

République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et la recherche
scientifique

Université Abou bekr Belkaid – Tlemcen
Département de génie mécanique
Génie thermique et énergies renouvelables



Mémoire
Pour l'obtention d'un diplôme
D'un Master en GTER

Thème
modélisation et étude d'un réacteur de production d'hydrogéné
par cycle thermochimique

Réalisé par :

Mr. OULD KADDOUR AHMED EL-HADI.
Mell. OURRAD SOUMIA.

Mr. SELADJI C.	Encadreur.
Mr. DARFILAL D.	Co-Encadreur.
Mr. SEBBAN O.	Président.
Mr. ALIANE K.	Examineur.
Mr. BENMOUSSAT A.	Examineur.

Année universitaire : 2013/2014.

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de master plus sincèrement :

A nos très chers parents, tout notre respect et affection en témoignage leur soutien matériel et moral,

A tous nos enseignants.

A tous nos amis.

A tous ceux qui nous sont chers.

OULD KADDOUR .A & OURRAD.S

Remerciement

Nous remercions DIEU le Tout-puissant de nous avoir donné la volonté et la patience de terminer ce présent travail dans les meilleures conditions. Nous tenons à remercier messieurs SELADJI Chakib et DARFILAL Djamel qui ont accepté de nous encadrer, et nous leur exprimons particulièrement toute notre gratitude pour nous avoir fait bénéficier de leurs compétences scientifiques.

Nous exprimons nos sincères remerciements à monsieur GHERNAOUT Mohamed Amin, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire de master.

Nous remercions sincèrement Messieurs BENMOUSSAT Abdel Rahim et ALIANE Khaled Pour avoir bien voulu juger ce travail.

Enfin, nous adressons nos vives reconnaissances à M. BENZENINE Hammidou et BENDERMELOTHMAN et FRAINE Youcef pour leur aide si précieuse et à tous les enseignants qui ont collaboré à notre formation, sans oublier nos collègues.

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Composition du mélange gazeux en sortie de Vaporeformage	8
Tableau 1.2 les étapes du Vaporeformage pour les voies méthanisation et PSA	9
Tableau 1.3 Les étapes de l'oxydation partielle pour les procédés Texaco et Shell	11
Tableau 1.4 Réactions au sein du gazéifieur	14
Tableau 1.5 Principaux produits de la pyrolyse de la biomasse	16
Tableau 1.6 composition du syngas issu de la gazéification de la biomasse	17
Tableau 4.1 données incorporé sur gambit	70
Tableau 4.2 donnée incorporé sue fluent	71

Liste des figures

Figure 1.1 : Etat actuel de la production et de l'utilisation de l'hydrogène	5
Figure 1.2 : la chaîne hydrogène	6
Figure 1.3 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par Vaporeformage	10
Figure 1.4 : Procédé de production de méthanol, d'hydrogène, de BTL (FT Diesel) via un procédé de gazéification de la biomasse	17
Figure 1.5 : Schéma d'une cellule photo électrochimique (PEC) à deux étages.....	19
Figure 1.6 : Electrolyse de l'eau avec membrane polymère échangeuse de protons.....	24
Figure 2.1 : réacteur chimique solaire avec un lit fluidisé	29
Figure 2.2 : (a) un réacteur "à tube de quartz", (b) un réacteur "à tube fenêtré inoxydable .	31
Figure 2.3 : Schéma de réacteur ZIRRUS.....	33
Figure 2.4 : Schéma de la dernière configuration du réacteur de ZIRRUS.....	35
Figure 2.5 : Schéma de la contre-rotation- Anneau Récepteur / réacteur / récupérateur (RC5)	
Figure 2.6 : Réacteur solaire a support céramique en nid d'abeille	39
Figure 2.7 : Schéma des deux étapes, la production et la régénération	41
Figure 2.8 : Monolithe à base de sic revêtu d'un matériau redox illustré	42
Figure 2.9 : monolithes en nid d'abeilles	42
Figure 2.10 : Réacteur solaire composé de deux chambres	43
Figure 2.11 : réacteur HYDROSOL 2	45
Figure 2.12 : centrale solaire thermochimique d'hydrogène, avec tour solaire.....	45
Figure 3.1 : schématiques d'un seul canal	53
Figure 3.2 : Esquisse de la section du réacteur solaire.	57
Figure 4.1 : la structure de base du code FLUENT	69
Figure 4.2 : géométrie du monolithe sur Gambit	70
Figure 4.3 : variation de débit	72
Figure 4.4 : variation du matériau du monolithe.....	73
Figure 4.5 : Variation du matériau d'isolation	74

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 production de l'hydrogène	
1.1. Introduction.....	4
1.2 Procèdes de production d'hydrogène	6
1.2.1 Production d'hydrogène à partir des énergies fossiles.....	6
1.2.1.1 Le Vaporeformage	7
1.2.1.2 L'Oxydation Partielle	10
1.2.1.3 Le Reformage Auto thermique.....	12
1.2.1.4 Reformage plasma	12
1.2.2 <i>La Gazéification du Charbon</i>	13
1.2.3 La gazéification et la pyrolyse de la biomasse	13
1.2.3.1 La pyrolyse	15
1.2.3.2 la gaezéification	15
1.2.4 Production de l'hydrogène par décomposition de l'eau	18
1.2.4.1 Photolyse de l'eau.....	20
1.2.4.2 Électrolyse de l'eau	22
1.5 CONCLUSION.....	26
Chapitre 2 études et analyse des différents réacteurs thermochimiques	
2.1 Introduction.....	28
2.2 Les différents types de réacteurs	30
2.2.1 Réacteur a Lit fluidisé.....	30
2.2.1.1.1 <i>Avantages</i>	30
2.2.1.1.2 <i>Inconvénients</i>	30
2.2.2 Réacteur a cavité rotative.....	31
2.2.2.1 Réacteur ROCA.....	31
2.2.2.1.1 <i>Avantages</i>	32
2.2.2.1.2 <i>Inconvénients</i>	33
2.2.2.2 Réacteur ZIRRUS.....	34
2.2.2.2.1 <i>Avantages</i>	36
2.2.2.2.2 <i>Inconvénients</i>	36

2.2.2.4 Réacteur RC5.....	36
2.2.2.4.1 Avantages.....	38
2.2.2.4.2 Inconvénients.....	38
2.2.3 REACTEUR MONOLITHIQUE.....	39
2.2.3.1 REACTEUR MONOLITHIQUE A UN SEUL COMPARTIMENT	39
2.2.3.1.1 REACTEUR HYDROSOL.....	40
2.2.3.1.1.1 Avantages.....	42
2.2.3.1.1.2 Inconvénients	43
2.2.3.2 REACTEUR EN DEUX COMPARTIMENTS.....	44
2.2.3.2.1 LE REACTEUR HYDROSOL 2.....	45
2.2.3.2.1.1 Avantages.....	45
2.2.3.2.1.2 Inconvénients	46
2.3 Conclusion	47

Chapitre 3 modélisation mathématique

3.1.1 Introduction.....	49
3.1.2 Développement du modèle	50
3.1.2.1 Niveau I, échelle de mur monolithique	50
3.1.2.2 Niveau II , à l'échelle du canal de monolithe	51
3.1.2.3 Niveau III , à l'échelle du réacteur entier	54
3.1.3 Conclusion	55

Partie II

3.2.1 Introduction.....	56
3.2.2 Modèle mathématique	56
3.2.2.1 Les équations gouvernantes :	57
3.2.2.2 Pour la phase liquide	58
3.2.2.3 Pour la phase solide.....	58
3.2.2.4 Modélisation de la température du fluide.....	58
3.2.2.5 Conditions aux limites	59
3.2.2.6 La modélisation de la température solide.....	59
3.2.2.7 Modélisation des Réactions chimiques	61
3.2.2.7.1 Étape thermique de la réduction	61

3.2.2.7.2 2tape de l'hydrolyse.....	62
3.2.3 méthodologie	63
3.2.4 conclusion	64

Chapitre 4 Présentation du code fleunt et simulation

4.1 Introduction.....	66
4.1.1 Méthodes des différences finies.....	66
4.1.2 Méthodes des éléments finis	66
4.1.3 Méthodes spectrales	67
4.1.4 Méthodes des volumes finis.....	67
4.2 Mise en œuvre numérique.....	67
4.2.1 Structure du code FLUENT	68
4.3 Données de base.....	69
4.3.1 Milieu poreux en céramique	69
4.3.2 analyse de l'influence du débit d'Azote sur le profile de température au sein du monolithe	71
4.3.3 effet de la conductivité du monolithe sur la distribution de la température	72
4.3.4 Influence des déperditions thermiques sur le monolithe	73
4.4 Conclusion	75
Conclusion générale	67
Références bibliographiques	

Introduction Générale

“ Qu'est ce qu'on brûlera plus tard à la place du charbon demanda le marin? L'eau, répondit Smith (...)

L'hydrogène et l'oxygène, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisable, d'une intensité que la houille ne saurait avoir. L'eau est le charbon de l'avenir. “ Jules Verne « L'île mystérieuse » 1874.

Face à la demande énergétique qui ne cesse de croître et face à l'appropriation inconsidérée des ressources fossiles qui nuisent à l'environnement qui sont à l'origine du réchauffement climatique, le genre humain ne peut agir que par substitution d'une manière progressive par les énergies renouvelables, propres et inépuisables.

L'hydrogène semble être la source et le vecteur d'énergie idéale. Il peut apporter une réponse efficace aux enjeux climatiques. L'hydrogène n'existe pas à l'état naturel, il faut le synthétiser à partir de l'eau par le biais des énergies renouvelables plus précisément par l'énergie solaire.

Pour la production de ce dernier il nous faut un réacteur pour favoriser les réactions des cycles thermochimiques qui reste la technique de production la plus adéquate et non polluante surtout lorsque cette dernière est envisagée en aval d'un concentrateur solaire fournissant la chaleur nécessaire pour l'évaporation de l'eau

L'Algérie, se présente comme la meilleure candidate pour héberger un projet d'envergure pour la production de l'hydrogène en tenant compte, particulièrement de la disponibilité de l'énergie solaire et de la ressource hydrique. Dans cet esprit que nous aborderons notre projet de fin d'étude.

Introduction déjà vu malheureusement..... lui manque l'objectif spécifique et la démarche à suivre genre (le premier chapitre sera consacré a, le second seras dédié etc... enfin une conclusion générale

Chapitre 1

Production de l'hydrogène

1.1. Introduction

Ce chapitre va aborder les différentes techniques de production de l'hydrogène

L'hydrogène est un vecteur énergétique: il doit donc être fabriqué avant d'être stocké et utilisé. Il est essentiellement obtenu par reformage ou gazéification d'hydrocarbures, par électrolyse de l'eau ou par thermochimie (au stade des développements).

Le choix du procédé de fabrication de l'hydrogène (figure 2) se fait en fonction de nombreux paramètres : type d'énergie primaire, disponibilité, pureté, débits, De ce fait les cycles thermochimique représente aujourd'hui moins de 1% de la capacité totale de production de cet hydrogène [1,2] et n'est utilisée que si l'électricité est bon marché et/ou si une pureté élevée de l'hydrogène produite est requise.

La production d'hydrogène est actuellement en exploitation dans une centrale solaire thermochimique, à l'aide d'un réacteur de type HYDROSOL-II est installé à la Plate forme Solaire de Almeria, en Espagne.

Une hausse de la demande mondiale d'énergie; d'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), elle serait en moyenne de 1,6%/An dans le monde d'ici 2030.

Les énergies fossiles représentent plus de 80 % de la demande énergétique mondiale. Les réserves de pétrole et de gaz couvrent encore respectivement plus de 40 à 65 années de production mondiale selon l'AIE. On observe en parallèle la dépendance quasi exclusive des transports envers les carburants fossiles.

Le talon d'Achille de ces dernières est qu'elles sont épuisables, sont aussi génératrices de graves problèmes environnementaux liés à l'accélération du réchauffement climatique et aux dégagements dans l'atmosphère de polluants organiques et des gaz à effet de serre. Les modèles climatiques prévoient pour la fin du siècle un réchauffement probable de la planète d'environ 1,8 à 4°C d'ici 2100, voir jusqu'à 6,4°C dans les hypothèses extrêmes.

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique permet d'éliminer l'émission du gaz à effet de serre, selon le mode de production utilisé; possibilité permettant de réaliser une chaîne d'approvisionnement en énergie propre et durable.

L'hydrogène n'est pas perçu comme une source d'énergie primaire, il est nécessaire de le produire à partir des énergies fossiles et renouvelables. Plusieurs procédés de production sont préconisés. Certains sont maîtrisés, mais demeurent coûteux et nuisibles. D'autres, plus rentables et plus propres, restent encore, en cours d'expérimentation. Les chercheurs et les industriels développent à effet papillon le processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante.

L'hydrogène est principalement produit à partir de l'énergie fossile environ 96 % et le reste provient de la biomasse ou de l'eau.

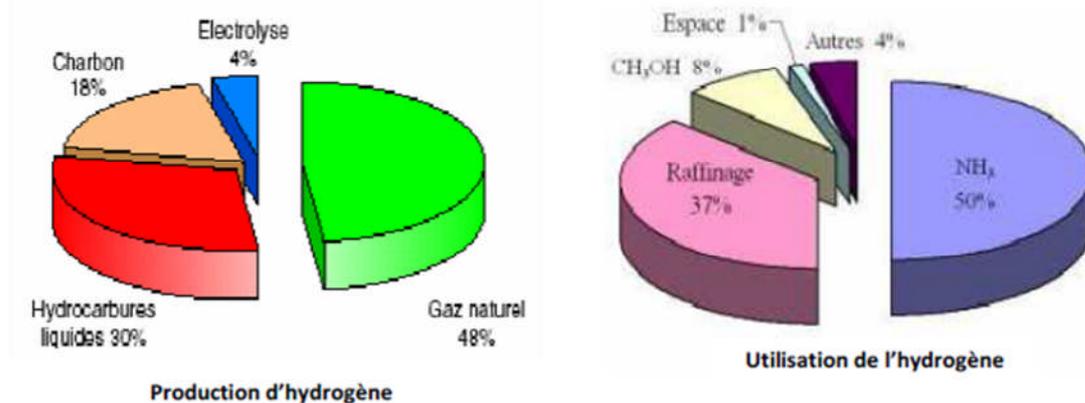


Figure 1.1 : Etat actuel de la production et de l'utilisation de l'hydrogène [4]

Les méthodes de production à partir des énergies fossiles sont :

- La vaporeformage du gaz naturel
- Le craquage du gaz naturel
- L'oxydation partielle des hydrocarbures
- La gazéification du charbon

A partir de la biomasse sous toutes ses formes (résidus forestiers, agroalimentaires ou déchets organiques,...), la production d'hydrogène se fait par pyrolyse ou gazéification

en donnant un mélange gazeux (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , et N_2). Les méthodes de production de l'hydrogène à partir de l'eau se font par :

- Electrolyse
- Photolyse
- Procédé thermochimique
- Thermolyse (décomposition thermique directe)
- Production biologique.

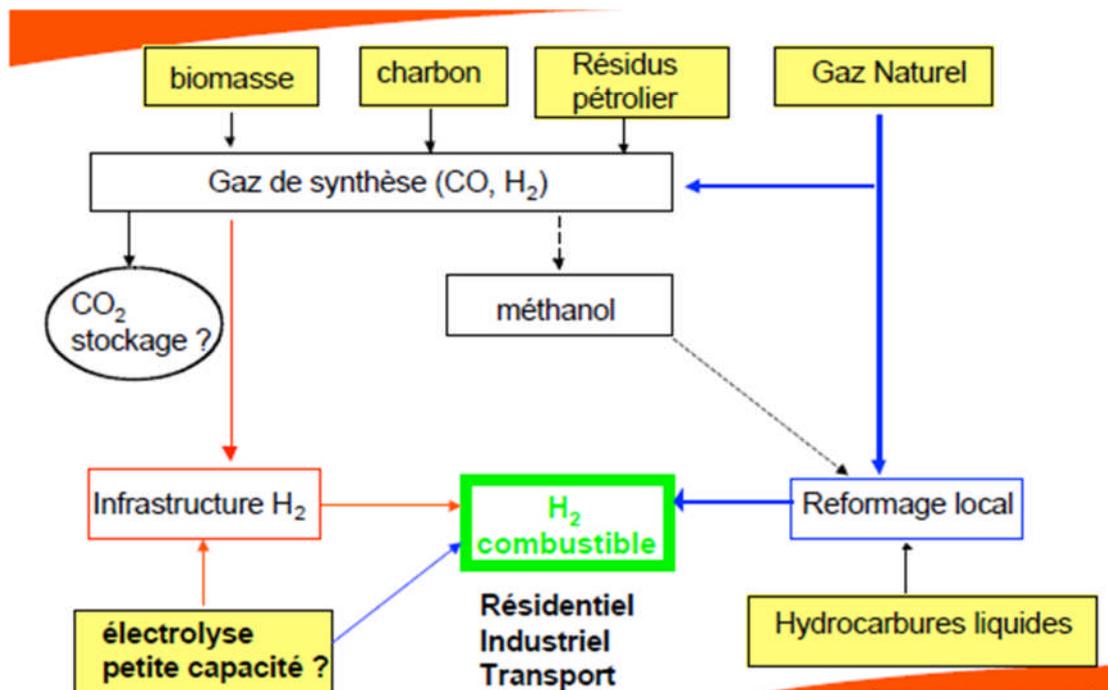


Figure 1. 2 la chaîne hydrogène

1. 2 Procèdes de production d'hydrogène

1. 2.1 Production d'hydrogène à partir des énergies fossiles

Compte tenu de leur disponibilité, leur prix, leur intégration dans le raffinage ou la pétrochimie et leur bonne réactivité chimique, les hydrocarbures assurent un pourcentage de 96% de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène. Les différentes techniques élaborées jusqu'à ce jour pour la production de l'hydrogène à partir des énergies fossiles

aussi appelées méthodes de synthèse, donnent naissances à différents sous-produits à savoir le CO, CO₂, CH₄, H₂O sont : [5]

Le Vaporeformage d'hydrocarbures légers.

L'oxydation partielle d'hydrocarbures et de charbon.

Le Vaporeformage

Le Vaporeformage, ou Le reformage à la vapeur, consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur en nickel sous une température élevée comprise entre 840 et 950°C avec une pression modérée de l'ordre de 20 à 30 bar.

Il y'a lieu de noter que la production d'hydrogène pur par Vaporeformage nécessite la mise en œuvre d'une chaîne plus complexe et donc plus coûteuse, ce qui rend cette technique peu intéressante. Dans tous les cas, la charge d'une unité de Vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane ou du naphta, Selon la nature des hydrocarbures utilisés. [7,6]

Si on prend le cas du méthane, la transformation est effectuée selon une réaction endothermique:



Avec ΔH° (298K) = 206.2 kJ/mol (H₂O gaz) et = 252.3 kJ/mol (p=0.1 MPa).

Le monoxyde de carbone produit dans la réaction réagit aussi avec l'eau selon l'équation suivante :



Avec ΔH° = -5.0 kJ/mol si l'eau est liquide

Alors le procédé de Vaporeformage se sépare en deux réactions : la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de *Water Gaz Shift* entre l'eau et le CO qui produit du CO₂ et du H₂.

La première réaction de reformage a lieu vers 800 à 900°C pour une pression de

25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H₂O contenant aussi du CO₂. Ensuite, l'élimination du CO est obligé, un réacteur de Water Gaz Shift est utilisé pour traiter les gaz produits où s'effectue la troisième réaction dans des conditions plus appropriées de température environ 200°C. Enfin, un réacteur **Prox** (dit d'oxydation Partielle) permet l'élimination des dernières traces de CO (oxydation de CO en CO₂).

Le résultat obtenu est un gaz avec essentiellement H₂, CO₂, H₂O, une quantité infime de CO et du CH₂ avec des fractions molaires moyennes données dans le tableau suivant :

%H ₂	70
%CO ₂	28
%N ₂ , CH ₂ ,...	2
%CO	quelques ppm

Tableau1. 1: Composition du mélange gazeux en sortie de Vaporeformage. [1]

Cette étape est suivie d'une dernière purification du gaz : l'adsorption des impuretés sur des lits de tamis moléculaire "PSA" (Pressure Swing Adsorption) permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 99,99%. Le mélange peut être purifié soit par des procédés cryogéniques, soit par refroidissement dans des échangeurs, ce qui permet d'obtenir du H₂ avec 2 à 5 % de CO, soit par méthanisation.

Dans ce dernier cas, il faut éliminer d'abord une grande partie du CO₂ et la ré-agitation avec une solution d'hydroxyde de Sodium "NaOH: le CO₂ se dissout alors sous forme d'ions carbonates. Le CO et le CO₂ restant réagissent ensuite avec H₂ en formant du méthane. Les différentes étapes du Vaporeformage pour les deux voies (méthanisation et Pressure Swing Adsorption) sont représentées dans le tableau suivant [1, 5, 7,8]:

Etape	Méthanisation	PSA
1. Production de gaz de Synthèse (Vaporeformage)	$CH_4 + H_2O \Rightarrow CO + 3H_2$ (2.3)	$CH_4 + H_2O \Rightarrow CO + 3H_2$ (2.7) (CH ₄ résiduel 3 à 8% vol)
2. Conversion du CO en H ₂ et CO ₂ (water-gas shift unit)	Conversion en 2 étapes $CO + H_2O \Rightarrow CO_2 + H_2$ (2.4) (CO résiduel 0,3 à 0,8%vol)	Conversion en 1 étape $CO + H_2O \Rightarrow CO_2 + H_2$ (2.8) (CO résiduel 1% ou 2 à 3%)
3. Elimination de CO ₂	Décarbonatation <ul style="list-style-type: none"> • Amines (MDEA ou MEA) • Carbonate chaud (CO₂ résiduel 0,005 à 0,1%) 	
4. Purification du H ₂	Méthanisation du CO et CO ₂ résiduaire $CO + 3H_2 \Rightarrow CH_4 + H_2O$ (2.5) $CO_2 + 4H_2 \Rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (2.6)	Adsorption sélective (PSA)
Remarque <ul style="list-style-type: none"> • Pureté de l' H₂ • Taux de récupération de H₂ (à partir du gaz de synthèse). 	95à98% 98%	99,9% 85 à 90%

Tableau 1.2 : les étapes du Vaporeformage pour les voies méthanisation et PSA. [1]

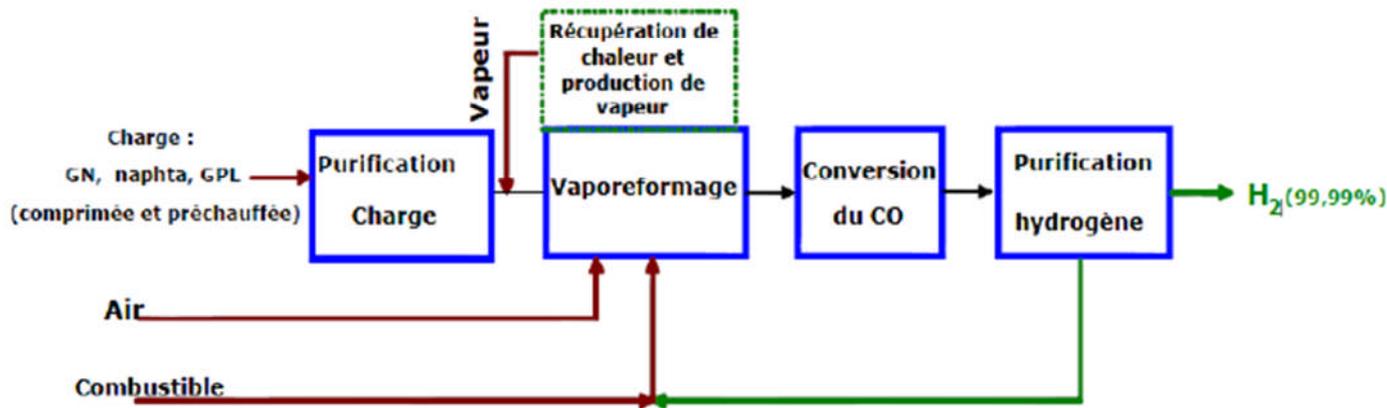


Figure 1.3 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par Vaporeformage. [9]

1.2.1.1 L'Oxydation Partielle

Il existe aujourd'hui deux grands procédés d'oxydation partielle qui diffèrent par la mise en œuvre concrète des réactions : le procédé Shell et le procédé Texaco. Le mode de traitement de la chaleur n'est pas non plus le même : récupération de chaleur par contact pour Shell et refroidissement par trempé pour Texaco; et ces différentes étapes sont présentées dans le tableau suivant:

Étape	Texaco (trempe)	Shell (Chaudière de récupération)
1. Production de gaz de synthèse (oxydation partielle).	$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \Rightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2$ (2.13)	$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \Rightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2$ (2.17)
2. Conversion du CO en H₂ et CO₂+ désulfuration	$nCO + nH_2O \Rightarrow nCO_2 + nH_2$ (2.14) Puis désulfuration	Désulfuration puis $nCO + nH_2O \Rightarrow nCO_2 + nH_2$ (2.18)
3. Elimination du CO₂	Décarbonatation	Décarbonatation
4. Purification de l'H₂ ✓ Méthanisation du CO et CO ₂ résiduaux ou ✓ PSA 1	Méthanisation ou PSA $CO + 3H_2 \Rightarrow CH_4 + H_2O$ (2.15) $CO_2 + 4H_2 \Rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (2.16) Adsorption sélective	Méthanisation ou PSA $CO + 3H_2 \Rightarrow CH_4 + H_2O$ (2.19) $CO_2 + 4H_2 \Rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (2.20) Adsorption sélective
Remarque : - Pureté de l'H ₂ , - Taux de récupération de l'H ₂ (à partir du gaz de synthèse).	99,9 % (PSA) 85 à 88 % (PSA)	99,9 % (PSA) 85 à 88 % (PSA)

Tableau 1.3 : Les étapes de l'oxydation partielle pour les procédés Texaco et Shell. [1]

1.2.1.2 Le Reformage Auto thermique

Le Reformage Auto thermique ou procédé Autotherme Catalytique [7], est une combinaison de l'oxydation partielle et du Vaporeformage présentée dans les équations suivantes:



$$\Delta H^\circ (298K) = 206 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ (298K) = -802 \text{ kJ/mol}$$

Ce procédé, consiste à compenser, dans un même réacteur à lit fixe, les réactions endothermiques du Vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle [1]

Le gaz naturel et l'oxygène sont mélangés à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés puis dirigés vers le réacteur (catalyseur à base de nickel, pression de 20 à 60 bars et température de 900 à 1100°C) pour la production de gaz de synthèse. La composition standard du gaz obtenu est : H₂ 68%, CO 20%, CO₂ 10% ainsi avec une quantité infinie de CH₄ et de N₂. Les étapes suivantes de purification sont les mêmes que celles décrites précédemment (Water Gas Shift puis décarbonatation et méthanisation ou PSA). [7]

1.2.1.3 Reformage plasma

Le reformage des hydrocarbures pour produire de l'hydrogène nécessite l'apport de l'énergie sous forme de température. En effet, le plasma est un état énergétique élevé de la matière caractérisé par une température élevée et une très forte ionisation.

La dissociation par plasma signifie la conversion du méthane provenant du gaz naturel, des déchets solides municipaux ou de la biomasse grâce à l'application d'une décharge de plasma à basse température

Le reformage plasma offre plusieurs avantages par rapport au procédé conventionnel: haute densité énergétique, flexibilité du combustible, temps de réponse rapide, matériau de construction plus léger et grande efficacité de la conversion. Le plasma reformeur peut opérer dans différentes configurations du procès, incluant l'oxydation partielle, reformage à la vapeur, et la pyrolyse. La difficulté majeure repose sur la détermination du point de décomposition thermique où on peut éliminer les sous produits CO et CO₂ et de combiner les opérations de reformage en une seule étape.

Notons enfin que les plasmas ont une très grande efficacité dans ce domaine et citons à titre d'exemple qu'on peut obtenir 80 à 100 kw de H₂ équivalent thermique pour un apport électrique de l'ordre de 5 à 7 kw. [1, 5,7]

1.2.2 La Gazéification du Charbon

Le principe général de la gazéification consiste à mélanger une charge du charbon (soit à l'état solide ou sous forme de boue) avec un oxydant (généralement de l'air ou de l'oxygène pur et de la vapeur d'eau) à une température de 1000 à 1500°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène.

L'élimination du Monoxyde de Carbone se fait grâce à la réaction de Water Gas Shift, le CO₂ formé étant ensuite dissous. En effet, La gazéification du Charbon est une oxydation partielle de composés solides (biomasse, charbon, ...).

Globalement, les principales étapes de gazéification du charbon sont similaires au procédé d'oxydation partielle des résidus de pétrole.

La première étape consiste à gazéifier le charbon en présence d'eau et d'oxygène afin de produire un mélange gazeux contenant du CO et de H₂. La désulfuration du gaz produit peut aussi se faire avant ou après la conversion du CO. La purification de l'hydrogène (méthanisation ou PSA) est généralement réalisée avec séparation préalable du CO₂.

De nombreuses réactions peuvent avoir lieu dans le gazéifieur. Les principales sont données dans le Tableau 2.4 :

Réactions Hétérogènes	Réactions Homogènes
$C + O_2 \Rightarrow CO_2$ (2.23)	$CO + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO_2$ (2.28)
$C + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO$ (2.24)	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O$ (2.29)
$C + CO_2 \Rightarrow 2CO$ (2.25)	$CO_2 + H_2 \Leftrightarrow CO + H_2O$ (2.30)
$C + H_2O \Rightarrow CO + H_2$ (2.26)	$CO + 3H_2 \Leftrightarrow CH_4 + H_2O$ (2.31)
$C + 2H_2 \Rightarrow CH_4$ (2.27)	

Tableau 1.4 : Réactions au sein du gazéifieur. [9]

Etant donné les réactions hétérogènes en jeu, un choix judicieux des gazéifieurs est très important pour le bon déroulement du procédé. Les gazéifieurs sont donc des réacteurs solide-gaz dont le choix dépend notamment de la qualité du charbon utilisé.

Il existe trois principaux types de gazéifieurs qui varient selon leurs conditions opératoires (température, pression), le mode de contact entre l'oxydant et le charbon, le mode d'introduction des réactifs et le mode d'extraction des cendres :

- Le gazéifieur à lit fixe : les gaz circulent à travers un lit fixe de particules de charbon. La température est de 800 à 1000°C et la pression de 10 à 100 bars.
- Le gazéifieur à lit fluidisé : les particules de charbon sont en suspension dans un courant gazeux. La température est de 800 à 1000°C et la pression de 10 à 25 bars.
- Le gazéifieur à flux forcé : les particules de charbon et les gaz s'écoulent à

Co-courant à grande vitesse. La température est de 1500 à 1900°C et la pression de 25 à 40 bars

Actuellement, les réacteurs à flux forcé sont les plus utilisés. Le coût de la production d'hydrogène par gazéification est équivalente à celui de l'oxydation partielle des résidus

du pétrole mais les émissions de CO₂ sont encore plus élevée et sont de l'ordre de 19 tonnes de CO₂ par tonne d'hydrogène produit. [1, 9,10]

1.2.2 La gazéification et la pyrolyse de la biomasse

La définition donnée à la biomasse par la filière de l'Agriculture, indique qu'elle recouvre tout produit provenant de l'agriculture, de la sylviculture et de ses industries, capable de se dégrader [11].

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains se décomposent principalement en hydrogène et monoxyde de carbone.

Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. En utilisant les résidus et les pertes agricoles, où la biomasse spécifiquement développée pour des usages d'énergie, de l'hydrogène peut être produit par l'intermédiaire de la pyrolyse ou de la gazéification. [6,12]

1.2.3.1 La pyrolyse

La pyrolyse est un processus de destruction de la matière organique par la chaleur en l'absence d'oxygène. Sous l'action de la chaleur, la biomasse peut être transformée en 3 états : charbon « végétal » encore appelé charbon de bois (solide), composés organiques condensables (huiles) et gaz permanents dont les principaux sont CO₂, CO, H₂O, CH₄.

La production d'un de ces 3 produits peut être favorisée en adaptant les paramètres des réactions (Tableau 5). [12]

Caractéristiques	Gaz	Huiles	Charbon végétal
Vitesse de chauffage	Elevée (>100 °C/s)	Elevée (>100 °C/s)	Faible (<50 °C/s)
Température	Elevée (>800°C)	Faible (500 °C)	Faible (500 °C)
Type de réaction	Pyrogazéification	Pyrolyse rapide	Pyrolyse lente
Rendement Massique	70 à 80 %	50 à 80 %	25 à 35 %
Rendement Energétique	80%	75%	60%

Tableau 1.5 : Principaux produits de la pyrolyse de la biomasse obtenus à pression atmosphérique et selon les conditions de température et de vitesse de chauffe.[12]

Les rendements massiques peuvent varier de 50 à 80% en fonction des produits obtenus. Les rendements énergétiques, quant à eux, peuvent varier de 60% pour le charbon végétal à 80% pour les huiles et les gaz de pyrolyse.

Différents paramètres permettent d'orienter la pyrolyse essentiellement vers un des produits de la réaction. Ces paramètres sont : température de réaction, vitesse de chauffage, temps de séjour, pression et caractéristiques intrinsèques de la matière première (granulométrie et teneur en eau).

1.2.3.2 La gazéification

La gazéification consiste en la transformation thermique et chimique d'un combustible solide en un mélange gazeux, appelé « syngas », en présence d'un gaz (O_2 , vapeur d'eau, H_2 , air, ...etc.). La proportion des composants du syngas varie en fonction du procédé de conversion utilisé, ce dernier dépendant de la matière première à valoriser et du type d'utilisation du gaz de synthèse (syngas). [12]

Le Tableau 6 présente la composition du syngas produit lors de la gazéification de la biomasse.

Gaz	Teneur (%vol)
CO	28-36
H ₂	22-32
CO ₂	21-30
CH ₄	8-11
C ₂ H ₄	2-4

Tableau1.6 : composition du syngas issu de la gazéification de la biomasse. [12]

Le syngas peut être utilisé pour produire :

- de l'énergie motrice ;
- de l'électricité et de la chaleur (cogénération) ;
- des biocarburants

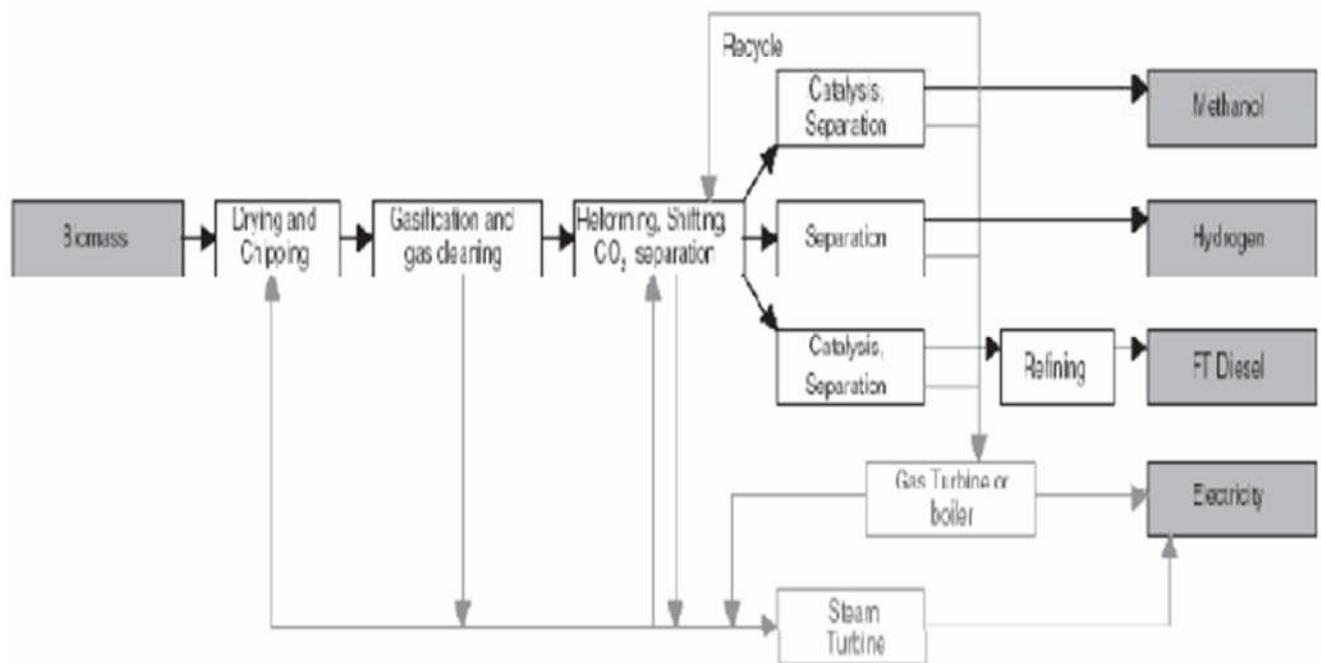


Figure1. 7 : Procédé de production de méthanol, d'hydrogène, de BTL (FT Diesel) via un procédé de gazéification de la biomasse. [7]

Les principaux obstacles techniques de la gazéification de la biomasse résident au niveau:

- ✓ De la matière première et l'alimentation en combustible. La matière première peut varier énormément, ce qui pose des problèmes d'alimentation et requiert divers prétraitements ;
- ✓ du réacteur de gazéification, qui doit de préférence pouvoir accepter différents combustibles et peut être agrandi aisément ;
- ✓ de la purification des gaz, étape critique et qui se doit d'être efficace.

1.2.5 Production de l'hydrogène par décomposition de l'eau

1.2.5.1 Photolyse de l'eau

Aujourd'hui, les progrès dans le domaine de la dissociation photo électrochimique de l'eau par la lumière solaire rendent possibles :

La photo électrolyse de l'eau est la dissociation par le courant électrique produit par l'éclairement d'un photo catalyseur à semi-conducteur. La lumière solaire agit sur une cellule photo électrochimique (PEC), qui, immergée dans l'eau, produit des bulles d'hydrogène et d'oxygène.

Sous leur forme la plus simple, elles peuvent être décrites comme des dispositifs

photovoltaïque/électrolytique intégrés ou monolithiques. Une large variété de processus PEC et de photo catalyse susceptibles de dissocier l'eau sont étudiés de par le monde. [6,14]

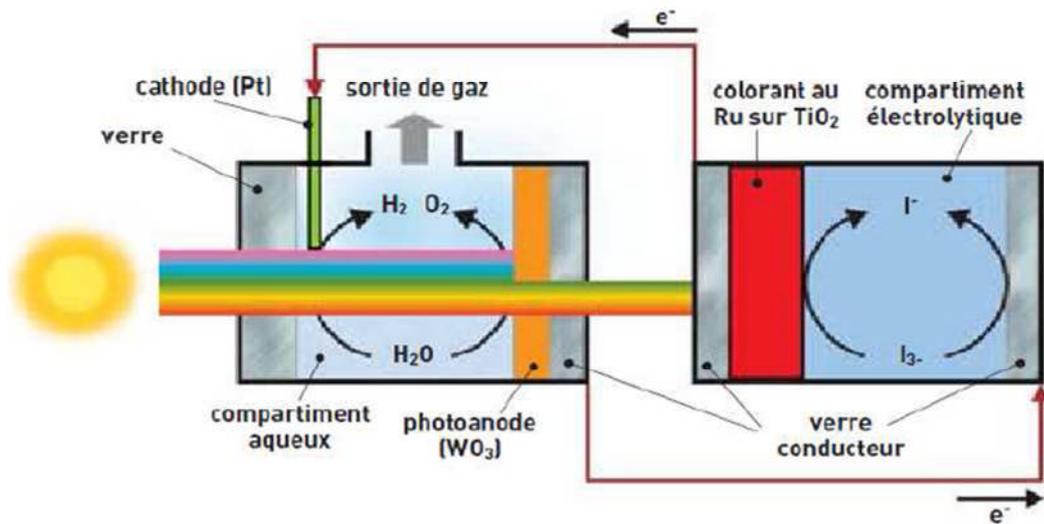


Figure 1.5 : Schéma d'une cellule photo électrochimique (PEC) à deux étages, basée sur des films semi-conducteurs mésoscopiques (WO_3 comme photo anode, le platine comme métal de cathode et une cellule solaire au TiO_2 sensibilisé par un colorant comme polarisateur de tension) pour la dissociation de l'eau en lumière visible. Un rendement de conversion solaire-hydrogène de 4,5 % a été démontré.[14]

Quatre étapes principales sont mises en jeu dans le processus photo électrochimique de dissociation de l'eau :

- La génération d'une charge électronique à la surface de la photo anode soumise au rayonnement solaire, produisant des paires électron-trou

- l'oxydation de l'eau à la photo anode par les trous, produisant des molécules d'oxygène O_2

- le transport des ions hydrogène H^+ et des électrons de la photo anode à la cathode, respectivement via l'électrolyte et la connexion électrique (la cathode pouvant être une photocathode induite par la lumière)

- la réduction des H^+ à la cathode forme des molécules d'hydrogène H_2 à l'aide des électrons.

Les avantages de ce processus direct de production résident dans la suppression des coûts de l'électrolyseur et dans l'augmentation possible de l'efficacité globale du processus.

En effet, avec un rendement de 12% pour la pile photovoltaïque à silicium, multiplié par un rendement de 65% pour l'électrolyseur, on obtient pour un mécanisme indirect de production d'hydrogène un rendement de 7,8%. Le même rendement de pile photo électrochimique donne, d'après des tests, un rendement total possible pour la pile photo électrochimique de 10,2%, ce qui donne un gain total de 30%.

Enfin, la plus importante barrière technologique pour ce procédé réside dans la fabrication de semi-conducteurs d'une part stables dans un milieu hydrique et électrolyte, et d'autre part capables d'absorber les photons solaires. [9,14]

1.2.4.2 Électrolyse de l'eau

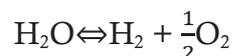
Ce processus repose sur la dissociation de la molécule d'eau en deux éléments constitutifs H_2 , O_2 par l'effet d'énergie électrique.

A ce titre, plusieurs techniques ont été développées tant sur le plan d'Electrolyse proprement dite, que sur le plan des différentes formes d'énergie exploitées pour ce processus (production d'électricité).

Afin d'aborder ce point de façon détaillée, tenant compte qu'il est l'objet final de notre étude, l'intitulé suivant sera dédié à cet aspect.

1.2.4.2.1 Quelques rappels sur l'électrolyse

La décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit de manière globale:



Avec une enthalpie de dissociation de l'eau : $\Delta H=285$ kJ/mole

Cette décomposition nécessite un apport d'énergie électrique, dépendant essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Le potentiel théorique de la décomposition est de 1.481 V et 298 K. Les valeurs classiques des potentiels de cellules industrielles sont de l'ordre de 1.7 à 2.1 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70 à 85 %. La consommation électrique des électrolyseurs industriels (auxiliaires compris) est généralement de 4 à 6 kWh/Nm³, et il convient d'éliminer en permanence la chaleur dégagée liée aux irréversibilités [15].

L'alimentation minimale en eau d'un électrolyseur est de 0.8 L/Nm³ d'hydrogène. En pratique, la valeur réelle est proche de 1 L/Nm³. L'eau introduite doit être la plus pure possible car les impuretés demeurent dans l'équipement et s'accumulent au fil de l'électrolyse, perturbant les réactions électrolytiques par :

- la formation de boues
- l'action des chlorures sur les électrodes

Une spécification importante sur l'eau porte sur sa conductivité ionique (qui doit être inférieure à quelques $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode, conducteurs électroniques) reliées à un générateur de courant continu, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique).

Cet électrolyte peut être :

- soit une solution aqueuse acide ou basique,
- soit une membrane polymère échangeuse de protons
- soit une membrane céramique conductrice d'ions O_2^-

L'électrolyse industrielle est réalisée généralement à partir d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C). La potasse est préférée à la soude, essentiellement pour des raisons de conductivité supérieure à niveau de température équivalent et de meilleur contrôle des impuretés de chlorures et de sulfates.

Il existe de nombreux fournisseurs proposant des technologies très diversifiées, notamment en termes de nature de l'électrolyte et de technologie associée, allant d'un possible couplage amont avec une alimentation électrique renouvelable (photovoltaïque ou éolienne), à la fourniture finale directe d'hydrogène sous pression.

1.2.4.2.2 Les technologies en concurrence

Elles sont de deux natures et portent d'une part sur le type de structure (mono-polaire ou bipolaire) et d'autre part sur le type d'électrolyte (alcalin, PEM ou SOFC)

Structures mono-polaires et bipolaires.

Les premiers appareils d'électrolyse disposaient d'électrodes mono-polaires (c'est-à-dire que chaque anode connectée au pôle positif et chaque cathode au pôle négatif), les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en parallèle.

Les systèmes bipolaires, développés ensuite, utilisent des plaques jouant le rôle d'anode d'un côté et de cathode de l'autre, les cellules d'électrolyse fonctionnent alors en série. La conduction électrique s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur, permettant ainsi une limitation de la chute ohmique. Les assemblages bipolaires offrent l'avantage d'une densité de courant plus élevée et d'une meilleure compacité. Cette conception introduit cependant une difficulté supplémentaire: l'électrode présente une face en milieu oxydant (anode) et une en milieu réducteur (cathode). Tous les systèmes industriels, ou presque, reposent sur la technologie bipolaire, alors que quelques fournisseurs d'électrolyseurs de petite capacité proposent encore des structures mono-polaires.

Dans tous les cas, les recherches sur les matériaux sont fondamentales. Les cellules d'électrolyse doivent être étanches, isolées électriquement et résistantes à la corrosion dans des conditions de température et de pression parfois élevées.

1.2.4.2.2.1 Electrolyse alcaline

L'électrolyse alcaline est proposée en modules de petite ou moyenne capacité (0,5-800 Nm³/h d'hydrogène). Les modules comprennent généralement une alimentation électrique, les cellules d'électrolyse, une unité de purification de l'eau, une unité de déshumidification des gaz, une unité de purification de l'hydrogène, un compresseur et un système de contrôle. Certaines technologies d'électrolyseurs fonctionnent directement sous pression [15]. Les modules de petite capacité opèrent typiquement de 3 à 30 bars.

1.2.4.2.2.2 Electrolyse acide PEM

L'électrolyse acide se distingue de la précédente par un électrolyte solide à membrane polymère PEM (Proton Exchange Membrane= membrane échangeuse de protons) conductrice de protons (Figure 6). Les avantages de cette technologie sont la compacité, la simplicité du design et du fonctionnement, la limitation des problèmes de

corrosion et des performances sensiblement supérieures. Cependant le coût de la membrane polymère (3-30 mm d'épaisseur, environ 100 €/m²) et l'utilisation d'électrocatalyseurs à base de métaux nobles conduisent à des équipements plus onéreux que les électrolyseurs alcalins de même capacité. L'électrolyse à membrane polymère est considérée par beaucoup comme une technologie d'avenir, car elle peut bénéficier des nombreux développements sur les piles à combustibles de technologie PEM, et de la réduction des coûts associée. L'électrolyse à membrane polymère de petite capacité est d'ores et déjà une technologie mature, utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour des applications sous-marines et spatiales (pour la génération d'oxygène dans les compartiments de vie).

Ces unités peuvent opérer de la pression atmosphérique à plusieurs dizaines de bars, voire quelques centaines de bars, comme :

- la société Proton Energie Systems Inc. (en collaboration avec Air Products) développe une unité fournissant de l'hydrogène à 350 bars depuis début 2004,
- la société Mitsubishi Corp. (dont le système a été baptisé HHEG/High compressed Hydrogen Energy Generator) développe une unité à 400 bars produisant 30 Nm³/heure qui sont commercialisée depuis 2005 (pour un prix de l'ordre de 1 M\$) et elle a préparé une unité à 700 bars disponible depuis 2007.

Ces électrolyseurs H.P. permettraient de simplifier l'étage de compression pour le remplissage de réservoirs de véhicules automobiles.

Actuellement, il n'existe pas encore de normes ou de codes sur la conception ou l'installation d'électrolyseur de petite capacité, mais ils sont en cours d'élaboration, notamment au sein de l'ISO TC 197, dédié aux technologies de l'hydrogène.

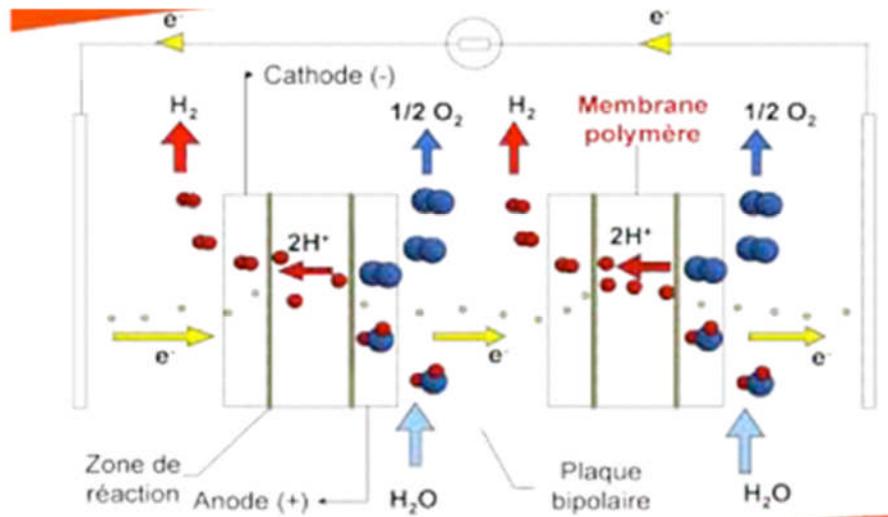


Figure 1.6 : Electrolyse de l'eau avec membrane polymère échangeuse de protons

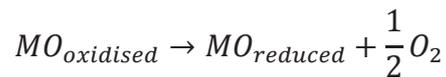
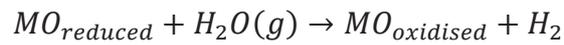
1.2.4.2.2.3 Processus thermochimique de dissociation de l'eau

Un moyen intéressant est le cycle de l'eau de fractionnement en deux étapes thermochimique solaire, à l'aide d'oxydo-réduction des paires oxydes métalliques, car elle implique moins d'étapes chimiques complexes et des matériaux non corrosifs le concept derrière les systèmes métal - oxyde des paires redox est l'exploitation des métaux avec de multiples états d'oxydation pour l'élimination de l'oxygène de l'eau. Un métal ou d'oxyde de métal

Les nouveaux réacteurs monolithiques pour le Fractionnement thermochimique solaire de l'Eau avec du métal existant à l'état réduit) est oxydé en éliminant l'oxygène de l'eau (étape waters plitting) et en relâchant donc l'hydrogène (équation 20.1). Cette étape est exothermique et peut avoir lieu à des températures aussi basses que 600-700 ° C. Dans la seconde étape, le matériau oxydé doit être réduit (régénéré) afin de parvenir à l'état initial (étape de régénération, l'équation 20.2). Cette étape est endothermique et afin d'être atteint, il faut plus d'énergie thermique externe pour atteindre des températures beaucoup plus élevées que l'étape de dissociation de l'eau qui sont nécessaires.

Les premières investigations de deux étapes cycles thermochimiques impliquant la paire redox métal oxydes ont été menées par Nakamura [16]. Sa recherche a été basée sur l'emploi de paires oxyde de fer redox ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$), le soi-disant « processus de ferrite. » Plusieurs groupes étudiés autres couples redox impliquant des oxydes de Mn, Zn, Sn, Co,

Nb. La recherche sur ces paires redox a révélé que certains pourraient avoir de bons rendements d'hydrogène à des températures relativement faibles de décomposition de l'eau, mais ont besoin de températures de régénération significativement plus élevée et vice versa.



Ces faits conduisent à la notion de la modification des matériaux de redox, par exemple, dans le cas des oxydes de fer par une substitution partielle du fer par d'autres métaux, tels que Mn, Ni, Co, Mg ou Zn, et la formation d'oxydes mixtes fer - métal [17,18].

La recherche mentionnée ci-dessus a été réalisée à l'échelle du laboratoire généralement avec l'utilisation de réacteurs à l'intérieur des fours chauffés électriquement ou infrarouges, ou dans des systèmes à chauffage solaire.

Les matériaux redox, il est sous la forme de poudres, de pastilles ou de substrats poreux revêtues avec des matériaux de redox quartz à l'intérieur des réacteurs à lit fixe.

1.5 CONCLUSION

Le chapitre que nous venons d'aborder est consacré en majorité à l'analyse bibliographique, afin de recenser les différentes techniques permettant la production de ce gaz. Il en ressort que la technique par cycle thermochimique semble être la technique la plus adaptée au contexte Algérien pour les raisons ci-dessous :

- La disponibilité d'un gisement extraordinaire évalué à 2600 h/an dans le Nord à 3500 h/an dans le Sud
- les émissions de gaz à effet de serre sont sensiblement réduites
- il représente la solution à la fin annoncée d'une dépendance énergétique au pétrole et porteur de nouvelles richesses

L'intérêt de l'utilisation de l'hydrogène comme combustible réside dans la diversité des sources d'approvisionnement ainsi que dans l'impact possible sur l'environnement. La production locale par voie électrolytique sur des systèmes de petite capacité est une voie qui doit être examinée, car il ne faut pas oublier qu'un litre d'eau contient suffisamment d'hydrogène pour produire 2 kWh d'électricité, via une pile à combustible présentant un rendement de 45 %.

Toutefois certains aspects techniques restent à optimiser. Pour cela une recherche bibliographique spécifique à la technique thermochimique a été élaborée de façon à pouvoir en ressortir avec des pistes d'étude et de recherche l'objet des chapitres suivants.

Chapitre2

Etude et analyse des différents réacteurs thermochimiques

2.1 Introduction

L'Algérie est un pays exportateur d'hydrocarbures se voit dans les prochaines années à faire face à une situation complexe quant à l'inadéquation entre l'offre et la demande énergétique .En effet certains scénarios mettent en évidence un déséquilibre flagrant entre la consommation énergétique nationale et les capacités du pays à exporter les hydrocarbures.

Face à ce dilemme les énergies renouvelables semblent être une solution incontournable pour remédier à cette perspective apocalyptique.

L'une des solutions énergétiques les plus prometteuses est sans aucun doute l'hydrogène

En effet Il représente un enjeu économique, énergétique et environnemental des plus attrayantes car sa source première est relativement inépuisable.

L'union de systèmes solaires à concentration (haute température) et de matériaux capables de dissocier l'eau et de produire de l'hydrogène car ce dernier nous permet de stocker de l'énergie.

2.2 Les différents types de réacteurs

2.2.1 Réacteur a Lit fluidisé

Le concept de réacteur, comme le montre la Fig. 1, est basée sur l'irradiation solaire directe soit par "suspension de particules dans une réaction d'un flux de gaz» ou «la chute des particules", assurant un transfert de chaleur efficace directement à une grande masse de particules ré agissantes [20].

Ce concept de réacteur a été expérimentalement démontrée en utilisant deux types de réacteurs à l'échelle laboratoire: un réacteur "à tube de quartz" (Fig. 2a) et un réacteur "à tube inoxydable fenêtré" (Fig. 2b) [21]. Dans ces systèmes, les particules de ferrite sont toujours acheminées vers le haut dans le tube de tirage et se déplacent vers le bas dans la section de l'espace annulaire. Cette circulation des particules à l'intérieur du réacteur permet le transfert de l'énergie solaire à partir de la partie supérieure du lit fluidisé vers la partie inférieure, parce que les particules solaires sont directement irradiées dans la zone de tête se déplacent toujours vers la zone de fond.

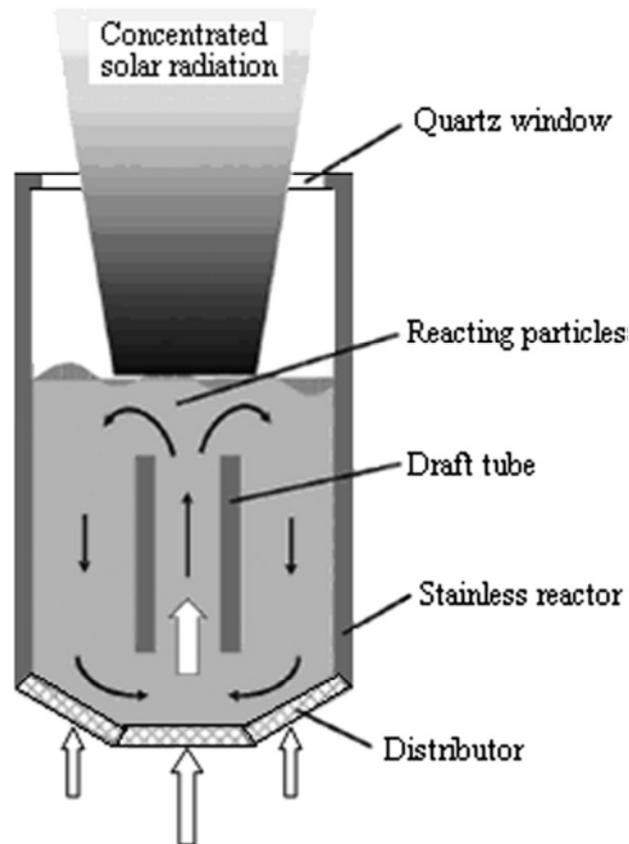


Fig1. Concept de réacteur chimique solaire avec un lit fluidisé circulant à l'intérieur [20].

Un cycle thermochimique de dissociation de l'eau en deux étapes en utilisant un Système oxydes à base de fer ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{m-ZrO}_2$) a été démontrée sur un réacteur à l'échelle laboratoire (Fig. 2a) pour la production d'hydrogène en utilisant une irradiation par faisceau solaire simulant [3]. « Environ 45% de la NiFe_2O_4 a été converti en la phase réduite, et était alors complètement ré oxydée avec de la vapeur à 1000°C et à générer de l'hydrogène » [22].

2.1.1.1 Avantages et Inconvénients

2.1.1.1.1 Avantages

- il crée une distribution de température plus uniforme à travers le lit fluidisé interne irradiée par le flux solaire, par rapport à un lit fluidisé conventionnel irradiée par le flux solaire [22].

-Les résultats expérimentaux d'un petit réacteur fenêtré (Fig. 2b) ont montré que le rendement de conversion de ferrite a atteint 44% ($\pm 1\%$), qui a été réalisé en utilisant le réacteur à 1 kW d'incident produite par (n lampe). Les influences de la température de préchauffage, et la taille de particule $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{m-ZrO}_2$ sur le rendement du réacteur de réduction thermique ont été évaluées par des ouvrages antérieurs [23].

2.1.1.1.2 Inconvénients

- le réacteur à lit circulant en interne nécessite un débit de gaz rapide rien que pour une petite région (seulement dans le tube de tirage), ce qui réduit le débit de gaz total dans une certaine mesure. Toutefois, en raison de la difficulté inhérente pour la déposition sur la fenêtre (en conséquence des produits gazeux circulant vers le haut en direction de la fenêtre peuvent se condensé et se déposé sur la fenêtre et empêché l'éclairage d'y pénétré)

- un grand volume de gaz inerte serait probablement nécessaire pour empêcher la pollution de la fenêtre.

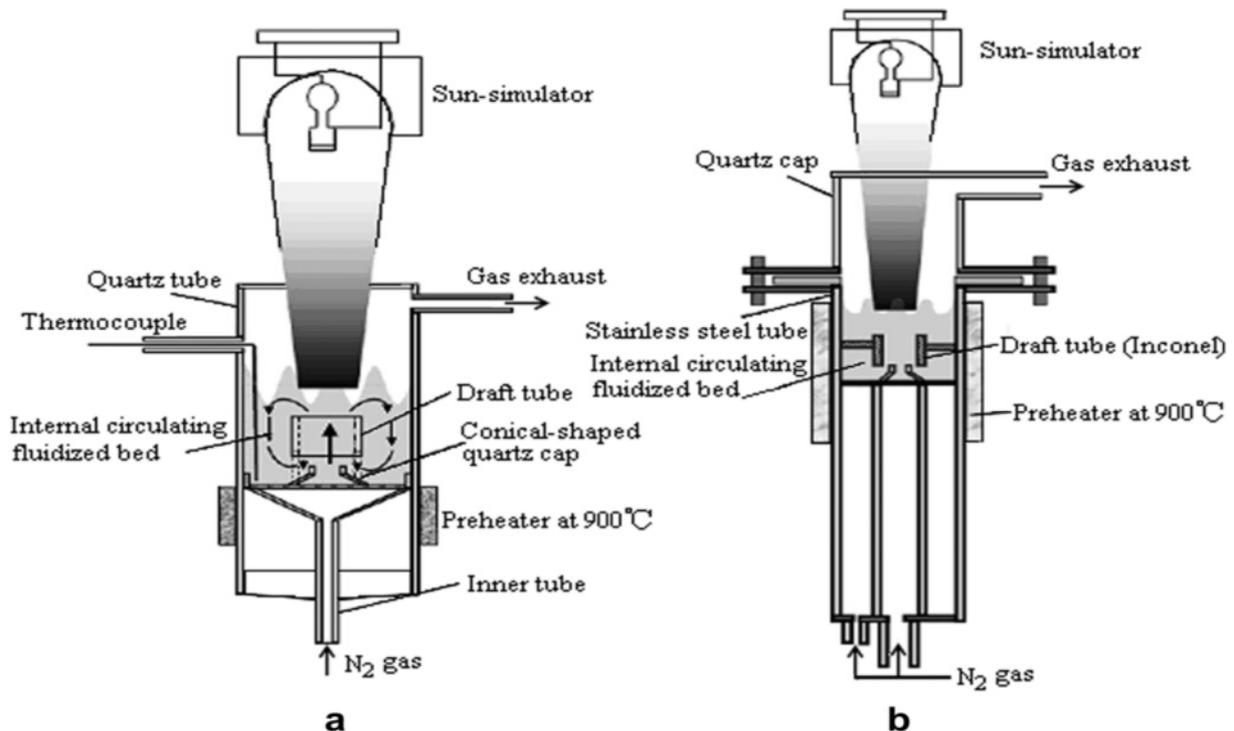


Fig. 2. Schéma de montages expérimentaux pour faire circuler à l'intérieur des réacteurs à lit fluidisé à l'échelle laboratoire [24]: (a) un réacteur "à tube de quartz", (b) un réacteur "à tube fenêtré inoxydable"

2.2.2 Réacteur a cavité rotative

2.2.2.1 Réacteur ROCA

Pour la première étape de dissociation thermique de l'oxyde de zinc, le concept du récepteur rotatif de la cavité a été conçu et testé ; basée sur le concept de l'irradiation solaire directe par fenêtre transparentes [25, 26, 27]. Une capacité de 10 kW du réacteur prototype de type rotatif appelé ROCA, fabriqué à partir de matériaux fiables classiques, a été testé à l'Institut Paul Scherrer (PSI) de haut flux four solaire et exposés à un flux maximum de rayonnement solaire dépassant 3500kW/m^2 [26].

La plus importante caractéristique de conception positive de ROCA est la rotation cavité qui concilie la nécessité d'utiliser efficacement le rayonnement solaire entrant dans la cavité avec la nécessité de respecter la chimie de production du Zn. Cependant, à cette époque, les heures d'expérimentation travailler avec le réacteur ROCA a révélé une certaine limitation de sa conception. Peut-être le problème de fonctionnement plus important avec ROCA est l'incapacité à récupérer un fort pourcentage de produits à partir du réacteur. Heureusement, un dispositif de refroidissement a été récemment conçu et fabriqué pour éviter la recombinaison des produits gazeux Zn (g) et O₂ dérivés de la dissociation thermique solaire de ZnO.

Les rendements de zinc allant jusqu'à 94 % ont été obtenus en utilisant Ar / Zn de dilution 530 et une vitesse de refroidissement d'environ 105 K / s [28]. En outre, une aérosol modèle cinétique a été appliquée pour évaluer la faisabilité de séparation d'un mélange stœchiométrique de vapeur de zinc et de l'oxygène par une trempe rapide tel que proposé dans le cycle solaire thermochimique ZnO / Zn [29]. Le modèle a été en mesure d'expliquer expérimentalement les éléments de preuve recueillis dans leur laboratoire : des rendements élevés de zinc ne sont obtenu que si le mélange zinc / oxygène est fortement dilué avec un gaz inerte. " Le modèle prédit que l'augmentation de la vitesse de trempe avait un effet négligeable, même à une pression de vapeur de zinc initial de 11 000 Pa mais que les rendements plus élevés du zinc pourraient être attendus si le refroidissement était appliquée à des mélanges plus dilué " [30]

2.2.2.1.1 *Avantages*

-Il concilie la nécessité d'utiliser efficacement le rayonnement solaire entrant dans la cavité avec la nécessité de respecter la chimie de production du Zn.

-Les rendements de zinc allant jusqu'à 94 % ont été obtenus en utilisant Ar / Zn de dilution 530 et une vitesse de refroidissement d'environ 105 K / s

2.2.2.1.2 Inconvénients

Incapacité à récupérer un fort pourcentage de produits à partir du réacteur

2.2.2.2 Réacteur ZIRRUS

Un autre concept - réacteur ZIRRUS a été développé par l'ajout de certains nouveaux concepts, tout en préservant les avantages de la rotation ROCA, comme le montre la Fig. 6 [31]. Certains travaux expérimentaux et théoriques ont été réalisés pour ce réacteur :

Les premiers résultats expérimentaux obtenus par l'essai du réacteur ZIRRUS dans des conditions solaires ont été rapportés à la fois pour la réduction thermique de ZnO en Zn [31]. Le réacteur a fonctionné de manière fiable depuis plus de 100 h, et les températures de la cavité du réacteur ont atteint 2000 K. Il a révélé qu'il y avait une température de fonctionnement optimale et l'état d'alimentation de ces gains d'efficacité : "L'effet positif des vitesses de réaction élevées à haute température doit être mis en balance avec des pertes élevées de rayonnement provenant du réacteur à haute température" [31] Müller et Steinfeld [32] ont étudié expérimentalement le processus de dissociation de ZnO dans l'intervalle de 1700-1950 K en utilisant le réacteur ZIRRUS directement exposée au rayonnement solaire concentré.

Les produits gazeux de Zn et O₂ sortant du réacteur sont allés sous refroidissement rapide par l'eau s'écoulant à travers une unité annulaire et refroidi par injection de Air étancher. Le degré moyen de ré-oxydation des produits solides était de 39%. Un modèle de transfert de chaleur a d'abord été formulé pour une géométrie de réacteur simplifiée, en négligeant le mode d'alimentation en semi-continu de fonctionnement et le retrait de la couche de ZnO [33].

Une analyse détaillée de transfert de chaleur a démontré que les couples de transfert radiatif de la cinétique de réaction a été effectuée pour calculer les flux de chaleur, les températures, les vitesses de réaction et l'efficacité de conversion de l'énergie solaire -chimique du réacteur ZIRRUS pour la dissociation du ZnO [29].

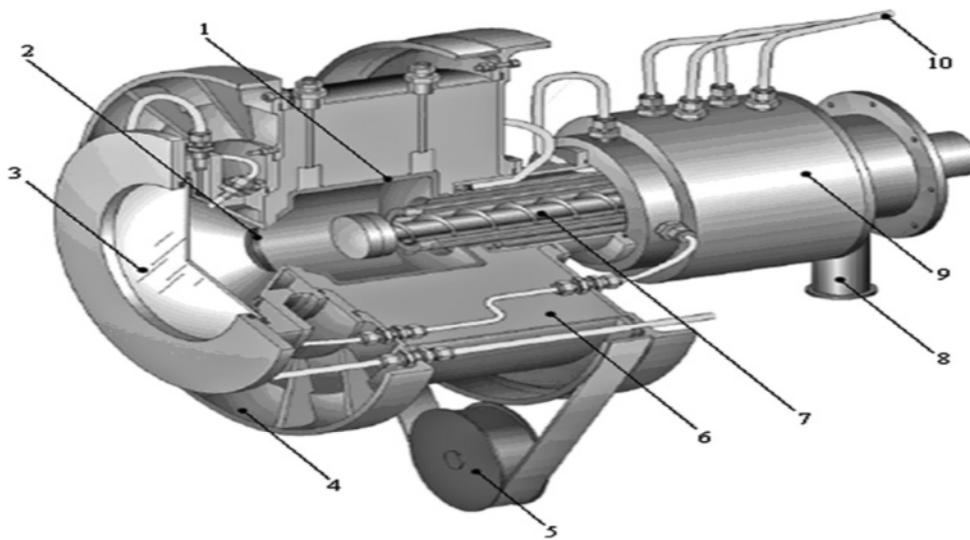


Fig. 3. Schéma de réacteur ZIRRUS [28]: 1 cavité, 2 ouverture de e, 3 fenêtre de quartz, 4 tambour rotatif, 5 actionnement, 6 isolation, 7 vis d'alimentation, 8 L'orifice de sortie de produit, 9 joint rotatif, 10 fluides de refroidissement.

Un modèle dynamique a été développé pour simuler le fonctionnement du réacteur ZIRRUS à petite et grande échelle, dans le cas de l'oxyde de zinc dissociation thermique pour produire du zinc métallique [30].

2.2.2.2.1 *Avantages*

- La vitesse de réaction maximale de 12 g / min a été obtenu à 2000 K pour une entrée de rayonnement solaire de 9,1 kW.

- Le rendement de conversion d'énergie solaire -chimique a atteint 14,8 % (en ne supposant qu'aucun courant en direction vers le bas pour la recombinaison des produits de Zn et de O₂ après la sortie du réacteur).

-Le rendement le plus élevé de conversion de l'énergie solaire chimique était de 14% pour une température de cavité nominale de 1900 K. Fig .6

2.2.2.2.2 *Inconvénients*

-Les pertes d'énergie par conduction à travers les parois du réacteur étaient les plus élevés à petite échelle (allant à échelle de 30-40% dans 1 kW), tandis que les pertes radiatives traversent l'ouverture est sont devenues prédominante à grande échelle (échelle de 50 MW) et beaucoup dépend du rapport de la concentration solaire.

-Cependant, à des températures plus élevées (> 2000 K) requis pour la dissociation de ZnO, des problèmes de stabilité mécanique ont été rencontrés avec le réacteur ZIRRUS à la suite de cycles de chauffage et l'opération de refroidissement et dans une atmosphère oxydante [32].

2.2.2.3 le NOUVEAU ZIRRUS

Ce modèle élimine les problèmes connexes matériels, comme le montre la figure. 7 [33]. Les principales caractéristiques sont résumées ci-dessous :

Le composant principal est une cavité cylindrique rotatif composé de carreaux de ZnO frittés collés au-dessus de 80% poreux Al_2O_3 a 20 % isolation de SiO_2 et enveloppé avec 95 % Al_2O_3 a 5 % $Y_2 O_3$ céramique de composite à matrice (CMC) , offre des services mécaniques ,et de la stabilité thermique et chimique d'une barrière de diffusion pour les gaz produits [45] La cavité contient une ouverture circulaire , à savoir , l'ouverture pour laisser passer le rayonnement solaire concentré à travers une fenêtre en quartz, montée sur un anneau Al- refroidi à l'eau et intégré à la face avant de la cavité par l'intermédiaire d' un tronc de cône [33].

Le réacteur comporte un dispositif d'alimentation dynamique qui s'étend et se rétracte à l'intérieur de la cavité, ce qui permet pour les lots d'une couche uniformément répartie de particules de ZnO d'une épaisseur souhaitée sur toute la surface de la cavité entière » [33]

Le mouvement de rotation le long de l'axe horizontal génère une accélération centripète qui force les particules de ZnO pour recouvrir la paroi de la cavité, de ce fait, la création d'une utilisation efficace de l'espace de la cavité pour le transfert de chaleur par rayonnement vers le site de réaction [33]. Recherches sur la dernière réacteur ZIRRUS sont répertoriés comme suit :

Un ensemble de huit essais expérimentaux ont été effectués au PSI HFSS avec la dernière 10 kW réacteur ZIRRUS prototype pour la dissociation thermique de ZnO [33].

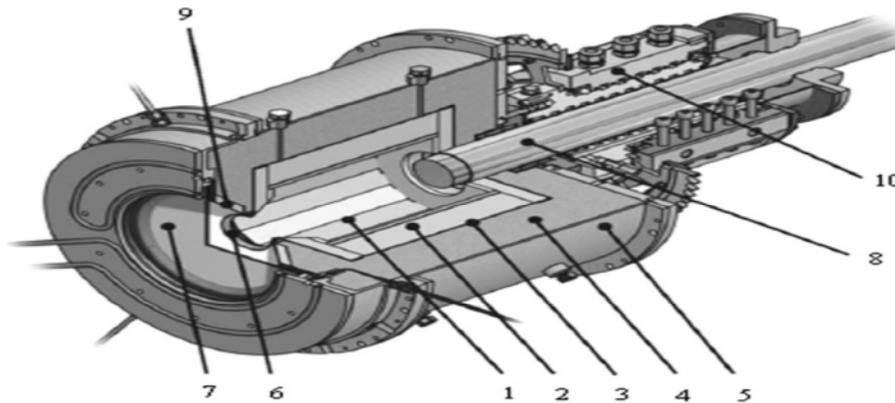


Fig. 4. Schéma de la dernière configuration du réacteur de ZIRRUS [33]: 1 cavité tournant bordée de carreaux frittés de ZnO, 2 80% Al₂O₃, 20% isolation de SiO₂, 3 95% Al₂O₃, 5% Y₂O₃, CMC, 4 fibres d'alumine, 5 Al réacteur manteau, 6 ouverture, 7 fenêtre de quartz, 8 chargeur dynamique, 9 tronc de cône, 10 joint rotatif.

Tous les composants du réacteur ont bien fonctionné pendant 23 h d'essais à des températures maximales de l'ordre de 1807-1907 K, mesurée derrière les carreaux de ZnO. Les carreaux de ZnO n'ont montré aucun signe de fissures mécaniques et ne nécessitent pas de remplacement. La fenêtre de protection aérodynamique est conforme ; la condensation du Zn a été observée, mais n'a pas empêché la poursuite des essais [33]. L'effet de frittage et de retrait de la vitesse de transfert de chaleur a été examinée pour un lit garni de particules de ZnO soumis à des rapports de concentration de flux solaire dans l'intervalle 1225-2133 soleils et des températures de surface dans l'intervalle 1834 - 2109 K [36].

En outre, une loi de cinétique plus précise à partir des mesures expérimentales dans un thermogravimètre solaire conduit à des échantillons de ZnO directement irradiés a été intégrée dans le modèle [37]. Schunk et al. [46] ont développé un modèle transitoire de transfert de chaleur pour l'analyse de la performance thermique du dernier réacteur de ZIRRUS pour la dissociation solaire entraînée de ZnO dans l'intervalle de 1600 - 2136 K.

Le modèle de réacteur a été élargi pour tenir compte de la géométrie exacte de la cavité en 3D, le mode d'alimentation en semi-continu réel de particules de ZnO, et le fait que la couche à lit tassé de particules de ZnO qui tapissent la cavité se rétrécit simultanément que la réaction progresse. Il a révélé que l'extension des la technologie du

réacteur à 1 MW solaire d'entrée de l'énergie thermique a eu la possibilité d'atteindre un rendement de conversion de l'énergie solaire de 56 % [38].

2.2.2.3.1 *Inconvénients*

Bien que les modèles de réacteurs mentionnés ci-dessus comportant une irradiation directe de ZnO à travers les fenêtres de quartz transparent assurent un transfert efficace de la chaleur directement sur les sites de réaction, cependant, la fenêtre devient un élément essentiel et pénible sous haute pression, un environnement gazeux grave, et d'intensifier les conceptions [39].

2.2.2.4 Réacteur RC5

Pour répondre à la récupération entre les solides et les besoins des réacteur/: Le contre- anneaux rotatif en récepteur / réacteur / récupérateur [CR5] utilise un empilement d'anneaux ou des disques avec des ailettes le long du périmètre qui tournent dans des sens inverse. Les ailettes contiennent un réactif de ferrite, sur un support. Chaque rotation de l'anneau dans le sens opposé à celui de son voisin, à une vitesse de rotation sur l'ordre de 1 tour par minute ou moins. L'épaisseur des ailettes est une fraction réactive de l'épaisseur des anneaux pour permettre au flux solaire de pénétrer en profondeur pour permettre à l'eau et aux produits qui vont être transporté à partir du matériau de ferrite réactif des ailettes. Le flux solaire illumine les ailettes sur la pile d'anneaux sur le bord long nominalelement 1/4 du périmètre. Le mouvement " absorbeur volumétrique " a l'avantage de lisser efficacement la distribution de flux non uniformes inhérent à concentrateurs solaires réfléchissantes. En outre, parce que le réactif est pris en charge, le RC5 est compatible avec la variable orientations relatives à la gravité de paraboles et leur taux relativement plus élevé de concentration par rapport aux tours de puissance. Sur le côté opposé de la pile, la réaction a lieu [WO] l'oxydation de l'eau. La moitié restante de la pile 1/4 sections entre adiabatiquement et est utilisé pour la récupération contre-courant, principalement par rayonnement thermique. Egalité de pression sont maintenues dans les deux réacteurs à réduire l'écoulement à travers les sections de récupérateur.

Comme le matériau de ferrite oxydé dans les ailettes quitte le réacteur [WO] l'oxydation de l'eau pénètre dans le récupérateur, il fait face aux ailettes chaudes sortant

de la température de réduction du réacteur, des deux côtés. Dans le récupérateur se réchauffe comme le voisin les ailettes se déplaçant dans la direction opposée au frais. Au niveau de section exposé, le rayonnement solaire concentré continue à chauffer la réactive nageoire et fournit la chaleur de réaction pour la réaction de réduction endothermique de production d'oxygène, ainsi que tout chauffage supplémentaire raisonnable ce qui est requis. Une pompe à vide supprime l'oxygène dégagé.

Dans le réacteur l'oxydation de l'eau, la vapeur d'eau ré- oxyde la ferrite pour produire un atome d'hydrogène. Près de la sortie du réacteur [WO] l'oxydation de l'eau, on dirige la vapeur fraîche sur les ailettes de réactifs. La pression partielle de l'hydrogène est inférieure a la pression de la vapeur sur la ferrite doit permettre à la réaction de l'hydrolyse d'aller plus loin en maintenant les conditions d'équilibre.

Un élément clé de la RC5 est qu'il facilite l'élimination continue et balayage des gaz produits Les réactifs qui se déplacent et la possibilité d'établir de manière fluide les zones de réaction isolée permettent à des produits solides et gazeux de se séparer. En outre, par Attention, une introduction d'un gaz de balayage.[39]

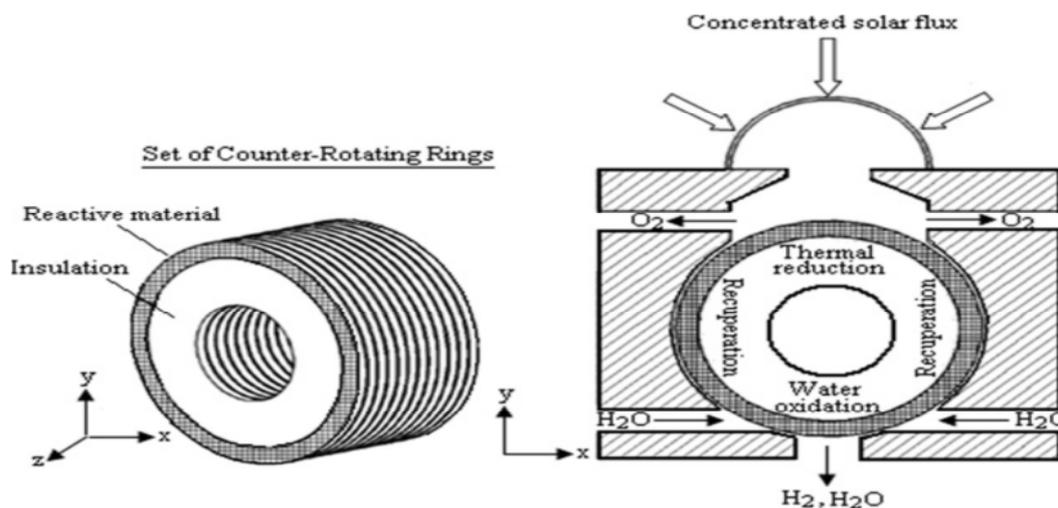


Fig. 5. Schéma de la contre-rotation- Anneau Récepteur / réacteur / récupérateur (RC5) [40]

2.2.2.4.1 Avantages

Obtention d'un rendement élevé : estimé théoriquement pouvant atteindre environ 30% à 1 KW d'entrée de flux solaire

- La conception pour les sections d'ailettes comprenant une zone de surface considérable
- La structure présente une résistance aux chocs thermiques,
- une pénétration de la lumière bénéfique pour la réaction.

2.2.2.4.2 Inconvénients

- il est possible de provoquer un contre-courant circulé entre le gaz de balayage et le réactif solide

-possibilité que le flux entraîne la flottabilité entre les réacteurs par les récupérateurs

-la rotation de l'anneau n'a pas d'effet sur le multi segment et que le potentiel de croisement entraîner par la flottabilité est minime mais omniprésent

2.2.3 REACTEUR MONOLITHIQUE

2.2.3.1 REACTEUR MONOLITHIQUE A UN SEUL COMPARTIMENT

Conçu et construits et testés dans le four solaire du Centre aérospatial Allemand (DLR) à Cologne en Allemagne pour la production d'hydrogène par un processus en deux étapes en utilisant des systèmes d'oxydo-réduction d'oxydes métalliques. Il est revêtu et situé dans une chambre de réaction unique, comme illustré sur la Fig. 3 [41]. Muni d'un support a multicanaux en nid d'abeille en céramique est revêtue d'un matériau actif d'oxydo-réduction de la poudre de ferrite dans un système réacteur- récepteur solaire, dans une configuration similaire à celle rencontrée dans les convertisseurs catalytiques de gaz d'échappement d'automobile.

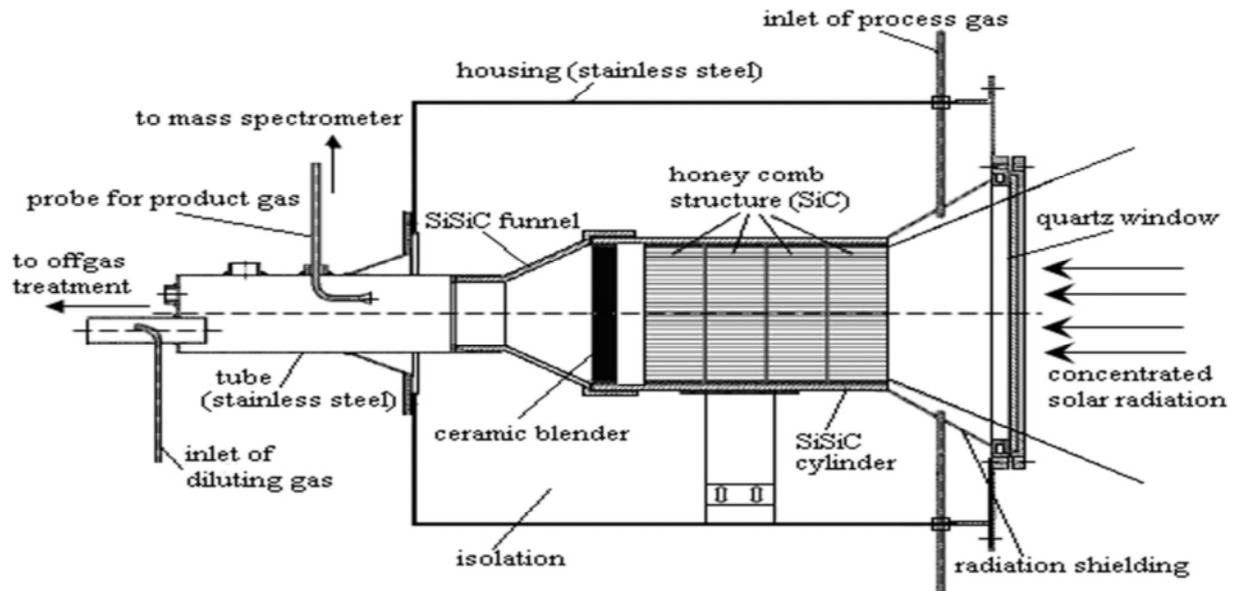


Fig. 6. Réacteur solaire à support céramique en nid d'abeille (multicanaux) proposée par le DLR, Cologne, Allemagne [41].

2.2.3.1.1 REACTEUR HYDROSOL

Le réacteur est basé sur deux concepts: la synthèse de couples redox à base de l'oxyde de fer actives et leur intégration dans les structures monolithiques en céramique en nid d'abeille à canaux multiples capables d'atteindre et de maintenir des températures élevées [42].

Le réacteur "HYDROSOL" ne contient pas de pièces mobiles et est construit en parti spécialement réfractaire (à base de carbure de silicium) en céramique à paroi mince, à canaux multiples (nid d'abeille) monolithes, optimisés pour absorber le rayonnement solaire et de développer les températures élevées requises. Les canaux de monolithes sont revêtues d'un matériau de dissociation de l'eau active et le réacteur ensemble ressemble beaucoup au convertisseur catalytique familier au voitures modernes. Lorsque la vapeur d'eau passe à travers le réacteur solaire, le matériau de revêtement se sépare de la vapeur

d'eau par "piégeage" de son oxygène et à la sortie dans le courant gazeux affluant, alors on obtient de l'hydrogène pur.

Dans une étape ultérieure de l'oxygène "piégeage" revêtement est régénéré en augmentant la quantité de chaleur solaire absorbée par le réacteur et par conséquent une opération cyclique est établie à un seul réacteur-récepteur solaire (figure 20.2). La preuve dont le concept a été démontrée sur le récepteur d'un réacteur solaire, les installations solaires en DLR, où les cycles de dissociation de l'eau de régénération solaires fonctionnant de façon quasi-continues ont été réalisés, la production du premier hydrogène solaire jamais atteinte avec des réacteurs en nid d'abeilles monolithiques [42,43,31].

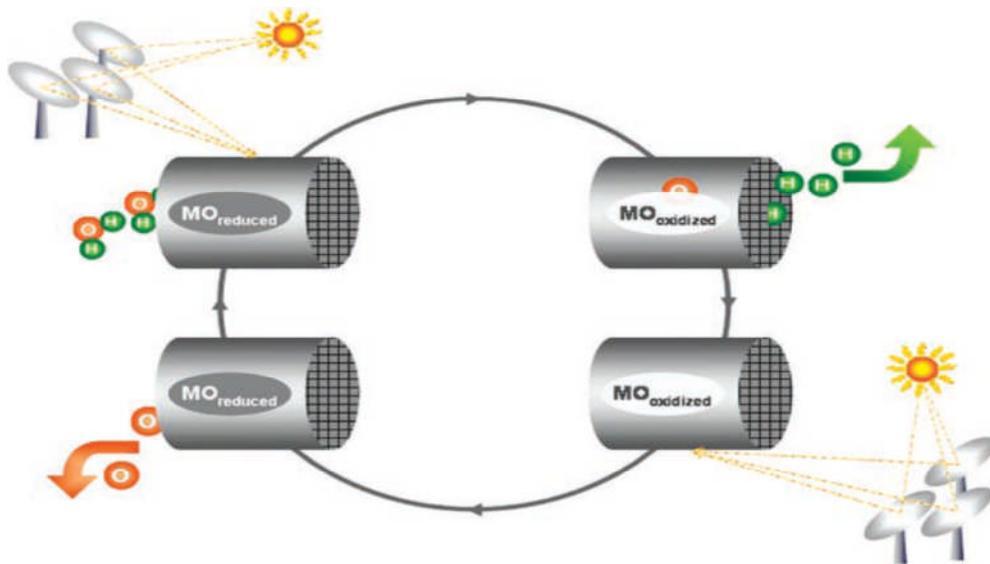


Figure 7. Schéma des deux étapes, la production de hydrogène par la dissociation de l'eau / (en haut) et la libération de l'oxygène par le processus de régénération / (en bas) HYDROSOL

Plusieurs séries de petite échelle ($\varnothing 25 \times 50$ mm) et à grande échelle ($\varnothing 144 \times 50$ mm, $\varnothing 144 \times 200$ mm)

Monolithes à base de Sic (Figure 20.6) ont été revêtues de matériaux redox et évalués par rapport à leur activité de dissociation de l'eau et de la capacité de régénération dans les

campagnes solaires réalisées au cours du projet HYDROSOL.

La preuve de concept de la technologie a été réalisée avec le premier récepteur-réacteur solaire, HYDROSOL-I (Figure 20.7). Le réacteur est constitué d'un monolithe à base de sic céramique, enfermé dans un récipient en céramique (figure 20.6) qui est à son tour intégré dans un récipient en forme métallique en forme d'entonnoir, la face avant a une fenêtre de quartz qui permet au rayonnement solaire concentré de passer à travers et chauffer le monolithe céramique. Le gaz d'alimentation du réacteur (en vapeur et en azote) est introduit à travers des orifices radiaux sur la face avant du réacteur Figure 20.7. Tous les tests du réacteur HYDROSOL-I ont été réalisés dans les installations solaires four de DLR [42].

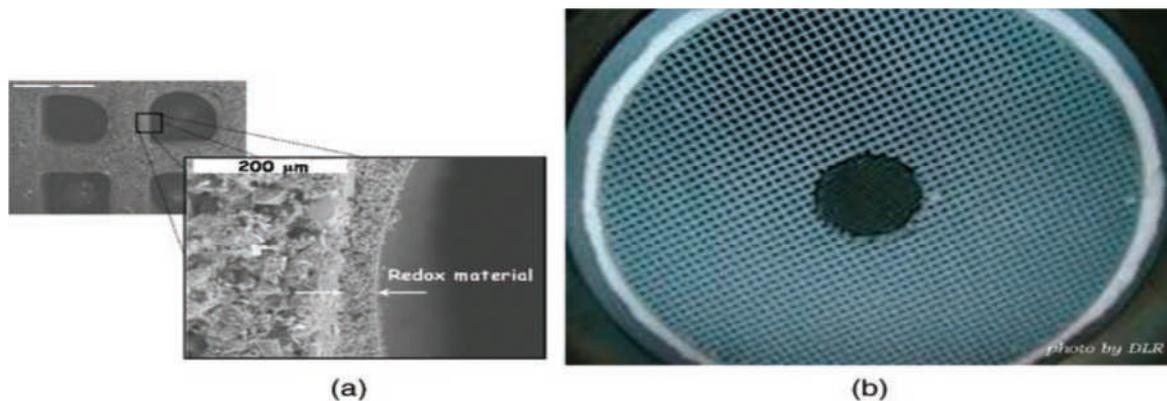


Figure 8. Monolithe à base de sic revêtu d'un matériau redox illustré (a) avec un microscope électronique à balayage et (b) à l'intérieur du réacteur

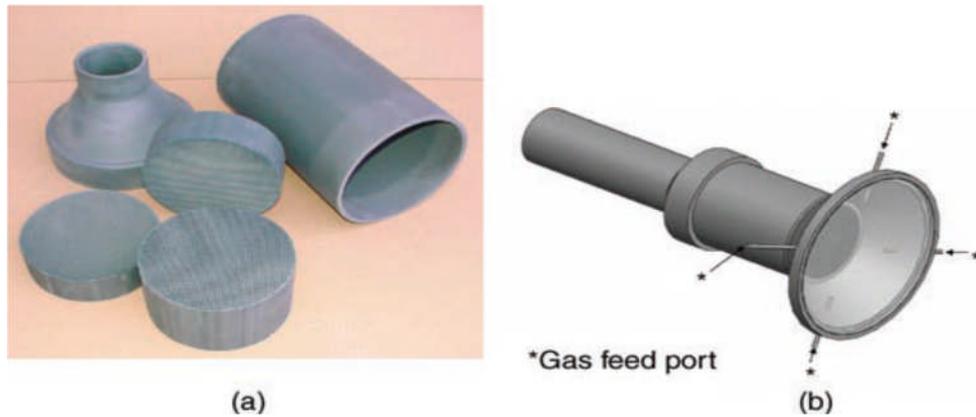


Figure 9 (a) monolithes en nid d'abeilles [41] et (b) schéma de la chambre hébergeant le monolithe (l'entonnoir)

D'abord un Nids d'abeilles de petite taille ($\text{Ø}25 \times 50 \text{ mm}$) revêtus ont été intégrés dans un monolithe qui n'est pas enrobé ($\text{Ø}144 \times 50 \text{ mm}$) Et plusieurs cycles de l'eau de fractionnement et de régénération ont été effectuées pour permettre la projection des différents matériaux redox a base de sic.

2.2.3.1.1.1 *Avantages*

Avec cette configuration, l'ensemble du processus de production d'hydrogène a été réalisée dans un seul convertisseur d'énergie solaire et la température de traitement a été significativement réduite par rapport à d'autres cycles thermochimiques et la recombinaison de l'oxygène et de l'hydrogène a été empêchée par la fixation de l'oxygène par l'oxyde métallique.

2.2.3.1.1.2 *Inconvénients*

- Une telle conception est entravée par le fait que l'oxyde de fer n'est pas chimiquement inerte vis-à-vis au Sic à haute température [41].

- Toutefois, la substance spécifique n'a pas été précédemment mentionné comme une partie du réacteur et il n'était pas clair où et pourquoi elle affecte la réaction

2.2.3.2 REACTEUR EN DEUX COMPARTIMENTS

Pour réaliser l'approvisionnement continu en hydrogène, un réacteur de fonctionnement quasi-continu, un réacteur à deux compartiments a été construit à la DLR. Il se compose de deux chambres séparées avec absorbeurs en nid d'abeilles fixe dans les deux chambres comme le montre la Fig. 10 [44].

Dans une chambre la réaction de dissociation de l'eau a lieu à des températures autour de 1073 K, tandis que la seconde est en cours de régénération à des températures allant jusqu'à 1473 K.

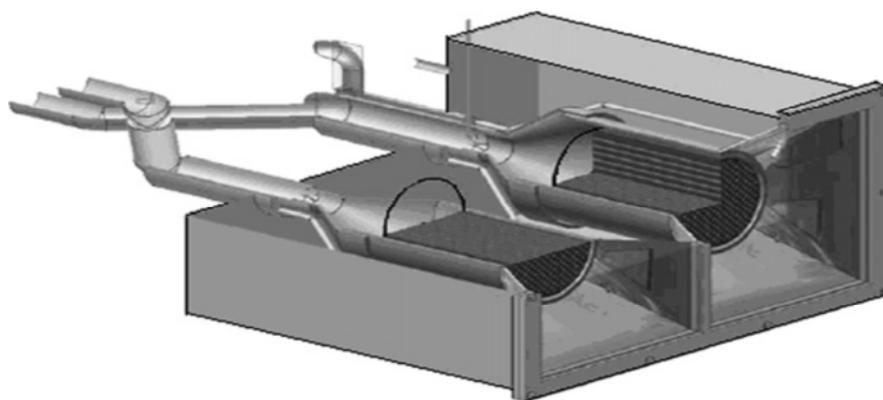


Fig. 10. Réacteur solaire composé de deux chambres séparées avec nid d'abeille fixes absorbeurs dans les deux chambres construites au DLR, Cologne, Allemagne [44].

2.2.3.2.1 LE REACTEUR HYDROSOL 2

L'installation de HYDROSOL 2 est construite de deux chambres, chacune avec neuf nids d'abeilles monolithiques. Chaque nid d'abeilles est coté avec 146X146X 50 mm (Aller de hring ", 2008). [45]

La "descendance" du réacteur HYDROSOL a la double chambre HYDROSOL-I à double compartiment du réacteur [43,45]. Le montage modulaire du réacteur à double chambre HYDROSOL-I a permis la production continue de l'hydrogène, avec une partie

du module en fractionnement de l'eau alors que l'autre est en cours de régénération. Après achèvement des réactions, le module a été régénéré commuté en mode de fractionnement et vice versa, en passant le gaz d'alimentation. Contrôle des demandes de chaleur pour le fractionnement de l'eau et la régénération des modules a été réalisée en fournissant deux foyers (un sur chaque module), avec différentes densités de flux, par le réalignement des facettes d'une facette du concentrateur solaire dans les installations solaires four de DLR

Le concept du réacteur est basé sur le modèle HYDROSOL, un réacteur récepteur solaire à deux chambres développé par DLR/Cologne.

Le réacteur est installé sur la tour d'une centrale à tour solaire. L'énergie thermique nécessaire pour atteindre les températures de fonctionnement du cycle est générée en utilisant les héliostats de la centrale à tour solaire.

A cette fin, les héliostats sont divisés en groupes. A l'aide d'un système de régulation, chaque groupe est utilisé pour concentrer le rayonnement solaire sur la chambre correspondante du réacteur-récepteur solaire.

L'unité pilote d'une puissance de 100 kW est installée sur la plateforme solaire d'Almeria en Espagne. Cette unité a permis une production significative de l'hydrogène avec une conversion de vapeur jusqu'à 30 %.

Parmi les objectifs assignés à cette unité, il y a le développement et la validation des stratégies de fonctionnement et la détermination du comportement dynamique du système.

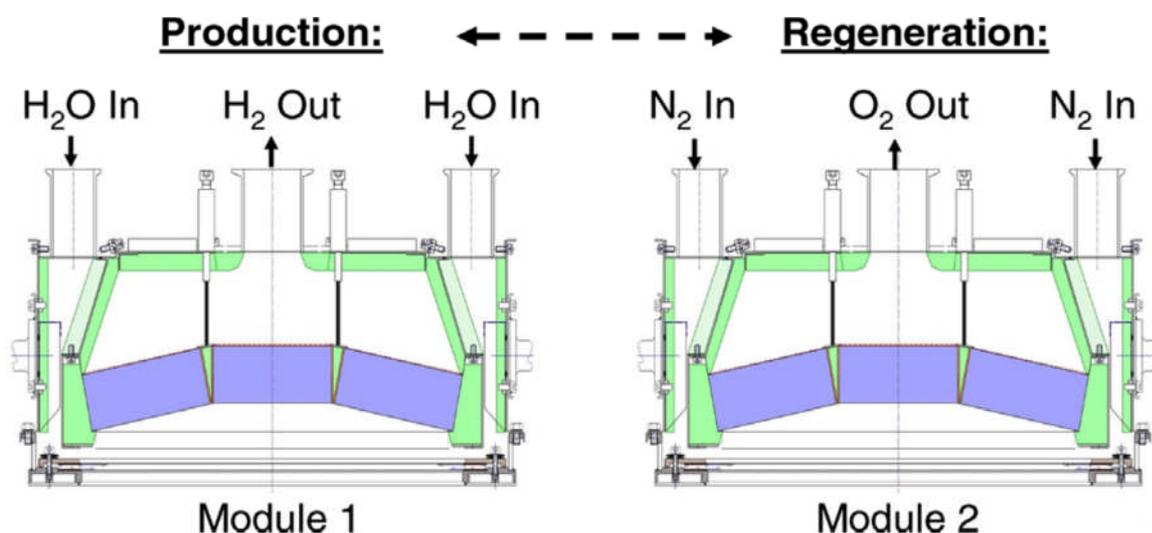


Fig. 11. reacteur HYDROSOL 2 [44]



Figure.12. La centrale solaire thermochimique d'hydrogène, avec la tour solaire où le réacteur HYDROSOL-II mise à l'échelle est installé à la Plate forme Solaire de Almeria, en Espagne.

2.2.3.2.1.1 *Avantages*

- Les pertes par rayonnement sont beaucoup plus faibles
- La réduction des pertes est principalement en raison de plus faible rapport entre la surface fenêtre en quartz et la surface de l'absorbeur [45].

2.2.3.2.1.2 *Inconvénients*

- d'après une analyse exérgétique a été réalisée. l'analyse montre que le réacteur solaire a la destruction de l'exergie plus haut valeur (approximativement 60 %) en raison de la température élevée et en raison de la nature du procédé en deux étapes (séparation de l'eau et régénération)[45].

2.3 Conclusion

Le réacteur HYDROSOL monolithique a un seul compartiment a fait l'objet de notre étude car il représente beaucoup d'avantages testé en pratique avec succès à l'échelle pilote contrairement au autres types de réacteur qui ont plusieurs inconvénients technique et a leurs cout élever.

La réalisation de la production d'hydrogène à la charge exclusive de l'énergie solaire, par les nouveaux réacteurs monolithiques pour la décomposition thermochimique solaire de l'eau et fractionnement thermochimique de l'eau.

En raison du fait que le processus de HYDROSOL fait appel à des sources d'énergie renouvelables et entièrement abondantes et des matières premières - énergie solaire et de l'eau, respectivement - il est titulaire d'un potentiel significatif à grande échelle, sans émissions pour une production d'hydrogène optimal.

[20] Kodama T, Enomoto SI, Hatamachi T, Gokon N. Application dans un réacteur solaire chimique muni d'un lit fluidisé circulant à l'intérieur des fenêtres avec irradiation directe des particules réagissant. Journal de Solar Energy Engineering 2008; 130(1):014504 (1- 4).

[21] Gokon N, Takahashi S, Yamamoto H, Kodama T. Nouveau réacteur solaire pour la dissociation de l'eau avec des particules de ferrite dans un lit fluidisé circulant à l'intérieur. la Conférence pour une énergie durable ASME 2007 (ES2007), Long Beach, CA. New York: ASME; 2007.

[22] Gokon N, Takahashi S, Yamamoto H, Kodama T. dissociation Thermochimique de l'eau en deux étapes par réacteur solaire avec la circulation interne dans un lit fluidisé pour la réduction thermique des particules de ferrite ; journal internationale de l'énergie 2008 33(9):2189-99.

[23] Gokon N, Takahashi S, Yamamoto H, Kodama T. Nouveau réacteur solaire pour la dissociation de l'eau avec des particules de ferrite dans un lit fluidisé circulant à l'intérieur. 2009; 131(1):011007
Journal de Solar Energy Engineering 2009 (1-9).

[24] Gokon N, Takahashi S, Yamamoto H, Kodama T. Nouveau réacteur solaire pour la dissociation de l'eau avec des particules de ferrite dans un lit fluidisé circulant à l'intérieur. la Conférence pour une énergie durable ASME 2007 (ES2007), Long Beach, CA. New York: ASME; 2007.

[25] Schunk L, P Haerberlin, Wepf S, D Wuillemin, Meier A, Steinfeld A. reacteur recepneur pour la dissociation thermique solaire de l'oxyde de zinc. Journal de l'énergie solaire Ingénierie 2008; 130 (021 009): 1e6.

[26] Haueter P, Moeller S, Palumbo R, Steinfeld A. La production de zinc par dissociation thermique de oxidedsolar de zinc modèle de réacteur chimique. solaire

Energy 1999;67(1e3):161e7.

[27] Müller R, Haerberling P, Palumbo RD. De nouveaux progrès vers le développement d'un chauffage solaire par réacteur chimique thermique directe pour le thermique dissociation de ZnO (s). *Énergie solaire* 2006; 80 (5): 500e11.

[28] Moeller, S. et Palumbo, R. (2001) Le développement d'un réacteur chimique solaire thermique direct pour la dissociation de l'oxyde de zinc. *ASME-Journal de Solar Energy Engineering*, 123, 83-90.

[29] Gstoehl D, Brambilla A, Schunk LO, Steinfeld A. Un appareil de trempe pour les produits gazeux de la dissociation thermique solaire de ZnO. *Journal of Materials La science* 2008; 43:4729 -36

[30] Alxneit I. L'évaluation de la faisabilité de la séparation d'un mélange stoechiométrique de la vapeur de zinc et de l'oxygène par un rapide calcul e modèle de trempe. *l'énergie solaire* 2008; 82 (11): 959-64.

[31] Agrafiotis, C., Lorentzou, S., Pagkoura, C. et al. (2007) Le processus de HYDROSOL solaire assistée par la production thermochimique d'hydrogène à partir d'eau des réacteurs en nid d'abeilles innovantes. *IWH2*, 27-29 Octobre 2007 Ghardaia, Algérie

[32] Müller R, Steinfeld A. H₂O fractionnement du cycle thermochimique à base de ZnO / Znredox: la trempe des effluents de la dissociation de ZnO. *Génie chimique La science* 2008; 63 (1): 217e27.

[33] Schunk L, Haerberlin P, Wepf S, Wullemin D, Meier A, Steinfeld A Un réacteur de réception pour la dissociation thermique solaire de l'oxyde de zinc. *Journal Solar Energy Engineering* 2008;130(021009):1-6.

[34] Schunk LO, Lipinski W, le transfert de chaleur Steinfeld A. ablatif dans un rétrécissement
lit tassé de ZnO subir dissociation thermique. *AIChE Journal* 2009; 55 (7): 1659e66

[35] Schunk LO, Steinfeld A. Cinétique de la dissociation thermique de ZnO exposé à l'irradiation solaire concentrée en utilisant un thermogravimètre solaire entraîné dans l'intervalle 1800-2100 K. *AIChE Journal des réacteurs, Cinétique, catalyse et* 2009; 55 (6) :1497-504

[36] Schunk LO, Lipinski W, Steinfeld A. Chaleur modèle d'acteur récepteur solaire de transfert pour la dissociation thermique de validation de ZnO-expérimentale à 10 kW et à grande échelle à 1 MW. *Chemical Engineering Journal* 2009; 150 (2e3): 502-8.

[37] Miller, JE, Evans, LR, Stuecker, JN, Allendorf, MD, Siegel, NP, et Développement plongeur, RB, 2006, «Matériaux pour la RC5 solaire thermochimique Moteur thermique », Actes de la conférence sur l'énergie solaire ASME 2006 Denver, CO, Juillet 8-13

[38]] Kodama T, Gokon N, Yamamoto R. thermochimique deux étapes décomposition de l'eau par ZrO₂ soutenu Ni₃Fe₃-XO₄ pour la production d'hydrogène solaire. *l'énergie solaire* 2008; 82 (1): 73-9.

[39] Konstandopoulos, AG, Papaioannou, E., Zarvalis, D. et al. les systèmes Catalytiques de filtration de suie directe et indirecte Activité oxydation, *SAE Tech. Paper No. 2005-01-0670, SP-1942, 2005.*

[40] Roeb, M., Sattler, C., Klüser, R. et al. (2006) production d'hydrogène solaire par cycle en deux étapes à base d'oxydes mixtes de fer. *Journal of Solar Energy Engineering – Transactions of the ASME*, 128, 125–133

[41]. Roeb, M., Monnerie, N., Schmitz, M. et al. (2006) Production thermochimique d'hydrogène par dissociation de l'eau par des oxydes métalliques fixés sur des substrats céramiques. Actes de la 16e Conférence Mondiale de l'Hydrogène Energie, Lyon, France, 13–16 June

[42] Roeb M , Neises M , sac JP , Rietbrock P , N Monnerie , Dersch J , et al .
opérationnel
stratégie d'un processus thermochimique en deux étapes pour l'hydrogène solaire production . *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34 (10) : 4537-45

[43] Goehring, F., 2008. Modellierung und Simulation des Betriebsverhaltens eines Receiver-Reaktors zur solaren Wasserstoffproduktion Diplomarbeit. RWTH Aachen.

[44] Roeb, M., Neises, M., Sack, J.-P. et al. (2008) Stratégie opérationnelle d'un processus thermochimique en deux étapes pour l'énergie solaire la production d'hydrogène. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (10) 4537-4545.

[45] CLEFS CEA, " Produire de l'hydrogène par photolyse de l'eau? ", *Hiver 2004-2005*.

[46] AFH2, Mémento de l'Hydrogène , Fiche 3.2.1, association Française de L'Hydrogène, *Révision du 30/10/04*, <http://www.afh2.org/>.

Liste des figures

Fig1.....	3
Fig. 2.....	4
Fig. 3.....	7
Fig. 4.....	10
Fig. 5.....	13
Fig. 6.....	14
Fig. 7.....	16
Fig 8 ET fig 9.....	17
Fig 10.....	19
Fig 11.....	20
Fig 12.....	21

Chapitre 3

Modélisation mathématique

I. Partie : Différents approche de description du monolithe

3.1.1 Introduction

De grands efforts sont concentrés dans le monde entier sur la conversion de l'énergie Solaire en «carburants solaires» avec de l'hydrogène étant parmi les meilleurs candidats et de l'eau étant la première candidate comme source primaire. Depuis une étape de dissociation thermique directe de l'eau (thermolyse) est une réaction nécessitant des températures extrêmement élevées ($> 2200 \text{ }^\circ\text{C}$) pour obtenir un degré de dissociation importante, le courant la recherche a évolué vers la dissociation de l'eau par cycles thermochimique. Ce sont des processus « multi-étapes » où l'eau est décomposée en hydrogène et en oxygène par l'intermédiaire de deux ou plusieurs produits par des réactions chimiques qui ont lieu à des températures beaucoup plus basses, qui forme un cycle fermé dans lequel la réaction globale est:



Et tous les autres réactifs et les produits intermédiaires sont recyclés [47]

Le bon fonctionnement du processus a besoin d'une manipulation soigneuse des deux variables de commande et afin de choisir le scénario de fonctionnement approprié, un modèle mathématique modèle du processus est nécessaire. Le modèle doit être suffisamment précis pour prévoir les températures locales, car ils sont cruciaux pour assurer l'activité du matériau redox. Un problème spécifique d'optimisation est mis en place pour le problème particulier ; la variable à optimiser est la vitesse de production moyenne de l'hydrogène, qui dépend non seulement de l'efficacité de l'eau l'étape de dissociation, mais sur le rapport entre la durée de l'opération des deux étapes.

Un travail de discussion sur les aspects de la modélisation a été récemment proposé sur la production d'hydrogène, sera présenté avec un accent sur plusieurs niveaux de modèles car ils doivent être développés dans le but de couvrir les besoins spécifiques. Le carbure de silicium en tant que matériau monolithique montre des avantages distincts (en ce qui concerne ses propriétés thermiques) sur matériaux monolithiques traditionnels cordiérite il est donc le matériau choisi pour les monolithes de production d'hydrogène. Le rendement total du processus est évalué par deux nombres. [48].

3.1.2 Développement du modèle

Il y a plusieurs aspects qui doivent être inclus dans un modèle du procédé de production d'hydrogène solaire, il existe trois échelles (niveaux) de taille qui doivent être pris en compte :

- le premier niveau se réfère à des phénomènes qui se produisent sur les murs monolithes.
- le deuxième niveau à des phénomènes qui se produisent le long des canaux du monolithe.
- le troisième niveau de phénomènes qui se produisent à échelle macroscopique du monolithe.

3.1.2.1 Niveau I, échelle de mur monolithique

Le modèle de cette échelle découle à des expressions pour la cinétique des réactions.

Dans une présentation très simplifiée les réactions produites peuvent être décrit comme suite :

Fractionnement de l'eau (réaction exothermique) :



Régénération (réaction endothermique)



Où M et MO sont des formes réduites et oxydées du matériau redox respectivement. La forme oxydée MO appartient à la famille de ferrites, c'est à dire qu'il a les XFe_2O_4 structure chimique où X peut être Fe, Mn, Co, Ni, Zn.

La régénération est l'étape la plus importante cependant il faut fournir des températures adéquate car le matériaux redox est thermosensible dans le cas ou on prends $X = Fe$ ou Zn ,la températures si élevées ou le matériel risque le frittage ($X = Fe$) et le (Zn) s'évapore .

Un schéma empiriques de cinétique de décomposition de l'eau a été proposé par (Tsuji, Togawa, Wada, Sano, et Tamaura (1995)) selon laquelle la vitesse de réaction ne dépend que des pressions partielles de la vapeur et un atome d'hydrogène et non pas sur l'état du matériau redox .Une bien plus simple expression de la vitesse contenant une dépendance linéaire sur la concentration de la vapeur est proposé par Chen et Hogan

(2009). Un assez grand régime de taux de réaction est de la forme (R_s est la décomposition de l'eau la vitesse de réaction en moles d'hydrogène produit par unité de surface de matériaux redox par seconde):

$$R_s = \frac{K_S \psi (1-y) C}{1 + K_H C} \quad (3.1.1)$$

Où k_s est un taux dépendant de la température constante, ψ est au maximum, la capacité de stockage d'oxygène du matériau redox (moles de H_2 totale produite par unité matériau redox de la surface), et elle dépend également de la température et k_H est une constante dépendant de la température liée au procédé d'adsorption-désorption surface. Enfin, C est la concentration de vapeur et y est le stockage réelle instantanée normalisée par un maximum de un et il prend des valeurs entre 0 et 1.

La quantité $(1 - y)$ est proportionnelle au nombre de sites vides disponible pour le stockage de l'oxygène sur le matériau. Cette expression de la vitesse est le résultat de considérations théoriques et expérimentales combinées observations. En ce qui concerne la régénération, un taux constant a été proposé (Chen et Hogan, 2009), mais le plus raisonnable choix est la première fonction de commande sur l'oxygène adsorbé.

$$R_r = \psi K_r y \quad (3.1.2)$$

Où la vitesse de réaction K_r constante présente une température d'Arrhenius dépendance. La réaction de décomposition de l'eau et la régénération constantes sont calculées à partir de données expérimentales prises dans emballé Les réacteurs à lit avec le matériau redox sous la forme de poudres (Zygogianni et al. 2009).

3.1.2.2 Niveau II, à l'échelle du canal de monolithe

Le fonctionnement transitoire du monolithe possède en général un temps à grande échelle par rapport à la durée de séjour du gaz dans le monolithe, une approximation quasi-stationnaire de l'écoulement du gaz peut être considérée.

Un modèle (D1) de cette échelle dimensionnelle considère le mouvement, de chaleur et de masse quasi - stables pour le flux de gaz , La diffusion de la vapeur d'eau vers le mur a été modélisée en utilisant la loi Fick qui permet une solution analytique pour le bilan massique de vapeur dans la phase gazeuse, l' objectif du travail était la

modélisation des campagnes expérimentales avec la fraction molaire de la vapeur à moins de 10% dans le courant d'alimentation.

compte tenu de la plus grande fraction de la vapeur, les procédés de diffusion doivent être décrits par les équations de Maxwell et Stefan, ont développé le périmètre moyen des modèles de dimension 1 on se basons sur les équation de Maxwell et de Stefan a la place de la loi de Fick car cette loi maintien le coût de calcul au minimum ; l'application a 1 D consiste a ignorer le transfert de chaleur par rayonnement et les propriétés physique du gaz sont calculer en moyennant la température il est difficile d'intégrer les équations a 1D dans le domaine temporel le flux solaire est poser comme condition au limite mais le problème c'est qu'il constitue un obstacle à l'utilisation de niveau supérieur du modèles pour simuler le fonctionnement de l'unité d'opération d'hydrogène ; pour tenir compte des complexités supplémentaires du problème réel (Transfert de masse Stefan Maxwell , le transfert de chaleur par rayonnement assure une inhomogénéités de répartition de température dans le multi canaux) un modèle dynamique des fluides computationnelle (CFD) orientée sur le canal unique est développé le canal intérieur et les parois des canaux sont discrétisées par l'équation de continuité.

Les équations de conservation de l'énergie et de la masse régissent le mouvement et la relation de Maxwell et Stéphane introduisent les lois de diffusion, Sont résolu dans la phase gazeuse. Le coût est très élevé de calcul du modèle (3D) de canal unique car la 3ème dimension et du rayonnement sont soigneusement étudiées au cours du transfert de chaleur par rayonnement dans le monolithe, jusqu'à l'création de l'état d'équilibre.

En utilisant le problème équivalent de la 2D avec des variables transformées correctement, il peut être montré que l'information prévue à partir du modèle 3D peut être également extraite en utilisant le modèle 2D. Le code CFD admet une inclusion détaillée du modèle de surface à surface de rayonnement. L'analyse de transfert la chaleur vers le haut a montré que le rayonnement agit comme une conductivité thermique supplémentaire de la paroi solide. Cette conductivité est fortement dépendante de la température (la température augmente de façon lente).

Pour des matériaux ayant une faible conductivité thermique comme cordiérite, l'effet du rayonnement sur le transfert de chaleur dans le monolithe est important et il ne peut pas être ignoré. Bien à l' opposé, la conductivité thermique élevée

du carbure de silicium rend la contribution du rayonnement négligeable jusqu'à 1500 ° C de sorte qu'il peut être ignoré pour la simulation.

Le fonctionnement cyclique du réacteur monolithique réduit les exigences des calculs exigences décisives.

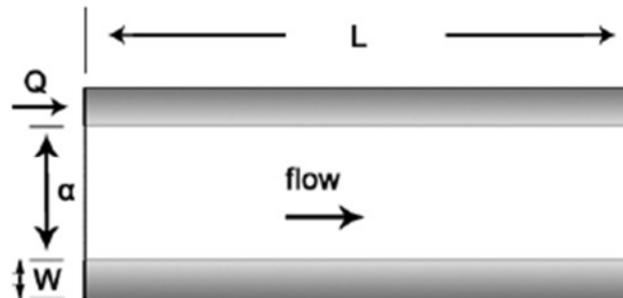


Figure 1: schématique du canal

W l'épaisseur de la paroi du monolithe - voir Fig. 12)

L la longueur de monolithe

α la taille des côtés du carré canal, la longueur L de monolithe

A.1.3. conditions aux limites

Les conditions aux limites pour le monolithe sont les suivantes:

$$f_i(0, t) = f_{i0}(t) \quad (\text{A10a})$$

$$T(0, t) = T_0(t) \quad (\text{A10b})$$

$$-\lambda \frac{\partial T_w}{\partial z} = \frac{Q(t)}{(2w\alpha + w^2)} \quad \text{à } z = 0 \quad (\text{A10c})$$

$$\frac{\partial T_w}{\partial z} = 0 \quad \text{à } z = L \quad (\text{A10d})$$

Où $Q(t)$ est l'énergie solaire adsorbé par le monolithe par canal.

En phase gazeuse :

Conservation de l'énergie

$$\left(\sum_{i=1}^4 f_i c_{pi} \right) \frac{dT}{dz} = 4\alpha K_h (T_w - T) \quad (\text{A6})$$

Phase solide

Conservation de l'énergie:

k_h le canal au mur transfert de chaleur

cp_w la capacité thermique spécifique de la chaîne paroi

λ_w la conductivité thermique et la masse volumique de la paroi

ΔH Sont les enthalpies de réaction

P_s la masse volumique de la paroi

3.1.2.3 Niveau III, à l'échelle du réacteur entier (macroscopique)

La nécessité pour les modèles de cette échelle est due à la non-uniformité spatiale des conditions au limites des pertes thermique a l'entrée.

Afin de simuler l'ensemble du monolithe est de discrétiser tous les canaux un par un, mais cette approche de calcul est une approche computationnel a la question. Une approche plus raisonnable est de simuler toutes les chaînes en utilisant le modèle périmètre 1D moyenne et permettre la communication entre les canaux à travers la chaleur transférée au sein de leurs murs. Considérant qu'un monolithe contient généralement quelques milliers de canaux ce modèle est également insoluble au calcul. L'approche habituelle pour des simulations à l'échelle du monolithe est d'exploiter la faible valeur du rapport entre la taille latérale du canal.

L'approche habituelle pour des simulations à l'échelle du monolithe est d'exploiter la faible valeur du rapport entre la taille latérale du canal et la surface du monolithe et d'homogénéiser l'ensemble on emploi les équations adéquate pour obtenir un modèle de continuum ; une perte de chaleur survient dans le cas réel cette perte est indirectement véhiculées par les coefficients de transport appropriés peuvent être résolus par des codes CFD que les milieux poreux beaucoup de Codes commerciale CFD supposent milieux poreux d'être toujours en équilibre thermique entre le gaz et la phase solide.

Ce problème est surmonté par la méthode dite à double grille en fonction de laquelle une phase solide et un milieu poreux sont supposés occuper le même espace et reliés entre eux par les relations de transport appropriés.

3.1.3 Conclusion

Il y a lieu de citer que certaines difficultés d'ordre spatial et temporel qui peuvent être surmonté que par l'usage d'un outil de simulation adéquat.

A fin de procédé à l'étude et l'analyse de l'influence de certains paramètres thermo physique, certains aspects ont été simplifiés par l'adoption d'hypothèse que nous élaborerons dans le chapitre suivant.

Partie 2 : description phénoménologique des réactions thermo-chimique au sein du monolithe

3.2.1 Introduction

La conversion de l'énergie solaire concentrée en un combustible stockable et transportable à long terme tel que l'hydrogène qui est sans émission de gaz est une option très prometteuse.

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir de l'hydrogène, comme les cycles thermo-chimiques solaires qui présentent un rendement énergétique satisfaisant en raison de la conversion directe de la chaleur en hydrogène, dans ce cas on utilise la paire redox $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ métalliques mixtes et la ferrite. Ce processus à base de fer comprend deux étapes :

La première étape est endothermique appeler (réduction thermique) pour réduire le FeO et qui nécessite des températures supérieurs à 1900 K.

Dans la deuxième étape on produit de l'hydrogène par injection d'eau cette étape est appelée (hydrolyse).

3.2.2 Modèle mathématique

Le modèle suppose que le régime d'écoulement dans les pores des canaux du monolithe est laminaire ($Re < 47$, le nombre de Reynolds est basé sur la vitesse superficielle du gaz représentant la surface du vide), et que les parois latérales sont bien isolées (adiabatique). L'entrée du rayonnement dans le récepteur est colinéaire avec une distribution gaussienne, et le milieu poreux est considéré comme un corps noir.

Les expressions de taux de réaction inclut tous les mécanismes possibles impliqués dans la conversion du gaz et des espèces solides (par exemple, l'adsorption, la désorption, diffusion).

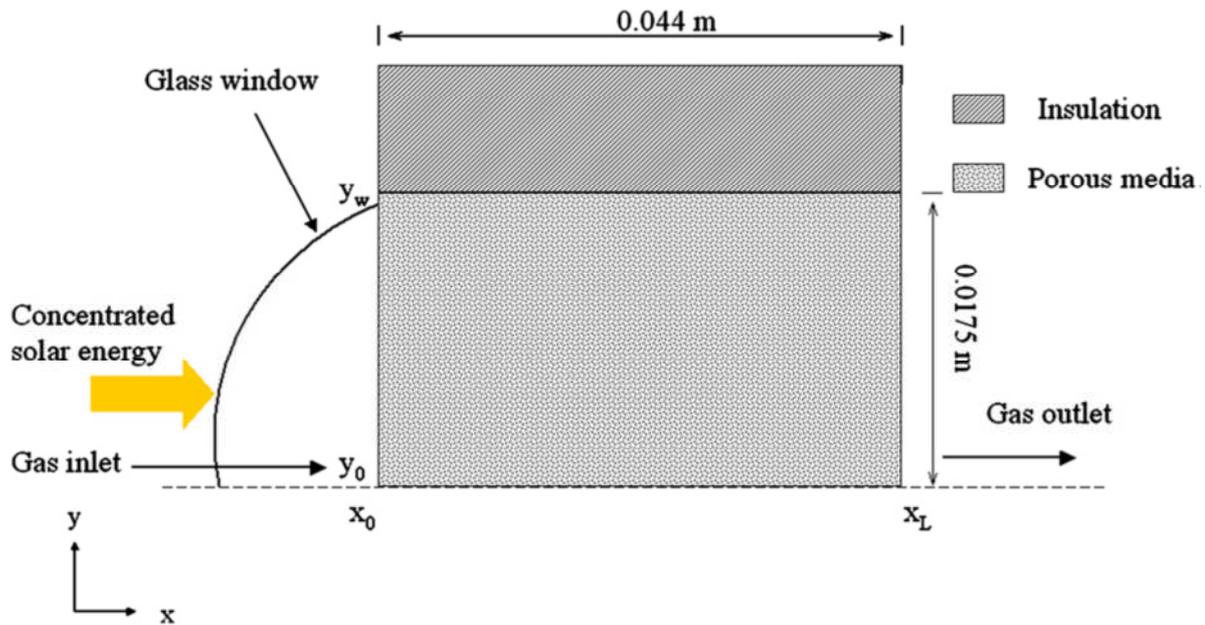


Fig. 2. Esquisse de la section du réacteur solaire.

3.2.2.1 Les équations gouvernantes :

Des hypothèses décrites ci-dessus, les équations qui étaient résolus :

(I) équation de conservation de masse :

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (3.21)$$

(II) équation de conservation de mouvement :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = \mu \Delta u - \nabla(p) + \vec{F} \quad (3.2.2)$$

Où \vec{F} est la chute de pression dans la mousse de céramique. Ce terme est calculé en utilisant les fonctions UDF et la corrélation suivante est :

$$\vec{F} = \frac{1039 - 1002\phi}{d_s^2} \mu u + \frac{0.5138\phi^{-5.739}}{d_s} \rho u^2 \quad (3.2.3)$$

Dans cette équation, ϕ représente la porosité du matériau et d_s est la taille moyenne des cellules et sa valeur a été prise à partir de Wu et al. [49]. cette corrélation est valable pour des mousses céramiques à porosité dans la marge de $0,66 < \phi < 0,93$, le nombre de

Reynolds de l'ordre de $10 < Re < 400$ et une section transversale du canal poreux qui se rapproche d'un cercle [49].

(III) l'équation de l'énergie pour un milieu poreux :

3.2.2.2 Pour la phase liquide

$$\nabla \cdot (\rho_f c_{pf} u T_f) = \nabla \cdot (\lambda_f \nabla T_f - \sum H_i \vec{j}_i) + q_f''' \quad (3.2.4)$$

q_f''' désigne un terme de source de chaleur qui représente la convection l'échange thermique entre le solide et le fluide (S_{conv}), et la diffusion des espèces $\sum H_i \vec{j}_i$ terme qu'est ajouté lorsque les réactions sont considéré comme chimique.

3.2.2.3 Pour la phase solide

$$\nabla \cdot (\rho_s c_{ps} u T_s) = \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T_s) + q_s''' \quad (3.2.5)$$

Où λ_{eff} est la conductivité thermique de la mousse que l'on obtient en utilisant la formule empirique Schuetz-Glicksman [50]:

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda}{3} (1 - \phi) \quad (3.2.6)$$

q_s''' est un terme de source de chaleur volumétrique qui comprend les termes dus à (S_{rad}) de rayonnement, le transfert de chaleur par convection entre le solide et le fluide (S_{conv}), et de l'enthalpie de la réaction chimique de (S_{chem}):

$$q_s''' = S_{chem} + S_{conv} + S_{rad} \quad (3.2.7)$$

3.2.2.4 Modélisation de la température du fluide

Dans l'équation d'énergie de phase liquide (équation (4)), le terme source représente le transfert de chaleur par convection entre le solide et le fluide:

$$S_{conv} = h(T_s - T_f) \quad (3.2.8)$$

Le coefficient de transfert de chaleur volumique par convection (h) est calculé en utilisant la corrélation empirique suivante qui se rapporte a ϕ de la porosité et la vitesse du fluide [51]:

$$h = \frac{2.096\varphi^{0.38}\lambda_F Re^{0.438}P(\varphi)}{d_s^2} \quad (3.2.9)$$

Quand : $P(\varphi) = -8.278\varphi^{0.38} + 57.384\varphi^{1.38} - 106.63\varphi^{2.38} + 95.756\varphi^{3.38} - 37.24\varphi^{4.38}$

Cette corrélation est valable pour une porosité de l'ordre de $0,66 < \phi < 0,93$ et un nombre de Reynolds de l'ordre de $70 < Re < 800$

3.2.2.5 Conditions aux limites

Pour obtenir la température de la phase liquide, les conditions aux limites sont les suivantes: La paroi latérale est adiabatique.

Une entrée de débit massique est imposée et que le gaz est supposé être injecté à 300 K.

A l'entrée ($x = x_0$), $\dot{m}_{g,set} = \dot{m}_{g,set} T_{ent} = 300K$

A la sortie ($x=x_L$), le gradient de pression est égal à zéro.

3.2.2.6 La modélisation de la température solide

Les termes sources dans l'équation de l'énergie en phase solide comprennent le transfert de chaleur par convection entre le solide et le fluide (S_{conv}), le terme radiatif (S_{rad}), et la durée de la réaction chimique (S_{chem}), voir Eq (7). La première est obtenue en utilisant les équations (8) et (9). Pour calculer la durée radiative (S_{rad}), il est nécessaire de résoudre l'équation de transfert radiatif (RTE) [52]:

$$\frac{dI_\eta(r,\hat{s})}{d_s} = k_\eta I_{b\eta} - \beta_\eta I_\eta + \frac{\sigma_\eta}{4\pi} \int_{4\pi} I_\eta(\hat{s}_i) (\hat{s}_i, \hat{s}) d\Omega_i \quad (3.2.10)$$

Dans cette équation, I_η représente l'intensité du rayonnement au point r dans le milieu qui parcourt une distance d_s dans la direction (\hat{s}). A résoudre l'équation (10), il existe plusieurs méthodes approchées. L'approximation P1 peut être utilisée pour résoudre le RTE parce que la structure poreuse est considérée comme un moyen de transfert optiquement isotrope. P1 rapprochement est une solution analytique de la RTE qui est sur la base de l'hypothèse que le support est optiquement épais et le rayonnement est dispersé presque uniformément dans toutes les directions [52]. L'hypothèse qui stipule que le rayonnement diffus est parfaitement dispersé à n'importe quel point du réacteur peut ne pas être le cas dans de nombreux cas, en particulier si le rayonnement entrant dans le réacteur est collinaire. Dans ce cas, une variation de l'approximation P1 est

utilisée, généralement connu en tant que rapprochement différentielle modifiée. Dans cette approximation, l'intensité est traitée comme la somme des composants collinaires (colinéaires) et diffus, compte tenu de la forte direction de la source solaire, dans ce système. Mathématiquement, l'approximation modifiée de la différence peut être exprimée en tant que [53] :

$$\nabla^2 G_d - K_d^2 G_d = q_r''' \quad (3.2.11)$$

Avec

$$\sigma\tau\varphi \exp(-\beta x) = 4k\sigma_b T_s^4 \quad (3.2.12)$$

Dans cette expression, G_d est l'intensité intégrée diffuse sur l'ensemble le sens, q_r''' représente le terme source qui contient l'énergie émises $4k\sigma_b T_s^4$ et la composante collinaire $\sigma\tau\varphi \exp(-\beta x)$ qui est atténué de façon exponentielle. Ensuite, le coefficient de diffusion de l'approximation P1 (k_d) est :

$$k_d = \sqrt{3k\beta} \quad (3.2.13)$$

Où $\beta = k + \sigma$ est l'extinction, k l'absorption, et σ le coefficient de propriétés de la diffusion. Les propriétés optiques (coefficients d'absorption restauration) de la mousse sont considérés comme homogènes et indépendante de la longueur d'onde. Les coefficients d'absorption et de diffusion dépendent de la porosité et sont obtenus à partir des relations suivantes [54]:

$$k = \epsilon \left(\frac{3}{2d_s} \right) (1 - \varphi) \quad (3.2.14)$$

$$\sigma = (2 - \epsilon) \left(\frac{3}{2d_s} \right) (1 - \varphi) \quad (3.2.15)$$

Ces coefficients peuvent être estimés à partir des conditions aux limites de l'optique géométrique. Le matériau poreux est considéré comme un assemblage mono dispersé de diffusion indépendamment vide (considéré comme des particules) pour de grandes valeurs de paramètres de taille [54]. Pour résoudre l'incident de rayonnement diffus G_d , il est nécessaire de mettre en œuvre des conditions aux limites qui peuvent être utilisés conjointement avec l'équation (11). Dans ce problème, les conditions aux limites sont

mises en œuvre [52].les conditions au limites pour le flux radiatif sont les conditions au limites pour l'entrée et la sortie

$$\frac{G_d}{2} = \frac{1}{3\beta} \vec{n} \cdot \nabla G_d \quad (3.2.16)$$

Et de la paroi, l'émission et la réflexion sont pris en compte:

$$\frac{\epsilon_w}{2(2-\epsilon_w)} (4\sigma_b T_w^4 - G_d) = \frac{1}{3\beta} \vec{n} \cdot \nabla G_d \quad (3.2.17)$$

Une fois G_d trouvé, le terme source radiatif est calculé en utilisant:

$$S_{rad} = k(4\sigma_b T_s^4 - G_d - \tau\phi \exp(-\beta x)) \quad (3.2.18)$$

3.2.2.7 Modélisation des Réactions chimiques

Lorsque la mise en œuvre des réactions chimiques, le transport des espèces équilibre de l'équation est:

$$\nabla(\rho \vec{u} Y_i) = \rho D_{i,m} \Delta Y_i + M_i R_{chem,i} \quad (3.2.19)$$

Où Y_i est la fraction de masse locale de l'espèce i , $D_{i,m}$ est le coefficient de diffusion de masse de l'espèce i , M_i est la masse moléculaire, et $R_{chem,i}$ est le terme source chimique, qui concerne le taux net de la production d'espèces i par réaction chimique.

Dans ce travail, les réactions de réduction et d'hydrolyse étaient modélisées séparément. Le but de ces simulations est d'évaluer l'incidence des réactions sur la distribution de température. L'information liée aux données de réactions chimiques (ordre de la réaction et les paramètres cinétiques) a été prise d'Agrafiotis et al. [55].

3.2.2.7.1 Étape thermique de la réduction

La réaction de réduction thermique est fortement endothermique et a besoins de températures supérieures à 1400 K [55]. Le terme source de chaleur lié à la réaction chimique (équation (7)) est exprimée en tant que:

$$S_{chem} = R_{red} \Delta H_{red} \quad (3.2.20)$$

Chapitre 4

PRESENTATION DU CODE FLUENT ET SIMULATION

4.1 Introduction

Les équations décrites au troisième chapitre sont des équations différentielles aux dérivées partielles non linéaires, elliptiques et couplées. En raison de leur complexité, ces équations sont résolues à l'aide d'une méthode numérique. Plusieurs méthodes numériques sont disponibles dans la littérature. On peut distinguer les méthodes suivantes :

- Méthodes des différences finies (MDF).
- Méthodes des éléments finis (MEF).
- Méthodes spectrales (MS).
- Méthodes des volumes finis (MVF).

4.1.1 Méthodes des différences finies

La variable inconnue est décrite par plusieurs valeurs dans les points d'un maillage. Le développement de l'inconnue en séries Taylor tronquées est utilisé pour approximer les dérivées de l'inconnue, dans chaque point du maillage, par différences finies en utilisant les inconnues voisines. En remplaçant les dérivées dans les équations différentielles par différences finies on obtient un système d'équations algébriques pour les valeurs de l'inconnue dans chaque point du maillage.

4.1.2 Méthodes des éléments finis

Dans la méthode des éléments finis on utilise des fonctions linéaires ou quadratiques, sur chaque élément, pour décrire la variation locale de l'inconnue. Les équations différentielles sont exactement vérifiées par la solution exacte. En remplaçant l'approximation de dans les équations différentielles, on constate que celles-ci ne vérifient pas exactement, et un résidu est défini dans ce cas pour mesurer l'erreur. Le résidu est minimisé en le multipliant par une fonction de pondération

et en l'intégrant. Le résultat de l'intégration est un set d'équations algébriques pour les coefficients des fonctions d'approximation.

4.1.3 Méthodes spectrales

L'inconnue est approchée par des séries Fourier tronquées ou par des séries de polynômes Chébichev. Par rapport aux méthodes des différences finies et des éléments finis l'approximation n'est pas locale mais elle est valide sur tout le domaine de calcul. On utilise également le concept du résidu pondéré comme dans la méthode des éléments finis où en imposant que l'approximation doit correspondre à la solution exacte pour les points du maillage.

4.1.4 Méthodes des volumes finis

La méthode des volumes finis consiste à intégrer les équations aux dérivées partielles sur des volumes entourant chaque point du maillage. Cette méthode, même si elle ne fournit qu'une précision du premier ordre, possède des qualités qui en font l'une des plus adaptées à l'étude des écoulements turbulents. En effet, celle-ci est très robuste et permet de traiter des équations comportant des termes sources complexes et non-linéaires. De plus, elle a l'avantage de satisfaire la conservation de la masse sur chaque volume de contrôle. Enfin, elle peut être utilisée avec des maillages relativement grossiers, ce qui permet la mise en œuvre de code pour un coût raisonnable.

Comme la plupart des codes commercialisés tels que : PHOENICS, STAR-CD, CFX-F3D, ANSYS, ...etc. Le code FLUENT utilise la méthode des volumes finis pour la modélisation numérique.

4.2 Mise en œuvre numérique

A l'heure actuelle, il existe un certain nombre de codes industriels conviviaux et performants, permettant la prédiction d'écoulement fluides par la résolution des équations de Navier-Stokes grâce aux méthodes des volumes finis, des différences finies ou des éléments finis (FLUENT, CFX-F3D, PHOENICS, STAR-CD, TRIO). Pour notre travail, nous avons eu recours au code FLUENT, commercialisé par Fluent In. C'est un code écrit avec le langage de programmation et utilise pleinement la flexibilité et la puissance offertes par ce langage (allocation de la mémoire dynamique). En outre, il utilise une architecture qui lui permet de s'exécuter en tant

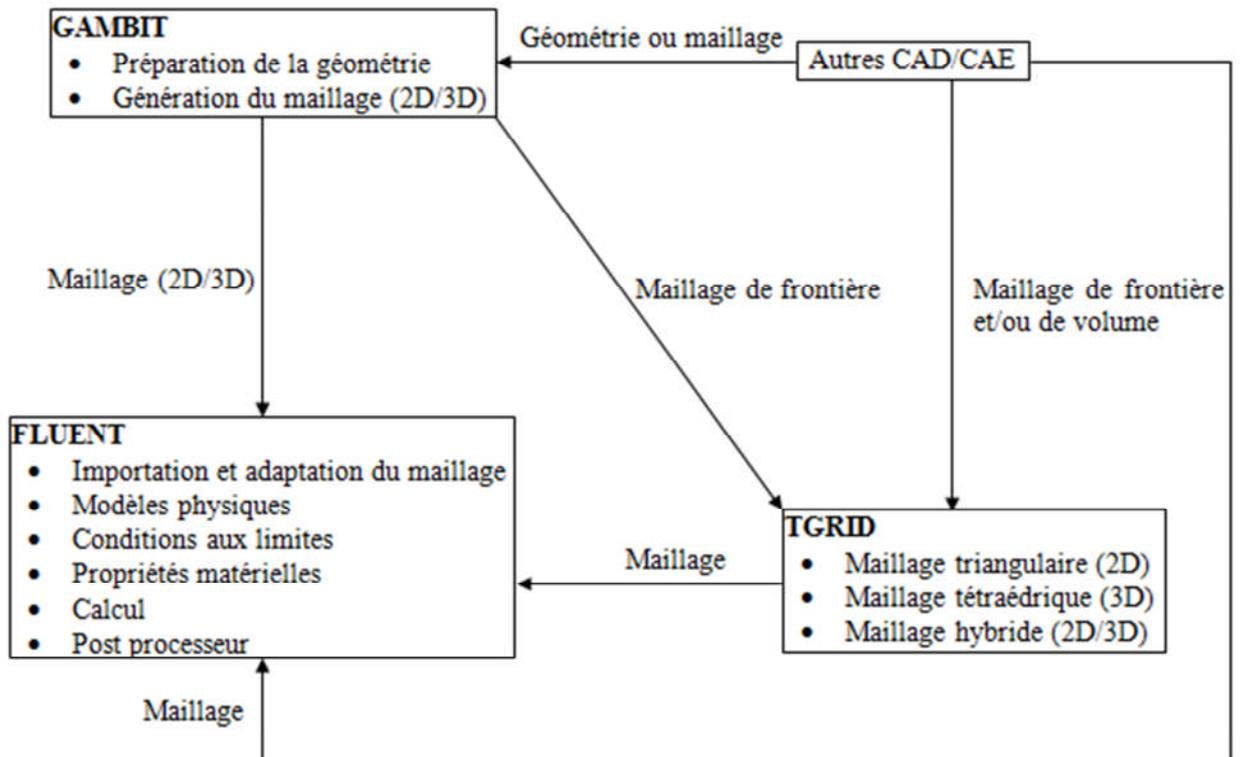
que plusieurs processus simultanés sur le même poste de travail ou sur des postes séparés, pour une exécution plus efficace.

L'utilisateur est normalement en mesure de modéliser tous les écoulements fluides, compressibles ou incompressibles, C'est pourquoi, l'un des avantages de FLUENT réside dans la possibilité de créer des sous-programmes (macros) en dans le but de spécifier des options trop compliquées pour être prévues par le logiciel. Sur le plan physique, elles permettent par exemple de spécifier des conditions initiales et aux limites, d'ajouter des termes sources à certaines équations, de modifier des lois de comportement au niveau des parois. Sur le plan numérique, elles rendent également possible la spécification d'une grille variant avec le temps, la modification des schémas de résolution, le contrôle et l'optimisation de la convergence au cours des itérations.

4.2.1 Structure du code FLUENT

Pour simuler les écoulements à travers les géométries les plus complexes, ce code intègre trois modules importants :

- **GAMBIT** : Préprocesseur pour la préparation de la configuration géométrique et la génération du maillage en 2D et 3D de types structurés, non structurés ainsi que hybrides. Identification des conditions aux limites pour le code FLUENT. L'importation des géométries à partir des logiciels CAD/CAE tels que : AutoCAD, ANSYS, I-DEAS, NASTRAN, PATRAN, et d'autres.
- **TGRID** : Post processeur additionnel qui peut produire des maillages volumiques à partir des maillages surfaciques existants importés de GAMBIT ou des logiciels CAD/CAE.
- **FLUENT** : Solveur, prépare les conditions initiales et aux limites, résout les équations à l'aide des modèles existant à son niveau et visualise les différents résultats à l'écran.



La figure4. 1 représente la structure de base du code FLUENT

La figure 1 représente le mode de fonctionnement du FLUENT qui représente le solveur qui est précédé par deux étapes préliminaires qui résident dans le GAMBIT qui est le préprocesseur. Il structure d'abord la géométrie après un maillage simple carré et si la complexité du problème nécessite un maillage triangulaire ou tétraédrique, on passe par TGRID qui est le postprocesseur. Après, on importe le fichier mesh pour définir le modèle physique, les conditions aux limites et les propriétés des matériaux, il procède au calcul.

4.3 Données de base

4.3.1 Milieu poreux en céramique

Pour réaliser la simulation par le logiciel Fluent, on a d'abord programmé la géométrie sur Gambit : représenté sur la figure suivante

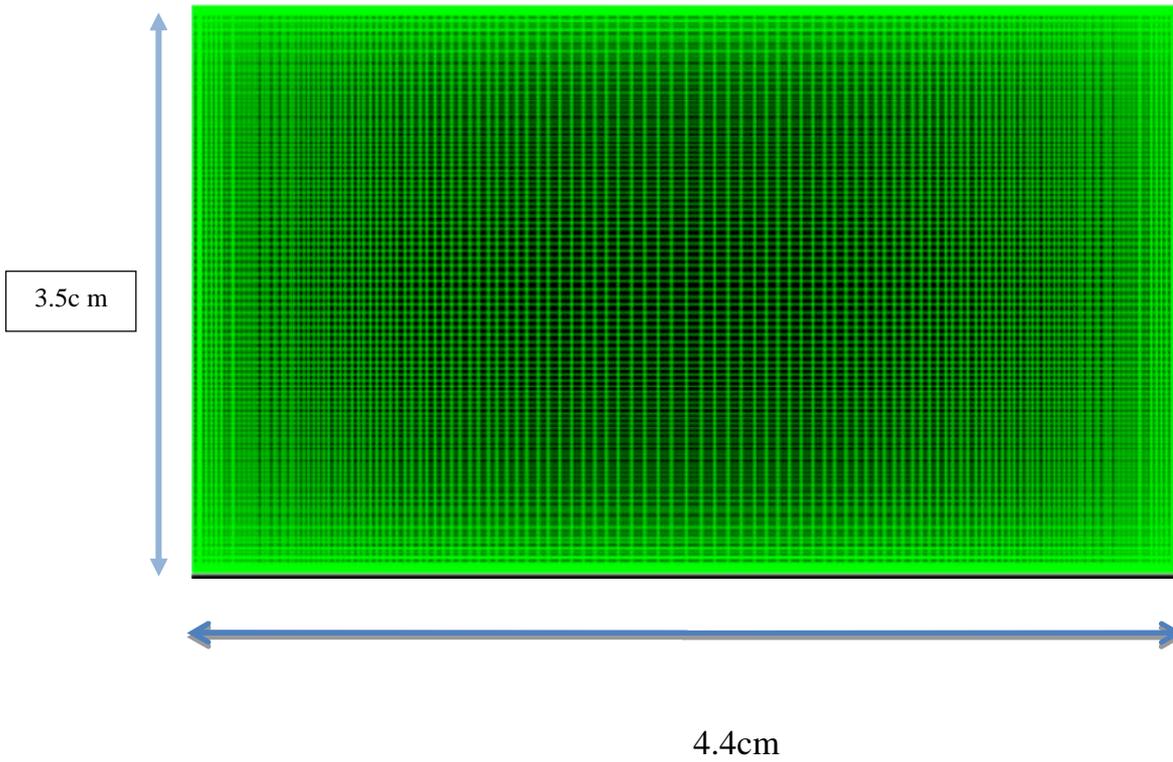


Figure4. 2 géométrie du monolithe sur Gambit

Donnée sur Gambit :

nombre de nœuds	L'espace inter nœud	entrée	sortie	Paroi (Supérieur)	Paroi (inferieure)
160*160	0.7	masse flow inlet	out flow	Wall	Wall

Tableau 4.1 données incorporé sur gambit

Donnée sur Fluent :

Model	Matériau	Condition aux limites posées à l'entrée
-L'équation de l'énergie -L'approximation radiative P1 -La gravité	Azote	T=2070 K debit= 0.1, 0.5, 1.5, 2[Kg/s]

Tableau 4.2 donnée incorporé sue fluent

4.3.2 Analyse de l'influence du débit d'Azote sur le profile de la température au sein du monolithe

Le but de cette simulation est d'analyser l'influence du débit du gaz d'azote, devant permettre l'évacuation de l'oxygène du monolithe, sur le profile de température. Pour rappel le gaz devant parcourir le monolithe ne doit pas dépasser la température de désactivation du matériau catalytique (Zn se désactive à 1800 K).

Il en ressort de la figure 2 que l'augmentation du débit de l'Azote injecter dans le monolithe contribue à une uniformisation de la température au sein du milieu. Ce résultat peut être interprété par le fait qu'une grande quantité de chaleur est transportée par le gaz qui augmente de débit. D'autre part, la conductivité du matériau (Céramique) combinée à celle de l'Azote fait valoir l'effet convectif qui l'emporte sur l'effet conductif.

Le profile de température pour du Céramique et différent débit:

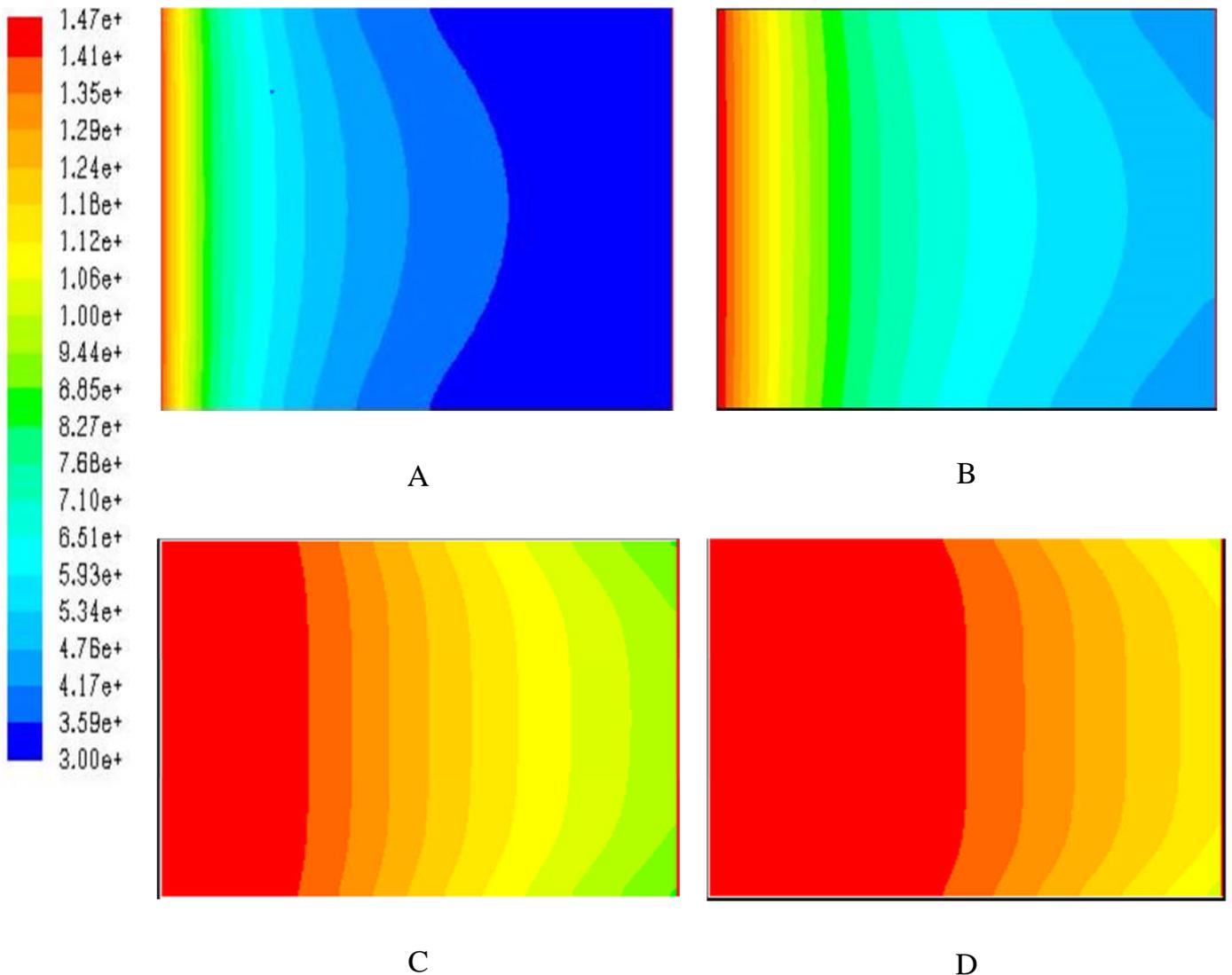


Figure4. 3 de variation de débit : A un débit de 0.1 kg/s, B un débit de 0.5 kg/s, C un débit de 1.5kg/s et D un débit de 2kg/s

4.3.3 Effet de la conductivité du monolithe sur la distribution de la température

La présente étude à été consacré à l'analyse de la conductivité thermique sur le monolithe, il est clairement visible de la figure 3 que la conductivité thermique contribue sensiblement à l'augmentation de la température du gaz au sein du monolithe. Cela pourrait être considéré comme un avantage dans la mesure où la

part de conduction se manifeste plus amplement, ce qui autorise des débits plus faible dans l'objectif d'atteindre des températures juste en deçà de la température de désactivation

Le profile de température pour un débit de 0.5 :

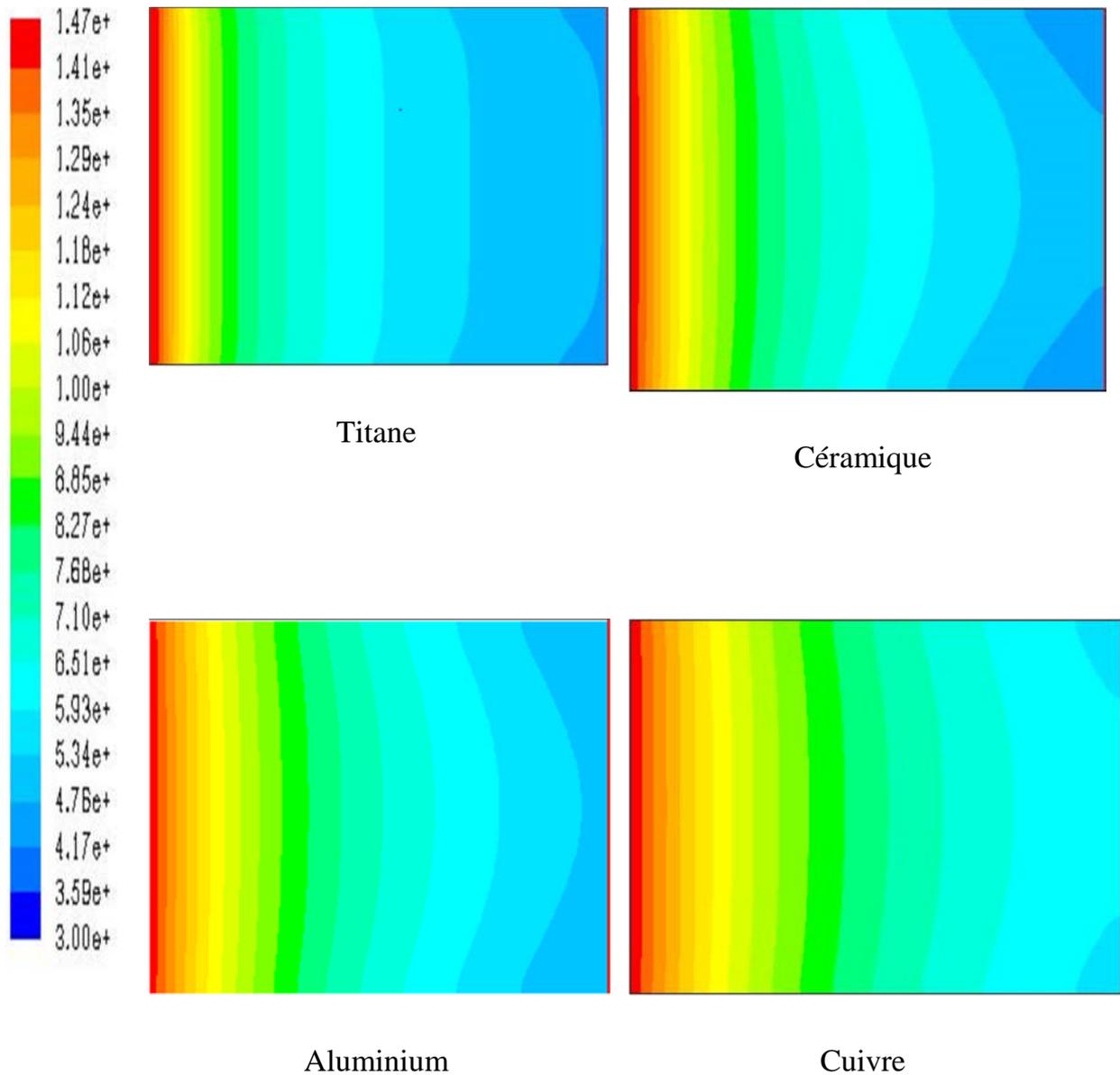


Figure4. 4 variationdu matériau du monolithe

4.3.4 Influence des déperditions thermiques sur le monolithe

Dans cette étape de simulation, nous voyons clairement que les pertes représentent un handicap pour la réaction de régénération car elle même est endothermique. En effet,

plus l'isolation est moins performante, plus les températures nécessaires pour la régénération sont inadéquates. Cet état de fait empêche l'homogénéité de la propagation de la température au sein du monolithe.

Pour un débit de 2 kg/s :

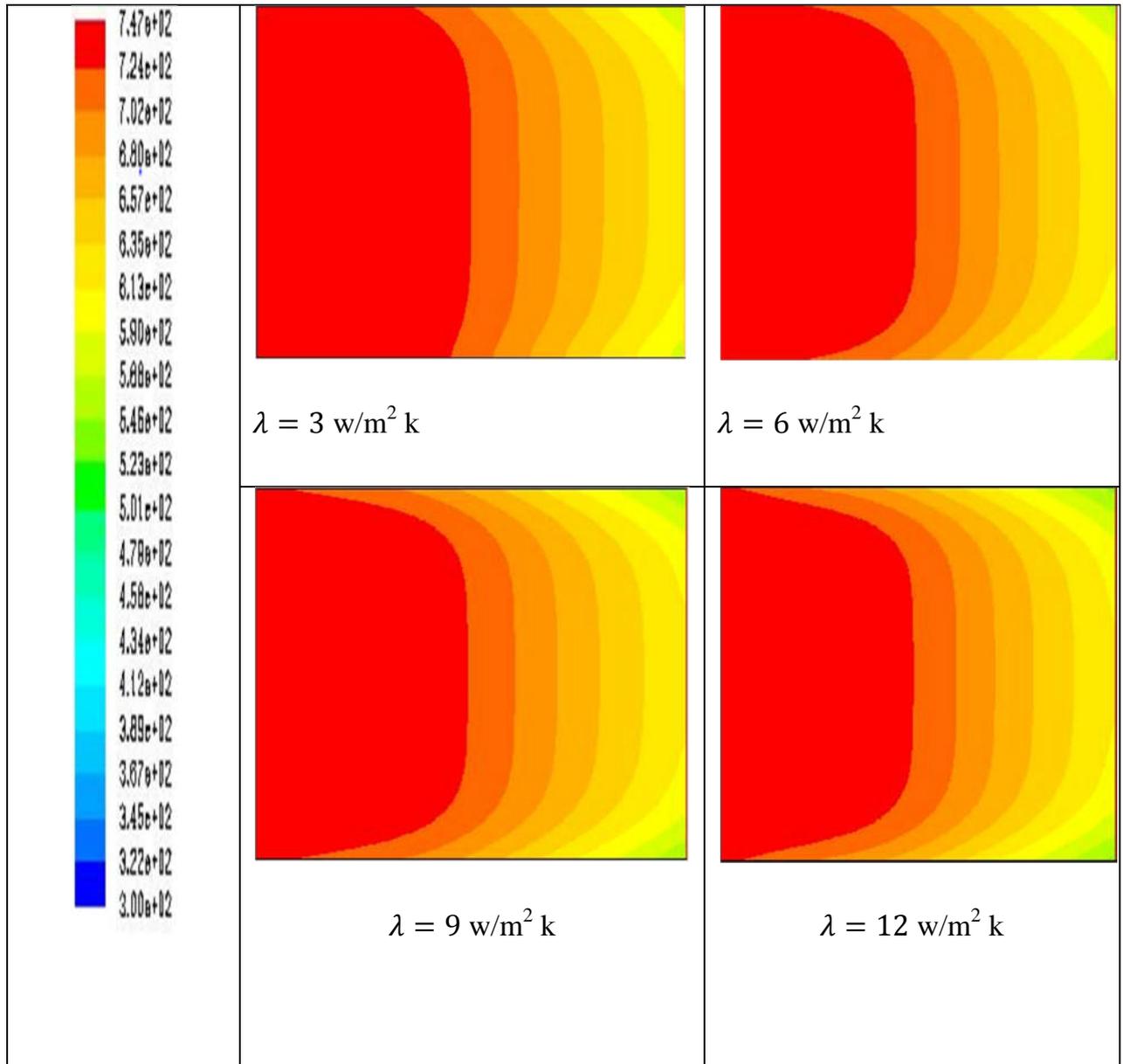


Figure 4.5. Variation du matériau d'isolation

4.4 Conclusion

L'analyse des différents paramètres influents sur l'écoulement par l'uniformité de la distribution de la Température qui est le but recherché :

- L'effet du débit d'Azote : la relation entre le débit et la température est proportionnelle à condition de ne pas arrivé à la température de désactivation du matériau catalytique.
- Le matériau utilisé au sein du monolithe à un rôle très important de par sa conductivité, elle contribue sensiblement à l'augmentation de la température du gaz au sein du monolithe.
- L'isolation est un facteur majeur à prendre en considération pour assurer l'équilibre thermique de la réaction de régénération.

La production de l'hydrogène par cycle thermochimique représente une énergie propre et durable. Cela représente pour notre pays un véritable enjeu énergétique. A priori, les deux sources d'énergie primaires permettant la production de l'hydrogène sont disponibles à savoir l'eau et le soleil. Cependant, une analyse minutieuse tant sur le plan technologique et technique que sur le plan économique doit être entreprise.

A l'issue de ce travail, nous avons pu analyser certains paramètres technologiques devant permettre d'assurer un fonctionnement optimal du réacteur. Un choix du réacteur idéal à savoir le réacteur de type Hydrosol 2 à double compartiment pour une production optimum et une régénération simultanée a été suggéré lors de cette analyse.

En outre une approche mathématique était nécessaire pour cerner les différents phénomènes physiques qui s'y déroulent .

En conclusion, nous pouvons prédire le comportement de notre système face à l'évolution de plusieurs paramètres qui influent sur l'uniformité ou non uniformité de la distribution de la température au sein du monolithe. La prédiction de ces paramètres est rendu possible grâce au logiciel de simulation CFD Fluent. Une panoplie de résultats ont été exposés faisant état de l'influence des débits, de la nature du matériau du monolithe ainsi que de la nature de l'isolation du corps du réacteur sur la distribution des températures au sein de la partie active du procédé

En termes de perspective, une validation expérimentale est nécessaire pour authentifier les résultats obtenus par la simulation, afin de commercialiser ce concept innovant à plus grande échelle.

L'analyse des différents paramètres influents sur l'écoulement par l'uniformité de la distribution de la Température qui est le but recherché :

- L'effet du débit d'Azote : la relation entre le débit et la température est proportionnelle à condition de ne pas arriver à la température de désactivation du matériau catalytique.

- Le matériau utilisé au sein du monolithe a un rôle très important de par sa conductivité, elle contribue sensiblement à l'augmentation de la température du gaz au sein du monolithe.
- L'isolation est un facteur majeur à prendre en considération pour assurer l'équilibre thermique de la réaction de régénération.

References bibliographies

- [1] Andresen K. « Hydrogen production by electrolysis » Hydrogen Power : Theoretical and Engineering solutions, 1998, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands
- [2] Padro C.E.G., Putsche, V. « Survey of the Economics of Hydrogen Technologies » 1999, National Renewable Energy Laboratory Technical Report, TP-570-27079
- [3] Thomas C.E., James B.D, Lomax Jr F.D., Kuhn Jr I.F. « Fuel Options for the fuel cell vehicle : hydrogen, methanol or gasoline ? », 2000, International Journal of Hydrogen Energy ,25, 551-567
- [4] Benchrifa Rachid, Zejli Driss, Bennouna Abdelaziz et Zazi Khalida ,
“L'hydrogène combustible du futur“, Centre National de Recherche Scientifique et Technique Unité de Technologies et Economies des Energies Renouvelables,
<http://www.cnr.ac.ma/teer/TEER-indexe.htm>.
- [5] H. Derbal , M. Belhamel et A. M’Raoui, “ L’hydrogène, vecteur énergétique solaire“, revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007) 235
- [6] Dufoix Mathieu, Mastrangelo Jean-François, Valmage François, “Quelle place pour l’hydrogène dans les systèmes énergétiques“, Atelier Changement Climatique, 2003-2004
- [7] Mounir Sahli, “Etude de la production d’hydrogène et pile à combustible“, Magister en physique option : Energies Renouvelables, Année Académique 2009-2010.
- [8] D. Tigreat “ Les techniques de production de l’hydrogène et les risques associés“, *rapport d’étude 10/06/2008*.
- [9] Association Energies Solidaires, “Le futur : l’H₂ l’Hydrogène ?“. Dossier thématique – Parc des Vignes – 27 rue Panhard Levassor 78570 Chante loup-les-Vignes Courrier ES n°20 – *Septembre 2006*.
- [10] Viseur, Mathieu, “ Etude de faisabilité de l’utilisation de l’hydrogène comme vecteur alternatif d’énergie “, master en Sciences et gestion de l’environnement, 2007-2008 .
- [11] A. Pettinau, F. Ferrara, C. Amorino , “ CO₂-free hydrogen production in a coal gasification pilot plant“. 1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for future energy , S4FE 2009.

- [12] Rodrigo Rivera-Tinoco ,“Etude Technico-économique de la production d’hydrogène a partir de l’électrolyse haute température pour différentes sources d’énergie thermique“, Thèse ,30 Mars 2009.
- [13] Olivia Schoeling ,“ Les Biocarburants non conventionnels en Belgique pour aller au-delà de 5,75% à l’horizon 2010 ?“ ,décembre 2007.
- [14] Ram B. Gupta,“Hydrogen fuel production, transport, and storage“, CRC Press Taylor &Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742,International Standard Book Number, 13: 978-1-4200-4575-8 (Hardcover).
- [15] CLEFS CEA,“ Produire de l’hydrogène par photolyse de l’eau?“, Hiver 2004-2005.
- [16] Programme des Nations Unies pour l’environnement ,“ l’Economie de l’Hydrogène“, Une étude générale,2006.
- [17]Nakamura, T. (1977) La production d'hydrogène à partir d'eau en utilisant la chaleur solaire à haute température. L'énergie solaire, 19 (5), 467-475.
- [18]Kodama, T. et Gokon, N. (2007) cycles thermochimiques à haute température pour la production d'hydrogène solaire. Avis chimiques, 107 (10), de 4048 à 4077.
- [19] Charvin, P., Abanades, S., Flamant, G. et Lemort, F. (2007) du cycle en deux étapes séparation thermochimique de l'eau à base d'oxyde de fer couple redox pour la production d'hydrogène solaire. Énergie, 32, 1124-1133.
- [20]Kodama T, Enomoto SI, Hatamachi T, Gokon N. Application dans un réacteur solaire chimique muni d’un lit fluidisé circulant à l’intérieur des fenêtres avec irradiation directe des particules réagissant. Journal de Solar Energy Engineering 2008; 130(1):014504 (1- 4).
- [21] Gokon N, Takahashi S, Yamamoto H, Kodama T. Nouveau réacteur solaire pour la dissociation de l'eau avec des particules de ferrite dans un lit fluidisé circulant à l'intérieur. la Conférence pour une énergie durable ASME 2007 (ES2007), Long Beach, CA. New York: ASME; 2007.
- [22] Gokon N, Takahashi S, Yamamoto H, Kodama T. dissociation Thermochimique de l'eau en deux étapes par réacteur solaire avec la circulation interne dans un lit

fluidisé pour la réduction thermique des particules de ferrite ; journal internationale de l'énergie 2008.33(9):2189-99.

[23] Gokon N, Takahashi S, Yamamoto H, Kodama T. Nouveau réacteur solaire pour la dissociation de l'eau avec des particules de ferrite dans un lit fluidisé circulant à l'intérieur. 2009; 131(1):011007

Journal de Solar Energy Engineering 2009 (1-9).

[24] Gokon N, Takahashi S, Yamamoto H, Kodama T. Nouveau réacteur solaire pour la dissociation de l'eau avec des particules de ferrite dans un lit fluidisé circulant à l'intérieur. la Conférence pour une énergie durable ASME 2007 (ES2007), Long Beach, CA. New York: ASME; 2007.

[25] Schunk L, Haeberlin P, Wepf S, Willemin D, Meier A, Steinfeld A. Réacteur récepteur pour la dissociation thermique solaire de l'oxyde de zinc. Journal de l'énergie solaire Ingénierie 2008; 130(021 009): 1e6.

[26] Haueter P, Moeller S, Palumbo R, Steinfeld A. La production de zinc par dissociation thermique de l'oxyde de zinc : modèle de réacteur chimique. solaire Energy 1999; 67(1e3): 161e7.

[27] Müller R, Haeberling P, Palumbo R D. De nouveaux progrès vers le développement d'un chauffage solaire par réacteur chimique thermique direct pour la dissociation de ZnO(s). Énergie solaire 2006; 80(5): 500-11.

[28] Moeller S et Palumbo R. (2001) Le développement d'un réacteur chimique solaire thermique direct pour la dissociation de l'oxyde de zinc. ASME-Journal de Solar Energy Engineering, 123, 83-90.

[29] Gstoehl D, Brambilla A, Schunk L O, Steinfeld A. Un appareil de trempe pour les produits gazeux de la dissociation thermique solaire de ZnO. Journal of Materials La science 2008; 43: 4729-36

[30] Alxneit I. L'évaluation de la faisabilité de la séparation d'un mélange stoechiométrique de la vapeur de zinc et de l'oxygène par un rapide calcul du modèle de trempe. l'énergie solaire 2008; 82 (11): 959-64.

[31] Agrafiotis, C., Lorentzou, S., Pagkoura, C. et al. (2007) Le processus de HYDROSOL solaire assistée par la production thermo-chimique d'hydrogène à partir d'eau des réacteurs en nid d'abeilles innovantes. IWH2, 27-29 Octobre 2007 Ghardaia, Algérie

[32] Müller R, Steinfeld A. H₂O fractionnement du cycle thermo-chimique à base de ZnO/Zn redox: la trempe des effluents de la dissociation de ZnO. Génie chimique La science 2008;63(1): 217-27.

[33] Schunk L, Haeberlin P, Wepf S, Wüllemmin D, Meier A, Steinfeld A. Un réacteur de réception pour la dissociation thermique solaire de l'oxyde de zinc. Journal Solar Energy Engineering 2008;130(021009):1-6.

[34] Schunk L O, Lipinski W, le transfert de chaleur Steinfeld A. ablatif dans un rétrécissement lit tassé de ZnO sub-dissociation thermique. AIChE Journal 2009; 55(7): 1659-66

[35] Schunk L O, Steinfeld A. Cinétique de la dissociation thermique de ZnO exposé à l'irradiation solaire concentrée en utilisant un thermogravimètre solaire entraîné dans l'intervalle 1800-2100K. AIChE Journal des réacteurs, Cinétique, catalyse et 2009; 55 (6) :1497-504

[36] Schunk L O, Lipinski W, Steinfeld A. Chaleur modèle de réacteur récepteur solaire de transfert pour la dissociation thermique de validation de ZnO - expérimentale à 10kW et à grande échelle à 1MW. Chemical Engineering Journal 2009;150(2-3): 502-8.

[37] Miller, JE, Evans, LR, Stuecker, JN, Allendorf, MD, Siegel, NP, et Développement plongeur, RB, 2006, «Matériaux pour la RC5 solaire thermo-chimique Moteur thermique », Actes de la conférence sur l'énergie solaire ASME 2006 Denver, CO, Juillet 8-13

[38] Kodama T, Gokon N, Yamamoto R. thermo-chimique deux étapes de décomposition de l'eau par ZrO₂ soutenu Ni₃Fe₃-XO₄ pour la production d'hydrogène solaire. l'énergie solaire 2008;82(1): 73-9.

[39] Konstandopoulos, AG, Papaioannou, E., Zarvalis, D. et al. les systèmes Catalytiques de filtration de suie directe et indirecte Activité oxydation, SAETech. Paper No.2005-01-0670, SP-1942, 2005.

- [40] Roeb, M., Sattler, C., Klüser, R. et al. (2006) production d'hydrogène solaire par cycle en deux étapes à base d'oxydes mixtes de fer. *Journal of Solar Energy Engineering – Transactions of the ASME*, 128, 125–133
- [41]. Roeb, M., Monnerie, N., Schmitz, M. et al. (2006) Production thermo-chimique d'hydrogène par dissociation de l'eau par des oxydes métalliques fixés sur des substrats céramiques. Actes de la 16^e Conférence Mondiale de l'Hydrogène Energie, Lyon, France, 13–16 June
- [42] Roeb M., Neises M., Sack JP., Rietbrock P., N Monnerie, Dersch J., et al. opérationnel stratégie d'un processus thermo-chimique en deux étapes pour la production de l'hydrogène solaire. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34 (10) : 4537-45
- [43] Goehring, F., 2008. Modélisation et Simulation des Betriebsverhaltens eines Receiver-Reaktors zur solaren Wasserstoffproduktion Diplomarbeit. RWTH Aachen.
- [44] Roeb, M., Neises, M., Sack, J.-P. et al. (2008) Stratégie opérationnelle d'un processus thermo-chimique en deux étapes pour l'énergie solaire la production d'hydrogène. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10) 4537-4545.
- [45] CLEFS CEA, "Produire de l'hydrogène par photolyse de l'eau?", *Hiver 2004-2005*.
- [46] AFH2, Mémento de l'Hydrogène, Fiche 3.2.1, association Française de L'Hydrogène, Révision du 30/10/04, <http://www.afh2.org/>.
- [49] Z.Wu, C.Caliot, F.Bai, G.Flamant, Z.Wang, J.Zhang, C.Tian, études numériques et expérimentales de la chute de pression dans les mousses céramiques pour des applications de récepteurs solaires volumétriques, *Appl. Energy* 87(2010) 504-513.
- [50] M.A.Schuetz, L.R.Glicksman, Une étude de base de transfert de chaleur grâce à une isolation en mousse, *J. Cell. Matières plastiques* 20 (2)(1984)114-121.
- [51] Z.Wu, C.Caliot, F.Bai, G.Flamant, Z.Wang, la simulation numérique des transferts de chaleur convective entre le flux d'air et de mousses céramiques pour

optimiser les performances du récepteur solaire d'air volumétriques, Int. J. messede transfert de chaleur 54(2011) 1527-1537.

[52] M. Modeste, le transfert de chaleur par rayonnement, deuxième éd. Academic Press, San Diego, 2003.

[53] A. Ishimaru, la propagation des ondes et diffusion dans les médias au hasard. Oxford University Press, Oxford, 1997.

[54] K. Vafai, Manuel de milieux poreux, deuxième éd. Taylor and Francis, 2005. en France

[55] C. Agrafiotis, C. Pagkoura, S. Lorentzu, M. Kostoglou, A. G. Konstandopoulos, La production d'hydrogène dans les réacteurs solaires, Catal. Aujourd'hui 1 27 (2007) 265-277.

[56] HSC Chemistry 5.1. Outokumpu Oy recherche, Pori, en Finlande, en 2002

[57] . Les livres de Patankar [Patanekar, 1980] et de Versteeg et Malalasekera. [Versteeg et Malalasekera, 2007] en Allemagne.

الهيدروجين هو حاليا موضع اهتمام كبير سواء من حيث الإنتاج ومستوى التخزين. وخصص مراجع الأدب مفصلا لأنظمة مختلفة من إنتاج الهيدروجين. وأجري تحليل دقيق لإنتاج هذا الأخير في دوامة الحراري من خلال برنامج بطلاقة. يبدو من دراستنا أن تقنية دورات الحراري هو بديل جيد لإنتاج كميات كبيرة من الهيدروجين باستخدام الطاقة الشمسية، وهي متاحة جدا في الجزائر. وزعت التوصيات من حيث الدراسات المنظور أيضا في نهاية هذه الورقة.

الكلمات الرئيسية: الهيدروجين التجديد في إنتاج الهيدروجين (التحلل) - الحافز المواد.

Summary

Hydrogen is currently the subject of major interest both in terms of production and storage level. A detailed literature review was dedicated to different systems of hydrogen production. A thorough analysis of the production of the latter by a thermochemical cycle was performed through the fluent software. It appears from our study that the technique of thermochemical cycles is a good alternative for mass production of hydrogen using solar energy, very available in Algeria.

Recommendations in terms of perspective studies were also dished out at the end of this paper.

Keywords: hydrogen-regeneration-production of hydrogen (hydrolysis) - catalytic material

Résumé

L'hydrogène fait actuellement l'objet d'un intérêt majeur tant sur le plan production que sur le plan stockage. Une analyse bibliographique détaillée a été dédié aux différents systèmes de production d'hydrogène. Une analyse poussée de la production de ce dernier par cycle thermochimique a été réalisée par le biais du logiciel Fluent. Il en ressort de notre étude que la technique des cycles thermochimiques est une bonne alternative pour une production en masse de l'hydrogène, utilisant l'énergie solaire, très disponible en Algérie. Des recommandations en termes de perspective d'études ont été également prodiguées au terme de ce mémoire.

Mots clefs : hydrogène –régénération –production d'hydrogène (hydrolyse)- matériau catalytique

