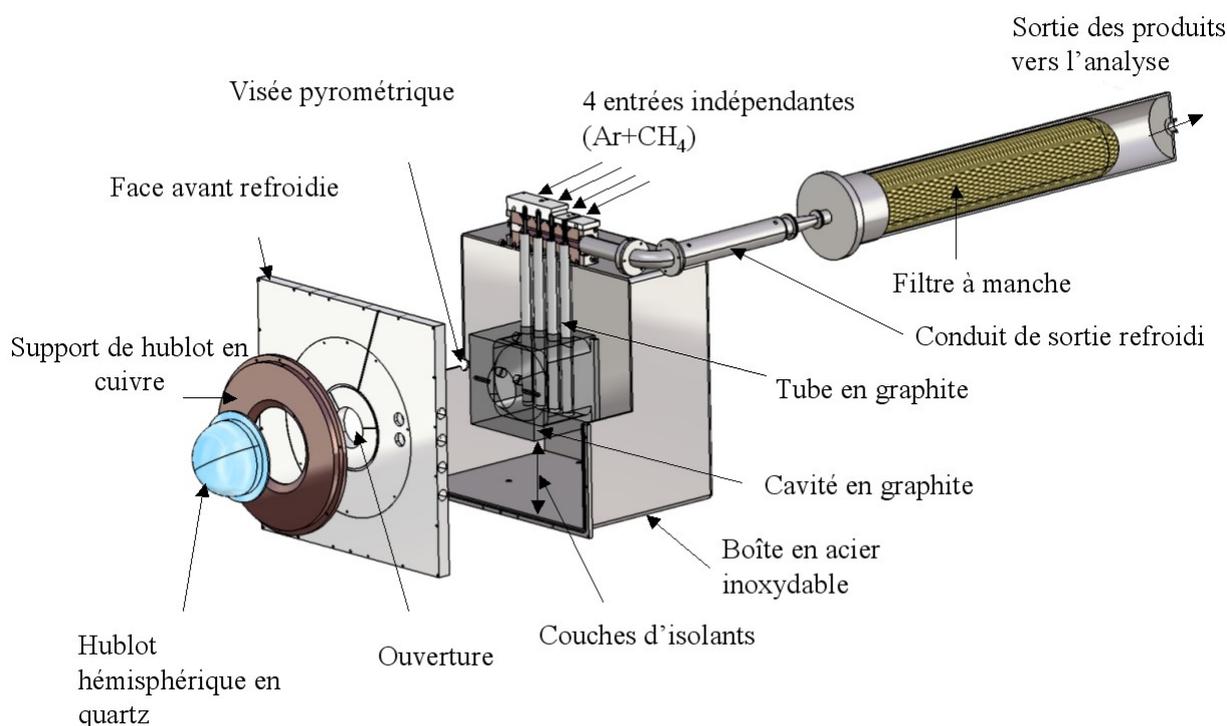
- Le design et la modélisation des réacteurs solaires
- Le test des prototypes
- L'étude de la séparation des produits et l'utilisation de l'hydrogène en fonction de sa pureté
- La caractérisation des propriétés des noirs de carbone
- La proposition d'un design à l'échelle industrielle

Le projet doit évaluer deux concepts de réacteur (chauffage indirect (testé par le CNRS) et direct (testé par WIS)) à l'échelle 10 kW puis développer un réacteur pilote de 50 kW pour le concept le plus prometteur. L'objectif est d'étudier le procédé pour sa mise en œuvre dans des unités décentralisées (50 kW) et de contribuer au développement d'unités solaires centralisées allant jusqu'à 30 MW.

## 2. 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 :

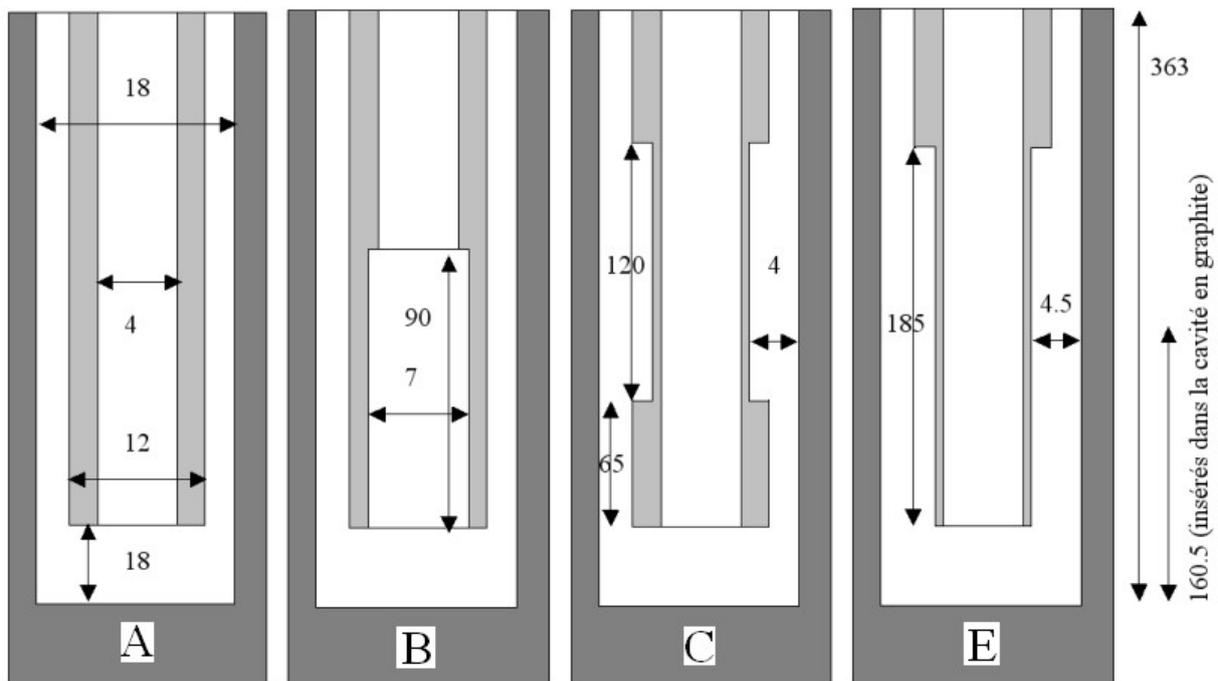
Configuration B : tube intérieur en graphite (12x4 mm) avec reperçage (diamètre 7 mm) sur 90 mm afin d'augmenter le temps de séjour dans la partie la plus chaude.

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

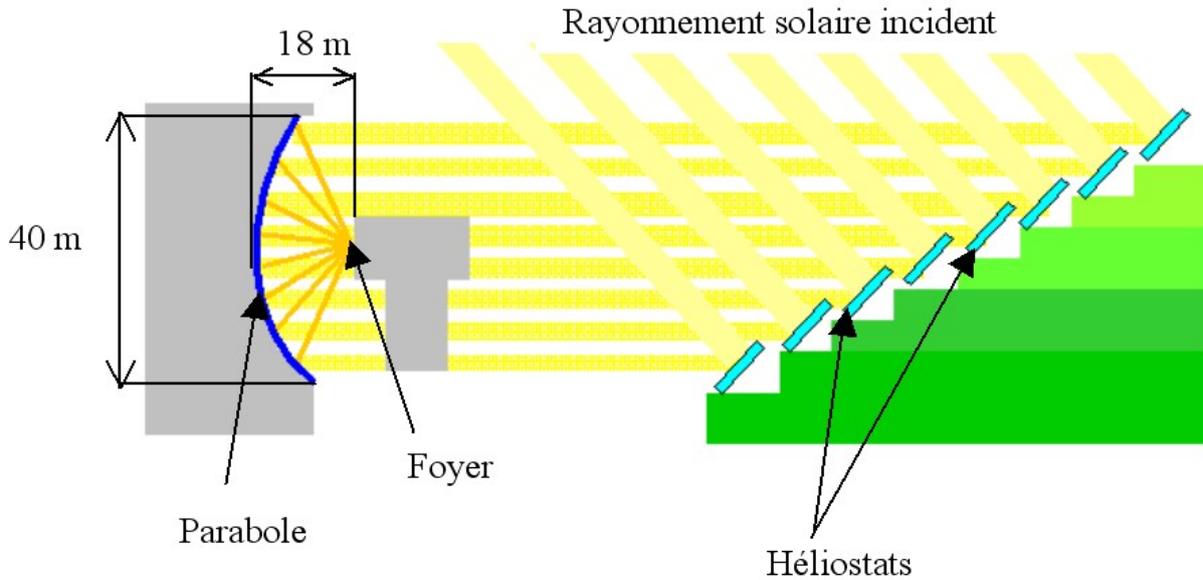
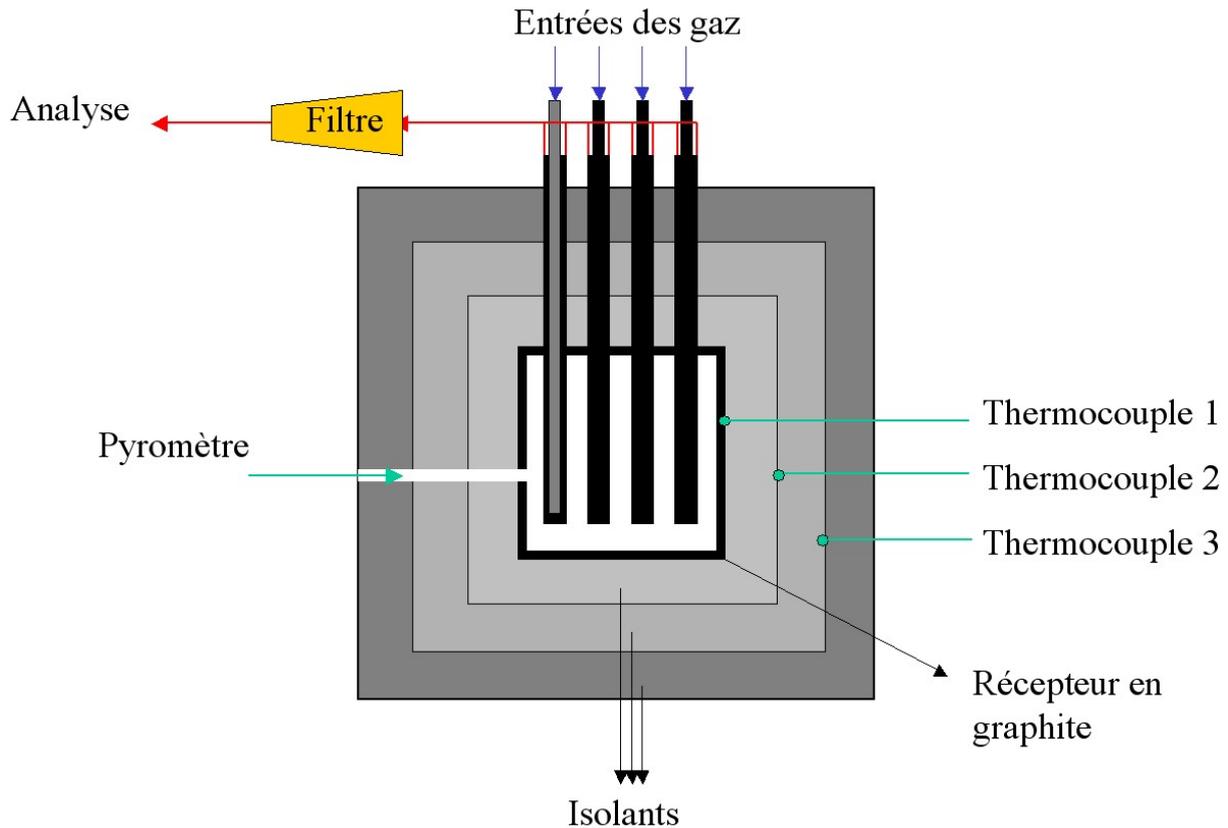


Figure 16 : Schéma de principe du four solaire de 1 MW (ANNEXE 2)

## 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.

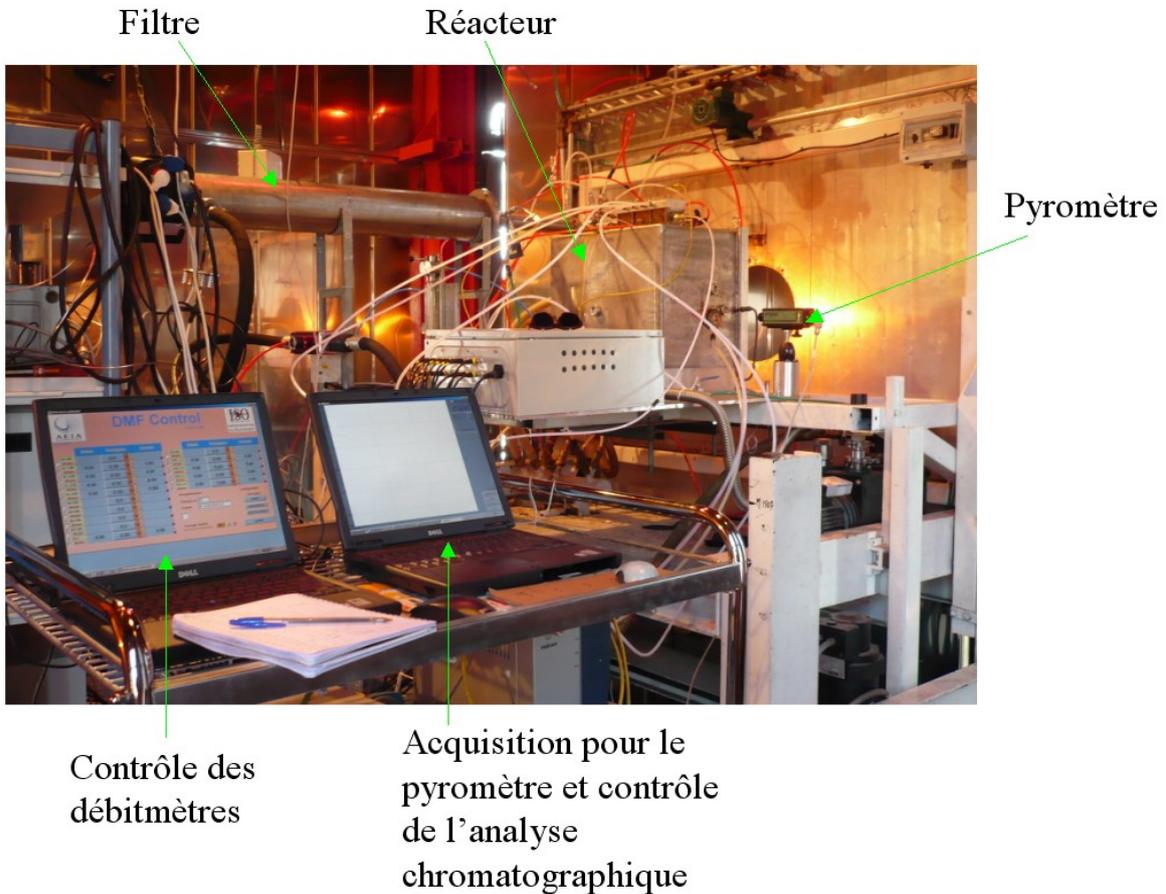


Figure 18 : Dispositif expérimental au foyer du four solaire de 1 MW

### 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  $X_C$  :

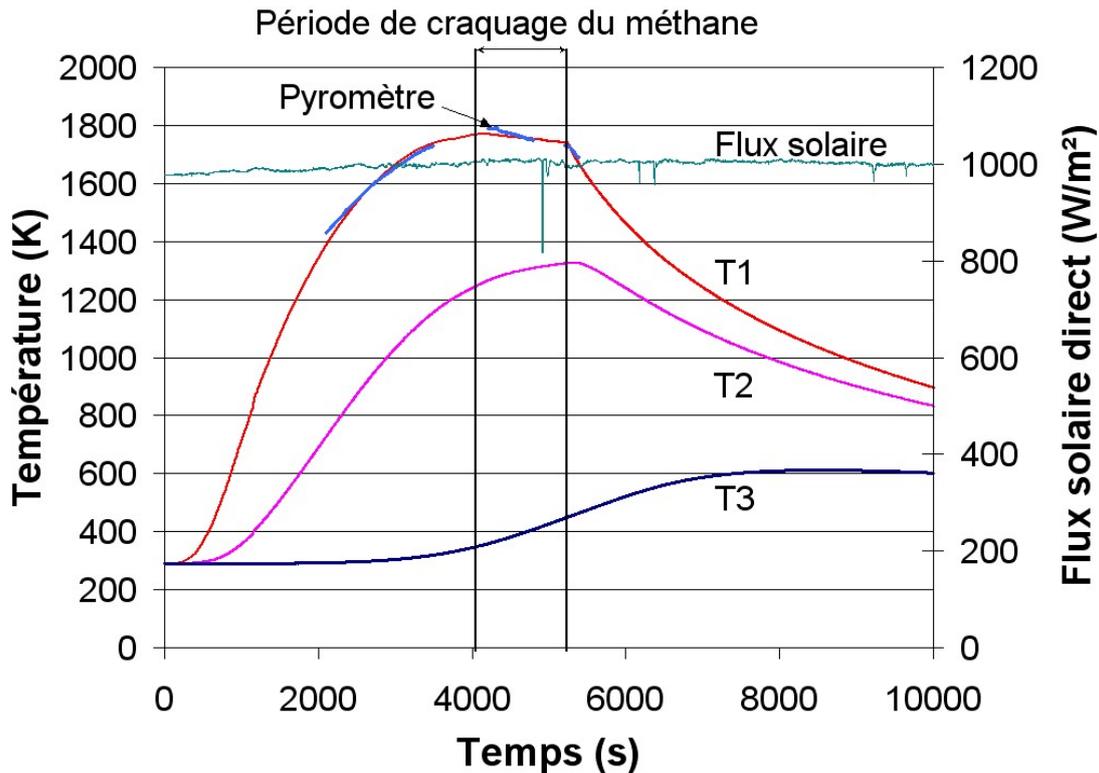
$$\frac{\Delta X_C}{X_C} = \frac{F \times (y_{CH_4} + 2 \cdot y_{C_2H_2} + 2 \cdot y_{C_2H_4} + 2 \cdot y_{C_2H_6})}{F_{0,CH_4} \times X_C} \frac{\Delta F_{0,CH_4}}{F_{0,CH_4}} + \frac{F \times (y_{CH_4} + 2 \cdot y_{C_2H_2} + 2 \cdot y_{C_2H_4} + 2 \cdot y_{C_2H_6})}{F_{0,CH_4} \times X_C} \frac{\Delta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

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

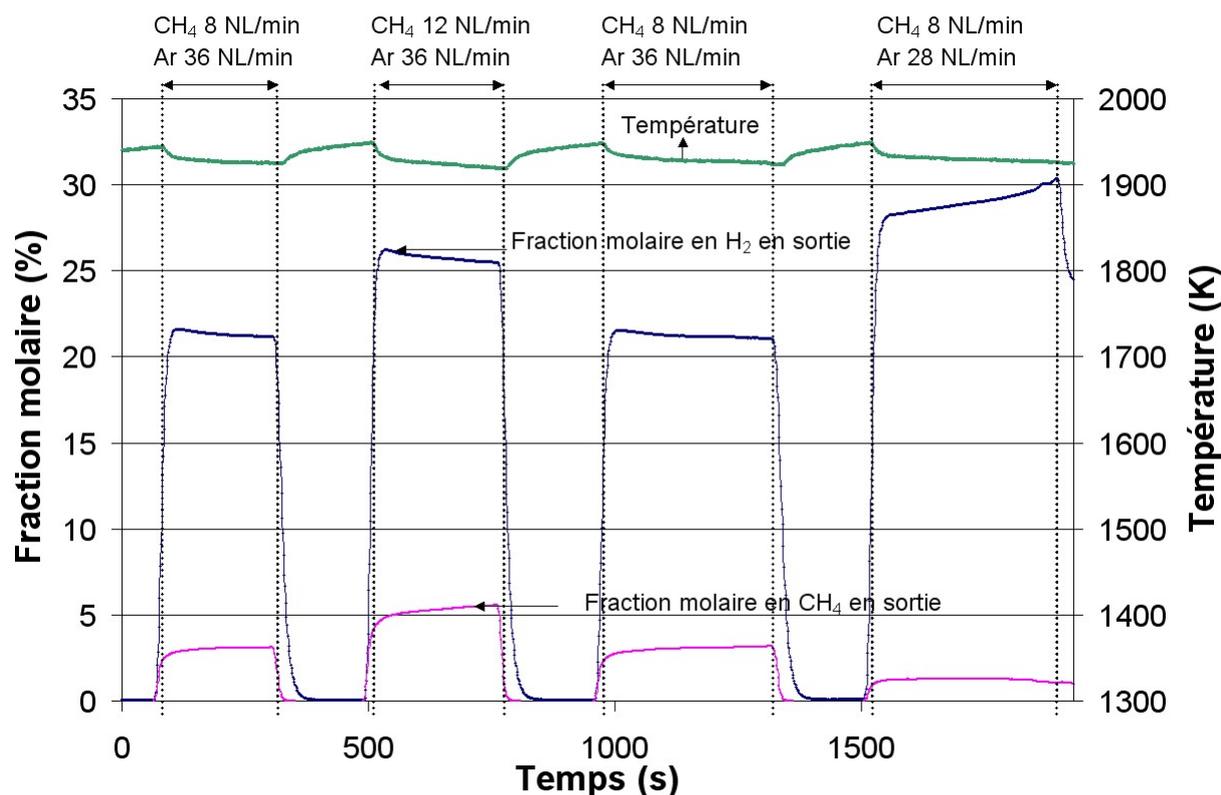
hublot a été remplacé par un hublot hémisphérique pour la deuxième campagne expérimentale, ce qui a résolu ce problème.

- 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 +/- 25K. 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 CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> dans le gaz de sortie ainsi que de la température pour 4 expériences successives**

Tout d'abord, la courbe de la fraction molaire en H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>.

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 H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. 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.

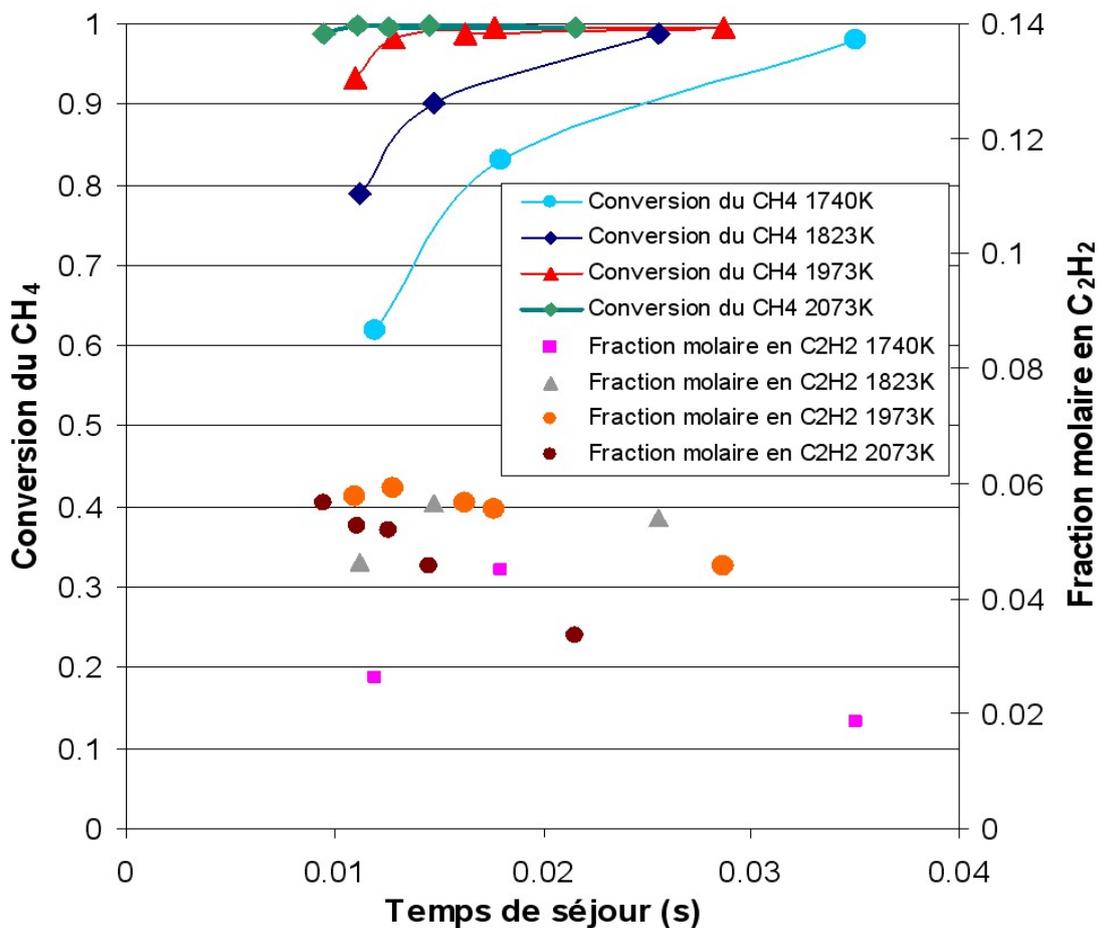


Figure 21 : Conversion du CH<sub>4</sub> et fraction molaire en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en sortie pour différents temps de séjour et températures

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 :

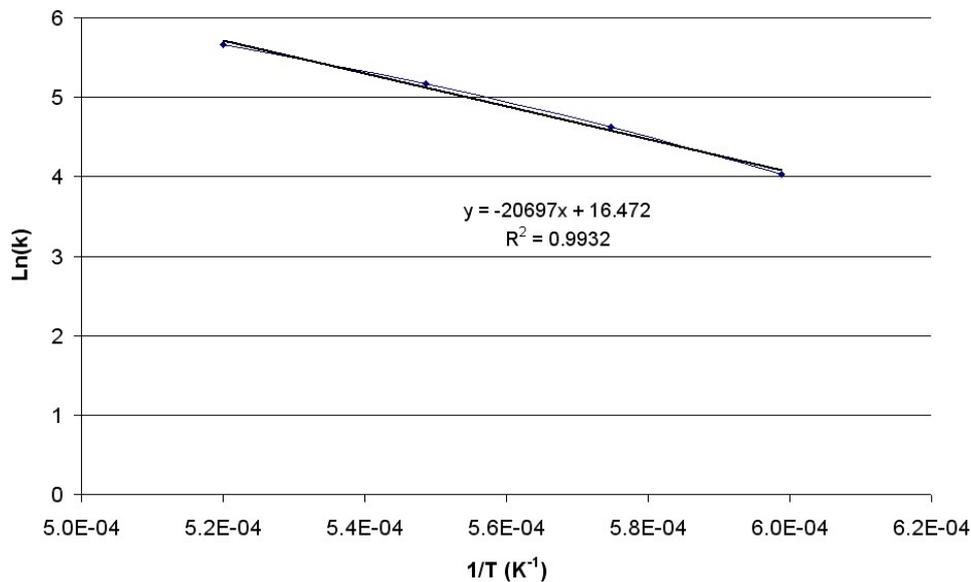
$$k\tau = -(1+\alpha)\beta \ln(1-X_{CH_4}) - \alpha\beta X_{CH_4} \quad (21)$$

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).

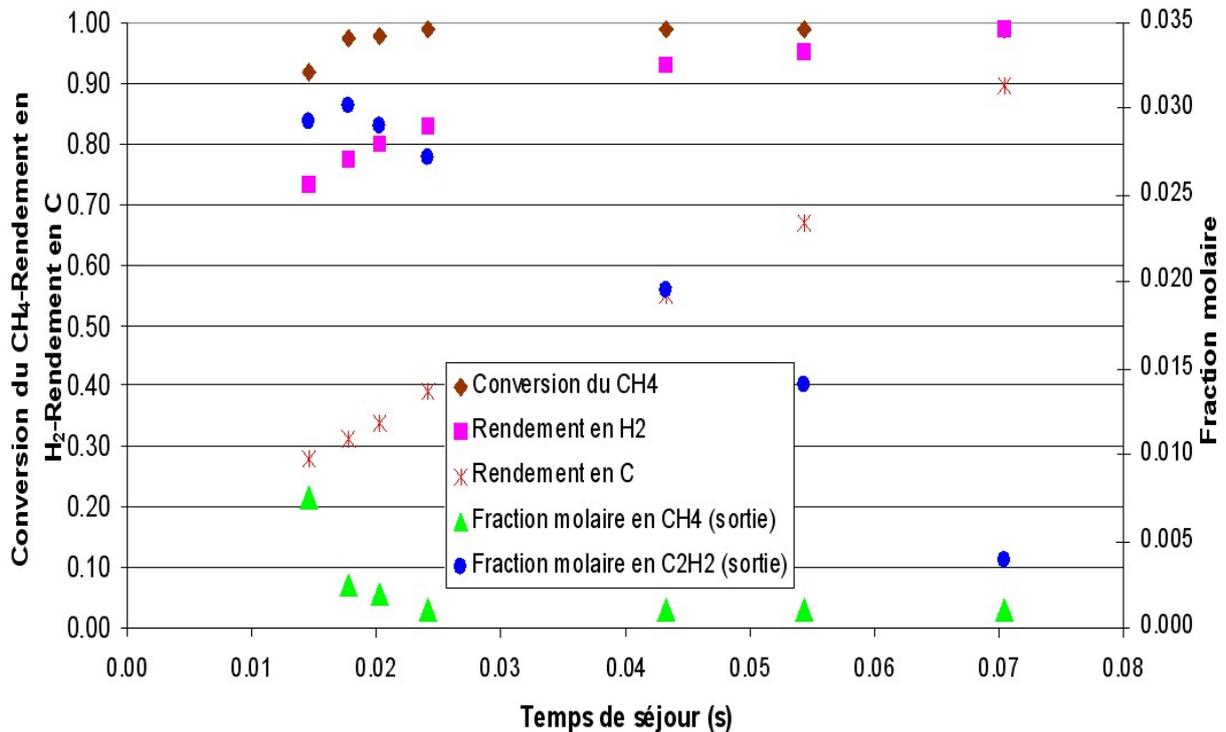
Ainsi il est possible de déterminer la constante cinétique  $k$  pour différentes températures expérimentales. A partir du tracé  $\ln(k)=f(1/T)$  ( $k$  est une moyenne sur au moins 3 points à  $T$  sur la Figure 22), une régression linéaire ( $R^2=0,9932$ ) permet d'estimer un facteur pré-exponentiel 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 :

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

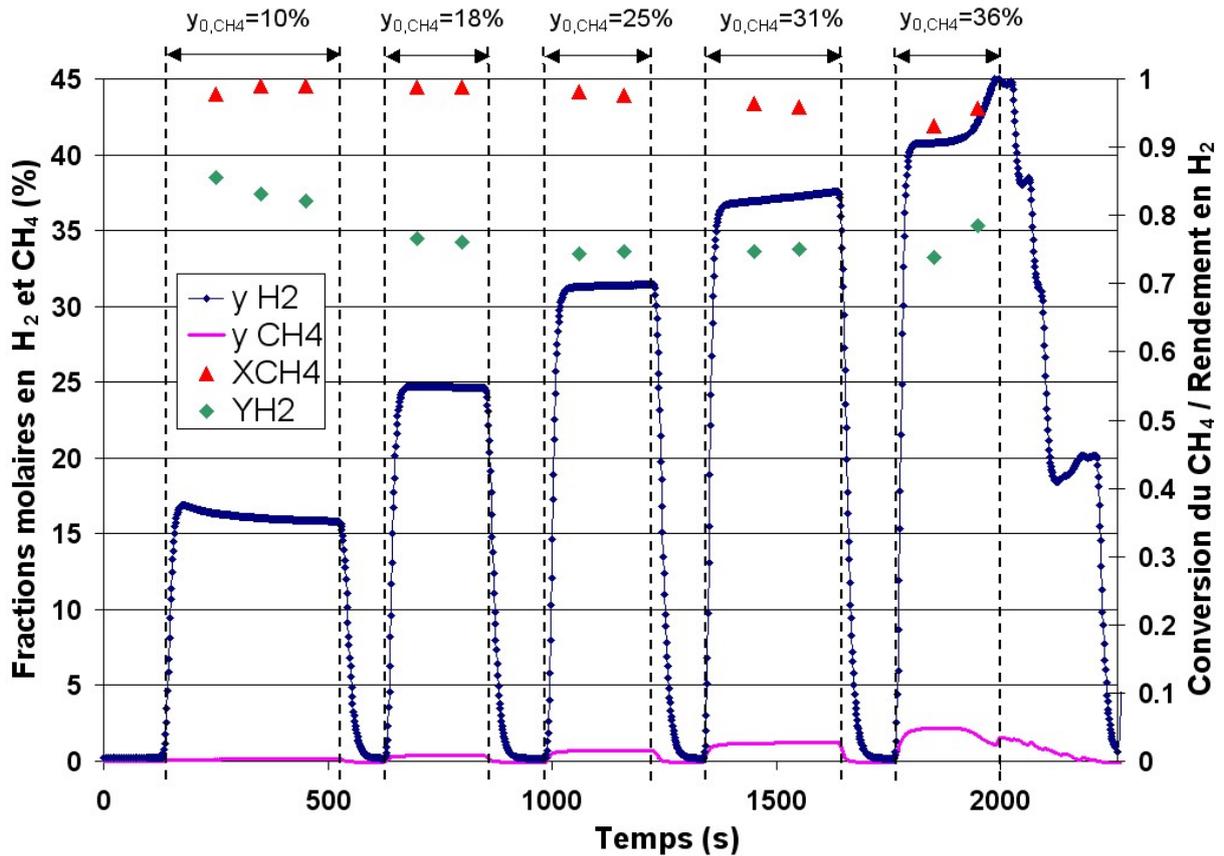
avec

- $\alpha$  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.

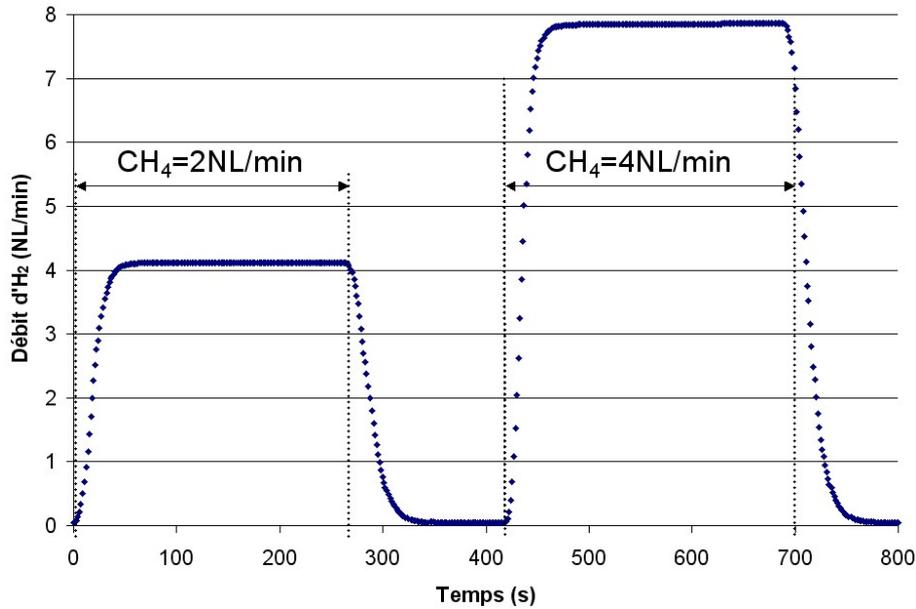


Figure 25 : Production d'H<sub>2</sub> à partir de méthane pur (2-4 NL/min,  $\tau=124$  ms - 62 ms)

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).

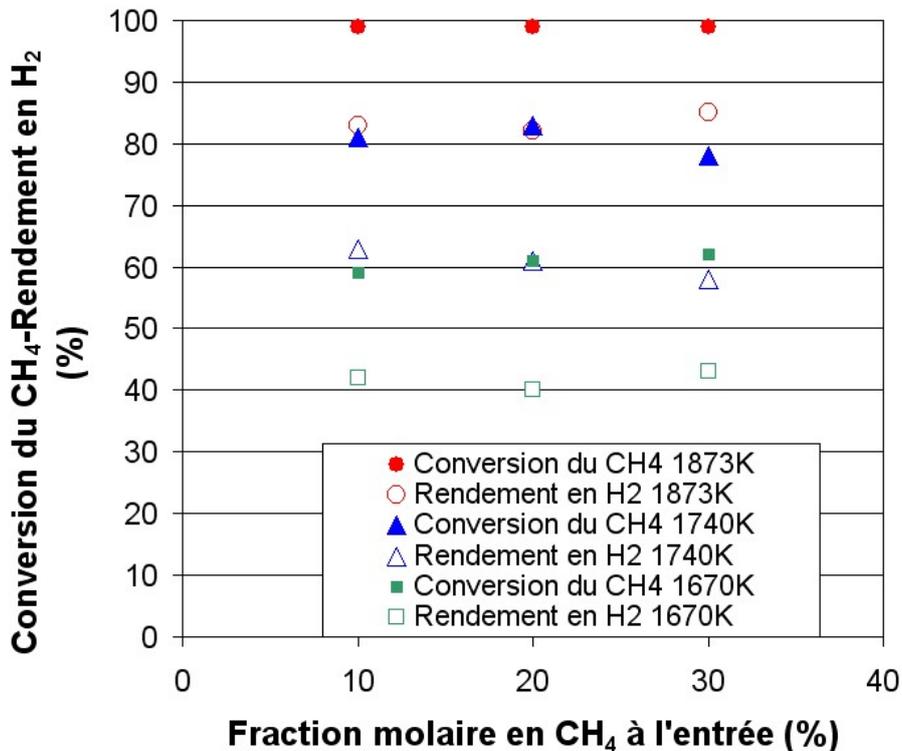
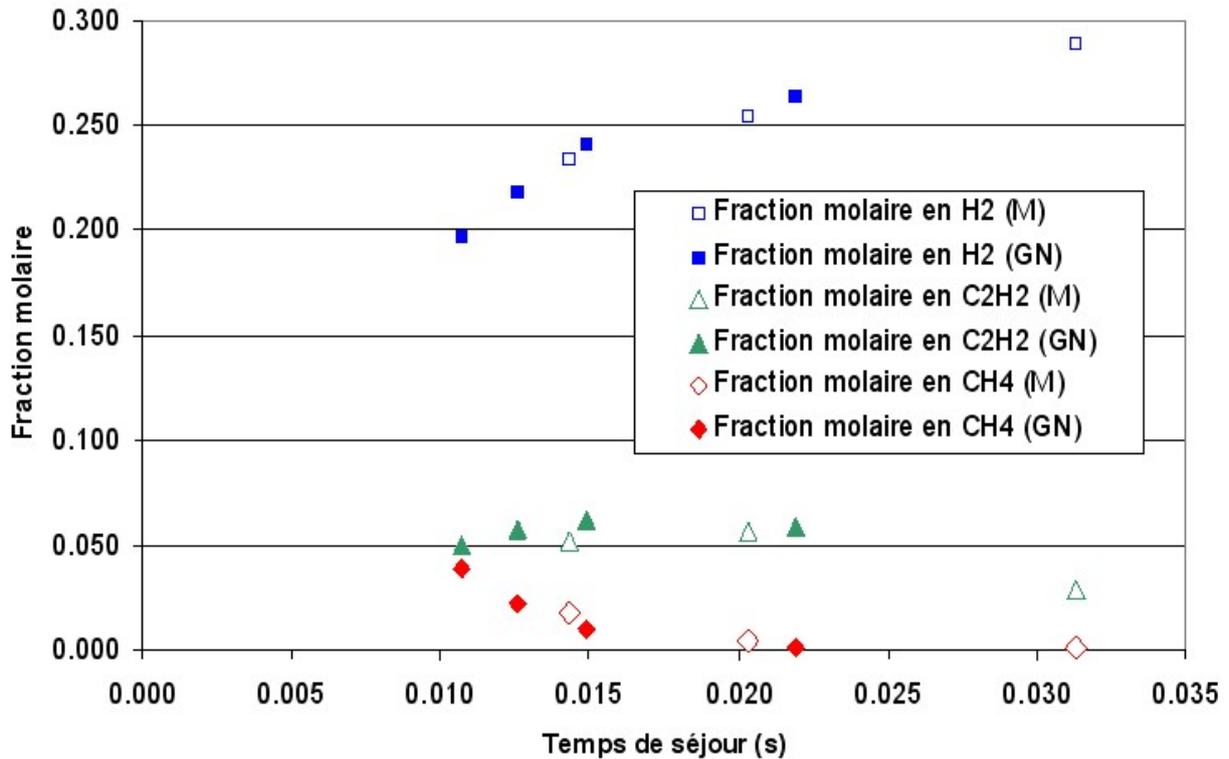


Figure 26 : Conversion du CH<sub>4</sub> et rendement en H<sub>2</sub> en fonction de la fraction molaire en CH<sub>4</sub> en entrée pour trois températures (1670 K, 1740 K et 1873 K)

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

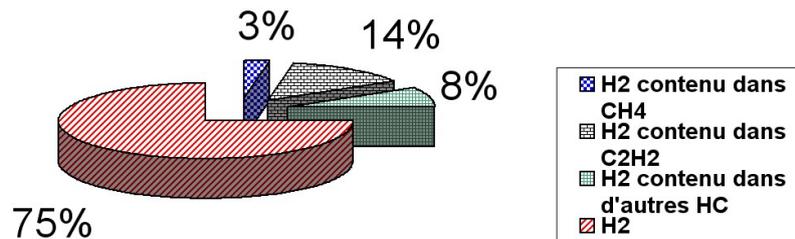
Un bilan matière a été établi lors d'une série de 5 expériences à 1923K avec un débit volumique d'argon constant (18 NL/min) et un débit de méthane variant entre 2 et 10 NL/min. Ce bilan est tout à fait typique de la répartition de la matière sur les différents essais expérimentaux réalisés sur le réacteur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

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

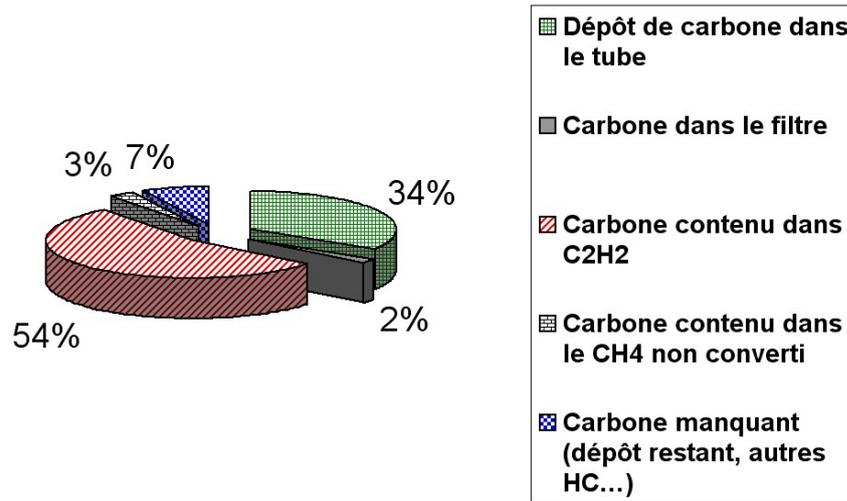
$$H(\text{ratio}) = \frac{4F_{CH_4} + 2F_{C_2H_2} + 2F_{H_2}}{4F_{0,CH_4}} \quad (25)$$

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)**

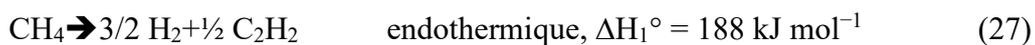
Remarque : l'importance de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dans le bilan carbone peut paraître grande au vu des fractions molaires en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> obtenues (quelques pour-cent) ; cependant la fraction molaire en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> apparaît bien plus conséquente si on fait abstraction 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,

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

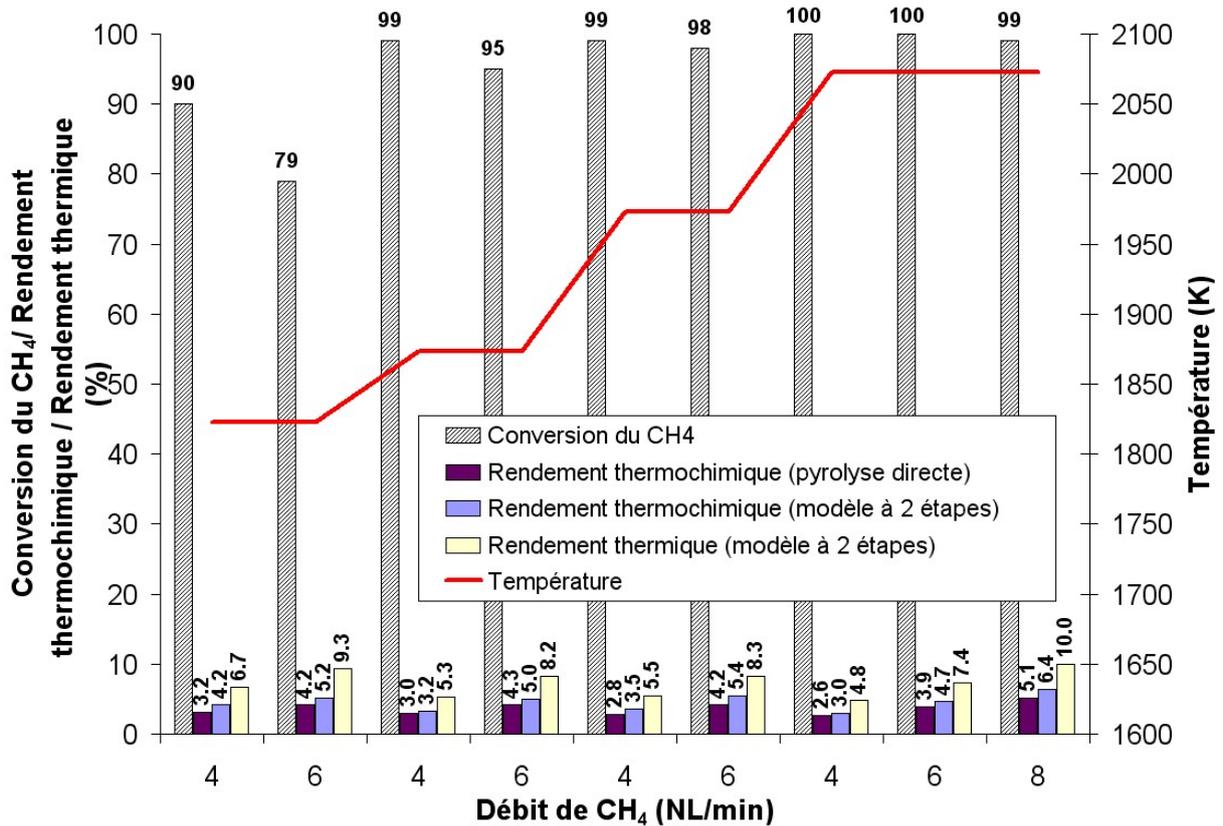
et le rendement thermique :

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

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%)**

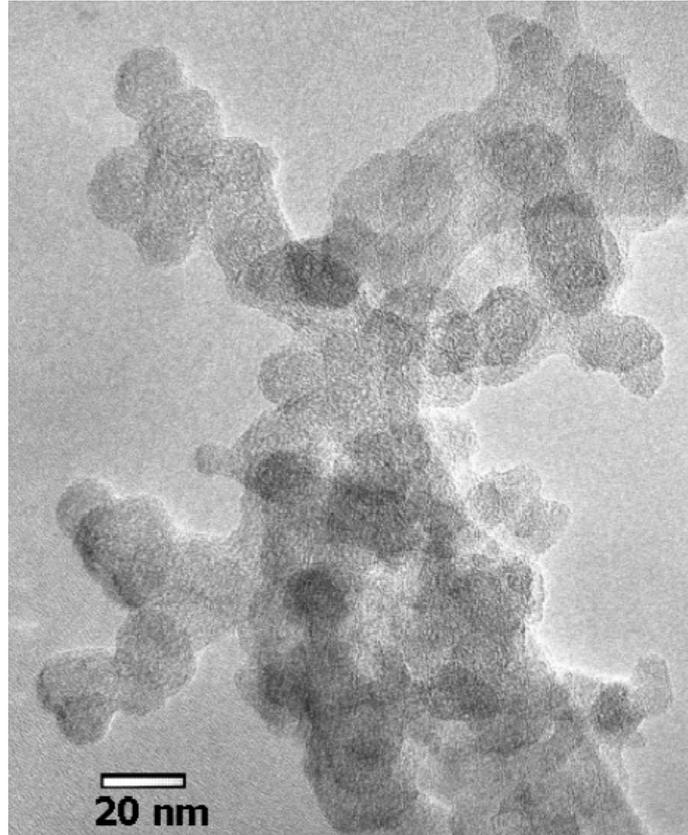
Pour une température donnée, une augmentation du débit de méthane entraîne une augmentation significative des rendements (à la fois thermochimique et thermique), mais en contrepartie affecte la conversion du méthane, plus particulièrement à faible température. A 1823 K, la conversion du méthane est seulement 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.

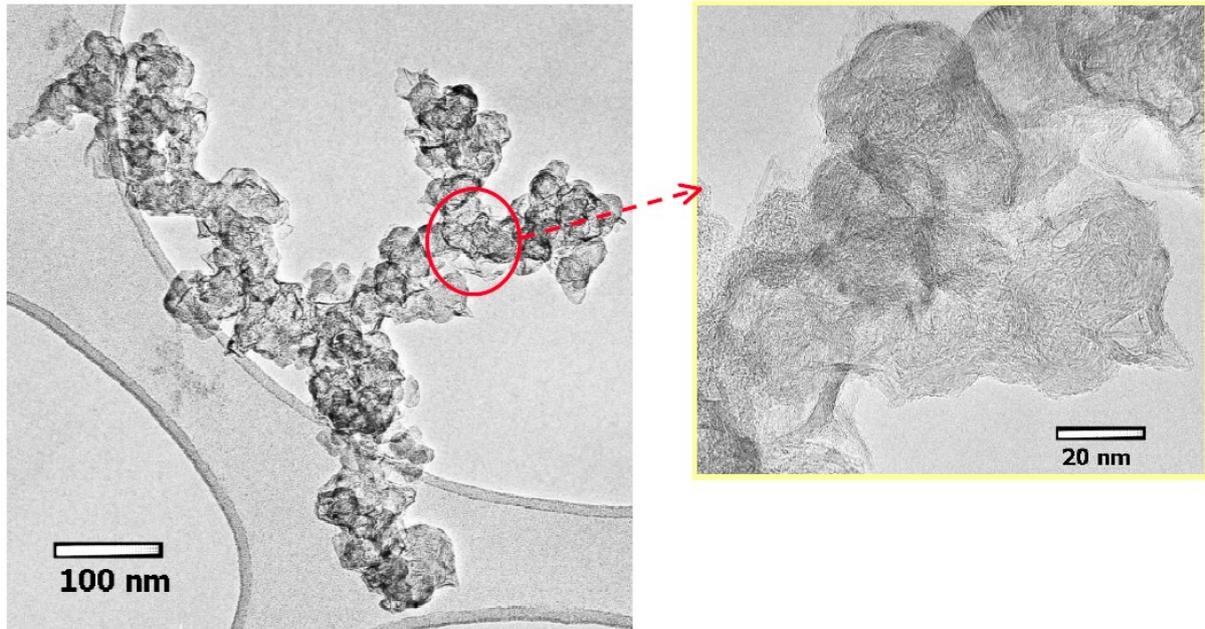


**Figure 31 : Echantillon de noir de carbone observé au TEM (source APTL, Grèce)  
(Filtre, 1440°C)**

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 :

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

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 ( $x = \pi d/\lambda \ll 1$ ):

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

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).

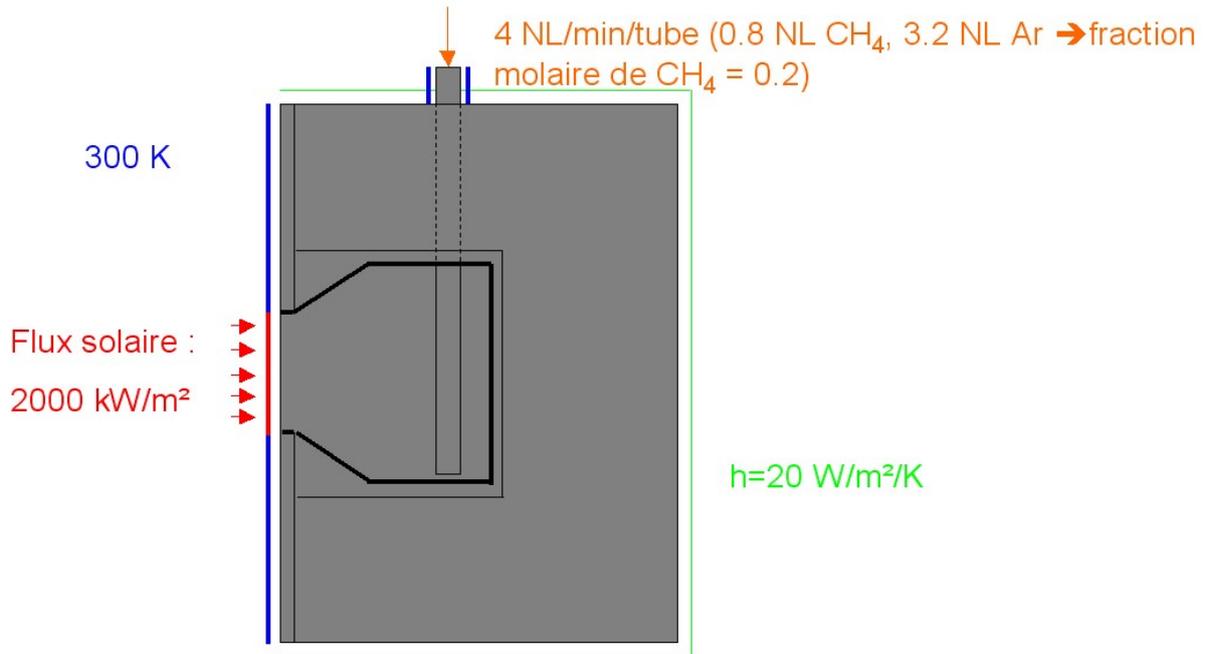


Figure 34 : Conditions aux limites définies pour la simulation 3D du réacteur de 10kW

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).

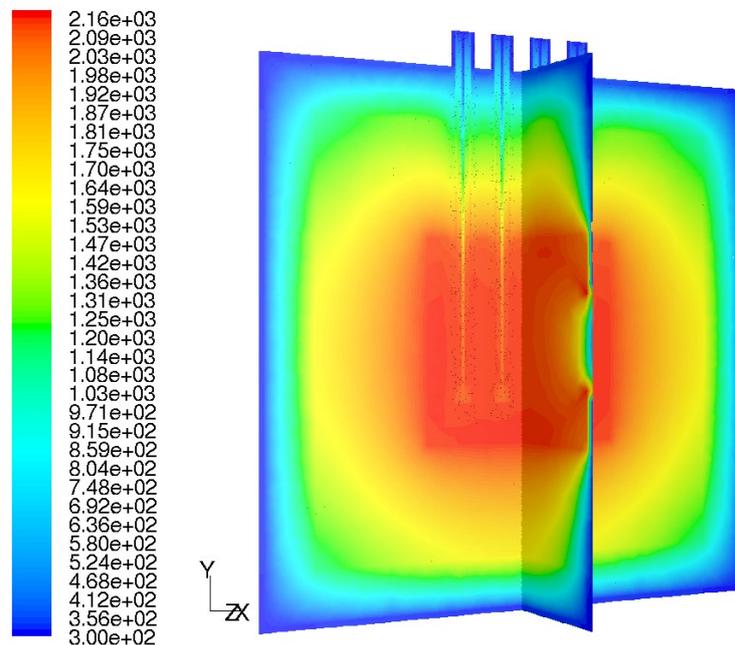
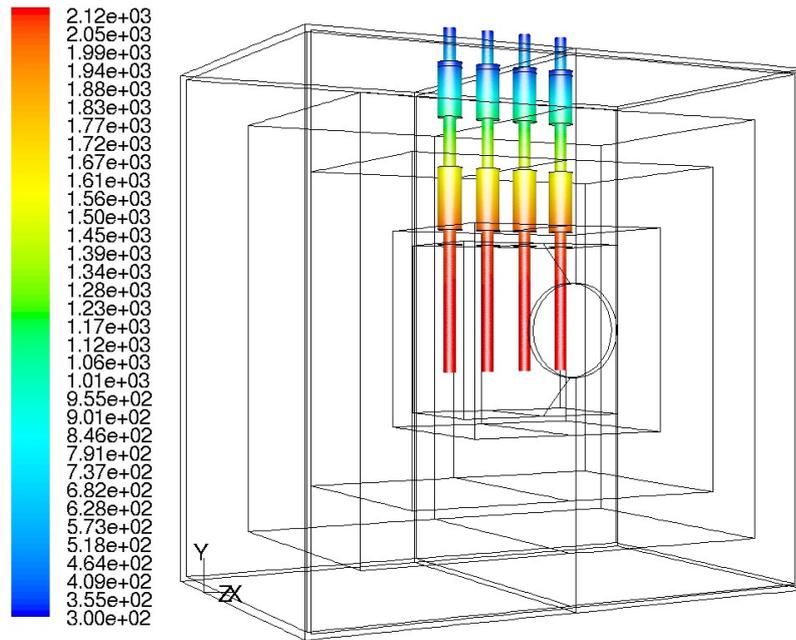


Figure 35 : Distribution de température à l'intérieur du réacteur (K)



**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.

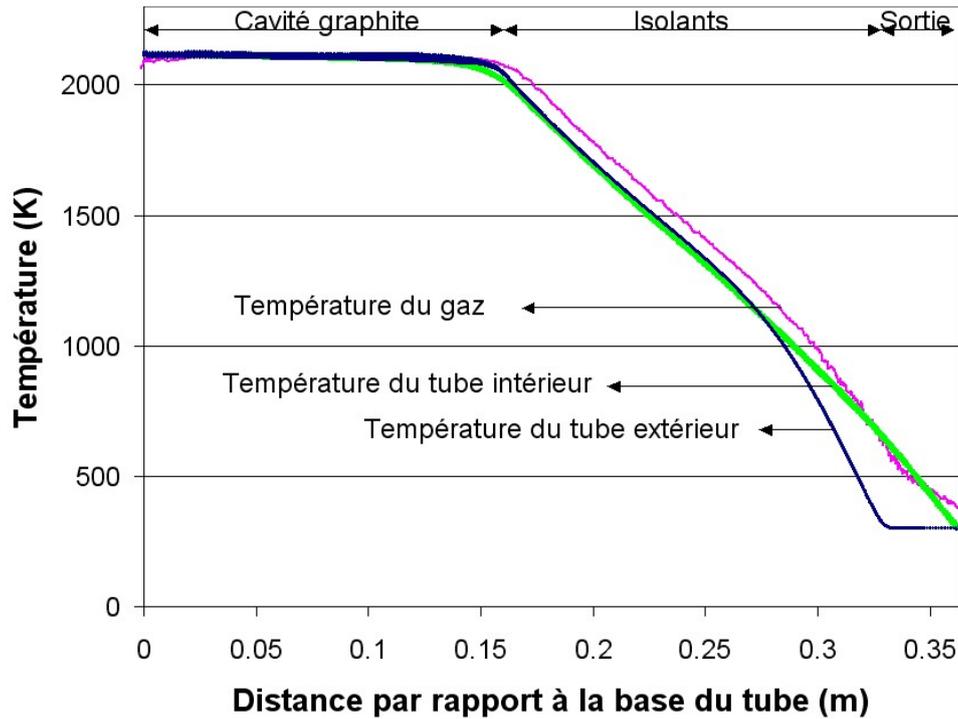


Figure 37 : Profils de température du gaz, des tubes intérieur et extérieur

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.

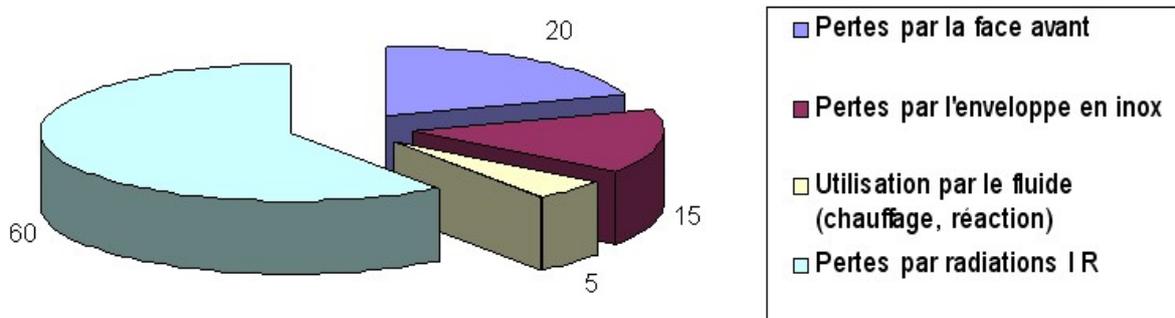


Figure 38 : Bilan thermique du réacteur

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).

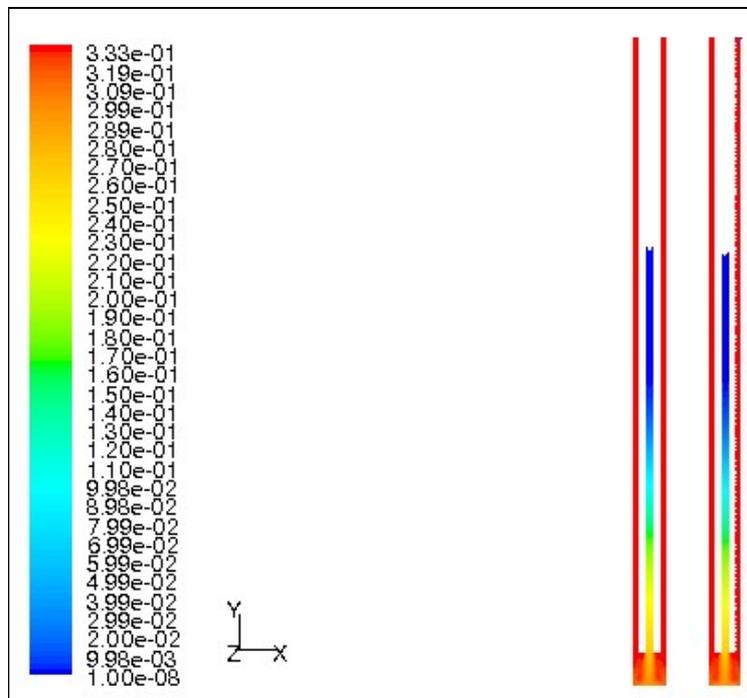


Figure 39 : Fraction molaire en H<sub>2</sub>

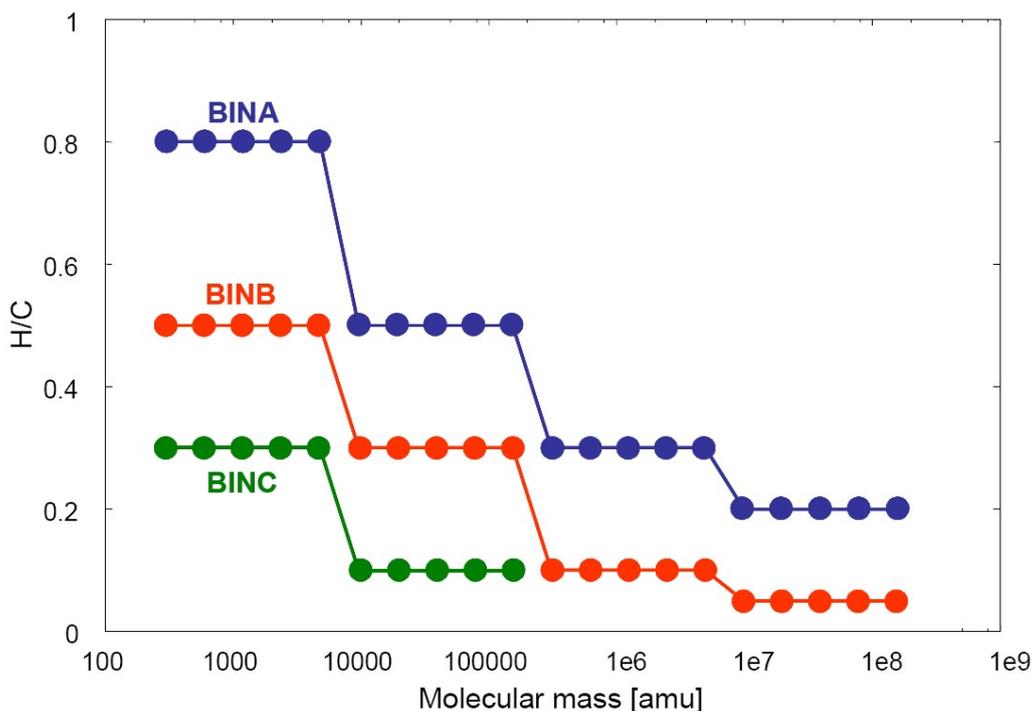
Les mesures expérimentales indiquent une température de cavité plus faible que celle prédite par le modèle. La température des tubes n'a pas dépassé 2070 K et ce pour une puissance entrante supérieure (de l'ordre de 25 kW). Des pertes additionnelles dans la configuration réelle du réacteur peuvent expliquer 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.

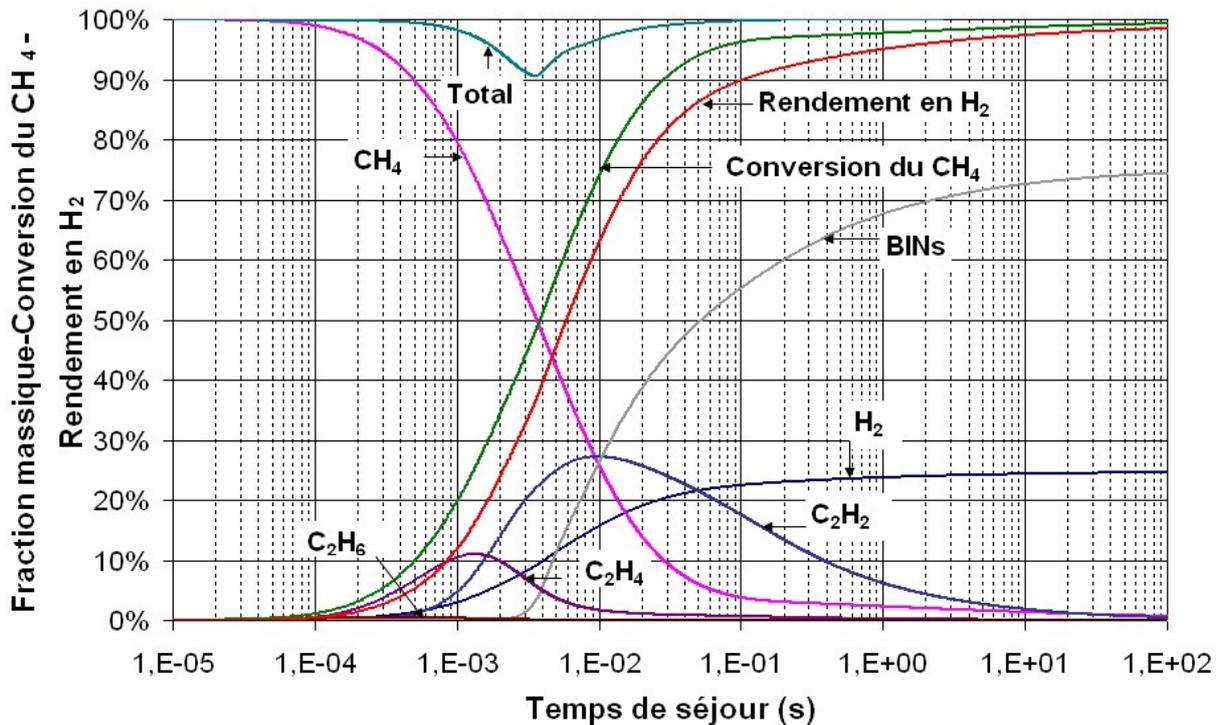
- Etude cinétique

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.

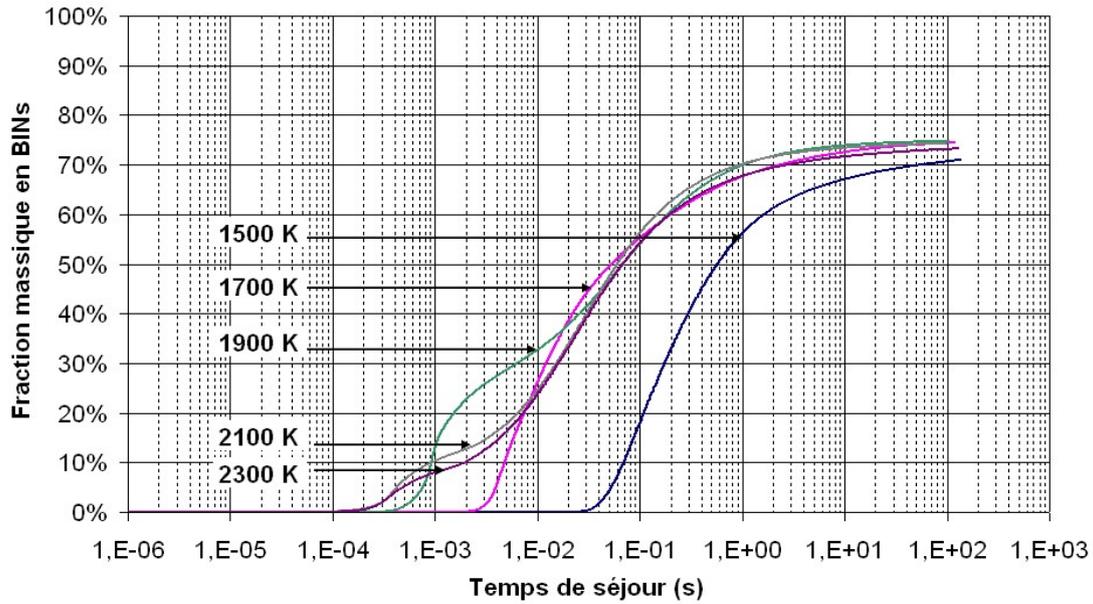


Figure 42 : Fraction massique en BINs en fonction du temps de séjour pour différentes températures

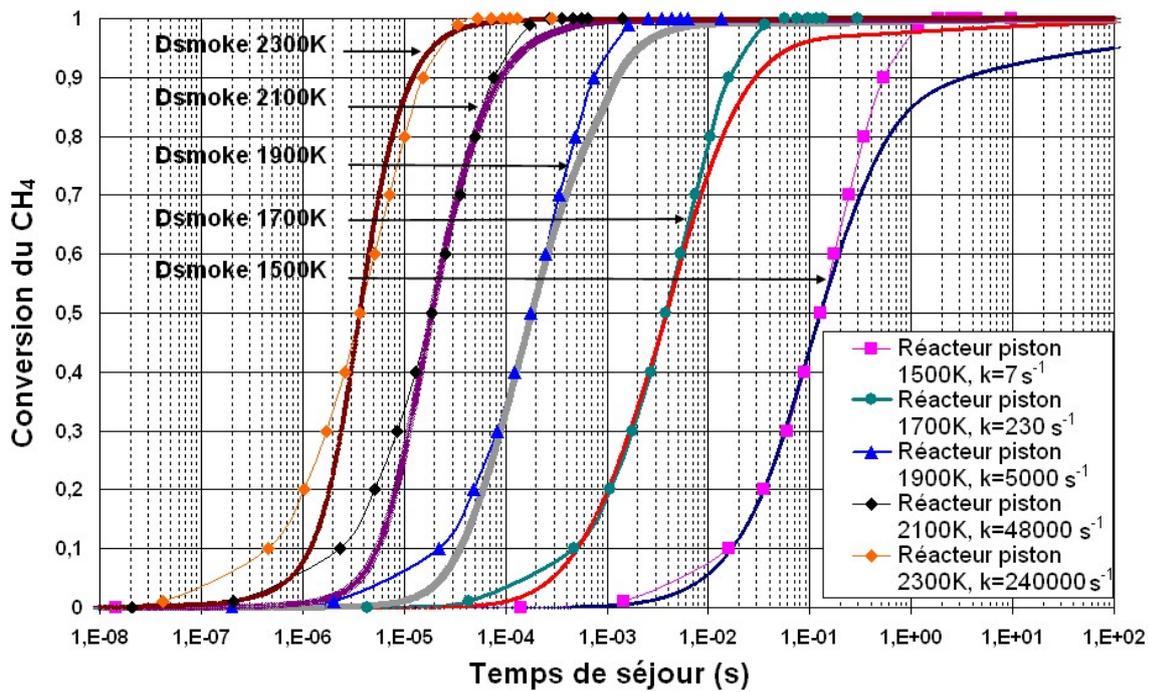
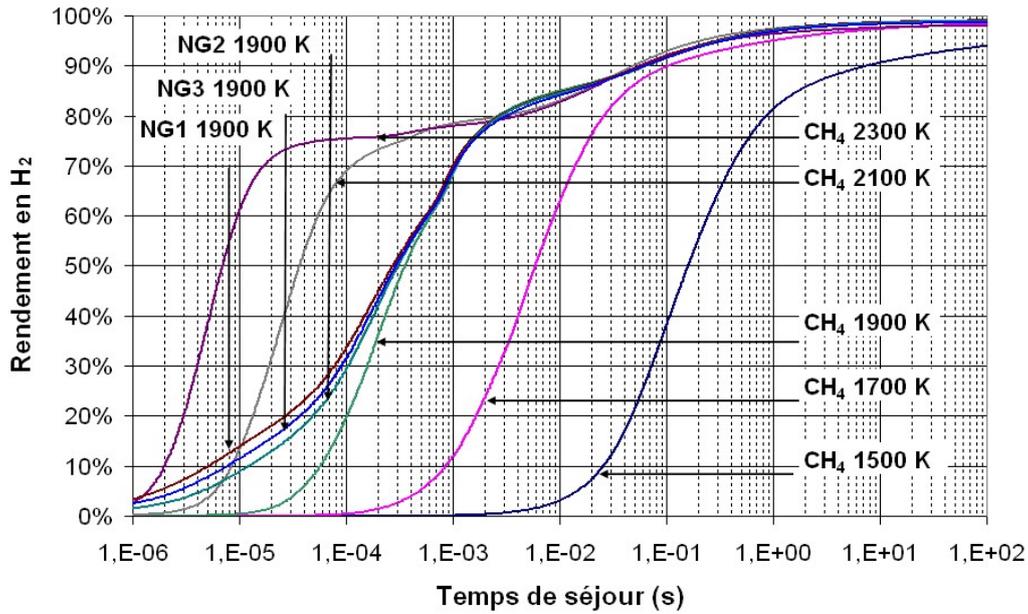
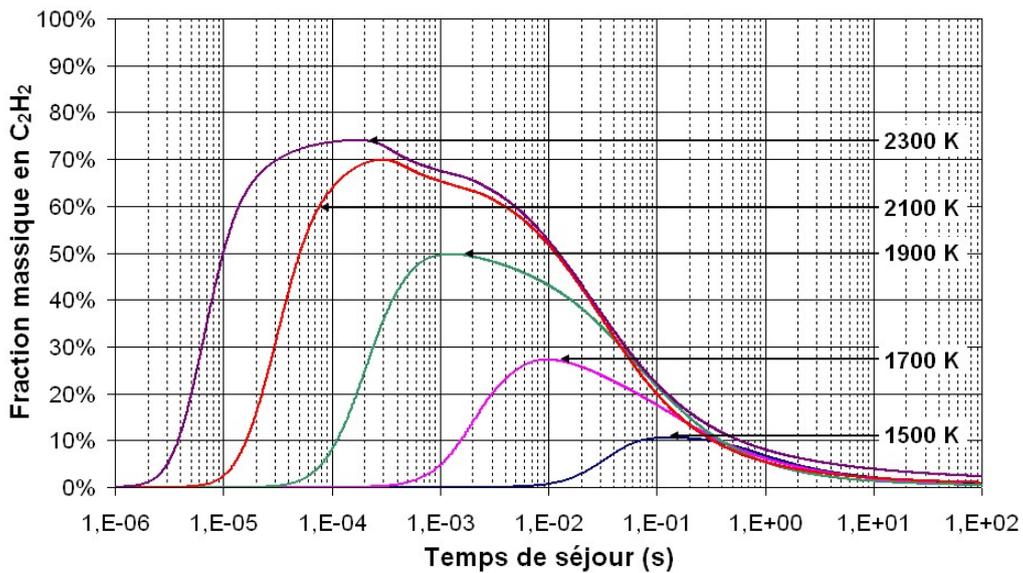


Figure 43 : Conversion du CH<sub>4</sub> en fonction du temps de séjour pour différentes températures obtenue avec le modèle cinétique Dsmoke ou par une cinétique directe du premier ordre dans un réacteur piston



**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 :

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

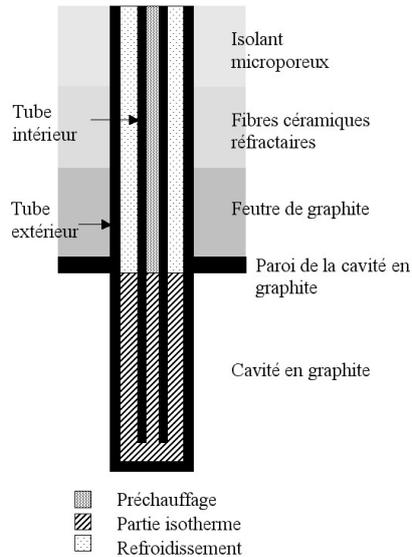
Une attention toute particulière doit être portée dans le cas où le gaz naturel contiendrait du CO<sub>2</sub> (NG3) puisque celui-ci est converti en CO, un gaz toxique. Pour un usage potentiel dans une pile à combustible type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), une purification serait requise 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%).

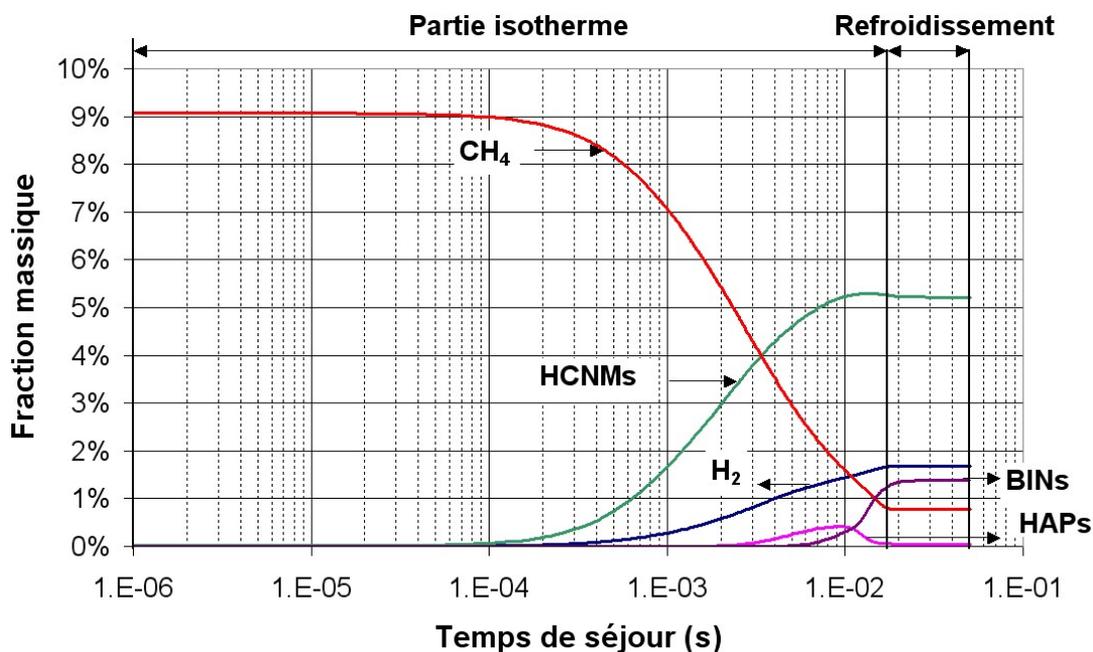


Figure 47 : Composition du gaz en fonction du temps de séjour selon le modèle cinétique Dsmoke pour la condition expérimentale 2

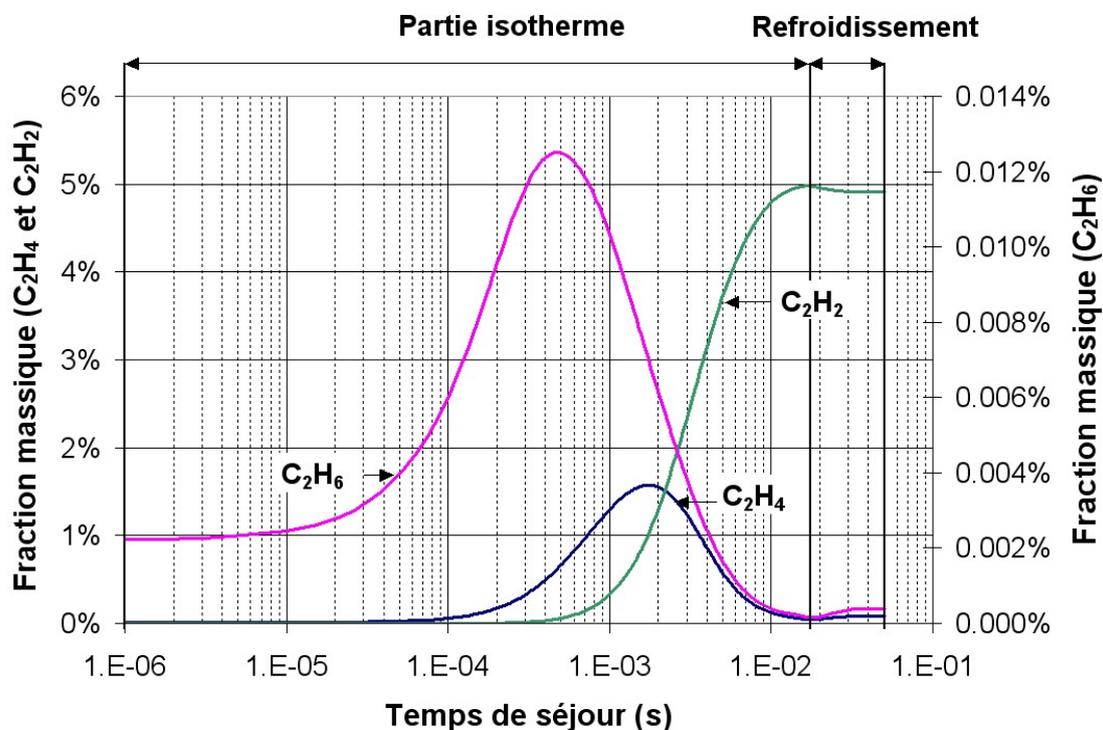
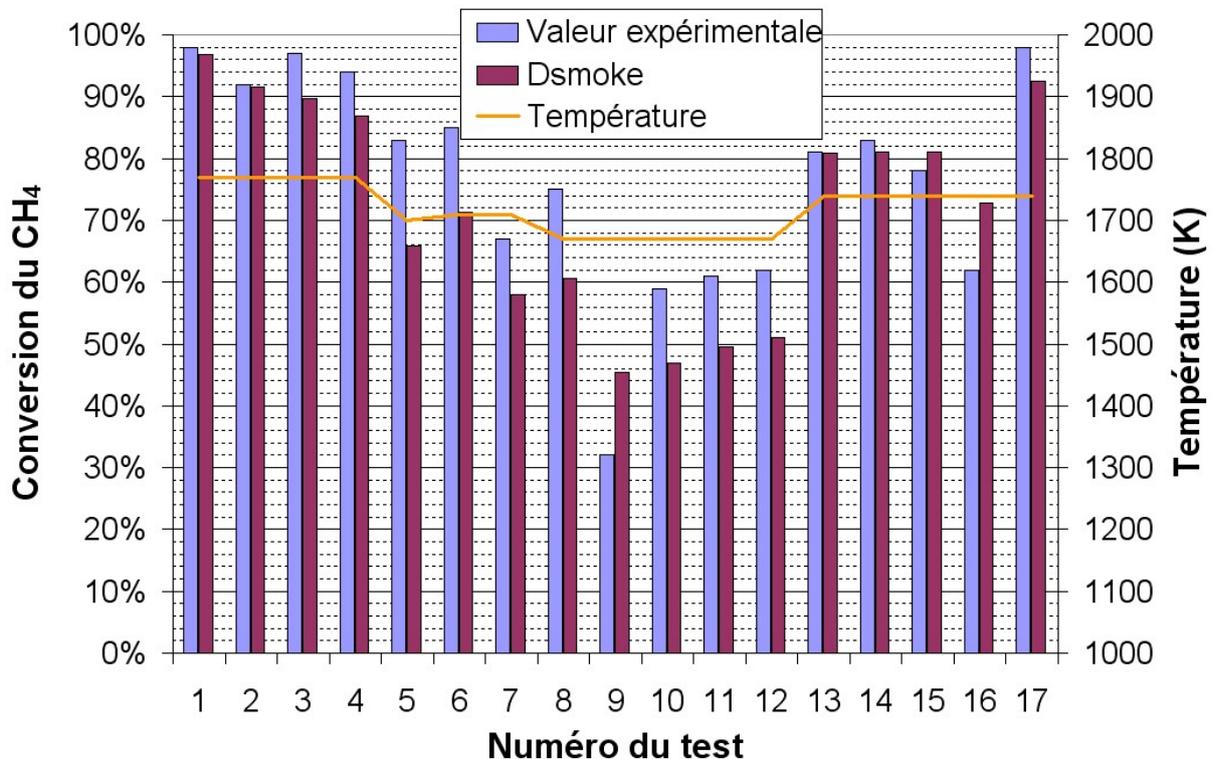


Figure 48 : Fractions molaires en  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  en fonction du temps de séjour selon le modèle cinétique Dsmoke pour la condition expérimentale 2

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).

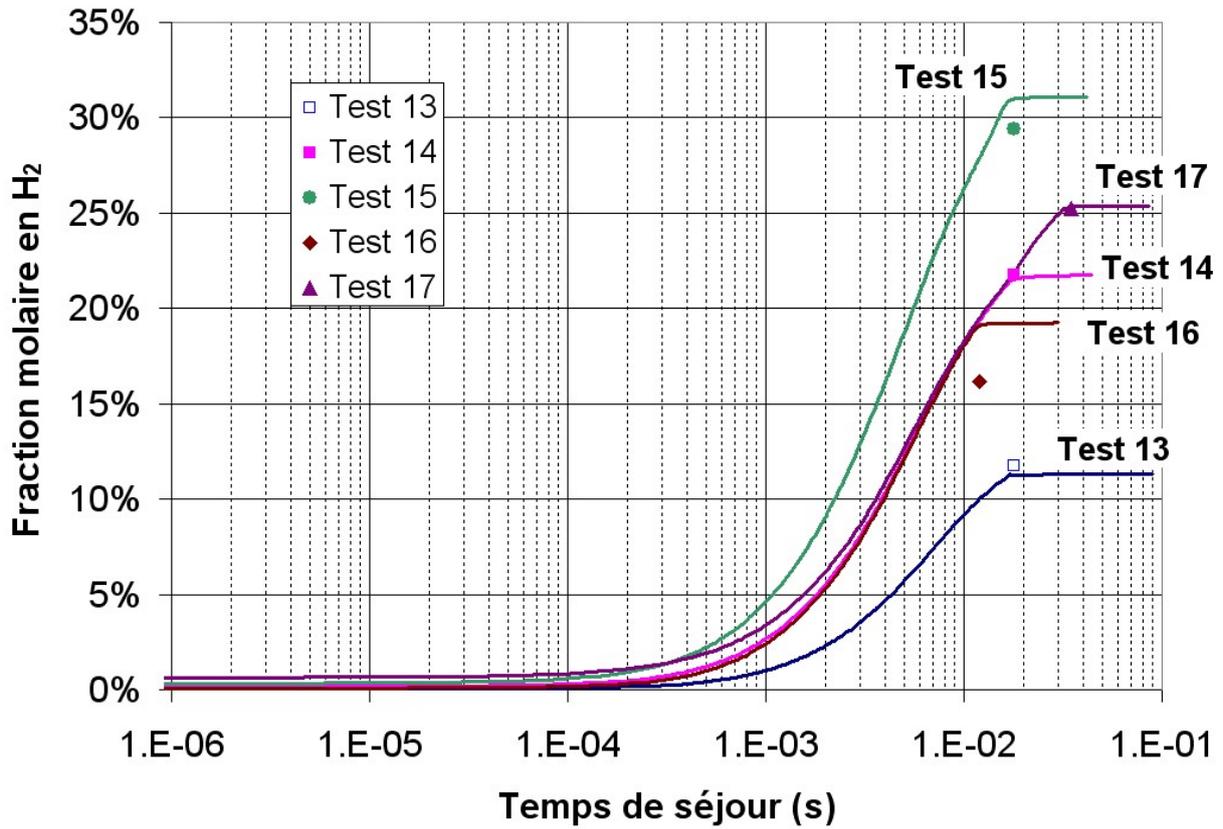


Figure 50 : Fractions molaires en H<sub>2</sub> simulées en fonction du temps de séjour et points expérimentaux correspondants à 1740 K

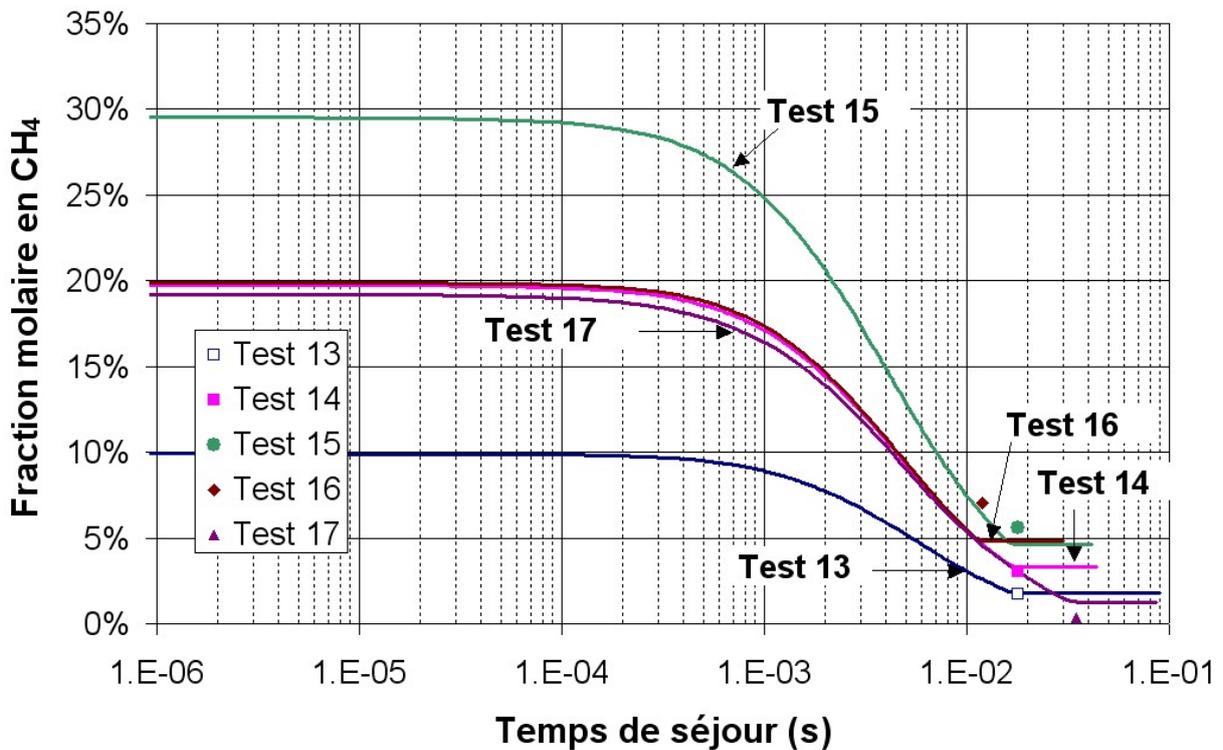


Figure 51 : Fractions molaires en CH<sub>4</sub> simulées en fonction du temps de séjour et points expérimentaux correspondants à 1740 K

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.

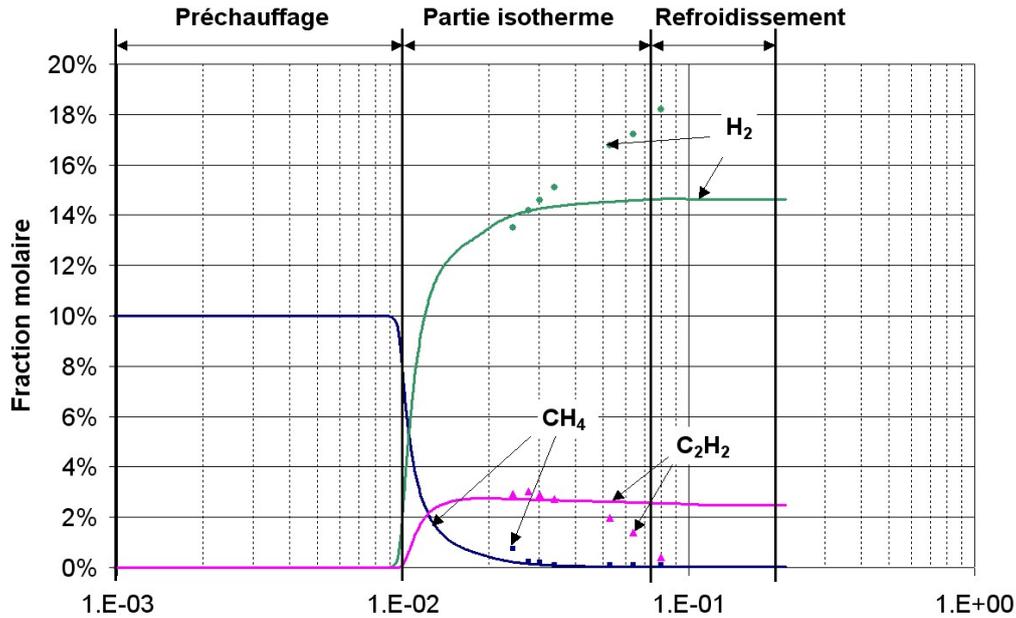


Figure 52 : Fractions molaires en CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> expérimentales et simulées en fonction du temps de séjour à 1823 K (mélanges à 10% de méthane)

### 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.

### **3. Production d'hydrogène et de noir de carbone à l'échelle 50 kW<sup>2</sup>**

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

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

##### **3.1.1. Description du réacteur plasma**

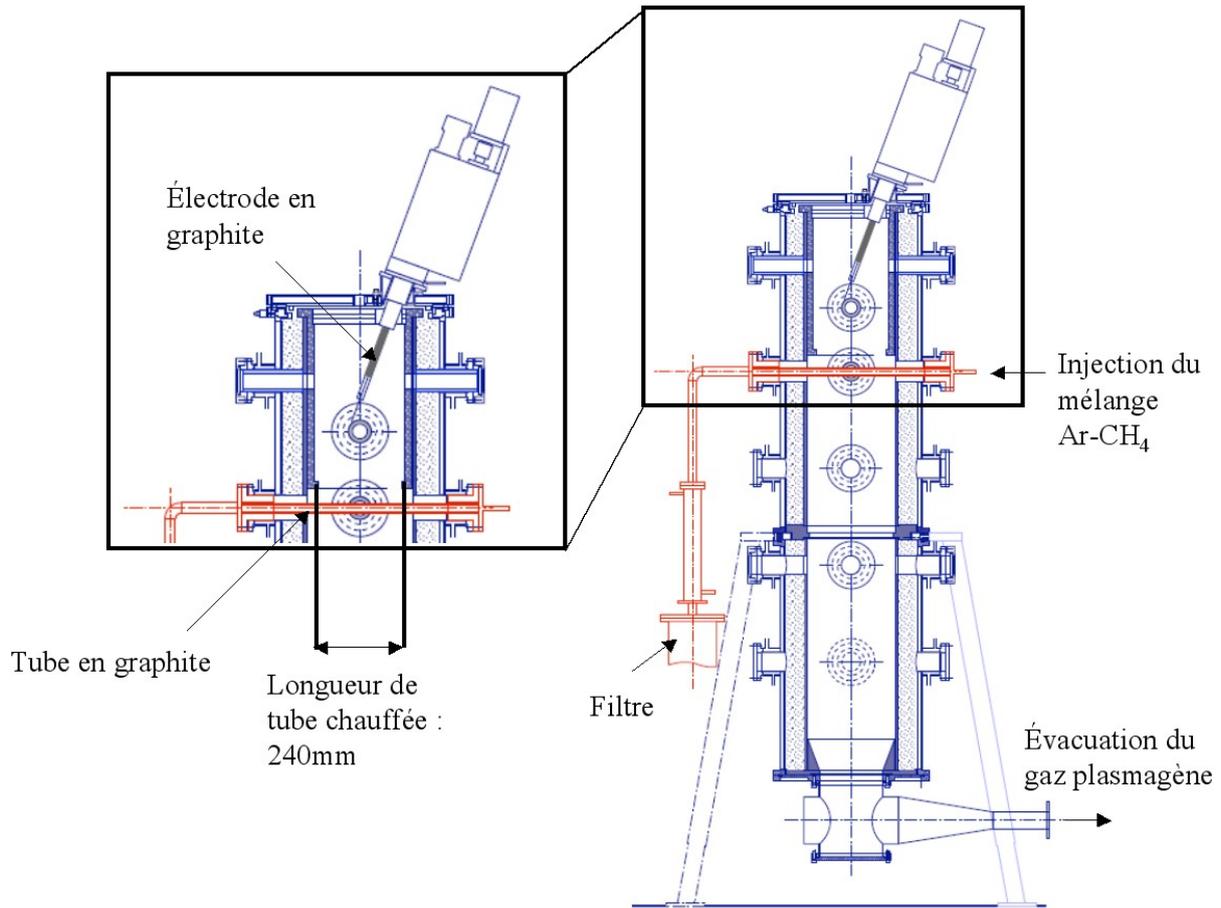
Le réacteur plasma est présenté sur la Figure 53.

---

<sup>2</sup> Ce chapitre a fait l'objet des articles scientifiques suivants :

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

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



**Figure 53 : Schéma du réacteur plasma équipé du tube réactionnel**

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

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

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

### 3.1.2. Résultats principaux

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

#### 3.1.2.1. Design du réacteur tubulaire

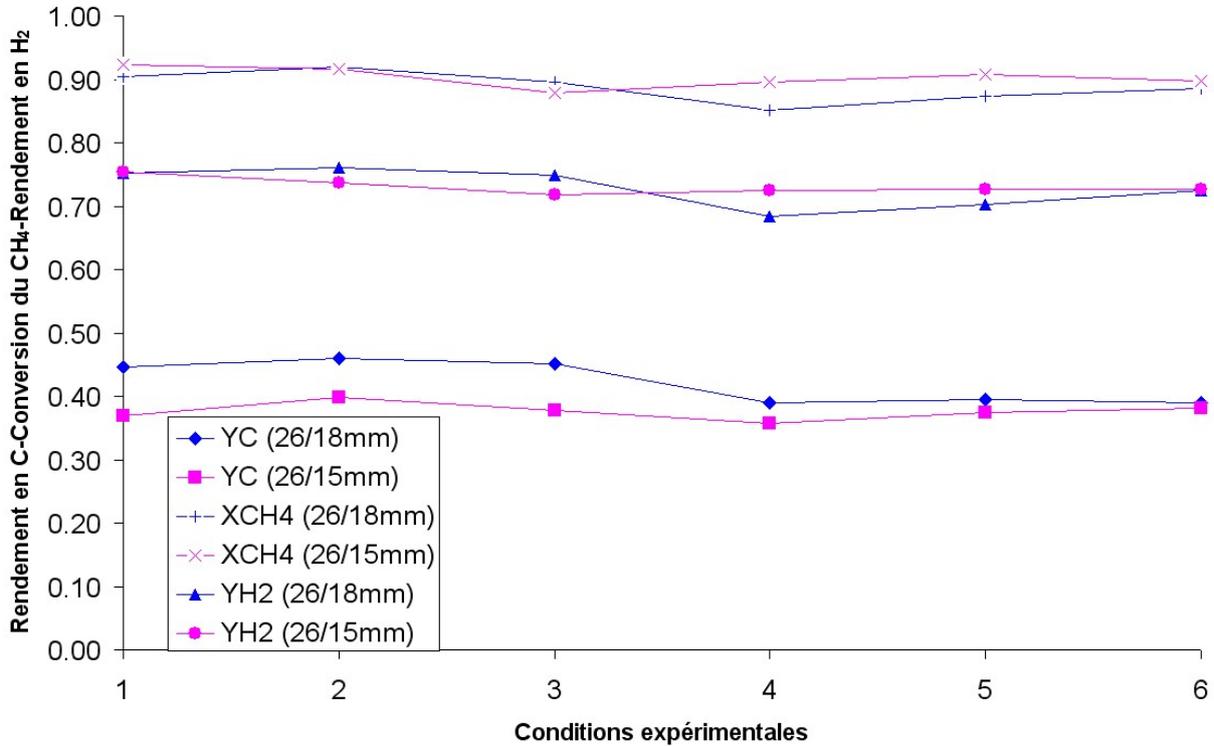
La matière première pour la confection des tubes était des cylindres en graphite de 26 mm de diamètre que nous avons percés soit à 15 mm soit à 18 mm afin d'en étudier la potentielle influence sur les performances du réacteur. Six conditions expérimentales, récapitulées dans le Tableau 5, ont été testées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

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

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

Les résultats sont donnés en terme de conversion du méthane, rendements en hydrogène et en carbone (Figure 54). Les courbes ne montrent pas de tendance très claire que ce soit pour la conversion du méthane ou le rendement en hydrogène pour l'un ou l'autre des tubes. L'écart moyen est de moins de 3% pour  $X_{\text{CH}_4}$  et  $Y_{\text{H}_2}$ . Concernant le rendement en carbone, l'écart moyen est de 11% et les résultats montrent que le rendement en carbone est toujours inférieur pour le tube de diamètre intérieur le plus petit. Les résultats présentés précédemment ont montré que la concentration en  $\text{C}_2\text{H}_2$  est très sensible au temps de séjour. Ainsi, le tube ayant le plus gros diamètre offre un plus grand temps de séjour et permet d'atteindre un meilleur

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



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

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

### 3.1.2.2. Bilan matière

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

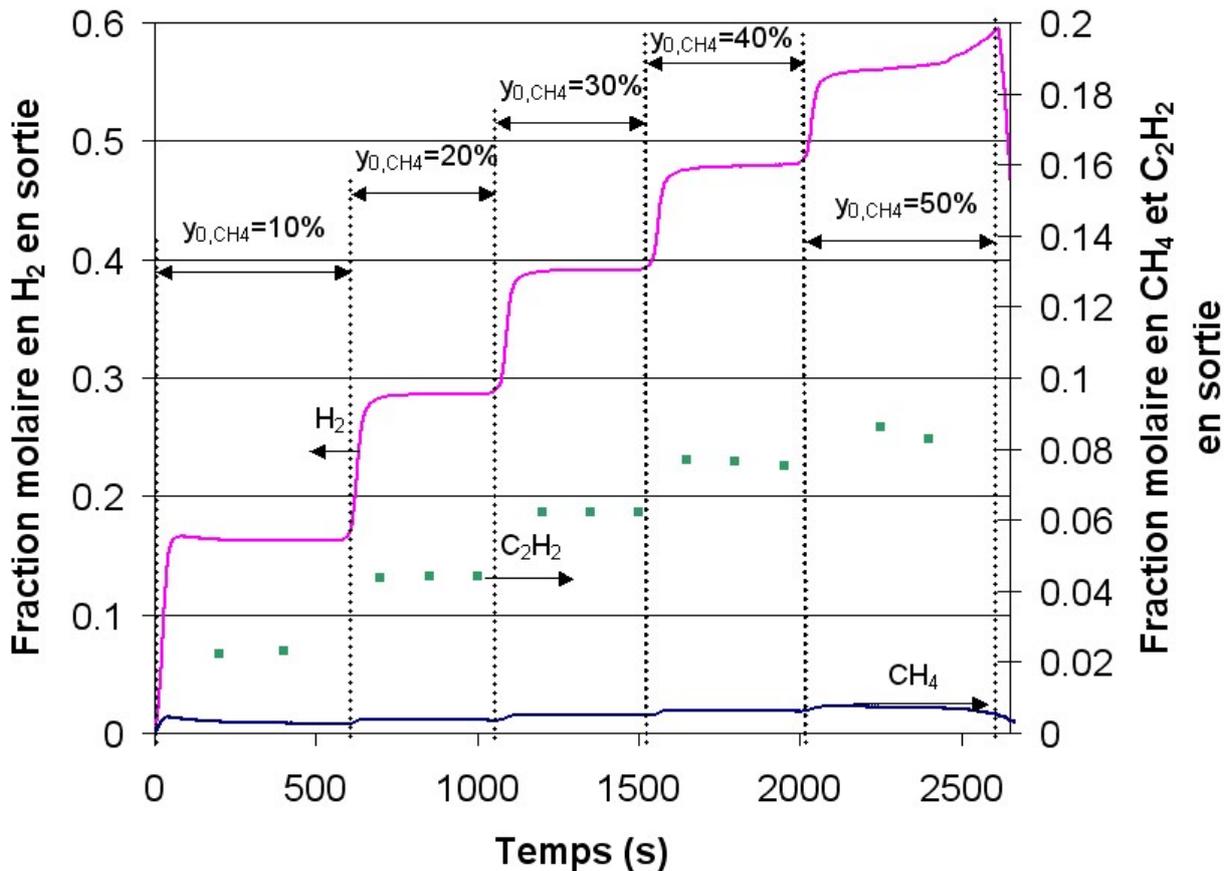
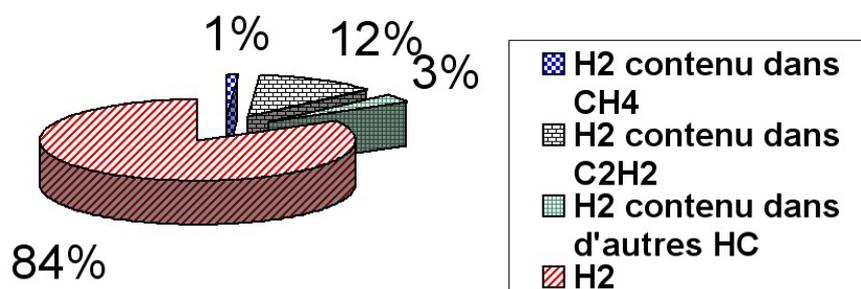


Figure 55 : Fractions molaires en  $H_2$ ,  $CH_4$  et  $C_2H_2$  en sortie du réacteur tubulaire pour un débit total d'alimentation de 7 NL/min ( $T=2073K$ )

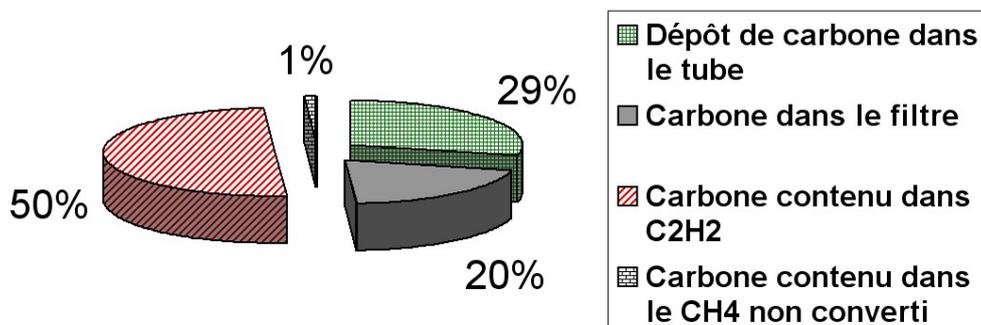
L'intégration des données de la Figure 55 a permis d'établir les bilans matière sur le carbone et sur l'hydrogène. La procédure est tout à fait similaire à celle utilisée pour les bilans matière sur le réacteur de 20 kW. Le tube ainsi que le filtre ont été pesés avant et après les expériences. La quantité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

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



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

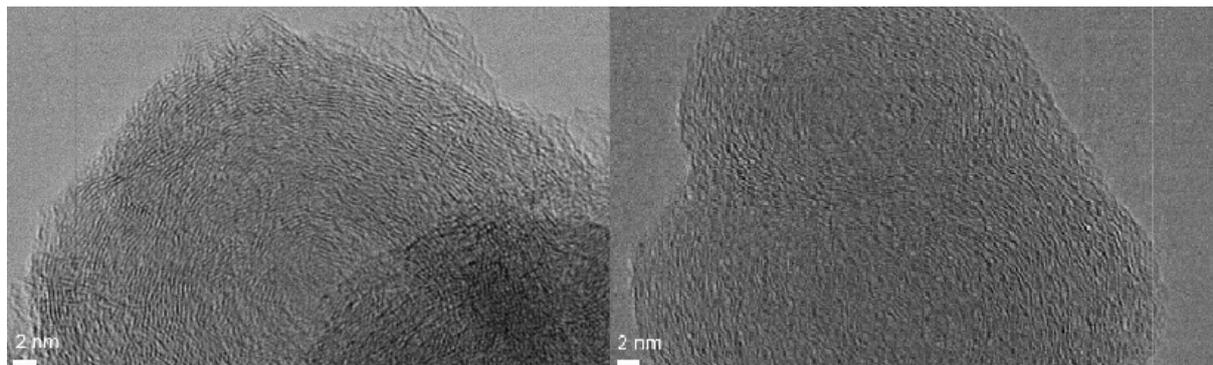
Concernant le bilan sur C (Figure 57), 50% du carbone en provenance du méthane injecté est contenu dans le  $C_2H_2$ , 49% est récupéré sous forme solide, soit dans le tube (29%), soit dans le filtre (20%). Ainsi, il est possible de récupérer 10 fois plus de carbone dans le filtre avec la présente configuration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



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

### 3.1.3. Noirs de carbone

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



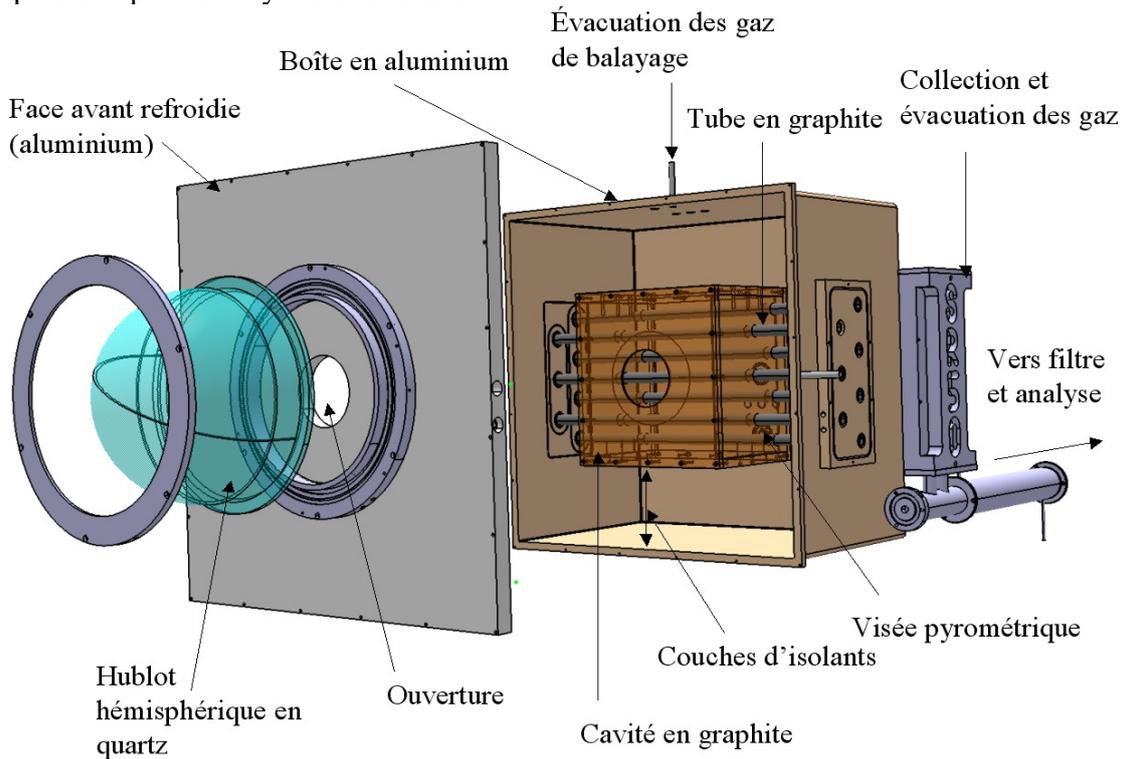
**Figure 58 : Echantillons de noirs de carbone observés au TEM (source APTL, Grèce)  
(Filtre, 2073K à gauche, 1843K à droite)**

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

## 3.2. Description du réacteur de 50 kW

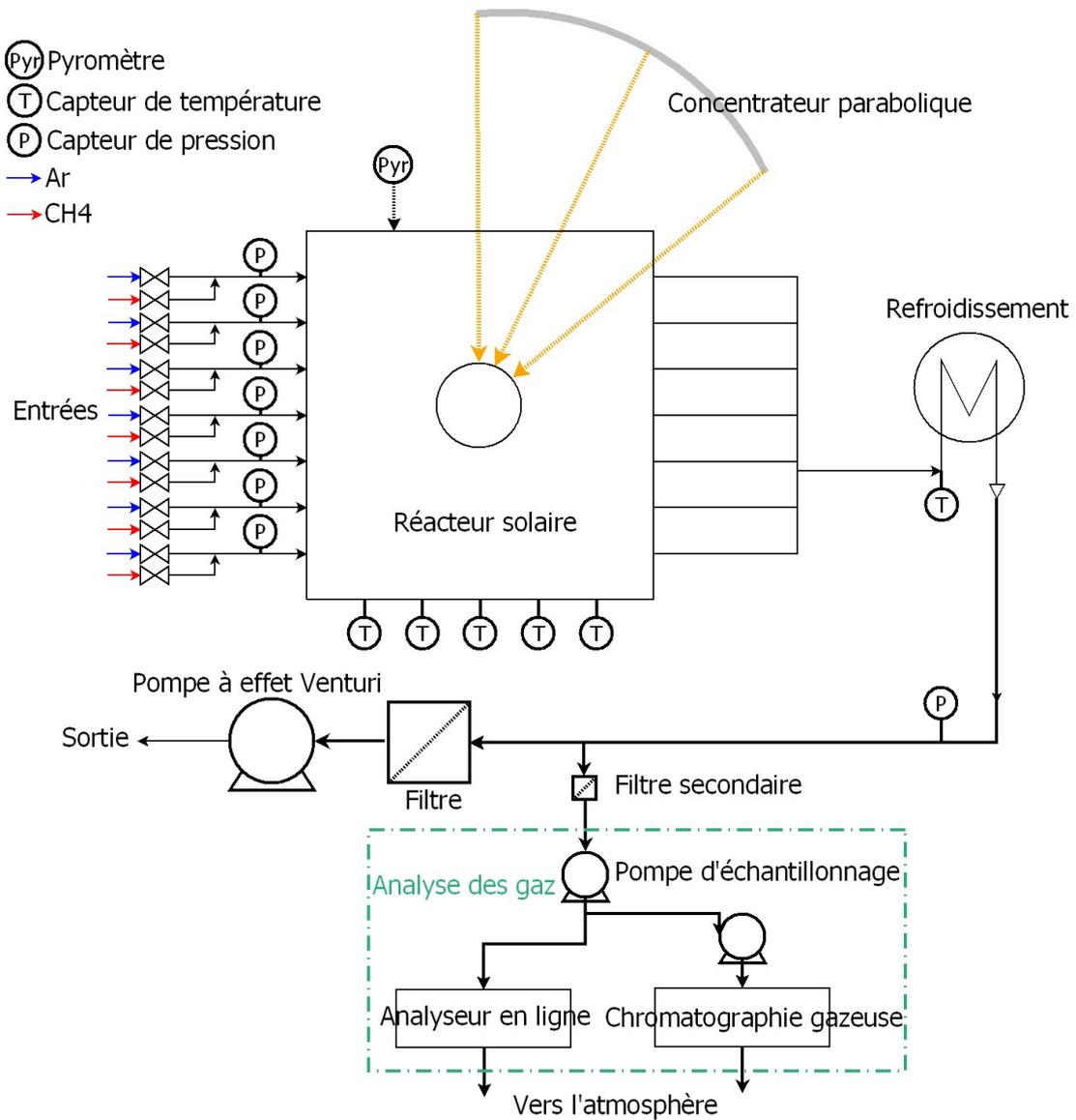
Le réacteur solaire de 50 kW (SR50, Figure 59) est similaire à celui de 20 kW dans son design. Les schémas détaillés peuvent être trouvés dans l'ANNEXE 5. Bien sûr la taille est plus importante, d'environ un facteur 2 pour les dimensions de la cavité. Les mêmes types de couches d'isolants sont conservés.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

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



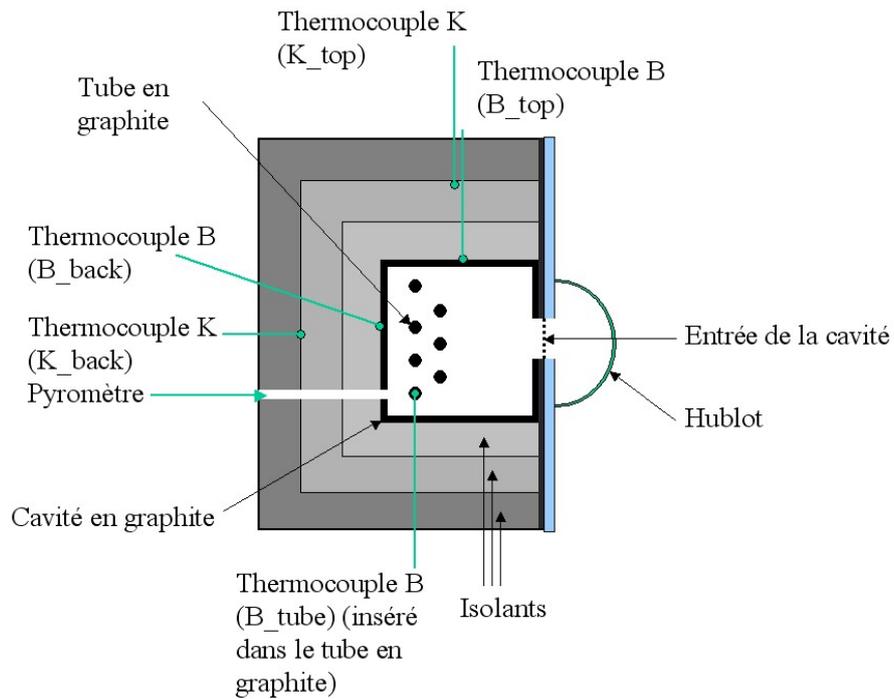
**Figure 59 : Réacteur solaire de 50 kW (conception et réalisation CNRS-PROMES)**

L'appareillage pour l'analyse dont l'agencement est illustré par la Figure 60 est identique à celui utilisé pour le réacteur de 20 kW. L'analyse est effectuée sur l'évacuation des produits grâce à une sortie de prélèvement équipée de son propre filtre. Ceci permet d'avoir une réponse de la mesure plus rapide en évitant d'avoir à balayer le volume important ( $0,8 \text{ m}^3$ ) du filtre à 6 manches avant l'échantillonnage. L'analyse en ligne de la concentration en  $\text{CH}_4$  et en  $\text{H}_2$  ainsi que les mesures ponctuelles par chromatographie peuvent ensuite être mises en œuvre.

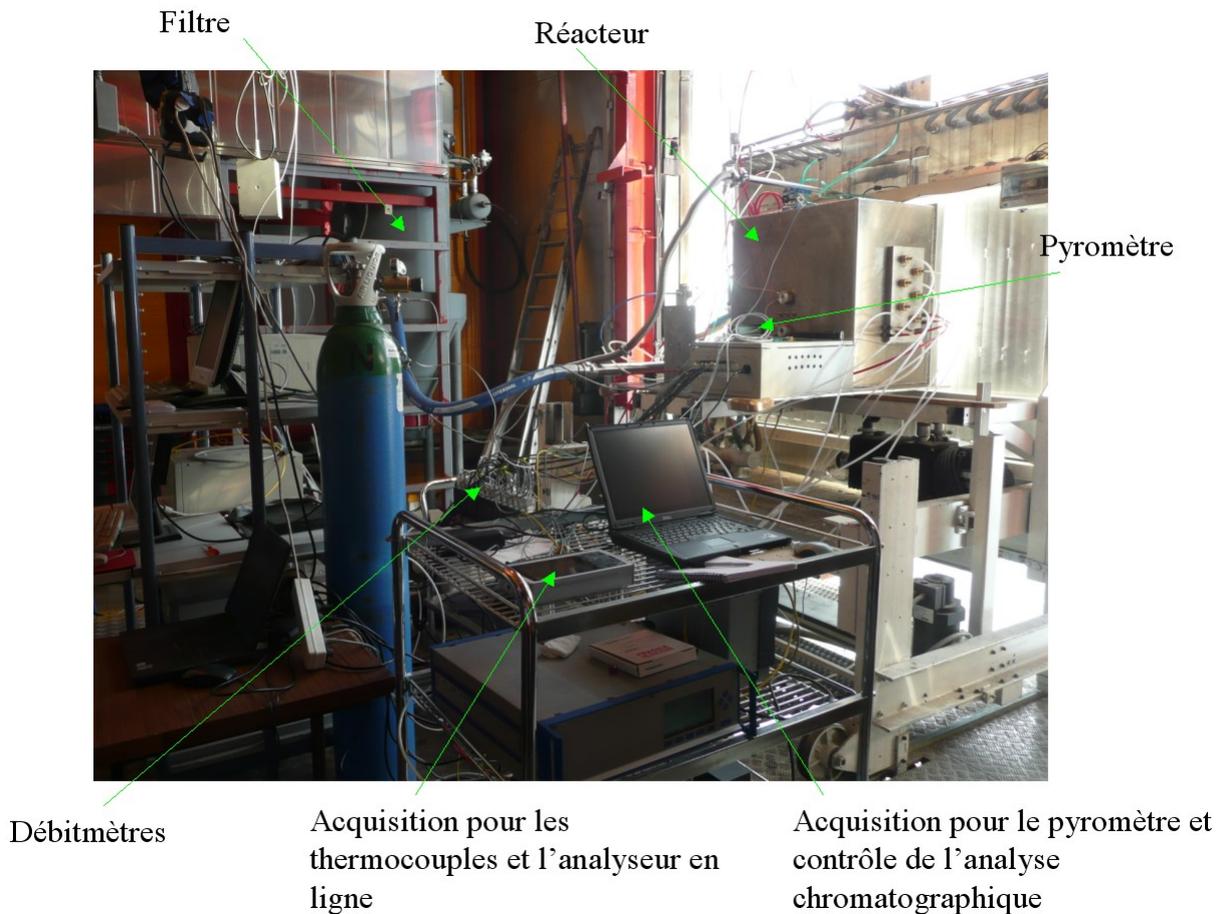


**Figure 60 : Schéma de principe du fonctionnement du réacteur de 50 kW**

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



**Figure 61 : Position du pyromètre et des différents thermocouples**



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

### 3.3. Résultats expérimentaux à l'échelle 50 kW

#### 3.3.1. Conditions expérimentales

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

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

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

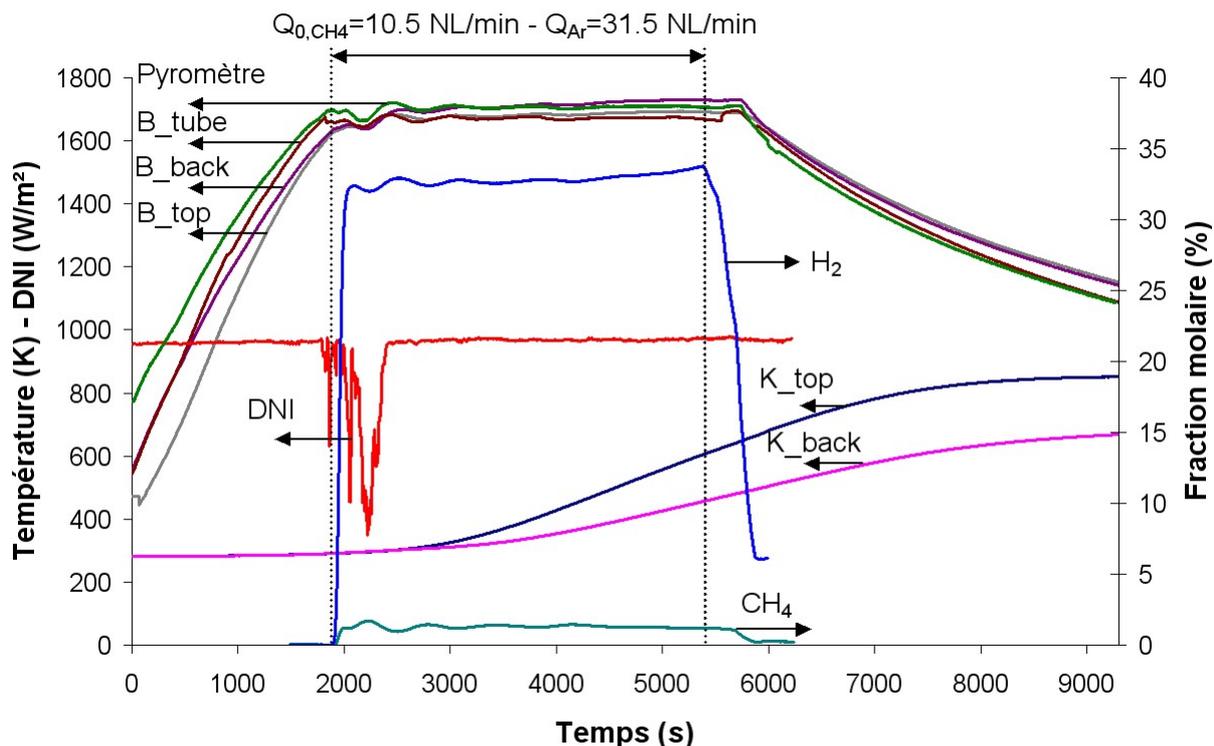
#### 3.3.2. Mesures en ligne

La Figure 63 reprend des mesures typiques de températures, DNI et fractions molaires en CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> pour le test 2. On peut distinguer trois phases expérimentales : le chauffage du réacteur sous Ar, la période de craquage (injection de méthane), et le refroidissement passif du réacteur (arrêt du rayonnement solaire).

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

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

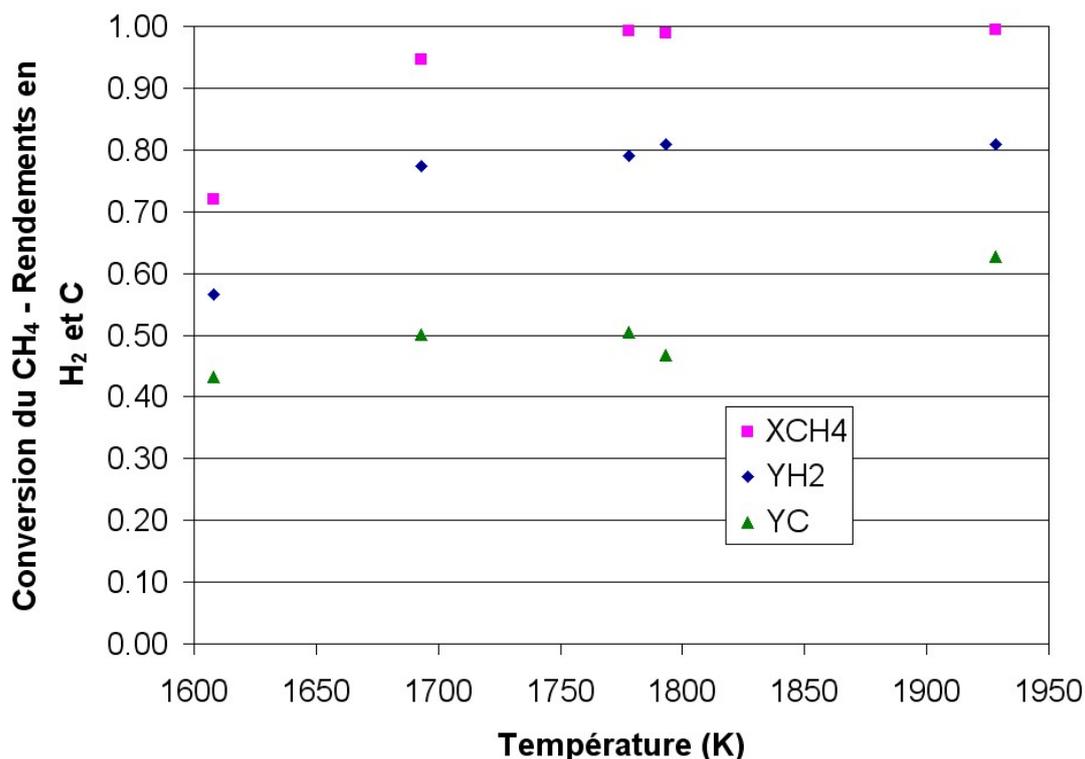
Une fois la température cible atteinte et stabilisée, 31,5 NL/min d'argon et 10,5 NL/min de méthane sont injectés. H<sub>2</sub> est rapidement détecté en sortie ainsi que le méthane résiduel (non dissocié). Les variations de températures impactent directement les fractions molaires en H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, i.e., une augmentation de température entraîne une augmentation de la fraction molaire en hydrogène et vice versa. Etant donné que la conversion du méthane augmente avec la température, la tendance est inversée pour la fraction molaire en CH<sub>4</sub>. En effet, celle-ci diminue quand la température augmente. Même si notre appareillage ne permettait pas une mesure du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en ligne, les mesures successives par chromatographie ont montré que cette concentration était stable autour de la valeur 0,043. Cependant cette valeur avait une légère tendance à diminuer en fin d'expérience en rapport avec la tendance à la hausse de la fraction molaire en hydrogène et avec la diminution de la fraction molaire en méthane non converti. Après 2400 s d'expérience à température constante, l'obstruction des tubes commence à être observée. Le dépôt de carbone dans le tube entraîne une augmentation de la pression, d'où découle une augmentation du temps de séjour qui favorise la réaction de dissociation. Après environ 1h d'injection de méthane, l'alimentation dans chaque tube est successivement stoppée en raison du bouchage progressif.



**Figure 63 : Mesures en ligne des températures, DNI et fractions molaires en CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>**

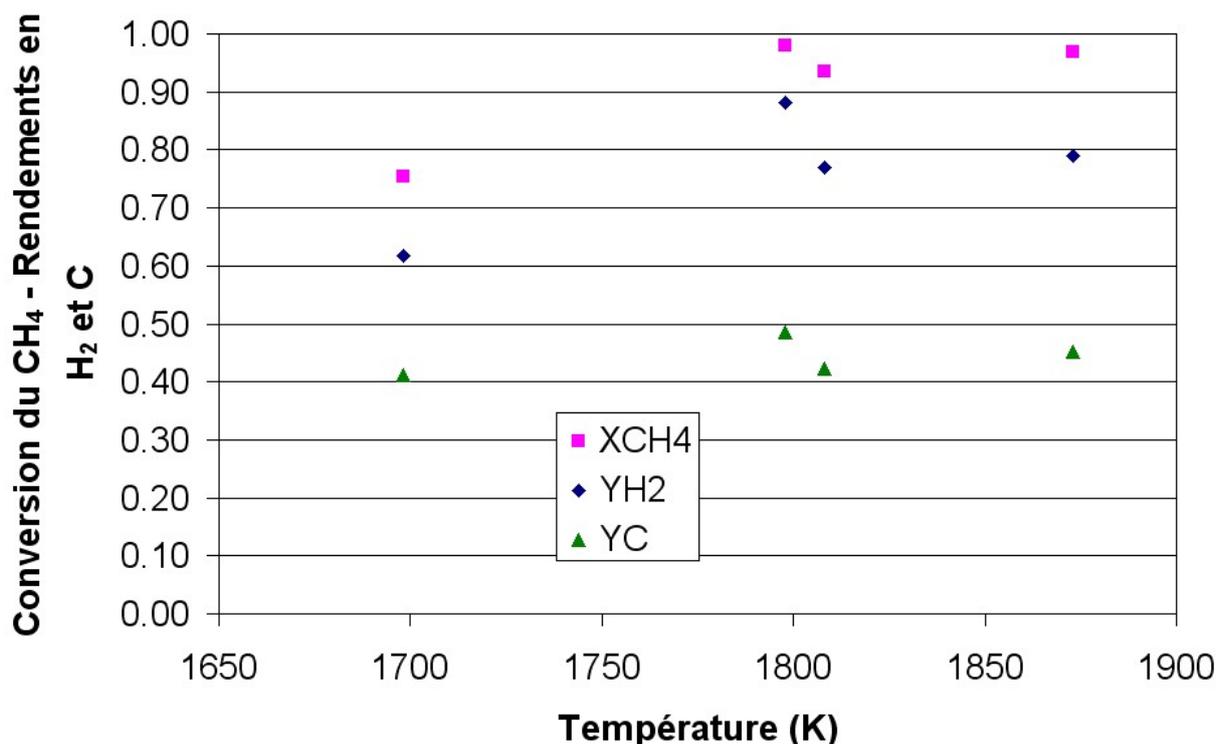
### 3.3.3. Conversion du méthane, rendements en hydrogène et en carbone

La Figure 64 illustre les résultats concernant la première série expérimentale (Ar : 31,5 NL/min, CH<sub>4</sub> : 10,5 NL/min) en termes de conversion du méthane et rendements en hydrogène et carbone pour des températures croissantes (1608K-1928K). On observe que plus la température est élevée, meilleurs sont les paramètres chimiques de conversion. De plus, la conversion du méthane est toujours supérieure au rendement en hydrogène qui est lui même supérieur au rendement en carbone. Encore une fois, on constate que la réaction de dissociation n'est pas totale : une partie du méthane n'est pas convertie tandis qu'une autre partie est transformée en hydrocarbures C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> (essentiellement C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), ce qui affecte particulièrement le rendement en C. Pour des températures supérieures à 1778K, une conversion totale du méthane est atteinte. D'autre part, on peut vérifier la bonne reproductibilité des résultats (tests 3 et 4) puisque des points expérimentaux similaires conduisent à des résultats proches.



**Figure 64 : Conversion du CH<sub>4</sub> et rendements en H<sub>2</sub> et C en fonction de la température pour la première série expérimentale (Ar : 31,5 NL/min, CH<sub>4</sub> : 10,5 NL/min)**

La Figure 65 présente les résultats de la seconde série expérimentale (Ar : 49 NL/min, CH<sub>4</sub> : 21 NL/min) pour la gamme de température 1698K-1873K. Des tendances similaires sont obtenues en fonction de la température, mais la conversion totale du méthane n'est jamais atteinte même pour les plus hautes températures en raison de débits plus importants que pour la première série. Pour le test 7 (50% de méthane en entrée), les meilleures performances (98% de conversion du CH<sub>4</sub>, 88% de rendement en H<sub>2</sub> et 49% de rendement en carbone) sont obtenues en raison d'un temps de séjour plus grand engendré par une plus faible dilution à l'argon (Ar : 21 NL/min au lieu de 49 NL/min). La comparaison des deux séries montre de meilleurs résultats pour la première série, ce qui confirme l'importance du temps de séjour. Temps de séjour et température apparaissent à nouveau comme les paramètres prépondérants.



**Figure 65 : Conversion du CH<sub>4</sub> et rendements en H<sub>2</sub> et C en fonction de la température pour la seconde série expérimentale (CH<sub>4</sub> : 21 NL/min)**

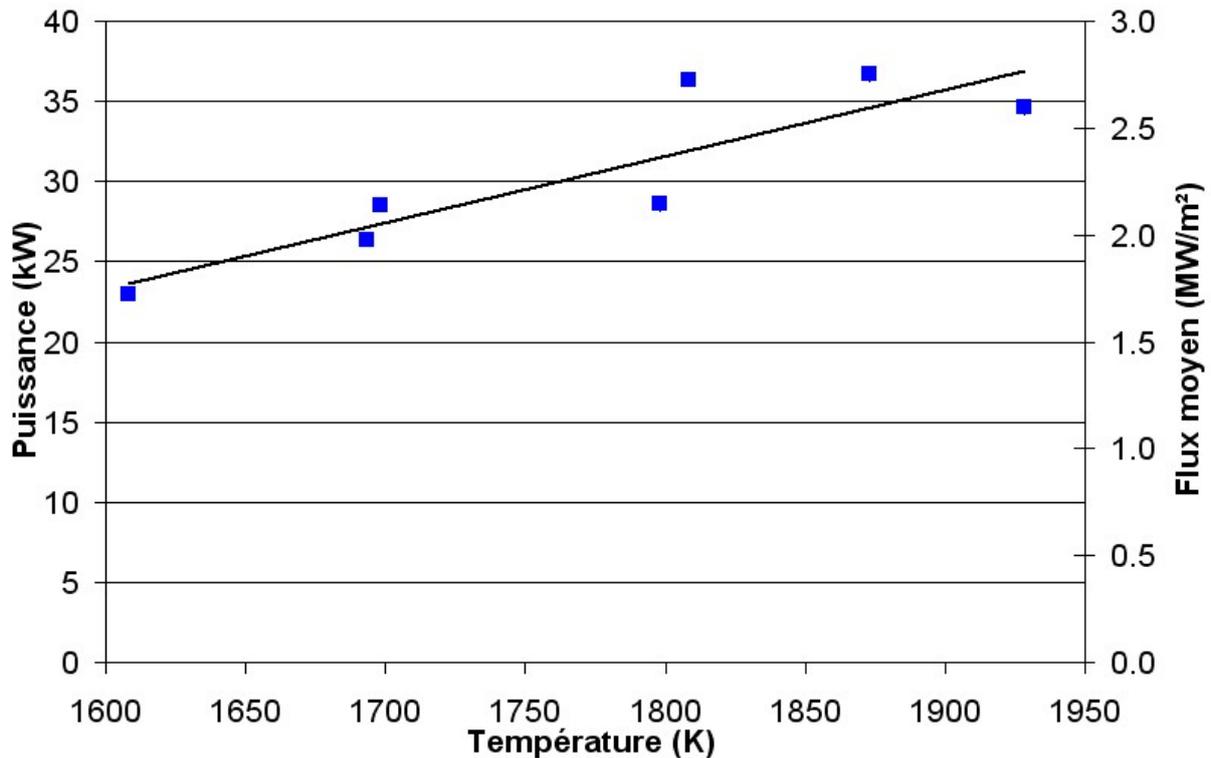
### 3.3.4. Cinétique

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

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

### 3.3.5. Efficacité énergétique

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



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

Les efficacités résultantes sont reportées sur la Figure 67 pour les différentes conditions expérimentales testées. Les deux séries d'expériences présentées précédemment peuvent être facilement identifiées. La première série montre des efficacités plus faibles que la seconde. Ceci est dû à un débit de méthane injecté plus important pour la seconde série, ce qui permet une plus grande conversion d'énergie thermique (comme pour le réacteur de 20 kW, on raisonne ici en efficacité instantanée, l'équilibre thermique n'étant pas atteint). Dans tous les cas, le rendement thermochimique est plus faible que le rendement thermique puisque ce dernier prend en compte aussi le chauffage de l'argon et du méthane non converti. Les meilleurs rendements thermochimiques et thermiques (13,5% et 15,2%, respectivement) sont obtenus pour le test 7, avec 21 NL/min de CH<sub>4</sub> et autant d'Ar. Ainsi, avec une dilution à 50%, on observe que la différence entre les deux rendements diminue en comparaison avec les essais à plus forte dilution (70 à 75%). Sur la base du test 7, la production à l'échelle pilote est de 200 g/h d'H<sub>2</sub> (88% de rendement en H<sub>2</sub>), 330 g/h de CB (49% de rendement en C), et 340 g/h C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. La production de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est importante et cette espèce pourrait tout aussi bien être valorisée directement ou être totalement dissociée à condition d'augmenter le temps de séjour.

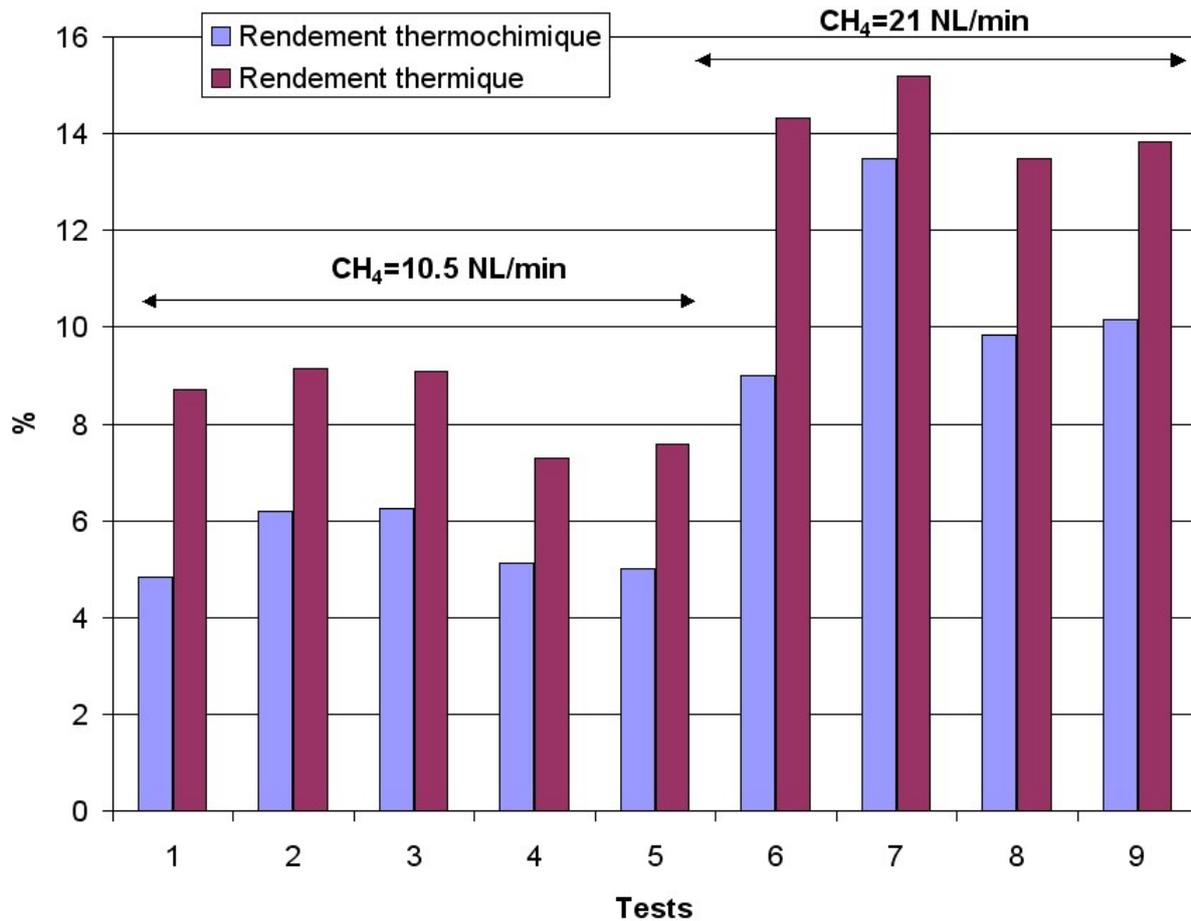


Figure 67 : Rendements thermochimiques et thermiques pour les différents essais sur le réacteur de 50 kW

### 3.3.6. Noirs de carbone

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

## 3.4. Modélisation du réacteur de 50 kW

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

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

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

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

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

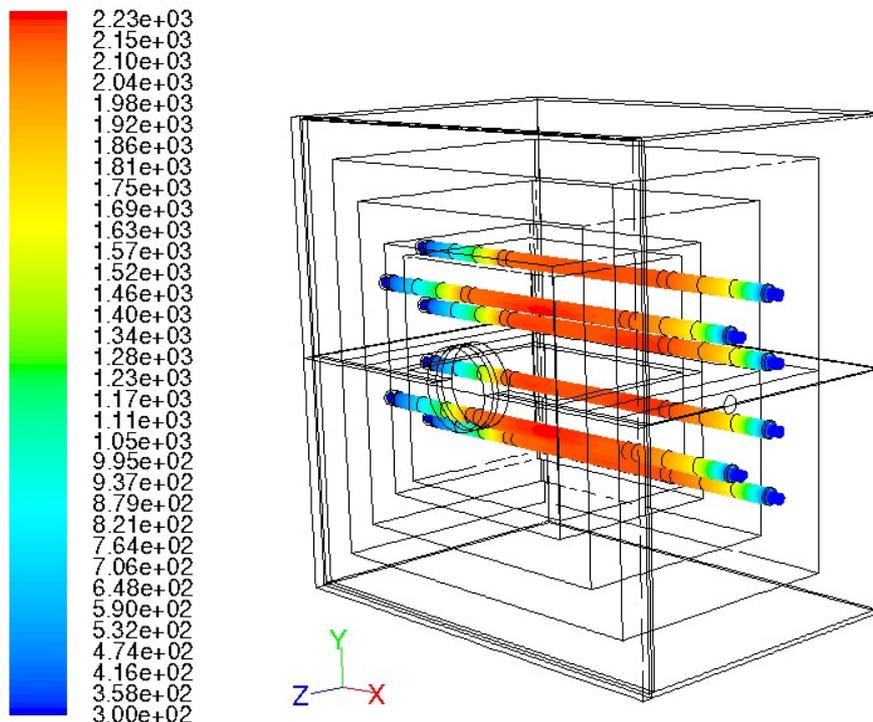


Figure 68 : Contour de la température des tubes (en K)

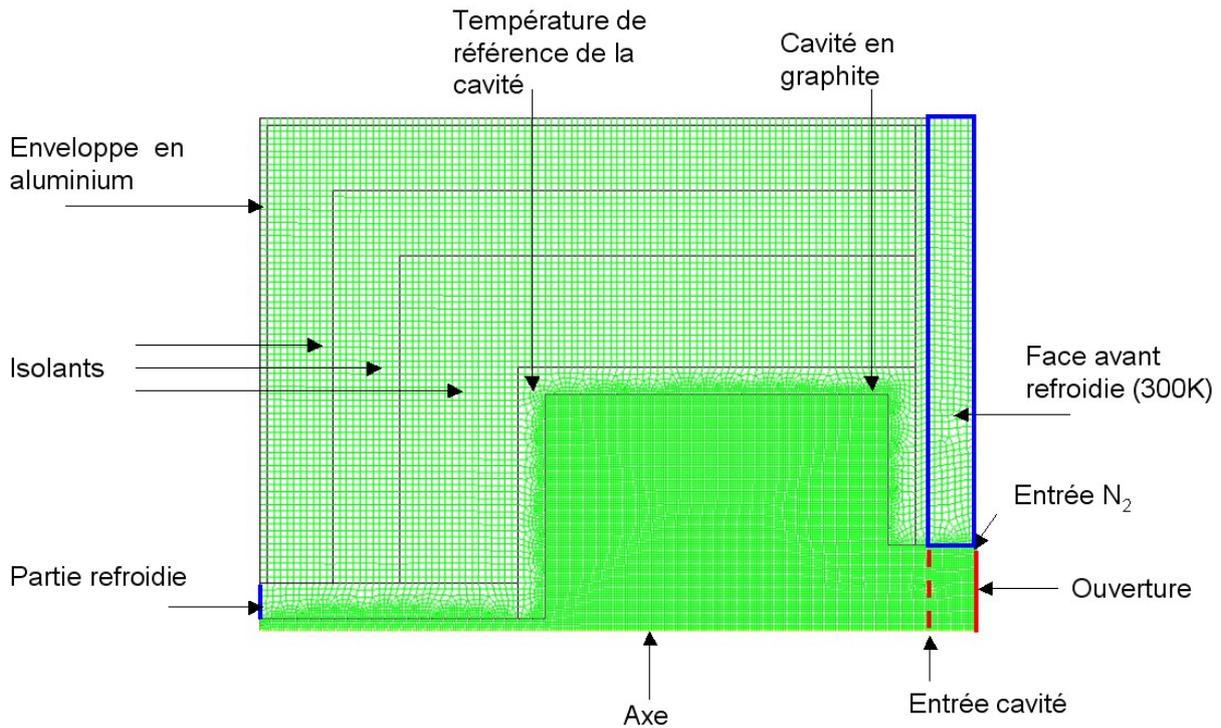
Ce type de simulation a l'intérêt de simuler la configuration réelle et de prendre en compte un modèle relativement complet de la réaction mais il ne permet pas de faire d'étude de sensibilité en raison du temps de calcul trop important et des difficultés récurrentes de

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

### 3.4.2. Modèle 2D axisymétrique et optimisation du réacteur

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

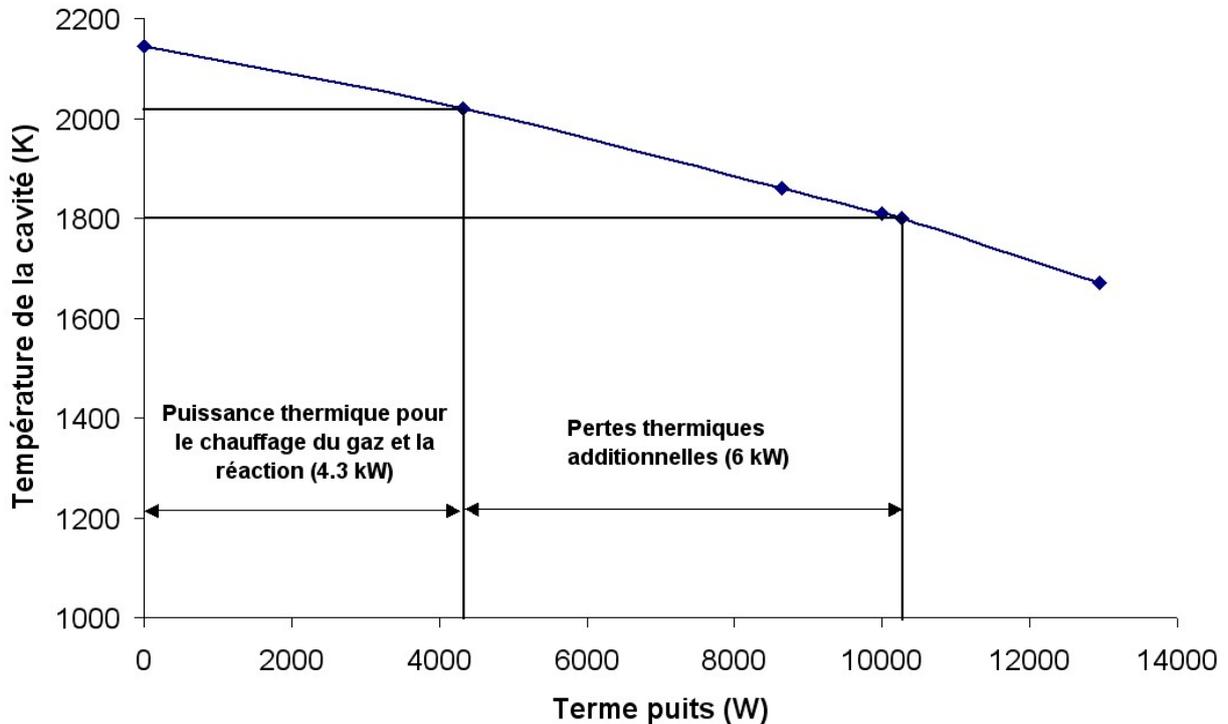
La Figure 69 montre le maillage 2D axisymétrique approchant la configuration réelle du réacteur. L'épaisseur réelle des couches isolantes est respectée. Néanmoins, le réacteur est considéré cylindrique avec pour diamètre la hauteur réelle du réacteur. Le hublot hémisphérique n'est pas inclus, le rayonnement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



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

Dans un premier temps, le réacteur a été simulé pour la condition expérimentale du test 7 (débit de  $\text{CH}_4$  et Ar de 21 NL/min à 1798K, cf. Tableau 6). Pour cette expérience, la puissance thermique nécessaire pour chauffer les réactifs et effectuer les réactions (27) et (28) était de 4316 W. Les mesures calorimétriques montrent que la puissance incidente mesurée à l'entrée de la cavité (Figure 66) était de 28,4 kW. Ainsi le réacteur a été simulé pour ces conditions (i.e. une puissance incidente de 28,4 kW ( $2,2 \text{ MW/m}^2$  (le diamètre de l'ouverture est réduit de 2 mm, soit 128 mm afin de rendre possible l'injection d'azote)) sur le plan correspondant à l'entrée de la cavité (Figure 69)). L'influence du terme puits sur la température de la cavité a été étudiée (Figure 70). Evidemment, l'augmentation du terme puits entraîne une diminution de la température de la cavité. Pour un terme puits de 4316 W, la température de la cavité est de 2020K. Il est important de noter que les mesures calorimétriques ont été réalisées sur le plan appelé « entrée cavité » sur la Figure 69. La puissance incidente sur l'ouverture (Figure 69), est différente en raison de l'épaisseur de la face avant refroidie. Ainsi le modèle peut permettre de remonter à cette puissance. Pour atteindre la même température de cavité (2020K), une puissance incidente de 53 kW sur l'ouverture est requise. Cette valeur est à comparer avec les 28,4 kW nécessaires à l'entrée de la cavité et montre les pertes importantes dues à l'épaisseur de la face avant refroidie (35 mm). En effet, selon le modèle, une puissance incidente de 28,4 kW à l'entrée de la cavité correspond à une puissance incidente de 53 kW sur l'ouverture. Le flux correspondant sur l'ouverture est alors de  $4,14 \text{ MW/m}^2$ . Toutefois, la température de cavité prédite par le modèle est environ 200K supérieure à la valeur expérimentale (approximativement 1800K). Ceci peut être expliqué par des pertes additionnelles dans la configuration réelle par exemple via les hublots de visée pyrométrique et autres ponts thermiques tels que les tubes en alumine constituant le support de la cavité en graphite. Il a aussi été montré précédemment que les couches isolantes n'atteignent pas un régime permanent tandis que les simulations présentées ici sont en régime permanent. La demande énergétique transitoire contribue ainsi à des pertes thermiques additionnelles [130]. De plus, l'approximation du réacteur par une géométrie cylindrique, qui conduit mathématiquement à une face avant de taille réduite, peut aussi

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



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

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

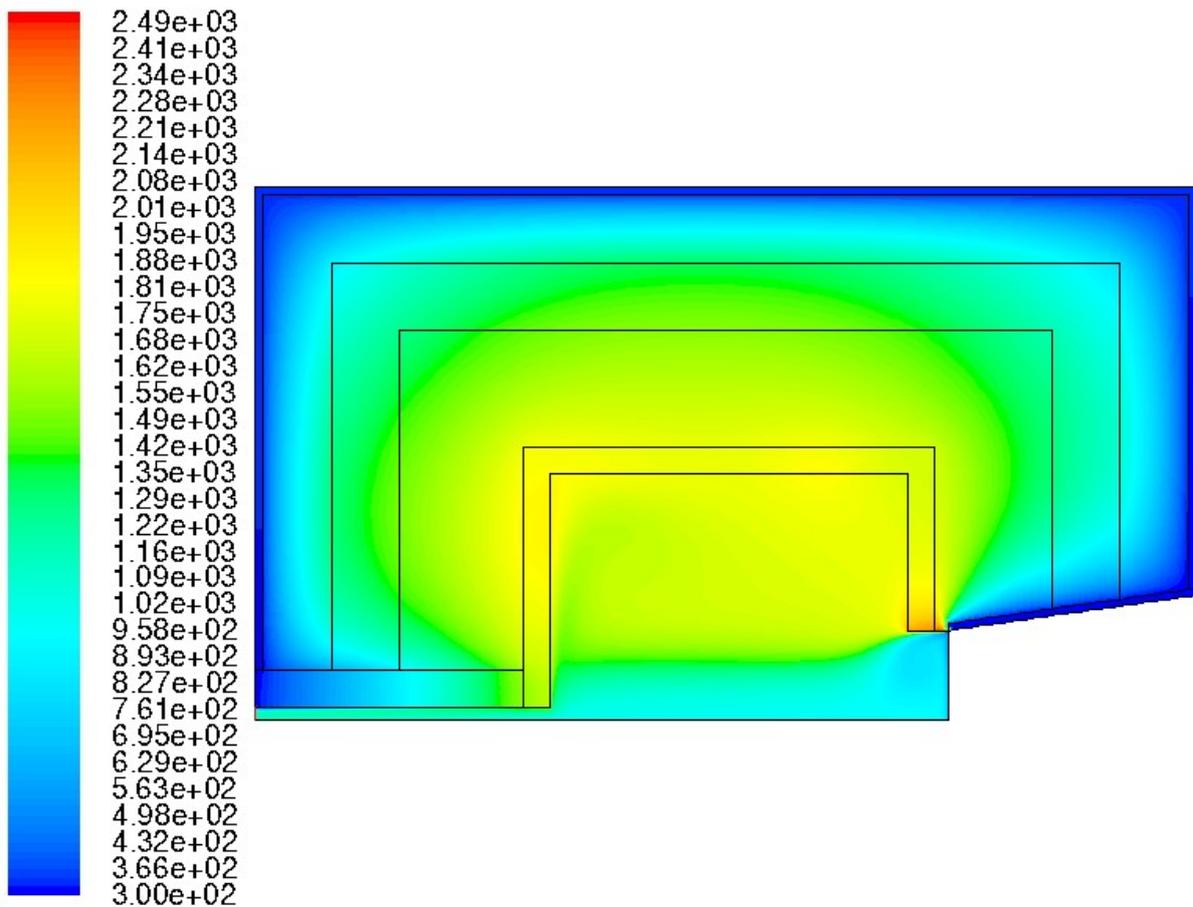
Les deux principales pertes ont été identifiées au niveau de la face avant refroidie (pertes par conduction, 66%) et à l'ouverture (pertes radiatives (sur l'ouverture), 9%). Afin de diminuer les pertes radiatives à l'ouverture, des flux plus importants devraient être utilisés mais cela nécessiterait un système à concentration très performant, capable de dépasser les 4140 soleils (1 soleil = 1000 W/m<sup>2</sup>). Etant donné que les pertes les plus importantes concernent la face avant, une amélioration de ce composant est proposée. Pour cela, une meilleure isolation est envisagée, suivant le modèle de la Figure 71. Les conditions aux limites sont les mêmes que pour le design précédent mais la face avant est mieux isolée grâce à une forme conique pouvant également servir de concentrateur secondaire. Néanmoins, pour n'étudier que l'influence d'une meilleure isolation, le même flux solaire est conservé (même diamètre d'ouverture). La partie conique est refroidie à 300K. Pour 53 kW entrant par l'ouverture, une température de 1800K est atteinte pour un terme puits de 35 kW, ce qui conduit à un rendement thermique de 66%. On confirme aussi, d'après le contour de température, que l'on

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

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

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

En conséquence, le design amélioré atteint 77% du rendement d'absorption du corps noir idéal. Si toute l'énergie peut effectivement être transférée aux réactifs, le réacteur produirait alors 1,6 kg/h d' $\text{H}_2$ , 2,7 kg/h de CB et 2,8 kg/h de  $\text{C}_2\text{H}_2$  en supposant les mêmes performances chimiques que celles obtenues pour le test 7. Ceci correspond à environ 8 fois la production obtenue expérimentalement avec le design de base.



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

### **Conclusion du chapitre 3 :**

Un nouveau design a été choisi pour la mise en œuvre du réacteur solaire de 50 kW. Des tubes simples ont d'abord été testés sur un réacteur plasma servant de source de chaleur externe. Ceci a permis de montrer qu'on pouvait améliorer nettement la récupération du carbone par rapport à la configuration « double tube » (20% du carbone initialement introduit sous forme de méthane est récupéré directement dans le filtre tandis qu'on ne récupérait que 2% du carbone avec le double tube). Ainsi le réacteur de 50 kW a été construit et mis en service avec 7 tubes simples pour la production en quantités suffisantes d'échantillons de noirs de carbone avec des conditions opératoires fixées. En tout, 9 conditions expérimentales ont été testées, donnant 9 échantillons de noirs de carbone pouvant atteindre 100 g. Les échantillons de noirs de carbone ont pu être analysés en détail et les résultats seront discutés dans le dernier chapitre. Pour 900g/h de CH<sub>4</sub> injecté (fraction molaire de 50%, le reste étant de l'argon) à 1800K, le réacteur a produit 200 g/h de H<sub>2</sub> (rendement en hydrogène 88%), 330 g/h de noir de carbone (rendement en carbone de 49%) et 340 g/h de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> avec un rendement thermique de 15%. Le réacteur a également été modélisé sous Fluent® en simulant la réaction endothermique par un terme puits. Ainsi, le modèle simplifié a permis de procéder à une étude de sensibilité sur le réacteur et notamment de mettre en évidence de possibles améliorations en face avant. En effet, les importantes pertes thermiques identifiées dans cette zone pourraient être diminuées moyennant une meilleure isolation qui devrait alors inclure une forme de concentrateur secondaire. Ainsi le design optimisé pourrait atteindre 77% de l'efficacité d'absorption du corps noir (86% à 1800K), i.e. 66%. Ces résultats ont donné lieu aux publications [126] et [132]. Les résultats à l'échelle pilote ont été extrapolés afin de définir un procédé solaire à l'échelle industrielle qui pourrait convertir le méthane et le valoriser en H<sub>2</sub> et en noir de carbone. Ainsi une étude du procédé est discutée dans la suite afin de juger des performances énergétiques, économiques et environnementales d'un éventuel développement industriel du procédé solaire de craquage du méthane.

## 4. Etude procédé et valorisation des produits<sup>3</sup>

Le réacteur de dissociation du méthane a pour objectif la co-production d'hydrogène et de noir de carbone. Ce chapitre présente l'intégration de ce réacteur dans un procédé global permettant de valoriser les deux produits.

### 4.1. La purification de l'hydrogène

Comme on a pu le constater tout au long de l'exposé, l'hydrogène produit par craquage du méthane n'est pas pur. Il contient essentiellement du méthane résiduel ainsi que de l'acétylène. D'autres hydrocarbures peuvent aussi être formés. Dans le cas de l'utilisation de gaz naturel contenant du CO<sub>2</sub>, il peut y avoir aussi formation de CO lors de la réaction de décomposition [98]. Afin de valoriser l'hydrogène, un traitement peut être nécessaire en fonction de l'utilisation finale. Dans la suite, on va se fixer pour objectif de produire de l'hydrogène pouvant être utilisé dans une pile à combustible de type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells). Ce type de pile est envisagé pour le transport et requiert un hydrogène de grande pureté (CO < 100ppm [123]). Cependant, d'autres débouchés peuvent aussi être envisagés, notamment dans l'industrie pétrochimique (ex : hydrogénation, désulfuration des carburants).

Il existe essentiellement 4 procédés différents de purification de l'hydrogène : procédé par lavage et méthanation, procédé membranaire, procédé cryogénique, et procédé par adsorption. Etant donné que la plus grande partie de l'hydrogène provient actuellement du reformage de gaz naturel, les procédés de purification doivent notamment être capable d'éliminer de grandes quantités de CO<sub>2</sub>, un sous-produit de la réaction. La purification de l'hydrogène peut passer également par une étape préalable de purification du gaz naturel (élimination de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S). Une installation typique de production d'hydrogène (ou de gaz de synthèse) par reformage est présentée sur la Figure 72.

---

<sup>3</sup> Ce chapitre fait l'objet des travaux scientifiques suivants :

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, 35(24), 13232-13241.

Une publication soumise dans la revue « Carbon » le 3/11/10.

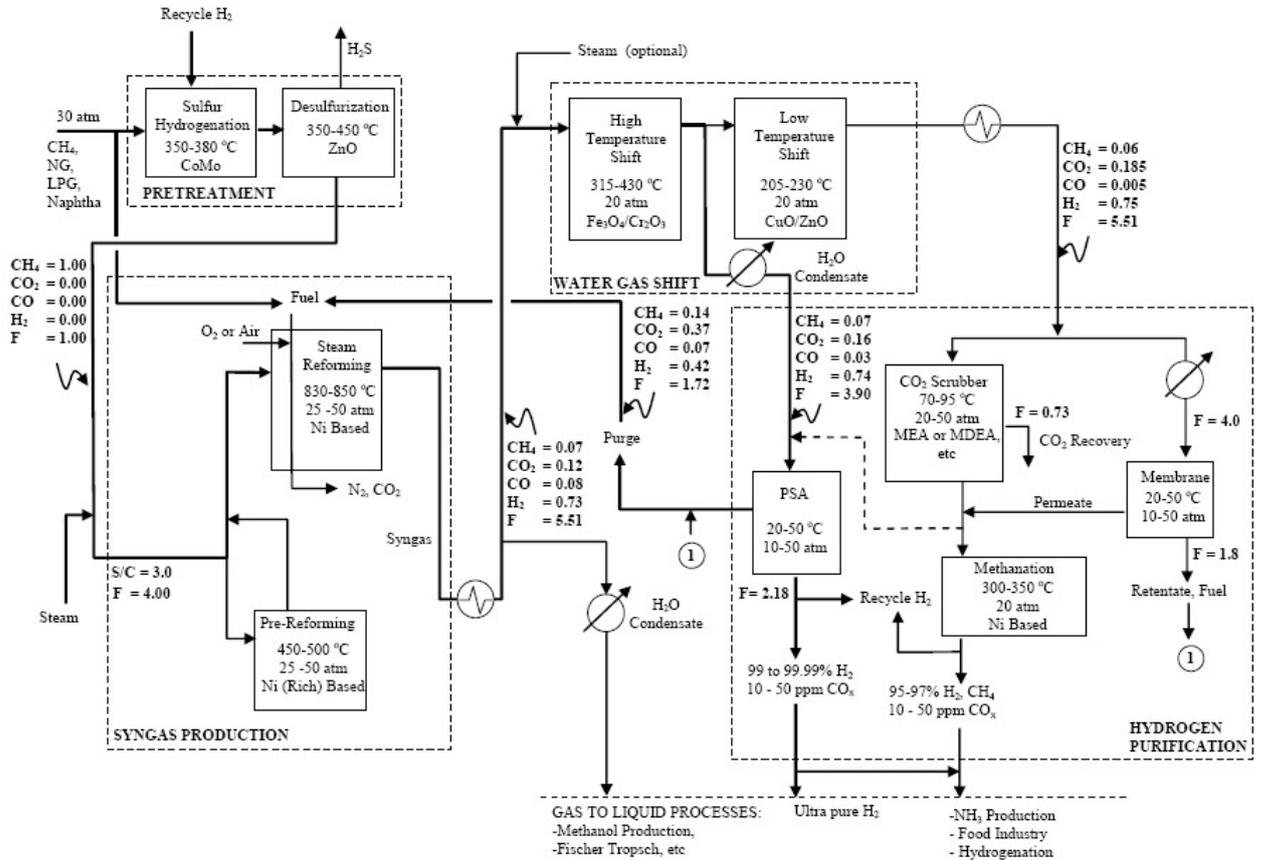


Figure 72 : Procédé typique de production d'hydrogène ou de gaz de synthèse [133]

#### 4.1.1. Procédé par lavage et méthanation

Le procédé par lavage et méthanation est basé sur deux étapes successives de purification. La première étape est un lavage avec une base faible telle que le carbonate de potassium ou une amine (ex : ethanolamine) afin de supprimer le CO<sub>2</sub>. Les traces restantes de CO et CO<sub>2</sub> sont ensuite éliminées dans un réacteur de méthanation (réaction inverse du reformage), afin de diminuer la teneur en oxydes de carbone en deçà de 50 ppm. Ce procédé, encore utilisé aujourd'hui, est notamment employé dans les unités de production d'ammoniac (NH<sub>3</sub>). Il est illustré par la Figure 73. Après la conversion du CO en CO<sub>2</sub> (réaction (3)), le gaz est refroidi à 25°C et dirigé vers l'absorbeur afin de réduire la teneur en CO<sub>2</sub>. Ensuite le gaz quitte la tête de l'absorbeur avec une teneur en CO<sub>2</sub> inférieure à 100 ppm. Dans le réacteur de méthanation, opérant à 300°C, les oxydes de carbone (restes de CO<sub>2</sub> et CO) réagissent pour former du méthane. Après un refroidissement à 80°C, l'hydrogène peut être utilisé dans une PEMFC. La composition typique de l'effluent de sortie est 95-97% H<sub>2</sub>, 2-4% CH<sub>4</sub> et 0-2 % N<sub>2</sub>. La solution de lavage est chauffée à près de 50°C par la chaleur d'absorption dans la colonne d'absorption. Ensuite le fluide est pompé vers un échangeur de chaleur où il est chauffé à 80°C par la solution traitée dans le désorbeur. Une fois dans le désorbeur, la solution est chauffée à plus de 100°C et le CO<sub>2</sub> est séparé et évacué.

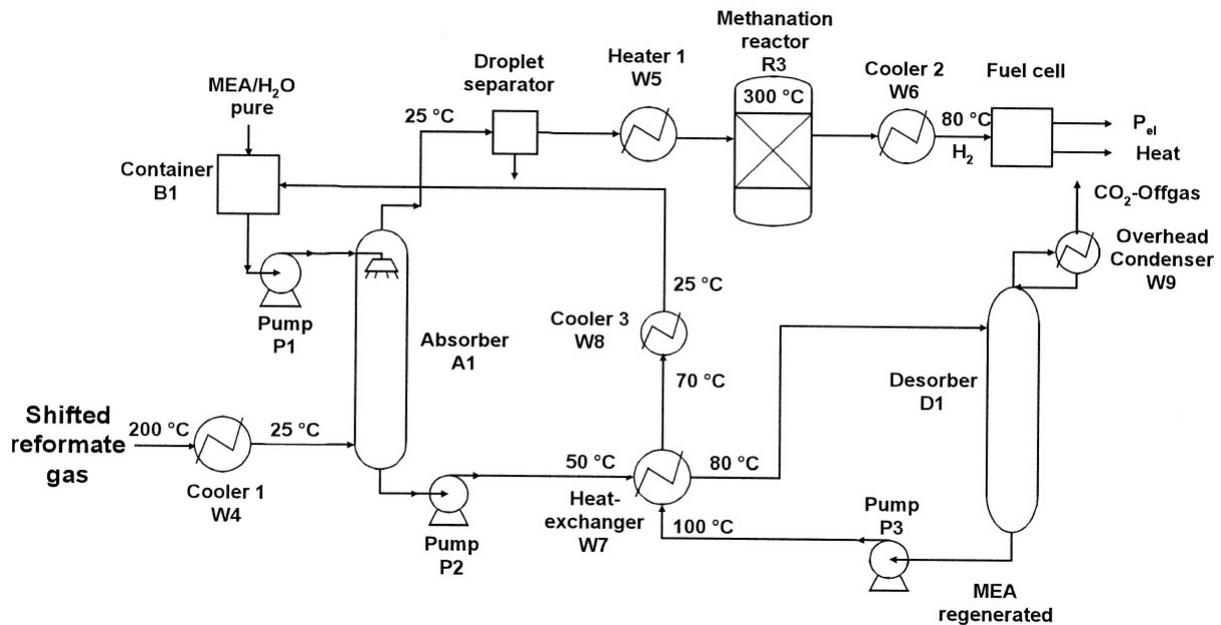


Figure 73 : Procédé de purification de l'hydrogène par lavage et méthanation [123]

#### 4.1.2. Procédé membranaire

La filtration est une autre solution pour la purification de l'hydrogène. Des procédés membranaires peuvent se substituer au système précédent. Les principales membranes que l'on trouve sur le marché sont les membranes POLYSEP développées par UOP et les membranes PRISM commercialisées par Air Products and Chemicals, notamment pour des unités de production d'hydrogène. Elles sont toutes les deux basées sur des membranes asymétriques en polymère, la couche active étant un polyimide. Le système PRISM est basé sur des membranes fibres creuses (Figure 74) et le procédé POLYSEP est constitué de membranes enroulées en spirales (Figure 75). Les deux configurations sont utilisées pour purifier l'hydrogène en sortie de raffinerie avec des puretés allant de 70 à 99% et un taux de récupération de 70 à 95%. C'est donc de l'hydrogène relativement pur, avec une faible concentration en  $\text{CO}_2$  (le  $\text{CO}_2$  est un gaz très perméable, seul  $\text{H}_2$  et  $\text{He}$  le sont plus, il n'est donc pas très bien séparé), qui sort de ce type de procédé sous forme d'un perméat à basse pression. Il peut passer dans un réacteur de méthanation, si nécessaire, pour une purification plus poussée. Le rétentat à haute pression peut être utilisé comme combustible. Des membranes perméables à  $\text{O}_2$  sont également développées pour fournir de l'oxygène pur pour le procédé de craquage par oxydation partielle. Il existe aussi des membranes ayant une plus grande sélectivité envers le  $\text{CO}_2$ .

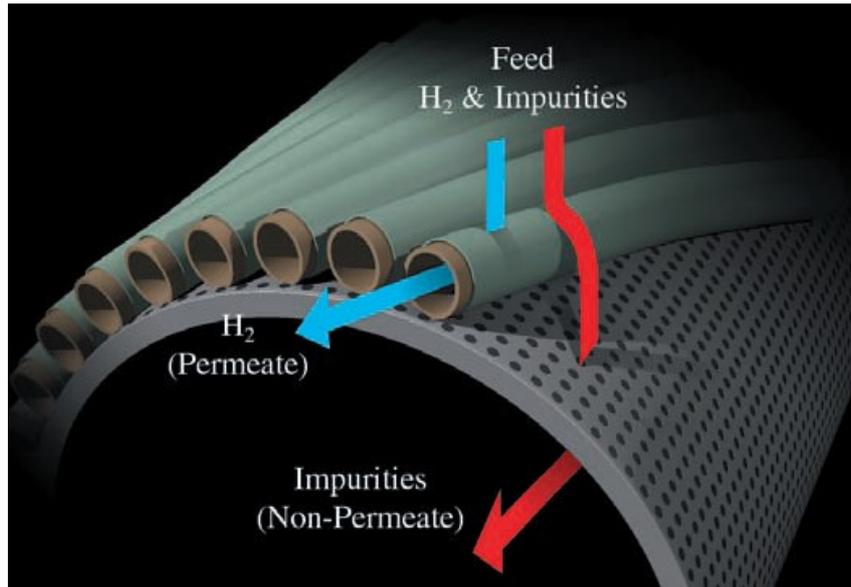


Figure 74 : Membrane fibres creuses [134]

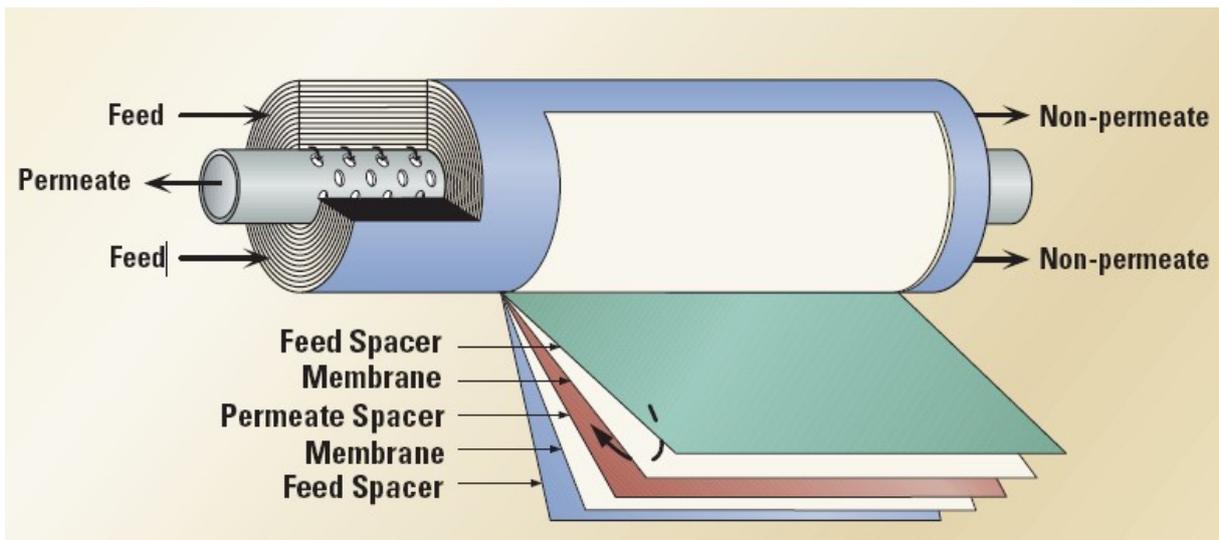


Figure 75: Membrane enroulée en spirales [134]

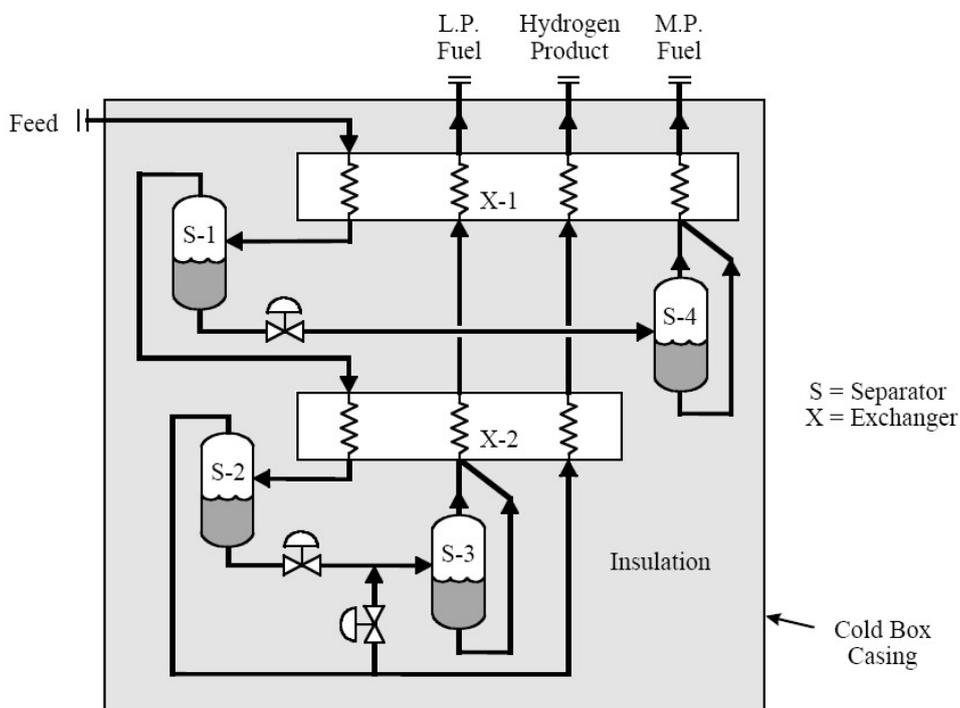
Enfin des membranes métalliques (ex : membranes Pd [135]) existent et permettent de transporter l'hydrogène sous forme dissociée et une sélectivité en H<sub>2</sub> de 100% peut être atteinte. Elles permettent de produire de l'hydrogène ultra pur contenant moins de 1 ppm d'oxydes de carbone. Cependant elles ne sont pas économiquement attrayantes pour le moment.

### 4.1.3. Procédé cryogénique

La purification d'un courant d'hydrogène peut aussi être réalisée par une unité cryogénique basée sur la différence de volatilité relative (différence de points d'ébullition) des composants à traiter (Tableau 7). L'hydrogène a une grande volatilité en comparaison aux hydrocarbures. Le procédé condense la quantité requise d'impuretés par refroidissement du mélange dans des échangeurs de chaleur. La réfrigération est réalisée par effet de Joule-Thomson, obtenue par détente des hydrocarbures condensés. Si nécessaire, une réfrigération externe peut être apportée soit par un module réfrigérant ou par turbo-expansion de l'hydrogène produit. Le procédé cryogénique par condensation partielle est communément utilisé pour la séparation hydrogène-hydrocarbures (Figure 76), notamment pour la production de gaz de synthèse. Le mélange d'alimentation doit être pré-traité afin d'éliminer l'eau et les autres impuretés qui pourraient geler dans le système. Le mélange pré-traité entre dans le module cryogénique entre 2,1 et 8,3 MPa (relatifs) à température ambiante. Dans le premier échangeur X-1, le mélange est refroidi à une température qui permet de condenser la majorité des hydrocarbures C<sub>2</sub>. Le mélange diphasique est ensuite séparé dans le séparateur S-1. La phase vapeur, contenant de l'hydrogène et du méthane, est envoyée vers l'échangeur X-2, où le mélange est refroidi à une température suffisamment basse pour obtenir la pureté en hydrogène requise. Le nouveau mélange diphasique entre dans le séparateur S-2, d'où la phase vapeur constituera l'hydrogène épuré après réchauffement dans les échangeurs. Le liquide riche en hydrocarbures C<sub>2</sub> issu du séparateur S-1 est détendu à une pression telle qu'il se vaporise en échangeant avec le mélange d'alimentation, pour le refroidir dans l'échangeur X-1. Ce courant d'hydrocarbures C<sub>2</sub> peut aussi être récupéré séparément à sa plus haute pression comme sous-produit. Le liquide riche en CH<sub>4</sub> du séparateur S-2 est lui aussi détendu afin de le vaporiser pour fournir la quantité nécessaire de froid pour atteindre la température requise au séparateur S-2. La température de S-2 fixe la pureté de l'hydrogène en contrôlant la quantité de méthane qui restera en phase vapeur. Les séparateurs S-3 et S-4 représentés sur le schéma du procédé sont utilisés pour fournir la bonne distribution en liquide et vapeur dans les différents échangeurs de chaleur. Des courants enrichis en hydrocarbures C<sub>4</sub>, éthane/propane,..., peuvent être obtenus aisément en utilisant plus de séparateurs à des températures appropriées. La capacité à produire différents hydrocarbures comme sous-produits est un important avantage du procédé cryogénique. Si l'alimentation du module cryogénique contient des quantités significatives de produits volatils tel que CO et N<sub>2</sub>, et qu'ils doivent être éliminés par cryogénie, une colonne de lavage au méthane est utilisée. Elle utilise du méthane liquide pour nettoyer les impuretés du mélange à traiter. Cette étape est nécessaire si la concentration en CO ne doit pas excéder quelques ppm dans l'hydrogène.

**Tableau 7 : Points d'ébullition de composés chimiques pouvant constituer un mélange à traiter par cryogénie**

Produits	Point d'ébullition (K)
H <sub>2</sub>	20,4
N <sub>2</sub>	77,4
CO	81,7
Ar	87,3
O <sub>2</sub>	90,2
CH <sub>4</sub>	111,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	169,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184,5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	189,9
CO <sub>2</sub>	194,7
H <sub>2</sub> S	212,8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	231,1
NH <sub>3</sub>	239,7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353,3
H <sub>2</sub> O	373,2
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	383,8
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	417,6



**Figure 76 : Procédé cryogénique par condensation partielle [136]**

#### 4.1.4. Procédé par adsorption

La méthode classique pour régénérer un adsorbant chargé est de le chauffer à haute température avec un gaz chaud. Pour des températures élevées, la capacité adsorbante est réduite et les impuretés sont désorbées. Une fois régénéré, l'adsorbant doit être refroidi pour une nouvelle étape d'adsorption. Bien que la régénération par modulation de température soit efficace, elle a pour désavantage de limiter le nombre de cycles réalisables dans un temps donné en raison de la lenteur des cycles de chauffage et de refroidissement. Pour ces raisons, la régénération par modulation de température est limitée à l'élimination de petites quantités d'impuretés fortement adsorbées. Pour ce qui est de la purification de l'hydrogène par adsorption, on utilise le procédé PSA (Pressure Swing Adsorption ou Adsorption Modulée en Pression), qui permet la régénération des adsorbants, non pas par variation de température, mais par variation de pression. Dans ce cas, le procédé est basé sur le fait que les adsorbants sont capables d'adsorber plus d'impuretés à une pression partielle en phase gazeuse élevée que pour une pression inférieure. Les impuretés sont adsorbées dans un lit fixe à haute pression (1-4 MPa) et ensuite désorbées lorsque la pression du système est abaissée. L'hydrogène, quant à lui, n'est que très peu adsorbé. Le procédé PSA opère à température ambiante. Il offre l'avantage d'une pureté en hydrogène élevée (99-99,99% H<sub>2</sub>, 100 ppm CH<sub>4</sub>, 10-50 ppm d'oxydes de carbone, et 0,1-1,0% N<sub>2</sub>). Les systèmes PSA modernes utilisent généralement 3 ou 4 couches d'adsorbants spécifiques (silica gel / alumine pour l'eau, charbons actifs pour le CO<sub>2</sub>, et zeolite 5A pour CH<sub>4</sub>, CO et N<sub>2</sub>, Figure 77). Ce type de procédé est notamment utilisé pour la production d'hydrogène commercial. En fonction du volume de production, de 4 à 16 colonnes peuvent opérer en tandem. Le taux de récupération de l'hydrogène dépend de la pureté désirée (plus on veut de l'hydrogène pur, moins le taux de récupération est bon), mais peut aller de 60 à 90% et le gaz chargé en impureté (gaz désorbé) sert de combustible.

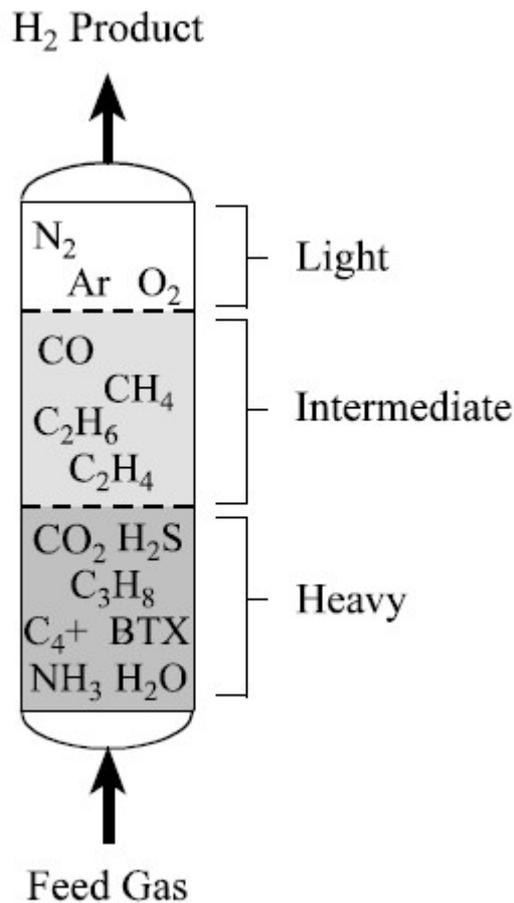


Figure 77 : Couches d'adsorption du procédé PSA [137]

#### 4.1.5. Choix du procédé de purification

Etant donné que le procédé par lavage et méthanation ne permet d'éliminer que le CO et le CO<sub>2</sub>, il ne semble pas très adapté à la purification de l'hydrogène issu du craquage du gaz naturel. En effet, la pyrolyse du gaz naturel produit des quantités moindres de CO et CO<sub>2</sub> que le procédé conventionnel de reformage, ces quantités peuvent même être nulles si le gaz naturel n'en contient pas initialement. La discussion portera donc sur la comparaison entre le procédé membranaire, le procédé cryogénique et le procédé par adsorption.

##### 4.1.5.1. Flexibilité

Deux paramètres sont pris en compte dans ce critère. Le premier est la capacité à fonctionner pour des débits entrant variables, le second, la capacité à s'affranchir des variations de compositions du gaz à traiter.

En ce qui concerne le premier critère, les trois procédés, s'ils sont bien conçus, peuvent fonctionner convenablement même à 30 % de leur capacité nominale. On peut être confronté

à ce genre de configuration notamment lors du lancement d'une installation qui ne fonctionnera pas à plein régime dès la première année.

Le second paramètre, en revanche, n'est pas toléré identiquement par les trois procédés. Si on imagine un procédé solaire de craquage à grande échelle, des variations de composition du gaz à traiter peuvent survenir par exemple si la température est modifiée. D'autre part, la qualité du gaz naturel peut aussi affecter le fonctionnement du procédé de purification en aval. Sur ce point le procédé PSA est le plus performant, en terme de maintien du taux de récupération et de la pureté de l'hydrogène. En effet, si la concentration en impuretés augmente à l'entrée, la pression partielle en impureté va également augmenter et ainsi favoriser leur adsorption. Ainsi, le procédé par adsorption s'auto-régule, et peut ainsi répondre convenablement à des variations relativement importantes de la composition du gaz à traiter. Il est également possible d'intervenir sur les cycles de fonctionnement avec un temps de réponse relativement rapide (5-15 min).

Une faible variation de composition en entrée d'un procédé membranaire peut être contrôlée en faisant varier le rapport de pression entre l'alimentation et le perméat. Toutefois, cela peut avoir un effet négatif sur le taux de récupération. Ce procédé répond instantanément à une variation de composition à l'entrée. C'est pour cette raison qu'une action corrective prend effet immédiatement, mais il faut réagir très rapidement.

Le procédé cryogénique est le moins flexible, notamment si des composés avec un point de fusion trop haut se trouvent dans le gaz en entrée. C'est par exemple le cas de l'eau, qui est susceptible de geler dans les échangeurs. Si la trempe des produits de pyrolyse se fait par jet d'eau, le gaz à traiter sera humide, et ce problème est à considérer. Aussi, un changement de concentration d'un composé très volatil (tel que le méthane) affecte directement la pureté de l'hydrogène. Les temps de réponse ne sont pas aussi rapides que pour les deux procédés précédents.

#### 4.1.5.2. Fiabilité

La fiabilité est un point important pour le choix d'un procédé, notamment si l'hydrogène fourni est directement utilisé dans un procédé chimique en aval, par exemple d'hydrogénation ou de désulfuration.

Le procédé membranaire est certainement le plus fiable, c'est un procédé continu avec peu de parties mécaniques pouvant entraîner l'arrêt. Il peut atteindre un facteur de fiabilité de 100%, défini comme le ratio du nombre de jour de fonctionnement effectif et du nombre de jour total d'opération. Néanmoins, comme mentionné précédemment, une attention particulière doit être assurée pour maintenir la pureté de l'hydrogène.

Le procédé PSA est aussi très fiable (facteur de fiabilité > 99,8%). Les vannes, bien que nombreuses, sont les seules parties en mouvement du système.

Le procédé cryogénique est considéré par les raffineurs comme le moins fiable. Ceci est dû au problème du pré-traitement, parfois aussi complexe que l'unité cryogénique elle-même, et dont le fonctionnement est très critique pour le procédé. En effet, si le prétraitement laisse passer un composé qui gèle dans le système, il faut alors procéder à une décongélation de tout le bloc cryogénique, ce qui entraîne une longue interruption.

#### 4.1.5.3. Aptitude au changement d'échelle

Une installation industrielle peut être amenée à évoluer et grandir. C'est pourquoi, s'il est question d'une future extension de l'installation, il sera préférable de s'assurer que l'on peut augmenter les capacités de production à moindre frais.

Pour cela, le système membranaire est le mieux adapté en cas d'accroissement de capacité, car il suffit d'ajouter des modules de filtration.

La capacité du procédé PSA peut aussi être augmentée, par exemple en modifiant les cycles de fonctionnement, notamment en changeant le nombre d'étapes de récupération de l'hydrogène. On peut gagner jusqu'à 25% de capacité au prix de quelques pour cent de pertes en terme de récupération de l'hydrogène. Il est également possible d'augmenter significativement la capacité de traitement des unités travaillant à des pressions relativement élevées en sortie. En effet, dans ce cas, on peut réduire les pressions en sortie moyennant une compression additionnelle ensuite et ainsi augmenter les performances en terme de capacité et de récupération de l'hydrogène grâce à une meilleure désorption.

Egalement, pour le procédé cryogénique, une augmentation de capacité peut être envisagée en permettant une détente plus importante, qui permettra de soutirer plus de calories au niveau des échangeurs et donc de condenser plus d'impuretés. Le produit sortira à pression plus faible et l'ajout d'un compresseur est alors nécessaire. Si l'augmentation de capacité est trop importante, il faudra recourir à une réfrigération externe, qui n'est ni pratique ni économique.

#### 4.1.5.4. Récupération de sous-produits

En fonction de la composition du gaz riche en hydrogène à la sortie du procédé, il peut être intéressant de récupérer un ou plusieurs sous-produit(s). Le bilan économique prenant en compte la teneur en sous-produit ainsi que le surcoût lié à sa séparation détermine si la valorisation peut-être envisagée. En ce qui concerne le craquage du méthane, l'acétylène pourrait être un sous produit valorisable (prix de l'ordre de 1 \$/kg [138]). Toutefois, la production d'acétylène grève grandement la production de noir de carbone, et par là même, la fixation du CO<sub>2</sub> ; les efforts sont donc plutôt orientés vers une recirculation de l'acétylène afin d'avoir une conversion totale. Néanmoins, la récupération de l'acétylène est aussi une option. Pour cela le procédé le plus adapté serait le procédé par condensation partielle en ajustant la température des séparateurs convenablement. Les procédés membranaires permettent aussi de valoriser le rétentat qui est obtenu à haute pression. Toutefois, ce procédé ne permet pas de délivrer un composé spécifiquement séparé, une unité cryogénique doit y être associée. En revanche, les gaz de purge du procédé par adsorption étant obtenus à faible pression, il est difficile de les valoriser autrement que pour leur pouvoir calorifique.

#### 4.1.5.5. Pré-traitement

Des contraintes de pré-traitement du gaz entrant peuvent accompagner le choix de l'un ou l'autre des procédés de purification de l'hydrogène.

Le procédé PSA requiert un minimum d'attention sur la composition du gaz entrant. Toutefois, il ne tolère pas la présence d'eau ou d'hydrocarbures condensés, qui pourraient détériorer les adsorbants. L'utilisation d'un simple séparateur gaz-liquide en amont suffit. Le procédé membranaire est aussi sensible aux liquides, un préchauffage devra suivre le séparateur gaz-liquide car la pression partielle des hydrocarbures dans le rétentat augmente lors de la filtration et peut conduire à leur condensation (le point de rosée de l'alimentation est

plus bas que celui du rétentat). Le contrôle de la température est important car une augmentation de température augmente la perméabilité aux dépens de la sélectivité ; aussi, la membrane peut être endommagée pour des températures excessives. De plus, H<sub>2</sub>S, CO et CO<sub>2</sub> ne peuvent pas être éliminés convenablement par les membranes, un pré- ou post-traitement (notamment procédé aux amines) est nécessaire. Concernant le procédé cryogénique, le problème de la solidification de certains composés a déjà été évoqué et doit être absolument évité par un pré-traitement efficace, la teneur en eau ne doit pas excéder 1 ppm.

#### 4.1.5.6. Composition de l'alimentation

La composition de l'alimentation peut influencer sur le choix d'un procédé de purification de l'hydrogène. En ce qui nous concerne, en supposant une dilution du méthane à l'hydrogène (au lieu de l'argon) pour un procédé industriel, les impuretés seront principalement des hydrocarbures C<sub>2</sub> auxquels viennent s'ajouter les impuretés contenues dans le gaz naturel (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S...). La teneur en hydrogène qui est relativement importante (>75%) favorise le procédé par adsorption et le procédé membranaire. Le procédé cryogénique est favorisé par une faible teneur en H<sub>2</sub> (<75%) et une forte teneur en CH<sub>4</sub> ; cette dernière permet d'obtenir plus de réfrigération par effet de Joule-Thomson. H<sub>2</sub>S est éliminé seulement par PSA. En raison de son taux de perméation élevé, il n'est pas bien séparé par les membranes ; à forte concentration, il n'est pas toléré par les unités cryogéniques et requiert donc un pré-traitement. La présence de benzène (précurseur des noirs de carbone) est aussi critique pour le procédé membranaire et le procédé cryogénique en raison de sa faible volatilité ; il peut être éliminé par une colonne de lavage au toluène.

#### 4.1.5.7. Pression et débit d'alimentation

Ces deux paramètres sont à considérer ensemble lors de la sélection d'un procédé de purification de l'hydrogène en raison de différences importantes d'économie d'échelle des trois procédés.

Bien que des pressions d'alimentation élevées favorisent à la fois les procédés membranaires et cryogéniques, le premier convient mieux pour les petites installations (<1,4x10<sup>5</sup> Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/jour) tandis que le second convient mieux pour des installations de grande capacité (>7,1x10<sup>5</sup> Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/jour). En effet, dans le cas du procédé membranaire, le coût est proportionnel au nombre de modules requis, ce qui réduit les économies d'échelle.

Le procédé PSA est utilisé pour des installations de capacité allant de 1,4x10<sup>4</sup> à 2,5x10<sup>6</sup> Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/jour (une installation de craquage du méthane de 10 MW<sub>th</sub> produirait de l'ordre de 1,2x10<sup>5</sup> Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/jour (440 kg/h)) et des pressions d'entrée relatives généralement entre 1,4 et 3,1 MPa. Le procédé cryogénique permet d'importantes économies d'échelle. Par exemple, le coût d'investissement d'une unité cryogénique produisant 2,3x10<sup>6</sup> Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/jour n'est que trois fois plus grand que pour une installation de 2,8x10<sup>5</sup> Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/jour.

En général, les petites unités qui fonctionnent à haute pression utilisent le procédé membranaire, les petites unités à faible pression sont équipées avec le procédé PSA ou un procédé membranaire (le choix se faisant suivant les besoins de compression), et les grosses unités à haute pression favorisent l'utilisation du procédé cryogénique, si on ne considère que la valorisation de l'hydrogène. L'investissement et les coûts associés à la compression des produits ou de l'alimentation constituent le plus souvent une partie significative du coût total du système de séparation.

#### 4.1.5.8. Pureté et récupération de l'hydrogène

L'objectif en terme de pureté est évidemment à prendre en compte dans le choix d'un procédé de purification. La contrainte se situe au plan de la pureté de l'hydrogène proprement dite mais aussi au niveau des concentrations maximales admises pour des impuretés spécifiques (ex : CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>...). Seul le procédé par adsorption permet d'atteindre des puretés supérieures à 99%, ce qui le place comme le meilleur candidat pour la production d'hydrogène très pur, tel que celui utilisé dans les piles à combustible. Toutefois, pureté et récupération de l'hydrogène sont liées, quand la première augmente la seconde diminue et inversement. Ainsi, le procédé PSA qui permet d'atteindre la meilleure pureté, ne dépasse pas les 90% en terme de récupération de l'hydrogène. En revanche, les procédés membranaires et cryogéniques ne peuvent pas dépasser les 98% de pureté mais peuvent atteindre des taux de récupération de 97 et 98% respectivement.

#### 4.1.5.9. Aspects économiques et énergétiques

Il est difficile de faire une évaluation économique et énergétique de chacun des procédés. Cette évaluation dépendra grandement de la taille de l'installation, de l'objectif de production... Peu d'informations sont accessibles. Les coûts de compression déterminent souvent le choix du procédé. Peramanu et al. [139] ont travaillé sur le choix d'un système de purification pour différents procédés d'hydrocraquage. En fonction des niveaux de pressions requis, différentes technologies sont préconisées (PSA, membranes ou absorption) en se basant sur des critères économiques prenant en compte les aspects énergétiques. Pacalowska a aussi publié un travail sur l'étude technico-économique d'un procédé de purification combinant un procédé PSA et un procédé cryogénique [140]. Ce procédé semble rentable par rapport à un procédé PSA seul, car il augmente la récupération de l'hydrogène mais aussi et surtout, il rend possible la valorisation de sous-produits. L'information concernant la consommation énergétique des différents procédés est directement liée au mode d'utilisation et doit être utilisée avec précaution ; elle est d'ailleurs rarement disponible. On peut trouver comme ordre de grandeur de la consommation électrique du procédé PSA, la valeur de 9.17 kJ/mol H<sub>2</sub> [52].

Finalement, si on s'en tient à l'objectif de production d'hydrogène pour une pile à combustible de type PEMFC, il apparaît que le procédé PSA présente de nombreux avantages et c'est d'ailleurs le plus utilisé actuellement. C'est un procédé à la fois flexible, fiable, qui ne nécessite pas de pré-traitement en entrée, qui peut traiter des mélanges riches en H<sub>2</sub> pour une large gamme de débits et avec une grande pureté. Nos partenaires de chez Timcal ont aussi mentionné que ce procédé pourrait éliminer toute trace résiduelle de noir de carbone (après filtration), qui au contraire serait très mal venue dans un procédé membranaire ou cryogénique. Les principales caractéristiques des procédés envisagés sont récapitulés dans le Tableau 8 et le Tableau 9. Le procédé cryogénique serait notamment intéressant si on envisage de valoriser l'acétylène, le procédé membranaire serait favorisé dans le cas où le procédé de craquage fournirait un gaz riche en H<sub>2</sub> à haute pression. Enfin, la combinaison de procédés est aussi une option envisageable (notamment PSA / cryogénie ou membrane / cryogénie) mais conduit à des investissements nettement plus importants que dans le cas d'un procédé simple.

**Tableau 8 : Spécificités des procédés de purification de l'hydrogène**

	<b>PSA</b>	<b>Membranes</b>	<b>Cryogénie</b>
<b>Minimum d'H<sub>2</sub> en entrée, %</b>	50	15	15
<b>Pression relative en entrée, MPa</b>	1-6,9	1,4 – 13,8	1,4-8,3
<b>Pureté de H<sub>2</sub>, %</b>	99,9+	98 max.	97 max.
<b>Récupération de H<sub>2</sub>, %</b>	Jusqu'à 90	Jusqu'à 97	Jusqu'à 98
<b>Elimination CO +CO<sub>2</sub></b>	Oui	Non	Non
<b>Pression du H<sub>2</sub> produit</b>	Environ la même qu'en entrée	Inférieure qu'en entrée	Environ la même qu'en entrée

**Tableau 9 : Contraintes d'exploitation des technologies de purification de l'hydrogène**

	<b>PSA</b>	<b>Membrane</b>	<b>Cryogénie</b>
<b>Pré-traitement des gaz en entrée</b>	Non	Oui	Oui
<b>Flexibilité</b>	Très bonne	Bonne	Moyenne
<b>Fiabilité</b>	Bonne	Bonne	Moyenne
<b>Récupération des sous-produits</b>	Non	Possible	Oui
<b>Capacité au changement d'échelle</b>	Moyenne	Bonne	Mauvaise

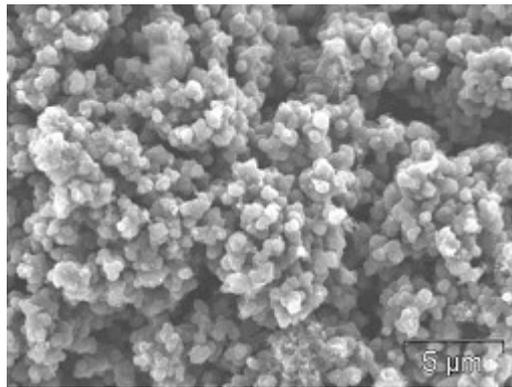
## 4.2. Propriétés des noirs de carbone

La séparation des noirs de carbone se fait généralement par cyclones et/ou des filtres à manches. Ces procédés sont largement déployés et utilisés et la discussion ne portera pas ici sur le choix du procédé de séparation mais plutôt sur la qualité des noirs de carbone produits et les applications possibles. Les noirs de carbone sont un domaine de spécialité avec de nombreuses applications. Leur utilisation est le plus souvent le résultat d'études empiriques pour une application spécifique. Il est très délicat de qualifier un noir de carbone sans un minimum d'expérience dans le domaine cible. Une faible variation des propriétés peut affecter grandement l'application finale. En ce qui nous concerne nous avons essentiellement basé nos analyses sur les compétences et le savoir faire de Timcal dans le domaine des noirs de carbone conducteurs. Ces derniers sont notamment utilisés pour améliorer la conductivité des polymères. Le noir de carbone conducteur Ensaco E250G, produit commercialement par Timcal, est utilisé à titre de comparaison. Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées : microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique en

transmission (MET), spectroscopie Raman, T15, surface spécifique (BET) et tests sous compression. Ces méthodes sont présentées dans l'ANNEXE 6.

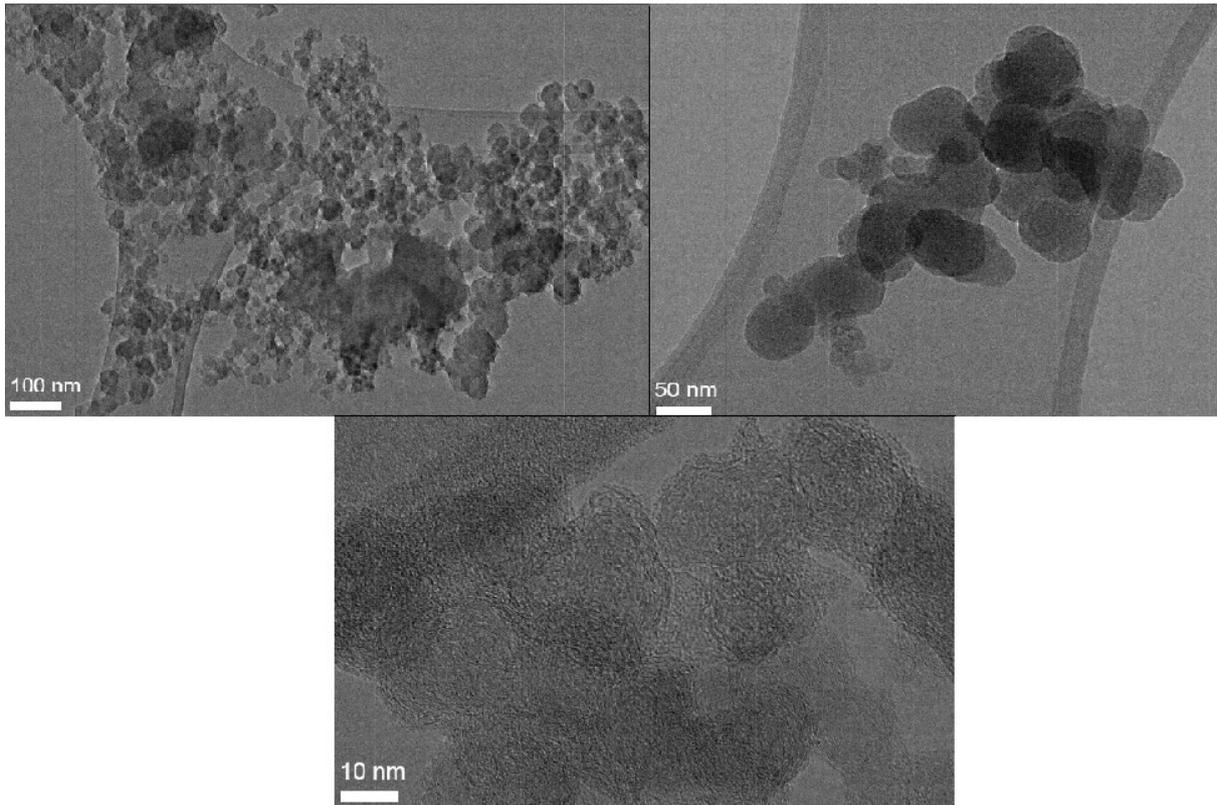
#### 4.2.1. Imagerie par microscopie électronique

Des images MEB et MET ont été prises sur différents échantillons. La Figure 78 illustre une photo au MEB d'un noir de carbone collecté dans la partie tubulaire du réacteur de 20 kW. L'image est très proche de la référence pour E250G, montrant que des noirs de carbone peuvent se trouver dans le tube, même si on observe souvent une graphitisation plus importante que pour les échantillons récupérés dans le filtre.



**Figure 78 : Image MEB d'un échantillon de noir de carbone (source TIMCAL, Belgique) (tube, SR20, 1823K)**

Dans cette partie, on va s'intéresser principalement aux noirs de carbone collectés lors du décolmatage du filtre en sortie du réacteur de 50 kW. Ils correspondent aux produits effectivement évacués et sont ainsi plus représentatifs du type de noir de carbone que l'on peut espérer produire via le procédé solaire à grande échelle. Ainsi, des images MET, plus détaillées, ont été réalisées sur les échantillons obtenus dans le filtre en sortie du réacteur de 50 kW. Les images correspondant à l'essai à la plus haute température (1928K) sont reportées pour 3 échelles différentes (Figure 79). Cet essai a donné des noirs de carbone ayant les propriétés approchant le plus celles des noirs de carbone conducteurs. A l'échelle 100 nm, on peut remarquer la présence d'un agglomérat qui est constitué de particules de tailles variables (10-70 nm). A l'échelle 50 nm, on peut identifier un agrégat formé de particules de tailles homogènes (50 nm). Le détail d'une particule (échelle 10 nm) montre des particules primaires arrondies constituées de cristallites (graphènes) très similaires à E250G.



**Figure 79 : Images MET d'un échantillon de noir de carbone (source APTL, Grèce) (filtre, SR50, 1928K)**

A travers ces images, on peut observer qualitativement de nombreux paramètres décrivant les noirs de carbone, paramètres que nous allons tenter de quantifier dans la suite. De l'échelle la plus petite à la plus grande, on distingue les plans de graphène qui rendent compte du degré de graphitisation du noir de carbone, on observe également la taille des particules primaires qui donne une indication sur la surface spécifique et enfin on peut également évaluer la structure du noir de carbone.

#### **4.2.2. Degré de graphitisation**

Le degré de graphitisation a été étudié soit par mesure thermogravimétrique, soit par spectroscopie Raman. La conductivité intrinsèque du noir de carbone est notamment reliée à son degré de graphitisation [39] (p154), [141]; il faut noter cependant que le caractère conducteur d'un noir de carbone dans un composite ne se déduira pas directement de la seule conductivité intrinsèque [39] (p272). Il est difficile de mettre en évidence une tendance cohérente de l'évolution des paramètres T15 (thermogravimétrie (réalisée par Timcal), Figure 80) et  $A_D/A_G$  (Spectroscopie Raman (réalisée au laboratoire APTL (Grèce)), Figure 81) (cf. ANNEXE 6) en fonction de la température de réaction. On aurait dû obtenir un T15 qui augmente avec la température de réaction et  $A_D/A_G$  qui diminue avec la température de réaction étant donné qu'augmenter la température de réaction favorise la graphitisation. Ces tendances sont observées pour les tests avec 10,5 NL/min de méthane mais la tendance inverse est obtenue pour les essais avec 21 NL/min de méthane si on se concentre sur le paramètre  $A_D/A_G$ . Néanmoins pour le test à la plus haute température on obtient bien le plus petit  $A_D/A_G$  (donc échantillon ayant le plus haut degré de graphitisation) et le T15 le plus grand pour la série avec 10.5 NL/min de méthane. La fiabilité du T15 a toutefois été discutée

dans la mesure où la présence de molécules aromatiques adsorbées pouvait affecter le résultat et les conclusions. Des essais de dégazage des échantillons ou de lavage par solvant auraient dû être menés.

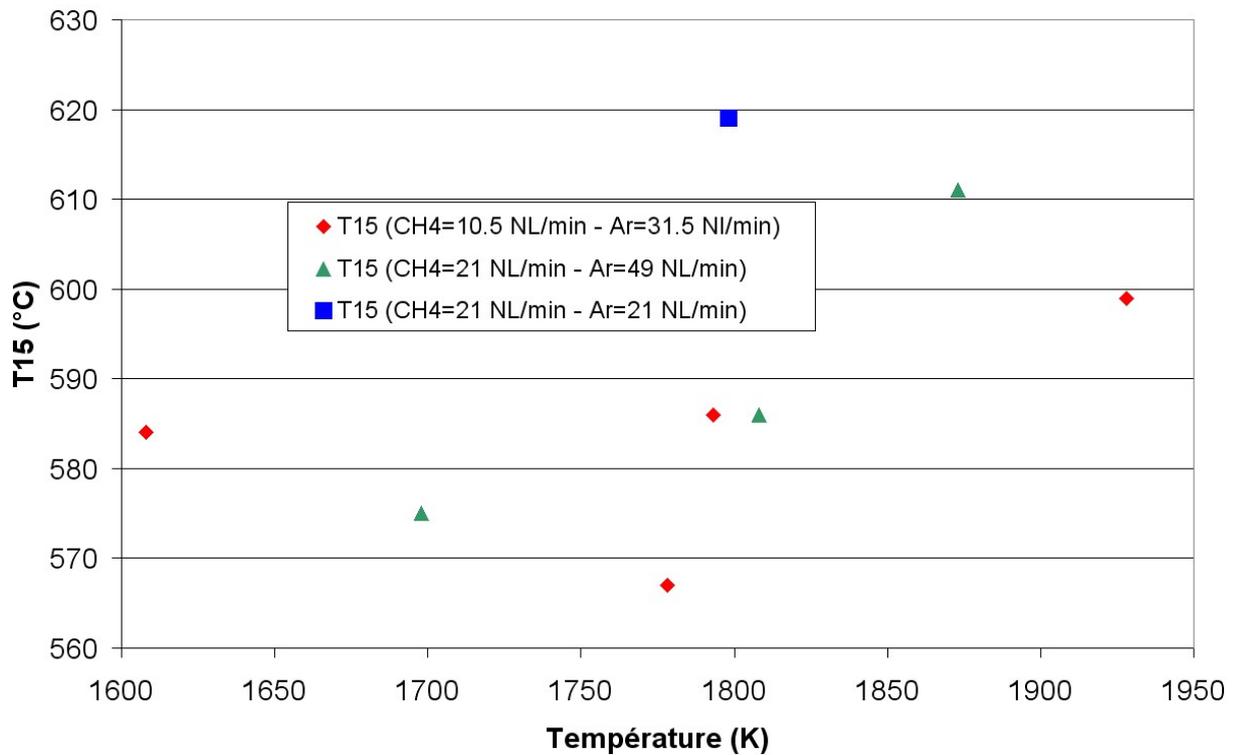


Figure 80: T15(°C) obtenus par thermogravimétrie sur les échantillons de noirs de carbone en fonction de la température du réacteur

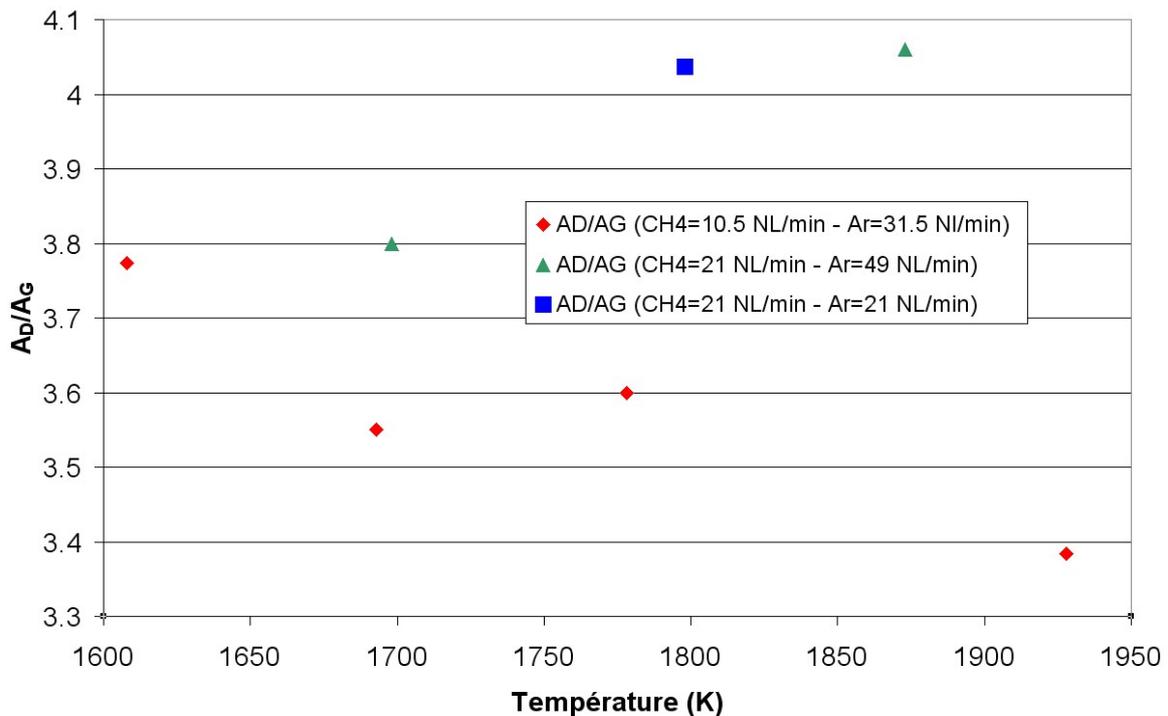


Figure 81 : Rapport Ad/Ag obtenus par spectroscopie Raman sur les échantillons de noirs de carbone en fonction de la température du réacteur

Le rapport  $A_D/A_G$  (spectroscopie Raman) basé sur le ratio des aires des pics (et non pas sur l'intensité des pics) obtenu avec les noirs de carbone du réacteur de 50 kW est de l'ordre de 3,74. D'après Larouche et al. [142], on peut en déduire la longueur des plans de graphène :

$$L_a = 4.4(A_D/A_G)^{-1} \quad (35)$$

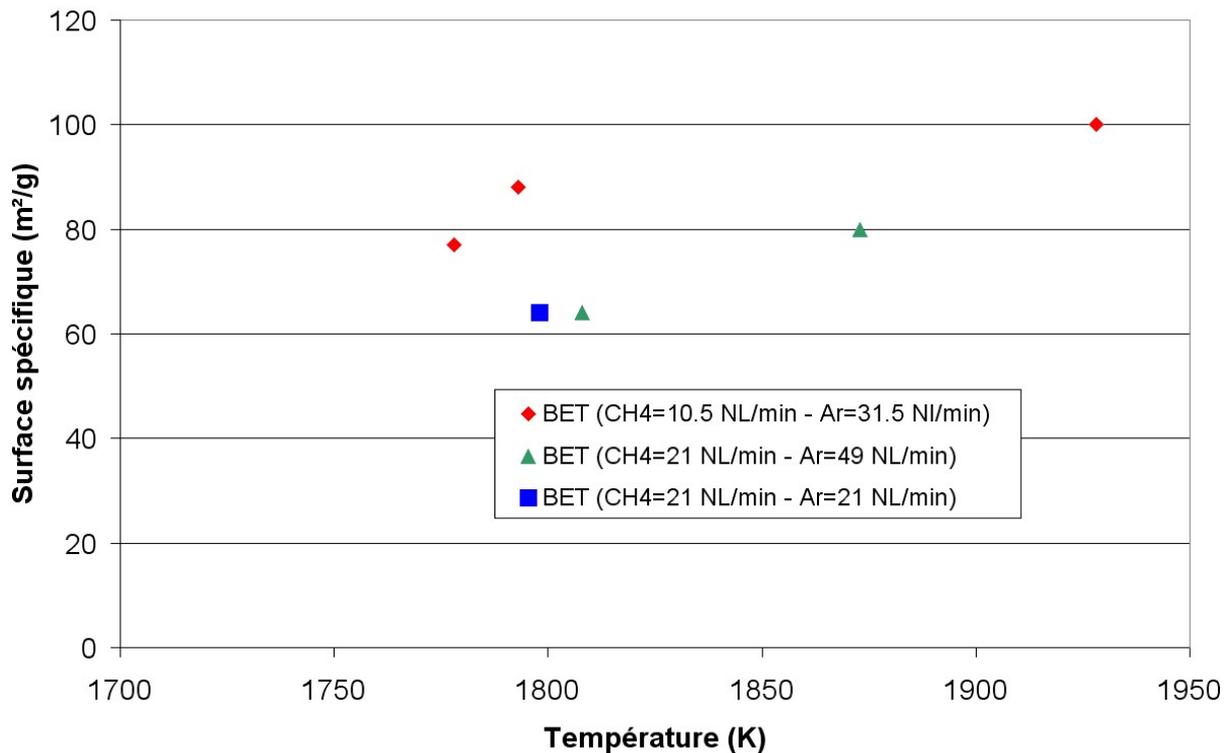
On obtient une valeur de 1,2 nm, ce qui semble relativement faible par rapport aux références fournies (N234, grade de noir de carbone pour pneumatique, peu graphitisé :  $L_a = 2$  nm ; noirs d'acétylène, très graphitisé :  $L_a = 4$  nm). Un calcul basé sur le ratio des intensités des pics ( $I_D/I_G$ ) est plus souvent employé ; les valeurs devraient être fournies par le partenaire APTL après retraitement des spectres. Aussi, toujours d'après Larouche et al. [142], l'étude des pics secondaires pourrait apporter une information plus fiable prenant en compte la tortuosité des plans. Enfin, la comparaison avec des images au microscope doit permettre de fiabiliser la mesure d'autant que la présence de HAP peut aussi interférer en spectroscopie Raman.

### 4.2.3. Surface spécifique

La surface spécifique des échantillons a été évaluée par la méthode BET. Les résultats obtenus pour les essais à l'échelle 50 kW sont reportés sur la Figure 82. On remarque que la surface spécifique peut atteindre 100 m<sup>2</sup>/g et qu'elle augmente avec la température de la réaction. Les plus forts débits en méthane forment des noirs de carbone de plus faible surface spécifique. D'après la formule empirique de la surface spécifique EMSA (Electron Microscope Surface Area) (Eq. (36)), 100 m<sup>2</sup>/g correspond à un diamètre de particule moyen d'environ 30 nm.

$$S = 6000/(\rho \cdot d_p) \quad (36)$$

avec S la surface spécifique en m<sup>2</sup>/g,  $\rho$  la densité du noir de carbone (= 2 g/cm<sup>3</sup>) et  $d_p$  le diamètre moyenne des particules (nm). L'utilisation de cette formule suppose que les particules ne sont pas poreuses (en effet, il n'y a pas de traitement oxydant), de sorte que la surface BET puisse être assimilée à la surface spécifique S d'un empilement de sphères de diamètre moyen  $d_p$ . La gamme de surface EMSA de 10 à 140 m<sup>2</sup>/g est notamment utilisée dans l'application pneumatique ; pour l'application aux pigments des particules très fines sont requises (9-16 nm) afin d'avoir une importante surface disponible pour l'absorption de la lumière (la couleur noire étant liée à la capacité naturelle du carbone à absorber toutes les longueurs d'onde de la lumière) [143].



**Figure 82 : Surface spécifique des noirs de carbone du filtre en fonction de la température du réacteur**

On peut aussi corréler la surface spécifique avec les concentrations résiduelles en méthane (Figure 83) ou en acétylène (Figure 84). 90% de la masse des noirs de carbone est obtenue par croissance de la surface dans laquelle l'acétylène joue un rôle de premier plan [144]. On remarque que la BET augmente lorsque les concentrations résiduelles diminuent, ce qui est à relier à une augmentation de température. Dans tous les cas, les concentrations résiduelles sont plus importantes si le débit de méthane à traiter est plus grand.

La surface spécifique est donc clairement reliée à la température de réaction ou à la concentration résiduelle en méthane et acétylène qui sont intimement reliées à la température et au temps de séjour. On note toutefois que pour les points à 1798K et 1808K (températures similaires) qui diffèrent seulement par leur dilution (temps de séjour), la même valeur de surface spécifique est atteinte (64 m<sup>2</sup>/g), laissant penser que la température est le facteur déterminant. L'effet de la température sur la surface spécifique est vérifié au niveau industriel : les procédés à hautes températures et faibles temps de séjour favorisent la formation de fines particules primaires car la vitesse de nucléation est augmentée [145].

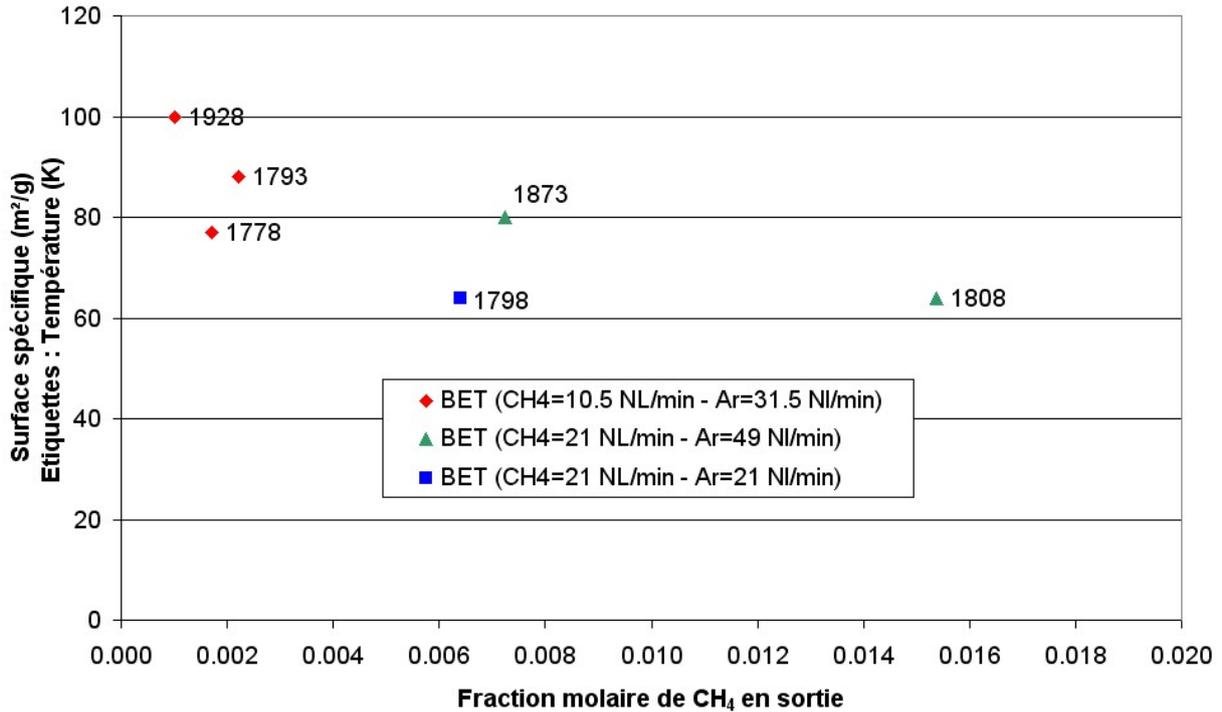


Figure 83 : Surface spécifique des noirs de carbone du filtre en fonction de la fraction molaire en CH<sub>4</sub> en sortie

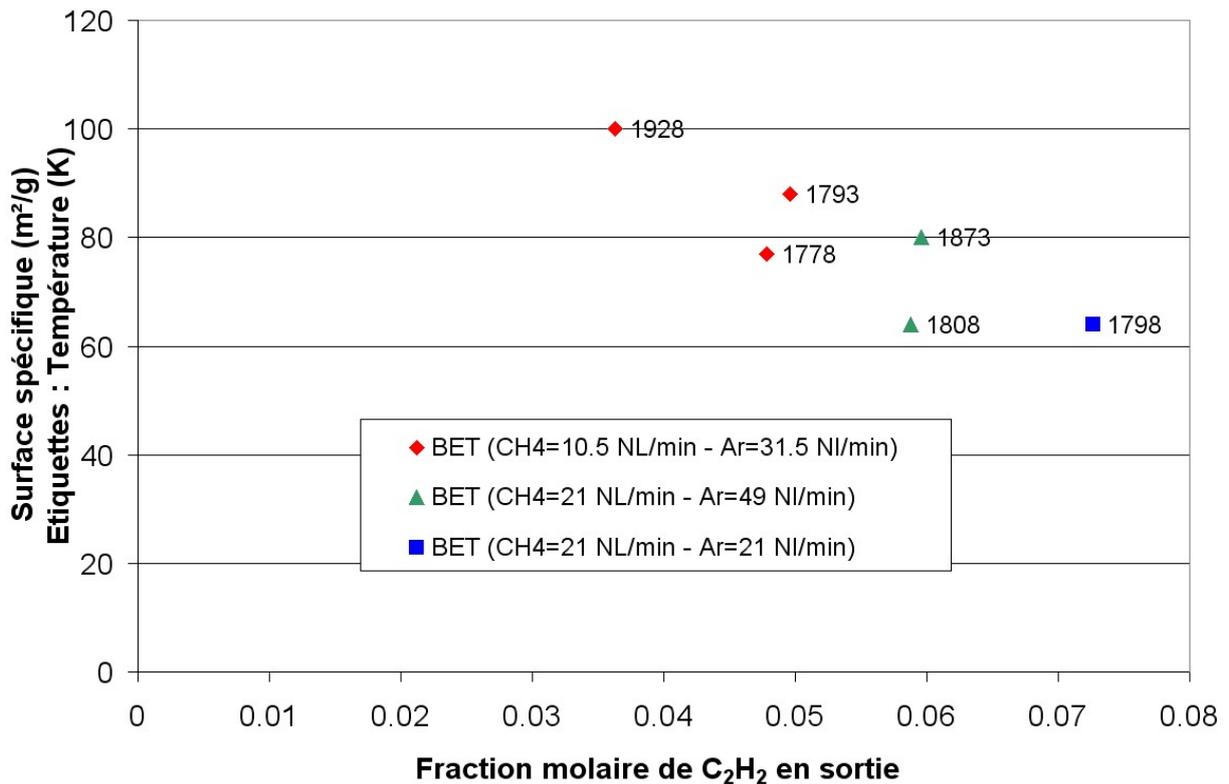
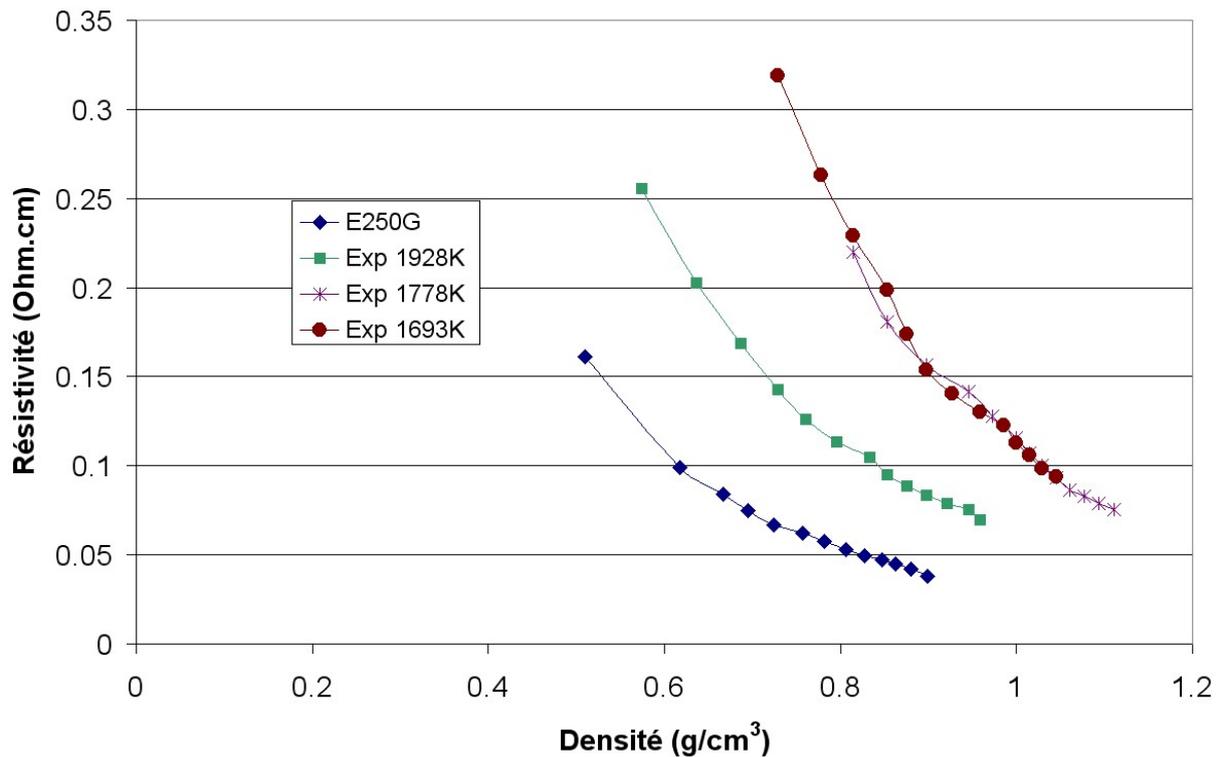


Figure 84 : Surface spécifique des noirs de carbone du filtre en fonction de la fraction molaire en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en sortie

Une étude plus détaillée de la surface par mesure au CTAB et par la détermination du nombre d'iode pourrait permettre de définir aussi l'activité de surface et la porosité des noirs de carbone (cf. ANNEXE 6).

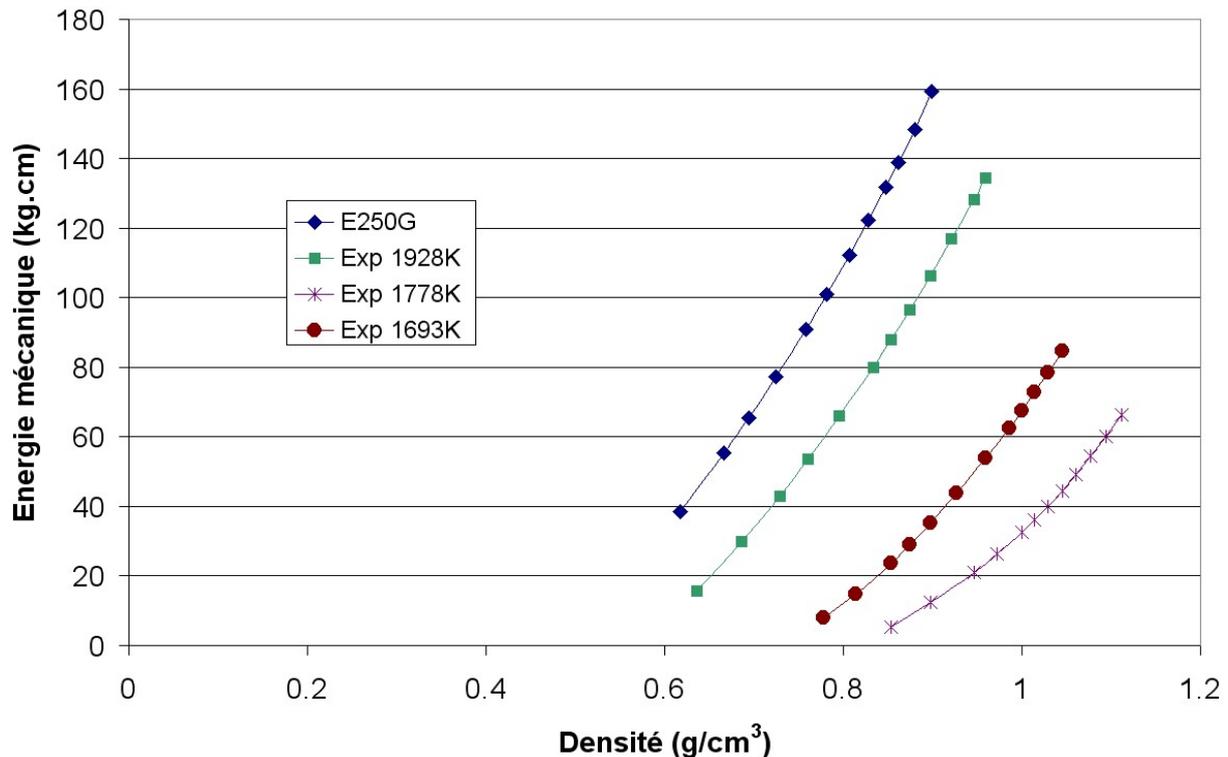
#### 4.2.4. Structure du noir de carbone

La structure fait référence ici à l'organisation tridimensionnelle du noir de carbone. On parle de noirs de carbone à haute structure (nombreux agglomérats en chaîne) ou à faible structure. L'évaluation de la structure des noirs de carbone est un élément important, elle est généralement caractérisée par l'absorption DBP. Timcal utilise aussi une autre méthode qui est la mesure de conductivité d'un échantillon sous compression [146] (cf. ANNEXE 6). La Figure 85 représente des courbes de résistivité de noirs de carbone expérimentaux en fonction de leur densité, c'est à dire en fonction de la pression qui leur est exercée. Différents échantillons expérimentaux sont représentés pour des températures décroissantes (1928K, 1778K, 1693K). On remarque que l'augmentation de la densité permet d'améliorer la conductivité des noirs de carbone car il y a un meilleur contact entre les particules. Le noir de carbone E250G est un noir de carbone conducteur commercial qui permet d'avoir une référence. Il présente la meilleure conductivité pour une densité donnée : à 0,8 g/cm<sup>3</sup> la résistivité est de 0,055 Ohm.cm contre 0,11 Ohm.cm pour le noir expérimental à 1928K. Un noir de carbone conducteur a une bonne conductivité même pour une faible densité. Le noir de carbone obtenu expérimentalement à la plus haute température est celui dont le comportement se rapproche le plus du noir de carbone commercial pris comme référence. Néanmoins, on ne peut pas définir ici clairement une tendance pour l'effet de la température sur la conductivité. La présence de molécules aromatiques adsorbées peut aussi expliquer une plus faible conductivité des échantillons expérimentaux. Probst et al. [146] montrent que pour une densité donnée, plus on augmente la structure, meilleure est la conductivité. Des travaux similaires ont été menés par Sanchez-Gonzalez et al. [147]. Des noirs de carbone à haute structure montrent de grandes différences de conductivité sous pression. Les résultats sont plus nuancés et pointent notamment l'importance que peut avoir la chimie de surface des noirs de carbone [148]. Ceci montre la difficulté que l'on a à définir un paramètre permettant de caractériser la qualité d'un noir pour une application spécifique. Ainsi, des données contradictoires peuvent être trouvées. Par exemple, l'influence de la porosité des noirs de carbone fait dire à certains qu'elle augmente la résistance électrique due à la présence de pores [147] alors qu'il semble que les noirs de carbone poreux aient généralement une surface très propre (exempte d'impuretés) conduisant à réduire leur résistance de contact [39].



**Figure 85 : Résistivité versus densité pour des noirs expérimentaux ( $CH_4=10,5$  NL/min,  $Ar=31,5$ NL/min) à différentes températures et pour E250G**

La structure peut aussi être appréciée par la pente des courbes donnant le travail mécanique en fonction de la pression (Figure 86) exercée sur l'échantillon : plus la pente est forte, plus la structure est haute. Les noirs de carbone à haute structure nécessitent plus d'énergie pour augmenter leur densité apparente. Ainsi pour E250G, il faut 160 kg.cm pour atteindre une densité de  $0,9$  g/cm<sup>3</sup>, il faut seulement 105 kg.cm pour atteindre la même densité pour le noir de carbone obtenu à 1928K. Cette quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la densité apparente d'un noir de carbone donné est relativement constante sur la gamme des pressions appliquées (courbes assimilables à des droites). Probst et al.[146] en déduisent que l'évolution de la structure sous compression suit le même mécanisme sur la gamme de pression étudiée, pour un noir de carbone donné. Ce mécanisme est associé aux forces électriques répulsives. Encore une fois E250G présente la courbe de plus forte pente et donc la plus haute structure, le noir de carbone obtenu expérimentalement à 1928K s'en rapproche. La DBP de E250G est de 190 mL/100g (cf. ANNEXE 6), elle est de 144 mL/100g pour l'échantillon à 1928K. Ceci confirme que la structure de l'échantillon expérimental est moins développée et est bien en accord avec la tendance donnée par les courbes.



**Figure 86 : Travail mécanique versus densité pour des noirs expérimentaux (CH<sub>4</sub>=10,5 NL/min, Ar=31,5NL/min) à différentes températures et pour E250G**

La structure est une propriété très importante des noirs de carbone. Dans le cas des noirs de carbone conducteurs, elle améliore la conductivité par une plus grande probabilité de contact entre les particules. Ainsi, plus le noir de carbone est structuré, plus faible sera la charge nécessaire dans le polymère pour atteindre une certaine conductivité. Le noir de carbone, lorsqu'il est utilisé pour communiquer des propriétés conductrices aux plastiques, présente un phénomène appelé percolation, caractérisé par une chute abrupte de la résistivité pour une certaine proportion de carbone introduite [149]. Avant ce seuil, la conductivité est proche de celle du plastique, après le seuil, l'ajout de noir de carbone n'a plus qu'un faible effet sur la résistivité. On constate que le seuil de percolation est directement relié à la structure du noir de carbone. Des essais de combinaison avec un polymère ont été réalisés sur l'échantillon de noir de carbone obtenu à 1928 K. Pour une charge de 25% dans HDPE (High Density PolyEhtylene), la conductivité de la matrice est de 4200 Ohm.cm contre 6 Ohm.cm pour la même charge de E250G. Une structure et une conductivité plus faibles engendrent des performances nettement inférieures. Etant donné une résistivité encore relativement importante pour cette charge, on est aussi en mesure de ce demander si le seuil de percolation est totalement dépassé (il est à noter tout de même que la résistivité de HDPE pur est supérieure à 10<sup>15</sup> Ohm.cm). Des essais avec des charges plus élevées et des tests de traitements notamment pour éliminer d'éventuelles traces d'aromatiques seraient souhaitables (la propreté de surface des noirs de carbone conducteurs est une propriété indispensable). Dans le cas de l'application aux pigments, la structure permet une bonne dispersibilité mais engendre une forte viscosité.

Les carbones obtenus sont bien des noirs de carbone avec des propriétés se rapprochant des standards commerciaux. Des essais applicatifs sont maintenant nécessaires afin de valider

directement les domaines d'utilisation. Il est possible que l'originalité du procédé vis-à-vis du procédé fourneau, c'est à dire l'absence de flamme, contribue à l'obtention de caractéristiques spécifiques. L'acceptation d'un noir de carbone sur le marché est un long processus. Les « recettes » industrielles plus ou moins empiriques sont lentes à faire évoluer mais les noirs de carbone solaires ont des atouts pour trouver un domaine d'application. A travers ce chapitre, nous avons pu déterminer certaines propriétés des noirs de carbone et les discuter en comparaison avec des produits existants sur le marché. Un travail sur le design du réacteur devra permettre de s'affranchir des problèmes de dépôts de carbone (par exemple augmentation de la vitesse du gaz) et d'adsorption d'aromatiques (passage par une zone de traitement à 900°C). Il pourra aussi permettre d'adapter les propriétés des noirs de carbone. Par exemple, l'ajout d'ions de métaux alcalins (potassium) permet de réduire la structure (pour l'obtention de fines particules pour les encres par exemple). Les métaux alcalino-terreux permettent d'augmenter la surface spécifique. Le post-traitement par des agents oxydants (ozone, air, acide nitrique) permet de modifier la teneur d'oxydes de surface. Les groupes de surface carbone-oxygène déterminent notamment les propriétés physico-chimiques comme par exemple la mouillabilité ou la réactivité [150]. On peut également augmenter la porosité (par oxydation à la vapeur d'eau) et par voie de conséquence la surface spécifique peut atteindre jusqu'à 1000 m<sup>2</sup>/g. Enfin, même si cela dépasse le sujet de ce travail se consacrant à la dissociation du méthane, la matière première utilisée est aussi un facteur influant sur les propriétés des noirs de carbone. D'ailleurs le gaz naturel est rarement utilisé comme matière première carbonée dans l'industrie des noirs de carbone. L'utilisation d'hydrocarbures variés est possible, la décomposition du polyéthylène a également été testée [151]. L'utilisation d'un catalyseur de type Ni a permis la production de nanofibres de carbone par différents groupes de recherche [152], [153], [154].

Une étude aussi détaillée sur les propriétés des noirs de carbone issus du craquage solaire du méthane n'a jamais été réalisée. Pourtant de nombreux paramètres n'ont pas été mesurés tels que la teneur en composés volatils et autres impuretés (soufre, cendres...), la distribution en taille des particules, les propriétés colorantes, de renforcement (caoutchouc et pneumatiques),... Néanmoins, les résultats présentés amènent déjà des informations pertinentes et montrent de possibles applications.

### **4.3. Procédé global**

#### **4.3.1. Plan de circulation des fluides (Flowsheet)**

##### **4.3.1.1. Cas de référence et étude exergétique**

Un modèle de procédé a été élaboré afin d'évaluer la production d'hydrogène et de noir de carbone à l'échelle industrielle. Pour cela, le logiciel ProsimPlus3® a été utilisé. L'élaboration de ce plan de circulation des fluides a fait l'objet de nombreux échanges entre les partenaires du projet. Seule la version finale est présentée ici (Figure 87).

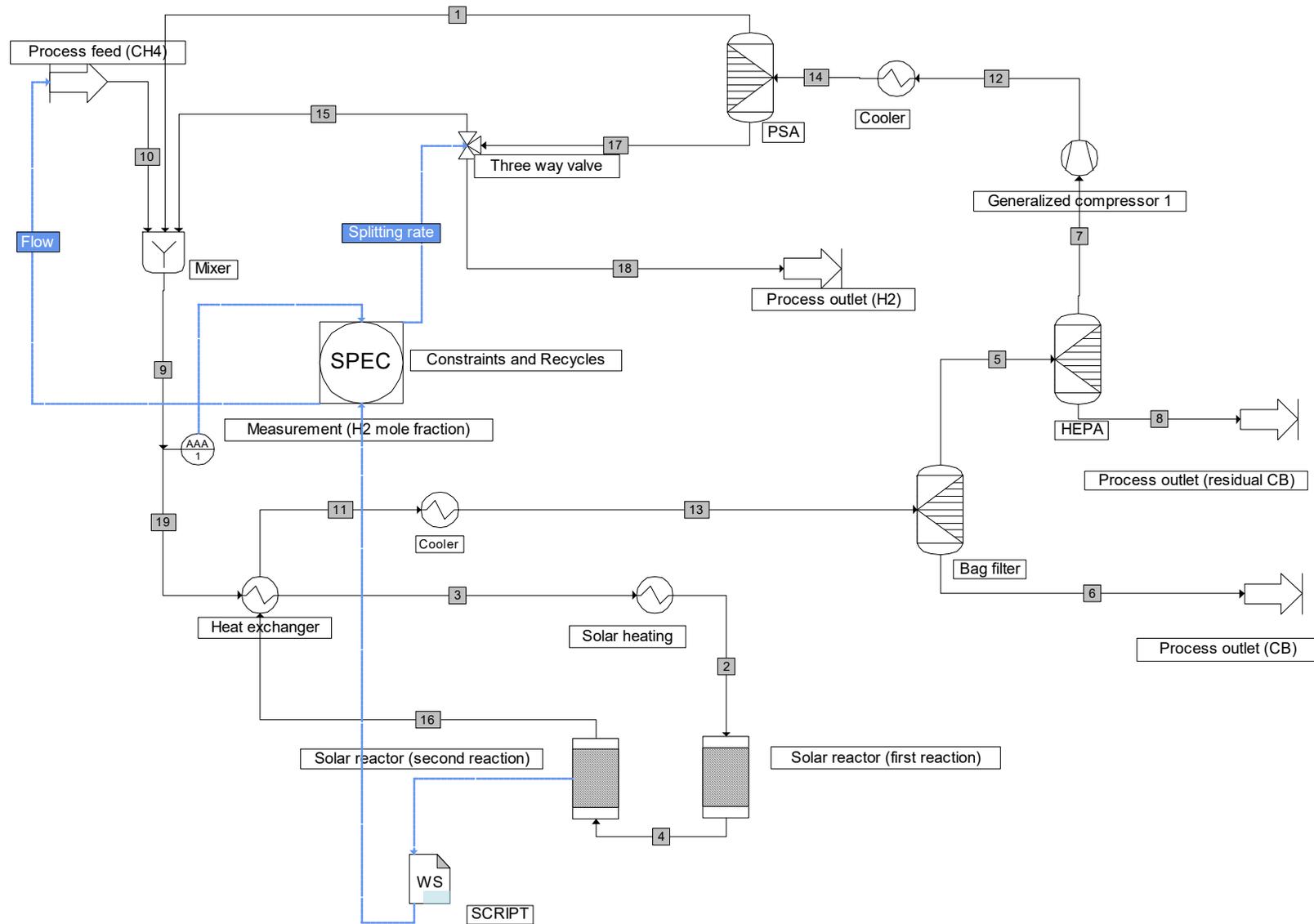
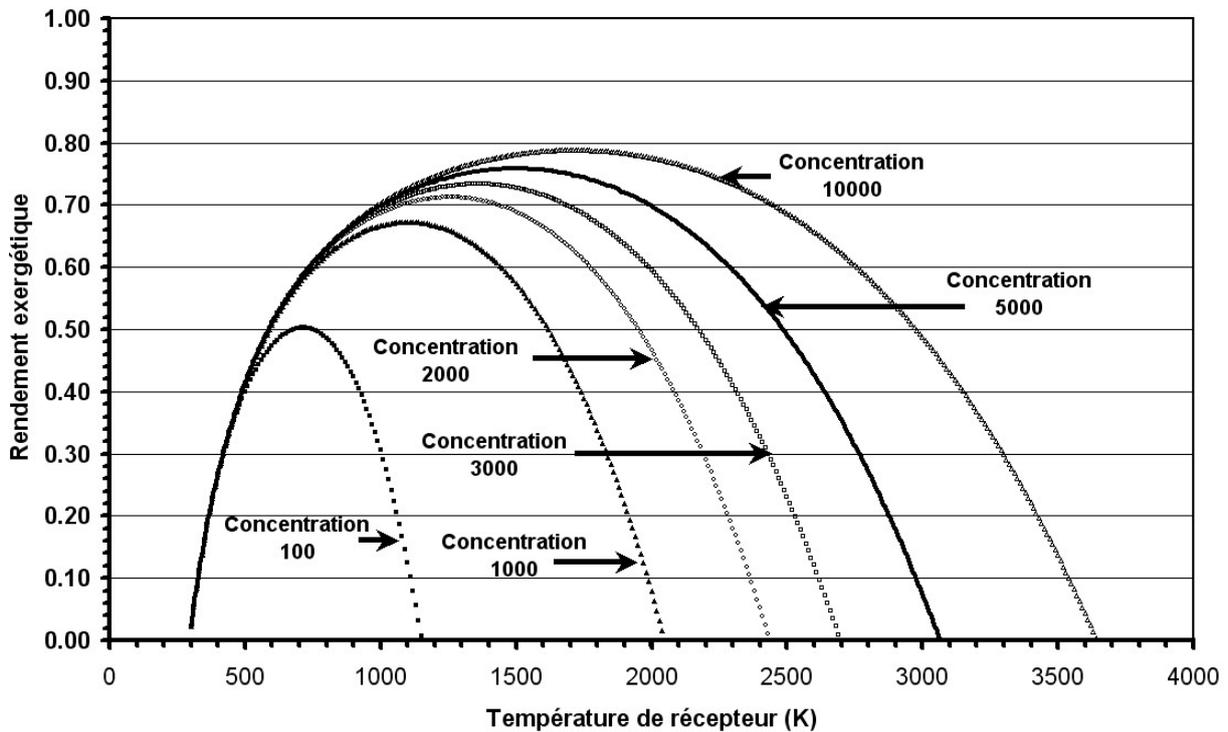


Figure 87 : Plan de circulation des fluides (ProsimPlus3®)

L'alimentation du procédé est constituée de méthane dilué par de l'hydrogène et mélangé aux gaz recyclés (méthane, acétylène, hydrogène et traces de carbone). La pression d'alimentation est fixée à 0,12 MPa (absolue) de sorte que l'on travaille en légère surpression ce qui permet de s'affranchir de toute entrée d'oxygène de l'air dans le procédé. Acétylène et méthane non convertis sont renvoyés dans le réacteur afin que l'on ne produise que de l'hydrogène et du noir de carbone et le procédé est autonome en gaz de dilution, l'hydrogène étant prélevé sur la production du procédé. La fraction molaire en hydrogène (gaz vecteur) dans l'alimentation est fixée à 50%. Ce mélange échange d'abord avec les produits chauds pour être préchauffé jusqu'à 900°C (ceci permet d'éviter que la réaction de craquage commence mais on est aussi limité par la technologie des échangeurs de chaleur industriels). Les échangeurs sont considérés idéaux. Ensuite, ce mélange entre dans le réacteur solaire. Celui-ci est décomposé en 3 opérations unitaires : un échangeur de chaleur qui va permettre de chauffer les réactifs jusqu'à la température de réaction (1600°C) par énergie solaire, ensuite deux réacteurs simples consécutifs permettent de mettre en œuvre les réactions (27) et (28) avec un taux de réaction de 0,9 pour chacune d'elles. En sortie, les produits passent à travers l'échangeur de chaleur de préchauffage des réactifs avant d'être refroidis à 25°C pour entrer dans le filtre. Un second filtre HEPA (High Efficiency Particulate Absorbing filter) permet d'éliminer les résidus de noirs de carbone. L'efficacité des deux filtres est fixée à 99,9%. Ensuite, le mélange gazeux est envoyé vers un compresseur (2 étages, même rapport de compression sur les deux étages, refroidissement intermédiaire à 298,15K, rendement isentropique de 0,7) pour atteindre la pression requise par le procédé PSA (1 MPa) choisie pour la purification de l'hydrogène (on suppose que l'on obtient de l'hydrogène pur avec un taux de récupération de 0,8). Les produits de tête (impuretés) sont renvoyés dans le réacteur solaire à 0,12 MPa ainsi qu'une partie de l'hydrogène purifié obtenu à 0,95 MPa. Afin de garantir 50% d'hydrogène (molaire) dans le réacteur, l'ouverture de la vanne 3 voies est contrôlée par le module SPEC qui a pour rôle d'ajuster cette concentration en jouant sur l'ouverture de la vanne. D'autre part, un SCRIPT permet à l'utilisateur de fixer la puissance solaire de l'installation (calculée à partir de la variation d'enthalpie entre les courants 16 et 3) par ajustement du débit d'entrée de méthane. Une puissance thermique solaire de 10 MW (représentant l'énergie solaire à l'entrée du réacteur) a été prise comme référence.

Afin de quantifier l'énergie disponible au niveau de la réaction, un modèle simplifié de réacteur est proposé. Il s'inspire du modèle publié par Charvin et al. [155] pour l'analyse des procédés solaires de production d'hydrogène par dissociation de l'eau. Le système à concentration adapté est une tour solaire. Les systèmes cylindro-paraboliques tout comme les systèmes linéaires de Fresnel ne permettent pas d'atteindre des niveaux de températures suffisants (concentration trop faible) tandis que les systèmes à parabole (type Dish) sont limités en puissance. Le réacteur est donc placé en haut d'une tour où l'énergie réfléchiée par le champ d'héliostats, au sol, est concentrée. La courbe du rendement exergetique idéal d'une installation solaire montre qu'il faudrait fonctionner sous 10 000 soleils (1 soleil=1 kW/m<sup>2</sup>) à 1900K pour travailler sur un optimum (Figure 88, [156]). Une tour solaire permet d'obtenir des concentrations solaires moyennes autour de 1000 ce qui n'est pas suffisant pour atteindre 1900K (rendement exergetique de 0,20). Compte tenu du niveau de température requis, il sera nécessaire d'utiliser une concentration secondaire [157]. Un concentrateur à facettes trapézoïdes a par exemple été dimensionné et testé sur un réacteur de reformage de 500 kW en Israël avec un facteur de concentration géométrique de 2 [158]. Une concentration de 3000 soleils a été choisie pour le design car elle permet à la fois un rendement théorique satisfaisant (0,65) et l'utilisation d'une technologie existante. Etant donné que le réacteur doit être fermé par un hublot et que la taille de celui-ci ne peut dépasser dans l'état de l'art 60 cm de diamètre, plusieurs concentrateurs doivent être utilisés pour former un groupe de sur-

concentrateurs hexagonaux [159]. L'optimisation d'un tel système à concentration a fait l'objet d'une récente étude détaillée pour des réactions chimiques à hautes températures telles que la réduction de l'oxyde de zinc à 2000K et la gazéification du charbon à 1400K [160].



**Figure 88 : Rendement exergetique d'un récepteur solaire pour différentes concentrations solaires**

On suppose un rendement nominal du champ d'héliostat de 80%, c'est à dire que 80% de la puissance radiative interceptée atteint le récepteur en haut de tour en raison de l'absorption atmosphérique, des effets d'ombre, des erreurs de contrôle, de l'effet cosinus et autres défauts de surface. Ensuite seulement 90% de cette puissance entre dans le réacteur en raison de pertes au niveau de l'ouverture du réacteur et des pertes au niveau du concentrateur secondaire. De plus, le hublot ne transmet que 95% de cette puissance ce qui donne un rendement optique de  $0.8 \cdot 0.9 \cdot 0.95 = 0.68$ .

L'efficacité du réacteur peut être évaluée sous la forme :

$$\eta_{\text{Réacteur}} = \frac{Q_{\text{Réacteur}} - (Q_{\text{Radiation}} + Q_{\text{Conduction}} + Q_{\text{Convection}})}{Q_{\text{Réacteur}}} \quad (37)$$

avec  $Q_{\text{Réacteur}}$ , l'énergie entrant dans le réacteur,  $Q_{\text{radiation}}$ , l'énergie perdue par rayonnement Infra Rouge à travers le hublot,  $Q_{\text{conduction}}$ , les pertes par conduction et  $Q_{\text{convection}}$  les pertes par convection. Le rendement d'absorption d'une cavité se comportant comme un corps noir s'écrit selon l'équation (34).

En supposant 10% de pertes par conduction et 10% de pertes par convection, l'efficacité du réacteur peut finalement s'écrire (pour une température de réacteur de 1600°C) :

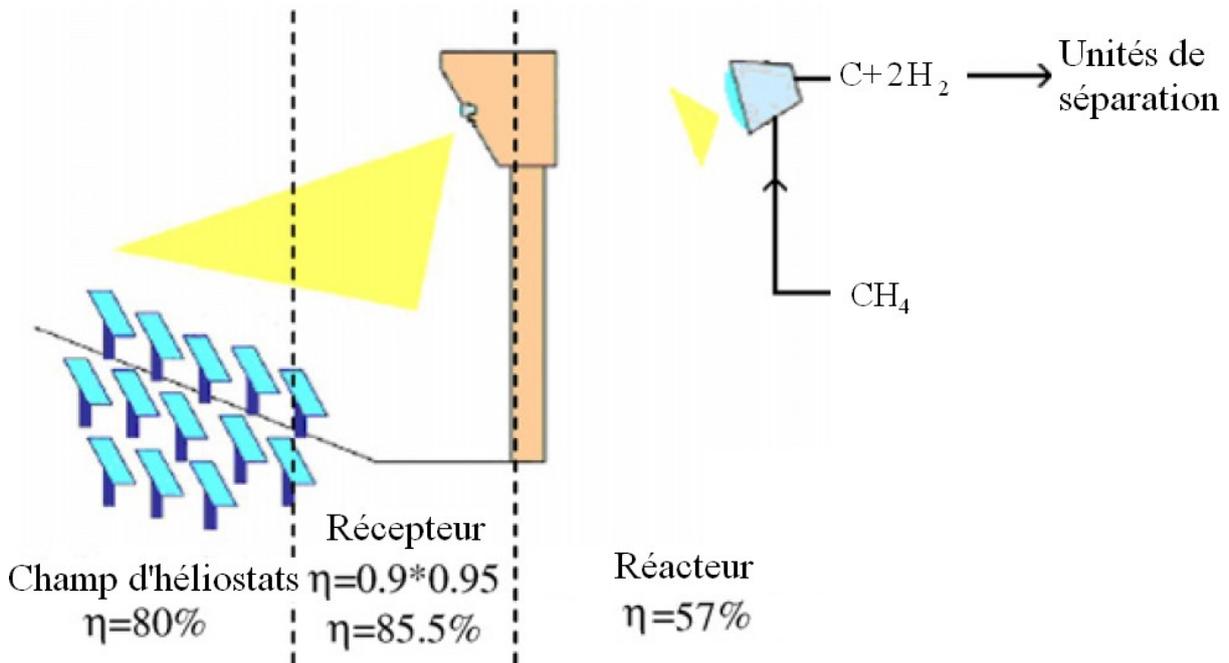
$$\eta_{\text{Réacteur}} = 1 - ((1 - \eta_{\text{absorption}}) + 0.1 + 0.1) = 0,57. \quad (38)$$

Remarque : Un modèle de réacteur à cette échelle a été étudié dans le cadre du projet Solhycarb par Maag et al. dans [161].

L'efficacité globale de l'installation est donc :

$$\eta_{\text{Total}} = \eta_{\text{Champ d'héliostat}} \cdot \eta_{\text{Récepteur}} \cdot \eta_{\text{Réacteur}} = \eta_{\text{Optique}} \cdot \eta_{\text{Réacteur}} = 0,39 \quad (39)$$

c'est à dire que 39% de l'énergie incidente sur le champ d'héliostat est transférée aux réactifs (soit pour leur chauffage soit pour la réaction) (Figure 89).



**Figure 89 : Efficacités énergétiques des différents éléments de l'installation solaire**

Avec les hypothèses et les modèles présentés précédemment, l'énergie transférée aux réactifs est de  $0,57 \cdot 10 \text{ MW} = 5,7 \text{ MW}$  (la référence des 10 MW est prise à l'entrée du réacteur). Par conséquent, on obtient une consommation en méthane de 1740 kg/h pour une production de 440 kg/h d'hydrogène et 1300 kg/h de CB (Le bilan des courants du procédé est donné dans le Tableau 10). Ceci représente un débit classique pour une unité de production de noirs de carbone spéciaux et représentera notre cas de référence. On peut aussi remonter à l'énergie solaire à collecter en divisant l'énergie admise dans le réacteur par les rendements de récepteur et de champ d'héliostat précédemment définis et on obtient  $Q_{\text{solaire}} = 14,6 \text{ MW}$ .

**Tableau 10 : Bilan des courants du procédé**

Streams		1	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	2
Partial flows		kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
METHANE		1,93E+02	1,74E+03	1,93E+02	1,93E+02	1,93E+02	1,93E+02	0,00E+00	1,93E+02	0,00E+00	0,00E+00	1,93E+03	1,93E+03
CARBON		1,30E-03	0,00E+00	1,30E+03	1,30E-03	1,30E+03	1,30E-03	0,00E+00	1,30E+03	0,00E+00	0,00E+00	1,30E-03	1,30E-03
HYDROGEN		1,38E+02	0,00E+00	6,91E+02	6,91E+02	6,91E+02	6,91E+02	1,16E+02	6,91E+02	5,53E+02	4,36E+02	2,55E+02	2,55E+02
ACETYLENE		1,57E+02	0,00E+00	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	0,00E+00	1,57E+02	0,00E+00	0,00E+00	1,57E+02	1,57E+02
Total flow	kg/h	4,88E+02	1,74E+03	2,34E+03	1,04E+03	2,34E+03	1,04E+03	1,16E+02	2,34E+03	5,53E+02	4,36E+02	2,34E+03	2,34E+03
Mole fractions													
METHANE		1,39E-01	1,00E+00	2,56E-02	3,33E-02	2,56E-02	3,33E-02	0,00E+00	2,56E-02	0,00E+00	0,00E+00	4,76E-01	4,76E-01
CARBON		1,25E-06	0,00E+00	2,31E-01	3,00E-07	2,31E-01	3,00E-07	0,00E+00	2,31E-01	0,00E+00	0,00E+00	4,29E-07	4,29E-07
HYDROGEN		7,92E-01	0,00E+00	7,31E-01	9,50E-01	7,31E-01	9,50E-01	1,00E+00	7,31E-01	1,00E+00	1,00E+00	5,00E-01	5,00E-01
ACETYLENE		6,94E-02	0,00E+00	1,28E-02	1,67E-02	1,28E-02	1,67E-02	0,00E+00	1,28E-02	0,00E+00	0,00E+00	2,38E-02	2,38E-02
Temperature	K	2,98E+02	2,98E+02	1,23E+03	4,52E+02	2,98E+02	2,98E+02	2,98E+02	1,87E+03	2,98E+02	2,98E+02	2,98E+02	1,87E+03
Pressure	Pa	1,20E+05	1,20E+05	1,20E+05	1,00E+06	1,20E+05	1,00E+06	9,50E+05	1,20E+05	9,50E+05	9,50E+05	1,20E+05	1,20E+05
Enthalpy	W	1,32E+05	-2,24E+06	3,56E+06	5,92E+05	1,32E+05	1,32E+05	2,80E-11	6,29E+06	1,33E-10	1,05E-10	-2,11E+06	3,58E+06

Streams		3	4	5	6	7	8	9
Partial flows		kg/h						
METHANE		1,93E+03	1,93E+02	1,93E+02	0,00E+00	1,93E+02	0,00E+00	1,93E+03
CARBON		1,30E-03	1,30E-03	1,30E+00	1,30E+03	1,30E-03	1,30E+00	1,30E-03
HYDROGEN		2,55E+02	5,82E+02	6,91E+02	0,00E+00	6,91E+02	0,00E+00	2,55E+02
ACETYLENE		1,57E+02	1,57E+03	1,57E+02	0,00E+00	1,57E+02	0,00E+00	1,57E+02
Total flow	kg/h	2,34E+03	2,34E+03	1,04E+03	1,30E+03	1,04E+03	1,30E+00	2,34E+03
Mole fractions								
METHANE		4,76E-01	3,33E-02	3,33E-02	0,00E+00	3,33E-02	0,00E+00	4,76E-01
CARBON		4,29E-07	3,00E-07	3,00E-04	1,00E+00	3,00E-07	1,00E+00	4,29E-07
HYDROGEN		5,00E-01	8,00E-01	9,50E-01	0,00E+00	9,50E-01	0,00E+00	5,00E-01
ACETYLENE		2,38E-02	1,67E-01	1,67E-02	0,00E+00	1,67E-02	0,00E+00	2,38E-02
Temperature	K	1,17E+03	1,87E+03	2,98E+02	2,98E+02	2,98E+02	2,98E+02	2,98E+02
Pressure	Pa	1,20E+05	1,20E+05	1,15E+05	1,20E+05	1,10E+05	1,15E+05	1,20E+05
Enthalpy	W	6,17E+05	9,61E+06	1,32E+05	1,06E-11	1,32E+05	1,06E-14	-2,11E+06

Une analyse exergetique en considerant un procede « boîte noire » peut être menée afin d'évaluer les performances du procede. Les courants entrants seront donc l'apport d'énergie solaire, l'alimentation en méthane, l'apport électrique au niveau du compresseur ; les courants sortants seront les produits, hydrogène et carbone, et la chaleur résiduelle. Les courants matières sont des composés purs. Une analyse exergetique [162] donne alors à partir de la définition de base :

$$d\overline{Ex} = d\overline{H} - T_0 d\overline{S} = C_p dT + (V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p) dP - T_0 \left( C_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dP \right) \quad (40)$$

$\overline{Ex}$	Exergie molaire du système (J/mol)
$\overline{H}$	Enthalpie molaire du système (J/mol)
$T_0$	Température de référence (298,15K)
$\overline{S}$	Entropie molaire du système (J/mol.K)
$C_p$	Chaleur spécifique à pression constante (J/mol.K)
$T$	Température du système (K)
$V$	Volume du système (m <sup>3</sup> )
$P$	Pression du système (Pa)

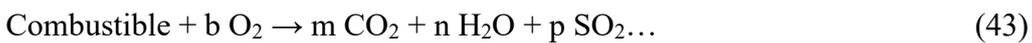
Pour un gaz parfait la relation devient :

$$d\overline{Ex} = C_p dT - T_0 \left( C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right) = C_p \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) dT + R T_0 \frac{dP}{P} \quad (41)$$

Pour un solide incompressible, on obtient :

$$d\overline{Ex} = C_p dT + V dP - T_0 C_p \frac{dT}{T} = C_p \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) dT + V dP \quad (42)$$

Lors de l'intégration de ces équations, on prendra comme référence dans un premier temps  $\overline{Ex}_i^0 = P \overline{Ex}_i$ , pouvoir exergetique du constituant i. Le pouvoir exergetique est tabulé [162], il est calculé à partir des exergies chimiques standards en écrivant l'équation de combustion suivante :



et

$$\overline{Ex}_{\text{combustible}}^0 = P \overline{Ex}_{\text{combustible}} = (m \overline{Ex}_{\text{CO}_2}^0 + n \overline{Ex}_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \dots) - b \overline{Ex}_{\text{O}_2}^0 - \Delta_r \overline{G}_{T_0}^0 \quad (44)$$

avec

$\overline{Ex}_i^0$  l'exergie chimique standard molaire du composé i (J/mol)

$\Delta_r \overline{G}_{T_0}^0$  l'enthalpie libre standard de la réaction de combustion (J/mol).

**Exergie entrante :**

Exergie solaire : on suppose que 93% de l'énergie solaire directe peut être converti en travail [163],[164], ce résultat plus précis que le modèle d'émission du corps noir à 5762K, prend en compte notamment la distribution spectrale du rayonnement solaire terrestre. On obtient :

$$Ex_{\text{solaire}} = Q_{\text{solaire}} * 0.93 = 13.6 \text{ MW} \quad (45)$$

Exergie du méthane : en supposant que le méthane se comporte comme un gaz parfait à  $T_0$ , on peut écrire :

$$Ex_{\text{CH}_4} = F_{0,\text{CH}_4} (\overline{Ex}_{\text{CH}_4}^0 + RT_0 \ln(P_{\text{CH}_4}/P_0) + \int_{T_0}^T (1 - \frac{T_0}{T}) C_p dT) = 25,0 \text{ MW} \quad (46)$$

avec R la constante des gaz parfaits (8.3145 J/mol/K),  $P_{\text{CH}_4} = 120000 \text{ Pa}$ ,  $P_0 = 101325 \text{ Pa}$ ,  $\overline{Ex}_{\text{CH}_4}^0 = 830\,300 \text{ J/mol}$  et  $F_{0,\text{CH}_4} = 30.07 \text{ mol/s}$ . Tous les courants du procédé sont tels que  $T = T_0$  donc le dernier terme est omis dans la suite.

Exergie électrique : elle correspond à la consommation du compresseur uniquement (les autres postes ne sont pas quantifiés). Elle est déterminée à partir du modèle de compression isentropique qui permet de remonter au travail réel sur chaque étage de compression pour un gaz idéal :

$$\overline{W} = \frac{1}{\eta_{\text{is,comp}}} \times \frac{\gamma}{\gamma-1} RT_e \left( \left( \frac{P_s}{P_e} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (47)$$

avec

$\eta_{\text{is,comp}}$  Rendement isentropique de compression (fixé à 0,7)

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  = chaleur spécifique à Pression constante / chaleur spécifique à Volume constant

R Constante des gaz parfaits 8,3145 J/mol.K

$T_e$  Température d'entrée (K)

$P_e$  Pression d'entrée (Pa)

$P_s$  Pression de sortie (Pa)

Avec les données de Prosim sur les deux étages de compression, on obtient :

$$Ex_{\text{compresseur}} = 0,92 \text{ MW} \quad (48)$$

**Exergie sortante :**

Exergie de l'hydrogène :

$$Ex_{\text{H}_2} = F_{\text{H}_2} (\overline{Ex}_{\text{H}_2}^0 + RT_0 \ln(P_{\text{H}_2}/P_0)) = 14,5 \text{ MW} \quad (49)$$

avec  $P_{H_2}=0,95$  MPa,  $\overline{Ex}_{H_2}^0=235\ 300$  J/mol et  $F_{0,CH_4}=60.14$  mol/s

Exergie du carbone :

$$Ex_c = F_c(\overline{Ex}_c^0 + V(P_c - P_0)) = 12,3 \text{ MW} \quad (50)$$

avec  $\overline{Ex}_c^0 = 410\ 500$  J/mol,  $P_c = P_0$  et  $F_c = 30.04$  mol/s

Exergie chaleur :

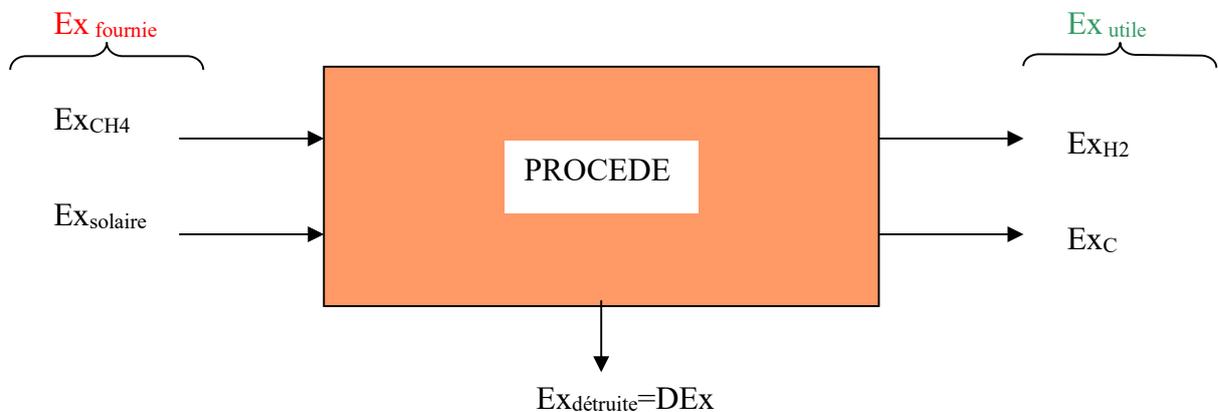
Il y a différentes sources de chaleur valorisables : au niveau du refroidissement des produits ( $H_{13}-H_{11}$ ) à  $T_1=1229$ K, le refroidissement après le premier et le second étage du compresseur à  $T_2=452$  K (920 000 W) :

$$Ex_{\text{chaleur des produits}} = (H_{13}-H_{11}) \cdot (1-T_0/T_1) = 2,6 \text{ MW} \quad (51)$$

$$Ex_{\text{chaleur compresseur}} = 920000 \cdot (1-T_0/T_2) = 0,31 \text{ MW} \quad (52)$$

On constate que le travail récupérable à partir de la chaleur issue du procédé peut couvrir largement la demande électrique au niveau du compresseur et pourra être utilisé sur d'autres utilités non considérées notamment la demande électrique pour le contrôle du champ d'héliostats (estimé à 3 Wh/jour/m<sup>2</sup> de miroir pour un champ autonome [165], dans notre cas il faut collecter 14,6 MW soit une surface idéale de miroir de 14600 m<sup>2</sup> pour un flux direct normal de 1000 W/m<sup>2</sup>, cela représenterait 44 kWh/jour, en puissance moyennée sur une journée de 5,48 h (2000/365) cela représente environ 8 kW) ou la purification PSA (9,17 kJ/mol H<sub>2</sub> [166], soit 550 kW moyens). Dans la mesure où la demande électrique n'est pas clairement définie, on supposera que toute l'exergie chaleur récupérable est dédiée au fonctionnement de l'installation donc qu'elle n'est pas valorisable à l'extérieur du système, ni pour son contenu exergétique puisqu'on suppose qu'il est consommé par l'installation, ni pour sa valeur économique (voir étude économique section 4.3.2).

On peut donc illustrer le bilan exergétique simplifié comme suit :



**Figure 90 : Bilan exergétique simplifié**

L'écriture générale du bilan exergetique est la suivante :

$$dG_0 + dE_c + dE_p + \delta DE_x = \sum_{j \neq 0} \delta Q_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) + \delta W + \sum_{i=1}^p \left(\overline{Ex}_i + \frac{V_i^2}{2} + g(z_i - z_0)\right) dm_i \quad (53)$$

$G_0$	Energie utilisable (J)
$E_c$	Energie cinétique (J)
$E_p$	Energie potentielle (J)
$DE_x$	Destruction d'exergie (J)
$Q_j$	Quantité de chaleur échangée avec la source à $T_j$ (J)
$T_0$	Température de l'environnement (K)
$T_j$	Température de la source $j$ (K)
$W$	Travaux mis en jeu dans le système (J)
$\overline{Ex}_i$	Exergie massique du composé $i$ (J/kg)
$V_i$	Vitesse du composé $i$ (m/s)
$g$	Constante gravitationnelle (9,81 m.s <sup>-2</sup> )
$z_i$	Altitude du composé $i$ (m)
$m_i$	Masse du composé $i$ (kg)

Pour un système ouvert stationnaire la relation devient :

$$\delta DE_x = \sum_{j \neq 0} \delta Q_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) + \delta W + \sum_{i=1}^p \left(\overline{Ex}_i + \frac{V_i^2}{2} + g(z_i - z_0)\right) dm_i \quad (54)$$

En appliquant cette relation au système de la Figure 90, on obtient, en négligeant les termes d'énergie cinétique et potentielle :

$$DE_x = Ex_{\text{solaire}} + Ex_{CH_4} - Ex_{H_2} - Ex_C \quad (55)$$

Ceci nous permet de déterminer un rendement exergetique du procédé sous la forme :

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_C + Ex_{H_2}}{Ex_{\text{solaire}} + Ex_{CH_4}} = 0,70 \quad (56)$$

Ce rendement permet de comparer l'exergie sortante par rapport à l'exergie entrante. Il est défini par rapport à la référence  $\overline{Ex}_i^0 = P\overline{Ex}_i$ , on peut aussi prendre comme référence  $\overline{Ex}_i^0 = \Delta_f^0 \overline{G}_i$ , l'enthalpie libre de formation du composé  $i$ .

On écrit alors :

$$DE_x = Ex_{\text{solaire}} + Ex_{CH_4}' - Ex_{H_2}' - Ex_C' \quad (57)$$

$$DE_x = Ex_{\text{solaire}} + F_{0,CH_4} (\Delta_f^0 \overline{G}_{CH_4} + RT_0 \ln(P_{CH_4}/P)) - F_{H_2} (\Delta_f^0 \overline{G}_{H_2} + RT_0 \ln(P_{H_2}/P)) - F_C \Delta_f^0 \overline{G}_C \quad (58)$$

On peut ainsi faire apparaître l'enthalpie libre de la réaction de dissociation du méthane (étant donné que la réaction est totale pour le système défini sur la Figure 90). (Rq : Par définition les enthalpies libres de formation de C et H<sub>2</sub> sont nulles, d'autre part on peut remarquer que le terme DEx garde la même valeur quelle que soit la référence car la différence entre les pouvoirs exergetiques des produits et des réactifs est égale à l'enthalpie libre de la réaction).

$$DEx = Ex_{\text{solaire}} + F_{0,CH_4} \Delta_f^0 \bar{G}_{CH_4} - F_{H_2} \Delta_f^0 \bar{G}_{H_2} - F_C \Delta_f^0 \bar{G}_C + F_{0,CH_4} RT_0 \ln(P_{CH_4}/P_0) - F_{H_2} RT_0 \ln(P_{H_2}/P_0) \quad (59)$$

$$DEx = Ex_{\text{solaire}} + F_{0,CH_4} RT_0 \ln(P_{CH_4}/P_0) - F_{0,CH_4} \Delta_r^0 \bar{G}_{CH_4 \rightarrow 2H_2 + C} - F_{H_2} RT_0 \ln(P_{H_2}/P_0) \quad (60)$$

On définit ainsi un nouveau rendement exergetique :

$$\eta_{ex}' = \frac{F_{0,CH_4} \Delta_r^0 \bar{G}_{CH_4 \rightarrow 2H_2 + C} + F_{H_2} RT_0 \ln(P_{H_2}/P_0)}{Ex_{\text{solaire}} + F_{0,CH_4} RT_0 \ln(P_{CH_4}/P_0)} = 0,14 \quad (61)$$

Ce rendement définit le pourcentage d'exergie solaire qui a été valorisé dans le procédé (le terme  $F_{0,CH_4} RT_0 \ln(P_{CH_4}/P_0)$  représente l'exergie physique associée à la différence de pression entre le courant de méthane entrant et l'environnement, cette grandeur est négligeable devant le terme d'exergie solaire). Sa valeur est nettement plus faible que pour la définition précédente mais ne rend bien sûr pas compte de la même chose. Dans le premier cas on considère l'exergie que peuvent fournir les courants de matière sur la base de leur combustion (on évalue la qualité du procédé à transformer l'énergie). Dans le second cas, l'exergie de combustion n'est pas considérée et on tient compte uniquement du processus de transformation de la matière, plus adapté dans la mesure où l'hydrogène et le noir de carbone ne sont pas forcément destinés à produire de l'énergie, mais sont plutôt voués à une valorisation matière.

Sur la même base, on peut définir deux rendements énergétiques différents :

$$\eta_{en} = \frac{F_C \overline{PCS}_C + F_{H_2} \overline{PCS}_{H_2}}{Q_{\text{solaire}} + F_{CH_4} \overline{PCS}_{CH_4}} = 0,70 \quad (62)$$

$$\eta_{en}' = \frac{F_{0,CH_4} \Delta_r^0 \bar{H}_{CH_4 \rightarrow 2H_2 + C}}{Q_{\text{solaire}}} = 0,15 \quad (63)$$

On retrouve des valeurs très proches car il y a peu d'écart entre les exergies et énergies des différents courants (le PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) est très proche du PEx,  $Q_{\text{solaire}}$  est presque homogène à une exergie compte tenu de la température élevée de la source, l'enthalpie et l'enthalpie libre de la réaction sont aussi relativement proches et les écarts en pression avec l'environnement (qui ne sont pas valorisés pour l'enthalpie d'un gaz parfait qui ne dépend que de T) sont faibles).

Même si l'analyse exergetique globale utilisée ici ne permet pas de remonter aux éléments les plus destructeurs d'exergie, on peut identifier dans la bibliographie l'élément le moins performant qui est le capteur solaire (concentrateur et récepteur) qui peut représenter jusqu'à

75% de la destruction d'exergie d'une centrale solaire thermodynamique [167]. Une étude exergetique d'un procédé conventionnel de reformage montre que le rendement exergetique de l'unité optimisée est de 69% (référence PEx) [168]. La plus grande partie de l'exergie détruite est localisée dans le reformeur, ce qui est attribué essentiellement aux irréversibilités de la combustion. L'ordre de grandeur estimé sur le procédé solaire est tout à fait comparable. D'ailleurs les irréversibilités ont une origine similaire et concernent l'apport de l'énergie thermique soit par combustion d'une énergie fossile ou par concentration de l'énergie solaire.

Le modèle de référence proposé a une production linéaire en fonction de la puissance, c'est à dire que si on multiplie par 10 la puissance, le production est multiplié par 10. Ceci n'est pas vrai dans la réalité, il y aura notamment un impact important sur le design du champ d'héliostat, de la tour et du récepteur. 10 MW<sub>el</sub> (55 MW<sub>th</sub>) représente l'ordre de grandeur des centrales à tour existantes (ex : centrales solaires PS10 et PS20 à Séville). Une extrapolation à plus grande échelle reste difficile, une approche par module est actuellement favorisée pour accéder à de plus fortes puissances (par exemple la société eSolar propose des unités de 46 MW<sub>el</sub>, elles-mêmes constituées de 16 tours). De même, une modification du rendement global de l'installation solaire sera répercutée linéairement sur la production. La sensibilité à ces paramètres est donc connue. En revanche, une étude peut être menée sur d'autres paramètres tels que la température de réaction, la température de préchauffage, les taux de réaction ou encore le taux de dilution.

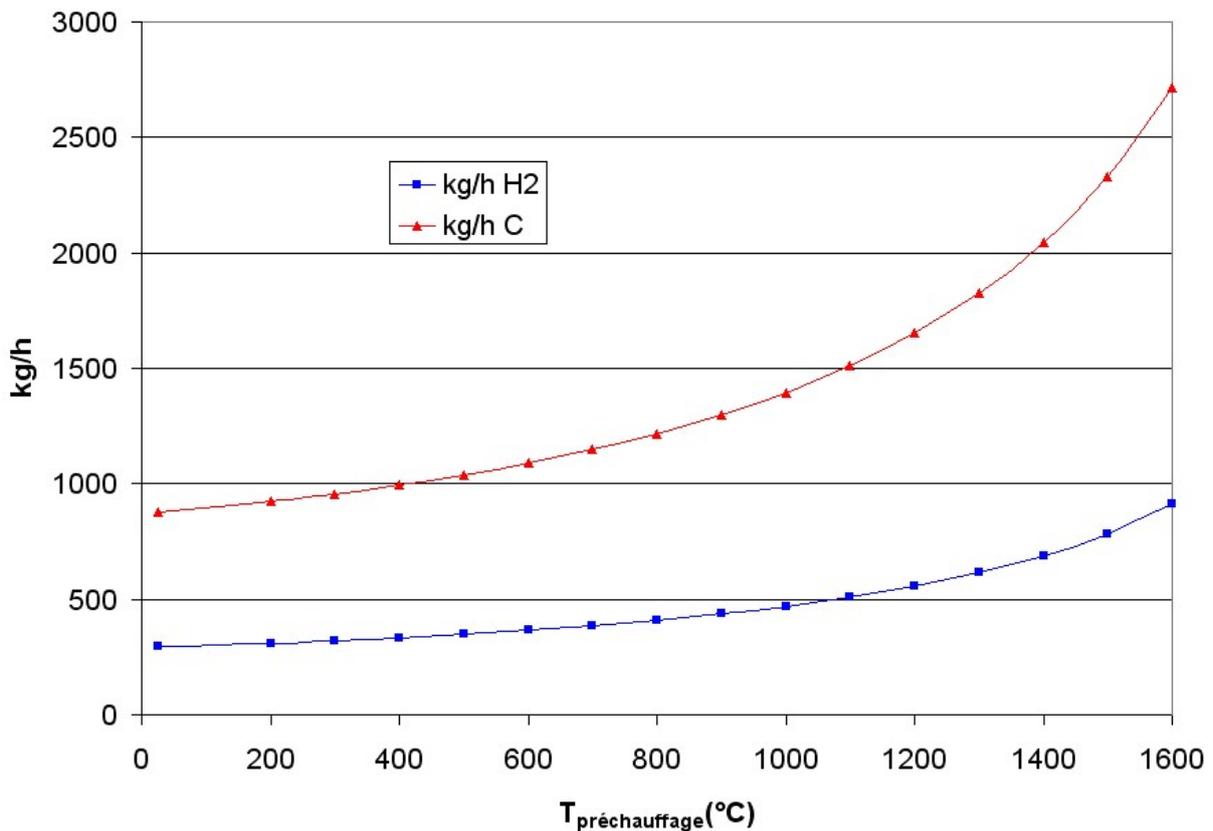
#### 4.3.1.2. Sensibilité à la température de réaction

Le modèle ne prend pas en compte de cinétique chimique en fonction de la température, les taux de dissociation sont fixés. La réaction de craquage est totale à l'équilibre thermodynamique pour des températures supérieures à 1100°C (Figure 8), on peut donc supposer que si on travaille au delà on peut obtenir des taux de dissociations similaires quelle que soit la température de travail, moyennant un design de récepteur différent permettant d'ajuster le temps de séjour. Dans ce cas, l'influence de la température se répercute sur l'efficacité du réacteur (Eq. (38)) dont l'expression montre qu'elle est fonction de la température à la puissance quatrième ; un gain d'énergie est aussi réalisé sur le chauffage des réactifs. Pour un réacteur travaillant à 1100°C, la production d'hydrogène et de noir de carbone serait multipliée par deux par rapport au cas de référence (1600 °C). En revanche, les propriétés des noirs de carbone seraient modifiées. Ainsi, l'optimisation de la température du récepteur est primordiale et a un impact important sur les performances du procédé. Même s'il semble possible de conserver des performances constantes en terme de taux de dissociation quelle que soit la température, il n'en est pas de même pour les propriétés des noirs de carbone desquelles dépend leur prix. L'optimisation de ce type de procédé passe par une analyse multicritères très poussée qui vont de simples considérations de procédés à des modèles économiques. Quoi qu'il en soit, le paramètre le plus important dans ce procédé est la température qui va conditionner les propriétés des noirs de carbone mais aussi le dimensionnement du système de concentration et les performances thermiques du réacteurs (notamment les pertes radiatives [169]).

#### 4.3.1.3. Sensibilité à la température de préchauffage

La température de préchauffage est un paramètre important qui permet de valoriser le potentiel thermique des produits pour le préchauffage des réactifs. Dans le cas idéal

(échangeur idéal, système adiabatique) envisagé sur le flowsheet, on peut tracer la capacité de production en fonction de la température de préchauffage (Figure 91). Evidemment, plus on récupèrera cette énergie sensible, plus on augmentera l'efficacité et la production du procédé. Pour le procédé de référence (préchauffage à 900°C), la production d'hydrogène est de 436 kg/h et 1299 kg/h de noir de carbone. Si aucun préchauffage n'était utilisé, la production serait de 295 kg/h et 877 kg/h respectivement, ce qui représente une baisse de plus de 30%. La dérivée de la courbe montre que l'influence de la préchauffe sur la production est d'autant plus importante que la température de préchauffe augmente (la capacité calorifique augmente avec la température). On constate que théoriquement les produits contiennent l'énergie nécessaire au préchauffage des réactifs jusqu'à la température de réaction (1600°C). Il s'en suit que dans ce cas, l'apport d'énergie solaire correspond à l'apport de l'enthalpie de la réaction seulement et la production est maximale (913 kg/h de H<sub>2</sub> et 2717 kg/h de C). Dans un cas concret, un échangeur permettant le préchauffage des réactifs jusqu'à 900°C est apparu comme la limite technologique actuellement disponible [170]. La récupération de la chaleur des procédés de noirs de carbone est aujourd'hui une priorité pour les industriels du secteur. Le problème majeur est la présence de particules qui peuvent se déposer dans les échangeurs tubes-calandres. L'utilisation d'un lit fluidisé de particules (sable) a été proposée pour maintenir les tubes propres [171].

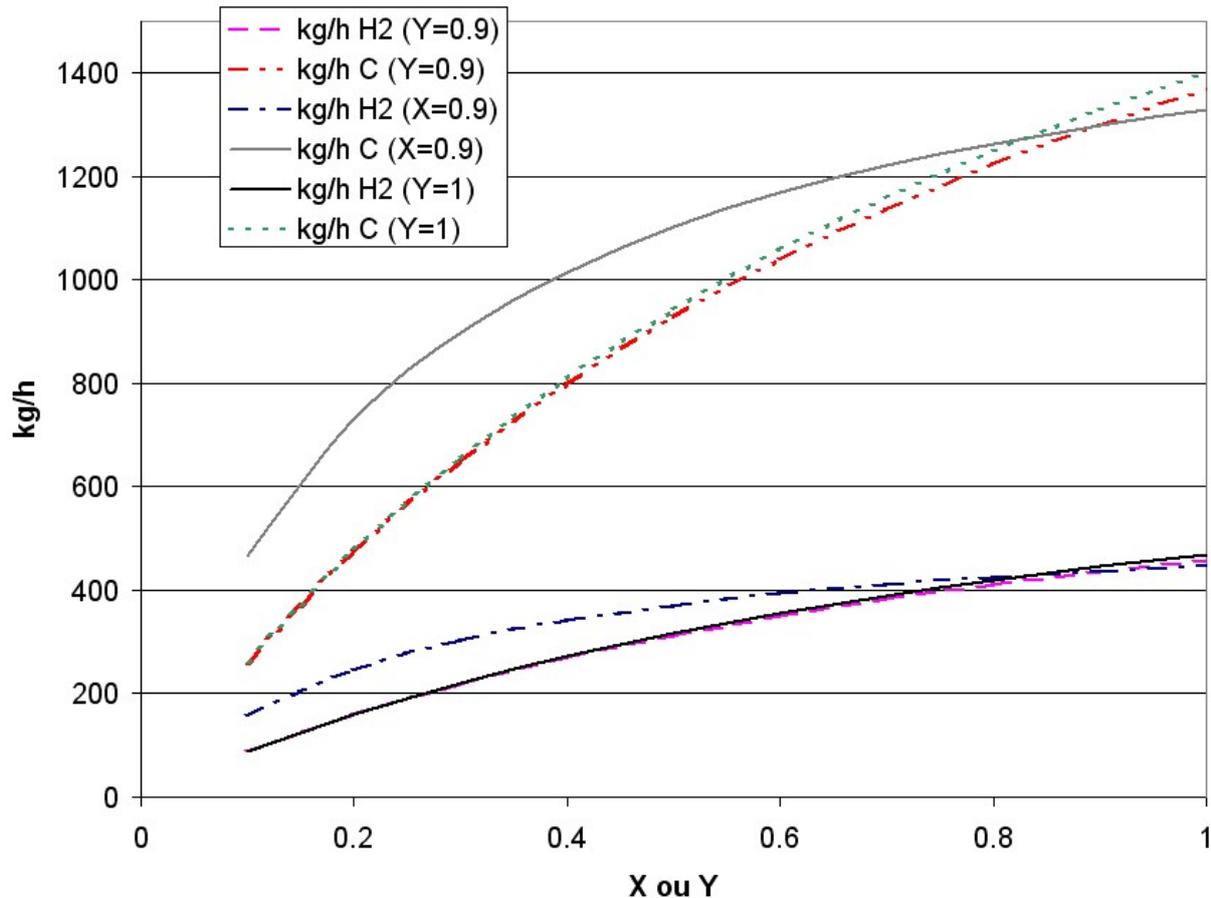


**Figure 91 : Influence de la température de préchauffage sur la production d'hydrogène et de noir de carbone**

#### 4.3.1.4. Sensibilité aux taux de réactions

Deux réactions successives sont simulées (couplage du méthane en acétylène (réaction (27)) et dissociation de l'acétylène (réaction (28))). La première a un taux de réaction X, la seconde

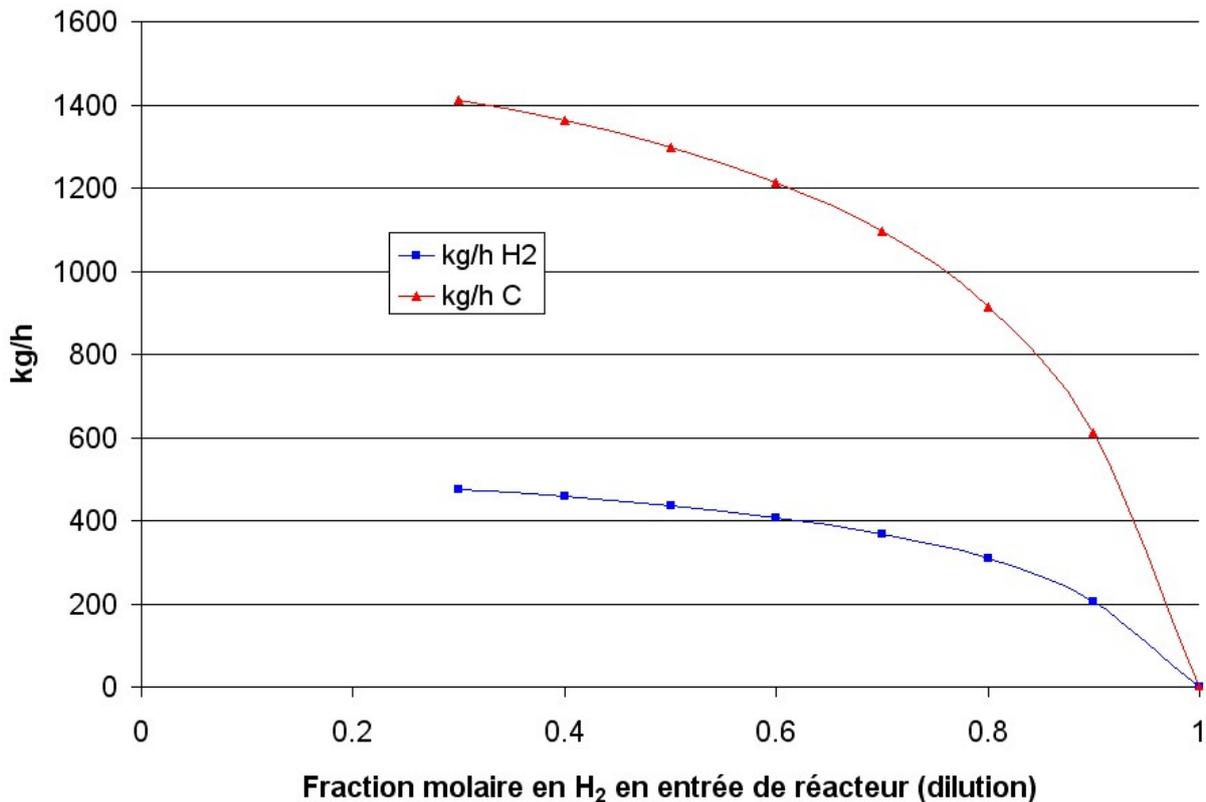
un taux de réaction  $Y$ , fixés. Dans le cas de référence, ces taux sont fixés à 0,9. Le comportement du procédé autour de ce point est illustré sur la Figure 92. La production en  $H_2$  et  $C$  est donnée en fonction de  $X$  pour  $Y$  fixé ( $Y=0,9$  ou 1) et en fonction de  $Y$  pour  $X$  fixé ( $X=0,9$ ). On remarque que pour  $X$  donné, augmenter  $Y$  permet d'accroître la production ; de même à  $Y$  donné, augmenter  $X$  améliore la production. Augmenter les taux de réaction revient à produire plus tout en diminuant la recirculation nécessaire à la dissociation totale. En effet, le taux de réaction caractérise directement le taux de recirculation : plus les taux de réactions sont faibles, plus la recirculation devra être importante. On observe que les courbes de production d'hydrogène et de noir de carbone suivent fidèlement les mêmes tendances étant donné que le procédé global transforme le méthane en hydrogène et noir de carbone seulement. Même si dans tous les cas le procédé permet la dissociation totale du méthane, le coût énergétique n'est pas le même en fonction des taux de réactions ; dans le cas de réactions non totales, les produits non convertis doivent être recirculés dans le réacteur et donc chauffés à nouveau, ce qui représente une fuite d'énergie. La production maximale est obtenue pour  $X=Y=1$  et représente 470 kg/h d'hydrogène et 1400 kg/h de noir de carbone. La production pour le cas de référence ( $X=Y=0,9$ ) est de 436 kg/h d'hydrogène et 1299 kg/h de noir de carbone. Si  $X=0,7$  et  $Y=0,9$ , on produit alors 382 kg/h d'hydrogène et 1137 kg/h de noir de carbone. Si inversement  $X=0,9$  et  $Y=0,7$ , on produit alors 410 kg/h d'hydrogène et 1221 kg/h de noir de carbone. Il existe ainsi une quantité infinie de point de fonctionnement en fonction de  $X$  et  $Y$ . La notation sera la suivante : les points de fonctionnement sont notés sous la forme  $(X,Y)$ , les courbes sous la forme  $(X,Y=constante)$  ou  $(X=constante,Y)$  suivant que l'on veut donner une représentation à  $Y$  constant ou  $X$  constant. La courbe de production de carbone ( $X=0,9, Y$ ) coupe la courbe de production de carbone ( $X, Y=0,9$ ) pour  $X=Y=0,9$ , ce qui est normal, cela correspond à deux points de fonctionnement identiques. En revanche, cette même courbe ( $X=0,9, Y$ ) coupe la courbe de production ( $X, Y=1$ ) lorsque  $X=Y=0,8329$ . On a ici deux points de fonctionnement différents qui permettent une même production (429 kg/h d'hydrogène). Seul un modèle énergétique plus poussé peut permettre de sélectionner le point de fonctionnement optimal. En effet, la production n'est basée que sur l'énergie fournie au niveau du réacteur (constante et égale à celle du cas de référence), on ne se rapporte pas à la consommation totale de l'installation, qui à ce stade de développement est difficile à définir. Néanmoins, pour départager les deux points de fonctionnement précédent on peut tout de même s'attarder sur le travail de compression engendré par chacun d'eux. On observe que pour le point de fonctionnement  $(0,9, 0,8329)$ , la demande énergétique au compresseur est de 926,0 kW alors qu'elle est de 921,6 kW pour le point  $(0,8329, 1)$ . Ainsi, le travail de compression permet de donner l'avantage à ce dernier. Un modèle plus complet permettrait une analyse plus approfondie, pour cela il faudrait notamment évaluer les consommations annexes du compresseur, du module de purification,... en fonction des débits. Le procédé n'a pas une maturité suffisante pour ce genre d'exercice.



**Figure 92 : Evolution de la production en H<sub>2</sub> et C en fonction de X pour Y fixé (Y=0,9 ou 1) et en fonction de Y pour X fixé (X=0,9)**

#### 4.3.1.5. Sensibilité au taux de dilution (H<sub>2</sub>)

Les expériences ont montré qu'il était nécessaire de diluer le méthane afin d'améliorer le transport des particules. Expérimentalement, nous avons utilisé de l'argon pour la dilution ; au niveau industriel, il semble plus intéressant de réutiliser l'hydrogène produit sur le site. La séparation de l'argon demanderait un surcoût d'équipement. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que cette dilution affecte négativement les équilibres chimiques [172] et la cinétique. Les résultats sont présentés sur la Figure 93. Tout d'abord, on remarque qu'augmenter la dilution à l'hydrogène grève l'efficacité du procédé. La production chute de 474 kg/h d'hydrogène à 436 kg/h d'hydrogène (-8%) pour une fraction molaire en H<sub>2</sub> en entrée de réacteur de 0,3 et 0,5, respectivement. Il n'est pas possible d'avoir une dilution plus faible que 0,3 compte tenu des gaz recirculés en tête de colonne PSA. En effet, de l'hydrogène se retrouve systématiquement recyclé. D'autre part, une dilution totale entraîne évidemment une production nulle, toute l'énergie étant dédiée au chauffage de l'hydrogène qui tourne en boucle.



**Figure 94 : Evolution de la production en H<sub>2</sub> et C en fonction du taux de dilution à l'hydrogène à l'entrée du réacteur**

L'étude de sensibilité permet de montrer l'impact de la variation d'un paramètre qui n'est pas parfaitement maîtrisé et permet de mettre en avant les facteurs importants de dimensionnement du procédé.

Le bilan exergétique est une approche afin d'évaluer le procédé d'un point de vue thermodynamique, mais une approche économique est nécessaire afin d'évaluer la compétitivité du procédé. Ceci est d'autant plus important que le carbone n'est pas destiné à être valorisé énergétiquement mais plutôt économiquement.

#### **4.3.2. Analyse économique**

Afin d'évaluer la pertinence d'une production de masse d'hydrogène par dissociation solaire du méthane, une analyse économique est nécessaire. Cette étude se base sur le modèle proposé par le DOE (Department of Energy-USA), version 1 [173]. Il utilise la méthode du taux de rentabilité interne (Discounted cash flow rate of return) [174]. Le Taux de Rentabilité Interne (TRI) est le taux d'actualisation qui annule la Valeur Actuelle Nette (VAN). Le calcul de la VAN convertit tous les futurs flux monétaires prévus d'un projet en leur « valeur actuelle », c'est à dire, leur valeur à l'instant initial, au tout début du projet. Puis, toutes les valeurs actuelles sont additionnées ensemble pour calculer un seul chiffre qui peut caractériser la valeur générale du projet de l'entreprise, autrement dit, la rentabilité du projet. La VAN correspond au flux de trésorerie généré à la fin du projet.

$$VAN = -I + \sum_{p=1}^{p=N} \frac{F_p}{(1+i)^p} \quad (64)$$

avec I, l'investissement,  $F_p$ , le flux de trésorerie pour l'année p (cash flow), N, durée totale du projet (années), i, le taux d'actualisation (il reflète le coût du capital, il pourra donc prendre la valeur du taux d'intérêt du marché pour une durée comparable même si cette valeur est souvent très discutée).

Si le TRI est supérieur au taux d'actualisation, il est alors plus intéressant d'investir l'argent que de le placer dans un établissement bancaire. Dans le modèle économique utilisé, le TRI est fixé et le modèle va calculer le prix minimum de production de l'hydrogène tel que la VAN s'annule. Si la VAN est positive, le projet sera alors d'autant plus rentable.

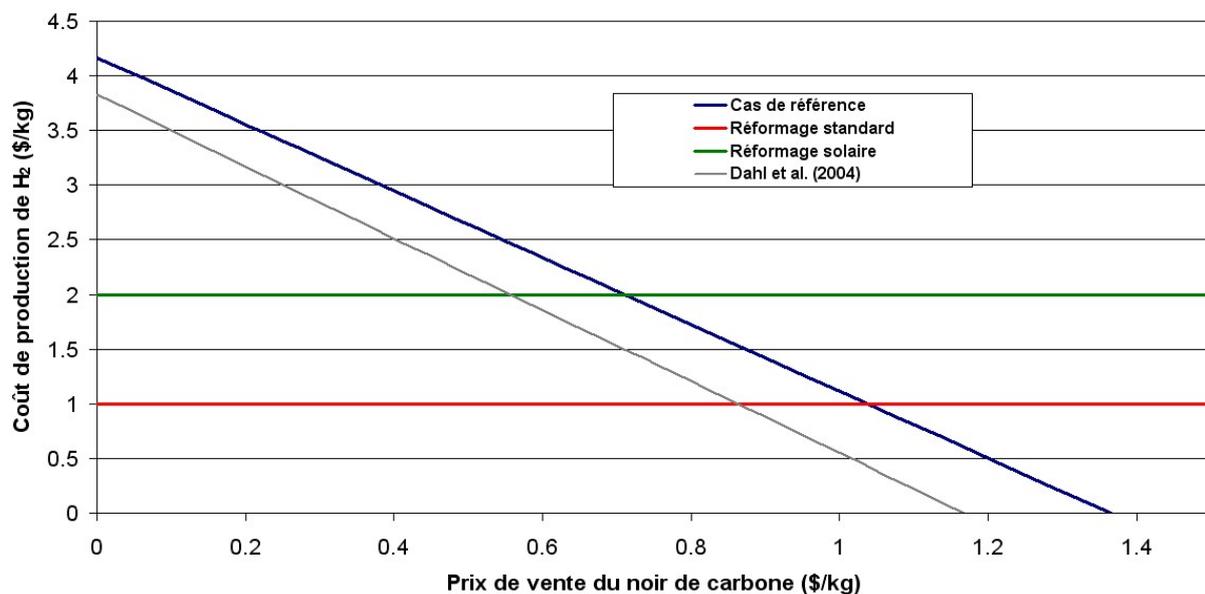
L'évaluation économique de ce type de procédé n'est pas chose aisée tant la technologie est nouvelle. Les principales hypothèses faites sont récapitulées dans le Tableau 11, elles se basent sur le procédé de référence. L'objectif est d'étudier la répercussion du prix de vente du carbone sur le coût de production de l'hydrogène.

**Tableau 11 : Hypothèses de référence pour l'analyse économique**

Année de démarrage	2030
Taux de rentabilité interne	10%
Modèle de dépréciation	MACR considéré sur 20 ans
Durée de vie de l'installation	40 ans
Taux d'inflation	1,90%
Taxes de l'état sur les revenus	33% (législation française)
Production d'hydrogène	436 kg/h
Durée annuelle de fonctionnement	2000 h
Mode de financement	actions
Période de construction	2 ans
Investissement total (estimation DLR)	base 12,5 M\$
Héliostats (donnée Abengoa)	200 \$/m <sup>2</sup>
Surface d'héliostats (14.6 MW à 850 W/m <sup>2</sup> )	17200 m <sup>2</sup>
Terrain	1 \$/m <sup>2</sup>
Surface (taux de couverture : 20% [175])	86 000 m <sup>2</sup>
Employés	5
Coût de la main d'œuvre	25 \$/h
Coût d'opération et maintenance	562000 \$
Consommation de gaz naturel industriel	1737 kg/h
Coût du gaz en début d'opération (2030)	0,24 \$/Nm <sup>3</sup>
kg C / kg H <sub>2</sub>	2.98
Coût de C (vente) [42]	base 0,9 \$/kg
Subventions (crédits CO <sub>2</sub> )	Non inclus dans le cas de référence

D'après les hypothèses faites, le coût de production de l'hydrogène est de 1,42 \$/kg. Le coût de référence de l'hydrogène produit par reformage du méthane est évalué à 1,03 \$/kg sans séquestration du CO<sub>2</sub> et 1,22 \$/kg avec séquestration [43] ; le prix de référence est souvent pris à 1 \$/kg [176] même si on peut trouver des coûts allant jusqu'à 2,6 €/kg [177]. A titre de comparaison, le coût de l'hydrogène par reformage solaire est estimé autour de 2 \$/kg [177].

On peut donc voir que le procédé par dissociation du méthane est potentiellement compétitif. Si on fait varier le prix de vente du carbone pour les conditions économiques de référence, on obtient finalement la Figure 95. On observe évidemment que le coût de production de l'hydrogène diminue lorsque l'on augmente la valeur commerciale du noir de carbone. Le procédé de dissociation est compétitif avec le reformage solaire dès lors que le prix de vente du carbone dépasse 0,7 \$/kg ; en revanche, il devient compétitif avec le procédé de reformage (à 1 \$/kg) seulement pour un prix de vente du noir de carbone supérieur à 1,05 \$/kg. Les résultats de l'analyse économique de Dahl et al. [178] sont reportés à titre de comparaison (investissement total 12,7 M\$, IRR 15%, 500 kg/h H<sub>2</sub>, 3300 h/an). Les conclusions sont proches, le coût de l'hydrogène est inférieur essentiellement en raison d'une production plus élevée dû à un facteur de capacité de 0,38 contre 0,23 (rapport entre le nombre d'heures d'opération et le nombre d'heures dans une année).



**Figure 95 : Coût de production de l'hydrogène pour les hypothèses du cas de référence en fonction du prix de vente du noir de carbone**

Afin de palier les incertitudes sur les hypothèses faites dans le cas de référence, une étude de sensibilité est menée sur différents paramètres (à partir du cas de référence) (Figure 96).

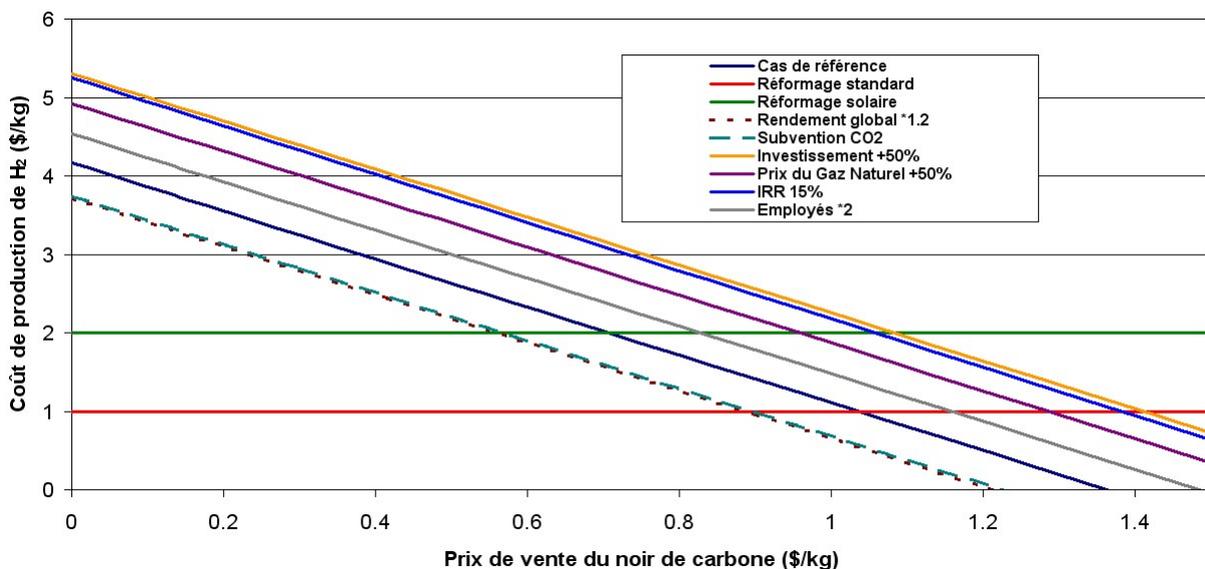
- Le rendement du procédé : une amélioration de l'efficacité globale de l'installation Eq. (39) de 20% conduit à une production 20% supérieure (soit 524 kg/h d'hydrogène pour 2084 kg/h de méthane consommé), son impact sur le prix de l'hydrogène est ainsi déterminé.
- La possibilité de mesures incitatives sur la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> : une valeur de 100 €/tonne de CO<sub>2</sub> est préconisée par le rapport Quinet [179] pour 2030, le coût de capture et stockage est évalué entre 30 et 45 €/tonne pour la même période [180]. Il est alors difficile de savoir à quelle hauteur le procédé de craquage pourrait être subventionné et sur quelles quantités de crédits de CO<sub>2</sub> sachant que le procédé permet d'éviter 13,9 kg CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub> vis-à-vis des procédés standards [178]. Toutefois, sur la base d'une subvention de 30 \$/tonne de CO<sub>2</sub>, le coût de production de l'hydrogène est réévalué. On se base sur une subvention de la quantité de CO<sub>2</sub> qui

aurait été émise par les procédés conventionnels soit  $13,9 \times 436 \times 2000 = 12121$  tonnes/an, soit une remise de 364000 \$.

Ces deux mesures permettent de mettre le procédé au niveau du reformage du méthane (pour un prix de vente du noir de carbone de 0,9 \$/kg), soit en le rendant plus performant, soit en subventionnant son atout environnemental.

- L'investissement total : un calcul est mené avec un investissement total augmenté de 50% soit 18,75 M€.
- Le coût du gaz naturel : ce paramètre rend compte de la dépendance du procédé vis-à-vis de la ressource fossile, une augmentation de 50% de ce poste est également étudiée.
- Un taux de rentabilité interne de 10% est conseillé par le DOE, mais sur ce type de projet très innovant, il est probable que les investisseurs exigeront une rémunération plus haute et un taux de rentabilité interne de 15% est aussi envisagé.
- Le nombre d'employés : le nombre d'employés est multiplié par deux par rapport au cas de référence ( $5 \times 2 = 10$  employés).

Ces mesures permettent d'évaluer l'incertitude et l'impact d'une révision des coûts à la hausse. Dans le cas de ces hypothèses, on ne pourra pas être compétitif avec les solutions conventionnelles pour le prix de vente d'un noir de carbone équivalent à un noir de carbone de grade standard. En revanche, sachant que le prix des noirs de carbone spéciaux peut aisément atteindre les 2 à 3,5 \$/kg [178], il y a encore la possibilité de rentabiliser le procédé moyennant un effort sur le débouché noir de carbone. Dans le cas d'une production de noirs de carbone spéciaux, l'analyse de sensibilité montre une certaine robustesse, puisque dans le cas d'hypothèses assez pessimistes (ex : prix de gaz naturel augmenté de 50%), le procédé peut s'avérer encore très rentable.



**Figure 96 : Etude de sensibilité du coût de production de l'hydrogène en fonction du prix de vente du noir de carbone pour un rendement global augmenté de 20%, pour une subvention carbone de 30 \$/tonne CO<sub>2</sub>, pour un investissement total augmenté de 50%, pour un prix du gaz naturel augmenté de 50%, pour un taux de rentabilité interne de 15% et pour le doublement du nombre d'employés.**

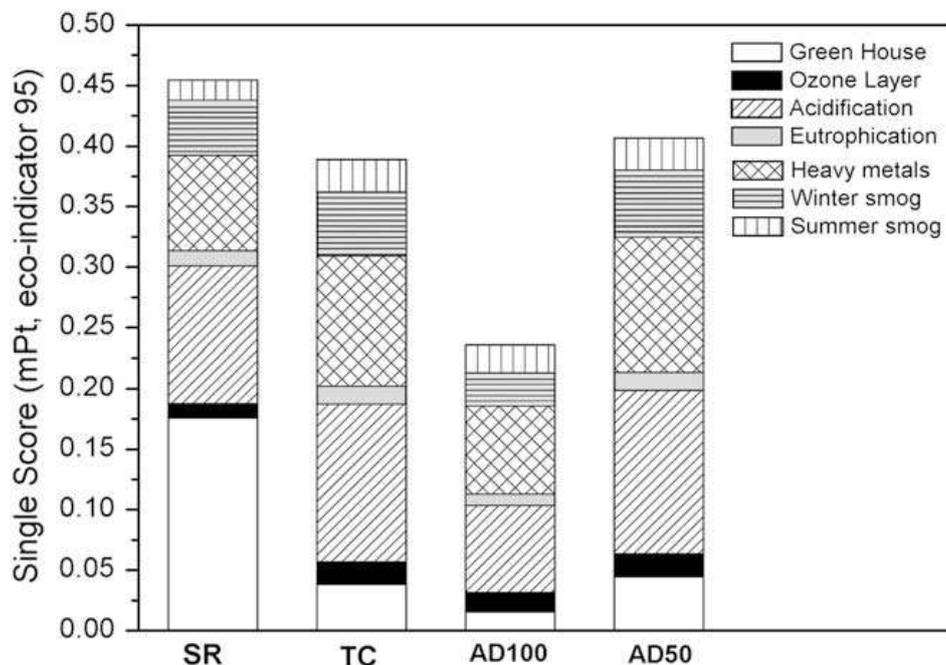
Il faut noter que cette étude économique ne prend en compte que le coût de production de l'hydrogène. Dans l'état (sortie du procédé de référence), l'hydrogène pourrait être utilisé comme matière première pour un procédé annexe. Sinon son transport et son conditionnement sont à envisager. Actuellement, différentes options sont envisagées : transport par camion ou par pipe sous forme cryogénique ou comprimée. En ce qui concerne l'application automobile, le stockage à 350 bars est couramment utilisé. Le stockage à 700 bars et le stockage cryogénique (20 K, 10 bars) sont les solutions en développement. Ils permettent d'atteindre des densités énergétiques et volumiques proches, en revanche le stockage cryogénique est plus gourmand en énergie que la compression mais les réservoirs cryogéniques semblent meilleur marché. Une dernière option est à l'étude : le stockage solide (hydrures métalliques) [181]. L'objectif de prix de l'hydrogène fixé par le DOE le 14 juillet 2005 est de 2 à 3 \$/kg (à la pompe, hors taxe, en 2015). Si au prix de l'hydrogène obtenu pour le cas de référence (1,42 \$/kg ou 11,8 \$/GJ (LHV)) on ajoute le coût moyen estimé pour le transport, le stockage et la distribution (autour de 2,3 \$/kg pour de l'hydrogène comprimé à 575 bars et 3,2 \$/kg pour de l'hydrogène cryogénique [182]), on obtient un coût de l'hydrogène de 3,72 \$/kg à 4,6 \$/kg, soit près de 31 à 38 \$/GJ (LHV) ; ceci le place malgré tout moins cher que le prix public de l'essence TTC (70 \$/GJ contre 18 \$/GJ sortie raffinerie, pour cause de TIPP (Taxe Intérieure sur les Produits Pétroliers)). Ceci prouve que l'économie de l'hydrogène n'est pas utopique et dépend simplement d'une volonté politique et fiscale.

Pour des noirs de carbone spéciaux, l'hydrogène peut devenir un sous-produit gratuit. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que si tout l'hydrogène était produit par craquage, les quantités de noir de carbone seraient telles que son prix deviendrait insignifiant. De nouveaux débouchés seraient alors à trouver, comme par exemple l'utilisation en métallurgie (carburation (SiC), additif carboné (fonte),...) [183]. En effet, la consommation mondiale d'hydrogène en 2006 était de 56 millions de tonnes, ce qui représenterait 169 millions de tonnes de noir de carbone s'il était entièrement produit par craquage. Le marché du noir de carbone en 2006 était de 10 millions de tonnes... Néanmoins, tout le noir de carbone mondial pourrait être fourni à partir de la dissociation de méthane sans que le marché de l'hydrogène ne soit saturé et cela permettrait d'éviter 0,1% des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> que représente à elle seule la production de noirs de carbone. Pour cela, il faudrait construire 3850 installations solaires comme celle proposée précédemment.

#### **4.3.3. Eléments d'analyse de cycle de vie**

L'optimisation des procédés ne passe pas seulement par l'efficacité énergétique et la rentabilité économique, elle doit aussi prendre en compte des critères écologiques. L'intégration de paramètres environnementaux sous forme de taxe ou de crédit dans l'analyse économique nous a permis de considérer l'aspect environnemental. Petit à petit ce dernier prend de l'importance, mais il représente encore trop souvent un rôle secondaire dans le choix d'un procédé. Seules les considérations d'émissions de CO<sub>2</sub> sont aujourd'hui sur la voie d'une régulation. Néanmoins, il est important de considérer l'impact environnemental d'un procédé dans son ensemble via l'analyse de cycle de vie. Elle permet de quantifier les impacts d'un produit sur l'ensemble de son parcours, depuis l'extraction des matières premières qu'il nécessite, jusqu'à son élimination en fin de vie, en passant par les phases de distribution et d'utilisation. Dans cette optique, un projet d'étudiants a été lancé avec l'INSA (Institut National des Sciences Appliquées) de Toulouse pour faire ce travail d'analyse avec le logiciel Umberto ; ce projet n'ayant pas fourni de conclusions présentables à ce jour, seuls les travaux que l'on peut trouver dans la bibliographie seront discutés. Dans un premier travail, Dufour et

al. [184] ont montré l'avantage des procédés de craquage (procédé thermal black) et de craquage auto-catalytique (un catalyseur carboné est utilisé initialement dans un lit fluidisé et les noirs de carbone produits catalysent ensuite la réaction en continu par recirculation) vis à vis du reformage avec ou sans séquestration du CO<sub>2</sub>. Cette étude montre clairement que se restreindre au seul paramètre « émission de CO<sub>2</sub> » peut conduire à de mauvaises interprétations. En effet, les auteurs montrent que le reformage avec séquestration du CO<sub>2</sub>, émet évidemment moins de CO<sub>2</sub> que le reformage standard, mais il présente finalement un impact environnemental global supérieur. La méthode Eco-indicator 95 est utilisée. C'est une approche orientée « dommages » qui permet de considérer les effets de la déplétion de la couche d'ozone, des métaux lourds, des risques cancérigènes, du smog estival (ozone), du smog hivernal (particules), des pesticides, des gaz à effet de serre, de l'eutrophisation et de l'acidification dans un score unique appelé Eco-indicator [185]. Ce score est donné en milli Points (mPt). Il est normalisé par rapport à l'impact environnemental moyen d'un européen pendant un an ; néanmoins, la valeur absolue a peu de signification, l'indicateur servant plutôt de base de comparaison. Les résultats mettent nettement en évidence que l'étude environnementale ne peut pas se contenter d'évaluer les émissions de CO<sub>2</sub>, bien d'autres facteurs sont à considérer. La Figure 97 compare les résultats obtenus pour les procédés de reformage (SR), décomposition thermique (TC) et décomposition auto-catalytique pour 100% de conversion du méthane (AD100) ou 50% (AD50). L'unité fonctionnelle est la production de 1 Nm<sup>3</sup> d'hydrogène (le procédé de production de noir de carbone n'est pas considéré, le carbone est considéré comme un déchet solide). La décomposition thermique présente un avantage face au reformage et a un score comparable avec AD50. AD100 est le procédé le plus favorable mais nécessite des avancées technologiques pour atteindre une conversion totale. L'étude montre que l'évolution du mix énergétique d'ici 2030 ne changera pas la tendance.



**Figure 97 : Performances environnementales pour les procédés de reformage (SR), décomposition thermique (TC) et décomposition auto-catalytique pour 100% de conversion du méthane (AD100) ou 50% (AD50) (mPt=millipoint)**

Dans un second temps, Dufour et al. [186] analysent plus en détail les voies par dissociation du méthane. Le procédé de dissociation thermique directe est comparé au procédé auto-catalytique et à la dissociation sur catalyseurs métalliques. Toutefois, la définition du système prise par les auteurs ne permet pas de comparer clairement le procédé de dissociation avec les méthodes conventionnelles. L'unité fonctionnelle choisie est toujours la production de 1 Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> avec un carbone considéré comme un déchet solide. La valorisation du carbone est ensuite considérée en déduisant l'impact qui serait associé à la production du noir de carbone par le procédé conventionnel. L'apport solaire n'est pas envisagé. Le procédé auto-catalytique serait le moins impactant si une conversion du méthane de 65% peut être atteinte. Les travaux de Spath et al. [187] comparent clairement les deux voies (dissociation solaire du méthane et [reformage + procédé au four]). L'unité fonctionnelle est la production de 1 kg de H<sub>2</sub> et 3 kg de C. Ils montrent que sur une étude du berceau à la tombe, la dissociation solaire du méthane permet d'éviter 17 kg CO<sub>2</sub>-eq/ kg H<sub>2</sub> et la consommation de ressources fossiles est quasiment diminuée de moitié. L'analyse de Felder [188] sur des procédés de production d'hydrogène solaires révèle que l'impact environnemental de l'installation est essentiellement lié à son importante structure métallique. Finalement, les analyses de cycle de vie donnent un avis favorable à la dissociation du méthane par énergie solaire vis-à-vis des méthodes conventionnelles.

Afin de prolonger la réflexion, il est intéressant de s'attarder un peu sur la provenance du méthane et le devenir du carbone. En effet, le procédé de dissociation du méthane par énergie solaire peut potentiellement servir de « pompe » à CO<sub>2</sub> atmosphérique. Pour cela, il suffit de prolonger les travaux de Fowles [189] qui propose de faire de la séquestration de carbone par pyrolyse de la biomasse. La pyrolyse de la biomasse n'est pas notre sujet ici mais la dissociation du biogaz pourrait offrir une option non investiguée à ce jour. Le carbone contenu dans le biogaz est un carbone atmosphérique captée par la matière organique. Si on est capable de séquestrer ce carbone, alors on aura un système de « pompage » du CO<sub>2</sub> atmosphérique. La pyrolyse apparaît comme le procédé le plus direct afin de convertir la biomasse en carbone mais seulement 30% du carbone initial est récupérable. Afin d'améliorer ce rendement on pourrait envisager la dissociation du méthane du gaz de pyrolyse suivant sa teneur. Il semble aussi possible de travailler sur la ressource en biogaz. La conversion de la biomasse en méthane dépend de son potentiel de méthanisation (ex. [190]: 300 à 400 Nm<sup>3</sup> de biogaz par tonne de matière organique, le biogaz étant composé de 55 à 70 % de méthane, soit 200 kg de méthane par tonne de matière organique dans le cas le plus favorable). Selon l'ADEME [191], la quantité de biogaz maximale valorisable dans le monde est de 300 Mtep. Ce chiffre prend en compte les sites économiquement valorisables et la disponibilité réelle du gaz. La production totale pourrait quant à elle atteindre 1800 Mtep par an, soit la consommation mondiale de gaz naturel fossile. En supposant que tout le biogaz récupérable soit dissocié sous forme de carbone et hydrogène, on peut alors stocker 190 millions de tonnes de C, soit l'équivalent de 690 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> (près de 3% de la production mondiale (25 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> [43])). Le calcul à l'échelle de la France montre que l'on pourrait séquestrer 2% de nos émissions annuelles de CO<sub>2</sub> par dissociation de la capacité nationale en biogaz. Le carbone pourrait servir de fertilisant au niveau des sols et permettre des gains additionnels d'émissions de CO<sub>2</sub> (rétention des nutriments, fertilisation, rétention d'eau, développement de microorganismes,...[189]).

Le principe du procédé à bilan carbone négatif est ainsi posé et il est évident qu'une étude plus approfondie devra être menée afin d'optimiser la stratégie et la meilleure technologie à mettre en œuvre. Toutefois, la séquestration de carbone solide issu de carbone atmosphérique

pourrait contribuer favorablement dans le bilan global des émissions de CO<sub>2</sub>. Peu d'informations sont disponibles et des travaux dans cette optique semblent souhaitables.

#### **Conclusion du chapitre 4 :**

Suite aux nombreuses données expérimentales obtenues, un procédé industriel qui pourrait mettre en œuvre la réaction de dissociation du méthane est envisagé dans ce dernier chapitre. Ainsi, une réflexion sur l'intégration du réacteur dans un procédé industriel est développée. Etant donné que l'hydrogène n'est pas le seul produit gazeux de la réaction (les expériences ont notamment montré la présence substantielle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), les procédés de purification de l'hydrogène sont répertoriés. Le procédé PSA semble être le plus approprié et le plus facile d'utilisation pour le cas considéré. Ensuite, une étude détaillée des propriétés des noirs de carbone est réalisée. Ainsi, l'analyse par microscopie électronique en transmission des échantillons expérimentaux a clairement montré une structure typique de noirs de carbone. Le degré de graphitisation a aussi été analysé par spectroscopie RAMAN. L'analyse BET montre que la surface spécifique est comprise entre 60 et 100 m<sup>2</sup>/g et est maximale pour les plus hautes températures. Ainsi, ce dernier paramètre permet un contrôle des propriétés des noirs de carbone par le procédé. Enfin, la conductivité et la structure des échantillons ont aussi montré un comportement proche des noirs de carbone commerciaux conducteurs. L'ensemble du procédé est intégré dans un flowsheet développé avec le logiciel commercial Prosim®. Une analyse exergétique globale est menée. Une étude de sensibilité est également proposée afin de palier aux incertitudes qui subsistent sur différents aspects du procédé. Enfin, le coût de production de l'hydrogène est évalué et montre que même pour les hypothèses les plus défavorables, le procédé est compétitif sur le marché des noirs de carbone spéciaux. Ainsi une attention particulière doit être apportée à la production des noirs de carbone. D'ailleurs, ce chapitre fait l'objet d'un projet de publication sur les propriétés des noirs de carbone dans la revue Carbon. Une publication rédigée en collaboration avec le laboratoire suisse PSI a été acceptée dans International Journal of Hydrogen Energy. Elle permet de comparer le modèle de réacteur développé par PSI aux données expérimentales du réacteur de 20 kW. Le modèle est ensuite utilisé pour l'étude du récepteur à l'échelle 10 MW<sub>th</sub>.

## Conclusions et perspectives

A travers ce travail, on peut constater que la dissociation solaire du méthane est un procédé qui pourrait promouvoir la transition vers une économie de l'hydrogène en réduisant la dépendance vis-à-vis de la ressource fossile. Les objectifs du projet SOLHYCARB ont été remplis.

Deux réacteurs solaires (20 et 50 kW) ont été expérimentés avec succès. Le premier réacteur utilisant des tubes concentriques a permis de mettre en évidence les facteurs influençant particulièrement la réaction de dissociation : l'augmentation de température favorise clairement la conversion du méthane tandis que l'acétylène est dissocié plus efficacement lorsque le temps de séjour est allongé. Le logiciel de simulation cinétique Dsmoke a été appliqué et les prévisions cinétiques validées par comparaison des résultats d'un modèle de réacteur aux résultats expérimentaux. Dans un second temps, un réacteur de 50 kW a été testé afin de produire des quantités suffisantes de noirs de carbone pour une analyse approfondie. La récupération des noirs de carbone a notamment été favorisée par l'utilisation de tubes simples. Pour 900 g/h de CH<sub>4</sub> injecté (fraction molaire de 50%, le reste étant de l'argon) à 1800K, le réacteur a produit 200 g/h de H<sub>2</sub> (rendement en hydrogène 88%), 330 g/h de noir de carbone (rendement en carbone de 49%) et 340 g/h de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> avec un rendement thermique de 15%. Le réacteur a aussi été simulé avec le logiciel commercial Fluent® en 2D. Les principales pertes apparaissent au niveau de la face avant et de la fenêtre et un nouveau design est proposé.

De plus, un procédé global est envisagé à l'échelle 10 MW<sub>th</sub>. Il permet de produire 1,3 t/h de noir de carbone et 0,4 t/h de H<sub>2</sub>. L'analyse économique montre que le procédé produit un hydrogène meilleur marché que le reformage solaire du méthane pour des prix de vente standards du noir de carbone (i.e. 0,9 \$/kg C). Pour des noirs de carbone spéciaux, le procédé devient compétitif avec le reformage du méthane conventionnel (à 1 \$/kg H<sub>2</sub>). Le procédé se heurte néanmoins au problème de l'évacuation des noirs de carbone. Des solutions peuvent être proposées. Le procédé au four opère avec des vitesses de gaz entre 0,3 et 0,8 Mach, l'utilisation de telles vitesses dans un réacteur tubulaire industriel devrait limiter grandement les dépôts (phénomène d'attrition [67]) et, par voie de conséquence, la résistance thermique qu'ils peuvent engendrer [192]. Il serait aussi possible de réaliser la réaction dans des métaux fondus [5],[91]. L'adaptation du procédé « thermal » à l'énergie solaire semble assez aisée, moyennant l'utilisation de deux cavités fonctionnant en tandem (procédé discontinu). Néanmoins, ce procédé, peu flexible et produisant de grosses particules de noirs de carbone, est assez peu utilisé. Un nouveau concept de procédé solaire très haute température qui devrait apporter une solution innovante au problème du dépôt de particules fait l'objet d'une réflexion actuellement pour une éventuelle demande de brevet.

L'énergie solaire connaît un engouement croissant. A présent, ce sont essentiellement les technologies de production directe d'électricité qui sont mises en avant et développées à l'échelle industrielle. Le retour d'expérience sur ces centrales solaires fonctionnant à des températures inférieures à 1000°C permettra ensuite d'évoluer vers des procédés à plus hautes températures. Ainsi, on peut espérer un développement de réacteurs solaires pour d'autres applications que la production d'électricité. Les contraintes environnementales devraient aussi favoriser le développement de ce genre de projet. De nombreux procédés ont besoin de sources d'énergie à hautes ou très hautes températures. Il s'agit par exemple des procédés de

dissociation thermique ou encore des procédés métallurgiques. Les résultats de ce travail de thèse montrent clairement qu'un procédé solaire de dissociation du gaz naturel peut être rentable. Des essais à plus grande échelle seraient maintenant souhaitables. Il est important à présent d'avoir un prototype qui pourrait fonctionner en continu sans problème de bouchage. La chimie solaire est un thème important à investiguer aujourd'hui pour préparer les procédés de demain.

## REFERENCES

- [1] J.E. Mason, World energy analysis: H<sub>2</sub> now or later? *Energy Policy*, 35(2), 2007, 1315-1329.
- [2] M. Momirlan, T.N. Veziroglu, Current status of hydrogen energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(1-2), 2002, 141-179.
- [3] J. Biasotto P. Beuzit, M. Junker, P. Bouchard, D. Clément, K. Grebot, C. Derive, B. Frois, B. Grano, D. Grouset, C. Lamy, P. Lucchese, E. Prades, Hypac, Propositions pour l'élaboration d'une feuille de route française pour le développement de l'hydrogène et des piles à combustible, 2010.
- [4] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*, 139(4), 2009, 244-260.
- [5] M. Serban, M.A. Lewis, C.L. Marshall, R.D. Doctor, Hydrogen Production by Direct Contact Pyrolysis of Natural Gas, *Energy & Fuels*, 17, 2003, 705-713.
- [6] W. Rice, Hydrogen production from methane hydrate with sequestering of carbon dioxide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(14), 2006, 1955-1963.
- [7] Kvaerner, Decomposition reactor, Brevet International, PCT, N°93/00056, 5 avril 1993.
- [8] F. Fabry, G. Flamant, L. Fulcheri, Carbon black processing by thermal plasma. Analysis of the particle formation mechanism, *Chemical Engineering Science*, 56(6), 2001, 2123-2132.
- [9] N. Probst, E. Grivei, F. Fabry, L. Fulchéri, G. Flamant, X. Bourrat, A. Schröder, Quality and performance of carbon blacks from plasma process, *Rubber chemistry and technology*, 2002, 75(5), 891-905.
- [10] M. Moreno-Couranjou, M. Monthieux, J. Gonzalez-Aguilar, L. Fulcheri, A non-thermal plasma process for the gas phase synthesis of carbon nanoparticles, *Carbon*, 2009, 47, 2310-2321.
- [11] T.J. Boutot, K. Buckle, F.X. Collins, S.J. Claus, C.A. Estey, D.M. Fraser, Z. Liu, T.K. Whidden, Decomposition of Natural Gas or Methane Using Cold Arc Discharge, *Atlantic Hydrogen*, WO2007/019664 A1, 2007.
- [12] T. Kodama, High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 2003, 567-597.
- [13] S. Möller, D. Kaucic, C. Sattler, Hydrogen production by solar reforming of natural gas: a comparison study of two possible process configurations, *Journal of Solar Energy Engineering*, 128(1), 2006, 16-23.
- [14] A. Segal, M. Epstein, Solar ground reformer, *Solar Energy*, 75(6), 2003, 479-490.
- [15] R. Levitan, H. Rosin, M. Levy, Chemical reactions in a solar furnace—Direct heating of the reactor in a tubular receiver, *Solar Energy*, 42(3), 1989, 267-272.
- [16] J.K. Dahl, J. Tamburini, A.W. Weimer, A. Lewandowski, R. Pitts, C. Bingham, Solar-Thermal Processing of Methane to Produce Hydrogen and Syngas, *Energy & Fuels*, 15, 2001, 1227-1232.
- [17] J.H. Edwards, Potential sources of CO<sub>2</sub> and the options for its large-scale utilisation now and in the future, *Catalysis Today*, 23(1), 1995, 59-66.
- [18] A. Steinfeld, M. Brack, Meier A., Weidenkaff A., Wuillemin D, A solar chemical reactor for co-production of zinc and synthesis gas, *Energy*, 33(10), 1998, 803-814.

- [19] S. Kräupl, U. Frommherz, C. Wieckert, Solar carbothermic reduction of ZnO in a two cavity reactor: laboratory experiments for a reactor scale-up, *Journal of Solar Energy Engineering*, 128(1), 2006, 8-15.
- [20] T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, M. Nakata, K.-I Shimizu., Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via solar methane reforming by using Ni(II)–Ferrite redox system, *Solar Energy*, 73(5), 2002, 363-374.
- [21] A. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen—a review, *Solar Energy*, 78(5), 2005, 603-615.
- [22] J.E. Funk, R.M. Reinstrom, Energy requirements in the production of hydrogen from water, *I&EC Proc. Res. Dev.*, 5, 1966, 336-342.
- [23] E.A. Fletcher, R.L. Moen, Hydrogen and Oxygen from Water, *Science*, 197, 1977, 1050-1056.
- [24] S. Fujiwara, S. Kasai, H. Yamauchi, K. Yamada, S. Makino, K. Matsunaga, M. Yoshino, T. Kameda, T. Ogawa, S. Momma, E. Hoashi, Hydrogen production by high temperature electrolysis with nuclear reactor, *Progress in Nuclear Energy*, 50(2-6), 2008, 422-426.
- [25] X. Vitart, P. Carles, P. Anzieu, A general survey of the potential and the main issues associated with the sulfur–iodine thermochemical cycle for hydrogen production using nuclear heat, *Progress in Nuclear Energy*, 50(2-6), 2008, 402-410.
- [26] Y. Shin, W. Park, J. Chang, J. Park, Evaluation of the high temperature electrolysis of steam to produce hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10-11), 2007, 1486-1491.
- [27] P. Charvin, Production d'hydrogène par cycles thermochimiques de dissociation de l'eau couplés à une source d'énergie solaire, *Sciences de l'Ingénieur, Odeillo : Université de Perpignan*, 2007, 273 p.
- [28] M. Momirlan, T. Veziroglu, Recent directions of world hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3(2-3), 1999, 219-231.
- [29] A. Z'Graggen, A. Steinfeld, Hydrogen production by steam-gasification of carbonaceous materials using concentrated solar energy – V. Reactor modeling, optimization, and scale-up, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20), 2008, 5484-5492.
- [30] J. Lédé, Solar thermochemical conversion of biomass, *Solar Energy*, 65(1), 1999, 3-13.
- [31] S. His, IFP, Panorama 2004, L'hydrogène : vecteur énergétique du futur?, 2003.
- [32] J.M. Agator, CEA, Les marchés actuels de l'hydrogène, Congrès Eco-technologies pour le futur, Lille, 10 juin 2008.
- [33] L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi, The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(3), 2003, 267-284.
- [34] N.Z. Muradov, T.N. Veziroglu, From hydrocarbon to hydrogen–carbon to hydrogen economy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(3), 2005, 225-237.
- [35] A. Robert Hefner III, The age of energy gases, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(1), 2002, 1-9.
- [36] M. Steinberg, Production of hydrogen and methanol from natural gas with reduced CO<sub>2</sub> emission, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(6), 1998, 419-425.
- [37] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood, F. Al-Muhaish, Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon, *Applied Catalysis A: General*, 359, 2009, 1-24.

- [38] M. Balat, Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2008, 4013-4029.
- [39] J.B. Donnet, R.C. Bansal, M.J. Wang, *Carbon Black*, Second edition, Revised and expanded, Science and Technology, 1993.
- [40] R.D. Heidenreich, W.M. Hess, L.L. Ban, A test object and criteria for high resolution electron microscopy, *Journal of Applied Crystallography*, 1, 1968, 1-19.
- [41] Timcal, Introduction to carbon black [en ligne], disponible sur : [http://www.timcal.com/Scopi/Group/Timcal/timcal.nsf/pagesref/SCMM-7FGF6A/\\$File/Carbon\\_Black\\_Introduction.pdf](http://www.timcal.com/Scopi/Group/Timcal/timcal.nsf/pagesref/SCMM-7FGF6A/$File/Carbon_Black_Introduction.pdf) (consulté le 5/6/2009).
- [42] R. Adams, Booming world carbon black demand but price rises fail to keep pace with rising gas & feedstock costs, *Focus on Pigments*, 3, 2007, 1-2.
- [43] N. Muradov, T.N. Veziroglu, "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2008, 6804-6839.
- [44] L. Fulcheri, Y. Schwob, From methane to hydrogen, carbon and water, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(3), 1995, 197-202.
- [45] M. Moreno, Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre, *Sciences des métiers de l'ingénieur*, Ecole des Mines de Paris, 2006, 325p.
- [46] K.S. Bolouri, J. Amouroux, Analyse des processus de formation de noir de carbone : une corrélation entre le mécanisme de formation du noir de carbone et les calculs des équilibres chimiques hydrogène-carbone, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 5-6, 1983.
- [47] J.R. Fincke, R.P. Anderson, T.A. Hyde, B.A. Detering, Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (6), 2002, 1425-1435.
- [48] C. Guéret, F. Billaud, B. Fixari, P. Le Perchec, Thermal coupling of methane, experimental investigations on coke deposits, *Carbon*, 33(2), 1995, 159-170.
- [49] N. Bonnard, D. Jargot, S. Miraval, F. Roos, O. Schneider, INRS, fiche toxicologique : Noir de carbone, 2007.
- [50] D. Hirsch, M. Epstein, A. Steinfeld, The solar thermal decarbonization of natural gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(10), 2001, 1023-1033.
- [51] N. Ozalp, V. Shilapuram, Step-by-step methodology of developing a solar reactor for emission-free generation of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 2010, 4496-4507.
- [52] P.v. Zedtwitz, J. Petrasch, D. Trommer, A. Steinfeld, Hydrogen production via the solar thermal decarbonization of fossil fuels, *Solar Energy*, 80(10), 2006, 1333-1337.
- [53] J.F. Cooper, N. Cherepy, G. Berry, A. Pasternak, T. Surles, M. Steinberg, Direct carbon conversion: application to the efficient conversion of fossil fuels to electricity, report no. UCRL-JC-140629. Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory; 2000.
- [54] M.H. Back, R.A. Back, Thermal decomposition and reactions of methane. In: Albright LF, Crynes BL, Corcoran WH., editors. *Pyrolysis: theory and industrial practice*. New York: Academic Press, 1983, 1-24.
- [55] O. Olsvik, O.A. Rokstad, A. Holmen, Pyrolysis of methane in the presence of hydrogen. *Chem Eng Technol*, 18, 1995, 349-358.

- [56] F. Billaud, G. Guéret, J. Weill, Thermal decomposition of pure methane at 1263 K. Experiments and mechanistic modelling. *Thermochim Acta*, 211, 1992, 303-322.
- [57] J. Happel, L.Kramer, Acetylene and hydrogen from the pyrolysis of methane, *Ind.Eng. Chem.*, 59(1), 1967, 39-71.
- [58] F. Billaud, F.Baronnet, E.Freund, C. Busson, J.Weill, Thermal decomposition of methane : bibliographic study and proposal of a mechanism, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 44(6), 1989, 813-823.
- [59] K.L. Lee, S.Y. Lee, G.Y. Han, B.K. Lee, T.J. Lee, J.H. Jun, K.J. Yoon, Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO<sub>2</sub>-free hydrogen production, *Carbon*, 42, 2004, 2641-2648.
- [60] D. Trommer, D. Hirsch, A. Steinfeld, Kinetic investigation of the thermal decomposition of CH<sub>4</sub> by direct irradiation of a vortex-flow laden with carbon particles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(6), 2004, 627-633.
- [61] J. Gonzalez-Aguilar, I. Dème, L. Fulcheri, G. Flamant, TM. Gruenberger, B. Ravary, Comparison of simple particle–radiation coupling models applied on a plasma black process, *Plasma Chem Plasma Process* , 24(4), 2004, 603-623.
- [62] A. Holmen, O.A. Rokstad, A. Solbakken, High-temperature pyrolysis of hydrocarbons 1.Methane to acethylene, *Ind.Eng. Chem., Process Des Dev*, 15(3), 1976, 439-444.
- [63] J.K. Dahl, V.H. Barocas, D. E. Clough, A.W. Weimer, Intrinsic kinetics for rapid decomposition of methane in an aerosol flow reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(4), 2002, 377-386.
- [64] N. Muradov, F. Smith, A.T-Raissi, Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction, *Catalysis Today*, 102-103, 2005, 225-233.
- [65] W.C. Gardiner Jr., J.H. Owen, T.C. Clark, J.E. Dove, S.H. Bauer, J.A. Miller, W.J. McLean, Rate and mechanism of methane pyrolysis from 2000° to 2700 °K. *Syp. (Int.) Combust.*, 15, 1974, p 957.
- [66] C.J. Chen, M. H. Back, R.A. Back, The Thermal Decomposition of Methane. I. Kinetics of the Primary Decomposition to C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>; Rate Constant for the Homogeneous Unimolecular Dissociation of Methane and its Pressure Dependence, *Can. J. Chem.*, 53, 1975, 3580-3590.
- [67] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, Hydrogen production by methane decomposition: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3), 2010, 1160-1190.
- [68] J. Ashok, S. Naveen Kumar, A. Venugopal, V. Durga Kumari, S. Tripathi, M. Subrahmanyam, CO<sub>x</sub> free hydrogen by methane decomposition over activated carbons, *Catalysis Communications*, 9(1), 2008, 164-169.
- [69] N. Muradov, Catalysis of methane decomposition over elemental carbon, *Catalysis Communications*, 2(3-4), 2001, 89-94.
- [70] N. Muradov, Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(11), 2001, 1165-1175.
- [71] M.H. Kim, E.K. Lee, J.H. Jun, S.J. Kong, G.Y. Han, B.K. Lee, T.-Ji. Lee, K.J. Yoon, Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2), 2004, 187-193.
- [72] J. Lédé, C. Weber, J. Villermaux, Evaluation of the efficiency of a device which uses solar energy to apply thermal shocks to gas, *Academie des Sciences (Paris), Comptes Rendus, Serie B - Sciences Physiques*, 286(22), 1978, 299-302.

- [73] N. Ozalp, A. Kogan, M. Epstein, Solar decomposition of fossil fuels as an option for sustainability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2), 2009, 710-720.
- [74] A. Kogan, M. Israeli, E. Alcobi, Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. IV. Preliminary simulation of a confined tornado flow configuration by computational fluid dynamics, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 2007, 4800-4810.
- [75] M. Kogan, A. Kogan, Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. I. The unseeded reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(11), 2003, 1187-1198.
- [76] A. Kogan, M. Kogan, S. Barak, Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. II. Room temperature simulation tests of seeded solar reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(12), 2004, 1227-1236.
- [77] A. Kogan, M. Kogan, S. Barak, Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. III. Fluidization, entrainment and seeding powder particles into a volumetric solar receiver, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(1), 2005, 35-43.
- [78] N. Ozalp, A. Kanjirakat, Lagrangian characterization of multi-phase turbulent flow in a solar reactor for particle deposition prediction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2010, 4496-4507.
- [79] D. Hirsch, A. Steinfeld, Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(1), 2004, 47-55.
- [80] N. Ozalp, D. Jayakrishna, CFD analysis on the influence of helical carving in a vortex flow solar reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 12, 2010, 6248-6260.
- [81] G. Maag, G. Zanganeh, A. Steinfeld, Solar thermal cracking of methane in a particle-flow reactor for the co-production of hydrogen and carbon, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2009, 7676-7685.
- [82] G. Maag, W. Lipinski, A. Steinfeld, Particle-gas reacting flow under concentrated solar irradiation, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52, 2009, 4997-5004.
- [83] S. Abanades, G. Flamant, Hydrogen production from solar thermal dissociation of methane in a high-temperature fluid-wall chemical reactor, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(3), 2008, 490-498.
- [84] S. Abanades, G. Flamant, Experimental study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10-11), 2007, 1508-1515.
- [85] S. Abanades, G. Flamant, Production of hydrogen by thermal methane splitting in a nozzle-type laboratory-scale solar reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(8), 2005, 843-853.
- [86] S. Abanades, G. Flamant, Solar hydrogen production from the thermal splitting of methane in a high temperature solar chemical reactor, *Solar Energy*, 80(10), 2006, 1321-1332.
- [87] J. Wyss, J. Martinek, M. Kerins, J. K. Dahl, A. Weimer, A. Lewandowski, C. Bingham, Rapid Solar-thermal Decarbonization of Methane in a Fluid-wall Aerosol Flow Reactor – Fundamentals and Application, *International journal of chemical reactor engineering*, 5, 2007, A69.
- [88] E. Matovich, Thagard Technology Company. High temperature chemical reaction processes utilizing fluid-wall reactors. United States Patent #4095974, 1978.

- [89] J.K. Dahl, K.J. Buechler, A.W. Weimer, A. Lewandowski, C. Bingham, Solar-thermal dissociation of methane in a fluid-wall aerosol flow reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(7), 2004, 725-736.
- [90] A.W. Weimer, J.K. Dahl, J.R. Pitts, A.A. Lewandowski, C. Bingham, J.R. Tamburini, Solar thermal aerosol flow reaction process, United States Patent 6872378, 2005.
- [91] M. Steinberg, Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24, 1999, 771-777.
- [92] E.e. Shpilrain, V.Y. Shterenberg, V.M. Zaichenko, Comparative analysis of different natural gas pyrolysis methods, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(7), 1999, 613-624.
- [93] N. Muradov, Z. Chen, F. Smith, Fossil hydrogen with reduced CO<sub>2</sub> emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(10), 2005, 1149-1158.
- [94] G. Flamant, Production d'hydrogène par énergie solaire, rapport final du projet intégré HYSOL, 2004.
- [95] 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.
- [96] E. Bruce Nauman, Residence time theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2008, 3752-3766.
- [97] T.V. Choudhary, E. Aksoylu, D.W Goodman, Nonoxidative activation of methane, *Catalysis Reviews*, 45(1), 2003, 151-203.
- [98] 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.
- [99] K.H. Hassan, Regeneration and Activity Test of Spent Zinc Oxide Hydrogen Sulfide Removal Catalyst, *European Journal of Scientific Research*, 2, 2010, 289-295.
- [100] J. Weill, F. Chevron, C. Raimbault, R. Genier, G. Renesme, Production of Olefins and Higher Hydrocarbons by Thermal Coupling of Methane, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 47(2), 1992, 255-267.
- [101] U. Grauer, A Neumann, Development and test of a high flux calorimeter at DLR Cologne, *J. Phys IV*, 9, 1999, 643-648.
- [102] M. Halmann, A. Frei, A. Steinfeld, Carbothermal reduction of alumina: Thermochemical equilibrium calculations and experimental investigation, *Energy*, 32(12), 2007, 2420-2427.
- [103] M. Wullenkord, K.H. Funken, C. Sattler, R. Pitz-Paal, Hydrogen production by thermal cracking of methane - investigation of reaction conditions, WHEC 2010, Essen (Germany).
- [104] S. Abanades, G. Flamant, High-temperature solar chemical reactors for hydrogen production from natural gas cracking, *Chemical Engineering Communications*, 195(9), 2008, 1159 - 1175.
- [105] M.Q. Brewster, Thermal radiative transfer and properties, Wiley Interscience, New York, 1992.
- [106] C. Caliot, V. Eymet, M. El Hafi, Y. Le Maout, G. Flamant, Parametric study of radiative heat transfer in participating gas-solid flows, *International Journal of Thermal Sciences*, 47(11), 2008, 1413-1421.
- [107] C. Caliot, S. Abanades, A. Soufiani, G. Flamant, Effects of non-gray thermal radiation on the heating of a methane laminar flow at high temperature, *Fuel*, 88(4), 2009, 617-624.

- [108] M. Manninen, V. Taivassalo, S. Kallio, On the mixture model for multiphase flow. VTT Publications 288, Technical Research Centre of Finland, 1996.
- [109] L. Fulcheri, Y. Schwob, G. Flamant, Comparison of new carbon nanostructures produced by thermal plasma with industrial Carbon black grades, *Journal de Physique III*, France, 7, 1997, 491-503.
- [110] HSC Chemistry 5.1. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, 2002.
- [111] Component plus 3.4, Pro Sim, France, 2001.
- [112] S.H.P. Chen, S.C. Saxena, Thermal conductivity of argon in the temperature range 350 to 2500 K, *Molecular Physics*, 29(2), 1975, 455-466.
- [113] P. Pre-Goubelle, Contribution à l'étude expérimentale et à la modélisation de la combustion du gaz naturel en réacteur à lit fluidisé, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1997, p 102.
- [114] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, 1968, tome VIII fascicule 1 p.294-5.
- [115] R. Müller, W. Lipiński, A. Steinfeld, Transient heat transfer in a directly-irradiated solar chemical reactor for the thermal dissociation of ZnO, *Applied Thermal Engineering*, 28(5-6), 2008, 524-531.
- [116] User's Manual Dsmoke Program Release 6.0, CMIC Politecnico di Milano, 2006.
- [117] E. Ranzi, T. Faravelli, P. Gaffuri, A. Sogaro, Low-temperature combustion: Automatic generation of primary oxidation reactions and lumping procedures, *Combust. Flame*, 102(1-2), 1995, 179-192.
- [118] C. Bruno, F. Cuoco, CH<sub>4</sub> fuel steam reforming for enhanced propulsion performance, International Symposium on Air Breathing Engines, 15th, Bangalore, India, 2001.
- [119] M. Falcitelli, S. Pasini, L. Tognotti, Modelling practical combustion systems and predicting NO<sub>x</sub> emissions with an integrated CFD based approach, *Comput. Chem. Eng.*, 26(9), 2002, 1171-1183.
- [120] H. Richter, S. Granata, W.H. Green, J.B. Howard, Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame, *Proc. Combust. Inst.*, 30, 2005, 1397-1405.
- [121] S. Granata, F. Cambianica, S. Zinesi, T. Faravelli, E. Ranzi, Detailed kinetic of PAH and soot formation in combustion processes: analogies and similarities in reaction classes, Proceedings of the European Combustion Meeting, Belgium, 2005.
- [122] A. Holmen, O. Olsvik, O.A. Rokstad, Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts, *Fuel Processing Technology*, 42(2-3), 1995, 249-267.
- [123] K. Ledjeff-Hey, J. Roes, R. Wolters, CO<sub>2</sub>-scrubbing and methanation as purification system for PEFC, *Journal of Power Sources*, 86(1-2), 2000, 556-561.
- [124] 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.
- [125] 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.
- [126] 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.
- [127] 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.

- [128] L. Fulcheri, N. Probst, G. Flamant, F. Fabry, E. Grivei, X. Bourrat, Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black, *Carbon*, 40(2), 2002, 169-176.
- [129] W.M. Rohsenow, J.P. Hartnett, *Handbook of heat transfer*, 1973.
- [130] P. Charvin, S. Abanades, P. Neveu, F. Lemont, G. Flamant, Dynamic modeling of a volumetric solar reactor for volatile metal oxide reduction, *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 2008, 1216-1222.
- [131] A. Steinfeld, A. Meier, *Solar fuels and materials*, *Encyclopedia of Energy*, 5, 2004.
- [132] S. Rodat, S. Abanades, J.L. Sans, G. Flamant, A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 2010, 7748-7758.
- [133] J.A. Ritter, A.D. Ebner, *Separation Technology R&D Needs for Hydrogen Production in the Chemical and Petrochemical Industries*, DOE, 2005.
- [134] UOP, POLYSEP Membrane systems for gas extraction and purification [en ligne], 2002, disponible sur : <http://www.uop.com/objects/110PolysMmbGasExtPur.pdf> (consulté le 15/5/2009).
- [135] E. Kikuchi, Membrane reactor application to hydrogen production, *Catalysis Today*, 56(1-3), 2000, 97-101.
- [136] G.Q. Miller, J. Stöcker, UOP, Selection of a hydrogen separation process [en ligne], 1999, disponible sur : <http://www.uop.com/objects/SelOfHydroSepProc.pdf> (consulté le 18/05/09).
- [137] J. Stöcker, M. Whysall, G.Q. Miller, UOP, 30 Years of PSA Technology for Hydrogen Purification [en ligne], 1998, disponible sur : <http://www.uop.com/objects/30yrsPSATechHydPurif.pdf> (consulté le 18/05/09).
- [138] S. Yao, A. Nakayama, E. Suzuki, An eco-friendly process for natural gas conversion, *Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-5)*, Cairns, Queensland, Australia, 2000.
- [139] S. Peramanu, B.G. Cox, B.B. Pruden, Economics of hydrogen recovery processes for the purification of hydroprocessor purge and off-gases, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(5), 1999, 405-424.
- [140] B. Pacalowska, M. Whysall, M.V. Narasimhan, Improve hydrogen recovery from refinery offgases, *Hydrocarbon processing*, 75(11), 1996, 55-59.
- [141] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology, *Applied surface science*, 217, 2003, 181-193.
- [142] N. Larouche, B.L. Stansfield, Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra, *Carbon*, 48, 2010, 620-629.
- [143] S. Parkash, *Petroleum Fuels Manufacturing Handbook*, McGraw Hill Professional, 2009.
- [144] J. Lahaye, F. Ehrburger-Dolle, Mechanisms of carbon black formation. Correlation with the morphology of aggregates, *Carbon*, 32(7), 1994, 1319-1324.
- [145] G. Buxbaum, G. Pfaff, *Industrial Inorganic Pigments*, Third, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, 2005.
- [146] N. Probst, E. Grivei, Structure and electrical properties of carbon black, *Carbon*, 40(2), 2002, 201-205.
- [147] J. Sanchez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, M.F. Alexandre-Franco, V. Gomez-Serrano, Electrical conductivity of carbon blacks under compression, *Carbon*, 43, 2005, 741-747.

- [148] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Summchen, C. Roy, Electrical conductivity of thermal carbon blacks Influence of surface chemistry, *Carbon*, 39, 2001, 1147-1158.
- [149] N. Probst, C. Van Bellinghen, H. Van den Bergh, Compounding with conductive carbon black, *Plastics, Additives and Compounding*, 11(3), 2009, 24-27.
- [150] M.J. Lazaro, J.L. Pinilla, I. Suelves, R. Moliner, Study of the deactivation mechanism of carbon blacks used in methane decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2008, 4104-4111.
- [151] X. Guo, G.Kim, Ultrafine carbon black produced by pyrolysis of polyethylene using a novel DC-thermal plasma process, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 2008, 1224–1227.
- [152] A. Steinfeld, V. Kirillov, G. Kuvshinov, Y. Mogilnykh, A. Reller, Production of filamentous carbon and hydrogen by solarthermal catalytic cracking of methane, *Chemical Engineering Science*, 52(20), 1997, 3599-3603.
- [153] S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, K. Otsuka, Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd–Ni catalysts, *Journal of Catalysis*, 220(2), 2003, 468-477.
- [154] J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lazaro, Y. Echegoyen, J.M. Palacios, Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 2007, 4821-4829.
- [155] P. Charvin, S. Abanades, F. Lemort, G. Flamant, Analysis of solar chemical processes for hydrogen production from water splitting thermochemical cycles, *Energy conversion & management*, 49, 2008, 1547-1556.
- [156] A. Steinfeld, R. Palumbo, Solar thermochemical process technology, *Encyclopedia of physical science & technologie*, R. A. Meyers Ed., Academic Press, 15, 237-256, 2001.
- [157] A. Segal, M. Epstein, Optimized working temperatures of a solar central receiver, *Solar Energy*, 75(6), 2003, 503-510.
- [158] I. Levy, M. Epstein, Design and operation of a high-power secondary concentrator, *J. Phys. IV France*, 9, 1999, 575-580.
- [159] M. Roeb, N. Monnerie, M. Schmitz, C. Sattler, A.G. Konstandopoulos, C. Agrafiotis, V.T. Zaspalis, L. Nalbandian, A. Steele, P. Stobbe, Thermo-chemical production of hydrogen from water by metal oxides fixed on ceramic substrates, 2006, WHEC 16, Lyon (France).
- [160] R. Pitz-Paal, T. Merz, N. Bayer Botero, A. Steinfeld, Heliostat Field Layout Optimization for High-Temperature Solar Thermochemical Processing, *Solarpaces 2009*, Berlin (Allemagne).
- [161] 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, 35(24), 13232-13241.
- [162] T.J. Kotas, *The exergy method of thermal plant analysis*, Butterworths, 1985, ISBN 0-408-01350-8.
- [163] S.E. Wrigth, M.A. Rosen, Exergetic efficiencies and the exergy content of terrestrial solar radiation, *Journal of solar energy engineering*, 126(1), 2004, 673-676.
- [164] S.X. Chu, L.H. Liu, Analysis of terrestrial solar radiation exergy, *Solar Energy*, 83(8), 2009, 1390-1404.
- [165] G. Garcia, A. Egea, M. Romero, Performance evaluation of the first solar tower operating with autonomous heliostats: PCHA project, 2004, *SolarPACES International Symposium*, Oaxaca (Mexico).

- [166] D. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel, Pressure swing adsorption, John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [167] P. Garcia, Outils d'évaluation technico-économique et d'aide à la conception des centrales solaires thermodynamiques du futur, Sciences pour l'ingénieur, Odeillo : UPVD, 2007, 237p.
- [168] N. Hajjaji, V. Renaudin, A. Houas, M.N. Pons, Bilan exergetique d'une unité de production d'hydrogène par reformage catalytique, 2009, SFGP, Marseille (France).
- [169] D. Hirsch, A. Steinfeld, Radiative transfer in a solar chemical reactor for the co-production of hydrogen and carbon by thermal decomposition of methane, Chemical Engineering Science, 59(24), 2004, 5771-5778.
- [170] Edmeston, The Edmeston heat recovery system [en ligne], 2003, disponible sur [http://www.edmeston.com/downloads/heat\\_recovery/Heat\\_FR\\_031201.pdf](http://www.edmeston.com/downloads/heat_recovery/Heat_FR_031201.pdf) (consulté le 28/4/10).
- [171] P.H. Johnson, Phillips Petroleum Company, Waste heat recovery, US Patent 4,372,937, 1983.
- [172] C. Guéret, M. Daroux, F. Billaud, Methane pyrolysis: thermodynamics, Chemical Engineering Science, 52(5), 1997, 815-827.
- [173] DOE, 2004, DOE Spreadsheet download at [http://www.hydrogen.energy.gov/h2a\\_production.html](http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_production.html).
- [174] A. Chauvel, G. Fournier, C. Raimbault, Manuel d'évaluation économique des procédés, éditions TECHNIP, 2nd édition, Paris, 2001.
- [175] P. Schramek, D.R. Mills, Heliostats for maximum ground coverage, Energy, 29(5-6), 2004, 701-713.
- [176] C. Perkins, A.W. Weimer, Solar-thermal production of renewable hydrogen, AIChE, 55(2), 2009, 286-293.
- [177] T. Pregger, D. Graf, W. Krewitt, C. Sattler, M. Roeb, S. Möller, Prospects of solar thermal hydrogen production processes, International Journal of Hydrogen Energy, 34(10), 2009, 4256-4267.
- [178] J.K. Dahl, K.J. Buechler, R. Finley, T. Stanislaus, A.W. Weimer, A. Lewandowski, C. Bingham, A. Smeets, A. Schneider, Rapid solar-thermal dissociation of natural gas in an aerosol flow reactor, Energy, 29(5-6), 2004, 715-725.
- [179] Rapport de la commission présidée par A. Quinet, La valeur tutélaire du carbone, Centre d'Analyse Stratégique, 2008.
- [180] McKinsey Climate Change Initiative, Carbon capture & storage: Assessing the economics, McKinsey & Company Inc. 2008.
- [181] P. Mazabraud, I. Moysan, Clefs CEA N°50-51 HIVER 2004-2005, 56-62.
- [182] AFH2, Etude technico-économique prospective sur le coût de l'hydrogène [en ligne], révision avril 2006, disponible sur : <http://www.afh2.org/uploads/memento/Fiche%2010%20Etude%20economique%20co%20ut%20H2%20avril%202006.pdf> (consulté le 18/5/2010).
- [183] B. Gaudernack, S.Lynum, Hydrogen from natural gas without release of CO<sub>2</sub> to the atmosphere, International Journal of Hydrogen Energy, 23(12), 1998, 1087-1093.
- [184] J. Dufour, D.P. Serrano, J.L. Gálvez, J. Moreno, C. García, Life cycle assessment of processes for hydrogen production. Environmental feasibility and reduction of greenhouse gases emissions, International Journal of Hydrogen Energy, 34(3), 2009, 1370-1376.
- [185] M. Goedkoop, M. Demmers, M. Collignon, The Eco-indicator 95, PRé consultants, 1996.

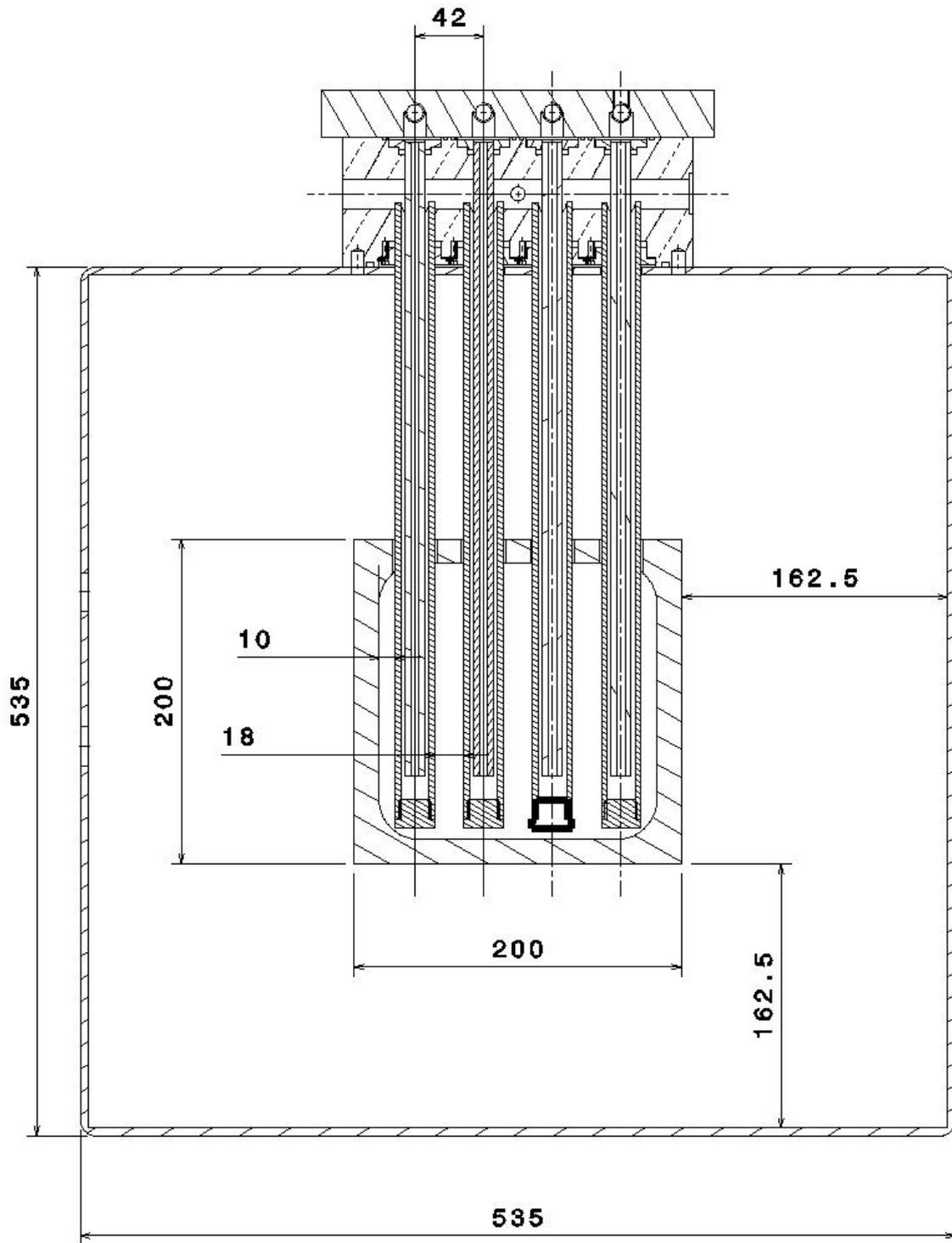
- [186] Dufour J., Galvez J.L., Serrano D.P., Moreno J., Martinez G., Life cycle assessment of hydrogen production by methane decomposition using carbonaceous catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2010, 1205-1212.
- [187] P.L. Spath, W.A. Amos, Using a concentrating solar reactor to produce hydrogen and carbon black via thermal decomposition of natural gas: feasibility and economics, *Journal of solar energy engineering*, 125(2), 2003, 159-164.
- [188] R. Felder, A. Meier, Well-To-Wheel Analysis of Solar Hydrogen Production and Utilization for Passenger Car Transportation, *Journal of Solar Energy Engineering*, 130(1), 2008.
- [189] M. Fowles, Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy, *Biomass and Bioenergy*, 31, 2007, 426-432.
- [190] Eden, *Energie Développement Environnement* [en ligne]. Disponible sur : [http://www.eden-enr.org/article.php?id\\_article=2](http://www.eden-enr.org/article.php?id_article=2) (consulté le 26/05/2010).
- [191] ADEME, *Ressources de biogaz* [en ligne]. Disponible sur : [http://www.biogaz-energie-renouvelable.info/biogaz\\_ressources.html](http://www.biogaz-energie-renouvelable.info/biogaz_ressources.html) (consulté le 26/5/2010).
- [192] A. Zbogar, F. Frandsen, P. Arendt Jensen, P. Glarborg, Shedding of ash deposits, *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(1), 2009, 31-56.

## ANNEXES

<i>ANNEXE 1 : Plans du réacteur de 20 kW</i>	<i>I</i>
<i>ANNEXE 2 : Le four solaire de 1 MW</i>	<i>III</i>
<i>ANNEXE 3 : Mesures calorimétriques</i>	<i>IV</i>
<i>ANNEXE 4 : Propriétés des matériaux</i>	<i>VI</i>
<i>ANNEXE 5 : Plans du réacteur de 50 kW</i>	<i>VIII</i>
<i>ANNEXE 6 : Méthodes de caractérisation des noirs de carbone</i>	<i>X</i>







Coupe du réacteur en vue de face

## **ANNEXE 2 : Le four solaire de 1 MW**

### HISTORIQUE

L'outil qui a permis de mener à bien les expériences de craquage solaire est le four solaire de 1 MW du CNRS-PROMES à Font-Romeu, qui est, avec le four solaire de Tashkent en Ouzbekistan, le plus grand du monde. Le site a été choisi pour la ressource solaire (1900 kWh/m<sup>2</sup>/an) et la qualité de son ensoleillement en lumière directe (pouvant dépasser les 1000 W/m<sup>2</sup>). Sa construction a fait suite aux études de Félix Trombe pour l'obtention de températures élevées par concentration de rayons solaires. Des températures supérieures à 3000°C peuvent être atteintes. Ces études ont abouti tout d'abord au four solaire de 50 kW de Mont-Louis. Les essais en grandeur nature sur ce four ont conduit à la construction du four d'Odeillo suivant le même principe, mais en beaucoup plus grand. Les travaux ont duré de 1963 à 1969, en 2009 nous avons donc fêté les 40 ans d'activité de cet outil hors du commun.

### UTILISATION

Aujourd'hui, il sert à la fois à l'étude des matériaux sous conditions extrêmes (ex : MEDIASE : Moyen d'Essai et de Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême) ainsi qu'aux études sur le transport, le stockage et la conversion de l'énergie tels que la production d'électricité (ex : projet PEGASE : Production of Electricity from Gas and Solar Energy) ou la production d'hydrogène (ex : Projet SOLHYCARB).

### DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT

Le four solaire d'Odeillo est un four solaire à double réflexions à focalisation axiale horizontale. Il se compose d'un miroir parabolique à facettes, de 1830 m<sup>2</sup> et de 18 m de distance focale, éclairé par un champ de 63 héliostats mobiles d'une surface totale de 2865 m<sup>2</sup>. Chaque facette de la parabole est légèrement courbée mécaniquement afin d'obtenir une meilleure concentration au foyer ; il y a 9100 facettes au total. La parabole est adossée à la façade nord du bâtiment de 8 étages qui abrite aussi d'autres fours solaires de plus petite puissance et à axe vertical. Le four de 1 MW focalise sa puissance sur une zone d'environ 80 cm de diamètre, avec un maximum de 9 MW/m<sup>2</sup> au foyer. Le champ d'héliostats est commandé et surveillé depuis la tour par un dispositif de suivi solaire double : un premier suivi solaire est réalisé par un positionnement des héliostats résultant d'un calcul des coordonnées solaires, la position est ensuite corrigée par des caméras CCD qui observent l'image du soleil au centre de chaque héliostat et améliore ainsi le positionnement. Selon les expériences, seule une partie de la puissance peut être utilisée. Le champ est décomposé en différents groupes d'héliostats que l'on sélectionne en fonction des besoins en énergie et en concentration au foyer. Il y a au total 4 groupes d'héliostats. Le foyer est équipé de portes qui permettent aussi de contrôler l'énergie apportée sur la tâche focale en fonction de leur angle d'ouverture. Le réacteur est placé sur une plate-forme mobile dans les 3 directions de l'espace afin de pouvoir se positionner précisément au foyer quel que soit le réacteur utilisé.

### REFERENCES :

G. Flamant, Fours Solaires, Techniques de l'ingénieur, BE 8849, 2008, 1-12.  
Site du laboratoire PROMES : <http://www.promes.cnrs.fr/> consulté le 2/10/2009.

### ANNEXE 3 : Mesures calorimétriques

Les mesures calorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre de 15 mm de diamètre d'ouverture. C'est une cavité isolée tapissée par un serpentin en cuivre. Le diaphragme, dans lequel est percée l'ouverture, est en cuivre argenté (afin d'avoir une pièce avec une bonne conductivité thermique et capable de réfléchir au maximum le rayonnement solaire) refroidi uniquement par contact avec une pièce réfrigérée l'entourant. Cet instrument permet d'absorber l'énergie interceptée par l'ouverture et de la transmettre au fluide (eau) dont on mesure la différence de température (thermocouples K) entre l'entrée et la sortie (Figures 1 et 2). Le débit massique de fluide est mesuré précisément par un débitmètre à effet Coriolis (SIEMENS Sitrans F C massflow DI6). Le calorimètre est dimensionné de telle sorte que les pertes par réflexion sur l'ouverture, par émission, par conduction à travers les parois et par convection soient négligeables. L'apport d'énergie par friction de l'eau est négligé. Les mesures ont été réalisées avec le hublot pour se placer dans les conditions expérimentales (une variation de l'ordre de +10% est observée si on enlève le hublot). On peut ainsi remonter à la puissance et à la densité de flux admise sur la surface d'entrée du calorimètre par les relations suivantes :

$$P_{calo} = \dot{m} C_{pH_2O} (T_{sortie} - T_{entrée})$$

$$F = P_{calo} / S_{calo}$$

avec P la puissance admise dans le calorimètre (W),  $\dot{m}$  le débit massique (kg/s),  $C_{pH_2O}$ , la chaleur spécifique massique de l'eau (J/kg/K) et  $T_{sortie}$  et  $T_{entrée}$ , respectivement la température de l'eau en sortie et en entrée ; F est la densité de flux solaire ( $W/m^2$ ) sur la surface d'entrée  $S_{calo}(m^2)$ .

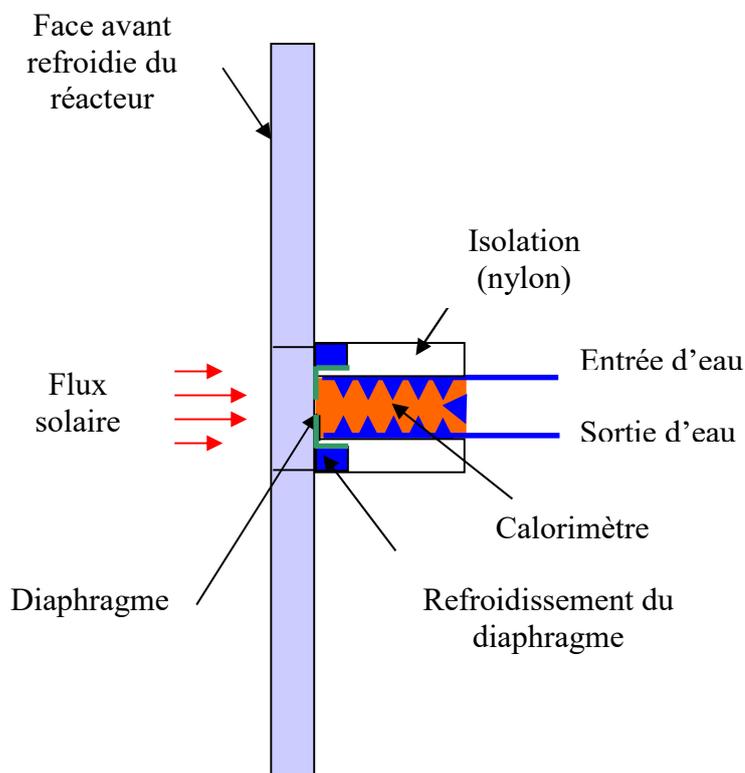


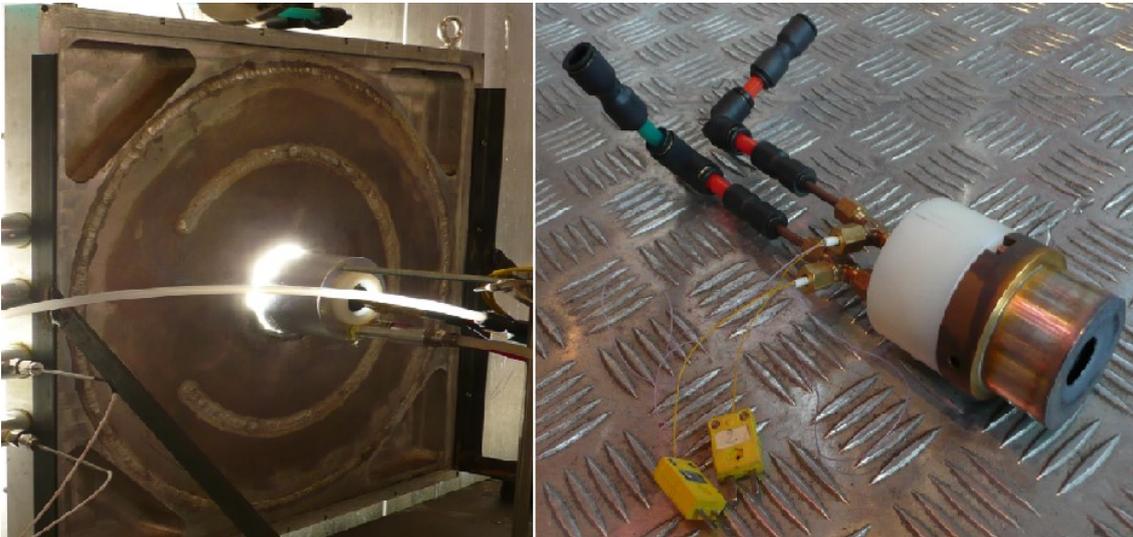
Figure1 : Schéma de principe du montage calorimétrique

Pour les mesures calorimétriques sur le réacteur de 20 kW, une seule mesure a été réalisée au centre de l'entrée du réacteur, à l'arrière de sa face avant refroidie (Figure 1). Compte tenu de la surface ( $S_{\text{réacteur}}$ ) réduite de l'ouverture (9 cm de diamètre), le flux a été considéré constant et égal à celui mesuré au centre de l'ouverture. Les mesures ont été faites pour les configurations de porte correspondant aux conditions expérimentales (l'ouverture de fin d'expérience a été retenue afin de se placer dans les conditions les plus proches du régime permanent). Les mesures sont ensuite ramenées aux conditions de flux solaire de l'expérience. Ainsi la puissance incidente sur le réacteur ( $P_{\text{réacteur}}$ ) a été déterminée par :

$$P_{\text{réacteur}} = F * S_{\text{réacteur}} * \frac{DNI_{\text{réacteur}}}{DNI_{\text{calo}}}$$

Avec  $DNI_{\text{calo}}$  et  $DNI_{\text{réacteur}}$  la valeur de l'irradiation solaire normale directe lors de la mesure calorimétrique et lors de l'expérience avec le réacteur ( $W/m^2$ ).

Pour le réacteur de 50 kW, le calorimètre a été monté sur un support pouvant se translater horizontalement et verticalement. Cela a permis d'explorer les variations de flux sur l'ouverture (13 cm de diamètre) ainsi que de déterminer un flux moyen prenant en compte les inhomogénéités (effet d'ombre et décroissance de la gaussienne). Ces mesures ont montré des différences de flux significatives entre le centre et la périphérie de la tâche (baisse du flux allant jusqu'à 50% entre le centre et le bord de l'ouverture du réacteur). Un calorimètre de diamètre d'ouverture égal à l'ouverture du réacteur a été envisagé et aurait permis de faire des mesures dans de meilleures conditions. Toutefois, la contrainte coût et délai ne nous a pas permis de développer la solution. Ces mesures sont donc seulement des ordres de grandeur et n'ont pas pu être calibrées par d'autres méthodes. Le projet européen SFERA est destiné à se donner des moyens de mesures instantanées de distribution de flux par imagerie. Cela permettra de définir précisément la qualité des mesures.



**Figure 2 : Montage calorimétrique sur la face avant du réacteur de 20 kW et vue rapprochée du calorimètre**

## ANNEXE 4 : Propriétés des matériaux

- **Gaz**

### Masse volumique :

La masse volumique suit le modèle Fluent® « Incompressible Ideal Gaz », c'est-à-dire que l'on exprime la masse volumique à l'aide de l'équation des gaz parfaits mais en gardant une pression constante (qui est la « Operating Pressure »). Cette modélisation est bien valide car la pression ne varie que de quelques Pascals à travers l'écoulement.

### Chaleur spécifique (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) :

$$C_{p \text{ Ar}} = 520.32642$$

$$C_{p \text{ CH}_4} = 936.17117 + 4.24316.T - 1.54662.10^{-4}.T^2 - 5.69283.10^{-7}.T^3 + 1.30084.10^{-10}.T^4$$

$$C_{p \text{ H}_2} = 14842.4718 - 2.6202.T + 0.0047.T^2 - 2.02117.10^{-6}.T^3 + 3.10^{-10}.T^4$$

$$C_{p \text{ C}} = -432.85513 + 4.88985.T - 0.00386.T^2 + 1.39948.10^{-6}.T^3 - 1.89099.10^{-10}.T^4$$

### Conductivité thermique (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) :

$$\lambda_{\text{Ar}} = 10^{-3}.(5.465 + 0.04729.T - 0.1111.10^{-4}.T^2 + 0.1599 \cdot 10^{-8}.T^3)$$

$$\lambda_{\text{CH}_4} = -1.98806.10^{-3} + 9.47907.10^{-5}.T + 9.25401.10^{-8}.T^2 - 1.85469.10^{-11}.T^3 + 2.15397.10^{-15}.T^4$$

$$\lambda_{\text{H}_2} = 3.31057.10^{-2} + 5.29801.10^{-4}.T - 1.52509.10^{-7}.T^2 + 4.70881.10^{-11}.T^3 - 6.18079.10^{-15}.T^4$$

$$\lambda_{\text{C}} = 151.57 - 0.14403.T + 5.171.10^{-5}.T^2 - 6.427.10^{-9}.T^3$$

### Viscosité (kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) :

$$\eta_{\text{Ar}} = 3.24731.10^{-6} + 7.34665.10^{-8}.T - 2.92115.10^{-11}.T^2 + 9.35205.10^{-15}.T^3 - 1.24068.10^{-18}.T^4$$

$$\eta_{\text{CH}_4} = 1.07385.10^{-6} + 3.84809.10^{-8}.T - 1.59570.10^{-11}.T^2 + 5.10936.10^{-15}.T^3 - 6.76321.10^{-19}.T^4$$

$$\eta_{\text{H}_2} = 2.53475.10^{-6} + 2.36313.10^{-8}.T - 7.89074.10^{-12}.T^2 + 2.47412.10^{-15}.T^3 - 3.26598.10^{-19}.T^4$$

$$\eta_{\text{C}} = 1.72.10^{-5} \text{ (valeur par défaut pour la prise en compte de carbone solide dans Fluent®)}$$

### Autres propriétés (Fluent® database) :

	Ar	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C
Masse molaire (kg.kmol <sup>-1</sup> )	39.948	16.04303	2.01594	12.01115
Enthalpie standard (J.kmol <sup>-1</sup> )	-3117.71	-7.489518.10 <sup>7</sup>	-1881.377	-101.268
Entropie standard (J.kmol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	154719.3	186040.1	130579.1	5731.747
Température de référence	298.15	298.15	298.15	298

• Solides

Isolant Promaform Board 1600 :

<b>PROMAFORM® Board</b>		<b>1260</b>	<b>1430</b>	<b>1600</b>
Température de classification	°C	1260	1430	<b>1600</b>
Densité nominale	Kg / m <sup>3</sup>	320	320	<b>200</b>
Chaleur spécifique	Kcal / Kg°C	1.13	1.13	<b>1.05</b>
Retrait linéaire 24 heures	%	1100°C / 3.0	1300°C / 3.2	<b>1500°C / 1.5</b>
Résistance à la compression	Mpa	0.25	0.25	-
Conductivité thermique à la température moyenne de:				
200°C	W / mK	0.07	0.07	<b>0.07</b>
400°C		0.08	0.08	<b>0.08</b>
600°C		0.11	0.10	<b>0.10</b>
800°C		0.15	0.13	<b>0.13</b>
1000°C		0.19	0.18	<b>0.18</b>
1200°C				<b>0.25</b>
1400°C				<b>0.35</b>
1600°C				<b>0.48</b>
<hr/>				
Perte au feu (L.O.I.)	%	6	5	<b>4</b>
Composition chimique typique				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	43	33	<b>62</b>
SiO <sub>2</sub>		52	47	<b>30</b>
ZrO <sub>2</sub>		-	16	-
Liants organiques		5	4	<b>6</b>

Isolant Promalight 320 :

<b>PROMALIGHT®</b>		<b>310<sup>1</sup></b>	<b>320</b>	<b>330<sup>4</sup></b>
Température de classification	°C	1000	<b>1000</b>	1000
Densité nominale	Kg / m <sup>3</sup>	365 <sup>2</sup>	<b>300</b>	330
Retrait linéaire à 900°C, 12 heures	%	<2	<b>&lt;2</b>	<2
Résistance à la compression a froid	N /mm <sup>2</sup>	1.8	<b>1.3</b>	3.3
Résistance à la flexion	N /mm <sup>2</sup>	0.3	<b>0.16</b>	0.50
Chaleur spécifique	Kj / kgK	1.05	<b>1.05</b>	1.05
Conductivité thermique à la température moyenne de:				
200°C	W /mK	<sup>3</sup> 0.026	<b>0.022</b>	0.020
400°C		0.034	<b>0.025</b>	0.023
600°C		0.044	<b>0.035</b>	0.033
800°C		0.055	<b>0.044</b>	0.038
Composition chimique (microporeux)				
ZrO <sub>2</sub>	%	20,0	<b>20.0</b>	20.0
SiO <sub>2</sub>		77.5	<b>77.5</b>	77.5
CaO		2.5	<b>2.5</b>	2.5

Graphite et feutre graphite :

$$\rho_{\text{graphite}}=1780 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\rho_{\text{feutre}}=88 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\rho_{\text{particules}}=2000 \text{ kg.m}^{-3}$$

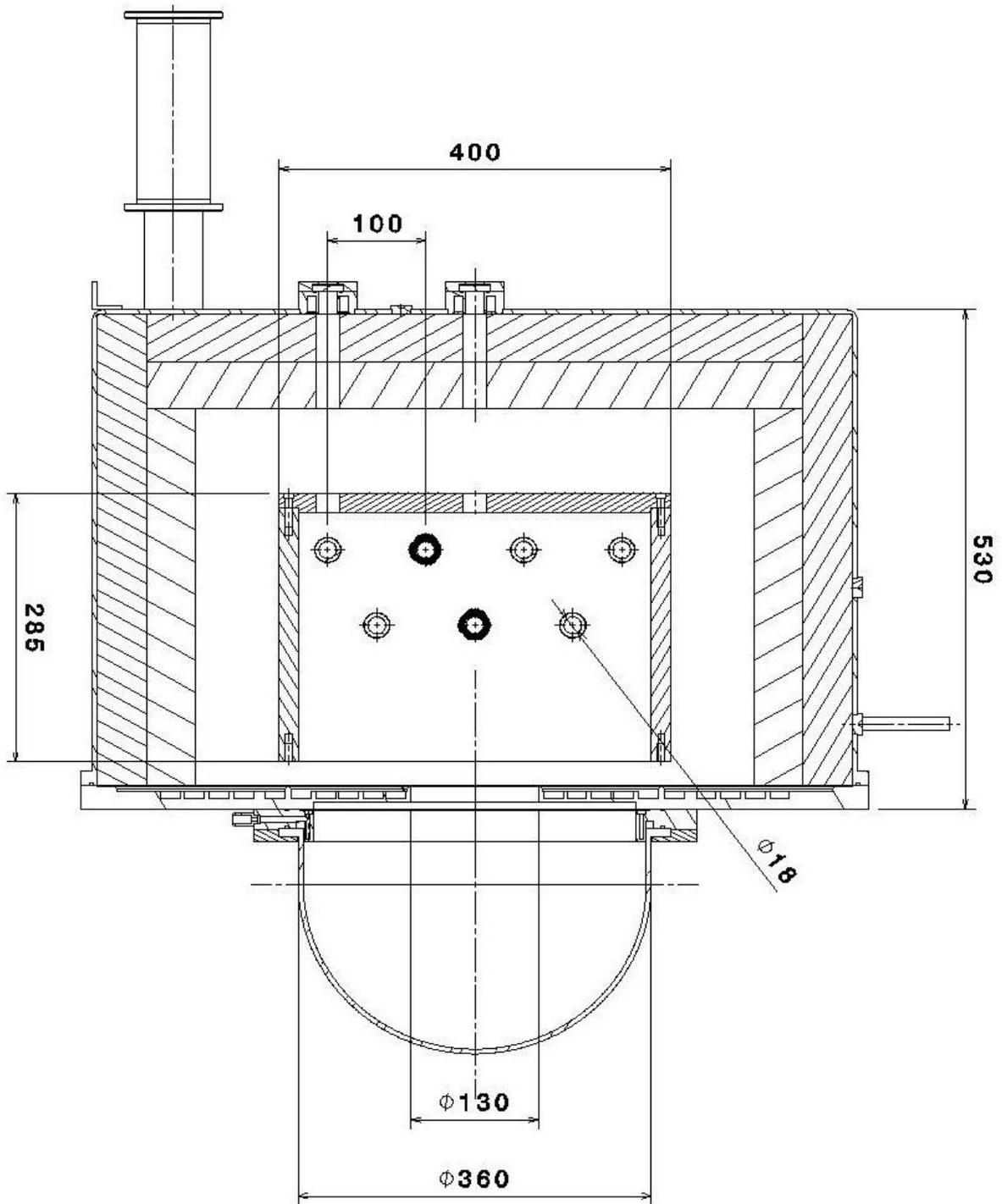
$$C_p \text{ graphite (J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}) = - 4.73384.10^2 + 5.32757.T - 4.36387.10^{-3}.T^2 + 1.69510.10^{-6}.T^3 - 2.46466.10^{-10}.T^4$$

$$C_p \text{ feutre (J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}) : 712 \text{ à } 20^\circ\text{C}, 1675 \text{ à } 1600^\circ\text{C}.$$

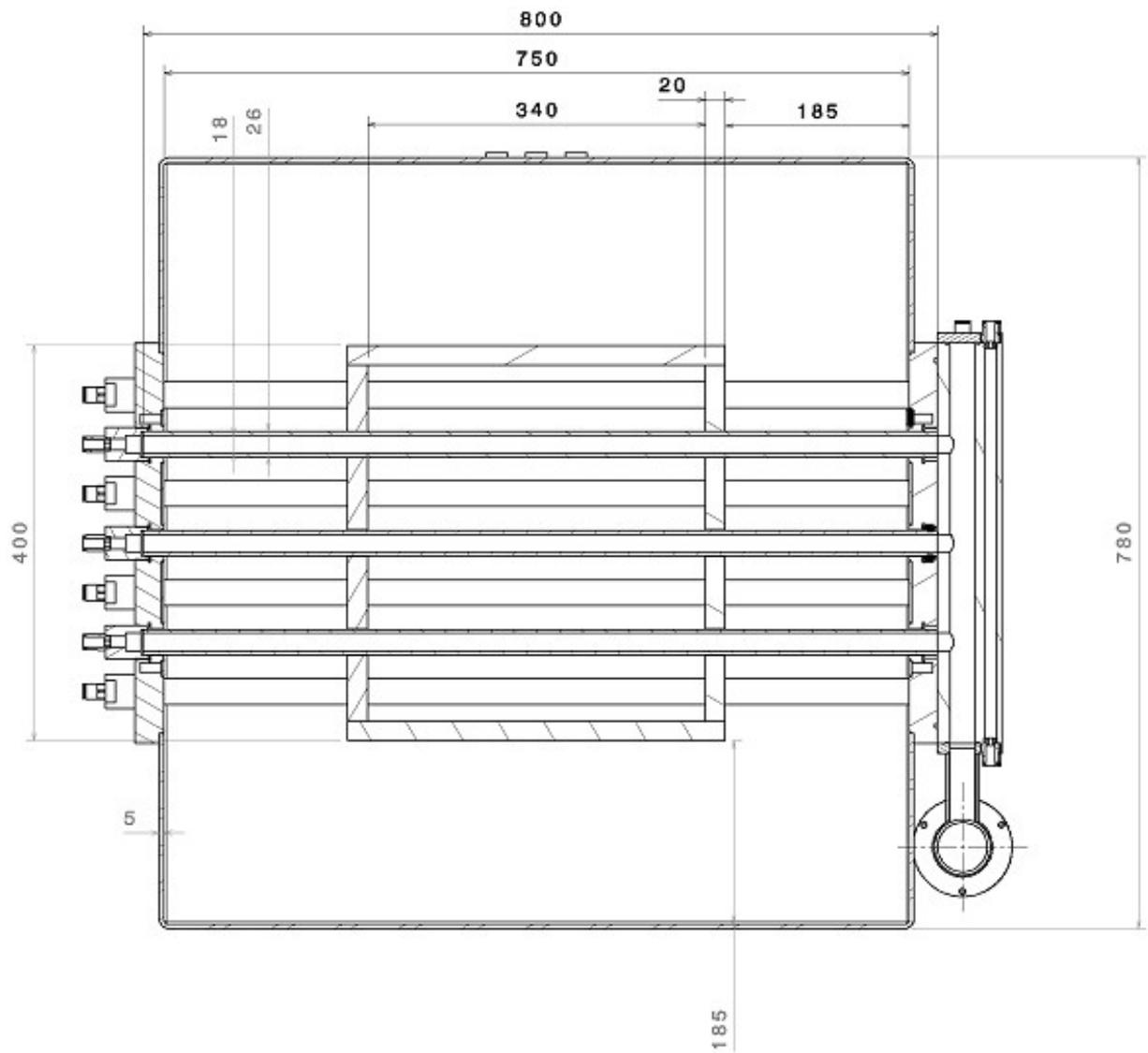
$$\lambda_{\text{graphite}}(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})=93,25236-0,044291415T+0,000006612T^2$$

$$\lambda_{\text{feutre}}(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})= 0.209321-2.06965.10^{-4}.T + 4.60686*10^{-7}.T^2 - 3.13233.10^{-10}.T^3+ 9.41382.10^{-14}.T^4$$

**ANNEXE 5 : Plans du réacteur de 50 kW**



**Coupe du réacteur en vue de dessus**



**Coupe du réacteur en vue de face**

## **ANNEXE 6 : Méthodes de caractérisation des noirs de carbone**

La caractérisation des noirs de carbone a été réalisée à la fois par le partenaire industriel Timcal (Belgique) et par le laboratoire APTL (Grèce).

Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées : surface spécifique (BET), microscopie électronique à balayage, microscopie électronique en transmission, spectroscopie Raman, tests sous compression, T15, DBPA (DiButyl Phthalate Absorption). Un aperçu de ces différentes techniques est donné dans cette annexe. Le noir de carbone conducteur E250G de Timcal est utilisé comme référence.

### Surface spécifique :

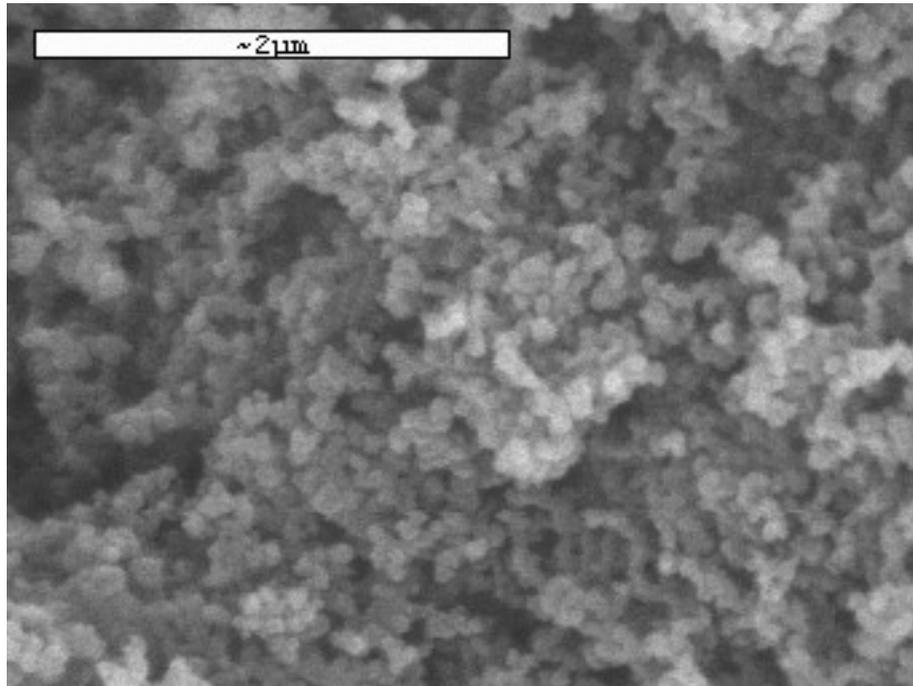
La surface spécifique a été déterminée par la Méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) grâce à un appareil Monosorb. Cette méthode consiste à mesurer l'isotherme de sorption d'un gaz (généralement N<sub>2</sub>), autrement dit, la quantité de molécules de gaz fixées en fonction de la pression appliquée sur la surface dont on cherche à déterminer l'aire spécifique. La quantité adsorbée est calculée par différence entre le flux du gaz entrant et celui sortant à une température donnée en fonction de la concentration initiale du gaz. Connaissant la quantité de molécules de gaz adsorbées à la surface ainsi que leur dimension et en supposant que le gaz est adsorbé sur une monocouche, il est possible d'en déduire la surface spécifique du matériau. A titre d'information, la surface spécifique du noir de carbone conducteur commercial E250G de Timcal est de 65 m<sup>2</sup>/g.

Il existe d'autres méthodes de mesure de la surface spécifique. La méthode BET est la plus courante et permet de mesurer toute la surface disponible (porosité incluse). Une autre méthode utilisant l'adsorption d'iode est aussi possible (iode number). Le nombre d'iode est la masse en gramme d'iode adsorbée par kg de noir de carbone. Il donne une indication sur la surface du noir de carbone. Il est proche de la mesure BET pourvu que la surface du noir de carbone soit exempte de résidus de matière première (feedstock) ou d'autres produits volatils. En effet ces impuretés interfèrent avec l'imprégnation de la surface et conduisent à des valeurs plus faibles qu'attendues. La mesure de surface par CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) permet de s'affranchir du problème d'imprégnation par sa très grande qualité d'agent mouillant. Aussi, la molécule étant très grosse, la mesure n'intègre pas la porosité. Ainsi le ratio surface BET / surface CTAB informe sur la porosité du noir de carbone. Plus le ratio est grand, plus la surface est poreuse. Le ratio entre surface CTAB et le nombre d'iode informe quant à lui sur l'activité chimique de la surface.

### Microscopie Electronique à Balayage :

Un Microscope Electronique à Balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images résultant de l'interaction d'un faisceau d'électron avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Le faisceau électronique pénètre ponctuellement dans l'échantillon et y diffuse dans un volume qui dépend de la densité de la matrice ainsi que de l'énergie des électrons incidents, donc de la tension d'accélération du microscope. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence. L'analyse de la famille d'électrons secondaires permet d'obtenir des images dont le contraste est surtout représentatif du relief de l'échantillon. Un microscope JEOL JSM 6300 a été utilisé avec une tension d'accélération de 20 kV afin d'obtenir une

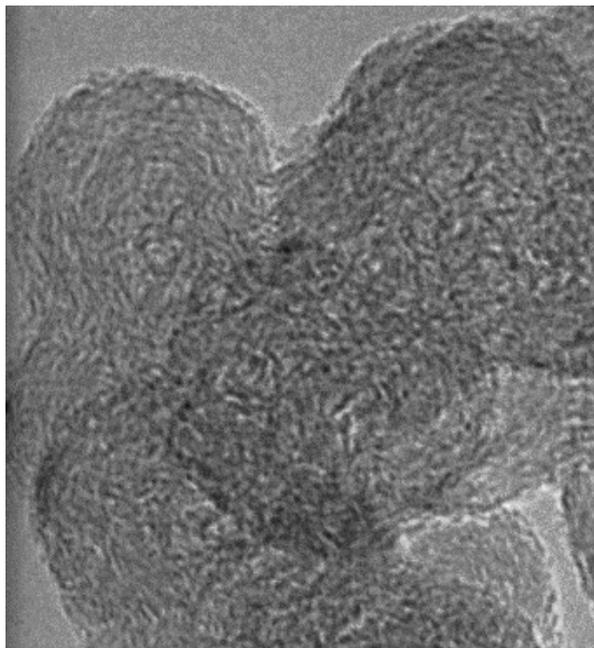
résolution satisfaisante. Les échantillons ont été préalablement dorés afin d'être plus conducteurs.



**Figure 1 : E250G au MEB**

#### Microscopie Electronique en Transmission :

Les images obtenues par Microscopie Electronique en Transmission (MET) résultent de l'analyse du faisceau d'électrons transmis par la zone observée. Un microscope JEOL JEM 2011 a été utilisé. La tension d'accélération est de 200 kV ; les électrons sont émis à partir d'un cristal de LaB<sub>6</sub>, plus performant que le tungstène utilisé conventionnellement. La résolution est de 0,23 nm. Les échantillons sont préalablement dispersés par ultrasons dans de l'éthanol et/ou de l'isopropanol. L'image obtenue est représentative à la fois de la surface et de la structure interne de l'échantillon.



**Figure 2 : E250G au MET**

### Spectroscopie Raman :

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Les raies Raman (Stokes et anti-Stokes) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques. Dans le cas d'un noir de carbone de référence, les principaux pics sont donnés dans la Figure 3. Il s'agit notamment du pic D1 (Désordonné ou Diamant) et G (Graphite) pour des valeurs de déplacement Raman de 1340 et 1578  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. L'observation de ces deux bandes implique que le noir de carbone est essentiellement constitué de carbone amorphe composé de cristallites de graphite. Le caractère désordonné de la structure graphitique provient de la formation de liaison entre les plans de graphène. Le rapport  $I_{D1}/I_G$  des intensités respectives du pic D1 et G donne le degré de graphitisation de l'échantillon (proportionnel à la taille des cristallites). Ce rapport est noté  $I_D/I_G$  lorsqu'il est calculé à partir de la valeur des pics ou  $A_D/A_G$  lorsqu'il est basé sur l'aire des pics. Si le ratio diminue, la graphitisation augmente. Pour E250G, le ratio  $I_D/I_G$  vaut 1,2. Pour les mesures, l'appareil utilisé est un Renishaw inVia muni d'un laser à 514,5 nm. Le diamètre minimal du spot est de 1  $\mu\text{m}$ .

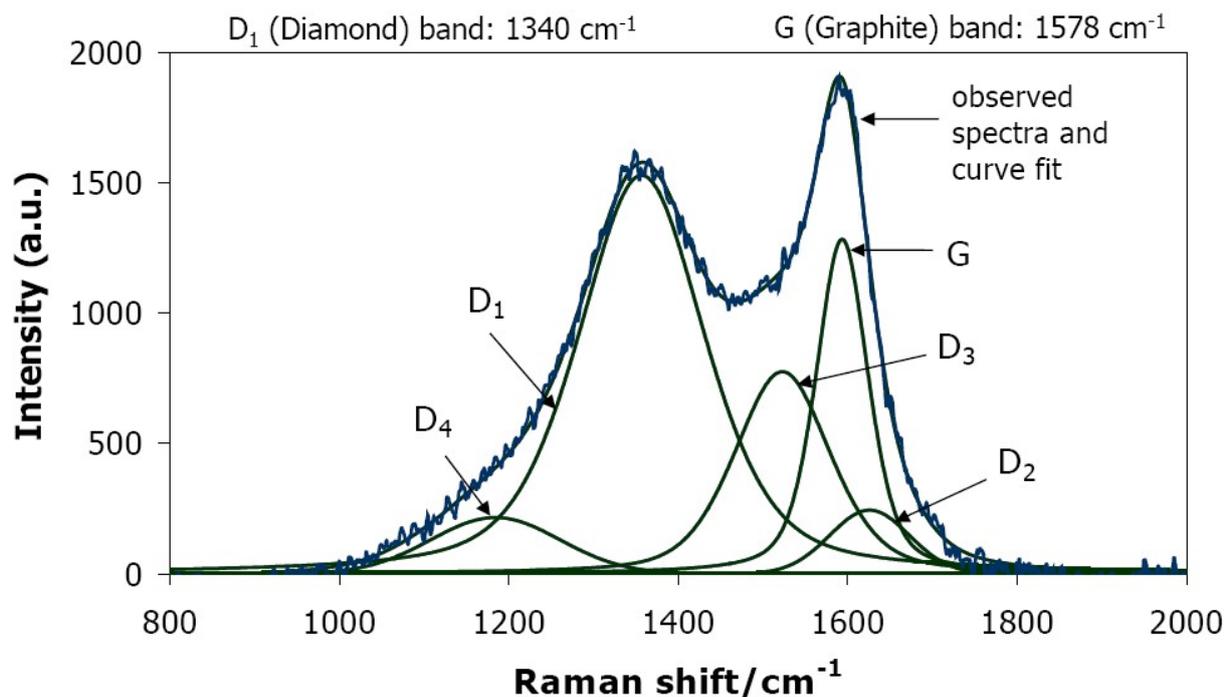


Figure 3 : Spectre Raman de référence d'un noir de carbone

Tests sous compression :

Ce test a été développé spécifiquement par Timcal pour caractériser la structure et les propriétés électriques des noirs de carbone. Il consiste à comprimer un échantillon de noir de carbone contenu dans un moule et à mesurer simultanément la conductivité et la densité (Figure 4). Les expériences ont été réalisées à température ambiante pour une gamme de pression pouvant aller jusqu'à 446 kg/cm<sup>2</sup> (437 bars). Des échantillons de masse 1 g (résultats normalisés pour 1 g si la quantité n'était pas suffisante) sont placés dans le moule, isolé électriquement, et de section interne 1 cm<sup>2</sup>. Le fond du moule et le piston sont en cuivre et connectés à un multimètre Keithley 2000 digital permettant l'acquisition de la résistance électrique de l'échantillon. Les noirs de carbone conducteurs permettent d'obtenir une faible résistivité même pour de faibles densités. Ce résultat est essentiellement lié à la structure du noir de carbone. L'augmentation de la densité améliore la conductivité (Figure 5).

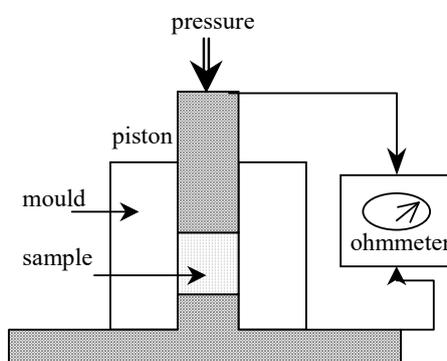
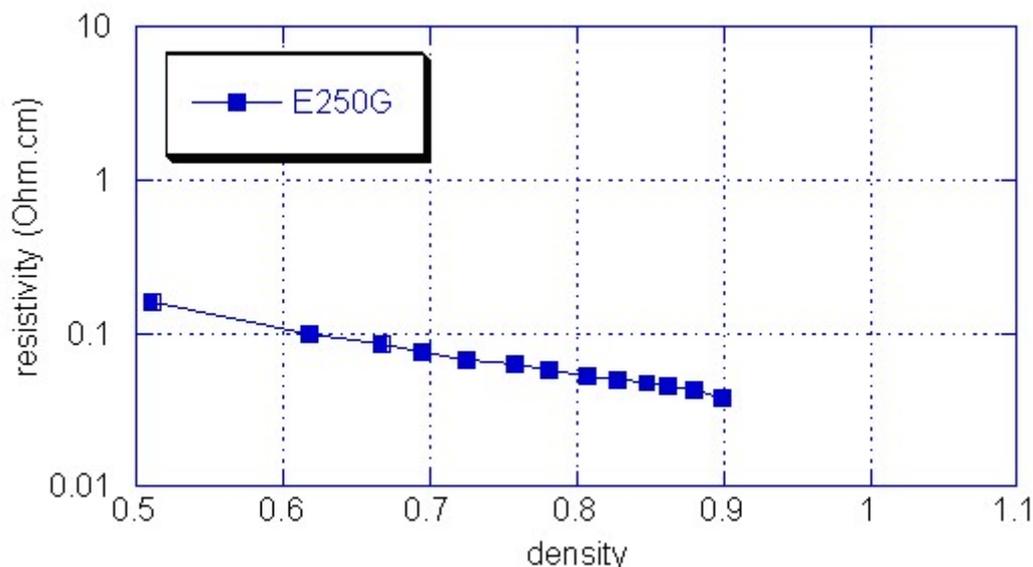


Figure 4 : Moyen expérimental d'évaluation de la structure du noir de carbone par compression



**Figure 5 : Relation résistivité-densité pour E250G**

T15 :

L'analyse thermo gravimétrique sous oxygène ou sous air peut être utilisée pour caractériser le degré de graphitisation du carbone. En effet, le carbone commence à brûler à une température qui dépend de sa structure graphitique. La température au bout de laquelle 15% (masse) du carbone a été oxydé lors d'une rampe de chauffe est appelé T15. Plus la température T15 est grande plus le degré de graphitisation est grand. Pour E250G, T15 vaut 693 °C.

DiButyl Pthalate Absorption :

Cette méthode est la plus fréquemment utilisée pour caractériser la structure du noir de carbone. Elle est basée sur la mesure du couple exercé sur un mélangeur par une poudre de noir de carbone au fur et à mesure de l'addition de DBP (ASTM 2414). Au point d'absorption maximale, qui correspond à une surface de noir de carbone complètement recouverte, le mélange se rapproche d'un état plastique et le couple augmente fortement. A ce niveau, le quantité de DBP ajouté est relevée. Les plus hautes valeurs de DBPA correspondent à des noirs à haute structure. La limite se situe autour de 90 mL/100g, pour des valeurs plus faibles on parle de noirs de carbone à faible structure. Pour E250G, la DBPA est de 190 mL/100g.

---

**Résumé :** Production d'hydrogène et de noirs de carbone par décomposition thermique de gaz naturel dans des réacteurs solaires

---

Ce travail de thèse propose une solution intéressante pour effectuer la transition vers une économie basée sur l'hydrogène via la dissociation solaire du gaz naturel. Dans le cadre du projet européen SOLHYCARB, ce procédé a été étudié extensivement. Au laboratoire CNRS-PROMES, deux réacteurs solaires à chauffage indirect (20 et 50 kW<sub>th</sub>) ont été conçus, fabriqués et testés au foyer du grand four solaire de 1 MW. Ils sont constitués d'un récepteur en graphite qui approche le comportement du corps noir. La réaction est mise en œuvre dans des sections tubulaires insérées dans l'absorbeur. Le réacteur solaire de 20 kW a essentiellement servi à l'étude de la réaction chimique et des performances en terme de conversion du méthane en fonction des conditions expérimentales (essentiellement la température et le temps de séjour). Une augmentation de température améliore la conversion du méthane tandis que l'augmentation du temps de séjour a un rôle important dans la dissociation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, le principal sous-produit. Le code cinétique Dsmoke a pu être validé pour la simulation de la réaction de craquage du méthane. Le réacteur solaire de 50 kW a été utilisé pour produire des quantités significatives de noirs de carbone afin d'analyser leurs propriétés et leur qualité pour des applications commerciales diverses. Le logiciel Fluent® a permis une optimisation énergétique du réacteur. Un procédé solaire industriel est étudié à l'échelle 10 MW<sub>th</sub>; un plan de circulation des fluides est réalisé sur Prosim® et une analyse économique est menée. Le procédé solaire peut être compétitif avec les méthodes conventionnelles de production d'hydrogène : un coût de production de l'hydrogène de 1 \$/kg (prix de référence pour le reformage) est atteint pour un prix de vente du noir de carbone de 1.05 \$/kg (prix possible pour les noirs de carbone spéciaux).

**Mots clés :** *Craquage du méthane, production d'hydrogène, noir de carbone, énergie solaire concentrée, analyse procédé.*

---

**Summary:** Production of hydrogen and carbon black by thermal decomposition of natural gas in solar reactors

---

This doctorate deals with an attractive way for a transition toward an hydrogen-based economy via solar natural gas dissociation. In the frame of the European SOLHYCARB project, it was proposed to investigate this process extensively. At CNRS-PROMES, two indirect heating solar reactors (20 and 50 kW<sub>th</sub>) were designed, built and tested at the 1 MW solar furnace focus. They consist of graphite cavity-type receivers approaching the blackbody behavior. The reaction is carried out in tubular sections inserted in the absorber. The 20 kW solar reactor was especially suitable to study the chemical reaction and methane conversion performances depending on the experimental conditions (mainly temperature and residence time). A temperature increase enhances the methane conversion while a residence time increase improves the dissociation of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, the main by-product. The Dsmoke kinetic code was validated for the simulation of methane dissociation. The 50 kW solar reactor was operated to produce significant amounts of carbon black for determining its properties and quality in the various possible commercial applications. The software Fluent® is used for the reactor energetic optimization. A 10 MW<sub>th</sub> scale industrial plant is studied through a flowsheet (Prosim®) and an economic analysis. The solar process can be competitive with conventional methods for hydrogen production: a hydrogen production cost of 1 \$/kg (reference price for reforming) is reached for a CB selling price of 1.05 \$/kg (possible price for specialty carbon blacks).

**Keywords:** *Methane cracking, hydrogen production, carbon black, concentrated solar power, process analysis.*