

Modélisation d'un réacteur de craquage du méthane : étude du couplage entre transfert radiatif et croissance de particules

Cyril CALIOT*, Gilles FLAMANT

Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire, PROMES-CNRS, 7 rue du Four Solaire, 66120 Font-Romeu-Odeillo, France

*(auteur correspondant : Cyril.Caliot@promes.cnrs.fr)

Résumé - Un écoulement réactif laminaire dans un réacteur tubulaire de craquage du méthane est simulé. A haute température le craquage du méthane produit de l'hydrogène et des noirs de carbone. Un bilan de population des noirs de carbone, prenant en compte la nucléation et la coalescence de particules, est utilisé pour étudier l'évolution de la distribution des tailles de particules dans le réacteur. L'absorption et l'émission de rayonnement par le méthane et les particules sont traités avec un modèle de transfert radiatif utilisant la méthode des volumes finis et le modèle spectral ADF. Les résultats montrent l'influence du rayonnement sur l'écoulement et la distribution de taille des particules.

Nomenclature

a	Ordre de la réaction	s	surface des particules, $m^2.\#^{-1}$
c	concentration, $mol.m^{-3}$	T	température, K
C_{abs}	coefficient d'absorption particules, m^{-1}	u	vitesse, $m.s^{-1}$
d	diamètre de particule, m	v	volume de particule, m^3
E_a	énergie d'activation, $J.mol^{-1}$	x_l	coordonnées d'espace, m
h	coefficient de transfert massique, $m.s^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
H	taux de croissance volumique, s^{-1}	ρ	masse volumique gaz-solide, $kg.m^{-3}$
k	constante de réaction, m^{-1}, s^{-1}	ω	fraction massique,
k_0	facteur pré-exponentiel, m^{-1}, s^{-1}	<i>Indices et exposants</i>	
K_{scale}	facteur d'échelle (=1),	<i>coag</i>	coagulation
m	masse de particules, $kg.\#^{-1}$	C	carbone
\tilde{m}	masse molaire, $kg.mol^{-1}$	CH_4	méthane
M	nombre de classes,	<i>hom</i>	réaction homogène
N	densité de particules, $\#.m^{-3}$	<i>het</i>	réaction hétérogène
\tilde{N}_A	nombre d'avogadro, $\#.mol^{-1}$	i	classe de taille de particules
Q_{abs}	efficacité d'absorption,	l	monomère
\tilde{R}	constante des gaz parfaits, $J.mol^{-1}.K^{-1}$		

1. Introduction

Parmi de nombreux procédés thermo-chimiques, le craquage du méthane est une des voies possibles pour la production d'hydrogène [1]. La décomposition thermique du méthane (DTM) grâce à l'énergie solaire concentrée a été récemment étudiée expérimentalement. Deux familles de réacteurs ont été proposées : la première utilise le chauffage solaire direct de l'écoulement grâce à un ensemencement en particules de carbone [2,3], et la seconde utilise un chauffage indirect du méthane [4,5]. L'étude présentée dans cet article concerne le réacteur de craquage du méthane par chauffage solaire indirect développé par PROMES-CNRS. Ce réacteur est composé de tubes en graphite placés à l'intérieur d'une cavité en graphite qui reçoit l'énergie solaire concentrée. Ces tubes sont portés à haute température (1800 K) et leur

paroi interne chauffe l'écoulement de méthane par conduction-convection et rayonnement. Le méthane est alors décomposé en hydrogène et noirs de carbone.

L'étude des couplages dans le réacteur est réalisée grâce à la simulation des transferts de matière et d'énergie dans un tube. Pour prédire ces transferts, l'écoulement, les réactions chimiques, les transferts de chaleur (notamment les transferts radiatifs), la nucléation et la croissance des particules de noirs de carbone doivent être modélisés. Cet article propose un modèle qui couple les transferts de masse et de chaleur dans un réacteur tubulaire de craquage du méthane.

2. Modèles

2.1. Equations de bilan de matière et d'énergie

Le craquage du méthane est supposé se dérouler en une seule étape : $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}_{(s)}$. L'écoulement est alors constitué d'un mélange gazeux (méthane, argon, hydrogène) et de petites particules de carbone. Ces particules submicroniques sont considérées suffisamment diluées dans l'écoulement pour considérer un modèle d'écoulement homogène. Les particules sont alors supposées en équilibre hydrodynamique et thermique avec l'écoulement. Les équations de Navier-Stokes compressibles pour un écoulement laminaire, sans influence de la gravité, sont alors résolues. En revanche, la masse volumique considérée est celle du mélange gaz-solide. Ensuite, les équations de bilan d'énergie et d'espèces sont résolues. La conductivité thermique (modèle parallèle) et la chaleur spécifique sont aussi supposées dépendantes du mélange gaz-particules. Toutes les propriétés thermophysiques dépendent de la température. Des termes sources radiatif et chimique interviennent dans les équations de bilan d'énergie et de matière. Les prochains paragraphes détaillent les modèles de transfert radiatif et de croissance des particules.

2.2. Modèle de transfert radiatif

Le mélange gaz-particules entouré d'une paroi grise est supposé émissif, absorbant mais non diffusant et non gris. Le méthane et les noirs de carbone participent au rayonnement dans l'infrarouge. Le modèle de transfert radiatif choisi comporte un modèle de discrétisation spatiale et angulaire de type volumes finis (appelé DO dans Fluent) et un modèle de discrétisation spectrale appelé « modèle de la fonction de distribution en absorption » (ADF, acronyme anglais) [6]. Le modèle spectral utilise les données spectroscopiques du méthane à haute température [7]. Ce modèle spectral a été utilisé dans [8] pour le méthane à haute température et a contribué à mettre en évidence l'absorption radiative du méthane dans la zone de préchauffage du réacteur. Le modèle ADF appliqué au mélange gaz-particules consiste à sommer les coefficients d'absorption des gaz gris (pour le méthane) avec un coefficient d'absorption des particules moyenné au sens de Planck (à la température de la paroi, 1800 K). Le coefficient d'absorption des particules est calculé par la théorie de Mie et rend compte dans la maille de la polydispersion de particules sphériques (Eq. 10).

2.3. Modèle de croissance des particules de noirs de carbone

La simulation de la croissance de particules dans un modèle de réacteur multidimensionnel est généralement coûteuse en temps de calcul. Deux méthodes déterministes, la méthode des moments et la méthode des classes pourraient être utilisées dans notre étude. La distribution des tailles de particules est modélisée avec peu de degrés de liberté par la première comparée à la seconde. Par conséquent la méthode des moments est moins coûteuse en temps de calcul

mais aussi moins précise que la méthode des classes. Pour notre étude, comme une modélisation précise des distributions de taille dans le réacteur est nécessaire la méthode des classes [9] est utilisée.

La méthode des classes est appliquée sur la base d'un nombre de particules par unité de volume appartenant à une classe i , N_i . Les classes sont définies avec une progression du volume des particules basée sur un rapport géométrique de 2 :

$$v_i = 2^{i-1} v_1 \quad ; \quad i = 1, \dots, M \quad (1)$$

$$v_1 = \frac{\tilde{m}_C}{\rho_C \tilde{N}_A} \quad (2)$$

Avec v_i le volume de chaque particule de la classe i et M , le nombre de classes considérées. Supposant $\rho_c = 2270 \text{ kg/m}^3$ et $M = 46$, le diamètre des particules de la première classe est environ 0.256 nm et celui de la dernière classe atteint $8 \text{ }\mu\text{m}$ environ. L'utilisation de 46 classes permet alors de couvrir l'ensemble des tailles de particules attendues en sortie de réacteur. Le taux de production du nombre de monomères (première classe) par nucléation homogène est :

$$[\dot{N}_1]_{\text{hom}} = k_{\text{hom}} c_{\text{CH}_4}^a \tilde{N}_A \quad (3)$$

où la constante de vitesse de la réaction homogène est supposée s'exprimer par la relation d'Arrhenius :

$$k_{\text{hom}} = k_{0,\text{hom}} \exp\left(-\frac{E_{a,\text{hom}}}{\tilde{R}T}\right) \quad (4)$$

La croissance des particules due aux réactions hétérogènes à la surface des particules de noir de carbone est aussi prise en compte. Le taux de croissance volumique des particules de la classe i par réaction hétérogène est :

$$H_{\text{het},i} = \frac{k_{\text{het,p}} h_{\text{CH}_4,i}}{k_{\text{het,p}} + h_{\text{CH}_4,i}} \tilde{N}_A c_{\text{CH}_4} \frac{v_1 s_i}{v_i} \quad (5)$$

et le taux de production du nombre de particules par réaction hétérogène devient :

$$[\dot{N}_1]_{\text{het}} = -H_{\text{het},1} N_1 \quad (6)$$

$$[\dot{N}_i]_{\text{het}} = H_{\text{het},i-1} N_{i-1} - H_{\text{het},i} N_i \quad ; \quad i = 2, \dots, M \quad (7)$$

où la constante de vitesse de la réaction hétérogène est supposée s'exprimer par la relation d'Arrhenius :

$$k_{\text{het}} = k_{0,\text{het}} \exp\left(-\frac{E_{a,\text{het}}}{\tilde{R}T}\right) \quad (8)$$

Les paramètres cinétiques des réactions homogène et hétérogène ont été ajustés sur des résultats expérimentaux [9]. La population des particules évolue par coalescence. Chaque classe est supposée subir des collisions dues au mouvement Brownien des particules. Les coefficients de coagulation de Fuchs [10] pour des particules sphériques sont utilisés avec un domaine de validité qui s'étend du régime moléculaire au régime continu. Le taux de production $[N_i]_{\text{coag}}$ est donné par [11] et les taux de production de particules sont alors :

$$\dot{m}_1''' = m_1 \left([\dot{N}_1]_{\text{hom}} + [\dot{N}_1]_{\text{het}} + [\dot{N}_1]_{\text{coag}} \right) \quad (9)$$

$$\dot{m}_i''' = m_i \left([\dot{N}_i]_{\text{het}} + [\dot{N}_i]_{\text{coag}} \right) \quad ; \quad i = 2, \dots, M \quad (10)$$

De plus, le coefficient d'absorption de la polydispersion de particules est calculé avec :

$$C_{abs} = \frac{\pi}{4} \sum_{i=1}^M Q_{abs,i} d_i^2 N_i \quad (11)$$

Le modèle de bilan de population de particules consiste à résoudre M équations d'advection-diffusion pour la fraction massique en particules (de la classe i) dans le réacteur tubulaire. Le taux de production de particules pour chacune des classes correspond au terme source de ces équations :

$$\omega_i = \frac{m_i N_i}{K_{scale} \rho} \quad (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_l} \left(\rho u_l \omega_i - \rho D_{i,m} \frac{\partial \omega_i}{\partial x_l} \right) = \dot{m}_i''' \quad ; \quad i = 2, \dots, M \quad (13)$$

3. Méthode et conditions limites

Le logiciel commercial Fluent a été utilisé pour résoudre les équations de Navier-Stokes, de bilan d'énergie et d'espèces. L'équation de transfert radiatif est résolue avec le modèle DO (discrétisation angulaire 4*4) et 10 gaz gris sont utilisés pour le modèle spectral ADF. L'implémentation du modèle ADF utilise l'option de gaz gris multiples dans Fluent chacun défini sur l'ensemble du spectre. M équations de scalaires définis par l'utilisateur (UDS, acronyme anglais) ont été utilisées pour le bilan de population des particules (Eq.13). Conjointement, des fonctions définies par l'utilisateur (UDF) ont été utilisées pour le calcul de grandeurs telles que, les coefficients d'absorption du méthane et des particules, les poids du modèle ADF, les taux de réaction du méthane et de l'hydrogène, les diffusivités et termes sources des classes de particules.

La géométrie est axisymétrique et comporte un maillage de 130.10^3 mailles raffiné en proche paroi (couche limite). La longueur du tube est 0.6 m et son diamètre de 15 mm . Le réacteur tubulaire est alimenté par 4 L.min^{-1} de méthane et d'argon à 101325 Pa et 293.15 K . La vitesse d'entrée est fixée ainsi que la pression de sortie (pression effective nulle). La température est imposée le long du tube et varie. La variation de la température du tube simule deux zones : la première est la traversée du tube dans l'isolant de la cavité où sa température est supposée augmenter linéairement entre 300 et 1800 K sur 0.2 m , et la seconde zone correspond à la portion de tube dans la cavité à haute température, 1800 K (sur 0.4 m).

4. Résultats et discussion

L'albédo de diffusion a été calculé et sa valeur est inférieure à 0.1 au centre du réacteur et atteint 0.2 en proche paroi. Comme les épaisseurs optiques et l'albédo sont faibles au centre

du réacteur, là où l'influence du rayonnement est la plus importante, l'hypothèse de milieu non diffusant est justifiée. La figure 1 présente des iso-valeurs de la température dans le réacteur tubulaire. Cette représentation avec des iso-valeurs tend à déformer la représentation du réacteur (unité des axes) puisque le tube a un faible rayon par rapport à sa longueur.

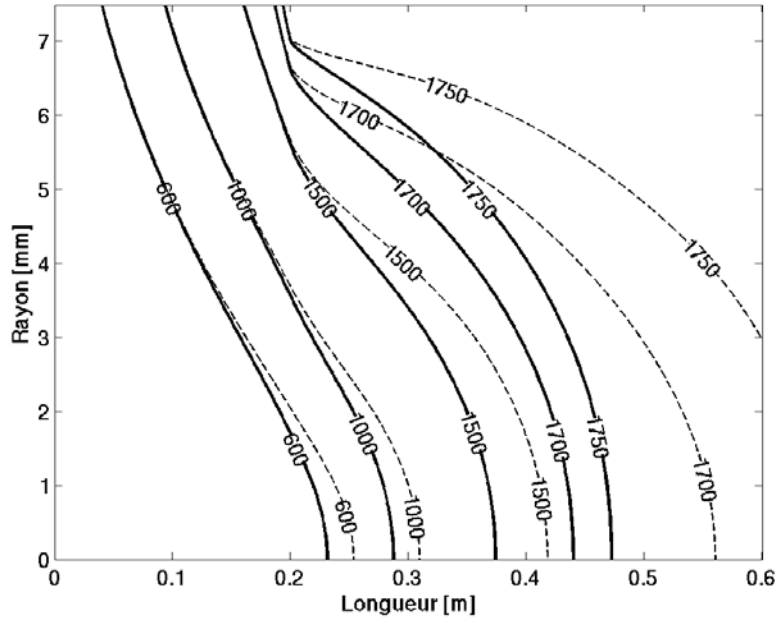


Figure 1 : Champ de températures dans le réacteur (-) avec rayonnement et (- -) sans

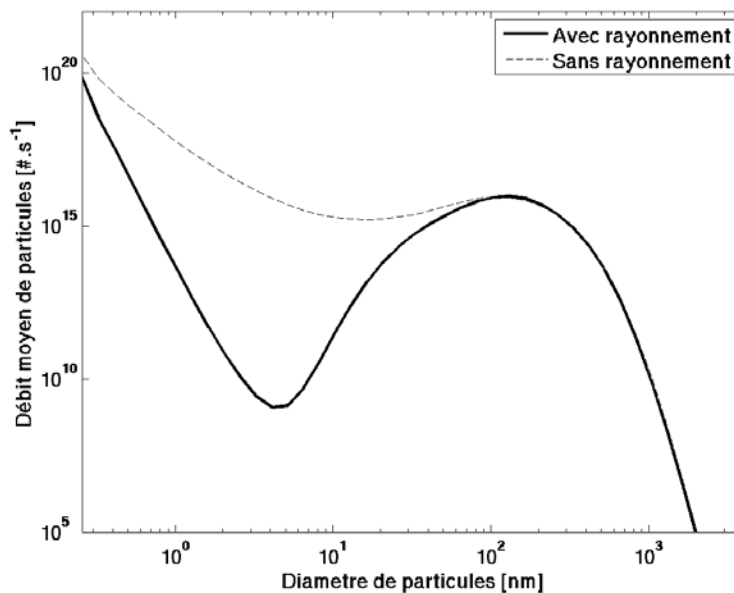


Figure 2 : Débit de particules moyenné radialement en sortie de réacteur

La figure 1 présente le champ de températures simulé avec et sans le modèle radiatif. Les résultats obtenus avec le modèle radiatif mettent alors en évidence l'influence des transferts radiatifs sur les couplages dans le réacteur. La température du mélange gaz-particules dans le réacteur s'élève plus vite grâce à l'absorption du méthane et des particules. L'augmentation de la température par l'absorption du méthane dans la zone de préchauffage contribue à

augmenter la vitesse de l'écoulement (couplage écoulement/transfert radiatif). Bien que le temps de séjour diminue, l'augmentation de la température est suffisante pour dissocier plus rapidement le méthane et atteindre un taux de conversion plus élevé (couplage écoulement/réactions chimiques/transfert radiatif).

La figure 2 présente une distribution du débit de particules (en nombre et selon leurs diamètres) en sortie du réacteur simulée avec et sans le modèle de transfert radiatif. Les résultats de la figure 2 montrent une consommation plus importante des petites particules ($<100\text{ nm}$) dans le cas « avec rayonnement ». Avec rayonnement, la décomposition du méthane est presque complète. Par conséquent, il ne reste plus de méthane pour former des monomères. Les particules s'agglomèrent pour former de grosses particules et une distribution bi-modale marquée apparaît résultant de la disparition des petites particules. L'influence de l'absorption IR par le méthane et les noirs de carbone résulte en une augmentation de la température du mélange gaz-particules ainsi que du taux de conversion du méthane et entraîne la disparition des petites particules qui s'agglomèrent.

5. Conclusion

Les transferts radiatifs (absorption IR par le méthane et les particules de noirs de carbone) modifient significativement l'avancement de la réaction et la croissance des particules dans un réacteur tubulaire de craquage de méthane. Ces effets sont dus aux couplages entre transferts et processus réactionnels par l'intermédiaire de la température.

Références

- [1] A. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen-a review, *Solar Energy*, 78 (2005), 603-615.
- [2] M. Kogan, A. Kogan, Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. I. The unseeded reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28-11 (2003), 1187-1198.
- [3] D. Hirsch, A. Steinfeld, Solar hydrogen production by thermal decomposition of natural gas using a vortex-flow reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29-1(2004), 47-55.
- [4] S. Rodat, S. Abanades, J.-L. Sans, G. Flamant, Hydrogen production from solar thermal dissociation of natural gas: development of a 10 kW solar chemical reactor prototype, *Solar Energy*, 83-9 (2009), 1599-1610.
- [5] Dahl, JK and Buechler, KJ and Weimer, AW and Lewandowski, A and Bingham, C, Solar-thermal dissociation of methane in a fluid-wall aerosol flow reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29-7 (2004), 725-736.
- [6] J. Taine, A. Soufiani, Gas IR radiative properties, from spectroscopic data to approximate models, *Advances in Heat Transfer*, 33 (1999), 295-341.
- [7] M.Y. Perrin, A. Soufiani, Approximate radiative properties of methane at high temperature, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 103 (2007), 3-13.
- [8] C. Caliot, S. Abanades, A. Soufiani, G. Flamant, Effects of non-gray thermal radiation on the heating of a methane laminar flow at high temperature, *Fuel*, 88-4 (2009), 617-624.
- [9] G. Patrianakos, M. Kostoglou, A. Konstandopoulos, One-dimensional model of solar thermal reactors for the co-production of hydrogen and carbon black from methane decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2010), in press.
- [10] Fuchs, NA, *The Mechanics of Aerosols*, Pergamon Press Ltd. (1964).
- [11] M. Kostoglou, A.J. Karabelas, Evaluation of zero order methods for simulating particle coagulation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 163 (1994), 420-431.