

Modélisation de la formation des nanoparticules de carbone pendant la décomposition thermique du méthane

Maxime Gautier, Juan Pablo Trelles, Vandad-Julien Rohani, Laurent Fulcheri

▶ **To cite this version:**

Maxime Gautier, Juan Pablo Trelles, Vandad-Julien Rohani, Laurent Fulcheri. Modélisation de la formation des nanoparticules de carbone pendant la décomposition thermique du méthane. CAE XI - 12ème Colloque sur les arcs électriques, Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT EA 4646) de l'Université Blaise Pascal et de l'Université d'Auvergne, Mar 2015, Clermont-Ferrand, France. hal-01144387

HAL Id: hal-01144387

https://minesparis-psl.hal.science/hal-01144387

Submitted on 21 Apr 2015

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

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

MODELISATION DE LA FORMATION DES NANOPARTICULES DE CARBONE PENDANT LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU METHANE

Maxime GAUTIER[(1)], **Juan Pablo TRELLES**[(2)], **Vandad ROHANI**[(1)] et **Laurent FULCHERI**[(1)]

[(1)] *MINES ParisTech, PSL-Research University, PERSEE Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques, CS 10207 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis, FRANCE*
Email: maxime.gautier@mines-paristech.fr
[(2)] *Dept. of Mechanical Engineering, University of Massachusetts Lowell – One University Avenue, Lowell, MA 01854, USA*
Email : Juan_Trelles@uml.edu

Résumé : La décomposition thermique du méthane est un moyen écologique de produire simultanément de l'hydrogène et du noir de carbone. Une étude paramétrique a été faite sur une modélisation à deux dimensions d'un réacteur de décomposition thermique de méthane. La simulation modélise un écoulement laminaire et radiatif d'un mélange gazeux composé d'argon, de méthane, d'hydrogène et de particules de carbone. La formation et la croissance des nanoparticules solides de carbone ont été simulées en utilisant une méthode sectionnelle, dite aussi méthode de classes. La résolution de l'équation de transfert radiatif utilise le modèle aux ordonnées discrètes en tenant compte de l'absorption du méthane et des particules de carbone. Les résultats montrent une distribution en taille de particule devenant moins disperse quand la température et/ou la pression augmente(nt). Dans ces conditions, la population en particule tend à être mono-disperse.

Mots clés : nucléation, coagulation, croissance, noir de carbone.

Introduction

La décomposition thermique du méthane est un moyen écologique prometteur pour la co-production à grande échelle d'hydrogène et de noir de carbone [1-3]. Néanmoins, la viabilité économique du système dépend de la qualité du carbone noir produit [4] et donc du contrôle des processus de nucléation et de croissance des particules en phase gaz. Le craquage du méthane se fait à haute température, entre 1600 K et 2200 K [5, 6]. Pour atteindre de telles températures, deux procédés ont fait l'objet d'études expérimentales et numériques. Le premier procédé est un procédé plasma, utilisant l'énergie électrique comme source de chaleur [7]. Le deuxième procédé utilise un concentrateur d'énergie solaire [8]. Dans le cadre de ces études, des simulations numériques ont vu le jour afin d'améliorer la compréhension des phénomènes physiques ayant lieu au cours de ces procédés [4, 9, 10]. Dernièrement, Caliot et Flamant ont modélisé un écoulement laminaire en deux dimensions en prenant en compte des phénomènes physiques couplés tels que la conduction, la convection, le rayonnement, les réactions chimiques homogènes et hétérogènes, et la croissance des particules solides au cours de l'écoulement [11]. Basée sur le travail mené par Caliot et Flamant [11], cette étude montre les effets de la température et de la pression sur la population particulaire, et notamment sur la distribution en taille des particules.

1. Réacteur de décomposition thermique du méthane

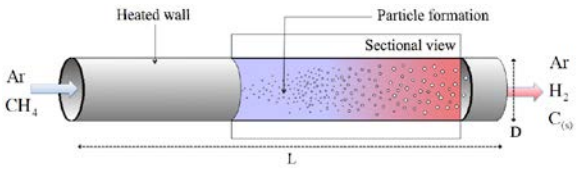


Figure 1 : Schéma du réacteur

Le réacteur, visible Figure 1, est un cylindre en graphite. L'apport en chaleur pour la décomposition thermique du méthane provient de la température imposée en paroi du réacteur. La température en paroi croît linéairement de 300 à $T_{\max,w}$ sur le premier tiers du réacteur puis est constante à $T_{\max,w}$ sur le reste du réacteur. Le gaz en entrée est un mélange froid moitié argon et moitié méthane en fraction molaire. Le débit normal est imposé à 3.727 slpm. La géométrie de la modélisation est réduite à un plan comportant un axe de symétrie confondu avec l'axe du cylindre.

2. Formulation du modèle

La réaction de décomposition du méthane est modélisée utilisant une seule réaction globale décrite par l'équation 1.

$$CH_4 \rightarrow C_{(s)} + 2H_2 \qquad (1)$$

Étant donnée la très petite fraction massique de la phase carbonée solide produite, l'écoulement est supposé non perturbé par la population particulaire et les particules ont la même vélocité que le mélange gazeux. De même, l'inertie thermique des particules est elle aussi négligée et la température des particules en un point est donc égale à celle du gaz au même point. Considérant les présentes hypothèses, l'écoulement est supposé monophasique. Les équations gouvernantes de l'écoulement s'écrivent ainsi :

$$\nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u}) = 0 \tag{2}$$

$$\nabla \cdot (\rho_m \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla(\mu \nabla \cdot \mathbf{u}) \tag{3}$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{u}(\rho_m E + p)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \mathbf{J}_j \right) + S_{rad} + S_{chem} \tag{4}$$

$$\nabla \cdot (\rho_m Y_{g,j} \mathbf{u}) = -\nabla \cdot (-\rho_m D_j \nabla Y_{g,j}) + S_{j,chem} \tag{5}$$

avec :

$$E = h - \frac{p}{\rho_m} + \frac{\mathbf{u}^2}{2} \tag{6}$$

$$h = \sum_k Y_k h_k \tag{7}$$

$$h_k(T) = \int_{T_{ref}}^{T} c_{p,k} dT \tag{8}$$

$$D_j = \frac{1 - x_j}{\sum_{l, l \neq j} \frac{x_j}{D_{j,l}}} \tag{9}$$

où E représente l'énergie totale, h l'enthalpie, h_k l'enthalpie de l'espèce k et D_j le coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse j. Les termes sources de réactions chimiques S_{chem} et $S_{j,chem}$ prennent en compte les réactions homogènes ayant lieu en phase gazeuse et les réactions hétérogènes ayant lieu aux surfaces des particules déjà formées. La conductivité thermique du mélange gaz-particules, notée k_{eff}, est calculée par un modèle parallèle régi par l'équation 10. Le modèle radiatif utilise une approche multi corps gris. Dans ce modèle utilisé, et selon les considérations de Caliot [11], uniquement le méthane et les particules de carbone solide contribuent à l'absorption du mélange. La méthode utilisée pour considérer l'absorption radiative du méthane est une ADF (Absorption Distribution Function). Cette méthode dérive des travaux sur les propriétés radiatives du méthane à hautes températures menés par Perrin et Soufiani [12]. L'absorption des radiations par les particules solides est calculée par la routine BHMIE [13] pour chaque taille de particule considérée et est ensuite moyennée selon la moyenne de Planck sur tout le spectre.

$$k_{eff}^{-1} = \left(\frac{\sum_i \alpha_{p,i}}{k_c} + \frac{1 - \sum_i \alpha_{p,i}}{k_{gas}} \right)^{-1} \tag{10}$$

La distribution en taille des particules est régie par le système d'équations 11 avec i allant de 0 à M-1, M étant le nombre total de tailles de particule considéré. Ce système ne représente rien d'autre que la méthode sectionnelle [14] pour résoudre l'équation de Friedlander [15]. L'équation de Friedlander [15] est l'équation générale qui régit la distribution en taille d'une population particulaire. Les particules sont toutes considérées comme sphériques. La discrétisation en volume a été faite en considérant le diamètre minimal égal à 0.256 nm et le diamètre maximal égale à 8 µm. Cet intervalle de longueur permet de modéliser la population particulaire sur une échelle de taille réaliste [11]. La discrétisation volumique obéit à une suite géométrique de raison 2 et avec pour premier terme V_0.

$$\begin{aligned} &\nabla \cdot (\rho_c \alpha_{p,i} \mathbf{u}) = -\nabla \cdot (-\rho_c D_{p,i} \nabla \alpha_{p,i}) \\ &+ p_c V_i (H_{het,i-1} N_{i-1} - H_{het,i} N_i) \\ &- S_{i,coag} + \delta_D(i) S_{nuc} \end{aligned} \tag{11}$$

Le coefficient de diffusion pour les particules, noté $D_{p,i}$, est calculé par la formulation de Stokes-Einstein. Cette formulation prend en compte la dépendance de ce coefficient avec la taille des particules. Le taux de réaction hétérogène, $H_{het,i}$, est calculé via l'équation (12) en prenant compte des considérations faites par Patrianakos [10],

$$H_{het,i} = \frac{k_{het} h_{CH_{4,i}}}{k_{het} + h_{CH_{4,i}}} N_A [CH_4] \frac{V_0}{V_i} s_i \tag{12}$$

avec :

k_{het} : Paramètre cinétique de la réaction hétérogène,

$h_{CH_{4,i}}$: Coefficient de diffusion massique du méthane à la surface d'une particule de taille i,

s_i : Surface d'une particule de taille i,

N_A : Nombre d'Avogadro.

Le paramètre cinétique k_{het} est calculé en utilisant une loi d'Arrhenius [11]. Le terme source de nucléation correspond à un terme source de matière par unité de volume produit par une réaction

chimique du premier ordre suivant elle aussi une loi d'Arrhenius [11].

Le terme source du à la coagulation, noté $S_{i,coag}$, est exprimé par le système d'équations 13.

$$S_{0,agg} - \rho_c V_0 \sum_{j=0}^{M-1} \beta_{0,j} N_0 N_j \tag{13}$$

$$S_{i,agg} = -\rho_c V_i \sum_{j=0}^{M-1} (1-0.5\delta_{i-1,j}) \frac{(V_j + V_{i-1}) - V_{i-1}}{V_i - V_{i-1}} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j + \rho_c V_i \sum_{j=0}^{i} (1-0.5\delta_{i,j}) \frac{V_{i+1} - (V_i + V_j)}{V_{1+1} - V_i} \beta_{i,j} N_i N_j - \rho_c V_i \sum_{j=0}^{M-1} \beta_{i,j} N_i N_j \quad , \quad i \in \{1; 2; ...; M-1\}$$

Le noyau de coagulation, β, est calculé par la formulation de Fuchs [16]. Cette formulation suppose les particules comme étant non chargés et coalesçant instantanément après collision.

2. Etude de la nucléation et croissance

Dans un premier temps, les simulations ont été faites avec et sans croissance par décomposition du méthane en surface des particules solides déjà formées. Les résultats indiquent des résultats similaires. Ainsi la croissance des particules de carbone provient essentiellement de la coagulation. Cette observation est cohérente avec l'intervalle de taille considéré, en effet la coagulation joue un rôle prépondérant pour la croissance des nanoparticules.

La figure 2 présente les concentrations massiques au sein du réacteur pour différentes tailles de particules. Cette simulation a été faite avec une pression absolue de 41 kPa et une température maximale en paroi de 1800 K. L'analyse de ces diagrammes permet de décrire la croissance des particules le long de l'écoulement. La nucléation des nanoparticules apparaît proche du mur, à environ 0.2 m de l'entrée du fluide, car c'est le premier endroit où la température devient assez importante pour décomposer le méthane. La nucléation apparaît aussi au milieu du réacteur à une distance plus éloignée de l'entrée et dans des proportions moindres car la température y est plus basse et que la vitesse du fluide y est plus importante. La concentration de particules de taille moyenne (Bin 15 - 23), dans l'intervalle de longueurs considérées, est la plus importantes au milieu du réacteur. Cette croissance au milieu du réacteur peut s'expliquer par la diffusion de plus petites particules vers le centre. En effet, la diffusion essaie d'homogénéiser la concentration des petites particules, or celles-ci sont préalablement générées en paroi du réacteur, elles tendent alors à migrer vers le centre tout en croissant par coagulation et décomposition hétérogène du méthane à leur surface. La partie de ces particules arrivant au centre du réacteur rencontre alors les nanoparticules fraichement formées due à la nucléation tardive au centre du réacteur. Cette interprétation concorderait avec la théorie de Fuchs [16] qui postule que plus la différence de taille entre deux particules est importante plus le processus de coagulation est favorisé. Le diagramme Bin 30 montre que la majorité des particules de plus grosse taille se situe en paroi. Cette observation peut provenir de la partie des petites particules en début de réacteur qui n'auraient pas migré vers le centre et qui serait resté en paroi là où la température est le plus élevée et la vélocité le plus faible, ce qui laisse le temps aux particules de croître.

2. Etude paramétrique

La Figure 3 montre les résultats de l'étude paramétrique qui a été faite en fonction de la pression et de la température maximale imposée en paroi. Cette figure montre la distribution en taille de particule, en sortie de réacteur, pour différentes positions radiales dans le cylindre. La première observation est que l'effet en température est plus important que l'effet de la pression sur les gammes de température et de pression considérées. Pour des conditions de relativement hautes pressions et températures la distribution en taille de particule s'affine autour d'une taille particulière de particule (~100nm). Pour de telles conditions, la population particulaire tend ainsi à être mono disperse en sortie du réacteur. Le calcul des taux de conversions montre que ceux-ci augmentent quand la pression et/ou la température augmente(nt).

Conclusion

Une simulation détaillée de la formation et croissance des nanoparticules de carbones en phase gazeuse au sein d'un écoulement réactif d'un procédé de décomposition thermique de méthane a été produite. Cette modélisation permet de mieux comprendre l'évolution de la population particulaire au sein du réacteur. L'étude paramétrique menée sur la température et la pression, montre une intéressante tendance de la distribution en taille des particules à plus hautes énergies données. Cette tendance mono disperse de la population particulaire augmente potentiellement l'homogénéité du matériau et donc la qualité du produit final. Le modèle numérique ici développé sera par la suite appliqué à un procédé plasma réel développé à MINES ParisTech [5], pour un cas d'écoulement turbulent. Des améliorations sur les schémas cinétiques réactionnels sont également attendues.

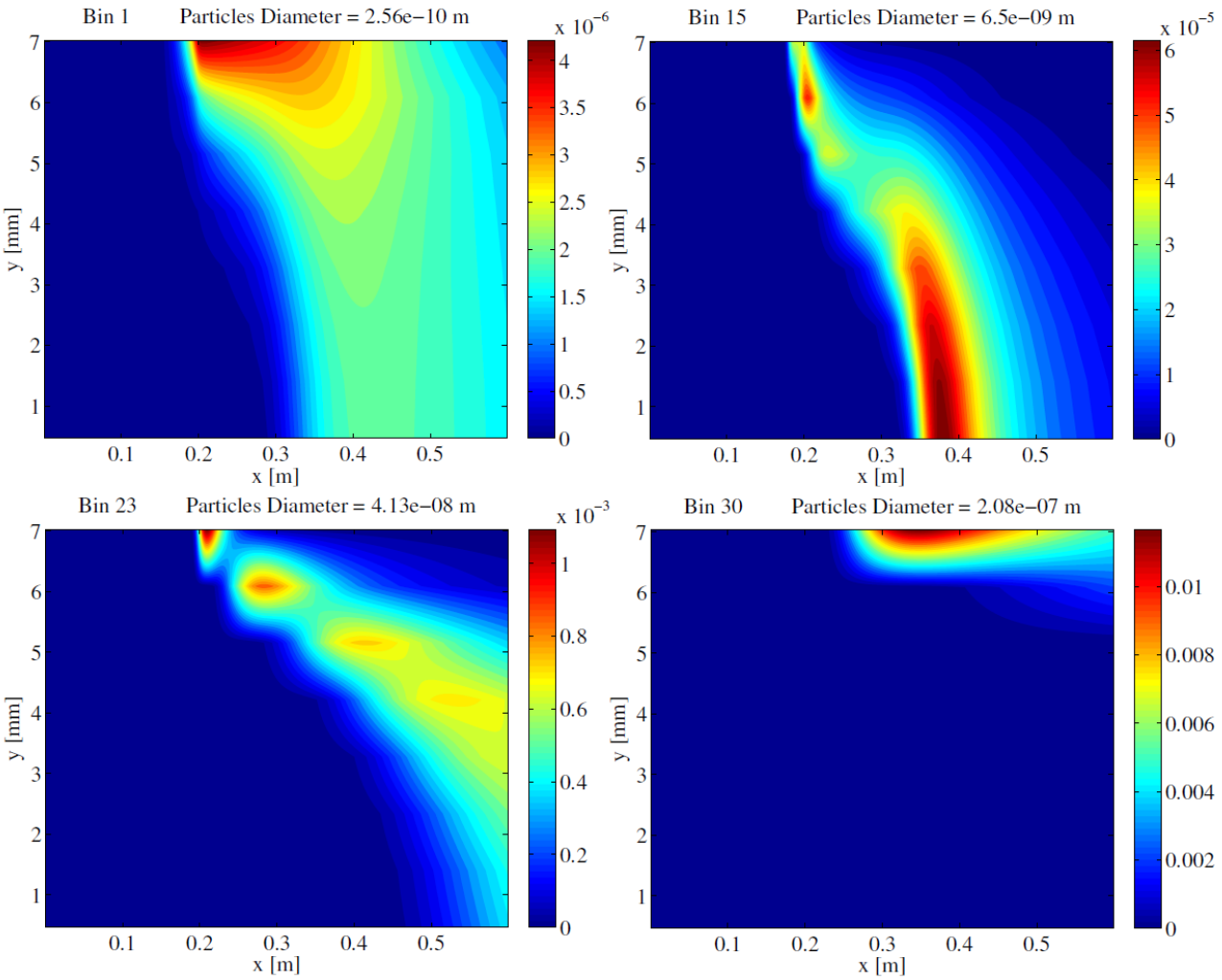


Figure 2 : Concentrations massiques pour différentes tailles de particule

Références

[1] A. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen - a review, Solar Energy, 78 (2005) 603-615.
[2] 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 (2009) 1599-1610.
[3] G. Maag, G. Zanganeh, A. Steinfeld, Solar thermal cracking of methane in a particle-flow reactor for the co-production of hydrogen and carbon, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 7676-7685.
[4] S. Abanades, G. Flamant, Experimental study and modeling of a high-temperature solar chemical reactor for hydrogen production from methane cracking, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 1508-1515.
[5] F. Fabry, G. Flamant, L. Fulcheri, Carbon black processing by thermal plasma. Analysis of the particle formation mechanism, Chemical Engineering Science, 56 (2001) 2123-2132.
[6] L. Fulcheri, N. Probst, G. Flamant, F. Fabry, E. Grivei, X. Bourrat, Plasma processing: a step towards the production of new grades of carbon black, Carbon, 40 (2002) 169-176.
[7] L. Fulcheri, Y. Schwob, FROM METHANE TO HYDROGEN, CARBON-BLACK AND WATER, International Journal of Hydrogen Energy, 20 (1995) 197-202.
[8] M. Kogan, A. Kogan, Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. I. The unseeded reactor, International Journal of Hydrogen Energy, 28 (2003) 1187-1198.
[9] A. Kogan, M. Israeli, E. Alcobi, Production of hydrogen and carbon by solar thermal methane splitting. IV. Preliminary simulation of a confined tornado flow configuration by computational fluid dynamics, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 4800-4810.
[10] 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, 36 (2011) 189-202.
[11] C. Caliot, G. Flamant, G. Patrianakos, M. Kostoglou, A.G. Konstandopoulos, Two-dimensional model of methane thermal decomposition reactors with radiative heat transfer and carbon particle growth, Aiche Journal, 58 (2012) 2545-2556.
[12] M.Y. Perrin, A. Soufiani, Approximate radiative properties of methane at high temperature, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 103 (2007) 3-13.
[13] C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles, Wiley1983.
[14] M.J. Hounslow, R.L. Ryall, V.R. Marshall, A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation, AIChE Journal, 34 (1988) 1821-1832.
[15] S.K. Friedlander, Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics, Oxford University Press2000.
[16] N.A. Fuchs, The Mechanics of Aerosols, Pergamon Press, Oxford, 1964.

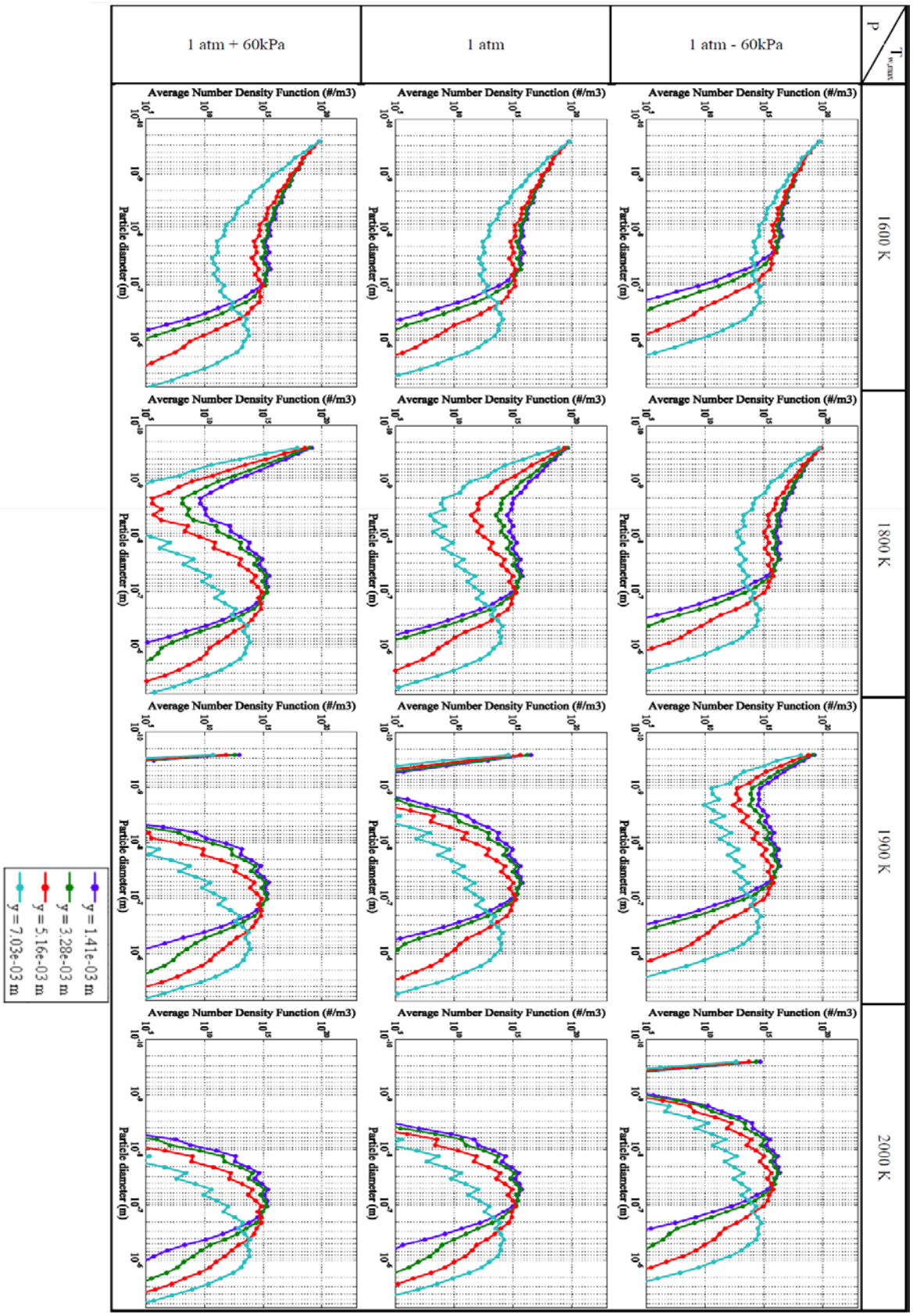


Figure 3 : Influence de la température et de la pression sur la distribution en taille des particules en sortie de réacteur